

УДК 533.17: 541.64

ВЛИЯНИЕ РАСХОДА ГАЗА-ПРЕДШЕСТВЕННИКА НА СКОРОСТЬ РОСТА ФТОРПОЛИМЕРНОГО ПОКРЫТИЯ ПРИ ОСАЖДЕНИИ МЕТОДОМ HWCVD

А. И. Сафонов, В. С. Суляева*, А. Л. Богословцева,
Н. И. Тимошенко

Институт теплофизики им. С. С. Кутателадзе СО РАН,
630090 Новосибирск, Россия

* Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН,
630090 Новосибирск, Россия

E-mails: safonov@itp.nsc.ru, veronica@niic.nsc.ru, alenka.bogos@mail.ru, vika@itp.nsc.ru

Экспериментально исследован процесс формирования фторполимерного покрытия методом химического осаждения. Обнаружено, что с увеличением расхода газа-предшественника происходит существенное уменьшение скорости роста покрытия. Выполнен анализ условий осаждения, проведена оценка газодинамических параметров процесса. Показано, что результаты оценок согласуются с экспериментальными данными.

Ключевые слова: фторполимер, тонкие пленки, метод HWCVD, газодинамический режим течения, катализатор.

DOI: 10.15372/PMTF20180510

Введение. Фторполимерные покрытия обладают высокой гидрофобностью, являются химически инертными, биосовместимыми, термостойкими, а также имеют хорошие диэлектрические и антифрикционные свойства [1, 2]. Высокая гидрофобность тонких фторполимерных покрытий может быть использована для интенсификации теплообмена при фазовых превращениях [3–5]. Использование метода химического осаждения полимеров из паровой фазы позволяет создавать покрытия сложной формы и получать их новые свойства за счет создания наномасштабных структур [6, 7].

Для осуществления осаждения фторполимеров необходима активация газа-предшественника, которая может проводиться на нагреваемой поверхности тонких металлических проволочек. В англоязычной литературе этот метод называется hot wire chemical vapor deposition (HWCVD). Метод HWCVD целесообразно использовать для создания ультратонких слоев нерастворимых полимеров, таких как политетрафторэтилен. При этом температура подложки остается близкой к комнатной, что способствует адсорбции материалов, образующих пленку [6–11]. В работе [9] методом ИК-спектроскопии установлено, что структура формируемых слоев существенно зависит от скорости их роста. В [10] показано, что температура и материал активатора оказывают основное влияние на структуру и свойства получаемых покрытий. Зависимости скорости осажде-

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (код проекта 16-19-10675).

© Сафонов А. И., Суляева В. С., Богословцева А. Л., Тимошенко Н. И., 2018

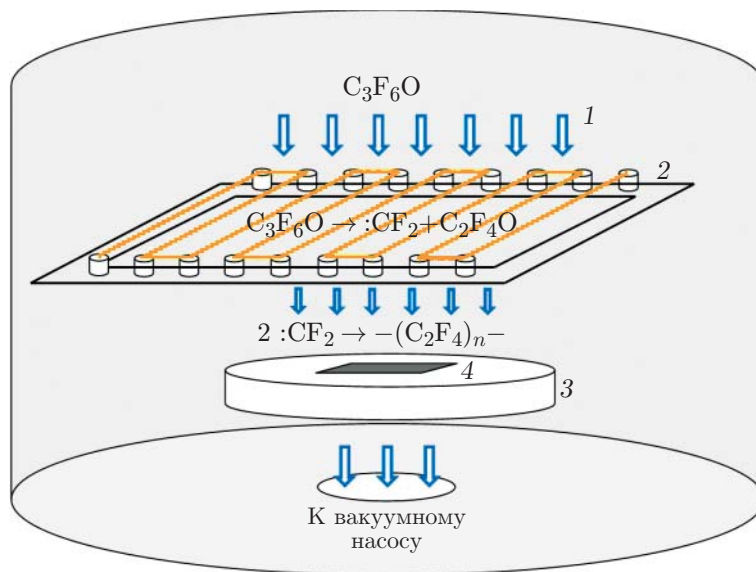


Рис. 1. Схема рабочего участка при осаждении методом HWCVD:

1 — поток газа-предшественника, 2 — сеть горячих нитей активатора, 3 — мишень, 4 — подложка

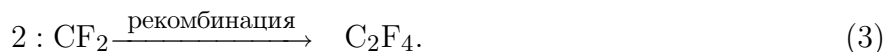
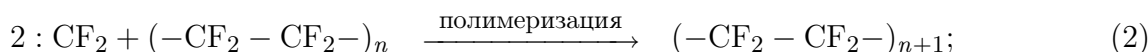
ния от температуры активатора и подложки, а также от давления в камере осаждения подробно исследовались в работе [7].

Данная работа посвящена изучению обнаруженного ранее увеличения скорости роста фторполимерного покрытия при уменьшении массового расхода газа-предшественника G в случае осаждения методом HWCVD при постоянном давлении.

Эксперименты и оборудование. Проведена серия экспериментов по определению зависимости скорости роста фторполимерного покрытия от расхода газа-предшественника (C_3F_6O) при фиксированных основных параметрах: температуре активатора и подложки, геометрических размерах рабочего участка, давлении газа-предшественника в камере осаждения, времени осаждения. Схема рабочего участка представлена на рис. 1. Структура и толщина полученных покрытий определялись методами сканирующей электронной микроскопии с помощью прибора JEOL JSM6700F.

Рассмотрим процессы, происходящие при активации предшественника и его полимеризации на подложке. Активация молекул предшественника происходит на поверхности нитей проволочной сетки в основном вследствие каталитического процесса разложения молекулы [10] и в значительно меньшей степени при взаимодействии ИК-фотонов, излучаемых нитью, с молекулами газа-предшественника [12, 13].

При осаждении фторполимеров методом HWCVD с использованием окиси гексафторпропилена (C_3F_6O) в качестве газа-предшественника на активаторе и подложке происходят следующие основные реакции:



Активные радикалы $:CF_2$ образуют полимер на поверхности подложки (см. (2)) или рекомбинируют (см. (3)) при столкновениях в газе и утрачивают способность к полимеризации.

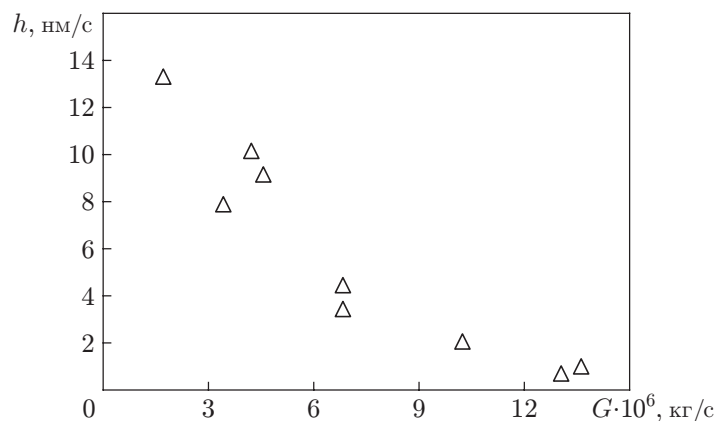


Рис. 2. Зависимость скорости роста фторполимерного покрытия h от расхода газа-предшественника G при $P = 66,7$ Па (континуальный режим)

Приведенные выше основные реакции определяют главные характеристики процесса осаждения фторполимера, прежде всего скорость роста пленки [8, 10].

Результаты исследования и их обсуждение. Зависимость скорости роста толщины фторполимерного покрытия от основных параметров процесса осаждения с учетом деактивации компонентов при столкновениях в газе, а также свойства полученных покрытий изучены в [7, 14]. При проведении дальнейших исследований обнаружено, что при постоянных параметрах осаждения (температуре активатора и подложки, давлении газа-предшественника в камере и геометрических размерах рабочего участка) толщина осаждаемого покрытия в единицу времени увеличивается с уменьшением расхода газа-предшественника в камере при давлении в ней $P \geq 66,7$ Па. Полученная зависимость скорости осаждения фторполимера h от расхода газа-предшественника (C_3F_6O) G представлена на рис. 2.

Несмотря на то что при увеличении расхода газа-предшественника, подаваемого в камеру, следовало бы ожидать увеличения толщины покрытия h , результаты многократно проведенных опытов по осаждению показывают, что при давлении $P \approx 67$ Па с увеличением расхода G скорость роста толщины фторполимерного покрытия уменьшается. Предположение об уменьшении температуры активатора за счет охлаждения его движущимся газом не подтвердилось. Температура активирующей сетки поддерживалась постоянной независимо от расхода газа. Изменение свойств активирующей поверхности также исключалось за счет замены рабочих участков активатора и проведения тестовых проверок. Подобные зависимости получены в работе [12], в которой они объясняются образованием вихрей в камере, что позволяет многократно осуществлять активацию молекул газа-предшественника при малых скоростях направленного потока.

Проведенные в данной работе оценки газодинамических параметров процесса показывают, что число Рэлея, вычисленное по характерному размеру камеры, $Ra \approx 100$. Это позволяет предположить наличие только очень слабых конвективных потоков.

Скорости потока газа в камере составляют несколько сантиметров в секунду, число Рейнольдса, определенное по характерному размеру камеры, $Re \approx 50$, по диаметру проволоки активатора — $Re < 0,1$, что соответствует ламинарному режиму течения. Проведены измерения скорости осаждения h при введении в поток препятствий для устранения симметрии потока газа в камере и инициирования образования вихрей. В результате измерений не выявлено существенных изменений зависимости, представленной на рис. 2. Таким образом, существование вихрей в камере при используемых режимах движения газа и влияние их на зависимость h от G вызывает сомнение.

Рассмотрим другие возможные причины уменьшения скорости осаждения h с увеличением расхода G .

На поверхности активатора происходит нагревание потока газа. Оценим температуру газа при различных расходах. В соответствии с известной зависимостью Ньютона — Рихмана выражение для теплового потока от активатора к газу q записывается в виде

$$q = \alpha(t_a - t_g)S,$$

где t_a, t_g — температуры поверхности активатора и газа; S — площадь поверхности активатора; α — коэффициент теплоотдачи. Значения t_a, t_g и S постоянны. Коэффициент теплоотдачи α определяется по зависимости числа Нуссельта Nu от числа Рейнольдса Re , вычисляемого по диаметру проволоочки активатора. При $Re = 0,1 \div 4,0$ в случае поперечного обтекания цилиндра [15] число Нуссельта равно

$$Nu = 0,99 Pr^{0,35} Re^{0,305}. \quad (4)$$

Заметим, что для этого режима течения число Кнудсена Kn , определенное по параметрам потока и диаметру проволоочки активатора, составляет менее 0,1. В этом случае режим обтекания проволоочек близок к континуальному, что позволяет применять формулу (4). Следовательно, число Нуссельта Nu , коэффициент теплоотдачи α и тепловой поток от активатора к газу q увеличиваются с увеличением расхода газа и соответственно скорости u (по закону $u^{0,305}$). В то же время расход газа $G \sim u$, следовательно, изменение температуры газа $\Delta t \sim q/G \sim u^{0,305}/u = u^{-0,695}$, т. е. с увеличением скорости (расхода) газа его температура уменьшается. Таким образом, с увеличением расхода температура, при которой активированный газ достигает подложки, уменьшается. Зависимость скорости реакции полимеризации от температуры активированного газа описывается уравнением Аррениуса

$$k = A e^{-E_a/(RT)},$$

где k — константа скорости реакции; A — коэффициент; E_a — энергия активации; R — универсальная газовая постоянная; T — температура газа, К.

Следовательно, скорость реакции полимеризации уменьшается с увеличением расхода газа C_3F_6O вследствие уменьшения его температуры при условии сохранения режима течения, позволяющем применять приведенные выше оценки.

Кроме того, уменьшение температуры газа в потоке приводит к смещению равновесия в реакции рекомбинации радикалов (3) в соответствии с принципом Ле Шателье в сторону уменьшения количества активных радикалов.

Таким образом, увеличение расхода при континуальном режиме течения и скоростях, соответствующих значениям числа Рейнольдса $Re \leq 1$, приводит к понижению температуры газа, что вызывает уменьшение скорости полимеризации по экспоненциальному закону и смещение равновесия реакции (3) в сторону уменьшения числа активных радикалов.

При низком давлении в камере ($P = 6,7$ Па) характер зависимости скорости осаждения h от расхода газа меняется (рис. 3). Увеличение h с ростом расхода G наблюдается при значениях h , существенно меньших по сравнению с приведенными на рис. 2. При таких параметрах потока число Кнудсена, определенное по диаметру проволоочки активатора, $Kn \approx 3$, что соответствует свободномолекулярному режиму обтекания проволоочек. В этом случае количество молекул, попавших на активатор и прошедших мимо него, пропорционально скорости потока u . При таком режиме с увеличением расхода средняя температура газа в потоке не меняется, поскольку отношение числа молекул, попавших на горячую проволоочку, к числу молекул, прошедших мимо нее, определяется только геометрией рабочего участка и остается постоянным. Следовательно, газ при различных расходах в свободномолекулярном режиме обтекания нагревается до одной и той же температуры. Увеличение h

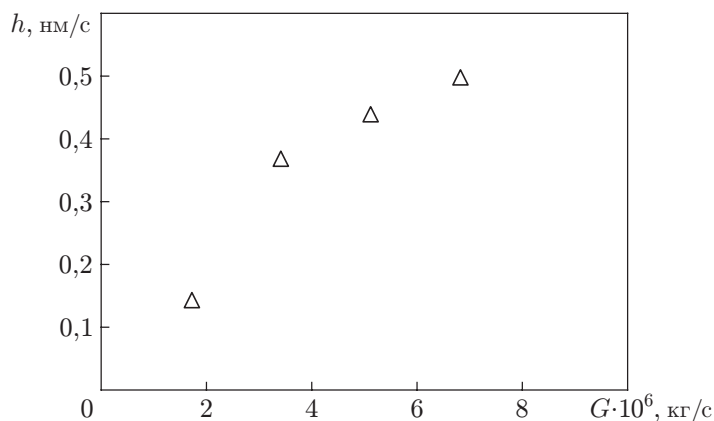


Рис. 3. Зависимость скорости роста фторполимерного покрытия h от расхода газа-предшественника G при $P = 6,7$ Па (свободномолекулярный режим)

обусловлено только ростом числа активированных молекул с увеличением расхода. Условия рекомбинации активных молекул при движении газа к поверхности также не меняются. Значит, скорость полимеризации не меняется при изменении расхода газа, а количество активированных молекул увеличивается пропорционально расходу. При этом значения h при $P = 6,7$ Па существенно меньше, чем при $P = 67$ Па ($K_n \approx 0,3$) (см. рис. 2), что соответствует балансу между числом молекул, поступающих на активатор, и числом молекул, формирующих пленку.

Заключение. В результате проведенного исследования установлено, что при увеличении расхода газа-предшественника скорость роста фторполимерного покрытия уменьшается. Установлены причины возникновения данного явления и экспериментально определена зависимость скорости роста покрытия от расхода газа.

Предложена простейшая модель изучаемого явления, возникающего в процессе осаждения в рассматриваемых условиях. Выявлены процессы, приводящие к уменьшению скорости полимеризации в континуальном режиме течения. Переход от континуального режима течения к свободномолекулярному приводит к существенному изменению характера зависимости скорости осаждения от расхода газа-предшественника.

Авторы выражают благодарность В. С. Бердникову и А. К. Реброву за полезные обсуждения полученных результатов и внимание к работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Ebnesajjad S.** Expanded PTFE applications handbook: Technology, manufacturing and applications. Norwich: William Andrew Publ., 2017.
2. **Бузник В. М.** Новые наноразмерные и микроразмерные объекты на основе политетрафторэтилена // Рос. нанотехнологии. 2009. Т. 4, № 11/12. С. 35–42.
3. **Betz A. R., Jenkins J., Kim C. J., Attinger D.** Boiling heat transfer on superhydrophilic, superhydrophobic, and superbiphilic surfaces // Intern. J. Heat Mass Transfer. 2013. V. 57. P. 733–741.
4. **Miljkovic N., Enright R., Wang E. N.** Effect of droplet morphology on growth dynamics and heat transfer during condensation on superhydrophobic nanostructured surfaces // ASC Nano. 2012. V. 6. P. 1776–1785.
5. **Гогонин И. И.** Влияние краевого угла смачивания на теплоотдачу при кипении // Теплофизика и аэромеханика. 2010. Т. 17, № 2. С. 261–267.

6. **Lau K. K. S., Mao Yu, Pryce Lewis H. G., et al.** Polymeric nanocoatings by hot-wire chemical vapor deposition (HWCVD) // *Thin Solid Films*. 2006. V. 501, iss. 1/2. P. 211–215. [Электрон. ресурс]. Режим доступа: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.07.208>.
7. **Safonov A. I., Sulyaeva V. S., Gatapova E. Ya., et al.** Deposition features and wettability behavior of fluoropolymer coatings from hexafluoropropylene oxide activated by NiCr wire // *Thin Solid Films*. 2018. V. 653. P. 165–172.
8. **Cruden B. A., Gleason K. K., Sawin H. H.** Ultraviolet absorption measurements of CF₂ in the parallel plate pyrolytic chemical vapour deposition process // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2002. V. 35. P. 480–486.
9. **Рогачев А. А., Лучников П. А., Рогачев А. В.** Особенности формирования наноразмерных пленок из газовой фазы на начальной стадии роста // *Наноматериалы и наноструктуры*. 2010. № 1. С. 35–44.
10. **Yasuoka H., Yoshida M., Sugita K., et al.** Fabrication of PTFE thin films by dual catalytic chemical vapor deposition method // *Thin Solid Films*. 2008. V. 516. P. 687–690.
11. **Сафоно́в А. И.** Масс-спектрометрия продуктов пиролиза окиси гексафторпропилена при адиабатическом расширении сверхзвуковой струи // *ПМТФ*. 2011. Т. 52, № 3. С. 196–201.
12. **Уваров А. А., Александров С. Е.** Особенности химического осаждения пленок политетрафторэтилена из окиси гексафторпропилена // *Журн. общей химии*. 2013. Т. 83, № 8. С. 1378–1384.
13. **Дуняхин В. А., Куричева О. В., Тимофеев В. В., Житнев Ю. Н.** Разложение окиси гексафторпропилена в сильном ИК-поле // *Изв. РАН. Сер. хим.* 1995. № 11. С. 2077–2308.
14. **Safonov A., Sulyaeva V., Kubrak K., et al.** The influence of precursor gas pressure on structure and properties of fluoropolymer coatings by hot wire CVD // *EPJ Web Conf.* 2017. V. 159. 00042. DOI: 10.1051/epjconf/201715900042.
15. **Кутателадзе С. С.** Справочник по теплопередаче / С. С. Кутателадзе, В. М. Боришанский. М.; Л.: Госэнергоиздат, 1959.

Поступила в редакцию 28/VI 2018 г.
