

УДК 541.64.539.3

## МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРОЧНОСТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК УЛЬТРАТОНКИХ СЛОЕВ

© 1999 г. Ю. П. Байдаровцев, Г. Н. Савенков, В. А. Тарасенко

Филиал Института энергетических проблем химической физики Российской академии наук  
142432 Московская обл., п/о Черноголовка

Поступила в редакцию 24.06.98 г.

Принята в печать 02.02.99 г.

Разработан метод оценки величины прочности на разрыв и модуля Юнга материала покрытия на основе анализа поверхностного рельефа и закономерностей его изменения в процессе растяжения образца. При растяжении образцов с полимерным покрытием толщиной порядка 0.1 мкм, нанесенным на поверхность полимида (толщиной 100 мкм) методом плазменной активации потока продуктов термической деструкции твердого полимера, происходит растрескивание поверхностного слоя. Линейная зависимость обратной ширины полос фрагментов покрытия от приложенного напряжения позволяет определить предельное значение напряжения при разрыве и модуль Юнга покрытия. Разработанный метод может быть использован для оценки прочностных характеристик ультратонких покрытий с сильной адгезионной связью между слоями.

Ультратонкие покрытия находят широкое применение в различных областях техники. В подавляющем большинстве случаев определение прочностных характеристик таких покрытий вызывает серьезные затруднения, связанные с их малой толщиной, что не позволяет использовать традиционные методы испытаний. Для подобного типа покрытий наиболее часто применяются методы определения микротвердости при вдавливании иглы с малым радиусом закругления (десятка ангстрем) на глубину порядка десятка нанометров [1, 2]. Несмотря на широкое применение такой методики, процедура измерений и интерпретация полученных результатов достаточно сложны. В настоящей работе предпринята попытка оценки величины прочности на разрыв и модуля Юнга покрытия путем анализа поверхностного рельефа и закономерностей его изменения в процессе растяжения образца.

В предыдущей работе, посвященной изучению физико-механических характеристик полимерных покрытий нанометровой толщины, получаемых методом плазменной активации потоков продуктов термической деструкции твердых полимеров [3], был сделан вывод о хрупком механизме разрушения таких слоев. При растяжении образцов с полимерным покрытием толщиной ~0.1 мкм, нанесенным на поверхность полимерной основы, в ка-

честве которой служил ПИ, поверхностный слой растрескивался (строго поперек направления растяжения образца). Обнаруженные закономерности оказались в значительной степени присущими слоям, полученным данным методом. В качестве исходного материала для формирования покрытий использовали различные полимеры (полиолефины, полиамиды, кремнийорганические соединения). Это позволило сделать вывод об одинаковых закономерностях механизмов разрушения жестких покрытий на эластичной основе, с одной стороны, и близких по порядку величины физико-механических характеристиках получаемых слоев – с другой.

Явление возникновения регулярного микрорельефа при растяжении полимерных образцов, имеющих твердое покрытие, изучено в цикле работ Баженова, Волынского и др., появившихся в последнее время [4–7]. Авторы исследовали большое число систем полимер–покрытие. В качестве полимера подложки использовали ПЭТФ, ПС, поликарбонат, ПЭ, ПП, а в качестве покрытий – напыленные золото, платину, медь, алюминий, серебро, свинец, углерод и кварц. Во всех случаях в результате растяжения полимера, имеющего твердое покрытие, наблюдалось образование регулярного поверхностного рельефа, аналогичного обнаруженному в работе [3]. Анализ

механизма растрескивания покрытия на основе математической модели из двух разнородных адгезионно связанных материалов [8] показал удовлетворительное совпадение теоретических и экспериментальных данных. Единственным сомнением при использовании такой модели является принятие при расчетах величин модуля Юнга покрытий, равных справочным значениям для блочного материала.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В основу используемого метода нанесения покрытий положен принцип их формирования при бомбардировке поверхности подложки ускоренными микрокапельными фрагментами исходного материала покрытия – так называемым плазмоактивированным потоком полимерных паров [9]. Такие фрагменты со среднестатистическим размером около 1 мкм содержатся в парогазовом потоке продуктов термической деструкции твердого полимера. Деструкция полимера происходит в парогенераторе, а продукты деструкции направляются посредством нагреваемого паропровода в зону тлеющего разряда низкого давления. В результате активации плазмой тлеющего разряда происходит частичная ионизация потока мелкоисперсных капель, содержащих полимерные молекулы или их фрагменты, и ускорение его полем электрического разряда. Энергия ионов, бомбардирующих поверхность подложки, зависит как от потенциала плазмы, так и от потенциала поверхности, на которой формируется покрытие. Образование полимерного слоя происходит в присутствии плазмы газового разряда, следовательно, сам процесс должен рассматриваться как плазмохимический, т.е. протекающий в условиях совместного воздействия всех активных компонентов плазмы. Это обстоятельство определяет специфику рассматриваемого метода и его главное отличие от известного метода ионизованных кластерных пучков [10]. Температуру термодеструкции полимеров (ПП, капрон, полиметилфенилвинилсилоксановый каучук СКТФВ-803) выбирали в диапазоне 300–450°C. Параметры разряда постоянного тока: анодное напряжение 1.5–2.0 кВ, ток разряда 50–100 мА, давление в камере 70–150 Па (в присутствии газопарового потока).

Основой, на поверхность которой наносили покрытие, служил ПИ. Использовали производимую в России пленку толщиной 10–200 мкм марки ПМ, изготавливаемую на основе диангидридов ароматических тетракарбоновых кислот и ароматических диаминов.

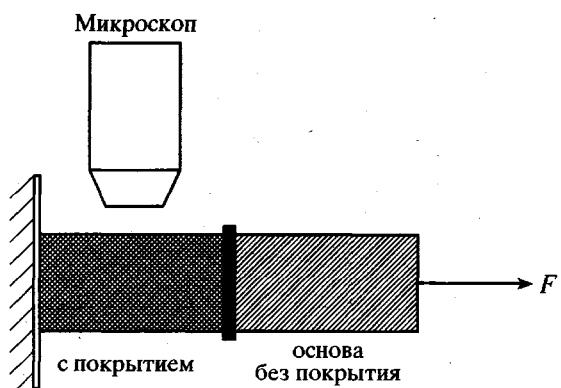


Рис. 1. Схема экспериментальной установки.

Схема экспериментальной установки, в которой анализировался характер поверхностного рельефа покрытия, приведена на рис. 1.

Основной особенностью методики является исследование образцов, представляющих собой последовательно соединенные идентичные полоски основы без покрытия и основы с нанесенным покрытием. Преимущество такого метода – повышение чувствительности и достоверности результатов, когда физико-механические параметры двух исследуемых образцов претерпевают малые изменения. В наших экспериментах ширина полосок составляла 5 мм, длина каждого образца ~40 мм, диапазон относительного удлинения основы с покрытием 0–30%. В процессе растяжения измеряли относительное удлинение каждого участка при ступенчатом растяжении всего образца. Типичный шаг ступеньки растяжения составлял 0.5–0.7 мм, что вызывало относительное растяжение участков на  $\epsilon = 0.6\text{--}0.8\%$ . В этих условиях при известных (предварительно измеренных) физико-механических характеристиках основы с достаточно высокой точностью измеряли зависимости напряжение–деформация  $\sigma(\epsilon)$  для модифицированного образца. Статистическое распределение ширины полос по размерам, образующееся при растрескивании покрытия, определяли из микроскопических снимков вида поверхности обычно в виде компьютерного изображения [3]. Следует отметить, что в наших условиях время установления распределения после очередной ступеньки растяжения образца составляло 10–15 мин. Анализ рельефа проводили как на фиксированном участке образца, так и на всем виде изображения. В процессе анализа измеряли ширину полос, образовавшихся при растяжении (растрескивании покрытия), а также их количество на фиксированной площади поверхности. Необходимость использования двух методик анализа объясняется следующими особенностями каждой из них. Даные, получаемые на большой площади, позволя-

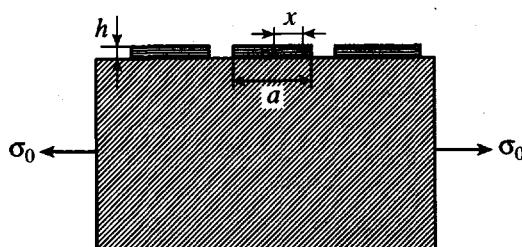


Рис. 2. Схема обозначений для расчетной модели растяжения двуслойного образца.

ют увеличить объемы статистической выборки и, следовательно, повысить надежность данных, что важно при измерении среднестатистических величин. Анализ фиксированного участка образца позволяет изучать динамику образования трещин, а также растяжение участков в трещинах покрытия. В частности, путем анализа фиксированного участка установлено, что в процессе растяжения образца на величину более 10% и растрескивания поверхностного слоя сумма ширины полос покрытия остается неизменной. Следовательно, удлинение поверхностного слоя происходит главным образом за счет развития трещин [3]. Динамика растяжения этих участков носит скачкообразный характер, так как при образовании новых трещин имеет место перераспределение удлинения образца на большее число участков.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Интегрально-дифференциальное уравнение для определения зависимости напряжения в покрытии  $\sigma$  от координаты  $x$  (рис. 2) при наличии идеальной адгезии между покрытием и подложкой записывается следующим образом [8]:

$$\sigma(x) - \frac{a}{2\pi d} \int_{-a/2}^{a/2} \frac{\sigma'(\xi)d\xi}{\xi - x} = \frac{a\sigma_0}{4hd}, \quad (1)$$

где  $a$  – ширина полосы;  $x$  – расстояние от середины полосы;  $h$  – толщина покрытия;  $\sigma_0$  – приложенное к подложке напряжение;  $d = aE/4hE_1$  – безразмерный параметр,  $E$  и  $E_1$  – модули упругости подложки и покрытия.

Приближенное решение уравнения (1) при условии  $\sigma(-a/2) = \sigma(a/2) = 0$ , приведенное в работе [8], позволяет определить напряжение в одиночной полосе

$$\sigma(x) = \frac{\sigma_0}{2h(1 + d/\sqrt{2})} \sqrt{a^2/4 - x^2} \quad (2)$$

Как указано авторами работы [8], критерием справедливости выражения (2) служит коэффи-

циент искажения  $k = \epsilon_{\text{покрытия}}/\epsilon_{\text{основы}}$ . В диапазоне значений  $0 < d < 10$  величина  $k = 4/\pi d(1 + d/2)$ , а при  $d > 10$   $k = 1$ . Согласно формуле (2), напряжение максимально в середине полосы при  $x = 0$  и достигает значения

$$\sigma_{\max} = \frac{\sigma_0 a}{4h(1 + d/\sqrt{2})} \quad (3)$$

Поскольку разрушение покрытия происходит при достижении предела его прочности, т.е. при  $\sigma_{\max} = \sigma^*$ , для ширины полос, возникающих при увеличении напряжения  $\sigma_0$ , из соотношения (3) имеем

$$a = \frac{4h}{\sigma_0/\sigma^* - E/\sqrt{2}E_p} \quad (4)$$

Построив зависимость средней ширины полосы от приложенного напряжения в координатах  $(1/a, \sigma_0)$ , согласно формуле (4), получим прямую

$$1/a = b_1\sigma_0 - b_0, \quad (5)$$

где

$$b_1 = \frac{1}{4h\sigma^*}, \quad b_0 = \frac{E}{4h\sqrt{2}E_p}$$

По углу наклона прямой (5) определяем значение  $\sigma^*$ , а по отрезку, отсекаемому на оси ординат – значение модуля Юнга покрытия  $E_p$ .

В табл. 1 приведены экспериментальные данные измерения средних размеров  $a$  полос растрескивания покрытия, полученного с использованием ПП в качестве исходного материала. Подложкой служила ПИ-пленка толщиной 100 мкм. В экспериментах изменялось время нанесения покрытия при одинаковых значениях тока разряда, ускоряющего напряжение и температурных режимах формирования микрокапельного рабочего потока. По нашим данным, эти условия достаточноны для воспроизводимости скорости роста покрытия. Следовательно, толщина образовавшегося слоя пропорциональна времени нанесения покрытия и составляет  $0.10 \pm 0.02$  мкм при экспозиции в течение 10 мин. В расчетах приняты значения толщины покрытий 0.05 и 0.2 мкм при времени нанесения покрытия 5 и 20 мин соответственно. Результаты обработки данных табл. 1 показаны на рис. 3.

В соответствии с формулой (5) экспериментальные точки аппроксимированы линейной зависимостью по методу наименьших квадратов. Результаты аппроксимации приведены в табл. 2.

Константы  $b_0$  и  $b_1$  аппроксимирующей прямой позволяют произвести оценку величин предель-

ного напряжения разрыва покрытия  $\sigma^*$  и модуля Юнга материала покрытия  $E_1$ . Эти величины вычислены при следующих значениях параметров:  $h = 0.1$  мкм (экспериментально измеренная толщина покрытия для образца, обработанного в течение 10 мин);  $E = 1.5$  ГПа (модуль Юнга ПИ-пленки подложки, измеренный по растяжению образцов ПИ-основы без покрытия на начальном участке при  $\epsilon = 1.5\text{--}3\%$ ). Как видно из табл. 2, величина  $\sigma^*$  уменьшается с ростом толщины покрытия, что отвечает сделанному ранее выводу [3] о хрупком характере разрушения материала покрытия. Тем не менее рост величины модуля Юнга при увеличении толщины покрытия требует дополнительного анализа. Средние значения предельного напряжения при разрыве и модуля Юнга ПП-покрытия составляют следующие величины:  $\sigma^* = 600 \pm 150$  МПа;  $E_1 = 27 \pm 11$  ГПа. По имеющимся справочным данным о прочностных характеристиках блочного ПП [11]  $\sigma_{\text{разр}} = 28\text{--}35$  МПа и  $E = 800\text{--}1080$  МПа. Значит, слои, сформированные методом плазменной активации микрокапельных продуктов термической деструкции ПП по приведенным выше данным значительно превосходят эти величины. Причину этого мы склонны искать в структурных изменениях полимерных цепей при их упаковке в виде ультратонких слоев субмикронных размеров. В литературе известны подобные явления [12], однако приводимые данные относятся только к увеличению плотности полученного материала (на  $\sim 20\%$ ). Плотность увеличивается при уменьшении толщины пленки. По данным табл. 2,  $\sigma_{\text{разр}}$  покрытия имеет такую же тенденцию, а величина модуля Юнга уменьшается. Использованная математическая модель процесса растяжения двуслойного образца с ультратонким покрытием позволяет проанализировать такую зависимость.

Исключая  $h$  из соотношений (5), получим  $\frac{b_0}{b_1} = \frac{E\sigma^*}{\sqrt{2}E_1} = \text{const}$ , т.е. отношение прочности покрытия к его модулю Юнга не должно зависеть от толщины. Однако, как видно из приведенных ниже данных, это отношение обратно пропорционально толщине покрытия.

Время нанесения, мин	5	10	20
$b_0/b_1$ , МПа	49.8	24.0	11.5

Удовлетворительного объяснения этого факта в настоящее время нет. Возможной причиной может быть ограничение применимости исходной модели, не учитывающей влияния адгезионной связи между слоями (во всех случаях принята кон-

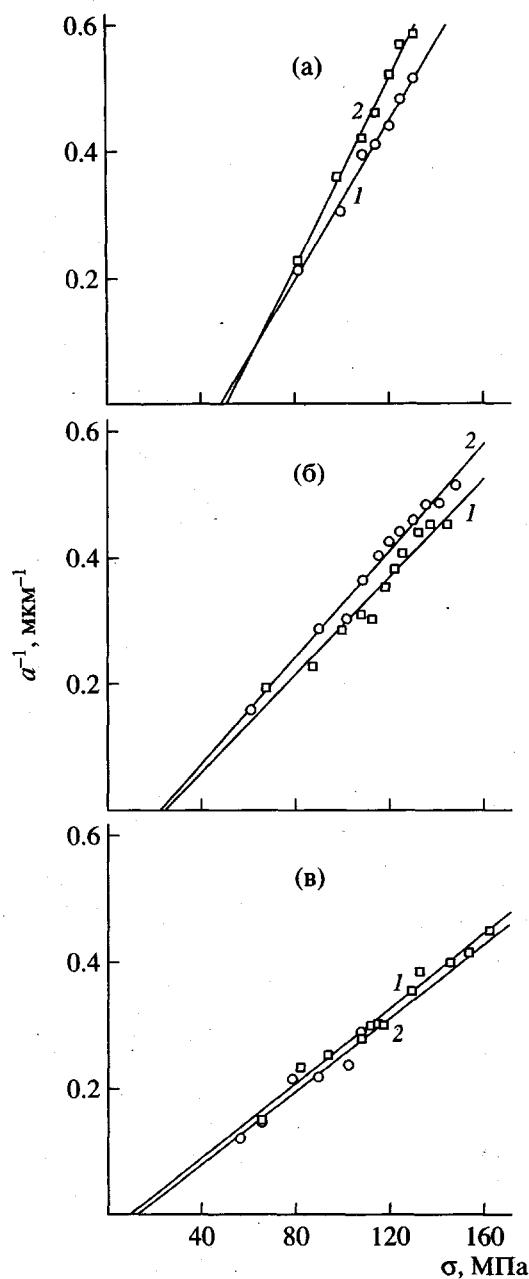
Таблица 1. Средние размеры  $a$  полос растрескивания покрытий

Параметры растяжения		Значения $a$ (мкм) при различной продолжительности нанесения покрытия		
$\sigma_0$ , МПа	$\epsilon$ , %	5 мин	10 мин	20 мин
65	4.80	—	5.90/—	—
70	5.36	—	5.37/5.08	—
75	5.97	—	4.84/4.87	—
80	6.65	—	4.32/4.66	—
85	7.40	—	3.79/4.45	—
90	8.25	4.39/3.99	3.46/4.10	—
95	9.22	3.93/3.41	3.37/3.71	—/5.77
100	10.36	3.48/2.83	3.18/3.44	—/5.60
105	11.77	3.05/2.61	2.85/3.28	4.74/5.18
110	13.53	2.64/2.42	2.64/3.29	3.92/4.62
115	15.80	2.49/2.27	2.49/3.13	3.67/4.22
120	18.72	2.40/2.11	2.38/2.82	3.51/4.03
125	22.20	2.25/1.90	2.40/2.62	3.25/—
130	25.25	2.06/1.76	2.32/2.44	2.73/—
135	28.21	1.96/1.72	2.15/2.29	—
140	30.96	—	2.07/2.24	—

Примечание. В числителе приведены данные для первого образца, в знаменателе — для второго.

Таблица 2. Результаты линейной аппроксимации экспериментальных данных растрескивания покрытий

Время нанесения, мин	Образец, №	$b_0$ , мкм <sup>-1</sup>	$b_1$ , ГПа <sup>-1</sup> мкм <sup>-1</sup>	$\sigma^*$ , МПа	$E_1$ , ГПа
5	1	0.303	6.26	799	17.2
	2	0.379	7.44	672	13.7
10	1	0.0969	4.24	590	26.8
	2	0.0983	3.90	641	26.5
20	1	0.0293	2.97	421	44.4
	2	0.0372	2.83	427	35.0



**Рис. 3.** Зависимости обратных средних размеров полос растрескивания образцов 1 (1) и 2 (2) с покрытием на основе ПП от напряжения при растяжении. Время нанесения покрытия 5 (а), 10 (б) и 20 мин (в).

цепция идеальной адгезионной связи). Другим фактором может быть влияние нелинейности начального участка зависимости  $\sigma$  от  $\epsilon$ , так как образование трещин в покрытии разной толщины происходит при различных  $\epsilon$ . И, наконец, что, на наш взгляд, является наиболее вероятным, указанное отношение дает зависимость предельной прочности покрытия от его толщины. Посколь-

ку, как известно, количество дефектов в покрытии, обусловливающих его разрушение, прямо пропорционально толщине слоя  $h$ , предельная прочность  $\sigma^*$  будет обратно пропорциональна  $h$ , что подтверждается результатами, приведенными выше.

Тем не менее, полученные данные с коэффициентом 2 могут служить для оценки прочностных характеристик ультратонких покрытий с хрупким характером разрушения материала слоя и сильной межслойной адгезионной связью. Представляется, что метод может оказаться пригодным и для основ из других пластичных материалов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lee E.H., Rao G.R., Mansur L.K. // Tech. Radiat. Ion. Proc. (USA). 1996. V. 4. № 7. P. 229.
2. Oliver W.C., Pharr G.M. // J. Mater. Res. 1992. № 7. P. 1564.
3. Нестеров М.А., Савенков Г.Н., Байдаровцев Ю.П., Пономарев А.Н. // Химия высоких энергий. 1998. Т. 32. № 2. С. 153.
4. Волынский А.Л., Чернов И.В., Бакеев Н.Ф. // Докл. РАН. 1997. Т. 355. № 4. С. 491.
5. Баженов С.Л., Чернов И.В., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Докл. РАН. 1997. Т. 356. № 1. С. 54.
6. Баженов С.Л., Чернов И.В., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Докл. РАН. 1997. Т. 356. № 2. С. 199.
7. Волынский А.Л., Баженов С.Л., Лебедева О.В., Озерин А.Н., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 11. С. 1827.
8. Александров В.М., Мхитарян С.М. Контактные задачи для тел с тонкими покрытиями и прослойками. М.: Наука, 1983. С. 176.
9. Савенков Г.Н., Байдаровцев Ю.П., Янчевенко К.Н., Пономарев А.Н. // Химия высоких энергий. 1996. Т. 30. № 1. С. 65.
10. Takagi T., Yamada I., Sasaki A. // J. Vac. Sci. Technol. A. 1975. V. 12. № 6. P. 1128.
11. Кацельсон М.Ю., Балаев Г.А. Пластические массы (Справочник). Л.: Химия, 1978.
12. Ростиашвили В.Г., Иржак В.И., Розенберг Б.А. Стеклование полимеров. Л.: Химия, 1987.

## Determination of the Strength Characteristics of Ultrathin Coatings

Yu. P. Baidarovtsev, G. N. Savenkov, and V. A. Tarasenko

*Chernogolovka Branch, Institute of Energy Problems of Chemical Physics Russian Academy of Sciences,  
p/o Chernogolovka, Moscow Oblast, 142432 Russia*

**Abstract**—A method for evaluation of the tensile strength and the Young modulus of thin coatings is proposed, which is based on analysis of the surface relief and the laws of its variation in the course of stretching of a coated sample. The samples (100- $\mu\text{m}$ -thick polyimide films) bearing a polymeric coating with a thickness of the order of 0.1  $\mu\text{m}$  were prepared by the method of plasma activation of a flow of thermal destruction products of a solid polymer. Stretching of the samples leads to cracking of the coating. A linear relationship was established between the average inverse width of the bands of cracked coating fragments and the applied tensile stress, which allows the ultimate strength (breaking stress) and the Young modulus of the coating to be determined. The method can be used for estimation of the strength characteristics of ultrathin coatings possessing strong adhesion to substrates.