

ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВАЯ АБЛЯЦИЯ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ ТОНКОСЛОЙНЫХ ПОКРЫТИЙ

Е.М. Толстопятов

*Институт механики металлополимерных систем им. В.А. Белого НАН Беларуси
ул. Кирова 32а, 246050 Гомель, Беларусь, etolstopy@mail.ru*

Предложена модель комплексного процесса абляции политетрафторэтилена (ПТФЭ) пучком низкоэнергетических электронов и осаждения покрытий на твердых поверхностях из абляционного потока. Особенностью модели является учет двух каналов релаксации энергии возбуждения электронных систем макромолекул: 1) диссоциативной релаксации и 2) фононной релаксации. Первый канал приводит к диссоциации молекулярных цепей в произвольных местах, в результате чего образуются радикальные фрагменты различных размеров. Главной особенностью модели является учет повышенной роли второго канала в абляционных процессах, который в условиях высоких мощностей поглощенной дозы приводит к нагреву и цепному разложению на дифторкарбен макрорадикалов, образованных первым каналом, а также к испарению крупных радикальных фрагментов (олигомеров). В результате этих процессов образуется абляционный поток, состоящий из дифторкарбена (после реакций в газовой фазе – тетрафторэтилена) и олигомеров. Олигомеры-радикалы при осаждении на поверхности кристаллизуются и теряют подвижность и способность к взаимной ре-полимеризации, но способны присоединять подвижные низкомолекулярные компоненты, в том числе тетрафторэтилен при конверсии его в бирадикальное состояние. Модель объясняет высокую скорость формирования покрытий за счет конденсации олигомеров, составляющих основную массу покрытий.

Модель применима также к процессам абляции ПТФЭ излучением УФ лазеров.

Ключевые слова: политетрафторэтилен; электронно-лучевая абляция; молекулярный поток; бирадикальный олигомер; дифторкарбен; покрытие.

ELECTRON-BEAM ABLATION OF POLYTETRAFLUOROETHYLENE FOR THIN COATINGS DEPOSITION

Eugene Tolstopyatov

*V.A. Belyi Metal-Polymer Research Institute of National Academy of Sciences of Belarus,
32a Kirov Str., 246050 Gomel, Belarus, etolstopy@mail.ru*

The complex model of processes during irradiation of polytetrafluoroethylene with low energy electrons (1...10 keV) in the ablative mode is developed. The primary process of interaction is excitation of electron systems of some structural groups localized in arbitrary places of molecular chains. De-excitation of these states occurs through the two parallel channels: 1) dissociative relaxation and 2) energy conversion into phonons that leads to heating. The result of the first channel is the macromolecule chain fragmentation that leads to the appearance of oligomeric diradical fragments. The main feature of the model is accounting for the significant role of the phonon relaxation resulting in heating that launches the chain decay with the difluorocarbene splitting from the radical ends. Simultaneously heating performs the oligomeric fragments evaporation. It is possible if the heat of generation (at high dose rate) exceeds the intensity of the heat sink to the target volume and the energy loss due to endothermic process of the chain decay and the heat of vaporization of the oligomeric fragments.

Thus, the ablation flow consists of oligomeric fragments (fluoro-paraffines) of up to 2500 Da molecular mass and difluorocarbene diradicals that react with each other in the gas phase to produce tetrafluoroethylene C₂F₄. The oligomeric fragments condense on the solid surfaces and after a short time crystallize and lose their mobility. After it the only possible chemical interaction is attachment the TFE molecules to the radical ends. It explains the high rate of coating formation that consists mainly of condensed oligomeric fragments.

The model is applied also to polytetrafluoroethylene ablation by UV lasers which radiation also excites electron systems of some structural groups of macromolecule.

Keywords: polytetrafluoroethylene; electron-beam ablation; molecular flow; diradical oligomer; difluorocarbene; coating.

Введение

Политетрафторэтилен (ПТФЭ) – термо-

пластичный полимер с уникальными электрофизическими, антифрикционными

и антиадгезионными свойствами, термо- и химстойкостью, гидрофобностью. В силу своих особенностей практически единственным методом переработки его в изделия является монолитизация из порошкового состояния путем прессования с последующим спеканием в блоки, которые обрабатываются резанием. Однако этот метод непригоден для формирования тонкослойных покрытий микронных и субмикронных толщин. В таких случаях используются методы осаждения покрытий из молекулярных потоков продуктов абляции ПТФЭ при воздействии интенсивных ионных [1] и электронных [2] пучков, УФ лазерного [3] и синхротронного [4] излучений. Сравнение данных, имеющихся в доступной литературе, показало, что каждый из отмеченных абляционных методов получения покрытий имеет свои особенности. Метод электронно-лучевой абляции (ЭЛА) обеспечивает наибольшую скорость формирования покрытия и высокий коэффициент использования материала – в покрытие переходит более 50 % материала мишени, что значительно выше, чем при любом другом методе.

Во всех отмеченных методах, кроме ионного распыления, контролирующим фактором образования молекулярного потока является высокотемпературный нагрев, обеспечивающий испарение продуктов разложения полимера. При чисто пиролитическом разложении ПТФЭ молекулярный поток образуют молекулы тетрафторэтилена (ТФЭ) C_2F_4 , и только при нагреве выше 1100 К в потоке в небольшом количестве (до 12-16 %) появляются более тяжелые фракции [5]. На основании этих данных сформировалось представление, что покрытия из потока ЭЛА формируются исключительно за счет полимеризации ТФЭ. При этом игнорируются экспериментальные факты, что даже в самых благоприятных режимах плазменной полимеризации чистого ТФЭ скорость роста покрытий не превышает единиц нм/с [6]. В то же время при ЭЛА ПТФЭ скорость роста покрытий в некоторых эксперимен-

тах оказалась на порядок выше и ограничена, по-видимому, лишь скоростью откачки газообразных продуктов, обеспечивающей режим работы электронной пушки по давлению газов.

Отмеченные противоречия свидетельствуют о более сложных процессах в мишени и в осаждаемом слое, чем простая деполимеризация макромолекул и реполимеризация мономера на поверхностях.

Результаты и их обсуждение

Предложенная модель комплексного процесса «электронно-лучевая абляция – пленкообразование» может быть описана блок-схемой, представленной на рис. 1.

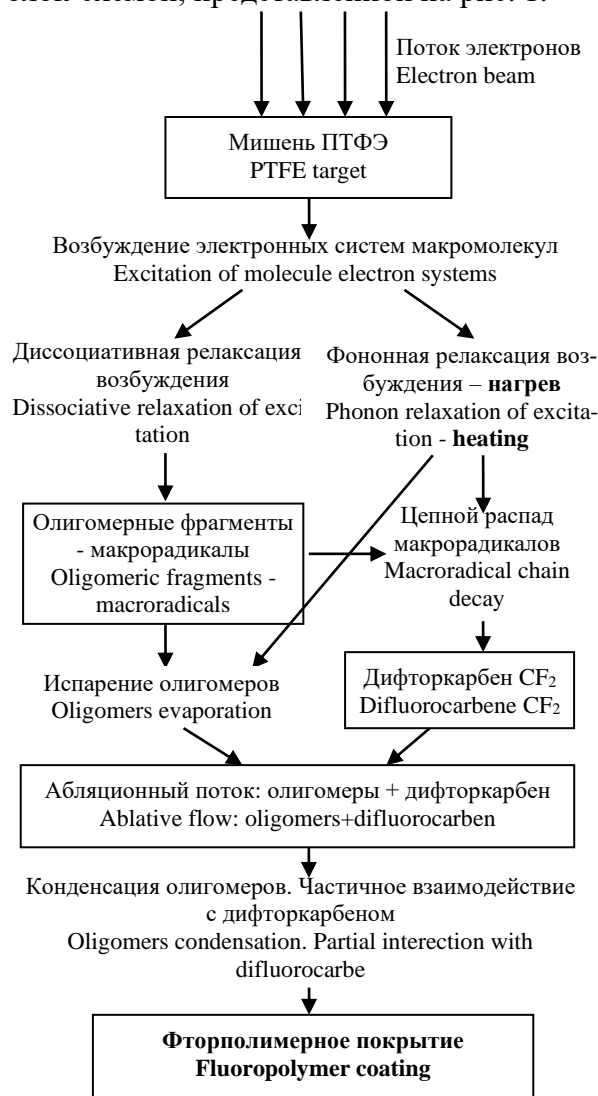


Рис. 1. Блок-схема процесса «электронно-лучевая абляция – пленкообразование»
Fig. 1. Block diagram of the process "electron beam ablation - film formation"

Воздействие электронов первоначально приводит к возбуждению какого-либо электронного уровня в произвольной части макромолекулы. Релаксация возбуждения протекает по одному из двух механизмов: 1 – через диссоциацию наименее прочной химической связи (скелетной С–С); 2 – через конверсию энергии электронного возбуждения в энергию фононов – тепловых колебаний макромолекулы. При первом процессе образуются макро-радикалы – молекулярные фрагменты с меньшей молекулярной массой и неспаренным электроном на конце. Прочность ближайшей к этому концу скелетной связи макромолекулы оказывается существенно пониженной по сравнению с внутренними скелетными связями. По данным теоретического расчета [7] она составляет 184 кДж/моль, при том, что энергия скелетной связи вдали от радикального конца составляет 359 кДж/моль. По этой причине при повышенной температуре происходит селективный разрыв этой связи с выделением дифторкарбена (ДФК) CF_2 и воспроизведением радикала меньшей молекулярной массы. Воздействие температуры на срединные связи не может привести к их диссоциации из-за большей прочности. При дальнейшем воздействии температуры процесс селективной диссоциации прирадикальной связи повторяется многократно. Образованные при этом химически активные частицы дифторкарбена взаимодействуют друг с другом в газовой фазе с образованием мономера C_2F_4 .

Температура поверхностного слоя облучаемой мишени генерируется путем фононной релаксации возбужденных электронных состояний – процесса, идущего одновременно и параллельно с диссоциативной релаксацией. Выделяющаяся тепловая энергия уносится абляционным потоком и отводится в объем мишени теплопередачей.

При термическом разложении ПТФЭ возбуждение электронных систем не происходит, протекает только термическая

диссоциация с образованием макро-радикалов, которые подвергаются цепному распаду на ДФК. При ЭЛА действие канала диссоциативной релаксации электронного возбуждения генерирует разрывы скелетных связей в произвольных местах макромолекулярных цепей. В результате образуется большое количество молекулярных фрагментов различной длины, которые вследствие образования радикальных концов попадают под действие термического цепного распада с образованием ДФК. Как только размер (масса) фрагмента достигает определенной величины, становится возможным его испарение без разложения под действием температуры. Так, при лазерной абляции ПТФЭ масс-спектрометрически зарегистрированы фрагменты с массой до 800 Да [8]; качественная оценка дает и наличие более тяжелых компонентов в потоке – более 2500 Да, а некоторые теоретические оценки – около 4000. Таким образом формируется абляционный поток, состоящий из олигомерных фрагментов-бирадикалов (фторпарафинов, ФП) и дифторкарбена, который в газовой фазе конвертируется в тетрафторэтилен (ТФЭ).

При попадании на твердые поверхности бирадикалы фторпарафина конденсируются, а молекулы ТФЭ частично адсорбируются. Подвижная молекула ТФЭ может присоединяться к концевым радикалам фторпарафина, наращивая его молекулярную массу и воспроизводя радикал. Однако из-за низкой молекулярной массы ТФЭ эффект прибавки массы покрытия при этом невелик. Непрореагировавшие на поверхности молекулы ТФЭ десорбируются. Значительно больший вклад в рост покрытия способны вносить бирадикалы фторпарафина, имеющие большую молекулярную массу. Однако с ростом длины цепочек ФП способность их к взаимному химическому взаимодействию снижается, поскольку сконденсированные и закристаллизованные фторпарафины теряют подвижность и «запечатываются» последующими сконденсированными из

абляционного потока слоями.

Оценивая способность фторпарафинов формировать покрытия без дополнительной полимеризации, следует отметить, что, например, фторпарафин марки ППУ-180 имеет температуру плавления 180 °С и испаряется при температуре около 300°С [9]. Таким образом, этот фторпарафин способен формировать твердое покрытие при конденсации на поверхностях с температурой ниже 180 °С, а при дополнительном взаимодействии с ТФЭ – и более высокой.

В рамках предложенной качественной модели можно оценить влияние различных факторов на ход процесса «абляция – пленкообразование». Так, например, при низкой интенсивности электронного пучка и интенсивном теплоотводе в объем мишени можно ожидать низкую скорость абляции и пониженную молекулярную массу конденсата на поверхности, поскольку вклад диссоциативной релаксации будет высоким, а температура поверхностного слоя низкой, достаточной для испарения лишь низкомолекулярных ФП иДФК. Таким образом, покрытия, сформированные ЭЛА ПТФЭ, имеют олигомерную молекулярную массу, возможно, в небольшой степени повышенную благодаря взаимодействию с ТФЭ на поверхности конденсации.

В представленной частной модели не учитываются эффекты, связанные с электрофизическими процессами (зарядкой мишени электронным пучком, отражением электронов, вторичной электронной эмиссией, уносом заряда продуктами абляции, особенностями осаждения заряженных частиц на поверхностях, и т.п.). Эти процессы влияют на мощность, вводимую в мишень и глубину проникновения электронов в нее. Модель, включающая и электрофизические процессы, значительно сложнее и требует наличия многих экспериментальных данных, однако принципиальных выводов о составе абляционного потока и механизме пленкообразования она не меняет.

Заключение

Предложенная качественная модель электронно-лучевой абляции политетрафторэтилена объясняет многие экспериментальные результаты, считавшиеся ранее противоречивыми. Из нее следует, что абляционный поток при облучении ПТФЭ интенсивным пучком низкоэнергетичных электронов не является мономолекулярным, а состоит из дифторкарбена / тетрафторэтилена, являющегося продуктом термического цепного распада макро-радикалов, и олигомерных бирадикальных фрагментов цепей ПТФЭ (фторпарафинов). Последние являются конденсируемыми на поверхностях, кристаллизуются и образуют основную массу формируемого покрытия с небольшим вкладом полимеризации низкомолекулярных компонентов потока на олигомерных радикалах.

Следует также отметить, что предложенная модель применима и к другим методам абляции ПТФЭ, таким, как УФ лазерная абляция, абляция синхротронным и рентгеновским излучениями. Такой вывод основан на том, что эти воздействия также основаны на возбуждении электронных систем макромолекул и внутреннем фотоэффекте, образующем электроны. Последующие за этими стадиями подпадают под схему предложенной модели со всеми вытекающими последствиями и снимают вопросы о механизме формирования покрытий ПТФЭ абляционными методами, кроме низкотемпературных пиролитических и нерезонансной ИК лазерной абляции.

Модель также применима к электронно-лучевой абляции других полимеров, макромолекулы которых обладают свойством значительного понижения прочности скелетной связи после первичной диссоциации.

Библиографические ссылки

1. Morrison D.T., Robertson T. RF sputtering of plastics. *Thin Solid Films* 1973; 15(1): 87–101.
2. Wilde W. De. Evaporation of polytetrafluoroethylene by electron bombardment of the bulk material. *Thin Solid Films* 1974; 24(1): 101-111.

3. Ueno Y., Fujii T., Kannari F. Deposition of fluoropolymer thin films by vacuum-ultraviolet laser ablation. *Applied Physics Letters* 1994; 65(11): 1370-1372.
4. Inayoshi M., Ito M., Hori M., Goto T., Hiramatsua M. Formation and micromachining of Teflon fluorocarbon polymer film by a completely dry process using synchrotron radiation. *Journal of Vacuum Science and Technology B* 1999; 173: 949-956.
5. Мадорский С. Термическое разложение органических полимеров. Пер. англ. Москва: Мир; 1967. 328 с.
6. Ясуда Х. Полимеризация в плазме. Пер. с англ. Москва: Мир; 1988. 376 с.
7. Errede L.A. The Application of Simple Equations for Calculating Bond Dissociation Energies to Thermal Degradation of Fluorocarbons. *The Journal of Organic Chemistry* 1962; 27(10): 3425-3430.
8. John S.R., Langford S.C., Dickinson J.T. Ablation mechanism of PTFE under 157 nm irradiation. *Applied Physics A*; 92(4): 981-985.
9. Нефедов Н.И., Хасков М.А., Петрова А.П., Бузник В.М. Исследование термических свойств фторпарафинов и гидрофобных покрытий на их основе. *Электронный научный журнал "ТРУДЫ ВИАМ"* 2017; (2): <http://viam-works.ru/ru/articles?year=2017&num=2>.
1. Morrison D.T., Robertson T. RF sputtering of plastics. *Thin Solid Films* 1973; 15(1): 87-101.
2. Wilde W. De. Evaporation of polytetrafluoroethylene by electron bombardment of the bulk material. *Thin Solid Films* 1974; 24(1): 101-111.
3. Ueno Y., Fujii T., Kannari F. Deposition of fluoropolymer thin films by vacuum-ultraviolet laser ablation. *Applied Physics Letters* 1994; 65(11): 1370-1372.
4. Inayoshi M., Ito M., Hori M., Goto T., Hiramatsua M. Formation and micromachining of Teflon fluorocarbon polymer film by a completely dry process using synchrotron radiation. *Journal of Vacuum Science and Technology B* 1999; 173: 949-956.
5. Madorsky S.L. Thermal degradation of organic polymers. New York-London-Sydney: Interscience Publishers; 1964. 315 p.
6. Yasuda H. Plasma Polymerization. Orlando: Academic Press; 1985. 321 p.
7. Errede L.A. The Application of Simple Equations for Calculating Bond Dissociation Energies to Thermal Degradation of Fluorocarbons. *The Journal of Organic Chemistry* 1962; 27(10): 3425-3430.
8. John S.R., Langford S.C., Dickinson J.T. Ablation mechanism of PTFE under 157 nm irradiation. *Applied Physics A*; 92(4): 981-985.
9. Nefyodov N.I., Khaskov M.A., Petrova A.P., Bouzник V.M. Study of the thermal properties of fluorinated paraffins and hydrophobic coatings on their base. *Electronic scientific journal "Proceedings of VIAM"* 2017; (2): <http://viam-works.ru/en/articles?year=2017&num=2>.

References