

令和 2 年 6 月 25 日現在

機関番号：82626

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2018～2019

課題番号：18K18964

研究課題名(和文)バルジ試験によるナノからマイクロメートル厚薄膜の機械的特性評価手法の確立

研究課題名(英文) Bulge testing for nanometer to micrometer thick thin film characterization

研究代表者

渡邊 宏臣 (Watanabe, Hirohmi)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域・主任研究員

研究者番号：30373385

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,700,000円

研究成果の概要(和文)：バルジ試験は、材料の張出し変形性を正確に測定する試験である。実際には孔の開いた基板に薄膜を貼り付け、孔を通して圧力をかけることで薄膜を変形させ、その圧力と実測した変位の関係から、極限引張強度や極限伸び、さらにはヤング率や内部応力、ポアソン比などの機械的特性値を算出する。本研究ではこれまでのバルジ試験の課題点であった、(1)液中での測定、および(2)硬くて脆い薄膜や撚みやすい薄膜への適応、を図り、より実用的なナノ厚からマイクロ厚の薄膜の機械的強度の測定手法の確立に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

バルジ試験は、ナノ厚やマイクロ厚といった通常の引張試験機では測定が困難な薄膜の力学特性を評価できる点が特徴である。本研究において、理想的な状態である大気中だけでなく、様々な温湿度環境下や液中での測定を実現し、さらには極めて薄い薄膜だけでなく、硬くて脆い素材からなる薄膜などにも適応できたことは、実用材料の評価法としての本手法の価値を大きく高めるものである。例えば、燃料電池における電解質膜は高効率化の観点などから薄膜化が進んでいるが、高温液中下という、より実際に近い環境下で安全・信頼性の評価が可能となる事などが期待される。

研究成果の概要(英文)：Bulging test is a test to estimate the mechanical properties of thin films by simple deflection under applying pressure. Various mechanical properties such as ultimate tensile strength, ultimate stress, and Young's modulus were estimated. In this study, we applied the method for brittle and soft materials to show the versatility of this method. Moreover, measurement under water was performed to establish the measurement at various measurement environment.

研究分野：高分子物理

キーワード：バルジ試験 機械的特性 薄膜 ヤング率 力学強度

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19（共通）

### 1. 研究開始当初の背景

機械的特性評価は、材料加工のしやすさだけでなく加工された材料の耐久性などの尺度となるため、材料の安全性や信頼性と結びつく非常に重要な評価である。引張試験は材料の弾性率や強度といった機械的特性を直接評価できる手法であることから、薄膜材料をはじめとする多くの材料の機械的特性評価に用いられている。しかしながら膜厚がマイクロメートル以下の薄膜は、試験片を試験機器の治具に固定することが困難であり、また検出される力が機器の下限界よりも小さい、といった問題により通常の引張試験機での測定が難しい。そこで応募者らは、金属板の機械的特性評価手法として知られているバルジ試験を応用し、これを薄膜用に特化し試料片のクランプによる固定なしに評価を行う手法を確立することで、数十ナノメートル厚からマイクロメートル厚の高分子薄膜について、高精度な機械的特性評価を行ってきた。

しかしながら、その試験評価環境についてこれまでは大気中・室温での測定に限定されており、実際の使用環境とは大きく異なる。加えて、ある程度（通常 1 mm φ）の面積で自立した薄膜を得る必要があることから、この実現が困難な機械的強度が劣る材料や、数ナノメートルと極端に薄い薄膜については、バルジ試験の適応が不可能であった。

### 2. 研究の目的

本研究では、上記の二つの課題点に対応できる装置設計を新たに行うことで、さまざまな材料について実際の使用環境下と同じ条件で機械的特性評価、特に材料の耐久性や寿命の評価を可能とすることを目的としている。より具体的には、一つ目の課題である「測定環境の充実」については、新たな測定システムをくみ上げることで、液中での測定や調温・調湿下での測定の実現を目的とした。二つ目の課題である「測定対象の充実」では、検出の更なる高精度化と新たな薄膜固定化手法の開発に取り組み、機械的強度が低い薄膜や数ナノメートル厚の極めて薄い薄膜の評価の実現を目的とした。

### 3. 研究の方法

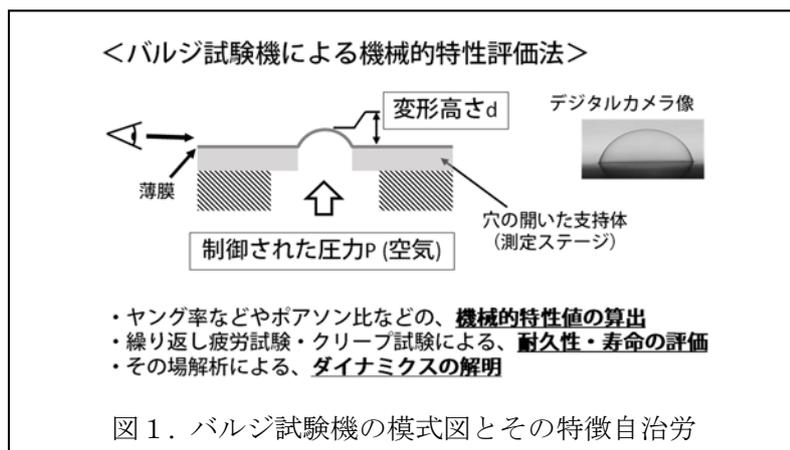
バルジ試験は加圧による材料の張出し変形性を、正確に測定する試験である（図1）。実際には、孔の開いた支持体（金属板）に薄膜を貼り付け、孔を通して圧力をかけることで薄膜を変形させ、その圧力と実測した変位の関係から、極限引張強度や極限伸び、さらにはヤング率や内部応力、ポアソン比などの機械的特性値や力学特性を算出する。加えて、応力緩和試験やクリープ試験などから、材料の耐久性や寿命の評価を行う。

そこで、「測定環境の充実」を目的として、液中での評価を可能とするため、液圧の精密制御技術を確認すると共に、液中測定用チャンバーの設計を行った。加えて、チャンバー内の密閉環境を整えることによる、湿度の調整も試みた。

一方、「測定対象の充実」では、高さ変位の検出方法をレーザー変位計による高精度の検出とすることで、応募者の得意とする表面特性制御技術を駆使することで、新たな薄膜固定化手法の開発を行い、小片や機械的強度が低い薄膜、さらには数ナノメートル厚の極めて薄い薄膜への対応を試みた。

### 4. 研究成果

液中での評価法の確立について、液体用のフローコントローラーを用いた精密な圧力制御を初めに試みた。しかしながらこの手法では、圧力を逃がしながら加圧することで所定の圧力へと制御する、という従来の加圧方式を適応することが難しく、結果としてPID制御による精密な加圧が困難であった。また所定の圧力に到達するまでのタイムラグが大きく、繰り返し加圧による耐久試験など実用材料に必要な安全・信頼性に関わる評価が実施できないことから、実材料の評価手法としては適切ではないと判断した。そこで次に、孔に張り付けた薄膜を逆さまにした状態で水中に沈め、それに空気圧を用いて加圧するシステムの構築を行った。圧力を水圧と空気圧の合計とし、変位をデジタルマイクロスコープによる側面観察から得た（図2）。100 nm厚のポリスチレン薄膜を用いて実測した結果を図3に示す。図3から明らかであるように、水中でも大気圧と同等の応力-ひずみ曲線を得ることができ、本手法の有用性が実証できた。例えば、リチウ



ムイオン二次電池におけるセパレーターは、電解液中での作動が基本であり、また高温作動時の機械的な劣化が大きな問題となっている。従って、本研究の成果として使用環境と同じ条件で耐久性・寿命の評価が実現できたことで、より有用な試験結果が得られ、結果として正確な材料設計へのフィードバックにもつながるものと期待される。ところで、薄膜の中には液中への浸漬により膨潤するものが多く存在する。現状では、別途、薄膜を基板に張り付けた状態で、液中AFMを用いた段差測定から膜厚を求めているが、張り付けにより片面が拘束されている環境は、実際の使用環境と大きく異なる。一方、機械的特性値の算出には精確な膜厚に関する情報が必須である（例えば、極限引張強度を算出する際に、2倍の膜厚を仮定すると、得られる値は半分になる）つまり、自己支持の状態での液中におけるナノ厚薄膜の膜厚を、できればその場計測できるようなシステムを新たに構築する必要がある、これが今後の課題となる。

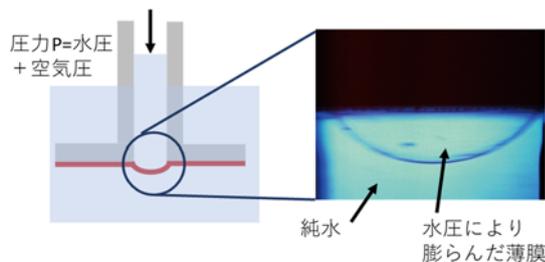


図2. 水中測定の様式図

測定対象の充実では、硬くて脆い材料や、極端に柔らかい材料への適応を試みた。それぞれのモデル化合物として、金属酸化物薄膜及びポリジメチルシロキサン薄膜を用いてその実証を行った。硬くて脆い材料である金属酸化物薄膜は、従来の引張試験においては型抜きした際のサンプル端が起点となって破断し、結果として試験の再現性に乏しいという問題がある。しかしながらバルジ試験においては、張り付ける孔のテーパ形状を工夫することでサンプル端だけでなく孔の端からの破断を抑制できる。実際、ゾルゲル法で得られた数ミクロン厚の酸化チタン薄膜において、再現性のある試験結果が得ることに成功した。これまでバルジ試験は、ナノ厚の極端に薄い薄膜の測定にのみ通常の引張試験と比較して利点があるものと考えられていたが、本実験の結果から硬くて脆い材料にも有用であり、試験の特徴となりうることを確認された。一方、ポリジメチルシロキサン薄膜については、柔らかさの問題から自己支持の状態で貼り付けることが難しいという問題があり、バルジ試験においても機械的特性の評価には至らなかった。そこで本研究では、単純に孔径を小さくすることで適応を試みた。より具体的には、これまでの1 mm φの孔径ではなく、0.6 mm φの孔を銅薄膜（厚さ0.4 mm）にレーザー加工により穿ち、その上にトランスファー法により乗せた薄膜について評価を試みた。孔径が小さいことからポリジメチルシロキサン薄膜を自己支持膜として得ることに成功し、加圧による撓みも確認できた。一方、加圧に伴う変位については、孔径を小さくしたことにより、従来の横方向からのデジタル顕微鏡を用いた変位計測では、画像解析に伴う変位量算出の際の誤差が大きという問題が生じた。そこで、レーザー変位計を用い、Z軸方向の変位を計測することで、数10ナノメートルの分解能での変位の検出に成功し、バルジ試験の実施に成功した。より具体的には、この手法よりポリジメチルシロキサンのヤング率を求めたが、約

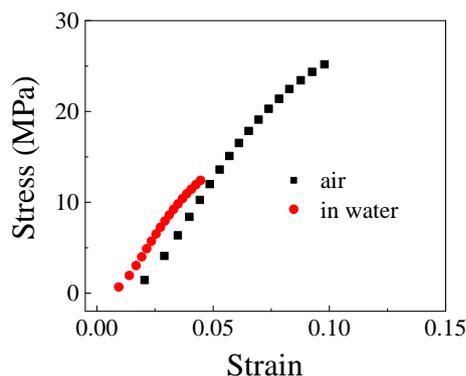


図3. ポリスチレン薄膜の応力-ひずみ曲線

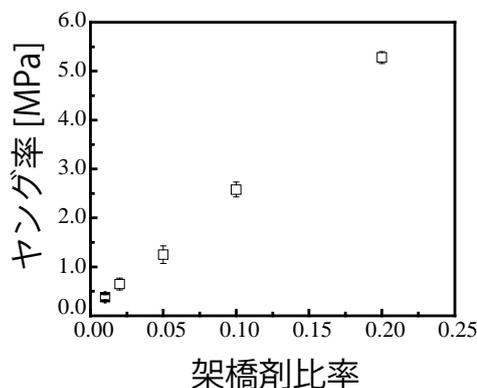


図4. バルジ試験より算出した、ポリジメチルシロキサン膜の架橋剤濃度とヤング率の関係

80 nm 厚の膜についてバルクの値と同様であり、また架橋剤の仕込み比の濃度を変えることでヤング率がリニアに変化することも確認した（図4）。これらのことから、ヤング率が数百 kPa の柔らかい材料にも本手法が適応できることを実証した。

ところで、分離透過膜や燃料電池における電解質膜、リチウムイオン二次電池におけるセパレーターなど、多くの機能性薄膜は、膜厚を薄くすることが機能の高効率化につながる。例えば分離透過膜であれば、少ない外部エネルギー（圧力差、濃度差、電位差）で分離・透過が可能となる。また、コーティング膜においても、薄膜化が進むことでコスト削減だけでなく低環境負荷にも寄与できる。しかしながら厚さと機

械的強度は相反する関係にあり、薄膜になればなるほど機械的な強度に劣る。そこで従来の限界を超える薄さと強靱さを同時に満たす薄膜の創製技術に関する研究が、盛んに行われている。このような研究を加速するには、得られた材料を解析・評価し、材料設計へとフィードバックする必要がある、そのためには確かな評価技術の確立が鍵となる。本研究により様々な薄膜材料について、使用環境と同じ環境下で詳細な評価が可能となったことで、長期信頼性に優れた強靱な材料を迅速かつ低コストで設計することが可能となるものと期待される。また、極限まで薄い膜の評価が実現したことで、機械的強度という観点ではこれまで明らかではなかった、ナノ厚に由来する効果が顕在化されるものと期待される。例えば、理論で示唆されている薄膜化に伴うヤング率の非連続的な変化などが実験的に証明されれば、学術的に大変意義深いものになると期待される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Hirata Kazuki, Watanabe Hirohmi, Kubo Wakana	4. 巻 676
2. 論文標題 Nanomembranes as a substrate for ultra-thin lightweight devices	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Thin Solid Films	6. 最初と最後の頁 8~11
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) <a href="https://doi.org/10.1016/j.tsf.2019.02.043">https://doi.org/10.1016/j.tsf.2019.02.043</a>	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Watanabe Hirohmi, Takahashi Mariko, Kihara Hideyuki, Yoshida Masaru	4. 巻 35
2. 論文標題 Photocurable Urushiol Analogues Bearing Methacryloxy-Containing Side chains	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Langmuir	6. 最初と最後の頁 4534 ~ 4539
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.langmuir.9b00230	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----