行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

(PDMS/Au/PDMS)三層薄膜引發微波紋的形成及機制(第 2 年)
研究成果報告(完整版)

計 畫 類 別 ：個別型
計 畫 編 號 ：NSC 96-2221-E-032-011-MY2
執 行 期 間 ：97 年 08 月 01 日至 98 年 07 月 31 日
執 行 單 位 ：淡江大學機械與機電工程學系

計 畫 主 持 人 ：林清彬

計畫參與人員：碩士班研究生-兼任助理人員：蔡秉叡
碩士班研究生-兼任助理人員：劉育仁

公 開 資 訊 ：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 98 年 08 月 09 日

行政院國家科學委員會補助專題研究計畫成果報告

PDMS/Au/PDMS 三層薄膜引發微波紋的形成及機制

計畫類別：■ 整合型計畫
計畫編號：NSC- 96－2221－E－032－011－MY2
執行期間：96 年 08 月 01 日至 98 年 07 月 31 日
計畫主持人：林清彬 淡江大學機械與機電工程學系
計畫參與人員：林金龍、薛惠中、劉育仁、蔡秉叡 淡江大學機械與機電工程學系
成果報告類型(依經費核定清單規定繳交)：■完整報告

本成果報告包括以下應繳交之附件：
□赴國外出差或研習心得報告一份
□赴大陸地區出差或研習心得報告一份
□出席國際學術會議心得報告及發表之論文各一份
□國際合作研究計畫國外研究報告書一份

處理方式：立即公開查詢

執行單位：淡江大學機械與機電工程學系

中 華 民 國 98 年 8 月 9 日

目　錄

中文摘要.....I
英文摘要.....II
1. 前言、研究目地及文獻探討.....1
2. 研究方法.....2
2.1 PDMS 薄膜製作.....2
2.2 微波紋試片製作.....2
2.3 表面形態觀察及特徵尺寸量測.....3
2.4 PDMS/Au/PDMS 三明治薄膜之微波紋.....4
3. 結果與討論.....5
3-1 微波紋的形成機制.....5
3-2 微波紋結構的缺陷.....7
3-2.1 類差排(Dislocation-like).....7
3-2.2 裂痕(Crack).....8
3-2.3 排向表面裂縫(Oriented surface crack).....8
3-3 拉伸應變對漣漪結構特徵尺寸之影響.....10
3-4 回復應變對漣漪結構特徵尺寸之影響.....12
3.5 PDMS/Au/PDMS 薄膜之第三層 PDMS 膜厚對波紋型態的影響.....14
3.6 類金字塔波紋.....16
3.7 不同角度的拉伸對差排運動機制及微波紋應力交互作用的影響.....17
4. 結論.....21
5. 參考文獻.....22
6. 自評.....23
7. 附錄.....24

中文摘要

本研究第一年提出一種可製造大面積微波紋之新穎製程，將聚二甲基矽氧烷(PDMS)薄膜給予拉伸及固定其應變，於薄膜表面濺鍍沈積一層金鍍層，接著經應變回復及自我組裝後，可均勻在薄膜表面形成一微波紋結構。微波紋結構在形成過程中,會在PDMS薄膜內俱強度較弱之分子鏈結構、雜質或微孔洞處，產生類差排、裂痕及排向表面裂縫等缺陷。本研究同時探討拉伸應變(30%、50%、70%、90%及110%)鍍金層厚度約(34±5Å及80±7Å)與應變回復量(10%-100%)對微波紋結構之波長影響。實驗結果發現，微波紋結構之波長隨拉伸應變及應變回復量增加而減小；隨金鍍層厚度增加而增加。另外，PDMS薄膜給予雙軸向均勻拉伸應變後，平貼及拘束於光滑之聚甲基丙烯酸酯平板上及給予鍍金，接著藉由PDMS薄膜與聚甲基丙烯酸酯界面間之不同摩擦阻抗及異方向性應變回復，得到一種波長和振幅不等及型態不規則之微波紋結構。

本研究第二年為了想了解彈性體PDMS與鍍金層間因楊氏係數不同所引發微波紋的成型與機制，在 PDMS 表面濺鍍一層金鍍層後，隨即覆蓋不同厚度之第三層 PDMS，探討第三層的厚度對微波紋型態的行成影響，發現第三層厚度較第一層薄時，能形成大面積的微波紋；第三層厚度較第一層厚時，則會形成人字形及不規則的微波紋。若改變第三層薄膜材料為聚醋酸乙烯樹酯，及透過剝離聚醋酸乙烯樹酯所引發的機械應力，可成功製造出類金字塔微波紋。對俱微波紋的 PDMS 薄膜施加與原微波紋不同角度(θ°)之拉伸應力，探討類差排運動機制及微波紋應力的交互作用時，發現當 $78^{\circ}<\theta^{\circ}\leqq 101^{\circ}$時，兩方向應力會相互重疊，且因挫曲形成之波峰與波谷會相互消長，而形成類網狀微波紋，波紋運動皆以網格點為基本單位，且沒有類差排運動的跡象；當 $0^{\circ}<\theta^{\circ}\leqq 77^{\circ}$及 $102^{\circ}<\theta^{\circ}\leqq 180^{\circ}$時，微波紋因收縮方向改變而開始產生類差排運動，隨著拉伸應力的增加微波紋會產生兩次以上的暫穩態（波紋大規模具週期性），最後形成的人字形微波紋之夾角比 $78^{\circ}<\theta^{\circ}\leqq 101^{\circ}$還小。另外，由此運動的觀測可知，類差排會因收縮應力方向改變而開始運動及形成 Y 差排。

關鍵字:聚二甲基矽氧烷；拉伸；微波紋；類差排

Abstract

A novel manufacturing process to make a micro-ripple structure on the Polydimethylsiloxane (PDMS) film has been developed. A PDMS film with constrain tensile strain and deposited with gold film on the surface of the PDMS film by sputtering, and then released the tensile strain, the micro-ripple structure was formed on the surface of the PDMS film. During the history of the micro-ripple structure was formed, the dislocation-like, crack and oriented surface crack easily happed in the week structure、impurity and microvoids of the micro-ripple structure. The study also probed into the effect of tensile strain, thickness of gold film and recovery strain on the wavelength of the micro-ripple structure. The wavelength of the micro-ripple structure decreases with increasing tensile strain (30%, 50%, 70%, 90%, and 110%) and strain recovery (10%-100%), and increases with increasing thickness of gold film(34±5Å and 80±7Å). Besides, we make an irregular micro-ripple structure and unequal wavelength and amplitude on the surface of the PDMS film, when the film with a forced elongation uniformly in bi-axial direction lies on a Poly (methyl methacrylate) sheet.

In this study, the pyramid-like micro-ripples, movement of dislocation-like and net-like micro-ripples are discovered by changing the method of applying force. Coating a third layer of PDMS with different thickness supplied the contracting stress and found out the contribution of stress in the third layer. The third layer was also replaced by polyvinyl acetate adhesive for it is ablated easily. After that, the fracture surfaces were shown and pyramid-like micro-ripples appeared with the fracture surfaces shoved by the released the stress. Apparently, the degree of second axial force we applied on PDMS with micro-ripples influences the movement of micro-ripples very much. As $78° < \theta° \leqq 101°$, the net-like micro-ripples appeared owing to the overlaps of biaxial compressive forces, and none of movement of dislocation-like existed. Besides, the movement of net-like micro-ripples was based on the unit of grid points. As $0° < \theta° \leqq 77°$ and $102° < \theta° \leqq 180°$, the change of contracting force resulted in the movement of dislocation-like. There were more than two times of temporary stable states during the stress increased. The reason for the formation of Y dislocation was also confirmed.

Keywords：PDMS；Tensile；Micro-ripple；Dislocation-like

1. 前言、研究目地及文獻探討

近年來研究發現在適當的高分子材料表面進行金屬薄膜沈積，可以得到各種微奈米級的微波紋(Ripple)結構。這種利用自我組裝(Self-assembled)大面積圖案的製程，大幅降低了微波紋製程的複雜性及相對成本。先前有關微波紋之製作方法包括:(1)離子轟擊法:Navez等人[1]使用離子束轟擊玻璃表面而產生微波紋的圖案，並發現微波紋的形成方向和離子束的入射方向垂直。Park等人[2]利用離子濺鍍沖蝕(Erosion)金屬及半導體等材料表面，可以得到如微波紋、量子點(Quantum dots)、量子洞(Quantum holes)及量子線(Quantum wire)等微奈米結構。這種微奈米的結構是由於各種不同的自我組裝機制所致，如應變和成長動力學(Growth kinetics)的影響。另外，藉由改變離子束的入射角及劑量，可控制想要得到的圖案尺寸。(2)雷射照射法[3]:將雷射光照射在金屬、半導體及介電質等材料上，因雷射劑量在基材表面的分佈不均影響了融損的功效及入射雷射光束在粗糙表面隨機的散射，導致形成浪峰或山谷之週期性結構。(3)薄膜沈積和熱應力:Bowden等人[4]在加熱的聚二甲基矽氧烷薄膜表面，使用電子束沈積法在薄膜表面上先沈積一層厚度約5nm的鈦或鉻薄膜，再沈積一層厚度約50nm的金薄膜後給予冷卻，待冷卻至室溫，隨著試片的收縮會在試片表面各處產生了約20-50μm不等的波紋結構。根據Bowden等人[5]將PDMS薄膜加熱，再使用氧電漿在表面形成一層既薄又硬的矽酸鹽層(Silicate layer)後予以冷卻至室溫，在冷卻至室溫之過程中，冷卻收縮的PDMS薄膜使矽酸鹽層受到壓縮應力，不易收縮的矽酸鹽層為了達到平衡狀態，會以產生挫曲(Buckling)的形式來釋放此壓縮應力，而形成波長約0.5-10μm的波紋，而波紋之波長、振幅和圖案形狀，可由PDMS的加熱溫度和氧化時間決定。(4)機械拉伸法:VolynskII等人[6]使用離子濺鍍製程在不同的橡膠或高分子基材表面蒸鍍一層白金或金鍍層，再利用拉伸和收縮使基材表面產生類似波紋的圖案，其中在拉伸時波紋會朝著拉伸方向，在收縮時波紋則會轉向垂直收縮方向，而波紋的波長主要受金鍍層的厚度和基材的剛性影響。根據Katzenberg等人[7]將PDMS薄膜拉伸30%後，以氬離子電漿照射表面，經過離子轟擊後，不僅造成大分子主鏈斷裂，取而代之的鍵結是薄薄的表面層；剩下的自由基在重新交鏈前會沿著大分子碎片方向放鬆。由於破裂、放鬆和重新交鏈的交替作用，使得在氬離子作用下得到的薄層覆蓋在PDMS表面是呈完全放鬆的狀態，隨後將PDMS試片去除應力，使得未照射氬離子之PDMS開始回復到原來的位置。相對的PDMS表面的薄層受到壓縮應力作用而產生了波紋，其中波紋波長約100 nm到幾μm，振幅則約250 nm。本研究第一年主要探討PDMS薄膜施以不同均勻拉伸應變量與不同形式的應力拘束，接著濺鍍一層金薄膜在此拉伸狀態的PDMS薄膜表面，最後經應變回復後，在PDMS薄膜表面產生微波紋結構。研究中並探討不同拉伸應變、金鍍層厚度及應變回復量對微波紋結構之波長及振幅影響，其中微波紋結構之波長量測係利用光學干涉原理，將得到的干涉亮點間距換算成波長，再和AFM量得之數據作比對而得之。

但實際上在製造大面積的微波紋時，要精準控制微波紋的型態並非如此簡單，因此我們必須藉著對各式樣的微波紋成形的機制需更深入的了解，因此本研究第二年乃繼續進一步探討應力對微波紋成形機制的影響。首先在PDMS表面濺鍍一層金鍍層，隨即覆蓋第三層PDMS及給予熱固後，釋放所有殘留應力，並透過第三層PDMS厚度的改變來控制所施加應力，進一步了解第三層PDMS膜厚對微波紋型態的影響。同時使用聚醋酸乙烯樹脂取代第三層PDMS薄膜，再藉由聚醋酸乙烯樹脂剝離時，所提供的正向及平面剪應力，進而改變微波紋的型態。另外，更進一步對已俱波紋的PDMS薄膜施加與原波紋不同角度之拉伸應力，探討類差排運動機制及微波紋應力的交互作用。

2. 研究方法

2.1 PDMS 薄膜製作

PDMS溶膠調製係將PDMS預聚物(Prepolymers)(Sil-More Industrial Ltd；Sylgard-184)和硬化劑(Curing agents)(亞太國際電子器材股份有限公司，SU-8)，以重量百分比15：1給予均勻混合後，置入真空系統中抽真空半小時，以消除溶膠混合時所產生的氣泡。PDMS薄膜製作係使用旋轉塗佈機以兩段轉速行之，第一段轉速：100 rpm轉30秒，第二段轉速：300 rpm轉30秒，使PDMS溶膠能均勻塗佈在乾淨的矽晶片上，待固化及自矽晶片離型脫模後製得厚度約200μm之PDMS薄膜。

2.2 微波紋試片製作

將PDMS薄膜裁切成如圖1之拉伸試片，接著將PDMS拉伸試片置於拉伸治具見圖2，分別依30%、50%、70%、90%及110%的伸長率給予均勻拉伸及拘束固定後，再置入濺鍍機(Hitachi E-1010)中，在真空度10pa以下及電流10-20mA間的濺鍍條件下，分別濺鍍厚度約34±5Å及80±7Å之金鍍層後，試片給予應力回復，得到微波紋的結構。

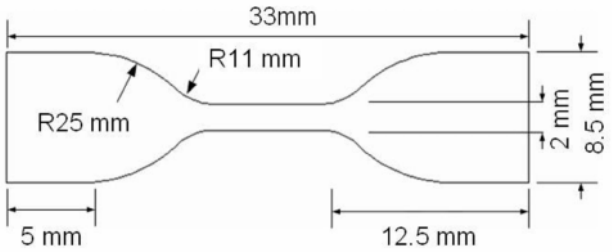

圖1 拉伸試片示意圖

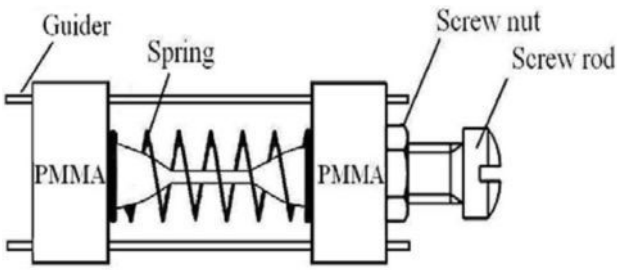

圖2 拉伸治具示意圖

將PDMS薄膜給予雙軸向均勻拉伸5%伸長率後，平貼於表面光滑之聚甲基丙烯酸酯(PMMA)板材(奇美公司)上，再使用四方形方框拘束該薄膜於平板上，拘束後之PDMS薄膜置入濺鍍機，在真空度10pa以下及電流10-20mA間的濺鍍條件下，濺鍍厚度約56±7Å之金鍍層，最後去除拘束應力，將PDMS薄膜自PMMA板材取下，得到不規則微波紋的結構。

2.3 表面形態觀察及特徵尺寸量測

將單軸向及雙軸向應力釋放後之PDMS試片，使用OLYMPUS (B071)光學顯微鏡，觀察拉伸試片標距間之薄膜表面形態。另外，將單軸向及雙軸向應力釋放後之PDMS薄膜平貼於4吋矽晶片上，使用DIGITAL INSTRUMENT D3000原子力顯微鏡量測薄膜之特徵尺寸及表面形態。使用JDXU-1144P（He-Ne laser, 632.8nm）氦氖雷射之繞射實驗裝置，檢測及觀察PDMS薄膜在作應力回復過程中微波紋結構之波長改變量，光學干涉示意見圖3。光學干涉實驗首先將伸長率110%之PDMS拉伸試片予以拘束固定， 並在PDMS拉伸試片上分別濺鍍不同厚度(34±5Å與80±7Å)之金鍍層，試片和屏幕之距離為37.5cm，將雷射光束垂直照射在PDMS拉伸試片標距間距之中央後，依10%、20%、30%、40%、50%、60%、70%、80%、90%及100%給予應力回復，並逐一拍攝及量取PDMS拉伸試片在應力回復後，於屏幕上投射之亮點
間距，並用下列公式計算漣漪之波長D ：

$$D = \frac{\lambda \times \mathrm{L}}{d}$$

其中D ：微波紋之波長

d ：亮點之間隔距離

λ ：雷射之波長

L ：試片至屏幕之距離

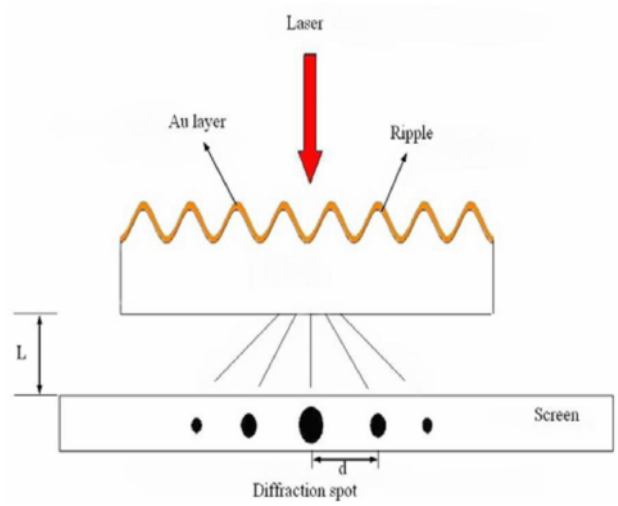

圖3 雷射光照射俱微波紋結構PDMS之繞射示意圖

2.4 PDMS/Au/PDMS 三明治薄膜之微波紋

將PDMS預聚物及交鏈劑以15:1的重量比調配，攪拌三十分鐘，讓預聚物與交鏈劑充分均勻混合，接著置入真空瓶中抽氣，確保PDMS中氣泡完全排除。之後，將PDMS旋鍍在乾淨的矽晶片上，再置入真空瓶中抽氣，除去在塗佈過程中產生的氣泡後，放入100℃高溫爐，以升溫速率5℃/min，烘烤60分鐘，製得292±9μm PDMS薄膜。接著將PDMS薄膜固定在治具上，在真空度10Pa、電流10mA的參數下使用濺鍍機在薄膜表面鍍上1100±100nm厚之金鍍層。接著進行三個獨立實驗: a.將第三層PDMS薄膜澆鑄在鍍金層上，且維持第一層PDMS的厚度，之後，置入真空瓶中抽氣，確保第三層的PDMS中氣泡完全排除，接著在100℃高溫爐中固化1小時，第三層PDMS薄膜厚度的改變範圍自395±9到135±3μm。本研究使用V字型治具提供單軸向預拉伸應力，使用V字型治具的理由係V字型治具有明確的轉折邊界，能提供較固定的預拉伸應力。同時我們也探討鍍金層及上下兩層PDMS厚度同時減小(鍍金560±100nm及PDMS厚度86±4μm)時對波紋型態之改變；b.使用聚醋酸乙烯樹脂取代第三層的PDMS，然後固定在四方型治具於室溫下固化三天，接著藉由撥除聚醋酸乙烯樹脂時，所提供的正向及平面剪應力，觀察對波紋型態的改變；c.將已俱波紋的PDMS薄膜施加與原先波紋不同角度(θ)的拉伸應力，探討類差排運動機制及微波紋應力的交互作用。

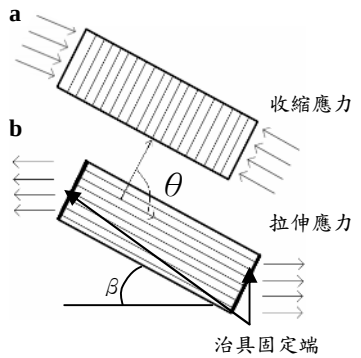

圖 4. θ 角為第一(a)與第二(b)方向波紋之間的夾角

其中θ的定義為第一與第二波紋方向所夾的角度見圖.4，β為試片與平行方向所夾的角度，平行方向指的是拉伸狀態下之固定特定值。自我組裝波紋微結構之觀察則使用光學顯微鏡(Olympus B71)，電子掃描顯微鏡(SEM)(HITACHI S-3000H)和裝置數位設備之原子力顯微鏡(NS3a controller with D3100)(AFM)。

3. 結果與討論

3-1 微波紋的形成機制

本研究提出一種自我組裝製程，在PDMS薄膜表面形成大面積的微波紋結構，其微波紋結構形成之機制見圖5。首先將PDMS薄膜施予單軸向拉伸及固定其應變，見圖5(a)，此時拉伸應力會儲存在PDMS薄膜內之分子鏈，而處於拉伸狀態之分子鏈會沿拉伸方向作優選方位排向(Orientation)；接著，將金濺鍍在拉伸狀態的PDMS薄膜表面，見圖5(b)。當金薄膜沈積於拉伸狀態的PDMS薄膜表面時，由於PDMS俱低的表面能(δS為22．8mJ/m^2)，使得金薄膜和PDMS薄膜間，只有凡得瓦力(Van der waals force)與靜電力相互作用的物理吸附(Physical-adsorption)。另外金薄膜厚度約34±5Å和80±7Å約為PDMS薄膜(約200μm)之10^{-5}倍，且金的楊氏模數(E=82Gpa) 大於PDMS 薄膜的楊氏模數(E=0.604MPa)，由於二者材料的楊氏模數相差很多，因此在去除固定拉伸應變之拘束後，PDMS薄膜內處於應力狀態之分子鏈會回復至最低能量之捲曲狀態(Coiled state)，此時回復應力將引發金薄膜與PDMS薄膜界面間產生壓縮應力；若以力矩平衡的觀點，金薄膜對PDMS薄膜俱應力拘束，當PDMS薄膜之回復應力克服金薄膜的拘束應力及二者間界面殘留之拉伸應力時，將使得薄膜產生變形，進而使系統總自由能達到穩定。此外，金鍍層係濺鍍在PDMS薄膜拉伸試片之標距內，藉由應力回復過程均勻的應力傳遞，使得薄膜能均勻變形，進而得到俱規則排列的波浪形狀，稱之為微波紋結構(Micro-ripple structure)見圖5(c)。但若金鍍層厚度較厚時，因平面應變(Plane strain)效應使金薄膜延展性降低，所以當PDMS薄膜受到應力回復時，將使得金薄膜易在波峰附近產生多處撕裂，甚至從PDMS薄膜表面剝離見圖5(d)。

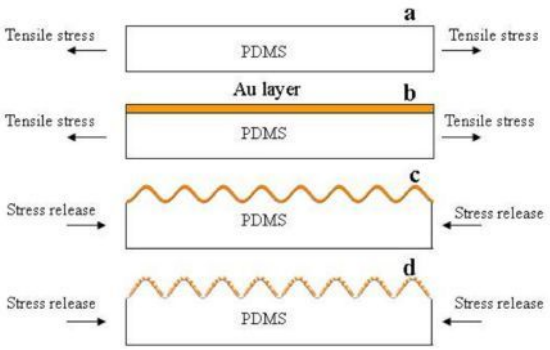

圖5 微波紋形成機制之示意圖(a) 將PDMS薄膜作單軸向拉伸；(b)PDMS薄膜表面濺鍍一層金鍍層；(c)應力回復後產生微波紋結構；(d)鍍層較厚時波峰處

產生的金鍍層撕裂

將厚度200μmPDMS薄膜施予50 %單軸向之拉伸應變後給予應變拘束，接著分別濺鍍不同厚度約34±5Å和80±7Å之金鍍層後，給予應力回復，並使用AFM觀察應力回復後PDMS薄膜表面之3D-Profile漣漪結構，分別見圖6(a)及圖6(b)，從圖中觀察到較厚金鍍層會在微波紋結構表面產生撕裂，如箭頭所示。

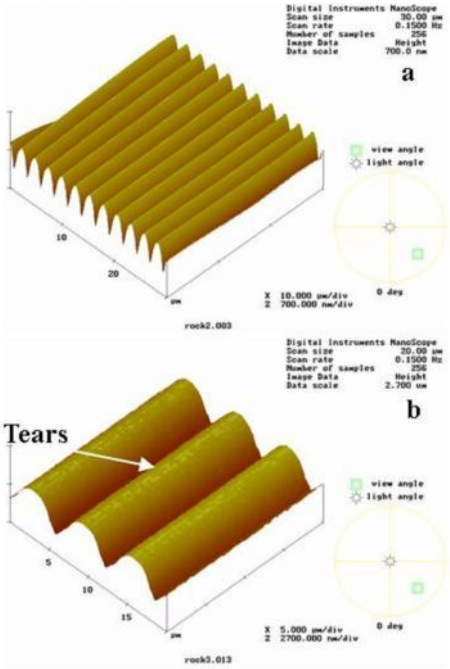

圖6 PDMS薄膜厚度200μm，拉伸應變50%，鍍金層厚度約為(a) 34±5Å；(b)80±7Å之AFM-3D Profile圖

大小不等之波長和振幅及俱不規則波形型態之微波紋稱為皺波，皺波形成之機制見圖7，將PDMS薄膜施予雙軸向的拉伸應力見圖7(a)，再平貼及拘束於一表面光滑之聚甲基丙烯酸酯平板上，濺鍍一層薄金鍍層後給予應變回復，藉由PDMS薄膜與聚甲基丙烯酸酯界面間不同之摩擦阻抗，使得PDMS薄膜無法作等方向應力回復，得到一種不規則波型之皺波型態見圖7(b)。由於在雙軸向應力回復下，引發金薄膜與PDMS薄膜界面間產生雙軸向的壓縮應力，以力矩平衡的觀點，金薄膜亦對PDMS薄膜有雙軸向拘束應力，而在PDMS薄膜的應力回復克服金薄膜雙軸向的拘束應力及二者界面間殘留應力，由於PDMS薄膜與聚甲基丙烯酸酯界面間之摩擦阻抗不相同，因此每個地方的應力回復大小不同，進而產生不規則皺波結構見圖7(c)。典型的實例，厚度200μmPDMS薄膜，給予5 %雙軸向之拉伸應變及固定其應變後，給予濺鍍一層厚度約56±7Å之金鍍層，利用上述製程得到之薄膜，經過AFM檢測所得之3D-Profile皺波結構見圖7(d)。此不等向皺波不同於等向性皺波(Isotropic wrinkling)如Groenewold等人[8]將厚平板PDMS加熱後，在其表面作電漿或UV光處理，使表面產生一層改質層(Modified layer)後再

冷卻，這時改質層因PDMS平板的熱收縮而受到壓縮應力，而熱收縮的特色就是應力沿著平面的方向作等向回復，而全方向的應力釋放造成大量的缺陷，形成所謂等向性皺波。

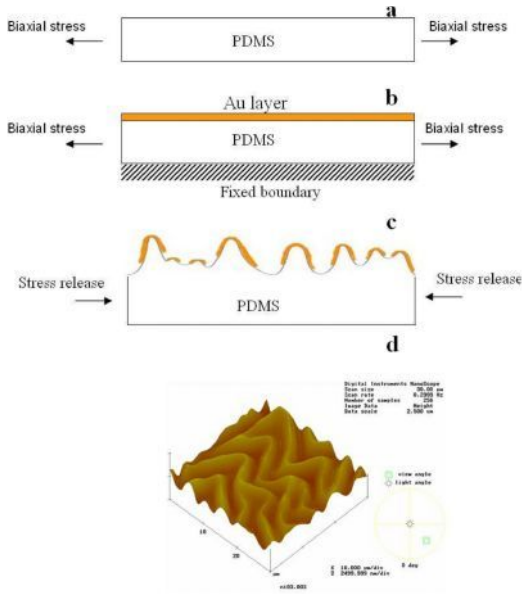

圖7 皺波形成機制之示意圖；(a)PDMS作雙軸向拉伸；(b)將已雙軸向拉伸的PDMS薄膜固定在光滑基材上及表面濺鍍一層金鍍層；(c)應力回復後產生皺波結構；(d)PDMS薄膜厚度200μm，鍍金厚度約56±7Å之AFM 3D-Profile

3-2 微波紋結構的缺陷

微波紋結構在大面積PDMS薄膜表面產生時，同時會形成下列缺陷：類差排、裂痕及排向表面裂縫，上述缺陷的型態及產生原因分述如下：

3-2.1 類差排(Dislocation-like)

200μmPDMS薄膜給予單軸向拉伸並固定其應變50%及濺鍍厚度約34±5Å之金鍍層於PDMS表面後，作單軸向的應力回復產生微波紋結構見圖8(a)，從圖中觀察到除微波紋結構外，發現微波紋波形有分叉的現象，這些微波紋分叉行為類似金屬受應力作用後，在晶格中產生的差排[7]，本研究稱此缺陷為類差排(Dislocation-like)，其形成的主要原因係由於PDMS薄膜受回復應力作用時，會沿PDMS薄膜兩端往標距中央進行擴散傳遞，若有小角度不同方位的漣漪波形作應力傳遞時，此種不同調(Incoherent)波形相遇後，會在相遇區域產生介穩結構之類差排，用來降低系統之自由能。 從圖8(b)中發現，接近分叉點的漣漪振幅逐漸變小，在分叉點兩側俱隆起的現象。

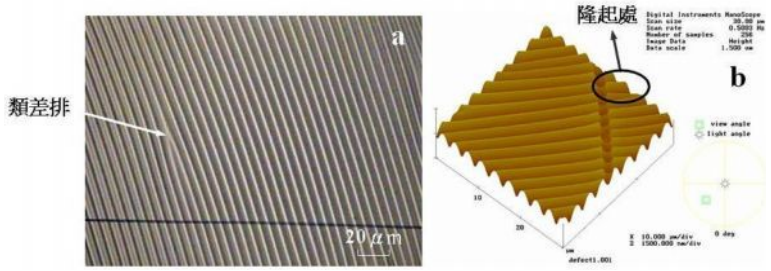

圖8 PDMS薄膜厚200μm，鍍金厚度約34±5Å，拉伸應變50%回復後產生類差排之(a)OM 照片； (b)AFM 之3D-profile

3-2.2 裂痕(Crack)

圖9為厚度200μmPDMS薄膜，給予30%拉伸應變量及固定應變後，濺鍍厚度約80±7Å之金鍍層及給予應力回復後之OM照片，由照片中觀察到除了垂直應力回復方向俱排列規則之微波紋結構外，發現兩側沒有微波紋結構的裂痕(Crack)，裂痕產生的原因係在薄膜內俱強度較弱之分子鏈結構或雜質或微孔洞處孕核裂縫，進而使裂縫成長。當裂痕成長時，兩側距離內的應力已釋放，因此在沒有應力的驅動力下，造成裂痕兩側無法形成漣漪結構。

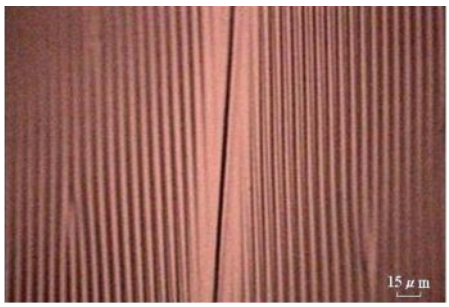

圖9 PDMS薄膜厚200μm，鍍金厚度約80±7Å，拉伸應變30%，應力回復後產生裂痕之OM照片

3-2.3 排向表面裂縫(Oriented surface crack)

根據VolynskII等人[6]橡膠拉伸後在表面沈積一層金屬薄膜，應變回復引發的壓縮應力，使得橡膠表面產生之微波紋結構排向與應變回復方向垂直，而引發的側向拉伸應力則會產生裂痕。另外，觀察到壓縮應力為漣漪形成的主因，而拉伸應力則為裂痕產生的主因。如果PDMS薄膜內之分子鏈有強度較弱的結構(Weak structure)或缺陷(如微小孔洞或雜質)，則在給予單軸向拉伸應變後及作應力回復時，所引發的側向拉伸應力，易在含有上述缺陷處之漣漪結構表面產生裂縫，本研究稱此裂縫為排向表面裂縫(Oriented surface crack)。圖10為排向表面裂縫穿過微波紋結構及其前進路線歷程所拍攝的照片，圖10及表1則為排向表面裂縫前進時間和相對應距離之關係，比對圖10及圖11之裂縫前進距離及相對應距離關係，發現在時間0到2sec期間，因排向表面裂縫前進時遇到類差排的阻礙，使其裂縫前進速度變慢V=5μm/sec；一旦完全通過類差排，裂縫前進速度則會變快V=27μm/sec見圖9中之9sec到10sec期間及對照圖11第III區，其原因係類差排為一

種排列缺陷，此缺陷在一維的有序排列中形成應變場，因此，當排向表面裂縫在前進遇到此應變場時會阻礙前進，當排向表面裂縫克服此應變場的拖曳(Drag)後會快速前進，當排向表面裂縫前進再次遇到此應變場時會再次阻礙前進。

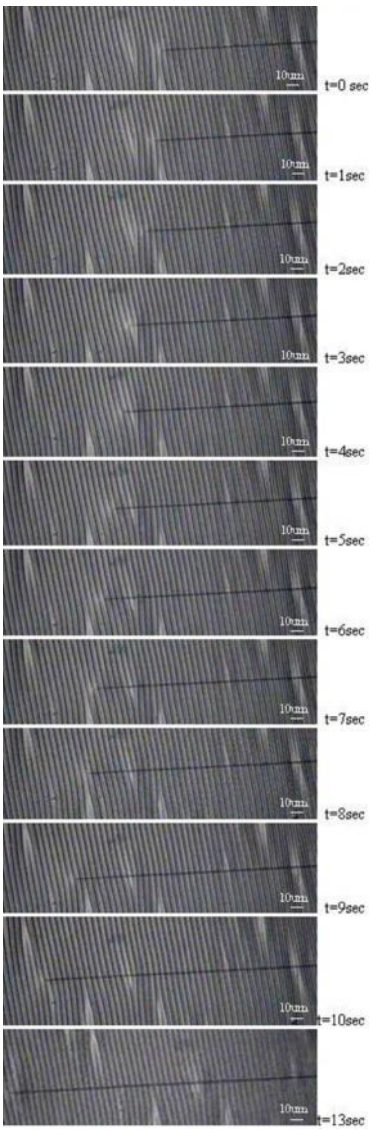

圖10 PDMS彈性薄膜厚200μm，拉伸應變110%，鍍金厚度約80±7Å，回復應變10%時，產生之排向表面裂縫穿過微波紋結構之連續拍攝照片

表1 排向表面裂縫前進時，前進時間與相對應距離關係

時間(sec)	距離(μm)
0	0
1	11.66
2	16.65
3	31.64
4	39.96
5	46.62
6	56.61
7	63.27
8	71.60
9	83.25
10	109.89
13	133.20

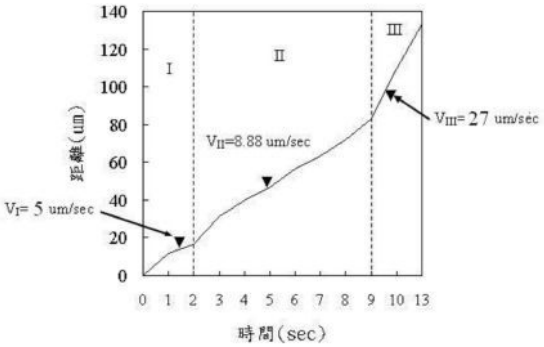

圖11 排向表面裂縫前進時間與相對應距離關係

3-3 拉伸應變對漣漪結構特徵尺寸之影響

為了瞭解不同的拉伸應變及金鍍層厚度對微波紋結構之波長及振幅影響，本研究分別以30%、50%、70%、90%及110%之拉伸應變將PDMS薄膜給予均勻拉伸及固定其應變後，分別濺鍍厚度約34±5 Å及80±7Å之金鍍層，接著除去拉伸應變後，使用OM和AFM作表面結構觀察及量測微波紋結構之波長。

將厚度200μm之PDMS薄膜，分別施予30%及110%拉伸應變及固定應變後，濺鍍厚度約34±5Å之金鍍層，應變回復後表面之微波紋結構分別見圖12和圖13。經AFM量測微波紋結構之波長係隨拉伸應變增加而減少見圖14，其原因係由於較大的拉伸應變，在應變回復時可以產生較大的驅動力，克服金薄膜的拘束應力及與PDMS薄膜界面間的殘留應力後，剩餘應力將PDMS薄膜繼續給予壓縮變形，造成微波紋波長的減小；另外，由圖15中之拉伸應變和微波紋結構振幅的關係中，發現拉伸應變對微波紋結構振幅沒有影響。值得一提的是，從圖14知在厚度200μm之PDMS薄膜，金鍍層厚度約34±5Å的條件下施予0.15%的拉伸應變及應力回復下，沒有觀察到任何微波紋結構形成，即在此條件下要產生微波紋結構的臨界拉伸應變量為0.15%，在此臨界拉伸應變以下，其應力回復之驅動力無法克服金鍍層的拘束應力來產生微波紋結構；而拉伸應變在0.15%以上時，應力回復後均會產生微波紋結構。

PDMS薄膜施予30%、50%、70%、90%及110%拉伸應變及拘束應變後，濺鍍厚度約80±7Å之金鍍層，應變回復後，拉伸應變與漣漪結構之波長及振幅關係見表2。微波紋結構之波長亦係隨拉伸應變增加而減少；且微波紋結構之振幅並不隨拉伸應變增加而作相依改變。值得說明的是，比較圖12及圖13金鍍層厚度約34±5Å與80±7Å之微波紋結構，發現80±7Å金鍍層產生之排向表面裂縫較金鍍層厚度34±5Å多，且隨拉伸應變增加而變寬，其原因係由於較厚的金鍍層延展性較差，受到回復應力所引發之側向拉伸應力時，更易脆裂而產生排向表面裂縫；較大之拉伸應變也同時引發較大之側向拉伸應力，而形成較寬之排向表面裂縫。

另外，在相同的拉伸應變下，漣漪結構的波長及振幅隨金鍍層厚度增加而增加，主要係因較厚的金鍍層對PDMS薄膜產生之拘束應力及與PDMS薄膜界面間殘留應力較大，因此在同樣驅動力作用下造成PDMS薄膜表面不易應力回復，而

使得微波紋結構波長及振幅增加。

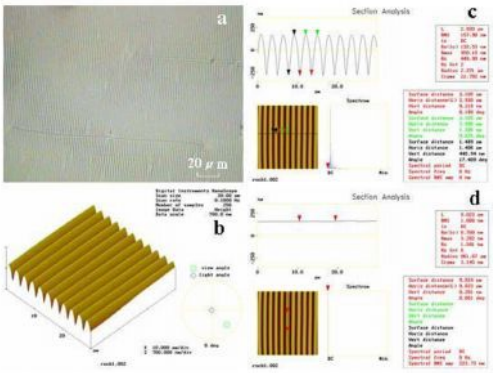

圖12 PDMS彈性薄膜厚度200μm，拉伸應變30%，鍍金厚度約34 ± 5Å(a)OM圖(500X)；AFM分析圖(b)3D profile；(c)Section analysis；(d)RMS,Ra, Rmax, Rz

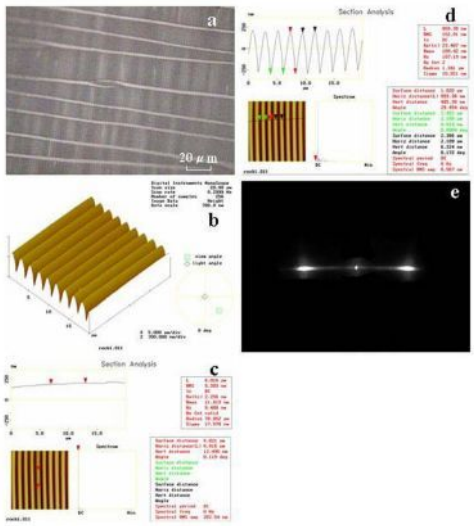

圖13 PDMS彈性薄膜厚度200μm，拉伸應變110%，鍍金厚度約34 ± 5Å(a)OM圖(500X)；AFM分析圖(b)3D profile；(c)Section analysis；(d)RMS, Ra, Rmax, Rz；(e)雷射亮點圖

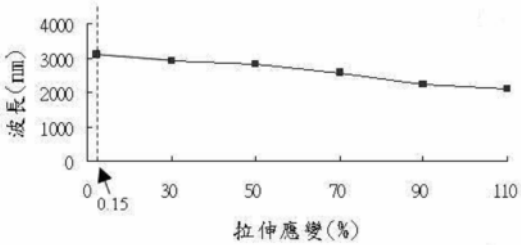

圖14 PDMS薄膜厚度200μm，鍍金厚度約34±5Å，拉伸應變與微波紋結構波長之關係圖

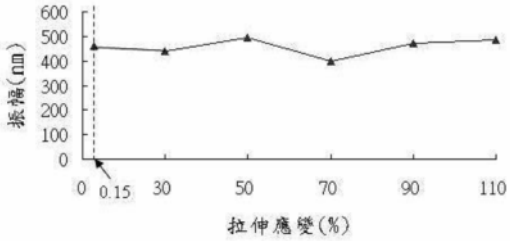

圖15 PDMS薄膜厚度200μm，鍍金厚度約34±5Å，拉伸應變與微波紋結構振幅之關係圖

表2 PDMS彈性薄膜厚度200μm，鍍金厚度約80±7Å，不同拉伸應變與微波紋結構特徵尺寸關係

拉伸應變	RMS (nm)	Ra (nm)	Rmax (nm)	Rz (nm)	波長(nm)	振幅(nm)
30%	2.48	1.80	12.07	7.765	4219	1314
50%	18.75	11.66	63.54	38.68	6016	1869
70%	13.33	6.79	61.08	32.97	3281	1246
90%	4.95	2.42	15.18	8.16	2930	556
110%	7.84	0.74	5.53	3.51	1719	927

3-4 回復應變對漣漪結構特徵尺寸之影響

將200μmPDMS薄膜給予單軸向110 %拉伸應變及應變拘束後，分別濺鍍不同厚度約34±5Å及80±7Å之金鍍層，在雷射干涉的實驗中，依10 %、20 %、30 %、40 %、50 %、60 %、70 %、80 %、90 %及100 %作應變回復，隨著回復應變的比例增加，受雷射光束照射後，在屏幕上因微波紋結構所產生的干涉亮點間距也逐漸拉大，逐一拍攝亮點間距，分別見圖16及圖17。從圖中觀察到亮點間距隨應變回復比例增加而拉大。表3與表4分別列出濺鍍不同厚度金鍍層約34±5Å及80±7Å之繞射亮點間距，及使用公式換算後之微波紋結構波長，繪製成回復應變與微波紋結構波長之關係見圖17，由圖中知微波紋結構之波長係隨應變回復比例增加而減少，其原因係PDMS薄膜在應變回復時，其表面之回復應力克服金薄膜的拘束應力及與PDMS薄膜界面之殘留應力，即形成微波紋結構。隨著回復應變比例的增加，PDMS薄膜逐漸回復到未拉伸前系統自由能最小的狀態，相對壓縮已形成之微波紋結構，而使得微波紋結構波長逐漸變小。就如同一條拉伸狀態的彈簧，彈簧間隙寬度就像已成形之微波紋結構，隨著彈簧的回復應變，其間隙也隨之縮小，最後回復到未拉伸狀態而使得間隙寬度最小。值得注意的是，PDMS薄膜開始應變回復瞬間，干涉現象快速由薄膜兩端向中間延伸，而由肉眼觀察發現薄膜失去原有的透光度，並且在表面呈現彩色霧狀。從金相視野觀察在此光學現象改變期間薄膜為平坦狀態，之後即產生俱規則排列之微波紋結構，顯示此色彩為微波紋結構所造成。當再次拉伸此霧狀薄膜時，無法再回復其透明度，顯示其表面碎裂的金鍍層，產生光散射所致的失透現象。

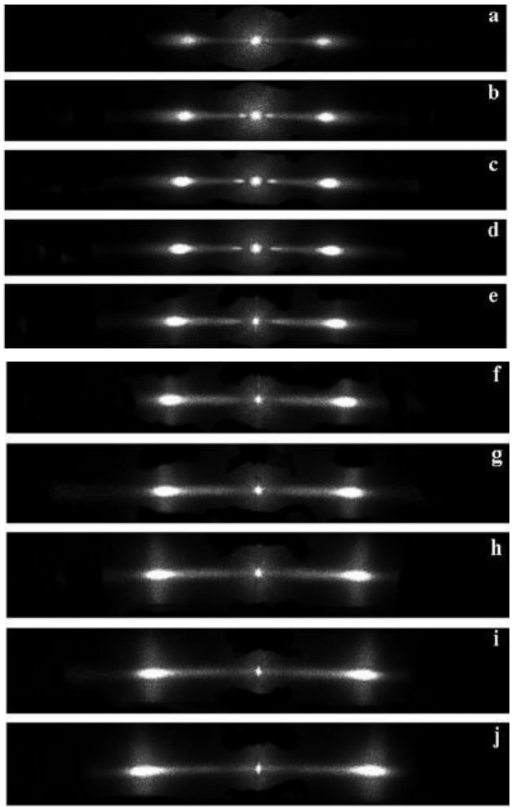

圖16 PDMS彈性薄膜厚度200μm，拉伸應變110%，金鍍層厚度約34±5Å，回復應變(a)10%；(b)20%；(c)30%；(d)40%；(e)50%；(f)60%；(g)70%；(h)80%；(i)90%；(j)100%之雷射干涉點

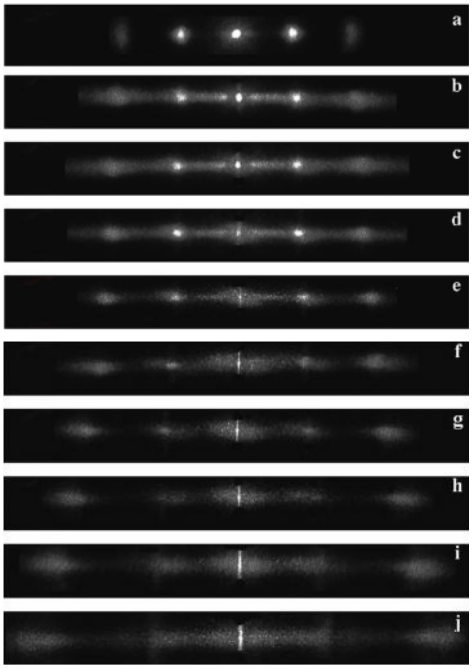

圖17 PDMS彈性薄膜厚度200μm，拉伸應變110%，金鍍層厚度約80±7Å，回復應變(a)10%；(b)20%；(c)30%；(d)40%；(e)50%；(f)60%；(g)70%；(h)80% (i)90%；(j)100%之雷射干涉點

表3 PDMS彈性薄膜厚度200μm，拉伸應變110%，金鍍層厚度34±5Å，回復應變與微波紋結構波長之關係

回復應變(%)	波長(nm)
10%	1713
20%	1646
30%	1566
40%	1500
50%	1439
60%	1314
70%	1185
80%	1111
90%	1071
100%	923

表4 PDMS彈性薄膜厚度200μm，拉伸應變110%，金鍍層厚度約80±7Å，回復應變與微波紋結構波長之關係

回復應變(%)	波長(nm)
10%	4740
20%	4558
30%	4472
40%	4309
50%	4158
60%	4017
70%	3823
80%	3646
90%	3537
100%	3386

3.5 PDMS/Au/PDMS 薄膜之第三層 PDMS 膜厚對波紋型態的影響

第一層 PDMS 膜厚會直接影響預拉伸應力吸收的多寡，第三層 PDMS 熱固化所產生的熱收縮應力，以微觀而言，每個點均承受等方向的收縮力見圖 18。實驗結果，發現第三層厚度較第一層薄時，受熱固化後所提供的壓縮應力能形成大面積的波紋。當第三層厚度較第一層厚時，則直接形成人字形見圖 19 (a)及不規則的波紋見圖 19 (b)與圖 19 (c)。當第三層厚度越厚，固化時所提供的壓縮應力增加，且超過第一層 PDMS 與鍍金層所能承受時，波紋開始改變。當第三層 PDMS 比第一層 PDMS 厚時，第三層 PDMS 固化收縮在 x 方向的合力超過臨界剪應力，且第一層 PDMS 的 y 方向壓縮合力並沒有釋放，則 xy 雙軸向應力會產生人字形波紋。此外，當第三層厚度較第一層薄時，由治具取下後，會釋放剩餘的預拉伸應力，薄膜受壓方向改變，波紋也開始改變。當第一層預拉伸應力被釋放後，薄膜被壓縮的量增加使得波紋開始轉向，此時第三層 PDMS 開始產生反向作用力，兩者力量相當的區域，轉向與未轉向交錯且比例係相當。

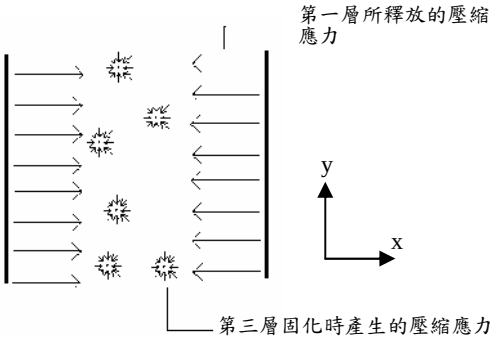

圖 18 第三層 PDMS 熱固化產生的熱收縮應力，以微觀而言，每個點承受均向性收縮力的示意圖。

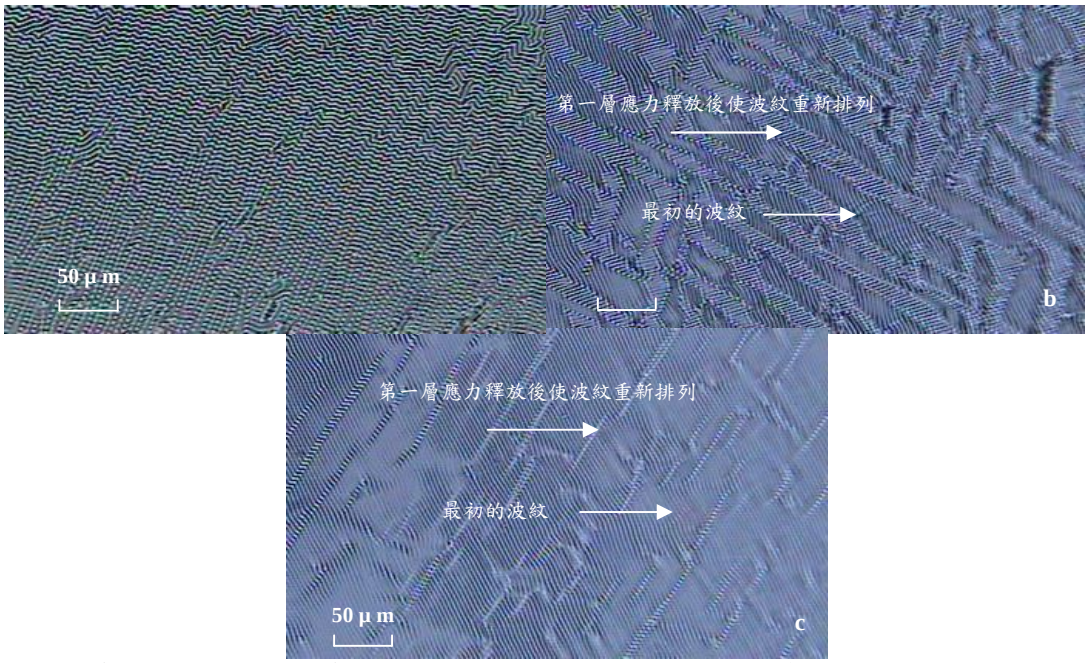

圖 19 第三層 PDMS 較第一層厚時，形成(a)人字形; 及(b)(c)不規則的波紋。

若將鍍金層厚度及上下兩層 PDMS 厚度同時減小時(鍍金層厚度 560±100nm 及 PDMS 厚度 86±4μm)，因人字形波紋係第二軸向應力使挫曲與鄰近挫曲產生交互作用而形成。立人字形波紋則是挫曲後再挫曲後所形成的型態，圖 20(b)及 20(c)為 Pro/E 模擬此波紋之上視圖及立體圖。

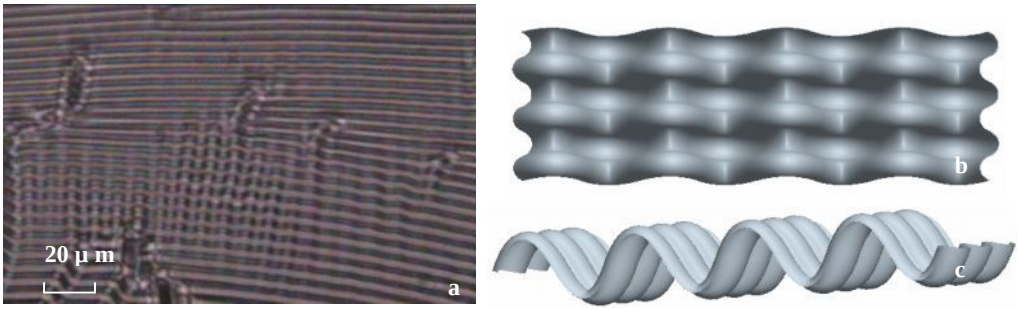

圖 20 (a)立人字形與人字形波紋形成的方向不同，可觀察出圓弧形的頂點; (b)及(c)為 Pro/E 模擬此波紋上視圖及立體圖。

3.6 類金字塔波紋

將 PDMS/Au/聚醋酸乙烯樹脂三層薄膜中之聚醋酸乙烯樹脂給予撥除後，使用 SEM 觀察波紋型態，發現第一層 PDMS 與第三層的聚醋酸乙烯樹脂之波紋型態並不同，其原因係聚醋酸乙烯樹脂在完全固化後，波紋型態是不會改變，表示在移除過程中所引發的應力，使得第一層 PDMS 的波紋型態改變；也就是說，撥除第三層聚醋酸乙烯樹脂時，假設試片平躺於桌面上，平行於桌面的剪切應力使得原本的人字形波紋見圖 21(a)的兩尖點被剪切與鄰近的人字形波紋相互交錯見圖 21(b)，垂直於桌面的正向應力使人字形波紋波峰挫曲形成銳角及破裂面，隨後釋放雙軸向殘留應力，破裂面受推擠產生 z 軸向錯位且出現類金字塔尖點見圖 21(c)、圖 22 (b)。第三層/聚醋酸乙烯樹脂材料被移除時所提供的力量是由鍍金層及第一層 PDMS 吸收，若此力被第一層 PDMS 吸收後，剩餘應力若超過金的彈性限時，便會發生塑性變形，因此需要提供相反方向且大於臨界剪應力的應力，才會使波紋回到原來的狀態。

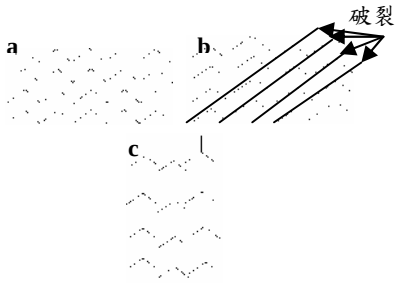

圖 21 (a)人字形波紋; (b)兩尖點被剪切與鄰近的人字形波紋相互交錯; (c)因人字形波紋尖點處附著力較強，使得垂直於桌面的正向應力，將尖點向上拉伸而出現第三腳之示意圖。

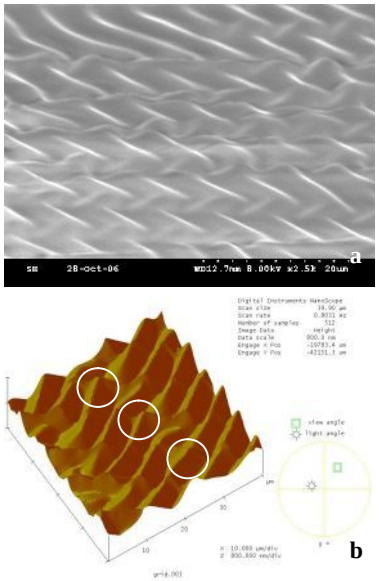

圖 22. (a) 第三層材料(聚醋酸乙烯樹脂)移除後，第一層 PDMS 表面型態之 SEM 照片；(b) 破裂面受推擠形成類金字塔微波紋點。

3.7 不同角度的拉伸對差排運動機制及微波紋應力交互作用的影響

在實驗 c 中，將俱波紋的 PDMS 試片施加與原先波紋不同角度(θ)的拉伸應力，探討類差排運動機制及微波紋應力的交互作用。如圖 4，β 在拉伸過程中是固定的，且θ的量測以波紋在第一、二象限內的夾角為主。在經過充分的拉伸應變之後，第一方向上的波紋完全轉變成為第二方向，且第二方向隨著拉伸程度的增加，仍保持著固定的角度。實驗結果會有下列情況發生:

1. 無類差排運動所引發的類網狀波紋形成: 當 $78^\circ < \theta \leq 101^\circ$，波紋運動以網格點見圖 23.a 點為單位，藉著應力改變重新產生波紋，此波紋即為第二方向波紋，且沒有類差排的移動。當第二方向拉伸應力逐漸施加在試片上，此方向波紋振幅逐漸增加，會出現波紋如圖 23.，圖中 a 處為第一、二方向波紋與波峰重疊處，b 為兩方向波谷重疊處，c 為第二方向波紋波峰，d 為第一方向波紋波谷，e 處為第一方向波紋波峰，f 為第二方向波紋波谷。此兩方向的應力場重疊使得 a 處振幅逐漸向 b、d 及 f 處遞減且 b、f 交會處為最低點，如此反覆出現，得到圓弧形結構見圖 24.。隨著拉伸量逐漸增加，c 及 f 振幅逐漸增加，而 a、b、d 及 e 振幅逐漸減小，當 c 及 e 振幅相當時，則會形成類網狀波紋。由圖 25.可知 c 振幅增加，局部區域開始形成第二方向波紋。

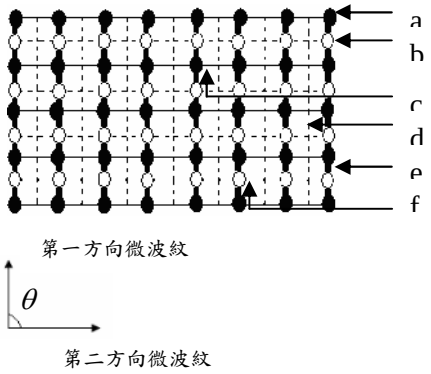

圖 23. 類網狀波紋機制示意圖

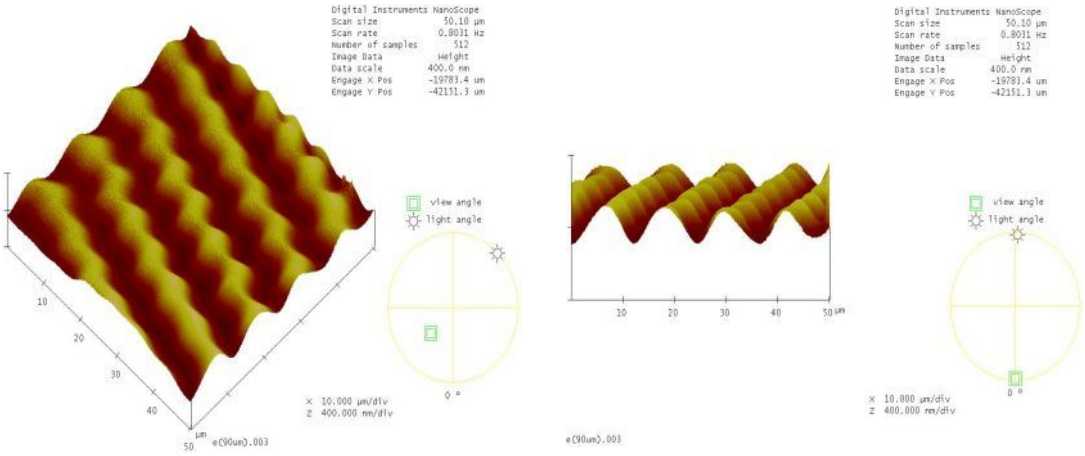

圖 24. 類網狀波紋之 AFM 影像

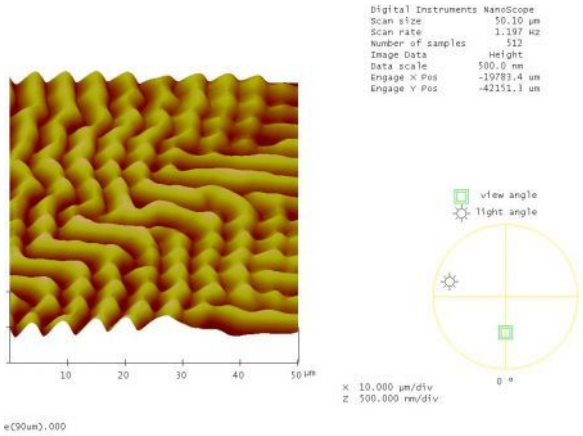

圖 25. 波紋開始在第二方向形成

其中，繼續對類網狀波紋施加第二方向拉伸應力時，其成型機制為圖 26.所示。且波紋有兩種情況發生：(1)開始產生人字形波紋，其流程如圖 26.(a) - (i)。圖 26.(b)所示，在 x 方向合力因拉伸而被減弱，逐漸反應在圓弧結構上因 x 方向合力而突起的部份；圖 26.(c)所示，第二方向波紋因 x 方向合力持續遞減而逐漸減弱，因圓弧被削弱，束縛被抵銷後導致另一端相對應的 x 方向力量被釋放，所以另一半的圓弧結構消失，而第二波紋方向波紋得以相互連結。圖 26.(d)所示，相對應的束縛消長彼此鄰近，導致第二方向波紋補強處與消失處相互交錯。如此重複便藉由類網狀結構產生人字形波紋。可由 OM 拍攝的影片觀察出此現象，截取其連續圖片為圖 27.黑框所示。 (2)類網狀波紋變化無人字形波紋，可由圖 28. OM 連續圖片得知其過程直接為圖 26.(a)及(j)。

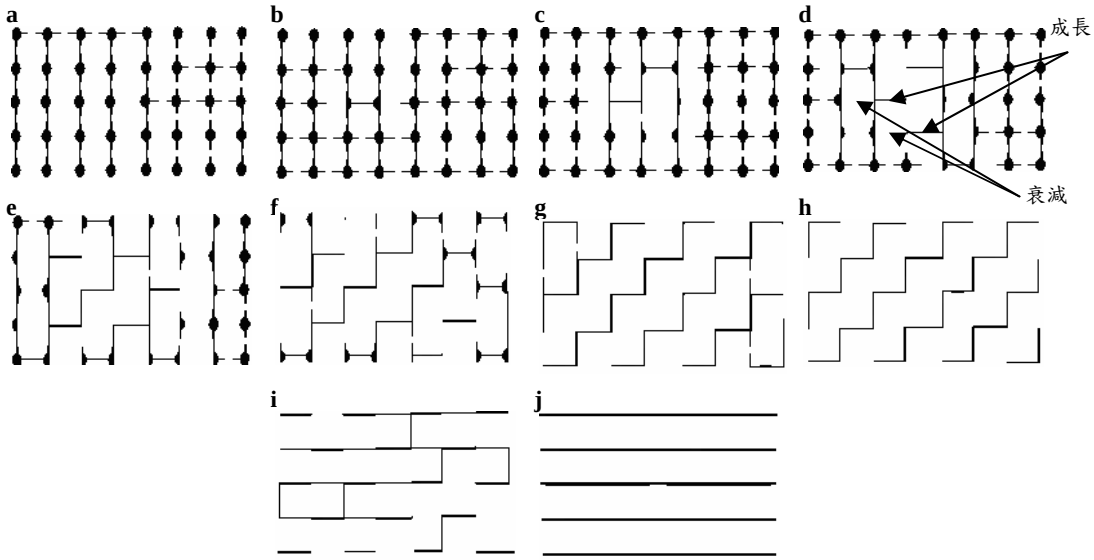

圖 26. 人字型波紋無類差排運動形成機制示意圖

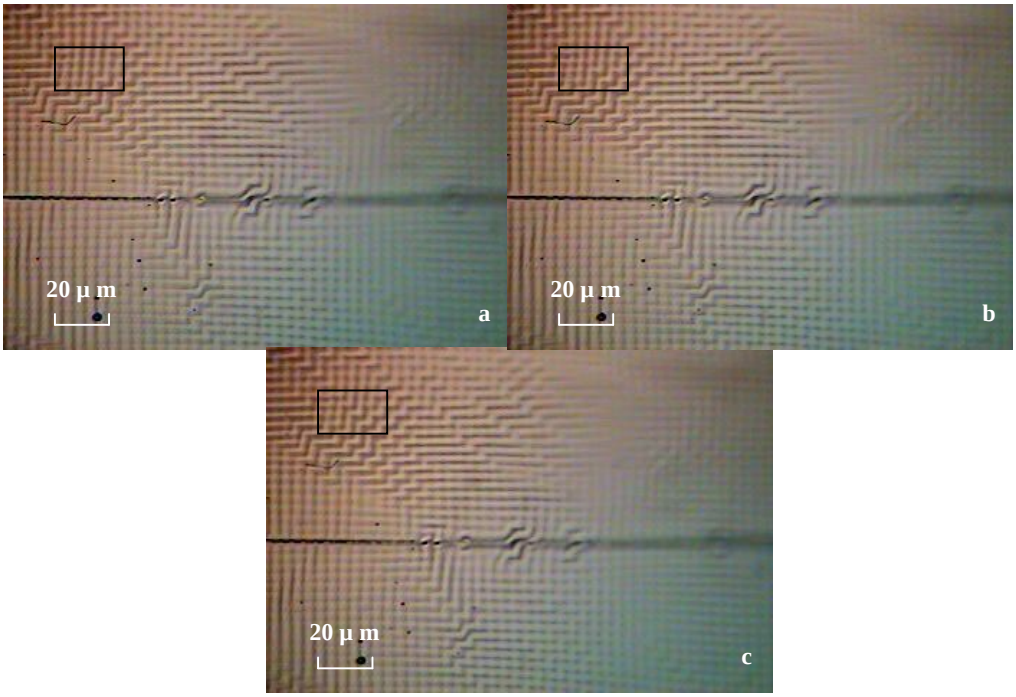

圖 27. 類網狀波紋無類差排運動人字形波紋 OM 連續圖片

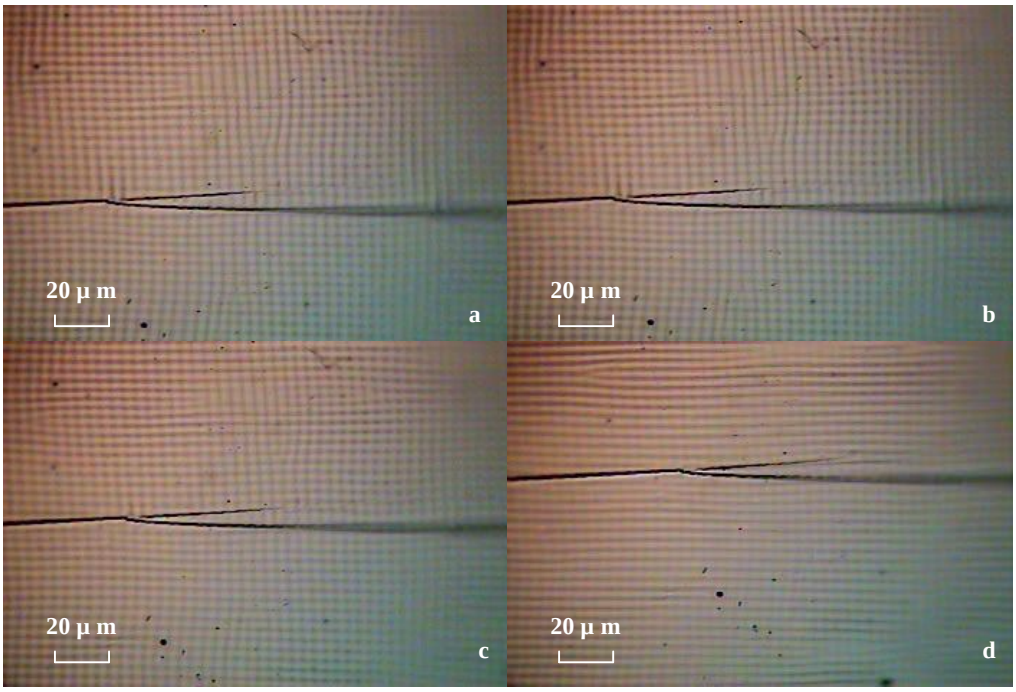

圖 28. 類網狀波紋變化無人字形波紋 OM 連續圖片。

2. 類差排運動：當 0°＜θ≤77°及 102°＜θ≤180°時，隨著拉伸量的增加，藉著類差排運動釋放拉伸的能量，波紋經過了兩次以上的暫穩態而呈現大規模規則波紋。第一次暫穩態如圖 29(a)，第二次暫穩態如圖 29(b)，而圖 29(c)則說明了波紋的角度逐漸逼近 θ 角。由拉伸應變導致剪力應變而驅使類差排直到 θ 角。如圖 30 為拉伸過程中的類差排運動。波紋並不是依照網格(grids) 運動而是朝拉伸應變所造成收縮應力的合力運動。拉伸過程中，收縮應力的方向與 θ 角保持一致，當應力達到一個值，波紋便開始運動。如果 θ 提升到 65°時，類差排運動將在網格上形成人字形的波紋。與類差排運動導致的人字形不同，彎曲點上的角度更接近 90°。圖 31 說明了收縮應力使人字形波紋偏移。當 78°＜θ≤101°，不同於重新形成的波紋，人字形波紋是經由與類差排運動相同理論的運動所形成。除此之外，波紋同時也受重疊原理的影響。根據我們在上面找到的，可以輕易解釋類差排見圖 32(a)與 Y 差排見圖 32(b)的形成。由於應力梯度從試片邊緣(治具兩邊固定端)到中間區域逐漸遞減，當應力不足以產生皺摺時，波紋將停止成長，類差排因此而形成。由於應力在金的表面上分布不均勻，第二應力(方向不同於第一應力)將輕易地在自由末端形成，因此類差排就變成了 Y 差排。

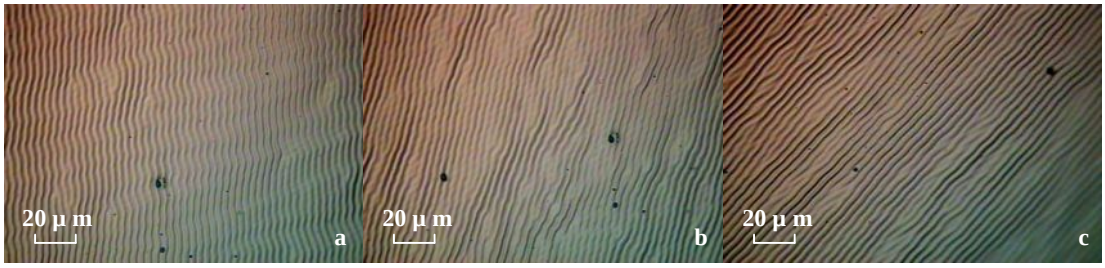

圖 29. 類差排運動影片截圖(a)第一次暫穩態; (b) 第二次暫穩態; (c)波紋逐漸向θ逼近

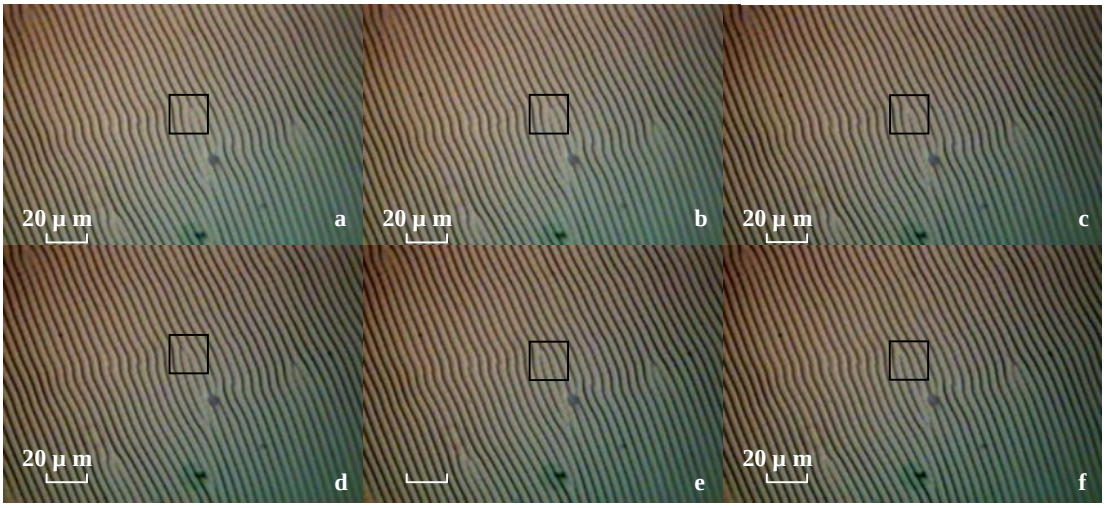

圖 30. 類差排運動 OM 連續圖片

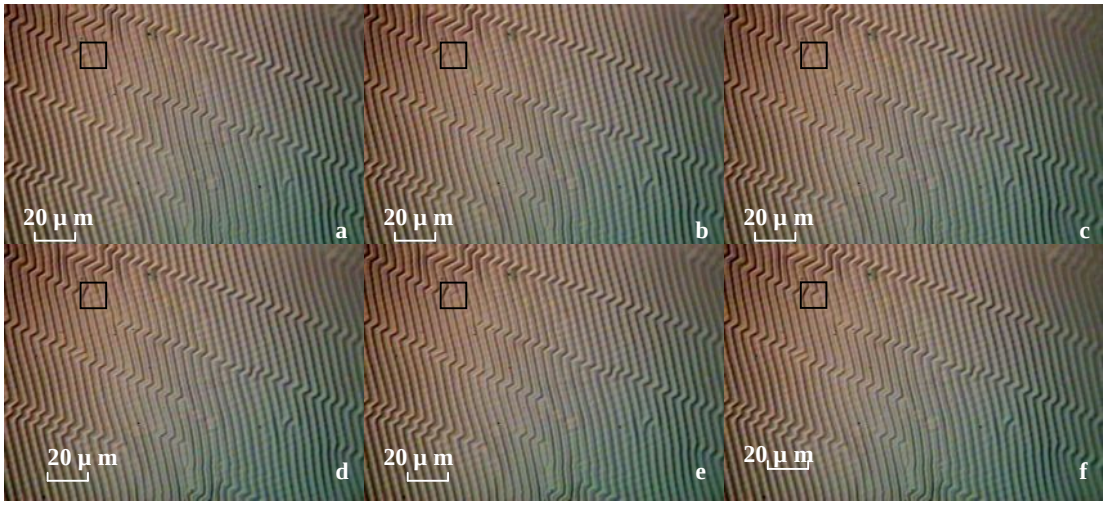

圖 31. θ 接近 65°時開始拉伸後，已可觀察出第一方向波紋波峰已被第二方向波紋波谷影響，類差排運動以格點為基本單位運動。

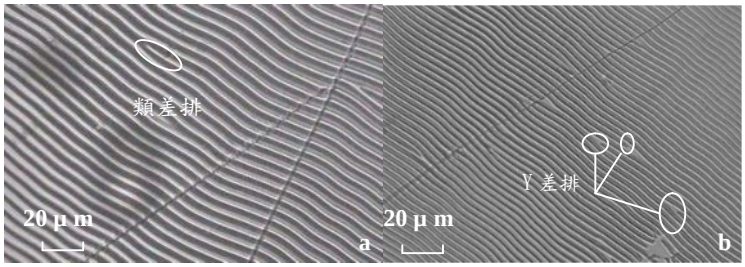

圖 32. (a)類差排；(b)Y 差排示意圖

4. 結論

本研究第一年主要探討PDMS薄膜施以不同均勻拉伸應變量與不同形式的應力拘束，接著濺鍍一層金薄膜在此拉伸狀態的PDMS薄膜表面，最後經應變回復後，在PDMS薄膜表面產生微波紋結構。研究中並探討不同拉伸應變、金鍍層厚度及應變回復量對微波紋結構之波長及振幅影響。另外，本研究也探討應力對微波紋成形機制的影響。首先在PDMS表面濺鍍一層金鍍層，隨即覆蓋第三層PDMS及給予熱固後，釋放所有殘留應力，並透過第三層PDMS厚度的改變來控制所施加應力，進一步了解第三層PDMS膜厚對微波紋型態的影響。同時使用聚醋酸乙烯樹脂取代第三層PDMS薄膜，再藉由聚醋酸乙烯樹脂剝離時，所提供的正向及平面剪應力，進而改變微波紋的型態。另外，更進一步對已俱波紋的PDMS薄膜施加與原波紋不同角度之拉伸應力，探討類差排運動機制及微波紋應力的交互作用。

本研究結論如下：

1. 大面積微波紋結構在薄膜表面形成過程中，在 PDMS 薄膜內分子鏈強度較弱之結構或缺陷處會產生類差排、裂痕及排向表面裂縫等缺陷。

2. 微波紋結構之波長隨拉伸應變及應變回復增加而減少，但對微波紋結構振幅沒有太大影響。
3. 拉伸應變須大於一特定臨界拉伸應變量，方能形成微波紋結構。
4. 微波紋結構的波長及振幅隨金鍍層厚度增加而增加，但較厚的金鍍層易使金鍍層在PDMS薄膜表面撕裂或剝離。
5. 三明治薄膜(PDMS/Au/PDMS)之第三層 PDMS 厚度對波紋型態的影響，當第三層厚度較一層厚時，所提供的均向壓縮應力足以讓微波紋開始轉向，並且在局部區域產生人字形波紋及不規則的波紋。
6. 利用聚醋酸乙烯樹脂取代第三層 PDMS 薄膜時，第一層薄膜預留雙軸向應力，使得第三層薄膜固化時產生雙軸向應力，當剝離聚醋酸乙烯樹脂時，人字形波紋被正向及平面剪應力影響，波峰形成銳角且特定波峰產生破裂面，當雙軸向應力被釋放時，破裂面受推擠產生類金字塔的尖點，形成類金字塔微波紋。
7. 將俱波紋的 PDMS 試片施加與原先波紋不同角度(θ)的拉伸應力，當 $78^\circ < \theta \leq 101^\circ$時，拉伸俱波紋的 PDMS 薄弱並不會發生類差排運動，且波紋藉由第一及第二方向波紋的波峰波谷重疊形成類網格狀波紋。波紋隨著拉伸重新藉著網格點形成第二方向波紋。當 $0^\circ < \theta \leq 77^\circ$及 $102^\circ < \theta \leq 180^\circ$時，隨著拉伸量增加，波紋開始發生類差排運動，並經過兩次以上暫穩態形成第二方向波紋。且當 θ 接近 65°時，第一方向波紋開始被第二方向波谷影響開始產生網格點，差排運動以網格點為單位進行。
8. 類差排是藉由試片內應力梯度，使得應力較大區域(波紋較多)及應力較小區域(波紋較少)無法銜接而產生。可由類差排運動得知，Y 差排是因第二軸向應力將類差排處推向鄰近挫曲而形成的。

5. 參考文獻

1. M.Navez C.Sella and D.Chaperot,*C.R. Acad. Sci.*, Paris, (1962) pp.254-240.
2. S. Park, B. Kahng, H. Jeong, and A.–L.Barabasi, *Physical Review Letters*, 83 (1999) pp.3486-3489.
3. Jurgen Reif, Florenta Costache, Matthias Henyk, Stanislav V., Pandelov, *Applied Surface Science*, 197-198 (2002) pp891-895
4. Ned Bowden, Scott Brittain, Anthony G.Evans, John W. Hutchinson & George M. Whitesides, *Nature*, 393 (1998) pp.146-149.
5. Ned Bowden, Wilhelm T. S. Huck, Kateri E. Paul, and George M. Whitesides, *Applied Physics Letters*, 75(17), (1999) pp.2557-2559.
6. A. L. VolynskII, S. Bazhenov, O. V. Lebedeva, N. F. Bakeev, *Journal of Materials Science*, 35 (2000) pp.547-554.
7. Frank Katzenberg, *Nanotechnology*, 14 (2003) pp.1019-1022.

8. Jan Groenewold, *Physica A*, 298 (2001) pp.32-45.

6. 自評

本研究計劃第一年的部份研究成果已發表於 Lin,C.B.，Lin,C.C.，Lee,Sanboh and Chou,Y.T.” The effect of dislocations on crack propagation in wrinkled gold film deposited on polydimethylsiloxane” Journal of Applied Physics, Volume 104, Issue 1, pp. 016106-016106-3(2008)請見附錄. 另外，部份研究成果已寫成論文格式準備投稿於 SCI 期刊”Mechanical Buckling Instability of Thin Coatings Deposited on Soft Polymer Substrates” 。

另外，雖然人字形波紋早已被發現是藉由雙軸向應力所形成，但本研究計劃第二年更進一步提出證據證明該人字形波紋形成的機制。另外，本文研究中也發現一些新的波紋型態如類網狀波紋、類金字塔波紋與 Y 差排之形成機制，這些新發現及論述應可發表於 SCI 期刊。目前已將部份研究成果寫成論文格式準備投稿於 SCI 期刊”Formation and Mechanisms for Stress Induced Micro-patterns of Polydimethysiloxane”

7. 附錄

JOURNAL OF APPLIED PHYSICS **104**, 016106 (2008)

The effect of dislocations on crack propagation in wrinkled gold film deposited on polydimethylsiloxane

C. B. Lin,[1] C. C. Lin,[2] Sanboh Lee,[2,a)] and Y. T. Chou[3]
[1]*Department of Mechanical Engineering, Tam Kang University, Tamsui, Taipai Hsien 25137, Taiwan*
[2]*Department of Materials Science and Engineering, National Tsing Hua University, Hsinchu 30013, Taiwan*
[3]*Department of Chemical Engineering and Materials Science, University of California, Irvine, California 92697, USA*

(Received 17 January 2008; accepted 6 May 2008; published online 8 July 2008)

Crack propagation in a wrinkled thin film of gold deposited on polydimethylsiloxane (PDMS) was affected by the presence of folding defects—the ripple dislocations. The ripple pattern, ripple dislocations, and the crack were simultaneously formed after the tensile load applied on the PDMS substrate was removed. The crack, however, was unstable and propagated forward. The propagation rate increased when the crack passed by the ripple dislocations, but less significantly when it advanced near a ripple dislocation dipole. Such crack dislocation interaction implies that the ripple dislocation has an internal stress field. The measured data of the rate process were analyzed based on the theory of fracture mechanics, and an empirical relationship between the crack velocity and the crack extension force was presented. © *2008 American Institute of Physics.*
[DOI: 10.1063/1.2952511]

Wrinkled thin films on soft substrates are used as stretched interconnects for flexible electronics and in biological assays.[1–3] Studies on their formation and properties have been extensive in recent years.[4–11] In the wrinkled films, there is a micron defect besides the crack and lattice dislocation. This defect is formed when a wave crest is terminated along an interior line inside the wave pattern. Because of its similarity to the shape of an edge lattice dislocation (see Fig. 3 of Ref. 8), we shall term it as "ripple dislocation." Recently, Efimenko *et al.*[12] showed that when the uniaxially stretching polydimethylsiloxane (PDMS) was exposed to ultraviolet/ozone radiation, the ripple dislocations, cracks, and skin wrinkles were simultaneously formed. Ohzono and Shimomura[13] reported the observation on the motion of ripple dislocation due to the directional change of the applied stress. However, the elastic properties of ripple dislocation are not yet well known. In the present work, we intend to explore more information about ripple dislocations and, in particular, on their interaction with other defects. Our results show that the ripple dislocation, similar to the lattice dislocation, has an internal stress field; it interacts with the neighboring crack. It is also demonstrated that the crack velocity is related to the dislocation-generated crack extension force by a power law.

PDMS gels were obtained from Sil-More Industrial Ltd., Sanchung, Taiwan. A mixture of PDMS gels and curing agents with a wt % ratio of 15:1 was placed in a vacuum chamber for 30 min to eliminate the bubbles. A silicon wafer with a diameter of 4 in. was subsequently cleaned in acetone, isopropyl alcohol, and de-ionized water using an ultrasonic cleaner and then blown to dry in nitrogen gas. The mixture of PDMS gels and curing agents was coated on the wafer using a spin coater with two stages. The spinning speeds of the first and second stages are 100 and 300 rpm, respectively. Each stage was maintained for 30 s. The silicon wafer coated with PDMS sol-gel was placed in a vacuum chamber to cure for two days. Then the PDMS plate with a thickness of 0.2 mm was detached from the silicon wafer.

The PDMS plate was cut into dog-bone-shaped samples with gauge length of 8 mm and width of 2 mm. Each sample was subjected to a tensile load of 78.4 MPa and elongated to 110% (or strain $\varepsilon=0.1$). A thin film of gold with a thickness of 34 ± 5 Å was deposited at room temperature on the elongated PDMS sample using a Hitachi E-1010 sputter under a pressure less than 10 Pa and electric current of 10–20 mA. After the load was completely removed, the thin layer became rippled by contraction. A crack of depth 360 ± 40 nm propagating normal to the ripple crests in the neighborhood of the ripple dislocations was observed. The rate of the crack propagation was recorded in a sequence of micrographs using an Olympus optical microscope with a charge coupled device camera. The crack tip positions were measured as a function of propagation time t.

Figure 1 shows a micrograph of the rippled surface of

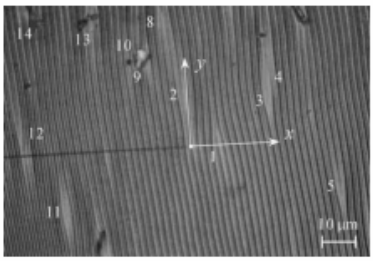

FIG. 1. Light microscopy image taken at the time $t=0$ showing a running crack in the neighborhood of 14 ripple dislocations in the Au/PDMS sample (dislocations 6 and 7 are not seen in this frame). The origin of the coordinate system $0xy$ is set at the crack tip.

[a)]Electronic mail: sblee@mx.nthu.edu.tw.

 © 2008 American Institute of Physics

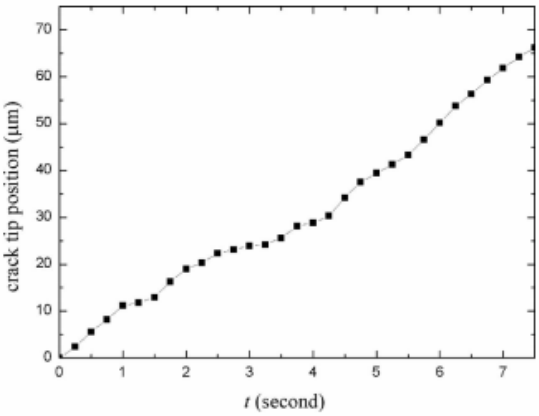

FIG. 2. The crack tip position x as a function of time t.

the Au/PDMS sample taken at $t=0$. The crack is propagating along the positive x axis in the neighborhood of 14 ripple dislocations (dislocations 6 and 7 are located below dislocation 5, but not seen in this frame). From the recorded micrographs, the position of the crack tip x was determined as a function of time t and the results are shown in Fig. 2. Using the obtained data and the method of central difference of distances, the crack speed v at a given time was computed and is represented by the solid square on the top curve in Fig. 3. The computation errors are contained in the error bar. As seen in Fig. 3, the local maximum speed was found at $t=0.5$ s when the crack approached ripple dislocation 1 and at $t=5.75$ s when it passed by ripple dislocation 5. A local minimum speed was observed at time $t=2.75$ s. This happened when the crack advanced near the ripple dislocation dipole (ripple dislocations 3 and 4). Obviously, these variations in crack propagation are the result of the interaction of ripple dislocations with the running crack.

It is understood that upon unloading, the elastic strains were totally relaxed, while the plastic strains were retained in lattice dislocations. When a large number (perhaps thousands

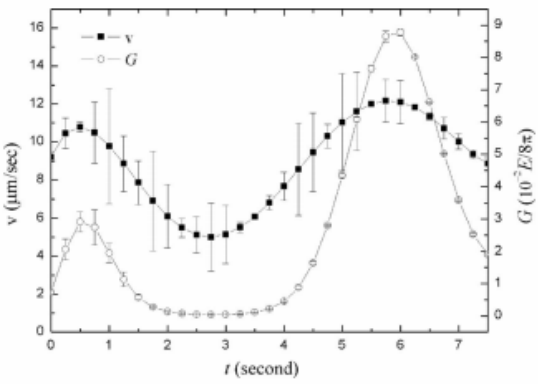

FIG. 3. The crack velocity v and the crack extension force G as a function of time t. The low values of v and G in the time period of 2–4 s result from the weak interaction between the crack and the ripple dislocation dipole.

or more) of lattice dislocations of the edge type are grouped in a close neighborhood, they may form a ripple dislocation. At present, the elastic properties of the ripple dislocation, especially its internal stress field, have not been fully explored. In an attempt to provide a quantitative illustration of its interaction with the crack, we assume that the ripple dislocation has an internal stress field of the same characteristics as an edge lattice dislocation. Further, the ripple dislocation, as well as the accompanying lattice dislocations, may be considered as an entity or a superdislocation even though it may not be as mobile as a lattice dislocation. The Burgers vectors of the super dislocations may vary slightly and may be as large as the wavelength of the crests.

With the above considerations we proceed to provide a quantitative basis for the ripple dislocation–crack interaction in the Au/PDMS system. From the extensive study of lattice dislocation–crack interaction,[14,15] the mode I stress intensity factor K_I at the crack tip arising from the uniformly applied stress and the internal stresses of the nearby edge dislocations can be determined by the equation

$$K_I = K_{IA} + K_{ID}, \tag{1}$$

where K_{IA} is the stress intensity factor due to the applied stress σ, given by

$$K_{IA} = \sigma\sqrt{\pi a}, \tag{2}$$

and a is the dimension of the crack. K_{ID} is the stress intensity factor due to the ripple dislocations for the plane stress condition[14,16] and is given by

$$K_{ID} = -\frac{E}{2(2\pi)^{1/2}}\sum_{i=1}^{14}\frac{b_i}{r_i^{1/2}}\left\{\frac{1}{2}\sin\left(\phi_i + \frac{\theta_i}{2}\right) - \frac{3}{4}\sin\left(\frac{\theta_i}{2} - \phi_i\right) + \frac{1}{4}\sin\left(\frac{5\theta_i}{2} - \phi_i\right)\right\}, \tag{3}$$

where r_i is the radial distance from the crack tip to the ith dislocation with Burgers vector b_i . In reference to the Cartesian coordinate frame $0xy$, the crack is lying on the x axis with its tip sitting at the origin. θ_i and ϕ_i are respectively the angles between r_i and the positive x axis and between b_i and x. **E** is Young's modulus of the medium (for gold $E=82$ GPa). Furthermore, from Eq. (1) we have the crack extension force[17]

$$G = K_I^2/E. \tag{4}$$

In the present case, the interaction of the dislocations with the crack takes place after the load is released. Thus $K_{IA}=0$. Also, as the crack advances with time, the relative distribution of the ripple dislocations is changed accordingly. Using Eqs. (3) and (4) and the data of r_i, θ_i, and ϕ_i (a total of 30 sets in the time range), the crack extension force as a function of time was computed and is also shown in Fig. 3. There are two peaks found from the computation: one is located at $t=0.5$ s and the other is at $t=5.75$ s. As shown in Fig. 3, the two pairs of peaks on the G and v curves coincide on the same time frame. In the computation of G, the Burgers vectors were assumed to be 2 μm, the average wavelength of the ripple crests.

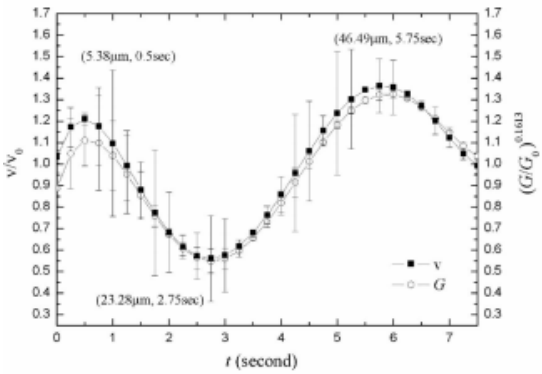

FIG. 4. Comparison of the crack velocity v and the crack extension force G. The crack tip position and propagation time at maximum (or minimum) v and G are given in parentheses.

To establish a functional relationship between the crack extension force G and crack velocity v, we propose, in analogy to dislocation dynamics,[18] a power law given by

$$v/v_0 = (G/G_0)^n, \tag{5}$$

where G_0, v_0, and n are constants. A best fit of the two sets of data, v vs t and G vs t, gives $n=0.1613$, $v_0=8.9$ μm/s, and $G_0=1.535\times 10^{-2}E/8\pi$, with units of G_0 and E being MPa μm and MPa, respectively (see Fig. 4). The same n value was also obtained from the plot of log v vs log G.

In summary, the crack propagation in a wrinkled gold film deposited on PDMS was affected by the presence of ripple dislocations after unloading. The propagation rate was faster when the crack was near a ripple dislocation. The effect was much less significant when the crack was passing by a ripple dislocation dipole. Such crack-dislocation interaction would imply that the ripple dislocation has an internal stress field.

The experimental data of crack propagation were analyzed based on the theory of fracture mechanics. It was demonstrated that the crack velocity is related to the dislocation-generated crack extension force by a power law.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by the National Science Council of Taiwan.

[1] M. Watanabe, H. Shirai, and T. Hirai, J. Appl. Phys. **92**, 4631 (2002).
[2] S. P. Lacour, S. Wagner, Z. Y. Huang, and Z. Suo, Appl. Phys. Lett. **82**, 2404 (2003).
[3] E. Cerda and L. Mahadevan, Phys. Rev. Lett. **90**, 074302 (2003).
[4] N. Bowden, S. Brittain, A. G. Evans, J. W. Hutchinson, and G. M. Whitesides, Nature (London) **393**, 146 (1998).
[5] W. T. S. Huck, N. Bowden, P. Onck, T. Pardoen, J. W. Hutchinson, and G. M. Whitesides, Langmuir **16**, 3497 (2000).
[6] N. Bowden, W. T. S. Huck, K. E. Paul, and G. M. Whitesides, Appl. Phys. Lett. **75**, 2557 (1999).
[7] A. G. Cullis, A. J. Pidduck, and M. T. Emeny, Phys. Rev. Lett. **75**, 2368 (1995).
[8] F. Katzenberg, Macromol. Mater. Eng. **286**, 26 (2001).
[9] A. L. Volynskii, S. Bazhenov, O. V. Lebedeva, and N. F. Bakeev, J. Mater. Sci. **35**, 547 (2000).
[10] A. I. Fedorchenko, A.-B. Wang, V. I. Mashanov, W.-P. Huang, and H. H. Cheng, Appl. Phys. Lett. **89**, 043119 (2006).
[11] R. Huang and Z. Suo, J. Appl. Phys. **91**, 1135 (2002).
[12] K. Efimenko, M. Rackaitis, E. Manias, A. Vaziri, L. Mahadevan, and J. Genzer, Nat. Mater. **4**, 293 (2005).
[13] T. Ohzono and M. Shimomura, Phys. Rev. E **73**, 040601 (2006).
[14] V. Lakshmanan and J. C. M. Li, Mater. Sci. Eng., A **104**, 95 (1988).
[15] S. D. Wang and S. Lee, Mater. Sci. Eng., A **130**, 1 (1990).
[16] N. I. Muskhelishvili, *Some Basic Problems of the Mathematical Theory* (Noordhoff, Groningen, 1963), Chap. 4.
[17] D. Broek, *Elementary Engineering Fracture Mechanics* (Martinus Nijhoff, Boston, 1982), p. 119.
[18] D. Hull and D. J. Bacon, *Introduction to Dislocation*, 4th ed. (Butterworth, Oxford, 2001), Chap. 3.