

- phosphate-calcium layers, deposited by a low energy electron beam. // Surf. Coat. Technol. 2019. Vol. 359. P. 6-15.
8. Кравец Л.И., Гильман А.Б., Satulu V., Mitu B., Dinescu G. Формирование ‘diode-like’ композитных мембран методом полимеризации в плазме. // Перспективные материалы. 2017. № 9. С. 5-21.
9. Quere D. Wetting and roughness. // Ann. Rev. Mater. Res. 2008. Vol. 38. P. 71-99.

Исследование химического состава и структуры наноразмерных пленок политетрафторэтилена, осажденных на поверхности трековых мембран в вакууме

*Л.И. Кравец, В.А. Алтынов, *А.Б. Гильман, *М.Ю. Яблоков,
**V. Satulu, **B. Mitu, **G. Dinescu*

*Дубна, Объединенный институт ядерных исследований, Лаборатория ядерных реакций
им. Г.Н. Флерова, ул. Жолио-Кюри, 6*

**Москва, Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова
Российской академии наук, ул. Профсоюзная, 70*

***Bucharest, National Institute for Laser, Plasma and Radiation Physics,
Atomistilor Str., 111
E-mail: kravets@jinr.ru*

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии исследована химическая структура наноразмерных пленок политетрафторэтилена, осажденных на поверхности трековых мембран из полиэтилентерефталата путем высокочастотного магнетронного распыления и электронно-лучевого диспергирования полимера в вакууме.

Investigation of the chemical composition of the nanoscale polytetrafluoroethylene-like films deposited onto the surface of the track-etched membranes in vacuum. L.I.Kravets, V.A.Altynov, A.B.Gilman, M.Yu.Yablokov, V.Satulu, B.Mitu, G.Dinescu. The chemical structure of nanoscale polytetrafluoroethylene-like films deposited onto the surface of poly(ethylene terephthalate) track-etched membranes via RF-magnetron and electron-beam sputtering of the polymer in vacuum has been studied by X-ray photoelectron spectroscopy.

В настоящее время для модифицирования свойств полимерных пленок, мембран, волокон и т. п. используют нанесение на поверхность тонких, в том числе наноразмерных, слоев полимеров иной химической природы. Такое модифицирование позволяет изменять поверхностные свойства материалов (гидрофильность или гидрофобность), а также адгезионные характеристики. Для осаждения применяют современные технологические и экологически чистые методы, такие как полимеризация органических прекурсоров в низкотемпературной плазме, магнетронное распыление и электронно-лучевое диспергирование полимеров в вакууме. Для изучения химического состава и структуры наноразмерных слоев полимеров, осажденных этими методами, наиболее информативным является метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) [1]. В отличие от других методов анализа, метод РФЭС дает информацию именно о поверхности и приповерхностных слоях, не искаженную сигналом от нижележащих слоев. Высокое разрешение современных спектрометров, использующих монохроматоры рентгеновского излучения, позволяет уверенно разделять электронные пики в пределах 1 эВ. Это позволяет определять химическое состояние атомов и, тем самым, идентифицировать функциональные группы, в состав которых эти атомы входят.

В настоящей работе с помощью метода РФЭС исследованы химический состав и структура композиционных мембран (КМ), образующихся при осаждении на поверхности трековых мембран из полиэтилентерефталата (ПЭТФ ТМ) наноразмерных пленок полимера,

полученных высокочастотным магнетронным распылением и электронно-лучевым диспергированием в вакууме политетрафторэтилена (ПТФЭ).

В экспериментах использовали ПЭТФ ТМ с эффективным диаметром пор 95 нм, полученную на основе полимерной пленки Лавсан (Россия) с номинальной толщиной 10.0 мкм. Для получения мембраны исходную пленку облучали ускоренными на циклотроне положительно заряженными ионами криптона с энергией ~ 3 МэВ/нуклон и флюенсом 1.3×10^9 см⁻². Химическое травление облученной пленки ПЭТФ проводили при температуре 75°C в водном растворе гидроксида натрия с концентрацией 1 моль/л по методике [2]. До начала травления для увеличения избирательности процесса травления треков облученную пленку подвергали воздействию УФ-излучения с максимальной длиной волны спектра испускания 310–320 нм.

Наноразмерные слои ПТФЭ на поверхность ПЭТФ ТМ наносили путем осаждения из активной газовой фазы с помощью методов ВЧ магнетронного распыления (ВЧ МР) и электронно-лучевого диспергирования (ЭЛД) полимера в вакууме. В качестве мишени использовали высокодисперсный порошок ПТФЭ “Флуралит” (ООО “Флуралит Синтез,” Россия). Схема установки и методика нанесения покрытия методом ВЧ МР подробно описаны в работе [3]. При осаждении пленки рабочим газом служил аргон, скорость потока которого составляла 100 см³/мин. Предварительное вакуумирование рабочей камеры проводили до давления $\sim 10^{-2}$ Па, рабочее давление аргона составляло 6.8×10^{-1} Па, мощность разряда 50 Вт, а скорость нанесения покрытия – 6 нм/мин. Время проведения процесса варьировали.

Схема установки и методика осаждения покрытия методом ЭЛД подробно описаны нами в [4]. В качестве источника электронов использовали электронно-лучевую пушку с катодом прямого накала, позволяющую формировать пучки с плотностью тока 5–100 А/м², энергией частиц 0.5–2 кэВ и площадью сечения $(5-10) \times 10^{-4}$ м². Начальное давление остаточных газов в вакуумной камере составляло $\sim 10^{-3}$ Па, температура поверхности подложки ~ 300 К, ток эмиссии 5 мА, энергия электронов – 1.2 кэВ. Скорость осаждения покрытия составляла 10 нм/мин. Время проведения процесса диспергирования варьировали.

Спектры РФЭС получали с помощью прибора K-Alpha “Thermo Scientific” (USA), оснащенного полусферическим анализатором. Для возбуждения фотоэлектронов использовали рентгеновское излучение алюминиевого анода ($AlK\alpha = 1486.6$ эВ) при напряжении на трубке 12 кВ и токе эмиссии 3 мА. Положение пиков калибровали по стандартному пику C1s (284.6 эВ) [5]. Обзорные спектры регистрировали при окне пропускания 100 эВ с шагом по спектру 0.5 эВ, региональные спектры – при окне пропускания 20 эВ с шагом 0.05 эВ. Регистрация и обработка спектров проводилась с помощью программы Advantage, форма пиков аппроксимировалась сверткой гауссовой и лоренцевой функций. Смачиваемость поверхности мембран характеризовали значениями краевых углов смачивания по деионизованной воде (Θ), измеренными с помощью установки “Easy Drop DSA100” (KRUSS, Германия) и программного обеспечения Drop Shape Analysis V.1.90.0.14 (погрешность $\pm 1^\circ$).

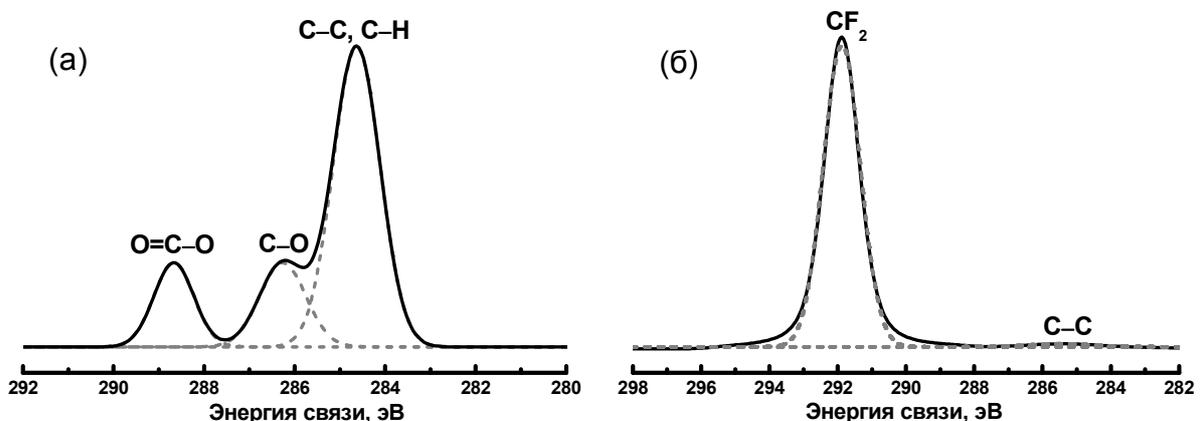


Рис. 1. Спектры РФЭС атомов C1s исходных ПЭТФ ТМ (а) и ПТФЭ (б)

Исследование поверхностных свойств исходной ТМ показало, что она характеризуется средним уровнем гидрофильности – величина Θ по воде составляет 65° . После нанесения покрытия из ПТФЭ методом ВЧ МР происходит существенная гидрофобизация ее поверхности и значение Θ возрастает до 110° . Для получения детальной информации о химической структуре поверхностного слоя КМ были проведены исследования методом РФЭС. Анализ спектра поверхностного слоя исходной ПЭТФ ТМ показывает присутствие линий, связанных с атомами углерода и кислорода, концентрация которых составляет 74.5 и 25.5%, соответственно. Для установления природы функциональных групп на поверхности мембраны был подробно исследован спектр атома углерода. Разложение линии спектра C1s ПЭТФ ТМ на компоненты показывает, что он имеет сложный характер. Наиболее интенсивный компонент с максимумом энергии связи при 284.6 эВ, относительный вклад которого составляет 66.0% (рис. 1а), соответствует углероду в составе связей С–С и С–Н. Компоненты с максимумами энергий связи при 286.3 и 288.7 эВ отвечают углероду в составе кислородсодержащих функциональных групп: С–О с концентрацией 18.3% и О=С–О, концентрация которых составляет 15.7%. Значительная концентрация кислородсодержащих функциональных групп в поверхностном слое исходной ПЭТФ ТМ определяет гидрофильность ее поверхности.

Таблица 1. Данные РФЭС по элементному составу исходного ПТФЭ и пленок полимера толщиной 60 нм, осажденных методами ВЧ МР и ЭЛД на поверхности ПЭТФ ТМ

Образец	Содержание атомов, ат. %				Соотношение атомов	
	F	C	O	N	O/C	F/C
Исходный ПТФЭ	68.4	31.6	—	—	—	2.16
Пленка ПТФЭ, полученная ВЧ МР	47.8	47.5	3.6	1.1	7.6×10^{-2}	1.0
Пленка ПТФЭ, полученная ЭЛД	64.5	35.5	—	—	—	1.8

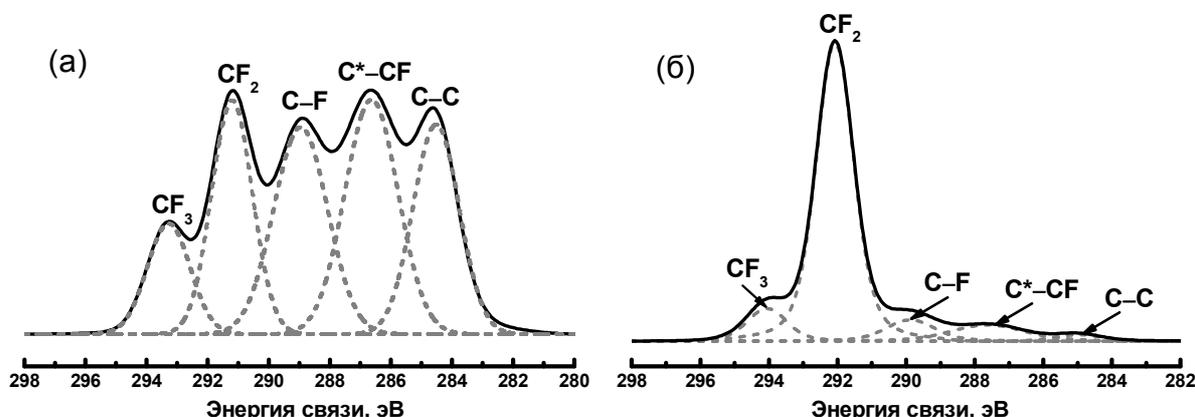


Рис. 2. РФЭС-спектры C1s пленок ПТФЭ толщиной 60 нм, осажденных методами ВЧ МР (а) и ЭЛД (б) на поверхности ПЭТФ ТМ

Исследование методом РФЭС химической структуры осажденного методом ВЧ МР ПТФЭ показало присутствие пиков, связанных с атомами углерода и фтора, а также с незначительным содержанием кислорода и азота (табл. 1). Детальный анализ спектров C1s свидетельствует о значительном различии электронной структуры и химического состояния углерода в исходном ПТФЭ (рис. 1б) и осажденной методом ВЧ МР пленке (рис. 2а). В спектре исходного ПТФЭ присутствуют два компонента: интенсивный с максимумом энергии связи 292.1 эВ, отвечающий химическому состоянию углерода в составе групп CF₂, и компонент малой интенсивности с максимумом энергии связи 284.5 эВ, который соответствует углероду в составе связей С–С. Парциальные концентрации этих состояний равны 98.5 и 1.5%, соответственно. Согласно литературным данным, спектр C1s ПТФЭ содержит один компонент, отвечающий группе CF₂ с максимумом энергии связи при 292.1 эВ. По-видимому, присутствие

в спектре слабоинтенсивного пика (284.5 эВ) может быть связано с наличием в составе полимера некоторого количества углеводородных примесей. Для полимера, полученного методом ВЧ магнетронного распыления ПТФЭ, наблюдается уширение спектра, что свидетельствует о суперпозиции нескольких линий, соответствующих различным химическим состояниям атома углерода. Аппроксимация спектра выявила три дополнительных пика с энергиями связи 286.6, 293.3 и 288.9 эВ, которые соответственно можно отнести к группам C*-CF, CF₃ и связи C-F. Это свидетельствует о протекании процессов деструкции ПТФЭ, происходящих в разряде. Наличие в полимере групп CF₃ указывает на присутствие макромолекул с короткими цепями [6]. Концентрация фторсодержащих групп, соответствующих различным химическим состояниям углерода в пленках ПТФЭ различной толщины, как показывают экспериментальные данные (табл. 2), колеблется незначительно. Следует отметить, что пик, соответствующий углероду в составе химических групп CF₂ (291.2 эВ), в слое осажденного полимера, в отличие от исходного ПТФЭ, смещен в область меньших значений энергии связи. Подобную зависимость, обусловленную различным химическим и электронным окружением атома углерода в осажденных пленках полимера, наблюдали также в работах [7, 8]. Это позволяет утверждать, что данный эффект является характерным для полимеров, полученных с помощью метода магнетронного распыления ПТФЭ. Кроме того, наличие пика, соответствующего энергии связи 286.6 эВ, может свидетельствовать о присутствии в полимере кислородсодержащих химических групп C-OH и C-OR. Это означает, что часть атомов углерода связана с кислородом, и меньшая величина $\Theta = 110^\circ$ по сравнению с исходным ПТФЭ, для которого $\Theta = 120^\circ$, объясняется образованием некоторого количества полярных кислородсодержащих групп. Нанесение на поверхность ПЭТФ ТМ слоя ПТФЭ приводит, таким образом, к образованию КМ, состоящих из двух слоев, одним из которых является исходная мембрана, характеризующаяся наличием на поверхности концевых карбоксильных групп и имеющая средний уровень гидрофильности. Соотношение числа атомов кислорода к углероду на ее поверхности составляет 3.4×10^{-1} . Второй слой, нанесенный методом ВЧ магнетронного распыления ПТФЭ, имеет гидрофобную природу. Содержание ионогенных функциональных групп, в частности, гидроксильных на его поверхности незначительно – соотношение числа атомов кислорода к углероду в осажденных пленках ПТФЭ равно 7.6×10^{-2} , что на порядок ниже по сравнению с поверхностью исходной ПЭТФ ТМ.

Таблица 2. Распределение атомов углерода по химическому состоянию в спектрах C1s для пленок ПТФЭ различной толщины, осажденных методами ВЧ МР и ЭЛД.

Метод нанесения и толщина пленки ПТФЭ	Относительное содержание, %				
	CF ₂	C-C	C-F	C*-CF	CF ₃
ВЧ МР, 60 нм	20.0	20.4	23.4	26.2	10.0
ВЧ МР, 120 нм	25.0	17.5	22.1	25.6	9.8
ВЧ МР, 180 нм	22.2	14.6	24.5	27.9	10.8
ЭЛД, 60 нм	74.7	2.0	6.9	7.8	8.6
ЭЛД, 150 нм	71.1	4.0	8.1	7.3	9.5
ЭЛД, 300 нм	64.8	9.6	7.9	7.8	9.9

Исследование поверхностных свойств КМ, полученных осаждением на поверхности ПЭТФ ТМ пленки ПТФЭ методом ЭЛД, показывает, что в этом процессе также происходит существенная гидрофобизация. Для ПЭТФ ТМ со слоем ПТФЭ толщиной 80 нм $\Theta = 120^\circ$, что несколько выше, чем для полимера, осажденного методом ВЧ МР. Изучение методом РФЭС химической структуры поверхностного слоя ПТФЭ, осажденного методом ЭЛД, показало присутствие пиков, связанных с атомами углерода и фтора (табл. 1). Данный полимер не содержит атомов кислорода и азота, с присутствием которых связана более низкая величина угла смачивания для полимера, осажденного методом ВЧ МР. Заметим, что повышение краевого угла

смачивания для КМ со слоем ПТФЭ, полученным методом ЭЛД, до 120° может быть также связано с большей шероховатостью поверхности [9]. Теоретически отношение числа атомов фтора к углероду для ПТФЭ составляет 2, для слоя полимера, полученного методом ЭЛД ПТФЭ, это отношение равно 1.8, что свидетельствует об отрыве некоторого количества атомов фтора в процессе осаждения. Для слоя полимера, полученного методом ВЧ МР ПТФЭ, соотношение атомов фтора к углероду равно 1.0 (табл. 2). Это указывает на протекание более глубоких процессов деструкции макромолекул ПТФЭ при осаждении этим методом. Нанесение на поверхность ПЭТФ ТМ слоя ПТФЭ методом ЭЛД, таким образом, также приводит к образованию КМ, состоящих из двух слоев, одним из которых является исходная мембрана, имеющая средний уровень гидрофильности. Второй слой имеет гидрофобную природу и в отличие от полимера, осажденного методом ВЧ МР, не содержит ионогенных функциональных групп.

Детальный анализ спектра $C1s$ пленок ПТФЭ, полученных методом ЭЛД (рис. 2б), показывает, что он имеет сложный характер. При разложении линии спектра на компоненты выявлены следующие пики: интенсивный пик с максимумом энергии связи при 292.1 эВ, соответствующий углероду в составе химических групп CF_2 , и менее интенсивные пики с максимумами энергии связи при 287.5, 293.9, 284.8 и 289.8 эВ, относящиеся к углероду в составе групп C^*-CF , CF_3 и связей $C-C$, $C-F$ соответственно. Концентрация фторсодержащих групп, отвечающих различным химическим состояниям углерода в пленках ПТФЭ различной толщины, как показывают экспериментальные данные, также как в случае осаждения пленок методом ВЧ МР, колеблется (табл. 2). В спектрах РФЭС осажденных полимеров наблюдается некоторое различие в положении линий, соответствующих углероду в составе группы C^*-CF и связи $C-F$, по сравнению с полимерами, полученными методом ВЧ МР политетрафторэтилена. Так, в полимере, осажденном методом ЭЛД, в спектре $C1s$ состоянию углерода в составе групп C^*-CF отвечает энергия 287.5 эВ, а в осажденном ВЧ МР полимере – 286.6 эВ. В полимере, осажденном методом ВЧ МР, в спектре $C1s$ состоянию углерода в составе связи $C-F$ отвечает энергия 288.9 эВ, а в осажденном ВЧ МР полимере – 289.8 эВ. Наблюдаемое отличие спектров этих полимеров, обусловленное значительным увеличением полуширины линий компонентов спектра $C1s$ пленки, осажденной методом ЭЛД, указывает на различие их химического состава.

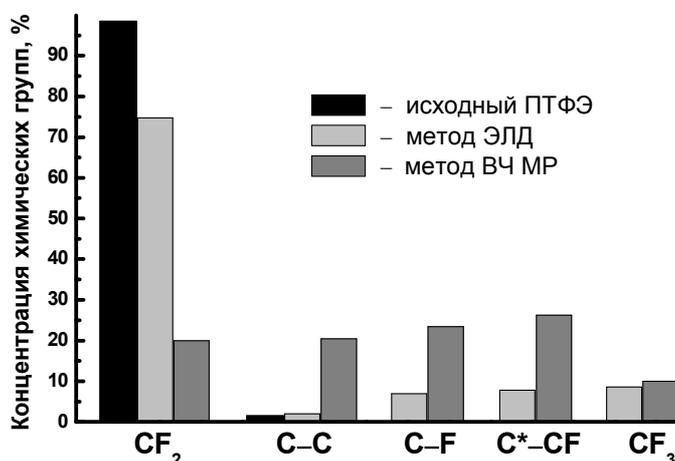


Рис. 3. Концентрация химических групп в исходном ПТФЭ и в пленках полимеров толщиной 60 нм, полученных методами ЭЛД и ВЧ МР

Сравнение экспериментальных данных исследования полимерных слоев, осажденных методами магнетронного распыления и электронно-лучевого диспергирования ПТФЭ (рис. 3), показывает, что полимер, полученный методом ЭЛД, по химическому составу более близок к исходному ПТФЭ. Для него наблюдается более высокая концентрация химических групп CF_2 и значительно меньшие концентрации групп C^*-CF , CF_3 по сравнению с полимером, осажденным методом магнетронного распыления.

Работа выполнена при финансовой поддержке двустороннего проекта (№ 04-5-1131-2017/2021) между ОИЯИ (Дубна) и NILPRP (Bucharest) при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 17-08-00812).

Литература

10. Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy. / D. Briggs, J.T. Grant (eds.), Chichester: IM Publ., 2003. 505 p.
11. Apel P.Yu., Dmitriev S.N. Micro- and nanoporous materials produced using accelerated heavy ion beams. // Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology. 2011. Vol. 2. No. 013002.
12. Satulu V., Mitu B., Altynov V.A., Lizunov N.E., Kravets L.I., Dinescu G. Synthesis and characterization of porous composite membranes with hydrophilic/hydrophobic sides. // Thin Solid Films. 2017. Vol. 630. P. 92-99.
13. Kravets L.I., Gilman A.B., Yablokov M.Yu., Shchegolikhin A.N., Mitu B., Dinescu G. Properties of poly(ethylene terephthalate) track membrane with a polymer layer obtained by electron beam dispersion of polytetrafluoroethylene in vacuum. // High Temp. Mater. Proc. 2015. Vol. 19. № 2. P. 121-139.
14. Beamson G., Briggs D. High Resolution XPS of Organic Polymers: The Scienta ESCA300 Database. Chichester: John Wiley & Sons, 1992. 295 p.
15. Bismark A., Schulz A., Zell H., Springer J., Tahhan R., Klapotke T.M., Michaeli W. Influence of fluorine on the properties of carbon fibers. // J. Fluor. Chem. 1997. Vol. 84. P. 123-134.
16. Quade A., Polak M., Schroder K., Ohl A., Weltmann K.-D. Formation of PTFE-like films in CF₄ microwave plasmas. // Thin Solid Films. 2010. Vol. 518. P. 4835-4839.
17. Kim H.-M., Jang J., Sohn S. Super-hydrophobicity of PTFE films coated on an etched Al surface by using a RF-magnetron sputtering method. // J. Korean Phys. Soc. 2010. Vol. 57. P. 1281-1284.
18. Quere D. Wetting and roughness. // Ann. Rev. Mater. Res. 2008. Vol. 38. P. 71-99.