[ノ ー ト]

1 軸配向 poly(tetrafluoroethylene) 薄膜の nanoindentation

登阪 雅聡^{*1}・Gerd KAUPP^{*2}

(受付 2002 年 5 月 30 日・審査終了 2002 年 7 月 29 日)

要 旨 マイカ基板上に形成した poly(tetrafluoroethylene) (PTFE) 配向膜に nanoindentation を行った。応力を取り除く過程における応力-押し込み深さ曲線を解析することにより、硬さと還元弾性率 E_r の値が得られた。また、PTFE 薄膜の E_r とマイカ基板単体の E_r から PTFE 薄膜単体のヤング率を評価する際、必要となる重み付けのパラメータを得た。

1 緒 言

1991 年に Wittmann と Smith¹⁾ は加熱した平滑な基板に poly(tetrafluoroethylene) (PTFE) を圧着掻引すると高度に 1 軸配向した薄膜が形成され、その PTFE 薄膜は金属・低分子有機化合物および高分子に至る多様なゲスト物質の結晶を配向成長させるホスト基板として用いられることを示した。この配向成長は熔融物・溶液などの液層および蒸着によって気相からも可能である。また、PTFE は化学的に安定で融点も 300℃ 以上と比較的高いので、広範な系についてこの薄膜を応用することができる。物質の配向制御は補強材料から分子電子工学に至るさまざまな分野で重要な課題であるため、この配向 PTFE 薄膜は興味深い配向基板だと言える。

さて、この配向 PTFE 薄膜について、製膜条件と構造の関係や膜上への他物質の配向成長は多くの報告がある^{2)~6)}。この配向 PTFE 薄膜を工業的に利用する場合、さらに膜自体の力学的性質についても知っておくことが重要である。しかし、この PTFE 膜は数百 nm 程度の厚みしかないため、詳細な物性は測定されていなかった。

近年、薄膜や微小領域の力学的性質を検出する方法として nanoindentation という方法が注目されている。これは鋭利なチップを用いて数十～数千 nm の深さまで押し込み試験を行い、微小領域の硬さや弾性率を測定する方法である。装置の構成によっては走査プローブ顕微鏡と組み合わせて用いることができ、押し込み試験前後の形状を比較することにより、亀裂の発生など詳細な情報を得ることも可能である。本報では、nanoindentation によ

り PTFE 配向薄膜の力学物性を評価した結果について報告する。

2 実 験

PTFE の圧着掻引は、ホットステージとモーター駆動の掻引部を備えた自家製の装置を用いて行った。基板としてマイカの劈開面を用い、温度 280℃、速度 1.3 mm/sec、圧力 5×10^5 Pa の条件で掻引した。

形成された PTFE 薄膜およびマイカ基板単体について、Hysitron Inc. 製 Triboscope によって nanoindentation を行った。この Triboscope は Veeco Instruments, Inc. 製 Nanoscope II にヘッド（探針部）を置き換えられる形で取り付けられ、チップにかかる応力信号を Nanoscope II コントローラに送るよう設定された。このように設定することにより、Nanoscope II 側で一定応力における表面走査を行うとその場で表面の原子間力顕微鏡 (AFM) 像を得ることもできる。

測定に用いたチップは三面ピラミッド形であり、立方体の角を斜めに切り取った形状の物である。装置の校正とチップの投影接触面積を導出する際には非晶性石英を標準試料として用いた。この校正作業や弾性率、硬さの導出は Oliver と Pharr⁷⁾ の提案した方法に基づき Triboscope 付属のソフトウェアによって行った。

押し込みの最大応力は 30, 50, 70, 100, 200 および 300 μN とした。また、応力無印加状態から 5 秒かけて最大応力に到達し、その後 5 秒かけて応力を取り除き無印加状態に戻すよう、最大応力に応じて応力印加速度を設定した。

3 結果と考察

Fig. 1 に応力-押し込み深さ曲線の一例を示す。ここで、応力を取り除く（アンロードする）際のデータが次

^{*1} 京都大学化学研究所 (〒611-0011 宇治市五ヶ庄)

^{*2} オルデンブルグ大学 (Universität Oldenburg, Organische Chemie I Postfach 2503, D-26111 Oldenburg, Germany)

Fig. 1. Example of the force-displacement curve obtained by nanoindentation. Gray dots are the unloading data used for the elasticity analysis, which are fitted with equation (1) (curved line). h_r corresponds to the intercept of the curved line with the horizontal axis. Stiffness is derived from the differential coefficient at the peak load (namely, the slope of the straight line in this figure).

に示す手順⁷⁾で解析に用いられた。まず、アンロード曲線が次の形の指数関数で近似される。

$$P = a(h - h_r)^m \quad (1)$$

ここで P は応力, h は押し込み深さ, h_r は組成変形量でアンロードの際応力がなくなる深さに相当する。 a と m は近似に用いられるパラメータである。次に式(1)の最大応力点における微分係数が剛性 S として求められる。最大応力時にチップ先端が試料に食い込んでいる深さ h_c はチップと試料の投影接触面積 $A(h_c)$ を導くために用いられるが、これは

$$h_c = h_{\max} - 0.75 \frac{P_{\max}}{S} \quad (2)$$

として求めた⁷⁾。ここで下付文字 $\max$ は最大応力時の値であることを示す。押し込み深さ h と接触面積 $A(h)$ の関係は標準試料にさまざまな深さで押し込み試験を行うことによりあらかじめ求められており、その関係式から $A(h_c)$ が求められた。

Fig. 2 に接触面積 $A(h_c)$ と最大応力 $P_{\max}$ の関係を示す。硬さ H は

$$H = \frac{P_{\max}}{A(h_c)} \quad (3)$$

として定義されるので^{7), 8)}, Fig. 2 における直線の傾きから H が求められる。Table 1 に回帰分析によって得られた H の値を示す。PTFE 膜については、膜の厚みが数十 nm のオーダーであり³⁾ 押し込み量と同じレベルの非常

Fig. 2. Hardness determination of PTFE film and mica substrate. The slope of the plot corresponds to the hardness.

Table 1. Summary of elastic properties of PTFE film on mica

Sample	H (GPa)	E_r (GPa)
PTFE/mica	8.52	61.6
mica substrate	9.99	66.6

に薄いものなので、得られた H の値はマイカ基板の影響を強く受けた見かけの値と思われる。しかしながら、PTFE 薄膜を形成した試料の方がマイカ単体の表面よりも小さな H の値を示しており、表面物性の差異を確かに検出していることがわかる。なお indentation 直後の AFM 像によれば、 $P_{\max}$ が 200 および 300 μN の場合には PTFE 薄膜試料とマイカ単体のどちらも表面に亀裂が生じており、また、応力-押し込み深さ曲線も形が不斉だった。そのため、Table 1 における値の算出の際には $P_{\max} > 100 \mu\text{N}$ のデータを除外した。

また、次の式⁷⁾

$$S = \frac{dP}{dh} = \frac{2 E_r \sqrt{A(h_c)}}{\sqrt{\pi}} \quad (4)$$

より、接触面積 $A(h_c)$ の平方根について剛性 S をプロットすると傾きから還元弾性率 E_r が求められる。ここで E_r は、

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1 - \nu^2)}{E} + \frac{(1 - \nu_r^2)}{E_r} \quad (5)$$

として定義される^{7), 8)}。 E と ν はおのおの試料のヤング率とポアソン比であり、 E_r と ν_r は測定装置についての値である。Fig. 3 に $A(h_c)$ と S の関係を示す。また、式(4)に基づきこのプロットの傾きから得られた E_r の値を Table 1 に併せて示す。

マイカ基板については式(5)をそのまま適用することができるが、PTFE 薄膜試料については基板の影響を考

慮する必要がある。Doerner と Nix によれば、薄膜試料における基板の影響は次式でモデル化できる⁸⁾。

$$\frac{dh}{dP} = \frac{\sqrt{\pi}}{2 h_{\text{eff}} \sqrt{24.5}} \left\{ \frac{1 - \nu_f^2}{E_f} \left[1 - \exp \left(-\frac{\alpha t}{h_{\text{eff}}} \right) \right] + \frac{1 - \nu_s^2}{E_s} \exp \left(-\frac{\alpha t}{h_{\text{eff}}} \right) + \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} \right\} + b_s \quad (6)$$

添字 f, s そして i はおのおの薄膜、基板そして測定装置を意味する (すなわち、 E_f は薄膜のヤング率を表す)。t は薄膜の厚みであり、 b_s はバルクの基板に関して得られる切片である。また、 α は経験的に決められる定数である。 h_{eff} はチップの形状が非理想的であることを反映した実効の押し込み深さである。 $h_{\text{eff}} \sqrt{24.5}$ という因子はピッカース硬度試験を仮定しており、これは接触面積 A の平方根に相当する。今回の試験では面積 $A(h_c)$ が既知の値であり、それに対応する値として h_{eff} の代わりに h_c を用いる。 $A(h_c)$, h_c および式(4) の関係を使って式(6)を書き直せば、

$$\frac{1}{E_f} = \frac{1 - \nu_f^2}{E_f} \left[1 - \exp \left(-\frac{\alpha t}{h_c} \right) \right] + \frac{1 - \nu_s^2}{E_s} \exp \left(-\frac{\alpha t}{h_c} \right) + \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} \quad (7)$$

となる。なお、Fig. 3 からマイカ基板について S と $\sqrt{A}$ は比例関係にあると見なせる。したがってその逆数 ($1/S$ と $1/\sqrt{A}$) も比例関係にあると見なせるので、本研究では b_s を 0 と考えた。式(7)を用いると、基板の影響を取り除いて薄膜単体のヤング率 E_f を求めることができるが、それには定数 α が決められなければならない。今回は逆に、PTFE についての既報のヤング率とポアソン比の値 (おのおの 0.40 GPa と 0.46)⁹⁾ を用いて α の値を決定することとした。まずマイカ基板について、式(5)と Table 1 に示した E_f の値より $(1 - \nu_s^2)/E_s$ を求めた。また、別途行った AFM 観察の結果、および今回の押し込み試験の結果を参考に $t = 50$ nm, $h_c = 25$ nm とした。本実験に用いた Triboscope については、メーカーの公称値として $E_i = 1140$ GPa, $\nu_i = 0.07$ である。最終的に、 α を 0.00031 とすると既報の値とよく一致する PTFE のヤング率 (0.4 GPa) が得られた。式(6) および (7) で $1 - \exp(-\alpha t/h_c)$ および $\exp(-\alpha t/h_c)$ はフィルムの厚さを考慮した重み付けに関する因子であるが、 α とし

Fig. 3. Determination of reduced modulus. The slope is converted to the reduced modulus, E_f .

て比較的小さな値が当てはまるのは、PTFE の弾性率がマイカ基板に比べてかなり小さいことに起因すると考えられる。

4 結 語

マイカ上に形成した PTFE 配向薄膜について、nanoindentation により硬さ H と還元弾性率 E_f が評価された。マイカ基板単体についても E_f を測定し、式(7)を用いれば PTFE 膜単体のヤング率が評価できると考えられる。その際に用いられる重み付けのパラメータ α について適当な値が求められた。

謝 辞 本研究は Alexander von Humboldt 財団の助成により行われた。

文 献

- 1) J. C. Wittmann and P. Smith, *Nature*, **352**, 414 (1991).
- 2) D. Fenwick, K. J. Ihn, F. Motamedi, J. C. Wittmann, and P. Smith, *J. Appl. Polym. Sci.*, **50**, 1151 (1993).
- 3) P. Dietz, P. K. Hansma, K. J. Ihn, F. Motamedi, and P. Smith, *J. Mater. Sci.*, **28**, 1372 (1993).
- 4) F. Motamedi, K. J. Ihn, D. Fenwick, J. C. Wittmann, and P. Smith, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **32**, 453 (1994).
- 5) Y. Ueda, T. Kuriyama, T. Hari, and M. Ashida, *J. Electron. Microsc.*, **43**, 99 (1994).
- 6) H. Hansma, F. Motamedi, P. Smith, P. Hansma, and J. C. Wittman, *Polym. Commun.*, **33**, 647 (1992).
- 7) W. C. Oliver and G. M. Pharr, *J. Mater. Res.*, **7**, 1564 (1992).
- 8) M. F. Doerner and W. D. Nix, *J. Mater. Res.*, **1**, 601 (1986).
- 9) F. Chabrier, C. H. Lloyd, and S. N. Scrimgeour, *Dental Materials*, **15**, 33 (1999).

[Notes]

Nanoindentation of Uniaxially Oriented Poly(tetrafluoroethylene) Thin Film

Masatoshi TOSAKA*¹ and Gerd KAUPP*²

*¹*Institute for Chemical Research, Kyoto University (Gokasyo, Uji, Kyoto 611-0011, Japan)*

*²*Organische Chemie I, Universität Oldenburg (Postfach 2503, D-26111 Oldenburg, Germany)*

Elastic properties of oriented poly(tetrafluoroethylene) (PTFE) thin films on mica substrate were evaluated by nanoindentation. The PTFE film was prepared by the friction-transfer method. By analyzing the unloading curve, one could obtain the values of hardness H and reduced modulus E_r for the oriented PTFE film. A weighting parameter for the film thickness, which is necessary for the estimation of Young's modulus of the PTFE film from the E_r value of PTFE on mica in combination with the E_r value of mica substrate, was also obtained.

KEY WORDS Friction-Transfer / Hardness / Reduced Modulus / Young's Modulus / Substrate Effect /

(Received May 30, 2002; Accepted July 29, 2002)

[*Kobunshi Ronbunshu*, **59**(10), 665—668 (2002)]