

ОСОБЕННОСТИ ОСАЖДЕНИЯ ПОКРЫТИЙ В УЗКОЙ ПОЛОСТИ В РАЗРЯДНОЙ ПЛАЗМЕ ОКТАФТОРЦИКЛОБУТАНА

© 2021 г. Е. М. Толстопятов^а, П. Н. Гракович^а, Л. Ф. Иванов^а,
В. А. Шелестова^а, * В. А. Стратанович^а

^аГосударственное научное учреждение “Институт механики металлополимерных систем
имени В.А. Белого НАН Беларуси”, ул. Кирова 32а, Гомель, 246050 Беларусь

*E-mail: sheles_v@mail.ru

Поступила в редакцию 20.04.2021 г.

После доработки 05.05.2021 г.

Принята к публикации 11.05.2021 г.

DOI: 10.31857/S0023119321050119

Одной из важных задач технологии обработки поверхностей плазменными методами является модифицирование объектов сложной формы, содержащих скрытые от прямого доступа модификатора участки поверхности. Известно использование газообразных фторорганических соединений для плазмохимической обработки волокнистых углеродных наполнителей с целью улучшения адгезионного взаимодействия со связующим [1]. Однако механизм и результаты воздействия плазмы фторсодержащих газов на поверхность волокнистых углеродных материалов, которые представляют собой пористые электропроводящие системы, изучен недостаточно. Одной из актуальных задач является повышение эффективности обработки внутренних поверхностей волокнисто-пористых материалов.

Теоретические основы обработки труднодоступных поверхностей применительно к синтезу на них тонкослойных покрытий из газовой фазы первоначально разрабатывались в [2–5]. Теоретические выводы получили подтверждения в экспериментах с синтезом поли-*n*-ксилена [2, 3, 6–9].

Целью настоящей работы является выяснение основных зависимостей формирования полимерных покрытий на труднодоступных для газообразных сред поверхностях в узкой полости при осаждении из тлеющего разряда в среде октафторциклобутана (C₄F₈-цикл., ОФЦБ).

Эксперименты по изучению воздействия на полуоткрытые поверхности плазмы ОФЦБ, в том числе, с малыми добавками атмосферных газов, проводились в цилиндрической камере с плоскопараллельными электродами.

Изучалась неоднородность толщины покрытия, синтезируемого из продуктов плазмолиза ОФЦБ на поверхностях датчиков, помещенных в

узкую полость в условиях отсутствия прямого воздействия плазмы. Активируемые в плазме продукты могли поступать в полость только с одной стороны. Размеры полости, образованной двумя полированными пластинами, закрепленными параллельно с зазором в 3 мм, составляли 125 × 84 мм. Одна из боковых сторон полости открыта наружу, а три других заглушены и загерметизированы для исключения неконтролируемого проникновения компонентов плазмы. Внутри полости были размещены кварцевые резонаторы с открытым дисковым кристаллом диаметром 8 мм, служащие датчиками осаждения покрытия или травления. Датчики помещались двумя рядами вдоль обоих бортиков (боковых стенок полости): вблизи открытой стороны, в середине зазора и вблизи заглушенного конца на расстояниях 12, 56 и 106 мм от открытой стороны зазора. Схема макета полости с установленными датчиками приведена на рис. 1.

Измерения резонансной частоты резонаторов производилось частотомером ЧЗ-34 с использованием транзисторного генератора, в котором резонаторы служили частотно-задающими элементами. Измерения частоты производились после выдержки на воздухе при фиксированной температуре (как правило, 20°C). Расчетным параметром являлось изменение частоты датчика в результате плазменной обработки.

Описанная модельная сборка узкой полости помещалась в пространство между двумя плоскими электродами диаметром 210 мм на соединенный с корпусом вакуумной установки электрод. Второй (потенциальный) электрод устанавливался на расстоянии около 180 мм от заземленного электрода. Разряд создавался источником импульсного напряжения с частотой следования импульсов 40...60 кГц или высокочастотным ге-

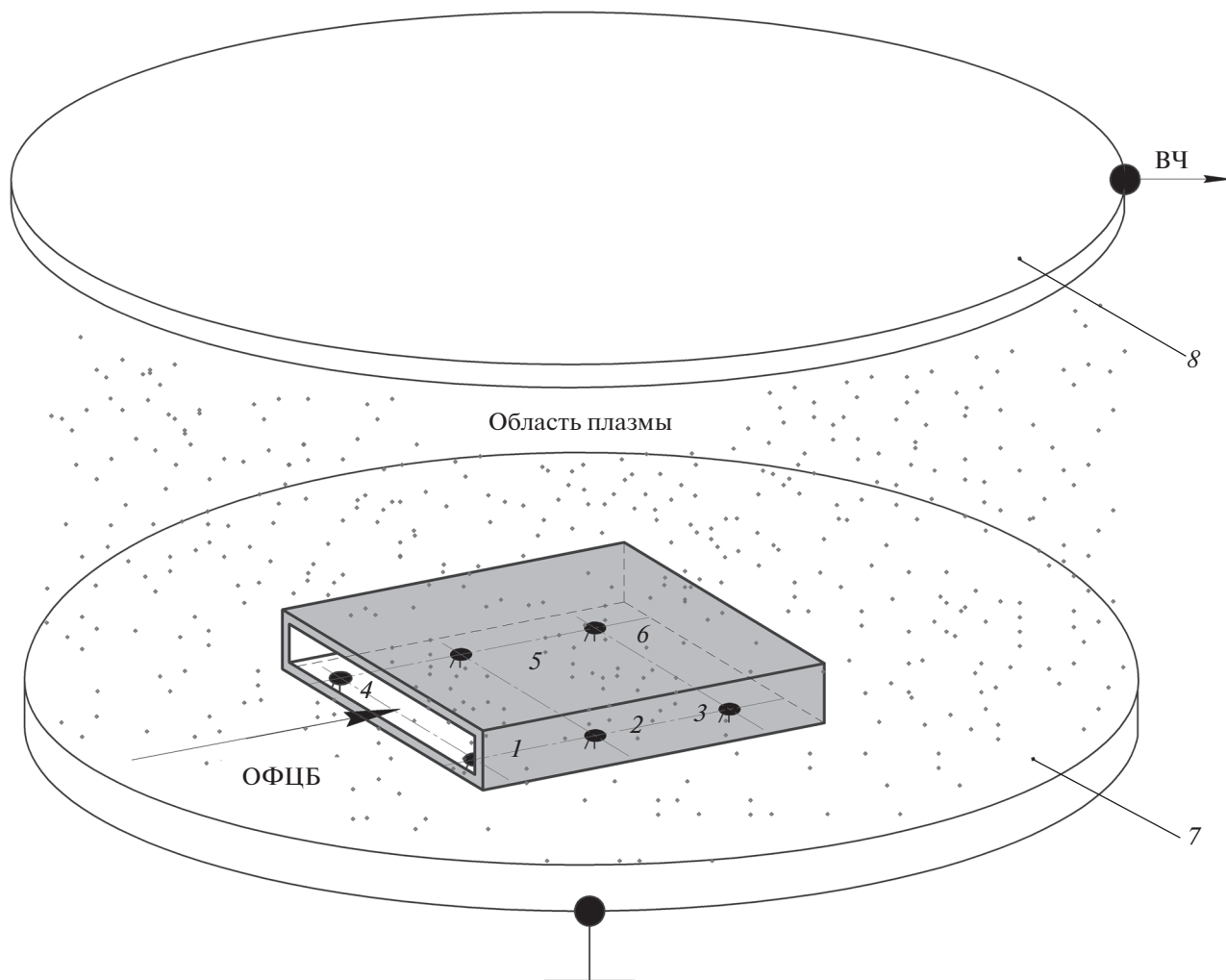


Рис. 1. Схема макета узкой полости в электродном пространстве: 1–6 – датчики, 7–8 – электроды.

нератором 40.68 МГц. В качестве контрольных мониторов процесса использованы датчики, размещенные на поверхности описанной сборки так, что они находились в зоне разряда.

Полученные по результатам отдельных экспериментов распределения толщины покрытий на датчиках, расположенных на разных расстояниях от устья полости, были нормализованы к толщине на датчиках, ближайших к устью, и результаты

Таблица 1. Толщина покрытия на датчиках в узкой полости в зависимости от расстояния от устья зазора

Расстояние от устья зазора, мм	Толщина покрытия, у.е.	
	без экранирования	экранирование
12	100	100
56	15.67	3.32
106	30.98	1.34

усреднены. В результате получено следующее распределение (табл. 1).

Для анализа данных обратимся к теоретическому распределению толщины δ/δ_0 для активно-го прекурсора в режиме молекулярного течения газа в длинном зазоре, которое имеет вид

$$\frac{\delta}{\delta_0} = \begin{cases} \left[1 + \frac{n-1}{4\sqrt{n+1}} \sqrt[4]{\frac{9\pi RT}{2\mu}} \sqrt{k P_0^{n-1} \frac{B}{S} x} \right]^{\frac{2n}{n-1}}, & n \neq 1 \\ \exp \left[-4 \sqrt{\frac{9\pi RT}{128\mu}} \sqrt{k \frac{B}{S} x} \right], & n = 1 \end{cases} \quad (1)$$

где n – порядок реакции полимеризации; k – константа скорости осаждения покрытия; R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура; μ – молекулярная масса активированного газа-прекурсора; S – площадь поперечного сечения зазора; B – периметр поперечного сечения зазора.

Очевидно, что даже в самом благоприятном случае формула (1) предсказывает значительно более крутое падение толщины покрытия по мере увеличения расстояния от устья. При этом следует учесть также, что центры ближайших к устью датчиков находятся не в точке $x = 0$, и реальная толщина покрытия в этой точке значительно больше, чем в точке $x = 12$ мм, взятой за базовую. Для распределения, показанного в Табл. 1 для неэкранированной полости, неоднородность толщины покрытия δ_{\min}/δ_0 , (называемая в англоязычной литературе как “step coverage”) составляет 15.6% (с учетом отсутствующих данных по точке $x = 0$ несколько хуже). Однако и в этом случае неоднородность толщины в полости можно считать очень хорошей, не укладывающейся в теоретическое описание формулой (1). При этом следует учесть, что на плоской поверхности, открытой в сторону зоны плазмы на входе в устье зазора, толщина покрытия на датчиках в 15 раз превысила толщину на ближайших датчиках в зазоре. Однако еще более несоответствующим теории является увеличение толщины покрытия у заглушенного конца зазора по сравнению с той, которая зарегистрирована в его середине. По-видимому, реальные условия нашего эксперимента не вполне соответствуют условиям применения теории. Среди возможных причин – наличие не одного, а нескольких реакционно-способных веществ, а также возникновение собственного разряда в полости макетной сборки. Очевидно, что в условиях горения основного разряда снаружи сборки напряженности ВЧ поля в последовательно включенной с ним полости может оказаться недостаточной для поджига самостоятельного разряда, однако возможно инициирование такового путем инъекции зарядов (электронов или ионов) в полость из зоны основной плазмы. При этом для поддержания разряда напряженности может быть вполне достаточно. При этом стабильность поджига и горения такого разряда должна зависеть от размеров макетной сборки в сравнении с размерами основного разрядного пространства.

Для проверки этой гипотезы вся сборка узкой полости была обернута фольгой. Образованный ею экран обеспечивал отсутствие ВЧ поля в полости. Результаты эксперимента с экранированной полостью приведены в Табл. 1.

В этих условиях результаты эксперимента качественно вполне согласуются с теоретическими закономерностями. Коэффициент неоднородности толщины покрытия δ_{\min}/δ_0 оказался равным 3.3%. С учетом сделанных выше замечаний коэффициент неоднородности толщины в пределах всей полости, включая поверхности непосредственно в устье, будет значительно ниже полученных 3.3%, поскольку толщина покрытий, синтезированных на датчиках, размещенных на поверхно-

сти экрана, превышает максимальное значение в полости приблизительно в 11 раз.

Таким образом, можно считать установленным, что в затененных от непосредственного воздействия факторов разряда полостях с диэлектрическими стенками в условиях наших экспериментов возникает внутриволостной разряд. В этих условиях формирование покрытий на стенках полости происходит не только и не столько за счет проникающих через устье зазора активных компонентов основной плазменной зоны. Основным источником активных компонентов являются локальные участки плазмы внутриволостного разряда. Диссоциирующим прекурсором при этом являются молекулы ОФЦБ, парциальная концентрация которых в основной плазме очень велика. Так, по данным [10], степень диссоциации молекул ОФЦБ при давлении 65 Па и мощности разряда 150 Вт составляет около 0.2 и круто снижается с повышением давления и снижением мощности разряда. В условиях нашего эксперимента давление составляло около 25 Па, а мощность – не более 30 Вт, следовательно, в полости преобладал ОФЦБ. Коэффициент “прилипания” молекул ОФЦБ пренебрежимо мал, следовательно, его концентрация по глубине зазора в соответствии с формулой (1) практически не изменяется. Поэтому в условиях внутриволостного разряда локальная концентрация диссоциированных активных радикалов и, следовательно, полимеризованного покрытия, будет зависеть, в основном от локальной интенсивности самого разряда, а не от транспортных свойств вещества и сопротивления полости газовому потоку.

Эффект этого разряда определяется тем, что исходное вещество в неактивированном состоянии (в нашем случае ОФЦБ) имеет высокую концентрацию и низкий коэффициент “прилипания”, что обеспечивает ему невысокую степень изменения концентрации по глубине полости. Активация его внутриволостным разрядом генерирует полимеризационно-способные бирадикалы, которые формируют покрытия вблизи места возникновения.

В настоящее время неизвестно, как влияет толщина зазора на возможность зажигания разряда и его интенсивность, а также на какое количество собранных в каскад полостей способен распространяться внутриволостной разряд. То, что эти факторы должны оказывать влияние, указывают некоторые данные из проведенных экспериментов.

Технологические применения рассмотренного эффекта внутриволостного разряда просматриваются для обработки пористых и многослойных диэлектрических материалов в плазме импульсных и ВЧ разрядов. При этом вклад этого эффекта будет зависеть, соответственно, от параметров импульсов и частоты источника тока. Однако при обработке пористых сред с электропроводящими стен-

ками (в частности, углеволокнистых материалов) эти эффекты действовать не будут из-за экранирования электрических полей в порах и промежутках между волокнами.

Таким образом, в данной работе обнаружена аномальность распределения толщины покрытий, полимеризованных на стенках полости с односторонне-открытым входом, при горении импульсного или высокочастотного электрического разряда с плоскопараллельными электродами в октафторциклобутане. Установлено, что обнаруженный эффект обусловлен воздействием внутриволостного разряда, инициированного в полости с диэлектрическими стенками инжектированными из основного электрического разряда заряженными частицами плазмы, при этом внутриволостной разряд поддерживается электрическим ВЧ полем с емкостной связью с основным разрядом. Электрическое экранирование стенок полости исключает внутриволостной разряд и приводит к формированию покрытий на ее стенках только за счет проникновения активных компонентов внешней плазмы через открытое устье полости. При этом распределение толщины формируемого покрытия по расстоянию от устья подчиняется известной закономерности, описываемой приведенной выше формулой, и определяется параметрами процесса полимеризации и газодинамическим сопротивлением полости газовому потоку. При экранировании полости неоднородность толщины покрытия существенно возрастает.

Установленные закономерности применимы к технологическим процессам плазменной обработки пористых и волокнистых диэлектрических материалов и показывают возможность повышения однородности обработки их внутренних поверхностей. Для повышения эффективности обработки

внутренних поверхностей электропроводящих волоконисто-пористых материалов необходимо применять иные методы оптимизации.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в рамках ГПНИ “Полимерные материалы и технологии”, задание 6.67.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность Н.П. Глазырину за содействие в проведении экспериментов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Shelestova V.A., Grakovich P.N., Zhandarov S.F.* // *Composite Interfaces*. 2011. V. 18. P. 419.
2. *Broer D.J., Luijks W.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 1981. V. 26. P. 2415.
3. *Tolstopyatov E.M.* // *J. Phys. D.: Appl. Phys.* 2002. V. 35. № 13. P. 1516.
4. *Tolstopyatov E.M., Yang S.H., Kim M.C.* // *J. Phys. D.: Appl. Phys.* 2002. V. 35. № 21. P. 2723.
5. *Grytsenko K.P., Tolstopyatov E.M.* // *Surf. Coat. Technol.* 2004. V. 180-181. P. 450.
6. *Chen H.-Y., Elkasabi Y., Lahann J.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2006. V. 128. № 1. P. 374.
7. http://deepblue.lib.umich.edu/bitstream/2027.42/63659/1/elkasabi_1.pdf
8. *Flueckiger J., Bazargan V., Stoeber B., Cheung K.C.* // *Sensors and Actuators B*. 2011. V. 160. P. 864.
9. *Elkasabi Y., Ross A.M., Oh J., Hoepfner M.P., Fogler H.S., Lahann J., Krebsbach P.H.* // *Chem. Vap. Deposition*. 2014. V. 20. P. 23.
10. *Shu-Xia Zhao, Yu-Ru Zhang, Fei Gao, You-Nian Wang, Annemie Bogaerts* // *J. App. Phys.* 2015. V. 117. 243303.