

УДК 678

ОСОБЕННОСТИ РОСТА И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА ПОКРЫТИЙ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА, ОСАЖДЕННЫХ ИЗ АКТИВНОЙ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ НА АКТИВИРОВАННУЮ ПОВЕРХНОСТЬ

© 2010 г. А. А. Рогачев, М. А. Ярмоленко, А. В. Рогачев

Гомельский государственный университет имени Ф. Скорины, Гомель, Беларусь

Поступила в редакцию 14.09.2009 г.

Рассмотрены кинетические и морфологические особенности роста покрытий политетрафторэтилена из активной газовой фазы на подложках, обработанных различными способами. Показано, что ионная обработка поверхности кремния приводит к возрастанию скорости роста, образованию сплошного (при меньшей эффективной толщине) покрытия, макромолекулы которого преимущественно линейные и имеют относительно низкую молекулярную массу.

ВВЕДЕНИЕ

Формирование полимерных покрытий из активной газовой фазы характеризуется рядом физико-химических и технологических особенностей [1–3] и открывает широкие возможности получения тонкопленочных материалов. В работах [4, 5] показано, что при осаждении покрытий из политетрафторэтилена (ПТФЭ) основным механизмом роста полимерного слоя является адсорбционно-полимеризационный, включающий в качестве основных стадий адсорбцию летучих продуктов диспергирования на поверхности и их вторичную полимеризацию. Кинетика данных процессов, особенно на начальной стадии осаждения полимерного слоя, его структура и свойства определяются энергетическими параметрами поверхности и наличием структурных дефектов. Данное обстоятельство объясняет высокую эффективность применения дополнительной активации поверхности подложки путем ее ионной обработки [5] или нагрева [6]. Показано также, что при определенных режимах активации поверхности на стадии адсорбции молекулярных фрагментов возможно их химическое взаимодействие с поверхностными атомами подложки [7], и образующийся граничный полимерный слой характеризуется высокой структурной неоднородностью [8].

Основной целью настоящей работы является изучение кинетических и структурно-морфологических особенностей роста покрытий ПТФЭ на поверхности подложек, подвергнутых различной предварительной обработке.

МЕТОДИКА

Изучалось влияние предварительной активационной обработки подложки на скорость роста, морфологию и молекулярную структуру покрытий ПТФЭ,

осажденных из активной газовой фазы, получаемой электронно-лучевым диспергированием исходного полимера в вакууме по методике [5]. Осаждение покрытий необходимой толщины производилось при помощи заслонки, управление скоростью движения которой осуществлялось компьютером. Скорость роста покрытия определялась во время нанесения при помощи кварцевого измерителя толщины (КИТ) по стандартной методике. В качестве подложек использовались пластины монокристалла кремния и кварца, обработанные органическим растворителем (смесью ароматических углеводородов, кетонов, спиртов и эфиров) или же пучком ионов азота (N^+) либо аргона (Ar^+). Энергия ионов составляла 3 кэВ, плотность потока $J = 1.2 \text{ А/м}^2$, время обработки – менее пяти минут. Об изменении адсорбционной активности обработанных подложек судили по измеренным краевым углам смачивания поверхности образцов дистиллированной водой и глицерином и рассчитанным на их основе значениям поверхностной энергии, ее дисперсионной и полярной составляющих [9]. Влияние степени активации поверхности и способа ее обработки на скорость роста покрытия ПТФЭ изучали с помощью двух кварцевых кристаллов с серебряными электродами, поверхность которых активировали различными способами. Регистрация скорости роста и толщины полимерного покрытия осуществлялась одновременно на двух кристаллах, что обеспечивало тождественность условий их осаждения.

Исследования морфологии поверхности обработанных пленок проводили методом атомно-силовой микроскопии с использованием измерительного комплекса “НАНОТОП-203”. Сканирование производилось в режиме tapping mode.

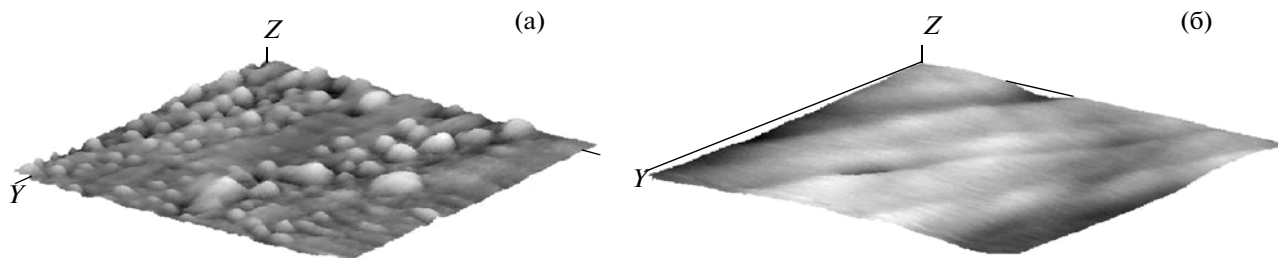


Рис. 1. АСМ-изображения покрытий ПТФЭ, осажденных на поверхность кремния, обработанную растворителем (а) и ионами азота (б). Эффективная толщина покрытия 3.8 нм. Поле сканирования 12.6×12.6 мкм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ионная обработка монокристаллических пластин кремния приводит к значительному изменению поверхностной энергии и ее составляющих (таблица). Видно, что наиболее значительное (почти в 1.5 раза) возрастание поверхностной энергии и особенно ее полярной составляющей имеет место при обработке монокристалла кремния ионами азота. Такие изменения обусловлены, вероятнее всего, образованием в поверхностном слое нитридных соединений [10].

При осаждении летучих продуктов диспергирования ПТФЭ на поверхности подложки, обработанной растворителем либо ионным пучком, наблюдаются явно выраженные различия в морфологии образующихся слоев и их свойствах. В случае формирования покрытий ПТФЭ на поверхности кремния, обработанной растворителем, адсорбция и образование микрочастиц полимерной фазы характеризуются значительной поверхностной неоднородностью (рис. 1а). На начальных стадиях, при эффективных толщинах 2.4–12.0 нм, наблюдается образование достаточно больших по размеру частиц высотой до 20 нм. При толщине слоя около 7 нм характер распределения степени заполнения поверхности по площади основания частиц изменяется. Многомодовое распределение, имеющее место при эффективной толщине 2.4 нм, преобразуется в одномодовое. Это свидетельствует о том, что на определенной стадии роста происходит изменение ха-

рактера осаждения. Нестационарная фаза осаждения, имеющая место на самых ранних стадиях роста и обусловленная непрерывной генерацией частиц, сменяется стадией преимущественного латерального роста ранее образовавшихся частиц.

Ионная обработка монокристалла кремния оказывает существенное влияние на процесс формирования полимерных покрытий. В этом случае на начальных стадиях осаждения полимерного покрытия образование дискретных структур не установлено (рис. 1б). При эффективной толщине слоя порядка 3 нм покрытие становится сплошным. Поверхностная энергия тонкого полимерного слоя за счет изменения полярной составляющей уменьшается до величины 14 мДж/м^2 , характерной для фторполимеров с высоким содержанием концевых CF_3 -групп [11].

Полученные результаты подтверждают вывод о преимущественном адсорбционно-диффузионном механизме роста полимерных покрытий из активной газовой фазы, что позволяет предложить следующую аналитическую модель, описывающую кинетику процесса осаждения. Если на плоскую подложку поступают летучие продукты диспергирования, имеющие плотность потока $j \text{ (м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}\text{)}$, и при этом доля активных частиц, способных инициировать процессы полимеризации, составляет γ , то изменение плотности молекулярных фрагментов n может быть описано следующим уравнением:

$$\frac{dn}{dt} = (1 - \gamma)j - \frac{n}{\tau'} - k_1 n n_p - \frac{n}{\tau_e}, \quad (1)$$

где k_1 – константа скорости полимеризации молекулярных фрагментов; n_p – плотность ядер полимеризации (радикалов); $\frac{1}{\tau'} = \frac{1}{\tau_a} + j\alpha_i$; τ_a – время жизни молекулярного фрагмента в адсорбированном состоянии; α_i – эффективный коэффициент ионно-стимулированной десорбции; $\tau_e = (jS_0)^{-1}$ – время, по истечению которого на поверхность, занимаемую адсорбированной частицей, поступает фрагмент из газовой фазы; S_0 – площадь, занимаемая адсорбированным фрагментом.

Поверхностная энергия кремниевых подложек, обработанных органическими растворителями, ионами аргона или азота

Составляющие поверхностной энергии, мДж/м ²	Вид обработки		
	Органические растворители	Ионы N ⁺	Ионы Ar ⁺
Дисперсионная	7.9	9.3	7.5
Полярная	45.2	64.9	66.2
Полная энергия	53.1	74.2	73.7

При написании (1) учтено, что плотность молекулярных фрагментов возрастает за счет поступающих на поверхность из газовой фазы частиц и уменьшается в результате их термостимулированной или ионно-стимулированной десорбции в газовую фазу, диффузионного захвата радикалом и захвата при прямом попадании молекулярного фрагмента из газовой фазы на фрагмент, адсорбированный на поверхности. В последнем случае при экранировании фрагментов другими частицами возникают стереометрические эффекты. При их проявлении рассматриваемый фрагмент оказывается включенным в низкомолекулярную фазу покрытия и вследствие его ограниченной объемной подвижности, как правило, не участвует в химическом взаимодействии с радикалом.

Решением уравнения (1) при начальном условии $n(0) = 0$ с учетом того, что константа скорости поверхностной полимеризации постоянна и на поверхности за время осаждения устанавливается равновесная плотность радикалов $n_p = (j\gamma/k_1)^{1/2}$ [12], является выражение

$$n = \frac{(1-\gamma)j\tau_a}{1 + \alpha_i j\tau_a + k_1\tau_a n_p + \tau_a jS_0} \times \{1 - \exp[-t(1 + \alpha_i j\tau_a + k_1\tau_a n_1 + \tau_a jS_0)/\tau_a]\}. \quad (2)$$

В стационарном режиме

$$n = \frac{(1-\gamma)j\tau_a}{1 + \alpha_i j\tau_a + k_1\tau_a n_p + \tau_a jS_0}. \quad (3)$$

В соответствии с (1) только часть молекулярных фрагментов участвует в процессах роста цепи. Число частиц (степень полимеризации) m , присоединенных к одному радикалу за среднее время его жизни t_p , составляет величину

$$m = k_1 n t_p. \quad (4)$$

Будем считать, что рекомбинация радикалов протекает в диффузионном режиме: их гибель происходит в результате взаимодействия с радикалом, находящимся в эффективной зоне захвата растущей частицы. Тогда

$$t_p = (\gamma j S)^{-1}, \quad (5)$$

где S — площадь эффективной зоны захвата радикала. В соответствии с [13], в первом приближении, если эффективный радиус взаимодействия радикала с молекулярным фрагментом значительно меньше длины диффузионного пробега фрагмента X , то $S = \pi X^2$ и $X = (D\tau_a)^{1/2}$. Значение константы скорости полимеризации k_1 на начальных стадиях при наличии сильного адсорбционного взаимодействия радикала с поверхностью, может быть определено из соотношения [12]:

$$k_1 = \pi D. \quad (6)$$

Тогда выражение (4) с учетом (5) и (6) примет вид:

$$m = \frac{(1-\gamma)}{\gamma \left(1 + j(S + \alpha_i)\tau_a + \sqrt{\pi D \gamma j \tau_a}\right)}. \quad (7)$$

Анализ (7) показывает, что степень полимеризации макромолекул возрастает при повышении температуры поверхности подложки и снижении плотности потока частиц, поступающих на поверхность. Этот результат согласуется с экспериментальными данными по исследованию температурной зависимости молекулярной массы покрытий, полученных методом электронно-лучевого диспергирования [14]. Активационная обработка поверхности подложки приводит, как уже отмечалось, к возрастанию ее поверхностной энергии (таблица) и, соответственно, к увеличению энергии адсорбции и связанного с ней времени жизни фрагмента в адсорбированном состоянии τ_a , снижению значения коэффициента диффузии. С учетом этого, из соотношения (7) следует, что степень полимеризации покрытия, осажденного на активированной поверхности, уменьшается.

Скорость роста полимерной фазы также чувствительна к состоянию поверхности, на которую осаждается полимерное покрытие. В данной модели $v = k_2 n n_p$. Тогда в стационарном режиме с учетом соотношений (3), (6) и при условии $k_1 = k_2$ получим:

$$v = \sqrt{\pi D \gamma j} \frac{(1-\gamma)j}{\frac{1}{\tau_a} + j(S + \alpha_i) + \sqrt{\pi D \gamma j}}. \quad (8)$$

Анализ (8) показывает, что скорость роста покрытия на начальных стадиях неоднозначно зависит от степени активации поверхности подложки. При условиях осаждения, когда основным процессом является адсорбция молекулярных фрагментов, увеличение поверхностной энергии (степени активации) приводит к возрастанию времени жизни фрагментов в адсорбционном состоянии и, соответственно, росту скорости осаждения. При достаточно высокой степени активации процесс осаждения лимитируется диффузионной активностью фрагментов. Поэтому при значении энергии адсорбции E_a , большем некоторой пороговой величины $E_{a,0}$ дальнейшее ее увеличение сопровождается снижением скорости роста. Можно показать, что при выполнении условия $E_d = a E_a$ (E_d — энергия активации поверхностной диффузии молекулярных фрагментов, a — коэффициент пропорциональности), которое справедливо для ряда систем адатом-подложка [15], пороговое значение энергии адсорбции может быть определено из выражения

$$E_{a,0} = kT \ln \left[\frac{2-a}{aj(S + \alpha_i)} \right]. \quad (9)$$

При относительно низких значениях энергии адсорбции (или высокой температуре поверхности) основным процессом, определяющим рост по-

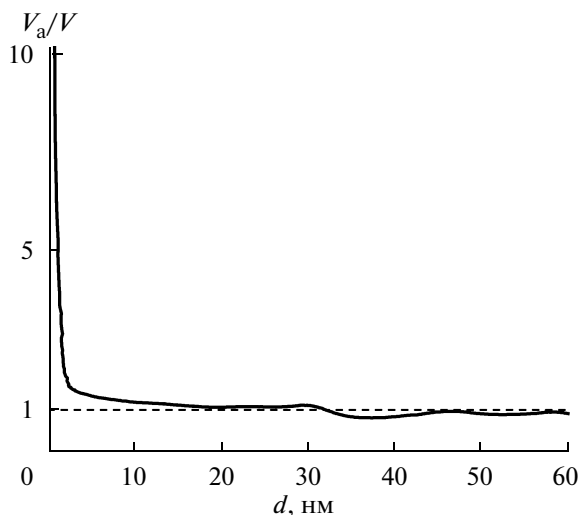


Рис. 2. Зависимость отношения скоростей роста покрытия, осажденного на активированной ионами (V_a) и обработанной растворителем (V) поверхности, от толщины полимерного слоя.

крытий, является десорбция молекулярных фрагментов. При выполнении условия $1/\tau_a > j(S + \alpha_i) + \sqrt{\pi D \gamma j}$ скорость роста

$$v = \sqrt{\pi D \gamma j} (1 - \gamma) j \tau_a \quad (10)$$

возрастает при повышении степени активации поверхности.

Экспериментальные исследования закономерностей осаждения полимерных слоев на активированной поверхности, проведенные с помощью двух кварцевых кристаллов, согласуются с результатами моделирования: ионная обработка поверхности подложки приводит к значительному увеличению скорости роста (рис. 2). При толщине слоя меньше 3 нм скорость роста отличается в пять и более раз. Отметим, что при толщине слоя ПТФЭ до 3 нм наблюдается резкое снижение поверхностной энергии, особенно ее дисперсионной составляющей, что свидетельствует об образовании сплошного адсорбционного слоя. Следовательно, можно считать, что наблюдаемый эффект увеличения скорости роста полимерного слоя при ионной обработке поверхности обусловлен изменением адсорбционной активности подложки.

Спектры высокого разрешения уровней C1s, полученные методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и представленные на рис. 3, свидетельствуют о влиянии активационной обработки поверхности и на молекулярную структуру покрытия ПТФЭ. Разложение данных спектров на составляющие их девять компонент проводилось по методике, изложенной в работе [16].

Сравнительный анализ молекулярной структуры покрытий ПТФЭ, осажденных на монокристалл

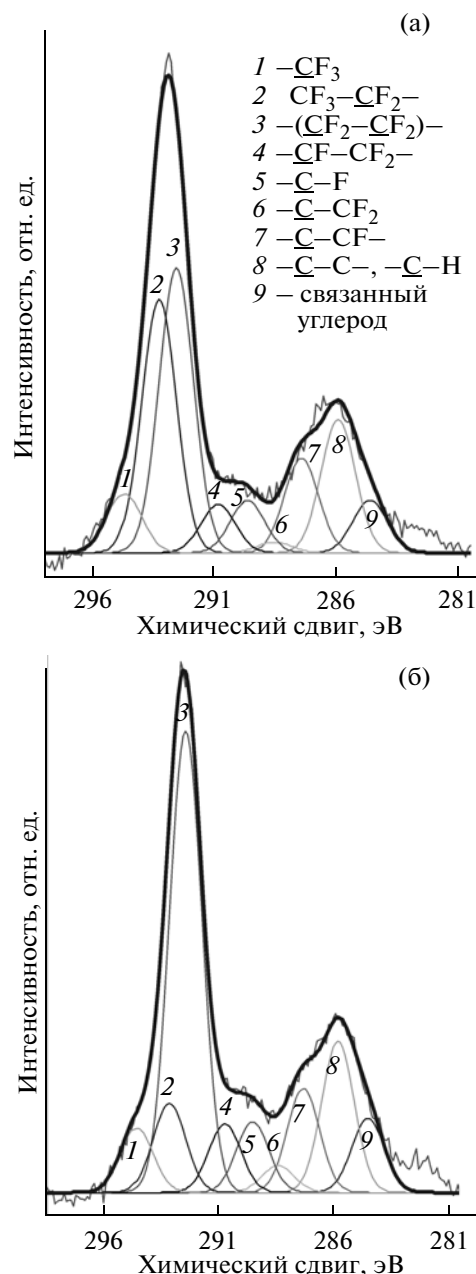


Рис. 3. Спектры C1s покрытий ПТФЭ толщиной 7.5 нм на поверхности монокристалла кремния, обработанной ионами азота (а) и растворителем (б).

кремния, обработанный ионами азота либо только растворителем, позволяет установить, что в первом случае наблюдается значительное увеличение концентрации $\text{CF}_3\text{-CF}_2$ -групп, в то время как концентрация $\text{-CF}_2\text{-CF}_2$ - и C-CF_2 -групп снижается. Содержание групп -C-C- , CF_3 и других отличается менее чем на 0.5%. Данный экспериментальный факт указывает на то, что тонкие слои ПТФЭ, осажденные на подложку, предварительно обработанную ионами N^+ , представляют собой более низкомолекулярные фрагменты, в то время как на под-

ложке, обработанной только растворителем, наблюдается большая молекулярная масса, высокая концентрация разветвлений и поперечных сшивок. К тому же повышение концентрации групп $\text{CF}_2\text{—CF}_2\text{—}$, C—CF_2 в таких слоях свидетельствует о сравнительно большей длине молекулярных фрагментов, что совпадает с результатами приведенного выше аналитического описания процесса осаждения. Установленный эффект объясняется уменьшением подвижности адсорбированных молекулярных фрагментов и, соответственно, снижением вероятности их захвата растущими активными ядрами полимеризации. Отметим, что влияние активации поверхности подложки на молекулярную структуру покрытия проявляется только в тонком граничном слое, в пределах которого распространяется действие поверхностного поля подложки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлены закономерности влияния активационной обработки поверхности кремния на скорость роста и молекулярную структуру покрытий ПТФЭ, осаждаемых из активной газовой фазы. Показано, что после ионной обработки поверхность характеризуется повышенной адсорбционной активностью, скорость роста покрытия имеет высокие значения, и формирование сплошного покрытия происходит уже на начальных стадиях. При этом в граничном слое содержатся преимущественно линейные молекулы, имеющие относительно низкую молекулярную массу. При обработке поверхности растворителем покрытия неоднородны, макромолекулы полимера в граничном слое имеют высокую концентрацию поперечных сшивок и относительно большую длину ответвлений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ткачук Б.В., Колотыркин В.М. Получение тонких полимерных пленок из газовой фазы. М.: Химия, 1977. 216 с.
2. Брук М.А., Павлов С.А. Полимеризация на поверхности твердых тел. М.: Химия, 1990. 120 с.
3. Yasuda H. Plasma Polymerization. NY: Acad. Press, 1985. 394 с.
4. Рогачев А.А. Морфология и молекулярная структура наноразмерных защитных полимерных покрытий, осаждаемых из активной газовой фазы: Автореф. дисс. ... канд. техн. наук. Гомель: ИММС НАНБ, 2006. 22 с.
5. Рогачев А.А. // Журн. прикладной химии. 2004. Т. 77. № 2. С. 285.
6. Рогачев А.А., Рогачев А.В., Ярмоленко М.А., Егоров А.И. // Журн. прикладной химии. 2006. Т. 79. № 7. С. 1217.
7. Казаченко В.П., Рогачев А.В. // Химия высоких энергий. 1999. Т. 33. № 4. С. 270.
8. Егоров А.И., Казаченко В.П., Рогачев А.В., Яблочков М.Ю. // Журн. физической химии. 2002. Т. 76. № 11. С. 2085.
9. Lee Lieng-Huang // J. Adhesion Sci. Technol. 1993. V. 7. № 6. P. 583.
10. Белый А.В., Кукареко В.А., Патенюк А. Инженерия поверхностей конструкционных материалов концентрированными потоками ионов азота. Минск: Беларус. наука, 2007. 244 с.
11. Woll L.A. Fluoropolymers. NY: Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, 1972. 624 с.
12. Рогачев А.В., Казаченко В.П., Буй М.В., Егоров А.И. // Материалы, технология, инструмент. 1998. Т. 3. № 1. С. 60.
13. Лашкевич В.И., Рогачев А.В., Красовский А.М. // Изв. АН БССР. Сер. физ.-мат. наук. 1980. № 6. С. 110.
14. Задорожный В.Г. Получение тонких пленок и покрытий из фторопластов в вакууме и исследование их свойств. Автореф. дисс. ... канд. техн. наук. Л.: 1978. 20 с.
15. Chopra K.L. Thin Film Phenomena. NY: McGraw-Hill, 1969. 234 с.
16. Laguardia L., Ricci D., Vassallo E. // Macromol. Symp. 2007. V. 247. P. 295.

Growth Peculiarities and Molecular Structure of Polytetrafluoroethylene Coatings Deposited from an Active Gas Phase on Activated Surface

A. A. Rogachev, M. A. Yarmolenko, A. V. Rogachev

The kinetic and morphological peculiarities of growth of polytetrafluoroethylene coatings from an active gas phase on differently treated substrates are considered. The substrate surface activation by ion beam results in the formation of thin continuous low-molecular coating with linear macromolecules.