



Задорожный, В. Г. Вакуумные полимерные пленки [Текст] : монография / В. Г. Задорожный, С. Г. Полищук, В. Л. Кобрин ; под ред. В. Г. Задорожного ; Одес. нац. акад. пищевых технологий. - Одесса : ТЕС, 2013. - 240 с. : табл., рис. - Библиогр.: с. 215-233. - ISBN 978-966-2389-91-3.

Книга содержит сведения о современных достижениях в области нанесения тонких полимерных пленок в вакууме. Рассмотрены особенности воздействия температур, УФ, электронного пучка, тлеющего разряда на процесс формирования тонких полимерных пленок. Большое внимание уделено процессам испарения и конденсации полимеров в вакууме, процессам структурообразования, защитным, диэлектрическим и оптическим свойствам полученных пленок и покрытий. Обсуждены перспективы применения сверхтонких полимерных пленок в микроэлектронике, оптике и точном машиностроении. Книга может быть полезна для научных и инженерно-технических сотрудников, аспирантам, студентам, специализирующихся в области физико-химии полимеров, тонкопленочной технологии и материаловедения.

Предисловие

Цель данной книги - ознакомить научную общественность с новых технологиями получения тонких полимерных пленок в вакууме. Это вызвано тем, что в настоящее время микроэлектроника, оптическое машиностроение нуждается в новых неполярных диэлектриках для применения их емкостных элементах СВЧ схем, электроакустических преобразователях оптических элементах. Следует учитывать, что в настоящее время синтезированы огромные количества новых полимерных материалов, которые по своим защитным, диэлектрическим и оптическим свойствам значительно превосходят традиционные неорганические материалы, такие как монооксид и двуоксид кремния, используемые в настоящее время в вышеуказанных отраслях техники. В настоящее время предлагаются различные методы получения полимерных пленок в вакууме, такие как полимеризация мономеров на охлажденные подложки под действием ультрафиолетового облучения, электронного пучка и тлеющего разряда. Все вышеуказанные методы имеют один существенный недостаток. В полученных пленках остается незаполимеризовавшийся мономер, который в дальнейшем

приводит к старению полученных пленок и покрытий, ухудшению их эксплуатационных характеристик. В последние десятилетия стали активно применяться новые методы получения тонких полимерных пленок путем распыления полимеров в вакууме под действием термического электроннолучевого, ионно-лучевого, ионно-плазменного, лазерного распыления.

Первые попытки в этом направлении были сделаны в 70-х годах на кафедре физики Одесского технологического института пищевой промышленности им. М.В. Ломоносова (ныне Одесская национальная академия пищевых технологий) под руководством профессора В.Г. Задорожного. Были разработаны и защищены авторскими свидетельствами СССР новые технологии получения тонких полимерных пленок из фторопластов под действием термического, электронно-лучевого газоразрядного распыления полимеров в вакууме. В дальнейшем это направление стало бурно развиваться в институте механики металлополимерных систем Академии наук БССР под руководством профессора А.М. Красовского и профессора А.В. Рогачева. Используя методы разложения и конденсации полимеров в вакууме им удалось получить новые металлополимерные пленки и композиционные покрытия, используемые в аэрокосмической технике в качестве антифрикционных материалов.

Результатами исследований в области разложения и конденсации полимеров в вакууме, проводимые на кафедре физики Одесской национальной академии пищевых технологий явились создание новых емкостных элементов для СВЧ гибридных и планарных схем в радиоэлектронике, электроакустических преобразователях на основе электретных полимерных пленок (слуховые аппараты, мини микрофоны), покрытия для защиты водорастворимых кристаллов в оптических квантовых генераторах, пленки для влагозащиты голограмм применяемых в ИК диапазоне. Эти результаты внедрены в РТИ АН СССР (Москва), НПО «Дальняя связь» (Ленинград), ВНИИ ОФИ (Москва).

Под руководством профессора С.Н. Федосова и профессора А.Е. Сергеевой на кафедре физики и материаловедения, было создано новое направление по исследованию электретных структур, пироэлектриков, сегнетоэлектриков на основе тонких полимерных и композиционных пленок.

СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	6
РАЗДЕЛ 1. СПОСОБ ФОРМИРОВАНИЯ И СВОЙСТВА ТОНКИХ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК	7

1.1. Полимеризация под действием УФ облучения.....	7
1.2. Полимеризация под действием электронного пучка.....	8
1.3. Полимеризация под действием тлеющего разряда.....	10
1.4. Получение пленок и покрытий разложением и конденсацией полимеров в вакууме.....	25
РАЗДЕЛ 2. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ РАЗЛОЖЕНИЯ И КОНДЕНСАЦИИ ПОЛИМЕРОВ В ВАКУУМЕ.....	40
2.1. Испарение и конденсация полимеров под воздействием электронно-лучевой пушки.....	40
2.2. Механизм деструкции фторполимеров.....	43
2.3. Влияние условий осаждения и конденсации на скорость роста пленок из фторопласта-4.....	47
2.4. Коэффициент использования полимерного материала при осаждении покрытий в вакууме.....	55
РАЗДЕЛ 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА РАЗЛОЖЕНИЯ И КОНДЕНСАЦИИ ПОЛИМЕРОВ С ПОМОЩЬЮ ГАЗОРАЗРЯДНЫХ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВЫХ ПУШЕК (ГРЭЛП) С ПОЛЫМ КАТОДОМ.....	59
3.1. Установка, материалы, внутрикамерные устройства, системы и методы контроля процесса осаждения.....	59
3.2. Образование покрытий при пиролизе полимеров в вакууме в среде аргона и влияние параметров ГРЭЛП на процесс разложения.....	73
3.3. Влияние условий осаждения на коэффициент использования исходного полимерного вещества.....	88
3.4. Оптимизация основных параметров высокочастотного тлеющего разряда.....	92
3.5. Влияние параметров высокочастотного разряда на формирование полимерных покрытий.....	96
РАЗДЕЛ 4. ТЕРМИЧЕСКОЕ И ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЕ ОСАЖДЕНИЕ ПОЛИЭТИЛЕНА (ПЭ).....	100
4.1. Исследование процесса разложения полиэтилена в вакууме.....	100
РАЗДЕЛ 5. СТРУКТУРА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК И ПОКРЫТИЙ.....	106
5.1. Изучение инфракрасных спектров фторполимерных вакуумных конденсатов полученных электронно-лучевым иницированием.....	106
5.2. Изучение инфракрасных спектров фторполимерных конденсатов, полученных газоразрядным испарением.....	115
5.3. Изучение инфракрасных спектров полиэтилена.....	120
5.4. Кристалличность тонких пленок из полиэтилена, полученных в вакууме.....	123
5.5. Молекулярная масса и полидисперность тонких пленок,	

полиэтилена, полученных в вакууме.....	130
5.6. Электронно-микроскопические исследования фторполимеров, полученных иницированием пучком электронов.....	138
5.7. Надмолекулярная организация пленок из ПТФЭ и ПТФХЭ, полученных газоразрядным осаждением.....	143
5.8. Дифференциальный термический и термогравиметрический анализы вакуумных конденсатов из ФТ-4.....	146
5.8.1. Газоразрядное иницирование полимеризации.....	146
5.8.2. Электронно-лучевое иницирование полимеризации...	148
5.9. Исследование пленок методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).....	152
РАЗДЕЛ 6. ИССЛЕДОВАНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТОНКИХ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК ИЗ ФТ-4.....	160
6.1. Исследование пористости и адгезии пленок из ФТ-4, полученных осаждением в вакууме.....	161
6.2. Исследование диэлектрической проницаемости (ϵ') и диэлектрических потерь($\text{tg}\delta$) пленок из ФТ.....	165
6.3. Исследование зависимости ϵ' и $\text{tg}\delta$ пленок из ФТ.....	165
6.4. Исследование температурной зависимости C и $\text{tg}\delta$ пленок ФТ-4.....	170
6.5. Исследование частотной зависимости пленок из ФТ-4.....	179
6.6. Исследование электропроводности полимерных пленок из ФТ-4.....	182
6.7. Исследование зависимости удельного объемного сопротивления (ρ_v) пленок из ФТ-4 от условий их получения.....	183
6.8. Исследование температурной зависимости ρ_v у пленок из ФТ-4.....	186
6.9. Исследования электрической прочности тонких полимерных пленок из ФТ-4.....	190
6.10. Исследование стабильности диэлектрических характеристик полимерных пленок из ФТ-4.....	192
6.10.1. Исследование стабильности диэлектрической проницаемости (ϵ') и диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$) пленок.....	193
6.10.2. Исследование стабильности удельного объемного сопротивления (ρ_v) пленок из ФТ-4.....	197
6.11. Диэлектрические и электретные свойства пленок из ПТФЭ и ПХТФЭ, полученных газоразрядным осаждением.....	200
РАЗДЕЛ 7. ЗАЩИТНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК, ПОЛУЧЕННЫХ В ВАКУУМЕ.....	203

7.1. Влияние способов подготовки поверхности и режимов осаждения на пористость и адгезию покрытий.....	203
7.2. Электрохимические исследования защитных свойств покрытий из ПТФЭ и ПТФХЭ.....	205
7.3. Ускорение коррозионных испытаний в агрессивных средах.....	213
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	214
ЛИТЕРАТУРА.....	215