МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «МОСКОВСКИЙ АВИАЦИОННЫЙ ИНСТИТУТ (НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)»

На правах рукописи

ШВЕДОВ АНДРЕЙ ВИКТОРОВИЧ

ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА ПРОЦЕССОВ МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ МИКРО- И ОПТОЭЛЕКТРОНИКИ НА ОСНОВЕ НИЗКОЧАСТОТНОГО ГАЗОВОГО РАЗРЯДА ПЛАЗМЫ АТМОСФЕРНОГО ДАВЛЕНИЯ

Специальность 05.16.09 – Материаловедение (машиностроение)

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Елинсон Вера Матвеевна

Москва – 2020

Содержание:

	ВВЕДЕНИЕ	**4**
Глава 1	**АНАЛИЗ СОВРЕМЕННОГО СОСТОЯНИЯ В ОБЛАСТИ НИЗКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ**	**15**
1.1	Полимерные материалы	**15**
1.1.1	Электропроводящие полимеры опто- и микроэлектроники	**17**
1.1.2	Влияние окружающей среды на ресурс изделий из полимерных материалов	**22**
1.1.3	Модификация полимерных материалов низкотемпературной плазмой	**23**
1.2	Низкотемпературная плазма атмосферного давления	**27**
1.2.1	Физические факторы формирования газовых разрядов при атмосферном давлении	**28**
1.2.2	Типы газовых разрядов атмосферного давления	**36**
1.2.3	Применение газовых разрядов атмосферного давления	**46**
1.2.4	Низкочастотный плазмотрон атмосферного давления	**54**
1.3	Тонкие углеродные и фторуглеродные плёнки	**55**
1.4	Цель и задачи работы	**61**
Глава 2	**МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ**	**63**
2.1	Экспериментальная установка на основе нестационарного НЧ-плазмотрона атмосферного давления	**63**
2.1.1	Нестационарный низкочастотный плазмотрон атмосферного давления	**63**
2.1.2	Газовый блок и используемые газы	**66**
2.1.3	Блок ЧПУ и режимы работы экспериментальной установки	**70**
2.1.4	Осциллограф АСК-2065	**73**
2.2	Материалы подложек	**74**
2.3	Методы исследования результатов обработки поверхности и осаждения из газовой фазы НЧ-плазмотроном атмосферного давления	**78**
2.3.1	Оптическая микроинтерферометрия. Микроинтерферометр МИИ-11	**78**
2.3.2	Оптическая спектроскопия. Спектрофотометр PhotoLab 6600	**80**
2.3.3	Исследование запрещённой зоны материала покрытия по методу Тауца	**83**
2.3.4	Методика исследования и расчёт поверхностной энергии и контактного угла смачивания	**87**
2.3.5	Исследование химического состава покрытий с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии	**90**
2.3.6	Измерение нанотвёрдости покрытий по методике Оливера-Фарра. Нанотвердомер Nanovea	**91**
2.3.7	Исследование рельефа поверхности покрытий методом атомно-силовой микроскопии	**94**
2.3.8	Оборудование для исследования ёмкостных характеристик сверхъёмких конденсаторных структур экспериментальных	**95**

образцов накопителей энергии
2.4 Прочее оборудование 97
Глава 3 РАЗРАБОТКА ПРОЦЕССА ОСАЖДЕНИЯ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ТОНКИХ УГЛЕРОДНЫХ И ФТОРУГЛЕРОДНЫХ ПОКРЫТИЙ НЕСТАЦИОНАРНЫМ НЧ-ПЛАЗМОТРОНОМ АТМОСФЕРНОГО ДАВЛЕНИЯ 99
3.1 Влияние обработки подложек полимерных материалов низкотемпературной плазмой **100**
3.2 Параметры работы экспериментальной установки **101**
3.3 Формирование углеродных и фторуглеродных покрытий нестационарным НЧ-плазмотроном атмосферного давления **106**
3.3.1 Локальный режим формирования **107**
3.3.2 Матричный режим формирования **117**
3.3.3 Динамический режим формирования **130**
3.4 Выводы к Главе 3 **136**
Глава 4 ОПТИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ УГЛЕРОДНЫХ И ФТОРУГЛЕРОДНЫХ ПЛЁНОК И МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ 137
4.1 Оптические свойства углеродных и фторуглеродных покрытий. **137**
4.1.1 Спектры поглощения углеродсодержащих покрытий, полученных в локальном режиме нанесения **138**
4.1.2 Спектры поглощения углеродсодержащих покрытий, полученных в матричном режиме **147**
4.1.3 Спектры поглощения углеродсодержащих покрытий, полученных в динамическом режиме **153**
4.1.4 Исследование запрещённой зоны по методу Тауца **161**
4.2 Исследование химического состава углеродных и фторуглеродных покрытий методом рентгеновской фотоэмиссионной спектроскопии **162**
4.3 Исследование контактного угла смачивания и поверхностной энергии углеродных и фторуглеродных покрытий в различных режимах нанесения **165**
4.4 Исследование рельефа поверхности углеродных и фторуглеродных покрытий методом АСМ **180**
4.5 Исследование механических свойств углеродных и фторуглеродных покрытий **187**
4.6 Исследование влияния обработки низкотемпературной плазмы атмосферного давления на углеродный электродный материал экспериментального накопителя энергии **193**
4.7 Выводы к Главе 4 **197**
ЗАКЛЮЧЕНИЕ 200
Список литературы 204

ВВЕДЕНИЕ

Интенсивная динамика роста применения высокотехнологичных устройств микро- и оптоэлектроники различного назначения позволяет добиться интенсивного развития практически всех областей народного хозяйства [1, 2]. Во многом это достигнуто благодаря исследованиям и разработкам в области перспективных материалов и методов их получения и модификации. Среди перспективных материалов особое место занимают полимерные материалы, которые находят применение во множестве передовых сфер деятельности человека:

- в аэрокосмической отрасли – покрытия различных деталей и изделий, резинотехнических изделий на основе фторсодержащих эластомеров, антифрикционные и уплотнительные изделия;
- в радиоэлектронике – электроизоляционные материалы, конструкционные материалы, компоненты политроники, органические светодиоды (OLED);
- в биомедицине – хирургические инструменты, имплантаты, изделия оптики (линзы), стоматологические изделия [3 – 8].

Благодаря «гибкой» структуре полимерных материалов, состоящей из отдельных мономеров с заданным химическим составом, возможно, осуществить управление оптическими, механическими и электрофизическими свойствами в широких пределах. Получение полимерных материалов и развитие уже существующих позволило значительно расширить возможности их применении. На сегодняшний день полимерные материалы задействованы в производстве гибких печатных плат, в конденсаторных структурах, устройствах опто- и микроэлектроники [9, 10]. Активно ведутся исследования в области применения электропроводящих полимеров в качестве основного материала функциональных имплантатов с электронными компонентами в организме человека: биосенсоры и искусственные аналоги мышечной ткани [11 – 13]. Полимерные материалы остаются одними из наиболее дешёвых и доступных типов материалов,

представленных на рынке и находящихся в центре внимания современных научных разработок.

Недостатками полимерных материалов являются повышенное влияние окружающей среды, которые проявляются:

- в ухудшении механической прочности;
- в изменении оптического пропускания или поглощения;
- в ухудшении диэлектрических свойств;
- в биодеструкции и т. д.

Эти и другие недостатки ограничивают продолжительность использования и возможности полимерных материалов в изделиях оптики, радиоэлектроники и биомедицины [14 – 16]. С целью улучшения эксплуатационных качеств полимерных материалов, а также для модификации поверхности с целью минимизации влияния окружающей среды применяются различные методы и технологии для проведения обработки поверхности и осаждения плёнок из газовой фазы.

Осаждение из газовой фазы тонких плёнок на поверхности полимерных материалов позволяет производить приповерхностную обработку с формированием тонкой плёнки с заданными характеристиками без ущерба для масса-габаритных качеств исходного изделия. В зависимости от типа формируемого покрытия можно обеспечить защиту полимерного материала от химических веществ и загрязнений, приводящих к коррозии [17], защиту от физических повреждений, старения и перепадов температуры [18].

Для формирования тонких защитных покрытий и модификации поверхности различных материалов наибольшее распространение получили методы применения плазменной обработки в вакууме. Благодаря высокой разрешающей способности и точному контролю технологических параметров нанесения, формирование тонких плёнок в вакууме производится для широкого круга задач. Это во многом определило развитие в области микро- и оптоэлектроники, где наибольшую актуальность приобрели тонкие функциональные и защитные плёнки [19 – 21].

В то же время современные научные исследования стали больше фокусироваться на методах и технологиях, обеспечивающих снижение материальных и энергетических затрат на обработку и получение новых материалов. Применение низкотемпературной плазмы атмосферного давления является перспективным методом для проведения обработки поверхности и осаждения из газовой фазы тонких плёнок. Ввиду отсутствия необходимости создания и поддержания низкого давления (до 10^{-6} Тор), простому управлению процессами, доступному оборудованию и возможностью использования различных типов плазмы, низкоэнергетические плазменные методы атмосферного давления находят новые применения в различных сферах науки и техники: для синтеза металлических порошков, для осаждения тонких плёнок из газовой фазы, склеивании композитных материалов, обработки текстильных материалов и др [22 – 26].

Большого внимания заслуживают применения плазмы атмосферного давления в биомедицине для дезинфекции, регенерации, придания биосовместимости и стерилизации [27 – 30]. На сегодняшний день наиболее широкое распространение получили газоразрядные системы атмосферного давления, использующие в своей основе диэлектрический барьерный разряд (ДБР), дуговой разряд (ДР), реактивную плазменную струю и низкочастотный (НЧ) дуговой газовый разряд [31, 32]. В таблице 1 приведены наиболее распространённые типы газовых разрядов атмосферного давления, приведены их достоинства, недостатки и области применения.

Для проведения обработки поверхности и осаждения плёнок из газовой фазы на подложки из полимерных материалов наиболее привлекательным является НЧ дуговой газовый разряд и установки на его основе – плазмотроны. НЧ-плазмотрон позволяет производить точечную обработку изделия при помощи подаваемой газовой смеси с минимальными энергетическими затратами, не превышающими 100 Вт. Отсутствие диэлектрических электродов, подвергающихся постепенной деградации, позволяет добиться высокой воспроизводимости результатов по сравнению с установками на ДБР.

Таблица 1. Типы распространённых газовых разрядов

	Диэлектрический барьерный разряд	**Дуговой газовый разряд**	**Реактивная плазменная струя**	**Низкочастотный (НЧ) газовый разряд**
Достоинства	Возможность обработки изделий большой площади; низкие энергетические затраты.	Минимизированное влияние атмосферы на протекающие процессы; широкий диапазон рабочих параметров.	Высокая интенсивность плазменного потока; простота газоразрядной системы.	Высокая однородность плазмы; низкие энергетические затраты; хорошая воспроизводимость.
Недостатки	Деградация диэлектрика на одном из электродов; неравномерное распределение ионизации (филаментация).	Небольшая площадь обработки; постепенное распыление материала электрода; относительно высокий температурный режим.	Большие расходы газа или газовой смеси; низкая однородность плазменного потока; трудоёмкий контроль процессов ионизации	Небольшая площадь обработки (точечная обработка); ограниченный энерговклад в газовую смесь.
Сфера применения	Обработка органических и неорганических материалов; получение или разложение химических соединений.	Плазменная резка и сварка; осаждение из газовой фазы широкого спектра покрытий; обеззараживание медицинских изделий.	Стерилизация медицинских изделий; синтез металлических порошков; производство композитных материалов	Обработка неметаллических материалов; регенеративная медицина

При сравнительно небольших расходах плазмообразующей газовой смеси обычно не превышающих 100 л/мин, НЧ-плазмотрон атмосферного давления может производить обработку с более точным контролем и меньшими расходами по сравнению с установками, в состав которых входит генерация плазменной реактивной струи. Кроме того, температура ионизированного потока у большинства НЧ-плазмотронов низкотемпературной плазмы не превышает 40 – 60ºС, что особенно важно при обработке термолабильных материалов, к которым относится значительное число полимеров [23, 24, 33].

Применение НЧ-плазмотрона низкотемпературной плазмы атмосферного давления позволяет производить обработку поверхности и осаждение плёнок из газовой фазы на поверхность полимерных материалов без существенной деструкции поверхности и объёма [34].

Поскольку принцип работы нестационарного НЧ-плазмотрона атмосферного давления заключается в точечной обработке поверхности, то данному режиму его работы было присвоено название «локальный режим». Это означает, что химические и физические процессы, протекающие на поверхности обрабатываемой подложки, будут ограничены определённым радиусом, в пределах которого происходит горение НЧ дугового разряда.

Для обработки подложек по всей площади необходимо принять во внимание возможность реализации физического перемещения сопла НЧ-плазмотрона над поверхностью подложки. В связи с этим возможна реализация двух других режимов обработки поверхности:

1) Матричный режим – многоточечный режим с фиксированным расстоянием между точками обработки.

2) Динамический режим – непрерывный режим обработки поверхности с фиксированной скоростью перемещения сопла НЧ-плазмотрона, переменным расстоянием между соплом плазмотрона и подложкой и шагом обработки по заданной площади.

Осаждение из газовой фазы тонких защитных покрытий на основе углеродных и фторуглеродных плёнок позволяет минимизировать негативное влияние агрессивной окружающей среды [34]. Это может быть достигнуто как благодаря качествам самого углерода, в частности возможностью формирования компенсированных валентных связей с широким спектром свойств, так и благодаря химической активности фтора, присутствие которого обеспечивает антиандгезивные свойства поверхности. Свойства фторуглеродных плёнок сопоставимы со свойствами поверхности политетрафторэтилена (ПТФЭ) [35, 36].

<u>Актуальность настоящей работы</u> определяется:

- высокой востребованностью модификации полимерных материалов и процессов и осаждения тонких плёнок из газовой фазы на их поверхность для широкого спектра применений (например, в изделиях опто- и

микроэлектроники) для использования в условиях повышенной влажности и других типов агрессивной окружающей среды;

- доступностью и экономической эффективностью использования низкотемпературного НЧ дугового газового разряда атмосферного давления для различных процессов ввиду отсутствия необходимости создания и поддержания вакуума, возможностью создания нестационарной установки генерации НЧ газового разряда атмосферного давления с подачей газовой смеси;
- наличием широкого спектра режимов работы НЧ-плазмотрона атмосферного давления, которые могут быть использованы для различных сфер применения.

Целью работы является исследование и разработка низкоэнергетичского процесса осаждения из газовой фазы тонких углеродных и фторуглеродных плёнок, а также процессов обработки поверхности различных материалов, в том числе полимерных, для изделий опто- и микроэлектроники на основе НЧ низкотемпературного дугового газового разряда атмосферного давления.

Для достижения поставленной цели исследования были определены следующие **задачи**:

1. Выбор полимерных материалов для формирования углеродных и фторуглеродных плёнок, выбор методов исследования их свойств.
2. Разработка процесса формирования методом осаждения из газовой фазы углеродных и фторуглеродных плёнок.
3. Исследование процессов осаждения углеродных и фторуглеродных плёнок из газовой фазы в локальном (точечном), матричном (многоточечном) и динамическом (непрерывном) режимах при атмосферном давлении.
4. Исследование оптических и физико-химических свойств полученных покрытий.
5. Применение низкотемпературной плазмы атмосферного давления для проведения процессов обработки поверхности углеродного электродного

материала экспериментального накопителя энергии с целью повышения гидрофильности для улучшения качества пропитки электролитом.

Объект исследования: углеродные и фторуглеродные плёнки, полученные низкоэнергетическим методом с помощью нестационарного НЧ-плазмотрона атмосферного давления, для защиты поверхности полимерных материалов; обработанный углеродный электродный материал для экспериментального накопителя энергии.

Предмет исследования: оптические и физико-химические свойства углеродных и фторуглеродных плёнок, полученных осаждением из газовой фазы при атмосферном давлении нестационарным НЧ-плазмотроном низкотемпературной плазмы; удельные характеристики получаемых экспериментальных накопителей энергии, в состав которых входит обработанный углеродный электродный материал.

Научная новизна работы:

1. Впервые исследован и разработан процесс формирования углеродных и фторуглеродных пленок осаждением из газовой фазы при использовании нестационарного низкотемпературного НЧ-плазмотрона атмосферного давления в локальном, матричном и динамическом режимах нанесения.
2. Исследованы закономерности процессов осаждения из газовой фазы углеродных и фторуглеродных плёнок с помощью нестационарного НЧ-плазмотрона низкотемпературной плазмы атмосферного давления;
3. Исследованы оптические свойства и спектральный состав углеродных и фторуглеродных пленок, сформированных нестационарным НЧ-плазмотроном атмосферного давления, относительно исходного полимерного материала при различных расстояниях плазмотрон-подложка и скорости перемещения сопла плазмотрона над поверхностью подложки.

4. Впервые получены и исследованы покрытия на основе фторуглеродных плёнок с эффектом просветления относительно исходного материала полимерной подложки.

5. Установлены физико-химические свойства углеродных и фторуглеродных плёнок. Исследован химический состав полученных плёнок. Определена поверхностная энергия полученных структур. Рассмотрена топология поверхности углеродных и фторуглеродных плёнок при помощи АСМ и установлено среднеквадратичное отклонение шероховатости поверхности. Определена нанотвёрдость и модуль упругости Юнга.

6. Определено влияние обработки поверхности и объёма углеродного электродного материала при помощи низкотемпературной плазмы атмосферного давления на гидрофильные свойства и качество пропитки электролитом с целью увеличения удельных ёмкостных характеристик экспериментального накопителя энергии.

<u>Положения, выносимые на защиту:</u>

1. Основные закономерности процессов осаждения из газовой фазы углеродных и фторуглеродных тонких плёнок с помощью нестационарного НЧ-плазмотрона низкотемпературной плазмы атмосферного давления.

2. Свойства полученных углеродных и фторуглеродных плёнок:

- оптических характеристик (спектры поглощения и ширина запрещенной зоны);
- физико-химические характеристики (спектры РФЭС, химический состав и поверхностная энергия);
- механических характеристик (нанотвёрдость, модуль упругости Юнга).

3. Результаты модификации электродного материала накопителей энергии при помощи нестационарного НЧ-плазмотрона атмосферного давления.

Практическая значимость работы:

1. Разработан и апробирован процесс осаждения из газовой фазы углеродных и фторуглеродных плёнок с заданными характеристиками нестационарным НЧ-плазмотроном низкотемпературной плазмы при атмосферном давлении. Разработана экспериментальная установка для проведения низкоэнергетической обработки по всей площади изделия с прецизионным контролем геометрических параметров нанесения.
2. Полученные покрытия могут быть использованы для защиты от воздействий окружающей среды полимерных изделий и компонентов опто- и радиоэлектроники, в состав которых входят проводящие полимерные материалы. Возможно применение в смежных областях для защиты полимерных материалов в зависимости от применения того или иного изделия. Полученные спектральные характеристики могут быть использованы при создании функциональных покрытий с фиксированным значением поглощения на определённом спектральном диапазоне длин волн.
3. Разработанный метод был применён для обработки, очистки и модификации поверхности изделий радиоэлектроники: гидрофилизация электродных углеродных элементов экспериментальных накопителей энергии (суперконденсаторов) для увеличения удельных ёмкостных характеристик отдельных ячеек.
4. Результаты работы были внедрены в учебно-образовательный процесс подготовки бакалавров и магистров по направлениям 11.03.03 и 11.04.03 «Конструирование и технология электронных средств».

Степень достоверности и апробация результатов:

Достоверность результатов экспериментальных данных обеспечивалась использованием современных средств и методик проведения исследований и подтверждается паспортными данными используемых приборов, методической

погрешностью метода исследования. Сформулированные в диссертации научные положения, выводы и рекомендации обоснованы теоретическими решениями и экспериментальными данными и не противоречат известным положениям.

Основные положения диссертационной работы докладывались и обсуждались на 19 конференциях, в том числе: XLII, XLIII, XLIV, XLV Международных молодёжных конференций «Гагаринские чтения» (Москва, 2016–2019); XI, XII, XIII, XIV, XV международных научно-технических конференций «Вакуумная техника, материалы и технология» в рамках выставки вакуумной техники, материалов и технологий «ВакуумТехЭкспо» (Москва, 2016–2020); на международном симпозиуме «Nonequilibrium Processes, Plasma, Combustion and Atmospheric Phenomena» (Сочи, 2016); XXII Международной научно-технической конференции «Высокие технологии в промышленности России. Материалы и устройства функциональной электроники и микрофотоники» (Москва, 2016); VII Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры 2017» (Москва, 2017); Международной научно-технической конференции «INTERMATIC 2017» (Москва, 2017); XXIV, XXV, XXVI, XXVII научно-технических конференциях с участием зарубежных специалистов «Вакуумная наука и техника» (Судак, 2017–2020); XV и XVI, Международных научно-технических конференциях «Быстрозакаленные материалы и покрытия» (Москва, 2018–2019); 14 международной научно-технической конференции «Пленки и покрытия» (Санкт-Петербург , 2019).

<u>Публикации:</u>

По теме диссертации опубликованы 2 статьи в рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК РФ, 4 статьи в ведущих журналах и изданиях, включенных в международные системы цитирования, и 23 публикации, представляющие собой статьи и тезисы в различных сборниках и материалах международных и всероссийских конференций.

Личный вклад автора:

Личным вкладом соискателя является получение следующих результатов, изложенных в диссертации:

- проведение анализа современного состояния в области применения газовых разрядов атмосферного давления, низкоэнергетических установок генерации низкотемпературной плазмы;
- разработка экспериментальной установки, в основе которой лежит применение нестационарного НЧ-плазмотрона низкотемпературной плазмы атмосферного давления;
- проведение процессов осаждения из газовой фазы углеродных и фторуглеродных плёнок при помощи нестационарного НЧ-плазмотрона атмосферного давления в различных режимах нанесения;
- получение спектров поглощения углеродных и фторуглеродных покрытий с использованием нестационарного НЧ-плазмотрона атмосферного давления; расчёт величины запрещённой зоны по методу Тауца;
- анализ результатов исследования свойств полученных образцов;
- обработка углеродного электродного материала накопителя энергии с целью увеличения смачиваемости и качества пропитки электролитом.

ГЛАВА 1. АНАЛИЗ СОВРЕМЕННОГО СОСТОЯНИЯ В ОБЛАСТИ НИЗКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ

1.1 Полимерные материалы

В настоящее время значительно возрос научный и практический интерес к использованию полимерных материалов в таких перспективных направлениях как биомедицина, оптика и радиоэлектроника. Это обусловлено расширением возможностей использования полимерных материалов за счёт получения новых полимерных структур и новых типов материалов, а также модификации уже существующих. Состоящие из цепей повторяющихся мономерных звеньев, соединённых в длинные макромолекулы химическими или координационными связями, свойства полимерных материалов изменяются в широких пределах за счёт методов и технологий их синтеза и изменения их молекулярных связей и химического состава.

В отличие от металлов, которые удерживаются вместе металлическими связями, а также атомных кристаллов, которые связаны ковалентными связями, полимерные материалы удерживаются вместе посредством вторичных взаимодействий, таких как диполь-дипольная связь и водородные связи. По этой причине полимеры часто механически слабее, чем другие классы материалов, однако они могут демонстрировать физические качества, схожие с биологическими тканями [37]. С экономической точки зрения производство полимерных материалов является дешёвым и доступным ввиду простоты реализации крупносерийного производства.

Полимерные материалы находят применение в различных передовых сферах деятельности человека:

- в аэрокосмической отрасли – покрытия различных деталей и изделий, резинотехнических изделий на основе фторсодержащих эластомеров, антифрикционные и уплотнительные изделия, рукава для гидравлических и топливных систем самолётов;

- радиоэлектронике – электроизоляционные материалы, конструкционные материалы, компоненты политроники, органические светодиоды;
- биомедицине – хирургические инструменты, имплантаты, изделия оптики (линзы), стоматологические изделия. [38 – 44]

Во многом это обусловлено свойствами полимеров, таким как низкая плотность, высокая гибкость и высокая химическая стойкость и высоким диэлектрические характеристики [37], (таблица 1.1.).

Таблица 1.1 Электрические свойства полимеров (при 20°C)

Полимер	*Электричексая прочность (E_ρ),* кВ/мм	*Величина удельного сопротивления (ρ)* , Ом/см	*Диэлектрическая проницаемость (ε)* (при 1000 Гц)
Полиэтилен $(C_2H_4)_n$	650	1017-1018	-
Полистирол $(C_8H_8)_n$	600	-	2.56
Полиметилметакрилат $(C_5O_2H_8)_n$	1000	-	2.84
Целлюлоза $(C_6H_{10}O_5)_n$	120-320	-	6.00

Полимерные материалы часто используются в сильно гидратированных средах, поэтому их взаимодействие с водой является важной характеристикой конструкции. Относительно неполярные и электрически нейтральные полимеры, такие как полиэтилен или полиметилметакрилат, являются сильно гидрофобными (поглощают <1 мас% воды). Однако, поскольку, в некоторых случаях, полярность носит ионный характер и включена в сам полимер, то материал будет впитывать больше воды из-за полярных (и кулоновых) взаимодействий. Например, полигидроксиэтилметакрилат (PHEMA) поглощает приблизительно 40 мас% [45]. Коэффициент влагопроницаемости полимерных материалов лежит в широком диапазоне 0,01 до $20*10^{-10}$ г/см*ч*Па. Влияние на поверхностную энергию и смачиваемость поверхности полимера оказывает полярность границы раздела фаз. Например, материал с углом контакта с водой 20° имеет более полярную поверхность, чем материал с углом контакта с водой 95° [46].

Способность к контролируемой биодеградации позволяет использовать полимеры для производства имплантатов и скаффолдов для применения их в организме человека с последующей нейтрализацией во время регенеративного

процесса. Однако некоторые биоматериалы, такие как зубные имплантаты, сосудистые трансплантаты и внутриглазные линзы, должны быть биостабильными, чтобы они сохраняли свою структуру и функцию на протяжении всей жизни пациента. Основным типом реакции разложения полимера, происходящей в организме человека, является гидролиз, то есть реакция связей основной цепи полимера с водой, которая приводит к гидролизу этих связей и потере механических свойств полимера. В конце концов, полимер распадается на мелкие фрагменты, которые метаболизируются и/или растворяются, а остаточные молекулы выводятся из организма. Предельная стабильность полимеров в организме зависит от двух ключевых факторов: водопоглощения и подверженности основных цепных связей гидролизу [47].

Всё больше внимания заслуживают электропропроводящие полимеры, получившие активное развитие за последние 5 лет в результате исследований в области интеллектуальных материалов, опто- и микроэлектроники [48].

1.1.1 Электропроводящие полимеры опто- и микроэлектроники

Электропроводящие полимеры – это органические соединения, которые могут иметь металлическую проводимость или могут быть полупроводниками. Электропроводящие полимеры являются пластмассами и, следовательно, могут сочетать механические свойства пластмасс (гибкость, прочность, ковкость, эластичность) с высокой электропроводностью. Их свойства могут быть точно отрегулированы с помощью методов органического синтеза [48].

В широко распространённых полимерах, таких как полиэтилен, валентные электроны связаны ковалентной связью типа sp^3-гибридизации. Такие «σ-связанные электроны» имеют низкую подвижность и не вносят вклад в электропроводность материала, делая его диэлектриком. В структуре электропроводящих полимерных материалов имеются сопряженные цепи (рис. 1.1), то есть чередующаяся одинарная и двойная связь между атомами углерода. Благодаря этим сопряженным связям процесс легирования проводящих

полимеров упрощается, в этом процессе образуются дефекты и деформации полимерной цепи. В результате, зонная структура электропроводящих полимеров претерпевает изменения: появляются новые валентные зоны расстояние, между которыми менее 2 эВ (рис. 1.2) [49].

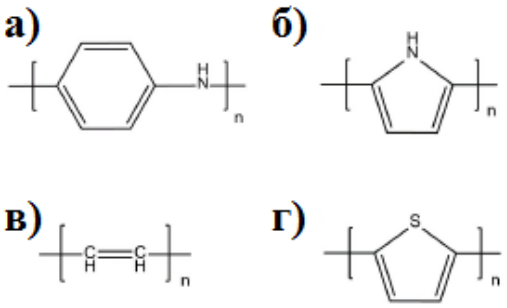


Рисунок 1.1. Химическая структура (а) полианилина (PANI), (а) полипиррола (PPy), (в) полиацетилена (PAc) и (г) политиофена (PTh).

Рисунок 1.2. Зонная структура различных типов материалов: а) одновалентные металлы; б) двухвалентные металлы; в) диэлектрики; г) полупроводники; д) электропроводящий полимер

Электропроводящие полимеры в их нелегированном изначальном состоянии являются полупроводниками или диэлектриками. Это означает, что ширина их запрещённой зоны может быть > 2 эВ, что является слишком большим барьером для возникновения термической проводимости. Следовательно, нелегированные проводящие полимеры, такие как полипиррол, полиацетилен (рис. 1.1), имеют низкую электропроводность: от 10^{-10} до 10^{-8} См/см (Сименс/сантиметр).

Даже при очень низком уровне легирования (< 1 %) электропроводность возрастает на несколько порядков, до значений порядка 10^{-1} См/см. Последующее легирование приводит к насыщению проводимости при значениях около 100 – 10000 См/см в зависимости от материала проводящего полимера [49]. Нелегированное увеличение проводимости достигается в полевом транзисторе

(органические полевые транзисторы) или путём облучения. Некоторые материалы демонстрируют отрицательное разностное сопротивление и управляемое напряжением «переключение», аналогично тому, как наблюдается в неорганических аморфных полупроводниках [50].

Для управления проводящими свойствами полимеров проводят их модификацию частицами серебра, золота и алюминия. Таким образом, создаются переходные слои для подключения проводящих полимеров к неорганическим традиционным компонентам радиоэлектроники. [10].

Недавний прогресс в контролируемом синтезе электропроводящих полимеров позволяет успешно созвлагодавать биосенсоры. Ключевым процессом при разработке биосенсорной системы является фиксация фермента на датчике для биологического распознавания. Электропроводящие полимеры с сопряженными π-связями позволяют обладать электрохимическими свойствами, такими как низкий потенциал ионизации, высокая электрическая проводимость и высокое электронное сродство, которые подходят для изготовления биосенсоров. Проводящие наноматериалы, включая наночастицы золота и серебра, а также углеродные наноматериалы, могут быть иммобилизованы совместно с ферментом в полимерную матрицу. При помощи электропроводящих полимеров получают датчики для измерения концентраций газов, фотосенсоры и биосенсоры для определения биологических процессов в организме человека и тд [51].

При помощи проводящих полимеров получают структуры органических светодиодов [52]. Органические светодиоды (OLED) – это тип светодиодов, в которых свет излучается слоем органических материалов при подаче электрического тока. Иными словами, полимер в данной структуре представлен в виде плёнки из электропроводящих полимерных материалов, который является электролюминесцентным слоем. По сравнению с ЖК-дисплеями они потребляют меньше энергии, обеспечивают лучшее качество изображения, меньшее время отклика и более широкий угол обзора, а также позволяют изготавливать ультратонкие и гибкие дисплеи для мобильных устройств. Существует два основных класса OLED: один из них – это светодиоды на основе малых молекул;

другой – полимерные светодиоды (PLED) в которых в качестве излучающего слоя используются соответственно небольшие органические молекулы и проводящие полимеры.

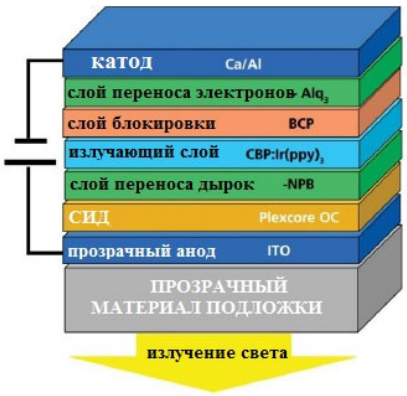


Рисунок 1.3. Структурная схема органического светодиода (OLED)

OLED состоит из подложки, анода, катода, и излучающего слоя, как показано на рис 1.3. Кроме того, он может содержать слой переноса электронов, слой переноса дырок, слой инжекции электронов, слой инжекции дырок (СИД) [53]. После подачи напряжения электроны и дырки перетекают из катода и анода соответственно в излучающий слой, где они рекомбинируют с образованием экситонов. В процессе распада экситонов излучается свет с определенной длиной волны, в зависимости от использованного проводящего полимера. Электропроводящие полимеры можно использовать практически для любой части OLED. Например, некоторые распространенные переносчики полимерных дырок - это поли (N-этил-2-винилкарбазол), поли (2-винилкарбазол), поли (9-винилкарбазол), поли (1-винилнафталин) и поли (2-винилнафталин) [54, 55].

Проводящие полимеры являются основой для получения органических солнечных элементов (ОСЭ). Это устройства, которые преобразуют солнечную энергию, такую как видимый свет и ультрафиолет, в электрическую энергию за счет фотоэлектрического эффекта, в котором фототоки генерируются через органические фотоактивные материалы.

По сравнению с неорганическими фотоэлектрическими элементами (кремниевые солнечные элементы), электропроводящие полимерные материалы в

составе ОСЭ обладают повышенной гибкостью, меньшим весом и меньшей толщиной. Кроме того, цена таких элементов значительно ниже, а коэффициент оптического поглощения – выше [56]. В ячейках ОСЭ часто используются такие проводящие полимеры как политиофены, полианилины и полипирролы.

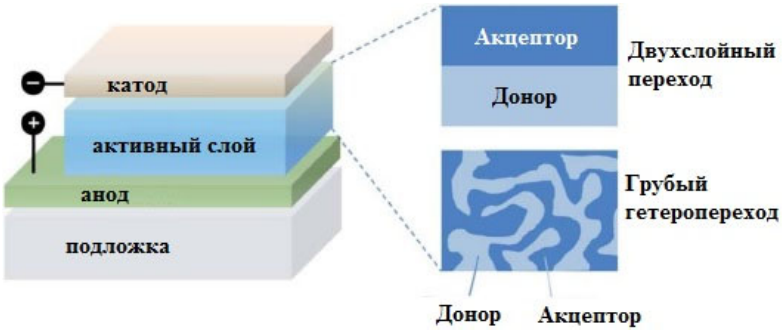


Рисунок 1.4. Структура ячейки органического солнечного элемента

На рис 1.4 показана структура ячейки ОСЭ. Рабочий процесс ячейки можно описать четырьмя этапами: поглощение света, диффузия экситонов, заряд-разделение и извлечение заряда. Экситоны образуются в донорном или акцепторном слое при поглощении фотонов солнечного света. Затем экситоны мигрируют к границе донор/акцептор и разделяются на электроны и дырки. После этого электроны и дырки перемещаются к катоду и аноду соответственно, и в результате между электродами возникает напряжение [57].

Проводящие полимерные материалы входят в состав композиционных материалов и могут выступать в качестве активного элемента smart-материалов [58, 59].

Однако, электропроводящие полимеры, используемые в устройствах опто и микро-электроники не лишены принципиальных недостатков. Поскольку большинство проводящих полимеров требуют окислительного легирования, свойства получаемого материала во многом зависят от технологических параметров получения. Проводящие материалы являются солеподобными (полимерная соль), что снижает их растворимость в органических растворителях и воде и, следовательно, их обрабатываемость.

1.1.2 Влияние окружающей среды на ресурс изделий из полимерных материалов

Окружающая среда оказывает основное влияние на деградацию полимерных материалов. Такие абиотические факторы как влага в различных формах, неионизирующее излучение, температура окружающей среды и ветер способны существенно ухудшить качества полимера и привести его в негодность. УФ, видимый и ИК спектр солнечного излучения вносит ионизирующее излучение, которое также играет значительную роль в инициировании процессов деградации. Воздействие озона и атмосферных загрязнителей также важны, поскольку каждый из них может взаимодействовать с атмосферной радиацией, приводя к механическим нагрузкам, таким как повышение жесткости и растрескивание полимерного материала. Влага в сочетании с изменением температуры может способствовать микробной колонизации, что особенно остро стоит у полимеров с гидрофильной поверхностью. Биотические факторы могут сильно помочь колонизации, предоставляя необходимые питательные вещества для роста микроорганизмов [60].

Свойства поверхности полимерного материала очень важны для колонизации поверхности бактериями или грибами [61, 62]. Такие свойства полимера как молекулярная масса, форма, размер и аддитивы являются основами, которые могут ограничивать способность к биологическому разложению. Кристалличность полимерного материала также оказывает не малое влияние на процесс деградации полимера, так как было обнаружено, что началом биологической деструкции является адгезия микробиологического загрязнения к поверхности полимера, которое обычно происходит на аморфных участках поверхности с последующей колонизацией и образованием биоплёнки.

Наравне с недостатками традиционных полимеров, электропроводящие полимеры подвержены существенной деградации под действием атмосферной влаги, особенно тогда, когда материал подключён в цепь электрического тока [10, 48].

Для минимизации влияния факторов окружающей среды применяют различные методы модификации поверхности полимерных материалов.

1.1.3 Модификация полимерных материалов низкотемпературной плазмой

Один из наиболее распространённых методов модификации полимерных материалов – плазменная обработка поверхностного и приповерхностного слоя полимерного материала. Однако, в виду того что большинство полимеров являются термолабильными, то есть подвержены негативному влиянию высоких температур, то чаще всего применяют обработку низкотемпературной плазмой.

Процесс модификации низкотемпературной плазмой поверхности полимерного материала, можно разделить на четыре различных механизма: абляция, сшивание, активация и осаждение [63].

Абляция – способность плазменной обработки разрушать слабые ковалентные связи в полимере посредством бомбардировки высокоэнергетическими частицами. Это влияет на внешние молекулярные слои подложки, подвергаемой воздействию плазмы, которая испаряется и удаляется вакуумом. Поскольку химия любых слоев поверхностного загрязнения также обычно состоит из слабых связей С–Н, плазменная обработка может удалить загрязнения, такие как масляные пленки или добавки для литья под давлением, оставляя равномерно чистую и активную поверхность полимера.

Сшивание – это установление химических связей между молекулярными цепями полимеров. Плазменная обработка инертными газами может использоваться для сшивания полимеров и получения более прочной и твердой микроповерхности подложки. При определенных обстоятельствах сшивание посредством плазменной обработки может также придать материалу дополнительную стойкость к износу или химическую стойкость. Медицинские применения для сшивки, индуцированной плазмой, включают катетеры, клинические инструменты и контактные линзы.

Активация. Замена поверхностных полимерных групп химическими группами из плазмы называется активацией. Во время активации плазма

разрушает слабые связи в полимере и заменяет их высоко реактивными карбонильными, карбоксильными и гидроксильными группами. Активация также может быть выполнена с аминогруппами или другими функциональными группами. Результирующее изменение характеристик субстрата будет определяться типом химических групп, включенных в поверхность.

Осаждение. При плазменном осаждении тонкое полимерное покрытие образуется на поверхности подложки путем полимеризации технологического газа. В зависимости от выбора газа и параметров процесса, эти тонкие покрытия могут быть нанесены с различными свойствами или физическими характеристиками. Покрытия, полученные таким способом посредством плазменного осаждения, проявляют свойства, отличные от свойств пленок, полученных в результате обычной полимеризации, включая высокую степень сшивания и чрезвычайно сильное сцепление с подложкой [63 – 65].

Таблица 1.3. Типичные значения поверхностного натяжения материала и контактного угла смачивания до и после плазменной обработки

Материалы	**Поверхностная энергия(дин / см)**		**Контактный угол смачивания (град)**	
	До	**После**	**До**	**После**
Углеводороды				
Полипропилен	29	73	87	22
Полиэтилен	31	73	87	42
Полистирол	38	73	72,5	15
Полиэтилен сополимер	36	73	63	17
Фтороуглероды				
Политетрафторэтилен /полиэтилен сополимер	37	73	92	53
Поливинилиденфторид	25	73	78,5	36
Фторированный этилен пропилена	22	72	96	68
Эластомеры				
Натуральный каучук	24	73	-	-
Латекс	-	73	-	-
Инженерные термопласты				
ПЭТ	41	73	76,5	17,5
Фторопласт	36	73	-	-
Поликарбонат	46	73	75	33
Полиамид	40	73	79	30

Модификация поверхности с использованием низкотемпературной плазмы – это универсальный процесс. В научных и производственных целях

используются установки, способные обрабатывать различные изделия: от небольших компонентов, таких как втулки или баллоны, до очень больших и сложных подложек [66 – 68]. Влияние обработки поверхности полимерных материалов плазмой атмосферного давления поверхностей показаны в таблице 1.3.

При помощи низкотемпературной плазмы атмосферного давления, возможно:

Улучшение адгезии. Многие полимеры имеют низкую и среднюю поверхностную энергию: например полипропилен, полиэтилен, ПА, ПОМ и тефлон. Это затрудняет эффективное нанесение адгезивов или других покрытий. Посредством использования низкотемпературной кислородной плазмы можно производить модификацию поверхности этих материалов таким образом, чтобы они получали наилучший возможный контакт с клеем или другим покрытием. Этот процесс физико-химической активации образует поверхность с оптимальным количеством мест соединения, которая полностью свободна от бесконтактных зон, таких как пузырьки или отверстия. Плазменная обработка может увеличить поверхностную энергию полипропилена с 29 до 72 дин/см, что примерно сопоставимо величине полного контакта с водой. Медицинское применение включает подготовку поверхности для адгезивного соединения катетеров и баллонных катетеров, диализных фильтров и других компонентов, а также для соединения игл с втулками шприцев [69].

Очистка поверхности. Обычные методы очистки могут быть неспособны удалить определенные поверхностные пленки, оставляя тонкий слой загрязнения. С помощью низкотемпературной плазменной обработки поверхности возможно удаление сложных загрязнений благодаря ионизированной газовой смеси. Таким же образом, как слабые химические связи удаляются в процессе активации, слои загрязнения могут быть удалены даже со сложных поверхностей. Плазма удалит невидимые масляные пленки, микроскопическую ржавчину или другие загрязнения, которые обычно образуются на поверхностях в результате заготовки или предыдущих процессов производства, или очистки. Чрезвычайно

чувствительные части оборудования или имплантаты могут быть очищены с помощью плазменной обработки. Сверхтонкая очистка компонентов, электронных сборок, медицинских расходных материалов, разъемов и игл является типичным применением [70].

Развитие гидрофильных свойств. Специально разработанный процесс плазменной активации может использоваться для придания гидрофильности поверхности полимерной подложки. Этот постоянно гидрофильный характер может придавать тканым или нетканым материалам возможность использования в качестве фильтров крови или фильтрующих мембран для различных применений, включая микрофильтрационные компоненты для систем диализа [63].

Развитие биосовместимости. Активация полимерных поверхностей их для подготовки к росту клеток или связыванию белков является еще одним важным применением плазменной модификации. Примеры применения низкотемпературной плазменной обработки in vitro включают приготовление чашек Петри и микротитровальных планшетов для лабораторных экспериментов или для производства лекарств. Этот процесс может быть использован для улучшения биосовместимости имплантатов, например, путем обработки поверхности устройства для повышения адгезии гемосовместимого покрытия. Среди применений в этой области сосудистые трансплантаты, линзы и имплантаты для доставки лекарств. При необходимости поверхности также могут быть модифицированы для уменьшения связывания белков [71].

Получение низкофрикционных покрытий. Некоторые силиконы и полимерные материалы, такие как полиуретаны, имеют обычно высокий коэффициент трения по отношению к другим поверхностям. Посредством низкотемпературной плазменной обработки компонентов, изготовленных из таких материалов, можно создать полимерное покрытие с более низким коэффициентом трения, чтобы создать более смазывающую поверхность.

Получение тонких барьерных покрытий. Плазменная модификация может быть использована для осаждения из газовой фазы тонких, плотных барьерных покрытий, которые уменьшают проницаемость пластиковых деталей для спирта

или других жидкостей или паров. Например, плазменная обработка полиэтилена высокой плотности может снизить проницаемость материала для спирта в 10 раз [72]. Нанесение тонких покрытий может также способствовать активным функциям полимерных материалов, таких как защита от УФ излучения[68].

Большинство плазменных методов обработки поверхности полимерных материалов и осаждения плёнок из газовой фазы проводится в вакууме. Работа плазменных установок в вакууме обеспечивается созданием и поддержанием вакуума (до 10^{-6} Тор) для чего используются специализированные вакуумные насосы, работа которых требует значительных затрат, которые выражаются в электропотреблении (мощность 5 – 30 кВт), охлаждении и периодическом ремонте. В зависимости от типов и условий возбуждения плазмы, требуемая мощность источника генерации плазмы может достигать до 1 МВт, что значительно усложняет применение процессов модификации и обработки в условиях, с низким энергообеспечением. Всё это делает работу плазменных вакуумных установок энергозатратным и маломобильным процессом, который не всегда оправдывает выходной продукт [71]. В связи, с чем всё больше исследований посвящается разработками процессов применения низкотемпературной плазмы атмосферного давления.

1.2. Низкотемпературная плазма атмосферного давления

Применение низкотемпературной плазмы атмосферного давления находится в центре внимания научных исследований, как касающихся обработки поверхностей различных материалов, так и для проведения осаждения плёнок из газовой фазы. Основные преимущества использования плазмы атмосферного давления:

- отсутствие необходимости создания и поддержания вакуума;
- простота управления процессами;
- возможности использования в непрерывном режиме;
- хорошая масштабируемость;
- простая интеграция в уже существующие технологические процессы.

Всё это делает использование газовых разрядов атмосферного давления актуальной альтернативой вакуумным методам формирования модифицированных покрытий [73– 75].

Для решения целого ряда задач применяются различные виды газовых разрядов неравновесной плазмы, среди которых наибольшее распространение получили: диэлектрический барьерный разряд (ДБР), коронный разряд (как постоянного, так и переменного тока), дуговой разряд (низкочастотный и высокочастотный), а также плазменные струи (plasma jets) [76, 77]. Все типы газовых разрядов различаются по методу генерации плазмы и, как следствие, по физике горения газового разряда.

1.2.1 Физические факторы формирования газовых разрядов при атмосферном давлении

В обычных условиях большинство газов являются хорошими изоляторами, однако при условии, если газ будет находиться в ограниченном пространстве, проведя его ионизацию, можно искусственно создать подвижные носители зарядов. В качестве ионизаторов газов могут быть: высокие температуры (механизм термоэлектронной эмиссии), излучение УФ спектра, рентгеновское излучение и многое другое. Стоит отметить, что наряду с ионизацией газов происходит механизм рекомбинации ионов, образование нейтральных молекул из ионов газа. Разряд в газе, который происходит только при действии постороннего ионизатора, называют несамостоятельным. В обратном случае, разряд газа называется самостоятельным.

Самостоятельные газовые разряды наиболее часто встречаются в виде тлеющего или дугового газового разряда постоянного тока, различие между которыми заключается в механизме эмиссии электродов с катода. В тлеющем разряде ионы, притягиваемые к катоду электрическим полем, вырывают электроны с его поверхности не вызывая нагрева самого катода, в то время как в дуговом разряде электрический ток с катода происходит за счёт термоэлектронной эмиссии. Стационарные разряды обладают большим временем

жизни по сравнению с нестационарными газовыми разрядами [78]. Для несамостоятельного газового разряда характерен процесс лавинной ионизации неионизированного газа под действием электрического поля и перевод его в состояние плазмы, аналогичный явлению электрического пробоя. Как следствие, пробой способен затрагивать значительные объёмы вещества, а, следовательно, он может быть объёмным. Визуально пробой характеризуется образованием плазменного канала от одного электрода к другому. Газовый разряд, так же классифицируется на равновесный и неравновесный. Равновесный газовый разряд наблюдается в случае, когда частицы газа находятся в термодинамическом равновесии: температура электронов, ионов и нейтральных частиц совпадает. В газовом разряде легко создаются неравновесные условия из-за действия внешних электрических полей: электрическая энергия от них передаётся заряженным частицам, а те отдают её частицам газа при столкновениях. При таком способе введения энергии средняя энергия заряженных частиц может значительно отличаться от тепловой энергии нейтральных частиц. Обычно равновесный газовый разряд реализуется в газе при высоком давлении, где столкновения частиц происходят часто и скорость установления равновесия относительно велика. Пример: плазма дугового разряда при атмосферном давлении, плазма искрового разряда или обычная молния в атмосфере. Характерным примером неравновесной газового разряда является плазма тлеющего разряда или плазма дугового разряда при низком давлении. Важным параметром газового разряда является частота электрического поля. При этом выделяют 4 основных типа газового разряда: в постоянном и низкочастотном поле $f < 10^5$ Гц, в высокочастотном поле $f \sim 10^5$-10^8 Гц, в сверхвысокочастотном поле, $f \sim 10^9$-10^{11} Гц, в оптическом диапазоне от ИК до УФ-области спектра [79].

Рассмотрим объем газа, ограниченный двумя электродами K- и A+ (рис. 1.5), с расстоянием d между ними. Начало развития газового разряда проходит под действием внешнего ионизаторов 2-х типов:

- внешний ионизатор вызывает эмиссию электронов из катода (излучение, вызывающее фотоэлектронную эмиссию, нагрев катода – термоэмиссия и т.д.)

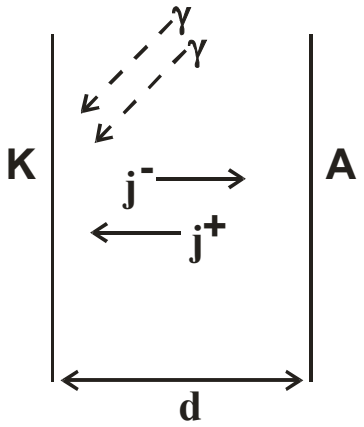


Рисунок 1.5. Газовый разряд между электродами

- внешний ионизатор вызывает ионизацию газа в междуэлектродном промежутке (γ-излучение, электромагнитный луч, космическое излучение, ВЧ-поле, и т.д.)

$$E = \frac{\Delta U}{d} \tag{1.1}$$

Если внешнее поле не приложено, то вначале происходит нарастание объемного заряда, созданного внешним фактором, а затем по мере нарастания обратного процесса: возврат электронов на катод под действием поля пространственного заряда, рекомбинация электронов и ионов в объеме газа и на электродах и его стабилизация.

В установившемся режиме при неизменной интенсивности фактора, вызывающего эмиссию электронов из катода число эмитируемых электронов равно числу электронов, которые вернулись на катод. Ток через прибор равен нулю.

$$I_{Э} = I_{рекомб} . \tag{1.2}$$

При объемной ионизации число возникших пар зарядов (электрон - ион) равно числу рекомбинаций (т.е. аннигиляции электронов и ионов). Концентрация заряженных частиц постоянна. Ток равен нулю. [80, 81]

С появлением электрического поля (E≠0) возникает электрический ток несамостоятельного разряда, при этом зависимость тока разряда от напряжения (ВАХ) имеет следующий вид (представлен на рис. 1.6) и состоит из участков:

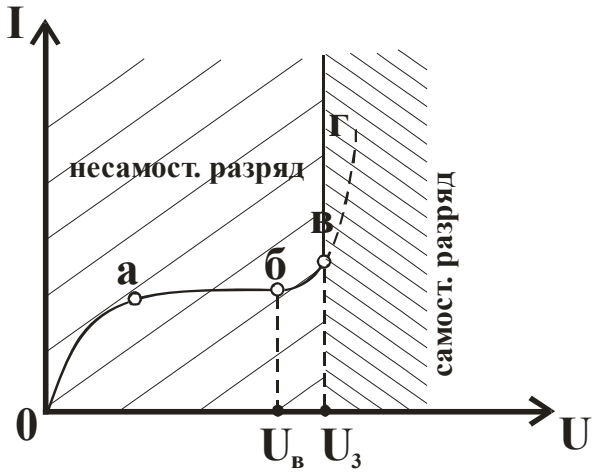


Рисунок 1.6. ВАХ несамостоятельного и самостоятельного газового разряда.

$0_а$ – развитие несамостоятельного разряда. Происходит рассасывание околокатодного облака объемного заряда, уменьшением скорости рекомбинации за счет увеличения скорости зарядов и оседания их на электродах;

аб – насыщение несамостоятельного разряда. Все эмитированные электроны попадают на анод, т.е. ток в точке «а» ($I_а$) равен току эмиссии, в случае объемной ионизации устанавливается равновесие между числом возникших и рекомбинировавших носителей заряда, разница которых и дает ток насыщения. (рекомбинация стремиться к нулю) $I_а = I_i$(ионизации). Iрекомбинации стремиться к нулю;

бв – начало режима газового усиления (но еще недостаточное для самостоятельного разряда);

вг – режим самостоятельного разряда: ток в точке «в» ($I_в$) больше или равен току в точке «з» ($I_з$) и становиться достаточным для существования разряда независимо от внешнего ионизатора. Ток в режиме самостоятельного разряда ограничен лишь мощностью источника питания.

Нассмотрим процессы, происходящие на этапе газового усиления (соотв. участку б). Рост тока, по мере увеличения напряжения, обусловлен процессом

разложения носителей в объеме благодаря ионизации атомов газа электронами (и отчасти ионами), в то время как $eU > eU_i$ (энергия ионизации атомов).

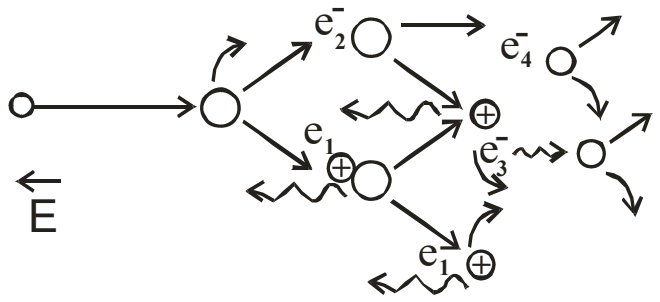


Рисунок 1.7. Движение электронов в газовом разряде атмосферного давления

При каждом столкновении (после прохождения λ – длина свободного пробега) электрон ионизирует атом т.к. на длине свободного пробега приобретает достаточную для этого энергию (рис. 1.7). Такой рост числа зарядов (электронов и ионов) называется лавинным. Математически этот рост происходит в геометрической прогрессии с множителем 2. (т.е. 1, 2, 4, 8, 16…). Лавина электронов, попадая на анод, образует электронную составляющую тока, а ионная лавина, попадая на катод – ионную.

$$j_a = j_{e^-} + j_i \tag{1.3}$$

Ионная лавина значительно меньше электронной за счет меньшей подвижности. [1.69].

Для количественной оценки интенсивности ионизации атомов газа используется коэффициент объемной ионизации α, равный числу атомов ионизации, производимых в среднем одним электроном на единице длины его пути. (1м). Дополнительную энергию приобретают и ионы, но их ионизирующая способность очень мала, и, как показывает эксперимент, ею можно пренебречь.

В 1915г. Таунсенд показал [82], что числовое значение α зависит как от E, так и от плотности газа, характеризуемой приведенным давлением P_o.

Условие ионизации атома газа электроном:

$$e\lambda E \geq eU_i, \tag{1.4}$$

где e – заряд электрона, λ – длина свободного пробега электрона, U_i – потенциал ионизации.

Откуда можно определить минимально необходимую длину свободного пробега:

$$\lambda = \lambda_{ei} = \frac{u_i}{E}. \quad n_{ei} = n_0 e^{\frac{-\lambda_{ei}}{\lambda_e}}; \qquad (1.5, 1.6)$$

Число электронов n_{ei} в общем потоке n_0, можно определить по формуле (из статистики Максвелла). где λ_e – средняя длина свободного пробега, а отношение $\frac{n_{ei}}{n_0}$ это вероятность ионизации на длине λ_e.

Разделив $\frac{n_{ei}}{n_0}$ на λ_e, получим вероятность ионизации на единицу длины пути (или количество ионизаций) = α – коэффициент объемной ионизации.

$$\alpha = \frac{1}{\lambda_e}\frac{n_{ei}}{n_0} = \frac{1}{\lambda_e} e^{-\frac{\lambda_{ei}}{\lambda_e}} = A \cdot P_0 \cdot e^{-\frac{B}{E}P_0} \qquad (1.7)$$

$$A = \frac{1}{\lambda_e P_0} = const; \quad A = \frac{1}{\lambda_{e0}}; \quad \lambda_e = \frac{\lambda_{e0}}{P_0}; \qquad (1.8, 1.9)$$

λ_{e0} – длина свободного пробега при P_0 =1; P_0 – приведенное давление; B = A · Vi (P_0 = 273/T·P т.е. давление при T = 273K.

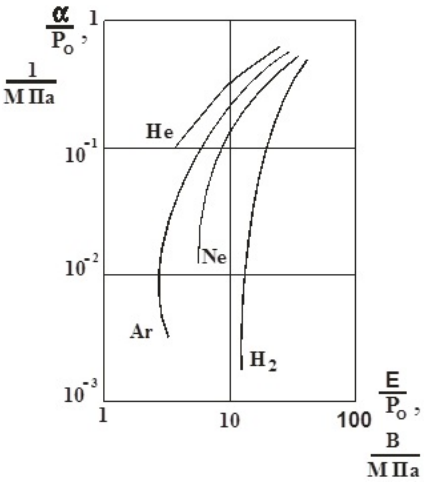


Рисунок 1.8. Распределение ионизации для различных газов.

Выражение определяет коэффициент объемной ионизации, определяется электронами – компонентой ионизированного газа (рис. 1.8). Ионная компонента имеет слишком малый вклад в ионизацию, чтобы ее учитывать в выражении для α. Однако, ионы проявляют себя в следующих процессах, влияющих на перенос тока:

- подогрев катода при бомбардировке его ионами;

- нейтрализация облака несамостоятельного заряда у катода, следовательно, выход электронов больше;

- вырывание электронным полем из катода (вблизи катода) и компенсация заряда во всем объеме.

- электронно-ионная эмиссия из катода, характеризуемая коэффициентом γ, и заключается в выбивании электронов из катода ионами (рис. 1.9).

γ – коэффициент электронно-ионной эмиссии равный количеству электронов выбиваемых из катода одним ионом. γ – зависит от рода газа, материала электродов, напряженности поля E. Используя α и λ Таунсенд установил закономерности, характеризующие процессы развития разряда на этапе газового усиления, критерии перехода несамостоятельного разряда в самостоятельный, ток в режиме газового усиления, $U_{заж}$ [83].

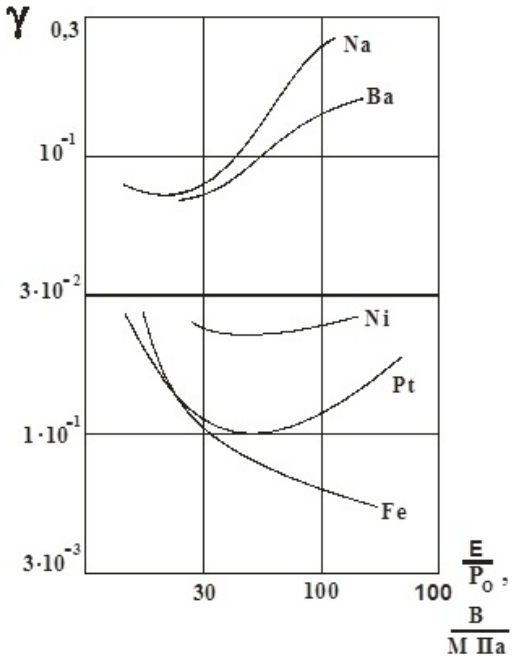


Рисунок 1.9. Ионно-электронная эмиссия в различных газах.

Пусть с катода выходит n_0 электронов, расстояние между катодом и анодом равное d.

$$dn = \alpha \cdot n \cdot dx, \quad n = n_0 e^{\alpha x}, \quad n_{(d)} = n_0 e^{\alpha d} \qquad (1.10, 1.11, 1.12)$$

Последовательно определяя число ионов, и повторяя расчет для второй лавины, получаем в итоге ток в режиме газового усиления.

$$J = \frac{J_0 e^{\alpha d}}{1 - \gamma(e^{\alpha d} - 1)} \qquad (1.13)$$

$K = \frac{J}{J_0}$ - коэффициент усиления в режиме газового разряда. (1.14)

Если знаменатель < 1 но > 0, то ток через прибор зависит от начального тока (тока насыщения несамостоятельного разряда). Как следствие получается несамостоятельный разряд.

По мере увеличения α и γ, что связано с ростом $U_{ак}$, $(1 - \gamma(y^{\alpha d} - 1)$ → 0, = 0, переход в самостоятельный разряд. (рис. 1.6: аб) γ<<1, α<<1; $\gamma(e^{\alpha d} - 1)$<<1 ; бв) $\gamma(e^{\alpha d} - 1)$ повышается → ≤ 1.

Параметры перехода определяются из условия: $(1 - \gamma(y^{\alpha d} - 1) = 0$.

Исходя из выражения $E = \frac{U_з}{d}$, зная α находим напряжение зажигания самостоятельного разряда (Закон Таунсенда-Пашена):

$$U_з = -\frac{BP_0 d}{\ln \frac{\ln(1 + \frac{1}{\gamma})}{AP_0 d}} \qquad (1.15)$$

Данный закон описывает напряжение зажигания самостоятельного газового разряда [79].

1.2.2. Типы газовых разрядов атмосферного давления

Для решения определённого круга задач, применяются конкретные типы установок низкотемпературной плазмы атмосферного давления. Принципы протекающих процессов, лежащие в основе их работы, можно классифицировать по типам газовых разрядов, генерирующих плазму. Определяющим фактором типа газового разряда является Вольт-амперная характеристика (ВАХ) (рис. 1.10).

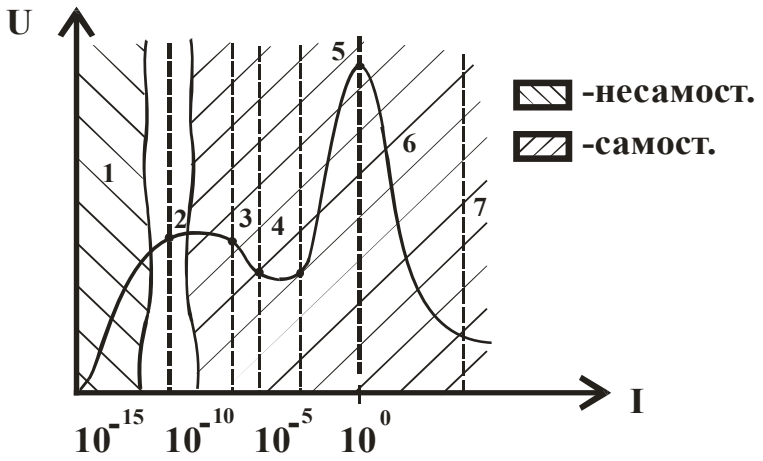


Рисунок 1.10. Диаграмма ВАХ газовых разрядов атмосферного давления. 1 – переходная к темному (несамостоятельный); 2 – темный (свечение слабое) (самостоятельный); 3 – переход от темного к тлеющему (самостоятельный); 4 – нормальный тлеющий (зависит от площади катода) (самостоятельный);5 – аномальный тлеющий. (рост J и рост U) (самостоятельный); 6 – переход к дуговому; 7 – дуговой (самостоятельный).

Кроме того, существенное влияние на принцип протекания газового разряда оказывают форма и тип электродов, а также условия окружающей среды.

Диэлектрически барьерный разряд (ДБР) (Dielectric Barrier Discharge) характеризуются наличием слоя диэлектрика на одном или двух электродах или в межэлектродном пространстве. Классической конфигурацией ДБР является объемный барьерный газовый разряд, где два электрода, на одном из которых находится изолирующий диэлектрический материал, ограничивающий ток разряда (рис. 1.11). Накопление заряда на поверхности диэлектрического материала, покрывающего электроды, играет важную роль в поддержании неравновесной природы плазмы. В качестве одного из электродов может

выступать обрабатываемый объект, что дает возможность его непосредственной обработки. Расстояние между электродами может варьироваться от микрометров до нескольких сантиметров в зависимости от используемого газа и прикладываемого напряжения [83]. Типичными для ДБР условиями генерации являются: напряжение в несколько кВ, частота в от нескольких кГц до десятка МГц с энерговкладом порядка нескольких Вт/дм^2 площади электродов. При высоких входных мощностях температура газа может достигать 150°С.

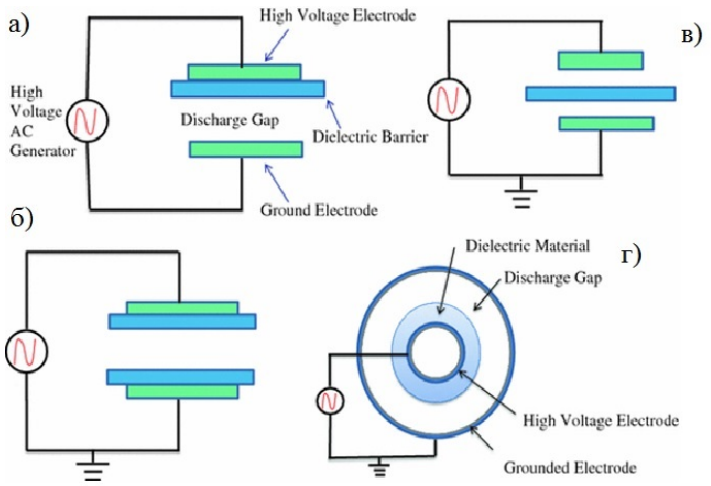


Рисунок 1.11 Расположение электродов в ДБР. а – планарное с диэлектриком на одном из электродах; б – планарное с диэлектриком на двух электродах; в – планарное с диэлектриком в разрядном промежутке; г – планарное с электродами различных радиусов.

Современное применение ДБР использует тот же принцип горения тлеющего разряда. Значительное улучшение производительности было достигнуто, когда начали использоваться газоразрядные системы с импульсным напряжением и быстрым нарастанием длительностью импульсов в диапазоне от наносекунд до микросекунд [84]. Эти импульсы передают приложенную энергию электронам и позволяют эффективно контролировать функцию распределения энергии электронов (ФРЭЭ). Контроль ФРЭЭ приводит к возможности адаптации и совершенствования химического состава плазмы [85, 86]. Тем не менее, при давлениях превышающих единицы Торр, ДБР, как и тлеющий газовый разряд, подвергаются филаментации, что приводит к снижению равномерности

ионизации плазменного потока и снижения интенсивности воздействия на вещество и обрабатываемые подложки/изделия при атмосферном давлении. Для предотвращения подобного негативного эффекта был разработан метод, позволяющий генерировать стабильный однородный тлеющий разряд при давлениях порядка одной атмосферы [87, 88]. На рисунках 1.12 (а и б) показаны формы волны тока в случае филаментного ДБР и диффузного ДБР соответственно. Филаментные разряды показывают многократные импульсы тока на половину цикла, в то время как диффузные/однородные разряды показывают форму волны тока с одним широким импульсом на половину цикла.

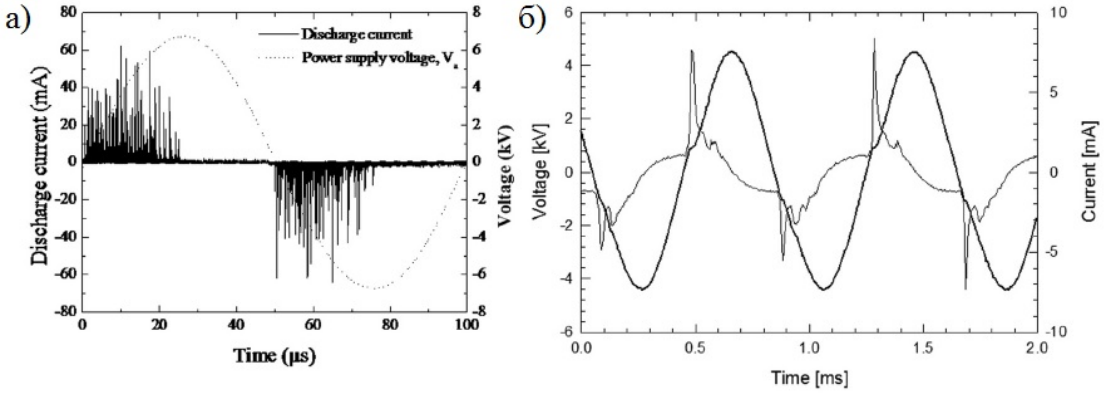


Рисунок 1.12. Формы волны тока филаментного и диффузного ДБР

Используя высокоскоростную съёмку, [89] была установлена структура разрядного канала.

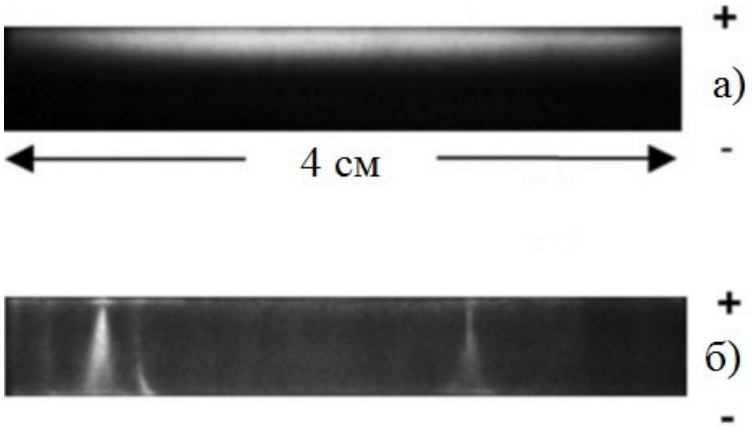


Рисунок 1.13. Изображения горения ДБР, полученные с ПЗС. а – диффузный ДБР, б – филаментный ДБР

Как показано на рисунке 1.13 (а), полученном при помощи прибора с зарядовой связью (ПЗС), когда плазма ДБР является диффузной, видна светящаяся область, равномерно распространённая по всей поверхности электрода. Однако, в случае филаментного ДБР, отчетливо видны несколько локальных разрядов, как показано на рисунке 1.13 (б).

Другие важные параметры разряда для обоих типов ДБР: электронная плотность n_e и температура T_e, которые находятся в диапазонах 10^{14}–10^{15} см$^{-3}$ и 1–10 эВ внутри плазменного филамента, тогда как n_e и T_e диффузного ДБР находятся в диапазоне 10^{9}–10^{11} см$^{-3}$ и 0,2 – 5 эВ, как показано в работе N. Gherardi и других соавторов [89].

Дуговой газовый разряд (Arc discharge) является самоподдерживающимся газовым разрядом, работающий в различных средах. Принцип его функционирования напрямую зависит от конфигурации разрядных электродов и устройства генерации газового разряда – плазмотрона.

Плазмотроны, используемые в различных технологических приложениях и лабораториях, работают в широком диапазоне рабочих параметров, таких как мощность, давление, скорости потока газа и смеси различных газов. В зависимости от этих параметров и конструкций плазмотрона свойства плазмы, такие как температура, скорость и её состав, а также длина и жесткость плазменного потока, могут сильно различаться. Это позволяет адаптировать плазмотрон и рабочие параметры к конкретным применениям [90]. Плазмотронам свойственно применение больших разрядных токов (0,1 – 10^{6} А) при относительно низких напряжениях, которые могут достигать десятка Вольт, как следствие, дуговые газовые разряды имеют широкий температурный диапазон (T < 30000° K) [91].

Существуют две типичные конфигурации разрядных электродов (рис. 1.14).

- перенесенная дуга, где один из электродов находится снаружи и обычно является проводящим материалом, подлежащим обработке,

- не перенесённая дуга, где электроды находятся внутри плазмотрона, а плазменная струя, покидающая дугу, используется для обработки

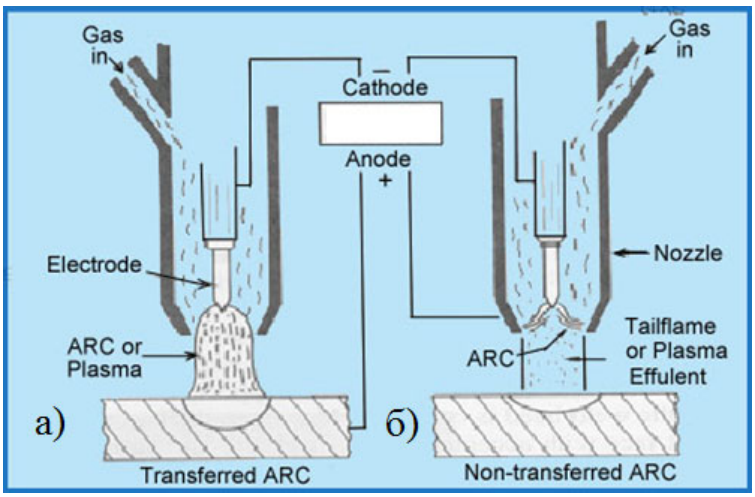


Рисунок 1.14. Схематическое изображение конфигурации электродов с перенесённой (а) и не перенесённой (б) дугой

Плазмотроны разделяют на 3 класса [83]:

- дуговые плазмотроны, работающие по принципу электрической дуги постоянного или переменного тока с частотой до 50 Гц;

- низкочастотные (НЧ) индукционные и высокочастотные ёмкостные плазмотроны, с рабочими частотами в диапазоне 0,06 – 50 МГц;

- высокочастотные (ВЧ) плазмотроны, с рабочими частотами в диапазоне 0.9 – 2,46 ГГц.

В течение многих десятилетий в системах для плазменной резки плазменный поток образуется в кислороде (O_2), азоте (N_2) или атмосферном воздухе [92]. При ионно-плазменном распылении используют аргон, а также добавляют азот, гелий или водород. В процессе плазменной газификации для обеспечения реакций с кислородом и другими органическими компонентами чаще всего применяется атмосферный воздух [93]. В некоторых случаях кислород используется в качестве плазмообразующего газа, поскольку он уменьшает количество азота. Аргон также может быть использован в качестве плазмообразующего газа, поскольку он обеспечивает длительный срок службы электрода, который подвергается коррозии в химически активных газах и при высоких температурах.

Плазмотроны и реакторы постоянного тока с дуговым газовым разрядом работают как при низком, так и при атмосферном давлении и предназначены для осаждения из газовой фазы алмазоподобного углерода (DLC), для изучения химии получаемых углеводородов, или для травления [94]. Плазмотроны, работающие на переменном токе, используются для получения наноструктурированных покрытий, углерода и других материалов, за счёт минимизации влияния окружающей среды на процессы горения дугового газового разряда [95].

Подобные аппараты также используются для биомедицинских целей [96]: обеззараживание и ускорение заживления открытых ран и ожогов 3-й степени. Как показано в работе Евгения Зиновьева и др., для этого был выбран режим низкотемпературный плазмы однополярного дугового газового разряда для предотвращения повреждения тканей. Обработка ожогов позволила ускорить восстановление тканей мышей на 49% и уменьшить размер шрама на 67%.

Коронный газовый разряд (**КР**) (Corona discharge) – это самостоятельный газовый разряд, который возникает в резко неоднородных полях у электродов в межэлектродном зазоре при сравнительно высоких давлениях. Наличие второго электрода не обязательно, его роль могут играть окружающие незаземленные предметы. При КР ионизация и возбуждение молекул происходит не во всем межэлектродном пространстве, а лишь вблизи электрода с малым радиусом кривизны, где напряженность поля достигает значений, превышающих $E_{проб.}$ ~ 30 кВ/см [97].

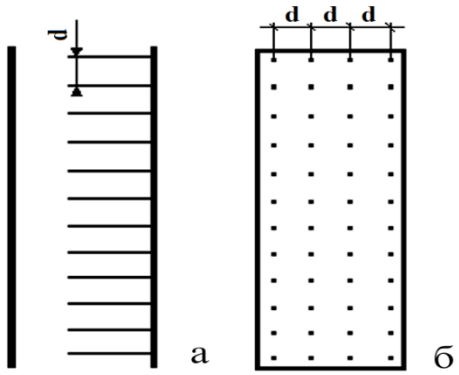


Рисунок 1.15. Схематическое изображение системы «остриё-плоскость». а – изображение матрицы, вид сбоку; б – вид со стороны острийных электродов; d – расстояние между иглами

Явление КР обычно наблюдается на тонких проводах, острых кромках металлических конструкций, а также на электродных системах типа «остриё-плоскость» (рис. 1.15) и «провод-плоскость», находящиеся под высокими значениями напряжённости поля. Образующееся свечение вокруг проводников есть не что иное, как корона или зона ионизации. Ионно-плазменные установки, работающие по принципу коронного газового разряда, обычно имеют конфигурацию, показанную на рисунке 1.16.

В работе M Nur с соавторами [98] рассмотрен пример применения системы с КР для определения подвижности зарядов в среде азота высокой и низкой очистки при различных давлениях (от 0,1 МПа – 9,5 МПа). КР был произведён газоразрядной системой, состоящей из высоковольтного генератора постоянного тока с стабилизированным напряжением в 20 кВ и из конфигурации электродов «остриё-плоскость». В ходе работы были получены графики ВАХ, в зависмости от степени чистоты азота и давления. Было установлено, что увеличение степени чистоты азота увеличивает необходимый энерговклад для начала протекания процессов горения КР. кроме того более чистый азот имеет линейную зависимость ВАХ, которая более соответсвует тлеющему разряду газовому разряду, в то время как азот низкой очистки показывает служную вольт-амперную зависимость, демонстрируя несколько режимов горения разряда.

С ростом давления возрастало необходимое напряжение пробоя (3 кВ при 0,2 МПа и 12,5 кВ для 9,5 МПа). Дальнейшее исследование графиков ВАХ с использованием метода Зигмонда позволило установить подвижность носителей заряда (электронов и ионов) по отношению к плотности газа и её снижение в в зависимости от повышения давления и температуры.

Для проведения процессов осаждения из газовой фазы при атмосферном давлении при помощи КР применяются газоразрядные системы наподобие рассмотренной в работе Jun-Ichi Ida с соавторами [99]. Применяемый КР носил поверхностный характер для более равномерного распределения ионизации смеси для осаждения функциональных аминоприпиленовых групп на как поверхность

пористой керамической мембраны, так и изнутри её пористой структуры, для последующей иммобилизации различных ферментов.

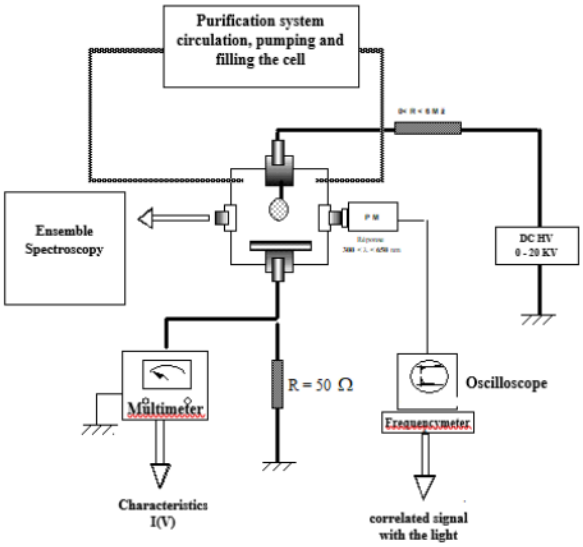


Рисунок 1.16. Схема экспериментальной газоразрядной установки и исследовательского оборудования, работающая по принципу КР атмосферного давления

Реактор представлял собой две соосные стеклянные трубки, в центре которых распологается медный стержень являющийся возбуждающим электродом (рис 1.17). Между внутренней и внешней стеклянной трубкой распологается подложка из керамической мембраны, в то время как поверх неё идёт намотка из медного провода, являющийся разрядным электродом м положительным потенциалом.

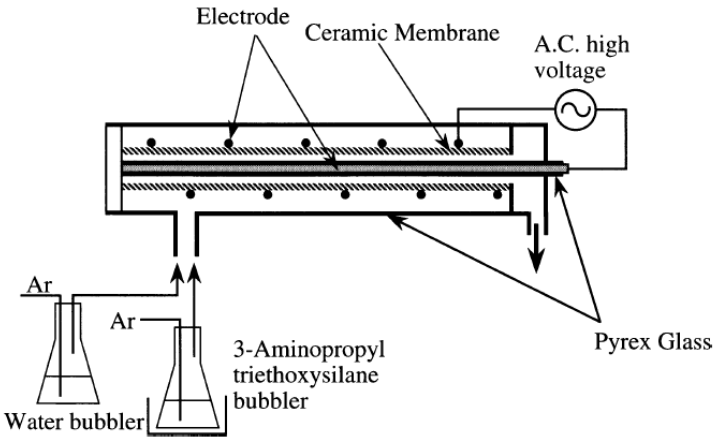


Рисунок 1.17. Реактор для осаждения из газовой фазы на основе КР

Основным транспортным и плазмообразующим газом был выбран аргон. При подачи высокого переменного напряжения (9,5 кГц, 20 кВ) между этими

двумя электродами, был создан поверхностный КР на поверхности и внутри поры керамической мембраны, избегая искрового разряда, поскольку электроды были изолированы от друг друга за внутренней стеклянной трубкой.

В результате работы [99] было установлено по методу Пикрата, количество аминогрупп, осаждённых на пористую керамическую мембрану, нелинейно увеличивалось с количеством циклов ионно-плазменной обработки (1 – 2 цикла) поверхностным КР и времени обработки (10 – 180 мин). Количество аминогрупп осаждённое на подложку.

Как видно из вышеперечисленных работ КР обладает рядом преимуществ для замкнутой газовой системы. В современных приложениях КР активно используется в медицине для стерилизации и обеззараживания [100, 101].

За последнее время всё больше работ посвящается использованию неравновесной **плазменной струи** (Plasma jet) атмосферного давления (APPJ) и устройств на её основе. Плазменная струя обладает возможностью генерации и распространяется от газоразрядных электродов в окружающий атмосферный воздух, что обеспечивает доставку ионизированных частиц на подложку, расположенную удаленно от области генерации плазмы. Эта особенность делает использование плазменной струи эффективным инструментом для различных применений, в том числе в биомедицине [28, 102].

Для генерации плазменной струи используются импульсные постоянные, радиочастотные и микроволновые генераторы с выходным напряжением от 100 – 1000 В. Установки плазменной струи представлены в виде 3-х возможных конфигураций, представленных на рисунке 1.18.

В качестве плазмообразующих газов используют благородные газы, такие как гелий и аргон, как правило, при скоростях потока в диапазоне 3 – 10 $м^3$/мин. Смеси воздуха или кислорода могут быть добавлены к этим плазмообразующим газам. В зависимости от применяемой мощности, типа газа и скорости потока обычно генерировались стабильные плазменные струи длиной до нескольких сантиметров. Поскольку плазма запускается в атмосферном воздухе, то за счёт неупругих столкновений электронов с молекулами газа образуются различные

химически активные продукты диссоциации воздуха (-O, OH и O_2) и активные формы азота (такие как NO и NO_2) которые образуют химически активную смесь для широкого круга применения, преимущественно в приложениях плазменной обработки [83].

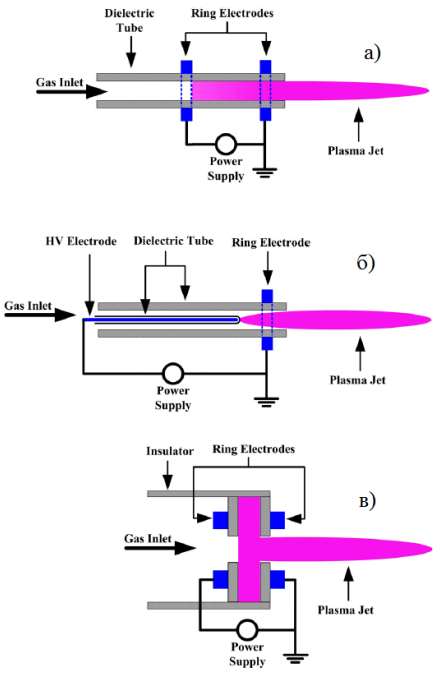


Рисунок 1.18. Конфигурации электродов установок плазменной струи. а – два кольцевых заземлённых электрода, намотанные на внешнюю поверхность цилиндрической диэлектрической трубки; б – центральный иглоподобный электрод и электрод внешнего кольца; в – два кольцевых заземлённых электрода, прикрепленных к двум центрально перфорированным диэлектрическим дискам.

Эти реактивные смеси могут осуществлять важные биологические воздействия, такие как инактивации патогенных бактерий и уничтожение раковых клеток [103, 104].

Специально разработанный реактор с применением плазменной струи атмосферного давления был разработан и применён A. Lazea-Stoyanova с соавторами для получения металлического порошка из нержавеющей стали для последующего применения в аддитивных технологиях [105]. Для этого был использован генератор переменного тока для плазменной струи на частоте 13,56 МГц и аргон в качестве плазмообразующего газа с скоростью потока 1500 $см^3$/мин. Выходная мощность плазмы радиочастоты составила около 100 Вт. Проволока из нержавеющей стали была закреплена в 2 мм от сопла установки. Обработка производилась в течение часа. В результате проделанной работы были получены частицы со средним размером около 1 микрона. Было доказано, что

размер частиц напрямую зависит от расстояния сопло-подложка во время работы плазменной струи.

1.2.3. Применение газовых разрядов атмосферного давления

Применение плазмы на основе газовых разрядов атмосферного давления широко распространенно в обрабатывающей области. Во многом это обусловлено простотой проводимых процессов, а уже существующие газоразрядные системы достаточно доступны и не требовательны к условиям эксплуатации, в отличие от процессов по осаждению из газовой фазы [83, 89]. Обработка плазмой атмосферного давления позволяет проводить ряд физических и химических процессов, природа которых зависит от используемых газов, а также структуры и состава обрабатываемого материала, а именно:

- травление поверхностного слоя;
- окисление поверхностного слоя;
- сшивка и деструкция полимерных материалов;
- прививка функциональных групп и слоев на поверхность изделий;
- гидрофилизация поверхности различных материалов.

В работе P. Rehn с соавторами была произведена обработка древесины при помощи ДБР с целью улучшения механических характеристик таких как прочность на излом после нанесения адгезива. Работа установки обеспечивалась переменным высоким напряжением с отдельными импульсами до 30 кВ, длительность которых составляла 2 мс на частоте 15 кГц, чтобы вызвать разряд между электродом и деревянной поверхностью при атмосферном давлении. Плазмообразующим газом был атмосферный воздух. Время обработки составляло около 1 минуты, в то время как температура процесса не превышала 35ºС, что не позволяло произойти пиролизу древесины, который наблюдается при температуре свыше 110ºС. Обработка ДБР позволила удалять химический и механический слабый пограничный слой на поверхности древесины. Физические и химические свойства поверхности были изменены таким образом, что было достигнуто качественно лучшее соединение клея с волокнами древесины и, как следствие,

позволило улучшить прочность склеивания. Так же было улучшено смачивание на 18% [106].

Схожий эффект по улучшению прочности на разрыв был замечен в работе Amsarani Ramamoorthy с других соавторами. В данной работе производилась обработка композитных материалов для увеличения прочности связи между композитными материалами и адгезионным слоем при помощи двух коммерческих ионно-плазменных установок атмосферного давления:

- система Labline (Dow Coming), использующая тлеющий газовый разряд атмосферного давления и работающая с гелиевой (He) и кислородной O_2 плазмой атмосферного давления, с подачей материала при помощи катушек;

- система PlasmaTreat (GmbH PlasmaTreat (Штайнхаген, Германия)), использующая плазменную струю, с подачей атмосферного воздуха в качестве плазмообразующего газа.

Целью данного исследования было сравнение эффективности обоих типов плазменной обработки (при помощи атмосферного воздуха и смеси с He и O_2) для активации поверхностей отвердевших композитных материалов. Были использованы следующие композитные материалы: композит Hexply 5H/8552 аэрокосмического класса, полученный о т фирмы Hexel; и двухкомпонентные эпоксидные адгезивы EA 9394/C-2 и EA 9380.05, полученные от фирмы Henkel.

В результате проведённой обработки было установлено, что:

- система PlasmaTreat производит обработку композитов с большим количеством кислорода и позволила добиться более низкого контактного угла смачивания. Обработанные композитные материалы демонстрировали пониженную степень гидрофобного восстановления после плазменной активации на системе PlasmaTreat. Это означает, что плазменная струя атмосферного воздуха позволяет добиться более высокого уровня поверхностной активации по сравнению с He/O_2 плазмой на системе Labline.

- точки разрушения соединительных систем, обработанными обоими типами плазменных систем, изменяются из межфазного уровня, либо в когезионный уровень в адгезионном слое, либо в межслойный уровень в слое

композита, в зависимости от используемого адгезива (клея). Должно также быть принято во внимание, что время обработки системой PlasmaTreat было значительно ниже и составило 0,2 с, чем у системы Labline, чьё время обработки составило 25 с. Это может говорить о том, что первая система предлагает гораздо более широкий потенциал в качестве технологии быстрой обработки для активации композитов перед нанесением связующего адгезива [107].

Обработка плазмой атмосферного давления текстильных материалов отображена в работе E. M. El-Khatib с соавторами. В работе была использована низкотемпературная плазма ДБР для изменения поверхностных свойств натуральных и синтетических волокон для улучшения их гидрофильности и адгезионных свойств для последующего нанесения красящих веществ. В работе рассматривалось влияние плазмообразующих газов (кислородом, азотом и воздухом) на шерсть и полиэстер, а также влияние технологических характеристик обработки, таких как мощность (1 – 3 Ватт) и время обработки (1 – 12 мин).

После обработки и окраски текстильных материалов, были проведены исследования поверхностной энергии, упругости, проведено исследование шероховатости поверхности и прочности. Было обнаружено, что во всех газах, используемых при плазменной обработке, наблюдается улучшение интенсивности окраски обработанной шерсти и полиэстера. Обработка низкотемпературной плазмой атмосферного давления позволяет проводить окраску обработанных тканей при более низких температурах. Поверхностные свойства, а также смачиваемость обработанных образцов шерсти и полиэстера были значительно улучшены. Прочность на растяжение и относительное удлинение при разрыве обработанных тканей немного увеличились. Достигнутые характеристики крашения указывают на то, что обработка низкотемпературной плазмой тканей шерсти и полиэстера может позволить получать более экономичные и экологические процессы окраски текстильных материалов [108].

Плазма и газовые разряды атмосферного давления активно применяются для осаждения из газовой фазы. Во многом данный процесс опирается на типы

газовых разрядов, которые позволяют формировать воспроизводимые покрытия с минимальным влиянием окружающей среды на получаемые материалы.

Работа Zh Dimitrov с соавторами демонстрирует осаждение из газовой фазы тонких углеродных наноструктур (вертикальный многослойный графен и углеродные наностенки) при помощи микроволнового источника плазмы атмосферного давления на металлические подложки. Плазменный реактор состоял из генератора MPG-4M, работающего на частоте 2,45 ГГц, мощностью до 100 Ватт, и микроволновой газоразрядной системы малой мощности в кварцевом сосуде, где генерировалась плазма аргона и CH_4, выбранного в качестве прекурсора для получаемых углеродных наноструктур. В качестве бустера для протекающих процессов осаждения использовался H_2. Источник плазмы мог самовоспламеняться в непрерывном и импульсном режиме при определенном пороговом значении входной мощности, так что импульсы генерировались с частотой от 70 до 700 Гц с длительностью от 100 мкс до 14 мс. Подложка, на которую производилось осаждение, дополнительно подогревалась в диапазоне температур 300 – 700ºС. Дополнительное напряжение (–100 В) было приложено для содействия вертикальному росту углеродных наноструктур. Химический состав и разнообразие радикалов в плазменной струе были исследованы методом оптической эмиссионной спектроскопии. Полученные спектры были использованы для определения температуры газа, параметров плазмы и наличия реакционноспособных частиц, которые обычно связаны с процессом осаждения.

Полученные углеродные наноструктуры, нанесенные на образцы металлов, были исследованы с помощью растрового электронного микроскопа (рис 1.19). Была установлена связь между морфологией полученных структур и технологическими параметрами их осаждения [109].

Осаждение из газовой фазы проводится при помощи ДБР при атмосферном давлении. В работе Fiorenza Fanelli с соавторами рассмотрено получение фторуглеродных тонких плёнок из газовых смесей гелий-гексафторпропен (He-C_3F_6) и гелий-окта-фторпропан-водород (He-C_3F_8-H_2). Экспериментальная

установка состояла из системы с параллельными электродами в виде пластин с зазором 5 мм, помещенной в коробку из полиметилметакрилата (PMMA).

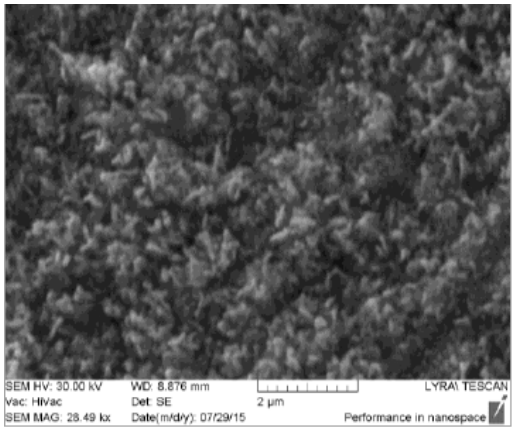


Рисунок 1.19. Углеродные наноструктуры, исследуемые в ростовом электронном микроскопе

Каждый электрод площадью 30 мм^2 покрыт пластиной Al_2O_3 толщиной 0,635 мм (CoorsTek, чистота 96%, относительная диэлектрическая проницаемость 9,5). Плазма генерируется путем подачи высокого напряжения переменного тока до 4 кВ в диапазоне частот 0,5 – 30 кГц. Источник питания состоит из генератора переменной частоты TTi TG215, аудиоусилителя Outline PA4006 и высоковольтного трансформатора (Montoux).

В ходе работы установки осуществлялся мониторинг протекающих процессов ДБР. Было установлено, что тлеющий разряд появлялся при концентрациях в смеси до 0,01 и 0,025% для C_3F_6 и C_3F_8 соответственно и был получен на частотах возбуждения выше 15 кГц и напряжениии ниже 3 кВ, поскольку в этих условиях периодический сигнал тока разряда состоит только из одного пика за половину периода. В противном случае, появлялась филаментация ДБР, не позволяющая проводить равномерное формирование фторуглеродной плёнки. Было исследовано влияние частоты возбуждения в диапазоне 15–30 кГц при 2,8 кВ в ДБР плазме He-C_3F_6. При увеличении частоты был обнаружен линейный рост средней плотности мощности разряда от 0,26 до 0,57 Вт/см^2 и скорости осаждения от 19 до 34 нм/мин.

Исследование полученных фторуглеродных плёнок с помощью РФЭС и инфракрасной спектроскопии с Фурье-преобразованием (FT-IR) позволили

определить химический состав, который варьировался в зависимости от частоты ДБР и использованию дополнительных газов таких как H_2. В составе были так же обнаружены группы C-CF, ненасыщенные фторированные группы CF=C и кислородсодержащие компоненты C=O и C–O. Исследование контактного угла смачивания показало отсутствие влияние частоты на получаемый результат (106 – 108º). Установлено при помощи растрового электронного микроскопа, что с увеличением частоты снижается шероховатость поверхности [110].

Особое внимание уделяется применению газовых разрядов атмосферного давления и низкотемпературной неравновесной плазмы в области биомедицины. Преимущественно для проведения медикаментозных процессов применяют ДБР, плазменную струю и низкотемпературный дуговой газовый разряд [96, 111] для проведения стерилизации [112], подготовки полимерных материалов, регенерации ран и ожогов [96], удаление тканей или клеток, лечение зубов и лечение рака [113]. Становится все более очевидным, что преимущества низкотемпературной плазмы атмосферного давления обусловлены получением и эффективной доставкой активных форм кислорода и азота, аналогичных тем, которые естественным образом вырабатываются клетками [114]. Низкотемпературная плазма способна производить обработку без термической деструкции и модификации радикального баланса в клетках, избегая некроза.

Основными механизмами, обеспечивающими медикаментозный эффект являются активные группы (O, OH и O_2, NO), электромагнитное излучение, заряженные частицы и УФ излучение. Они также являются основными компонентами, участвующими в стерилизации широкого спектра грамположительных бактерий, грамотрицательных бактерий, спор, биопленок, вирусов и грибков и др [102 – 104, 111, 115, 116].

В обзоре, проведённом Clotilde Hoffmann, Carlos Berganza и John Zhang изложены основные методы и установки низкотемпературной плазмы, применяемые в стоматологии и онкологии [113]. В основе этих установок лежат принципы ДБР, плазменной струи атмосферного давления, плазменной иглы и плазменного карандаша (разновидности плазменной струи), с применением

нескольких типов плазмообразующих газов/смесей, таких как гелий, аргон, азот, гелиокс (смесь гелия и кислорода) и воздуха.

Установки ДБР в биомедицине схожи по конструкции с промышленными или лабораторными аналогами и различаются лишь в том, что один из электродов не заземлен. Это означает, что вторым электродом может быть кожа человека, образец или даже орган. Электрод с питанием должен быть расположен близко к поверхности второго электрода (<3 мм) для ДБР. Подобные установки используются для обработки эндотелиальных клеток, рака кожи, меланомы, свертывания крови и для стерилизации живых тканей и при дезактивации Bacillus stratosphericus [117].

Ещё одной разновидностью плазменной струи является плазменный карандаш [111, 118, 119]. Его конструкция состоит из диэлектрической цилиндрической трубки диаметром 2,5 см, в которую вставлены два дисковых электрода одинакового диаметра, что и сама трубка. Два электрода разделены зазором с расстоянием от 0,3 до 1 см и состоят из тонкого медного кольца, прикрепленного к диэлектрическому диску. Для зажигания плазмы между двух электродов прикладывается высокое напряжение с субмикросекундными импульсами, а ионизированный газ выводится через отверстия электродов. Температура плазмы не превышает 290ºК, что позволяет применять её к живым тканям человека. Плазменный карандаш использовался для лечения кишечной палочки, лейкозных клеток [120].

Низкотемпературная плазма атмосферного давления позволяет добиваться инактивации бактерий на различных поверхностях и в средах [28, 102 – 104, 111, 116]. В целом, грамотрицательные бактерии были более восприимчивы к плазменной обработке, чем грамположительные бактерии. Оценка эффективности обработки аргоновой низкотемпературной плазмой атмосферного давления производилась на подопытной крысе с надрезанной и инфицированной раной использовали крысиную модель надрезной раны, инфицированной P. aeruginosa. 10-минутная обработка значительно снижает бактериальные нагрузки на раневую поверхность. Пятидневный курс лечения низкотемпературной плазмой устранял

инфекцию P. aeruginosa у крыс, подвергавшихся обработке, на 2 дня раньше, чем у контрольных животных. Увеличение скорости заживления раны наблюдалось у обработанных плазмой животных после третьего дня курса. В целом, можно сделать вывод, что существует значительный потенциал низкотемпературной аргоновой плазмы для устранения патогенных бактерий из биопленок и заживления раневых поверхностей.

Применение низкотемпературной плазмы атмосферного давления помогает производить инактивацию вирусов в абиотической среде [121]. В обзорной работе Puligundla Pradeep и Mok Chulkyoon отображены тенденции современных исследований по борьбе с распространёнными вирусами такими как: нововирус, гепатит «А» и «Б», птичий грипп, аденовирус, вирус простого герпеса, вирусы гриппа и парамиксо и бактериофаги. Для борьбы с ними применялись установки описанные в начале этого раздела при помощи активных ионизированных частиц, продуктов диссоциации воздуха и кислородных групп.

Низкотемпературная плазма используется в качестве инструмента для улучшения поверхностных взаимодействий между материалами и биологическими системами в различных применениях:

- функционализированные поверхности для улучшенной адгезии живых клеток;
- необрастающие покрытия, предназначенные для полного ингибирования адгезии биомолекул, клеток, бактерий и т. д;
- слои праймеров для иммобилизации пептидов, ферментов, антител и других типов биомолекул [122, 123].

Не малую роль неравновесная низкотемпературная плазма оказывает на обработку полимерных материалов, которые получили широкое распространение, не только в биомедицине, но практически во всех высокотехнологичных областях науки и техники.

1.2.4 Низкочастотный плазмотрон атмосферного давления

Применение плазмотронов низкотемпературной плазмы, основанных на использовании низкочастотного (НЧ) ДР, предлагает реализацию перспективных методов для обработки поверхностей различных изделий (рис. 1.20). Будучи дуговым разрядом он позволяет производить точечную обработку изделия при помощи подаваемой газовой смеси с минимальными энергетическими затратами, не превышающими 100 Вт. Отсутствие диэлектрических электродов, подвергающихся постепенной деградации со временем, позволяет добиться высокой воспроизводимости результатов по сравнению с установками на ДБР. При сравнительно небольших расходах плазмообразующей газовой смеси обычно не превышающих 100 л/мин, НЧ-плазмотрон атмосферного давления может производить обработку с более точным контролем и меньшими расходами по сравнению с установками, в состав которых входит генерация плазменной реактивной струи. Кроме того, температура ионизированного потока у большинства НЧ-плазмотронов низкотемпературной плазмы не превышает 40 – 60ºС, что особенно важно при обработке термолабильных материалов, среди которых большое число полимеров.

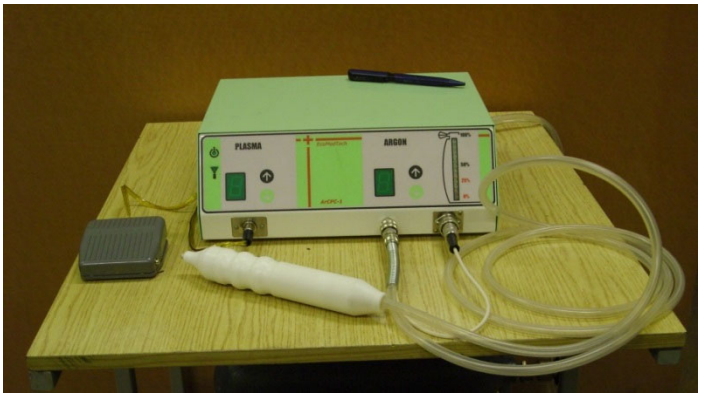


Рисунок 1.20. Низкочастотный плазмотрон низкотемпературной плазмы атмосферного давления

Данный тип плазмотрона уже был применён для проведения процессов инактивации микробиологических загрязнений на поверхности полимерных подложек [112], а также проведения дезинфекции и стимулирования заживления ожоговых ран [113].

1.3 Тонкие углеродные и фторуглеродные плёнки

Формирование защитных покрытий позволяет увеличивать срок службы различных изделий и минимизировать нежелательные эффекты окружающей среды такие как:

- процессы окисления и коррозии металлов в агрессивной окружающей среде;
- влияние влажности на работоспособность компонентов радиоэлектроники;
- механические воздействия на конструкционные элементы изделий;
- биодеструкции и деградация полимерных материалов [124,125].

Кроме того, защитные покрытия могут являться оптической модификацией для прозрачных элементов, применяемых в изделиях оптоэлектроники и фотоники [67, 126].

Особую значимость защитные покрытия представляют для полимерных материалов, которые обладают целым рядом уникальных свойств, при этом весьма зависимы от внешних эксплуатационных факторов окружающей среды.

Одним из наиболее перспективных материалов для создания новых тонкоплёночных структур с контролируемыми барьерными и изоляционными характеристиками являются тонкие углеродные плёночные структуры. В связи с тем, что углерод может существовать в виде множества гетерофазных систем, то посредством управления технологическими параметрами осаждения из газовой фазы возможно изменение свойств получаемых покрытий в широких пределах. Углерод существует во множестве форм аллотропных модификаций, в результате он имеет широкий спектр разнообразных физических свойств (рис. 1.21) [127]. Углеродные покрытия широко применяются для защиты элементов металлических конструкции для противодействия процессам коррозии окружающей среды, для изоляции компонентов электрической цепи. Применение осаждения тонких плёнок из газовой фазы позволило получать тонкие углеродные структуры с заданными свойствами.

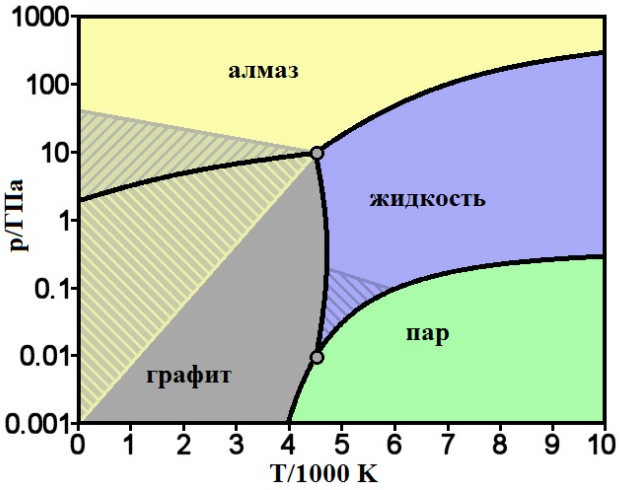


Рисунок 1.21. Аллотропные модификации углерода

В работе М.С. Зиброва с соавторами применялось осаждение углеродных плёнок из газовой фазы с помощью магнетронных и ВЧ-разрядов для формирования защитного покрытия состоящего из графитоподобной и алмазоподобной плёнки на поверхности алюминия, с целью развития устойчивости металла в жидкой коррозийной среде [17].

Графитоподобные углеродные пленки наносились методом физического осаждения из газовой фазы (PVD) на магнетронной установке Discovery 18 (Denton Vacuum). Вакуумная камера установки откачивалась турбомолекулярным насосом до давления не более $3{,}0 \cdot 10^{-5}$ Па. В качестве мишени для распыления использовался графит, рабочим газом являлся аргон при давлении $3{,}5 \cdot 10^{-1}$ Па. Предварительная очистка образцов осуществлялась в емкостном ВЧ-разряде (13,56 МГц) с мощностью разряда в 100 Вт, температура образцов в ходе осаждения не превышала 350 К. Полученные пленки имели толщину около 300 нм. Алмазоподобные углеводородные пленки наносились методом химического осаждения из газовой фазы (PECVD), стимулированного плазмой в емкостном ВЧ-разряде на установке KESCABO. Вакуумная камера установки откачивалась турбомолекулярным насосом до давления не более $2 \cdot 10^{-4}$ Па. Предварительная очистка образцов осуществлялась в емкостном ВЧ-разряде в среде аргона при давлении 2 Па, при этом мощность разряда составляла 33 Вт.

В работе были исследованы алмазоподобные углеводородные и графитоподобные углеродные плёнки, нанесенные двумя методами в различных условиях на тонкие алюминиевые фольги и толстые алюминий–магниевые пластины для предотвращения их коррозии в водных растворах щелочей. Наилучшими защитными свойствами обладали алмазоподобные покрытия, нанесенные на полированные алюминиевые пластины с промежуточным слоем кремния. Основными факторами, влиявшими на защитные свойства покрытий, являлись сквозные дефекты в покрытиях, адгезия покрытий к подложке и их механические свойства (пластичность и прочность). Было выдвинуто предположение, что сквозные дефекты появляются из-за различия в условиях роста покрытия на соседних участках поверхности подложки из-за неоднородности ее свойств (рельеф, напряжения и химический состав) [17].

Углеродным алмазоподобным покрытиям посвящена работа Angela M. Ladwig, где при помощи плазмы атмосферного давления осуществлялось формирование тонкого покрытия. Для проведения осаждения из газовой фазы применялась система, состоящая из радиочастотного генератора RF VII мощностью 1000 Вт, работающего на частоте 27,12 МГц, источника плазмы Surfx, резистивного нагревателя 3-х датчиков для контроля за газовой смесью. Алмазоподобные плёнки осаждали при помощи смеси ацетилена, водорода и гелия, которую подавали через линейный источник плазмы. Скорость осаждения превышала 0,10 мкм/мин при температуре подложки от 155 до 200°C. Покрытия наносились на подложки из монокристаллического кремния и нержавеющей стали. Полученные покрытия исследовались при помощи магнитно-ядерного резонанса для определения химического состава полученных покрытий, измерения толщины алмазоподобных пленок углерода на кремниевых пластинах были получены с помощью профилометра Dektak 7, а так же при помощи теста на отрыв для определения адгезии покрытий.

Ядерный магнитный резонанс углерода-13 показал, что покрытия содержали приблизительно 43% углерода, связанного с sp^2, и 57% углерода, связанного с sp3. Коэффициент трения был установлен в пределах 0,24 ± 0,02, что

находится в пределах диапазона, наблюдаемого для алмазоподобных плёнок, полученных в вакууме. С ростом температуры нагреваемой подложки уменьшается скорость осаждения покрытий, после 350°С скорость осаждения начинала резко падать. Максимальная достигнутая толщина покрытий составляла 3,54 мкм [128 – 130].

Подобные покрытия имеют весьма активный спрос в таких отраслях как производство полупроводников и медицинских приборов, автомобильную и аэрокосмическую промышленность.

Другой тип покрытий, получивший широкое распространение – тонкие фторуглеродные плёнки. Фторуглеродные покрытия используются в качестве диэлектрических покрытий на керамических или металлических межсоединительных подложках; изоляции для проводов и кабелей; изоляции конденсатора; пропитки для двигателей, генераторов и трансформаторов; и защитных покрытия для электронного шасси. Их низкие диэлектрические постоянные и коэффициенты рассеяния сделали их особенно полезными для высокочастотных микроволновых подложек и печатных плат [131].

Свойства фторуглеродных плёнок сопоставимы со свойствами политетрафторэтилена (ПТФЭ), более известного под такими торговыми марками, как тефлон и флуон. Плёнки можно легко осаждать с помощью центрифугирования, испарения электронным пучком, в обычных ионных реакторах с ионами и в плазменных камерах осаждения с использованием углекислотно-трифторидной плазмы, что облегчает использование пленок для микроэлектромеханических структур [132]. Плёнки, осаждённые в реактивном ионном травителе чрезвычайно химически устойчивы.

Ключевые особенности фторуглеродных плёнок:

• Высоко- и низко-температурная стабильность. Большинство типов покрытий могут сохраняться при 260° С, а иногда при 325° С. Некоторые фторуглеродные полимеры могут выдерживать криогенные температуры ниже -185° С;

• Отличные электрические свойства. Их диэлектрические свойства делают их особенно подходящими для высокочастотных микроволновых цепей.

• Отличные механические свойства. Они сочетают высокую износостойкость с очень низкими коэффициентами трения.

• Чрезвычайная инертность к растворителям и химикатам. На фторуглеродные плёнки не влияют кислоты, щелочи, агрессивные растворы солей и органические растворители, за исключением расплавленных щелочей и реакционноспособных фторирующих агентов.

• Отличная влагостойкость. Водопоглощение и MVTR являются одними из самых низких из известных полимерных материалов. Например, MVTR для тефлоновой FEP составляет 6,2г/м^2/24 ч/мил. Поглощение воды после 24 часов погружения находится в диапазоне от 0,01% до 0,03%.

• высокая чистота. Поскольку синтез фторуглеродных плёнок включает аддитивную полимеризацию, побочные продукты не образуются, и полимеры по своей природе являются чистыми. Кроме того, полимеры состоят из высокостабильных неполярных связей C–F, которые придают высокую термическую стабильность, низкое влагопоглощение и превосходные электрические характеристики.

В работе Fiorenza Fanelli и других соавторов [110], о которой говорилось ранее, производилось осаждение из газовой фазы фторуглеродных покрытий при атмосферном давлении за счёт использования разных газовых смесей.

Молекулы фторуглеродной плёнки состоят из плотно упакованных длинных линейных цепочек атомов углерода, защищенных плотно связанной оболочкой из атомов фтора. Поскольку прочность ковалентной связи углерод-фтор является одной из самых сильных связей атомов, фторуглеродные полимеры инертны как к химическому воздействию, так и к воздействию высоких температур [131, 133].

Работа J. Hubert с соавторами посвящена получению и текстуризации супергидрофобных поверхностей при помощи плазмы атмосферного давления. В данной работе рассматривалось дальнейшее развитие гидрофобности на фторуглеродном материале одним из 3-х методов: (1) модификация поверхности

политетрафторэтилена (PTFE), (2) плазменное осаждение фторированных покрытий и (3) введение наночастиц в эти фторированные пленки. Во всех подходах процессы ионизированного газа оказали ключевое влияние на получаемые свойства [134].

Экспериментальная установка, используемая в работе, состояла из плазмотрона, работающего в радиочастотном диапазоне Atomflo ™ 400L от SurfX Technologies (Редондо-Бич, Калифорния, США), мощностью 90 – 120 Вт с подачей газов He и O_2. Установка была монтирована на автоматизированный рабочий стол для проведения обработки по всей площади поверхности подложки. Плазменно-полимеризованные фторированные пленки были сформированы при помощи на самодельной установки с низкочастотным ДБР мощностью 80 Вт, состоящей из двух медных электродов, покрытых диэлектриком из чашек Петри. Время осаждения варьировалось от 30 до 360 с. Исследование обработанных поверхностей производилось с помощью измерения контактного угла смачивания, РФЭС, АСМ, профилометрии, СЭМ и др. По результатам исследования было установлено, что высокое травление поверхности политетрафторэтилена может быть получено с помощью чистой гелиевой плазмы, текстурирование может быть создано только в том случае, если в плазму добавлен O_2, что одновременно уменьшает общее травление за счет увеличения его шероховатости, но не вызывает каких-либо изменений в химическом составе.

Второй подход был сосредоточен на осаждении из газовой фазы и собственном текстурировани пленок C_xF_y при помощи ДБР. Было показано, что природа газа-носителя является ключевым фактором, поскольку плазма аргона и гелия индуцирует различный химический состав, морфологию и, следовательно, гидрофобность. Только аргон мог индуцировать КУС выше 115° путем создания альвеолярной структуры в плёнках, тогда как в гелии пленки остаются гладкими. Характеристика процессов, протекающих в газовых разрядах, позволила сопоставить процессы газовой фазы и свойства поверхности, была выявлена более высокая фрагментацию в аргоне и присутствие кислорода в гелии. Полученные покрытия, сформированные при помощи осаждения из газовой фазы прекурсоров

фторуглеродных покрытий, сравнивались с гибридными покрытиями, изготовленными из наночастиц, покрытых фторированной плёнкой, нанесенной при помощи ДБР. Добавление наночастиц вызывает увеличение гидрофобности за счет увеличения шероховатости, но не меняет химический состав плёнки. По результатам этого исследования было предположено, что целесообразно использовать подобные покрытия для защиты гидрофильных полимерных материалов от воздействий окружающей среды.

1.4 Цели и задачи работы

На основании анализа литературы можно сделать вывод, что осаждение тонких углеродных и фторуглеродных плёнок из газовой фазы на поверхность полимерных материалов представляет особый интерес. Анализ современного состояния в области применения газовых разрядов атмосферного давления показало, что, несмотря на особенности протекания процессов генерации низкотемпературной плазмы в среде атмосферного воздуха, НЧ дуговой газовый разряд способен обеспечить обработку поверхности материалов и формирование тонких углеродных и фторуглеродных плёнок при атмосферном давлении с контролируемым и минимизированным влиянием окружающей среды. Формирование углеродных и фторуглеродных плёнок нестационарным НЧ-плазмотроном атмосферного давления позволит получить защитные слои с широким диапазоном свойств, необходимых для защиты полимерных материалов от негативных воздействий окружающей среды.

Целью работы является исследование и разработка низкоэнергетичского процесса осаждения из газовой фазы тонких углеродных и фторуглеродных плёнок, а также процессов обработки поверхности различных материалов, в том числе полимерных, для изделий опто- и микроэлектроники на основе НЧ низкотемпературного дугового газового разряда атмосферного давления.

Для достижения поставленной цели исследования были определены следующие **задачи**:

1. Выбор полимерных материалов для формирования углеродных и фторуглеродных плёнок, выбор методов исследования их свойств.
2. Разработка процесса формирования методом осаждения из газовой фазы углеродных и фторуглеродных плёнок.
3. Исследование процессов осаждения углеродных и фторуглеродных плёнок из газовой фазы в локальном (точечном), матричном (многоточечном) и динамическом (непрерывном) режимах при атмосферном давлении.
4. Исследование оптических и физико-химических свойств полученных покрытий.
5. Применение низкотемпературной плазмы атмосферного давления для проведения процессов обработки поверхности углеродного электродного материала экспериментального накопителя энергии с целью повышения гидрофильности для улучшения качества пропитки электролитом.

ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Экспериментальная установка на основе нестационарного НЧ-плазмотрона атмосферного давления

Для проведения процессов обработки и осаждения из газовой фазы углеродных и фторуглеродных плёнок была разработана экспериментальная установка, состоящая из нестационарного НЧ-плазмотрона низкотемпературной плазмы атмосферного давления, газового блока с системой подачи и мониторинга газовой смеси, блока ЧПУ для прецизионного контроля геометрических параметров процесса обработки и компьютера для ведения учёта результатов обработки и управления.

2.1.1 Нестационарный низкочастотный плазмотрон атмосферного давления

Нестационарный НЧ-плазмотрон низкотемпературной плазмы атмосферного давления с выходной мощностью до 60 Вт предназначен для обработки поверхности различных материалов, в том числе и полимеров, и процессов проведения осаждения из газовой фазы (рис. 2.1). Особенностью работы данной установки для формирования покрытий является использование нескольких потоков газа. Краткие технические характеристики представлены в таблице 2.1. Его модульная конструкция позволяет с относительной простотой производить настройку и подключение дополнительного оборудования для мониторинга процессов горения газового разряда [135].

Работа данного плазмотрона основана на принципе импульсно-периодического процесса возбуждения и ионизации струи инертного газа (Ar, He) или газовых смесей различного состава, исходящего из сопла плазмотрона, и генерации электроискрового разряда с помощью переменного низкочастотного напряжения. НЧ-плазмотрон однополярен, что позволяет избежать протекания тока с большим напряжением через обрабатываемый материал. Плазмотрон генерирует около 500 – 1000 квазистатических разрядов за 1 с, которые образуют

плазменную струю ионизированной газовой смеси диаметром 5 – 10 мм с эффективной температурой 30 – 60 ºС.

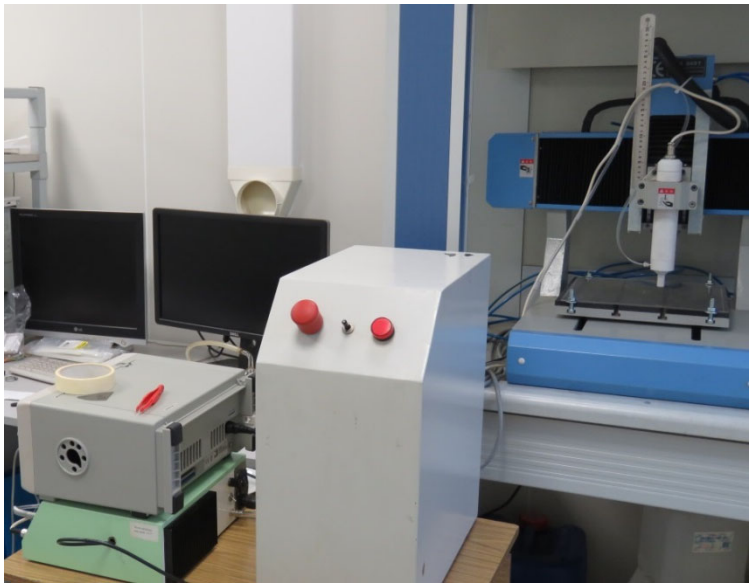


Рисунок 2.1. Экспериментальная установка на базе НЧ-плазмотрона атмосферного давления

На расстоянии 0,5 – 2,5 см от подложки происходит низкочастотный электрический газовый разряд в среде инертного газа или газовой смеси с выделением тепловой энергии. Основной объем газа при этом нагревается слабо, оставаясь нейтральным или слабо ионизированным. Статические заряды распространяются по поверхности проводника и не проникают вглубь обрабатываемой подложки, поэтому при работе НЧ-плазмотрона не происходит глубокой электротермической деструкции материала.

Таблица 2.1. Краткие технические характеристики нестационарного НЧ-плазмотрона

Потребляемая мощность, Вт	50 – 100
Питание, В/Гц	220 / 50
Расход газа куб.см/с	10 – 20
Рабочая частота, кГц	100-180
Выходное напряжение, кВ	10 – 15 (в зависимости от режима)
Габариты:	
Основной блок, мм	300x250x100
Основной блок, кг	3
Выносная головка, мм	диаметр – 30; длина – 200
Выносная головка, кг	0,2

Плазмотрон состоит из трёх компонентов: основного блока с источником питания плазмотрона, фторопластовой выносной головки плазмотрона, в которую

входит сопло и трансформатор, и подключаемый газовый блок (рис. 2.2 и 2.3). На передней панели основного блока расположены: кнопки включения высокого напряжения и подачи газа (управление электромагнитным газовым клапаном), индикатор уровня давления газа в баллоне (рис 2.2). С тыльной стороны расположен регулятор частоты.

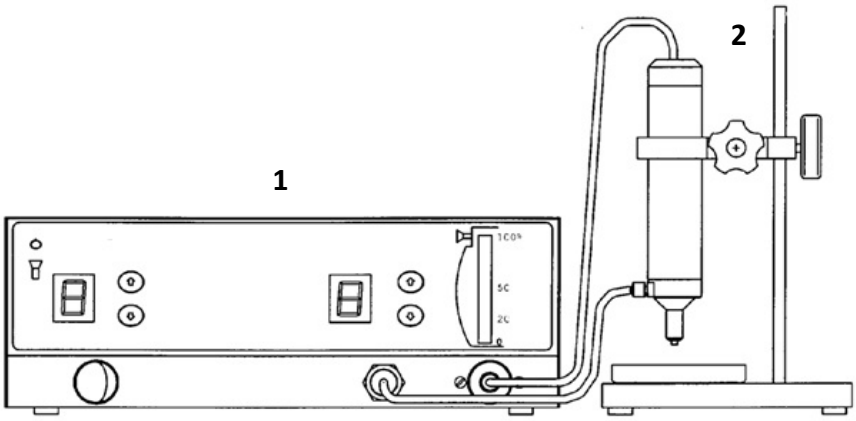


Рисунок 2.2. Внешний вид основного блока: 1 – источник питания плазмотрона с подачей газа, 2 – выносная головка плазмотрона.

Схема электрическая принципиальная состоит из двух параллельно подключённых каскадов: каскада генерации низкочастотного высокого напряжения, которое подаётся на внешние обмотки трансформатора в выносной головке НЧ-плазмотрона, и каскада управления (рис 2.3). Блок управления позволяет проводить регулировку выводного напряжения преобразователя в каскаде генерации НЧ напряжения за счёт подачи заданного напряжения.

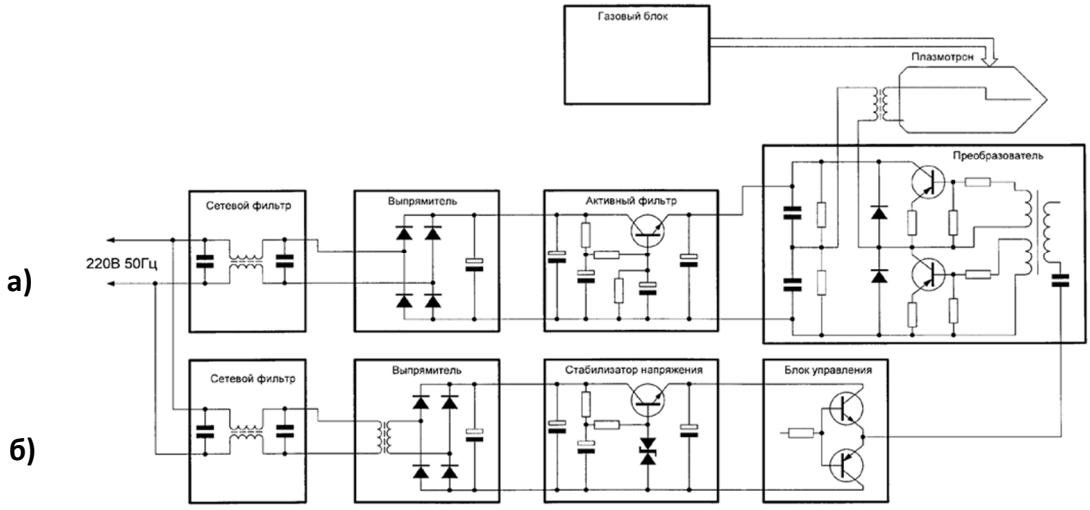


Рисунок 2.3. Принципиальная блок-схема нестационарного НЧ-плазмотрона: а – каскад генератора низкочастотного газового разряда атмосферного давления; б – каскад управления

2.1.2 Газовый блок и используемые газы

Газовый блок выполняет функцию транспортировки, смешивания и регулирования потоков газов. В него входят: баллоны с газами, газовые редукторы, шланги для транспортировки, ёмкость с плёнкообразующей жидкостью, через которую пропускается транспортный газ, и смеситель с ротаметрами (рис 2.4)

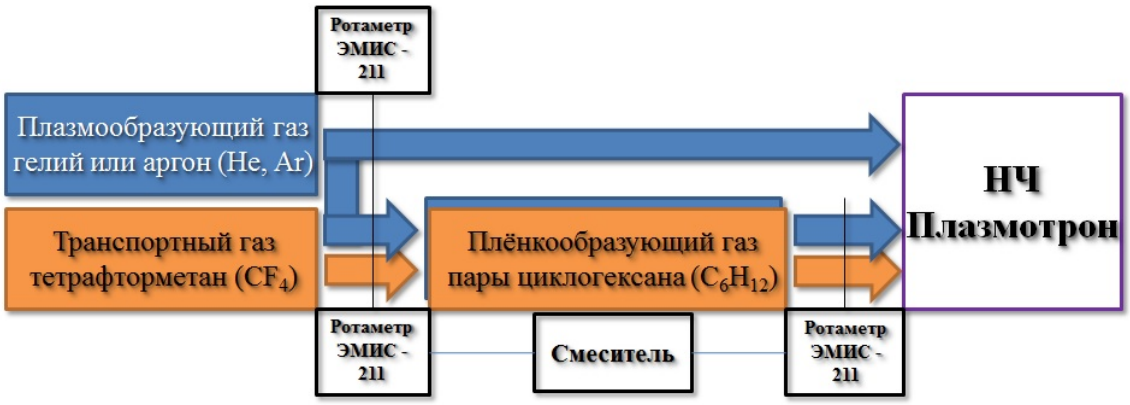


Рисунок 2.4. Блок-схема газового блока

Голубым цветом показано подключение для осаждения из газовой фазы углеродных плёнок, а также для проведения обработки подложек без применения плёнкообразующего газа. Оранжевым цветом показано подключение для формирования фторуглеродных плёнок с обязательной подачей плёнкообразующего газа [135, 136].

Рисунок 2.5. Смеситель газов с пластиковыми ротаметрами ЭМИС-мета 211

Контроль и мониторинг газовой смеси осуществлялся посредством газовых редукторов баллонов и смесителя, состоящего двух ротаметров для определения скорости газового потока транспортного газа и смеси с плёнкообразующим газом (рис. 2.5). Для мониторинга расхода плазмообразующего газа использовался отдельный ротаметр.

Ротаметр ЭМИС-мета 211 (Россия) с регулятором расхода предназначен для измерения чистых не агрессивных жидкостей, газов в широком диапазоне расходов. Ротаметры измеряют по методу переменного перепада давления: поплавок под действием измеряемой среды перемещается по конусообразной проточной части ротаметра. Положение этого поплавка и указывает значение расхода, в соответствии с градуированной шкалой.

Ротаметры ЭМИС-МЕТА 211 имеют встроенный регулятор расхода и могут использоваться для управления процессом. У прибора очень простая конструкция, нет потребности в электропитании, и значения считываются прямо по указыванию поплавка-индикатора. Широко используются эти приборы в системах водоочистки и водоподготовки, в химической, нефтяной, пищевой, целлюлозно-бумажной промышленности, медицине и при проведении исследовательских работ [137].

В настоящей работе использовались ротаметры с диапазоном расхода газовой смеси 0,5 – 5 л/мин. Для обеспечения точной работы ротаметров для них был разработан корпус для вертикального монтажа ротаметров и простоты подключения к газовым баллонам.

Для работы экспериментальной установки примялись несколько типов газов:

- плазмообразующий газ – гелий (He) и аргон (Ar);
- транспортный газ – гелий, аргон и тетрафторметан (CF_4);
- плёнкообразующий газ – пары циклогексана (C_6H_{12}).

Гелий – один из наиболее распространённых элементов во Вселенной, он занимает второе место после водорода в периодической системе химических элементов Менделеева с атомным номером 2, атомная масса – 4,0026.

Практически инертный химический элемент. Простое вещество гелий – нетоксично, не имеет цвета, запаха и вкуса. При нормальных условиях представляет собой одноатомный газ. Его точка кипения (T = 4,215 K (-268 C) для ^{4}He) наименьшая среди всех веществ.

В настоящей работе использовался гелий марки «Б», который соответствует показателям качества (рис. 2.6).

Наименование показателя	Значение для марки гелия		Метод испытания
	А	Б	
Объёмная доля, %:			
1 гелия, не менее [1)]	99,9950	99,9900	По 5.2
2 водорода, не более	0,0001	0,0025	По СТП 0156500-27
3 азота, не более	0,0005	0,0020	По СТП 0156500-27
4 кислорода+аргона, не более	0,0001	-	По СТП 0156500-27
5 кислорода, не более	-	0,0005[2)]	По СТП 0156500-27
6 аргона, не более	-	0,0001[2)]	По СТП 0156500-27
7 CO_2+CO, не более	0,0002	0,0010	По СТП 0156500-27
8 углеводородов, не более	0,0001	0,0005	По СТП 0156500-27
9 неона, не более	0,0040	0,0090	По СТП 0156500-27
10 водяных паров, не более	0,0005	0,0020	По 5.4

[1)] – объёмная доля гелия дана в пересчёте на сухое вещество;
[2)] – или суммарная объёмная доля кислорода + аргона в гелии марки Б, не более 0,0006 %.

Рисунок 2.6. Паспорт поставляемого гелия марки «Б»

Аргон – инертный одноатомный газ третьего периода периодической системы химических элементов Д. И. Менделеева, с атомным номером 18, атомная масса – 39,948. Температура кипения аргона (при нормальном давлении) -185,9 °C (немного ниже, чем у кислорода, но немного выше, чем у азота). Плотность при нормальных условиях составляет 1,7839 кг/м^3. Аргон не имеет ни цвета, ни вкуса, ни запаха. Химические свойства аргона ограничены в виду его высокой инертности. В работе применялся аргон марки «Высший сорт» (таблица 2.2).

Тетрафторметан (CF_4) выбран в качестве транспортного газа, который также участвует в формировании фторуглеродной плёнки и является плёнкообразующим компонентом [138]. Тетрафторметан – бинарное химическое соединение, которое известно как четырёхфтористый углерод и хладон 14. Он является самым простым из фторуглеродных соединений и обладает высокой химической стойкостью, благодаря большому количеству связей углерод-фтор и

высокой электроотрицательности фтора. Энергия связи в этом соединении равна 515 кДж/моль.

Таблица 2.2. Паспорт поставляемого аргона марки «Высший сорт»

Наименование показателя	Высший сорт
Объемная доля аргона, %, не менее	99,993
Объемная доля кислорода, %, не более	0,0007
Объемная доля азота, %, не более	0,005
Объемная доля водяных паров, %, не более, что соответствует температуре насыщения аргона водяными парами при давлении 101,3 кПа (760 мм рт.ст.), °С	0,0009 -61
Объемная доля суммы углеродсодержащих соединений в пересчете на , %, не более	0,0005

Температура кипения тетрафторметана (при нормальном давлении) – -127,8 С. Молярная масса – 88,0043 г/моль. Плотность в газовой фазе около 3,72 г/л. При комнатной температуре представляет собой химически инертный, бесцветный газ без запаха. CF_4 является одним из самых стабильных соединений в органической химии. Паспорт CF_4 марки 2.2 представлен в таблице 2.3.

Таблица 2.3. Паспорт поставляемого тетрафторметана марки 2.2

Марка	**2.2**
Содержание основного вещества, % не менее	99,2
Кислород	Суммарно < 0,7%
Азот	
Оксид углерода	
Диоксид углерода	-
Суммарная объемная доля высококипящих примесей	< 0,1%
Вода	0,001 %
Стандарт / ТУ	ТУ 301-14-78-92, изм. 1, 2, 3, 4, 5 4

Поставляемые баллоны с газами He, Ar и CF_4 соответствовали ГОСТ 949, заполненных до давления 14,7 ± 0,5 МПа (150 ±5 кг/см^2) при 20 С.

Циклогексан (C_6H_{12}) – органическое вещество класса циклоалканов. Вещество находится в жидком состоянии. Молярная масса – 84.16 г/моль, плотность – 0.779 г/см³, температура кипения – 80.74°С. Получают гидрированием бензола в газовой фазе при t = 200 – 275 С и Р = 2,5 – 3 МПа (выход циклогексана около 99.9 %).

$$C_6H_6 + 3H_2 \longrightarrow C_6H_{12}$$

Для данного исследования циклогексан интересен своим молекулярным строением: широкими углами углеродных связей, которые необходимы для формирования алмазоподобных покрытий (рис 2.7) [139]. Паспорт циклогексана, использованного в данной работе, представлен в таблице 2.4.

Рисунок 2.7. Циклогексан (C_6H_{12}). Молекулярное строение (1) и углеродные связи в молекуле (2).

Таблица 2.4. Паспорт поставляемого циклогексана (C_6H_{12}) марки «Химически чистый»

Наименование показателя	**Норма ХИМИЧЕСКИ ЧИСТЫЙ**
Внешний вид	Бесцветная прозрачная жидкость
Массовая доля циклогексана (C_6H_{12}), %, не менее	99,9
Массовая доля кислот, в пересчёте на уксусную кислоту (CH_3COOH), %, не более	0,005
Массовая доля нелетучих веществ, %, не более	0,001
Массовая доля воды (H_2O), %, не более	0,01

2.1.3 Блок ЧПУ и режимы работы экспериментальной установки

Используемый нестационарный НЧ-плазмотрон низкотемпературной плазмы позволяет проводить процессы точечной обработки (локальный режим) или осаждения из газовой фазы. Для обработки подложек или изделий по всей площади поверхности необходимо осуществлять равномерно контролируемые перемещения головки плазмотрона по площади обрабатываемых образцов с чётким мониторингом координат перемещения. Это позволит добиться не только возможности обработки образцов по всей площади, но и позволит осуществлять обработку сразу нескольких образцов, а также повысить воспроизводимость результатов. Для этой цели выносная головка НЧ-плазмотрона была монтирована на блок ЧПУ, позволяющий осуществить контроль геометрических параметров процессов обработки и осаждения из газовой фазы при атмосферном давлении с

прецизионной точностью (рис. 2.8). Краткие технические характеристики блока ЧПУ приведены в перечне таблице 2.5.

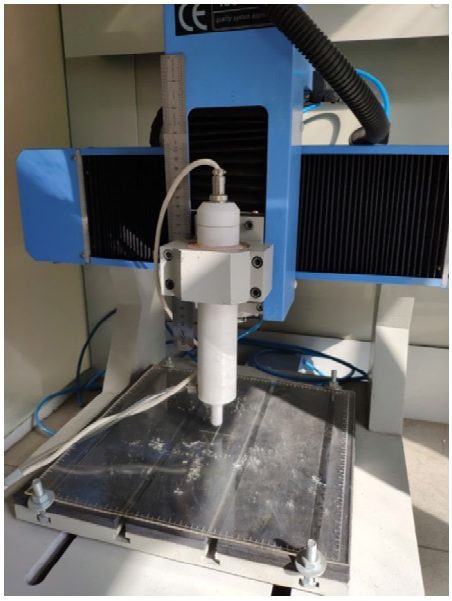


Рисунок 2.8. Экспериментальная установка. Выносная головка нестационарного НЧ-плазмотрона, монтированная на блок ЧПУ

Таблица 2.5. Краткие технические характеристики блока ЧПУ

Рабочее пространство: 300 X 300 X 45 мм
Размер установки:600 X 600 X 600 мм
Рабочая высота по оси Z:45 мм
Максимальная рабочая высота: 60 мм
Максимальная скорость перемещения: 4200 мм/мин
Рабочие скорости перемещения: 0 - 3,000 мм/мин
Точность позиционирования: 10 мкм
Питание: переменный ток 220/50 Гц
Тип двигателей: шаговые двигатели
Система управления: Artcut, Weihong (NCSTUDIO) или DSP (по интерфейсу USB)
Язык управления: G code
Интерфейс: RS232

Коммутация ЧПУ установки с персональным компьютером происходит посредством интерфейса RS232 под управлением программы Nc-Studio, которая позволяет осуществлять все манипуляции с рабочей поверхностью установки и задавать скорость и режим перемещения. Персональный компьютер состоял под управлением операционной системы Windows и соответствовал всем требованиям для работы с программным обеспечением блока ЧПУ.

Блок ЧПУ позволяет реализовать множество вариантов перемещения выносной головки НЧ-плазмотрона. Для процессов обработки и осаждения из газовой фазы при атмосферном давлении, целесообразно рассмотреть два варианта перемещения головки НЧ-плазмотрона по поверхности обрабатываемых подложек: матричный и динамический.

Матричный режим обработки или осаждения из газовой фазы представляет собой процесс, при котором перемещение головки НЧ-плазмотрона осуществляется по методу точечной локальной обработки с последующей обработкой новой точки при фиксированном расстоянии между точками нанесения (рис. 2.9). В настоящей работе было принято решение использовать в качестве профиля для матричного режима равносторонний треугольник, за счёт простоты контроля геометрических параметров матричного режима и оптимальной зоной «перекрытия» диаметров обработки.

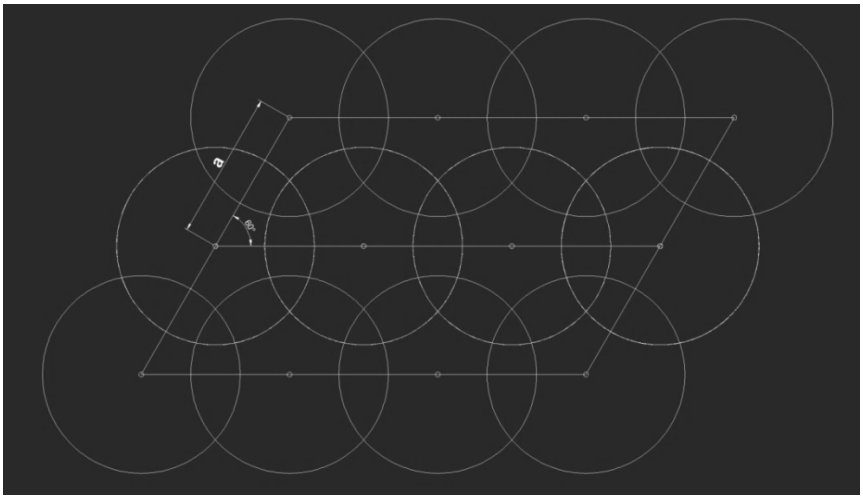


Рисунок 2.9. Матричный режим обработки. а – расстояние между вершинами треугольника.

В качестве основного параметра матричного режима обработки, очевидно, можно считать расстояние между вершинами треугольника (далее расстояние между точками). В результате производимая обработка в матричном режиме будет представлять собой многоточечную структуру с повторяемым рельефом по всей площади, контроль которого будет напрямую зависеть от расстояния между точками нанесения.

Динамический режим обработки или осаждения из газовой фазы является процессом равномерного движения выносной головки НЧ-плазмотрона по всей площади поверхности изделия или подложки с фиксированной скоростью перемещения и шагом обработки (рис 2.10).

Это сильно упрощает процессы обработки и осаждения из газовой фазы, а также позволяет использовать данный подход для обработки рулонных материалов.

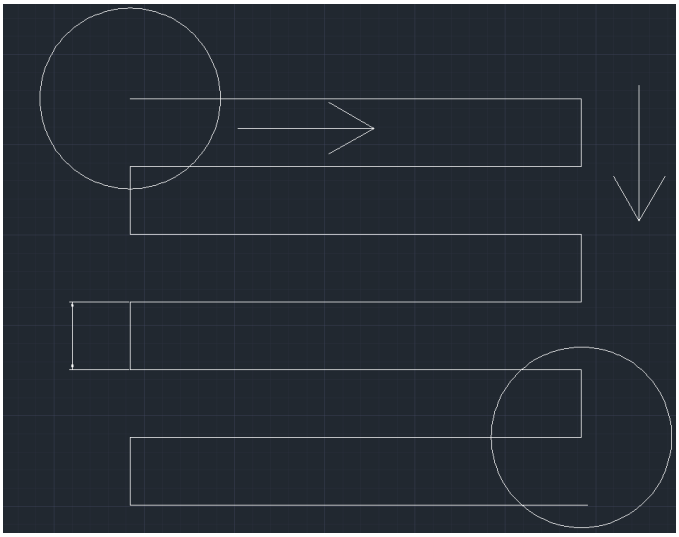


Рисунок 2.10. Динамический режим обработки. а – шаг обработки

Полученные результаты динамического режима представляют собой единое повторяемое монопокрытие по всей площади подложки или изделия. Определяющими факторами процессов динамической обработки или осаждения из газовой фазы будут скорость перемещения сопла плазмотрона над поверхностью обрабатываемого материала и шаг обработки.

2.1.4. Осциллограф АСК-2065

В ходе работы осуществлялся мониторинг за электрическими параметрами нестационарного НЧ-плазмотрона: напряжением и частотой, при помощи осциллографа АСК-2065.

Подключение осциллографа было сделано на участке цепи между выходным трансформатором основного блока НЧ-плазмотрона и трансформатором выносной головки плазмотрона. Таким образом, осуществлялось снятие вольт-частотных характеристик и появлялась

возможность определения влияния напряжения и частоты на протекающие процессы обработки и осаждения из газовой фазы. Краткие технические характеристики представлены ниже:

- полоса пропускания: 60 МГц
- максимальная частота дискретизации в режиме реального времени: 1 Гвыб/сек
- частота дискретизации в эквивалентном режиме: 50 Гвыб/сек
- вертикальное разрешение: 8 бит
- коэффициент вертикального отклонения: 2 мВ/дел...5 В/дел, погрешность: ±3%
- время нарастания: 5,83 нс
- входной импеданс: 1 МОм ±2% 19 пФ ±3 пФ
- максимальное входное напряжение: 400 В пик-пик
- коэффициент развертки: 2 нс/дел…50 с/дел с шагом 1-2-5, погрешность: ±0,01%
- источник запуска: канал 1, канал 2, AC, внешний, внешний/5, поочередный
- тип входов: AC, DC, ФВЧ, ФНЧ
- тип запуска: фронт, импульс, видео с выбором строки (PAL, SECAM, NTSC)
- дисплей: 5,7 дюймов, разрешение 320x240 точек, цветной
- интерфейс: USB-host, USB-device ; опционально: RS232C, GPIB, PASS/FAIL
- питание: 99 В / 242 В (±10%)
- потребляемая мощность: 50 Вт
- масса: 3,6 кг
- габаритные размеры: 147x310x269 мм.

2.2 Материалы подложек

Обработка и осаждение из газовой фазы проводилось на поверхности подложек различных материалов в зависимости от типов исследований. Основной фокус работы был сосредоточен на формировании защитных углеродных и фторуглеродных плёнок на подложки из полимерных материалов.

Полиэтилентерефталат (ПЭТФ) – это термопластичный полимер, являющийся самым распространенным среди полиэфиров. ПЭТФ материал обладает прозрачностью, высокой прочностью, хорошей пластичностью (причем в нагретом состоянии, и в холодном), химической стойкостью. Все свои характеристики ПЭТФ материал сохраняет и при низких температурах, до -40, и при высоких, до +75 градусов. ПЭТФ находит множество применений практически во всех областях народного хозяйства. В области электроники, оптики и политроники ПЭТФ применяется в качестве:

- Низкочастотных конденсаторов переменного тока;
- Гибких печатных плат и шлейфов;

- Изоляционного материала фоторезисторов;
- Подложек для полевых пленочных транзисторов или OLED и др.

Таблица 2.6. Краткие физические характеристики ПЭТФ

Параметр	
Плотность, г/см^3: аморфный, кристаллический	1,335, 1,420
Диэлектрическая постоянная (23 °С, 1 кГц)	3,25
Относительное удлинение при разрыве, %	12-55
Температура стеклования, аморфный, кристаллический	67, 81
Температура плавления, °С	250-265
Температура разложения	350^{0}С
Показатель преломления (линия Na): аморфный, кристаллический	1,576, 1,640
Предел прочности при растяжении, МПа	172
Модуль упругости при растяжении, МПа	1,41x10^4
Влагопоглощение ПЭТ	0,3%
Допустимая остаточная влага ПЭТ	0,02%
Морозостойкость, до	-50^{0}С

В данной работе в качестве модельного материала был выбран двухосноориентированный ПЭТФ марки ПЭТ-Э (ГОСТ 24234-80) толщиной 30 мкм и с высоким (до 35%) содержанием кристаллической фазы (таблица 2.6).

Полистирол – жёсткий хрупкий аморфный полимер с высокой степенью оптического светопропускания, невысокой механической прочностью. Полистирол имеет низкую плотность (1060 кг/м³), усадка при литьевой переработке 0,4—0,8%. Полистирол обладает высокими диэлектрическими свойствами и неплохой морозостойкостью (до −40°С). Имеет невысокую химическую стойкость (кроме разбавленных кислот, спиртов и щелочей). Получают из стирола C_8H_8 с пероксидными или азоинициаторами при температурах 60 – 150°С в жидкой фазе (в растворе, суспензии или эмульсии). Полистирол имеет широкий спектр свойств, в результате чего он получил широкое применение во множестве прикладных областей. Основные физические свойства полистирола приведены в таблице 2.7

Таблица 2.7. Физические свойства полистирола

	Свойства	Единицы измерения	
Общие	плотность	г/см^3	1,05
	твердость по Роквеллу	R scale	105
Оптические	Светопроницаемость (образец толщиной 3 мм)	%	90
	HAZE (образец толщиной 3 мм) коэффициент преломления	% -	1 1,59
Механические	модуль гибкости	МПа	3200
	устойчивость на изгиб	МПа	103
	модуль растяжения	МПа	3300
	устойчивость на растяжение	МПа	55
	устойчивость на удлинение	%	3
Электрические	Диэлектрическая проницаемость при 60 Гц		2,55
	Электрическая прочность	В/см	7×10^6
	Коэффициент потери мощности при 60 Гц		8×10^{-4}
	Удельное сопротивление	Ом×см	10^{20}
Термические	температура размягчения по Вика VST (50°C/h 50N)	°C	101
	температура отклонения (под нагрузкой 1.8 MPa)	°C	86
	коэффициент линейного расширения	$K^{-1} \times 10^{-5}$	8
	теплопроводность	Вт/ м К	0,16
	температура разложения	°C	280
	максимальная рабочая температура	°C	80
	температура формовки	°C	130-170
	температура стеклования	°C	100
Ударные	ударная вязкость при испытании с надрезом (Изод)	кДж/м^2	10
	ударная вязкость при испытании с надрезом– 23 °C (Шарп)	кДж/м^2	3

В радиоэлектронной и оптической промышленности полистирол находит применение в качестве корпусных изделий, как для компонентов, так и для готовых устройств, а также для производства конденсаторов общего применения. В данной работе применялся полистирол марки ПСМ-111 (ГОСТ 20282-86) толщиной 3 мм.

Монокристаллический кремний (Si) – основная форма, в которой используется кремний при производстве фотоэлектрических преобразователей и твердотельных электронных приборов методами планарной технологии. Монокристаллический кремний может быть получен как собственный полупроводник, который состоит только из исключительно чистого кремния, или он может быть легирован добавлением других элементов, таких как бор или

фосфор, для получения кремния p-типа или n-типа. Независимо от типа и происхождения кристаллического кремния полученные квадратные, псевдоквадратные призмы и цилиндры из кремния разрезаются на пластины на которых методами эпитаксии и фотолитографии создают те или иные электронные приборы:

- Излучатели и фотоприёмники в инфракрасной оптике;
- Основной материал солнечных батарей и др.

В настоящей работе осаждение из газовой фазы углеродных и фторуглеродных плёнок производилось на подложки из монокристаллического кремния марки 100КДБ (7-13) (111) 4 -460 БПКЖ 90.01.000 ТУ (ГОСТ 19658-81) толщиной 460 мкм.

Бусофит – перспективный сорбционно-фильтрующий углеродный материал, выполненный в виде ткани с высокой удельной поверхностью (рис 2.11). Бусофит используется при очистке гальванических растворов, в состав которых входят вспомогательные органические добавки, претерпевающие электрохимические превращения в ходе нанесения покрытий (блескообразователи, выравниватели и т.п.), а также для очистки не содержащих вспомогательных органических добавок электролитов, в которых органические загрязнения накапливаются в процессе их эксплуатации (фоторезист, смолы, масла, продукты их деструкции). Краткий перечень свойств Бусофита марки УЛ-50 представлен в таблице 2.8.

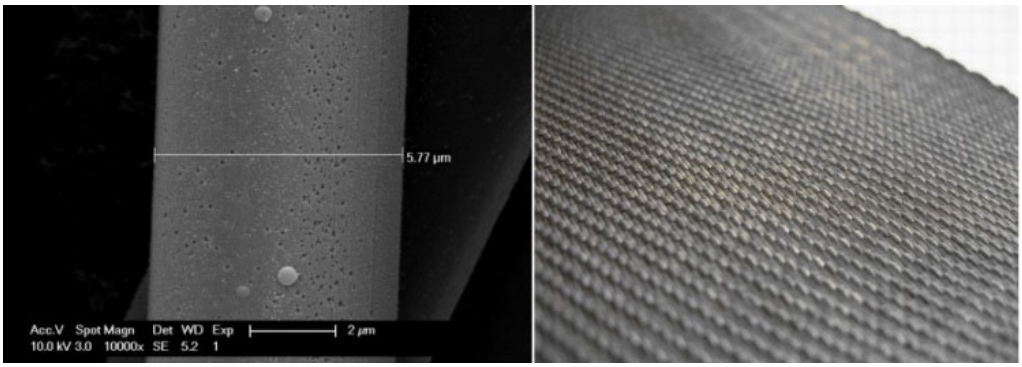


Рисунок 2.11. Углеродный электродный материал Бусофит

Таблица 2.8. Спецификация ткани Бусофит УЛ-50

Свойства	
Поверхностная плотность, г/м^2	200±25
Содержание золы, %, не более	0,5
Разрывная нагрузка по основе, Н, не менее	200
Адсорбционная активность по метиленовому , мг/г, не менее	400
Адсорбционная активность по йоду, %, не менее	130
Предельный объем сорбционного пространства по парам бензола, см^3/г,	0,55

Бусофит используется как перспективный электродный материал наравне с графеном и углеродными нанотрубками. Применение бусофита, модифицированного методами металлизации при помощи магнетронного распыления, позволяет получить электродный материала накопителей энергии (сверхъёмкие конденсаторные структуры) с относительно высокими удельными ёмкостными характеристиками (15 Вт час/кг) для конденсаторных структур.

В рамках данной работы произведена модификация Бусофита УЛ-50 для увеличения гидрофильности материала, которая позволит увеличить качество вакуумной пропитки электролитом.

2.3. Методы исследования результатов обработки поверхности и осаждения из газовой фазы НЧ-плазмотроном атмосферного давления

2.3.1 Оптическая микроинтерферометрия. Микроинтерферометр МИИ-11

Для контроля толщины, рельефа и оценки размера трёхмерных дефектов на поверхности наиболее пригодны методы интерферометрии. Основным прибором, использующим интерферометрический принцип при измерениях высоты, глубины, профиля элементов микроструктур и толщины плёнок, является широко известный микроинтерферометр Линника МИИ-11 (Россия) (рис. 2.12), принцип действия которого основан на сравнении световых волн, получаемых при отражении когерентных пучков света от контролируемой и эталонной поверхностей.

Свет от источника 1 проходит через конденсор 2 и диафрагму 3. Зеркало 4 делит его на два когерентных пучка, один из которых фокусируется объективом 5 на эталонное зеркало 6, а другой объективом 5' на исследуемую поверхность 7.

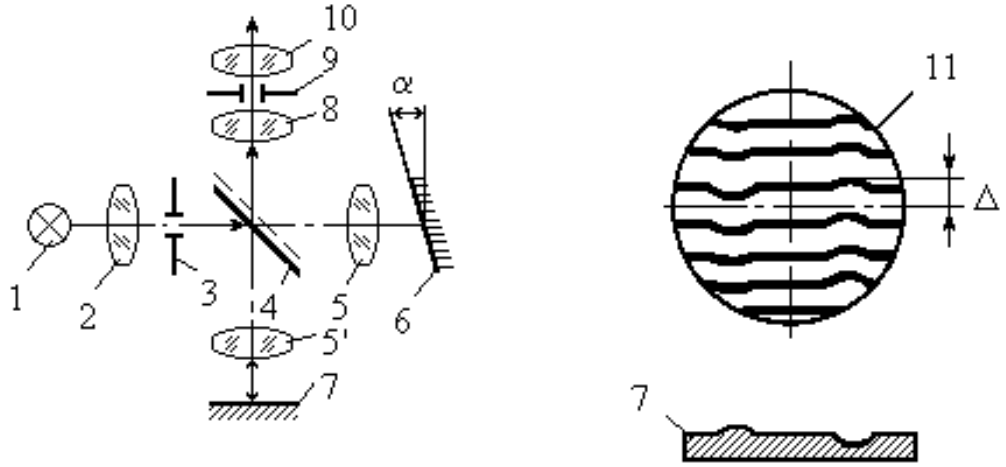


Рисунок 2.12. Оптическая схема микроинтерферометра Линника:
1 – осветитель; 2 – конденсор; 3,9 – диафрагмы; 4 – светоделительное полупрозрачное зеркало; 5,5' – микрообъективы; 6 – эталонное зеркало; 7 – исследуемая поверхность; 8-10 – окуляр; 11 – наблюдаемая интерферограмма

После отражения от эталона и изделия пучки проходят через те же элементы схемы и фокусируются линзой 8 в плоскости диафрагмы 9, в которой с помощью окуляра 10 наблюдают интерференционную картину 11 взаимодействия эталонного и рабочего пучков света. При этом наблюдают чередующиеся светлые и тёмные полосы интерференции, искривлённые в соответствии с профилем исследуемой поверхности. Кривизну полос измеряют, например, с помощью окуляр-микрометра. Она является количественной характеристикой микронеоднородностей поверхности изделия: искривление на одно расстояние между одноцветными полосками соответствует глубине или высоте дефекта, равной одному периоду световых колебаний или в линейном размере λ - длине волны используемого света. Технические характеристики микроинтерферометра МИИ-11 представлены в таблице 2.9. Явление интерференции возникает при сложении двух отражённых световых волн: от границы атмосфера – покрытие и от границы покрытие – подложка. Полная отражённая волна осциллирует, а в случае с прозрачным покрытием и подложкой – осцилляции возникают за счёт разных оптических пробегов волн, которые изменяются в зависимости от

толщины покрытия. Стоит учесть, что микроинтерферометр целесообразно использовать только для прозрачных покрытий толщиной более 50 нм. Измерение покрытий толщиной менее 50 нм или измерение металлических покрытий применение интерферометрии становится затруднительным [140].

Таблица 2.9. Технические характеристики МИИ-11

Пределы измерения высоты неровности, мкм	От 0,1 до 0,8
Увеличение, крат	До 500
Поле зрения, мм	До 0,37
Источник света – лампа накаливания СЦ 80 (9 Вт) Питание лампы производится через понижающий трансформатор от сети переменного тока 127/220 В	
Габариты, мм	340x330x380
Масса, кг	24

2.3.2. Оптическая спектроскопия. Спектрофотометр PhotoLab 6600

Исследование спектров поглощения и ширины запрещённой зоны, полученных тонких покрытий, производилось только на образцах, сделанных на подложках из полиэтилентерефталата при помощи спектрофотометра.

Исследование оптического поглощения основано на явлении уменьшении энергии световой волны при её распространении в веществе, которое происходит вследствие преобразования энергии волны во внутреннюю энергию вещества или в энергию вторичного излучения имеющего иной спектральный состав и иные направления распространения. В зависимости от типа химической связи и химического состава вещества проходящая световая волна будет производить взаимодействие с материалом, возбуждая электроны вещества, вследствие чего будет оказано влияние на энергетические переходы (рис 2.13), вызывая поглощение энергии световой волны [141].

Спектрофотометр – прибор, предназначенный для измерения отношений двух потоков оптического излучения, один из которых – поток, падающий на исследуемый образец, другой – поток, испытавший то или иное взаимодействие с образцом. Позволяет производить измерения для различных длин волн оптического излучения, соответственно в результате измерений получается спектр отношений потоков. Обычно используется для измерения спектров пропускания или спектров отражения излучения [142].

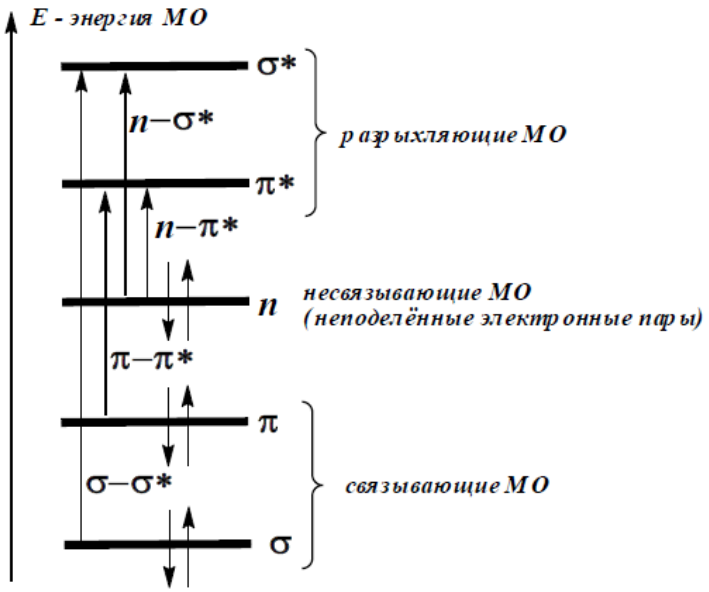


Рисунок 2.13. Валентные молекулярные орбитали (МО) и электронные переходы в молекулах органических веществ

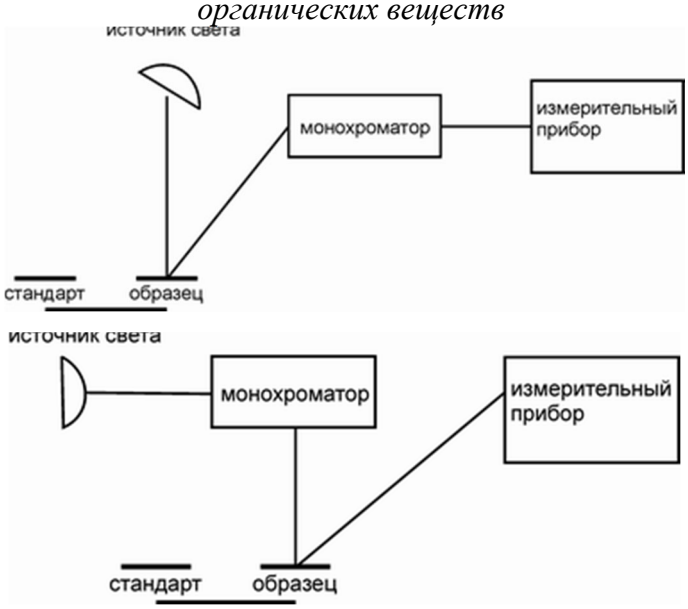


Рисунок 2.14. Конструктивные принципы работы спектрофотометров

На рис. 2.14 приведены две основные схемы спектрофотометров, измеряющих спектральный апертурный коэффициент отражения данного объекта относительно рабочего стандарта с известной спектральной характеристикой. Измеряемый образец освещается белым светом. Монохроматор расположен в исходящем потоке. Для улучшения характеристик и точности измерений в современных спектрофотометрах также используются двойные монохроматоры. Измеряемый образец освещается монохроматическим светом.

Спектрофотометр выполнен в виде клиновидной пластинки, на одну из поверхностей которой нанесен тонкий, частично пропускающий слой, а на другую поверхность нанесено отражающее покрытие, частично пропускающее световое излучение.

Принцип работы спектрофотометра основан на регистрации интерференционных полос стоячей световой волны путём проецирования изображения системы интерференционных полос на фоточувствительные линейки. [141]. В настоящей работе был использован лабораторный спектрофотометр PhotoLab 6600 (Германия) (рис. 2.15). Технические характеристики представлены в таблице 2.10.

Рисунок 2.15. Спектрофотометр PhotoLab 6600

Таблица 2.10. Технические характеристики спектрофотометра PhotoLab 6600

Источник света	ксеноновая импульсная лампа
Длины волн, нм	190...1100
Ширина линии, нм	4
Режим измерений	концентрация поглощение пропускание спектры многоволновый анализ
Тип кювет	круглые 16 мм прямоугольные 10, 20, 50 мм
Память	1000 значений + 4 Мб для спектров и кинетики (около 100 спектров 300...900 нм и 400 кинетических анализов)
Методы	более 150 методов, 100 пользовательских и 20 профилей спектров
Дисплей	графический с подсветкой
Размеры (Д×Ш×В), мм	404×197×314

В качестве источника излучения в спектрофотометре используется ксеноновая импульсная лампа. Свет, излучаемый лампой, проходит через монохроматор, диспергирующий свет на различные длины волн. Свет, проходящий через исследуемые образцы, детектируется оптическим прибором (светодиодом или фоторезистором), который сопоставляет результат относительно исходного образца, по которому проводилась калибровка.

2.3.3 Исследование запрещённой зоны материала покрытий по методу Тауца

Спектры поглощения углеродных и фторуглеродных плёнок были исследованы на предмет пиков поглощения для установления ширины запрещённой зоны и определения типа материала покрытий. Метод Тауца, по которому было проведено исследование, основывается на собственном (фундаментальном) поглощении, имеет место в области энергий фотонов, бóльших в сравнении с шириной запрещенной зоны [142].

На зонной диаграмме (рис. 2.16) атому поглощению соответствуют переходы из состояний валентной зоны в состояние зоны проводимости. В результате поглощения квант света уничтожается, а его энергия преобразуется в энергию электронно-дырочной пары, изображенной на рисунке 2.16 светлыми и темными кружками. Таким образом, энергии кванта света в междузонных переходах расходуется на разрыв собственных валентных связей в веществе. В результате с атомом вещества остается связанной дырка (дырка в валентной зоне), а в зоне проводимости образуется свободный электрон. Для разрыва собственных валентных связей требуется энергия квантов, большая или равная ширине запрещенной зоны ($\hbar\omega \geq E_g$). Кванты света с энергией $\hbar\omega < E_g$ не способны осуществить разрыв валентных связей в веществе и вызвать междузонные переходы.

Таким образом, кванты $\hbar\omega < E_g$ не взаимодействуют с веществом, распространяясь свободно в однородной среде. Для таких квантов $\hbar\omega < E_g$ среда является прозрачной.

Энергии фотонов $\hbar\omega = E_g$ определяют положение так называемого полосы поглощения. Полоса собственного поглощения разграничивает область «прозрачности» и «непрозрачности» кристалла, так как в области полосы поглощения возрастает очень быстро.

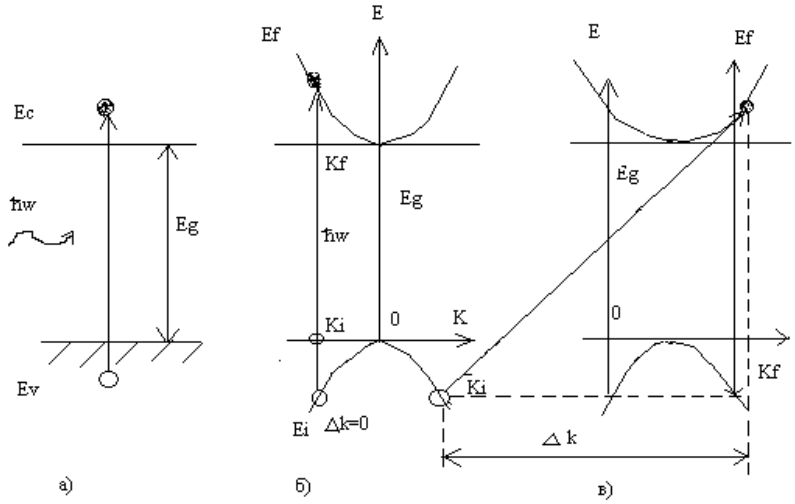


Рисунок 2.16. Зонные диаграммы

На диаграммах зависимости E(k) междузонным переходам отвечают две принципиально различные ситуации (рис. 2.16, б и в).

В первой из этих ситуаций (рис. 2.16, б) импульсы электрона и дырки в электронно-дырочной паре одинаковы $k_n = k_p$, так что междузонный переход на диаграмме E(k) изображается вертикальной стрелкой и называется прямым переходом.

Для второй из этих ситуаций (рис. 2,16, в) характерно различное значение импульсов электрона и дырки в конечном и начальном состояниях, так что при междузонных переходах одновременно с изменением энергии на величину $\Delta k = k_n - k_p$ у электрона и дырки происходит изменение импульса на величину.

Такие переходы на диаграмме зависимости E(k) изображаются наклонными стрелками и называются непрямыми переходами. Существенное различие между прямыми и непрямыми переходами возникает из-за того, что импульс фотона намного меньше, чем возможное изменение импульса электрона и дырки в конечном и начальном состояниях, т.е. $\Delta k = k_n - k_p << q$, (где q – волновой вектор

фотона). Поэтому с хорошим приближением выполняется равенство $k_n \approx k_p$, т.е. междузонные переходы с участием электрона (дырки) и фотона являются прямыми. Для того чтобы обеспечить значительное изменение импульса $\Delta k >> q$ помимо электрона (дырки) в переходе должно участвовать третье тело (частица), обеспечивающая балансирование закона сохранения импульса. Необходимое изменение Δk дают в кристаллах фононы, так как их зона Бриллюэна совпадает с зоной Бриллюэна для электронов. Энергия фононов обычно намного меньше, чем ширина запрещенной зоны кристалла. Поэтому участие фононов незначительно сказывается на энергии участвующих в переходах фотонов [50, 143].

Стоит отметить, что величина Δk при непрямых переходах может быть скомпенсирована не только за счет участия фононов. Необходимая балансировка закона сохранения импульса может быть обеспечена, например, за счет нарушения периодичности кристаллического потенциала, возникающего в кристаллах за счет введения больших концентраций примеси или за счет флуктуации состава. Так как в прямых переходах участвуют две частицы, электрон и фотон, а в непрямых переходах участвуют одновременно три частицы, электрон, фотон и фонон, то вероятность прямых переходов намного выше, чем непрямых (примерно на два порядка). Поэтому в области спектра, где прямые и непрямые переходы возможны одновременно, вид оптических спектров определяется в основном прямыми переходами.

Раздельно прямые или непрямые переходы проявляют себя в области полосы собственного поглощения. Если экстремумы энергетических зон, отвечающие ширине запрещенной зоны, располагаются при одном и том же k, то полоса собственного поглощения определяется прямыми переходами. Если же экстремумы зон приходятся на различные точки К-пространства, то в таком материале положение полосы собственного поглощения будет определяться непрямыми переходами. В случае прямых переходов положение полосы собственного поглощения определяется условием $Eg = \hbar\omega$, в то время как в случае непрямых переходов это положение определяется условием $\hbar\omega = E_g \pm \hbar\omega_q$ в зависимости от того, происходит поглощение или испускание фонона.

Для непрямых переходов абсолютный максимум валентной зоны и минимум зоны проводимости приходится на различные точки К-пространства, наименьший энергетический зазор между валентной зоной и зоной проводимости (ширина запрещенной зоны) ограничен здесь непрямыми переходами (рис. 2.16, в).

Законы сохранения энергии и импульса для непрямых переходов могут быть записаны как

$$E_f – E_i = \hbar\omega \pm E_p \quad (2.1)$$

$$K_p - k_i = \Delta k = \pm q_p, \quad (2.2)$$

где E_p и q_p – энергия и волновой вектор фонона; знак (+) соответствует поглощению фонона, а знак (-)–испусканию фонона. На рисунке 2.16, в непрямой переход из начального состояния i в конечное f изображается наклонной стрелкой. Аналогичным образом может быть представлен непрямой переход из состояния E_i в состояние E_f и испусканием фонона через промежуточное (виртуальное) состояние запрещенной зоны m′, где

$\hbar\omega - E_p = E_f - E_i$ и $-q_p = k_f - k_i$ (выражения (2.1) и (2.2)).

Для практического расчёта запрещённой зоны по методу Тауца нужно исследовать полученные спектры поглощения:

1. Ищем на спектре полосу собственного поглощения – она находится в том месте, где показатель поглощения резко увеличивается в малом спектральном интервале (рис. 2.17, 2.18). В данном случае, он находится в интервале длин волн от 270 –325 нм.

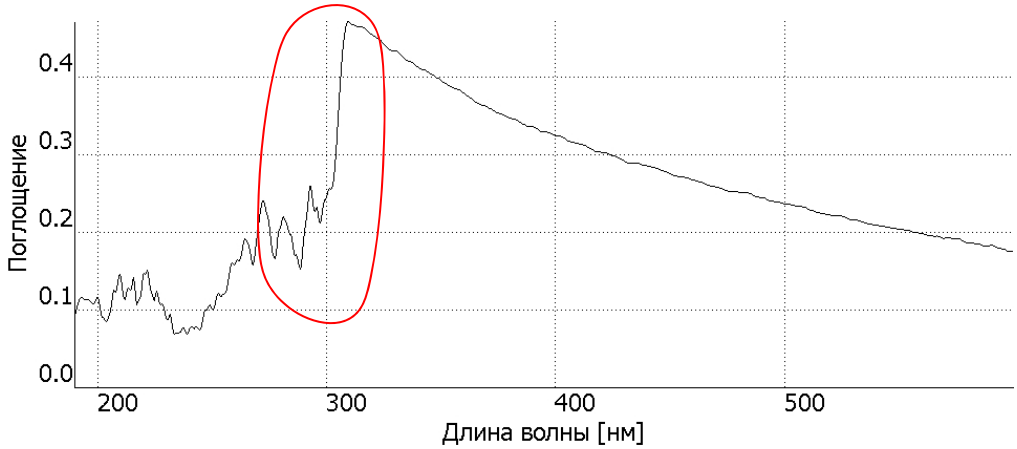


Рисунок 2.17. Спектр поглощения

2. Строим часть спектра в этом диапазоне и смотрим по построенному графику, где кривая ведет себя линейно, и проводим по ней касательные.

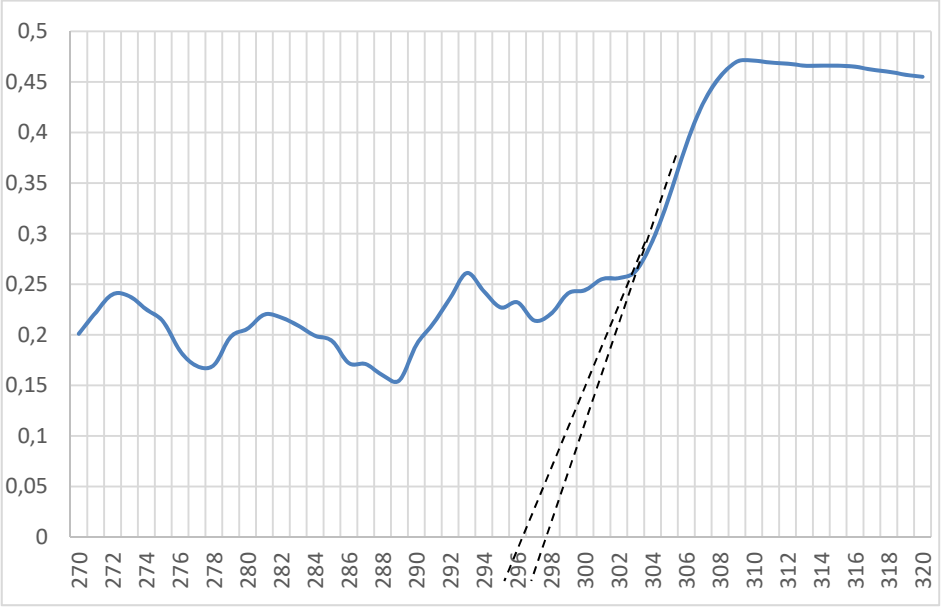


Рис. 2.18. Касательные к спектру поглощения

3. Ширина запрещенной зоны будет лежать между двумя касательными. На примере ширина запрещенной зоны находится в 296.5 нм.
4. Учитывая, что соотношение между энергией E, частотой ν и длиной волны света λ:

$$E = h\omega = hc/\lambda\ , \qquad (2.3)$$

где c – скорость света в вакууме $3x10^8$ м/с, h – постоянная Планка $6.63x10^{34}$ Дж*с, а непрямой переход из состояния E_i в состояние E_f с испусканием фонона (выражения 2.1 и 2.2), можно провести вычисление ширины запрещённой зоны для рассматриваемого образца.

2.3.4 Методика исследования и расчёт поверхностной энергии и контактного угла смачивания

Исследование поверхности материала методом смачивания применяется для установления поверхностных свойств материала: химический состав, топология, структура и др.

Контактный угол смачивания (краевой угол смачивания, угол контакта) – угол, который образуется между касательной, проведённой к поверхности фазы жидкость-газ и твёрдой поверхностью с вершиной, располагающейся в точке контакта трёх фаз, и условно измеряемый всегда внутрь жидкой фазы [144]. Обозначается греческой буквой тета (θ). Его используют для расчёта поверхностной энергии твёрдого тела или жидкости, а также для определения гидрофобности или гидрофильности поверхности, которую подвергают исследованию (рис. 2.19).

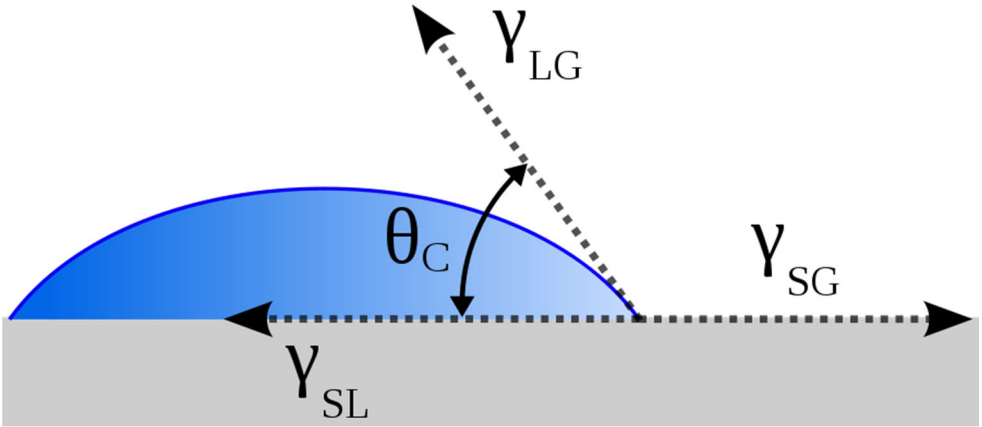


Рисунок 2.19. Контактный угол смачивания и поверхностная энергия: Y_{LG} – поверхностная энергия жидкость-газ, Y_{SL} – поверхностная энергия поверхность-жидкость, Y_{SG} – поверхностная энергия поверхность-газ

Контактный угол смачивания является количественной характеристикой процесса смачивания, его величина определяет межмолекулярное (атомное, ионное) взаимодействие частиц поверхности твёрдых тел с жидкостями. Считается, что если величина краевого угла $\theta < 90°$, то происходит смачивание жидкостью твёрдой поверхности, а сама поверхность называется гидрофильной, в случае, если величина контактного угла $\theta > 90°$, то твёрдая поверхность не смачивается жидкостью и является гидрофобной. При полном или абсолютном смачивании (растекании) контактный угол равен нулю, при полном или абсолютном несмачивании – 180°, последнее значение не наблюдается в природе.

Существует несколько методов измерения контактного угла смачивания. Одним из наиболее распространённых является метод сидячей капли.

Каплю воды наносят на ровную горизонтальную твёрдую поверхность, фотографируют и по профилю капли определяют краевой угол. Однако полученные таким образом статические углы не являются, строго говоря, углами оттекания $\theta_{от}$ или натекания $\theta_{нт}$ воды. Иногда статический угол сидячей капли называют равновесным. Видоизменённый метод сидячей капли – метод прижатой капли. Используя данный метод можно получить непосредственно углы натекания и оттекания. Однако эти углы зависят от силы прижатия капли.

В настоящей работе для определения полной удельной свободной энергии твёрдого тела, а также её составляющих полярной (Y_p) и дисперсионной (T_d) составляющих σ_S был выбран двухжидкостный метод Кабли для тестовой пары жидкостей «вода-этиленгликоль», которые позволяют получить хорошие результаты для исследования модифицированных поверхностей и сформированных углеродных и фторуглеродных тонких покрытий. Измерения проводились в условиях натекания, т. е. при нанесении капли объемом 0.01–0.02 мл на поверхность образца. Измерения проводили в закрытой камере через 3 мин после нанесения капли при 20 °С. Точность измерения углов составляет ± 1°.

Величина равновесного контактного угла (θ) определяется уравнением Юнга:

$$\cos\theta = (Y_{SG} - Y_{SL})/ Y_{LG} \qquad (2.4)$$

где Y_{SG} , Y_{SL} , Y_{LG} – удельные свободные поверхностные энергии на границах раздела фаз: твердое тело-газ, твердое тело-жидкость и жидкость-газ соответственно.

Полная удельная поверхностная энергия твердого тела $Y_s = (Y^p_s + Y^d_s)$ рассчитывалась путем решения системы уравнений [145]:

$$\begin{cases} (1+\cos\theta_{L1})\, Y_{L1} = 2(Y^d_{L1}\, Y^d_S)^{1/2} + 2(Y^p_{L1}\, Y^p_S)^{1/2} \\ (1+\cos\theta_{L2})\, Y_{L2} = 2(Y^d_{L2}\, Y^d_S)^{1/2} + 2(Y^p_{L2}\, Y^p_S)^{1/2} \end{cases}, \qquad (2.5)$$

где θ_{L1} и θ_{L2} – краевые углы натекания тестовых жидкостей, а $Y^p_{LV(1)}$, $Y^p_{LV(2)}$, Y^p_S, $Y^d_{LV(1)}$ и $Y^d_{LV(2)}$, Y^d_S – полярные и дисперсионные составляющие поверхностного натяжения тестовых жидкостей (L) и твердого тела (S).

В работе для исследования контактного угла смачивания был использован горизонтальный микроскоп марки “МГ” с гониометрической приставкой (Россия).

2.3.5 Исследование химического состава покрытий с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) – полуколичественный спектроскопический метод исследования элементного состава, химического и электронного состояния атомов, на поверхности изучаемого материала. Он основан на явлении внешнего фотоэффекта. Спектры РФЭС получают облучением материала пучком рентгеновских лучей с регистрацией зависимости количества испускаемых электронов от их кинетической энергии (рис. 2.20).

Принцип работы РФЭС: излучение, направленное на вещество «выбивает» из него фотоэлектроны, несущие информацию о важных свойствах вещества: геометрические характеристики, электрические заряды, энергии электронных уровней и т.д. Для получения потока фотоэлектронов применяют рентгеновское излучение с последующей регистрацией зависимостей кинетической энергия фотоэлектронов от количества испускаемых электронов, регистрируемых в эксперименте. Данное явление можно описать формулой второго закона фотоэффекта:

$$E_{kin} = h\nu - A_{вых} \qquad (2.6)$$

Преобразуем формулу для определения энергии связи:

$$h\nu = E_b + E_{kin} + \varphi, \qquad (2.7)$$

где E_b – энергия связи, разность между изначальным и конечным состоянием атома после отделения фотоэлектрона; φ – работа выхода спектрометра [146].

Использование метода РФЭС для исследования твёрдых тел является целесообразным, так как с его помощью можно исследовать слои толщиной до 5 нм без деструкции образца (рис. 2.20).

Непрерывная регистрация фотоэлектронов ведётся с помощью многоканальных анализаторов и детекторов под общим контролем ЭВМ.

Итоговая информация является суммарной работой всех датчиков, что позволяет исключить погрешности, а так же позволяет интегрировать данные в спектры.

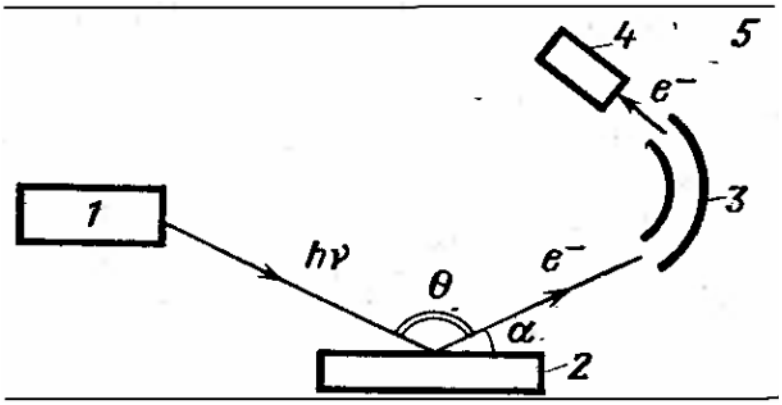


Рисунок 2.20. Принципиальная схема установки РФЭС: 1 – рентгеновская трубка; 2 – образец; 3 – электронный монохроматор; 4 – детектор; 5 – защита от магнитного поля Земли.

В настоящей работе была использована установка K-Alpha "Thermo Scientific" (USA), оснащенная полусферическим анализатором для возбуждения фотоэлектронов.

2.3.6 Измерение нанотвёрдости покрытий по методике Оливера-Фарра. Нанотвердомер Nanovea

Нанотвёрдость измерялась с помощью нанотвердомера Nanovea (США, 2012) (Рис. 2.21) по методике Оливера-Фарра [147].

Рисунок 2.21. Нанотвердомер Nanovea

Нанотвердомер оснащён передвижным столиком, микроскопом и модулем вдавливания индентора в тело образца. Образец закреплялся на подвижном столике прижимными планками и с помощью микроскопа проводился выбор места для индентирования. Микроскоп укомплектован объективами с увеличением 5х, 10х, 20х, 50х и 100х для выбора места, свободно от загрязнений, микровключений, микрокапель и других неоднородностей. Для снижения вибраций, которые могут передаваться к прибору от здания и влиять на процесс измерения, прибор установлен на антивибрационную платформу с пневмоподвесом. Воздействия колебаний воздуха были уменьшены с помощью короба, в который помещён нанотвердомер. Технические характеристики прибора приведены в таблице 2.11.

После выбора места индентирования предметный столик вместе с образцом перемещался под индентор. Радиус закругления существенно влияет на точность метода, поэтому в качестве индентора использовался индентор Берковича, который представляет собой трёхгранную алмазную пирамидку. Учёт неидеальности формы индентора осуществлялся посредством предварительной калибровки и вычислением корректирующих коэффициентов в зависимости площади от глубины вдавливания.

Таблица 2.11 – Технические характеристики нанотвердомера Nanovea

Диапазон нагрузок наномодуля, мН	от 0 до 300
Разрешение нагружения наномодуля, мН	0,001
Диапазон измерения глубины, мкм	от 0 до 100
Вертикальное разрешение, нм	0,05
Вертикальное разрешение микромодуля, нм	2
Диапазон увеличений	от 50х до 1500х
Разрешение по X, Y, нм	120
Вертикальное разрешение по Z, нм	10
Максимальная масса образца, кг	9
Максимальная высота образца, мм	60

Незначительная разница температур индентора и образца приводит к искажениям

линейных размеров и тепловому дрейфу сигнала. Учёт вносимой этими факторами погрешности обеспечивался функцией автоматической компенсации теплового дрейфа.

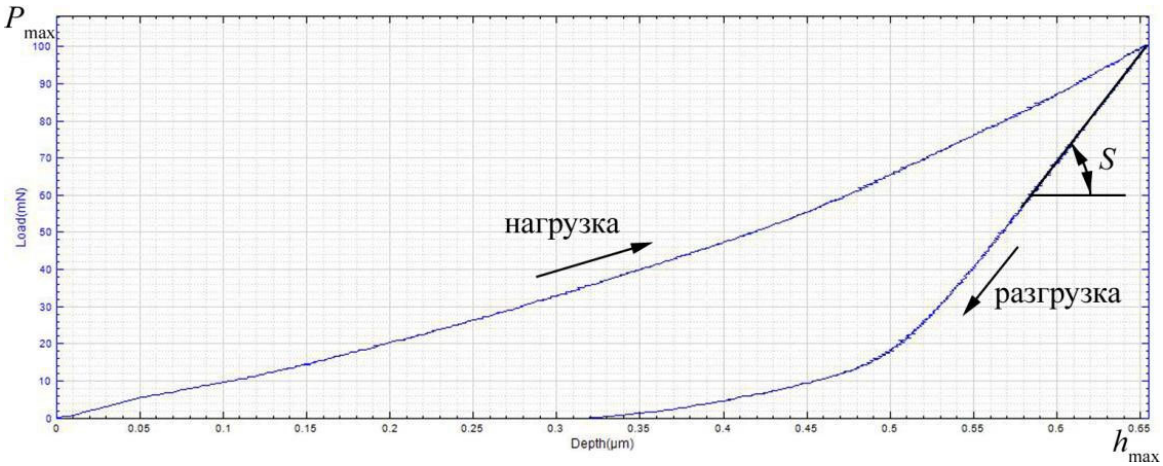


Рисунок 2.22. Диаграмма нагрузки-разгрузки, полученная с помощью нанотвердомера

Перед каждым измерением проводилась выдержка индентора на минимальном расстоянии от образца, затем регистрировался тепловой дрейф сигнала, который учитывался в результатах измерений. Нанотвёрдость вычислялась, как отношение максимальной нагрузки к площади вдавливания (рис 2.22):

$$H = P_{max} / A, \qquad (2.8)$$

где P_{max} – максимальная нагрузка на индентор, Н; A – площадь вдавливания, которая является функцией глубины проникновения индентора h_c (для идеального индентора Берковича), м^2:

$$A(h_c) = 24{,}5h_c^2 + C_1h_c^1 + C_2h_c^{1/2} + C_3h_c^{1/4} + \ldots + C_8h_c^{1/128}, \qquad (2.9)$$

где h_c – глубина контакта наконечника с испытуемым образцом; C_1 – C_8 – коэффициенты, определяемые при калибровке индентора. Модуль упругости Юнга E вычисляется из соотношения:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\upsilon^2}{E} + \frac{1-\upsilon_i^2}{E_i}, \qquad (2.10)$$

где υ, υ_i – коэффициент Пуассона образца и индентора соответственно; E_i – модуль упругости индентора, МПа; E_r – приведённый модуль упругости. Приведённый модуль упругости зависит от угла наклона кривой разгрузки S к оси абсцисс и

вычисляется из соотношения

$$S = \frac{dP}{dh} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} E_r \sqrt{A} \quad , \qquad (2.11)$$

Место для вычисления значения S выбиралось на линейном участке кривой разгрузки в самом начале процесса разгрузки (рис. 2.22). Вычисления проводились автоматически при помощи программного обеспечения прибора. На основе полученного массива данных проводилась отбраковка явно неудачных измерений и вычисление среднего значения твёрдости покрытия и ошибки измерения.

2.3.7 Исследование рельефа поверхности покрытий методом атомно-силовой микроскопией

Для изучения топологии и рельефа полученных покрытий применялся метод сканирующий атомно-силовой микроскопии (АСМ), принцип которого основан основан на регистрации силового взаимодействия между поверхностью исследуемого образца и зондом. В качестве зонда используется наноразмерное остриё, располагающееся на конце упругой консоли, называемой кантилевером. Сила, действующая на зонд со стороны поверхности, приводит к изгибу консоли. Появление возвышенностей или впадин под остриём приводит к изменению силы, действующей на зонд, а значит, и к изменению величины изгиба кантилевера. Таким образом, регистрируя величину изгиба, можно получить изображение рельефа поверхности. Под силами, действующими между зондом и образцом, в первую очередь подразумевают короткодействующие силы Ван-дер-Ваальса. Эти силы включают составляющие разного знака и на больших расстояниях обеспечивают притяжение, а на малых – отталкивание. Используются три режима работы атомно-силового микроскопа:

- контактный (англ. contact mode),
- «полуконтактный» (англ. semi-contact mode или tapping mode),
- бесконтактный (англ. non-contact mode).

В настоященей работе применялся NT MDT SolverNext (Россия) с АСМ головкой. Технические характеристики представлены в таблице 2.12.

Таблица 2.12. Технические характеристики АСМ NT MDT SolverNext

Регистрирующие головки	АСМ и СТМ (стационарные, с автоматической установкой); жидкостная АСМ и головка наносклерометра (сменные, с ручной установкой)
Размер образца	до 20 мм в диаметре, до 10 мм в высоту
Вес образца	до 100 г
XY позиционирование образца	5x5 мм, автоматизированное, привязанное к системе видеонаблюдения
Минимальный шаг XY позиционера образца	0.15 мкм
Поле сканирования	100x100x10 мкм с датчиками обратной связи; 3x3x2 мкм в режиме пониженного напряжения (Low Voltage)
Нелинейность, XY	0.1 % (с датчиками обратной связи)
Уровень шума Z (RMS в полосе 10–1000 Гц)	0.03 нм (типично), 0.04 нм (максимально) с датчиками обратной связи0.02 нм — в режиме пониженного напряжения
Оптическая система регистрации отклонений кантилевера	моторизованная, юстировка системы автоматизированная
Система видеонаблюдения	моторизованное непрерывное увеличение (zoom), фокусировка, позиционирование рабочей области, разрешение 3 мкм

2.3.8 Оборудование для исследования ёмкостных характеристик сверхъёмких конденсаторных структур экспериментальных образцов накопителей энергии

Исследование обработки углеродного электродного материала производилось при помощи изучения удельных характеристик сверъёмких конденсаторных структур (СКС) в состав которых, входит обработанный электродный материал. Исследование технических характеристик изготовленных экспериментальных образцов СКС проводится на специально разработанном лабораторном стенде (ЛС). Основные параметры стенда приведены в таблице 2.13. ЛС обеспечивает измерение напряжения СКС с нагрузкой и без нагрузки в диапазоне от 0 до 20 В, ток заряда СКС в диапазоне от 0 до 20 А, ток разряда СКС в диапазоне от 0 до 15А. По полученным в результате этих измерений данным рассчитывается емкость, внутреннее сопротивление и утечка СКС.

Испытания параметров СКС осуществляется в периодически повторяемых чередующихся зарядах-разрядах СКС C_x стабильным током I_g до заданных значений напряжения на СКС U (рис 2.23). Для измерения напряжения на СКС без нагрузки между интервалами заряда ($T_з$) и разряда ($T_р$) предусмотрены бестоковые паузы ($T_п$).

Таблица 2.13. Основные параметры лабораторного стенда

Параметр	Ед.	
Ток заряда СКС $I_п$	А	0...20
Ток разряда СКС $I_о$	А	0...15
Выходное напряжение U	В	0…20
Диапазон измерения напряжения на СКС	В	0...25
Диапазон измерения тока через СКС	А	0...25
Дискретность измерения тока через СКС	А	0,01
Нормируемая погрешность измерения тока через СКС	%	±2%
Дискретность измерения напряжения на СКС	В	0,01
Нормируемая погрешность измерения напряжения на СКС	%	±2%
Диапазон измерения температуры	ºС	0...125
Дискретность измерения температуры	ºС	0,1
Абсолютная погрешность измерения температуры	ºС	±2
Наибольшая измеряемая емкость СКС	Ф	1000
Дискретность измерения емкости СКС	Ф	0,1
Нормируемая погрешность измерения емкости СКС	%	±2
Диапазон измерения внутреннего сопротивления СКС	Ом	0,001...50
Напряжение питания стенда	В	220 ± 15
Потребляемая мощность, не более	Вт	650

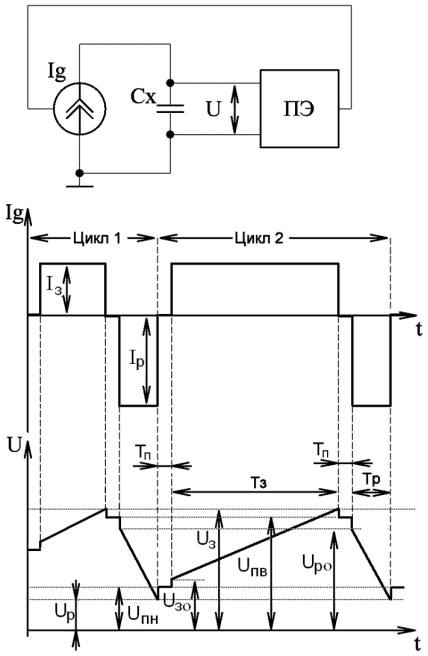


Рисунок 2.23. Испытания параметров СКС с помощью ЛС

В начале каждого цикла испытаний на СКС измеряется напряжение без нагрузки Uпн (интервал Тп), затем СКС заряжается от источника тока I_g, значение которого положительно и равно Iз, до достижения напряжения на СКС U = Uз, после чего программный элемент (ПЭ) прерывает на интервал Тп формирование тока (I_g=0).

В течение указанного интервала осуществляется измерение напряжения $U_{пв}$ на СКС без нагрузки. По завершению рассматриваемого интервала на выходе источника стабильного тока I_g формируется отрицательный ток – I_p, тем самым, начинается разряд СКС до напряжения U_p. Затем, ПЭ вновь прерывает формирование тока источником I_g на интервал $T_п$, начиная следующий цикл испытаний СКС. При испытаниях осуществляется измерение тока, напряжения и температуры СКС, температуры радиаторов усилителей ЛС, а также фиксируются временные параметры. По результатам измерений тока и напряжения в ходе испытания рассчитывается емкость СКС, его внутреннее сопротивление и сопротивление утечки диэлектрика.

2.4. Прочее оборудование

Для проведения очистки подложек и исследований покрытий были использовано следующее дополнительное оборудование:

Цифровой микроскоп **Levenhuk D320L**, 3,1 Мпикс.

Таблица 2.14. Технические характеристики микроскопа Levenhuk D320L

Тип микроскопа	цифровой, световой/оптическиий
Тип насадки	монокулярная
Материал оптики	оптическое стекло
Увеличение, крат	40–1600
Диаметр окулярной трубки, мм	23,2
Окуляры	WF 10x, WF 16x
Объективы	4x; 10x; 40x; 100x
Конденсор	Аббе N.A. 1,25
Диафрагма	ирисовая
Фокусировка	коаксиальный механизм грубой и точной фокусировки
Подсветка	галогенная
Число мегапикселей	3
Чувствительный элемент	1/2
Кадровая частота	до 11 кадров в секунду
Динамический диапазон, dB	75

Ультразвуковая ванна **Clean 6800** для очистки кремниевых и полимерных подложек в жидкой среде этанола.

Таблица 2.15. Технические характеристики ультразвуковой ванны Clean 6800

Настройки таймера, с	90, 180, 280, 380, 480
Питание	AC220-240В~50Гц, 50 Вт
Частота ультразвука, кГц	42
Материал контейнера	Нержавеющая сталь
Размер (д, ш, в), мм	200x195x150
Объём контейнера, мл	750

Тепловизор **Fluke TiS10** – ручной инструмент теплового контроля начального уровня. Прибор рассчитан на измерение температур в диапазоне от -20 °C до +250 °C и обеспечивает высокую точность результатов с погрешностью не более ±2 °C.

Таблица 2.16. Технические характеристики Тепловизора Fluke TiS10

Детектор	80 x 60 FPA
Температурный диапазон	–20°C ... 250°C
Термочувствительность	0,15°C
Поле зрения	35,7° x 26,8°
Погрешность измерения температуры	±2°C или ±2% от показаний в °C

ГЛАВА 3. РАЗРАБОТКА ПРОЦЕССА ОСАЖДЕНИЯ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ТОНКИХ УГЛЕРОДНЫХ И ФТОРУГЛЕРОДНЫХ ПОКРЫТИЙ НЕСТАЦИОНАРНЫМ НЧ-ПЛАЗМОТРОНОМ АТМОСФЕРНОГО ДАВЛЕНИЯ

Для получения плёнок с заданными свойствами при помощи НЧ-плазмотрона атмосферного давления необходимо исследовать процессы формирования углеродных и фторуглеродных плёнок.

Исходя из обзора литературы, наибольшее влияние на получаемые покрытия оказывают следующие параметры [135, 136]:

- расстояние плазмотрон-подложка (мм);
- время обработки/нанесения (с, мин);
- химический состав газовой смеси;
- расход газовой смеси (л/м).

Рассмотрение данных параметров является первостепенной задачей для изучения скорости формирования углеродных и фторуглеродных плёнок, определения толщин и диаметров покрытий, определения характера распределения газовой смеси по поверхности подложки, а также определения химического состава получаемых покрытий. Особого внимания заслуживает рассмотрение процессов формирования фторуглеродных плёнок, где в качестве транспортного газа используется CF_4, являющийся как плёнкообразующим газом, так и травящим компонентом. Предполагается, что полученные фторуглеродные покрытия могут обладать развитой поверхностью за счёт протекания двух процессов: осаждения из газовой фазы и травления, как это было показано в работе [125], где проводился процесс формирования барьерных фторуглеродных плёнок на поверхности полимерных материалов для создания антифунгальных плёнок.

3.1 Влияние обработки подложек полимерных материалов низкотемпературной плазмой

Обработка плазмой полимерных материалов является непростым процессом, так как большинство полимеров в той или иной степени подвергаются деградации под воздействием высоких температур, то есть посредством термодеструкции [148]. Низкотемпературная плазма, как уже было показано на примере рассмотренной литературы, позволяет избежать негативных последствий обработки. Отсутствие вакуума также не вносит никаких дополнительных изменений в протекающие процессы.

На примере полиэтилентерефталата (ПЭТФ) было рассмотрено влияние обработки низкотемпературной плазмы нестационарным НЧ-плазмотроном атмосферного давления поверхности полимерного материала. На рисунке 3.1, полученном при помощи тепловизора (Fluke TiS10), показаны диапазоны температур горения газового разряда, которые не превышали 48 ºС. При данных условиях большинство полимеров не подвергаются термической деструкции, даже при длительном воздействии плазмы [149]. Во время обработки ПЭТФ в течение 30 секунд было обнаружено снижение контактного угла смачивания с 58º до 42º, что говорит о гидрофилизации поверхности.

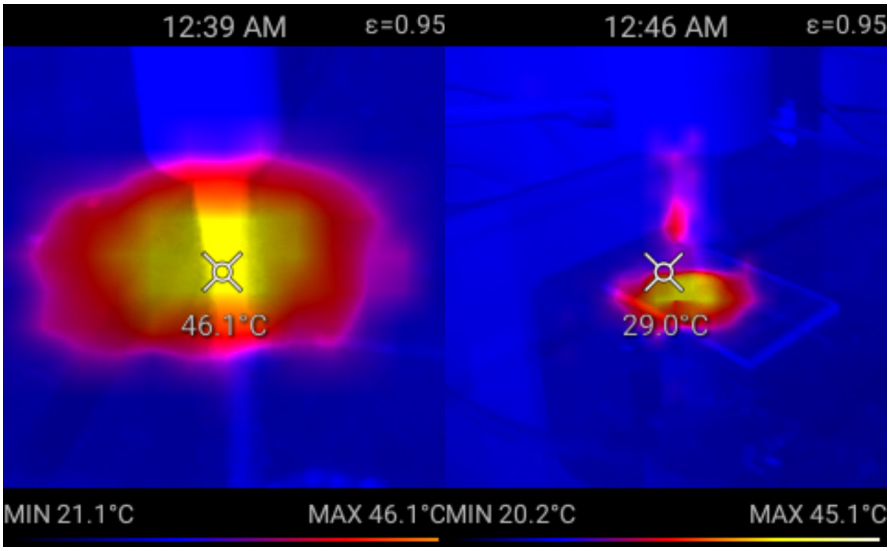


Рисунок 3.1.Температура горения газового разряда

Исследование подложек при помощи цифрового оптического микроскопа (марка) с 80-кртаным увеличением не выявило никаких следов термической деструкции.

3.2 Параметры работы экспериментальной установки

Для разработки процесса обработки поверхности и осаждения из газовой фазы тонких покрытий было необходимо провести исследование рабочего диапазона нестационарного НЧ-плазмотрона атмосферного давления. Проведённая серия опытов по исследованию возможности формирования углеродных и фторуглеродных плёнок при различных условиях осаждения, позволила определить оптимальные условия работы экспериментальной установки, выбрать наиболее эффективные диапазоны параметров для процессов обработки и осаждения из газовой фазы на поверхности различных подложек.

Отработка основных параметров производилась в локальном режиме работы установки, так как в нём могут быть рассмотрены основные закономерности процессов осаждения плёнок и обработки поверхностей, которые могут быть применены в других режимах работы. Точечная обработка поверхности позволяет детально исследовать характер получаемых покрытий и установить принципы их формирования.

Расстояние плазмотрон-подложка имеет одно из наиболее значимых влияний на процессы обработки и осаждения из газовой фазы низкотемпературной плазмы атмосферного давления. Оно определяется как расстояние между соплом плазмотрона, где происходит газовый разряд и подложкой. Исследование производилось в диапазоне расстояния плазмотрон-подложка от 10 до 30 мм при одинаковом времени нанесения и концентрации газовой смеси. С увеличением расстояния плазмотрон-подложка уменьшается толщина получаемых углеродных покрытий (рис 3.2).

При этом на расстоянии менее 15 мм наблюдалась графитизация получаемых покрытий, то есть образования углеродных включений на её поверхности. Подобные включения являются дефектами покрытия, образованными чрезмерным энергетическим вкладом на единицу площади обрабатываемого материала, который образуется вблизи сопла плазмотрона в ионизированной газовой смеси (рис. 3.3), в результате меньшей степени активации изначально энергетически невозбужденных частиц пленкообразующего газа в плазменном потоке, вследствие уменьшения времени нахождения в плазме.

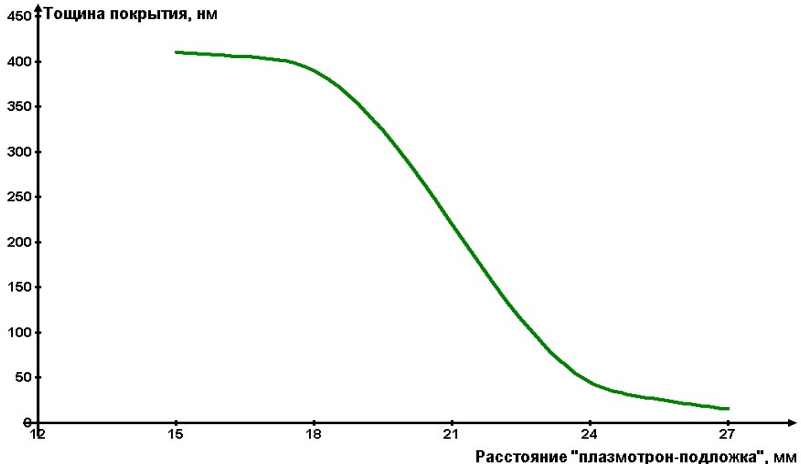


Рисунок 3.2. Толщина углеродного покрытия в зависимости от расстояния плазмотрон – подложка при времени нанесения 1 мин и одинаковых расходах транспортного и плазмообразующего газа (He)

Данный дефект термическую природу появления, так как при наименьших расстояниях, при образовании углерода, возможно увеличение проводимости, по сравнению с материалом покрытия, что приводит к частому пробою заряда именно в этой точке и перегреву точки покрытия.

Было решено, что образцы, полученные на расстоянии плазмотрон-подложка менее 15 мм, являются дефектными и не будут рассмотрены в рамках данной работы. Расстояние плазмотрон-подложка более 24 мм приводило к резкому уменьшению толщины получаемого покрытия, так как ионизированные частицы подвергались процессу рекомбинации с окружающей средой и

химически активные группы осаждались на подложке в недостаточном количестве. Профили покрытий показаны на рисунке 3.4, которые были получены при измерении толщины микроинтерферометром МИИ-11.

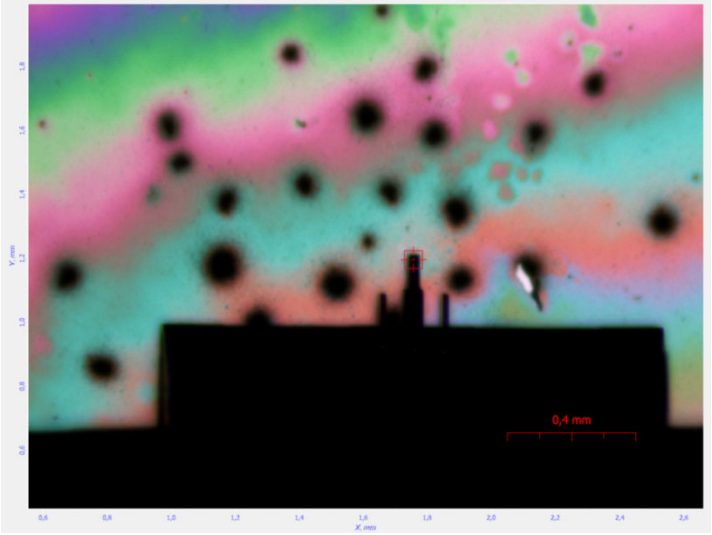


Рисунок 3.3. Оптический снимок с зондового микроскопа (NT MDT SolverNext с АСМ головкой) углеродного покрытия, которое подверглось графитизации.

Таким образом, было решено рассматривать и отрабатывать процесс осаждения в диапазоне 15 – 24 мм для получения покрытия с контролируемыми параметрами толщины и минимизацией различных дефектов.

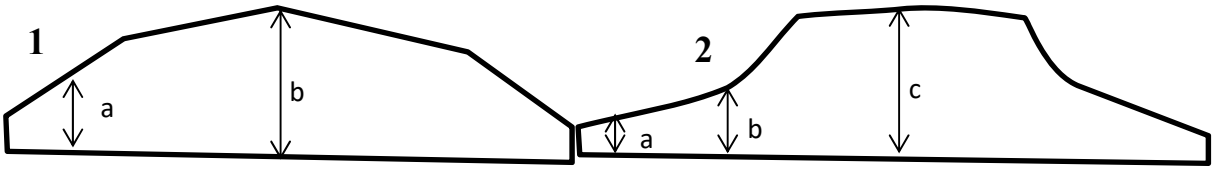


Рисунок 3.4. Профили полученных углеродных и фторуглеродных покрытий при точечном нанесении. 1 – профиль без графитизации; 2 – профиль с графитизацией. a – толщина по периметру покрытия; b – толщина в центре покрытия; c – толщина в точке графитизации.

Для оценки воспроизводимости полученных результатов были проведены исследования частотного диапазона горения газового разряда для различных смесей газов и определение **эффективной частоты**. Показано, что при использовании различных газовых смесей необходимо поддержание собственного достаточно узкого диапазона частот (рис 3.5).

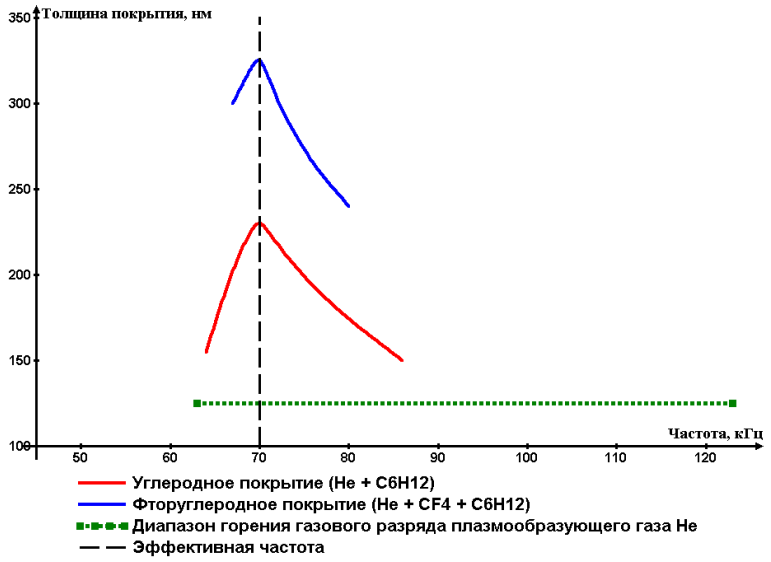


Рисунок 3.5. Зависимость толщины углеродного и фторуглеродного покрытия от частоты генерации газового разряда при расстоянии плазмотрон-подложка 18 мм и концентрации C_6H_{12} – 2%

Так при одинаковых суммарных потоках для плазмообразующего газа (He) обнаружено две эффективные частоты: 70 ± 1 кГц и 84±1 кГц при диапазоне горения разряда 63 – 127 кГц, а для смеси плазмообразующего, транспортного и пленкообразующего газов – только одна эффективная частота 70 ± 1 кГц при диапазоне горения разряда 67 – 80 кГц. Данный эффект связан с химическим составом газовой смеси, ионизация которой происходит неравномерно и при определённой частоте за счёт лавинной ионизации достигается наиболее плотный поток заряженных частиц, что положительно сказывается на интенсивности процесса обработки [150]. Таким образом, для получения наибольшей скорости осаждения и интенсивности обработки была выбрана частота в 70 кГц, которая далее рассматривалась как постоянная во всех процессах осаждения и обработки.

Время нанесения играет существенную роль в обработке и осаждении из газовой фазы наравне с расстоянием плазмотрон-подложка. При помощи НЧ-плазмотрона атмосферного давления были проведены серии опытов по формированию углеродных покрытий при одинаковых концентрациях газовой смеси, при разных расстояниях плазмотрон-подложка и при различной продолжительности обработки в диапазоне от 10 – 90 с. Результаты представлены

на рис. 3.6 в виде зависимости скорости роста покрытий от времени нанесения. Наблюдается значительное уменьшение скорости роста углеродных и фторуглеродных покрытий по мере увеличения молекулярной массы транспортного газа и по мере роста толщины осаждаемого покрытия. Это связано с установлением на поверхности подложки сформированного покрытия с малой поверхностной энергией, препятствующей дальнейшее формирование. Особое внимание было уделено результатам, полученным при формировании углеродсодержащих покрытий, до 30 с. Как видно из графиков (рис. 3.6) в большинстве случаев, диапазон 5 – 20 с демонстрирует достаточно высокую скорость формирования покрытий, что связано с адсорбцией заряженных частиц на поверхность подложки, на которой отсутствует сформированный слой.

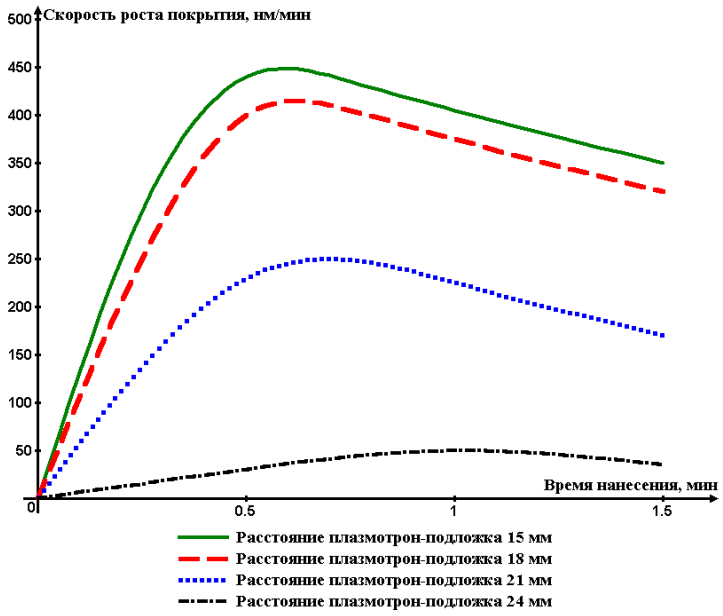


Рисунок 3.6. Скорости роста углеродного покрытия в зависимости от времени нанесения при разных расстояниях «плазмотрон-подложка» при одинаковых расходах транспортного и плазмообразующего газа (He), C_6H_{12} – 2%

Рассматривая обработку и формирование покрытий по всей площади подложки, будут использоваться 2 режима нанесения: матричный и динамический.

Матричный режим будет полностью повторять локальный режим работы экспериментальной установки, производя многоточечную обработку по всей

площади поверхности с фиксированным расстоянием между точками обработки. Определяющим параметром матричного режима станет расстояние между центрами покрытий, которое будет ограничено диаметрами самих покрытий.

Динамический режим представляет собой равномерный процесс нанесения по всей площади подложки с фиксированной скоростью перемещения сопла НЧ-плазмотрона атмосферного давления. Полученные покрытия представляют собой сплошную равномерную тонкую плёнку на поверхности изделия или подложки, толщина и рельеф которой регулируются скоростью перемещения сопла плазмотрона над поверхностью подложки и шагом обработки (плотностью проходов сопла плазмотрона). Как и в случае с матричным режимом, эти диапазоны этих параметров были установлены в процессе исследования формирования в локальном режиме нанесения.

3.3. Формирование углеродных и фторуглеродных покрытий нестационарным НЧ-плазмотроном атмосферного давления

Разработка осаждения из газовой фазы НЧ-плазмотроном атмосферного давления производилась на подложки из монокристаллического кремния (111) для точного измерения геометрических и физических параметров покрытий и последующего установления зависимостей формирования углеродных и фторуглеродных покрытий. В таблице 3.1. представлен перечень параметров, используемых в ходе работы экспериментальной установки.

Так как в основе обработки и осаждения из газовой фазы по всей площади поверхности в той или иной форме лежит точечный режим (локальный режим) обработки, его исследование позволит выявить основные закономерности и динамику формирования углеродсодержащих покрытий и протекающих процессов.

Таблица 3.1. Параметры процессов осаждения из газовой фазы углеродных и фторуглеродных покрытий и обработки подложек различных материалов

Параметры	Локальный режим	Матричный режим	Динамический режим
Расстояние плазмотрон-подложка, мм	12 – 27	15 – 24	15 - 21
Время нанесения, с	10 – 30	10 – 20	–
Концентрация плёнкообразующего газа C_6H_{12}, %	2 – 3,5	2,5	2,5
Используемый плазмообразующий газ, Ar / He	He	Ar / He	Ar
Расстояние между точками/шаг обработки, мм	–	2 – 6	3 – 5
Скорость перемещения сопла плазмотрона, мм/с	–	–	0,5 – 3

3.3.1 Локальный режим формирования

Полученные углеродсодержащие покрытия, сформированные в локальном режиме, были исследованы при помощи цифрового микроскопа Levenhuk D320L и микроинтерферометра МИИ-11. Параметры формирования в локальном режиме нанесения представлены в таблице 3.2 и 3.3. В силу особенностей процесса горения атмосферного газового разряда и его распространения по поверхности подложки, покрытия представляют собой круглые формы с несколько «размытыми» границами диаметром от 6 до 11 мм при времени нанесения более 10 с (рис. 3.7, 3.8). Разброс диаметров полученных покрытий при времени нанесения менее 10 секунд зависит только от времени нанесения покрытия, т.е. от толщины покрытия. При времени нанесения более 10 секунд наблюдается значительное уменьшение влияния толщины покрытия на его диаметр. Меньший диаметр покрытий и, соответственно, меньший разброс их диаметров для фторуглеродных плёнок связан с увеличением молекулярной массы компонентов плазменной смеси, т.е. с увеличением устойчивости горения газового разряда и уменьшением диффузии плёнкообразующего и транспортного газов в атмосферный воздух. Этими же причинами, определяется максимальный диаметр покрытий при расстоянии плазмотрон-подложка 21 мм вне зависимости от типа покрытия. Вне зависимости от типа транспортного или плазмообразующего газа

диаметр зоны нанесения углеродсодержащих пленок зависит от суммарного расхода газовой смеси, протекающих через сопло плазмотрона (рис. 3.8).

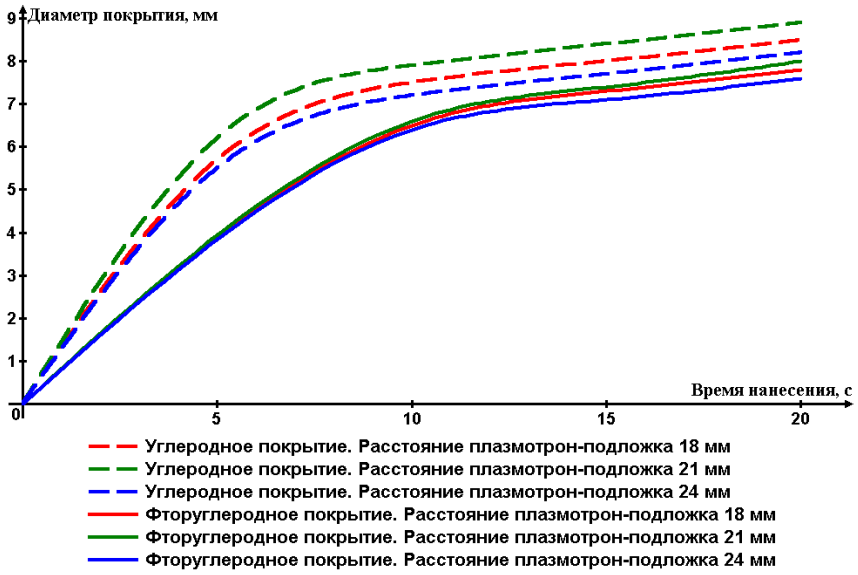


Рисунок 3.7. Зависимость диаметра углеродных и фторуглеродных покрытий от времени нанесения при различных расстояниях плазмотрон-подложка и одинаковых концентрациях C_6H_{12} – 2%

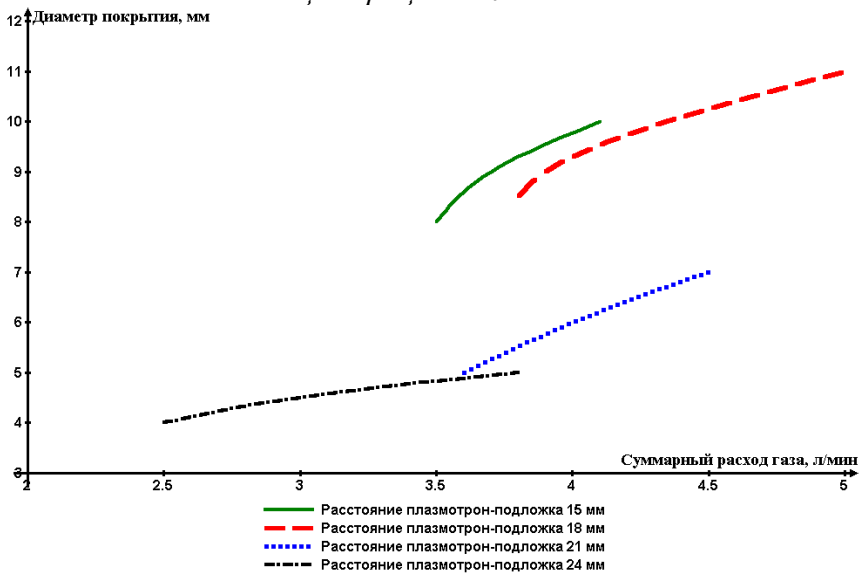


Рисунок 3.8. Диаметр углеродных покрытий в зависимости от суммарного расхода газовой смеси при разных расстояниях плазмотрон-подложка.

Это связано как с самим механизмом генерации плазменной дуги, так и с малым количеством частиц пленкообразующего газа (паров C_6H_{12}) в газовой смеси (не более 3%).

Таблица 3.2. Параметры формирования углеродных покрытий в локальном режиме нанесения

№	Расстояние плазмотрон-подложка, мм	Время нанесения, сек	Потоки газов, л/мин			Суммарный расход газов, л/мин	Напряжение газового разряда, В	Частота газового разряда, кГц	Диаметр покрытия, мм	Толщина покрытия нм
			Плазма	Транспорт	Смесь с C_6H_{12}					
1	12	10	6	0,9	1,1	7,1	12,8	70	5	80
2	12	15	6,1	0,85	1,1	7,2	13,4	70	5	110
3	12	20	6,1	1	1,2	7,3	13,4	70	5	130
4	15	10	6	0,9	1,1	7,1	14,6	70	4	70
5	15	15	6	1	1,2	7,2	14,8	70	6	90
6	15	20	6	1	1,3	7,3	14,6	70	6	100
7	18	10	6	1,1	1,3	7,3	15	70	6	70
8	18	15	6,1	1,1	1,3	7,4	15	70	6,5	90
9	18	20	6	1	1,2	7,2	15,4	70	6	120
10	21	10	6	1	1,2	7,2	15,2	70	7	80
11	21	15	6	0,9	1,1	7,1	15,2	70	8,5	110
12	21	20	6	1	1,1	7,1	15,2	70	10	120
13	24	10	6	1	1,2	7,2	16,4	70	8	70
14	24	15	6	1,1	1,2	7,2	16,4	70	9	90
15	24	20	6	1,1	1,2	7,2	16,6	70	9	105
16	27	10	6	0,9	1,1	7,1	17	70	6	50
17	27	15	6	1	1,1	7,1	17	70	8	60
18	27	20	6	1	1,2	7,2	17,2	70	9	70
19	30	20	6	1	1,2	7,2	18	70	4	20
20	12	5	6,1	1	1,1	7,2	12,8	70	4	80
21	15	5	6	1	1,1	7,1	14,4	70	5	70
22	18	5	6	1,1	1,2	7,2	14,8	70	5	65
23	21	5	6	1	1,2	7,2	15,6	70	6	60
24	24	5	6	1.1	1,3	7,3	16,8	70	4	30
25	24	10	6	0,5	0,7	6,7	13,6	70	7	90
26	24	15	6,1	0,5	0,7	6,8	13,4	70	8	100
27	27	10	6	0,5	0,7	6,7	14,6	70	6	50
28	27	15	6	0,6	0,8	6,8	14,6	70	7	70
29	24	10	6	1,3	1,6	7,6	14,6	70	5	80
30	24	15	6	1,3	1,6	7,6	14,4	70	7	100
31	27	10	6	1,4	1,6	7,6	15,4	70	5	60
32	27	15	6	1,4	1,7	7,7	15,8	70	6	70
33	24	10	6,1	1,6	1,9	8	14,8	70	5	75
34	24	15	6	1,7	1,9	7,9	14,8	70	6	90
35	27	10	6	1,7	1,9	7,9	16	70	5	60
36	27	15	6	1,6	1,8	7,8	15,8	70	7	75

№	Расстояние плазмотрон-подложка, мм	Время нанесения, сек	Потоки газов, л/мин			Суммарный расход газов, л/мин	Напряжение газового разряда, В	Частота газового разряда, кГц	Диаметр покрытия, мм	Толщина покрытия нм
			Плазма	Транспорт	Смесь с C_6H_{12}					
37	27	25	6,1	2	2,1	8,2	16,2	70	6	85
171	18	20	6	0,5	0,7	6,7	13,6	70	7	110
172	21	10	6	0,6	0,8	6,8	14,2	70	6	100
173	21	15	6	0,6	0,8	6,8	14,6	70	7	120
174	21	20	6	0,5	0,7	6,7	14	69	8	150
175	24	10	6,1	0,5	0,7	6,8	15	70	6	80
176	24	15	6	0,5	0,8	6,8	15,2	70	8	110
177	24	20	6	0,6	0,8	6,8	15,2	70	9	120
316	15	5	6	1	1,2	7,2	17,2	71	6	90
317	15	10	6,1	1,1	1,3	7,4	17	71	7	180
318	15	15	6	1,1	1,3	7,3	17,4	72	8	265
319	15	20	6	1,1	1,3	7,3	17,2	72	8,5	340
320	18	5	6	1,1	1,3	7,3	17,8	70	6	75
321	18	10	6,1	1	1,3	7,4	17,6	70	7	165
322	18	15	6	1	1,2	7,2	17,6	71	8	250
323	18	20	6	1	1,3	7,3	17,6	70	9	320
328	21	5	6	1,1	1,3	7,3	18,2	71	5,5	65
329	21	10	6	1	1,2	7,2	18,4	72	7	140
330	21	15	6	1,1	1,2	7,2	18,4	70	8,5	210
331	21	20	6	1,1	1,2	7,2	18	71	9	275
336	24	5	6	1	1,2	7,2	17,6	72	5,5	60
337	24	10	6,1	1	1,2	7,3	18,2	72	7	120
338	24	15	6	1,1	1,2	7,2	18,4	71	8,5	180
339	24	20	6	1,1	1,3	7,3	18,6	72	9,5	240
344	27	5	6	1	1,3	7,3	17,6	70	4	35
345	27	10	6	1,1	1,3	7,3	18,2	71	5,5	75
346	27	15	6	1,1	1,3	7,3	18	71	7,5	120
347	27	20	6	1,2	1,3	7,3	18,6	71	9,5	170
352	12	5	6	1,1	1,2	7,2	16,4	70	5,5	125
353	12	10	6	1	1,3	7,3	16,2	71	6,5	220
354	12	15	6	1	1,1	7,1	16	72	7,5	310
355	12	20	6	1	1,2	7,2	16	71	8	390
352	12	5	6	1,1	1,2	7,2	16,4	70	5,5	125
353	12	10	6	1	1,3	7,3	16,2	71	6,5	220
354	12	15	6	1	1,1	7,1	16	72	7,5	310

№	Расстояние плазмотрон-подложка, мм	Время нанесения, сек	Потоки газов, л/мин			Суммарный расход газов, л/мин	Напряжение газового разряда, В	Частота газового разряда, кГц	Диаметр покрытия, мм	Толщина покрытия нм
			Плазма	Транспорт	Смесь с C_6H_{12}					
365	21	10	6	0,6	0,8	6,8	17,8	72	7,5	100
366	21	15	6	0,7	0,8	6,8	18,2	71	8,5	150
367	21	20	6	0,7	0,8	6,8	18,6	70	10	200
372	24	5	6	0,6	0,7	6,7	18	71	6,5	40
373	24	10	6	0,6	0,8	6,8	18,4	70	7	80
374	24	15	6	0,7	0,8	6,8	18,2	71	7,5	120
375	24	20	6	0,6	0,8	6,8	17,8	72	8	160
380	27	5	6	0,6	0,8	6,8	17,6	71	3	25
381	27	10	6	0,6	0,8	6,8	17,6	71	5	50
382	27	15	6	0,6	0,9	6,9	17,6	71	6,5	75
383	27	20	6	0,6	0,8	6,8	18	72	7,5	100
355	12	20	6	1	1,2	7,2	16	71	8	390
356	18	5	6	0,6	0,8	6,8	16,8	70	6	65
357	18	10	6	0,6	0,8	6,8	17	70	7	120
358	18	15	6	0,6	0,8	6,8	17,4	70	8	175
359	18	20	6	0,7	0,9	6,9	17,6	71	9	230
364	21	5	6	0,7	0,9	6,9	17,4	71	6	50

Рост количества частиц пленкообразующего газа до 3% приводит к резкому увеличению содержания неактивированной фазы в потоке и росту конденсированной капельной фазы на подложке. Это связано с ограниченной мощностью данного НЧ-плазмотрона (60 Вт). Дальнейшее увеличение количества частиц пленкообразующего газа в газовой смеси (более 3,5%) приводит к практически полной остановке роста покрытия, значительному образованию конденсированной капельной фазы на подложке, что может привести к её воспламенению.

В отличие от диаметра зоны нанесения, толщина наносимого углеродсодержащего покрытия значительно зависит от расстояния плазмотрон-подложка и времени нанесения и слабо зависит от типа транспортного и плазмообразующего газа. По-видимому, это связано с увеличением количества связанного углерода при уменьшении термического влияния дуги с увеличением расстояния плазмотрон-подложка (рис. 3.9 – 3.11). При меньших расстояниях плазмотрон-подложка наблюдается большая толщина покрытий, связанная с малой диффузией частиц плазменной струи в окружающую среду за счёт скорости вылета из сопла плазмотрона, а при больших расстояниях – увеличение диффузии возбуждённых частиц и радикалов плёнкообразующего газа в окружающую среду и их последующим рассеянием вне подложки.

При уменьшении расстояния плазмотрон-подложка значительно уменьшается равномерность формируемых покрытий – вплоть до смены профиля осаждаемого покрытия. В связи с незначительным увеличением диаметра покрытия от времени его нанесения более 10 с, увеличение толщины осаждаемого покрытия сопровождается значительным уменьшением его равномерности (рис. 3.7 и 3.12), которая была рассчитана по формуле:

$$G = (d/d_0) * 100\% \qquad (3.1)$$

, где d – толщина покрытия на периметре окружности видимой зоны нанесения;d_0 – толщина покрытия в центре окружности видимой зоны нанесения.

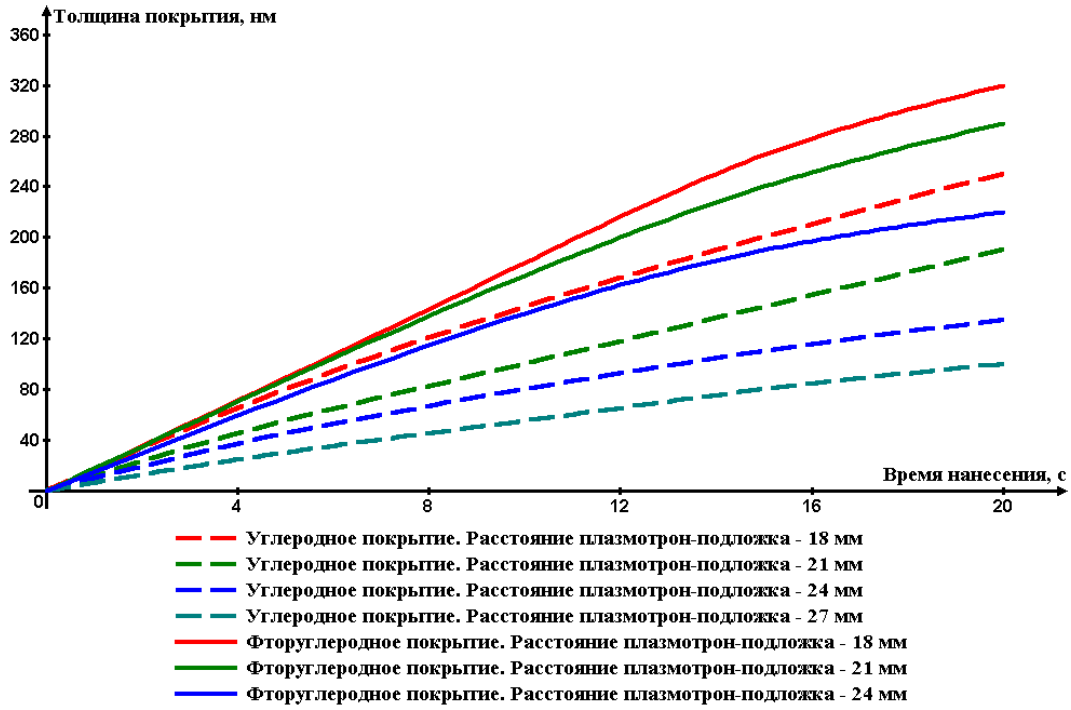


Рисунок 3.9. Зависимость толщины углеродных и фторуглеродных покрытий от времени нанесения при различных расстояниях плазмотрон-подложка, C_6H_{12} – 2,5%

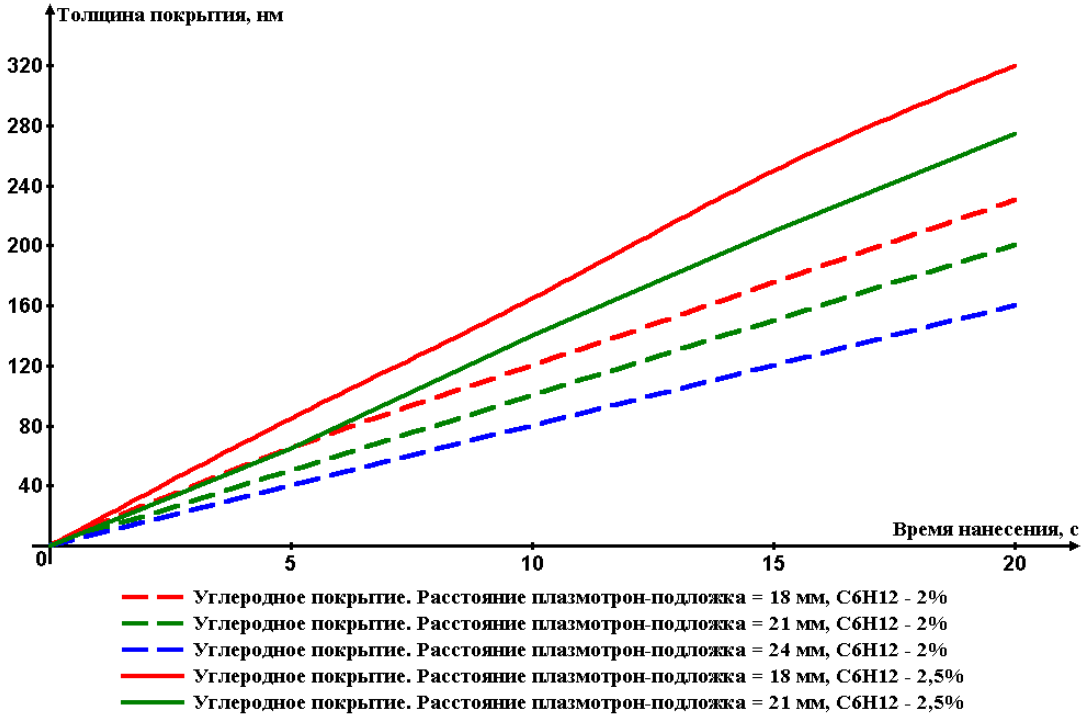


Рисунок 3.10. Зависимость толщины покрытий от времени нанесения при различных расстояниях плазмотрон-подложка и различных концентрациях плёнкообразующего газа

Таблица 3.3. Параметры формирования фторуглеродных покрытий в локальном режиме нанесения

№	Расстояние плазмотрон-подложка, мм	Время нанесения, сек	Потоки газов, л/мин			Суммарный расход газов, л/мин	Напряжение газового разряда, В	Частота газового разряда, кГц	Диаметр покрытия, мм	Толщина покрытия нм
			Плазма	Транспорт CF_4	Смесь с C_6H_{12}					
178	18	10	6	1,1	1,3	7,3	20	70	5	50-60
179	18	15	6	1	1,1	7,1	19,2	71	6	85
180	18	20	5,9	1	1,2	7,1	20	70	6,5	90
181	21	10	6	1	1,1	7,1	18,6	70	5	65
182	21	15	5,9	1	1,1	7	19,8	70	5	70
183	21	20	6	1	1	7	20	70	4	50
184	24	10	5,9	1,1	1,3	7,2	20,6	70	5	50
185	24	15	6	1	1,1	7,1	19,6	70	2	10
186	24	20	6	0,9	1	7	20,4	70	3	15
187	27	15	6	0,9	1	7	21	70	1?	0
188	15	10	6	1	1,2	7,2	16,8	70	6	160
189	15	15	6	1	1,1	7,1	16,8	70	8	210
190	15	20	6	1	1,1	7,1	16,6	69	8	
191	15	10	6	0,8	0,9	6,9	17,2	70	7	120
192	15	15	6	0,8	0,8	6,8	17,8	69	8	150
193	15	20	6	0,7	0,8	6,8	17,6	69	8,5	250
194	18	10	6	0,7	0,8	6,8	18,6	70	6	80
195	18	15	6	0,8	0,9	8,9	18,4	69	7	100
196	18	20	6	0,7	0,7	6,7	18	69	8	120
197	21	10	6	0,6	0,8	6,8	18,6	70	6	55
198	21	15	6	0,8	0,9	6,9	19,2	70	7	85
199	21	20	6	0,7	0,9	6,9	19	70	8	110
200	24	10+	6	0,8	0,9	6,9	20	70	4	40
201	24	15	6	0,8	0,9	6,9	19,8	70	5	50
202	24	20	6	0,7	0,8	6,8	20,6	70	5	60
203	15	10	6	1,2	1,3	7,3	18,8	70	8	200
204	15	15	6	1,2	1,4	7,4	19	70	8	260
205	15	20	6	1,2	1,3	7,3	19	70	8	360
206	18	10	6	1,2	1,3	7,3	19,6	71	7	160
207	18	15	6	1,1	1,3	7,3	21	72	8	270
208	18	20	6	1,2	1,3	7,3	19,2	70	8,5	320
209	21	10	6	1,2	1,3	7,3	21	70	5	60
210	21	15	6	1,2	1,3	7,3	20,8	70	5	70
211	21	20	6	1,1	1,2	7,2	21	70	6	80
212	24	10	6	1,2	1,3	7,3	20,8	70	1?	5
213	24	15	6	1,1	1,2	7,2	21	70	2	15

№	Расстояние плазмотрон-подложка, мм	Время нанесения, сек	Потоки газов, л/мин			Суммарный расход газов, л/мин	Напряжение газового разряда, В	Частота газового разряда, кГц	Диаметр покрытия, мм	Толщина покрытия нм
			Плазма	Транспорт CF_4	Смесь с C_6H_{12}					
214	24	20	6	1,1	1,3	7,3	20,6	70	4	50
269	15	10	6	0,8	0,9	6,9	17,4	71	6	190
270	15	15	6	0,8	0,9	6,9	17,8	70	7	280
271	15	20	6	0,9	0,9	6,9	17,6	70	7,5	340
272	18	10	6	0,8	0,9	6,9	17,8	70	6	180
273	18	15	6	0,8	0,9	6,9	18	70	7	265
274	18	20	6	0,9	0,9	6,9	17,8	69	7,5	320
275	21	10	6	0,8	0,9	6,9	18	69	6,5	170
276	21	15	6	0,9	0,9	6,9	18	70	7	240
277	21	20	6	0,8	0,9	6,9	18,2	70	8	290
278	24	10	6	0,7	0,8	6,8	18,6	70	6,5	140
279	24	15	6	0,8	0,9	6,9	18,6	70	7	190
280	24	20	6	0,8	0,8	6,8	19	70	7,5	220
281	15	10	6	1	1,1	7,1	16,8	69	6,5	240
282	15	15	6	1	1,2	7,2	18	70	7	290
283	15	20	6	1	1,2	7,2	17,6	70	8	310
284	18	10	6	1,1	1,2	7,2	18	70	7,5	225
285	18	15	6	1,1	1,3	7,3	18,4	70	8	270
286	18	20	6	1,1	1,2	7,2	18,6	70	8,5	290
287	21	10	6	1,1	1,2	7,2	19	70	8	200
288	21	15	6	1,1	1,3	7,3	19,2	70	8	250
289	21	20	6	1	1,2	7,2	19	69	8,5	270
290	24	10	6	1,1	1,3	7,3	20	70	6	150
291	24	15	6	1,1	1,2	7,2	20,4	70	7	200
292	24	20	6	1,1	1,2	7,2	20,2	69	8	230
293	15	10	6	1,2	1,4	7,4	17,8	69	7	200
294	15	15	6	1,4	1,5	7,5	18	69	7,5	270
295	15	20	6	1,4	1,6	7,6	18,2	69	8	330
296	18	60	6	0,8	0,9	6,9	19	70	11	550
297	18	10	6	1,2	1,4	7,4	19	70	6,5	180
298	18	15	6	1,3	1,3	7,3	19,2	69	7	250
299	18	20	6	1,2	1,3	7,3	19	70	8	310
300	21	10	6	1,2	1,3	7,3	20	70	7,5	150
301	21	15	6,1	1,2	1,3	7,4	20,4	70?	8	215
302	21	20	6,1	1,3	1,3	7,4	20,2	70	8,5	270
303	24	10	6	1,2	1,3	7,3	21,4	71	6	95

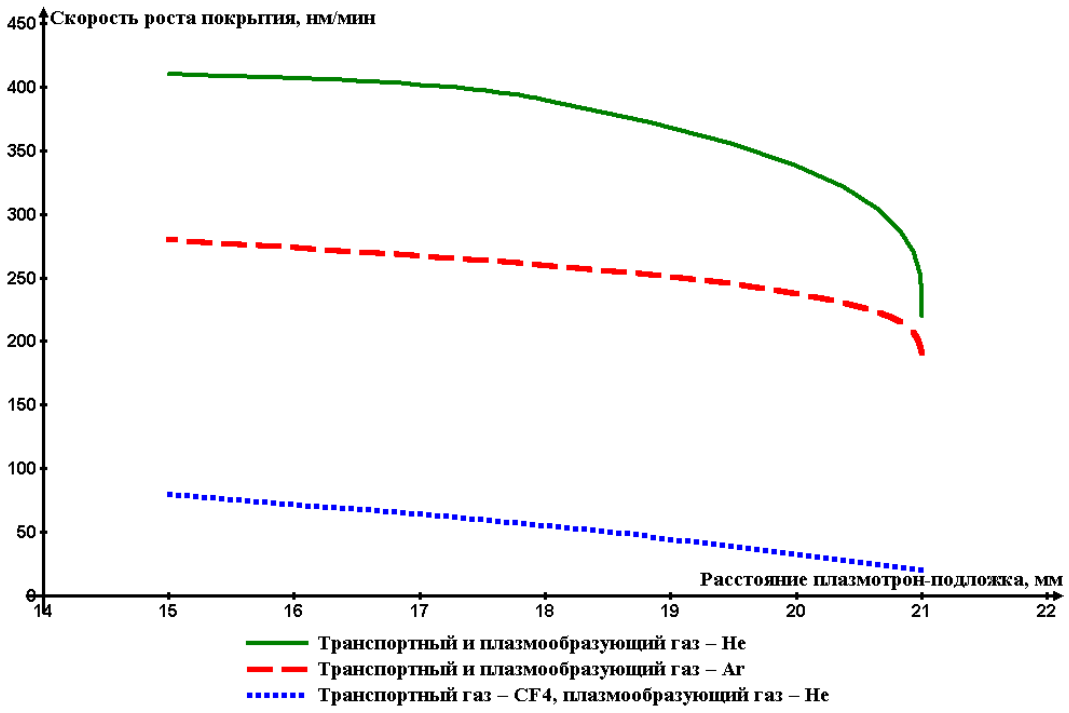


Рисунок 3.11. Скорость роста углеродного покрытия при использовании различных транспортных и плазмообразующих газов в зависимости от расстояния плазмотрон-подложка при времени нанесения 30 с, C_6H_{12} – 2,5%

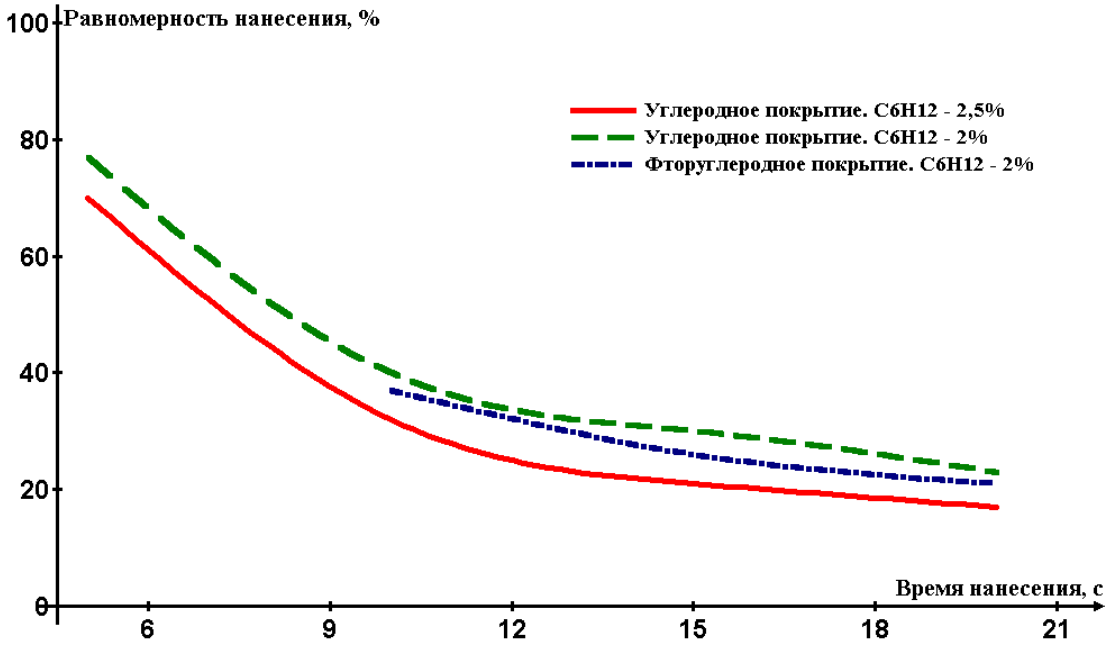


Рисунок 3.12. Равномерность осаждения покрытий от времени нанесения при различных концентрациях плёнкообразующего газа

В ходе исследования локального режима формирования углеродсодержащих покрытий при помощи нестационарного НЧ-плазмотрона атмосферного давления было установлено влияние параметров осаждения из

газовой фазы на скорость роста углеродсодержащих покрытий. Оптимальным режимом работы нестационарного НЧ-плазмотрона низкотемпературной плазмы атмосферного давления являются следующие условия: расстояние плазмотрон-подложка 15 – 24 мм, время нанесения от 5 до 20 сек, концентрация плёнкообразующего газа не более 2,5%. Данные параметры позволят применить локальный режим для обработки небольших изделий (диаметром до 10 мм). Полученные данные являются отправными точками для разработки процесса модификации и осаждения из газовой фазы в матричном и динамическом режиме.

3.3.2 Матричный режим формирования

Матричный режим обработки поверхности подложек призван проводить осаждение из газовой фазы и модификацию материалов по всей площади поверхности обрабатываемого материала в многоточечном режиме с фиксированным расстоянием между точками. В данной работе применялся равносторонний треугольник в качестве геометрического профиля формирования покрытия, в вершинах которого находятся точки обработки. Расстояние между точками вершинами треугольника (**расстояние между точками**) является геометрическим технологическим параметром (рис. 3.13), который позволяет не только управлять диаметром и толщиной полученных покрытий, но и является масштабирующим фактором для их рельефа. Для получения цельного покрытия по всей площади поверхности необходимо обеспечить формирование покрытий, диаметры которых имели наложение друг на друга. Для отработки процесса осаждения из газовой фазы углеродсодержащих покрытий при атмосферном давлении будет рассмотрен диапазон стороны треугольника от 3 до 6 мм, учитывая данные получаемых диаметров углеродных и фторуглеродных покрытий при отработке локального режима нанесения.

Расходы и соотношение компонентов газовой смеси было неизменным на протяжении получения всех необходимых образцов, также опираясь на

полученные данные локального режима. Однако, с целью более детального рассмотрения влияния плазмообразующего газа на протекающие процессы, было продолжено исследование применения гелия и аргона в качестве основных плазмообразующих компонентов.

Исходя из экономических и практических целей, получение углеродсодержащих покрытий в матричном режиме нанесения проводилось в трёх точках (рис. 3.13), соблюдая расстояние между точками и угол в 60° между сторонами треугольника. Так как формирование производилось независимо в нескольких точках, то измерение толщины полученных покрытий рассматривалось в 3-х точках:

- точка А, находящаяся в центре покрытия;
- точка В, находящаяся в вершине треугольника, где было произведено первое нанесение;
- точка С, находящаяся между двумя точками (в центре бедра треугольника), где было произведено первое и последнее нанесение.

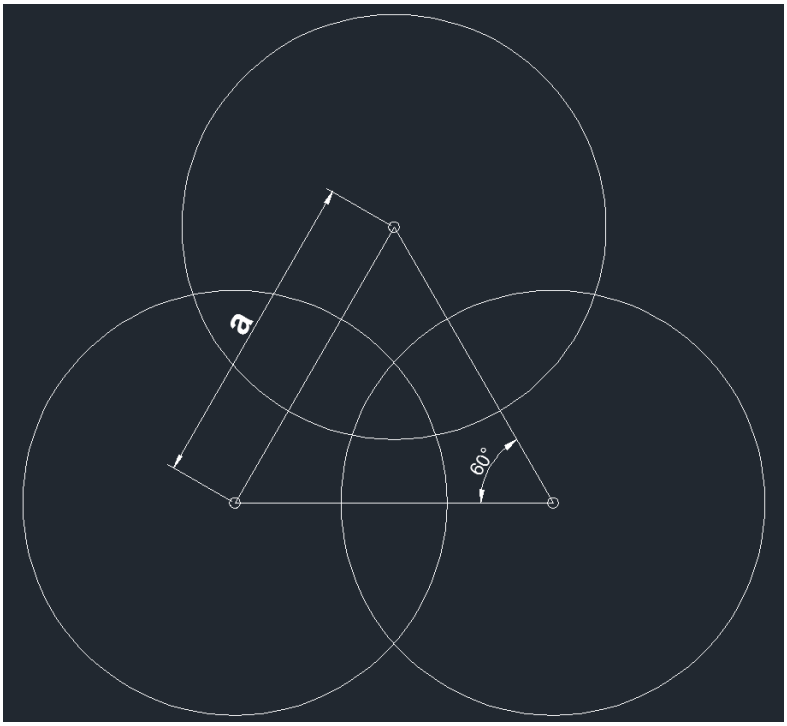


Рисунок 3.13. Геометрический профиль нанесения углеродсодержащих покрытий в матричном режиме. а – расстояние между точками (сторона треугольника)

Таблица 3.4. Параметры формирования углеродных покрытий в матричном режиме

№	Плазмо-образующий газ	Сторона треугольника (а), мм	Расстояние плазмотрон-подложка, мм	Время обработки (один проход), сек	Толщина А (центр), нм	Толщина В (вершина точки), нм	Толщина С (середина между вершинами), нм	Диаметр покрытия, мм
700	Гелий	5	15	10	80	80	70	10
701	Гелий	5	15	15	40	85	60	8
702	Гелий	5	15	20	85	150	80	11
703	Гелий	4	15	10	85	180	80	8
704	Гелий	4	15	15	170	190	100	10
705	Гелий	4	15	20	200	210	100	9
706	Гелий	4	18	10	75	190	80	8
707	Гелий	4	18	15	95	200	95	8
708	Гелий	4	18	20	85	170г	80	8
709	Гелий	5	18	10	70	180г	50	8
710	Гелий	5	18	15	80	185	35	7,5
711	Гелий	5	18	20	85	195	60	9
712	Гелий	6	18	10	0	80	0	Точки
713	Гелий	6	18	15	10	85	0	Точки
714	Гелий	6	18	20	35	120	20	6
715	Гелий	4	21	10	70	75	70	5
716	Гелий	4	21	15	80	90	80	8
717	Гелий	4	21	20	85	105	80	8,5
718	Гелий	5	21	10	0	20	0	Точки
719	Гелий	5	21	15	20	35	15	5
720	Гелий	5	21	20	20	45	30	5,5
721	Гелий	6	21	10	0	35	0	Точки
722	Гелий	6	21	15	20	80	35	6
723	Гелий	6	21	20	25	80	30	6,5
733	Аргон	4	18	10	445	250	265	11
734	Аргон	4	18	15	680	350	365	12

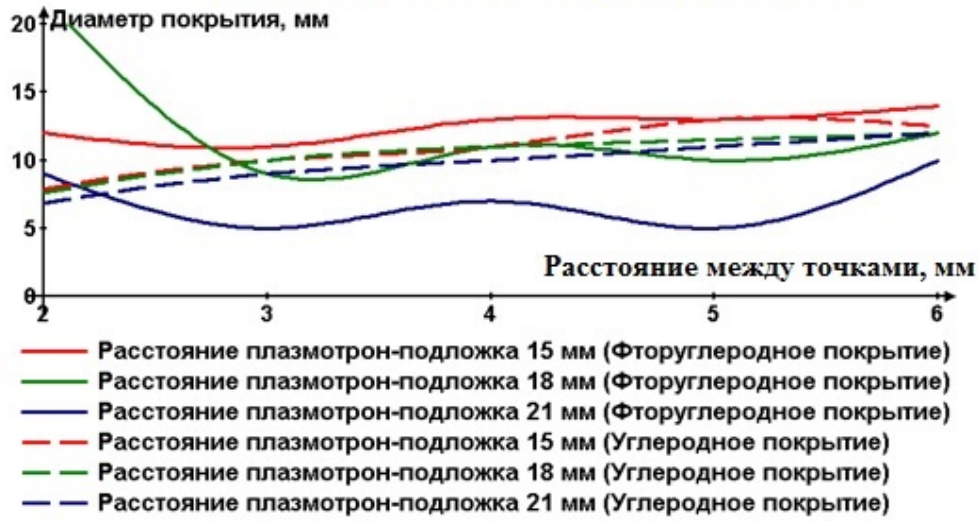
735	Аргон	4	18	20	800	480	475	12,5
736	Аргон	5	18	10	360	400	320	11,5
737	Аргон	5	18	15	360	480	400	11,5
738	Аргон	5	18	20	450	650	520	12
739	Аргон	6	18	10	240	320	245	12
740	Аргон	6	18	15	270	530	340	13
741	Аргон	6	18	20	410	620	420	13,5
742	Аргон	4	15	10	400	300	260	11
743	Аргон	4	15	15	700	410	400	12
744	Аргон	4	15	20	850	550	490	12
745	Аргон	5	15	10	330	300	250	13
746	Аргон	5	15	15	430	390	370	14
747	Аргон	5	15	20	580	520	480	14
748	Аргон	6	15	10	260	275	220	12,5
749	Аргон	6	15	15	390	460	370	13,5
750	Аргон	6	15	20	470	515	400	13,5
751	Аргон	4	21	10	390	340	350	10
752	Аргон	4	21	15	510	480	500	12
753	Аргон	4	21	20	720	700	660	12,5
754	Аргон	5	21	10	250	320	210	11
755	Аргон	5	21	15	490	460	410	13,5
756	Аргон	5	21	20	520	500	470	13,5
757	Аргон	6	21	10	260	330	210	12
758	Аргон	6	21	15	340	470	265	12,5
759	Аргон	6	21	20	390	580	350	13,5
760	Аргон	4	24	10	40	45	40	6
761	Аргон	4	24	15	55	55	50	7
762	Аргон	4	24	20	85	90	75	7,5
763	Аргон	5	24	10	20	25	20	7
764	Аргон	5	24	15	55	60	45	8
765	Аргон	5	24	20	75	80	65	9,5

766	Аргон	6	24	10	10	20	10	Точки
767	Аргон	6	24	15	35	50	25	Точки
768	Аргон	6	24	20	60	85	55	11
769	Аргон	4	15	5	300	180	130	10
770	Аргон	5	15	5	160	130	85	12
771	Аргон	6	15	5	110	130	80	12
772	Аргон	4	18	5	250	170	160	10
773	Аргон	5	18	5	130	200	150	11
774	Аргон	6	18	5	90	180	85	10
775	Аргон	4	21	5	210	130	120	10
776	Аргон	5	21	5	90	120	90	10
777	Аргон	6	21	5	90	180	85	10
778	Аргон	4	15	3	110	90	85	10
779	Аргон	5	15	3	90	85	80	9,5
780	Аргон	6	15	3	85	80	80	9,5
781	Аргон	4	18	3	110	95	90	9
782	Аргон	5	18	3	80	85	80	10
783	Аргон	6	18	3	70	90	75	8

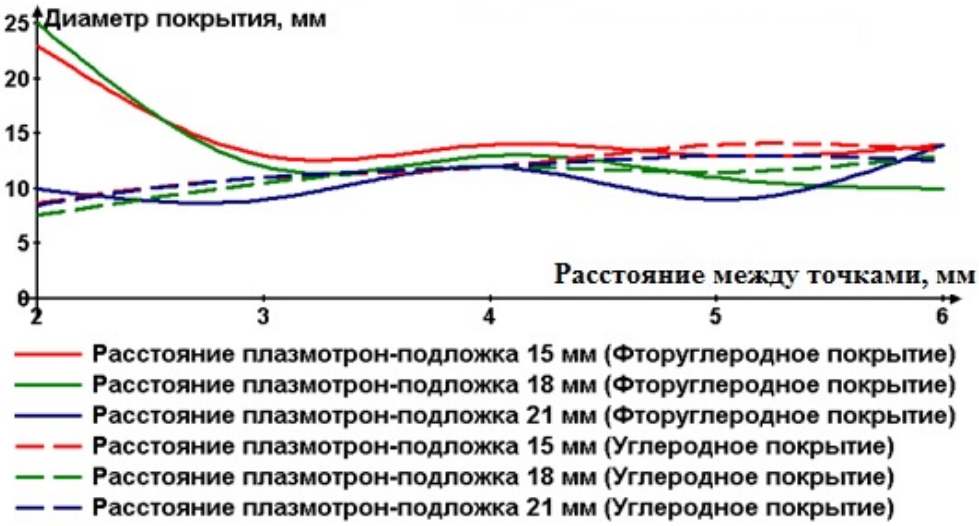
Полученные данные с трёх точек позволяют получить объективную картину на динамику развития тонкого покрытия на поверхности подложки. Результаты формирования углеродных и фторуглеродных покрытий, полученных при помощи НЧ-плазмотрона атмосферного давления в матричном режиме нанесения, представлены в таблицах 3.4 и 3.5. Покрытия, полученные в матричном режиме нанесения, представляли собой единую тонкую углеродную плёнку с неярко выраженными точками, в которых происходило нанесение.

Диаметры полученных покрытий имели нелинейную динамику развития (рис. 3.14): во-первых, она во многом зависела от расстояния между точками и, как следствие, от размера самого треугольника; во-вторых, с увеличением времени нанесения разброс диаметров постепенно становился менее динамичным и позволял с достаточной точностью формировать требуемые покрытия; в-третьих, фторуглеродные покрытия имели гораздо более значимое изменение диаметров получаемых покрытий, что указывало на влияние химического состава газовой смеси, на её распространение по всей площади подложки. Было предположено, что во время многократного осаждения происходит формирование покрытия, диаметр которого значительно превышал диаметр видимого пятна, которое было подвергнуто изучению на микроинтерферометре МИИ-11.

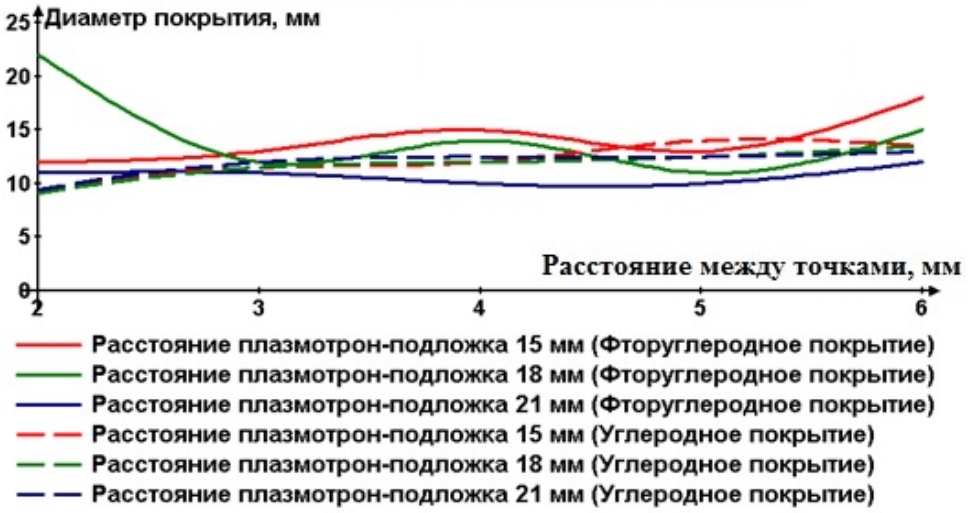
Матричный режим, представляющий собой многоточечное нанесение, позволяет с каждым новым нанесением постепенно увеличивать скорость осаждения и диаметр фторуглеродного покрытия из газовой фазы, в состав которой входит CF_4, являющийся не только транспортным газом, но и газом для формирования плёнки, а при диссоциации в газовом разряде – травящем компонентом. Таким образом, получаемая смесь под воздействием плазмы атмосферного давления позволяла получить значительное увеличение радиуса воздействия на обрабатываемую подложку.



1)



2)



3)

Рисунок 3.14. Диаметры полученных покрытий при различных расстояниях плазмотрон-подложка, расстоянии между точками и времени нанесения: 1 – время нанесения 10 с; 2 – время нанесения 15 с; 3 – время нанесения 20 с.

Исследование распределения температуры и ионизированной газовой смеси, во время процесса осаждения подтверждают данное предположение (рис. 3.15). Данное явление было охарактеризовано как **многократное нанесения**, которым можно пренебречь в условиях однократной или непродолжительной обработки. В виду характера распространения газовой смеси и ионизированных частиц, с течением времени данный эффект проявляется всё более интенсивно.

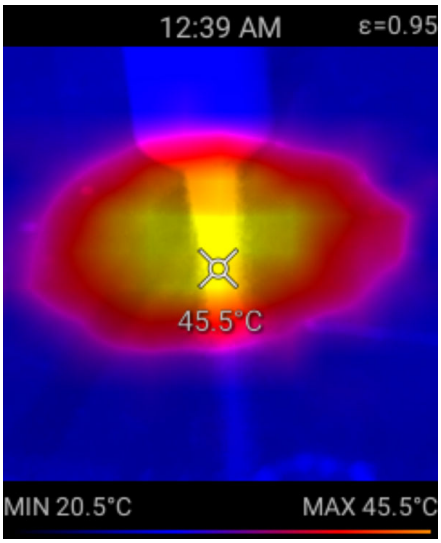


Рисунок 3.15. Распределение температуры и ионизированной газовой смеси по поверхности обрабатываемой подложки

Исследование толщины показало, что скорость роста углеродсодержащих покрытий по прежнему значительно зависит от расстояния плазмотрон-подложка и времени нанесения. Это связано с увеличенным энерговкладом в газовый разряд между соплом плазмотрона и подложкой, на которую производилось нанесение и с увеличением диффузии заряженных частиц газа из плазменной струи в окружающую среду. Было установлено, что использование аргона в качестве плазмообразующего газа позволяет добиться 5-тикратного увеличения скорости роста, что связано с более интенсивной ионизацией газовой смеси (рис. 3.16) и более низким порогом ионизации аргона по сравнению с гелием [150]. Расстояние между точками нанесения (между вершинами треугольника) оказывает существенное влияние на толщину полученных покрытий в различных точках.

Таблица 3.5. Параметры формирования углеродных покрытий в матричном режиме

№	Плазмо-образующий газ	Сторона треугольника (а), мм	Расстояние плазмотрон-подложка, мм	Время обработки (один проход), сек	Толщина А (центр), нм	Толщина В (вершина точки), нм	Толщина С (середина между вершинами), нм	Диаметр покрытия, мм
872	Аргон	3	15	10	130	85	80	9,5
873	Аргон	3	18	10	20	10	0	5
874	Аргон	3	21	10	270	220	195	12
875	Аргон	4	15	10	270	290	210	12
876	Аргон	4	18	10	80	35	20	5
877	Аргон	4	21	10	90	170	85	12
878	Аргон	5	15	10	180	90	80	10
879	Аргон	5	18	10	35	20	0	4
880	Аргон	5	21	10	0	0	0	0
881	Аргон	3	15	15	190	90	80	12
882	Аргон	3	18	15	130	110	110	22
883	Аргон	3	21	15	0	0	0	0
884	Аргон	4	15	15	85	70	50	15
885	Аргон	4	18	15	35	30	25	9
886	Аргон	4	21	15	20	10	0	3
887	Аргон	5	15	15	40	30	10	9
888	Аргон	5	18	15	80	75	35	13
889	Аргон	5	21	15	0	0	0	0
890	Аргон	3	15	20	85	70	70	12
891	Аргон	3	18	20	35	20	10	10
892	Аргон	3	21	20	85	70	10	18
893	Аргон	4	15	20	50	35	20	11
894	Аргон	4	18	20	25	20	10	9
895	Аргон	4	21	20	20	10	0	4
896	Аргон	5	15	20	120	85	75	15

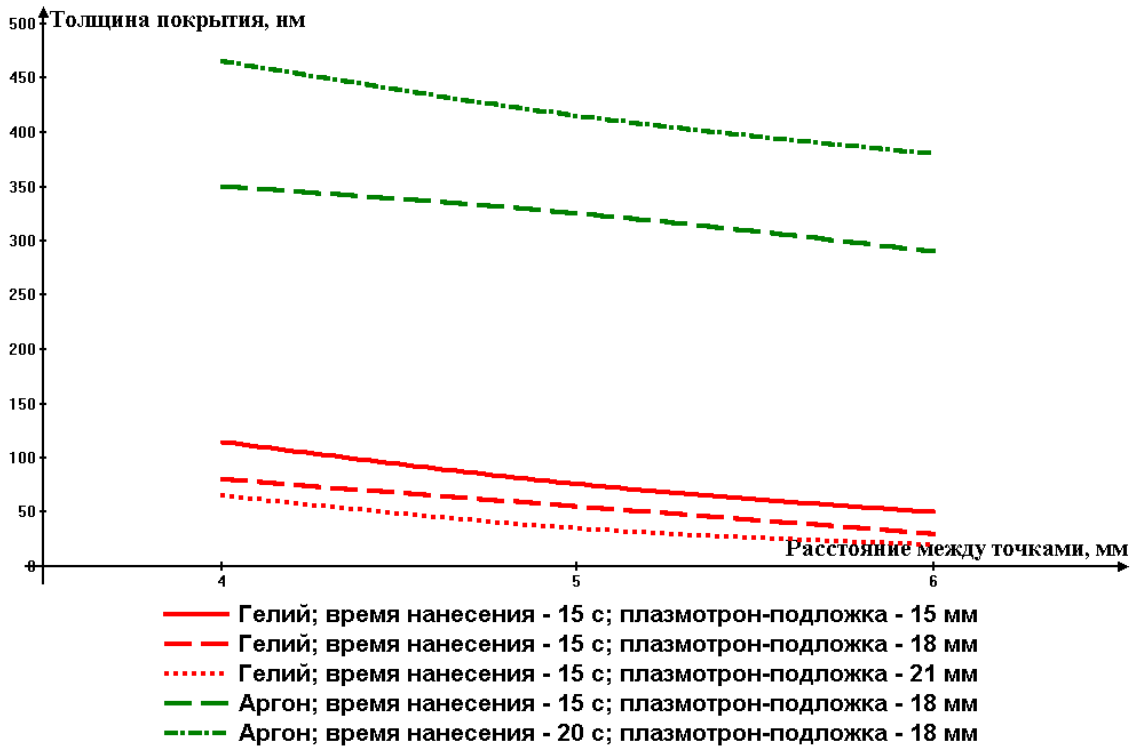


Рисунок 3.16. Зависимость средней толщины полученных углеродных покрытий от расстояния между точками нанесения, от расстояния плазмотрон-подложка и от используемых плазмообразующих газов

Это вызвано фиксированным диаметром формируемых в точке покрытий, который не значительно зависит от расстояния плазмотрон-подложка, но в большей степени зависит от времени нанесения покрытия менее 10 с и обусловлено особенностями горения газового разряда в атмосфере и его распространением по поверхности подложки, а также диаметра сопла плазмотрона.

Таким образом, при значительных расстояниях между точками нанесения в центре итогового полученного покрытия скорость роста замедляется, но увеличивается на точках вершин (рис 3.17). Аналогичная картина наблюдается при исследовании фторуглеродных покрытий. Применяя усреднённую величину по формуле

$$D_{сред} = (d_a+d_b+d_c/3) \qquad (3.2)$$

где d_a,d_b,d_c – толщины покрытия на 3-х исследуемых точках; рассмотрим развитие толщины углеродных и фторуглеродных покрытий при различных

расстояниях плазмотрон-подложка и расстоянии между точками нанесения с усреднёнными значениями (рис. 3.18 и 3.19).

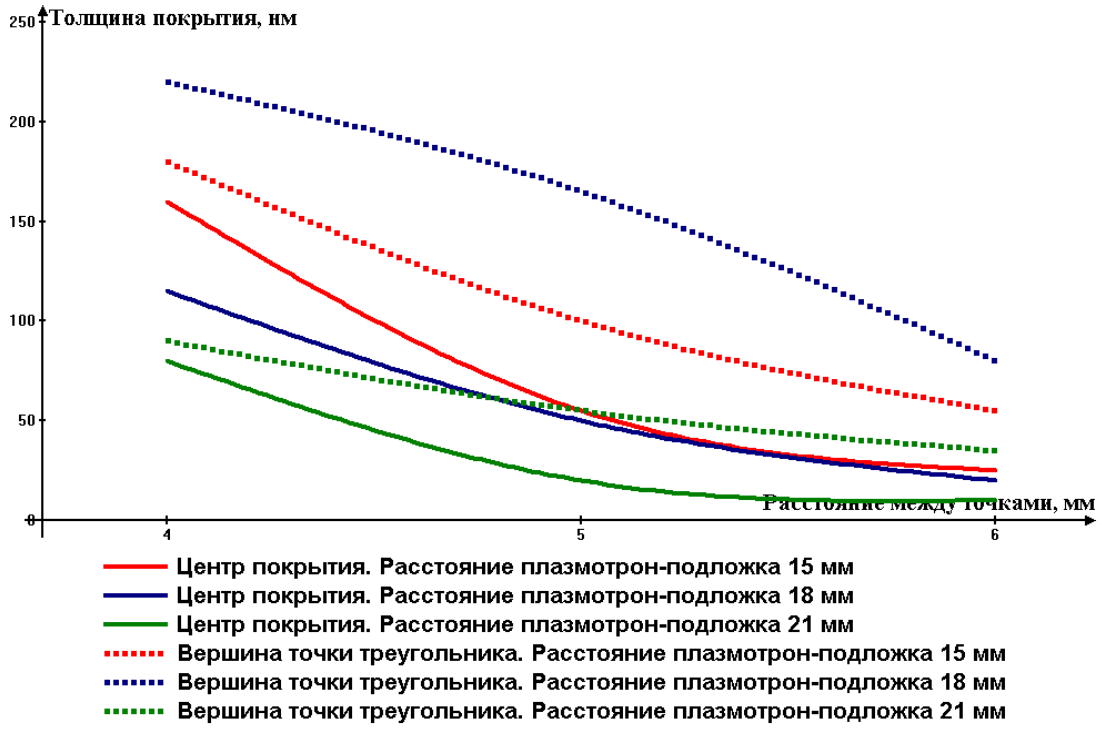
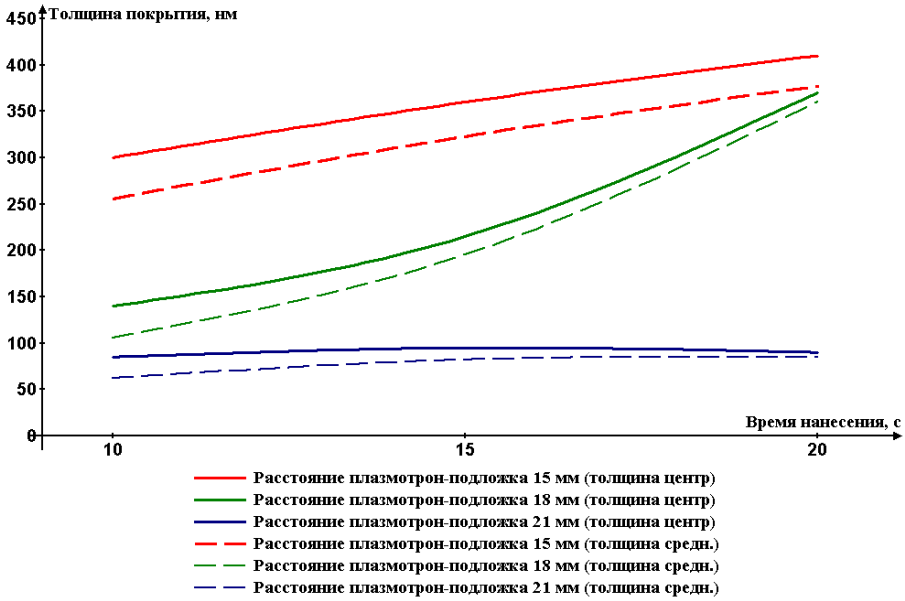
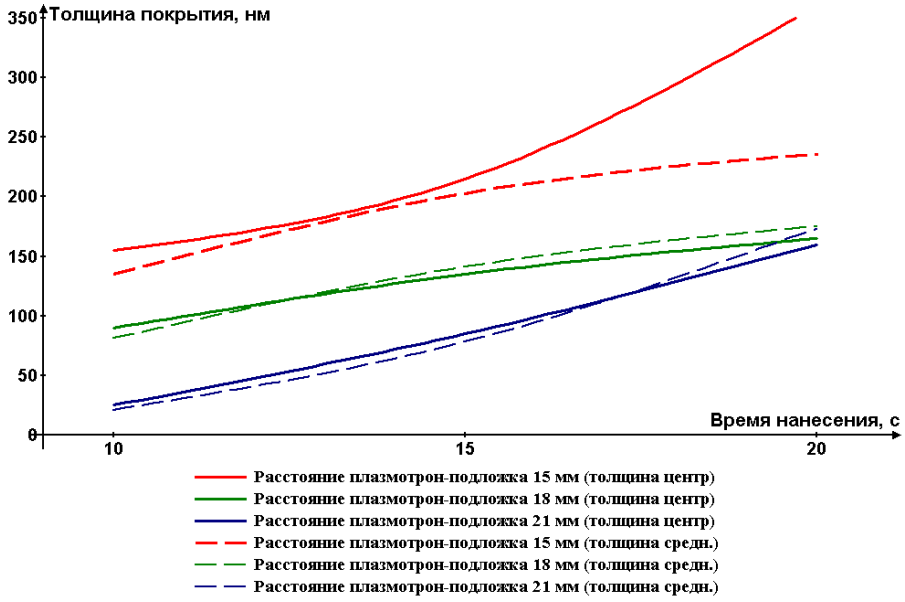


Рисунок 3.17. Зависимость толщины фторуглеродных покрытий в различных точках измерения от расстояния между точками и от расстояния плазмотрон-подложка. Плазмообразующий газ – Гелий, время нанесения 15 с

Как видно из представленных графиков, толщина фторуглеродных покрытий сравнительно меньше толщины углеродных, за счёт увеличения необходимого энерговклада для ионизации CF_4. Особого внимания заслуживают углеродные покрытия с расстоянием плазмотрон-подложка 21 мм, где динамика развития плёнки отличается от локального режима, а также от других покрытий, полученных в матричном режиме. Это обусловлено повышением равномерности распределения толщины по всей площади покрытия и заполнением пустот на поверхности формируемого покрытия с течением времени. Как и в случае с распределением диаметров покрытий в матричном режиме посредством остаточного осаждения, продолжительное осаждение из газовой фазы позволяет формировать более однородные покрытия, в том числе по толщине.



1)

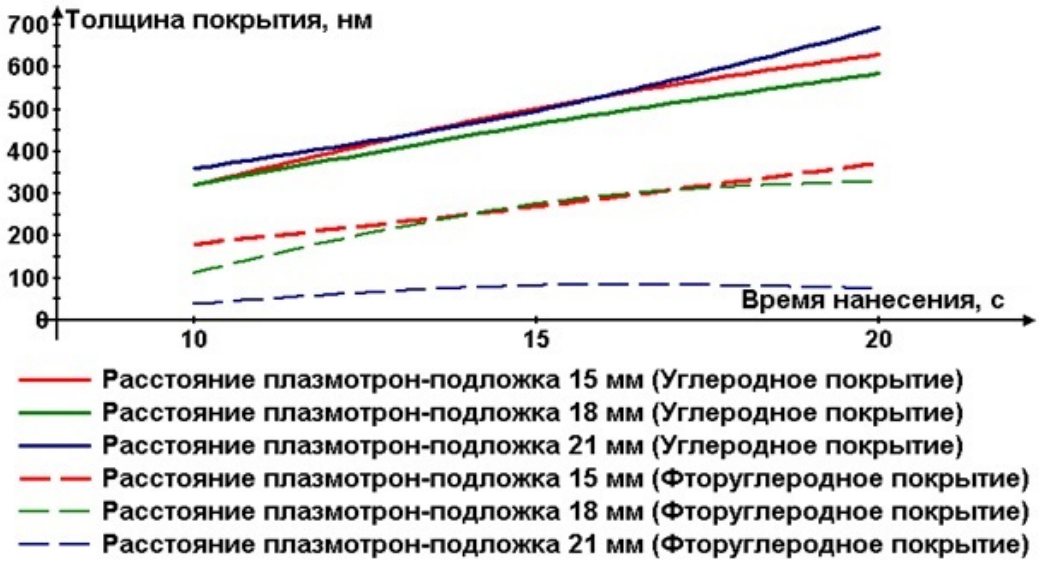


2)

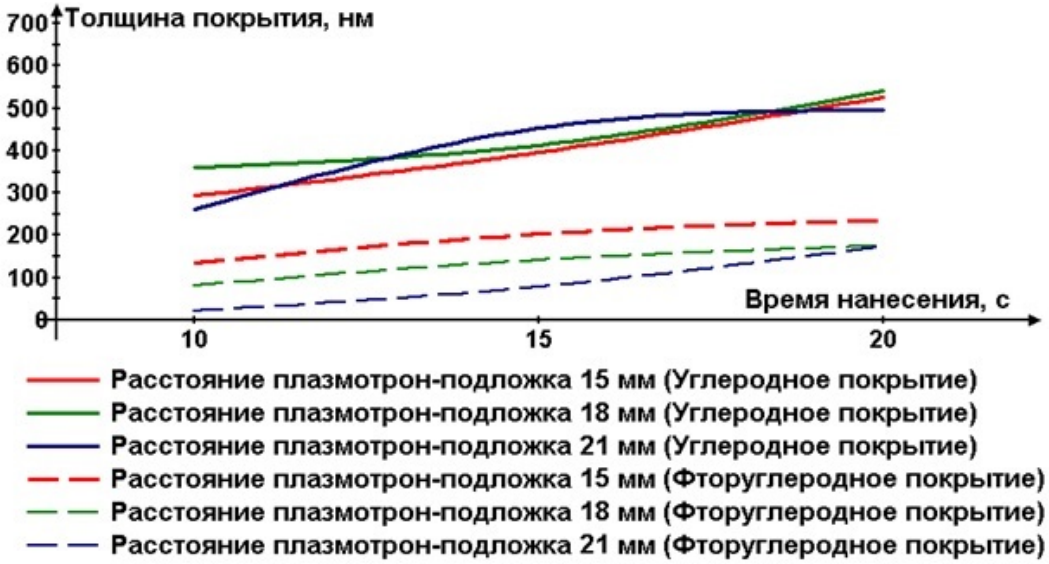
Рисунок 3.18.Среднее значение толщины углеродных покрытий при различных расстояниях плазмотрон-подложка и разных расстояниях между точками нанесения: 1 – 2 мм; 1 – 5 мм.

Изучение матричного режима работы НЧ-плазмотрона атмосферного позволило установить, основные технологические параметры формирования углеродных и фторуглеродных покрытий и динамику их развития в зависимости от времени и геометрических параметров обработки. Применение данного режима возможно для широкого спектра задач: гидрофилизация электродных

материалов, обработка полимеров и осаждение из газовой фазы защитных углеродсодержащих покрытий.



1)



2)

Рисунок 3.19.Среднее значение толщины полученных покрытий при расстояниях между точками нанесения: 1 – 3 мм; 2 – 5 мм.

Использование в качестве плазмообразующего газа аргона позволило добиться значительного увеличения толщины полученных покрытий по сравнению с гелием, в связи с чем, было предложено исследовать динамический режим формирования и обработки исключительно при помощи аргона. Это позволит добиться более увеличенной скорости осаждения из газовой фазы при

меньших экономических затратах, что особенно важно, учитывая специфику динамического режима нанесения.

3.3.3 Динамический режим формирования

Динамический режим формирования представляет собой непрерывный режим обработки и осаждения покрытий по всей площади поверхности изделия или подложки. Динамический режим обработки достигается за счёт заданного равномерного перемещения сопла нестационарного НЧ-плазмотрона в рабочем состоянии по площади обрабатываемой зоны. Основными технологическими параметрами будут являться **скорость перемещения сопла плазмотрона** над поверхностью подложки и **шаг обработки** (шаг). При этом расстояние плазмотрон-подложка по-прежнему остаётся в центре внимания, так как именно оно позволяет регулировать энергетическое воздействие плазмы на обрабатываемую подложку и концентрацию заряженных частиц при осаждении из газовой фазы.

Скорость перемещения сопла плазмотрона над подложкой была предварительно исследована с целью установления получения оптимальных толщин осаждаемых покрытий, учитывая скорость роста покрытий в локальном режиме. Был учтён диаметр покрытия, полученный в локальном режиме для ограничения диапазона шага обработки. Как в случае матричного режима было принято решение не изменять концентрации плёнкообразующего газа (C_6H_{12} – 2,5%) и скорости потока газовой смеси (7 л/м). Площадь обработки для всех покрытий была установлена 900 мм^2 (30х30 мм). Исследование толщины производилось в двух точках для более точного определения. Результаты формирования углеродных и фторуглеродных покрытий НЧ-плазмотроном в динамическом режиме при атмосферном давлении представлены в таблице 3.5. На рисунке 3.20 и 3.21 показаны зависимости средней толщины углеродных и фторуглеродных покрытий, полученных в динамическом режиме. В отличие от

других режимов расстояние плазмотрон-подложка оказывает сравнительно меньшее влияние на получаемые покрытия. Полученные углеродные и фторуглеродные покрытия представляли собой полупрозрачные тонкие плёнки, различные цвета которых означали различную толщину в одной конкретной точке. Следов графитизации и термодеструкции обнаружено не было даже на расстоянии плазмотрон-подложка 15 мм. Реальная площадь полученных образов превышала 900 мм^2 и составляла около 1200 мм^2 ±10% в зависимости от типа формируемого покрытия. Это связанно с эффектом, наблюдаемым в матричном режиме, где при длительной или при многократной обработке нелинейно увеличивался диаметр покрытия. Таким образом, по периметру сформированного покрытия наблюдалось резкое изменение толщины, которым было решено пренебречь.

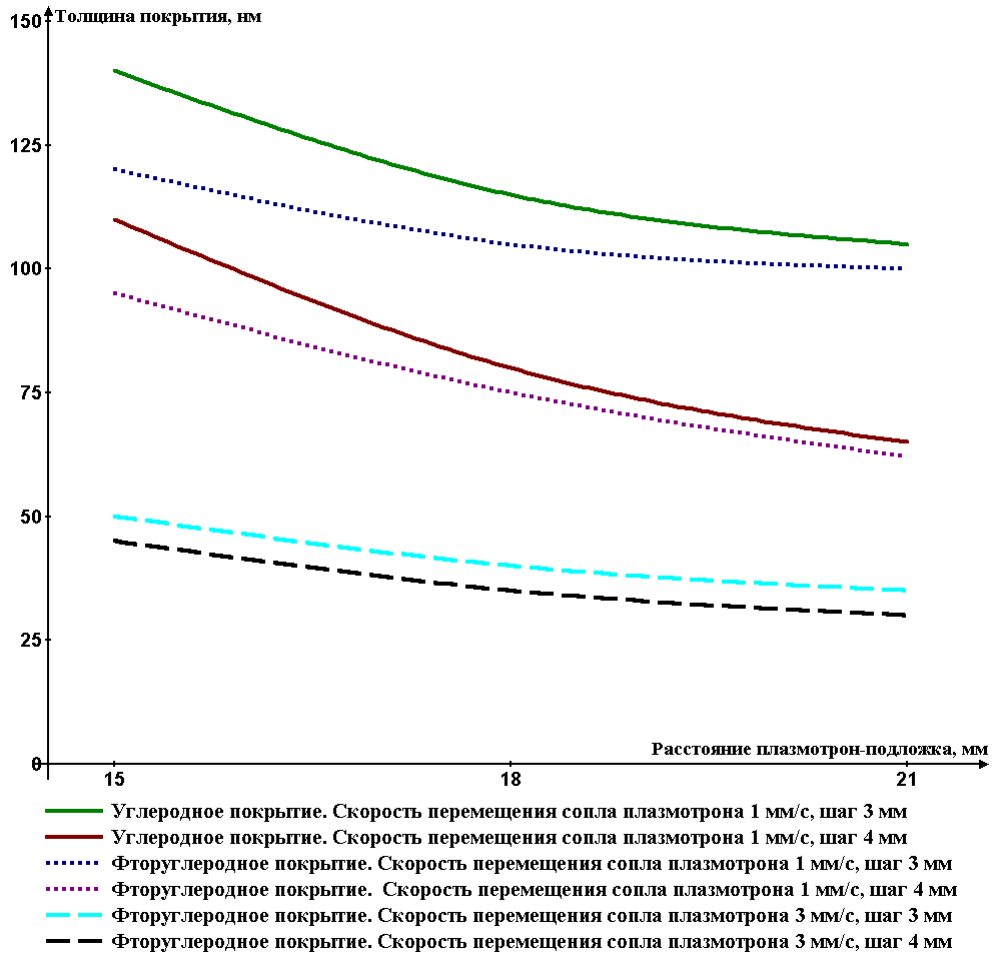


Рисунок 3.20. Зависимость средней толщины полученных покрытий, полученных в динамическом режиме нанесения от расстояния плазмотрон-подложка

Причём в отличие от матричного режима, динамический режим демонстрирует более стабильное изменение толщины, по отношению к параметрам осаждения из газовой фазы, по аналогии с локальным режимом.

Возможно, это связано с однократным продолжительным нанесением, в то время как матричный режим состоял из многоточечного формирования, где проявлялся эффект многократного нанесения, и каждое последующее нанесение не только продолжало ранее нанесённое покрытие, но и формировало новый слой, что позволяет предположить о многослойном подходе матричного режима.

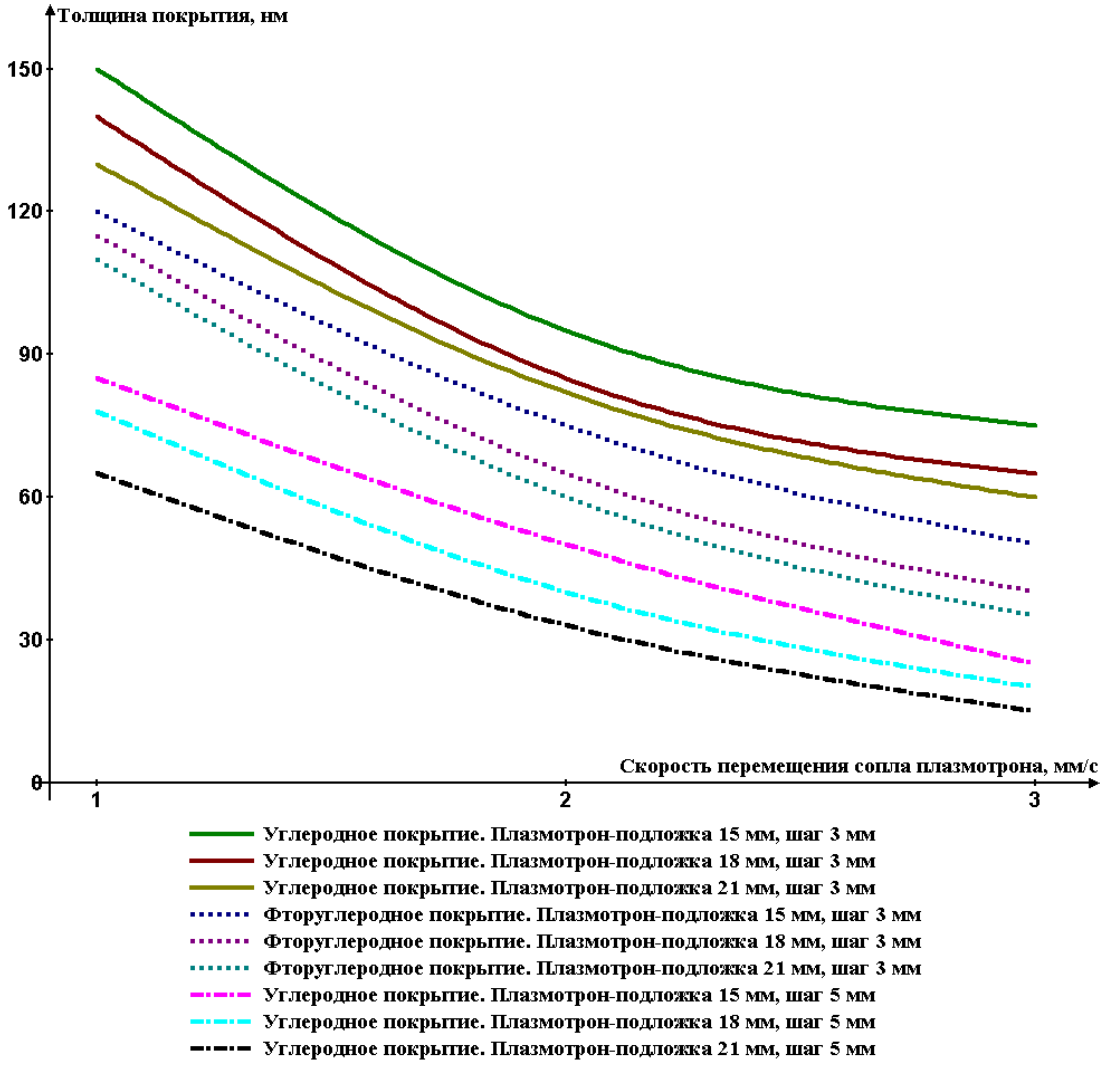


Рисунок 3.21. Зависимость средней толщины полученных покрытий от скорости обработки

Таблица 3.6. Параметры формирования углеродных и фторуглеродных покрытий в динамическом режиме

№	Тип покрытия	Расстояние плазмотрон-подложка, мм	Шаг обработки, мм	Скорость обработки, мм/сек	Толщина (мин), нм	Толщина (макс), нм	Толщина (срд), нм
Д001	Углерод	15	3	1	135	120	127,5
Д002	Углерод	15	3	2	120	80	100
Д003	Углерод	15	3	3	80	60	70
Д004	Углерод	18	3	1	240	110	175
Д005	Углерод	18	3	2	85	75	80
Д006	Углерод	18	3	3	75	50	62,5
Д007	Углерод	21	3	1	180	100	140
Д008	Углерод	21	3	2	90	75	82,5
Д009	Углерод	21	3	3	75	50	62,5
Д010	Углерод	15	4	1	130	90	110
Д011	Углерод	15	4	2	75	50	62,5
Д012	Углерод	15	4	3	45	35	40
Д013	Углерод	18	4	1	85	75	80
Д014	Углерод	18	4	2	75	50	62,5
Д015	Углерод	18	4	3	35	25	30
Д016	Углерод	21	4	1	75	55	65
Д017	Углерод	21	4	2	40	30	35
Д018	Углерод	21	4	3	30	20	25
Д019	Углерод	15	5	1	90	70	80
Д020	Углерод	15	5	2	60	50	55
Д021	Углерод	15	5	3	30	20	25
Д022	Углерод	18	5	1	85	70	77,5
Д023	Углерод	18	5	2	40	30	35
Д024	Углерод	18	5	3	25	15	20
Д025	Углерод	21	5	1	80	50	65
Д026	Углерод	21	5	2	35	30	32,5
Д027	Углерод	21	5	3	20	10	15

Д028	Фторуглерод	15	3	1	135	100	117,5
Д029	Фторуглерод	15	3	2	90	75	82,5
№	**Тип покрытия**	**Расстояние плазмотрон-подложка, мм**	**Шаг обработки, мм**	**Скорость обработки, мм/сек**	**Толщина (мин), нм**	**Толщина (макс), нм**	**Толщина (срд), нм**
Д030	Фторуглерод	15	3	3	45	35	40
Д031	Фторуглерод	18	3	1	130	90	110
Д032	Фторуглерод	18	3	2	85	80	82,5
Д033	Фторуглерод	18	3	3	35	25	30
Д034	Фторуглерод	21	3	1	130	90	110
Д035	Фторуглерод	21	3	2	80	75	77,5
Д036	Фторуглерод	21	3	3	50	40	45
Д037	Фторуглерод	15	4	1	90	75	82,5
Д038	Фторуглерод	15	4	2	50	40	45
Д039	Фторуглерод	15	4	3	50	30	40
Д040	Фторуглерод	18	4	1	150	95	122,5
Д041	Фторуглерод	18	4	2	80	75	77,5
Д042	Фторуглерод	18	4	3	40	30	35
Д043	Фторуглерод	21	4	1	75	50	62,5
Д044	Фторуглерод	21	4	2	100	90	95
Д045	Фторуглерод	21	4	3	50	35	42,5
Д046	Фторуглерод	15	3	0,5	290	220	255
Д047	Фторуглерод	18	3	0,5	270	200	235

Непрерывное нанесение динамического режима равномерно формирует монопокрытие, с более чётким контролем свойств получаемых покрытий. В то же время, скорость перемещения сопла плазмотрона существенно влияет на толщину получаемых покрытий. Не рассматривая очевидные причины данного явления, стоит отметить воздействие нанесения в процессе формирования на уже готовые покрытия. То есть, исходя из эффекта многократного нанесения, рост покрытия продолжается даже после того, как сопло плазмотрона продолжило равномерное движение по площади подложки. Таким образом, скорость обработки, как производная от времени обработки, применяется по отношению ко всему покрытию неоднократно и существенно увеличивает влияние на получаемые углеродные и фторуглеродные покрытия.

Шаг обработки оказывает значительное влияние на толщину получаемых покрытий, за счёт изменения плотности обработки на единицу площади. Шаг обработки, в первую очередь, призван регулировать рельеф и плотности упаковки углеродсодержащих структур получаемых покрытий.

Благодаря простоте управления процессами и воспроизводимостью результатов, динамический режим обработки и осаждения из газовой фазы при атмосферном давлении представляет наибольший интерес для модификации и получении новых материалов. Благодаря рассмотренным процессам нанесения, возможно использование данного режима работы НЧ-плазмотрона не только для осаждения защитных покрытий, но и структур с заданными свойствами (например, диэлектриков на проводнике) и проведении целого ряда операций по модификации материалов. Данный режим был использован для гидрофилизации электродного материала перед вакуумной пропиткой электролитом с целью увеличения удельных заряд-разрядных характеристик и ёмкости [151].

3.4 Выводы к Главе 3

В рамках разработки процесса осаждения из газовой фазы углеродсодержащих покрытий НЧ-плазмотроном при атмосферном давлении было установлено:

- показана возможность формирования углеродных и фторуглеродных покрытий низкотемпературной плазмой атмосферного давления;
- установлены рабочие диапазоны и основные режимы работы экспериментальной установки, основой которой является нестационарный НЧ-плазмотрон;
- оценено влияние параметров осаждения из газовой фазы на получаемые покрытия;
- выбраны наиболее эффективные методы получения углеродсодержащих покрытий, которые могут быть применены для проведения обработки поверхности различных материалов;
- выявлены основные закономерности процессов нанесения и обработки низкотемпературной плазмой атмосферного давления;
- были предложены решения, которые могут быть использованы при исследовании полученных покрытий и результатов обработки поверхности различных материалов.

ГЛАВА 4. ОПТИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ УГЛЕРОДНЫХ И ФТОРУГЛЕРОДНЫХ ПЛЁНОК И МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ

4.1 Оптические свойства углеродных и фторуглеродных покрытий

Исследование оптических свойств углеродных и фторуглеродных покрытий позволяет детальнее изучить процессы осаждения из газовой фазы НЧ-плазмотроном низкотемпературной плазмы, а также выявить возможное влияние атмосферного воздуха на химический состав получаемых покрытий. Полученные спектры поглощения наглядно демонстрируют характер поглощения света в определённых спектральных диапазонах, что может быть использовано для определения их применения в изделиях оптоэлектроники, таких как диодные излучатели, фоторезисторы и фоточувствительные матрицы. Возможно получение функциональных слоёв с заданными значениями поглощения в определённых диапазонах длин волн, которые могут найти применение в устройствах интегрированной оптики и оптических компонентах радиоэлектроники, состоящие из проводящих полимерных материалов [152, 10].

Исследование спектров поглощения углеродных и фторуглеродных покрытий производилось на подложках из полиэтилентерефталата (ПЭТФ). С целью исключения влияния ПЭТФ на получаемые спектры, была произведена калибровка спектрофотометра по исходному, необработанному образцу ПЭТФ. Таким образом, значение поглощения на всех спектрах имело величину относительно исходного образца ПЭТФ в спектральном диапазоне 190 – 600 нм.

Практически все спектры имеют полосу поглощения в диапазоне 306 – 310 нм, которая характерна для энергетического перехода С–С связей [141, 153, 154]. В проведения исследований фиксировался ряд пиков, где значение поглощения резко изменялось в малом спектральном диапазоне, означающее увеличение концентрации тех или иных химических связей. В настоящей работе было уделено внимание химическим связям, которые важны для процессов

осаждения из газовой фазы при атмосферном давлении с использованием двухкомпонентной смеси $CF_4 + C_6H_{12}$. Перечень химических связей представлен в таблице 4.1.

Таблица 4.1 Значения пиков спектральных диапазонов химических связей

Длина волны $\lambda_{макс}$, нм	Химические связи
188 – 190	CH_3—C
192 – 195	C=C
198	C=N
205	C=O
254	C_6H_5F
270 – 280	O=N–O
308 – 310	C–C
350	N–N
370	O–N=O

Данный набор пиков присутствует практически во всех спектрах углеродсодержащих покрытий, значение поглощения и крутизна которых изменяется в зависимости от параметров осаждения из газовой фазы и от типа формируемых покрытий. Отрицательные значения поглощения относительно исходного образца являются показателем увеличения пропускания по сравнению с исходным чистым образцом ПЭТФ.

4.1.1 Спектры поглощения углеродных и фторуглеродных покрытий, полученных в локальном режиме нанесения

На рисунках 4.1, 4.2 и 4.4 представлены спектры углеродных покрытий с различной концентрацией плёнкообразующего газа – циклогексана (C_6H_{12}) и фиксированными значениями других параметров осаждения, актуальных для локального режима. Спектры демонстрируют практически схожий характер пиков длины волны более 310 нм, что говорит о близком химическом составе покрытий. Различные высоты пиков относительно исходного образца говорят как об интенсивности поглощения, так и о количестве тех или иных химических связей, влияющих на поглощение.

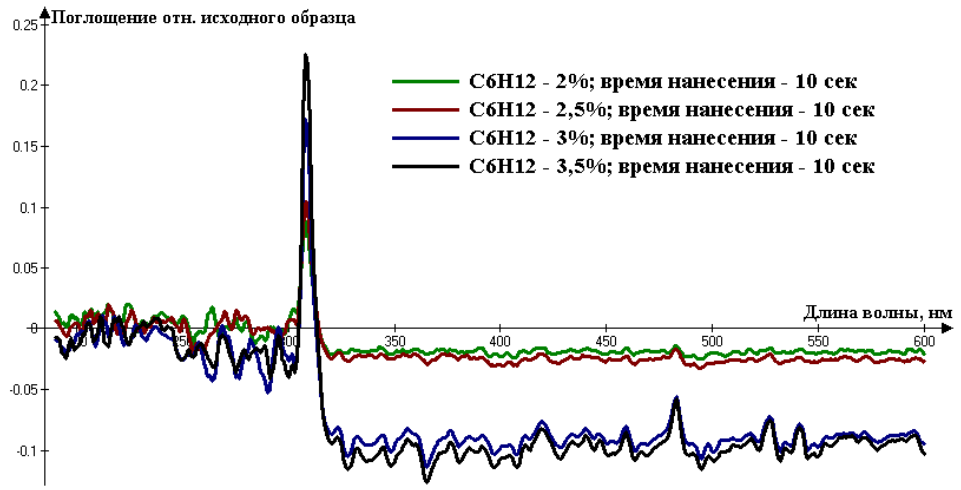


Рисунок 4.1. Спектры поглощения углеродных покрытий в зависимости от концентрации при времени нанесения 10 с и расстоянии плазмотрон-подложка 18 мм

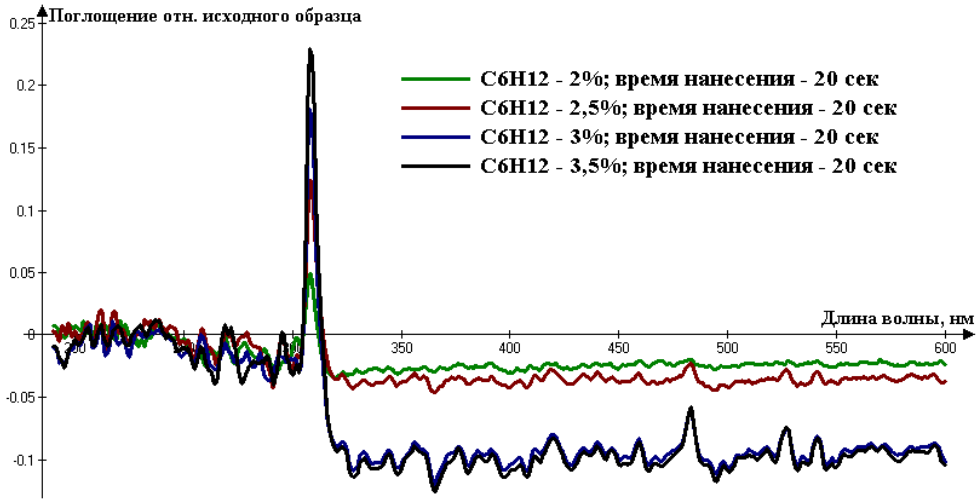


Рисунок 4.2. Спектры поглощения углеродных покрытий в зависимости от концентрации при времени нанесения 20 с и расстоянии плазмотрон-подложка 18 мм

Кардинальные различия интенсивности поглощения относительно исходного образца для концентраций C_6H_{12} 2 – 2,5% и 3 – 3,5 % показывают влияние ограниченного энерговклада НЧ-плазмотрона атмосферного давления, где с увеличением частиц плёнкообразующего газа уменьшается общая скорость формирования покрытия. Покрытия, полученные с бóльшим содержанием C_6H_{12} имеют меньшую толщину и естественным образом имеют более низкий показатель поглощения, который в той или иной степени лучше, чем у исходного ПЭТФ. Различия между концентрациями 3 – 3,5% оказались минимальны, поскольку ограниченный энерговклад НЧ-плазмотрона не позволял провести

полную ионизацию подаваемой смеси и увеличивать количество углеродных связей, формируемых на подложке (рис 4.3).

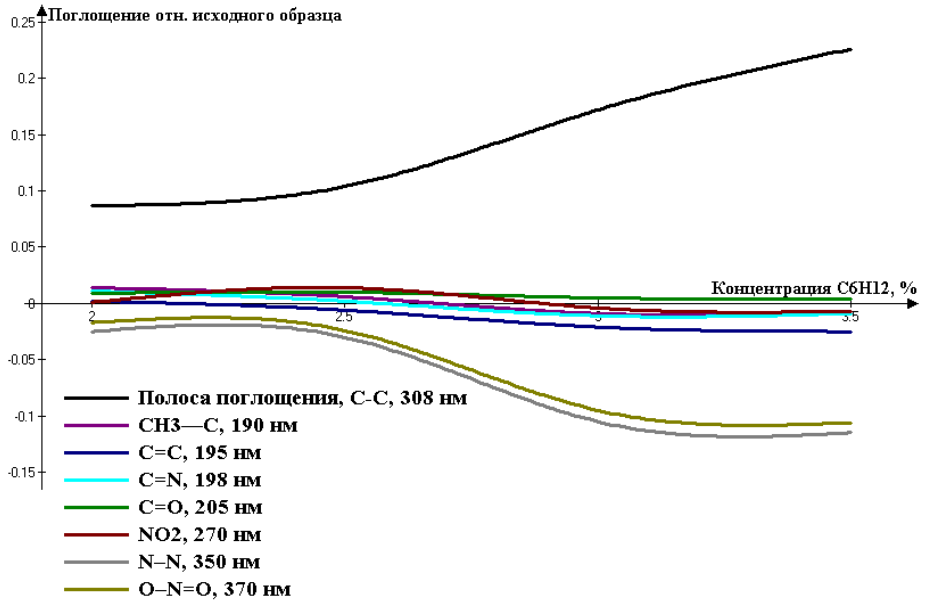


Рисунок 4.3. Зависимость пиков химических связей спектров поглощения углеродного покрытия от концентрации плёнкообразующей смеси при расстоянии плазмотрон-подложка 18 мм и времени нанесения 10 с

С увеличением концентрации C_6H_{12} значение поглощения полосы поглощения и пиков углеродных связей. Эффект ограниченного энерговклада в ионизацию газовой смеси также подтвердился на спектрах (рис. 4.4), где было увеличено расстояние плазмотрон-подложка до 21 мм, что привело к дальнейшему уменьшению энерговклада в ионизированный объём газа. Таким образом, при концентрации 3,5% было выявлено формирование слоя, который имеет повышенное поглощение, при пониженном количестве углерода на поверхности покрытия. Расстояние плазмотрон-подложка оказывает влияние на спектры до длины волны 300 нм (УФ диапазон), что особенно заметно при более длительном нанесении (рис. 4.5 и 4.6). Данное влияние обусловлено получением продуктов диссоциации плёнкообразующей и транспортной смеси, на которую влияет параметр плазмотрон-подложка, связанный с концентрацией связей C=C; C≡C; C=O; C= C–C=C, имеющие пики в спектральном диапазоне от 160 – 300 нм [141], а также с наличием неспаренных электронов, которые приводят к

появлению дополнительных пиков и изменению крутизны полосы поглощения в диапазоне 306 – 310 нм.

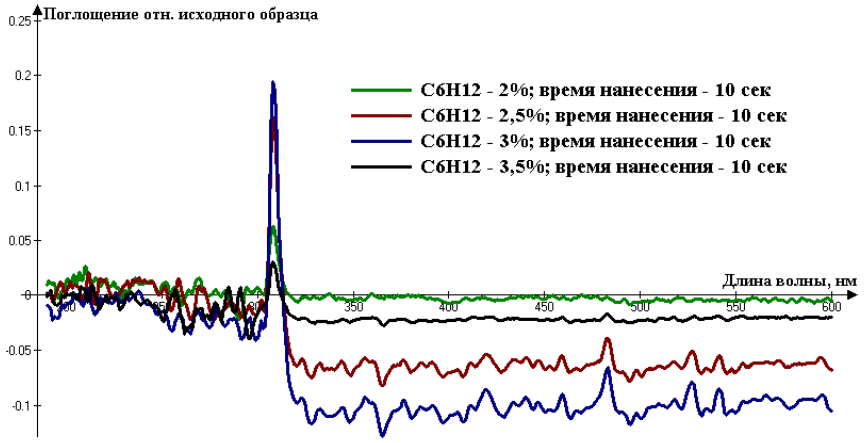


Рисунок 4.4. Спектры поглощения углеродных покрытий в зависимости от концентрации при времени нанесения 10 с, при расстоянии плазмотрон-подложка 21 мм

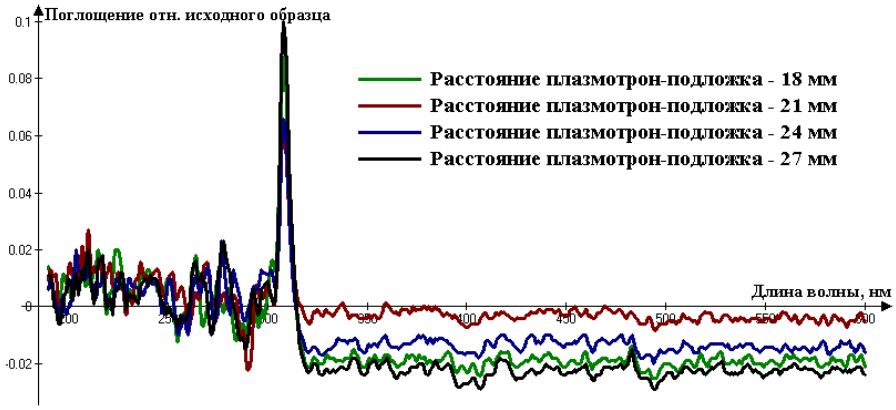


Рисунок 4.5. Спектры поглощения углеродных покрытий в зависимости от расстояния плазмотрон-подложка при времени нанесения 10 с, C_6H_{12} – 2%

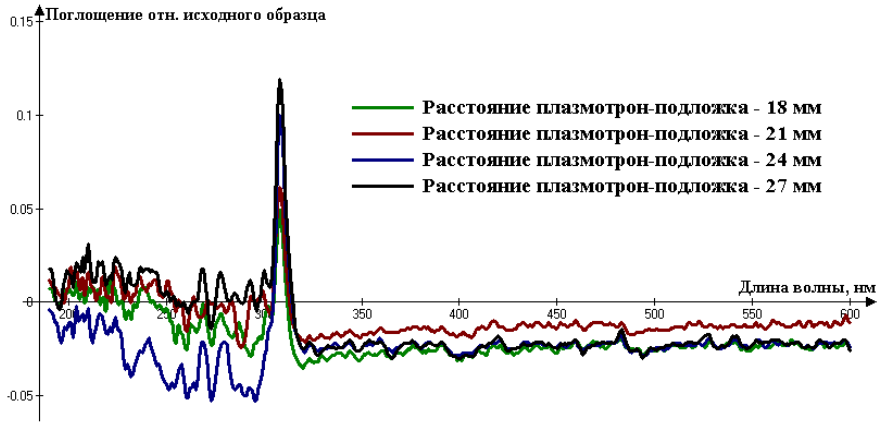


Рисунок 4.6. Спектры поглощения углеродных покрытий в зависимости от расстояния плазмотрон-подложка при времени нанесения 20 с, C_6H_{12} – 2%

Всё это приводит к изменению электрофизических характеристик углеродсодержащих покрытий.

С увеличением расстояния плазмотрон-подложка увеличивается число рекомбинированных заряженных частиц и продуктов диссоциации газовой смеси с атмосферным воздухом, где в первую очередь рекомбинации подвергаются связи, имеющие более низкой порог ионизации и более низкий заряд. К таким связям относятся –H, C–H и NO. С увеличением расстояния плазмотрон-подложка увеличивается число кислородных групп, участвующих в рекомбинации ионизированных частиц, преимущественно вступая в связь с C–O и C–H и выводя их из ионизированного состояния.

В то же время связи C–C и C=C в той или иной степени подвергаются меньшей рекомбинации, что позволяет им достичь подложки для формирования покрытия [155, 156], в результате возможно получение тонких покрытий с увеличенной концентрацией углерода. Это заметно по высоте и крутизне полосы поглощения (306 – 310 нм). Таким образом, расстояние плазмотрон-подложка оказывает существенное влияние на протекающие процессы осаждения из газовой фазы покрытий, что позволяет формировать слои с контролируемым химическим составом. При длительном нанесении данное явление проявляется незначительно, поскольку с течением времени химический состав покрытия становится более однородным благодаря частично сформированному покрытию, на которое продолжается осаждение из газовой фаз (рис. 4.7). Зависимость значений пиков спектров поглощения от расстояния плазмотрон-подложка представлена на рисунке 4.8, где можно наблюдать нелинейную закономерность показателя поглощения относительно исходного образца ПЭТФ относительно пиков, отвечающих за содержание углеродных связей. Подобная зависимость характеризует процессы рекомбинации ионизированной смеси с изменением расстояния плазмотрон-подложка. Влияние атмосферы особенно заметно в диапазоне расстояния плазматрон-подложка 22 – 23 мм, где, судя по значению

полосы поглощения, содержание C-C связей снижается, при увеличении концентрации связей NO_2, C=O, N–N, O–N=O.

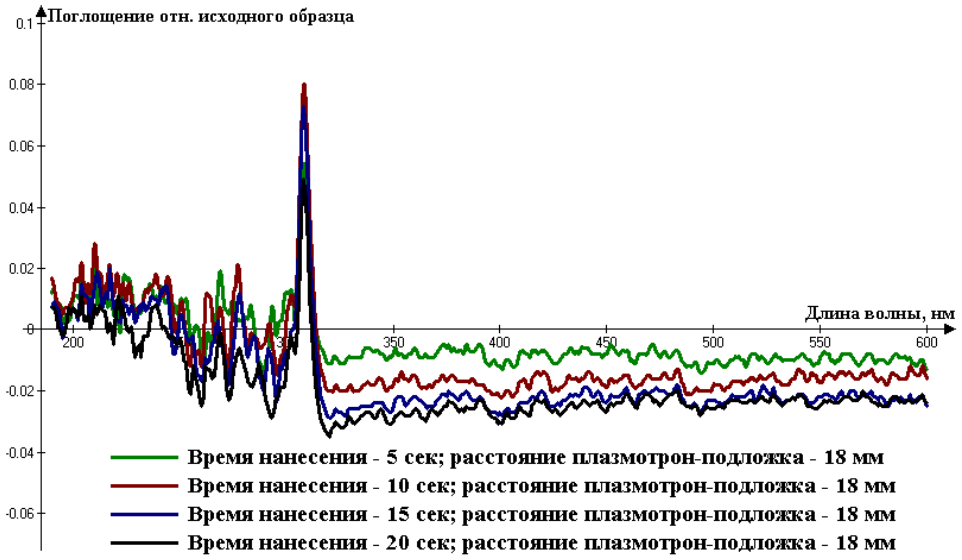


Рисунок 4.7. Спектры поглощения углеродных покрытий в зависимости от времени нанесения, C_6H_{12} – 2%

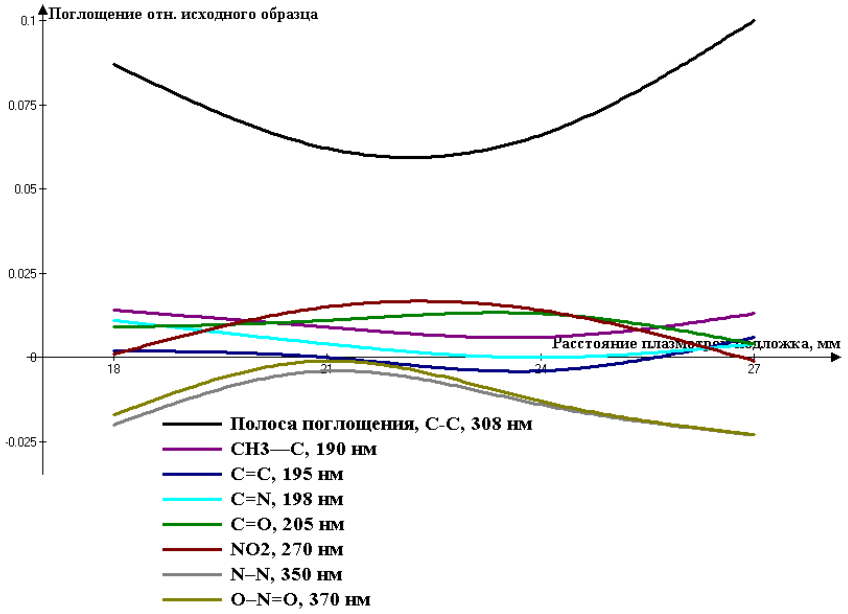


Рисунок 4.8. Зависимость пиков химических связей спектров поглощения углеродных покрытий от расстояния плазмотрон-подложка при времени нанесения 10 с, C_6H_{12} – 2%

На расстоянии 24 – 25 мм концентрация углеродсодержащих связей вновь начинает расти, в то время как значения других пиков снижаются, что говорит об увеличении количества углерода при снижении связей с другими химическими элементами, а так же пиков в диапазоне 320 – 600 нм.

На рисунках 4.9 – 4.11 представлены спектры поглощения фторуглеродных покрытий с различной концентрацией C_6H_{12} и при различных расстояниях плазмотрон-подложка, полученных в локальном режиме осаждения из газовой фазы.

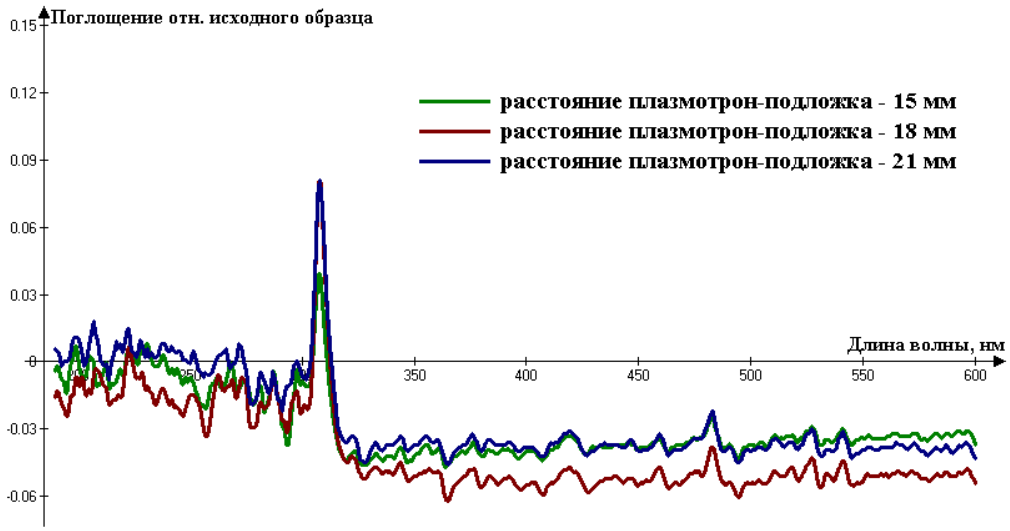


Рисунок 4.9. Спектры поглощения фторуглеродных покрытий в зависимости от расстояния плазмотрон-подложка при концентрации C_6H_{12} – 2% и времени нанесения 15 с

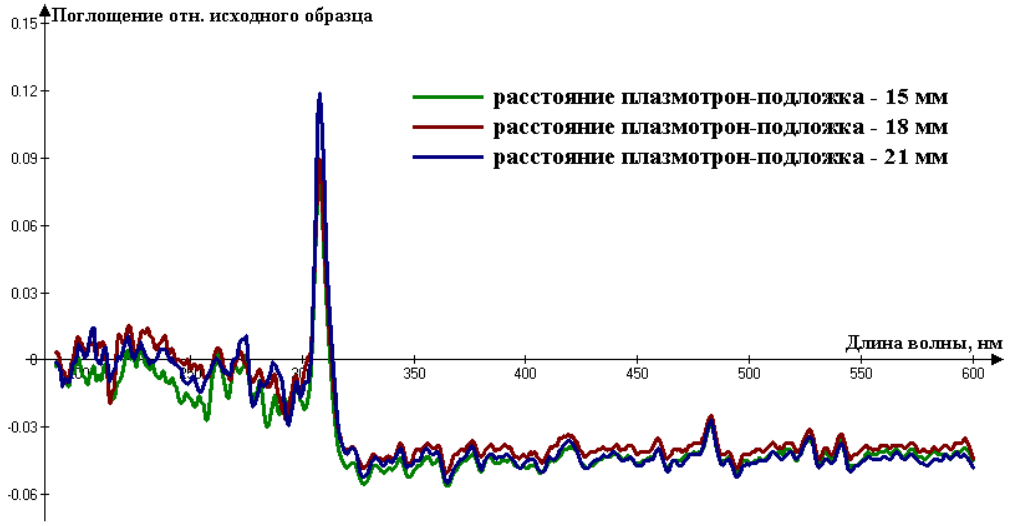


Рисунок 4.10. Спектры поглощения фторуглеродных покрытий в зависимости от расстояния плазмотрон-подложка при концентрации C_6H_{12} – 2,5% и времени нанесения 15 с

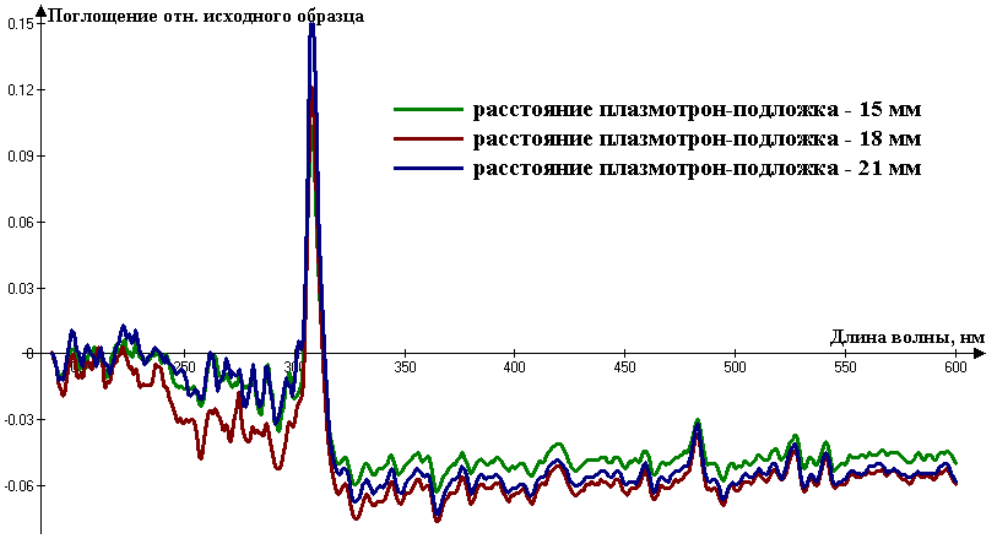


Рисунок 4.11. Спектры поглощения фторуглеродных покрытий в зависимости от расстояния плазмотрон-подложка при концентрации C_6H_{12} – 3% и времени нанесения 15 с

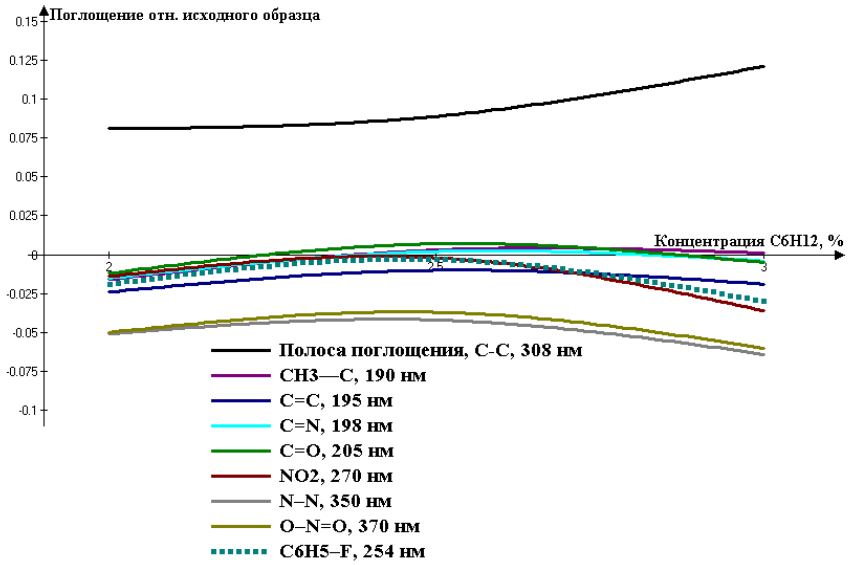


Рисунок 4.12. Зависимость пиков спектров поглощения фторуглеродных покрытий от концентрации плёнкообразующей смеси при расстоянии плазмотрон-подложка 18 мм и времени нанесения 15 с

По аналогии с углеродным покрытиям, ввиду ограничения энерговклада НЧ-плазмотрона, газовая смесь, состоящая из плёнкообразующего C_6H_{12} и транспортного CF_4, подвергается ионизации не полностью. Поэтому покрытия, полученные при концентрации C_6H_{12} 2,5%, обладают повышенным значением поглощения относительно исходного образца по сравнению с концентрацией C_6H_{12} 3%. Одновременно с этим происходит увеличение значения полосы

поглощения и пиков на длинах волн 190 – 210 нм, что соответствует углеродным связям [144]. С увеличением концентрации сокращается разница между спектрами покрытий, полученных при различных расстояниях плазмотрон-подложка, поскольку увеличивается количество С–С связей на поверхности подложки из ПЭТФ.

На рисунке 4.12 приведены зависимости пиков спектров поглощения от концентрации плёнкообразующего газа C_6H_{12}, которые показывают незначительное увеличение поглощения полосы поглощения, за счёт сокращения концентрации других связей. Столь незначительная динамика поглощения относительно исходного образца у фторуглеродных покрытий связана с применением CF_4 и процессом ионизации с C_6H_{12}. Это приводит к замещению С–Н связей, сводя к минимуму возможность рекомбинации заряженных частиц и продуктов диссоциации с атмосферным воздухом и позволяя снизить влияние окружающей среды на протекающие процессы [155, 157]. Сравнение спектров углеродных и фторуглеродных покрытий на рисунке 4.13 в спектральном диапазоне 310 – 600 нм наглядно демонстрирует повышенную однородность химического состава вне зависимости от времени нанесения.

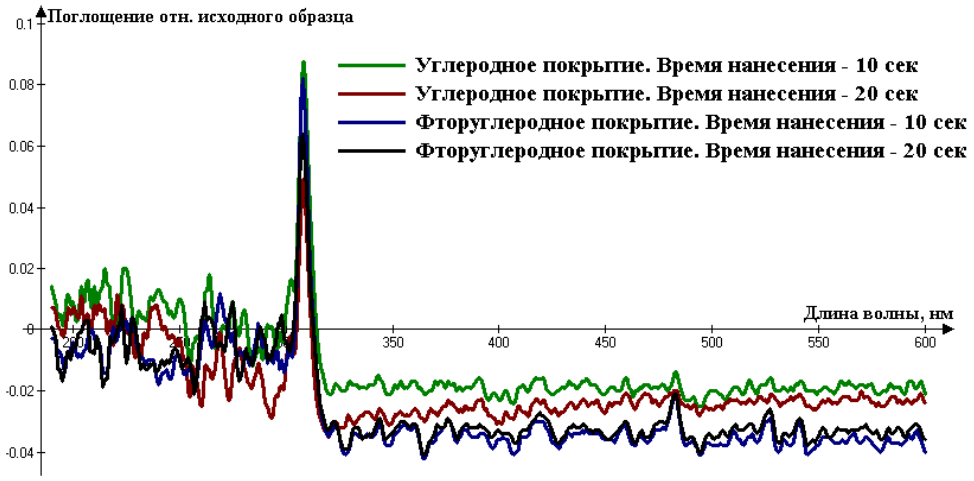


Рисунок 4.13. Спектры поглощения углеродных и фторуглеродных покрытий в зависимости от времени нанесения при расстоянии плазмотрон-подложка 18 мм, концентрация, C_6H_{12} – 2%

Влияние времени нанесения на поглощение (рис. 4.13) относительно исходного образца у фторуглеродных покрытий заметно в спектральном диапазоне 190 – 300 нм и связано с неоднородностью протекания процессов горения низкочастотного дугового газового разряда с течением времени.

4.1.2. Спектры поглощения углеродных и фторуглеродных покрытий, полученных в матричном режиме

Формирование покрытий в матричном режиме во многом продолжает локальный режим осаждения из газовой фазы углеродных и фторуглеродных покрытий при атмосферном давлении. Исследуемые покрытия были получены по различным технологическим параметрам с нанесением 3-х точках, являющихся вершинами равностороннего треугольника с одинаковым расстоянием между ними. На рисунках 4.14 и 4.15. представлены графики спектров углеродных покрытий, полученных в матричном режиме с фиксированными параметрами: расстояние плазмотрон-подложка и времени нанесения.

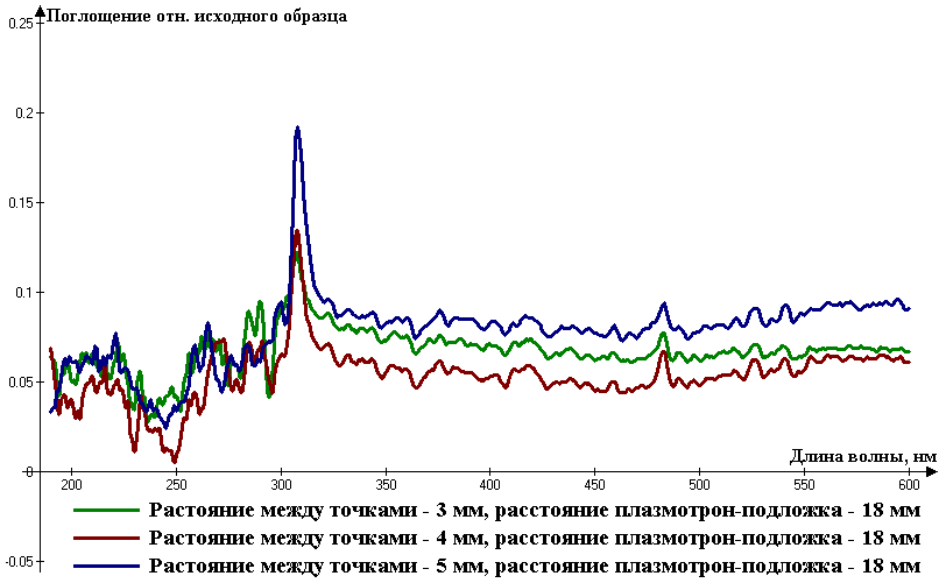


Рисунок 4.14. Спектры поглощения углеродных покрытий в зависимости от расстояния между точками при расстоянии плазмотрон-подложка 18 мм, времени нанесения 15 с и C_6H_{12} – 2%

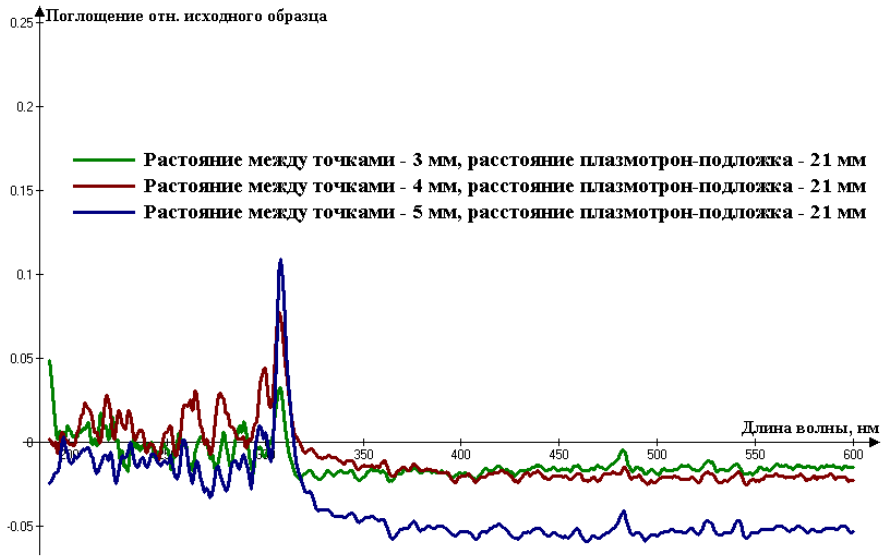


Рисунок 4.15. Спектры поглощения углеродных покрытий в зависимости от расстояния между точками при расстоянии плазмотрон-подложка 21 мм, времени нанесения 15 с и C_6H_{12} – 2%

Многоразовое нанесение покрытий в рамках матричного режима приводит к изменению влияния расстояния плазмотрон-подложка на спектры поглощения покрытий. С увеличением расстояния плазмотрон-подложка спектры поглощения углеродных покрытий переходят в отрицательные значения, что говорит об улучшении пропускании света относительно необработанного образца ПЭТФ (рис. 4.14 и 4.15).

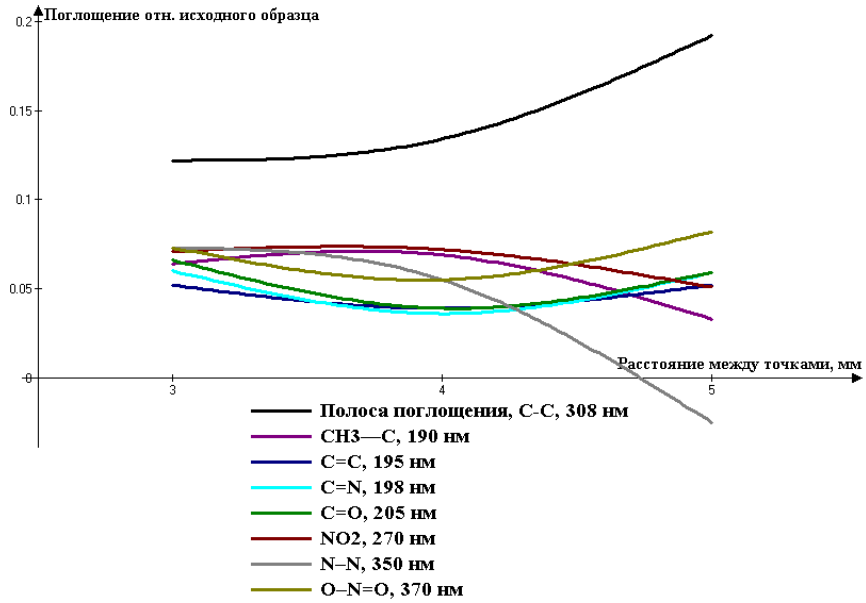


Рисунок 4.16. Зависимость пиков химических связей спектров поглощения фторуглеродных покрытий от расстояния между точками при расстоянии плазмотрон-подложка 18 мм, времени нанесения 15 с, C_6H_{12} – 2,5%

За счёт многоточечного нанесения каждый последующий слой формируется поверх предыдущего, чья поверхностная энергия отличается от поверхностной энергии подложки. Увеличение расстояния между точками в матричном режиме нанесения приводит к сокращению концентрации азотных функциональных групп с последующим увеличением концентрации углеродных связей (рис 4.16).

По всей видимости, осаждение каждого последующего слоя способствует увеличению количества осаждаемых связи карбонильной группы, которые способствовали просветлению покрытия, что заметно на рис. 4.15, где при расстоянии плазмотрон-подложка 21 мм, расстояние между точками в 5 мм демонстрирует значительное повышение пропускания относительно исходного образца ПЭТФ. Также с увеличением расстояния между точками нанесения возможно получение покрытия с более равномерным распределением толщины, что выражается в крутизне пиков, относящихся к углеродным связям.

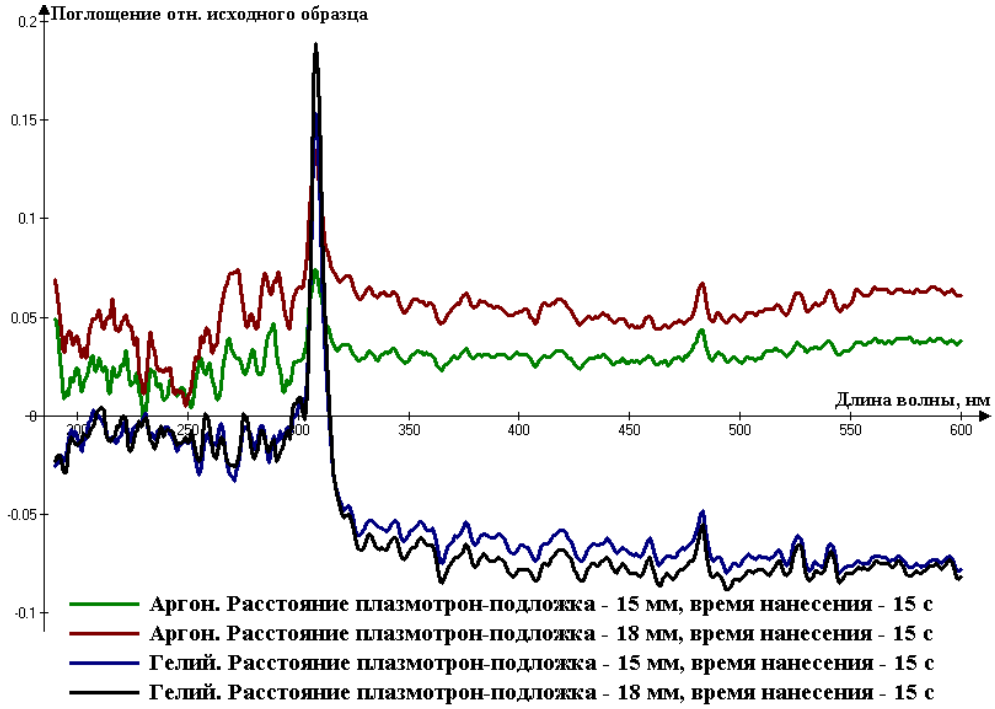


Рисунок 4.17. Спектры поглощения углеродных покрытий, полученных с использованием различных плазмообразующих газах при расстоянии между точками нанесения 4 мм, C_6H_{12} – 2,5%

Сравнение спектров матричного режима с применением различных плазмообразующих газов аргона и гелия представлено на рисунке 4.17.

Применение гелия позволяет значительно увеличить концентрацию углеродных связей на полимерной подложке, а так же значительно снизить поглощение относительно исходного образца ПЭТФ, в то время как аргон обеспечивает более равномерное распределение химического состава покрытия. Это связано с ионизационным потенциалом плазмообразующих газов, который составляет у гелия E_{He} = 24,47 эВ, у аргона E_{Ar} = 15,68 Эв [150]. Применение гелия значительно уменьшает объём ионизированной смеси, концентрируя его у сопла выносной головки НЧ-плазмотрона, при значительно увеличенном заряде не единицу смеси, который приходится в продукты диссоциации C_6H_{12}. Повышенный порог ионизации гелия также позволяет замедлить процесс рекомбинации ионизированной смеси с атмосферным воздухом и в то же время замедлить процесс формирования покрытия за счёт меньшего объёма ионизированной смеси. Сфокусированный пучок ионизированной смеси содержит больше C–C связей, которые формируют покрытие на поверхности подложки, позволяя получить более низкое поглощение относительно исходного образца.

Фторуглеродные покрытия, сформированные в матричном режиме нанесения, представлены на рисунках 4.18 и 4.19. Данные спектры демонстрируют снижение поглощения при изменении расстояния между точками и расстояния плазмотрон-подложка., что, скорее всего, связано с химической природой фтора [159]. В отличие от локального режима расстояние плазмотрон-подложка оказывает значительно большее влияние на спектры фторуглеродных покрытий наравне с расстоянием между точками нанесения. Этот эффект достигается за счёт того, что продукты диссоциации CF_4 являются не только компонентами плёнкообразующей смеси в связке с C_6H_{12}, но и травящими компонентами [40, 157]. Химический состав материала покрытия претерпевает изменения: замещаются более слабые C–H и C–N связи на более стабильные C–C связи. В результате, расстояние плазмотрон-подложка напрямую влияет на два параллельных процесса, оказывая непосредственное влияние на процессы рекомбинации заряженных продуктов диссоциации с атмосферным воздухом, в то

время как расстояние между точками нанесения увеличивает область, проводимой обработки и травления.

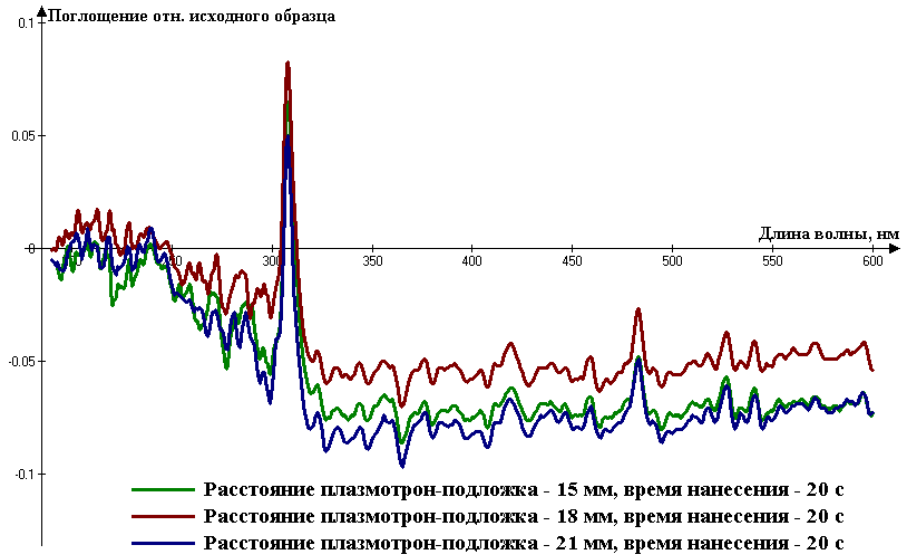


Рисунок 4.18. Спектры поглощения фторуглеродных покрытий в зависимости от расстояния плазмотрон-подложка при времени нанесения 20 с, расстоянии между точками 3 мм, , C_6H_{12} – 2,5%

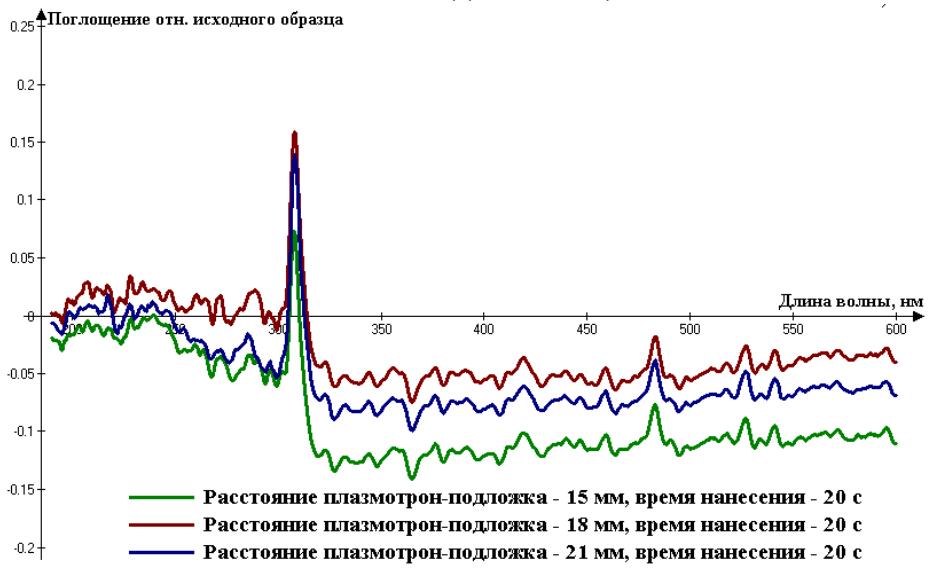


Рисунок 4.19. Спектры поглощения фторуглеродных покрытий в зависимости от расстояния плазмотрон-подложка при времени нанесения 20 с, расстоянии между точками 5 мм, , C_6H_{12} – 2,5%

На рисунке 4.20 показана зависимость значений поглощения пиков спектров фторуглеродных покрытий относительно исходного образца в зависимости от расстояния плазмотрон-подложка с фиксированным расстоянием между точками в 4 мм. Значение поглощения относительно исходного образца ПЭТФ полосы поглощения снижается незначительно, в то время как крутизна пиков,

относящихся к NO2 и O–N=O, претерпевают значительный спад, при равномерном увеличении значения поглощения пиков C–F связей.

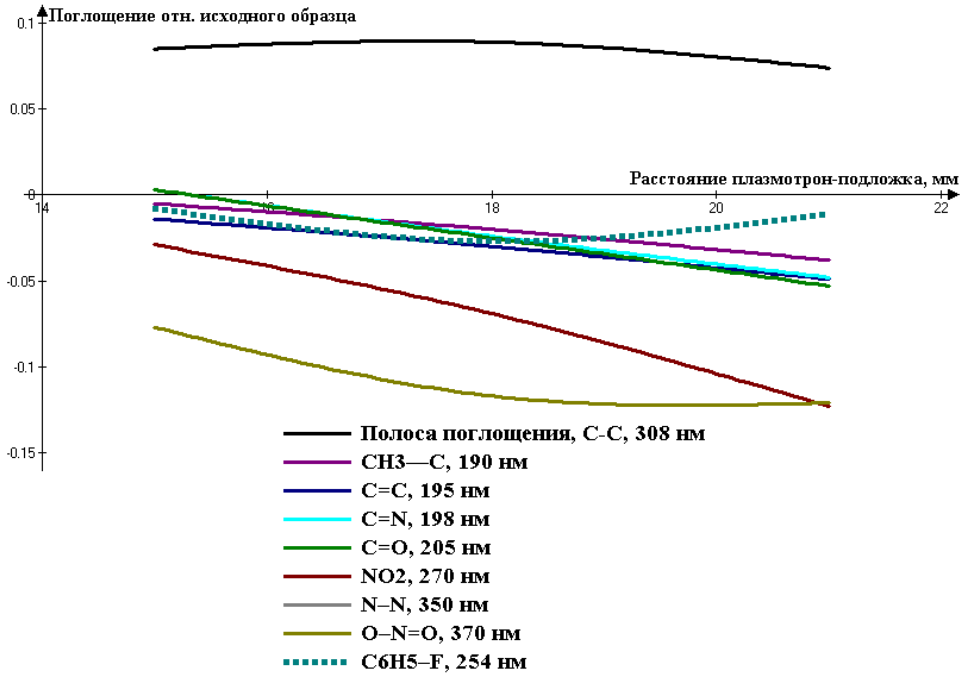


Рисунок 4.20. Зависимость пиков химических связей спектров поглощения фторуглеродных покрытий от расстояния плазмотрон-подложка при расстоянии между точками нанесения 4 мм, времени нанесения 20 с, C_6H_{12} - 2,5%

Рисунок 4.21. Спектры поглощения углеродсодержащих покрытий в матричном режиме нанесения при расстоянии плазмотрон-подложка 18 мм, расстоянии между точками нанесения 4 мм, C_6H_{12} – 2,5%

На рисунке 4.21 представлены графики спектров углеродных и фторуглеродных покрытий, сформированных в матричном режиме. Как видно из спектров, фторуглеродные покрытия существенно выделяются на спектральном диапазоне 190 – 300 нм, за счёт более однородного химического состава.

Поглощение относительно исходного образца в видимом спектральном диапазоне у фторуглеродных покрытий держится в пределах 0 или ниже его, что говорить о пониженном влиянии на оптические свойства подложки.

4.1.3 Спектры поглощения углеродных и фторуглеродных покрытий, полученных в динамическом режиме

Формирование углеродных и фторуглеродных покрытий в динамическом режиме (непрерывном режиме) производится с фиксированной скоростью перемещения сопла НЧ-плазмотрона и шагом обработки, что позволяет получать более равномерное покрытие, по сравнению с матричным и локальным режимами с заданным химическим составом и оптическими свойствами.

Динамический режим менее подвержен эффекту многократного нанесения, что, в свою очередь, позволяет добиваться равномерности получаемых покрытий. Спектры углеродных покрытий, полученных в динамическом режиме, представлены на рисунках 4. 22 – 4.24.

Рассмотрение спектров относительно скорости перемещения сопла НЧ-плазмотрона позволяет предположить значительные изменение химического состава во время процесса непрерывного равномерного перемещения.

Рисунок 4.22. Спектры поглощения углеродных покрытий в динамическом режиме нанесения при расстоянии плазмотрон-подложка 15 мм, шаге обработке 3 мм, C_6H_{12} – 2,5%

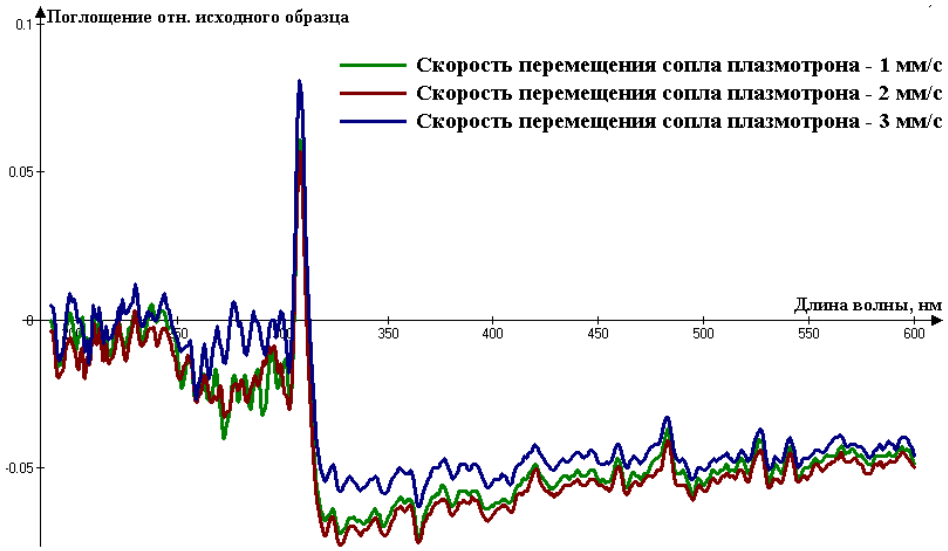


Рисунок 4.23. Спектры поглощения углеродных покрытий в динамическом режиме нанесения при расстоянии плазмотрон-подложка 18 мм, шаге обработке 3 мм, C_6H_{12} – 2,5%

В отличие от матричного режима, поглощение относительно чистого ПЭТФ углеродных покрытий, полученных в динамическом режиме, имеет отрицательные значения за исключением полосы поглощения. Помимо очевидного эффекта увеличения толщины при уменьшении скорости перемещения, наблюдается изменение поглощения углеродных пиков в спектральном диапазоне до 310 нм. Увеличение скорости перемещения позволяет добиться смещения спектров поглощения покрытия к 0, что позволяет предположить формирование тонкого слоя с высокой концентрацией С–С связей.

Рисунок 4.24. Спектры поглощения углеродных покрытий в динамическом режиме нанесения при расстоянии плазмотрон-подложка 21 мм, , шаге обработке 3 мм, C_6H_{12} – 2,5%

Процесс диффузии заряженных частиц в атмосферный воздух, согласно характеру распространения газового потока во время перемещения, позволяет удалять из ионизированной смеси наиболее летучие соединения, которые не достигают подложки рекомбинировав с атмосферным воздухом. Представленные на рисунках 4.25 и 4.26 зависимости поглощения отдельных пиков от скорости перемещения с фиксированными значениями расстояния плазмотрон-подложка, показывают изменение в динамике химического состава. Для расстояния плазмотрон-подложка 15 мм, характер поглощения полосы поглощения представлен в виде параболы с обратной вершиной при скорости перемещения 2 мм/с. Это показывает, что значительная часть С–С связей с увеличением скорости до 2 мм/с рекомбинирует в атмосфере, в то время как остальные связи демонстрируют лишь незначительное снижение. При скорости 3 мм/с полоса поглощения возвращается на прежнее значение поглощения. При расстоянии плазмотрон-подложка в 21 мм, поглощение пиков демонстрируют рост с увеличением скорости перемещения (рис 4.26).

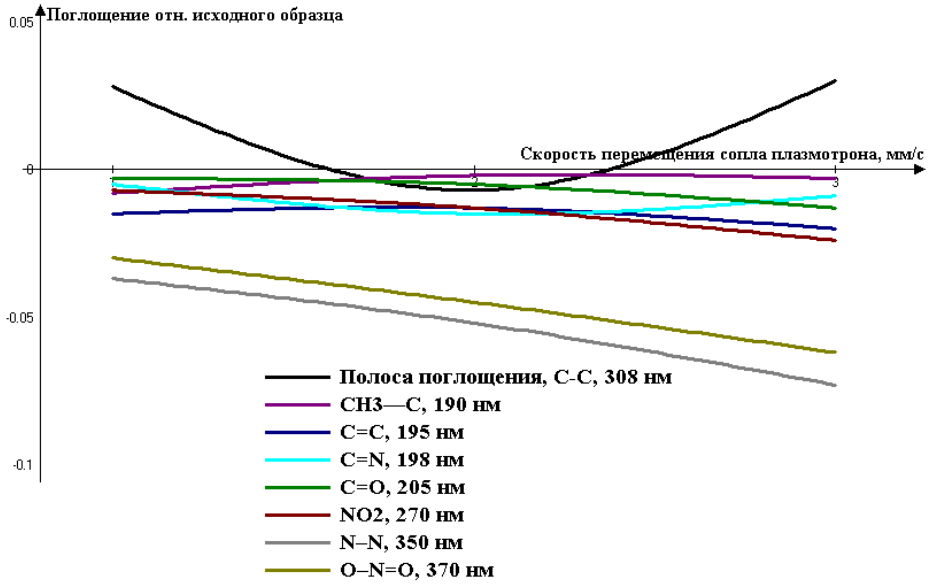


Рисунок 4.25. Зависимость пиков химических связей спектров поглощения углеродных покрытий от скорости перемещения сопла плазмотрона при расстоянии плазмотрон-подложка 15 мм, C_6H_{12} – 2,5%

По всей видимости, согласно пропорциональному увеличению интенсивности процессов рекомбинации при увеличении расстояния плазмотрон-подложка

количество C=C, C=O; CH_3–C, C=C–C=C связей, обладающих большей энергии связи и образующих покрытие на подложке значительно увеличивается, в то время как поглощения остаётся практически без изменений. Таким образом, получаемое покрытие обладает повышенной концентрацией связанного углерода с минимальным количеством неспаренных электронов, что существенно влияет на спектр поглощения относительно чистого ПЭТФ, показанного на рисунке 4.26.

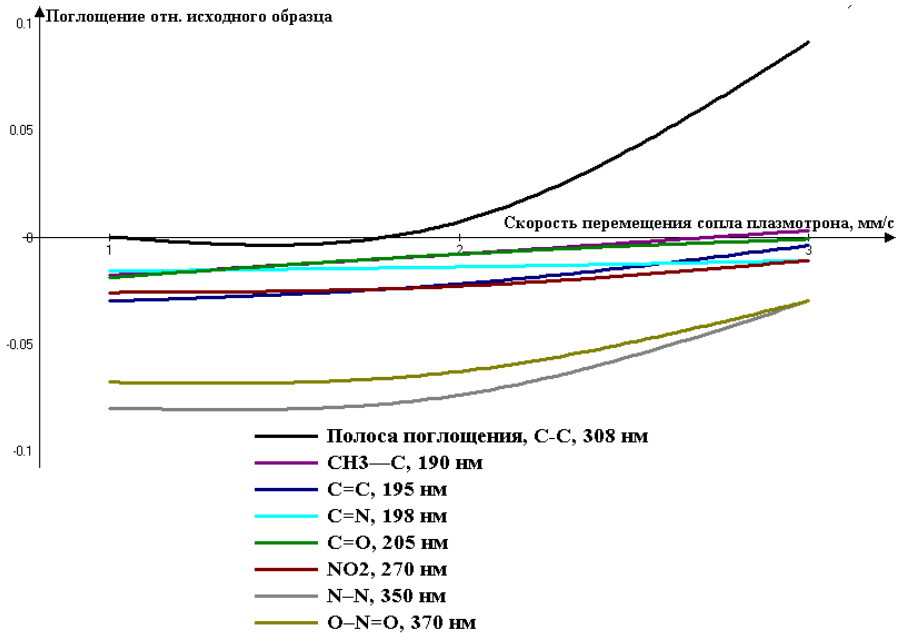


Рисунок 4.26. Зависимость пиков химических связей спектров поглощения углеродных покрытий от скорости перемещения сопла плазмотрона при расстоянии плазмотрон-подложка 21 мм, C_6H_{12} – 2,5%

Влияние шага обработки на спектры поглощения углеродных покрытий в динамическом режиме показано на рисунке 4.27, где заметно отсутствие существенных изменений в химическом составе, при фиксированном расстоянии плазмотрон-подложка в 15 мм и скорости перемещения 2 мм/с. С увеличением расстояния плазмотрон-подложка, шаг обработки приводит к смещению спектра поглощения в сторону понижения поглощения относительно исходного образца ПЭТФ без каких-либо существенных изменений. Это отличие от матричного режима связано с непрерывным процессом нанесения динамического режима, которое производит постепенное равномерное нанесение покрытия в результате

чего эффект многократного нанесения, превалирующий в матричном режиме, заметен не очень сильно.

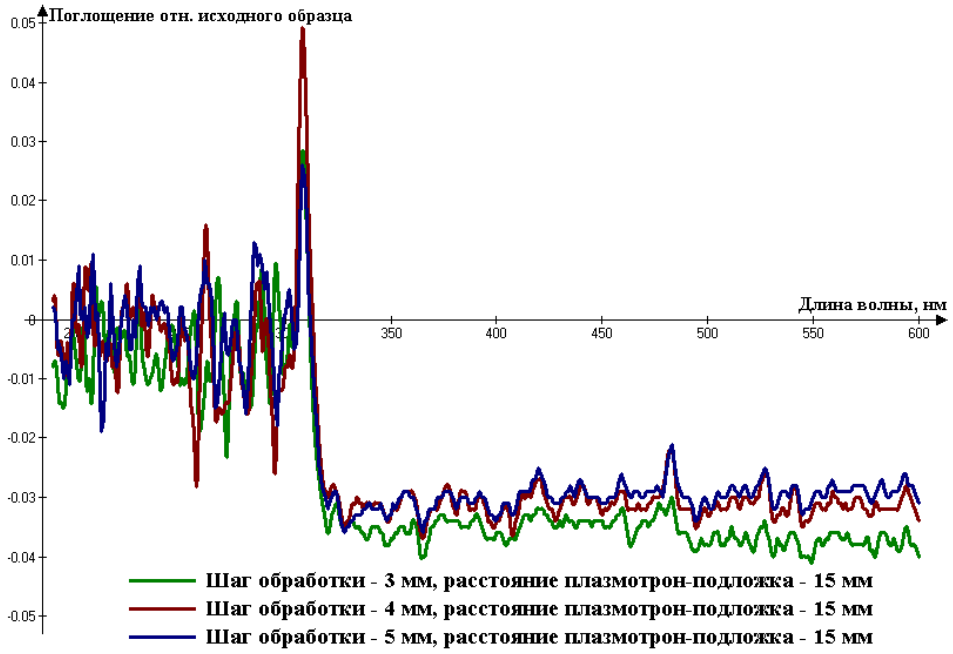


Рисунок 4.27. Спектры поглощения углеродных покрытий в динамическом режиме нанесения при расстоянии плазмотрон-подложка 15 мм, скорости перемещения сопла плазмотрона 2 мм/с, C_6H_{12} – 2,5%

Спектры поглощения фторуглеродных покрытий, полученных в динамическом режиме, демонстрирую уменьшение поглощения относительно исходного образца ПЭТФ в видимом диапазоне света (рис. 4.28 и 4.29). Подобную закономерность можно наблюдать у покрытий, полученных при помощи ионно-плазменного нанесения в вакууме (рис. 4.30) [158]. Это говорит об однородности покрытия сформированного при помощи НЧ-плазмотрона при атмосферном давлении в динамическом режиме. В отличие спектров, полученных вакуумным нанесением, спектры покрытий, полученных при атмосферном давлении обладают бóльшим и более выраженным. Данный характер обусловлен процессами травления-осаждения, на которые оказывает влияние скорость перемещения сопла НЧ-плазмотрона. Формируемое фторуглеродное покрытие в той или иной степени подвергается травлению продуктами диссоциации CF_4 и осаждению из газовой фазы за ограниченный период времени, за которое сопло проходит зону обработки.

Рисунок 4.28. Спектры поглощения фторуглеродных покрытий в динамическом режиме нанесения при расстоянии плазмотрон-подложка 15 мм, шаге обработки 3 мм, C_6H_{12} – 2,5%

При расстоянии плазмотрон-подложка 15 мм, где достигается наибольшая концентрация ионизированных продуктов диссоциации газовой смеси $CF_4 + C_6H_{12}$ и наблюдается пониженное поглощение относительно чистого ПЭТФ.

Рисунок 4.29. Спектры поглощения фторуглеродных покрытий в динамическом режиме нанесения при расстоянии плазмотрон-подложка 21 мм, шаге обработки 3 мм, C_6H_{12} – 2,5%

Рисунок 4.30. Спектр поглощения фторуглеродного покрытия, полученного вакуумным методом осаждения из газовой фазы

Увеличение скорости перемещения сопла НЧ-плазмотрона, приводит к изменению поглощения некоторых пиков, полученных при различных расстояниях плазмотрон-подложка (рис. 4.31 и 4.32).

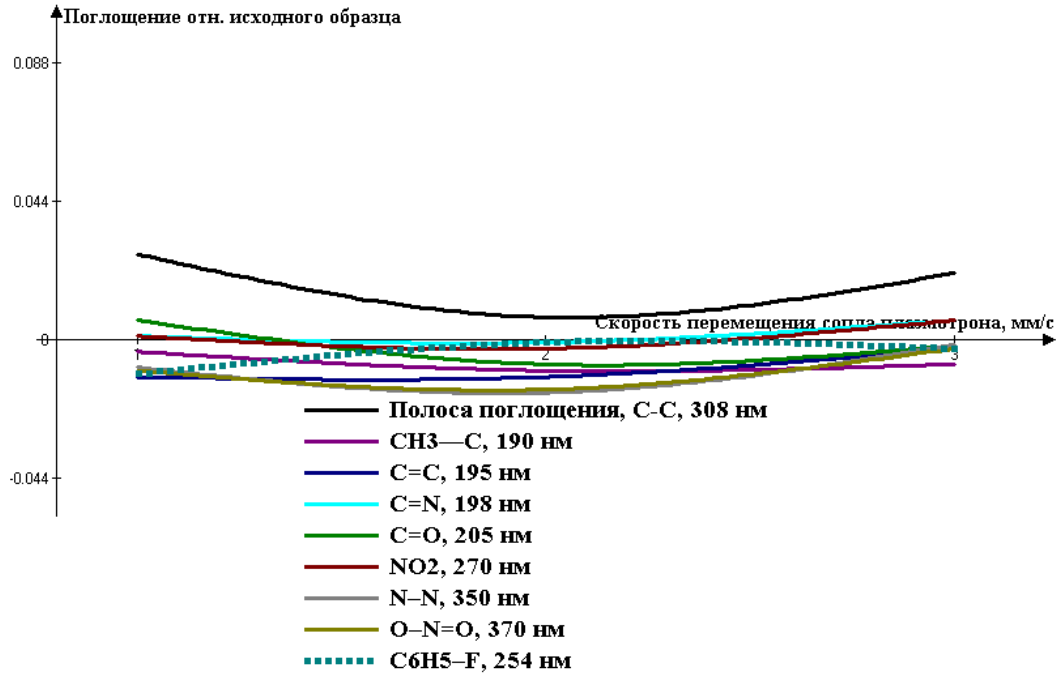


Рисунок 4.31. Зависимость пиков химических связей спектров поглощения фторуглеродных покрытий от скорости перемещения сопла плазмотрона при расстоянии плазмотрон-подложка 15 мм, шаг обработки 3 мм, C_6H_{12} – 2,5%

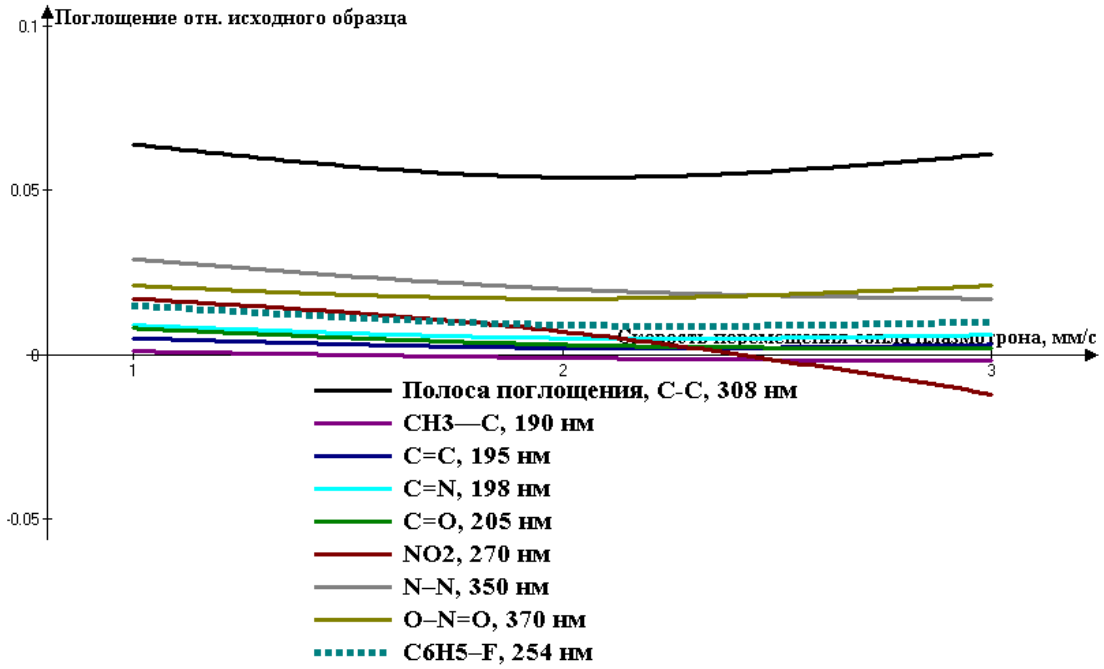


Рисунок 4.32. Зависимость пиков химических связей спектров поглощения фторуглеродных покрытий от скорости перемещения сопла плазмотрона при расстоянии плазмотрон-подложка 21 мм, шаг обработки 3 мм, C_6H_{12} – 2,5%

Данный характер также обусловлен процессами травления-осаждения, на которые оказывает влияние скорость перемещения сопла плазмотрона. Подобное влияние также было замечено при исследовании влияния шага обработки на спектры поглощения фторуглеродных покрытий (рис. 4.33 и 4.34).

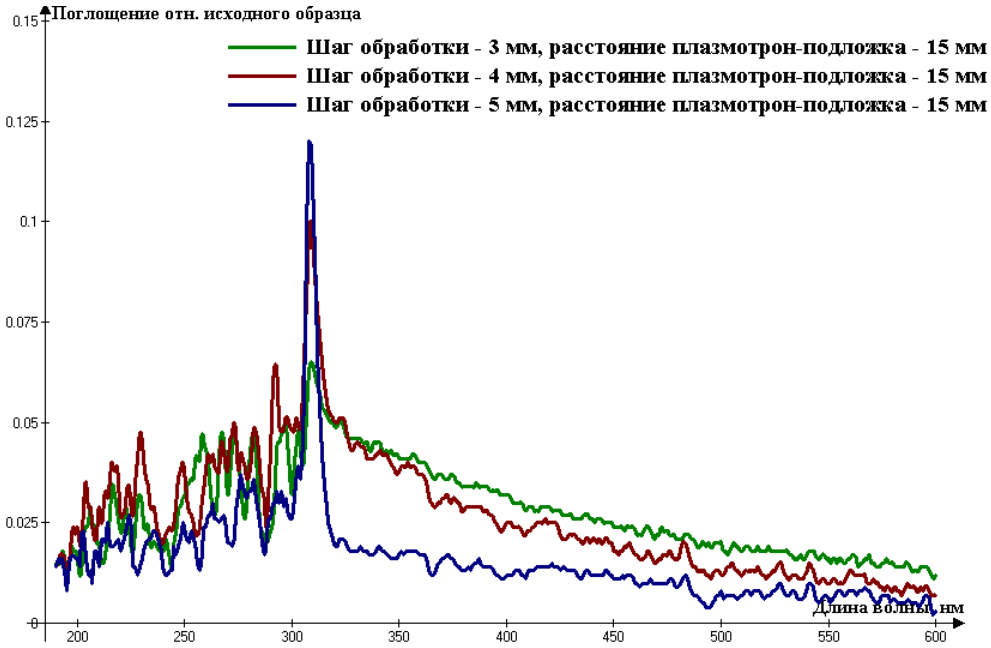


Рисунок 4.33. Спектры поглощения фторуглеродных покрытий в динамическом режиме нанесения при расстоянии плазмотрон-подложка – 15 мм, скорости перемещения сопла плазмотрона 2 мм/с, C_6H_{12} – 2,5%

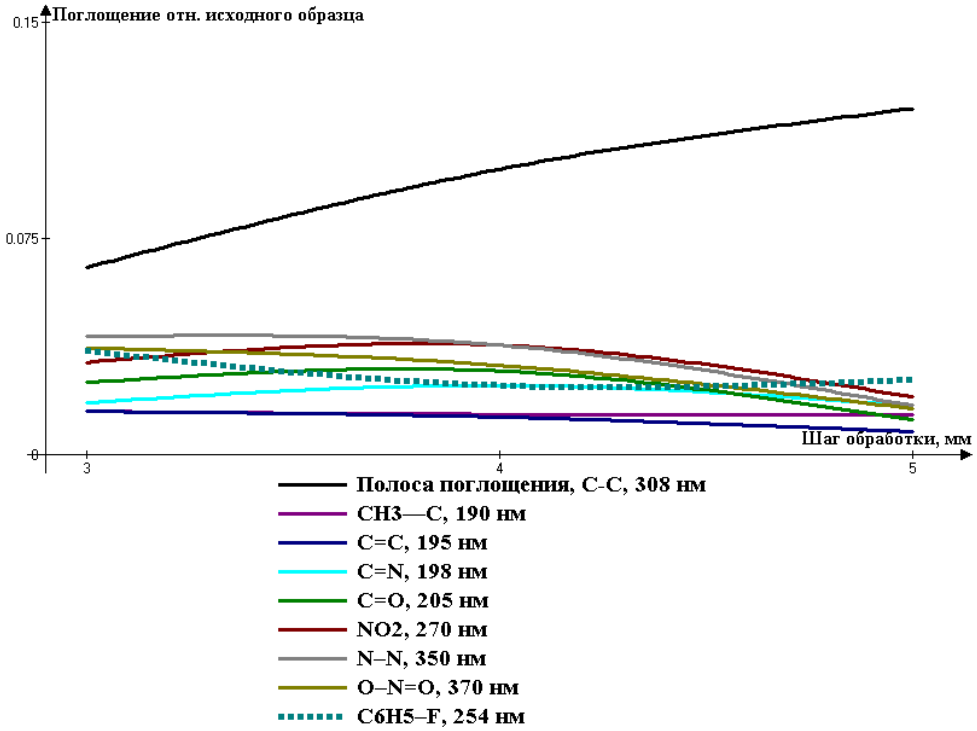


Рисунок 4.34. Зависимость пиков химических связей спектров поглощения фторуглеродных покрытий от шага обработки при расстоянии плазмотрон-подложка – 15 мм, скорости перемещения сопла плазмотрона 2 мм/с, C_6H_{12} – 2,5%

Увеличение шага обработки приводит к получению покрытия с увеличенной концентрацией углерода. По всей видимости, процессы травления охватывают куда большую площадь, чем процессы осаждения в результате чего увеличение шага обработки приводит к существенному увеличению количества стравленного вещества с поверхности полимерной подложки. Это также означает, что за пределами зоны нанесения происходит процесс обработки полимерной подложки, что позволяет провести предварительную подготовку поверхности перед осаждением фторуглеродного покрытия. Процессы рекомбинации в ионизированной газовой смеси с CF_4 происходят незначительно.

4.1.4 Исследование запрещённой зоны углеродных и фторуглеродных покрытий по методу Тауца

Методика исследования запрещённой зоны по методу Тауца, описанная в главе 2, была применена ко всем спектрам покрытий, исследованных на оптическое поглощение относительно исходного образца ПЭТФ. На ширину запрещённой зоны полученных покрытий в значительной степени оказали влияние тип покрытий и режим нанесения. Ширина запрещённой зоны:

- для локального режима составила в среднем 4,09 эВ – для углеродных покрытий и 4,12 эВ – для фторуглеродных покрытий;

- для матричного режима составила в среднем 4,22 эВ – для углеродных покрытий и 4,27 эВ – для фторуглеродных покрытий;

- для динамического режима составила в среднем 4,35 эВ – для углеродных покрытий и 4,4 эВ – для фторуглеродных покрытий.

Влияние технологического параметра плазмотрон-подложка на ширину запрещённой зоны составило не более ±0,015 эВ. Все полученные значения соответствуют диэлектрическому материалу.

4.2 Исследование химического состава углеродных и фторуглеродных покрытий методом рентгеновской фотоэмиссионной спектроскопии

Более детальное исследование химического состава углеродсождержащих покрытий было проведено методом рентгеновской фотоэмиссионной спектроскопией (РЭФС) с применением прибора Kratos Axis Ultra DLD (Kratos Analytical Limited, Великобритания). Все покрытия были сформированы на подложках из монокристаллического кремния. Исследования проводились при следующих параметрах: энергия пропускания – 160 эВ, съемка – AlKa mono с нейтрализатором, калибровка – по C1s (285.0 эВ).

На первых этапах исследования углеродсодержащих покрытий, полученных при помощи НЧ-плазмотрона низкотемпературной плазмы атмосферного давления, производилось на образцах углеродных покрытий в локальном режиме нанесения по следующим параметрам:

Образец 1: расстояние плазмотрон-подложка – 18 мм, время нанесения – 20 с;
Образец 2: расстояние плазмотрон-подложка – 21 мм, время нанесения – 20 с.

Анализ РФЭС спектров покрытий, полученных в локальном режиме (таблица 4.2) выявил сложный состав химических связей углерода с кислородом, которые позволяют предположить высокую полярную составляющую и гидрофобность материала. Незначительное количество связей C–N свидетельствует об отсутствии токсических соединений, что упрощает внедрение данного типа газового разряда в производственный цикл.

Таблица 4.2. Химический состав углеродных покрытий, полученных в локальном режиме нанесения

		Химический состав			Тип химической связи		
		C	O	N	C-C	C*-O-C	O=C-O
Образец 1	Основной пик, эВ	284,58	532,12	399,61	284,84	286,47	288,94
	ат. %	66,27	24,63	1,78	–	–	–
Образец 2	Основной пик, эВ	284,54	532,11	399,51	284,79	286,32	288,89
	ат. %	73,16	25,55	1,28	–	–	–

Как и было установлено при исследовании спектров поглощения углеродных и фторуглеродных покрытий увеличение расстояния плазмотрон-подложка приводит к увеличению концентрации связей углерода и сокращению концентрации продуктов атмосферного воздуха. В таблице 4.3. Представлены параметры осаждения из газовой фазы углеродного (1) и фторуглеродных покрытий (2 – 7). В спектрах РФЭС фторуглеродных покрытий наблюдаются линии углерода, кислорода, фтора и азота (рис. 4.35). Соотношение концентраций углерода и фтора на поверхности исследованных образцов, было рассчитано по C1s и F1s РФЭС спектрам (рис. 4.36) высокого разрешения (при энергии пропускания 40 эВ) и представлено на рисунке 4.37.

Таблица 4.3. Соотношение содержания фтора и углерода на поверхности исследованных образцов по данным РФЭС

№	Расстояние плазмотрон-подложка, мм	Время нанесения, с	C_6H_{12}, %	CF_4, %	Толщина, нм
1	18	10	2,5	–	180
2	15	10		13	290
3	15	20			310
4	18	10			270
5	18	20			290
6	21	10			250
7	21	20			270

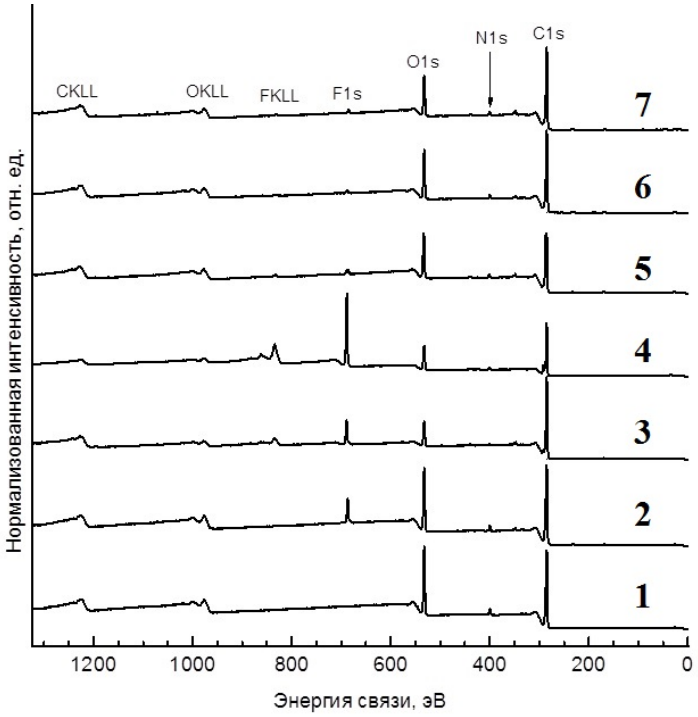


Рисунок 4.35. Обзорные РФЭС спектры исследованных образцов

На спектрах F1s наблюдается два состояния фтора в исследованных образцах: с энергией связи около 686 эВ, что соответствует ковалентной связи (F–C), и состояние с энергией связи около 685 эВ, что характерно для ионной связи фтора во фторидах металлов. Наличие фторидов металлов связано с незначительным распылением материала острия электрода НЧ-плазмотрона.

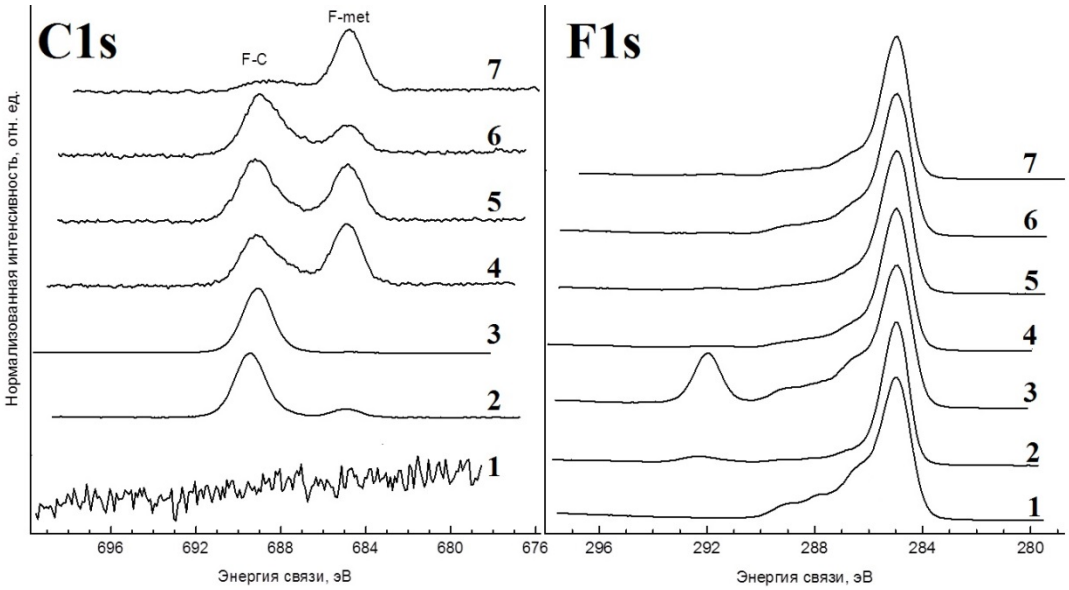


Рисунок 4.36. C1s и F1s РФЭС спектры исследованных образцов

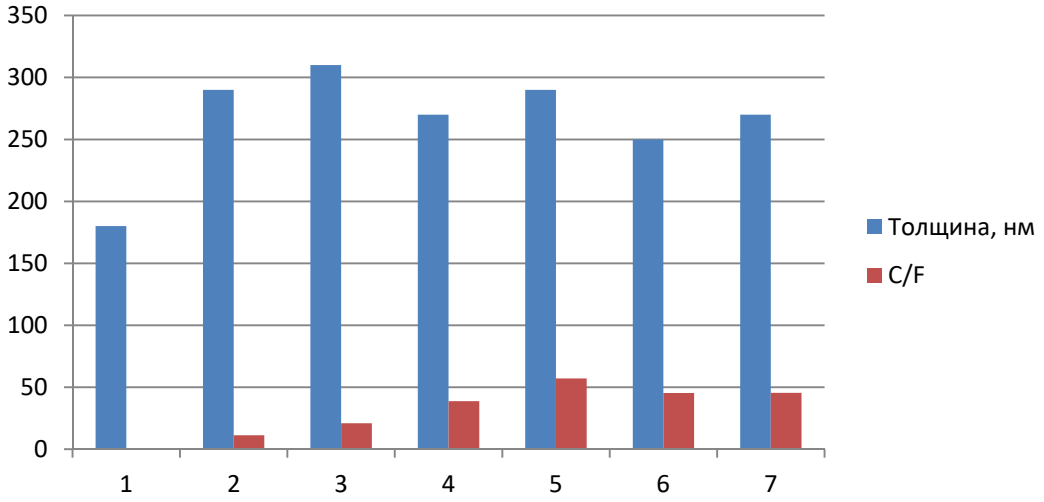


Рисунок 4.37. Соотношение содержания фтора и углерода на поверхности исследованных образцов по данным РФЭС и соотношение толщины полученных фторуглеродных покрытий

Изменение расстояния плазмотрон-подложка позволяет увеличить соотношение C/F, однако при увеличении расстояния плазмотрон-подложка более

20 мм, происходит снижение концентрации фтора за счёт полностью компенсированных валентных связей, сформированных на покрытии.Данная зависимость не была заметна на пиках поглощения в виду большого разброса значений поглощения различных пиков и нахождения поглощения пика C-F связи за пределами спектрального диапазона работы спектрофотометра Photolab 6600 (WTW, Германия).

4.3 Исследование контактного угла смачивания и поверхностной энергии углеродных и фторуглеродных покрытий в различных режимах нанесения

Исследование контактного угла смачивания Θ (КУС) позволяет с относительной лёгкостью определить степень гидрофобности или гидрофильности полученного материала покрытия, а также позволяет оценить влияние процессов осаждения из газовой фазы при атмосферном давлении и процессов обработки низкотемпературной плазмы на свойства получаемых покрытий. Определение поверхностной энергии производилось путём измерения контактных углов смачивания по отношению к двум жидкостям: воде и этиленгликолю, после чего был произведён расчёт удельной свободной поверхностной энергии (Y) и её полярной (Y_p) и дисперсной (Y_d) составляющих [144, 159]. В качестве материала подложки был использован ПЭТФ. Поверхностные свойства чистого контрольного образца ПЭТФ составляли $\Theta = 57°$, $Y = 43$ мДж/м^2, $Y_p = 34$ мДж/м^2 и $Y_d = 9$ мДж/м^2.

Результаты измерений КУС и поверхностной энергии углеродных и фторуглеродных покрытий, полученных в локальном режиме, представлены на рисунках 4.38 и 4.39.

Сформированные углеродные покрытия приводили к гидрофилизации ПЭТФ и снижению КУС до 40º, что противоречило результатам исследования химического состава углеродных покрытий, в котором было показано существенное наличие полярных составляющих ($Y_p > 50$ % от Y) при более

высоких значениях удельной поверхностной энергии Y = 56 мДж/м^2 (рис. 4.39). Это связано с процессами энергетического воздействия и обработкой низкотемпературной плазмой атмосферного давления на приповерхностный слой ПЭТФ, которая приводит к гидрофилизации полимерных материалов [160]. Данные процессы происходят одновременно с процессом осаждения из газовой фазы, однако имеет превалирующий эффект, вследствие чего происходит гидрофилизация поверхности подложки.

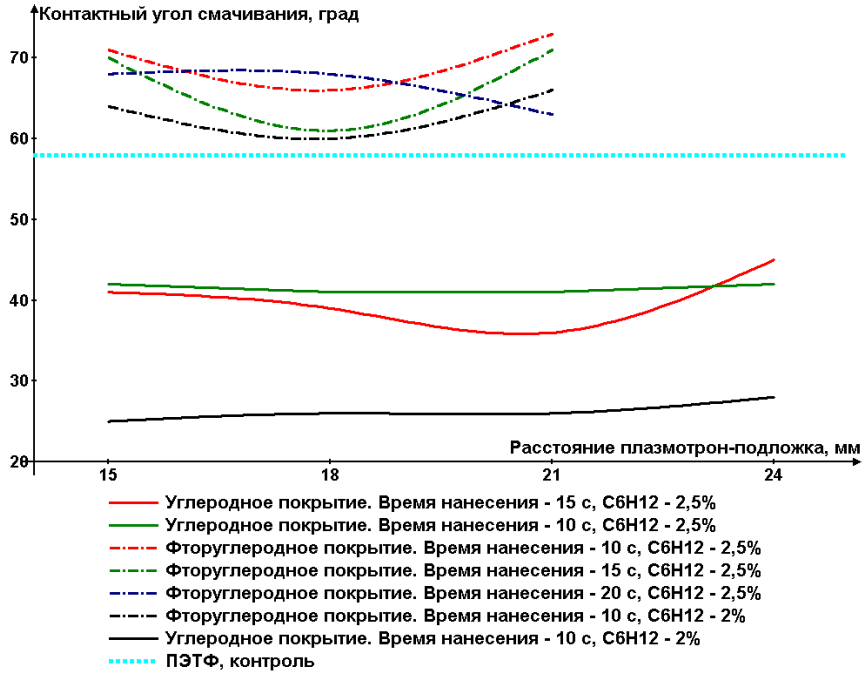


Рисунок 4.38. Зависимости изменения КУС углеродных и фторуглеродных покрытий, полученных в локальном режиме, от расстояния плазмотрон-подложка

Уменьшение концентрации C_6H_{12} до 2% приводит к дальнейшему снижению КУС до 25°, что лишь подтверждает активное воздействие обработки на поверхностные свойства ПЭТФ. Учитывая факт наличие эффекта гидрофобного восстановления обработанных поверхностей при помощи низкотемпературной плазмы атмосферного давления [161], можно предположить, что полученные углеродные покрытия в той или иной степени купируют данный эффект позволяя фиксировать свойства обработанной поверхности, в то время как концентрация С–О групп должна увеличивать гидрофобность.

Незначительная динамика изменения поверхностной энергии и КУС углеродных покрытий от расстояния плазмотрон-подложка показывает отсутствие каких либо существенных изменений на поверхности сформированного покрытия с точки зрения физических и химических процессов.

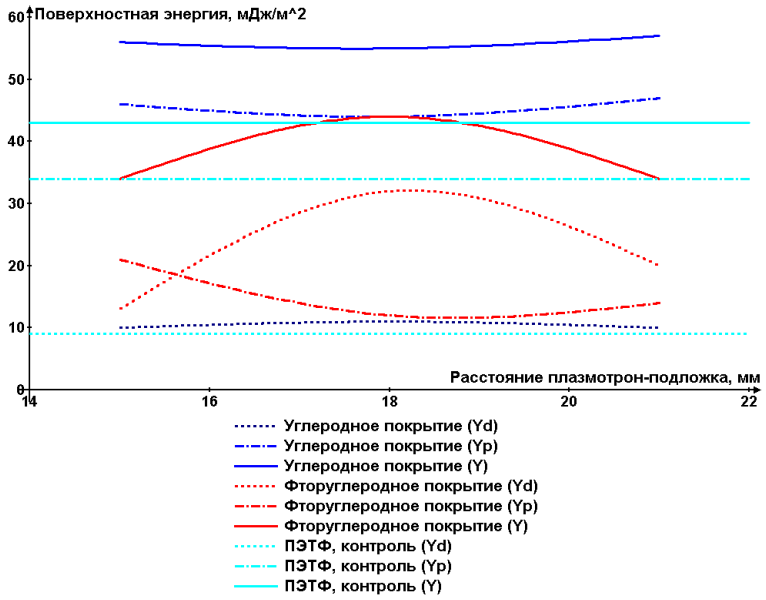


Рисунок 4.39. Зависимости изменения поверхностной энергии углеродного и фторуглеродного покрытия, полученного в локальном режиме, от расстояния плазмотрон-подложка при времени нанесения 10 с, C_6H_{12} – 2,5%

Фторуглеродные покрытия приводили к увеличению гидрофобных свойств на поверхности ПЭТФ с увеличением КУС до 71° (рис. 4.38). Увеличение расстояния плазмотрон-подложка приводило к постепенному развитию гидрофобности поверхности полимера, благодаря увеличению соотношения F/C [162]. Это характерно для полимеров изначально не содержащих фтор, поскольку продукты диссоциации CF_4 приводят к их частичному травлению и изменению рельефа полимерного материала подложки. Это происходит как за счёт химической составляющей, так и за счёт физической бомбардировки поверхности подложки [134, 163], что можно заметить по динамике поверхностной энергии по отношению к расстоянию плазмотрон-подложка на рисунке 4.39. Увеличение расстояния плазмотрон-подложка приводит к уменьшению энергетического вклада и, как следствие к более равномерному развитию рельефа поверхности и

увеличению дисперсной составляющей поверхностной энергии (Y_d), в то время как концентрация продуктов диссоциации CF_4 увеличивается. В то же время фторуглеродные связи, как и фторсодержащие полимеры, обладают повышенной гидрофобностью за счёт высоких значений полярной составляющей поверхностной энергии [157], что ограничивает дальнейший рост Y_d. Влияние расстояния плазмотрон-подложка на КУС фторуглеродных покрытий имеет схожий характер с зависимостями поглощения относительно исходного образца ПЭТФ Полосы поглощения и пиков C=C и C=O фторуглеродных покрытий на спектрах поглощения. Это может означать, что при расстоянии плазмотрон-подложка в 17 – 19 мм происходит переход между двумя конкурирующими процессами: травления и осаждения из газовой фазы. Также увеличение дисперсионной составляющей вкупе с уменьшением полярной означает, что полярные группы фторуглеродного покрытия «закрываются» за счёт более высокой плотности упаковки структурных единиц с компенсированными валентными связями.

Увеличение времени нанесения фторуглеродных покрытий приводит к изменению характера зависимости КУС от расстояния плазмотрон-подложка. Это связано с постепенным формированием более равномерного слоя покрытия за счёт травления выступов и заполнения пустот на поверхности формируемого покрытия. Более детально влияние времени нанесения на поверхностные характеристики рассмотрены на образцах, полученные в матричном режиме (рис. 4.40 – 4.42).

Динамика изменения КУС и поверхностной энергии от параметров осаждения углеродных и фторуглеродных покрытий, полученных в матричном режиме, имеет более сложный характер. Это обусловлено многократным нанесением покрытий, которые позволяют добиться существенного увеличения плотности упаковки структур, более развитого рельефа и неоднородности изменения химического состава, который изменяется по мере роста покрытия на поверхности полимерной подложки. Это связано с эффектом многократного

нанесения, оказывающий влияние на химический состав получаемого покрытия. При этом суммарная свободная энергия на поверхности подложки остаётся без каких-либо существенных изменений Y ≈ 48 мДж/м^2.

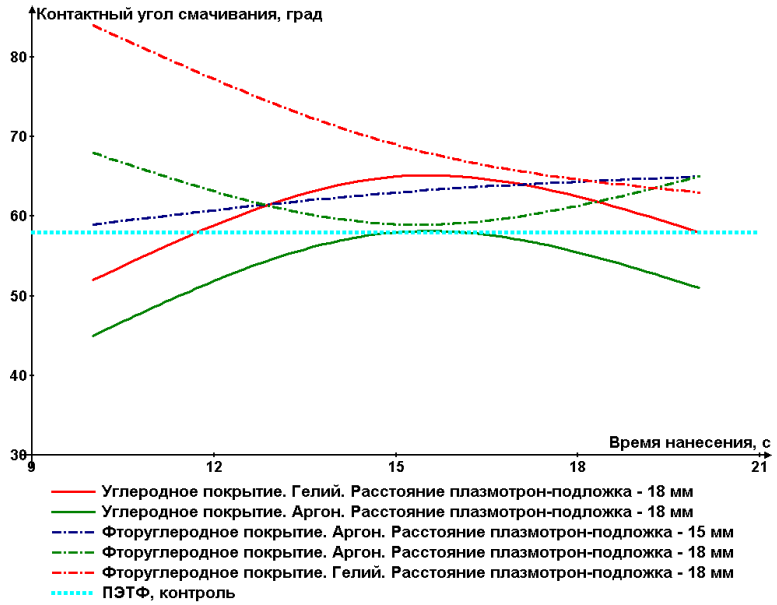


Рисунок 4.40. Зависимости изменения КУС углеродных и фторуглеродных покрытий, полученных в матричном режиме, от времени нанесения при различных плазмообразующих газах и расстоянии между точками 4 мм, C_6H_{12} – 2,5%

С течением времени нанесения КУС углеродных покрытий при использовании аргона в качестве плазмообразующего газа, претерпевает изменение с 46° до 57°. При условии линейной зависимости скорости роста покрытия, это означает поверхностное структурирование покрытие при времени нанесения не более 15 с. Это особенно заметно на рисунке 4.41, где в диапазоне времени нанесения от 10 – 15 с, наблюдается пропорциональное изменение полярной и дисперсной составляющих поверхностной энергии. При использовании гелия в качестве плазмообразующего газа наблюдается обратная закономерность, связанная со значительным увеличением концентрации углерода и углеродных связей в виду повышенного порога ионизации гелия по сравнению с аргоном [158]. Это приводит к увеличению гидрофобности поверхности ПЭТФ (изменению КУС до Θ = 68°) по сравнению с чистым контрольным образцом, не смотря на снижение скорости формирования покрытия и получаемой толщины. Таким образом, в зависимости от применяемого плазмообразующего газа

происходит изменение динамики химических и физических процессов. В временном диапазоне более 15 с наблюдается снижение значения КУС углеродных покрытий, поскольку процессы формирования покрытий больше концентрируются на поверхностном слое покрытия, где происходит изменение химического состава и структуры поверхности в зависимости от типа плазмообразующего газа.

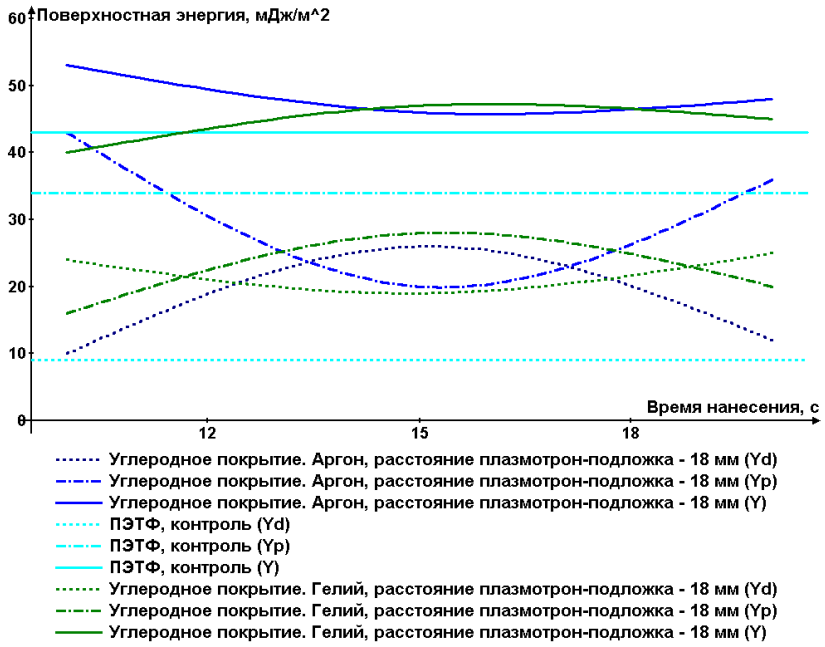


Рисунок 4.41. Зависимости изменения поверхностной энергии углеродных покрытий, полученных в матричном режиме при различных плазмообразующих газах и расстоянии между точками 4 мм, C_6H_{12} – 2,5%

Фторуглеродные покрытия, полученные в матричном режиме, демонстрирую обратную динамику изменения свойств поверхности полимерной подложки от времени нанесения: снижение гидрофобности при увеличении времени нанесения, что особенно заметно при использовании плазмообразующего газа гелия (рис 4.40).

Поскольку одновременное протекание процессов осаждения из газовой фазы и травления идут равномерно, при увеличенной концентрации ионизированных частиц углерода за счёт применения гелия, то основным фактором изменения КУС и поверхностной энергии остаётся структура получаемого покрытия Y_d > 70 – 80% (рис. 4.42). Однако, линейное увеличение

полярной составляющей (Y_p), которая составляет 20 – 30% от полной свободной поверхностной энергии, демонстрирует уменьшение интенсивности процесса травления с течением времени.

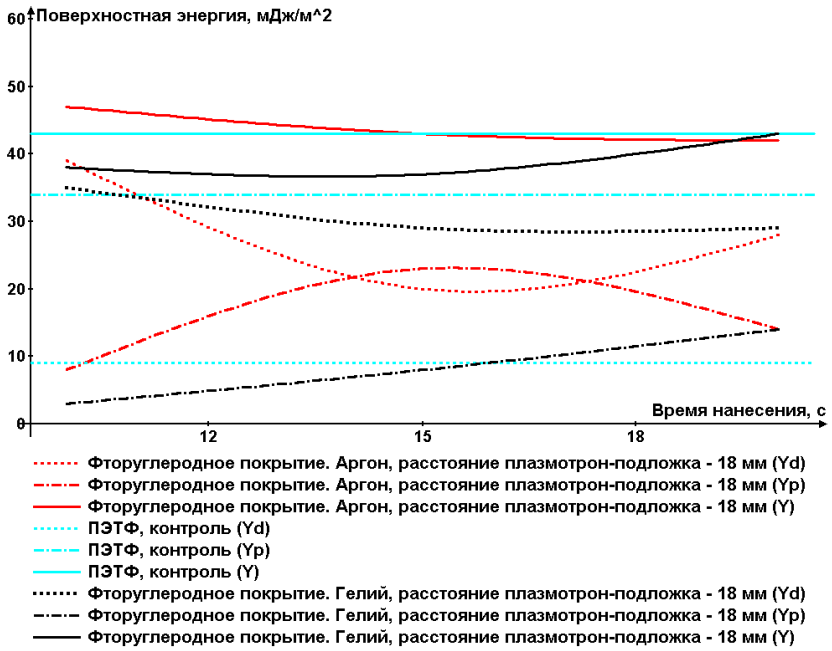


Рисунок 4.42. Зависимости изменения поверхностной энергии фторуглеродных покрытий, полученных в матричном режиме при различных плазмообразующих газах и расстоянии между точками 4 мм, C_6H_{12} – 2,5%

Это показывает, что на поверхности получаемого покрытия происходит как изменение химического состава, так и направленную ориентацию гидрофильных компонентов углеродных связей, которые образуются на поверхностном слое формируемого покрытия за счёт воздействия низкотемпературной плазмы атмосферного давления [164].

Применение аргона при формировании фторуглеродных покрытий в матричном режиме нанесения с течением времени позволяет увеличивать гидрофобность подложки ПЭТФ. Изменение КУС происходит согласно положению, выдвинутому ранее о заполняемости покрытий при более длительном процессе осаждения. Исходя из рассчитанных данных поверхностной энергии (рис. 4.42) и данных по формированию фторуглеродных покрытий, описанных в главе 3, было предположено, что во временном диапазоне 11 – 16 с происходят плазмохимические реакции, продукты которых увеличивают

количество C–C и C–H групп, определяющие рост Y_p, параллельно процессу осаждения из газовой фазы. Более длительное осаждение приводит к постепенному увеличению интенсивности процессов травления приповерхностного объёма покрытия с вытеснением наименее сильных связей и хемосорбцией на более устойчивые C–F. Это приводит к увеличению дисперсной составляющей удельной свободной поверхностной энергии и снижению полярной составляющей. Подобный процесс позволяет структурировать поверхность получаемых покрытий, с развитием гидрофобных свойств, с участием приповерхностной обработки материала подложки. Масштабируемость покрытий, полученных в матричном режиме, обусловлена расстоянием между точками нанесения, в связи с чем было рассмотрено влияние расстояния между точками на поверхностные характеристики углеродных и фторуглеродных покрытий (рис. 4.43 и 4.44).

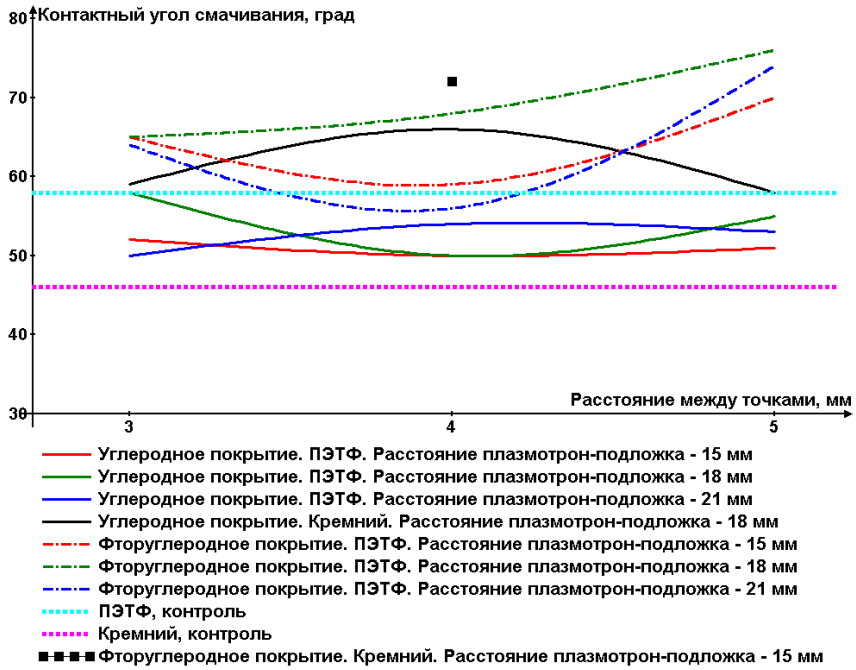


Рисунок 4.43. Зависимости изменения КУС углеродных и фторуглеродных покрытий, полученных в матричном режиме, от расстояния между точками нанесения при времени нанесения 15 с, C_6H_{12} – 2,5%

КУС углеродных покрытий, полученных в матричном режиме при различных расстояниях между точками нанесения, изменяется незначительно относительно чистого контрольного образца ПЭТФ и составляет в среднем

Θ = 52°, что означает гидрофилизацию поверхности полимера. Как и в локальном режиме нанесения, динамика изменения расстояния плазмотрон-подложка не имеет особого влияния на КУС углеродных покрытий. Рассмотрение распределение полной свободной поверхностной энергии и её составляющих (рис. 4.44) позволяет предположить, что с изменением расстояния между точками нанесения от 3 – 4,1 мм пропорционально изменяется химический состав полученных покрытий, исходя из динамики изменения Y_p.

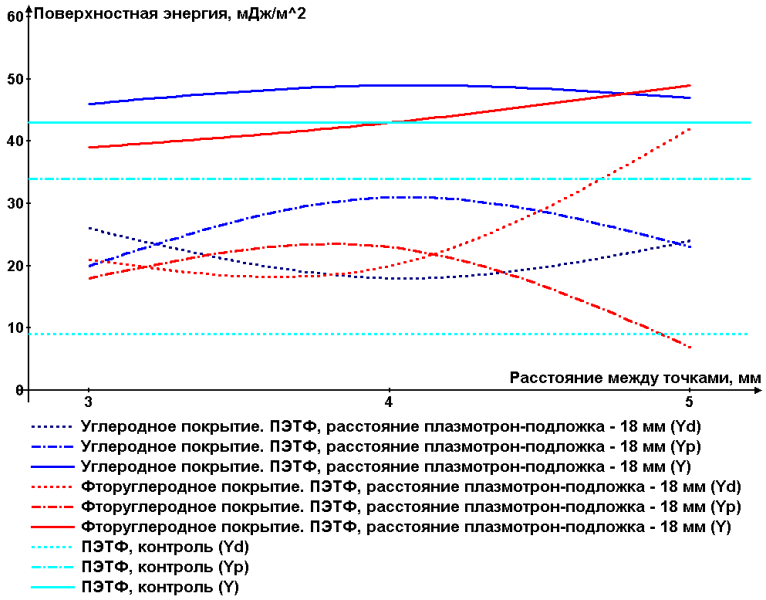


Рисунок 4.44. Зависимости изменения поверхностной энергии углеродного и фторуглеродного покрытий, полученных в матричном режиме, от расстояния между точками нанесения при времени нанесения 15 с, C_6H_{12} – 2,5%

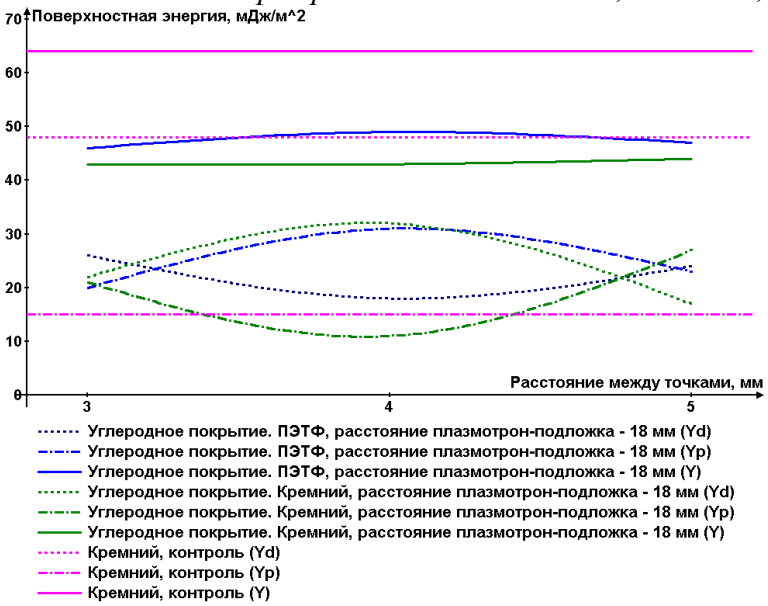


Рисунок 4.45. Зависимости изменения поверхностной энергии углеродного покрытий, полученных в матричном режиме при различных материалах подложки, от расстояния между точками нанесения при времени нанесения 15 с, C_6H_{12} – 2,5%

Диапазон расстояний 4,2 – 5 мм демонстрирует снижение количества С–О и С-Н связей на поверхности подложки за счёт формирования более «плотных» углеродных групп по периметру пятна осаждения, как было установлено при исследовании спектров поглощения. Однако отсутствие какого-либо существенного изменения КУС углеродного покрытия во многом определяется процессом плазменной обработки поверхности и объёма полимерной подложки.

С целью установления прямой зависимости влияния материала подложки на поверхностные свойства углеродных покрытий был сформирован ряд образцов, полученных в матричном режиме осаждения из газовой фазы при атмосферном давлении, на подложке монокристаллического кремния (111). Контрольный образец монокристаллического кремния обладал следующими поверхностными свойствами: $\Theta = 47°$, $Y = 64$ мДж/м^2, $Y_p = 15$ мДж/м^2 и $Y_d = 48$ мДж/м^2.

Сформированное углеродное покрытие на подложке из монокристаллического кремния приводило к увеличению гидрофобных свойств поверхности (рис 4.43). Значение КУС составляло от 58 – 66° с максимумом при расстоянии между точками нанесения в 4 мм. В виду различной природы материалов, а также изначальных энергетических поверхностных свойств, процесс формирования углеродного покрытия происходил с минимизированным влиянием процессов плазменной обработки на поверхность и объём материала подложки. Сформированное покрытие обладало обратной зависимостью динамики полярной и дисперсной составляющей поверхностной энергии в зависимости от расстояния между точками нанесения (рис. 4.45), по сравнению с углеродным покрытием, сформированным на подложке ПЭТФ. При этом значение полной удельной свободной энергии углеродных покрытий при различных расстояниях между точками оставалось без каких-либо изменений и составляло $Y = 43$ мДж/м^2 (рис. 4.45). Увеличенное значение дисперсной составляющей поверхностной энергии позволяет предположить существенное развитие рельефа на поверхности покрытия, достигаемое за счёт оптимального

перекрытия зон нанесения и типа проводимости материала подложки, который способствовал увеличению скорости роста покрытия. Таким образом, материал углеродных покрытий получаемых низкоэнергетическим методом осаждения из газовой фазы при атмосферном давлении способствует увеличению гидрофобных свойств, как исходя из его химической природы, так и с позиции рельефа.

Гидрофобные свойства фторуглеродных покрытий, сформированных в матричном режиме на подложках ПЭТФ, усиливаются с увеличением расстояния между точками нанесения, при этом наиболее значение Θ = 77° достигается при расстоянии плазмотрон-подложка 18 мм. Как видно из рисунка 4.44 это достигается за счёт резкого увеличения интенсивности травления сформированного покрытия при расстояниях между точками более 4 мм. Влияние расстояния плазмотрон-подложка на КУС и Y_p фторуглеродных покрытий, полученных в матричном режиме, характеризует эффект многократного нанесения. Увеличение количества С–С компонентов с дополнительным увеличением расстояния плазмотрон-подложка позволяет увеличивать гидрофобность получаемых покрытий, при этом увеличивая крутизну кривой КУС по отношению к расстоянию между точками нанесения благодаря процессу травления и низкотемпературной плазменной обработки полимерного материала подложки, которые снижают неоднородность рельефа, выраженному Y_d. Сформированное фторуглеродное покрытие на подложке из монокристаллического кремния позволяет увеличить гидрофобность материала более чем на 40% (Θ = 47° – до обработки; Θ = 73° – после обработки).

Формирование углеродных и фторуглеродных покрытий в динамическом режиме носит непрерывный характер, из чего следует, что процессы осаждения из газовой фазы, травления и обработки будут проходить равномерно по всей площади обработки. На рисунках 4.46 и 4.47 представлены графики зависимости поверхностных характеристик углеродных и фторуглеродных покрытий от скорости перемещения сопла плазмотрона над поверхностью подложки.

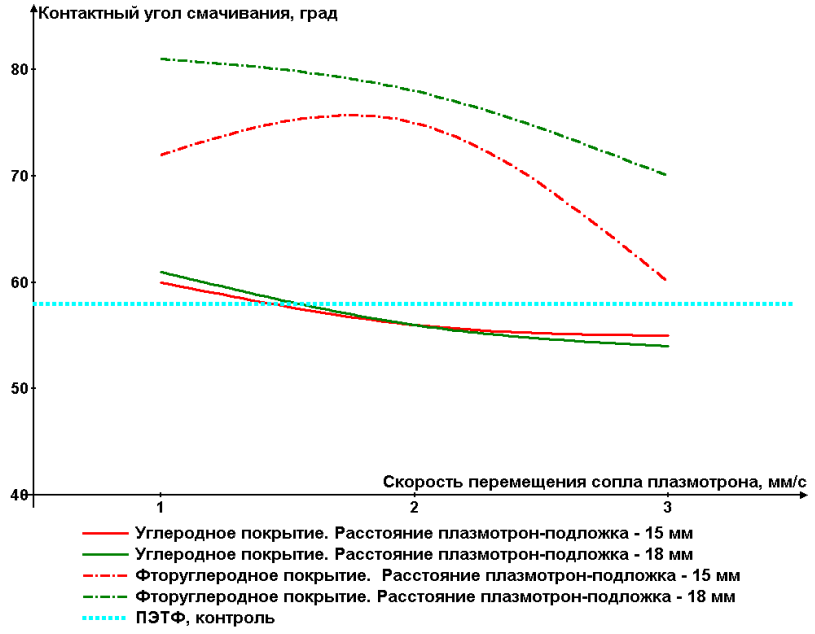


Рисунок 4.46. Зависимости изменения КУС углеродных и фторуглеродных покрытий, полученных в динамическом режиме, от скорости перемещения сопла плазмотрона при шаге обработки 3 мм, C_6H_{12} – 2,5%

Снижение КУС углеродных покрытий демонстрирует линейное снижение с ростом скорости перемещения сопла плазмотрона с 61° до 54°, делая поверхность более гидрофильной по отношению к контрольному образцу ПЭТФ. Полная свободная поверхностная энергия остаётся без значимых изменений на уровне Y = 46 мДж/м^2, как и её составляющие, которые находятся в практически равной доле от полной энергии (рис 4.47). Поскольку увеличение скорости перемещения сопла плазмотрона над поверхностью подложки сопровождается снижением толщины получаемых покрытий, то основной процесс, влияющий на поверхностные свойства углеродного покрытия, является обработка низкотемпературной плазмы полимерной подложки. Процессы диффузии заряженных частиц в атмосферный воздух во время перемещения сопла плазмотрона над поверхностью подложки не оказывает какого-либо влияния на поверхностные свойства углеродных покрытий.

Фторуглеродные покрытия, полученные в динамическом режиме позволяют значительно увеличить гидрофобность покрытия, достигая значения КУС до 81°. Увеличение скорости также сопровождается снижением КУС, что связано, скорее

всего, с непродолжительным временем воздействия на сформированное покрытие: интенсивность процессов травления ниже скорости осаждения, что не позволяет получить достаточно развитый рельеф. В то же время, исходя из линейного роста полярной составляющей поверхностной энергии, можно заключить, что с увеличением скорости перемещения возрастает количество полярных связей углерода, которые достигают подложки.

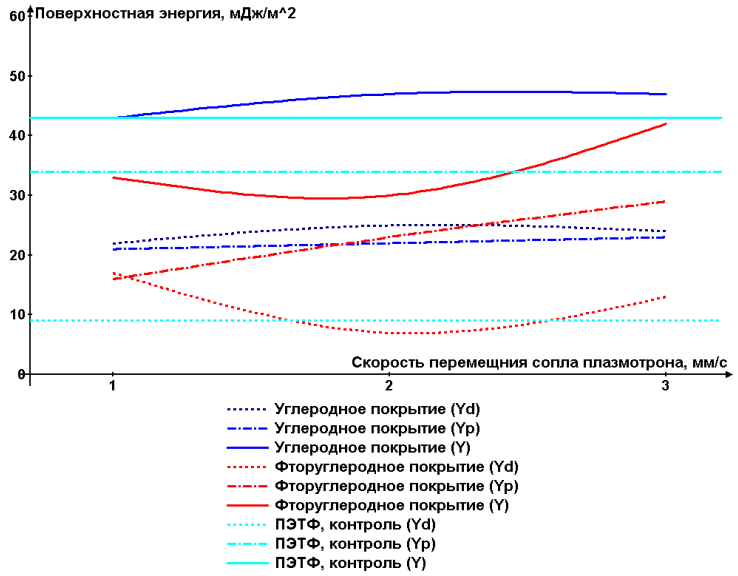


Рисунок 4.47. Зависимости изменения поверхностной энергии углеродного и фторуглеродного покрытий, полученных в динамическом режиме, от скорости перемещения сопла плазмотрона при расстоянии плазмотрон-подложка 15 мм, шаге обработки 3 мм, C_6H_{12} – 2,5%

Диффузия продуктов диссоциации газовой смеси, как и рекомбинация заряженных частиц с увеличением расстояния плазмотрон-подложка и увеличением скорости перемещения позволяет осаждать фторуглеродные покрытия с наибольшей равномерностью и более низкой плотностью структуры, снижая дисперсную составляющую поверхностной энергии и делая поверхность обработанного полимерного материала менее гидрофобной. Дальнейшее увеличение скорости перемещения и расстояния плазмотрон-подложка приводит исключительно к процессу плазменной обработки и травлению материала подложки, без какого либо осаждения из газовой фазы.

Влияние шага обработки на углеродные и фторуглеродные покрытия, полученные в динамическом режиме, показано на рисунках 4.48 и 4.49.

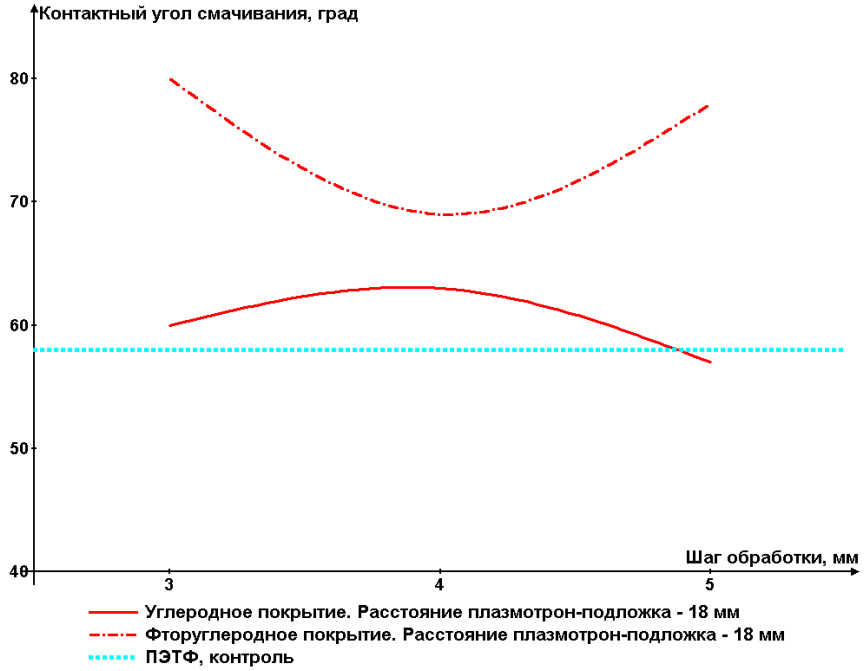


Рисунок 4.48. Зависимости изменения КУС углеродного и фторуглеродного покрытий, полученных в динамическом режиме, от шага обработки при расстоянии плазмотрон-подложка 18 мм и скорости перемещения сопла плазмотрона 1 мм/с, C_6H_{12} – 2,5%

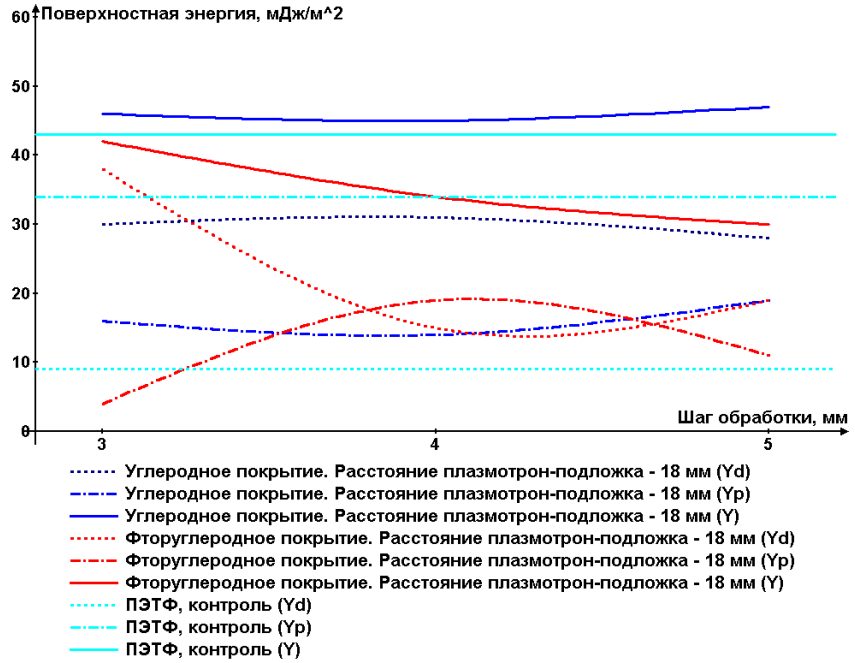


Рисунок 4.49. Зависимости изменения поверхностной энергии углеродного и фторуглеродного покрытий, полученных в динамическом режиме, от шага обработки при расстоянии плазмотрон-подложка 18 мм и скорости перемещения сопла плазмотрона 1 мм/с, C_6H_{12} – 2,5%

Как можно увидеть на приведённых графиках, при скорости перемещения сопла плазмотрона 1 мм/с и расстоянии плазмотрон-подложка 18 мм, углеродные и фторуглеродные покрытия увеличивают гидрофобность поверхности ПЭТФ. Характер зависимости КУС полученных покрытий в динамическом режиме во многом аналогичен покрытиям, полученным в матричном режиме нанесения, поскольку масштабирующий характер шага обработки схож с масштабирующим характером расстояния между точками нанесения. Изменение полной удельной поверхностной энергии и её составляющих углеродных покрытий с увеличением шага обработки происходит незначительно, согласно тем же принципам, которые были описаны для углеродных покрытий, полученных в локальном режиме. Резкое снижение дисперсной составляющей поверхностной энергии (Y_d) у фторуглеродных покрытий говорит о резком снижении плотности структур и удельной поверхности с увеличением шага обработки. В результате происходит снижение КУС, компенсированное процессами травления, выраженные полярной составляющей поверхностной энергии (Y_p). Увеличение шага обработки более 4,5 мм приводит к постепенному превалированию процессов структурирования, при снижении общей поверхностной энергии. Подобная зависимость характерна для фторуглеродных покрытий, полученных в матричном режиме.

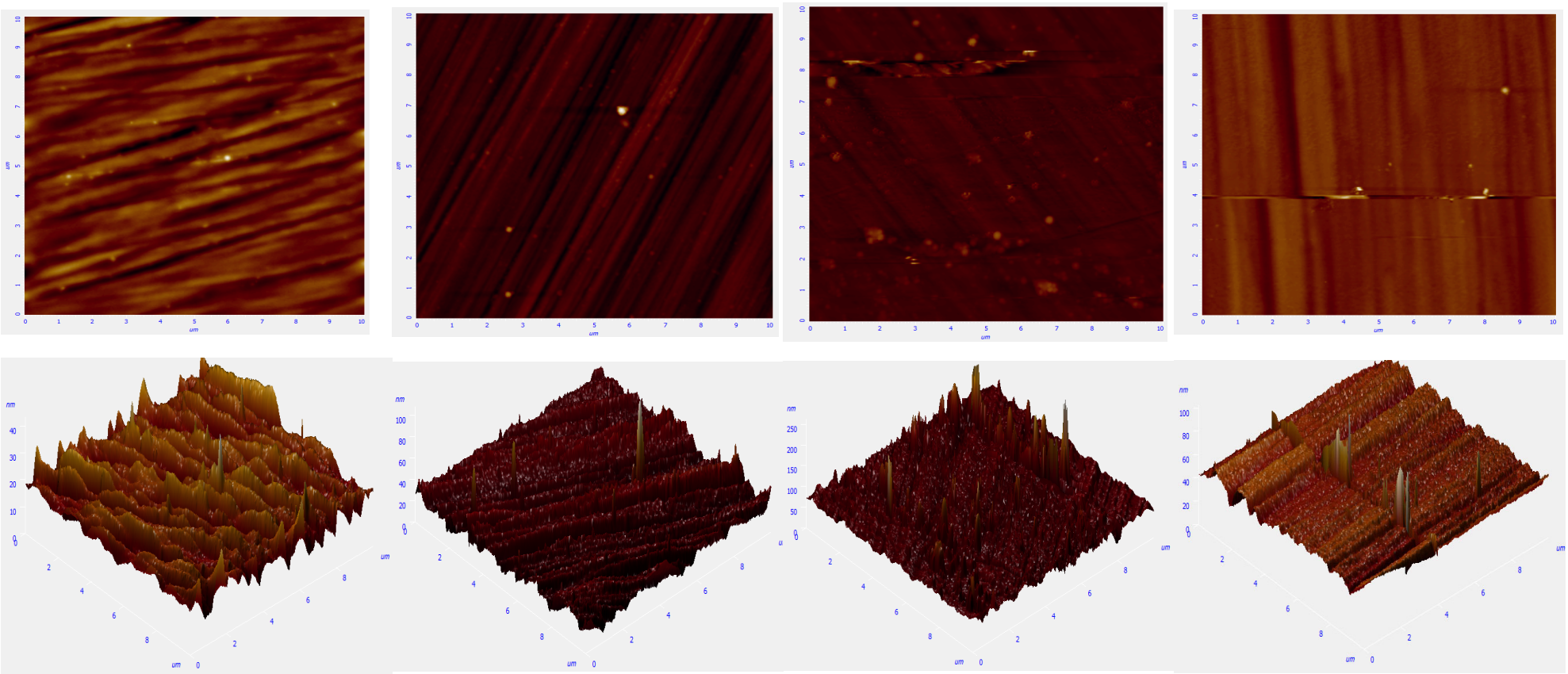
Исходя из полученных данных, осаждение из газовой фазы нестационарным низкоэнергетическим НЧ-плазмотроном атмосферного давления позволяет придать поверхности полимеров гидрофобные или гидрофильные свойства в зависимости от типов покрытий и режима их осаждения. В процессе осаждения основной вклад в поверхностные свойства получаемых покрытий вносят химические процессы, протекающие во время ионизации газовой смеси и её доставки до поверхности подложки. На рельеф получаемых покрытий в основном оказывают физические процессы протекания газового разряда наравне с химическими процессами травления.

4.4 Исследование рельефа поверхности углеродных и фторуглеродных покрытий методом АСМ

Поверхностные свойства получаемых покрытий во многом зависят от сформированного рельефа, на топологию которого влияют как физические факторы генерации газового разряда, так и химические реакции, происходящие за счёт продуктов диссоциации газовой смеси с атмосферным воздухом. Одним из наиболее значимых параметров, определяющий эксплуатационные характеристики покрытий в данном исследовании, является среднеквадратичное отклонение шероховатости поверхности (S_q), характеризующее совокупность всех неровностей (впадин и пиков) на сравнительно небольшом диапазоне длины исследуемого образца. Одним из методов определения S_q является сканирование поверхности при помощи атомного силового микроскопа с высоким разрешением.

Исследование поверхности углеродных и фторуглеродных покрытий производилось при помощи сканирующего зондового микроскопа NT MDT SolverNext (Россия) с АСМ головкой. Покрытия были нанесены на подложки монокристаллического кремния (111) для получения более точных результатов и возможности сопоставить топологию сформированных покрытий с их толщиной. Рассмотрение велось исключительно с образцами, полученных в динамическом режиме осаждения из газовой фазы при атмосферном давлении, поскольку локальный и матричный режимы в виду точечного и многоточечного формирования имели чрезмерно высокую неоднородность рельефа на поверхности получаемых покрытий. Сканирование производилось в нескольких точках площадью 100 X 100 мкм с выделением зон с наименьшим количеством включений и дефектов, образованных в процессе нанесения. На рисунках 4.50 и 4.51 представлена топология поверхности исследованных покрытий.

Согласно полученным данным, углеродные покрытия представляли собой тонкий слой с развитым рельефом в виде строго ориентированных линий, вдоль которых осуществлялось перемещения сопла плазмотрона над поверхностью подложки (рис. 4.50).



Расстояние плазмотрон-подложка 15 мм, скорость перемещения сопла плазмотрона 1 мм/с, шаг обработки 3 мм.

Образец 1

Расстояние плазмотрон-подложка 15 мм, скорость перемещения сопла плазмотрона 3 мм/с, шаг обработки 3 мм.

Образец 2

Расстояние плазмотрон-подложка 21 мм, скорость перемещения сопла плазмотрона 1 мм/с, шаг обработки 3 мм.

Образец 3

Расстояние плазмотрон-подложка 15 мм, скорость перемещения сопла плазмотрона 1 мм/с, шаг обработки 5 мм.

Образец 4

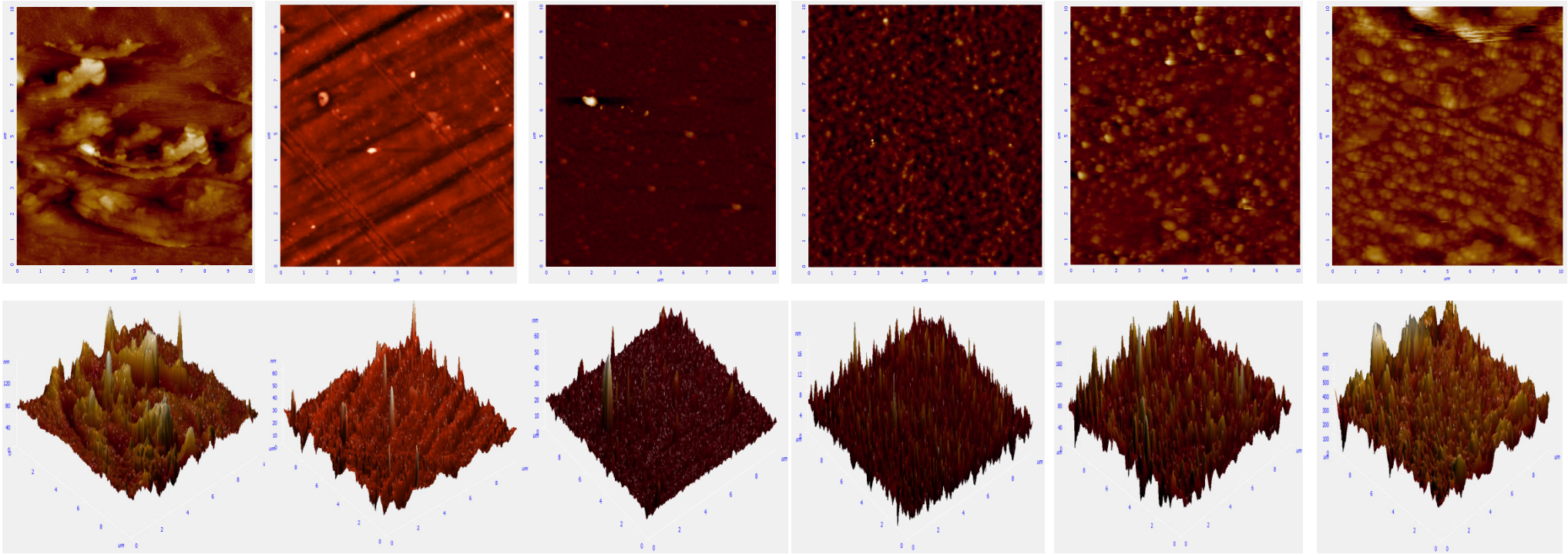
Рисунок 4.50. Топология поверхности АСМ сканов углеродных покрытий

Также можно заметить линии образованные в результате формирования покрытия согласно кристаллической решетке монокристаллического кремния, образованные в результате повышенной проводимости. Включения, отображённые в виде пиков, являются точками концентрации плазменного пучка ионизированной смеси, возникающие в точках наибольшей плотности газовой смеси и наибольшей проводимости. Значения среднеквадратичного отклонения шероховатости поверхности (S_q) для углеродных покрытий составили:

- образец 1 – $S_q = 8 \pm 1$ нм;
- образец 2 – $S_q = 6{,}5 \pm 0{,}5$ нм;
- образец 3 – $S_q = 6 \pm 0{,}5$ нм;
- образец 4 – $S_q = 4{,}5 \pm 0{,}5$ нм.

При увеличении расстояния плазмотрон-подложка формируемые покрытия получаются более сглаженными за счёт сниженной концентрации высоко ионизированной смеси и энергии заряженных частиц, при этом увеличивается концентрация включений, которая группируется исключительно вдоль линий кристаллической решётки монокристаллического кремния. Более интенсивный рост толщин получаемых покрытий при небольших расстояниях плазмотрон-подложка также предполагает, пониженную равномерность рельефа. Скорость перемещения сопла плазмотрона над поверхностью подложки оказывает схожее влияние при условии отсутствия изменений в шаге обработки.

Повышенная скорость перемещения позволяет добиться равномерного распределения толщины и рельефа по всей площади поверхности подложки, при более низкой толщине и меньшей плотности включений. Сопоставление среднеквадратичного отклонения шероховатости поверхности S_q и толщины углеродных покрытий (рис. 4.52), позволяет предположить превалирование физических процессов в формировании рельефа получаемых покрытий.



Расстояние плазмотрон-подложка 15 мм, скорость перемещения сопла плазмотрона 1 мм/с, шаг обработки 3 мм.	Расстояние плазмотрон-подложка 15 мм, скорость перемещения сопла плазмотрона 3 мм/с, шаг обработки 3 мм.	Расстояние плазмотрон-подложка 15 мм, скорость перемещения сопла плазмотрона 1 мм/с, шаг обработки 5 мм.	Расстояние плазмотрон-подложка 21 мм, скорость перемещения сопла плазмотрона 1 мм/с, шаг обработки 5 мм.	Расстояние плазмотрон-подложка 15 мм, скорость перемещения сопла плазмотрона 0,5 мм/с, шаг обработки 3 мм.	Расстояние плазмотрон-подложка 18 мм, скорость перемещения сопла плазмотрона 0,5 мм/с, шаг обработки 3 мм.
Образец 5	**Образец 6**	**Образец 7**	**Образец 8**	**Образец 9**	**Образец 10**

Рисунок 4.51. Топология поверхности АСМ сканов фторуглеродных покрытий

Химический фактор может проявляться исключительно в виде С–С связей, которые образуются в ходе постепенного заполнения пустот в верхних слоях осаждённого покрытия.

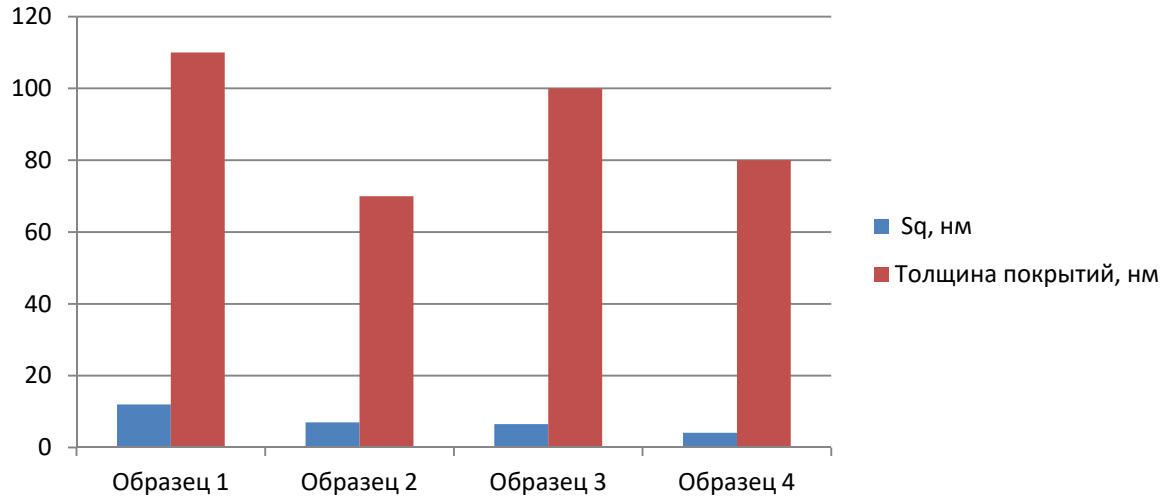


Рисунок 4.52. Гистограмма среднеквадратичного отклонения шероховатости поверхности и толщины исследованных углеродных покрытий

Так как в динамическом режиме происходит непрерывное осаждение из газовой фазы, то химические процессы имеют вторичное значение в формировании углеродных покрытий. Это выражалось в увеличенной (или равной) доле дисперсной составляющей (Y_d) в полной удельной поверхностной энергии (Y) в исследовании поверхностных характеристик углеродных покрытий в матричном и динамическом режимах.

Влияние шага обработки во многом обосновано повышенной плотностью упаковки осаждённых структур на поверхность подложки монокристаллического кремния. Увеличение шага обработки также приводит к снижению шероховатости поверхности и снижению общей толщины покрытия, при этом формируя включения большей высоты (порядка 30 – 40 нм).

Топология фторуглеродных покрытий (рис. 4.51) представляет совершенно иной характер: поверхность покрытий имела более развитый рельеф с повышенной концентрацией включений небольшой высоты (до 20 нм). Линии, которые возникали в результате проводимости подложки и процесса осаждения

из газовой фазы углеродных покрытий, были менее выражены за счёт более развитой структуры поверхности при сопоставимо одинаковых толщинах. Процессы травления, проходящие одновременно процессам осаждения приводили к формированию поверхностного слоя с повышенной плотностью пиков с фиксированным расстоянием между ними и одинаковой высотой. Не смотря на более развитый рельеф, фторуглеродные покрытия, полученные в динамическом режиме, имели значительно более высокую равномерность, выраженную в воспроизводимом повторяющемся рельефе.

Значения среднеквадратичного отклонения шероховатости поверхности (S_q) для фторуглеродных покрытий составили:

- образец 5 – $S_q = 15 \pm 1$ нм;
- образец 6 – $S_q = 18 \pm 2$ нм;
- образец 7 – $S_q = 6 \pm 0{,}5$ нм;
- образец 8 – $S_q = 5 \pm 0{,}5$ нм;
- образец 9 – $S_q = 17 \pm 2$ нм;
- образец 10 – $S_q = 36 \pm 3$ нм.

На структуру поверхности фторуглеродных покрытий наибольшее влияние оказывали расстояние плазмотрон-подложка и скорость перемещения сопла плазмотрона над поверхностью подложки в виду их влияния не только на толщину получаемых покрытий, но и на длительность и интенсивность процессов травления поверхности. Увеличивая расстояние плазмотрон-подложка, позволяет снизить шероховатость поверхности материала, при этом значительно развивая с удельную поверхность: высокая неоднородность поверхностного слоя покрытия. Увеличение скорость напротив, приводит к сглаживаю поверхности у увеличению высоты пиков, как включений, так и самого покрытия, увеличивая S_q. При более низкой скорости перемещения сопла плазмотрона, наравне с ростом толщины покрытия снижается удельная поверхность верхнего слоя за счёт заполнения пустот между пиками с образованием менее однородного рельефа. Как можно видеть на соотношении отклонения шероховатости поверхности и толщины

исследованных фторуглеродных покрытий (рис. 4.53), физические процессы происходят наравне с химическими процессами.

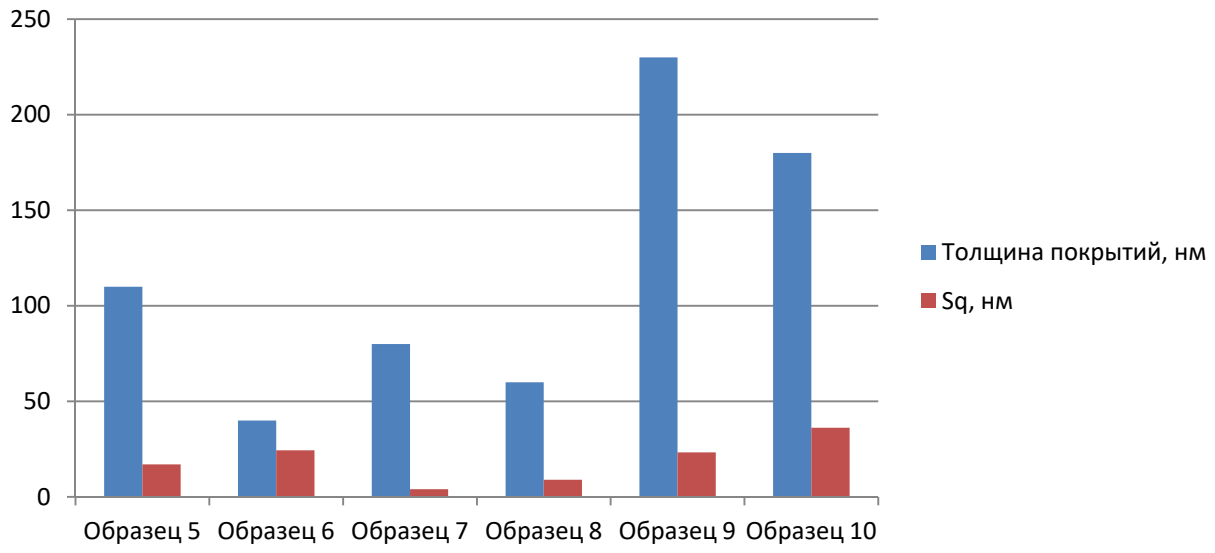


Рисунок 4.53. Гистограмма среднеквадратичного отклонения шероховатости поверхности и толщины исследованных фторуглеродных покрытий

В связи с этим, при исследовании поверхностных характеристик активно наблюдалась попеременная смена доминирующей составляющей (Y_d и Y_p) удельной поверхностной энергии. Процессы травления напрямую зависят от расстояния плазмотрон-подложка, приводящего к изменению объёма и энергии ионизированных продуктов диссоциации газовой смеси и их рекомбинации с атмосферным воздухом.

Увеличение шага обработки приводит к резкому падению шероховатости и удельной поверхности фторуглеродных покрытий по причине снижения плотности осаждения фторуглеродных связей и процесса травления. Это также связано с характером распространения газовой смеси, имеющие в своём составе травящие компоненты фтора, которые концентрируются в пределах радиуса сопла плазмотрона, вследствие чего получается снижение интенсивности процессов травления, при относительно высокой скорости формирования.

4.5 Исследование механических свойств углеродных и фторуглеродных покрытий

Исследования нанотвёрдости (H_{IT}) и других механических свойств поверхности углеродных и фторуглеродных покрытий производились с помощью нанотвердомера Nanovea (США) по методике расчёта Оливера-Фарра.

Для детальной оценки влияния поверхности материала на величину нанотвёрдости было предложено сформировать образцы как на подложках монокристаллического кремния (111). Исследования производились на покрытиях, полученных в матричном режиме, поскольку именно в нём достигалась значительная толщина, позволяющая провести наиболее исследование по методике Оливера-Фарра. При осаждении из газовой фазы НЧ-плазмотроном атмосферного давления был применён плазмообразующий газ – аргон.

Таблица 4.4. Параметры формирования образцов, полученных в матричном режиме при расстоянии между точками 3 мм, на подложках монокристаллического кремния

	Образец 1	**Образец 2**	**Образец 3**	**Образец 4**
	Фторуглеродное покрытие	Фторуглеродное покрытие	Углеродное покрытие	Углеродное покрытие
Расстояние плазмотрон-подложка, мм	15	21	15	21
Время нанесения, с	15	20	15	20
Толщина покрытия, нм	290	220	540	320

Образцы представляли собой прямоугольные пластины с осаждённым функциональным покрытием. Перед испытанием все образцы выдерживались рядом с оборудованием не менее суток для выравнивания температуры образцов и элементов оборудования. Измерения проводились при температуре воздуха плюс 22±1 ^{o}C. Поверхность образцов не подвергалась воздействиям, пыль с исследуемой поверхности сдувалась чистой резиновой грушей.

Индентирование покрытий, сформированных на подложках из кремния, проводилось согласно (ГОСТ Р 8.748, ISO 14577) по следующим параметрам: максимальная нагрузка: 1 мН; время приложения нагрузки и ее снятия: 30 с;

длительность выдержки под нагрузкой: 10 с; индентор: алмазная пирамида Берковича; количество испытаний: не менее 5 штук.

Исследование проводилось в центре покрытия, где равномерность нанесённой углеродного и фторуглеродного покрытия была максимальной Результаты исследования механических свойств представлены в таблице 4.5. Диаграммы нагрузки-снятия нагрузки отображены на рисунке 4.54.

По результатам исследования углеродных и фторуглеродных покрытий, полученных в матричном режиме на подложках из монокристаллического кремния, нанотвердость индентирования (H_{IT}) составляет от 0,5 до 2,6 ГПа.

Таблица 4.5. Результаты исследования механических характеристик образцов углеродных и фторуглеродных покрытий, полученных в локальном режиме нанесения

№ п/п	**Характеристика**	**Образец**			
		№1	**№2**	**№3**	**№4**
1	Максимальная глубина индентирования h_{max}, мкм	0,15	0,15	0,2	0,3
2	Твердость индентирования H_{IT}, ГПа	2,0	2,6	1,4	0,5
3	Модуль упругости при индентировании E_{IT}, ГПа	88	46	84	39
4	Приведенный модуль упругости E^*, ГПа	97	51	92	43
5	Доля работы упругой деформации при индентировании η_{IT}, %	13	37	8,7	9,9
6	Индекс пластичности (H/E)	0,023	0,057	0,017	0,013
7	Сопротивление пластической деформации (H^3/E^2)	0,0010	0,0083	0,0004	0,0001
8	Показатель упругого восстановления (H^2/E)	0,045	0,147	0,023	0,006
Примечание: $E_{IT} = E^*(1-\nu_s^2)$, где ν_s - коэффициент Пуассона материала покрытия принят 0,3.					

Наибольшую твёрдость обеспечивали фторуглеродные покрытия, как за счёт образования стабильных C–F, отличающиеся высокой механической стойкостью [110], так и за счёт структурирования поверхности получаемых покрытий. Влияние расстояния плазмотрон-подложка и времени нанесения во многом обеспечивается за счёт увеличения толщины получаемых покрытий. Углеродные покрытия, не смотря значительную толщину, демонстрируют снижение нанотвёрдости, что может говорить о влиянии химического состава и рельефа на методику измерения поверхностных механических характеристик.

Исходя из данных полученных в разделе 4.4., где была рассмотрена топология углеродных и фторуглеродных покрытий, полученных на подложках из монокристаллического кремния в динамическом режиме осаждения.

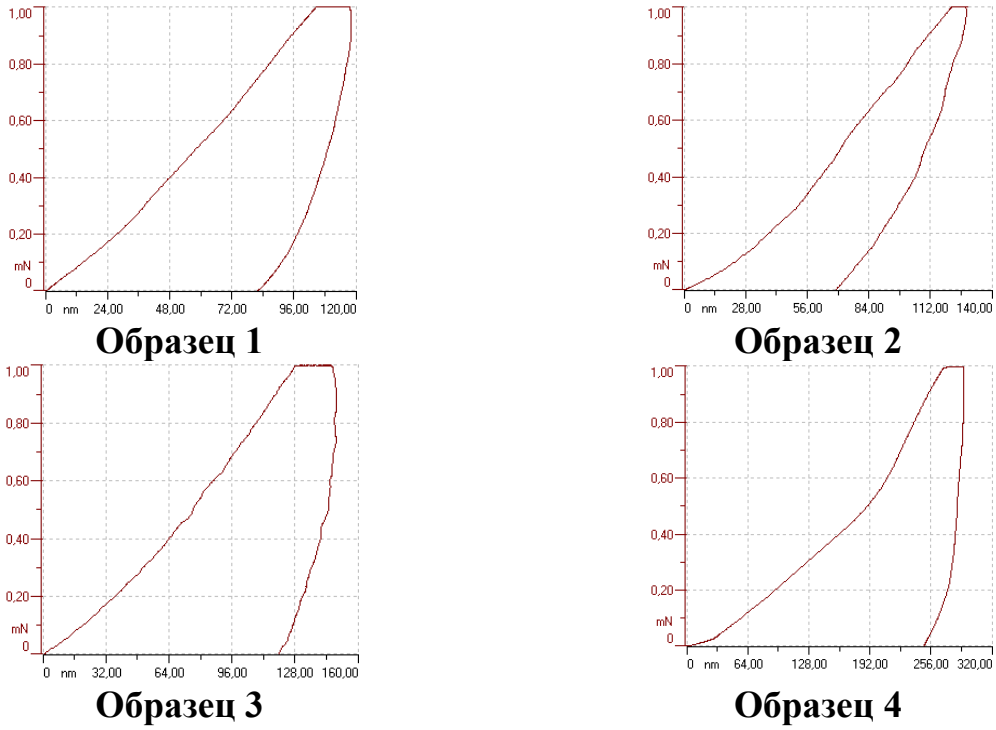


Рисунок 4.54. Характерные изображения диаграмм приложения-снятия нагрузки, полученных в результате испытаний покрытий на подложке из монокристаллического кремния

При индентировании углеродных и фторуглеродных покрытий, полученных при помощи низкоэнергетического НЧ-плазмотрона атмосферного давления, возникает воздействие рельефа шероховатой поверхности на индентор (пирамидки Берковича), который контактирует одновременно с несколькими выступами на поверхности (рис. 4.55). Поскольку площадь контакта в каждой отдельной точке шероховатой поверхности мала, в этих областях возникает большое напряжение на начальной стадии индентирования при достаточно малых нагрузках. Поэтому, скорее всего, выступы поверхности деформируются уже на раннем этапе нагружения. При этом расчетные значения площади оказываются завышенными, а значения твердости будут, соответственно, занижены [165].

Таким образом, при уменьшении расстояния плазмотрон-подложка до 21 мм, фторуглеродные покрытия демонстрировали увеличение H_{IT} до 2,6 ГПа за

счёт резкого увеличения удельной поверхности при значительной шероховатости, в то время как при расстоянии плазмотрон-подложка в 15 мм H_{IT} составило 2 ГПа. Применительно к углеродным покрытиям, данный эффект может подразумевать существенное занижение результата нанотвёрдости.

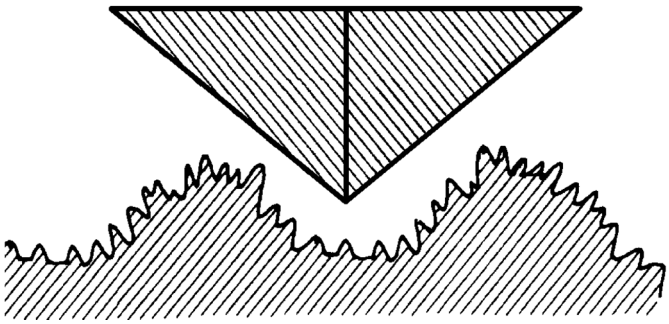


Рисунок 4.55. Влияние шероховатости и удельной поверхности на взаимодействие индентор-поверхность

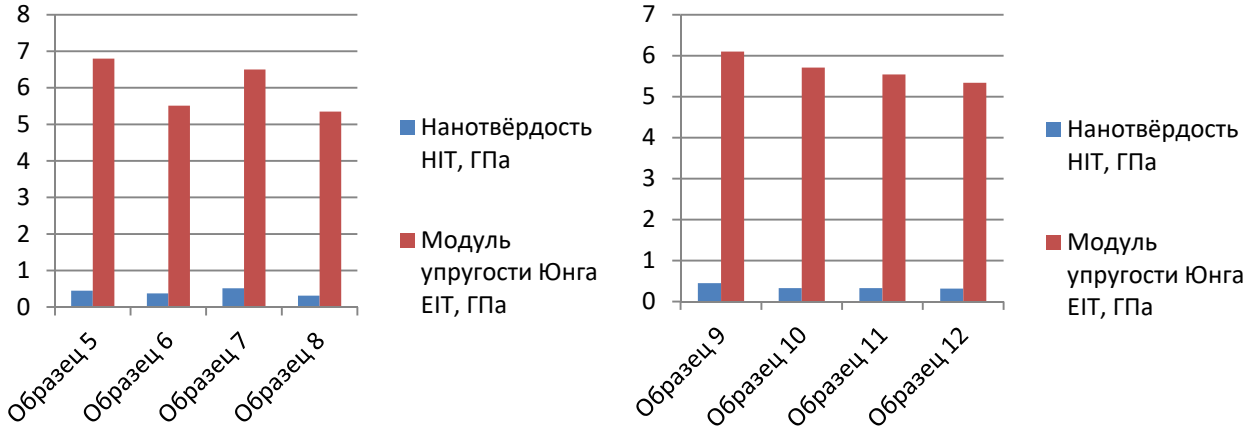
Формирование углеродных и фторуглеродных покрытий на подложках полистирола проводилось по схожим параметрам осаждения, что и для покрытий на подложках из монокристаллического кремния, за исключением тех образцов, где было изменено расстоянием между точками нанесения. Вычислить толщину полученных образцов не представлялось возможным, поскольку для проведения исследования толщины при помощи микроинтерферометра МИИ-11 материал подложки не должен быть препрозрачным.

В таблице 4.6 приведён перечень образцов и результатов измерения нанотвёрдости (H_{IT}) и модуля упругости Юнга (E_{IT}).

Таблица 4.6. Параметры формирования образцов углеродных и фторуглеродных покрытий, полученных в матричном режиме нанесения при времени нанесения 15 с, их значение нанотвёрдости и модуля упругости Юнга

№ п/п	**Тип покрытия**	**Расстояние плазмотрон-подложка, мм**	**Расстояние между точками, мм**	**Нанотвёрдость H_{IT}, ГПа**	**Модуль упругости Юнга E_{IT}, ГПа**
5	Углеродное	15	3	0,448 ± 0,026	6,80 ± 0,21
6	Углеродное	18	3	0,373 ± 0,007	5,51 ± 0,08
7	Углеродное	21	3	0,512 ± 0,031	6,50 ± 0,36
8	Углеродное	18	5	0,313 ± 0,012	5,35 ± 0,19
9	Фторуглеродное	15	3	0,447 ± 0,025	6,10 ± 0,39
10	Фторуглеродное	18	3	0,325 ± 0,015	5,71 ± 0,23

11	Фторуглеродное	21	3	0,328 ± 0,014	5,54 ± 0,03
12	Фторуглеродное	18	5	0,314 ± 0,010	5,34 ± 0,19



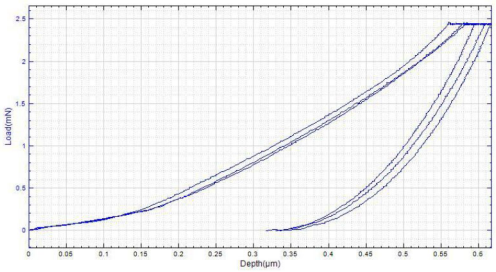
а **б**

Рисунок 4.56. Нанотвёрдость и модуль Юнга углеродных (а) и фторуглеродных (б) покрытий в зависимости от параметров осаждения

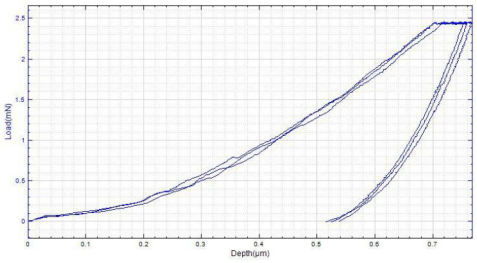
Индентирование проводилось при нагрузке на индентор 2,5 мН. Нагрузка на индентор подбиралась минимальной, но обеспечивающей достоверность измерений. Время выдержки индентора при максимальной нагрузке составляло 20 секунд, скорость нагрузки и разгрузки – 5 мН в минуту. В результате измерений были получены кривые приложения-снятия нагрузки и вычислены механические характеристики поверхности (рис. 4.57).

Углеродные и фторуглеродные покрытия, полученные на подложках из полистирола, демонстрируют увеличение параметров твёрдости по отношению к контрольному образцу полистирола, имеющим значения E_{IT} = 4,9± 0,5 ГПа и $H_{1(IT)}$ = 0,28 ± 0.02 ГПа. В отличие от углеродных покрытий, полученных по подложке из монокристаллического кремния, углеродные покрытия на подложке из полистирола не имеют существенной разницы в нанотвёрдости по сравнению с фторуглеродными (рис. 4.56). Это достигается за счёт относительного равномерного распределения профиля покрытия, полученного в рамках нанесения в нескольких точках, согласно матричному режиму. Эффект многократного нанесения позволяет произвести «предварительную» плазменную обработку соседних зон, на которые будет производиться следующее осаждение покрытия, позволяя формировать новые слои с более развитой структурой. Травящие

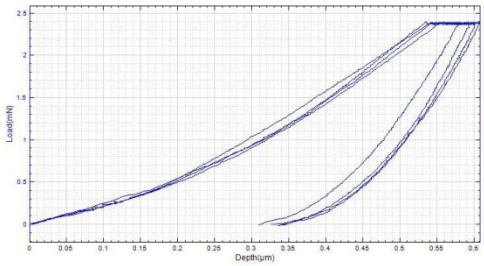
компоненты смеси во время осаждения фторуглеродных покрытий позволяют производить фторирование поверхности полистирола и осуществлять плазмохимическую поляризацию его поверхностных компонентов, что приводит к увеличению плотности материала и снижению скорости роста фторуглеродного покрытия с последующим развитием его рельефа [166].



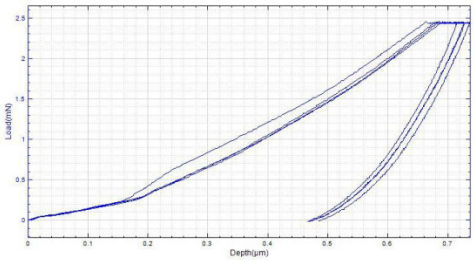
Образец 5



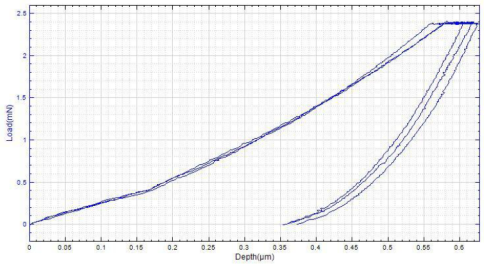
Образец 6



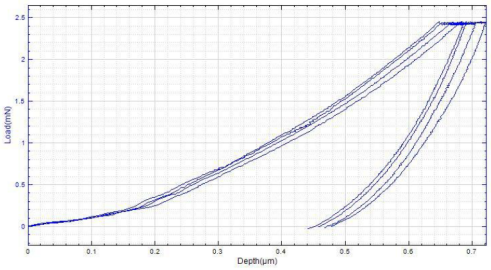
Образец 7



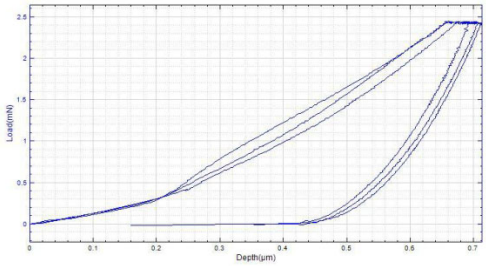
Образец 8



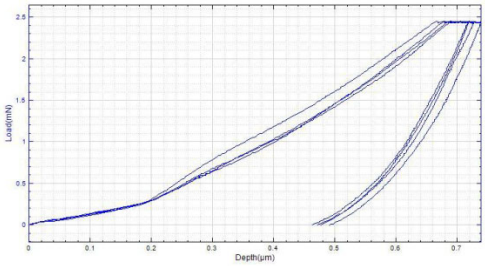
Образец 9



Образец 10



Образец 11



Образец 12

Рисунок 4.57. Характерные изображения диаграмм приложения-снятия нагрузки, полученных в результате испытаний покрытий на подложке из полистирола

Изменение расстояния между точками приводит к небольшому снижению твёрдости получаемых покрытий, так как происходит снижение плотности

упаковки осаждённых структур наравне со снижением значения удельной поверхности.

4.6 Исследование влияния обработки низкотемпературной плазмы атмосферного давления на углеродный электродный материал экспериментального накопителя энергии

Применение нестационарного НЧ-плазмотрона низкотемпературной плазмы не ограничивается осаждением из газовой фазы углеродных и фторуглеродных покрытий. Помимо получения новых материалов, возможна модификация уже существующих перспективных материалов, которые применяются в качестве компонентов элементной базы радиоэлектроники. К такому классу материалов относится углеродный материал Бусофит-УЛ-050, который является электродным компонентом сверхъёмких конденсаторных структур (СКС). Проведение модификации бусофита с целью снижения внутреннего сопротивления и улучшения скорости и качества вакуумной пропитки позволит увеличить удельные характеристики ячеек накопителей энергии.

Обработка низкоэнергетической плазмой атмосферного давления во многом состоит в химическом воздействии продуктов диссоциации газовой смеси, частью которой является атмосферный воздух. По результатам исследования осаждения из газовой фазы углеродных и фторуглеродных покрытий при помощи НЧ-плазмотрона атмосферного давления, было установлена возможность управления процессами рекомбинации ионизированной смеси посредством изменения расстояния плазмотрон-подложка. Таким образом, основным параметром процесса обработки углеродного электродного материала (бусофита) будет расстояние плазмотрон-подложка. Для обеспечения равномерной обработки образцов бусофита (площадью 80х80 мм) был выбран динамический режим работы экспериментальной установки.

Обработка углеродного материала производилась по следующим технологическим параметрам: расстояние плазмотрон-подложка (9 – 18 мм) и скорость перемещения сопла плазмотрона 1 мм/с. Расход плазмообразующего газа аргона составлял 4±0,1 л/мин. В ходе исследования был обработан один электрод с газовой смесью аргон + тетрафторметан ($Ar+CF_4$) для оценки влияния состава смеси на удельные характеристики получаемых ячеек.

Обработанные образцы бусофита (образцы 1 – 6) были пропитаны электролитом $LiCoO_2$+пропиленкарбонат методом вакуумной пропитки при давлении $\sim 5\cdot 10^2 \div 1\cdot 10^3$ Па в течение 30 минут с подогревом ванночки для пропитки до температуры 70°С. При аналогичных условиях были пропитаны образцы 7 и 8 с использованием в качестве электролита коллоидный раствор серебра (Ag).

Таблица 4.7. Параметры обработки и полученные результаты измерения ячеек накопителей энергии

№ п/п	Обработка	Расстояние плазмотрон-подложка, мм	Масса ячейки, г	ESR, Ом	C, Ф
1	С двух сторон	18	21,77	1,65	52,6
2	С двух сторон	15	21,86	0,704	61,4
3	С двух сторон	12	27,99	0,478	95,1
4	С двух сторон	9	24,92	2,611	51,4
5	До и после металлизации	12	25,9	1,267	20,8/78,7
6	Обработка с CF_4 (10%)	12	22,6	1,829	30,9
7	Обработка с пропиткой коллоидным раствором Ag	12	28,64	0,163	62,8
8	Обработка с пропиткой коллоидным раствором Ag	15	26,95	0,486	67
9	Без обработки	-	14,6	1,56	32,7

Использование вакуумной технологии пропитки электролитом электродных материалов в процессе изготовления сверхъёмких конденсаторных структур позволяет провести обезвоживание электролита и откачку излишней влаги из электродного материала, так как присутствие частиц воды негативно сказывается на характеристиках готового изделия. Сборка осуществляется в чистой комнате согласно принципиальной схеме простой СКС ячейки (рис. 4.58) с применением вакуумного упаковщика для минимизации попадания загрязнений в ячейку

накопителя энергии. Тренировка и измерение заряд-разрядных характеристик готовых ячеек производится на лабораторном стенде, описанном в главе 2. Верхний и нижний пороги напряжения зарядки был зафиксирован на 2,5 В и 0,3 В соответственно, ток зарядки 0,3 А. Полученные результаты представлены в таблице 4.7.

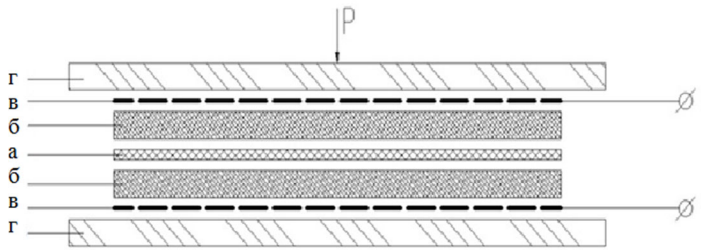


Рисунок 4.58. Принципиальная схема ячейки СКС: а) сепаратор; б) электрод, в) токоотводящий электрод; г) изолирующий корпус

Полученные ячейки обладали повышенной массой за счёт улучшения качества пропитки электролитом (рис. 4.59 и 4.60). Увеличение массы электродного материала составило в среднем 70 – 80%, что говорит о гидрофилизации поверхности и приповерхностного слоя бусофита. Уменьшение расстояния плазмотрон-подложка позволило уменьшить удельное внутреннее сопротивление (ESR), а также увеличить ёмкость получаемых ячеек до 2,5 раз.

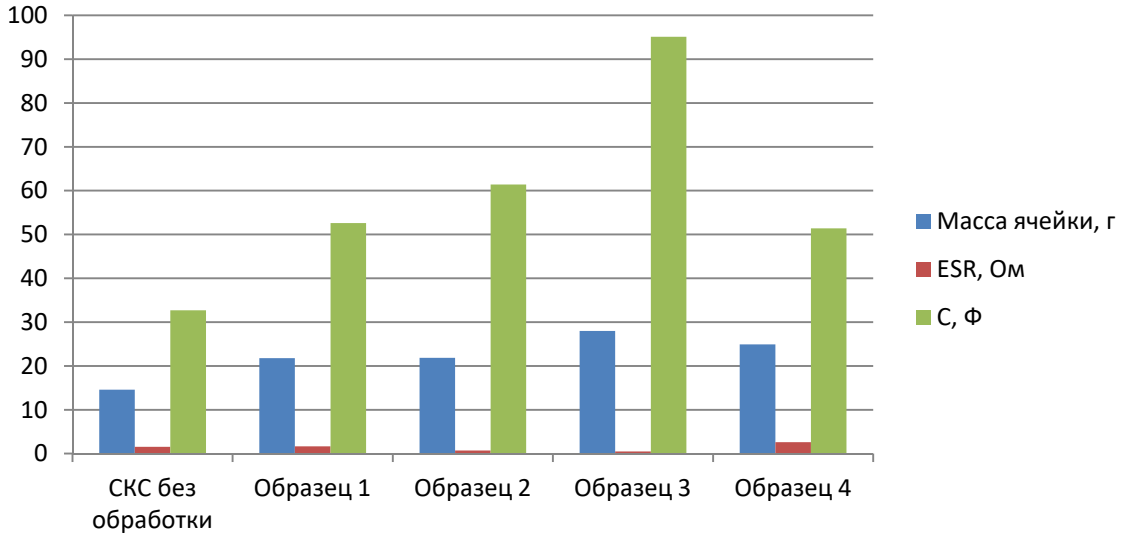


Рисунок 4.59. Гистограмма результатов обработки низкотемпературной плазмой атмосферного давления при разных расстояниях плазмотрон-подложка электродного материала для сверхъёмких конденсаторных структур

Наибольшее влияние на ёмкость ячеек оказало расстояние плазмотрон-подложка 12 мм. По-видимому, это связано с увеличенным энерговкладом в протекающий газовый разряд, позволяющий добиться увеличения энергии бомбардирующих заряженных частиц и получения большего числа химически активных частиц диссоциации воздуха O, OH, NO, NO_2.

Увеличение расстояния плазмотрон-подложка снижает энергию заряженных частиц и увеличивает количество активных частиц, которые рекомбинируют с окружающей атмосферой. Дальнейшее уменьшение расстояния плазмотрон-подложка до 9 мм приводило к снижению ёмкости и увеличению внутреннего сопротивления (ESR), за счёт сокращения объёма в котором происходит взаимодействие плазменного пучка с окружающим атмосферным воздухом.

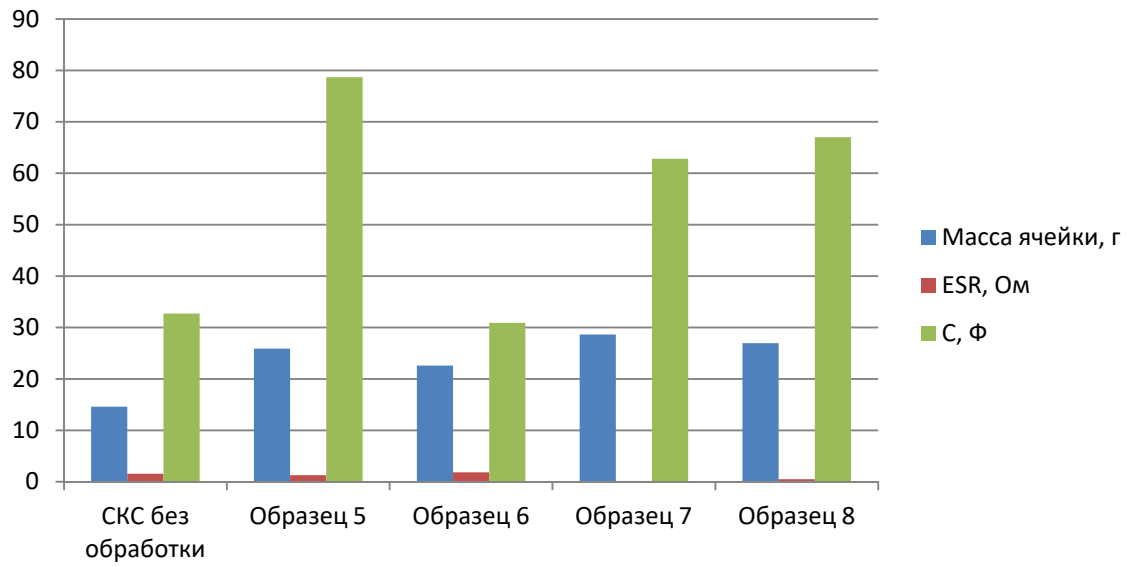


Рисунок 4.60. Гистограмма результатов обработки низкотемпературной плазмой атмосферного давления электродного материала для сверхёмких конденсаторных структур с различными структурными элементами

Был проведён эксперимент по предварительной обработке бусофита перед процессом металлизации методом магнетронного распыления (рис. 4.60). Предполагалось, что предварительная обработка позволит увеличить удельную поверхность углеродного электродного материала с последующей фиксацией за счёт процессов металлизации, однако результаты, полученные без повторной

обработки (гидрофилизации) привели к снижению ёмкостных характеристик по сравнению с необработанным углеродным электродным материалом. Повторная обработка после процесса металлизации методом магнетронного распыления (образец 5) показала значительный прирост ёмкости, однако с повышенным значением ESR. По-видимому, после процесса предварительной обработки перед металлизацией, поверхность нитей бусофита была насыщенна полярными группами C–O и N-O, которые остались на поверхности углеродного материала после нанесения титана.

Процесс обработки низкотемпературной плазмой углеродного материала был рассмотрен с применением CF_4 в газовой смеси (образец 6). Было предположено, что обработка смесью Ar + CF_4 при атмосферном давлении позволит провести развитие поверхности параллельно процессу гидрофилизации. Данное решение не принесло существенных результатов, так как для ионизации газовой смеси требовался повышенный энерговклад, а активные химические группы вступали в реакцию с фтором, что снижало интенсивность обработки и общую эффективность гидрофилизации.

4.7 Выводы к главе 4.

По результатам исследования обработки и осаждения из газовой фазы углеродных и фторуглеродных покрытий, при помощи нестационарного низкоэнергетического НЧ-плазмотрона при атмосферном давлении, можно сделать следующие выводы:

1. Установлено поглощение относительно исходного образца ПЭТФ углеродных и фторуглеродных покрытий в спектральном диапазоне 190 – 600 нм и определена концентрация C–C, C–O, C–N и других типов связей в составе полученных покрытий. Экспериментально установлено влияние расстояния плазмотрон-подложка на процессы рекомбинации ионизированной смеси в результате ограниченного энергетического вклада НЧ-плазмотрона в процесс

газового разряда газового объёма. Показано влияние на получаемый химический состав осаждённого материала диффузии заряженных частиц в атмосферный воздух при перемещении сопла плазмотрона над поверхностью подложки. Проведена оценка влияния различных плазмообразующих газов на поглощение и получаемый химический состав покрытий. Определена ширина запрещённой зоны материала покрытия по методу Тауца, которая изменялась в диапазоне 4,09 – 4,35 эВ и 4,12 – 4,4 эВ для углеродных и фторуглеродных покрытий соответственно в зависимости от режимов нанесения.

2. Определён химический состав осаждаемых углеродных и фторуглеродных покрытий методом РФЭС. Выявлен сложный состав химических связей углерода с кислородом. Незначительное количество связей C–N свидетельствует об отсутствии токсических соединений. Установлена зависимость соотношения концентрации C/F фторуглеродных покрытий от параметров процесса осаждения из газовой фазы НЧ-плазмотроном атмосферного давления.

3. Проведено исследование поверхностной энергии и контактного угла смачивания для обоих типов покрытий. Установлено значительное повышение гидрофобности ПЭТФ при осаждении фторуглеродного покрытия (Θ от 70° 81°) Выявлено влияние обработки низкотемпературной плазмы атмосферного давления на процессы гидрофилизации полимерного материала параллельно процессу осаждения углеродных покрытий из газовой фазы при атмосферном давлении. Установлен характер зависимости и динамики удельной полной поверхностной энергии и её дисперсного и полярного компонентов от параметров работы экспериментальной установки и от типов осаждаемых покрытий. Исследование полной удельной поверхностной энергии и её составляющих, подтвердила концентрацию полярных групп, которая была определена при исследовании спектров поглощения.

4. Исследование рельефа при помощи атомно силового микроскопа выявило развитый рельеф покрытий, полученных в динамическом режиме. Установлена взаимосвязь рельефа с физическими и химическими процессами

осаждения из газовой фазы. Проведена оценка поверхности полученных покрытий и проведён расчёт среднеквадратичного отклонения шероховатости поверхности (S_q). Максимальное значение S_q составило 8 нм для углеродных покрытий и 18 нм для фторуглеродных покрытий при одинаковых параметрах процесса нанесения. Осаждение фторуглеродных покрытий позволяет добиться высокоразвитой поверхности за счёт одновременного протекания 2х конкурирующих процессов: травления и нанесения.

5. Исследование механических характеристик показало изменение нанотвёрдости покрытий, полученных в матричном режиме нанесения, по отношению к исходному образцу на подложках из монокристаллического кремния и полистирола. Поверхностное структурирование фторуглеродных покрытий позволяет добиться 2-хкратного повышения нанотвёрдости по отношению к углеродным образцам, полученных на подложках монокристаллического кремния. Незначительное изменение модуля Юнга и нанотвёрдости углеродных и фторуглеродных покрытий на подложках из полистирола указывают на эффект многократного нанесения.

6. Разработан и исследован процесс модификации углеродного электродного материала Бусофит УЛ-050, с целью увеличения гидрофильности его поверхности и структуры для повышения качества вакуумной пропитки и улучшения удельных характеристик перспективных накопителей энергии. Проведена оценка влияния различного химического состава газовой смеси на гидрофилизацию материала подложки. Проведено испытание влияния развития удельной поверхности углеродного материала на последующую фиксацию результатов методом магнетронного распыления слоя титана. Результатом обработки стало снижение внутреннего сопротивления ячеек накопителей энергии до 2-х раз, при сопоставимом увеличении удельной массы (до 2-х раз) и ёмкости (до 2,9 раз).

Заключение

1. Проведён анализ современных низкоэнергетических методов и установок атмосферного давления для обработки поверхности и осаждения плёнок из газовой фазы различных материалов, в том числе термолабильных полимеров. Показано, что применение НЧ-плазмотрона низкотемпературной плазмы позволяет осуществлять обработку поверхности полимера и осаждения плёнок из газовой с минимизированным воздействием окружающей среды и в то же время, использовать атмосферный воздух в качестве компонента ионизированной газовой смеси.

2. Разработана экспериментальная установка для реализации различных режимов обработки (локального, матричного и динамического). Установка содержит: нестационарный НЧ-плазмотрон атмосферного давления, газовый блок с системой мониторинга и подачи газовой смеси, блок ЧПУ, который обеспечивает прецизионный контроль позиционирования сопла плазмотрона над поверхностью подложки и работу установки с возможностью частичной автоматизаций процесса обработки поверхности и осаждения тонких плёнок из газовой фазы.

3. Исследование процессов осаждения из газовой фазы тонких углеродных и фторуглеродных покрытий на поверхности различных материалов при помощи нестационарного НЧ-плазмотрона атмосферного давления. Показана возможность формирования углеродных и фторуглеродных покрытий низкотемпературной плазмой атмосферного давления; установлены рабочие диапазоны и основные режимы работы экспериментальной установки; рассмотрено применение различных компонентов газовой смеси и их влияние на процессы осаждения из газовой фазы; оценено влияние параметров работы экспериментальной установки на получаемые покрытия; выявлены основные закономерности процессов нанесения и обработкой низкотемпературной плазмой атмосферного давления.

4. Исследованы процессы осаждения из газовой фазы углеродных и фторуглеродных покрытий в различных режимах нанесения. Оценено влияние процессов ионизации и рекомбинации газовой смеси с атмосферным воздухом и

её зависимости от параметров работы экспериментальной установки. Рассмотрено воздействие каждого режима на динамику формирования тонких покрытий.

5. Исследованы оптические и физико-химические свойства углеродсодержащих покрытий, полученных при помощи нестационарного НЧ-плазмотрона низкотемпературной плазмы атмосферного давления:

- исследование спектров поглощения позволило установить влияние параметров формирования углеродных и фторуглеродных покрытий на интенсивность поглощения в УФ – видимом диапазоне. Установлено влияние химического состава газовой смеси на амплитуды пиков, соответствующим конкретным химическим связям. Оценено влияние всех параметров работы экспериментальной установки на химический состав получаемых покрытий. Рассчитана ширина запрещённой зоны по методу Тауца, которая составила в среднем $4{,}09 - 4{,}35$ эВ и $4{,}12 - 4{,}4$ эВ для углеродных и фторуглеродных покрытий соответственно в зависимости от режимов нанесения;
- рассмотрено влияние атмосферного воздуха на интенсивность поглощения относительно исходного образца необработанного ПЭТФ и его зависимости от расстояния плазмотрон-подложка. Установлен просветляющий эффект фторуглеродных плёнок относительно исходного образца ПЭТФ, полученных при помощи нестационарного НЧ-плазмотрона атмосферного давления в динамическом режиме нанесения;
- определён химический состав осаждаемых углеродных и фторуглеродных покрытий методом РФЭС. Выявлен сложный состав химических связей углерода с кислородом. Незначительное количество связей C–N свидетельствует об отсутствии токсичных соединений. Установлена зависимость соотношения концентрации C/F фторуглеродных покрытий от параметров процесса осаждения из газовой фазы НЧ-плазмотроном атмосферного давления. Полученные результаты РФЭС подтвердили зависимости параметров осаждения тонких углеродных и фторуглеродных плёнок из газовой фазы на получаемый их химический состав;

- исследован контактный угол смачивания углеродных и фторуглеродных плёнок и рассчитана удельная полная поверхностная энергия покрытий и определено влияние процесса осаждения из газовой фазы низкотемпературной плазмой на поверхностные свойства полимерных материалов. Установлено значительное повышение гидрофобности ПЭТФ при осаждении фторуглеродного покрытия (Θ от 70° до 81°). Выявлено влияние обработки низкотемпературной плазмой атмосферного давления на процессы гидрофилизации полимерного материала параллельно процессу осаждения углеродных покрытий из газовой фазы при атмосферном давлении. Установлен характер динамики удельной полной поверхностной энергии и её составляющих компонентов от параметров работы экспериментальной установки и от типов осаждаемых покрытий;
- исследование рельефа при помощи атомно силового микроскопа выявило развитый рельеф покрытий, полученных в динамическом режиме. Установлена взаимосвязь рельефа с физическими и химическими процессами осаждения из газовой фазы. Максимальное значение S_q составило 8 нм для углеродных покрытий и 18 нм для фторуглеродных покрытий при одинаковых параметрах процесса нанесения. Осаждение фторуглеродных покрытий позволяет добиться высокоразвитой поверхности за счёт одновременного протекания двух конкурирующих процессов: травления и нанесения;
- исследование механических характеристик показало изменение нанотвёрдости покрытий, полученных в матричном режиме нанесения, по отношению к исходному образцу на подложках из монокристаллического кремния и полистирола. Поверхностное структурирование фторуглеродных покрытий позволяет добиться 2-хкратного повышения нанотвёрдости по по сравнению с углеродными образцами, полученных на подложках монокристаллического кремния. Значения нанотвёрдости (H_{IT}) и модуля упругости Юнга (E_{IT}) достигало 0,512 ГПа ± 0,03 и 6,50 ± 0,36 Гпа соответственно.

6. В ходе исследования влияния обработки низкотемпературной плазмы атмосферного давления углеродного электродного материала (Бусофит УЛ-50) установлено, что процесс обработки позволяет добиться повышения качества вакуумной пропитки без привлечения вакуумных ионно-плазменных методов. Увеличение скорости пропитки, как и увеличение объёма впитанного электролита позволяет снизить внутреннее удельное сопротивление и увеличить ёмкость. Было показано, что низкотемпературная плазма атмосферного давления способствует развитию поверхности, однако не позволяет с такой же эффективностью производить полную модификацию пористого материала внутри его структуры. Результатом обработки стало снижение внутреннего сопротивления ячеек накопителей энергии до 2-х раз, при сопоставимом увеличении удельной массы (до 2-х раз) и ёмкости (до 2,9 раз). Было исследовано влияние химического состава газовой смеси на проводимую обработку углеродного материала.

Разработанный метод обработки поверхности материалов различной природы, в том числе и полимерных, и осаждения из газовой фазы тонких углеродных и фторуглеродных плёнок может быть применён для широкого спектра задач: гидрофилизация поверхности полимерных и углеродных материалов, очистка поверхности изделий оптоэлектроники, получение функциональных покрытий для микроэлектронных компонентов, модификация полимерных материалов для получения новых свойств.

Результаты работы были внедрены в учебно-образовательный процесс подготовки бакалавров и магистров по направлениям 11.03.03 и 11.04.03 «Конструирование и технология электронных средств» в рамках курса «Физико-химические основы нанотехнологии и технологии электронных средств».

Список литературы

1. Borisov, Vasily. (2020). Revolution in electronics and formation of the domestic hightech industry. Science management: theory and practice. 2. 129-149. 10.19181/smtp.2020.2.2.6.

2. Taryudi, I Prasetyo, A W Nugraha and R S Ammar, Health Care Monitoring System Based-on Internet of Things // Journal of Physics: Conference Series 1413 (2019) 012008 IOP Publishing, doi:10.1088/1742-6596/1413/1/012008

3. Виноградова С. В., Васнев В. А. Поликонденсационные процессы и полимеры. : М.: МАИК «Наука/Интерпериодика», 2000, 372 с.

4. Peponi, Laura & Arrieta, Marina & Mujica-Garcia, A. & López, Daniel. (2017). Smart Polymers. 10.1016/B978-0-323-44353-1.00006-3.

5. Zainal Arif, Husaini, Nurdin Ali, Sri Mulyati, Study on Mechanical Properties of Composite Polymeric Foams Reinforced by Bagasse Fibers // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 536 (2019) 012023, IOP Publishing. doi:10.1088/1757-899X/536/1/012023

6. Бэйдер Э.Я., Донской А.А., Железина Г.Ф., Кондрашов Э.К., Сытый Ю.В., Сурнин Е.Г. Опыт применения авиационных материалов в авиационной технике //Российский химический журнал. 2008. Т. LII.№3. С.30-44.

7. Бойцов Б.В., Ендогур А.И., Пугачев Ю.Н., Ефимов В.В., Гавва Л.М. Интеграция бортовых гидросистем в силовые конструкции самолетов из композиционных материалов // Качество и жизнь, Н 4 (20), 2018, С 388-396.

8. Jana, Sougata & Sen, Suma & Sen, Kalyan. Introduction to Novel Therapeutic Carriers. . (2017). 10.1007/978-981-10-3647-7_1.

9. Blom, Paul. (2020). Polymer Electronics: To Be or Not to Be?. Advanced Materials Technologies. 2000144. 10.1002/admt.202000144.

10. Khalifeh, Sulaiman. (2020). ELECTRONICS FOR POLYMER ENGINEERS. 10.1016/B978-1-927885-67-3.50007-

11. Kaur, Gagan & Adhikari, Raju & Cass, Peter & Bown, Mark & Gunatillake, Thilak. (2015). Electrically conductive polymers and composites for biomedical applications. RSC Adv.. 5. 10.1039/C5RA01851J.

12. Otero, T.F. and Sansieña, J.M. (1998), Soft and Wet Conducting Polymers for Artificial Muscles. Adv. Mater., 10: 491-494. doi:10.1002/(SICI)1521-4095(199804)10:6<491::AID-ADMA491>3.0.CO;2-Q

13. R.A. Green, J.A. Goding, Biosynthetic conductive polymer composites for tissue-engineering biomedical devices // In Woodhead Publishing Series in Biomaterials, Biosynthetic Polymers for Medical Applications,Woodhead Publishing, 2016, P 277-298, ISBN 9781782421054, https://doi.org/10.1016/B978-1-78242-105-4.00011-0.

14. A. A. Golovlev, V. B. Koltsov, E. A. Sevryukova, N. S. Brinko and D. V. Novikov, "Ecological and Economic Problems of Recycling Polyethylene Packaging Materials," 2019 IEEE Conference of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering (EIConRus), Saint Petersburg and Moscow, Russia, 2019, pp. 2261-2263.doi: 10.1109/EIConRus.2019.8657030

15. Drnovska H, Lapcik L, Bursikova V, Zemek J, Barros-Timmons AM. Surface properties of polyethylene after low-temperature plasma treatment. Colloid Polym Sci. 2003; 281(11):1025-33.

16. 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-

17. М.С. Зибров, А.А. Писарев, Г.В. Ходаченко, Д.В. Мозгрин «Создание тонких защитных углеродных покрытий на алюминии» // Успехи прикладной физики, 2013, т. 1, № , с.167 – 172

18. Наноструктурные ионно-плазменные защитные и упрочняющие покрытия для лопаток газотурбинных двигателей / Е.Н. Каблов, С.А. Мубояджян, А.Н. Луценко // Ж. «Вопросы материаловедения». 2008. № 2. 175-187 с.

19. Панфилов Ю.В., Новые разделы в классификации методов нанесения тонких пленок в вакууме // Справочник. Инженерный журнал с приложением, (Москва), Н 5 (230), 2016 С 6-15.

20. Рогачев А.А., Размерный структурный эффект в тонких слоях полиэтилена, осажденных из активной газовой фазы // Полимерные материалы и технологии, Т 5, Н 1, 2019, С 33-42.

21. Ярмоленко М.А., Рогачев А.А., Лучников П.А., Рогачев А.В., Джанг Сянь Хун, Микро- и нанокомпозиционные полимерные покрытия, осаждаемые из активной газовой фазы, Издательство "Радиотехника", Москва, 2016, С 424

22. 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.

23. 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.

24. Jana Kredl, Juergen F. Kolb, Uta Schnabel, Martin Polak, Klaus-DieterWeltmann, Deposition of Antimicrobial Copper-Rich Coatings on Polymers by Atmospheric Pressure Jet Plasmas // Materials 2016, 9, 274; doi:10.3390/ma9040274.

25. Amsarani Ramamoorthy, Joseph Mohan, Greg Byrne, Neal Murphy, Alojz lvankovic and Denis P. Dowling, Achieving Enhanced Fracture Toughness of Adhesively Bonded Cured Composite Joint Systems Using Atmospheric Pressure Plasma Treatments // Atmospheric Pressure Plasma Treatment of Polymers. 2013, p. 383 – 395

26. 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.

27. С.В. Брюзгин, М.М. Васильев, Петров О.Ф., Диагностика низкотемпературной плазмы атмосферного давления в различных сферах промышленности и медицины // Проблемы современной физики-2016, с 79 – 80

28. Thoralf Bernhardt, Marie Luise Semmler, Mirijam Schäfer, Sander Bekeschus, Steffen Emmert and Lars Boeckmann, Plasma Medicine: Applications of Cold Atmospheric Pressure Plasma in Dermatology // Oxidative Medicine and Cellular Longevity, Volume 2019, Article ID 3873928, p 1 – 4

29. Василец В.Н., Пономарев А.Н., Плазмохимия: полимеры, биология, медицина // История науки и техники, 3, 2019, с 51 – 62

30. Гильман А.Б, Демина Т.С., Тимашев П.С., Плазмохимическое модифицирование поверхности для регулирования биосовместимости полимерных материалов. Методы и установки // Перспективные материалы, 1, 2019 с. 5 – 19

31. Abou Rich S, Dufour T, Leroy P, Reniers F, Nittler L, Pireaux JJ. LDPE Surface Modifications Induced by Atmospheric Plasma Torches with Linear and Showerhead Configurations. Plasma Process Polym. 2015; 12(8):771-85.

32. Jorda-Vilaplana A, Sanchez-Nacher L, Fombuena V, Garcia-Garcia D, Carbonell-Verdu A. Improvement of mechanical properties of polylactic acid adhesion joints with bio-based adhesives by using air atmospheric plasma treatment. J Appl Polym Sci. 2015; 132(32):1-9.

33. Heise M., Neff W., Franken O., et al. Sterilization of polymer foils with dielectric barrier discharges at atmospheric pressure // Plasmas Polym. – 2004. – V. 9., N 1. – P. 23-33.

34. V. M. Elinson, P. A. Shchur, D. V. Kirillov, A. N. Lyamin, O. A. Silnitskaya, 2018, Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques, Vol. 12, No. 2, 357–360, DOI: 10.1134/S1027451018020246

35. И.П. Суздалев // Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов // М.: КомКнига, 2007, 592 с.

36. В. И. Севастьянов, В. Н. Василец, Плазмохимическое модифицирование фторуглеродных полимеров для создания новых гемосовместимых материалов, , Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), т. LII, № 3, 72 – 80

37. Daniel E. Heath and Stuart L. Cooper, Polymers: Basic Principles // Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine, Edition: 3rd, Publisher: Elsevier, Editors: BD Ratner, AS Hoffman, FJ Schoen, JE Lemons, pp.64-79, DOI: 10.1016/B978-0-08-087780-8.00008-5

38. Naoto Ohtake, Tomio Uchi, Toshiyuki Yasuhara, and Mai Takashima, Characteristics of Diamond-Like Carbon Films Deposited on Polymer Dental Materials // Japanese Journal of Applied Physics 51 (2012) 090128

39. Е.В. Зиновьев, В.Н. Цыган, М.С. Асадулаев, Возможности применения низкотемпературной воздушной плазмы дугового разряда атмосферного давления для лечения ожоговых ран // Вестник российской военно-медицинской академии 2 (62) – 2018, с 171 – 176.

40. 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, conference 1 doi :10.1088/1742-6596/1121/1/012012

41. 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, conference 1doi : 10.1088/1742-6596/1281/1/012012

42. Hiroki Nagasawa, Jing Xu, Masakoto Kanezashi, Toshinori Tsuru, Atmospheric-pressure plasma-enhanced chemical vapor deposition of UV-shielding TiO2 coatings on transparent plastics // Materials Letters 228 (2018) 479–481

43. Daniel E. Heath and Stuart L. Cooper, Polymers: Basic Principles // Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine, Edition: 3rd, Publisher: Elsevier, Editors: BD Ratner, AS Hoffman, FJ Schoen, JE Lemons, pp.64-79, DOI: 10.1016/B978-0-08-087780-8.00008-5

44. Drnovska H, Lapcik L, Bursikova V, Zemek J, Barros-Timmons AM. Surface properties of polyethylene after low-temperature plasma treatment. Colloid Polym Sci. 2003; 281(11):1025-33.

45. Walter Marconi and Antonella Piozzi, Structure and Properties of Polymeric Materials, Integrated Biomaterials Science, edited by R. Barbucci. Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 2002, p 25 – 68

46. Химическая энциклопедия /Ред. кол.: И. Л. Кнунянц (гл. ред.) и др. // М.: Советская энциклопедия, 1988. Т.1. 623 с.

47. Luc Avérous and Eric Pollet, Biodegradable Polymers, Environmental Silicate Nano-Biocomposites, 2012, pp 13-39

48. György Inzelt, Conducting Polymers. A New Era in Electrochemistry, Springer, Berlin, Heidelberg, Online ISBN 978-3-540-75930-0, https://doi.org/10.1007/978-3-540-75930-0

49. Srilalitha , Jayaveera & Madhvendhra. The Effect of Dopant, Temperature, and Band Gap on Conductivity of Conducting Polymers. International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology Vol. 2, Issue 7, 2013

50. Щука А. А. Наноэлектроника: Учеб. пос. / Ред. А. С. Сигова. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. 342 с.

51. W. Putzbach, N. Ronkainen, Prog. Sensors, 2013, 13, 4811-4840.

52. C. Song, Z. Zhong, Z. Hu, J. Wang, L. Wang, L. Ying, J. Wang and Y. Cao, Org. Electron., 2016, 28, 252-256.

53. S. Wei, E. K. Wujcik, Y. Lu, G. Yu, C. Zhan and L. Wang, J. Mater. Chem. C, 2017, DOI: 10.1039/C6TC04269D.

54. S. Hameed, P. Predeep and M. R. Baiju, Rev. Adv. Mater. Sci., 2010, 26, 30-42.

55. Huang, B. Peng, W. Wang, H. Ji, L. Li, K. Xi, W. Lai, X. Zhang and X. Jia, Adv. Func. Mater., 2016, 26, 1646-1655.

56. R. Sharma, F. Alam, A. K. Sharma, V. Dutta and S. K. Dhawan, J. Mater. Chem. A, 2015, 3, 22227-22238.

57. M. K. Chuang and F. C. Chen, ACS Appl Mater Interfaces, 2015, 7, 7397-7405.

58. Gagan Kaur, Raju Adhikari, Peter Cass, Mark Bown and Pathiraja Gunatillake Electrically conductive polymers and composites for biomedical applications. RSC Adv.,2015, 5,37553. DOI: 10.1039/c5ra01851j

59. Saeed Doagou-Rad, Aminul Islam, Steffen Antusch, Judith Jung, Alexander Klein, Klaus Plewa, Volker Piotter, Investigation of conductive hybrid polymer composites reinforced with copper micro fibers and carbon nanotubes produced by injection molding,Materials Today Communications,Volume 20,2019,100566,ISSN 2352-4928, https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2019.100566.

60. Yern Chee Ching, TMS Udenni Gunathilake, Kuan Yong Ching, Cheng Hock Chuah, Viorel Sandu, Ramesh Singh, Nai-Shang Liou, Effects of high temperature and ultraviolet radiation on polymer composites, Durability and Life Prediction in Biocomposites, Fibre-Reinforced Composites and Hybrid Composites, 2019, pp.407-426 https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102290-0.00018-0

61. John A. Glaser, Biological Degradation of Polymers in the Environment, 10.5772/intechopen.85124, DOI: http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.85124

62. Singh B, Sharma N. Mechanistic implications of plastic degradation. Polymer Degradation and Stability. 2008;93(3):561-584. DOI: 10.1016/j. polymdegradstab. 2007.11.008

63. E.F. Castro Vidaurre, C.A. Achete, F. Gallo, D. Garcia, R. Simão, A.C. Habert, Surface Modification of Polymeric Materials by Plasma Treatment, Materials Research, Vol. 5, No. 1, 37-41, 2002.

64. Яблоков М.Ю., Кечекьян А.С., Баженов С.Л., Гильман А.Б., Пискарев М.С., Кузнецов А.А. Адгезионные свойства пленок политетрафторэтилена, модифицированных в плазме // Химия высоких энергий. 2009. Т.43. № 6. 569–572 с.

65. Пискарев М.С. Модифицирование поверхности пленок полифторолефинов в тлеющем разряде постоянного тока //Ж. Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения. 2010. Т.10. №1-2. 274-279 с.

66. 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

67. 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, conference 1doi : 10.1088/1742-6596/1281/1/012012

68. Hiroki Nagasawa, Jing Xu, Masakoto Kanezashi, Toshinori Tsuru, Atmospheric-pressure plasma-enhanced chemical vapor deposition of UV-shielding TiO2 coatings on transparent plastics // Materials Letters 228 (2018) 479–481

69. K.L. Mittal, A. Pizzi, Adhesion Promotion Techniques: Technological Applications, CRC Press, 2019, 416 Pages, ISBN 9780367399962

70. H.V.Jansen, J.G.E.Gardeniers, J.Elders., A.C.Tilmans, M.Elwenspoek, Applications of fluorocarbon polymers in micromechanics and micromachining // Sensors and Actuators A: PhysicalVolume 41, Issues 1–3, 1 April 1994, Pages 136-140

71. Anand J. Bariya, Hongqing Shan, Curtis W. Frank, Sidney A Self, James P. McVittie, The etching of CHF3 plasma polymer in fluorine containing discharges // Journal of Vacuum Science & Technology B 9, 1 (1991); doi: 10.1116/1.585784

72. Уразаев В.Г. Влагозащита печатных узлов. М.: Техносфера, 2006. 344 с.

73. Marcel Simor, Yves Creyghton, «Treatment of polymer surfaces with Surface Dielectric Barrier Discharge» // Michael Thomas and K.L. Mittal, Atmospheric Pressure Plasma Treatment of Polymers, p. 13 – 14.

74. Жданов Л. С., Жданов Г. «Электрический разряд в газе при атмосферном давлении» Л. Физика для средних специальных учебных заведений. Учебник.—4-е изд., испр.—М.: Наука, 1984, с 202 – 204

75. Conrads H, Schmidt M. Plasma generation and plasma sources. Plasma Sources Sci Technol. 2000; 9(4):441-54.

76. Sun J, Qiu YP. The Effects of Gas Composition on the Atmospheric Pressure Plasma Jet Modification of Polyethylene Films. Plasma Sci Technol. 2015; 17(5):402-8.

77. Sergei E. Alexandrov and Michael L. Hitchman, Chemical Vapor Deposition Enhanced by Atmospheric Pressure Non-Thermal Non-Equilibrium Plasmas // Chem. Vap. Deposition 2005, 11, 457-468 DOI: 10.1002/cvde.20050

78. В.В. Осипов, В.В. Лисенков, Формирование самостоятельного объемного газового разряда // Журнал технической физики, 2000, т 70, в. 10, с 27 – 33.

79. В.В. Андреев, А.А. Балмашов, Ю.А. Лебедев, А.И. Морозов, А.А. Сковорода, «Типы газовых разрядов» // Физика газового разряда и её современные приложения, М 2008, с 45 – 65.

80. Гамаюнов Ю.Г, Изучение газового разряда // Практикум по физической электронике, с 1 – 9

81. Аверин В.А., Гольдин Л.Л., Лейман В.Г., Теврюков А.А. Газоразрядная плазма: Учебное пособие. М.: МФТИ, 1987.

82. Райзер Ю.П. Физика газового разряда: Учебное пособие. М.: Наука, 1987.

83. A von Keudell and V Schulz-von der Gathen, Foundations of low-temperature plasma physics – an introduction // Plas a Sources Sci. Technol. 26 (2017) 113001 (16pp) https://doi.org/10.1088/1361-6595/aa8d4c

84. X. Lu and M. Laroussi, J. Phys. D: Appl. Phys. 39, 1127 (2006).

85. M. Laroussi, X. Lu, V. Kolobov, and R. Arslanbekov, J. Appl. Phys. 96, 3028 (2004).

86. M. Laroussi and A. Fridman, Plasma Processes Polym. 5, 501 (2008).

87. F. Massines, A. Rabehi, P. Decomps, R. B. Gadri, P. Segur, and C. Mayoux, J. Appl. Phys. 82, 2950 (1998).

88. Gaunt L.F., Beggs C.B., Georghiou G.E. Bactericidal action of the reactive species produced by gas-discharge nonthermal plasma at atmospheric pressure: a review // IEEE Trans. Plasma Sci. – 2006. - V. 34., N 4. – P. 1257-1269.

89. N. Gherardi, G. Gouda, E. Gat, A. Ricard, and F. Massines, Plasma, Sources Sci. Technol. 9, 340 (2000).

90. A Kaminska, J Hoffman, D Vacher, M Dudeck and Z Szymanski, Electrical and plasma flow characteristics of a segmented plasmatron operating with mixture of gases // Plasma Sources Sci. Technol. 24 (2015) 055007 (13pp), doi:10.1088/0963-0252/24/5/055007

91. A Risacher, S Larigaldie, G Bobillot, J-P Marcellin and L Picard, Active stabilization of low-current arc discharges in atmospheric-pressure air // Plasma Sources Sci. Technol. 16 (2007) 200–209 doi:10.1088/0963-0252/16/1/025

92. Nemchinsky V A and Severance W S 2006 What we know and what we do not know about plasma arc cutting J. Phys. D: Appl. Phys. 39 R423

93. Heberlein J and Murphy A B 2008 Thermal plasma waste treatment J. Phys. D: Appl. Phys. 41 053001

94. Smith M F, Hall A C, Fleetwood J D and Meyer P 2011 Very low pressure plasma spray – a review of an emerging technology in the thermal spray community Coatings, 1, 117–132

95. Shenqiang Zhao, Ruoyu Hong, Zhi Luo, Haifeng Lu, and Biao Yan, Carbon Nanostructures Production by AC Arc Discharge Plasma Process at Atmospheric Pressure // Hindawi Publishing Corporation, Journal of Nanomaterials, Volume 2011, Article ID 346206, 6 pages doi:10.1155/2011/346206.

96. Evgenii Zinovev, Vasilii Tsygan, Marat Asadulaev, Oleg Borisov, Ivan Lopatin, Sergey Lukianov, Possibilities of Application of Low-Temperature Air Pressure in the Treatment of Burn Wounds // Plasma Medicine, 8(3):217–223 (2018) DOI:10.1615/PlasmaMed.2018028250

97. Сивухин Д.В. Общий курс физики Т. 3: Электричество: учебное пособие: М. Физматлит: Изд-во МФТИ, 2003. — 654 с

98. M Nur, N Bonifaci, A Denat and V M Atrazhev, Mobility of non thermal electrons and ions in very high density and purified nitrogen corona discharge // IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series 1170 (2019) 012021 doi:10.1088/1742-6596/1170/1/012021

99. Jun-ichi ida, tatsushi matsuyama and Hideo Yamamoto, Surface corona discharge-induced plasma chemical process–chemical vapor deposition (SPCP-CVD) as a novel method for surface modification of ceramic membranes, Advanced Powder Technol., Vol. 11, No. 3, pp. 343–351 (2000)

100. Bussiahn R., Branderburg R., Gerling T., et al. The hairline plasma: an intermittent negative dc-corona discharge at atmospheric pressure for plasma medical applications // Appl. Phys. Lett. – 2010. – V. 96., N 14. – P. 143701.

101. Sleptsov V.V., Baranov A.M., Berdnik V.I., Shvedov A.V., A High-Voltage Pulse Device For Sterilization And Disinfection Of Products At Atmospheric Presssure, «Instruments And Experimental Techniques», T.53, №3, 2015, M.: Pleiades Publishing, Ltd. C. 445, DOI: 10.1134/S0020441215030288

102. M. Keidar, A. Shashurin, O. Volotskova, M. A. Stepp, P. Srinivasan, A. Sandler, and B. Trink, Phys. Plasmas 20, 057101 (2013).

103. Mounir Laroussi, Soheila Mohades, and Nazir Barekzi, Killing adherent and nonadherent cancer cells with the plasma pencil // Biointerphases, Vol. 10, No. 2, June 2015, doi: 10.1116/1.4905666

104. Weltmann K.-D., Branderburg R., von Woedtke T., et al. Antimicrobal treatment of heat sensitive products by miniaturized atmospheric plasma jets (APPJs) // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2008. – V. 41., N 19. – P. 194008

105. A. Lazea-Stoyanova, V. Marascu, S. Vizireanu, G. Dinescu, Production of metallic particles at atmospheric pressure by a radiofrequency plasma jet // 31st ICPIG, July 14-19, 2013, Spain, 13 – 15.

106. P. Rehn, A. Wolkenhauer, M. Bente, S. Fo¨rster, W. Vio, Wood surface modification in dielectric barrier discharges at atmospheric pressure // Surface and Coatings Technology 174 –175 (2003) 515–518

107. Amsarani Ramamoorthy, Joseph Mohan, Greg Byrne, Neal Murphy, Alojz lvankovic 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, (383-396) 2013 © Scrivener Publishing LLC

108. E. M. El-Khatib, W. M. Raslan, A.A. El-Halwagy and S. Galab, Effect of Low Temperature Plasma Treatment on the Properties of Wool/Polyester Blend // RJTA Vol. 17 No. 1 2013, p. 124 – 132. DOI: 10.1108/RJTA-17-01-2013-

109. 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

110. E. M. El-Khatib, W. M. Raslan, A.A. El-Halwagy and S. Galab, Effect of Low Temperature Plasma Treatment on the Properties of Wool/Polyester Blend // RJTA Vol. 17 No. 1 2013, p. 124 – 132. DOI: 10.1108/RJTA-17-01-2013-

111. 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

112. 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.

113. Е.В. Зиновьев, В.Н. Цыган, М.С. Асадулаев, Возможности применения низкотемпературной воздушной плазмы дугового разряда атмосферного давления для лечения ожоговых ран // Вестник российской военно-медицинской академии 2 (62) – 2018, с 171 – 176.

114. Clotilde Hoffmann, Carlos Berganza and John Zhang, Cold Atmospheric Plasma: methods of production and application in dentistry and oncology // Hoffmann et al. Medical Gas Research 2013, 3:21 http://www.medicalgasresearch.com/content/3/1/21

115. Sung Kil K, Myeong Yeol C, Il Gyo K, Kim PY, Yoonsun K, Gon Jun K, Mohamed A-AH, Collins GJ, Jae Koo L: Reactive hydroxyl radical-driven oral bacterial inactivation by radio frequency atmospheric plasma. Appl. Phys. Lett 2011, 98(14):143702–143702–3.

116. Fridman G, Brooks AD, Balasubramanian M, Fridman A, Gutsol A, Vasilets VN, Ayan H, Friedman G: Comparison of direct and indirect effects of nonthermal atmospheric-pressure plasma on bacteria. Plasma Processes Polym 2007, 4:370–375.

117. Cooper M, Fridman G, Fridman A, Joshi SG: Biological responses of Bacillus stratosphericus to floating electrode-dielectric barrier discharge plasma treatment. J Appl Microbiol 2010, 109:2039–2048.

118. Kieft IE, Laan EPvd, Stoffels E: Electrical and optical characterization of the plasma needle. New J Phys 2004, 6:149.

119. Laroussi M, Lu X: Room temperature atmospheric pressure plasma plume for biomedical applications. Appl Phys Lett 2005, 87:113902.

120. Mahasneh A, Darby M, Tolle SL, Hynes W, Laroussi M, Karakas E: Inactivation of Porphyromonas gingivalis by low-temperature atmospheric pressure plasma. Plasma Med 2011, 1(3–4):191–204.

121. Puligundla Pradeep and Mok Chulkyoon, Non-thermal plasmas (NTPs) for inactivation of viruses in abiotic environment // Res. J. Biotech, Vol. 11 (6) June (2016)

122. A. Rudolph, M. Teske, S. Illner, et al. Surface modification of biodegradable polymers towards better biocompatibility and lower thrombogenicity // PLoS ONE – 2015. – V. 10. - e0142075. doi:10.1371/journal.pone.0142075

123. Y. Bu, J. Ma, J. Bei, S. Wang Surface modification of aliphatic polyester to enhance biocompatibility // Frontiers in Bioengineering and Biotechnology – 2019. – V. 7. – P. 98

124. 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.

125. 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, conference 1 doi :10.1088/1742-6596/1121/1/012012

126. Hiroki Nagasawa, Jing Xu, Masakoto Kanezashi, Toshinori Tsuru, Atmospheric-pressure plasma-enhanced chemical vapor deposition of UV-shielding TiO2 coatings on transparent plastics // Materials Letters 228 (2018) 479–481

127. И.П. Суздалев. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов // М.: КомКнига, 2006, 592 с.

128. N.V. Novikov, A.G. Gontar, S.I. Khandozhko, A.M. Kutsay, V.N. Tkach, V.Yu. Gorokhov, G.M. Belitsky, A.V. Vasin Protective diamond-like coatings for optical materials and electronic devices Diamond and Related Materials, vol.9, No.3-6, pp.792-795 (2000)

129. Shinji Yasui, Kazuya Tada, and Tetsuya Takuwa, Formation of diamond-like carbon thin films using barrier-type surface discharge plasma under atmospheric pressure, Japanese Journal of Applied Physics 55, 01AA20 (2016), http://doi.org/10.7567/JJAP.55.01AA20

130. Klaus Bewilogua, Dieter Hofmann, History of diamond-like carbon films – From first experiments to worldwide applications // Surface and Coatings Technology, Volume 242, 15 March 2014, Pages 214-225. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.01.031

131. James J. Licari, Coating Materials for Electronic Applications. Polymers, Processing, Reliability, Testing. Imprint: William Andrew, 2003, P.545. ISBN: 9780815514923.

132. H.V.Jansen, J.G.E.Gardeniers, J.Elders., A.C.Tilmans, M.Elwenspoek, Applications of fluorocarbon polymers in micromechanics and micromachining // Sensors and Actuators A: PhysicalVolume 41, Issues 1–3, 1 April 1994, Pages 136-140

133. M. J. Tutor, D. W. Sherrer, Plasma-enhanced CVD of fluorocarbon thin films via CF3H/H-2 chemistries // Chemical Vapor Deposition 6(1):13-16, 2000, Chemical Vapor Deposition 6(1):13-16. 10.1002/(SICI)1521-3862(200002)6:13.0.CO;2-2

134. J. Hubert, J. Mertens, T. Dufour, N. Vandencasteele, F. Reniers, P. Viville, R. Lazzaroni, M. Raes, H. Terryn, Synthesis and texturization processes of (super)-hydrophobic fluorinated surfaces by atmospheric plasma, Journal of Materials Research, 2015, Vol. 30, Issue 21, 3177-3191. http://dx.doi.org/10.1557/jmr.2015.279

135. Лямин А.Н., Шведов А.В., Елинсон В.М., Дворяк С.В. Сравнительный анализ углеродных и фторуглеродных покрытий, полученных при помощи низкочастотного

плазмотрона при атмосферном давлении // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, Российская академия наук (Москва), 7, 2019, С. 63-68

136. Лямин А.Н., Шведов А.В., Елинсон В.М. Исследование углеродных и фторуглеродных покрытий, полученных с помощью плазматрона атмосферного давления // Материалы XXII Международная научно-техническая конференция «Высокие технологии в промышленности России. Материалы и устройства функциональной электроники и микрофотоники», 2016, С. 192 – 19

137. ЗАО «ЭМИС», Пластиковые ротаметры ЭМИС-МЕТА 211 / 211-Р. Руководство по эксплуатации

138. Shvedov A.V Elinson V.M., Shchur P.A., Kirillov D.V. Optical and mechanical properties of fluorocarbon coatings formed in a matrix mode of deposition using an atmospheric pressure plasmatron // Journal of Physics: Conference Series 1313(1),012050, doi: 10.1088/1742-6596/1313/1/012050.

139. Mayer, J.; Urban, S.; Habrylo, S.; Holderna, K.; Natkaniec, I.; Würflinger, A.; Zajac, W. (1991). "Neutron Scattering Studies of C6H12 and C6D12 Cyclohexane under High Pressure". Physica Status Solidi B. 166 (2): 381. Bibcode:1991PSSBR.166..381M. doi:10.1002/pssb.2221660207.

140. А.А Кучин, М.А. Кондратьева. Методические указания Микроинтерферометра МИИ-11, Оптико-механическое объединение им. В.И. Ленина. Научно-исследовательский институт метрологии им. Д.Ю. Менделеева.

141. С. Ю. Вязьмин, Д. С. Рябухин, А. В. Васильев. Электронная спектроскопия органических соединений: Учебное пособие. СПб.: СПбГЛТА, 2011, 43 с.

142. Никитин В. А. Спектрофотометр // Физическая энциклопедия / Гл. ред. А. М. Прохоров. М.: Большая Российская энциклопедия, 1994. Т. 4. С. 626. – 704 с

143. Панков Ж. «Оптические процессы в полупроводниках»; М., Мир, 1973 год – стр. 44-63.

144. Богданова Ю.Г., Должикова В.Д. Метод смачивания в физико-химических исследованиях поверхностных свойств твердых тел // В сб. статей XV всерос. конф. “Структура и динамика молекулярных систем”. 2008. Т.1. 7-16 с.

145. Jan Kloubek. Development Of Methods For Surface Free Energy Determination Using Contact Angles Of Liquids On Solids // Advances in Colloid and Interface Science, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, 38 (1992) 99-142

146. Мазалов Л.Н. Рентгеноэлектронная спектроскопия и ее применение в химии // Соросовский образовательный журнал, т.6, №4, 2000. с. 37-44.

147. Мощенок В.И., Дощечкина И.В., Лалазарова Н.А., Демченко С.В. Новая методика оценки нанотвердости материалов. Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015;81(5):48-52.

148. Sudip Ray, Ralph P. Cooney, Chapter 9 - Thermal Degradation of Polymer and Polymer Composites, Editor(s): Myer Kutz, Handbook of Environmental Degradation of Materials (Third

Edition), William Andrew Publishing,2018, Pages 185-206, https://doi.org/10.1016/B978-0-323-52472-8.00009-5

149. Б.В. Постников, В.И. Яковлев. Скорость лавинной ионизации и механизмы энергетического обмена в плазме аргона за фронтом ударной волны // Письма в ЖТФ, 2002, том 28, вып. 17, с 82 – 89.

150. Kaufman, Myron J.; Trowbridge, C. G. "The Ionization Energy of Helium ." J. Chem. Educ. 1999 76-88.

151. Шведов. А.В., Слепцов В.В., Елинсон В.М. Команов А.П. Модифицирование электродного материала накопителей энергии ионно-плазменным методом атмосферного давления // Материалы XV международной научно-технической конференции «Вакуумная техника, материалы и технология», М.: Новелла. 2020, С. 169 – 174

152. Соколов В.И. и др. Полимерная интегральная оптика на основе новых галогенизированных акрилатов // X Всерос. конф. «Химия фтора». 2015. 148-151 с.

153. Спектральные методы анализа. Практическое руководство: Учебное пособие / Под ред. В. Ф. Селеменева и В. Н. Семенова. — СПб.: Издательство «Лань», 2014. — 416 с.

154. C. D. Wagner, A. V. Naumkin, A. Kraut-Vass, J. W. Allison, C. J.Powell, J. R. Rumble, Jr., NIST X-Ray Photoelectron Spec-troscopy Database, Version 3.5 (National Institute of Stan-dards and Technology, Gaithersburg, 2003); http://srdata.nist.gov/xps/

155. Степанов Н.Ф., Пупышев В.И. Квантовая механика молекул и квантовая химия Учебное пособие, - М, изд-во МГУ, 1991. - 384 с.

156. Будагов Ю.А., Мерзон Г.И Ионизационные измерения в физике высоких энергий – М.: Энергоатомиздат, 1988. - 223

157. 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

158. Сильницкая О.А. Исследование и разработка многофункциональных наноструктурированных барьерных слоев на основе фторуглеродных пленок. Дис. канд. техн. наук: 05.27.06 / Сильницкая Ольга Андреевна; ФБГОУ ВО «МАИ (НИУ)» - М., 2017. - 156 с

159. Ю.Г. Богданова, В.Д. Должникова, Г.П. Белов, О.Н. Голодков. Прогнозирование биосовместимости полиолефинкетонов на основании энергетических характеристик их поверхностей // Вестник московского университета, сер. 2, Химия, 2008, т.49, №5, с 319 – 320.

160. P. Fabbri, M. Messori. 5 - Surface Modification of Polymers: Chemical, Physical, and Biological Routes, Modification of Polymer Properties, William Andrew Publishing, 2017, Pages 109-130, ISBN 9780323443531, https://doi.org/10.1016/B978-0-323-44353-1.00005-1.

161. Claire O'Connell, Richard Sherlock, Michael D. Ball, Balazs Aszalós-Kiss, Una Prendergast, Thomas J. Glynn. Investigation of the hydrophobic recovery of various polymeric biomaterials after

172nm UV treatment using contact angle, surface free energy and XPS measurements // Applied Surface Science, Volume 255, Issue 8, 2009, Pages 4405-4413, ISSN 0169-4332, https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.11.034.

162. А.Н. Лямин, А.В. Шведов, В.М. Елинсон. Исследование состава и механических характеристик углеродных и фторуглеродных покрытий, сформированных ионно-плазменными методами при атмосферном давлении // Материалы XII международной научно-технической конференции «Вакуумная техника, материалы и технология», М.: Новелла. 2017, С. 266 – 270

163. 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 Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series 1281 (2019) 012012 IOP Publishing doi:10.1088/1742-6596/1281/1/012012

164. Лямин А.Н. Разработка и исследование наноструктурированных поверхностей полимеров для электроники и медицины: Дис. канд. техн. наук: 05.27.06 /Лямин Андрей Николаевич; ГОУ ВПО «МАТИ» - М., 2011. - 157 с

165. Гоголинский К.В. Средства и методы контроля геометрических параметров и механических свойств твердых тел с микро- и нанометровым пространственным разрешением: Дис. докт. техн. наук: 05.11.13 / Гоголинский Кирилл Валерьевич; Санкт-Петербургский горный университет. 2015. 264 с.

166. А.П. Харитонов, Б.А. Логинов, Прямое фторирование полимерных изделий — от фундаментальных исследований к практическому использованию // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 2008, т. LII, № 3, с 106 – 111