

УДК 620.178.6:678.026

В.А. Богатов¹, А.Г. Крынин¹, О.В. Попков¹, Ю.А. Хохлов¹**ВЛИЯНИЕ ДВУХОСНОЙ ДЕФОРМАЦИИ НА СВОЙСТВА ПРОЗРАЧНОГО ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩЕГО ПОКРЫТИЯ, ОСАЖДЕННОГО НА ПЭТФ ПЛЕНКУ МЕТОДОМ РЕАКТИВНОГО МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ**

DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-1-42-49

Представлены результаты исследований влияния двухосной деформации на электропроводность и оптические свойства полиэтилентерефталатной (ПЭТФ) пленки с прозрачным электропроводящим покрытием оксида индия (ИТО), легированного оловом, полученного методом магнетронного распыления, в составе органического триплекса, полученного методом автоклавного формования. Выдвинуты предположения об основных причинах изменения сопротивления образцов в процессе циклической двухосной деформации и последующей релаксации.

Ключевые слова: полиэтилентерефталатная (ПЭТФ) пленка; оксид индия, легированный оловом (ИТО); двухосная деформация; вакуумное формование.

Research results of effect of biaxial deformation on electrical and optical properties of polyethylene terephthalate (PET) films with a transparent conductive coating of indium oxide alloyed by e tin (ITO) obtained by magnetron sputtering as a part of the organic triplex produced by a method of autoclave formation are presented. Suggestions on main causes of changes in resistance of the samples in the cyclic biaxial strain and subsequent relaxation are proposed.

Keywords: polyethylene terephthalate (PET) film, indium tin oxide (ITO), biaxial deformation vacuum moulding.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal state unitary enterprise «All-Russian scientific research institute of aviation materials» State research center of the Russian Federation] E-mail: admin@viam.ru

Введение

Функциональные композиционные полимерные материалы нашли широкое практическое применение в разных областях техники [1–5], например, полимерные пленки с электропроводящими тонкопленочными покрытиями применяются в микроэлектронике, вычислительной технике, средствах отображения информации, авиационной технике и др. [6–9].

В работах [10, 11] показано, что тонкопленочные металлические нанопокрывтия толщиной десятки нанометров проявляют качественные изменения в физических, механических, физико-химических и других свойствах по сравнению с монолитными материалами и покрытиями, толщина которых составляет несколько микрометров. В связи с этим в настоящее время повысился интерес к изучению свойств полимерных пленок с тонкопленочными покрытиями. Например, работы [12–14] посвящены разработке методик и исследованию механических свойств тонкопленочных покрытий, нанесенных на полимерную пленку, при одноосной деформации.

В реальных условиях эксплуатации полимерные пленки с покрытиями часто подвергаются двухосной деформации под действием механической или ветровой нагрузки. Поэтому не только научный, но и практический интерес представляет изучение влияния двухосной деформации на свойства полимерных пленок с функциональными покрытиями нанометровой толщины. В частности при создании электрообогре-

ваемых или экранирующих ИК и СВЧ излучения композиционных полимерных материалов необходимо учитывать влияние двухосной деформации на электрические и оптические свойства тонкопленочных электропроводящих покрытий, нанесенных на полимерные пленки.

В данной работе представлены результаты исследований влияния двухосной деформации на электропроводность и оптические свойства полиэтилентерефталатной (ПЭТФ) пленки с прозрачным электропроводящим покрытием оксида индия, легированного оловом (ITO).

Материалы и методы

Двухосную деформацию ПЭТФ пленки с ITO покрытием проводили на экспериментальном стенде пневматического формования, схема которого показана на рис. 1.

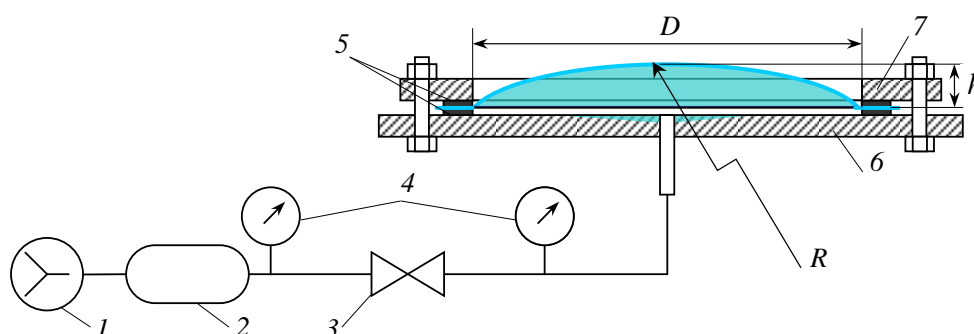


Рис. 1. Схема экспериментального стенда для двухосной деформации полимерной пленки с электропроводящим покрытием: 1 – компрессор; 2 – ресивер; 3 – редуктор; 4 – манометр; 5 – уплотнение; 6, 7 – оснастка для крепления образца пленки

Оснастка для крепления образца полимерной пленки представляла собой круглую плиту-основание 6 с патрубком для подачи сжатого воздуха, на которую помещали прижимное кольцо 7. Эксперименты по двухосной деформации проводили в следующем порядке.

Образец располагали на плите-основании и герметизировали его с помощью двух кольцевых уплотнений 5 и прижимного кольца 7. Внутренний диаметр прижимного кольца составлял 300 мм. Сжатый воздух создавали с помощью компрессора 1 и накапливали в ресивере 2. С помощью редуктора 3 устанавливали разные значения давления на входе в патрубок основания. Для каждого значения давления фиксировали величину прогиба h (высоту сферического сегмента) деформированной полимерной пленки и величину поверхностного сопротивления R_s покрытия, а после завершения эксперимента определяли коэффициент пропускания в видимом и ИК диапазоне спектра.

Образец полимерной пленки с электропроводящим покрытием для проведения двухосной деформации подготавливали следующим образом.

ITO покрытие осаждали на ПЭТФ пленку методом реактивного магнетронного распыления [15–20]. Схема вакуумной установки и порядок осаждения покрытия описаны в работе [21].

Электроды для определения поверхностного сопротивления выполняли из проводящей ленты марки ДК-К1026-10 с электропроводящим клеящим слоем. Схема нанесения электродов на заготовку ПЭТФ пленки с ITO покрытием и сборки оснастки с образцом для проведения пневматической деформации показана на рис. 2. Первый вариант образца (В1) для деформации представлял собой заготовку ПЭТФ пленки с ITO

покрытием и электродами, размещенной между двумя листами поликарбоната толщиной 1 мм (рис. 2, б). Одновременная деформация заготовки ПЭТФ пленки с ИТО покрытием и защитного листа позволяла исключить смещение электродов в процессе эксперимента.

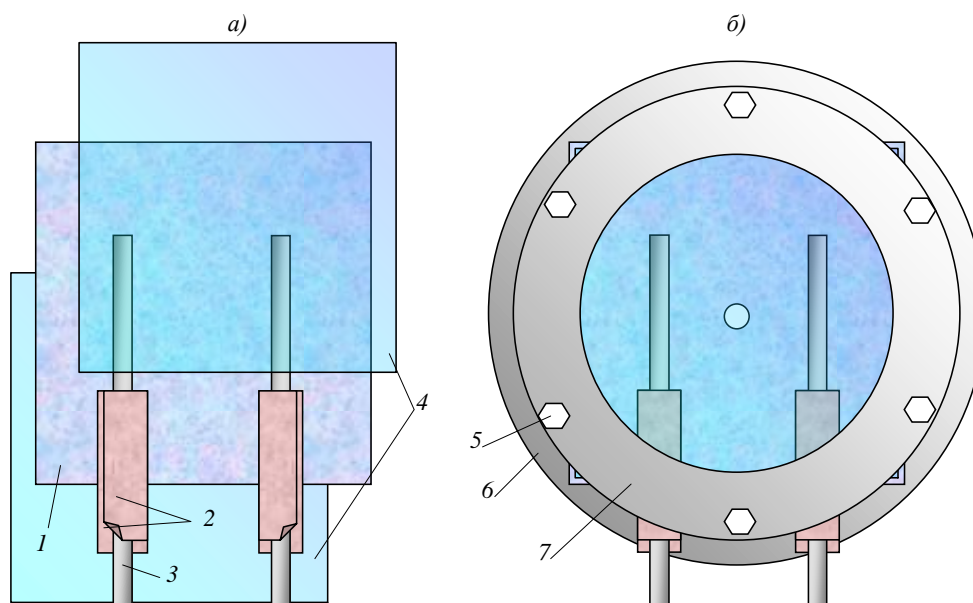


Рис. 2. Схема изготовления образца для исследования влияния двухосной деформации на поверхностное сопротивление ИТО покрытия, нанесенного на полимерную пленку:

а – расположение электродов и защитных слоев поликарбоната; *б* – окончательная сборка образца для проведения двухосной деформации (1 – ПЭТФ пленка с ИТО покрытием; 2 – изоляционный скотч; 3 – проводящая лента марки ДК-К1026-10; 4 – защитный лист; 5 – болт; 6 – плита-основание; 7 – прижимное кольцо)

В качестве параметра, характеризующего электрические свойства покрытия, использовали величину электрического сопротивления между двумя электродами, нанесенными на покрытие с использованием токопроводящего клеящего слоя. Электроды наносили таким образом, чтобы их длина была равна расстоянию между ними. Измерения проводили с помощью мультиметра марки АМ-1109, погрешность измерений которого в исследованном диапазоне сопротивлений 16–27 Ом не превышает 0,13 Ом.

Коэффициенты пропускания и отражения ПЭТФ пленки с покрытием в видимом и ИК диапазонах спектра определяли методами спектрофотометрии [22–24].

Результаты

Исследования по влиянию двухосной деформации на электропроводность и оптические свойства ПЭТФ пленки с покрытием ИТО проводили в диапазоне перепада давлений 0–170 кПа при комнатной температуре.

Максимальная величина прогиба h деформированной полимерной пленки составила 21 мм, что соответствует радиусу кривизны ~550 мм, если считать поверхность деформированного образца, близкой к сферической.

На рис. 3 приведены графики зависимости прогиба h двухосно-деформированного образца и поверхностного сопротивления покрытия от перепада давлений для первого варианта образца (В1) ПЭТФ пленки, а на рис. 4 – зависимость поверхностного сопротивления покрытия от прогиба h этого деформированного образца.

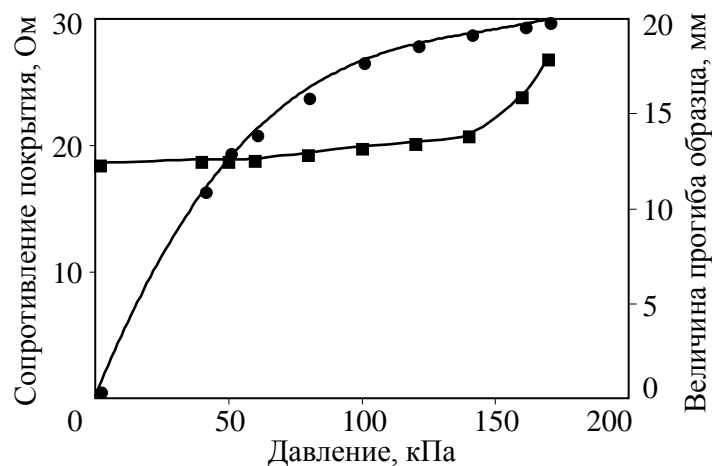


Рис. 3. Зависимость прогиба h (■) двухосно-деформированного образца и поверхностного сопротивления покрытия (●) от перепада давлений для первого варианта образца (В1) на основе ПЭТФ пленки с ITO покрытием, электродами и двумя листами поликарбоната (см. рис. 2)



Рис. 4. Зависимость поверхностного сопротивления покрытия от прогиба h для первого варианта образца (В1) на основе ПЭТФ пленки с ITO покрытием, электродами и двумя листами поликарбоната (см. рис. 2)

Выполненные эксперименты (рис. 4) показали, что при увеличении прогиба образца до 15 мм (радиус кривизны >760 мм) сопротивление образца между электродами изменяется не более чем на 0,6 Ом.

Результаты исследования влияния циклической двухосной деформации приведены на рис. 5. Один цикл включает воздействие одностороннего давления 30–40 кПа (прогиб образца 8–10 мм) в течение 1,5–2 мин, а затем сброс избыточного давления и релаксация в течение 2–3 мин. При увеличении числа циклов наблюдается слабый рост сопротивления образца (с 17,8 до 18,3 Ом) в деформированном состоянии за 10 циклов. После снятия избыточного давления образец возвращается в исходное плоское состояние, при этом величина сопротивления образца после десяти циклов составляет 18,5 Ом, что больше, чем в деформированном (растянутом) состоянии (17,9 Ом) после первого цикла. Уменьшение измеренного сопротивления при деформации можно объяснить уменьшением контактного сопротивления между электродами и покрытием, так как в данном эксперименте при деформации усилие прижима электрода к покрытию возрастает в результате увеличения давления образца на внешний защитный лист поликарбоната.

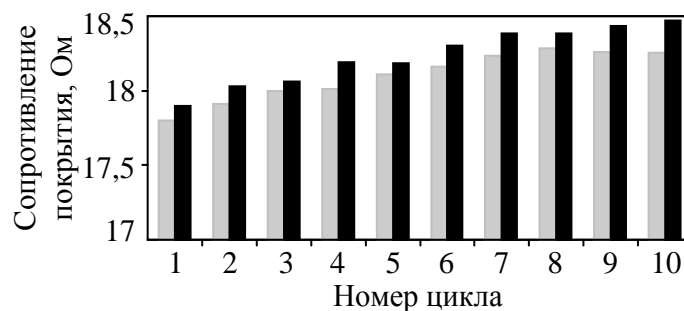


Рис. 5. Изменение поверхностного сопротивления покрытия в свободном (■) и деформированном (■) состоянии при циклической двухосной деформации первого варианта образца (В1) на основе ПЭТФ пленки с ITO покрытием, электродами и двумя листами поликарбоната (см. рис. 2)

Одной из причин роста сопротивления покрытия для рассмотренного варианта изготовления образца после циклической деформации может быть повреждение покрытия в результате его трения о поверхность защитного слоя поликарбоната.

Для того чтобы исключить трение, был изготовлен второй вариант образца (В2), в котором ПЭТФ пленка с покрытием и электродами приклеивалась к защитному листу поликарбоната через полиуретановую пленку марки А4700 толщиной 1,2 мм методом автоклавного прессования.

На рис. 6–8 приведены результаты исследования влияния двухосной деформации на образец В2.

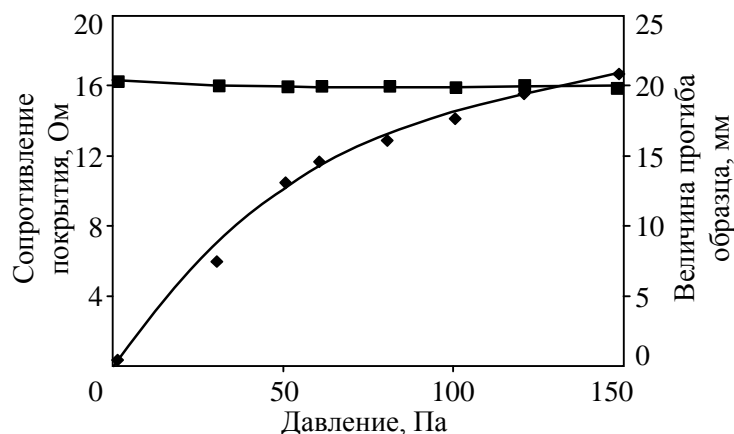


Рис. 6. Зависимость прогиба h (■) двухосно-деформированного образца и поверхностного сопротивления покрытия (◆) от перепада давлений для второго варианта образца (В2) на основе ПЭТФ пленки с ITO покрытием и электродами, приклеенной к поликарбонату через полиуретановую пленку методом автоклавного формования

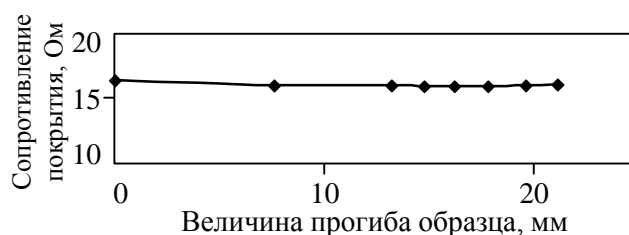


Рис. 7. Зависимость поверхностного сопротивления покрытия от прогиба h для второго варианта образца (В2) на основе ПЭТФ пленки с ITO покрытием и электродами, приклеенной к поликарбонату через полиуретановую пленку методом автоклавного формования

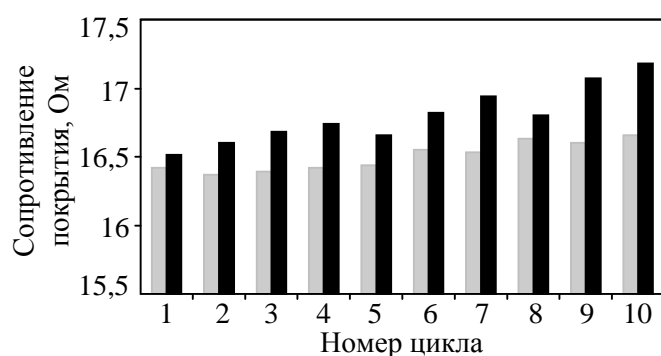


Рис. 8. Изменение поверхностного сопротивления покрытия в свободном (■) и деформированном (■) состоянии при циклической двухосной деформации второго варианта образца (B2) на основе ПЭТФ пленки с ИТО покрытием и электродами, приклеенной к поликарбонату через полиуретановую пленку методом автоклавного формования

В отличие от первого варианта склеенный образец допускает более высокую величину прогиба $h=21$ мм (радиус кривизны ~ 550 мм) при деформации без увеличения сопротивления покрытия. В то же время, как и в первом варианте, наблюдается увеличение сопротивления покрытия при циклической деформации.

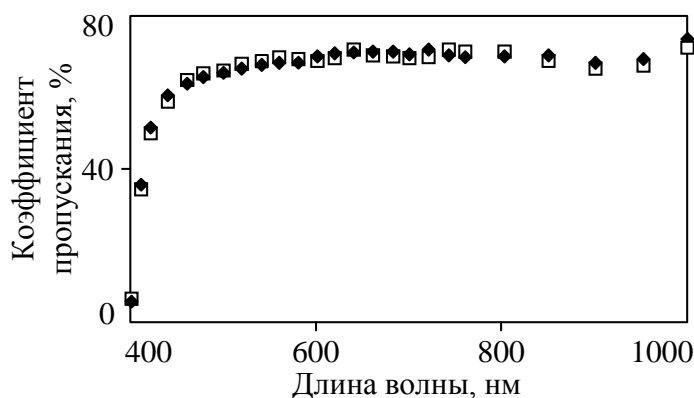


Рис. 9. Спектральный коэффициент пропускания второго варианта образца (B2) до (◆) и после (□) 10 циклов двухосной деформации

Следует обратить внимание на тот факт, что сопротивление образца B2 сразу после 10 циклов деформации увеличилось с 16,5 до 17,2 Ом, а через 1 ч после завершения эксперимента вернулось к исходному значению 16,5 Ом (величина изменения сопротивления в 5 раз больше погрешности измерительного прибора). Определение оптических свойств образца B2 до и после двухосной деформации (рис. 9) показало, что в видимом и ближнем ИК диапазонах спектра коэффициент пропускания остается неизменным с точностью до аппаратной погрешности измерений.

Обсуждение и заключения

В результате экспериментального исследования влияния двухосной деформации на электрические свойства образцов ПЭТФ пленки с ИТО покрытием установлено, что плоский образец B2, в котором ПЭТФ пленка с покрытием и электродами приклеена к защитному листу поликарбоната через полиуретановую пленку марки А4700 толщиной 1,2 мм методом автоклавного прессования, допускает двухосную деформацию с радиусом кривизны 550 мм без ухудшения электрических и оптических свойств образца.

В то же время при циклической двухосной деформации отмечен факт уменьше-

ния сопротивления образца при увеличении степени деформации (высоты прогиба) и последующего увеличения сопротивления после возврата образца в исходное состояние. Уменьшение сопротивления образца при увеличении степени деформации, по-видимому, связано с уменьшением контактного сопротивления, которое происходит при увеличении силы, прижимающей электроды к покрытию, в процессе деформирования.

Можно предположить, что основными причинами увеличения сопротивления образца В2 в процессе циклической двухосной деформации являются:

- возникновение и постепенное увеличение количества микротрещин в электропроводящем покрытии;
- деформация электродов и увеличение контактного сопротивления между электропроводящим покрытием и электродами, приклеенными к покрытию с помощью токопроводящего клея.

Первая причина может давать существенный эффект при высокой степени деформации и будет приводить к необратимому росту сопротивления, быстрой деградации электропроводящего покрытия и потере его функциональных свойств.

В исследованном диапазоне деформаций основную роль, по-видимому, играет вторая причина. Электроды, представляющие собой металлическую сетку, легко растягиваются при деформации образца, но при возврате образца в исходное состояние восстановление исходной длины электродов отстает от восстановления формы образца, что приводит к ухудшению контакта электродов с покрытием и росту контактного сопротивления. После выдержки образца в плоском состоянии в течение 1 ч исходная форма электродов восстанавливается, а сопротивление образца возвращается к начальному значению. Для получения более точных результатов по влиянию циклической деформации на электрические свойства ИТО покрытия, нанесенного на ПЭТФ пленку, необходимо разработать способ создания надежного электрического контакта между покрытием и электродами. Перспективными способами создания надежного контакта являются гальваническое или вакуумное нанесение электродов на покрытие с последующей напайкой сетки или фольги. Однако для реализации такого способа следует одновременно позаботиться об обеспечении высокой адгезии покрытия к полимерной пленке и нанесенных электродов к покрытию.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 3–33.
2. Каблов Е.Н. Материалы и химические технологии для авиационной техники // Вестник Российской академии наук. 2012. Т. 82. №6. С. 520–530.
3. Каблов Е.Н. Шестой технологический уклад // Наука и жизнь. 2010. №4. С. 2–7.
4. Каблов Е.Н. Авиакосмическое материаловедение // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2008. №3. С. 2–14.
5. Каблов Е.Н. Авиационное материаловедение в XXI веке. Перспективы и задачи / В сб.: Авиационные материалы. Избранные труды «ВИАМ» 1932–2002: юбилейный науч.-технич. сб. М.: МИСиС–ВИАМ, 2002. С. 23–47.
6. Крынин А.Г., Хохлов Ю.А., Богатов В.А., Кисляков П.П. Прозрачные интерференционные покрытия для функциональных материалов остекления // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2013. №11. Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 23.06.2015).
7. Богатов В.А., Кондрашов С.В., Хохлов Ю.А. Многофункциональные оптические покрытия и материалы // Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 343–348.
8. Богатов В.А., Хохлов Ю.А. Многофункциональные оптические покрытия, получаемые методами плазменной технологии, и способы контроля их оптико-физических характеристик / В

- сб.: Авиационные материалы и технологии. Вып. «Методы испытаний и контроля качества металлических и неметаллических материалов». М.: ВИАМ, 2001. С. 93–99.
9. Кисляков П.П., Хохлов Ю.А., Крынин А.Г., Кондрашов С.В. Получение и применение полимерной пленки с прозрачным электропроводящим покрытием на основе оксида индия, легированного оловом // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2013. №11. Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 23.06.2015).
 10. Суздальев И.П. Нанотехнология. Физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М.: КомКнига, 2006. 589 с.
 11. Иванчев С.С., Озерин А.Н. Наноструктуры в полимерных системах // Высокомолекулярные соединения. Сер. Б. 2006. Т. 48. №8. С. 1531–1535.
 12. Вольнский А.Л., Панчук Д.А., Садакбаева Ж.К., Большакова А.В., Ярышева Л.М., Бакеев Н.Ф. Об оценке деформационно-прочностных свойств поверхностных слоев полимеров, подвергнутых обработке в плазме // Химия высоких энергий. 2010. Т. 44. №4. С. 369–372.
 13. Вольнский А.Л., Панчук Д.А., Моисеева С.В., Кечекьян А.С., Ярышева Л.М., Бакеев Н.Ф. Влияние характеристической дефектности на прочность нанослоев металлов, нанесенных на поверхность полимеров // Доклады Российской академии наук. 2008. Т. 418. №5. С. 638–642.
 14. Панчук Д.А., Садакбаева Ж.К., Пуклина Е.А. и др. О структуре межфазного слоя на границе металлическое покрытие–полимерная подложка // Российские нанотехнологии. 2009. Т. 4. №5–6. С. 114–120.
 15. Кузьмичев А.И. Магнетронные распылительные системы. Кн. 1. Введение в физику и технику магнетронного распыления. Киев: Аверс. 2008. 244 с.
 16. Хохлов Ю.А., Богатов В.А., Березин Н.М. Стабилизация реактивного магнетронного осаждения магнитным полем // Физика и химия обработки материалов. 2012. №5. С. 46–50.
 17. Gorjanca T.C., Leonga D., Py C., Rotha D. Room temperature deposition of ITO using r.f. magnetron sputtering // Thin Solid Films. 2002. V. 413. P. 181–185.
 18. Хохлов Ю.А., Березин Н.М., Богатов В.А., Крынин А.Г. Реактивное магнетронное осаждение оксида индия, легированного оловом, с контролем рабочего давления // Авиационные материалы и технологии. 2015. №3 (36). С. 60–63. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-3-60-63.
 19. Mientus R., Ellmer K. Reactive magnetron sputtering of tin-doped indium oxide (ITO): influence of argon pressure and plasma excitation mode // Surface and Coatings Technology. 2001. V. 142–144. P. 748–754.
 20. Хохлов Ю.А., Березин Н.М., Богатов В.А., Крынин А.Г. Контроль реактивного осаждения ITO покрытия по эмиссионному спектру плазмы магнетронного разряда // Авиационные материалы и технологии. 2015. № 4 (37). С. 67–71. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-4-67-71.
 21. Хохлов Ю.А., Богатов В.А., Крынин А.Г. Влияние распределения магнитного поля на свойства ITO покрытия, получаемого на полимерной пленке методом реактивного магнетронного осаждения // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2014. №12. Ст. 11. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 23.06.2015). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-12-11-11.
 22. Крылова Т.Н. Интерференционные покрытия. Л.: Машиностроение, 1973. 224 с.
 23. Крынин А.Г., Хохлов Ю.А. Оптические характеристики термостабилизированной полиэтилентерефталатной пленки, используемой для функциональных материалов остекления // Авиационные материалы и технологии. 2013. №4. С. 31–34.
 24. Хохлов Ю.А., Крынин А.Г., Богатов В.А., Кисляков П.П. Оптические константы тонких пленок оксида индия, легированного оловом, осажденных на полиэтилентерефталатную пленку методом реактивного магнетронного распыления (ближняя инфракрасная область спектра) // Авиационные материалы и технологии. 2013. №1. С. 24–28.