

УДК 621.384.5

КВАЗИПЕРИОДИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО ФОРМИРОВАНИЯ ФТОРПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ В ДЛИННОМ РЕАКТОРЕ ПРОДОЛЬНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО РАЗРЯДА

Н.П. ГЛАЗЫРИН⁺, Е.М. ТОЛСТОПЯТОВ

ГНУ «Институт механики металлополимерных систем имени В.А. Белого Национальной академии наук Беларуси», отдел «Физика и механика композиционных систем», ул. Кирова, 32а, 246050, г. Гомель, Беларусь

Экспериментально изучены характер и степень модифицирования поверхностей продуктами плазмолиза октафторциклобутана в длинном (1000 мм) трубчатом реакторе продольного электрического разряда. Обнаружены квазипериодические вариации по длине реактора плёнообразования и травления поверхностей с лабиринтным доступом активных продуктов плазмолиза. Квазипериодический характер изменений, включающих как локальные зоны роста фторполимера, так и зоны травления ранее сформированного покрытия, наблюдается как в зоне разряда, так и вне разрядной зоны, выше и ниже по потоку по всей длине реактора.

Ключевые слова: разрядная плазма, октафторциклобутан (ОФЦБ), синтез полимера, травление, квазипериодическое распределение степени обработки, лабиринтный доступ к поверхности.

Введение

Несмотря на разнообразные технологические применения плазмы электрического разряда, многие её особенности и проявления до сих пор остаются неясными. По этой причине количество исследовательских работ по плазменной тематике не снижается. Особенно интенсивны исследования плазмохимических процессов, протекающих как в объёме плазмы, так и на поверхностях конденсированных сред, граничащих с зоной разряда или с продуктами плазмолиза вне её [1, 2]. Объясняется такая ситуация физико-химическим многообразием и высокой химической активностью образующихся в плазме продуктов, а также многоканальностью процессов последующей эволюции смеси, осложнённой к тому же взаимодействием с материалами внутренних поверхностей реактора.

Для получения объективной информации о физико-химическом состоянии плазменной среды и её эволюции используются методы диагностики: спектрометрия поглощения и эмиссии, флуоресценции, масс-спектрометрия, хроматография, зондовые методы определения электрофизических параметров плазмы [3–5]. На базе их использования разрабатываются модели плазмохимических и плазмоиндуцированных процессов [6, 7].

В определённом смысле сложнее обстоит ситуация с изучением гетерофазных реакций образован-

ных в плазме химически активных частиц с материалом поверхности. Оперативные методы объективной диагностики *in situ* таких реакций практически отсутствуют; в исследованиях о них судят обычно по результатам постэкспериментального анализа модифицированных поверхностей методами оже- и рентгеноэлектронной спектроскопии, спектроскопии вторичных ионов, электронной микроскопии [8, 9], выстраивая на их базе теоретические модели. К категории таких процессов относятся и процессы плазмохимической обработки поверхностей в средах, содержащих в качестве компонентов активные фторуглероды. В зависимости от режимов процесса и состава плазмообразующей среды, а также геометрического положения поверхности относительно плазменной зоны, может изменяться характер модифицирования и свойства модифицированного поверхностного слоя.

Цель работы – изучение процесса модифицирования фторполимерной (в случае травления – основной) поверхности в местах, защищённых от прямых потоков как излучения, так и активных корпускулярных частиц – продуктов плазмолиза октафторциклобутана (ОФЦБ) в импульсном разряде. Такая постановка задачи вытекает из технологических потребностей плазмохимической обработки объектов со сложной формой поверхности, таких как волокнисто-пористые материалы, ткани и порошки.

⁺ – Автор, с которым следует вести переписку. E-mail: n_glasyrin@mail.ru

Оборудование, материалы и методы исследования

Эксперименты по обработке поверхностей в плазме проводили на установке вакуумного напыления УВН-73П-2, оснащённой дополнительно трубчатым плазмохимическим реактором с блоком питания разряда, системой кварцевых датчиков толщины покрытия и аппаратурой контроля их резонансной частоты. Вакуумная система первоначально откачивалась механическим насосом до давления не выше 12 Па. В рабочем режиме давление в камере установки (и, соответственно, на выходном дросселированном конце реактора) поддерживалось на уровне 20...24 Па путём дозированной подачи реакционного газа (октафторциклобутана, ОФЦБ) с использованием прибора СНА-2. Измерение давления производилось вакууметрами ВИТ-2 с термпарными датчиками ПМТ-2.

Реактор изготовлен из кварцевой трубы длиной 1000 мм, внутренним диаметром 40 мм. Внутренние кольцевые электроды выполнены из медной фольги. Длина разрядного промежутка для процессов № 02, 03 составляла 200 мм, для остальных – 100 мм. Для процессов № 02, 03 разрядный промежуток располагался в начале реактора, вблизи трубки ввода газа, для остальных – посередине реактора. ОФЦБ поступал в реактор через уплотнённую трубку реактора в переднем конце. Выводился газ с противоположного конца реактора в объём камеры установки, затем в систему откачки.

Для питания разряда использовали два генератора регулируемого высокого (0,5...2 кВ) напряжения. Генератор средних частот (30 кГц) вырабатывал пачки импульсов длительностью 40 мс со скважностью 25. Второй генератор вырабатывал пачки из двух гармонических колебаний промышленной частоты 50 Гц, также с соотношением длительностей «пауза / разряд», равным 25. Использовалась асимметричная схема питания, при которой кольцевой электрод со стороны входа реактора находился под нулевым напряжением относительно корпуса установки, а электрод со стороны выхода – под высоким напряжением относительно корпуса.

Условия формирования покрытий на затенённых от прямых потоков корпускулярных частиц и ультрафиолетового излучения поверхностях моделировали использованием 23 кварцевых резонаторов с номинальной частотой 8867 кГц в металлических корпусах, открытых с торцевой стороны. Покрытия осаждались непосредственно на поверхности кварцевых кристаллов с обеих сторон. Резонаторы служили датчиками микровесов; масса Δm осаждённых на поверхностях кварцевых кристаллов покрытий пропорциональна изменению их резонансной частоты $\Delta f = -k \cdot f_0^2 \cdot \Delta m$ (k – константа датчика, f_0 – первоначальная резонансная частота кристалла). Рост массы покрытия на поверхности датчика приводит к снижению его резонансной частоты, снижение массы покрытия на поверхности датчика в процессе травления приводит к увеличению его резонансной частоты. Датчики установлены открытой стороной

корпуса к выходному концу реактора на линейке равномерно с интервалом 50 мм (рис. 1). Стенки корпуса обеспечивали доступ только непрямого потока продуктов плазмолиза к кристаллам и их электрическое экранирование. Для обеспечения одинаковых условий работы датчиков во всех экспериментах они были предварительно обработаны в плазме ОФЦБ с целью формирования на них покрытий плазмополимера.

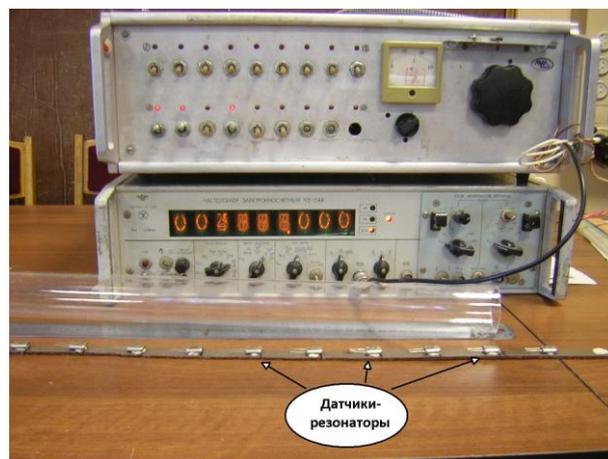


Рисунок 1 – Схема расположения датчиков и измерительный комплекс для определения изменений массы кристаллов

Специально отметим, что на рисунках 2, 3 точки графиков, расположенные выше оси абсцисс, соответствуют случаям роста массы покрытия на поверхности датчиков, а точки графиков, расположенные ниже оси абсцисс, соответствуют случаям травления покрытия на поверхности датчиков.

Для определения изменений массы датчиков в результате обработки измерялась их резонансная частота f_0 до и f_i после эксперимента, для чего использовался ВЧ генератор, в котором резонатор служил частотнозадающим элементом, и частотомер ЧЗ-34А (рис. 1). Питание генератора осуществлялось стабилизированным напряжением источника Б5-46.

Все измерения резонансной частоты производились при одной температуре воздуха после выдержки резонатора до выравнивания температуры с температурой окружающей среды. Длительность процесса плазменной обработки выбрана одинаковой во всех экспериментах и составляла 30 мин.

Состояние поверхности образцов после обработки анализировалось на сканирующем электронном микроскопе VEGA II LSH с приставкой энергодисперсионного элементного микроанализа INCA ENERGY 250 ADD. Морфология поверхности изучалась на мультимодовом атомно-силовом сканирующем микроскопе Solver-PRO в полуконтактном режиме.

Было проведено более 30 экспериментов с вариациями давления газа, тока разряда и расположения электродов. В следующем разделе приводятся типичные результаты для двух групп режимов нанесения. Для сравнения производились эксперименты по обработке поверхности образцов в режимах прямого потока компонентов плазмолиза ОФЦБ и излучения плазмы.

Результаты и их обсуждение

Прежде всего необходимо отметить, что скорость осаждения покрытия из продуктов плазмоллиза ОФЦБ существенно зависит от положения поверхности и электрического потенциала объекта по отношению к области плазмы. Скорость роста покрытия на поверхности образца с «плавающим» потенциалом, т.е. изолированного от электродов и корпуса установки, оказалась на порядок ниже, чем на поверхности образца с потенциалом одного из электродов. Ещё на порядок ниже оказалась средняя скорость роста покрытия в затенённых местах, т.е. сформированных из корпускулярных частиц плазменной среды, попадающих на поверхность после многократных столкновений с другими частицами и поверхностями (поверхностями с лабиринтным доступом продуктов плазмоллиза). Эти результаты согласуются с известными литературными данными о том, что процесс полимеризации в режиме прямого потока идёт значительно эффективнее при бомбардировке поверхности ионами и электронами плазмы. При этом наибольший полимеризационный эффект даёт ионная бомбардировка. По данным [10] скорость роста покрытия на катоде масспектрометра примерно в 200 раз выше, чем на аноде.

На рис. 2 приведено распределение изменений резонансной частоты кварцевых датчиков за один процесс обработки для двух экспериментов с различными источниками питания разряда: процесс 02 – с источником 50 Гц, процесс 03 – с источником 30 кГц. Обращают на себя внимание две особенности: а) немонотонный характер изменения массы вещества на кристаллах, и б) наличие участков как с приростом, так и с убылью массы. Отсюда следует вывод, что в процессе, предназначенном для нанесения покрытий из фторполимера, локально создаются также условия, при которых происходит травление ранее синтезированного полимера, причём в некоторых местах – со скоростью, существенно превышающей скорость синтеза. Сам факт травления не является необычным как для плазменной полимеризации вообще [11], так и для используемого фторуглерода в частности, – процесс травления в плазме ОФЦБ используется в микроэлектронике, однако при значительно более высоких мощностях, вводимых в плазму, при которых содержание основного травителя – атомарного фтора – значительно выше, чем в условиях наших экспериментов. Основным неожиданным эффектом в этих экспериментах является квазипериодическое изменение характера процесса по длине реактора, которое наблюдается не только непосредственно в зоне разряда, но также выше и ниже её по течению газа (рис. 3). Эксперименты 08, 09 (рис. 3) отличаются от 02, 03 (рис. 2) главным образом тем, что разрядная область короче и расположена ближе к середине реактора. Характер изменений частоты датчиков был квазипериодическим во всех более чем 25 экспериментах. Главным отличием процесса 03 от 08, 09 было наличие ярко выраженных зон травления.

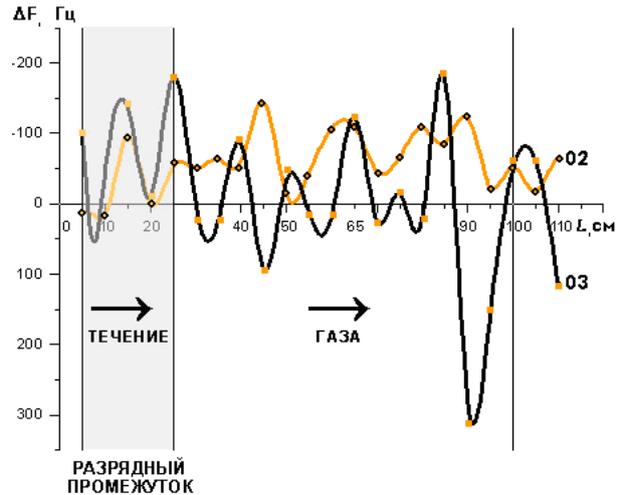


Рисунок 2 – Распределение изменений частоты кристаллов по длине реактора в процессах 02 и 03

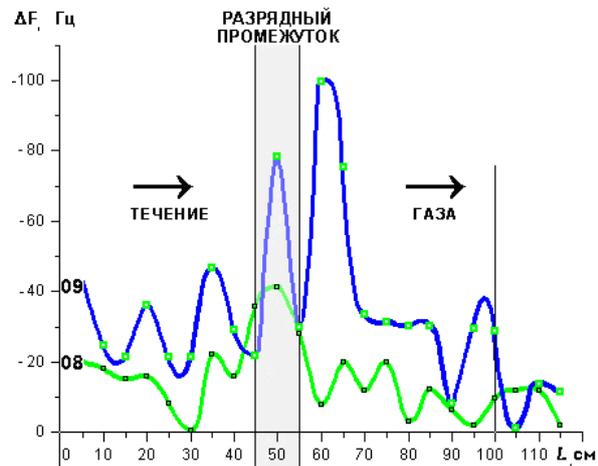


Рисунок 3 – Распределение изменений частоты кристаллов по длине реактора в процессах 08 и 09

Анализируя распределения сдвига частот датчиков для процессов 02 и 03 (а также всех остальных процессов выполненного исследования), следует отметить, что различие между ними может быть следствием двух причин. Кроме объективно существующего возможного различия параметров квазипериодических процессов в разных экспериментах необходимо иметь в виду, что выбранный интервал расположения датчиков может не совпадать с реальными интервалами изменений интенсивностей синтеза и травления. Однако если бы реальное распределение характера и интенсивности процессов было бы однородным или хотя бы монотонно изменяющимся, то получить чередование «синтез/травление» было бы невозможно. Отсюда следует лишь качественный, но не количественный вывод о квазипериодическом изменении эффекта воздействия плазмы на поверхности, находящиеся в затенённых местах. Основания для качественного вывода дают чередующиеся по длине реактора различия в величине и, что существенно, в знаке сдвига частоты датчиков (переход от преобладающей полимеризации к пре-

обладающему травлению полимерного покрытия). Отметим, что информации о столь явно выраженной квазипериодичности в литературе не обнаружено.

Однако далёкие аналоги в других областях применения плазмы всё же имеются. Так, даже в простейшем случае разряда постоянного тока низкого давления в инертных газах в определённых режимах наблюдаются страты [12] – чередование тёмных и светящихся областей в положительном столбе. Периодическое изменение свечения объясняется образованием стоячих или медленно движущихся волн ионизации газа. По общепринятой модели определяющую роль в стратификации разряда играют диффузионные процессы [12]. Стратификация была также обнаружена в более сложной системе сферического разряда [13], в которой условия изменяются из-за отсутствия диффузии зарядов на стенки и изменения параметров разряда (напряжённости электрического поля, концентрации, температуры ионов и электронов) по радиусу. Ещё больше усложняется система при использовании молекулярных газов, а в случае химически активных газов сложных органических соединений, в плазме которых протекают реакции диссоциации и многоступенчатого синтеза, – система сложна чрезвычайно. Ещё более усложняет её диффузионная транспортировка компонентов по лабиринтным каналам, которые действуют подобно хроматографической колонне. Видимо, по этим причинам, а также вследствие недостаточного внимания к процессам в затенённых местах информация о немонотонных пространственных изменениях процесса практически отсутствует.

Не очень отчётливый (из-за высокого разброса экспериментальных точек) пример квазиволнового изменения свойств обработанных в химически активной плазме неполимеризующихся газов поверхностей даёт работа [14]. Авторами изучались свойства покрытий, полученных ионно-плазменным напылением из двух источников сплава 12Х18Н10Т и циркония, меди, алюминия. Во всех экспериментах были получены немонотонные, близкие к периодическим, изменения микротвёрдости покрытий по расстоянию от центра плазменной зоны. Один из результатов этой работы приведен на рис. 4. Однако в

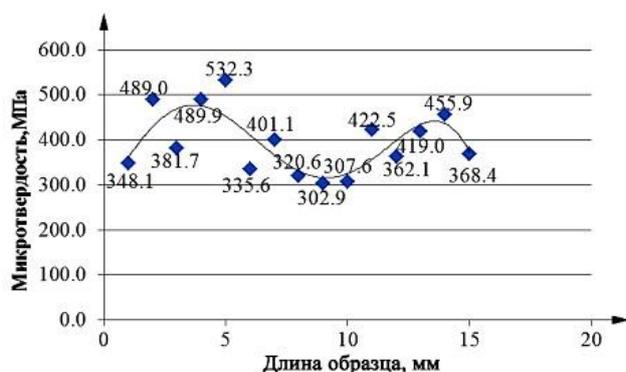


Рисунок 4 – Распределение микротвёрдости покрытия 12Х18Н10Т+Al по длине образца [14]

этой работе приводятся лишь экспериментальные результаты, а причины явления не анализируются.

Более сложная и более близкая к нашей плазменная система экспериментально изучалась в [15]. ВЧ плазма возбуждалась в среде $\text{C-C}_4\text{F}_8/\text{N}_2/\text{Ar}$ с использованием дисковой электродной системы. Пространственное распределение концентрации дифторкарбена (ДФК) CF_2 по расстоянию от оси дисковой системы, измеренное методом лазерно-индуцированной флуоресценции, приведено на рис. 5. Дифторкарбен считается одним из основных соединений, формирующих фторполимерное покрытие из плазменной среды фторуглеродов. Аппроксимировав экспериментальные данные квазипериодической кривой, авторы работы тем не менее не комментируют такой нетривиальный характер изменений концентрации ДФК, по-видимому, не усматривая в этом закономерности. Однако результаты этих экспериментов согласуются с нашими данными, которые отчётливо демонстрируют квазипериодичность во всех экспериментах. Можно привести аргументы, объясняющие уникальность полученных результатов среди многочисленных работ по плазменной обработке с использованием фторсоединений, в частности, ОФЦБ. Во-первых, особенностью условий наших экспериментов является обработка затенённых от прямых потоков продуктов плазмолиза ОФЦБ поверхностей, в то время как в большинстве работ изучается осаждение покрытий на открытые поверхности, расположенные непосредственно в зоне плазмы. Учитывая, что скорость осаждения покрытий на открытых поверхностях в 200...300 раз превышает скорость осаждения в затенённых местах [16], можно представить, что квазиволновой эффект полностью нивелируется многократно превышающим его однородным или монотонно изменяющимся осаждением из прямых потоков активных продуктов плазмолиза ОФЦБ. Во-вторых, в нашей работе использован длинный цилиндрический реактор с аспектным отношением 25, в котором возбуждался продольный импульсный разряд, в то время как большинство работ выполнено с использованием малопротяжённых плазменных систем с ёмкостным поперечным или индукционным разрядом.

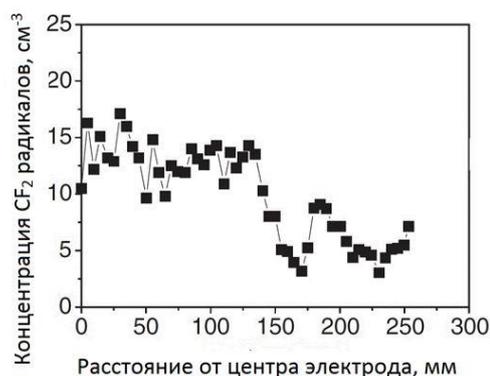


Рисунок 5 – Распределение концентрации дифторкарбена по расстоянию от оси разряда между дисковыми электродами [15]

В наших экспериментах исследование обработанной поверхности на сканирующем электронном микроскопе с энергодисперсионной приставкой показало наличие углерода и фтора на кристаллах, расположенных в зонах отрицательного сдвига частоты, т.е. там, где произошло приращение массы. Стехиометрию состава установить не удалось, поскольку метод не работает на анализе органических соединений – под действием облучения электронами с достаточно высокой энергией (десятки кэВ) анализатора синтезированный плазмополимер первоначально разлагается и подвержен селективной абляции, прежде всего эмиссии атомарного фтора.

Полученные данные свидетельствуют о том, что амплитуды интенсивности реакций синтеза покрытия и травления в затенённых местах близки, но сами квазипериодические их изменения смещены по фазе. На отдельных участках преобладает синтез, на других – травление. Травлению подвергается не только синтезированное фторорганическое покрытие. В периодической литературе имеются данные о травлении во фторуглеродной плазме стеклянных и кварцевых поверхностей, протекающем с образованием летучего тетрафорида кремния SiF_4 [17, 18]. Травление поверхностей кварцевой трубы реактора и самих кристаллов кварцевых резонаторов, несомненно, имеет место и в наших экспериментах, что должно учитываться наряду с травлением синтезированного фторполимерного покрытия на их поверхностях. Разница в скоростях травления этих двух материалов в данном случае неизвестна, но это не меняет основного вывода из этих экспериментов.

Весьма необычно, что квазипериодический характер процесса проявляется на большом расстоянии от зоны разряда в проточном пространстве реактора – на расстоянии более полуметра толщина синтезированного покрытия имеет тот же порядок, что и в самой плазменной зоне. Наблюдается также интенсивный синтез покрытия в зоне значительно выше по потоку плазмообразующего газа, что свидетельствует о диффузии активных компонентов

плазмолиты в предразрядную зону. Возможно, что в этой области существенную роль играет адсорбция активных продуктов на поверхности, в результате чего на ней возникают свободнорадикальные центры, стимулирующие рост на них полимерных цепей за счёт присоединения нейтральных молекул вида C_nF_{2n} без дополнительной активации.

Таким образом, даже при итоговом росте полимера на поверхности синтез реализуется лишь как процесс, преобладающий над одновременно протекающим травлением. При этом продукты плазмолиты различного состава могут иметь различную эффективность осаждения/травления в разных местах затенённых поверхностей, в зависимости от индивидуальных свойств. При обратном соотношении скоростей результатом процесса является чистое травление. Одним из результатов травления является очистка поверхности в начале процесса, когда полимерная плёнка ещё отсутствует, что подтверждается данными АСМ, приведенными на рис. 6. На поверхности кварцевой подложки в исходном состоянии обнаруживаются группы частиц разного размера, а после обработки в плазме ОФЦБ поверхность имеет значительно более гладкую поверхность.

Есть предположение, что квазипериодичность не является уникальной особенностью плазменной полимеризации фторуглеродов, а может проявляться и в других полимеризующихся газах. Так, в [19] экспериментально зарегистрированы на общей спадающей кривой изменения толщины покрытия из поли-*n*-ксилилена по длине узкого зазора три плоских плато, разделённые участками спада. Такое немонотонное изменение толщины покрытия получено при нанесении поли-*n*-ксилиленового покрытия методом плазменной активации ди-*n*-ксилилена [20]. Объяснение этих особенностей также отсутствует.

Учитывая важность понимания механизма плазменной обработки поверхностей, предполагается всесторонне изучить эти процессы в последующих работах.

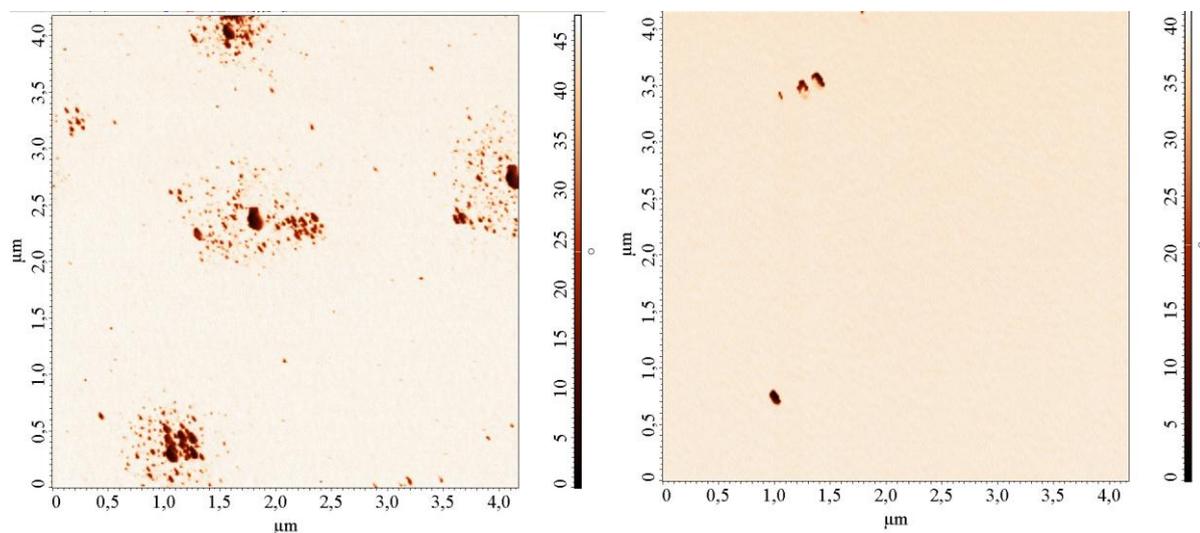


Рисунок 6 – АСМ изображения поверхности кварцевых подложек в режиме фазового контраста: слева – до плазменной обработки, справа – после плазменной обработки

Выводы

Сложность состава химически активной плазмы ОФЦБ, наличие множества ветвящихся каналов эволюции продуктов плазмолиза в объёме и реакций их с поверхностью не позволяют на данном этапе однозначно определить конкретные механизмы экспериментально наблюдаемых процессов. Однако на основании полученных данных можно сделать вывод, что при низких значениях мощности, вводимой в плазму, в длинном реакторе реализуется режим квазипериодического чередования локальных зон формирования покрытий и травления поверхности, а в промежутках между ними идут оба конкурирующих процесса.

Полученные результаты дают основания для общей интерпретации наблюдаемых эффектов на основе автоволновых процессов, обусловленных как физическими взаимодействиями в плазме (импульсным характером возбуждения, диффузией и тепловыми процессами, возбуждением молекул, ионизацией и рекомбинацией), так и химическими процессами (многоступенчатой диссоциацией и полимеризацией, образованием новых молекулярных частиц, полимеризацией как в объёме реактора, так и на поверхности с образованием твёрдой фазы, травлением поверхностей синтезированного покрытия активными компонентами плазмолиза и т.д.). Предложен ряд принципов построения моделей для объяснения наблюдаемых эффектов, разработка которых будет продолжена в дальнейших исследованиях.

Практический вывод из проведенных экспериментов состоит в необходимости принимать во внимание такие принципиально немонотонные процессы, особенно в случаях, когда важным является определённый характер модифицирования поверхностей, труднодоступных для прямых потоков продуктов плазмолиза. В общем случае невозможно гарантировать однородное травление или осаждение однородного покрытия по всей площади протяжённой поверхности. Для получения однородного по поверхности результата используются специальные технологические приёмы, как минимум простейшие, такие как механические перемещения обрабатываемого объекта. Кроме этого, выполненные эксперименты показывают, что осаждение полимерного покрытия на поверхностях с лабиринтным доступом продуктов плазмолиза малоэффективно. Более обоснованно можно рассчитывать на процесс травления или фторирования поверхностей в таких местах. К числу объектов, для которых это особенно важно учитывать, относятся пористые материалы, ткани, порошки.

Работа выполнена в рамках задания 6.04 подпрограммы «Полимерные материалы и технологии» ГПНИ «Физическое материаловедение, новые материалы и технологии».

Литература

1. Vlasov, V.A. Nonequilibrium plasmachemical processes – the basis of future plasma technologies / V.A. Vlasov, A.I. Pushkarev, G.E. Remnev, R.V. Sazonov, S.A. Sosnovskiy // *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*. – 2007. – V. 311, No 2. – P. 69–73.
2. Пушкарёв, А.И. Прикладная плазмохимия / А.И. Пушкарёв, Г.Е. Ремнев. – Томск, Изд-во НИТПУ, 2011. – 258 с.
3. Животов, В.К. Диагностика неравновесной химически активной плазмы // В.К. Животов, В.Д. Русанов, А.А. Фридман. – М.: Энергоатомиздат, 1985, 216 с.
4. Овсянников, А.А. Диагностика низкотемпературной плазмы / А.А. Овсянников, В.С. Энгельшт, Ю.А. Лебедев и др. – Новосибирск.: Наука, 1994 484 с.
5. Wieseman, K. Characterisation of plasmas by advanced diagnostic methods / K. Wiesemann // *Pure. Appl. Chem.* – 1996. – Vol. 68, No. 5. – P. 1029–1034.
6. Словецкий, Д.И. Механизмы химических реакций в неравновесной плазме / Д.И. Словецкий. – М.: Наука, 1980 – 310 с.
7. Химия плазмы. Под ред. Л.С.Полака и Ю.А.Лебедева. – Новосибирск: Наука, 1991. – 328 с.
8. Allcock, H.R. Plasma Surface Functionalization of Poly[bis(2,2,2-trifluoroethoxy)phosphazene] Films and Nanofibers / H.R. Allcock, L.B. Steely, S.H. Kim, J.H. Kim, B.-K. Kang // *Langmuir*. – 2007. – Vol. 23. – P. 8103–8107.
9. Cicala, G. Nanostructure and Composition Control of Fluorocarbon Films from Modulated Tetrafluoroethylene Plasmas / G. Cicala, A. Milella, F.Palumbo, e.a. // *Macromolecules* – 2002. – Vol. 35, Iss. 24. – P. 8920–8922.
10. Филатов, В.Н. Образование диэлектрических плёнок на электродах источника ионов массспектрометра / В.Н. Филатов, А.А. Сысоев, О.В. Морозов // *Приборы и техника эксперимента*. – 1981. – № 1. – С. 179– 181.
11. Ясуда, Х. Полимеризация в плазме / Х. Ясуда. – М.: Мир, 1988. – 376 с.
12. Асиновский, Э.И. Страты / Э.И. Асиновский // В кн. «Физическая энциклопедия»; гл. ред. А.М. Прохоров. В 5 т. – М.: «Большая Рос. Энцикл.». – Т. 4. – 1994. – С. 701–702.
13. Нерушев, О. А. Сферические страты в тлеющем разряде. / О.А. Нерушев, С.А. Новопапин, В.В. Радченко, Г.И. Сухинин // *Письма в ЖЭТФ*. – 1997. – Т. 66, В. 11. – С. 679–682.
14. Юров, В.М. Автоволновые процессы и самоорганизация структур при формировании ионно-плазменных процессов / В.М. Юров, С.А. Гученко, В.Ч. Лауринас [и др.]. // *Известия высших учебных заведений. Физика*. – 2015. – Т. 58, № 9/3. – С. 164–168.
15. Yamaguchi, T. Spatial Distributions of Electron, CF, and CF₂ Radical Densities and Gas Temperature in DC Superposed Dual-Frequency Capacitively Coupled Plasma Etch Reactor Employing Cyclic-C₄F₈/N₂/Ar Gas / T. Yamaguchi, T. Kimura, C. Koshimizu, K. Takeda [et al] // *Jap. J.Appl. Phys.* – 2011. –Vol. 50. – Article No. 056101
16. Ling, Li. Plasma etching of dielectric materials using inductively and capacitively coupled fluorocarbon discharges / Li Ling. – Ph.D. Thesis . – 2006/– University of Maryland // <http://drum.lib.umd.edu/bitstream/handle/1903/3455/umi-umd-3279.pdf>. – Data 26.01.2016.
17. Sant, S.P. Chemistry in long residence time fluorocarbon plasmas / S.P. Sant, C.T. Nelson, L.J. Overzet, M.J. Goeckner // *J. Vac. Sci. Technol. A*. – 2009. – Vol.27, Iss. 2. –P. 193–208.
18. Cruden, B.A., Fourier transform infrared spectroscopy of CF₄ plasmas in the GEC reference cell / B.A. Cruden, M.V.V.S. Rao, S.P. Sharma, M. Meyyappan // *Plasma Sourc. Sci.Technol.* – 2002. – Vol. 11, Iss. 1. –P.77–90.
19. Tolstopyatov, E.M. Thickness uniformity of gas phase coatings in narrow channels: Long channels / E.M. Tolstopyatov // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2002. –Vol. 35. – P. 1516–1525.
20. Krasovsky, A.M. Deposition of Poly-p-xylylene Films by Plasma Decomposition of Cyclodi-p-xylylene / A.M. Krasovsky, E.M. Tolstopyatov, P.N. Grakovich // *J. Appl. Polym. Sci.* – 1995. –Vol. 57. –P.117–119.

N.P. Glazyrin, E.M. Tolstopyatov

Quasiperiodic effects of plasmachemical deposition of fluoropolymer coatings in long reactor of longitudinal electric discharge

The characteristics of surface modification induced by *c*-C₄F₈ discharge plasma in a long (1000 mm) tube reactor of longitudinal discharge were investigated. The quasiperiodic variations of fluoropolymer synthesis / etching were established along the whole length of the reactor on the surfaces with labyrinth access of active products of plasmolysis.

Keywords: discharge plasma, octafluorocyclobutane, polymer synthesis, etching, quasiperiodic distribution of the treatment extent, labyrinth access to surfaces

Поступила в редакцию 20.05.2017.

© Н.П. Глазырин, Е.М. Толстомятов, 2017