

ナノインデントーを用いた機械的特性評価手法

ナノスケールの硬さ・弾性率・スクラッチ・DMA 評価手法の紹介

二軒谷 亮

1 はじめに

近年の各種デバイスの小型化に伴い、それに用いられる材料の特性評価手法も小型化してきている。材料の機械的特性の評価手法として、これまで引っ張り試験やビッカース硬さ試験などが汎用的に用いられてきたが、これらの手法ではナノ～マイクロスケールの小型化した材料の評価が困難な場合が多い。そのため、薄膜・微小構造の機械的特性を評価可能な手法としてナノインデントーション法をはじめとする様々な評価手法が開発されてきた。

ナノインデントーション法は試料に対し圧子（一般的にはダイヤモンド製、三角錐状のバーコピッチ圧子）を用いて押し込み試験を行い、その際に得られる荷重変位曲線を解析し、硬さ・弾性率などの評価を行う手法である。特にこの手法は準静的ナノインデントーション法といい、測定システムがナノスケールの領域で荷重・変位を高精度で検出可能できることと、測定に用いる圧子の形状をあらかじめ標準試料を用いて校正していることにより、定量的にナノスケールの材料の機械的特性を評価できる手法である。ゲル・粘着剤・高分子のような柔らかい材料から金属・セラミックスのような硬い材料まで幅広く評価が可能である。

本稿ではナノインデントーション法を含む様々なナノ～マイクロスケールの機械的特性評価が可能なシステムであるナノインデントーの概要に触れた後、ナノインデントーを用いて実施できる評価手法の原理や事例について述べる。

2 ナノインデントーについて

ナノインデントーの一例として、ブルカー社のナノインデントー「トライポインデントー TI980」の外観と内部のイメージを図1に示す。周辺環境のノイズを除去するための除振機構などを備えた筐体内に測定系が格納されている。一般的な測定の場合、試料ステージ上に固定した試料を光学系により観察し、測定箇所を指定、その箇所にXYZステージを用いて圧子を移動させて各種試験を行う。圧子は静電容量型トランスデュー

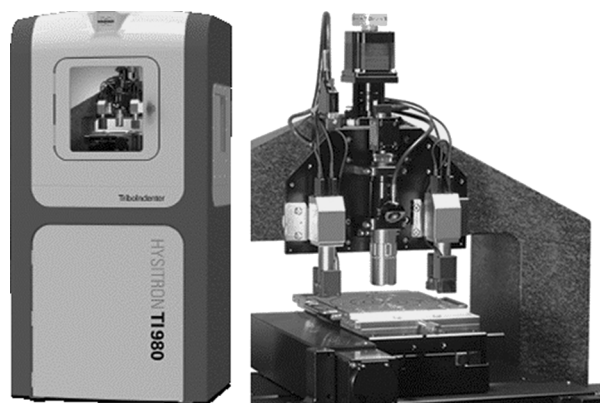


図1 ブルカー社「トライポインデントー TI980」の外観(左)と内部(右)イメージ

サーに取り付けられており、測定時の荷重と変位を検出・制御する。なお、ナノスケールでの試験では測定系から生じる熱ドリフトが結果に影響を及ぼす可能性があるが、静電容量型トランスデューサーは測定時の電流の印加が少ないため、その影響を他のナノインデントーの機構に比べ、抑えることができる。さらに静電容量型トランスデューサーはピエゾスキャナーに取り付けられている。これにより試験に用いる圧子で試料表面をスキャンし、表面形状像を取得するSPMイメージングを行うことができる。試験前後での表面形状変化の確認やナノスケールでの測定箇所の指定が可能となる。

ナノインデントーではナノ～マイクロスケールの機械的特性に関する様々な評価を行うことができる。その中の一部を以下に示す。

- ナノインデントーション（硬さ・弾性率評価）
- ナノDMA（動的粘弾性評価）
- ナノスクラッチ（密着強度・耐摩擦性評価）
- ナノウエア（摩耗特性評価）
- nanoECR（電気特性評価）
- nanoAE（アコースティックエミッション評価）

これらの評価を液中・加熱・冷却・調湿などの環境制御技術と組み合わせることでナノ～マイクロスケール材料の機械的特性に関して、さらに幅広い知見を得ることもできる。

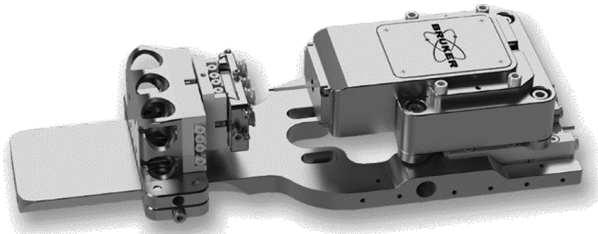


図2 ブルカー社「PI89 SEM ピコインデーター」の外観イメージ
本装置を SEM ステージ上に固定し、SEM チャンバー内で各種評価を行う

また、昨今ナノ～マイクロスケールの機械的特性評価を試料の変形や破壊の挙動をリアルタイムで観察しながら行い、新たな知見を得ようとするニーズが増加している。それに伴い、様々な顕微鏡に組み合わせる *in-situ* 評価向けのナノインデーターも開発されている。具体的には電子顕微鏡 (SEM・TEM) に組み込むナノインデーターや生体材料などを観察する際によく用いられる倒立型顕微鏡に組み込むナノインデーターなどである。ここでは一例として SEM に組み込むタイプのナノインデーターであるブルカー社の「PI89 SEM ピコインデーター」の外観イメージを図2に示す。

3 ナノインデーターで実施可能な手法・事例

ここではナノインデーターにより実施可能な機械的特性評価手法の一部について、その原理と事例について紹介する。

3.1 準静的ナノインデンテーション法

準静的ナノインデンテーション法はあらかじめ先端形状を校正した圧子で押し込み試験を行い、得られた荷重変位曲線から計算により硬さ・弾性率の値を求める手法である。準静的ナノインデンテーション法における硬さ・弾性率の計算には1992年に Oliver と Pharr が提案した理論が広く用いられている¹⁾。図3に準静的ナノインデンテーション測定で得られる荷重変位曲線の一例を示す。この曲線から複合弾性率 E_r とインデンテーション硬さ H を算出する。複合弾性率 E_r と硬さ H はそれぞれ以下の式で表される。

$$E_r = \frac{S\sqrt{\pi}}{2\sqrt{A}} \quad H = \frac{P_{\max}}{A}$$

ここで S は接触剛性、 A は圧子と試料の接触投影面積、 P_{\max} は荷重変位曲線の最大荷重である。

接触剛性 S は除荷曲線の傾き (dP/dh) である。この理論では、準静的ナノインデンテーションの変形は弾塑性変形、その中でも除荷部を弾性変形であるとして、Sneddon の弾性理論²⁾を適用している。

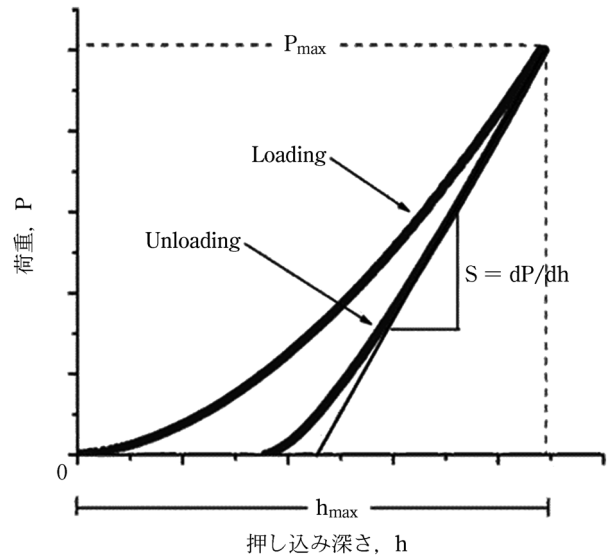


図3 準静的ナノインデンテーション測定で得られる荷重変位曲線の一例

接触投影面積 A は使用する圧子の形状により決まる。例えば、三角錐型のバーコピッチ圧子の場合、理想的な接触投影面積は次の関数で表される。

$$A = 24.5 h_c^2$$

ここで h_c は接触深さ (圧子と試料が接している深さ) を表す。しかし、バーコピッチ圧子を加工する際、ナノスケールで先端を完全な三角錐のようにとがらせることは困難であるため、実際の圧子は完全な理想形とはならない。そのため、弾性率が既知である材料を用いて、圧子の接触投影面積の関数を補正 (具体的には上記関数の右辺に補正項を追加する) した後、測定に利用することで定量的な測定結果を得る。

準静的ナノインデンテーション測定の評価事例として、図4に400℃におけるSiCファイバーとSiCマトリックス複合材料の準静的ナノインデンテーションマッピング測定結果を示す。近年、スループットの向上などを目的に準静的ナノインデンテーション測定的高速化技術が開発されている。本事例はブルカー社的高速準静的ナノインデンテーション測定機能「XPM」を用いており、400点の準静的ナノインデンテーション測定を100秒で測定している。このような測定的高速化に伴い、試料の機械的特性のマッピングを得ることがより容易になり、数値データに比べ、得られた結果を一目で理解しやすくなったといえる。

3.2 ナノDMA

ナノインデンテーション法を用いたナノスケールの動的粘弾性評価手法、ナノDMAは測定系を粘弾性の力学モデルとして一般的に知られるVoigt (フォークト) モデルが二つ並列にならんだものと考え、各種パラメー

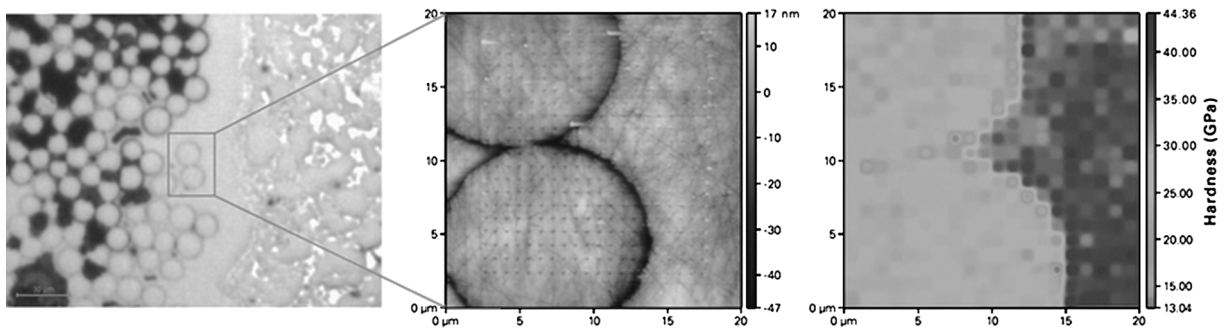


図4 400 °CにおけるSiCファイバーとSiCマトリックス複合材料の準静的ナノインデンテーションマッピング測定結果

左：光学顕微鏡像 中：測定後の試料のSPMイメージング表面形状像，圧痕から測定箇所が明瞭に確認できる 右：硬さのマッピング像，マトリックス部がファイバーに比べ，硬さの値が大きい

ターを算出するAsifらにより提唱された手法である³⁾。具体的には小さな正弦波荷重（動的荷重）を準静的ナノインデンテーション測定に重畳することによって行われる。得られた正弦波の変位振幅，荷重と変位の位相差，トランスデューサーの校正値から，試料の剛性 k_s と粘性係数 C_s を算出する。これらの値と正弦波荷重の角周波数 ω を用いて，以下の式から貯蔵弾性率 E' ，損失弾性率 E'' ，損失正接 $\tan \delta$ を求めることができる。

$$E' = \frac{k_s \sqrt{\pi}}{2\sqrt{A}} \quad E'' = \frac{\omega C_s \sqrt{\pi}}{2\sqrt{A}} \quad \tan \delta = \frac{E''}{E'} = \frac{\omega C_s}{k_s}$$

ナノDMAを用いて行われる試験手法には主に以下の二つがある。

3・2・1 連続接触剛性法

連続接触剛性法は準静的ナノインデンテーション測定の負荷中に一定の周波数で正弦波荷重を加えることで連続的に接触剛性を深さ方向に取得し，機械的特性の深さプロファイルを算出する手法である。その模式図を図5に示す。この手法は深さ方向に機械的特性の分布があると推定される材料の評価や下地の影響を考察する必要がある基板の薄膜材料の評価などに用いられる。評価事例として，Si基板の400 nm SiO₂について下地の影響を考察するために連続接触剛性法測定を行った事例を紹介する。貯蔵弾性率の測定結果を図6に示す。20 nm未満のデータは一定で下地の影響を受けていない薄膜の機械的特性を示しているが，押し込み深さ20 nm以上では，下地の影響を受け，弾性率の値が増加していることが確認できる。なお，一般的に押し込み試験では押し込み深さの10倍程度の領域までの下地の影響を受けるとされている。しかし，実際に下地がどの程度押し込み試験結果に影響を及ぼすかは下地と薄膜それぞれの機械的特性や薄膜の厚みなどにより大きく変わる。そのため，薄膜の評価を行う際にはあらかじめ深さに対する機械的特性のプロファイルを取得し，下地の影響について考察しておくことが効果的といえる。

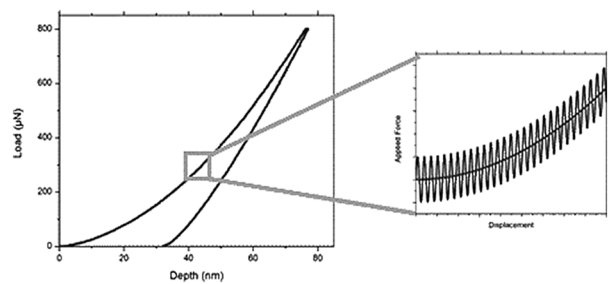


図5 連続接触剛性法の模式図；準静的ナノインデンテーション測定に正弦波荷重が重畳されている

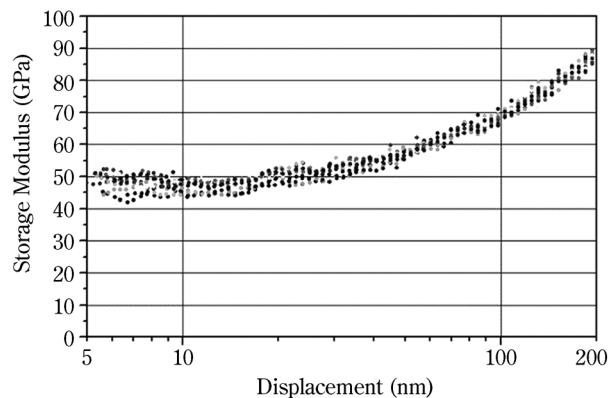


図6 連続接触剛性法により取得したSi基板の400 nm SiO₂薄膜の貯蔵弾性率深さプロファイル
20 nm未満のデータは一定で基板の影響を受けていない薄膜の弾性率を示す

3・2・2 周波数掃引試験

この試験手法はマクロスケールのDMA試験システムにおいても一般的に行われている，高分子材料などの粘弾性（時間依存性）を評価する手法であり，ナノインデンターではこれをナノスケールで行っている。ナノDMAにおいても試料の加熱・冷却機能や高い周波数は低温，低周波数は高温に対応する時間温度換算則⁴⁾を組み合わせることで，幅広い温度，周波数帯の粘弾性特性を評価し，マスターカーブを作成することが可能であ

る。評価事例として、図7にポリカーボネートを加熱しながら3種類の周波数においてナノDMA測定を行った結果を示す。160℃前後にtanδがピークを示した。これは160℃前後にT_g（ガラス転移温度、熱的特性の変化する温度）があることを示している。また、測

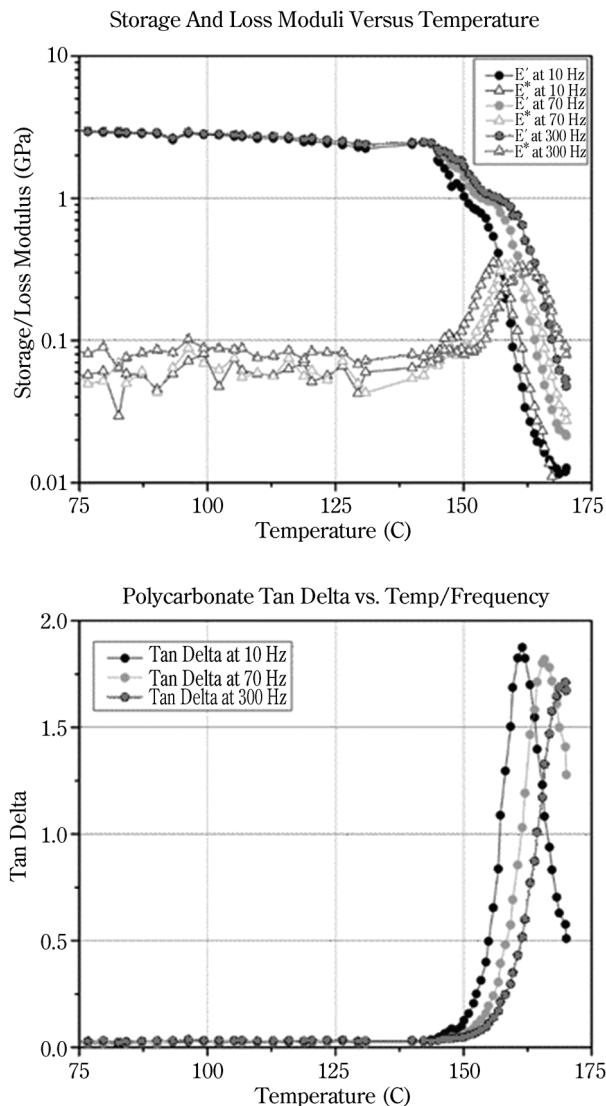


図7 ポリカーボネートの加熱ナノDMA評価結果
上：貯蔵弾性率E'・損失弾性率E''，下：tanδ

定する周波数によりTanδのピーク位置がシフトしていることが確認できるが、これは前記の時間温度換算則で説明できる。

3.3 ナノスクラッチ

ナノスクラッチは垂直・水平の両方向の荷重・変位を高感度で検出する技術を用いてナノスケールのスクラッチを行う手法である。この手法により、耐スクラッチ性、耐摩耗性、摩擦係数を評価することが可能である。また、基材に対する薄膜の密着性を評価する手法としても用いられている。具体的には、ナノスクラッチ試験中に急激に荷重・変位などが変化する点を剥離・破壊・破断などが生じた臨界点とし、密着性の指標とする方法である。通常、臨界荷重が大きいほど密着性が高いことを示すが、臨界荷重の値には材料の破壊靱性、膜厚、スクラッチ試験条件などの要因が影響を与える可能性があるため、スクラッチ後の試料形態の観察や薄膜の厚みなど複合的な観点から結果を検討することが好ましい。評価事例として、図8に石英ガラス上の厚み50nmのTiN薄膜について、試料表面からのランプスクラッチ（水平方向に一定の速度で動かしながら、垂直荷重を増加させ、押し込みながらスクラッチする手法）を行った結果を示す。TiN薄膜と基材が剥離・破壊したと推察される臨界点が明瞭に確認できた。

3.4 ナノウエア

ナノウエアは圧子に一定の垂直荷重を負荷しながら、試料表面をラスタースキャンすることで耐摩耗性を評価する手法である。なお、ラスタースキャンにはSPMイメージング機能を用いている。試験後、材料表面にはラスタースキャンにより摩耗した四角い領域が形成される。その摩耗した領域を含むように、試験に用いた圧子をそのまま用いて、摩耗領域より広い領域でSPMイメージングを行うことで、摩耗領域の平均摩耗深さと除去された材料の量を算出することができる。保護コーティング材料などの耐摩耗性をナノスケールで評価する際に有効な手法といえる。評価事例として、図9に荷

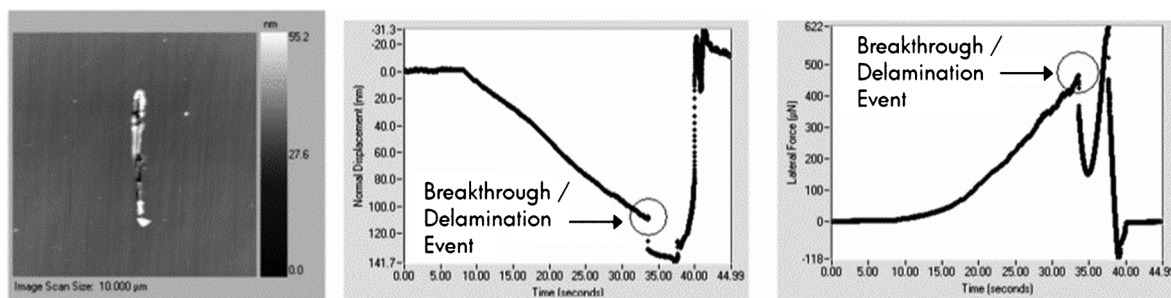


図8 石英ガラス上のTiN薄膜（厚み50nm）のナノスクラッチ測定結果

左：ナノスクラッチ試験後の試料の表面形状像 中：スクラッチ中の押し込み深さと測定時間のグラフ 右：スクラッチ中の水平荷重と測定時間のグラフ

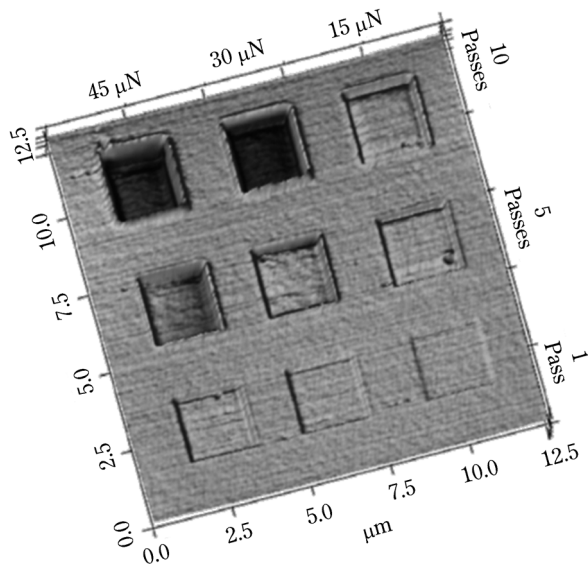


図9 ハードディスクのDLCコーティング膜のナノウエア試験後の試料表面形状像

重とラスタースキャンのPass数を変化させて、ハードディスクのDLCコーティング膜のナノウエア試験を行った後の試料表面形状像を示す。

4 おわりに

ナノインデントでアプローチできるナノ～マイクロ

スケールの機械的特性評価手法について簡潔に述べた。小型化した材料はスケールの問題で、材料の評価手法が限られてしまうため、ナノインデントにより得られる機械的特性の知見が研究開発・品質管理などの現場で活用されるケースは少なくない。材料の小型化進む今後、より広い分野での活用が期待される技術であるといえる。本稿が読者各位の研究・業務の一助となれば幸甚である。

文 献

- 1) W. C. Oliver, G. M. Pharr: *J. Mater. Res.*, **7**, 1564 (1992).
- 2) I. N. Sneddon: *Int. J. Engng. Sci.*, **3**, 47 (1965).
- 3) S. A. Syed Asif, K. J. Wahl, R. J. Colton: *Rev. Sci. Instrum.*, **70**, 2408 (1999).
- 4) J. D. Ferry: "Viscoelastic Properties of Polymers (3rd ed.)", (John Wiley and Sons, New York, NY), (1980).

二軒谷 亮 (Ryo NIKENYA)



ブルカージャパン株式会社ナノ表面計測事業部(〒104-0033 東京都中央区新川1-4-1)。神戸大学大学院工学研究科応用化学専攻博士前期課程修了。修士(工学)。《現在の研究テーマ》様々な材料に対するナノスケール機械的特性評価手法のアプローチ。《趣味》スポーツ観戦。
E-mail: ryo.nikenya@bruker.com

会社ホームページURL :

<https://www.bruker-nano.jp/>

関連製品ページURL :

<https://www.bruker-nano.jp/nano-indentation>