

УДК 678.743.41:620.197:621.793

МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА И МОРФОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ ПОЛИИМИДНО-ФТОРОПОЛАСТОВОЙ ПЛЕНКИ, ОБРАБОТАННОЙ В ПЛАЗМЕ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА

О.А. Саркисов, А.А. Рогачев, А.В. Рогачев, А.И. Егоров

Гомельский государственный университет им. Ф. Скорины, Гомель

MOLECULAR STRUCTURE AND MORPHOLOGY OF SURFACE LAYERS OF POLYIMIDE-FLUOROPOLYMER FILM TREATED BY GLOW DISCHARGE PLASMA

O.A. Sarkisov, A.A. Rogachev, A.V. Rogachou, A.I. Egorov

F. Scorina Gomel State University, Gomel

Методами ИК-спектроскопии и атомно-силовой микроскопии определены изменения морфологии и молекулярной структуры поверхностных слоев полиимидно-фторопластовой пленки после обработки в плазме низкочастотного тлеющего разряда. Установлено, что при обработке полиимидного слоя имеет место преимущественно послойное травление и образующиеся слои характеризуются периодическим изменением полярной и дисперсионной составляющих поверхностной энергии. При обработке фторполимерного слоя пленки выявлена деструкция молекул, ориентированных преимущественно параллельно поверхности пленки, и образование в результате травления столбчатых структур.

Ключевые слова: плазма низкочастотного тлеющего разряда, полиимидно-фторопластовая пленка, ИК-спектроскопия, молекулярная ориентация, Кельвин мода сканирующей микроскопии.

The change of morphology and molecular structure of surface layers of polyimide-fluoropolymer film after low-frequency glow discharge plasma treatment by the method of infrared spectroscopy and atomic force microscopy is determined. In case polyimide layer treatment occur mainly layer-by-layer etching and formed layers have cyclic variations of polar and disperse fraction of surface energy. The etching of molecules aligned primary parallel to the surface of a substrate in case fluoropolymer layer treatment is shown.

Keywords: low-frequency glow discharge plasma, polyimide-fluoropolymer film, infrared spectroscopy, molecular orientation, Kelvin mode of scanning probe microscopy.

Введение

Обработка полимерных материалов в плазме тлеющего разряда является эффективным технологическим приемом поверхностной активации и часто используется для повышения прочности адгезионного соединения при вакуумной металлизации [1], склеивании, формировании многослойных адгезионных систем [2], поверхностного модифицирования и травления [3]. В числе основных физико-химических процессов, оказывающих влияние на активационный эффект, адгезионную активность поверхности, отмечают зарядку поверхностных слоев [1], [2], [4], деструкцию макромолекул, вызванную воздействием ионов, электронов, электромагнитного излучения, внешних электрических полей на полимер [5], химические реакции с участием радикалов, ионов, протекающие в поверхностных слоях [5], [6], десорбцию низкомолекулярных соединений [5]. В работе [7] показано, что при обработке пленок полиуретана в плазме тлеющего разряда наблюдаются перераспределение водородных связей, в поверхностных слоях снижается концентрация углеводородных

фрагментов и повышается концентрация карбонильных групп, их активность во взаимодействии с NH-группами с образованием водородных связей, значительно возрастает (более чем в 5 раз) содержание сложноэфирных групп. При плазменном модифицировании полифторолефинов установлено снижение в поверхностном слое атомарного содержания фтора, появление кислородсодержащих групп, которые и определяют повышение адгезионной активности пленки [8]–[10].

Эффективность обработки, ее механизм и характер проявления в значительной степени зависят от природы полимера, параметров энергетического воздействия. Так, в работах [2], [5] утверждается, что доминирующее влияние на степень активации оказывает зарядовое состояние поверхности, формирование электретных структур. Вместе с тем, сохранение в течение длительного времени активности поверхности полимеров, заметное изменение ее морфологии [10] указывают на возможное влияние химических изменений состава, структуры слоев, обработанных в тлеющем разряде, на их свойства.

Цель настоящей работы – определение кинетических особенностей изменений молекулярной структуры, морфологии, адсорбционных свойств поверхностных слоев полиимидно-фторопластовой пленки, протекающих при их обработке в плазме низкочастотного тлеющего разряда.

1 Методика

Объектом исследования являлась полиимидно-фторопластовая пленка ПМФ-351 толщиной 50 ± 6 мкм, представляющая собой полиимидную (ПИ) основу (толщина 40 мкм) с покрытием сополимера тетрафторэтилена с гексафторпропиленом (толщина 10 мкм). Пленку протирали спиртом, высушивали и затем обрабатывали в плазме низкочастотного тлеющего разряда (НЧТР) при следующих параметрах: остаточное давление в камере $P = 10$ Па, ток разряда $I = 80$ мА, частота $\nu = 400$ Гц, расстояние между электродами 20 мм. Время обработки составляло 1...40 секунд и задавалось путем открытия заделки, расположенной на заземленном электроде, которая в закрытом состоянии экранировала поверхность образца от воздействия плазмы НЧТР. Расчетная доза обработки за одну секунду составила $1,3$ кДж/м².

Изучение структуры полимерной пленки осуществлялось методом ИК Фурье-спектроскопии на спектрометре Vertex 70 (Bruker Optik GmbH, Germany) с помощью приставки МНПВО фирмы «Carl Zeiss, Germany». В качестве отражающего кристалла использовалась пластина из KRS-5 в форме параллелограмма однократного прохождения с 14-ю отражениями. Данная схема позволяла определять структуру полимерной пленки с полиимидной и фторопластовой стороны в тонком слое с толщиной менее 3 мкм [11].

Спектры снимались в спектральном диапазоне $\tilde{\nu} = 400 \dots 4000$ см⁻¹ с разрешением не хуже 4 см⁻¹, накопление сигнала проводилось по 100 спектрам. Поляризацию света проводили при помощи поляроида F 350 MIR (Bruker Optik GmbH, Germany). Для визуализации и математической обработки ИК-спектров использовалось специализированное программное обеспечение OPUS-NT (Bruker Optik GmbH, Germany).

При анализе ориентационного состояния исходили из известных положений о том, что полосы поглощения в ИК-спектре молекулы политетрафторэтилена (ПТФЭ) фторполимерного слоя с колебаниями $\tilde{\nu} = 1140, 1246$ см⁻¹ имеют симметрию типа E_1 (дипольный момент колебаний перпендикулярен оси молекулы), а с $\tilde{\nu} = 1210$ см⁻¹ – типа A_2 (дипольный момент колебаний параллелен оси молекулы) [12], [13].

В принятой нами системе координат анализируемое покрытие и поверхность кристалла МНПВО находятся в плоскости (x, y) , а координата Z отсчитывается в направлении,

нормальном поверхности покрытия. Тогда при выбранной схеме измерений свет распространяется в направлении оси X . При этом параллельно поляризованный свет будет иметь колебания вектора \mathbf{E} параллельно плоскости падения (X, Z) , а перпендикулярно поляризованный – перпендикулярно плоскости падения.

Параметр ориентации молекул $f(\gamma)$ определяли с помощью соотношения [14]

$$f(\gamma) = 2 \frac{E_x^2 + E_z^2 - DR \cdot E_y^2}{DR \cdot E_y^2 + 2 \cdot E_z^2 - E_x^2},$$

где E_x, E_y, E_z – проекции амплитуды вектора напряженности электрического поля на соответствующие оси; DR – дихроичное отношение, равное отношению оптических плотностей полосы с $\tilde{\nu} = 1140$ см⁻¹ при прохождении света с параллельной и перпендикулярной поляризацией.

При рассмотрении связи между параметром ориентации $f(\gamma)$ и углом γ между осью Z и осью симметрии молекулы использовали соотношение, приведенное в [15]:

$$f(\gamma) = \frac{2 \cos^2(\gamma) - 1}{2}.$$

Методика определения ориентационного состояния покрытия ПТФЭ более подробно изложена в работе [16].

Исследования морфологии поверхности обработанных полимерных покрытий проводили методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) с помощью сканирующего зондового микроскопа Solver P47 PRO в полуконтактном режиме. В качестве зонда использовали кремниевый кантилевер серии NSG 10 с силовой постоянной 11,5 Н/м и радиусом при вершине, меньшим 10 нм.

Определение распределения потенциала по поверхности пленки ПМФ 351 осуществляли методом зонда Кельвина с помощью сканирующего зондового микроскопа Solver P47 PRO. Данная методика предполагает двойной проход зонда по исследуемой поверхности. При первом проходе определяется рельеф поверхности образца в полуконтактном режиме. На втором проходе этот рельеф отслеживается при прохождении зонда над образцом на высоте h (в наших исследованиях 100–150 нм). В течение этого второго прохода на зонд подавалось напряжения смещения V_{tip} , содержащее статическую V_{dc} и динамическую компоненты V_{ac} . Динамическая компонента напряжения подавалась с частотой, равной резонансной частоте кантилевера. Величина постоянного напряжения с использованием цепи обратной связи подбиралась такой, чтобы амплитуда колебания кантилевера стала равной нулю. Полученная таким образом карта изменения напряжения интерпретировалась как распределение поверхностного потенциала [17].

Адсорбционную активность поверхности обработанных пленок определяли путем расчета

поверхностной энергии и ее составляющих на основании результатов измерений краевых углов смачивания поверхности образцов двумя различными жидкостями: глицерином и дистиллированной водой фиксированного объема (5 мкл). Захват и распознавание изображения лежащей капли жидкости проводился с помощью специально разработанной программно-аппаратной системы на базе микроскопа МБС-9 с частотой 1 Гц в течение 5 мин. При такой схеме ошибка измеренного краевого угла смачивания не превышала 0,5 град. Расчет поверхностной энергии, равной сумме ее дисперсионной и полярной составляющих, проводили по двухжидкостной методике Owen, Wendt, Rabel and Kaelble (OWRK) [18], [19].

2 Результаты и их обсуждение

Обработка полиимидно-фторопластовой пленки в плазме НЧТР изменяет поверхностную энергию слоев ПИ и ФП. Так, слой ПИ уже после 1 секунды обработки имеет в 1,7 раза более высокое значение поверхностной энергии. Отметим, что основной вклад в значение энергии вносит ее дисперсионная составляющая. При дальнейшей обработке суммарная поверхностная энергия снижается до относительно постоянного значения 56 мДж/м^2 (рисунок 1) и при этом наблюдается периодическое противофазное изменение составляющих поверхностной энергии. Такое изменение полярной и дисперсионной составляющих, по-видимому, свидетельствует о протекании двух основных взаимосвязанных конкурирующих процессов. Первый связан с физико-химическим модифицированием поверхности подложки ПИ, второй процесс – с травлением поверхности слоя в процессе воздействия на него ионов.

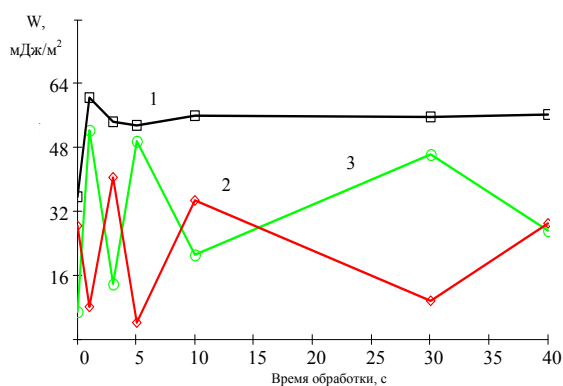


Рисунок 1 – Изменение суммарной (1), полярной (2) и дисперсионной (3) составляющих поверхностной энергии полиимидного слоя пленки ПМФ-351 в процессе обработки в плазме НЧТР

Химическое модифицирование поверхности подтверждается данными ИК-спектроскопии

МНПВО, согласно которым установлены изменения полуширины и относительной интенсивности полос поглощения в области $\tilde{\nu} = 1650...1750 \text{ см}^{-1}$, характерной для группы $C=O$. При этом можно отметить, что данные изменения в процессе обработки так же, как и изменения поверхностной энергии не являются монотонными: оптическая плотность полос поглощения имеет более высокое значение после 3 с обработки (рисунок 2).

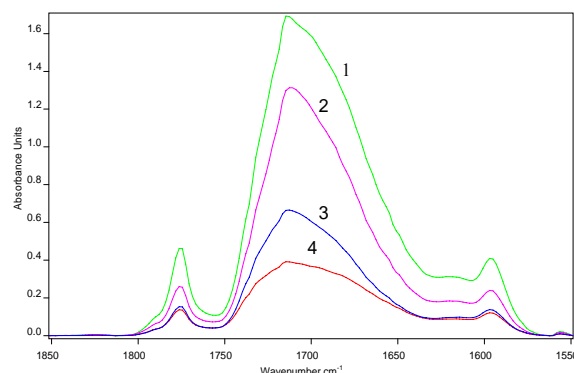


Рисунок 2 – ИК МНПВО спектр полиимидного слоя пленки ПМФ-351: исходной (график 1) и при обработке в плазме НЧТР в течение 1 (график 3), 3 (график 2), 40 секунд (график 4) соответственно

О кинетических особенностях травления полиимидного слоя свидетельствуют и данные АСМ (рисунок 3). Уже на начальных стадиях обработки наблюдаются заметные изменения морфологии поверхности ПИ. Исчезают поверхностные повреждения, по-видимому, технологического происхождения, образуются структурные неоднородности достаточно большого размера, относительно равномерно распределенные по поверхности. Распределение потенциала по поверхности становится более дискретным и неоднородным как по величине, так и по знаку (рисунок 3 б). При увеличении времени обработки наблюдается увеличение плотности и размера неоднородных поверхностных структур, возрастает также дискретность зон, на которых адсорбируется заряд, что с учетом наблюдаемого периодического изменения значений полярной и дисперсионной составляющих поверхностной энергии, характера изменения концентрации кислородсодержащих групп позволяет сделать вывод о преимущественно послойном механизме травления полиимидного слоя в плазме НЧТР.

При обработке фторполимерного слоя пленки характер наблюдаемых структурных изменений несколько отличается. На начальных этапах обработки поверхностная энергия увеличивается за счет роста дисперсионной составляющей (рисунок 4). После 3 секунд обработки установлено максимальное значение поверхностной энергии

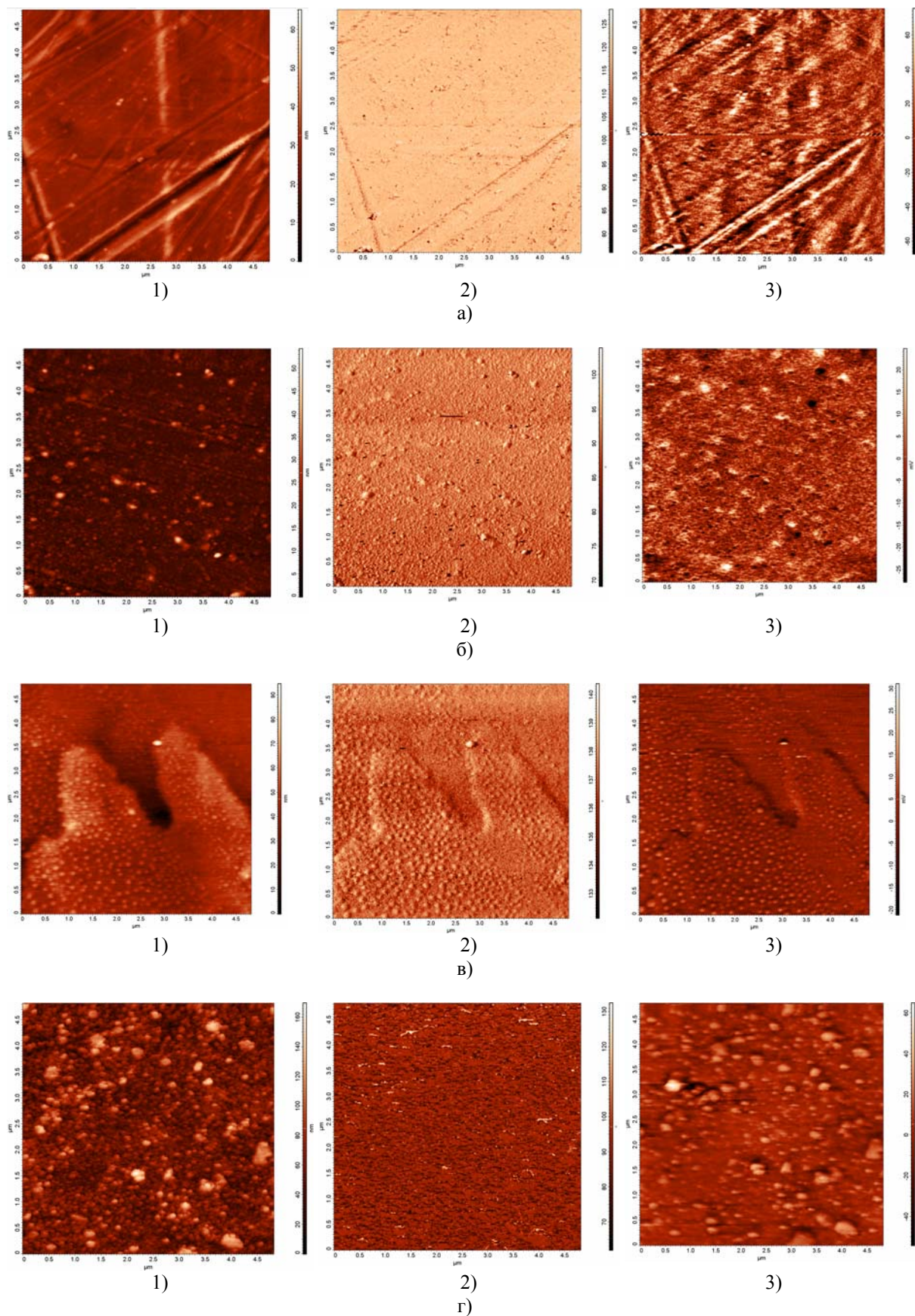


Рисунок 3 – АСМ-изображения топографии (1), фазового контраста (2) и распределения потенциала поверхности (3) ПИ слоя пленки ПМФ 35: исходной (а) и после обработки в плазме НЧТР в течение 1 (б) , 5 (в), 40 секунд (г)

(~ 36 мДж/м²). При этом периодичность изменений составляющих поверхностной энергии в процессе воздействия плазмы НЧТР не проявляется.

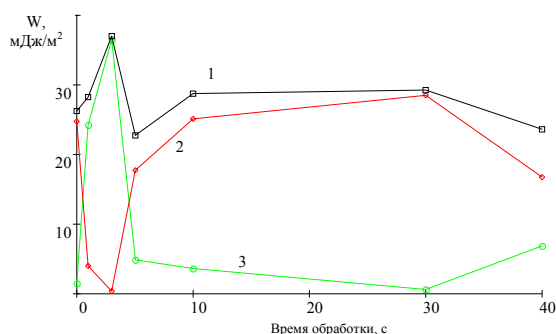


Рисунок 4 – Зависимости суммарной (1), полярной (2) и дисперсионной (3) составляющей поверхностной энергии фторполимерного слоя пленки ПМФ-351 от времени обработки в плазме НЧТР

Данные особенности связаны с избирательным травлением фторполимерного слоя. Так, на основании анализа значения дихроичного отношения ИК-спектроскопии и данных АСМ установлено, что у исходной пленки велика плотность столбчатых образований, макромолекулы которых ориентированы преимущественно перпендикулярно поверхности. Данный факт подтверждается и данными ИК-спектроскопии, полученными в естественном и поляризованном излучении. При исследовании в естественном свете в интервале наиболее интенсивного поглощения $\tilde{\nu} = 1400 \dots 1000$ см⁻¹ выявлено изменение соотношения оптической плотности полос, имеющих волновые числа $\tilde{\nu} = 1140$, $\tilde{\nu} = 1205$, $\tilde{\nu} = 1240$. Интенсивность максимумов этих полос определяли путем представления регистрируемого спектра как суперпозицию этих полос. При этом отметим, что колебания при $\tilde{\nu} = 1140$, $\tilde{\nu} = 1240$ см⁻¹ имеют симметрию типа E_1 (дипольный момент колебаний перпендикулярен оси молекулы), а $\tilde{\nu} = 1210$ см⁻¹ – типа A_2 (дипольный момент колебаний параллелен оси молекулы) [12], [13].

Анализ спектров показывает, что с увеличением времени обработки наблюдается немонотонное изменение относительной оптической плотности выбранных полос. Можно отметить, что такие изменения невозможно анализировать в естественном свете, так как метод МНПВО чувствителен к площади оптического контакта между образцом и кристаллом, который вследствие существенных морфологических трансформаций при травлении изменяется. Указанный недостаток отсутствует при анализе дихроичного отношения DR обработанных образцов и рассчитанных значений параметра ориентации $f(\gamma)$ и

угла γ между осью молекулы и осью Z для полосы $\tilde{\nu} = 1140$ см⁻¹. Установлено, что ориентация макромолекул ПТФЭ при обработке в плазме НЧТР изменяется. Необработанная пленка характеризуется высоким значением параметра ориентации $f = 0.861$ и углом $\gamma = 17.7^\circ$, что свидетельствует о преимущественной ориентации осей макромолекул ПТФЭ перпендикулярно поверхности подложки (рисунок 5) и, с учетом данных АСМ (рисунок 6), формировании столбчатых структур.

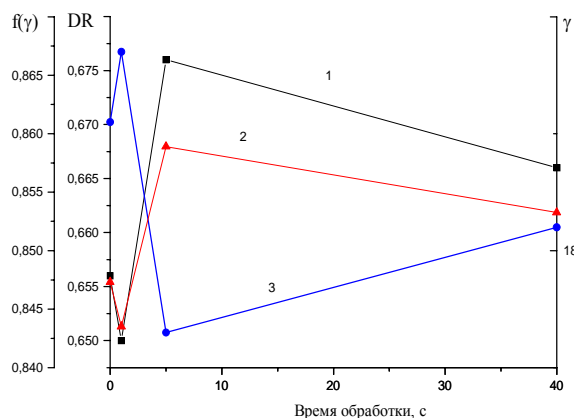


Рисунок 5 – Зависимость от времени обработки дихроичного отношения DR (1) полосы $\tilde{\nu} = 1159$ см⁻¹, параметра ориентации $f(\gamma)$ (3), угла γ между осью макромолекулы и нормалью к пленке (2)

Из рисунка 6 следует, что уже на начальных стадиях обработки происходит интенсивное травление участков макромолекул, расположенных параллельно поверхности подложки, а также химическое модифицирование (в том числе и прививка кислородсодержащих групп [9]) выступающих столбчатых образований. В результате морфология обработанной поверхности пленки ПТФЭ представляет собой большое количество нано- и микроразмерных столбчатых образований с более высокой ориентацией вдоль нормали к подложке и характеризующийся более высоким параметром ориентации $f = 0.867$ и более острым углом $\gamma = 17,3^\circ$. Такое избирательное модифицирование подтверждается и данными ИК-спектроскопии, согласно которым уже после 1 секунды обработки установлен рост оптической плотности полос кислородсодержащих групп в диапазоне $1800-1600$ см⁻¹ (рисунок 7), а проведенные измерения и расчеты не выявили рост полярной составляющей поверхностной энергии.

При дальнейшей обработке (5 секунд) данный ориентированный слой интенсивно химически модифицируется, о чем свидетельствует высокое значение поверхностной энергии и неоднородный по знаку и величине характер распределения поверхностного потенциала (рисунок 5 в).

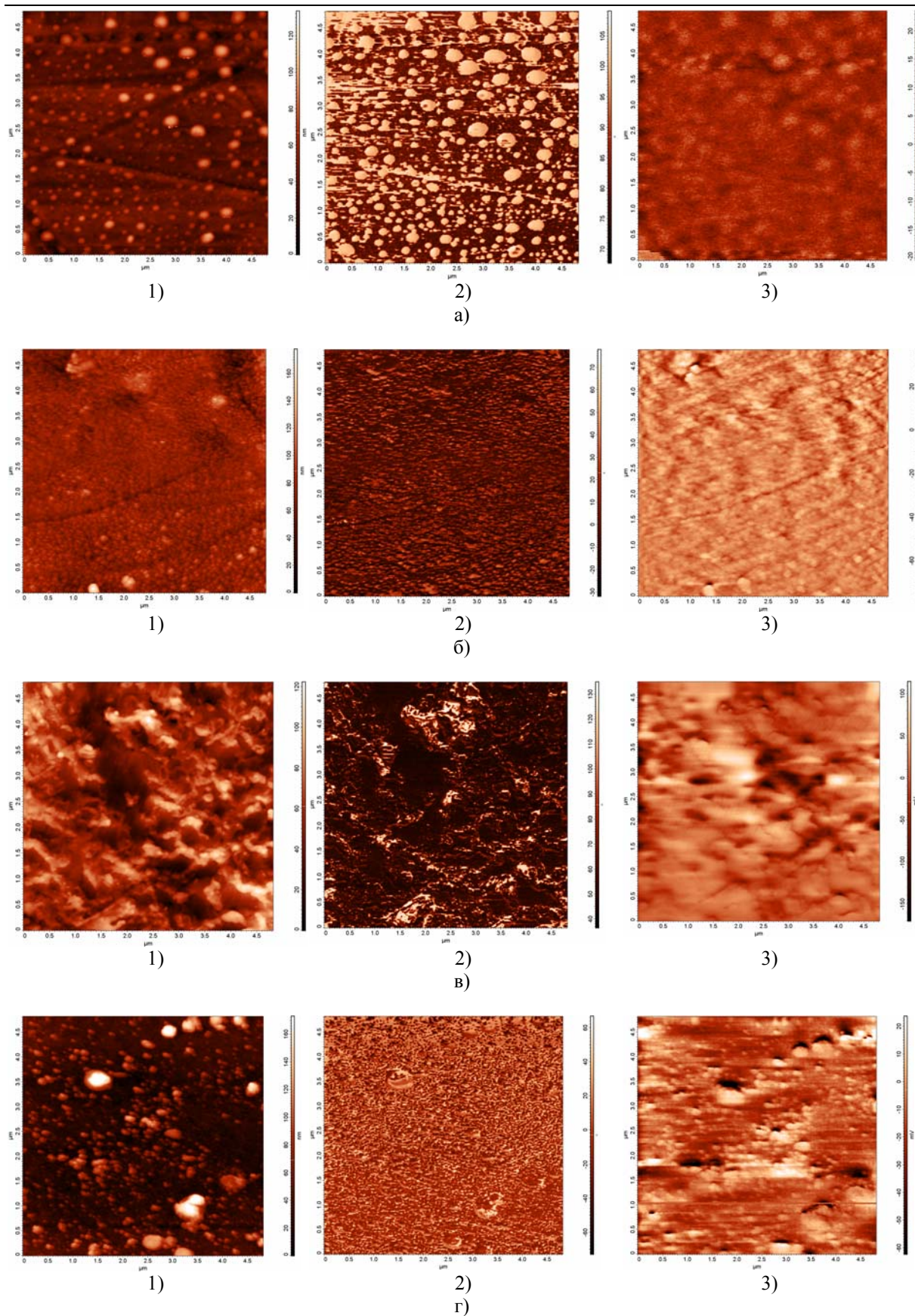


Рисунок 6 – АСМ-изображения топографии (столбец 1), фазового контраста (столбец 2) и распределения потенциала поверхности (столбец 3) исходного (а) фторполимерного слоя и после его обработки в плазме НЧТР в течение 1 (б), 3 (в), 5 секунд (г)

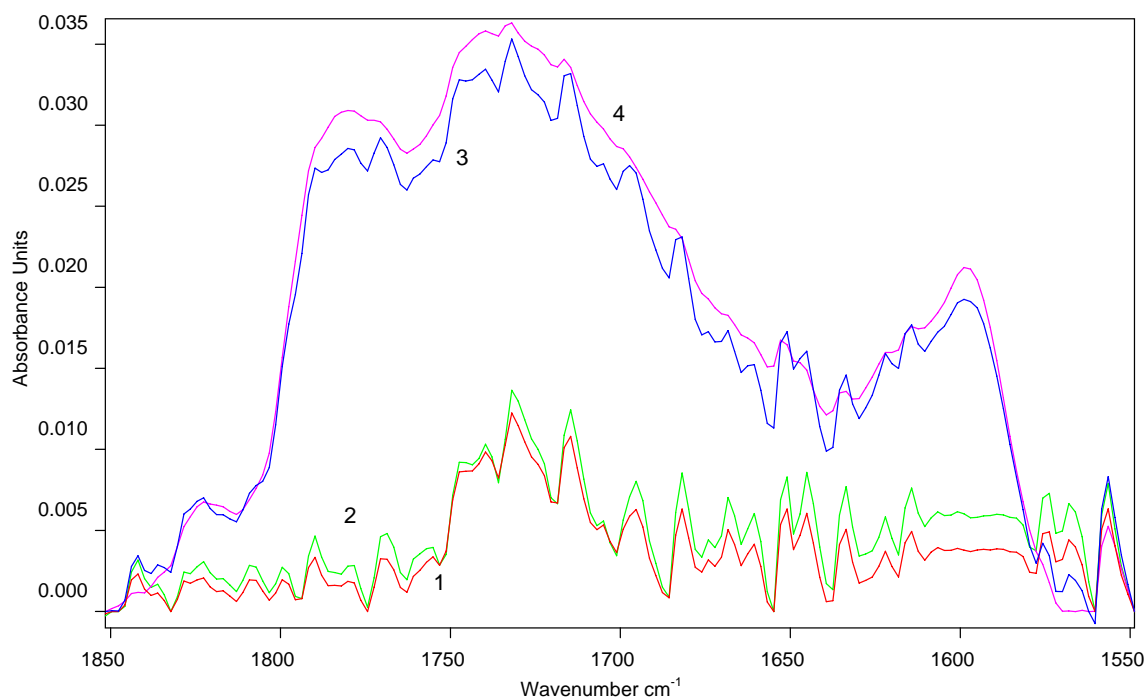


Рисунок 7 – ИК МНПВО спектры фторполимерного слоя пленки ПМФ-351: исходной (график 2) и при обработке в плазме НЧТР в течение 1 (график 3), 5 (график 4), 40 секунд (график 1) соответственно

Можно отметить, что данный слой в процессе дальнейшей обработки в плазме НЧТР интенсивно модифицируется и менее интенсивно травится, что приводит к росту поверхностной энергии, ее полярной составляющей.

При более длительной обработке возможно сравнение модифицированного слоя пленки, о чем свидетельствует падение полярной составляющей (рисунок 4), уменьшение плотности кислородсодержащих групп (рисунок 7).

Заключение

Определены кинетические особенности изменения морфологии и молекулярной структуры поверхностных слоев полиимидно-фторопластовой пленки, обработанной в плазме НЧТР. Установлено, что при обработке полиимидного слоя в поверхностных слоях образуются структурные и электрофизические неоднородности, равномерно распределенные по поверхности. Данные слои характеризуются периодическим изменением полярной и дисперсионной составляющих поверхностной энергии и немонотонной зависимостью концентрации кислородсодержащих групп от времени обработки, что свидетельствует о послойном характере разрушения поверхностных слоев в процессе обработки.

При обработке фторполимерного слоя полиимидно-фторопластовой пленки выявлено травление молекул, ориентированных преимущественно параллельно поверхности пленки, и образование столбчатых структур.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Технология вакуумной металлизации полимерных материалов* / Ю.В. Липин [и др.]. – Гомель, 1994. – 206 с.
2. *Сидорский, С.С.* Совершенствование технологии активационной обработки полимеров при их вакуумной металлизации / С.С. Сидорский, А.В. Рогачев // *Физика и технология тонкопленочных материалов*. – 1994. – Вып. 2. – С. 11–15.
3. *Данилин, В.С.* Применение низкотемпературной плазмы для травления и очистки материалов / В.С. Данилин, В.Ю. Киреев. – М.: Энергоатомиздат, 1987. – 240 с.
4. *Formation of charge states on the surface of a laminated polyimide-fluoropolymer film by glow-discharge treatment* / A.I. Drachev [et al.] // *High Energy Chemistry*. – 2000. – Vol. 34, № 3. – P. 172–176.
5. *Kuznetsov, A.A.* Modification of polyimide films by low-frequency glow discharge / A.A. Kuznetsov, A.B. Gilman, A.I. Drachev // *Vide: Science, Technique et Applications*. – 1997. – Vol. 53, № 84 SUPPL. 1. – С. 372–373.
6. *Корюкин, А.В.* Металлополимерные покрытия полимером / А.В. Корюкин. – М.: Химия, 1983. – 180 с.
7. *Морфология и молекулярная структура полиуретановых пленок, обработанных в плазме тлеющего разряда* / О.А. Саркисов [и др.] // *Журнал прикладной спектроскопии*. – 2007. – Т. 74, № 6. – С. 785–789.

8. *Воздействие разряда постоянного тока на пленки ПТФЭ* / М.С. Пискарев [и др.] // *Химия высоких энергий*. – 2008. – Т. 42, № 2. – С. 169–172.
9. *Модифицирование поверхности пленок полифторолефинов в тлеющем разряде постоянного тока* / М.С. Пискарев [и др.] // *Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения*. Ч. 2. ; под ред. чл.-корр. РАН А.С. Сигова. – М. : Энергоатомиздат, 2010. – С. 274–278.
10. *Морфология, структура и свойства граничных слоев, образующихся при вакуумной металлизации стеклопластиков* / В.П. Казаченко [и др.] // *Конструкции из композиционных материалов*. – 2001. – № 3. – С. 21–27.
11. *Harrick, N.J.* Internal Reflection Spectroscopy / N.J. Harrick – New York, Wiley, 1967 – 480 p.
12. *Conformational Order and Disorder in Poly (tetrafluoroethylene) from the Infrared Spectrum* / G. Masetti [et al.] // *Macromolecules*. – 1973. – Vol. 6, № 5. – P. 700–707.
13. *Zerbi, G.* Dynamics of Polymers as Structurally Disordered Systems. Vibrational Spectrum and Structure of Poly (tetrafluoroethylene) / Giuseppe Zerbi, Mario Sacchi // *Macromolecules*. – 1973. – Vol. 6, № 5. – P. 692–699.
14. *Tamm, Lukas K.* Infrared spectroscopy of proteins and peptides in lipid bilayers / Lukas K. Tamm, Suren F. Tatulian // *Quarterly Reviews of Biophysics*. Cambridge University Press. – 1997. – Vol. 30, № 4. – P. 365–429.
15. *Runge, A.F.* Combination of polarized TIRF and ATR spectroscopies for determination of the second and fourth order parameters of molecular orientation in thin films and construction of an orientation distribution based on the maximum entropy method / A.F. Runge, S.S. Saavedra, S.B. Mendes // *J. Phys. Chem. B*. – 2006. – Vol. 110, № 13. – P. 6721–6731.
16. *The structure and molecular orientation of polytetrafluoroethylene coatings deposited from active gas phase* / A.A. Rogachev [et al.] // *Applied Surface Science*. – 2009. – Vol. 255, № 15. – P. 6851–6856.
17. *Bhushan, B.* Applied Scanning Probe Methods VI Characterization / Editors: B. Bhushan, S. Kawata. – Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007. – 325 p.
18. *Lieng-Huang, L.* Roles of molecular interactions in adhesion, adsorption, contact angle and wettability // Lee Lieng-Huang / *Journal of Adhesion Science and Technology*. – 1993. – Vol. 7, № 6. – P. 583–634.
19. *Vandencastele, N.* Surface characterization of plasma-treated PTFE surfaces: an OES, XPS and contact angle study / N. Vandencastele, F. Reniers // *Surf. Interface Anal.* – 2004. – Vol. 36, № 2. – P. 1027–1031.

Поступила в редакцию 21.02.11.