

ДИНАМИКА ДЕФЕКТОВ В ПОВЕРХНОСТНОМ СЛОЕ ПОЛИМЕРА ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ПЛАЗМЫ РАЗРЯДА

© 2016 г. А.А. РОГАЧЕВ, О.А. САРКИСОВ, П.А. ЛУЧНИКОВ*

Белорусский государственный университет транспорта, г. Гомель,
*Московский технологический университет (МИРЭА)

Для улучшения физико-химических свойств материалов электронной техники, создания заданных поверхностных наноструктур путем травления и теплового отжига, на практике широко используются ионно-лучевые, ионно-плазменные и термические методы активации и модификации материалов [1-5]. При этом предложенные рекомендации, технические решения в этой области носят полуэмпирический характер, поскольку систематические исследования природы протекающих процессов, их влияния, например, на морфологию, адсорбционные, электрофизические свойства материалов практически отсутствуют. При определенных условиях такой активации возможно проявление специфических радиационно-стимулированных физико-химических процессов, способных существенно изменять структуру полимерных материалов и их эксплуатационные свойства [5-7].

В рамках релаксационно-диффузионной теории межфазных процессов [8] предоставляется возможность аналитического описания процессов, протекающих в радиационно-модифицированных полимерных материалах при использовании различных схем их обработки.

При активационном (электромагнитном или же корпускулярном) воздействии на материалы [3, 5, 7] в поверхностных слоях полимеров протекают следующие основные процессы: – нагрев, активация диффузионных процессов; – возбуждение и ионизация макромолекул; – разрыв макромолекул, образование низкомолекулярных фрагментов, свободных радикалов и ионов последующие процессы взаимодействия с их участием; – последующие химические превращения активных фрагментов, ионов и радикалов, их взаимодействие между собой и с атомами контактирующей среды (сшивка, окисление, и др. процессы); – распыление (травление) модифицированного поверхностного слоя под действием ионов, высокоэнергичных частиц, активационного воздействия; – структурные и морфологические изменения как следствие снижения молекулярной массы, повышения сегментальной подвижности, полярности макромолекул и т. д.

В итоге после обработки в зависимости от природы полимера, дозы излучения и температуры возможно образование полярных групп, например, $=\text{OH}$, $-\text{O}-\text{C}-$, $=\text{N}-\text{O}-$, низкомолекулярных продуктов термодеструкции, радиолиза, которые, локализуясь на поверхности материала и взаимодействуя с молекулярными фрагментами оказывают соответствующее влияние на их поверхностные свойства [1].

В релаксационно-диффузионной теории поверхностные свойства материала определяются значением плотности активных центров (АЦ), их распределением по толщине слоя. Генерация активных центров, характер их влияния на процессы адгезионного взаимодействия зависят от условий проведения активационной обработки. При этом возможна реализация двух основных характерных технологических приемов: проведение предварительной активационной обработки материала; сочетание ионного активационного воздействия с другими процессами, например, осаждения покрытия, при адгезионном взаимодействии, трении и др.

При оценке эффективности предварительного модифицирования полимерного материала следует учитывать характер протекающих пострадиационных процессов, кинетика которых определяется концентрацией и стабильностью образовавшихся активных частиц (радикалов, ионов и др.), температурой и окислительной среды.

При проведении активационной обработки поверхности внешняя среда может играть роль химически активного элемента системы и в ней под действием факторов воздействия (ионов, электронов, электромагнитного излучения) также протекают соответствующие процессы, влияющие на их свойства.

В [9, 10] показано, что поверхностные свойства полимерных материалов довольно сложным образом зависят от природы вещества, интенсивности воздействия, а также температуры. Повышение адсорбционной активности поверхности при относительно низких дозах активационной обработки связывают с появлением в поверхностных слоях ацильных и перекисных радикалов и их последующим окислением. Полярные группы, находящиеся на поверхности, выполняют роль активных центров и увеличивают адгезионное взаимодействие. Изменение свойств в процессе обработки в ряде случаев объясняют также генерацией низкомолекулярных продуктов, образующихся в полимере при воздействии излучения, ионов, их последующей ионно- или термостимулированной десорбцией.

С учетом изложенных выше представлений при определении энергии межфазного взаимодействия E при адгезионном контакте с другой поверхностью соответствует выражению [8]:

$$E = N_a^0 \varphi(t) \bar{u}(t) + \int_0^t v_a(\tau) \varphi(t-\tau) \bar{u}(t-\tau) d\tau, \quad (1)$$

где: N_a^0 – плотность адгезионных связей, образующихся на поверхности в зоне контакта в начальный момент; $v_a(\tau)$ – скорость генерации адгезионных связей в процессе контакта; $\varphi(t-\tau)$ и $\bar{u}(t-\tau)$ – функции, описывающие изменение плотности адгезионных связей и их средней энергии в процессе взаимодействия соответственно.

Следует учитывать ряд физико-химических процессов, протекающих в поверхностных слоях радиационно-модифицированных материалов:

– радиационно и ионно-стимулирующая деструкция макромолекул. В этом случае изменения АЦ можно определить с помощью соотношения

$$dN_d = n_0 (\alpha_1 q_1 + \alpha_2 q_2) dt, \quad (2)$$

где: n_0 – плотность макромолекул в поверхностном слое; q_1, q_2 – мощность радиационной и ионной компоненты активирующего потока; α_1, α_2 – коэффициенты, определяющие стойкость макромолекул к деструкции при воздействии радиационного излучения и потока ионов соответственно;

– изменение химического состава макромолекул в результате взаимодействия с активными молекулами среды как окисление

$$dN_x = k_1 C dt, \quad (3)$$

где: C – концентрация реакционноспособных атомов среды; k_1 – константа скорости химической реакции.

– травление поверхностного слоя высокоэнергичным корпускулярным потоком. С учетом для кинетики ионного распыления запишется [11]:

$$dN_{mp} = -k_2 N q_2 dt, \quad (4)$$

где k_2 – коэффициент травления (ионного распыления).

Плотность активных центров макромолекул N , ее изменение в процессе обработки влияет на величину плотности адгезионных связей N_a . В случае контакта полимера с поверхностью другого материала, имеющего сумму площадей активных микроучастков S_a на контурной поверхности контакта площадью S_0 , в соответствии с [8]

$$dN_a = a W dN. \quad (5)$$

Закрепленные на активных центрах макромолекул поверхности подложки не участвуют в дальнейших процессах генерации адгезионных связей, поэтому изменение числа свободных активных центров N макромолекул на поверхности с учетом соотношений (2), (3) описывается релаксационным уравнением:

$$\frac{dN}{dt} = \frac{N_0 - N}{\tau_p} + n_0(\alpha_1 q_1 + \alpha_2 q_2) + k_1 C - k_2 N q_2, \quad (6)$$

где: N_0 – число активных центров, находящихся в поверхностном слое и способных выйти на поверхность; τ_p – характерное время релаксации диффузии активных центров.

Решением уравнения (6) при начальном условии $N(t=0) = N_1$ является выражение вида:

$$N = \left(N_1 - \frac{c}{b} \right) \exp(-bt) + \frac{c}{b}, \quad (7)$$

где $c = \frac{N_0}{\tau_p} + n_0(\alpha_1 q_1 + \alpha_2 q_2) + k_1 C$; $b = \frac{1}{\tau_p} + k_2 q_2$.

На основании (5) с учетом (7) получим выражение для плотности адгезионных связей N_a в виде:

$$N_a = \frac{S^0}{S_0} (C - N_0) \left[\left(N_1 - \frac{c}{b} \right) \cdot \frac{1}{(-2b)} (\exp(-2bt) - 1) - \frac{c}{b^2} (e^{-bt} - 1) \right]. \quad (8)$$

На начальной стадии в процессе обработки $t \ll 1/b$ плотность активных центров линейно возрастает по закону $N = N_1 + N_{cm}(bt-1)$, где N_{cm} – стационарная плотность АЦ.

Анализ (7) показывает, что квазистационарное значение плотности АЦ определяется мощностью активной обработки и соотношением её электромагнитной и ионной составляющих.

$$N_{cm} = \frac{N_0 + n_0(\alpha_1 q_1 + \alpha_2 q_2)\tau_p + \tau_p k_1 C}{1 + k_2 q_2 \tau_p}. \quad (9)$$

При ионно-лучевой активации можно принять, что $q_1 = 0$, и если подвижность АЦ очень низка ($1/\tau_p$ близка к 0) и отсутствует изменение химического состава поверхностного слоя полимера ($k_1 = 0$) стационарное значение плотности АЦ равно

$$N_{cm,u} = n_0 \frac{\alpha_2}{k_2}. \quad (10)$$

При такой обработке активационный эффект, проявляющийся в изменении числа АЦ, не зависит от мощности и дозы ионной обработки. Здесь изменение параметров адгезионного взаимодействия достигается только травлением поверхности.

При обработке в тлеющем разряде плазмы, для которой характерно сочетание воздействия на обрабатываемую поверхность ускоренных ионов и УФ-излучения, величина концентрации $N_{cm,mf}$ АЦ будет равна

$$N_{cm,mf} = \frac{n_0}{k_2} \left(\alpha_1 \frac{q_1}{q_2} + \alpha_2 \right). \quad (11)$$

При сопоставимых значениях параметров ионно-плазменной обработки поверхности полимерного материала изменение концентрации АЦ определяется как

$$\Delta N = N_{cm,mf} - N_{cm,u} = \frac{n_0}{k_2} \alpha_1 \frac{q_1}{q_2}. \quad (12)$$

Таким образом, на основании (12) можно заключить, что обработка в тлеющем разряде является более эффективной, и максимальное активационное воздействие достигается при наличии в потоке, воздействующего на поверхность, интенсивного электромагнитного излучения. Отметим, что входящие в приведенные выше соотно-

шения параметры k_1 , k_2 , a_1 , a_2 зависят от природы полимерного материала, температуры и их значения в значительной степени определяют активационный эффект.

Выводы

Полученные аналитические выражения для частных случаев дают возможность оценить степень влияния на поверхностные процессы тех или иных радиационных или трибохимических изменений, определить наиболее эффективные направления регулирования контактных взаимодействий, а также использовать их для анализа экспериментальных данных. Так, анализ соотношений (7), (9) – (11) позволяет отметить особенности кинетики адсорбционного воздействия, наиболее эффективные приемы снижения параметров контактного взаимодействия, например, в результате снижения сегментальной подвижности макромолекул, генерации низкомолекулярных продуктов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кестельман В.Н. Физические методы модификации полимерных материалов. М.: Химия, 1980. – 223 с.
2. Рогачев А.А., Лучников П.А., Рогачев А.В. Особенности формирования наноразмерных фторполимерных пленок из газовой фазы на начальной стадии роста // Наноматериалы и наноструктуры - XXI век. 2010. Т. 1. № 1. С. 35–44.
3. Иванов В. И., Лучников П. А., Сигов А. С. Ионные технологии в производстве изделий электронной техники: учебное пособие / под ред. А. С. Сигова. Москва, 2010. – 206 с.
4. Лучников П.А., Рогачев А.А., Лучников А.П. Модификация поверхностного рельефа вакуумных фторполимерных пленок в процессе их роста направленной электронной обработкой // Известия высших учебных заведений. Физика. 2008. № 11-3. С. 145–147.
5. Luchnikov P.A. Structure Formation Mechanisms and Electrical Properties of PVD Fluoropolymer Films // Russian Physics Journal. – 2015. – V. 57. – № 9. – P. 1239–1245. – doi: 10.1007/s11182-015-0369-0.
6. Rogachev A.A., Yarmolenko M.A., Xiaohong Jiang [et al] Molecular structure, optical, electrical and sensing properties of PANI-based coatings with silver nanoparticles deposited from the active gas phase // Applied Surface Science – 2015. – V. 351. – P. 811–818.
7. Лучников П.А., Рогачев А.А., Лучников А.П. Модификация поверхностного рельефа вакуумных фторполимерных пленок в процессе их роста направленной электронной обработкой // Известия высших учебных заведений. Физика. 2008. № 11-3. С. 145–147.
8. Vui M.V., Rogachev A.V. 1997 Relaxation-diffusion theory of interfacial processes (Gomel: BelSUT).
9. Берлин А.А., Басин В.Б. Основы адгезии полимеров. – М.: Химия, 1969. – 320 с.
10. Пучкин Ю.Н., Байдаровцев Ю.П., Василец В.Н., Пономарев А.Н. Влияние ультрафиолетового излучения плазмы тлеющего разряда на состояние ПТФЭ. // ХВЭ. 1983, Т.17. № 4. С. 368–371.
11. Борисова М.Э. Изменения в полимерных телах под действием заряженных частиц невысоких энергий // Автореф. дис. канд. физ.–мат. наук. – Л: ЛГУ, 1974. – 18 с.