

文章编号: 1006-9941(2014)03-0365-06

PTFE/Al 反应多层膜的制备及力学性能

蒋小军^{1,2}, 王 军², 沈金朋³, 李 瑞³, 杨光成², 黄 辉²

(1. 西南科技大学材料科学与工程学院, 四川 绵阳 621900; 2. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621010; 3. 四川省新材料研究中心, 四川 绵阳 621000)

摘 要: 以铝(Al)为可燃物质, 聚四氟乙烯(PTFE)为氧化剂, 利用射频磁控溅射法制备了不同厚度, 交替沉积的 PTFE/Al 反应多层膜。采用原子力显微镜(AFM)、X-射线衍射仪(XRD)研究了溅射功率对薄膜表面形貌的影响规律, 得到了 PTFE/Al 反应多层膜适宜的制备工艺, 利用纳米压痕仪研究了 PTFE/Al 反应多层膜的力学性能。结果表明, 当射频溅射功率分别为 50 W 和 150 W 时, 制得的 PTFE 薄膜和 Al 薄膜的平均粗糙度与均方根粗糙度均较低。当 PTFE/Al 反应多层膜总厚度约为 300 nm 时, 与相同厚度的纯 PTFE 膜和纯 Al 膜相比, PTFE/Al 反应多层膜具有较高的硬度和弹性模量, 分别为 5.8 GPa 和 120.0 GPa。

关键词: 物理化学; 聚四氟乙烯/铝(PTFE/Al); 纳米反应多层膜; 磁控溅射; 力学性能

中图分类号: TJ55; O64

文献标志码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2014.03.017

1 引 言

纳米反应多层膜是指两种或两种以上的组元材料(金属、合金、金属氧化物等)按一定的纳米厚度沿垂直于衬底方向周期性、交替地沉积在衬底上的薄膜材料。纳米反应多层膜由于特殊的结构表现出不同于传统含能材料的物理化学性能和燃烧爆炸性能, 而受到国内外学者的广泛关注^[1-3]。其周期性交替结构不仅能够得到纳米尺度的材料, 而且避免了单一纳米粉体易团聚、难以均匀分散等缺陷, 同时相较于粉体或其他结构更易于集成在微型器件上。由于结构可自行设计以及不同于单层膜的特殊性能, 纳米反应多层膜在微电子机械系统(MEMS)及火工品等领域具有广阔的应用前景^[4]。

近年来, 纳米反应多层膜在制备上取得了较大的进展^[5-7]。Makowiecki 等^[8]利用机械法制备了 Al/Ni 纳米反应多层膜。Kaili Zhang 等^[9]利用热蒸发法制备了 Al/NiO 反应膜。Peng Zhu 等^[10]利用磁控溅射法在陶瓷基底上制备了 Ti/CuO 反应多层膜。目前, PTFE/Al 反应性材料由于具有极高的燃烧热值

(21 kJ·cm⁻³) 而备受关注^[11]。其中铝粉由于高密度、低耗氧量、高燃烧焓及原料丰富而广泛应用于含能材料中^[12]。氟是电负性最强的元素, 聚四氟乙烯由于含氟量极高(75%), 可作为一种优越的氧化剂^[13]。以铝为可燃物质, 聚四氟乙烯为氧化剂制备的多层膜有望获得较高的燃烧热值, 可用在微/纳米含能器件上, 然而关于 PTFE/Al 反应多层膜的制备鲜见报道。因此研究 PTFE/Al 反应多层膜的制备具有重要的意义。

此外, 欲将纳米反应多层膜获得较好的应用, 既需保证能发生反应释放化学潜能, 又要确保有足够的强度以承受加载。有研究表明^[14], 由两种不同材料交替生长而形成的多层薄膜, 其力学性能随着调制周期的变化而变化, 在某一范围内出现超模、超硬等异常效应。Yang 等^[15]首先在 Au/Ni、Cu/Pd 金属超晶格中发现超硬效应, 随后人们的研究大多集中在金属/氮化物纳米多层膜, 制得多层膜的硬度最大达到 5560 kg·mm⁻²^[16]。然而关于 PTFE/Al 反应多层膜力学性能的研究少见报道。由于多层膜的生成和加工工艺与传统的加工方法不同, 导致薄膜材料的力学性能与本体材料有很大的差异, 因而研究 PTFE/Al 反应多层膜的制备与力学性能具有重要的意义。本研究采用射频磁控溅射法, 以 Al 为可燃物质, PTFE 为氧化剂, 按一定厚度沿垂直于基底方向周期性、交替地沉积 PTFE/Al 反应多层膜。研究了溅射功率对 Al 膜和 PTFE 膜表面形貌的影响规律, 沉积时间对 Al 膜和 PTFE 膜沉积厚度的影响及

收稿日期: 2013-09-17; 修回日期: 2013-11-11

基金项目: 国家自然科学基金(11002128, 11272292, 11372288, 11172275 和 11172276); 青年人才基金(QNRC-201201)

作者简介: 蒋小军(1988-), 女, 硕士, 主要从事纳米含能器件的制备与性能表征研究。e-mail: laomxjun@126.com

通信联系人: 黄辉(1961-), 男, 研究员, 主要从事含能材料及精密装药技术研究。e-mail: huanghui@caep.cn

PTFE/Al 反应多层膜的力学性能。

2 实验部分

2.1 设备及材料

实验用 QX-500-2/D 超高真空多靶型磁控溅射镀膜机, 极限真空度优于 1×10^{-4} Pa。利用 DL⁻⁹ 测量系统检测系统真空度。规格为 $\phi 55$ mm \times 5 mm 的 PTFE 和 Al 靶材, 其纯度分别为 99.99% 和 99.995%。工作气体为氩气 (Ar), 纯度为 99.9999%, Ar 气的工作压强为 0.55 Pa。选用 (110) 面硅片和载玻片作为基底。在空气中存放时, 由于物理、化学作用, 基底表面会吸附污物和风化, 严重受到污染, 若不清洗干净, 会影响沉积薄膜的质量和附着强度, 使其容易剥离。因此, 镀膜前需对其表面进行清洗。实验采用超声清洗器清洗基底, 先用去离子水超声 20 min 去除附着灰尘; 然后用丙酮超声清洗 20 min 去除油污等有机杂质, 用无水乙醇超声 20 min, 用去离子水超声 20 min; 最后用去离子水反复冲洗干净, 电吹风吹干备用。

2.2 薄膜制备

磁控溅射电源为 JG-B-300 型晶控高频电源, 其频率为 13.56 MHz, 输出功率在 0~500 W 范围内可调。系统本底真空度为 10^{-4} Pa。溅射时通入高纯 Ar 气, 并且使系统压强稳定在 0.55~0.57 Pa 范围内。PTFE/Al 反应多层膜结构如图 1 所示, PTFE/Al 反应多层膜由 Al 膜与 PTFE 膜在基底上周期性、交替沉积组成。Al 膜与 PTFE 膜的单层厚度和层数均可自行调节, Al 膜与 PTFE 膜单层厚度均分别从 10 nm~1 μ m 内变化, 所制得的 PTFE/Al 反应多层膜的总厚度在 300 nm~5 μ m 内变化, 具体厚度见表 1 所示。因为在溅射时靶面升温, 若不及时冷却, 容易造成靶材膨胀变形从而与阴极脱离, 影响射频信号的输出, 所以在溅射过程中, 靶体通水冷却。

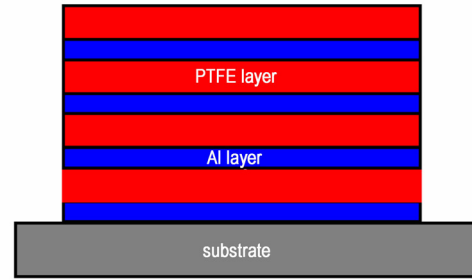


图 1 PTFE/Al 反应多层膜示意图

Fig. 1 Schematic diagram of PTFE/Al reactive multilayer films

表 1 沉积膜厚度

Table 1 Thicknesses of different films			nm
thickness of single Al layer	thickness of single PTFE layer	total thickness of PTFE/Al film	
12	16	300	
48	105	500	
104	227	1100	
233	417	5000	
407	804	5000	

3 结果与讨论

3.1 单层薄膜的原子力显微镜 (AFM) 分析

3.1.1 功率对 PTFE 膜表面形貌的影响

薄膜的制备与溅射条件有很大关系, 其中电源的输出功率对薄膜的沉积影响较明显。若溅射功率过高, 由于等离子体轰击, 靶面温度上升, 极易使 PTFE 部分碳化。其次, PTFE 靶材不耐高温 (熔点为 320 $^{\circ}$ C), 受热后将导致靶材弯曲变形, 严重时会使靶材熔化。若溅射功率太小, 则沉积速率太慢或不能成膜。只有在合适的溅射功率下, 才能得到质量较好的薄膜。

图 2 为不同功率下沉积相同厚度的 PTFE 膜的 AFM 图谱。从图 2 中可见, 溅射功率为 50 W (图 2a)

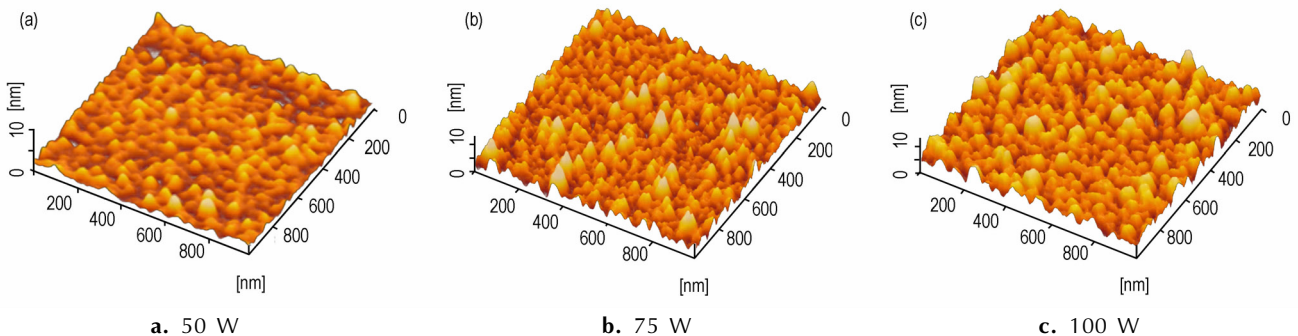


图 2 不同功率下 PTFE 膜的 AFM 图谱

Fig. 2 AFM images of the PTFE films deposited at different power

时,PTFE 膜表面平整,颗粒均匀;溅射功率为 75 W (图 2b)和 100 W(图 2c)时,PTFE 膜表面起伏较大,颗粒分布相对不均匀;这说明,溅射功率明显影响 PTFE 膜的表面粗糙度。AFM 分析得到的 PTFE 膜表面粗糙度见表 2。从表 2 可知,随着溅射功率的增加,PTFE 膜的平均粗糙度与均方根粗糙度逐渐增加。分析认为,随着溅射功率的增加,颗粒直径逐渐增加,因此表面粗糙度逐渐增大。PTFE 粒子的表面迁移量增加,单位时间内溅射出更多的粒子,粒子间直接碰撞成核和团簇的几率增加,从而导致颗粒尺寸较大。表 2 结果表明,射频频率为 50 W 时,制得的 PTFE 膜的粗糙度较小。

表 2 不同功率下 PTFE 膜表面粗糙度

Table 2 Surface roughness of PTFE films at different power

power /W	mean roughness /nm	root-mean-square roughness/nm
50	0.8	1.0
75	1.1	1.5
100	1.4	1.8

3.1.2 功率对 Al 膜表面形貌的影响

图 3 为不同功率下沉积相同厚度的 Al 膜的 AFM 三维形貌图谱。从图 3 中可以看出,溅射功率为 150 W(图 3b)时,Al 膜表面平整,颗粒均匀;溅射功率为 100 W(图 3a)和 200 W(图 3c)时,Al 膜表面起伏较大,颗粒分布相对不均匀;可见,溅射功率也明显影响 Al 膜的表面粗糙度。AFM 分析得到的 Al 膜表面粗糙度见表 3。从表 3 中可得出,在 150 W 功率下制得的 Al 膜的平均粗糙度与均方根粗糙度均较低。溅射形成的薄膜的结构状态与薄膜的性能有着密切的关系。结果表明,当射频频率为 150 W 时,制得的 Al 膜的粗糙度较小。

表 3 不同功率 Al 膜表面粗糙度

Table 3 Surface roughness of Al films at different power

power /W	mean roughness /nm	root-mean-square roughness/nm
100	0.84	1.0
150	0.81	0.9
200	0.89	1.1

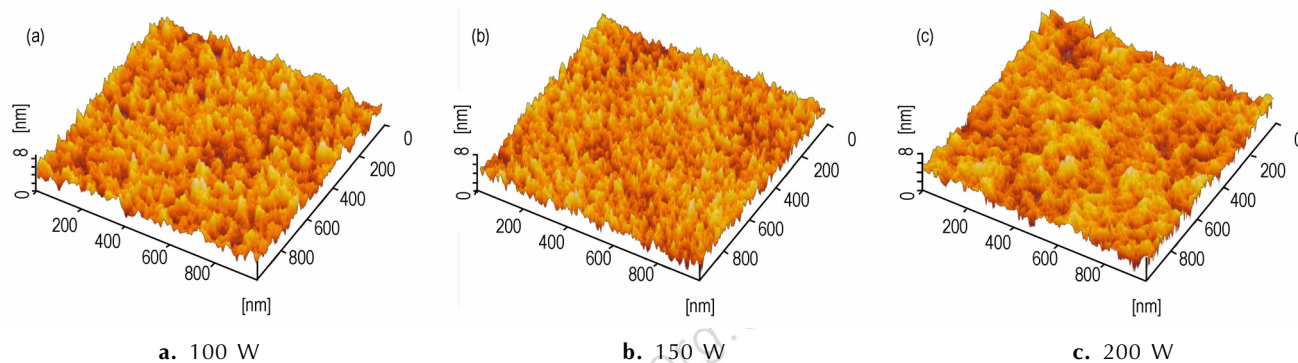


图 3 不同功率下 Al 膜的 AFM 图谱

Fig. 3 AFM images of the Al films deposited at different power

3.2 PTFE 膜和 Al 膜的沉积速率

设定 PTFE 膜和 Al 膜的溅射功率分别为 50 W 和 150 W,Ar 气压强为 0.55 Pa 时,利用射频磁控溅射法在硅基底上分别沉积 PTFE 膜和 Al 膜。记录不同时间内 PTFE 膜和 Al 膜的沉积厚度,可以得到 PTFE 膜和 Al 膜沉积时间与厚度的关系。两种薄膜的沉积厚度与时间几乎成正相关关系,如图 4 所示。通过控制沉积时间,可制备出所需厚度的 PTFE/Al 纳米反应多层膜。

3.3 PTFE/Al 反应多层膜的 XRD 分析

对沉积在硅基底上的 PTFE/Al 反应多层膜进行 X 射线衍射分析,结果如图 5 所示。从图 5 可以看出,在

$2\theta=18^\circ$ 左右可以明显地观察到 PTFE 的最强衍射峰;在 $2\theta=38.5^\circ$ 和 $2\theta=44.7^\circ$ 等处的衍射峰对应于 Al 的 (111)和 (200)晶面,符合 PDF#04-0787 标准卡片;在 $2\theta=65^\circ$ 左右出现了一个尖锐的 Si 峰。没有明显地观察到 AlF_3 的衍射峰,说明 Al 膜与 PTFE 膜没有发生明显的氧化还原反应。此外,没有明显地观察到 Al_2O_3 的衍射峰,说明所制得的 PTFE/Al 纳米反应多层膜较纯净,PTFE 膜在一定程度上可有效防止 Al 膜被氧化。分析表明,利用磁控溅射法可以在硅基底上成功制备出 PTFE/Al 纳米反应多层膜。

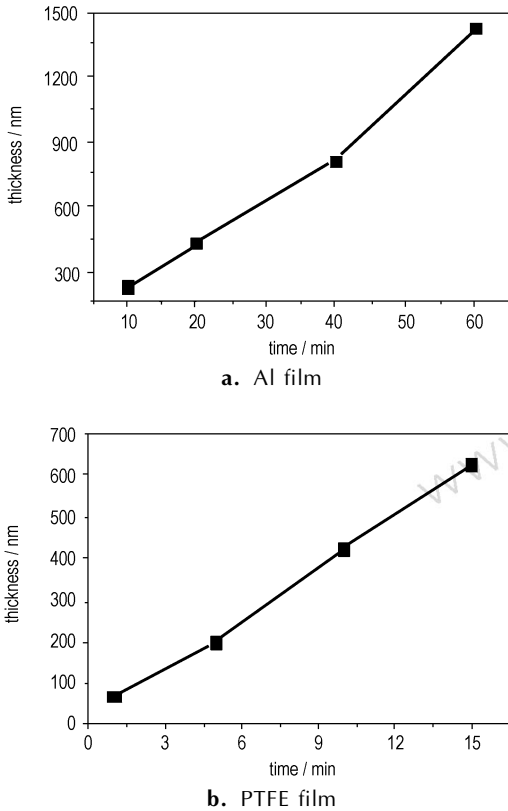


图4 Al膜和PTFE膜的沉积速率
Fig. 4 Deposition rate of Al film and PTFE film

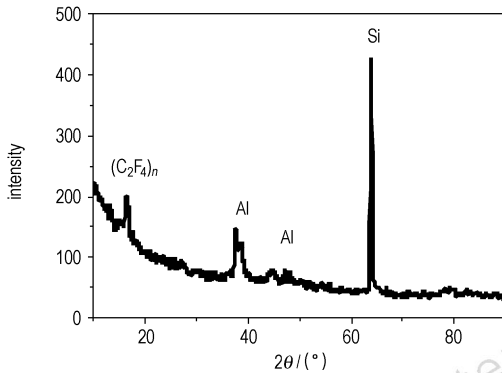


图5 PTFE/Al纳米多层膜的XRD图谱
Fig. 5 XRD pattern of nanometer PTFE/Al multilayer film

3.4 PTFE/Al反应多层膜的SEM分析

利用场发射扫描电镜 (FE-SEM) 观察 PTFE/Al 反应多层膜的表面与断面形貌,如图 6 所示。从图 6a 可以看出,PTFE/Al 反应多层膜的表面光滑、致密、平整,许多纳米粒子堆砌在表面形成网状结构。从图 6b 可以看出,Al 膜层与 PTFE 膜层清晰可见,且连续、均匀、紧密地附着在硅基底上。此外,Al 层与 PTFE 层紧密地融合堆叠,没有出现开裂、脱落等现象。上述结果表明 PTFE 膜与 Al 膜可以连续、均匀、紧密地沉积在硅基

底上,在使用时能确保 Al 层与 PTFE 层不易脱落,且 PTFE/Al 反应多层膜与硅基底不易剥离。

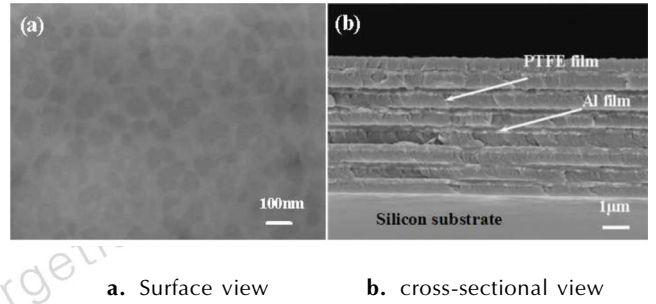


图6 PTFE/Al 纳米多层膜的平面与断面 SEM 图谱
Fig. 6 SEM image of nanometer PTFE/Al multilayer films from surface view and cross-sectional view

3.5 PTFE/Al 多层膜的力学性能分析

通过纳米压痕测试,可以获得 PTFE/Al 反应多层膜的各种力学性质,如载荷-位移曲线、弹性模量 (Elastic Modulus)、硬度 (Hardness) 等。根据测试所得 PTFE/Al 反应多层膜的载荷-位移曲线,利用 Oliver-Pharr 法^[17]可以推算出其硬度 (H) 和弹性模量 (E_r) 值。从图 7 和表 3 结果中可以得出,当 PTFE/Al 反应多层膜总厚度约为 300 nm 时,与相同厚度的纯 PTFE 膜和纯 Al 膜相比,PTFE/Al 反应多层膜的弹性模量轻微增大,硬度明显增大。

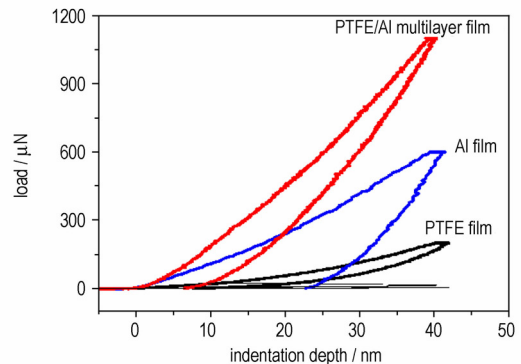


图7 三种膜的力-位移曲线
Fig. 7 Load-displacement curves of Al, PTFE and PTFE/Al multilayer films

表4 PTFE/Al 多层膜纳米压痕结果

materials	hardness	elastic modulus
PTFE	0.5	25.9
Al	3.4	117.9
PTFE/Al	5.8	120.0

多层膜中硬度增强是一个非常复杂的现象。针对不同多层膜体系,研究者提出了多种理论模型来解释硬度的增强,其中包括模量差异致硬^[18]、Hall-Petch 强化理论^[19]、协调应变效应^[20]、固溶强化理论等^[21]。而针对 PTFE/Al 纳米反应多层膜体系,较符合的是 Koehler^[18] 提出的模量差异理论。该理论认为构成多层膜的两调制层应该具有不同的剪切模量,而且调制层厚度应该足够小,没有位错源能够在层中开启。这样施加一个外力后,将会在剪切模量低的层中产生一个位错并会向层间界面移动,在高剪切模量调制层中诱导出的弹性应变会产生一个排斥力,阻碍位错穿过界面。Lehoczy^[22] 进一步发展了 Koehler 的理论,认为当施加外应力后在层间引起的弹性应变与各层的体积和剪切模量成比例。

因此,PTFE/Al 纳米反应多层膜的硬度发生明显变化,一方面可能是由于位错受到层间界面的阻碍。位错在层间界面移动的力与两种膜层材料的位错线能量差或剪切模量差及膜层间距成正比,如果两种膜层材料界面间的剪切模量高,则此力就大。而金属 Al 的杨氏模量为 67 GPa^[23],PTFE 的杨氏模量仅为 0.34 GPa^[23],两者的模量值相差较大,所以制备的 PTFE/Al 纳米多层薄膜的硬度和单层材料相比有所提高。此外,多层薄膜调制周期足够小时,位错源就很难在层内开动。在外加应力的作用下,较软膜层 PTFE 中产生的位错将向 PTFE/Al 多层膜界面移动,此时 Al 膜层中会产生力反作用于位错使其难以穿越界面,所以 PTFE/Al 反应多层膜的强度相比单层薄膜将会得到较大的提高。另一方面,若受到外压应力作用时,薄膜生长面的原子(或分子)距离由于压应力的作用被压缩了距离,原子(或分子)彼此之间的相互束缚作用就增强^[24]。这时材料所具有的强度性能增加,在压痕技术测量硬度时相同的载荷能够压入的深度比较少,测量时表现出硬度增加。

4 结 论

(1) 采用射频磁控溅射,以 Al 为可燃物质,PTFE 为氧化剂,在硅基底上制备了 PTFE/Al 纳米反应多层膜。通过对制备工艺的研究表明,溅射功率分别为 50 W 和 150 W,PTFE 膜和 Al 膜的平均粗糙度较小。

(2) 与相同厚度下的纯 PTFE 膜和纯 Al 膜相比,PTFE/Al 反应多层膜具有较高的硬度和弹性模量,分别为 5.8 GPa 和 120.0 GPa。

参考文献:

- [1] Zhu P, Shen R, Ye Y, et al. Energetic igniters realized by integrating Al/CuO reactive multilayer films with Cr films[J]. *Journal of Applied Physics*, 2011, 110(7): 13–15.
- [2] Qiu X, Tang R, Liu R, et al. A micro initiator realized by reactive Ni/Al nanolaminates for MEMS applications[C]//Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems Conference (TRANSDUCERS), 2011 16th International. *IEEE*, 2011: 1665–1668.
- [3] Zhang K, Rossi C, Petrantonio M, et al. A nano initiator realized by integrating Al/CuO-based nanoenergetic materials with an Au/Pt/Cr microheater [J]. *Journal of Microelectromechanical Systems*, 2008, 17(4): 832–836.
- [4] Petrantonio M, Rossi C, Salvagnac L, et al. Multilayered Al/CuO thermite formation by reactive magnetron sputtering: Nano versus micro[J]. *Journal of Applied Physics*, 2010, 108(8): 23–25.
- [5] Kwon J, Ducéré J M, Alphonse P, et al. Interfacial chemistry in Al/CuO reactive nanomaterial and its role in exothermic reaction [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(3): 605–613.
- [6] Zhu P, Li D, Fu S, et al. Improving reliability of SCB initiators based on Al/Ni multilayer nanofilms[J]. *The European Physical Journal Applied Physics*, 2013, 63(01): 10302–10308.
- [7] Morris C J, Mary B, Zakar E, et al. Rapid initiation of reactions in Al/Ni multilayers with nanoscale layering [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2010, 71(2): 84–89.
- [8] Makowiecki D M, Bionta R M. The synthesis of nickel aluminides by multilayer self-propagating combustion: US Patent 5381944[P], 1995.
- [9] Zhang K, Rossi C, Alphonse P, et al. Integrating Al with NiO nano honeycomb to realize an energetic material on silicon substrate[J]. *Applied Physics A*, 2009, 94(4): 957–962.
- [10] Zhu P, Shen R, Fiadosenka N N, et al. Dielectric structure pyrotechnic initiator realized by integrating Ti/CuO-based reactive multilayer films[J]. *Journal of Applied Physics*, 2011, 109(8): 23–26.
- [11] 阳世清, 徐松林, 张彤. PTFE/Al 反应材料制备工艺及性能[J]. *国防科技大学学报*, 2008, 30(6): 39–42.
YANG Shi-qing, XU Song-lin, ZHANG Tong. Preparation and performance of PTFE/Al reactive materials[J]. *Journal of National University of Defense Technology*, 2008, 30(6): 39–42.
- [12] Zamkov M A, Conner R W, Dlott D D. Ultrafast chemistry of nanoenergetic materials studied by time-resolved infrared spectroscopy: aluminum nano-particles in Teflon[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111(28): 10278–10284.
- [13] 陈明华, 焦清介, 刘礼斌. 镁/聚四氟乙烯红外诱饵剂燃烧速度的计算[J]. *火工品*, 2004(3): 5–8.
CHEN Ming-hua, JIAO Qing-jie, LIU Li-bin. The calculation on burning rate of Mg/PTFE infrared composition[J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 2004(3): 5–8.
- [14] Was G S, Foecke T. Deformation and fracture in microlaminates [J]. *Thin Solid Films*, 1996, 286(1): 1–31.
- [15] Yang W M C, Tsakalacos T, et al. Enhanced elastic modulus in composition-modulated gold-nickel and copper-palladium foils [J]. *Journal of Applied Physics*, 1977, 48(3): 876–879.
- [16] Helmersson U, Todorova S, Barnett S A, et al. Growth of single-crystal TiN/VN strained-layer superlattices with extremely high mechanical hardness[J]. *Journal of Applied Physics*, 1987, 62(2): 481–484.

- [17] Gao Y F, Xu H T, Oliver W C, et al. Effective elastic modulus of film-on-substrate systems under normal and tangential contact [J]. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 2008, 56 (2): 402–416.
- [18] Koehler J S. Attempt to design a strong solid[J]. *Physical Review B*, 1970, 2(2): 547–551.
- [19] Anderson P M, Li C. Hall-Petch relations for multilayered materials[J]. *Nanostructured Materials*, 1995, 5(3): 349–362.
- [20] Jankowski A F. Measurement of lattice strain in Au-Ni multilayers and correlation with biaxial modulus effects [J]. *Journal of Applied Physics*, 1992, 71(4): 1782–1789.
- [21] Kim C, Qderi S B, Scnlon M R et al. Low-dimension structural properties and micro-indentation studies of ion-beam-sputtered multilayers of Ag/Al films [J]. *Thin Solid Films*, 1994, 240(1-2): 52–55.
- [22] Lehoczky S L. Retardation of dislocation generation and motion in thin-layered metal laminates[J]. *Phys Rev Lett*, 1978, 41: 1814–1818.
- [23] Davis J R. International Handbook Committee. Metals Handbook Desk[M], 2nd Edition, ASM International, Materials Park, OH, 1998: 118.
- [24] Kusano E, Kikuchi N. Interface stress induced hardness enhancement and superelasticity in polytetrafluoroethylene/metal multilayer thin films[J]. *Thin Solid Films*, 2011, 520(1): 404–412.

Preparation and Mechanical Properties of PTFE/Al Reactive Multilayer Films

JIANG Xiao-jun^{1,2}, WANG Jun², SHEN Jin-peng³, LI Rui³, YANG Guang-cheng², HUANG Hui²

(1. School of Materials Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang, 621000, China; 2. Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang, 621900, China; 3. Sichuan Research Center of New Material, Mianyang, 621010, China)

Abstract: PTFE/Al (polytetrafluoroethylene/aluminum) reactive multilayer films with different thickness and alternating deposition were prepared by a radio frequency magnetron sputtering method using Al as combustible and PTFE as oxidant. The influence rules of sputtering power on the film surface morphology was investigated by atomic force microscope (AFM) and X-ray diffraction (XRD). The appropriate preparation technology of the films was obtained. The mechanical property of PTFE/Al reactive multilayer films was measured by a nano-indentation apparatus. Results show that when the radio frequency sputtering power is 50 W and 150 W, the mean roughness and RMS roughness of PTFE film and Al film obtained are low. When the total thickness of PTFE/Al reactive multilayer films is about 300 nm, in comparison with pure PTFE film and Al film, PTFE/Al reactive multilayer films have higher hardness and elastic modulus; 5.8 GPa and 120.0 GPa, respectively.

Key words: physical chemistry; PTFE/Al; reactive multilayer films; magnetron sputtering; mechanical property

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2014.03.017