

УДК 541.64:546.59

## ИОННОЕ РАСПЫЛЕНИЕ ЗОЛОТА НА ПОВЕРХНОСТЬ ПОЛИМЕРОВ<sup>1</sup>

© 1996 г. А. И. Перцин, Ю. М. Пащунин

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук  
117813 Москва, ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 28.08.95 г.

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии исследованы процессы, протекающие в поверхностных слоях ПЭ, ПТФЭ и поли(2,6-диметил-1,4-фениленоксида) при ионном распылении золота. Установлено, что взаимодействие атомарного золота с поверхностью полимеров сопровождается частичной деструкцией поверхностных слоев. В случае ПТФЭ наблюдается дефторирование полимерных звеньев, а для полидиметилфениленоксида – разрушение бензольных колец и потеря кислорода. Приближенные оценки глубины проникновения золота в полимер и толщины деструктированного слоя дают величины порядка 100 Å.

Вакуумная металлизация полимеров методами термического и ионного распыления получила широкое распространение в электронике для изготовления планарных и многоуровневых структур, таких как коммутационные платы, плоские кабели и т.п. При термическом напылении поток атомарного металла на полимер создается термическим испарением или сублимацией металлической навески. Ионное распыление осуществляется бомбардировкой металлической мишени ионами благородных газов с энергией в несколько килоэлектроновольт. Средняя энергия распыляемых атомов металла составляет при этом величину порядка 1 эВ [1], что соответствует температурам ~10<sup>4</sup> К.

Принято считать [2–6], что адгезионная прочность покрытия, формирующегося при вакуумной металлизации полимеров, определяется образованием химических связей между атомами металла и отдельными функциональными группами полимера. Подобное представление является несколько упрощенным, поскольку не учитывает всей совокупности процессов, сопровождающих взаимодействие полимера с атомарным металлом. В частности, можно ожидать, что бомбардировка поверхности полимера “горячими” атомами металла будет сопровождаться частичной деструкцией приповерхностных полимерных слоев, что не может не сказываться на адгезионной прочности металлополимерной пары. Очевидно, что ионное распыление должно приводить к более глубокой деструкции из-за более высокой кинетической энергии распыляемых атомов.

Условия проведения вакуумной металлизации (глубокий вакуум) делают ее весьма удобным объектом исследования для такого мощного ме-

тода анализа поверхности, как рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС). Конструкция большинства современных РФЭ-спектрометров позволяет проводить ионное и термическое напыление непосредственно в вакуумной камере прибора. Это дает возможность проследить за процессом формирования межфазной границы металл–полимер *in situ*, начиная с момента появления на поверхности первых атомов металла и кончая образованием сплошного металлического покрытия.

Исследования процессов вакуумной металлизации методом РФЭС проводились для широкого круга металлов и полимеров (см. литературу в работах [2–6]). Практически все работы, однако, были посвящены термическому напылению, в то время как ионное распыление оставалось малоизученным. В настоящей работе мы пытаемся частично восполнить этот пробел, исследуя ионное распыление золота на поверхность ПЭ, ПТФЭ и поли(2,6-диметил-1,4-фениленоксида) (ПДМФО). Химическая инертность золота исключает возможность его химического связывания с полимером. Это позволяет проанализировать в чистом виде деструкционные процессы, обусловленные столкновениями “горячих” атомов металла с макромолекулами полимера.

Ионное распыление золота на полимерные пленки проводили в препарационной камере двухкамерного РФЭ-спектрометра XSAM-800 фирмы “Кратос” при вакууме 10<sup>-9</sup> мм. рт. ст. Для распыления металлической мишени использовали стандартную ионную пушку с широким пучком, применяемую для ионного травления. Мишень распыляли ионами Ar<sup>+</sup> с энергией 1 кэВ. После напыления металла полимерную пленку перемещали (без доступа воздуха) в камеру анализатора с вакуумом 10<sup>-10</sup>–10<sup>-11</sup> мм рт. ст. РФЭ-спектры снимали с использованием характеристи-

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 94-03-08716).

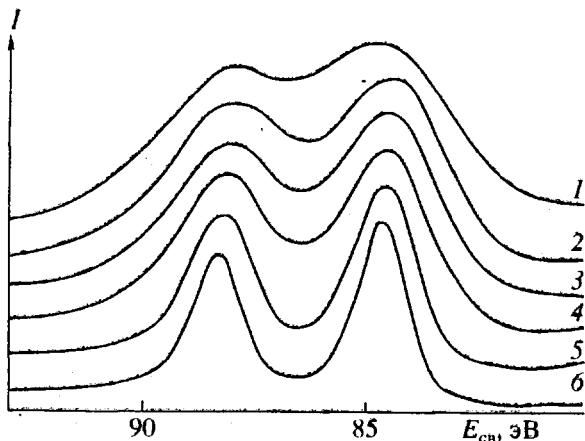


Рис. 1. Эволюция линий Au4f при ионном распылении Au на ПТФЭ. Поверхностная концентрация Au 0.2 (1), 0.8 (2), 1.4 (3), 4.1 (4), 11 (5) и 29 ат. % (6).

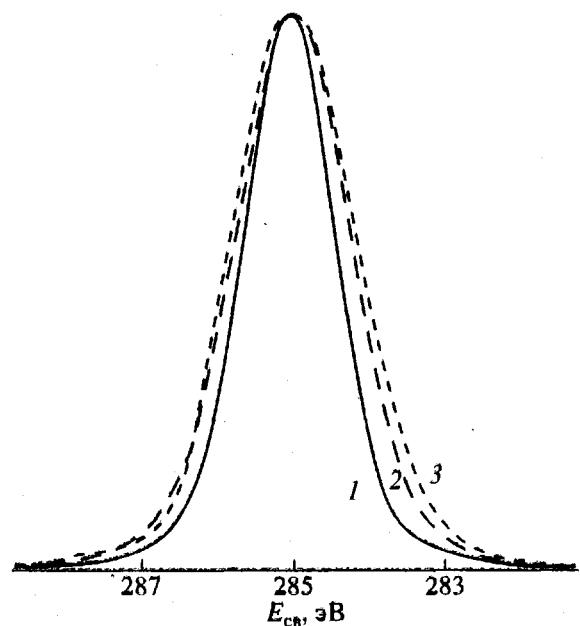


Рис. 2. Эволюция линии C1s при ионном распылении Au на ПЭ. Поверхностная концентрация Au 0 (1), 8.2 (2) и 18 ат. % (3).

тического излучения MgK<sub>α</sub> при мощности рентгеновской пушки в 100 Вт. Разрешение анализатора, определенное по ширине линии Ag3d, составляло 1.0 эВ. Зарядовый сдвиг в энергиях связи учитывали установкой самой низкоэнергетической компоненты линии C1s на 285 эВ. Количественный анализ спектров проводили по методике, описанной ранее [7]. Для оценки концентрационного градиента компонент в поверхностных слоях использовали метод угловой съемки [8]. При этом угол сбора фотоэлектронов по отношению к поверхности варьировали от 90° до 30°–45°, что соответствовало изменению глубины анализа *d* от 50 до 25–30 Å [8].

Эволюция РФЭ-линий металла по мере напыления была сходной для всех трех рассмотренных полимеров. Как видно из рис. 1, где представлены профили линии Au4f для системы Au–ПТФЭ, на ранних стадиях напыления пики спин-орбитального дублета Au4f сильно уширены и практически неразрешены. Уширение пиков связано, по всей видимости, с малыми размерами металлических частиц (кластеров), образующихся на поверхности полимера на ранних стадиях напыления [9, 10]. При малых размерах кластеров энергии их электронных уровней зависят от размера кластеров. Поэтому если на поверхности полимера имеется некоторый разброс кластеров по размерам, то наблюдаемые РФЭ-линии будут представлять собой суперпозицию линий различных кластеров и, следовательно, будут уширены [11]. По мере роста кластеров зависимость их электронной структуры от размера кластеров уменьшается, что приводит к постепенному сужению пиков.

Следует отметить, что при высоких поверхностных содержаниях золота, когда эффекты конечного размера кластеров становились несущественными, положение уровня Au4f совпадало со стандартной величиной в 84.0 эВ, типичной для металлического золота [8], только в случае ПЭ. При напылении на ПТФЭ и ПДМФО линия Au4f была смещена на 0.5–1.0 эВ в более высокие энергии связи. Данное обстоятельство могло быть следствием дифференциальной подзарядки металлических частиц относительно непроводящей полимерной подложки (аналогично тому, как это имеет место в нанесенных катализаторах [8]).

Если рост концентрации золота в поверхностных слоях полимера приводил к сужению РФЭ-линий металла, то ширина линий полимера, наоборот, возрастила. Это хорошо прослеживается в случае ПЭ (рис. 2), где бомбардировка "горячими" атомами Au не приводила к каким-либо химическим изменениям, регистрируемым РФЭС. Аналогичное уширение РФЭ-линий полимера наблюдалось при термическом напылении золота на полимид [6] и было связано с инжекцией в полимер фотоэлектронов, испускаемых металлическими кластерами. В принципе возможен и противоположный процесс, приводящий к уширению линий, – сток в положительно заряженные кластеры электронов из соседних областей полимера. В обоих случаях области полимера, контактирующие с кластерами, должны приобретать некоторый заряд (положительный либо отрицательный) по отношению к остальным участкам поверхности полимера.

Теперь мы обратимся к химическим аспектам взаимодействия атомарного золота с поверхностью полимеров. Как мы только что отметили, в случае ПЭ никаких химических изменений, де-

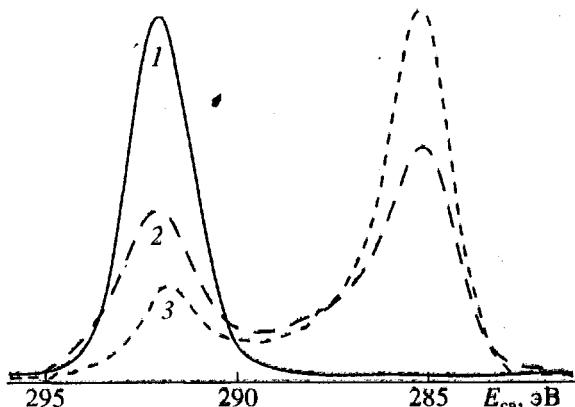


Рис. 3. Эволюция линии C1s при ионном распылении Au на ПТФЭ. Поверхностная концентрация Au 0 (1), 11 (2) и 29 ат. % (3).

тектируемых РФЭС, не наблюдалось; в линии C1s имело место лишь монотонное уширение пика, обусловленное неравномерной зарядкой поверхности (рис. 2). Это не исключает, однако, что бомбардировка поверхности ПЭ "горячими" атомами Au приводила к деструкции полимерных цепей, дегидрированию и образованию межцепочных сшивок. Подобные изменения практически не проявились бы в РФЭ-спектрах, поскольку положение линии C1s в углеводородных материалах слабо зависит от конкретного химического окружения атома C [8]. (Лишь при высоких степенях дегидрирования можно было бы ожидать не-

большое смещение максимума линии C1s в меньшие энергии связи.)

Взаимодействие атомарного золота с ПТФЭ вызывало существенные изменения РФЭ-линий полимера. Так, в линии C1s (рис. 3) наблюдалось уменьшение интенсивности компоненты при 292 эВ, отвечающей группам  $-CF_2-$ , и одновременный рост компоненты при 285 эВ, соответствующей атомам C, не содержащим атомов F ни в ближайшем химическом окружении, ни "через соседа". Существенно, что в области энергий связи между 285 и 292 эВ заметного роста интенсивности фотоэмиссии не было. Последнее обстоятельство свидетельствует об отсутствии в полимере большого количества фрагментов с "промежуточными" энергиями связи, таких как  $-CHFCF_2-$ ,  $-CH_2CF_2-$  и  $-CH_2CHF-$ . Подобная ситуация возможна лишь в случае, если полностью дефторированные участки полимера образуют агрегаты, так что указанные выше фрагменты с "промежуточными" энергиями связи существуют только на границах агрегатов, составляя незначительную долю от общего числа полимерных звеньев. Другими словами, дефторирование ПТФЭ под воздействием "горячих" атомов Au протекает, по-видимому, по зародышевому механизму, включающему спонтанное возникновение полностью дефторированного звена-зародыша и последующий его рост за счет полного дефторирования соседних звеньев.

Ионное распыление Au на ПДМФО также сопровождалось деструкционными процессами в поверхностных слоях полимера. Об этом можно судить по изменению профиля линии C1s на рис. 4,

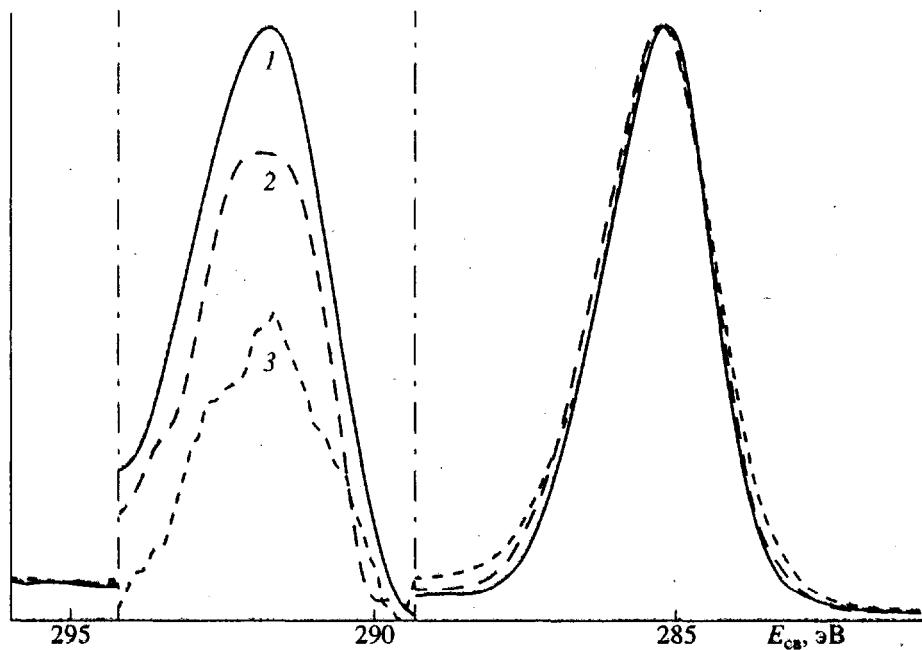


Рис. 4. Эволюция линии C1s при ионном распылении Au на ПДМФО (в увеличенном масштабе показан сателлит "встряски"). Поверхностная концентрация Au 0 (1), 1.5 (2) и 7.7 ат. % (3).

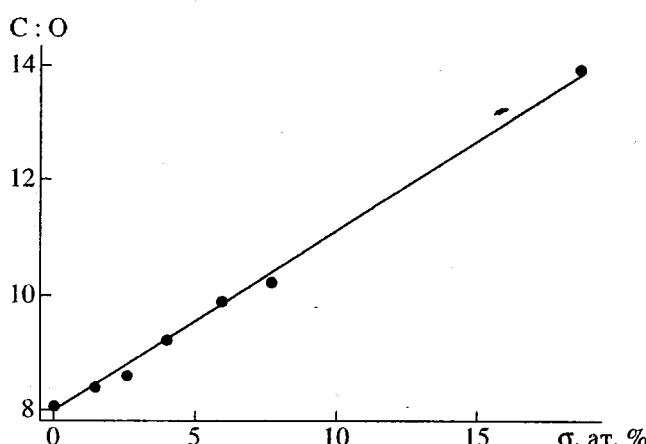


Рис. 5. Соотношение атомов С и О на поверхности ПДМФО как функция поверхностной концентрации Au σ при ионном распылении Au.

где в увеличенном масштабе показан так называемый сателлит “встряски” (shake-up), обусловленный возбуждением  $\pi$ -электронной системы фениленовых групп [8]. Хорошо видно постепенное уменьшение интенсивности сателлита по мере напыления, свидетельствующее о разрушении бензольных колец. Заодно отметим и заметное уширение основного пика C1s (295 эВ), которое, как и в случае ПЭ (рис. 2), связано с дифференциальной подзарядкой областей полимера вблизи металлических кластеров.

По мере накопления золота в поверхностных слоях происходила также потеря кислорода. Это показано на рис. 5, где представлено соотношение атомов С и О на поверхности полимера. В исходном ПДМФО соотношение С и О близко к стехиометрическому, С : О = 8. С ростом содержания Au в поверхностных слоях отношение С : О линейно возрастает, достигая при поверхностной концентрации Au ~20 ат. % величины, близкой к 14. При этом почти каждое второе звено полимера теряет кислородный атом.

Угловые съемки образцов полимеров с напыленным золотом обнаружили значительные изменения состава по глубине. Так, если при нормальной съемке ( $d = 50 \text{ \AA}$ ) среднее содержание золота находилось в диапазоне 10–20 ат. %, то при съемке под углом  $30^\circ$ – $45^\circ$  ( $d = 25$ – $30 \text{ \AA}$ ) оно возратило на 4–6 ат. %. Это соответствовало градиенту концентрации порядка 0.1 ат. %/ $\text{\AA}$  и глубине проникновения металла в полимер порядка 100  $\text{\AA}$ . Толщина поверхностного слоя, затронутого деструкцией, также составляла около 100  $\text{\AA}$ . Так, например, в системе ПТФЭ–Au со средним поверхностным содержанием Au 11 ат. % отношение С : F падало с 1.9 до 1.4 при увеличении глубины

анализа с 25 до 50  $\text{\AA}$ , т.е. градиент величины С : F составлял  $0.02 \text{ \AA}^{-1}$ . При таком градиенте соотношение С : F восстановило бы свое стехиометрическое значение 0.5 на глубине  $(1.9 - 0.5)/0.02 + 25 \approx 100 \text{ \AA}$ . Приведенные оценки являются, разумеется, очень приближенными, поскольку предполагают линейную зависимость средней концентрации элемента от толщины анализируемого слоя. (Линейное приближение приводит к заниженным оценкам, поскольку реальная зависимость наблюдаемой в РФЭС средней концентрации от глубины более пологая [8].) К сожалению, более точный расчет не представляется возможным, так как требует знания аналитической зависимости, описывающей распределение элементов по глубине.

Таким образом, результаты настоящей работы показывают, что ионное распыление металла оказывает значительно более жесткое воздействие на поверхность полимера по сравнению с термическим напылением. Даже в случае химически инертного золота, термическое напыление которого на полимер обычно не затрагивает химического строения его поверхности [6], ионное распыление сопровождается заметной деструкцией поверхностных слоев полимера. Деструкция распространяется на глубину порядка 100  $\text{\AA}$ , создавая тем самым потенциальное “слабое звено” адгезионной металлокомпозитной пары.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фирменс Л., Вэнник Дж., Дексайсер В. // Электронная и ионная спектроскопия твердых тел. М.: Мир, 1984.
2. Chou N.J., Tang C.H. // J. Vac. Sci. Technol. A. 1984. V. 2. № 3. P. 751.
3. Ohuchi F.S., Freilich S.C. // J. Vac. Sci. Technol. A. 1986. V. 4. № 4. P. 1039.
4. Atanasoska Lj., Anderson S.G., Meyer H.M., Lin Z., Weaver J.H. // J. Vac. Sci. Technol. A. 1987. V. 5. № 10. P. 3325.
5. Allara D.L., Fowkes F.M., Noolandi J., Rubloff G.W., Tirrell M.V. // Mater. Sci. Eng. 1986. V. 83. № 1. P. 213.
6. Meyer H.M., Anderson S.G., Atanasoska Lj., Weaver J.H. // J. Vac. Sci. Technol. A. 1988. V. 6. № 1. P. 30.
7. Pertsin A.J., Gorelova M.M., Levin V.Yu., Makarova L.I. // J. Appl. Polym. Sci. 1992. V. 45. P. 1195.
8. Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии/Под ред. Бриггса Д., Сиха М.П. М.: Мир, 1984.
9. Mason M.G. // Phys. Rev. 1983. V. 27. № 2. P. 748.
10. Wertheim G.K., DiCenzo S.B., Youngquist S.E. // Phys. Rev. Lett. 1983. V. 51. № 7. P. 2310.
11. De Crescenzi M., Diociaiuti M., Lozzi L., Picozzi P., Santucci S., Battistoni C., Mattogno G. // Surf. Sci. 1986. V. 178. P. 282.

**Ion Sputter Deposition of Gold onto Polymer Surface****A. I. Pertsin and Yu. M. Pashunin***Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences  
ul. Vavilova 28, Moscow, 117813 Russia*

**Abstract**—Processes occurring in the surface layers of PE, PTFE, and poly(2,6-dimethyl-1,4-phenyleneoxide) (PDMPO) during the ion sputter deposition of gold onto their surfaces were studied by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). It was found that interaction of Au atoms with the polymer is accompanied by partial destruction of the surface layers of substrate. The PTFE samples exhibit defluorination of polymer chains, while PDMPO shows evidence of the breakage of benzene rings and the loss of oxygen. Rough estimates of the depth of gold penetration into polymers and the thickness of damaged layer give values of the order of 100 Å.