AFM 超微小硬さ試験機による弾性常数と降伏応力の測定*

松岡 三郎^{*1}, 宮原 健介^{*1}
長島 伸夫^{*1}, 田中 紘一^{*2}Measurement of Elastic Modulus and Yield Stress
by AFM Ultra-Micro-Hardness TesterSaburo MATSUOKA, Kensuke MIYAHARA,
Nobuo NAGASHIMA and Kohichi TANAKA

The elastic plastic behavior of SNCM 439 steel, glass and silicon was investigated using an ultra micro hardness apparatus which was newly developed based on an atomic force microscope (AFM). Force penetration curves showed the yield behavior. Below the yield force where the penetration depth was smaller than 50 nm, no indentation was formed and the experimental curve agreed with the theoretical one obtained from the FEM elastic analysis. The normalized yield stress, $\tau/\sqrt{G}$, was 0.27 for SNCM 439 steel and 0.40 for glass and silicon, where G is shear modulus. It was concluded from these results that the elastic properties such as Young's modulus and yield stress could be measured in the nanoscopic region using the new AFM nanoindenter.

Key Words: AFM Ultra Micro Hardness Tester, Elastic Modulus, Yield Stress, SNCM 439 Steel, Glass, Silicon

1. 緒言

構造材料の損傷メカニズムを明らかにするためには、粒界やき裂先端近傍の微小領域におけるヤング率のような弾性特性あるいは降伏応力や硬さのような機械的性質を測定することは重要であると言われてきた。また、耐食性や耐熱性の関係で、表面皮膜の弾性特性や機械的性質を把握することの重要性も指摘されている。最近では、半導体デバイスや磁気ディスク中の薄膜構造の例のように、測定対象が微小化しているため、弾性特性や機械的性質に関する微小測定技術の確立が一層望まれている。これらの要望に応える目的で、超微小硬さ測定技術の開発が進められている(1)~(8)。著者らは、原子間力顕微鏡 AFM を基に超微小硬さ試験機を開発し、金、SUS403 鋼、SNCM439 鋼の硬さを求め、nm レベルにおける硬さ測定が可能であることを実証した(8)。

本研究では、前報(8)で開発した AFM 超微小硬さ試験機を用い、SNCM439 鋼、ガラス、シリコンの硬さ試験を行い、ナノ領域で弾性常数や降伏応力の測定が可能であることを述べる。特に、AFM 超微小硬さ試験機では、押し込み力-深さ曲線に加え、通常の超微小硬さ試験機では不可能な圧痕像の取得が同時に行えるので、弾性常数や降伏応力に及ぼす圧子先端鈍化の影響などを詳細に検討できる。

ラス(Corning#7059)⁽³⁾、シリコンウェハ(Si(111))である。SNCM439 鋼の表面は最終的に粒径 1.5 μm のアルミナでバフ研磨したのち、アセトンで洗浄し、測定に供した。シリコンとガラスは納入のままで使用した。

図 1 に AFM 超微小硬さ試験機の模式図を示す(8)。AFM を基にしているため、光学変位計で測定したレバーの変位を一定に保ち、3 軸アクチュエータを X 軸と Y 軸方向に走査し、Z 軸方向の変位を記録すると、圧痕のような試料表面の凹凸を nm レベルで測定できる。さらに、通常の AFM と比べて、図 1 の装置では次の 3 点の工夫がなされている。(1) 片持ちレバーの代わりに、図 2 のくり抜き両持ちレバーを使用し、レバー台に張り付けるときの初期応力発生を防ぐとともに

Fig. 1 AFM ultra-micro-hardness tester

Fig. 2 Special lever that has an indenter in the center and is held by both ends

* 1995 年 9 月 12 日 全国大会講演会において講演、原稿受付 1995 年 11 月 8 日。

^{*1} 正員、金属材料技術研究所 (〒305 つくば市千現 1-2-1)。

^{*2} 正員、長岡技術科学大学機械系 (〒949-54 長岡市上富丘町 1603)。

に、レバー中央に付いている圧子を試料表面に垂直に押し込めるようにする。(2) 両持ちレバーを使用するため、レバー変位の測定を、光てこ方式でなく、圧子直上で垂直方向に直接測定できる光学変位計で行う。(3) 力制御用の一軸アクチュエータを追加し、押し込み力-深さ曲線の高精度測定を可能とする。また、硬さ試験などの制御及びデータの集録は自前で開発したパーソナルコンピュータシステムで行えるようにしてある。

実際の硬さ試験は、室温大気中において、 $9\ \mu\text{N}$ から力速度 $10\ \mu\text{N/s}$ で負荷し、最大力で 10 秒保持し、その後同速度で除荷した。その間の押し込み力-深さ曲線はコンピュータに集録した。硬さ試験後、 $9\ \mu\text{N}$ のもとで圧痕のAFM像を取得した。図2のくり抜き両持ちレバーは、SUS304ステンレス鋼薄膜から作成し、測定部の長さ 11mm 、幅 1mm 、厚さ $50\ \mu\text{m}$ で、中央に対稜角 115° のダイヤモンド圧子が付いているものを2本使用した。それぞれNo.1とNo.2レバーとする。後述するように、ダイヤモンド先端の曲率半径はNo.1レバー約

100nm 、No.2レバーで約 40nm である。

3. 実験結果

図3に、No.1レバーで得られた押し込み力 F と押し込み深さ h の曲線を示す。大きい力の $F-h$ 曲線(○、●)は、負荷過程では折れ曲り点を示し、除荷過程では急勾配となり、最終的に残留深さが生じた。これに対応し、試料表面には圧痕が形成されていた。小さい力の場合(△、▲)、 $F-h$ 曲線は負荷と除荷過程で一致する弾性挙動を示し、かつ圧痕は形成されなかった。したがって、 $F-h$ 曲線上の折れ曲り点は降伏点と考えられる。

図4に、No.2レバーで得られた $F-h$ 曲線を示す。図3の大きい力の曲線と同じ傾向を示したが、降伏点はNo.2レバーのほうがNo.1レバーより著しく小さくなった。

図5に、圧痕のAFM像の例を示す。(a)はNo.1レバーで、 $F=3034\ \mu\text{N}$ のもとで得たガラスの像、(b)と(c)はNo.2レバーで、 $F=866\ \mu\text{N}$ のもとで得た

Fig. 3 Force-penetration depth curves measured with No.1 lever

Fig. 4 Force-penetration depth curves measured with No.2 lever

(a) Glass, No. 1 lever, $F=3043\mu\text{N}$, $h_p=85\text{nm}$ (b) SNCM439 steel, No. 2 lever, $F=866\mu\text{N}$, $h_p=83\text{nm}$ (c) Glass, No. 2 lever, $F=866\mu\text{N}$, $h_p=65\text{nm}$

Fig. 5 Reversed AFM images of indentations

SNCM439鋼とガラスの像である。両レバーの間で押し込み力は約3.5倍異なるが、ともに圧痕深さは70nm前後となり、形状は圧子と同じ三角錐であった。

図6は、図5の圧痕の最深部における縦断面プロフィールである。圧痕先端はNo. 1よりNo. 2レバーのほうが鋭いことがわかる。曲率半径 R を求めると、No. 1レバーで約100nm、No. 2レバーで約40nmであり、これらは圧子先端の曲率半径にほぼ等しいと考えられる。したがって、圧子先端形状は図3と4の $F-h$ 曲線、特に降伏点あるいは圧痕深さに大きな影響を及ぼすことになる。

図7はAFM像からの圧痕深さ h_p と $F-h$ 曲線からの圧痕深さ $h_{p, \text{eff}}$ の関係である。 $h_{p, \text{eff}}$ の決定については、前報⁽⁸⁾と同様に、除荷過程の初期の1/3を最小二乗法で近似して求めた直線を外挿し、横軸と交わる点を採用した(図3 (b) 参照)。前報⁽⁸⁾で金、SUS403鋼、

Fig. 6 Profile of the indentations shown in Fig. 5

Fig. 7 Relation between indentation depth from AFM images and that from force-penetration curves

SNCM439鋼を用い、大きい押し込み力のもとで求めた結果によると、両者は一致した。本研究においても、50nm以上においては、No. 1と2レバーに関係なく、両者は一致したが、それ以下ではF-h曲線からの圧痕深さ $h_{p,eff}$ のほうが大きくなる傾向となった。

4. 検討

図3と4に示すように、F-h曲線は降伏点を示す。ここでは、降伏点以下で求まる弾性常数、降伏点での降伏応力、降伏点以上で押し込み力と圧痕表面積の比で定義されている硬さについて検討する。

4.1. 弾性常数

有限要素法FEMを用いた弾性解析の結果によると、三角錐圧子の場合の弾性域での押し込み力Fと押し込み深さ h_e の曲線は次式で表される^{(3),(4)}。

$$F = C \tan \alpha E^* h_e^2 \quad (1)$$

ここで、 $C = 0.95$ 、 $E^* = E/(1-\nu^2)$ であり、またEはヤング

率、 ν はポアソン比、 α は三角錐の中心軸と側面のなす角度である。図3と4中の実線は、式(1)に図中のEと ν の値並びに対稜角 115° の三角錐圧子に対する $\alpha = 65^\circ$ を代入して求めた計算結果である。これらの弾性計算結果は降伏点以下で実験結果より下側となった。このような相違は、次の2種類の補正により解消できる。

最初は、硬さ試験が初期力 $9 \mu\text{N}$ から開始している補正である。 $\Delta F = 9 \mu\text{N}$ を式(1)に代入すると、SNCM439鋼、ガラス、シリコンに対し、 $\Delta h = 4.4, 7.8, 4.7\text{nm}$ が求まる。これらの補正值 ΔF と Δh は計算値から引くか、実験値に加える必要がある。

次は、圧子先端の曲率半径Rに関する補正である。田中ら⁽⁴⁾のFEM弾性解析結果によると、Rに関する補正は次式で与えられる。

$$\Delta h = 1.10 \Delta h_1, \quad \Delta F = 1.17 \Delta F_1 \quad (2)$$

ここで、 Δh_1 は、三角錐圧子先端の丸みを表す半径Rの

Fig. 8 Force-penetration depth curves measured with No. 1 lever after adjusting initial force and radius of curvature of the indenter

Fig. 9 Force-penetration depth curves measured with No. 2 lever after adjusting initial force and radius of curvature of the indenter

球先端から、その球と三角錐側面の交点までの距離で、

$$\Delta h_t = (R/8)\cot^2\alpha \quad (3)$$

で与えられる。ここで、 α は三角錐の中心軸と側面のなす角度である。 Δh は式(3)を式(2)から求める。 ΔF は、まず式(3)を式(1)に代入して ΔF_t を求め、次に ΔF_t を式(2)に代入すると求まる。そこで、図6の圧痕プロフィールから、No.1レバーでは、 R 100nmが得られるので、 $\Delta h = 3.0$ nmで、SNCM439鋼、ガラス、シリコンに対して ΔF 4.0、1.3、3.5 μ Nとなる。No.2レバーでは、 R 40nmであるので、 Δh 1.2nmで、 ΔF 0.64、0.21、0.56 μ Nとなる。初期力の補正と同様に、これらの R の補正に関する ΔF と Δh の値は、 F - h 曲線の計算値から引くか、実験値に加える。

図8と9は、初期力と圧子先端半径に関する補正值 ΔF と Δh の合計をそれぞれ実験結果に加えて求めた F - h 曲線である。材料、レバーに関係なく、降伏点以下において実験と計算はよく一致した。したがって、新たに開発したAFM超微小硬さ試験機を用い、弾性常数 $E^* = E/(1-\nu^2)$ の測定が可能であると結論できる。図8で先端曲率半径が大きいNo.1レバーの場合においても、降伏点での押し込み深さ h_c が50nm以下であることから、本装置による弾性常数測定は極めて微小領域において行え、特に半導体デバイス中の薄膜構造などに対して有効であると考えられる。

4.2. 降伏応力

半径 R の球の弾性押し込みでは、先端から少し離れた材料中で最大剪断応力 $\tau_{\max}$

$$\tau_{\max} = 0.18 (FE^*R^2)^{1/3} \quad (4)$$

が生じる⁽³⁾。この式に、図8と9で得られる降伏力 F_y 並びにNo.1と2レバーの圧子先端の曲率半径 R 100と40nmを代入すると、図10の無次元化降伏剪断応力 τ_y/G と曲率半径 R の関係が得られる。ここで、 $G = E^*/2(1-\nu)$ は剪断弾性係数(または横弾性係数)である。

図10においては、 R の相違に関係なく、それぞれの材料で τ_y/G は同じになった。このことは、圧子先端形状が F - h 曲線、特に降伏点に大きな影響を及ぼすことを表している。また、 τ_y/G はSNCM439鋼で0.27、シリコンとガラスで0.4となり、ほぼ理想強度に近い値となった。実際には、圧子先端の球の部分では式(3)で与えられる深さ Δh_t までであり、 R 100と40nmに対し、 Δh_t 2.7と1.1nmとなる。図8と9で降伏点までの深さ h_c は材料に依存するが、 R 100nmでは h_c 20~50nm、 R 40nmでは h_c 10~20nmとなる。そこで、 Δh_t は h_c より

著しく小さいので、球に対する式(4)を用いて求めた。図10の τ_y/G は必ずしも先端が丸まった三角錐圧子の値を表していることにはならない。田中ら⁽⁴⁾は、本研究と同じガラスを用い、 R 100nmの三角錐圧子による押し込み過程を、FEMで弾性解析し、 h 30nmのとき、 $\tau_{\max}/G$ 0.3を得ている。これらの値は、図8と10で R 100nmのNo.1レバーで得られたガラスの値 h_y 40nmと τ_y/G 0.4に近いことから、球に対する式(4)は、かなり深い所まで丸まった先端を有する三角錐圧子の降伏応力の解析に適用できることがわかる。

以上の結果から、AFM超微小硬さ試験機は三角錐圧子下の微小領域における降伏挙動を調べることに応用できると結論付けられる。

4.3. 硬さ

ビッカースやブリネル硬さは押し込み力を圧痕表面積で乗して定義されている。この定義に従うと、三角錐圧子を押し込んだときの硬さ H は次式となる。

$$H = 0.102F/S_p \quad (5)$$

ここで、

$$S_p = 9hp^2 \tan^2(\theta/2) + \{3 \tan^2(\theta/2)\} \quad (6)$$

F は押し込み力(N)、 S_p と h_p は圧痕の表面積(mm²)と深さ(mm)、 θ は三角錐の対稜角である。本研究では θ 115°の三角錐圧子を採用し、通常のビッカース硬さ試験では対面角が136°で、対稜角が θ 85.7°の四角錐圧子が用いられている。これらの圧子では、圧痕深さが同じであるとき、表面積も同じになるので、 θ 115°の三角錐圧子による硬さ試験は、 θ 85.7°の

Fig. 10 Relation between radius of curvature of the indenter, R and normalized yield stress, τ_y/G

四角錐圧子によるビッカース硬さ試験と同じように取り扱うことができる。

ビッカース硬さ試験では、光学顕微鏡で測定できる大きな圧痕が形成されており、通常の押し込み力範囲内では同じ硬さが得られる。換言すると、ビッカース硬さは塑性変形状態下の材料特性と考えられる。押し込み力9.8Nのもとで得たSNCM439鋼のビッカース硬さは527であった。この値と式(5)と(6)を用いて求められるF-h曲線を、図8(a)と9(a)中に破線で示す。図9(a)のR=40nmの鋭い圧子の場合には、F=150 μ N以上で破線は実験で得たF-h曲線(○)に沿い、ほぼ一致した。したがって、除荷過程が急勾配であるSNCM439鋼においては、最大力での押し込み深さhと圧痕深さ h_p はほぼ一致するので、図9(a)のF>150 μ Nにおいて求まる超微小硬さは塑性変形下の特性値となっており、通常のビッカース硬さと一致することになる。降伏点(70 μ N)から150 μ Nの範囲では、実験値(○)は破線より小さくなるので、超微小硬さはビッカース硬さより大きく見積もられる。前報(8)で指摘したように、この範囲の超微小硬さは弾塑性変形下の特性値を表しており、押し込み深さの減少とともに増大する。一方、図8(a)のR=100nmの鈍い圧子の場合には、降伏点以上で得られる超微小硬さはすべて弾塑性変形下の特性値となっている。したがって、半導体デバイス中の薄膜構造などのビッカース硬さを求める場合には、当然であるが、鋭い圧子を用いなければならないことがわかる。また、弾塑性域における硬さは定義されていないので、今後研究を積み重ね、合意を図ることが必要である。

4. 4. 今後の技術課題

上述の弾性常数、降伏応力、硬さの検討は、すべて硬さ試験を開始する初期力と圧子先端の曲率半径の補正を前提としている。

初期力の補正は弾性常数の決定に影響を及ぼすが、降伏応力と硬さへの影響は比較的小さい。初期力は装置の性能向上によって小さくでき、さらに制御方法の改良で解消できる。本装置では、図1の圧子直上のレバー変位を一定に保つように制御しているので、初期力は不可欠である。今後は、小さい力の時にイメージ用アクチュエータのZ軸電圧を保持し、レバー変位を一定にする制御を中断した後に、Z軸電圧を変化させ、これに対応して変わるレバー変位を計測し、無負荷からのF-h曲線を求める電気回路を追加することが必要である。この回路はすでにS-T-Mによる微小加工と関連して開発されている。

圧子先端の曲率半径の補正は弾性常数、降伏応力、硬さのすべてに影響を及ぼす。しかし、圧子先端の丸

みを完全に解消することは現在の技術では不可能であるので、曲率半径を測定する必要がある。この点、AFM超微小硬さ試験機はnmレベルの観察能力を有しているので、上述のように圧痕形状から曲率半径をほぼ知ることができる。今後は、このような方法に加え、標準試料を定め、圧子先端形状の影響を更正する方法を確立することが重要である。

5. 結論

新たに開発したAFM超微小硬さ試験機を用い、SNCM439鋼、ガラス、シリコンの硬さ試験を μ Nレベルの押し込み力とnmレベルの押し込み深さ領域で行い、次の結論を得た。

(1) No. 1と2のくり抜き両持ちレバーを用い、不連続な降伏点を有する押し込み力Fと押し込み深さhの曲線を得た。降伏力はNo. 1レバーのほうがNo. 2レバーより約4倍大きくなった。圧痕のAFM像より、No. 1と2レバーの圧子先端の曲率半径はそれぞれ約100と40nmであると評価できた。この曲率半径の差が降伏力の差に反映していることが明らかになった。

(2) 硬さ試験を開始する初期力と圧子先端の曲率半径の補正を行うと、降伏点以下の弾性F-h曲線はFEMによる弾性解析結果と一致した。これより、nmレベルの押し込み領域において弾性常数の測定が可能であることがわかった。

(3) 降伏点から決定した降伏応力は、SNCM439鋼で0.27G、ガラスとシリコンで0.40Gとなり、圧子先端直下では理想強度に近い値となることがわかった。ここで、Gは剪断弾性係数である。

(4) 降伏点以上で押し込み力と圧痕表面積の比で定義されている硬さは、弾塑性変形下の過渡値から塑性変形下の通常の安定値へ変化した。通常の安定値を浅い押し込み領域で求めるためには、鋭い圧子を用いる必要があることが明らかになった。

文献

- (1) J. B. Pethica, R. Huchings and W. C. Oliver : Phil. Mag. 48(1983), 593
- (2) 稲村、鈴木：生産研究 42(1990), 257.
- (3) Y. Murakami, K. Tanaka, M. Itokazu and A. Shimamoto : Phil. Mag. A 69(1994)1131.
- (4) 秋山、田中：機講論A No. 940 37(1994), 230.
- (5) 宮奥、嶋本、田中：機講論A No. 940 37(1994), 232.
- (6) 長島、松岡、宮原：機論A 59(1993), 211.
- (7) 長島、松岡、宮原：機論A 61(1995), 416.
- (8) 宮原、松岡、長島、三島：機論A 61(1995), 2321.