

## ФИЗИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ПЛАЗМЫ В ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ МЕТАЛЛИЗАЦИИ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

*Ивановский государственный химико-технологический университет,  
пр. Ф.Энгельса, 7, г. Иваново, 153460, Россия*

Металлические покрытия на полимерных материалах качественно изменяют их свойства. Даже небольшая толщина металлического слоя придает полимерам электрическую проводимость и металлический блеск, защищает от воздействия УФ- и ИК-излучений, атмосферного старения. Вакуумная металлизация полимерных пленок позволяет создать совершенно уникальный материал, сочетающий легкость и гибкость основы и свойства, присущие металлу. При правильно выбранных технологических режимах процесс металлизации в вакууме существенно не влияет на свойства самой основы, так как все изменения происходят в тонком приповерхностном слое полимера.

Для получения металлических покрытий на полимерных материалах широко используют магнетронные распылительные установки, которые могут работать как от источника постоянного напряжения, так и ВЧ-источников. Действие магнетронного распылительного устройства основано на распылении катода – мишени в аномальном тлеющем разряде в неоднородных скрещенных электрических и магнитных полях [1]. Распыление мишени осуществляется ионами аргона при большой плотности ионного тока вследствие локализации плазмы у распыляемой поверхности мишени с помощью сильного поперечного магнитного поля. Необходимая скорость осаждения металлического покрытия в условиях тлеющего разряда постоянного тока может точно поддерживаться за счет постоянства таких параметров, как ток разряда и подводимая мощность. Магнетронные системы обеспечивают максимальную ионизацию газа (а следовательно, и скорость процесса) при определенных параметрах: геометрии разрядного промежутка, давлении газа, оптимальных величинах электрического и магнитного полей. Процесс металлизации полимерных материалов связан с рядом особенностей, обусловленных не только способом и параметрами формирования металлических покрытий, но и типом полимерного материала [2]. Содержащиеся в некоторых полимерах пластификаторы, мономеры, растворители с высоким значением давления пара легко выделяются на поверхность материала в вакууме. В связи с этим для обеспечения необходимых эксплуатационных свойств металлизированных полимерных материалов применяют различные методы предварительной обработки полимерной основы [2]. Активация в плазме тлеющего разряда представляется перспективным и достаточно эффективным методом модифицирования поверхности практически всех полимеров перед нанесением металлических покрытий [2–4].

В условиях экспериментов прибор для получения металлических покрытий состоял из плоской металлической мишени, анода, магнитной системы и системы охлаждения электродов. Толщина мишени составляла  $1 \cdot 10^{-3}$  м, в качестве материала катода использовали различные металлы: алюминий, медь, нержавеющей сталь. Процесс напыления осуществляли в потоке аргона (99,99%). В результате предварительных исследований установлено, что изменение расстояния между мишенью и подложкой (поливинилхлорид, полиэтилен, лавсан) в интервале 0,12–0,20 м и токах разряда в диапазоне 100–400 мА в зависимости от давления ( $P = 0,3–0,5$  Па) обеспечивает высокую скорость распыления и равномерность покрытия, не допуская термического разрушения полимерного материала. Проведено сравнение адгезионной прочности покрытия из нержавеющей стали, нанесенного на поверхность пленок пластифицированного поливинилхлорида (ПВХ), подвергнутых предварительной обработке в плазме Ar, O<sub>2</sub> и воздуха (табл. 1). Обработка полимера в плазме кислородсодержащих газов значительно улучшает адгезию металлического покрытия к полимерному материалу даже в том случае, если он содержит низкомолекулярные добавки.

Таблица 1. Результаты испытаний металлизированных пленок ПВХ

Содержание пластификатора, мас. ч.	Коэффициент отражения, %		Истирание, циклы		
	Без обработки	Обработка в плазме Ar, O <sub>2</sub>	Без обработки	Обработка в плазме	
				Ar	O <sub>2</sub> , воздух
20	32	32	220	280	350
30	30	34	180	250	320
40	33	35	140	230	300
50	30	33	100	180	250
60	33	35	80	140	240
70	31	34	60	110	220
80	29	34	15	23	80
100	29	35	5	10	30

Оптимизация процесса металлизации полимерных материалов требует знания физических параметров плазмы магнетронных распылительных систем. Для определения концентрации и средней энергии электронов вблизи подложки проведены зондовые измерения. При этом подложка магнетронной системы заменялась плоским противозондом размером  $(15 \cdot 15) \cdot 10^{-2}$  м. Зонд диаметром  $3 \cdot 10^{-4}$  м и длиной  $5 \cdot 10^{-3}$  м размещался на расстоянии 0,12 м от мишени, выполненной из алюминия. Ось зонда ориентировали вдоль направления мишень–подложка с целью минимального запыления. Измерения проводились за время, в течение которого образование пленок на зонде не влияло на вольт-амперную характеристику, что проверялось отсутствием гистерезиса. В условиях работы распылительной установки на достаточно большом расстоянии от магнитной системы реализуются все предпосылки, заложенные в теории зондов, – длина свободного пробега частиц превышает размер зонда и радиус экранирования. Для определения тока электронов на зонд из полного зондового тока вычиталась ионная составляющая, получаемая линейной экстраполяцией тока ионов в область потенциалов, близких к плазменному. По наклону зависимости тока электронов от потенциала зонда в полупологарифмических координатах определяли среднюю энергию электронов:  $\varepsilon_{cp} = dU/d \ln I$ , а из тока на зонд при потенциале плазмы – концентрацию электронов:

$$n_e = \frac{4 \cdot I_e^0}{S \cdot e \cdot \sqrt{8kT_e / \pi m_e}},$$

где  $I_e^0$  – ток на зонд при потенциале, равном плазменному;  $T_e$  – 11600  $\varepsilon_{cp}$ ;  $S$  – площадь поверхности зонда;  $e$ ,  $m_e$  – заряд и масса электрона;  $k$  – постоянная Больцмана. Результаты зондовых измерений представлены в табл. 2.

Таблица 2. Концентрация и средняя энергия электронов

$I_p$ , мкА	$P \cdot 10^{-1}$ , Па	$\varepsilon_{cp}$ , эВ	$n_e \cdot 10^9$ , см <sup>-3</sup>
117	1,33	3,2	2,6
117	5,32	3,4	2,0
112	13,33	4,5	1,2
50	2,66	4,2	0,5
100	2,66	3,8	1,3
150	2,66	4,2	0,9
200	2,66	5,0	0,4
380	2,66	2,4	5,4

Снижение давления рабочего газа приводит к увеличению концентрации электронов вблизи подложки и уменьшению их средней энергии. Одновременно при уменьшении давления газа и постоянном токе разряда растет число атомов металла, достигающих подложки.

Таким образом, физико-механические свойства металлизированных полимеров определяются не только природой материала, условиями предварительной обработки, но и физическими параметрами плазмы магнетронных распылительных систем.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Данилин Б.С., Сырчин В.К. Магнетронные распылительные системы. М., 1982.
2. Липин Ю.В., Рогачев А.В., Харитонов В.В. Вакуумная металлизация полимерных материалов. Л., 1997.
3. Оулет Р., Барбье М., Черемисинофф П. Технологическое применение низкотемпературной плазмы / Пер. с англ. М., 1983.
4. Бровикова И.Н., Менагаришвили С.Д. Исследование процесса модификации поверхности поливинилхлорида в низкотемпературной плазме // Физика и химия обработки материалов. 1994. № 4–5. С. 89–93.

Поступила 30.12.04

### Summary

The process for the polymer materials metallization using the magnetron sputtering system has been investigated. Both electron density and mean energy were determined in the near-to-substrate region. It was show that pre-treatment in the oxygen-containing plasmas as well as the adjustment of the magnetron plasma physical parameters provide the optimization of polymer materials metallization process.

Ю.А. Микипорис

## ТРИБОЭЛЕКТРОФИЛЬТРАЦИЯ ЖИДКОСТЕЙ НА НЕФТЯНОЙ ОСНОВЕ

*Ковровская государственная технологическая академия,  
ул. Маяковского, 19, г. Ковров, 601910, Россия*

Трибоэлектризация жидких неполярных диэлектриков, к которым относятся нефтяные масла, связана с существованием двойного электрического слоя Квинке–Гельмгольца–Гуи, образующегося на границе раздела фаз (рис.1) [1–3]. Возникновение двойного электрического слоя является следствием относительного перемещения жидкости и твердого тела.

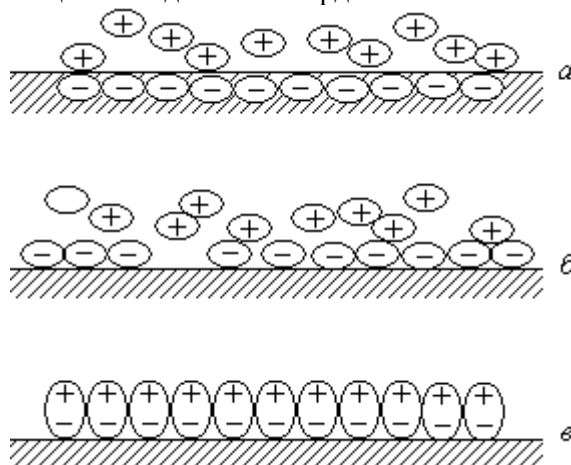


Рис. 1. Схема строения двойного электрического слоя: а – ионного; б – адсорбционного; в – ориентационного

Теория трибоэлектризации жидкостей, развитая Гэвисом, Козманом и Бобровским [4], в настоящее время не удовлетворяет современным требованиям. В частности, не исследовано дополни-