

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

В.М. Елинсон, П.А. Шур, А.Н. Лямин  
Москва, МАИ (НИУ0, Волоколамское шоссе, 4  
E-mail: 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  $C_4F_8 + C_6H_{12}$ . 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 методов 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 биодеструкции 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 Bosh 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  $C_4F_8 + C_6H_{12}$  на ПЭТФ.

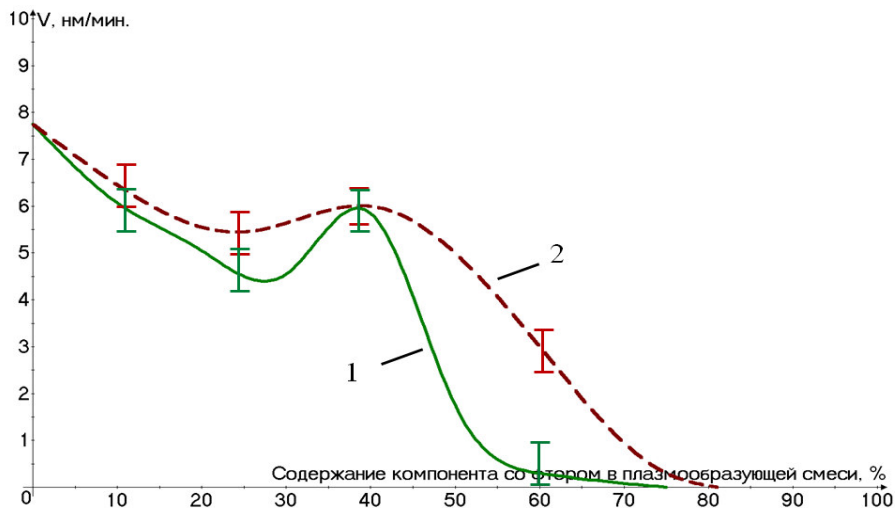


Рис. 1 Зависимость скорости роста фторуглеродных покрытий на поверхности полиэтилентерефталата:

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

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  $10 \times 10$  мкм и  $5 \times 5$  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.

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

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  $C_4F_8 + C_6H_{12}$ .

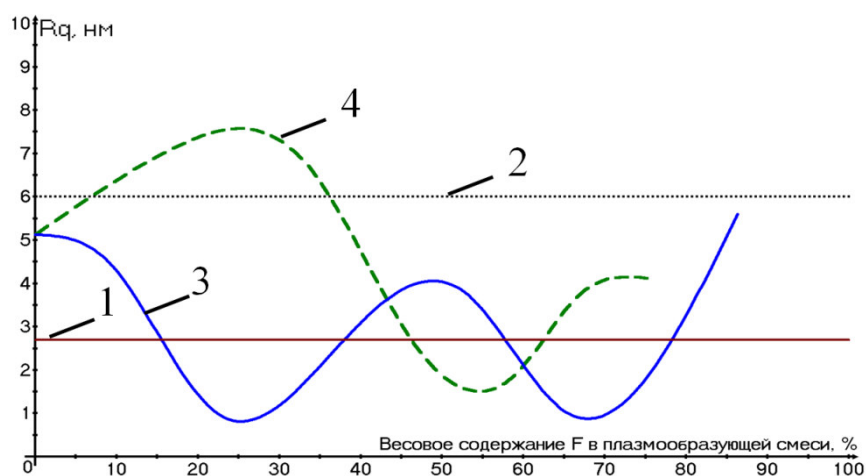


Рис.2. Зависимость среднеквадратичного отклонения шероховатости поверхности ( $R_q$ ) для ПЭТФ от весовой доли фтора (F) в плазмообразующих смесях  $CF_4 + C_6H_{12}$  и  $C_4F_8 + C_6H_{12}$ :  
1 – исходный ПЭТФ; 2 – обработка  $CF_4$ , 30 мин.; 3 – в плазмообразующей смеси  $CF_4 + C_6H_{12}$ ;  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

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.

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).

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 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 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 грибостойкость 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, грибостойкость 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 Advans., 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., 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.
  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

## Исследование параметров топологии поверхности полиэтилентерефталата (ПЭТФ), модифицированной в плазмообразующей смеси $C_6H_{12} - CF_4$

В.М. Елинсон, В.И. Кузькин

Москва, Московский Авиационный Институт (Национальный Исследовательский Университет), Волоколамское ш., 4, г. Москва, 125993, kuzkinn@rambler.ru

Методами АСМ проведено исследование топологии поверхности полиэтилентерефталата, модифицированной в плазмообразующей смеси  $C_6H_{12} - CF_4$ . Представлены зависимости основных параметров шероховатости от соотношения газовых компонентов. Описано влияние состава плазмообразующей смеси при формировании фторуглеродного покрытия на величину этих параметров.

*Parameters of the of polyethylene terephthalate (PET) surface topology modified in the plasma-forming mixture  $C_6H_{12} - CF_4$ . V.M.Elinson, V.I.Kuzkin. The study of polyethylene terephthalate surface topology (PET) modified in the plasma-forming mixture  $C_6H_{12} - CF_4$  was carried out by AFM methods. The dependences of the main parameters of the roughness on the ratio of gas components are presented. The influence of the composition of plasma-forming mixture by the formation of fluorocarbon coating on the value of these parameters is described.*

Модифицирование поверхности полимерных материалов с приданием им определенных свойств является актуальной задачей, поскольку поверхность влияет на функциональные характеристики изделий с использованием полимеров и время их работоспособности.

Объемные свойства материала в значительной степени зависят от поверхностных характеристик, а с определенных размеров (10-100 нм), поверхностные свойства начинают доминировать над объемными, определяя свойства системы в целом [1].

Спецификой обработки поверхности диэлектрика ионным пучком является то, что при ионно-лучевой обработке происходит значительное повышение температуры подложки, при этом скорость роста температуры увеличивается с возрастанием ускоряющего напряжения