

# ПЛАЗМОХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИКРЕМНИЙ -УГЛЕВОДОРОДНЫХ ПОЛИМЕРОВ ВО ФТОРСОДЕРЖАЩЕЙ ПЛАЗМЕ

Д.И. Словецкий, С.Ю. Борисов

*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН  
119991, Москва, Ленинский пр., 29, Россия.slovetsk@ips.ac.ru*

## Введение

Кремнийорганические полимеры являются одними из наиболее эффективных материалов для газоразделительных мембран. Плёнки и асимметричные мембраны из политриметилсилилпропина (ПВТМС) обладают высокими факторами селективности разделения компонентов воздуха, лёгких и тяжелых газов ( $H_2$ ,  $He$  и  $N_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO$  и др.). Поливинилтриметилсилан (ПТМСП) значительно превосходит все известные материалы по проницаемости лёгких газов, кислорода и углекислого газа, но значительно уступает им по селективности. Данный доклад посвящен модификации тонких пленок (мембран) из ПТМСП и ПВТМС в плазме ВЧ-ёмкостного разряда во фторсодержащих газах при контролируемых потоках на их поверхность нейтральных и заряженных частиц, а также видимого УФ-излучения с целью повышения селективности газоразделения.

## Экспериментальная часть

Тонкие полимерные плёнки толщиной из ПТМСП и ПВТМС подвергались модификации в ВЧ-ёмкостном разряде, зажигавшемся частоте ВЧ-поля 40,56 МГц в потоке фторсодержащих газов  $96\% SF_6 + 4\% Ar$ ,  $93\% SF_6 + 3,5\% O_2 + 3,5\% Ar$ , и  $90\% CF_4 + 5\% O_2 + 5\% Ar$  в широком диапазоне изменения параметров: давления 26-260 Па, удельной мощности  $0,05 - 1 \text{ Вт/см}^2$ , расхода газа 5-30 нсм<sup>3</sup>/мин. Малые добавки аргона использовались для измерения концентрации и потоков атомов, молекул фтора, фторсодержащих радикалов, атомов кислорода на поверхность образцов. Использовались методы относительной интенсивности линий излучения возбужденных атомов фтора, кислорода или радикалов и аргона (реперный газ), измерялась также концентрация быстрых электронов ( $\epsilon_e \geq 13,5 \text{ эВ}$ ) с использованием интенсивности излучения линий аргона. Потоки заряженных частиц измерялись методом электрических зондов, распределение температуры газа по объёму реактора термомпарами и термозондами. Состав газообразных стабильных продуктов разложения и конверсии измерялся масс-спектроскопически. Эти измерения позволяли контролировать потоки нейтральных, заряженных частиц, видимого и УФ-излучения плазмы на поверхность образца в ходе модификации.

Химический состав поверхностных слоёв полимерных образцов до и после модификации определялся методом Оже спектроскопии. Концентрации различных групп определялись с использованием спектров высокого разрешения в линиях  $C_{1s}$ ,  $Si_{2p}$ ,  $F_{1s}$  и  $O_{1s}$  (энергии возбуждения 285,0; 101,1; 683,2 и 534,0 эВ, соответственно). Аппаратная ширина линий составляла 1,1 эВ. Газопроницаемость до и после модификации определялась по измеряемому расходу индивидуальных газов сквозь образцы, помещавшиеся в измерительные ячейки при перепаде давления на них от 0,1 до 1,0 МПа. Селективность разделения смесей различных пар газов рассчитывалась как отношение проницаемости индивидуальных газов. Образцы ПТМСП и ПВТМС толщиной 20 – 100 мкм, диаметром 76 мм размещались в реакторах на заземленном водоохлаждаемом электроде непосредственно в плазме или в её послесвечении. В последнем случае объём, занимаемый плазмой, ограничивался металлическими решетками или сетками во избежание рассеяния электрического поля и бомбардировки поверхности заряженными частицами. Отсутствие их контролировалось по отсутствию излучения плазмы. Для оценки вклада видимого и УФ - излучения в модификацию экспонировались в

послесвечении разряда образцы, расположенные перпендикулярно и параллельно оси разряда, заподлицо с заземленным электродом.

## Результаты и обсуждение

В плазме 96% SF<sub>6</sub> + 4% Ar наблюдаются только атомы фтора и радикалы SF<sub>5</sub> в равных количествах, которые образуются в результате диссоциации SF<sub>6</sub> электронным ударом. После выключения разряда они рекомбинируют на поверхности стенок реакторов, электродов и образцов с образованием SF<sub>6</sub>, о чем свидетельствует отсутствие других продуктов. Измеренные концентрации атомов и радикалов варьировались от 0,8% до 2,2%. Потоки атомов фтора на поверхность образцов составляли  $(0,8 \div 2,5) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ , а радикалов  $(0,3 \div 1,0) 10^{18} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ . Потоки положительных ионов составляли  $(0,3 \div 1,5) 10^{15} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ . Отрицательные ионы не достигали поверхности образцов вследствие наличия на ней отрицательного поверхностного заряда ( $U = -5 \div -8 \text{ эВ}$ ).

Добавка кислорода (3,5%) приводила к увеличению концентрации атомов фтора в 2 раза при прочих равных условиях и появлению атомов кислорода с концентрацией 0,14%, молекул фтора ~ 0,4 – 1% и образованию стабильных продуктов окисления радикалов SF<sub>5</sub> и молекул – SOF<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, SOF<sub>4</sub>, SO и SO<sub>2</sub>. Практически весь кислород расходовался на образование молекул SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> и SOF<sub>4</sub>.

В разряде 96% CF<sub>4</sub> + 5% Ar кроме атомов фтора наблюдалось образование фторуглеродных радикалов CF<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub>, CF. Основными радикалами являлись CF<sub>2</sub>, а концентрации остальных составляли менее 10% от концентрации CF<sub>2</sub>. Соответственно концентрация атомов фтора была примерно в 2 раза больше концентрации радикалов CF<sub>2</sub>. Кроме того, наблюдались небольшие концентрации стабильных продуктов C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>, а более тяжелые продукты давали отложение состава C<sub>n</sub>F<sub>m</sub> на стенках реактора и на поверхности образцов. Чтобы избежать влияния этих отложений на состав и свойства модифицированных образцов, модификация проводилась только в смеси CF<sub>4</sub> с кислородом (5%). В этом случае концентрация атомов фтора увеличивалась в 2 раза и составляла 2-3% в диапазоне  $W = 0,25 - 0,7 \text{ Вт/см}^2$ , а также наблюдалось образование стабильных продуктов окисления радикалов и молекул - COF<sub>2</sub>, CO и CO<sub>2</sub> и атомов кислорода с концентрацией около 1%.

В послесвечении разрядов в SF<sub>6</sub> концентрация атомов фтора и радикалов SF<sub>5</sub>, измеренная в разряде, практически не менялась, так как характерное время объёмной рекомбинации значительно превышает время пролёта диссоциированного газа до образца. В случаях смесей с кислородом рекомбинации атомарного фтора практически не происходит ввиду отсутствия радикалов вследствие их окисления и малого коэффициента взаимной рекомбинации атомов фтора. Результаты модификации при различном расположении образцов в послесвечении плазмы оказались практически одинаковыми при освещении поверхности излучением плазмы и без него. Это означает, что видимое и УФ излучение плазмы не влияют на процесс фторирования. Помещение образцов непосредственно в плазму увеличивало скорость фторирования в 1,5-2 раза. Очевидно, что это связано с одновременной бомбардировкой поверхности нейтральными фторсодержащими частицами и ионами.

Таким образом, основными, активными частицами, бомбардирующими поверхность образцов непосредственно в плазме, являются нейтральные фторсодержащие частицы (атомы, радикалы и молекулы), а также заряженные частицы – ионы и электроны. Чтобы исключить взаимное влияние заряженных и нейтральных частиц, изучение химических превращений проводили в основном в послесвечении разрядов в разных газах. Отсутствие серы на поверхности модифицированных образцов и стабильных серосодержащих молекул (SF<sub>4</sub>, SF<sub>2</sub>) в объёме плазмы позволяет сделать вывод, что радикалы SF<sub>5</sub> не принимают участия в модификации полимеров и основными химически

активными частицами в плазме и послесвечении разрядов в  $SF_6$  и  $CF_4$  являются атомы фтора.

В спектрах высокого разрешения все линии исходных и модифицированных образцов уширены. Это связано с наличием связей Si-C, а также SiO и  $SiO_2$ . Сравнение тонкого поверхностного слоя исходных и модифицированных образцов бомбардировкой ионами аргона непосредственно в ячейке анализатора показало, что кислород имеется только в тонком поверхностном слое толщиной менее 5 нм. Он обнаруживается в модифицированных образцах только в случае введения кислорода в состав плазмообразующего газа (Табл.1, № 12 - 14). При обработке в плазме чистого кислорода наблюдается резкое уменьшение концентрации атомов C при сохранении больших количеств атомов кремния ( $Si/C = 1,51$ ) и появлении кислорода ( $O/Si = 2,16$ ). Это означает, что атомарный кислород повидимому отрывает метильные группы и окисляет атомы кремния с образованием  $SiO_2CH_3$ , которые остаются на поверхности. При модификации полимеров в отсутствие кислорода в составе плазмообразующего газа только в поверхностном слое (менее 5 нм), что объясняется окислением поверхности после выноса образцов на атмосферу. Это подтверждается и невозможностью концентраций кислорода.

Химический состав поверхности образцов, модифицированных в послесвечении разряда в 96%  $SF_6$  + 4% Ag, определяется суммарной экспозицией ( $\Sigma$ ) - произведением потока атомов фтора на время обработки. Типичные результаты измерения элементного и химического состава поверхности образцов ПТМСП и ПВТМС вместе с условиями обработки приведены в таблицах 1,2.

Анализ полученных данных показал, что модификация в послесвечении ВЧ-разрядов в  $SF_6$  и в самом разряде приводит к замещению части атомов водорода на фтор, отрыву части кремнийсодержащих боковых наиболее объёмных групп ПТМСП и ПВТМС, зависящей от экспозиции, к разрыву двойной связи (ПТМСП) и внедрению атомов фтора в основную цепь обоих полимеров. Но при самых больших изученных экспозициях фторированные полимеры состоят из чередующихся углеводородных звеньев, имеющих объёмные боковые триметилсилильные или трифторметилсилильные группы, а ПТМСП и боковые фторметильные группы, а также фторуглеводородные звенья, имеющие боковые фторметильные группы.

Наблюдаемые химические превращения приводят в обоих полимерах к изменениям не только химического состава, но и структуры поверхностных и приповерхностных слоёв: уменьшению свободного объёма за счёт отрыва боковых триметилсилильных групп и некоторому его увеличению за счёт появления более объёмных атомов фтора в основных цепях полимеров, замещающих водород, и трифторметильных групп в ПТМСП. Всё это приводит к снижению проницаемости модифицированных мембран для всех газов и объясняет увеличение селективности: меньшее снижение проницаемости легких газов ( $H_2$ , He) вследствие диффузии и кислородосодержащих газов ( $O_2$ ,  $CO_2$ ) вследствие сохранения растворимости за счёт специфического взаимодействия кислорода с атомами углерода и кремния в полимерах по сравнению с азотом и метаном. (Табл. 3).

Химический состав поверхностных слоёв резко меняется уже при малых экспозициях менее  $2 \cdot 10^{19}$  ат/см<sup>2</sup>с, по мере увеличения экспозиции эти изменения становятся менее существенными. Но при этом растёт толщина фторированного слоя  $\delta \sim \sqrt{\Sigma}$ , определяющаяся по уменьшению проницаемости гелия. Селективность проницаемости разных пар газов увеличивается симбатно с увеличением толщины фторированного слоя, причем наиболее резко при неизменном химическом составе поверхностного слоя и достигает максимума при максимальных экспозициях и толщинах слоя. Так что толщина фторированного слоя является одним из основных факторов, влияющих на селективность мембран, модифицированных в фторсодержащей плазме и послесвечении.

Однако помимо экспозиции, как следует из данных (табл.3), на селективность существенное влияние оказывает и состав плазмы, в частности, наличие кислорода. При этом меняется и состав модифицированных слоёв полимера - в структуру его, по-видимому, входят атомы кислорода. Это подтверждается результатами, полученными при модификации в чисто кислородной плазме: концентрация кремния превышает концентрацию атомов углерода, что свидетельствует о травлении углеводородной части поверхностного слоя полимера и образовании структуры окисленного кремния ( $\text{SiO}_2$ ) (табл.2, № 12-14). Окисление поверхностных слоёв в послесвечении разрядов в 93%  $\text{SF}_6$  + 3,5%  $\text{Ar}$  + 3,5%  $\text{Ar}$  и 90%  $\text{CF}_4$  + 5%  $\text{O}_2$  + 5%  $\text{Ar}$  приводит к более резкому изменению проницаемости и селективности так, что высокая селективность достигается при значительно меньших экспозициях (табл. 3).

Таблица 1. Элементный состав (0,5%) поверхности исходных образцов ПВТМС и ПТМСП и модифицированных в послесвечении ВЧ разряда.

№ образца	Полимер	Плазма	$\Theta, 10^{20}$ ат/см <sup>2</sup>	C <sub>1s</sub>	Si <sub>2p</sub>	F <sub>2p</sub>	O <sub>1s</sub>	F/C	Si/C	Si/O
1.	ПВТМС	-	0	81,8	16,5	0	1,7	0,0	0,2	-
2.	ПВТМС	SF <sub>6</sub>	1,0	45,2	2,2	49,9	2,7	1,1	0,083	-
3.	ПТМСП	-	0	84,9	13,0	0	2,1	0,0	0,15-0,17	-
4.	ПТМСП	SF <sub>6</sub>	0,20	49,8	2,5	39,2	8,5	0,79	0,05	-
5.	ПТМСП	SF <sub>6</sub>	0,22	49,1	2,2	39,0	9,7	0,80	0,045	-
6.	- " -	- " -	1,2	44,8	2,2	43,4	9,6	0,97	0,050	-
7.	- " -	- " -	2,0	43,9	2,2	46,0	9,8	1,06	0,050	-
8.	- " -	- " -	2,8	43,7	2,0	46,6	7,7	-	-	-
9.	- " -	- " -	4,0	44,3	1,3	50,0	3,8	1,14	0,030	-
10.	- " -	- " -	12,1	43,2	1,3	49,3	6,2	1,14	0,030	-
11.	- " -	- " -	24,2	42,5	1,1	51,3	5,0	1,2	0,027	-
12.	- " -	CF <sub>4</sub> +5%O <sub>2</sub>	17,0	48,2	1,4	37,9	12,5	0,79	0,029	-
13.	- " -	CF <sub>4</sub> +3,5% O <sub>2</sub>	29,0	41,0	1,6	51,2	6,2	1,25	0,039	-
14.	- " -	O <sub>2</sub>	-	18,5	27,9	0	60	0	2,33	2,16

Таблица 2. Относительное количество различных фторуглеродных групп, образовавшихся в результате фторирования (номера образцов те же, что и в таблице 2) в зависимости от величины экспозиции в послесвечении ВЧ разряда в SF<sub>6</sub>.

№ п/п	Образец	$\Theta, 10^{20}$ ат/см <sup>2</sup>	CC, CSi	CH- CHF	CF	CF-CF <sub>2</sub>	CH-CF <sub>2</sub>	CF <sub>2</sub> -CF <sub>2</sub>	CF <sub>2</sub> -CF <sub>3</sub>
2	ПВТМС	1,0	23,7	9,1	5,8	7,1	18,2	24,9	8,7
5	ПВТМС	0,22	35,7	13,6	4,9	6,5	15,2	17,6	6,5
6	ПТМСП	1,2	30,2	11,7	3,9	6,3	19,2	21,2	7,5
7	- " -	2,0	30,0	12,0	3,7	6,9	20,0	20,3	7,1
10	- " -	12,1	24,9	13,0	3,4	10,8	20,0	20,2	7,7
11	- " -	24,2	17,5	17,1	2,4	10,9	20,8	23,3	8,0

Таблица 3. Проницаемость разных газов (P<sub>i</sub>) и селективность (S<sub>ij</sub>) исходных мембран ПТМСП и модифицированных в послесвечении ВЧ разряда в разных газах при разных экспозициях ( $\Theta_F, 10^2$  ат/см<sup>2</sup>).

Образец	P <sub>He</sub>	P <sub>H2</sub>	P <sub>CH4</sub>	P <sub>N2</sub>	P <sub>O2</sub>	P <sub>CO2</sub>	S <sub>He/CH4</sub>	S <sub>H2/CH4</sub>	S <sub>O2/N2</sub>	S <sub>CO2/CH4</sub>
необработ.	58	170	110	46	80	250	0,53	1,5	1,7	2,3
SF <sub>6</sub> , $\Theta = 64$	13	12	$7.5 \cdot 10^{-2}$	0.15	1.0	3.5	173	167	6,7	47
SF <sub>6</sub> +3,5%O <sub>2</sub> $\Theta = 2,9$	18,4	20,5	0,7	1,2	5,6	19,4	26,3	99,2	4,7	27,7
CF <sub>4</sub> +5%O <sub>2</sub>	29,5	-	1,1	1,2	6,1	-	27,0	-	5,1	-