

19. U Resch-Genger, . Quantum dots versus organic dyes as fluorescent labels, Nat. Methods., 5(9) (2008),. 763-775.

20. M. Stutzmann, Direct biofunctionalization of semiconductors: a survey, Phys. Status Solidi. 203(14) (2006). 3424-3437

21. Naji, M.F. Harmand, Cytocompatibility of two coating materials, amorphous alumina and silicon carbide, using human differentiated cell cultures, Biomaterials, 12 (7). (1991). 690-694.

22. Регистрационное удостоверение на медицинское изделие от 25 октября 2017 года №РЗН 2017/6407. Медицинское изделие: Материал стоматологический-покрытие из карбида кремния для защиты базисов «Панцирь» по ТУ 9391-001-07604422-2015.

23. [Certificate of state registration of medical product.25.10.2017. №РЗН 2017/6407. Medical product: Stomatological material: Silicon carbide coating to protect denture bases “Armor” in accordance to Technical Specification 9391-001-07604422-2015.]

ТОЛЩИНА МОДИФИЦИРОВАННОГО В ПЛАЗМЕ СЛОЯ ПЛЕНКИ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

THE THICKNESS OF THE PLASMA MODIFIED LAYER OF POLY(ETHYLENE TEREPHTHALATE) FILM

М.С.Пискарев¹ / mikhailpiskarev@gmail.com

Е.А.Скрылева², Б.Р.Сенатулин², А.Б.Гильман¹, А.А.Кузнецов¹

M.S.Piskarev, E.A.Skrileva, B.R.Senatulin, A.B.Gilman, A.A.Kuznetsov

¹Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, г. Москва

²Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

С использованием сочетания метода рентгенофотоэлектронной спектроскопии и прецизионного травления поверхности кластерами ионов аргона с помощью аргоновой пушки проведено экспериментальное определение толщины модифицированного в плазме слоя пленки полиэтилентерефталата. Установлено, что толщина модифицированного слоя пленок составляет ≤ 20 нм.

The experimental definition of the thickness of the plasma modified layer of the poly(ethylene terephthalate) film was carried out using a combination of the X-ray photoelectron spectroscopy method and precision etching of the surface with argon ion clusters with an argon gun,. It was found that the thickness of the modified film layer was ≤ 20 nm.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время одним из наиболее эффективных, технологичных и экологически чистых методов модифицирования контактных и адгезионных свойств поверхности полимеров является воздействие низкотемпературной плазмы [1–3]. Для обработки в плазме характерно изменение адгезионных и контактных свойств поверхности полимера в очень тонком слое, который, как принято считать, составляет от нескольких нанометров до 1–2 мкм [4], объемные характеристики, такие, например, как прочность, при этом не изменяются. Следует отметить, что знание параметра глубины обработки,

безусловно, важно при создании и изучении композиционных материалов. В научной литературе известно лишь несколько работ, посвященных экспериментальному определению глубины воздействия плазмы на поверхность полимеров [5–7]. Так, для пленки политетрафторэтилена, обработанного в разряде постоянного тока в атмосфере воздуха, толщина модифицированного слоя составляла 40–50 нм [5], а для пленки полиэтилентерефталата после воздействия ВЧ-плазмы аргона толщина модифицированного слоя была в пределах 3–8 нм [6]. В случае обработки пленки полипропилена в ВЧ-плазме аргона с индуктивным зажиганием толщина модифицированного слоя составляла от 2 до 25 нм [7].

По-видимому, толщина модифицированного в плазме слоя полимера должна зависеть от ряда параметров – вида разряда, условий модифицирования, а также от природы полимера. В данном исследовании нами проведено определение толщины модифицированного в разряде постоянного тока слоя пленки полиэтилентерефталата (ПЭТФ) с использованием современных методик – метода рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) в сочетании с прецизионным травлением поверхности кластерами ионов аргона с помощью аргоновой пушки.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектом исследования служила промышленная двухосноориентированная пленка ПЭТФ марки PETLAIN BT 1010 E («Superfilm», Турция) толщиной 40 мкм. Перед использованием образцы обезжиривали этиловым спиртом, сушили при комнатных условиях и хранили в эксикаторе. Процесс модифицирования в разряде постоянного тока проводили по методике и на установке, подробно описанным нами в [8]. Ранее было показано, что оптимальными условиями обработки образцов ПЭТФ, обеспечивающими максимальную адгезию пленки, являются давление рабочего газа воздуха в реакционной камере ~20 Па, ток разряда 50 мА и время обработки 50 с. В процессе модифицирования пленки помещали на аноде и катоде [9]. Аналогичные условия были использованы для образцов пленки ПЭТФ при определении толщины модифицированного слоя полимера.

Спектры РФЭС регистрировали с помощью рентгеновского фотоэлектронного спектрометра PHI5500Versa Probe II с монохроматическим излучением $AlK\alpha$ ($h\nu = 1486.6$ эВ) мощностью 50 Вт, нейтрализация зарядов – двойная (с помощью электронной и ионной пушки), диаметр области анализа – 200 мкм. Атомные концентрации определяли по обзорным спектрам методом факторов относительной элементной чувствительности, а энергии связи спектров C1s и O1s – по спектрам высокого разрешения, снятым при энергии пропускания анализатора 11.75 эВ и плотности сбора данных 0.1 эВ/шаг. Аппроксимацию спектров выполняли нелинейным методом наименьших квадратов с использованием функции Гаусса-Лоренца, калибровку шкалы энергии связи (Е), проводили по Au4f – 84.0 эВ и Cu2p3 – 932.6 эВ. Шкалу энергий связи корректировали по Е пика спектра C1s – СН ароматических углеводородов 284.7 эВ, погрешность определения энергий связи ± 0.1 эВ. Для послойного травления использовали кластерную аргоновую пушку Ar_{2500+} (КАП). Для определения скорости травления ПЭТФ кластерами аргона процесс осуществляли в течение 120 мин при 10 кэВ и токе 28 нА на растре 3×3 мм². Образовавшийся кратер измеряли с помощью профилометра Alpha-Step IQ (KLA-Tencor, США). На основании полученных данных была рассчитана средняя скорость травления ПЭТФ, которая составляла – 9.6 нм/мин. В дальнейшем для определения толщины модифицированного слоя использовали указанный выше режим травления и время – 30 с, 1 мин, 2 мин и 5 мин. Глубину обработки в плазме определяли по восстановлению концентраций элементов и соотношений пиков в спектрах высокого разрешения C1s и O1s до значений, характерных для исходной пленки.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Данные по концентрациям элементов на поверхности для исходной и модифицированных в разряде постоянного тока пленок ПЭТФ приведены в Таблице.

Таблица

Данные метода РФЭС для исходной и модифицированной в разряде постоянного тока на катоде и аноде пленок ПЭТФ

Образец	Атомные концентрации, %				O/C
	C	O	N	Al	
Исходный	72.6	27.4	–	–	0.38
Исходный, КАП 5 мин	72.7	27.3	–	–	0.375
Обработка на аноде	74.2	23.4	0.9	1.5	0.32
Обработка на аноде, КАП 2 мин	73.4	26.6	–	–	0.37
Обработка на катоде	68.4	25.0	2.7	3.9	0.36
Обработка на катоде, КАП 2 мин	73.2	26.7	–	–	0.36

Было установлено, что на исходной поверхности ПЭТФ в спектре C1s можно выделить 3 пика с энергиями 284.7 эВ (1 – C-C, C-N), 286.2 эВ (2 – C-O) и 288.7 эВ (3 – O-C=O) и отношением 65/19/16 %, соответственно. В спектре O1s присутствуют два пика с энергиями 531.7 эВ (1 – C=O) и 533.7 эВ (2 – C-O) и отношением 42/58%. Отношение пиков 1, 2 и 3 спектра C1s после травления составляет 66/18/16%, пиков 1 и 2 спектра O1s – 38/62%.

Для пленки, обработанной на аноде, отношение пиков 1, 2 и 3 спектра C1s после травления составляло 74/19/7%, пиков 1 и 2 спектра O1s – 80/20%. Для пленки, модифицированной на катоде, отношение указанных выше пиков для C1s составляло 75/15/10% и для O1s – 69/31%. В результате послыонного травления было установлено, что основные изменения химической структуры пленок ПЭТФ после обработки в разряде постоянного тока на аноде и катоде сосредоточены в слое толщиной ~5 нм.

Примеси азота и алюминия, появившиеся на поверхности пленки после обработки в плазме [9], расположены в слое толщиной 5 и 10 нм для образцов, модифицированных на аноде и катоде, соответственно. Полная толщина модифицированного слоя не превышает 20 нм. При травлении на данную глубину пленки, модифицированной на аноде, отношение пиков 1, 2 и 3 спектра C1s составляло 65/19/16%, пиков 1 и 2 спектра O1s – 38/62%; а на катоде - 66/18/16% и 38/62%, соответственно.

ВЫВОДЫ

Таким образом, методом РФЭС в сочетании с прецизионным травлением поверхности кластерами ионов аргона специальной аргоновой пушки было установлено, что экспериментально определенная толщина модифицированного слоя пленок ПЭТФ, модифицированной в разряде постоянного тока на аноде и на катоде, составляет ≤ 20 нм.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации

ЛИТЕРАТУРА

1. U. Cvelbar, J. Walsh, M. Černák at al. White paper on the future of plasma science and technology in plastics and textiles // Plasma Proc Polym: Special Issue – The Future of Plasma Science, 2019, V. 16, № 1, 1700228.
2. K-D. Weltmann, J.F. Kolb, M. Holub, D. Uhrlandt, M. Šimek, at all. The future for plasma science and technology // Plasma Proc Polym: Special Issue – The Future of Plasma Science, 2019, V. 16, № 1, 1800118.
3. Non-thermal plasma technology for polymeric materials : applications in composites, nanostructured materials, and biomedical fields / Eds. S. Thomas, M. Mozetič, U. Cvelbar, P. Špatenka, K.M. Praveen, 2019, Amsterdam: Elsevier, 494 p.
4. Энциклопедия низкотемпературной плазмы, Вводный том IV/ Под ред. В.Е. Фортова, 2000, М: Наука, С. 393.

5. M.Yu. Yablokov, I.V. Sokolov, O.S. Malinovskaya, A.B. Gilman, A.A. Kuznetsov, Determination of the thickness of the modified layer of a polytetrafluoroethylene film treated in a glow discharge // High Energy Chemistry, 2013, V. 47, №1, P. 32–33.
6. Y. Nakayama, F. Soeda, A. Ishitani, T. Ikegami, Surface Analysis of Plasma-Treated Poly(ethylene terephthalate) Film // Polym. Eng. Sci., 1997, V. 31, № 17, P. 812–817.
7. C. Corbella, A. Pranda, S. Portal, T. De Los Arcos, et al. Validation of etching model of polypropylene layers exposed to argon plasmas // Plasma Proc. Polym., 2019, V. 16, № 6, 1900019.
8. T.S. Demina, M.G. Drozdova M.Y. Yablokov, A.I. A.N. Gaidar, A.B. Gilman, D.S. Zaytseva-Zotova, E.A. Markvicheva, T.A. Akopova, Zelenetskii, DC Discharge Plasma Modification of Chitosan Films: An Effect of Chitosan Chemical Structure // Plasma Proc. Polym., 2015, V. 12, № 8, P. 710–718.
9. M.S. Piskarev, A.B. Gilman, A.K. Gatin, A.I. Gaidar, T.S. Kurkin, A.A. Kuznetsov, The Effect of Modification by Direct-Current Discharge on the Surface Properties, Chemical Structure, and Morphology of Poly(ethylene terephthalate) Films // High Energy Chemistry, 2019, V. 57, № 1, P. 76–81.

РАЗРАБОТКА МАГНЕТРОННОЙ РАСПЫЛИТЕЛЬНОЙ СИСТЕМЫ

DEVELOPMENT OF A MAGNETRON SPUTTERING SYSTEM

Л.Л.Колесник^{1,2} / l.kolesnik@m-i.ru

Д.А.Сотников¹, Д.О.Мезенцев¹, В.В.Глушко¹, Э.С.Якупов¹,

L.L.Kolesnik, D.A.Sotnikov, D.O.Mezencev, V.V.Glushko, E.S.Yakupov

¹МГТУ им. Н.Э. Баумана, г. Москва

²ООО «Электроракумные технологии», г. Москва,

В ходе проведенного литературного анализа была спроектирована водоохлаждаемая магнетронная распылительная система с дюймовой мишенью, разработаны рабочие чертежи деталей, выполнены расчеты коэффициента распыления и скорости распыления мишени из золота.

In the course of the literature analysis, a water-cooled magnetron sputtering system with an inch target was designed, working drawings of the parts were developed, and the sputtering coefficient and the sputtering speed of the gold target were calculated.

Ключевые слова: магнетронная распылительная система, магнетрон, вакуумная установка, коэффициент распыления, скорость распыления.

Keywords: magnetron sputtering system, magnetron, vacuum installation, spray ratio, spraying speed.

ВВЕДЕНИЕ

Первые магнетронные распылительные системы (МРС) появились в начале 70-х годов и сейчас нашли широкое применение в промышленности, о чём свидетельствует большое количество публикаций, посвящённых данной теме. Методы магнетронного распыления имеют большие перспективы промышленного применения благодаря высокой адгезии покрытий, возможности управления характеристиками плёнок за счёт изменения