

УДК 541.64:542.954

ОСТРОВКОВЫЙ РОСТ ПОЛИ-ХЛОР-*n*-КСИЛИЛЕНОВЫХ ПОКРЫТИЙ

© 2021 г. А. С. Медведева^{а,*}, Д. Р. Стрельцов^{а,б}, П. В. Дмитрияков^а,
А. А. Несмелов^а, А. И. Бузин^{а,б}, С. Н. Чвалун^{а,б}

^а Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”
123182 Москва, пл. Академика Курчатова, 1, Россия

^б Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук
117393 Москва, ул. Профсоюзная, 70, Россия

*e-mail: medvedeva.as@gmail.com

Поступила в редакцию 31.03.2020 г.

После доработки 26.05.2020 г.

Принята к публикации 03.07.2020 г.

С помощью атомно-силовой микроскопии исследована эволюция морфологии островковых пленок поли-хлор-*n*-ксилилена, сформированных на кремниевых подложках полимеризацией на поверхности из газовой фазы. Изучены зависимости эффективной толщины островкового покрытия, количества полимерных островков на единицу площади поверхности подложки и их среднего размера от степени заполнения подложки. Оценены предельная плотность полимерных островков и степень заполнения подложки, соответствующая переходу к режиму коалесценции. В рамках теории динамического скейлинга проведен анализ распределения островков по размерам и распределения по размерам их “зон захвата”. Показано, что при малых степенях заполнения подложки, до коалесценции островков, эти распределения описываются скейлинговыми функциями, соответствующими модели реакционно-лимитируемой агрегации. Из распределений по размерам “зон захвата” полимерных островков оценен размер критического зародыша.

DOI: 10.31857/S2308113920060078

ВВЕДЕНИЕ

Поли-*n*-ксилилены (коммерческое название парилены) – линейные ароматические полимеры, синтезируемые методом полимеризации из газовой фазы на поверхности. Данный метод позволяет получать однородные по толщине сплошные покрытия без использования катализаторов и растворителей [1]. Благодаря низкой газо- и влагопроницаемости поли-*n*-ксилилены применяются в качестве защитных покрытий в микроэлектронике и медицине [2]. По сравнению с незамещенным поли-*n*-ксилиленом (ППК), полихлор-*n*-ксилилен (ПХПК) обладает более высокими барьерными характеристиками (влагопроницаемость при 37°C составляет 0.0012 нг/(Па с м) для ППК и 0.0004 нг/(Па с м) для ПХПК) [1] и более высокой температурой стеклования (13°C для ППК [1] и около 84°C для ПХПК [3]). Также преимуществами ПХПК являются более высокая скорость роста покрытия при комнатной температуре и высокая предельная температура осаждения (30°C для ППК и 90°C для ПХПК) [4]. Благодаря устойчивости к воздействию агрессивных биологических сред ПХПК применяется в медицине, например при производстве защитных

покрытий для биосенсоров [5], изолирующих слоев в микроэлектромеханических системах для биомедицинских целей [6]. Вместе с тем, несмотря на большой практический интерес к тонкопленочным покрытиям на основе ППК, имеется ряд задач, которые остаются нерешенными.

Известно, что морфология поверхности тонких пленок, и, следовательно, их оптические, гидрофобные, трибологические свойства, во многом определяются начальными стадиями формирования пленки. Для неорганических (металлических, полупроводниковых, оксидных) островковых пленок опубликовано большое количество экспериментальных и теоретических работ, посвященных исследованию кинетики их роста [7–9]. Выведены и экспериментально подтверждены скейлинговые соотношения, позволяющие из зависимости плотности островков на единицу площади поверхности подложки от потока атомов из газовой фазы, степени заполнения подложки и температуры осаждения оценить такие важные кинетические параметры, как размер критического зародыша, коэффициент диффузии адатомов (адсорбированных атомов) по подложке, энергию взаимодействия атомов в кластере, вели-

чину энергетического барьера для транспорта адатомов между слоями в случае многослойного роста и т.д. Размер критического зародыша i , измеряемый в количестве атомов или молекул, является важным параметром, определяющим процесс зародышеобразования новых островков. Островок размером i и меньше при данных величинах температуры подложки T и потока мономера из газовой фазы F может с высокой вероятностью распасться на исходные атомы или молекулы. Напротив, островки размером $i + 1$ и больше растут с большей вероятностью, чем распадаются. К настоящему времени разработаны несколько методов оценки размера критического зародыша i из экспериментальных данных по росту островковых пленок. Первый из них был предложен J.A. Venables еще в 70-х годах [10, 11]. В основе этого метода лежит анализ зависимости плотности островков на единицу площади поверхности подложки N_{isl} от потока мономера из газовой фазы F при постоянной температуре подложки T и степени заполнения подложки θ . Вторым методом был разработан в 90-х годах в работе [12]. Он основан на аппроксимации распределения островков по размерам некоторой общей скейлинговой функцией, вид которой определяется размером критического зародыша i . Стоит отметить, что если в первом методе для определения i необходимо синтезировать серию образцов при разных скоростях осаждения, то во втором случае, в принципе, достаточно одного образца. Оба подхода успешно использованы для анализа роста островковых пленок металлических и полупроводниковых покрытий.

Еще один подход к оценке размера критического зародыша i , активно развивающийся в последние годы, основан на анализе распределения по размерам не самих островков, а площадей их “зон захвата”. Поскольку островок растет за счет присоединения адатомов, осажденных вблизи него, естественной представляется идея разбить всю поверхность подложки так, чтобы островок оказался внутри некоторой области, из которой к нему присоединяются атомы или молекулы. При этом предполагается, что мономер, адсорбированный в “зону захвата” данного островка, с наибольшей вероятностью присоединится именно к нему. Таким образом площадь “зоны захвата” определяет скорость роста полимерного островка. Самым простым разбиением является разбиение поверхности подложки на многоугольники Вороного, связанные с центрами масс для каждого островка. Было показано, что для компактных островков такое разбиение позволяет с достаточной точностью оценить их “зоны захвата” [13]. Важно отметить, что аналитическое выражение, дающее возможность аппроксимировать распределение “зон захвата” по размерам и определить размер критического зародыша i , бы-

ло получено не только для случая диффузионно-лимитируемой агрегации, но и для случая реакционно-лимитированной агрегации. Данный подход был успешно использован для анализа роста островковых пленок на основе органических полупроводников [14, 15].

Задача описания кинетики роста органических пленок на неорганических подложках, которой в последние годы уделяется большое внимание в связи с развитием молекулярной электроники и молекулярной фотовольтаики, более сложная по сравнению с описанием роста неорганических пленок. Здесь важно то, какие из концепций, разработанных для описания роста металлических и полупроводниковых пленок, остаются верными, а какие требуют модификации в связи с большими размерами, анизотропной формой, внутренними степенями свободы существенно более сложных по своей структуре органических молекул. В частности, оказалось, что приближение диффузионно-лимитируемой агрегации (DLA), подразумевавшее мгновенное присоединение атома или молекулы к растущему островку при их контакте, в ряде случаев неприменимо — необходимо вводить в описание кинетики роста островковой пленки дополнительный энергетический параметр, определяющий вероятность присоединения, т.е. перейти от модели диффузионно-лимитируемой агрегации к модели реакционно-лимитируемой агрегации (RLA).

Рост полимерных пленок, синтезируемых из газовой фазы, также обладает рядом существенных особенностей. Важными факторами здесь являются как полимерная природа покрытия и, следовательно, ограниченное количество центров роста (адсорбированный мономер может присоединиться только к концам растущих полимерных цепей), релаксация полимерных цепей, их анизотропия, зависимость молекулярной подвижности от молекулярной массы растущей цепи, так и более высокая проницаемость полимерной пленки для мономера, особенно при температурах выше температуры стеклования полимера. В работах [16, 17] при попытке использовать скейлинговый подход [18] для анализа роста островковых поли-хлор- n -ксилиленовых покрытий авторы обнаружили ряд существенных особенностей. Скейлинговые коэффициенты для зависимостей плотности полимерных островков на единицу площади подложки и среднего радиуса островка от степени заполнения поверхности подложки отличались от значений, полученных в рамках модели DLA. Кроме того, с ростом степени заполнения подложки спектр распределения островков по размерам изменялся от мономодального, характерного для DLA режима агрегации [12, 18], к монотонно убывающему. Авторы предположили, что наблюдаемые различия можно объяснить процессами релаксации полимер-

ных цепей и образованием замкнутых полимерных петель, что снижает количество доступных для мономера концов полимерных цепей и ведет к увеличению концентрации мономера на поверхности и, следовательно, скорости нуклеации. Переход от мономодального колоколообразного распределения островков по размерам, характерного для диффузионно-лимитируемой агрегации, к монотонно убывающему в случае реакционно-лимитируемой агрегации описан в теоретической статье [19]. В данной работе обратимость присоединения адатомов к островку учтена с помощью введения энергетического барьера для присоединения, увеличение которого соответствует переходу от DLA к RLA режиму агрегации.

В нашей предыдущей работе [20], посвященной исследованию эволюции морфологии островковых пленок поли-*n*-ксилилена на кремниевых подложках при температурах осаждения 23°C и 0°C, мы также наблюдали отличия от модели диффузионно-лимитируемой агрегации, а именно увеличение концентрации островков на единицу площади поверхности подложки при повышении температуры подложки и асимметричную форму распределения островков по размерам. Эти особенности были объяснены обратимостью присоединения мономера к полимерному островку.

Цель настоящей работы – исследование методом сканирующей зондовой микроскопии островковой стадии роста поли-хлор-*n*-ксилиленовых покрытий до формирования сплошного полимерного покрытия при фиксированной величине потока мономера F . В ней исследованы зависимости эффективной толщины покрытия d_{eff} и количества островков на единицу площади поверхности подложки N_{isl} от степени заполнения подложки θ . Проведен анализ эволюции среднего размера островков \bar{R} , распределения полимерных островков по размерам и распределения по размерам их “зон захвата”.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Островковые покрытия формировали методом полимеризации из газовой фазы (метод Горхэма) [21] на поверхности кремниевых пластин. Очистку подложек перед нанесением ПХПК проводили по методике RCA (Radio Corporation of America) в растворе, состоящем из пяти частей воды, одной части перекиси водорода и 0.5 части нашатырного спирта [22] при температуре 75–80°C. Через 10–20 мин подложки извлекали из раствора, промывали деионизированной водой с удельной электропроводностью $\leq 10^{-4}$ См/см и содержанием общего органического углерода ≤ 500 ppb, подготовленной на установке “Millipore Milli Q”

(“Merck KGaA”, Германия), излишки воды удаляли, обдувая подложки потоком аргона.

Вакуумная установка для формирования ПХПК-покрытий состояла из зоны сублимации, зоны пиролиза и реактора осаждения, где находился держатель подложек. В процессе формирования покрытий вакуум в установке поддерживали на уровне 10^{-5} – 10^{-6} мм рт. ст. Циклический димер хлор-*n*-ксилилена дихлор-парациклофан (“Specialty Coating Systems, Inc.”, США) сублимировали при фиксированной температуре 60°C, затем его пары проходили через пиролизную зону с температурой 650°C, в которой димер распадался с образованием реакционноспособного мономера хлор-*n*-ксилилена. Мономер конденсировался на подложке, температуру которой поддерживали равной 25°C, и полимеризовался. Степень заполнения подложки θ (долю поверхности подложки, занятую полимерными островками) варьировали за счет изменения времени осаждения при постоянном потоке мономера F , задаваемом температурой сублимации циклического димера. Установка была оснащена затвором, который препятствовал загрязнению подложки низкомолекулярными продуктами, возгоняющимися в процессе разогрева пиролизной зоны, и позволял более точно регулировать время осаждения мономера при постоянном потоке.

Морфологию образцов исследовали методом АСМ на микроскопе “Multimode 8” с контроллером “Nanoscope V” (“Bruker Nano Inc.”, США) в полуконтактном режиме (Tapping mode) на воздухе при комнатной температуре. В качестве зондов использовали кремниевые кантилеверы RTES-PA-300 (“Bruker Nano Inc.”, США) с номинальной резонансной частотой ~ 300 кГц, силовой константой ~ 40 Н/м и радиусом кривизны зонда ~ 8 нм. Размер области сканирования составлял 2×2 мкм с разрешением 1024×1024 точек. Чтобы набрать необходимую статистику, для каждого образца было отснято несколько АСМ-изображений и проанализировано от трех до десяти тысяч полимерных островков в зависимости от времени осаждения.

Анализ АСМ-изображений проводили в программе Gwyddion [23]. Для определения эффективной толщины островкового полимерного покрытия d_{eff} для всех АСМ-изображений, полученных для данного образца, были построены гистограммы распределения по высоте. На начальных стадиях роста при малых степенях заполнения θ основной вклад вносит случайно-шероховатый рельеф подложки, а само распределение по высоте близко к нормальному. При возрастании степени заполнения распределение по высоте становится бимодальным – появляется пик, соответствующий полимерным островкам. Чтобы оценить d_{eff} , из распределения по высоте вычитали пик, соответствующий шероховатости

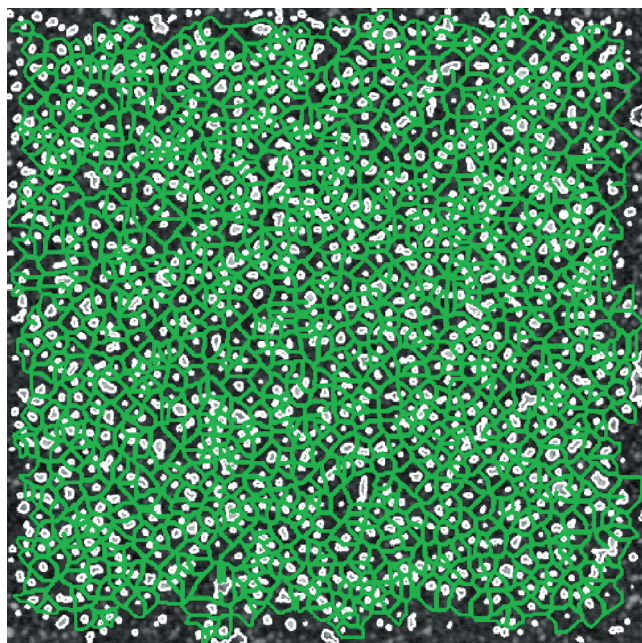


Рис. 1. АСМ-изображение островкового поли-хлор-л-ксилиленового покрытия, сформированного на кремниевой подложке, с выделенными полимерными островками. Показано разбиением изображения на многоугольники Вороного, аппроксимирующие “зоны захвата” каждого островка. Многоугольники, касающиеся границы изображения, не показаны. Размер изображения 2×2 мкм². Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

кремниевой подложки, не занятой полимером. Затем из среднего значения полученной разности вычитали величину среднего уровня подложки и умножали на степень заполнения подложки θ . Для каждого образца эффективную толщину покрытия усредняли по нескольким АСМ-изображениям.

Дальнейшую обработку изображений проводили при помощи скриптов, написанных в программной среде Matlab (The MathWorks, Inc) методом, описанным в работе [20]. Островки, касающиеся границ изображения, исключали из анализа из-за невозможности оценки их размера. Из анализа исключали также объекты площадью менее 10 пикселей, что приблизительно соответствует радиусу островка 3.5 нм. Для выделенных на изображениях островков определяли координаты их центра и эквивалентный радиус R , а также степень заполнения поверхности θ .

Для оценки размера критического зародыша i использовали два подхода. В одном из них было проанализировано распределение островков по размерам. Согласно теории динамического скейлинга роста островковых пленок, в стационарном режиме агрегации до коалесценции, когда средний размер островков \bar{R} является единственным характерным размером в системе, распределение островков по размерам A при степени заполнения

подложки θ описывается соотношением: $N_s(\theta) = \theta \bar{R}^{-2} f(u)$, где \bar{R} – средний размер островков; $u = A/\bar{A}$ – площадь островка, деленная на среднее для всех островков значение; $f(u)$ – безразмерная скейлинговая функция. В рамках модели диффузионно-лимитируемой агрегации в работе [12] показано, что функция $f(u)$ может быть аппроксимирована выражением, позволяющим вычислить размер критического зародыша i :

$$f_i(u) = C_i u^i e^{-ia_i u^{a_i}} \quad (1)$$

Здесь константы C_i и a_i связаны уравнениями

$$\frac{\Gamma(i+2)a_i}{\Gamma(i+1)a_i} = (ia_i)^{a_i} \quad (2)$$

$$C_i = \frac{(ia_i)^{(i+1)a_i}}{a_i \Gamma(i+1)a_i}, \quad (3)$$

обеспечивающими выполнение условий нормировки $\int_0^\infty f_i(u) du = \int_0^\infty f_i(u) u du = 1$.

В рамках другого подхода, который получил широкое распространение в последнее время, анализируется не распределение островков по размерам, а распределение по размерам их “зон захвата”. Для компактных островков было показано, что “зона захвата” для каждого островка может с достаточной точностью быть приближена с помощью разбиения поверхности подложки на многоугольники Вороного, связанные с центрами масс островков [13]. Многоугольником Вороного является выпуклый многоугольник, каждая точка в котором находится ближе к центру находящегося в нем островка, чем к центрам всех остальных (рис. 1).

Стоит отметить, что для одного и того же АСМ-изображения при построении распределения островков по размерам анализируется несколько большее количество объектов, чем при анализе их “зон захвата”. Это связано с тем, что “зоны захвата”, которые касаются границ изображения, должны быть исключены из анализа, в то время как соответствующие им полимерные островки, не касающиеся границ изображения, включаются в анализ распределения по размерам (рис. 1).

В работе [13] было показано, что функция распределения “зон захвата” по размерам может быть аппроксимирована обобщенным распределением Вигнера

$$P_\beta(s) = \alpha_\beta s^\beta \exp(-b_\beta s^2) \quad (4)$$

Здесь s – площадь “зоны захвата”, деленная на ее среднее значение, коэффициенты a_β и b_β зависят от параметра β , который связан с размером кри-

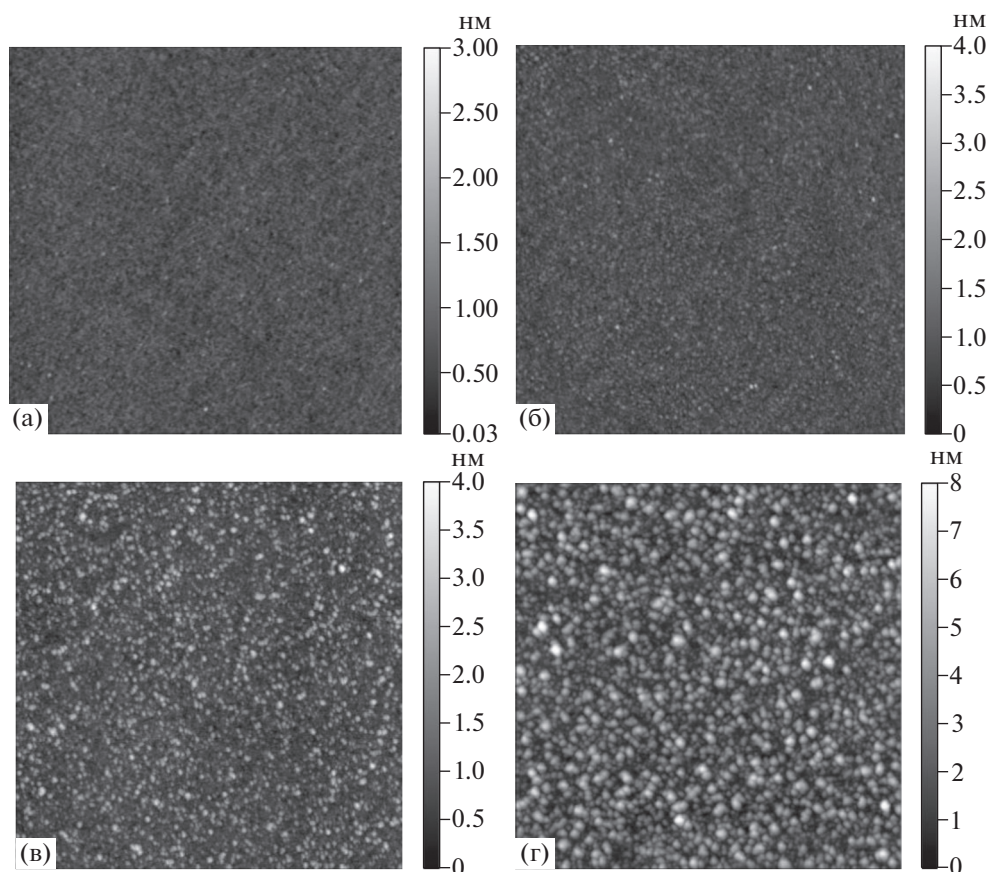


Рис. 2. АСМ-изображения островковых ПХПК-покрытий, полученных на кремниевых пластинах при различных временах осаждения мономера, температуре сублимации 60°C и температуре подложки 25°C . Время осаждения 1 (а), 3 (б), 7 (в) и 30 мин (г); эффективная толщина покрытия $d_{\text{eff}} = 0.01$ (а), 0.1 (б), 0.16 (в) и 0.8 нм (г); степень заполнения подложки $\theta = 0.02$ (а), 0.05 (б), 0.19 (в) и 0.35 (г). Размер всех изображений $2 \times 2 \text{ мкм}^2$.

тического зародыша i ($\beta = i + 2$ для модели DLA и $\beta = (i + 3)/2$ для модели RLA):

$$\alpha_{\beta} = 2\Gamma\left(\frac{\beta + 2}{2}\right)^{\beta+1} / \Gamma\left(\frac{\beta + 1}{2}\right)^{\beta+2} \quad (5)$$

$$b_{\beta} = \left[\Gamma\left(\frac{\beta + 2}{2}\right) / \Gamma\left(\frac{\beta + 1}{2}\right) \right]^2 \quad (6)$$

Таким образом, из функции распределения площадей “зон захвата” островков по размерам можно определить параметр β , из которого затем можно найти размер критического зародыша i в рамках как DLA, так и RLA моделей агрегации.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 представлены атомно-силовые изображения островковых пленок ПХПК со степенью заполнения поверхности от 2 до 35%.

Островки, как и в случае незамещенного ППК [20], имеют округлую форму и компактную границу. В работе [24] отмечено, что для островковых полимерных пленок, полученных осаждени-

ем из газовой фазы, характерны два класса морфологии: островки с компактной и гладкой границей и островки с фрактальной морфологией. Реализация одной из этих морфологий определяется соотношением характерных времен поверхностной диффузии адсорбированного на подложке мономера и релаксации макромолекул. Очертания островков ПХПК существенно отличаются от фрактальных, типичных для агрегации, ограниченной диффузией. К похожему выводу пришли и авторы работ [16, 17], также исследовавшие островковый рост пленок ПХПК. Они предположили, что компактная форма островков обусловлена процессами релаксации полимерных цепей и сильными межмолекулярными взаимодействиями.

Скорость роста эффективной толщины пленки при температуре сублимации 60°C и температуре подложки 25°C составила около 0.03 нм/мин, что примерно на три порядка меньше, чем в работе [16], где эта величина составляла 20–30 нм/мин при комнатной температуре подложки и температуре сублимации 120°C . При степенях заполне-

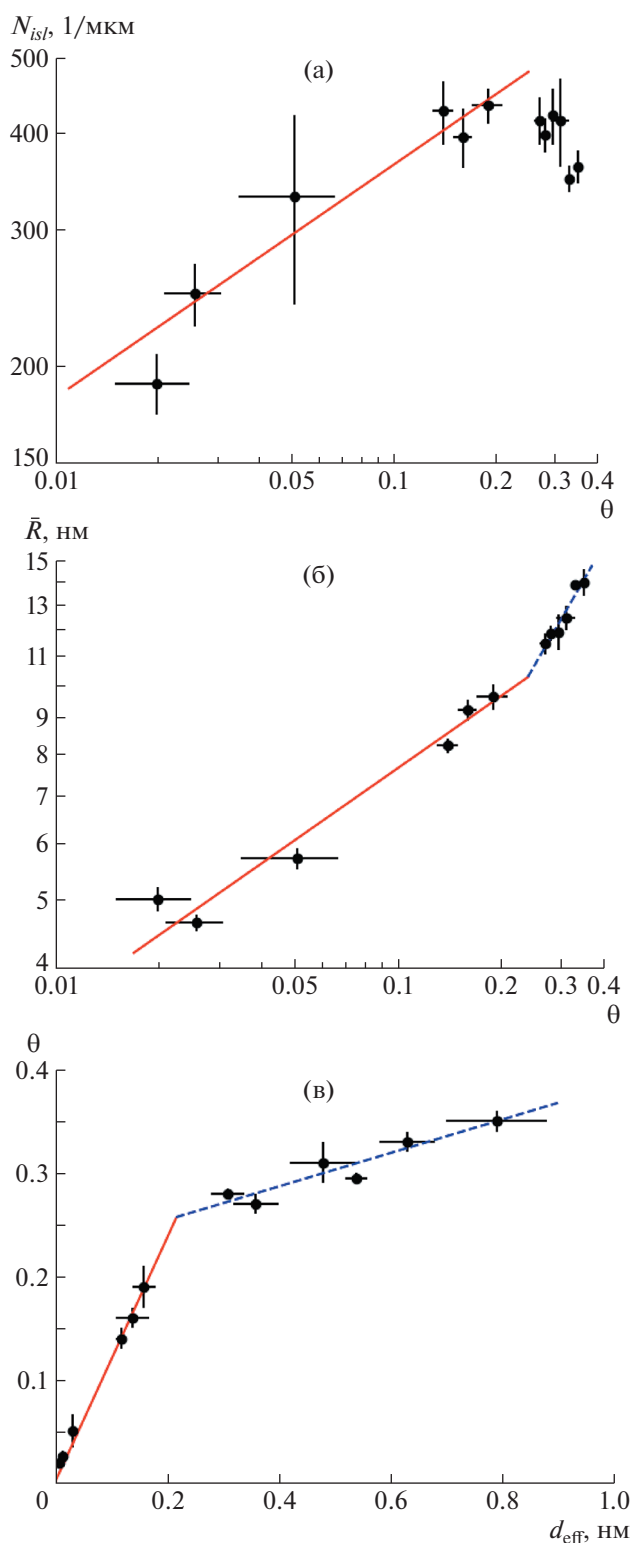


Рис. 3. Зависимости количества островков N_{isl} на один квадратный микрометр поверхности подложки (а) и среднего радиуса островка \bar{R} (б) от степени заполнения подложки θ , а также зависимости θ от эффективной толщины пленки d_{eff} (в). Точки – эксперимент, прямые – степенные (а, б) и линейные (в) аппроксимации данных. Наклон прямой 0.30 ± 0.05 (а), 0.34 ± 0.03 и 0.83 ± 0.12 (б), 1.18 ± 0.04 и 0.16 ± 0.03 1/нм (в).

ния подложки меньше $\theta_c \sim 0.25$ (начало коалесценции островков), количество островков на единицу площади подложки N_{isl} растет по степенному закону $N_{isl} \sim \theta^q$, достигая максимального значения 460 ± 60 мкм⁻² (рис. 3а). При более высоких степенях заполнения N_{isl} начинает уменьшаться. Стоит отметить, что снижение потока мономера привело не только к замедлению роста пленки по сравнению с работой [16], но и к более низкому значению θ_c (~ 0.25), тогда как в работе [16] $\theta_c \sim 0.35$ (рис. 3а). Предельная плотность островков N_{isl} составила 460 ± 60 мкм⁻², в работе [16] эта величина была равна ~ 800 мкм⁻².

В случае диффузионно-лимитируемой агрегации при постоянных величинах потока мономера F и коэффициента диффузии D в режиме стационарного роста до стадии коалесценции плотность островков N_{isl} и степень заполнения подложки θ связаны между собой скейлинговым соотношением $N_{isl} \sim \theta^q$, где $q = 1/(i + 2)$, а i – размер критического зародыша [25, 26]. Процесс присоединения мономера к островку (или к концу полимерной цепи) при этом рассматривается как необратимый с вероятностью, равной единице. Наличие энергетического барьера для присоединения к островку (переход от DLA к RLA режиму агрегации) приводит, как показано в работах [25, 27], к зависимости показателя q от величины барьера и увеличению q по сравнению с таковым в DLA режиме агрегации.

Значение $q = 0.30 \pm 0.05$ в нашем случае (рис. 3а) находится между величинами $q = 0.33$ и 0.25 , соответствующими в модели диффузионно-лимитируемой агрегации $i = 1$ и 2 . В работе [16] скейлинговый показатель q для роста островковых ПХПК-покрытий при существенно более высоком потоке мономера из газовой фазы был определен как $q = 0.23 \pm 0.04$, что близко к полученному нами значению.

На рис. 3б показана зависимость среднего радиуса островка \bar{R} от степени заполнения подложки θ . При малых степенях заполнения $\bar{R} \sim \theta^n$, где $n = 0.34 \pm 0.03$. При достижении $\theta_c \sim 0.25$ островки начинают сливаться, что проявляется в виде характерного излома на графике, и показатель степенной зависимости n в скейлинговом соотношении $\bar{R} \sim \theta^n$ возрастает до 0.83 ± 0.12 . Скейлинговые коэффициенты q и n , определяющие зависимость плотности островков и их среднего радиуса от степени заполнения подложки, связаны между собой соотношением $q + nd = 1$, где $d = 2$ для роста двумерных островков и $d = 3$ для роста трехмерных островков соответственно [28]. В нашем случае $q + 2n = 0.98 \pm 0.06$, что указывает на преимущественно двумерный рост островков до их коалесценции.

Зависимость степени заполнения подложки θ от эффективной толщины пленки приведена на рис. 3в. При достижении эффективной толщины пленки $d_{eff} \sim 0.2$ нм, что соответствует $\theta_c \sim 0.25$, зависимость θ от эффективной толщины пленки претерпевает излом — тангенс угла наклона зависимости $\theta(d_{eff})$ уменьшается в 7 раз. Это указывает на то, что скорость роста островковых пленок в вертикальном направлении начинает преобладать над скоростью роста в латеральном направлении. Аналогичный эффект описан в работе [16] и интерпретирован авторами преимущественным заполнением участков между соприкасающимися полимерными островками, т.е. переходом к трехмерному росту пленки, когда рост осуществляется главным образом не за счет диффузии адсорбированных молекул мономера по подложке, а за счет потока молекул на растущую пленку из газовой фазы.

Рассмотрим теперь распределение полимерных островков по размерам, на которое, как показано в ряде работ, основное влияние оказывает механизм агрегации [12, 19, 29]. В случае диффузионно-лимитируемой агрегации распределение островков по размерам может быть аппроксимировано с помощью уравнения (1). Скейлинговая функция распределения островков по размерам $f(s)$ симметрична, а ее максимум находится при $s = 1$ [12, 18]. В работе [27], где методом Монте-Карло моделировали влияние обратимости агрегации на вид распределения по размерам, показано, что увеличение энергетического барьера для присоединения мономера к островку (т.е. переход от режима DLA к режиму RLA) приводит к сдвигу пика распределения островков по размеру в сторону меньших размеров. Форма распределения меняется от колоколообразной к монотонно убывающей. Качественно такое изменение можно объяснить следующим образом: увеличение энергетического барьера для присоединения мономера к островку приводит к существенному замедлению скорости роста островков. С увеличением энергетического барьера повышается концентрация мономера на подложке (поток мономера из газовой фазы остается постоянным) и, как следствие, скорость зародышеобразования новых островков. Все это приводит к формированию большого количества островков малого размера.

Как видно на рис. 4а, при малых степенях заполнения подложки (до $\theta_c = 0.25$), распределение островков по размерам имеет колоколообразную форму с максимумом при $s \sim 0.3$. Смещение максимума распределения относительно значения $s = 1$, характерного для диффузионно-лимитируемой агрегации, в сторону меньших размеров островков было обнаружено и для незамещенного ППК [20]. Похожее распределение по размерам наблюдали также в работе [17] при степенях заполнения подложки до 0.12. При увеличении степе-

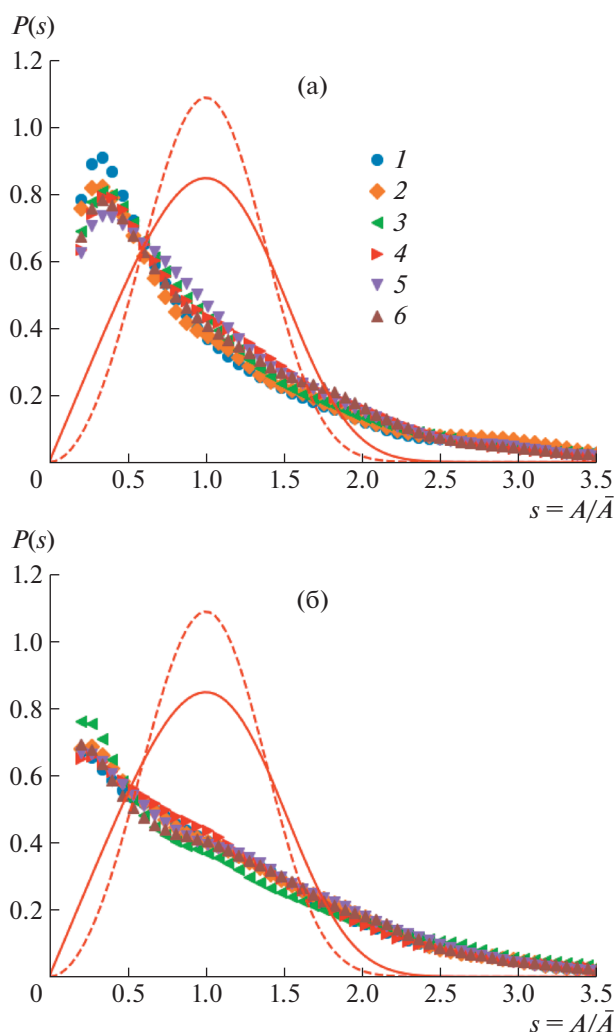


Рис. 4. Функции распределения островков по размерам $P(s)$ при степени заполнения подложки θ ниже $\theta_c = 0.25$ (а) и выше $\theta_c = 0.25$ (б). Сплошная и пунктирная линии — скейлинговая функция $f(s)$ (уравнение (1)) для значений критического размера островка $i = 1$ и 2 соответственно. а: $\theta = 2.0 \pm 0.5\%$ (1), $2.6 \pm 0.5\%$ (2), $5.1 \pm 1.6\%$ (3), $14 \pm 1\%$ (4), $16 \pm 1\%$ (5) и $19 \pm 2\%$ (6); б: $\theta = 27 \pm 1\%$ (1), $28 \pm 0.5\%$ (2), $30 \pm 0.5\%$ (3), $31 \pm 2\%$ (4), $33 \pm 1\%$ (5) и $35 \pm 1\%$ (6).

ни заполнения поверхности распределение островков по размерам в работе [17] становилось монотонно убывающим в соответствии с моделью обратимой агрегации, предложенной в работе [19].

Кроме анализа распределения островков по размерам, в последнее время в ряде работ, как экспериментальных, так и теоретических, анализируют распределение по размерам площадей “зон захвата” островков [26, 30, 31]. На рис. 5 показаны гистограммы распределения площадей “зон захвата” по размеру $P_\beta(s)$, где s — площадь “зоны захвата”, деленная на ее среднее значение, для образцов со степенью заполнения подложки θ ниже (рис. 5А) и выше (рис. 5Б) значения $\theta_c = 0.25$,

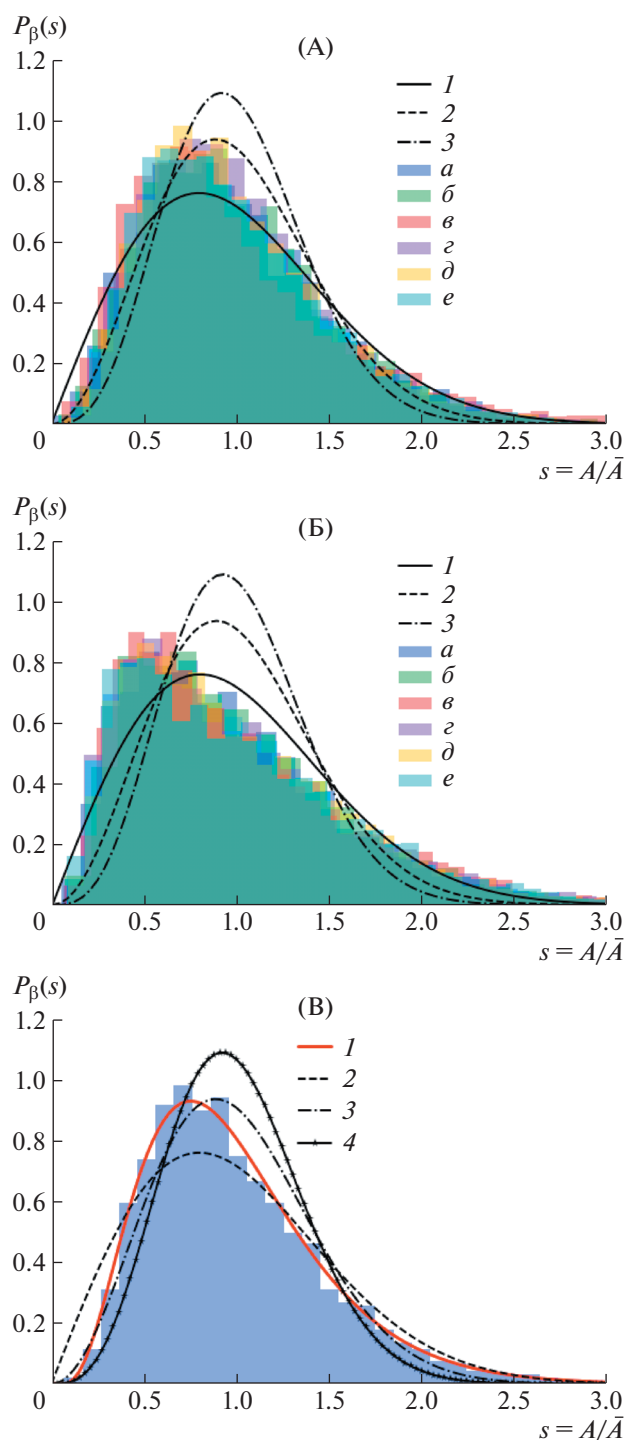


Рис. 5. Гистограммы распределения площадей “зон захвата” островков $P_\beta(s)$ по размерам для ряда степеней заполнения подложки θ ниже $\theta_c = 0.25$ (А), выше $\theta_c = 0.25$ (Б) и $\theta = 0.16$ (В). Кривые 1–3 – обобщенное распределение Вигнера (уравнение (4)) для $\beta = 1, 2$ и 3 соответственно, кривая 4 – гамма-распределение (уравнение (7)). А: $\theta = 2.0 \pm 0.5\%$ (а), $2.6 \pm 0.5\%$ (б), $5.1 \pm 1.6\%$ (в), $14 \pm 1\%$ (г), $16 \pm 1\%$ (д) и $19 \pm 2\%$ (е); Б: $\theta = 27 \pm 1\%$ (а), $28 \pm 0.5\%$ (б), $30 \pm 0.5\%$ (в), $31 \pm 2\%$ (г), $33 \pm 1\%$ (д) и $35 \pm 1\%$ (е). Коэффициент детерминации аппроксимации гистограммы R^2 для $\theta = 0.16$ составляет 0.950 (1), 0.951 (2), 0.827 (3) и 0.997 (4).

соответствующего началу коалесценции островков. Видно, что в обеих сериях в пределах статистического разброса гистограммы совпадают. Стоит отметить, что для образцов со степенью заполнения подложки ниже θ_c 0.25 максимум распределения смещен влево относительно максимума графиков обобщенного распределения Вигнера (уравнение (4)) для $\beta = 1, 2, 3$, которые также приведены на рис. 5А. Экспериментальные гистограммы наиболее близки к кривой, задаваемой обобщенным распределением Вигнера со значением $\beta = 2$, что соответствует размеру критического зародыша $i = 1$ в режиме реакционно-лимитируемой агрегации. Данная оценка совпадает с оценкой критического размера зародыша для незамещенного поли-*n*-ксилилена, полученной в нашей предыдущей работе [20], и согласуется со вторым порядком по мономеру реакции инициирования полимеризации *n*-ксилиленов, полученным на основе квантово-химических вычислений [32]. Для образцов со степенями заполнения $\theta > \theta_c$ распределение становится еще более асимметричным, а его максимум смещается влево, что можно объяснить коалесценцией островков, которая приводит к увеличению средней площади “зоны захвата” и, как следствие, к сдвигу максимума распределения в сторону меньших размеров.

Асимметричную форму распределения $P_\beta(s)$ и ее отличия от обобщенного распределения Вигнера можно объяснить обратимостью присоединения мономера к растущему полимерному островку. Так, в работе [25] было показано, что введение энергетического барьера для присоединения мономера к островку приводит к уменьшению максимума распределения $P_\beta(s)$ и сдвигу его в сторону меньших значений s . При этом распределение островков по размерам описывается не обобщенным распределением Вигнера, а гамма-распределением:

$$P_\Gamma(s) = \frac{\alpha^\alpha}{\Gamma(\alpha)} s^{\alpha-1} e^{-\alpha s} \quad (7)$$

В качестве примера на рис. 5В приведена гистограмма распределения “зон захвата” по размерам для образца со степенью заполнения подложки $\theta = 0.16$. Видно, что гамма-распределение существенно лучше аппроксимирует гистограмму, чем обобщенное распределение Вигнера.

Таким образом, можно сделать вывод, что распределения островков ПХПК по размерам и распределения их зон захвата не могут быть полностью описаны в рамках классических моделей на основе диффузионно-лимитируемой агрегации, но могут быть объяснены обратимостью присоединения мономера к растущему полимерному островку, которая обусловлена полимерной природой формируемых островковых покрытий.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе исследована эволюция морфологии островковых пленок поли-хлор-*n*-ксилилена, сформированных на кремниевых подложках методом полимеризации на поверхности из газовой фазы при температуре осаждения 25°C и фиксированной величине потока мономера. Изучены зависимости эффективной толщины островкового покрытия, количества полимерных островков на единицу площади поверхности подложки и их среднего размера от степени заполнения подложки. Сделаны оценки максимальной плотности полимерных островков ($N_{isl} = 460 \pm 60 \text{ мкм}^{-2}$) и степени заполнения подложки, соответствующей переходу к режиму коалесценции ($\theta_c = 0.25$). Определены скейлинговые коэффициенты, связывающие количество островков на единицу площади поверхности подложки N_{isl} , их средний радиус \bar{R} и степень заполнения подложки θ ($N_{isl} \sim \theta^q$, $q = 0.30 \pm 0.05$; $\bar{R} \sim \theta^n$, $n = 0.34 \pm 0.03$) при степенях заполнения подложки $\theta < \theta_c$.

Также в работе проанализирована эволюция распределения полимерных островков по размерам и распределения по размерам их “зон захвата”. Показано, что при малых степенях заполнения подложки распределения островков по размерам описываются с помощью одной и той же скейлинговой функции, однако при степенях заполнения подложки, соответствующих переходу к режиму коалесценции, данные скейлинговые соотношения нарушаются. Распределения островков и их “зон захвата” по размерам отличаются от теоретических распределений, соответствующих моделям агрегации, ограниченной диффузией, а их характерный вид указывает на возможное существенное влияние обратимости присоединения адсорбированного мономера к растущему полимерному островку на процесс роста островковых поли-хлор-*n*-ксилиленовых покрытий. Из распределений по размерам “зон захвата” полимерных островков сделана оценка размера критического зародыша в рамках модели реакционно-лимитируемой агрегации; размер критического зародыша $i = 1$.

Измерения методом АСМ выполнены на оборудовании Ресурсного центра зондовой и электронной микроскопии Национального исследовательского центра “Курчатовский институт”.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 18-33-00600 и 18-00-00427).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Beach W.F.* // Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. New York: Wiley, 2000. P. 587.
2. CVD Polymers: Fabrication of Organic Surfaces and Devices / Ed. by K. K. Gleason. New York: Wiley, 2015.

3. *Kahouli A., Jomni F., Sylvestre A., Yangui B., Legrand J.* // J. Phys. D. 2011. V. 44. № 50. P.505302.
4. *Kramer P., Sharma A.K., Hennecke E.E., Yasuda H.* // J. Polym. Sci. A-1. 1984. V. 22. № 2. P. 475.
5. *Wright D., Rajalingam B., Selvarasah S., Dokmeci M.R., Khademhossein A.* // Lab on Chip. 2007. V. 7. № 10. P. 1272.
6. *Meng E., Tai Y.-C.* // 18 IEEE Int. Conf. on Micro Electro Mechanical Systems. 2005. P. 568.
7. *Evans J.W., Thiel P.A., Bartelt M.C.* // Surf. Sci. Rep. 2006. V. 61. P. 1.
8. *Amar J.G., Family F.* // Thin Solid Films. 1996. V. 272. P. 208.
9. *Blackman J.A.* // Phys. A Stat. Mech. its Appl. 1995. V. 220. № 1–2. P. 85.
10. *Venables J.A.* // Philos. Mag. 1973. V. 27. № 3. P. 697.
11. *Venables J.A., Spiller G.D.T., Hanbücken M.* // Surface Mobilities on Solid Materials. Boston: Springer, 1984. P. 399.
12. *Amar J.G., Family F.* // Phys. Rev. Lett. 1995. V. 74. № 11. P. 2066.
13. *Pimpinelli A., Tumbek L., Winkler A.* // J. Phys. Chem. Lett. 2014. V. 5. № 6. P. 67.
14. *Brinkmann M., Graff S., Biscarini F.* // Phys. Rev. B. 2002. V. 66. № 16. P. 165430.
15. *Lorbek S., Hlawacek G., Teichert C.* // Eur. Phys. J. Appl. Phys. 2011. V. 55. № 2. P. 55.
16. *Lee I.J., Yun M., Lee S.M., Kim J.Y.* // Phys. Rev. B. 2008. V. 78. № 11. P. 115427.
17. *Lee I.J., Yun M.* // Macromolecules. 2010. V. 43. № 12. P. 5450.
18. *Amar J.G., Family F., Lam P.M.* // Phys. Rev. B. 1994. V. 50. № 12. P. 8781.
19. *Albia J.R., Albao M.A.* // Phys. Rev. E. 2017. V. 95. № 4. P. 042802.
20. *Mitko A.S., Streltsov D.R., Dmitryakov P.V., Nesmelov A.A., Buzin A.I., Chvalun S.N.* // Polymer Science A. 2019. V. 61. № 5. P. 555.
21. *Gorham W.F.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1966. V. 4. P. 3027.
22. Silicon Wafer Cleaning Technology / Ed. by K.A. Reinhardt, W. Kern. New York: William Andrew, 2008. P. 24. <http://gwyddion.net>
23. *Choukourou A., Melnichuk I., Gordeev I., Nikitin D., Tafiichuk R., Pleskunov P., Hanuš J., Houška J., Kretková T., Dopita M.* // Prog. Org. Coatings. 2020. V. 143. P. 105630.
24. *González D.L., Pimpinelli A., Einstein T.L.* // Phys. Rev. E. 2017. V. 96. P. 012804.
25. *Han Y., Gaudry É., Oliveira T.J., Evans J.W.* // J. Chem. Phys. 2016. V. 145. № 21. P. 211904.
26. *González D.L., Camargo M., Sánchez J.A.* // Phys. Rev. E. 2018. V. 97. № 5. P. 052802.
27. *Zuo J.K., Wendelken J.F.* // Phys. Rev. Lett. 1991. V. 66. № 17. P. 2227.
28. *Albia J.R., Albao M.A.* // J. Vac. Sci. Technol. 2015. V. 33. № 2. P. 021404.
29. *Einstein T.L., Pimpinelli A., Luis González D.* // J. Cryst. Growth. 2014. V. 401. P. 67.
30. *Einstein T.L., Pimpinelli A., González D.L., Morales-Ci-fuentes J.R.* // J. Phys. Conf. Ser. 2015. V. 640. № 1. P. 012024.
31. *Smalara K., Giełtdoń A., Bobrowski M., Rybicki J., Czaplowski C.* // J. Phys. Chem. A. 2010. V. 114. № 12. P. 4296.