

Основные типы полимер-подобных покрытий, осажденных с использованием плазмы тлеющего разряда и смеси аргон/гексаметилдисилоксан

Д.А. Зуза^{1,2,*}, В.О. Нехорошев¹, А.В. Батраков¹, И.А. Курзина²

¹Институт сильноточной электроники СО РАН, Томск, Россия

²Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия

*zzdnl@yandex.ru

Аннотация. Настоящая работа направлена на выявление основных типов кремнийорганических полимер-подобных покрытий, которые могут быть получены с использованием тлеющего разряда постоянного тока в потоке аргона и паров гексаметилдисилоксана при низком давлении. В ходе работы покрывались подложки, расположенные на удалении 20 мм от выходного отверстия (анода) трубчатого плазмохимического реактора. Был получен ряд покрытий при различных условиях осаждения. Условия осаждения определялись тем, с какой областью тлеющего разряда взаимодействуют молекулы гексаметилдисилоксана (с катодными слоями и положительным столбом или только с положительным столбом), и расходом гексаметилдисилоксана 1 или 10 мг/мин. Мощность разряда составляла 20–30 Вт, длительность осаждения 10 минут. Были выявлены следующие типы покрытий: полиметилсилоксан-подобное, полиметилгидроксисилоксан-подобное, полиметилалкиленсилоксан-подобное и покрытие, состоящее из олигомерных силесквioxанов, сшитых между собой силоксановыми и алифатическими звеньями.

Ключевые слова: полимерные покрытия, плазмохимическое осаждение из газовой фазы, тлеющий разряд, разряд в потоке газа.

1. Введение

В настоящее время в области плазменных технологий стремительно развиваются методы нанесения полимер-подобных покрытий с использованием газоразрядной плазмы [1–3]. Кремнийорганические полимер-подобные покрытия, осажденные из паров различных силоксановых соединений, представляют особый интерес из-за их уникальных свойств [4–5]. Существует множество работ, посвященных исследованию различных свойств покрытий, но их химическое строение зачастую не изучается. Во многом это связано с тем, что высокомолекулярные соединения, образующие покрытие, имеют сложную макромолекулярную структуру [6], и определение структуры таких макромолекул является нетривиальной задачей.

Кроме того, существует множество плазмохимических систем для осаждения полимер-подобных покрытий, которые различаются типом используемого разряда (высокочастотные разряды [7], сверхвысокочастотные [8], барьерные разряды [9], и т.д.) и организацией процессов массопереноса. По организации процессов массопереноса можно условно выделить два способа осаждения. Если основным механизмом массопереноса являются диффузия и естественная конвекция покрытие осаждают на поверхность, расположенную в области поддержания разряда [7]. Если создать существенный градиент давлений возникнет принудительная конвекция, что позволит покрывать поверхности, расположенные вне области поддержания разряда [10]. Последний способ осаждения зачастую называют удаленным [1].

Из-за существенных различий плазмохимических систем есть основания полагать, что для каждой системы существует уникальный спектр продуктов. В настоящей работе выявляются основные типы кремнийорганических покрытий, которые могут быть получены с использованием плазмохимической системы удаленного осаждения на основе тлеющего разряда в потоке аргона и паров гексаметилдисилоксана при низком давлении.

2. Экспериментальная часть

Для удаленного осаждения покрытий использовался трубчатый реактор, представляющий собой стеклянную трубку, к торцам которой прикреплены два полых электрода. Внутренний диаметр стеклянной трубки и электродов не превышал 4 мм. В реакторе с использованием источника питания [11] поддерживался тлеющий разряд постоянного тока. Тлеющий разряд поддерживался в потоке газа. Поток аргона напускался в реактор через полый катод и истекал в вакуумную камеру через полый анод со скоростью 230 г/мин. Давление в вакуумной камере при этом составляло 1 Па. В вакуумной камере напротив полого анода были установлены медные подложки (диски диаметром 20 мм) на расстоянии приблизительно 20 мм.

В ходе экспериментов на подложках был получен ряд образцов покрытий, осаждённых при различных расходах ГМДСО и различных способах подачи паров ГМДСО в реактор. Одно из покрытий было получено при относительно высоком расходе ГМДСО (10/мг/мин), при этом пары вещества напускались в реактор через боковой отвод стеклянной трубки в область между катодом и анодом, таким образом, пары ГМДСО взаимодействовали с положительным столбом тлеющего разряда и прианодной областью (образец ПС-ВР – положительный столб, высокий расход). Второе покрытие также было получено при взаимодействии ГМДСО с положительным столбом разряда, но расход паров был 1 мг/мин (образец ПС-НР – положительный столб, низкий расход). Третье покрытие было получено в условиях, когда пары гексаметилдисилоксана напускались в реактор через полый катод в смеси с аргоном, здесь молекулы ГМДСО взаимодействовали со всем объемом тлеющего разряда – с катодными слоями и положительным столбом, расход паров при этом составлял 10 мг/мин (образец КС-ПС-ВР – катодные слои, положительный столб, высокий расход). Четвертое покрытие было также получено при взаимодействии паров ГМДСО со всеми областями тлеющего разряда, но расход паров был на порядок меньше (образец КС-ПС-НР – катодные слои, положительный столб, низкий расход). Потребляемая мощность разряда составляла 20–30 Вт. Длительность осаждения составляла 10 минут.

Для выявления химической структуры и состава покрытий использовались инфракрасная спектроскопия (ИКС) и рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС). Спектры ИК были получены с использованием прибора Agilent Cary 630 методом нарушенного полного внутреннего отражения на кристалле алмаза. РФЭС спектры были получены с помощью спектрометра PHI5000 VersaProbe II с использованием Al K α (K α) излучения.

3. Результаты и обсуждение

На Рис. 1 представлены инфракрасные спектры образцов. Для спектра покрытия ПС-ВР наблюдаются характеристические полосы колебаний силоксановой связи, метильных групп и метиленовых сшивок [12]. Ширина полосы 1150–950 см⁻¹ указывает на нерегулярную структуру, состоящей из множества различных структурных силоксановых звеньев [13]. В покрытии ПС-НР помимо силоксановой, метильной и метиленовых атомных групп также наблюдается значительное содержание гидроксильных групп. В спектре покрытия КС-ПС-ВР в области 1150–950 см⁻¹ помимо полосы, характерной для силоксанов, наблюдается плечо, которое можно соотнести либо с образованием частых карбосилановых звеньев, либо с изменением угла связи Si-O-Si с образованием силсесквиоксанных структур [12, 13]. Форма области 1150–950 см⁻¹ покрытия КС-ПС-НР указывает на отличную от других типов покрытий макромолекулярную структуру, вероятно состоящую из карбосилановых и силсесквиоксанных звеньев [13].

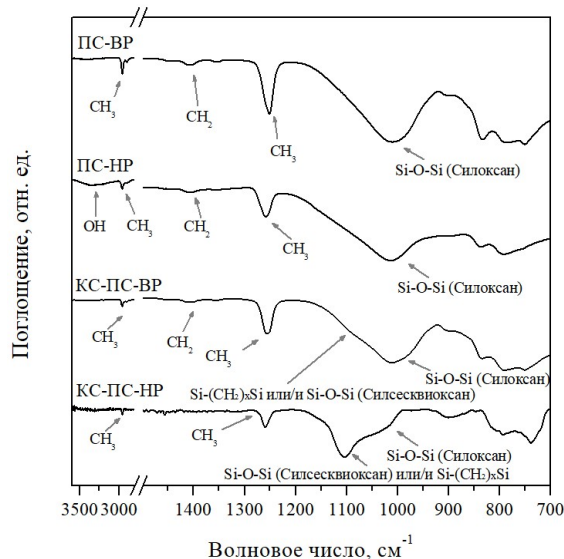


Рис. 1. Инфракрасные спектры образцов.

По результатам ИКС выявлено, что каждое осажденное вещество имеет свои особенности строения и состоит из определенного набора атомных групп. Для более детального исследования и количественной характеристики химического состава и структуры анализировались РФЭ спектры.

Расчет атомных соотношений C/Si и Si/O проводился с использованием факторов относительной чувствительности и областей C 1s, Si 2p и O 1s. Также было проанализировано химическое окружение атомов углерода и кремния путем анализа областей C 1s (Рис. 2) и Si 2p (Рис. 3). В настоящей работе подгонка спектров (выбор формы огибающей линии и фона, обоснование количества, полуширины и положения элементарных компонентов области спектра, калибровка подзарядки поверхности) осуществлялась по методике, подробно описанной в работе авторов статьи [14].

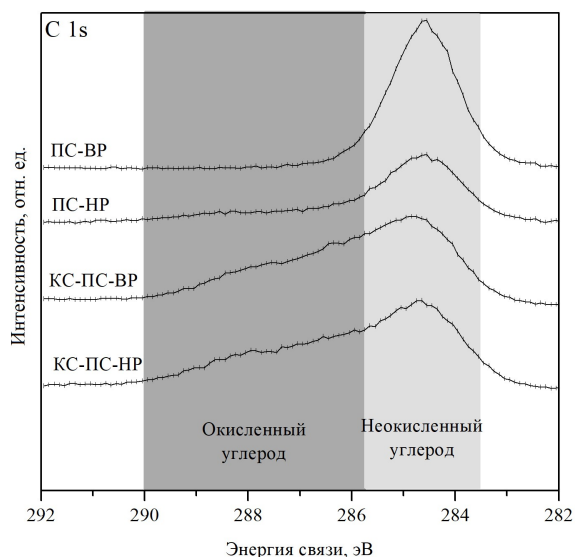


Рис. 2. C 1s область РФЭ спектров образцов.

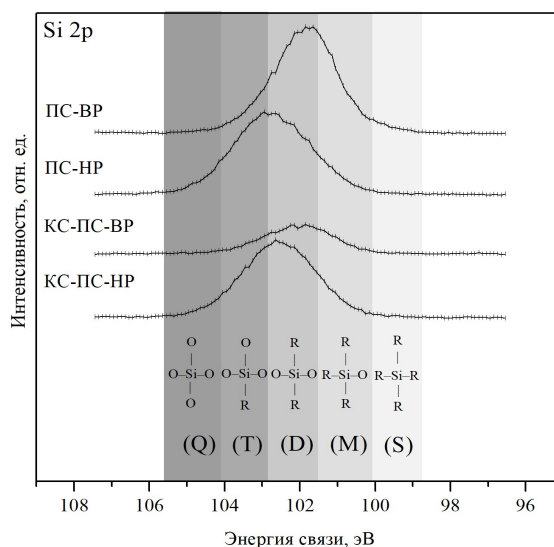


Рис. 3. Si 2p область РФЭ спектров образцов.

Для атомов углерода находилось относительное содержание неокисленных атомов углерода (преимущественно Si-CH₃) и атомов углерода, имеющих химическую связь с

атомом кислорода. Для атомов кремния находилось относительное содержание монофункционального (M), дифункционального (D), трифункционального (T) и четырехфункционального (Q) кремния, которые имеют в окружении, соответственно, один, два, три или четыре атома кислорода. Также оценивалось количества атомов неокисленного (S) кремния.

В Таблице 1 приведены результаты анализа РФЭ спектров образцов, включающие атомные соотношения C/Si и Si/O и относительное содержание атомов кремния и углерода в различных химических состояниях.

Таблица 1. Результаты анализа РФЭ-спектров; C/Si, Si/O – соотношение атомов; относительное содержание атомов кремния образующих ни одной (S), одну (M), две (D), три (T), четыре (Q) химические связи с атомами кислорода; относительное содержание атомов углерода не образующих (C) и образующих (C-O) химическую связь с атомами кислорода.

	C/Si	Si/O	S, %	M, %	D, %	T, %	Q, %	C, %	C-O, %
ПС-ВР	1.8	0.7	11	39	39	7	4	100	0
ПС-НР	1.4	1.5	3	13	21	38	25	77	23
КС-ПС-ВР	9.4	3.3	6	39	32	20	4	52	48
КС-ПС-НР	2.3	1.7	3	15	26	42	14	66	34

Образец ПС-ВР имеет атомные соотношения близкие к полидиметилсилоксану, макромолекулы вещества состоят из равного количества M и D звеньев, что говорит о значимой роли метиленовых швов в образовании высокомолекулярного соединения, также важно отметить то, что атомы углерода не подвергаются окислению. Такой тип покрытия является полиметилсилоксан-подобным. Покрытие ПС-НР в добавок к метилсилоксановой структуре имеет высокое содержание D, T и Q звеньев и гидроксильных групп, в связи с чем его можно охарактеризовать как полиметилгидроксисилоксан-подобное покрытие. Элементное соотношение C/Si покрытия КС-ПС-ВР и наблюдаемое плечо в ИК спектре этого покрытия указывают на формирование коротких алифатических цепей наряду с силоксановыми, что делает это покрытие полиметилалкиленсилоксан-подобным. При этом поверхность сравнительно богата кислородом, и практически каждый второй атом углерода может быть окислен. Относительно высокое содержания T-звеньев в образце КС-ПС-НР и форма полосы в области $1150-950\text{ см}^{-1}$ ИК-спектра указывают на образование силесквиоксанных структур. Вероятнее всего, образуются олигомерные неполные клетки и каркасы, состоящие из T и Q звеньев, сшитые между собой алифатическими и силоксановыми звеньями.

4. Заключение

С использованием плазмохимической системы на основе тлеющего разряда в потоке газа и смеси аргон/гексаметилдисилоксан возможно покрывать удаленно расположенные подложки четырьмя видами покрытий. Полученные покрытия были охарактеризованы следующим образом: полиметилсилоксан-подобное покрытие, полиметилгидроксисилоксан-подобное покрытие, полиметилалкиленсилоксан-подобное покрытие и покрытие состоящее из олигомерных силесквиоксанов, сшитых между собой силоксановыми и алифатическими звеньями.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, проект № FWRM-2021-0007.

5. Список литературы

- [1] T. Dufour, From Basics to Frontiers: A Comprehensive Review of Plasma-Modified and Plasma-Synthesized Polymer Films, *Polymers*, vol. **15**, 3607, 2023, doi: 10.3390/polym15173607
- [2] D. Hegemann, Plasma activation mechanisms governed by specific energy input: Potential and perspectives, *Plasma Processes Polymers*, vol. **20**, e2300010, 2023, doi: 10.1002/ppap.202300010
- [3] R. Snyders, D. Hegemann, D. Thiry, O. Zabeida, J. Klemberg-Sapieha, L. Martinu, Foundations of plasma enhanced chemical vapor deposition of functional coatings, *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. **32**, 074001, 2023, doi: 10.1088/1361-6595/acdabc
- [4] A.S.M. De Freitas, C.C. Maciel, J.S. Rodrigues, et al., Organosilicon films deposited in low-pressure plasma from hexamethyldisiloxane – A review, *Vacuum*, vol. **194**, 110556, 2021, doi: 10.1016/j.vacuum.2021.110556
- [5] A.S. Grenadyorov, M.O. Zhulkov, A.A. Solovyev, K.V. Oskomov, V.A. Semenov, A.M. Chernyavskiy, D.A. Sirota, N.A. Karmadonova, V.V. Malashchenko, L.S. Litvinova, O.G. Khaziakhmatova, N.D. Gazatova, I.A. Khlusov, Surface characterization and biological assessment of corrosion-resistant a-C:H:SiO_x PACVD coating for Ti-6Al-4V alloy, *Mater. Sci. Eng. C*, vol. **123**, 112002, 2021, doi: 10.1016/j.msec.2021.112002
- [6] M.A. Gilliam, S.A. Farhat, G. E. Garner, B.P. Stubbs, B.B. Peterson, Characterization of the deposition behavior and changes in bonding structures of hexamethyldisiloxane and decamethylcyclopentasiloxane atmospheric plasma-deposited films, *Plasma Processes Polymers*, vol. **16**, e1900024, 2019, doi: 10.1002/ppap.201900024
- [7] D. Hegemann, E. Bulbul, B. Hanselmann, U. Schutz, M. Amberg, S. Gaiser, Plasma polymerization of hexamethyldisiloxane: Revisited, *Plasma Processes Polymers*, vol. **18**, 2000176, 2021, doi: 10.1002/ppap.202000176
- [8] L. Kleines, S. Wilski, P. Alizadeh, J. Rubner, M. Wessling, C. Hopmann, R. Dahlmann, Structure and gas separation properties of ultra-smooth PE-CVD silicon organic coated composite membranes, *Surf. Coat. Technol.* vol. **421**, 127338, 2021, doi: 10.1016/j.surfcoat.2021.127338
- [9] D. Hegemann, B. Nisol, S. Gaiser, S. Watson, M. Wertheimer, Energy Conversion Efficiency in Low- and Atmospheric-Pressure Plasma Polymerization Processes with Hydrocarbons, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. **12**, 8698, 2019, doi: 10.1039/C9CP01567A
- [10] Y.D. Korolev, V.O. Nekhoroshev, O.B. Frants, A.V. Bolotov, N.V. Landl, Power supply for generation of low-temperature plasma jets, *Russ. Phys. J.*, vol. **62**, 2052, 2020, doi: 10.1007/s11182-020-01944-5
- [11] D.A. Zuza, V.O. Nekhoroshev, A.V. Batrakov, A.B. Markov, I.A. Kurzina, Characterization of hexamethyldisiloxane plasma polymerization in a DC glow discharge in an argon flow, *Vacuum*, vol. **207**, 111690, 2023, doi: 10.1016/j.vacuum.2022.111690
- [12] A. Grill, D. A. Neumayer Structure of low dielectric constant to extreme low dielectric constant SiCOH films: Fourier transform infrared spectroscopy characterization, *J. Appl. Phys.*, vol. **94**, 6697, 2003, doi: 10.1063/1.1618358
- [13] Y. Sato, R. Hayami, T. Gunji Characterization of NMR, IR, and Raman spectra for siloxanes and silsesquioxanes: a mini review, *J. SolGel Sci. Technol.*, vol. **104**, 36, 2022, doi: 10.1007/s10971-022-05920-y
- [14] D.A. Zuza, V.O. Nekhoroshev, A.V. Batrakov, A.B. Markov, A.V. Chernyavskii, I.A. Kurzina, Chemical constitution of coatings deposited remotely by activation of hexamethyldisiloxane in positive column plasma of glow discharge in argon flow, *Vacuum*, vol. **221**, 112858, 2024, doi: 10.1016/j.vacuum.2023.112858