

# АНАЛИЗ СРАВНИТЕЛЬНОЙ УСТОЙЧИВОСТИ РАДИКАЛОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ФОТОТРАВЛЕНИИ ПОВЕРХНОСТИ МЕДИ ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИМИ ПОЛИМЕРНЫМИ КОМПОЗИЦИЯМИ И КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ПРОДУКТОВ ФОТОТРАВЛЕНИЯ

Е.Е. Сироткина, А.И. Хлебников, Н.Г. Домина

*Проведены квантово-механические расчеты энергии диссоциации связей компонентов фоточувствительной композиции методом MNDO для нормального и возбужденного состояния молекул. Показано, что предложенные фотосенсибилизаторы могут легко переходить в возбужденное состояние при облучении лампой ДРШ-500, после чего энергетически выгодным является образование радикальных интермедиатов поливинилхлорида в результате гомолитического разрыва связей C–Cl. Рассмотрены кинетические закономерности образования продуктов фототравления, в частности хлорида меди (I).*

## ВВЕДЕНИЕ

Для преобразования, разделения и исследования излучений большой мощности используются специальные изделия металлооптики, к числу которых относятся фазовые отражательные дифракционные решетки с различным профилем штриха. Для их изготовления используют механическую нарезку, фотолитографию и т.д. Каждому методу присущи недостатки. Например, механическая нарезка приводит к неравномерности по глубине, фотолитография – к большому количеству дефектов, искажающих характеристики излучения. Поэтому актуальность приобретает разработка новых методов изготовления отражательных дифракционных решеток. Наиболее перспективным в этом отношении является метод гетерофазного окисления на границе металл-полимер, инициируемого УФ-облучением [1]. В результате фотолиза компонентов, содержащихся в полимерной пленке, нанесенной на поверхность металлической заготовки, образуются соединения, которые в месте облучения взаимодействуют с поверхностью металла. Продукты реакции удаляются растворителем. Преимущества процесса – в его одностадийности благодаря совмещению стадий облучения и травления, и в уменьшении количества дефектов дифракционной решетки. При этом в зависимости от типа металла, подвергаемого фототравлению, и требований к качеству поверхности дифракционной решетки в каждом конкретном случае необходим индивидуальный подход к выбору состава фоточувствительной композиции. Наиболее перспективным в настоящее время является использование в этих целях галогенсодержащих органических

соединений, в том числе полимеров, позволяющих проводить процесс фототравления в контролируемых условиях.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Фототравление проводили на специально сконструированной установке двумя лампами ДРШ-500 через фотошаблон. Процесс осуществлялся в нескольких вариантах в зависимости от размеров образцов. Экспонирование образцов диаметром до 150 мм проводили на охлаждаемой водой поверхности при непрерывной засветке.

Для образцов диаметром 320 мм из-за отсутствия достаточно эффективного охлаждения процесс проводили по схеме: 30 мин. – экспозиция, 10 мин. – перерыв. Однако через 40 мин. облучения поверхность фотошаблона начинала разрушаться, дальнейшее облучение приводило к увеличению количества дефектов. На участках, где дефекты отсутствовали, процесс фототравления протекал без осложнений.

После удаления полимерной пленки с поверхности образца в местах дефектов образовались потемневшие участки. Поверхность пленки, соприкасавшаяся с фотошаблоном, была проанализирована на содержание ионов хрома (III) и хрома (VI). Положительный результат дала качественная реакция с дифенилкарбазидом при pH = 2-3, который, будучи нанесен на пленку, окрашивал ее в фиолетовый цвет в местах дефектов. Это свидетельствует о наличии на поверхности пленки ионов хрома (VI).

В ходе дальнейших работ поверхность фотошаблона либо пассивировалась обра-

боткой азотной кислотой, либо покрывалась диоксидом кремния.

Для удаления фотоактивной пленки с поверхности образцов нами исследован ряд составов и отработана методика процесса [2]. Образец погружали в состав из органических растворителей для удаления продуктов реакции, выдерживали в нем 2 часа и там же подвергали обработке ультразвуком. Далее образец обрабатывали ацетоном до полного удаления растворителей и этанолом. Был разработан другой способ удаления продуктов фототравления с поверхности меди. Фотоактивную пленку с частью продуктов окисления механически снимали с поверхности образца, затем на поверхность наносили новую пленку из поливинилхлорида и оставляли на 18-20 часов. После этого образец погружали в смесь растворителей и выдерживали 1,5 часа. Продукты были удалены полностью. Кроме того, участки образца, не подвергавшиеся облучению, становились более блестящими. С них, видимо, удалялись оксиды, образовавшиеся в ходе изготовления решетки при контакте ее с кислородом и влагой воздуха.

Качественное определение состава продуктов фототравления меди проводилось следующим образом. Полимерную пленку с частью продуктов фототравления удаляли с поверхности образца. Оставшиеся продукты смывали смесью растворителей и анализировали на присутствие ионов хлора (I), меди (I) и меди (II). Анионы хлора определяли по реакции с роданидом ртути (II) и железом (III) по образованию осадка хлорида ртути (II) и окрашенного в красный цвет комплекса роданида железа (III).

Ионы меди (I) и меди (II) определяли спектрофотометрически по образованию красного осадка гексацианоферрата меди. Были также сняты ИК-спектры растворов меди (I) и меди (II) и продуктов фототравления в растворителях, используемых для удаления продуктов фототравления.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для объяснения механизма влияния сенсibilизатора на процесс фототравления поверхности меди были проведены квантово-механические расчеты энергии диссоциации связей компонентов фоточувствительной композиции методом MNDO для нормального и возбужденного состояния молекул.

Поскольку возбуждение системы проводилось лампой ДРШ-500, должны возбуж-

даться молекулы сенсibilизатора, поглощающие в области длин волн ее излучения. Дальнейшее поведение молекул в возбужденном состоянии связано с переносом энергии и образованием радикалов, подтвержденным спектрами ЭПР (рис.1, 2).

Фотолиз поливинилхлорида с образованием радикалов осуществляется в результате переноса энергии от фотосенсibilизатора. Образование радикалов подтверждается расчетами энергии их образования. Переход от возбужденного состояния к радикалу сопровождается выделением энергии, в то время как переход из основного состояния к радикалу сопровождается ее поглощением (таблица 1).

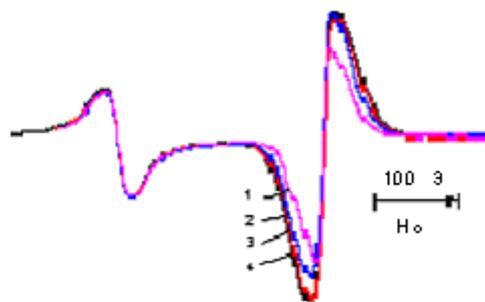


Рис. 1. Спектры ЭПР состава 1 при различных температурах: 1- 77 К; 2 – 100 К; 3 – 150 К; 4 – 200 К

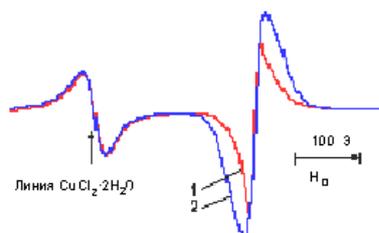


Рис. 2. Спектры ЭПР составов 1, 2 при 77 К

Образование радикалов хлора и взаимодействие их с поверхностью меди подтверждается составом продуктов, образующихся в процессе фототравления.

Проводилось исследование кинетических закономерностей процесса образования хлорида меди (I) при фототравлении поверхности меди составами: ПВХ – ТХОК (состав 1), ПВХ без добавок (состав 2). Количество продуктов фототравления измерялось через определенные промежутки времени из рас-

**АНАЛИЗ СРАВНИТЕЛЬНОЙ УСТОЙЧИВОСТИ РАДИКАЛОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ФОТОТРАВЛЕНИИ ПОВЕРХНОСТИ МЕДИ ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИМИ ПОЛИМЕРНЫМИ КОМПОЗИЦИЯМИ И КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ПРОДУКТОВ ФОТОТРАВЛЕНИЯ**

творителей диметилацетамид - ацетоуксусный эфир в соотношении 1:1 по объему методом калибровочного графика при длине волны 540 нм на спектрофотометре SPECOL 10. Следует отметить, что результаты определения продуктов процесса фототравления хорошо соответствуют данным о глубине штриха, измеренным после травления через фототаблон. Так, для периода решетки  $250 \cdot 10^3$  нм при ширине штриха  $125 \cdot 10^3$  нм и его глубине 120 нм количество прореагировавшей меди составило  $4,48 \cdot 10^{-6}$  моль/см<sup>2</sup>, а измеренное количество Cu (I) в растворе после удаления продуктов фототравления оказалось равным  $4,25 \cdot 10^{-6}$  моль на каждый квадратный сантиметр обрабатываемой поверхности. Это свидетельствует о достаточно высокой надежности полученных экспериментальных данных, а также служит дополнительным аргументом в пользу того, что основным продуктом фототравления является хлорид меди (I).

Таблица 1

Энергия гомолитической диссоциации связей компонентов полимерных композиций для фототравления

Соединение и диссоциирующая связь	Энергия гомолитической диссоциации связи, кДж/моль	Энергия перехода из возбужденного состояния в радикал, кДж/моль	Максимум полосы поглощения, нм
1. Поливинилхлорид (C-Cl)	230,7	-265,9	229
2. Поливинилхлорид (C-H)	303,5	-168,3	229
3. ТХОК (C-H)	295,1	-83,7	279
4. N-аллилфеноксазин (C-H)	237,0	-190	248
5. N-аллилфенотиазин (C-H)	244,1	-143,2	249
6. Бромформ (C-Br)	195,9	-303,5	314
7. п-толуолсульфохлорид (S-Cl)	41,5	-209,4	214

Полученные зависимости количества хлорида меди (I) от времени хорошо линеаризуются в двойных обратных координатах

*ПОЛЗУНОВСКИЙ ВЕСТНИК №4 2004*

$1/C - 1/\tau$  (коэффициенты корреляции не ниже 0,98).

Для зависимостей количества образовавшихся продуктов реакции от времени методом наименьших квадратов рассчитаны следующие регрессионные уравнения при различных температурах.

Для состава 1:

$$1/C = 3,9 \cdot 10^4 + 1,9 \cdot 10^7/\tau \quad (t = 60^\circ \text{C}) \quad (1)$$

$$1/C = 7,9 \cdot 10^4 + 2,4 \cdot 10^7/\tau \quad (t = 50^\circ \text{C}) \quad (2)$$

$$1/C = 1,1 \cdot 10^5 + 3,8 \cdot 10^7/\tau \quad (t = 40^\circ \text{C}) \quad (3)$$

$$1/C = 1,2 \cdot 10^5 + 5,9 \cdot 10^7/\tau \quad (t = 30^\circ \text{C}) \quad (4)$$

$$1/C = 1,5 \cdot 10^5 + 1,0 \cdot 10^8/\tau \quad (t = 20^\circ \text{C}) \quad (5)$$

Для состава 2:

$$1/C = 2,1 \cdot 10^5 + 2,9 \cdot 10^7/\tau \quad (t = 60^\circ \text{C}) \quad (6)$$

$$1/C = 2,4 \cdot 10^5 + 4,3 \cdot 10^7/\tau \quad (t = 50^\circ \text{C}) \quad (7)$$

$$1/C = 3,5 \cdot 10^5 + 6,6 \cdot 10^7/\tau \quad (t = 40^\circ \text{C}) \quad (8)$$

$$1/C = 6,2 \cdot 10^5 + 1,6 \cdot 10^8/\tau \quad (t = 30^\circ \text{C}) \quad (9)$$

В уравнениях (1)–(9) величины  $\tau$  измеряются в минутах.

Дифференцирование кинетических уравнений (1)–(9) позволяет определить скорость фототравления поверхности меди. При  $\tau=0$  скорость процесса  $v = 1/A_1$ , где  $A_1$  – регрессионный коэффициент перед  $1/\tau$ . Значения  $v$  при различных температурах для процесса фототравления меди приведены в таблице 2.

Результаты, приведенные в таблице 2, позволяют установить, что температурные зависимости начальной скорости фототравления образцов 1 и 2 удовлетворительно описываются уравнением Аррениуса (уравнения 10 и 11).

Для состава 1:

$$\ln v = -8,45 - 4108/T \quad (10)$$

Для состава 2:

$$\ln v = -4,10 - 5688/T \quad (11)$$

Из уравнений 10 и 11 вычислены энергии активации процесса, равные  $34 \pm 2$  кДж/моль (для состава 1) и  $47 \pm 9$  кДж/моль (для состава 2). Погрешности энергий активации приведены с доверительной вероятностью 0,95.

Довольно низкие значения энергий активации могут свидетельствовать о радикальной природе интермедиатов, возникающих при фототравлении, и не противоречат предложенному механизму. Кроме того, величина

$E_a$ , полученная с применением ТХОК в качестве сенсibilизатора, заметно ниже, чем при фототравлении с использованием ПВХ без добавок.

Таблица 2  
Скорость фототравления поверхности меди при различных температурах погрешности

Состав	Температура (t), °С	Скорость(v) моль/(см <sup>2</sup> ·с) × 10 <sup>9</sup>
1	60	0,87 ± 0,03
	50	0,67 ± 0,01
	40	0,43 ± 0,01
	30	0,28 ± 0,01
	20	0,16 ± 0,01
2	60	0,58 ± 0,02
	50	0,38 ± 0,01
	40	0,25 ± 0,01
	30	0,10 ± 0,01

Таким образом, эффект от введения сенсibilизатора в значительной мере обусловлен снижением свободной энергии переходного состояния в процессе фототравления.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены квантово-механические расчеты энергии диссоциации связей компонентов фоточувствительной композиции методом MNDO для нормального и возбужденного состояния молекул.

Показано, что предложенные фотосенсibilизаторы могут легко переходить в возбужденное состояние при облучении лампой ДРШ-500, после чего энергетически выгод-

ным является образование радикальных интермедиатов поливинилхлорида в результате гомолитического разрыва связей С–Cl.

Методом ЭПР экспериментально обнаружено образование органических радикалов одинаковой природы при УФ-облучении полимерных композиций, независимо от природы вводимых добавок.

Рассмотрены кинетические закономерности взаимодействия меди с хлором с учетом образования твердых продуктов реакции (CuCl) в пределах температур 20–60°C. Установлено, что температурные зависимости начальной скорости процесса фототравления образцов удовлетворительно описываются уравнением Аррениуса. Энергия активации процесса заметно снижается при использовании в составе фоточувствительной композиции фотосенсibilизатора 1,3,6,8тетрахлор-9-октилкарбазола и составляет в этом случае 34±2 кДж/моль, в то время как в отсутствие сенсibilизатора она составляет 47 ± 9 кДж/моль.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pat. N 3346384/ Metal image formation// J. Gainor.- USA, 1967.
2. Анфиногенов В.А., Сироткина Е.Е., Домина Н.Г., Хлебников А.И. Выбор и исследование составов для растворения продуктов фототравления поверхности меди// Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология.- 2001.- Том 44.- Вып. 4.- С. 139- 141.