

ВЛИЯНИЕ ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ, ОСАЖДЕННЫХ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННОЛУЧЕВОГО ДИСПЕРГИРОВАНИЯ, НА ИХ СТРУКТУРУ И МОРФОЛОГИЮ

М.А. Ярмоленко¹, О.А. Саркисов², Лю Имин¹, А.В. Рогачёв¹

¹Гомельский государственный университет им. Ф. Скорины

²Белорусский государственный университет транспорта, Гомель

THE EFFECT OF PLASMA TREATMENT OF COATINGS BASED ON ORGANOSILICON POLYMERS DEPOSITED BY ELECTRON BEAM DISPERSION ON THEIR STRUCTURE AND MORPHOLOGY

M.A. Yarmolenko¹, O.A. Sarkisov², Yiming Liu¹, A.V. Rogachev¹

¹F. Scorina Gomel State University

²Belarusian State University of Transport, Gomel

Методами РФЭС, ИК спектроскопии и АСМ микроскопии определены изменения состава, молекулярной структуры и морфологии кремнийорганических покрытий К42 и композиционных слоев на основе К42 и фторуглеродных высокомолекулярных соединений при их плазменной обработке. Показано, что плазменная обработка покрытий вызывает разрушение Si – С связей, отщепление углеводородных фрагментов и образование кислородсодержащих групп, SiO₂-подобных структур, повышение шероховатости поверхностных слоев. При плазменной обработке композиционного покрытия происходит преимущественное разрушение фторуглеродной компоненты. Увеличение массовой доли ПТФЭ в исходной мишени не сопровождается монотонным снижением поверхностной энергии осаждаемого покрытия.

Ключевые слова: кремнийорганические покрытия, плазменная обработка, молекулярная структура, адсорбционные свойства, морфология.

Changes in the composition, molecular structure and morphology of organosilicon coatings and composite layers based on organosilicon and high-molecular fluorocarbon compounds during their plasma treatment were determined by XPS, IR spectroscopy, and AFM microscopy. The plasma treatment of coatings causes destruction of Si – C bonds, elimination of hydrocarbon fragments and the formation of oxygen-containing groups, SiO₂-like structures, and an increase in the roughness of surface layers is shown. The destruction of the fluorocarbon component occurs during the plasma treatment of the composite coating. An increase in the mass fraction of PTFE in the initial target is not accompanied by a monotonic decrease in the surface energy of the deposited coating.

Keywords: organosilicon coatings, plasma treatment, molecular structure, adsorption properties, morphology.

Введение

Кремнийорганические тонкие покрытия широко используются при решении сложных технических и технологических задач [1]. В частности, при модифицировании целлюлозосодержащих материалов [2], в качестве отрицательных фоторезистов в микроэлектронике [3], оптических покрытий в интегральной оптике [4], для повышения коррозионной стойкости [5] и во многих других приложениях. При этом их структура и свойства в значительной степени зависят от условий и режимов формирования. В работах [6], [7] отмечается, что в сравнении с широко используемыми растворными методами покрытия, осажденные из летучих продуктов электроннолучевого диспергирования, характеризуются меньшей дефектностью, являются более однородными и, что особенно важно, реализуют возможность формирования композиционных систем с участием полиэтилена, политетрафторэтилена и других полимеров с различной степенью

дисперсности и распределением по толщине. При этом достаточно простыми технологичными методами возможно изменение состава, молекулярной структуры композиционных покрытий и, соответственно, физико-химических свойств. В качестве наиболее эффективного приема изменения свойств рекомендуется применение плазменной обработки летучих продуктов диспергирования [8]. Протекающие при этом в газовой фазе процессы влияют на состав осаждаемых молекулярных фрагментов, их реакционную активность и, как следствие этого, изменяется характер межмолекулярного взаимодействия, формируются сшитые структуры без дополнительного термического воздействия. Эта особенность позволяет осаждавать композиционные слои, содержащие компоненты с сильно отличающимися теплофизическими свойствами.

Основной целью настоящей работы является установление изменений состава, молекулярной структуры и морфологии покрытий на основе

кремнийорганических и органических полимеров, осажденных из летучих продуктов электроннолучевого диспергирования, протекающих при плазмохимическом модифицировании осажденных слоев.

1 Методики формирования кремнийорганических покрытий, исследования их молекулярной структуры, морфологии и свойств

Покрытия осаждали из газовой фазы, формируемой воздействием на мишень низкоэнергетического потока электронов с энергией 800–1600 эВ и плотностью 0,01–0,03 А/см² с помощью устройства, схема которого представлена на рисунке 1.1. Процесс осаждения покрытий производился в вакуумной камере при начальном давлении остаточных газов $\approx 4 \cdot 10^{-3}$ Па. Температура подложек при осаждении тонких слоев соответствовала комнатной. Анализу подвергались покрытия с одинаковой эффективной толщиной, определяемой кварцевым измерителем толщины.

В качестве материала мишени использовали порошки кремнийорганической смолы олигометилфенилсилоксана (К42), политетрафторэтилена (ПТФЭ). Композиционные мишени изготавливались в результате перемешивания в вибротельнице порошковых материалов в различном массовом соотношении.

Подложками при проведении ИК-спектроскопических исследований служили пластины NaCl, атомно-силовых исследований (АСМ), рентгеноспектрального анализа (РФЭС), измерения краевого угла смачивания – пластины монокристалла кремния.

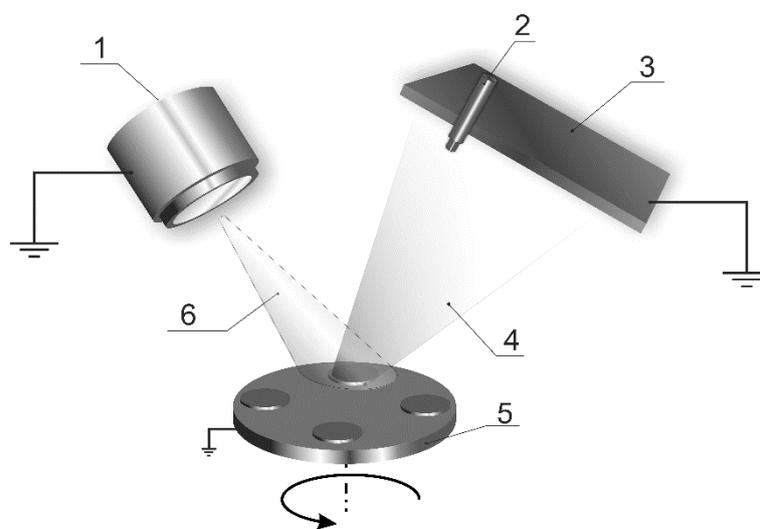
Плазменную обработку покрытий осуществляли в атмосфере остаточного воздуха при давлении 10–20 Па. Кремниевые подложки с нанесенными покрытиями располагали на заземленном

подложкодержателе. На расстоянии 10 см от подложкодержателя располагался сетчатый электрод. На электрод подавалось переменное напряжение (50 Гц) 1 кВ относительно подложкодержателя. Ток разряда не превышал 60 мА. Время обработки соответствовало 15, 45, 75, 135, 210 и 250 минутам. Обработка в течение отмеченных временных промежутков позволяла получать повторяющиеся и достоверные результаты изменения молекулярной структуры.

Ионно-лучевая обработка осуществлялась при помощи ионного источника «АИДА» (рабочий газ – азот, $P = 10^{-2}$ Па, ток – 2 А, ускоряющее напряжение – 150 В, ток соленоида – 0,8 А, энергия ионов не более 0,3 кэВ). Обработка осуществлялась 5, 10 и 20 минут.

Термообработку сформированных покрытий осуществляли в атмосфере воздуха при температуре 100° С, 200° С и 300° С в течение 60 минут. В ряде случаев термообработка проводилась в вакууме при следующих параметрах: давление – 10 Па, температура – 500° С, продолжительность – 60 минут.

Определение молекулярной структуры сформированных покрытий осуществляли с использованием ИК-Фурье спектрофотометра Vertex-70 (Bruker). Химический состав тонких слоев определяли методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Измерения проводили на спектрометре PHI Quantera II Scanning XPS Microprobe с использованием источника AlK α монохроматического рентгеновского излучения ($h\nu = 1486,7$ эВ) мощностью 150 Вт (ULVAC-PHI, США). Калибровку прибора осуществляли по линии C1s с энергией связи 284,6 эВ. Соотношение полос проводили на основании атласа эталонных спектров и литературных источников.



1 – источник электронов; 2 – кварцевый измеритель толщины;
3 – подложкодержатель; 4 – поток генерируемых фрагментов разрушения мишени;
5 – мишени; 6 – электронный луч

Рисунок 1.1 – Схема нанесения покрытия из газовой фазы

Исследования морфологии нанесенных слоев проводили с помощью сканирующего атомно-силового микроскопа (АСМ) Solver P47 PRO (НТ-МДТ, Россия), в котором реализована схема сканирования образцом. В качестве зондов на АСМ применяли кремниевые кантилеверы серии NSG11S с типичной силовой константой 5,5 Н/м и резонансной частотой 220 кГц.

Смачиваемость покрытий оценивали измерением статического краевого угла смачивания их водой. Статические углы смачивания регистрировались при комнатной температуре с использованием Krüss DSA 100 гониометра. Каплю дистиллированной воды (5 мкл) наносили на поверхность покрытия. Для каждого образца проводили измерение не менее 10 капель. Погрешность измерений составляла $\pm 2^\circ$.

2 Результаты исследования и их обсуждение

Согласно результатам РФЭС-исследований плазменная обработка покрытия на основе кремнийорганической смолы K42 сопровождается отщеплением углеводородных заместителей, разрушением Si – C и Si – OH связей, возникновением кислородсодержащих групп (рисунок 2.1).

Возникновению кислородсодержащих групп предшествуют процессы деструкции углеводородных фрагментов с последующим образованием свободных радикалов. Их взаимодействие с кислородом остаточной атмосферы и приводит к возникновению кислородсодержащих C – O и C = O групп. Плазменная обработка покрытий значительно инициирует их образование. Структурные превращения в тонком слое с участием Si – O и C – O, C = O связей приводят к возникновению сшитых объемных структур. В частности, на это указывает появление фрагментов Si – (O)₃.

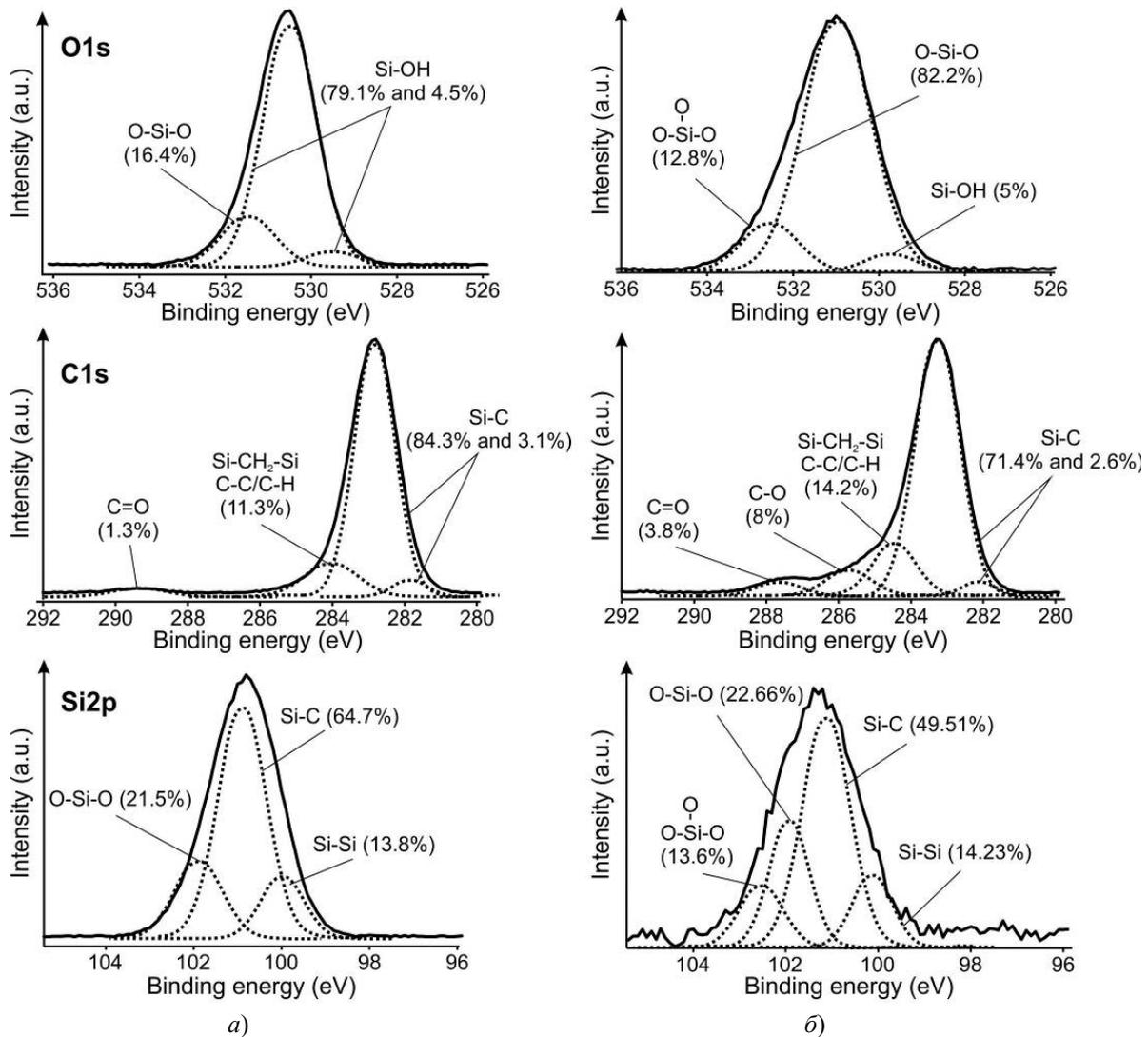


Рисунок 2.1 – РФЭС спектры покрытий на основе кремнийорганической смолы K42 без обработки (а) и после обработки в плазме тлеющего разряда (10 мин) (б)

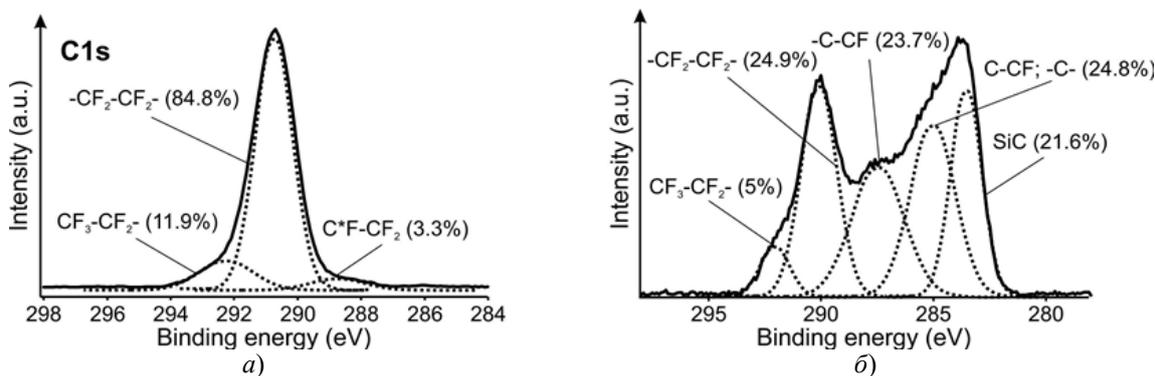


Рисунок 2.2 – РФЭС спектры покрытий на основе ПТФЭ без обработки (а) и после обработки в плазме тлеющего разряда (10 мин) (б)

Таблица 2.1 – Результаты анализа ИК-спектров композиционных покрытий на основе К42 и ПТФЭ

Вид обработки	D_{1020} / D_{1139}	D_{1060} / D_{1139}	D_{1261} / D_{1139}	D_{638} / D_{625}
без обработки	1,57	1,74	0,44	1,80
10 мин	1,46	1,70	0,45	1,15
20 мин	1,41	1,65	0,44	1,34

Значительное влияние плазменная обработка оказывает и на структуру покрытий на основе ПТФЭ (рисунок 2.2). Под действием активных компонентов разрядной плазмы происходит заметное изменение состава и структуры фторуглеродных молекул. Регистрируется разрушение С – F связей, появление однокомпонентных углеродных структур. Следствием интенсивного травления и карбонизации фторуглеродного слоя является образование Si – C связей между покрытием и кремниевой подложкой.

В ИК-спектре кремнийорганических покрытий присутствуют полосы поглощения при 1020, 1060, 1100 и 1139 см^{-1} , соотносимые с поглощением циклических структур (тримеров, D3), линейных короткоцепочечных и фенилзамещенных силоксанов соответственно (рисунок 2.3). Для фенилзамещенных силоксанов характерны две полосы поглощения при 1100 см^{-1} и 1139 см^{-1} . Поглощение при 1265 см^{-1} обусловлено деформационными колебаниями Si – CH_3 связей. Результаты анализа ИК-спектров композиционных покрытий при использовании в качестве полосы внутреннего стандарта полосу поглощения при 1139 см^{-1} представлены в таблице 2.1.

Увеличение продолжительности обработки покрытия отражается в снижении значений соотношения D_{1020} / D_{1139} . При этом необходимо учитывать отщепление фенильных заместителей и, соответственно, уменьшение оптической плотности полосы при 1139 см^{-1} . Повышение длительности обработки покрытия приводит к более выраженным процессам деструкции циклических структур и короткоцепочечных силоксановых фрагментов. При этом отметим отсутствие влияния длительности обработки на значение

соотношения D_{1261} / D_{1139} . Подобное может быть обусловлено близкими значениями скоростей деструкции метильных и фенильных заместителей.

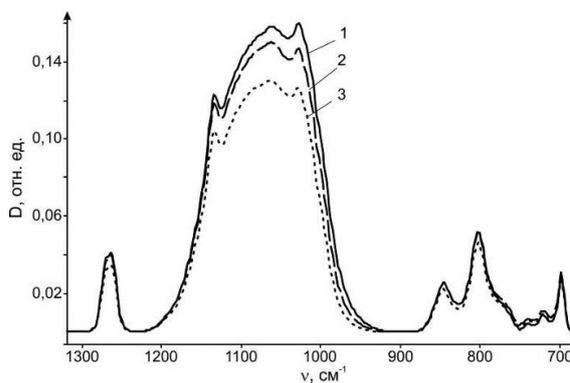


Рисунок 2.3 – ИК-спектры кремнийорганических покрытий ПТФЭ без обработки (1), после обработки в плазме тлеющего разряда 10 мин (2) и 20 мин (3)

Плазменная обработка оказывает заметное влияние и на молекулярную структуру фторуглеродного покрытия. Полосу при 625 см^{-1} относят к дефектной структуре, при 638 см^{-1} – связывают с наличием регулярной спирали. Под дефектами структуры подразумевают участки цепи, где происходят взаимные переходы между лево- и правовращающимися спиралями. Отсутствие прямой зависимости количества образующихся в покрытии дефектов от времени плазменной обработки (таблица 2.1) обусловлено одновременным протеканием процессов дефектообразования и травливания тонкого слоя при обработке. Известно, что травлению в наибольшей

степени подвержен дефектный слой. Поэтому после длительной плазменной обработки во фторуглеродном слое фиксируется более низкое содержание дефектов структуры.

Таким образом, на основании результатов ИК-спектроскопии композиционные покрытия на основе К42 и ПТФЭ могут рассматриваться как высокодисперсные механические смеси компонентов. В ИК-спектре присутствуют все полосы поглощения, характерные для исходных составляющих мишени. Влияние плазменной обработки на компоненты композиционного слоя осуществляется практически независимо друг от друга.

Увеличение массовой доли ПТФЭ в композиционной мишени сопровождается заметным снижением дисперсности покрытия и перепада высот по оси Z (рисунок 2.4).

Повышение шероховатости покрытий при их обработке в плазме тлеющего разряда является следствием интенсивного травления композиционного слоя. Анализ АСМ снимков покрытий позволяет заключить, что травлению в значительной мере подвержен фторуглеродный ком-

понент композиционного слоя. Влияние плазменной обработки на шероховатость покрытия К42 + ПТФЭ с высоким содержанием кремний-органической компоненты является менее выраженным.

Изменение состава К42 + ПТФЭ покрытия, его плазменная обработка оказывает влияние на их адсорбционные свойства, поверхностную энергию и ее составляющие компоненты (таблица 2.2).

Необходимо отметить, что после плазменной обработки поверхность покрытий приобретает лиофильные свойства и измерение поверхностной энергии по методу Фоукса не представляется возможным. Важной особенностью является то, что увеличение массовой доли ПТФЭ в исходной мишени не сопровождается монотонным снижением поверхностной энергии осаждаемого покрытия. Возможно, данный результат обусловлен присутствием в составе покрытия продуктов химического взаимодействия компонентов мишени.

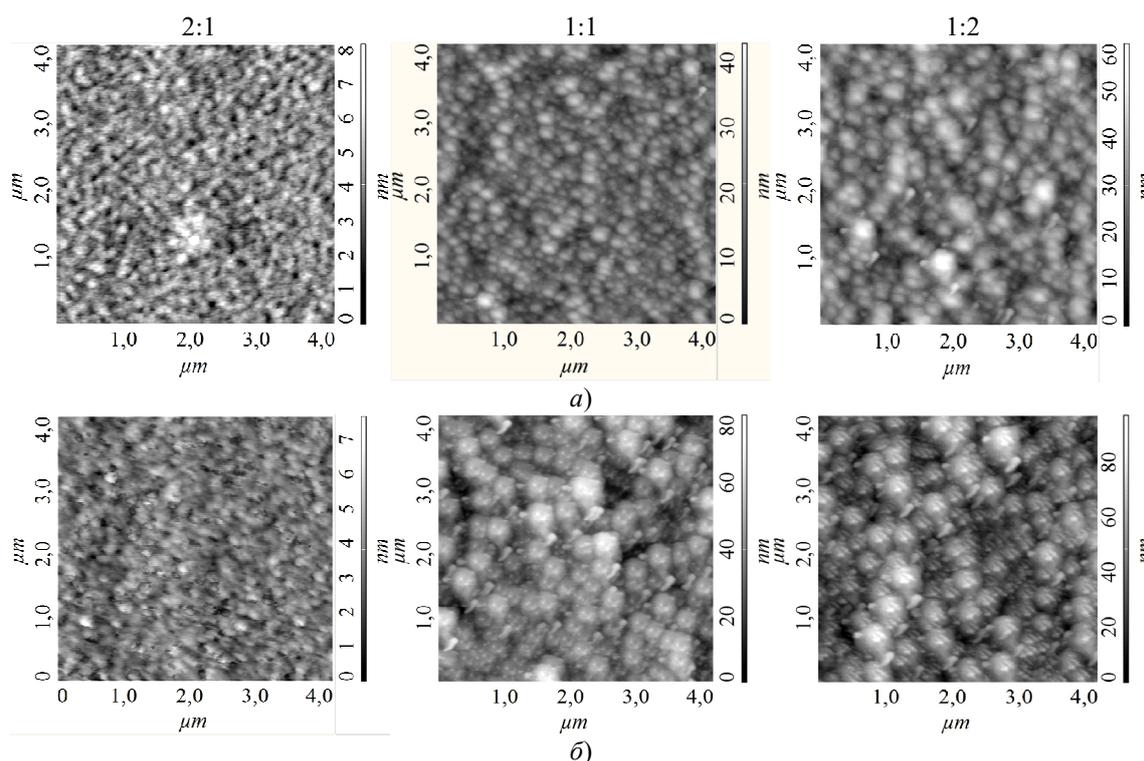


Рисунок 2.4 – АСМ изображения покрытий с различным соотношением компонентов К42 + ПТФЭ без обработки (а) и после обработки в плазме тлеющего разряда (20 мин) (б)

Таблица 2.2 – Результаты измерения поверхностной энергии покрытий на основе К42 и ПТФЭ

Соотношение К42 + ПТФЭ	Угол смачивания глицерина, град.	Угол смачивания водой, град.	Дисперсионный компонент, мДж/м ²	Полярный компонент, мДж/м ²	Поверхностная энергия, мДж/м ²
2:1	102	108	6,6	3,4	10,0
1:1	132	123	0,3	7,1	7,4
1:2	139	127	1,0	7,1	8,1

Заключение

Плазменная обработка кремнийорганического покрытия сопровождается разрушением Si–C связей, отщеплением углеводородных фрагментов и возникновением кислородсодержащих групп. В наибольшей степени это проявляется в отношении метильных заместителей. Следствием отмеченного процесса является возникновение SiO₂-подобных структур. При этом плазменная обработка не оказывает заметного влияния на Si–O–Si связи в сшитых структурах типа «клетка» и «сетка».

Показано, что композиционные покрытия на основе К42 и фторуглеродных высокомолекулярных соединений могут рассматриваться как высокодисперсные механические смеси компонентов. В ИК-спектре присутствуют все полосы поглощения, характерные для исходных составляющих мишени. Влияние плазменной обработки на компоненты композиционного слоя осуществляется независимо друг от друга. Увеличение массовой доли ПТФЭ в исходной мишени не сопровождается монотонным снижением поверхностной энергии осаждаемого покрытия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Jones, R.G. Silicon-Containing Polymers. The Science and Technology of their Synthesis and Applications / R.G. Jones, W. Ando, J. Chojnowski. – London: Kluwer Academic Publishers, 2000. – 768 p.
2. Deposition of Organosilicone Plasma Polymer onto Cellulose Networks / S. Sapięha [et al.] // Plasma Chemistry and Plasma Processing. – 1989. – Vol. 9. – P. 225–234.
3. Organosilicon Polymers for Lithographic Applications / J.M. Shaw [et al.] // Polymer engineering and science. – 1983. – Vol. 23. – P. 1054–1058.

4. Tien, P.K. Thin Organosilicon Films for Integrated Optics / P.K. Tien, G. Smolinsky, R.J. Martin // Applied Optics. – 1972. – Vol. 11. – P. 637–642.

5. Application of plasma deposited organosilicon thin films for the corrosion protection of metals / F. Fracassi [et al.] // Surface and Coatings Technology. – 2003. – Vol. 174–175. – P. 107–111.

6. Микро- и нанокмпозиционные полимерные покрытия, осаждаемые их активной газовой фазы / М.А. Ярмоленко, А.А. Рогачёв, П.А. Лучников, А.В. Рогачёв, Сянь Хун Джанг. – М.: Радиотехника, 2016. – 424 с.

7. Рогачёв, А.А. Физико-химия полимерных покрытий, осаждаемых из активной газовой фазы / А.А. Рогачёв. – М.: Научный мир, 2014. – 287 с.

8. Ярмоленко, М.А. Влияние технологических режимов формирования на структуру и свойства покрытий на основе полимеров, осаждаемых из активной газовой фазы (обзор). 1. Влияние условий и режимов генерации активной газовой фазы / М.А. Ярмоленко, А.А. Рогачёв, А.В. Рогачёв // Проблемы физики, математики и техники. – 2016. – № 2 (27). – С. 29–38.

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований в рамках договора №Т19КИТГ-015 «Плазменные полианилин-металлические нанокмпозиционные покрытия».

Поступила в редакцию 19.02.2021.