

УДК 541.64

О структуре межфазного слоя на границе металлическое покрытие – полимерная подложка

Д. А. Панчук, Ж. К. Садакбаева, Е. А. Пуклина, А. В. Большакова, С. С. Абрамчук, Л. М. Ярышева, А. Л. Волынский, Н. Ф. Бакеев

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет,
119992, Москва, Ленинские горы
e-mail: pandaa85@rambler.ru

Поступила в редакцию: 18.11.2008

Принята в печать: 04.02.2009

Проведено микроскопическое исследование структурных особенностей полиэтилентерефталатных (ПЭТФ) пленок, на которые методом ионно-плазменного напыления наносили тонкие слои золота. Показано, что при эффективных толщинах нанесенного покрытия 5–7 нм и меньше сплошного непрерывного слоя металла на поверхности полимера не возникает. В этом случае металл конденсируется в виде нанокластеров, размер которых зависит от природы полимера-подложки, времени напыления и пр., разделенных прослойками чистого полимера. Тем не менее, деформирование ПЭТФ пленок с золотыми покрытиями во всех случаях, независимо от эффективной толщины покрытия, сопровождается его фрагментацией на поверхности полимера-подложки. Несмотря на то, что при малых временах напыления (малых эффективных толщинах) на поверхности и в поверхностном слое полимера не образуется непрерывной металлической фазы, тем не менее, на поверхности полимера возникает некий слой, который ведет себя как единое целое. Этот слой обладает малым по сравнению с полимером-подложкой разрывным удлинением, в результате чего происходит его фрагментация при деформировании полимера-подложки аналогично тому, как это имеет место при фрагментации других твердых покрытий. Причины обнаруженного явления не вполне ясны, и для установления его механизма необходимы дополнительные исследования.

ABOUT STRUCTURE OF INTERPHASE METALLIC COATING – POLYMER SUBSTRATE

It is carried out microscopic research of structural features of polyethyleneterephthalate (PET) films with gold layers deposited by ionic-plasma method. It is shown, that the continuous layer of metal on a surface of polymer does not arise at effective thickness of the metal coating of 5–7 nanometers and less. In this case metal is condensed in the form of nanoparticles which size depends on nature of polymer-substrate, time of deposition and so on, divided by layers of pure polymer. Nevertheless, deformation of PET films with gold coating is accompanied by its fragmentation on a surface of polymer-substrate irrespective of effective thickness of coating. In spite of the fact that at small times deposition (small effective thickness) on a surface of polymer a continuous metal phase isn't formed, nevertheless, on a surface of polymer there is a certain layer behaved as a unit. This layer possesses smaller explosive lengthening in comparison with polymer-substrate therefore there is fragmentation at deformation of polymer-substrate like in the case of fragmentation of other firm coverings. The reasons of the revealed phenomenon are not quite clear and additional researches are necessary for establishment of its mechanism.

ВВЕДЕНИЕ

Полимерные пленки с тонкими металлическими покрытиями нашли широкое практическое применение, например, в микроэлектронике, вычислительной технике и упаковочной промышленности. В связи с этим изучение свойств таких систем имеет не только фундаментальное, но и несомненное прикладное значение. Необходимо отметить, что структурно-механические исследования полимеров с металлическими покрытиями имеют еще один важный аспект. Дело в том, что толщина наносимых на полимерные пленки покрытий, как правило, составляет единицы-десятки нанометров. Как было показано в последние годы [1–3], переход вещества от микро- к наноразмерам приводит к появлению качественных изменений в их физических, механических, физико-химических и др. свойствах. В этой связи несомненно актуальность приобретает развитие новых методов исследования,

способных дать достоверную информацию о свойствах «нановещества».

Несмотря на исключительную важность сведений о свойствах вещества в «наносостоянии», указанная проблема пока далека от своего решения. В частности, достоверные сведения о деформационно-прочностных свойствах материала, имеющего размер единицы-десятки нанометров, практически отсутствуют. Действительно, трудно себе представить, каким образом можно испытать традиционными методами свойства твердого тела, имеющего геометрические размеры в десятки-сотни ангстрем. Основная информация о механических свойствах нановещества получается, главным образом, с помощью индентационных методов исследования [4–6]. Эти подходы имеют ряд недостатков методического характера, в частности, они не позволяют реально оценить важнейшие характеристики твердых тел, такие как модуль Юнга, разрывное

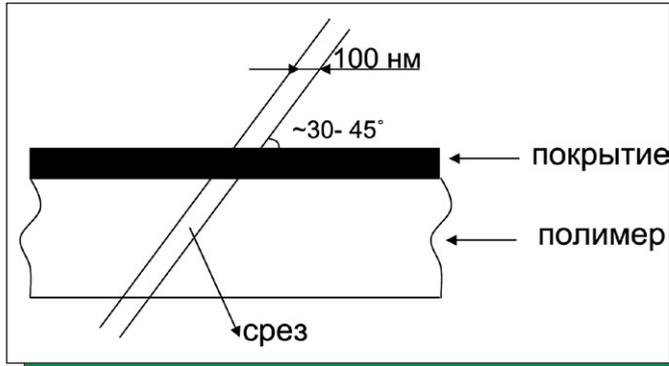


РИСУНОК 1 | Схема получения ультратонких срезов для ТЭМ исследования

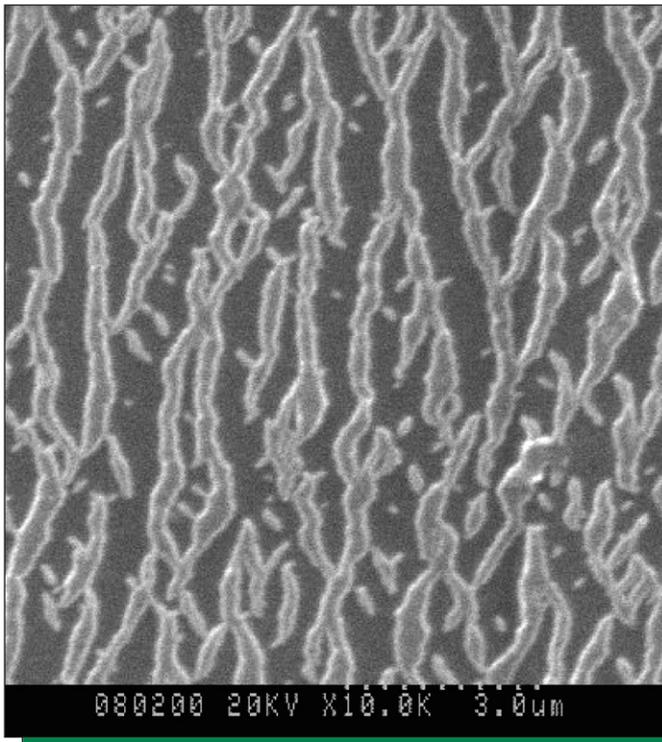


РИСУНОК 2 | Сканирующая электронная микрофотография образца ПЭТФ с нанесенным на его поверхность тонким (10 нм) золотым покрытием после одноосного растяжения при 20 °С

удлинение или разрывное напряжение (прочность).

В этой связи кажутся перспективными результаты недавних исследований по оценке деформационно-прочностных свойств нанометровых покрытий, нанесенных на полимерные пленки. Эти оценки основаны на установленной в работах [7-10] фундаментальной взаимосвязи между параметрами микрорельефа, возникающими при деформировании полимерных пленок с покрытиями и свойствами материала покрытия и подложки. Уже в первых работах, выполненных с помощью указанной методики, было показано, что механические свойства металлических покрытий, такие как прочность и пластичность, многократно возрастают, когда размеры фаз становятся менее 15 нм, что подтверждает предположения об особом состоянии твердых тел в слоях нанометрового диапазона [11].

Тем не менее, структура столь тонких, нанометровых слоев твердых тел, нанесенных на полимерные пленки, оказывается достаточно сложной. Представление о полимерах с покрытиями как о двухслойных системах, имеющих острую, ярко выраженную границу раздела, лежащую в основе развитых в [7-10] представлений, является идеализированной. Данная работа посвящена прямому микроскопическому исследованию структуры межфазных слоев золота, нанесенного на полиэтилентерефталатную (ПЭТФ) пленку методом ионно-плазменного напыления.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе использовали промышленные пленки аморфного неориентированного ПЭТФ толщиной 100 мкм. Из пленок вырубали образцы в виде двусторонних лопаток с размерами рабочей части 6x20 мм. Полученные образцы растягивали с помощью динамометра Instron-1122 при температуре 20 °С с постоянной скоростью 10 мм/мин. Микроскопические исследования проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа Hitachi S-520, атомно-силового микроскопа Nanoscope-IIIa (Digital Instruments, Санта-Барбара, США) в контактном режиме сканирования, а также с помощью трансмиссионного электронного микроскопа (ТЭМ) LEO 912AB с OMEGA-фильтром. В последнем случае исследовали на просвет коллоидные электронно-микроскопические пленки-подложки с нанесенными на их поверхность ионно-плазменным напылением тонких (нанометровых) слоев металла. Структуру тонких слоев золота, нанесенных на ПЭТФ методом ионно-плазменного напыления, изучали методом ультратонких срезов, которые получали с помощью алмазного ножа на микротоме (Reichert-Jung). Поскольку толщина срезов составляла около 100 нм, а толщина наносимых покрытий только несколько нм, срезы получали под углом к поверхности пленки 30-45°, что позволило получать более детальную информацию о структуре напыленных металлических слоев. На *рис. 1* представлена схема получения ультратонких срезов использованная в данной работе.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Развитый в работах [7-10] подход к оценке деформационно-прочностных свойств нанометровых покрытий основан на анализе параметров микрорельефа, возникающего при деформировании полимерных пленок с нанесенными на их поверхность покрытиями. В частности, для оценки прочности нанометрового покрытия при растяжении в работах [7-10] использовали соотношение:

$$L = 3h\sigma^*/\sigma_0, \quad (1)$$

где h – толщина покрытия, σ^* – предел его прочности и σ_0 – напряжение в подложке. Как следует из соотношения (1), деформация полимера с тонким твердым покрытием позволяет связать важнейшую характери-

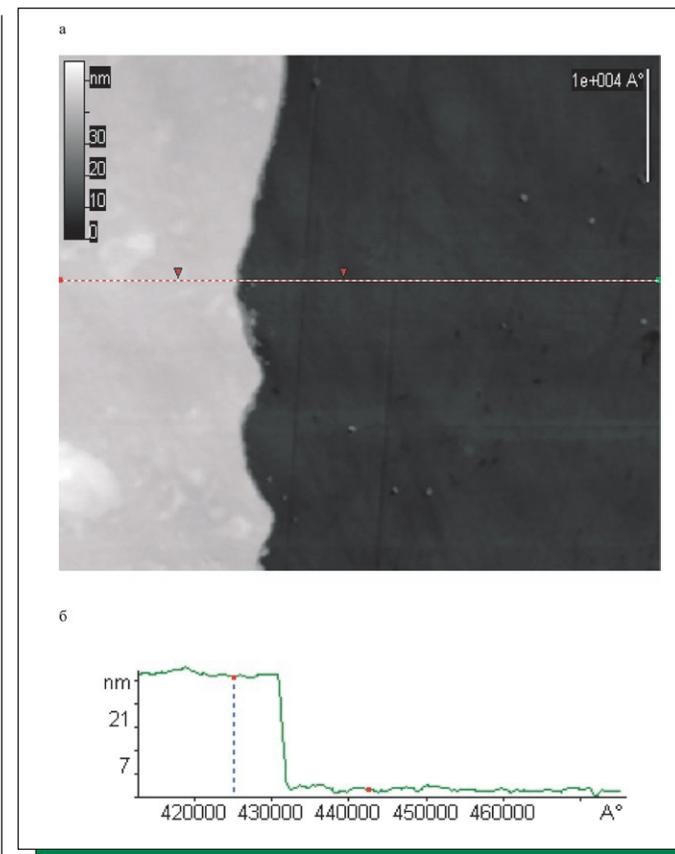


РИСУНОК 3 | АСМ-изображение царапины в золотом покрытии, нанесенном на стеклянную подложку методом ионно-плазменного напыления (а), и соответствующая ему профилограмма (б)

стику твердых тел – их прочность при растяжении со средним размером фрагментов разрушения L , возникающих при деформировании полимерных пленок с тонким твердым покрытием. Указанный размер фрагментов легко определяется в прямых микроскопических экспериментах (рис. 2). Очевидно, что найденная взаимосвязь является, по сути, основой простого и прямого метода оценки деформационно-прочностных свойств твердых тел в слоях любой толщины, в т.ч. и нанометрового диапазона.

Однако из соотношения (1) также следует, что для оценки прочности нанометрового покрытия необходимо знать его толщину. В работах [7-10] этот параметр находили следующим образом. На стеклянные пластинки наносили слои золота разной толщины методом ионно-плазменного напыления с помощью установки Eiko IB-3. Толщину наносимого слоя изменяли, варьируя время напыления. После этого в нанесенном на стекло покрытии с помощью деревянного острия делали царапину, и полученный разрыв в покрытии исследовали с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ). Типичные результаты такой оценки представлены на рис. 3. Разрыв в покрытии отчетливо регистрируется с помощью АСМ (рис. 3а), а соответствующая профилограмма позволяет оценить толщину нанесенного покрытия с достаточно высокой точностью (рис. 3б). В результате этих исследова-

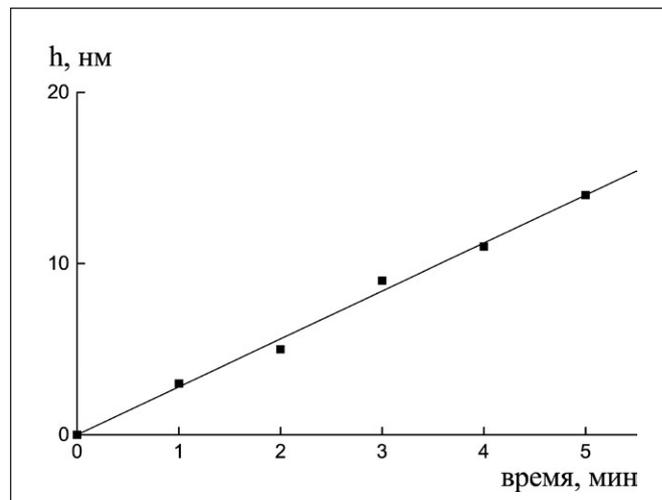


РИСУНОК 4 | Зависимость толщины золотого покрытия h от времени его ионно-плазменного напыления на стеклянную поверхность

ний был построен калибровочный график зависимости толщины наносимых покрытий от времени их напыления на стеклянную поверхность (рис. 4). Хорошо видно, что толщина металлического покрытия, нанесенного на стеклянную подложку методом ионно-плазменного напыления прямо пропорциональна времени напыления.

Казалось бы, построение калибровочного графика, представленного на рис. 4, снимает проблему определения толщины нанометрового покрытия. Именно таким образом в работах [7-10] оценивали толщину наносимых ионно-плазменным методом металлических покрытий на полимеры и вычисляли их прочность с помощью соотношения (1). Однако, строго говоря, такая оценка толщины покрытия справедлива только в том случае, если нанесенное покрытие является непрерывным и однородным по толщине по всей его поверхности. Как показывают многочисленные исследования [12-14], сплошное покрытие на полимерных подложках образуется далеко не сразу при его ионно-плазменном или термическом напылении. Как правило, первые порции напыляемого металла конденсируются на поверхности полимера по островковому механизму. Другими словами, на первых этапах напыления металла на поверхности полимера образуется система дискретных нанокластеров, размер которых и их распределение по размерам, а также их взаимное расположение на подложке, зависят от скорости напыления, температуры подложки, реакционной способности металлических атомов и т.д. В этой связи само понятие толщины покрытия при малых временах и скоростях напыления металла на поверхность полимера становится неопределенным. В этих случаях обычно говорят об эффективной или номинальной толщине покрытия [15, 16], поскольку, по существу, сплошного единого покрытия на поверхности полимера на начальных этапах напыления металла не образуется.

На рис. 5 представлены трансмиссионные электронные микрофотографии коллоидных пленок-подложек,

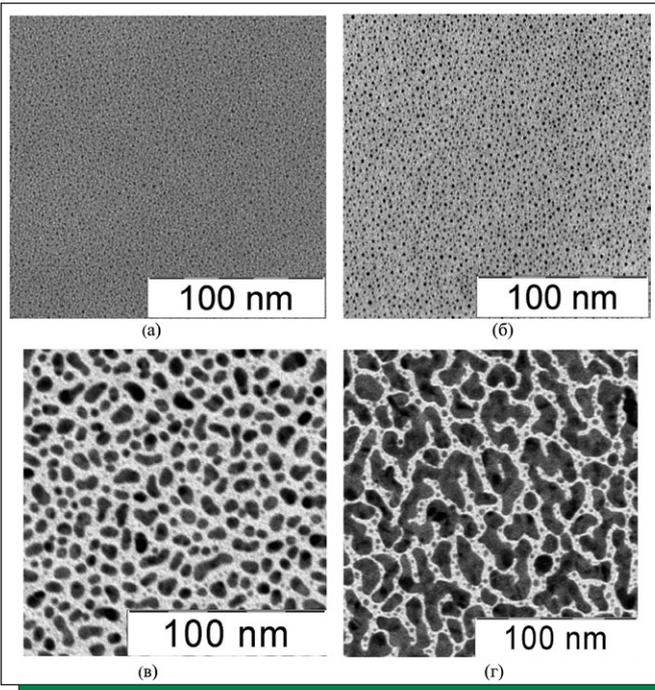


РИСУНОК 5 | Трансмиссионные электронно-микроскопические фотографии коллоидных пленок, на которые методом ионно-плазменного напыления были нанесены слои золота. Время напыления: (а) – 3 с, (б) – 5 с, (в) – 60 с и (г) – 120 с

на которые методом ионно-плазменного напыления были нанесены металлические покрытия толщиной от 0.15 до 5 нм (согласно калибровочному графику, рис. 4). Указанные толщины покрытий были вычислены формально при варьировании времени напыления от 3 с до 2 мин. Как следует из данных рис. 5, при использовании указанных времен напыления на поверхности полимера действительно не образуется непрерывного металлического покрытия. Хорошо видно, нанесенный на полимер металл при малых временах напыления (3-5 с) представляет сообщество сферических наночастиц, однородно распределенных по его поверхности

(рис. 5а, б). Размеры наночастиц зависят от времени напыления металла (номинальной толщины покрытия) и составляют 0.9-1.5 нм для 3 с напыления и 1.5-2.5 нм для 5 с напыления. Дальнейшее увеличение времени напыления золота на полимерную подложку приводит к образованию более сложного сообщества металлических агрегатов (рис. 5в). На фоне мелких нанокластеров (~1-3 нм) появляются достаточно протяженные сложной формы металлические частицы размером порядка 10 нм. Дальнейшее увеличение времени напыления металла до 2 мин, эквивалентное толщине покрытия 5 нм, также не приводит к появлению непрерывного слоя металла на поверхности полимера (рис. 5г). Хорошо видно, что, несмотря на значительное увеличение размера металлических агрегатов, на поверхности полимера отчетливо видны и значительно более мелкие кластеры металла, разобщенные в поверхностном слое полимера.

Представленные на рис. 5 данные дают двумерную картину структурообразования металла при его ионно-плазменном напылении на поверхность полимера. Имеющиеся в литературе данные убедительно свидетельствуют о том, что при напылении металла на полимер имеет место и проникновение в его объем. Проникновение металлических атомов и (или) кластеров в полимер происходит диффузионным путем, что было многократно доказано различными методами исследования [17, 18]. В результате диффузии металла в полимер образуется выраженный межфазный слой, в котором металл и полимер представляют собой высокодисперсную смесь с размерами фаз единицы-десятки нанометров. Для изучения структурных особенностей такого рода межфазного слоя в данной работе были проделаны эксперименты по прямому исследованию ультрамикротонких срезов, схема получения которых представлена выше.

На рис. 6а-в представлены ТЭМ микрофотографии ультратонких срезов поверхностных слоев пленок

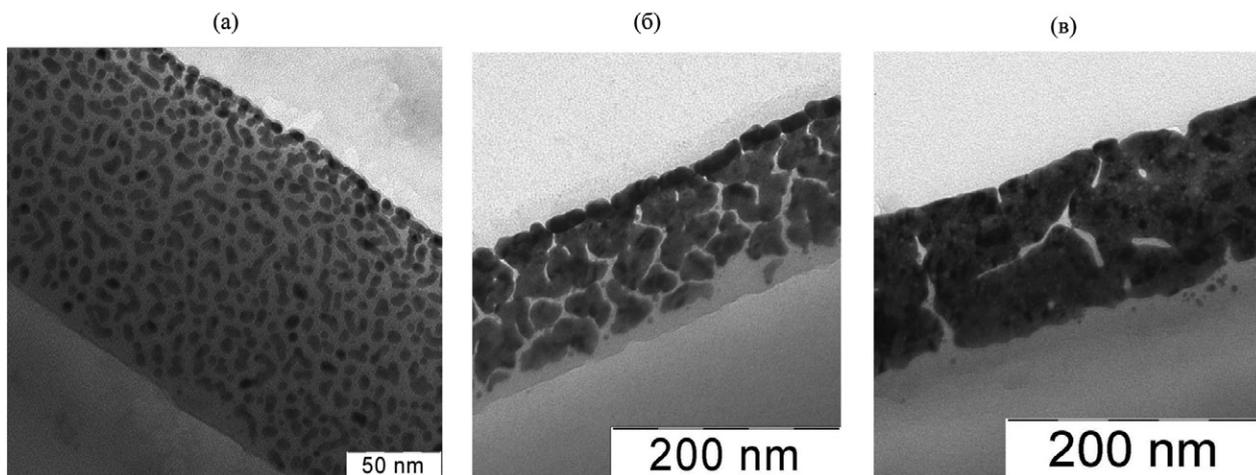


РИСУНОК 6 | Трансмиссионные электронно-микроскопические фотографии ультратонких срезов, полученных с ПЭТФ пленок, на которые были нанесены слои золота номинальной толщины 3 (а), 10 (б) и 30 (в) нм методом ионно-плазменного напыления

Электрическое сопротивление, Ом

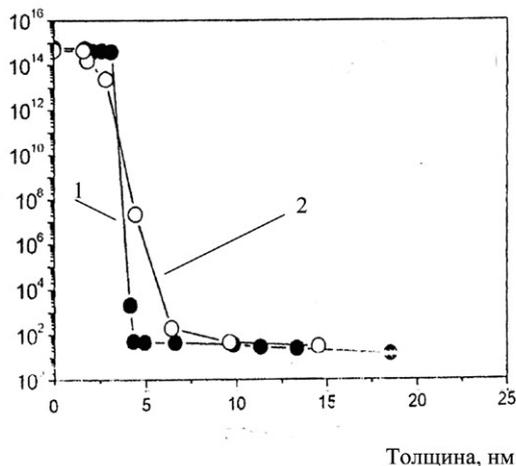


РИСУНОК 7 | Зависимость электрического сопротивления тонких слоев золота от их толщины. Металл был нанесен на полимер методами ионно-плазменного (1) и термического (2) напыления [18]

ПЭТФ со слоями золота имеющих эффективное золотое покрытие толщиной 3, 10 и 30 нм. Хорошо видно (рис. 6а), что при толщине золота 3 нм, т.е. на начальной стадии напыления золота, структура металла аналогична его структуре, которая реализуется при напылении золота на коллодиевую подложку (сравните рис. 5а, б и 6а). Видно, что нанокластеры золота с размерами примерно 5 нм достаточно однородно распределены в поверхностном слое полимера. Увеличение эффективной толщины покрытия до 10 нм приводит к заметному укрупнению кристаллитов золота в поверхностном слое ПЭТФ и их взаимной агрегации (рис. 6б). Наконец, 30 нм покрытие можно представить себе как некий

практически монолитный слой металла на поверхности полимера, имеющий достаточно острую межфазную границу. Как следует из представленных данных, только при толщине покрытия более 10 нм возникает система, которую можно адекватно описывать с помощью представлений, развитых в [7-10], и структурно-механическое поведение которой хорошо соответствует соотношению (1).

Таким образом, на первых этапах ионно-плазменного напыления металла на полимер на его поверхности не возникает непрерывного металлического покрытия, а образуется система изолированных нанокластеров, разобренных прослойками полимера. Естественно, что такая структура сильнее всего влияет на свойства системы полимер – металл в целом. На рис. 7 представлена зависимость электрического сопротивления от толщины металлического (Au) покрытия [19], нанесенного ионно-плазменным (1) и термическим (2) напылением. Хорошо видно, что в обоих случаях электрическое сопротивление не зависит от толщины золотого покрытия до тех пор, пока его толщина превышает значение ~5-7 нм. Дальнейшее понижение номинальной толщины покрытия приводит к резкому возрастанию сопротивления более чем на 12 порядков. Очевидно, что столь резкое увеличение электрического сопротивления связано с нарушением сплошности металлического слоя и переходом системы к структуре, представленной на рис. 5, 6.

Рассмотрим теперь, каким образом нарушение сплошности металлического слоя при малых номинальных толщинах покрытия отражается на поверхностном структурообразовании указанных систем при их деформировании. Выше (рис. 2) была продемонстрирована типичная картина такого рода при деформиро-

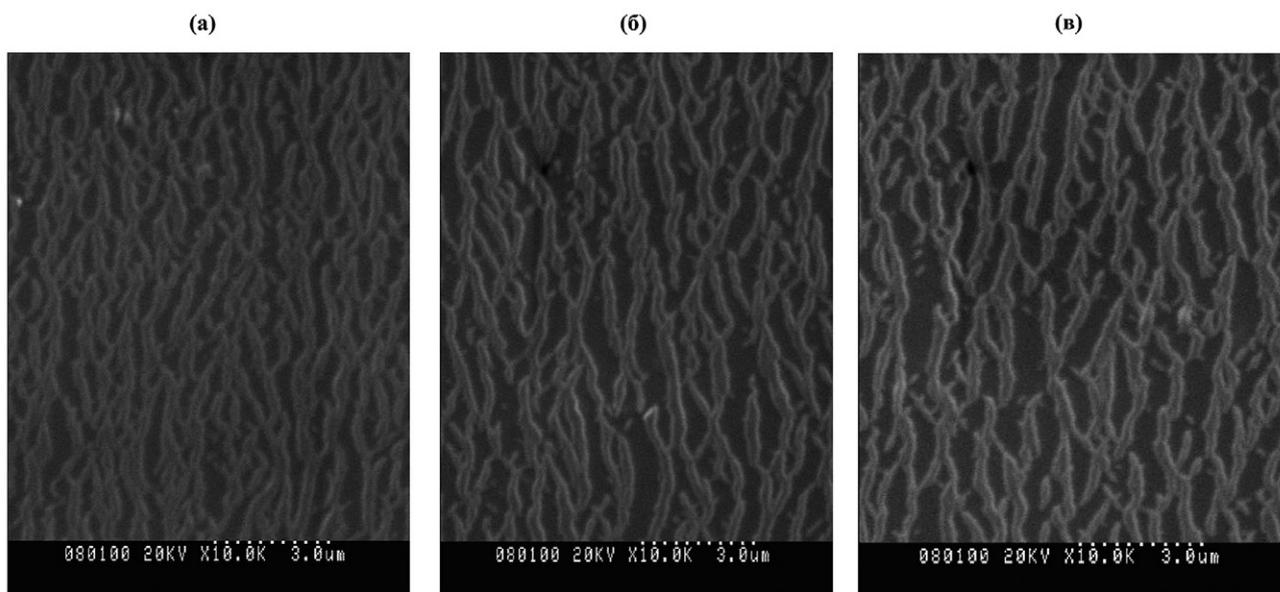


РИСУНОК 8 | Сканирующие микрофотографии ПЭТФ с золотым покрытием после одноосного растяжения при 20 °C; время напыления металла: 30 (а), 15 (б) и 10 (в) с

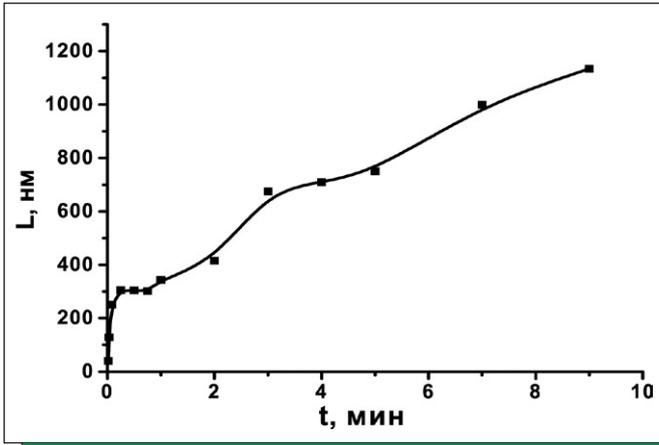


РИСУНОК 10 | Зависимость ширины фрагментов разрушения (L), возникающих при растяжении ПЭТФ с золотым покрытием при 20 °С от времени его ионно-плазменного напыления покрытия (t)

вании ПЭТФ пленки, имеющей сплошное, непрерывное золотое покрытие. Хорошо видно, что нанесенное покрытие распадается на систему асимметричных фрагментов примерно одинаковой ширины (0.1-0.3 мкм), ориентированных нормально оси растяжения полимера. Подробнее механизм такой фрагментации покрытия рассмотрен в [7-10].

Неожиданно оказалось (рис. 8), что при деформировании ПЭТФ пленок, имеющих золотое покрытие толщиной заведомо меньше той, при которой на поверхности полимера возникает сплошная металлическая пленка (времена напыления от 3 с до 2 мин, что соответствует номинальной толщине покрытия 0.15-5 нм), возникают картины поверхностного структурообразования поразительно похожие на те, что наблюдаются при деформировании полимера-подложки со сплошным металлическим покрытием (сравните рис. 2 и 8). Хорошо видно, что во всех случаях на поверхности полимера возникает система взаимосвязанных асимметричных фрагментов металлического покрытия, ориентированных нормально оси растяжения полимера.

Использование атомно-силовой микроскопии позволяет выявить и детально изучить картину фрагментации покрытия при растяжении полимера-подложки. Типичные результаты такого исследования представлены на рис. 9а-в. Хорошо видно, что, несмотря на отсутствие единого металлического покрытия на поверхности деформируемого полимера, происходит его интенсивная фрагментация. Даже для минимального времени напыления (2 с) отчетливо видна фрагментация некоего поверхностного слоя. Указанные фрагменты отчетливо выявляются на поверхности полимера, и их параметры могут быть легко измерены. АСМ позволяет количественно оценить не только протяженность (размер в направлении оси растяжения), но и глубину «впадин» между фрагментами разрушения поверхностного слоя и охарактеризовать эволюцию указанных величин в процессе ионно-плазменного нанесения на него металлического покрытия.

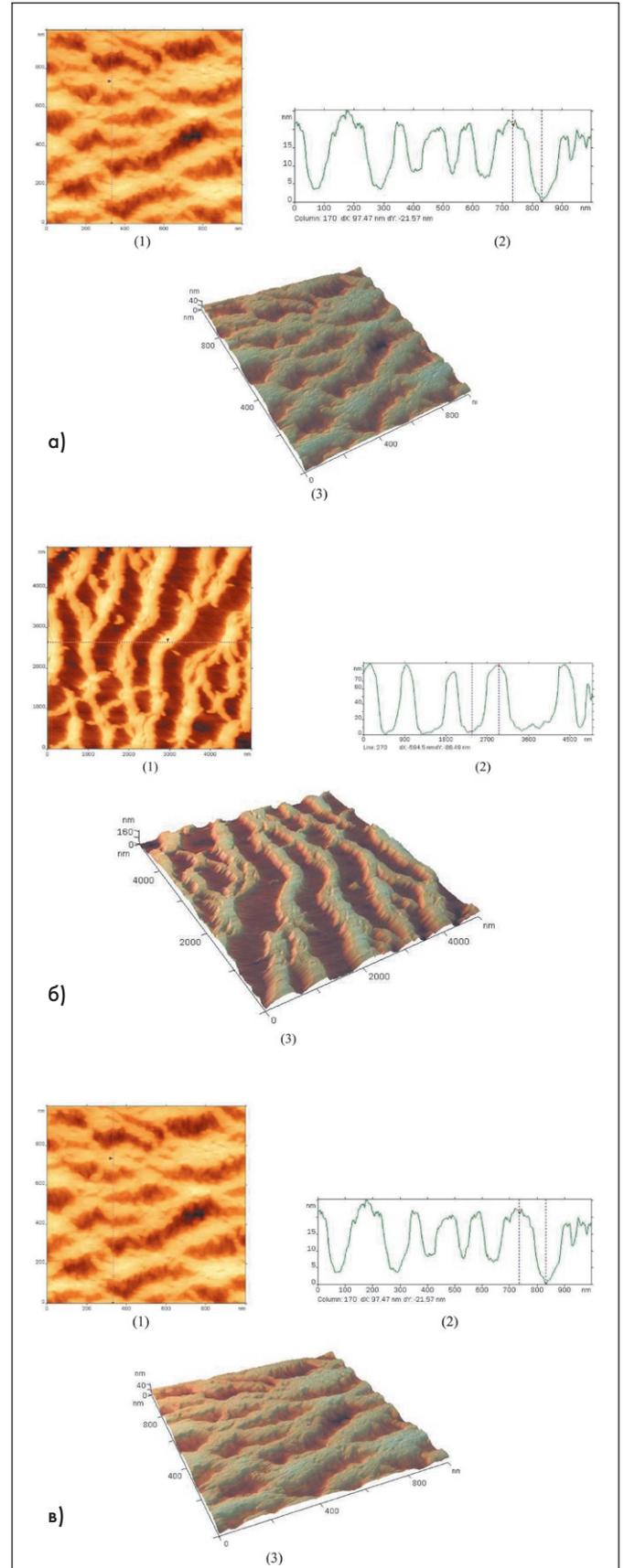


РИСУНОК 9 | Атомно-силовые микроскопические данные образцов ПЭТФ с нанесенным на их поверхность золотым покрытием. Время напыления: 15 с (а), 5 с (б) и 2 с (в). На всех снимках 1 – двумерное АСМ изображение; 2 – соответствующая профилограмма; 3 – трехмерная реконструкция АСМ изображения

Несмотря на очевидное морфологическое сходство картин поверхностного структурообразования, получаемых при деформировании полимера-подложки, имеющего непрерывное металлическое покрытие (рис. 2) и систему металлических кластеров в поверхности (рис. 8), важно отметить и существенные отличия. Эти отличия касаются зависимости средних размеров ширины фрагментов нанесенного покрытия от его номинальной толщины. Как было отмечено выше, в случае единого покрытия указанная зависимость описывается соотношением (1), что было многократно подтверждено в экспериментах [7-10]. Указанное соотношение предсказывает прямую пропорциональность среднего размера фрагментов разрушения (в направлении оси растяжения полимера) от толщины покрытия, нанесенного методом ионно-плазменного напыления. На рис. 10 представлена зависимость среднего фрагмента разрушения золотого покрытия от времени его напыления на поверхность ПЭТФ. Хорошо видно, что прямая пропорциональность указанной зависимости сохраняется примерно до времен напыления 1-2 мин (номинальных значений толщины покрытия ~3-5 нм). При меньших временах напыления средний размер фрагмента разрушения отклоняется от такой прямолинейности и устремляется к нулю. Важно отметить, что с уменьшением времени напыления все параметры картины фрагментации покрытия (ширина фрагмен-

тов разрушения и их высота) постепенно уменьшаются, и поверхность полимера, не подвергнутого процедуре ионно-плазменного напыления, остается совершенно гладкой после ее деформации в тех же условиях.

Полученный результат прямо свидетельствует о принципиальных отличиях в свойствах непрерывных металлических покрытий от покрытий, образованных изолированными металлическими кластерами в поверхностном слое полимера. Несмотря на то, что при малых временах напыления (малых эффективных толщинах) на поверхности и в поверхностном слое полимера не образуется непрерывной металлической фазы, тем не менее, на поверхности полимера возникает некий слой, который ведет себя как единое целое. Этот слой обладает малым по сравнению с полимером-подложкой разрывным удлинением, в результате чего происходит его фрагментация при деформировании полимера-подложки аналогично тому, как это имеет место при фрагментации других твердых покрытий [7-10]. Причины обнаруженного явления не вполне ясны, и для установления его механизма необходимы дополнительные исследования. ■

Работа поддержана РФФИ (грант № 06-03-32452) и грантом № 2467.2008.3 ведущей научной школы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сергеев Г.Б., Нанохимия, М.: Изд. МГУ. 2003. С. 287.
2. Суздаев И.П. Нанотехнология. Физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М.: КомКнига. 2006.
3. Иванчев С.С., Озерин А.Н. // Высокомолек.соед. Б. 2006. Т. 48. № 8. С. 1531.
4. Xiang Y., Chen X., Tsui T.Y., Jang J.-I., Vlassak J.J. // J. Mater. Res. 2006. V. 21. P. 386.
5. Chen X. and Vlassak J.J. // J. Mater. Res. 2001. V. 16. № 10. P. 2974.
6. Jen S.U., Wu T.C. // Thin Solid Films. 2005. V. 492. P. 166.
7. Волынский А.Л., Баженов С.Л., Бакеев Н.Ф. // Рос. хим. журн. (ЖВХО им. Д.И.Менделеева). 1998. Т. 42. № 3. С. 57.
8. Volynskii A.L., Bazhenov S.L., Lebedeva O.V., Bakeev N.F. // J. Mater. Sci. 2000. V. 35. P. 547.
9. Volynskii A.L., Bazhenov S.L., Lebedeva O.V., Ozerin A.N., Bakeev N.F. // J. Appl. Polym. Sci. 1999. V.72. P.1267.
10. Bazhenov S.L., Volynskii A.L., Alexandrov V.M., Bakeev N.F. // J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys. 2002. V.40. P. 10.
11. Волынский А.Л., Моисеева С.В., Ярышева Л.М., Бакеев Н.Ф. // Докл. РАН. 2006. Т. 409. № 1. С. 64.
12. Zaporotchenko V., Strunskus T., Behnke K., Von Bechtolsheim C., Kiene V., Fapuel F. // J. Adhesion Sci. Technol. 2000. V. 14. № 3. P. 467.
13. Fapuel F., Wilecke R., Thran A. // Mater. Sci. Eng. 1998. V. R22. P. 1.
14. Zaporotchenko V., Behnke K., Thran A., Strunskus T., Fapuel F. // Appl. Surface Sci. 1999. V. 355. P. 144.
15. Sharp J.S., Teichroeb J.H., Forrest J.F. // Eur. Phys. J. E. 2004. V. 15. P. 473.
16. Zaporotchenko V., Zekonyte J., Biswas A., Fapuel F. // Surface Sci. 2003. V. 532. P. 300.
17. Koziol K.K., Dolgner K., Tsuboi N., Kruse J., Zaporotchenko V., Deki S., Fapuel F. // Macromolecules. 2004. V. 37. № 6. P. 2182.
18. Svorcik V., Efimenko K., Rubka V., Hnatowicz V. // Appl. Phys. A. 1999. V. 68. P. 357.
19. Svorcik V., Slepicka P., Svorcikova J., Spirikova M., Zehentner J., Hnatowicz V. Characterization of evaporated and sputtered thin Au layers on poly(ethylene terephthalate). // J. Appl. Polym. Sci. 2006. V. 99. P. 1698.