

doi: 10.3969/j.issn.1007-9289.2013.01.008

# 不同介电质层对弹性体表面形貌的调控作用\*

王 斌, 徐欢欢, 周振婷

(南京师范大学 物理科学与技术学院, 南京 210023)

**摘 要:** 利用涂饰技术调控弹性体材料的表面形貌, 有助于提高表面材料的稳定性及相关器件的运行性能, 同时为微米级尺寸的图形制备提供参考。通过物理气相沉积法在弹性体 PDMS(聚二甲基硅氧烷)衬底表面分别沉积了  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{MgF}_2$  及  $\text{ZnS}$  三种介电质材料并对各形貌的形成进行了分析。结果表明, 通过在 PDMS 衬底表面蒸镀不同的介电质材料, 可以形成褶皱、龟裂及平坦的表面形貌; 通过光刻及软光刻技术在衬底表面预制具有周期性的凹状图形, 可以对褶皱、龟裂的方向进行调控, 使褶皱、龟裂等形貌呈有序性分布; 通过对比介电质材料在加热冷却过程中所受的应力与临界应力的关系, 可以方便地选择合适的介电质材料来制备所需的弹性体表面形貌。

**关键词:** 表面形貌; 物理气相沉积; 应力

中图分类号: TG174.4; TQ334 文献标识码: A 文章编号: 1007-9289(2013)01-0045-06

## Changes of Surface Morphology by Coating Different Dielectric Layers on Elastomeric Polymer

WANG Bin, XU Huan-huan, ZHOU Zhen-ting

(School of Physics Science and Technology, Nanjing Normal University, Nanjing 210023)

**Abstract:** Regulating the surface morphology of elastomer material by coating technology is benefit to improve the stability of the materials and the performance of the devices, as well as the fabrication of micro/nano patterns. In this paper, three dielectric materials ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgF}_2$  and  $\text{ZnS}$ ) are coated on polydimethylsiloxane (PDMS) by physical vapor deposition (PVD). The results indicate that wrinkles, cracks, and flat morphology are formed when different dielectric films are deposited on PDMS. The directions of wrinkles and cracks are determined by prefabricating periodic patterns on PDMS through lithography and soft lithography technology. By comparing the material stress during the process of heating and cooling with critical stress, suitable dielectric material can be easily chosen to prepare the materials with different surface morphologies.

**Key words:** surface morphology; physical vapor deposition(PVD); stress

### 0 引 言

褶皱、龟裂和平坦是自然界中三种最基本的表面形貌。通常我们见到的褶皱形貌有挤压的皮肤、失水的水果、起伏的水面等; 龟裂形貌则表现为干裂的地面、断裂的悬崖、老去的树皮等<sup>[1-2]</sup>。近年来, 为了进一步研究表面形貌的形成机理, 国内外报道了许多通过在弹性体聚合物表面沉积金属薄膜来获得褶皱、龟裂等表面形貌的研究

工作<sup>[3-9]</sup>。1998年, Whitesides<sup>[4]</sup>等人在聚二甲基硅氧烷(PDMS)衬底上沉积了一层 Au 薄膜制备了褶皱形貌, 并通过预制周期性图形获得了规则有序的褶皱形貌。2007年, Hendricks 等人<sup>[8]</sup>论证了褶皱可以被控制, 通过改变表面周期图形的大小, 褶皱形貌可以逐渐平坦化。2010年, Akogwu 等人<sup>[9]</sup>研究了 Au/Cr/PDMS 体系的龟裂机理, 随着金薄膜厚度的增长, 金薄膜发生形

收稿日期: 2012-11-01; 修回日期: 2012-12-28; 基金项目: \*教育部博士点基金(20093207110012)

作者简介: 王斌(1989-), 男(汉), 江苏江阴人, 硕士生; 研究方向: 光电薄膜材料与器件

网络出版日期: 2013-01-14 11:45; 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20130114.1145.008.html>

引文格式: 王斌, 徐欢欢, 周振婷. 不同介电质层对弹性体表面形貌的调控作用[J]. 中国表面工程, 2013, 26(1): 45-50.

变的临界应力不断减小,因而龟裂形貌开始加剧。2012年,李超荣等人<sup>[3]</sup>报道了褶皱形成的动态过程,随着温度的下降,可观察到 Pt/PDMS 薄膜体系由平坦到褶皱演化的过程。然而,大部分的研究工作都是基于金属/PDMS 薄膜体系的,介电质/PDMS 薄膜体系却很少有人研究。相对金属而言,介电质具有价格低廉、质量轻等优势。因而研究在 PDMS 衬底表面沉积介电质层来调控表面形貌,所具备的最大优势是能够以低成本、低功耗提升材料性能、增加材料功能<sup>[10]</sup>,并且此类研究在人造皮肤<sup>[11]</sup>、微透镜制造<sup>[12]</sup>、平板显示<sup>[13]</sup>等领域具有深远的应用前景。

文中研究了 3 种不同应力的介电质材料对 PDMS 表面形貌的调控作用,其中 ZnS、SiO<sub>2</sub> 为典型的压应力材料,MgF<sub>2</sub> 为典型张应力材料。通过在 PDMS 表面沉积不同特性的介电质材料,制备出了褶皱、龟裂、平坦三种表面形貌。此外,褶皱、龟裂的有序性及方向性则可以通过 PDMS 的表面结构来控制。最后,通过组合 2 种介电质形成多层膜系,得到了多层膜系中更加稳定清晰的褶皱、龟裂等形貌,分析了多层膜系对褶皱、龟裂的影响。

## 1 试验方法

### 1.1 PDMS 衬底及表面结构的制备

聚二甲基硅氧烷 (PDMS):Sylgard184 有机硅弹性体,美国道康宁公司产品,主剂和固化剂按质量比 10:1 混合并搅拌均匀,静置半小时脱去混合过程中产生的气泡,然后将混合物浇注在正性光刻胶模版上,最后在 65 °C 的恒温下加热固化约 3.5 h,冷却至室温,剥离固化的 PDMS 得到所需的图形模版,蒸镀不同介电质形成褶皱、龟裂等表面形貌,相关的制备流程如图 1 所示。

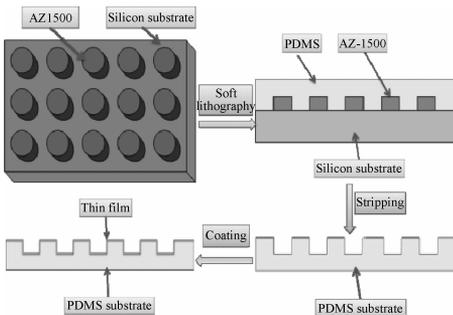


图 1 制备周期结构的薄膜/PDMS 体系示意图

Fig.1 Schematic of the fabrication process of patterned PDMS with coating films

正性光刻胶模版是通过光刻工艺制备的,使用的光刻胶为 AZ 1500,甩胶后光刻胶的厚度约为 2 μm。光刻的工艺条件为:100 °C 前烘 60 s;I 线曝光 38 s;AZ300MIF(2.38%)显影 60 s;去离子水清洗 30 s,120 °C 后烘 120 s。为了制备厚度均匀的 PDMS 衬底,文中对浇注后的模版进行甩胶(布胶转速为 150 r/s,匀胶转速为 500 r/s)。

### 1.2 沉积介电质层

选用 3 种常见镀膜材料,其中 ZnS、SiO<sub>2</sub> 为典型压应力材料,MgF<sub>2</sub> 为典型张应力材料。3 种介电质通过热蒸发的方式分别沉积到 PDMS(平坦区及图形区)表面,蒸镀前的真空度为  $6 \times 10^{-4}$  Pa。SiO、MgF<sub>2</sub> 和 ZnS 的蒸发速率分别约为 0.2 nm/s、0.25 nm/s、0.25 nm/s。在 SiO 的蒸镀过程中,充入了适当的氧气使真空度维持在  $2 \times 10^{-3}$  Pa 以防止材料失氧,并将蒸镀过程中的 SiO 氧化为 SiO<sub>2</sub>,各介电质层的厚度均通过晶振监测,厚度均为 50 nm。

### 1.3 样品的表征

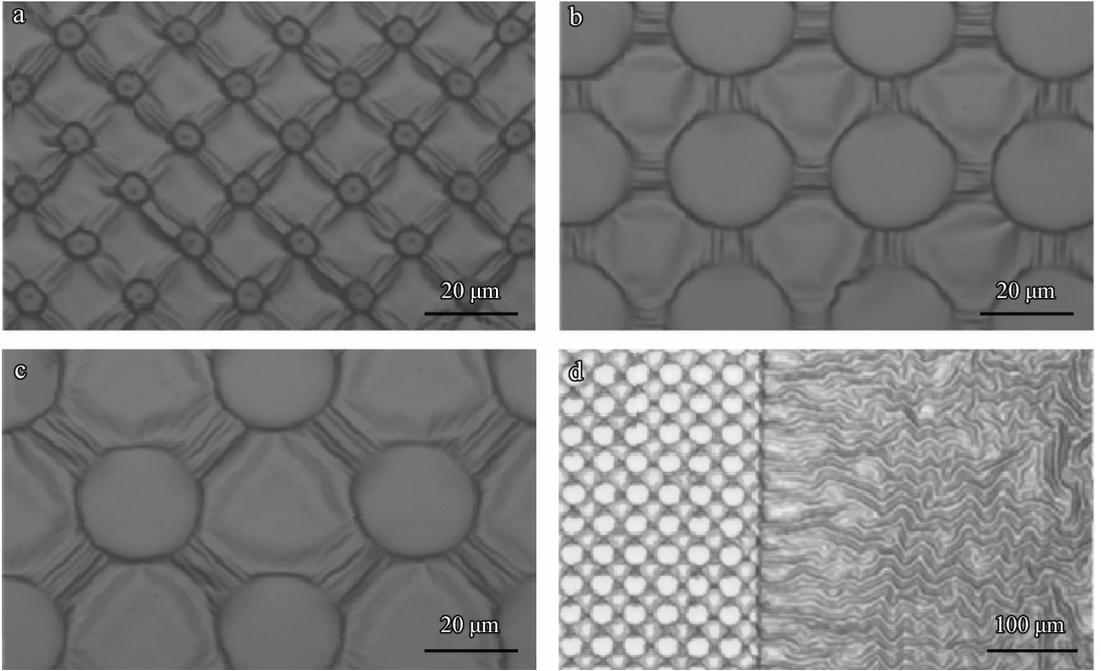
制备的 PDMS 表面图形结构有 3 种,结构 A 为半径 2 μm、周期 12 μm、三角排列的圆形凹坑,结构 B 为半径 15 μm、周期 60 μm、三角排列的圆形凹坑,结构 C 为半径 15 μm 周期、35 μm、四方排列的圆形凹坑。样品制备完成后,通过光学显微镜 (Leica DM 2500M) 和与之匹配的 CCD 对表面形貌进行观察、拍照,光滑的 PDMS 表面镀上不同介电质后呈现出褶皱、龟裂、平坦 3 种形貌。

## 2 试验结果与讨论

### 2.1 样品的结构及表面形貌

图 2 为单层 SiO<sub>2</sub> 蒸镀在 PDMS 三种结构上所形成的褶皱形貌。

从图 2(a)(b)(c)中,可以看到褶皱因受到不同排列方式的图形调控而具有不同的方向性。褶皱形成于最近邻的两个图形之间,通过控制图形的排列方式,可以实现调控褶皱条纹的方向(如水平、垂直及 45° 倾斜)。图 2(d)为 PDMS 衬底上图形区与平坦区镀上 SiO<sub>2</sub> 后的过渡形貌,图左边区域为图 2(b)的有序结构,图中间区域为图形到平坦的过渡区域,褶皱条纹由水平向正弦过渡,最后转变成右侧的无序复杂条纹。



(a)(b)(c) Wrinkled SiO<sub>2</sub>/PDMS of different periodic arrays (d) Transition from pattern to flat

图 2 蒸镀 SiO<sub>2</sub> 的 PDMS 表面褶皱形貌

Fig. 2 Optical microscope images of a wrinkling on PDMS substrate by coating SiO<sub>2</sub>

图 3 为单层 MgF<sub>2</sub> 蒸镀在 PDMS 三种结构上形成的龟裂形貌。图 3(a)和(c)为不同图形尺寸、不同周期三角排列的 PDMS 模版,蒸镀后龟裂均为 45 度方向。图 3(b)和(c)为相同图形、不同周期不同排列的 PDMS 模版,蒸镀后图 3(b)的龟裂为水平方向。因而,图形区的龟裂方向与图形的排列方式有关,而与图形的尺寸无关。图形作为膜层的缺陷容易发生龟裂具有引导龟裂方向的作用,图 3(d)为平坦到图形的过渡区域,右边图形区同图 3(b)相同,龟裂沿着图形呈规则性,左边区域为平坦区龟裂呈无性。

图 4 为单层 ZnS 蒸镀在 PDMS 三种结构上形成的平坦形貌,通过对比图形的排列方式及图形大小发现在微米级尺寸,图形区对平坦的表面形貌无显著影响。

图 5 为蒸镀多层膜后形成的光子晶体结构,对于 ZnS 与 SiO<sub>2</sub> 形成的多层膜系表现为褶皱形貌,褶皱条纹同样受到图形的影响而呈现出有序性(如图 5(a)(b)(c)),而 ZnS 与 MgF<sub>2</sub> 形成的多层膜系表现为龟裂的形貌且龟裂不受图形的影响呈现无序性(如图 5(d))。

## 2.2 多种表面形貌的形成分析

蒸镀单层介电质膜形成的表面褶皱主要取

决于压应力的作用<sup>[14-17]</sup>,蒸镀结束后,随着温度的降低,由 SiO<sub>2</sub> 材料本身及 PDMS 收缩产生的压应力开始作用在 SiO<sub>2</sub>/PDMS 体系并不断增大,当压应力超过临界应力时,SiO<sub>2</sub> 层就以褶皱的形式来释放剩余的压应力。由理论力学分析可得系统的临界应力为公式(1)所示<sup>[4]</sup>:

$$\sigma \approx 0.52 \left( \frac{E_f}{1-\nu_f^2} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \frac{E_{PDMS}}{1-\nu_{PDMS}^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

其中  $E$  为杨氏模量, $\nu$  为泊松比,下标  $f$  表示介电质薄膜,下标  $PDMS$  表示 PDMS 衬底。对于 SiO<sub>2</sub>/PDMS 体系, $E_f \approx 73 \text{ GPa}$ , $\nu_f \approx 0.16$ <sup>[18]</sup>, $E_{PDMS} \approx 20 \text{ MPa}$ , $\nu_{PDMS} \approx 0.48$ <sup>[3]</sup>。由公式 1 计算可得,临界应力  $\sigma_{crit} \approx 2.49 \times 10^8 \text{ Pa}$ 。

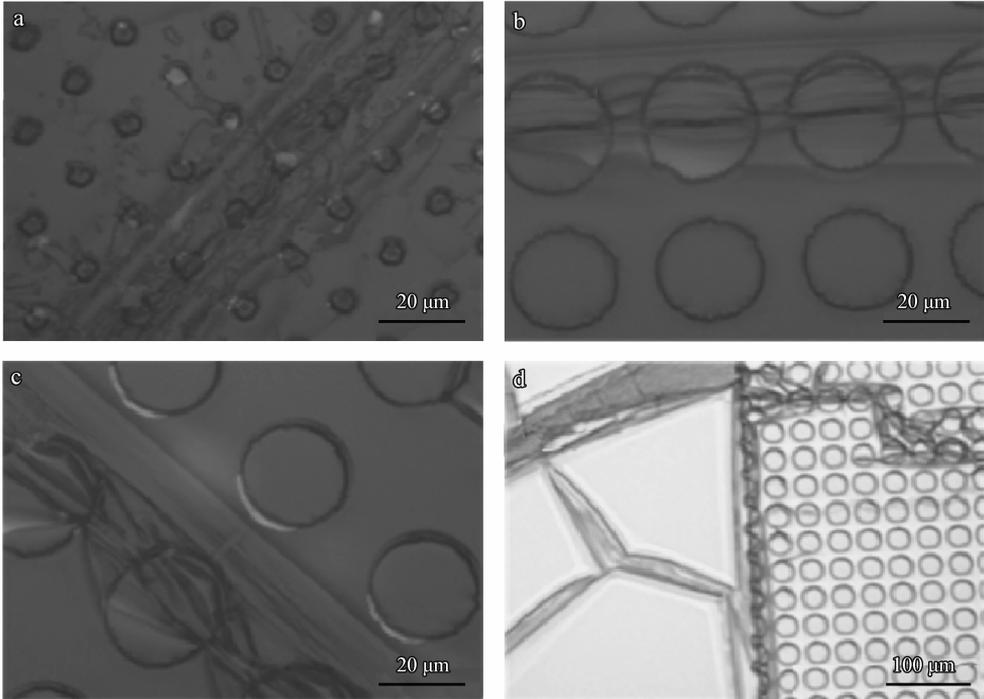
随温度下降产生的压应力为公式 2 所示:

$$\sigma_0 = \frac{E_f (\alpha_{PDMS} - \alpha_f) (T_D - T)}{1 - \nu_f} \quad (2)$$

其中  $\alpha$  为热膨胀系数, $T_D$  为蒸镀过程中的最高温度, $T$  为最终的室温值。PDMS 的热膨胀系数为  $3.0 \times 10^{-4} / ^\circ\text{C}$ ,SiO<sub>2</sub> 薄膜的膨胀系数约为  $0.7 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ , $T_D$  约为  $35 \text{ }^\circ\text{C}$ , $T$  约为  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ 。由公式(2)计算可得系统产生的压应力为  $\sigma_0 \approx 3.91 \times 10^8 \text{ Pa}$ ,超过了临界应力  $\sigma_{crit}$ ,因而在 SiO<sub>2</sub>/

PDMS 体系表面形成了无序的褶皱。有序的褶皱条纹则是通过预制图形来引导压应力的释放而形成的。

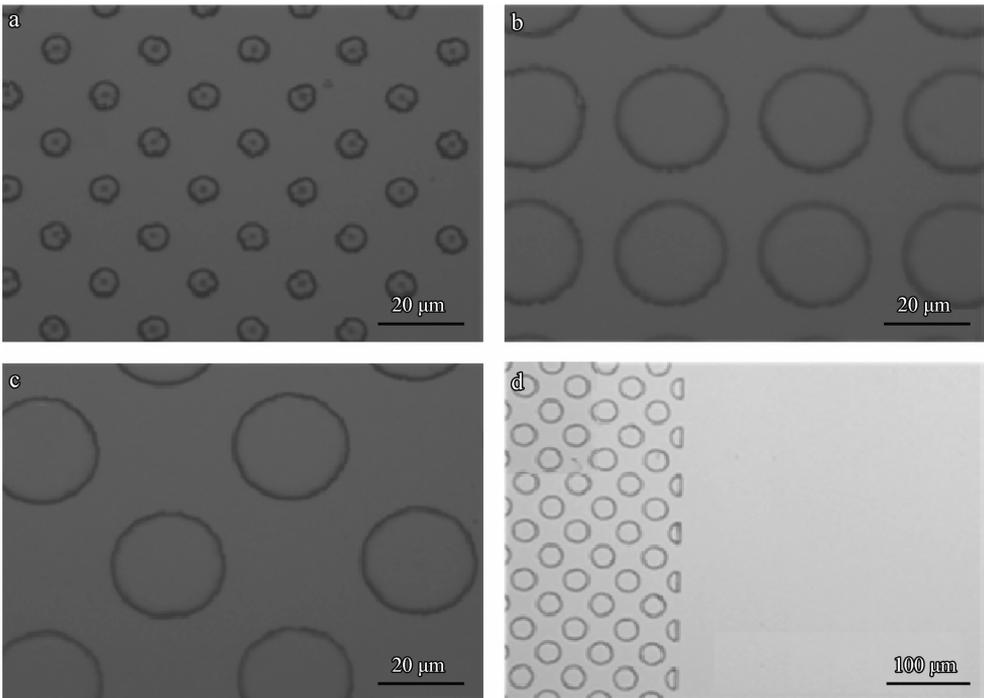
由图 2(a)(b)(c)可以看出,压应力沿着垂直于两个最近邻的凹状图形的连线方向释放,褶皱有序的出现在平行于图形的连线上。



(a)(b)(c) Cracked  $\text{MgF}_2$ /PDMS of different periodic arrays (d) Transition from pattern to flat

图 3 蒸镀  $\text{MgF}_2$  的 PDMS 表面龟裂形貌

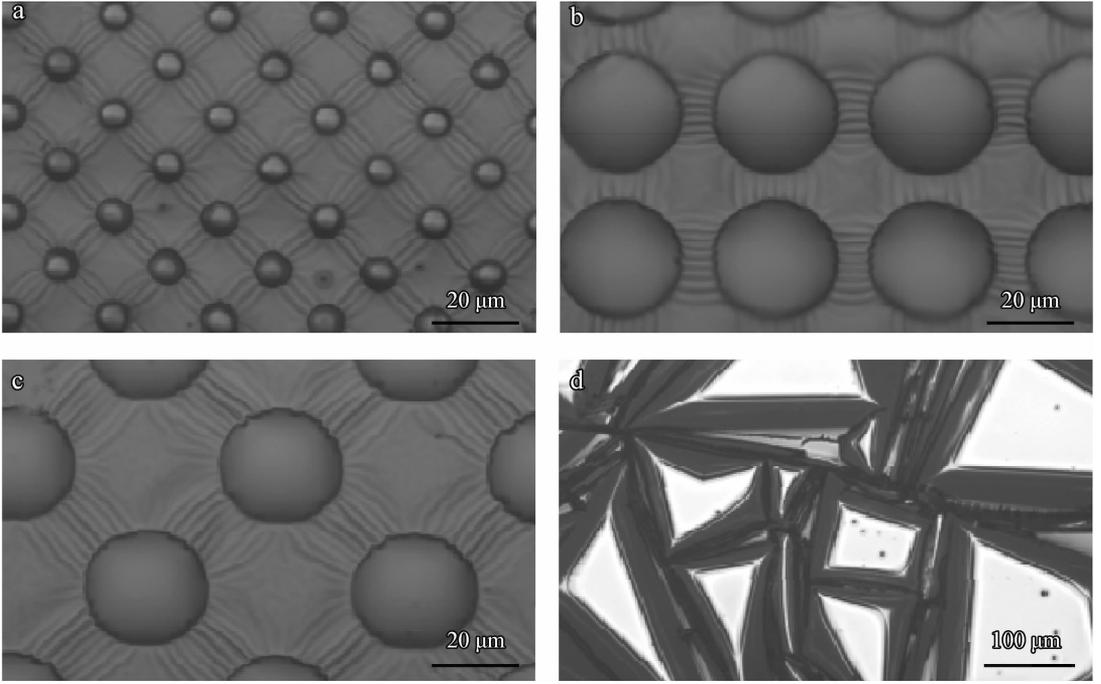
Fig. 3 Optical microscope images of a cracking on PDMS substrate by coating  $\text{MgF}_2$



(a)(b)(c) Flat  $\text{MgF}_2$ /PDMS of different periodic arrays (d) Transition from pattern to flat

图 4 蒸镀  $\text{ZnS}$  的 PDMS 表面平坦形貌

Fig. 4 Optical microscope images of a flattening on PDMS substrate by coating  $\text{ZnS}$



(a)(b)(c) 3.5 periods of ZnS(57.4 nm)/SiO<sub>2</sub>(87.1 nm) (d) 3.5 periods of ZnS(57.4 nm)/MgF<sub>2</sub>(98.4 nm)

图 5 多层膜系的褶皱和龟裂形貌

Fig. 5 Optical microscope images of wrinkles and cracks of multilayer film

蒸镀单层介电质膜形成的龟裂形貌主要取决于薄膜内应力及其他致脆因素的作用<sup>[19]</sup>。蒸镀结束后,随着温度的降低,MgF<sub>2</sub>/PDMS体系所受到的压应力不断增大,当压应力大于临界应力时,MgF<sub>2</sub>薄膜层就会发生形变。然而MgF<sub>2</sub>具有较低的断裂模量为49 MPa,当薄膜弯曲超过一定程度,膜层则会出现龟裂现象。此外,随着时间的推移,MgF<sub>2</sub>膜层内的张应力开始逐渐释放,加剧膜层的龟裂<sup>[17]</sup>。MgF<sub>2</sub>的杨氏模量及泊松比为 $E_f = 138.5 \text{ GPa}$ , $\nu_f = 0.27$ ,由公式(1)计算可得MgF<sub>2</sub>/PDMS体系的临界应力为 $\sigma_{crit} = 3.15 \times 10^8 \text{ Pa}$ 。MgF<sub>2</sub>的热膨胀系数为 $8.48 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ ,体系的温差约为 $15 \text{ }^\circ\text{C}$ ,由公式(2)计算可得体系所受到的压应力为 $\sigma_0 \approx 8.53 \times 10^8 \text{ Pa}$ 。在 $\sigma_0$ 大于 $\sigma_{crit}$ 一定程度的情况下,通过光学显微镜可以观察到部分区域的龟裂。

对于蒸镀ZnS出现的平坦形貌,ZnS/PDMS体系仍受到应力的作用,但体系受到的应力未达到形变的临界值。ZnS的杨氏模量为 $74.5 \text{ GPa}$ ,泊松比为 $0.29$ ,由公式(1)计算得到ZnS/PDMS体系的临界应力为 $\sigma_{crit} = 2.57 \times 10^8 \text{ Pa}$ 。ZnS的热膨胀系数约为 $6.6 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ ,体系温差约为 $15 \text{ }^\circ\text{C}$ ,由公式(2)计算可得体系所受到的压应力

为 $\sigma_0 \approx 4.72 \times 10^8 \text{ Pa}$ 。在蒸镀过程中,ZnS受热分解为Zn和S<sup>[20]</sup>,PDMS受到高温Zn颗粒的作用,衬底表面发生改性产生较大的缓冲层,使临界应力增大。对于ZnS/PDMS体系,当 $\sigma_0$ 远远大于 $\sigma_{crit}$ 时,在显微镜下能观测到明显的褶皱条纹<sup>[3]</sup>,然而根据理论值的计算, $\sigma_0$ 满足不了远远大于 $\sigma_{crit}$ ,因而显微镜下观测到的是如图4所示的平坦形貌。

为了使制备的褶皱、龟裂形貌具备一些新的特性,文中通过组合两种介电质在PDMS表面形成了多层膜的光子晶体结构,并在PDMS表面观察到如图5所示具有鲜明色彩的褶皱、龟裂现象。图中的颜色是由干涉所引起,文中依据公式(3)进行了设计:

$$\frac{1}{4}\lambda = n \cdot d \quad (3)$$

其中 $\lambda$ 为波长, $n$ 为介电质折射率, $d$ 为膜层厚度。在图5中,设定的 $\lambda$ 值为 $540 \text{ nm}$ ,ZnS的折射率为 $2.35$ ,SiO<sub>2</sub>的折射率为 $1.45$ ,MgF<sub>2</sub>的折射率为 $1.38$ 。由公式(3)计算得到的ZnS膜层厚度为 $57.4 \text{ nm}$ ,SiO<sub>2</sub>膜层厚度为 $93.1 \text{ nm}$ ,MgF<sub>2</sub>的膜层厚度为 $97.8 \text{ nm}$ 。图5(a)(b)(c)的多层结构为ZnS

(55.6 nm)/SiO<sub>2</sub>(85.3 nm)/ZnS(55.7 nm)/SiO<sub>2</sub>(86 nm)/ZnS(56.6 nm)/SiO<sub>2</sub>(86.4 nm)/ZnS(56.4 nm),形成的反射带为绿光波段,对比褶皱条纹、图形及平坦区颜色没有发生变化,由此各区域膜层厚度均匀,在蒸镀单层 SiO<sub>2</sub> 后并不会形成褶皱条纹,褶皱仍是在多层膜蒸镀结束后,随温度下降而产生的。有序的褶皱条纹由衬底图形调控,呈现平行、垂直等方向。图 5(d)的多层结构为 ZnS(57.7 nm)/MgF<sub>2</sub>(97.5 nm)/ZnS(57.8 nm)/MgF<sub>2</sub>(98.4 nm)/ZnS(57.7 nm)/MgF<sub>2</sub>(97.7 nm)/ZnS(57.5 nm),形成的反射带同样为绿光波段,龟裂的方向表现为无序性,随着膜层厚度的增加凹坑型的图形区趋向于平坦,因而图形对龟裂的调控较小。

### 3 结论

(1) 蒸镀单层介电质, SiO<sub>2</sub>/PDMS 表面形成了褶皱形貌,褶皱条纹的方向由图形排列方式决定; MgF<sub>2</sub>/PDMS 表面形成了龟裂形貌,龟裂的方向同样受到图形影响,沿图形开裂; ZnS/PDMS 表面形成了平坦形貌,整体形貌不受图形影响。

(2) 蒸镀多层介电质层, (ZnS/SiO<sub>2</sub>)<sub>3.5</sub>/PDMS 多层结构形成了褶皱,褶皱条纹清晰,方向仍受到表面图形的调控作用; 而蒸镀 (ZnS/MgF<sub>2</sub>)<sub>3.5</sub>/PDMS 多层结构形成了龟裂形貌且龟裂程度较深,受图形的调控作用较小。

(3) 可以通过选择蒸镀不同的介电质层,在 PDMS 表面制备具有相关应用价值的器件。

### 参考文献

- [1] Thalmann N M, Kalra P, Leveque J L, et al. A computational skin model: fold and wrinkle formation [J]. IEEE Transactions on Information Technology in Biomedicine, 2002, 6(4): 317-322.
- [2] Genzer J, Groenewold J. Soft matter with hard skin: from skin wrinkles to templating and material characterization [J]. Soft Matter, 2006(2): 310-323.
- [3] 李超荣, 徐庆, 鲁年鹏, 等. 柔性衬底/刚性薄膜应力褶皱有序结构形成的动态过程 [J]. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2012, 42: 934-940.
- [4] Bowden N, Whitesides G M, Evans A G, et al. Spontaneous formation of ordered structures in thin films of metals supported on an elastomeric polymer [J]. Nature, 1998, 393: 146-149.
- [5] 高永建, 张世堂, 邓智昌, 等. 激光熔覆高温自润滑覆层的裂纹成因与控制 [J]. 中国表面工程, 2011, 24(4): 13-18.
- [6] Volynskii A L, Bazhenov S, Lebedeva O V, et al. Mechanical buckling instability of thin coatings deposited on soft polymer substrates [J]. Journal of Material Science, 2000, 35: 547-554.
- [7] 赵小力, 董申, 孙涛, 等. 沉积在聚合物表面上的金属薄膜自发形成图案的实验研究 [J]. 电子显微学报, 2006, 12(6): 477-480.
- [8] Hendricks T R, Lee I. Wrinkle-free nanomechanical film: control and prevention of polymer film buckling [J]. Nano Lett, 2007(7): 372-379.
- [9] Akogwu O, Kwabi D, Midtun S, et al. Large strain deformation and cracking of nano-scale gold films on PDMS substrate [J]. Materials Science and Engineering B, 2010, 170(1/2/3): 32-40.
- [10] 涂铭旌, 欧忠文. 表面工程的发展及思考 [J]. 中国表面工程, 2012, 25(5): 1-5.
- [11] Wagner S, Lacour S P, Jones J, et al. Electronic skin: architecture and components [J]. Physica E, 2004, 25(2/3): 326-334.
- [12] Chan E P, Crosby A J. Fabricating microlens arrays by surface wrinkling [J]. Advanced Materials, 2006, 18(24): 3238-42.
- [13] Stephen R F. The path to ubiquitous and low-cost organic electronic appliances on plastic [J]. Nature, 2004, 428(29): 912-918.
- [14] Huang R, Suo Z. Wrinkling of a compressed elastic film on a viscous layer [J]. Journal of Applied Physics, 2002, 91(3): 1135-42.
- [15] Arnaud C, Stafford C M. Complex micropatterning of periodic structures on elastomeric surfaces [J]. Soft Matter, 2008, 4(12): 2360-4.
- [16] Takuya O. Ordering of microwrinkle patterns by compressive strain [J]. Physical Review B, 2004, 69(13): 132202-5.
- [17] Cai P G, Yu S J, Quan L Y, et al. An internal stress pattern in free standing films [J]. Physics Letters A, 2003, 312(1/2): 119-122.
- [18] 宋光德, 刘娟, 栗大超. 电容式微加工超声传感器的结构设计及仿真 [J]. 纳米技术与精密工程, 2005, 3(2): 156-159.
- [19] 王仁智. 工程金属材料/零件的表面完整性及其断裂抗力 [J]. 中国表面工程, 2012, 24(5): 55-57.
- [20] 唐晋发, 顾培夫, 刘旭, 等. 现代光学薄膜技术 [M]. 浙江: 浙江大学出版社, 2006: 238.

作者地址: 江苏省南京市栖霞区文苑路 1 号 210023  
 南京师范大学物理科学与技术学院  
 Tel: (025) 8371 9389-8332  
 E-mail: b\_in\_1@126.com