

平成 20 年 3 月 27 日現在

研究種目：基盤研究（B）
 研究期間：2006～2008
 課題番号：18360315
 研究課題名（和文）
 無機/有機ハイブリッド膜の圧子力学構築とマイクロパターニング技術への適用
 研究課題名（英文）Indentation contact mechanics of inorganic/organic hybrid coating and its application to the technology of micro-patterning
 研究代表者
 逆井 基次（Mototsugu Sakai）
 豊橋技術科学大学・工学部・教授
 研究者番号：50124730

研究成果の概要：

圧子力学研究分野において長年の「夢」であった圧子接触面積の直接計測を可能とする顕微インデントを開発し、マイクロ・ナノ領域における力学物性の定量計測・評価を実現し、さらに圧子力学の学問としての体系化を試みた。この計測システムを用い、無機/有機ハイブリッド膜の弾塑性/粘弾性の定量評価を行い、マイクロレンズアレイ作製等で重要な技術要素となるマイクロパターニング技術への重要な知見を得た。

交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	5,400,000	0	5,400,000
2007年度	6,200,000	1,860,000	8,060,000
2008年度	3,000,000	900,000	3,900,000
年度			
年度			
総計	14,600,000	2,760,000	17,360,000

研究分野：無機材料工学

科研費の分科・細目：材料工学・無機材料・物性

キーワード：圧子力学，顕微インデント，弾性，弾塑性，粘弾性，ハイブリッド膜，膜/基板複合体，硬度

1. 研究開始当初の背景

球，円錐，ピラミッド形状圧子（以下，圧子と略記）を試験体表面に圧入する際の圧入荷重（ F ）と圧入深さ（ h ）の関係を負荷除荷過程で定量的に計測する事により試験体の力学挙動（変形，流動，損傷，破壊）を評価できる。この試験評価手法はマイクロ・ナノ領域でその真価を発揮し，近年，ナノテクノロジー分野において重用されているが，圧子直下における応力・歪場の複雑さにより，計測の持つ物理的意味に不明な点が多く，また，解析手法の厳密性や近似精度に多くの問題・課

題を残している。本研究申請者はこの学問分野を「圧子力学」と命名し，その学問的体系化を進めている。

本申請研究が対象とする基板上に形成された薄膜の力学物性（マイクロ・ナノレオロジー）は薄膜の実使用下での機能・性能に重要な役割を果たすのみではなく，薄膜の材料設計・プロセッシング・微細パターニング技術においても極めて重要である。

圧子力学により評価が可能なあらゆる力学物性（弾性，塑性，弾塑性，粘弾性等）を実験的に求める際，圧子と試料との接触面積の定

量計測は不可欠である。しかしながら接触面積の実験的計測は現状不可能であるため、多くの仮定に基づいた接触面積の推算によりこれらの力学物性は評価されてきた。このことが現在の圧子力学研究における最大の弱点となっている。本研究の主たる目的は接触面積を定量的に計測することの可能な新規計測システムの構築とこれを用いた膜/基板2層複合体の圧子力学の体系化にある。

2. 研究の目的

- (1) 各種力学物性の定量評価に不可欠な圧子接触面積 A_c の直接計測手法を確立する（顕微インデーターの開発）,
- (2) ゼル-ゲル法で作製した無機/有機ハイブリッド膜を対象に、基板効果を除去した膜固有の弾性、塑性、および粘弾性諸量を定量評価出来る圧子力学理論体系の構築、および試験装置・手法を開発する,
- (3) ハイブリッド膜のシロキサン骨格構造変化を力学物性諸量に関連付ける,
- (4) ハイブリッド膜のマイクロ・ナノレオロジー研究成果を基に製膜・微細パターンング技術（エンボス法、UV法）に科学的基礎を与える,
- (5) 上記の実験研究を基に、有限要素法を用いた数値圧子力学を展開し、「科学」としての圧子力学体系化を目指す。

3. 研究の方法

- (1) 圧子接触面積を定量計測可能とする世界初の計装化顕微インデーター開発を目指した計測装置の設計、製作、高機能化。
- (2) 薄膜固有のマイクロ・ナノ力学物性(弾性、塑性、弾塑性、粘弾性)を定量評価するための圧子力学理論、解析、計測手法の体系化。
- (3) ハイブリッド膜の微細パターンングに関するマイクロ・ナノレオロジーの体系化。

4. 研究成果

(1) 計装化顕微インデーター(顕微インデーション計測システム)の開発

圧子力学の科学・工学における最大の課題であった「圧子・試料間接触面積の定量計測」を可能とする顕微インデーション計測システムの開発を行った。開発装置の概略を図1に示す。本装置は圧子力学研究で不可欠な三つの力学量、圧入荷重 P 、圧入深さ h 及び接触面積 A 、を同時計測することができ、固体から液体に至る、あらゆる材料・物質の力学物性を厳密に定量評価することを可能

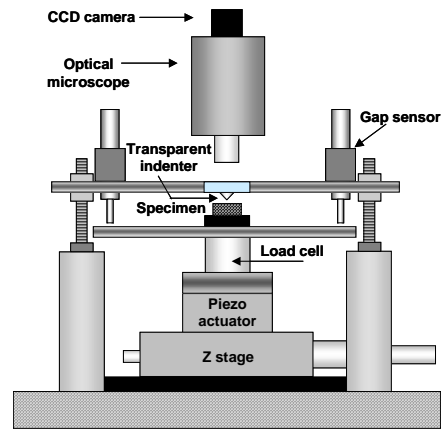


図1 開発を行った顕微インデーター

とした。荷重 P あるいは変位 h の定速付加及び定値付加が可能であり、時間依存型の粘弾性研究にも威力を発揮する。荷重計測分解能は $\pm 5 \mu\text{m}$ 、変位計測分解能は $\pm 0.18 \text{ nm}$ 、接触面積計測分解能は $\pm 0.25 \mu\text{m}^2$ である。

開発した顕微インデーターを用いて求めた $P-h$ 曲線及び圧子圧入過程での圧子接触画像(暗視野像; Berkovich 圧子)の例を図2に示す。図2は一例としてメチルシルセスキオキサン薄膜をポリカーボネート基板に被覆した2層複合体についての試験結果を示したものである。極めて鮮明な接触画像が得られている。これら接触画像から定量的に決定される接触面積は、ヤング率、降伏応力、緩和弾性率等のあらゆる力学物性を圧子力学実験から定量的に決定する際に不可欠な情報となる。過去の圧子力学試験ではこの接触面積の計測が不可能であったため、やむなく多くの仮定を含む近似式を用いて接触面積の推算を行ってきた。したがって、特に、2層複合体のように基板効果が著しい場合には、最終的に決定される力学物性量の信頼性は極めて低くならざるを得なかった。

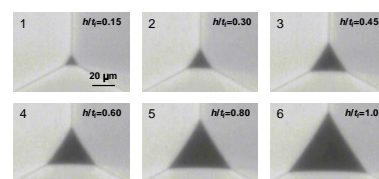
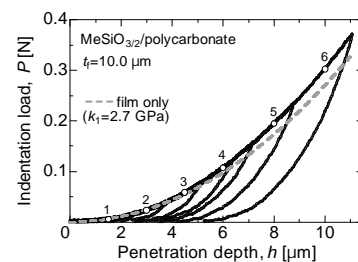


図2 $P-h$ 曲線及び圧子圧入過程での圧子接触画像(暗視野像; Berkovich 圧子)

(2)弾塑性領域における膜/基板複合系圧子力学の体系化

圧子力学は、ミクロ・ナノ領域の力学物性評価において威力を発揮する。特に薄膜の力学物性評価では、これに代わり得る手法は無い。しかし圧子直下に誘起される極めて複雑な応力/歪み場が力学物性の計測量化への大きな障害となっている。本研究はこの障害を克服し圧子力学を学問として体系化することを目的としている。目的を達成するために、「有限要素法を用いた数値圧子力学の展開」、ならびに「顕微インデントを用いたハイブリッド薄膜の圧子力学実験研究」を遂行した。主たる成果を以下にまとめる；

基板効果を考慮した薄膜固有の弾塑性(ヤング率, 降伏応力, Meyer 硬度)を定量評価するための圧子力学理論を確立した。これにより, 任意の弾塑性薄膜/基板系の弾塑性挙動を理論的に予測すること, 実験的に定量評価することが可能となった。

弾性率を異にする各種弾性基板上に無機・有機ハイブリッド膜を被覆した2層複合体の弾塑性挙動を顕微インデントで精査し, 上記理論の実験的検証を行った。膜/基板複合系における圧子硬度(H)の基板と薄膜のヤング率比(E_s/E_f)及び圧子接触半径と膜厚との比(a/t_f)への依存性に関する実験結果を図3に示す。顕微インデントを用いることにより, 著しい基板効果の存在する力学系においても硬度 H ならびに接触半径 a を厳密に定量評価出来ることを図3は世界で初めて実験的に示したものである。

(3)粘弾性領域における膜/基板複合系圧子力学の体系化

応力緩和やクリープ変形に代表される時間依存型の力学挙動に関する圧子力学の実験ならびに理論的な体系化は本研究の代表者により1995年頃より開始された。膜/基板

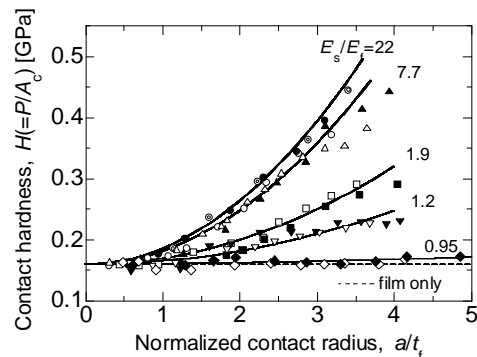


図3 顕微インデントを用いて測定した薄膜/基板複合系のMeyer 硬度

系への適用は本研究を除くと皆無に近いのが現状である。主たる成果を以下にまとめる；

1990年に提案された膜/基板系の弾性圧子力学理論に対応状態原理を適用し粘弾性理論へと拡張した。また, これらの理論に含まれるFredholm型積分方程式の数学的な複雑さを回避するためにBoussinesqのGreen関数を用いた解析解の存在を明らかにし, 理論体系の平易化を図った。緩和弾性率への基板効果を示す理論結果の一例を図4に示す。

膜/基板系の圧子力学実験においては, 基板効果を定量的に扱うために, 応力緩和試験が本質的に重要であることを理論, 及び顕微インデントを用いた実験から明らかにした。

圧子接触面積の時間依存性が弾性解からの予測に従わないことを顕微インデントによる実験および有限要素法解析から明らかにした。また, この時間依存型の接触面積は粘弾性体のポアソン比及び随伴塑性変形に強く依存することも明らかにした。これらの知見は, この研究分野における今後の体系化に大きな影響を与える重要な発見である。

(4)光感応性ハイブリッド膜の圧子力学研究と微細パターンング技術への適用

導入される有機官能基の種類により, ゼル-ゲル法を用いて作成される無機/有機ハイブリッド膜の諸特性は大きく変化する。本研究ではビニル基をシロキサン骨格に導入した紫外光感応性ハイブリッド膜の諸特性及び力学物性をナノインデント及び顕微インデントにより精査した。特に紫外光照射エネルギーとゲル化反応速度との相関を照射時における力学物性の経時変化として捉え定量的な考察を行った。力学物性の経時変化は紫外線照射強度の大小に関わらず

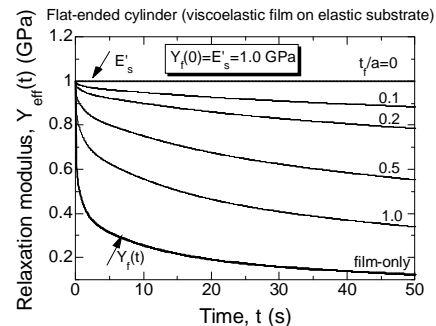


図4 緩和弾性率 $Y_{\text{eff}}(t)$ への弾性基板の影響。膜厚 t_f の漸減($t_f/a \downarrow 0$)により, 膜の緩和弾性率に弾性基板が著しい影響を与える様子が示されている。

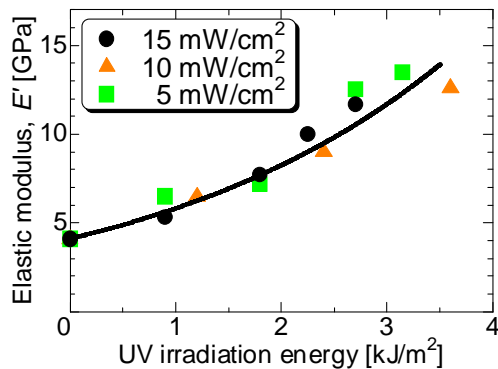


図 5 ハイブリッド膜の紫外光照射によるゲル化過程で観測される膜ヤング率の経時変化

積算照射量に支配されていることを明らかにした。実験結果の一例を図 5 に示す。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 10 件)

- (1) "Instrumented indentation microscope applied to the elastoplastic indentation contact mechanics of coating/substrate composites", *J. Mater. Res.*, approved for publication, N. Hakiri, A. Matsuda, and M. Sakai.
- (2) "Substrate-affected indentation contact parameters of elastoplastic coating/ substrate composites", *J. Mater. Res.*, 24[3]831-843(2009), M. Sakai.
- (3) "Quantitative assessment and prediction of contact area development during spherical tip indentation of glassy polymers", *Phil. Mag.*, 88[9]1291-1306(2008), C.G.N. Pelletier, J.M.J. Den Toonder, L.E.Govaert, N. Hakiri, M. Sakai.
- (4) "Indentation contact behavior of copper-graphite particulate composites: Correlation between the contact parameters and the electrical resistivity", *Carbon*, 46, 671-678(2008), T. Futami, M. Ohira, H. Muto, and M. Sakai.
- (5) 「顕微インデントの開発と圧子力学への応用」, *材料*, 56[6]510-515(2007), 羽切教雄, 逆井基次, 宮島達也.
- (6) "Elastic and viscoelastic contact mechanics of coating/substrate composites in axisymmetric indentation", *Phil. Mag.*, 86[33-35] 5607-5624(2006), M. Sakai.

- (7) "Indentation contact deformation of superplastic and non-superplastic 3Y-TZP at elevated temperatures", *Phil. Mag.*, 86[33-35]5643-5652(2006), H. Muto, R. Yamada, A. Matsuda, M. Sakai.
- (8) "Optical indentation microscopy - a new family of instrumented indentation testing", *Phil. Mag.*, 86[33-35]5729-5737(2006), T. Miyajima, M. Sakai.
- (9) "Instrumented indentation microscope: A powerful tool for the mechanical characterization in microscales", *J. Mater. Res.*, 21[9]2298-2303, M. Sakai, N. Hakiri, and T. Miyajima.
- (10) "Mechanical properties of sol-gel inorganic-organic hybrid films in nanoindentation", *Key Eng. Mater.*, 317[8]317-322(2006), J.Q. Zhang, A. Matsuda, M. Sakai.

[学会発表](計 16 件)

- (1) T. Futami, E. Ugumori, H. Muto, M. Ohira, M. Sakai; "Contact deformations of graphite particulate composites applied to sliding components", International Conference on Carbon2008, Nagano, Japan(July 17, 2008)
- (2) M. Sakai, "Substrate-affected contact hardness of elastoplastic coating/substrate bilayer composites (Invited)", The 2nd International Conference on Science and Technology for Advanced Ceramics (STAC2), Chiba, Japan (May 31, 2008).
- (3) T. Futami, E. Ugumori, H. Muto, M. Ohira, M. Sakai, "Effect of carbonization of phenolic resin binder on the contact deformations of graphite particulate composites", The 2nd International Conference on Science and Technology for Advanced Ceramics (STAC2), Chiba, Japan (May 31, 2008).
- (4) M. Sakai, "Instrumented indentation microscope applied to the contact mechanics of elastoplastic coating/substrate systems (Invited)", International Symposium on Indentation Behaviour of Materials, Hyderabad, India(Feb. 6, 2008).
- (5) M. Sakai, "Elastoplastic contact mechanics of coating/substrate composites (Invited)", Technological

- University of Eindhoven, Eindhoven, The Netherlands (Jan. 16, 2008).
- (6) 川口瞬, 羽切教雄, 武藤浩行, 松田厚範, 逆井基次; "顕微インデントを用いた弾塑性表面変形の定量化", 平成 20 年度日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会, (Dec. 6, 2008).
- (7) 菊地亮太, 羽切教雄, 武藤浩行, 松田厚範, 逆井基次; "圧子力学による粘弾性変形の評価", 平成 20 年度日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会, (Dec. 6, 2008).
- (8) 二見貴俊, 鶴久森瑛一郎, 武藤浩行, 大平雅彦, 逆井基次; "スクラッチ試験を用いたしゅう動条件下における黒鉛材料の表面変形の定量化", 第 35 回炭素材料学会年会, (Dec. 4, 2008).
- (9) 二見貴俊, 鶴久森瑛一郎, 武藤浩行, 大平雅彦, 逆井基次; "金属-黒鉛系粒子複合材料のスクラッチ変形挙動", 日本セラミックス協会 第 21 回秋季シンポジウム, (Sept. 18, 2008).
- (10) 羽切教雄, 武藤浩行, 松田厚範, 逆井基次; "粘弾性膜 / 基板複合体の圧子圧入試験における基板効果", 日本セラミックス協会 第 21 回秋季シンポジウム, (Sept. 18, 2008).
- (11) 二見貴俊, 武藤浩行, 大平雅彦, 逆井基次; "Contact Mechanics of Copper-Graphite Particulate Composites", Asia Young Ceramist Conference in Tokai (2006).
- (12) 武藤浩行, 松田厚範, 逆井基次; "Surface Deformation of Superplastic Materials at Elevated Temperatures", Asia Young Ceramist Conference in Tokai (2006).
- (13) 羽切教雄, 石垣知徳, 宮島達也, 逆井基次; "顕微インデント法による弾塑性材料の力学物性評価", 日本セラミックス協会第 19 回秋季シンポジウム (2006).
- (14) 二見貴俊, 武藤浩行, 大平雅彦, 逆井基次; "炭素材料の表面変形", 第 33 回日本セラミックス協会東海支部東海若手セラミスト懇話会夏期セミナー (2006).
- (15) 羽切教雄, 宮島達也, 逆井基次; "顕微インデントを用いた弾塑性解析", 第 33 回日本セラミックス協会東海支部東海若手セラミスト懇話会夏期セミナー (2006).
- (16) 羽切教雄, 永谷裕介, 松田厚範, 逆井基次; "ゾル-ゲル有機 / 無機ハイブリッド薄膜の弾塑性圧子力学における基板効果", 日本セラミックス協会 2006 年年会 (2006).

〔図書〕(計 3 件)

- (1) A. Matsuda, M. Sakai, "Micro-patterning and indentation contact rheology of sol-gel-derived hybrid coatings" in Handbook of Nanoceramics and Their Based Nanodevices, Chap. 41, American Scientific Publishers, in press.
- (2) M. Sakai, "Principles and applications of indentation" in Micro and Nano Mechanical Testing of Materials and Devices, edited by F.Q. Yang and C.M. Li, pp. 1-47, Springer, 2008.
- (3) M. Sakai, "Elastoplastic indentation contact mechanics of homogeneous materials and coating-substrate systems" in Reliability of MEMS, edited by O. Tabata and T. Tsuchiya, pp. 27-65, Wiley-VCH, 2008.

〔産業財産権〕

出願状況 (計 件)

取得状況 (計 件)

〔その他〕

6. 研究組織

(1) 研究代表者

逆井基次 (SAKAI MOTOTSUGU)
豊橋技術科学大学・工学部・教授
研究者番号: 5 0 1 2 4 7 3 0

(2) 研究分担者

松田厚範 (MATSUDA ATSUNORI)
豊橋技術科学大学・工学部・教授
研究者番号: 7 0 2 9 5 7 2 3

武藤浩行 (MUTO HIROYUKI)

豊橋技術科学大学・工学部・准教授
研究者番号: 2 0 2 9 3 7 5 6

(3) 連携研究者

宮島達也 (MIYAJIMA TATSUYA)
産業技術総合研究所・計測フロンティア研究部門・研究員
研究者番号: 1 0 3 5 8 1 2 9