

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 6月 7日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23656088

研究課題名（和文）フレキシブルナノ材料の創製

研究課題名（英文）Creation of Flexible Nano-Materials

研究代表者

箕島 弘二 (MINOSHIMA KOHJI)

大阪大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：50174107

研究成果の概要（和文）：本研究では3次元幾何学的外部構造を自己組織的に形成させることにより、所望の機械的特性（変形裕度）を有する自立ナノ薄膜の創製法を開発した。すなわち、基材（樹脂犠牲層）に独立に制御した2軸の圧縮ひずみを付与することにより、ストライプ型、迷路型、非対称座屈型などの多様な周期的微小座屈（リンクル）構造を生成させた。その上に金属を成膜し、基材を分離させることにより、リンクル構造を有する自立ナノ薄膜を創製した。リンクル構造により機械的特性の制御が可能であり、最大で10%以上の破断ひずみを有する自立金属薄膜を実現した。

研究成果の概要（英文）：In this study, we developed a technique for creating freestanding structured nano-films with desirable deformability by a mechanical self-assembly using a buckling phenomenon. Various wrinkled structures such as stripe and labyrinth patterns, and a nonsymmetrical buckling structure are formed on the surface of a sacrificial resin layer by applying independent biaxial compressive strains. By removing the sacrificial layer with a solvent, freestanding wrinkled films are created. The mechanical properties of the films can be controlled by the wrinkle structures: e.g., the stripe structure has extremely high deformability, having more than 10% fracture strain.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学・機械材料・材料力学

キーワード：マイクロ材料力学，ナノ薄膜，薄膜創成，自己組織化

## 1. 研究開始当初の背景

マイクロ・ナノスケールの材料加工や生産技術の進歩に伴い、マイクロエレクトロメカニカルシステム (MEMS) の開発、電子デバイスなどの小型化や高性能化が飛躍的に進んでいる。これらの要素（材料）の寸法は nm オーダーであり、変形や破壊などの力学挙動が通常の大きなバルク材料と異なる。すなわち、寸法が小さくなると結晶粒が微細になるほか、転位源が枯渇するためすべり変形

が生じにくくなり、バルク材料では現れないぜい性的な振る舞いを示し、破断ひずみが極めて小さくなる寸法効果が現れる。このため、微小機械要素の変形能は一般に極めて小さい。そこで、金属であっても寸法効果のためぜい性的な挙動を示す薄膜材料に、構造の上から大きな変形能・伸縮性を付与できれば、導電性などの薄膜固有の機能を保ったままの状態に延性付与による高い信頼性が得られ、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。

研究代表者らは、膜厚が $\mu\text{m}$  から  $\text{nm}$  オーダーの金属薄膜を自立化させる独自技術を開発し、力学評価試験を行ってきた。薄膜の自立化は、樹脂系犠牲層上に金属を成膜した後、ウェットエッチングにより犠牲層を取り去るものであり、再現性良く厚さ  $100\text{ nm}$  以下の自立金属薄膜を創製可能である。本技術開発にあたって、樹脂犠牲層をシリコン樹脂上に成膜して圧縮ひずみを加えると、犠牲層表面に形態自由度の高いリンクル構造を創製できることを見いだした。この犠牲層に金属を成膜してナノ薄膜自身にリンクル構造を持たせることができれば、薄膜単体で変形能に富んだ新規材料を開発できることに思い至った。

## 2. 研究の目的

本研究では、マイクロ・ナノスケールにおいても形態自由度が高いリンクル構造を有する自立薄膜の創製法の開発を目的とする。このリンクル構造は内部構造、すなわち薄膜の電気的特性などの機能特性や物性に影響を与えることなく、「ばね」と同様に薄膜自身のひずみを小さく抑えながら薄膜（構造体）全体で高い伸縮性を付与できる。本技術は、微小機械システム創製に高い力学自由度を付与できる新規薄膜材料を提供し、しかも変形裕度向上に基づく高信頼性を具備する、あるいは大変形を利用した新規微小機械システム開発に大きく資するものである。

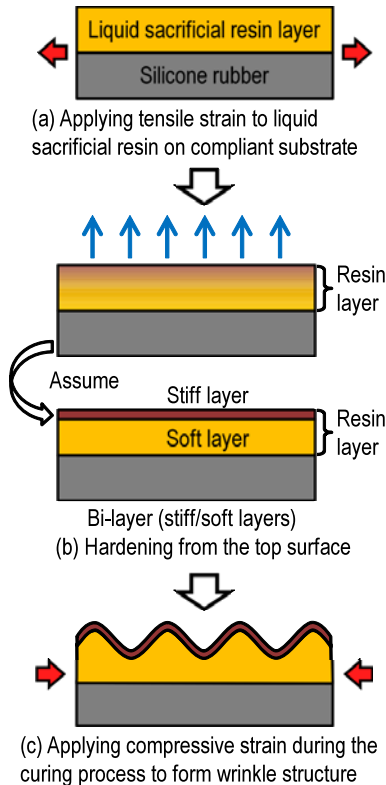


図1 座屈による樹脂犠牲層の表面構造制御

## 3. 研究の方法

### (1) 座屈による樹脂犠牲層の表面構造制御

図1に、本研究で提案する座屈による表面構造制御法の原理を模式的に示す。犠牲層として、溶剤揮発型の樹脂（プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートにノボラック樹脂を混合したもの、NC-SL-001-035、ナガセケムテックス社製）を採用した。この樹脂犠牲層は硬化時に架橋反応を伴わないため、その硬化過程は可逆的で、硬化後に有機溶剤に浸漬することによって犠牲層を除去可能である。図1(a)に示すように、数10%の弾性変形が可能なシリコン樹脂基板（NR-50、タイガースポリマー社製）上に液体の樹脂犠牲層を成膜し、引張ひずみを負荷する。犠牲層は、溶剤が表面から揮発することで、表面から内部に向かって徐々に硬化するため、硬化過程において犠牲層表面には比較的密度の高い硬化層が存在し、内部には密度の低い未硬化の層が存在すると考えられる。すなわち、図1(b)に示すように、傾斜的に硬化した状態が一時的に実現される。このときの犠牲層の力学状態は、弾性率の異なる2層積層構造として近似的にモデル化することができる。その後、基板に付与していた引張ひずみを取り去って、樹脂犠牲層に圧縮ひずみを作用させることで、表面の硬化層が座屈し、リンクル構造が自己組織的に形成される（図1(c)）。

様々な条件で圧縮ひずみを付与するため、シリコン樹脂基板の直交する  $x$ ,  $y$  の二方向に与えるひずみの量をそれぞれ独立して制御可能な2軸独立ひずみ負荷装置を開発した（図2）。この装置には、相対する二つのチャック部が同一軸に加工された右ネジと左ネジによって駆動する機構を取り入れた。この機構により、ネジを一方方向に回転させると、それぞれのチャック部は反対方向に同じ変位だけ移動する。すなわち、本負荷装置の中央では常にシリコン樹脂基板の位置が固定されるので、ひずみを付与することによって形成される表面構造変化を連続的に観察することができる。

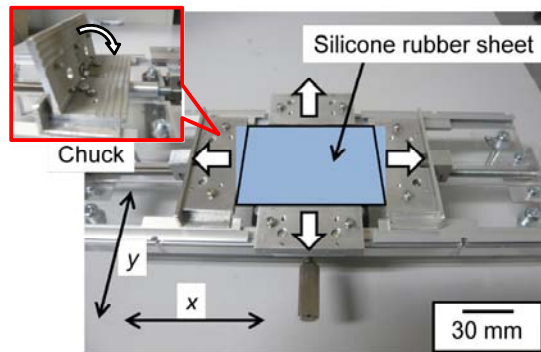


図2 2軸独立ひずみ負荷装置

表 1 樹脂犠牲層に対するひずみ負荷条件

	$h$ , $\mu\text{m}$	$\varepsilon_{\text{ap},x}$ , %	$\varepsilon_{\text{ap},y}$ , %	$t_x$ , min	$t_y$ , min
U1	17	20	0	20	-
U2	23	20	0	20	-
U3	10	40	0	20	-
E	15	20	20	20	20 (同時)
B	15	20	20	20	20

本研究ではひずみを負荷する方向と順序を制御した。すなわち、樹脂犠牲層に単軸圧縮ひずみ (試験片 U)、等 2 軸圧縮ひずみ (試験片 E)、および 2 軸独立圧縮ひずみ (試験片 B) を作用させることによって、形成可能な樹脂犠牲層の表面構造について検討した。すべての実験において、犠牲層を塗布したシリコン樹脂基板に引張りひずみを与え、表面を硬化させた後にひずみを除荷することで犠牲層表面に圧縮ひずみを負荷した。ここで、2 軸独立圧縮ひずみ (試験片 B) 条件では、最初に犠牲層の  $x$  方向に圧縮ひずみ  $\varepsilon_{\text{ap},x}$  を付与し、つぎに  $y$  方向に圧縮ひずみ  $\varepsilon_{\text{ap},y}$  を付与した。犠牲層の硬化開始から  $x$  方向ひずみ  $\varepsilon_{\text{ap},x}$  を付加するまでの時間を  $t_x$ 、 $y$  方向ひずみ  $\varepsilon_{\text{ap},y}$  を与えるまでの硬化時間を  $t_y$  と定義する。各条件における樹脂犠牲層の膜厚  $h$ 、与えたひずみ  $\varepsilon_{\text{ap},x}$  と  $\varepsilon_{\text{ap},y}$ 、および硬化時間  $t_x$  と  $t_y$  を表 1 に示す。なお、実験は室温 298 K の実験室雰囲気中で実施した。

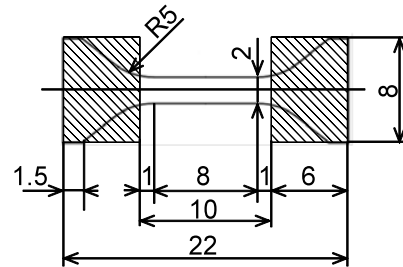
#### (2) 自立リンクルナノ薄膜の変形特性評価

リンクル構造を形成した樹脂犠牲層上に銅ナノ薄膜を成膜して自立させた後、引張試験を行った。ナノ薄膜の自立および引張試験には研究代表者らが開発した自立ナノ薄膜引張試験法を用いた。樹脂犠牲層上に、図 3(a) に示す試験片形状をかたどったメタルマスクを配置し、電子ビーム蒸着法によって膜厚 300 nm の Cu 薄膜を成膜した。蒸着材の純度は 99.999% であり、成膜はベース圧力  $1.6 \times 10^{-5}$  Pa 以下、蒸着時圧力  $1.0 \times 10^{-3}$  Pa 以下の条件で行った。成膜後、メタルマスクを取り外した。試験片ゲージ部は、幅 2 mm、長さ 8 mm の平行部と、その両側にフィレット部をそれぞれ 1 mm 加えた計 10 mm の領域からなる。図 3(b) に自立化後の試験片の様子を示す。

試験にはリニア DC モーター駆動方式材料試験装置を使用した。荷重の測定には測定分解能が 0.4 mN である微小荷重ロードセル (共和電業 (株), LTS-50GA, 定格容量 500 mN) を用いた。試験片の変位は、試験装置内蔵の変位分解能  $1 \mu\text{m}$  の変位計を用いて試験機アクチュエーター変位を測定し、つぎに試験片以

外の部分の変形量をマシンコンプライアンスを使って求め、この変形量をアクチュエーター変位量から差し引くことで求めた。

試験片 U では、後述する薄膜構造を特徴づける波長と振幅の異なる 3 枚の試験片 U1~U3 を試験に供した。試験片 E と B では、構造の異方性を考慮して、それぞれ  $x$  方向と  $y$  方向に対する引張試験 ( $E_x$ ,  $E_y$ , および  $B_x$ ,  $B_y$ ) を実施した。試験では、クロスヘッドの変位を一定の速度  $1 \mu\text{m/s}$  で破断するまで単調に増加させた。なお、試験片 U1 と U2 では、応力を 10 MPa 増加させるごとに 5 MPa の除荷を行い、除荷時の弾性率を求めた。なお、実験は室温 298 K の実験室雰囲気中で実施した。



(a) Shape and size



(b) Chucked specimen

図 3 自立リンクル薄膜試験片

## 4. 研究成果

### (1) 座屈によるリンクル構造形成

#### ① 単軸圧縮ひずみ (試験片 U)

図 4(a) に、一方向ひずみを与えることによって、樹脂犠牲層表面にリンクル構造を形成させた試験片 U1 の表面の光学顕微鏡像を示す。一方向ひずみではストライプ型のリンクル構造が形成された。レーザー顕微鏡により求めた 3 次元形状を基に評価した表面構造を特徴づける波長  $\lambda$  と振幅  $\zeta$  を表 2 に示す。犠牲層厚さ  $h$  の増加にともない、波長  $\lambda$  と振幅  $\zeta$  が増加する傾向を示した。すなわち、犠牲層厚さ  $h$  により構造制御が可能である。

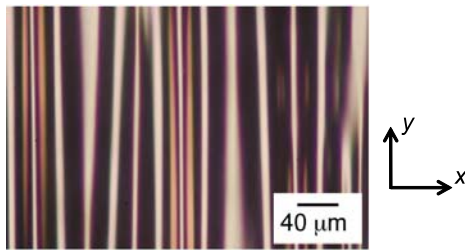
#### ② 等 2 軸圧縮ひずみ (試験片 E)

図 4(b) に、等 2 軸ひずみを作用させて形成した試験片 E の表面の光学顕微鏡像を示す。一方向ひずみによって形成されたストライプ状の構造は見られず、代わって概ね等方的な迷路型構造を形成した。

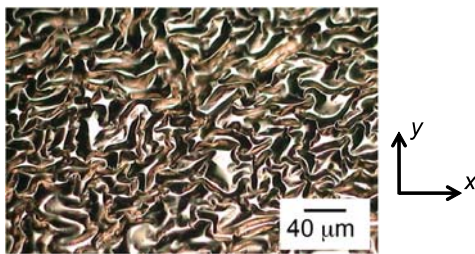


③ 2軸独立圧縮ひずみ（試験片B）

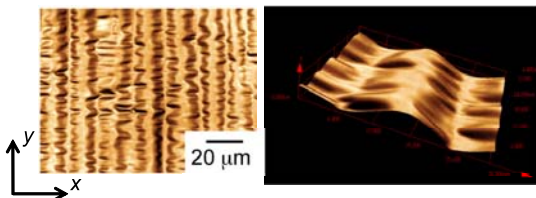
図4(c)に、2方向のひずみを順に負荷した場合の犠牲層表面の光学顕微鏡像を示す。非対称な構造を有するリンクル構造が形成された。この構造は、既往の研究で報告されているヘリンボーン型とは異なる構造である。すなわち、 $x$ 方向のストライプ構造の上に $y$ 方向の細かい多数のリンクル構造が形成された構造となっている。この表面構造は円筒殻を座屈させた際に、非対称座屈によって形成される構造と類似しているため、この構造を非対称座屈型リンクル構造と称する。樹脂犠牲層の硬化過程においては、表面に硬化層が存在しているが、内部は未硬化のままであるため、一時的に樹脂犠牲層の硬化層が円筒殻に相当する構造をとったためと考えられる。



(a) Sample U1;  $h: 17 \mu\text{m}$ ,  $\epsilon_{ap,x}: 0.2$



(b) Sample E;  $\epsilon_{ap,x}: 0.2$ ,  $\epsilon_{ap,y}: 0.2$



(c) Sample B;  $\epsilon_{ap,x}: 0.2$ ,  $\epsilon_{ap,y}: 0.2$

図4 リンクル薄膜の構造観察

表2 リンクル構造の波長と振幅

	$\lambda, \mu\text{m}$	$\zeta, \mu\text{m}$
U1	$40 \pm 6$	$3.6 \pm 0.8$
U2	$49 \pm 9$	$4.5 \pm 1.1$
U3	$20 \pm 4$	$2.5 \pm 0.6$
E	$25 \pm 12$	$3.5 \pm 1.6$
B	$19 \pm 3$ ( $x$ 方向)	$2.5 \pm 0.5$ ( $x$ 方向)

(2) リンクル薄膜の機械的特性

① 単軸圧縮ひずみ（試験片U）

図5に単軸圧縮ひずみを与えて形成したストライプ構造を有する自立銅薄膜試験片U1, U2, およびU3を用いた $x$ 方向引張試験より得た応力-ひずみ関係を示す。試験片U1とU2の応力-ひずみ関係において、下に伸びる線は除荷時のみかけの弾性率を調べるため、10 MPa増加させるごとに5 MPaの除荷を行ったために現れたものである。いずれの試験片においても下に凸の非線形性を示した後、試験片ゲージ部で破断した。非線形性を示したのは、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形状に近づくためと考えられる。試験片U1, U2, およびU3の破断ひずみは8.1%, 9.1%, および13.7%であり、平坦な薄膜の破断ひずみ(1%以下)に比べて大幅に変形裕度が向上したことが分かる。

試験片U1, U2, およびU3では、リンクル構造の波長と振幅が異なっており、それに伴って異なる機械的特性を示している。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 $L$ 、平行部を $x$ 軸に投影した長さを $L'$ とすると、幾何学的にリンクル構造が完全に平坦に伸ばされたときの試験片の見かけのひずみ $(L - L')/L'$ は、 $\pi^2 \zeta^2 / \lambda^2$ で与えられる。表2にまとめた試験片の $\lambda$ と $\zeta$ を用いてひずみ $(L - L')/L'$ を算出すると、試験片U1, U2, およびU3でそれぞれ8.0%, 8.3%, および15.4%であり、これらの値は破断ひずみ8.1%, 9.1%, および13.7%と近い値となった。すなわち、リンクル構造がほぼ平坦になるまで伸ばされた後に破断したと考えられる。

② 等2軸圧縮ひずみ（試験片E）

図6に迷路型リンクル構造である試験片E( $E_x, E_y$ )の引張試験結果を示す。試験片 $E_x$ は図4(b)の $x$ 方向が、また $E_y$ は $y$ 方向が引張軸となるように作製した試験片である。両試験片ともに応力-ひずみ関係はやや上に凸を呈し、しかもほぼ同様の特性を示した。これより、迷路型構造では概ね等方的な変形特性を有していることが分かる。また、試験

片  $E_x$  と  $E_y$  の破断ひずみはそれぞれ 9.0%と 8.1%であり、ストライプ型の試験片Uと同程度、もしくはやや小さい値となった。ストライプ型のリンクル構造では、 $y$  方向には平坦な薄膜と同程度の変形しか許容できないと考えられるため、等2軸ひずみにより迷路型リンクル構造を作製することにより、面内の負荷方向によらず高い変形裕度を付与できることが明らかになった。

### ③ 2軸独立圧縮ひずみ (試験片 B)

図7に2方向に独立にひずみを負荷して得た非対称座屈型リンクル構造を有する試験片 B ( $B_x$ ,  $B_y$ ) の引張試験結果を示す。試験片  $B_x$  は図4(c)に示した図の  $x$  方向、 $B_y$  は  $y$  方向が引張軸となるように作製した試験片であり、それぞれ2本ずつの試験を実施した。試験片  $B_y$  では、応力-ひずみ関係はほぼ線形もしくはわずかに下に凸の非線形性を示した。破断ひずみは、0.5~0.8%程度であり、厚さ約 500 nm の平坦な薄膜 (破断ひずみ 1%以下) とほぼ同程度であった。また、見かけの初期弾性率は平坦な薄膜より小さくなった。

一方、大きなリンクル構造を有する  $x$  方向が引張軸である試験片  $B_x$  では、応力-ひずみ関係が線形、もしくはわずかに下に凸の非線形性を示した。みかけの初期弾性率は試験片  $B_y$  より低下したが、破断ひずみは 4.1~4.3%となり、高い変形裕度を示した。この結果は、非対称なリンクル構造を形成することにより引張方向によって大きく異なる変形特性を付与できることを示している。

図8に全試験片の応力-ひずみ関係を示す。付与した薄膜外部構造とそれに対する引張り方向に依存して幅広い機械的特性を発現している。すなわち、犠牲層に付与するひずみの方向とタイミングを制御することにより、多様な犠牲層構造を創出することができ、それによって作製される自立金属ナノ薄膜に幅広い機械的特性や異方性を付与することが可能である。

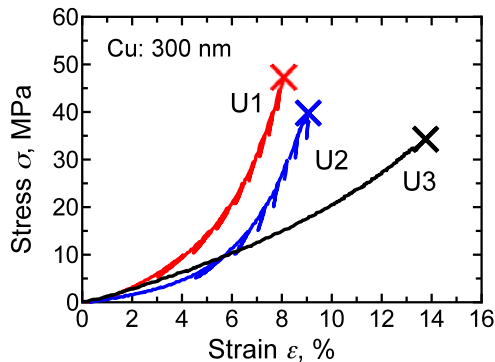


図5 ストライプ構造リンクル薄膜の応力-ひずみ関係 (試験片 U)

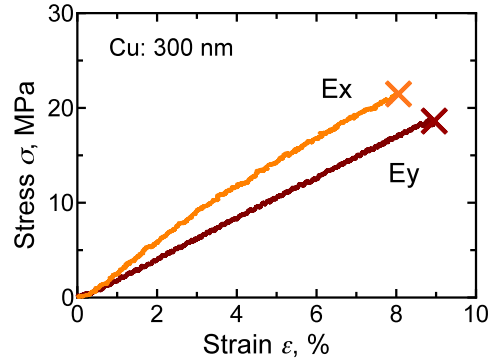


図6 迷路型構造リンクル薄膜の応力-ひずみ関係 (試験片 E)

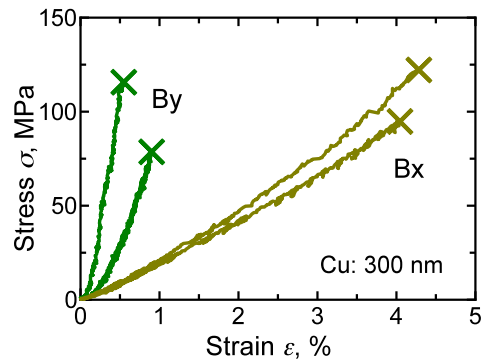


図7 非対称座屈構造リンクル薄膜の応力-ひずみ関係 (試験片 B)

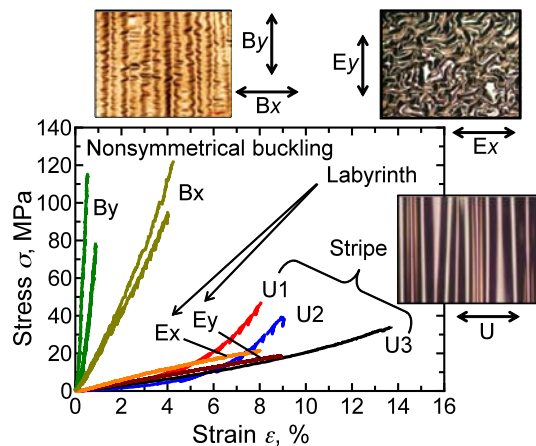


図8 各種リンクル構造薄膜の機械的特性

## 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1件)

① Hiroyuki HIRAKATA, Tomohiro MARUYAMA, Akio YONEZU, and Kohji MINOSHIMA, Creation of freestanding wrinkled nano-films with desired deformation properties by controlling the surface morphology of a sacrificial layer, Journal of Applied Physics, Vol. 113 (2013), 203503, 査読有.

[学会発表] (計3件)

① 丸山智裕, 平方寛之, 米津明生, 箕島弘二, 犠牲層の表面構造制御によるフレキシブル自立ナノ薄膜の創製, 日本機械学会関西支部第877期定時総会講演会, 関西大学, 2012.3.17, 講演論文集 No.124-1, pp.7-14

② Tomohiro MARUYAMA, Akio YONEZU, Hiroyuki HIRAKATA, and Kohji MINOSHIMA, Fabrication and mechanical property of freestanding flexible thin films with wrinkled structure, International Conference on Advanced Technology in Experimental Mechanics 2011 (ATEM'11), Kobe International Conference Center, Kobe, Japan, 2011.9.21, Abstract book, p.142

③ 丸山智裕, 米津明生, 平方寛之, 箕島弘二, フレキシブル自立ナノ薄膜の創製と力学特性評価, 日本機械学会 M&M2011 材料力学カンファレンス, 九州工業大学, 2011.7.18, 講演論文集 CDROM, OS1601

[その他]

ホームページ等

<http://www-micro.mech.eng.osaka-u.ac.jp/home.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

箕島 弘二 (MINOSHIMA KOHJI)  
大阪大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号: 50174107

### (2) 研究分担者

平方 寛之 (HIRAKATA HIROYUKI)  
大阪大学・大学院工学研究科・准教授  
研究者番号: 40362454

米津 明生 (YONEZU AKIO)

中央大学・理工学部・准教授  
研究者番号: 40398566