Реферат

**"Физико-химические закономерности формирования тонкопленочных металлополимерных систем из газовой фазы"**

**Введение**

Тонкопленочные металлополимерные материалы (металлизированные полимеры, металлические изделия с тонким полимерным покрытием, многослойные системы и др.), формируемые методами вакуумной технологии, характеризуются высокими служебными свойствами и эффективно используются при решении различных технических задач [1–4].Их применение во многом определило достижения оптики, электро- и радиотехники, химических технологий и ряда других отраслей промышленности. При этом в ближайшее время возможно еще более широкое использование вакуумно-плазменных методов при формировании тонкопленочных металлополимерных материалов, что связано, во первых, с развитием технической оснащенности, с разработкой и внедрением высокоэффективных технологических процессов, в частности, с использованием непрерывных автоматических вакуумных установок и, во вторых, с заметными успехами в изучении закономерностей осаждения вакуумных металлических и полимерных покрытий.

Основной особенностью формирования данных материалов является протекание сложных физико-химических процессов на границе раздела фаз, их зависимость от условий и режимов осаждения слоев. Именно по этой причине рассмотрение даже самой простой в технологическом отношении двухслойной системы металл-полимер предполагает, в частности, учет состояния граничного полимерного слоя как основного ее элемента [5,6]. Структура и свойства данного слоя определяются кинетикой протекания диффузионных, контактных химических процессов, имеющих, как правило, релаксационную природу и зависящих от природы взаимодействующих материалов и технологических параметров формирования адгезионного контакта [5]. В настоящее время накоплен большой экспериментальный материал о природе и механизме протекания межфазных взаимодействий [6, 7], структуре и свойствах граничных слоев [6], влиянии на особенности и характеристики межфазных процессов природы взаимодействующих материалов и внешних тепловых и механических воздействий [5–7]. Теоретические исследования, основной целью которых является аналитическое описание межфазных процессов, менее многочисленны, что объясняется сложностью протекающих процессов, влиянием большого числа факторов, степень и характер воздействия которых на межфазные процессы детально не изучены. В числе работ, посвященных аналитическому описанию контактных процессов, структуры и свойств граничных слоев, следует отметить исследования, развивающие релаксационно-диффузионную теорию межфазных процессов в конденсированных средах [8].

Основой целью настоящей работы является анализ результатов исследований структуры и свойств граничных слоев, закономерностей межфазных процессов, протекающих при вакуумной металлизации полимеров и нанесении полимерных покрытий из газовой фазы, образованной диспергированием исходного полимера в вакууме.

#

# 1. Вакуумная металлизация полимерных материалов

Особенности молекулярного и надмолекулярного строения полимеров, их низкая поверхностная энергия, высокая чувствительность даже к незначительным тепловым воздействиям, химическая активность (особенно при высоких температурах) оказывают влияние на все относительно элементарные процессы осаждения металлического покрытия: аккомодацию, образование адсорбционной фазы, зарождение и рост конденсированной фазы, коалесценцию металлических частиц. Являясь в большинстве случаев аморфными или частично кристаллическими телами, полимеры характеризуются большим набором морфологических форм, сборных структур [9]. Из-за специфического строения макромолекул дефекты в регулярном расположении кинетических единиц в кристаллических полимерах являются неизбежными и локализуются не только по границам кристаллитов. Кроме этого, макромолекулы ряда полимеров обладают дипольными моментами, обусловленными смещением электронной плотности при присоединении полярных групп типа – ОН, – Н, =О, распределение которых на поверхности определяется надмолекулярным строением. В связи с этим процессы адсорбции и конденсации атомов металла на такой неоднородной по составу и строению поверхности имеют ряд особенностей.

Особенности осаждения атомов металла на поверхности полимерных материалов наиболее выражены на начальной стадии осаждения, когда происходит формирование межфазных связей металл – полимер. При постоянной плотности падающего потока атомов, металла коэффициент конденсации К (К=1‑kp) на начальной стадии изменяется со временем сложным образом (рис. 1) [1].

|  |  |
| --- | --- |
|  | Рис. 1. Кинетика изменения коэффициента реиспарения атомов свинца с поверхности полиэтилена |

При определенном, достаточно низком заполнении поверхности значительная часть атомов (для ряда систем металл-полимер до 60%) реиспаряется, после чего коэффициент конденсации К возрастает и стабилизируется. Установлено, что с увеличением плотности потока падающих атомов значения К и время нестационарного реиспарения τ0 уменьшаются как для металлических, так и высокомолекулярных подложек [1,10]. При этом для исследованных режимов осаждения металла на поверхность полимеров выполняется соотношение (J – плотность потока падающих на подложку атомов металла); т.е. коэффициент конденсации стабилизируется в момент времени, когда на поверхности подложки осаждается одинаковое количество атомов. Электронно-микроскопические исследования состояния конденсированной фазы показали, что этой стадии соответствует образование островковой структуры, характеризуемой достаточно большими расстояниями между зародышами [1], что возможно только при диффузионном характере роста пленки за счет высокой подвижности адатомов металла на поверхности полимера.

Необходимость учета реиспарения и его нестационарность на начальной стадии осаждения создает ряд трудностей при аналитическом описании процесса конденсации. В работах [11, 12] для однородной и изотропной поверхности подложки в приближении постоянства радиуса частиц (R = const), с учетом подвижности только адатомов металла получены аналитические выражения, описывающие изменение во времени концентрации атомов на поверхности и размера изолированного зародыша металлической фазы. Определена также величина зоны захвата, от значения которой линейно зависит коэффициент конденсации [13]. Более общая задача, описывающая диффузионный рост системы зародышей при наличии нестационарного реиспарения адатомов металла, рассмотрена в [14, 15].

При экспериментальном исследовании физико-химических закономерностей энергообмена установлено, что между энергией реиспаренных атомов W и физико-химическими свойствами материала подложки наблюдается корреляция [10, 16]. Полимеры, на поверхности которых энергообмен наиболее интенсифицирован, обладают более низким объемным и поверхностным электросопротивлением, имеют более высокую диэлектрическую проницаемость. Изучена связь W с такими физическими параметрами, поверхности, как работа выхода электрона, поверхностная энергия [16]. На основании результатов исследований предложена методика расчета этих величин с помощью корреляционных уравнений и произведено их. определение для ряда полимеров [16, 17], что является очень важным так как подобные сведения крайне малочисленны. Сравнение результатов измерения параметров массопереноса (К, τ0) и энергообмена (W) позволяет произвести относительную оценку энергетического распределения электронных состояний [16].

Установлено, что температурная зависимость коэффициента конденсации атомов металла на поверхности полимеров носит сложный характер (рис. 2) [10].

|  |  |
| --- | --- |
|  | Рис. 2. Температурная зависи – мость коэффициента конденсации атомов свинца на поверхности ПТФЭ (1), ПЭ (2), ПЭТ (3), ПХТФЭ (4) |

В случае металлизации неполярных полимеров при температуре поверхности, соответствующей переходу из стеклообразного состояния в высокоэластическое и из высокоэластического в вязкотекучее, коэффициент конденсации имеет достаточно низкое значение (происходит «срыв» конденсации). На основании данных масс-спектрометрического анализа реиспаренных и десорбированных атомных и молекулярных потоков, а также расчета изменения энтропии вблизи температур релаксационных и фазовых переходов установлено, что существенное влияние на массопереноc оказывает сегментальная подвижность макромолекул [1]. Данный результат полностью согласуется с результатами исследования кинетики осаждения при механическом стекловании неполярных полимеров [1,10].

При вакуумной металлизации полярных полимеров температурная зависимость коэффициента конденсации определяется, в основном, тепловой активацией процессов реиспарения и при Т<Тпл (Тпл – температура плавления полимера) является монотонной. Установленное влияние полярности полимеров на массоперенос при их металлизации объясняется проявлением различной природы центров зародышеобразования металлической фазы [1, 10].

При достаточно высоких температурах поверхности (Т>Тпл), когда реализуется высокая подвижность макромолекул и протекают процессы их термодеструкции, состояние конденсированной фазы в значительно степени определяется массопереносом в объем полимера [18, 19]. При таких режимах металлизации возможно химическое взаимодействие атомов металла с полимером, синтез новых металлоорганических соединений, что представляет существенный практический интерес. Обнаружено также, что при достаточно низкой плотности падающего потока атомов металла из-за их диффузии в объем поверхностная пленка не образуется. При этом атомарное состояние металла для ряда систем является неустойчивым, и в объеме протекают процессы образования кластеров с четко выраженной текстурой. Механизм образования текстуры может быть объяснен особенностями кристаллизации в присутствии адсорбционно-активных сред, ориентирующее действие которых установлено в [20].

Особый интерес представляет изучение особенностей осаждения атомов металла на поверхности структурно-неоднородных полимеров. Показано [21], что у неполярных полимеров области с аморфной структурой в сравнении с областями кристаллической фазы обладают более высокими адсорбционными свойствами. При металлизации полярных полимеров изменение надмолекулярной структуры не оказывает заметное влияния на поверхностное распределение зародышей. Селективный характер зародышеобразования металлической фазы, установленный при осаждении на сферолитные кристаллические образования неполярных полимеров, может быть использован для изучения их тонкой структуры.

В работе [22] показано, что тонкие слои ряда веществ, в том числе и полимеров, способны к передаче структурной информации подложки, на которую они нанесены. Дальнодействующее влияние подложки проявляется при толщинах слоя в несколько мкм. Кинетика осаждения атомов на тонких полимерных слоях также имеет ряд особенностей. Установлено, что материал подложки, на которую нанесен слой полимера, оказывает влияние и на характер температурной зависимости коэффициента конденсации [23]. Так, при осаждении атомов свинца на поверхность полимерного слоя, нанесенного на алюминий, и на поверхность алюминия без слоя характер температурных зависимостей коэффициента конденсации совпадает, хотя при осаждении на поверхность массивного полимера зависимость имеет совершенно иной вид. Определены условия, при которых проявляется указанный эффект передачи адсорбционной активности подложки [1,23].

#

# 2. Осаждение тонких полимерных покрытий из активной газовой фазы

Основными, относительно элементарными процессами, имеющими место при осаждении полимерных слоев из активной газовой фазы, являются диспергирование исходного полимера концентрированным потоком энергии (ионов, электронов, электромагнитного излучения), перенос летучих продуктов диспергирования в вакууме и их взаимодействие с поверхностью, приводящее к их адсорбции, образованию центров полимеризации и росту высокомолекулярных частиц [4, 23–25].

Физико-химическое состояние активной газовой фазы, а, соответственно, и процессы взаимодействия ее с поверхностью, свойства образующихся покрытий зависят, прежде всего, от условий и режимов диспергирования полимера, приводящего к образованию летучих продуктов. В технологии полимерных покрытий генерация летучих продуктов возможно различными приемами: при пиролизе (термодеструкции) [25], воздействии на поверхность полимера потока ионов [26], электронов [27], электромагнитного излучения [28]. Специфические процессы, протекающие при реализации данных технологических приемов, определяют значительное различие в кинетике диспергирования, составе образующейся газовой фазы и, в конечном счете, в свойствах формируемых покрытий.

Проблемы аналитического описания массо- и теплопереноса, сопровождающих воздействие концентрированных потоков энергии на различные материалы, достаточно подробно рассмотрены в работах [29, 30]. Отметим, что задача расчета кинетики разрушения мишени ставится и при рассмотрении ионного травления при производстве интегральных схем, лазерной и плазменной резки, плавления и других технологических процессов. Вместе с тем полимерные материалы и процессы, протекающие при воздействии на них потоков энергии, имеют ряд особенностей, что определяет необходимость отдельного их изучения. Из-за сложности и многофакторности данных процессов при построении аналитических моделей важным является определение, прежде всего, механизма разрушения макромолекул, температурных полей в поверхностных слоях мишени. В общем случае процесс диспергирования может быть описан системой взаимосвязанных дифференциальных уравнений, определяющих, соответственно, массо-, зарядо-, и теплоперенос [31]. Решение такой системы уравнений возможно только численными методами. Однако задача может быть значительно упрощена в результате анализа конкретных условий диспергирования. Так, например, степень влияния диффузионных процессов, температурной неоднородности на кинетику образования летучих продуктов может быть определена на основании сопоставления характерных параметров процессов: времени диффузионного переноса ; времени возбуждения макромолекул ; времени релаксации температуры ; среднего времени воздействия частиц потока на молекулы полимера ; длительности интервала между последовательными воздействиями на поверхность частиц потока , где Rп - максимальная глубина проникновения заряженных частиц в полимерную мишень; D – коэффициент диффузии; Vp-скорость диспергирования мишени (м/с); - коэффициент температуропроводности; V0 – скорость движения частиц потока; jп – плотность потока частиц; Sв – сечение взаимодействия молекул полимера с частицей падающего на поверхность потока.

Данный подход использовался в работах [32, 33] для описания особенностей электронно-лучевого и лазерного диспергирования ПТФЭ. Экспериментальные исследования показали, что процесс разрушения ПТФЭ электронами с энергией и плотностью jе~100 А/м2 протекает со скоростьюVp~5⋅10-5 м/с2 [34]. Тогда tд = 0,5…5с (D = 10-15 м2/c), tв ~ 10-3 c, tвз ~ 3⋅10-6 с, tт~10-10 c, tn ~ 10-3 c. Так как tд >> tв, а tт >> tвз и tт<< tn, то диффузионный массоперенос вносит незначительный вклад в поток летучих частиц и образующийся за время диспергирования в поверхностном слое градиент температур очень мал, т.е. реализуется практически изотермический режим распыления. Оценки максимальной температуры в зоне диспергирования, проведенные на основании уравнения теплового баланса, показали, что процессы термодеструкции не могут вызывать экспериментально наблюдаемую скорость изменения массы образца. В связи с этим сделан вывод о преимущественном вкладе в диспергирование процессов радиационно-стимулированного разрушения макромолекул. Данное заключение согласуется с результатами работы [34], в которой экспериментально установлена линейная зависимость между потерей массы ПТФЭ и величиной адсорбированного электрического заряда.

В соответствии с данными представлениями в работе [32] сформулирована и решена задача аналитического описания диспергирования ПТФЭ электронами, в которой учтена зарядка поверхности, влияющая на энергию взаимодействующих с ней заряженных частиц. Показано, что со временем при отсутствии физико-химических изменений (карбонизации) в поверхностных слоях мишени скорость диспергирования Vp на начальных стадиях уменьшается со временем:

Vp = ajе[U0+(Uy-U0) exp (-t/τэ)],

где а – постоянная величина; τэ – характерное время зарядки полимера; еU0 – энергия электрона, при которой коэффициент вторичной электронной эмиссии равен единице; Uу – ускоряющее напряжение электронной пушки.

Дальнейшее развитие данные представления получили в работе [35]. Для режимов электронно-лучевого диспергирования ПТФЭ, при которых зарядка поверхности отсутствует, предложена модель, описывающая процесс образования летучих продуктов как результат термической деполимеризации, инициируемой радиационным действием электронов. Получено хорошее совпадение расчетных зависимостей с экспериментальными.

Достаточно подробно рассмотрены кинетические закономерности электронно-лучевого диспергирования полимеров [36]. При воздействии на ПТФЭ потов электронов с плотностью jе= 100…350 A/м3 и энергией 300…2000 эВ обнаружено существование начального индукционного периода τп, в течение которого происходит накопление в поверхностном слое продуктов разрушения и выделение летучих продуктов не происходит (рис. 3).

|  |  |
| --- | --- |
|  | Рис. 3. Кинетика электронно-луче – вого диспергирования ПТФЭ |

По истечению τп наблюдается интенсивное выделение летучих продуктов, плотность которых со временем несколько уменьшается и для ряда полимеров вследствие формирования на поверхности карбонизированного слоя может снизиться до очень малых значений. В ряде случаев возможно возникновение автоколебаний электронного потока, плотности летучих продуктов и их давления отдачи, обусловленных, в основном, экранировкой электронного потока частицами факела [36].

При воздействии лазерного излучения на ПТФЭ основной вклад в диспергирование, по-видимому, вносят процессы термодеструкции. В работе [33] численными методами решено уравнение теплопроводности, учитывающее движение границы раздела и особенности поглощения излучения в поверхностных слоях полимеров. При проведении расчетов принято во внимание различие теплофизических характеристик аморфной и кристаллической фаз полимера. Показано, что по этой причине скорость диспергирования в локальных участках поверхности мишени может изменяться в два и более раза. Следовательно, наблюдаемое экспериментально селективное разрушение поверхности полимера при действии на него излучения СО2-лазера, образование кристаллических «нитей» [28] может быть объяснено в рамках тепловой модели.

Электронно-микроскопические исследования морфологических особенностей роста ряда полимерных покрытий показали, что при высокой скорости диспергирования уже на начальных стадиях процесса осаждения покрытий имеет место образование макрочастиц, близких по форме к сферической и имеющих примерно одинаковый размер [31]. Наиболее вероятной причиной их формирования является полимеризация в газовой фазе в результате столкновения летучих фрагментов макромолекул. Проведенные оценки показали, что при таких режимах процесса выполняется соотношение lк > λ (lк – характерный размер камеры, λ – длина свободного пробега фрагментов), указывающее на правомочность данных представлений. Если же в процессе обработки полимера концентрированным потоком энергии в поверхностном слое наблюдается образование пузырей из летучих продуктов, то внутри таких газовых образований всегда lк >λ и в его объеме протекают процессы вторичной полимеризации. При этом, как показывают расчеты, значение длины свободного пробега незначительно зависит от массы фрагментов макромолекул, образующихся при диспергировании.

В работе [31] сформулирована модель роста фрагментов в результате неупругого столкновения их в газовой фазе с активными частицами. Для параллельного потока частиц, распространяющегося в направлении х, установлено, что средний объем частиц в газовой фазе

, (1)

где: средний объем фрагмента; jn, ja – плотность потока фрагментов и активных частиц; k – константа.

Если же поток летучих частиц диспергирования является расходящимся, то изменение линейной плотности частиц в радиальном направлении обусловлено не только процессами полимеризации, но и изменением заполняемого ими объема. В этом случае

Vк =kVo`jn,o ro{1‑ro/r exp[-jak (r-ro)]+rojak[E1(jakro) – E1(jak2)]}, (2)

где jn,o – плотность потока фрагментов у поверхности мишени; E1(х) – интегральная показательная функция.

Анализ (1) и (2) показывает, что при малых значениях х объем частиц линейно возрастает при увеличении пути, пройденного частицей: Vк= Vo(1+kх). При х >> λ рост частицы практически прекращается, и ее максимальный объем составляет Vк= Vo(1+ jn,o /ja). Отметим, что при создании в камере неоднородных электрических и магнитных полей, электрических разрядов, физико-химические процессы имеют более сложный характер. Наблюдается, в частности, пространственное перераспределение массовых потоков, изменение активности частиц в процессе их движения.

При образовании полимерного покрытия на поверхности подложки основными элементарными актами являются: адсорбция частиц, химическое взаимодействие их между собой, тепловая десорбция низкомолекулярных фрагментов, ионно- и электронно-стимулированная полимеризация, распыление покрытия в результате действия на него частиц потока. В ряде случаев существенное влияние на скорость роста покрытий и их свойства оказывают химически активные низкомолекулярные соединения, например, кислородосодержащие, которые могут не являться продуктами распыления исходного полимера и вводятся в газовую фазу для инициирования полимеризационных процессов [38].

В соответствии с данными представлениями и основными положениями химической кинетики, теории тепловой десорбции в работах [38,39] предложены модели, описывающие рост полимерных покрытий в изотермических условиях. При определении константы скорости полимеризации фрагментов макромолекул kn в условиях их тепловой и ионно-стимулированной десорбции использованы аналитические соотношения, полученные при решении задачи роста частиц конденсированной фазы при наличии реиспарения адсорбированных атомов металлов [1]. На начальных стадиях процесса, когда радиус взаимодействия активной частицы (радикала) с фрагментом Rц<<Х, kn= πD (Х – длина диффузионного пробега частиц). На поздних стадиях, при установлении равновесной концентрации адсорбированных частиц

kn=2 πDρ0К1(ρ0)/ К0(ρ0),

где: ρ0= Rц / Х; К0 и К1 – модифицированные функции Бесселя второго рода нулевого и первого порядка соответственно.

Отмечается, что результаты экспериментальных исследований кинетики роста покрытий согласуются с выводами предложенных моделей. В частности, объяснено наблюдаемое в экспериментах снижение скорости роста покрытия в процессе его осаждения. Если же процесс формирования полимеризационной фазы протекает в условиях ионного травления, то при определенных параметрах осаждения рост покрытия не происходит [39].

Полученные соотношения свидетельствуют об ограниченности применения принятого в ряде работ [27, 28] метода оценки характера пространственного распределения частиц в потоке по толщине сформированного покрытия. Линейная зависимость толщины покрытия m от jn имеет место только на поздних стадиях и при протекании на поверхности реакции полимеризации первого порядка. Важным результатом данной модели является также описание кинетики процессов постполимеризации, их зависимости от природы подложки и ее температуры.

На основании результатов моделирования представляется возможным определить оптимальные условия и режимы формирования полимерных покрытий. Из анализа особенностей поведения фрагментов на поверхности мишени следует, что их наиболее вероятное участие в процессе полимеризации обеспечивается лишь при одновременном выполнении следующих условий: время жизни в адсорбированном состоянии τа должно быть больше (или равно) времени захвата фрагмента растущим активным центром τц (τа> τц); τц< τп (τп – время между актами поступления частиц из газовой фазы на данный участок поверхности). При условии распределения свободных от центров роста площадок по закону Пуассона можно получить, что τц=0,12/nрD (nр – плотность ядер полимеризации). С учетом данного соотношения получен интервал оптимальных плотностей потока фрагментов, при осаждении которых на поверхности формируется наиболее высокомолекулярное покрытие [38, 40]. На основании данных результатов определены оптимальные значения јп при различных значениях температуры подложки, оценено влияние јп и температуры поверхности на молекулярную массу образующегося покрытий.

# 3. Размерные эффекты в тонких полимерных покрытиях, формируемых из активной газовой фазы

Экспериментальные исследования структуры и свойств полимерных покрытий, осажденных из активной газовой фазы, указывают на сложный характер их зависимости, прежде всего, от толщины слоя. Это связано с особенностями формирования таких систем, влиянием твердой поверхности подложки на структурное состояние тонких полимерных покрытий.

Основной характерной особенностью метода осаждения из активной газовой фазы, в отличие от часто применяющихся методов формирования покрытий из расплавов или растворов полимеров, является протекание вторичной полимеризации в процессе формирования слоя. Отметим также, что полимерные покрытия осаждаются из активной газовой фазы в неравновесных условиях, и, особенно на начальных стадиях, характеризуются относительно высоким вкладом поверхностной энергии в полную энергию тонкопленочной системы. Эти обстоятельства определяют протекание различного рода релаксационных процессов, в том числе и структурных. В результате наблюдается высокая нестабильность физико-химических свойств покрытий, зависящая в значительной степени от условий и технологических параметров процесса пленкообразования, природы и мощности источника генерации активной газовой фазы. При проведении соответствующей обработки тонкопленочной системы возможна реализация большого набора структурных элементов, в том числе и специфических, способных образовываться только в граничных полимерных слоях. Таким образом, толщина полимерного слоя, определяющая в значительной степени проявления большого числа указанных выше факторов, является важным параметром структурного и фазового состояния и изучение размерных зависимостей структуры и свойств покрытий является интересной научной задачей.

В работах [8, 41] используя основные положения релаксационно-диффузионной теории межфазных процессов дано описание структурного состояния тонких полимерных слоев, нанесенных на поверхность твердого тела и находящихся в соединениях металл-полимер-металл.

В стационарном состоянии распределение активных центров макромолекул, ответственных за межфазное и межмолекулярное взаимодействие, описывается выражением [8]

, (3)

где: n1 – начальное распределение АЦ; ; σ – параметр, зависящий от природы полимера; γ – подвижность АЦ; D – коэффициент поверхностной подвижности АЦ; ; Е – потенциал поля поверхности; х=z/R; z – координата слоя; R – характерное расстояние, на котором проявляется влияние поля поверхности.

Граничное значение n1 может быть получено из условия постоянства общего числа активных центров в слое полимера:

.

Анализ соотношения (3) показывает, что целесообразно рассмотреть предельные случаи, проявляющиеся в реальных системах. Для полярных полимеров, подвижность активных центров которых определяется главным образом межмолекулярным взаимодействием, можно принять, что выполняется неравенство Pn|1 – n3| >> 1. Тогда решением уравнения (3) при данном условии является выражение

. (4)

Из соотношения (4) следует, что на границе покрытия с подложкой устанавливается минимальная плотность активных центров (n1 < n), которая уменьшается при возрастании толщины покрытия (n1 → 1 – S1/P при Z → ∞). На внешней поверхности пленки плотность активных центров зависит от толщины немонотонно. При толщине Zmax ≈ 1,8R она достигает максимального значения nmax ≈ 1 + 0,29S1/P. В этом случае распределение плотности активных центров по толщине пленки достаточно точно может быть описано выражением

.

Данный случай реализуется при формировании покрытий из полярных полимеров, для которых характерно высокое межмолекулярное взаимодействие. Полученные результаты могут быть использованы для объяснения экспериментально наблюдаемого уменьшения адгезионной прочности полимерных покрытий при их старении [7].

Практический интерес представляет рассмотрение распределения плотности активных центров в полимере при формировании адгезионно-прочной тонкопленочной системы. При взаимодействии слоя полимера с высокоэнергетичной поверхностью в условиях высокой подвижности активных центров можно принять, что выполняется соотношение Pn|1 – n3| << 1. Тогда из уравнения (1) получим

, (5)

Анализ (5) показывает, что с увеличением потенциала поверхности (параметра S1) и толщины покрытия происходит возрастание плотности активных центров на границе раздела пленка–подложка. Причем при достижении определенной толщины (тем большей, чем больше величина параметра S1) рост плотности активных центров прекращается (наступает «насыщение»). На внешней поверхности плотность центров при некоторой толщине слоя lm имеет минимальное значение. При этом с увеличением параметра S1 глубина минимума возрастает, и его координата смещается в область больших значений толщины.

Таким образом, из достаточно простого анализа следует, что характер размерных зависимостей физико-механических свойств полимерных покрытий определяется межмолекулярным взаимодействием и его соотношением с потенциалом поля поверхности.

Как следствие проявления неоднородности химического состава по толщине слоя, следует рассматривать и размерные эффекты оптических свойств полимерных покрытий [43]. Показано, в частности, что зависимость показателя преломления ПТФЭ от толщины слоя является немонотонной: показатель преломления в приповерхностном слое имеет наибольшее значение, на расстоянии от подложки d=120–139 нм – минимальное и при дальнейшем увеличении толщины возрастает и достигает практически постоянного значения при d>1,0 мкм (рис. 4).

|  |  |
| --- | --- |
|  | Рис. 4. Зависимость интеграль – ного (1) и дифференциального (2) показателей преломления от толщины покрытия |

Следует отметить, что пленки ПТФЭ имеют достаточно низкий показатель преломления (n=1,33–1,38), обладают высокой прозрачностью в видимой области, что определяет их высокую перспективность при использовании в качестве интерференционных просветляющих элементов.

Толщина покрытия оказывает влияние и на дисперсию. При увеличении толщины dn/dλ уменьшается, что связано, по-видимому, с увеличением числа морфологических структур, равномерно распределенных в объеме полимера. В видимой области показатель преломления при изменении длины волны практически постоянен, что позволяет не учитывать дисперсию при разработке и изготовлении интерференционных покрытий из ПТФЭ. Наиболее заметная дисперсия наблюдается в УФ области.

При исследовании полимерных покрытий, полученных из продуктов электронно-лучевого диспергирования, методом ИК-спектроскопии установлено, что непосредственно на поверхности формируется слой, содержащий более высокую концентрацию кислородосодержащих фрагментов и имеющий более высокую степень упорядоченности [43]. При этом характер изменения концентрации функциональных групп по толщине граничного слоя зависит от природы металлической подложки [44].

Механические свойства покрытий, их адгезионная прочность в значительной степени зависят от режима и вида предварительной активационной обработки поверхности подложки. Установлено, что достаточно высокая адгезия достигается при обработке подложки в плазме тлеющего разряда или ее нагреве до температур 120 – 1800С (для пленок ПТФЭ) [31, 45]. При окислении полимера (ПЭ, ПТФЭ и других) адгезия возрастает. Однако их деформационные свойства резко снижаются. Толщина покрытия также влияет на их адгезию [46]. Более прочно связаны с подложкой тонкие покрытия. Из-за отрицательного влияния внутренних напряжений с увеличением толщины покрытия адгезионная прочность снижается и при d>10 мкм практически не изменяется.

Сильно выраженную зависимость от толщины полимерного покрытия имеют и коэффициент трения fтр (рис. 5), краевой угол смачивания Θ [46]. Для неокислительных пленок ПТФЭ зависимости fтр(d) и Θ(d) близки по своему характеру к зависимости показателя преломления от толщины слоя: при значении d ~ 0,5..1 мкм fтр и Θ имеют минимальное значение. При окислении полимера коэффициент трения имеет более высокие значения и монотонно снижается при увеличении толщины покрытия. Данные особенности, а также корреляция зависимостей fтр(d) и Θ(d) свидетельствуют о преимущественном влиянии адгезионных взаимодействий на параметры трения тонких полимерных покрытий. Установленные эффекты полностью согласуются с результатами приведенного выше их аналитического описания в рамках релаксационно-диффузионной теории межфазных процессов [8].

|  |  |
| --- | --- |
|  | Рис. 5. Зависимость коэффи – циента трения пленок ПТФЭ от толщины при скорости скольжения 1,7 м/с (1); 3,5 м/с (2, 4); 5,2 м/с (3, 5): 1 – относительная оптическая плотность полосы 1720 см–1 (колебания карбонильных групп – С=О) 1‑D1720 /l = 0; 2, 3 – 0,7 мкм –1; 4, 5 – 1,5 мкм –1. |

Установлено, что тонкие полимерные покрытия, полученные из активной газовой фазы, имеют высокую износостойкость, особенно в тонких слоях (рис. 6) [47].

|  |  |
| --- | --- |
|  | Рис. 6. Распределение изно – со стойкости слоев ПТФЭ по толщине покрытия.Параметры трения: давле – ние Р=22,25 Н, скорость скольжения Vс = 25 мм/с |

# Заключение

Установленный эффект, а также данные о защитных свойствах покрытий, приведенные в [43] свидетельствуют об определяющем влиянии процессов объемного структурообразования на свойства покрытий. В связи с этим в качестве одного их эффективных направлений повышения физико-механических свойств покрытий следует рассматривать формирование многослойных тонкопленочных систем из материалов, имеющих ограниченную термодинамическую совместимость.

Достаточно высокие эксплуатационные свойства полимерных покрытий определяют их эффективное использование в микроэлектронике (диэлектрические и полупроводниковые слои, резистивные покрытия, защитные и гидрофобные пленки и др.), машиностроении (антифрикционные, антикоррозионные и декоративные покрытия, многослойные и комбинированные пленочные материалы), оптике (интерференционные и селективные слои, фильтры), сенсорике (ионоселективные мембраны, электроды, пленочные электролиты и др.).

# Литература

1. Технология вакуумной металлизации полимерных материалов / Ю.В. Липин, А.В. Рогачев, С.С. Сидорский, В.В. Харитонов. Гомель: БИТА, 1994. – 206 с.

2. Металлополимерные материалы и изделия / В.А. Белый, Н.И. Егоренков, Л.С. Корецкая и др.; Под ред. В.А. Белого. М.: Химия, 1979. – 312 с.

3. Яковлев А.Д., Здор В.Ф., Каплан В.И. Порошковые полимерные материалы и покрытия на их основе. Л.: Химия, 1979. – 216 с.

3. Брагинский Р.П., Финкель Э.Э., Лещенко С.С. Стабилизация радиационно модифицированных полиолефинов. М.: Химия, 1973. – 270 с.

4. Ткачук Б.В., Колотыркин В.М. Получение тонких полимерных пленок из газовой фазы. М.: Химия, 1977. – 216 с.

5. Липатов Ю.С. Межфазные явления в полимерах. Киев: Наукова думка, 1980. – 260 с.

6. Вакула В.Л., Притыкин Л.М. Физическая химия адгезии полимеров. М.: Химия, 1984. – 204 с.

7. Белый В.А., Егоренков Н.И., Плескачевский Ю.М. Адгезия полимеров к металлам. Мн.: Наука и техника, 1971. – 214 с.

8. Буй М.В., Рогачев А.В. Релаксационно-диффузионная теория межфазных процессов. Гомель: БелГУТ, 1997. – 177 с.

9. Каргин В.А., Слонимский Г.Л. Краткие очерки по физикохимии полимеров. М.: Химия, 1967. – 180 с.

10. Рогачев А.В. Зарождение и рост пленок металлов на поверхностях полимеров в вакууме // Физика и химия обработки материалов, 1982, №6, с. 52–55.

11. Точицкий Э.И., Тхарев В.Е. Влияние реиспарения на кинетику поверхностной диффузии атомов на подложке при вакуумном осаждении молекулярных пучков. – В сб.: Взаимодействие атомных частиц с твердым телом. Мн.: РТИ, 1978, ч. 3, с. 196–199.

12. Лашкевич В.И., Рогачев А. В, Красовский А.М. Кинетика поверхностной диффузии и роста зародышей с учетом реиспарения адатомов // Вести АН БССР. Сер. физ.-мат. наук, 1980, №6, с. 110–114.

13. Sigsbee R.A. Adatom capture and growth rate of nuclei //J. Appl. Phys., 1971, т. 42. №10, p. 3904–3915.

14. Girifalco L.A., Behrendt D.R. Mathematics of diffusion-controlled precipita-tion in the procence of homogeneusly distribudet sources and sinhs //Phys. Rev., 1961, v. 124, №2, p. 420–427.

15. Рогачев А.В., Лашкевич В.И., Харитонов В.В. Рост островковой металлической пленки в условиях нестационарного реиспарения адатомов металла // ИФЖ, 1982, т. 43, №2, с. 315–319.

16. Рогачев А.В. Использование эффекта реиспарения – атомов металла для изучения поверхностных свойств полимеров // ВМС, 1982, т. 24, №5, с. 1108–1111.

17. Рогачев А.В.; Красовский А.М. Особенности энергообмена атомов металла с поверхностями полимерных тел // Вести АН БССР. Сер. физ.-техн. наук, 1979, №1, с. 49–51.

18, Рогачев А.В., Палий О.И., Харитонов В.В. Конденсация паров металла в вакууме на поверхности расплава полимера // Теплофизика и гидрогазодинамика процессов кипения и конденсации, Рига: Рижский политехнический институт, т. 2, 1982, с. 46, 47.

19. Красовский А.М., Рогачев А.В. Физико-химические изменения в полимерах при их вакуумной металлизации // ВМС, 1980, т, 22Б, №8, с. 610–612.

20. Валынский А.Л., Гроховская Т.Е., Шитов Н.А. Явление ориентирования низкомолекулярных веществ, включенных в полимеры, деформированные в адсорбционно-активной среде // ВМС, 1980, т. 22Б, №7, с. 483, 484.

21. Рогачев А.В. Влияние надмолекулярной структуры поверхностных слоев полимера па кинетику вакуумной металлизации. – В сб.: Тезисы докладов 3‑й НТК по вакуумной металлизации. Рига: ЛатНИИНТИ, 1982, с. 88–89.