

Badania struktur cienkich warstw polimerowych metodą spektrometrii mas jonów wtórnych

Andrzej Bernasik

Katedra Fizyki Materii Skondensowanej

Kraków, 17.04.2009

Zagadnienia

1. Mieszanki polimerów
2. Otrzymywanie cienkich warstw polimerowych
3. Metody badań cienkich warstw polimerowych
4. Spektrometria mas jonów wtórnych (SIMS)
5. Separacja faz w trakcie wygrzewania:
 - segregacja
 - spinodalne fale stężeń indukowane powierzchnią
 - przebudowa struktur wielowarstwowych
6. Separacja faz w trakcie nanoszenia warstw na podłoże:
 - jednorodne
 - o zadanym wzorze chemicznym
7. Przenoszenie topografii warstwy polimerowej w podłoże – litografia jonowa
8. Struktury cienkich warstwy mieszanin polimerów sprzężonych:
 - polianilina + polistyren
 - poli(3-alkilotiofen) + polistyren
9. Struktury cienkich warstw polimerowych ogniw słonecznych

Mieszanki polimerów

Teoria Flory-Hugginsa

$$\frac{\Delta F_m}{kT} = \underbrace{\frac{\phi_A}{N_A} \ln \phi_A + \frac{\phi_B}{N_B} \ln \phi_B}_{\text{entropia mieszania}} + \underbrace{\chi \phi_A \phi_B}_{\text{energia mieszania}}$$

$$\chi = \frac{z-2}{kT} \left[\epsilon_{AB} - \frac{1}{2} (\epsilon_{AA} + \epsilon_{BB}) \right]$$

ϕ_i – ułamki objętościowe

N_i – liczba segmentów

χ – parametr FH

Parametry rozpuszczalności Hildebranda

$$\delta = \left(\frac{E}{V} \right)^{1/2}$$

δ - współczynnik rozpuszczalności

E – energia kohezji

V - objętość

Energia powierzchniowa

$$\chi = \frac{V_s}{RT} (\delta_A - \delta_B)^2 \quad \gamma = K (V_m)^{1/3} \delta^2$$

K – stała

V_m – objętość molowa

warunek mieszalności polimerów

$$|\delta_A - \delta_B| < 4 \text{ MPa}^{1/2}$$

Mieszanki polimerów

Parametry rozpuszczalności Hansena

$$\frac{E}{V} = \frac{E_D}{V} + \frac{E_P}{V} + \frac{E_H}{V}$$

$$\delta^2 = \delta_D^2 + \delta_P^2 + \delta_H^2$$

$$D_{AB} = \sqrt{(\delta_{D,A} - \delta_{D,B})^2 + (\delta_{P,A} - \delta_{P,B})^2 + (\delta_{H,A} - \delta_{H,B})^2}$$

oddziaływania:

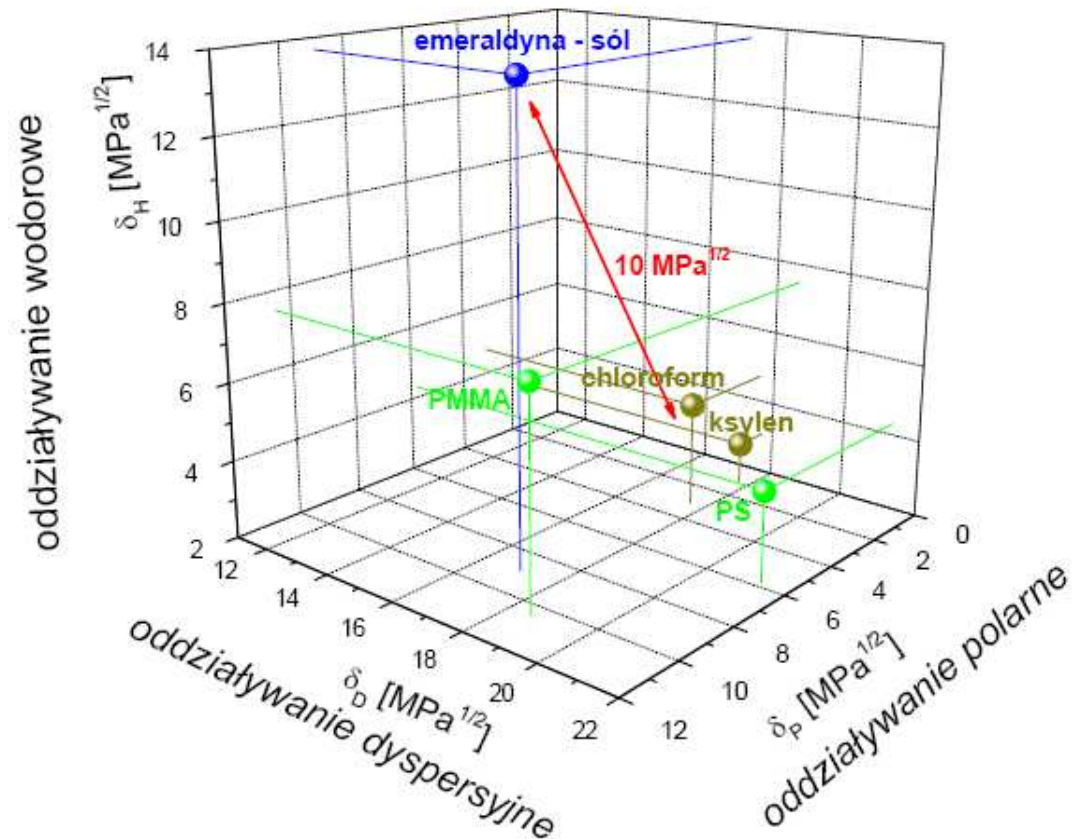
D – dyspersyjne

P – polarne

H - wodorowe

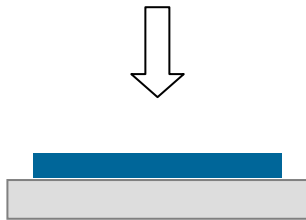
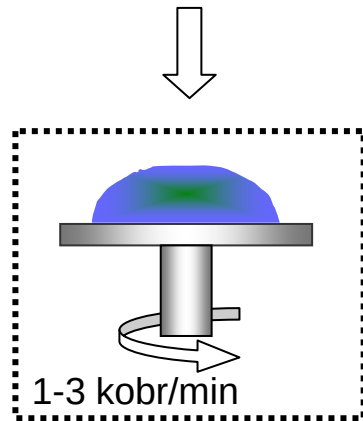
warunek mieszalności polimerów

$$D_{AB} < 5 \text{ MPa}^{1/2}$$



Otrzymywanie cienkich warstw polimerowych

rozpuszczalnik
+ polimery **A**, **B**



Etapy tworzenia się cienkiej warstwy:

1. rozlewanie się roztworu

- grubość warstwy ok. 1 mm
- ciecz pseudoplastyczna

2. ścienianie warstwy

- grubość warstwy 100μm
- równoważenie siły odśrodkowej i lepkości

$$\frac{dh}{dt} = -\frac{2\rho\omega^2 h^3}{3\eta_0}$$

ρ - gęstość cieczy, ω - prędkość obrotowa, η_0 - lepkość roztworu

- szybkość ścieniania = szybkości parowania

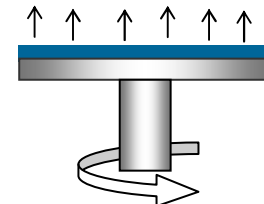
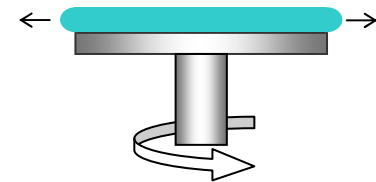
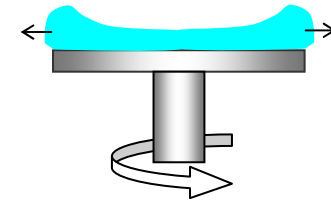
3. odparowanie rozpuszczalnika

- grubość warstwy $h_w = 10\mu\text{m}$

$$h_f = (1 - x_{R0})h_w$$

x_{R0} – początkowe stężenie rozpuszczalnika

- $h_f \approx 100\text{nm}$

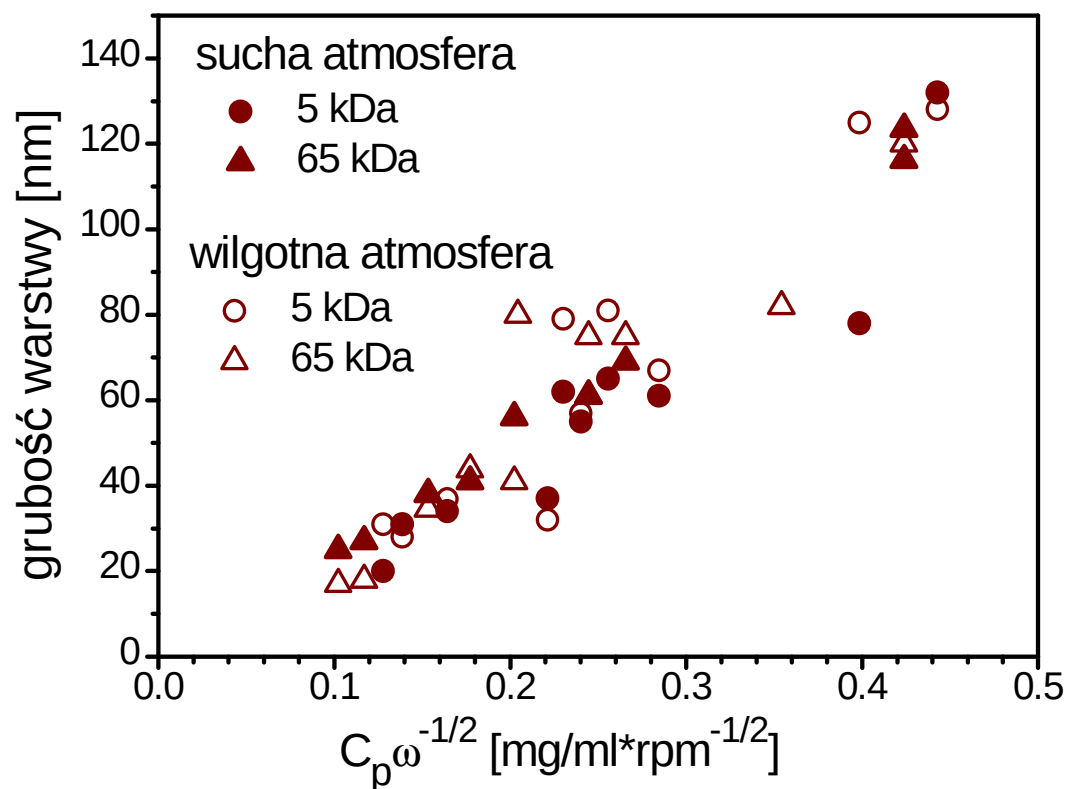


Otrzymywanie cienkich warstw polimerowych

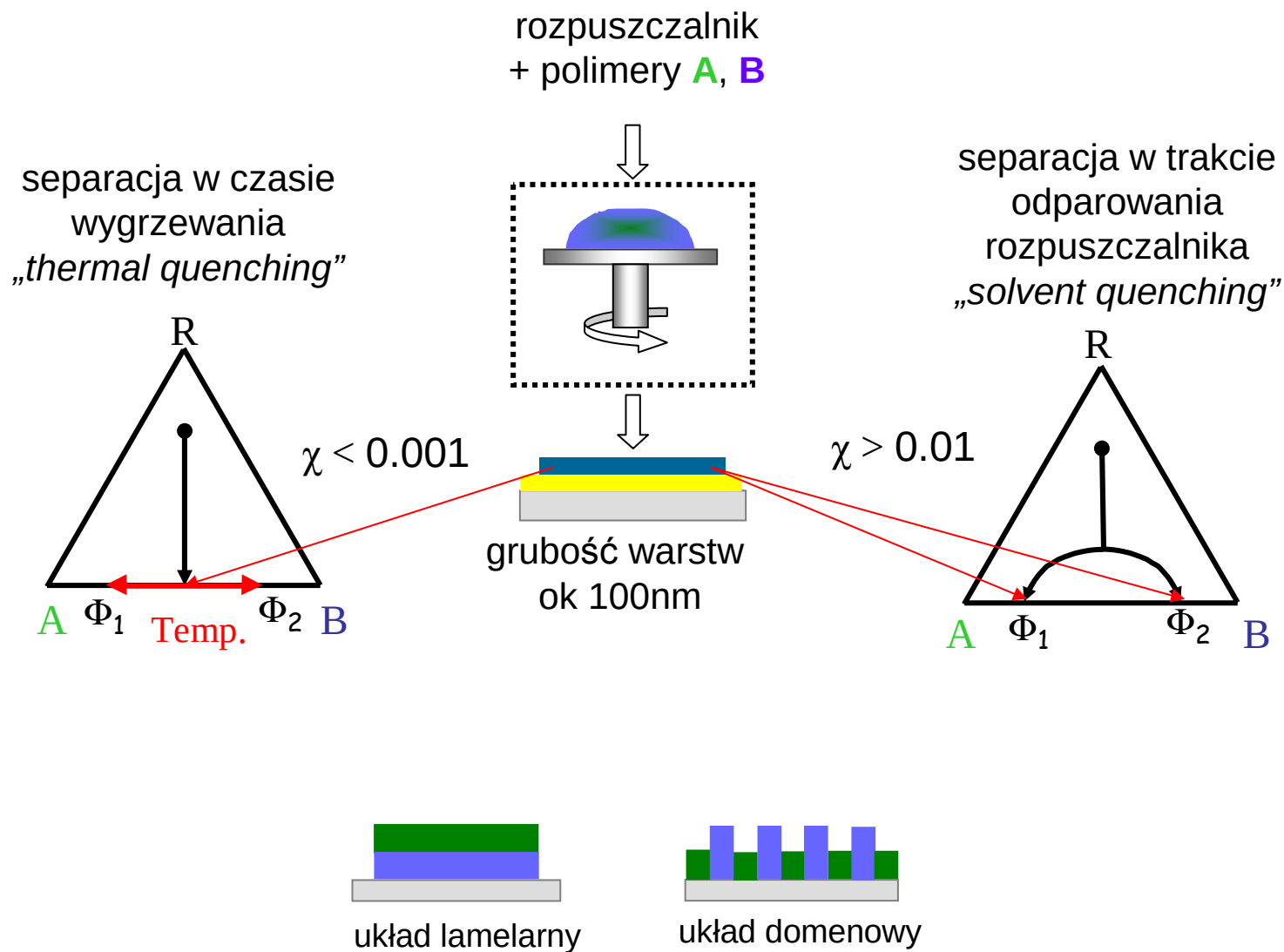
$$h = \text{const} \cdot (\eta D)^{1/4} C_p \cdot \omega^{-1/2}$$

η – lepkość roztworu,
 D – współczynnik dyfuzji,
 C_p – stężenie roztworu,
 ω – prędkość obrotowa

Grubość warstw mieszaniny
polianiliny PANI(CSA) o różnej masie cząsteczkowej
i polistyrenu PS



Otrzymywanie cienkich warstw polimerowych



Metody badań cienkich warstw polimerowych

metody analizy powierzchni

SPM	Scanning Probe Microscopy
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy
sSIMS	static Secondary Ion Mass Spectrometry

metody profilowania głębokościowego

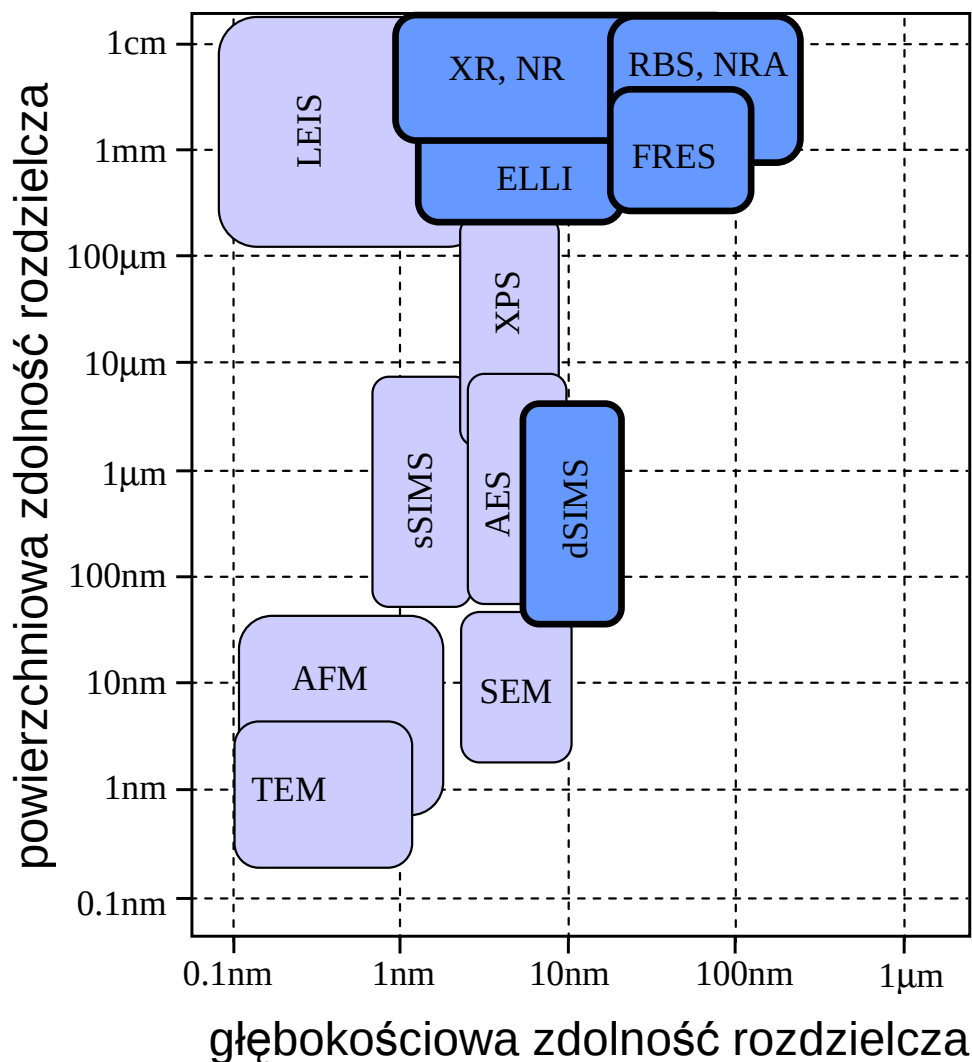
metody oparte na zjawisku rozpraszania

ELLI	Ellipsometry
XR	X-Ray Reflectivity
NR	Neutron Reflectivity
SANS	Small Angle Neutron Scattering

metody jonowe

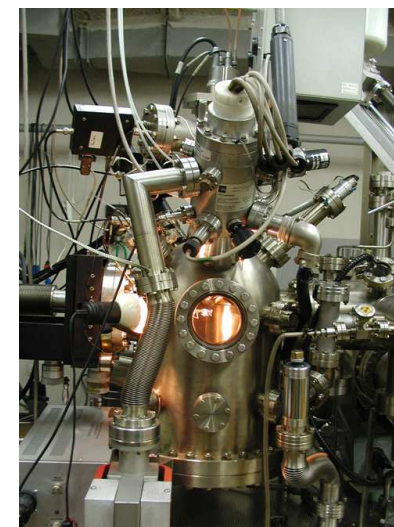
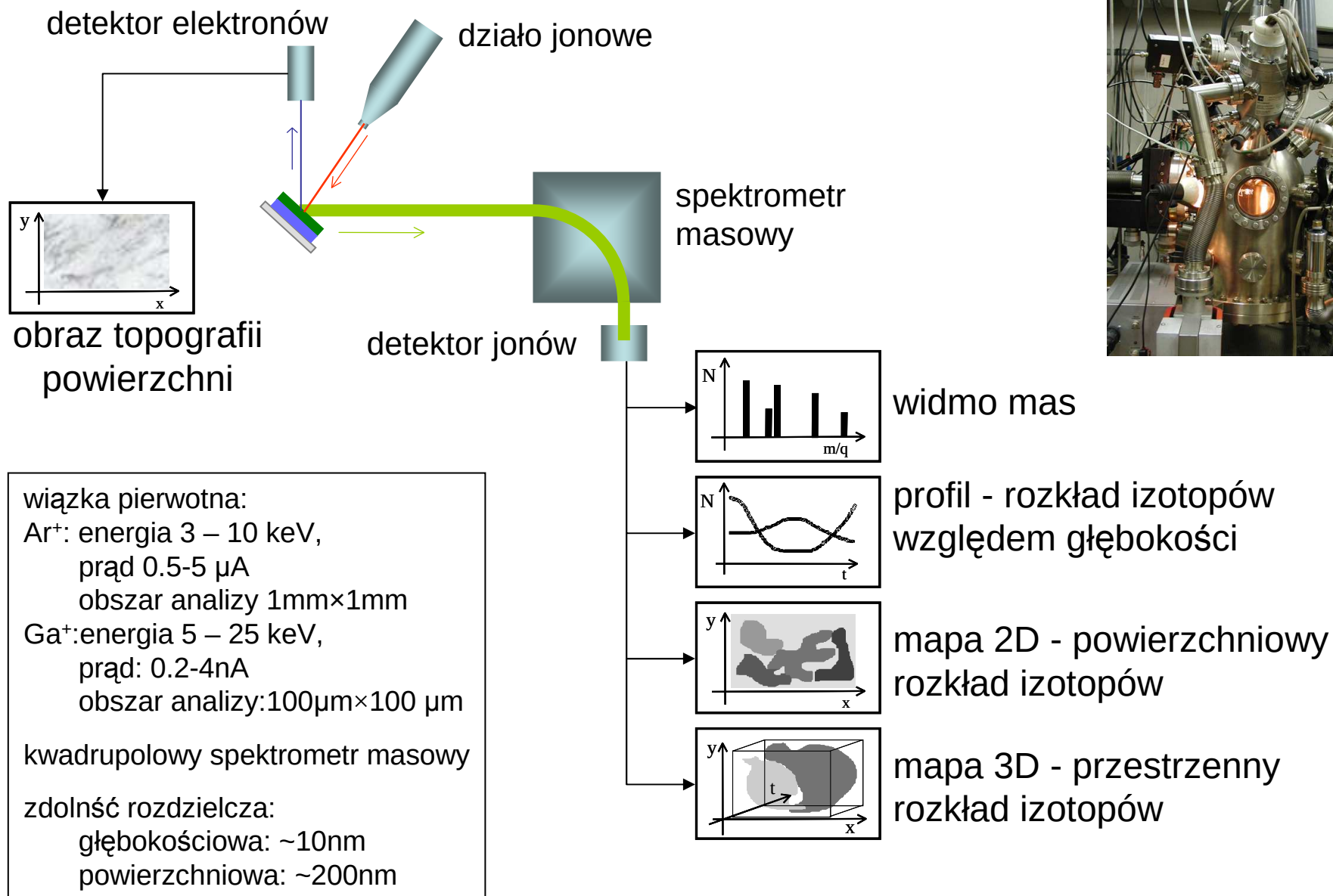
FRES	Forward Recoil Spectrometry
NRA	Nuclear Reaction Analysis
RBS	Rutherford Backscattering Spectrometry
dSIMS	dynamic Secondary Ion Mass Spectrometry

Metody badań cienkich warstw polimerowych



AES - Auger Electron Spectroscopy
 AFM - Atomic Force Microscopy
 ELLI - Ellipsometry
 FRES - Forward Recoil Spectrometry
 LEIS - Low Energy Ion Scattering
 NR - Neutron Reflectivity
 NRA - Nuclear Reaction Analysis
 RBS - Rutherford Back Scattering
 SEM - Scanning Electron Microscopy
 SIMS - Secondary Ion Mass Spectrometry
 s-static, d-dynamic
 TEM - Transmission Electron
 Microscopy
 XPS - X-ray Photoelectron Spectroscopy
 XR - X-ray Reflectivity

Spektrometria mas jonów wtórnych (SIMS)



Spektrometria mas jonów wtórnych (SIMS)

Równanie SIMS

$$I_A = I_P \cdot T_A \cdot Y_{tot} \cdot \alpha_A^q \cdot C_A$$

I_A – natężenie jonów wtórnych

I_B – natężenie jonów pierwotnych

T_A – transmisja spektrometru

Y_{tot} – całkowita wydajność rozpylania jonowego

α_A^q – współczynnik jonizacji

C_A – stężenie pierwiaska A

Szybkość rozpylania

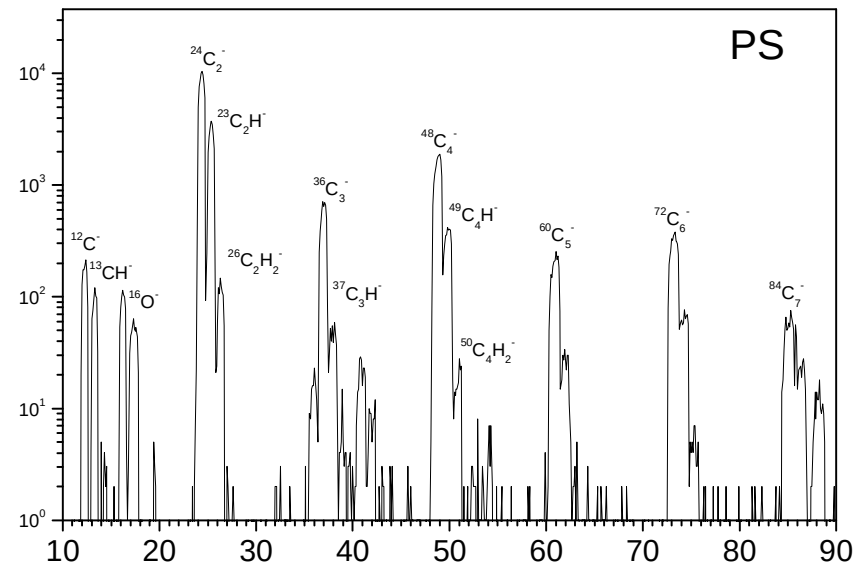
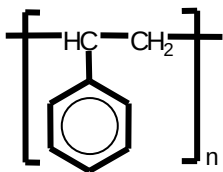
$$z = \frac{j_p \cdot Y_{tot}}{e \cdot \rho}$$

j_p – gęstość jonów pierwotnych

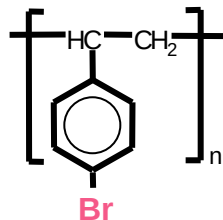
ρ - gęstość próbki

Spektrometria mas jonów wtórnych (SIMS):
widma mas mierzone w modzie dynamicznym

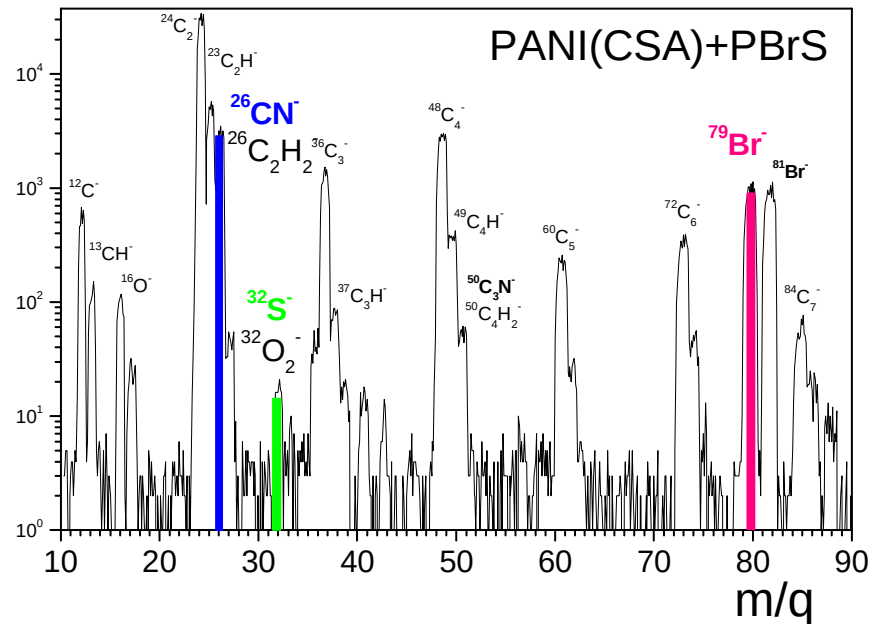
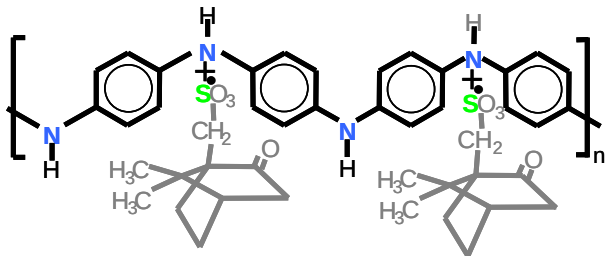
polistyren (PS)



polistyren bromowany (PBrS)



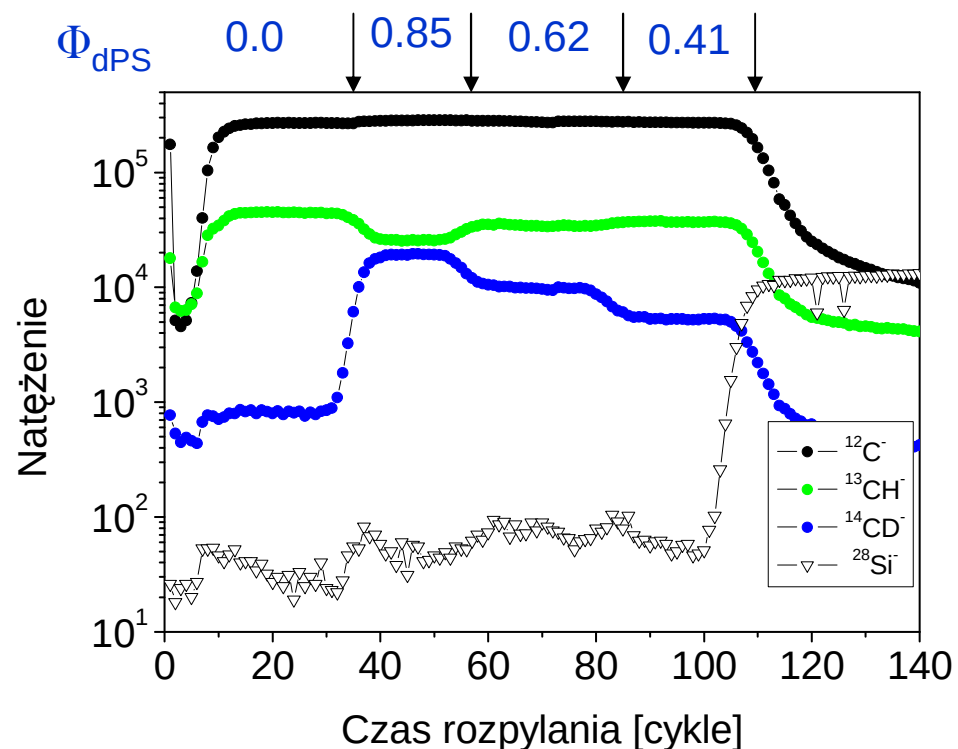
polianilina protonowana
kwasem kamforosulfonowym (PANI(CSA))



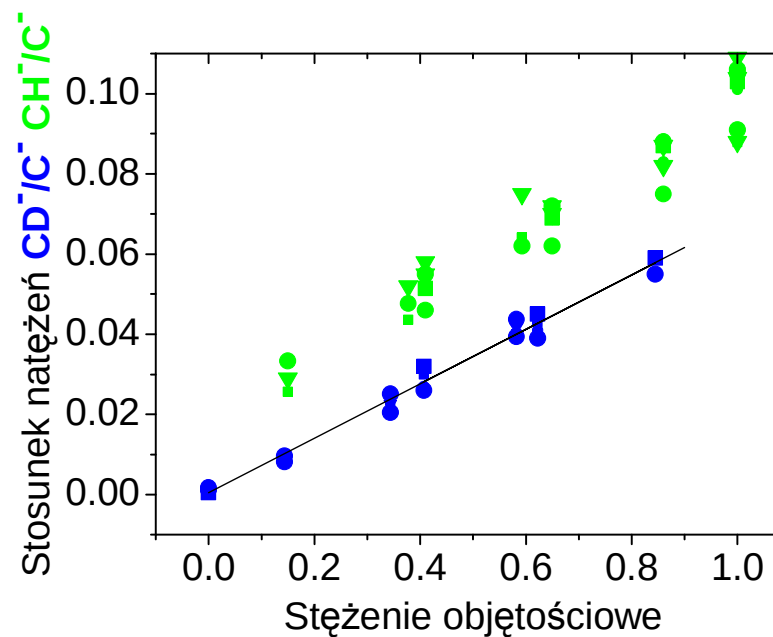
Spektrometria mas jonów wtórnych (SIMS): kalibracja skali stężenia

polistyren - polistyren deuterowany

układ zbudowany z warstw
o różnym stężeniu objętościowym **dPS** i **PS**



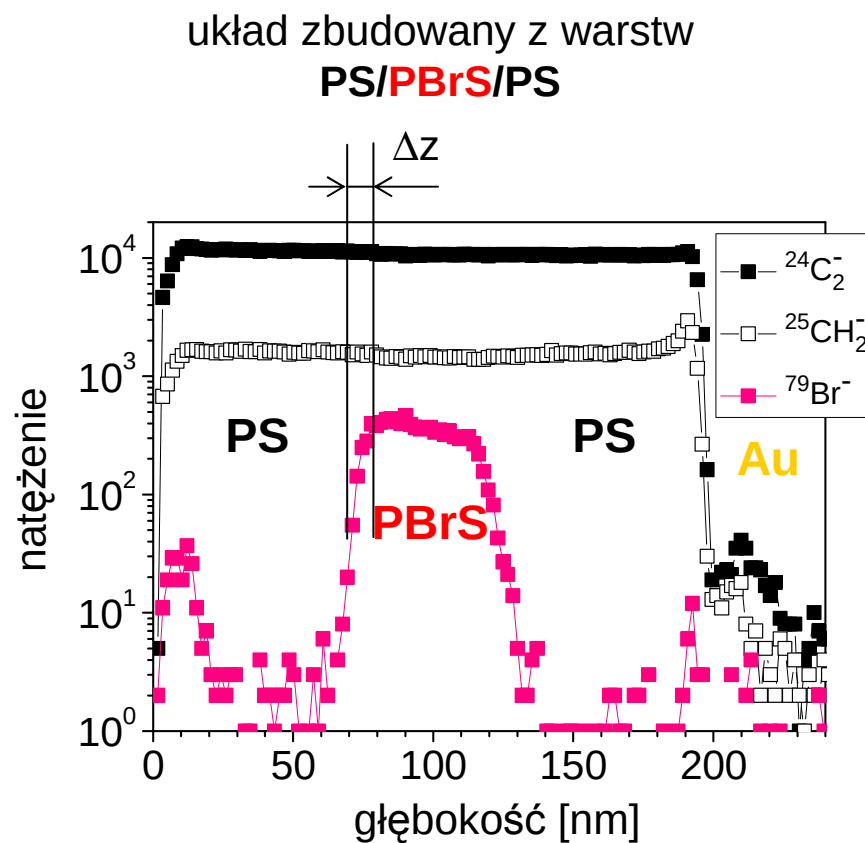
wiązka pierwotna: Ar^+ 3 keV



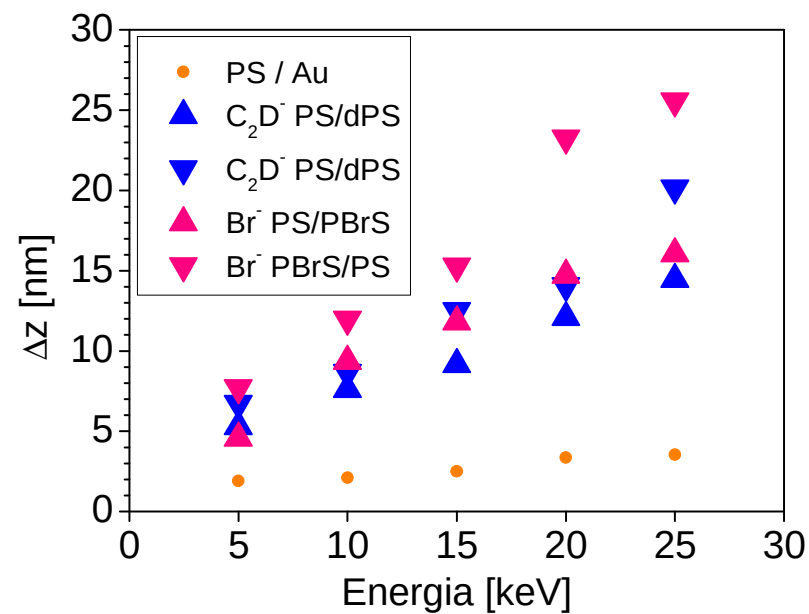
■ 3 keV
● 5 keV
▼ 7 keV

wiązka pierwotna: Ar^+

Spektrometria mas jonów wtórnych (SIMS): zdolność rozdzielcza względem głębokości

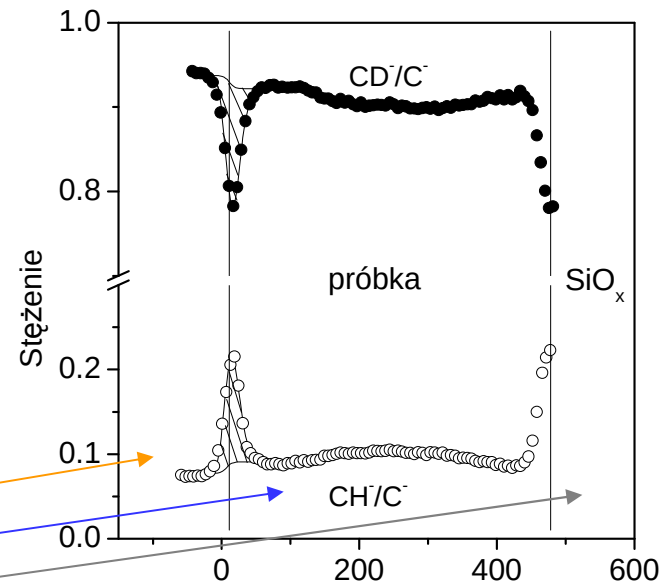
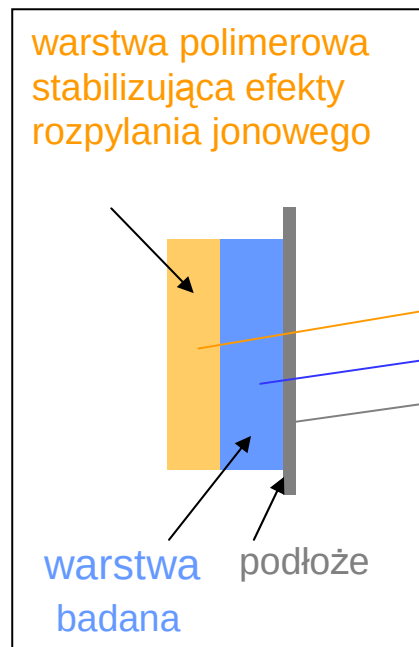


wiązka pierwotna: Ga^+ 10 keV



Separacja faz w trakcie wygrzewania: segregacja

kopolimer poliizopren-polistyren + polistyren

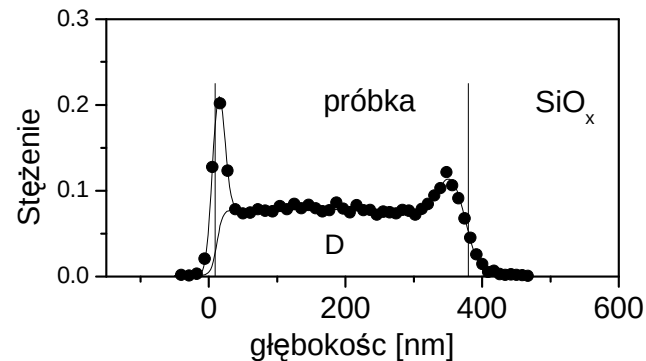


T=190°C

SIMS

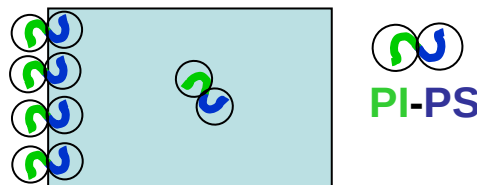
skład: **PI-PS + dPS**

$\Phi_{\text{PI-PS}} \approx 0.11$



NRA $^2\text{D}(^3\text{He}, ^1\text{H})^4\text{He}$

skład: **PI-dPS + PS**



$\chi_{\text{PI/PS}} = 0.034$

$\gamma_{\text{PI}} - \gamma_{\text{PS}} = -8 \text{ mJ/m}^2$

Separacja faz w trakcie wygrzewania: spinodalne fale stężeń indukowane powierzchnią

kopolimer poliizopren-polistyren + polistyren deuterowany + polistyren

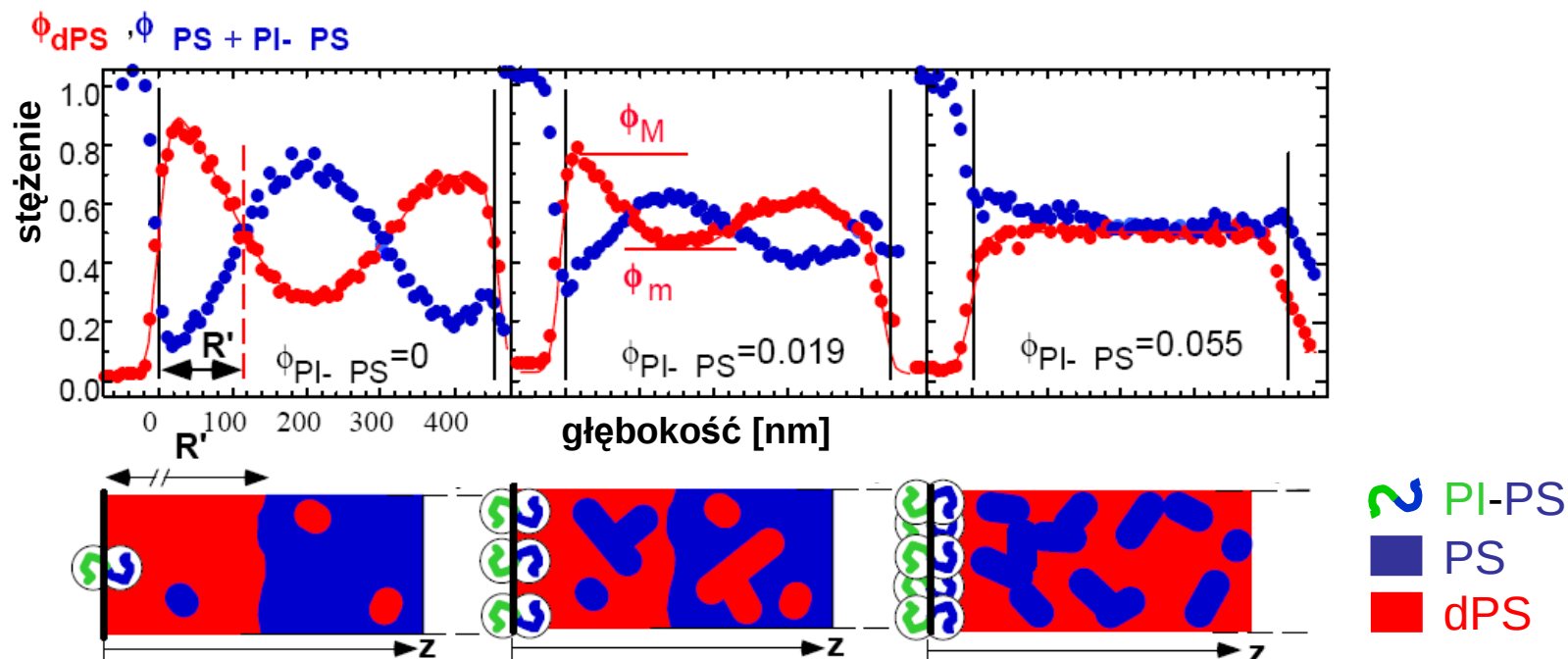
$$\chi_{PS/dPS}=1.7 \cdot 10^{-4}$$

$$\gamma_{dPS} - \gamma_{PS} = -0.06 \text{ mJ/m}^2$$

$$T=190^{\circ}\text{C}$$

$$\chi_{PI/PS}=0.034$$

$$\gamma_{PI} - \gamma_{PS} = -8 \text{ mJ/m}^2$$



Charakterystyczne wielkości opisujące fale stężeń:

-długość: $\lambda=2R'$

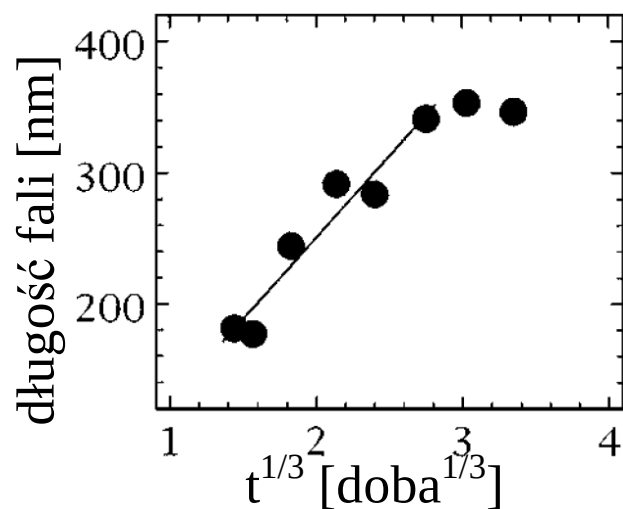
-amplituda: $(\Phi_M - \Phi_m)/\langle \Phi_{dPS} \rangle$

Separacja faz w trakcie wygrzewania: spinodalne fale stężeń indukowane powierzchnią

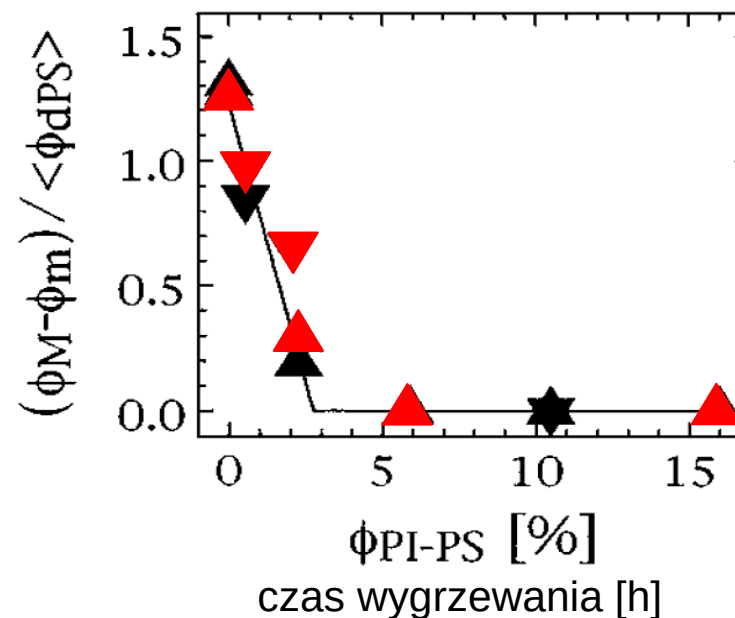
kopolimer poliizopren-polistyren + polistyren deuterowany + polistyren

$T=190^{\circ}\text{C}$

$$\frac{\Phi_{dPS}}{\Phi_{dPS} + \Phi_{PS}} = 0.54$$



$\Phi_{PI-PS} = 0.5\%$



ϕ_{PI-PS} [%]
czas wygrzewania [h]
SIMS 20 48
NRA 20 48

Separacja faz w trakcie wygrzewania: przebudowa struktur wielowarstwowych

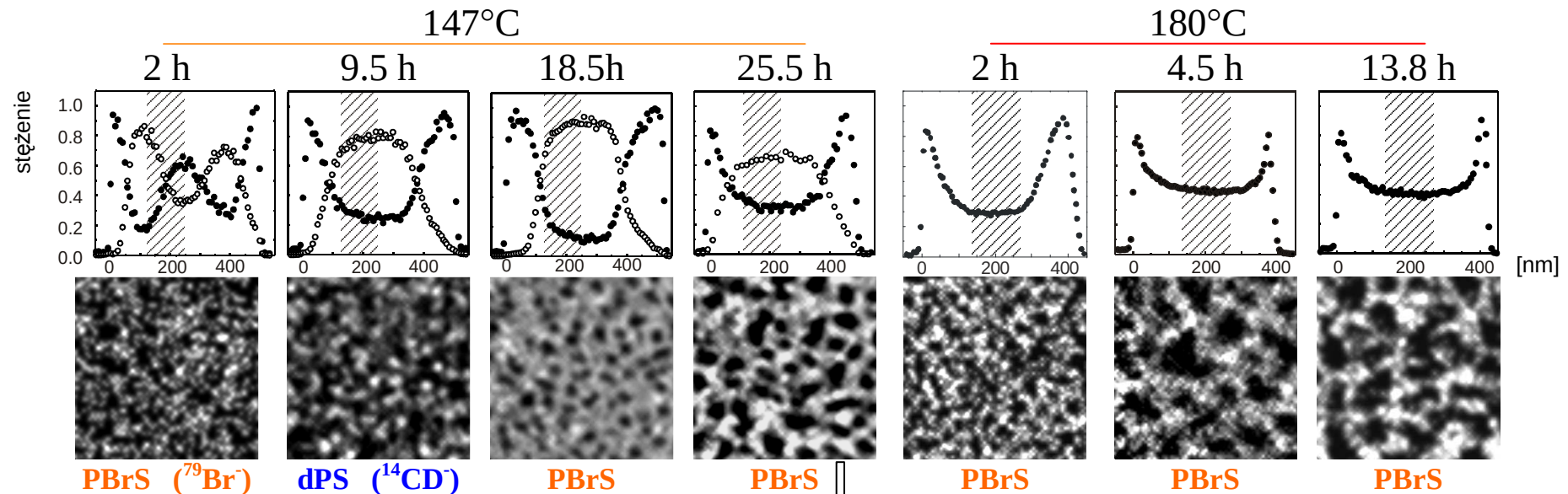
polistyren bromowany + polistyren

● dPS

○ PBrS

$$\chi_{\text{dPS/PBrS}} = 0.007$$

$$\gamma_{\text{dPS}} - \gamma_{\text{PBrS}} \approx -0.9 \text{ mJ/m}^2$$



Analiza obrazu:
geometria całkowita



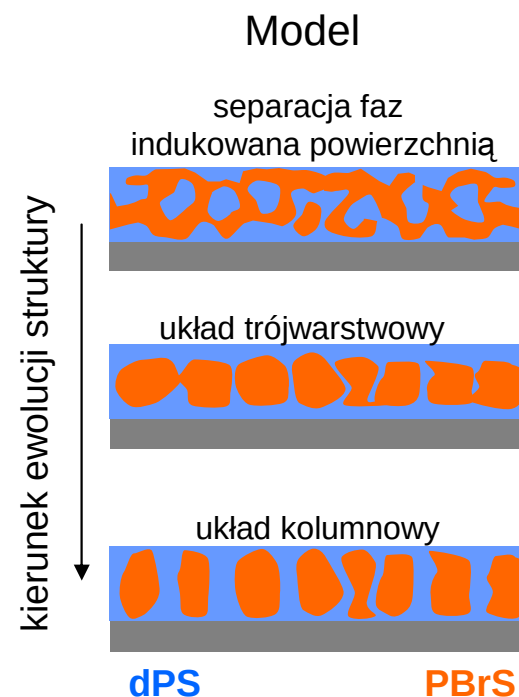
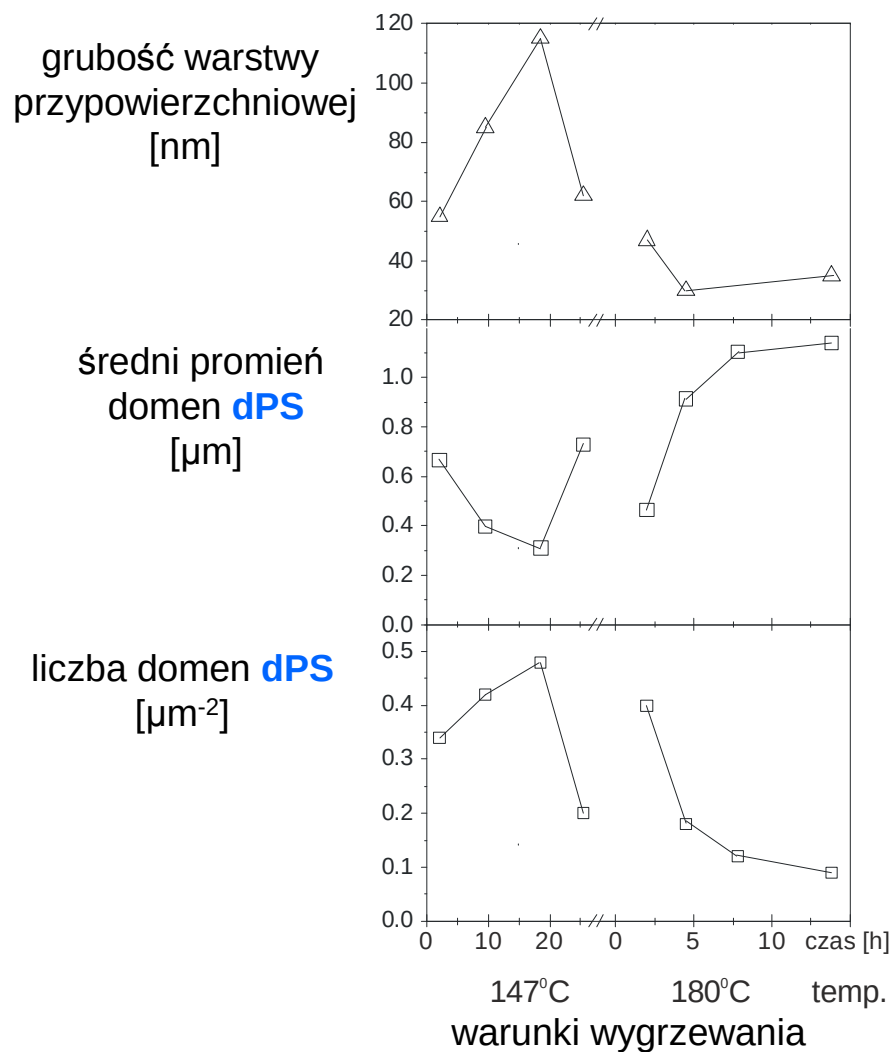
F – pole powierzchni białych domen

U – długość granicy pomiędzy domenami

χ_E – różnica ilości białych i czarnych domen $r_c = U/2\pi$ χ_E – średni promień krzywizny

Separacja faz w trakcie wygrzewania: przebudowa struktur wielowarstwowych

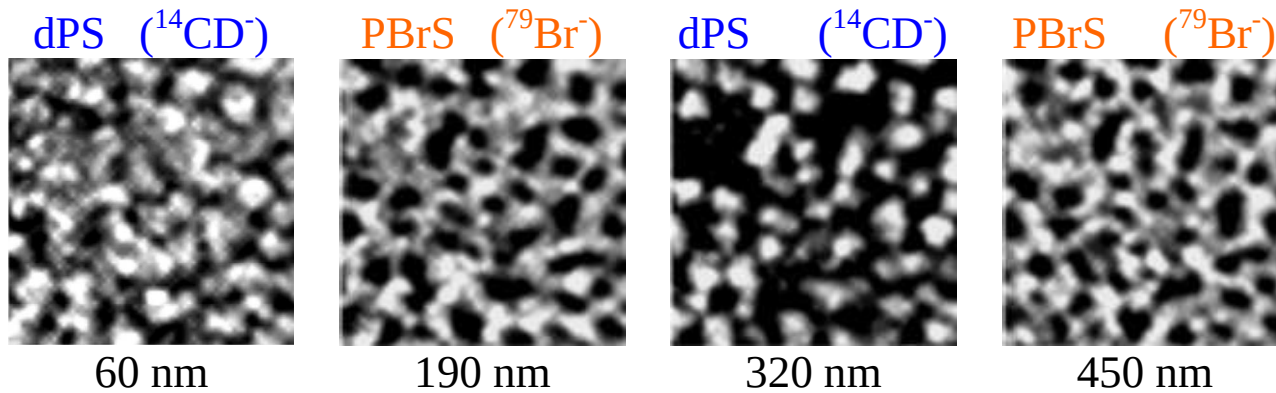
polistyren bromowany + polistyren



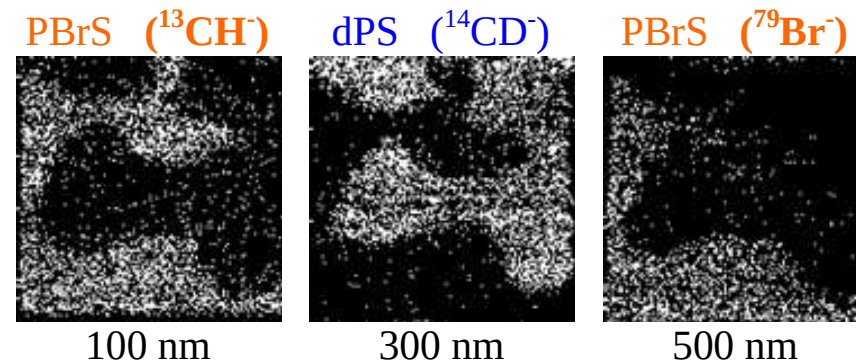
Separacja faz w trakcie wygrzewania: przebudowa struktur wielowarstwowych

polistyren bromowany + polistyren

T=147°C t = 25.5h



T=190°C t = 120h



Separacja faz w trakcie wygrzewania: przebudowa struktur wielowarstwowych

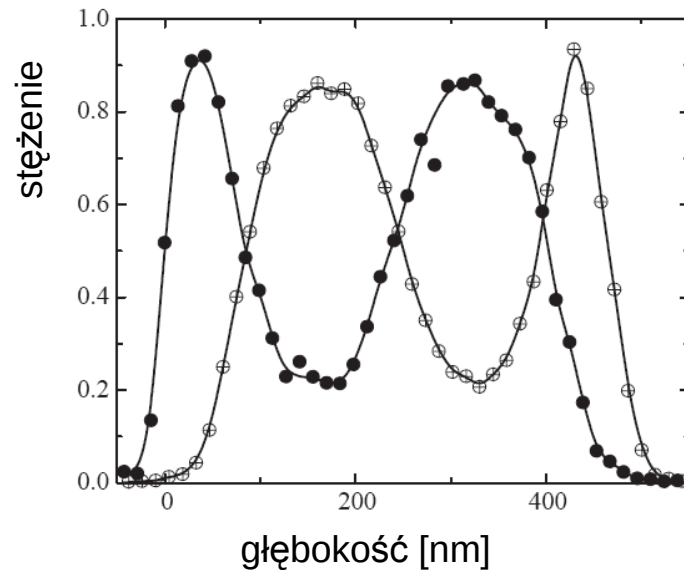
kopolimer poliizopren-polistyren + polistyren bromowany + polistyren

● dPS
○ PBrS

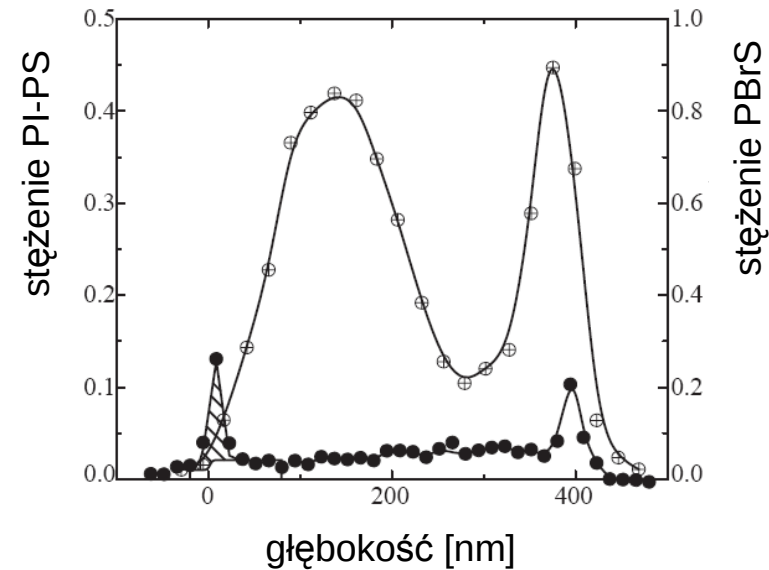
$T = 150^{\circ}\text{C}$

$\chi_{\text{dPS/PBrS}} = 0.007$
 $\gamma_{\text{dPS}} - \gamma_{\text{PBrS}} \approx -0.9 \text{ mJ/m}^2$

$\chi_{\text{PI/PS}} = 0.034$
 $\gamma_{\text{PI}} - \gamma_{\text{PS}} = -8 \text{ mJ/m}^2$



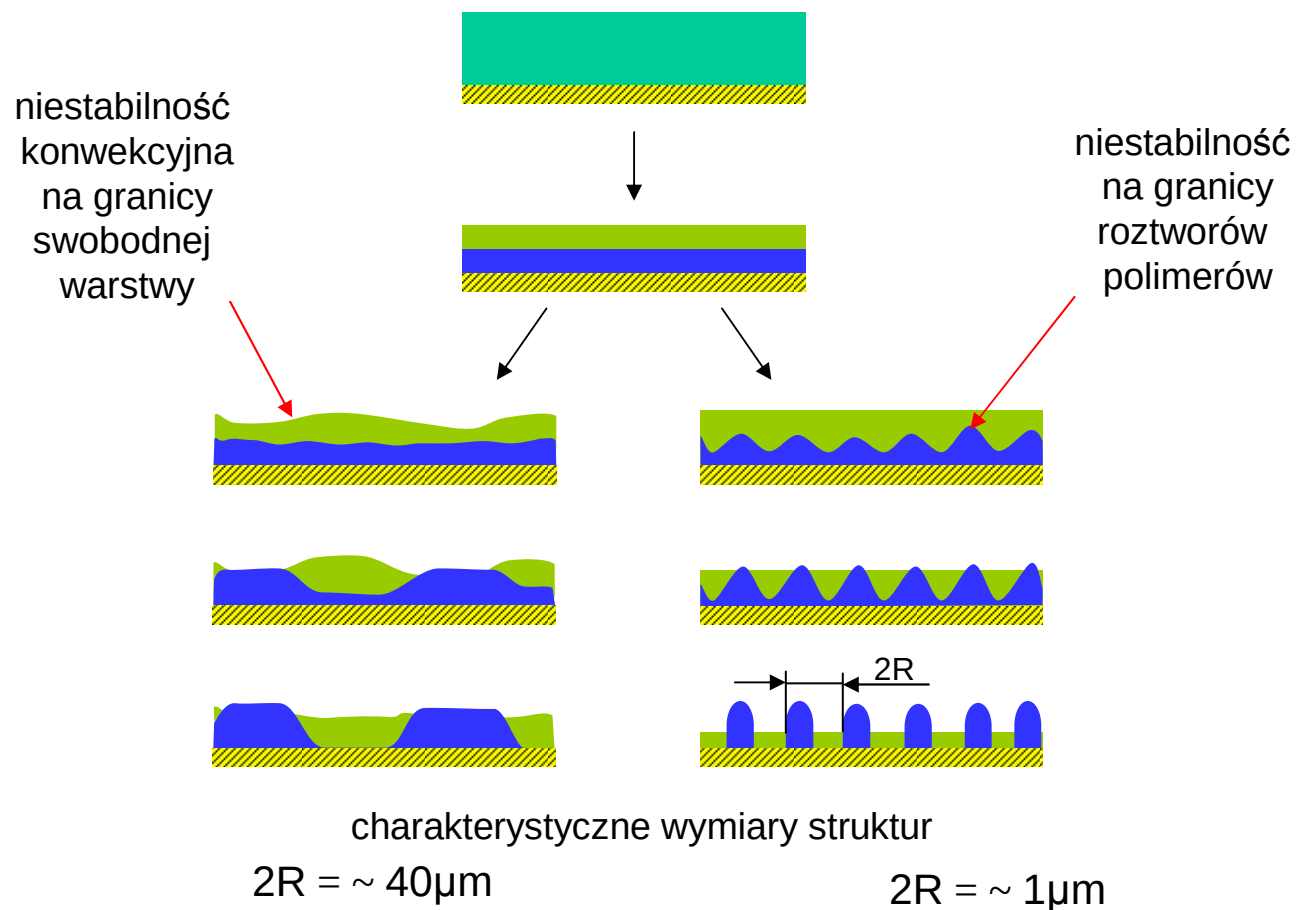
$\Phi_{\text{dPS}} = 0.5$
 $\Phi_{\text{PI-PS}} = 0.005$
 $t = 6\text{h}$



$\Phi_{\text{dPS}} = 0.5$
 $\Phi_{\text{PI-PS}} = 0.003$
 $t = 5\text{h}$

Separacja faz w trakcie nanoszenia warstw na jednorodne podłoże

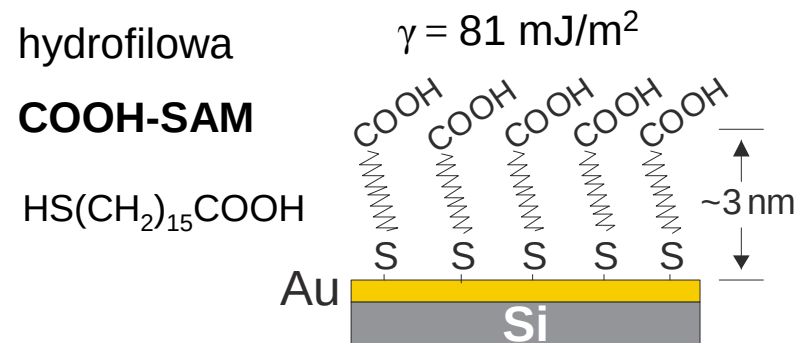
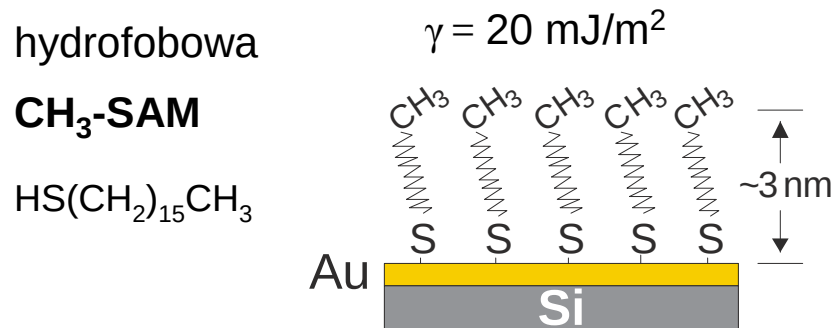
Roztwory polimerów o dużej wartości parametru oddziaływania ($\chi > 0.01$)



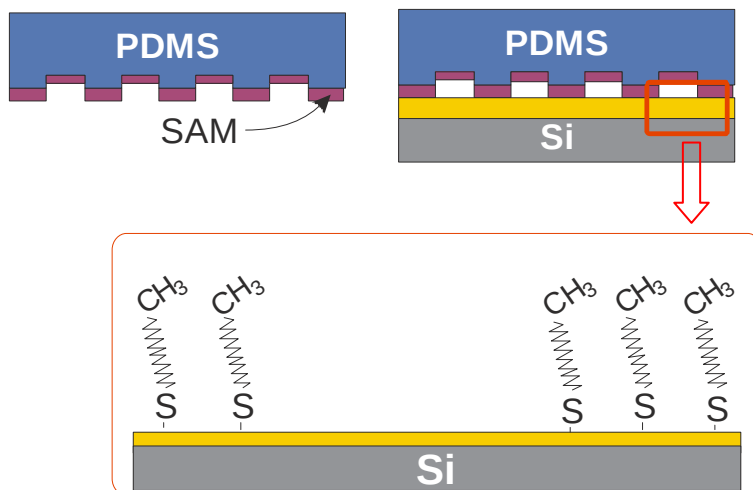
Separacja faz w trakcie nanoszenia warstw na jednorodne podłoże

Podłoża : warstwy samoorganizujące

Warstwy jednorodne



Chemiczny wzór podłoża



wykorzystane wzory
to pasy o różnych szerokościach

Au : CH₃-SAM

2 μm : 2 μm ($\lambda = 4 \mu\text{m}$)

4 μm : 4 μm ($\lambda = 8 \mu\text{m}$)

3 μm : 5 μm ($\lambda = 8 \mu\text{m}$)

25 μm : 12.5 μm ($\lambda = 37.5 \mu\text{m}$)

Separacja faz w trakcie nanoszenia warstw na jednorodne podłoże

Poliizopren + polistyren

skład 50:50; rozp.: toluen

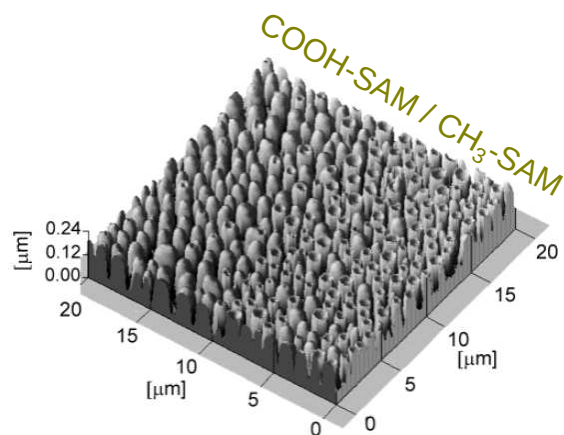
$$\chi_{PI/PS} = 0.034$$

$$\gamma_{PI} - \gamma_{PS} = -8 \text{ mJm}^{-2}$$

temperatura zeszklenia

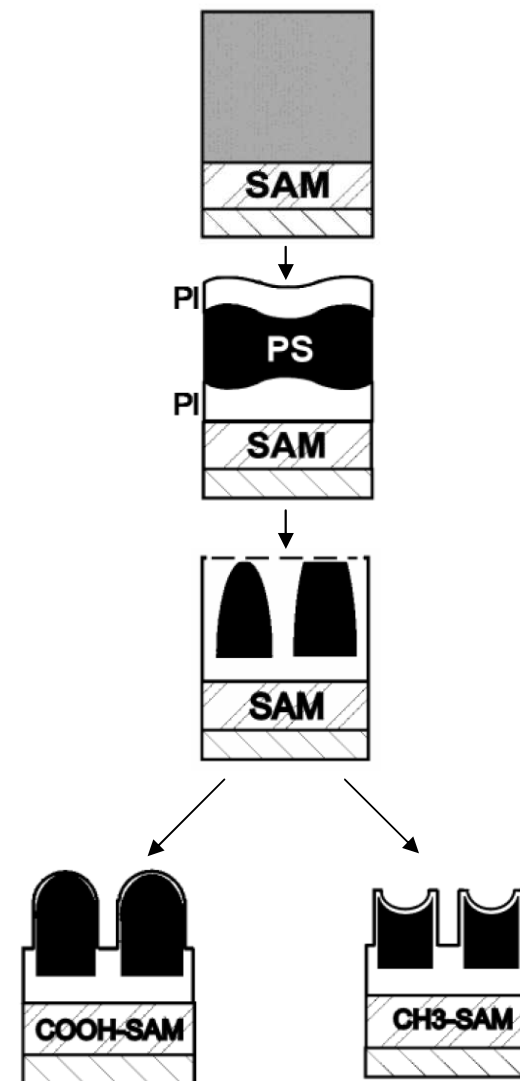
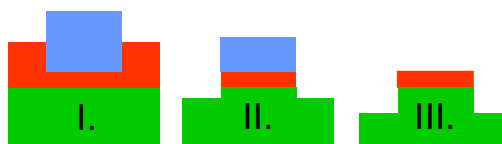
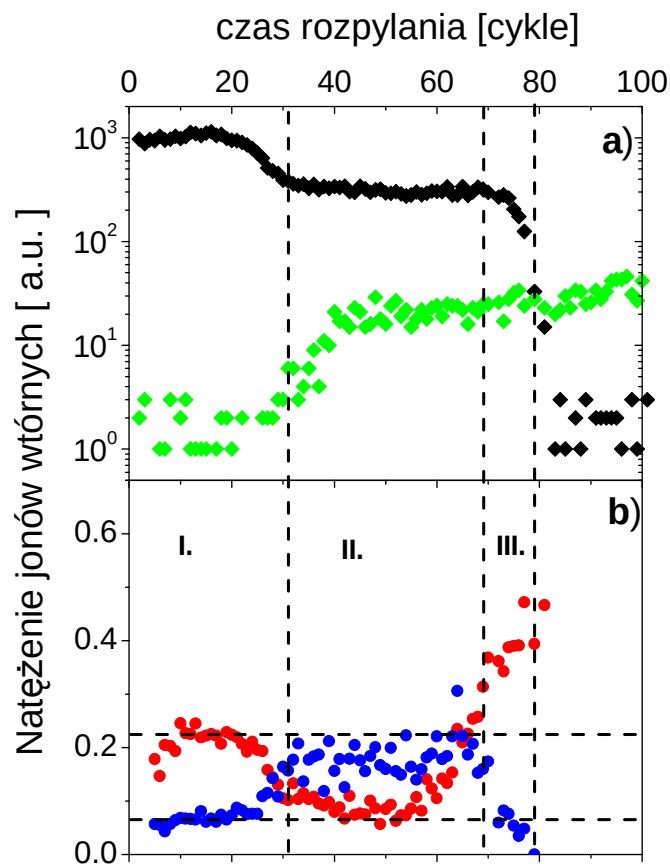
PS $T_g = 373 \text{ }^\circ\text{K}$

PI $T_g = 303 \text{ }^\circ\text{K}$



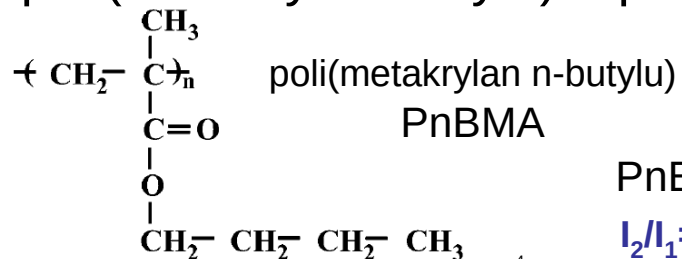
AFM

- $^{12}\text{C}^-$ - polimer
- $^{28}\text{Si}^-$ - podłoże
- $^{13}\text{CH}^-/^{12}\text{C}^-$ - PI
- $^{14}\text{CD}^-/^{12}\text{C}^-$ - dPS

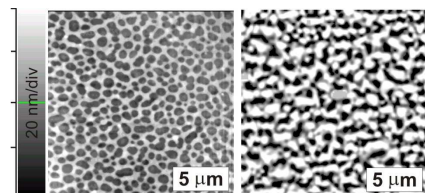
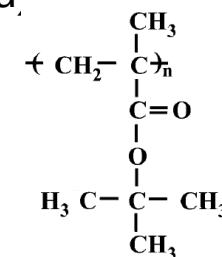


Separacja faz w trakcie nanoszenia warstw na jednorodne podłoże: wpływ temperatury zeszklenia

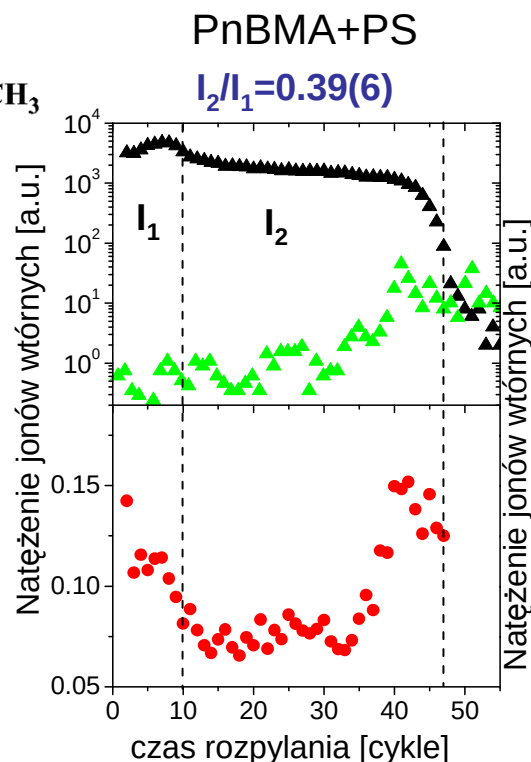
poli(metakrylan butylu) + polistyren



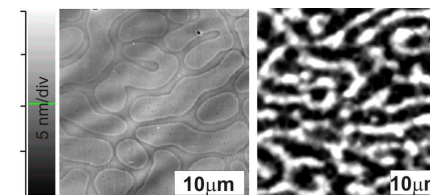
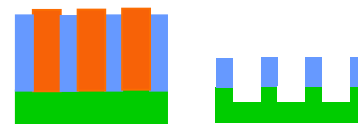
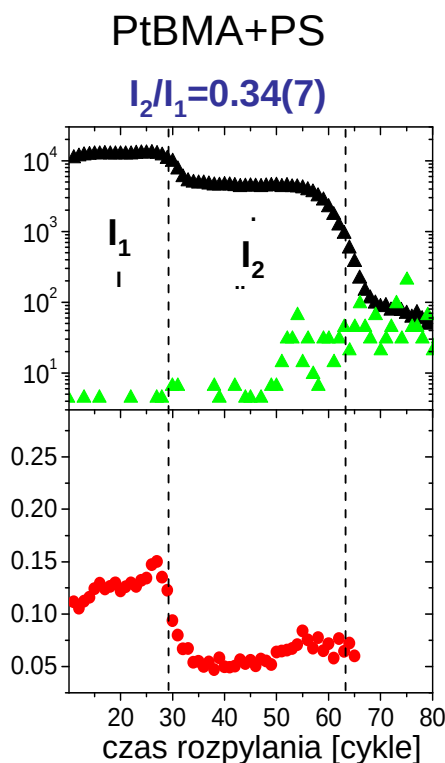
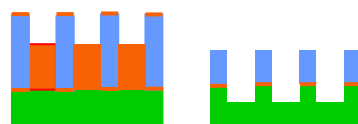
poli(metakrylan tert-butylu)
PtBMA



AFM
 $F=0.42(4)$
SIMS
dPS



■ $^{24}\text{C}_2^-$ - polimer
■ $^{28}\text{Si}^-$ - podłoże
■ $^{25}\text{C}_2\text{H}^-/^{24}\text{C}_2^-$ - PBMA
■ dPS

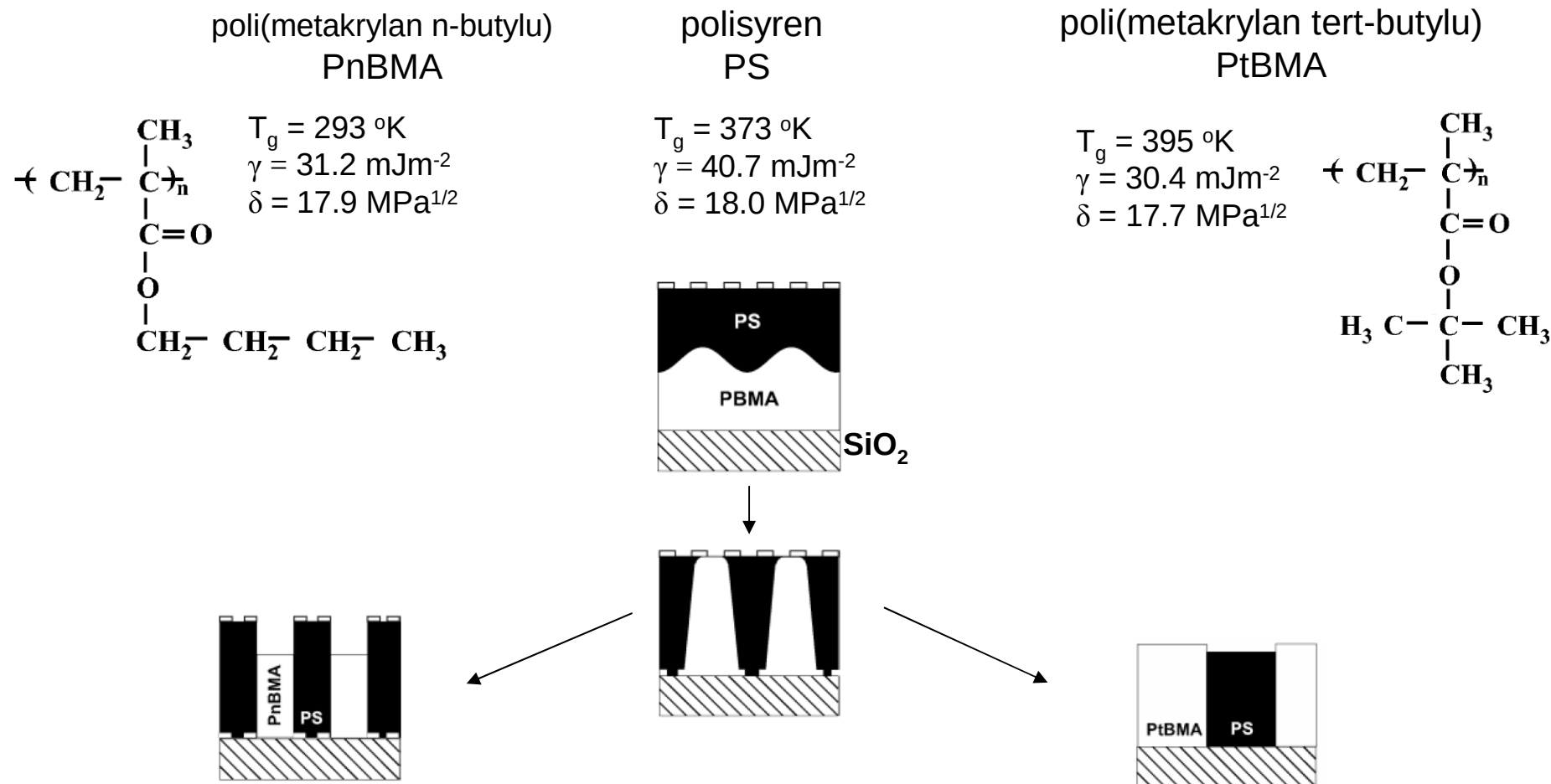


AFM
 $F=0.32(4)$
SIMS
dPS

szybkość rozpylania
 $z(\text{PnBMA})/z(\text{PS})=3.1$
 $z(\text{PtBMA})/z(\text{PS})=2.5$

Separacja faz w trakcie nanoszenia warstw na jednorodne podłoże: wpływ temperatury zeszklenia

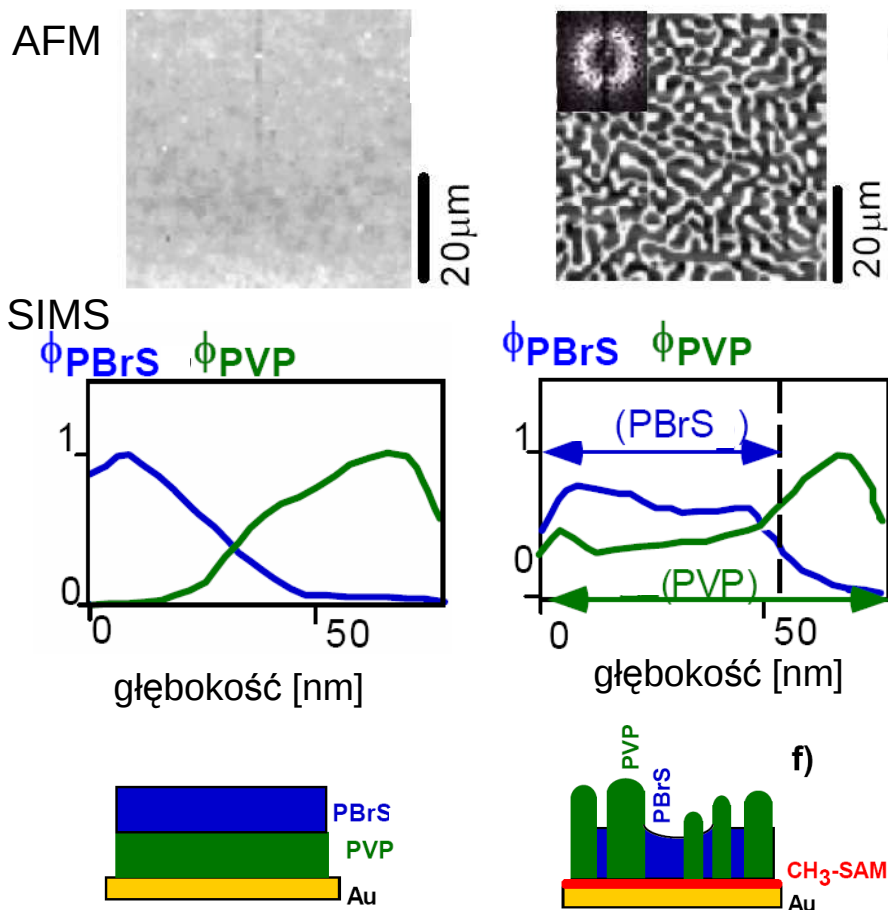
poli(metakrylan butylu) + polistyren



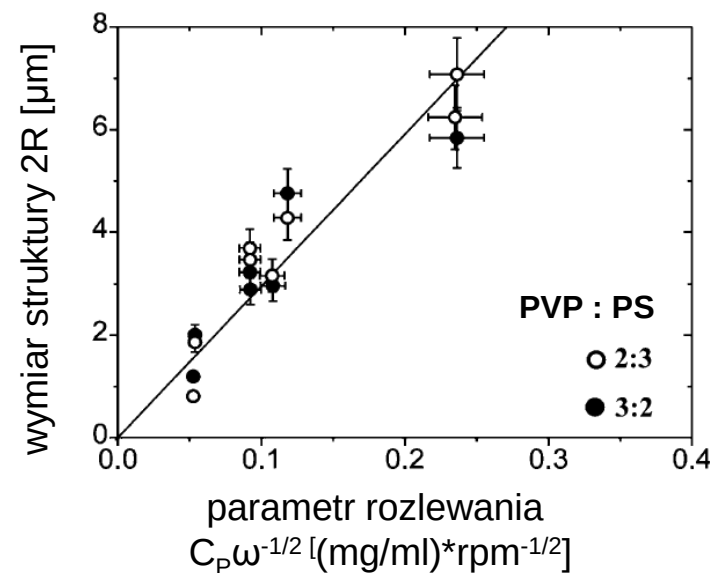
Separacja faz w trakcie nanoszenia warstw na jednorodne podłoże

poli(winylopirydyna)+ polistyren

$$\chi_{PVP/PS} = 0.1$$



Wymiar struktur 2R w zależności od parametru rozlewania dla mieszniny PVP+PS



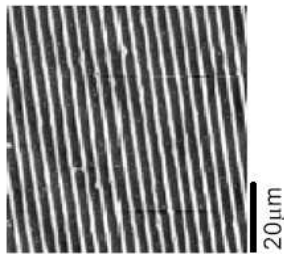
Separacja faz w trakcie nanoszenia warstw na podłoże o zadanym wzorze chemicznym

poli(winylopirydyna)+ polistyren

$$2R = 4.1(1)\mu\text{m}$$

$$\lambda = 4.0\mu\text{m}$$

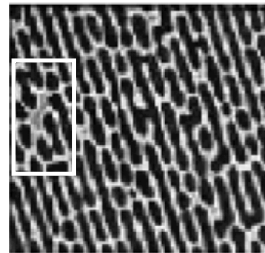
AFM



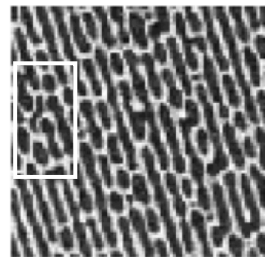
$$2R = 5.3(1)\mu\text{m}$$

$$\lambda = 4.0\mu\text{m}$$

SIMS



18 nm

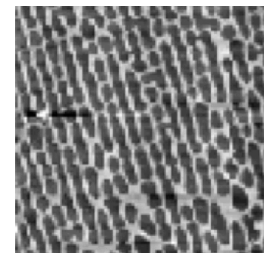


55 nm



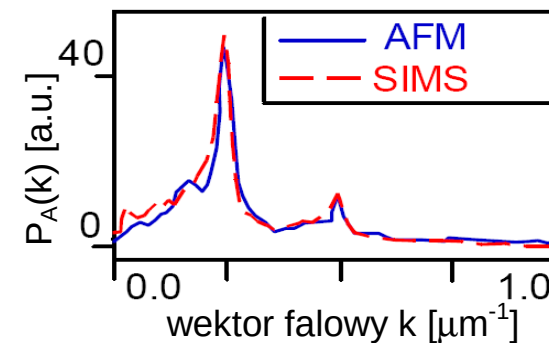
90 nm

AFM



20 μm

Analiza obrazu:
transformata Fouriera



Separacja faz w trakcie nanoszenia warstw na podłoże o zadanym wzorze chemicznym

poli(winylopirydyna)+ polistyren

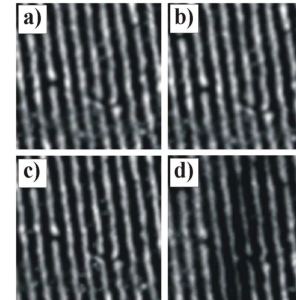
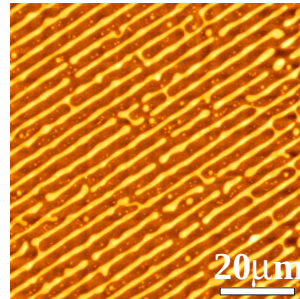
$$\chi_{\text{PVP/PS}} = 0.1$$

skład
PVP : PBrS
50 : 50

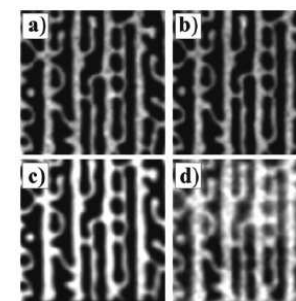
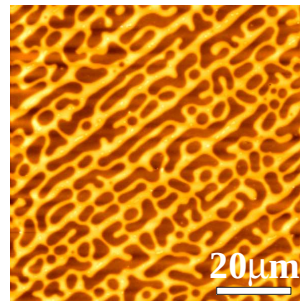
$$2R = 4.0 \mu\text{m}$$

Au : CH₃-SAM

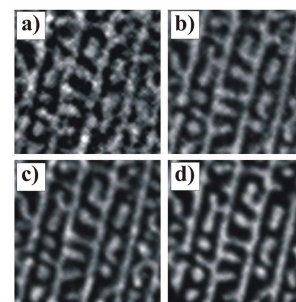
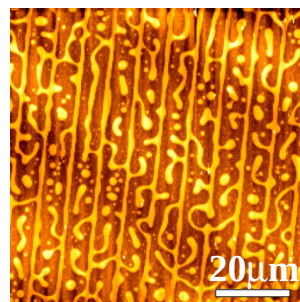
$$2\mu\text{m}:2\mu\text{m}$$
$$\lambda = 4\mu\text{m}$$



$$4\mu\text{m}:4\mu\text{m}$$
$$\lambda = 8\mu\text{m}$$



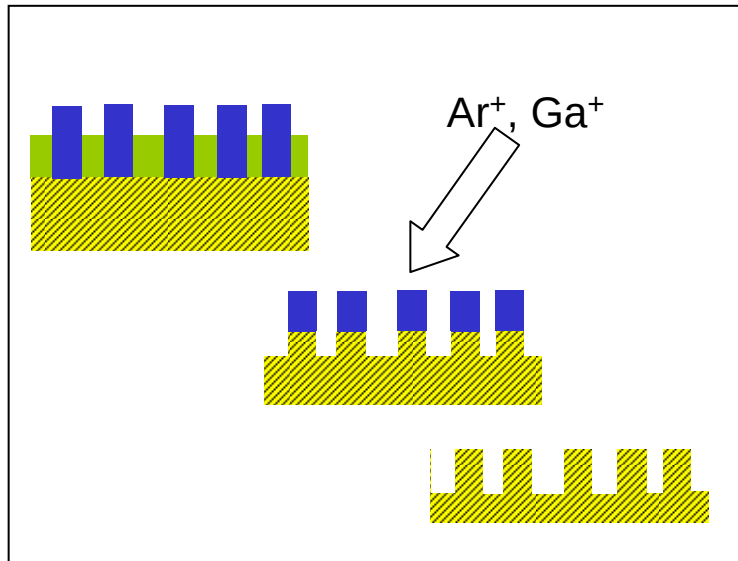
$$3\mu\text{m}:5\mu\text{m}$$
$$\lambda = 8\mu\text{m}$$



głębokość analizy

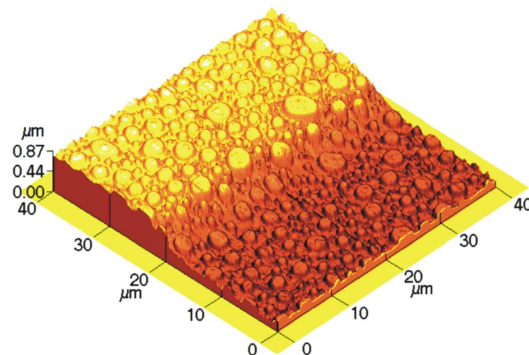
- a) 8 nm
- b) 23 nm
- c) 38 nm
- d) 53 nm

Przenoszenie topografii warstwy polimerowej w podłoże – litografia jonowa

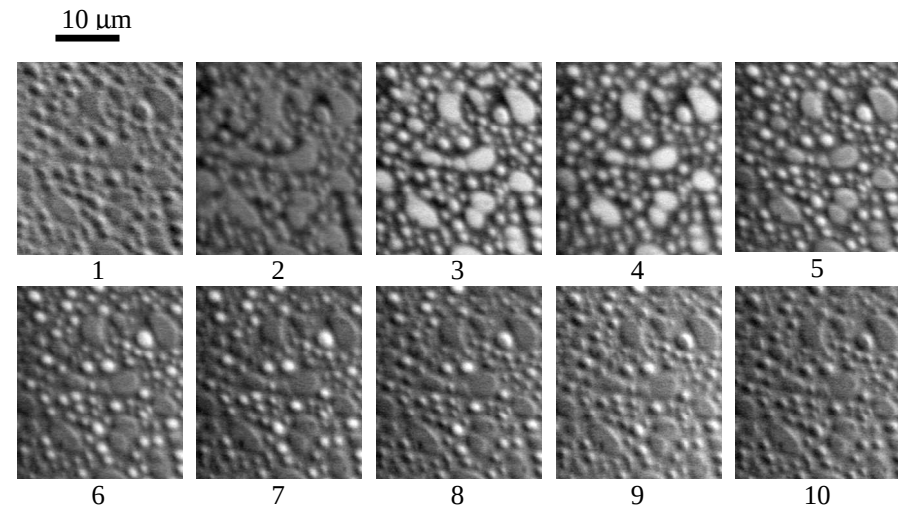


poliizopren + polistyren

PI : dPS (50:50)

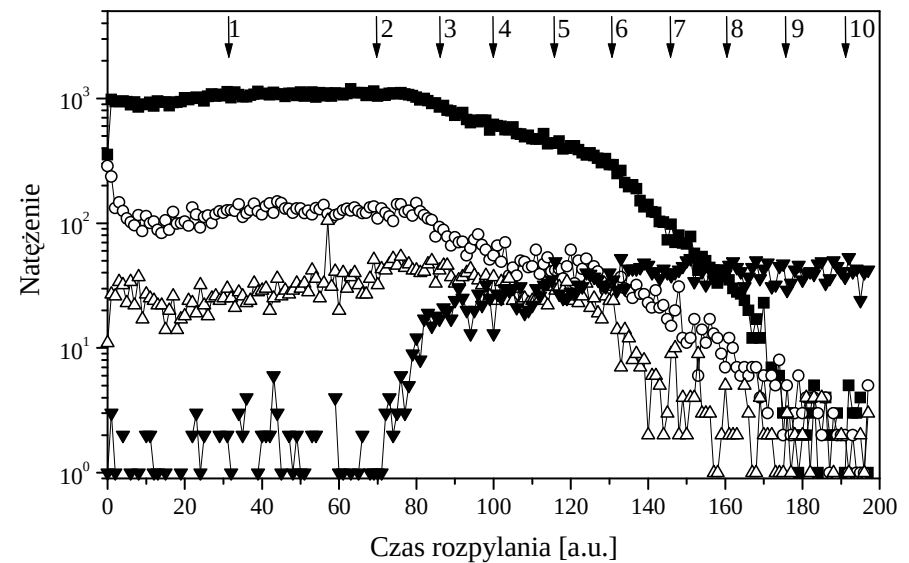


brzeg krateru



topografia powierzchni (e^-)

- C - 12
- CH - 13
- △ CD - 14
- ▼ Si - 28

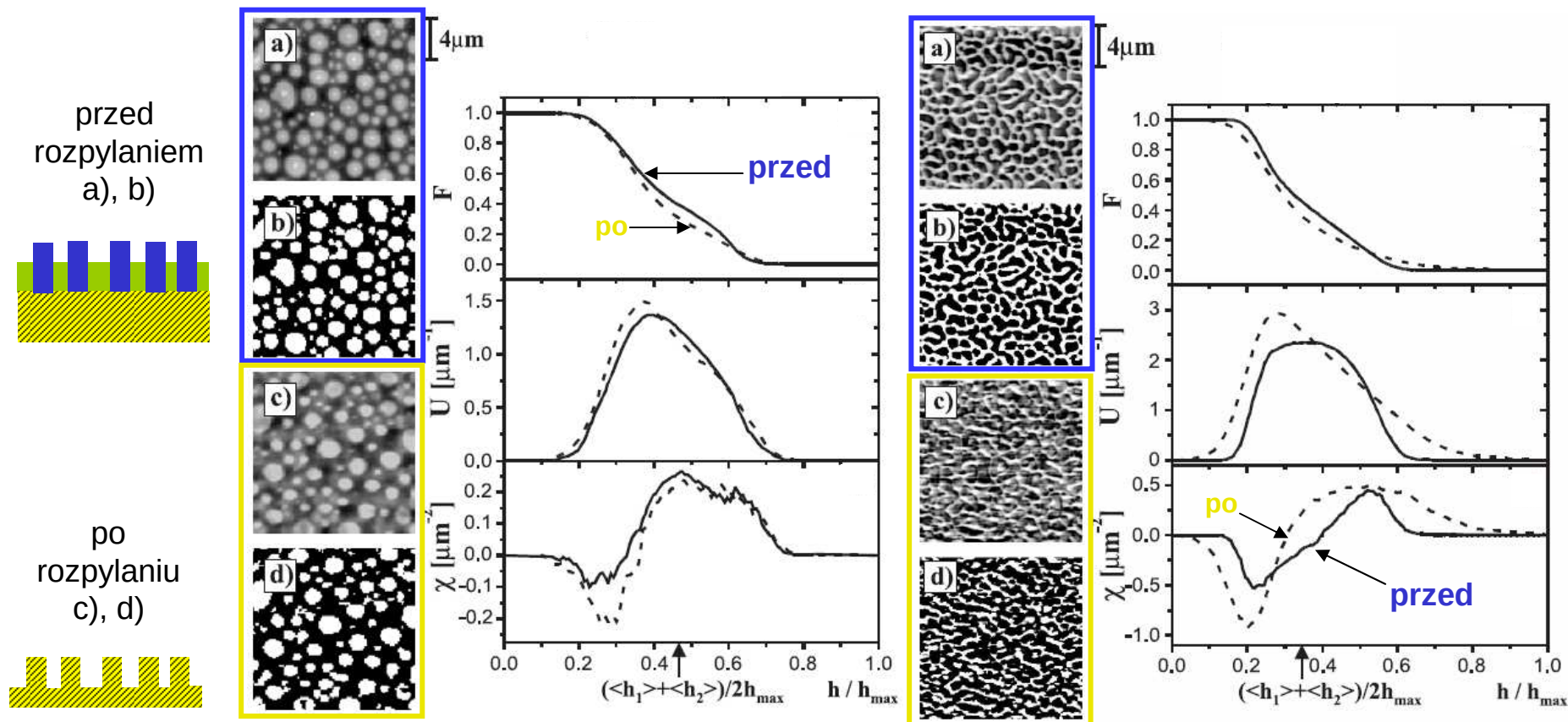


Przenoszenie topografii warstwy polimerowej w podłoże – litografia jonowa

wiązka: Ga^+ 5keV

PI + dPS (50:50)

PBMA:PS (70:30)



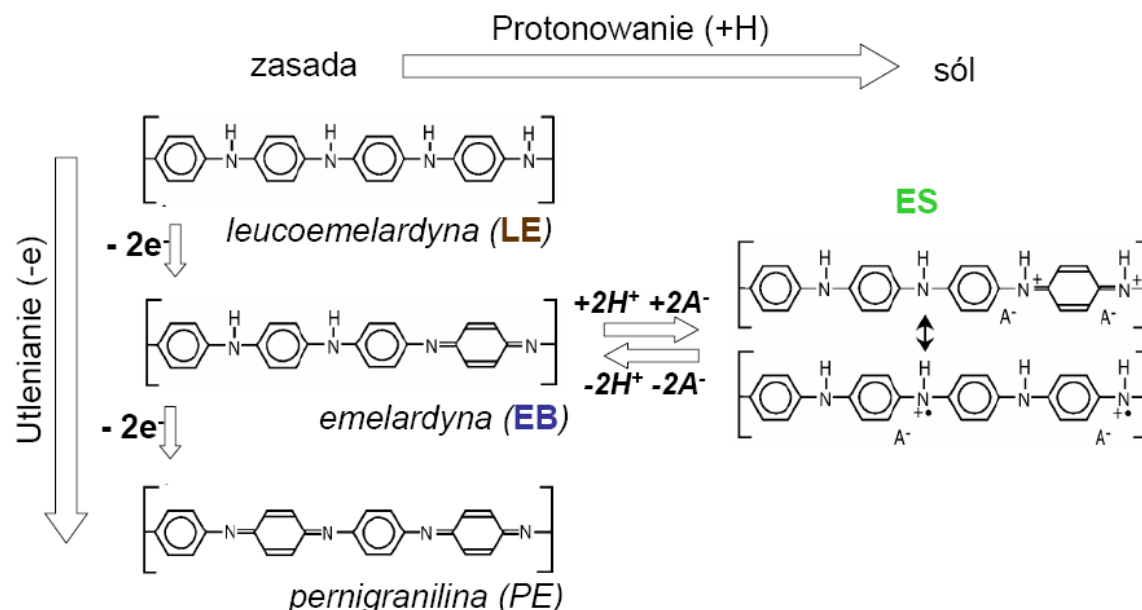
F – pole powierzchni białych domen

U – długość granicy pomiędzy domenami

χ_E – różnica ilości białych i czarnych domen

Struktury cienkich warstwy mieszanin polimerów sprzężonych polianilina + polistyren

Polianilina



polimer przewodzący:

polianilina (PANI) MW = 5kDa, 65kDa

protonowanie kwasem kamforosulfonowym (CSA)

polimer konwencjonalny:

polistyren (PS) $M_w = 1.5\text{kDa}, 125\text{kDa}, 2.5\text{MDa}$

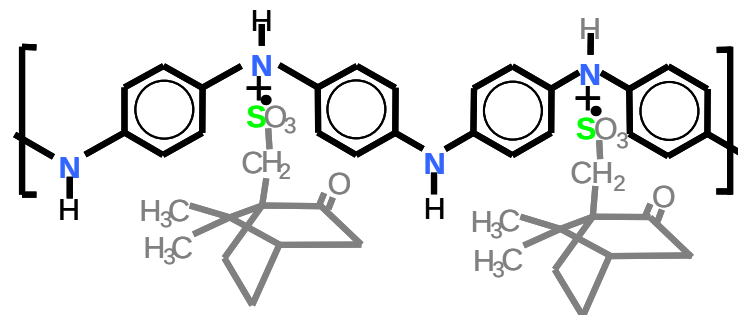
skład roztworów:

1 – 4 mg PANI(CSA) + 3 – 10 mg PS w 1 cm³ CHCl₃

atmosfera:

sucha - osłona argonowa

wilgotna - nasycona para wodna



Struktury cienkich warstwy mieszanin polimerów sprzężonych: spinodalne fale stężeń indukowane powierzchnią

polianilina + polistyren

prędkość obrotowa 3000 $\longrightarrow$ 1000 [obr/min]

PS
masa
cząsteczkowa

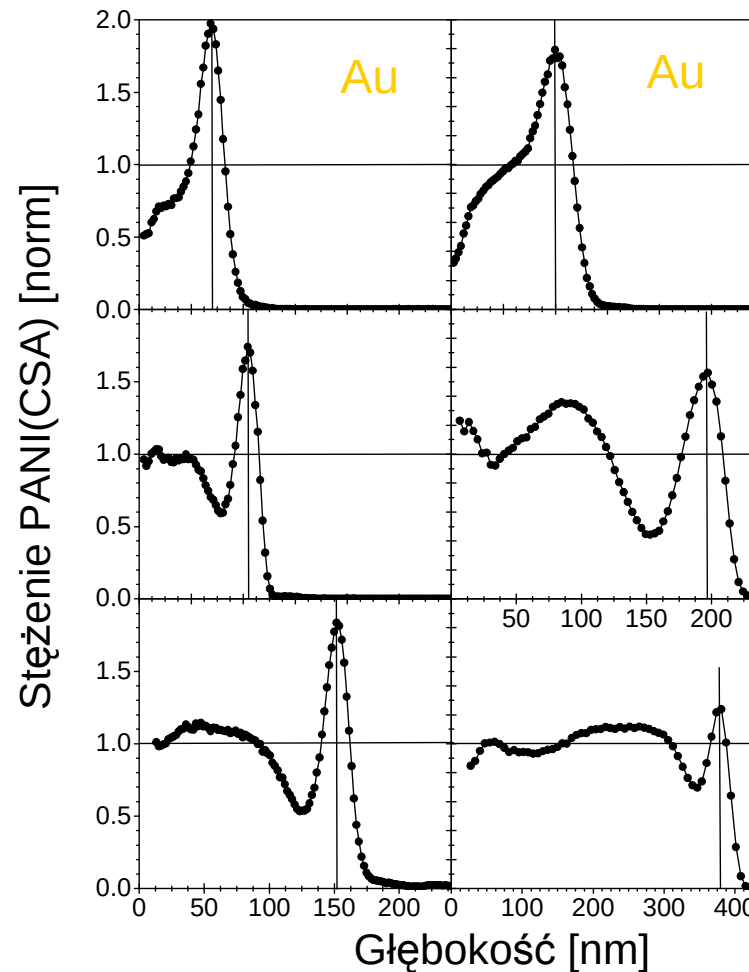
1.5 kDa



125 kDa



2.5 MDa



Struktury cienkich warstwy mieszanin polimerów sprzężonych: wpływ wilgotności

polianilina + polistyren

PANI $M_w = 5\text{kDa}$
4.0 mg/ml

PS $M_w = 125\text{ KDa}$
 $\omega = 1000\text{ obr/min}$

atmosfera
sucha

zawartość
PS
w roztworze
[mg/ml]

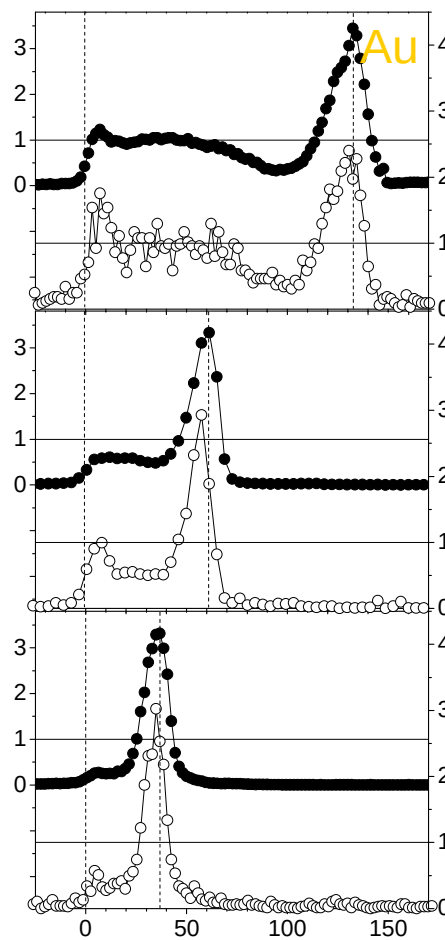
10

5

3

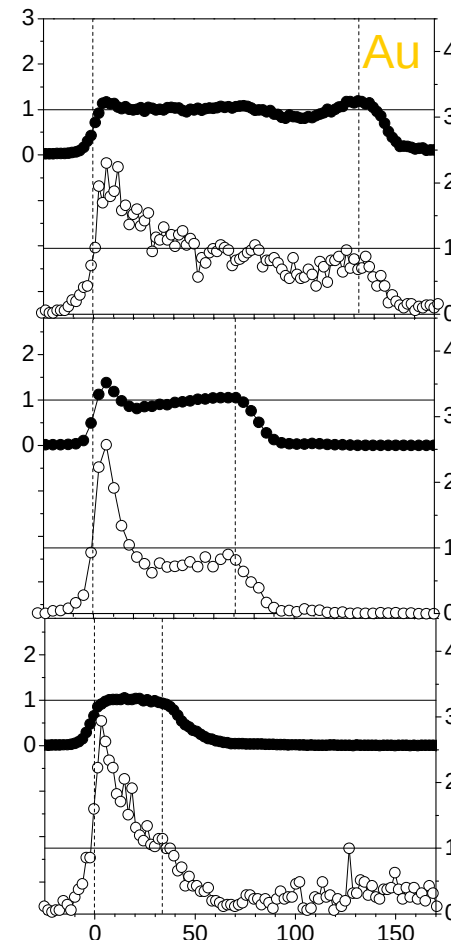
● $^{26}\text{CN}^-$ - stężenie PANI [norm]

sucha



Głębokość [nm]

wilgotna



○ $^{32}\text{S}^-$ - stężenie CSA [norm]

Struktury cienkich warstwy mieszanin polimerów sprzężonych: wpływ wilgotności

polianilina + polistyren

PANI $M_w = 65\text{kDa}$

PS $M_w = 125\text{ kDa}$

5.0 mg/ml

zawartość
PANI(CSA)
w roztworze
[mg/ml]

3.4

3.4

1.2

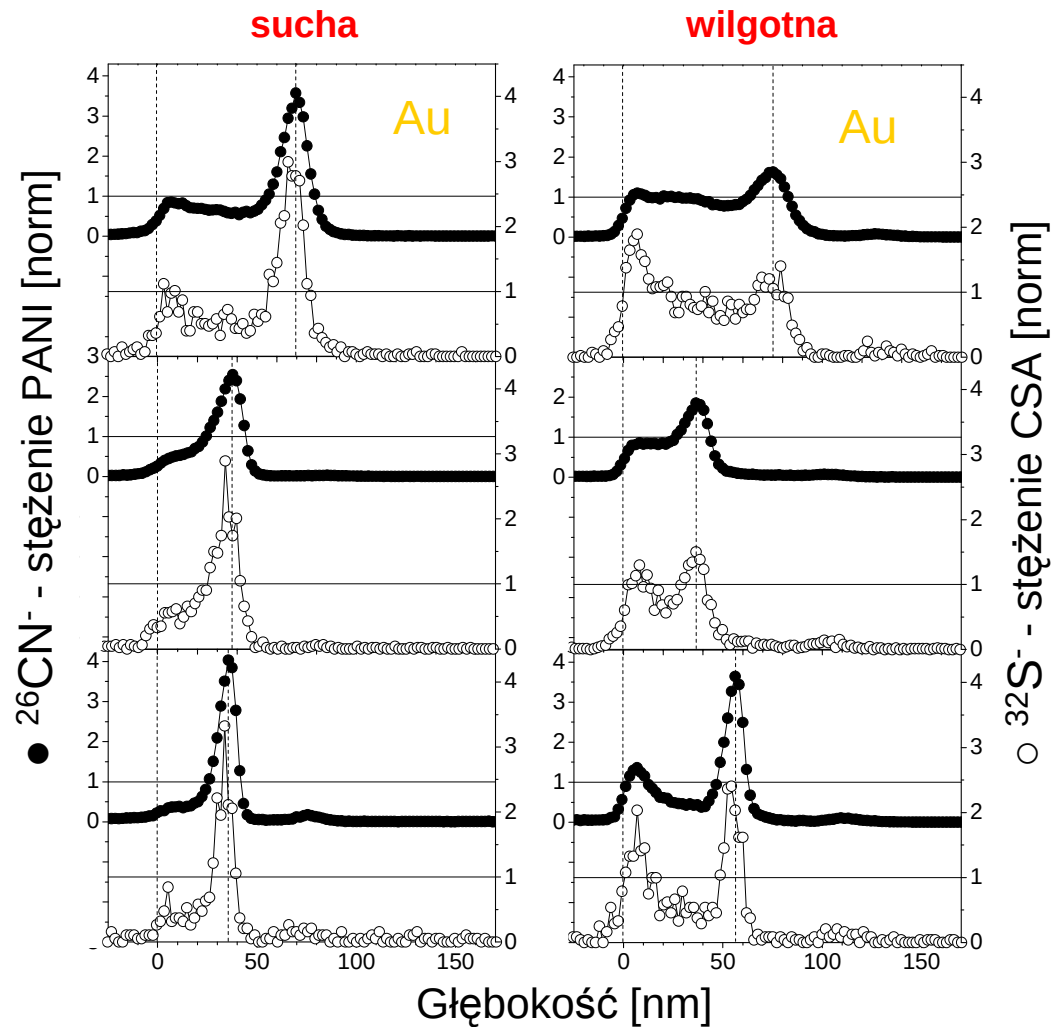
atmosfera

prędkość
obrotowa
[obr/min]

1000

3000

1000

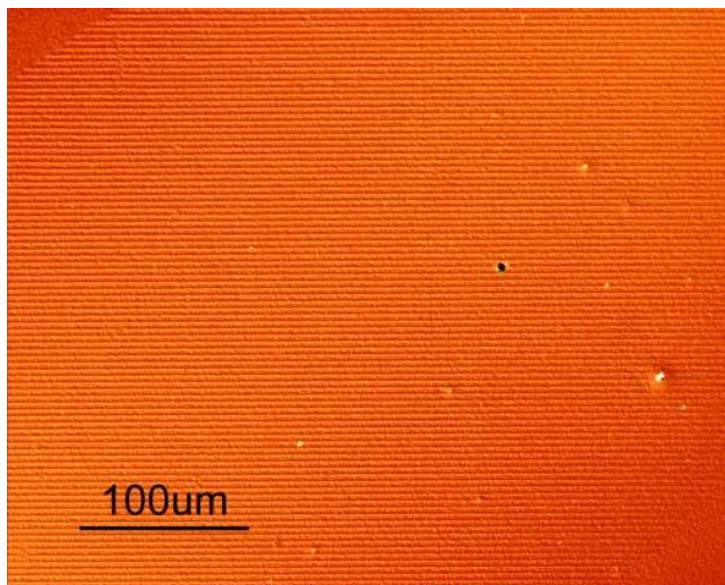


Struktury cienkich warstwy mieszanin polimerów sprzężonych: odtworzenie chemicznego wzoru podłoża

polianilina + polistyren

Mikroskop optyczny

Podłoże
Au : CH₃-SAM
2μm : 2μm

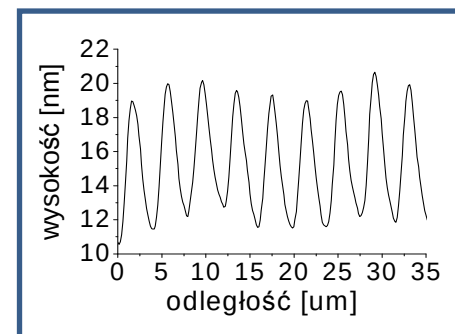
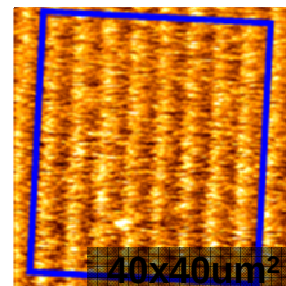


Skład roztworu:

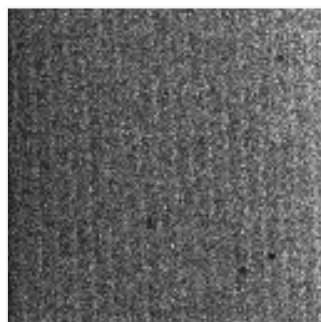
PANI(CSA) 5,6 mg/ml (PANI M_w = 5 kDa),

PS 10 mg/ml (PS M_w = 1,5 kDa), chloroform

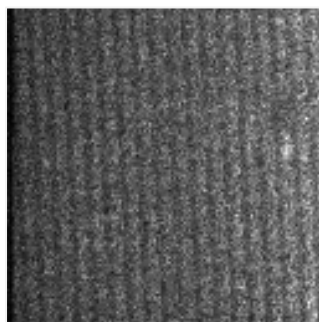
AFM



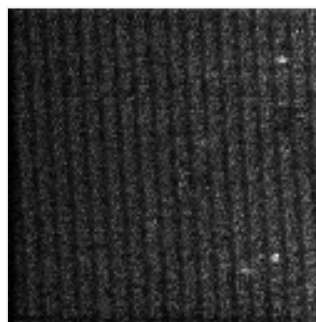
SIMS



²⁶CN⁻ 11 nm



²⁶CN⁻ 34 nm



²⁶CN⁻ 57 nm



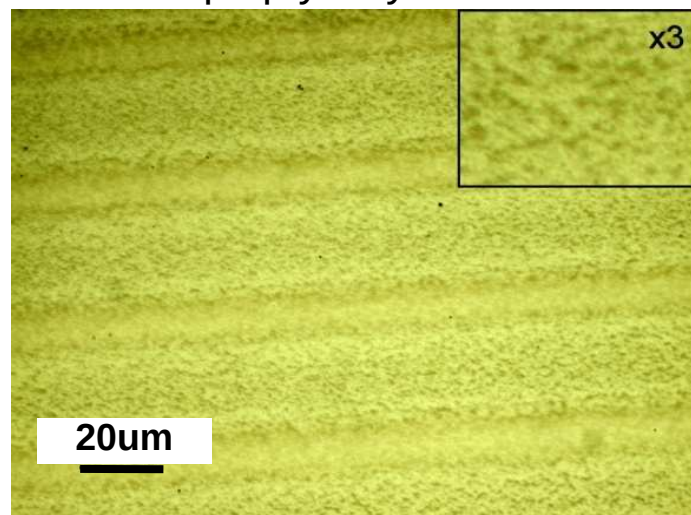
²⁴C₂⁻ 80 nm

Struktury cienkich warstwy mieszanin polimerów sprzężonych: odtworzenie chemicznego wzoru podłoża

polianilina + polistyren

Podłoże
Au : CH₃-SAM
25µm : 12.5µm

Mikroskop optyczny

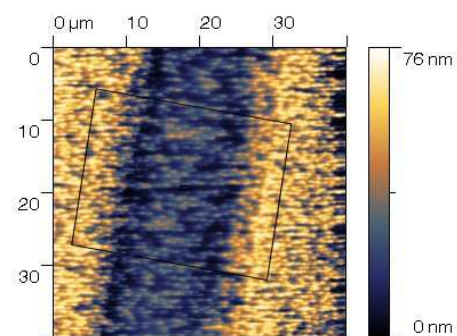


Skład roztworu:

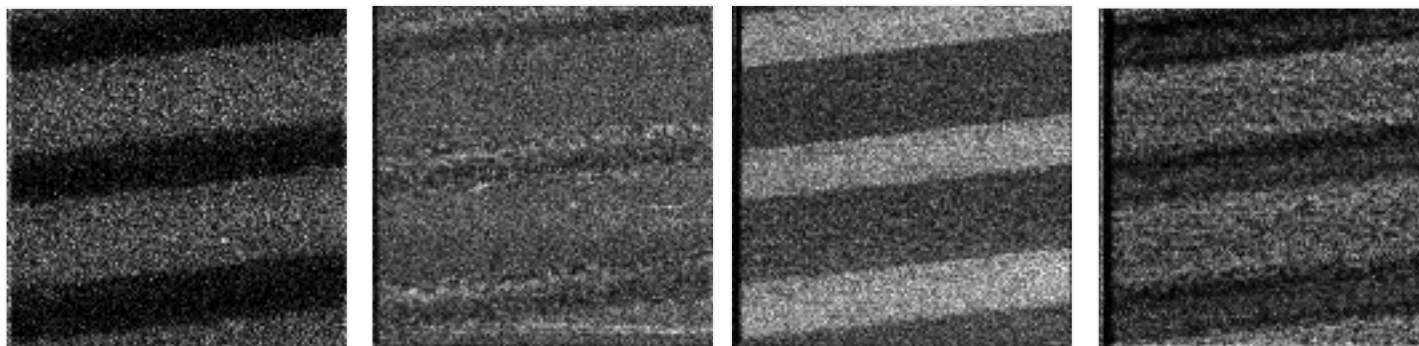
PANI(CSA) 6,9 mg/ml (PANI M_w = 5 kDa),

PS 10 mg/ml (PS M_w = 1,5 kDa), chloroform

AFM



Mapy SIMS



²⁶CN⁻ 9 nm

²⁶CN⁻ 27 nm

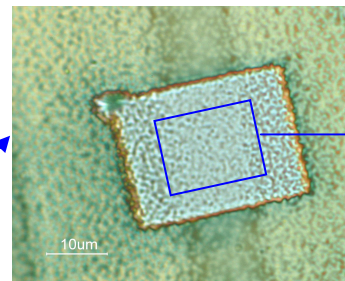
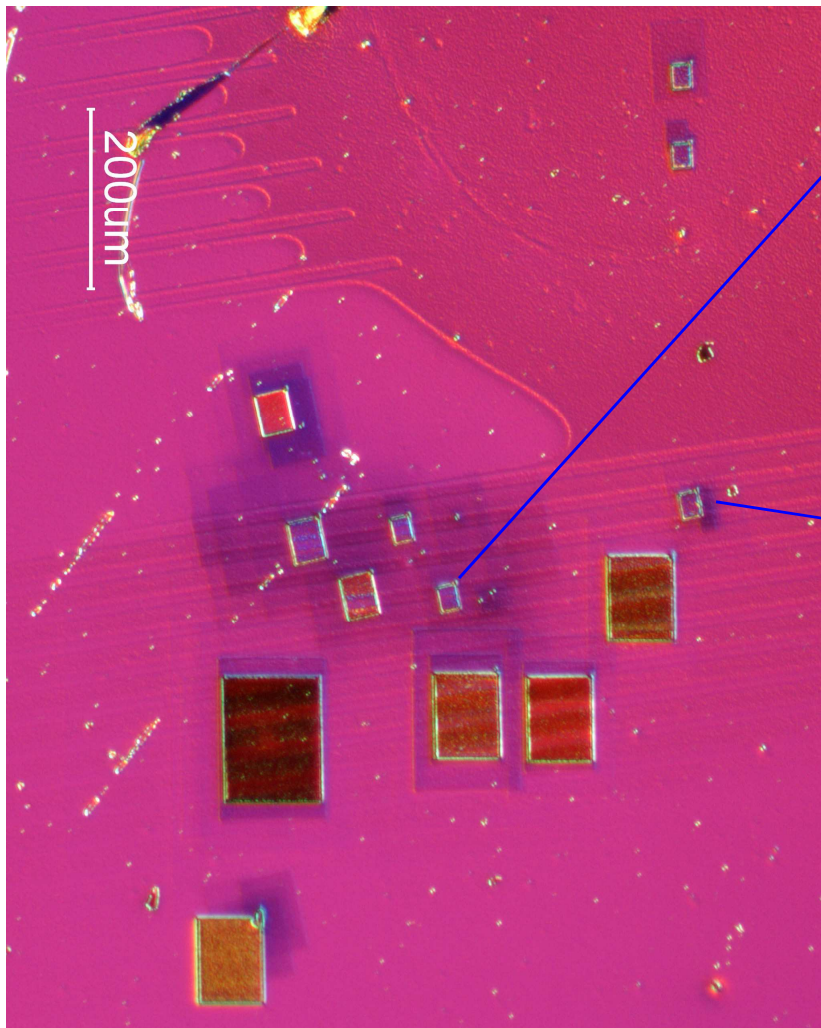
²⁶CN⁻ 46 nm

²⁶CN⁻ 64 nm

Struktury cienkich warstwy mieszanin polimerów sprzężonych: odtworzenie chemicznego wzoru podłoża

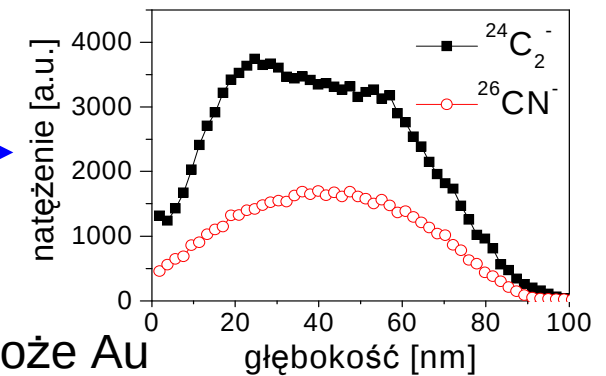
polianilina + polistyren

Obrazy mikroskopu optycznego

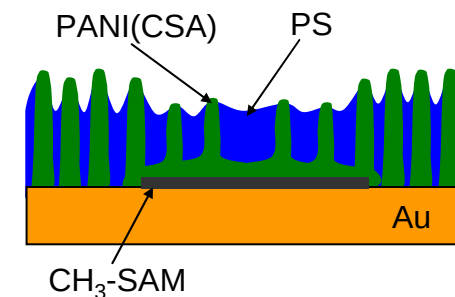
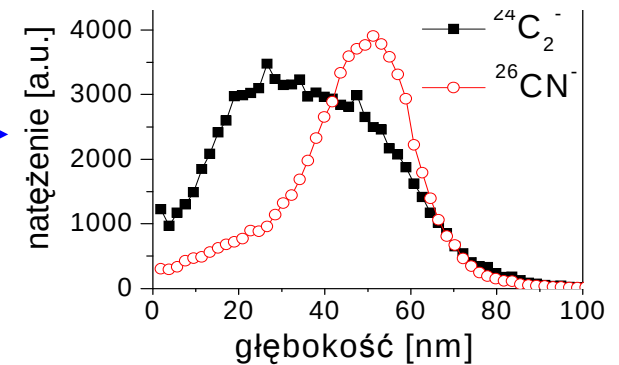
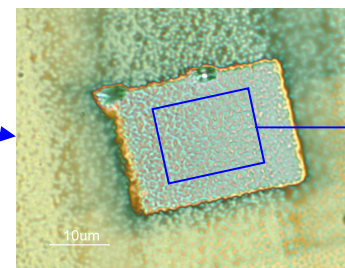


Podłoże CH₃

SIMS



Podłoże Au

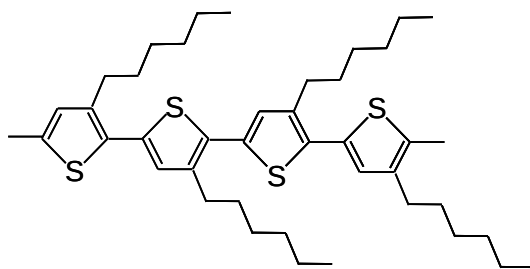


Struktury cienkich warstwy mieszanin polimerów sprzężonych:

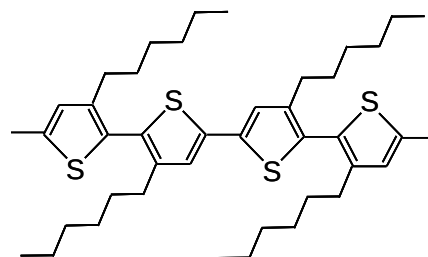
Poli(3-alkilotiofen)

konfiguracja

regularna



nieregularna

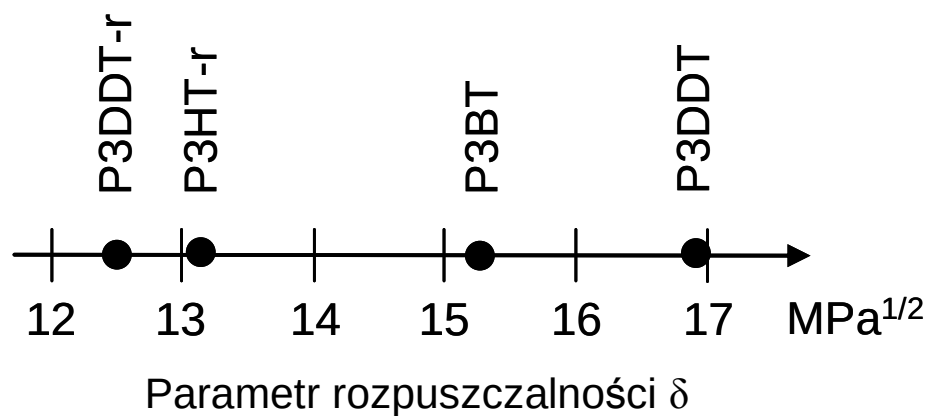


ogon-głowa : głowa-głowa
1:1

P3BT poli(3-butylofiofen) $[-C_4H_9]$

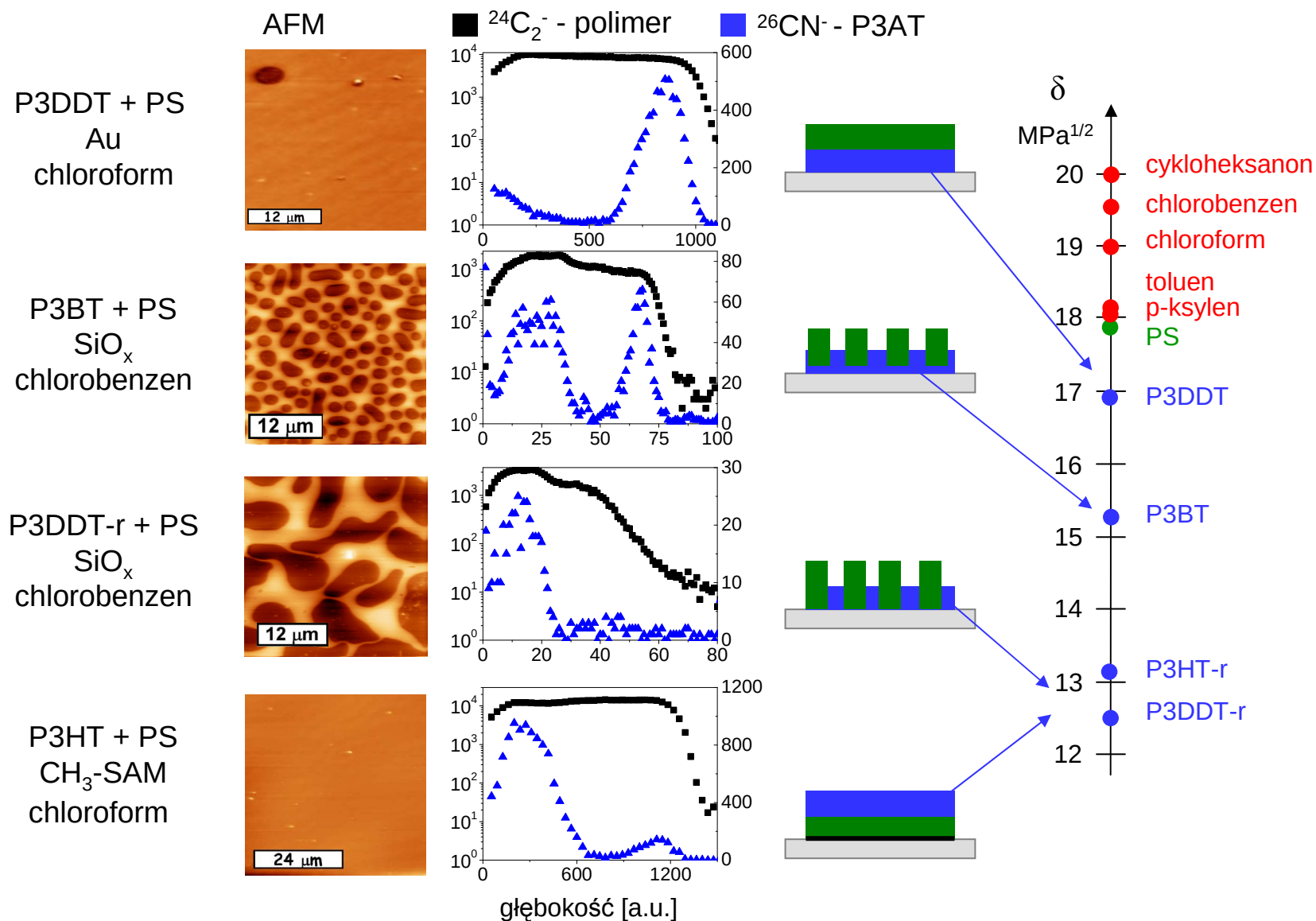
P3HT poli(3-heksylofiofen) $[-C_6H_{13}]$

P3DDT poli(3-dodecylofiofen) $[-C_{12}H_{25}]$



Struktury cienkich warstwy mieszanin polimerów sprzężonych:

poli(3-alkilotiofen) + polistyren

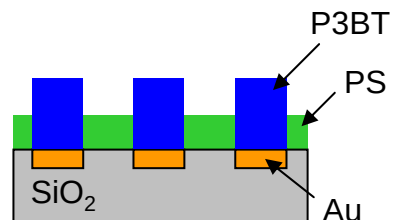
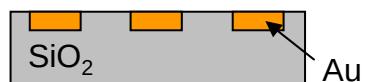


Struktury cienkich warstwy mieszanin polimerów sprzężonych: odtworzenie wzoru podłoża

poli(3-alkilotiofen) + polistyren

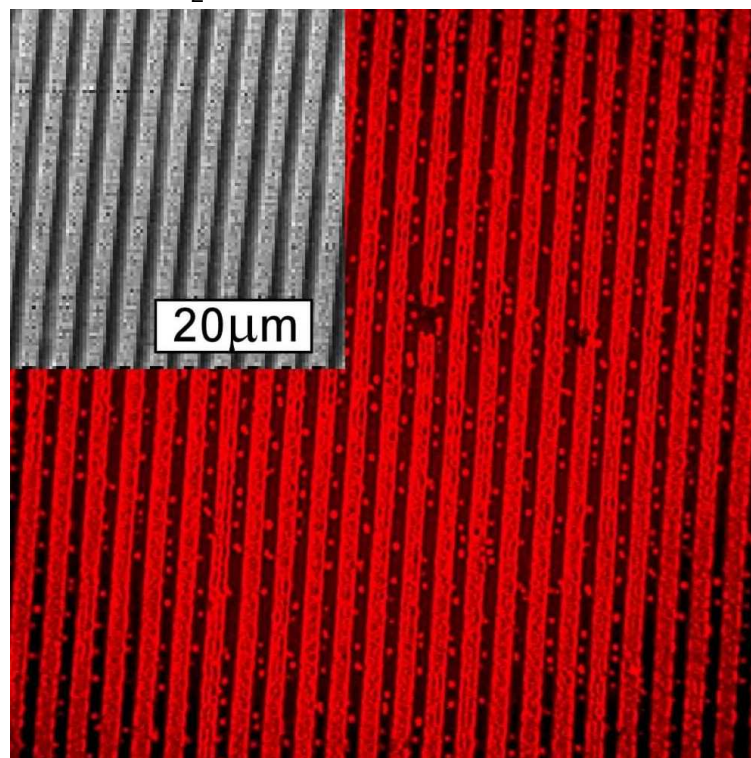
Podłoże wykonane
metodą fotolitograficzną

Au : SiO₂
2μm : 2μm

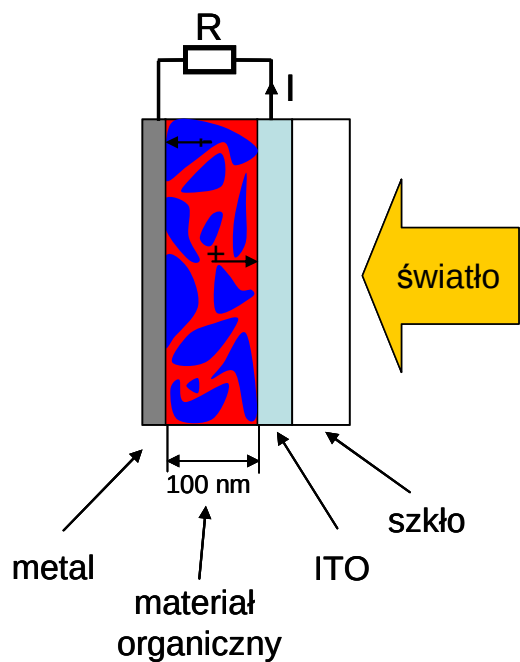


SIMS
²⁸Si⁻ - SiO₂

obraz mikroskopii
fluorescencyjnej

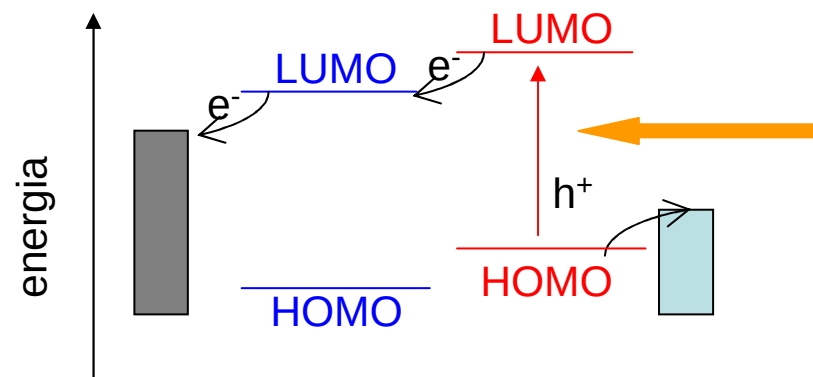


Struktura cienkich warstw polimerowych ogniw słonecznych

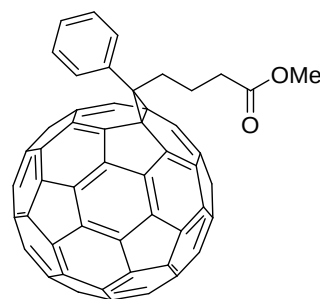


Procesy konwersji energii świetlnej na elektryczną:

- absorpcja i formowanie ekscytynu
- dyfuzja ekscytynu
- separacja ładunku
- transport ładunku do elektrod

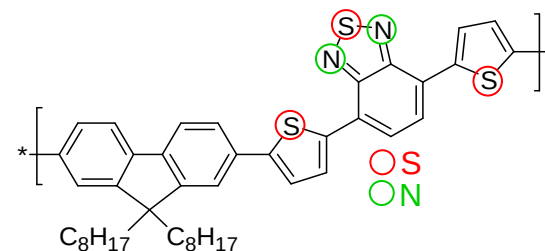


pochodna fullereu



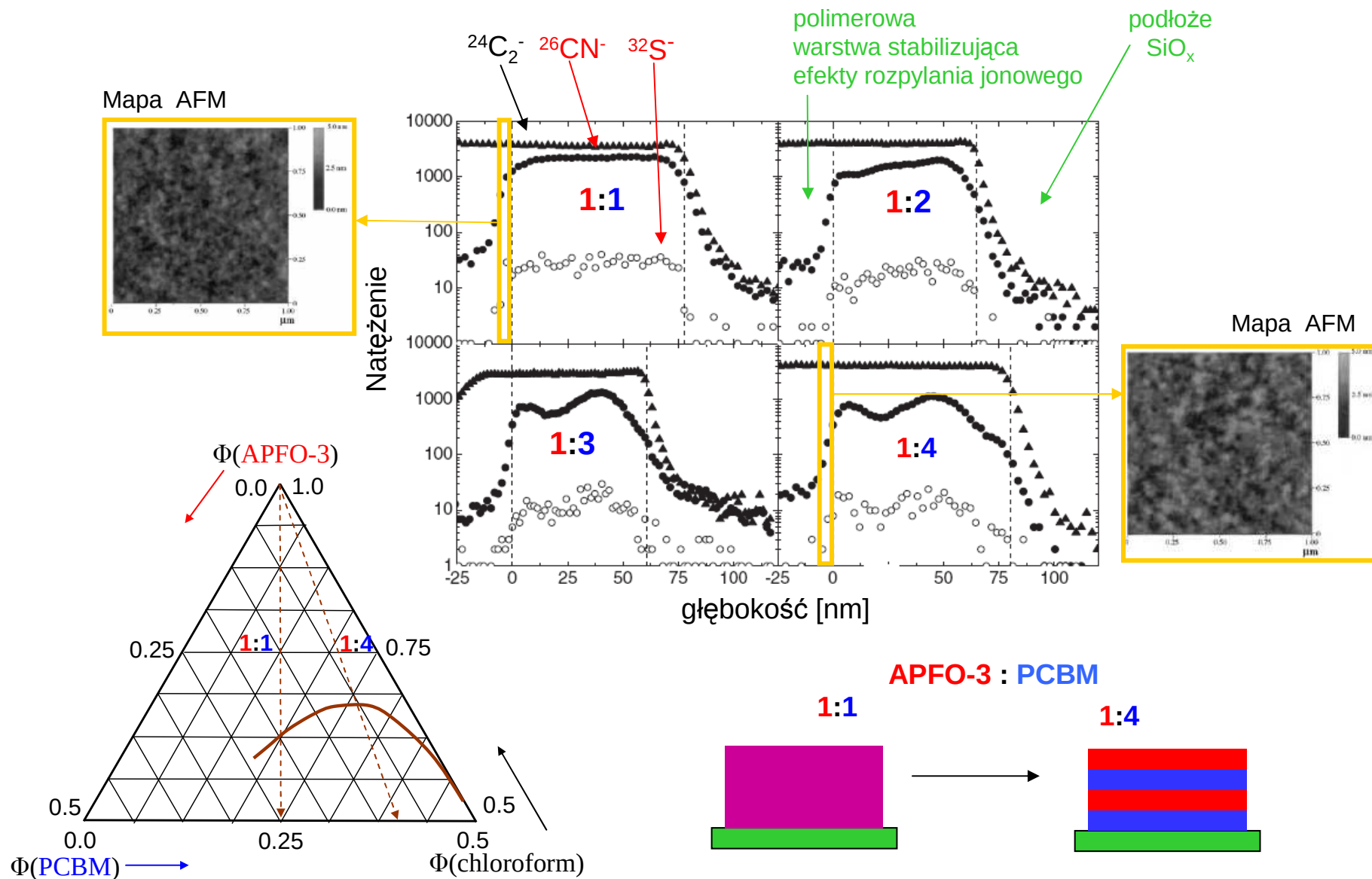
PCBM
„n”

kopolimer polifluorenowy



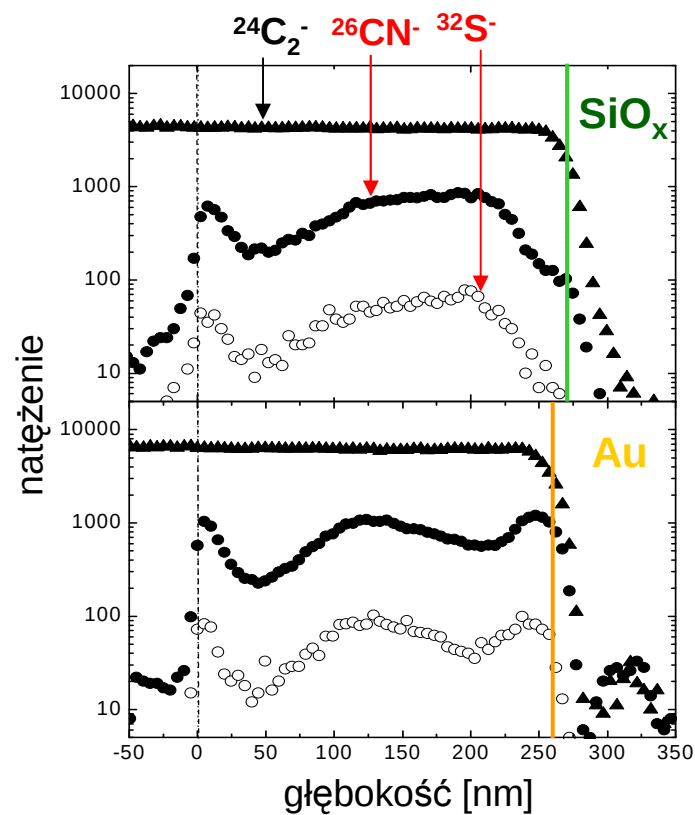
Struktury cienkich warstw polimerowych ogniw słonecznych

polifluoren + fulleren

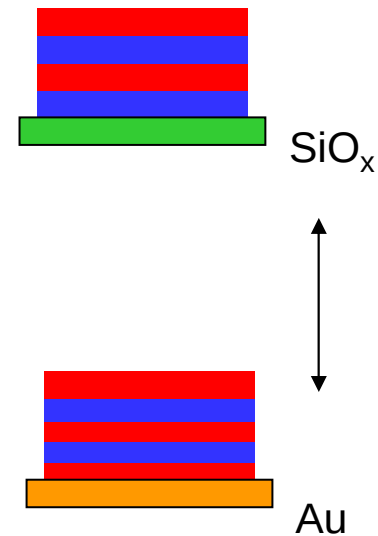


Struktury cienkich warstw polimerowych ogniw słonecznych

polifluoren + fulleren



APFO-3 : PCBM
1:4



Podsumowanie

Metoda SIMS pozwala obserwować ukryte struktury cienkich warstw polimerowych rozłożone względem głębokości oraz na płaszczyznach prostopadłych do niej pokazując trójwymiarową morfologię.

Metoda może być wykorzystywana do badań mechanizmów powstawania struktur w modelowych cienkowarstwowych mieszaninach polimerów poczynając od segregacji do przebudowy struktur wielowarstwowych.

Badania mogą być prowadzone bez konieczności izotopowego znaczenia składników mieszaniny umożliwiając kontrolę morfologii w wielu cienkowarstwowych układach polimerowych o znaczeniu aplikacyjnym.

Podziękowania



prof. dr hab. Andrzej Budkowski
dr Jakub Rysz
dr Joanna Raczkowska
dr Justyna Jaczewska



prof. dr hab. inż. Wojciech Łużny
dr inż. Jakub Haberko
mgr inż. Jadwiga Miśkiewicz-Włodarczyk



dr inż. Kazimierz Kowalski
dr inż. Józef Camra
dr inż. Jerzy Jedliński
dr hab. inż. Marek Nocuń



dr Ellen Moons
dr Cecilia Björström Svanström



dr hab. inż. Magdalena Hasik