

УДК 539.25

## МОРФОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТИ ТОНКИХ УГЛЕРОДНЫХ ПЛЕНОК, ОСАЖДЕННЫХ ИЗ ПЛАЗМЫ НА ПОЛИЭТИЛЕН НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ

© 2004 г. А. П. Алехин, А. Г. Кириленко, Р. В. Лапшин

*НИИ Физических проблем им. Ф.В. Лукина РАН, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 05.08.2003 г.

Исследована морфология тонких углеродных пленок, осажденных на полиэтилен низкой плотности (ПЭНП). Низкотемпературная (20–60°C) модификация поверхности ПЭНП углеродными покрытиями производилась при помощи испарения графитового материала катода электродуговым разрядом. Для изучения морфологии структур полиэтилен–углерод была использована сканирующая электронная микроскопия, атомно-силовая микроскопия и рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия. Показано, что в результате осаждения углерода на поверхности ПЭНП формируются углеродные кластеры размером 5–1000 нм. Размер кластеров зависит от условий осаждения: длительности, частоты и количества импульсов нанесения углерода. Полученные структуры обладают повышенными биосовместимыми свойствами и представляют интерес для медицины.

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время планарная технология, используемая в микроэлектронике, достаточно часто применяется для модификации поверхностей различных подложек с целью придания им необходимых физических, химических, биологических или каких-либо других свойств.

Анализ публикаций в области модификации поверхности медицинских полимеров, улучшающей биосовместимость, свидетельствует о большом интересе к покрытиям на основе углерода [1, 2]. Подобный интерес вызван, главным образом, близостью природы используемых углеродных покрытий и природы веществ, составляющих основу крови и живых тканей организма.

В работе [3] изучено влияние структурных и энергетических особенностей углеродных покрытий на адгезию тромбоцитов плазмы крови человека. Однако остается открытым вопрос о типе и свойствах используемых углеродных покрытий (электронной структуре, морфологии, содержании примесей и т.п.), а также вопрос об эффективности использования в качестве модифицирующего покрытия не сплошной пленки углерода, а кластерных углеродных образований.

В литературе имеются сведения о перспективности применения в медицинской практике кластерных углеродных покрытий для обеспечения повышенной биосовместимости полимерных материалов [1–3], однако не обсуждается механизм кластерного образования модифицирующего углерода и те его свойства, которые обеспечивают биосовместимость. Поэтому целью данной рабо-

ты является более детальное исследование механизма зародышеобразования на поверхности полимера, свойств углеродных пленок кластерного типа, а также определение ключевых технологических параметров осаждения и их влияния на морфологию получаемых покрытий.

### ТЕХНОЛОГИЯ НАНЕСЕНИЯ

В качестве модельного материала основы использовался достаточно широко применяемый в медицинской практике полиэтилен низкой плотности (ПЭНП ГОСТ 10354-82). При комнатной температуре кристаллическая фаза ПЭНП составляет приблизительно 50–60% [4]. Механические свойства полимера непосредственно связаны с размером и количеством кристаллитов, а также длиной аморфных цепей между ними [5]. По мере повышения температуры кристаллические области (кристаллиты) плавятся, и полимер становится более мягким и гибким. Средний размер кристаллитов определяется, главным образом, степенью разветвленности макромолекул полиэтилена, которая препятствует росту кристаллитов. В сильно разветвленном полиэтилене (полиэтилене низкой плотности) отдельные кристаллиты обладают меньшей протяженностью и более склонны к искажениям, что обуславливает низкую температуру плавления кристаллических областей полимера. Значительное уменьшение кристалличности начинает проявляться при температуре около 60–70°C и достигает нуля при 110–120°C. Доля аморфного (некристаллического) вещества высокая (40–50%), что снижает плотность полимера.

Нанесение модифицирующих покрытий углерода кластерного типа производилось на установке УВНИПА-1 методом дугового импульсно-плазменного распыления графитовой мишени. Сравнение с другими процессами нанесения тонких пленок показывает, что дуговой импульсно-плазменный метод обладает рядом преимуществ при получении углеродных слоев кластерного типа при низких (менее 60°C) температурах. Фактически только в рамках данного способа реализуются предельно возможные условия, обеспечивающие требуемый приток плазмообразующего вещества на подложку при конденсации.

Во-первых, это связано с экстремально высокими импульсными скоростями движения заряженных частиц ( $10^3$ – $10^7$  нм/с) в вакуумной камере в процессе осаждения при сравнительно низких скоростях конденсации углерода на подложку (единицы нм/с), что позволяет уменьшить размер критического зародыша на начальных стадиях образования пленки и, как следствие, повышает воспроизводимость физико-биологических параметров осаждаемых слоев. Во-вторых, дозированное изменение эродируемой массы углерода путем изменения электрических величин генератора плазмы позволяет достаточно просто регулировать размеры формируемых кластеров, а также толщину пленки вплоть до долей монослоя [6]. По этим причинам дуговой импульсно-плазменный метод является наиболее перспективным для получения кластеров и углеродных покрытий нанометровой толщины при низких температурах.

Электроды поджига установки УВНИПА-1 инициируют основной разряд длительностью до 0.01 с на интегрально холодном графитовом катоде. В результате импульсного электродугового разряда образуется углеродная плазма, ионы которой ускоряются в электрическом поле с разностью потенциалов 450 В и конденсируются на рабочей поверхности подложки.

Импульсный характер процесса конденсации, отличающийся длительными паузами (длительность паузы более чем в десять раз превышает длительность плазменного разряда) позволяет улучшить отвод тепла из зоны конденсации углеродного покрытия, что уменьшает вероятность плавления кристаллитов полимера и содействует стабилизации процесса модификации.

Нанесение углеродных покрытий на поверхность полимера производилось в рабочей камере установки при остаточном давлении газов  $\sim 1.0 \cdot 10^{-1}$  Па. Поверхность образца, неподвижно закрепленного на подложкодержателе, была строго перпендикулярна направлению распространения потока ионов углерода и расположена на расстоянии 350 мм от поверхности катода.

Установка давала возможность наносить пленки толщиной  $\sim 0.15$  нм за один импульс по всему

полю образца  $50 \times 50$  мм<sup>2</sup>. Константа скорости роста определена методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) по методике, описанной в работе [6]. Для последующего сравнения модифицированной поверхности с исходной часть образца закрывалась от пучка ионов с помощью экрана. Толщины осаждаемых пленок выбирались в диапазоне 1.5–15.0 нм, что соответствует 10–100 импульсам генератора углеродной плазмы.

## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

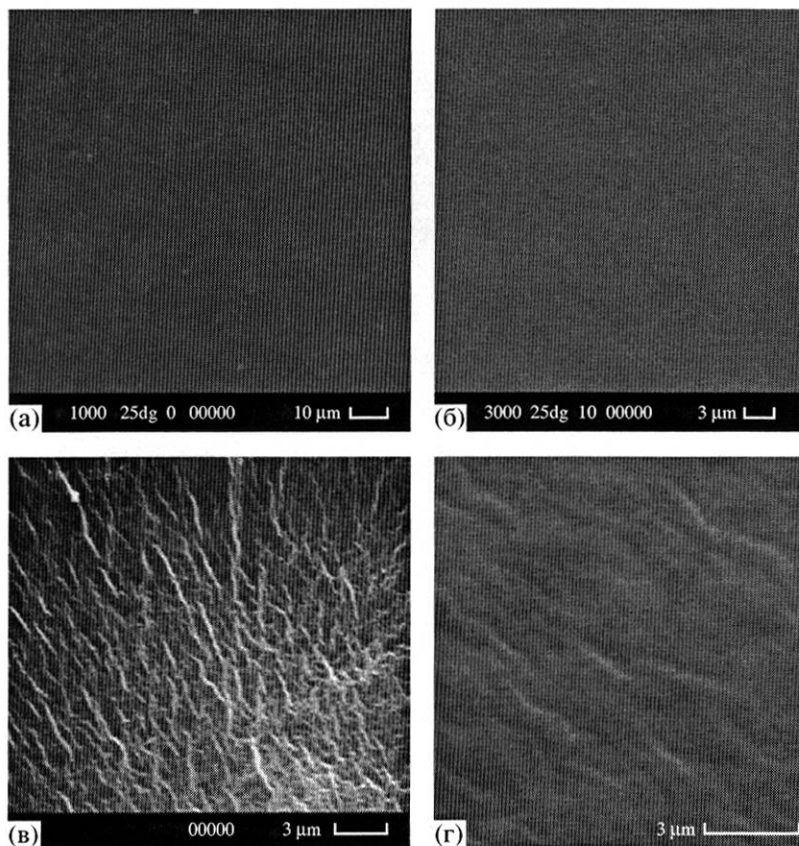
Предварительно морфология модифицированных образцов исследовалась методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Измерения проводились на микроскопе Camscan 4 производства фирмы Camdridge с типичным увеличением  $\times 1000 \dots \times 3000$ , что соответствует размеру изучаемых полей в десятки микрон. Обычно по характерным для данного масштаба особенностям рельефа можно было сделать экспресс-оценку качества работы технологического оборудования и решить, стоит ли дальше исследовать данный образец или следует изготовить новый, изменив технологические параметры процесса.

В результате разработанной технологии морфология образцов воспроизводилась от процесса к процессу с точностью  $> 75\%$ . На рис. 1 представлены изображения поверхности исходного и модифицированного углеродом ПЭНП.

Анализ изображений показывает, что поверхность образца на рис. 1б практически не отличается от поверхности исходного ПЭНП (рис. 1а). На поверхности других образцов наблюдаются глобулярно-фибриллярные образования размером 0.5–3.0 мкм (рис. 1в) или утолщенные структуры фибриллярного типа с размером фибрилл 3–5 мкм (рис. 1г). Можно предположить, что наличие структур с характерным размером, близким к размеру тромбоцита, будет существенно влиять на процесс адгезии тромбоцитов.

Для детального изучения морфологии поверхности применялся метод сканирующей зондовой атомно-силовой микроскопии (АСМ). Использовался микроскоп Solver™ P4 фирмы НТ-МДТ. Коэффициент упругости кантилевера (производство ФГУП НИИФП им. Ф.В. Лукина) приблизительно равен 20 Н/м, частота резонанса 131.851 кГц, радиус кончика иглы менее 10 нм. Предельное разрешение микроскопа, оцениваемое по минимально различимым элементам поверхности пленки, составило 20–30 нм. Измерения выполнялись на воздухе при комнатной температуре.

В данной части работы получены изображения поверхности полиэтилена, модифицированного тонким слоем углерода толщиной 1.5, 7.5 и 15.0 нм, для определения изменения морфологии



**Рис. 1.** Изображения структуры поверхности ПЭНП: исходный образец (а); поверхность ПЭНП, модифицированная слоем углерода толщиной 1.5 нм (б), 7.5 нм (в), 15 нм (г). Частота повторения импульсов генератора углеродной плазмы 1 Гц.

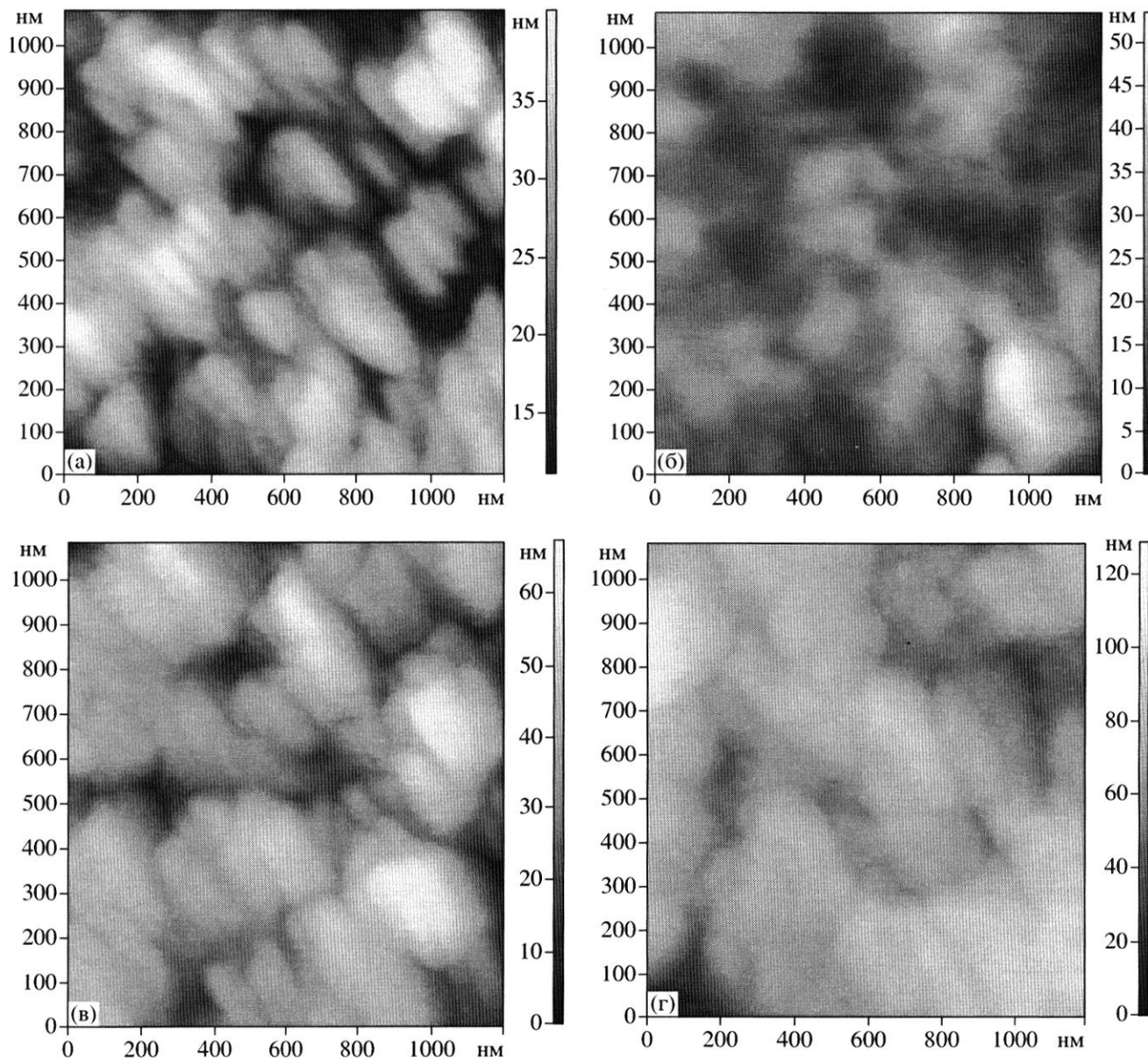
поверхности модифицированного полиэтилена в зависимости от состояния поверхности исходного образца при различных технологических режимах работы генератора углеродной плазмы. При указанных значениях толщины слой углерода не сплошной, а состоит из кластеров (островков) с размерами порядка десятков и сотен нанометров. Межкластерные области – свободные от углерода области образца – имеют такие же размеры. Для измерения на зондовом микроскопе объектов с такими размерами необходимо, чтобы поверхность, на которой лежат кластеры, была плоской (перепад высот в несколько нанометров на площади  $1 \times 1 \text{ мкм}^2$ ), а радиус кончика зонда равнялся нескольким нанометрам. На рис. 2 приведены изображение немодифицированной (с характерной хаотично развитой структурой) и модифицированной поверхности полиэтилена низкой плотности.

На изображениях модифицированной поверхности ПЭНП отчетливо видны углеродные кластеры вытянутой формы размером  $70 \times 200 \text{ нм}^2$  и пробелы между кластерами размером 20–100 нм. Размер кластеров и пробелов зависит от числа импульсов генератора углеродной плазмы. Отношение длинной оси кластера к короткой 3 : 1.

На рис. 3 приведены изображения модифицированной углеродом поверхности полиэтилена при режиме работы генератора углеродной плазмы с частотой следования импульсов 0.3 Гц. Количество импульсов  $N = 10, 50, 100$ . Кластеры имеют размеры  $70 \times 150 \text{ нм}^2$  и овальную форму. При числе импульсов  $N = 50$  и 100 отношение длины кластера к ширине равно приблизительно 2 : 1. Заполняемость поверхности полиэтилена кластерами выше, а расстояние между кластерами уменьшается до 10–70 нм.

На рис. 4 приведены изображения модифицированной углеродом поверхности полиэтилена при режиме работы генератора углеродной плазмы с частотой следования импульсов 1.0 Гц. Количество импульсов  $N = 10, 50, 100$ . При  $N = 50$  и 100 форма кластеров переходит в дискообразную, расстояние между кластерами уменьшается до 5–20 нм, а размеры самих кластеров составляют  $120 \times 150 \text{ нм}^2$  (таблица).

Возможно, при более низкой частоте следования импульсов кластеры, образованные в процессе испарения материала с поверхности катода, в процессе транспортировки потока плазмы и макрочастиц и осаждения на поверхность полимера

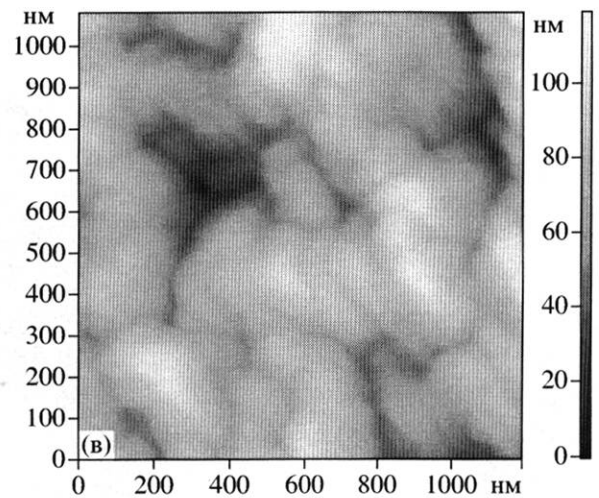
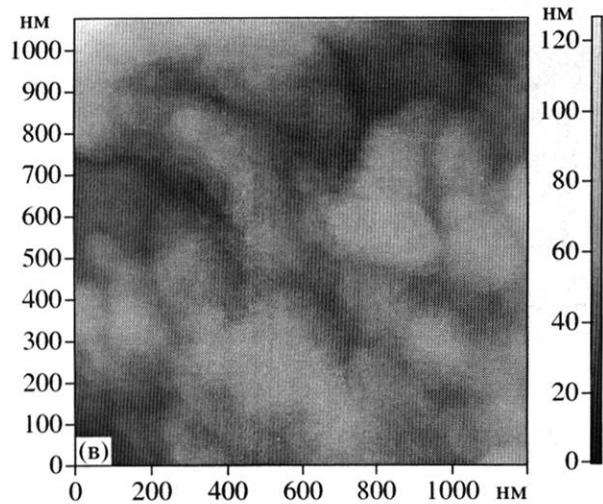
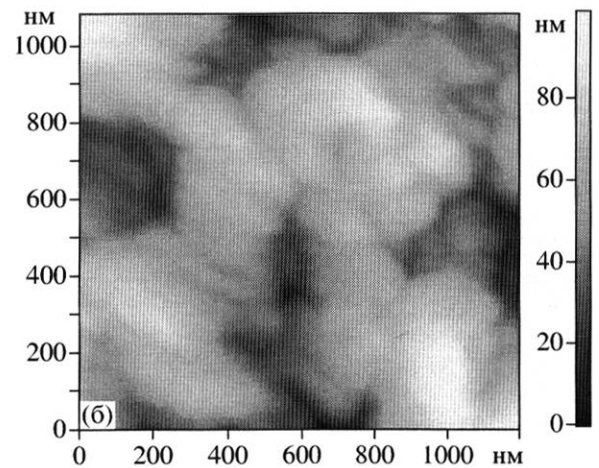
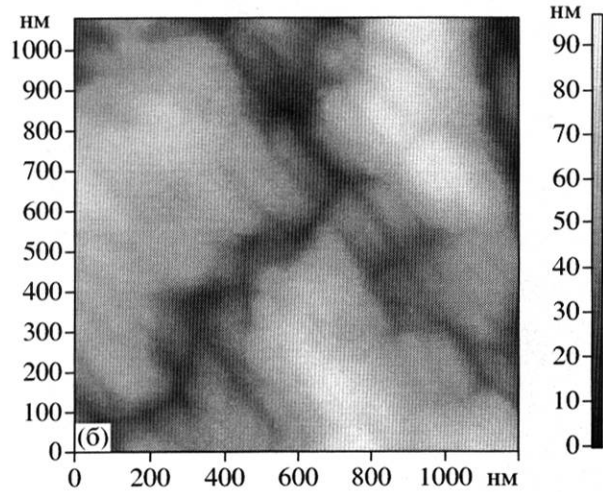
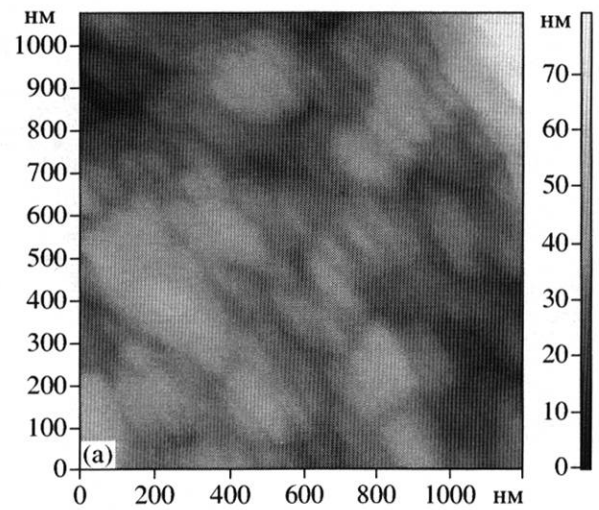
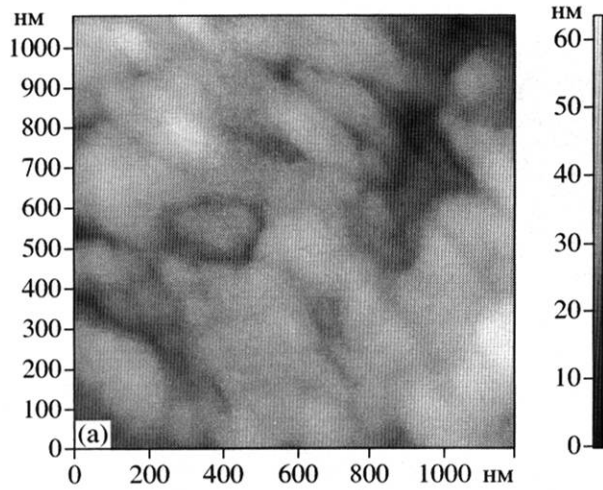


**Рис. 2.** Изображения поверхности ПЭНП, полученные с помощью АСМ: немодифицированная углеродом поверхность ПЭНП с характерной хаотично развитой структурой (а); модифицированная углеродом поверхность ПЭНП с толщиной слоя углерода 1.5 нм (б), 7.5 нм (в), 15.0 нм (г). Частота повторения импульсов генератора углеродной плазмы 0.1 Гц.

под действием гравитационных сил вытягиваются и принимают зернообразный вид. При увеличении частоты следования импульсов генератора углеродной плазмы кластеры не успевают принять такую четкую форму из-за уменьшения времени между импульсами, т.е. в этом случае времени между импульсами недостаточно для придания кластеру зернообразной формы.

Качественно процесс осаждения углерода на поверхность ПЭНП можно представить следующим образом. Пучок положительно заряженных ионов углерода, ускоренных электрическим по-

лем, попадает на поверхность полимера. Благодаря приобретенной кинетической энергии ионы проникают в полимер на некоторую глубину. В результате соударения частиц с поверхностью температура в приповерхностном слое увеличивается, делая его более пластичным, что, в свою очередь, дополнительно увеличивает способность ионов проникать в глубь полимера. При частичной имплантации в полимер происходит ионизация приповерхностного слоя, результатом которой становится образование свободных радикалов и других радиационных дефектов. Легкие ионы,



**Рис. 3.** Модифицированная углеродом поверхность полиэтилена низкой плотности с частотой повторения импульсов генератора углеродной плазмы, равной 0.3 Гц. Толщина слоя углерода 1.5 нм (а), 7.5 нм (б), 15.0 нм (в).

**Рис. 4.** Модифицированная углеродом поверхность полиэтилена низкой плотности с частотой повторения импульсов генератора углеродной плазмы, равной 1.0 Гц. Толщина слоя углерода 1.5 нм (а), 7.5 нм (б), 15.0 нм (в).

Характеристика морфологии поверхности образцов ПНЭП в зависимости от режима осаждения углерода

Поверхность ПЭНП	Частота следования импульсов, Гц	Количество импульсов, $N$	Размер кластеров, $\text{нм}^2$	Размер межкластерных областей, $\text{нм}^2$	Перепад высот, $\text{нм}$	Средне-квадратичная шероховатость, $\text{нм}$
Исходная	–	–	–	–	159	75
Модифицированная	0.1	10	$70 \times 200$	$60 \times 180$	203	96
		50	$70 \times 200$	$20 \times 100$		
		100	$70 \times 200$	$20 \times 100$		
Модифицированная	0.3	10	$80 \times 180$	$20 \times 70$	223	112
		50	$80 \times 150$	$10 \times 70$		
		100	$80 \times 150$	$10 \times 70$		
Модифицированная	1.0	10	$100 \times 150$	$10 \times 50$	355	165
		50	$120 \times 150$	$5 \times 20$		
		100	$120 \times 150$	$5 \times 20$		

вследствие своей высокой подвижности в радиационно-поврежденной области полимера, диффундируют к поверхности и захватываются дефектами, концентрация которых пропорциональна электронным повреждениям мишени. При внедрении легких ионов их подвижность становится существенной, когда электронное торможение ионов сопровождается передачей полимеру энергии, превышающей некоторое пороговое значение ( $160 \pm 20$  эВ/нм). Следовательно, при энергии ионов углерода 50–100 эВ происходит их внедрение на глубину 0.3–0.6 нм. Эти выводы согласуются с результатами работ [7, 8].

Внедрение иона углерода может быть прямым в случае, когда ион сразу локализуется в междоузлии, либо косвенным, когда ион при столкновении с атомом подложки занимает его место, смещая в междоузлие сам атом. В результате действия обоих механизмов образуется приповерхностная переходная область толщиной в несколько монослоев, в которой увеличение плотности подложки происходит при неизменном первоначальном объеме исключительно за счет массы имплантируемых ионов. После того как определенное количество ионов будет “набито” в переходном слое так, что его плотность достигнет некоторого критического значения, при котором энергии ионов углеродной плазмы уже недостаточно для внедрения в глубь полимера, начинается зарождение и формирование кластеров углерода на поверхности [9]. Так как коэффициент теплопроводности в ПЭНП мал, то при повышении температуры и образовании множества разорванных связей происходит явление радиолитического распада, сопровождающееся уходом из радиационно-поврежденного слоя легколетучих газообразных продуктов [4, 10, 11], таких как  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_4$ . Следствием процессов дегазации является обогащение имплантированного слоя углеродом, т.е. карбонизация.

При малых частотах следования импульсов генератора углеродной плазмы (0.1–0.5 Гц) и небольшом количестве импульсов, т.е. при больших паузах между импульсами и небольших термических нагрузках за время технологического процесса осаждения ионов углерода на поверхность полимера, происходит локально точечное плавление кристаллитов с газовыделением, сопровождающееся образованием глобулярной, с мелкими фибриллами структурой. При  $N \geq 100$  углеродное покрытие кластерного типа преобразуется в сплошное покрытие, а из-за газовыделения формируются “гребни” (фибриллярные структуры). При сравнительно больших частотах  $f$  и большом количестве импульсов ( $f = 25$ ,  $N \geq 100$ ) расплавленные локально-точечные области кристаллитов сливаются между собой как в одиночном кристаллите, так и между кристаллитами, образуя на поверхности полимера фибриллярную структуру с длиной фибрилл 3–5 мкм (рис. 1в, г).

Как показали биомедицинские испытания, проведенные в НИИ трансплантологии и искусственных органов Минздрава РФ, структуры ПЭНП–углерод обладали повышенной гемосовместимостью. При этом наилучшие гемосовместимые образцы получены при частоте  $f = 1$  Гц и числе импульсов  $N = 40 - 50$  (толщина углеродного покрытия в них составляла 6.0–7.5 нм).

Авторы выражают благодарность Козлиту А.И. за электронно-микроскопические измерения.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 02-03-32615).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Биосовместимость / Ред. Севастьянова В.И. М.: ГУП “ИЦ ВНИИгеосистем”, 1999. 295 с.

2. *Chu P.K., Tang B.Y., Wang L.P., Huang N.* // *Rev. Sci. Instrum.* 2001. V. 72. № 36. P. 1660.
3. *Севастьянов В.И., Титушкин И.А., Васин С.Л. и др.* // *Перспективные материалы.* 1999. № 5. С. 24.
4. *Hobbs J.K., Humphris A.D.L., Miles M.J.* // *Macromolecules.* 2001. V. 34. P. 5508.
5. *Чарлзби А.* // *Ядерные излучения и полимеры.* М.: ИЛ, 1962. С. 195.
6. *Алехин А.П., Мазуренко С.Н., Маркеев А.М. и др.* // *Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтр. исслед.* 1997. № 11. С. 437.
7. *Robertson J.* // *Diam. and Rel. Mater.* 1995. V. 4. P. 297.
8. *Попок В.Н.* // *Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтр. исслед.* 1998. № 6. С. 104.
9. *Алехин А.П.* *Основы субмикронной технологии.* М.: МИФИ, 1996. С. 154.
10. *Chapiro A.* // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B.* 1988. V. 32. P. 111.
11. *Lewis M.B., Lee E.H.* // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B.* 1991. V. 61. P. 59.

## Surface Morphology of Thin Carbon Films Deposited from Plasma on Polyethylene with Low Density

A. P. Alekhin, A. G. Kirilenko, R. V. Lapshin

Morphology of a surface of thin carbon film deposited on polyethylene with low density (LDPE) was investigated by scanning electron microscopy, the atomic force microscopy and the X-ray photoelectron spectroscopy. The low temperature (20–60°C) modification of LDPE surface with carbon coatings was carried out by arc discharge. It was shown that the carbon clusters with size 5–1000 nm were formed on LDPE surface. The cluster sizes depended on deposition conditions: the duration, the frequency and number of the pulse of the plasma generator. The produced structures had the high biocompatible properties and were of interest to medicine.