

Минобрнауки России
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт
сильноточной электроники Сибирского отделения Российской академии наук
(ИСЭ СО РАН)
Отдел образовательной деятельности

НАУЧНЫЙ ДОКЛАД
об основных результатах
научно-квалификационной работы на тему:
**«Плазмохимический синтез кремнийорганических полимерных
покрытий с использованием тлеющего разряда в потоке аргона»**

Направление подготовки:

11.06.01 Электроника, радиотехника и системы связи

Профиль подготовки (специальность):

2.2.1 Вакуумная и плазменная электроника

Аспирант



Зуза Даниил Александрович

Научный руководитель:

Курзина Ирина Александровна
д.ф.-м.н., зав. каф. НИ ТГУ

Научный консультант:

Батраков Александр Владимирович
к.ф.-м.н., в.н.с. ЛВЭ ИСЭ СО РАН

Актуальность темы научного исследования

Осаждение полимерных материалов из газовой фазы с использованием низкотемпературной плазмы газовых разрядов является нетривиальным методом получения полимерных покрытий. Сложность метода обуславливается многообразием путей протекания плазмохимических реакций, а также физическими и химическими процессами в газе и на границах раздела фаз [1-3]. Несмотря на всю сложность, метод в настоящее время активно развивается, поскольку он позволяет получать органические и элементоорганические покрытия толщиной от десятков нанометров до десятков микрон в одну стадию, за относительно короткое время и без использования растворителей, что делает его экологически безопасным и коммерчески выгодным [4]. Кроме того, полимерные покрытия, синтезированные из газовых разрядов, обладают широким и зачастую уникальным спектром физико-химических свойств и могут применяться в качестве защитных покрытий [5], биоматериалов [6], в оптике и электронике [7], пищевой промышленности [8] и т.д.

Хотя история исследования плазмохимического синтеза полимеров насчитывает не один десяток лет, до сих пор в этой области существует множество нерешенных вопросов и пробелов. Однако решение фундаментальных проблем метода стимулируются вопросами его практического применения. Например, перспективно с технологической точки зрения выглядят плазмохимические системы, способные синтезировать полимерные покрытия дистанционно. В таких системах поток газа способствует вытеснению продуктов плазмохимических реакций из плазмы и их переносу по направлению к покрываемой поверхности, находящейся на удалении от реактора. Дистанционное осаждение имеет ряд несомненных преимуществ – покрываемое изделие не ограничено размерами газоразрядной системы и не подвергается энергетическому воздействию плазмы, что может быть критично для материалов, подвергающиеся деструкции при такого рода воздействии. Несмотря на свои достоинства, дистанционный плазмохимический синтез полимерных покрытий недостаточно исследован. Кроме того, в качестве источника плазмы для активации исходного вещества

(мономера) зачастую используются высокочастотные или сверхвысокочастотные разряды, тогда как разряд постоянного тока применительно к дистанционному осаждению полимерных покрытий практически не изучен. Тлеющий разряд представляет особый научный и практический интерес в области плазмохимического синтеза полимерных покрытий в связи с тем, что в его структуре имеются зоны плазмы с различными физическими свойствами [9], благодаря чему механизмы плазмохимической активации мономера в различных частях тлеющего разряда могут протекать существенно различаться [10].

В данной работе исследуется плазмохимический синтез кремнийорганических полимерных покрытий с помощью разработанной плазмохимической системы дистанционного осаждения на основе тлеющего разряда постоянного тока, поддерживающийся в потоке аргона.

Таким образом, **целью работы** являлось экспериментальное и теоретическое исследование физических и химических процессов и явлений, происходящих при дистанционном осаждении кремнийорганических покрытий при использовании тлеющего разряда постоянного тока, поддерживающегося в потоке аргона, и гексаметилдисилоксана (ГМДСО) в качестве мономера.

Основные задачи научного исследования

1. Разработать плазмохимическую систему, позволяющую дистанционно осажать кремнийорганические полимерные покрытия на подложки, при использовании тлеющего разряда постоянного тока, поддерживающегося в потоке смеси аргон-гексаметилдисилоксан

2. Идентифицировать химический состав и макромолекулярную структуру полимерных покрытий, полученных путем дистанционного осаждения при различных режимах работы плазмохимической системы.

3. Рассмотреть влияние различных подходов к активации гексаметилдисилоксана путем инжестирования паров мономера в различные области плазмы тлеющего разряда и влияние условий активации, путем варьирования тока разряда и концентрации гексаметилдисилоксана в смеси

аргон/гексаметилдисилоксан, на массовое преобразование мономера в дистанционно осажденный полимер и химическое строение полимерных покрытий

Методология и методы исследования

Путем поиска, анализа и систематизации современных научных работ по тематике исследования, была разработана концепция плазмохимической системы и создан экспериментальный стенд. Методология эксперимента заключалась в системном подходе к анализу и интерпретации полученных данных. Для измерения вольт-амперных характеристик тлеющего разряда применялись современные методы диагностики. Для измерения массы образцов полимерных покрытий использовалось точное аналитическое оборудование. Для идентификации химического строения синтезированных полимерных покрытий применялись дополняющие друг друга современные методы физико-химического анализа, такие как инфракрасная спектроскопия с нарушенным полным внутренним отражением и рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия. Анализ спектральных данных проводился с помощью специализированного программного оборудования.

Научные положения, сформулированные на основе результатов исследования

1. Разработанная плазмохимическая система на основе тлеющего разряда постоянного тока низкого давления, поддерживающегося в потоке газа, позволяет при среднем токе разряда от 6 до 60 мА и давлении в вакуумной камере 1 Па дистанционно осаждать как минимум 6 типов полимерного кремнийорганического покрытия с различным содержанием силоксановых, силсесквиоксановых, алифатических и оксиалифатических звеньев на поверхность меди и кремния, используя смесь аргон/гексаметилдисилоксан с массовой долей ГМДСО в смеси от 0,4 до 4,2%.

2. При активации гексаметилдисилоксана в положительном столбе тлеющего разряда постоянного тока химическое строение и массовое преобразование мономера в дистанционно осажденный полимер определяется, в

первую очередь, плазмохимическими процессами активации, причем существует энергетический порог, составляющий по оценкам 30 эВ/молекулу, до достижения которого увеличение удельного энерговклада приводит к линейному росту массового преобразования мономера в полимер на подложку до 5,5%, при этом основными пленкообразующими частицами являются бирадикалы вида $(\text{CH}_3)_2\text{Si}^{\cdot}\text{O}^{\cdot}$, образующиеся путем диссоциации связей C–Si и Si–O в молекуле ГМДСО, тогда как после достижения энергетического порога массовое преобразование мономера в полимер на подложку не зависит от удельного энерговклада и составляет 5,5%, при этом с ростом удельного энерговклада увеличивается вероятность разрыва дополнительных Si–C связей в молекуле ГМДСО, что приводит к образованию третичных $(\text{CH}_3)\text{Si}^{\cdot\cdot}\text{O}^{\cdot}$ и четверичных $\text{Si}^{\cdot\cdot\cdot}\text{O}^{\cdot}$ радикалов.

3. При последовательной активации гексаметилдисилоксана сначала в плазме прикатодных слоев, а затем в плазме положительного столба тлеющего разряда, поддерживающегося в потоке аргона, в результате осаждения полимерного покрытия на катод и его ионной бомбардировки образуются углеводородные активированные частицы, которые встраиваются в макромолекулярную цепь полимера на поверхности подложки, при этом повышение разрядного тока в 4-5 раз приводит к увеличению элементного соотношения C/Si не менее чем в 3 раза.

Достоверность и обоснованность полученных результатов

Достоверность полученных результатов обуславливается воспроизводимостью полученных результатов, комплексным подходом к проводимому исследованию и использованием современного оборудования.

Научная новизна

1. Впервые разработана плазмохимическая система для дистанционного осаждения кремнийорганических полимерных покрытий, основанная на использовании тлеющего разряда постоянного тока низкого давления в потоке плазмообразующего газа.

2. Впервые идентифицированы и выявлены типы дистанционно осажденных полимерных кремнийорганических покрытий, образующихся при активации гексаметилдисилаксана в тлеющем разряда постоянного тока в потоке газа.

3. Впервые получены кремнийорганические полимерные покрытия с высоким содержанием органической матрицы с использованием в качестве мономера гексаметилдисилоксан.

4. Предложена методика оценки удельного энерговклада в тлеющем разряде постоянного тока.

Практическая значимость

1. Кремнийорганические полимерные покрытия, синтезированные в разработанной плазмохимической системе, имеют потенциальное применение в различных сферах человеческой деятельности

2. Макроскопически выявленные режимы работы плазмохимической системы помогут масштабировать осаждение кремнийорганических полимерных покрытий от лабораторных условий до технологического процесса.

3. Разработанная плазмохимическая система может использоваться в качестве инструмента для модификации поверхности материалов различной природы.

Апробация результатов работы

Результаты работы докладывались и обсуждались на следующих международных конференциях:

1. 7-й и 8-й Международный конгресс «Потоки энергии и радиационные эффекты» (7th, 8th International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects, EFRE 2020 (14 – 26 сентября, 2020 г.); EFRE 2022 (2 – 8 октября, 2022 г.)), Томск, Россия;

2. XIX и XX Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук», ПРФН-2022

(Томск, Россия, 26–29 апреля 2022 г.), ПРФН-2023 (Томск, Россия, 25–28 апреля 2023 г.)

3. XIII Международная научно-техническая конференция «Низкотемпературная плазма в процессах нанесения функциональных покрытий», Казань, Россия, 2-4 ноября 2021.

Личный вклад аспиранта

Представленные в работе результаты получены лично автором, а также при совместной работе с В.О. Нехорошевым, И.А. Курзиной и А.В. Батраковым. Разработка плазмохимической системы осуществлялась совместно с А.Г. Падеем, С.А. Поповым и К.В. Карликом. Постановка задач исследования осуществлялась с научным руководителем И.А. Курзиной и научным консультантом А.В. Батраковым при участии автора работы.

Основное содержание работы

1. Экспериментальная плазмохимическая система

В ходе работы была разработана плазмохимическая система для дистанционного осаждения полимерных покрытий, состоящая из пяти основных блоков – вакуумная камера, плазмохимический реактор, источник питания разряда, блок подачи газов, столик-подложкодержатель. На рисунке 1 представлена принципиальная схема системы.

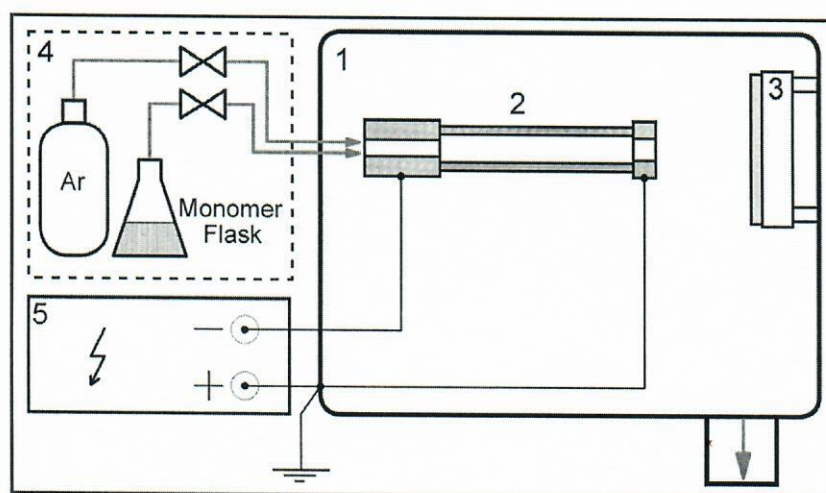


Рисунок 1 – Принципиальная схема экспериментальной установки для

дистанционного плазмохимического осаждения полимерных покрытий. 1 – Вакуумная камера; 2 – Блок подачи газов; 3 – Источник питания; 4 – Столик подложкодержатель; 5 – Плазмохимический реактор.

Вакуумная камера (рисунок 1, 1) представляет собой цилиндрический сосуд из нержавеющей стали диаметром 45 см и объемом 70 Л. Камера оснащена двухэтапной системой откачки, включающую в себя форвакуумный насос и турбомолекулярный насос. Для контроля давления в вакуумной камере использовался датчика давления Pfeiffer PKR 261. На боковой поверхности камеры расположены фланцы, предназначенные для подвода газопроводных трубок и кабелей питания.

Блок подачи газов (рисунок 1, 4) представляет собой систему газопроводов, сосудов и массовых расходомеров. Система газопроводов выполнена из полиэтиленовых и силиконовых шлангов со внутренним диаметром 3 мм. Баллон с аргоном через газовый редуктор соединялся с массовым расходомером газа, с помощью которого задавался поток плазмообразующего газа (аргона, 99,998%) и осуществлялся контроль расхода. Сосуд с жидким мономером (гексаметилдисилоксан, 99,5%) напрямую соединялся с массовым расходомером, с помощью которого устанавливался поток паров мономера и осуществлялся контроль расхода.

Для инициации и поддержания разряда использовался высоковольтный источник питания постоянного тока (рисунок 1, 5). Особенностью источника питания является поддержание разряда при пульсирующем токе с коэффициентом пульсации 15%.

Столик-подложкодержатель (рисунок 1, 3), изготовленный из меди, размещался в вакуумной камере напротив торца плазмохимического реактора. Зажимы фиксировали положение подложки на столике-подложкодержателе. В качестве подложек использовались медные диски диаметром 2 см и толщиной 0.1 см и полированные кремниевые пластины $1.5 \times 1.5 \text{ см}^2$ ориентации 100. Расстояние между поверхностью подложки и торцом плазмохимического реактора составляло 15 мм.

Плазмохимический реактор (рисунок 1, 2) состоит из полого катода, полого анода и стеклянной трубки, образующей газоразрядный промежуток. Активный объем реактора составляет не более 1 см^3 . Плазмообразующий газ инжектировался в плазмохимический реактор через полый катод и, протекая вдоль плазмохимического реактора, истекал в вакуумную камеру через полый анод. Таким образом, тлеющий разряд в плазмохимическом реакторе поддерживался в потоке аргона, расход которого составлял 230 мг/мин .

В качестве мономера при осаждении кремнийорганических полимерных покрытий использовался гексаметилдисилоксан (ГМДСО) чистотой $99,5\%$. Рассматривалось два подхода к активации ГМДСО – первый подход заключался во взаимодействии гексаметилдисилоксана с плазмой положительного столба тлеющего разряда, второй подход заключался в последовательном взаимодействии гексаметилдисилоксана сначала с плазмой прикатодных слоев, затем с плазмой положительного столба тлеющего разряда. Для каждого подхода был проведен ряд экспериментов по дистанционному осаждению кремнийорганических покрытий при различных режимах работы системы. Режимы работы плазмохимической системы определялись током разряда и расходом ГМДСО. Ток разряда варьировался в диапазоне от 6 до 60 мА , расход мономера варьировался в диапазоне от 1 до 10 мг/мин .

На рисунке 2 представлена схема подачи паров гексаметилдисилоксана в плазмохимический реактор через боковой ввод реактора непосредственно в положительный столб тлеющего разряда, поддерживаемого в потоке аргона.

При инъекции ГМДСО непосредственно в плазму положительного столба тлеющего разряда, газодинамический режим был подобран так, что поток паров мономера был втекающим в поток аргона. При этом достигалась скорость потока аргона достаточная для препятствия диффузии молекул ГМДСО в сторону катода. Таким образом, процессы активации протекали только в сегменте положительного столба.

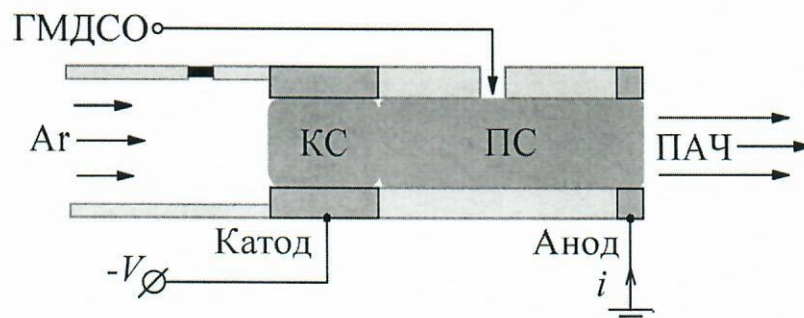


Рисунок 2. – Схематическое изображение способа подачи ГМДСО в плазмохимический реактор через боковой ввод. ОПС – область предварительного смешивания; КС – прикатодные слои тлеющего разряда; ПС – положительный столб тлеющего разряда; ПАЧ – поток активированных частиц.

Ввиду особенностей структуры и свойств плазмы положительного столба разряда (концентрации и распределения заряженных частиц по энергиям) [9], передача энергии из плазмы молекулам мономера происходит преимущественно при взаимодействии с частицами одного рода – электронами.

Подход, при котором молекулы ГМДСО активировались сначала в плазме прикатодных слоев, а затем в положительном столбе разряда схематически представлен на рисунке 3.

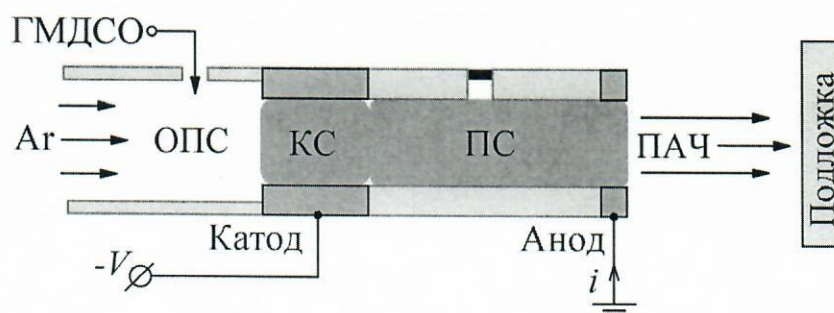


Рисунок 3. – Схематическое изображение способа подачи ГМДСО в плазмохимический реактор через полый катод. ОПС – область предварительного смешивания; КС – прикатодные слои тлеющего разряда; ПС – положительный столб тлеющего разряда; ПАЧ – поток активированных частиц.

Пары ГМДСО, предварительно смешиваясь с аргоном, инжектировались в плазму через полый катод. При таком подходе молекулы мономера в первую очередь получают энергию в прикатодных слоях разряда. Характерная особенность прикатодных слоев заключается в том, что там присутствуют

высокоэнергетические ионы, при этом электроны набирают энергию [9]. Таким образом, на первой стадии активации передача энергии молекулам мономера происходит при взаимодействии с заряженными частицами обоих сортов – электронами и ионами. На второй стадии энергообмен происходит в области положительного столба разряда в потоке газа, где взаимодействие молекул происходит преимущественно с электронами. Особенность второй ступени заключается в том, что положительный столб поддерживается уже не в потоке смеси мономер/аргон, а в сложной многокомпонентной композиции из аргона, продуктов плазмохимических реакций, образовавшихся в первой ступени, и молекул ГМДСО. Таким образом, активация осуществляется последовательно в двух областях с существенно различающимися условиями и параметрами плазмы.

2. Химическое строение полимерных кремнийорганических покрытий

Для оценки элементного содержания, а также для исследования химического окружения атомов на поверхности, использовалась рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС). Количественный анализ проводился с использованием факторов относительной чувствительности. Анализ химического окружения проводился путем деконволюции спектров высокого разрешения. В регионе РФЭ спектра, соответствующему уровню Si 2p, принималось во внимание наличие пяти элементарных компонентов, соответствующих кремнию, связанному химически с 1 (M), 2 (D), 3 (T) или 4 (Q) атомами кислорода и кремнию не связанному химически с атомами кислорода (S). В регионе РФЭ спектра, соответствующему уровню C 1s, принималось во внимание наличие трех элементарных компонентов: C₁ – углерод, находящийся в sp³ гибридизации и химически связанный с атомами кремния, углерода и водорода, C₂ – углерод, химически связанный с одним атомом кислорода посредством одинарной связи, C₃ – углерода, химически связанный либо с двумя атомами углерода посредством одинарной химической связи, либо углерод, связанный с одним атомом кислорода посредством карбонильной связи.

В свою очередь инфракрасная спектроскопия (ИКС) использовалась для анализа химического строения полимерных покрытий в объеме, что позволяло идентифицировать функциональные группы и сделать вывод о строении макромолекулярных цепей.

Было установлено, что в зависимости от подхода и условий активации ГМДСО образуются шесть типов кремнийорганических полимерных покрытий.

На рисунке 4 представлены результаты анализа образца, соответствующему первому типу кремнийорганического полимерного покрытия.

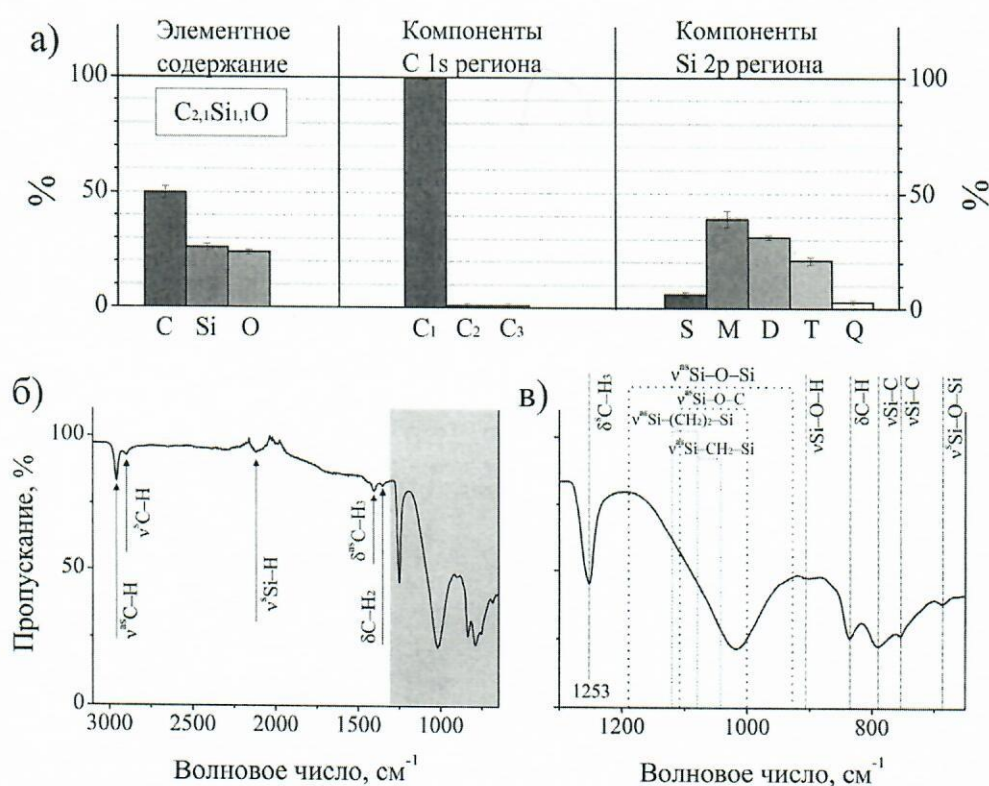


Рисунок 4. – Результаты анализа химического строения первого типа полимерного покрытия; а – гистограммы элементного содержания и результатов разложения C 1s и Si 2p регионов РФЭ спектров по элементарным компонентам; б – инфракрасный спектр покрытия; в – область 1300-650 см⁻¹ инфракрасного спектра.

Путем интерпретации инфракрасных и рентгенофотоэлектронных спектров было установлено, что полимер состоит преимущественно из полисилоксановых звеньев, при этом макромолекулы не имеют регулярной структуры и представляют собой сложные сети из разветвлений и больших циклических силоксановых

($[\text{Si-O}]_n, n > 4$) фрагментов. Атомы углерода в таких покрытиях представлены метильными концевыми группами и алифатическими $-\text{CH}_2-$ фрагментами (элементарный компонент C_1 региона $\text{C } 1s$) и не связываются химически с атомами кислорода (элементарные компоненты C_2 и C_3 региона $\text{C } 1s$). Звенья макромолекулярной цепи состоят из монофункционального кремния, R_3SiO , (элементарный компонент M региона $\text{Si } 2p$) и дифункционального кремния, R_2SiO_2 (элементарный компонент D региона $\text{Si } 2p$), тогда как трифункциональный, RSiO_3 , (элементарный компонент T региона $\text{Si } 2p$) и четырехфункциональный кремний, SiO_4 , (элементарный компонент Q региона $\text{Si } 2p$) являются центрами разветвлений.

Результаты анализа второго типа полимерного покрытия представлены на рисунке 5.

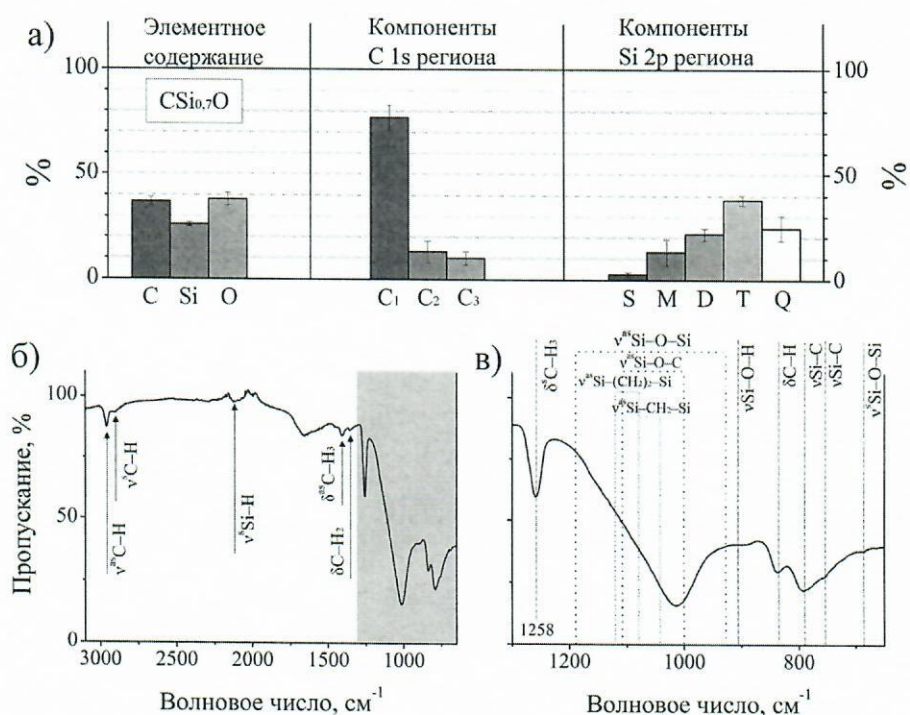


Рисунок 5. – Результаты анализа химического строения второго типа полимерного покрытия; а – гистограммы элементного содержания и результатов разложения $\text{C } 1s$ и $\text{Si } 2p$ регионов РФЭ спектров по элементарным компонентам; б – инфракрасный спектр покрытия; в – область 1300-650 cm^{-1} инфракрасного спектра.

Второй тип полимерных кремнийорганических покрытий не имеет регулярной структуры и состоит преимущественно из полисилоксановых звеньев,

с включением силесквioxановых структурных фрагментов, образующие лестнично-подобные участки в полимерной цепи. Для таких полимеров характерно наличие окисленного углерода (элементарные компоненты C₂ и C₃ региона C 1s) в составе алкокси групп или оксиметиленовых звеньев, однако преимущественно атомы углерода находятся в составе метильных групп и алифатических –CH₂– фрагментов цепи. Также для таких полимеров характерно то, что поверхность находится в более окисленном состоянии, чем объем материала. Звенья макромолекулярной цепи состоят из монофункционального, дифункционального и трифункционального кремния. При этом трифункциональный кремний включен как в лестнично-подобные силесквioxановые структуры, так и является центрами разветвлений совместно с четырехфункциональным кремнием.

Результаты анализа полимерного покрытия третьего типа приведены на рисунке 6.

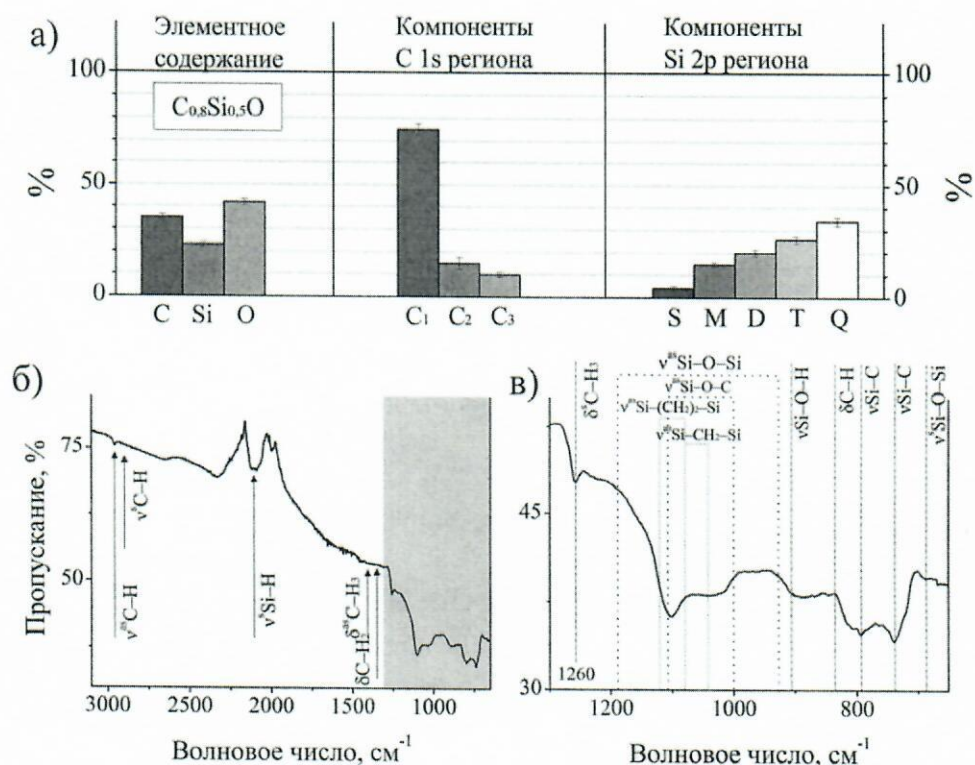


Рисунок 6. – Результаты анализа химического строения образца третьего типа полимерного покрытия; а – гистограммы элементного содержания и результатов разложения C 1s и Si 2p регионов РФЭ спектров по элементарным компонентам; б – инфракрасный спектр покрытия; в – область 1300-650 см⁻¹ инфракрасного спектра.

В этом случае макромолекулярные цепи состоят из непоследовательной комбинации полисилоксановых и полисилсесквиоксановых звеньев. Трифункциональный и четырехфункциональный кремний образуют силсесквиоксановые клетки – каркасные участки цепи, тогда как дифункциональные кремниевые единицы соединяют плотносшитые силсесквиоксановые фрагменты. При этом на поверхности полимерного покрытия кремний находится в более окисленном состоянии чем, в объеме. Также для поверхности покрытия характерно содержание функциональных алкокси-групп.

Результаты анализа четвертого типа полимерного покрытия представлены на рисунке 7.

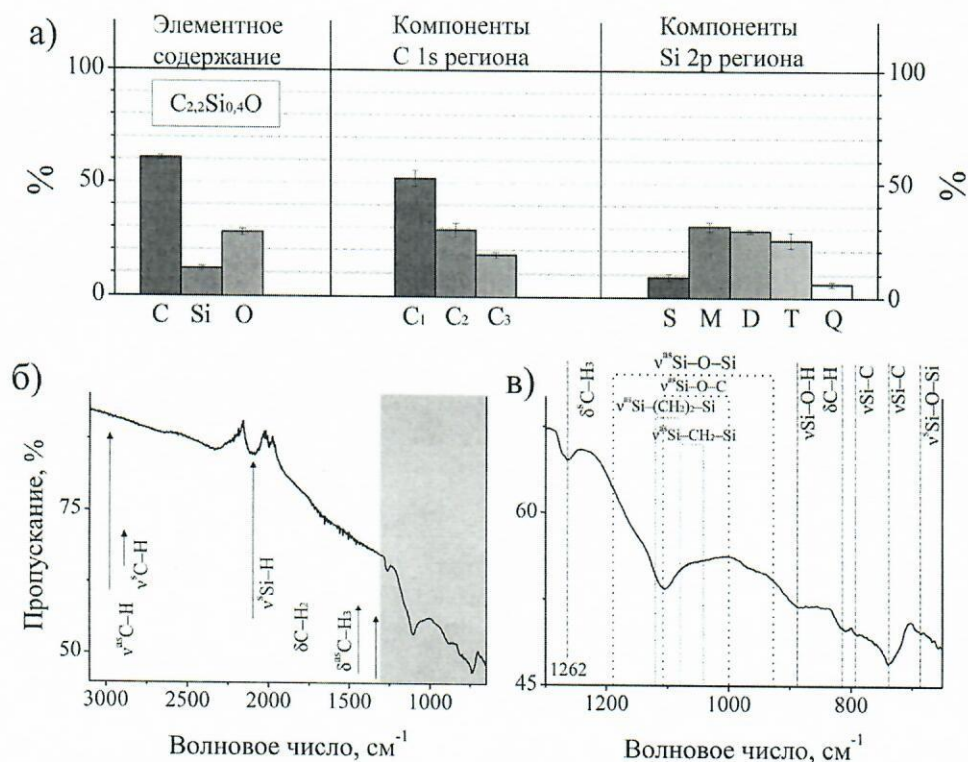


Рисунок 7. – Результаты анализа химического строения образца четвертого типа полимерного покрытия; а – гистограммы элементного содержания и результатов разложения C 1s и Si 2p регионов РФЭ спектров по элементарным компонентам; б – инфракрасный спектр покрытия; в – область 1300-650 см⁻¹ инфракрасного спектра.

Макромолекулы полимера четвертого типа состоят из полисилсесквиоксановых клеток, сшитых между собой алифатическими и

оксиалифатическими звеньями. При этом на поверхности кремний находится в менее окисленном состоянии, чем в объеме. Также для таких покрытий характерно то, что до половины атомов углерода могут находиться в окисленном состоянии.

На рисунке 8 представлены результаты анализа образца, соответствующему пятому типу кремнийорганического полимерного покрытия.

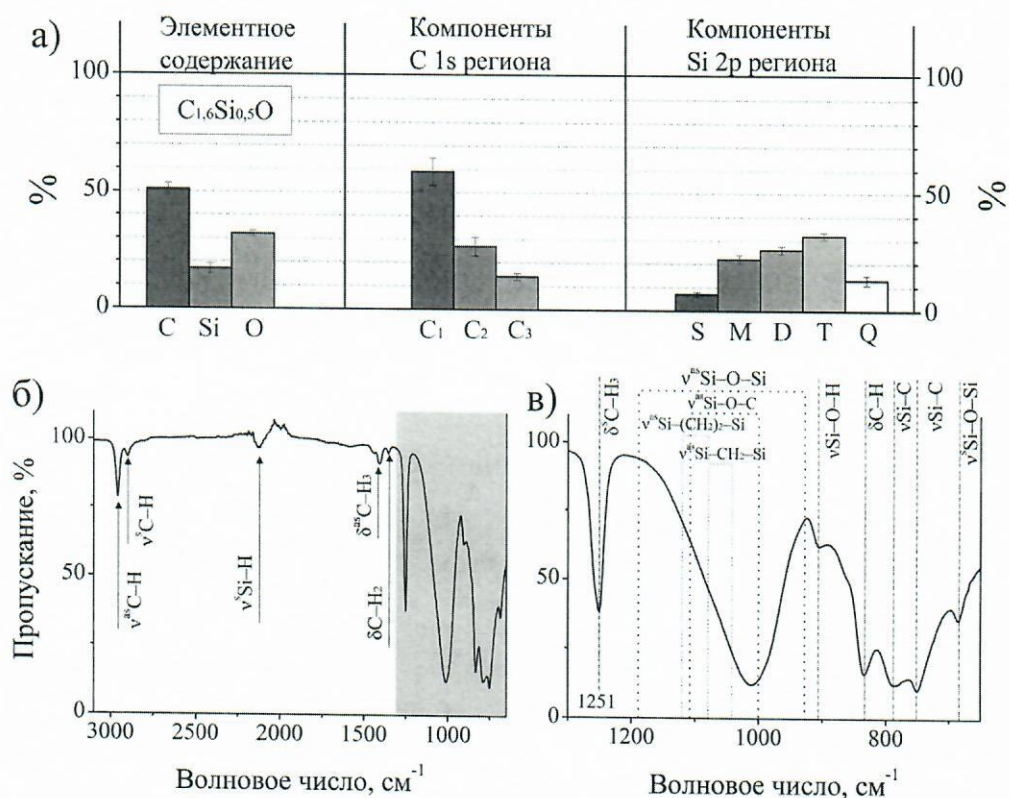


Рисунок 8. – Результаты анализа химического строения образца пятого типа полимерного покрытия; а – гистограммы элементного содержания и результатов разложения C 1s и Si 2p регионов РФЭ спектров по элементарным компонентам; б – инфракрасный спектр покрытия; в – область 1300-650 см⁻¹ инфракрасного спектра

В этом случае макромолекулярная структура представляет собой нерегулярные полисилоксановые цепи, соединенные в сети из разветвлений и больших циклических силоксановых фрагментов, как и в случае первого типа полимерного покрытия. Однако отличается от него тем, что в объеме

полисилоксановые цепи разбавлены алифатическими и оксиалифатическими сшивками, тогда как на поверхности присутствуют алкокси-группы.

Шестой тип полимерного покрытия (результаты анализа представлены на рисунке 9) характерен тем, что является сополимером, состоящий из органической и кремнийорганической матрицы, о чем свидетельствует высокое соотношение C/Si, составляющее 9,7.

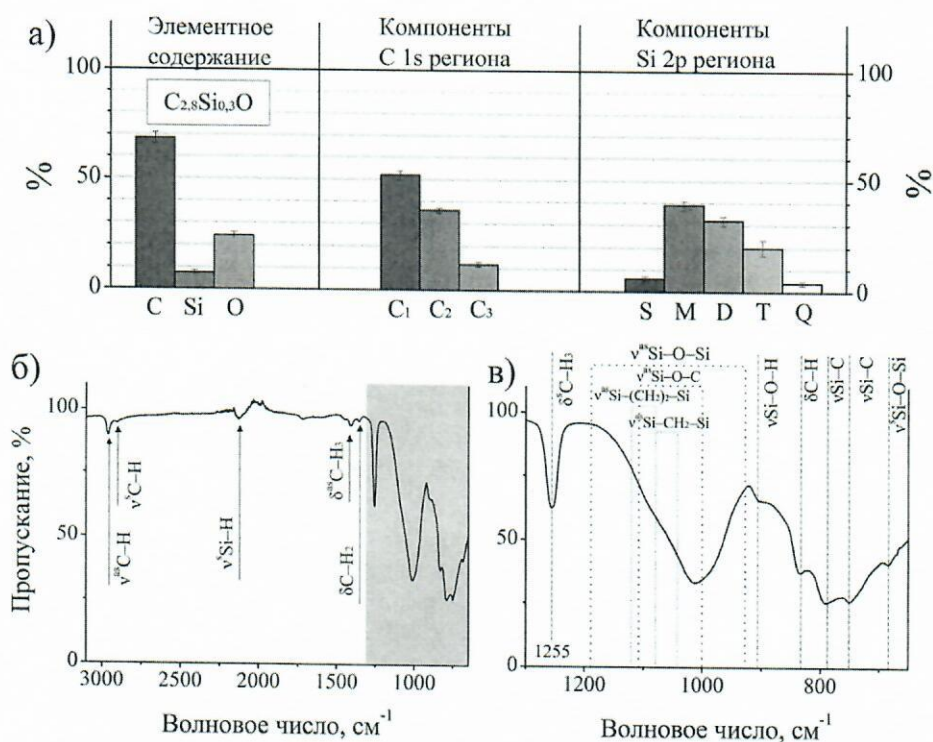


Рисунок 9. – Результаты анализа химического строения образца шестого типа полимерного покрытия; а – гистограммы элементного содержания и результатов разложения C 1s и Si 2p регионов РФЭ спектров по элементарным компонентам; б – инфракрасный спектр покрытия; в – область 1300-650 см⁻¹ инфракрасного спектра

Многокомпонентные макромолекулярные цепи являются разветвленными и состоят из силоксановых звеньев, образованных дифункциональным и монофункциональным кремнием, включений трифункционального кремния, являющихся центрами разветвления, алифатических звеньев, образованные -CH₂-структурами, и оксиалифатических звеньев, образованными структурами O-CH₂-

О. Кроме того, на поверхности полимерного покрытия присутствует высокое содержание алкокси-групп.

В ходе исследования было выявлено, что также существуют полимерные покрытия, являющиеся промежуточным между двумя видами покрытий.

3. *Влияние условий плазмохимической активации гексаметилдисилоксана на массовое преобразование мономера в дистанционно осажденный полимер*

Для характеристики режимов работы плазмохимической системы была предложена методика оценки удельного энерговклада. Удельный энерговклад представляет собой среднее количество энергии, затраченное на активацию одной молекулы мономера. Методика оценки удельного энерговклада заключается в следующем. При введении в разряд в поток аргона молекулярной примеси наблюдалось приращение напряжения горения разряда. Таким образом, мощность для поддержания разряда в потоке аргона была всегда ниже, чем для смеси аргон/ГМДСО. Так как мономер в системе является молекулярной примесью, предполагается, что дополнительная мощность рассеивается на взаимодействие плазмы с мономером. Следовательно, удельный энерговклад в эВ/молекулу, ε , можно оценить исходя из выражения

$$\varepsilon = \frac{i(V^* - V)}{F_M} \left(\frac{M}{N_A} \right) = \frac{\Delta W}{F_M} \left(\frac{M}{N_A} \right),$$

где i – ток разряда, V^* – напряжение горения разряда в потоке аргона присутствии молекулярной примеси, V – напряжение горения разряда в потоке аргона, ΔW – приращение мощности разряда, F_M – массовый расход ГМДСО, M – молярная масса ГМДСО, N_A – постоянная Авогадро.

Стоит принимать во внимание, что при использовании такой методики оценки удельного энерговклада не учитывается отток энергии на нагрев газа, стенок реактора и электродов, излучение и вклад реакций с обратной передачей энергии от молекулы к атомам аргона. Таким образом, предлагаемая методика может давать завышенную оценку.

Для осаждения полимерного покрытия необходимо протекание трех последовательных процессов – активация, массоперенос активированных части и

плазменная полимеризация. Совокупность эффективности протекания этих процессов определяет массовое преобразование мономера в полимер. Исходя из закона сохранения массы, было получено выражение

$$m_{\text{п}} = \gamma_{\text{акт}} \gamma_{\text{тр}} \gamma_{\text{пп}} m_{\text{м}} = \gamma m_{\text{м}},$$

где $m_{\text{п}}$ – масса образовавшегося на подложке полимера; $m_{\text{м}}$ – масса поступившего мономера в реактор за время осаждения; $\gamma_{\text{акт}}$ – коэффициент активации, отображающий степень превращения молекул мономера в активированные частицы и характеризующийся условиями активации, т.е. удельным энерго вкладом; $\gamma_{\text{тр}}$ – транспортный коэффициент, характеризующий систему с точки зрения эффективности массопереноса активированных частиц к поверхности; $\gamma_{\text{пп}}$ – коэффициент плазменной полимеризации, характеризующий эффективность протекания гомогенных и гетерогенных процессов плазменной полимеризации; γ – относительный массовый коэффициент, который является комплексной характеристикой плазмохимической системы и фактически отражает способность системы активировать молекулы мономера, осуществить массоперенос активированных частиц и реализовывать реакции полимеризации в процессе осаждения. Таким образом, относительный массовый коэффициент, γ , является количественной мерой массового преобразования мономера в полимер. Так как плазмохимическая система предполагает дистанционное осаждение полимерного покрытия на подложку использовался относительный массовый коэффициент соответствующий преобразованию мономера в полимер на подложке $\gamma_{\text{с}}$.

При инъекции ГМДСО в плазму положительного столба разряда приращение напряжения составляет всего около 5%, что может привести к значительной ошибке при расчете удельного энерго вклада. Поэтому, чтобы повысить точность в данном случае, было предложено посредством зондовых измерений оценивать падение напряжения на активном сегменте положительного столба.

На рисунке 10 приведена вольт-амперная характеристика сегмента положительного столба в потоке аргона и при введении молекулярной примеси при различной концентрации.

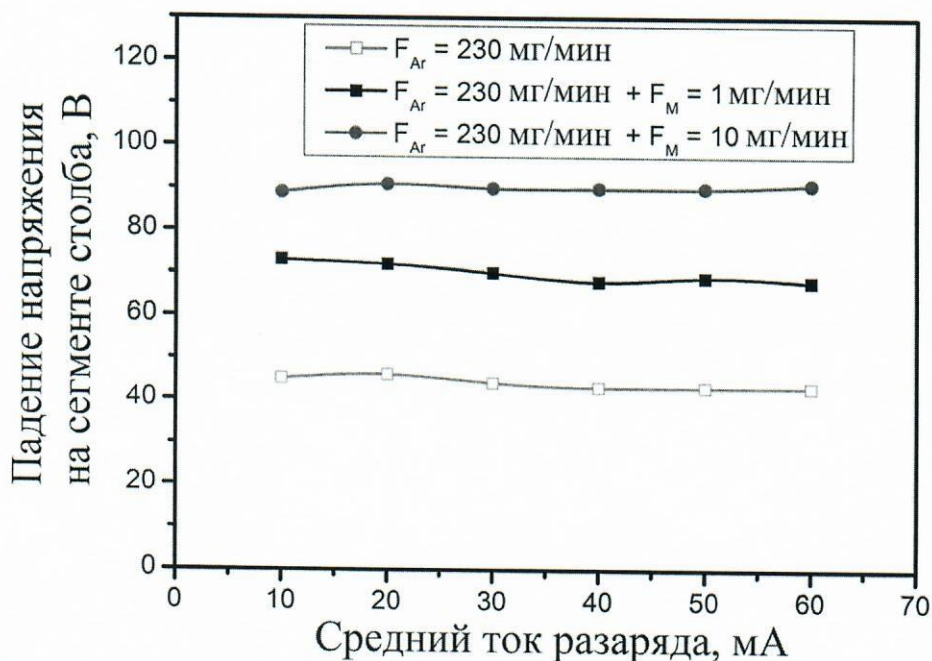


Рисунок 10. Вольт-амперная характеристика сегмента положительного столба в потоке аргона в потоке смеси аргон/ГМДСО

В рассматриваемом диапазоне средних токов разряда падение напряжения на сегменте положительного столба практически не зависит от тока разряда. Падение напряжения на сегменте положительного столба в чистом аргоне равно $V \approx 45$ В. Инжекция ГМДСО в положительный столб разряда приводит к приращению напряжения горения разряда на 25 В при расходе мономера $F_M = 1$ мг/мин и на 45 В при расходе мономера $F_M = 10$ мг/мин.

На рисунке 11 представлены экспериментальные значения относительного массового коэффициента для подложки при активации ГМДСО в плазме положительного столба тлеющего разряда в зависимости от удельного энерговклада.

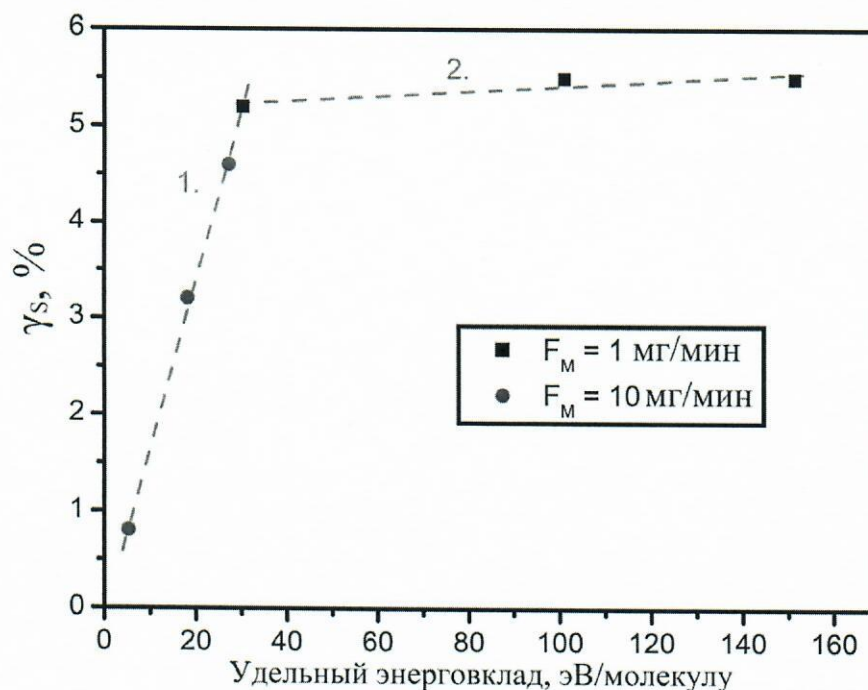


Рисунок 11. Относительные массовые коэффициенты, полученные при соответствующем значении удельной энергии в случае инъекции HMDSO в положительный столб.

Первая область графика аппроксимируется прямой линией 1, в этом случае наблюдается увеличение относительного массового коэффициента с 0,8 до 5,2 % при увеличении удельной энергии. Прирост γ_s составляет около 0,2 % при увеличении удельной энергии на 1 эВ/молекулу. По мере роста энерговклада наблюдается переход во вторую область графика. Вторая область графика аппроксимируется прямой линией 2; здесь значение коэффициента относительной массы незначительно изменяется с увеличением удельной энергии и составляет $5,3 \pm 0,2$ %. Таким образом, наблюдается энергетический порог плазмохимической активации, величина которого, судя по пересечению линейных функций, составляет 30 эВ/молекулу.

На рисунке 12 представлены экспериментальные значения относительного массового коэффициента для подложки при последовательной активации ГМДСО в тлеющем разряде в зависимости от удельного энерговклада.

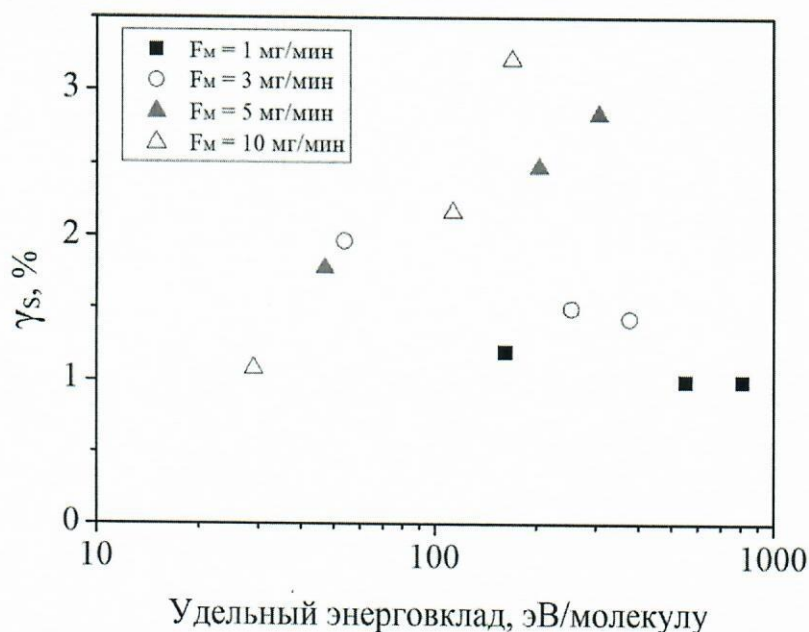


Рисунок 12. – зависимость относительного массового коэффициента от удельного энерговклада при последовательной активации ГМДСО.

Как видно из рисунка 6, не наблюдается явной корреляции между массовым преобразованием мономера в полимер на подложку и удельным энерговкладом в случае последовательной активации. Максимальное преобразование мономера в полимер на подложку достигает 3,2%.

В этом случае помимо процессов плазмохимической активации на массовое преобразование мономера в полимер на подложку значительно влияют процессы, протекающие в прикатодных слоях разряда. Помимо плазмохимической активации, в прикатодных слоях разряда протекают такие процессы как катодная полимеризация (формирование диэлектрической пленки на поверхности катода) и катодное распыление (ионно-индуцированное распыление фрагментов полимера обратно в газовую фазу).

В таблице 1 приведены результаты эксперимента, целью которого было оценить массовое преобразование мономера в полимер в различных составных частях плазмохимического реактора. В этом случае для измерения массы полимерного покрытия на катоде, в полость катода вводилась трубка, свернутая из медной фольги. Удельный энерговклад в этом случае составлял 180 эВ/молекулу, ток разряда 45 мА, расход ГМДСО 10 мг/мин.

Таблица 1. – Значения относительных массовых коэффициентов на катоде γ_C , подложке γ_S и стеклянной трубке γ_R плазмохимического реактора и при отношении значения к поверхности катода S_C , подложки S_S и стеклянной трубке S_R .

$\gamma_C, \%$	$\gamma_S, \%$	$\gamma_R, \%$
$11.46 \pm 0,8$	$3.74 \pm 0,6$	$17.83 \pm 1,2$
$\gamma_C/S_C, \text{мм}^{-2}$	$\gamma_S/S_S, \text{мм}^{-2}$	$\gamma_R/S_R, \text{мм}^{-2}$
7×10^{-4}	1×10^{-4}	3×10^{-4}

Как можно заметить, несмотря на действие потока газа, активированные в плазме прикатодных слоев тлеющего разряда частицы имеют высокую вероятность вступить в реакции полимеризации на поверхности катода и на стенках реактора. При этом, несмотря на ионную бомбардировку полимерной пленке на катоде, наиболее вероятным случаем является осаждение на катод. В результате катодной полимеризации поток активированных на подложку частиц существенно обедняется.

Для оценки интенсивности процессов катодного осаждения был предложен параметр N_e/N_M , который определяется как отношение числа электронов или ионов, проходящих через разряд за единицу времени, к числу молекул мономера, поступающих в систему за единицу времени:

$$\frac{N_e}{N_M} = \frac{i}{q} \left(\frac{M}{F_M N_A} \right)$$

где N_e - количество заряженных частиц (электроны для положительного столба и прианодной области; положительные ионы для прикатодных слоев тлеющего разряда), N_M - количество молекул мономера, i - ток разряда, q - элементарный заряд, F_M - массовый расход мономера, M - молярная масса мономера, N_A - постоянная Авогадро.

На рисунке 13 представлены экспериментальные данные относительных массовых коэффициентов, полученные при соответствующем соотношении N_e/N_M .

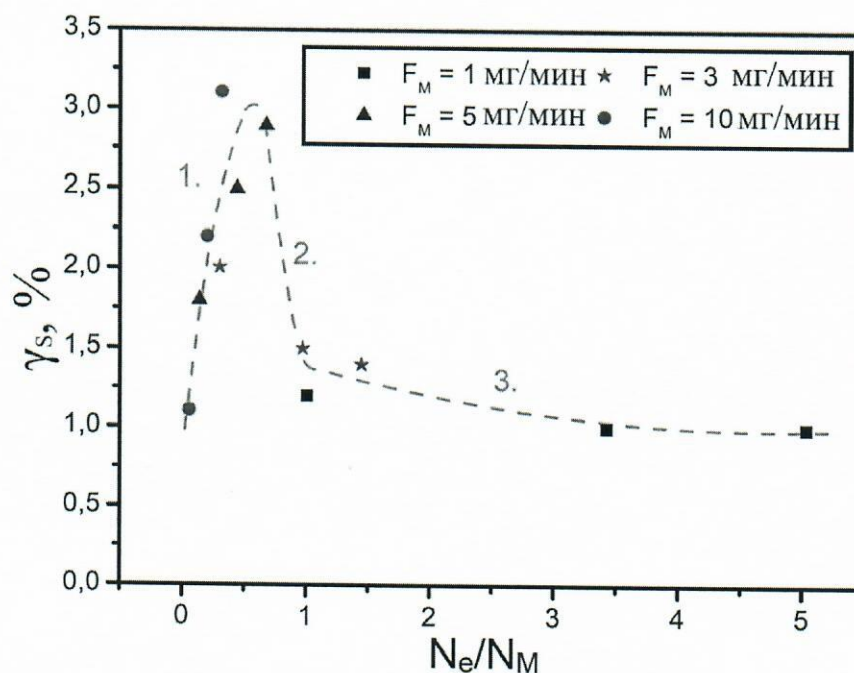


Рисунок 13. Относительные массовые коэффициенты, полученные при соответствующих значениях N_e/N_M . Пунктирными линиями показаны аппроксимации.

Экспериментальные точки описываются аппроксимирующей кривой, которую можно разделить на три части. В случае $N_e/N_M \leq 1$ кривой γ_s растет вместе с увеличением отношения N_e/N_M . В этом случае наблюдаются самые низкие и самые высокие значения относительного массового коэффициента, а значение N_e/N_M не превышает $2/3$. В этом случае значительная фракция частиц (активированные фрагменты и молекулы ГМДСО, не участвовавшие в активации в прикатодных слоях), покидает область катодного падения. При $N_e/N_M \geq 1$ значительная доля молекул активируется и осаждается на поверхности катода и стенках реактора, в результате наблюдаемый относительный массовый коэффициент на поверхности подложки резко уменьшается.

4. Влияние условий активации на химическое строение полимерных покрытий

При активации ГМДСО в плазме положительного столба химическое строение кремнийорганических полимерных покрытий напрямую определяется удельным энергоскладом, что продемонстрировано на рисунке 14.

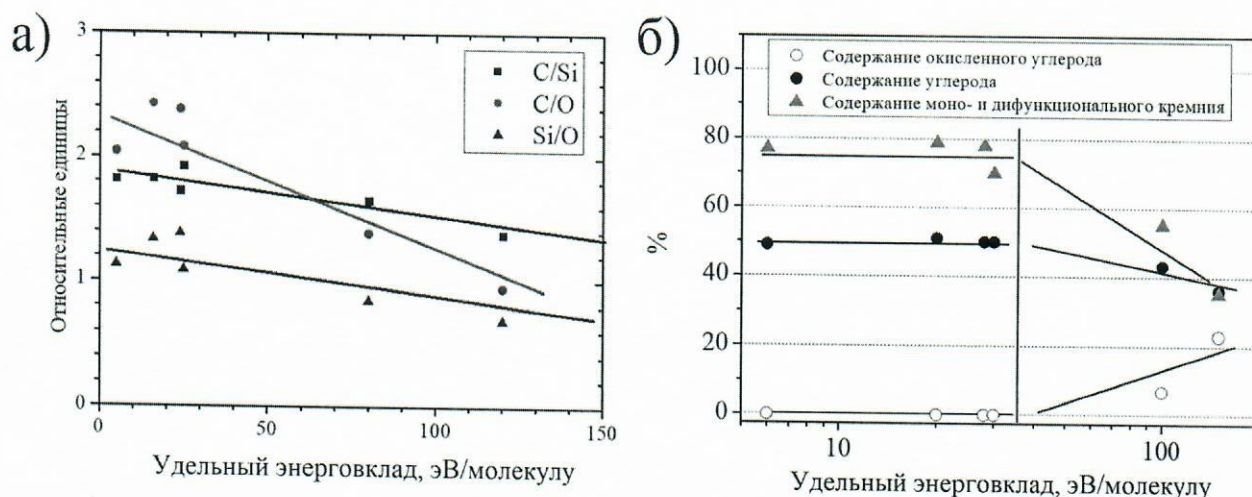


Рисунок 14. – Элементные соотношения (а) и содержание углерода, окисленного углерода и моно- и дифункционального кремния (б) на поверхности полимерных покрытий, осажденных при активации ГМДСО в плазме положительного столба

Кроме того, заметно, что значительное изменение химического строения происходит после достижения порога, который имеет ту же величину как и в случае массового преобразовании мономера в полимер.

Исходя химического строения полимеров, до достижения порога преобладающими пленкообразующими частицами являются бирадикалы вида $(\text{CH}_3)_2\text{Si}\cdot\text{O}\cdot$, образующиеся путем диссоциации связей Si–O и C–Si, и $\cdot\text{CH}_2(\text{CH}_3)_2\text{SiO}\cdot$, образующиеся путем диссоциации связей Si–O и C–H. После достижения порога повышается вероятность элиминирования дополнительных метильных групп, что приводит к образованию третичного радикала вида $(\text{CH}_3)\text{Si}\cdot\cdot\text{O}\cdot$ и четверичного радикала вида $\text{Si}\cdot\cdot\cdot\text{O}\cdot$.

При активации ГМДСО сначала в плазме прикатодных слоев, а затем в плазме положительного столба тлеющего разряда химическое строение кремнийорганических полимерных покрытий, помимо энерговклада определяется распылением фрагментов пленки, осажденной на катод, в результате ионной бомбардировки. На рисунке 15 приведены элементные соотношения на поверхности полимерных покрытий, синтезированных при различном токе разряда.

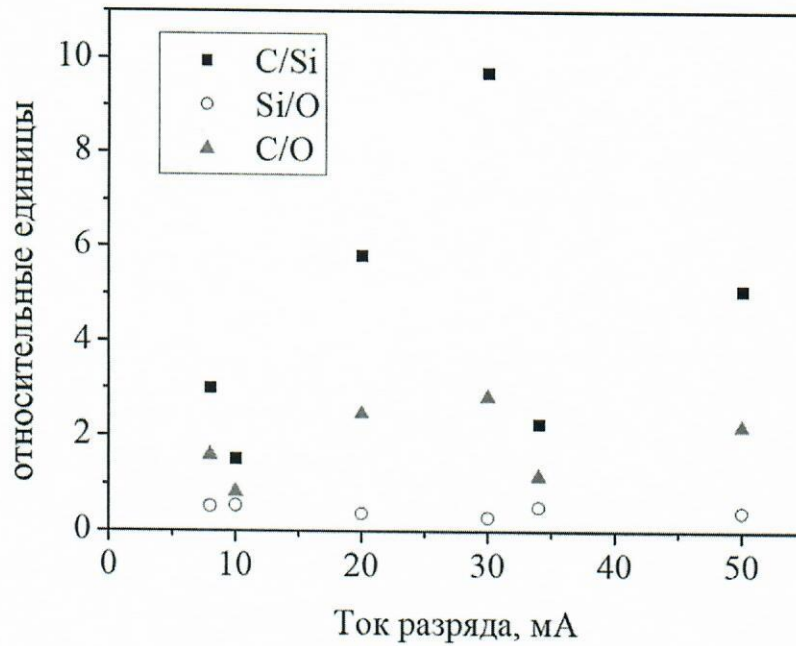


Рисунок 15. – элементные соотношения на поверхности полимерных покрытий, полученных при активации ГМДСО в прикатодных слоях разряда и в области положительного столба

Так как при ионной бомбардировке полидиметилсилоксана происходит элиминирование метильных групп [11], исходя из полученных экспериментальных данных можно заключить, что увеличение тока разряда способствует увеличению распыления кремнийорганического покрытия с поверхности катода. Причем в случае распыления катодной пленки образуются углеводородные активированные частицы, которые встраиваются на поверхность полимера на подложке, тогда как кремнийсодержащие частицы остаются на поверхности катода. В совокупности это приводит к тому, что в полимере увеличивается количество органической матрицы.

Основные выводы по научной работе

1. Разработана плазмохимическая система, позволяющая дистанционно осаждать кремнийорганические полимерные покрытия на медные и кремниевые подложки и состоящая из реактора объемом 1 см³, который представляет собой газоразрядную систему из двух коаксиально расположенных полых электродов и стеклянной трубки, образующей активный объем; вакуумной камеры объемом 70 Л; источника питания позволяющего поддерживать в системе разряд типа

тлеющего при среднем токе разряда 5-60 мА; блока подачи плазмообразующего газа (с возможностью установления расхода аргона от 9 до 430 см³/мин) и паров мономера ГМДСО (с возможностью установления расхода гексаметилдисилоксана 0,13 до 7 см³/мин); столика-подложкодержателя

2. Предложен метод оценки удельного энерговклада, в тлеющем разряде постоянного тока, основанный на приращении мощности разряда при добавлении молекулярной примеси исходного вещества в тлеющий разряд в потоке аргона

3. При активации гексаметилдисилоксана в плазме положительного столба тлеющего разряда, поддерживающегося в потоке аргона, массовое преобразование мономера в полимер на подложку достигает 5,5%.

4. При последовательной активации гексаметилдисилоксана сначала в плазме прикатодных слоев, а затем в плазме положительного столба тлеющего разряда, поддерживающегося в потоке аргона, массовое преобразование мономера в полимер на подложку достигает 3,5%.

5. Идентифицировано химическое строение кремнийорганических полимерных покрытий, синтезированных с использованием разработанной плазмохимической системы, выявлено 6 основных типов кремнийорганических полимерных покрытий с различным содержанием силоксановых, силсесквиоксановых, алифатических и оксиалифатических звеньев

Публикации автора по теме работы

1. Characterization of hexamethyldisiloxane plasma polymerization in a DC glow discharge in an argon flow / D. A. Zuza, V. O. Nekhoroshev, A. V. Batrakov [и др.] // *Vacuum*. – 2023. – Т. 207, № 4. – С. 111690

2. Plasma-Assisted Deposition of Dielectric Conformal Coating Using Hexamethyldisiloxane as Precursor / D. A. Zuza, A. V. Batrakov, V. O. Nekhoroshev [и др.] // В сборнике: 2020 7th International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects (EFRE). – 2020. – С. 1132-1135.

3. Зуза, Д.А. Комплексное исследование кремнийорганического покрытия, получаемого с помощью разряда в потоке аргона / Д.А. Зуза, В. О. Нехорошев // Сборник статей XIII Международной научно-технической

конференции (Казань, 2–4 ноября 2021 г.). – Казань : Издательство Казанского университета, 2021. – С. 67-70.

4. Зуза, Д. А. Формирование химической структуры покрытий при инъекции гексаметилдисилоксана в различные области плазмы тлеющего разряда / Д. А. Зуза // Сборник научных трудов XIX Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых под редакцией И.А. Курзиной, Г.А. Вороновой. – Т. 2. – Томск: Издательство Томского политехнического университета, 2022. – С. 91-93.

Список цитируемой литературы

1. Теоритическая и прикладная плазмохимия / Л. С. Полак, А. А. Овсянников, Д. И. Словецкий, Ф. Б. Вурзель. – Москва : Наука, 1975. – 305 с.
2. Ясуда, Х. Полимеризация в плазме / Х. Ясуда. – пер. с англ. А. Б. Гильман, А. А. Калачева, под ред. В. К. Потапова. – Москва : Мир, 1988. – 376 с.
3. Friedrich, J. The Plasma Chemistry of Polymer Surfaces / J. Friedrich. – Weinheim : Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA, 2012. – 471 с.
4. Organosilicon films deposited in low-pressure plasma from hexamethyldisiloxane — A review / A.S.M. de Freitas, C.C. Maciel, J.S. Rodrigues [и др.] // Vacuum. – 2021. – Т. 194, № 2. – С. 110556.
5. Nanocomposite coatings based on graphene and siloxane polymers deposited by atmospheric pressure plasma. Application to corrosion protection of steel / A. Anagri, A. Baitukha, C. Debiemme-Chouvy [и др.] // Surf. Coat. Technol.. – 2019. – № 377. – С. 114928.
6. Macgregor, M. Perspective on Plasma Polymers for Applied Biomaterials Nanoengineering and the Recent Rise of Oxazolines / M. Macgregor, K. Vasilev // Mater. – 2019. – Т. 12, № 1. – С. 191.
7. Ahmad, J. Optical and Surface Characterization of Radio Frequency Plasma Polymerized 1-Isopropyl-4-Methyl-1,4-Cyclohexadiene / J. Ahmad, K. Bazaka, M.V. Jacob // Thin Films. Electronics.. – 2014. – Т. 3, № 2. – С. 266-281.

8. Durability Assessment of a Plasma-Polymerized Coating with Anti-Biofilm Activity against *L. monocytogenes* Subjected to Repeated Sanitization / I. Fraguas, P. Fernández-Gómez, R. Múgica-Vidal [и др.] // *Foods*. – 2021. – Т. 10, № 11. – С. 2849.
9. Райзер, Ю. П. Физика газового разряда / Ю. П. Райзер. – 3-е изд. перераб. и доп. – Долгопрудный: Интеллект, 2009. – 736 с.
10. Yu, Q. S. Effects of Cathode and Anode on Deposition of Trimethylsilane in Glow Discharge / Q. S. Yu, H. K. Yasuda // *Plasmas Polym.* – 2002. – Т. 7, № 1. – С. 41-55.
11. Plasma based Ar^+ beam assisted poly(dimethylsiloxane) surface modification / T. G. Vladkova, I. L. Keranov, P. D. Dineff [и др.] // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. – 2005. – Т. 236, № 1-4. – С. 552-562.