

Délamination macroscopique de films minces déposés sur des substrats élastiques

D. VELLA^{a,b}, J. BICO^a, A. BOUDAUD^b, B. ROMAN^a, P.M. REIS^{a,c}

a. Physique et Mécanique des Milieux Hétérogènes, ESPCI, CNRS UMR 7636, ParisTech, 10 rue Vauquelin, 75231 Paris Cedex 05, France

b. Laboratoire de Physique Statistique de l'École Normale Supérieure, CNRS UMR 8550, 24 rue Lhomond, 75231 Paris Cedex 05, France.

c. Department of Mathematics, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge 02139, USA

Résumé :

La délamination de couches minces rigides déposées sur un substrat polymérique souple a d'importantes conséquences dans le domaine de l'électronique sur support souple [1, 2, 3, 4, 5]. En effet, les structures ondulées résultant de processus de délamination ont des propriétés mécaniques remarquables qui permettent l'extension ou la flexion de tout le circuit, tout en minimisant les phénomènes de fatigue et de fracture. Jusqu'à présent, les techniques utilisées pour produire des circuits ondulés ont mis en jeu la délamination de films minces déposés sur des substrats dont les propriétés d'adhésion sont spatialement modulées [2, 5]. Cependant des structures de délamination également régulières apparaissent en absence d'une telle modulation. Nous proposons d'étudier ce phénomène de délamination au moyen d'expériences macroscopiques qui permettent de varier de manière contrôlée, et sur une large gamme, les différents paramètres physiques. Ces expériences sont interprétées au moyen de lois d'échelle et de méthodes analytiques.

Abstract :

The wrinkling and delamination of stiff thin films adhered to a polymer substrate have important applications in 'flexible electronics' [1, 2, 3, 4, 5]. The resulting periodic structures, when used for circuitry, have remarkable mechanical properties since stretching or twisting of the substrate is mostly accommodated through bending of the film, which minimizes fatigue or fracture. To date, applications in this context have used substrate patterning to create an anisotropic substrate-film adhesion energy, thereby producing a controlled array of delamination 'blisters' [2, 5]. However, even in the absence of such patterning, blisters have a characteristic size. Here, we use macroscopic experiments to study what sets the dimensions of these blisters in terms of the material properties, which we explain using a combination of scaling and analytical methods. Finally, we suggest a number of design guidelines for the thin films used in flexible electronic applications.

Mots clefs : délamination, morphogenèse, couches minces, adhésion

1 Introduction : circuits électroniques flexibles

De multiples applications technologiques mettent en jeu des films minces déposés sur des substrats afin d'en modifier les propriétés de surface [6]. En général le froissement et la délamination de ces couches annoncent leur fissuration et il convient de les éviter. Cependant la formation contrôlée de cloques de délamination a été récemment envisagée dans la fabrication de circuits électroniques flexibles [1, 2, 3, 4, 5]. En effet, ces circuits 'pré-délaminés' peuvent être étirés ou fléchis sans dommage. Une manière de produire de tels circuits consiste à pré-étirer un substrat polymérique mou sur lequel une couche rigide mince (conductrice) est déposée. Des rides [7, 8, 9], puis des cloques [10], apparaissent lorsque l'extension du substrat est progressivement relâchée. Nous nous focalisons ici sur les structures de délamination et décrivons le lien entre les dimensions des cloques et les différents paramètres physiques du problème.

2 Expériences macroscopiques

Bien que les conséquences technologiques de la délamination apparaissent le plus souvent à des échelles micrométriques, nous avons choisi de mener notre étude expérimentale à une échelle macroscopique qui nous permet de faire varier les paramètres physiques sur une large gamme. La description physique des phénomènes s'applique cependant aussi bien à grande qu'à petite échelle.

Dans nos expériences, un film mince de Polypropylène Bi-orienté (d'épaisseur h variant de 15 à 90 μm) adhère un substrat polymérique mou (Vinylpolysiloxane) sous l'action des forces de van der Waal's. Nous utilisons

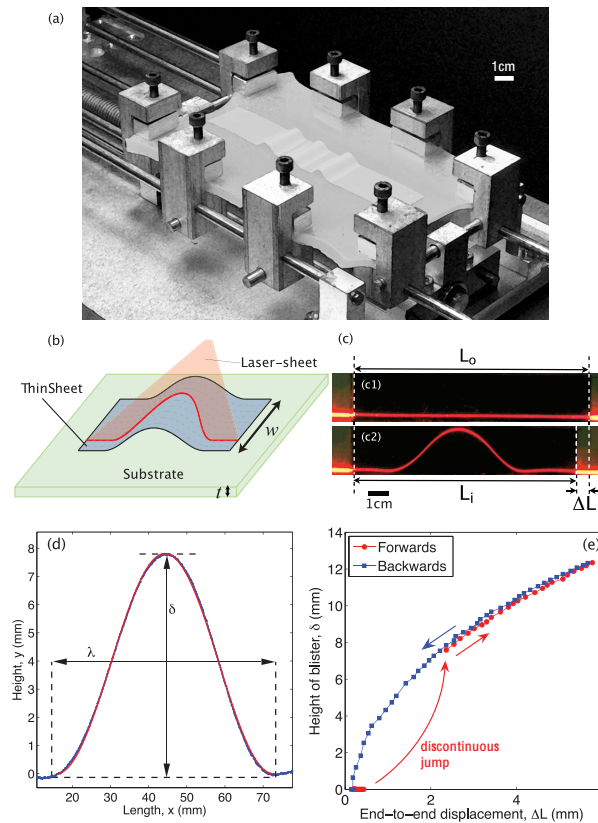


FIG. 1 – Cloques macroscopiques de délamination. (a) Montage expérimental. (b) Une nappe laser permet de mesurer le profil des cloques. (c) Vue du dessus de l'image de la nappe laser sur la couche avant (c1) et après (c2) délamination. (d) Analyse du profil $y = d(x)$ de la nappe (points bleus) et ajustement par un cosinus (equation 1, courbe rouge). (e) Évolution de la hauteur de la cloque lorsque ΔL augmente (courbe bleue) ou diminue (courbe rouge).

soit des substrats fins (étirés avant l'adhésion du film mince), soit des substrats épais (non étirés). Le substrat est alors comprimé uniaxialement par rapport à cet état de référence. La compression du film mince étant moins favorable énergétiquement que sa flexion, des rides régulières apparaissent au-delà d'un certain seuil de compression [7]. En augmentant la compression, ces structures ridées deviennent instables : localement le film se décolle et flambe hors du plan. Dans un premier temps, une cloque unique apparaît. Une augmentation de la compression conduit à la formation successive de cloques de formes comparables. La figure 1a illustre une telle séquence de délamination.

Afin d'analyser la forme d'une cloque au moment de son apparition et son évolution au-delà du seuil de délamination jusqu'à la formation de la cloque suivante, nous avons réalisé deux types d'expériences. Tout d'abord nous avons mesuré la longueur λ_c de la cloque juste après le seuil de délamination. Dans un second temps, nous avons suivi l'amplitude δ de cette cloque lorsque la compression du substrat est progressivement accentuée. La figure 1c-e illustre ces deux expériences. Comme dans le cas du flambage d'une tige élastique [11, 12], le profil des cloques (fig. 1d) peut être ajusté, dans la limite des faibles déformations, par une fonction cosinus :

$$y = \frac{\delta}{2} \left[1 + \cos \frac{2\pi x}{\lambda} \right], \quad (1)$$

où δ et λ sont l'amplitude et la longueur de la cloque. Tout le long de notre analyse ces deux grandeurs seront exprimées en fonction du déplacement bout à bout de la couche : $\Delta L = L_o - L_i$, où L_o est la longueur initiale de la feuille mince et L_i la distance entre ses deux extrémités lorsque le substrat a été comprimé. Expérimentalement, ΔL s'ajuste en fonction de la compression imposée au substrat. Cependant nous traiterons ΔL comme un paramètre de contrôle imposé. Un exemple typique d'évolution de δ en fonction de ΔL est représenté sur la figure 1e. Initialement ΔL demeure quasiment nul malgré la compression du substrat. À partir d'un certain seuil de compression, la feuille délamine : δ et ΔL prennent brusquement des valeurs finies. Une augmentation de la compression conduit à une augmentation de δ et ΔL . Lorsque la compression est réduite, δ et ΔL diminuent progressivement mais ne s'annulent qu'au moment où la compression est quasiment nulle. Dans la suite, nous ne décrirons pas en détail ce comportement hystérétique et nous nous focaliserons sur la phase compressive.

Une manière alternative de représenter l'évolution du profil des cloques consiste à construire des diagrammes

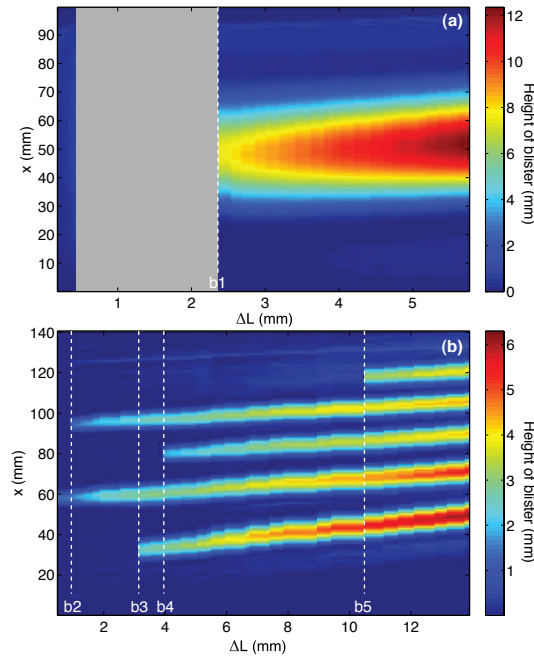


FIG. 2 – Diagrammes profil/compression : évolution du profil des cloques lorsque ΔL est progressivement augmenté (la couleur représente la cote du profil). (a) cloque unique (avec $h = 90 \mu\text{m}$) et (b) apparition et évolution de cloques multiples (avec $h = 30 \mu\text{m}$). La zone grisée traduit la discontinuité de ΔL au moment de la délamination.

profil/compression (figure 2) pour lesquels les profils $d(x)$ sont graduellement tracés en fonction de ΔL . Sur la figure 2a la valeur de ΔL pour laquelle la première cloque apparaît est représentée par la ligne b1. Lors de la délamination ΔL passe brutalement d'une valeur quasi-nulle à b1, ce qui se traduit par une région non explorée par le système (zone grisée sur la figure). Une augmentation progressive de la compression conduit à la formation d'une succession de cloques pour des valeurs de ΔL représentées par les lignes b2, b3, b4 et b5.

3 Équilibre élasticité/adhésion

Nous proposons une approche de minimisation d'énergie afin d'extraire une loi d'échelle pour la taille λ_c au seuil de délamination en fonction des paramètres expérimentaux. L'énergie élastique du système s'écrit : $\mathcal{U} = \mathcal{U}_b + \mathcal{U}_e$, où \mathcal{U}_b est l'énergie de flexion du film mince et \mathcal{U}_e l'énergie de compression du substrat (localisée sous les cloques). Le film mince étant relativement rigide, nous négligeons sa compression. Dans le cas d'une bande de largeur w et de module de flexion B , l'énergie de flexion due à la présence d'une cloque s'écrit : $\mathcal{U}_b = 1/2Bw \int_{-\lambda/2}^{\lambda/2} d''(x)^2 dx = \pi^4 Bw \delta^2 / \lambda^3$. L'énergie élastique \mathcal{U}_e emmagasinée dans le substrat dépend de la compression ϵ présente sous chaque cloque, du module élastique du substrat E_s et de son épaisseur t . Nous estimons \mathcal{U}_e dans deux régimes pertinents : (a) larges cloques ($\lambda \gg w, t$) ou (b) petites cloques ($\lambda \ll w, t$). Dans ces deux situations, le volume sur lequel la compression se produit (schémas des figures 3a et b) est proportionnel à l'aire λ^2 multipliée par (a) l'épaisseur du substrat t ou (b) la largeur de la feuille w . Dans chaque cas la densité d'énergie est $E_s \epsilon^2 / 2$. L'énergie s'écrit donc : $\mathcal{U}_e = \alpha E_s \epsilon^2 \lambda^2$ avec $\alpha \sim t$ pour les larges cloques et $\alpha \sim w$ pour les petites cloques. L'énergie totale correspondant à n cloques identiques est finalement donnée par :

$$\mathcal{U} = n \left(\pi^4 B \frac{\delta^2}{\lambda^3} w + \alpha E_s \epsilon^2 \lambda^2 \right), \quad (2)$$

où les inconnues sont le nombre de cloques n , leur taille λ , leur amplitude δ et la déformation ϵ présente sous chaque cloque. Le profil issu de l'équation 1 conduit à la relation géométrique :

$$\frac{\Delta L}{n} = \frac{\pi^2}{4} \frac{\delta^2}{\lambda}, \quad (3)$$

qui permet d'éliminer δ de l'équation 2. D'autre part la compression sous chaque cloque est donnée par $\epsilon = \Delta L / n\lambda$. Comme ΔL est traité en tant que paramètre de contrôle, deux inconnues demeurent : λ et n . En équilibrant la variation d'énergie élastique avec l'énergie de décollement [13], $-\partial \mathcal{U} / \partial \lambda = n w \Delta \gamma$, nous

obtenons :

$$\lambda = 2(\pi\ell_{ec})^{2/3} \left(\frac{\Delta L}{n} \right)^{1/3}, \quad (4)$$

où $\Delta\gamma$ est l'énergie par unité de surface nécessaire à décoller la couche mince du substrat et $\ell_{ec} \equiv (B/\Delta\gamma)^{1/2}$ est une longueur caractéristique qui compare flexion et adhésion. Cette longueur est équivalente à la longueur 'élasto-capillaire' que l'on retrouve dans l'agrégation de fibres humides [14, 15] où la tension de surface remplace l'énergie de décollage. Pour un nombre fixé de cloques l'équation 4 décrit l'évolution de leur taille (notons que son expression à $n = 1$ a également été déterminée par Kendall [16]).

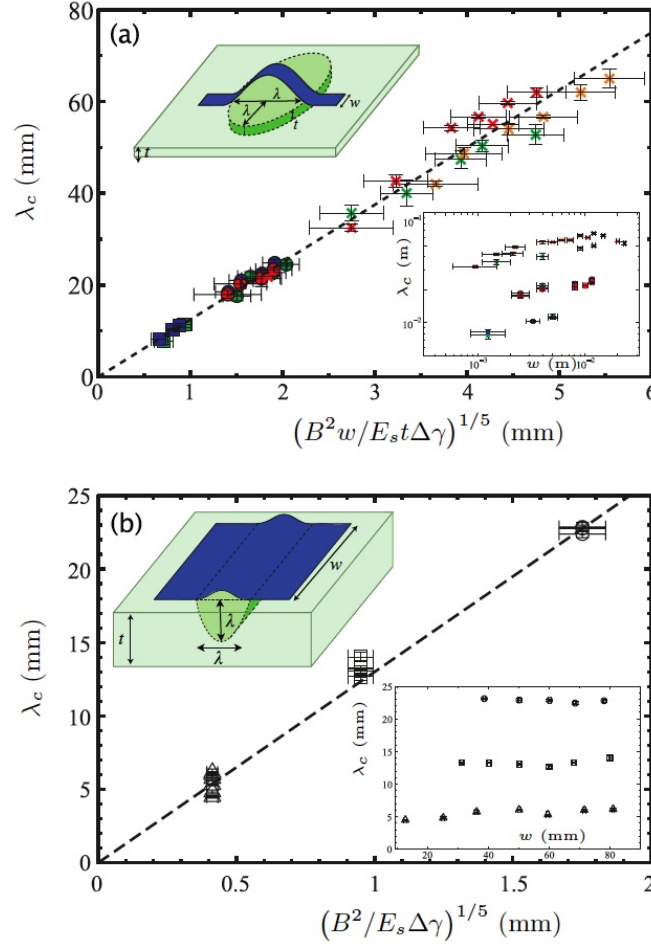


FIG. 3 – Dimensions des cloques à leur apparition dans les deux limites considérées : (a) $\lambda \gg w, t$ et (b) $\lambda \ll w, t$. Dans chaque figure les inserts représentent les données brutes de λ_c en fonction de w . Figures principales : (a) larges cloques. Le module d'extension du substrat est de $E_s t = 2200$ N/m (points rouges), $E_s t = 1200$ N/m (points bleus), $E_s t = 800$ N/m (points verts) et $E_s t = 220$ N/m (points oranges). L'épaisseur de la feuille mince est de $h = 30$ μm (\square), $h = 50$ μm (\circ) et $h = 90$ μm (\times). Équation 6 (pointillés). (b) petites cloques. Trois épaisseurs de film ont été utilisées : $h = 15$ μm (\triangle), $h = 30$ μm (\square) et $h = 50$ μm (\circ). E_s et t valent respectivement 0.22 MPa et 5 cm. Équation 7 (pointillés).

Afin de déterminer le nombre de cloques, nous supposons que ce dernier est sélectionné par une minimisation d'énergie. L'apparition de cloques correspond ainsi à :

$$\frac{\Delta L_c}{n} \sim \left(\frac{B\Delta\gamma^2 w^3}{\alpha^3 E_s^3} \right)^{1/5}. \quad (5)$$

La formation successive de cloques correspond donc à des valeurs croissantes de la distance ΔL entre les extrémités du film mince. La taille des cloques à leur apparition est déterminée en substituant la valeur critique de $\Delta L/n$ dans l'équation 4. Dans le cas des larges cloques ($\lambda_c \gg w, t$), nous obtenons ainsi :

$$\lambda_c \sim \left(\frac{B^2 w}{E_s t \Delta\gamma} \right)^{1/5}, \quad (6)$$

alors que dans le régime des petites cloques ($\lambda_c \ll w, t$) nous trouvons :

$$\lambda_c \sim \left(\frac{B^2}{E_s \Delta \gamma} \right)^{1/5}. \quad (7)$$

La validation expérimentale de ces prédictions est représentée sur la figure 3 dans les deux régimes. Les résultats expérimentaux sont en très bon accord avec les lois d'échelle (en pointillés sur les deux graphes). Nous observons en particulier que dans le cas des larges cloques, la dépendance de la taille avec la largeur de la feuille, $\lambda_c \sim w^{1/5}$, est vérifiée. En revanche, λ_c est pratiquement indépendant de w dans le cas des petites cloques. Enfin, les remises à l'échelle suggérées par notre analyse conduisent à une courbe maîtresse qui rend compte de nos résultats expérimentaux sur une large gamme des paramètres physiques. Notons néanmoins que cette analyse suppose que le film mince est quasiment incompressible par rapport au substrat. Cette condition implique $Eh \gg E_s t$ dans le cas des larges cloques, et $Eh \gg E_s \lambda$ dans le cas des petites cloques. Dans nos expériences, ces inégalités sont vérifiées par au moins un facteur 20.

Entre l'apparition de deux cloques, la taille des cloques évolue lorsque l'on continue à augmenter la distance bout à bout des extrémités de la feuille. Pour n fixé, la combinaison des équations 4 et 3 nous donne :

$$\delta = \frac{2^{3/2}}{\pi^{2/3}} \ell_{ec}^{1/3} \left(\frac{\Delta L}{n} \right)^{2/3}. \quad (8)$$

La figure 4 compare nos résultats expérimentaux à cette prédiction théorique 8 sur une large gamme de paramètres expérimentaux. L'accord est bon même si les valeurs mesurées pour δ semblent systématiquement supérieures à leur prédiction. Nous pensons que ce décalage serait dû à une déformation tridimensionnelle du substrat (particulièrement mou). En effet, un creux apparaît au niveau de la zone de contact entre le film et le substrat [17].

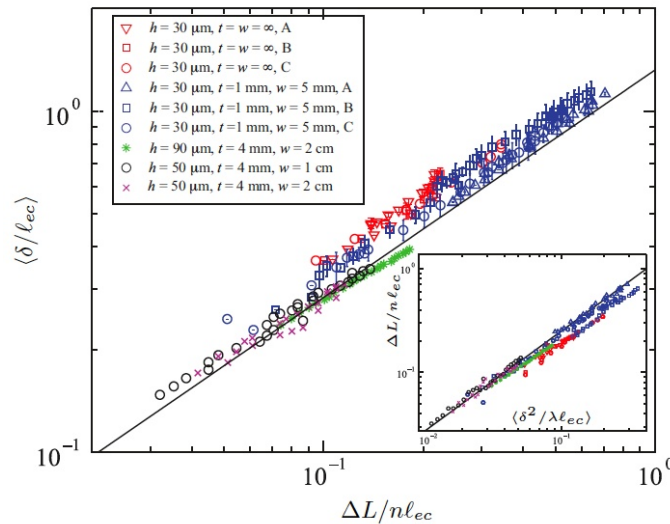


FIG. 4 – Évolution de la hauteur des cloques δ en fonction du déplacement bout à bout du film mince ΔL . Les points correspondent à des expériences réalisées dans une large gamme de paramètres physiques. Insert : validation de l'équation 3 (relation purement géométrique).

4 Conclusion : application en électronique flexible

Une des contraintes majeures en électronique flexible est la résistance du dispositif lorsqu'on le déforme [18]. En particulier, les films ondulés (conducteurs) doivent pouvoir se déformer tout en restant en dessous de leur seuil de plasticité. Supposons qu'une déformation irréversible se produise si la contrainte dans le matériau dépasse une valeur seuil σ_∞ . La condition d'une contrainte maximale dans le film fléchi inférieure à ce seuil se traduit par [19] :

$$\sigma_\infty > \pi^2 \frac{Eh}{1-\nu^2} \frac{\delta}{\lambda^2} = 2^{-1/2} \frac{E}{1-\nu^2} \frac{h}{\ell_{ec}}, \quad (9)$$

où E est le module de Young du film et ν son coefficient de Poisson. Pour un matériau donné, l'épaisseur du film doit donc dépasser le seuil suivant :

$$h > h_c \equiv 6 \frac{E \Delta \gamma}{\sigma_\infty^2 (1-\nu^2)} = 6 \frac{\Delta \gamma}{E \epsilon_\infty^2 (1-\nu^2)}, \quad (10)$$

où $\epsilon_\infty = \sigma_\infty/E$ est le seuil de déformation plastique du film mince. Dans le cas de films métalliques, cette épaisseur critique est typiquement de 10 μm , ce qui explique pourquoi des fractures ont été observées dans de multiples réalisations pratiques [20, 21]. L'utilisation d'autres matériaux peut cependant permettre d'utiliser des couches plus fines. Dans le cas du silicium, cette épaisseur seuil serait par exemple de l'ordre de 10 nm. En supposant que les propriétés mécaniques des films de graphite sont similaires à celles des monocouches de graphène, cette épaisseur seuil serait de 0.5 nm (\sim deux couches atomiques). De telles couches de graphène apparaissent donc comme des candidates idéales pour des applications en électronique flexible.

Références

- [1] Khang D.-Y., Jiang H., Huang Y. Y., and Rogers J. A. A stretchable form of single-crystal silicon for high-performance electronics on rubber substrates. *Science*, 311, 208–212, 2006.
- [2] Sun Y., Choi W. M., Jiang H., Huang Y. Y., and Rogers J. A. Controlled buckling of semiconductor nanoribbons for stretchable electronics. *Nature Nanotech.*, 1, 201–207, 2006.
- [3] Kim D.-H., Ahn J.-H., Choi W. M., Kim H.-S., Kim T.-H., Song J., Huang Y. Y., Liu Z., Lu C., and Rogers J. A. Stretchable and foldable silicon integrated circuits. *Science*, 320(5875), 507–511, 2008.
- [4] Cao Q., Kim H., Pimparkar N., Kulkarni J. P., Wang C., Shim M., Roy K., Alam M. A., and Rogers J. A. Medium-scale carbon nanotube thin-film integrated circuits on flexible plastic substrates. *Nature*, 454, 495, 2008.
- [5] Ko H. C., Stoykovich M. P., Song J., Malyarchuk V., Choi W. M., Yu C.-J., Geddes J. B., Xiao J., Wang S., Huang Y., and Rogers J. A. A hemispherical electronic eye camera based on compressible silicon optoelectronics. *Nature*, 454, 748, 2008.
- [6] Gioia G. and Ortiz M. Delamination of compressed thin films. *Adv. Appl. Mech.*, 33, 119–192, 1997.
- [7] Stafford C. M., Harrison C., Beers K. L., Karim A., Amis E. J., Vanlandingham M., Kim H.-C., Volksen W., Miller R. D., and Simonyi E. E. A buckling-based metrology for measuring the elastic moduli of polymeric thin films. *Nature Mater.*, 3, 545–550, 2004.
- [8] Huang J., Juszkiwicz M., de Jeu W. H., Cerda E., Emrick T., Menon N., and Russell T. P. . Capillary wrinkling of floating thin polymer films. *Science*, 317, 650, 2007.
- [9] Bowden N., Brittain S., Evans A. G., Hutchinson J. W., and Whitesides G. M. Spontaneous formation of ordered structures in thin films of metals supported on an elastomeric polymer. *Nature*, 393, 146, 1998.
- [10] Mei H., Huang R., Chung J. Y., Stafford C. M., and Yu H.-H. Buckling modes of elastic thin films on elastic substrates. *Appl. Phys. Lett.*, 90, 151902, 2007.
- [11] Hutchinson J. W. and Suo Z. Mixed mode cracking in layered materials. *Adv. Appl. Mech.*, 29, 63–191, 1992.
- [12] Audoly B. Stability of straight delamination blisters. *Phys. Rev. Lett.*, 83, 4124, 1998.
- [13] Volinsky A. A., Moody N. R., and Gerberich W. W. Interfacial toughness measurements for thin films on substrates. *Acta Mater.*, 50, 441–466, 2002.
- [14] Cohen A. E. and Mahadevan L. Kinks, rings, and rackets in filamentous structures. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 100, 12141–12146, 2003.
- [15] Bico J., Roman B., Moulin L., and Boudaoud A. Elasto-capillary coalescence of wet hair. *Nature*, 432, 690, 2004.
- [16] Kendall K. Preparation and properties of rubber dislocations. *Nature*, 261, 35–36, 1976.
- [17] Parry G., Colin J., Coupeau C., Foucher F., Cimetière A., and Grilhé J. Effect of substrate compliance on the global unilateral post-buckling of coatings : AFM observations and finite element calculations. *Acta Mater.*, 53, 441–447, 2005.
- [18] Someya T. Electronic eyeballs. *Nature*, 454, 703–704, 2008.
- [19] Mansfield E. H. *The Bending and Stretching of Plates*. Cambridge University Press, 1989.
- [20] Foucher F. PhD thesis, Université de Poitiers, 2007.
- [21] Chen Z., Cotterell B., and Wang W. The fracture of brittle thin films on compliant substrates in flexible displays. *Eng. Fract. Mech.*, 69, 597–603, 2002.