

УДК 535.33:532.61

## СИНТЕЗ ГИДРОФОБНО-ГИДРОФИЛЬНЫХ НАНОСТРУКТУР НА ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИМЕРОВ С ПОМОЩЬЮ УГЛЕРОДНОЙ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЫ

© 2006 г. А. П. Алехин, А. Г. Кириленко, А. И. Козлитин, Р. В. Лапшин, С. Н. Мазуренко

Государственный научный центр РФ, НИИ физических проблем им. Ф.В. Лукина, Москва, Зеленоград, Россия

Поступила в редакцию 29.06.2006 г.

Исследована низкотемпературная (20–60°C) модификация поверхности полимеров (полиэтилен низкой плотности, полиуретан) методом импульсного ионно-плазменного нанесения углеродного покрытия. Определены оптимальные параметры технологического режима для формирования на поверхности материалов мозаичных углеродных гидрофобно-гидрофильных наноструктур толщиной 0.3–15 нм с размерами кластеров 10–500 нм. Для исследования были использованы сканирующая электронная микроскопия и атомно-силовая микроскопия.

### ВВЕДЕНИЕ

Одним из перспективных направлений в области разработки материалов с заданными свойствами, составляющих основу многих изделий микроэлектроники, медицины и катализа, является модификация поверхности различными физико-химическими методами: химическая иммобилизация функциональных групп, обработка различными видами излучения, формирование покрытий методами газозащитного осаждения, плазменного напыления и т.д. Получаемые физические, химические, биомедицинские и другие свойства поверхности определяют успешность использования таких структур в практических применениях.

С возникновением нанотехнологий появилась возможность управлять сборкой и структурированием материалов на уровне молекулярных ансамблей. В этой связи перспективным материалом для модифицирования поверхностей твердых тел является углерод [1]. Действительно, многообразная природа углеродной связи позволяет этому материалу образовывать разнообразные наноструктуры в виде кластеров, фуллеренов, трубок и т.д.

Вследствие широкого применения полимерных материалов в различных сферах науки и техники проблема модифицирования их поверхностей наноструктурированным углеродом является чрезвычайно актуальной. Решение ее затруднено из-за неперIODичности структуры и необходимости соблюдения низких технологических температур. Без знания особенностей физико-химического строения модифицированной углеродом поверхности полимеров невозможно разработать технологию синтеза подобных наноструктур и внедрения их в практику.

Целью данной работы является исследование механизма и кинетики зародышеобразования модифицирующих углеродных покрытий на поверх-

ности полимеров, получаемых импульсно-плазменным распылением.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

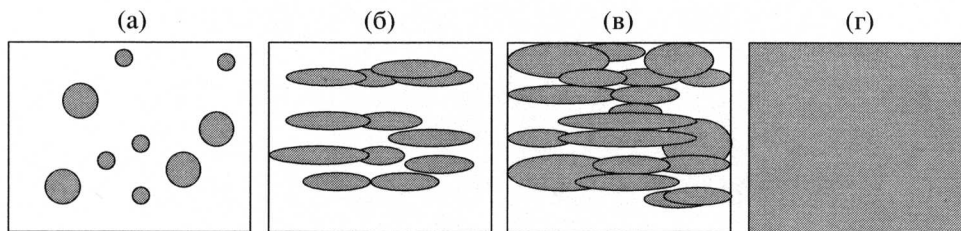
Модифицирование поверхности полимерных материалов медицинского назначения, таких как полиэтилен низкой плотности (ПЭНП) толщиной 60 мкм (ГОСТ 10354-82), полиуретан “Витур” (ПУ) толщиной 150 мкм (марка Т-0533-90) производилось на установке УВНИПА-1-001 по методике, описанной в [2, 3].

Отметим, что импульсный режим нанесения углеродного покрытия, в отличие от непрерывного осаждения, позволяет достаточно просто регулировать степень пересыщения пара углерода и, следовательно, механизм начальных стадий роста покрытия [4]. При небольших степенях пересыщения ( $\Delta g$ ) рост пленки может осуществляться через послойный или двухмерный механизм. При этом вероятность такого процесса, характеризуемая изобарно-изотермическим потенциалом  $\Delta G_2 \sim 1/\Delta g$ . При увеличении пересыщения пара возможна смена двухмерного механизма зародышеобразования на трехмерный механизм  $\Delta G_3 \sim 1/\Delta g^2$ . Таким образом, более неравновесные условия означают большую возможность влияния на морфологические свойства поверхностных образований углерода посредством изменения технологических условий процесса.

Кроме того, импульсный режим способствует улучшению отвода тепла с поверхности подложки, так как время между импульсами (скважность) на порядок превышает длительность импульса.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Морфология поверхности экспериментальных образцов изучалась методами сканирующей элек-



**Рис. 1.** Динамика зародышеобразования и роста пленки: а – образование и рост углеродных кластеров без взаимодействия между собой; б – разрастание зародышей и образование островков; в – коалесценция островков при большой степени покрытия поверхности образца и образование на поверхности материала зародышевой сетки с электрически сплошной структурой, условно проводящей электрический ток (порог перколяции); г – образование сплошной пленки.

тронной микроскопии (СЭМ) и сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ).

Электронная микроскопия проводилась на микроскопе Camscan 4 Cambridge с типичным увеличением  $\times 1000 \dots \times 5000$ , что соответствует размеру изучаемых полей в десятки микрон. По характерным особенностям морфологии можно сделать оценку параметров технологических режимов установки, внести коррективы и получить требуемый для дальнейших исследований рельеф морфологии.

Динамика зародышеобразования и роста пленки по модели Фольмера–Вебера (островковый механизм) схематически показана на рис. 1.

На стадии формирования углеродного покрытия необходимо определить порог перколяции – образование на поверхности материала углеродной сетки с электрически сплошной структурой, условно проводящей электрический ток при заполнении подложки на 70–80% [5]. Почему так важно определение порога перколяции? На стадии осаждения углеродного покрытия порог перколяции определяет формирование на поверхности полимера мозаичных углеродных гидрофобно-гидрофильных наноструктур (ГННС), регулирующих гидрофобно-гидрофильный баланс изначально гидрофобной поверхности полимера с размерами углеродных кластеров, являющихся составной частью ГННС, в нанометровом диапазоне. Это приводит к изменению физико-химических и медико-биологических свойств, что дает возможность управлять биосовместимостью модифицированной поверхности [6]. С большой вероятностью порог перколяции определяет конечный этап формирования на поверхности биосовместимой мозаичной кластерной наноструктуры. Порог перколяции определялся в зависимости от количества импульсов  $N$  генератора углеродной плазмы и частоты их следования  $f$ . Толщина наносимого углеродного покрытия варьировалась в пределах 0.3–15 нм.

Предварительное напыление металлического проводящего слоя при электронно-микроскопических измерениях не проводилось, его функции выполнял осажденный углеродный слой или зародышевая углеродная сетка с электрически

сплошной структурой, условно проводящей электрический ток в случае достижения момента перколяции. До достижения момента перколяции формируемый слой углерода является электрически непроводящим. При этом электроны образуют заряженную область на поверхности образца, что делает невозможным измерение модифицированной поверхности на СЭМ.

Используя данную особенность, были определены технологические параметры для порога перколяции, соответствующие значениям частоте следования импульсов  $f = 1$  Гц и их количеству  $N = 50$  (толщина углеродного покрытия  $\sim 7.5$  нм). Характерный вид модифицированных поверхностей ПЭНП и ПУ для этих условий приведен на рис. 2.

На поверхности ПЭНП (рис. 2а) формируются фибриллярные структуры с размерами фибрилл до 2–5 мкм. Несколько другой вид морфологической структуры представляют СЭМ-сканы для модифицированной поверхности ПУ “Витур” (рис. 2б), что можно объяснить различными структурными особенностями строения молекул ПЭНП и ПУ.

Рельеф модифицированной поверхности полимеров меняется в зависимости от количества импульсов углеродной плазмы и частоты следования импульсов. Динамика изменения имеет следующую тенденцию: при малых частотах следования импульсов углеродной плазмы ( $f = 0.1–0.5$  Гц) или при малом количестве осаждаемого материала ( $N = 2–10$ ) не существует условий для образования сплошной пленки углерода. Поверхность модифицированного углеродом полимера в таком случае глобулирована, т.е. состоит из кластеров размером 100–200 нм. При больших значениях частоты и количества импульсов формируется структура из фибрилл размером 3000–4000 нм при  $f = 1$  Гц и  $N = 50–100$  до сплошных цепей при  $f \geq 10$  Гц и  $N \geq 100$  на поверхности полимера.

Прямым доказательством образования кластерной структуры углерода на поверхности полиэтилена служат исследования, проведенные методом сканирующей зондовой микроскопии на воздухе при комнатной температуре. Для исследований использовался СЗМ марки Solver™Pro (НТ-МДТ). Измерения выполнялись в тэппинг-море в двух- (2D-СЗМ) и

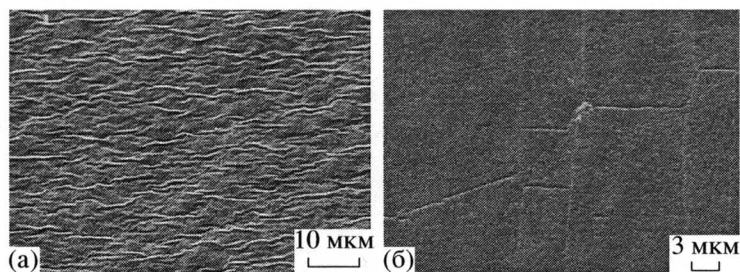


Рис. 2. Изображения модифицированной углеродом поверхности ПЭНП (а) и ПУ (б). Количество импульсов  $N = 50$ , частота следования  $f = 1$  Гц.

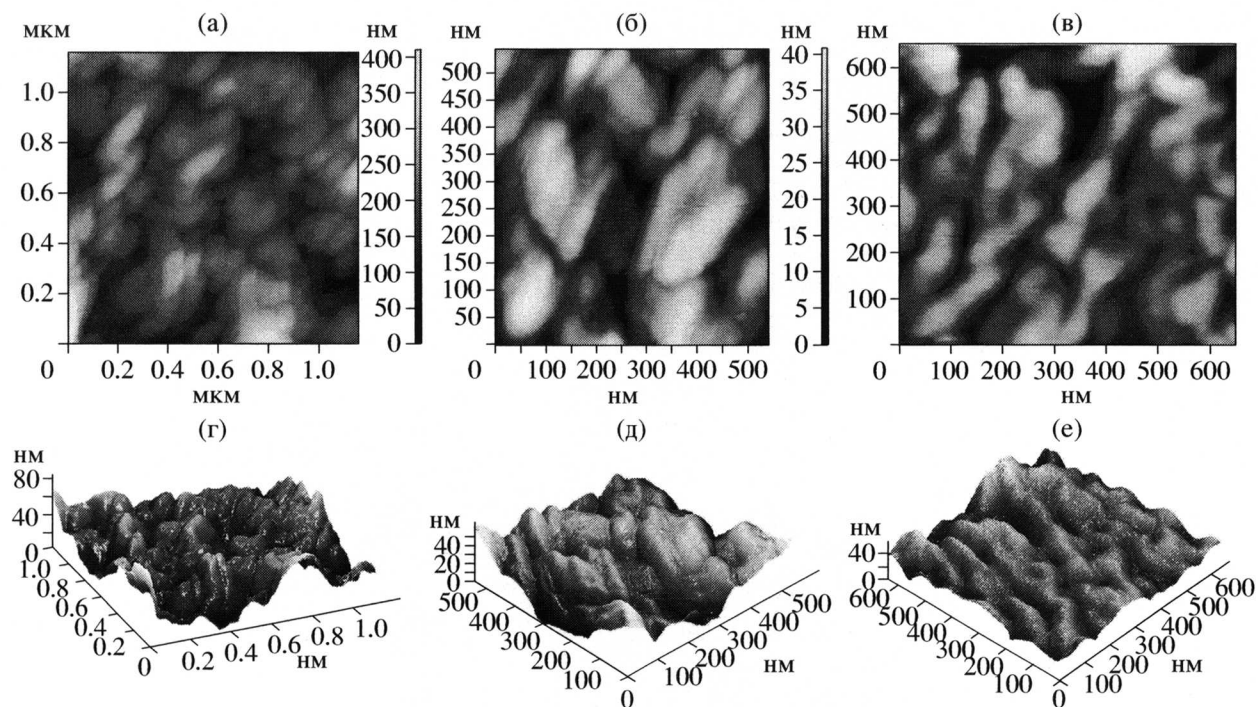


Рис. 3. 2D-C3M (а, б, в)- и 3D-C3M (г, д, е)-сканы модифицированной поверхности ПЭНП при частоте следования импульсов углеродной плазмы  $f = 0.1$  Гц (а, г),  $f = 0.3$  Гц (б, д),  $f = 1.0$  Гц (в, е) и количестве импульсов  $N = 50$ .

трехмерном (3D-C3M) изображениях. Коэффициент упругости кантилевера приблизительно равен 20 Н/м, частота резонанса 131.851 кГц, радиус кончика иглы составлял не более 10 нм. Типичное разрешение микроскопа, оцениваемое по минимально различимым элементам поверхности пленки, составило 10 нм.

Исходная немодифицированная поверхность полимеров обладает достаточно сильно развитой холмообразной и хаотичной морфологией.

Наиболее характерные сканы модифицированных при различных частотах импульсов углеродной плазмы поверхностей ПЭНП и ПУ приведены на рис. 3, 4. Аналогичные по характерным особенностям морфологии поверхностей, приведенных на рис. 3, 4, имеют поверхности, сформированные при различном количестве импульсов  $N = 2, 10, 50$  и одной частоте  $f = 1$  Гц.

При увеличении частоты следования импульсов от 0.1 до 1.0 Гц или количества импульсов от 2 до 50 происходит увеличение размеров углеродных кластеров или их агрегатов и увеличение заполняемости поверхности углеродом на 70–80%. При этом наблюдается формирование мозаичной углеродной сетки с электрически проводящей структурой. Этот вывод подтвержден измерениями краевого угла смачивания по воде.

Степень гидрофильности исходных и модифицированных углеродом поверхностей определялась по стандартной методике [7]. Установка оснащена телекамерой и необходимым программным обеспечением, которое аппроксимирует форму капли дугой окружности и вычисляет краевой угол смачивания. Точность измерений составляла  $\pm 3^\circ$ . Как показали проведенные исследования для модифицированных поверхностей, угол смачивания уменьшался до нескольких десятков градусов и



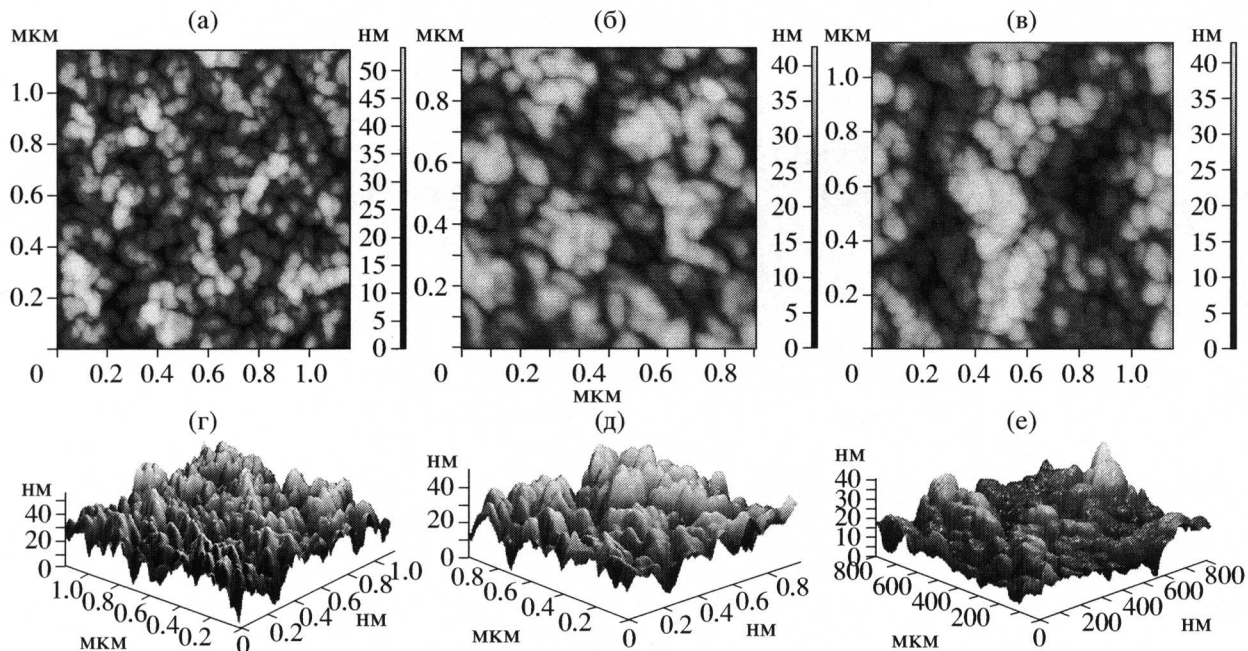


Рис. 4. 2D-СЭМ (а, б, в)- и 3D-СЭМ (г, д, е)-сканы модифицированной поверхности ПУ при частоте следования импульсов углеродной плазмы  $f = 0.1$  Гц (а, г),  $f = 0.3$  Гц (б, д),  $f = 1.0$  Гц (в, е) и количестве импульсов  $N = 50$ .

составлял  $73^{\circ}$ – $75^{\circ}$  для ПЭНП и  $61^{\circ}$ – $63^{\circ}$  для ПУ, что говорит о создании гидрофобно-гидрофильной поверхности.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследования, проведенные с помощью СЭМ и СЗМ, показали, что при осаждении углерода на поверхности полимеров в зависимости от технологических режимов наряду с одиночными углеродными кластерами округлой формы образуются агрегаты-конгломераты (ПУ), представляющие собой несколько соприкасающихся или наложенных один на другой углеродных кластеров или большие кластеры вытянутой формы (ПЭНП). На размеры и форму кластеров влияет как частота следования импульсов генератора углеродной плазмы, так и количество самих импульсов. Анализ СЭМ-сканов и уменьшение краевого угла смачивания на модифицированной поверхности позволяет утверждать, что изначально гидрофобная поверхность полимеров преобразуется при осаждении углерода в гидрофобно-гид-

рофильную наноструктуру с размерами кластеров от 10 до 500 нм.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 05-03-32394).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пул Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии, "Техносфера". М.: Наука, 2006. С. 103.
2. Алехин А.П., Кириленко А.Г., Лапшин Р.В., Романов Р.И., Сигарев А.А. // Журнал прикладной химии. 2003. Т. 76. Вып. 9. С. 1536.
3. Алехин А.П., Кириленко А.Г., Лапшин Р.В. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2004. № 2. С. 3.
4. Барыбин А.А., Сидоров В.Г. // Физико-технологические основы электроники, учебник для вузов. С-Пб.: Изд-во. Лань, 2001. С. 240.
5. Трофимов В.И., Осадченко В.А. Рост и морфология тонких пленок. М.: Энергоатомиздат, 1993. 350 с.
6. Биосовместимость / Под ред. Севастьянова В.И. М.: Наука, 1999. С. 167.
7. Ratner B.D. // J. Biomed. Mater. Res. 1993. V. 27. P. 837.

## Hydrophobic-Hydrophilic Nanostructures Synthesis on the Polymers Surfaces in Low Temperature Carbon Plasma

A. P. Alekhin, A. G. Kirilenko, A. I. Kozlitin, R. V. Lapshin, S. N. Mazurenko

Low-temperature ( $20$ – $60^{\circ}\text{C}$ ) surface modification of polymers (low-density polyethylene and polyurethane) by a method of pulsed ion-plasmas carbon deposition was investigated. Optimal technological parameters suitable for  $0.3$ – $15$  nm thick deposition of carbon mosaic hydrophobic-hydrophilic nanostructures having  $10$ – $500$  nm sized clusters were determined. Scanning electron microscopy and atomic-force microscopy were used in the studies.