

УДК 541.64:537.3

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОГО ИСПАРЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

Файнштейн А. И., Силантьев А. И.

Рассмотрен процесс деструкции фторопласта-3 и фторопласта-4 под действием электронного луча в вакууме. Получено выражение для функции распределения вылетающих фрагментов по длине цепи и общей скорости испарения. С увеличением плотности тока происходит изменение состава паровой фазы. Даны количественные оценки процессов термической и радиационной деструкции в зависимости от ускоряющего напряжения и плотности тока луча.

Тонкие пленки полимеров широко применяют как в твердотельной электронике, так и в качестве защитных слоев, устойчивых к атмосферной коррозии и воздействию различных агрессивных сред. Традиционным методом получения полимерных пленок является способ полимеризации паров мономера в газовом разряде [1]. Основным недостатком этого метода является высокое содержание мономера в пленках [2, 3].

Одна из перспективных методов получения тонких полимерных пленок — разложение полимера в вакууме под действием электронного луча с конденсацией образовавшихся продуктов на расположенной в камере подложке [4, 5], так называемый метод электронно-лучевого испарения полимеров. Фактически при этом происходит не испарение полимера, а целый комплекс физико-химических процессов, связанных с деструкцией основной цепи, отрывом образовавшихся фрагментов от поверхности полимера и конденсацией их с последующей полимеризацией на подложке. Одновременно протекают такие явления, как синтез образовавшихся осколков цепи и рекомбинация свободных радикалов в самом испарителе и в процессе их распространения от испарителя к подложке [6].

Во многом аналогичен ему метод нанесения полимера в вакууме из резистивно нагреваемого испарителя. Однако в этом методе достижение необходимой температуры во внешнем слое полимера неизбежно связано с перегревом внутренних слоев, непосредственно контактирующих с испарителем. В результате наблюдается высокий выход мономера [7]. При облучении электронным лучом эти эффекты отсутствуют, так как происходит прямое нагревание внешнего испаряемого слоя.

В настоящей работе развит термодинамический количественный подход к процессу электронно-лучевого испарения полимеров, получено аналитическое выражение для функции распределения вылетающих фрагментов по длинам цепи в зависимости от ускоряющего напряжения и плотности тока электронного луча. С помощью ЭВМ построены зависимости скорости испарения и функции распределения от режимов работы электронной пушки. Результаты расчетов сравниваются с имеющимися экспериментальными данными для фторопласта-3 и фторопласта-4 [8].

При облучении полимера электронным лучом разрушение цепи может происходить путем непосредственного взаимодействия отдельных атомов цепи с быстрыми электронами (радиационная деструкция) и вследствие увеличения температуры в поверхностном слое при облучении электронным пучком (т. е. путем термической деструкции). Рассмотрим последовательно обе эти возможности.

Плотность тока луча  $I$  и среднее расстояние между электронами в

сечении пучка  $L_p$  связаны между собой следующим соотношением:

$$I = \frac{qv}{L_p^2} = \frac{q}{L_p^2} \sqrt{\frac{2qU}{m}}, \quad (1)$$

где  $v$  — скорость электронов в пучке,  $U$  — ускоряющее напряжение,  $q$  и  $m$  — заряд и масса электрона.

Энергия каждого электрона в пучке при реальных режимах работы пушки более чем достаточна для разрушения межатомных связей и разрыва цепи полимера. Принимая, что отклонение от среднего расстояния между электронами в сечении пучка подчиняется нормальному закону [9], получим для вероятности образования на поверхности полимера под действием пучка электронов фрагмента цепи длиной  $L=nL_0$  следующее выражение:

$$w_p(n) = \frac{L_0}{\sqrt{2\pi}\sigma_p} \exp \left[ -\frac{1}{2} \left( \frac{L_p - nL_0}{\sigma_p} \right)^2 \right],$$

где  $L_0$  — длина единичного фрагмента;  $\sigma_p$  — дисперсия распределения;  $L_p$  находится из соотношения (1)

$$L_p = \left( \frac{2q^3 U}{m I^2} \right)^{1/4} \quad (2)$$

Экспериментальные исследования показали, что при термической деструкции среднестатистическая длина цепи зависит от температуры следующим образом [10]:

$$L_T = A \exp \left( \frac{B}{T} \right) \quad (3)$$

В частности, для фторопласта-3  $A=0,011$  нм,  $B=2774$  К и для фторопласта-4  $A=0,028$  нм,  $B=2450$  К.

Распределение образовавшихся фрагментов по длинам цепи при термической деструкции подчиняется, как известно, экспоненциальному закону [7]

$$w_T(n) = \frac{L_0}{L_T} \exp \left( -\frac{nL_0}{L_T} \right)$$

Полная вероятность появления в поверхностном слое полимера фрагмента, содержащего  $n$  звеньев, равна сумме  $w_p(n)$  и  $w_T(n)$ . Разбиение цепи на отдельные фрагменты — необходимое, но не достаточное условие перехода полимера в газопаровую фазу. Кроме ковалентных концевых связей в углеродной цепочке каждый фрагмент образует боковые связи дисперсионной и индукционной природы с ближайшими соседями. Энергия каждой такой связи на порядок меньше ковалентной, но их количество пропорционально величине фрагмента, так что в целом для всего фрагмента она может составить заметную величину.

Для полного отрыва от поверхности полимера фрагменту необходимо не только разрушить концевые связи в цепочке, но и боковые связи с ближайшими элементами структуры полимера. Вероятность этого процесса можно учесть Больцмановским множителем. В результате количество фрагментов, содержащих  $n$  звеньев цепи, испаренных с единицы поверхности полимера в единицу времени при электронно-лучевом нагревании, можно записать следующим образом:

$$C(n) = \left\{ \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_p} \exp \left[ -\frac{1}{2} \left( \frac{L_p - nL_0}{\sigma_p} \right)^2 \right] + \right. \\ \left. + \frac{1}{L_T} \exp \left( -\frac{nL_0}{L_T} \right) \right\} L_0 \exp \left( -\frac{nE_0}{kT} \right), \quad (4)$$

где  $E_0$  — энергия связи единичного звена с элементами соседних цепей в структуре полимера.

Уже качественный анализ явления показывает, что должен существовать некоторый диапазон значений плотности тока пучка, при котором режим испарения будет оптимальным. Действительно, при низких значениях плотности тока температура полимера недостаточна для вылета фрагментов, образовавшихся в результате радиационной деструкции, а при больших значениях плотности тока луча температура зоны облучения приближается к температуре разложения полимера и идет его интенсивное термическое разложение до мономера.

Используя формулу (4), нетрудно получить выражение для скорости испарения. Очевидно, масса полимера, испаренная с единицы поверхности в единицу времени, может быть записана в виде

$$V_n = m_0 \int_1^{\infty} n C(n) dn, \quad (5)$$

где  $m_0$  — масса единичного звена полимера.

Для построения кривых распределения и анализа режимов испарения необходимо изучить зависимость температуры зоны испарения от плотности тока и ускоряющегося напряжения пушки. Баланс энергий в поверхностном слое полимера при облучении электронным пучком можно записать следующим образом:

$$\rho b h \frac{dT}{dt} + \frac{\lambda}{l} (T - T_0) = UI,$$

где  $b$  — удельная теплоемкость полимера;  $\lambda$  — коэффициент теплопроводности;  $\rho$  — плотность полимера;  $h$  — коэффициентная глубина зоны прогревания;  $l$  — эффективная длина области максимального перепада температур в объеме полимера.

Решением этого дифференциального уравнения при начальных условиях  $T(0) = T_0$  является следующая функция:

$$T - T_0 = \frac{U l}{\lambda} \left[ 1 - \exp \left( - \frac{\lambda t}{\rho b h l} \right) \right]$$

Как следует из полученного решения, за время порядка  $5\rho b h l / \lambda$  устанавливается стационарный режим испарения, соответствующий температуре

$$T_{ct} \approx T_0 + \frac{U l}{\lambda} \quad (6)$$

Оценочный расчет показывает, что период установления стационарной температуры составляет 10–20 с. Установившееся значение температуры прямо пропорционально удельной мощности электронной пушки  $P = UI$ . Температура полимера в процессе испарения не должна превышать температуру полной термической деструкции  $T_d$ . Поэтому из полученных соотношений можно определить верхний предел удельной мощности электронной пушки, при которой происходит полное разложение полимера до мономера

$$P \leqslant \frac{(T_d - T_0) \lambda}{l}$$

Проведенные оценки показывают, что для фторопласта-3 удельная мощность пушки не должна превышать  $1,8 \text{ МВт}/\text{м}^2$ , для фторопласта-4  $2,7 \text{ МВт}/\text{м}^2$ .

Уравнения (4), (5) совместно с соотношениями (2), (3) и (6) представляют основу для построения математической модели процесса электронно-лучевого испарения полимеров.

Программа численного расчета характеристик испарения для конкретного материала состояла из следующих модулей: вычисление  $L_p(n)$  при определенном ускоряющем напряжении; вычисление установившейся температуры в зоне испарения при различных режимах работы электронной пушки; вычисление  $L_t(n)$  при различных температурах зоны испарения; построение графика зависимости функции рас-

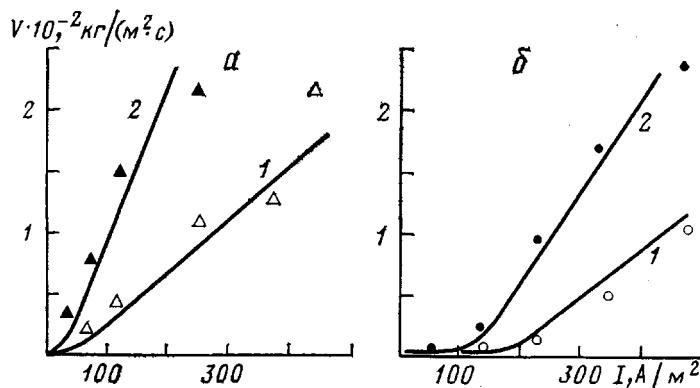


Рис. 1. Сравнение расчетных значений скорости испарения (сплошная кривая) с экспериментальными данными для фторопласта-3 (а) и фторопласта-4 (б) при напряжении 3 (1) или 5 кВ (2)

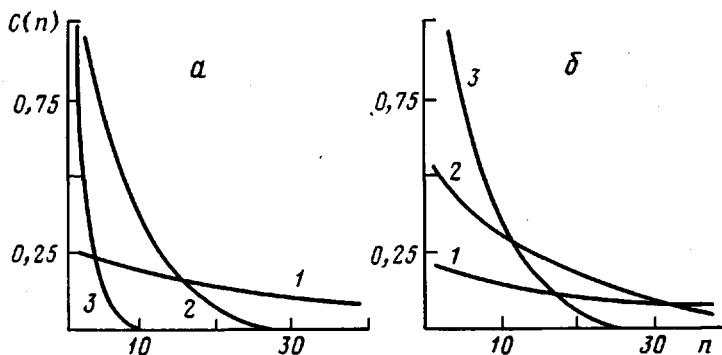


Рис. 2. Результаты расчетов распределения испаренных фрагментов по числу звеньев цепи для фторопласта-3 (а) и фторопласта-4 (б) при  $U=5$  кВ и  $I=100$  (1),  $250$  (2) и  $450$   $\text{A}/\text{m}^2$  (3)

пределения от величины вылетающих фрагментов; вычисление скорости испарения при фиксированном режиме работы пушки с использованием сервисной подпрограммы численного интегрирования методом Гаусса – Лежандра; построения графика зависимости скорости испарения от режимов работы электронной пушки.

На рис. 1 и 2 приведены некоторые результаты расчетов для фторопласта-3 и фторопласта-4. Как видно из представленных данных, с увеличением плотности тока луча не только увеличивается общее количество испаренного вещества (рис. 1), а также существенно изменяется состав паровой фазы: относительное количество длинных фрагментов уменьшается, а содержание низкомолекулярной фракции увеличивается (рис. 2).

Распределение вылетающих фрагментов по длинам цепи – наиболее важная характеристика процесса испарения, так как определяет состав и, следовательно, свойства полученных таким методом пленок. Наиболее легкие фрагменты представляют собой газ, остальные при попадании на подложку конденсируются в твердую фазу. На подложке в дальнейшем могут происходить процессы спшивания, увеличивающие ММ образовавшейся пленки. Оптимальный режим облучения полимера электронным пучком является компромиссом между требованием достаточно большой скорости испарения и относительно малой концентрацией низкомолекулярной фракции. Преобладание процесса полной деструкции с образованием газообразного мономера существенно влияет на все процессы, происходящие в вакуумной камере. Значительный выход из полимера газообразных продуктов резко повышает давление в камере. В результате уменьшается длина свободного пробега вылетающих фрагментов, возрастает рассеяние и время движения их от испарителя к подложке, падает скорость конденсации, возрастает вероятность их дальнейшей деструкции.

Развитый подход позволяет выбрать оптимальные условия получения тонких полимерных пленок методом электронно-лучевого разложения исходного полимера в вакууме.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ткачук Б. В., Колотыркин В. М. Получение тонких полимерных пленок из газовой фазы. М., 1977. С. 38.
2. Цапук А. К., Колотыркин В. М., Бугаев А. М., Туницкий Н. Н. // Химия высоких энергий. 1968. Т. 2. № 3. С. 233.
3. Цапук А. К., Колотыркин В. М. // Высокомолек. соед. А. 1965. Т. 7. № 10. С. 1802.
4. Вишняков Б. Я., Осипов К. А. Электронно-лучевой метод получения тонких пленок из химических соединений. М., 1980. С. 154.
5. Задорожный В. Г. Дис. ... канд. техн. наук. Л.: Ленинград. технол. ин-т, 1978. 198 с.
6. Танцырев Г. Д., Клейменов Н. А., Половоцкая М. И., Бравая И. М. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 15. С. 2218.
7. Мадорский С. Термическое разложение органических полимеров. М., 1967. С. 273.
8. Силантьев А. И., Задорожный В. Г., Приббе С. А. // Электрон. обраб. материалов. 1986. № 3. С. 31.
9. Налимов В. В. Статистические методы описания химических и металлургических процессов. М., 1963. С. 39.
10. Фторполимеры/Под ред. Уолла Л. М., 1975. С. 312.

Одесский технологический институт  
пищевой промышленности им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
3.XI 1986

#### SIMULATION OF ELECTRON-BEAM EVAPORATION OF POLYMERS Fainshtein A. I., Silant'ev A. I.

#### Summary

Degradation of fluoroplast-3 and -4 under the action of electron beam in vacuum is described. The distribution function of evolved fragments according to chain length and the total rate of evaporation have been determined. An increase of the current density is accompanied by the change of composition of the vapor phase. Thermal and radiation-induced degradation are quantitatively evaluated for various accelerating voltage and current density of the electron beam.