

氧气流量对等离子体增强化学气相沉积硅氧烷涂层的 防原子氧性能的影响

王 虎, 王兰喜, 周 晖, 李学磊, 杨 森, 李 坤, 倪 壮, 李中华, 王志民, 左华平, 何延春

(兰州空间技术物理研究所, 真空技术与物理重点实验室, 兰州 730000)

摘 要: 低轨环境下的原子氧是造成聚酰亚胺薄膜被剥蚀失效的关键因素, 硅氧烷涂层是对聚酰亚胺薄膜进行空间原子氧防护的重要手段。利用等离子体增强化学气相沉积的方法在聚酰亚胺薄膜基材上在不同氧气流量下制备了硅氧烷涂层, 研究了氧气流量对涂层的沉积速率、断面形貌和成分的影响, 对涂层样品开展了原子氧作用试验并测定了试验后的质量损失及表面形貌。研究结果表明, 随着氧气流量的增加, 涂层中的有机基团逐渐减少, 同时 SiO_x 结构逐渐增多。经原子氧暴露试验发现, 涂层中的有机基团易与原子氧发生反应形成气态产物, 造成较高的质量损失, 表现出涂层的质量损失随着氧气流量的增加呈现出指数衰减趋势。然而, 过高的氧气流量下制备的涂层可能会具有较高的结构应力, 使其在原子氧作用时产生裂纹, 表现出质量损失的急剧升高。

关键词: 氧气流量; 等离子体增强化学气相沉积; 硅氧烷; 涂层; 防原子氧

中图分类号: V45 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)01-0001-09

网络出版时间: 2024-10-12



聚酰亚胺薄膜具有良好的耐高低温、耐湿热、耐辐照性能, 是航天器最常用的有机薄膜材料之一^[1]。在低轨环境下, 航天器表面应用的聚酰亚胺薄膜会面临苛刻的原子氧环境的威胁^[2]。原子氧具有强氧化性, 它会以约 5 eV 的能量与航天器表面应用的聚酰亚胺薄膜碰撞, 使其发生剥蚀现象^[3-4]。一般情况下, 聚酰亚胺薄膜在低轨原子氧的作用下经过 1 年左右的时间就会被剥蚀失效, 严重影响航天器使用寿命^[5-7]。随着低轨航天任务的逐渐增多, 开展聚酰亚胺薄膜的原子氧防护研究具有更加重要的意义。

采用等离子体增强化学气相沉积(PECVD)方法制备的硅氧烷涂层具有良好的防原子氧性能, 可以将聚酰亚胺薄膜的原子氧剥蚀率降低至 1/30 以下, 同时还具有良好的透光性、柔韧性和可弯曲性^[8]。中国的空间站扁平式电缆表面以及其它低轨卫星的多层隔热组件表面热控薄膜都使用了该种涂层作为防护涂层^[9]。近年来国内外在 PECVD 制备硅氧烷涂层时的电极间距、功率、气压等参数对其性能的影响

多有研究^[10-13], 但是氧气流量对硅氧烷涂层防原子氧性能的影响未见报道。

本工作重点研究了不同氧气流量下 PECVD 制备的硅氧烷涂层的沉积速率、断面形貌、成分结构, 对涂层进行了原子氧作用试验, 获得了不同样品质量损失数据, 得出了具有优良防原子氧性能涂层的氧气流量参数, 为防原子氧涂层的研究提供支持。

1 实验

涂层样品采用 PECVD 方法制备, 镀膜设备为自研连续卷绕 PECVD 镀膜设备, 最大幅宽 600 mm。镀膜的基底材料为厚度 50 μm 的杜邦 Kapton HN 聚酰亚胺薄膜。反应气体采用 Alfa Aesar 六甲基二硅氧烷单体(HMDSO)和氧气(O_2), 纯度(质量分数)分别为 98.00%和 99.99%。聚酰亚胺薄膜基底采用酒精超声清洗并晾干, 本底真空为 1.0×10^{-4} Pa, HMDSO 和 O_2 的反应气体同时通入真空室, 调整气压后开启射频电源进行硅氧烷涂层的沉积。

收稿日期: 2024-03-08。 修订日期: 2024-05-27。

基金项目: 国家重点研发计划(2022YFB3806300)。

第一作者: 王 虎(1984—), 男, 博士研究生, 高级工程师。

通信作者: 何延春(1975—), 男, 博士, 研究员。

Received date: 2024-03-08. Revised date: 2024-05-27.

First author: WANG Hu (1984—), male, Doctoral candidate, Senior Engineering.

E-mail: wanghu19841@163.com

Correspondent author: HE Yanchun (1975—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: heyanchun@163.com

沉积过程中, 反应气体的比例对薄膜的成分与结构具有重要的影响。在本工作中, 固定 HMDSO 流量为 25 mL/min, 分别调整 O₂ 流量为 4、8、12、16、20、24 mL/min, 设定沉积气压 8 Pa, 反应功率 400 W, 研究不同前驱体比例下沉积的涂层的沉积速率、结构及成分。

分别制备了不同氧气流量下的硅氧烷涂层, 利用微波原子氧发生设备对涂层进行原子氧辐照试验, 原子氧的平均能量为 5 eV, 辐照时间为 24 h。利用杜邦 Kapton HN 聚酰亚胺薄膜标定原子氧通量, 该薄膜的原子氧剥蚀率为 $3 \times 10^{-24} \text{ cm}^3 \cdot \text{atom}^{-1}$, 通过式(1)可以获得原子氧辐照的累积通量:

$$E = \frac{\Delta M}{A \rho F} \quad (1)$$

式中: ΔM 为样品的质量损失; A 为样品的辐射暴露面积; ρ 为样品密度; F 为原子氧累积通量; E 为计算得出的原子氧剥蚀率, 其意义为每个入射氧原子造成的样品体积的损失。

采用德国布鲁克公司的 INVENIO R Fourier 变换红外光谱仪(FTIR)对涂层的成分进行测试, 该测试中硅氧烷涂层沉积在近中红外高透的溴化钾(KBr)单晶表面, 以减少基底对测试结果的影响。利用德国蔡司 Sigma 500 扫描电子显微镜(SEM)测试涂层表面和断面的形貌, 并同时给出涂层的厚度。

2 结果与讨论

2.1 不同氧气流量对硅氧烷涂层沉积速率的影响

分析 SEM 照片得出的涂层厚度以及涂层的沉积时间, 计算得到沉积速率。不同氧气流量下硅氧烷涂层的沉积速率如图 1 所示, 低氧气流量下涂层的

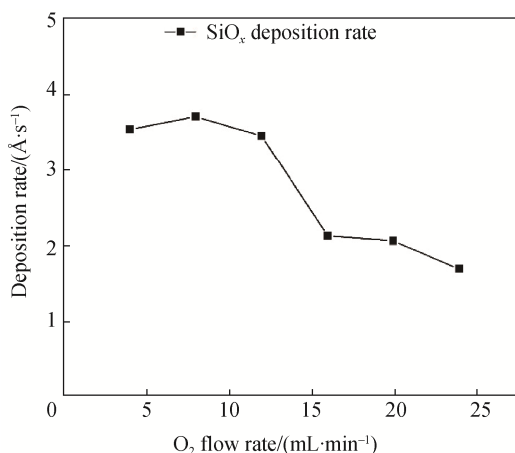


图 1 PECVD 硅氧烷涂层沉积速率随氧流量的变化规律

Fig. 1 Variation rule of plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD) siloxane coating deposition rate with oxygen flow

沉积速率明显高于高氧气流量下涂层的沉积速率, 当氧气流量为 8 mL/min 时, 沉积速率为最高的 3.8 Å/s, 氧气流量从 12 mL/min 增加至 16 mL/min 时, 沉积速率快速下降, 从 3.4 Å/s 降低至 2.1 Å/s, 氧气流量进一步增加时, 沉积速率继续下降, 但下降速率减缓。

在硅氧烷涂层的 PECVD 沉积过程中, 等离子体环境中发生的反应较为复杂, HMDSO 分解并与基材表面的悬挂键结合, 反应生成涂层, 同时 HMDSO 自身会发生脱氢、脱甲基、聚氢、聚合等反应, HMDSO 与 O₂ 之间会发生硅氧聚合、碳氧聚合、氢氧聚合等反应, 其中, C、H 元素和 O 元素反应产物有 CO、CO₂、H₂O 等气体。当氧气流量较低时, HMDSO 自身发生反应的概率较高, (CH₃)₃SiOSi(CH₃)₃ 分子与少量的氧原子分解—聚合形成 SiO_xC_yH_z 的复合网络状结构涂层, 氧原子参与反应的方式以 Si 元素和 O 元素成键为主, 这种成键方式会将氧原子链接于涂层的网络结构中, 大部分前驱体反应物的成分均反应生成了涂层, 因而表现出较高的沉积速率; 而当氧气流量较高时, HMDSO 与 O₂ 互相发生反应的概率增加, 因而产生气态生成物的数量增多, 涂层中的 C 元素和 H 元素的含量也随之减少, 涂层更倾向于生成 SiO_x 的结构, 表现出较低的沉积速率。

2.2 不同氧气流量下硅氧烷涂层的断面形貌分析

在确定沉积速率的基础上, 分别制备了不同氧气流量下的硅氧烷涂层。对这些涂层进行了 XRD 测试, 结果没有衍射峰出现, 涂层均为非晶状态。利用 SEM 对涂层的断面形貌进行了观测, 氧气流量对硅氧烷涂层的断面形貌的影响如图 2 所示, 由图 2 可见, 所有的涂层样品的断面均非常致密, 未观察到结晶现象。当氧气流量为 8、12、16 mL/min 时, 涂层断面平滑, 未出现纹理, 说明此时涂层的柔性较好; 当氧气流量为 4 mL/min 时, 涂层断面也表现出致密平滑的结构, 但出现了部分的损伤现象, 这种现象可能与涂层的氧含量低, SiO_xC_yH_z 的复合网络状结构形成的不够完整有关; 当氧气流量为 20、24 mL/min 时, 涂层界面致密, 但是出现了纹理状结构, 其中 20 mL/min 时形成的纹理偏向于片状并且不连续, 而 24 mL/min 时形成的纹理则呈从表面至基底的连续条纹, 这种现象表明涂层中可能形成局部的原子有序排列结构, 并且产生了一定的结构应力, 使得涂层在脆断时各原子之间沿一定的方向分离, 从而形成纹理。

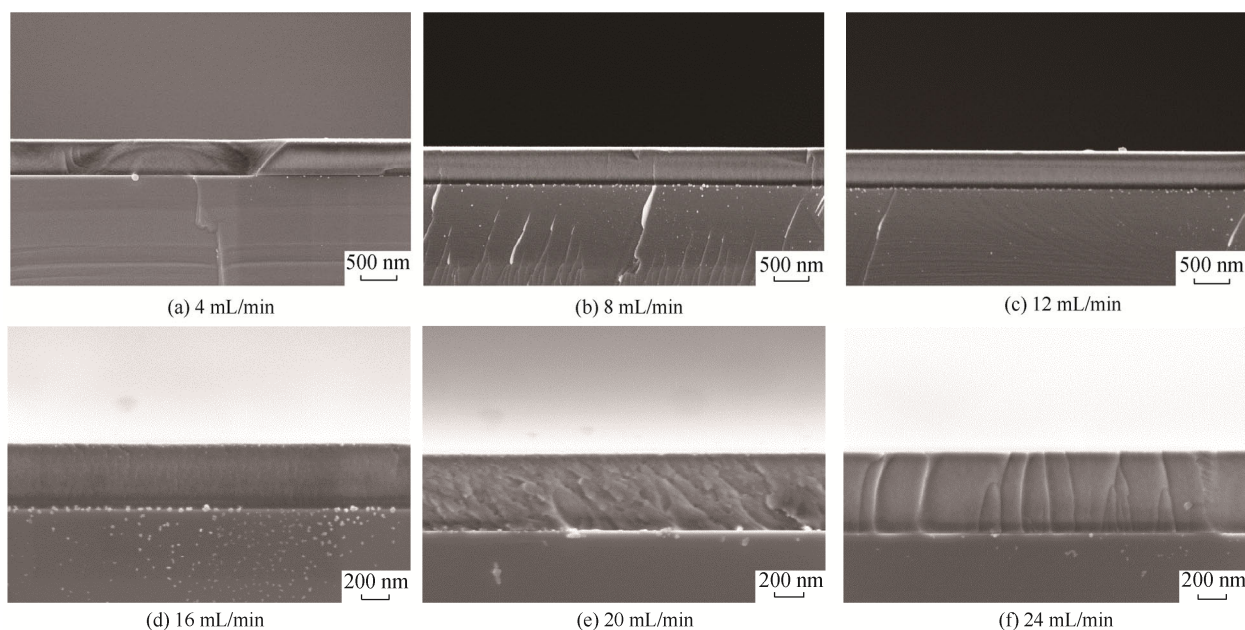


图 2 不同氧气流量下制备的硅氧烷涂层的断面 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of cross-sections of siloxane coatings prepared at different oxygen flow rates

2.3 不同氧气流量下硅氧烷涂层的红外谱分析

对上述硅氧烷涂层进行了 FTIR 测试, 如图 3 所示。 $1000\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ 的强的叠加双峰来源于 Si—O 键的对称与非对称伸缩振动, 441.7 cm^{-1} 的吸收峰来源于 Si—O 键的摇摆振动, 位于 798.5 cm^{-1} 和 844.8 cm^{-1} 的 2 个吸收峰分别归因于 Si—(CH₃)₂、Si—(CH₃)₃ 中—CH₃ 的摇摆振动, 位于 1267.2 cm^{-1} 的吸收峰应源于 Si—CH₃ 中—CH₃ 的弯曲振动, 位于 2964.4 cm^{-1} 弱吸收峰归因于 C—H 键的非对称伸缩振动, $2644.3\text{--}3708.9\text{ cm}^{-1}$ 的宽吸收带来源于 O—H 键的伸缩振动。FTIR 谱中的吸收峰归类于表 1 中(数值来源见参考文献[14–18])。

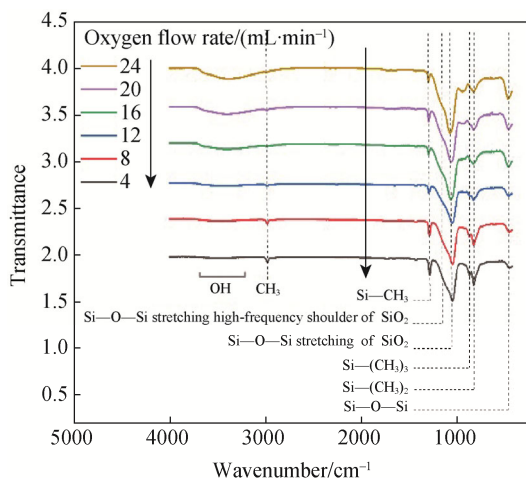


图 3 不同氧气流量下制备的硅氧烷涂层的 FTIR 谱

Fig. 3 FTIR spectra of siloxane coatings prepared with different oxygen flow rates

表 1 FTIR 不同吸收峰位及对应的化学键和振动模

Table 1 Different absorption peak positions of FTIR and corresponding chemical bonds and vibration modes

Peak position/cm ⁻¹	Assignment
441.7	Si—O (rocking), Si—O—Si
798.5	CH ₃ (rocking), Si—(CH ₃) ₂
844.8	CH ₃ (rocking), Si—(CH ₃) ₃
1000.0–1200.0	Si—O (asymmetric stretching), Si—O—Si
1267.2	CH ₃ (bending), Si—CH ₃
2964.4	C—H (asymmetric stretching), Si—CH ₃
2644.3–3708.9	O—H (stretching), Si—OH

通过 FTIR 谱可以看出: 随着氧气流量的增加, Si—O 键摇摆振动峰以及伸缩振动峰(对称与非对称)的强度升高, 表明涂层中硅氧化物的含量增多; Si—(CH₃)₂、Si—(CH₃)₃、Si—CH₃ 中的甲基弯曲振动峰以及 C—H 伸缩振动峰强度随氧气流量的增加而减弱, 说明涂层中的甲基含量减少。另外, 随着氧气流量的增加, FTIR 谱中表示的 O—H 键伸缩振动越来越明显, 当氧气流量为 4 mL/min 时, 几乎观察不到 O—H 键伸缩振动谱, 当氧气流量为 24 mL/min 时, 则出现了较强的 O—H 键伸缩振动谱线。由此可见, 较高的氧浓度有利于 H 元素和 O 元素的结合。

2.4 涂层的原子氧作用试验及质量损失测试

对不同氧气流量下制备的硅氧烷涂层进行了原子氧暴露试验。试验样品共 7 个, 分别对应氧气流量为 4、8、12、16、20、24 mL/min 的条件下制备的硅氧烷涂层, 以及 1 个 Kapton HN 聚酰亚胺薄膜参考样品, 参考样品用于标定原子氧通量。在每个

进行暴露试验的样品下方叠放一个同样大小和材质的陪样, 陪样的作用是测试样品吸附气体的质量并在后续计算涂层质量损失时扣除该影响。在进行原子氧暴露试验后, 用暴露样品的质量损失值减去陪样由于吸附气体造成的质量损失值即为原子氧作用涂层造成的质量损失。原子氧暴露区域为圆形, 直径为 2.5 cm, 面积为 4.906 cm²。

表 2 为原子氧作用后不同样品的质量损失测试

结果。Kapton HN 聚酰亚胺薄膜参考样品的原子氧体积损失率为已知的 3.0×10^{-24} cm³/atom, Kapton HN 聚酰亚胺薄膜密度为 1.42 g/cm³, 由式(1)即可得出原子氧累积通量为 5.77×10^{20} atom/cm²。在此通量下, 原子氧作用质量损失随氧气流量变化如图 5 所示, 氧气流量由 4 mL/min 增加到 20 mL/min 过程中, 涂层的质量损失呈指数衰减趋势, 当氧气流量达到 24 mL/min 时, 质量损失又急剧升高。

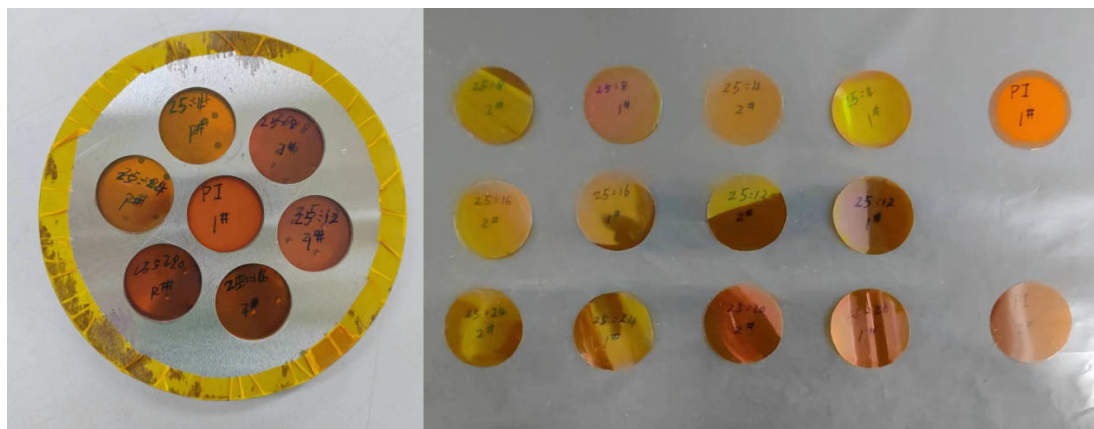


图 4 不同氧气流量下制备的硅氧烷涂层经原子氧暴露试验后的照片

Fig. 4 Photos of siloxane coatings prepared at different oxygen flow rates after atomic oxygen exposure test

表 2 原子氧作用后不同样品的质量损失测试结果

Table 2 Mass loss test results of different samples after atomic oxygen (AO) erosion

Number	Sample	Mass before AO erosion/mg	Mass after AO erosion /mg	Mass loss/mg	Mass loss of AO erosion/mg
1	4 mL/min	51.137 5	50.929 2	0.208 3	0.166 4
	concomitant sample	49.807 9	49.766 0	0.041 9	
2	8 mL/min	50.682 9	50.519 9	0.163 0	0.069 8
	concomitant sample	50.800 3	50.707 1	0.093 2	
3	12 mL/min	51.495 1	51.372 0	0.123 1	0.034 1
	concomitant sample	51.280 8	51.191 8	0.089 0	
4	16 mL/min	52.134 8	52.008 3	0.126 5	0.031 8
	concomitant sample	51.671 8	51.577 1	0.094 7	
5	20 mL/min	51.223 7	51.088 6	0.135 1	0.026 9
	concomitant sample	50.447 2	50.339 0	0.108 2	
6	24 mL/min	51.357 7	51.170 2	0.187 5	0.119 6
	concomitant sample	50.907 2	50.839 3	0.067 9	
7	Polyimide	127.624 3	115.156 7	12.467 6	12.063 6
	concomitant sample	126.524 9	126.120 9	0.404 0	

为了探明产生质量损失差异的原因, 利用 SEM 对原子氧作用后的聚酰亚胺薄膜参考样及不同氧气流量下的硅氧烷涂层的表面形貌进行了观察。图 6 为聚酰亚胺薄膜表面形貌。由图 6 可见, 原子氧对聚酰亚胺表面产生了较强的侵蚀作用, 表面产生了大量的孔洞以及侵蚀坑, 尺寸约为 2~10 μm。图 7 为不同

氧气流量下制备的硅氧烷涂层原子氧作用后表面高倍下的 SEM 照片。由图 7 可见, 所有的涂层表面形貌与聚酰亚胺薄膜均不相同, 没有出现大尺度的侵蚀形貌, 说明涂层能够起到良好的原子氧防护作用。但是与未经侵蚀时的光滑表面相比, 涂层均出现了微小的侵蚀坑, 尺寸在 10 nm 以下。尽管所有的涂层表

面形貌较为相似, 但经观察发现, 氧气流量为 4 mL/min 下制备的涂层侵蚀深度稍大, 结合 FTIR 分析结果, 在较低的氧气流量下, HMDSO 的氧化作用不够充分, 涂层中存在较多的甲基和羟基, 而这些甲基和羟基易被原子氧氧化产生气体挥发, 从而表现出了更高的质量损失。随着制备时氧气流量的增加, 涂层中的甲基和羟基数量减少, 因而在原子氧作用下的质量损失也随之减少, 而当氧气流量增加至 24 mL/min 时, 质量损失又突然增加, 这是由于涂层微裂纹缺陷引起的。

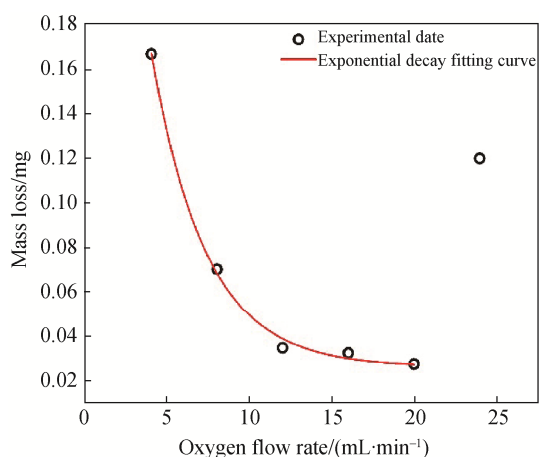


图 5 不同氧气流量下制备硅氧烷涂层经 $5.77 \times 10^{20} \text{ atom/cm}^2$ 原子氧作用后的质量损失曲线

Fig. 5 Mass loss curves of siloxane coatings prepared at different oxygen flow rates after exposure to $5.77 \times 10^{20} \text{ atom/cm}^2$ of atomic oxygen

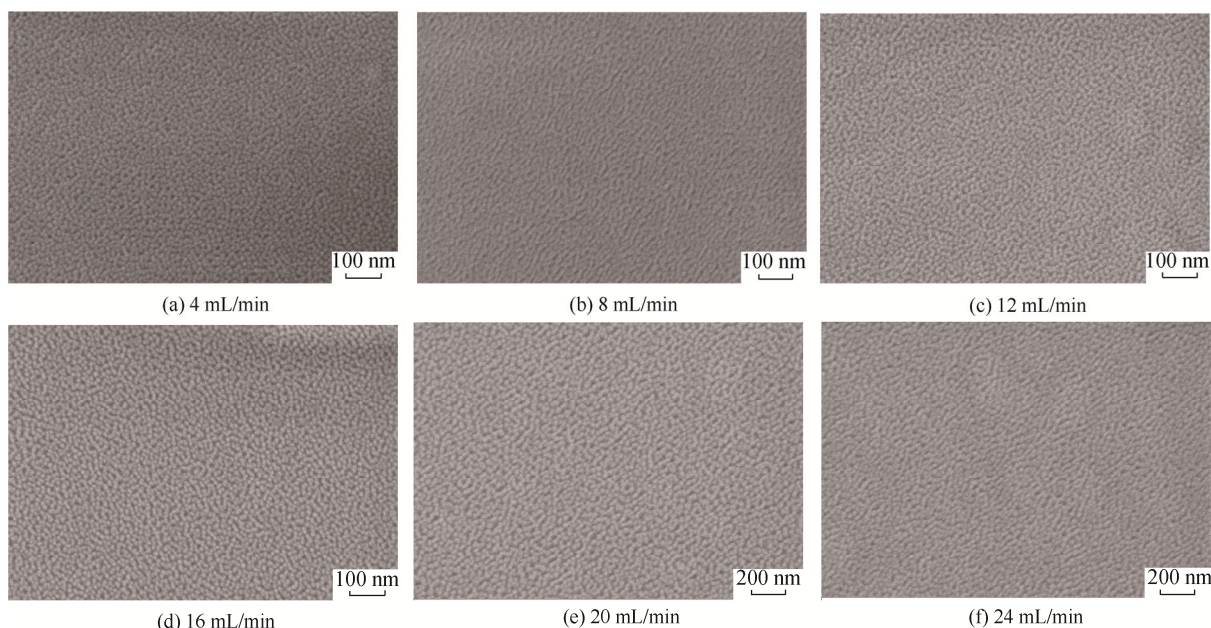


图 7 不同氧气流量下制备的硅氧烷涂层经 $5.77 \times 10^{20} \text{ atom/cm}^2$ 原子氧作用后的 SEM 照片

Fig. 7 SEM images of siloxane coatings prepared at different oxygen flow rates after exposure to $5.77 \times 10^{20} \text{ atom/cm}^2$ of atomic oxygen

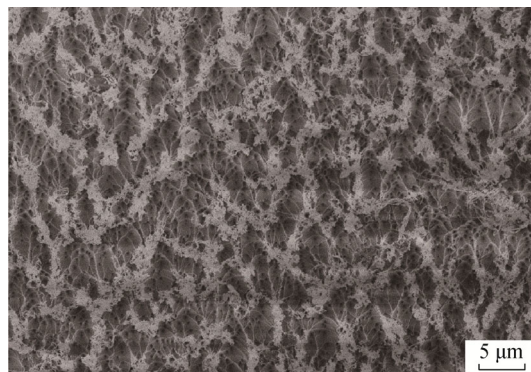


图 6 Kapton HN 聚酰亚胺薄膜经 $5.77 \times 10^{20} \text{ atom/cm}^2$ 原子氧作用后的表面形貌

Fig. 6 Surface morphology of Kapton HN polyimide film after exposure to $5.77 \times 10^{20} \text{ atom/cm}^2$ of atomic oxygen

图 8 为不同氧气流量下制备的硅氧烷涂层经原子氧作用后的放大表面 1 万倍 SEM 照片。由图 8 可见, 4、8、12、16 mL/min 4 种氧气流量下制备的涂层均表现出光滑的表面形貌, 未出现裂纹孔洞等缺陷。而 20、24 mL/min 2 种氧气流量下制备的涂层出现了裂纹缺陷, 其中 20 mL/min 氧气流量下制备的涂层裂纹宽度约为 15 nm, 24 mL/min 氧气流量下制备的涂层裂纹宽度约为 30 nm。由表 2 得知, 20 mL/min 氧气流量下制备的涂层具有较低的质量损失, 这可能是因为在此较低的原子氧作用下, 此裂纹尚未扩展至基材, 而 24 mL/min 氧气流量下制备的涂层裂纹宽度较大, 原子氧可能已侵蚀至基材, 因此质量损失较高。

图 9 为在氧气流量为 20、24 mL/min 下制备的硅氧烷涂层经 5.77×10^{20} atom/cm² 原子氧作用后表面的低倍 SEM 照片。由图 9 可见，氧气流量 20 mL/min 制备的硅氧烷涂层表面的裂纹为近似平

行线，氧气流量 24 mL/min 制备的硅氧烷涂层则表现出了较大的裂纹，涂层在开裂处存在翘起，这种严重的裂纹在涂层中形成原子氧的侵蚀通道，使样品表现出了较高的原子氧侵蚀率。

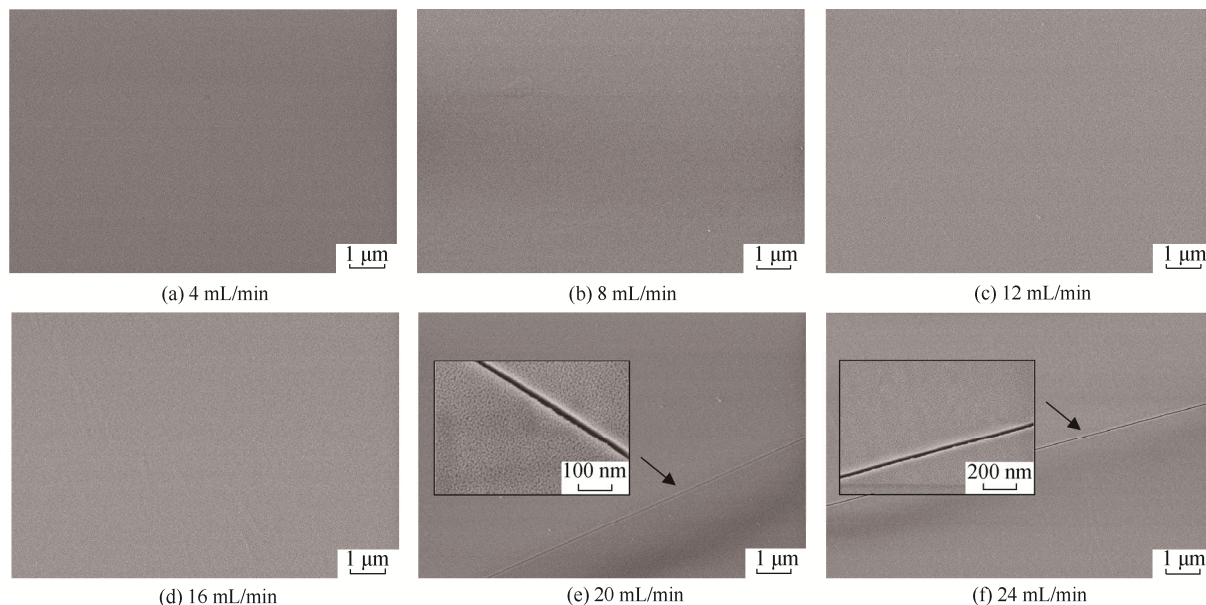


图 8 不同氧气流量下制备的硅氧烷涂层经 5.77×10^{20} atom/cm² 原子氧作用的 SEM 照片

Fig. 8 SEM images of siloxane coatings prepared at different oxygen flow rates after exposure to 5.77×10^{20} atom/cm² of atomic oxygen

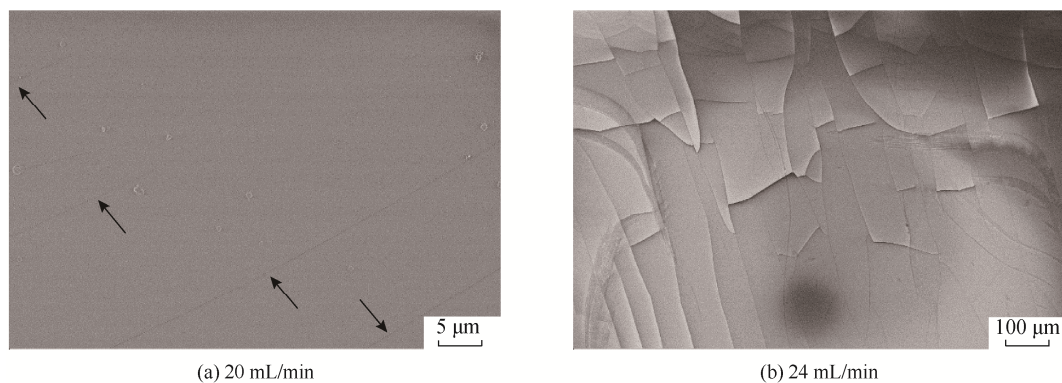


图 9 高氧气流量下制备的硅氧烷涂层经 5.77×10^{20} atom/cm² 原子氧作用后开裂的 SEM 照片

Fig. 9 SEM image showing cracks in a siloxane coating prepared at a high oxygen flow rate after exposure to 5.77×10^{20} atom/cm² of atomic oxygen

3 结论

分析了不同氧气流量下 PECVD 沉积的硅氧烷涂层的沉积速率、断面形貌和成分结构。对涂层样品进行了 5.77×10^{20} atom/cm² 累积通量下的原子氧作用试验，测定了试验后样品的质量损失和表面形貌，得到结论如下：

1) 当氧气流量为 8 mL/min 时的沉积速率最高，随后沉积速率随着氧气流量的增加而下降，但并不成

比例下降，这可能和高氧气流量下反应生成的气体产物较多有关。根据涂层断面形貌分析，在低氧气流量条件下生长的硅氧烷涂层断面没有可见的晶粒和晶界结构；在较高氧气流量条件下(20、24 mL/min)生长的硅氧烷涂层断面则出现一定的纹理，但仍然不是典型的晶粒形貌，可能与涂层的应力有一定的关系。

2) 通过 FTIR 谱线可以看出，随着氧气流量比例的增加，Si—O 吸收峰强度呈上升趋势，CH₃ 和

C—H 吸收峰强度表现出先下降再缓慢上升的趋势, 而 O—H 吸收峰强度则逐渐升高, 说明增加氧气量促进了 PECVD 中气相 CH_3 的氧化和硅氧烷涂层的生成。

3) 随着氧气流量的增加, 涂层在原子氧作用下的质量损失也呈先下降后上升的趋势。这是因为在较低的氧气流量下, HMDSO 的氧化作用不够充分, 涂层中存在较多的甲基和羟基, 而这些甲基和羟基易被原子氧氧化产生气体挥发, 从而在表现出了更高的质量损失。而在较高的氧气流量下, 涂层出现了裂纹, 导致了质量损失的上升。

参考文献:

- [1] 王书怡. 柔性二次表面镜薄膜原子氧效应数值模拟[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2022.
WANG Shuyi. Numerical simulation of atomic oxygen effect of flexible secondary surface mirror film[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2022.
- [2] MILLER K R S. Atomic oxygen effects. Spacecraft anomalies and failures workshop—Act II[R]. Chantilly, VA. July 24, 2014.
- [3] BANKS A B, LENCZEWSKI M, DEMKO R. Durability issues for the protection of materials from atomic oxygen attack in low earth orbit[R]. NASA/TM—2002-211830.
- [4] 蒋东华. Kapton 薄膜原子氧效应与防护研究[D]. 天津: 天津大学, 2019.
JIANG Donghua. Study on atomic oxygen effect and protection of Kapton thin films[D]. Tianjin: Tianjin University, 2019.
- [5] GROH De K K, BANKS A B. Atomic oxygen erosion data from the MISSE 2–8 Missions[R]. NASA/TM—2019-219982.
- [6] YANG X, ZHANG K F, LI Y, et al. Prediction of erosion characteristics of polyimide with different defect shape pairs based on Monte Carlo method[J]. Mater Today Commun, 2021, 28: 102638.
- [7] GROH De K K, BANKS B A, YI GT, et al. Erosion results of the MISSE 7 polymers experiment and zenith polymers experiment after 1.5 years of space exposure[R]. NASA/TM—2016-219167, 2016.
- [8] 李中华, 赵琳, 黄一凡, 等. 航天器表面材料原子氧防护方法[J]. 真空与低温, 2015, 21(6): 360–364.
LI Zhonghua, ZHAO Lin, HUANG Yifan, et al. Vac Cryog, 2015, 21(6): 360–364.
- [9] 曹章铁, 吴敏, 马聚沙, 等. SiON/SiO_2 复合膜层对太阳能电池阵列间电缆的表面改性及其耐空间环境性能[J]. 中国表面工程, 2018, 31(6): 55–62.
CAO Zhangyi, WU Min, MA Jusha, et al. China Surf Eng, 2018, 31(6): 55–62.
- [10] LI Y, LI Z H, LI D T, et al. Roll-to-roll fabrication of large-scale polyorgansiloxane thin film with high flexibility and ultra-efficient atomic oxygen resistance[J]. Plasma Sci Technol, 2022, 24(6): 065505.
- [11] LI Y, LI Z H, HE Y C, et al. Facile synthesis of atomic oxygen-resistant methyl silicone rubber-coated Kapton film for photovoltaic solar array blanket in low Earth orbit[J]. J Coat Technol Res, 2022: 623–633.
- [12] 郑阔海, 杨生胜, 李中华, 等. 硅氧烷原子氧防护膜工艺及防护性能研究[J]. 航天器环境工程, 2010, 27(6): 751–755.
ZHENG Kuohai, YANG Shengsheng, LI Zhonghua, et al. Spacecr Environ Eng, 2010, 27(6): 751–755.
- [13] 郑阔海, 杨生胜, 李中华, 等. 实用化原子氧防护涂层制备工艺研究[J]. 真空与低温, 2011, 增刊 2: 274–278.
ZHENG Kuohai, YANG Shengsheng, LI Zhonghua, et al. Vac Cryog, 2011, supp 2: 274–278.
- [14] SCHWARZ J, SCHMIDT M, OHL A. Synthesis of plasma-polymerized hexamethyldisiloxane (HMDSO) films by microwave discharge[J]. Surf Coat Technol, 1998, 98(1–3): 859–864.
- [15] WALKER M, BAUMGÄRTNER K M, FEICHTINGER J, et al. Barrier properties of plasma-polymerized thin films[J]. Surf Coat Technol, 1999, 116–119: 996–1000.
- [16] WAVHAL D S, ZHANG J M, STEEN M L, et al. Investigation of gas phase species and deposition of SiO_2 films from HMDSO/ O_2 plasmas[J]. Plasma Process Polym, 2006, 3(3): 276–287.
- [17] GENGENBACH T R, GRIESSER H J. Post-deposition ageing reactions differ markedly between plasma polymers deposited from siloxane and silazane monomers[J]. Polymer, 1999, 40(18): 5079–5094.
- [18] FANELLI F, D'AGOSTINO R, FRACASSI F. GC-MS investigation of hexamethyldisiloxane–oxygen fed cold plasmas: Low pressure versus atmospheric pressure operation[J]. Plasma Process Polym, 2011, 8(10): 932–941.

Effect of Oxygen Flow Rate on Atomic Oxygen Resistance Performance of Siloxane Coatings Deposited by Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition

WANG Hu, WANG Lanxi, ZHOU Hui, LI Xuelei, YANG Miao, LI Kun, NI Zhuang,
LI Zhonghua, WANG Zhimin, ZUO Huaping, HE Yanchun

(Science and Technology on Vacuum Technology and Physics Laboratory, Lanzhou Institute of Physics, Lanzhou 730000, China)

Extended Abstract

Introduction Polyimide film is one of the most commonly used organic film materials for spacecrafts. In the low-Earth orbit (LEO) environment, the polyimide film applied to the surface of spacecraft will be eroded by atomic oxygen. Generally, performance failure will occur in about one year due to the erosion effect, affecting the service life of spacecrafts. The siloxane coating prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD) method has good atomic oxygen resistance, which can reduce the atomic

oxygen erosion rate of polyimide film to less than one-thirtieth. At the same time, the coating also has good light transmittance, flexibility and bendability. In recent years, there have been many studies on the effects of electrode spacing, power, pressure and other parameters on the properties of siloxane coatings prepared by PECVD at home and abroad, but the effect of oxygen flow rate on the atomic oxygen resistance of siloxane coatings has not been reported. This work focuses on the deposition rate, cross-sectional morphology, composition and structure of siloxane coatings prepared by PECVD under different oxygen flow rates. The atomic oxygen effect test was carried out on the coatings, and the mass loss data of different samples were successfully collected. The oxygen flow rate parameters of coatings with excellent atomic oxygen resistance has been obtained, which provides support for the research of atomic oxygen resistant coatings.

Methods The coating samples were prepared by the PECVD method using a self-developed continuous roll-to-roll PECVD coating equipment. The substrate material for coating was 50 μm thick DuPont Kapton HN polyimide film. The reactant gases were Alfa Aesar hexamethyldisiloxane monomer (HMDSO) and oxygen (O_2). With a fixed HMDSO flow rate of 25 mL/min, the O_2 flow rate was adjusted to 4, 8, 12, 16, 20, and 24 mL/min respectively, while maintaining a deposition pressure of 8 Pa and a reaction power of 400 W. This setup was used to investigate the deposition rate, structure and composition of deposited coatings under different precursor ratios. The coatings were subjected to atomic oxygen irradiation tests using a microwave atomic oxygen generator. The atomic oxygen flux was calibrated using DuPont Kapton HN polyimide film. The composition of the coatings was analyzed using the INVENIO R Fourier Transform Infrared (FTIR) spectrometer from Bruker Optics, Germany. In this test, the siloxane coating was deposited on the surface of a nearly mid-infrared transparent potassium bromide (KBr) single crystal to reduce the influence of the substrate on the test results. The surface and cross-sectional morphology of the coatings were examined using a Zeiss Sigma 500 scanning electron microscope from Germany, and the thickness of the coatings was also determined.

Results and discussion Under low oxygen flow rates, the deposition rate of the coating was significantly higher than that under high oxygen flow rates. This was attributed to the fact that at lower oxygen flow rates, most of the precursor reactants contribute to the formation of the coating, resulting in a higher deposition rate. Conversely, at higher oxygen flow rates, the probability of reactions between HMDSO and O_2 increases, leading to an increase in the amount of gaseous products generated and a corresponding decrease in the deposition rate. All the siloxane coating samples exhibited a fairly dense cross-sectional morphology with no observable crystallization. When the oxygen flow rate was 8, 12, or 16 mL/min, the coating cross-sections were smooth and free of texture. At 4 mL/min, however, local damage was observed in the coating cross-section, possibly related to an incomplete formation of the composite network structure. At 20 and 24 mL/min, the coating interfaces remained dense but exhibited a textured structure, indicating the formation of local atomic ordered arrangements within the coating and the generation of structural stress. The FTIR spectra of the coatings revealed that as the oxygen flow rate increased, the intensities of rocking and stretching vibration peaks (both symmetric and asymmetric) belonging to the Si-O bond increased, indicating an increase in the content of silicon oxides in the coating. Concurrently, the intensities of the methyl bending vibration peaks in $\text{Si}-(\text{CH}_3)_2$, $\text{Si}-(\text{CH}_3)_3$, and $\text{Si}-\text{CH}_3$, as well as the C-H stretching vibration peak, decreased with increasing oxygen flow rate, suggesting a reduction in the methyl content of the coating. The stretching vibration of the O-H bond became more pronounced, indicating that higher oxygen concentrations favored the combination of H and O elements. Atomic oxygen exposure tests on siloxane coatings prepared under different oxygen flow rates showed that as the oxygen flow rate increased from 4 mL/min to 20 mL/min, the mass loss of the coatings decreased exponentially. However, when the oxygen flow rate reached 24 mL/min, the mass loss increased sharply. Coatings prepared at lower oxygen flow rates exhibited smooth surface morphologies without cracks, holes, or other defects. In contrast, the siloxane coating prepared at 24 mL/min exhibited a large number of cracks, with the coating tilting at the crack sites. These severe cracks provided channels for atomic oxygen erosion, leading to a higher atomic oxygen erosion rate for the sample.

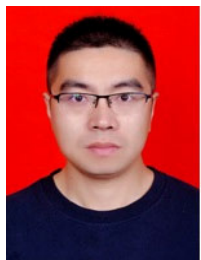
Conclusions During the deposition process of siloxane coatings, the deposition rate is highest when the oxygen flow rate is 8 mL/min, and then it decreases as the oxygen flow rate increases. The cross-section of the siloxane coatings grown under low oxygen flow conditions does not exhibit visible grains or grain boundaries. In contrast, the cross-section of siloxane coatings grown under higher oxygen flow conditions indicates the occurrence of textures, although they haven't displayed typical grain morphologies, which may be related to the stress within the coatings. The increase in oxygen flow rate can facilitate the oxidation of CH_3 in the gas phase during PECVD and the formation of siloxane coatings. As the oxygen flow rate increases, the mass loss of the coating under atomic oxygen exposure decreases at first and then increases. At lower oxygen flow rates, insufficient oxidation of HMDSO results in the presence of more methyl and hydroxyl groups in the coating. These methyl and hydroxyl groups are easily oxidized by atomic oxygen to produce volatile gases, leading to higher mass loss. However, at higher oxygen flow rates, cracks appear in the coating, causing an increase in mass loss. This study demonstrates that a suitable oxygen flow rate is crucial in optimizing the performance of siloxane coatings by promoting the reactions of HMDSO and forming a dense microstructure,

Keywords oxygen flow rate; plasma-enhanced chemical vapor deposition; siloxane; coating; atomic oxygen resistance

※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※



何延春，兰州空间技术物理研究所研究员，甘肃省领军人才，中国航天科技集团有限公司表面工程工艺技术中心专家，航天科技五院学术技术带头人。长期从事空间薄膜/涂层材料技术研究和新材料开发工作，先后研制出了防原子氧涂层、新型热控薄膜、智能热控涂层等多种空间热控及防护材料，解决了空间站原子氧防护、火星车能量收集、卫星高效散热等技术难题，研究成果已广泛应用于我国载人航天、深空探测及通信/遥感卫星等各类航天器。获得省部级科技进步一等奖 1 项、三等奖 1 项，中国航天科技集团公司科技进步团体三等奖 1 项，发表学术论文 70 余篇，申请专利 40 余项。



王虎，兰州空间技术物理研究所高级工程师，甘肃省陇原青年英才，《宇航材料与工艺》青年编委。先后主持和参与国家“十二五、十三五、十四五”科技攻关、国家重点研发计划等研究项目及其他科研课题 16 项。获省部级科技进步二等奖 1 项，在国内外学术刊物上发表研究论文十余篇。主要研究方向为空间热控防护薄膜与涂层技术。所在课题组研究方向包括：卫星航天器热控薄膜技术、空间原子氧防护技术、航天器天线功能薄膜技术、深空探测航天器功能薄膜技术。