技術資料

ナノインデンテーション法を用いた微小領域の機械特性評価技術 に関する調査研究

田中幸美*

(2017年1月4日受理)

A survey on evaluation of mechanical properties in minute area by using nanoindentation

Yukimi Tanaka

Abstract

The mechanical properties such as elastic modulus and hardness are useful characteristics to select materials for designing industrial products. Recently, since many thin-film and ultra-small products have been developed, there is a growing need for the mechanical properties in minute area. During the last 20 years, nanoindentation have become useful tool for measuring elastic modulus and hardness in micro- and nano-scale area. This report reviews current techniques for nanoindentation and discusses its future prospects.

1. はじめに

機械特性とは、外力によって引き起こされる変形に対 しての物体の抵抗力を表す指標である.機械特性は材質 によって異なり、材料が耐えうる外力を推測することが できるため、実際の製品の設計・製造に際し必要な指標 となる.機械特性の値として頻繁に用いられる代表的な 指標が、ヤング率(弾性率)および硬さである.現在、 ヤング率、硬さともにバルク材料などの比較的マクロな 領域において測定技術が確立されており、ISO や JIS に より標準化されている¹⁾⁻⁴⁾.

近年の傾向として, 微小領域における機械特性評価の 必要性が高まっている.一つ目の理由として, 薄膜の機 械特性評価に対するニーズが高まっているという点であ る.現在, 薄膜は半導体デバイスやハードディスク, MEMS (Micro Electro Mechanical Systems) など多岐に 渡って利用されている.例えば,製品の強度向上を目的

*工学計測標準研究部門強度振動標準研究グループ

として硬質薄膜をコーティングする場合,薄膜の機械特 性評価が必要となる.さらに,強度向上目的ではなく, 電気特性など他の特性を付与するために薄膜を用いると しても,製品化を行う場合には加工時や使用時の薄膜へ の物理的影響を評価するため薄膜の機械特性評価が必要 となる.二つ目に,現在製品の微細化が進められており, 微小領域特有の機械特性を考慮する必要があるという点 である.例として,酸化膜や残留応力,加工硬化の影響 により表面近傍の機械特性が変化する可能性が考えられ る.以上のような理由から,微小領域の機械特性評価の 必要性が今後さらに高まると考えられる.しかしながら, ミクロな領域にバルクに対する測定技術を適用すること を考えると,例えば硬さ測定の場合,光学顕微鏡による 圧痕形状測定が困難であるという点や試験機の力制御の 限界から困難が生じる.

そこで考案された手法が計装化押し込み試験法であ る.計装化押し込み試験法とは,圧子を押し込み除荷す る過程において,荷重と変位を連続的に測定し得られた データから機械特性値,特にヤング率や硬さを算出する 手法である。計装化押し込み試験法は主に微小領域に適 用されナノインデンテーション法と呼ばれることが多 い. ナノインデンテーション法は ISO 14577 において既 に標準化されている⁵⁾.近年、ナノインデンテーション 用試験機も複数の企業から販売されるようになり、ナノ インデンテーション法を用いた機械特性評価が数多く行 われるようになってきた. しかしながら. ナノインデン テーション法は、機械特性値を計算する過程が複雑であ ること、いくつかの仮定に基づいていること、および複 数の補正が必要となること、など多くの留意点があり、 適切な値を得るためにはそれらを十分考慮しなければな らない. また, ISO 14577 で標準化されている計装化押 し込み試験法は金属材料に対する評価であり, 金属材料 以外に対する評価は考慮されていないため、半導体材料 や高分子材料など金属材料には見られない特性を持つ材 料を評価する際には注意が必要となる.

上記の背景に基づき、本報告では、ナノインデンテー ション法による機械特性評価の現状についてまとめ、今 後考慮すべき課題について検討する。はじめにバルク領 域に対して従来行われてきた機械特性評価手法について 示す.次に、微小領域における評価手法として確立され てきたナノインデンテーション法において、弾性率と硬 さの測定手法、補正手法および残された課題について詳 しく記述する、加えて、ナノインデンテーション用の試 験機を用いた ISO 14577 に規定されていない評価手法 (Hertz 接触理論法,連続剛性測定法)についても述べる. さらに、薄膜や軟質材料など、特殊な測定材料に対する 評価について記述する、最後に、今後考慮すべき課題に ついて検討する.

2. マクロ領域に対する機械特性評価手法

従来の機械特性評価は, 主に鉄鋼材などの金属材料を 対象として用いられてきた.本節では、産業界で一般的 に用いられている指標であるヤング率と硬さの評価手法 について詳細に記述する.

2.1 ヤング率^{1),6)}

ヤング率 Eは、フックの法則が成立する変形における、 ひずみと応力の同軸方向の比例定数として定義される. フックの法則が成立する弾性変形とは、物体に加えてい た外力を取り去ると元に戻る変形のことであり、ヤング 率は弾性変形のしにくさを表す指標として用いられる. ヤング率を測定するための試験方法として、静的試験と 動的試験に分類される.以下に、それぞれについて記述 する

2.1.1 静的試験

静的試験は、静的な荷重を負荷することによって得ら れる弾性変形領域の応力とひずみの関係からヤング率を 求める手法である.静的試験としては,主に引張試験法 が一般的である. 試験片の引張荷重を縦軸に. ひずみゲー ジや押し当て式変位計により測定した伸びを横軸にとっ たグラフを記録し、得られた曲線の勾配から、以下の式 によってヤング率 E を算出する.

$$E = \frac{P}{A} \frac{l}{\Delta l} \tag{1}$$

ここで、Pは試験荷重、Aは試験片の断面積、1は試験 片の標点距離、Δl は試験片の標点距離の増加分を表す。 静的試験は、容易に実施できるという利点があるものの、 試験片の品質や加工精度の影響が大きな誤差要因となる という欠点がある6)

2.1.2 動的試験

動的試験は物体に振動等の動的変形を与えることでヤ ング率を算出する手法であり、共振法と超音波パルス法 が代表的な手法である。それぞれのイメージを図1に示 す.

共振法は, 試験片に強制振動を与えて共振周波数を計 測し、この共振周波数からヤング率を算出する手法であ

試験片



図1 ヤング率算出のための動的試験法⁶⁾ (a) 共振法 (b) 超音波パルス法

る. 最も一般的な自由共振を利用した装置 (図1(a)) で は, 駆動極一試験片間にコンデンサをつくることで固有 振動を発生させ, その振動を振動センサで検出すること によりヤング率を算出する. ヤング率 E は, 試験片の 長さおよび厚さをそれぞれ l, h, 密度を ρ, 共振周波数 を f, 次数のファクターを θn とすると, 以下のような式 で表される⁷⁾.

$$E = \frac{48\pi^2 \rho l^4}{\theta_n^4 h^2} f^2 \tag{2}$$

一方, 超音波パルス法は, 振動子を用いて1 MHz ~ 20 MHz の超音波パルスを試験片に伝搬させ, 試験片内 を伝播する縦波および横波の伝播速度からヤング率を算 出する手法である (図1 (b)). まず, 密度 ρ および横波 音速 Vs を用いて, 剛性率 G を次式から求める.

$$G = \rho V_S^2 \tag{3}$$

また, *Vs* と縦波音速 *VL* を用いて, ポアソン比 v を次式 から求める.

$$v = \frac{1}{2} \frac{V_L^2 - 2V_S^2}{V_L^2 - V_S^2} \tag{4}$$

その後, 剛性率 *G* とポアソン比 *v* を用いて, ヤング率 *E* を, 次式を用いて求めることができる.

$$E = 2(1+\nu)G\tag{5}$$

共振法や超音波パルス法を用いた測定法では、物体を 大きく変形させることなくヤング率を測定できるため、 静的試験よりも計測上の誤差が少なく、有用な手法であ るといえる.しかしながら、共振法および超音波パルス 法では固有振動および波の伝播速度からヤング率を算出 するため、試験片の平均的なヤング率しか考慮できず、 局所的なヤング率を測定することが困難である.

2.2 硬さ⁸⁾

硬さ Hは、物体が変形して元に戻らない塑性変形を 表す指標であり、降伏応力と関係のある値である.硬さ は、「複数の物理的性質に関係する量で、測定方法によっ て定義される工業的に有用な量(JIS Z 8103)」として定 義されている工業量のひとつであり、物理量とは異なる 指標である.したがって、硬さを定義するためには、必 ず測定方法を参照する必要がある.

2.2.1 ブリネル硬さ²⁾

ブリネル硬さは,超硬合金球の圧子を試料面に押し込 み,その試験荷重を解除した後,表面に残ったくぼみの 直径を測定することで得られる硬さである. ブリネル硬 さ試験によって得られるくほみを図2(a)に示す. ブリ ネル硬さ *HBW* は試験荷重 *P* とそれによって生じた圧痕 の表面積から,以下のような式で求められる.

$$HBW = \frac{1}{g_n} \frac{2P}{\pi D (D - \sqrt{D^2 - d^2})}$$
(6)

ここで, *d* は除荷後のくぼみの平均直径 (*d* と *d* 2 の平 均), *D* は球圧子の直径, *g*ⁿ は標準重力加速度を表して いる.

ブリネル硬さ試験機は 30 kN まで試験荷重をかけられ るようになっている.主に直径 10 mm の球を圧子とし て用い,バルク材料の平均的な硬さを算出するために用 いられる手法である⁹⁾.

2.2.2 ビッカース硬さ³⁾

ビッカース硬さは,正四角錘のダイヤモンド圧子を試 料表面に押し込み,その試験荷重を解除した後,表面に 残ったくぼみの対角線長さを測定することによって得ら れる硬さである. 圧子は対面角が 136°の正四角錘形状を用 いている. ビッカース硬さ試験によって得られるくぼみ を図 2 (b) に示す. ビッカース硬さ HV は試験荷重 P と 生じた圧痕の表面積から以下のような式で求められる.

$$HV = \frac{1}{g_n} \frac{2P\sin\frac{136^{\circ}}{2}}{d^2}$$
(7)

ここで *d* はくぼみの平均対角線長さ (*d*₁ と *d*₂ の平均), *g*_n は標準重力加速度を表している.

一般に試験荷重は1N~500Nの範囲が用いられている. ビッカース硬さでは,試験荷重を変えても圧痕が相似形 になるため,硬さを測定したい深さや領域に合わせて, 小さな荷重から大きな荷重まで対応することができる. したがって,多種多様な材料を様々な試験荷重で試験し ても,原理的には同じ硬さとして扱うことができる⁹⁾. 2.2.3 ロックウェル硬さ⁴⁾

ロックウェル硬さは、円錐形ダイヤモンド、もしくは 鋼球や超硬合金球の圧子を、試料の表面に2段階で押し



込み,追加試験荷重 P_I を除去した後の初試験荷重 P_0 下 における,永久くぼみ深さhを測定することで得られる 硬さである(図3).対象とする材料の硬さに応じてス ケールが分類されており,それぞれ圧子形状や初試験荷 重,追加試験荷重が異なる.最も用いられるスケールの ひとつであるロックウェル C スケール硬さ *HRC* の算出 は,永久くぼみ深さhにより以下の式で求められる.

$$HRC = 100 - \frac{n}{0.002}$$
(8)

ロックウェル硬さは、光学顕微鏡による圧痕形状測定を 行わなくてよいため、ブリネル硬さやビッカース硬さと 比較して、すばやく測定することができる.

2.2.4 硬さ標準の供給

我が国の国家計量標準機関(National Metrology Institute; NMI)である産業技術総合研究所・計量標準総 合センター(National Metrology Institute of Japan; NMIJ) に所属する強度振動標準研究グループでは,硬さに関す る計量標準を開発・供給している.現在は、ブリネル硬 さ(200 HBW ~ 500 HBW),ビッカース硬さ(200 HV ~ 900 HV),およびロックウェル C スケール硬さ(20 HRC ~ 65 HRC)の標準供給を行っている.また、新た にロックウェル B スケール硬さ(30 HRBW ~ 100 HRBW)の標準供給を開始した.国際比較を行うことで 同等性を確保するとともに、国内での供給体制の整備を 行っている.

2.3 微小領域への応用の問題点

硬さについて,紹介した測定方法を微小領域に応用す る場合,複数の問題点が生じると考えられている.まず, すべての硬さ標準は ISO で定められた測定方法を参照 して値付けられているが, ISO は微小領域を考慮に入れ ておらず試験荷重およびくぼみサイズの下限が大きいた め,現行で定められている基準をそのまま微小領域に適 用するのは困難である.また,通常,ブリネル硬さやビッ カース硬さは光学顕微鏡による圧痕形状測定が必要とな



3. ナノインデンテーション法の基本原理

本項では、微小領域の機械特性を評価する手法として 用いられているナノインデンテーション法の基本原理に ついて記述する.計装化押し込み試験法は、Oliver-Pharr が提唱した,圧子を押し込み除荷する過程において,荷 重と変位を連続的に測定し得られたデータから力学量を 算出する手法である¹¹⁾.この試験法は ISO 14577 により 既に標準化されており⁵⁾,以下の3つの範囲に分類され る.

Macro range: $2 N \le F \le 30 \text{ kN}$ Micro range: 2 N > F, $h \ge 0.2 \mu \text{m}$ Nano range: $h \le 0.2 \mu \text{m}$

厳密には Nano range で行われる計装化押し込み試験法の ことをナノインデンテーション法と呼ぶが,計装化押し 込み試験法自体をナノインデンテーション法と呼ぶこと が多い.以下に,Oliver-Pharr の論文に基づき¹¹⁾,ナノ インデンテーション法の基本原理について詳細に記述す る.



図3 ロックウェルの原理図⁴⁾





図4 一般的なナノインデンテーション試験機のモデル図

3.1 インデンターの構成要素¹²⁾

ナノインデンテーション試験に用いられる試験機(イ ンデンター)は通常,荷重制御方式である.試験機は主 に,試料台,圧子,圧子を押し込む荷重制御機構および 変位測定センサから構成される.図4に一般的な試験機 のモデルを示す.測定対象となる試料は,試料台に熱溶 融性ワックスや瞬間接着剤などを用いて固定される.

3.1.1 圧子

ナノインデンテーションに用いられる圧子は、 Berkovich 圧子 (三角錐形状), Vickers 圧子 (四角錘形状) および球圧子などがあるが, 主に Berkovich 圧子が用い られる. Berkovich 圧子が Vickers 圧子より用いられる理 由として, ナノスケールにおいて四角錘形状では稜線が できる可能性が高いが, 三角錐形状は面が一点で交わり 稜線ができないという点が挙げられる. 球圧子による押 込み実験では, 塑性変形より弾性変形が起こりやすく, 弾性率を評価する際にたびたび用いられる.

3.1.2 荷重・変位データの取得

荷重制御方式の場合,電磁コイルによる電磁気力によ り力を発生させる機構が一般的である^{13),14)}.この場合, 駆動電流の値によって荷重の値を算出する.一方で,静 電気力により力を発生させる方式の試験機も存在する ¹⁵⁾.静電気力方式の試験機では,発生させることので きる力の範囲は小さいが荷重分解能が良いことから,軟 質材料に対する押込み試験に有用である.また,変位の 測定にも様々な方式が用いられる.静電気力方式の試験 機では,その機構を生かし静電容量により変位を測定す ることが可能である.また,差動トランス型¹⁶⁾や光反 射強度¹⁴⁾を用いて変位を測定する試験機も存在する. 時系列ごとに荷重および変位を測定し,荷重一時間およ び変位一時間の関係から,荷重一変位データを取得する.

3.1.3 トレーサビリティ

ナノインデンテーション法による弾性率・硬さの算出 が SI にトレーサブルであるためには、荷重および変位 測定センサの校正を適切に行う必要がある. 電磁コイル



図5 ナノインデンテーション試験の測定手順

を用いた試験機の場合,校正用分銅および重力加速度に よる力の校正が一般的に行われている.分銅を圧子軸に ぶら下げ,逆方向の駆動電流を流して分銅を持ち上げる 方向に力がかかるようにし,つり合いが取れた際の試験 荷重と分銅にかかる重力との対応関係により,力を校正 する.一方,変位測定センサの校正は,主にレーザー干 渉計を用いて行われる.さらに,校正された温度計を用 いて,測定時の温度が規定範囲内⁵⁾(23℃±5℃)であ ることを確認して測定を行うことで,サーマルドリフト の影響を小さくする.

3.2 荷重一変位曲線の取得

図5に測定手順について示す.初めに表面検出を行う. 小さな試験荷重で試料表面に近づき,荷重や変位に急激 に変化が生じた位置を表面位置とみなす.表面決定後, 負荷荷重が開始され,最大荷重になったところで荷重を 保持する.その後,徐々に除荷され荷重一変位曲線を得 る.除荷過程を表す除荷曲線が負荷曲線と重なっている ほど弾性変形の割合が大きいことを示し.除荷曲線と負 荷曲線によって囲まれる面積が大きくなるほど塑性変形 の割合が大きいことを示す.弾性変形と塑性変形が混合 した変形である弾塑性変形の場合,負荷過程では弾塑性 変形が現れるのに対し,除荷過程では弾性変形のみが現 れると考えられる.以降,単純化するため除荷曲線を用 いた解析について述べる.

3.3 接触投影面積の算出¹¹⁾

初めに,除荷曲線から圧子と試料表面が接している投 影面積を求める.Oliver-Pharrの手法では,最大荷重で 圧子を押し込んだ際,図6(a)のように,弾性変形分は 圧子に試料表面が接することなく沈み込む現象が起こる ことを想定する.測定により得られた荷重一変位曲線 (図6(b))から,荷重と変位の変化の割合を示すスティ フネス *S*,および最大負荷時の圧子と試料が接している 部分の投影面積を表す接触投影面積 *Ap* を算出する.

まず,除荷曲線を次式のようなべき関数を用いてフィッ ティングを行う.

$$P = \alpha (h - h_f)^m \tag{9}$$

ここで, α, h, mはフィッティングパラメータである. 次に, 最大押込み深さ時のスティフネスSを, 最大押込 み深さ hmax を用いて以下の式で算出する.

$$S = \frac{dP}{dh}\Big|_{h=h_{max}} = \alpha m \big(h_{max} - h_f\big)^{m-1} \tag{10}$$

さらに, 圧子と試料表面が接触している深さを表す接触 深さ hc を以下の式により求める.

$$h_c = h_{max} - h_s = h_{max} - \varepsilon \frac{P_{max}}{S}$$
(11)

ここで、 P_{max} は最大荷重、 h_{max} は最大押込み深さを表している. ε は圧子に依存するパラメータであり、弾性変形によって圧子周りの試料が沈み込む割合を示している. 円柱の場合、 $\varepsilon=1$ であり、球や三角錐の場合、 $\varepsilon=0.75$ である.次に、圧子と試料が接触している投影面積 A_p を算出する.接触投影面積 A_p は接触深さ h_c と 圧子の形状から算出することができる. 稜間角 115°の Berkovich 圧子を用いた場合、 A_p は次のような式で算出できる.

$$A_p(h_c) = 23.88h_c^2 \tag{12}$$

主に,接触投影面積 Ap やスティフネス S を機械特性値 の算出に用いる.

3.4 特性値の算出¹¹⁾

3.4.1 押込み弾性率 Err

押込み弾性率 Err は押込み実験時の弾性変形のしにく さを表す指標として用いられる.押込み弾性率 Err は, 変形が理想状態であることを仮定すると,ヤング率と同 じ値を示すと考えられる.試料の押込み弾性率 Err を算 出するため,試料の弾性変形および圧子の弾性変形が含 まれた弾性率である複合弾性率 Er を算出する.荷重—



図6 ナノインデンテーション法の詳細 (a)最大荷重により押し込んだ際の模式図 (b)荷重一変位曲線

変位曲線から求めた Ap, Sから, Er を以下のような式 で算出する.

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{S}{\sqrt{A_p(h_c)}} \tag{13}$$

複合弾性率 Er から試料のみを考慮した弾性率 Err を次の式で算出することが可能である.

$$E_{IT} = \frac{1 - v_s^2}{\frac{1}{E_r} - \frac{1 - v_i^2}{E_i}}$$
(14)

なお、 v_s は試料のポアソン比を表しており、 E_i および v_i はそれぞれ圧子の弾性率およびポアソン比を表している (ダイヤモンド圧子を用いた場合、 $E_i = 1140$ GPa、 $v_i = 0.07$).

3.4.2 押込み硬さ Hrr

押込み硬さ Hrr は押込み実験時の塑性変形のしにくさ を表す指標として用いられる.押込み硬さ Hrr は最大荷 重 Pmax と接触投影面積 Ap を用いて次の式で表される.

$$H_{IT} = \frac{P_{max}}{A_p(h_c)} \tag{15}$$

Oliver-Pharr の手法では、荷重変位曲線から求めた接触 投影面積は、除荷後の圧痕の投影面積と同じであると仮 定している.したがって押込み硬さ*Htr* は最大荷重を圧 痕投影面積で除したものであると考えられる.2.2.2 で 示したビッカース硬さは最大荷重を圧痕の表面積で割っ た値であるが、押込み硬さは圧痕の投影面積を用いてい る部分が異なる.押込み硬さ算出に用いる接触投影面積 を表面積へと変換することでビッカース硬さと同様の値 が算出されることが報告されている¹²⁾.

4. 補正手法

ナノインデンテーション法では,取得した荷重一変位 データから弾性率や硬さを算出するため,補正が重要な 要素となる. ISO 14577 においても,補正について詳細 に述べられている.本節では,考慮すべき補正要素につ いて列挙する.

4.1 ばね補正¹⁷⁾

通常の試験機の場合, 圧子は一方向のみに可動するよう, 板ばねによって保持されている(図4). そのため, 圧子を動かす際に, わずかながらも板ばねのたわみに よって実際に試料に加えられる荷重が圧子にかかる荷重 に比べて減少する. したがって, 試料表面にかかる荷重 をより正確に求めるためには、板ばねの影響を補正する 必要がある. ばね定数*K*は、空気中での圧子の荷重— 変位データから算出でき、以下のような式で補正するこ とが可能である.

$$P_{sample} = P_{total} - Kh \tag{16}$$

産総研で所有する試験機では K の値が約 100 N/m のば ねが用いられており, 1 nm あたり 0.1 μN の差異が生じ る.特に軟質材料の測定では, 1 mN 程度の試験荷重で 押込み深さが数 1000 nm になることも多く, この影響は 無視できない.

4.2 コンプライアンス補正5)

押込み試験により, 試料だけでなく測定装置も変形す ると考えられる(図7(a)).硬質材料では, 与える試験 荷重に対し押込み深さが小さくなるため,装置の変形が 与える影響が無視できない.補正のため,まずスティフ ネスSの逆数となるコンプライアンスCを定義する.C は式(10)により以下の式で表される.

$$C = \frac{1}{S} = \frac{1}{\alpha m (h_{max} - h_f)^{m-1}}$$
(17)

測定によって得られたCは実際の試料の変形と装置の 変形が足し合わさったものとして仮定すると、以下の式 のようになる.

$$C = \frac{\sqrt{\pi}}{E_r} \frac{1}{\sqrt{A_p(h_c)}} + C_f \tag{18}$$



図7 装置のコンプライアンス (a)想定される装置の変形 (b)コンプライアンス補正

参照試料の複合弾性率である $E_r を一定であると仮定し,$ 図 7 (b) で示したように, $C \ge 1/\sqrt{A_p}$ の関係を直線で近 似し外挿することにより,装置の変形を表すフレームコ ンプライアンス $C_f を 算出する$. その後,測定によって 得られた Cから $C_f を 引くことで,試料のコンプライア$ ンスを算出することが可能となる.

4.3 面積関数補正⁵⁾

弾性率,硬さともに接触投影面積を用いて算出される ため,接触投影面積を算出するための面積関数の決定が 大きな誤差要因となる.式(12)で示した面積関数は, 理想的な圧子の幾何的形状をもとに決定したものであ る.しかしながら,実際の圧子をAFMで測定すると, 圧子先端が丸みを帯びていることが観察される(図8 (a)).押込み深さが小さい場合,圧子先端の丸まりの影 響が大きくなるため,圧子の幾何的形状から求めた接触 投影面積では過小評価となる.したがって,圧子先端の 丸まりを考慮に入れて面積関数を補正することが必要と なる.初めに均質で等方性をもつ試料を参照試料とし, 参照試料のヤング率から求めた複合弾性率 Er とコンプ ライアンス C から,接触投影面積 Ap を以下のような式 で算出する.

$$A_p = \frac{\pi}{(2E_r C)^2} \tag{19}$$

その後,算出した *Ap* に対して *hc* の関数をフィッティン グすることで適切な面積関数を求める (図8(b)).フィッ





図8 圧子の面積関数について (a) Berkovich 圧子の AFM 画像 (b) 面積関数補正

産総研計量標準報告 Vol.10, No.1

ティングに用いる関数は以下の2つの関数が一般的である.

多項式近似¹¹⁾

$$\begin{split} A_p(h_c) &= C_0 h_c^2 + C_1 h_c + C_2 h_c^{1/2} + C_3 h_c^{1/4} + C_4 h_c^{1/8} \\ &+ C_5 h_c^{1/16} + C_6 h_c^{1/32} + C_7 h_c^{1/64} + C_8 h_c^{1/128} \end{split} (20) \end{split}$$

·Truncate 近似¹⁸⁾

$$A_p(h_c) = C_0(h_c + dh)^2$$
(21)

4.4 主な不確かさ要因

前述した通り、ナノインデンテーション法による弾性 率および硬さの算出の際には、ばね補正、コンプライア ンス補正, 面積関数補正を考慮する必要がある. そのた め、弾性率および硬さの主な不確かさ要因は、荷重およ び変位の測定の不確かさに加えて、これら補正手法に起 因する不確かさも含まれる. ただし、測定対象の性質の 違いにより、主に影響する不確かさ要因が異なると考え られる. 例えば、軟質材料を測定する場合、小さな荷重 で大きな押込み深さを得るため、コンプライアンス補正 や面積関数補正よりも、ばね補正の効果が大きいことが 想定される、したがって、ばね定数の決定による不確か さが主な要因の一つとなる.一方,硬質材料を測定する 場合、大きな荷重でも小さな押込み深さしか得られない ため、ばね補正よりコンプライアンス補正や面積関数補 正の効果が大きくなることが想定される.したがって, フレームコンプライアンスおよび面積関数の決定が主な 不確かさ要因となる、以上に示した通り、試験条件に荷 重を指定したとしても、測定対象により主な不確かさ要 因が異なる.

4.5 実際の測定例での補正の効果

ナノインデンテーション用試験機ENT-2100 (ELIONIX)を用いて、等方体であるガラス(BK7)を測 定した結果を図9に示す.丸印が上記の三つの補正を 行った結果を示し、×印が全く補正を行っていない結果 を示している.補正なしの場合、弾性率と硬さともに接 触深さ200 nm以下の領域では、接触深さが小さくなる ほど大きく算出されている.理由として、圧子先端の丸 まりを考慮に入れておらず接触投影面積が過小評価され た結果、弾性率、硬さともに過大評価されたと考えられ る.一方、溶融石英を参照試料として補正を行った結果、 押込み深さに依存しない値を得ることができた.BK7 のヤング率の文献値は83 GPaであることが知られてお り¹⁹⁾、ナノインデンテーション法で測定した弾性率は文 献値とほぼ変わらない値を得られることが確認された.

4.6 補正手法における課題

前述したように,一般的な補正手法については確立されており, ISO 14577 にも補正手法が明記されている. しかしながら,現時点での補正手法にはいくつかの問題 点が存在する.

1つの問題点として、CとApのカップリングの問題 が挙げられる.コンプライアンス補正を行う場合には接 触投影面積を用いるため面積関数を利用しており、面積 関数補正を行う場合にはコンプライアンスを利用してい る.したがって、一意には定まらず、収束するまで両方 の補正を交互に繰り返し行う必要がある.そのため、収 束して得られたフレームコンプライアンスおよび面積関 数が妥当であるかという点において疑問が残る.

また、コンプライアンス補正や面積関数補正を行う場 合、参照試料に依存するという問題点も挙げられる.参 照試料として一般的に用いられるのは、弾性率に押込み 深さ依存性がないと想定される溶融石英や BK7 などの ガラスである.溶融石英および BK7 の弾性率はそれぞ れ72 および 83 GPaと比較的低い.しかしながら、金属 材料ではタングステンが 400 GPa 程度と高い弾性率をも つ材料も存在する.低弾性率の参照試料により求めたフ レームコンプライアンスおよび面積関数により、高弾性 率の金属材料を測定するのが適切であるかどうかも考慮 しなければならない.

さらに別の問題点として、測定対象の材料によっては



図9 ナノインデンテーション法による BK7 の機械特 性評価

押込み時の変形が異なるという点が挙げられる. 通常の 試料では、圧子周りの材料が沈み込む現象である sink-in が起こり(図10(a)),一般的に接触深さを求める際にも sink-in が仮定されている. しかしながら、塑性変形が著 しい材料(銅やタングステンなど)では、圧子周りの材 料が盛り上がる現象である pile-up が起こり(図 10 (b)), Oliver-Pharr の手法を用いる際の仮定とは異なる現象が 起こる. Pile-up が発生する場合には実際の接触投影面 積が大きくなるため、通常の sink-in を仮定した手法で 弾性率や硬さを算出すると過大評価となる、現段階では、 pile-up が発生した場合の接触投影面積を求める際に AFM などで直接測定する手法が用いられているが、そ の場合には顕微鏡による直接測定が不必要であるという ナノインデンテーション法のメリットを打ち消すことに なる. 今後の課題として, pile-up が起こる材料でも顕 微鏡による面積の測定を行わずに弾性率や硬さを算出で きる手法の開発が求められる.

5. ナノインデンテーション法による硬さ標準の現状

NMIによるナノインデンテーション法による硬さ 標準の供給は、値付けされた参照試料の提供が一般的 となっている.NMIJでは, ISO に記載された校正方 法により、力、長さおよび温度が校正された試験機で 測定された、溶融石英およびBK7 ガラスの試験荷重 100 mNにおける押込み硬さ Hrr の値を供給している. またドイツ国立理工学研究所 (Physikalish-Technische Bundesanstalt; PTB) では、NMIJ と同様にナノインデン テーション用の BK7 ガラスの値を提供している.一方, アメリカ国立標準技術研究所(National Institute of Standards and Technology; NIST) や, イギリス国立物理 学研究所 (National Physical Laboratory; NPL) では、参照 試料や参照値の提供を行ってはいないが、それぞれの研 究所では装置の開発や変形の時間依存変化については研 究が進められている.

6. インデンターを用いたその他の手法

Oliver-Pharr の手法とは別に、ナノインデンテーショ ン用試験機を用いて得られた荷重一変位データから、弾 性率や硬さを算出する手法が提案されている. Oliver-Pharr の手法によって求めた値と、インデンターを用い たその他の手法によって求めた値を比較することで、よ り信頼に値する評価を行うことができる.本節では、そ の代表的な例である, Hertz 接触理論法と連続剛性測定 法について以下に述べる.

6.1 Hertz 接触理論法

Hertz 接触理論は 1881 年に Hertz が提唱した理論²⁰⁾ であり、2つの弾性球が接触している際の関係式を表す ために用いられる、ナノインデンテーション法では、球 圧子を用いた押込み試験において弾性変形のみを仮定で きる場合, Hertz 接触理論法を用いて負荷曲線により弾 性率を算出することが可能である.

6.1.1 仮定

Hertz 接触理論が適用されるためには、以下の4つの 条件を満たす必要がある.

- ・弾性変形のみであること
- ・接触している領域で摩擦がないこと
- ・接触面が球半径に対して微小であること(*a* << *R*)
- ・測定材料が均質であること

Hertz 接触理論を押込み試験に適用する場合、球圧子と 半径無限大の試料表面との接触として考慮する。

6.1.2 原理²⁰⁾

Hertzは、フラットな面に半径 Rの球を押し込んだ際 (図 11), 接触半径 a と, 荷重 P および弾性特性と以下 のような関係があることを示した.

$$a^3 = \frac{3 PR}{4 E^*}$$
(22)

なお, E*は圧子と測定試料の弾性率を複合させた換算 弾性率であり,式(12)で示された Er と同様の式で表さ

P





(a)

れる. また, 接触半径 *a* は変位 δ を用いて次のような式 で表される.

$$\delta = \frac{a^2}{R} \tag{23}$$

したがって、荷重Pと変位 δ の関係式を求めることができ、以下のような式になる.

$$P = \frac{4}{3}E^*R^{\frac{1}{2}} \cdot \delta^{\frac{3}{2}}$$
(24)

球圧子の半径 R が正確にわかっている場合,荷重一変 位曲線の負荷曲線に対し $P = C_0 \times \delta^{3/2} \varepsilon$, $C_0 \varepsilon 7 \prec \gamma = \tau \tau$ ングパラメータとしてフィッティングさせることで, E*を算出することができる.また,式(13)を用いるこ とにより,試料の弾性率の算出が可能である.

6.1.3 特徴

Hertz 接触理論法は完全弾性変形を仮定しており,弾 塑性変形も扱うことのできる Oliver-Pharr 法とは異なる. また,Hertz 接触理論法では除荷曲線ではなく負荷曲線 を用いて解析を行うことから,Oliver-Pharr 法とは異な る解析手法であるといえる.負荷曲線を用いることから,数 nm のわずかなズレでも弾性率に大きく影響するた め,表面検出が正確になされている必要がある.また, 試験に球圧子を用いるが,球の半径を正確に求める必要 がある.AFM などによる直接測定が最も有効であるが, 参照試料を用いて間接的に半径 R を求めることも可能 である.

6.2 連続剛性測定法

近年,ナノインデンテーション法を応用した技術とし てよく用いられている手法が,連続剛性測定法 (Continuous Stiffness Measurement; CSM)である¹¹⁾.連 続剛性測定法では,荷重 DC 信号に微小 AC 信号を加える ことにより圧子を振動させながらナノインデンテーショ ン試験を行うことで,連続的にスティフネスを測定する 手法である.負荷を徐々に行いながら,連続的にスティ フネスを測定できるため,押込み深さに応じて弾性率や 硬さを算出することが可能である.荷重と変位の位相差 を測定することで粘弾性を評価することも可能である. 6.2.1 原理²²⁾

連続剛性測定法の簡単なモデルは、スティフネスK のばね、質量m、減衰係数Dのダンパーで構成される. 図12(a)は測定試料に接する前の空気中での挙動を表す 模式図である.力は振動しており、それに伴い変位も変 動するため、荷重および変位の式は以下のようになる.

$$F(t) = F_0 e^{i\omega t} \tag{25}$$

$$z(t) = z_0 e^{i(\omega t - \phi)} \tag{26}$$

連続剛性測定法は減衰を伴う強制振動であると考えられ るため、以下のような式が成り立つ。

$$m\ddot{z}(t) + D\dot{z}(t) + Kz(t) = F(t) \tag{27}$$

式(27)に、式(25),(26)を代入し計算すると、実部は

$$K - m\omega^2 = \frac{F_0}{z_0} \cos\phi \tag{28}$$

虚部は

$$D\omega = \frac{F_0}{z_0} \sin \phi \tag{29}$$

となる. 位相 Φ は荷重に対する変位の遅れを表すため に用いられ,以下のような式で示される.

$$\tan\phi = \frac{D\omega}{K - m\omega^2} \tag{30}$$

また,接触後の挙動を表す模式図を図12(b)に示す. 試験機のスティフネスを表す*Kf*が試料のスティフネス に比べ十分に大きいと仮定すると,試料のスティフネス



図 12 CSM の模式図²¹⁾ (a) 圧子 - 試料間接触前 (b) 圧子 - 試料間接触後

*K*c および減衰係数 *D*c は,以下のような式で算出することができる.

$$K_{c} = \frac{F_{0}}{z_{0}} \cos \phi - (K_{i} - m_{i}\omega^{2})$$
(31)

$$D_c = \frac{F_0}{z_0} \sin \phi - D_i \omega \qquad (32)$$

ここで, Ki および Di はそれぞれ空気中におけるスティ フネスおよび減衰係数を表しており, mi は圧子軸の質量 を表している.式(31)を用いて求めた測定試料のスティ フネス Ke は, 3.3 で示したスティフネス S と対応した値 であり,同様の手順で弾性率や硬さの算出が可能である.

6.2.2 特徴

連続剛性測定法の最大の利点は、弾性率や硬さにおい て深さの関数として連続した値を算出できる点である. 通常,一回の測定では、ある値の押込み深さにおける弾 性率・硬さの算出しか行えなかったが、連続剛性測定法 では一回の測定で連続的に各押込み深さにおける算出を 行うことができるため、手間や時間を大幅に削減するこ とが可能である.また、連続的にスティフネスを測定で きるため、スティフネスが急激に増大した点を表面とみ なすことができる.スティフネスは荷重や変位よりも急 激に変化するため²³⁾、表面検出が容易になるという利 点も存在する.しかしながら、表面近傍では、圧子---試 料間の接触が不完全になるため弾性率や硬さの算出は曖 昧になると考えられる. 押込み深さが小さい領域におい ては、除荷曲線から求めた値と異なっていることを指摘 する文献もあり²⁴⁾、より適切に用いるよう注意する必 要がある.また、高周波数で振動させた場合には短時間 でのスティフネス測定が可能なため、静的な測定と比較 して時間依存の塑性変形やサーマルドリフトに起因する 複雑な影響を避けることができる²³⁾. 加えて、スティ フネスとともに減衰係数も算出できるため、ポリマーな どの粘弾性体に対して動的弾性率を評価することが可能 である.

7. 測定試料による違い

7.1 薄膜

序論に述べた通り,現在薄膜を用いた製品が数多く開 発されており,薄膜の機械特性評価に対する需要が高 まっている.薄膜を評価する際,薄膜の下の基板の影響 を必ず考慮に入れる必要がある. ISO 14577 でも薄膜の 測定手法が記述されてはいるが改善の余地があり,現在 でも数多くの研究がなされている.

7.1.1 薄膜の弾性率

薄膜の弾性率を測定する場合、膜厚の大きさに関わら ず、必ず基板の弾性率の影響を受けることが知られてい る¹²⁾.弾性率を評価する際に塑性変形が含まれると解 析が複雑になるため、主に弾性変形のみが想定される球 圧子による測定が推奨されている. 一般的に、薄膜のみ の弾性率を評価するために外挿法が用いられる(図13). まず,縦軸を測定によって得られた弾性率,横軸を(接 触深さ)/(膜厚)または(接触半径)/(膜厚)としてプ ロットし、線形フィッティングにより直線を得る. 直線 は、柔らかい薄膜と硬い基板の組み合わせであれば傾き は正に, 硬い薄膜と柔らかい基板の組み合わせであれば 傾きは負となる.フィッティングした直線の切片の値を 薄膜の弾性率とみなすことができる.また,近年では, 薄膜と基板を組み合わせた際の変形をモデル化して与え られた関係式をデータにフィッティングすることで薄膜 の弾性率を算出する手法も提案されている²⁵⁾.この手 法では,100 nm 以下の非常に薄い膜厚の弾性率を評価 することができるとされている.

7.1.2 薄膜の硬さ

薄膜の硬さを評価する場合,塑性変形を考慮しなけれ ばならないため,弾性率を評価するよりも格段に複雑に なる¹²⁾.したがって,塑性変形領域が基板に及ばない よう,押込み深さを膜厚の10分の1以下にすることが







図14 硬い薄膜と柔らかい基板の組み合わせの場合26)

推奨されているが,あくまで実験的な目安であるため注 意が必要である.図14に,一般的に,硬い薄膜と柔ら かい基板の組み合わせの場合に得られる硬さと押込み深 さの関係を示す²⁶⁾.特に硬い薄膜を測定する場合,初 期押込み時は弾性変形のみとなり押込み硬さの値が単に 平均接触応力を表すことになるため,実際の試料の硬さ より小さな値をとる.押込み深さが膜厚の10分の1以 下かつ適切な押込み硬さを算出するためには,より塑性 的な変形が見込まれる,先端が鋭い形状の圧子による測 定が推奨される.

7.1.3 薄膜評価に対する課題

前述したとおり,薄膜の弾性率および硬さの評価技術 については現在進められている研究分野である。今後, 特に膜厚が100 nm 以下である極薄膜に対する機械特性 評価が求められると想定される。硬さを測定する場合, 押込み深さは10分の1以下が望ましいとされているが, 膜厚が100 nm 以下であると推奨される押込み深さは10 nm 以下になり,現状の装置では測定することが困難で ある。そのため,押込み深さが膜厚の10分の1以下と いう実験則に依存しない薄膜の硬さの評価手法の開発が 必要となる。また,薄膜と基板の組み合わせとして,柔 らかい薄膜と硬い基板および硬い薄膜と柔らかい基板が 考えられるが,硬さを評価する場合,異なる組み合わせ に対して同様の評価手法を用いてよいのかという点も今 後考慮すべき課題である。

7.2 軟質材料

薄膜に加え,軟質材料に対する機械特性評価の必要性 も高まっている.一つの理由として,高分子材料の性能 評価が挙げられる.高分子材料は時間経過や周囲の環境 により劣化するため,劣化評価に用いることができる. また,有機 EL など高分子系の薄膜の開発も急速に進め られており,高分子薄膜の機械特性評価も今後必要とな ると想定される.軟質材料の評価に対しても,高い荷重 分解能を持ち,圧痕の形状測定が不要であるナノインデ ンテーション法が有効である.しかしながら,ISO 14577 は金属材料を対象としており,軟質材料は対象と されていない.軟質材料は他の材料には見られない特性 があるため,それらの特性を考慮に入れて評価する必要 がある.以下に,注意すべき軟質材料の特性について列 挙する.

7.2.1 柔軟性

軟質材料はスティフネスが低いため, ナノインデン テーションの手法を用いて材料評価を行う場合, 表面が 検出されにくいという問題点がある.通常の表面検出手 法では、まず小さい荷重で圧子を試料表面に近づけてゆ き、荷重または変位が急激に変化した点を表面とみなし ゼロ点に設定する.しかしながら、硬質材料で用いてい た通常の表面検出手法をそのまま軟質材料に適用する と、表面に接触しても荷重や変位の変化が少ないため、 表面が検出されない.また、表面検出の感度を上げると ノイズ等により誤検出されてしまうことから、表面検出 は極めて困難となる.また、測定材料の弾性率が MPa オーダーになると、装置内の板ばねの弾性率に近づくた め、ばね定数の補正が重要な要素となる¹⁷⁾.さらに、 材質が柔軟であると圧痕ができず塑性変形はしないこと が想定される.この場合でも現時点のナノインデンテー ション法では値としては硬さが算出されてしまうが、前 述した塑性変形に対して定義される硬さとは異なること に注意する必要がある.

7.2.2 変形の時間依存性

軟質材料の一部では、変形に時間依存性があるため、 同じ荷重を保持している場合でも押込み深さが大きくな る現象(クリープ)が顕著になる.クリープが発生する 材料を測定する場合、除荷中にも変位が増加する現象が 起こる可能性がある.除荷時のクリープの影響を排除す るためには、クリープの影響がなくなるまで最大荷重の 保持時間を長くする手法や、クリープの時定数より十分 速く除荷を行う手法がある.また、クリープ速度を事前 に測定しているならば、実験後にクリープ速度から除荷 曲線を補正することも可能である²⁷⁾.

7.2.3 付着力

高分子材料では, 試料表面と圧子の間に付着力が生じ ることがある。付着力の発生する試料を押込み実験する 場合, 圧子が試料表面に近づいた際に付着力によって圧 子が試料にひきつけられ急激に接触面積が増大し荷重が



負の値をとる現象が起こる²⁸⁾(図 15).また、除荷時に も圧子が試料にひきつけられ、負荷時よりも荷重が大き く負の値をとる. ISO 14577 で規定されている Oliver-Pharr の手法は、試料表面の付着力がない状態を仮定し ているため、付着力の発生する高分子材料に対しては用 いることができない、付着力を考慮に入れた理論として、 Johnson, Kendall, Roberts が JKR 理論を提唱した²⁹⁾. JKR 理論では付着力を考慮に入れた場合の弾性率を考慮する ことができる. しかしながら, JKR 理論では荷重と変位 の直接の関係を求めることができず、荷重と接触半径、 変位と接触半径の関係から、間接的に荷重-変位間の関 係を求めることに注意しなければならない. その点を考 慮し,近年では、JKR 理論に基づき荷重と変位の関係を 直接求め、除荷曲線にフィッティングできるような関係 式が提案されている³⁰⁾.一方,5 µm 以上の大きな押込 み深さにおける測定ができれば、複雑な JKR 理論を用 いることなく、Hertz 接触理論に基づいて適切な弾性率 を算出することができるという報告もなされている³¹⁾. このように、現在でも多くの研究者が研究を進めている 分野であるといえる.

7.3 硬質材料

ナノインデンテーション法による硬質材料の評価に関 する報告も近年増加している.一つの理由として, Titanium Nitride (TiN) 膜や Diamond-like Carbon (DLC) 膜など,製品の強度向上を目的とした超硬薄膜の評価に 利用されているという点が挙げられる.また,現在有用 な半導体として用いられはじめた Gallium Nitride (GaN) や Silicon Carbide (SiC) などは,弾性率および硬さが非 常に高い硬質材料であるが,それらの機械特性評価にも ナノインデンテーション法が用いられている.しかしな がら,測定対象が非常に硬質である場合にも,注意が必 要となる.以下に留意すべき点について列挙する.

7.3.1 微小な変位変化

硬質材料に対しナノインデンテーション試験を行う 際,比較的大きな荷重を加えても変位の変化が微小であ るため,変位の測定誤差が大きな誤差要因となる.した がって,高精度な変位測定センサが必要となる.また, 非常に硬質な材料を測定する場合,与える試験荷重に対 し押込み深さが非常に小さくなり,装置の変形が与える 影響を無視できないため、フレームコンプライアンスの 誤差が大きな誤差要因となる.DLC や SiC などは弾性 率が 400 GPa を超え,タングステンよりも高い値をとる. 4.5 でも示したように,弾性率 70 GPa ~ 80 GPa 程度の 参照試料により行われるコンプライアンス補正が適切に 行われているかを検証する必要がある.

7.3.2 圧子の変形

非常に硬質な材料を測定する場合,測定材料の弾性率 と圧子の弾性率が近づくことが想定される.圧子は通常 ダイヤモンドを用いるが,特にDLCはダイヤモンドと 弾性率が近くなると想定される.その際,算出に用いる 圧子の弾性率をわずかに変化させるだけでも試料の弾性 率の算出に大きく影響するため,圧子の弾性率の決定に はより注意する必要がある.また,圧子の変形も大きく なり先端の丸まりが参照試料の測定時よりも大きくなる と考えられ,より適切に評価するためには今後考慮すべ き課題である.

8. 今後の展望

1992 年に Oliver-Pharr が提唱して以降, ナノインデン テーション法は多くの研究分野で用いられるようにな り、現在では ISO によって標準化されている、しかし ながら、補正手法にも課題が残っている点、測定材料の 特性の違いにより一意に測定できない点などを考慮する と、複数の材料間の比較としては有効な手法であるもの の,絶対値として弾性率や硬さを評価する手法として用 いるにはまだ困難であるといえる. 今後, より信頼のお ける値を得るためには、評価手法の更なる改善が必要と なる.また、近年のナノインデンテーション法を用いた 研究の多くは連続剛性測定を用いているが、現状では ISO 14577 の中でダイナミックな測定法についての規定 がないため、今後検討していく必要があると考えられる. さらに、今後、極薄の薄膜、高分子化合物などの軟質材 料,ナノ構造物を混合させたナノコンポジット材料など. より特殊な試料の測定が要求されることが想定される. 現状の金属を対象としたナノインデンテーション法を応 用し, 各材料の特性を考慮に入れることでより適切な値 を得られるような評価技術の開発が必要とされる.

9. おわりに

本稿では、微小領域の機械特性を評価する手法に着目 して調査を行った結果を報告した.はじめに、バルク領 域に対して従来行われてきた機械特性評価手法について 示し、それらの手法を微小領域に対してそのまま応用す るのは困難であることを述べた.次に、微小領域におけ る評価手法として確立されてきたナノインデンテーショ ン法について詳細に記述した.加えてナノインデンテー ション試験機を用いた評価手法として、Hertz 接触理論 法,連続剛性測定法を紹介した.さらに,今後需要が高 まると考えられる,薄膜や軟質材料の評価について述べ た.最後に,今後考慮すべき課題として,ナノインデン テーション法に対する信頼性を高めるために補正手法を 確立すべきことが挙げられる.また,極薄膜,軟質材料, ナノコンポジット材料などの特殊な材料に対する評価の 信頼性の向上のための研究を進めていくべきであること を示した.

謝辞

本調査研究を行うにあたり,工学計測標準研究部門 強度振動標準グループの服部浩一郎グループ長,清野豊 主任研究員をはじめ,強度振動標準研究グループの皆様 に数々のご指導・アドバイスを頂きましたこと,厚く御 礼申し上げます.

参考文献

- 1) JIS Z2280 金属材料の高温ヤング率試験方法 (1993)
- 2) JIS Z2243 ブリネル硬さ試験―試験方法 (2008)
- 3) JIS Z2244 ビッカース硬さ試験―試験方法 (2009)
- 4) JIS Z2245 ロックウェル硬さ試験―試験方法 (2005)
- 5) ISO 14577-1 Metallic materials Instrumented indentation test for hardness and materials parameters -Part1: Test method (2015)
- 三谷幸寛:「ヤング率の測定技術について」IIC Review No.43 (IHI 検査計測株式会社 2010) 30-34
- 小野測器,制振材料とその性能測定について, https://www.onosokki.co.jp/HP-WK/c_support/ newreport/damp/damp techterm.pdf
- 8) 中村雅勇:「硬さ試験の理論とその利用法」(工業 調査会, 2007)
- 9) 山本卓:「正しい硬さ試験の理解のために」精密工 学会誌, 75-10 (2009)
- 10) ISO 6507-1 Metallic materials Vickers hardness test -Part 1: Test method (2005)
- 11) W. C. Oliver and G. M. Pharr: An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments, J. Mater. Res., 7-6 (1992) 1564-1583
- A. C. Fischer-Cripps: Nanoindentation 2nd edition, Springer (New York, 2004)
- Nanomechanics Inc., iMicro Nanoindenter, http:// nanomechanicsinc.com/imicro/

- 14) エリオニクス社, ENT-2100, http://www.elionix. co.jp/products/ent 2100.html
- 15) Hysitron Inc., TI 950 TriboIndenter, https:// www. hysitron.com/products-services/standalone-instruments/ti-950-triboindenter
- 16) F. A. Bonilla, R. Proksch, J. Cleveland and T. Sauter: Nanoindenter, United States Patent, 7685869 (2010)
- J. Deuschle, S. Enders and E. Arzt: Surface detection in nanoindentation of soft polymers, J. Mater. Res., 22-11 (2007) 3107-3119
- 18) A. Shimamoto, K. Tanaka, Y. Akiyama and Yoshizaki: Nanoindentation of glass with a tip-truncated Berkovich indenter, Philosophical Magazine A, 74-5 (1994) 1097-1105
- 19) T. Chudoba and N. M. Jennett: Higher accuracy analysis of instrumented indentation data obtained with pointed indenters, J. Phys. D: Appl. Phys., 41 (2008) 215407
- 20) H. Hertz: On the contact of elastic solids, J. Reine Angew. Math., 92 (1881) 156-171. Translated and reprinted in English in Hertz's Miscellaneous Papers, Macmillan & Co., London (1896) Ch.6
- A. C. Fischer-Cripps: Introduction to Contact Mechanics 2nd edition, Springer (New York, 2007)
- 22) J. Hay, P. Agee and E. Herbert: Continuous stiffness measurement during instrumented indentation testing, Experimental Techniques, 34-3 (2010) 86-94
- 23) W. C. Oliver and G. M. Pharr: Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: advances in understanding and refinements to methodology, J. Mater. Res., 19-1 (2004) 3-20
- 24) K. Durst, O. Franke, A. Bohner and M. Goken: Indentation size effect in Ni-Fe solid solutions, Acta Materialia, 55 (2007) 6825-6833
- 25) J. Hay and B. Crawford: Measuring substrateindependent modulus of thin films, J. Mater. Res., 26-6 (2011) 727-738
- 26) A. C. Fischer-Cripps: Critical review of analysis and interpretation of nanoindentation test data, Surf. Coating. Tech., 200 (2006) 4153-4165
- 27) N. Fujisawa and M. V. Swain: Nanoindentation-derived elastic modulus of an amorphous polymer and its sensitivity to load-hold period and unloading strain rate, J. Mater. Res., 23-3 (2008) 637-641
- 28) D. M. Ebenstein and K. J. Wahl: A comparison of JKRbased methods to analyze quasi-static and dynamic

indentation force curves, Journal of Colloid and interface Science 298 (2006) 654-662

- 29) K. L. Johnson, K. Kendall and A. D. Roberts: Surface energy and the contact of elastic solids, Proc. R. Soc. Lond. A., 327 (1971) 301-313
- 30) Y. Sun, B. Akhremitchev and G. C. Walker: Using the adhesive interaction between atmic force microscopy tips and polymer surfaces to measure the elastic modulus of compliant samples, Langmuir, 20 (2004) 5837-5845
- 31) C. S. Han, S. H. R. Sanei and F. Alisafaei: On the origin of indentation size effects and depth dependent mechanical properties of elastic polymers, J. Polymer Eng., 36-1 (2016) 103-111