

ЛИТЕРАТУРА

1. C. Margvall, I. Rassweiler, J. Amer. Chem. Soc., 5, 1197, 1958.
2. В. В. Коршак, С. В. Рогожин, М. А. Виноградов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1962, 1973.
3. А. А. Берлин, А. А. Черкашина, Е. Л. Франкович, Е. М. Балабанов, Ю. Г. Асеев, Высокомолек. соед., 6, 832, 1964.
4. А. А. Берлин, Н. Г. Матвеева, Успехи химии, 29, 277, 1960.
5. Англ. пат. 114095, 114096, 1952.
6. Б. Д. Березин, Л. П. Шорманова, Высокомолек. соед., А10, 384, 1968.
7. Н. Inoue, J. Kida, E. Imoto, Bull. Chem. Soc. Japan, 38, 2214, 1965; 40, 184, 1967.
8. А. А. Тагер, Физико-химия полимеров, «Химия», 1968.
9. И. А. Туторский, С. Н. Новиков, Б. А. Догадкин, Успехи химии, 35, 191, 1966.
10. Л. П. Шорманова, Б. Д. Березин, Высокомолек. соед., А10, 1154, 1968.
11. Б. Д. Березин, Л. П. Шорманова, Высокомолек. соед., Б10, 784, 1968.
12. Б. Д. Березин, Л. П. Шорманова, Высокомолек. соед., А11, 1033, 1969.
13. К. Б. Яцимирский, Спектроскопические методы в химии комплексных соединений, «Химия», 1964, стр. 5.
14. К. Б. Яцимирский, Т. В. Малькова, Спектроскопические методы в химии комплексных соединений, «Химия», 1964, стр. 102.
15. Б. Д. Березин, Диссертация, 1966.
16. А. Н. Шляпова, Б. Д. Березин, Химия и химич. технология, 13, 1218, 1970.
17. Ю. А. Жуков, Б. Д. Березин, А. Н. Шляпова, И. Н. Соколова, Труды ИХТИ, вып. II, 52, 1969.

УДК 541.64 : 537.525

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ РАБОЧЕГО ГАЗА И КОНЦЕНТРАЦИИ ЭЛЕКТРОНОВ ПЛАЗМЫ БЕЗЭЛЕКТРОДНОГО ВЫСОКОЧАСТОТНОГО РАЗРЯДА В МЕТОДИКЕ ТРАВЛЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

Л. И. Безрук, Е. В. Лебедев

Травление в плазме безэлектродного высокочастотного (ВЧ) разряда является одним из основных способов подготовки органических полимерных материалов к электронно-микроскопическому исследованию. Как правило, в качестве рабочего газа используется кислород, поэтому широко распространенным является мнение, что эффект травления в такой плазме целиком обязан действию активированного разрядом кислорода [1]. Однако подобный эффект травления, равно как деструкции макромолекул ультраповерхностных слоев полимера с последующей сублимацией продуктов деструкции [2, 3] при условии их непрерывного отвода, имеет место и для других газовых сред (воздух, аргон, азот, криpton, ксенон).

Наличие такого эффекта в плазме инертных газов можно связать с электронно-ионной бомбардировкой поверхности полимера, а в кислородсодержащих средах с электронно-ионной бомбардировкой, инициирующей реакции окислительной деструкции.

Но контакт плазмы ВЧ-разряда с поверхностью полимера не дает права утверждать, что идет именно процесс травления в рамках того определения, которое существует в материаловедении, так как очень часто при этом в поверхностных, а иногда и в глубинных слоях полимера, могут происходить необратимые изменения, исказжающие действительную морфологическую картину.

В материаловедении под травлением [4] понимается специальная обработка поверхности твердого тела, имеющая следствием появление поверхностного рельефа и увеличение контраста между структурными составляющими, отражающими морфологические особенности исследуемых слоев.

В данной работе обсуждаются некоторые методические аспекты обработки полимеров в плазме линейного безэлектродного высокочастотного разряда (ЛБВР) в рамках существующего определения процесса травления в приложении к электронно-микроскопическим исследованиям морфологии полимеров.

Методика эксперимента

Для выяснения соотношения результатов воздействия на полимер плазмы ЛБВР в среде криктона и кислорода экспериментальная установка в отличие от описанных ранее [5] (кинетические данные были получены на установке, аналогичной описанной в [6]), имела конструкцию (рис. 1), позволявшую исключать напекание кислород-

да и других агрессивных газов из атмосферы. Спектрально-чистый инертный газ подавали из баллона в разрядную камеру под давлением 5—10 атм через игольчатый натекатель. Все уплотнения от баллона до разрядной камеры были выполнены из неорганических материалов и тренированы в течение нескольких дней. Помещение разрядной камеры в высоковакуумную полностью исключало проникновение в нее атмосферных газов. Конструкция собственно разрядной камеры позволяла исключить утечку из нее продуктов деструкции, либо регулировать эту утечку путем небольшой

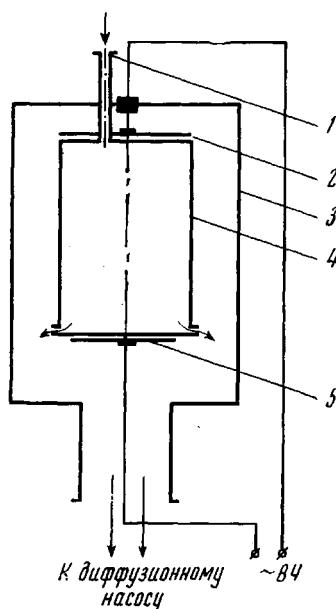


Рис. 1

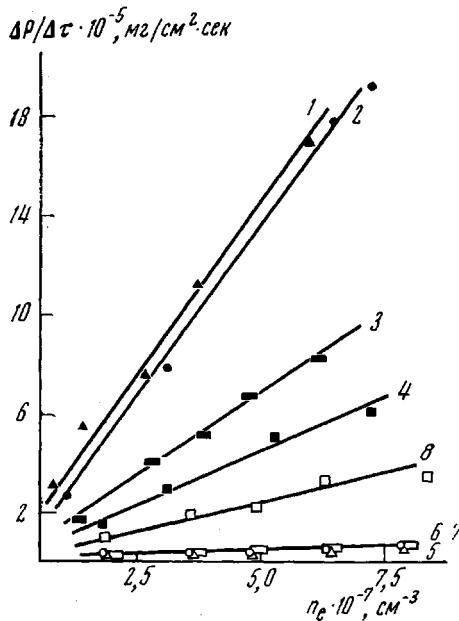


Рис. 3

Рис. 1. Схема получения плазмы ЛБВР, исключающая попадание в разрядную камеру кислорода из атмосферы:

1 — натекатель рабочего газа; 2, 5 — наружные электроды разрядной камеры; 3 — высоковакуумная камера; 4 — стеклянная разрядная камера, внутри которой размещаются кварцевые весы с полимерной пленкой

Рис. 2. Сравнительная диаграмма изменения веса полизтиленовых пленок при их обработке в газовом разряде в условиях замкнутого объема без отвода продуктов деструкции (1), в плазме криптона (2) и в плазме кислорода (3)

Рис. 3. Скорости потери веса полимерами в плазме газового разряда (при давлении плазмы $p = 7,5 \cdot 10^{-2}$ мм) полистилен (1, 5); капрона (2, 6); лавсана (3, 7) и фторопласта (4, 8); в плазме кислорода (1—4) и в плазме криптона (5—8)

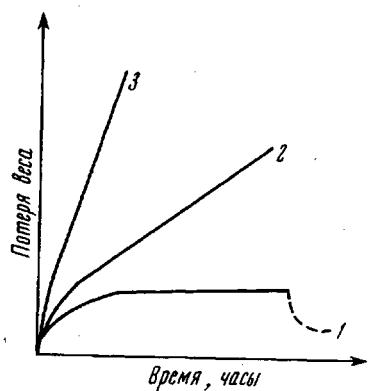


Рис. 2

разгерметизации. Последнее необходимо для создания условий, облегчающих сублимацию продуктов деструкции.

Измерение параметров плазмы ЛБВР проводили методом двойного электрического зонда [7]. Зонды размещали непосредственно вблизи исследуемого образца. Получаемые этим методом параметры позволяли оценивать и соответственно регулировать энергетическое воздействие (концентрацию и энергию электронов) на заданном уровне.

Результаты и их обсуждение

Наличие в плазме ЛБВР высокоэнергетических частиц (соизмеримых по энергиям с величиной энергии диссоциации ковалентных связей) обеспечивает непрерывный поток энергии к поверхности обрабатываемого полимерного образца. Передача ее носит, вероятно, дискретный характер ввиду ничтожных размеров носителей и их

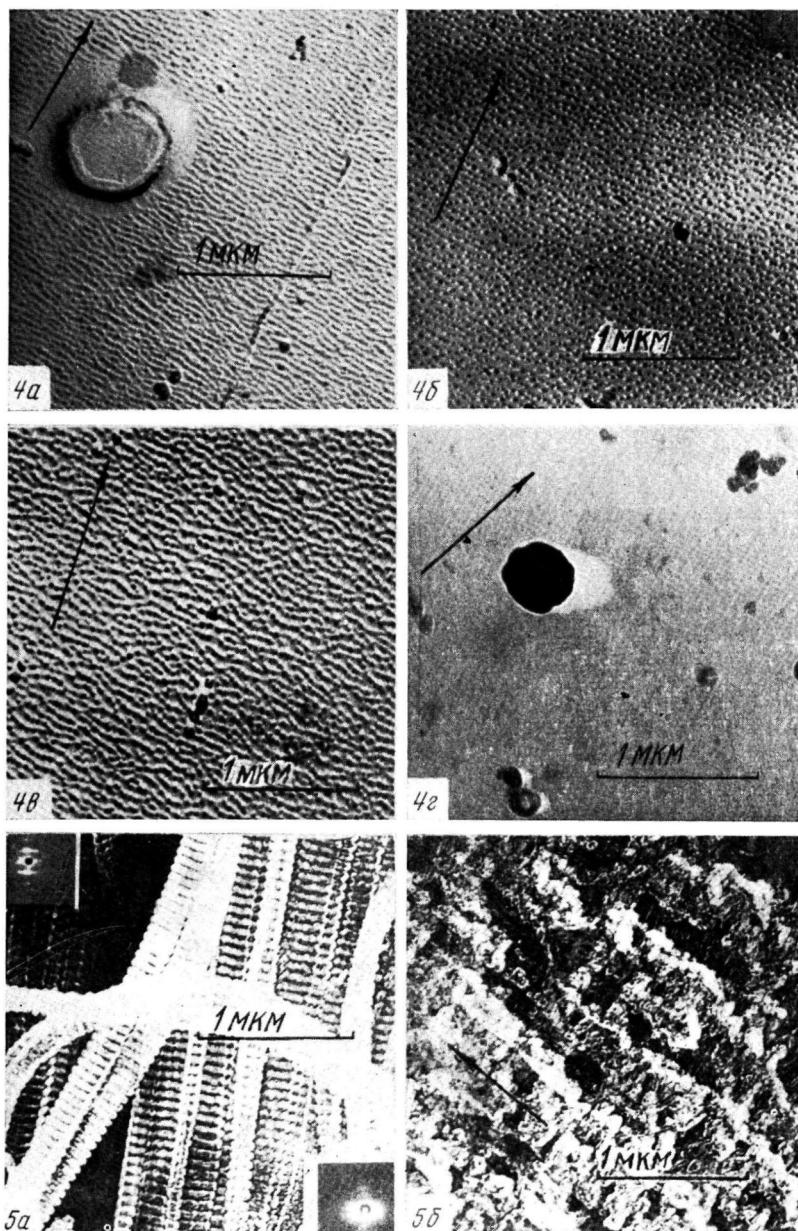


Рис. 4. Электронно-микроскопические снимки углеродных реплик с поверхности обработанной в плазме кислорода (а); криптона (б), аргона (в) и неподвергавшейся травлению лавсановой пленки (г)

Рис. 5. Электронно-микроскопические снимки платиново-углеродных реплик с поверхности обработанных в плазме ЛБВР волокон коллагена:
а — травление велось при оптимальных и б — в жестких условиях

сравнительно низкой концентрации (10^7 — 10^9 см^{-3}), что при определенных условиях вызывает локальную (глубиной порядка нескольких ангстремов) деструкцию макромолекул в ультраповерхностных слоях полимера [8].

Результаты обработки полистиленовых пленок в разрядной камере установки (рис. 1) позволили провести сравнительную оценку скорости уменьшения их веса. Из рис. 2 следует, что при обработке полистиленовых пленок в камере в условиях замкнутого объема (кривая 1, рис. 2) изменение веса полимерного образца по истечении некоторого времени становится неощущимым, что можно объяснить насыщением объема камеры продуктами деструкции полимера и увеличением скорости их обратной конденсации (на поверхность объекта исследования), которая в пределе становится соизмеримой со скоростью сублимации, т. е. устанавливается динамическое равновесие.

О наличии обратной конденсации в замкнутом объеме может свидетельствовать пунктирный участок кривой, изображающий «релаксацию» веса полимера после прекращения разряда.

Кроме того, на стенах разрядной камеры при этом наблюдали осажденный слой продуктов деструкции, количество которых, по-видимому, определяет разницу в исходном и конечном весе объекта исследования. Следует отметить, что характер кривой 1 не зависит от рабочего газа при обработке полимерных образцов в замкнутом объеме; в условиях же динамической эвакуации наблюдали значительное расхождение в скоростях потери веса «безкислородной» (криpton, кривая 2) и в кислородной плазме (кривая 3), хотя энергетические параметры плазмы сохранялись одинаковыми. Это может служить косвенным подтверждением различного характера процесса деструкции полимера в инертных и агрессивных средах. Однако для тех и других сохраняется общая зависимость: скорость потери веса пропорциональна концентрации электронов плазмы (рис. 3). (Энергия электронов при изменении их концентрации изменялась незначительно, менее чем на 0,5 эВ.) Химическая природа полимера явно влияет на «абсолютную» скорость потери веса полимера, при прочих равных условиях, как в кислородной, так и в некислородной (криптон) среде, хотя в инертных средах это различие для исследованных полимеров (за исключением тефлона) невелико. Это обстоятельство, подчеркивающее индивидуальность поведения полимера при взаимодействии с плазмой ЛБВР различных газов, является серьезным препятствием для универсального моделирования общего процесса взаимодействия плазмы ЛБВР с поверхностными слоями полимерных образцов.

Практика показывает, что при морфологических исследованиях необходимо стремиться к созданию наиболее мягких условий деструкции; поскольку определяющим является не скорость и время травления, а величина удаленного со всеми предосторожностями слоя и оптический контраст. Приведенные на рис. 4 электронно-микроскопические снимки показывают качественное сходство морфологических картин для обработанных и необработанных поверхностей. Травление проводили при одинаковых значениях параметров плазмы ЛБВР; снимки (а—в) получены при концентрации электронов $n_e = 2 \cdot 10^7 \text{ см}^{-3}$, во всех случаях снимали слой около 0,75 мкм (см. вклейку к стр. 1641).

Проведение травления в жестких условиях, при наличии высокой концентрации электронов плазмы, высокого давления ($> 5 \cdot 10^{-1} \text{ мм}$), вызывает сильный разогрев (вплоть до плавления) полимерных объектов. Критическое значение концентрации электронов $n_{e_{kp}}$, при котором имеет место это явление, зависит от расположения образца по отношению к месту возбуждения плазмы (предположительно это влияние пространственного потенциала плазмы [9] и непосредственное поглощение энергии поля за счет диэлектрических потерь); от состава газовой среды (присутствие кислорода снижает это значение); температурных переходов полимера и особенностей конструкции установки для травления. Для определения $n_{e_{kp}}$ использовали пленки испытуемого полимера толщиной 0,1—0,05 мкм, фиксируя значение $n_{e_{kp}}$ в момент их плавления. Травление вели при концентрации электронов 0,15 $n_{e_{kp}}$ и меньше, томографию [10] при 0,5 $n_{e_{kp}}$.

Вполне очевидно, что если энергетический баланс поддерживать на таком уровне, чтобы подводимой энергией хватало только на единичные микроакты, то общая структурная система полимера должна сохраняться. В противном случае для определенного режима травления имелась бы всегда одна и та же картина независимо от предыстории полимера, и этот факт имеет место при травлении полимера в жестких условиях ($0,7 n_{e_{kp}}$ и выше), в которых не только образцы с разной предысторией одного полимера, но и образцы различных полимеров имеют одинаковые «морфологические» картины, напоминающие морфологию аморфных полимеров. Мы считаем корректными такие условия, когда подвод энергии осуществляется в масштабах, превышающих минимальное значение, но достаточных для осуществления процесса деструкции макромолекул в ультраповерхностном слое. Однако при этом не должны иметь место структурные превращения в объеме полимера ниже сублимируемого слоя. Тогда информация, полученная из анализа электронно-микроскопических снимков реплик с поверхности полимеров, обработанных в плазме ЛБВР, будет объективно отражать особенности структурного строения полимеров. Критерием такой оценки является корреляция независимых дифракционных данных (малоугловое рассеяние

рентгеновых лучей или поляризованного света), полученных с полимерных объектов и дифракционных картин, полученных методом фраунгоферовой дифракции с электронно-микроскопических снимков [10]. В качестве тест-объекта, позволяющего оценить корректность результатов травления и использовать полученную морфологическую картину для расчета действительной кратности увеличения, можно предложить волокна коллагена. При правильно выбранных условиях травления должна проявиться исходная морфология с четко выраженным периодом 640 Å (рис. 5, а). Дифракционная картина, полученная методом фраунгоферовой дифракции от этого снимка (левый верхний угол), имеет характерные меридиональные рефлексы, присущие малоугловой рентгенограмме (правый нижний угол). В более жестких условиях травления структурно-морфологическая картина резко искажается (рис. 5, б).

Корректность морфологических картин в значительной мере зависит от условий отвода газообразных продуктов деструкции. В условиях замкнутого объема поверхностные слои полимера будут претерпевать значительные морфологические изменения, обусловленные обратной конденсацией. В динамических условиях отвода газообразных продуктов деструкции скорость потери веса зависит от производительности вакуумного насоса, обеспечивающего большую скорость «прокачки» рабочего газа при большей производительности (рис. 6).

Таким образом, процесс травления становится возможным и дает желаемое увеличение оптического контраста между структурными составляющими на поверхности полимерного образца, если в условиях низкого давления, облегчающего сублимацию с поверхности продуктов деструкции, подводить энергию в количествах, соизмеримых с энергией диссоциации химических связей, но не вызывающих нагревания поверхностных слоев полимера выше температур, соответствующих структурным переходам в полимере, и обеспечивать непрерывную эвакуацию продуктов деструкции из разряженного объема. В случае, если химическое взаимодействие молекул газа с поверхностью полимера, которое часто имеет место в плазме кислорода [11], является нежелательным, травление можно вести в среде инертного газа. В данной работе не рассматривается влияние энергии электронов и ионов плазмы ЛБВР, поскольку энергия электронов в описываемом устройстве изменялась лишь в интервале 4,3—5,0 эв, а энергия ионов плазмы была соответственно на два порядка меньше [7]. Однако следует отметить, что рекомбинация этих частиц на поверхности полимера может вносить в энергетический баланс вклад, соизмеримый со вкладом электронной компоненты и, кроме того, такая рекомбинация снижает электростатический заряд полимерного [12] объекта, обусловленный большой абсолютной подвижностью электронов.

Выходы

При осуществлении и регулировке процесса травления полимеров в плазме линейного безэлектродного высокочастотного разряда (ЛБВР), кроме контроля температуры полимера, необходима оценка концентрации и энергии электронов. Желательно проводить собственно травление при возможно более низком давлении ($5 \cdot 10^{-2}$ — $5 \cdot 10^{-3}$ мм) и максимально высокой скорости отвода продуктов деструкции полимера. Практика показывает, что абсолютная скорость изменения линейных размеров образца полимера для оптимального травления не должна превышать 5 Å/сек (разумеется, не за счет уменьшения скорости отвода продуктов деструкции), что соответствует скорости потери веса $(8\text{--}9) \cdot 10^{-2}$ мг/см² сек. При прочих равных условиях (с точки зрения корректности морфологической информации) для полимеров, чувствительных к окислительной деструкции, имеет смысл вести травление в плазме ЛБВР и инертного газа.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила в редакцию
6 III 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Jakopic, Electron Mikroscopy, 1, 559, 1960.
2. B. J. Spitt, Faserforsch. und Textiltechn., 18, 161, 1967.
3. Л. И. Беэрук, Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., А13, 1905, 1971.
4. Физический энциклопедический словарь, т. 5, «Советская энциклопедия», 1966, стр. 194.
5. М. Р. Киселев, Э. И. Евко, В. М. Лукьянович, Заводск. лаб., 32, 201, 1966.
6. В. С. Твердохлеб, М. Ю. Кучкина, В. В. Анюхин, Л. И. Беэрук, Сб. Исследование в области химии и технологии синтетических волокон, Киев, 1971, стр. 43.

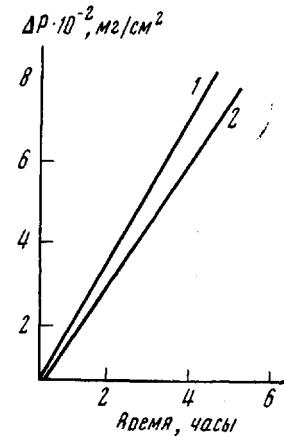


Рис. 6. Изменение веса полизтиленовой пленки в плазме криптона при геометрической скорости откачки (100) (1) и 3,3 л/сек (2) (давление поддерживали на уровне $7,5 \cdot 10^{-2}$ мм измениением скорости натекания рабочего газа)

7. Методы исследования плазмы, под ред. Лохте-Хольтгревена, «Мир», 1971, стр. 487.
8. Г. Шиммель, Методика электронной микроскопии, «Мир», 1972, стр. 67.
9. С. М. Левитский, Ж. техн. физики, 27, 1001, 1957.
10. Ю. С. Липатов, Л. И. Безрук, М. П. Носов, А. П. Очкевичский, Т. С. Мельник, Докл. АН УССР, 1972, серия Б, № 9, 829.
11. R. H. Hauser, I. V. Pascale, T. De Benedictis, P. M. Rentseps, J. Polymer Sci., A3, 2205, 1965.
12. G. M. Anderson, Wm. N. Maver, G. K. Wenne, J. Appl. Phys., 33, 2991, 1962.

УДК 541.64:542.954

О ВОЗМОЖНОСТИ РАСЧЕТА КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ДИНАМИЧЕСКОГО ТЕРМОХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

В. П. Рыбачук, Т. И. Кадурина, С. И. Омельченко

В работах [1, 2] показана возможность и целесообразность температурного исследования поликонденсационных процессов методом динамического термохимического анализа (ДТХА) — по изменению химического состава системы при нагревании с постоянной скоростью — и высказано предположение о принципиальной возможности кинетического обсчета данных. Экспериментальная проверка, выполненная на

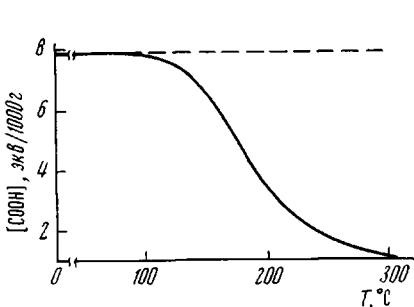


Рис. 1

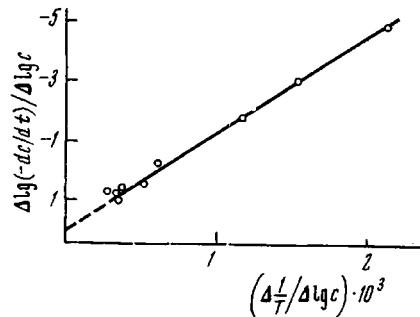


Рис. 2

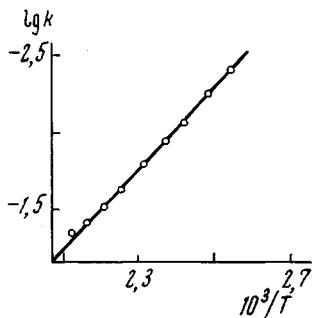


Рис. 3

Рис. 1. Полимерма ДТХА полиэтерификации эквимольной смеси адипиновой кислоты и диэтиленгликоля при скорости нагревания $1,05 \pm 0,05$ град/мин в атмосфере CO_2

Рис. 2. Линейная интерпретация полимермы (рис. 1) по уравнению Фримэна и Кэрролла

Рис. 3. Зависимость $\lg k$ от обратной температуры полиэтерификации

примере полиэтерификации в расплаве адипиновой кислоты и диэтиленгликоля (рис. 1), подтвердила справедливость этого предположения.

Для расчетов был использован метод Фримэна и Кэрролла [3], разработанный применительно к динамическому термогравиметрическому анализу. Метод позволяет по экспериментальным полимермам рассчитывать порядок n , эффективную энергию активации E и константу скорости процесса k . Основное уравнение

$$\frac{\frac{E}{R} \Delta \frac{1}{T}}{\Delta \ln c} = \frac{\Delta \ln \left(-\frac{dc}{dt} \right)}{\Delta \ln c} - n$$