

УДК 541.64+621.384.5

ТОЛЩИНА МОДИФИЦИРОВАННОГО СЛОЯ ПОЛИМЕРОВ, ОБРАЗУЮЩЕГОСЯ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЫ

© 2023 г. А. Б. Гильман^а, *, М. С. Пискарев^а, А. А. Кузнецов^а

^а Институт Синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова
Российской академии наук, ул. Профсоюзная, 70, Москва, 117393 Россия

*E-mail: plasma@ispm.ru, gilmanab@gmail.com

Поступила в редакцию 28.04.2023 г.

После доработки 16.05.2023 г.

Принята к публикации 19.05.2023 г.

Рассмотрены представленные в литературе экспериментальные данные по глубине обработки полимерных пленок с использованием низкотемпературной плазмы. Изменение химического состава и структуры по глубине образцов исследовали с помощью современных экспериментальных методов — рентгенофотоэлектронной спектроскопии, вторичной ионной эмиссии и трансмиссионной электронной микроскопии; прецизионное травление осуществляли с помощью кластерного пучка Ar^+2500 , глубину кратера измеряли методом профилометрии. Было установлено, что толщина модифицированного слоя составляет ≤ 50 нм и сравнительно мало зависит от природы полимеров.

Ключевые слова: модифицирование поверхности, низкотемпературная плазма, глубина обработки, рентгенофотоэлектронная спектроскопия, вторичная ионная эмиссия, трансмиссионная электронная микроскопия, прецизионное травление кластерным пучком Ar^+2500 , профилометрия

DOI: 10.31857/S0023119323050030, **EDN:** LIFROI

В настоящее время полимерные материалы широко используют в различных отраслях промышленности, однако, как правило, поверхность полимеров, обладающих многими ценными свойствами, является гидрофобной с низкими контактными и адгезионными свойствами, тогда как для практического применения необходимо существенное улучшение указанных характеристик. Одним из наиболее перспективных и экологически чистых методов изменения поверхностных свойств полимерных материалов является воздействие низкотемпературной плазмы. Этот метод широко используется и выпускается большое разнообразие промышленных установок [1–6].

Одним из важных преимуществ данного метода модифицирования полимеров считается то, что изменениям структуры и морфологии подвергается поверхность материала и тонкий приповерхностный слой, толщина которого составляет от нескольких десятков нм до $\sim 1\text{--}2$ мкм [7–11]. При этом объемные свойства модифицированного полимера не изменяются. Следует отметить, что в научной литературе крайне мало экспериментальных исследований, подтверждающих данное положение, и большинство из них появилось лишь в последнее десятилетие, что связано, по-видимому, с

развитием сложных экспериментальных методик изучения поверхности.

В данном обзоре проведено рассмотрение основных экспериментальных методик и результатов современных исследований толщины модифицированного в низкотемпературной плазме слоя полимеров.

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТОЛЩИНЫ МОДИФИЦИРОВАННОГО В ПЛАЗМЕ СЛОЯ ПОЛИМЕРОВ

Метод трансмиссионной электронной микроскопии в сочетании с методами вторичной ионной эмиссии и рентгенофотоэлектронной спектроскопии [12]

Первая работа, в которой была определена толщина модифицированного в плазме слоя полимера, было исследование пленки полиэтилентерефталата (ПЭТ) толщиной 20 мкм, модифицированной в ВЧ-разряде в атмосфере аргона при давлении 6.67 Па и энергии разряда $5.22\text{--}23.3$ Дж/м². Методом РФЭС было установлено, что при воздействии плазмы эфирная группа превращается в карбоксильные и гидроксильные группы, возможно также образование первичных и вторичных аминов. Соотношение О/С для модифицированных пленок

имеет более низкие значения, чем у исходной и возрастает с увеличением давления Ar. Толщина слоя со значительными изменениями состава, определенная методом вторичной ионной эмиссии (SIMS) с использованием спектрометра ATOMIKA (A-DIDA 3000, ионы цезия) составляет от 3 до 7 нм и уменьшается по мере увеличения давления аргона. Граница раздела между модифицированным слоем и объемом пленки не резкая. Для идентификации модифицированного слоя методом трансмиссионной электронной микроскопии (прибор Hitachi H-600, энергия 100 кВ) была проведена реакция с парами осмиевой кислоты, которая приводит к его окрашиванию, для экспериментов использовали поперечные срезы пленок. Толщина модифицированного слоя была хорошо видна и составляла ~20 нм. Авторы полагали, что именно эта величина наиболее точно характеризует толщину обработанного в плазме слоя пленки ПЭТ.

Комбинация методов рентгенофотоэлектронной спектроскопии и атомно-силовой микроскопии [13]

Толщину модифицированного слоя пленки политетрафторэтилена (ПТФЭ) определяли с использованием комбинации метода рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и атомно-силовой микроскопии (АСМ), ионное травление было выполнено непосредственно в установке РФЭС. Во время травления периодически записывали спектры РФЭС, в результате была получена зависимость атомных концентраций элементов от времени травления. Для определения скорости травления пленки ионное травление проводили в том же режиме, но с наложением маски для покрытия половины образца. Глубину, сформированную ионным травлением, измеряли методом АСМ, а скорость травления определяли как отношение глубины ко времени травления. На основе полученного значения скорости травления зависимость атомной концентрации кислорода в пленке от времени травления была преобразована в отношение атомной концентрации кислорода по глубине. Объектом исследования служила пленка ПТФЭ толщиной 50 мкм (ГОСТ 24222-80, Пластполимер, Санкт-Петербург), обработанная на аноде в разряде постоянного тока при давлении плазмообразующего газа (воздуха) в реакционной камере ~20 Па, токе разряда 50 мА и времени 60 с. Были использованы рентгеновский фотоэлектронный спектрометр HI Quantera, атомно-силовой микроскоп Veeco Dimension V и аргоновая пушка (2 кэВ) для травления. Анализ профилей АСМ показал, что в среднем скорость травления составляла 15 ± 5 нм/мин. Было установлено, что сигнал от атомов кислорода при глубине травления 40–50 нм приближается к пределу обнаружения,

который составляет 0.1%, толщина модифицированного слоя пленки ПТФЭ составляла 40–50 нм.

Сочетание метода времяпролетной масс-спектрометрии вторичных ионов и рентгенофотоэлектронной спектроскопии [14]

Для изучения глубины обработки и поверхностной структуры пленок полиэтилена низкой плотности (НППЭ), модифицированных в разряде атмосферного давления, было использовано сочетание методов времяпролетной масс-спектрометрии вторичных ионов (ToF-SIMS) и рентгенофотоэлектронной спектроскопии.

В экспериментах использовали пленку НППЭ толщиной 50 мкм (Goodfellow, UK), обработку проводили в ВЧ-разряде (27.12 МГц, 80 Вт, 30–300 с) в атмосфере Ar/H₂O или Ar/D₂O. ToF-SIMS поверхности образца и эксперименты по профилированию молекулярной глубины проводили с использованием прибора ION-TOF TOF.SIMS 5 (Munster, Германия) с Bi-LMIG (жидкометаллическая ионная пушка), или с Ar-GCIB (газовым кластерным ионным пучком). Первичные источники ионов были установлены под углом 45° к поверхности, вторичные ионы собирали от летного анализатора рефлекторного типа, расположенного перпендикулярно поверхности образца. Для калибровки масс-спектров положительных ионов были выбраны CH₃⁺, C₂H₅⁺, C₃H₁₁⁺ и C₆H₁₁⁺, а для калибровки масс-спектров отрицательных ионов – CH₃[–], C₂[–], C₃H[–] и C₄H[–].

Проведенные исследования с использованием комбинированного протокола ToF-SIMS/РФЭС как на поверхности, так и внутри первых десятков нанометров, показали, что существуют две различные тенденции окисления для обработанных НППЭ в зависимости от времени и расположения образцов. Использованный метод позволил исследовать постепенный переход функционализированного полимера на поверхности к исходному материалу по глубине до ~18 нм.

Метод одноволновой эллипсометрии и модель процесса модифицирования в плазме с определением толщины обработанного слоя [15]

Для определения толщины модифицированного в плазме слоя полимера была рассмотрена модель процесса на основании полученных авторами экспериментальных данных. Объектом исследования служили пленки синдиотактического полипропилена (ПП) толщиной 130 ± 5 нм, осажденные на подложке из кремния. Модифицирование осуществляли в ВЧ-разряде (13.56 МГц, 200–300 Вт) в атмосфере аргона. Изменение толщины слоя ПП за счет травления в разряде при разной мощности и положении подложки изме-

ряли методом одноволновой эллипсометрии ($\lambda = 632.8$ нм). Авторы рассматривали следующую эллипсометрическую модель поверхности полимера, подвергнутого воздействию плазмы: слой аморфного углерода, образовавшийся за счет ионной бомбардировки; шероховатый слой и слой, модифицированный за счет УФ-излучения плазмы. При таком подходе поверхностные процессы описываются с точки зрения вероятности выхода травление—сшивание как функция падающих потоков энергии ионов аргона и ультрафиолетовых фотонов, а модель ионного пучка хорошо согласуется с результатами плазменного травления. Полученные в экспериментах результаты свидетельствуют, что углеродный слой составляет ~ 3 нм, а далее наблюдается модифицированный шероховатый слой толщиной от 5 до 20 нм в зависимости от условий (время, мощность разряда в Ar), под которым определяется исходный ПП. Эксперимент свидетельствует, что воздействия плазмы в течение 30 с достаточно для полного проявления рассмотренных в модели слоев.

Комбинация методов ATR-FTIR, эллипсометрии и рентгенофотозлектронной спектроскопии [16]

Для определения толщины слоя модифицированных в плазме атмосферного давления пленок ароматических полимеров (полистирол, поли(4-метилстирол), поли(α -метилстирол), (толщина 400 мкм), а также полипропилена (ПП), полиметилметакрилата (ПММА) и поливинилового спирта (ПВС) толщиной 200 мкм, использовали комбинацию методов РФЭС, ATR-FTIR и эллипсометрии. Питание плазмохимического реактора осуществлялось при частоте тока 23 кГц, потребляемая мощность составляла <0.1 Вт/см². Было показано, что долгоживущие активные частицы, генерируемые в плазме атмосферного давления, а также УФ-излучение вызывают существенные изменения структуры ароматических полимеров на глубине до ≤ 20 нм. Наблюдается разрушение ароматических колец и образование эфирных, сложноэфирных и органических азотсодержащих групп. Глубина обработки ПП, ПММА и ПВА в этих условиях составляет несколько нанометров, но имеет место заметное распыление полимерных пленок.

Сочетание метода рентгенофотозлектронной спектроскопии с прецизионным травлением кластерным пучком Ar⁺2500 и профилометрией [17, 18]

Сочетание методов РФЭС и прецизионного травления кластерным пучком Ar⁺2500 было использовано для определения толщины модифицированного слоя пленок полиэтилентерефталата (ПЭТФ) и поливинилтриметилсилана (ПВТМС). Рабочая РФЭС система — PHI5500 VersaProbeII

(ULVAC-PHI. INC, Kanagawa, Япония), для послойного травления применяли кластерную аргонную пушку Ar⁺2500 с ионным кластерным источником Ar⁺2500 (GCIB). Для измерения глубины кратеров травления до и после обработки пленок в разряде постоянного тока проводили измерения профилометром (Alpha-Step IQ (KLA-Tencor, США).

Объектом исследования служила промышленная двухосноориентированная пленка ПЭТФ марки PETLAIN BT 1010 E (“Superfilm”, Турция) толщиной 40 мкм. Модифицирование осуществляли в разряде постоянного тока на аноде и катоде, в качестве рабочего газа использовали фильтрованный воздух (~ 15 Па, 50 мА, 50 с) [17]. Экспериментально определяли скорость травления пленки, которую затем использовали в опытах по измерению глубины обработки. Глубину обработки в плазме находили по восстановлению концентраций элементов и соотношений пиков в спектрах высокого разрешения C1s и O1s до значений, характерных для исходной пленки. Было установлено, что экспериментально определенная толщина модифицированного слоя пленки ПЭТФ, модифицированной в разряде постоянного тока на аноде и на катоде, составляет ≤ 20 нм.

Пленки ПВТМС, осажденные на подложке из кремния, модифицировали в разряде постоянного тока на аноде, рабочим газом служил фильтрованный атмосферный воздух (20 Па, ток разряда 50 мА, время обработки 30 с). Было найдено, что обработка в плазме приводит к существенному изменению химического состава поверхности: содержание углерода заметно уменьшается, содержание кислорода резко возрастает, а координация кремния из фрагментов Si[4C] превращается в Si[4O]. Методом послойного травления пучком кластерных ионов аргона были изучены изменения химического состава пленки ПВТМС по глубине [18]. Травление проводили до момента, пока спектр C1s не станет подобным спектру исходного полимера. В результате было установлено, что модифицированный слой имеет градиентную структуру, а его глубина составляет ~ 50 нм.

ВЫВОДЫ

Экспериментальные данные, полученные для пленок полимеров различной химической природы с использованием комплексов современных физико-химических методов исследования (рентгенофотозлектронная спектроскопия, вторичная ионная эмиссия, трансмиссионная электронная микроскопия, эллипсометрия, ATR-FTIR, прецизионное травление кластерным пучком Ar⁺2500, профилометрия) свидетельствуют, что воздействие низкотемпературной плазмы на полимерные пленки

приводит к изменениям химического состава на глубине от нескольких нанометров до ≤ 50 нм.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и образования РФ, номер темы FFSM-2021-0006.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Oehr C., Wertheimer M.R. // Plasma Proc. Polym. 2022. V. 19. 2277025.
2. Tudoran C., Roşu M.-C., Coroş M. // Plasma Proc. Polym. 2020. V. 17. № 8. 2000046.
3. Weltmann K.-D., Kolb J.F., Holub M., Uhrlandt D. et al. // Plasma Proc Polym: Spec. Iss. The Future of Plasma Science, 2019. V. 16. № 1. 1800118.
4. Cvelbar U., Walsh J.L., Černák M., de Vries H.W. et al. // Plasma Proc Polym: Spec. Iss. The Future of Plasma Science, 2019. V. 16. № 1. 1700228.
5. Bekeschus S., Favia P., Robert E., Von Woedtke T. // Plasma Proc Polym: Spec. Iss. The Future of Plasma Science. 2019. V. 16. № 1. 1800033.
6. Iqbal M., Dinh D.K., Abbas Q., Imran M., Sattar H., Ahmad A.U. // Surfaces. 2019. V. 2. P. 349.
7. Modification of Polymer Properties / Eds. C.F. Jasso-Gastinel, J.M. Kenny, 2017. William Andrew. 232 p.
8. Plasma Science and Technology – Progress in Physical States and Chemical Reactions / Ed. by Mieno T., 2016. InTech. 574 p.
9. Desmet T., Morent R., De Geyter N., Leys C., Schacht E., Dubruel P. // Biomacromolecules. 2009. V. 10. P. 2351.
10. Кутепов А.М., Захаров А.Г., Максимов А.И. Вакуумно-плазменное и плазменно-растворное модифицирование полимерных материалов. 2004. Москва: Наука. 496р.
11. Энциклопедия низкотемпературной плазмы. / Вводный том IV. Под ред. Форткова В.Е., 2000. Москва: Наука. С. 393.
12. Nakayama Y., Soeda F., Ishitani A., Ikegami T. // Polym. Eng. Sci. 1991. V. 31. № 11. P. 812.
13. Яблоков М.Ю., Соколов И.И., Малиновская О.С., Гильман А.Б., Кузнецов А.А. // Химия высоких энергий. 2013. Т. 47. № 1. С. 76. [Yablokov M.Yu., Sokolov I.V., Malinovskaya O.S., Gilman A.B., Kuznetsov A. A. // High Energy Chem. 2013. V. 47. № 1. P. 32.]
14. Cristaud V., Collette S., Tuccitto N., Poleunis C., Melchiorre L.C., Licciardello A., Reniers F., Delcorte A. // Plasma Proc. Polym. 2016. V. 13. № 11. P. 1106.
15. Corbella C., Pranda A., Portal S., delos Arcos T., Grundmeier G., Oehrlein G.S., von Keudell A. // Plasma Proc. Polym. 2019. V. 16. № 6. 1900019.
16. Luan P., Oehrlein G.S. // Plasma Proc. Polym. 2019. V. 16. № 11. 1900053.
17. Пискарев М.С., Скрылева Е.А., Сенатулин Б.Р., Гильман А.Б., Кузнецов А.А. // Химия высоких энергий. 2020. Т. 54. № 4. С. 325. [Piskarev M.S., Skryleva E.A., Senatulin B.R., Gilman A.B., Kuznetsov A.A. // High Energy Chemistry. 2020. V. 54. № 4. P. 299.]
18. Piskarev M., Skryleva E., Gilman A., Senatulin B., Zinoviev A., Syrtsova D., Teplyakov V., Kuznetsov A. // Coatings. 2021. V. 11. P. 1317.