

Исследование поверхностных характеристик углеродных плёнок, полученных при помощи НЧ плазматрона атмосферного давления в матричном режиме нанесения

*А.В. Шведов, А.Н. Лямин, В.М. Елинсон, *Ю.Г. Богданова*
Москва, МАИ (НИУ), Волоколамское шоссе, д. 4
**Москва, МГУ имени М.В.Ломоносова, Ленинские горы, д. 1,*
E-mail: seriousash@yandex.ru

В настоящей работе представлены результаты исследования поверхностных характеристик углеродных покрытий, полученных при помощи низкочастотного плазматрона атмосферного давления. Описан процесс матричного режима обработки поверхности подложек. Исследовано влияние технологических параметров осаждения из газовой фазы в матричном режиме на свойства формируемых покрытий. Исследованы контактные углы смачивания полученных покрытий при помощи микроскопа с гониометрической подставкой, а также шероховатость при использовании атомно силовой микроскопии.

Investigation of surface characteristics of carbon coatings, produced by low frequency plasmatron of atmospheric pressure in matrix mode. A.V. Shvedov, A.N. Lyamin, V.M. Elinson, Yu.G. Bogdanova. The surface properties of carbon coatings produced by low frequency plasmatron at atmospheric pressure are studied. The process of the matrix mode of substrate surface treatment is described. The influence of technological parameters of matrix mode CVD of carbon coatings is studied. The contact angle of wetting and the roughness of obtained coatings are investigated by using a microscope with a goniometer stand and an AFM.

В настоящее время, исследования и разработки в области перспективных материалов во многом определяют вектор развития современной науки и техники в различных областях народного хозяйства [1, 2]. Среди подобных материалов особенное внимание уделяется тонким углеродсодержащим плёнкам, свойства которых изменяются в широких пределах в зависимости от используемых методов их формирования [3, 4]. Ионно-плазменные методы осаждения из газовой фазы в вакууме являются одними из наиболее востребованных для создания подобных покрытий, однако в последнее время всё больше внимания уделяется исследованиям и разработкам методов с использованием плазмы атмосферного давления. Благодаря отсутствию необходимости создания и поддержки вакуума, а также простоте управлением процессами, плазма атмосферного давления нашла своё применение для синтеза металлических порошков [5], для осаждения тонких плёнок из газовой фазы [6], обработки текстильных материалов [7] и др.

В вышеупомянутых процессах преимущественно используется низкотемпературная плазма, диэлектрического барьерного разряда (ДБР), который, в силу конструкции электродов [8] позволяет эффективно производить обработку и модификацию поверхности различных изделий по всей площади. Однако, будучи тлеющим газовым разрядом, ДБР подвержен повышенному влиянию окружающей среды на протекающие процессы, а деградация диэлектрических барьеров не позволяет обеспечить как достаточно высокую воспроизводимость результатов, так и возможность прецизионного контроля получаемых результатов обработки. Использование низкочастотных (НЧ) дуговых газовых разрядов и устройств, работающих на их основе (плазматроны), позволяют обеспечить локальное формирование покрытий с заданными параметрами с минимизированным влиянием атмосферы и низкой степенью деструкции термолabile подложек [8].

Для создания покрытия с заданными характеристиками по всей площади обрабатываемого изделия или подложки при помощи НЧ-плазматрона применяется матричный режим обработки. Он представляет собой процесс, при котором для создания развитой поверхности целесообразно производить локальное формирование покрытия с последующим нанесением нового покрытия и фиксированным расстоянием между точками нанесения. Для формирования равномерного и воспроизводимого по свойствам покрытия или процесса травления было принято решение проводить обработку в точках, которые являются вершинами равностороннего треугольника, как показано на рис 1, где a – расстояние между вершинами треугольника.

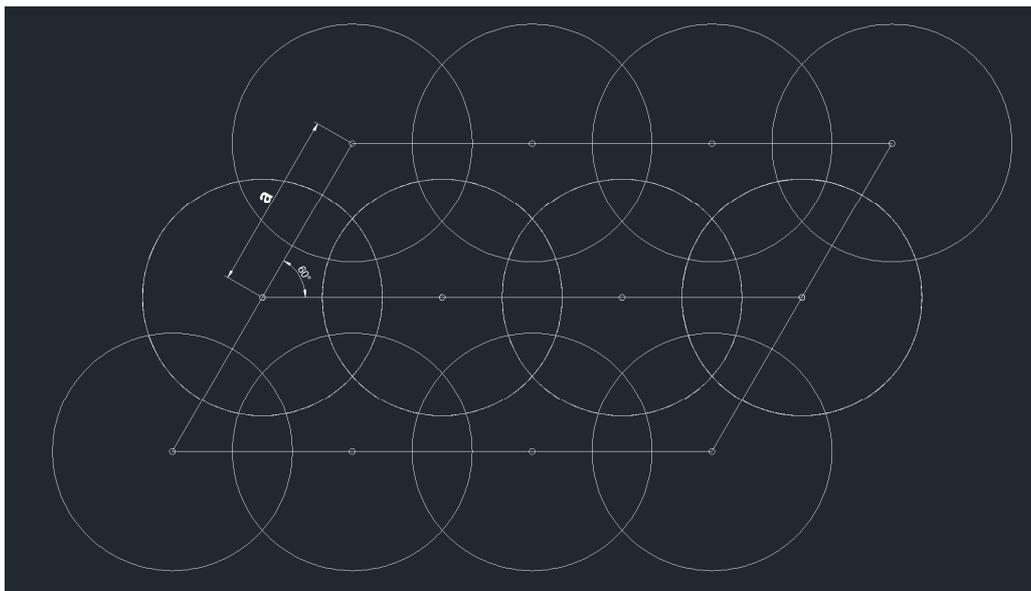


Рис. 1. Схематическое изображение матричного режима обработки.

Этот технологический параметр позволяет масштабировать свойства и характеристики получаемых покрытий или результатов обработки поверхности, вне зависимости от технологических параметров протекания НЧ дугового газового разряда.

Таким образом, целью работы является исследование поверхностных характеристик углеродных плёнок, полученных при помощи НЧ плазматрона атмосферного давления в матричном режиме нанесения.

Для проведения осаждения из газовой фазы углеродных плёнок использовался НЧ плазматрон атмосферного давления (рис. 2). Данный аппарат уже был использован для исследования инактивации различных микроорганизмов при использовании инертных газов [6], где были установлены основные особенности процессов НЧ дугового газового разряда.

Осаждение из газовой фазы обеспечивается подачей смеси из нескольких потоков газов согласно схеме на рис 3.

Формирование покрытий производилось по следующим технологическим параметрам: используемый плазмообразующий/транспортный газ (He или Ar), расстояние плазматрон-подложка (15–24 мм), время нанесения (5–20 с), расстояние между вершинами равностороннего треугольника (3–6 мм). Суммарный поток газов составлял $7,1 \pm 0,1$ л/мин. Частота газового разряда была зафиксирована на значении 105 кГц. Формирование покрытий производилось на подложки из монокристаллического кремния для последующего измерения толщины на микроинтерферометре МИИ-4, и на подложки из полиэтилентерефталата (ПЭТФ). Исследование контактного угла смачивания производилось при помощи микроскопа с

гонометрической подставкой. Исследование рельефа и шероховатости поверхности производилось на установке NTMDTSolverNext.

Полученные углеродные покрытия на подложке из кремния представляли собой однородную тонкую углеродную плёнку с неярко выраженными точками, в которых происходило осаждение из газовой фазы.

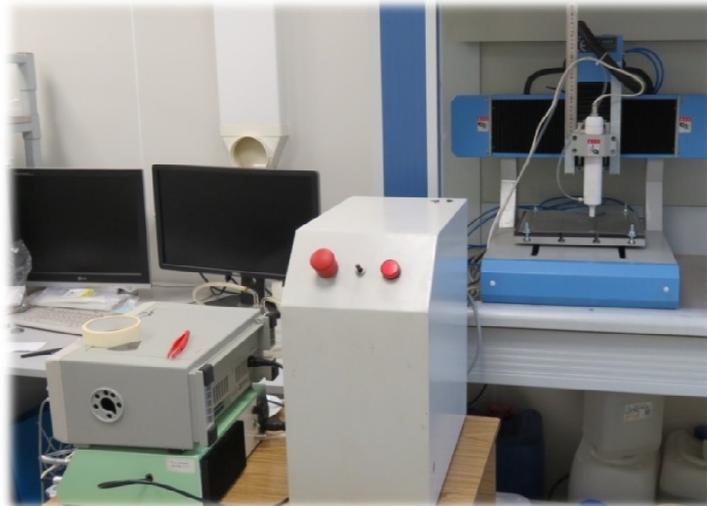


Рис. 2. НЧ-плазматрон атмосферного давления.

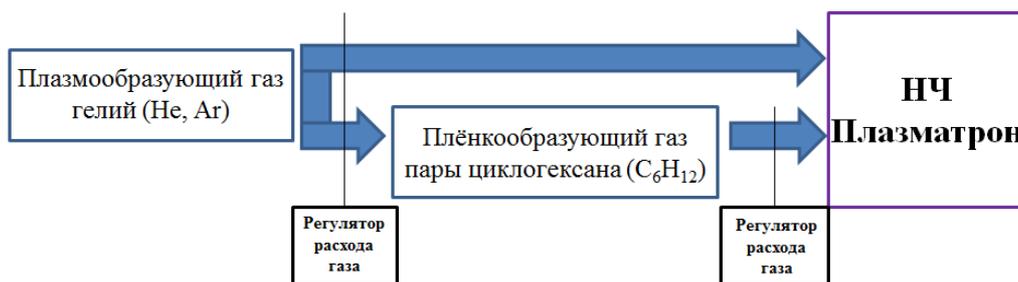


Рис. 3. Схема подключения газового блока.

Стоит отметить, что покрытия, осаждённые на ПЭТФ, были практически не заметны невооружённым глазом, а также на них наблюдалась более однородная тонкая плёнка, что говорит об ином характере роста покрытия. Исследование толщины полученных покрытий проводилось на образцах на кремневой подложке в нескольких точках: в центре покрытия, в точках вершин треугольника и посередине одного из бёдер треугольника. Исследование показало, что скорость роста углеродных покрытий значительно зависит от расстояния плазматрон-подложка и времени нанесения. Это связано с увеличенным энергозатратом в газовой разряд между соплом плазматрона и подложкой, на которую производилось нанесение. Так же это связано с увеличением диффузии частиц газа из плазменной струи в окружающую среду. Было установлено, что использование аргона в качестве плазмообразующего газа позволяет добиться 5-кратного увеличения скорости роста, что, скорее всего, связано с более интенсивной ионизацией газовой смеси (рис. 4).

Исследования контактного угла смачивания производилось на образцах, как из монокристаллического кремния, так и ПЭТФ (рис. 5 и 6).

Полученные результаты свидетельствуют о повышении гидрофильности ПЭТФ, что связано с эффектом травления, который во время процесса осаждения из газовой фазы. Образцы кремния, показанные на графике, демонстрируют незначительное повышение гидрофобности, что особенно заметно на рис 6.

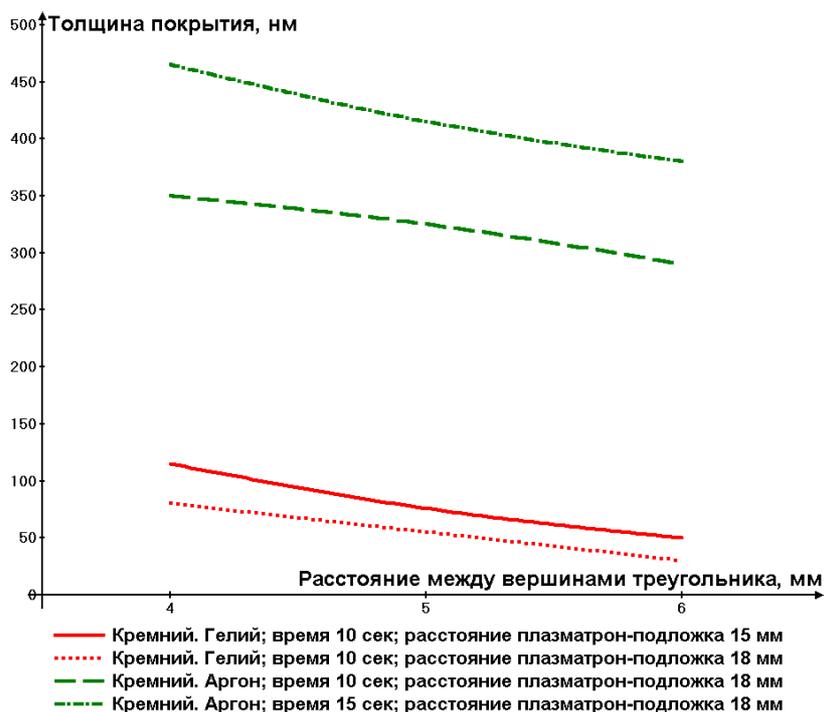


Рис. 4. Зависимость средней толщины полученных углеродных покрытий от расстояния между вершинами треугольника, от расстояния плазмотрон-подложка и от используемых плазмообразующих газов.

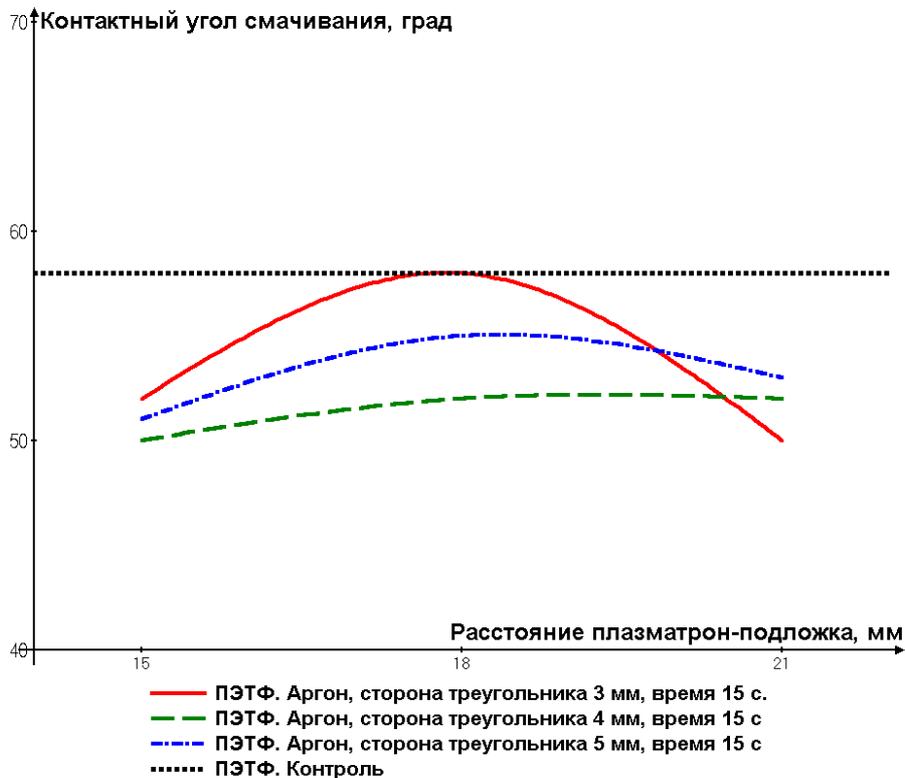


Рис. 5. Контактный угол смачивания полученных покрытий в зависимости от расстояния плазмотрон-подложка, расстояния между точками треугольника и от используемого плазмообразующего газа.

Это связано с тем, что процесс травления кремния во время осаждения углеродных покрытий из газовой фазы, практически сводится к 0, поскольку кремний, будучи полупроводником, имеет иной характер проводимости, в отличие от диэлектрика ПЭТФ, который влияет на сам процесс протекания НЧ дугового газового разряда. Таким образом, можно сделать вывод, что получаемые углеродные покрытия при помощи используемого метода, описанного в работе, приводят к незначительному увеличению гидрофобности. Использование различных плазмообразующих газов показало незначительное увеличение гидрофильности полученных покрытий на подложке из ПЭТФ, за исключением точки на расстоянии между вершинами треугольника, которое было равно 3 мм.

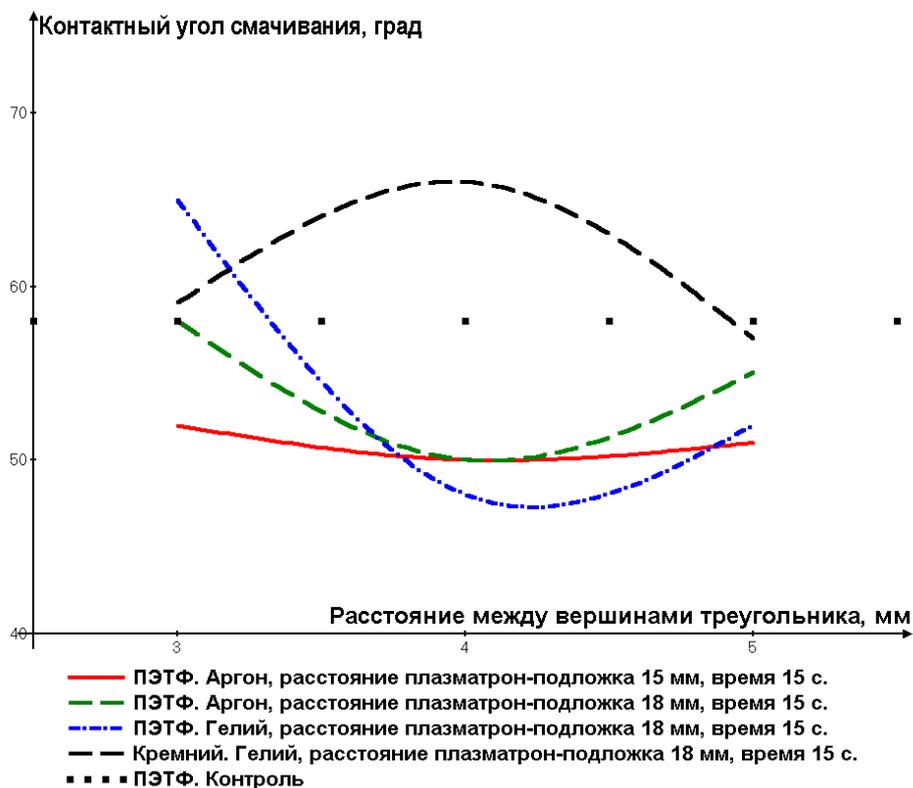


Рис. 6. Контактный угол смачивания полученных покрытий в зависимости от расстояния плазматрон-подложка, расстояния между вершинами треугольника и от используемого плазмообразующего газа.

Полученные углеродные покрытия, сформированные на подложках из кремния, были исследованы при помощи атомно-силовой микроскопии.

Как можно заметить на рис. 7, были обнаружены следы графитизации, возникшей при небольшом расстоянии плазматрон-подложка, которая существенно снижается с увеличением значения данного параметра. По всей видимости, это связано с относительно высокой концентрацией плазменного пучка и его более высокой энергетической плотностью, приводящими к термической деструкции формирующейся плёнки с образованием графита. Данное явление рассматривается как дефект и для его предотвращения целесообразно рассмотреть обработку с увеличенным значением расстояния плазматрон – подложка.

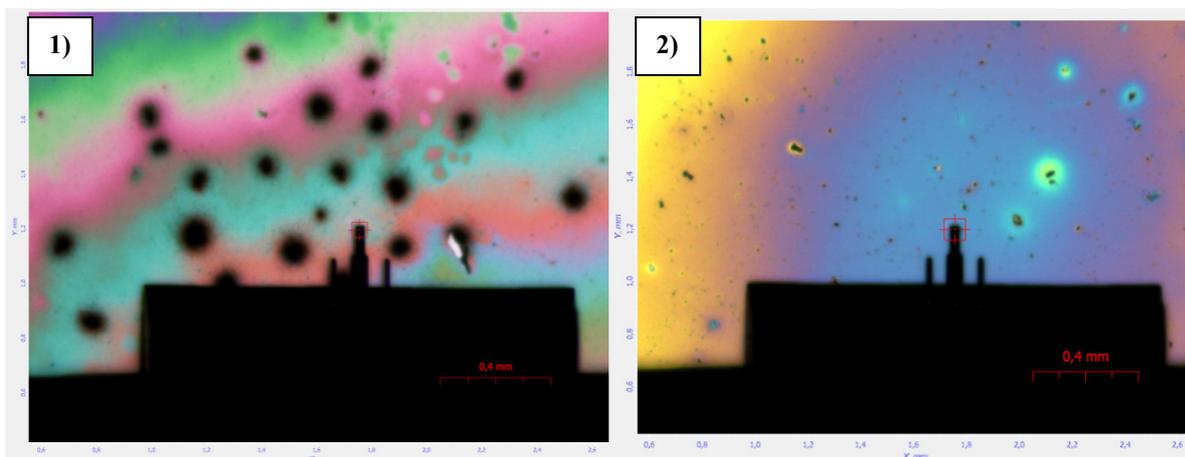


Рис. 7. Углеродные покрытия на кремниевой подложке при одинаковых технологических параметрах за исключением расстояния плазматрон-подложка: 1 – 15 мм; 2 – 18 мм.

Была исследована шероховатость поверхности (рис 8). Значения для шероховатости (S_q) для покрытий, полученных с использованием плазмообразующего газа аргона варьировались от $S_q = 3,1$ нм до $S_q = 5,4$ нм, в то время как использование в качестве плазмообразующего газа гелия позволяло получить относительно более гладкие покрытия – $S_q = 0,9 \pm 0,2$ нм. Это говорит о том, использование аргона приводит не только к более интенсивному росту покрытия, но и позволяет добиться более развитой поверхности, что только подтверждает результаты, полученные после исследования контактного угла смачивания, где гелий приводил больше к травлению подложки ПЭТФ, чем к росту углеродной плёнки.

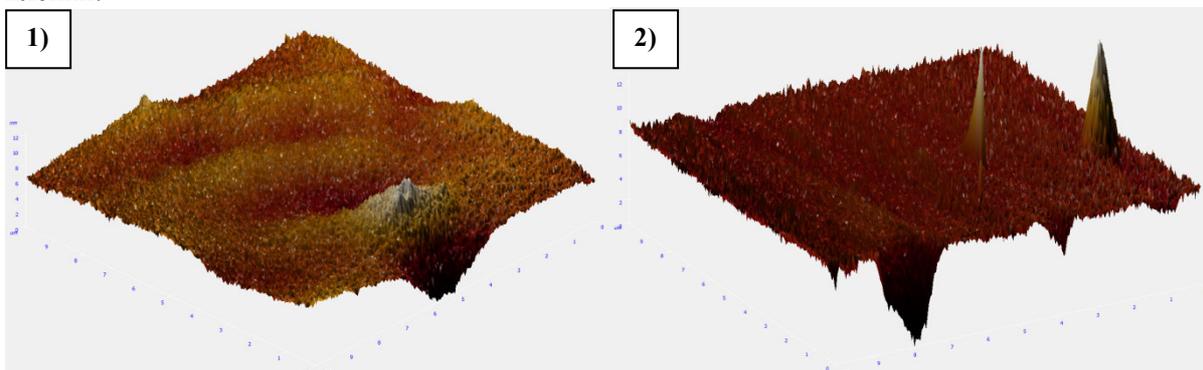


Рис. 8. Рельеф полученных углеродных покрытий на кремниевой подложке: 1 – с использованием плазмообразующего газа гелия; 2 – с использованием плазмообразующего газа аргона.

Таким образом, в работе показана возможность формирования углеродных покрытий в матричном режиме нанесения. Было установлено влияние технологических параметров процессов нанесения на физические свойства сформированных покрытий. Было показано, что толщина углеродных покрытий линейно зависит от расстояния плазматрон-подложка, времени нанесения и расстояния между вершинами равностороннего треугольника. Использование в качестве плазмообразующего газа аргона позволило добиться значительного увеличения толщины полученных покрытий по сравнению с гелием, однако в зависимости от расстояния плазматрон-подложка и расстояния между вершинами треугольника максимальная толщина углеродного покрытия варьируется от центра покрытия, до точек нанесения. Был установлен контактный угол смачивания полученных покрытий и его зависимости от технологических параметров нанесения в матричном режиме, а также был доказан факт травления подложки из ПЭТФ во время нанесения углеродного покрытия. Установлено влияние плазмообразующего газа на шероховатость и рельеф полученных углеродных покрытий.

Литература

1. A. Lazea-Stoyanova, V.S. Teodorescu and G. Dinescu, Innovative atmospheric pressure plasma jet for copper particles synthesis // 22nd International Symposium on Plasma Chemistry, 2015; Antwerp, Belgium
2. Jana Kredl, Juergen F. Kolb, Uta Schnabel, Martin Polak, Klaus-Dieter Weltmann, Deposition of Antimicrobial Copper-Rich Coatings on Polymers by Atmospheric Pressure Jet Plasmas // Materials 2016, 9, 274; doi:10.3390/ma9040274.
3. И.П. Суздалев. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов // М.: КомКнига, 2006, 592 с.
4. В.М. Елинсон, П.А. Щур, Д.В. Кириллов, А.Н. Лямин, О.А. Сильницкая, Исследование механических характеристик однослойных и многослойных наноструктур на основе углеродных и фторуглеродных покрытий // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, М: Наука, 2018 (4), с 69 – 74.
5. А. М. Кутепов, А. Г. Захаров, А. И. Максимов, В. А. Титов, «Плазменное модифицирование текстильных материалов: перспективы и проблемы» // Рос.хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 2002, т. XLVI, № 1, с 103.
6. В.М. Елинсон, В.А. Петров, В.И. Смирнов, Т.С. Кузнецова, В.П. Холоденков // «Использование холодной плазмы атмосферного давления для инактивации вегетативных и споровых форм микроорганизмов» // Материалы XVIII Международная научно-техническая конференция «Высокие технологии в промышленности России. Материалы и устройства функциональной электроники и микрофотоники», М. 2012, с. 351 – 355.
7. А. М. Кутепов, А. Г. Захаров, А. И. Максимов, В. А. Титов, «Плазменное модифицирование текстильных материалов: перспективы и проблемы» // Рос.хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 2002, т. XLVI, № 1, с 103.
8. А.В. Шведов, А.Н. Лямин, В.М. Елинсон, Л.И. Кравец. Исследование углеродных и фторуглеродных покрытий, полученных с помощью плазматрона атмосферного давления // Сборник научных трудов XXI международной научно-технической конференции «Высокие технологии в промышленности России», XXVII Международного симпозиума «Тонкие плёнки в электронике». Москва: МГТУ им Н.Э. Баумана, 2016, с.192 – 196.