НАНОМАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИЯ

УДК 621.793:691.175-022.532

ОСОБЕННОСТИ ЖИДКОФАЗНОГО НАНЕСЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ТОЛСТОПЛЕНОЧНЫХ НАНОКОМПОЗИТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ТВЕРДОТЕЛЬНЫЕ ПОДСТИЛАЮЩИЕ ПОВЕРХНОСТИ

© 2011 г. В. Я. Подвигалкин, П. А. Музалев*, Н. М. Ушаков, И. Д. Кособудский* Саратовский филиал ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН, *Саратовский государственный технический университет

Рассмотрены особенности жидкофазного нанесения покрытий в виде толстых пленок на основе полимерных композитных наносред на поверхности твердотельных подложек. На основании идеи «скейлинга» (масштабирования) в физике полимеров приведены основные механизмы взаимодействия полимерных нанокомпозитных растворов с поверхностью подложки. Представлены результаты эксперимента и даны практические рекомендации для успешного проведения технологических операций по нанесению различных композитных жидких покрытий на твердотельные подложки.

Ключевые слова: покрытие, жидкофазный метод, нанокомпозитная среда, полимер, просветление, фотоэлектрическое преобразование.

Введение

Рост эффективности фотоэлектрического преобразования (ФЭП) устройств солнечной энергетики, производительности интегральных микросхем (ИМС) и микропроцессоров (МП) связаны с совершенствованием элементной базы, архитектуры и принципов управления. ИМС производятся по многослойной (или многоуровневой) технологии литографии (фотолитография, УФлитография, электронная литография, рентгеновская литография) и корпусирования интегральных схем [1, 2]. Такая технология состоит из множества стадий, главные из которых: окисление верхнего слоя пластины, как правило кремниевой (основа микросхемы), нанесение на окисленную диэлектрическую поверхность полимерного покрытия (например, полимерного фоторезиста), формирование полимерной структуры с требуемой химической стойкостью, растворимостью и, наконец, удаление полимерного диэлектрика из покрытия, где есть элементы микросхемы.

К полимерам, используемым в технологии создания ФЭП и ИМС, предъявляют ряд требований: возможность получения с использованием растворов и расплавов тонких, прочных и химически устойчивых покрытий с хорошей адгезией. А к полимерам, применяемым в технологии литографии, помимо этих требований, предъявляют дополнительные требования: высокая чувствительность к энергетическим воздействиям (УФ, электроны, рентген), легкость удаления полимера после проведения литографии. В частности, в микро-, нано- и оптоэлектронике широко используют такие полимеры, как полиметилметакрилат (ПММА), стойкий к радиации политетрафторэтилен (тефлон), различные резисторные полиимиды для создания защитных и изоляционных слоев и т. д.

Композитные наносреды обладают уникальными оптическими свойствами, позволяющими значительно повысить эффективность оптического просветления границы раздела двух сред [3, 4]. Полимерные просветляющие покрытия из композитных наносред способны увеличить эффективность фотоэлектрического преобразования на десятки процентов. Эспериментальные толстопленочные образцы на основе металлополимерных наносред с внешним жидким стабилизатором в виде раствора ПММА готовили с целью создания новых функциональных покрытий для разных устройств оптоэлектроники, в частности фотопреобразователей и дисплеев. Ниже рассмотрен жидкофазный метод и особенности нанесения толстых полимерных покрытий толщиной от 20 до 150 мкм на стеклянные подложки. Причем материал, из которого создаются покрытия, представляет собой нанокомпозитную среду, состоящую из полимерной матрицы с неорганическими включениями в виде наночастиц серебра.

Теоретический анализ

Из работы [5] известны скейлинговые свойства растворов полимера разной концентрации. Макромолекулы полимера представляют собой клубки (глобы) с размерами, зависящими от объемной концентрации мономеров (число мономеров на единицу объема). Так, размер полимерного клубка в разбавленном растворе можно оценить из соотношения $R_{\rm F} \cong N^{3/5}a$, в концентрированном растворе — $R_{\rm F} \cong N^{1/2}a$, где N— число звеньев макромолекулы; a — эффективная длина мономера. Согласно модели самосогласованного поля Флори—Хаггинса, полимерные цепи можно представить траекториями случайных блужданий в решетке, где каждый узел решетки занят только одним мономером или «молекулой растворителя» [6].

Обозначим через Ф долю узлов, занятых мономерами. Эта величина связана с объемной концентрацией мономеров соотношением $\Phi = ca^3$, где с концентрация раствора; a^3 — объем элементарной ячейки в кубической решетке. Взаимодействие полимерной цепи с растворителем можно оценить с помощью параметра Флори х. Этот параметр зависит от температуры, давления и т. д. Хорошие растворители имеют низкие значения χ, плохие растворители — высокие. Граница соответствует $\chi = 1/2$. При $\chi = 0$ молекулы растворителя похожи на мономеры. Свободная энергия решеточной модели полностью определяется энтропией, связанной с разными способами размещения цепей в решетке. При этом структура системы не зависит от температуры. В этом случае принято называть такие растворы «атермические». Атермические растворы представляют собой «хорошие» растворы полимеров. Большинство скейлинговых законов записаны для атермических растворителей. Взаимодействие типа мономер-мономер (m-m), мономер-растворитель (m—s) и растворитель—растворитель (s—s) обусловлены вандерваальсовым притяжением, пропорциональным произведению электронных поляризуемостей молекул.

При этом параметр χ положителен:

$$\chi = \chi_{\rm ms} - \frac{1}{2} (\chi_{\rm mm} + \chi_{\rm ss}) = \frac{k}{2} (\alpha_{\rm s} - \alpha_{\rm m})^2 > 0; \qquad (1)$$

$$\chi_{\rm mm} = -k\alpha_{\rm m}^2;$$
$$\chi_{\rm ss} = -k\alpha_{\rm s}^2;$$
$$\chi_{\rm ms} = -k\alpha_{\rm m}\alpha_{\rm s};$$

где k > 0; $\alpha_{\rm m}$, $\alpha_{\rm s}$ — электронные поляризуемости молекул мономера и растворителя соответственно.

Существует граничная концентрация раствора *c**, при которой клубки полимера касаются друг друга:

$$c^* \cong \frac{N}{R_{\rm F}^3} = a^{-3} N^{-4/5}.$$
 (2)

В терминах объемной доли Φ соотношение (2) можно записать в виде $\Phi^* \cong N^{-4/5}$. Для обычных полимеров $N = 10^4$ и $\Phi^* \cong 10^{-3}$. В случае разбавленного раствора $c < c^*$ клубки полимера ведут себя как твердые шары радиуса $R_{\rm F}$. Поведение системы таких клубков подобно идеальному газу.

Рассмотрим теперь скейлинговые законы, связанные с осмотическим давлением растворов разной концентрации. Осмотическое давление для разбавленного раствора П определяется при изменении объема системы ($V_{\text{полн}} \rightarrow V_{\text{пол+}} + \Delta V$) при добавлении растворителя при постоянном числе мономеров V_{M} :

$$-\Pi = \frac{\Delta F_{\text{полн}}}{\Delta V} \bigg|_{V_{\text{M}}}$$

где $V_{\rm M} = \Phi V_{\rm полн} / a^3$.

Осмотическое давление для разных концентраций растворов описывается соотношением

$$a^3 \frac{\Pi}{T} = \frac{\Phi}{N} + \ln\left(\frac{1}{1-\Phi}\right) - \Phi(1+\Phi). \tag{3}$$

Для $\Phi
ightarrow 0$ имеем закон для идеального газа:

$$\frac{\Pi}{T} = \frac{c}{N},$$

где *с*/*N* — число мономеров в единице объема.

Для 1/N << Ф << 1

$$a^3 \frac{\Pi}{T} \cong \frac{1}{2} (1 - 2\chi) \Phi^2.$$
 (4)

Следует заметить, что для полуразбавленного раствора (Ф* << Ф << 1) осмотическое давление подчиняется закону де Клуазо:

$$a^3 \frac{\Pi}{T} \cong const \ \Phi^{9/4}.$$
 (5)

Отличие формулы (5) от выражения (4) связано с наличием корреляционного эффекта, пропорционального числу контактов между мономерами. Полуразбавленные растворы характеризуются средними размерами ячейки ξ. Скейлинговое выражение для величины ξ можно записать как $\xi(\Phi) \cong a\Phi^{-3/4}$, а для осмотического давления — $\Pi \cong T\xi^{-3}$. Рассмотрим теперь поведение полуразбавленного раствора полимера на границе с непроницаемой стенкой. Поверхностное натяжение границы стенки с раствором описывается соотношением

$$\sigma - \sigma_0 \cong T\xi^{-2}$$
,

где
 σ_0 — поверхностное натяжение на границе стенки с чистым растворителем.

Если выбрать за направление оси *z* направление по нормали к стенке, то концентрация или массовая доля мономеров определяется расстоянием от стенки; профиль концентрации имеет вид

$$\Phi(z) = \Phi f(z/z_0) = \Phi f(x)$$

где

$$f(x) = \begin{cases} 1, \ x >> 1; \\ x^{-3/5}, \ x << 1 \end{cases}$$

Физически это означает, что существуют дальнодействующие вандерваальсовы силы, в результате действия которых потенциал взаимодействия мономер—стенка убывает как z^{-3} . Это может приводить к тому, что в тонком слое толщиной z_0 вблизи стенки концентрация мономеров убывает. Для устранения этого явления, согласно соотношению (1), поляризуемость мономера должна быть близка поляризуемости растворителя.

Согласно гипотезе П. де Жена [5], смачиваемость жидкости с подложкой определяется поляризуемостью жидкости и подложки. При этом равновесный краевой угол смачиваемости θ_0 можно определить как

$$\cos\theta_0 = \frac{2\alpha_1}{\alpha_s} - 1,\tag{6}$$

где $\alpha_{\rm s}$ и $\alpha_{\rm l}$ — поляризуемость твердотельной подложки и жидкости соответственно. При $\alpha_{\rm l}/\alpha_{\rm s} \to 1$ имеет место полная смачиваемость покрытия с подложкой, а при $\alpha_{\rm l}/\alpha_{\rm s} \to 0$, наоборот, — несмачиваемость.

С другой стороны, величина равновесного контактного угла θ_0 определяется условием минимизации свободной энергии $F_{\rm sg(sl)} = \sigma_{\rm sg(sl)} A_{\rm sg(sl)} \rightarrow$ min, где $\sigma_{\rm sg(sl)}$ — поверхностное натяжение «твердое тело газ» (s—g), «твердое тело — жидкость» (g—l); $A_{\rm sg(sl)}$ — площадь границы раздела фаз. При наличии на поверхности твердого тела тонких смачивающих пленок толщиной h краевой угол смачивания определяется, согласно теории Фрумкина—Дерягина, уравнением

$$\cos\theta_0 = 1 + \frac{1}{\sigma_{\rm sl}} \int_h^{\infty} \Pi dh,$$

где П — расклинивающее (осмотическое) давление.

Шероховатость и другие дефекты твердой поверхности приводят к тому, что краевой угол смачивания зависит от условий формирования, например, при натекании жидкости на «сухую» подложку и при стекании жидкости с предварительно смоченной поверхности. В этом случае имеет место гистерезис смачивания.

На практике могут иметь место случаи, когда поверхность подложки имеет неоднородную смачиваемость. Если рассмотреть бинарную гетерогенную поверхность подложки с несмачиваемыми и смачиваемыми участками для полимерной нанокомпозитной эмульсии, то краевой угол смачиваемости такого покрытия можно определить из уравнения Ребиндера—Касси:

$$\cos\theta_0 + \eta\cos\theta_1 + (1 - \eta)\cos\theta_2,\tag{7}$$

где θ_1 и θ_2 — краевые углы на различных участках ($\cos\theta_1 = +1$ — для смачиваемых участков, $\cos\theta_1 = -1$ — для несмачиваемых); η — доля площади смачиваемых участков.

Равновесие сил, действующих на границе фаз такого покрытия на твердотельной подстилающей поверхности, можно записать как

$$\sigma_{l1l2}\cos\theta_0 + \sigma_{l1l2}\left(1 - \eta\right) = \sigma_{l1l2}\eta.$$

Физически величина η представляет обобщенную характеристику трехфазной системы, определяющую ее смачиваемость для неоднородной твердой поверхности:

$$\cos \theta_0 = 2\eta - 1.$$

Приведенные теоретические рассуждения хорошо подтверждаются экспериментально.

Образцы и методы исследования

Синтез наночастиц серебра в ПММА осуществляли в межмолекулярном пространстве ПММА (методика, аналогичная «класпол»). При этом полимер выдерживают в растворителе до его полного растворения при тщательном перемешивании. После полного растворения ПММА проводят нагрев колбы до 250 °С и начинают пропускать аргон, очищенный от примесей кислорода и азота пропусканием через нагретую медную стружку и водный раствор пирогаллола. Навеску азотнокислого серебра (взвешивание осуществляют на аналитических весах с точностью до третьего знака) помещают в химический стакан и добавляют пятикратный избыток водного раствора аммиака и эту смесь тщательно перемешивают с использованием магнитной мешалки до образования прозрачного раствора аммиачного комплекса оксида серебра. Затем полученный раствор прекурсора вводят по каплям в раствор-расплав в реакторе.

Для осуществления синтеза использовали химические реактивы, приведенные в табл. 1.

Реактивы, используемые при синтезе композитов на основе наночастиц металлов в полимерных матрицах

Материал	Марка	ГОСТ, ТУ	
ПММА	Дакрил 8	ТУ 2216-243-05757593-2000	
2-гидроксиэтилметакрилат	ХЧ		
2,2 диметокси 2-фенилацетофенон	ЧДА	ТУ 6-09-5450-89	
Пероксид водорода	ХЧ	ГОСТ 10929–76	
Серебро азотнокислое (AgNO ₃)	ЧДА	ГОСТ 1277–75	
Муравьиная кислота	ЧДА	ГОСТ 1706–78	
Гексан	ХЧ	ГОСТ 2631-003-05807999-98	
Масло минеральное	BM-1	НТД-6	
Вода дистиллированная			
1,2–дихлорэтан (C ₂ H ₄ Cl ₂)	(XY)	ГОСТ 1942–86	
Гидрат гидразина (N ₂ H ₄ ·• H ₂ O)	(ЧДА)	ГОСТ 19503-88	
Аммиак водный (NH ₃ ·• H ₂ O)	(ЧДА)	ГОСТ 3760 <i>-</i> 79	

Все реактивы марок ХЧ и ЧДА использовали без предварительной очистки. Очистку минерального масла проводили следующим образом. Масло в делительной воронке осторожно смешивали с 1/3 по объему раствором кислоты (серной или соляной концентрацией 15—20 % (масс.)), несколько раз встряхивали и давали отстояться. Затем для одной и той же порции масла повторяли эту операцию 2—3 раза. После чего масло подвергали перегонке под вакуумом. Выбор в качестве восстановителя гидрата гидразина (уравнения (1)) обусловлен тем, что в этом случае удается получить металлическое серебро, в отличие от других методов (например, восстановление борогидридом натрия по реакции (2) и гидрохиноном по реакции (3)). Об этом свидетельствуют данные рентгенофазового анализа (РФА).

Химические реакции синтеза с разными восстановителями имеют следующий вид:

$$AgNO_3 + NH_3 \cdot H_2O + N_2H_4 \cdot H_2O = = Ag\downarrow + N_2\uparrow + NH_4NO_3 + 2H_2O;$$
(8)

$$2AgNO_3 + 2NH_3 \cdot H_2O + NaBH_4 =$$

= $2Ag\downarrow + 3H_2\uparrow + NaBO_2 + 2NH_4NO_3;$ (9)

$$2AgNO_{3} + 2NH_{3} \cdot H_{2}O + C_{6}H_{4}(OH)_{2} = 2Ag\downarrow + C_{6}H_{4}O_{2} + 2NH_{4}NO_{3} + 2H_{2}O.$$
(10)

Размеры частиц определяли с помощью просвечивающей электронной микроскопии на установке JEM-1011 фирмы JEOL, при ускоряющем напряжении 80 кВ. Для исследования образца его подвергали ультразвуковому диспергированию в гексане; образовавшуюся дисперсную смесь наносили на медную сетку, покрытую углеродом. Гранулометрический анализ проводили с помощью программы Christel SF-3, разработанной в лаборатории субмикронной Таблица 1 электроники СФ ИРЭ РАН. Программа позволяет рассчитать все статистические характеристики для нормального и логарифмически нормального распределения наночастиц по размерам.

> Состав полученных образцов исследовали методом РФА на дифрактометре ДРОН-4 с использованием рентгеновской трубки с медным анодом (CuK_a-излучение). Для анализа дифрактограмм использовали картотеку по дифракционному анализу порошков Международного центра по дифракционным данным (JCPOS, 1985 г.).

> Массовая доля полимера в растворе с дихлорэтаном составляла от 0,1 до 0,2. При этом углы смачиваемо-

сти жидкой композиции определяли методом растекающейся капли [7]. Для определения зависимости угла смачивания от концентрации серебра брали растворы постоянной вязкости, равной 18 и 30 сСт, с концентрацией серебра в ПММА от 1 до 10 % (вес.). Равновесный краевой угол находили из условия механического равновесия на линии трехфазного контакта по основным размерам капель жидкости, наносимых на твердые поверхности: высоте h и диаметру основания капли d. Значения соsθ рассчитывали по формуле

$$\cos\theta = \frac{(d/2)^2 - h^2}{(d/2)^2 + h^2}.$$

Для выбранной вязкости полимерного раствора нанокомпозита наносили покрытие на разные подложки. В качестве подложек для полимерных нанокомпозитных покрытий использовали стеклянные фотопластины для ядерных исследований, изготовленные, согласно ТУ С-17 778-85, очищенные от фотоэмульсионного слоя. Технологические эксперименты проводили на полуавтоматической установке типа ПТП-2. Использовали переносной динамометр с погрешностью 0,5 % для контроля давления ракеля на фотошаблон.

Результаты и их обсуждение

Анализ результатов РФА композитов на основе полимерных матриц из ПММА, содержащих наночастицы серебра со средним размером 15 ± 2 нм, показал возможность получения таких композитов в выбранном интервале концентрации от 2 до 20 % (масс.).

На рис. 1 приведены дифрактограммы для исходного ПММА (см. рис. 1, а) и ПММА с наночастицами серебра (см. рис. 1, б—г). Как следует из этих дифрактограмм, для исходной матрицы ПММА выявлено наличие 2 рефлексов (при углах дифракции



Рис. 1. Дифрактограммы ПММА:

a — чистого; б — ПММА + Ag, полученный по реакции (1); в — ПММА + Ag, полученный по реакции (2); г — ПММА + Ag (10 % (масс.)), полученный по реакции (3)

 $2\theta = 30$ и 42°), соответствующих фазе ПММА, которые находятся в рентгеноаморфной области. Однако в полимерном нанокомпозите пики имеют меньшую ширину, что связано, по-видимому, с изменением структуры полимера (увеличение доли кристалличности). Кроме того, выявлено наличие фазы серебра в образцах (при углах 20 = 38, 45, 65 и 78°). Также было установлено присутствие небольшого количества оксида серебра. Это может быть объяснено тем, что при температуре синтеза (100 °C) часть прекурсора (аммиачного раствора серебра) распадается до соответствующего оксида, но процесс можно контролировать: введение избытка восстановителя (борогидрида натрия) позволяет восстановить Ag₂O до чистого серебра. В то же время было установлено, что использование в качестве восстановителя гидрата гидразина позволяет получить серебро без присутствия фазы оксида серебра. К тому же побочные продукты процесса восстановления серебра (N_2 , NH_3 и пары воды) легко удаляются из реактора, благодаря чему становится возможным получение наночастиц чистого серебра. В первом случае (восстановитель – гидрат гидразина) наблюдаются рефлексы, соответствующие хорошо окристаллизованному металлическому серебру (см. рис. 1, б). Во втором и третьем случае установлено наличие фазы оксида серебра и побочных продуктов восстановления бората натрия $NaBO_2$ и хинона $C_6H_4O_2$, которые оказывают влияние на физико-химические свойства нанокомпозита в целом (см. рис. 1, *в* и *г*).

На рис. 2 приведены результаты исследования образцов нанокомпозитов с помощью ПЭМ (см. рис. 2, *a*) и распределения частиц по размерам для образцов ПММА + Ag (10 % (масс.)) (см. рис. 2, б). Как видно из рис. 2, *a*, на светло-сером фоне молекул полимерной матрицы хорошо видны более темные сферические наночастицы металла Ag. Обработка результатов дала возможность представить распределение наночастиц по размерам и определить средний размер частиц, который составил 15 ± 2 нм.

Для массовой доли полимера в растворе, равной 0,15, и концентрации серебра в матрице ПММА до 10 % (масс.) получена зависимость кинематической вязкости от концентрации серебра в матрице (см. рис. 3). С ростом концентрации серебра вязкость раствора полимерного нанокомпозита растет. В соответствии с теорией Юнга—Лапласа, краевой угол определяется конкуренцией двух сил, действующих на линии трехфазного контакта. При наличии серебра в капле полимерного раствора растет сила поверхностного натяжения жидкости, следовательно, растет кинематическая вязкость такого раствора. Так,



Рис. 2. ПЭМ–изображение (*a*) и распределение частиц по размерам для образца ПММА + Ад (10 %) (б)

при изменении концентрации до 15 % (вес.) вязкость возросла более чем в три раза (от 25 до 80 сСт).

Зависимость угла смачивания от концентрации серебра в матрице представлена на рис. 4. Таким образом, для двух значений вязкости полимерного раствора 18 и 30 сСт при изменении концентрации наночастиц серебра в матрице полимера от 1 до 10 % (масс.) угол смачивания изменяется от 7 до 20°. Согласно гипотезе П. де Жена, смачиваемость жидкости с подложкой определяется поляризуемостью жидкости и подложки (см. соотношение (6)). При $\alpha_1/\alpha_s \rightarrow 1$ имеет место полная смачиваемость покрытия с подложкой, а при $\alpha_1/\alpha_s \rightarrow 0$, наоборот, несмачиваемость. Как уже говорилось выше, нанокомпозитное полимерное покрытие из ПММА с наночастицами серебра наносили на стеклянные подложки. Значения поляризуемости молекул для ПММА (органическое стекло) и кварцевого стекла подложки близки по величине. Их отношение мало меняется в пределах 0,9—0,98. Экспериментально полученные данные зависимости угла смачивания покрытия на стеклянных подложках от концентра-



Рис. 3. Зависимость кинематической вязкости жидкого покрытия из полимерного нанокомпозита Ад–ПММА от концентрации серебра



Рис. 4. Зависимость углов смачивания жидкого покрытия из полимерного нанокомпозита Ag–ПММА от массовой концентрации серебра для различных значений вязкости: 1 — 18 сСт; 2 — 30 сСт

ции наночастиц серебра в ПММА хорошо сопоставимы с теоретическими оценками.

Функциональная схема получения толстопленочного нанокомпозитного просветляющего покрытия и схема технологической операции нанесения толстопленочного нанокомпозитного просветляющего покрытия на твердотельную подложку показаны на рис. 5 и 6 соответственно. Установленные базовые технологические параметры, обеспечивающие качество толстых пленок, сведены в табл. 2. Время, в течение которого совершается технологическая операция «нанесение», постоянно и установлено для площади подстилающей поверхности размером не более 100 × 120 × 1,0 мм³. Установлен качественный показатель растекаемости жидкой нанокомпозиции на поверхности подложки в зависимости от угла смачивания. Так, для углов смачивания не более 30° смачивание отличное, при углах не более 40° — хорошее, более 55° — плохое.

Заключение

Показано, что проведенный теоретический анализ создания толстопленочных покрытий и раз-



Таблица 2

Технологические параметры жидкофазного процесса нанесения толстых пленок на стеклянную подложку

Ширина зазора, 10 ⁻³ м	Искусственный вес ракеля, Н/м ²	Время технологической операции, с	Площадь подложки, 10 ⁻⁵ , м ²	Скорость дви- жения ракеля, 10 ⁻³ м/с	Искусственная сила, Н	Погрешность измерений, %
0,5	$6,6\cdot 10^2$	0,026	144	15	0,96	0,5
0,45	$3,9\cdot 10^{-3}$	0,026	144	15	0,55	0,5

работанная технология создания и нанесения жидкофазных полимерных нанокомпозитных покрытий на основе наночастиц серебра в матрице ПММА на разные подложки позволяют создавать покрытия с требуемой вязкостью и адгезионной способностью. При нанесении композитных покрытий была решена задача определения оптимальных рабочих параметров действия известного инструмента ракеля, в частности: ширина зазора, давление, время и другие параметры совершения технологической операции. Получены образцы покрытий, которые демонстрируют правильность выбора существующих классических физико-математических представлений.

Установлено, что использование в качестве восстановителя гидрата гидразина позволяет получить серебро без присутствия фазы оксида серебра

Показана возможность получения композитов на основе полимерных матриц из ПММА, содержащих наночастицы серебра со средним размером 15 ± 2 нм, в выбранном интервале концентрации от 2 до 20 % (масс.)

Для массовой доли полимера в растворе, равной 0,15, и концентрации серебра в матрице ПММА 10 % (масс.) получена зависимость кинематической вязкости от концентрации серебра в матрице. Установлено, что при изменении концентрации серебра в ПММА от 1 до 15 % (масс.) вязкость возросла более чем в 3 раза (от 25 до 80 сСт)

Для вязких растворов (18 и 30 сСт) полимера с ПММА с наночастицами серебра с концентрацией до 15 % (масс.) получены зависимости угла смачиваемости от концентрации наночастиц в матрице. При изменении концентрации серебра в матрице полимера от 1 до 10 % (масс.) угол смачивания изменяется от 7 до 20°.



Рис. 6. Схема технологической операции нанесения толстопленочного нанокомпозитного просветляющего покрытия на твердотельную подложку: 1 — ракель; 2 — подложка; 3 — вязкая композиция;

4 — покрытие; h — ширина зазора

Определены параметры, от которых зависит качество вязких полимерных нанокомпозитных покрытий на основе ПММА и наночастиц серебра на стеклянные подложки: растекаемость, толщина, отсутствие отслоения пленки от подложки, отсутствие рисок и царапин, адгезия покрытия не хуже 50 кгс/см², оптическая плотность не хуже 0,05.

Библиографический список

1. **Топфер, М.** Микроэлектроника толстых пленок / М. Топфер. – М. : Мир, 1973. – 350 с.

2. Хаммер, Д. Технология толстопленочных гибридных интегральных схем / Д. Хаммер, Д. Ж. Биггерс. – М. : Мир, 1975. – 363 с.

3. Гадомский, О. Н. Эффект оптического просветления нанокристаллического монослоя и границы раздела двух сред / О. Н. Гадомский, А. С. Шалин // ЖЭТФ. – 2007. – Т. 132, № 4(10). – С. 870—884. 4. Гадомский, О. Н. Идеальное оптическое просветление композитных пленок, активированных сферическими наночастицами / О. Н. Гадомский, К. К. Алтунин, Н. М. Ушаков // Письма в ЖЭТФ. – 2009. – Т. 90, вып. 4. – С. 273—278.

5. **де Жен, П.** Идеи скейлинга в физике полимеров / П. де Жен. – М. : Мир, 1982. – 368 с

6. Flory, P. Principles of polymer chemistry / P. Flory – Ithaca (N. Y.) : Cornell Univ. Press., 1971. – Ch. XII.

7. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии / Под ред. Ю. Г. Фролова, А. С. Гродского. – М. : Химия, 1986. – 216 с.

Работа проведена благодаря финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (грант № 2.1.1/575) и РФФИ (грант № 11-08-00351).

УДК 621.315.592

МЕХАНИЗМЫ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ КРЕМНИЙ–УГЛЕРОДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ С НАНОРАЗМЕРНЫМИ ВКЛЮЧЕНИЯМИ ВОЛЬФРАМА В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР 20—200°С

© 2012 г. И. М. Анфимов, С. П. Кобелева, М. Д. Малинкович, И. В. Щемеров, О. В. Торопова, Ю. Н. Пархоменко ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

Изучены температурные зависимости удельной электропроводности (УЭС) кремний-углеродных пленок с наноразмерными включениями вольфрама. Контактным методом измерена электропроводность образцов в интервале температур 20-200 °C. Показано, что у пленок с УЭС 0,03—15 Ом · см при комнатной температуре электропроводность растет с повышением температуры и имеет две компоненты — термоактивационную и постоянную, предположительно туннельного характера. Доля туннельной компоненты возрастает от 40 до 80 % с увеличением содержания вольфрама в пленке, энергия активации при этом падает от 0,1 до 0,06 эВ.

Ключевые слова: кремний– углеродные пленки, удельная электропроводность, нанокомпозиты, энергия активации.

Введение

Структуры, представляющие собой случайно или упорядоченно расположенные проводящие частицы или области (гранулы) в диэлектрической матрице, в течение ряда лет были объектом значительного числа исследований благодаря наличию ряда свойств, представляющих практический интерес. В частности, за счет внедрения в матрицу металлов в значительной концентрации возможно управление электропроводностью в широком диапазоне, вплоть до 10 порядков [1—3]. Кроме того, такие материалы интересны как модельные физические объекты.

К числу гранулированных материалов, содержащих частицы на основе металлической фазы нанометровых размеров, относятся тонкие пленки на основе кремний– углеродной матрицы, синтезированные в комбинированном процессе, включающем одновременное осаждение на подложке вещества матрицы и металла [3—5]. В качестве матрицы используют полифенилметилсилоксан, что позволяет отнести такие пленки к классу кремний– углеродных материалов. Электрофизические свойства гранулированных материалов, в том числе кремний-углеродных пленок (КУП), достаточно подробно исследованы при низких — от жидкого гелия до близких к комнатным — температурах [2, 6]. Было установлено, что температурная зависимость таких объектов удовлетворительно описывается моделью Мотта для прыжковой проводимости аморфных материалов [7] и законом $\rho \sim \exp[-(C/T)^{1/2}].$

Вместе с тем механизм электропроводности КУП при температурах выше комнатной до настоящего времени недостаточно изучен. В работе [3] было показано, что с увеличением концентрации металла в матрице, задаваемой параметрами роста пленок, характер температурной зависимости электропроводности меняется от активационного до металлического, однако модель электропроводности не была предложена.

Цель работы — определение возможного механизма электропроводности КУП, содержащих в матрице частицы нанофазы на основе металла, при температурах выше комнатной.