

ВЛИЯНИЕ КИСЛОТ ЛЬЮИСА НА МОЛЕКУЛЯРНУЮ СТРУКТУРУ ПОКРЫТИЙ, ОСАЖДАЕМЫХ ИЗ АКТИВНОЙ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

© 2008 г. А.В. РОГАЧЕВ, М.А. ЯРМОЛЕНКО, А.А. РОГАЧЕВ,
Д.Л. ГОРБАЧЕВ, О.А. САРКИСОВ

Гомельский государственный университет им. Ф.Скорины

Одним из наиболее актуальных направлений в технологии осаждения тонких покрытий из активной газовой фазы является управление молекулярной структурой покрытий с целью регулирования их свойствами.

Целью работы являлось исследование влияния кислот Льюиса на молекулярную структуру полимерных покрытий, формируемых из активной газовой фазы.

Методика эксперимента

Покрытия формировали из активной газовой фазы, генерируемой электронно-лучевым диспергированием порошков полиэтилена (ПЭ, ГОСТ 16337 – 77, марка 16803 – 070), полианилина (ПАНИ, основание эмеральдина $M_w = 5000$, Aldrich) или механической смеси порошков указанных полимеров с хлоридом алюминия ($AlCl_3$) или гексагидратом трихлорида железа ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$) в массовом соотношении 2:1 (с полиэтиленом) и 1:3 (с полианилином) в вакууме. Предварительно порошки $AlCl_3$ и $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ просушивали в вакууме. Электронная пушка создавала поток электронов с энергией 800-1600 эВ и плотностью 0,01-0,03 А/см². Процесс осаждения покрытий производился при начальном давлении остаточных газов в вакуумной камере $\approx 10^{-2}$ Па. Сравнительные исследования проводили для покрытий с одинаковой эффективной толщиной, определяемой с помощью кварцевого измерителя толщины. Молекулярная структура осаждаемых покрытий исследовалась методом ИК-спектроскопии с помощью ИК-Фурье спектрофотометра Vertex-70 (Bruker) с использованием стандартной термоячейки на пропускание. Подложками служили пластины монокристалла кремния и хлорида натрия.

Результаты исследования

Под действием электронного луча механическая смесь порошков полиэтилена и хлорида алюминия в тигле приобретала черный цвет (что не характерно для процесса электронно-лучевого диспергирования ПЭ), одновременно с появлением черного цвета существенно падала скорость нанесения покрытия в сравнении со скоростью осаждения покрытия полиэтилена (более чем в 5 раз). После нанесения покрытия в тигле оставался черно-серый порошок, по-видимому, представляющий смесь порошка хлорида алюминия и продуктов коксообразования. В работе [1] отмечено, что в процессах образования ненасыщенных веществ с высокой молекулярной массой (кокс, смола) могут принимать активное участие карбоний-ионы. Следует отметить, что образование черного остатка в тигле наблюдалось и при электронно-лучевом диспергировании смеси порошков политетрафторэтилена и полиэтилена. При этом если в случае с электронно-лучевым диспергированием порошков ПТФЭ – ПЭ процессы образования углеродного остатка могут осуществляться без участия карбоний-ионов (взаимодействие водорода и фтора термодинамически выгодно), то в случае диспергирования смеси порошков ПЭ – $AlCl_3$ образование карбоний-ионов должно предшествовать формированию углеродного остатка тигля.

Покрытие, сформированное в процессе электронно-лучевого диспергирования смеси порошков ПЭ и AlCl_3 , характеризуется более высокими значениями оптических плотностей полос поглощения, ответственных за валентные и деформационные колебания C-H в CH_3 , $\text{C}=\text{CH}_2$ группах (2960 , 1450 , 1378 см^{-1}), в сравнении с аналогичными полосами в спектре покрытия ПЭ (Рис. 1.). При этом наблюдается существенное уширение рассматриваемых полос поглощения при использовании хлорида алюминия. Известно, что степень разветвленности ПЭ оценивают по полосе поглощения при 1378 см^{-1} [2, 3], которая в ИК-спектре покрытия, сформированного с применением хлорида алюминия, характеризуется высоким значением оптической плотности. Таким образом, введение AlCl_3 способствует формированию разветвленной структуры. Пример возможных реакций представлен на Рис. 2.

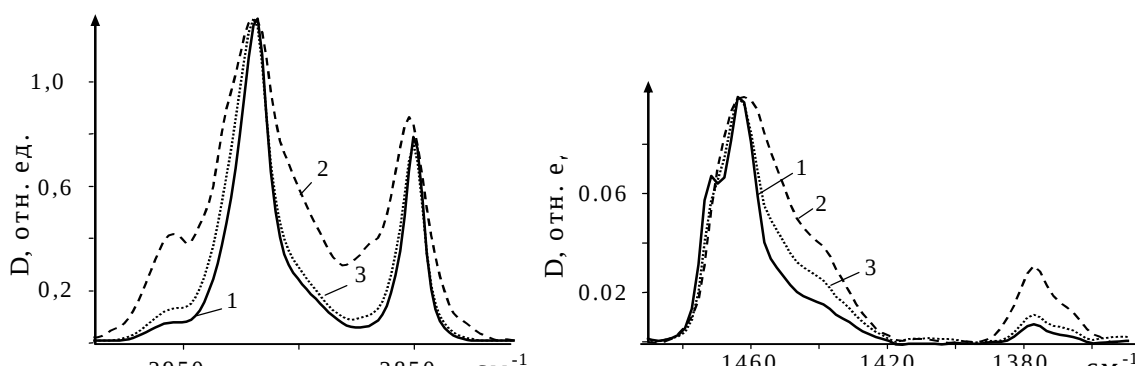


Рис. 1. Результаты ИК-спектроскопии покрытий.

1 – покрытие ПЭ; 2 – покрытие, сформированное в процессе электронно-лучевого диспергирования смеси порошков ПЭ и AlCl_3 ; 3 – покрытие, сформированное в процессе электронно-лучевого диспергирования смеси порошков ПЭ и $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

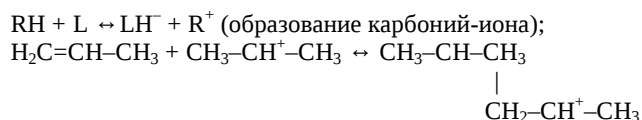


Рис. 2. Схема химических превращений.

Взаимодействие карбоний-иона с двойной связью сопровождается возникновением концевых метильных групп (Рис. 2.). Отмеченные изменения ИК-спектра покрытия ПЭ, обусловленные введением в тигель хлорида алюминия, подтверждают справедливость предложенной схемы химических превращений.

В ИК-спектре покрытия, сформированного в процессе электронно-лучевого диспергирования порошков ПЭ – AlCl_3 , в сравнении с ИК-спектром покрытия ПЭ полосы поглощения при 1473 и 730 см^{-1} не являются выраженными и их сложно выявить для анализа (Рис. 1 и 3.). Указанные полосы поглощения обусловлены деформационными колебаниями C-H в кристаллических областях [2]. Таким образом, еще раз подтверждается предположение о влиянии хлорида алюминия на формирование аморфной молекулярной структуры покрытия ПЭ.

Следует отметить, высокое содержание в молекулярной структуре покрытия транс-виниленовых групп (поглощение в частотной области $1000\div 800\text{ см}^{-1}$ [2-4]).

Введение в тигель хлорида алюминия полностью меняет морфологию и фазовый контраст осаждаемого покрытия ПЭ (Рис. 4.). Подобные изменения маловероятны при реализации только капельного механизма формирования полимерного слоя. При этом если в процессе электронно-лучевого диспергирования порошка ПЭ происходит его расплавление и интенсивное кипение, то наличие расплава полимера и его кипение не наблюдается при воздействии электронного луча на смесь порошков ПЭ – AlCl_3 . По-видимому, продукты электронно-лучевого диспергирования смеси порошков ПЭ – AlCl_3 обладают более низкой молекулярной массой в сравнении с продуктами электронно-лучевого диспергирования порошка ПЭ.

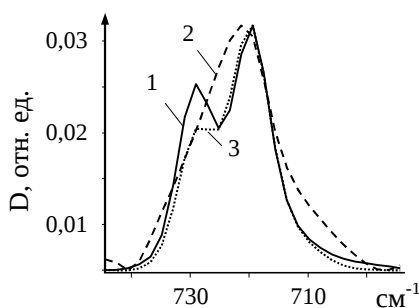


Рис. 3. Результаты ИК-спектроскопии покрытий.

1 – покрытие ПЭ; 2 – покрытие, сформированное в процессе электронно-лучевого диспергирования смеси порошков ПЭ и AlCl_3 ; 3 – покрытие, сформированное в процессе электронно-лучевого диспергирования смеси порошков ПЭ и $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

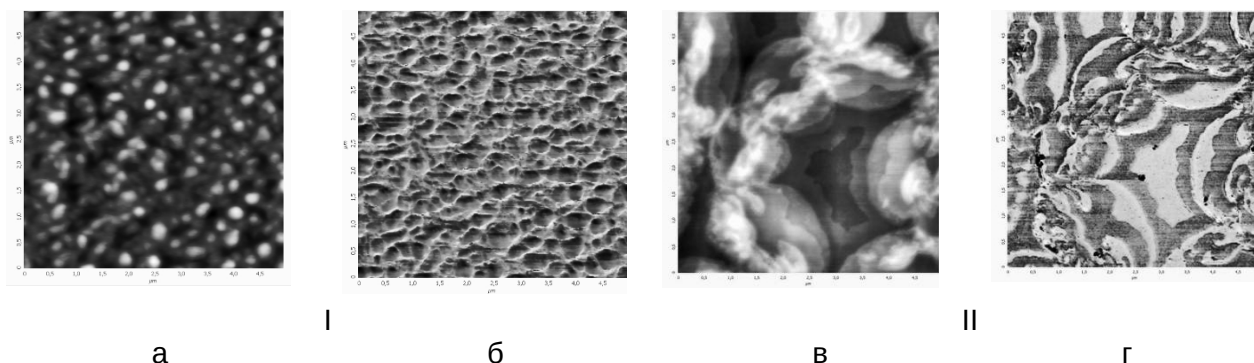


Рис. 4. Результаты атомно-силовой микроскопии.

I – покрытие ПЭ; II – покрытие, сформированное в процессе электронно-лучевого диспергирования смеси порошков ПЭ и AlCl_3 ; а, в – топография; б, г – фазовый контраст; поле сканирования 5×5 мкм.

Для сравнения были исследованы покрытия, сформированные в процессе электронно-лучевого диспергирования механической смеси порошков полиэтилена и $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Трихлорид железа, подобно хлориду алюминия, является кислотой Льюиса и, соответственно, его влияние на молекулярную структуру и морфологию покрытия ПЭ должно быть схожим с влиянием хлорида алюминия.

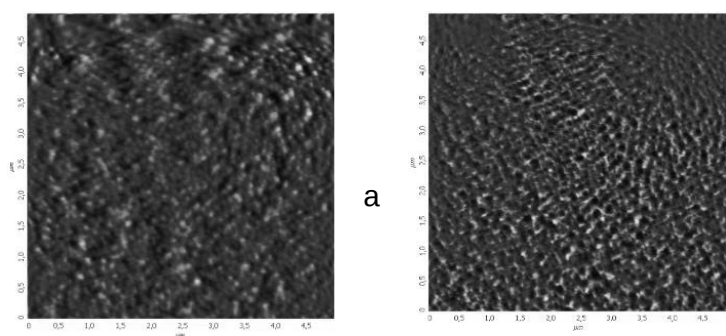
При нанесении указанных покрытий на алюминиевый подслоя происходит травление последнего. При этом травление наблюдалось не в процессе нанесения покрытия, а только спустя некоторое время после его осаждения. Подобно электронно-лучевому диспергированию смеси порошков полиэтилена и AlCl_3 , под действием электронного луча смесь порошков ПЭ и $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ приобретала черный цвет. Однако скорость нанесения не падала столь значительно, как в случае с использованием порошка хлорида алюминия.

В отличие от хлорида алюминия $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ не инициирует образование разветвленной молекулярной структуры полиэтилена (электронно-лучевое диспергирование смеси порошков $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и полиэтилена не сопровождается заметным увеличением в ИК-спектре полиэтилена значения оптической плотности полосы поглощения при 1378 см^{-1} , а также уширением полос поглощения в области валентных колебания $\text{C}-\text{H}$ в CH_3 , $\text{C}-\text{CH}_3$ группах). Влияние $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ проявляется в появлении в ИК спектре полиэтилена интенсивного поглощения в области валентных колебаний связи $\text{C}=\text{C}$. Гексагидрат трихлорида железа подобно хлориду алюминия способствует изменению в молекулярной структуре полиэтилена соотношения между винильной (908 см^{-1}) и транс-виниленовой (965 см^{-1}) ненасыщенностью, а также степени кристалличности (Рис. 3.). Значения соотношения D_{730} / D_{720} для покрытий полиэтилена и ПЭ – $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ равны 0,75 и 0,52 соответственно (Рис. 3.).

Таким образом, характерной чертой влияния порошков хлорида алюминия и гексагидрата трихлорида железа на молекулярную структуру осаждаемого покрытия ПЭ является инициирование образования транс-виниленовой ненасыщенности. При этом молекулярная структура покрытия ПЭ, сформированного в условиях электронно-лучевого диспергирования механической смеси порошков ПЭ и AlCl_3 , характеризуется

более низким содержанием двойных ненасыщенных связей, но высокой разветвленностью, что не характерно для покрытия ПЭ, нанесенного в процессе электронно-лучевого диспергирования смеси ПЭ и $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Подобное может быть объяснено интенсивным взаимодействием хлорида алюминия с продуктами диспергирования ПЭ непосредственно в тигле, следствием которых и является существенное снижение скорости осаждения покрытия. Именно в тигле протекают процессы образования двойных ненасыщенных связей и последующее их взаимодействие с углеводородными фрагментами с образованием разветвлений. В случае же с $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ основные процессы (взаимодействие кислоты Льюиса с углеводородными фрагментами), по-видимому, протекают на подложке, где подвижность фрагментов макромолекул ограничена, что и препятствует формированию разветвленной структуры.

Сказанное ответственно и за отличия в морфологии покрытий ПЭ, сформированных с использованием кислот Льюиса (Рис. 4,5).



поле сканирования 5×5 мкм;
а – топография; б – фазовый контраст;

Рис. 5. Результаты атомно-силовой микроскопии покрытия, сформированное в процессе электронно-лучевого диспергирования смеси порошков ПЭ и $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Поглощение в области частот $1100 \div 1150 \text{ см}^{-1}$ ("electronic-like band") характеризует меру степени делокализации электронов и используется для доказательства наличия проводящих областей в покрытиях на основе полианилина [5,6]. Поэтому особое внимание уделялось полосе поглощения при 1150 см^{-1} , которую связывают с наличием поляронов. Совместное электронно-лучевое диспергирование смеси порошков ПАНИ и кислот Льюиса сопровождается формированием в молекулярной структуре осаждаемого покрытия проводящих областей (Рис. 6.). В спектре фиксируются интенсивные полосы поглощения при 1150 см^{-1} и в частотной области $3200 \div 2600 \text{ см}^{-1}$, характерной для колебаний производных аминов с положительно заряженным атомом азота [4]. Нагрев покрытий приводит к уменьшению значений оптической плотности указанных полос поглощения. Покрытие теряет темно-зеленый цвет и приобретает темно-синий. Следует отметить, что при нагреве покрытия ПАНИ – AlCl_3 до 150°C поглощение при 1150 см^{-1} становится малозаметным. В то же время в электронном спектре покрытия ПАНИ – $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ нагретого до 200°C фиксируется достаточно интенсивное поглощение при 1150 см^{-1} .

Изменение значения оптической плотности полосы поглощения при 1150 см^{-1} в покрытиях при нагреве можно объяснить на основании ранее предложенного механизма взаимодействия $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и AlCl_3 с продуктами диспергирования ПАНИ. Хлористое железо в отличие от хлористого алюминия интенсивно переносится на подложку. Нагрев покрытия, в составе которого присутствует хлористое железо, приводит к увеличению подвижности фрагментов макромолекул ПАНИ, что инициирует их взаимодействие с кислотой Льюиса и, следовательно, их окисление (нагрев приводит к росту значения оптической плотности полосы поглощения при 1150 см^{-1}). В случае нагрева покрытия ПАНИ – AlCl_3 подвижность фрагментов макромолекул ПАНИ приводит к восстановлению окисленных участков, возможно, как при взаимодействии друг с другом, так и с окружающей средой.

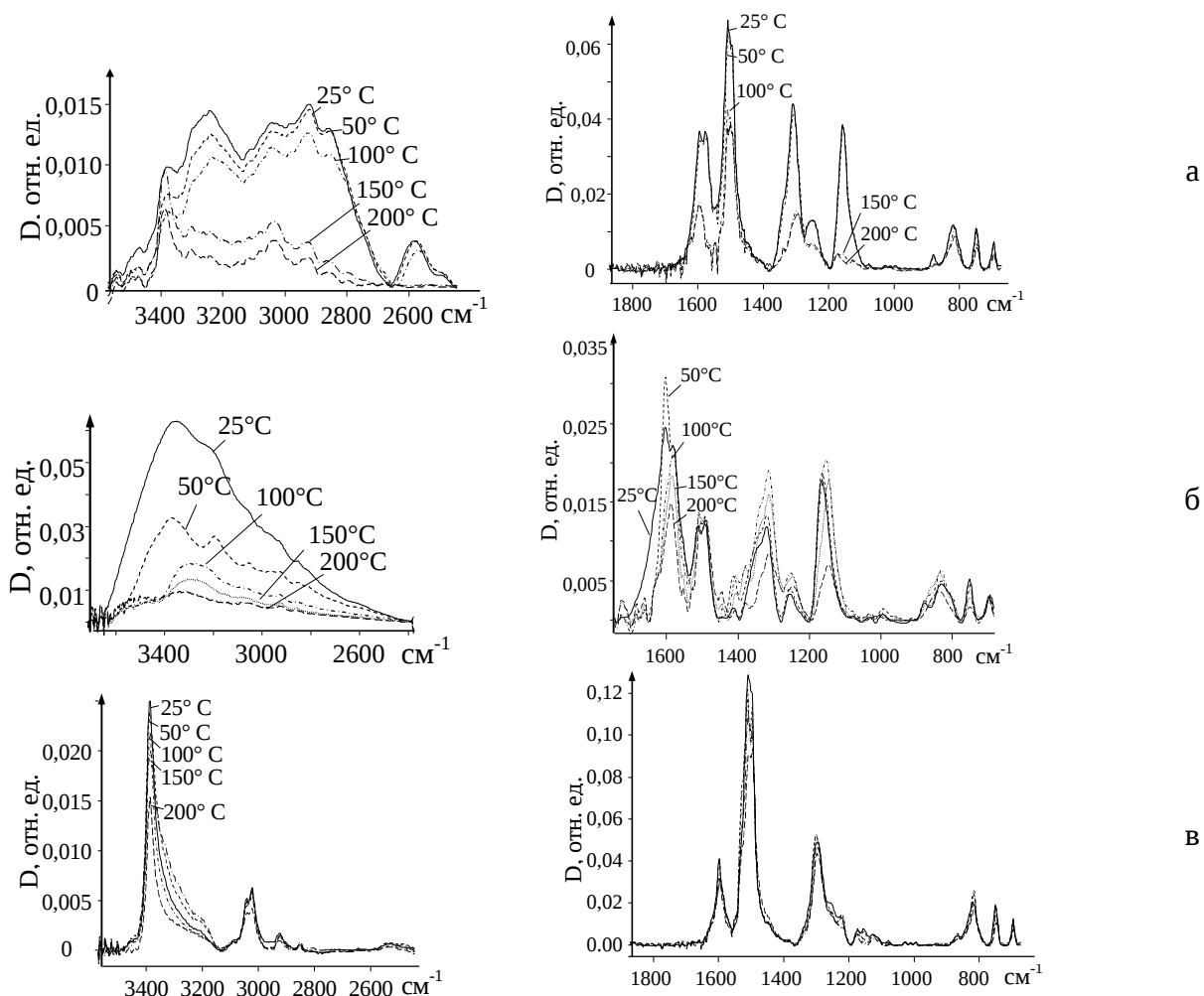


Рис. 6. Результаты ИК-спектроскопии покрытий.
а – покрытие ПАНИ – AlCl_3 ; б – покрытие ПАНИ – $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; в – покрытие ПАНИ.

Выводы

Химически активные вещества, применяемые в качестве катализаторов в органической химии, могут быть эффективно использованы для управления структурой покрытий, осаждаемых из газовой фазы. Химические реакции, определяющие молекулярную структуру и механизм формирования покрытия с участием кислот Льюиса могут протекать как непосредственно в тигле, так и на подложке.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гейтс Б., Кетцир Дж., Шуйт Г. Химия каталитических процессов. – М.: Мир, 1981. – 551 с.
2. А.В. Поляков, Ф.И. Дунтов, А.Э. Софиев и др Полиэтилен высокого давления. Научно-технические основы промышленного синтеза. – Л.: Химия, 1988. – 200 с.
3. Инфракрасная спектроскопия полимеров / Под ред. И. Деханта. – М.: Химия, 1972. – 472 с.
4. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. – М.: Мир, 1963. – 592 с.
5. S. Quillard, G. Louarn, S. Lefrant, A.G. MacDiarmid // Phys. Rev. – 1994, В 50, № 12 p. 486
6. C. Constantinescu et al. Thin films of polyaniline deposited by MAPLE technique // Appl. Surf. Sci. - 2007, doi:10.1016/j.apsusc.2007.02.057