

微小な皺(リンクル)パターンの熱的・力学的摂動下の記憶と塑性

理化学研究所 FRS 時空間機能材料グループ 大園 拓哉*, 下村 政嗣

*2007年4月より、産業技術総合研究所・ナノテクノロジー部門 ohzono-takuya@aist.go.jp

シリコンゴム(PDMS)上の白金薄膜に自己組織的に発生する微小な皺のストライプパターンは室温ではそのパターンを記憶していることが分かったが、その熱的・力学的摂動に対する応答を観察することで、パターンの記憶がPDMS中の熱誘起塑性流動に関係していることが示唆された。

1 はじめに

ストライプパターン(縞状の周期パターン)は自然界においてよく見られるものである[1]. そのパターンは一般に空間波長選択によって自発的に発生する. このような自発的な秩序形成過程はサイエンスとして興味深いだけでなく、近年、そのような自己組織化を利用した微細構造の作製はその省コスト性と既存のリソグラフィ技術には難しい独特な構造形成が可能であることなどから工学的にも注目されている.

本稿で扱うのは、そのストライプパターンを示す滑らかな凹凸構造である弾性体表面の“皺(しわ・リンクル)”である. この皺の形成には比較的柔らかい物体の表面に比較的硬い薄膜が密着している構造が必要である. この構造において表面方向への圧縮応力により表面層が座屈する(曲がる)ことで波状構造である皺が発生する. ここでは柔らかい基板の変形と硬い表面層の変形が競合・バランスすることで有限の空間波長が選択される. すなわち、膜の厚みや薄膜と内部材料のヤング率の比により、選択される皺の特性空間波長が決まる[2]. また圧縮の状態(2次元ひずみテンソル)によってストライプパターンの方向特性も変わる(例えば、1軸圧縮では単純な縞パターン、等方圧縮では迷路状の複雑なパターンが発生する). 最近、その空間波長が数百 nm から数十 μm 、若しくはそれ以上まで実験的に制御できることが分かり、物理的な視点からの研究や[3-8]、微細加工応用やメトロロジーの観点からストライプパターンの制御について研究が進んでいる[9-12]. (この分野の動向を包括的に眺めるには Genzer 等による最近のレビューが良い[13].)

この微小な皺パターンの系においての我々の興味は、様々な外部摂動に対するそのパターンの応答である. 特に、ゆっくりと加えられた応力摂動に対するパターンの応答について研

究を行なっている。その動機は非線形な微小メカニカル系の科学的問題への興味だけでなく、微小な凹凸構造を変化させることが出来れば、微細加工技術としてだけでなく微小機械要素としてもこの系の応用展開が可能という点にある。

具体的には、微小な皺の迷路状のトライプパターンが横からのゆっくりとした1軸圧縮摂動によって変化することを見出し、その変化の特性を調べた[14-19][図1]。その初期状態の皺は $1\mu\text{m}$ 程度の空間波長と高低差数百nmを有し、等方的な圧縮により発生した複雑な迷路状のストライプパターンである。柔らかい基板材料はポリジメチルシロキサン(PDMS)ゴムであり、その表面上に白金薄膜が載っている構造である。ここでのパターンの変化は、空間波長は殆ど一定のまま、表面各点でのストライプの方向が段階的に圧縮ひずみの大きさに応じて圧縮方向に次々に反転していく挙動である。すなわち周期 $1\mu\text{m}$ 程度の微小な表面凹凸構造が、巨視的な圧縮ひずみによって準可逆的に可変であることを示す。従来の微細加工により作製された微小構造の多くは静的(すなわち“動かない”)であるのに対し、この皺構造は“動かせる”微小凹凸構造と言え、この微小構造の可変性を活かす応用が期待される。

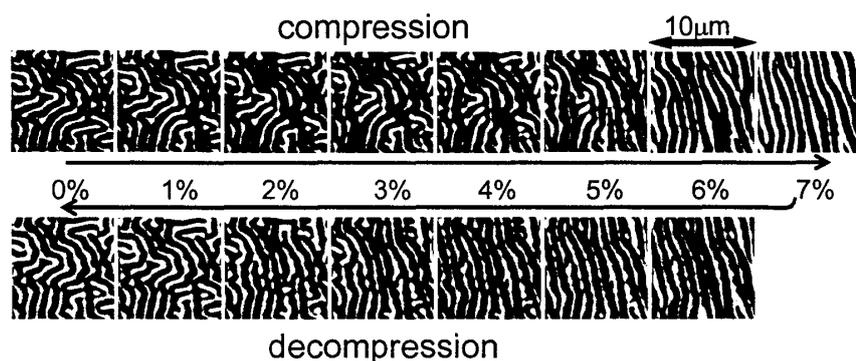


図1. 微小な皺の迷路状のトライプパターンの1軸圧縮応力摂動サイクル(圧縮－抜圧縮)による変化の例[14].

更に結果をよく観察すると、圧縮ひずみを元の状態(圧縮していない状態)に戻していくと、ヒステリシスを示しながら元のパターンに戻るという挙動を見出した。本稿での論点はこの“元のパターンに戻る”という形状記憶の形成機構についてである。本稿ではそれがPDMSの熱誘起の塑性的な変形・流動と関係していることを示唆する実験[16]について概説する。ヒステリシスについてはここでは立ち入らないので文献[14,15]を参考にして頂きたい。以下では、実験方法(皺の作製方法、摂動の方法)、実験結果と考察(ストライプパターンの方向特性の変化に注目)を述べ、最後に全体をまとめる。

2 実験方法・解析法

平滑な表面をもつ直径 10mm, 厚さ 5mm の円柱状の PDMS(ポリジメチルシロキサン)ゴム上にスパッタ蒸着により白金 10nm 程度の硬い膜を作製する(図 2(a), (b)). 薄膜が形成される際に PDMS が熱により等方的膨張状態にあり, その後室温に冷却される時に PDMS が等方的に収縮することで薄膜に 2 次元等方的な圧縮応力がかかり, 皺が発生する. この材料の組み合わせと膜厚では特性空間波長は約 $1\mu\text{m}$ である.

1 軸圧縮を加える場合は小型万力を用いてゆっくりとひずみを変化させる(最大ひずみ 7%程度)(図 2(d))[14]. 熱的摂動は恒温装置にて温度を調節し 150°C で 10 分保ち, その後 20°C の室温で放置し, 冷却する(10 分で 20°C まで下がる)(図 2(e)). 図 2(f)に示すような, 過熱冷却と 1 軸圧縮—抜圧縮を組み合わせたシーケンスも用いた.

各摂動過程で, 光学顕微鏡によりストライプパターン像を撮り, ストライプの方向特性を解析する. その手法の詳細は割愛するが[20, 14], 画像の各位置で定義される(図 2(c))ストライプの方向(角) θ を求める. これは皺を 2 次元波と考えた場合の波の方向に相当する. 各画像におけるその θ の分布(ヒストグラム)を見ることで, ストライプパターンの統計的な方向特性が容易に議論できる.

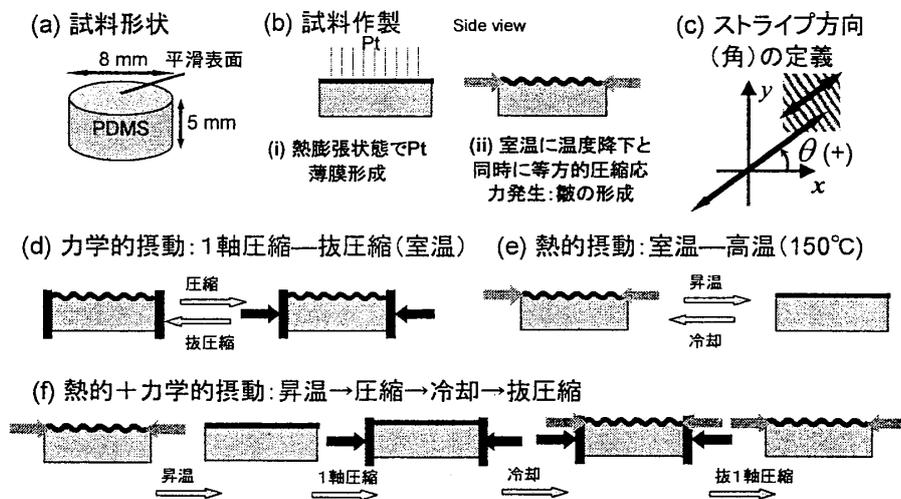


図 2. (a)試料形状, (b)試料作製方法, (c) θ の定義, (d)-(f)それぞれの摂動の方法.

3 実験結果・考察

図 2(b)によって作製された直後の試料のパターンは図 3(a)に示すような迷路状の複雑なストライプパターンとなる. この試料に室温で 1 軸圧縮—抜圧縮を加えると, 図 1 のような挙動(ヒステリシスを伴うが, 元のパターンに戻る挙動)を示すことは前述の通りである. これは, 外部圧縮がない場合にはこの元のパターンが唯一のアトラクター(エネルギー極小点)で

あることを示す. この試料に図 2(f)に示す熱的・力学的摂動を組み合わせた摂動シーケンスを与えた場合のパターンの変化を図 3(a)-(c)に示す. 150°Cの状態では PDMS が膨張しているので7%の1軸圧縮下でも皺は形成されない(そのため画像は示さない). まず, 圧縮下で形成されるパターンは圧縮方向に比較的揃った単純なストライプ状である(図 3(b)). その状態から抜圧縮した後は, 図 3(c)のように分布ピークが2つの方向成分を持ち, それぞれがドメインを形成しているような特徴的なパターン(2方向ストライプ)となる.

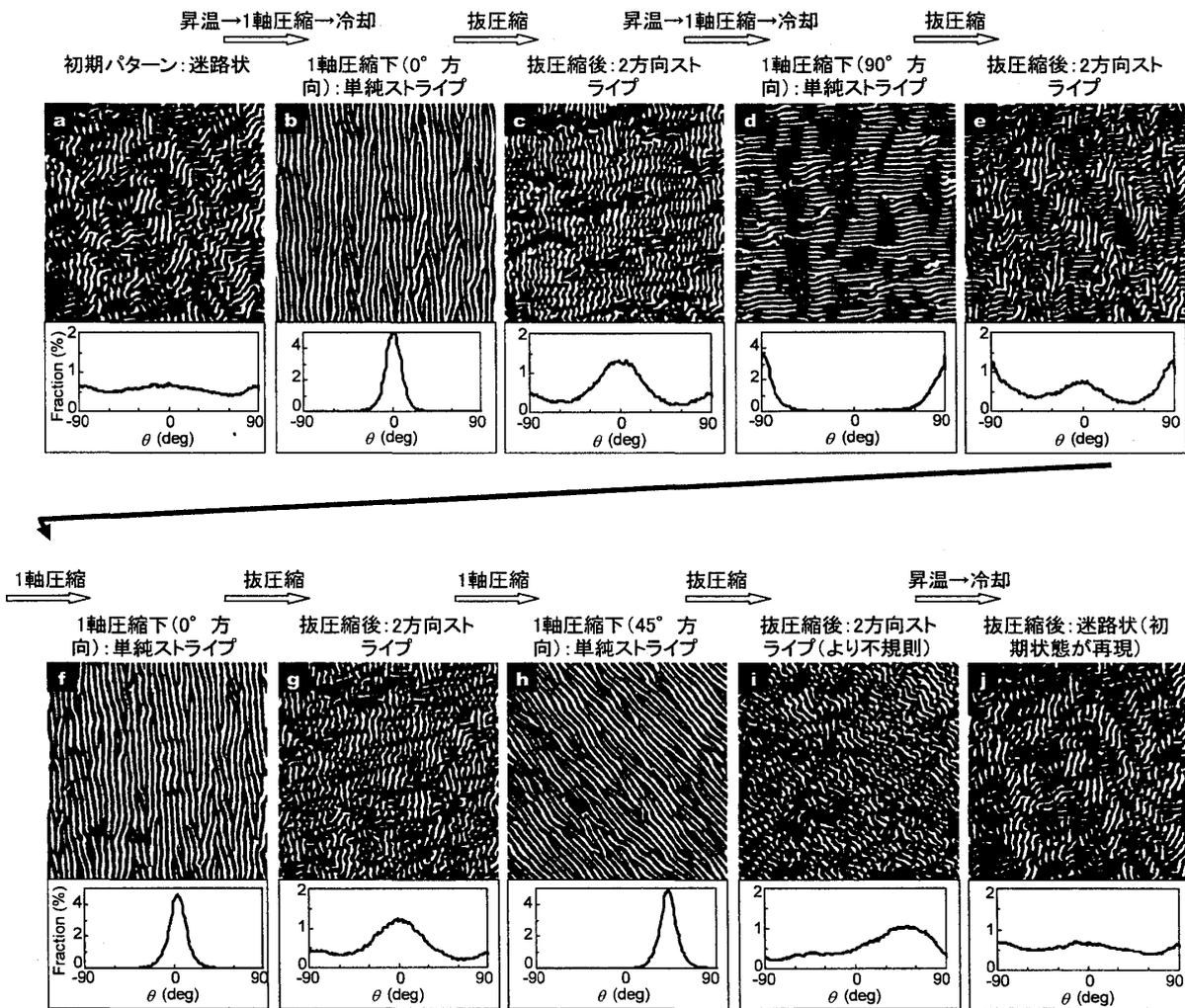


図 3. 一連の摂動シーケンスの過程における同じ試料・場所($38^2 \mu\text{m}^2$)の光学顕微鏡像とストライプ方向分布ヒストグラム. 白黒のコントラストは表面の凸凹に対応している.

この結果は, 以下に説明するが, 図 1 に示されるパターンの記憶がどの段階で形成されているのかを示唆する重要なものである. 図 2(f)の摂動シーケンスは, 昇温—冷却過程を除けば1軸の圧縮—抜圧縮過程であるが, その熱的摂動があるために元の図 3(a)の迷路パター

ン(唯一のアトラクターであった)に戻らないということである(すなわち, 新たなアトラクターに落ち込むということである). つまり熱的摂動が記憶(アトラクター)の形成と関係していることになる. この結果を説明するための仮説的シナリオは, “昇温時に記憶が消され(または, 弱められ), 冷却時にその圧縮状態(等方的か 1 軸的か)に依存して自発形成してくる皺の形状そのものが記憶される”ということになる.

形状が記憶されるということは何らかの塑性変形が起こり, それが固定化されているということであるが, その塑性変形は PDMS, 若しくは PDMS と金属薄膜を含めた表面付近で起こっていると推定される. 室温から150°C程度の温度変化に対する粘弾性(特に粘性)の感度は高分子である PDMS のほうが高いので, PDMS において塑性変形が起こっていることになる. その変形の駆動力は, 皺の形成そのものである. つまり平坦な表面が圧縮応力によって曲がるという皺の形成過程で, PDMS は, ある場所では上に引っ張られ, ある場所では下に押し付けられという状況が起こるが, 皺形成の初期では温度がまだ高いので粘性が低くなり, その変形に応じて PDMS 中に弾性変形と共に僅かな流動(塑性変形)が起こる. その後, 温度が下がり粘性が上がることで PDMS の流動は見かけ上なくなり(凍結され), 発生した皺パターンそのものに対応する PDMS の塑性変形が固定化されることになる(図 4). PDMS 弾性体は一般にその字の通り弾性体と近似でき, そのように認知されているが, 厳密には粘弾性体であり, 実際に熱誘起の塑性変形は大きな試料によって僅かだが確認している. 以下ではさらに摂動を与えて, このシナリオの検証を行なう.

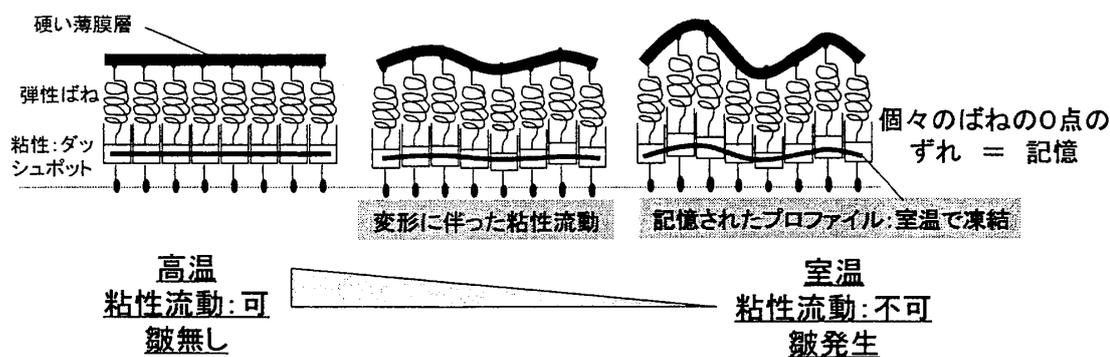


図 4. PDMS における塑性変形に関わる記憶パターン形成のメカニズムの概念図.

上記のシナリオによると, 図 2(f)の摂動シーケンスの間に記憶されるパターンは図 3(b)の単純ストライプということになる. そのため, その状態から抜圧縮するということは, その単純ストライプが記憶された状態に逆らって, 圧縮していた方向に直交する方向への 1 軸圧縮を加えることと定性的には同じである. この結果生じた 2 方向ストライプは, あらかじめ

め揃ったストライプに直交方向から1軸圧縮を加える系[15]でも見られた。

続いて、図3(c)から図2(f)の摂動シーケンスを1軸圧縮方向を変えて繰り返すが、この結果は定性的に図3(a)~(c)の結果と同じく2方向ストライプを与える。差異はその方向特性(高い分布ピークの方)が1軸圧縮方向に依存して変わるということである。この結果は圧縮方向によって異なる状態の記憶が可能であり、また記憶の書き換えが何度でも可能であることを示しており、上記のシナリオと矛盾しない。

次に、図3(e)の状態から1軸圧縮—抜圧縮の摂動を与えることでのこの状態の室温での安定性を観察した。図3(g)は抜圧縮後のパターンであり2方向ストライプを示すが、重要な点は、このパターンが図3(e)と異なるという点である。すなわち、図3(e)の状態は、初期の図3(a)のような強い記憶・アトラクター(図1のように圧縮—抜圧縮後に元に戻るという記憶)を有していないということを示す(アトラクターが複数存在する：多局所安定点)。

さらに図3(g)から室温で直前とは異なる方向へ1軸圧縮—抜圧縮の摂動を与える。図3(i)は抜圧縮後のパターンであり、再び2方向ストライプを示すが、これも元の状態図3(g)とも別のどれとも異なるパターンとなっている。この結果は、図2(f)の摂動シーケンスを与えた後のパターンは室温での1軸圧縮—抜圧縮摂動の圧縮方向によって様々なパターン(多数のアトラクター)に何度でも可変であることを示す。これは図1のように圧縮をかけた場合にのみパターンが変化する系(記憶されたパターンが再現される系)と対照的な挙動である。この差異は前述のように、記憶されているパターンが1軸圧縮下で形成されるか、等方的圧縮下で形成されるかに依存している。すなわち、1軸圧縮下で形成される記憶は、抜圧縮後の外部応力が無い状態では、アトラクターとして機能していないということである。

さらに様々な摂動後のパターンに昇温—冷却のみの熱的摂動を加えると、図3(j)のパターンが得られる。ここで興味深いことに、このパターンは初期のパターン図3(a)とほぼ同じである(加熱時間を1日と長くしても結果は同じであった)。この結果が意味するのは、図3(a)のパターンの記憶(もしくはそのパターンを誘起する何か)は摂動中も保存されているということである。この熱的・力学的摂動に対しても不変である記憶形態として考えられるのは、表面付近の微視的な粗さや密度分布による僅かな不均一性がある。この不均一性は、皺が形成されていく初期の段階で応力集中などを起こし、迷路状ストライプを形成するうえで重要だと考えられる。この不均一性を数値シミュレーションで考えると、初期に与えるランダムで微小な表面形状となり、全く同じ初期状態を与えれば発生するストライプパターンは全く同じものになるということに対応する。また、図3(j)のパターンは図1のような、室温での力学的摂動に対する安定性、すなわちそれ自体の記憶を有することも確認している。そのため昇温—冷却のみの熱的摂動はパターンを初期の状態(パターン及びその記憶状態)にほぼ完全に戻すことが可能であることが示された。

4 まとめ

高分子弾性体の僅かな塑性変形, 皺パターンの自発形成, そのパターンの記憶が相互に関連する実験例を示した. 具体的には, シリコンゴム(PDMS)上の白金薄膜に自己組織的に発生する微小な皺パターンの熱的・力学的摂動に対する応答を観察することで, パターンの記憶がPDMS中の塑性流動に関係していることが示された. その塑性流動は高温から室温に冷却していく過程において, 皺の形成によって駆動され, 冷却後に凍結されることで室温において記憶として保持されるというシナリオが提示され, その他の摂動の結果はそのシナリオと矛盾しない. また, このシナリオに沿ったモデル[14,16,18]について本稿では割愛したが, 新たに発生するストライプの方向特性については実験に定性的に合う結果を得ている. 今後の課題は, 温度変化を伴わない(塑性変形の起こらない)皺の形成過程, すなわち室温で等方的に圧縮することで皺を発生させる系を構築し, 図1の挙動がみられない(記憶が形成されない)ということを確認することである. また, 柔らかい基板の温度依存する粘性を含んだモデルを構築し, 皺の形成過程を再現することも興味ある課題である.

参考文献

- [1] P. Ball "The Self-Made Tapestry" (Oxford Univ. Press, New York, 2001).
- [2] H. G. Allen, *Analysis and Design of Structural Sandwich Pannels*, (Pergamon, New York, 1969).
- [3] D. Moldovan and L. Golubovic, *Phys. Rev. Lett.* **82**, (1999) 2884.
- [4] E. Cerda and L. Mahadevan, *Phys. Rev. Lett.* **90**, (2003) 74302.
- [5] R. Huang and Z. Suo, *J. Appl. Phys.* **91**, (2002) 1135.
- [6] Z. Huang, W. Hong, and Z. Suo, *Phys. Rev. E* **70**, (2004) 030601(R).
- [7] N. Uchida, *Physica D* **205**, (2005) 267.
- [8] N. Sridhar, D. J. Srolovitz, and Z. Suo, *Appl. Phys. Lett.* **78**, (2001) 2482.
- [9] N. Bowden, et. al. *Nature* **393**, (1998) 146.
- [10] D. B. H. Chua, H. T. Ng, and S. F. Y. Li, *Appl. Phys. Lett.* **76**, (2000) 721.
- [11] W. T. S. Huck, et. al. *Langmuir* **16**, (2000) 3497.
- [12] C. M. Stafford *et al.* *Nature Mater.* **3**, (2004) 545; C. Harrison *et al.* *Appl. Phys. Lett.* **85**, (2004) 4016.
- [13] J. Genzer and J. Groenewold, *Soft Matter* **2**, (2006) 310.
- [14] T. Ohzono and M. Shimomura *Phys. Rev. B* **69**, (2004) 132202.
- [15] T. Ohzono and M. Shimomura *Langmuir* **21**, (2005) 7230.
- [16] T. Ohzono and M. Shimomura *Phys. Rev. E* **72**, (2005) 25203.
- [17] T. Ohzono, S. Matsushita and M. Shimomura *Soft Matter* **1**, (2005) 227.
- [18] T. Ohzono, and M. Shimomura *Jpn. J. Appl. Phys.* **21**, (2005) 1055.
- [19] T. Ohzono and M. Shimomura *Phys. Rev. E* **73**, (2006) 40601(R).
- [20] D. A. Egolf, I. V. Melnikov and E. Bodenschatz *Phys. Rev. Lett.* **80**, (1998) 3228.