

**Ким К. К., Спичкин Г. Л., Иванов С. Н.**  
**K. K. Kim, G. L. Spichkin, S. N. Ivanov**

## **МОДИФИКАЦИЯ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ ВОЗДЕЙСТВИЕМ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЫ**

### **MATERIAL PROPERTY MODIFICATION UNDER THE LOW-TEMPERATURE PLASMA INFLUENCE**

**Ким Константин Константинович** – член-корреспондент АЭН РФ, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Теоретические основы электротехники» Петербургского государственного университета путей сообщения Императора Александра I (Россия, г. Санкт-Петербург); 190031, г. Санкт-Петербург, пр. Московский, 9. E-mail: kimkk@inbox.ru.

**Mr. Konstantin K. Kim** – member of Russian Academy of electrical engineering, Dr. Sc. (Eng), professor, Head of Theoretical Foundations of Electrical Engineering Department, Petersburg State Transport University of Emperor Alexander I (Russia, Saint-Petersburg); 190031, Saint-Petersburg, Moscovsky av., 9. E-mail: kimkk@inbox.ru.

**Спичкин Георгий Леонидович** – кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник кафедры «Теоретические основы электротехники» Петербургского государственного университета путей сообщения Императора Александра I (Россия, г. Санкт-Петербург); 190031, г. Санкт-Петербург, пр. Московский, 9. E-mail: speechkin@inbox.ru.

**Mr. George L. Speechkin** – Dr. Sc. (Eng), leading researcher, Theoretical Foundations of Electrical Engineering Department, Petersburg State Transport University of Emperor Alexander I (Russia, Saint-Petersburg); 190031, Saint-Petersburg, Moscovsky av., 9. E-mail: speechkin@inbox.ru.

**Иванов Сергей Николаевич** – доктор технических наук, доцент, профессор кафедры «Электромеханика» Комсомольского-на-Амуре государственного технического университета (Россия, г. Комсомольск-на-Амуре); 681021, г. Комсомольск-на-Амуре, пр. Ленина, 27. E-mail: kem@knastu.ru.

**Mr. Sergey N. Ivanov** – Doctor of Engineering, Professor, Department of Electromechanics, Komsomolsk-on-Amur State Technical University (Russia, Komsomolsk-on-Amur); 681021, Komsomolsk-on-Amur, Lenin av., 27. E-mail: kem@knastu.ru.

**Аннотация.** Модификация свойств металлов, полимеров и других материалов при воздействии низкотемпературной плазмы представляет технологический процесс, обеспечивающий прогнозируемое изменение их эксплуатационных характеристик. Перспективность процессов плазменной обработки обусловлена возможностью активизации частиц основного материала или примесей. В зависимости от свойств модифицируемого материала активатором является ток (смещения для диэлектриков, проводимости для проводников). Особый случай представляют полупроводниковые пленки, поскольку при этом возникает необходимость учета их толщины. Скорость и эффективность рассматриваемых процессов определяется величиной энергии в каналах концентрации разнотипно (например, диссоциации или ионизации) химически активных частиц. Полученные оценки показывают, что напряженность электрического поля является базовой характеристикой и должна соответствовать минимальному порогу формирования однородного разряда. Существенное влияние на локальные процессы протекания разряда в нормальных условиях оказывают реакции отрыва, в некоторых случаях весьма значительно снижающие потери электронов. Основными проблемами технической реализации рассматриваемого процесса являются нейтрализация активных относительно долгоживущих продуктов плазмохимических реакций и обеспечение требований электромагнитной совместимости.

**Summary.** Property modification of the metals, polymers and other materials when exposed to low temperature plasma is a technological process that provides a predictable change in their performance. The prospect of the processes of plasma treatment is due to the possibility of particle activation of the basic material or impurities. Depending on the properties of the material being modified, the activator is the current (bias for dielectrics, conductivity for conductors). A special case is the semiconductor film, as there is the necessity of considering their thickness. The speed and efficiency of these processes are determined by the amount of energy in the channels of the different reactive particle concentration (e.g., dissociation or ionization). The estimates show that the electric field strength is the basic characteristic and must meet a minimum threshold of homogeneous discharge formation. Separation reac-

tions have significant impact on local processes of the discharge in normal conditions, in some cases, very significantly reducing the loss of electrons. Main problems of technical realization of this process is the neutralization of relatively long-lived active products of plasma chemical reactions and ensure the requirements of electromagnetic compatibility.

**Ключевые слова:** объемный газовый разряд, низкотемпературная газоразрядная плазма, газоразрядный реактор.

**Key words:** space gas charge, low temperature plasma, gas-discharge generator.

УДК 533.9

## Введение

В статье представлена информация о возможности модификации свойств материалов (металлов, полимеров и других) воздействием низкотемпературной плазмы, применяемой для изменения эксплуатационных характеристик, особенностью которой является меньшее значение средней энергии электронов относительно основного потенциала ионизированного атома. Описываются результаты исследования на установке для ее формирования в больших активных объемах, приводятся параметры и трудности, которые могут возникнуть при создании и эксплуатации таких установок. Даются сведения о механизме формирования однородного объемного разряда в воздухе при атмосферном давлении. Рассмотрены примеры возможного применения газового разряда – низкотемпературной плазмы – для управляемого синтеза структуры (поверхностной и объемной) обрабатываемого объекта.

**Постановка задачи получения низкотемпературной газоразрядной плазмы в воздухе при нормальном атмосферном давлении.** Технологически обработка поверхностных слоев модифицируемых материалов в газоразрядном реакторе с целью субоптимальной оптимизации их структуры является весьма эффективной, так как в низкотемпературном газовом разряде имеет место интенсивная генерация не только электронов или ионов, но и активных атомных частиц и радикалов, которые получают дополнительную возможность для вступления в поверхностную реакцию с молекулами примесей или основного материала. Более того, частицы поверхности попадают под действие ультрафиолетового (УФ) и длинноволнового (иначе мягкого) рентгеновского излучений, генерируемых в отрицательно поляризованном (катодном) слое разряда.

В плазменном реакторе – основном элементе, входящем в состав установки для модификации поверхностей, могут использоваться различные типы разрядов, но из всех возможных только объемный разряд способен обеспечить высокую степень однородности воздействия на модифицируемую поверхность материала. В воздушной среде при атмосферном давлении создание однородного самостоятельного разряда затрудняется процессами развития нескольких видов неустойчивостей (например, ионизационной или так называемой прилипательной) [1], для компенсации которых используется емкостная стабилизация. Эффективным средством являются диэлектрические барьеры, покрывающие электроды, через которые ток смещения в разрядном промежутке шунтирует ток носителей. Процесс имеет свойство саморегулирования, поскольку если в какой-нибудь зоне разрядного промежутка плотность тока увеличивается, то повышается и напряжение на емкости барьеров, что приводит к понижению напряженности электрического поля в столбе разряда, а следовательно, к уменьшению плотности тока.

Для повышения эффективности стабилизации разряда диэлектрическими барьерами необходимо использовать конструкции с низким значением удельной поверхностной емкости  $C_{уд}$ . Анализ литературных источников показывает, что структура разряда может рассматриваться как однородная, если порядок  $C_{уд}$  составляет величину единиц пФ/см<sup>2</sup> или менее, а относительная амплитуда импульсного напряжения, приложенного к разрядному промежутку, превышает базовое напряжение статического пробоя не менее чем вдвое. Температура газа в большинстве случаев не превышает 50...100 °С, а отношение температуры электронов к температуре газа составляет 60 – 100,

при этом следует учитывать, такой разряд низкотемпературной плазмы носит неравновесный характер [1].

При воздействии газового разряда основной ток замыкается и через модифицируемый материал. Очевидно, что если в качестве модифицируемого материала используется диэлектрик, то этот ток – ток смещения, а если проводник – ток проводимости. Если же модифицируемый материал представляет собой полупроводящую пленку, то задача изменения эксплуатационных характеристик существенно усложняется, поскольку возникает необходимость учета толщины пленки. В частном случае, если толщина значительно меньше разрядного зазора, то условия формирования разряда можно считать неизменными.

Импульсному объемному разряду емкостного типа, относящемуся к высоковольтным, свойственна повышенная напряженность электрического поля около поверхности модифицируемого материала, причем на саму поверхность активно воздействуют ионы и электроны со средней энергией от 2 до 5 эВ. Одновременно с этим модифицируемая поверхность обрабатываемого материала облучается квантами УФ и длинноволнового рентгеновского излучения, которые возникают при соударении активизированных электронов с поверхностью или атомами остаточного газа. При перечисленных условиях поверхность материала интенсивно модифицируется за счет ускорения взаимодействия с плазмой.

Скорость и степень воздействия определяющих факторов плазмохимических реакций на молекулы модифицируемого материала в воздухе может быть обусловлена изменением количества энергии, накопленной в аккумулирующих элементах источника электропитания высокого напряжения и поступающей в каналы образования химически активных частиц вследствие ионизационных, диссоциативных и других процессов. С целью интенсификации плазмохимических реакций необходимо увеличивать частоту переменного напряжения, являющегося регулируемым параметром источника электропитания реактора газового разряда, или использовать импульсно-периодический режим, при этом необходимо обеспечить согласование частот протекания плазмохимических реакций и следования импульсов.

**Основы теории плазмохимических процессов, протекающих при модификации материала.** Процессы, которые протекают при модификации материала, можно условно разделить на три основных временных этапа [2 – 4]:

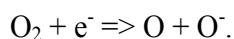
- 1) собственно газоразрядный этап с характерным временем порядка  $10^{-9} \dots 10^{-6}$  с;
- 2) атомно-молекулярный этап с характерным временем порядка  $10^{-6} \dots 10^{-5}$  с;
- 3) этап течения газа в реакторе, диффузии атомных и молекулярных частиц в потоке и «медленных» химических реакций с характерным временем порядка  $10^{-5} \dots 10^{-1}$  с.

При атмосферном давлении в воздухе главным источником электронов и положительных ионов в импульсном разряде является ионизация атомов (А) электронным ударом (ударная ионизация), которая описывается следующим уравнением:

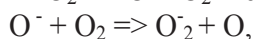
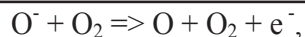


Характерное время ионизации  $t_i = 1 / (n K_i)$ , где  $n$  – концентрация молекул;  $K_i$  – константа скорости ионизации, в значительной степени зависит от напряженности электрического поля. Сделанные авторами предварительные оценки показывают, что для возникновения разрядных процессов в воздухе характерная напряженность электрического поля ориентировочно составляет  $E = 30$  кВ/см, при этом ожидаемое время ионизации составляет величину порядка 10 нс, а при напряженности  $E = 50$  кВ/см, соответствующей минимальному порогу формирования однородного разряда  $t_i$ , – порядка 1 нс.

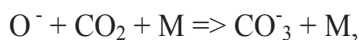
Следует отметить, что при атмосферном давлении отрицательные ионы появляются в большей мере в результате диссоциативного (декомпозиционного) прилипания



В сильных электрических полях главным образом регистрируются ионы  $O^-$ . В слабых полях они вступают как в реакции отрыва и перезарядки

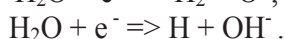
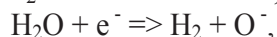
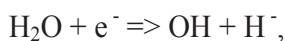


так и в другие реакции, в результате которых образуются ионы  $O_2^-$  и кластеры  $O_3^-$ ,  $CO_3^-$ :



где M – нейтральная молекула.

Повышенная влажность приводит к появлению ионов трех типов в результате реакций



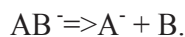
Аналогично характерному времени ионизации  $t_i$  вводится понятие характерного времени прилипания. Для напряженности поля, типичной для области столба объемного разряда, характерное время прилипания составляет величину порядка  $10^{-8}$  с.

Важным механизмом протекания разряда в нормальных условиях являются реакции отрыва, так как они частично компенсируют процесс прилипания, т.е. снижают потери электронов, причем в некоторых случаях весьма значительно. Константа отрыва ( $K_d$ ), опосредованно характеризующая реакцию  $O^- + M \Rightarrow O + M + e^-$ , находится в диапазоне  $10^{-12} \dots 10^{-11}$  см<sup>3</sup>/с (характерное время отрыва –  $t_d = 10^{-8}$  с). Основным процессом рекомбинации электронов и положительных ионов обычно является диссоциативная рекомбинация  $AB^+ + e^- \Rightarrow A + B$ . Характерное время рекомбинации имеет порядок  $10^{-6}$  с, что соответствует уменьшению степени ионизации в два раза.

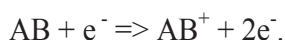
Одним из основных механизмов деградации ионных зарядов в низкотемпературной плазме в воздухе при атмосферном давлении является ион-ионная рекомбинация [3]. Для того чтобы произошла взаимная нейтрализация без участия молекул среды, ионам необходимо пролететь на определенном расстоянии, которое при нормальной температуре значительно меньше кулоновского радиуса. Другой сопряженный эффективный механизм рекомбинации – тройное столкновение, в результате которого ион теряет энергию при упругом столкновении с молекулой и перемещается ионом противоположного знака на эллиптическую орбиту. Примером такого механизма является реакция образования озона  $O^- + O_2^+ + M \Rightarrow O_3 + M$  с характерным временем рекомбинации менее  $10^{-6}$  с.

Таким образом, на этапе газового разряда протекают процессы с характерной длительностью  $10^{-6}$  с и менее с участием заряженных частиц  $O_2^+$ ,  $N_2^+$ ,  $O^-$ ,  $O_2^-$ ,  $O_3^-$ ,  $CO_3^-$ . В результате реакций с участием этих элементов появляются и активные нейтральные частицы O, N.

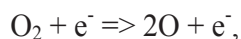
При значительных концентрациях электрически отрицательно заряженных молекул на поверхности модифицируемого материала важными становятся взаимодействия электронов с этими молекулами. Как правило, процессы, происходящие при низких энергиях электрона, сводятся к резонансному захвату электрона  $AB + e^- \Rightarrow AB^-$ . Этот ион может диссоциировать на нейтральный атом и отрицательный ион



При высоких энергиях образование ионов может происходить в результате следующей реакции:

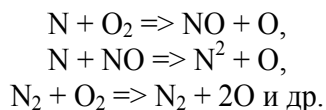


Как показали исследования кинетики химических реакций в воздушной среде, азот не является инертным разбавителем и активно участвует в плазмохимических реакциях [2], что, например, приводит к увеличению степени конверсии кислорода в озон. По одному из мнений, данный эффект возможно объясняется тем, что запасенная в молекулах кислорода энергия идет на их дополнительную диссоциацию. Наряду с основной для чистого кислорода реакцией





диссоциация возможна в реакциях



Характеристические времена вышеуказанных реакций находятся в диапазоне от 1 до 50 мкс. Атомарный кислород участвует в образовании озона согласно реакции  $O + O_2 + M \Rightarrow O_3 + M$  с характерным временем 3...8 мкс [2].

В присутствии озона монооксид азота NO в цепи реакций переходит в азотный ангидрид  $N_2O_5$ , поэтому основными продуктами атомно-молекулярных процессов в азотно-кислородных смесях считаются O,  $O_3$ , N,  $N_2O$ ,  $N_2O_5$ , которые могут вступать в реакции с молекулами органических соединений.

Вклад высокоскоростной вторичной (темновой) реакции озона с органическими молекулами ( $O_3 + RH$ ) в газоразрядном реакторе невелик ( $K = 10^{-17} \dots 10^{-23} \text{ см}^3/\text{с}$  в зависимости от типа RH). Значительно эффективнее реакции взаимодействия органических молекул с атомарным кислородом и радикалом OH, образующимся при взаимодействии молекул воды с возбужденным атомарным кислородом. Константа таких реакций –  $K = 10^{-11} \dots 10^{-13} \text{ см}^3/\text{с}$ . Сильнейший реагент – атомарный кислород – вступает в реакцию с органическими соединениями водорода, углерода и кислорода с отщеплением H в начале реакции.

В результате диссоциации органических молекул могут появляться радикалы (осколки) органических молекул. Наиболее вероятным механизмом такого процесса является удаление атома, например отрыв атома от алифатических или ароматических углеводородов или отщепление галогена серы или кислорода. Данный процесс может дать выход радикалам типа  $CH_3$ ,  $C_6H_5$ ,  $CCl_3$ , OH. Однако отщеплен может быть и более чем один атом, например  $CH_4 \Rightarrow CH$ , или может быть разорван скелет молекулы, как при образовании радикалов  $CH$  и  $CH_2$  из алифатических углеводородов.

**Проблемы, возникающие при работе с низкотемпературной плазмой.** При работе с газоразрядными реакторами, работающими в среде атмосферного воздуха, часто возникает вопрос нейтрализации активных относительно долгоживущих продуктов плазмохимических реакций (озона, окислов азота и др.) с тем, чтобы не допустить попадание их в производственное помещение в количестве выше предельно допустимых концентраций (ПДК). Учитывая значительные размеры реактора, его принципиальную негерметичность и относительно низкие уровни ПДК по озону (не более 0,1 мг/м<sup>3</sup>) и окислам азота в смеси с озоном (не более 0,05 мг/м<sup>3</sup>), обеспечение санитарно-гигиенических требований становится чрезвычайно сложной технической задачей. Более того даже в случае использования мощной вытяжной вентиляции в зоне газоразрядного реактора вопрос нейтрализации агрессивных продуктов плазмохимических реакций при расходах вентиляционных потоков  $10^3 - 10^4 \text{ м}^3/\text{час}$  не достаточно эффективен.

Из-за значительных размеров реактора и использования знакопеременного высокочастотного высоковольтного напряжения газоразрядный реактор является источником интенсивных внешних электромагнитных полей, что недопустимо с позиции электромагнитной экологии. На практике данная проблема решается с помощью экранировки высоковольтных электродов дополнительным заземленным проводящим электродом или выбора специальной конструкции газоразрядного реактора. Кроме этого, при обработке материалов в условиях повышенной влажности их часть, находящаяся вне газоразрядного реактора, представляет опасность для технического персонала, поскольку может оказаться под высоким напряжением.

**Результаты технического применения низкотемпературной плазмы газоразрядного реактора с целью поверхностной обработки и модификации некоторых материалов.** Описание и характеристики установки для плазменной обработки материалов, ее функциональная схема и основные параметры блока газоразрядных реакторов приведены в [5].

На данной установке выполнена модификация отполированных пластинчатых подложек, изготовленных из поликристаллической окиси алюминия  $Al_2O_3$  (поликора ТУ 6366-000-07593894-2013), находящей широкое применение в самых различных техпроцессах, в частности для после-



дующей металлизации и изготовления микросхем. Рабочая камера блока газоразрядного реактора имеет рабочий объем  $1 \text{ дм}^3$ , величина технологического зазора между барьерами обеспечивается величиной, равной 8 мм. На электроды камеры, заполненной воздухом (величина давления равна атмосферному), подается импульсное напряжение с амплитудой порядка 40 кВ при скорости нарастания напряжения около 1 кВ/нс. Импульсы следуют с частотой, соответствующей номинальной частоте питающего напряжения 50 Гц, длительность воздействия от 1 до 10 мин. Пластины после обработки помещаются для нанесения тонких пленок в вакуумную камеру промышленной установки типа УВН-74-ПЗ, где осуществляется нанесение покрытия Cr (0,1 мкм) – Cu (5,0 мкм) по стандартизованному технологическому процессу. Качество покрытия производится методом отрыва с использованием разрывной машины 2167 НПК «Техмаш» и сводится к исследованию адгезии нанесенных пленок к обработанным пластинам. По результатам испытаний величина адгезии составляет  $(140...150) \times 10^5 \text{ Па}$ , такая величина соответствует параметрам адгезии медных пленок к подложкам, изготовленным по существующим методикам, использующих процесс кипячения модифицируемого материала в перекисно-аммиачном растворе, и достаточна для практического использования медных пленок при реализации технологии изготовления микросхем.

Также установка использована для подготовки контактирующих площадок микросхем, предварительно покрытых слоем металлов Cr (0,1 мкм) – Cu (5 мкм) – Au (2 мкм) для последующей микросварки. Подготовленные микросхемы также размещаются в вакуумной камере апертурой  $1 \text{ дм}^3$  и величиной между барьерного зазора 8 мм. Камера заполняется воздухом при давлении  $10^5 \text{ Па}$ . На электроды камеры, как и в предыдущем случае, подается импульсное напряжение со следующими параметрами: амплитуда напряжения – 40 кВ, скорость возрастания – 1 кВ/нс. Кроме этого, частота чередования импульсов составляет 50 Гц, длительность воздействия – 10 мин. После обработки к контактирующей площадке привариваются дополнительные элементы прямоугольной формы из фольги (Au) толщиной 20 мкм, длиной 1 мм и шириной 0,5 мм. Для оценивания эффекта к контрольной микросхеме, не обработанной плазмой, привариваются такие же контактные полоски. Проверка качества сварки выполняется путем увеличения усилия отрыва контактных пластин из золота до их разрушения. По результатам испытаний установлено, что разрушение контактов необработанных перед сваркой в разряде пластин происходит путем отделения золотых пластин от контактных полосок. Анализ образцов, полученных в результате рассматриваемой обработки разрядом емкостного типа, показал, что разрушение контактов микросхем происходит уже в виде потери поперечной устойчивости дополнительных элементов. Всего была протестирована совокупная выборка из 10 микросхем.

Еще одной прикладной областью исследований на установке для модификации материалов является исследование влияния обработки плазмой на качество склейки деталей из фторсодержащего синтетического полимерного материала (фторопласта), широко используемого в настоящее время в самых различных отраслях промышленности. Известно, что не активированный фторопласт не склеивается. Для очистки и активации поверхностей детали из фторопласта помещаются в камеру газового разряда с увеличенным объемом до  $2 \text{ дм}^3$  и величиной между барьерного зазора, составляющей 15 мм. В камеру, так же, как и в предыдущих случаях, подается воздух при нормальном атмосферном давлении. Методика подачи на электроды камеры импульсного напряжения с повышенной до 50 кВ амплитудой, остальные параметры остаются прежними: скорость нарастания напряжения – 1 кВ/нс, частота следования импульсов – 50 Гц, длительность воздействия составляет 10 мин. Так как поверхность фторопласта высокоинертна, детали перед склеиванием обрабатываются активирующим составом, улучшающим адгезию с клеевыми композициями или вступающим с материалом непосредственно в химическое взаимодействие. Для активации контрольных образцов используется натрий-нафталиновый комплекс и традиционная технология обработки (ОСТ 4ГО.054.210-83). Склейка фторопласта производится с латунью, гальванизированной покрытием из никеля и олово/висмута с использованием клея ВТ-25-200 ОСТ 6-06-5100-96 на основе эпокси-кремнийорганической смолы и аминного отвердителя без наполнителя. После клейки и просушки в течение пяти часов проводится механическое испытание (на отрыв) модифицированных образцов на разрывной машине 2167. Результаты испытаний показали, что, хотя ориентиро-

вочный предел прочности клееного образца из фторопласта, полученного с использованием промышленного натрий-нафталинового комплекса, составляет  $30 \text{ кг/см}^2$  и превышает прочностные показатели образцов, обработанных импульсным объемным разрядом емкостного типа, на 15...17 % (предел прочности составляет приблизительно  $25 \text{ кг/см}^2$ ), предлагаемый метод обработки поверхности существенно проще и экономичнее.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Велихов, Е. Л. Физические явления в газоразрядной плазме / Е. Л. Велихов, А. С. Ковалев, А. Т. Рахимов. – М.: Наука, 1987. – 160 с.
2. Никандров, Д. С. Низкочастотный барьерный разряд в таунсендском режиме / Д. С. Никандров, Л. Д. Цендин // Журнал технической физики. – 2005. – Т. 75(№ 10). – С. 29-38.
3. Райзер, Ю. П. Физика газового разряда / Ю. П. Райзер. – Долгопрудный: Интеллект, 2009. – 736 с.
4. Masuda, S. Pulse corona induced plasma chemical process: a horizon of new plasma chemical technologies / S. Masuda // Pure and Applied Chemistry. – 1988. – Vol. 60 (№ 5). – pp. 727-731.
5. Ким, К. К. Плазменная установка для повышения гидрофильности бумажных изделий / К. К. Ким, Г. Л. Спичкин, С. Н. Иванов // Ученые записки Комсомольского-на-Амуре государственного технического университета. – 2017. – № I-1(29). – С. 66-71.