フレキシブル自立ナノ薄膜の創製と力学特性評価

丸山智裕^{*1}, 平方寛之^{*2}, 米津明生^{*2}, 箕島弘二^{*2}

Realization and mechanical properties of flexible freestanding nano-films

Tomohiro MARUYAMA^{*3}, Hiroyuki HIRAKATA, Akio YONEZU
and Kohji MINOSHIMA^{*3}Osaka University, Dept. of Mechanical Engineering
Yamadaoka2-1, Suita, Osaka, 585-0871 Japan

We propose a method for realizing freestanding films having a wrinkled structure. In an experiment, we discovered that a wrinkle pattern can be made on the surface of a sacrificial resin layer by applying compressive strain under the appropriate conditions. Using this phenomenon, we made a freestanding wrinkled film by depositing a copper film on the wrinkled resin surface and then removing the resin layer with an organic solvent. Uniaxial tensile tests for 300 nm-thick freestanding copper wrinkled films revealed that the films have superior deformability: the fracture elongation is more than twenty times larger than that of its straight film counterpart.

Key Words : Flexible nano-films, Freestanding films, Wrinkled structure, Self-organization

1. 緒 言

金属材料の塑性特性には寸法効果が存在し、寸法の縮小に伴い結晶粒の微細化や転位源の枯渇が生じることから塑性変形が起こりにくくなる。このため、金属であっても微小機械要素の変形能は一般に小さく、例えば膜厚がサブミクロンメートルオーダーの自立金属薄膜では、破断引張ひずみは 1%以下である。一方、材料の変形能は部材の形状に依存する。したがって、ぜい性的な挙動を示す金属薄膜であっても、構造の上から大きな変形能・伸縮性を付与することができれば、導電性などの機能を損なうことなく、延性付与による高い信頼性、さらには大変形を利用した新たな微小機械システムを開発することが可能になる。

柔軟な基板上に成膜された薄膜に対して面内方向に圧縮応力を付与し座屈させることによって、自己組織的にリンクル（しわ）構造が形成されることが知られている^{(1), (2)}。しかし、これらの構造を有する薄膜は、基板に接合された状態であるため、変形は周囲の基材によって拘束される。また、薄膜には圧縮応力の負

荷により残留応力が存在している。本研究では、基板から自立した状態で、三次元幾何学的外部構造により高い変形裕度を有する薄膜の創製を目的とする。

2. 自立リンクル構造薄膜の作製

図 1 に、本研究で提案する自立リンクル構造薄膜の作製法を示す。柔軟なシリコーンゴムシート（厚さ 0.5 mm, SR-50, タイガースポリマー株式会社）上に樹脂犠牲層をスプレーコートにより成膜する（図 1(a)）。この樹脂犠牲層（NC-SL-001-035, ナガセケムテックス株式会社）は液体であり、溶剤が揮発することによって硬化する。犠牲層が硬化する前に、シリコーンシートに引張ひずみを付与して保持する。その後、犠牲層の硬化過程における適当なタイミング（本例では成膜から 20 min）で、シリコーンシートの引張ひずみを除去し、犠牲層に圧縮ひずみを付与する。このプロセスによって、図 1(b)に示すように犠牲層の表面にリンクル構造が自己組織的に形成されることを発見した⁽³⁾。

図 2 に、作製した犠牲層のリンクル構造の表面の光学顕微鏡画像（図 2(a)）と断面の画像（図 2(b)）を示す。柔軟な基材上の薄膜が座屈によってリンクル構造を形成することはよく知られているが^{(1), (2)}、これに類似の現象が、犠牲層表面で生じたものと考えられる。犠牲層中の有機溶剤は表面から蒸発するため、表面

^{*1} 学生員, 大阪大学大学院 工学研究科.

E-mail: maruyama@micro.mech.eng.osaka-u.ac.jp

^{*2} 正員, 大阪大学 (〒565-0871 大阪府吹田市山田丘 2-1)

から下方へ向かって徐々に硬化していくと考えられる。硬化過程のある段階では、一時的に表面近傍に内部よりも高剛性の硬化層が存在し、リンクル構造形成に必要な力学的状態、すなわち柔軟な基材上に剛性の高い膜が存在する状態、が実現できているものと考えられる。

次に、図 1(c)に示すように、電子ビーム蒸着法によって膜厚 300 nm の銅（純度 99.999%）を犠牲層上に成膜する。そして最後に、エタノールによって犠牲層を除去し、自立リンクル構造薄膜試験片を作製する（図 1(d)）。

リンクル構造が薄膜の力学特性に及ぼす影響を明らかにするため、構造（振幅 ζ と波長 λ ）の異なる 3 つの試験片 A, B, および C を作製した。リンクル構造は、犠牲層厚さ h とシリコンシートに与える引張ひずみ ε_{pre} （すなわち犠牲層に与える圧縮ひずみ）によって制御することができる。各試験片の h と ε_{pre} を表 1 に示す。図 3 に、レーザー顕微鏡（ILM15, レーザテック株式会社）によって評価したリンクル構造 Cu 薄膜の表面性状を示す。また、リンクル構造の波長 λ と振幅 ζ の平均値と標準偏差を表 1 に示す。 λ は 20~49 μm , ζ は 2.5~4.5 μm であり、大きく構造の異なるリンクル薄膜試験片が実現できている。

3. 引張試験による力学特性の評価

自立リンクル構造の変形特性を引張試験によって評価した。試験片形状を図 4 に示す。試験は、リニア DC モーター駆動方式材料試験装置（MTS System Corporation 社製 Tytron250）を使用し、変位速度一定（1 $\mu\text{m/s}$ ）の条件で行った。変位は装置本体の変位計によって測定し、荷重は微小荷重ロードセル（共和電業製, LTS-50GA, 定格容量 500 mN）を用いて計測した。

図 5 に、試験片 A, B, および C の応力-ひずみ関係を示す。図には、比較のため、膜厚が 493 nm である平滑な Cu 薄膜の特性を併せて示している。なお、試験片 A と B の試験では、除荷弾性コンプライアンスを計測するため、10 MPa 増加させるごとに 5 MPa の除荷を行っている。リンクル薄膜の応力-ひずみ関係はいずれも下に凸の非線形性を示した。これは、ひずみの増加に伴い大きな変形が生じ、リンクル構造が引き伸ばされることによって平坦な薄膜に近づくためであると考えられる。

図 6 に、試験片 B の試験における応力 30 MPa の時点での光学顕微鏡画像を示す。白線で囲んだ領域のように、リンクル構造が部分的に消滅していることが確認できる。リンクル薄膜試験片 A, B, および C の破断ひずみは、それぞれ 8.1%, 9.1%, 13.7% であった。

平坦な薄膜の破断ひずみは 0.63% であり、リンクル構造を付与することにより大幅に変形裕度が向上することが明らかになった。

Fig. 1 Fabrication concept of freestanding wrinkled thin films.

Fig. 2 Optical micrographs of the wrinkled resin layer: (a) Top view; (b) Side view.

Fig. 3 Surface morphology of the wrinkled Cu films evaluated by laser microscopy; λ and ζ designate wavelength and amplitude.

Table 1 Thickness of sacrificial layer h , applied strain ε_{pre} , wave length λ , and amplitude ζ .

Specimen No.	$h, \mu\text{m}$	ε_{pre}	$\lambda, \mu\text{m}$	$\zeta, \mu\text{m}$
Film A	17	0.2	40 ± 6	3.6 ± 0.8
Film B	23	0.2	49 ± 9	4.5 ± 1.1
Film C	10	0.4	20 ± 4	2.5 ± 0.6

Fig. 4 Shape and dimensions of tensile specimens.

初期のリンクル構造を正弦波と仮定し、試験片平行部のリンクル構造に沿った正弦の長さを L 、平行部長さを L' とすると、幾何学的にリンクル構造が完全に平坦に延ばされたときの試験片の見かけのひずみ $(L - L')/L'$ は、 $\pi^2/2$ で与えられる⁽⁴⁾。本材のリンクル構造からひずみ $(L - L')/L'$ を算出すると、試験片 A, B, および C で、それぞれ 8%, 8.3%, および 15.4% である。これらの値は試験片 A, B, C の破断ひずみ (8.1%, 9.1%, 13.7%) と概ね一致している。したがって、リンクル構造薄膜は、ほぼ平坦になるまで変形した後、破断したと考えられる。

リンクル構造薄膜の変形が、可逆的な変形であるかについて検討するため、試験片 B では、応力が 30 MPa (ひずみ 8%, 点(I)) に達したのち、0 MPa (点(II)) まで除荷を行い、その後、再度負荷を行い試験片を破断させた。点(II)では、残留ひずみが 2.7% であり、点(I)のひずみ (8%) から、5.3% 回復した。図 7 は、点(II)における試験片の光学顕微鏡画像である。点(I)で引き伸ばされたリンクル構造が、再び現れていることが確認できる。したがって、若干の塑性変形は避けられないものの、リンクル構造膜は、高い変形可逆性を有することが明らかとなった。

4. 結 言

本研究で提案する自立リンクル構造作製法では、犠牲層厚さや基材に付与するひずみによって犠牲層表面のリンクル構造を制御することができ、これにより作製される自立薄膜に所望の変形能を付与することが可能である。

文 献

- (1) N. Bowden, S. Brittain, A. G. Evans, J. W. Hutchinson, and G. M. Whitesides, *Nature London* 393, 146(1998).
- (2) N. Bowden, W. T. S. Huck, K. E. Paul, and G. M. Whitesides, *Appl. Phys. Lett.* 75, 2557 (1999).
- (3) T. Maruyama, H. Hirakata, A. Yonezu, and K. Minoshima, *Appl. Phys.* 98, 04190897 (2011).
- (4) J. Groenewold, *Physica A* 298, 32(2001).

Fig. 5 Stress-strain curves of the wrinkled Cu films and the straight film counterpart.

Fig. 6 Optical micrograph of the surface of wrinkled film B at point (I)

Fig. 7 Optical micrograph of the surface of wrinkled film B at point (II)