

ナノインデンテーションを用いた 極微小部の物性評価技術

Mechanical Characterization of Microstructure Using Nanoindentation

(株) コベルコ科研 材料ソリューション事業部 常石英雅 Hidemasa Tsuneishi

(株) コベルコ科研 材料ソリューション事業部 高見和宏 Kazuhiro Takami (株) コベルコ科研 **能津葉子** 材料ソリューション事業部 **能津葉子** Yoko Notsu

近年、輸送機分野では、自動車用構造材の軽量化、高強度化が進められており、サブミクロンの微細組織を有する鋼材などの研究開発が進められている。構成する各組織の特性によって鋼板の特性が決まることから、各組織の機械特性を把握することは重要である。また、半導体分野においては、より高密度、高集積化された構造が実現されるにつれ、それを構成する積層膜も厚さが薄くなっており、構造を変更することによる各部材の機械特性を知ることは、デバイスやシステムの設計、製造のために必要とされている。さらに、自動車のEV化の急速な進化に伴って需要が急拡大しているリチウムイオン電池をはじめとした二次電池分野においても、構成する部材の機械特性の把握は、電池の設計、製造に必要不可欠である。

このような機械特性を評価する方法として、古くはビッカース硬さが用いられていたが、より微細な領域での評価手法として、ナノインデンテーション法がある。本稿では、ナノインデンテーション法についての基本的な原理や、その特徴を活かした薄膜や微細領域での硬さ・ヤング率の評価事例について紹介し、その後マッピングや温度変化、破壊靭性評価などナノインデンテーション法で実施できる様々な評価について実際の事例を交えて紹介する。

2 ナノインデンテーションの原理、特徴

ナノインデンテーション法は、バーコビッチ型の三角錐の ダイヤモンド圧子を試料表面から押し込み、その時に負荷さ れる荷重Pと、圧子と試料の接触投影面積Aから材料の硬さ、ヤング率を求める方法である 1,2 。この方法では、押し込みによる接触変位(深さ)を計測することで接触投影面積Aを求めることができ、ビッカース硬さ試験のように光学顕微鏡で圧痕径を計測する必要がないため、微小な押し込み深さでも硬さ、ヤング率を評価できる。

図1に圧子と試料の接触状況を示す。また、図2にナノイン デンテーションにおける典型的な負荷---除荷曲線を示す。

接触深さ h_c は図1に示したように、通常、接触領域の周辺表面の弾性へこみによって、全体の押し込み深さ h_t より浅くなり、以下の式で表される。

$$h_c = h_t - \varepsilon P/S$$
 (1)

 ε は圧子形状に関する定数でバーコビッチ型の場合は 0.75、S は剛性パラメータ (図2の除荷曲線の傾き) である。

接触投影面積Aは、接触深さ h_c と圧子形状から、次式の関係となる。

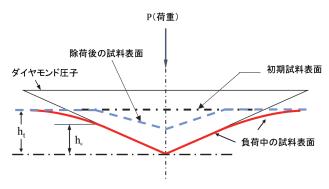


図1 圧子と試料の接触状況 (Online version in color.)

$$A = \alpha \times h_c^2 + f(h_c) \qquad (2)$$

 α は圧子の幾何学形状によって決まる定数であり、バーコビッチ圧子の場合は24.5である。 $f(h_c)$ は圧子の曲率より求められる補正項である。

材料の硬さHは、荷重を接触投影面積で除した値として求められる。

$$H = P/A$$
(3)

一方、ヤング率は以下のようにして求めることができる。 まず、図2の負荷一除荷曲線から求められるSは、圧子と試料の合成モジュラスEと次の関係がある。

$$S = 2/\sqrt{\pi} \times E_{\nu} \sqrt{A}$$
 (4)

また、合成モジュラス*E*_rは次式で表される。

$$E_r = \left[\left\{ \left(1 - \nu_s^2 \right) / E_s \right\} + \left\{ \left(1 - \nu_i^2 \right) / E_i \right\} \right]^{-1} \dots (5)$$

E,は式(4)で決まり、ダイヤモンド圧子のポアソン比 ν_i 及びヤング率E,は、既知の値なので、試料のポアソン比 ν_s を入れることで、試料のヤング率E,を求めることができる。

3

連続剛性測定法を用いた薄膜物性 評価

ナノインデンテーションの特徴的な測定方法として、連続 剛性測定法 (Continuous Stiffness Measurement; CSM) が 挙げられる $^{1,2)}$ 。この方法は、圧子を微小振動させながら試料 表面に押し込み、圧子の励起振動振幅 (荷重振動振幅) F_0 、変 位振動振幅 h_0 、位相角度の遅れ (位相差) ϕ を深さ方向に連続的に測定し、これらのパラメータを元に式 (6) により、深

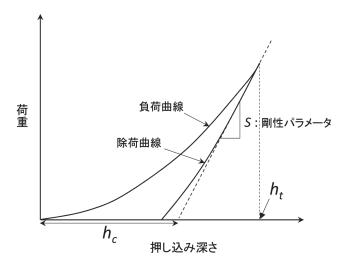


図2 典型的な負荷-除荷曲線

さ方向に連続的に剛性パラメータS (N/m) を求めることができる。

$$S = [1/\{(F_0/h_0)\cos\phi - (K_s - m\omega_2)\} - C_f]^{-1} - (6)$$

ここで、 K_s : センサー内部構造由来の剛性パラメータ、m: 圧子周辺部の質量、 C_f : フレームコンプライアンス (装置構成しているフレームの剛性パラメータの逆数)、 ω : 圧子の励起振動周波数である。

この剛性パラメータSは、図2に示す圧子を試料に対して 負荷一除荷させた時の除荷曲線のスロープに相当する。Sが 深さ方向に連続的に求まるので、Sより接触深さおよび接触 投影面積を算出することで、硬さおよびヤング率を各押し込 み深さで算出することが可能となる。

薄膜材料に表面から押し込み試験を行う場合、一般的に膜の硬さ、ヤング率は押し込みに伴い下地の影響を受ける。したがって、薄膜の硬さ、ヤング率を評価する際に、下地の影響の評価は重要である。CSMでは、一度の押し込みで深さ方向の硬さ、ヤング率を評価可能であり、その結果から下地の影響を認識することができるため、薄膜の機械的特性評価には有効な手法である。

図3-1. 図3-2にSi 基板上に形成された300nmのNi 薄膜を 表面から押し込んだ時の押し込み深さ-硬さの関係および押 し込み深さ-ヤング率の関係を示す。押し込み深さ-硬さの関 係からは、押し込み深さ55nm~65nm程度の領域で硬さが一 定となり、その後、押し込みが深くなるにしたがって、硬さ が増加している。これは、押し込みが深くなることによって、 Si基板の影響を受けるためと考えられる。また、表面近傍領 域は表面粗さや押し込み深さが浅い場合の面積関数の誤差な どの影響により不安定な領域がある。したがって、膜の物性 と考えられる硬さを特定の領域から算出することで、下地の 影響を除去した膜自体の硬さを求めることができる。押し込 み深さ-ヤング率の関係においても、押し込みの深い領域で は、Si基板の影響を受けて低下していると考えられる。した がって、ヤング率の場合も、表面近傍領域を避け、プロファ イルが低下するよりも押し込みが浅い領域でヤング率を算出 することにより、膜自体のヤング率を求めることができる。

連続剛性測定法を利用することによって、耐食性めっきや機能性コーティング膜、金属電極膜、酸化膜などのゲート絶縁膜など、金属だけでなく半導体や樹脂膜まで様々な種類の薄膜の硬さやヤング率を求めることができる。

4

極微小部に対するアプローチ方法

ナノインデンテーション法では通常、ビッカース硬さ試験 と同様に光学顕微鏡と組合せ、レンズ下から圧子下の決まっ

た距離を動かすことにより光学顕微鏡観察と同等位置を測 定する。しかしながら、この位置制御方法では数 μmオー ダーの測定位置誤差が生じる。ナノインデンテーション法の 浅く・極微小な圧痕で測定可能な特性を活かすため、精密位 置制御機能を組み合わせ原子間力顕微鏡法 (Atomic Force Microscopy; AFM) のように低触圧で形状測定することに より、更に精密な測定位置の制御が可能となる。図4に0.5µm 幅のライン状の凸部構造を持つ試料に対し、上述の形状測定 の上で座標指定し、凸部中心を狙って押し込み試験を行った 結果を示す。図4(a)が、押し込み後の試料表面の形状測定 結果、図4(b)がCSMによるヤング率測定結果である。試験 後の画像から、サブミクロンオーダーで狙った位置が評価で きていることが分かる。また図4 (b) のグラフから分かる通 り、前述のCSMを組み合わせることによって周囲の影響も 見分けることができるため、微小部の物性値が正確に評価で きる。この方法により、例えば鋼材中の異なる組織を別々に

評価することや、半導体におけるはんだ接合部など微細な構造の評価が可能となる。

また近年では、精密位置制御機構の高精度化、エレクトロニクスの進化に伴うデータ処理高速化により、ナノインデンテーション法の多点測定による硬さ・ヤング率のマッピング評価が可能となっている。図5に、はんだボール接合部のナノインデンテーション マッピング評価結果を示す。図5 (a) および図5 (b) はそれぞれ光学顕微鏡およびSEMによる観察結果を示しており、図5 (c) および図5 (d) はそれぞれ硬さおよびヤング率マッピング像を示している。はんだボール接合部近傍での硬さ、ヤング率マッピングを測定するため、40μm角の領域において2μm間隔で400点の測定を実施している。はんだボール、Cu, Niの順に硬さが高くなっており、各素材の物性値の違いを視覚的に確認できていることがわかる。マッピング機能を利用することによって材料内部の硬さ・ヤング率の二次元平面での分布を極短時間で測定するこ

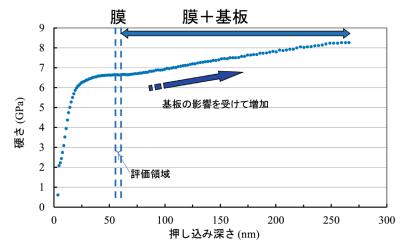


図3-1 Si基板上Ni薄膜の硬さ測定結果 (Online version in color.)

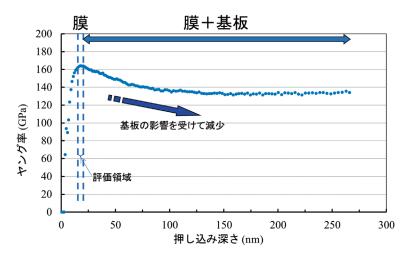


図3-2 Si 基板上Ni 薄膜のヤング率測定結果 (Online version in color.)

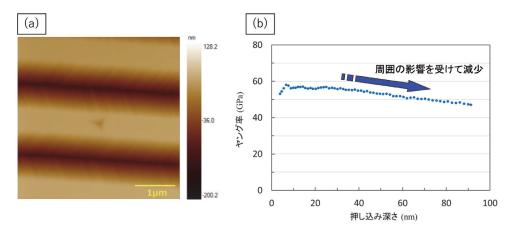


図4 微小領域の評価事例 (a) 押し込み後の試料表面の形状測定結果、(b) CSM によるヤング率測定結果 (Online version in color.)

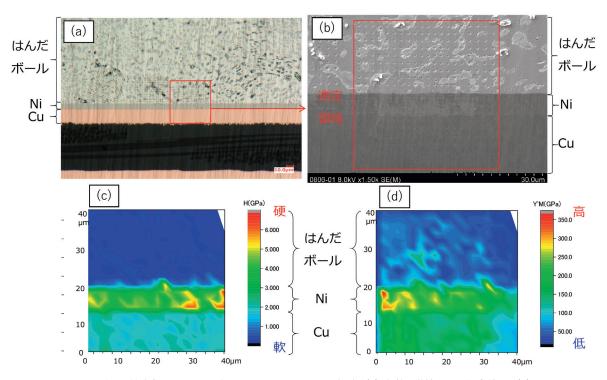


図5 はんだボール接合部のナノインデンテーション マッピング評価 (a) 光学顕微鏡による観察結果、(b) SEM による観察結果、(c) 硬さマッピング像、(d) ヤング率マッピング像 (Online version in color.)

とが可能である。異物が混入している材料や、異種成分・傾 斜成分が含まれるような材料に対して機械物性値の変化を視 覚的に捉えることができる。

5

温度制御下での機械物性評価

鋼材や半導体材料は、その使用環境において室温状態だけではなく、高温、低温の状態にさらされることがある。例えば自動車のエンジンルーム内の部品であれば、真冬のエンジン動作直後から真夏の走行中までの温度耐性を求められ、氷点下から100℃超の範囲での性能評価が必要となる。また燃焼

機関や半導体製造の部材などより高温での特性を重視される 部材もあり、幅広い温度制御域での評価が必要とされている。

近年のナノインデンテーション装置はこれらの温度制御ニーズに応えるため、精巧な制御機能が搭載されている。図6-1に温度制御ステージの模式図を示す。試料と圧子は仕切られた微小空間の中央近傍に配置されるよう設計されており、試料周辺のヒーターによって均一な温度に制御される。また高温時には不活性ガスをフローすることによって試料表面での酸化を防止している。室温以下の温度で評価する際は、事前に冷却した不活性ガスをフローして微小空間内を低温にし、同ヒーターによって温度制御を行う。また同時に不

活性ガスは低温時の結露を抑制する働きをする。

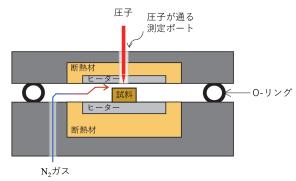
図6-2に温度制御条件下で測定した溶融石英とCuバルク材の硬さ温度依存性を示す。溶融石英、Cuバルク材と共に、室温から温度を上げると硬さは温度と共に小さくなる。また、溶融石英のみとなるが、室温から温度を下げると室温よりも若干高い硬さを示している。このように精巧に作り込まれた温度制御ユニットにより、−80℃~500℃といった幅広い温度特性を取得して、各種の実用環境における物性値の変化を評価することが可能となった。

6

硬さ・ヤング率以外の機械物性評価

これまで、硬さ・ヤング率といったナノインデンテーション法で求められる比較的スタンダードな機械物性についての評価方法を紹介した。機械物性は他にも多様な物性値が存在しており、材料の用途に応じて求められる物性値も多様である。本項ではナノインデンテーション法を応用した他の物性評価について紹介する。

初めに、破壊靭性についての評価事例を紹介する。靭性は材



- ・不活性ガスフローによる酸化や結露の抑制
- ・サーマルドリフトの軽減により精度の高い測定が可能

図 6-1 温度制御ステージ模式図 (Online version in color.)

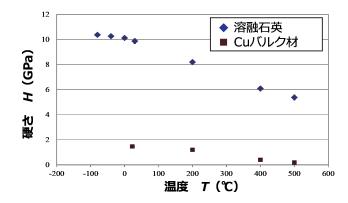
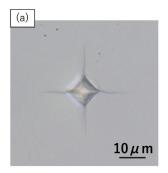


図6-2 高温・低温環境下における溶融石英とCuバルク材の硬さ温度依存性 (Online version in color.)

料の脆さを表す機械物性であり、脆性破壊時の亀裂進展に対 する抵抗を数値化したパラメータである。特に脆いファインセ ラミックスについては破壊靭性評価方法が規格化されており³⁾、 予亀裂導入破壞試験法 (SEPB法: Single-Edge-Precracked-Beam method) および圧子圧入法 (IF法: Indentation-Fracture method) の2種が制定されている。SEPB法は予め導入した 亀裂付き試験片を曲げ試験にて評価する方法であるが、試 験片の量の確保や、亀裂導入の準備が必要となる。これに対 し、IF法はビッカース圧子で押し込んだ際の圧痕周囲に生 じる亀裂の進展長さにて評価する方法となり、試験片量が少 なく事前の亀裂導入も不要で、より簡便な方法と言える。上 述IF法を用いSi基板を評価した際の圧痕の様子を図7(a)に 示す。 亀裂進展長さは約40 µm程度となっていることが分 かる。比較的少量の試験片で評価できているものの、微細な 構造を持つ材料の特定部位で評価するには不十分であると考 えられる。そこで、微小部位を測定するためにナノインデン テーション法を用いて同様の評価を行うことが提案されてい る⁴⁾。同様にSi基板を評価した際の圧痕の様子を図7(b)に示 す。僅か3 μ m程度の領域で亀裂進展長さが測長可能である。 測長した進展長さより算出した破壊靭性値は1.13MPa・m^{1/2} とSi単体の物性値としておおよそ妥当な値が得られた。この ナノインデンテーションを活用した靭性評価により、外力や 膨張・収縮に対する破砕・微粉化を伴う微小構造の劣化につ いて、実際の素材そのものの物性値より解釈することができ る。例えば金属材料中に含まれる微小な介在物などが破砕に 至るまでの耐性の調査など、様々な場面において有用な解析 ツールになると考えられる。

次に、弾性変形から塑性変形に移行する臨界点を評価した 事例を紹介する。引張試験では降伏応力、0.2%耐力などで評価されているものと類似のパラメータとなる。構造体の多く は、部材が塑性変形してしまうと様々な面で不利益が生じる ことが想定されるため、外力や膨張・収縮に対する耐性とし て弾性変形の臨界点を評価することは一般的に行われてい



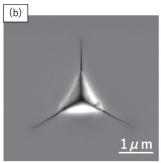


図7 IF法による破壊靭性評価時の圧痕近傍の観察結果 (a) ビッカース圧子を用いた場合 (光学顕微鏡像)、(b) ナノインデンテーション圧子を用いた場合 (SEM像) (Online version in color.)

る。一方で、各種の機能性薄膜や微小構造部材でも同様の要望が存在するものの、部材の小ささにより一般的には評価困難となる。この問題を解決するため、ナノインデンテーション法を用いてアプローチを行っている。概要図を図8(a)、評価結果を図8(b)に示す。形状既知の圧子を用い、到達荷重を低荷重より徐々に増大させていくと、ある荷重より負荷方向の荷重・変位曲線と除荷方向の荷重・変位曲線に乖離が生じる。これは、それまでは弾性域の押し込み試験だったが、当該荷重から塑性変形も生じる弾塑性域の押し込み試験に変化したと考えられる。この荷重より応力を算出した結果を臨界応力とすることにより、各種の材質の弾性変形の臨界点を比較することができる。極微小部での評価となるため、降伏応力や0.2%耐力と直接相関を取ることが困難であるものの、微小部で類似特性が評価できる唯一の方法として重宝している。

乙

走査型プローブ顕微鏡による 物性評価

ナノインデンテーション法と類似の評価方法としてよく 比較されるのが走査型プローブ顕微鏡法 (Scanning Probe Microscopy; SPM) である。何れの評価方法もプローブを用

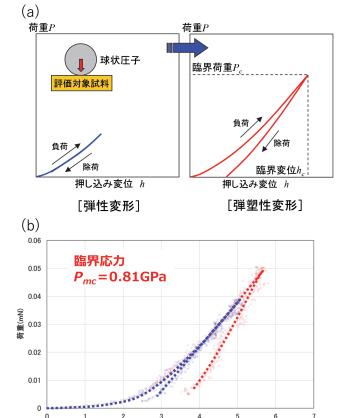


図8 臨界応力の評価事例 (a) 弾性域から弾塑性域への変化の概要図、 (b) Ni スパッタ膜の評価事例 (Online version in color.)

押し込み変位(nm)

いた触針によって物性評価するという機能は同一であるものの、その歴史的背景によって細かな違いがある。冒頭に記載した通り、ナノインデンテーション法はビッカース硬さ試験をより微小部評価するために最適化されてきた。一方でSPMは、AFMに代表される顕微鏡観察のために基本的な構造が考案されており、物性評価はこの構造を用いた一応用方法としての位置付けとなる。これらの経緯による大きな違いは、SPMは塑性変形させず高分解能観察できること、脆弱なプローブのため硬質材料の評価に適さないことの2点が挙げられる。特に後者は物性評価に致命的な欠点となっており、これまで生体材料やエラストマー、ポリマーなどの材料評価に用いられてきたが、金属やセラミックスの評価には不適とされてきた。

近年のエレクトロニクスの進化によって各種の高速制御が実現され、複雑な制御を実用的な時間内で測定することが可能となってきている。その効果の一つとして、SPMによって局所の共振周波数を解析することで弾性率を算出するContact Resonance-AFMと呼ばれる評価が実用化されている⁵⁾。当該手法は共振周波数解析のため、マッピング時の1点1点で応力制御した上で振動周波数を掃引し振幅測定する必要があるが、前述の進化により近年ではこれらの複雑な測定が30分~2時間程度といった扱い易い時間内での測定が可能となっている。またこのような共振周波数による評価は感度良く弾性特性を評価できるため、SPMの押し込み試験では評価の難しかった硬質材料にも適用可能である。

Contact Resonance-AFMによる特徴的な評価事例を図9 に示す。図9 (a) は形状像、図9 (b) は弾性率マッピング像 を示している。全固体電池に用いる固体電解質の圧粉成形体 (ペレット)を題材としている。圧粉成形体の評価は空隙や 亀裂といった内部欠陥が影響するため、超音波法や共振法と いったバルク評価は不向きとされてきた。また、ナノインデ ンテーション法であっても微細に分散する内部欠陥を明瞭 に回避することは困難となる。Contact Resonance-AFM は高 い分解能を活かして、内部欠陥が無く素材の共振が得られて いる領域と、内部欠陥の影響による他の共振が得られている 領域を明瞭に見分けることができる。このことから Contact Resonance-AFMでは、得られた弾性率マッピング像より素 材の情報を抽出して解析することができる。図9の赤枠の範 囲にて弾性率の平均値を算出した結果約22GPaであった。 圧粉成形時の加圧条件を1/3程度に減圧してより多くの欠陥 が内包された試料であっても同等の数値を得ることができ た。これらは他の評価手法では実現できない高分解能評価の 利点といえる。今回は圧粉成形体を題材としたが、粉末表面 や発泡体、複数素材の混合体など、複雑な構造体であれば同 様に高分解能評価の利点が期待できる。

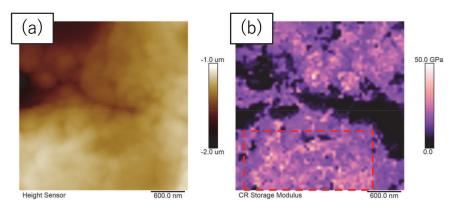


図9 圧粉成形体の Contact Resonance-AFM 評価事例 (a) 形状像、(b) 弾性率マッピング像 (赤枠は平均値算出範囲) (Online version in color.)

8 おわりに

本稿では、材料中の極微小部の機械物性を評価する方法について、ナノインデンテーション法を中心に紹介した。ナノインデンテーション法や、走査型プローブ顕微鏡も含め、評価設備そのものの基本構造には大きな進歩はないものの、温度制御機構に代表されるような周辺機構の精密化や、エレクトロニクスの進歩によるデータ処理速度向上などにより、より複雑なデータ取得が可能となってきている。このことから、例えば実際の利用環境下と同環境での評価や、実機へ組み込んだ部材をそのまま評価するなど、これまで実現できなかった新しい知見の創出に期待が高まっている。

一方で、本稿で示したような極微小部の評価、各種機能を付随させる複雑な評価は、信頼性の面で難がある場面が散見される。本稿では多様な利点の紹介に注力するため言及を避けたが、例えばナノインデンテーション法はpop-in現象やpile-upなどといった特有の現象が解釈を難しくさせることはよく知られており^{6,77}、IF法による破壊靭性評価なども不確かさを伴うことが報告されている⁸⁰。しかしながら、これらの評価は他に適した方法が無い場面も多く存在するため、懸念点をよく把握しながら評価結果を取り扱っていくことが求められていると感じている。当社は評価・解析の専門集団として、懸念をしっかり踏まえながらも、研究・開発により密接な評価結果を提供することで社会貢献に繋がると信じ、今後も難解な評価技術の取り扱いに力を尽くしていきたい。

参考文献

- 1) J.Hey: Mechanical Testing by Indentation, Course Notes, Nano Instruments, Inc., (1997).
- 2) W.C. Oliver and G.M. Pharr: J. Mater. Res., 7 (1992), 1564.
- 3) JIS R 1607: 2015. ファインセラミックスの 室温破壊じん (靱) 性試験方法.
- 4) G.M. Pharr, D.S. Harding and W.C. Oliver: Mechanical Properties and Deformation Behavior of Materials Having Ultra-Fine Microstructure, ed. by M. Nastasi, D.M. Parkin and H. Gleiter, Klumer Academic Press, (1993), 449.
- 5) R. Wagner, R.J. Moon and A. Raman: Cellulose, 23 (2016), 1031.
- 6) 加藤隆明, 大谷茂生, 村上俊夫, 大村孝仁: 金属, 78 (2008) 9, 885.
- 7) X.Chen and J. J.Vlassak: J. Mater. Res., 16 (2001) 10, 2974
- 8) S. Zhang, D. Sun, Y. Fu and H. Du: Surface & Coatings Technology, 198 (2005), 74

(2022年8月10日受付)