

令和元年6月7日現在

機関番号：14401

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2017～2018

課題番号：17H06835

研究課題名(和文) ナノ薄膜の座屈変形に起因する階層リンクル構造の自発的形成機構の解明

研究課題名(英文) On the spontaneous formation of hierarchical wrinkles of a thin film attached to a soft substrate

研究代表者

永島 壮 (Nagashima, So)

大阪大学・工学研究科・助教

研究者番号：80800317

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,000,000円

研究成果の概要(和文)：固体材料の機能特性は、その表面形状と密接に関連する。本研究では、硬質薄膜と軟質基板から成る構造体の座屈変形により自律形成する階層リンクル構造に着目し、その形成機構を明らかにするとともに作製技術の確立に結びつく制御指針を獲得した。具体的には、単一(薄膜蒸着)プロセスによる階層リンクルの自律形成現象を見出し、薄膜に付与する圧縮ひずみ量や薄膜の厚さが階層リンクルの形状や寸法変化に及ぼす影響を明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

階層リンクルに関する研究成果は、これまでに国内外の複数の研究グループから報告されてきたが、その形成機構は未解明であり、汎用性を有した作製手法は確立されていない。本研究では、単一プロセス(薄膜蒸着)のみによる階層リンクルの自律形成現象を見出し、その発生機構を明らかにした。また、階層リンクル作製技術の確立に結びつく制御指針を獲得した。これらは、従来にない機能性人工物の創製につながる新たな知見である。

研究成果の概要(英文)：Mechanical instabilities of a thin film on a soft substrate generate surface patterns that can be exploited to fabricate functional materials and devices. In this study, we have uncovered the spontaneous formation of randomly oriented hierarchical wrinkles of a residually compressed thin film deposited on a soft polymer substrate and have measured characteristic dimensions of the wrinkles. When a compressive strain is uniaxially applied to the film after the wrinkle formation, the randomly oriented wrinkles begin aligning unidirectionally. As the compressive strain is increased, the aspect ratio (defined as the ratio of height to peak-to-peak distance) of the wrinkles increases, and the value remains constant for a given strain level even though the film thickness changes.

研究分野：材料力学

キーワード：ナノ・マイクロ構造 座屈 薄膜 変形 ひずみ

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

硬質薄膜と軟質基板から成る構造体（以下「薄膜-基板系」と呼ぶ）に面内圧縮ひずみ（以下単に「圧縮ひずみ」と呼ぶ）を付与すると、不安定現象である座屈が誘発され、面外変形に起因する周期構造が自律形成する。その幾何形状や寸法は、薄膜と基板の弾性特性や力学環境に応じて変化するため、ナノ・マイクロスケールの機能性人工物の創製に資する微細加工技術として注目されている（Wang and Zhao, MRS Bulletin, 2016）。

異周期の波状構造が重畳した階層リンクル（図1）は、2005年にその存在が実証されて以来（Efimenko et al., Nat. Mater., 2005）、構造の階層性や高比表面積、生物が有する機能構造との類似性から、高機能材料・デバイスへの応用展開が期待されている。国内外において階層リンクルの作製と特性評価が推進される一方（Moon et al., Scripta Mater., 2009; Lee et al., Nano Lett., 2012; Tokudome et al., Sci. Rep., 2012; Lee et al., Nano Lett., 2016）、その形成機構は未解明であり、汎用性を有した制御手法は確立されていない。



図1. 薄膜-基板系階層リンクルの模式図

2. 研究の目的

薄膜-基板系階層リンクルの形成機構を明らかにし汎用的作製手法の確立に結びつく制御指針を獲得する。具体的には、汎用材料を用いて薄膜-基板系を作製し、圧縮ひずみ量や膜厚の変化が階層リンクルの発現・変形に及ぼす影響を明らかにする。また、基板表面に蒸着した薄膜を弾性床に置かれた単純支持はりとしてモデル化し、仮想仕事の原理より階層リンクル構造の発生条件を明らかにする。

3. 研究の方法

本報告書では、実験により得られた知見を主な成果として述べ、以下にその方法を記載する。非晶質炭素薄膜とポリジメチルシロキサン基板から成る薄膜-基板系を作製した。前者は優れた生体適合性や機械特性を有する材料であり、後者はマイクロ流体デバイスや医療器具などに使用される汎用材料である。治具を用いて面内単軸引張ひずみ（以下単に「予ひずみ」と呼ぶ）を付与した基板に薄膜を蒸着したのち、予ひずみを除去して薄膜に圧縮ひずみを付与した。圧縮ひずみ量や膜厚の変化に伴う表面構造の形状や寸法の変化を光学顕微鏡、原子間力顕微鏡、走査型電子顕微鏡を用いて観察し測定した。

4. 研究成果

4. 1. 主な成果

薄膜-基板系表面の光学顕微鏡画像ならびに原子間力顕微鏡画像を図2に示す。マイクロスケールの周期を有したリンクル表面をサブマイクロスケールの周期を有したリンクルが被覆しており、所謂ヘリンボーン状に配列している。この階層リンクルの形成は、薄膜蒸着過程で生じる圧縮残留ひずみに起因すると考えられる（Y. Rahmawan et al., Langmuir, 2010）。リンクルの周期を λ 、薄膜と基板のヤング率をそれぞれ E_f 、 E_s 、膜厚を h とすると $\lambda \approx 4.4h(E_f/E_s)^{1/3}$ で与えられる（Bowden et al., Nature, 1998）。ここで、文献値と実測値より $E_f = 72 \text{ GPa}$ 、 $E_s = 0.50 \text{ MPa}$ 、 $\lambda = 230 \text{ nm}$ （サブマイクロスケールのリンクルの周期）を代入すると $h \approx 1.0 \text{ nm}$ を得る。すなわち、サブマイクロスケールのリンクルは、蒸着初期段階で座屈が誘発されて形成されたことを示唆する。同様にして、蒸着が進行して膜厚が増加したのち、再び座屈が誘発されマイクロスケールのリンクルが形成されたと考えられる。

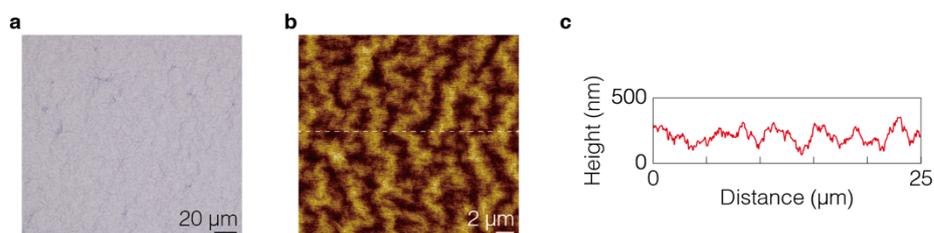


図2. 作製した薄膜-基板系階層リンクル：(a) 光学顕微鏡画像、(b) 原子間力顕微鏡画像、(c) (b) に示す画像内破線部分の表面形状プロファイル

圧縮ひずみの付与に伴う表面形状の変化を図3に示す。薄膜蒸着によりヘリンボーン状に配列した階層リンクルが形成されたのち圧縮ひずみ ($\epsilon = 0.09, 0.55$) を付与するとマイクロリンクルが単軸方向に配列し、その表面をランダムに配向したナノリンクルが被覆する階層リンクルに変形した。圧縮ひずみの増加に伴い、マイクロリンクルの頂点間距離は減少し、高さは増加した。表面の機能特性を決定づける要因の一つであるアスペクト比 (高さ/頂点間距離) は、一般的な単一リンクルでは最大0.3程度 (Chen and Crosby, *Adv. Mater.*, 2014) であるのに対し、本研究で作製した階層リンクルでは約0.6まで増大した。なお、圧縮ひずみ量が一定の場合は、アスペクト比は膜厚によらず一定であった。以上より、(1) 薄膜蒸着のみにより階層リンクルが自律形成し、その周期は膜厚に依存すること、(2) 蒸着後に単軸圧縮ひずみを付与することにより、サブマイクロリンクルで被覆されたマイクロリンクルが単一方向に配列すること、(3) 圧縮ひずみの増加に伴いアスペクト比が約0.6まで到達することを明らかにした。

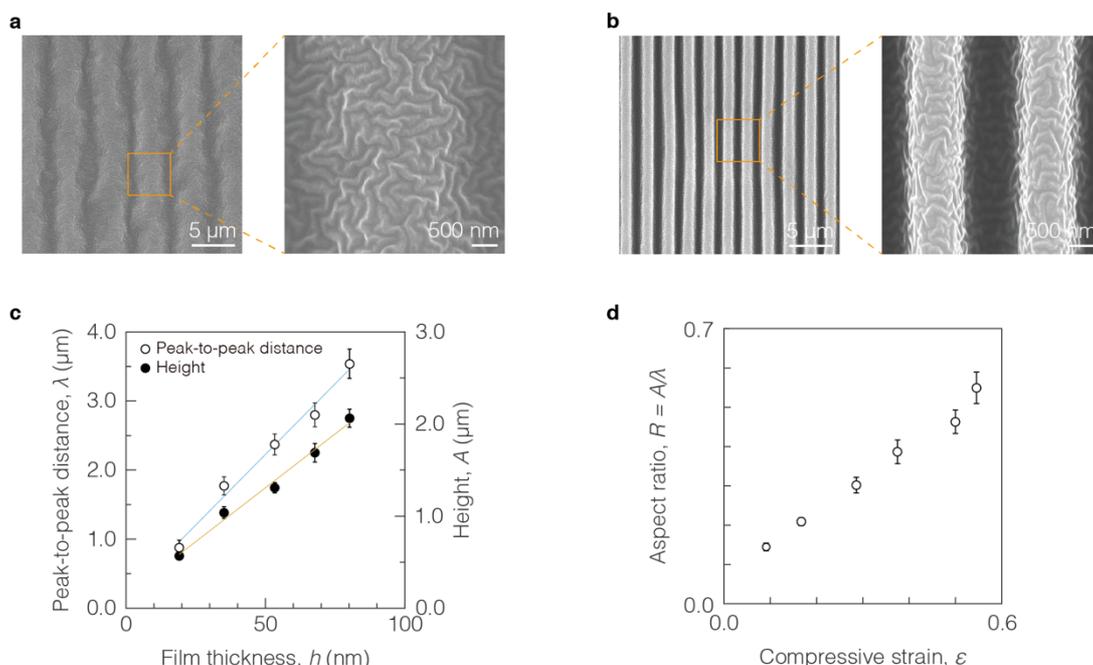


図3. 圧縮ひずみおよび膜厚が表面形状に及ぼす影響：(a,b) 圧縮ひずみ (a) $\epsilon = 0.09$, (b) $\epsilon = 0.55$ を付与して作製した階層リンクルの走査型電子顕微鏡画像, (c) 膜厚の変化に伴うマイクロリンクルの頂点間距離および高さの変化 ($\epsilon = 0.55$), (d) 圧縮ひずみの変化に伴うアスペクト比 (高さ/頂点間距離) の変化 ($h = 53$ nm)

4. 2. 得られた研究成果の国内外における位置づけとインパクト

階層リンクルに関する研究成果は、これまでに国内外の複数の研究グループから報告されてきた (Efimenko et al., *Nat. Mater.*, 2005; Moon et al., *Scripta Mater.*, 2009; Lee et al., *Nano Lett.*, 2012; Tokudome et al., *Sci. Rep.*, 2012; Lee et al., *Nano Lett.*, 2016)。従来は、薄膜-基板系の作製過程において膜厚と圧縮ひずみを段階的に制御する手法を採用し、薄膜や基板の熱膨張や膨潤などを活用しているが、付与する圧縮ひずみの方向・大きさの制御が容易ではないため、階層リンクルの形状・寸法調節が困難である。あるいは、リソグラフィーを併用するために煩雑な工程および高価な特殊設備の導入が不可欠であり、その対象材料や適用領域が限定的である。本研究で明らかにした単一工程 (薄膜蒸着) による階層リンクルの自律形成現象と単軸圧縮ひずみ・膜厚制御による階層リンクルの配列・寸法変化は、上記の先行研究に比べて簡便性や制御性を有している。また、階層リンクルの寸法変化を詳細に測定した報告はなく、従来ない機能性人工物の創製に結びつく新たな知見である。

4. 3. 今後の展望

薄膜蒸着過程の階層リンクル形成機構を理論や数値シミュレーションにより明らかにする。作製した階層リンクルの機能特性を評価する。

5. 主な発表論文等

〔学会発表〕 (計4件)

- ① 藤本悠満, 永島 壮, 中谷彰宏, 土井祐介, 曲率を有する薄膜-基板系の微細構造形成の有限要素解析. 日本機械学会関西学生会 2018 年度学生員卒業研究発表講演会, 2019 年 3 月 10 日.

- ② So Nagashima, Capillarity-induced wrinkle-to-fold transition of a thin film on a soft substrate. The International Union of Materials Research Societies–International Conference on Electronic Materials 2018 (IUMRS–ICEM2018), Aug. 22, 2018 (招待講演)
- ③ So Nagashima, Folding of wrinkled films: a simple technique for fabricating dynamically tunable nanochannels and nanowires. Korea Institute of Energy Research (KIER), Aug. 21, 2018 (招待講演)
- ④ 佐竹正義, 永島 壮, 土井祐介, 中谷彰宏, 薄膜の座屈変形による階層リンクル構造の自律形成. 日本材料学会第 4 回材料 WEEK 材料シンポジウム「若手学生研究発表会」, 2018 年 3 月 10 日.

[その他]

ホームページ等

所属機関研究者総覧 <http://www.dma.jim.osaka-u.ac.jp/view?l=ja&u=10007588>
researchmap <https://researchmap.jp/sonagashima/>

6. 研究組織

該当なし

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。