

Параметры рельефа наноструктурированных фторуглеродных барьерных слоев, сформированных из газовой смеси $C_4F_8 + C_6H_{12}$, на поверхности ПЭТФ

© В.М. Елинсон, П.А. Щур, А.Н. Лямин

shur-pavel@mail.ru

Москва, МАИ, Волоколамское шоссе, 4

В работе приводится сравнительный анализ параметров рельефа (R_q) наноструктурированных фторуглеродных поверхностей, сформированных на поверхности ПЭТФ из плазмообразующих смесей $CF_4 + C_6H_{12}$ и $C_4F_8 + C_6H_{12}$. Измерение параметров рельефа проводилось с помощью сканирующего зондового микроскопа SolverNext (NTMDT, г. Зеленоград) с АСМ головкой. Было установлено исходя из анализа скоростей нанесения фторуглеродного покрытия с помощью микроскопа МИИ-4 наличие области переходных процессов при использовании плазмообразующей смеси $C_4F_8 + C_6H_{12}$. Был обнаружен специфический рельеф в области переходных процессов при использовании газовой смеси $C_4F_8 + C_6H_{12}$, который сопровождается стойкостью к плесневым грибам.

Relief parameters of nanostructured fluorocarbon barrier layers formed from the gas mixture $C_4F_8 + C_6H_{12}$ on the PETF surface. V.M. Elinson, P.A. Shchur, A.N. Lyamin. The paper compares the relief parameters (R_q) of nanostructured fluorocarbon surfaces formed on the surface of PET from the plasma-forming mixtures $CF_4 + C_6H_{12}$ and $C_4F_8 + C_6H_{12}$. The measurement of the relief parameters was carried out using a scanning probe microscope Solver Next (NT MDT) with an AFM head. The analysis of the fluorocarbon coating deposition rates with the help of the microscope МИИ-4 revealed the presence of the transient process region by usage of the plasma-forming mixture $C_4F_8 + C_6H_{12}$. A specific relief in the field of transient processes was observed while using the gas mixture $C_4F_8 + C_6H_{12}$, which is accompanied by resistance to mold fungi.

Полимеры нашли широкое применение в различных областях науки и техники: в электронике (в частности в политронике), в медицине, а также в авиации и космонавтике, где к полимерам предъявляются особо высокие требования по надежности и срокам службы. При длительной эксплуатации полимерных материалов на их свойства значительно влияет биодеструкция (разложение материалов под действием микроорганизмов), которая приводит к снижению механических характеристик, изменению оптических и диэлектрических свойств, увеличению влагопропускания. В связи с этим необходим поиск методов для модификации полимерных материалов с целью увеличения стойкости к биодеструкции. [1-3]

В работах [4,5] показана возможность создания наноструктурированных фторуглеродных барьерных слоев на поверхности полимерных материалов с помощью мето-

дов ионно-плазменной технологии из газовой смеси: CF_4 (элемента, производящего травление поверхности) + C_6H_{12} (элемента, производящего нанесение). Барьерные слои, созданные в области переходных процессов (переход от нанесения пленки к её травлению по мере уменьшения фторсодержащего компонента в плазмообразующей смеси), уменьшают адгезию микробных клеток, что увеличивает стойкость к биодеградации и позволяет увеличить сроки службы изделий из полимерных материалов с модифицированной поверхностью.

Для расширения возможности использования плазмообразующих смесей с фторсодержащим компонентом является возможным использование октафторциклобутана (C_4F_8) в качестве элемента, производящего травление и циклогексана (C_6H_{12}) в качестве элемента, производящего нанесение, так как C_4F_8 широко используется в технологии создания элементов микроэлектроники, в частности в Bosch процессах [6,7].

Для более точной оценки рельефа представляется необходимым оценка параметров рельефа с помощью АСМ. АСМ позволяет расширить представление о высоте пиков неоднородности, их расположении и количестве.

Таким образом, целью данной работы является исследование методами АСМ рельефа наноструктурированных фторуглеродных барьерных слоев, сформированных из плазмообразующей смеси $\text{C}_4\text{F}_8 + \text{C}_6\text{H}_{12}$ на ПЭТФ.

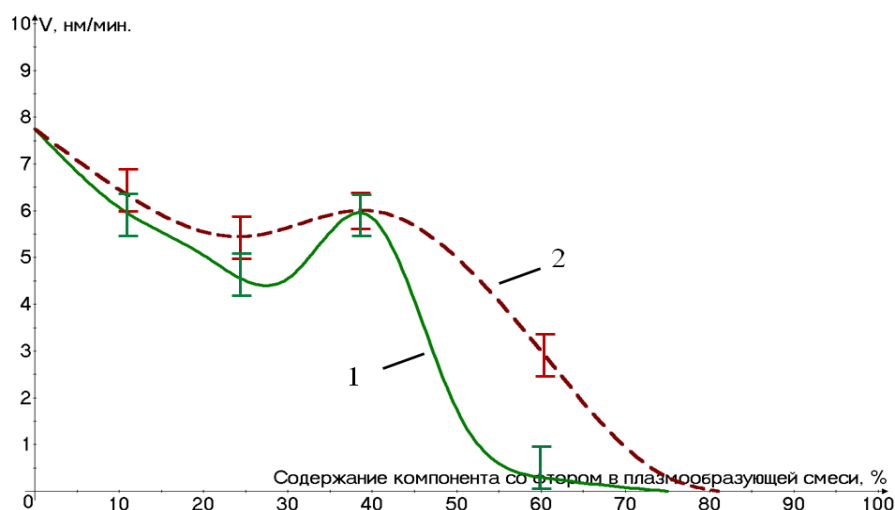


Рис. 1. Зависимость скорости роста фторуглеродных покрытий на поверхности полиэтилентерефталата:

- 1- от содержания CF_4 в плазмообразующей смеси $\text{CF}_4 + \text{C}_6\text{H}_{12}$;
- 2- от содержания C_4F_8 в плазмообразующей смеси $\text{C}_4\text{F}_8 + \text{C}_6\text{H}_{12}$

Формирование барьерных слоев проводилось на вакуумной установке УВН71-ПЗ, оснащенной двумя источниками ионов ИИ-4-0.15. На первом этапе с помощью одного ИИ производилась ионная обработка с помощью тетрафторметана (CF_4) в течение 30 минут с целью очистки поверхности, а также улучшения адгезии фторуглеродной пленки. Время обработки было выбрано в связи с достижением наибольшего значения среднеквадратического отклонения шероховатости для данного рельефа [8]. На втором этапе с помощью второго ИИ наносилась фторуглеродная плёнка с различным

соотношением октафторциклобутана (C_4F_8) и циклогексана (C_6H_{12}) в газовой смеси в течение 20 минут.

В качестве модельного полимера был выбран полиэтилентерефталат (ПЭТФ), как один из наиболее используемых полимеров в авиации, космонавтике и электронике [9, 10].

Измерение параметров поверхности проводилось с помощью сканирующего зондового микроскопа NTMDTSolverNext с АСМ головкой (г. Зеленоград) в полуконтактном режиме для получения наиболее четкой картины поверхности «мягкого» полимера. Сканы размером 10×10 мкм и 5×5 мкм были обработаны в программе NovaPX. Для каждого образца было проведено не менее 5 измерений в различных областях поверхности. Параметры измерений АСМ микроскопа были подобраны опытным путем для получения адекватной картины поверхности с наименьшим количеством шумов и с максимальной четкостью.

Для выявления наличия области переходных процессов были измерены скорости нанесения покрытий при различном содержании фторсодержащего компонента в плазмообразующей смеси и при разных плазмообразующих смесях. Пик при содержании 40% C_4F_8 в плазмообразующей смеси, свидетельствует об изменении скорости нанесения и образовании специфического рельефа, подтверждающего наличие области переходных процессов, которая также проявлялась при использовании плазмообразующей смеси $CF_4 + C_6H_{12}$ с содержанием CF_4 от 40% до 60% рис. 1).

В данной работе предложена методика описания графиков в зависимости от весового содержания фтора в плазмообразующей смеси, которая позволяет обобщить подход к описанию полученных результатов. Весовое содержание всех химических элементов в смесях представлено в таблице 1. Весовая (массовая) доля (Wt) – величина, нормированная на 1 (в долях) или на 100 % и характеризует, отношение массы i -го компонента, содержащегося в системе к общей массе системы.

На рис. 2 представлен график зависимости среднеквадратического отклонения шероховатости R_q от содержания фтора в плазмообразующих смесях, а также параметры рельефа ПЭТФ, модифицированного фторуглеродной пленкой при использовании смеси $C_4F_8 + C_6H_{12}$.

При модификации поверхности ПЭТФ фторуглеродной пленкой с малым весовым содержанием фтора (до 25%) происходит увеличение R_q , что проявляется в увеличении высот пиков неоднородностей и соответственно увеличении реальной площади поверхности по отношению к геометрической. Дальнейшее уменьшение значений R_q связано превалирующими процессами травления поверхности и уменьшением высот пиков и расстояния между ними. При 59,37% фтора в смеси снова происходит рост значений R_q , что, по-видимому, связано с образованием специфического рельефа. Специфический рельеф также наблюдался при 35,51% и 52,73% Wt(F) в плазмообразующей смеси $CF_4 + C_6H_{12}$.

С увеличением содержания CF_4 в плазмообразующей смеси $CF_4 + C_6H_{12}$ прямо пропорционально увеличивается содержание фтора (F) от 0 до 86,3%, уменьшается содержание углерода (C) с 85,71% до 13,7%, а также уменьшается содержание водорода (H) с 14,29% до 0%. Характер зависимости содержания химических элементов от

содержания C_4F_8 в плазмообразующей смеси $C_4F_8+C_6H_{12}$ схож с зависимостью для смеси $CF_4+C_6H_{12}$, однако наблюдается небольшое изменение кривой зависимости.

Таблица 1. Весовая доля (Wt) химических элементов в плазмообразующих смесях $CF_4+C_6H_{12}$ и $C_4F_8+C_6H_{12}$

| Состав смеси | Wt(F), % | Wt(C), % | Wt(H), % |
|--------------------------------|-------------|-------------|-------------|
| (0%) $CF_4+(100\%)C_6H_{12}$ | 0 | 85,71 | 14,29 |
| (10%) $CF_4+(90\%)C_6H_{12}$ | 8,99 | 78,2 | 12,81 |
| (25%) $CF_4+(75\%)C_6H_{12}$ | 22,35 | 67,05 | 10,6 |
| (40%) $CF_4+(60\%)C_6H_{12}$ | 35,51 | 56,07 | 8,42 |
| (60%) $CF_4+(40\%)C_6H_{12}$ | 52,73 | 41,64 | 5,63 |
| (75%) $CF_4+(25\%)C_6H_{12}$ | 65,46 | 31 | 3,54 |
| (100%) $CF_4+(0\%)C_6H_{12}$ | 86,3 | 13,7 | 0 |
| (0%) $C_4F_8+(100\%)C_6H_{12}$ | 0 | 85,71 | 14,29 |
| (10%) $C_4F_8+(90\%)C_6H_{12}$ | 17,25 | 71,7 | 11,05 |
| (25%) $C_4F_8+(75\%)C_6H_{12}$ | 33,63 | 58,57 | 7,8 |
| (40%) $C_4F_8+(60\%)C_6H_{12}$ | 46,61 | 47,98 | 5,41 |
| (60%) $C_4F_8+(40\%)C_6H_{12}$ | 59,37 | 37,56 | 3,07 |
| (75%) $C_4F_8+(25\%)C_6H_{12}$ | 66,65 | 31,55 | 1,8 |
| (100%) $C_4F_8+(0\%)C_6H_{12}$ | 76 | 24 | 0 |

Обнаружено, что грибостойкость у модифицированных образцов ПЭТФ проявляется при 60% фторсодержащего компонента в плазмообразующих смесях $CF_4 + C_6H_{12}$, $C_4F_8 + C_6H_{12}$ (Wt(F) 52,73% и 59,37% соответственно).

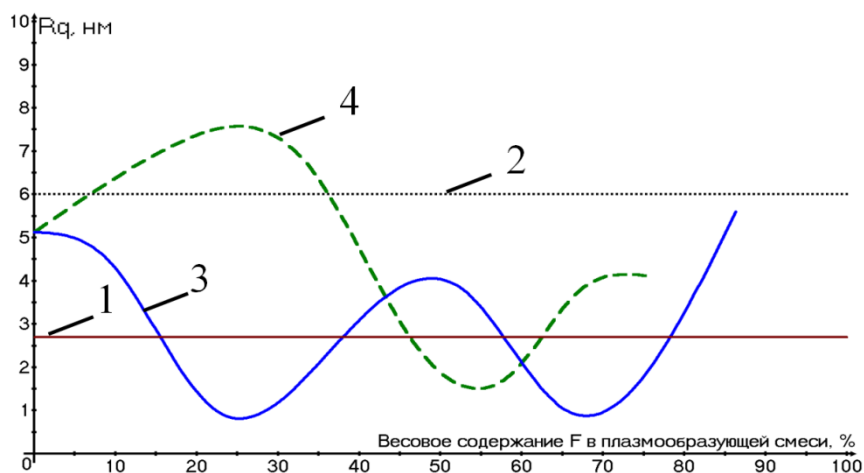


Рис.2. Зависимость среднеквадратичного отклонения шероховатости поверхности (R_q) для ПЭТФ от весовой доли фтора (F) в плазмообразующих смесях $CF_4 + C_6H_{12}$ и $C_4F_8 + C_6H_{12}$:
 1 – исходный ПЭТФ; 2 – обработка CF_4 , 30 мин.; 3 – в плазмообразующей смеси $CF_4 + C_6H_{12}$; 4 – в плазмообразующей смеси $C_4F_8 + C_6H_{12}$

Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы:

1. Было установлено принципиально наличие области переходных процессов при использовании плазмообразующей смеси $C_4F_8 + C_6H_{12}$, которая сопровождалась образованием специфического рельефа и изменением скорости роста пленки.

2. Предложенная методика описания графиков в зависимости от весового содержания фтора в плазмообразующей смеси позволяет обобщить подход к описанию полученных результатов.

3. При модифицировании поверхности ПЭТФ фторуглеродной пленкой с малым весовым содержанием фтора (до 25%) в плазмообразующей смеси $C_4F_8 + C_6H_{12}$ происходит увеличение среднеквадратического отклонения шероховатости. Дальнейшее уменьшение значений R_q связано преобладающими процессами травления поверхности и уменьшением высот пиков и расстояния между ними. При 59,37% фтора в смеси снова происходит рост значений R_q , что, по-видимому, связано с образованием специфического рельефа. Специфический рельеф на ПЭТФ также наблюдался при 35,51% и 52,73% Wt(F) в плазмообразующей смеси $CF_4 + C_6H_{12}$. На ПС минимум R_q наблюдается при 30% фтора (0,7 нм), а максимум при 50% (1,65 нм), что также свидетельствует об образовании специфического рельефа.

4. Обнаружено, что грибовость проявляется при 60% фторсодержащего компонента в плазмообразующих смесях $CF_4 + C_6H_{12}$, $C_4F_8 + C_6H_{12}$ (Wt(F) 52,73% и 59,37% соответственно). По-видимому, грибовость связана с совокупностью таких факторов, как рельеф (R_q , D, Hmax) и содержанием фтора в газовой смеси.

Литература

1. Organics Electronics Materials, Processing, Device and Applications. Franky So 2010, Taylor & Francis Group, NW, p.296.

2. A., Ahmed S. Biological degradation of plastics: A comprehensive review // *Biotechnology Advances.*, 2008, № 26, p. 246-265.-2
3. Афиногенов Г.Е., Панарин Е.Ф. Антимикробные полимеры. СПб: Гиппократ. 1999.
4. Elinson V.M., Didenko L.V., Shevlyagina N.V., Avtandilov G.A., Ghaidarova and Lyamin A.N. Colonization by *Staphylococcus aureus* of Nano-Structured Fluorinated surfaces, Formed by Different Methods of Ion-Plasma Technology. *Bulletin of Experimental Biology and Medicine*, vol. 162, #1, November, Microbiology and Immunology.
5. V. Elinson, S. Andreevskaya, A. Lyamin, N. Shevlyagina, V. Zhukhovitsky, P.A. Shur // «Barrier layers based on nanostructured fluorocarbon films: structure, interaction with microorganisms, mechanical properties», Formatex Research Center, Editor: A. Méndez-Vilas, Monograph "Antimicrobial Research: Novel bioknowledge and educational programs", August 2017, pp. 294-300
6. Елинсон В.М., Лямин А.Н., Хазиев Б.С., Щур П.А. Наноструктурирование поверхности полимеров ионно-плазменными технологиями для повышения антибактериальных свойств/ Журнал "Наноматериалы и наноструктуры – XXI век", № 4, 2014, стр. 23-28.
7. Амиров И.И., Алов Н.В. // «Формирование микроструктур на поверхности кремния во фторсодержащей плазме в циклическом процессе травление/пассивация», Химия высоких энергий, 2008, том 42, №2, сс. 164-168
8. Amirov I.I., Shumilov A.S., Kupriyanov A.N., Lukichev V.F. // Modelling of plasma reactive ion etching of ultra-high aspect ratio Si trenches. "Micro- and nanoelectronics – 2009". 2009, Moscow-Zvenigorod, Russia. Book of abstracts, O3-22.
9. Елинсон В.М., Щур П.А., Лямин А.Н. // «Параметры рельефа наноструктурированных поверхностей на основе полиэтилентерефталата», Сборник научных трудов «XXII научно-техническая конференция с участием зарубежных специалистов «Вакуумная наука и техника»», 2015, с. 187-191
10. V.M. Elinson, M.A. Yurovskaya, A.N. Lyamin, N.A. Ovchinnikova, A.V. Naumkin. // *Plasma Processes and Polymers*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, v.6., 2009, p. S85-S91
11. Shah A.A., Hasan F., Hammed A., Ahmed S. Biological degradation of plastics: A comprehensive review. *Biotechnol. Adv.*, 2008, 26(3), pp. 246-265