601 超音波共鳴法による銅薄膜の異方性弾性定数の測定と組織評価

Measurement of elastic constants of copper thin films and microstructure evaluation
by acoustic-resonance method

○ 正 中村暢伴 (阪大 基工)
荻博次

小林由佳
正 平尾雅彦

Nobutomo NAKAMURA, Graduate School of Engineering Science, Osaka University, Machikaneyama 1-3, Toyonaka, Osaka
Yuka KOBAYASHI, School of Engineering Science, Osaka University, Machikaneyama 1-3, Toyonaka, Osaka
Hirotugu OGI, Graduate School of Engineering Science, Osaka University, Machikaneyama 1-3, Toyonaka, Osaka
Masahiko HIRAO, Graduate School of Engineering Science, Osaka University, Machikaneyama 1-3, Toyonaka, Osaka

Key Words: Copper, Elastic Constant, Microcracks, Resonance Ultrasound method, Thin Film

1. はじめに

近年の電子デバイスの高性能化・小型化にともない、微小電子機械システム (Microelectro Mechanical System: MEMS) をはじめとするデバイスで薄膜が使われている。デバイスを設計する際には構成材料の弾性定数が必要であるため、薄膜の弾性定数の測定は重要な課題である。また、薄膜内部に欠陥や粒界剥離が存在するとデバイスの寿命は低下するが、これらの欠陥は電子顕微鏡でも確認することが困難である。欠陥が存在すると薄膜の弾性定数も低下するため、弾性定数を正確に測定することで薄膜内部の欠陥を非破壊的に評価することが可能である。

磁性や電気的性質については、薄膜はバルク材料とは異なる性質を有していることが知られており、多くの研究が行われてきた。弾性的性質については残留応力、集合組織、柱状組織、結晶粒間の不完全結合などの存在によって面内方向と膜厚方向では異なる性質を示すことが推測される。このとき薄膜は面内等方性の弾性異方性を示し、5つの独立な弾性定数を有する。これらは面内方向を x_1, x_2 軸、膜厚方向を x_3 軸とすると $C_{11}, C_{33}, C_{12}, C_{13}, C_{44}$ と表すことができる。これまでも微小曲げ試験、振動リード法、ナノインデンテーションを用いて弾性定数の評価がされてきたが、それらのほとんどの研究において薄膜を等方体と仮定している。またこれらの手法では弾性的な異方性を検出することができない。Brillouin 散乱を用いた測定では、原理的にはすべての独立な弾性定数を測定することができるが、金属薄膜に対しては測定精度が悪く、測定することができるとしてもレーリー波音速だけである場合が多い。そこで本研究では超音波共鳴法を利用した新しい薄膜の弾性定数の測定方法を開発することを目的としている。

共鳴超音波スペクトロスコピー (Resonance ultrasound spectroscopy: RUS) は固体試料の自由振動の共鳴周波数から弾性定数を測定する手法で、これまでも金属材料、圧電材料などの弾性定数の測定に使われてきた^(1,2)。RUSを用いて薄膜の弾性定数を決定する際には、(1) 共鳴周波数の高精度測定、

(2) 共鳴周波数の振動モード特定、の2つの課題を解決する必要がある。これまでのRUSによる弾性定数測定では、試料を2つの圧電センサで挟んで共鳴周波数を測定する。これでは試料の変形が妨げられ、自由振動を実現することができない。また、振動モードを特定する手法は確立されていなかった。そのためRUSを用いた薄膜の弾性定数測定はほとんど行われていない。本研究では新たに3点支持型の圧電センサを開発し、高精度で共鳴周波数を測定することに成功した。また、レーザードップラー振動計を用いて振動グループを同定することでこれらの問題を解決した。本手法をRUS/レーザー法と呼ぶ。

Table 1 Film thickness and substrate

film thickness (μm)	9.5	2.3	1.9	0.7
substrate	aluminum	silicon	silicon	silicon

本研究ではRUS/レーザー法を用いて銅薄膜の異方性弾性定数を測定する。測定結果から銅薄膜は面内方向と膜厚方向に弾性異方性を有していることがわかった。また、銅薄膜の弾性定数はバルク材料の弾性定数よりも小さく、膜厚依存性を示す。Hill近似とマイクロメカニクスを用いてこれらの原因について考察を行い、結晶粒間の不完全結合を主たる要因として結論付けた。

2. 試料

膜厚の異なる4つの銅薄膜を単結晶シリコン基板 ($12 \times 10 \times 0.2 \text{ mm}^3$) の(001)面と多結晶アルミニウム基板 ($18 \times 15 \times 0.3 \text{ mm}^3$) 上にマグネトロンスパッタリング法によって成膜した。Table 1に各試料の膜厚を示す。走査型電子顕微鏡 (Scanning electron microscope: SEM) による断面観察により薄膜は柱状組織を示すことがわかった。また、膜表面でのX線回折スペクトルから弱い(111)集合組織を示すことがわかった。X線の回折角から格子定数を計算したところ、バルク材料の格子定数と $\pm 0.002 \text{ \AA}$ の範囲で一致した。

3. RUS/レーザー法

固体の自由振動の共鳴周波数は無数に存在するが、これらは試料の密度と寸法、すべての独立な弾性定数から決定することができる。従って、密度と寸法、および共鳴周波数を測定することで逆計算によって弾性定数を決定することができる。均一な試料の固有振動の解析方法はOhno⁽¹⁾によって確立されている。Ohnoの解析法では、振動変位を基底関数を用いて多項式近似しなければならない。薄膜/基板のような異種材

Fig.1 Configuration of the RUS/laser method.

料からなる層状試料の場合、各層の境界で応力と変位は連続であるが、ひずみは不連続である。従って、振動解析を行うためには境界でのひずみの不連続性を再現する必要がある。そこで本研究では Heyliger⁽³⁾のモデルを用いて層状試料の共鳴振動解析を行った。 x_1 , x_2 方向の基底関数にはべき級数を使い、 x_3 方向に関してはラグランジュ補間の一次式を用いた。

Figure 1 に本研究で開発した RUS/レーザー法の測定装置の概略図を示す。試料を 2 本の針状圧電センサと 1 本の支持棒の 3 点の上に置き、一方の圧電振動子で振動を励起し、もう一方の圧電センサで振動振幅を検出する。振動を励起する周波数を変化させながら振幅の測定を行うことで、Fig. 2 に示すような共鳴スペクトルを得る。周波数と試料の共鳴周波数が一致するとき振幅はピークを示す。ピークにローレンツ関数をフィッティングして共鳴周波数を決定する。本研究で開発した 3 点支持型のセンサは音響結合材を一切必要とせず、試料に自重以外の外力が作用しないため、ほぼ完全な自由振動を実現することができる。また、一定温度環境下 (30℃) で測定を行うことで測定精度を向上することができる (相対誤差は 10^{-6} から 10^{-4})。

RUS では同じ振動モードの共鳴周波数の計算値と測定値を比較して逆計算を行う。このとき計算値の振動モードは既知であるが、測定値の振動モードを同定することは困難である。誤った共鳴周波数の対応を行うと、得られる弾性定数は物理的な意味も持たなくなる。そこで本研究ではレーザードップラー振動計を用いて試料表面の振動分布を画像化し、解析的に求めた画像と比較を行うことで誤りのない対応を行うことに成功した。

4. 測定結果

Figure 2 に成膜前後の試料の共鳴スペクトルを示す。銅薄膜を成膜すると共鳴周波数は低下した。Figure 3 にレーザードップラー振動計で測定した振動分布の例を示す。測定画像と計算画像はよく一致し、誤りのない対応をとることができた。本研究で得られた銅薄膜の弾性定数を Fig. 4 に示す。破線は単結晶銅の弾性定数から Hill 近似を用いて計算した弾性定数で、多結晶等方性バルク銅の弾性定数を表している。薄膜の弾性定数はバルク銅の弾性定数よりも小さい値となった。弾性定数は膜厚が大きくなるにつれて小さくなった。また、面内方向と膜厚方向に弾性異方性 ($C_{11} > C_{33}$) を確認することができた。

5. 考察

弾性異方性、弾性定数の低下、弾性定数の膜厚依存性の原因としては残留応力、集合組織、結晶粒間の不完全結合の影響が考えられる。基板と薄膜の熱膨張係数の違いから薄膜には一般に引っ張りの残留応力が作用する。このとき薄膜の原子間距離が大きくなり弾性定数が変化すると考えられるが、銅薄膜の格子定数はバルク銅の値とほぼ一致したので、残留応力の影響は小さいと考えられる。

Fig.2 Observed RUS spectra of Si substrate (solid line) and 0.7- μ m Cu/Si specimen (dashed line).

Fig.3 Measured (left) and calculated (right) distributions of the out-of-plane displacement of 0.7- μ m Cu/Si specimen (106.6 kHz).

Fig.4 Thickness dependence of elastic constants of copper thin films.

次に集合組織の影響について考える。X線回折より、(111)集合組織が存在することがわかった。そこで、すべての結晶粒の(111)面が膜厚方向に配向し、面内方向にはランダムに配向するという完全な(111)集合組織を仮定して、弾性定数をHill近似を用いて計算した。計算結果は測定結果とは逆の異方性 ($C_{11} < C_{33}$) を示した。つまり、集合組織では観測された弾性異方性を説明することはできない。

最後に結晶粒間の不完全結合の存在を仮定して考察を行う。薄膜は原子を積み上げて形成されるため、成膜過程において結晶粒間に不完全結合部が発生すると考えられる。ここでは等方体の銅母材中に介在物としてマイクロクラックが含まれている複合材料モデルを仮定して考察を行う。複合材料の弾性定数はマイクロメカニクス理論を用いることで母材と介在物の弾性定数、体積分率、介在物の形状から計算することができる。ここでは膜面と平行に扁平形状のマイクロクラック (アスペクト比=1:1:0.001) が存在すると仮定してマイクロクラックの体積分率を変化させながら銅薄膜の弾性定数を計算した。マイクロクラックの体積分率が 6.6×10^{-4} のとき、膜厚が 2.3 μ m の銅薄膜の弾性定数の対角成分をほぼ再現することができた。このことから、銅薄膜には膜面に平行に無数のマイクロクラックが存在すると考えられる。また、同一形状のマイクロクラックを仮定して、測定結果と最も近い弾性定数を与えるマイクロクラックの体積分率を計算したところ、膜厚が大きくなるにつれて体積分率が増加した。つまり、マイクロクラックの増加が銅薄膜の弾性定数の膜厚依存性を引き起こしていると考えられる。Schwaiger ら⁽⁴⁾の銅薄膜の疲労強度に関する研究においても、膜厚が大きほど疲労強度が低下し、その原因として薄膜内の欠陥含有量の膜厚依存性を挙げている。

以上のように、RUS/レーザー法によって銅薄膜の異方性弾性定数を測定することができた。また、銅薄膜には結晶粒間の不完全結合が存在し、これらが弾性定数に大きく寄与していることが推測された。

参考文献

1. I. Ohno, J. Phys. Earth **24**, 355 (1976).
2. H. Ogi, *et al.*, IEEE Trans. Ultrason., Ferroelect., Freq. Contr., **50**, 553 (2003).
3. P. Heyliger, J. Acoust. Soc. Am., **107**, 1235 (2000).
4. R. Schwaiger *et al.*, Phil. Mag. A **83**, 693 (2003).