

**АНТИМИКРОБНЫЕ АНТИАДГЕЗИОННЫЕ ФТОРУГЛЕРОДНЫЕ ПОКРЫТИЯ, СФОРМИРОВАННЫЕ В УСЛОВИЯХ ПЕРЕХОДНЫХ ПРОЦЕССОВ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ**

**ANTIMICROBIAL ANTIADHESION FLUOROCARBON COATINGS FORMED IN TRANSITION PROCESSES USING TWO-COMPONENT GAS MIXTURES**

**В.М.Елинсон**<sup>1</sup> / vm\_e@mail.ru

**П.А.Щур**<sup>1</sup> / shur-pavel@mail.ru

**Е.А.Дешева**<sup>2</sup> / deshevaya@imbp.ru

**V.M. Elinson, P.A. Shchur, E.A. Deshevaya**

<sup>1</sup>Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет), г. Москва.

<sup>2</sup>Институт медико-биологических проблем РАН, г. Москва

*Рассматриваются результаты исследования грибостойкости и оптические характеристики наноструктурированных фторуглеродных пленок, обладающих антимикробными антиадгезионными свойствами при формировании их в условиях переходных процессов при использовании двухкомпонентных фторуглеродных газовых смесей ( $CF_4 + C_6H_{12}$  и  $C_4F_8 + C_6H_{12}$ ).*

*The results of studies of the fungus resistance and optical characteristics of nanostructured fluorocarbon films with antimicrobial release properties under transient conditions using two-component fluorocarbon gas mixtures ( $CF_4 + C_6H_{12}$  and  $C_4F_8 + C_6H_{12}$ ) are considered.*

Ключевые слова: ионно-плазменные технологии, антимикробные покрытия, фторуглеродные покрытия, полимерные материалы, солнечные батареи, оптические свойства.

Key words: ion-plasma technologies, antimicrobial coatings, fluorocarbon coatings, polymeric materials, solar panels, optical properties.

**ВВЕДЕНИЕ**

Возможности создания полимерных материалов с широким диапазоном физико-химических свойств привели к успешному использованию их в микроэлектронике, радиотехнике, аэрокосмическом комплексе и др. в качестве конструкционных материалов, компонентов политроники, дискретных компонентов. Одной из основных эксплуатационных характеристик, ограничивающих применение изделий из полимерных материалов, является низкая стойкость к биодеструкции [1,2].

Наиболее остро данная проблема стоит при использовании прозрачных материалов при создании солнечных батарей, которые с течением времени при взаимодействии с окружающей средой ухудшают свои оптические и функциональные характеристики [3]. Такие материалы должны обладать высоким пропусканием в видимом диапазоне длин волн, гидрофобными свойствами, а также способностью к самоочищению [4, 5]

Известно [6], что ключевой стадией формирования биопленок, с которыми связан процесс биодеструкции, является адгезия одиночных микробных клеток микроорганизмов на поверхности полимеров. Далее образуются микроколонии, затем появляется экзоматрикс и постепенно образуется зрелая биопленка с номадами. Для удаления сформированной биопленки в настоящее время одним из методов является использование биоцидных веществ и материалов.

Для того чтобы исключить протекание указанных процессов в работах [7-9] были предложены барьерные слои на основе наноструктурированных фторуглеродных пленок, обладающих антимикробными антиадгезионными свойствами.

Антиадгезионные свойства наноструктурированных фторуглеродных пленок определяются двумя факторами: воздействием фтора и образованием специфического рельефа поверхности, при котором расстояние между пиками неоднородности меньше диаметра клеток микроорганизмов. Такой нанорельеф образуется на поверхности полимеров в условиях переходных процессов (переход от нанесения пленок к их травлению) при использовании двухкомпонентных газовых смесей, содержащих компонент для нанесения пленок ( $C_6H_{12}$ ) и компонент для травления пленок ( $CF_4$  или  $C_4F_8$ ). Также данные покрытия могут быть использованы для создания гидрофобных и супергидрофобных поверхностей на полимерных материалах [10]

Использование  $C_4F_8$  обусловлено его технологической безопасностью, нетоксичностью, так как он обладает циклической молекулярной структурой.  $C_4F_8$  широко используется для травления Si и  $SiO_2$  [11-13], а также в технологии создания элементов микроэлектроники [1,15], в частности в Bosh-процессах [14,15].

Целью данной работы является исследование грибостойкости и оптических характеристик наноструктурированных фторуглеродных покрытий, сформированных ионно-плазменным методом на поверхности различных полимерных материалов при использовании фторуглеродных газовых смесей ( $CF_4 + C_6H_{12}$  и  $C_4F_8 + C_6H_{12}$ )

## **МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ**

Формирование барьерных слоев проводилось на вакуумной установке УВН71-ПЗ, оснащенной двумя источниками ионов ИИ-4-0.15. На первом этапе с помощью одного источника ионов производилась обработка поверхности полимера с помощью ионов тетрафторметана ( $CF_4$ ) в течение 30 минут для очистки поверхности, улучшения адгезии фторуглеродной пленки, а также создания предварительного нанорельефа. На втором этапе с помощью второго источника ионов наносилась фторуглеродная плёнка с использованием двухкомпонентных газовых смесей  $CF_4 + C_6H_{12}$  и  $C_4F_8 + C_6H_{12}$  с различным соотношением компонентов.

В качестве модельных полимеров были выбраны полиэтилентерефталат (ПЭТФ), политетрафторэтилен (ПТФЭ), как одни из наиболее используемых полимеров в авиации, космонавтике, электронике и медицине [1,2,9]. ПЭТФ является одним из широко используемых материалов для оптических структур. Также материал в настоящее время нашел широкое распространение в качестве основы для производства конденсаторов нового поколения, корпусов изделий, упаковочных материалов, лабораторной посуды.

Исследования грибостойкости ПЭТФ и ПТФЭ, а также ПЭТФ и ПТФЭ, модифицированных наноструктурированными фторуглеродными покрытиями, были проведены по ГОСТ 9.049 – 91.

## **РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ**

Результаты исследования грибостойкости сформированных фторуглеродных покрытий на модельных полимерных материалах представлены в таблице 1. На любых представленных полимерных материалах формирование фторуглеродных покрытий из двухкомпонентной газовой смеси  $CF_4 + C_6H_{12}$  приводит к увеличению антифунгальной активности, что проявляется в снижении для ПЭТФ баллов грибостойкости с 2 (исходный) до 0 баллов. Похожая зависимость наблюдается для ПТФЭ, при которой происходит увеличение грибостойкости с 2-3 баллов до 0.

Таблица 1.

Грибостойкость модельных полимерных материалов с нанесенным фторуглеродным покрытием из двухкомпонентной газовой смеси  $CF_4 + C_6H_{12}$

| Обработка                   |            | Грибостойкость  |      |   |
|-----------------------------|------------|-----------------|------|---|
|                             |            | ПЭТФ            | ПТФЭ |   |
| Исходный                    |            | 2               | 2-3  |   |
| Обработка $CF_4$ , 30 минут |            | 1               | 1    |   |
|                             | $CF_4$ (%) | $C_6H_{12}$ (%) |      |   |
| Обработка $CF_4$ , 30 мин.  | 0          | 100             | 1    | 2 |
|                             | 10         | 90              | 0    | 1 |
|                             | 25         | 75              | 0-1  | 0 |
|                             | 40         | 60              | 0    | 0 |
|                             | 60         | 40              | 1    | 0 |
|                             | 70         | 30              | 1    | 0 |
|                             | 100        | 0               | 1    | 1 |

Отличительной особенностью использования двухкомпонентной газовой смеси  $CF_4 + C_6H_{12}$  является наличие области переходных процессов, которая проявляется при 30-60%  $CF_4$  в газовой смеси. Данная область сочетает в себе ряд специфических характеристик [7-9], которые в совокупности приводят к появлению у поверхности антиадгезионных по отношению к микроорганизмам свойств, что в свою очередь приводит к увеличению грибостойкости. Данное явление представлено в таблице 1, на которой видно, что на образцах ПЭТФ, ПТФЭ при формировании на их поверхности фторуглеродного покрытия, сформированного в области переходных процессов, отсутствует адгезия микробных клеток (0 баллов).

Предварительная обработка полимерных материалов также играет значительную роль. Данная обработка ионами  $CF_4$ , по-видимому, может изменить рельеф поверхности и сдвинуть область эффективных параметров (антифунгальной активности) у сформированных покрытий поверх наноструктурированной поверхности.

При использовании двухкомпонентной фторуглеродной газовой смеси  $C_4F_8 + C_6H_{12}$  (таблица 2) также проявляется улучшение антифунгальных свойств на ПЭТФ при нанесении покрытий с различным содержанием  $C_4F_8$  в смеси. При этом полное отсутствие роста грибов наблюдается при наибольшем содержании фтора в газовой смеси, при котором возможно нанесение покрытия, а именно при 60%  $C_4F_8$  в газовой смеси. При большем содержании октафторциклобутана в газовой смеси происходят процессы травления [16].

Таблица 2.

Грибостойкость ПЭТФ с нанесенным фторуглеродным покрытием из двухкомпонентной газовой смеси  $C_4F_8 + C_6H_{12}$

| Образец                     | Грибостойкость                     |     |
|-----------------------------|------------------------------------|-----|
| Исходный ПЭТФ               | -                                  | 2-3 |
| Обработка $CF_4$ , 30 минут | -                                  | 2   |
| Обработка $CF_4$ , 30 мин.  | $C_4F_8$ (0%) + $C_6H_{12}$ (100%) | 1   |
|                             | $C_4F_8$ (10%) + $C_6H_{12}$ (90%) | 1   |
|                             | $C_4F_8$ (25%) + $C_6H_{12}$ (75%) | 1   |
|                             | $C_4F_8$ (40%) + $C_6H_{12}$ (60%) | 1   |
|                             | $C_4F_8$ (60%) + $C_6H_{12}$ (40%) | 0   |

При использовании  $CF_4 + C_6H_{12}$  или  $C_4F_8 + C_6H_{12}$  можно достичь антифунгальных свойств (0 баллов), однако содержание фторсодержащего компонента в газовых смесях при этом различно.

В таблице 3 и 4 приведены интегральные значения пропускания в видимом диапазоне длин волн (380-780 нм) фторуглеродных покрытий на ПЭТФ для газовых смесей  $CF_4 + C_6H_{12}$  или  $C_4F_8 + C_6H_{12}$  соответственно.

Таблица 3

Интегральные коэффициент пропускания для ПЭТФ, модифицированного фторуглеродной плёнкой из смеси  $CF_4 + C_6H_{12}$

| Образец                          | Т, % |
|----------------------------------|------|
| Исходный ПЭТФ                    | 89,7 |
| Обработка $CF_4$ , 30 мин.       | 85,5 |
| $CF_4$ (0%) + $C_6H_{12}$ (100%) | 40,4 |
| $CF_4$ (10%) + $C_6H_{12}$ (90%) | 42   |
| $CF_4$ (25%) + $C_6H_{12}$ (75%) | 41,1 |
| $CF_4$ (40%) + $C_6H_{12}$ (60%) | 44,8 |
| $CF_4$ (60%) + $C_6H_{12}$ (40%) | 76   |
| $CF_4$ (75%) + $C_6H_{12}$ (25%) | 80   |
| $CF_4$ (90%) + $C_6H_{12}$ (10%) | 81,1 |

Значение показателя пропускания при формировании покрытия с малым содержанием тетрафторметана уменьшается практически в 2 раза по сравнению с показателем чистого ПЭТФ. При увеличении содержания  $CF_4$  до 60% в газовой смеси значение пропускания соответствует 76%, при дальнейшем увеличении содержания – значения пропускания модифицированного ПЭТФ практически приближаются к исходным значениям без покрытия.

Таблица 4

Интегральные оптические коэффициенты для ПЭТФ, модифицированного фторуглеродной плёнкой из смеси  $C_4F_8 + C_6H_{12}$

| Образец                            | Т, % |
|------------------------------------|------|
| Исходный ПЭТФ                      | 89,7 |
| Обработка $CF_4$ , 30 мин.         | 85,5 |
| $C_4F_8$ (0%) + $C_6H_{12}$ (100%) | 40,4 |
| $C_4F_8$ (10%) + $C_6H_{12}$ (90%) | 40,6 |
| $C_4F_8$ (25%) + $C_6H_{12}$ (75%) | 35,8 |
| $C_4F_8$ (40%) + $C_6H_{12}$ (60%) | 37,8 |
| $C_4F_8$ (60%) + $C_6H_{12}$ (40%) | 75,2 |
| $C_4F_8$ (75%) + $C_6H_{12}$ (25%) | 79   |
| $C_4F_8$ (90%) + $C_6H_{12}$ (10%) | 80,1 |

Характер зависимости коэффициента пропускания для ПЭТФ с покрытием, сформированных с помощью газовой смеси  $C_4F_8 + C_6H_{12}$  имеет схожую зависимость. При 60% содержании  $C_4F_8$  в газовой смеси пропускание достигает приемлемых для использования в составе солнечных батарей – 75,2 %.

При формировании фторуглеродных покрытий с содержанием  $C_4F_8$  и  $CF_4$  менее 40% интегральные коэффициенты пропускания в видимом диапазоне длин волн имеют значения менее 45%, что связано с ростом поглощения данных покрытий из-за большего весового содержания углерода в плазмообразующей смеси.

Дальнейшие исследования наноструктурированных фторуглеродных покрытий будут связаны с исследованиями механической стойкости к атмосферным явлениям и проверке способности покрытия к самоочищению от песка и пыли с целью успешного и эффективного использования в качестве защитных слоев солнечных батарей.

## **ВЫВОДЫ**

Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы:

1. Показана возможность формирования наноструктурированных фторуглеродных покрытий с антиадгезионными свойствами по отношению к микроорганизмам с использованием двухкомпонентных газовых смесей  $CF_4 + C_6H_{12}$  и  $C_4F_8 + C_6H_{12}$ .

2. Покрытия, сформированные при содержании  $C_4F_8$  и  $CF_4$  от 60%, имеют значения интегральных коэффициентов пропускания более 75%, что позволяет использование данных покрытий в элементах политроники, а также в качестве защитных слоев солнечных батарей.

3. Данные экспериментальные методы могут быть реализованы для проектирования самоочищающихся поверхностей на различных полимерных материалах.

## ЛИТЕРАТУРА

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

2. Shah A.A., Hasan F., Hammed A., Ahmed S. Biological degradation of plastics: A comprehensive review. *Biotechnol. Adv.*, 2008, 26(3), 246-265

3. Lysander T. Ashlock, Harold Mukamal, William H. White // Transparent, abrasion resistant coating compositions. United States patent US4571365A, 1982.

4. Priyadarshini B. G., Sharma A. K. Design of multi-layer anti-reflection coating for terrestrial solar panel glass // *Bulletin of Materials Science*. – 2016. – Т. 39. – №. 3. – С. 683-689.

5. Heckenthaler T. et al. Self-Cleaning Mechanism: Why Nanotexture and Hydrophobicity Matter // *Langmuir*. – 2019. – Т. 35. – №. 48. – С. 15526-15534.

6. 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, с.64-69

7. 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, Microbiology and Immunology, pp 71-74

8. V. M. Elinson, P. A. Shchur, D. V. Kirillov, A. N. Lyamin, O. A. Silnitskaya, 2018, *Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, Vol. 12, No. 2, 357–360, DOI: 10.1134/S1027451018020246

9. V M Elinson, P A Shchur and O A Silnitskaya. «Multifunctional polymer materials with antifungal activity, modified by fluorocarbon films by methods of ion-plasma technology», IOP Publishing Ltd *Journal of Physics: Conference Series*, Volume 1121, conference 1, pp 1-3

10. Лямин А.Н., Елинсон В.М., Щур П.А., Хазиев Б.С. // «Вакуумное ионно-плазменное формирование супергидрофобных антимикробных полимерных материалов», Сборник научных трудов 13-ой международной конференции «Высокие медицинские технологии XXI века», Испания, Бенидорм, 2014, с.17

11. Doh, H., Kim, J., Lee, S., & Whang, K. (1996). *Mechanism of selective SiO<sub>2</sub>/Si etching with fluorocarbon gases (CF<sub>4</sub>, C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>) and hydrogen mixture in electron cyclotron resonance plasma etching system. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 14(5), 2827–2834. doi:10.1116/1.580231

12. Bates, R. L., Stephan Thamban, P. L., Goeckner, M. J., & Overzet, L. J. (2014). *Silicon etch using SF<sub>6</sub>/C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/Ar gas mixtures. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 32(4), 041302. doi:10.1116/1.4880800

13. Metzler, D., Li, C., Engelmann, S., Bruce, R. L., Joseph, E. A., & Oehrlein, G. S. (2016). Characterizing fluorocarbon assisted atomic layer etching of Si using cyclic Ar/C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> and Ar/CHF<sub>3</sub> plasma. *The Journal of Chemical Physics*, 146(5), 052801. doi:10.1063/1.4961458

14. 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

15. 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

16. В.М. Елинсон, П.А. Щур, О.А. Сильницкая «Исследование параметров рельефа наноструктурированных фторуглеродных покрытий, сформированных из плазмообразующей смеси  $C_4F_8 + C_6H_{12}$  на полиэтилентерефталате» // Сборник научных трудов XIII Международной научно-технической конференции «Вакуумная техника, материалы и технология», Москва, 2018, с. 175-180

## **ПЛАЗМОДИНАМИЧЕСКИЕ УСТАНОВКИ ФОРВАКУУМНОГО ДАВЛЕНИЯ ДЛЯ ОТРАБОТКИ ПУЧКОВО-ПЛАЗМЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ PLASMA-DYNAMIC SETUPS OF FOREVACUUM PRESSURES FOR DEVELOPMENT OF BEAM-PLASMA TECHNOLOGIES**

**Т.М.Васильева**, (ORCID: 0000-0001-6103-6195) / tmvasilieva@gmail.com

**Йе Хлаинг Хтун**, / yehlainghtun@phystech.edu

**АунгЧжо У** / aungkyaw@phystech.edu

**И.С.Злобин** / zlobin.is@phystech.edu

**В.В.Гараева** / garaewa.nika@yandex.ru

**Т.М. Vasilieva** (ORCID: 0000-0001-6103-6195)

**Ye Hlaing Htun, Aung Kyaw Oo, I.S.Zlobin, V.V. Garaeva**

Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), г. Долгопрудный, Московская обл.

*Описаны экспериментальные установки, формирующие потоки сильнонеравновесной химически активной плазмы чистых газов, парогазовых смесей и аэрозолей инжекцией дорелятивистских электронных пучков в указанные плазмообразующие среды. Продемонстрированы возможности применения таких установок для обработки пучково-плазменных производственных и аэрокосмических технологий. В зависимости от решаемых научных и инженерных задач полное давление в плазменном потоке варьировалось в диапазоне 0,1-100 Торр, а его скорость – в диапазоне чисел Маха от нуля до 2,5.*

*Experimental setups forming streams of strongly non-equilibrium chemically active plasmas of pure gases, gas-vapor mixtures and aerosols by injection of sub-relativistic electron beams into above plasma generating media are described. Possible applications of these setups for development of industrial and aerospace beam-plasma technologies are presented. Depending on the scientific or engineering problems to be settled the total pressure of the plasma stream is within the range 0,1-100 Torr and stream velocity could vary from Mach number equal to zero up to 2,5.*

Ключевые слова: *электронно-пучковая плазма, потоки низкотемпературной плазмы, плазменные технологии.*

Key words: *electron-beam plasma, flows of low-temperature plasma, plasma technologies.*

### **ВВЕДЕНИЕ**

В МФТИ разработаны и успешно эксплуатируются плазменные установки, в которых плазма генерируется инжекцией концентрированных электронных пучков (ЭП) в