

УДК 544.52:620.186:532.613.2

## РОЛЬ ГАЗОВОЙ СРЕДЫ В СГЛАЖИВАНИИ НАНОШЕРОХОВАТОСТИ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА ВАКУУМНЫМ УЛЬТРАФИОЛЕТОВЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ

© 2019 г. В. Е. Скурат\*

*Институт энергетических проблем химической физики им. В.Л. Тальрозе РАН  
Россия 119334, Москва, Ленинский пр., д. 38, кор. 2*

*\*E-mail: skurat@chph.ras.ru*

Поступила в редакцию 19.07.2018 г.

После доработки 20.08.2018 г.

Принята к публикации 28.08.2018 г.

DOI: 10.1134/S0023119319010133

### ВВЕДЕНИЕ

Отличительная особенность воздействия вакуумного УФ (ВУФ) излучения (длины волн 10–200 нм) на полимерные материалы состоит в модифицировании тонкого поверхностного слоя при сохранении свойств материала полимера в объеме и без существенного нагрева полимера [1, 2]. Эта особенность связана с высокими коэффициентами фотопоглощения полимеров в ВУФ области спектра, в которой расположены все интенсивные спектральные полосы собственного поглощения полимеров, содержащих насыщенные химические связи в главной полимерной цепи, а также наиболее интенсивные спектральные полосы собственного поглощения полимеров, содержащих ненасыщенные химические связи и ароматические группы. Например, ослабление света с длиной волны 147 нм в *e* раз в полиэтилене (ПЭ) происходит в слое толщиной 34 нм. Для сравнения укажем, что ослабление в два раза гамма-излучения <sup>60</sup>Со происходит в слое ПЭ толщиной около 15 см. Поэтому существенные изменения поверхностных слоев полимерных материалов происходят при сравнительно небольших флюенсах ВУФ излучения, при которых в поверхностных слоях достигаются большие дозы поглощенного излучения. Поскольку в большинстве случаев энергия фотонов ВУФ излучения превышает энергию разрыва одинарных химических связей в органических полимерах, поглощение ВУФ излучения сопровождается разрывом химических связей и деструкцией полимеров в результате расщепления главной полимерной цепи. Этот эффект используется в микролитографии с применением ВУФ излучения [3]. При глубокой деструкции происходит травление полимерной поверхности вследствие испарения (сублимации) газообразных продуктов деструкции. Как прави-

ло, травление сопровождается формированием шероховатости поверхности травления, если процесс происходит в вакууме. Если же травление ВУФ излучением происходит в газовой среде, например, на воздухе или в среде инертного газа, то шероховатость поверхности развивается в меньшей степени из-за эффекта переосаждения газообразных продуктов деструкции и сглаживания шероховатости. Этот эффект наглядно продемонстрирован в работе [4], в которой на поверхности пленок полиметилметакрилата (ПММА) сначала создавали нанощероховатость (средняя высота выступов 1.8 нм) путем обработки в кислородной высокочастотной плазме. При последующем воздействии ВУФ излучения с длиной волны 123.6 нм в среде воздуха при давлении 2 или 100 Па наблюдали снижение шероховатости поверхности до средней высоты выступов около 0.1 нм, что сравнимо с шероховатостью исходной гладкой пленки. Со ссылкой на работу [5] сглаживание наноструктурированной пленки ПММА в ходе ВУФ обработки при низком давлении воздуха объяснено совместным действием двух противоположных процессов – фотодиссоциации полимера и фотостимулированного окисления, с одной стороны, и частичного переосаждения и формирования межмолекулярных сшивок – с другой. Переосаждающиеся продукты фотолиза заполняют пространство между зернами наноструктурированной поверхности. В результате рельеф поверхности пленки после ВУФ обработки приближается к рельефу исходного образца.

Цель данной работы – обратить внимание на определяющую роль в переосаждении полимера одного из продуктов фотодеструкции полимера, а именно, мономера ММА.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Мономер ММА может выделяться из ПММА в процессах двух типов.

А) Испарение (сублимация) остаточного мономера, который обычно содержится в объеме исходного полимера, присутствуя в нем, будучи главным реагентом в процессе полимеризации при синтезе полимера. В условиях расходования мономера (например, путем сублимации) мономер может, в принципе, образовываться и в отсутствие ВУФ излучения из-за термодинамических причин: установления равновесия между мономерными, олигомерными и полимерными молекулярными формами в молекулярно-массовом распределении полимера, компенсирующего расход мономера.

Б) Как упоминалось выше, энергия фотонов ВУФ излучения достаточно велика для расщепления любых одинарных химических связей в макромолекулах. Поэтому деструкция макромолекул ВУФ излучением протекает по многим каналам, среди которых имеется процесс расщепления главной полимерной цепи. При достаточно глубокой деструкции, достигаемой в поверхностном слое полимера при больших флюенсах (и больших поглощенных дозах), среди прочих продуктов образуется мономер, который обладает летучестью и выделяется из полимера в газовую фазу.

Дальнейшая судьба молекул выделившегося мономера различна в зависимости от давления газовой среды. Если фотодеструкция происходит в вакууме в вакуумной камере, мономер осаждается на внутренних стенках камеры. При фотодеструкции полимера солнечным ВУФ излучением на поверхности космического летательного аппарата выделяющийся мономер входит в состав собственной внешней атмосферы аппарата. В случае фотодеструкции полимера в газовой среде (воздух или инертный газ) становится возможным, по крайней мере частичный, возврат мономера к облучаемой поверхности полимера вследствие хаотических диффузионных движений молекул в газовой среде. Полимерная поверхность подвергается непрерывному ВУФ облучению и содержит фотоиндуцированные свободные радикалы, которые при взаимодействии с молекулами мономера в газовой фазе выступают в роли инициаторов полимеризации, способствуя фотофиксации мономера на поверхности. Эта фотофиксация и ответственна за сглаживание наношероховатости, поскольку по геометрическим соображениям с наибольшей эффективностью она должна происходить во впадинах между выступами шероховатой поверхности. Фотофиксация является начальной стадией фотополимеризации мономера на облучаемой поверхности. Диффузионное движение молекул мономера в газовой фазе носит направленный характер: оно направлено в сторону облучаемой

поверхности, которая выступает в роли “губки”-поглотителя мономера, так что его газовая концентрация у поверхности полимера становится равной нулю. В результате создается градиент газовой концентрации мономера, направленный в сторону облучаемой поверхности и возвращающий выделенный мономер на полимерную поверхность.

Далее процесс переосаждения полимера при ВУФ фотолизе ПММА рассмотрен с точки зрения участия в этом процессе мономера, выделяющегося из полимера.

ПММА находит широкое применение в самых разных областях техники. В частности, в работе [3] было предложено использование ПММА в качестве фоторезиста в ВУФ области в микроэлектронике. В связи с этим ранее были проведены систематические исследования методами масс-спектрометрии и хромато-масс-спектрометрии газообразных продуктов травления пленок ПММА в вакууме (рабочее давление  $10^{-3}$ – $10^{-4}$  Па) и в присутствии кислорода под действием квазимонохроматического излучения 147.0 и 123.6 нм и полихроматического света водородной лампы с длинами волн свыше 110 нм. Облучение производили на вакуумной установке, непосредственно присоединенной к ионизационной камере масс-спектрометра, при помощи которого непрерывно регистрировали интенсивности характерных масс-спектральных линий газообразных продуктов фотолиза, выделяющихся в ходе облучения. В результате получали так называемые кинетические кривые образования продуктов, которые при проведении требуемых калибровок преобразовывали в графики зависимостей дифференциальных квантовых выходов основных продуктов от длительности облучения или от интегрального флюенса облучения. Регистрацию масс-спектральных линий производили в условиях непрерывной вакуумной откачки. Поэтому фактически полученные кинетические кривые представляют собой графики скоростей образования продуктов или графики производных от кинетических кривых накопления продуктов, которые регистрировались бы в отсутствие вакуумной откачки. Детально конструкция установки и методика измерений приведены в работах [6, 7], в которых изложены результаты первых исследований ВУФ фотолиза полиэтилена квазимонохроматическим излучением с длинами волн 147.0 и 123.6 нм.

Кинетические кривые образования большинства продуктов фотолиза ПММА в вакууме светом 147.0 и 123.6 нм, а именно, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, метана, метилформиата, формальдегида, метанола, имеют одинаковый характер [5, 8, 9]: начальный квантовый выход каждого из этих продуктов имеет наибольшую величину, а при росте длительности облучения происходит монотонный спад

квантового выхода с приближением к постоянной величине. Этой закономерности не подчиняется лишь один газообразный продукт – мономер метилметакрилат, для которого начальные квантовые выходы равны нулю, а кинетические кривые образования обнаруживают значительный индукционный период: флюенс около  $10^{17}$  квант/см<sup>2</sup> при облучении светом 147.0 нм – с последующим нарастанием квантового выхода до максимальной величины 0.03 в области  $(5-12) \times 10^{17}$  квант/см<sup>2</sup> и дальнейшим снижением до 0.02. В дальнейших исследованиях с использованием селективно дейтерированного ПММА (дейтерирование метиленовой группы, дейтерирование метильной и метиленовой групп, сополимер обычного и полностью дейтерированного метилметакрилатов с составом 40 : 60) было показано, что при ВУФ облучении ПММА в вакууме единственным механизмом образования мономера является деструкция главной полимерной цепи, протекающая с замедленной скоростью этого процесса со временем [10].

В работе [5, табл. 1 и 2] показано, что при фотолизе ПММА светом 147.0 и 123.6 нм в присутствии O<sub>2</sub> при давлении 6 кПа в течение 2 ч в статических условиях, т.е. в замкнутом реакторе, образуются те же продукты, что и в отсутствие кислорода и в условиях вакуумной откачки, и с близкими квантовыми выходами. Однако имеется существенное отличие: в статических условиях в продуктах не обнаружен метилметакрилат. Этот неожиданный результат, не обсуждаемый в работе [5], вполне согласуется с предложенной концепцией расходования образующегося мономера в реакции с фотоиндуцированными полимерными свободными радикалами. В эту реакцию вступает именно мономер – прекурсор полимера, тогда как другие продукты фотолиза, такие как формальдегид, метилформиат, метанол, в ней не участвуют.

Сглаживание шероховатости поверхности полимера ВУФ излучением не обязательно может объясняться только реакциями фотогенерируемого мономера. Например, в работе [11] показано, что при ВУФ облучении полностью фторированных полимеров – политетрафторэтилена и сополимера тетрафторэтилена с гексафторпропиленом – в вакууме шероховатости поверхности не формируются из-за того, что фотодеструкция главной полимерной цепи этих полимеров происходит путем разрывов по закону случая,

а не путем деполимеризации, с частичным образованием жидких молекулярных фрагментов, сглаживающих поверхность силами поверхностного натяжения.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрение приведенных выше данных позволяет сделать вывод, что причиной сглаживания шероховатости поверхности ПММА в газовой среде под действием ВУФ излучения является индуцированная ВУФ излучением фотофиксация и последующая фотополимеризация на поверхности полимера одного из газообразных продуктов фотолиза – мономера метилметакрилата, образующегося с периодом индукции при фоторасщеплении главной полимерной цепи.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Дорофеев Ю.И., Скурат В.Е.* // Успехи химии. 1982. Т. 51. № 6. С. 925.
2. *Skurat V.E., Dorofeev Y.I.* // *Angewandte Makromolekulare Chemie*. 1994. V. 216. P. 205.
3. *Валиев К.А., Великов Л.В., Душенков С.Д., Митрофанов А.В., Прохоров А.М.* // Письма в ЖТФ. 1982. Т. 8. С. 33, 48.
4. *Лапшин Р.В., Алёхин А.П., Кириленко А.Г., Одинцов С.Л., Кротков В.А.* // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2010. № 1. С. 5.
5. *Валиев К.А., Великов Л.В., Дорофеев Ю.И., Крамаренко А.С., Скурат В.Е., Тальрозе В.Л.* // Поверхность. Физика, химия, механика. 1985. № 6. С. 86.
6. *Городецкий И.Г., Скурат В.Е., Тальрозе В.Л.* // Химия высоких энергий. 1976. Т. 10. № 2. С. 137.
7. *Дорофеев Ю.И., Скурат В.Е.* // Химия высоких энергий. 1979. Т. 13. № 3. С. 255.
8. *Валиев К.А., Великов Л.В., Дорофеев Ю.И., Скурат В.Е.* // Химия высоких энергий. 1988. Т. 22. № 4. С. 352.
9. *Вайнер А.А., Валиев К.А., Великов Л.В., Дорофеев Ю.И., Дюмаев К.М., Лиманова В.Ф., Скурат В.Е., Тальрозе В.Л.* // Химия высоких энергий. 1986. Т. 20. № 3. С. 252.
10. *Дорофеев Ю.И., Козырева Н.М., Марочкина С.Л., Скубина С.Б., Скурат В.Е.* // Химия высоких энергий. 1991. Т. 25. № 6. С. 544.
11. *Скурат В.Е.* // Физико-химическая кинетика в газовой динамике. 2016. Т. 17. № 3. С. 1.