

# МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ РОСТА ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ АКТИВНОЙ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

А.А. Рогачев, В.Т. Гаврильчик, А.В. Рогачев

Белорусский государственный университет транспорта  
246653, Беларусь, Гомель, ул. Кирова, 34, rogachevav@mail.ru

Тонкие полимерные покрытия обладают уникальными свойствами, и их применение позволяет эффективно решить ряд технических проблем, например, аппретирование и окрашивание волокнисто-тканевых материалов, создание тонких (толщиной 0,1-5 мкм) полимерных слоев, имеющих низкий коэффициент трения и высокую износостойкость, тонкопленочных систем записи информации [1,2]. Структура и, соответственно, физико-химические свойства полимерных покрытий, формируемых из летучих продуктов диспергирования полимеров в вакууме (активной газовой фазы), зависят в значительной степени от особенностей протекания начальных стадий процесса (зарождения полимерной фазы, плотности и ориентации образующихся частиц, кинетики их роста, процессов межмолекулярного взаимодействия и других), когда происходит формирование межфазных слоев на границе с твердой подложкой. Учитывая сложность и многофакторность протекающих физико-химических процессов, важным является их моделирование, на основании результатов которого предоставляется возможность установления основных закономерностей и определение наиболее эффективных приемов регулирования структурой и свойствами покрытий.

Наиболее важными процессами, определяющими кинетику роста полимерных покрытий на поверхности подложки, являются адсорбция атомных и молекулярных частиц газового потока, химическое взаимодействие между собой адсорбированных молекулярных фрагментов (полимеризация) и их закрепление по поверхности, тепловая десорбция низкомолекулярной компоненты адсорбционной фазы, ионно - стимулированная полимеризация и ионное распыление пленки в результате воздействия на поверхность ионизированных частиц газового потока [3]. В ряде случаев существенное влияние на скорость роста пленок и их свойства оказывают химически активные низкомолекулярные соединения, например, кислорода, которые могут не являться продуктами распыления полимера. Так, при проведении процесса нанесения покрытия в кислородосодержащей среде изменяется их химический состав и, следовательно, кинетика процесса полимеризации [1].

Цель настоящей работы заключается в установлении основных кинетических закономерностей роста полимерной фазы в условиях воздействия на поверхность летучих продуктов диспергирования полимеров, содержащих активные частицы, ионы, высокоэнергетичные молекулярные фрагменты.

В общем случае при взаимодействии с поверхностью подложки в течение времени  $t$  постоянного по величине массового потока  $j_n$  масса адсорбированных низкомолекулярных фрагментов  $m_n + m_n$ , претерпевающих при данных условиях последующую десорбцию или полимеризацию, и масса полимерной фазы  $m_n$  связаны соотношением

$$j_n t = m_n + m_n + m_o, \quad (1)$$

где  $m_o$  - масса вещества, перешедшего в газовую фазу в результате тепловой десорбции или ионного травления.

Используя основные положения химической кинетики, теории тепловой десорбции, изменение массы низкомолекулярных адсорбированных частиц, полимеризованной части покрытия, десорбированных частиц в изотермических условиях можно описать с помощью системы дифференцированных уравнений

$$\frac{\partial m_n}{\partial t} = -K_{1,n} f_1(C_x, C_n) - \frac{m_n}{\tau_2} - S_p \beta_{и} j_n \Theta_n - K_{2,n} f_2(C_n, C_p) + \beta_0 j_n$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial m_n}{\partial t} &= (1 - \beta_0) j + K_{1,n} f_1(C_x, C_n) + K_{2,n} f_2(C_n, C_p) \\ \frac{\partial m_0}{\partial t} &= \frac{m_n}{\tau_2} + S_p \beta_n j_n \Theta_n \end{aligned} \quad (2)$$

где  $K_{1,n}$ ,  $K_{2,n}$  – константы скорости полимеризации, соответственно, под действием активных остаточных газов (кислорода) и активных летучих фрагментов макромолекул;  $f_1(C_x, C_n)$ ,  $f_2(C_n, C_p)$  – кинетические функции;  $C_x$ ,  $C_n$ ,  $C_p$  – концентрации активных остаточных газов, активных молекулярных фрагментов и низкомолекулярных продуктов разрушения исходного полимера;  $S_p$  – эффективный коэффициент ионного распыления;  $\Theta_n$  – степень заполнения поверхности низкомолекулярными продуктами распыления (считается, что только эти продукты подвергаются травлению под действием заряженных частиц газового потока);  $\beta_0$  – доля низкомолекулярных частиц в массовом потоке  $j_n$ ;  $\beta_n$  – степень ионизации потока;  $\tau_2$  – среднее время жизни фрагментов в адсорбированном состоянии.

Значения величин  $C_x$ ,  $C_n$ ,  $C_p$ ,  $\Theta_n$ , входящих в (2), в процессе роста покрытия изменяются в общем случае сложным образом. Вместе с тем, можно принять ряд достаточно обоснованных упрощающих допущений, позволяющих получить аналитическое решение системы уравнений (2) и оценить характер влияния отдельных физико-химических процессов на кинетику роста полимерного покрытия. На основании результатов масс-спектрометрического анализа продуктов диспергирования, данных расчета давления, создаваемого продуктами лазерного диспергирования [4], можно принять, что доля высокомолекулярных частиц в массовом потоке  $j_n$  мала, т.е. процесс образования полимерной фазы происходит практически из низкомолекулярных продуктов. Тогда,  $\beta_0 = 1$  и степень заполнения поверхности низкомолекулярными частицами  $\Theta_n = 1$ . Так как поток активных остаточных газов не является направленным, в результате их взаимодействия на поверхности подложки наблюдается их регенерация и при условии, что их масса в адсорбированном состоянии значительно меньше массы газов в реакционной камере, правомочно предположить образование равновесной поверхностной концентрации активного газа, т.е. положить  $C_x = \text{const}$ . Кроме этого, достаточно обосновано принять  $C_n = K_{0,1} m_n$ . С учетом данных предположений рассмотрим два наиболее общих случая, реализуемых в процессе формирования полимерных покрытий: рост полимерной фазы на начальных стадиях формирования и рост пленки на поздних стадиях.

В первом случае основным параметром, определяющим кинетику роста полимерной фазы, является концентрация активных молекулярных фрагментов, доля которых в падающем на поверхность подложки потоке составляет  $\gamma_{ак}$ . Тогда, пренебрегая процессами регенерации активных радикалов (при радикальной полимеризации) или ионов (при ионной полимеризации), их концентрация на начальной стадии со временем линейно возрастает  $C_p = \gamma_{ак} j_n t$ .

Основную трудность при аналитическом рассмотрении процессов полимеризации составляет выбор кинетической функции. С целью универсального описания химических реакций примем

$$f_2(C_n, C_p) = A^0 \gamma_{ак} j_n t + B^0 \gamma_{ак}^2 j_n^2 t^2 \quad (3)$$

Процесс химического взаимодействия активных остаточных газов с продуктами разрушения опишем кинетической функцией первого порядка

$$f_1(C_x, C_n) = K_{0,2} m_n \quad (4)$$

В результате решения уравнений (2) с выбранными кинетическими функциями (3) и (4) при начальных условиях  $m_n(0) = 0$ ;  $m_n(0) = 0$ ;  $m_0(0) = 0$ ; получим

$$m_n = \frac{a^0}{a} [\exp(-\alpha_0 t) - 1] + [1 - \alpha_0 t - \exp(-\alpha_0 t)] \cdot \left( \frac{b^0}{a_0^2} - \frac{2d^0}{a_0^3} \right) - \frac{t^2 d^0}{a_0}$$

$$m_n = (1 - \beta_0) j_n t - \frac{b^0 t^2}{2} - \frac{t^3 d^0}{3}; (5)$$

$$m_0 = j_n t - m_n - m_n,$$

где  $a^0 = (S_p \beta_{и} \Theta_{п} - \beta_0) j_{п}$ ;  $b^0 = A^0 K_{2,п} \gamma_{ак} j_{п}$ ;  $d^0 = K_{2,п} B^0 \gamma_{ак}^2 \gamma_{п}^2$ .

Анализ выражений (5) показывает, что характер кинетики изменения массы полимерной фазы определяется значениями параметров  $A^0$  и  $B^0$ . Так, при  $B^0 < 0$  описывается автоторможение процессов полимеризации, когда образовавшиеся продукты полимеризации замедляют протекание взаимодействия активных частиц с низкомолекулярными частицами.

На поздних стадиях роста в покрытии устанавливается равновесная концентрация  $C_p$ . Этот процесс обусловлен тем, что с возрастанием концентрации увеличивается вероятность обрыва цепи и при некоторых значениях  $C_p$  имеет место равновесие между процессами генерации активных частиц за счет поступления их из газовой фазы и процессами рекомбинации или диспропорционирования. Поэтому в качестве кинетической функции можно принять выражение

$$f_2(C_n, C_p) = A_1^0 m_n + B_1^0 m_n^0.$$

Для описания химического взаимодействия активных частиц остаточных газов с молекулярными фрагментами также будем использовать кинетическую функцию

$$f_1(C_x, C_n) = (A_2^0 m_n + B_2^0 m_n^2) C_x$$

Тогда, для данного случая решением уравнений (2) являются соотношения

$$m_n = \frac{d_1 [\exp(2k_3 \delta t)]}{1 - \frac{d_1}{d_2} \exp(2k_3 \delta t)}; \quad m_n = j_{п} t - m_n - m_0$$

$$m_0 = S_p \beta_{и} j_{п} \Theta_{п} t - \frac{d_2}{2k_3 \delta} \ln |d_2 - d_1 \exp(2k_3 \delta t)| - d_1 d_2 \int_0^{t_1} \frac{dt}{d_2 - d_1 \exp(2k_3 \delta t)},$$

где  $k_3 = \sqrt{\frac{a^0}{\delta} - \frac{l_3^2}{4\delta}}$ ;  $l_3 = K_{п} A_2^0 C_x + \frac{1}{\tau_2} + K_{2,п} A_1^0$ ;  $\delta = K_{1,п} B_2^0 C_x + K_{2,п} B_1^0$ ;

$$d_1 = k_3 - \frac{l_3}{2\delta}; \quad d_2 = k_3 + \frac{l_3}{2\delta}.$$

Скорость роста полимерной фазы

$$U_n = \frac{dm_n}{dt} = j_{п} + \frac{a^0}{l_3 \tau_2} - S_p \beta_{и} j_{п} \Theta_{п} + a^0 \left(1 - \frac{1}{l_3 \tau_2}\right) \exp(-l_3 t).$$

Масса покрытия  $M = m_n + m_n$  в процессе роста изменяется в соответствии с выражением

$$M = j_{п} + \frac{a^0}{l_3 \tau_2} - S_p \beta_{и} j_{п} \Theta_{п} + \frac{a^0}{l_3^2 \tau_2} [\exp(-l_3 t) - 1]$$

и при достаточно больших временах осаждения  $M = m_n$ . Из полученных соотношений следует, что ионное распыление наиболее существенное влияние на толщину покрытия оказывает на начальных стадиях роста и при значениях эффективного коэффициента распыления  $S_p \geq \frac{\beta_0 - l_3 \tau_a}{\beta_{и} \Theta_{п} (l_3 \tau_2 - 1)}$  образование покрытия не происходит. Данный вывод качественно согласуется с результатами работы [5].

Анализ показывает, что в общем случае отсутствует линейная зависимость между величинами  $M$  и  $j_{п}$  (она возможна только при определенных значениях кинетических параметров  $b^0$ ,  $d^0$  и протекании реакции полимеризации первого порядка). В связи с этим следует отметить ошибочность принятой в ряде работ [6,7] методики оценки характера пространственного распределения частиц в потоке по толщине осажденного полимерного покрытия.

Важным следствием, вытекающим из рассмотренной модели, является незавершенность роста покрытия при прекращении поступления потока частиц на поверхность подложки. Можно показать, что постполимеризационные процессы описываются уравнениями

$$\begin{aligned} m_n &= \frac{l_3 m_{n,0} \exp(-l_3 t)}{l_3 + m_{n,0} d^0 [1 - \exp(-l_3 t)]}; \\ m_0 &= \frac{1}{d^0 \tau_2} \ln \left| 1 + \frac{m_{n,0} d^0}{l_3} [1 - \exp(-l_3 t)] \right|; \\ m_n &= m_{n,0} - m_{n,0} - m_0 - m_n. \end{aligned} \quad (6)$$

Как видно из (6) на начальных стадиях обработки покрытия его масса со временем линейно уменьшается и затем стабилизируется. При этом изменение массы покрытия происходит за счёт уменьшения количества неполимеризованных низкомолекулярных фрагментов и увеличения полимерной фазы. Максимальная потеря массы покрытия составляет  $\Delta M_{\max} = \frac{m_{n,0}}{\tau_2 l_3}$ . Масса десорбированных частиц и частиц, вступивших в реакцию

на поверхности подложки на всех стадиях роста покрытия (при любых значениях  $t$ ), перераспределяется в соответствии с соотношением

$$\frac{\Delta m_0}{\Delta m_n} = \frac{1}{\tau_2 (K_{1,n} A_2^0 C_x + K_{2,n} A_1^2)}.$$

Отметим, что экспериментальная регистрация изменения массы покрытия не представляет трудностей. Поэтому полученные соотношения могут быть с успехом использованы для определения основных кинетических параметров. Так, осуществляя графическое дифференцирование кинетической кривой изменения массы, получим

$$\tau_2 = -m_{n,0} \left( \frac{dM}{dt} \right)^{-1}; \quad l_3 = \frac{1}{\Delta M_{\max}} \frac{dM}{dt}.$$

Таким образом, на основании экспериментальных данных об изменении массы покрытия предоставляется возможность определить значения кинетических параметров, знание которых необходимо для расчета технологических режимов формирования полимерных пленок с заданными свойствами.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ткачук Б. В., Колотыркин В. М. *Получение тонких полимерных пленок из газовой фазы*. М.: Химия. 1977.
2. Красовский А. М., Толстомятов Е. М. *Получение тонких пленок распылением полимеров в вакууме*. Минск: Наука и техника. 1989.
3. Рогачев А. В. // *Вакуумные покрытия - 87*. Рига: СКБ ВП. 1982. Ч. 2. С. 146 – 150.
4. Толстомятов Е. М. *Формирование тонких пленок лазерным распылением полимеров в вакууме: Автореф. дис. . . канд. физ.-мат. наук*. М. 1985.
5. Камильджанов Б. И., Рогачев А. В. *Кинетика роста полимерных покрытий из активной газовой фазы // Материалы радиоэлектроники М.*: МИРЭА. 1986. С. 110-114
6. Задорожный В. Г. *Получение тонких пленок и покрытий из фторполимеров в вакууме и исследование их свойств. Автореф. дис. . . канд. техн. наук*. Л. 1978.
7. Красовский А. М., Толстомятов Е. М. // *Поверхность. Физика, химия, механика*. 1985. №1. С. 143-149.