

На правах рукописи

Сильницкая Ольга Андреевна

**ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА ПРОЦЕССОВ ФОРМИРОВАНИЯ
НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ БАРЬЕРНЫХ СЛОЁВ НА ОСНОВЕ
ФТОРУГЛЕРОДНЫХ ПЛЕНОК**

Специальность: 05.27.06 – «Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук



Москва – 2018.

Работа выполнена в Московском авиационном институте на кафедре радиоэлектроники, телекоммуникаций и нанотехнологий.

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Елинсон Вера Матвеевна

Официальные оппоненты: Белянин Алексей Федорович,
доктор технических наук, профессор,
главный научный сотрудник
АО «ЦНИТИ «Техномаш»

Зилова Ольга Сергеевна,
кандидат технических наук,
старший научный сотрудник
Научного центра «Износостойкость»
ФГБОУ ВО «НИУ «МЭИ»

Ведущая организация: Открытое акционерное общество
Научно-исследовательский институт точного
машиностроения» (ОАО НИИТМ)

Защита состоится «__» _____ 2018 г. в ____ часов на заседании диссертационного совета Д212.141.18 при Московском государственном техническом университете имени Н.Э. Баумана по адресу: 105005, г. Москва, ул. 2-я Бауманская, д. 5, стр.1.

Телефон для справок 8(499)267-09-63

Ваш отзыв на автореферат в двух экземплярах, заверенных печатью, просим направлять по указанному адресу.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Московского государственного технического университета имени Н.Э. Баумана и на сайте www.bmstu.ru.

Автореферат разослан «__» _____ 20__ г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
Д212.141.18
к.т.н., доцент

С.А. Мешков

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

В настоящее время разнообразие полимерных композиций и возможность получать на их основе материалы с широким диапазоном физико-химических свойств привели к успешному использованию их в микроэлектронике и радиотехнике в качестве конструкционных материалов, компонентов изделий политехники и дискретных компонентов. Основными функциональными и эксплуатационными характеристиками, ограничивающими применение изделий из полимеров, являются: низкая стойкость к биодеструкции и старению, влагопроницаемость, а также низкая механическая прочность. Указанные недостатки определяют необходимость создания барьерных слоев на поверхности полимерных материалов.

Барьерный слой — это слой, образованный самопроизвольно или наносимый специально на поверхность твердых тел, предотвращая их взаимодействие с находящимися в контакте материалами, или средами.

Наноструктурирование поверхности (НСП) методами ионно-плазменной технологии является наиболее перспективным способом управления свойствами поверхности полимеров, в том числе и барьерными, расширяющими возможности использования полимерных материалов. Методы ионно-плазменной технологии позволяют формировать наноструктурированные барьерные слои (НБС) на поверхности полимерных материалов и изделий, не затрагивая основной материал, и совмещать целевые функциональные свойства изделий с приданием их поверхности дополнительных возможностей. НБС, сформированные на основе фторуглеродных пленок, могут придавать поверхности основные свойства и достоинства фторуглеродных материалов.

Плазмообразующая смесь (ПЭС) CF_4 (тетрафторметан) + C_6H_{12} (циклогексан) представляет большой интерес при формировании НБС на основе фторуглеродных пленок при пониженном давлении. ПЭС содержит компоненты, которые могут обеспечить нанесение и травление пленок, а также позволяют управлять содержанием фтора в растущей фторуглеродной пленке при регулировании содержания CF_4 . При использовании указанной смеси можно предположить наличие области переходных процессов, между процессами нанесения фторуглеродных пленок и процессами травления. Такое направление развития метода наноструктурирования поверхности основано на процессах самоорганизации. Наличие области переходных процессов позволяет ожидать появления новых свойств поверхности.

Для данных процессов остаются нерешенными вопросы разработки технологических принципов и технологии создания барьерных слоев на основе фторуглеродных пленок, сформированных в области переходных процессов.

Целью работы является разработка технологических принципов и технологии создания барьерных слоев путём наноструктурирования поверхности полимеров ионно-плазменными методами и последующей модификации их фторуглеродными пленками с различным содержанием фтора.

Для достижения указанной цели решены следующие задачи:

1. Выбор модельных полимеров, оборудования для формирования фторуглеродных наноструктур и методов исследования их свойств.

2. Разработка технологии формирования фторуглеродных наноструктурированных пленок на поверхности полимеров на основе двустадийного процесса: обработки фторсодержащими газами поверхности полимера и последующим ионно-стимулированным осаждением фторуглеродной пленки из газовой фазы с использованием смеси $\text{CF}_4 + \text{C}_6\text{H}_{12}$, а также исследование физико-химических свойств поверхности полученных НБС.

3. Исследование оптических, механических свойств и влагопроницаемости наноструктурированных материалов, полученных нанесением фторуглеродных пленок с различным содержанием CF_4 в ПЛС.

4. Исследование областей применения разработанных перспективных материалов.

Научная новизна работы:

1. Впервые в процессе разработки технологии формирования фторуглеродных пленок при использовании смеси газов $\text{CF}_4 + \text{C}_6\text{H}_{12}$ с применением источника ионов на основе скрещенных электрического и магнитного полей установлено наличие области переходных процессов, т.е. конкурирующих процессов нанесения и травления в определенной области содержания CF_4 и C_6H_{12} в ПЛС с формированием рельефа, представляющего собой чередующиеся наноразмерные выступы с расстоянием между ними не более 1 мкм. Для сформированных пленок установлено:

- значение модуля упругости Юнга превышает данные для исходного образца полистирола в 3 раза, что улучшает его механические свойства;

- значение ширины запрещенной зоны (E_g) фторуглеродной пленки возрастает до $E_g = 4,5$ эВ;

- отсутствие адгезии бактерий и стойкость к воздействию плесневых грибов, что обеспечивает снижение биодеструкции полимерных материалов.

2. Показано, что обработка поверхности полимеров потоками ионов ПЛС $\text{CF}_4 + \text{C}_6\text{H}_{12}$ приводит к резкому изменению удельной полной поверхностной энергии полиэтилентерефталата (ПЭТФ) и политетрафторэтилена (ПТФЭ). Для полимеров, изначально не содержащих фтор (ПЭТФ), характерно увеличение гидрофобности поверхности, а для фторсодержащих полимеров (ПТФЭ) – увеличение гидрофильности.

3. Показано, что значительное влияние на влагопропускание структур на основе фторуглеродных пленок, сформированных при различном содержании CF_4 в ПЛС, оказывают как содержание фтора, так и толщина НБС.

Практическая значимость работы:

1. Разработана технология получения НБС, обладающих: стойкостью к биодеструкции под действием микроорганизмов и плесневых грибов; низким влагопропусканием; практически неизменными оптическими свойствами; повышенными механическими свойствами по сравнению с исходным полимером.

2. Разработанная технология может быть использована в производстве изделий электронной техники для уменьшения биодеструкции, старения и климатического воздействия на полимерные материалы, используемые в качестве конструкционных материалов, компонентов изделий политроники, дискретных компонентов и элементов изоляции.

3. Разработанная технология получения антиадгезионных НБС за счет отсутствия адгезии микроорганизмов и плесневых грибов может быть использована для создания:

- воздушных и водяных фильтров на основе трековых мембран с повышенным ресурсом;

- изделий из полимеров, применяемых в труднодоступных местах «чистых» комнат.

4. Результаты работы внедрены в учебный процесс подготовки магистров по направлению «Проектирование и технология электронных средств». Разработана методика формирования наноструктурированных барьерных слоев, используемая для выполнения лабораторных работ и выпускных квалификационных работ магистров.

Положения, выносимые на защиту:

1. Зависимость процесса формирования наноструктур на основе наноразмерных фторуглеродных пленок от соотношения газов в ПЛС, согласно которой установлено наличие области переходных процессов с формированием рельефа, представляющего собой чередующиеся наноразмерные выступы с расстоянием между ними не более 1 мкм. Это позволяет исключить адгезию микроорганизмов и плесневых грибов, что увеличивает ресурс работы изделий политроники.

2. Зависимости свойств фторуглеродных пленок, сформированных в области переходных процессов, для: механических характеристик (модуля упругости Юнга, нанотвердости поверхности), оптических характеристик (ширины запрещенной зоны), процессов взаимодействия фторуглеродных пленок с биологическими структурами (*Staphylococcus aureus*, плесневые грибы) от содержания CF_4 в ПЛС.

3. Результаты исследований физико-химических, геометрических характеристик и влагопроницаемости наноструктурированных фторуглеродных пленок.

Методы исследований и достоверность результатов

Для изучения свойств полученных материалов использовались современные методы исследования: метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ); двухжидкостной метод Кабли для тестовой пары жидкостей «вода-этиленгликоль» для расчета удельной полной поверхностной энергии; метод рентгеновского микроанализа; метод атомно-силовой микроскопии; метод Оливера-Фарра для исследования поверхностной нанотвёрдости и модуля Юнга; метод Тауца для расчета ширины запрещенной зоны по краю поглощения; испытания на стойкость к воздействию плесневых грибов проводились в соответствии со стандартом ГОСТ 9.049-91 «Полимерные материалы и их компоненты» (Метод 1).

Достоверность экспериментальных данных обеспечивается использованием аттестованных методик измерений и поверенными средствами измерений.

Апробация результатов работы

Основные положения диссертационной работы докладывались и обсуждались на Международной конференции «Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения» (Москва, 2014); XIII и XIV международных конференциях «Высокие медицинские технологии XXI века», (Бенидорм, Испания, 2014, 2015); IV Всероссийской научной конференции «Актуальные вопросы биомедицинской инженерии» (Саратов, 2014); VI Всероссийской конференции «Актуальные проблемы химии высоких энергий» (Москва, 2015); X, XI и XII Международных конференциях «Вакуумная техника, материалы и технологии», (Москва, 2015, 2016, 2017); VIII International Conf. «Plasma physics and plasma technology» (PPPT-8), (Minsk, Belarus, 2015); XXVI Российской конференции по электронной микроскопии (Москва, 2016); XXVIII Международном симпозиуме «Тонкие пленки в электронике» (Москва, 2016); XVIII, XXII, XXIII и XXIV научно-технических конференциях «Вакуумная наука и техника» (Феодосия, 2015, Судак, 2011, 2016, 2017); X и XIV Международных конференциях (МНТК) «Быстрозакаленные материалы и покрытия» (Москва, 2011, 2016).

Публикации

По теме диссертации опубликованы 6 статей в рецензируемых научных журналах, в том числе 3 статьи в журналах рекомендованных ВАК РФ; 17 докладов на всероссийских и международных научно-технических конференциях; получен патент на изобретение №262494.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения, списка литературы из 130 наименований. Общий объем диссертации составляет 157 страниц. Диссертация содержит 59 рисунков и 27 таблиц.

Личный вклад автора

Проведение анализа современного состояния исследований в области создания барьерных слоев и создание НБС на основе фторуглеродных пленок с

помощью плазменного модифицирования поверхности полимеров. Разработка технологических принципов и технологии формирования барьерных слоев, анализ и обработка результатов исследования их свойств.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обосновывается актуальность выбранной темы диссертационной работы, определены цель и задачи исследования, сформулированы научная новизна, практическая значимость работы и основные научные положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** проводится анализ современного состояния в области создания барьерных слоев на основе фторуглеродных пленок, полученных с помощью плазменного модифицирования поверхности полимерных материалов.

Показаны основные направления политроники и требования к ее изделиям с целью увеличения ресурса изделий. Рассмотрены факторы, влияющие на продолжительность эксплуатации полимерных изделий. Описаны фторуглеродные материалы, обладающие уникальным сочетанием свойств, благодаря чему, они нашли применение в производстве материалов и приборов электронной техники.

Показано, что ионно-плазменные методы обработки поверхности полимеров и, в частности, вид рабочего газа, способны влиять на физико-химические свойства, барьерные характеристики, а также антимикробные свойства поверхности полимеров. Выше названные методы не затрагивают основной материал и позволяют совмещать целевые функциональные свойства изделий с приданием их поверхности дополнительных возможностей.

Во **второй главе** обоснован выбор модельных полимерных материалов: политетрафторэтилен (ПТФЭ), полиэтилентерефталат (ПЭТФ), полистирол (ПС) и трековые мембраны на основе ПЭТФ (ПЭТФ ТМ).

В исследовании использованы следующие модельные полимеры: ПТФЭ марки «ПН» ГОСТ 10007-80 толщиной 100 мкм, ПЭТФ ГОСТ 24234-80 толщиной 30 мкм, ПЭТФ ТМ (ОИЯИ, Дубна, Россия) толщиной 30 мкм, диаметром пор 0,065-0,4 нм и плотностью пор $3 \times 10^9 \text{ см}^{-2}$, ПС ГОСТ 20282-86.

С помощью источника ионов ИИ-4-0,15, при пониженном давлении ($\sim 10^{-1}$ Па), на лабораторной вакуумной установке, созданной на базе промышленной установки УВН 71П-3 (Рисунок 1) проводилось формирование НБС на основе фторуглеродных пленок на модельных материалах.

Исследуемые образцы НБС формировались: обработкой исходной поверхности полимеров потоками частиц CF_4 (длительность процесса составляет до 30 мин, средняя энергия частиц около 700 эВ при плотности тока $\approx 3,0 \text{ mA/cm}^2$, ускоряющем напряжении 2 кВ, токе разряда 200 мА и токе солеоида 2 А) с последующей модификацией НСП ионно-стимулированным осаждением фторуглеродных пленок при различном соотношении компонентов в ПЛС $\text{CF}_4 + \text{C}_6\text{H}_{12}$ (длительность обработки до 20 мин при плотности тока 3,0-3,2 mA/cm^2). Содержание CF_4 в ПЛС $\text{CF}_4 + \text{C}_6\text{H}_{12}$ составляло 10 – 70 %, при

различном ускоряющем напряжении 1 кВ, 2 кВ, 3 кВ, токе разряда 200 мА и токе соленоида 2А.

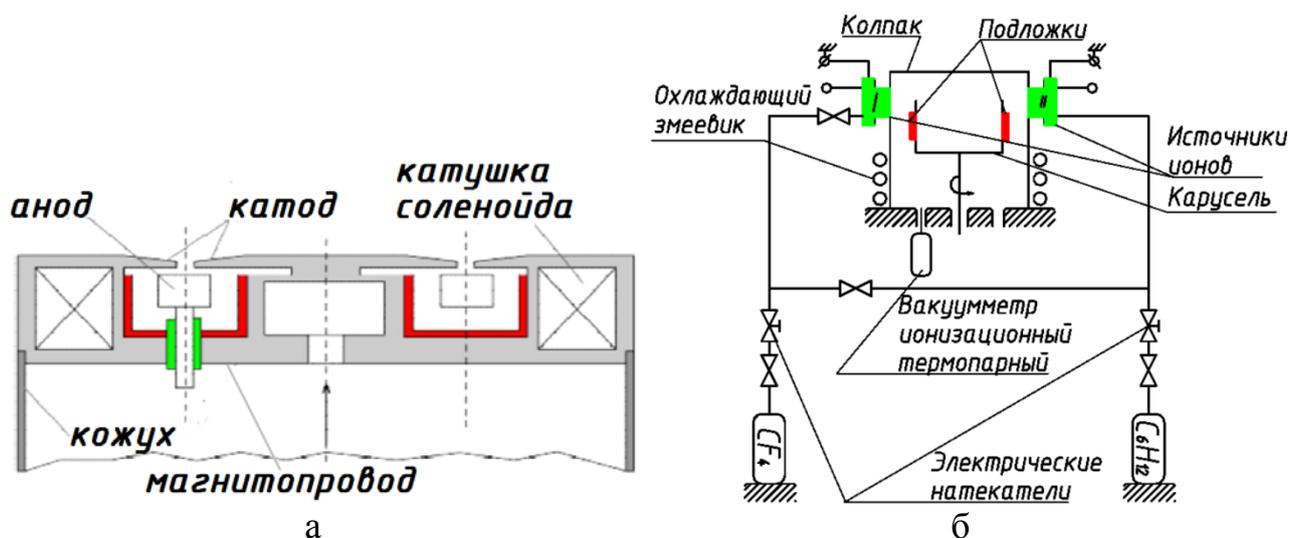


Рисунок 1. Схема источника ионов ИИ-4-0,15 (а), схема подколпачного устройства лабораторной вакуумной установки с двумя ионными источниками ИИ-4-0,15 (б)

На двулучевом ионно-электронном сканирующем микроскопе Quanta 200 3D (FEI Company, США) проводилась оценка структуры поверхности образцов. Методом рентгеновского микроанализа с помощью приставки Genesis XM 2 (EDAX, США) к сканирующему электронному микроскопу (СЭМ) проводился анализ химического состава образцов.

Для исследования рельефа поверхности образцов применялся атомно-силовой микроскоп (АСМ) Veeco Dimension Icon 3100 («Veeco Instruments Inc.», США).

С использованием горизонтального микроскопа марки «МГ» с гониометрической приставкой проводили измерения контактных углов смачивания (КУС). Расчет удельной полной поверхностной энергии проводился с использованием двухжидкостного метода Кабли для тестовой пары жидкостей «вода-этиленгликоль».

Измерения механических характеристик проводились на твердомере Nanovea («Micro Photonics Inc.», США). Расчет значений поверхностной нанотвёрдости и модуля Юнга образцов проводился по методике Оливера-Фарра.

Влагопроницаемость НБС оценивалась по влагопоглощению полимера с нанесенной защитной пленкой с учетом площади ее поверхности, толщины и времени выдержки в дистиллированной воде. Содержание воды в образцах определялось взвешиванием образцов на электронных аналитических весах Adventurer™ (OHAUS, Германия).

Измерения спектров пропускания и поглощения НБС проводились с помощью спектрофотометров Lambda 950 («PerkinElmer Inc.», США.) и Photolab 6600 UV-VIS (WTW, Германия). По результатам измерений спектров

поглощения были вычислены значения ширины запрещенной зоны образцов по краю поглощения методом Тауца.

Адгезия клеток *S.aureus* к поверхности полимеров определялась с помощью СЭМ Quanta 200 3D (FEI Company, США). Испытания на стойкость к воздействию плесневых грибов проводились в соответствии со стандартом ГОСТ 9.049-91 «Полимерные материалы и их компоненты» (Метод 1).

Третья глава посвящена разработке технологии формирования НБС на основе фторуглеродных пленок и исследованию их физико-химических свойств. Представлены результаты исследования физико-химических и геометрических свойств наноструктурированных фторуглеродных пленок в зависимости от содержания CF_4 в ПЛС.

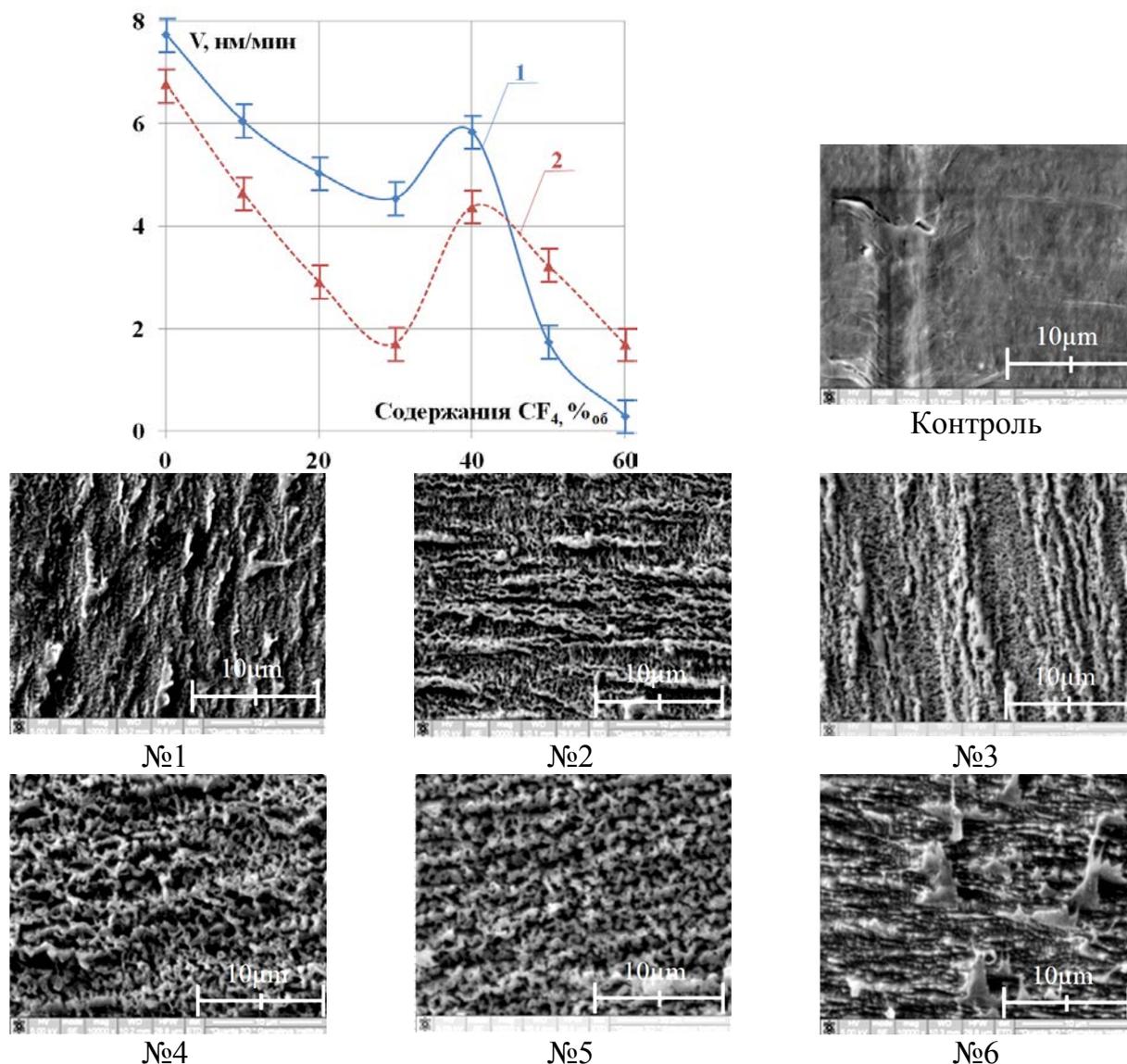


Рисунок 2. Зависимость скорости роста при ускоряющем напряжении 3,0 кВ (1) и 2,0 кВ (2) и электронно-микроскопическое исследование поверхности фторуглеродных пленок на ПТФЭ от содержания CF_4 в ПЛС (при 3,0 кВ)

Зависимость скорости роста фторуглеродных пленок от содержания CF_4 в ПЛС демонстрирует наличие области переходных процессов (Рисунок 2). При

ускоряющем напряжении 2,0 кВ и 3,0 кВ и длительности процесса 20 мин с увеличением содержания CF_4 в ПЛС наблюдается уменьшение скорости нанесения пленки, что свидетельствует об увеличении скорости процесса травления. Наблюдается экстремум при 40%-ном содержании CF_4 в ПЛС, что связано с началом области переходных процессов, которая завершается при 60%-ном содержании CF_4 в ПЛС.

Данная технология позволила создавать НБС на всех модельных полимерных материалах. Исследования электронных фотографий экспериментальных образцов показали, что обработка поверхности ПТФЭ потоком ионов CF_4 в течение 30 мин приводит к резкому изменению рельефа (Рисунок 2). Дальнейшее модифицирование НСП нанесением фторуглеродной пленки, содержащей большое количество углерода (10% и 30% CF_4 в газовой смеси), приводит к сглаживанию рельефа. Затем рельеф радикально изменяется для образцов №4 и №5 (40 и 60% CF_4 в газовой смеси). Появляется поверхность с равномерно распределенными наноразмерными выступами, расстояние между которыми составляет не более 1 мкм. Далее происходит сглаживание рельефа за счет процесса травления, что проявляется в изменении рельефа образца №6.

Для случая формирования НБС на поверхности ПЭТФ получена зависимость величины среднеквадратичного отклонения профиля от содержания CF_4 в ПЛС (Рисунок 3) с характерным пиком в области 40-60% содержания CF_4 . Топология поверхности НБС ПЭТФ, в зависимости от соотношения газов в ПЛС $\text{CF}_4 + \text{C}_6\text{H}_{12}$, исследовалась методом АСМ (Рисунок 3).

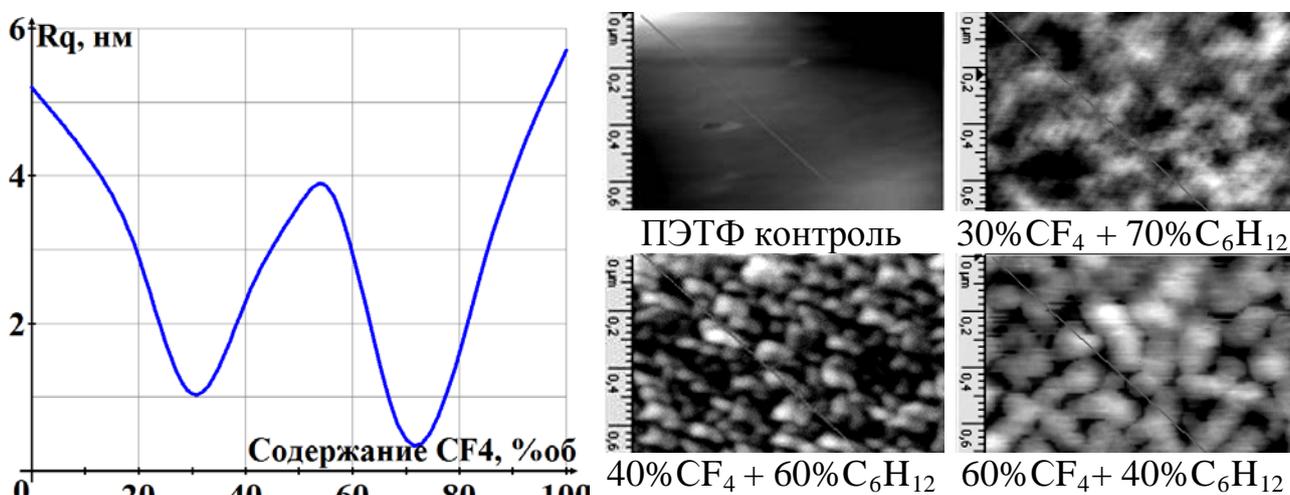


Рисунок 3. Зависимость среднеквадратичного отклонения профиля R_q НБС на поверхности ПЭТФ и АСМ исследование НБС на поверхности ПЭТФ (обработка 10 мин) от содержания CF_4 в ПЛС

Формирование НСП приводит к резкому изменению удельной полной поверхностной энергии модельных полимеров. Для полимеров, изначально не содержащих фтор (ПЭТФ), с увеличением концентрации CF_4 в газовой смеси характерно увеличение гидрофобности НСП материала. Это может быть связано как с увеличением наносероховатости поверхности вследствие физической составляющей бомбардировки поверхности твердого тела потоком энергетиче-

ских материальных частиц, так и с изменением химического состава поверхности, т.е. с образованием соответствующих химических связей.

Изменение удельной полной поверхностной энергии (σ_s) (Рисунок 4) связано с одновременным протеканием двух конкурирующих процессов: травления поверхности и нанесения фторуглеродных пленок из частиц ПЛС $CF_4 + C_6H_{12}$. При малом содержании фтора в НСП ПЭТФ (до 30-40% CF_4 в ПЛС), протекают плазмохимические реакции, увеличивающие количество С-С и С-Н- связей, т.е. увеличивающие полярную составляющую удельной полной поверхностной энергии (сглаживание рельефа) Рисунок 4,а. При содержании CF_4 в пределах 40-60% в ПЛС на поверхности превалируют переходные процессы (развитие нанорельефа поверхности и сглаживание микрорельефа). При дальнейшем увеличении содержания фтора в НСП ПЭТФ значительно возрастает роль процессов травления (увеличение шероховатости) Рисунок 4,б.

Для изначально фторсодержащих полимеров (ПТФЭ) наблюдается более сложная зависимость изменения КУС Q и удельной полной поверхностной энергии σ_s (Рисунок 4,б) от содержания CF_4 в ПЛС. При обработке поверхности ПТФЭ в диапазоне от 10 до 50 % содержания CF_4 в ПЛС характерно увеличение гидрофильности материала. Сложный характер зависимостей ПТФЭ (Рисунок 4,б), также связан с одновременным протеканием двух конкурирующих процессов: травлением поверхности и осаждением фторуглеродных пленок на поверхность ПТФЭ.

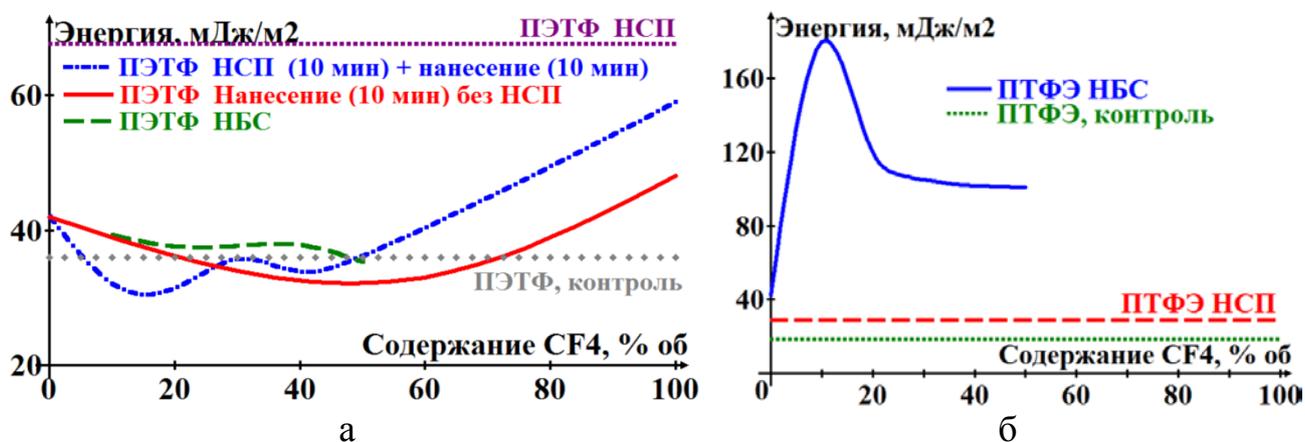


Рисунок 4. Зависимость удельной полной поверхностной энергии (σ_s) НБС ПЭТФ (а) и НБС ПТФЭ (б) от содержания CF_4 в ПЛС

Различия в изменении поверхностной энергии при формировании НСП модельных материалов (увеличение гидрофильности поверхности ПТФЭ и гидрофобности поверхности ПЭТФ), связаны как с типом химического строения материалов, так и особенностями данного способа плазменной обработки.

В четвертой главе приведены результаты исследований механических и оптических характеристик и анализ влагопроницаемости фторуглеродных НБС.

Расчет значений поверхностной нанотвёрдости и модуля Юнга образцов проводился по методике Оливера-Фарра на образцах ПС (Рисунок 5). Как видно, значения модуля Юнга (Рисунок 5,а) и нанотвёрдости (Рисунок 5,б) поверхно-

сти при формировании НСП резко уменьшаются. При последующем нанесении фторуглеродной пленки с различным содержанием CF_4 в ПЛС значение модуля Юнга возрастает до значений, превышающих данные исходного образца в 3 раза, а значение нанотвердости поверхности возрастает до значений, близких к значениям исходного образца. Величины модуля Юнга и нанотвердости поверхности достигают своего максимума при содержании 30% CF_4 в ПЛС. При дальнейшем увеличении содержания CF_4 в ПЛС наблюдается небольшое снижение значений модуля Юнга и нанотвердости поверхности.

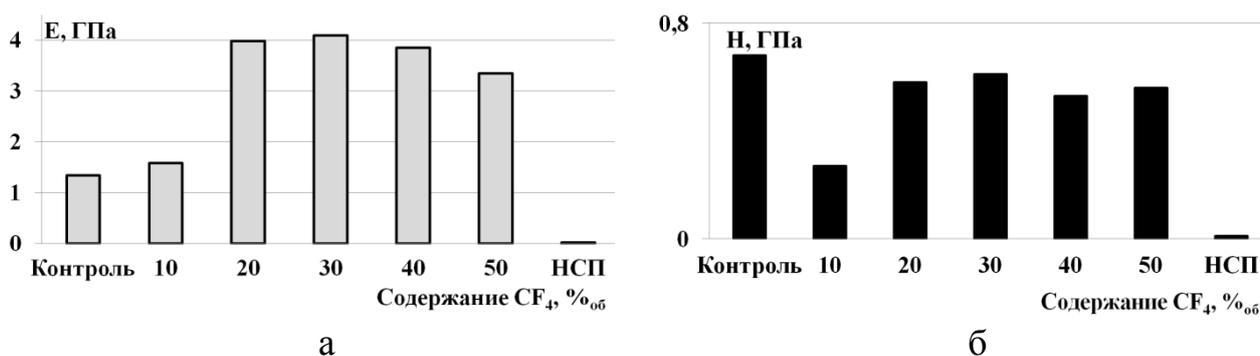


Рисунок 5. Зависимости модуля Юнга (а) и нанотвёрдости (б) поверхности при модифицировании полистирола от содержания CF_4 в ПЛС

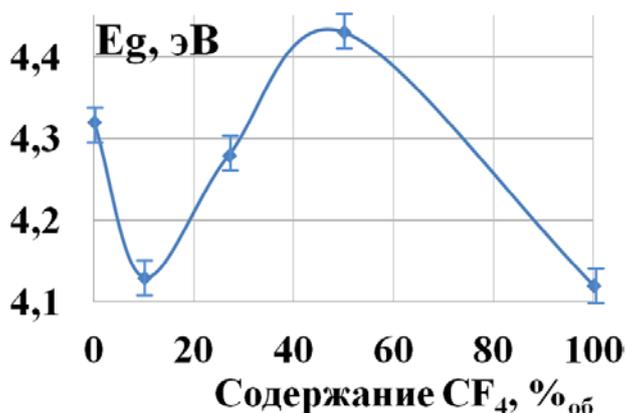


Рисунок 6. Зависимость ширины запрещенной зоны НБС от содержания CF_4 в ПЛС

По результатам измерений спектров поглощения были вычислены значения E_g образцов по краю поглощения методом Тауца и построены зависимости E_g от концентрации CF_4 в ПЛС (Рисунок 6). Первоначальное уменьшение E_g образцов ПЭТФ при небольшой концентрации CF_4 связано с изменением морфологии поверхности, что обусловлено появлением оборванных связей, неспаренных электронов. Последующее увеличение содержания CF_4 приводит к насыщению поверхности фтором, образованию устойчивых связей С-Ф, с энергией 515 кДж/моль, что превышает энергию связи С-Н величиной около 437 кДж/моль. Это, в свою очередь, вызывает увеличение необходимой для образования электронно-дырочной пары энергии кванта света и увеличения расстояния между потолком валентной зоны и дном зоны проводимости. Использование 100% CF_4 в качестве ПЛС вызывает травление поверхности ПЭТФ и приводит к понижению величины E_g .

Влагопроницаемость НБС, сформированных при различном содержании CF_4 в ПЛС $\text{CF}_4 + \text{C}_6\text{H}_{12}$ (Рисунок 7), зависит как от содержания фтора в ПЛС, так и от толщины пленки. Резкий рост влагопроницаемости объясняется резким уменьшением толщины пленки при увеличении содержания CF_4 в ПЛС (Рисунок 7,а). В эксперименте проявляется влияние фтора на влагопроницаемость НБС при постоянной толщине фторуглеродной пленки 100 нм (Рисунок 7,б).

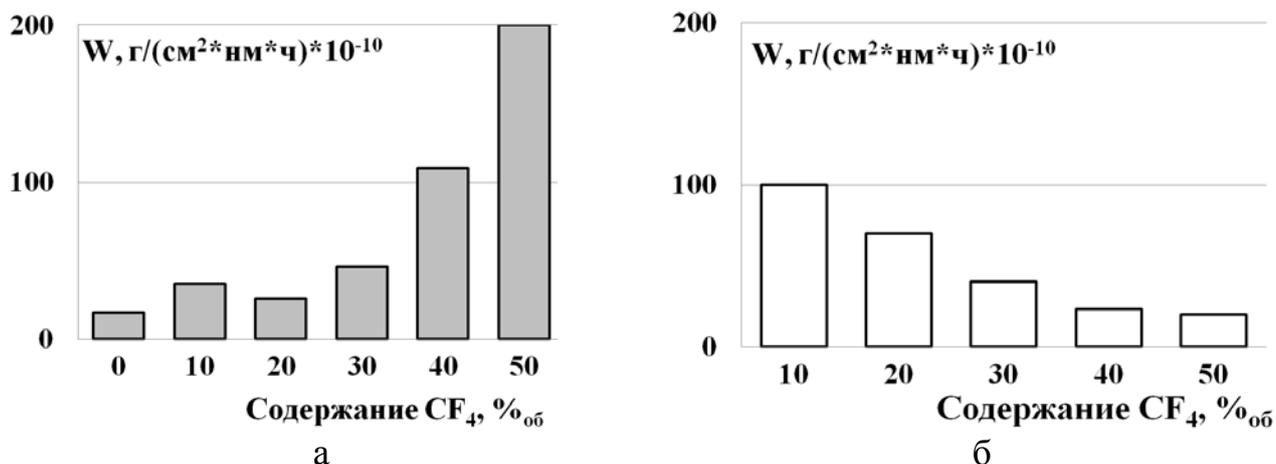
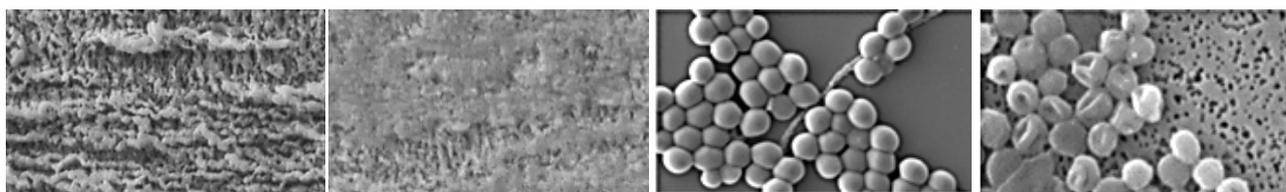


Рисунок 7. Зависимость влагопроницаемости, при нанесении НБС в течение 10 мин (а) и толщине НБС 100 нм (б) от содержания CF_4 в ПЛС

В пятой главе рассмотрены возможности применения разработанных материалов.

Выявлены морфологические признаки биодеструкции на поверхности только контрольного образца ПТФЭ, в результате взаимодействия фторсодержащих материалов с *S.aureus*. Адгезии не наблюдается на поверхности образцов, сформированных в области переходных процессов.



До инкубации После инкубации

Рисунок 8. СЭМ изображения поверхности образца № 2 ($20\% \text{CF}_4 + 80\% \text{C}_6\text{H}_{12}$) + *S.aureus*

Рисунок 9. СЭМ изображения измененных бактерий после инкубации с НБС: а) Контрольные образцы *S.aureus*; б) *S. aureus* после инкубации с НБС

На Рисунке 8 представлены поверхности образца №2 ($20\% \text{CF}_4 + 80\% \text{C}_6\text{H}_{12}$) до инкубации и после инкубации. После инкубации наблюдается значительное количество детритных масс между гребневидными возвышениями поверхности, расстояние между которыми составляет около 5 мкм. Обнаружены круглые вдавливания на поверхности клеток

S.aureus, которые представляют собой инвагинацию клеточной стенки *S.aureus* (Рисунок 9), что связано с воздействием фторсодержащих поверхностей.

Представлены результаты испытаний на стойкость к воздействию плесневых грибов (Таблица 1). Испытания проводились в соответствии со стандартом ГОСТ 9.049-91 «Полимерные материалы и их компоненты» (Метод 1). Оценка грибостойкости по интенсивности развития грибов на образцах происходит по 6-балльной шкале (Таблица 1).

Таблица 1.

Оценка грибостойкости по интенсивности развития грибов

Балл	Характеристика балла
0	Под микроскопом прорастание спор и конидий не обнаружено
1	Под микроскопом видны проросшие споры и незначительно развитый мицелий
2	Под микроскопом виден развитый мицелий, возможно спороношение
3	Невооруженным глазом мицелий или спороношение едва видны, но отчетливо видны под микроскопом
4	Невооруженным глазом отчетливо видно развитие грибов, покрывающих менее 25% испытываемой поверхности
5	Невооруженным глазом отчетливо видно развитие грибов, покрывающих более 25% испытываемой поверхности

Таблица 2.

Исследование стойкости к воздействию плесневых грибов

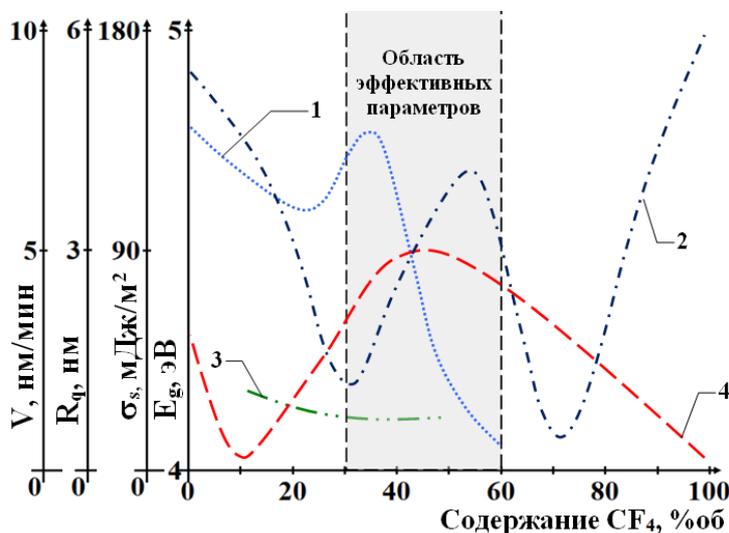
№	Исследуемые образцы	Оценка
1	ПТФЭ контроль	2-3
2	ПТФЭ НБС, при содержании 60% CF_4 + 40% C_6H_{12} в ПЛС	0
3	ПЭТФ контроль	2
4	ПЭТФ НБС, при содержании 60% CF_4 + 40% C_6H_{12} в ПЛС	0
5	ПЭТФ НБС, при содержании 30% CF_4 + 70% C_6H_{12} в ПЛС	1
6	ПЭТФ ТМ контроль	3
7	ПЭТФ ТМ НБС, при содержании 30% CF_4 + 70% C_6H_{12} в ПЛС	0
8	ПЭТФ ТМ НБС, при содержании 40% CF_4 + 60% C_6H_{12} в ПЛС	0-1

Полученные результаты показывают (Таблица 2), что у всех исследуемых образцов с НБС грибостойкость выше, чем у соответствующих контрольных образцов (2-3 балла). Образцы ПТФЭ, ПЭТФ и ПЭТФ ТМ, модифицированные фторуглеродными пленками в условиях протекания переходных процессов, показывают стойкость к воздействию плесневых грибов (0 баллов).

Разработанная технология получения НБС за счет отсутствия адгезии микроорганизмов и плесневых грибов может быть использована для создания

воздушных и водяных фильтров на основе трековых мембран с повышенным ресурсом.

При совмещении результатов физико-химических и оптических исследований НБС для ПЭТФ найдены эффективные параметры области переходного процесса, что составляет область от 30% до 60% CF_4 в ПЛС (Рисунок 10).



Средняя скорость роста (V) (1); среднеквадратичное отклонение профиля НБС (R_q) (2); удельная полная поверхностная энергия (σ_s) (3); ширина запрещенной зоны (E_g) (4) от содержания CF_4 в ПЛС

Рисунок 10. Эффективные параметры области переходного процесса для ПЭТФ

Данную технологию при эффективных параметрах переходного процесса возможно использовать для обработки изделий из полимеров, применяемых в труднодоступных местах «чистых» комнат, в электронной технике в качестве конструкционных материалов, компонентов изделий политроники, дискретных компонентов и элементов изоляции, в отличие от традиционных методов борьбы с микроорганизмами (таких, как нагрев до высоких температур (вплоть до 200°C), обработка перегретым паром, обработка газообразными и жидкими гербицидами). Использование в условиях «чистых» комнат традиционных методов борьбы с микроорганизмами невозможно из-за полной несовместимости с электронно-вакуумной гигиеной производственных помещений и опасностью для жизни персонала.

Сформулированы технологические принципы создания барьерных слоев, полученных наноструктурированием поверхности полимеров ионно-плазменными методами с последующим модифицированием их фторуглеродными пленками с различным содержанием фтора.

1. Необходимой операцией для получения НБС является модифицирование поверхности полимера, эта операция должна проводиться с использованием фторсодержащего газа.

2. В процессе нанесения фторуглеродной пленки используется двухкомпонентная смесь, содержащая компонент, формирующий пленку, и компонент, травящий пленку - фторсодержащий газ.

3. Для формирования барьерных слоев используется область переходных процессов с эффективными параметрами, обеспечивающими переход от нанесения пленки к её травлению.

3.1. В области переходных процессов, от нанесения пленки к её травлению, сформирован специфический рельеф, представляющий собой чередующиеся наноразмерные выступы с расстоянием между ними не более 1 мкм. Такой рельеф формируется с исходной скоростью роста пленки от 6 до 10 нм/мин при отсутствии травящего компонента.

3.2. Признаком формирования области переходных процессов в условиях самоорганизации является наличие максимума на графике зависимости скорости роста фторуглеродной пленки от содержания фторсодержащего газа в ПЛС.

3.3. При формировании барьерных слоев в области переходных процессов обеспечен требуемый баланс отношения скорости роста пленки и скорости её травления.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ РАБОТЫ

1. Впервые разработана технология получения нанокompозитных полимерных материалов, основанная на наноструктурировании поверхности полимеров ионно-плазменными методами с последующим модифицированием их фторуглеродными наноразмерными структурами при использовании ПЛС $CF_4 + C_6H_{12}$ и источника ионов на основе скрещенных электрического и магнитного полей, обеспечивающего требуемое соотношение скоростей травления и нанесения пленки.

2. Сформулированы технологические принципы создания барьерных слоев на основе полученных наноструктурированием поверхности полимеров ионно-плазменными методами с последующим модифицированием их фторуглеродными пленками с различным содержанием фтора.

3. Впервые в процессе разработки технологии формирования фторуглеродных пленок при использовании смеси газов $CF_4 + C_6H_{12}$ с применением источника ионов на основе скрещенных электрического и магнитного полей установлено наличие области переходных процессов, т.е. конкурирующих процессов нанесения и травления в определенной области содержания CF_4 и C_6H_{12} в ПЛС с формированием рельефа, представляющего собой чередующиеся наноразмерные выступы с расстоянием между ними не более 1 мкм. Для сформированных пленок установлено:

- значение модуля упругости Юнга превышает данные для исходного образца полистирола в 3 раза, что улучшает его механические свойства;

- значение ширины запрещенной зоны (E_g) фторуглеродной пленки возрастает до $E_g = 4,5$ эВ;

- отсутствие адгезии бактерий и стойкость к воздействию плесневых грибов, что обеспечивает снижение биодеструкции полимерных материалов.

4. Показано, что обработка поверхности полимеров потоками ионов ПЛС $CF_4 + C_6H_{12}$ приводит к резкому изменению удельной полной поверхностной энергии модельных полимеров. Для полимеров, изначально не содержащих фтор (ПЭТФ), характерно увеличение гидрофобности НСП материала, а для фторсодержащих полимеров (ПТФЭ) – увеличение гидрофильности.

5. Установлено, что значительное влияние на влагопропускание структур на основе фторуглеродных пленок, сформированных при различном содержании CF_4 в ПЛС, оказывает как содержание фтора, так и толщины НБС.

6. Разработанная технология может быть рекомендована:

- для использования в производстве изделий электронной техники для уменьшения биодеструкции, старения и климатического воздействия на полимерные материалы;

- для использования в качестве конструкционных материалов, компонентов изделий политроники, дискретных компонентов и элементов изоляции.

7. Разработанная технология получения антиадгезионных НБС за счет отсутствия адгезии микроорганизмов и плесневых грибов может быть использована для создания:

- воздушных и водяных фильтров на основе трековых мембран с повышенным ресурсом;

- изделий из полимеров, применяемых в труднодоступных местах «чистых» комнат.

8. Результаты работы внедрены в учебный процесс подготовки магистров по направлению «Проектирование и технология электронных средств». Разработана методика формирования наноструктурированных барьерных слоев, используемая для выполнения лабораторных работ и выпускных квалификационных работ магистров.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Перспективы использования ионно-плазменных технологий в области биологической и экологической безопасности / Подлесная О.А. [и др.] Сб. статей третьей межд. науч.-практ. конф. «Высокие технологии, фундаментальные и прикладные исследования в физиологии и медицине». СПб., 2012. С. 195-199. (0,313 п.л./0,052 п.л.)

2. Елинсон В.М., Лямин А.Н., Подлесная О.А. Физико-химические и антимикробные свойства поверхности полиэтилентерефталата и политетрафторэтилена при наноструктурировании ионно-плазменными методами // Технология машиностроения. 2012. № 10. С. 44-48. (0,313 п.л./0,103 п.л.)

3. Нежметдинова Р.А., Подлесная О.А. Модифицирование поверхности хитозана методами ионно-плазменной технологии // Вестник СГТУ. 2011. №1 (53). Выпуск 2. С. 78-85. (0,5 п.л./0,25 п.л.)

4. Nanostructured fluorine-containing surfaces: physicochemical properties and resistance to biodestruction/ Elinson V.M., Slynitskaya O. [and oth.] Editor: A. Méndez-Vilas & A. Solano-Martín Polymer science: research advances, practical applications and educational aspects. 2016. 342-347 p. (0,375 п.л./0,063 п.л.)

5. Biological activity, physical and chemical properties of PET track membranes with nanostructured surface / Slynitskaya O. [and oth.] High Temperature Material Process: An international Quarterly of High-Tehnology Plasma processes.- Begell House Inc. 2014. 18(3). 215-226 p. (0,75 п.л./0,15 п.л.)

6. Лямин А.Н., Елинсон В.М., Подлесная О.А. Антимикробные свойства наноструктурированной поверхности полиэтилентерефталата и политетрафторэтилена // Научные труды МАТИ. 2010. Вып.17 (89). С.390-394. (0,313 п.л./0,103 п.л.)

7. Лямин А.Н., Елинсон В.М., Подлесная О.А. Физико-химические и антимикробные свойства наноструктурированных поверхностей на основе полиэтилентерефталата и политетрафторэтилена // Мат. VI МНТК «Вакуумная техника, материалы и технологии». М., 2011. С. 165-171. (0,438 п.л./0,146 п.л.)

8. Елинсон В.М., Лямин А.Н., Подлесная О.А. Электрофизические свойства поверхности полиэтилентерефталата и политетрафторэтилена при обработке ионно-плазменными методами // Мат. XVIII НТК «Вакуумная наука и техника». Судак, 2011. С. 235-239. (0,313 п.л./0,103 п.л.)

9. Новое поколение санитарных технологий для космической и авиационной техники / Подлесная О.А. [и др.] // Мат. XVIII НТК «Вакуумная наука и техника». Судак, 2011. С.258-261. (0,25 п.л./0,042 п.л.)

10. Подходы к новому поколению санитарных технологий на основе различных ионно-плазменных методов / Подлесная О.А. [и др.] // Мат. XXIV Межд. симп. «Тонкие пленки в электронике». М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2011. С. 47-52. (0,375 п.л./0,063 п.л.)

11. Елинсон В.М., Лямин А.Н., Подлесная О.А. Антимикробная активность и электрофизические свойства поверхности полиэтилентерефталата при обработке ионно-плазменными методами // Мат. XXXV академических чтений по космонавтике «Актуальные проблемы российской космонавтики». М., 2011. С.68-73. (0,375 п.л./0,125 п.л.)

12. Елинсон В.М., Лямин А.Н., Подлесная О.А. Исследования физико-химических и антибактериальных свойств поверхности полиэтилентерефталата, модифицированного ионно-плазменными методами // Мат. X НТК с межд. уч. «Быстрозакалённые материалы и покрытия». М., 2011. С.120-125. (0,375 п.л./ 0,125 п.л.)

13. Физико-химические и антимикробные свойства поверхности полиэтилентерефталата при наноструктурировании ионно-плазменными методами/ Подлесная О.А. [и др.] // Мат. VII МНТК. «Вакуумная техника, материалы и технология». М., 2012. С. 215-220. (0,375 п.л./0,094 п.л.)

14. Биомедицинские и физико-химические свойства полиэтилентерефталатных трековых мембран с наноструктурированной поверхностью / Сильницкая О.А. [и др.] // Мат. XXVI Межд. симп. «Тонкие пленки в электронике». М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2014. С. 226-234. (0,563 п.л./0,113 п.л.)

15. Электронно-микроскопическое исследование процессов колонизации различных фторсодержащих поверхностей при воздействии *Staphylococcus aureus* / Сильницкая О.А. [и др.] // Мат. XXVII Межд. симп. «Тонкие пленки в электронике». М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2015. С. 29-35. (0,438 п.л./0,055 п.л.)
16. Biological activity, physical and chemical properties of PET track membranes with nanostructured surface / Sylnitskaya O. and oth. // Materials of VIII Intern. Conf. «Plasma physics and plasma technology». Belarus: Minsk, 2015. P. 470-473. (0,25 п.л./0,05 п.л.)
17. Электронно-микроскопическое исследование процессов, происходящих при взаимодействии с *Staphylococcus aureus* с поверхностью политетрафторэтилена, сформированной различными методами ионно-плазменной технологии / Сильницкая О.А. [и др.] // Мат. XXII НТК с уч. зарубеж. спец. «Вакуумная наука и техника». Феодосия, 2015. С. 324-329. (0,375 п.л./0,063 п.л.)
18. Исследование физико-химических свойств фторсодержащих наноструктурированных поверхностей полимеров / Сильницкая О.А. [и др.] // Мат. XI МНТК. «Вакуумная техника, материалы и технология». М., 2016. С.214-220. (0,438 п.л./0,088 п.л.)
19. Исследование параметров рельефа поверхности и антифунгальной активности фторуглеродных наноструктур, сформированных на поверхности полиэтилентерефталата и политетрафторэтилена методами ионно-плазменной технологии/ Сильницкая О.А. [и др.] // Мат. XXIV НТК с уч. зарубеж. спец. «Вакуумная наука и техника». Судак, 2017. С. 282-287. (0,375 п.л./ 0,063 п.л.)
20. Оптические свойства наноструктурированных фторуглеродных пленок и многослойных пленочных структур/ Сильницкая О.А. [и др.] // Мат. XII МНТК. «Вакуумная техника, материалы и технология». М., 2017. С. 276-281. (0,375 п.л./ 0,094 п.л.)