

Д.Л. Горбачёв, М.А. Ярмоленко

УО «Гомельский государственный университет
имени Франциска Скорины», Гомель, Беларусь

ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ, ФОРМИРУЕМЫХ ИЗ АКТИВНОЙ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

Введение

Кремнийорганические смолы широко используются во всех отраслях народного хозяйства. На их основе изготавливаются различные смазки, лаки, каучуки, имеющие высокую стойкость к воздействию неблагоприятных агрессивных факторов и увеличенным сроком службы. Молекулярная структура таких соединений представляет собой цепочку чередующихся атомов кремния и кислорода, в составе боковых групп которой находятся атомы углерода связанные с атомом кремния.

В связи с этим актуальной задачей является изучение физико-химических процессов, протекающих при вакуумных методах формирования покрытий на основе кремнийорганических соединений, с целью определения возможностей направленного влияния на структуру и свойства формируемых слоёв. Технологические преимущества вакуумных технологий, а также применение композиционных кремнийорганических мишеней с использованием других полимеров, открывают возможности синтеза новых материалов с заданным комплексом физико-механических и оптических характеристик.

1. Методика эксперимента

Покрытия осаждали из газовой фазы, формируемой воздействием на мишень низкоэнергетического потока электронов с энергией 800–1600 эВ и плотностью 0,01–0,03 А/см². Процесс осаждения покрытий производился в вакуумной камере при начальном давлении остаточных газов $\approx 4 \cdot 10^{-3}$ Па. Температура подложек при осаждении тонких слоев соответствовала комнатной. Анализу подвергались покрытия с одинаковой эффективной толщиной, определяемой на основании показаний кварцевого измерителя толщины.

В работе анализу подвергались кремнийорганические слои, сформированные в начальный и конечный периоды диспергирования смолы для оценки изменения кинетики осаждения слоёв с течением времени.

В качестве материала мишеней использовались порошки кремнийорганической смолы (олигометилфенилсилоксан, К-42) и политетрафторэтилена (ПТФЭ). Композиционное покрытие формировали воздействием низкоэнергетического потока электронов на механическую смесь кремнийорганического порошка с порошком ПТФЭ в различных массовых соотношениях. Порошки тщательно смешивали с помощью вибрмельницы. В качестве подложек при осаждении слоев использовали полированные пластины NaCl.

Термообработку сформированных покрытий осуществляли в атмосфере воздуха при температуре 100, 200 и 300°C в течение 30 минут. Термообработку порошка исходной кремнийорганической смолы осуществляли в вакууме при следующих параметрах: давление – 10 Па, температура – 500°C, продолжительность – 60 минут.

ИК-спектроскопические исследования тонких сформированных покрытий осуществляли с использованием ИК-Фурье спектрофотометра Vertex-70 (Bruker, Германия).

2. Результаты и их обсуждение

Воздействие электронов высоких энергий на циклические и линейные полиорганосилоксаны изучено достаточно подробно [1]. В большинстве случаев не происходит заметного расщепления Si-O связей. Молекулы теряют органические заместители (разрушение C-H и Si-C связей) с образованием метана и бензола (для молекул силоксанов, содержащих в своей структуре метильные и фенильные заместители).

В работе [1] на основе обобщения экспериментальных данных различных авторов приведена схема термической деструкции олигометилфенилсилоксанов. Согласно данной схеме термическая деструкция сопровождается гомолитическим разрывом силоксановых и Si-C₆H₅ связей с образованием свободных радикалов, рекомбинация которых приводит к набору, как низкомолекулярных продуктов, так и к разветвленным и сшитым полимерам.

Таким образом, ИК анализ формируемых тонких покрытий был осложнен необходимостью первоначального установления полосы внутреннего стандарта (полоса, величина оптической плотности которой, в дальнейшем будет соотноситься с величинами оптических плотностей других полос). Для рассматриваемых тонких слоев использование полосы антисимметричных валентных колебаний Si-O-Si в качестве полосы внутреннего стандарта не являлось обоснованным. В первую очередь это связано с тем, что валентные колебания Si-O-Si связи проявляются в широком диапазоне обратных сантиметров: от 930 см⁻¹ до

1170 cm^{-1} (полоса антисимметричных валентных колебаний Si-O-Si связей не является узкой, а представляет набор полос в широком частотном диапазоне). Положение составных полос чувствительно к структуре макромолекул: наличию и отсутствию циклических фрагментов и их размеру, присутствию разветвлений, а также длине силоксановых цепочек [1–3]. Любые изменения структуры макромолекул будут сопровождаться смещением положения полос, изменению величины их оптической плотности. Подобное ставит под сомнение саму возможность использования указанной полосы для анализа структурных изменений кремнийорганических покрытий в процессе их термообработки.

Как ранее было отмечено, воздействие потока электронов на кремнийорганический порошок инициирует протекание необратимых химических превращений. Это означает, что химический состав диспергируемой мишени непрерывно меняется, что вызывает также изменения и в составе генерируемых продуктов диспергирования. В этой связи, установление полосы внутреннего стандарта для ИК исследований на основании анализа спектров покрытий различной толщины, является методически сложной задачей.

На основании всего изложенного выше, при проведении ИК спектроскопических исследований исходного кремнийорганического порошка и сформированных тонких покрытий внимание уделялось полосам при 1139 cm^{-1} (колебания Si-C₆H₅) и 1265 cm^{-1} (деформационные колебания Si-CH₃) (рисунок 1). С увеличением длительности электронно-лучевого воздействия на порошок кремнийорганической смолы происходит заметное увеличение отношения величин оптической плотности D_{1139}/D_{1265} . С учетом ранее изложенного материала по особенностям деструкции кремнийорганических соединений, подобное увеличение указывает на более интенсивное разрушение Si-CH₃ связей в сравнении с Si-C₆H₅ деструкцией. При этом термический нагрев в вакууме порошка кремнийорганической смолы сопровождается уменьшением величины D_{1139}/D_{1265} , что полностью согласуется с классическими представлениями. Таким образом, именно особенности химических процессов, инициируемых воздействием низкоэнергетичного потока электронов, ответственны за интенсивное разрушение Si-CH₃ связей в кремнийорганическом соединении. В этой связи для ИК-анализа тонких кремнийорганических слоев, сформированных воздействием низкоэнергетичного потока электронов, в качестве полосы внутреннего стандарта может быть использована полоса при 1139 cm^{-1} . При этом следует учитывать процессы отщепления фенильных заместителей от молекул силоксана.

Как уже было отмечено в области 930÷1170 cm^{-1} , располагаются полосы, обусловленные валентными колебаниями Si-O связей. Положение полос в большей степени зависит от строения молекулы силоксана, чем от природы

заместителей у атома кремния [2]. В спектрах циклосилоксанов, имеющих напряженный цикл, полоса поглощения сдвинута в область более низких частот в сравнении с полосой Si-O для соединений с открытой цепью. Все тримеры (D3) характеризуются узкой полосой поглощения в интервале $1020 \div 1010 \text{ см}^{-1}$. С увеличением размера цикла поглощение смещается в область более высоких значений частот $1090 \div 1080 \text{ см}^{-1}$. Соединения с открытой цепью имеют сильную полосу поглощения Si-O в области $1090 \div 1020 \text{ см}^{-1}$. В ряде случаев для фенилзамещенных силоксанов поглощение фиксируется в более высокочастотной области спектра $\sim 1100 \text{ см}^{-1}$.

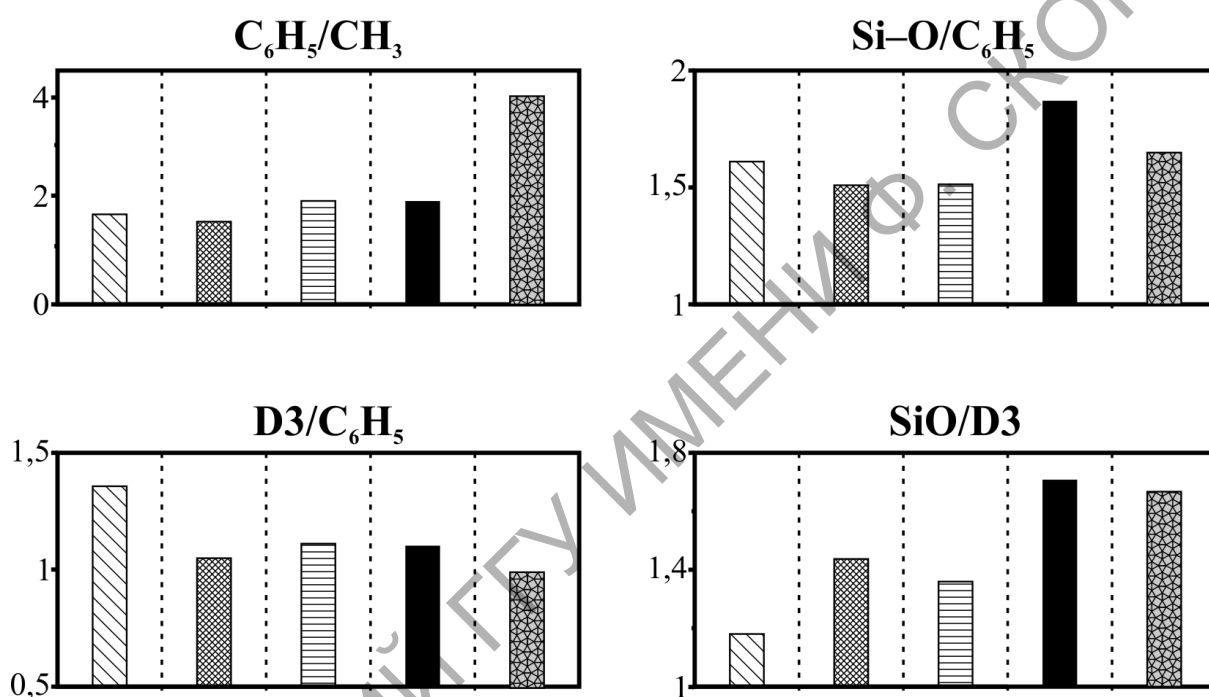


Рисунок 1 – Значения соотношений полос в ИК-спектрах порошка K42 подвергающегося термическому нагреву и обработке электронами:

▨ – исходный порошок K42; ▩ – исходный порошок после отжига;

▨ – порошок после воздействия потока электронов (начальный период);

■ – однокомпонентное покрытие K42; ▩ – исходный порошок после воздействия потока электронов (заключительный период)

В работе анализировались полосы при 1055 и 1020 см^{-1} . Полоса при 1055 см^{-1} характеризовалась наиболее высоким значением оптической плотности в рассматриваемой области спектра. Совместный анализ изменений соотношения оптических плотностей D_{1055}/D_{1139} ($Si-O/C_6H_5$), D_{1020}/D_{1139} ($D3/C_6H_5$), D_{1055}/D_{1020} ($Si-O/D3$) указывает на разрушение напряженных циклических структур под воздействием температуры и потока электронов. Подобное воздействие инициирует разрушение и Si-O связей. Только этим можно объяснить

снижение соотношения $\text{Si-O/C}_6\text{H}_5$, т. к. процессы трансформации тримеров в циклы с большим числом членов, процессы циклизации и др. сопровождаются ростом оптической плотности поглощения при 1050 см^{-1} [4]. Таким образом, термическая обработка тонких кремнийорганических покрытий сопровождается изменением массы тонкого слоя. За повышение величины соотношения $\text{Si-O/C}_6\text{H}_5$ ответственен ранее уже отмеченный процесс отщепления фенильных заместителей.

Отличительной особенностью молекулярной структуры сформированных кремнийорганических покрытий в сравнении с молекулярной структурой исходной смолы, является более низкое содержание углеводородных заместителей и циклических структур D3 (рисунок 2).

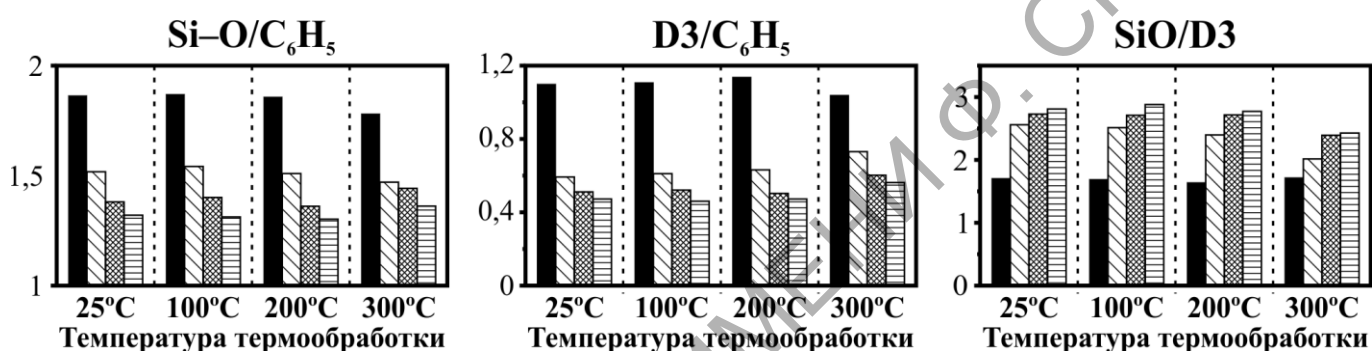


Рисунок 2 – Значения соотношений полос в ИК-спектрах композиционных покрытий К42+ПТФЭ при разной концентрации кремнийорганической смолы в распыляемой мишени:

■ – 100% К42; ▨ – 80% К42; ▩ – 66,6% К42; ▪ – 50% К42

В сравнении с ИК-спектром исходного порошка в ИК-спектре тонких покрытий полосы поглощения в области $930\div 1170\text{ см}^{-1}$ заметно смещены в сторону более высоких частот. Рост температуры отжига сопровождается непрерывным смещением поглощения Si-O в сторону более высоких значений волновых чисел. После отжига при 550°C фиксируется интенсивное поглощение при 1068 см^{-1} . Практически полное отсутствие поглощения CH_3 и C_6H_5 групп указывает на завершение процесса отщепления органических заместителей и формирования сетчатой структуры на основе SiO_2 . Основываясь на результатах ИК анализа можно сделать ряд выводов: 1) структуру нанесенных тонких покрытий формируют линейные фрагменты макромолекул; 2) линейные фрагменты взаимодействуют друг с другом по средствам химических сшивок; 3) нагрев тонкого слоя в атмосфере воздуха инициирует отщепление углеводородных заместителей с образованием предельно сшитой структуры.

Анализ композиционных слоев К42+ПТФЭ проводили по той же методике,

что и для однокомпонентных покрытий, так как оптические плотности полос поглощения фторуглеродного компонента в области $1300\div 950\text{ см}^{-1}$ значительно уступают величинам оптических плотностей полос кремнийорганического компонента. Следует отметить, что под воздействием потока электронов композиционная мишень приобретала черный цвет. При этом электронно-лучевое воздействие на порошок смолы и ПТФЭ в отдельности не сопровождается заметным изменением их цвета. Процесс образования сажеподобного порошка косвенно указывал на протекание интенсивных химических реакций между компонентами мишени.

Протекание химических взаимодействий между компонентами диспергируемой мишени подтверждается и результатами ИК анализа композиционных покрытий. Следствием химических реакций является снижение доли циклических соединений D3 в тонком формируемом слое. Композиционные слои характеризуются существенно более низкими значениями соотношения $\text{Si-O}/\text{C}_6\text{H}_5$ в сравнении с аналогичными величинами для однокомпонентного слоя. Это может указывать на более низкую долю межмолекулярных сшивок в кремнийорганическом компоненте композиционного слоя. Увеличение массовой доли ПТФЭ в мишени сопровождается уменьшением доли сшивок.

Заключение

Предложена методика проведения ИК исследований тонких кремнийорганических покрытий формируемых из газовой фазы. Установлено, что под действием потока электронов на кремнийорганическую смолу наиболее интенсивно протекающим процессом является отщепление метильных заместителей. Структуру нанесенных тонких покрытий формируют преимущественно линейные фрагменты макромолекул, взаимодействующие друг с другом путём химических сшивок. Нагрев тонкого слоя в атмосфере воздуха инициирует отщепление углеводородных заместителей с образованием предельно сшитой структуры в покрытии.

На основании проведённых исследований, показано, что путём изменения соотношения компонентов в исходной композиционной мишени К42+ПТФЭ, а также последующей термообработкой сформированного покрытия, возможно направленное управление молекулярной структурой кремнийорганического покрытия.

Литература

1. Олигоорганосилоксаны. Свойства, получение, применение / М.В. Соболевский, И.И. Скороходов, К.П. Гриневиц [и др.] / под ред. М.В. Соболевского – М.: Химия, 1985. – 264 с.
2. Воронков, М.Г. Силоксановая связь / М.Г. Воронков, В.П. Милешкевич, Ю.А. Южелевский. – Новосибирск : Наука, 1976. – 413 с.

3. Андрианов, К.А. Кремнийорганические соединения / К.А. Андрианов. – М.: ГХИ, 1955. – 521 с.

4. Инфракрасные спектры лакокрасочных покрытий автотранспортных средств (эмали, грунтовки, шпатлёвки, мастики и пластизоли) / под ред. В.А. Коптюга. – Новосибирск, 1987. – 209 с.

М.В. Ермоленко, Д.Д. Котинго, С.М. Завадский, Д.А. Голосов

УО «Белорусский государственный университет информатики
и радиоэлектроники», Минск, Беларусь

ТОНКОПЛЕНОЧНЫЕ ЭКРАНЫ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ТЕКСТИЛЬНОЙ ОСНОВЕ, НАНЕСЕННЫЕ ИОННО-ЛУЧЕВЫМ РАСПЫЛЕНИЕМ

Введение

Широко распространенные радиотехнические системы локации, навигации, передачи информации и энергии, а также системы связи используют электромагнитное излучение (ЭМИ) для формирования, обработки и передачи сигналов. Кроме того, энергия ЭМИ применяется в промышленности и в быту, поэтому высокочувствительной радиотехнической аппаратуре приходится функционировать на фоне высокого уровня искусственных и естественных помех [1].

В связи с этим, особенно актуальной становится задача разработки высокоэффективных и технологичных экранирующих и поглощающих материалов и покрытий.

В последнее время особый интерес вызывают технологии создания материалов на основе частиц субмикронных размеров. Такие материалы имеют развитую поверхность и обладают пониженной отражательной способностью при наклонном падении электромагнитной волны.

Перспективными являются методы создания эластичных радиопоглощающих материалов, основанные на использовании широко распространенного трикотажного оборудования, и отличающиеся низкой стоимостью и материалоемкостью.

Использование процессов ионно-лучевого и ионно-стимулированного магнетронного распыления позволяет получать покрытия из металлов, сплавов и диэлектриков с высокой адгезией покрытия к подложке и при малых температурных нагрузках, с высокой производительностью и использовать «рулонные» технологии.