

УДК 539.21:539.12:538.958

Ю. А. БУМАЙ¹, Д. И. БРИНКЕВИЧ², Н. И. ДОЛГИХ², И. А. КАРПОВИЧ²,
А. А. ХАРЧЕНКО², М. Г. ЛУКАШЕВИЧ², В. Б. ОДЖАЕВ²

МОДИФИКАЦИЯ ОПТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПЛЕНОК ПОЛИИМИДА ПРИ РАДИАЦИОННО-ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ

¹Белорусский национальный технический университет

²Белорусский государственный университет

(Поступила в редакцию 08.06.2012)

Введение. Широкое использование полимерных материалов в оптических устройствах вызывает большой интерес к изучению возможности модификации их оптических свойств методами радиационно-термической обработки. Так, имплантация полимерных пленок ионами металлов приводит к формированию в полимерной матрице металлических нановключений, в которых возможно проявление поверхностного плазмонного резонанса в широком диапазоне частот и разнообразных нелинейно-оптических эффектов [1]. Ранее нами [2] было обнаружено проявление поверхностного плазмонного резонанса в пленках полиимида (ПИ), имплантированных ионами серебра. Наблюдалась также модификация их оптических и механических характеристик за пределами пробега имплантируемых ионов [2, 3], проявлявшаяся при измерении спектров отражения и микротвердости с обратной (неимплантированной) стороны пленки, что могло быть обусловлено нагревом пленки в процессе имплантации. В настоящей работе нами была проведена термообработка исходной пленки ПИ и облучение ее γ -квантами, при котором исключался нагрев полимерной матрицы, с целью выяснения механизма модификации полимерной пленки за пределами пробега имплантируемых ионов.

Методика эксперимента. Исходные пленки полиимида ($C_{22}H_{10}O_5N_2$) толщиной 40 мкм подвергались термообработке в течение 10 мин в интервале температур от 75 до 400 °С на воздухе. Облучение γ -квантами проводили при комнатной температуре на установке МРХ- γ -25М с источником ^{60}Co . Мощность поглощенной дозы составляла $0,360 \pm 0,008$ Гр/с. Интервал поглощенных доз 6–2900 кГр. Спектры отражения и пропускания регистрировались в диапазоне 200–1100 нм однолучевым спектрофотометром PROSKAN MC-122 при комнатной температуре. Спектральные зависимости изучались при падении света на облученную и необлученную поверхности.

Экспериментальные результаты и их обсуждение. Спектры отражения исходной и термообработанных пленок ПИ показаны на рис. 1. Как наблюдалось ранее [3], спектр отражения исходной пленки ПИ имеет две слабо выраженные полосы с максимумами при $\lambda_1 = 254$ и $\lambda_2 = 311$ нм и резкий подъем в области $\lambda > 480$ нм, что обусловлено не только отражением от границы раздела воздух–полимер, но и дополнительным вкладом отражения вошедшего в пленку света от границы раздела полимер–воздух, вследствие прозрачности полимера при $\lambda > 480$ нм. При меньших длинах волн непрозрачность полимера обуславливается переходом электронов π -связей в возбужденное состояние [4], и исследованные пленки были оптически непрозрачными. Термообработка не оказывала заметного влияния на спектры пропускания ПИ – не наблюдалось сдвига края поглощения либо появления новых полос поглощения во всем исследованном диапазоне длин волн.

Вместе с тем термообработка приводит к увеличению коэффициента отражения пленок ПИ во всем исследованном диапазоне длин волн $\lambda = 200$ –1100 нм (рис. 1). Зависимость интегрального коэффициента отражения (площадь под спектром отражения) от температуры приведена

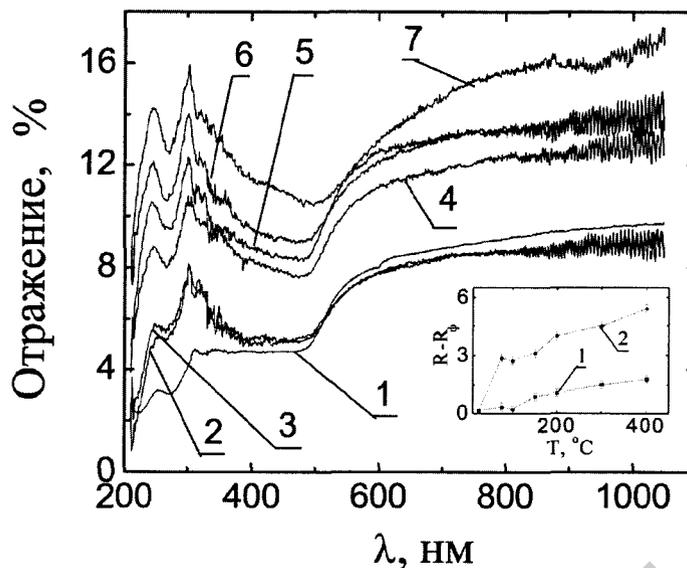


Рис. 1. Спектры отражения исходной (1) и термообработанных пленок полиимида, T , °C: 2 – 75, 3 – 100, 4 – 150, 5 – 200, 6 – 300, 7 – 400. На вставке: зависимости интенсивности полос отражения при $\lambda_1 = 254$ нм (1) и $\lambda_2 = 311$ нм (2) с учетом фонового отражения R_{ϕ}

в таблице для областей непрозрачности ($\lambda = 200\text{--}480$ нм) и прозрачности ($\lambda = 480\text{--}1100$ нм) исследуемых пленок полиимида. Характер изменения интегрального коэффициента отражения в этих областях несколько отличается. Так, в области непрозрачности при $\lambda < 480$ нм этот коэффициент растет более интенсивно (почти в 3 раза при 400 °C), и этот рост начинается при более низких (от 75 °C) температурах, чем в области прозрачности. В диапазоне $\lambda = 480\text{--}1100$ нм рост интегрального коэффициента отражения начинается только при температуре 150 °C, и при максимальной температуре он повышается по сравнению с исходным почти в два раза.

Интегральный коэффициент отражения термообработанных и γ -облученных пленок полиимида

Температура обработки, °C	Интегральный коэффициент отражения		Доза облучения, кГр	Интегральный коэффициент отражения	
	210–480 нм	480–1050 нм		210–480 нм	480–1050 нм
исх	1116	4928	исх	1116	4928
75	1490	4660	6	1472	5149
100	1445	4676	78	1339	4152
150	2295	6658	123	1453	4792
200	2523	7304	2900	1638	4474
300	2837	7312			
400	3354	8315			

Отмеченные выше особенности изменения спектров отражения при термообработке при $\lambda < 480$ нм обусловлены увеличением интенсивности полос отражения с максимумами при $\lambda_1 = 254$ и $\lambda_2 = 311$ нм. На вставке рис. 1 приведена зависимость интенсивности полос отражения при λ_1 (1) и λ_2 (2) от температуры термообработки: увеличение полос отражения начинается уже при 75 °C. Причем при этой температуре обработки интенсивность полосы $\lambda_2 = 311$ нм резко возрастает, а дальнейшее увеличение температуры не оказывает на нее столь существенного влияния. С другой стороны, интенсивность полосы с максимумом при $\lambda_1 = 254$ нм растет с температурой монотонно.

При облучении γ -квантами пленки ПИ ведут себя иначе, чем при термообработке. В γ -облученных образцах, спектральная зависимость отражения которых показана на рис. 2, изменение коэффициента отражения во всем исследованном диапазоне длин волн было существенно ниже, чем при термообработке. Так, в области прозрачности ($\lambda = 480\text{--}1100$ нм) существенного роста интегрального коэффициента отражения не наблюдалось даже при максимальной дозе $D = 2900$ кГр. Однако следует отметить, что в спектрах отражения γ -облученных образцов полиимида также наблюдались достаточно интенсивные полосы отражения с максимумами при $\lambda_1 = 254$ и $\lambda_2 = 311$ нм.

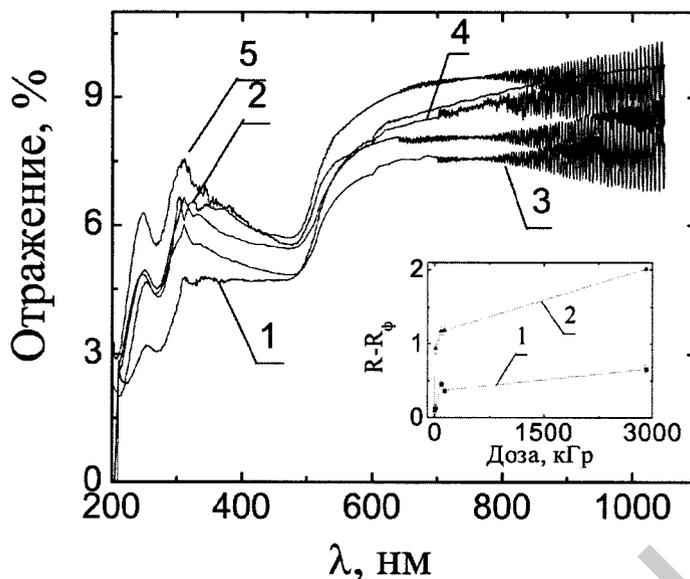


Рис. 2. Спектры отражения исходной (1) и облученных гамма-излучением пленок полиимида; доза D , кГр: 2 – 6, 3 – 78, 4 – 123, 5 – 2900. На вставке: зависимости интенсивности полос отражения при $\lambda_1 = 254$ нм (1) и $\lambda_2 = 311$ нм (2) с учетом фонового отражения R_ϕ

Указанные полосы проявлялись уже при минимальной дозе $D = 6$ кГр, а ее увеличение не приводило к существенному росту их интенсивности (см. вставку на рис. 2). Отметим также, что при малых величинах радиационных и термических воздействий (температура 75–100 °С и поглощенная доза 6 кГр) проявляется двухпиковая структура полосы λ_2 с максимумами при 303 и 317 нм. Дальнейшее увеличение температуры обработки и набор дозы приводят к исчезновению дуплета и доминированию полосы с максимумом при 311 нм в случае γ -облучения и полосы 303 нм при термообработке.

Из сравнения рис. 1 и 2 видно, что облучение γ -квантами, как и термообработка, приводит к усилению интерференционной картины на спектрах отражения при $\lambda > 800$ нм, что, вероятнее всего, связано с изменением показателя преломления при проводимых обработках пленок полиимида.

Наблюдается не только увеличение коэффициента отражения, но и сдвиг максимума в ультрафиолетовую область. При термообработке (рис. 3, а) смещение наблюдается уже при минимальной температуре 75 °С, и дальнейший рост температуры не приводит к существенному изменению положения указанных полос отражения. При γ -облучении происходит смещение только полосы λ_1 , в то время как положение полосы λ_2 остается практически неизменным (рис. 3, б). Так, максимальное смещение полосы наблюдается при дозах до 123 кГр, а дальнейшее облучение до максимальной дозы 2900 кГр не привело к заметному изменению ее положения.

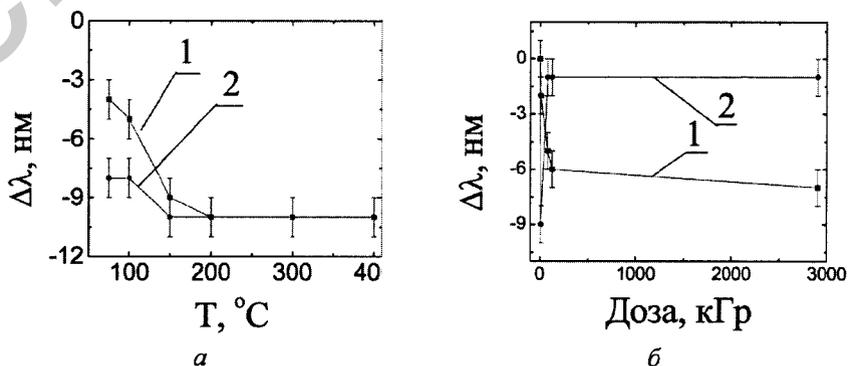


Рис. 3. Сдвиг максимумов отражения при $\lambda_1 = 254$ нм (1) и $\lambda_2 = 311$ нм (2) пленок полиимида в зависимости от температуры обработки (а) и дозы облучения (б)

Ранее в работе [3] отмечалось, что при имплантации в пленки ПИ ионов Ag^+ и B^+ в спектрах отражения при измерении с обратной (неимплантированной) стороны наблюдается рост интенсивности полос с максимумами при $\lambda_1 = 254$ и $\lambda_2 = 311$ нм, указывающий на модификацию структуры полимера на молекулярном уровне далеко за областью пробега имплантируемых ионов. Этот вывод подтверждался также измерениями микротвердости как имплантированной, так и неимплантированной поверхности пленки [5]. Приведенные выше экспериментальные данные указывают на то, что рост интенсивности полос отражения с максимумами при $\lambda_1 = 254$ и $\lambda_2 = 311$ нм наблюдается как при термообработке, так и при облучении γ -квантами низкой интенсивности, когда термический разогрев практически исключен.

Анализ спектров отражения имплантированных термообработанных и γ -облученных образцов ПИ позволяет утверждать следующее. Характер трансформации спектров отражения имплантированных образцов (при измерении с обратной стороны) схож с процессами, протекающими при γ -облучении. Так, не наблюдается существенного роста интегрального отражения, характерного для термообработанных образцов ПИ, особенно в непрозрачной области ($\lambda = 200\text{--}480$ нм). При этом увеличение (в 2–3 раза) плотности ионного тока при имплантации, которое должно приводить к большему разогреву образца, наоборот приводило к заметному снижению интегрального отражения в области непрозрачности. Чем выше была плотность ионного тока – тем меньше становился коэффициент интегрального отражения в области непрозрачности, при этом для интенсивности полос отражения при $\lambda_1 = 254$ и $\lambda_2 = 311$ нм наблюдалась тенденция к росту. С учетом вышесказанного можно сделать заключение, что при имплантации на обратной (неимплантированной) стороне пленки имеет место перестройка структуры полимера.

На наш взгляд, процессы радиационно-термической трансформации полимера происходят вблизи поверхности пленки. Наличие кислорода в приповерхностной области может приводить как при термообработке, так и при облучении к перестройке или образованию дополнительных карбоксильных и кето групп, изменению их ближайшего окружения. В зависимости от состава этих групп положение полос отражения может варьироваться в широких пределах.

Увеличение интегрального коэффициента отражения ПИ при рассматриваемых радиационно-термических обработках можно было бы связать с диффузным отражением, возникающим на приповерхностных неоднородностях, формирующихся при термообработке. Такое отражение наблюдалось ранее в [6]. В этом случае γ -облучение не формирует крупных неоднородностей структуры и, как следствие, не должно приводить к существенному возрастанию диффузного отражения, в то время как при термообработке возможна модификация как приповерхностных областей, так и всего объема пленки, приводящая к формированию неоднородностей, сравнимых по размеру с длиной волны падающего света. Однако такая интерпретация, на наш взгляд, не совсем справедлива в силу ряда причин. Во-первых, при измерении зеркального отражения в узком телесном угле, дополнительное диффузное рассеяние должно приводить не к увеличению, а к снижению коэффициента отражения. Во-вторых, в эту модель не вписывается экспериментально наблюдавшееся снижение интегрального коэффициента отражения при увеличении ионного тока имплантации. Механизм этого явления остается, на наш взгляд, открытым.

Заключение. Таким образом, термообработка и облучение γ -квантами полиимида приводит к увеличению коэффициента отражения полос с максимумами при $\lambda_1 = 254$ и $\lambda_2 = 311$ нм и их коротковолновому сдвигу. Установлено, что в случае термообработки происходит сдвиг обеих полос, в то время как при γ -облучении наблюдается коротковолновый сдвиг только полосы с максимумом при $\lambda_1 = 254$ нм, а положение полосы с максимумом при $\lambda_2 = 311$ нм практически не изменяется. Положение края оптического поглощения не изменялось при обоих видах обработки полиимида. Показано, что термообработка приводит к увеличению коэффициента отражения во всем исследуемом диапазоне длин волн. При γ -облучении изменение коэффициента отражения было значительно ниже, при этом в области прозрачности увеличение коэффициента отражения не наблюдалось даже при облучении дозой 2900 кГр.

Литература

1. Степанов А. Л. // Журнал технической физики. 2004. Т. 74, № 2. С. 1–12.
2. Бумай Ю. А., Валеев В. Ф., Долгих Н. И. и др. // Материалы, технологии, инструменты. 2010. Т. 15, № 4. С. 54–58.
3. Бумай Ю. А., Долгих Н. И., Харченко А. А. и др. // Вестник БГУ. Сер. 1. 2011. № 2. С. 41–44.
4. Митрофанов А. В., Апель П. Ю., Блонская И. В., Орелович О. Л. // Журнал технической физики. 2006. Т. 76, № 9. С. 121–127.
5. Вабищевич С. А., Бринкевич Д. И., Волобуев В. С. и др. // Вестник Полоцкого государственного ун-та. Сер. С. 2010. № 9. С. 74–82.
6. Balabanov S., Tsvetkova T., Borisova E. et al. // J. Phys. Conference Series. 2008. Vol. 113. P. 012039/4.

*J. A. BUMAI, D. I. BRINKEVICH, N. I. DOLGIKH, I. A. KARPOVICH, A. A. KHARCHANKA,
M. G. LUKASHEVICH, V. B. ODZAEV*

OPTICAL PROPERTIES MODIFICATION BY γ -RAY IRRADIATION AND HEAT TREATMENT OF POLYIMIDE FILMS

Summary

Reflection and transmission of thin (40 μm) polyimide films irradiated by γ -rays in the fluence range 6–2900 kGy and thermally treated up to 400 °C have been investigated in the wavelength range 200–1100 nm. It was shown that independent of γ -ray irradiation or heat treatment, the reflection coefficient in the wavelength range 200–1100 nm increases because of the near-surface region modification of the film. The UV shift of the bands at $\lambda_1 = 254$ nm and $\lambda_2 = 311$ nm for thermally treated samples and at $\lambda_1 = 254$ nm for γ -ray-irradiated ones was observed.