На правах рукописи

Уваров Андрей Анатольевич

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ СЛОЕВ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА ХИМИЧЕСКИМ ОСАЖДЕНИЕМ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

Специальность 05.27.06 - Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Санкт-Петербург – 2011

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет».

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Александров Сергей Евгеньевич

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
Афанасьев Валентин Петрович

кандидат технических наук,
Соловьев Юрий Владимирович

Ведущая организация: ЗАО «Светлана – Электронприбор»

Защита состоится «27» декабря 2011 г. в 16 часов на заседании диссертационного совета Д 212.229.02 при ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет» по адресу: 159251, Санкт-Петербург, Политехническая ул. 29.

С диссертацией можно ознакомиться в Фундаментальной библиотеке ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет».

Автореферат разослан «_____» ноября 2011 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
д.ф.-м.н, доцент Бочарова Т.В.

Актуальность работы

В последние годы в микроэлектронной технике наблюдается значительное увеличение интереса к созданию тонких диэлектрических покрытий, характеризующихся низким значением диэлектрической проницаемости, малыми диэлектрическими потерями и сравнительно высокой температурной стабильностью.

Проблема создания конформных однородных покрытий на изделиях сложной (произвольной) формы приобрела особую актуальность. К таким изделиям можно отнести как микроэлектронные устройства с высоким аспектным соотношением рельефа, приборы микро- и наносистемной техники, так и различное медицинское оборудование (хирургический инструмент, стенты, головки зондов и т.д.).

Одним из наиболее перспективных материалов, обладающим уникальным комплексом физико-химических свойств, является политетрафторэтилен (ПТФЭ, фторопласт-4, Teflon®). К основным достоинствам ПТФЭ относятся низкие значения диэлектрической проницаемости (1,9–2,1) и тангенса угла потерь (~10^{-4}) в широком диапазоне радиочастот, температурная стабильность (до 400°С), химическая пассивность, экстремально низкий коэффициент трения и ярко выраженная гидрофобность. Это и предопределило интерес к развитию технологий формирования слоев ПТФЭ микронных и субмикронных толщин.

Традиционные методы, а также ряд разработанных альтернативных, не позволяют добиться формирования тонких конформных слоев ПТФЭ на поверхностях сложной формы, либо по причине принципиальной невозможности создания покрытий субмикронных толщин, либо вследствие того, что процесс осаждения характеризуется неудовлетворительной конформностью, не позволяющей формировать покрытия в канавках, углублениях и т.д.

Одной из наиболее перспективных технологий создания покрытий с требуемыми свойствами является метод химического осаждения из газовой фазы (ХОГФ) слоев ПТФЭ, основанный на разложении при пониженном давлении окиси гексафторпропилена на массиве накаленных нитей. К достоинствам данной технологии относятся сравнительная простота управления процессом осаждения, чистота получаемых слоев, высокое совершенство молекулярной структуры полимера, низкие температуры подложек. В связи с тем, что газообразный реагент находится при пониженном давлении, существует возможность осаждения покрытий на изделия произвольной формы. Однако физико-химическая сущность процессов, протекающих при проведении ХОГФ слоев ПТФЭ, а также характер влияния

технологических параметров процесса осаждения на строение и свойства получаемых слоев изучены недостаточно. Совершенно не исследованы особенности течения газа в реакторах ХОГФ с установленным массивом накаленных нитей.

Цель работы состояла в изучении физико-химических закономерностей процесса ХОГФ слоев ПТФЭ и математическом моделировании структуры потоков газа в экспериментальном реакторе ХОГФ, а также на этой основе разработка концепции прототипа промышленной технологической установки, включая конструирование источника химически активных частиц и держателя обрабатываемых изделий.

В связи с этим в ходе выполнения работы было необходимо решить следующие **задачи**:

1. Создать экспериментальное технологическое оборудование для проведения процесса ХОГФ ПТФЭ при пониженном давлении с разложением окиси гексафторпропилена при помощи массива накаленных вольфрамовых нитей и подтвердить возможность получения тонких слоев ПТФЭ.
2. Определить степень превращения окиси гексафторпропилена в реакторе ХОГФ при осаждении и выяснить ее зависимость от основных технологических параметров процесса осаждения.
3. Определить влияние основных технологических параметров процесса осаждения на скорость получения слоев ПТФЭ и их строение.
4. Исследовать структуру химических связей и диапазон молекулярных масс сформированных слоев ПТФЭ.
5. Применяя современные методики вычислительной гидродинамики выявить влияние технологических параметров процесса осаждения на структуру газовых потоков в реакторе ХОГФ с массивом накаленных нитей.
6. На основе полученных данных разработать концепцию и ряд узлов прототипа промышленной установки для получения слоев ПТФЭ методом ХОГФ.

Научная новизна работы заключается в следующем:

1. Результаты изучения состава реакционной газовой фазы методом времяпролетной масс-спектрометрии показали, что степень превращения реагента увеличивается с температурой нитей и достигает наибольших (около 90%) значений при температурах выше 800°С. Установлено, что степень превращения зависит от времени работы нитей в активной среде и стабилизируется через 1–6 часов в зависимости от их температуры. Степень превращения реагента увеличивается в 5 раз при увеличении давления в

интервале 7,5–35 Па, и вдвое уменьшается с увеличением расхода реагента в диапазоне 8–33 мл/мин.

2. На основе результатов исследования влияния основных технологических параметров процесса ХОГФ на его скорость показано, что, наиболее вероятно, процесс разложения окиси гексафторпропилена происходит в результате многофотонного поглощения квантов ИК диапазона, излучаемых раскаленными нитями. Скорость процесса осаждения определяется скоростью образования CF_2 радикалов в реакционной газовой фазе. В области давлений в реакторе выше 45 Па происходит гомогенное образование порошкообразных полимерных частиц, сопровождающееся падением скорости осаждения.
3. Результаты изучения морфологии осажденных слоев свидетельствуют об уменьшении размера зерен от 100 до 50 нм с ростом температуры накаленных нитей в интервале 900–950°С, что определяется высокой концентрацией CF_2 радикалов вблизи поверхности подложки и созданием при высоких температурах благоприятных условий для преимущественного образования мелких зерен. При низких температурах (до 795°С) на поверхности образуются длинные полимерные цепи, что обуславливает формирование гладких слоев, на поверхности которых зерна не проявляются.
4. Результаты определения молекулярной массы полученных слоев ПТФЭ методом ионно-циклотронной масс-спектрометрии свидетельствуют о том, что наиболее интенсивные сигналы от фрагментов молекул ПТФЭ лежали в диапазоне массовых чисел 880–2480 Дальтон, при этом диапазон сигналов простирался вплоть до значений около 4000 Дальтон.
5. На основе результатов численного моделирования газогидродинамических условий в зоне осаждения с массивом накаленных нитей выявлен характер влияния структуры газовых потоков на степень превращения реагента и время доставки радикалов к поверхности подложки.

Практическая ценность работы заключается в том, что:

1. Выявленные физико-химические закономерности процесса ХОГФ слоев ПТФЭ совместно с результатами математического моделирования структуры газовых потоков в реакторе являются основой для проектирования промышленного технологического оборудования.
2. Результаты масс-спектрометрических исследований состава реакционной газовой фазы позволяют выбрать сочетание технологических параметров процесса осаждения, обеспечивающее наиболее высокую эффективность

использования реагента с целью увеличения рентабельности производства и снижения энергопотребления.

3. Выявленная связь между технологическими параметрами процесса осаждения и строением получаемых слоев ПТФЭ позволяет определить оптимальные условия осаждения, обеспечивающие формирование гладких и плотных слоев, характеризующихся хорошей адгезией к подложке.
4. Разработана концепция прототипа промышленной технологической установки получения слоев ПТФЭ химическим осаждением из газовой фазы. Разработаны держатель обрабатываемых изделий и источник химически активных частиц, использованные в созданном прототипе технологической установки.

На защиту выносятся:

1. Результаты экспериментальных исследований процесса ХОГФ слоев ПТФЭ, основанного на разложении окиси гексафторпропилена, и полученные представления об основных закономерностях процесса.
2. Результаты масс-спектрометрических исследований состава реакционной газовой фазы, позволившие выявить взаимосвязь между условиями осаждения и степенью превращения реагента.
3. Результаты численного моделирования газодинамических условий в реакторе с раскаленными нитями, позволившие совместно с результатами экспериментов по осаждению слоев определить характер влияния структуры потоков на степень превращения реагента.
4. Полученные данные о характере влияния технологических параметров процесса осаждения на строение и морфологию формируемых слоев ПТФЭ.
5. Концепция прототипа промышленной установки для получения слоев ПТФЭ методом ХОГФ, включая конструкции источника химически активных частиц и держателя обрабатываемых изделий.

Апробация работы. Работа была апробирована при разработке прототипа промышленной установки ХОГФ покрытий ПТФЭ с разложением окиси гексафторпропилена в компании Nagata Seiki Co, Ltd, Япония, а также в ходе докладов на двух международных конференциях: The 2nd Finnish-Russian Innovation University, Scientific-Practical Conference, Лаппеенранта, Финляндия, 2011 и 10th International Conference on modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows, Томск, Россия, 2010. Результаты работы докладывались и обсуждались на семинарах кафедры «Физическая химия, микро- и нанотехнологии» Факультета технологии и исследования материалов СПбГПУ.

Публикации. Результаты работы отражены в 3 опубликованных материалах и докладывались на двух международных конференциях, в том числе в 1 журнале из перечня ВАК. Список работ приведен в конце реферата.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, и списка цитируемой литературы. Полный объем диссертации составляет 133 страницы, включая 49 рисунков, 15 таблиц и список цитируемой литературы из 72 наименований.

Работа выполнена в лаборатории технологии материалов электронной техники кафедры «Физическая химия, микро- и нанотехнологии» факультета технологии и исследования материалов СПбГПУ.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** показана актуальность темы исследований, сформулированы цели и задачи диссертационной работы, раскрывается ее научная новизна и практическая значимость, представлены основные положения, выносимые на защиту, а также кратко изложено ее содержание по главам.

Первая глава носит обзорный характер. В первом параграфе приводится обзор существующих на данный момент диэлектрических материалов, обладающих низким значением диэлектрической проницаемости и малым тангенсом угла диэлектрических потерь. Проведенный критический анализ литературных данных показал, что к числу наиболее перспективных материалов следует отнести ПТФЭ, как материал с минимальным значением диэлектрической проницаемости для непористых материалов, низким тангенсом угла потерь, а также уникальными поверхностными свойствами.

Во втором параграфе рассмотрена природа ПТФЭ, обсуждены его свойства и выявлены причины, обуславливающие уникальный комплекс физико-химических свойств ПТФЭ. Показано, что свойства ПТФЭ определяются цилиндрической структурой линейной молекулы полимера.

В третьем параграфе рассматриваются существующие на данный момент технологии получения слоев ПТФЭ. Критический обзор традиционных методов нанесения покрытий ПТФЭ из дисперсий с последующей термообработкой свидетельствует о том, что эти методы не позволяют получить однородные по толщине слои ПТФЭ и не могут быть применены при работе с подложками из термически нестойких материалов.

Результаты выполненного анализа ряда альтернативных методов получения покрытий показали, что слои со строением, близким к ПТФЭ, могут быть успешно получены методами физического осаждения из газовой фазы

(ФОГФ). Абляция ПТФЭ мишени под действием лазерного или синхротронного излучения позволяет формировать покрытия ПТФЭ, однако при этом требуется осуществлять нагрев подложки, что может оказаться неприемлемым. Методы, основанные на магнетронном распылении, позволяют получать обедненные фтором фторорганические слои с аморфной структурой, т.е. со строением, далеким от строения линейных молекул ПТФЭ. Кроме того, методы ФОГФ характеризуются направленным характером переноса материала мишени на подложку (как правило, при достаточно высоком вакууме), что затрудняет их использование для осаждения конформных слоев на поверхностях сложной формы.

Обзор разработанных способов получения покрытий, основанных на плазмо-активированном ХОГФ, свидетельствует о том, что получаемые покрытия отличаются аморфной структурой и, как правило, обеднены фтором. Концентрации CF_2 группировок в получаемых слоях малы, а в целом эта группа методов не позволяет получать покрытия со строением, аналогичным ПТФЭ.

В четвертом параграфе рассматривается наиболее перспективный с точки зрения получения слоев ПТФЭ метод ХОГФ, основанный на разложении окиси гексафторпропилена с использованием массива накаленных нитей. Критический обзор литературных источников показывает, что получаемые этим методом слои характеризуются высоким совершенством молекулярной структуры и оказываются наиболее близки по своему составу к классическому ПТФЭ. Данный метод позволяет получать конформные слои ПТФЭ на изделиях сложной формы, поэтому может быть использован при создании изоляции в современных микро- и наноэлектронных устройствах.

Обзор литературных источников свидетельствует о том, что в настоящее время отсутствуют данные, необходимые для реализации подобного метода на практике. Неясным остается вопрос о стабильности работы оборудования, об изменении эффективности разложения реагента со временем работы накаленных нитей, находящихся в контакте с фторорганической средой. Практически не изучено влияние технологических параметров процесса осаждения на степень превращения реагента. Отсутствует информация о молекулярной массе получаемого ПТФЭ и о характере течения газа в реакторе, снабженным массивом накаленных нитей.

На основании критического обзора литературных источников были сформулированы цели работы и задачи, стоящие при проведении исследования.

Во **второй главе** дана характеристика методики и техники эксперимента, использованных в ходе проведения работы.

В процессе выполнения работы были созданы два образца экспериментальных технологических установок. Для демонстрации

принципиальной возможности получения слоев ПТФЭ, характеризующихся высоким молекулярным совершенством, была создана установка «тип 1», основой которой являлся реактор ХОГФ, изображенный на рис 1а. Для проведения исследований, направленных на выявление влияния основных технологических параметров процесса осаждения на скорость осаждения получаемых слоев ПТФЭ, была создана экспериментальная технологическая установка «тип 2», реактор которой изображен на рис 1б. Установка «тип 2» была сконструирована с учетом выявленных в ходе работы установки «тип 1» недостатков и позволяла добиться стабильной работы оборудования, необходимой для исследования изменений результатов осаждения в зависимости от длительности работы.

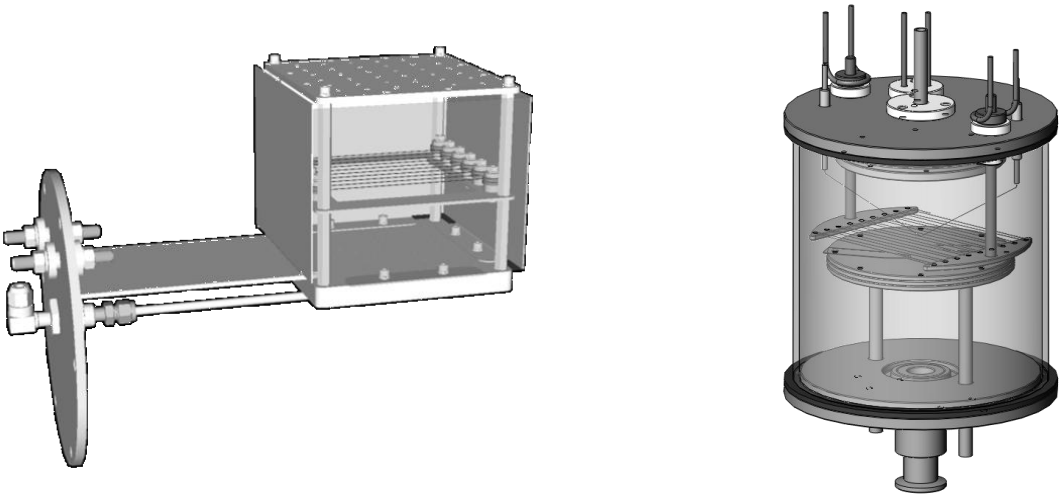

Рис. 1. Изображения экспериментальных технологических реакторов, использованных в ходе работы: а) реактор установки «тип 1», б) реактор установки «тип 2».

Реализуемый технологический процесс при использовании обоих типов установок заключался в разложении окиси гексафторпропилена C_3F_6O в реакторе ХОГФ при пониженном давлении с последующей полимеризацией полученных дифторкарбеновых радикалов CF_2 на поверхности размещаемых на охлаждаемом держателе подложек. Ключевые параметры процессов осаждения приведены в таблице.

	Установка «тип 1»	*Установка «тип 2»*
Накаленные нити	Вольфрам	Вольфрам
Подложки	Нержавеющая сталь SUS440C (аналог 12Х17)	Кремний КЭФ-7,5, KBr
Расход реагента	200 мл/мин	8–33 мл/мин
Давление	100 Па	7,5–75 Па
Мощность накала/температура нитей	350–470 Вт	200–950°С
Расстояние «накаленные нити – держатель подложек»	25 мм	9 мм

Анализ свойств полученных слоев ПТФЭ и состава газовой фазы в реакторе осуществлялся с использованием различных методик, в число которых входили: ИК-Фурье спектроскопия, эллипсометрия, сканирующая электронная микроскопия, атомно-силовая микроскопия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, ионно-циклотронная масс-спектрометрия и времяпролетная масс-спектрометрия. Математическое моделирование структуры газовых потоков в реакторе установки «тип 2» было проведено с помощью метода вычислительной гидродинамики.

В **третьей главе** представлены результаты исследования влияния основных технологических параметров процесса осаждения на степень превращения реагента.

В ходе эксперимента из реактора периодически отбирались пробы газовой фазы и анализировались во времяпролетном масс-спектрометре. Степень превращения определялась по уровню сигнала осколка материнской молекулы реагента (иона $C_2F_5^+$), который характеризовал концентрацию реагента на выходе из реактора.

Анализ результатов показал, что разложение реагента начинается при достижении нитями температуры ≈400°С, степень превращения достигает наибольших (≈90%) значений при температурах выше 800°С (рис. 2а). Установлено, что степень превращения зависит от времени работы нитей и стабилизируется через 1 час при температуре нитей 795°С и 4 часа при температуре 600°С (рис. 2б).

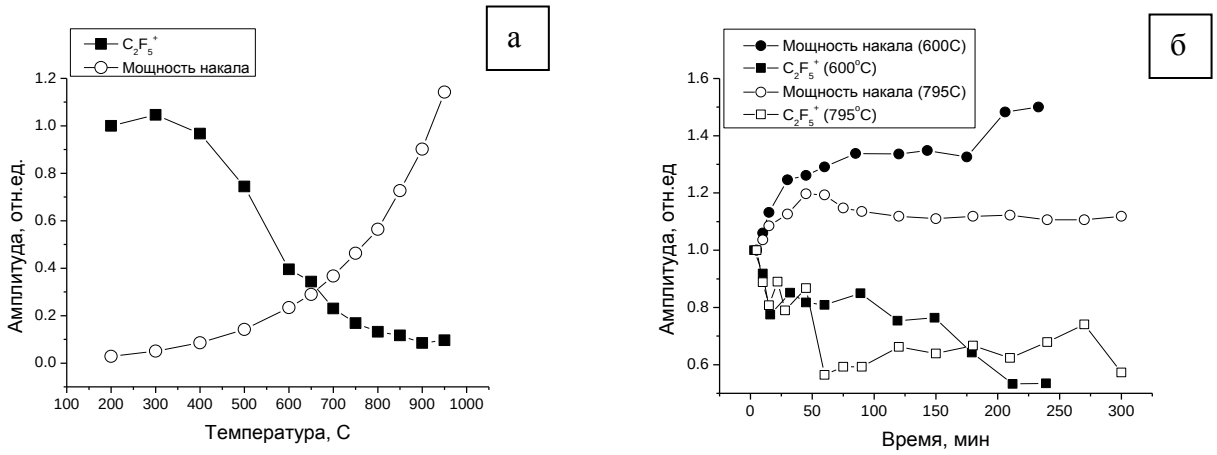

Рис. 2. Зависимости амплитуды сигнала иона $C_2F_5^+$ и мощности накала нитей от технологических параметров осаждения. Зависимость от температуры (а) и от времени работы накаленных нитей в активной среде (б).

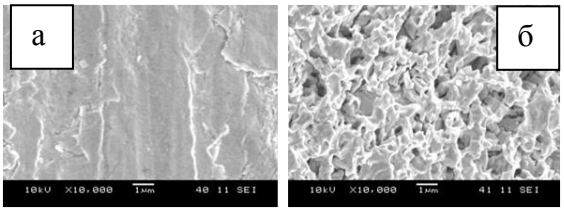

Рис. 3. Микрофотографии, отражающие морфологию поверхности накаленной нити. Поверхность свежей нити (а) и после проведения 11 процессов осаждения (б).

Изображения, приведенные на рис. 3а и 3б, свидетельствуют об увеличении шероховатости поверхности нитей в процессе работы в газовой среде, что определяет возрастающий перенос энергии излучением, и приводит к росту степени превращения реагента, по-видимому, за счет многофотонного поглощения. На основании этих данных, дальнейшая работа проводилась с нитями, уже использованными в течение нескольких часов.

Результаты анализа структуры газовых потоков в реакторе, типичный вид которой показан на рис. 4а, свидетельствуют об увеличении интенсивности рециркуляции, приводящей к многократному проходу газа через массив накаленных нитей. При увеличении температуры нитей с 400 до 950°С доля вовлекаемого в рециркуляцию газа, рассчитанная на основе распределения длин траекторий потоков газа (рис. 4б), возрастает с 30 до 43%, диапазон температур газа смещается из области 60–110°С в область 110–230 °С (рис. 4в).

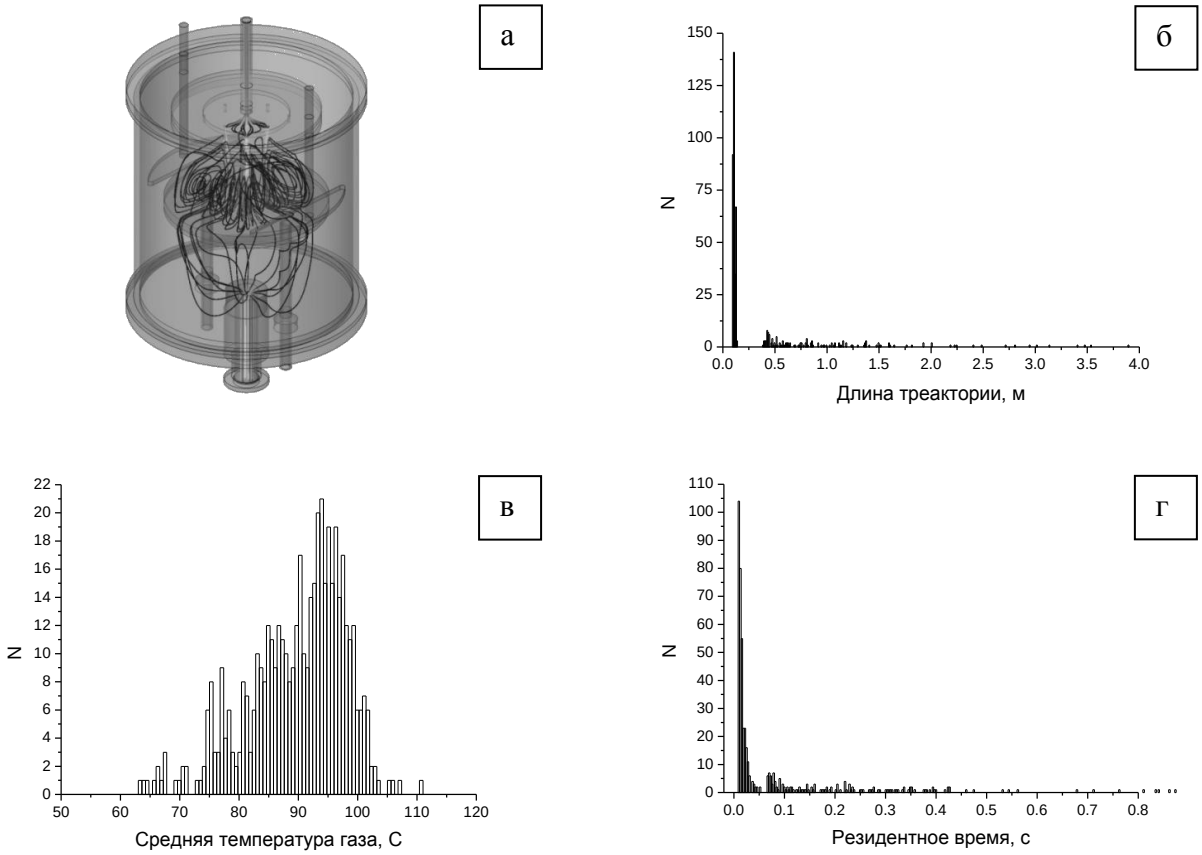

Рис. 4. Изображения типичных результатов моделирования структуры газовых потоков в реакторе. Визуализация структуры потоков реакторе (а), распределения длин траекторий газовых потоков (б), температуры газа (в) и резидентных времен (г).

Установлено, что степень превращения реагента увеличивается в 5 раз при увеличении давления в интервале 7,5–35 Па (рис. 5а). Это связано, как с ростом мощности, затрачиваемой на поддержание заданной температуры нитей (с 92 до 109 Вт), так и с вовлечением большей доли газа в рециркуляцию (с 57% при 7,5 Па до 65% при 45 Па) и возрастанием средних времен пребывания газа в реакторе (распределения времен простирались до 0,5 с при 7,5 Па и 1,4 с при 45 Па, типичное распределение приведено на рис. 4г), а также ростом температуры газа (согласно результатам моделирования).

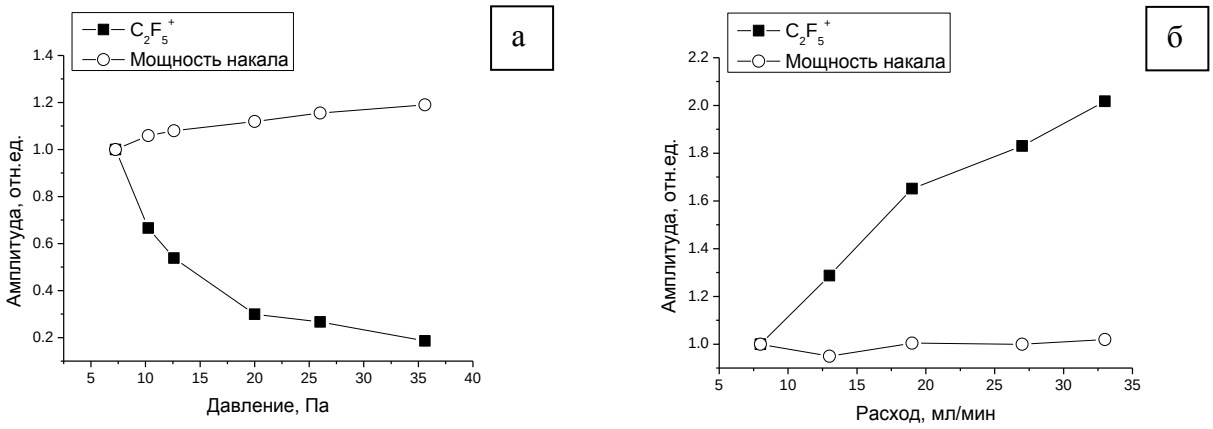

Рис. 5. Зависимости амплитуды сигнала иона $C_2F_5^+$ и мощности накала нитей от технологических параметров осаждения. Зависимость от давления в реакторе (а) и от расхода реагента (б).

Увеличение расхода реагента с 8 до 33 мл/мин приводило к двукратному снижению степени превращения (рис. 5б). Результаты моделирования свидетельствуют о смещении диапазона температуры газа из области 140–210°С при расходе 8 мл/мин в область 90–170°С при 33 мл/мин, а также о снижении интенсивности рециркуляции газа в реакторе (доля газа, вовлеченного в рециркуляцию падала с 66% при 8 мл/мин до 27% при 33 мл/мин).

Влияние основных технологических параметров на скорость и строение получаемых слоев ПТФЭ изложено в **четвертой главе.**

Данные, полученные при исследовании воспроизводимости результатов осаждения, свидетельствовали о том, что хромель-алюмелевая термопара, использованная для измерения температуры накаленных нитей, влияет на скорость осаждения слоев. Было установлено, что скорость осаждения на участке подложки, расположенном вблизи термопары, падает со временем ее работы. Стабилизация скорости осаждения достигалась через 6–8 часов работы термопары. На основе полученных данных было высказано предположение о том, что материал термопары оказывает каталитическое воздействие на разложение реагента и приводит к локальному возрастанию концентрации CF_2

радикалов, что определяет увеличение скорости осаждения. В дальнейшей работе использовались экспериментальные данные, полученные после стабилизации скорости осаждения.

Температурная зависимость скорости осаждения, показанная на рис. 6а, имела экспоненциальный характер. Рассчитанная на основе этого кажущаяся энергия активации составляла 148,8 кДж/моль, что хорошо согласуется с литературными данными об энергии активации процесса разложения окиси гексафторпропилена за счет многофотонного поглощения квантов ИК диапазона. При температуре 950°С происходило гомогенное образование порошков.

Полученные экспериментальные данные позволили предположить, что вольфрамовые накаленные нити не оказывают каталитического эффекта на разложение реагента. Скорость осаждения, по-видимому, определяется скоростью образования CF_2 радикалов в реакционной газовой среде, которая связана с вероятностью активации реагента в области накаленных нитей, что подтверждается возрастанием степени превращения реагента при изменении морфологии поверхности накаленных нитей. Протекание гомогенных реакций также влияет на скорость осаждения.

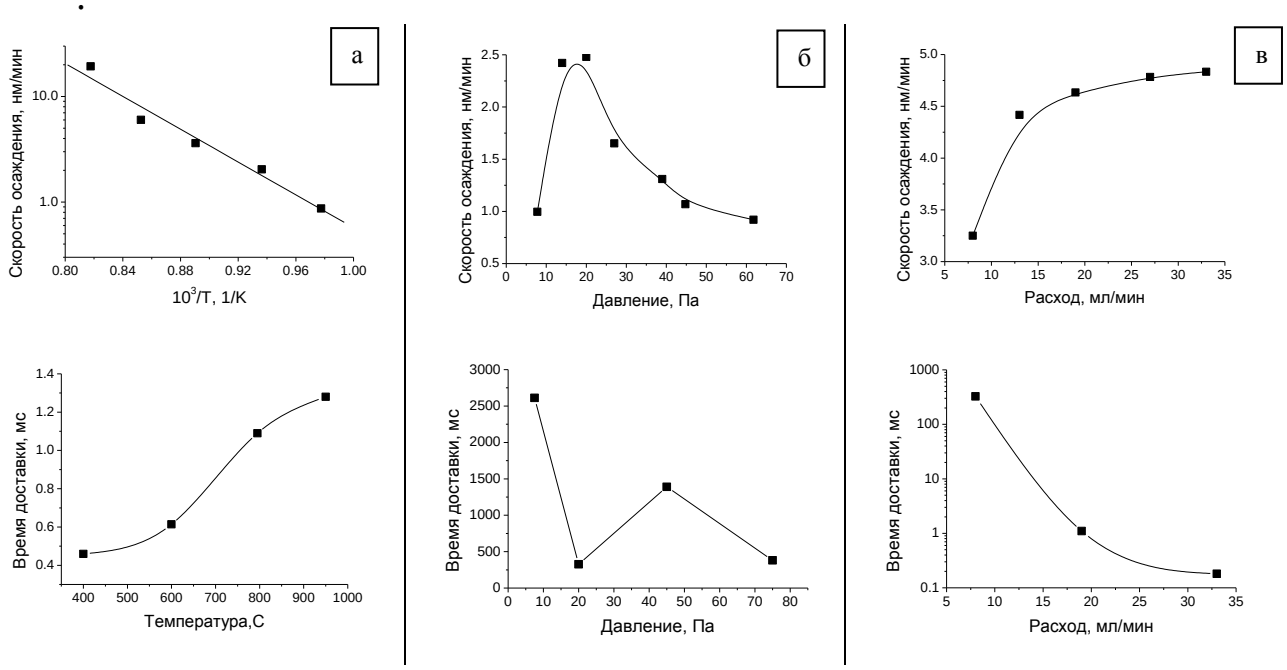

Рис. 6. Зависимости скорости осаждения и времени доставки реагента от нитей до подложки. Зависимости от температуры накаленных нитей (а), давления в реакторе (б), расхода реагента (в).

Установлено, что скорость осаждения немонотонно зависела от давления в реакторе и достигала наибольшего значения в интервале 10–20 Па (рис. 6б). При давлениях выше 45 Па наблюдалось гомогенное образование порошков. Скорость осаждения увеличивалась с расходом реагента (рис. 6в): быстрое

нарастание скорости в области малых расходов (8–13 мл/мин) сменялось медленным нарастанием в области больших расходов (13–33 мл/мин).

Результаты математического моделирования структуры газовых потоков в реакторе свидетельствуют о том, температура нитей практически не влияет на время доставки радикалов от массива нитей до поверхности положки. Согласно расчетам время доставки возрастает в интервале 0,45–1,3 мс в исследованном диапазоне температур, что меньше времени жизни CF_2 радикалов в схожих условиях, приводимой в литературе. Полученные данные подтверждают наличие прямой взаимосвязи между скоростью образования CF_2 радикалов в газовой фазе и скоростью осаждения.

Давление в реакторе оказывает сильное влияние на время доставки радикалов. Наибольшей скорости осаждения, обнаруженной при 20 Па, соответствовало время доставки, равное 325 мс. Полученные данные свидетельствуют о том, что в интервале 45–75 Па время доставки снижалось с 1390 до 381 мс, однако протекание гомогенных реакций при увеличении давления приводило к потерям CF_2 радикалов и образованию порошков, что не позволяло получать однородные слои, и обуславливало снижение скорости осаждения в данном интервале давлений.

Согласно расчетам, увеличение расхода реагента с 8 до 33 мл/мин приводит к резкому падению времени доставки радикалов к подложке (с 325 до 0,18 мс), определяет снижение максимальной температуры газа в районе накаленных нитей (с 570 до 465°С при температуре нитей 795°С), а также обуславливает рост давления над поверхностью подложки (расчетное давление над подложкой нарастает от 22 до 42 Па при измеренном на выходе из реактора давлении 20 Па). По-видимому, одновременное влияние перечисленных факторов приводило к медленному увеличению концентрации CF_2 радикалов у поверхности подложки с ростом расхода, что объясняет характер зависимости скорости осаждения от расхода реагента.

Выявленные экспериментальные зависимости и результаты расчетов показывают, что скорость осаждения слоев определяется скоростью образования CF_2 радикалов в реакционной газовой среде. Скорость осаждения также зависит от газогидродинамических условий в реакторе, которые влияют на время доставки радикалов к поверхности подложки и их потери за счет протекания гомогенных реакций.

Анализ морфологии поверхности полученных слоев свидетельствует о том, что при высоких температурах нитей (900 и 950°С) поверхность слоев состоит из мелких зерен, при низких температурах (795°С) происходит образование гладких слоев (рис. 7). С ростом температуры от 900 до 950°С средний размер зерен уменьшается от 100 до 50 нм, что определяется высокой

концентрацией CF_2 радикалов вблизи поверхности подложки и созданием при высоких температурах благоприятных условий для преимущественного образования мелких зерен.

Результаты абсорбционной ИК-спектроскопии свидетельствуют о том, что состав полученных слоев соответствует ПТФЭ, т.е. содержит полосы поглощения, соответствующие группировкам CF_2 (511, 555, 1155, 1211 и дублет при 625/638 см$^{-1}$). Было обнаружено, что с ростом температуры концентрация гидроксильных групп (поглощение в области 3000 – 4000 см$^{-1}$) в слоях возрастает, что, по-видимому, связано с уменьшением длины полимерных цепей (подтверждаемое изменением морфологии поверхности) и увеличением количества свободных связей на их концах, которые насыщаются водой при размещении полученных в условиях вакуума слоев на воздухе.

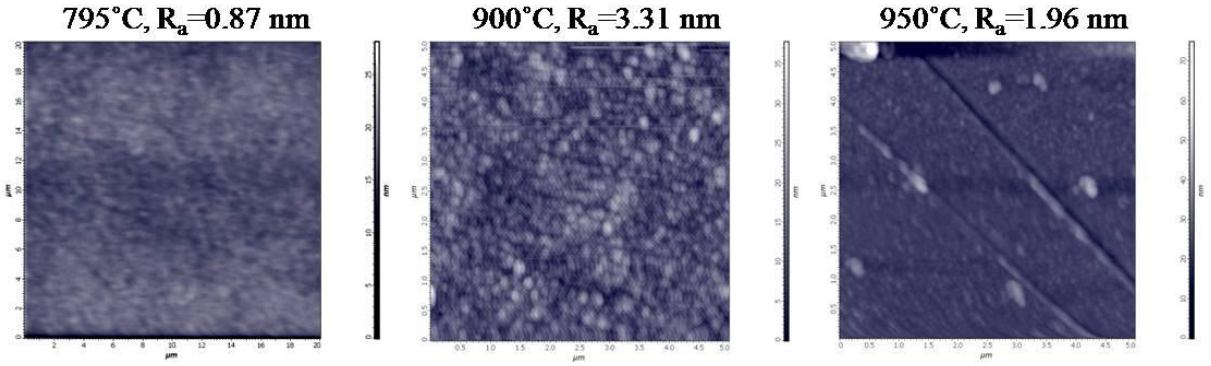

Рис. 7. Изображение поверхности слоев ПТФЭ, полученные при различных температурах накаленных нитей.

Исследование полученных слоев методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии подтвердило данные, полученные с помощью ИК-спектроскопии поглощения. Анализ показал, что слои состоят преимущественно (на ≈90%) из CF_2 звеньев полимерной цепи. Определенное отношение F/C составляло ≈2,1.

Данные о молекулярной массе полимера, полученные методом ионно-циклотронной масс-спектрометрии, свидетельствуют о том, что диапазон масс ПТФЭ простирался до ≈4000 Дальтон (количество $–CF_2–$ звеньев цепи ПТФЭ n = 78), при этом наиболее интенсивные сигналы в масс-спектрах лежали в диапазоне 880–2480 Да (n = 17–49).

В **пятой главе** представлены результаты разработки концепции и ряда узлов прототипа промышленной установки, предназначенной для получения слоев ПТФЭ, выполненной на основе полученных сведений о закономерностях процесса ХОГФ слоев ПТФЭ.

В ходе разработки прототипа установки выдвигались такие требования, как: необходимость обеспечения высокой воспроизводимости результатов от

процесса к процессу, необходимость минимизации затрат материальных ресурсов в пересчете на единицу продукции, снижение трудозатрат на производство единицы продукции и др. В результате анализа выдвинутых требований была разработана концепция прототипа установки, блок-схема которой приведена на рис 8.

Работа прототипа основывалась на разложении окиси гексафторпропилена при пониженном давлении в источнике химически активных частиц, укомплектованном массивом накаленных вольфрамовых нитей. Для выполнения поставленных требований по степени однородности распределения толщины слоев по площади изделий осаждение осуществлялось в цилиндрической рабочей камере с вертикально установленным держателем обрабатываемых изделий.

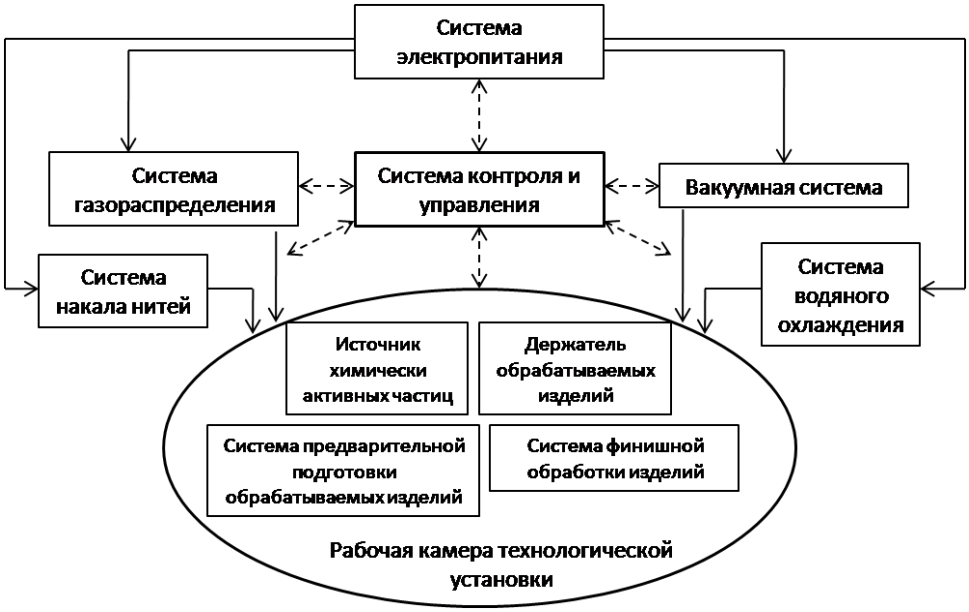

Рис. 8. Блок-схема прототипа промышленной установки получения слоев ПТФЭ методом ХОГФ.

Держатель обрабатываемых изделий (рис. 9а) представлял собой вертикальную башню, вращаемую при помощи планетарной передачи крутящего момента. Водяное охлаждение осуществлялось двухконтурной системой, позволяющей реализовать раздельное охлаждение различных узлов держателя. Источник химически активных частиц (рис. 9б) был выполнен на фланце рабочей камеры и обеспечивал равномерную подачу продуктов разложения реагента на держатель изделий. Эффективность совместной работы разработанных узлов, а также выполнение поставленных требований по однородности распределения толщины слоев ПТФЭ на тестовые подложки подтверждены экспериментально.

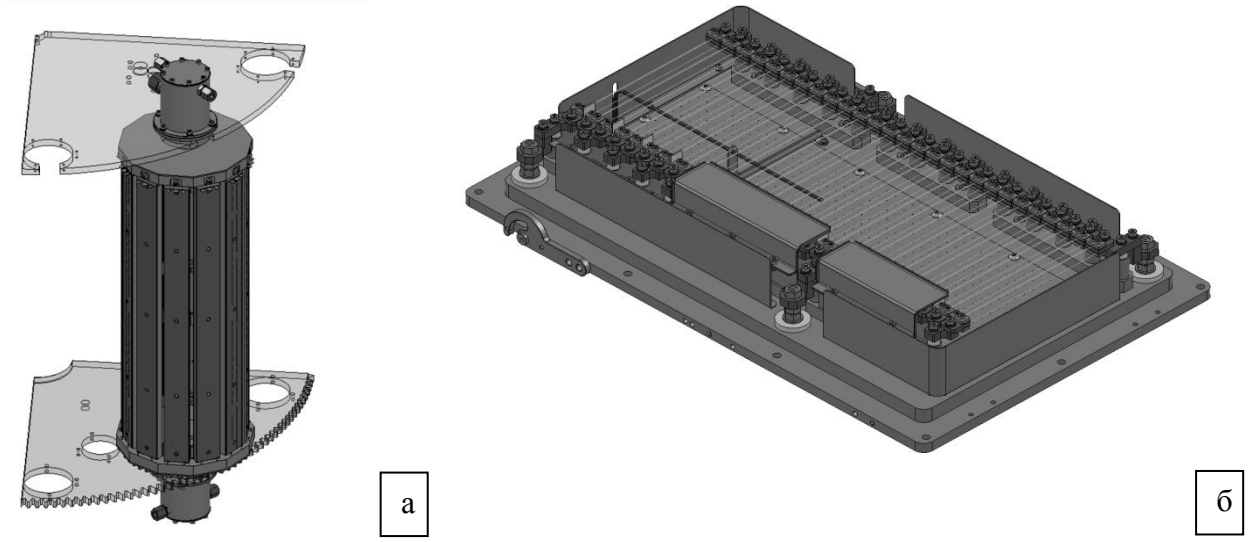

Рис. 9. Разработанные держатель обрабатываемых изделий (а) и источник химически активных частиц (б).

В **приложении** приведены характеристики модели, использованной в ходе математическом моделирования течения газа в экспериментальном реакторе, а также результаты моделирования распределений температуры, статического давления и скоростей газа вдоль пьедестала реактора.

В первом параграфе приведены изображения, поясняющие выбор области экспериментального реактора, использованной в ходе математического моделирования, а также типичный вид вычислительных сеток до и после оптимизации, осуществляемой в ходе расчетов. Поясняется также расположение осей, вдоль которых были построены распределения скоростей потока, статического давления и температуры газа.

Во втором параграфе представлены расчетные распределения скорости газового потока (а также ее проекций на выбранные направления), статического давления и температуры газа, которые позволили провести оценку влияния ряда технологических параметров процесса осаждения на равномерность скорости осаждения слоев ПТФЭ вдоль поверхности пьедестала реактора.

Основные выводы:

1. Результаты масс-спектрометрического исследования состава газовой фазы на выходе реактора свидетельствуют о том, что наибольшая степень превращения окиси гексафторпропилена (≈90%) достигается при температурах нитей выше 800°С. Увеличение рабочего давления и снижение расхода реагента приводят к росту степени превращения. Установлено, что степень превращения меняется со временем работы накаленных нитей и стабилизируется через 1–6 часов в зависимости от их температуры.

2. Результаты изучения влияния технологических параметров на скорость осаждения с большой вероятностью свидетельствуют о разложении реагента в результате многофотонного поглощения ИК-излучения и отсутствии каталитического воздействия вольфрама. Экспериментальные зависимости скорости осаждения от технологических параметров процесса, дополненные расчетом времени доставки CF_2 радикалов от накаленных нитей до поверхности подложки, позволили заключить, что скорость осаждения определяется скоростью образования CF_2 радикалов в реакционной газовой среде.
3. На основе результатов математического моделирования структуры газового потока в реакторе было установлено, что часть реагента, зависящая от условий проведения процесса, вовлекается в формирование рециркуляционных вихрей в реакционной зоне, и за счет этого многократно проходит через область установки накаленных нитей, повышая вероятность фотоактивации.
4. На основе изучения состава полученных слоев методами абсорбционной ИК-спектроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии было показано, что слои преимущественно (на ≈90%) состоят из $–CF_2–$ звеньев цепи ПТФЭ. Методом ионно-циклотронной масс-спектрометрии было определено, что диапазон молекулярных масс полученного ПТФЭ простирался вплоть до ≈4000 Дальтон.
5. На основе результатов исследования физико-химических особенностей процесса, была разработана концепция прототипа и конструкции ряда узлов промышленной установки получения слоев ПТФЭ, обеспечивающей высокую степень однородности распределения толщины слоев по площади подложек.

Материалы диссертации опубликованы в следующих материалах журналов и конференций:

1. **Uvarov, A.** Molecular Properties Characterization of PTFE Films Deposited by Hot Wire CVD [Текст]/A. Uvarov, K. Uemura, S. Alexandrov [et al.] // Proc. of X CMM . –2010. –P. 500–503.
2. **Уваров, А.А.** Химическое осаждение из газовой фазы диэлектрических пленок политетрафторэтилена [Текст] / А.А. Уваров, С.Е. Александров. //Научно-технические ведомости СПбГПУ. –2011. –№ 3. –С. 141–145.
3. **Uvarov, A.** Hot-wire Chemical Vapor Deposition of PTFE Thin Films [Электронный ресурс]/ A. Uvarov, S. Alexandrov. http://www.orbis-medievalis.nm.ru/library/ouvarov.html. Дата обращения: 15.09.2011.