

**ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРНЫХ СВОЙСТВ ФТОРПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК,  
ОСАЖДЕННЫХ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ВЧ - ПЛАЗМЫ**

© 2008 г. П.А. ЛУЧНИКОВ, Б.И. КАМИЛЬДЖАНОВ, А.П. ЛУЧНИКОВ, Т.П. ГАМИЛОВА

Московский государственный институт радиотехники, электроники и автоматики  
(технический университет)

Московский государственный институт электроники и математики  
(технический университет)

Ташкентский автомобильно-дорожный институт, Узбекистан

**Введение**

Фторполимерные пленки, получаемые из активной газовой фазы паров распыленного блочного фторопласта [1-3] по своему молекулярному составу и надмолекулярному строению близки к промышленным пленкам политетрафторэтилена (ПТФЭ) и сополимера тертафторэтилена с гаксафторпропиленом (СПТФЭ+ГФП) Ф4-МБ. В процессе осаждения из газовой среды в ВЧ - плазме на поверхности твердого тела одновременно протекают как процессы полимеризации (синтез полимера) растущего слоя так и деструкции под воздействием активной компоненты (электронов, ионов УФ-излучения) плазмы. Адгезионные и электрические свойства таких вакуумных пленок во многом зависят от технологических факторов воздействия на растущий слой осаждаемого полимерного покрытия.

В настоящей работе исследованы факторы влияния электронной компоненты ВЧ - плазмы на молекулярную структуру и свойства синтезируемых на подложке фторполимерных вакуумных пленок из газовой фазы.

**Образцы и методика эксперимента**

Исследуемые образцы фторполимерных покрытий формировались в вакууме путем осаждения на подложку в ВЧ - поле из активного молекулярного потока продуктов распыления мишени из политетрафторэтилена (ПТФЭ) по методике описанной в работах [2,3]. В процессе конденсации растущее фторполимерное покрытие подвергалось электронной обработке активной компоненты плазменного ВЧ - разряда. Интенсивность воздействия потока ВЧ - плазмы с частотой 13,56 МГц управлялась в специальном устройстве магнитным полем. Исследовались молекулярные, адгезионные и электрические свойства фторполимерных покрытий толщиной от 1,0 до 7,0 мкм.

Для проведения исследований электрических и диэлектрических параметров на образцы пленок наносился электрод из алюминия. Площадь образцов составляла 1,5-2,3 см<sup>2</sup>. Электрические параметры (электропроводность) пленок измерялась на постоянном токе и оценивалась по результатам релаксации (максвелловской) свободного поверхностного электростатического заряда. Заряд на пленку наносился в коронном разряде на воздухе в триодной системе электродов с управляемой сеткой до потенциала минус 100-500 В. Потенциал заряженной поверхности образца пленки  $U$  измерялся методом вибрирующего электрода с компенсацией внешнего электрического поля в зазоре. Оценка релаксационных параметров электретов и удельного электрического сопротивления фторполимерных пленок проводилась по

кинетическим зависимостям спада избыточного свободного заряда в слое.

Молекулярная структура вакуумных пленок фторполимеров исследовалась методами ИК - спектроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФС) на подложках из КСl и кремния. Кристалличность определялась методом рентгеновской спектроскопии, а концентрация радикалов в структуре определялась методом ЭПР.

### Результаты исследований и их обсуждение

На рис. 1 представлены результаты исследования структуры пленок методом дифференциально-термического анализа (ДТА). Кривые 1, 2 и 3 соответствуют образцам вакуумных пленок полученных при воздействии на растущий слой пленки электронной компоненты потока ВЧ - плазмы с плотностью тока  $\sim 0.07, 0.6$  и  $1.3 \text{ A/m}^2$ .

Спектры ДТА показывают характерные максимумы изменения температур при потере массы синтезированного вещества фторполимера при его электронной обработке в ВЧ - плазме. Как видно из Рис. 1 (кривая 1) у фторполимера, осажденного на подложке без воздействия электронной компоненты ВЧ - плазмы, имеется максимум  $T_{m1}$  разложения полимера при  $315^\circ\text{C}$ , а при высокой интенсивности (кривая 3 при плотности тока  $1,3 \text{ A/m}^2$ ) проявляются дополнительно два максимума  $T_{m3}$  и  $T_{m2}$  в области температур  $225^\circ\text{C}$  и  $339^\circ\text{C}$  соответственно. При средней интенсивности воздействия ВЧ - плазмы ( $\sim 0,6 \text{ A/m}^2$ ) на кривой ДТА проявляется только один высокотемпературный максимум  $T_{m2}$  в области  $339^\circ\text{C}$ . Температура начала потери массы для образцов вакуумных пленок 1, 2 и 3 соответствуют значениям  $156^\circ\text{C}$ ,  $177^\circ\text{C}$  и  $224^\circ\text{C}$ . Исследования ДТА показывают, что при слабом воздействии электронной компоненты ВЧ - плазмы в осаждаемом слое фторполимерной пленки образуются поперечные сшивки молекул, приводящие к упрочнению структуры полимера. При высокой интенсивности воздействие приводит к дополнительной радиационной прививке к полимерному слою фрагментов молекулярной цепи с радикальными группами из газовой фазы, а также к частичному разложению уже осевших молекул на поверхности растущей полимеризующейся пленки.

ИК - спектры фторполимерных вакуумных пленок обработанных ВЧ - плазмой (в процессе их роста) имеют пики поглощения в области  $1660-1772 \text{ cm}^{-1}$  из-за наличия поперечных сшивок и радикалов в молекулярной цепи полимера [3,4]. С увеличением интенсивности электронной обработки растущего слоя полимера также увеличивается  $S_c$  в слое пленки при одновременном уменьшении молекулярного веса основной цепи фторполимерных звеньев. Здесь также наблюдается увеличение содержания поперечных сшивок в молекулярной структуре. Электронная обработка растущего слоя полимера приводит к частичному разрушению природной структуры фторполимера с образованием радиационных дефектов, которые приводят к увеличению его электропроводности и ухудшению диэлектрических свойств. Подтверждением этого факта являются экспериментальные исследования структуры фторполимерных пленок методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (Рис. 2).

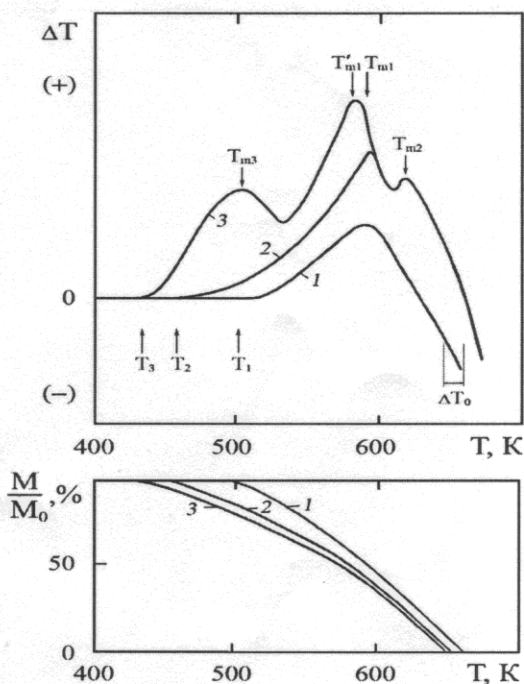


Рис. 1.

На Рис. 2. представлены спектры РФС фторполимерных пленок, осажденных из газовой фазы в ВЧ-плазме без воздействия активной компоненты (а) и при интенсивном воздействии электронной компоненты плазмы (б). Здесь пики 1, 2, 3, 4, 5 и 7 составляющие спектры (а) и (б) соответствуют связям молекулярных групп  $CF_3$ ,  $CF_2$ ,  $CF$ ,  $C=O$ ,  $C-CF$ ,  $C-O-C$  и  $C-C$  соответственно. Из РФС пленок (Рис. 2) видно, что электронная обработка растущего слоя фторполимера активной компонентой ВЧ-плазмы приводит к существенному изменению содержания молекулярных комплексов в структуре в сторону их увеличения (кривая б, Рис. 2). Это также приводит к возникновению высокой дефектности в молекулярной и надмолекулярной структурах получаемого фторполимера.

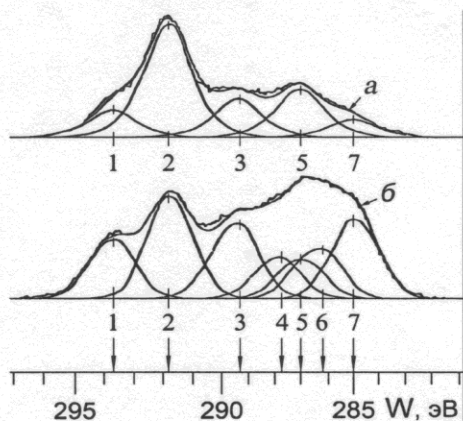


Рис. 2. Спектры РФС вакуумных фторполимерных пленок, осажденных из газовой фазы без воздействия (а) активной компоненты ВЧ-плазмы и при интенсивном воздействии (б)

зачениям в начальный период времени хранения от 0 до 3-5 Мс (кривая 1, Рис. 3) и в последующий период хранения от 3 до 18 Мс (кривая 2, Рис. 3) в нормальных условиях при комнатной температуре.

Так на Рис. 2 видно, что с увеличением электронной обработки растущего слоя фторполимера существенно снижается их удельное электрическое сопротивление за счет увеличения концентрации  $S_C$  в структуре спин-радикалов активно участвующих в процессе транспорта носителей заряда. С течением времени хранения часть радикалов рекомбинирует и структура полимера несколько стабилизируется (за счет протекающих в ней молекулярных и дефектных релаксационно-диффузионных процессов) с сохранением высокоэнергетических связей [5]. Пленки полученные без электронной обработки имеют более упорядоченную и стабилизированную молекулярную структуру и близки по своей структуре сополимеру ТФЭ+ГФП.

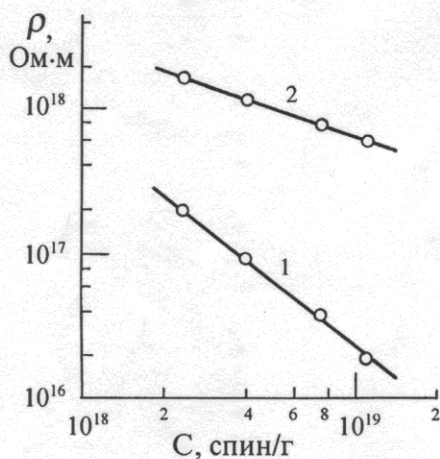


Рис. 3. График зависимости удельного электрического сопротивления  $\rho$  фторполимерных пленок, полученных в ВЧ-плазме, от содержания  $S_C$  в них спин-радикалов.

Кинетические зависимости спада потенциала фторполимерных пленок при различных температурах хранения (Рис.1) позволяют определить значение энергии активации релаксирующих носителей электретажного заряда по ловушкам захвата. Кинетика спада

отрицательного потенциала при воздействии активной компоненты плазмы, показала, что скорость релаксации заряда в сильной степени зависит от содержания в структуре слоя полимера спин-радикалов, образованных радиационной модификацией растущего слоя пленки в процессе её синтеза. При отсутствии плазменной обработки получаемая полимерная пленка имеет радикалы в структуре с концентрацией  $C_C$  не превышающей  $(1-2) \cdot 10^{18}$  спин/г. Однако при обработке ВЧ - плазмой растущего слоя в магнитном поле  $C_C$  может достигать  $1 \cdot 10^{19}$  спин/г.

При осаждении фторполимерной пленки в постоянном магнитном поле  $\sim 0,2$  Тл (без воздействия ВЧ - плазмы), направленного по нормали к поверхности подложки,

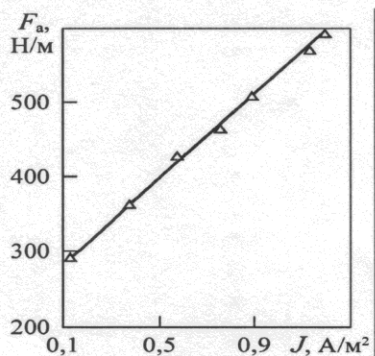


Рис. 1.

структура фторполимерной пленки близка к структуре промышленной пленки Ф4-МБ с наличием сополимерных молекулярных групп  $CF_3$ . Эти пленки пластичны и имеют кристалличность  $\sim 18-24\%$ , бесцветны и прозрачны, а их диэлектрические свойства близки свойствам промышленных пленок Ф4-МБ. Пленки, полученные при воздействии плазмы на растущий слой полимера имеют значительные диэлектрические потери, которые обусловлены наличием радиационных дефектов.

На Рис. 4 представлена зависимость величины адгезии  $F_a$  при скрайбировании для осажденных в вакууме фторполимерных пленок от интенсивности  $J$  (плотности тока) обработки

растущего осажденного слоя из газовой фазы слоя. Из Рис. 4 видно, что электронная обработка приводит к упрочнению адгезионной и когезионной составляющих фторполимерных пленочных покрытий.

#### Заключение

Таким образом, при получении вакуумных фторполимерных тонкопленочных покрытий из газовой фазы в ВЧ - поле в полимерном слое возникают радиационные дефекты в молекулярной и надмолекулярной структуре за счет воздействия активной компоненты частиц ВЧ - плазмы, которые значительным образом влияют на их основные электрофизические свойства. Путем направленного воздействия плазменного потока на растущий слой полимера в технологическом процессе возможно управлять свойствами получаемого диэлектрического покрытия.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Красовский А.М., Толстомятов Е.М. Получение тонких пленок распылением полимеров в вакууме. - Минск: Наука и техника, 1989. - 181 с.
2. Лучников А.П., Лучников П.А., Сигов А.С. Тепловой режим структурообразования фторполимерных пленок из газовой фазы. // ПОЛИМАТЕРИАЛЫ – 2001 / Материалы Международной НТК «Межфазная релаксация в полиматериалах», 26-30 ноября 2001г., г. Москва. - М.: МИРЭА, 2001, с. 119 - 122.
3. Камильджанов Б.И., Лучников А.П., Лучников П.А., Рогачев А.В. Особенности структуры и морфологии пленок политетрафторэтилена, осажденных в ВЧ-поле. // МОЛОДЫЕ УЧЕНЫЕ-2003 / Материалы Международной НТШК. «Молодые ученые – науке, технологиям и профессиональному образованию», 1- 4 октября 2003 г. - М.: МИРЭА, 2003, с. 131-136.
4. Лучников А.П., Лучников П.А., Рогачев А.В. Особенности строения и свойств вакуумных пленок ПТФЭ, осажденных из активной газовой фазы. // INTERMATIC-2003. / Материалы Международной НПК. - М.: МИРЭА. 2003, с. 59-61.
5. Лучников П.А. Повышение качества вакуумных фторполимерных пленок путем конденсации в электрическом поле. // INTERMATIC-2005 / Материалы Международной НТК «Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения», 25-28 октября 2005 г. – М.: МИРЭА, 2006, ч.1, с. 68-71.