

Состав, структура и смачиваемость поверхности изделий, модифицированных ионно-ассистированным нанесением покрытий

Ташлыков И.С.¹⁾, Барайшук С.М.¹⁾, Верес О.Г.¹⁾, Козак Ч.²⁾

¹⁾Белорусский государственный педагогический университет, Минск (Беларусь)

²⁾Люблинский технический университет, Люблин (Польша)

1. Введение

Известно, что ионно-ассистированное нанесение покрытий в сочетании с самооблучением (ИАНПУС) эффективно модифицирует свойства поверхности упругих [1] и неупругих [2,3] изделий. При этом отмечается, что наряду с повышением прочности и износостойкости [1] улучшением электрохимических свойств [2], изменением структуры поверхности материалов микроэлектроники [3] метод ИАНПУС позволяет изменять также смачиваемость поверхности [1,4]. Управление смачиваемостью поверхности в разных средах нанесением покрытий заданного состава представляется важным и актуальным не только для биоматериалов [5], но и для материалов электроники [6], нефтяной промышленности [7,8] и др.

Среди исследователей, явление смачивания поверхности изделий жидкостями в качестве важнейших факторов рассматриваются химический состав поверхности [6], молекулярные взаимодействия между двумя фазами системы жидкость поверхность [8], шероховатость поверхности [9,10]. Поэтому нами предпринята попытка установить взаимосвязь смачиваемости дистиллированной водой исходных и модифицированных поверхностей резины и кремния с композиционным составом поверхности образцов и её структурой. С этой целью на резину и кремний одновременно наносились тонкие плёнки разного состава, используя метод ИАНПУС. Подготовленные конструкции покрытие-подложка изучались методами резерфордского обратного рассеяния (РОР) ионов гелия и атомно-силовой микроскопии (АСМ).

2. Экспериментальные условия

Для осаждения покрытий на основе С, Ti, Zr и Mo на резину и кремний при ионном ассистировании в условиях самооблучения использовали резонансный источник вакуумной дуговой плазмы, схема которого представлена в [1]. Применение этого источника, который размещается в вакуумной камере, откачиваемой масляным диффузным насосом до давления 10^2 Па, позволяет совместить процесс физического напыления нейтральной фракции материала электродов с облучением формирующегося покрытия ионами ионизированной фракции того же материала с энергией, получаемой ионами при приложении к подложке отрицательного потенциала 3кВ.

В качестве подложки использовали резину РС-26 на основе полярного бутаннитрильного каучука и пластины (111) кремния. Плотность потоков нейтральной (А) и ионизированной (I) фракции осаждаемого на подложку материала устанавливали экспериментально. При нанесении покрытий соотношение I/A составляло 0.2 – 0.4, скорость осаждения была 0.3 – 0.4 нм/мин. Для исследования элементного состава подготовленных конструкций плёнка-подложка применяли метод РОР ионов гелия с $E_0=1.4$ МэВ при углах рассеяния, влёта и вылета 168° , 0° , 12° соответственно. Энергетическое разрешение анализирующей системы было 17кэВ. Глубинное распределение компонентов получали используя компьютерное моделирование экспериментальных спектров РОР по программе RUMP [11]. Топографию поверхности изучали с применением атомно-силовой микроскопии. Используя соответствующие программы, рассчитывали шероховатость изучаемой поверхности. Сканируя АСМ изображения, измеряли параметры шероховатости покрытий. Смачиваемость поверхностей определяли измерением контактного угла смачивания (КУС) по методике, изложенной в [12]. Температура воздуха при выполнении эксперимента была 20 С. В качестве смачивающего агента в опытах применялась дистиллированная вода (ДВ).

3. Результаты и их обсуждение

На рис. 1а представлены спектры РОР ионов гелия от исходного и модифицированного кремния. Как видно, на поверхности исходного кремния отсутствуют лёгкие или тяжёлые примеси или их количества ниже предела чувствительности метода по этим элементам. На спектре РОР от модифицированного образца имеются пики в области 370–400, 250–270, 130–140, 80–90 каналов, свидетельствующие, что на поверхности образца присутствует тонкая плёнка молибдена, в состав которой входят кремний, кислород и углерод. При компьютерном восстановлении [11] спектра РОР, полученного от модифицированного образца кремния, в составе покрытия обнаружен дополнительно водород. Естественно, используя РОР невозможно напрямую определить присутствие водорода в покрытии. Вместе с тем, данные о наличии водорода в сформированных методом ИАНПУС структурах и его распределении по толщине покрытия были подтверждены в прямых экспериментах с использованием резонансной ядерной реакции $^1\text{H}(^{15}\text{N},\alpha)^{12}\text{C}$ [13]. Появление водорода, углерода и кислорода в покрытиях обусловлено на наш взгляд, наличием в остаточном вакууме мишенной камеры кислорода и углеводородной фракции масла диффузионного насоса, которые, очевидно, осаждаются на подложку в процессе формирования структуры тонкая плёнка-кремний, взаимодействуя с атомами основы покрытия.

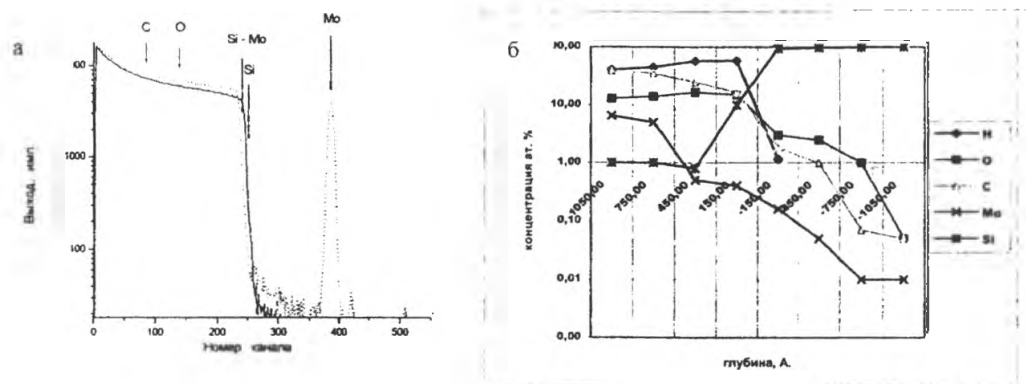


Рис. 1. Спектры РОР ионов гелия от исходного (сплошная линия) и модифицированного (пунктир) – а кремния; профили распределения компонентов в модифицированной структуре –б.

При послойном анализе состава структур покрытие-подложка отметим, что толщина покрытия и глубина проникновения элементов в глубь кремния отсчитывалось от межфазной границы, устанавливаемой по методике предварительного введения в кремний маркера [14]. Как показано на рис.1б, профиль молибдена характеризуется концентрацией, снижающейся от 6ат.% на поверхности до 0.3ат.% в области межфазной границы системы. Атомы Мо с концентрацией ~0.01ат.%, идентифицируются в кремнии на глубине более 100нм. Глубинное распределение атомов С и О качественно согласуется с пространственным распределением молибдена, однако их концентрация в 2-5 раз выше на поверхности и в 8-20 раз выше на глубине ~100нм в кремнии. Водород идентифицируется только в покрытии. Отметим также, что при энергии ассистирующих ионов Мо 3 кэВ обнаруживается встречная диффузия в покрытие атомов кремния, рис.1б, как это наблюдалось ранее при более высоких энергиях ассистирующих ионов [13, 15]. При этом, концентрация кремния не спадает по экспоненциальному закону, как можно было бы ожидать, если движущей силой процесса захвата атомов Si в покрытие было бы атомное перемешивание в каскадах атомных столкновений, а остаётся практически постоянной по толщине покрытия, достигая 1-2ат.% в разных системах. Заметим что при осаждении покрытий на резину в результате встречной диффузии в составе покрытий появляются такие компоненты резины как сера и цинк. Возможно что такое поведение атомов подложки связано с особенностями структуры покрытия, в составе которого имеются низкоразмерные включения материалы основы покрытия [3], так как известно [16], что нанокристаллические материалы в которых доля межзёрненной границы велика, отличаются диффузной

подвижностью атомов на несколько порядков по величине выше, чем в поликристаллических материалах.

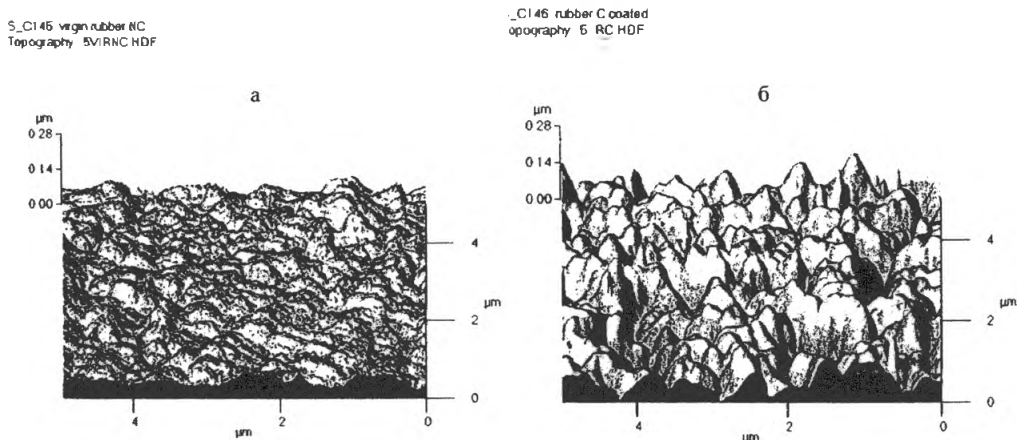


Рис. 2. Топография поверхности исходной – а, и модифицированной – б резины

Как видно из рис.2, топография поверхности исходной и модифицированной резины характеризуется либо “волнообразной” поверхностью, либо поверхностью остроугольных пирамид. Их высота достигает в основном 0.2-0.3 мкм, в отдельных случаях до 0.5-0.6 мкм. Из сканирования поверхности образцов площадью $5 \times 5 \text{ мкм}^2$ получили следующие средние значения шероховатости (ед. Rave), ровности (ед. Rrms), которые характеризуют среднее отклонение от средней высоты неровности по поверхности, и отношения измеренной площади поверхности на площадке к проективной площади (ед. Rho): 10.1 нм, 13.4 нм, 1.022 на поверхности исходной резины и 37.6 нм, 48.7 нм, 1.1 по поверхности, представленной на рис.2б. Таким образом, можно сделать вывод о том, что нанесение углеродного покрытия повышает шероховатость поверхности резины, но измеренная площадь поверхности 27.5 мкм^2 незначительно отличается от площади сканированной площадки 25 мкм^2 . Следует отметить, что сравниваемые параметры покрытий на основе металлов намного существеннее, чем по углеродному покрытию, отличаются от параметров исходной резины. Мы полагаем, что изменение топографии поверхности изделий, модифицируемых ионно-ассистированным осаждением покрытий, может влиять на смачиваемость поверхности жидкостью.

Действительно, результаты опытов по измерению краевого угла смачивания поверхности исходных и модифицированных образцов резины и кремния по методике, использованной в [12], подтверждают отмеченную ранее [5] важность топографии поверхности изделий при их смачивании, см. таблицу.

Таблица. Значения краевого угла смачивания (град) поверхности исходных и модифицированных образцов резины и кремния дистиллированной водой.

Материал подложки	Материал основы покрытия				
	исходные	C	Ti	Zr	Mo
Резина	90.0	74.2	98.6	91.1	62.4
Кремний	68.1	87.6	90.6	87.5	77.0

Так шероховатость исходной поверхности резины выше, чем у пластины кремния, поэтому логично, что КУС на 30% больше при смачивании резинового образца. Вместе с тем, значение КУС на поверхности кремния, модифицированного осаждением графитовой и молибденовой тонких пленок уже больше, чем на модифицированной резине. Следовательно, кроме шероховатости в изменение смачиваемости, по-видимому, включаются механизмы взаимодействия молекул воды с атомами на поверхности покрытия, химический состав которого в разных образцах отличается по содержанию углерода,

кислорода, водорода, атомов основы покрытия и атомов собственно подложек. О важности учета такого взаимодействия, влияющего на лиофильность и лиофобность поверхности алмаза сообщается авторами [6], которые установили принципиальное влияние обработки поверхности образцов водородом и кислородом на ее смачиваемость водой.

Таким образом, в настоящее время на основании полученных результатов не представляется возможным выделить, какой механизм является ответственным за увеличение или уменьшение смачиваемости ДВ модифицированных поверхностей образцов резины и кремния. Вместе с тем очевидно, что нанесение на резину покрытий на основе Mo, S способствует увеличению ее смачиваемости на ~31 и ~29 %, в то время как осаждение на резину покрытий на основе Ti и Zr повышает гидрофобность резины. Ситуация с кремнием более сложная, как это следует из значений КУС, представленных в таблице.

4. Заключение

Выполненное исследование смачиваемости дистиллированной водой поверхности резины и кремния, модифицированной ионно-ассистируемым осаждением покрытий на основе C, Ti, Zr, Mo показало, что гидрофильность и гидрофобность изученных образцов зависит как от топографии поверхности, так и от композиционного состава поверхности. Покрытия на основе C и Mo повышают гидрофильность поверхности резины на ~30%, а покрытия на основе Ti и Zr способствуют гидрофобности резины. Повышенная шероховатость поверхности резины по сравнению с поверхностью кремниевой пластины ведет к увеличению краевого угла смачивания на ~32%. Анализ полученных результатов позволяет сделать вывод о возможности управления гидрофобностью и гидрофильностью поверхности резины осаждением покрытий на основе разных материалов.

Литература

- [1] I.S. Taslykov, A.V. Kasperovich, G. Wolf. Surf. Coat. Techn. 158-159(2002)498-502.
- [2] В.В. Тульев, В.В. Поплавский, И.С. Ташлыков. Матер. 4 межд. конф. Взаимодействие излучений с твердым телом -2001. Минск, 3-5 окт. 2001. Т-1. 2001. С. 312-314.
- [3] О.Г. Бобрович, И.С. Ташлыков. ФХОМ. 5(2002)40-43.
- [4] И.С. Ташлыков, А.В. Касперович. ФХОМ. 4(2001)90-93.
- [5] F.Rupp, L.Scheideler, D.Rehbein, D.Axmman, J.Geis-Gerstorfer. Biomaterials. 25(2004)1429-1438.
- [6] L.Ostrovskaya, V.Perevertailo, V.Rolchenko, A.Dementjev, O.Loginova. Diamond Relat. Mater. 11(2002)845-849.
- [7] M.I.J. van Dijke, K.S. Sorbie. J. of Petrol. Sci and Engineering. 33(2002)39-48.
- [8] Dandina N.Rao Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 206(2002)203-216.
- [9] R.D. Hazlett. J. Adhesion Sci. technol. 6(1992)625-633.
- [10] F.Y.H. Lin, D. Li, A.W. Neumann. J. Colloids and Interface Sci. 159(1993)86-95.
- [11] L.Doolittle. Nucl. Instr. Meth. In Phys. Res. B15(1986)227-238.
- [12] B.Elkin, J.Mayer, B.Shindler, U.Vohner. Surf. And Coat. Techn. 116-119(1999)836-840.
- [13] I.S. Tashlykov, A.V. Kasperovich, G. Carter, S.Kalbitzer, S.Fabian. In: Proc.II Symp. New Electrical and Electronic Technologies and their Industrial Implementation – 2001. Kazimierz Dolny. Poland, Febr. 14-17, 2001, pp.72-77.
- [14] И.С. Ташлыков, О.Г. Бобрович, В.М. Вишняков, Дж. Картер. Матер. 3 межд. конф. Взаимодействие излучений с твердым телом - 1999. Минск, 6-8 окт. 1999. Ч I. 1999. С. 157-159.
- [15] О.Г. Бобрович, И.С. Ташлыков. ФХОМ. 5 (2000) 46-49.
- [16] И.В. Золотухин, Ю.Е. Калинин, О.В. Стогней. Новые направления физического материаловедения. Уч. пособ. Воронеж: изд. Воронежского гос. универ., 2000, 360 с.