



Биль Анастасия Сергеевна

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО
ОСАЖДЕНИЯ ПОКРЫТИЙ $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$
НА ПОЛИМЕРЫ ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ**

2.6.6. Нанотехнологии и наноматериалы

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Санкт-Петербург

2024

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого»

- Научный руководитель:** **Александров Сергей Евгеньевич**
доктор химических наук, профессор
- Официальные оппоненты:** **Тверьянович Юрий Станиславович,**
доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой лазерной химии и лазерного материаловедения института химии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет», г. Санкт-Петербург
- Павлов Сергей Игоревич,**
кандидат физико-математических наук, научный сотрудник лаборатории диагностики материалов и структур твердотельной электроники центра физики наногетероструктур федерального государственного бюджетного учреждения науки «Физико-технический институт имени А.Ф. Иоффе Российской академии наук», г. Санкт-Петербург
- Ведущая организация:** Федеральное государственное бюджетное учреждение высшего образования и науки «Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет имени Ж. И. Алферова Российской академии наук», г. Санкт-Петербург

Защита состоится «19» сентября 2024 года в 18:00 на заседании диссертационного совета У.2.6.6.18 федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого» по адресу: 195251, г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д. 29, лит. П (Химический корпус), ауд. 51.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого» <https://www.spbstu.ru>.

Автореферат разослан «__» июля 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета У.2.6.6.18,
кандидат химических наук



Тюрикова Ирина Андреевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Успехи в области химии полимеров приводят к постоянному расширению круга полимерных материалов, используемых в различных областях техники и быту. Одним из наиболее распространенных полимеров являются поликарбонаты, которые благодаря своим оптическим свойствам, высокой прочности, относительно хорошей термостойкости, высоким диэлектрическим свойствам широко используются для создания разнообразных конструкционных и оптических элементов. Однако, несмотря на превосходные физические и особенно оптические свойства, низкая устойчивость к царапанию и истиранию существенно ограничивает их применение.

Одним из наиболее перспективных путей решения этой проблемы является нанесение на поверхность поликарбоната тонких пленок с высокой твердостью и износостойкостью. Очевидно, что используемые методы формирования покрытий должны быть низкотемпературными, поэтому наиболее широко применяются золь-гель метод, физическое осаждение из газовой фазы, плазмохимическое осаждение из газовой фазы и др. Результаты выполненных исследований свидетельствуют о том, что пленки даже нанометровой толщины из неорганических материалов могут успешно выполнять функции твердых и износостойких слоев. Однако во многих работах отмечается очень низкая адгезия осажденных пленок к поверхности поликарбоната.

В связи с этим особый интерес представляют плазмохимические процессы осаждения неорганических пленок, в которых существует возможность предварительной активации поверхности полимера высокоэнергетическими частицами плазмы, обеспечивающей существенное улучшение адгезии осаждаемого покрытия.

Низкотемпературные процессы плазмохимического осаждения из газовой фазы, осуществляемые при низком давлении, широко и успешно применяются в микроэлектронике, однако их использование для обработки очень крупных изделий из полимеров не является целесообразным из-за высокой стоимости вакуумного оборудования. В связи с этим значительный интерес представляют некоторые плазмохимические процессы, основанные на использовании для создания низкотемпературной плазмы различных типов электрических разрядов, поддерживаемых при атмосферном давлении.

Тонкие, в том числе нанометровой толщины, пленки диоксида кремния, характеризующиеся высокой твердостью и износостойкостью и представляющие несомненный интерес для улучшения поверхностных свойств поликарбонатов, могут быть успешно нанесены методом плазмохимического осаждения при атмосферном давлении с использованием

различных кремнийсодержащих реагентов. Анализ доступной литературы показал, что систематических исследований влияния основных технологических параметров на скорость роста, состав и свойства пленок диоксида кремния, осажденных на полимерные подложки методом плазмохимического осаждения при атмосферном давлении, не проводилось.

В этой связи задача по комплексному исследованию влияния основных технологических параметров на скорость роста, состав, механические свойства и смачиваемость пленок, сформированных на поликарбонатных подложках методом плазмохимического осаждения при атмосферном давлении, является несомненно актуальной.

Степень разработанности темы

В настоящее время процессы низкотемпературного плазмохимического осаждения при атмосферном давлении тонких слоев оксидов на полимерные материалы привлекают большое внимание исследователей благодаря удобству и низкой стоимости этой технологии по сравнению с другими методами. Опубликованы десятки статей, посвященных плазмохимическому осаждению при атмосферном давлении пленок диоксида кремния, в которых описаны успешные результаты их формирования при использовании различных реагентов и типов электрических разрядов (ВЧ, НЧ, СВЧ, коронный, поверхностный, барьерный и т.д.), применяемых для создания низкотемпературной плазмы. Показана принципиальная возможность успешного применения низкочастотного барьерного разряда для формирования пленок диоксида кремния, близких по составу к стехиометрическому SiO_2 и обладающих схожими свойствами. Однако, несмотря на ряд опубликованных работ, посвященных исследованию таких процессов, представленные результаты исследований носят фрагментарный характер. Систематически не изучались кинетические закономерности процессов осаждения и характер влияния технологических параметров и характеристик диэлектрического барьерного разряда на состав и свойства осаждаемых пленок, их устойчивость к различным видам механических воздействий и смачиваемость. Однако эта информация является актуальной и важной как для выбора условий осаждения, обеспечивающих высокое качество слоев, так и для проектирования образцов промышленного оборудования, позволяющего формировать тонкие пленки, в том числе нанометровой толщины, на полимерных изделиях больших размеров.

Целью данной работы является установление экспериментальным путем физико-химических закономерностей процессов плазмохимического осаждения, осуществляемых в системах «ТЭОС–He–O₂» и «ГМДСО–He–O₂» в диэлектрическом барьерном разряде при атмосферном давлении, тонких слоев $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ на полимерные подложки, а также изучение влияния технологических параметров процесса на состав, смачиваемость и механические свойства пленок, важные с точки зрения практического применения.

Для достижения этой цели требовалось решить следующие **задачи**:

1. Разработать и апробировать конструкции электродов, обеспечивающих равномерное осаждение покрытий с составом, близким к SiO_2 , в системах «ТЭОС–He– O_2 » и «ГМДСО–He– O_2 », на полимерные подложки.
2. Выбрать подходящие методы и подобрать или создать аппаратуру для анализа состава, толщины, морфологии, механических свойств и гидрофильности осаждаемых тонких пленок;
3. Изучить влияние технологических параметров процесса осаждения покрытий, реализуемого в диэлектрическом барьерном разряде при атмосферном давлении, на кинетические закономерности осаждения и состав получаемых пленок;
4. Изучить влияние технологических параметров процесса осаждения и состава на важные с точки зрения практического применения механические свойства и гидрофильность осаждаемых покрытий;
5. Сформулировать рекомендации по применению данного метода для осаждения покрытий с заданными свойствами.

Научная новизна

1. Впервые на основе результатов комплексных исследований процессов низкотемпературного плазмохимического осаждения при атмосферном давлении на поликарбонат тонких пленок $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ в реакционной системе «ТЭОС–He– O_2 » и «ГМДСО–He– O_2 », получены представления об их основных физико-химических закономерностях, включающих описание влияния основных технологических параметров процесса на скорость осаждения, морфологию, состав и некоторые практически важные свойства пленок.
2. Получены новые сведения об изменении механических свойств, имеющих важное прикладное значение (микротвердость, стойкость к царапанию, износостойкость при нагрузках качения и скольжения) слоев $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$, сформированных низкотемпературным плазмохимическим осаждением при атмосферном давлении в системах «ГМДСО–He– O_2 » и «ТЭОС–He– O_2 », в зависимости от технологических параметров процесса осаждения. Впервые данным методом при использовании в качестве кремнийсодержащего реагента ГМДСО получены слои толщиной несколько десятков нм с микротвердостью 10 ГПа, что близко к микротвердости кварца (12 ГПа).
3. Получены новые данные о составе слоев $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$, осажденных в реакционных системах «ГМДСО–He– O_2 » и «ТЭОС–He– O_2 », позволившие обосновать экспериментально выявленные более высокие механические свойства слоев, сформированных на поликарбонате в системе «ГМДСО–He– O_2 », включением оксикарбидных фрагментов в кремний-кислородную матрицу.

4. Получены новые сведения о смачиваемости и поверхностной энергии слоев $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$, плазмохимически осажденных на подложки из поликарбоната в реакционных системах «ГМДСО–He–O₂» и «ТЭОС–He–O₂», и их взаимосвязи с условиями получения и составом формируемых пленок.

Теоретическая и практическая значимость работы

Теоретическая значимость работы заключается в том, что в результате ее выполнения получены новые знания о физико-химических закономерностях плазмохимических процессов осаждения слоев $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ при атмосферном давлении в системах «ГМДСО–He–O₂» и «ТЭОС–He–O₂», а также сведения о составе и строении образующихся пленок и влиянии на них основных технологических параметров процессов.

Новые сведения о механических, оптических и гидрофильных свойствах плазмохимически осаждаемых в системах «ГМДСО–He–O₂» и «ТЭОС–He–O₂» слоев $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ в зависимости от их состава, строения и условий получения представляют практический интерес для использования получаемых слоев в качестве защитных и износостойких покрытий на поликарбонате.

Методология и методы исследования

Для низкотемпературного получения тонких пленок $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ на подложках из полимеров применяли метод плазмохимического осаждения, осуществляемый при атмосферном давлении. ТЭОС и ГМДСО использовали в качестве кремнийсодержащих реагентов, а в качестве газа-носителя их паров и плазмообразующего газа применяли гелий. Низкотемпературную плазму создавали с помощью низкочастотного (28 кГц) барьерного разряда, создаваемого между металлическим пьедесталом, покрытым кварцевой пластиной толщиной 2 мм, на которой размещались подложки, и металлическим сетчатым электродом. Разрядный зазор между электродами составлял 5–6 мм.

Морфологию и строение осажденных пленок изучали с помощью растровой электронной микроскопии и атомно-силовой микроскопии. Состав продуктов определяли с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и инфракрасной спектроскопии. Толщину пленок измеряли с помощью лазерного эллипсометра, а оптические свойства – используя спектрофотометр. Механические свойства пленок (стойкость к царапанию, износостойкость при трении качения и скольжения), их пористость и угол смачивания определяли с помощью, в том числе, специально разработанного в ходе выполнения работы комплекса приборов и методик. Микротвердость пленок определяли при помощи микротвердомера по стандартной методике, используя модель расчета для композита «мягкая подложка с твердым покрытием».

Положения, выносимые на защиту

1. Новые знания о характере влияния основных технологических параметров процессов низкотемпературного плазмохимического осаждения при атмосферном давлении на поликарбонат тонких слоев $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ в реакционных системах «ТЭОС–He–O₂» и «ГМДСО–He–O₂» на скорость роста, состав и строение формируемых пленок, а также физико-химическое обоснование экспериментально обнаруженных закономерностей.

2. Экспериментально полученные сведения о характере влияния технологических параметров процессов плазмохимического осаждения тонких слоев $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ в реакционных системах «ТЭОС–He–O₂» и «ГМДСО–He–O₂» на их механические свойства (микротвердость, устойчивость к царапанию, износостойкость при нагрузках качения и скольжения).

3. На основе результатов совместного исследования состава, строения и механических свойств пленок $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ показано, что более высокие механические свойства тонких пленок, осажденных на поликарбонат с использованием ГМДСО, по сравнению с использованием ТЭОС, обусловлены строением кремний-кислородной матрицы, в которой около 4% кремний-кислородных тетраэдров содержат один атом углерода, связанный с атомом кремния.

4. Смачиваемость водой покрытий, полученных из ГМДСО, в 1,5 раза ниже, чем у покрытий, осажденных из ТЭОС, что, вероятнее всего, связано с присутствием CN_3 фрагментов, образованных из исходной молекулы ГМДСО, и способствующих гидрофобизации поверхности.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность полученных результатов исследования и сделанных на их основе выводов обусловлена воспроизводимостью и согласованностью полученных данных, доказана значительным объемом экспериментальных исследований, применением сертифицированного оборудования и лицензионных программных средств для обработки данных, комплексным использованием экспериментальных и аналитических методик, а также публикациями в ведущих мировых журналах по теме исследования.

Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях и симпозиумах: конференция с международным участием «Современные материалы и передовые производственные технологии (СМПТТ-2021)» (2021, Санкт-Петербург), XXXII международная научно-практическая конференция «Современные научные исследования: актуальные вопросы, достижения и инновации» (2023, Пенза), 13-й международный симпозиум «Порошковая металлургия: инженерия поверхности, новые порошковые композиционные материалы» (2023, Минск), XV всероссийская научно-практическая конференция молодых ученых «Россия молодая» (2023, Кемерово), XXI Международная научно-техническая конференция «Новые технологии в

учебном процессе и производстве» (2023, Рязань), LXXII международной научно-практической конференции «World science: problems and innovations» (2023, Пенза).

Личный вклад автора

Автору принадлежит определяющая роль в постановке цели и задач, выборе объектов и методов исследования. Автором лично спланированы и выполнены все эксперименты по осаждению покрытий, получены и проанализированы ИК спектры, измерены толщина и показатель преломления, микротвердость, пористость обоими методами, удельное напряжение пробоя, устойчивость к царапанию и истиранию при трении качения, измерены контактные углы смачивания и проведены последующие расчеты свободной энергии поверхности.

Структура и объем диссертационной работы

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка сокращений и обозначений, списка использованных источников, включающего 198 наименований. Диссертация содержит 149 страниц машинописного текста, включая 103 рисунка и 9 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении показана актуальность темы исследования и степень ее разработанности, сформулированы цели и задачи диссертационной работы, показаны научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, описаны методы исследования, применявшиеся в процессе ее выполнения, изложены положения, выносимые на защиту.

В первой главе проведен аналитический обзор имеющихся в литературе сведений об осаждении защитных пленок на полимерные материалы. Рассмотрены различные методы формирования пленок $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ на полимерах, показаны преимущества и недостатки этих методов. Особое внимание уделено выбору систем реагентов, использовавшихся в процессе осаждения. В результате проведенного обзора показано, что одним из наиболее перспективных методов осаждения кремнеземоподобных покрытий на полимеры является низкотемпературное плазмохимическое осаждение в диэлектрическом барьерном разряде при атмосферном давлении (НТ ПХО в ДБР при АД), обеспечивающее возможность осаждения однородных пленок с высокой адгезией на подложки большой площади. Показано, что данный метод позволяет получать высококачественные кремнеземоподобные тонкие пленки, в том числе нанометровой толщины, дает возможность контролируемого изменения их свойств в соответствии с областью применения и характеризуется низкой относительно других методов себестоимостью процесса осаждения.

Результаты аналитического обзора литературы свидетельствуют об отсутствии систематических исследований кинетических закономерностей и характера влияния

технологических параметров осаждения на состав и свойства пленок $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$, осаждаемых на полимеры методом НТ ПХО в ДБР при АД, несмотря на то, что эта информация является актуальной и важной как для выбора условий осаждения, обеспечивающих высокое качество слоев, так и для проектирования образцов промышленного оборудования, позволяющего формировать слои на полимерных изделиях больших размеров. На основании проведенного обзора литературных данных сформулированы цель и задачи исследования.

Во второй главе приведены характеристики использованных в диссертационной работе материалов и реагентов, подробно описана методика проведения экспериментов по осаждению тонких пленок $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ методом НТ ПХО в ДБР при АД и описаны методики градуировки приборов для измерения технологических параметров процесса, приведено обоснование выбора конфигурации применявшихся электродов, а также даны описания методик исследования осажденных пленок.

В ходе данной работы покрытия осаждали на пластины из кремния, поликарбоната и полиэтилентерефталата (ПЭТ). В качестве кремнийсодержащих реагентов для осаждения покрытий $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ использовали тетраэтоксисилан (ТЭОС) и гексаметилдисилоксан (ГМДСО), в ряде экспериментов с ТЭОС и во всех экспериментах с ГМДСО в систему вводили дополнительный кислород. В качестве газа-носителя паров реагентов и разбавителя использовали гелий. Осаждение проводили в вертикальном реакторе с холодными стенками, представлявшем собой кварцевую трубку диаметром 84 мм, в которой были параллельно расположены два электрода на расстоянии 4–6 мм друг от друга. Нижний электрод был заземлен и покрыт слоем диэлектрика (кварцевая пластина толщиной 2 мм), подложка размещалась на поверхности этой пластины, в зоне разряда. Для возбуждения разряда использовали низкочастотный (28 кГц) генератор. Для решения задачи создания однородных по толщине и составу покрытий на кремниевых подложках было предложено использовать в качестве высоковольтного сплошной дюралюминиевый электрод, покрытый слоем диэлектрика (стекло толщиной 2,4 мм), радиус которого превышал радиус металлического диска (рисунок 1 а)) с целью предотвращения появления поверхностного разряда. Результаты апробации данной конструкции верхнего электрода показали, что пленки на кремниевых подложках получались однородными по толщине в пределах 10%. Все эксперименты с осаждением на кремниевые подложки, описанные в главе 3, были выполнены с использованием данной конструкции электродов. Однако опыт показал, что загрузка полимерных подложек в разрядный промежуток с электродами такой конфигурации приводила к возникновению неоднородностей в разряде в связи с диэлектрической природой полимеров и их большой толщиной относительно высоты разрядного промежутка, что делало невозможным осаждение однородных покрытий на такие подложки.

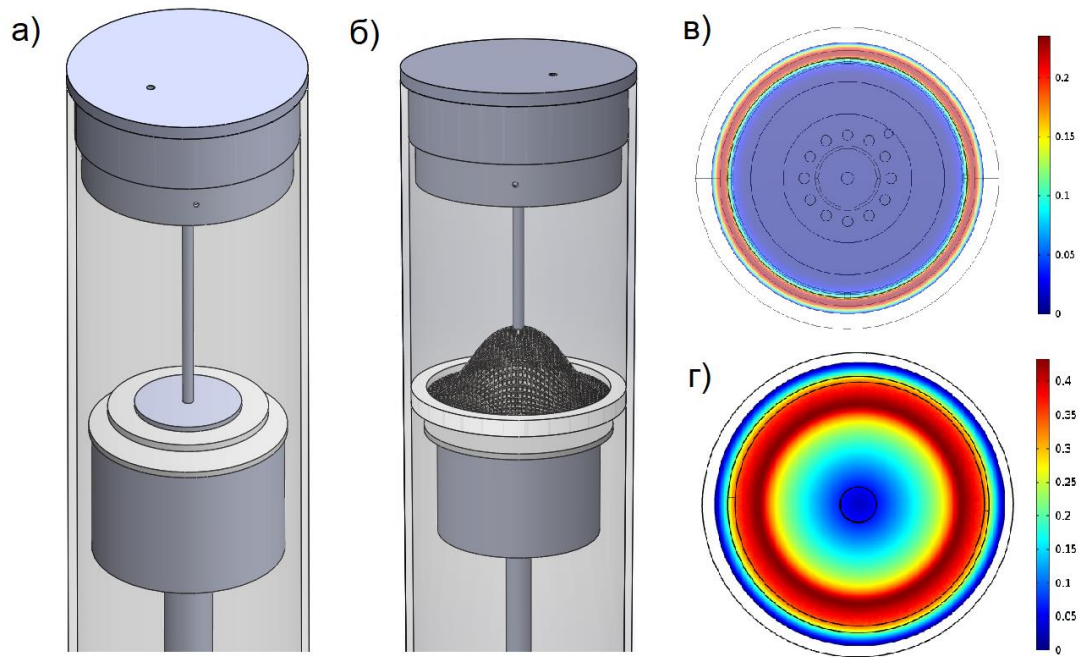


Рисунок 1 – Моделирование верхнего электрода: а) фрагмент реактора со сплошным изолированным электродом, б) фрагмент реактора с сетчатым электродом, в) расчет поля скоростей потока газов в реакторе со сплошным электродом, г) расчет поля скоростей потока газов в реакторе с сетчатым электродом

В этой связи для работы с полимерами сплошной электрод был заменен на мелкую стальную сетку (mesh 40) (рисунок 1 б)). Такой тип электрода позволил создать поток газа с низким градиентом скорости вблизи поверхности подложки в центральной части пьедестала (рисунок 1 в) и г)). Все серии экспериментов по осаждению кремнеземоподобных покрытий на полимерные материалы в данной работе проводились с использованием сетчатого электрода. Некоторые данные, полученные в ходе разработки конструкции верхнего электрода, опубликованы в работе [А6].

Состав пленок определяли с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) при помощи спектрометра HAS 3500 («SPECS») и инфракрасной (ИК) спектроскопии при помощи ИК спектрофотометра ФСМ-1201 (ООО «Мониторинг»). Морфологию и строение осажденных пленок изучали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) при помощи микроскопа Supra 55 VP («Zeiss») и атомно-силовой микроскопии (АСМ) при помощи микроскопа Solver-Pro («NT-MDT»). Толщину пленок и показатель преломления измеряли с помощью эллипсометра ЛЭМ-3М с гелий-неоновым лазером 632,8 нм (АО «ФОЗ»), а пропускание, используя спектрофотометр СФ-26 (АО «ЛОМО»). Микротвердость определяли по стандартной методике при помощи микротвердомера ПМТ-3 (АО «ЛОМО»). Методики измерения других свойств получаемых пленок были специально разработаны и описаны во второй главе диссертации.

В третьей главе рассмотрены физико-химические закономерности процесса осаждения покрытий $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ на кремниевые подложки из ТЭОС. Изучение кинетики процесса осаждения покрытий из ТЭОС на кремний показало, что процесс роста пленок является стационарным (например, изменение времени осаждения от 5 до 30 минут не приводило к изменению скорости осаждения, и она составляла $12,5 \pm 0,5$ нм/мин.), а на изменение скорости роста, рассчитанной из оптической толщины пленок, наиболее заметное влияние оказывало варьирование температуры осаждения ($T_{\text{п}}$) и поглощенной в разряде электрической мощности (W). Рост W приводил к повышению скорости роста покрытий, но при этом они, вероятно, становились более рыхлыми, поскольку относительная концентрация связей Si–O падала. Рост $T_{\text{п}}$ и введение дополнительного кислорода в атмосферу реактора, вероятнее всего, обуславливали повышение плотности осаждаемых покрытий. Увеличение парциального давления обоих реагентов приводило к интенсификации гомогенных процессов, связанных с образованием белого мелкодисперсного порошка, который встраивался в растущую пленку, влияя на кинетику процесса и свойства покрытий.

Результаты изучения состава покрытий показали, что наиболее сильное влияние на изменение относительной концентрации C_xH_y групп в покрытиях, получаемых из ТЭОС, оказало изменение $T_{\text{п}}$ и P_{O_2} . При P_{O_2} выше 100 Па относительная концентрация C_xH_y групп становилась ниже предела обнаружения методом ИК спектроскопии, однако при этих условиях в спектрах обнаруживались полосы поглощения, в области $3500\text{--}3000\text{ см}^{-1}$, соответствующие гидроксильным группам (рисунок 2).

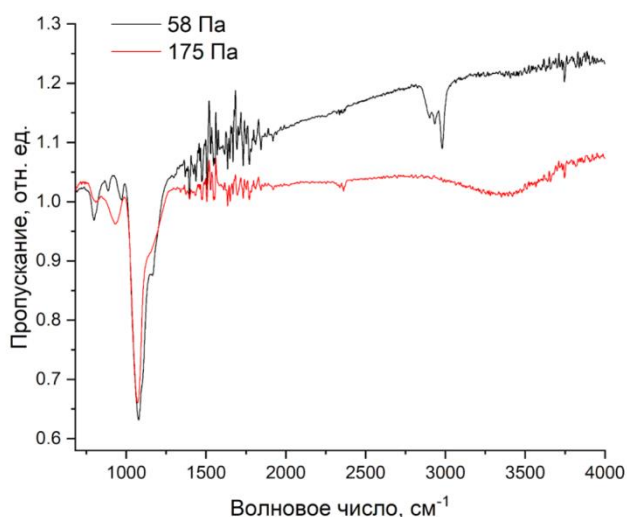


Рисунок 2 – ИК спектры пропускания покрытий, полученных из ТЭОС при разных P_{O_2}

В ИК спектрах пленок, полученных при температуре осаждения выше 200 °С, полосы поглощения, обусловленные колебаниями CH_x фрагментов, не наблюдались. Повышение W и $P_{TЭОС}$ приводило к слабому росту загрязнения пленок углерод-водородными фрагментами.

Результаты исследования поверхности осаждаемых пленок с помощью РЭМ указывают на кардинальное изменение их морфологии при повышении $T_{п}$ с 50 до 210 °С. Покрытия, полученные при низких температурах, имели гладкую поверхность (рисунок 3 а)), а слои, осаждаемые при $T_{п}$ 210 °С, характеризовались отчетливо заметной зернистой структурой (рисунок 3 б)), часто обнаруживаемой у высококачественных плазмохимических пленок диоксида кремния.

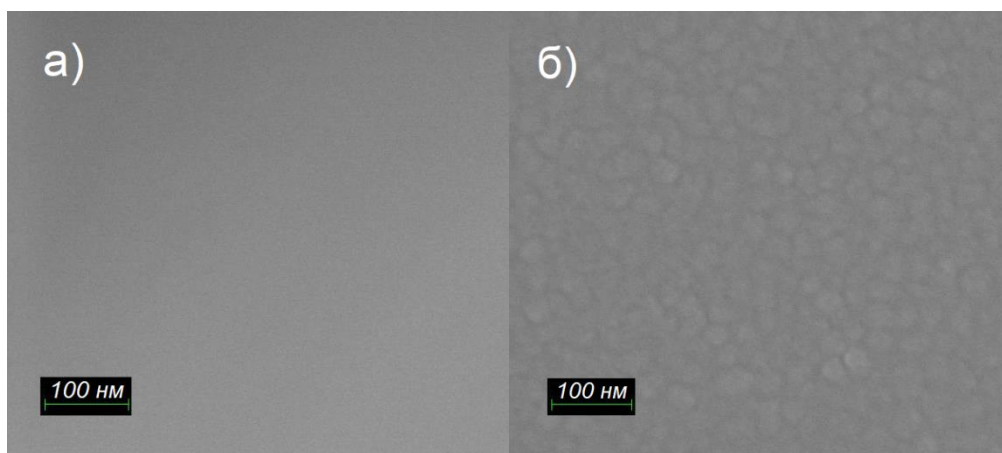


Рисунок 3 – Снимки поверхности покрытий, полученных при $T_{п}$ а) 50 °С и б) 210 °С, сделанные с помощью РЭМ

Анализ свойств пленок, осажденных на кремний из ТЭОС, показал, что покрытия, полученные при исследованных условиях, характеризовались значениями удельного пробивного напряжения в интервале $1 \cdot 10^6$ – $12 \cdot 10^6$ В/см. Наиболее сильное влияние на изменение пористости поверхности и удельного пробивного напряжения оказывала температура осаждения. Повышение W приводило к росту пористости и уменьшению удельного пробивного напряжения. Пленки, полученные в присутствии дополнительного кислорода, характеризовались более высокими значениями удельного напряжения пробоя (в 1,5 раза) и меньшей пористостью поверхности (в 1,5 раза), чем покрытие, полученное при тех же значениях технологических параметров без введения кислорода в атмосферу реактора.

На основе результатов выполненных исследований можно заключить, что в выбранной системе реагентов, при данной конфигурации реактора и использованных диапазонах технологических параметров возможно получать с приемлемыми для практического использования скоростями пленки, близкие по составу и характеристикам к диоксиду кремния. Результаты выполненных исследований были опубликованы в работах [A2, A3].

В четвертой главе приведены результаты исследования физико-химических закономерностей процесса осаждения покрытий на поликарбонат в системе «ТЭОС–He–O₂», а также их механических свойств и смачиваемости. Установлено, что повышение скорости роста покрытий, осаждаемых при использовании ТЭОС, рассчитанной из их оптической толщины, без введения дополнительного кислорода, как правило, сопровождалось снижением относительной концентрации связей Si–O. Вероятно, это являлось прямым следствием увеличения дефектности слоев растущей пленки с ускорением процесса ее осаждения. Результаты проведенных экспериментов показали, что рост электрической мощности, поглощаемой в разряде, приводил к семикратному повышению скорости осаждения, а также к увеличению относительной концентрации связей Si–O. Увеличение парциального давления ТЭОС ($P_{\text{ТЭОС}}$) обеспечивало двукратный рост скорости осаждения и трехкратное падение относительной концентрации связей Si–O (рисунок 4 а)).

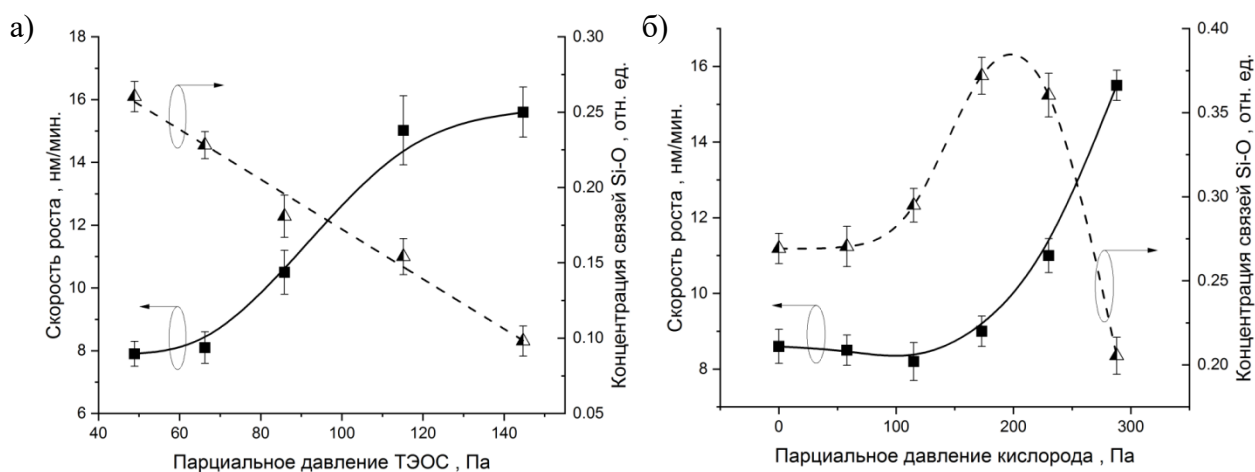


Рисунок 4 – Зависимость оптической скорости роста покрытий и относительной концентрации связей Si–O от а) $P_{\text{ТЭОС}}$ и б) P_{O_2}

Экспериментально установлено, что введение кислорода в реакционную смесь приводило к переходу разряда в стримерный режим при парциальном давлении кислорода (P_{O_2}) около 500 Па. Введение кислорода в небольших количествах (до 200 Па) практически не влияло на скорость роста, рассчитанную из оптической толщины покрытия (рисунок 4 б)). Дальнейший рост P_{O_2} в интервале 200–500 Па повышал скорость роста пленок. Относительная концентрация связей Si–O росла с повышением P_{O_2} вплоть до начала образования белого порошка, являвшегося продуктом гомогенных химических процессов, а далее резко падала.

Полученные при помощи АСМ данные (рисунок 5) свидетельствовали о снижении шероховатости поверхности почти в 4 раза для пленки, полученной при 110 °С, по сравнению с чистым поликарбонатом: средняя шероховатость снизилась с 19 до 5 нм при расчете на

площади 30×30 мкм. Это свидетельствует об эффективном заращивании неровностей пленкой на поверхности исходной подложки.

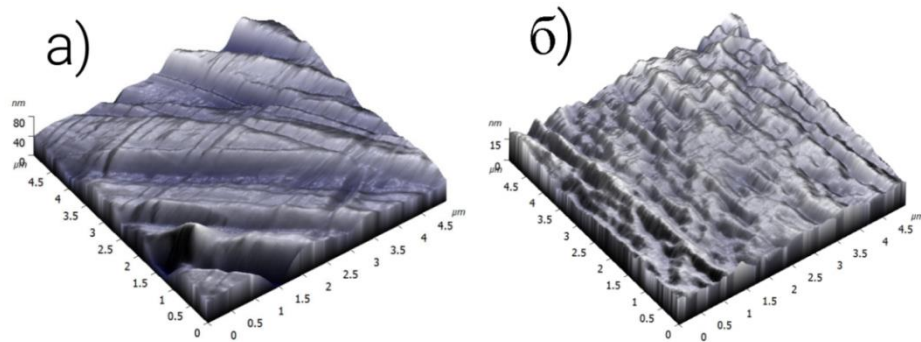


Рисунок 5 – Полученные при помощи АСМ изображения рельефа поверхности а) чистого поликарбоната и б) покрытия, осажденного из ТЭОС на поликарбонат

Результаты РФЭС покрытия, полученного при $T_{\text{п}} 110\text{ }^{\circ}\text{C}$, показали, что углерод в слоях, нанесенных из ТЭОС, в основном связан в виде углерод-водородных фрагментов (C1s 285 эВ), и их содержание в этих пленках относительно других связей углерода составляло около 80%. Остальные 20% – это углерод, связанный с кислородом (C1s 286,8 эВ) (рисунок 6 а)).

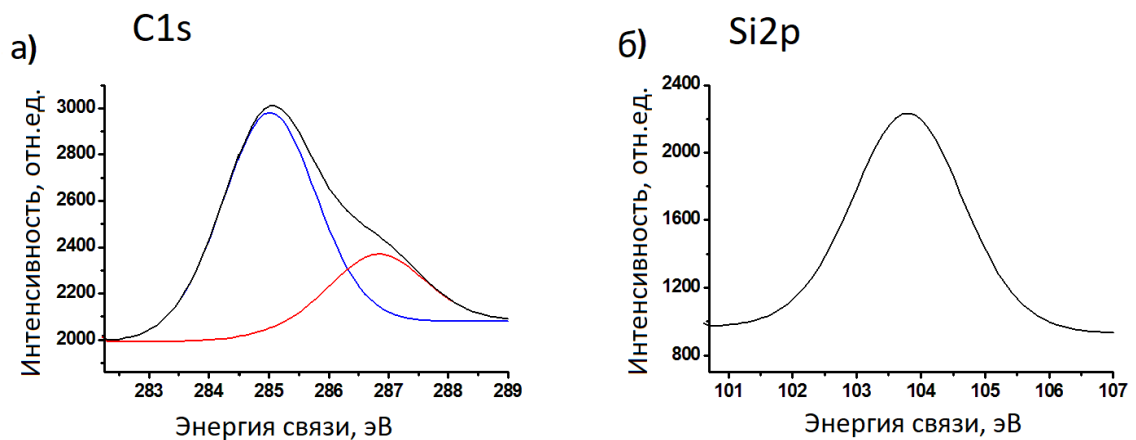


Рисунок 6 – РФЭС пики, относящиеся к а) C1s и б) Si2p, на спектрах пленок, полученных из ТЭОС при $T_{\text{п}} 110\text{ }^{\circ}\text{C}$

Максимум кривой для Si2p располагался на 103,6 эВ, и этот компонент составлял 100% от общей площади Si2p (рисунок 6 б)). Установлено, что этот пик обусловлен наличием групп Si(-O)₄, что указывало на образование тетраэдрической матрицы SiO₂.

Результаты экспериментального исследования показали, что для снижения загрязнения покрытий углерод-водородными фрагментами нужно проводить осаждение при максимально возможной для поликарбонатной подложки $T_{\text{п}}$ (110 °С) и $P_{\text{ТЭОС}}$ до 115 Па, выше которого установлено образование порошка в газовой фазе. Добавление в реакционную смесь кислорода

также приводило к уменьшению загрязнения материала покрытий CН_x фрагментами. Наименьшая концентрация углерод-водородных фрагментов наблюдалась при P_{O_2} выше 200 Па. Повышение значений всех рассмотренных технологических параметров, за исключением P_{O_2} , приводило к снижению относительной концентрации гидроксильных групп в пленках.

Экспериментально установлено, что все изучавшиеся механические свойства покрытий, осажденных из ТЭОС, улучшались с увеличением температуры осаждения (таблица 1).

Таблица 1 – Сравнение значений некоторых механических характеристик пленок, полученных из ТЭОС и ГМДСО, при различных температурах осаждения

Температура осаждения, °С	Устойчивость к царапанию, отн.ед.		Микротвердость, ГПа		Устойчивость к истиранию при трении качения, отн.ед.	
	ТЭОС	ГМДСО	ТЭОС	ГМДСО	ТЭОС	ГМДСО
50	3	1	1,6	3,6	0,54	0,78
70	5	6	1,4	4,6	0,77	0,8
90	5	8	1,5	5,2	0,8	0,82
110	5	8	2,4	10,1	0,8	0,88
120	6	-	4,1	-	0,81	-

Установлено, рост T_p приводил к уменьшению загрязнения полученных пленок CН_x фрагментами и, вероятнее всего, к увеличению плотности покрытий. По всей видимости, именно эти факторы в совокупности привели к повышению устойчивости пленок к внешним механическим воздействиям с ростом T_p .

При увеличении $R_{TЭОС}$ наблюдался рост микротвердости, но снижались остальные изучавшихся механических свойств. Рост W способствовал улучшению устойчивости покрытий к царапанию, в то время как устойчивость к истиранию показывала немонотонную зависимость с минимумом, а микротвердость снижалась. Экспериментально показано улучшение от 1,3 до 2,7 раз всех изучавшихся механических свойств покрытий с введением в газовую смесь дополнительного кислорода. В результате анализа экспериментальных данных установлено, что покрытия из ТЭОС улучшают механические свойства поверхности поликарбоната и имеют высокую адгезию к полимерной подложке (выше 2,1 Н/мм²).

Все осажденные из ТЭОС покрытия имели смачиваемость водой (50–55°) и свободную энергию поверхности выше, чем у чистого поликарбоната (угол смачивания водой 84°). Установлено, что полярная компонента свободной энергии поверхности пленок превышала дисперсионную, составляя до 98% при добавлении кислорода в атмосферу реактора (рисунок 7).

Это позволяет ожидать высокую адгезию различных материалов к такой поверхности по сравнению с исходным материалом подложки, что важно, например, при необходимости нанесения последующих функциональных слоев.

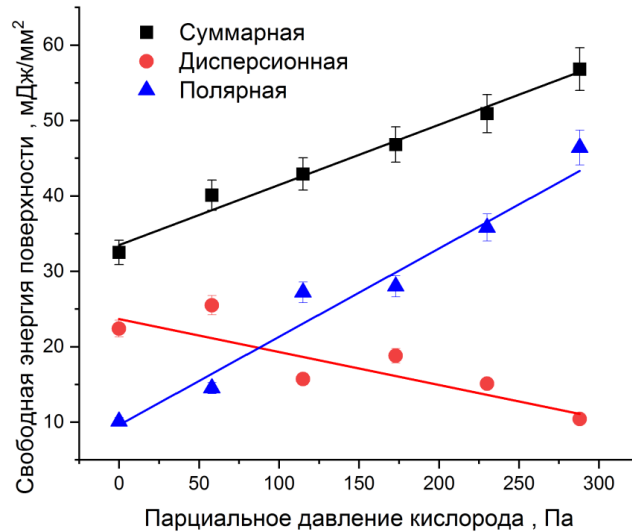


Рисунок 7 – Зависимость свободной энергии поверхности покрытий, осажденных из ТЭОС, и ее компонент от P_{O_2}

Наиболее существенное влияние на изменение смачиваемости покрытий оказывали W и P_{O_2} . Экспериментально установлено, что полученные из ТЭОС покрытия не защищают подложку от проникновения воды к ее поверхности. Результаты исследований, рассмотренные в этой главе, опубликованы в работах [A1, A4, A7-A9].

В пятой главе приведены результаты изучения физико-химических закономерностей процесса осаждения покрытий на поликарбонат в системе «ГМДСО–He–O₂», а также механических свойств и смачиваемости этих покрытий. Полученные экспериментальные результаты показали, что повышение T_p приводило к увеличению полноты протекания гетерогенных химических процессов и, вероятно, к росту плотности пленок, что сопровождалось увеличением относительной концентрации связей Si–O и понижением скорости роста пленок. W и P_{O_2} влияли на концентрацию активного кислорода в газовой среде, что обусловило увеличение скорости роста и относительного содержания связей Si–O в пленках. Увеличение парциального давления ГМДСО ($P_{ГМДСО}$) приводило к повышению скорости роста, но формированию менее плотных покрытий, содержащих непрореагировавшие фрагменты ГМДСО. Измерение показателя преломления пленок, полученных при разных соотношениях $P_{O_2}/P_{ГМДСО}$ показало, что для получения покрытий с кремний-кислородным каркасом, близким по составу к стехиометрическому диоксиду кремния, на данной экспериментальной установке следует обеспечить значения соотношения $P_{O_2}/P_{ГМДСО}$ в интервале 20–55. Увеличение Δt приводило к получению более рыхлого покрытия.

Установлено, что основными примесными компонентами в полученных с использованием ГМДСО пленках являются углерод-водородные фрагменты исходной молекулы, на концентрацию которых в разной степени влияют все технологические параметры. Относительное содержание этих компонентов в пленках определялось концентрацией активных кислородсодержащих частиц, образующихся в плазме, которая в наибольшей степени зависела от P_{O_2} и W , а также от полноты протекания гетерогенных химических процессов, зависящей от $T_{п}$. Рост $T_{п}$ от 50 до 110 °С приводил к смещению максимума полосы поглощения связей Si–O на ИК спектрах с 1033 до 1061 $см^{-1}$. Это могло свидетельствовать о приближении состава пленок с ростом $T_{п}$ к стехиометрическому диоксиду кремния (положение максимума этой полосы поглощения у термического SiO_2 приходится на 1089 $см^{-1}$), а также косвенно указывает на уплотнение полученных пленок. Результаты РФЭС покрытий, полученных при увеличении $T_{п}$ от 50 до 110 °С, показали, что отношение атомных концентраций углерода к кремнию с ростом температуры осаждения падает на 40%. Этот результат согласуется с данными, полученными из обработки ИК спектров.

Экспериментально установлено, что рост $T_{п}$ приводил к улучшению всех изучавшихся в данной работе механических свойств пленок (таблица 1). По результатам РФЭС можно заключить, что отношение O/Si в пленках в исследованном интервале температур было постоянным. Это может указывать на то, что покрытие становилось плотнее с ростом $T_{п}$ лишь за счет уменьшения относительной концентрации CH_x фрагментов. Можно предположить, что улучшение механических свойств происходило за счет повышения структурного совершенства кремний-кислородного каркаса в ближнем порядке.

Согласно данным, полученным с помощью РЭМ (рисунок 8), пленки, осажденные при $T_{п}$ 110 °С имели плотную зернистую структуру с диаметром зерен 80–100 нм, внешне похожую на ту, которая наблюдалась у пленок, осаждаемых из ТЭОС на кремний при $T_{п}$ 210 °С (рисунок 3 б)).

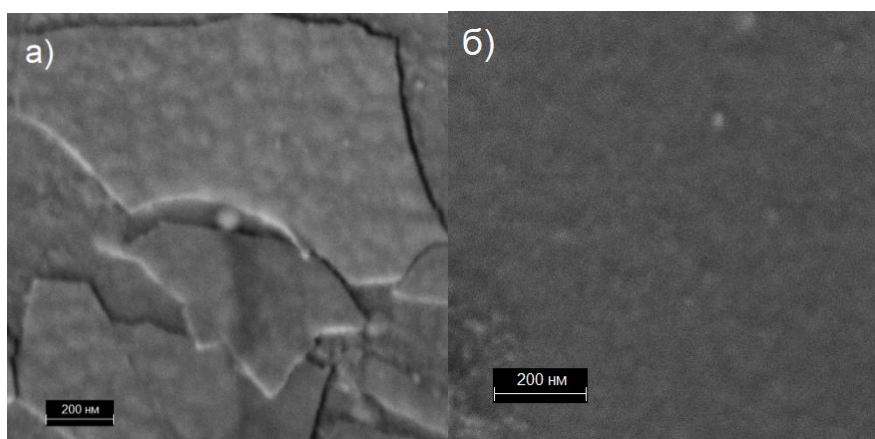


Рисунок 8 – Изображения, полученные с помощью РЭМ, покрытий, осажденных из ГМДСО при $T_{п}$ а) 110 °С и б) 50 °С

У покрытий, полученных из ТЭОС на поликарбонате при 110 °С, зернистой структуры не наблюдалось. При T_n 50 °С в результате осаждения из ГМДСО получалось однородное покрытие без отдельных зерен, вероятно, имеющее полимероподобную структуру, состоящую из углерод- и кремнийсодержащих фрагментов распавшихся молекул ГМДСО (рисунок 8 б)).

Важной причиной, также обуславливающей улучшение механических свойств с ростом T_n , является встраивание некоторого количества углерода в кремний-кислородную матрицу. Результаты РФЭС покрытий, полученных из ГМДСО при 50 °С, показали, что пик кремния 103,6 эВ имел только одну компоненту, соответствующую группам $Si(-O)_4$ в тетраэдрах SiO_2 . В пленках, полученных при 110 °С, доля этой компоненты от общей площади пика $Si2p$ составляла 95,6% (рисунок 9 б)), а 4–4,5% от общей площади пика занимала вторая компонента с максимумом при 102,7 эВ. Согласно литературным данным, это означает, что часть атомов кремния была связана с атомами углерода, образуя тетраэдры SiO_3C . Кроме того, разложение пика $C1s$ показало, что углерод в слоях, нанесенных с использованием ГМДСО, в дополнение к компонентам, наблюдавшимся для покрытий, осажденных из ТЭОС (см. рисунок 6 а)), характеризовался компонентой с максимумом при 283,2 эВ (рисунок 9 а)). Этот компонент, вероятнее всего, относится к оксикарбидному углероду, связанному с атомами кремния. Углерод, встроенный в тетраэдры $SiO_{4-x}C_x$ с $1 \leq x \leq 3$, обеспечивает образование оксикарбидных тетраэдров, присутствие которых в пленках приводит к повышению механических свойств по сравнению с диоксидом кремния.

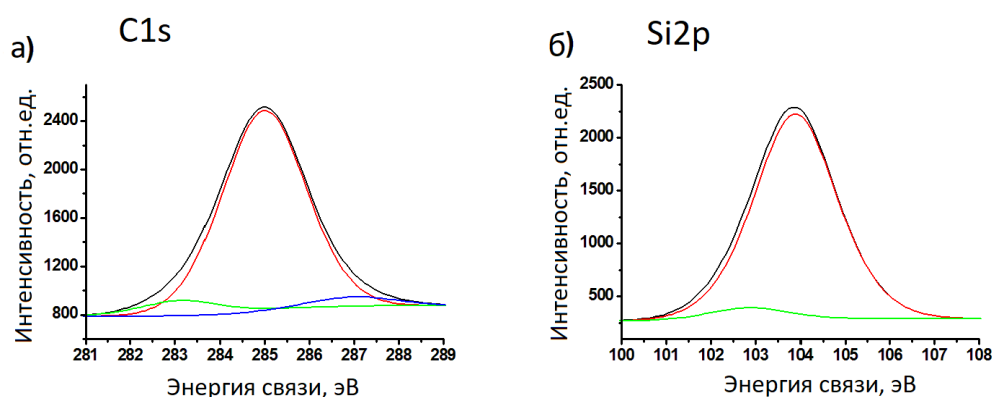


Рисунок 9 – РФЭС пики, относящиеся к а) $C1s$ и б) $Si2p$, на спектрах пленок, полученных с использованием ГМДСО при T_n 110 °С

Увеличение продолжительности осаждения покрытий из ГМДСО, несмотря на относительно высокую T_n (110 °С), приводило к снижению микротвердости. Вероятной причиной этого явления могло быть повышение дефектности слоев и связанное с ним предполагаемое снижение плотности при увеличении продолжительности осаждения. Одновременно с этим устойчивость к царапанию и истиранию при трении качения росла.

Возможно, это связано с тем, что увеличение продолжительности осаждения приводило к повышению концентрации CH_x фрагментов, которые могли выполнять функцию эластичного компонента или смазки во время царапания карандашом и истирания.

Увеличение W приводило к падению всех рассматриваемых в данной работе механических свойств покрытий, вероятнее всего, из-за понижения плотности пленки в совокупности с уменьшением относительной концентрации углерод-водородных фрагментов.

Все механические характеристики покрытий с ростом $P_{\text{ГМДСО}}$ также ухудшались (рисунок 10). Увеличение скорости роста при падении относительной концентрации связей Si–O и снижении показателя преломления свидетельствовали о снижении плотности покрытий и приближении их состава к полимеризованному ГМДСО в условиях недостатка атомов кислорода. К обратному эффекту приводило увеличение P_{O_2} , вызывавшее рост относительной концентрации связей Si–O и уменьшение скорости роста. Вероятно, снижение эффекта смазки от падения относительной концентрации углерод-водородных фрагментов в данном случае значительно меньше влияло на устойчивость к царапанию и истиранию, чем возросшая плотность.

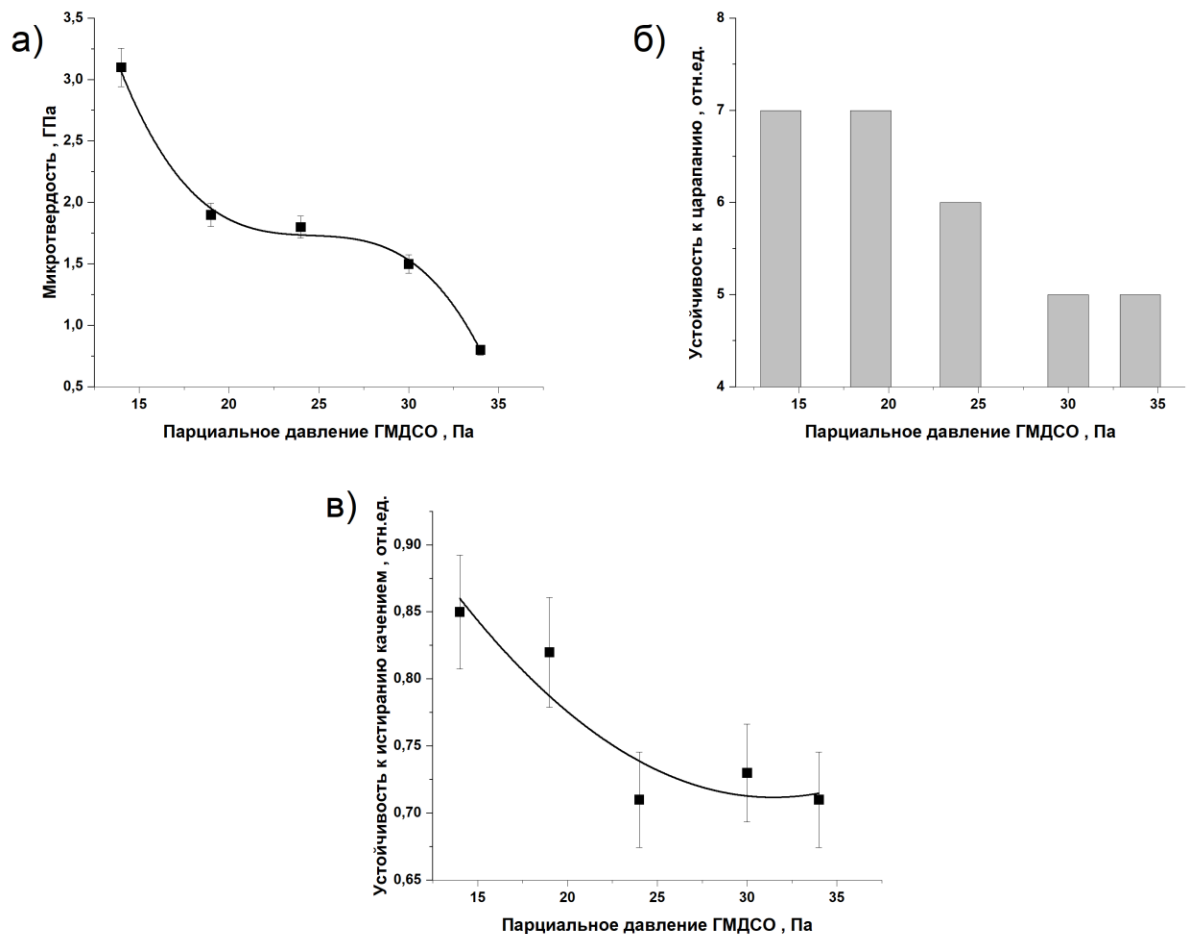


Рисунок 10 – Зависимость а) микротвердости, б) устойчивости к царапанию и в) устойчивости к истиранию покрытий от $P_{\text{ГМДСО}}$

Экспериментально установлено, что из всех варьируемых параметров процесса осаждения на изменение смачиваемости и свободной энергии поверхности покрытий, полученных из ГМДСО, в наибольшей степени влияли W и P_{O_2} . Вероятная причина этого заключается в том, что именно эти два параметра оказывали наибольшее влияние на концентрацию активного кислорода в газовой фазе относительно кремнийсодержащих частиц, необходимого для образования ОН групп и окисления метильных групп. Величина контактных углов смачивания покрытий, полученных из ГМДСО, составляла от 70 до 85° , что обеспечивало смачиваемость водой приблизительно в 1,5 раза ниже, чем у покрытий, осажденных с использованием ТЭОС в качестве кремнийсодержащего реагента.

Результаты исследований, описанные в главе 5, опубликованы в работах [А5, А10, А11].

В заключении диссертации приведены основные результаты работы.

На основе результатов экспериментального исследования процессов НТ ПХО в ДБР при АД пленок $SiO_xC_yH_z$ в реакционных системах «ТЭОС–Не– O_2 » и «ГМДСО–Не– O_2 » получены представления об их основных физико-химических закономерностях, включающих зависимости скорости осаждения, морфологии, состава и некоторых практически важных свойств пленок от основных технологических параметров процесса. Показано, что в обеих реакционных системах могут быть получены тонкие, в том числе нанометровой толщины, пленки с составом, близким к стехиометрическому диоксиду кремния, и характеризующиеся хорошими механическими свойствами.

Экспериментально установлено, что механические свойства покрытий, полученных в системе «ГМДСО–Не– O_2 », характеризовались более высокими значениями по сравнению с пленками, осажденными с использованием ТЭОС (таблица 1). Показано, что обнаруженные отличия обусловлены различиями в составе и строении используемых кремнийсодержащих реагентов. Установлено, что именно образование оксикарбидных фрагментов обуславливает более высокие значения механических свойств покрытий, осажденных при использовании ГМДСО.

Результаты исследования показали, что смачиваемость водой покрытий, полученных из ГМДСО, в 1,5 раза ниже, чем у покрытий, осажденных из ТЭОС. Вероятнее всего, это обусловлено влиянием CH_3 фрагментов, образованных из исходной молекулы ГМДСО, способствующих гидрофобизации поверхности при встраивании в нее.

Также в заключении сформулированы рекомендации для последующего практического применения метода НТ ПХО в ДБР при АД покрытий $SiO_xC_yH_z$ на полимеры:

1) Для получения покрытий $SiO_xC_yH_z$ с целью защиты полимерных материалов от внешних механических повреждений целесообразно использовать реагент ГМДСО при

соотношении P_{O_2}/P_{HMDSO} в интервале 20–55, низком уровне поглощенной в разряде электрической мощности (около 7 Вт) и максимально возможной температуре осаждения.

2) С целью повышения смачиваемости покрытий $SiO_xC_yH_z$ целесообразно использовать реагент ТЭОС в смеси с кислородом (до 200 Па), максимально возможном значении поглощенной в разряде электрической мощности, обеспечивающем горение тлеющего разряда, и максимально возможной температуре осаждения.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ

A1. Бреки А.Д., Александров С.Е., Биль А.С., Чулкин С.Г., Яхимович В.А., Гвоздев А.Е., Колмаков А.Г., Протопопов В.А. Обобщённая математическая модель динамики изменения силы трения при покое и начале скольжения // Чебышевский сборник. – 2022. – Т. 23. – №. 2 (83). – С. 179-190.

A2. Биль А.С., Александров С.Е. Низкотемпературное плазмохимическое осаждение при атмосферном давлении пленок диоксида кремния из тетраэтоксисилана // Журнал прикладной химии. – 2022. – Т. 95. – №. 4. – С. 70-76.

A3. Bil A.S., Alexandrov S.E. The effect of the process parameters on the composition and properties of silica-like films deposited by atmospheric pressure PECVD in the system TEOS-He-O₂ // Plasma Chemistry and Plasma Processing. – 2022. – V. 42. – №. 6. – P. 1345-1360.

A4. Bil A.S., Alexandrov S.E. The Effect of the Process Parameters on the Growth Rate and Composition of the Anti Scratch Films Deposited from TEOS by AP-PECVD on Polycarbonate // Plasma Chemistry and Plasma Processing. – 2023. – V. 43. – №. 4. – P. 901-920.

A5. Bil A.S., Alexandrov S.E., Breki A.D., Shakhmin A.L., Speshilova A.B. A study of the microhardness and scratch and abrasion resistance of silica-like coatings deposited from TEOS and HMDSO on polycarbonate by AP PECVD // Plasma Processes and Polymers. – 2023. – V. 20.– №. 9. – P. e2300085.

A6. Биль А.С., Александров С.Е. Разработка плазмохимического реактора для нанесения функциональных покрытий на полимеры // Современные материалы и передовые производственные технологии (СМПТТ-2021) : сборник тезисов международной научной конференции, 21-23 сентября 2021 г., Санкт-Петербург. – СПб. : Политех-Пресс, 2021. – С. 316-319.

A7. Биль А.С. Исследование влияния добавок кислорода в исходную газовую смесь на прочностные характеристики покрытий на поликарбонате, полученных из ТЭОС в диэлектрическом барьерном разряде // Современные научные исследования: актуальные вопросы, достижения и инновации : сборник статей XXXII Международной научно-

практической конференции, 25 апреля 2023 г., Пенза. – Пенза: МЦНС «Наука и просвещение», 2023. – С. 22-25.

А8. Биль А.С., Александров С.Е. Исследование физико-химических закономерностей плазмохимического осаждения покрытий состава $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ из газовой фазы при атмосферном давлении на поликарбонат // Порошковая металлургия: инженерия поверхности, новые порошковые композиционные материалы. Сварка : сборник докладов 13-го международного симпозиума. В 2-х частях. Том часть 2. Минск, 2023 – Минск : издательство: республиканское унитарное предприятие «издательский дом «белорусская наука», 2023. – С. 31-37.

А9. Биль А.С. Получение упрочняющих покрытий для поликарбоната плазмохимическим осаждением при атмосферном давлении // Россия молодая : сборник статей XV Всероссийской научно-практической конференции молодых ученых, 18-21 апреля 2023 г., Кемерово. – 2023. – С. 041901.1-041901.7.

А10. Биль А.С., Александров С.Е. Исследование влияния температуры осаждения на механические свойства защитных нанопокровов на поликарбонате, полученных в диэлектрическом барьерном разряде // Материалы XXI Международной научно-технической конференции «Новые технологии в учебном процессе и производстве» / Под ред. Паршина А.Н. – Рязань: Ряз. ин-т (филиал) Моск. пол.ун-та, – 2023. – С. 391-392.

А11. Биль А.С. Исследование влияния соотношения парциальных давлений O_2 и ГМДСО на оптические характеристики покрытий, наносимых на поликарбонат в диэлектрическом барьерном разряде // World science: problems and innovations : Сборник статей LXXII международной научно-практической конференции, 30 апреля 2023 г. – Пенза: МЦНС «Наука и просвещение», 2023. – С. 20-24.