

УДК 678.019.36

## ЛАЗЕРНАЯ АБЛЯЦИЯ ПОЛИМЕРОВ (ОБЗОР)

Е. М. ТОЛСТОПЯТОВ<sup>+</sup>

Отдел физики и механики композиционных систем ГНУ «Институт механики металлополимерных систем им. В. А. Белого НАН Беларуси», ул. Кирова, 32а, 246050 г. Гомель, Беларусь.

*В обзоре обобщены результаты исследований по абляции полимеров излучением лазеров различных типов, выполненные за последние более чем 30 лет. Показаны тенденции развития направления, связанные, в основном, с совершенствованием лазерной техники, переходом к перспективным фемтосекундным импульсным режимам и в диапазон дальнего ультрафиолетового излучения, а также к использованию резонансного возбуждения в ИК диапазоне. Особое внимание уделено особенностям и различиям в абляции импульсным и непрерывным излучениями. Более подробно изложены результаты по абляции полимеров непрерывным излучением, информация о которых практически отсутствует в мировой литературе.*

**Ключевые слова:** полимер, лазерное излучение, абляция, деструкция полимера, тонкослойные покрытия.

### Введение

Явление абляции полимеров (под разными названиями в разные времена) различными видами энергетического воздействия изучалось практически сразу с получением синтетических полимеров, а природных – намного раньше. Первоначально это явление считалось вредным, поскольку приводило к деградации полимера. Однако позднее было найдено применение первоначально для бесконтактной обработки полимерных материалов (лазерная резка, фрезерование), а позднее стали использоваться продукты абляции, прежде всего для получения покрытий со специальными свойствами, и действия, связанные с абляцией: механический импульс выбрасываемых из зоны деструкции продуктов – для двигателей малой тяги космических аппаратов, уносимая энергия – для теплозащитных экранов высокоскоростных объектов, движущихся в атмосфере Земли.

Работы по изучению абляции полимеров в СССР проводились на уровне мировых достижений. Однако в конце прошлого столетия и первые годы XXI века публикации по этой тематике в отечественной печати практически исчезли, и лишь в последние годы в странах СНГ, преимущественно в России, наметился подъем исследовательской активности в этой области. С целью частичного восполнения информации о прогрессе по этому направлению, в частности, по лазерной абляции полимеров, предлагается этот краткий обзор.

### Действие лазерного излучения на полимеры

В классическом понимании термин «абляция» означал «унос вещества с поверхности твердого тела потоком горячего газа» [1], и применялся преимущественно в гляциологии и медицине. Однако с развитием методов обработки материалов потоками энергии стало ясно, что многие термины не вполне отражают смысл происходящих при этом процессов, и было предложено расширить термин «абляция», заменив действующий фактор узкого значения на всеобъемлющий. И в настоящее время термин «абляция» означает унос вещества с поверхности твердого тела под действием потока энергии. При этом имеется в виду любой вид энергетического воздействия – высокой температуры, электромагнитного излучения, потоков ускоренных частиц, горячего газа, твердых частиц и т.п.; и унос вещества в любой форме – атомов, молекул пара, атомных кластеров, их смеси.

Одним из видов энергетического воздействия является лазерное излучение. Идеи практического использования уникальных свойств лазерного излучения для обработки материалов начали реализовываться сразу, как только появились мощные и удобные в эксплуатации лазеры. В отношении к полимерам первоначально были освоены простейшие операции, основанные на его разрушении – резка, сверление отверстий, гравировка, фрезерование, использование в качестве рабочего тела

<sup>+</sup> E-mail: etolstopy@mail.ru.

для простейших двигателей малой тяги космических аппаратов.

Отношение к более тонким процессам, использующим продукты абляции полимеров, первоначально было прохладное. Связано это с тем, что энергия связи крупных макромолекул полимеров с окружающей средой в конденсированном состоянии значительно превышает энергию внутримолекулярных химических связей. По этой причине любое высокоинтенсивное энергетическое воздействие на полимер прежде всего приводит к диссоциации внутримолекулярных связей, а в газовую среду могут переходить лишь образовавшиеся молекулярные частицы относительно небольшой молекулярной массы. Оценки показывают, что максимальный размер фрагмента линейных алифатических полимеров типа полиэтилена (ПЭ) и политетрафторэтилена (ПТФЭ), способного перейти в газовую фазу, не превышает 160 элементарных звеньев цепи [2], что для ПЭ составляет 2240 а.е.м., а для ПТФЭ – около 8000 а.е.м. Очевидно, что более легкие фрагменты испаряются с большей вероятностью, поэтому средняя молекулярная масса продуктов абляции значительно ниже – по оценкам [3, 4] средняя молекулярная масса сконденсированных продуктов абляции ПЭ составляет 1000–1200 а.е.м., полианилина и некоторых других полимеров – 1500–2000 а.е.м. [5–7]. Покрытия с такими характеристиками считались неперспективными.

В ряде работ по абляционному формированию тонкослойных покрытий высказывались предположения о вторичной полимеризации крупных бирадикальных фрагментов на поверхности конденсации [8–20], в результате которой воспроизводится макромолекулярная цепь. Однако тщательный анализ результатов работ показывает, что ни в одной из них этот положение не имеет надежного экспериментального или теоретического обоснования, хотя и доказательств обратного не существует. Лишь в отдельных работах имеются косвенные или качественные свидетельства, не дающие, тем не менее, возможности оценить степень, до которой протекает возможная полимеризация. Несомненно, химически активное состояние молекулярных частиц – продуктов деструкции полимеров – является одним из условий возможности их взаимодействия на поверхности, однако этот факт не гарантирует неизбежность реполимеризации. Причиной этого является недостаточно высокая подвижность крупных фрагментов в конденсате на поверхности. Лишь низкомолекулярные бирадикалы обладают достаточной трансляционной и вращательной подвижностью на поверхностях, чтобы обеспечить в ходе случайных блужданий сближение с активным центром и требуемую для встраивания в цепь ориентацию, но доля таких частиц в продуктах абляции, как правило, невелика.

Повысить полимеризационную способность

продуктов абляции полимеров возможно путем их дополнительной активации в потоке и на поверхности конденсации. Наиболее очевидным методом для этого может служить электрический разряд [21–28] или обработка ускоренными электронами. Однако при таких воздействиях формируемое покрытие имеет поперечно-сшитую молекулярную структуру. По сравнению с обычным методом плазменной полимеризации из низкомолекулярных мономеров абляционно-плазменный метод обеспечивает значительно более высокие скорости нанесения и более широкий регулируемый диапазон степеней сшивки, которая зависит от соотношения плотности молекулярного потока и интенсивности электрического разряда. Сшитая молекулярная структура покрытия формируется автоматически при плазменном распылении [29] и электронно-лучевой абляции [30] полимеров.

Еще один импульс к развитию лазерной абляции полимеров дала разработка метода перевода в уединенное состояние неповрежденных макромолекул, даже таких «нежных», как биомолекулы – метода MAPLE (Matrix Assisted Pulsed Laser Evaporation), что в переводе на русский язык означает «Ассистированное матрицей импульсное лазерное испарение». Суть метода состоит в том, что в качестве мишени для лазерного воздействия используется замороженный разбавленный раствор полимера (0,1–2,0 мас.%). Растворитель подбирается так, чтобы макромолекулы не образовывали в растворе клубки или сгустки, а находились в уединенном состоянии. Необходимо также, чтобы растворитель в твердом состоянии обладал значительно более высоким коэффициентом поглощения лазерного излучения, чем полимер. Под воздействием короткого и мощного лазерного импульса тонкий поверхностный слой растворителя быстро нагревается и взрывным образом испаряется, образуя мощный паровой поток. Молекулы полимера, оказавшиеся в зоне облучения, захватываются этим потоком за счет газодинамических сил и выбрасываются в пространство. Газ откачивается, в то время как тяжелые молекулы полимера в основном сохраняют полученный первоначальный импульс. Попадая на поверхность покрываемого предмета, макромолекулы оседают на ней при первом же столкновении. Ограничения на максимальную молекулярную массу при абляции в данном случае неприменимы, поскольку на макромолекулу действует не сосредоточенный импульс термической флуктуации или энергия релаксации локального возбуждения, а коллективный импульс интенсивного парового потока, распределенный по всей молекуле.

Метод MAPLE, разработанный в исследовательской лаборатории ВМС США, обладает множеством достоинств [31–35], и уже выпускаются промышленные установки для реализации этого процесса [36]. Он является единственным на сегодняшний день методом получения уединенных

молекул любой массы в молекулярном пучке, причем, как показано экспериментально, возможен перенос не только синтетических полимеров, но и достаточно «нежных» биологических молекул [34, 37–40]. Однако метод не универсален. Во-первых, он требует индивидуального подбора каждому полимеру растворителя с нужными спектральными и термодинамическими характеристиками, обеспечивающими селективное поглощение излучения и сепарированное состояние макромолекул [35, 39, 41, 42]. Некоторые полимеры вообще нерастворимы, в частности, ПТФЭ. Ограниченность метода состоит еще и в том, что поток крупных молекул конденсируется в пределах прямой видимости из точки абляции, т.е. реализуется «line-in-sight» процесс. При его использовании невозможно получать конформные покрытия на поверхностях сложной формы, на «затененных» участках, внутри каналов, зазоров и других особенностей поверхности, что легко реализуется, например, при нанесении покрытий поли-*n*-ксилилена в процессе пиролитического разложения парациклофана.

Другой причиной роста внимания к лазерно-абляционным методам получения тонкослойных покрытий в его простейшем варианте стало осознание того, что и для олигомерных пленок может быть найдено достойное применение. Особенно это касается полимеров, которые трудно получить в тонкопленочном состоянии – нерастворимых и неплавящихся. В частности, работы по получению покрытий путем абляции такого уникального по электрическим свойствам, хим- и термостойкости полимера, как ПТФЭ, начатые в начале эры лазерной абляции полимеров, появляются и в настоящее время.

Наряду с прикладными задачами лазерной абляции полимеров значительное внимание, особенно в начальный период, уделялось фундаментальным вопросам, лежащим в основе взаимодействия лазерного излучения с полимерами. По-видимому, первые работы по моделированию процесса абляции полимеров были изложены в [43, 44], где рассмотрены два возможных механизма – термический и фотохимический. Очевидно, что возможны три различных процесса, приводящих к абляции. Первый – равновесный перегрев полимера выше температуры, при которой велика вероятность появления термической флуктуации с энергией, превышающей энергию какой-либо химической связи в макромолекуле (прежде всего, наименее прочной), в результате чего происходит ее диссоциация. При накоплении достаточного количества таких событий образуются осколки молекул с пониженной молекулярной массой и, соответственно, с низкой энергией связи с соседними молекулами. Такие частицы при локализации на них термических флуктуаций могут испариться. Этот процесс абляции называется термическим. В существующих моделях этого процесса

не детализируется механизм поглощения излучения, существенно только то, что он непосредственно не приводит к диссоциации и испарению, а трансформирует поглощенную энергию луча в теплоту.

При фотохимическом процессе энергия излучения поглощается электронным ансамблем молекулы, в результате чего она переходит в возбужденное состояние. Если энергия возбуждения превышает энергию диссоциации внутримолекулярной связи, последняя диссоциирует непосредственно из возбужденного состояния. Электронное возбуждение образовавшегося молекулярного фрагмента при поглощении еще одного фотона может релаксировать в колебательную моду и трансформироваться в импульс, приводящий к выбросу фрагмента из твердого тела. Это схема чисто фотохимического процесса. Однако очевидно, что вероятность второго этапа процесса невелика, более вероятна релаксация электронного возбуждения также в разрыв еще одной химической связи, или релаксация в колебательное возбуждение. Кроме этого, избыток энергии электронного возбуждения после диссоциации связи также может реализоваться в колебательное возбуждение. Таким образом, фотохимический процесс деструкции макромолекул практически всегда сопровождается нагревом полимера, который и приводит к испарению диссоциированных по фотохимическому механизму молекулярных фрагментов – реализуется комбинированный процесс абляции.

Суть фотофизического механизма состоит в том, что энергия активации диссоциации внутримолекулярной связи электронно-возбужденной молекулы ниже, чем молекулы в основном состоянии. Реализуется комбинированный процесс: поглощенный лазерный фотон переводит макромолекулу в возбужденное состояние, но диссоциация химической связи происходит из этого состояния под действием термической флуктуации. Поскольку энергия активации диссоциации из этого состояния ниже, разрыв химической связи происходит при пониженной температуре, так же, как и последующее испарение продуктов разложения макромолекул.

В последствии работа над теоретическим описанием процесса абляции полимеров продолжалась [см., например, 45–47]; обобщающей публикацией можно считать подробный обзор [48].

В настоящее время предсказать механизм абляции конкретного полимера не представляется возможным даже по разработанным моделям из-за отсутствия количественных данных по возбужденным состояниям макромолекул, временам их жизни и релаксации, сечениям их взаимодействия с фотонами и другим параметрам. С некоторой степенью надежности можно определить механизм абляции по экспериментальным данным о кинетике и динамике абляции. Так, в качестве ос-

новых критериев термического механизма предложены оплавление зоны абляции и большой угол разлета продуктов (около 60 град от нормали), в два раза больше, чем при фото-механизме. В [46] критерием реализации термического механизма определена линейность по обратной температуре функции

$$Z = \ln v = f(T_a/T),$$

где  $v$  – скорость абляции;  $T_a$  – константа абляции;  $T$  – температура поверхности кратера абляции.

Сравнивая результаты, полученные при абляции полиэфиркетона и полиимида излучением эксимерного ХеСl лазера [49], авторы обнаружили хорошее совпадение с моделью [50], описывающей комбинированное действие термического и фотохимического механизмов.

В работе [51] отмечается, что интегральные характеристики эксперимента (средняя скорость абляции, количество удаленного вещества) не позволяют однозначно определить механизм абляции сильнопоглощающих полимеров. Выход видится в том, чтобы дополнительно регистрировать динамические параметры – изменение скорости абляции во времени и длительность инкубационного (скрытого) периода от начала воздействия лазерного луча до момента появления абляционного потока. Обязательной характеристикой абляционного процесса считается также порог абляции – значение флуенса излучения, являющегося границей между скрытым процессом и появлением первых признаков эрозии мишени или началом выделения вещества из кратера.

Полимеры имеют широкую спектральную зону поглощения в УФ диапазоне, поэтому изучить влияние поглощательной способности излучения на параметры лазерной абляции возможно лишь на длинах волн ИК диапазона, где коэффициент поглощения изменяется во много раз при небольшом изменении длины волны. Исходя из общих соображений, подтвержденных экспериментально на ряде полимеров, можно утверждать, что существует оптимальная для абляции длина волны воздействующего излучения, при которой достигается баланс вкладов в абляцию от объема нагреваемой микрообласти и развивающейся при этом температуры. Фиксированные полосы колебательного поглощения полимеров и длины волн лазеров в очень редких случаях обеспечивают этот оптимум. Длины волн большинства типов лазеров приходится на области высокой прозрачности полимера. Поэтому с самого начала работ по абляции полимеров были сделаны попытки изменить их поглощательную способность путем введения небольших количеств веществ (хромофоров). Первые работы были выполнены на лазерах ближнего УФ излучения, для которого полимеры относительно прозрачны. Энергия, поглощенная равномерно распределенными в полимерной матрице микрочастицами хромофора, передается ок-

ружающему полимеру, в результате чего и происходит абляция. Вопрос о механизме этой передачи также стоял в качестве задачи исследования. Большое количество работ выполнено по абляции импульсными лазерами УФ излучения ПММА, допированного различными хромофорами. Результаты этих работ обобщены в обзорах [52–55]; там же изложены и результаты работ по абляции других полимеров.

Отдельно необходимо отметить работы по абляции допированного ПТФЭ, на котором интересные результаты получены не только по абляции импульсными УФ лазерами, но и ИК лазерами непрерывного излучения. Так, в [56–58] показано, что процесс абляции ПТФЭ излучением ближнего ультрафиолетового диапазона 193, 248 и 308 нм малоэффективен из-за того, что низкоэнергетические фотоны слабо взаимодействуют с электронным ансамблем макромолекул – для эффективной абляции необходимо излучение диапазона вакуумного ультрафиолета (ВУФ). Добавка полиимида (ПИ) в ПТФЭ в количестве до 15% по массе позволяет добиться абляции излучением с длиной волны 308 нм при флуенсе от 1 до 12 Дж/см<sup>2</sup>. При этом оказалось, что скорость абляции возрастает с увеличением концентрации ПИ в области низких значений, и, пройдя через максимум, снижается при больших значениях (рис. 1). Абсолютные значения скорости абляции и ход ее зависимости от концентрации допанта зависят от флуенса излучения. Оптимальная концентрация хромофора снижается при увеличении флуенса.

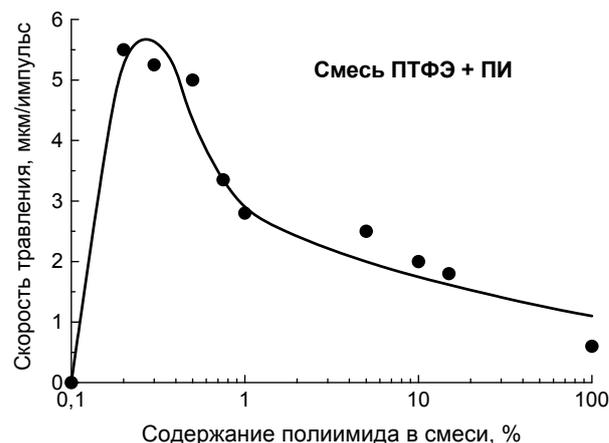


Рисунок 1 – Зависимость скорости лазерной абляции сплава политетрафторэтилена с полиимидом от концентрации ПИ [57]

На основании анализа большого числа работ по различным полимерам и хромофорам сделан вывод о существовании оптимального коэффициента поглощения излучения, индивидуального для каждой пары «матрица–хромофор». Учитывая большое влияние на процесс лазерной абляции оптических свойств полимера, было естественно обратить внимание на селективное резонансное воздействие на отдельные химические связи в

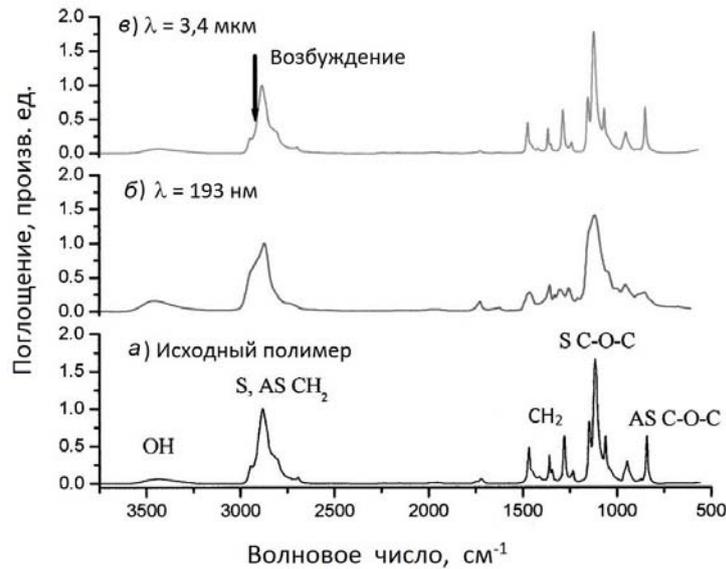


Рисунок 2 – ИК спектры покрытий, полученных УФ лазерной абляцией (б), резонансным возбуждением с помощью ЛСЭ ( $\lambda = 3,4$  мкм) (в), и исходного полиэтиленгликоля (а) [60]

макромолекулах. Для этого необходимо настроить длину волны излучения на требуемый пик в спектре валентных колебаний и одновременно обеспечить высокую интенсивность на этой длине волны. К сожалению, большинство типов мощных лазеров не допускают перестройки длины волны, или перестройка возможна в узком диапазоне на дискретные длины волн. Такие совпадения частот мощных лазеров и частот валентных колебаний случайны и очень редки. Ситуация изменилась с разработкой лазеров на свободных электронах (ЛСЭ), в которых возможно плавное изменение длины волны излучения. Эти лазеры строятся на основе ускорителей электронов и поэтому очень громоздки и дорогостоящи. В настоящее время в мире действуют лишь единичные установки, в числе первых из них – ЛСЭ лаборатории Джефферсона (Jefferson Lab, Virginia, USA) [59]. Однако на них уже получены интересные результаты. Так, сравнительные данные по абляции полиэтиленгликоля излучением ЛСЭ и УФ лазера [60–61] показывают, что покрытия, полученные на первом из них, более близки по спектральным характеристикам к исходному полимеру (рис. 2). Излучение ЛСЭ настроено на частоту колебаний С–Н связи. Авторы делают вывод, что резонансная абляция не приводит к нарушению химического строения молекул, в то время как УФ абляция производит широкий спектр продуктов, включая и фрагменты цепи с дефицитом боковых групп. Необходимо отметить, что данные по этому эксперименту в оригинальной статье [60] и в обзоре [62] несколько различаются; причины этого неизвестны.

Несомненный интерес представляет исследование абляционного поведения ПТФЭ при воздействии резонансного излучения. Результаты эксперимента [63] приведены на рис. 3. Из него следует, что воздействие излучения с частотой колебаний  $\text{CF}_2$ -групп (длина волны – 8,26 мкм) приводит

к абляции при флуенсе, на порядок более низком, чем на длине волны 4,2 мкм (второй гармонике частоты). Связано ли это с высокой прозрачностью полимера во втором случае, или причина в более тонких эффектах резонансного колебательного возбуждения, в публикации не сообщается. Авторы пришли к выводу, что абляция ПТФЭ резонансным излучением протекает при температуре ниже точки плавления полимера и это обеспечивает отсутствие в конденсате микрочастиц – весь абляционный поток состоит из чисто молекулярного пара. В то же время абляция нерезонансным излучением протекает при значительно более высокой температуре и приводит к выбросу микрочастиц деструктурированного полимера.

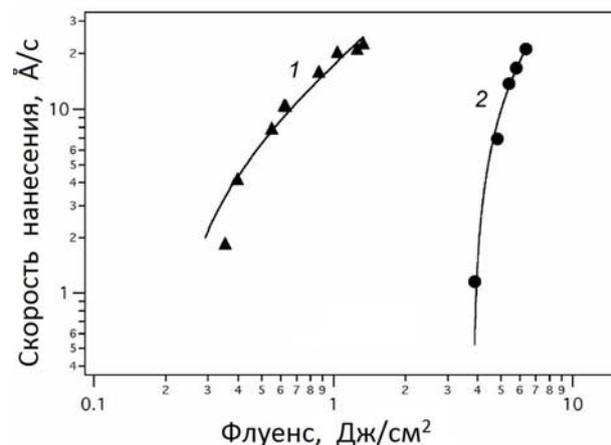


Рисунок 3 – Зависимость скорости нанесения покрытия от флуенса для двух длин волн возбуждающего излучения [63]: 1 –  $\lambda = 8,26$  мкм; 2 –  $\lambda = 4,2$  мкм

Еще одним полимером, испытанным на воздействие резонансного лазерного излучения, является полистирол. Для его абляции использовался ЛСЭ [64–66], а также параметрический усилитель [67]. Полученные данные подтвердили выво-

ды, сделанные ранее в экспериментах по абляции лазером на свободных электронах полиэтиленгликоля. Однако, несмотря на длительный период (более 10 лет) экспериментов, механизм резонансной абляции остается не вполне ясным [68, 69]. Поскольку энергии ИК фотона недостаточно для диссоциации внутримолекулярных связей, необходимо либо локализованное на одной связи каскадное поглощение десятков фотонов, либо накопление энергии в фононном ансамбле с последующей диссоциацией связи по термическому механизму. Полностью признать первое не позволяет ангармонизм колебаний атомов в молекуле, из-за которого резонансная частота должна смещаться при высоких степенях колебательного возбуждения. Признать второе не позволяют экспериментальные данные, свидетельствующие о пониженной температуре в зоне абляции и отсутствии в сконденсированных продуктах молекул с нарушенной химической структурой. Таким образом, для понимания механизма резонансной абляции требуется теоретическое моделирование и новые эксперименты, чему препятствуют сложность конструкции и высокая стоимость лазеров на свободных электронах.

#### Новые применения импульсной лазерной абляции

Экспериментальные результаты и теоретические представления о взаимодействии лазерного излучения с полимерами, описанные выше, получены, в основном, в работах по импульсным лазерам. Причиной этого является тот факт, что подавляющее большинство работ по лазерной абляции выполнялось и выполняется в настоящее время с использованием импульсных лазеров, которые по большинству параметров превосходят лазеры непрерывного излучения. Однако основные физико-химические представления о процессах лазерной абляции, выработанные в этих исследованиях, полностью применимы к процессам абляции лазерами непрерывного излучения с учетом их особенностей.

Сфера применения процесса импульсной лазерной абляции (ИЛА) полимеров непрерывно расширяется. Ранее освоенные технологии, такие, как резка, фрезерование, гравировка и другие, используемые взамен механической обработки, распространяются в область микротехнологий. Это оказалось возможным благодаря освоению лазеров с фемтосекундными длительностями импульсов [70–77] и коротковолным излучением – ВУФ и ЭУФ (экстремальный ультрафиолет, англоязычная аббревиатура – XUV) [78–82].

Прогресс в области лазерной техники позволил перейти к высокой плотности элементов в традиционном применении лазерного излучения для гравировки полимеров. Дискретные элементы микрооптики могут достигать микронных размеров. Обзор полученных результатов дан в работе

[83]. Лидером в микроминиатюризации является микроэлектроника, изделия которой в ряде применений интегрированы в едином блоке с микрооптикой. Соразмерность электронных схем и оптики к ним при высокой надежности их работы в разных условиях является важным требованием при разработке копировальной техники, принтеров, опто-электронных датчиков, телекоммуникационных устройств. Метод лазерной абляции полимеров является альтернативным для существующей технологии горячего тиснения оптических полимеров. Особенностью лазерного метода является отсутствие необходимости в дорогостоящей матрице, которая формирует оптические элементы при горячем тиснении.

В качестве примера можно привести гравировку дифракционных решеток на пленке ПММА фемтосекундным лазером на Ti:сапфире (длина волны излучения – 800 нм, длительность импульса 150 фс) [75]. Гравировка выполнена в двух вариантах – на чистом ПММА, нагретом предварительно до 100 °С, и на ПММА, допированном красителем. Во втором случае порог абляции был существенно ниже. На рис. 4 приведен АСМ снимок обработанного образца, из которого видно хорошее качество гравировки.

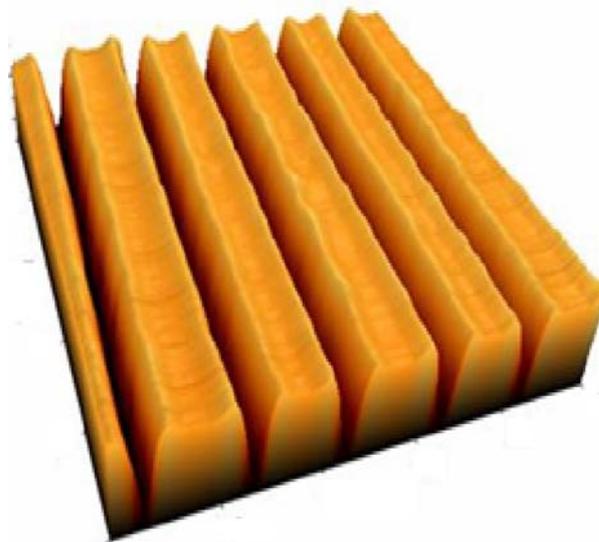


Рисунок 4 – АСМ снимок дифракционной решетки, полученной лазерной гравировкой [75]. Шаг решетки – 10 мкм, глубина канавки – 250 нм

Параметры гравировки следующие: шаг решетки – 10 мкм, глубина канавки – 250 нм. Оценка ширины канавки дает значение около 2 мкм. Можно рассчитывать, что использование лазера с более короткой длиной волны и соответствующей фокусирующей оптики позволит достигнуть большей плотности штрихов решетки.

Аналогичные микроструктуры были сформированы в полиамиде 6,6 абляцией эксимерным лазером на F<sub>2</sub> [84, 85]. Обработанные таким способом образцы были протестированы также на гидрофобность поверхности («эффект лотоса»). До-

полнительным модифицированием поверхности может быть достигнуто повышение гидрофильности по сравнению с гладкой поверхностью.

Кроме этого, в работах Закарии (R.B. Zakaria) [84, 86] подробно изучены интерференционные эффекты, связанные с обнаруженным ранее в [87–89] образованием конических структур в полимерах при лазерной абляции (рис. 5).

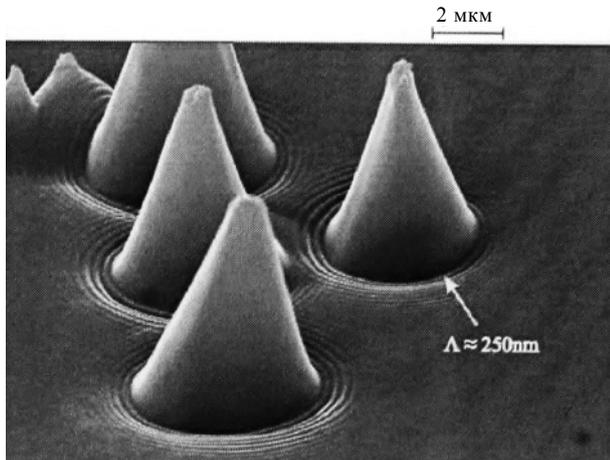


Рисунок 5 – Конусные структуры, вытравленные импульсной лазерной абляцией [84]

Образование конусов при абляции ряда полимеров объясняется наличием в полимере инородных микровключений, стойких к действию лазерного излучения [84]. Они экранируют (затеняют) нижележащий участок полимера от прямых лучей лазера, а образовавшаяся гладкая боковая поверхность под микровключениями хорошо отражает падающий под косым углом луч. Интересно, что все конуса имеют высоту, равную толщине слоя вытравленного полимера, т.е. их вершины первоначально находились на поверхности образца. Образование волнообразного рельефа на поверхности вокруг оснований конусов вызвано различием в скорости абляции в местах интерференции падающего лазерного луча и луча, зеркально отраженного от гладкой боковой

поверхности конуса. Таким образом, период интерференционной картины определяется углом конуса и длиной волны лазерного излучения. Для режимов абляции, результат которой показан на рис. 5, период равен 250 нм. Используя эффект интерференции, возможно формирование решеток с большой плотностью штрихов и высокой точностью периода. Лазерной гравировкой могут быть сформированы и другие элементы микрооптики – волноводы, линзовые системы (линзы Френеля). Обзор возможностей метода лазерной гравировки в применении к микрооптике сделан в [83, 90].

Заслуживает внимания лазерный метод переноса заранее заготовленных тонких слоев различных материалов. В англоязычной литературе этот метод носит название LIFT – Laser Induced Forward Transfer. Суть этого метода понятна из рис. 6. На прозрачную для используемого лазерного излучения пластину наносят последовательно слой технологического вещества и материала, предназначенного для переноса на подложку, где должна быть сформирована тонкопленочная структура. Обе пластины помещают на минимальном расстоянии взаимно-параллельно. Со свободной стороны пластины-донора направляют луч импульсного лазера, который проходит через прозрачную пластину и воздействует на слой технологического вещества, вызывая его взрывную абляцию. Образующийся поток пара вырывает участок пленочного материала и выбрасывает его вперед на подложку, поскольку противоположное направление закрыто прозрачной пластиной. Для качественного переноса слоя необходимо, чтобы лазерный импульс нес большую энергию и был возможно короче по длительности.

Слой на вспомогательной подложке могут быть сформированы любым методом, включая наиболее производительный – растворный. Конфигурация задается либо программным перемещением лазерного луча / стола, либо маской. Ценность этого метода состоит в том, что таким образом могут быть сформированы многослойные гетероструктуры, для которых растворные методы непригодны, например, по причине того, что ра-

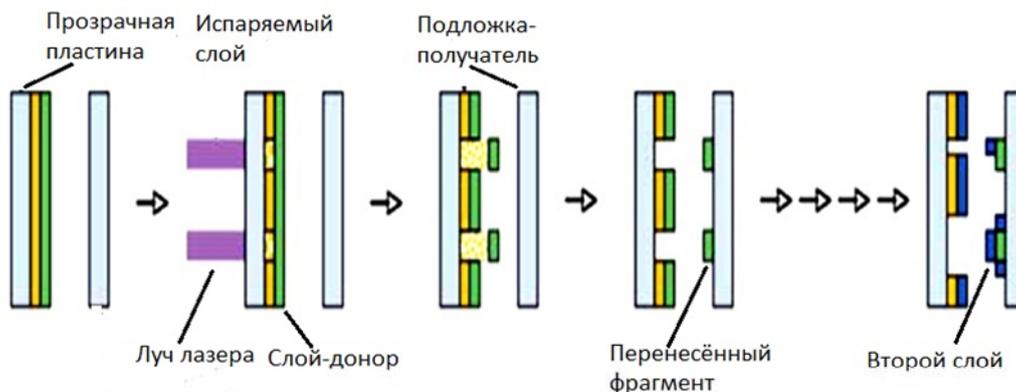


Рисунок 6 – Схема переноса функционального слоя импульсной абляцией

нее нанесенные слои могут растворяться растворителем последующего слоя. За одну операцию возможно наносить сразу двух- трехслойную систему, если используется многослойная донорная заготовка. При этом функциональные слои могут быть из любого материала – полимера, органических и неорганических низкомолекулярных веществ, металлов. Таким образом, при построении сложных многослойных структур абляционное устройство работает в режиме 3D-принтера.

Прогнозируется, что этим методом можно формировать электронные и оптоэлектронные приборы (полимерные полевые транзисторы, органические светоизлучающие диоды, солнечные фотоэлементы и др.) [91, 92], а также различные устройства для медико-биологических применений.

### **Абляция полимеров непрерывным лазерным излучением**

Несмотря на большое преимущество в абляционных технологиях импульсных лазеров перед лазерами непрерывного излучения, последние по некоторым параметрам могут превосходить импульсные. Прежде всего это относится к лазерам на углекислом газе, которые имеют высокую мощность и коэффициент полезного действия, просты в изготовлении и эксплуатации и недороги. По этим причинам CO<sub>2</sub> лазеры использовались в исследованиях по абляции полимеров.

Как и при импульсной абляции, очевидным применением непрерывного лазерного излучения являлось нанесение тонких полимер-подобных пленок. В начале 80-х годов прошлого столетия был изучен ряд промышленно выпускаемых полимеров в качестве мишеней для абляции излучением CO<sub>2</sub> лазера. Было установлено, что абляционный поток большинства термопластичных полимеров (ПЭ, ПЭТФ, ПП, ПСФ, фторполимеров кроме ПТФЭ, и других) содержит микрокапли расплава, что неприемлемо для получения качественных покрытий. Термореактивные полимеры, такие как полиимид, давали молекулярный поток, из которого формировались качественные оптически однородные покрытия. Исходя из данных экспериментов, сделан вывод, что образованию капельного потока способствует высокая прозрачность полимеров для излучения с длиной волны 10,6 мкм и большой объем нагреваемой до высокой температуры мишени. Фокусировкой излучения в линию и перемещением мишени относительно луча содержание капельной фракции удалось существенно снизить, а для некоторых полимеров в специальных режимах абляции – практически устранить выброс микрокапель.

Для использования массивных мишеней из термореактивных полимеров было другое препятствие – в зоне воздействия лазерного луча после начального периода эффективной абляции, протекающей с образованием качественных покрытий

из молекулярного потока, на поверхности мишени формировался термостойкий карбонизированный слой, который не поддавался абляции. В результате основной объем мишени оставался неиспользованным. Мишень из таких полимеров оказалось целесообразным формировать в виде пленки, а для нанесения покрытия достаточной толщины сканировать по ней лазерным лучом. Применяя такие приемы, удалось получать покрытия оптического качества с высокими диэлектрическими свойствами и адгезией к подложкам [21, 93–99].

Лучшие результаты по пригодности для лазерного абляционного нанесения покрытий были получены на термопластичных ароматических полимерах – поликарбонате и фенилоне. Дополнительный ВЧ разряд в среде собственных газообразных продуктов разложения полимера, согласованный по мощности со скоростью абляции, позволяет повысить скорость пленкообразования и регулировать свойства покрытий [23–28].

Качественные покрытия с регулируемыми свойствами были получены при абляции CO<sub>2</sub> лазером композиционных мишеней, составленных из бинарных и тройных спрессованных смесей различных полимеров [21]. Почти такой же результат был получен путем квазиимпульсной абляции нескольких индивидуальных полимеров, которые были размещены секторами на вращающемся под лучом держателе. Для подавления несовместимости полимеров в зоне между мишенью и подложкой зажигался ВЧ разряд, а на покрываемую подложку подавался потенциал смещения. ИК спектральный анализ покрытий показал, что в их составе присутствуют функциональные группы, принадлежавшие полимерам композиционной мишени. Образцы сформированных композиционных покрытий успешно выдержали 10-месячные испытания в условиях работы конденсаторов паровых турбин, сохранив адгезионную связь с поверхностью и гидрофобность.

Скорость лазерной абляции полимеров в квазиимпульсном режиме (при вращении мишени) значительно ниже, чем при воздействии луча в одно место, но сравнима со скоростью абляции импульсными лазерами. Потеря скорости при переходе от непрерывного к квазиимпульсному режиму обусловлена потерями энергии на теплоотвод в объем мишени и в держатель, а также на излучение в периоды отсутствия лазерного воздействия.

Свойства покрытий, полученных из потоков квазиимпульсной абляции, близки к свойствам покрытий, полученных с использованием импульсных лазеров и других источников энергии [99], а при дополнительной плазменной активации молекулярного потока могут, по-видимому, превосходить последние.

Таким образом, из сравнения двух режимов лазерной абляции для нанесения тонкослойных покрытий – импульсного и непрерывного – можно

заклучить, что последний значительно менее универсальный. Его использование оправдано лишь невысокой стоимостью и экономичностью  $\text{CO}_2$  лазера при нанесении покрытий из некоторых полимеров и полимер-полимерных композитов с дополнительной плазменной активацией молекулярного потока.

Одним из немногих промышленно выпускаемых полимеров, не выделяющих при абляции  $\text{CO}_2$  лазером конденсируемых продуктов, является ПТФЭ. Он разлагается под лучом со скоростью, значительно более высокой, чем можно было ожидать исходя из его высокой термостойкости. Абляционный поток содержит до 95–98% тетрафторэтилена и небольшое количество соединения  $\text{C}_3\text{F}_6$  [93, 100]. Уникальным явлением, отличающим процесс абляции этого полимера от всех других, является образование по краю кратера абляции волокон полимера, причем количество их оказалось зависящим от партии изготовления – от менее 1 до 15% от всего удаленного из мишени материала. Все свойства волокнистого материала, измеренные современными приборами, оказались тождественными свойствам исходного полимера. Лишь два принципиальных отличия между ними зарегистрированы. Рентгеновский фотоэлектронный спектр (РФЭС) материала волокон оказался значительно богаче, чем у ПТФЭ. Однако следует отметить, что РФЭС несет информацию лишь о поверхностном слое толщиной не более нескольких нанометров, объем которого не превышает нескольких десятых долей процента объема волокна. Второе принципиальное различие материалов – в отличие от исходного ПТФЭ материал волокон, будучи спрессованным в мишень, при абляции тем же лазером выделяет дополнительно к газовой и конденсируемую фракцию, образующую покрытие на твердых поверхностях [21].

Полученные результаты привели к выводу, что механизм термической деструкции ПТФЭ (действие излучения ИК лазера в конечном итоге тепловое) не так прост, как принято считать. Конечно, основной продукт абляции ПТФЭ – тетрафторэтилен, который мог бы быть результатом деполимеризации. Однако многие последующие результаты, полученные в экспериментах по абляции ПТФЭ, свидетельствуют о том, что ТФЭ образуется не в результате простого отщепления мономера от макромолекулы, а в результате сложных термохимических процессов с участием промежуточных продуктов разложения и макромолекул полимера, реакций, которые в конечном итоге приводят к регистрируемому составу газовой фазы.

Последующие исследования абляции непрерывным излучением  $\text{CO}_2$  лазера проводились только на ПТФЭ и основным объектом внимания было образование волокнистой фракции. Было установлено, что выход волокнистой фракции и скорость абляции возрастают с увеличением темпе-

ратуры предварительного нагрева мишени от комнатной до  $410\text{ }^\circ\text{C}$  соответственно в 1,7 и в 2,8 раза [21, 101, 102]. При этом температурная зависимость доли волокон в продуктах абляции проходит через минимум около  $87\text{ }^\circ\text{C}$ .

Выход волокнистой фракции изменяется при обработке мишени  $\gamma$ -излучением [103–108]. Ход этой зависимости также отличается для разных партий полимера; типичная кривая приведена на рис. 7.

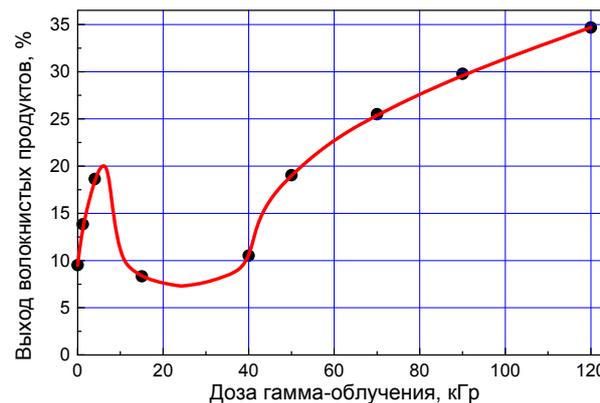


Рисунок 7 – Зависимость выхода волокнистой фракции при абляции ПТФЭ от дозы предварительного  $\gamma$ -облучения [107]

Скорость абляции по газообразной фракции облученного ПТФЭ возрастает более чем в 1,5 раза вплоть до дозы около 15–17 кГр и далее остается постоянной до конца исследованного диапазона 120 кГр. Этот эффект можно объяснить тем, что в облученном ПТФЭ сохраняются радиационные дефекты, снижающие активационный барьер термической деструкции с последующим испарением. Механизм изменения волокнообразования предположительно связан с изменением вязкости расплава полимера – одного из важнейших параметров, определяющих способность к вытяжке волокон. В теории волокнообразования известна формула, определяющая длину  $l$  вытягиваемого из раствора или расплава волокна [109]:

$$l = \frac{3\eta}{2\sigma} v d,$$

где  $\eta$  – вязкость расплава;  $\sigma$  – поверхностное натяжение;  $v$  – скорость вытяжки;  $d$  – диаметр волокна.

Исходя из этой формулы, можно считать, что параметром, определяющим длину волокна в этих условиях, является произведение  $\eta v$ . Неизвестно, как изменяется скорость вытяжки, при дозах  $>20$  кГр она, скорее всего, постоянна. Поэтому можно считать, что вязкость расплава – единственный фактор влияния на выход волокнистой фракции. До дозы 5 кГр вязкость частично радиационно-деструктированного полимера снижается, а в интервале 5–30 кГр вязкость возрастает из-за радиационной сшивки, что приводит к снижению

выхода волокон. Такой характер радиационных процессов в ПТФЭ установлен в [110].

Неожиданный эффект был обнаружен в экспериментах по абляции ПТФЭ в условиях горящего электрического разряда в разреженной среде собственных газообразных продуктов разложения. При больших значениях тока тлеющего разряда образование волокон полностью прекращалось [111]. Количественные измерения этого эффекта показали сложную зависимость выхода волокнистой фракции от тока разряда [112, 113] (рис. 8), причем для отдельных режимов разряда наблюдался даже значительный рост волокнообразования. Как и в других эффектах, связанных с образованием волокон, их количество оказалось зависимым от партии полимера.

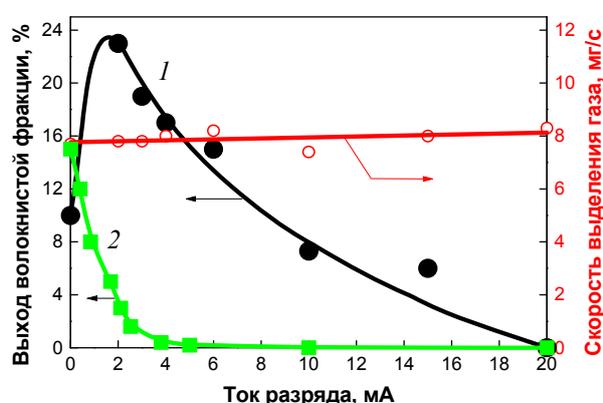


Рисунок 8 – Зависимость выхода волокнистой фракции от тока разряда: 1 – образец с низким выходом волокон в безразрядном режиме; 2 – образец с высоким выходом волокон в безразрядном режиме [112]

Большой интерес представляет абляция ПТФЭ, допированного другими органическими соединениями, изменяющими как оптические свойства, так и для определенных составов – и вязкость расплава. Были проведены эксперименты по абляции ПТФЭ, допированного канифолью (основу которой составляет абиетиновая кислота) в количестве 0,15 мас.%, ПХТФЭ (1 мас.%) и сополимером тетрафторэтилена с гексафторпропиленом П(ТФЭ-ГФП) в широком диапазоне концентраций, а также тройного состава с 0,5 мас.% ПХТФЭ и 0,07 мас.% канифоли. Смеси прессовались и термообработывались по режимам монолитизации чистого ПТФЭ. Во всех случаях скорость абляции осталась на уровне чистого полимера. Выход волокнистой фракции при абляции первого состава оказался в полтора раза меньшим, а тройного состава – несколько меньшим, чем у контрольного образца. Промежуточный вывод из этих экспериментов – либо использованный допант абсолютно неблагоприятен для образования волокон, либо оптимальная концентрация его лежит в области более низких значений. Для выяснения этого требуются исследования в области концентраций ниже 0,05 мас.%.

При абляции бинарного состава «ПТФЭ–

П(ТФЭ-ГФП)» выход волокнистой фракции возрос почти в три раза до концентрации добавки 40 мас.%, а затем резко снижался. При абляции сплава ПТФЭ–полихлортрифторэтилен (ПХТФЭ) с концентрацией последнего 1 мас.% выход волокон более чем в пять раз превысил показатель чистого полимера. Учитывая, что такой результат достигнут лишь при однопроцентном допировании, можно считать, что вариант с хромофорной добавкой ПХТФЭ наиболее эффективен. Общий вид мишени ПТФЭ-ПХТФЭ после 30-секундного лазерного облучения показан на рис. 9.

По данным ИК-Фурье спектроскопии, материал волокон, полученный из всех испытанных композиционных мишеней, оказался полностью тождественным исходному ПТФЭ, что указывает на «выгорание» менее термостойких добавок. Идентичны также параметры кристаллической решетки и другие характеристики обоих материалов.



Рисунок 9 – Вид композиционной мишени после абляции

Описывая процессы абляции полимеров, необходимо отметить динамическое изменение их оптических свойств в зоне воздействия луча по мере развития процесса. Так, при абляции  $\text{CO}_2$  лазером в квазиимпульсном режиме ароматических полимеров (поликарбоната, фенилона), некоторых фторполимеров (ПХТФЭ, П(ТФЭ-Э), П(ХТФЭ-Э), П(ХТФЭ-ВДФ) и др.) [21, 93, 94, 96] происходит нарастающая со временем карбонизация (обогащение углеродом за счет удаления боковых групп макромолекул) материала в поверхностном слое. При этом мишень приобретает черный цвет; на длине волны лазерного излучения также растет поглощение. В режиме непрерывного облучения, т.е. при высоких значениях средней интенсивно-

сти лазерного облучения, на некоторых полимерах этого ряда, например, на фторполимерах ПТФХЭ, П(ТФЭ–Э), П(ХТФЭ–Э), П(ХТФЭ–ВДФ) карбонизированный слой на поверхности отсутствует, поскольку скорость уноса массы превышает скорость образования обогащенного углеродом слоя. Оптические свойства полимера в зоне облучения при этом относительно стабильны. Упомянутые выше ароматические полимеры покрываются карбонизированным слоем и при непрерывном облучении со средней интенсивностью 50–100 Вт/см<sup>2</sup>.

Изменения противоположного характера происходят при непрерывном облучении ПТФЭ – первоначально молочного вида полимер просветляется вследствие плавления кристаллитов и исчезновения их граней, рассеивающих излучение. ИК спектроскопические исследования подтверждают, что рассеяние исчезает и на длине волны СО<sub>2</sub> лазера. Кроме того, снижается и коэффициент поглощения, поскольку в кристаллитах он несколько выше, чем в аморфных прослойках [104]. Так же, как и при непрерывном облучении упомянутых выше фторполимеров, при облучении ПТФЭ отсутствует прогрессирующее изменение состава облучаемого поверхностного слоя – в стационарном режиме абляции границы всех лазерно-индуцированных изменений движутся вглубь мишени синхронно с перемещением поверхности кратера.

Необходимо отметить, что при короткоимпульсном воздействии излучения изменения оптических характеристик среды на процесс абляции влияют в значительно меньшей степени. Действительно, длительность импульса современных фемтосекундных УФ лазеров составляет 10<sup>-14</sup>–10<sup>-13</sup> с, за время которого плавление кристаллитов или химические реакции не успевают произойти. Изменения рассеяния луча в этом случае отсутствуют, поглощение в течение одного импульса может слегка изменяться лишь за счет многоквантовых или каскадных процессов электронного возбуждения. Изменения оптических характеристик возможны лишь при длительном воздействии серии импульсов излучения, когда часть вводимой энергии трансформируется в теплоту нагрева зоны облучения.

Описанные выше эффекты свидетельствуют о сложном механизме лазерной абляции полимеров непрерывным излучением, вклады в который вносит изменение в динамическом режиме оптических свойств, фазовые переходы, теплопередача, диффузия продуктов разложения макромолекул, термохимические реакции как между продуктами разложения, так и этих продуктов с макромолекулами, испарение низкомолекулярных соединений, а также газодинамика и динамика вязко-текучей среды. Конкретно в отношении абляции ПТФЭ можно считать весьма вероятными первичные процессы отщепления дифторкарбена

и в очень малых количествах – элементарного фтора. Однако роль в процессе абляции даже этих количеств фтора, по-видимому, очень велика. По представлениям, развитым в [103, 104], диффундирующий из центра выделения в расплав полимера фтор реагирует с макромолекулами, что приводит к образованию в них дефектов регулярности химического строения. Согласно модели, представленной в [114], такие дефекты могут инициировать распад макромолекулы на элементарные звенья. Кроме замедления распада, жесткие линейные макромолекулы ПТФЭ, приобретая дефекты в отдельных точках, получают возможность некоторого изгиба, в результате чего вязкость расплава снижается. К такому эффекту приводят диффундирующие в расплав активные частицы не только из центров разложения внутри полимера, но и из окружающей мишень внешней среды (продукты плазмолиза ТФЭ). Снижение вязкости расплава, в свою очередь, изменяет условия волокнообразования. Этим и объясняется влияние на процесс образования волокон  $\gamma$ -облучения, температуры предварительного нагрева и плазмы электрического разряда [104].

Согласно предложенной гипотезе о процессах лазерной абляции ПТФЭ, расплав полимера в приповерхностном слое кратера образован макромолекулами с нарушенной регулярностью химического строения (наличие редких дефектов в виде радикальных центров, привитых инородных групп), объем которого насыщен диффундирующими химически активными продуктами разложения соседних макромолекул. Полимер в таком состоянии при температуре порядка 600 °С существует только в динамическом режиме в процессе лазерного облучения. Это состояние, названное сверхкритическим, исчезает при прекращении облучения. Именно из полимера в этом состоянии формируется волокнистая фракция.

Образование волокнистой фракции при абляции ПТФЭ непрерывным излучением СО<sub>2</sub> лазера и влияние на него внешних факторов может стать одним из количественных показателей при изучении механизма деградации этого полимера и композитов на его основе, учитывая что действие ИК излучения является по своей сути термическим. В условиях ограниченности методов анализа состояния ПТФЭ из-за его рекордной химической инертности, использование волокнистой фракции абляционного потока как индикатора состояния полимера может быть результативным для разработки принципов повышения его стабильности в полях ионизирующих излучений.

Высокий выход волокон при абляции ПТФЭ может быть использован и уже используется в ограниченных масштабах для получения волокнистых материалов с уникальными свойствами, присущими этому полимеру: с рекордными химстойкостью, электрическими характеристиками и поверхностной энергией.

## Заключение

Анализ результатов, полученных при изучении лазерной абляции полимеров, показал, что импульсная абляция может использоваться в технологических целях для нанесения покрытий и тонких слоев, в том числе из биологических молекул. Новые методы имеют перспективы применения в микроэлектронике, МЭМС, оптоэлектронике, микрооптике и других отраслях. С помощью этих методов уже продемонстрировано изготовление органических светоизлучающих диодов, гибких диодных матриц и дисплеев, фотоэлектрических преобразователей солнечной энергии, микросхем на основе органических полевых транзисторов, оптических волноводов, различных типов датчиков и многих других изделий. Возможное широкое использование методов основано на дальнейшем прогрессе лазерной техники и материаловедения специальных полимеров. Развитие новых методов дает возможность разработки 3D принтеров для микропечати многослойных устройств и МЭМС.

Абляция полимеров непрерывным излучением может использоваться для получения качественных полимерных покрытий только из ограниченного числа полимеров определенных типов и композиционных покрытий из их смесей, предпочтительно с дополнительным плазменным воздействием в процессе нанесения. При этом производительность процесса может быть выше, чем при абляции импульсными лазерами.

Абляция политетрафторэтилена излучением CO<sub>2</sub> лазера представляет собой отдельное самостоятельное исследовательское направление. Различные эффекты, связанные с образованием при этом волокнистых продуктов, несомненно, несут информацию о механизме разложения этого полимера под действием интенсивного ИК излучения. Накопление такой информации будет полезной для оценки работоспособности полимера при высоких температурах. Кроме этого, связь процесса образования волокон при лазерной абляции с действием ионизирующих излучений может способствовать выработке мер по повышению радиационной стойкости этого ценного полимера. В настоящее время его применение в условиях радиации очень ограничено, и повышение работоспособности ПТФЭ в таких условиях позволило бы решить многие сложные технические задачи.

Кроме того, эффект образования волокон при абляции ПТФЭ излучением CO<sub>2</sub> лазера может дать основу для технологий получения новых волокнисто-пористых материалов со специальными свойствами, и одновременно решить проблемы конверсии отходов ПТФЭ в исходные продукты фторорганического синтеза.

## Обозначения

LIFT – laser induced forward transfer; MAPLE

– matrix assisted pulsed laser evaporation; АСМ – атомно-силовая микроскопия; ВУФ – вакуумный ультрафиолет; ИК – инфракрасный; ИЛА – импульсная лазерная абляция; ЛСЭ – лазер на свободных электронах; МЭМС – микроэлектромеханическая система; П(ТФЭ–ГФП) – сополимер тетрафторэтилена с гексафторпропиленом; П(ХТФЭ–ВДФ) – сополимер хлортрифторэтилена с винилиденфторидом; П(ХТФЭ–Э) – сополимер хлортрифторэтилена с этиленом; ПИ – полиимид; ПММА – полиметилметакрилат; ПП – полипропилен; ПСФ – полисульфон; ПТФЭ – политетрафторэтилен; ПХТФЭ – полихлортрифторэтилен; ПЭ – полиэтилен; ПЭТФ – полиэтилентерефталат; РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия; ТФЭ – тетрафторэтилен; УФ – ультрафиолет; ЭУФ – экстремальный ультрафиолет.

## Литература

1. Абляция // БСЭ. – 3-е изд. – М., 1970. – Т. 1. – С. 23.
2. Толстопятов, Е.М. Оценка максимальной молекулярной массы продуктов абляции полимеров // Е.М. Толстопятов // Докл. НАН Беларуси. – 2004. – Т. 48, № 3. – С. 47–51.
3. Кузьмина, Р.П. Метод расчета скорости испарения низкомолекулярных веществ из полимерных пленок в вакууме / Р.П. Кузьмина, Н.Е. Заев // Электротехнические материалы: Труды ВНИИ электромеханики. – М.: 1974. – Т. 40. – С. 196–202.
4. Мадорский, С. Термическое разложение органических полимеров / С. Мадорский. – М.: Мир, 1964. – 328 с.
5. Грибкова, О.Л. Определение молекулярной массы термически напыленного полианилина / О.Л. Грибкова, А.А. Некрасов, В.Ф. Иванов, А.В. Ванников // Высокомолекулярная химия. – М.: 1997. – Т. 39, № 5. – С. 872–875.
6. Yamamoto, T. Oriented crystalline film of poly(2,5-thiophylene) formed by vacuum deposition and its crystal structure. Comparison with a similarly oriented crystalline film of poly(1,4-phenylene) / T. Yamamoto, T. Kanbara, C. Mori // Synth. Met. – 1990. – Vol. 38, No. 3. – P. 399–402.
7. Yamamoto, T. Orientation of Linear  $\pi$ -Conjugated Poly(2,2'-bipyridine-5,5'-diyl), Poly(2,5-thiophylene) and Poly(pyridine-2,5-diyl) on Substrates / T. Yamamoto [et al] // Chem. Lett. – 1991. – Vol. 20, No. 9. – P. 1483–1486.
8. Uvdal, K. Vapor deposited polyaniline / K. Uvdal, M. Logdlund, P. Dannetun [et al] // Synth. Met. – 1989. – Vol. 29, № 1. – P. 451–456.
9. Dickinson, J.T. Neutral and ion emissions accompanying pulsed excimer laser irradiation of polytetrafluoroethylene / J.T. Dickinson, Jaw-Jung Shin, W. Jiang, M.G. Norton // J. Appl. Phys. – 1993. – Vol. 74, № 7. – P. 4729–4736.
10. Hansen, S.G. Study of ultraviolet-laser ablation products of several polymers using time-of-flight mass spectroscopy / S.G. Hansen // J. Appl. Phys. – 1989. – Vol. 66, No. 3. – P. 1411–1422.
11. Boonthanom, N. Polymer-metal composite films / N. Boonthanom, M. White // Thin Solid Films. – 1974. – Vol. 24. – P. 295–306.
12. Inoue, S. Deposition of fluoropolymer thin films by vacuum-ultraviolet laser ablation / S. Inoue, T. Fujii, Y. Ueno, F. Kannari // J. Photopolym. Sci. Technol. – 1994. – Vol. 7, No. 2. – P. 373–380.
13. Ueno, Y. Deposition of fluoropolymer thin films by vacuum-ultraviolet laser ablation / Y. Ueno, T. Fujii, F. Kannari // Appl. Phys. Lett. – 1994. – Vol. 65, No. 11. – P. 1370–1372.
14. Matsumoto, N. Organic electroluminescence cells based on thin films deposited by ultraviolet laser ablation / N. Matsumoto, H. Shima, T. Fujii, F. Kannari // Appl. Phys. Lett. – 1997. – Vol. 71, No. 17. – P. 2469–2471.
15. Blanchet, G.B. Deposition of amorphous fluoropolymers thin films by laser ablation / G.B. Blanchet // Appl. Phys. Lett. –

1993. – Vol. 62, No. 5. – P. 479–481.
16. Blanchet, G.B. Deposition of poly(methyl methacrylate) films by UV laser ablation / G.B. Blanchet // *Macromolecules*. – 1995. – Vol. 28, No. 13. – P. 4603–4607.
  17. Manorali, P. Pulsed laser ablation – thin film deposition of polyethylene oxide / P. Manorali, M. Joseph, N. Sivakumar // *J. Phys. Chem Solids*. – 1998. – Vol. 59, No. 8. – P. 1271–1277.
  18. Shin, Yong-Tae. Pulsed laser deposition of a thin conjugated-polymer film / Yong-Tae Shin, Seung-Woo Shin, Jeongmi Shin [et al] // *Thin Solid Films*. – 2000. – Vol. 360. – P. 13–16.
  19. Wee, Sang Wook. Laser Ablation of Poly(methyl methacrylate) at 266 nm / Sang Wook Wee, Seung Min Park. // *Bull. Korean Chem. Soc.* – 2001. – Vol. 22, No. 8. – P. 914–916.
  20. Tsuboi, Y. Deposition of thin polytetrafluoroethylene (PTFE) films using fundamental pulses of a Nd<sup>3+</sup>: YAG laser / Y. Tsuboi, T. Kuro-Oka, K. Irie, A. Itaya // *Appl. Phys. A*. – 2004. – Vol. 78, No. 3. – P. 339–342.
  21. Толстомятов, Е.М. Формирование тонких пленок лазерным распылением полимеров в вакууме: Дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.19. – Гомель, 1985. – 165 с.
  22. А.с. 1378135 СССР, МКИ<sup>3</sup> Способ получения полимерных покрытий / Е.М. Толстомятов, А.М. Красовский, Н.И. Тишков (СССР). – № 3882634; Заявлено 08.04.85 // *Открытия. Изобретения*. – 1988. – № 8. – С. 256.
  23. Толстомятов, Е.М. Нанесение тонкослойных покрытий из активированного потока продуктов лазерного распыления полимеров в вакууме / Е.М. Толстомятов, А.М. Красовский // *Тез. докл. научн.-техн. конф. «Вакуумные покрытия-88»*, Минск, 20–21 апреля 1988 г. – Минск, 1988. – С. 90–91.
  24. Байдаровцев, Ю.П. Характер и структура тонких полимерных пленок, получаемых при осаждении продуктов термодеструкции твердых полимеров / Ю.П. Байдаровцев, Г.Н. Савенков, М.А. Нестеров [и др.] // *Структура и молекулярная динамика полимерных систем*. Ч. 2. – Йошкар-Ола, 1995. – С. 181–183.
  25. Савенков, Г.Н. Плазмохимическое формирование полимерных пленок на твердых поверхностях с использованием продуктов термической деструкции полимеров / Г.Н. Савенков, Ю.П. Байдаровцев, К.Н. Янчивенко // *Химия высоких энергий*. – 1996. – Т. 30, № 1. – С. 65–67.
  26. Байдаровцев, Ю.П. Плазмохимическое нанесение тонких полимерных пленок с использованием продуктов термодеструкции полимеров / Ю.П. Байдаровцев, Г.Н. Савенков, К.Н. Янчивенко, А.Н. Пономарев // *Машиностроитель*. – 1996. – Т. 30, № 3. – С. 18–20.
  27. Байдаровцев, Ю.П. Полимерные покрытия, получаемые методом плазменной активации парового потока продуктов термодеструкции твердых полимеров / Ю.П. Байдаровцев, Г.Н. Савенков, К.Н. Янчивенко [и др.] // *Фундаментальные проблемы науки о полимерах: Тез. докл. научн.-техн. конф.*, Москва, 21–23 янв. 1997 г. – М., 1997. – С. 2–14.
  28. Tolstopyatov, E.M. Thin films deposition by laser evaporation of polymers with plasma activation of molecular flow / E.M. Tolstopyatov // *Nowe kierunki modyfikacji i zastosowan tworzyw sztucznych: Materiały 7 Naukowo-Tech. Konf.*, 18–20.05.98. – Rydzyna, 1998. – P. 346–351.
  29. Kholodkov, I. Plasma polymers prepared by RF sputtering of polyethylene / I. Kholodkov, H. Biederman, D. Slavinska [et al] // *Vacuum*. – 2003. – Vol. 7, № 4. – P. 505–509.
  30. Лунин, А.Ф. Тонкие пленки на основе полимеров с сопряженными связями, полученные методом электронно-лучевого испарения в вакууме, и некоторые их свойства / А.Ф. Лунин, Л.А. Пахомов, В.А. Винокуров [и др.] // *Химия высоких энергий*. – 1978. – Т. 12, № 4. – С. 380–382.
  31. Piqué, A. Growth of organic thin films by the matrix assisted pulsed laser evaporation (MAPLE) technique / A. Piqué, R.A. McGill, D.B. Chrisey [et al] // *Thin Solid Films*. – 1999. – Vol. 355–356. – P. 536–541.
  32. Piqué, A. A new way to deposit organic thin films / A. Piqué, R.A. McGill, D.B. Chrisey // *The Industrial Physicist*. – 2000. – P. 20–23.
  33. Bubb, D.M. Vapor deposition of intact polyethylene glycol thin films / D.M. Bubb, B.R. Ringeisen, J.H. Callahan [et al] // *Appl. Phys. A*. – 2001. – Vol. 73. – P. 121–123.
  34. Chrisey, D.B. Laser Deposition of Polymer and Biomaterial Films / D. B. Chrisey, A. Piqué, R. A. McGill [et al] // *Chem. Rev.* – 2003. – Vol. 103, No. 2. – P. 553–576.
  35. Bubb, D.M. The effect of the matrix on film properties in matrix-assisted pulsed laser evaporation / D.M. Bubb, P.K. Wu, J.S. Horwitz [et al] // *J. Appl. Phys.* – 2002. – Vol. 91, No. 4. – P. 2055–2058.
  36. Greer, J.A. Design challenges for matrix assisted pulsed laser evaporation and infrared resonant laser evaporation equipment / J.A. Greer // *Appl. Phys. A*. – 2011. – Vol. 105. – P. 661–671.
  37. Ringeisen, B.R. Novel Laser-Based Deposition of Active Protein Thin Films / B.R. Ringeisen, J. Callahan, P.K. Wu [et al] // *Langmuir*. – 2001. – Vol. 17, No. 11. – P. 3472–3479.
  38. Wu, P.K. Laser transfer of biomaterials: Matrix-assisted pulsed laser evaporation (MAPLE) and MAPLE Direct Write / P.K. Wu, B.R. Ringeisen, D.B. Krizman [et al] // *Rev. Sci. Instr.* – 2003. – Vol. 74, Iss. 4. – P. 2546–2557.
  39. Bubb, D.M. Matrix-assisted laser deposition of a sorbent oligomer using an infrared laser / D.M. Bubb, S.M. O'Malley, C. Antonacci [et al] // *J. Appl. Phys.* – 2004. – Vol. 95, No. 4. – P. 2175–2177.
  40. Aronne, A. Structural characterization of MAPLE deposited lipase biofilm / A. Aronne, G. Ausanio, F. Bloisi [et al] // *Appl. Surf. Sci.* – 2014. – Vol. 320. – P. 524–530.
  41. Bubb, D.M. The influence of solvent parameters on the surface roughness of matrix assisted pulsed laser deposited thin films / D. M. Bubb, M. Papantonakis, B. Collins [et al] // *Chem. Phys. Lett.* – 2007. – Vol. 448. – P. 194–197.
  42. Bubb, D.M. Assessing the Effect of the Matrix in Resonant Infrared MAPLE / D. M. Bubb, A. O. Sezer, J. Griepenberg [et al] // *Appl. Surf. Sci.* – 2007. – Vol. 253. – P. 6465–6470.
  43. Garrison, B.J. Laser ablation of organic polymers: Microscopic models for photochemical and thermal processes / B.J. Garrison, R. Srinivasan // *J. Appl. Phys.* – 1985. – Vol. 57, No. 8. – P. 2909–2914.
  44. Garrison, B.J. Ablative photodecomposition of polymers / B.J. Garrison, R. Srinivasan // *J. Vac. Sci. Technol. A*. – 1985. – Vol. 3, No. 3. – P. 746–748.
  45. Itina, T.E. Nonstationary effects in pulsed laser ablation / T.E. Itina, W. Marine, M. Autric // *J. Appl. Phys.* – 1999. – Vol. 85, No. 11. – P.7905–7908.
  46. Анисимов, С.И. Избранные задачи теории лазерной абляции / С.И. Анисимов, Б.С. Лукьянчук // *УФН*. – 2002. – Т. 172, № 3. – С. 301–333.
  47. Yingling, Y. Photochemical induced effects in material ejection in laser ablation / Y.G. Yingling, B.J. Garrison // *Chem. Phys. Lett.* – 2002. – Vol. 364. – P. 237–243.
  48. Biturin, N. Models for Laser Ablation of Polymers / N. Biturin, B.S. Luk'yanchuk, M.H. Hong, T.C. Chong // *Chem. Rev.* – 2003. – Vol. 103. – P. 519–552.
  49. Babu, S.V. Excimer laser induced ablation of polyetheretherketone, polyimide, and polytetrafluoroethylene / S.V. Babu, G.C. D' Couto, F.D. Egitto // *J. Appl. Phys.* – 1992. – Vol. 72, No. 2. – P. 692–698.
  50. Srinivasan, V. Excimer laser etching of polymers / V. Srinivasan, M.A. Smrtic, S.V. Babu // *J. Appl. Phys.* – 1986. – Vol. 59, Iss. 11. – P. 3861–3866.
  51. Малышев, А.Ю. Абляция и свеллинг полимерподобных сред при воздействии лазерных импульсов в полосе поглощения / Ю.А. Малышев // *Автореф. дис. канд. физ.-мат. наук 01.04.21 – лазерная физика*. – Нижний Новгород, 2002.
  52. Lippert, T. Laser Ablation of Doped Polymer Systems / T. Lippert, A. Yabe, A. Wokaun // *Adv. Mater.* – 1997. – Vol. 9, No. 2. – P. 105–119.
  53. Lippert, T. Chemical and Spectroscopic Aspects of Polymer Ablation: Special Features and Novel Directions / T. Lippert, J.T. Dickinson // *Chem. Rev.* – 2003. – Vol. 103. – P. 453–485.
  54. Lippert, T. UV laser ablation of polymers: from structuring to thin film deposition / T. Lippert // *In: Laser-Surface Inter-*

- actions for New Materials Production. Tailoring Structure and Properties, Vol. 130, Springer, Berlin (2009). – P. 141–175.
55. Urech, L. Photoablation of polymer materials / L. Urech, T. Lippert // In: Photochemistry and Photophysics of Polymer Materials John Wiley & Son Inc, New York (2010). – P. 541–568.
  56. Davis, C.R. Dopant-induced excimer laser ablation of Poly(tetrafluoroethylene) / C.R. Davis, F.D. Egitto, S.L. Buchwalter // Appl. Phys. B. – 1992. – Vol. 54, Iss. 3. – P. 227–230.
  57. Egitto, F.D. Dopant-induced excimer laser ablation of poly(tetrafluoroethylene) / F.D. Egitto, C.R. Davis // Appl. Phys. B. – 1992. – Vol. 55, Iss. 6. – P. 488–493.
  58. D' Couto, G.C. Excimer laser ablation of polyimide-doped poly(tetrafluoroethylene) at 248 and 308 nm / G.C. D' Couto, S.V. Babu, F.D. Egitto, C.R. Davis // J. Appl. Phys. – 1993. – Vol. 74, No. 10. – P. 5972–5980.
  59. <https://www.jlab.org/free-electron-laser>.
  60. Bubb, D.M. Effect of ablation pulsed-laser deposition of polymer films using a free-electron laser / D.M. Bubb, J.S. Horwitz, J.H. Callahan [et al] // J. Vac. Sci. Technol. A. – 2001. – Vol. 19. – P. 2698–2702.
  61. Bubb, D.M. Resonant infrared parameters on infrared pulsed laser deposition of poly(ethylene glycol) / D.M. Bubb, M.R. Papantonakis, B. Toftmann [et al] // Appl. Phys. – 2002. – Vol. 91. – P. 9809–9814.
  62. Chrisey, D.B. Laser Deposition of Polymer and Biomaterial Films / D.B. Chrisey, A. Pique', R.A. McGill [et al] // Chem. Rev. – 2003. – Vol. 103. – P. 553–576.
  63. Papantonakis, M.R. Infrared-laser deposition of Teflon coatings on microstructures / M.R. Papantonakis, R. F. Haglund, Jr. // Proc. SPIE. – 2006. – Vol. 6111. – Article No. 611104. Doi: 10.1117/12.647680.
  64. Papantonakis, M. Ablation of polymers by picosecond vibrational laser excitation / M. Papantonakis, J.R. Haglund, D.Bubb, J. Horwitz // Annual APS March Meeting, March 18–22, 2002 Indianapolis abstract #M22.004.
  65. Bubb, D.M. Mode-specific effects in resonant infrared ablation and deposition of polystyrene / D.M. Bubb, S.L. Johnson, R. Belmont [et al] // Appl. Phys. A. – 2006. – Vol. 83, Iss. 1. – P. 147–151.
  66. Avanesyan, S.M. Deposition of polymer barrier materials by resonant infrared pulsed laser ablation / S.M. Avanesyan, A. Halabica, S.L. Johnson [et al] // Proc. SPIE. – 2010. – Vol. 7585, Article id. 758507.
  67. Duering, M. Resonant infrared ablation of polystyrene with single picosecond pulses generated by an optical parametric amplifier / M. Duering, R. Haglund, B. Luther-Davies // Appl. Phys. A. – 2014. – Vol. 114, Iss. 1. – P. 151–159.
  68. Haglund, R. Mechanism of Resonant Mid-Infrared Laser Ablation of Polystyrene / R. Haglund, S. Johnson, D. Bubb // APS March Meeting, March 16–20, 2009, abstract #L25.003.
  69. Johnson, S. Mechanism of Resonant Infrared Laser Ablation of Polystyrene / S. Johnson, R. Haglund, D. Bubb, K. Appavoo // 2008 APS March Meeting, March 10–14, 2008, abstract #H23.002.
  70. Womack, M. Femtosecond pulsed laser ablation and deposition of thin films of polytetrafluoroethylene / M. Womack, M. Vendan, P. Molian. // Appl. Surf. Sci. – 2004. – Vol. 221, Iss. 1–4. – P. 99–109.
  71. Bonse, J. Femtosecond laser-induced decomposition in triazenepolymer thin films / J. Bonse [et al] // Appl. Surf. Sci. – 2005. – Vol. 248, Iss. 1–4. – P. 157–162.
  72. Juha, L. Short-wavelength ablation of molecular solids: pulse duration and wavelength effects / L. Juha [et al] // J. Micro/Nanolithography, MEMS, and MOEMS. – 2005. – Vol. 4, Iss. 3. – P. 346–349.
  73. Bonse, J. / Femtosecond and nanosecond laser damage thresholds of doped and undoped triazenepolymer thin films / J. Bonse [et al] // Appl. Surf. Sci. – 2007. – Vol. 253, Iss. 19. – P. 7787–7791.
  74. Perri'ere, J. Nanoparticle formation by femtosecond laser ablation / C. Boulmer-Leborgne, R. Benzerga, S. Tricot // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2007. – Vol. 40. – P. 7069–7076.
  75. Jung Rim Nam. Femtosecond Laser Ablation of Polymethylmethacrylate Doped with Dye Molecules and Formation of a Grating Structure / Jung Rim Nam, Ki-Soo Lim, Sae Chae Jeoung // J. Korean Phys. Soc. – 2008. – Vol. 52, No. 5. – P. 1661–1664.
  76. Hashida, M. Non-thermal ablation of expanded polytetrafluoroethylene with an intense second pulse laser / M. Hashida, H. Mishima, S. Tokita, S. Sakabe // Optics Express. – 2009. – Vol. 17, Iss. 15. – P. 13116–13121.
  77. Klinger, D. Surface modification of polymethylmethacrylate irradiated with 60 fs single laser pulses / D. Klinger // Rad. Phys. Chem. – 2009. – Vol. 78, Iss. 10. – P. S71–S74.
  78. Juha, L. Ablation of organic polymers by 46.9-nm-laser radiation / L. Juha // Appl. Phys. Lett. – 2005. – Vol. 86, Iss. 3. – Article 034109. – 3 p.
  79. Fiedorowicz, H. Micro- and nanoprocessing of organic polymers using a laser plasma XUV source / H. Fiedorowicz [et al] // Proc. SPIE. – 2007. – Vol. 6346. – article id. 63461H. DOI:10.1117/12.738157.
  80. Mocek, T. Surface modification of organic polymer by dual action of extreme ultraviolet/visible-near infrared ultrashort pulses / T. Mocek // J. Appl. Phys. – 2009. – Vol. 105, Iss. 2. – 026105–026105.
  81. Jakubczak, K. Enhanced surface structuring by ultrafast XUV/NIR dual action / K. Jakubczak // New J. Phys. – 2011. – Vol. 13, Iss. 5. – id. 053049 DOI:10.1088/1367-2630/13/5/053049.
  82. Liberatore, C. Short-wavelength ablation of polymers in the high-fluence regime / C. Liberatore // Phys. Scripta. – 2014. – Vol. 161. – Article id. 014066 DOI: 10.1088/0031-8949/2014/T161/014066.
  83. Kopitkovas, G. Fabrication of Micro-optics in Polymers and in UV Transparent Materials / G. Kopitkovas, L. Urech, T. Lippert // In: Recent Advances in Laser Processing of Materials, Eds. E. Millon, J. Perriere & E. Fogarassy. – Elsevier 2006. – P. 105–135.
  84. Zakaria, R.B. 157 nm F2 laser characterization and application to polymer ablation / R.B. Zakaria // Thesis Ph.D. University of Hull. – 2009. – 187 p. <http://core.ac.uk/download/pdf/9322923.pdf>.
  85. Waugh, D.G. On the effects of using CO<sub>2</sub> and F<sub>2</sub> lasers to modify the wettability of a polymeric biomaterial / D.G. Waugh, J. Lawrence, C.D. Walton, R.B. Zakaria // Optics and Laser Technology. – 2010. – Vol. 42. – P. 347–356.
  86. Dyer, P.E. Interference effects in 157 nm laser ablated cones in polycarbonate and application to spatial coherence measurement / P.E. Dyer, C.D. Walton, R.B. Zakaria // Appl. Phys. A. – 2009. – Vol. 95. – P. 319–323.
  87. Dyer, P.E. Development and origin of conical structures on XeCl laser ablated polyimide / P.E. Dyer, S.D. Jenkins, J. Sidhu // Appl. Phys. Lett. – 1986. – Vol. 49. – P. 453–455.
  88. Dyer, P.E. Novel Method for measuring eximer laser ablation thresholds of polymers / P.E. Dyer, S.D. Jenkins, J. Sidhu // Appl. Phys. Lett. – 1988. – Vol. 52. – P. 1880–1882.
  89. Hopp, B. Investigation of conical structures created by ArF eximer laser irradiation of polycarbonate // B. Hopp, Z. Bor, E. Homolya, E. Mihalik // Appl. Surf. Sci. – 1997. – Vol. 109/110. – P. 232–235.
  90. Lippert, T. Interaction of Photons with Polymers: From Surface Modification to Ablation / T. Lippert // Plasma Process. Polym. – 2005. – Vol. 2. – P. 525–546.
  91. Schneider, C.W. Laser Ablation and Thin Film Deposition / C.W. Schneider, T. Lippert // In: Laser Processing of Materials. – 2010. – Vol. 139. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. – P. 89–110.
  92. Lippert, T. Light-emitting polymer pixels deposited by laser induced forward transfer / T. Lippert, M. Nagel, R. Fardel, F.A. Nüesch // The Laser User. – 2009. – Iss. 56. – P. 17–19.
  93. Красовский, А.М. Использование лазерного излучения для формирования полимерных пленок на поверхности твердого тела / А.М. Красовский, Е.М. Толстомятов // Поверхность. Физ., хим., мех. – 1985. – № 1. – С. 143–149.
  94. Толстомятов, Е.М. Лазерное распыление ароматических полимеров в процессах нанесения тонких пленок в ва-

- кууме / Е.М. Толстомятов, П.Н. Гракович, Л.Ф. Иванов // Изв. АН БССР. Сер. хим. наук. – 1989. – № 4. – С. 23–27.
95. Tolstopyatov, E.M. PPS films deposited by thermal and laser evaporation in vacuum / E.M. Tolstopyatov, P.N. Grakovich, K.P. Grytsenko [et al] // In: Nowe kierunki modyfikacji i zastosowan tworzyw sztucznych: Mater. 7 Naukowo-Techn. Konf. 18–20.05.98. – Rydzyna. – P. 352–357.
  96. Красовский, А.М. Нестационарные процессы в тонких пленках, формируемых лазерным распылением полимеров в вакууме / А.М. Красовский, Е.М. Толстомятов, П.Н. Гракович // Высокомолекулярные соединения. – 1988. – Т. 30, № 9. – С. 447–452.
  97. Gritsenko, K.P. Thin Film Deposition by Laser Ablation of Polymer and Dye in a Vacuum / K.P. Gritsenko, E.M. Tolstopyatov, A.M. Krasovsky // Optical Memory and Neural Networks. – 2001. – Vol. 10, No. 3. – P. 173–193.
  98. Красовский, А.М. Диэлектрические свойства тонких пленок, формируемых лазерным распылением полимеров в вакууме / А.М. Красовский, Е.М. Толстомятов / Акад. наук БССР. Ин-т механики металлополимерных систем. – Гомель, 1988. – 10 с. – Деп. в ЦНИИ «Электроника» № Р 4810 // Электронная техника. Сер. 6. Материалы. – 1988. – № 3 (232). – С. 80.
  99. Красовский, А.М. Получение тонких пленок распылением полимеров в вакууме / А.М. Красовский, Е.М. Толстомятов. – Мн.: Наука и техника, 1989. – 181 с.
  100. Красовский, А.М. О механизме деструкции политетрафторэтилена под действием излучения CO<sub>2</sub> лазера / А.М. Красовский, Е.М. Толстомятов, В.А. Белый // Докл. АН БССР. – 1984. – № 2. – С. 1100–1103.
  101. Толстомятов, Е.М. Теплофизические и спектральные особенности лазерной абляции полимеров / Е.М. Толстомятов, П.Н. Гракович, Л.Ф. Иванов, С.Р. Аллаярв [и др.] // Химия высоких энергий. – 2015. – Т. 49, № 6. – С. 476–480.
  102. Tolstopyatov, E.M. Effect of Preliminary Heating of a Polymeric Polytetrafluoroethylene Target on its Ablation by a Continuous CO<sub>2</sub> Laser / E.M. Tolstopyatov, P. N. Grakovich, L. F. Ivanov, S. R. Allayarov [et al] // J. Rus. Laser Res. – 2015. – Vol. 36, No. 5. – P. 485–494.
  103. Tolstopyatov, E.M. Ablation of polytetrafluoroethylene using a continuous CO<sub>2</sub> laser beam / E.M. Tolstopyatov // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2005. – Vol. 38. – P. 1993–1999.
  104. Толстомятов, Е.М. Физические закономерности диссоциативного формирования тонких полимерных покрытий // Дис. ... д-ра техн. наук: 01.04.07. – Гомель, 2007. – 263 с.
  105. Гракович, П.Н. Лазерная абляция политетрафторэтилена / П.Н. Гракович, Л.Ф. Иванов, Л.А. Калинин [и др.] // Рос. хим. журнал. – 2008. – Т. LII. – С. 97–105.
  106. Ольхов, Ю.А. Влияние непрерывного излучения CO<sub>2</sub> лазера на термомические и молекулярно-топологические свойства политетрафторэтилена / Ю.А. Ольхов, С.Р. Аллаярв, Е.М. Толстомятов [и др.] // Химия высоких энергий. – 2010. – Т. 44, № 1. – С. 65–76.
  107. Толстомятов, Е.М. Образование ультрадисперсных микроагрегатов при лазерной абляции полимеров / Е.М. Толстомятов, П.Н. Гракович [и др.] // Перспективные материалы. – 2012. – № 1. – С. 77–86.
  108. Толстомятов, Е.М. Радиолит термопластичных полимеров. 3. Влияние предварительного  $\gamma$ -облучения на образовании и свойства лазерно-модифицированного аналога политетрафторэтилена / Е.М. Толстомятов, С.Р. Аллаярв, П.Н. Гракович [и др.] // Пласт. массы. – 2012. – № 6. – С. 13–23.
  109. Папков, С.П. Физико-химические основы производства искусственных и синтетических волокон / С.П. Папков. – М.: Химия, 1972. – 312 с.
  110. Fisher, W.K. Effect of ionizing radiation on the chemical composition, crystalline content and structure, and flow properties of polytetrafluoroethylene / W.K. Fisher, J.C. Corelli // J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. – 1981. – Vol. 19, No. 10. – P. 2465–2493.
  111. Иванов, Л.Ф. Физика и технология лазерной переработки политетрафторэтилена в волокнисто-пористые материалы / Л.Ф. Иванов / Дис. ... канд. техн. наук: 01.04.19, 05.17.06. – Гомель, 1998. – 136 с.
  112. Толстомятов, Е.М. Комбинированная лазерно-плазменная абляция политетрафторэтилена / Е.М. Толстомятов // Тез. докл. межд. научн.-техн. конф. «Поликомтриб-2015». – Гомель, 23–26 июня 2015. – С. 232.
  113. Толстомятов, Е.М. Влияние разрядной плазмы на лазерную абляцию политетрафторэтилена / Е.М. Толстомятов // Сборник научных трудов II Международной конференции «Плазменные, лазерные исследования и технологии». – 25–27 января 2016 г., Москва. – С. 52.
  114. Долгопосок, Б.А. Генерирование свободных радикалов и их реакции / Б.А. Долгопосок, Е.И. Тинякова. – М.: Наука, 1982. – 252 с.

Tolstopyatov E. M.

#### Laser ablation of polymers (review).

The results of researches on polymer ablation conducted during the last 30 years were generalized. The progress in this field was shown to be stipulated mainly by the development of the laser technique which gives opportunity to work in the femtosecond pulse mode and in the far ultraviolet spectral range, as well as to use a resonance excitation of molecules in the mid infrared range. The special attention was paid to the peculiarities and differences in ablation by pulse and continuous wave radiation. The results on polymer ablation using continuous wave radiation which are almost absent in the world literature, were described in more detail.

**Keywords:** polymer, laser radiation, ablation, polymer destruction, thin coating.

Поступила в редакцию 17.03.2016.

© Е. М. Толстомятов, 2016.