

УДК 541.64:539.21

НЕСТАЦИОНАРНЫЕ ПРОЦЕССЫ В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ, ФОРМИРУЕМЫХ ЛАЗЕРНЫМ РАСПЫЛЕНИЕМ ПОЛИМЕРОВ В ВАКУУМЕ

Красовский А. М., Толстопятов Е. М., Гракович П. Н.

Исследованы физико-химические процессы, приводящие к стабилизации свойств тонких пленок, формируемых лазерным распылением полимеров в вакууме. Показано, что доминирующими являются процессы постполимеризации молекулярных фрагментов и структурной перестройки в пленках.

Современные способы формирования тонких полимерных пленок и покрытий, основанные на плазменной, электронно-, ионно-, фото- и термостимулированной полимеризации [1–3], лазерном, электронно- и ионно-лучевом распылении полимеров в вакууме [4–7], позволяют получать тонкопленочные системы с широким спектром свойств, которые эффективно используются в ряде областей техники. Однако широкое внедрение тонких полимерных пленок в практику сдерживается рядом обстоятельств, одним из которых является недостаточная стабильность их эксплуатационных характеристик. Исследования пленок, полученных плазмохимическим синтезом из низкомолекулярных органических соединений, показали, что основной причиной нестабильности являются процессы присоединения к свободным радикалам и ненасыщенным связям атомарного кислорода и гидроксильного радикала, проникающих в пленку из атмосферы [1, 8–10]. В результате этих реакций возрастаёт полярность полимера, что приводит к изменению его свойств, прежде всего диэлектрических и поверхностных. Однако такой механизм установлен лишь для пленок на основе неполярных или слабополярных полимеров и плазмохимических и радиационно-стимулированных полимеризационных процессов. В то же время в пленках с принципиально иным химическим строением и в пленках, полученных распылением полимеров в вакууме, нестационарные процессы практически не изучены.

Цель настоящей работы – изучение нестационарных процессов, протекающих в тонких пленках, формируемых лазерным распылением полярных полимеров в вакууме, и их влияния на свойства тонкопленочных систем.

В качестве исходных материалов использовали полихлортрифтетилен (ПХТФЭ) – ГОСТ 13744-76, поликарбонат (ПК) – ТУ 6-05-211-938-74, полисульфон (ПСФ) – ТУ 6-05-211-939-80. Пленки формировали по методике [5] на подложках из алюминия, меди, ПТФЭ, а также на подложках с тонкопленочными покрытиями из хрома, меди, алюминия. Толщину пленок измеряли микроинтерферометром МИИ-4. ИК-спектры пленок, отделенных от подложки путем вытравливания металлического подслоя, снимали на спектрометре UR-20. Диэлектрические характеристики определяли измерителем емкости Е8-4 на частоте 1000 Гц. Для регистрации свободных радикалов в пленках использовали радиоспектрометр РЭ-1306.

Несмотря на сложный состав продуктов деструкции полимеров [11, 12], материал формируемых пленок химически подобен исходным полимерам. Характер ИК-спектров (рис. 1) свидетельствует о несшитой или слабосшитой молекулярной структуре пленок, что отличает их от большинства пленок, формируемых плазмохимической и радиационно-стимулированной полимеризацией. Свеженанесенные пленки растворимы во многих органических растворителях, в том числе в тех, в которых исход-

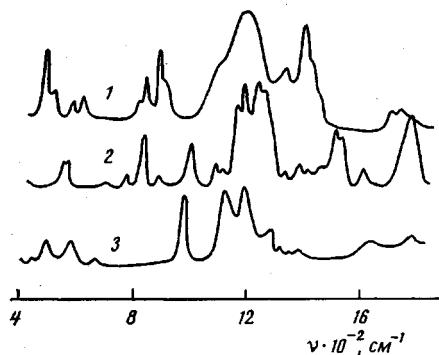


Рис. 1

Рис. 1. ИК-спектры пленок ПСФ (1), ПК (2) и ПХТФЭ (3), полученных лазерным распылением

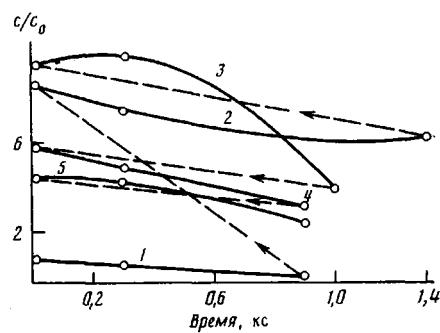


Рис. 2

Рис. 2. Изменение концентрации свободных радикалов в пленках ПК в процессе ступенчатого нагревания. $T=230$ (1), 313 (2), 333 (3), 353 (4) и 393 К (5). Стрелками показана последовательность нагревания образцов

ные полимеры нерастворимы. Это подтверждает вывод о несшитой молекулярной структуре материала пленок.

Установлено, что степень ионизации продуктов распыления не превышает 10^{-6} , т. е. молекулярный поток формируется из электрически нейтральных частиц. В то же время по данным ЭПР-спектроскопии формируемые пленки содержат свободные радикалы, строение и концентрация которых зависят от условий формирования. Увеличение температуры поверхности конденсации и снижение скорости осаждения приводят к уменьшению концентрации радикалов. Так, снижение скорости нанесения пленок ПК на подложку из ПТФЭ с 230 до 5 $\text{нм}/\text{с}$ приводит к 400-кратному уменьшению концентрации свободных радикалов.

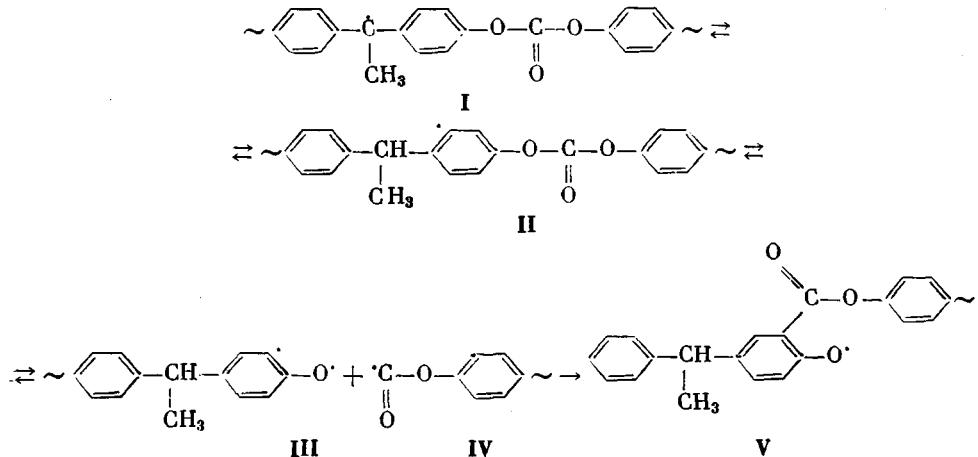
Статистический характер деструкции полимеров является причиной того, что в потоке продуктов распыления наряду с бирадикалами концевого типа присутствуют и более сложные свободнорадикальные структуры с неспаренными электронами не только на концах, но и в середине молекулярного фрагмента, образованные путем отрыва боковых групп. Физико-химические процессы в конденсатах, сформированных из таких молекулярных фрагментов, существенно зависят от химического строения последних. Наибольшей реакционной способностью обладают осколки ненасыщенных линейных полимеров типа ПХТФЭ, срединные радикалы которых легко трансформируются в концевые в ходе диссоциации, например, по механизмам, описанным в работе [13]. В то же время в ароматических полимерах радикальные фрагменты с неспаренным электроном при атоме углерода, связывающем фениленовые группы, могут быть весьма стабильны вследствие возможности делокализации электрона и стericеских препятствий для участия в реакциях присоединения [14].

Взаимодействие активных молекулярных фрагментов при их конденсации на твердых поверхностях приводит к росту молекулярной массы конденсата. Поскольку возможность ионных и ион-радикальных процессов исключена из-за электрической нейтральности молекулярного потока и отсутствия условий для ионной диссоциации в конденсате, особенности химического строения пленок определяются свободнорадикальными реакциями. Относительная интенсивность поверхностных радикальных процессов определяется временем жизни фрагментов на поверхности и их подвижностью. Непрореагировавшие на поверхности фрагменты покрываются последующими слоями конденсата и оказываются «замороженными» в твердой матрице пленки. Такой механизм объясняет отмеченную выше зависимость концентрации свободных радикалов в свеженанесенных пленках от температуры конденсации и скорости нанесения.

Процесс взаимодействия свободных радикалов продолжается и в объеме

ме сформированной пленки, однако скорость его на много порядков ниже скорости поверхностных процессов, и также зависит от свойств молекулярной цепи (гибкости, подвижности). Так, если выдержка в нормальных условиях пленок ПХТФЭ с относительно гибкой молекулярной цепью в течение 700 кс приводит к двукратному снижению концентрации свободных радикалов, то в пленках ароматических полимеров ПК и ПСФ изменений в спектрах ЭПР не наблюдалось даже после выдержки в течение 30 Мс.

Увеличение температуры ускоряет релаксацию свободных радикалов в пленках ПХТФЭ и дает начало процессу снижения их концентрации в пленках ПК и ПСФ. По-видимому, в последних это вызвано снижением термодинамической стабильности системы со срединным радикалом, в результате чего возрастает вероятность локализации неспаренного электрона в местах, свободных от стерических препятствий для взаимодействия и последующих реакций молекулярных фрагментов между собой. При этом для пленок ПК и ПСФ не подтверждается механизм «тушения» активности путем присоединения к активным центрам кислорода и гидроксила, диффундирующих в объем пленки из атмосферы. В пользу этого вывода свидетельствуют, во-первых, отсутствие изменений формы спектров ЭПР, характерных для перекисных радикалов, и во-вторых, отсутствие изменений ИК-спектров, в том числе в областях 1700 и 3400 см⁻¹ (колебания групп C=O и OH соответственно). Полученные данные позволяют предполагать, что химическая активность материала пленок снижается за счет радикальных процессов, в которых участвуют компоненты самой пленки. Например, для ПК это могут быть процессы типа



Процессы молекулярной перегруппировки, приводящие к образованию молекул нового строения (II, V), и отчасти процессы в результате которых формируются разветвленные цепи (II–V), принципиально могут быть зарегистрированы по конечным продуктам. Однако большое количество химических реакций приводит к тому, что колебательные спектры их продуктов распределены в широком частотном диапазоне и имеют интенсивность, недостаточную для регистрации методом ИК-спектроскопии. Концевые радикалы, образованные при деструкции мишени или в результате описанных выше процессов, могут вступать в реакции, вызывающие рост ММ полимера. После завершения относительно быстрого процесса постполимеризации может протекать медленный процесс присоединения к оставшимся радикалам кислорода и гидроксила, контролируемый диффузией с поверхности пленки, однако роль этого процесса, как показывают спектроскопические исследования, невелика.

О сложном характере химических процессов в пленках при термообработке можно судить по результатам, приведенным на рис. 2. В процессе ступенчатого нагревания пленок ПК при переходе на температурные ступени 333 и 353 К происходит резкое увеличение концентрации свободных радикалов, которое впоследствии сменяется спадом. Этот эффект

Рис. 3. Зависимость диэлектрической проницаемости (1) и тангенса угла диэлектрических потерь (2) свеженанесенных пленок ПТФХЭ от продолжительности выдержки под измерительным напряжением

Рис. 4. Изменение диэлектрической проницаемости (а) и тангенса угла диэлектрических потерь (б) пленок ПХТФЭ при нагревании и охлаждении. Стрелками показана последовательность изменения температуры образцов от 1 к 5

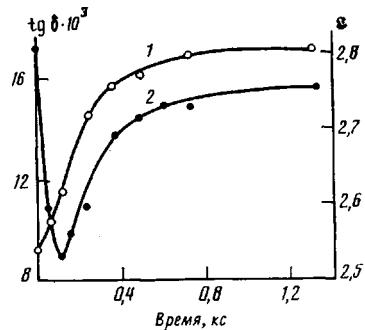


Рис. 3

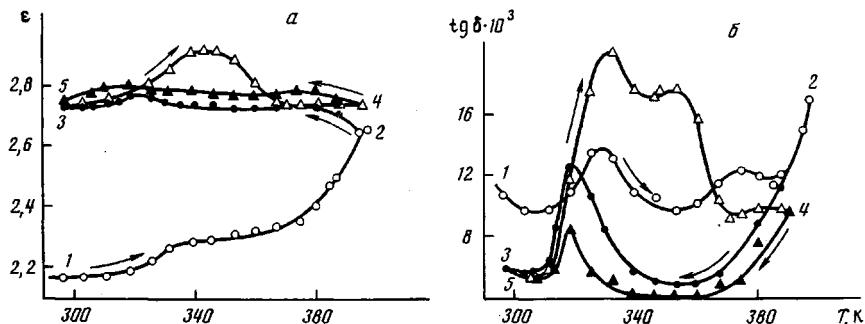


Рис. 4

можно объяснить деструкцией метастабильных химических связей, сформированных в неравновесных условиях конденсации, либо процессами образования соединений III, IV и V, в которых происходит временное размножение свободных радикалов.

Необходимо отметить, что описанные выше процессы могут играть существенную роль только в пленках несшитой структуры и, следовательно, характерны только для данного метода формирования. Эти процессы наряду с реакциями структурной перестройки, которые в статье не рассматриваются, определяют и особенности изменения свойств пленок (прежде всего диэлектрических) при их термообработке, старении и выдержке в электрическом поле. Свеженанесенные пленки имеют пониженную диэлектрическую проницаемость, которая при выдержке под измерительным напряжением (рис. 3) и термообработке (рис. 4, а) возрастает до стабильных значений, характерных для исходного полимера. Тангенс угла диэлектрических потерь в тех же условиях обработки пленки изменяется более сложно, оставаясь все время ниже значений, характерных для исходного полимера (рис. 3; 4, б). Кривые изменения тангенса угла диэлектрических потерь при нагревании и охлаждении не совпадают, что свидетельствует о протекании необратимых процессов. При этом, однако, хорошо воспроизводится положение условного максимума в интервале 320–330 К. По-видимому, этот пик обусловлен структурным переходом в материале пленки, а небольшое смещение его положения на кривых нагревания и охлаждения связано с перегревом кристаллической структуры при плавлении и переохлаждением ее при кристаллизации. Изменение диэлектрических характеристик пленок при выдержке в электрическом поле (рис. 3) можно объяснить эффектом «формовки» конденсаторной системы.

Необходимо отметить, что не только начальные свойства пленок, но и установившиеся их значения существенно зависят от режимов формирования. Это указывает на неэквивалентность процессов, протекающих при нанесении и последующей обработке и старении, и связано, вероятно, с различным вкладом поверхностной полимеризации в процесс формирования стабильной химической структуры пленок.

Таким образом, основными нестационарными химическими процессами в пленках, формируемых лазерным распылением полимеров в вакууме, являются постполимеризация и молекулярная перегруппировка, причем соотношение между ними определяется режимами формирования и последующей обработки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ткачук Б. В., Колотыркин В. М. Получение тонких полимерных пленок из газовой фазы. М., 1977.
2. Гречух З. Г., Ковалчук Е. П. // Зарубежная электронная техника. 1982. № 10. С. 63.
3. Дорфман В. Ф., Комарова Т. Е., Петрушинина С. А., Пыпкин Б. Н., Хан И. Д. Приборы, средства автоматизации и системы управления. «Экономика и технология приборостроения». Обзорная информация. Вып. 1. М., 1984.
4. Stephens A. W., Levine A. W., Fech T. // Thin Solid Films. 1974. V. 24. P. 361.
5. Красовский А. М., Толстопятов Е. М. // Поверхность. Физика, химия, механика. 1985. № 1. С. 143.
6. Лунин А. Ф., Пахомов Л. А., Винокуров В. А., Новиков В. Ф., Барыбин В. Н., Мкртичан В. Р., Буробин А. В. // Химия высоких энергий. 1978. Т. 12. № 4. С. 380.
7. Thomson G. R. // Solid State Technol. 1978. V. 21. № 12. P. 73.
8. Gazicki M., Yasuda H. // Plasma Chem. and Plasma Proc. 1983. V. 3. № 3. P. 279.
9. Ristow D. // J. Mater. Sci. 1977. V. 12. № 7. P. 1411.
10. Clark D. T., Abu-Shbak M. M. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1983. V. 21. № 10. P. 2907.
11. Мадорский С. Термическое разложение органических полимеров. М., 1967.
12. Красовский А. М., Толстопятов Е. М., Белый В. А. // Докл. АН БССР. 1984. Т. 28. № 12. С. 1100.
13. Piirroja E. K., Dankovics A. // Acta Polymerica. 1982. V. 33. № 3. P. 200.
14. Днепровский А. С., Темникова Т. И. Теоретические основы органической химии. Л., 1979.

Институт механики металловополимерных систем АН БССР

Поступила в редакцию
15.IX 1986

NONSTATIONARY PROCESSES IN THIN FILMS FORMED BY LASER SPRAYING OF POLYMERS IN VACUUM

Krasovskii A. M., Tolstopyatov Ye. M., Grakovich P. N.

Summary

Physico-chemical processes resulting in stabilization of properties of thin films formed by laser spraying of polymers in vacuum have been studied. The predomination of postpolymerization of molecular fragments and structural rearrangement in films was shown.