

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ И ФТОРУГЛЕРОДНЫХ ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ОСАЖДЕНИЕМ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ В ДИНАМИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ НАНЕСЕНИЯ

PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF CARBON AND FLUOROCARBON COATINGS OBTAINED BY PECVD AT ATMOSPHERIC PRESSURE IN A DYNAMIC MODE OF DEPOSITION

А.В.Шведов / seriousash@yandex.ru, В.М.Елинсон, П.А.Щур

A.V.Shvedov, V.M.Elinson, P.A.Shchur

Московский авиационный институт (Национальный исследовательский университет),
г.Москва

В работе показана возможность формирования углеродных и фторуглеродных покрытий в непрерывном (динамическом) режиме осаждения из газовой фазы при атмосферном давлении с использованием низкочастотного плазматрона низкотемпературной плазмы. Установлен контактный угол смачивания полученных покрытий и проведено исследование с помощью АСМ.

The paper demonstrates the possibility of formation of carbon and fluorocarbon coatings in a continuous (dynamic) mode of PECVD at atmospheric pressure using a low-frequency plasmatron of low-temperature plasma. The contact angle of wetting of the obtained coatings was established and the study was carried out using AFM.

Ключевые слова: газоразряды атмосферного давления, плазматрон, осаждение из газовой фазы, обработка, низкотемпературная плазма, углеродные и фторуглеродные покрытия, полимерные материалы, контактный угол смачивания, АСМ.

Keywords: gas discharges at atmospheric pressure, plasmatron, plasma-enhanced chemical vapor deposition, treatment, low temperature plasma, carbon and fluorocarbon coatings, polymer materials, contact wetting angle, AFM.

ВВЕДЕНИЕ

Жизненный цикл изделий политроники и оптоэлектроники во многом зависит от свойств и характеристик полимерных материалов, входящих в состав их компонентов [1, 2]. Под воздействием таких внешних факторов как повышенная влажность, физические повреждения и биологические загрязнения, свойства полимерных материалов подвергаются существенной деградации, что может привести к выходу из строя всего устройства [3, 4]. С целью минимизации влияния окружающей среды на поверхность полимерных материалов применяются ионно-плазменные технологии в вакууме для осаждения из газовой фазы тонких углеродсодержащих покрытий [2,5].

Применение углерода в качестве основного материала покрытия позволяет формировать слой с полностью компенсированными валентными связями, свойства которого изменяются в широких пределах в зависимости от технологии осаждения [6]. В связи с этим тонкие углеродсодержащие плёнки хорошо зарекомендовали себя в качестве защитного покрытия на поверхностях различных материалов [7,8]. Добавление фтора в состав покрытия позволяет повысить гидрофобные свойства поверхности, а также добиться повышенной химической и механической стойкости [9, 10].

Современные методы производства новых материалов и обработки поверхности различных изделий во многом опираются на технологии с низким энергопотреблением. К таким технологиям можно отнести методы, в основе которых лежит применение

низкотемпературной плазмы атмосферного давления, зарекомендовавшие себя в широком спектре областей деятельности человека [11 – 14]. Среди множества устройств генерации низкотемпературной плазмы наиболее выгодным является низкочастотный (НЧ) плазмотрон атмосферного давления, который позволяет производить точечную обработку или осаждение из газовой фазы с минимизированным влиянием окружающей атмосферы без необходимости создания и поддержания вакуума и минимальными энергетическими затратами [15]. Это позволяет с относительной лёгкостью обрабатывать такие термолабильные материалы как полимеры, широко применяемые в устройствах опто- и радиоэлектроники.

Для формирования покрытия по всей площади изделия при помощи НЧ-плазмотрона атмосферного давления необходимо рассмотреть режим, который подразумевает равномерное перемещение сопла плазмотрона над поверхностью подложки. Динамический режим является непрерывным режимом формирования покрытия с фиксированными значениями скорости перемещения сопла НЧ-плазмотрона и шага обработки.

Исследование свойств углеродных и фторуглеродных покрытий, полученных НЧ-плазмотроном атмосферного давления в динамическом режиме осаждения из газовой фазы является целью данной работы.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Осаждение из газовой фазы углеродных и фторуглеродных покрытий производилось на экспериментальной установке, в состав которой входит монополярный НЧ-плазмотрон низкотемпературной плазмы мощностью до 100 Вт и частотой 70 – 130 кГц. Для реализации динамического режима обработки сопло плазмотрона было смонтировано на установку с ЧПУ для прецизионного контроля геометрических параметров обработки (рис 1).

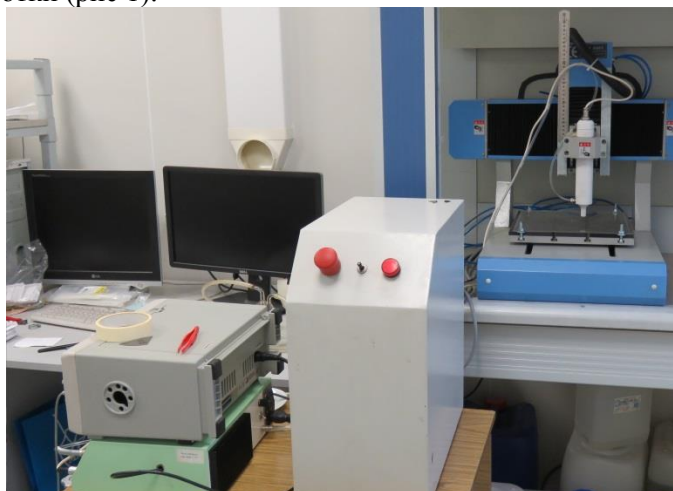


Рис. 1. Экспериментальная установка. НЧ-плазмотрон смонтированный на ЧПУ.

Осаждение из газовой фазы углеродных покрытий обеспечивалось подачей нескольких потоков газов: плазмообразующий и транспортный газ – Ar, плёнкообразующий газ – пары C_6H_{12} . Формирование фторуглеродных покрытий производилось с использованием транспортного газа – CF_4 . В процессе осаждения фиксировались следующие технологические параметры: расстояние плазмотрон-подложка (15 – 24 мм), скорость передвижения (1 – 3 мм/с) и шаг обработки (3 – 6 мм). Суммарный поток газов составлял $7,1 \pm 0,1$ л/мин при концентрации C_6H_{12} – 2,5%. Осаждение из газовой фазы производилось на подложки из полиэтилентерефталата (ПЭТФ) и монокристаллического кремния в зависимости от проводимых исследований. Измерение контактного угла смачивания производилось при помощи микроскопа “МГ” с

гониометрической приставкой, исследование рельефа было произведено с помощью сканирующего зондового микроскопа NT MDT SolverNext с ACM головкой.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Для определения гидрофобности и гидрофильности углеродных и фторуглеродных покрытий было проведено измерение контактного угла смачивания на подложках ПЭТФ. Результаты исследования представлены на рис. 2 и 3. Контактный угол смачивания контрольного образца ПЭТФ составлял 58° , а монокристаллического кремния 56° .

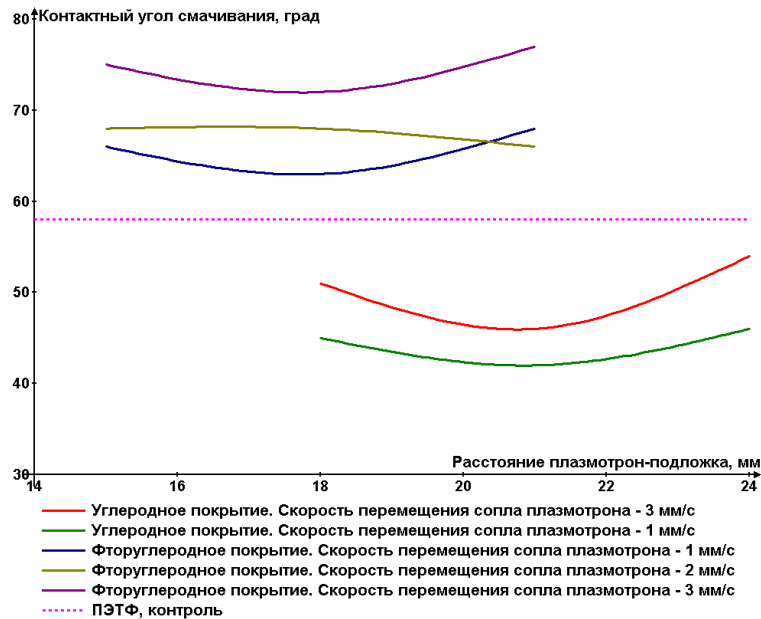


Рис. 2. Контактный угол смачивания в зависимости от расстояния плазматрон-подложка и скорости перемещения сопла НЧ-плазматрона.

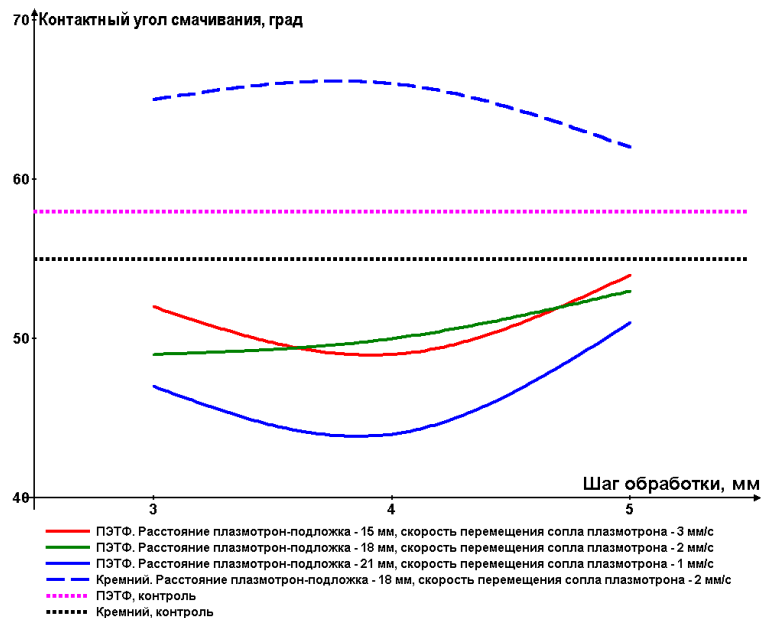


Рис. 3. Контактный угол смачивания в зависимости от шага обработки и скорости перемещения сопла НЧ-плазматрона.

Нанесение углеродного покрытия приводило к гидрофилизации ПЭТФ и снижению контактного угла смачивания до 42° , что связано с обработкой и термическим воздействием на приповерхностный слой ПЭТФ, гидрофилизируя его [12], параллельно процессам осаждения из газовой фазы. Было предположено, что получаемые покрытия позволяют фиксировать результаты обработки поверхности полимерных материалов, в то время как само покрытие, из-за увеличения концентрации С-О групп должно увеличивать гидрофобность. На рис. 3 представлен образец углеродного покрытия на подложке из монокристаллического кремния, где углеродное покрытие приводит к незначительному увеличению гидрофобности поверхности, за счёт минимизированного влияния низкотемпературной плазмы на приповерхностный слой кремния, а также за счёт иного типа проводимости подложки.

Фторуглеродные покрытия приводили к увеличению гидрофобных свойств на поверхности ПЭТФ с увеличением контактного угла смачивания до 78° , что связано с увеличенной концентрацией С-О связей и присутствием С-Ф связей. Увеличение гидрофобности также обусловлено проведением, как процесса нанесения, так и процесса травления с вытеснением наименее сильных связей, таких как С-Н, с замещением их на более устойчивые С-Ф.

Изменения контактного угла смачивания от шага обработки говорит о неоднородном распределении толщины в зависимости от расстояния между проходами сопла НЧ-плазмотрона над поверхностью подложки. По всей видимости шаг обработки в 4 мм связан со слоями, формируемыми группами С-Н и С-Н на границе ионизированных частиц и зоной рекомбинации.

Влияние расстояния плазмотрон-подложка на контактный угол смачивания характеризует изменение химического состава получаемого покрытия и концентрации связей С-С, С=С, С \equiv С, С=О в результате диссоциации плёнкообразующей смеси. Увеличение количества С-С компонентов с дополнительным увеличением расстояния плазмотрон-подложка позволяет увеличивать гидрофобность получаемых покрытий.

Увеличение скорости перемещения сопла НЧ-плазмотрона позволяло производить увеличение гидрофобности за счёт более равномерного рельефа. Кроме того, повышенная скорость позволяла осуществлять осаждение наиболее стабильных продуктов диссоциации не подвергшихся процессам рекомбинации с атмосферным воздухом, которые в процессе передвижения и характера распространения газовой смеси не достигали поверхности подложки.

Исследование рельефа углеродных и фторуглеродных покрытий производилось на подложках из монокристаллического кремния. На рис. 4 показаны оптические снимки полученных покрытий, на которых видно, что с увеличением скорости передвижения сопла плазмотрона увеличивается однородность получаемых покрытий, как видно по изменяющемуся цвету отражённого света. Нанесение фторуглеродного покрытия позволяет добиться равномерного распределения толщины за исключением точек, в которых наблюдается повышенная концентрация материала покрытия, в виде чёрных точек. По всей видимости, это связано с пробоями НЧ дугового разряда, которые в редких случаях приводят к резкому росту толщины покрытия. Линии, наблюдаемые на снимках, являются следами, повторяющими кристаллографическую ориентацию монокристаллического кремния (111), возникающими за счёт повышенной проводимости по отношению к остальному объёму подложки.

На рис. 5 отображены сканы поверхности углеродных и фторуглеродных покрытий, полученные при помощи АСМ, на которых показано, что углеродные покрытия обладают более развитым рельефом. Это связано с тем, что осаждение из газовой фазы фторуглеродных покрытий сопровождается процессом травления формируемого покрытия, которое происходит с использованием CF_4 , являющийся как плёнкообразующим, так и травящим компонентом. Вследствие чего, шероховатость поверхности (S_q) фторуглеродных покрытий составляла $7,45$ нм и была меньше, чем углеродных покрытий, у которых $S_q = 11,9 \pm 0,01$ нм. По всей видимости, данный эффект

оказывает существенное влияние на контактный угол смачивания, как и химический состав получаемых покрытий.

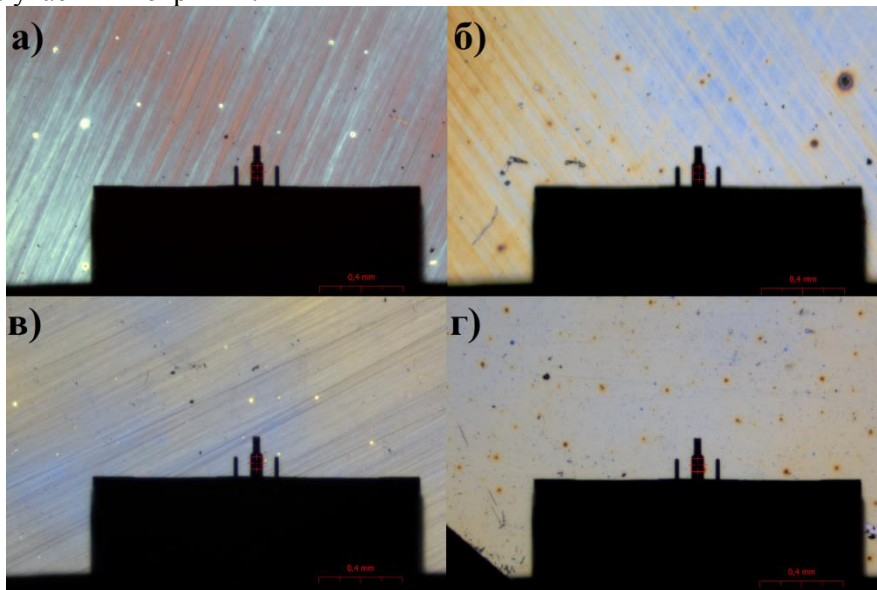


Рис. 4. Оптический снимок покрытий на АСМ. а) углеродное покрытие, скорость перемещения сопла плазматрона 3 мм/с; б) углеродное покрытие, скорость перемещения сопла плазматрона 1 мм/с; в) фторуглеродное покрытие, скорость перемещения сопла плазматрона 3 мм/с; г) фторуглеродное покрытие, скорость перемещения сопла плазматрона 1 мм/с.

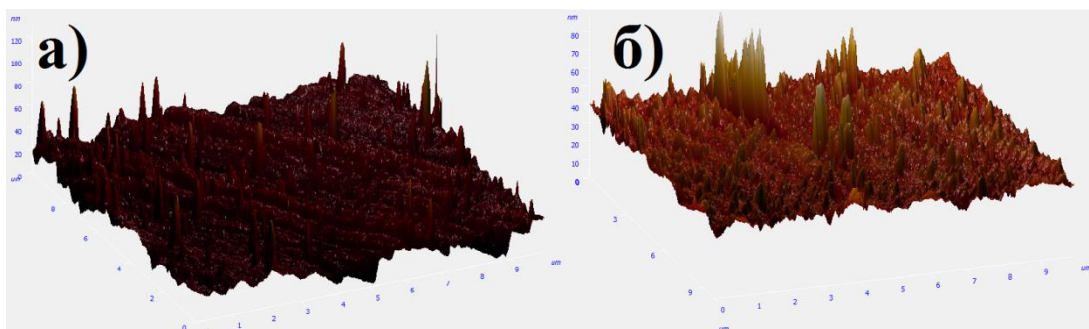


Рис. 5. Скан рельефа углеродного (а) и фторуглеродного покрытия (б), полученных на АСМ.

ВЫВОДЫ

В результате проведённой работы было показано влияние технологических параметров осаждения из газовой фазы НЧ-плазматроном атмосферного давления на физические и химические свойства углеродных и фторуглеродных покрытий. Установлена величина контактного угла смачивания и влияние материала подложки на получаемое покрытие. Влияние расстояния плазматрон-подложка и скорости перемещения сопла НЧ-плазматрона на изменение гидрофобность и гидрофильность поверхности носит нелинейный характер, что говорит о влиянии процессов рекомбинации ионизированной газовой смеси с атмосферным воздухом, которые могут быть использованы для получения покрытий с заданным составом и свойствами. Показано влияние скорости перемещения сопла плазматрона над подложкой на рельеф получаемых покрытий, а также рассмотрено влияние травящего компонента CF_4 на получаемый рельеф покрытий. Установлена шероховатость покрытий, которая составила в среднем 11 – 12 нм для углеродных покрытий и 7 – 8 нм для фторуглеродных покрытий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bose, I., Ohlander, A., Stich, M., Kiesl, C., Hemmetzberger, D., Klink, G., Bock, K., Polymer opto-chemical-electronic based module as a detection system for volatile analytes on a foil substrate // *Organic Semiconductors in Sensors and Bioelectronics V.* (2012). doi:10.1117/12.929821
2. V M Elinson, P A Shchur and O A Silnitskaya. «Multifunctional polymer materials with antifungal activity, modified by fluorocarbon films by methods of ion-plasma technology», IOP Publishing Ltd, *Journal of Physics: Conference Series*, Volume 1121 012012, doi :10.1088/1742-6596/1121/1/012012
3. Laptev A.B., Golubev A.V., Kireev D.M., Nikolaev E.V. (2019). To the Question of Biodegradation of Polymeric Materials in Natural Environments (review). *Proceedings of VIAM*. 100-107. 10.18577/2307-6046-2019-0-9-100-107.
4. Borcia G, Brown NMD. Hydrophobic Coatings On Selected Polymers In An Atmospheric Pressure Dielectric Barrier Discharge. *J Phys D-Appl Phys.* 2007; 40(7):1927-36.
5. V.M. Elinson, V.I. Kuzkin, D.Yu. Kukushkin, P.A. Shchur and O.A. Silnitskaya « Investigation of the surface properties of anti-adhesive antimicrobial coatings formed by ion-plasma technology on the surface of polyethyleneterephthalate and polytetrafluoroethylene» // IOP Publishing Ltd, *Journal of Physics: Conference Series*, Volume 1281 (2019) 012012, doi : 10.1088/1742-6596/1281/1/012012.
6. И.П. Суздаев. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов // М.: КомКнига, 2006, 592 с.
7. Zh. Dimitrov, M. Nikovski and Zh. Kiss'ovski, Deposition of carbon nanostructures on metal substrates at atmospheric pressure // *Journal of Physics: Conference Series* 700 (2016) 012045, doi:10.1088/1742-6596/700/1/012045
8. М.С. Зибров, А.А. Писарев, Г.В. Ходаченко, Д.В. Мозгрин, Создание тонких защитных углеродных покрытий на алюминии // *Успехи прикладной физики*, 2013, том 1, № 2, с 167 – 172
9. Fiorenza Fanelli, Francesco Fracassi, Riccardo d'Agostino, Atmospheric Pressure PECVD of Fluorocarbon Coatings from Glow Dielectric Barrier Discharges // *Plasma Process. Polym.* 2007, 4, p. 430–434, DOI: 10.1002/ppap.200731201
10. Kumar, V., Pulpytel, J., Rauscher, H., Mannelli, I., Rossi, F. and Arefi-Khonsari, F. (2010), Fluorocarbon Coatings Via Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition of 1H,1H,2H,2H-perfluorodecyl Acrylate - 2, Morphology, Wettability and Antifouling Characterization. *Plasma Processes Polym.*, 7: 926-938. doi:10.1002/ppap.201000038
11. M. Laroussi, X. Lu, and M. Keidar, Perspective: The physics, diagnostics, and applications of atmospheric pressure low temperature plasma sources used in plasma medicine // *.Appl. Phys.* 122, 020901 (2017); <https://doi.org/10.1063/1.4993710>.
12. Amsarani Ramamoorthy, Joseph Mohan, Greg Byrne, Neal Murphy, Alojz Ivankovic and Denis P. Dowling, Achieving Enhanced Fracture Toughness of Adhesively Bonded Cured Composite Joint Systems Using Atmospheric Pressure Plasma Treatments // Michael Thomas and K.L. Mittal (eds.) *Atmospheric Pressure Plasma Treatment of Polymers*, 2013 Scrivener Publishing LLC (383-396).
13. P. Rehn, A. Wolkenhauer, M. Bente, S. Forster, W. Vio, Wood surface modification in dielectric barrier discharges at atmospheric pressure // *Surface and Coatings Technology* 174 –175 (2003) 515–518.
14. Borcia G, Brown NMD. Hydrophobic Coatings On Selected Polymers In An Atmospheric Pressure Dielectric Barrier Discharge. *J Phys D-Appl Phys.* 2007; 40(7):1927-36.
15. A.V. Shvedov, V.M. Elinson, P.A. Shchur and D.V. Kirillov, Optical and mechanical properties of fluorocarbon coatings formed in a matrix mode of deposition using an atmospheric pressure plasmatron // *IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series* 1313 (2019) 012050, doi:10.1088/1742-6596/1313/1/012050.