

УДК 621.315.592.002:621.794

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ УГЛЕРОДНЫХ И ФТОРУГЛЕРОДНЫХ ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ ПОМОЩИ НИЗКОЧАСТОТНОГО ПЛАЗМОТРОНА ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ

© 2019 г. А. Н. Лямин¹, А. В. Шведов^{1, *}, В. М. Елинсон¹, С. В. Дворяк²

¹Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет),
125993 Москва, Россия

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
119991 Москва, Россия

*E-mail: seriousash@yandex.ru

Поступила в редакцию 29.11.2018 г.

После доработки 12.12.2018 г.

Принята к публикации 14.12.2018 г.

Работа посвящена исследованию свойств углеродных и фторуглеродных покрытий, полученных при помощи низкочастотного плазмотрона при атмосферном давлении. Определены технологические параметры для нанесения покрытий, а также проведен сравнительный анализ свойств полученных покрытий. При помощи горизонтального микроскопа с гониометрической приставкой были исследованы краевые углы смачивания углеродных и фторуглеродных покрытий. Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии определен химический состав полученных покрытий.

Ключевые слова: тонкопленочная технология, плазмотрон атмосферного давления, углеродные и фторуглеродные покрытия, краевой угол смачивания, химический состав.

DOI: 10.1134/S0207352819070096

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время большое внимание исследователей привлекают методы формирования защитных покрытий, используемых в условиях повышенной влажности [1], микробиологических загрязнений и других факторов, приводящих к деструкции поверхности изделий. Для нанесения тонкопленочных материалов наиболее широко применяют вакуумные методы ионно-плазменной технологии.

Использование газовых разрядов при атмосферном давлении для нанесения тонких защитных покрытий имеет ряд преимуществ по сравнению с вакуумным нанесением: отсутствие необходимости создания и поддержания вакуума; возможность локальной обработки поверхности; высокая скорость роста покрытий, что уже позволяет использовать газовые разряды при атмосферном давлении в обрабатывающей промышленности, стерилизаторах [2]. Наибольшее распространение получил диэлектрический барьерный газовый разряд, который в настоящее время широко применяют для модификации различных поверхностей [3–6], а также для проведения химических реакций [7]. В последнее время боль-

шое внимание привлекают исследования, связанные с использованием низкочастотного (НЧ) газового разряда, а также НЧ-плазмотроны в силу отсутствия громоздких охлаждаемых электродов и возможности локальной обработки различных проводящих материалов и термолабильных полимерных диэлектриков.

Наиболее перспективными материалами для создания новых тонкопленочных структур с контролируемыми барьерными и изоляционными характеристиками являются углеродные пленочные структуры. В связи с тем, что углерод может существовать в виде множества гетерофазных систем, посредством управления технологическими параметрами осаждения из газовой фазы можно изменить свойства получаемых покрытий в широких пределах [8]. Применение фторуглеродных материалов позволяет значительно расширить диапазон свойств разрабатываемых структур, поскольку эти материалы обладают высокими диэлектрическими свойствами, термической стойкостью и химической инертностью.

Стоит отметить, что в научной литературе практически не описаны работы, посвященные возможности нанесения углеродных или фторуг-

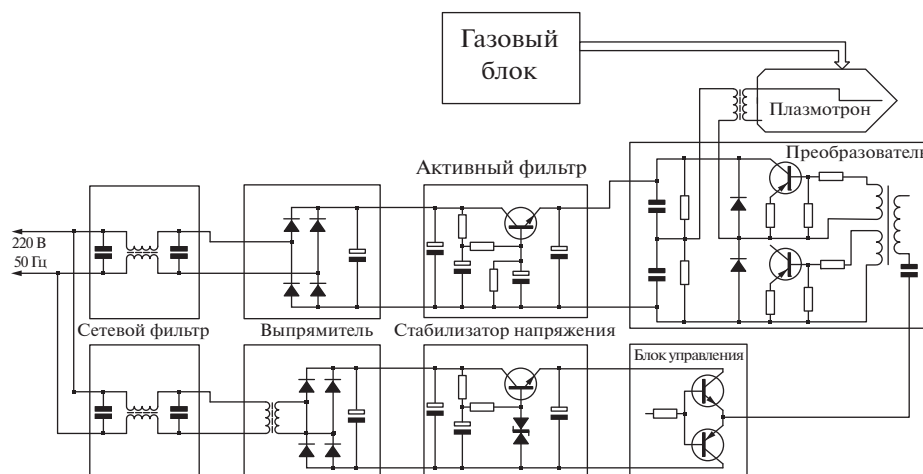


Рис. 1. Принципиальная электрическая схема НЧ-плазмотрона при атмосферном давлении.



Рис. 2. Блок-схема газового блока.

леродных покрытий с использованием плазмотрона при атмосферном давлении. Поэтому целью настоящей работы был сравнительный анализ возможностей осаждения углеродных и фторуглеродных покрытий в зависимости от технологических параметров нанесения, а также исследование свойств полученных покрытий.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В работе использовался НЧ-плазмотрон при атмосферном давлении с потребляемой мощностью источника питания от 50 до 100 Вт для обеспечения ионизации газовой смеси. Принципиальная электрическая схема плазмотрона представлена на рис. 1.

Углеродсодержащие покрытия формировали при использовании в качестве пленкообразующего газа паров циклогексана (C_6H_{12} , марка СТП ТУ КОМП 3-452-11) концентрацией 2,5 об. % от суммарного газового потока через сопло плазмотрона. В качестве транспортного газа для нанесения углеродных покрытий применяли плазмо-

образующий газ гелий (марка “Б”), а для нанесения фторуглеродных покрытий – тетрафторметан (CF_4 , марка “Ч”). Суммарный поток газов во всех случаях составлял 7.2 ± 0.2 л/мин. В качестве материалов подложки использовали кремний (марка 100КДБ(7-13)(100)), полиэтилентерефталат (ПЭТФ, ПЭТ-Э ГОСТ 24234-80) и полистирол (ТУ 9398-046-00480230-2005). Подачу газовой смеси осуществляли согласно схеме, представленной на рис. 2, а также фиксировали при помощи регуляторов расхода газа РРГ-12.

Угол смачивания для измерения удельной поверхностной энергии осаждаемых углеродных и фторуглеродных покрытий определяли на подложках из ПЭТФ по стандартной методике измерения контактного угла смачивания в режимах натекания и оттеkania в горизонтальном микроскопе марки “МГ” с гониометрической приставкой.

Химический состав углеродных и фторуглеродных покрытий, сформированных на подложках из полистирола исследовали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС)

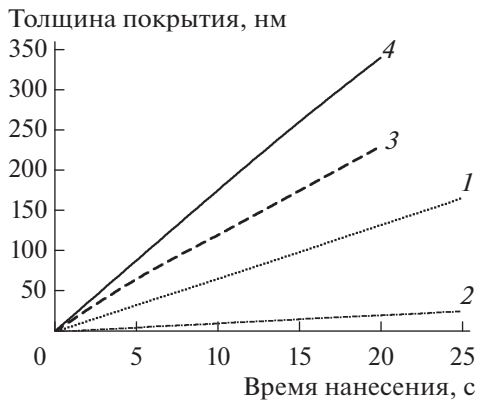


Рис. 3. Зависимость толщины углеродных (1, 3) и фторуглеродных (2, 4) покрытий от времени нанесения при одинаковых расстояниях плазматрон–подложка 18 мм и концентрации пленкообразующего газа 2% при мощности источника 50 (1, 2) и 100 Вт (3, 4).

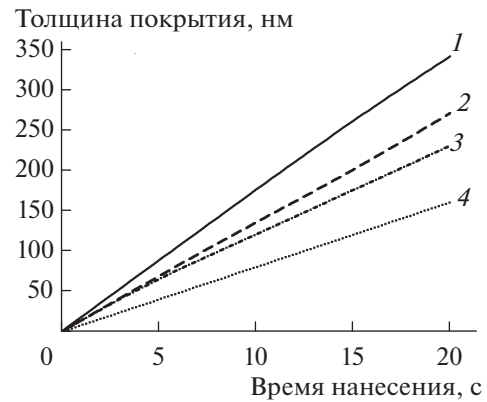


Рис. 4. Зависимость толщины фторуглеродных (1, 2) и углеродных (3, 4) покрытий от времени нанесения при расстояниях плазматрон–подложка 18 (1, 3) и 24 мм (2, 4) и одинаковых концентрациях пленкообразующего газа 2%.

на приборе Kratos Axis Ultra DLD (Kratos Analytical Limited, Великобритания).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследования показали, что энергетический вклад в плазменную струю играет существенную роль. Увеличение мощности от 50 до 100 Вт увеличивает в 1.5 раза скорость роста углеродных покрытий и до 10 раз фторуглеродных покрытий (рис. 3). Значительное изменение скорости роста, по-видимому, связано со “встраиванием” ионизированных фторуглеродных соединений в состав покрытий, что приводит к увеличению толщины наносимого покрытия. Поэтому все последующие результаты работы описаны для мощности 100 Вт.

На скорость роста как углеродного, так и фторуглеродного покрытия существенно влияет расстояние плазматрон–подложка и концентрация пленкообразующего газа (рис. 4). Это связано с увеличением энергетического вклада в газовый разряд между соплом плазматрона и заземленной поверхностью и со значительным увеличением диффузии частиц газа из плазменной струи в окружающую среду.

Для оценки воспроизводимости полученных результатов был исследован частотный диапазон зажигания газового разряда для различных смесей газов и определена эффективная частота. Показано, что для эффективной и воспроизводимой работы плазматрона при использовании различных газовых смесей необходимо поддержание собственного достаточно узкого диапазона частот (рис. 5). Так, при одинаковых суммарных потоках в случае плазмообразующего газа Не обнаружены

две эффективные частоты: 70 ± 1 и 84 ± 1 кГц в диапазоне горения разряда 63–127 кГц, а в случае смеси плазмообразующего, транспортного и пленкообразующего газов – только одна эффективная частота 70 ± 1 кГц в диапазоне горения разряда 67–80 кГц.

В силу особенностей горения атмосферного газового разряда и его распространения по поверхности подложки покрытия имеют круглую форму с несколько “размытыми” границами диаметром от 6 до 9 мм при времени нанесения более 10 с (рис. 6). Разброс диаметров полученных покрытий при времени нанесения менее 10 с зависит только от времени нанесения покрытия, т.е. от толщины покрытия. При времени нанесения

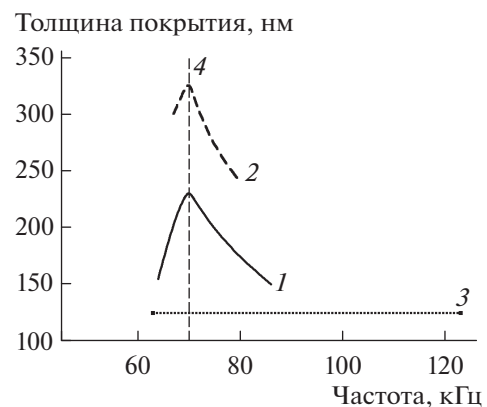


Рис. 5. Зависимость толщины углеродного (1) и фторуглеродного (2) покрытия от частоты генерации газового разряда при расстоянии плазматрон–подложка 18 мм и концентрации пленкообразующего газа 2%: 3 – диапазон горения газового разряда в плазмообразующем газе; 4 – эффективная частота.

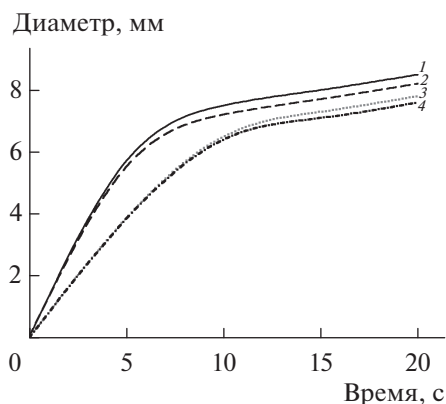


Рис. 6. Зависимость диаметра углеродных (1, 2) и фторуглеродных (3, 4) покрытий от времени нанесения при расстояниях плазматрон–подложка 18 (1, 3) и 24 мм (2, 4) и одинаковых концентрациях пленкообразующего газа 2%.

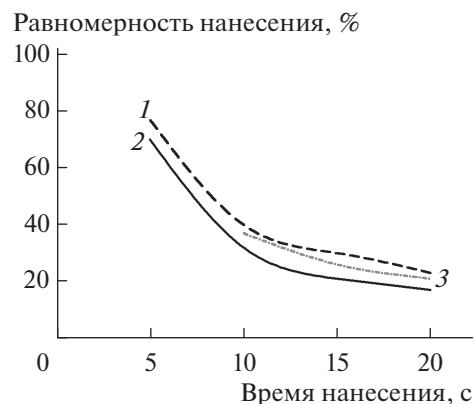


Рис. 7. Равномерность осаждения углеродных (1, 2) и фторуглеродных (3) покрытий в зависимости от времени нанесения при расстояниях плазматрон–подложка 18 (1, 3) и 24 мм (2) и одинаковых концентрациях пленкообразующего газа 2%.

более 10 с влияние толщины покрытия на его диаметр значительно уменьшается.

Меньший диаметр покрытий и, соответственно, меньший разброс их диаметров в случае фторуглеродных пленок связан с увеличением молекулярной массы компонентов плазменной смеси, т.е. с увеличением устойчивости горения газового разряда и уменьшением диффузии пленкообразующего и транспортного газов в атмосферу. Этими же причинами, по-видимому, определяется максимальный диаметр покрытий при расстоянии плазматрон–подложка 21 мм вне зависимости от типа покрытия. При меньших расстояниях плазматрон–подложка наблюдается большая толщина покрытий, связанная с малой диффузией частиц плазменной струи в окружающую среду за счет скорости вылета из сопла плазматрона, а при больших расстояниях – увеличение диффузии возбужденных частиц и радикалов пленкообразующего газа в окружающую среду с их последующим рассеянием вне подложки.

В связи с незначительным увеличением диаметра покрытия при времени его нанесения более 10 с увеличение толщины осаждаемого покрытия сопровождается значительным уменьшением степени его равномерности (рис. 7), которая была рассчитана по формуле:

$$G = (d/d_0) \times 100\%,$$

где d – толщина покрытия по периметру окружности видимой зоны нанесения; d_0 – толщина покрытия в центре окружности видимой зоны нанесения.

Особенно это заметно при малых расстояниях плазматрон–подложка. Таким образом, для равномерного нанесения покрытий необходимо со-

блюдать расстояния плазматрон–подложка от 18 до 21 мм. С точки зрения экономической целесообразности время формирования углеродных и фторуглеродных покрытий не должно превышать 60 с. То есть для оптимального режима работы плазматрона необходимы следующие условия: расстояние плазматрон–подложка 18–21 мм, время нанесения от 5 до 15 с.

Для определения удельной поверхностной энергии был измерен угол смачивания. Результаты измерений, представленные на рис. 8, свидетельствуют о неизменности типа смачиваемости поверхности, т.е. об ее гидрофильности. В случае обработки поверхности только одним плазмообразующим газом и осаждения углеродных пленок

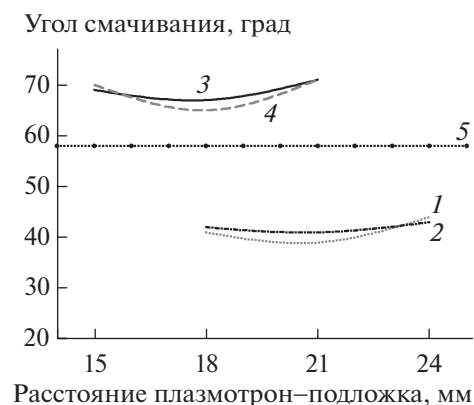


Рис. 8. Зависимость контактного угла смачивания углеродных (1, 2) и фторуглеродных (3, 4) покрытий от расстояния плазматрон–подложка при концентрации пленкообразующего газа 2.5%, время нанесения покрытия: 1 – 5; 2 – 10; 3 – 10; 4 – 15 с; 5 – ПЭТФ, контроль.

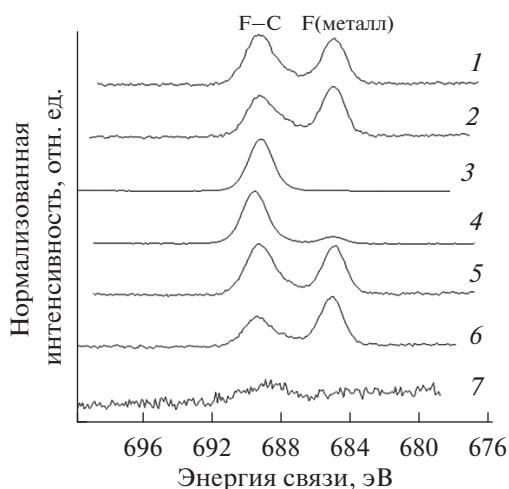


Рис. 9. РФЭС-спектры F1s высокого разрешения фторуглеродных (1–6) и углеродных (7) покрытий, нанесенных при концентрации пленкообразующего газа 2% и технологических параметрах (расстояние плазматрон–подложка, время нанесения): 1 – 15 мм, 10 с; 2 – 15 мм, 15 с; 3 – 24 мм, 10 с; 4 – 24 мм, 15 с; 5 – 18 мм, 10 с; 6 – 18 мм, 15 с; 7 – 18 мм, 15 с.

наблюдается уменьшение угла смачивания на 30° , что, по-видимому, связано как с тепловым воздействием плазменной струи на поверхность полимера, так и с формированием новой поверхности – углеродной пленки. Аналогичный эффект наблюдается и при осаждении углеродных пленок по вакуумной ионно-плазменной технологии [9]. Увеличение гидрофобности поверхности при осаждении фторуглеродной пленки связано с образованием связей C–F в пленке. Этот вывод был подтвержден данными РФЭС.

В спектрах РФЭС (рис. 9) наблюдаются линии углерода, кислорода, фтора и азота. Соотношение концентраций углерода и фтора на поверхности исследованных образцов было рассчитано по РФЭС-спектрам C1s и F1s высокого разрешения (при энергии пропускания 40 эВ). В спектрах F1s (рис. 9) наблюдаются 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, по-видимому, связано с незначительным распылением острия материала НЧ-электрода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в работе показано, что увеличение мощности плазматрона, вкладываемой в разряд, позволяет увеличить в 1.5 раза скорость

роста углеродных покрытий и почти в 10 раз фторуглеродных покрытий.

Исследование частотного диапазона формирования газового разряда позволило определить эффективную частоту его горения и критическое расстояние плазматрон–подложка для формирования углеродных и фторуглеродных пленок и оптимальный режим работы плазматрона.

Установлено, что разброс диаметров полученных покрытий незначительно зависит от расстояния плазматрон–подложка и толщины покрытия при времени нанесения более 10 с, что по-видимому, связано с формированием равномерного и устойчивого покрытия. Это свидетельствует также о воспроизводимости результатов.

На основе анализа контактных углов смачивания и данных РФЭС установлено влияние химического состава на изменение угла смачивания, а также показана возможность формирования фторуглеродных пленок с различным количеством ковалентных связей C–F. Выявлен аналогичный характер формирования углеродных и фторуглеродных покрытий вакуумными методами и плазменным методом при атмосферном давлении [9].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Нефедоров Н.И., Семенова Л.В.* // Успехи в химии и химической технологии. 2012. Т. 26. С. 53.
2. *Слепцов В.В., Баранов А.М., Бердник В.И. и др.* // Приборы и техника эксперимента. 2015. № 2. С. 122. doi 10.7868/S0032816215020111 (Sleptsov V.V., Baranov A.M., Berdnik V.I. et al. // Instruments and Experimental Techniques. V. 58. № 3. 2015. P. 445. doi 10.1134/S0020441215030288)
3. *Rehn P., Wolkenhauer A., Bente M., Forster S. et al.* // Surf. Coat. Technol. 2003. V. 174. P. 515. doi 10.1016/S0257-8972(03)00372-4
4. *Vinogradov I.P., Dinkelmann A., Fateev A., Lunk A.* // Surf. Coat. Technol. 2003. V. 174. P. 509. doi 10.1016/S0257-8972(03)00615-7
5. *Inagaki N.* // Atmospheric Pressure Plasma Treatment of Polymers. 2013. P. 83. doi 10.1002/9781118747308.ch3
6. *Кутенов А.М., Захаров А.Г., Максимов А.И., Туттов В.А.* // Рос. хим. журн. 2002. Т. 46. № 1. С. 103.
7. *Kaiser M., Emmerich R., Joos M. et al.* // Surf. Coat. Technol. 2003. V. 174. P. 498.
8. *Суздаев И.П.* Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М.: КомКнига, 2006. 592 с.
9. *Лямин А.Н., Щур П.А., Елинсон В.М.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2016. № 7. С. 63. doi 10.7868/S0207352816070131

Comparative Analysis of Carbon and Fluorocarbon Coatings Fabricated by Low Frequency Arc Plasmatron under Atmospheric Pressure

A. N. Lyamin, A. V. Shvedov, V. M. Elinson, S. V. Dvoryak

This paper is devoted to study of properties of carbon and fluorocarbon coatings fabricated by low frequency plasmatron under atmospheric pressure. Optimal process parameters have been found and a comparative analysis of properties of the obtained coatings has been performed. The contact wetting angles of carbon and fluorocarbon coatings have been studied by means of horizontal microscope with goniometric attachment. The chemical composition of obtained coatings has been determined by X-ray photoelectron spectroscopy.

Keywords: thin-film technology, atmospheric-pressure plasmatron, carbon and fluorocarbon coatings, contact wetting angle, chemical composition.