

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)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2020

Работа выполнена на кафедре «Радиоэлектроника, телекоммуникаций и нанотехнологии» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)»

Научный руководитель: – доктор технических наук, профессор
Елинсон Вера Матвеевна

Официальные оппоненты: – **Васильева Татьяна Михайловна**,
доктор технических наук, доцент,
ФГАОУ ВО «Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)», профессор

– **Рыбкин Владимир Владимирович**,
доктор химических наук, профессор,
ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет»,
главный научный сотрудник

Ведущее предприятие: – ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский университет «Московский институт электронной техники»

Защита диссертации состоится 22 декабря 2020 года в 13.00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.125.15 в ФГБОУ ВО «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)» по адресу: 121552, г. Москва, ул. Оршанская, д. 3., ауд. 307Б. Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью организации, просим направлять по адресу: 125993, г. Москва, Волоколамское шоссе, д. 4, А-80, ГСП-3, МАИ, ученому секретарю диссертационного совета Скворцовой Светлане Владимировне и по электронной почте skvorcovasv@mati.ru.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Университета и на сайте https://mai.ru/upload/iblock/247/Dissertatsiya_SHvedov.pdf

Автореферат разослан «___» _____ 2020г.

Ученый секретарь
диссертационного Совета



Скворцова С.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Получение и модификация поверхности перспективных материалов во многом определяет развитие современных технологий. К таким материалам относятся полимерные композиции, обладающие такими свойствами как низкая плотность, высокая гибкость, высокая химическая стойкость и высокие диэлектрические характеристики. Особое место занимают электропроводящие полимерные материалы, широко используемые в качестве функциональных элементов политроники, а также опто- и микроэлектроники. Жизненный цикл изделий во многом определяется свойствами используемых полимерных материалов, зависящих от негативных факторов окружающей среды, к которым относятся повышенная влажность, УФ излучение, механические и микробиологические повреждения. Для замедления процессов деградации полимерных материалов применяют обработку поверхности при помощи низкотемпературной плазмы (НТП) атмосферного давления (АД).

Среди множества устройств генерации НТП одним из наиболее перспективных является нестационарный низкочастотный (НЧ) плазмотрон АД, который производит точечную обработку (локальный режим) поверхности или осаждение из газовой фазы с пониженным влиянием окружающей среды, без необходимости создания и поддержания вакуума с минимальными энергетическими затратами (до 100 Вт). Реализация перемещения сопла плазмотрона над поверхностью подложки, а также изменение расстояния плазмотрон-подложка, позволяют производить обработку в двух различных режимах: матричном (многоточечном) и динамическом (непрерывном) для получения тонких покрытий или результатов обработки.

Формирование защитных покрытий на основе углерода позволяет формировать слой с практически полностью компенсированными валентными связями на поверхности материала, свойства которого изменяются в широких пределах в зависимости от технологии осаждения. Добавление фтора в состав покрытия позволяет повысить гидрофобные свойства поверхности, а также добиться повышения химической и механической стойкости без ущерба для оптических свойств материалов. Использование двухкомпонентной смеси $C_6H_{12} + CF_4$ для формирования фторуглеродных покрытий позволяет создавать на поверхности материала развитый слой благодаря одновременному протеканию процессов осаждения из газовой фазы и травления.

Таким образом, исследование процессов обработки и осаждения из газовой фазы углеродных и фторуглеродных плёнок на поверхности полимерных

материалов при помощи нестационарного НЧ-плазмотрона НТП АД является актуальной научной и практической задачей.

Целью работы является исследование и разработка низкоэнергетического 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 АД.

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 углеродных и фторуглеродных плёнок методом осаждения из газовой фазы.
3. Исследование процессов осаждения углеродных и фторуглеродных плёнок из газовой фазы в локальном (точечном), матричном (многоточечном) и динамическом (непрерывном) режимах при АД.
4. Исследование оптических и физико-химических свойств покрытий.
5. Применение НТП АД для проведения процессов обработки поверхности углеродного электродного материала экспериментального накопителя энергии с целью повышения гидрофильности для улучшения качества пропитки электролитом.

Научная новизна работы:

1. Впервые исследован и разработан процесс формирования углеродных и фторуглеродных пленок осаждением из газовой фазы при использовании нестационарного НЧ-плазмотрона АД в локальном, матричном и динамическом режимах нанесения.
2. Исследованы закономерности процессов осаждения из газовой фазы углеродных и фторуглеродных плёнок с помощью нестационарного НЧ-плазмотрона НТП АД;
3. Исследованы оптические свойства и спектральный состав углеродных и фторуглеродных пленок, сформированных нестационарным НЧ-плазмотроном АД относительно исходного полимерного материала при различных расстояниях плазмотрон-подложка и скорости перемещения сопла плазмотрона над поверхностью материала.
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 НТП АД на гидрофильные свойства и качество пропитки электролитом с целью увеличения удельных ёмкостных характеристик экспериментального накопителя энергии.

Теоретическая и практическая значимость:

1. Разработан и апробирован процесс осаждения углеродных и фторуглеродных плёнок из газовой фазы с заданными характеристиками нестационарным НЧ-плазмотроном НТП при АД. 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 микроэлектроники, содержащих проводящие полимерные материалы. Возможно применение в смежных областях для защиты изделий из полимерных материалов. Спектральные характеристики могут быть использованы при создании функциональных покрытий с фиксированным значением поглощения в 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».

Методология и методы исследования

Методологической основой исследования послужили работы ведущих российских и зарубежных учёных, государственные стандарты РФ.

Для изучения свойств углеродных и фторуглеродных покрытий были использованы современные методы анализа и исследований: оптическая спектроскопия в ближнем УФ и видимом диапазонах; метод Тауца для расчета

ширины запрещенной зоны по полосе поглощения; рентгеновская эмиссионная спектроскопия; исследование поверхностной энергии при помощи гониометрического микроскопа; исследование нанотвёрдости поверхности и модуля Юнга методом Оливера-Фарра; атомно-силовая микроскопия (АСМ); исследование ёмкостных характеристик сверхъёмких конденсаторных структур (СКС).

Положения, выносимые на защиту:

1. Основные закономерности процессов осаждения из газовой фазы углеродных и фторуглеродных тонких плёнок с помощью нестационарного НЧ-плазмотрона НТП АД.

2. Свойства углеродных и фторуглеродных плёнок:

- оптические характеристики (спектры поглощения и ширина запрещенной зоны);
- физико-химические характеристики (спектры РФЭС, химический состав, контактный угол смачивания и поверхностная энергия, топология поверхности покрытий методом АСМ);
- механические характеристики (нанотвёрдость, модуль упругости Юнга).

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

Степень достоверности результатов

Достоверность экспериментальных данных обеспечивается использованием современных средств и методик проведения исследований и подтверждается паспортными данными используемых приборов, методической погрешностью методов исследования. Сформулированные в диссертации научные положения, выводы и рекомендации подтверждены теоретическими решениями и экспериментальными данными.

Апробация результатов работы

Основные положения диссертационной работы докладывались и обсуждались на 19 конференциях, в том числе: XLII – XLV Международных молодёжных конференциях «Гагаринские чтения» (Москва, 2016 – 2019); XI – XV международных научно-технических конференциях «Вакуумная техника, материалы и технология» (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 – XXVII научно-технических конференциях с участием зарубежных специалистов

«Вакуумная наука и техника» (Судак, 2017 – 2020); XV – XVII Международных научно-технических конференциях «Быстрозакаленные материалы и покрытия» (Москва, 2018 – 2019); международной научно-технической конференции «Пленки и покрытия» (Санкт-Петербург, 2019).

Публикации

По теме диссертации опубликовано 29 научных работ, из них 2 статьи в рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК РФ, 4 статьи в ведущих журналах и изданиях, включенных в международные системы цитирования.

Структура и объем работы

Диссертация изложена на 216 страницах машинописного текста, содержит 125 рисунков и 33 таблицы. Работа состоит из введения, 4 глав, заключения и списка литературы из 166 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обосновывается актуальность выбранной темы диссертационной работы, определены цель и задачи исследования, сформулированы научная новизна, практическая значимость работы и основные научные положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** проведён анализ современных полимерных материалов, которые используются в области микро- и оптоэлектроники. Показаны основные преимущества и недостатки данных материалов, а также требования к их защите от воздействий окружающей среды. Отмечено, что обработка полимерных материалов НТП позволяет проводить абляцию, сшивание и активацию их поверхности без существенной деструкции их объёма. Рассмотрены основные физические принципы генерации газовых разрядов АД, приведена классификация основных типов газовых разрядов.

Отмечены основные области применения установок генерации плазмы при АД. Установлено, что применение нестационарного НЧ-плазмотрона НТП позволяет производить обработку с пониженным влиянием атмосферного воздуха на проходящие процессы генерации газового разряда и обработки поверхности материала.

Рассмотрено применение углеродных и фторуглеродных тонких плёнок для защиты поверхности различных материалов. Приведены области применения углеродных и фторуглеродных структур и методы их получения. Сформулированы цель и задачи работы.

Во **второй главе** представлены основные методы, материалы и технологии, которые были использованы в данной работе.

Для проведения модификации поверхности была разработана экспериментальная установка, состоящая из нестационарного НЧ-плазмотрона АД, блока ЧПУ и газового блока (рис 1). В настоящей работе был применён нестационарный НЧ-плазмотрон НТП АД с выходной мощностью в 60 Вт. Работа данного плазмотрона основана на принципе импульсно-периодического процесса возбуждения и ионизации струи газовой смеси, исходящего из сопла плазмотрона, и генерации однополярного дугового газового разряда с помощью переменного низкочастотного напряжения.

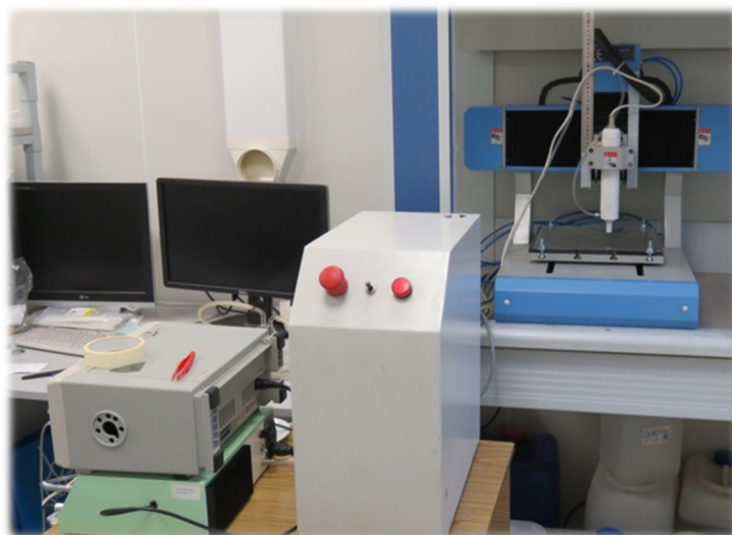


Рисунок 1. Экспериментальная установка на базе нестационарного НЧ-плазмотрона АД

Блок ЧПУ позволяет реализовать перемещение выносной головки нестационарного НЧ-плазмотрона АД над поверхностью обрабатываемого изделия с прецизионной точностью. Были реализованы 2 режима обработки и осаждения из газовой фазы при АД: матричный и динамический. Матричный режим обработки представляет собой многоразовый локальный режим обработки, который производится в нескольких точках с одинаковым фиксированным расстоянием между ними. В качестве профиля для матричного режима был выбран равносторонний треугольник, в вершинах которого находятся точки обработки, за счёт простоты контроля геометрических параметров матричного режима и оптимальной зоной «перекрытия» диаметров обработки. Динамический режим обработки также пригоден для обработки площадей различных изделий. В отличие от матричного режима, динамический режим подразумевает непрерывную работу нестационарного НЧ-плазмотрона АД при равномерном перемещении сопла плазмотрона над поверхностью материала с фиксированной скоростью.

Газовый блок выполняет функцию транспортировки, смешивания и регулирования потоков газов. В него входят: баллоны с газами, шланги для

транспортировки, ёмкость с плёнкообразующей жидкостью, через которую проходит транспортный газ, смеситель с ротаметрами для смешивания и контроля 2-х потоков газов (рис. 2). В качестве плазмообразующего газа были выбраны гелий (He, марка «Б») и аргон (Ar, марка «Высший сорт»), в качестве транспортных газов – гелий, аргон и тетрафторметан (CF₄, марка «2.2»). Плёнкообразующий газ – пары циклогексана (C₆H₁₂, марка «Химически чистый» СТП ТУ КОМП 3-452-11).

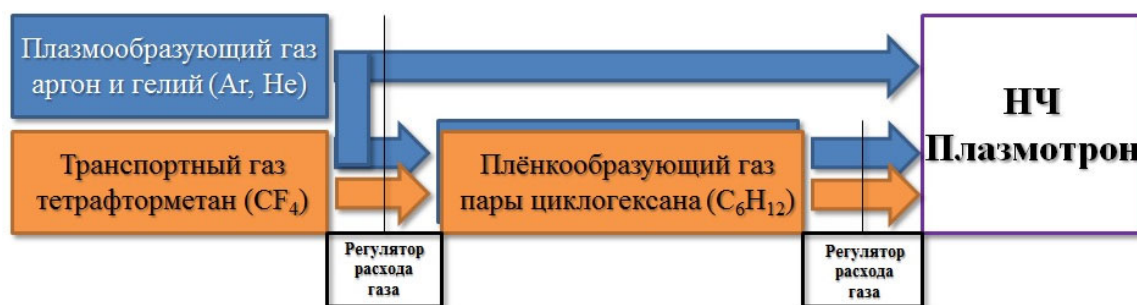


Рисунок 2. Схема газового блока

В исследовании по осаждению из газовой фазы углеродных и фторуглеродных покрытий были использованы следующие материалы подложки: полиэтилентерефталат (ПЭТФ) марки «ПЭТ-Э» (ГОСТ 24234-80) толщиной 30 мкм; полистирол марки ПСМ-111 (ГОСТ 20282-86) по ТУ 9398-046-00480230-2005 толщиной 3 мм; монокристаллический кремний (Si, марка 100КДБ (7-13) (111) 4-460 БПКЖ 90.01.000 ТУ (ГОСТ 19658-81)) толщиной 460 мкм. В качестве электродного материала СКС был выбран углеродный материал Бусофит-УЛ-50.

Формирование углеродных и фторуглеродных покрытий НЧ-плазмотроном НТП АД производилось согласно параметрам, указанным в таблице 1.

Таблица 1. Параметры процесса осаждения из газовой фазы

Параметры осаждения	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 ₆ H 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, мм/с	–	–	0,5 – 3

Исследование толщины покрытий производилось при помощи микроинтерферометра МИИ-11. Исследование спектров поглощения полученных покрытий производилось на образцах, сформированных на подложках из ПЭТФ, при помощи спектрофотометра PhotoLab 6600 (Германия). Расчёт ширины

запрещённой зоны производилось по методу Тауца. Изучение химического состава производилось методом рентгеновской фотоэмиссионной спектроскопией (РФЭС) с применением прибора Kratos Axis Ultra DLD (Kratos Analytical Limited, Великобритания). С использованием горизонтального микроскопа марки «МГ» (Россия) с гониометрической приставкой проводили измерения контактных углов смачивания (КУС) покрытий с последующим расчётом удельной полной поверхностной энергии и её составляющих. Исследование рельефа углеродных и фторуглеродных покрытий было проведено с помощью сканирующего зондового микроскопа NT MDT SolverNext (Россия) с АСМ головкой. Измерение нанотвёрдости производилось по методике Оливера-Фарра с помощью нанотвердомера Nanovea («MicroPhotonics Inc.», США). Для измерения характеристик накопителей энергии, в которых применялся обработанный углеродный электродный материал, был использован испытательный стенд для оценки параметров экспериментальных образцов СКС (табл. 2).

Таблица 2 – Основные параметры лабораторного стенда

Параметр	Ед.	Значение
Ток заряда СКС $I_{\text{п}}$	А	0...20
Ток разряда СКС $I_{\text{о}}$	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
Дискретность измерения напряжения на СКС	В	0,01
Наибольшая измеряемая емкость СКС	Ф	1000
Дискретность измерения емкости СКС	Ф	0,1
Диапазон измерения внутреннего сопротивления СКС	Ом	0,001...50

Третья глава посвящена разработке процесса осаждения углеродных и фторуглеродных покрытий из газовой фазы при помощи нестационарного НЧ-плазмотрона НТП при АД. Показано, что в ходе их нанесения, рабочая температура не превышала 48 °С. При данных условиях большинство полимеров не подвергаются термической деструкции.

Была определена эффективная частота работы НЧ-плазмотрона НТП АД, при которой достигалась наибольшая интенсивность плазменного пучка и скорость роста плёнки. При одинаковых суммарных потоках для плазмообразующего газа (Не и Ar) обнаружено две эффективные частоты: 70 ± 1 кГц и 111 ± 1 кГц в диапазоне горения разряда 63 – 127 кГц, а для смеси плазмообразующего, транспортного и пленкообразующего газов – только одна эффективная частота (111 ± 1 кГц).

Расстояние плазмотрон-подложка является наиболее значимым параметром процесса обработки поверхности материалов НТП АД. Исследование производилось в диапазоне расстояний плазмотрон-подложка 10 – 30 мм, с увеличением расстояния

плазмотрон-подложка уменьшается толщина углеродных покрытий. Это связано с увеличением объема связанного углерода при уменьшении термического влияния дуги с увеличением расстояния плазмотрон-подложка (рис. 3). На расстоянии менее 15 мм наблюдалась графитизация получаемых покрытий, то есть образования углеродных включений на её поверхности (рис. 4).

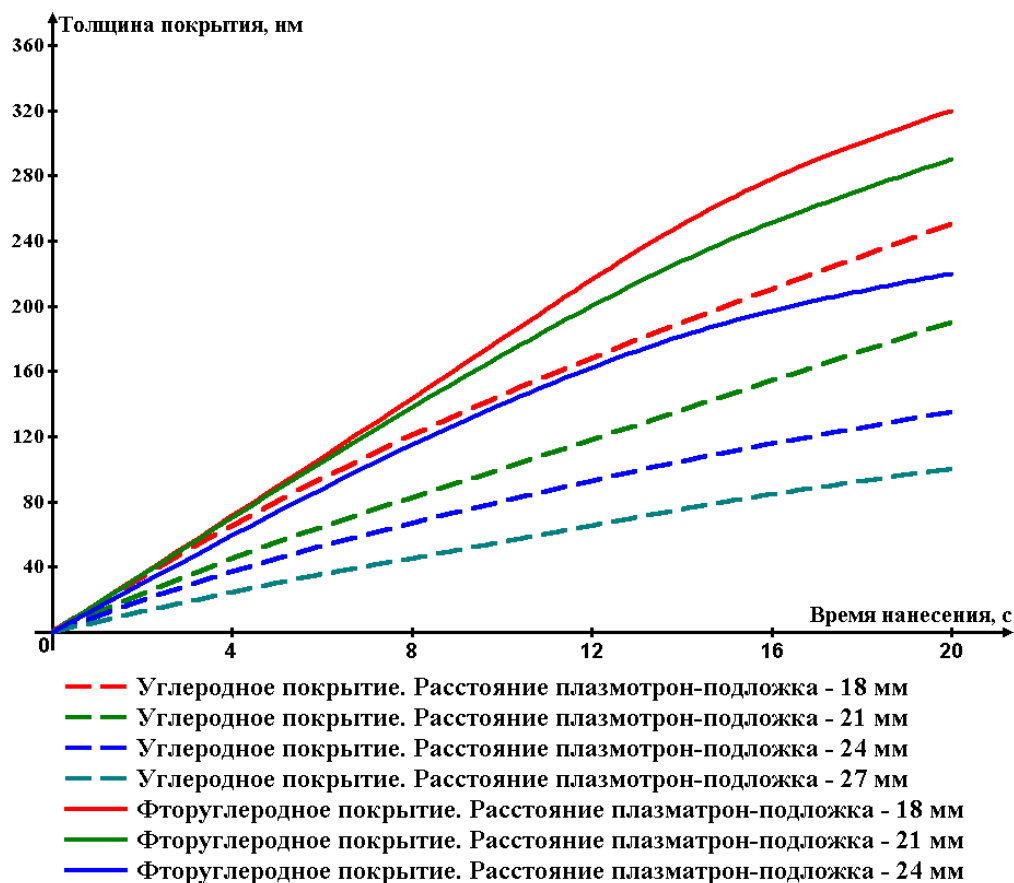
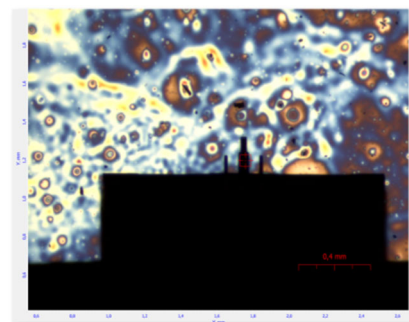
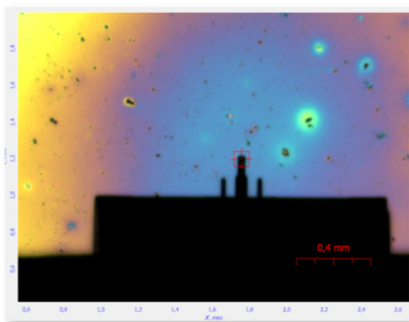
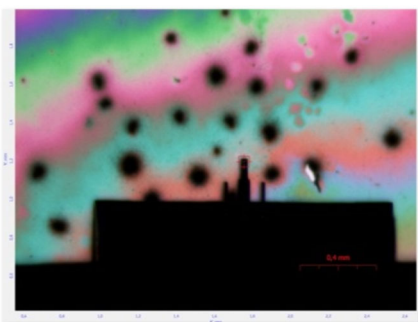


Рисунок 3. Толщина покрытий, полученных в локальном режиме в зависимости от времени нанесения и расстояния плазмотрон-подложка



- Углеродное покрытие;
- расстояние плазмотрон-подложка – 12 мм;
- время нанесения – 15 с;
- плазмообразующий газ – Ar.
- Углеродное покрытие;
- Расстояние плазмотрон-подложка – 15 мм;
- Время нанесения – 15 с;
- Плазмообразующий газ – Ar.
- Фторуглеродное покрытие;
- Расстояние плазмотрон-подложка – 15 мм;
- Время нанесения – 20 с;
- Плазмообразующий газ – Ar.

Рисунок 4. Оптические снимки покрытий с графитизацией, полученные при помощи зондового микроскопа (NT MDT SolverNext с ACM головкой)

Подобные включения являются дефектами покрытия, образованными чрезмерным энергетическим вкладом, который образуется вблизи сопла плазмотрона в ионизированной газовой смеси в результате меньшей активации изначально энергетически невозбужденных частиц пленкообразующего газа в плазменном потоке. Наблюдается незначительное уменьшение скорости роста углеродных и фторуглеродных покрытий по мере увеличения молекулярной массы транспортного и плёнкообразующего газа с увеличением времени нанесения. Увеличение концентрации пленкообразующего газа до 3% приводит к резкому увеличению содержания неактивированной фазы в потоке и росту капельной фазы на подложке. Это связано с ограниченной мощностью данного нестационарного НЧ-плазмотрона. Дальнейшее увеличение концентрации пленкообразующего газа в газовой смеси (более 3,5%) приводит к практически полной остановке роста 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. 5).

Исследование матричного режима осаждения из газовой фазы углеродных и фторуглеродных плёнок нестационарным НЧ-плазмотроном АД показало, что расстояние между точками нанесения (между вершинами треугольника) оказывает существенное влияние на толщину покрытий в различных точках и на распределение толщины по всей площади покрытия.

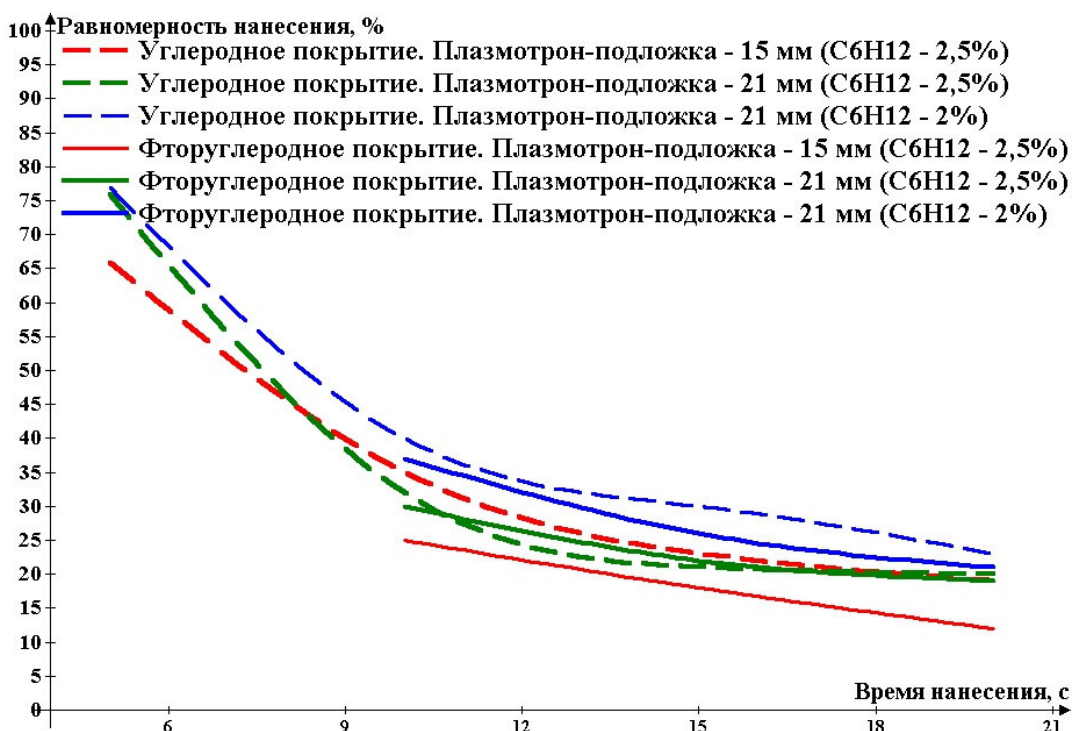


Рисунок 5. Оценка равномерности покрытий в зависимости от времени нанесения и типа покрытия

Использование Ar в качестве плазмообразующего газа позволяет добиться до 5-тикратного увеличения скорости роста по сравнению с использованием He, что связано с более интенсивной ионизацией газовой смеси и более низким порогом ионизации аргона по сравнению с гелием (рис. 6). За счёт эффекта многократного нанесения, характерного для матричного режима, при котором каждое последующее формирование покрытия происходит с наложением на уже сформированный слой, достигается повышенная интенсивность роста плёнок с установлением развитого рельефа. Наибольший эффект многократного нанесения проявляется в формировании фторуглеродных покрытий, которое происходит со значительно меньшей скоростью осаждения, вследствие протекания двух конкурирующих процессов: осаждения из газовой фазы и травления продуктами диссоциации CF_4 .

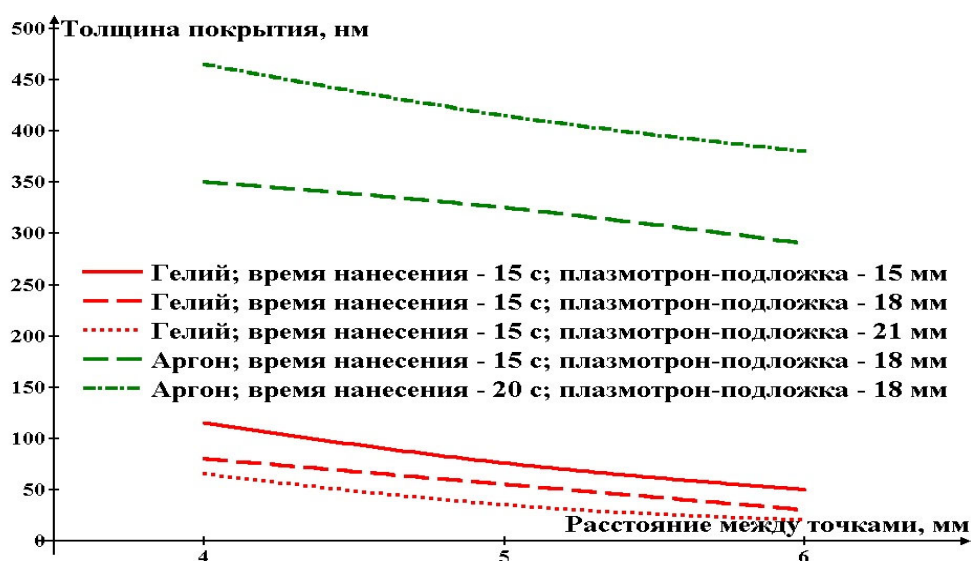


Рисунок 6. Влияние типа плазмообразующего газа на толщину углеродных покрытий в зависимости от расстояния между точками нанесения

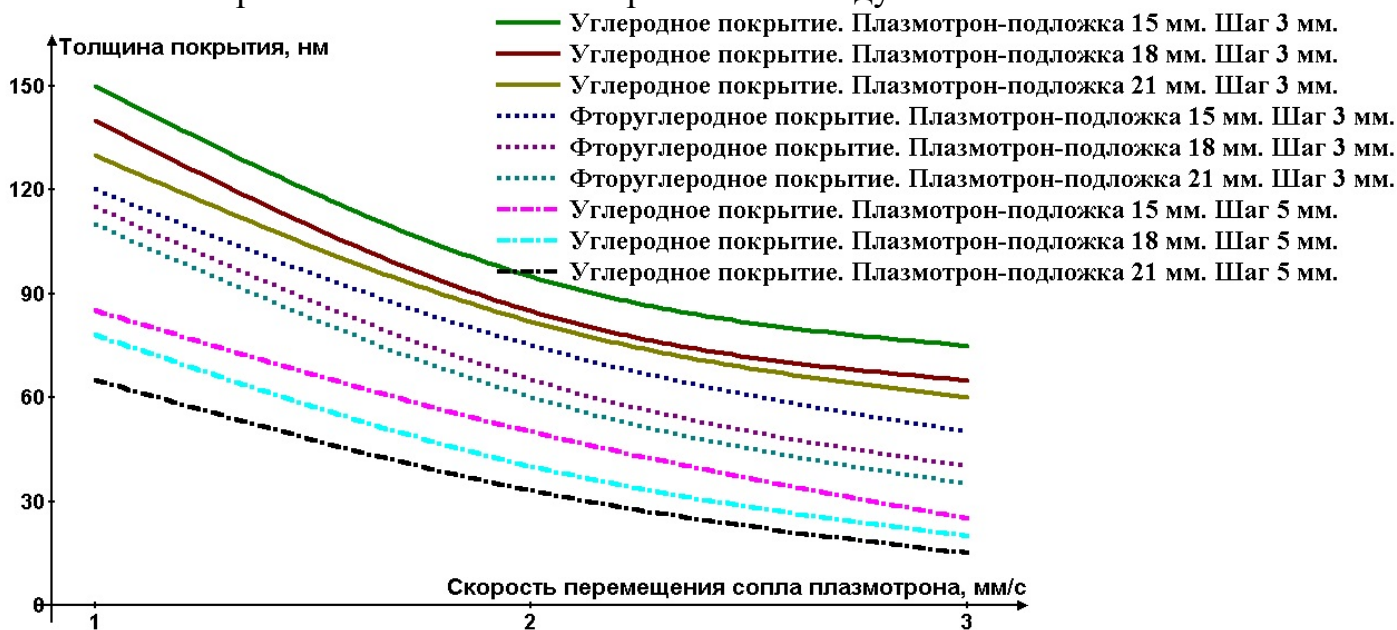


Рисунок 7. Зависимость средней толщины покрытий от скорости перемещения сопла плазмотрона над поверхностью подложки

Углеродные и фторуглеродные покрытия, полученные в динамическом режиме работы экспериментальной установки, демонстрируют более стабильное изменение толщины, по отношению к параметрам формирования, по аналогии с локальным режимом, за счёт непрерывного нанесения. Скорость перемещения сопла плазмотрона существенно влияет на толщину получаемых покрытий и применяется по отношению ко всему покрытию неоднократно и существенно увеличивает влияние на процессы формирования и травления плёнок (рис. 7). Небольшое различие в толщине углеродных и фторуглеродных покрытий, в особенности на расстоянии плазмотрон-подложка более 18 мм, обусловлено многократным нанесением, что позволяет использовать одинаковые параметры формирования для обоих типов покрытий.

В четвертой главе приведены результаты исследований оптических и физико-химических характеристик углеродных и фторуглеродных покрытий, полученных при помощи нестационарного НЧ-плазмотрона АД и результаты обработки углеродного электродного материала экспериментальных накопителей энергии.

Спектры поглощения углеродсодержащих покрытий были получены на образцах из ПЭТФ. Все спектры были сформированы относительно исходного необработанного образца ПЭТФ в диапазоне длин волн от 190 – 600 нм. Для детального исследования спектров был зафиксирован набор пиков, которые соответствовали определённым химическим связям, входящим в состав исследуемого материала. Отрицательные значения поглощения относительно исходного образца являются показателем увеличения пропускания по сравнению с исходным чистым образцом ПЭТФ.

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 АД (рис. 8, а). Расстояние плазмотрон-подложка оказывает существенное влияние на интенсивность поглощения до длины волны 300 нм, что особенно заметно при более длительном нанесении (рис. 8, б). Это обусловлено получением продуктов диссоциации плёнообразующей и транспортной смеси, на которую влияет расстояние плазмотрон-подложка, связанное с концентрацией связей $C=C$; $C\equiv C$; $C=O$; $C=C-C=C$, имеющие пики в спектральном диапазоне 160 – 300 нм. С увеличением расстояния плазмотрон-подложка увеличивается содержание рекомбинированных заряженных частиц и продуктов диссоциации с атмосферным воздухом, где в первую очередь рекомбинации подвергаются связи, имеющие более низкой порог ионизации и более низкий заряд, такие как $-H$, $C-H$, N и NO (рис. 8, б). Связи $C-C$ и

C=C в той или иной степени подвергаются меньшей рекомбинации, что позволяет им достичь подложки для формирования покрытия.

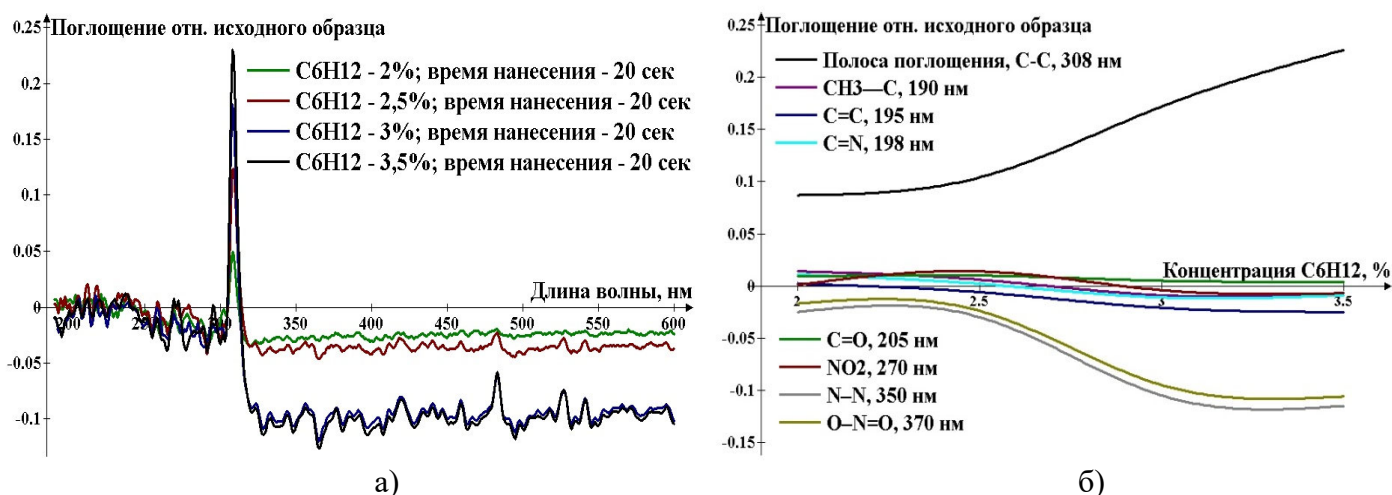


Рисунок 8. Спектры поглощения углеродных покрытий (а) и зависимости пиков химических связей (б) от концентрации C_6H_{12} в газовой смеси

Незначительная динамика поглощения относительно исходного образца у фторуглеродных покрытий связана с применением CF_4 и химической природой фтора, которая после процесса ионизации C_6H_{12} приводит к замещению C–H связей, уменьшая возможность рекомбинации заряженных частиц и продуктов диссоциации с атмосферным воздухом. Многоразовое нанесение покрытий в рамках матричного режима приводит к изменению влияния расстояния плазмотрон-подложка на спектры поглощения покрытий. Фторуглеродные покрытия демонстрируют снижение поглощения при увеличении расстояния между точками и расстояния плазмотрон-подложка, что связано с химической природой фтора, обеспечивающего просветляющий эффект. 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 процессов травления, протекающих одновременно с процессами нанесения, что ведёт к изменению химического состава на поверхности покрытия: замещаются более слабые C–H и C–N связи на более стабильные C–C связи.

Применение He позволяет значительно увеличить концентрацию углеродных связей на полимерной подложке, а также значительно снизить поглощение относительно исходного образца ПЭТФ, в то время как Ar 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.

В отличие от матричного режима поглощение относительно исходного ПЭТФ углеродных покрытий, полученных в динамическом режиме, имеет отрицательные значения (рис. 9, а) за исключением полосы поглощения (С–С).

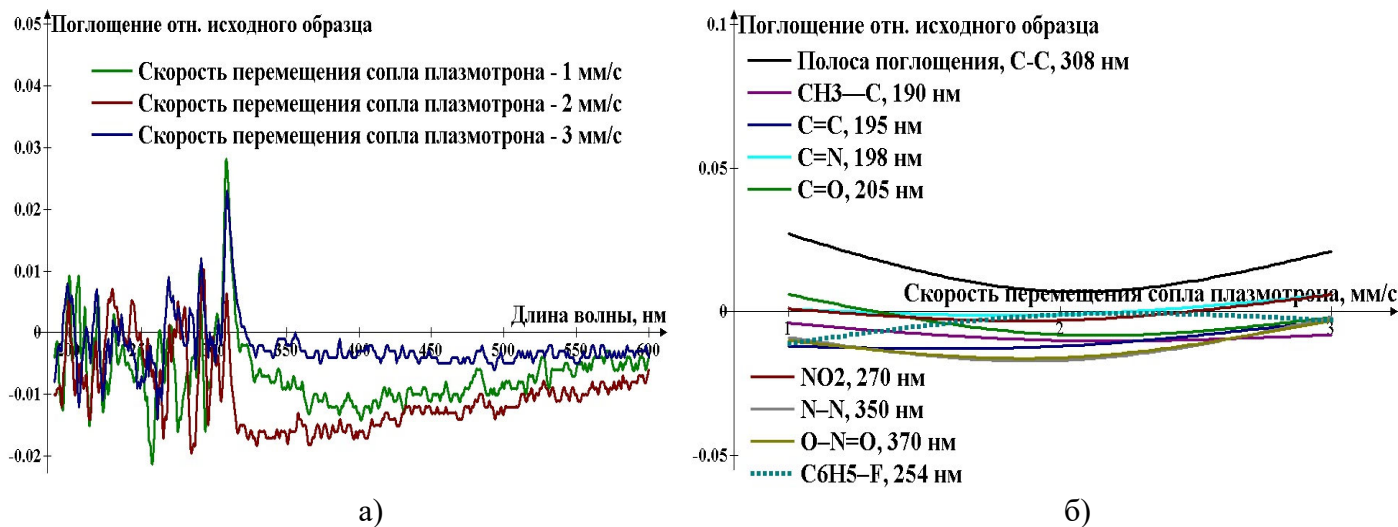


Рисунок 9. Спектры поглощения (а) и зависимости пиков химических связей в спектральных диапазонах (б) фторуглеродных покрытий в зависимости от скорости перемещения сопла плазматрона

Увеличение скорости перемещения позволяет добиться смещения спектров поглощения покрытия к 0, что позволяет предположить формирование тонкого слоя с высокой концентрацией С–С связей благодаря процессу диффузии заряженных частиц в атмосферный воздух, где происходит их рекомбинация. Вследствие пропорционального увеличения интенсивности процессов рекомбинации при увеличении расстояния плазматрон-подложка количество С=С, С=О; СН₃–С, С=С–С=С связей, обладающих большей энергии связи и образующих покрытие на подложке, значительно увеличивается (рис. 9, б).

На ширину запрещённой зоны углеродных и фторуглеродных покрытий в значительной степени оказывают влияние тип покрытий и режим нанесения. Ширина запрещённой зоны в среднем 4,09 – 4,35 эВ и 4,12 – 4,4 эВ для углеродных и фторуглеродных покрытий соответственно.

Более детальное исследование химического состава углеродсодержащих плёнок было проведено методом РФЭС. Все покрытия были сформированы на подложках из монокристаллического кремния. Исследования проводились при следующих параметрах: энергия пропускания – 160 эВ, съёмка – Al_{Kα} моно с нейтрализатором, калибровка – по C_{1s} (285.0 эВ). Как было установлено при исследовании спектров поглощения углеродных и фторуглеродных покрытий увеличение расстояния плазматрон-подложка приводит к увеличению концентрации связей углерода и сокращению концентрации продуктов атмосферного воздуха. В таблице 3 представлены параметры осаждения из газовой фазы углеродного (1) и

фторуглеродных покрытий (2 – 7). Соотношение концентраций углерода и фтора на поверхности исследованных образцов было рассчитано по C_{1s} и F_{1s} РФЭС спектрам высокого разрешения (энергия пропускания 40 эВ).

Таблица 3. Содержания фтора и углерода на поверхности исследованных образцов по данным РФЭС

№	Расстояние плазмотрон-подложка, мм	Время нанесения, с	$C_{6H_{12}}$, %	CF_4 , %	C/F	Толщина, нм
1	18	10	2,5	–	–	180
2	15	10		13	11,2	290
3	15	20			21	310
4	18	10		38,8	270	
5	18	20		57,1	290	
6	21	10		45,3	250	
7	21	20		45,5	270	

На спектрах присутствовало незначительное количество связей C–N, которые свидетельствуют об отсутствии токсических соединений, что упрощает внедрение данного типа обработки в производственный цикл.

Исследование поверхностной энергии посредством измерения КУС позволило установить гидрофобность/гидрофильность осаждаемых покрытий и влияние на поверхностную энергию их структуры и химического состава. КУС исходного необработанного образца ПЭТФ составлял 58° . Фторуглеродные покрытия приводили к увеличению гидрофобности на поверхности ПЭТФ с увеличением КУС до 71° .

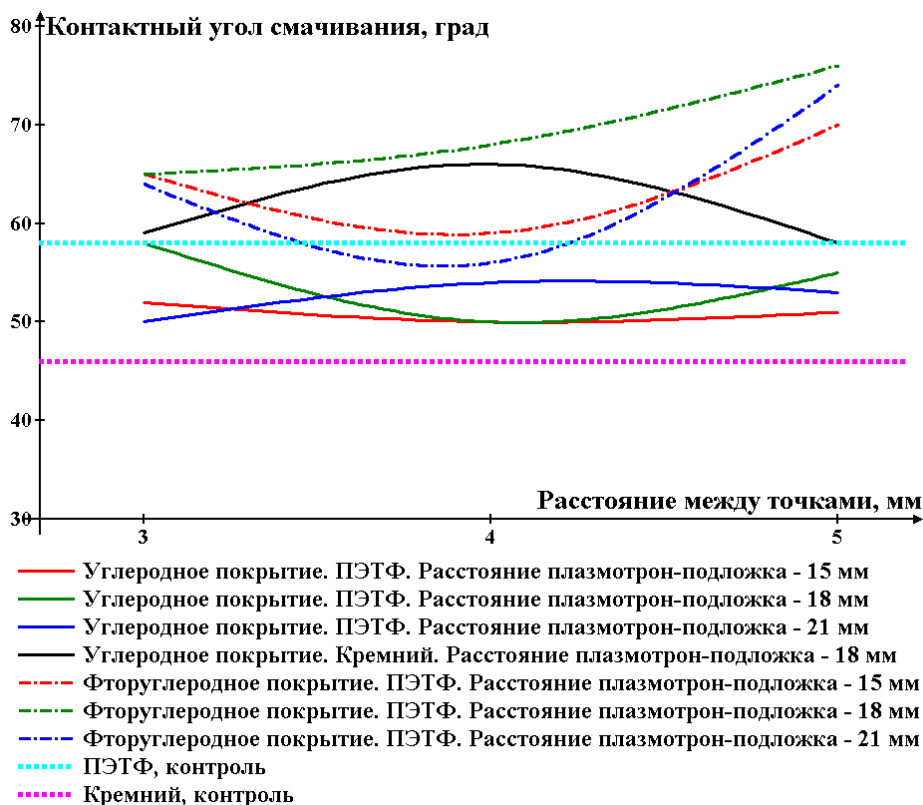
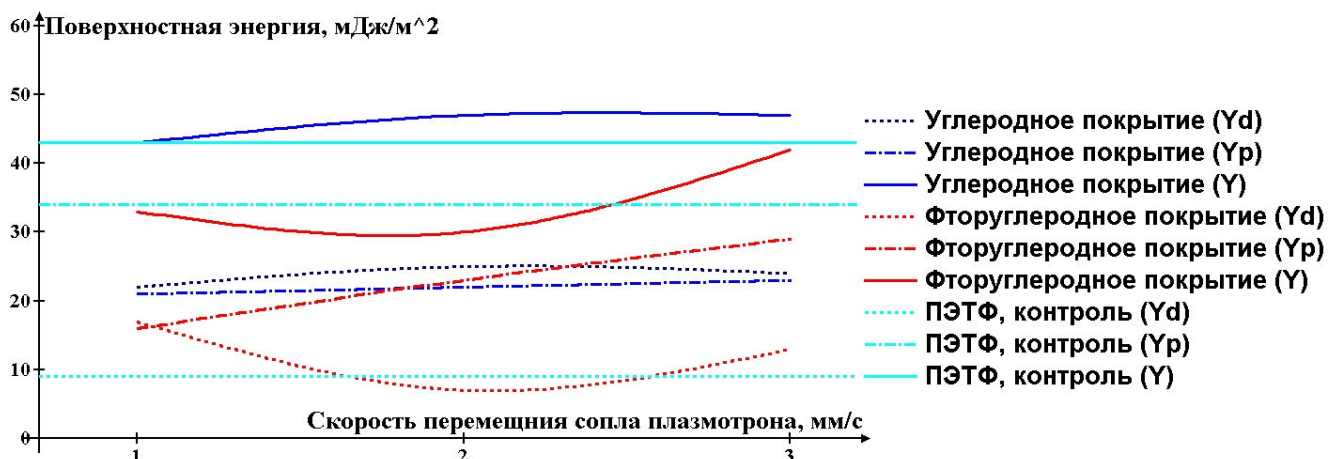


Рисунок 10. КУС покрытий, полученных в матричном режиме.

Это связано с увеличенной концентрацией С–О связей и присутствием С–F связей. Углеродные покрытия приводили к гидрофилизации ПЭТФ и снижению КУС до 40°, за счёт параллельного протекания процесса обработки поверхности НТП с процессом осаждения углеродной плёнки из газовой фазы (рис. 10).



а)



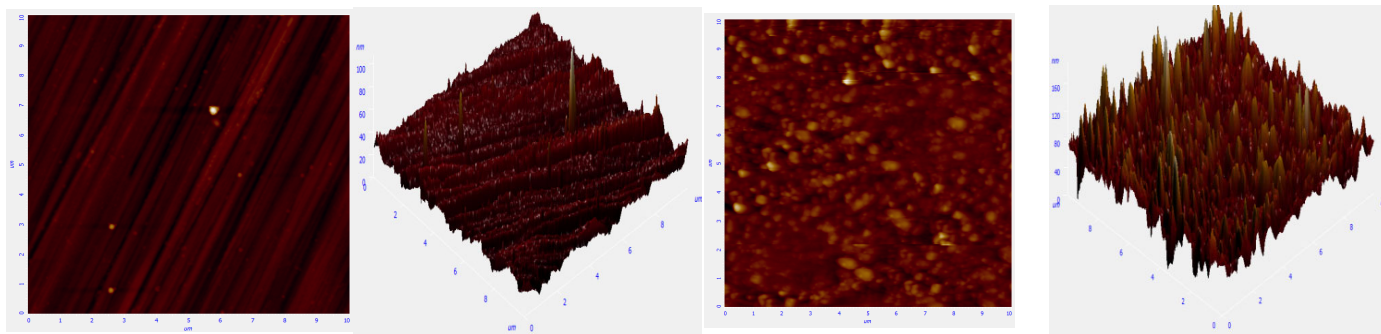
б)

Рисунок 11. КУС (а) и поверхностная энергия (б) покрытий, полученных в динамическом режиме

КУС углеродных покрытий, полученных в динамическом режиме, демонстрирует линейное снижение с ростом скорости перемещения сопла плазматрона с 61° до 54°, делая поверхность более гидрофильной по отношению к контрольному образцу ПЭТФ (рис. 11). Полная свободная поверхностная энергия остаётся без значимых изменений на уровне $Y = 46$ мДж/м², как и её составляющие, которые находятся в практически равной доле от полной энергии. Фторуглеродные

покрытия, полученные в динамическом режиме, позволяют значительно увеличить гидрофобность покрытия (КУС до 81°).

Исследование поверхности с помощью АСМ углеродных покрытий, полученных в динамическом режиме, выявило развитый рельеф в виде строго ориентированных линий, вдоль которых осуществлялось перемещение сопла плазматрона над поверхностью подложки (рис. 12, а).



а) Углеродное покрытие. Расстояние плазматрон-подложка 15 мм, скорость перемещения сопла плазматрона 3 мм/с, шаг обработки 3 мм.

б) Фторуглеродное покрытие. Расстояние плазматрон-подложка 15 мм, скорость перемещения сопла плазматрона 0,5 мм/с, шаг обработки 3 мм.

Рисунок 12. Топология покрытий, исследованных с помощью АСМ

Повышенная скорость перемещения позволяет добиться равномерного распределения толщины и рельефа по всей площади поверхности подложки, при более низкой толщине и меньшей плотности включений. Топология фторуглеродных покрытий (рис. 12, б) представляет совершенно иной характер: поверхность покрытий имела более развитый рельеф с повышенной концентрацией включений небольшой высоты (до 20 нм). Процессы травления, проходящие одновременно с процессами осаждения, приводили к формированию поверхностного слоя с повышенной плотностью пиков с фиксированным расстоянием между ними и одинаковой высотой. Значения среднеквадратичного отклонения шероховатости поверхности (S_q) для углеродных покрытий составляли 4,5 – 8 нм, для фторуглеродных покрытий 6 – 36 нм, что соответствует результатам исследования поверхностной энергии и её дисперсионной составляющей.

Нанотвёрдость измерялась с помощью нанотвердомера Nanovea (США) по методике Оливера-Фарра. 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.

Углеродные и фторуглеродные покрытия, полученные на подложках из полистирола, демонстрируют увеличение параметров твёрдости по отношению к контрольному образцу полистирола, имеющим значения $E_{IT} = 4,9 \pm 0,5$ ГПа и $H_{1(IT)} = 0,28 \pm 0,02$ ГПа. Углеродные покрытия на подложке из полистирола не имеют существенной разницы в нанотвёрдости по сравнению с фторуглеродными (табл. 4).

Это достигается за счёт относительного равномерного распределения профиля покрытия, полученного в рамках нанесения в нескольких точках, согласно матричному режиму.

Таблица 4. Параметры формирования образцов для исследования их значение нанотвёрдости и модуля упругости Юнга

№ п/п	Тип покрытия	Расстояние плазмотрон-подложка, мм	Расстояние между точками, мм	Нанотвёрдость H , ГПа	Модуль упругости Юнга E , ГПа
1	Углеродное	15	3	$0,448 \pm 0,026$	$6,50 \pm 0,21$
2	Углеродное	18	3	$0,273 \pm 0,007$	$5,11 \pm 0,08$
3	Углеродное	21	3	$0,512 \pm 0,031$	$6,50 \pm 0,36$
4	Углеродное	18	5	$0,313 \pm 0,012$	$4,95 \pm 0,19$
5	Фторуглеродное	15	3	$0,447 \pm 0,025$	$6,10 \pm 0,39$
6	Фторуглеродное	18	3	$0,325 \pm 0,015$	$5,31 \pm 0,23$
7	Фторуглеродное	21	3	$0,328 \pm 0,014$	$5,14 \pm 0,03$
8	Фторуглеродное	18	5	$0,314 \pm 0,010$	$4,94 \pm 0,19$

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. Параметры обработки и результаты исследования углеродного материала представлены в таблице 5.

Таблица 5. Параметры обработки и результаты измерения ячеек СКС

№ 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	Без обработки	-	14,6	1,56	32,7

Обработанные образцы бусофита 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 $70^\circ C$, после чего упакованы как ячейки СКС с последующим измерением их заряд-разрядных характеристик. Верхний и нижний пороги напряжения зарядки был зафиксирован на 2,5 В и 0,3 В соответственно, ток зарядки 0,3 А. Наибольшее влияние на ёмкость ячеек оказало расстояние плазмотрон-подложка 12 мм. Это связано с увеличенным энергокладом в протекающий газовый разряд, позволяющий добиться увеличения энергии бомбардирующих заряженных частиц и

получения большего числа химически активных частиц диссоциации воздуха O, OH, NO, NO₂. Дальнейшее уменьшение расстояния плазматрон-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.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ РАБОТЫ

1. Проведён анализ современных низкоэнергетических методов и установок АД для обработки поверхности и осаждения плёнок из газовой фазы различных материалов, в том числе термолабильных полимеров. Показано, что применение НЧ-плазматрона НТП позволяет осуществлять обработку поверхности полимера и осаждения плёнок из газовой фазы с пониженным 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).

3. Проведено исследование процессов осаждения из газовой фазы тонких углеродных и фторуглеродных покрытий на поверхности различных материалов при помощи нестационарного НЧ-плазматрона АД при различных условиях нанесения в различных режимах нанесения.

4. Исследованы оптические и физико-химические свойства углеродных и фторуглеродных покрытий:

- исследование спектров поглощения позволило установить влияние параметров формирования углеродных и фторуглеродных покрытий на интенсивность поглощения в УФ – видимом диапазоне. Рассмотрено влияние атмосферного воздуха на интенсивность поглощения относительно исходного образца необработанного ПЭТФ и его зависимости от расстояния плазматрон-подложка. Установлен просветляющий эффект фторуглеродных плёнок относительно исходного образца ПЭТФ. 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;

- определён химический состав осаждаемых углеродных и фторуглеродных покрытий методом РФЭС. Установлена зависимость соотношения концентрации C/F фторуглеродных покрытий от параметров процесса осаждения;

- исследован контактный угол смачивания углеродных и фторуглеродных плёнок и рассчитана удельная полная поверхностная энергия покрытий. Определено влияние процесса осаждения из газовой фазы НТП на поверхностные свойства полимерных материалов. Установлено повышение гидрофобности ПЭТФ при

осаждении фторуглеродного покрытия (Θ от 70° до 81°). Выявлено влияние обработки НТП АД на процессы гидрофилизации полимерного материала параллельно процессу осаждения углеродных покрытий из газовой фазы;

- исследование рельефа при помощи АСМ 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;

- исследование механических характеристик показало изменение нанотвёрдости покрытий, полученных в матричном режиме нанесения. Значения нанотвёрдости (H_{IT}) и модуля упругости Юнга (E_{IT}) достигало $0,512 \text{ ГПа} \pm 0,03$ и $6,50 \pm 0,36 \text{ ГПа}$ соответственно.

5. В ходе исследования влияния обработки НТП АД углеродного электродного материала (Бусофит УЛ-50) установлено, что процесс обработки позволяет добиться повышения качества вакуумной пропитки без привлечения вакуумных ионно-плазменных методов. 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).

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.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Шведов А.В. Физико-химические свойства углеродных и фторуглеродных покрытий, полученные осаждением из газовой фазы при атмосферном давлении в динамическом режиме нанесения / Шведов А.В., Елинсон В.М., Щур П.А. // Наноиндустрия Издательство: М: "Техносфера", 2020, т.16, с. 236 – 241.

2. Шведов А.В. Исследование спектров поглощения фторуглеродных покрытий, полученных при помощи НЧ-плазматрона атмосферного давления / Шведов А.В., Елинсон В.М., Кузькин В.И., Мурныкина В.В. // Наноиндустрия Издательство: М: "Техносфера", 2020, т.17, с. 228 – 235.

3. V.M. Elinson. The Formation Processes Of Carbon Coatings Produced By Low Frequency Plasmatron At Atmospheric Pressure In Matrix Mode Of Deposition / V.M.

Elinson, A.V. Shvedov, Yu.G. Bogdanova // Journal of Physics: Conf. Series 1121 (2018) 012013, doi :10.1088/1742-6596/1121/1/012013.

4. Elinson V.M. Optical and mechanical properties of fluorocarbon coatings formed in a matrix mode of deposition using an atmospheric pressure plasmatron / *Elinson V.M., Shvedov A.V., Shchur P.A., Kirillov D.V. // Journal of Physics: Conference Series 1313(1),012050, doi: 10.1088/1742-6596/1313/1/012050.*

5. Shvedov A.V. Optical properties of fluorocarbon coatings obtained by ion-plasma method at atmospheric pressure in dynamic mode of deposition / *Shvedov A.V., Elinson V.M., Kukushkin D.Yu. // Journal of Physics: Conference Series 1396(1),012014 DOI: 10.1088/1742-6596/1396/1/012014.*

6. Lyamin A.N. Comparative Analysis Of Carbon And Fluorocarbon Coatings Obtained By Means Of A Low-Frequency Plasma Torch Under Atmospheric Pressure / *Lyamin A.N., Shvedov A.V., Elinson V.M., Dvoryak S.V. // Journal Of Surface Investigation: X-Ray, Synchrotron And Neutron Techniques, Pleiades Publishing, Ltd, 13, 4, 2019, P. 619-623. DOI: 10.1134/S1027451019040098.*

7. A.V. Shvedov. Study of Carbon and Fluorocarbon Coatings Produced by Plasma Arc at Atmospheric Pressure / *A.V. Shvedov, A.N. Lyamin, V.M. Elinson // The International Symposium on Nonequilibrium Processes, Plasma, Combustion and Atmospheric Phenomena. Publications of Symposia, 2016, P. 216 – 222.*

8. А.В. Шведов. Процессы формирования углеродных покрытий, с использованием низкочастотного плазматрона атмосферного давления в матричном режиме нанесения / *А.В. Шведов, В.М. Елинсон, Ю.Г. Богданова // Быстрозакалённые материалы и покрытия. Материалы XV-й Международной научно-технической конференции. МАИ – Москва: Пробел-2000, 2018, С. 217 – 221.*

9. А.В.Шведов. Динамический режим нанесения углеродных и фторуглеродных покрытий НЧ-плазматроном атмосферного давления / *А.В.Шведов, В.М.Елинсон // Материалы XXVI научно-технической конференции с участием зарубежных специалистов «Вакуумная наука и техника» , М.: Новелла., 2019, с 259 – 263.*

10. Шведов А.В. Модифицирование электродного материала накопителей энергии ионно-плазменным методом атмосферного давления / *Шведов. А.В., Слепцов В.В., Елинсон В.М., Команов А.П. // Материалы XV международной научно-технической конференции «Вакуумная техника, материалы и технология», М.: Новелла. 2020, С. 169 – 174.*

