

УДК 546.28: 621.315.592

МИКРОТВЕРДОСТЬ ПЛЕНОК ПОЛИИМИДА И ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА, ОБЛУЧЕННЫХ ГАММА-КВАНТАМИ ^{60}Co

*канд. физ.-мат. наук Д.И. БРИНКЕВИЧ, д-р физ.-мат. наук, проф. М.Г. ЛУКАШЕВИЧ,
канд. физ.-мат. наук, доц. В.С. ПРОСОЛОВИЧ, канд. физ.-мат. наук А.А. ХАРЧЕНКО
(Белорусский государственный университет, Минск);
канд. физ.-мат. наук, доц. С.А. ВАБИЩЕВИЧ, Н.В. ВАБИЩЕВИЧ
(Полоцкий государственный университет)*

Представлены результаты исследования микротвердости пленок полиимидов и полиэтилентерефталата (ПЭТФ), подвергнутых облучению гамма-квантами ^{60}Co . Обнаружено частичное растрескивание пленок полиимидов при дозах свыше 5 кГр. Показано, что при облучении пленки полиимидов и ПЭТФ ведут себя по-разному. Для полиимидов наблюдалось увеличение приповерхностного упрочнения и небольшое снижение объемной микротвердости при облучении. В случае же ПЭТФ имело место снижение микротвердости приповерхностного слоя. Радиационные изменения в полиимиде были выражены значительно слабее, чем в ПЭТФ, что указывает на более высокую радиационную стойкость полиимидов в сравнении с ПЭТФ. Установлено, что модификация физико-механических свойств приповерхностных слоев в процессе облучения не связана с окислительной деструкцией.

Ключевые слова: полиимид, полиэтилентерефталат, γ -облучение, индентирование, микротвердость.

Введение. В настоящее время проводятся исследования по разработке резистов для рентгенолитографии, которая обладает рядом преимуществ. Так, применение рентгенолитографии позволяет исключить обратное рассеяние электронов, оказывающее негативное влияние при электронной литографии [1]. В качестве перспективных материалов для рентгенорезистов рассматриваются полимерные композиции на основе полиимидов, полиэтилентерефталата и других термически и механически стойких полимеров [2–5]. Полиэтилентерефталат (ПЭТФ) и полиимид (ПИ) – международное название картон – являются радиационно-стойкими полимерами. Допустимая доза облучения для ПЭТФ находится в диапазоне 1500–30000 кГр, а для полиимидов она существенно превышает 30 000 кГр [6]. Однако процессы модификации структуры полимерного резиста, протекающие при высокоэнергетическом воздействии, изучены недостаточно. Отметим, что интенсивное воздействие высокоэнергетических частиц на полимер приводит к появлению принципиально новых свойств у облученного приповерхностного слоя полимерной пленки [7]. В свете вышеизложенного особый интерес представляют исследования изменения свойств приповерхностного слоя полимеров в процессе облучения высокоэнергетическими частицами.

Целью настоящей работы являлось выявление особенностей радиационной модификации приповерхностных слоев различных полимеров (полиимидов, полиэтилентерефталата) при γ -облучении.

Методика эксперимента. Исследование прочностных свойств полимерных пленок проводилось при комнатной температуре на приборе ПМТ-3 методом микроиндентирования. Нагрузка (P) на индентор в виде четырехгранной алмазной пирамиды с квадратным основанием в оправе типа НПМ и углом при вершине $\alpha = 136^\circ$ варьировалась в пределах 1–100 г. Измерения микротвердости H проводились по восстановленному отпечатку с использованием стандартной методики согласно ГОСТ 9450-76. При каждом измерении на поверхность образца наносилось не менее 50 отпечатков и проводилась обработка результатов измерений с использованием методов математической статистики по методике, изложенной в [8]. Величина микротвердости H рассчитывалась по средней величине диагонали отпечатка d согласно формуле

$$H = \frac{1,854P}{d^2}.$$

При микро- и наноиндентировании наблюдается изменение формы отпечатка за счет упругого последействия при разгрузке. В достаточно пластичных материалах вершины отпечатка своего положения не меняют, т.е. расстояние между вершинами при возврате сохраняется [9]. В связи с этим измерялись обе диагонали отпечатка, а микротвердость рассчитывалась по их среднему значению. В настоящей работе измерялась восстановленная микротвердость [10]. Поскольку пленка была прозрачной для надлежащей визуализации отпечатка, измерения проводились на микроскопе Axiovert-10 поляризованном свете.

Облучение γ -квантами ^{60}Co осуществлялось при комнатной температуре и нормальном атмосферном давлении на установке МРХ- γ -25М. Мощность поглощенной дозы составляла $0,360 \pm 0,008$ Гр/с. Поглощенные дозы находились в интервале от 0,6 до 50 кГр.

Изотермический отжиг проводился в муфельной печи типа ПМ-8 на воздухе. Образец помещался сразу в нагретую печь. Температура отжига составляла 190 ± 10 °С, время отжига – 15 мин.

Экспериментальные результаты и их обсуждение. Отпечатки индентора на поверхности обоих полимерных пленок были с вогнутыми вовнутрь сторонами при всех дозах облучения, что свидетельствует о наличии напряжения сжатия вблизи отпечатков. Отметим, что при увеличении дозы облучения указанные напряжения также возрастают. Трещин в пределах отпечатков не обнаружено. При больших нагрузках (50–100 г) в вершине отпечатков обнаруживается помутнение полимера (визуально синего цвета), не зависящее от дозы облучения. Это может быть связано с модификацией структуры материала под давлением при нагружении индентора, которая приводит к изменению показателя преломления полимера.

При дозах свыше 5 кГр на поверхности полиимидной пленки наблюдаются изогнутые трещины и имеет место коробление пленки. В этом случае у края пленки наблюдается сетка трещин, которая образовалась, по-видимому, при резке образцов, что свидетельствует о возрастании микрохрупкости полиимида при γ -облучении.

Кривые зависимости микротвердости (H) полиимида и полиэтилентерефталата от величины нагрузки (P) при различных дозах гамма-облучения представлены на рисунках 1 и 2.

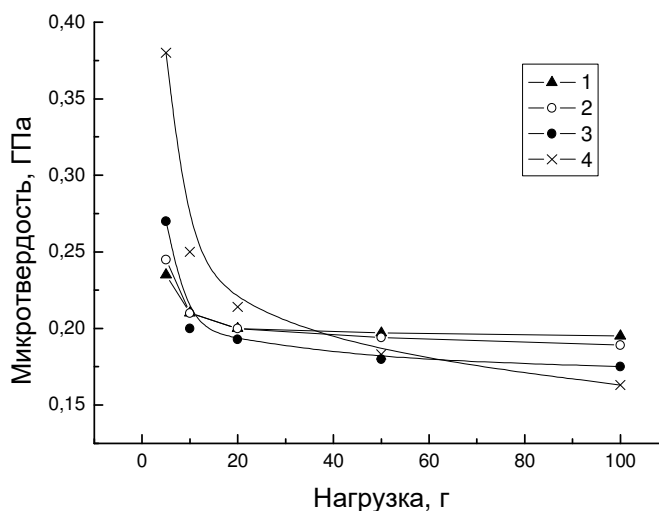


Рисунок 1. – Зависимость микротвердости γ -облученных пленок полиимида от величины нагрузки. Доза, кГр: 1 – 0; 2 – 0,945; 3 – 5,94; 4 – 44,82.

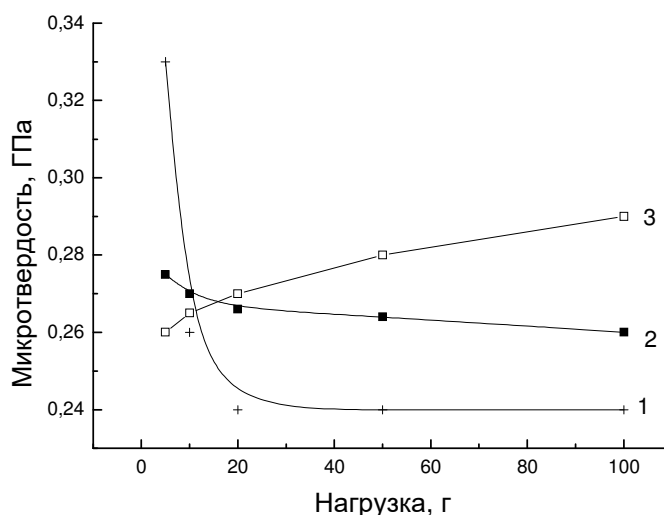


Рисунок 2. – Зависимость микротвердости γ -облученных пленок полиэтилентерефталата от величины нагрузки. Доза, кГр: 1 – 0; 2 – 5,94; 3 – 44,82

Для исходных (необлученных) пленок как полиимида, так и ПЭТФ, характерно резкое снижение микротвердости при увеличении нагрузки с выходом на плато при нагрузках свыше 10–20 г. Такой вид

зависимости микротвердости от нагрузки характерен для непластичных (твердых) кристаллов, в частности для металлов и полупроводников [11].

При облучении пленки полиимида и ПЭТФ ведут себя по-разному. Для полиимида наблюдалось увеличение приповерхностного упрочнения и небольшое снижение объемной микротвердости при облучении (рисунок 1, сравнение кривых 1 и 2, 3). В случае ПЭТФ при облучении имело место снижение микротвердости при нагрузке 5 г и возрастание H при больших нагрузках, что приводило при дозе 6 кГр к исчезновению эффекта приповерхностного упрочнения (рисунок 2, кривая 2). При увеличении дозы до 45 кГр наблюдался слабый эффект приповерхностного разупрочнения. Отметим, что радиационные изменения в полиимиде были выражены значительно слабее, чем в ПЭТФ (сравните рисунки 1 и 2). Это связано с более высокой радиационной стойкостью ПИ.

В процессе облучения одновременно протекают несколько реакций, причем тип и скорости преобладающих реакций зависят не только от химической природы полимера [12, 13], но и от вида и дозы ионизирующего излучения [13, 14]. К основным радиационно-химическим превращениям полимеров относят: 1) образование химических связей между макромолекулами – «сшивание» полимеров; 2) разрыв связей в главных цепях и образование молекул меньшей длины – деструкция; 3) изменение числа и расположения двойных связей; 4) окисление. В большинстве случаев все эти реакции протекают одновременно. На прочностные свойства полимеров наиболее сильно влияют первые два процесса; по типу преобладающего из них полимеры подразделяют на сшивающиеся и деструктурирующие. Исследованные в работе полимеры относятся к различным группам: полиимид преимущественно сшивается, а ПЭТФ при γ -облучении деструктурирует [14], причем деструкция происходит статистически вдоль полимерной цепи. С этим обстоятельством связано различное изменение прочностных свойств полиимида и ПЭТФ при облучении.

Исследованные в работе полимеры относятся к аморфно-кристаллическим полимерам. Они состоят из кристаллических областей, разделенных аморфными зонами, причем одна и та же полимерная цепь в силу большой длины может входить как в первые, так и во вторые области. Занятая кристаллитами доля объема зависит от условий кристаллизации, состава и природы полимера, присутствия примесей и т.д. При внешних высокоэнергетических воздействиях возможно разрушение слабых межмолекулярных связей и смещение цепей полимера с образованием областей с молекулярным упорядочением – так называемая «кристаллизация» в аморфных областях. Такое молекулярное упорядочение наблюдалось авторами [15] при облучении полиметилметакрилата миллисекундными лазерными импульсами. Молекулярное упорядочение при облучении приводит к известному эффекту ориентационного упрочнения полимеров [16], что наблюдалось в нашем эксперименте в виде увеличения микротвердости ПЭТФ при больших нагрузках в процессе облучения.

Резкое изменение свойств приповерхностного слоя ПЭТФ с изменением знака эффекта при низких дозах облучения наблюдалось ранее в работах [17–19]. Так, в работе [18] показано, что в процессе облучения ПЭТФ электронами при поглощенной дозе 25–50 кГр наблюдается гидрофобизация пленки полиэтилентерефталата, а при 100–200 кГр имеет место противоположный эффект гидрофилизации поверхности. Это обусловлено протеканием процессов окисления метиленовых (CH_2) и метановых (CH_4) групп в алифатических и ароматических фрагментах цепи ПЭТФ с образованием гидроксильных и карбонильных групп. В связи с вышеизложенным было изучено возможное влияние кислорода на изменение микротвердости в процессе облучения. Для этого был проведен отжиг ПЭТФ с различным доступом кислорода к поверхности пленки. Лицевая сторона пленки находилась в контакте с воздухом, а обратная сторона была прижата к керамической подставке вследствие чего контакт с кислородом воздуха был ограничен. Термообработка проводилась при температуре 190 °С, близкой к температуре размягчения ПЭТФ (245–248 °С).

На рисунке 3 представлены зависимости микротвердости пленки полиэтилентерефталата до и после изотермического отжига. После отжига при больших нагрузках (100–200 г) замечено охрупчивание полимера. Это выглядит как отколы на ребрах отпечатка (в пределах отпечатка). Эффект охрупчивания наблюдается также при облучении ПЭТФ [7]. Помутнения полимера, характерное для образцов, подвергнутых облучению, не произошло. После отжига полимера увеличилась микротвердость приповерхностного слоя (до 5 мкм) с лицевой (контактировавшей с кислородом) стороны, а при ограниченном доступе кислорода (с обратной стороны пленки) микротвердость, наоборот, снилась. Для объема полимера на глубинах более 5 мкм большее значение микротвердости наблюдалось с лицевой стороны образца.

Отметим, что изменение микротвердости полиэтилентерефталата при облучении (рисунок 2) схоже с отжигом при ограниченном доступе кислорода (рисунок 3, кривая 3). Таким образом объяснить модификацию физико-механических свойств ПЭТФ при облучении γ -квантами окислительной деструкцией не представляется возможным.

Ускоренная (по сравнению с объемом) радиационная модификация приповерхностных слоев полимерных материалов обусловлена тем, что вблизи поверхности полимера концентрация метастабильных дефектов существенно выше объемной концентрации вследствие наличия большого количества оборванных связей (в частности, концевых групп макромолекул), а также деформации валентных углов и валентных связей [20]. Кроме того, и концентрация возбужденных химических связей в приповерхностном слое выше, чем в объеме [13]. Эти дефекты возникают по кинетическим причинам в процессе изготовления полимерной пленки. Согласно [13] указанные выше обстоятельства способствуют генерации радиационных дефектов.

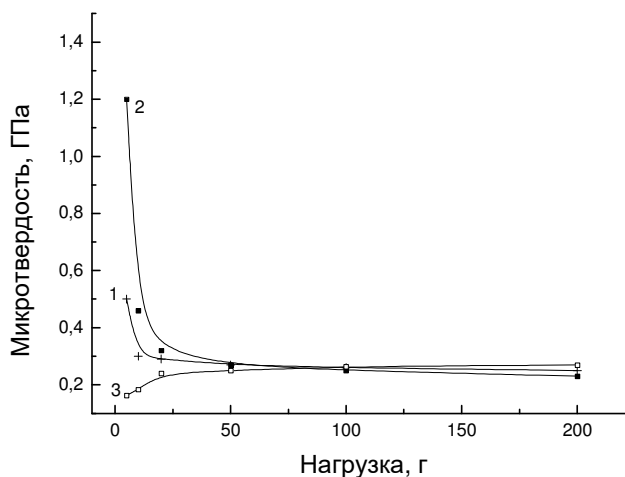


Рисунок 3. – Зависимость микротвердости пленки полиэтилентерефталата:

1 – до и после отжига (190 °С, 15 мин); 2, 3 – от величины нагрузки.

Сторона пленки: 2 – лицевая; 3 – обратная

Заключение. Таким образом, показано, что γ -облучение приводит к частичному растрескиванию пленок полиимида при дозах свыше 5 кГр. Показано, что при облучении пленки полиимида и ПЭТФ ведут себя по-разному. Для полиимида наблюдалось увеличение приповерхностного упрочнения и небольшое снижение объемной микротвердости в процессе облучения. В случае же ПЭТФ имело место снижение микротвердости приповерхностного слоя. Радиационные изменения в полиимиде были выражены значительно слабее, чем в ПЭТФ, что указывает на более высокую радиационную стойкость полиимида в сравнении с ПЭТФ. Установлено, что модификация физико-механических свойств приповерхностных слоев в процессе облучения не связана с окислительной деструкцией.

Работа выполнена при финансовой поддержке БРФФИ (договор № Ф16-151 от 20.05.2016 г.).

ЛИТЕРАТУРА

1. Моро, У. Микролитография. Принципы, методы, материалы : в 2 ч. / У. Моро. – М. : Мир, 1990. – Ч. 2. – 632 с.
2. Исследование поверхности пленок из полиэтилентерефталата, модифицированных вакуумно-ультрафиолетовым облучением на воздухе / А. В. Митрофанов [и др.] // Поверхность. – 2009. – № 7. – С. 30–38.
3. Радиационная модификация полиимида в процессе субмикронной рентгенолитографии / В. П. Назьмов [и др.] // Поверхность. – 2002. – № 12. – С. 16–20.
4. Исследования влияния синхротронного излучения на термофизические параметры рентгенорезиста ПММА / Генцелев А.Н. [и др.] // Поверхность. – 2012. – № 1. – С. 14–20.
5. Абляция политетрафторэтилена под действием синхротронного излучения при формировании микроструктур с высоким аспектным отношением / В. П. Назьмов [и др.] // Поверхность. – 2001. – № 3. – С. 10–14.
6. Малик, Б. Влияние облучения протонами с энергией порядка нескольких МэВ на сечение аморфизации полимера / Б. Малик, С. Паниграхи // Прикладная физика. – 2012. – № 1. – С. 20–25.
7. Radiation-induced modification of polymer surfaces / A. A. Kharchenko [et al.] // J. of Surface Investigation. X-ray, synchrotron and neutron techniques – 2015. – V. 9, № 2. – P. 371–376.

8. Бринкевич, Д. И. Микромеханические свойства эпитаксиальных слоев GaP, легированных редкоземельным элементом диспрозием / Д. И. Бринкевич, Н. В. Вабищевич, В. С. Просолович // Неорганические материалы. – 2012. – Т. 48, № 8. – С. 878–883.
9. Сойфер, Я. М. Исследование локальных механических свойств монокристаллов хлористого калия методом атомно-силовой микроскопии / Я. М. Сойфер, А. Вердян // Физика твердого тела. – 2003. – Т. 45, № 9. – С. 1621–1625.
10. Булычев, С. И. Соотношение между восстановленной и невосстановленной твердостью при испытании наномикроиндентированием / С. И. Булычев // Журнал технической физики. – 1999. – Т. 69, № 7. – С. 42–48.
11. Физическая природа изменения микротвердости по глубине образца / А. Б. Герасимов [и др.] // Физика и химия обработки материалов. – 2004. – № 3. – С. 71–74.
12. Кинг, Р. В. Полимеры. Влияние облучения на материалы и элементы электронных схем / Р. В. Кинг, Н. Дж. Бродвей, Р. А. Майер. – М. : Атомиздат, 1967. – С. 49–114.
13. Экспериментальные методы химии высоких энергий / под общ. ред. М. Я. Мельникова. – М. : МГУ, 2009. – С. 169–178.
14. Мошковский, Н. С. Действие различных видов ионизирующего излучения на полиэтилентерефталат / Н. С. Мошковский, Б. К. Пасальский, Я. И. Лаврентович // Высокомолекулярные соединения. А. – 1976. – Т. 18, № 9. – С. 2011–2015.
15. Изменение структуры полиметилметакрилата при облучении миллисекундными лазерными импульсами / С. В. Васильев [и др.] // Квантовая электроника. – 1998. – Т. 25, № 11. – С. 1023–1027.
16. Гуль, В. Е. Структура и механические свойства полимеров / В. Е. Гуль, В. Н. Кулешов. – М. : Лабиринт, 1994. – 344 с.
17. Структура пленок полиэтилентерефталата, модифицированных под воздействием ускоренных электронов / А. Н. Красовский [и др.] // Химия высоких энергий. – 2009. – Т. 43, № 2. – С. 134–142.
18. Функциональные превращения на поверхности пленок полиэтилентерефталата под действием ускоренных электронов / И. В. Васильева [и др.] // Химия высоких энергий. – 2003. – Т. 37, № 3. – С. 180–184.
19. Electron beam induced modification of poly (ethylene terephthalate) films / I. V. Vasiljeva [et al.] // Applied Surface Science. – 2006. – V. 252, № 24. – P. 8768–8775.
20. Веттегрень, В. И. Тепловые и флуктуационные деформации химических связей в поверхностных и граничных слоях полимеров / В. И. Веттегрень, И. И. Новак, Б. В. Кулик // Физика твердого тела. – 2005. – Т. 47, № 5. – С. 893–898.

Поступила 22.09.2017

MICROHARDNESS OF POLYIMIDE AND POLYETHYLENE TEREPHTHALATE FILMS IRRADIATED WITH ^{60}Co GAMMA QUANTA

**D. BRINKEVICH, M. LUKASHEVICH, V. PROSOLOVICH,
A. KHARCHENKO, S. VABISHCHEVICH, N. VABISHCHEVICH**

The results of a study of the microhardness of polyimide and polyethylene terephthalate (PET) films subjected to irradiation with ^{60}Co gamma quanta are presented. Partial cracking of polyimide films was detected at doses above 5 kGy. It is shown that polyimide and PET films behave differently at irradiating. For polyimide, an increase in surface hardening and a slight decrease in bulk microhardness during irradiation were observed. In the case of PET, the microhardness of the near-surface layer decreased. Radiation changes in polyimide were significantly weaker than in PET. It is indicates a higher radiation resistance of polyimide in comparison with PET. It was established that the modification of the physicommechanical properties of the near-surface layers during irradiation is not associated with oxidative degradation.

Keywords: polyimide, polyethene terephthalate, γ -irradiation, indentation, microhardness.