

## Исследование параметров рельефа наноструктурированных фторуглеродных покрытий, сформированных из плазмообразующей смеси $C_4F_8 + C_6H_{12}$ на полиэтилентерефталате

В.М. Елинсон, П.А. Щур, О.А. Сильницкая

Москва, «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)», Волоколамское шоссе, 4

E-mail: [shur-pavel@mail.ru](mailto:shur-pavel@mail.ru)

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  $C_4F_8 + C_6H_{12}$ . Исследование среднеквадратического отклонения шероховатости поверхности полученных фторуглеродных покрытий подтвердило наличие области переходных процессов при использовании плазмообразующей смеси  $C_4F_8 + C_6H_{12}$ .

**Study of relief parameters of nanostructured fluorocarbon coatings formed from a plasma-forming mixture  $C_4F_8 + C_6H_{12}$  on polyethyleneterephthalate. V.M. Elinson, P.A. Shchur, O.A. Silnitskaya.** 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  $C_4F_8 + C_6H_{12}$ . Measurement of the relief parameters was carried out using a scanning probe microscope Solver Next (NTMDT) with an AFM head. The presence of the region of transient processes when using the plasma-forming mixture  $C_4F_8 + C_6H_{12}$  was established on the basis of the deposition rates analysis of the fluorocarbon coating with the help of the microscope MII-4. The study of the root-mean-square deviation of the surface roughness of the obtained fluorocarbon coatings confirmed the presence of the region of transient processes using the plasma-forming mixture  $C_4F_8 + C_6H_{12}$ .

Увеличение срока службы изделий из полимерных материалов, которые используются в аэрокосмическом комплексе, электронике, а также медицине, является серьезной задачей. В работах нашего коллектива показана возможность создания наноструктурированных барьерных слоев на основе фторуглеродных пленок в газовой смеси из  $CF_4$  (элемента, производящего травление поверхности) и  $C_6H_{12}$  (элемента, производящего нанесение) на поверхности полимерных материалов, которые уменьшают адгезию микробных клеток, что увеличивает стойкость к биодеструкции. Увеличение стойкости поверхности полимеров к биодеструкции увеличивает сроки службы изделий из полимерных материалов [1-5].

В результате исследований было установлено наличие области переходных процессов (переход от нанесения пленки к травлению с увеличением содержания  $CF_4$  в газовой смеси), которая сопровождалась образованием специфического рельефа (рис. 1). Переход от травления к нанесению происходит при содержании тетрафторметана в плазмообразующей смеси 40-60%. Результаты были получены с помощью электронной микроскопии (в двухлучевом ионно-электронном сканирующем микроскопе Quanta2003D (FEI Company, USA)), которая показала, что особенностью данного рельефа является расстояние между пиками, которое не превышало 1 мкм [6,7].

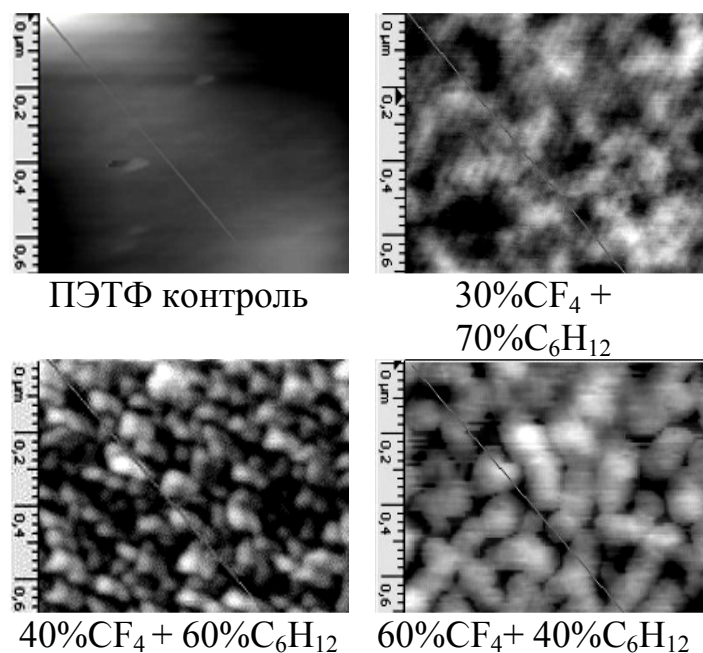


Рис. 1. Рельеф наноструктурированного фторуглеродного покрытия, сформированного на полиэтилентерефталате при различном содержании  $CF_4$  (тетрафторметана) в плазмообразующей смеси.

Для более точной оценки рельефа представляется необходимым оценка параметров рельефа с помощью АСМ. для оценки произошедшей модификации поверхности целесообразно применять Анализ изменения среднеквадратического отклонения шероховатости, поскольку он в значительной степени отражает изменения рельефа поверхности. При этом увеличение  $R_q$  свидетельствует об увеличении реальной площади поверхности по отношению к геометрической, т.е. о повышении адгезии, росте коэффициента трения, облегчению механического сцепления и увеличении площади контактной поверхности [8,9]. Исследование рельефа поверхности методами АСМ позволяет расширить представление о расположении пиков, об их количестве.

Известно, что наличие фтора в приповерхностном слое материала ведет к уменьшению поверхностной энергии, что в свою очередь уменьшает адгезию микроорганизмов к поверхности [6,10]. Поэтому, 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 нанесения, так как  $C_4F_8$  широко используется в технологии создания элементов микроэлектроники [11,12].

Таким образом, целью данной работы является исследование методами АСМ рельефа наноструктурированных фторуглеродных поверхностей, сформированных на полиэтилентерефталате из плазмообразующих смесей  $CF_4+C_6H_{12}$  и  $C_4F_8+C_6H_{12}$ .

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 [9]. 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 [13].

Измерение параметров поверхности проводилось с помощью сканирующего зондового микроскопа NT MDT Solver Nextc АСМ головкой (г. Зеленоград) в полуконтактном режиме для получения наиболее четкой картины поверхности «мягкого» полимера. Сканы размером  $10 \times 10$

мкм и 5x5 мкм были обработаны в программе Nova PX. 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.

Параметры сканирования, наиболее подходящие для ПЭТФ представлены в таблице 1.

Таблица 1. Параметры сканирования ПЭТФ.

Параметр сканирования	Значение	Примечание
SetPoint	3-5	Сила нажатия кантилевера на образец
Rate	0.5 Hz	Скорость сканирования
Amp	80-100	Амплитуда колебаний кантилевера
Pointsperline	512	Кол-во точек на одну линию сканирования
Subtraction	2 Order	Сглаживание скана - вычитание кривых второго порядка (параметр связан с небольшим изгибом балки зонда при движении вдоль образца)

Толщины фторуглеродных покрытий были измерены по свидетелю (кремний) с помощью микроскопа МИИ-4. Значения толщин фторуглеродных покрытий были пересчитаны в скорости роста (рис. 2).

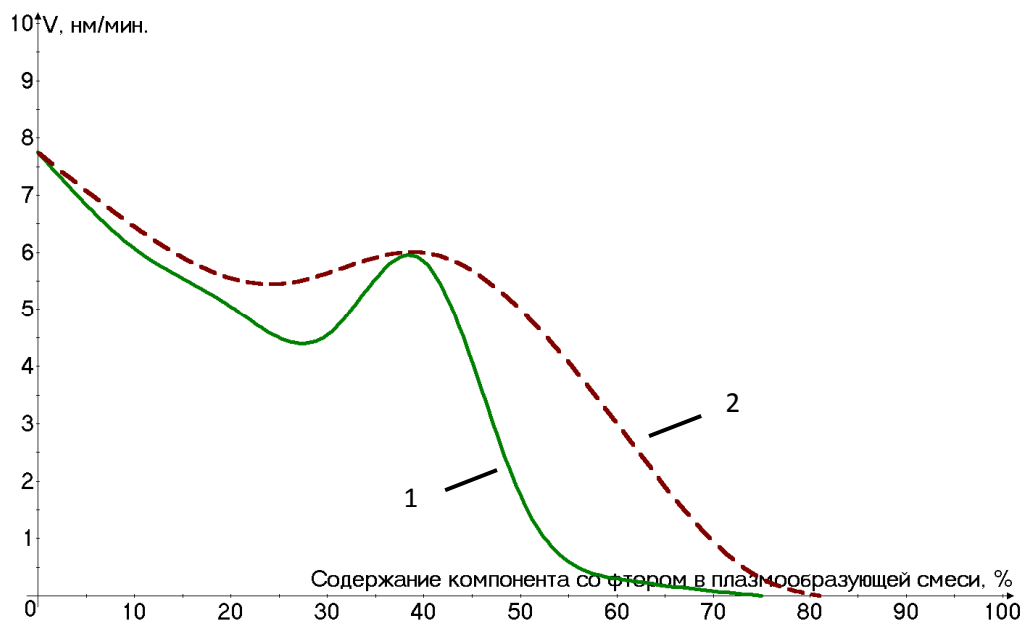


Рис. 2. Зависимость скорости роста фторуглеродных покрытий на поверхности полиэтилентерефталата:

- 1- от содержания  $CF_4$  в плазмообразующей смеси  $CF_4 + C_6H_{12}$ ;  
2- от содержания  $C_4F_8$  в плазмообразующей смеси  $C_4F_8 + C_6H_{12}$ .

Для выявления наличия области переходных процессов были измерены скорости нанесения покрытий при различном содержании фторсодержащего компонента в плазмообразующей смеси и при разных плазмообразующих смесях.

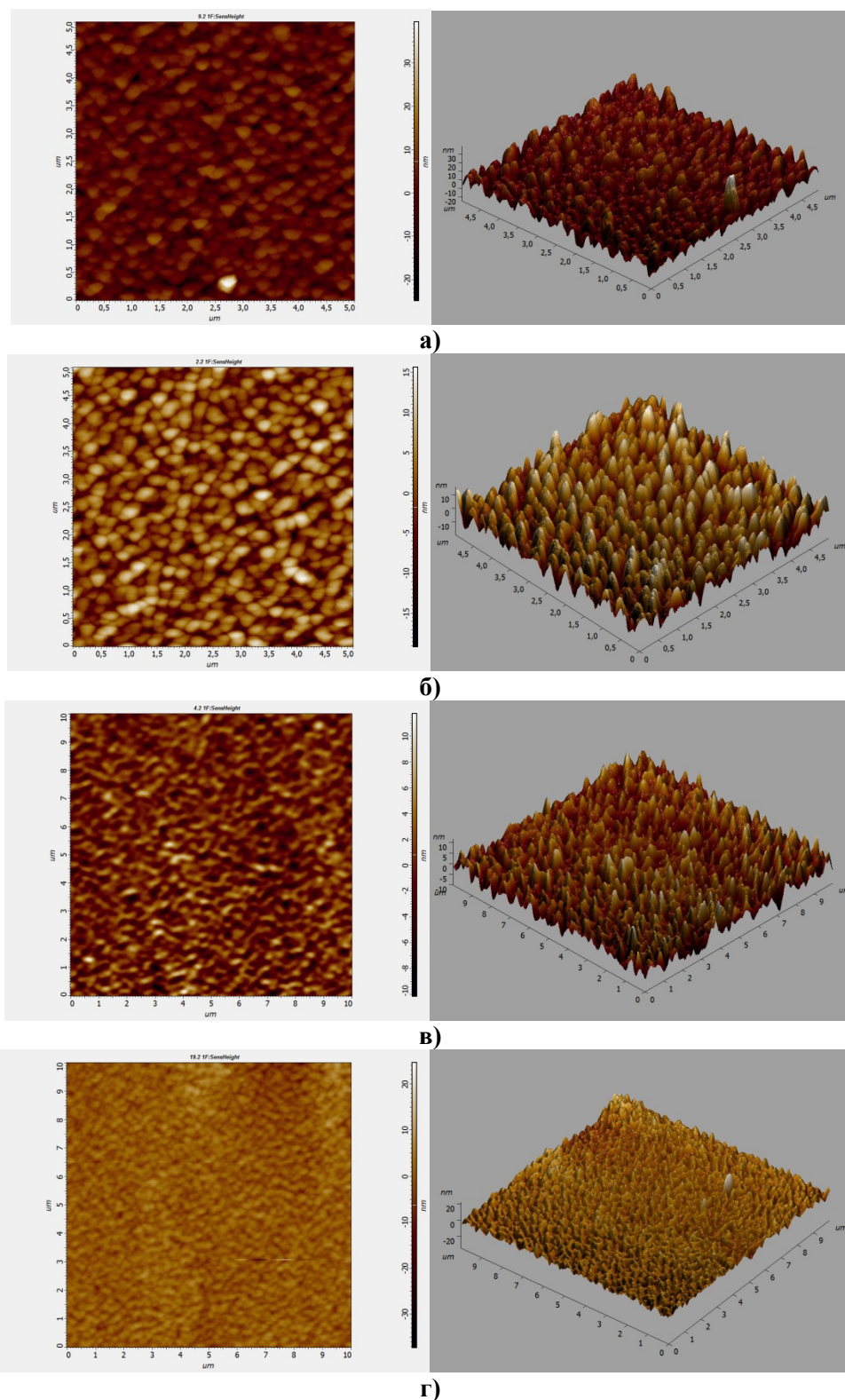


Рис. 3. Сканы поверхности ПЭТФ, модифицированного фторуглеродной плёнкой из плазмообразующей смеси  $C_4F_8 + C_6H_{12}$  при различном содержании  $C_4F_8$ : а) 10%, б) 25%, в) 40%, г) 60%.

На рис. 2 представлены зависимости скорости роста фторуглеродных покрытий на поверхности полиэтилентерефталата при использовании плазмообразующих смесей  $CF_4 + C_6H_{12}$  и  $C_4F_8 + C_6H_{12}$ . В связи с большим содержанием углерода в плазмообразующей смеси  $C_4F_8 + C_6H_{12}$  по сравнению с  $CF_4 + C_6H_{12}$ , толщины фторуглеродных покрытий и скорость нанесения таких покрытий немного выше. Однако, пик при содержании 40%  $C_4F_8$  в плазмообразующей

смеси  $C_4F_8 + C_6H_{12}$ , 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%.

Двумерные сканы и трехмерные реконструкции фторуглеродных поверхностей, сформированных в области переходных процессов при использовании плазмообразующей смеси  $C_4F_8 + C_6H_{12}$  представлены на рис. 3. На сканах покрытий, сформированных при 40% и 60%  $C_4F_8$ , виден специфический рельеф, не свойственный для поверхностей, сформированных при другом содержании октрофторциклобутана.

На рис. 4 представлен график зависимости среднеквадратического отклонения шероховатости  $R_q$  на поверхности полиэтилентерефталата от содержания фторсодержащего компонента плазмообразующей смеси. Обработка поверхности ПЭТФ потоком ионов  $CF_4$  в течение 30 мин приводит к резкому изменению рельефа и его сглаживанию. В случае с использованием плазмообразующей смеси  $CF_4 + C_6H_{12}$  дальнейшее модифицирование наноструктурированной поверхности нанесением фторуглеродной пленки, содержащей большое количество углерода (10% и 30%  $CF_4$  в газовой смеси), приводит к сглаживанию рельефа. Затем рельеф радикально изменяется для образцов, сформированных при 40 и 60%  $CF_4$  в газовой смеси. Появляется поверхность с равномерно распределенными наноразмерными выступами, расстояние между которыми составляет не более 1 мкм. Далее происходит сглаживание рельефа за счет процесса травления, что проявляется в изменении после 60%.

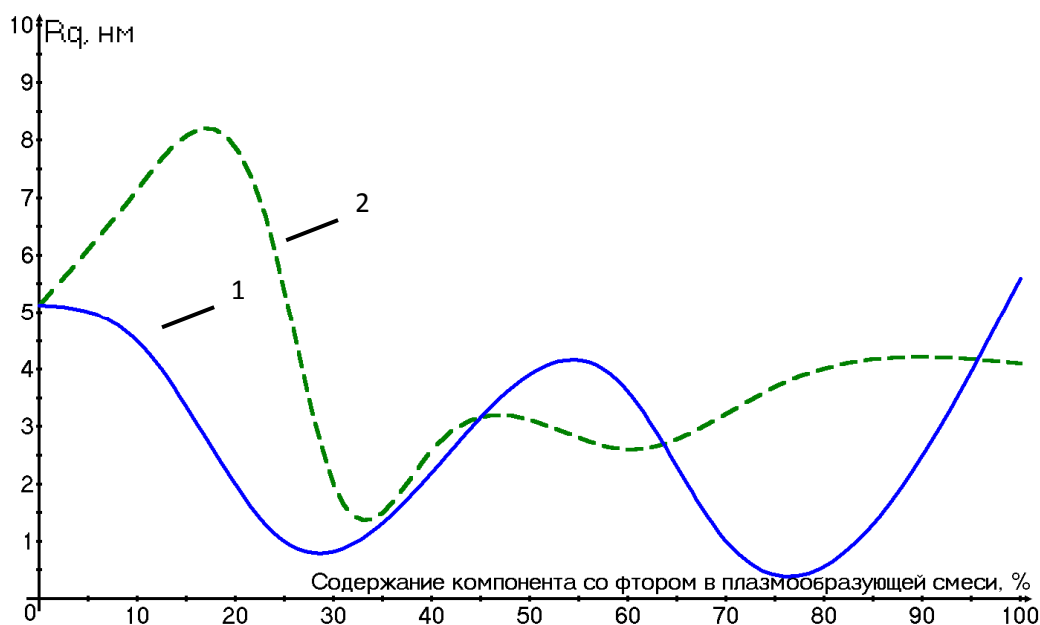


Рис. 4. Зависимость среднеквадратического отклонения шероховатости  $R_q$  на поверхности полиэтилентерефталата:

- 1- от содержания  $CF_4$  в плазмообразующей смеси  $CF_4 + C_6H_{12}$ ;
- 2- от содержания  $C_4F_8$  в плазмообразующей смеси  $C_4F_8 + C_6H_{12}$ .

Исследование среднеквадратического отклонения шероховатости поверхности полученных фторуглеродных покрытий подтвердило наличие области переходных процессов при использовании плазмообразующей смеси  $C_4F_8 + C_6H_{12}$ . Повидимому, при использовании плазмообразующей смеси  $C_4F_8 + C_6H_{12}$  прослеживаются две области переходных процессов: 1 - с содержанием  $C_4F_8$  в диапазоне 10÷30% в плазмообразующей смеси; 2 - с содержанием  $C_4F_8$  в диапазоне 40÷50% в плазмообразующей смеси. Данное явление требует дальнейшего изучения.



### Заключение

1. Было установлено принципиально наличие области переходных процессов при использовании плазмообразующей смеси  $C_4F_8 + C_6H_{12}$  (переход от нанесения пленки к травлению с увеличением содержания  $C_4F_8$  в газовой смеси), которая сопровождалась образованием специфического рельефа.

2. Толщины фторуглеродных покрытий, сформированных из плазмообразующей смеси  $C_4F_8 + C_6H_{12}$ , больше толщин покрытий, сформированных из  $CF_4 + C_6H_{12}$  при различном содержании фторсодержащего компонента, что связано с большим содержанием углерода в плазмообразующей смеси.

3. Исследование среднеквадратического отклонения шероховатости поверхности полученных фторуглеродных покрытий подтвердило наличие области переходных процессов при использовании плазмообразующей смеси  $C_4F_8 + C_6H_{12}$ .

### Литература

1. Shah A.A., Hasan F., Hammed A., Ahmed S. Biological degradation of plastics: A comprehensive review. *Biotechnol. Adv.*, 2008, 26(3), pp. 246-265
2. Pemraj R, Doble M. Biodegradation of polymers. *J. Biotechnol.*, 2005, 4, pp. 186-193.
3. Donlan R.M. Biofilms: Microbial life on surface. *Emerg. Infect. Dis.*, 2002, 8, pp. 1-20.
4. L.V. Didenko, G.A. Avtandilov, T.A. Smirnova, N.V. Shevlyagina, V.N. Tsarev, I. Yu. Lebedenko, V.M. Elinson, I.G. Tiganova, Yu.M. Romanova. Study of the processes for colonization and persistence of microorganisms on artificial materials of medical appointment. *Russian J. of Microbiology, epidemiology and immunobiology*, 2015, 5, pp. 64-69
5. Zaichenko O. Yu., Ilin V.K., Vologin A.I., Novikova N.D., Lebedenko I. Yu., Deshevaya E.A. Testing of acrylic plastics for resistance to artificial biodestruction in imitation model with the use of microbial association. *Russian Stomatologicheskii Journal*, 2002, 3, pp. 19-24.
6. 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.
7. Elinson V.M., Didenko L.V., Shevlyagina N.V., Avtandilov G.A., Lyamin A.N., O.A. Silnitskaya. The chapter "Nanostructured fluorine-containing surfaces: physicochemical properties and resistance to biodestruction" in the book "Polymer science: research advances, practical applications and educational aspects", Formatex Research Center, Madrid, Spain, 2016, pp. 342-347 (A. Mendez-Vilas, A. Solano Eds). ISBN-13: 978-84-942134-8-9
8. «Полимеры. УФ покрытие (I часть): адгезия» // Аналитический портал химической промышленности. [http://www.newchemistry.ru/letter.php?n\\_id=1628](http://www.newchemistry.ru/letter.php?n_id=1628).
9. Елинсон В.М., Щур П.А., Лямин А.Н. // «Параметры рельефа наноструктурированных поверхностей на основе полиэтилентерефталата», Сборник научных трудов «ХХII научно-техническая конференция с участием зарубежных специалистов «Вакуумная наука и техника», 2015, с. 187-191
10. Презентация PROTECTGUARD FT / <http://germostroy.ru/looktext/protectguard-ft-test>.
11. 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
12. Amirov I.I., Shumilov A.S., Kupriayanov 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.
13. Энциклопедия полимеров Том 2 Издательство: Советская энциклопедия, Москва, 1974.