

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ЛАЗЕРНЫХ МИШЕНЕЙ

*А. А. Аушев, А. С. Вихорев, Т. В. Коршунова, Р. В. Порубов,
С. М. Прохоров, А. В. Царева, В. В. Шишлов, В. Л. Юрьев*

ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», г. Саров Нижегородской обл.

Введение

В экспериментах по лазерному термоядерному синтезу необходимы полимерные оболочки большого диаметра для наполнения топливом со стенкой толщиной до 200 мкм [1]. Такие параметры невозможно обеспечить при изготовлении микросфер методами вспенивания в печи падения и микрокапсулирования. Получаемые оболочки имеют толщину стенки 10–25 мкм. Для наращивания толщины стенки полимерных оболочек применяется метод плазмохимического осаждения СН-полимера [2]. Слой полимера, осажденные из плазмы газового разряда, удовлетворяют жестким требованиям к форме, разнотолщинности стенки и шероховатости поверхности мишеней для исследования лазерных термоядерных процессов [2, 3]. Вариация соотношения между исходными реагентами и мощностью, вкладываемой в газовый разряд, позволяет изменять механические свойства и термическую устойчивость получаемого покрытия. Метод осаждения СН-полимера в плазме газового разряда позволяет относительно легко вводить легирующие примеси в растущие пленки [4].

В работе исследуется способ нанесения СН- и CD-полимерных пленок из плазмы емкостного низкочастотного разряда, структура получаемого поли-

мера, его состав и свойства поверхности. В качестве исходных реагентов при получении СН-пленки использовали бензол (C_6H_6) и водород (H_2), для CD-пленки – дейтерированный бензол-D6 (C_6D_6) и дейтерий D_2 .

Методика эксперимента

Процесс нанесения пленки осуществлялся на лабораторной плазмохимической установке типа, принципиальная схема которой изображена на рис. 1.

Расход плазмообразующего газа (H_2/D_2) устанавливали с помощью регулятора расхода газа в интервале 0,3–0,4 л/ч. Пары мономера (C_6H_6/C_6D_6) дозировались из термостатируемой ампулы через игольчатый натекаль с плавной регулировкой. Реакционная камера представляет собой кварцевый цилиндр 100×50×4, размещенный между двумя параллельными фланцами-электродами из нержавеющей стали. Внутри камеры помещалась подложка параллельно электродам. После откачки камеры производили напуск смеси водорода и паров органического мономера в соотношении 2:1 в камеру до давления 100–200 Па и поджигали тлеющий разряд на частоте около 20 кГц.

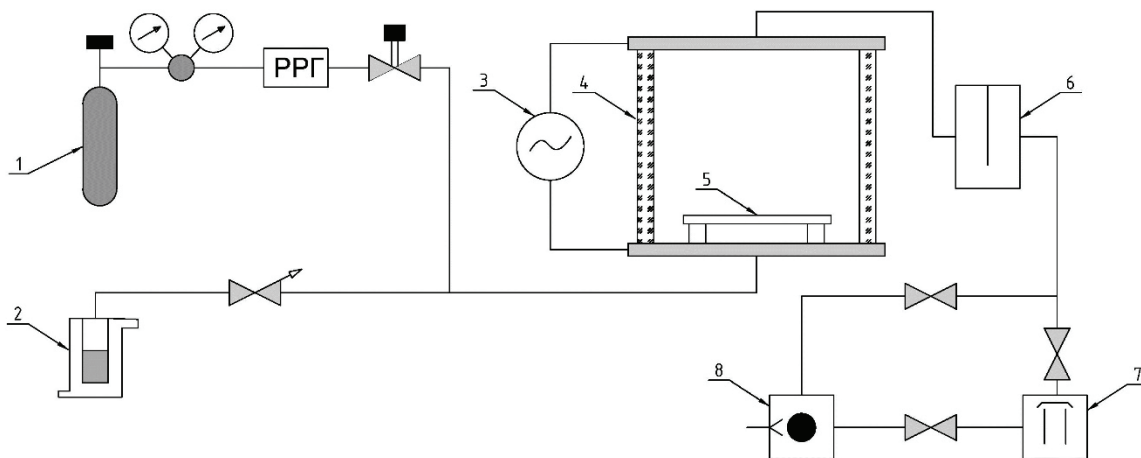


Рис.1. Схема установки плазмохимической полимеризации: 1 – баллон с плазмообразующим газом, 2 – ампула с мономером, 3 – источник переменного напряжения, 4 – реакционная камера, 5 – подложка, 6 – азотная ловушка, 7 – диффузионный насос, 8 – форвакуумный насос

Скорость роста полимерной пленки напрямую зависит от концентрации реагентов в рабочей камере, однако при критическом пересыщении происходит образование бимодальных структур (появлению конденсированной фазы в виде пленки и порошка). Экспериментально был установлен оптимальный расход бензола – 0,2 г/ч, при котором основная часть осаждаемого вещества напыляется в виде пленки со скоростью 0,5 мкм/ч.

Полученные образцы полимеров представляют собой желто-коричневые пленки, обладающие высокой термостойкостью и не растворимые в органических растворителях и кислотах.

Напыление проводили на чистые стеклянные подложки, с нанесенным слоем поливинилового спирта (для получения свободной пленки) и полистирол. Толщину напыляемого покрытия определяли с помощью интерферометра МИИ-4. Для исследования структуры полученных полимеров методом ИК-спектроскопии в качестве подложек использовали полированные кристаллы NaCl. Измерения спектров пропускания проводили на инфракрасном Фурье-спектрометре в диапазоне длин волн от 400 до 7500 см⁻¹ с разрешением 5 нм. Отнесение линий в спектрах проводили согласно [5, 6]. Морфологию поверхности пленок изучали методом атомно-силовой микроскопии с помощью зондового микроскопа Solver Next, работающего в полуконтактном режиме. Макростав пленки определяли методом термомасс-спектрометрии на автоматизированном газоаналитическом комплексе АГКШ01 на основе квадрупольного масс-спектрометра КМС-01/250. Комплекс дополнен пиролитической приставкой, позволяющей проводить анализ газовой фазы, выделяющейся при нагревании материала вплоть до температуры 1000 °С. Рентгенофотозлектронные спектры, микрофотографии поверхности и среза пленки получали на сканирующем электронном микроскопе MIRA\LMU.

Спектр пропускания СН-полимера, полученного из бензола методом плазмохимического напыления, приведен на рис. 2.

В спектре присутствуют интенсивные полосы, характерные для валентных (2935 и 2871 см⁻¹) и деформационных (1453 и 1376 см⁻¹) колебаний алифатических связей СН₂ и СН₃, что свидетельствует о раскрытии бензольного кольца. Однако полосы 3025 и 1597 см⁻¹ указывает на наличие ароматического кольца в структуре полимера, также полосы при 757 и 696 см⁻¹ характеризуют замещенное бензольное кольцо. Полоса при 3377 см⁻¹ характерна для связи О-Н в воде, 1688 см⁻¹ свидетельствует о наличии связи С=О.

Исходя из данных, полученных при анализе спектра пропускания полимерных пленок, а именно наличия линий, характеризующих алифатические, и ароматические связи, можно сделать вывод о том, что в результате реакций, происходящих в плазмохимической камере, молекула мономера раскрывается, образуя линейные фрагменты, которые формируют слои полимера на подложке. Присутствие ароматической структуры в образцах связано с включением мономеров и олигомерных молекул в полимерную структуру в процессе полимеризации.

Дейтерированный полимер, осажденный из плазмы, (рис. 3) имеет схожую структуру. В ИК-спектре отображаются гармонические колебания аналогичных структурных фрагментов и групп атомов, а сдвиг частот колебаний согласуется с правилом, согласно которому при замене одного или нескольких атомов молекулы атомами более тяжелых изотопов частоты нормальных колебаний уменьшаются [6].

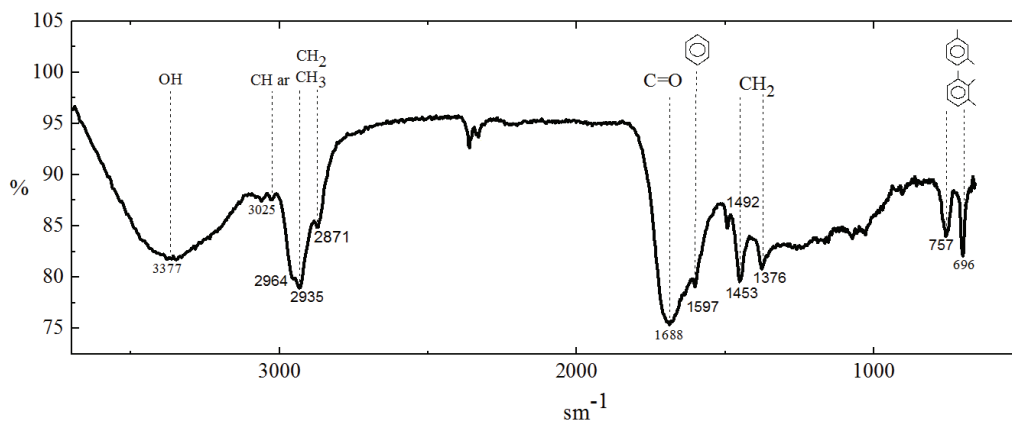


Рис.2. Спектр пропускания для СН-полимера, полученного методом плазмохимической полимеризации бензола

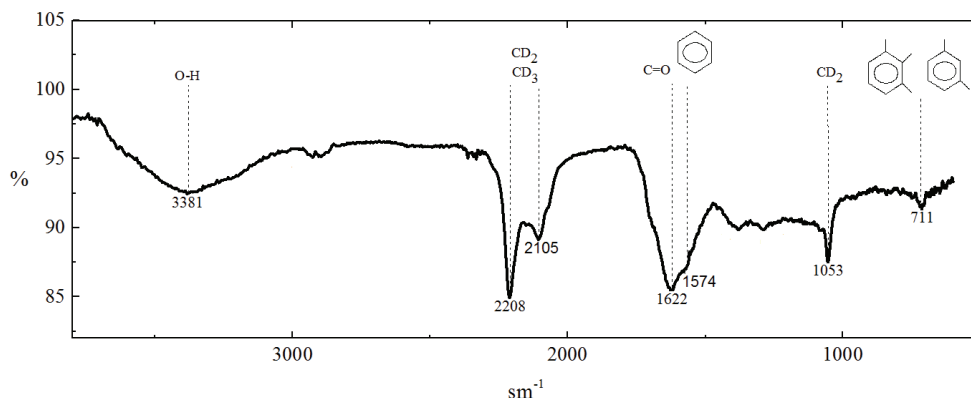


Рис. 3. Спектры пропускания для CD-полимера, полученного методом плазмохимической полимеризации дейтерированного бензола

Изображения излома полимерной пленки, полученной за два цикла осаждения на стеклянной подложке, показаны на рис. 4. Пленка имеет плотную структуру без пор, на поверхности видны микронеровности в виде бугорков.

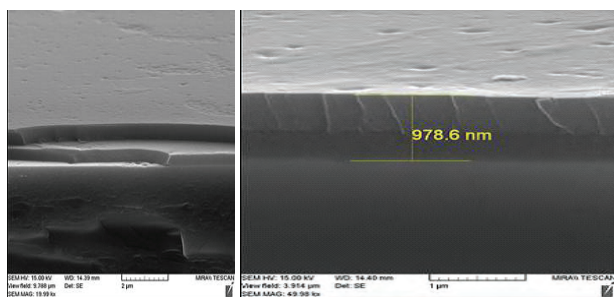


Рис. 4. Электронные микрофотографии излома полимерной пленки

Элементный состав образца пленки на наличие посторонних примесных элементов анализировался со стороны пленки и со стороны подложки (см. таблицу). Это связано с тем, что глубина микроанализа в углеродной матрице пленки превышает несколько микрометров, поэтому при измерении состава пленки элементы, входящие в состав подложки, будут зафиксированы в составе пленки.

Элементный состав полимерной пленки и подложки

Участок анализа	Массовое содержание, %								
	C	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Fe
Пленка	60,1	17,1	3,9	0,9	0,4	14,8	0,2	1,9	0,6
Подложка	—	42,6	10,9	2,5	1,1	37	0,5	5,3	-

Методом РФА установлено наличие в полимерной пленке примеси Fe на уровне 0,6 %, что свидетельствует о вытравливании материала электрода емкостным разрядом.

Для определения макросостава полимера свободную полимерную пленку разлагали в пиролизической ячейке, а газообразные продукты разложения анализировались квадрупольным масс-спектрометром. По соотношению площадей пиков диоксида углерода и воды с учетом коэффициента чувстви-

тельности, найденного в калибровочных опытах, рассчитывали соотношение атомов углерода и водорода в исследуемом полимере. В результате измерений получено среднее соотношение C:H в образцах пленок равное 2,5:1.

Для образцов пленок СН-полимера, нанесенного на стеклянную подложку, определялась шероховатость поверхности. Типичные изображения поверхности СН приведены на рис. 5.

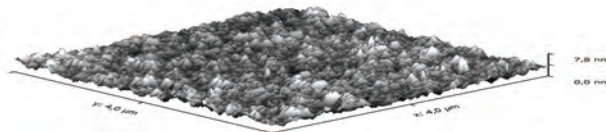


Рис. 5. АСМ-изображение поверхности СН-полимера на стеклянной подложке

По данным АСМ среднеквадратичная шероховатость всех измеренных образцов не превышает 10 нм.

Выводы

Таким образом, методом плазмохимической полимеризации получены пленки СН-и CD-полимеров из бензола C_6H_6 /водорода H_2 и дейтерированного бензола C_6D_6 /дейтерия D_2 . При расшифровке ИК-спектров осажденных пленок установлено наличие насыщенных и ненасыщенных алифатических и ароматических структур, формирующих слои полимера.

На полученных электронных микрофотографиях поверхности пленки видно, что структура пленки имеет плотную структуру без пор, на поверхности имеются неровности. Методом РФА установлено содержание в осаждаемых слоях примеси железа на уровне 0,6 %, обусловленных вытравлением электродов разрядом.

Измеренная методом атомно-силовой микроскопии среднеквадратичная шероховатость не превышает 10 нм.

Для СН-полимера методом термомасс-спектрометрического анализа определено соотношение C:H, которое составляет 2,5:1.

Литература

1. Bodner S. E., Colombant D. E., Schmitt A. J., Klapisch M. High-gain direct-drive target design for laser fusion // *Physics of plasmas*, 2000. Vol. 7, N 6. P. 2298–2301.
2. Letts S. A. et al. Fabrication of Polymer Shells Using a Depolymerizable Mandrel // *Fusion Technology*. 1995. Vol. 28, N 5. P. 1797–1802.
3. Nikroo A., Czechowicz D. G., Castillo E. R. and Pontelandolfo J. M. Production of Higher Strength Thin

Walled Glow Discharge Polymer Shells for Cryogenic Experiments at OMEGA // 2nd International Conference on Inertial Fusion Sciences and Applications. - Kyoto, Japan, 2001.

4. Chen K. C., Huang H., Nikroo A., Letts S. A., R. C. Cook Fabrication Of Graded Germanium-Doped CH Shells // *Fusion Science and Technology*. 2005.

5. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.

6. Пентин Ю. А., Вилков Л. В. Физические методы исследования в химии. М.: Мир, 2006.