

УДК 541.64:532.73:546.264-31

ОСАЖДЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЕНОК УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА “ФОРУМ” ИЗ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА НА ПОВЕРХНОСТЬ ТВЕРДЫХ ПОДЛОЖЕК

© 2004 г. М. О. Галлямов¹, В. М. Бузник², А. К. Цветников³, Р. А. Винокур⁴, Л. Н. Никитин⁴,
Э. Е. Саид-Галиев⁴, А. Р. Хохлов^{1,4}, К. Schaumburg⁵

¹Физический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова

²Институт катализа Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск

³Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, Владивосток

⁴Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук,
ул. Вавилова 28, Москва

⁵CISMI, Department of Chemistry, University of Copenhagen, Universitetsparken 5, Copenhagen DK-2100, Denmark

Поступила в редакцию 11.12.2002

В работе использован оригинальный подход для формирования ультратонких (нанометровой толщины) полимерных пленок, основанный на осаждении макромолекул перфторированных углеводородов из растворов в сверхкритическом (СК) диоксиде углерода (CO_2) на поверхность подложки. В качестве материала для осаждения выбран ультрадисперсный политеetraфторэтилен, который, как нами впервые было обнаружено, растворяется в СК CO_2 . Морфология полимерных структур, осажденных на различные по свойствам подложки, исследована методом атомно-силовой микроскопии.

ВВЕДЕНИЕ

Ранее было показано, что осаждение полимерных молекул из растворов в сверхкритическом (СК) диоксиде углерода (CO_2) позволяет формировать ультратонкие покрытия с высокой степенью однородности и низкой шероховатостью [1–3]. Это обусловлено спецификой свойств СК-растворителя (вещества, находящегося при повышенных температурах и давлениях; см. рис. 1). Следует отметить два основных преимущества использования СК CO_2 ($T_{\text{кр}} = 31.1^\circ\text{C}$, $P_{\text{кр}} = 7.37$ МПа) при приготовлении тонкопленочных покрытий по сравнению с жидкими растворителями. Во-первых, растворяющая способность СК CO_2 существенно зависит от температуры и давления, что позволяет реализовать оптимальную динамику процесса осаждения полимерных молекул. Во-вторых, у CO_2 отсутствует жидкая фаза при атмосферном давлении, что дает возможность исключить переорганизацию осажденных на подложку молекул из-за влияния сил поверхностного натяжения (этот осаждающий фактор типичен при использовании жидких растворителей, когда в процессе нанесения полимерного покрытия на подложку формируется высыхающая пленка растворителя с перемещающимися фазовыми границами и трудно контролируемым ростом концентрации полимера). Кроме того, отсутствие у CO_2 жидкой фазы при атмо-

сферном давлении позволяет решить проблему остаточного растворителя.

Известно, что ряд фторсодержащих полимеров достаточно хорошо растворяется в СК CO_2 ,

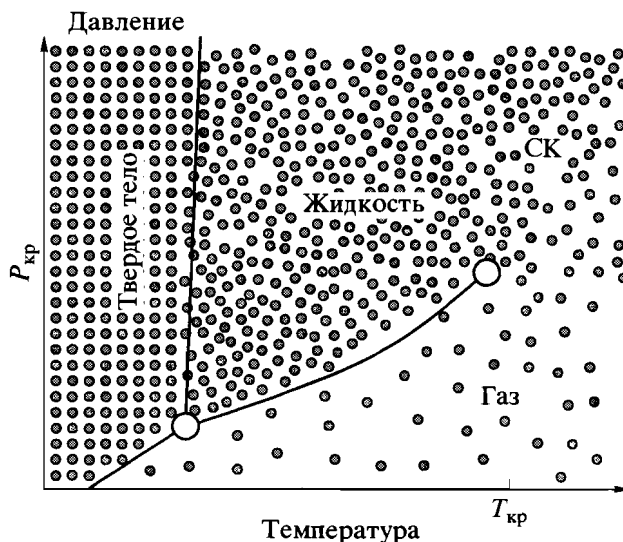


Рис. 1. Типичная фазовая диаграмма чистого вещества. В сверхкритической области (СК, при температурах и давлениях, превышающих критические значения) вещество представляет собой плотную (подобную жидкости), но подвижную (подобную газу) среду.

см. обзор [4], в том числе, некоторые сополимеры тетрафторэтилена [5–8]. Было показано, что в СК CO_2 возможен и синтез подобных сополимеров [9]. В то же время высокомолекулярный гомополимер тетрафторэтилена не растворяется в СК CO_2 при умеренных (до 35°C) температурах и давлениях до 200 МПа [10], хотя, как ожидается, может растворяться при повышенных ($>300^\circ\text{C}$) температурах [11].

В настоящей работе в качестве полимерного материала для осаждения на подложки в условиях СК CO_2 использовался ультрадисперсный поли-тетрафторэтилен (УПТФЭ) – продукт термогазо-динамической деструкции промышленного поли-тетрафторэтилена (фторопласта-4).

Тонкопленочные покрытия из УПТФЭ, приготовленные методом осаждения из СК CO_2 , могут быть весьма интересны в свете их потенциально-го применения в оптике, электронике и т.д.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве полимерного объекта, наносимого на поверхность подложек из СК CO_2 , в работе использовали УПТФЭ “ФОРУМ” (товарный знак, ФторОРганический Ультрадисперсный Материал [12], Институт химии ДВО РАН). Метод получения данного продукта, основанный на термодеструкции ПТФЭ, запатентован [13].

Как показали ранее проведенные исследования УПТФЭ “ФОРУМ” [14–16], он состоит из сферических частиц со среднестатистическим размером порядка 500 нм. Исследования частиц методом сканирующей туннельной микроскопии позволяли визуализировать наноразмерную структуру на их поверхности [15]. ИК- и ЯМР-исследования [16] обнаружили присутствие в составе молекул концевых групп $-\text{CF}_2-\text{CF}_3$, $-\text{CF}=\text{CF}_2$ и $-\text{CF}_2-\text{CFO}$ на уровне единиц процентов, что свидетельствует о структурных изменениях в процессе термодеструкции. На основании полученных данных было сделано предположение, что УПТФЭ “ФОРУМ” состоит из олигомерных цепей с числом звеньев $n \approx 100$ и менее [16].

Процесс формирования пленок проводился с CO_2 высокой степени чистоты ($>99.997\%$, ГОСТ 8050-85). В качестве подложек для нанесения полимерных молекул были выбраны слюда (мусковит) и высокоориентированный пиролитический графит (пирографит). Оба материала позволяют межслойным расщеплением формировать атомарно-гладкие участки (с шероховатостью на ангстремном уровне). При этом слюда и пирографит существенно различаются по своим физико-химическим свойствам. Во всех случаях непосредственно перед началом экспозиции готовили свежий скол подложки, на который и наносили полимерные молекулы.

Нанесение тонкопленочных покрытий проводили по методике, подробно описанной ранее в работах [1–3]. Процесс осаждения проводили в кювете объемом 10 мл. Желаемый температурный режим для кюветы поддерживали с использованием жидкостного ультратермостата. Массу полимерной навески для приготовления растворов в СК CO_2 определяли на весах Ohaus AP250D (Ohaus Corp., США), которые характеризуются воспроизводимостью до $2 \cdot 10^{-5}$ г. Типичные значения массы навески составляли около 0.2–0.5 мг. При условии полного растворения материала это соответствует значениям рабочей концентрации 0.02–0.05 мг/мл.

На дно реакционной кюветы помещали навеску полимера, выше на сеточном держателе устанавливали подложку, подлежащую экспозиции. Кювету с помещенными в нее полимерной навеской и подложкой продували CO_2 для удаления следов воздуха и воды, герметизировали, создавали заданное давление CO_2 , а затем повышали до необходимого значения температуру. Стабилизацию полимерного раствора осуществляли в течение нескольких часов, после чего начинали осаждение материала на подложку. Для этого снижали температуру в камере (уменьшение температуры вызывало и уменьшение давления), что приводило к ухудшению качества растворителя и конденсации полимерных молекул на поверхности подложки. После завершения процесса осаждения кювету декомпрессировали, извлекали подложку и исследовали морфологию полученных пленок методом атомно-силовой микроскопии (АСМ).

Растворимость УПТФЭ “ФОРУМ” контролировали по исчезновению полимерной навески со дна кюветы и переосаждению материала на стенки кюветы и поверхность подложки. Для повышения надежности подобного контроля использовали, как правило, в несколько раз большее количество материала навески, чем при приготовлении образцов для АСМ. Кроме того, в этом случае применяли медленный (до 1 ч) режим декомпрессии кюветы, чтобы минимизировать уход вещества с потоком выходящего из кюветы CO_2 .

Исследования АСМ проводили в режиме прерывистого контакта в воздушной атмосфере на зондовом микроскопе “Nanoscope-IIIa” (Digital Instruments, США). Зондовый микроскоп был оснащен “D”-сканером (динамический диапазон $15 \times 15 \times 4$ мкм³), прокалиброванным с использованием калибровочной решетки от фирмы-производителя. Изображения АСМ были записаны с плотностью записи информации 512×512 точек при частоте строчной развертки 1 Гц. Использовали кремниевые кантилеверы TESP (резонансная частота – 200–400 кГц, Nanoprobe, Digital Instruments, США). Для построения изображений АСМ применяли программу обработки изобра-

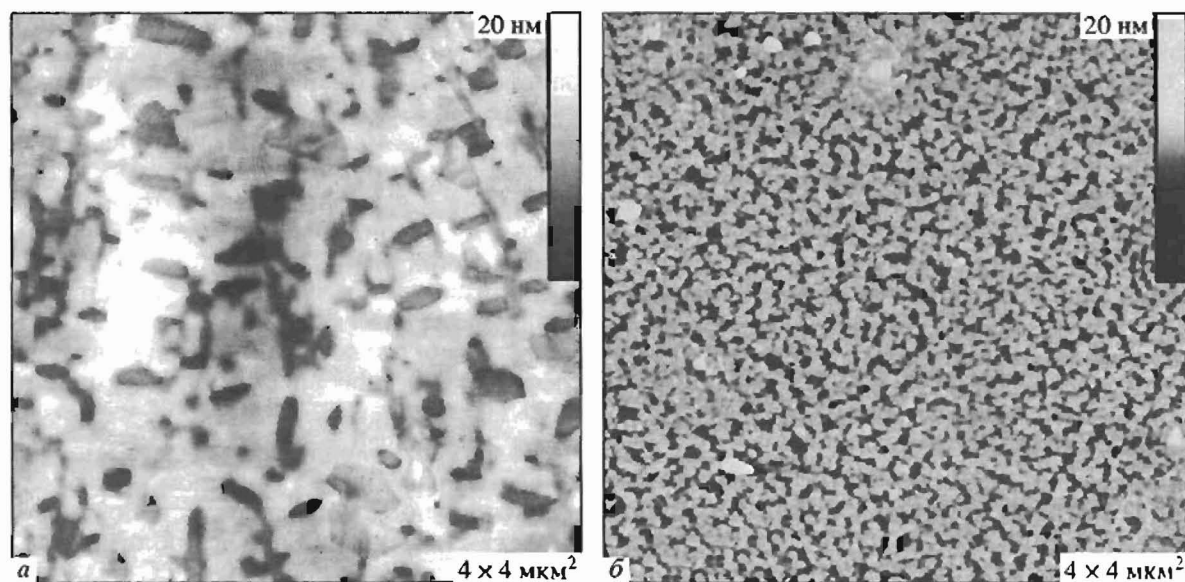


Рис. 2. Пленки УПТФЭ, осажденные на подложки из пирографита (а) и слюды (б). Экспозиция при $T = 65^\circ\text{C}$, $P = 75$ МПа в течение 3 ч с последующим охлаждением до 55°C и декомпрессией. Топографические АСМ-изображения получены в режиме прерывистого контакта на воздухе.

жений "Femtoscan Online" (Центр перспективных технологий, Россия) [17].

Расчеты изменения давления сверхкритической среды в кювете при изменении температуры в процессе экспозиции проводили с помощью программы "NIST Thermophysical Properties of Pure Fluids" (National Institute of Standard and Technology, США).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На данном этапе работы не ставилась цель детального исследования границы области растворимости УПТФЭ "ФОРУМ" в СК CO_2 , однако было обнаружено экспериментально, что этот материал растворяется при следующих параметрах СК-среды: $T = 65^\circ\text{C}$, $P = 70\text{--}75$ МПа.

С понижением давления СК CO_2 его растворяющая способность уменьшается [4–8]. При уменьшении температуры растворяющая способность СК CO_2 для полимеров может как уменьшаться, так и увеличиваться, в зависимости от свойств конкретного материала [4–8]. В нашем случае, в свете модели, изложенной в работе [11], следует ожидать снижения растворимости УПТФЭ с понижением температуры.

Таким образом, вывести раствор макромолекул в СК CO_2 из области растворимости можно, в частности, 1) снижая температуру герметически закрытой кюветы, 2) снижая давление посредством выпуска CO_2 из кюветы.

Снижение температуры при неизменном объеме (герметически закрытая кювета) является изохор-

ным процессом, который сопровождается также и снижением давления (эти изменения мы рассчитывали при помощи программы NIST). В данном случае динамика процесса выхода системы из области растворимости легко контролируема и управляема.

При снижении давления посредством выпуска CO_2 эффект дросселирования приводит к дополнительному охлаждению кюветы. Динамика изменения ее температуры определяется балансом процессов охлаждения и теплообмена с термостатом и трудно контролируема при быстрой декомпрессии. Однако подобный способ вывода системы из области растворимости также может быть полезен, поскольку выпускаемая двуокись углерода уносит с собой неиспользованный материал.

На рис. 2 приведены типичные АСМ-изображения тонкопленочных покрытий из УПТФЭ "ФОРУМ", осажденных из СК CO_2 на подложку из пирографита (а) и слюды (б). Экспозицию подложки в реакторе проводили в течение 3 ч при $T = 65^\circ\text{C}$, $P = 75$ МПа. Процедуру осаждения осуществляли медленным (~ 1 ч) понижением температуры закрытой кюветы на 10°C и завершали декомпрессией кюветы, в процессе которой растворенный материал частично удалялся, увлекаясь выходящим из кюветы потоком CO_2 .

Изображения рис. 2 демонстрируют, что примененная методика позволяет формировать на поверхности подложки ультратонкие полимерные покрытия. В структуре осажденных пленок наблюдаются дефекты, что позволяет проводить

измерение толщины. Действительно, как показал сравнительный анализ покрытий с различной степенью заполнения поверхности подложки, дефекты в пленках, изображения которых представлены на рис. 2, имеют глубину до уровня подложки. Оказалось, что типичные значения толщины сформированных покрытий составляют 2–3.5 нм для подложки из слюды и от 2 до 8 нм для пирографитовой подложки.

Природа подложки существенно влияет на морфологию осажденного покрытия. Так, из сравнения рис. 2а и 2б видно, что морфология пленок, нанесенных в одинаковых условиях на поверхности слюды и пирографита, различна. Пленка на поверхности слюды значительно более структурирована, причем наблюдается большее (в сравнении с пленкой на пирографите) постоянство высоты осажденных структур (2.5–3 нм) над уровнем подложки.

Ранее та же методика успешно применялась для формирования однородных ультратонких пленок с низкой шероховатостью из сополимера политетрафторэтилена Teflon AF 2400 (DuPont, США) [2, 3]. Рекордно высокое качество пленок из Teflon AF 2400 было достигнуто при использовании подложки из пирографита, в то время как пленки, сформированные на слюде, были существенно менее однородны. Следует отметить, что пленки УПТФЭ “ФОРУМ”, сформированные на пирографите в настоящей работе, уступают ранее полученным пленкам Teflon AF 2400 по степени однородности и дефектности. Однако, с другой стороны, пленки УПТФЭ, нанесенные на слюду, характеризуются, напротив, более высокой однородностью в сравнении с сополимерными, которые претерпевали переорганизацию на поверхности слюды.

Растворимость сополимера Teflon AF 2400 обеспечивалась наличием в его структуре полярных диоксол-групп, эффективно взаимодействующих с CO_2 . В настоящей работе нам удалось растворить в СК CO_2 и осадить на поверхность подложки УПТФЭ “ФОРУМ”, молекулы которого представляют собой олигомеры ($n \approx 100$ и менее) с малым содержанием (несколько процентов) групп $-\text{CF}=\text{CF}_2$ и $-\text{CF}_2-\text{CFO}$.

Причины обнаруженной растворимости материала, обеспечивающей возможность его пересадки на подложку, видятся как в малой молекулярной массе молекул (известна существенная чувствительность растворимости полимеров в СК CO_2 к значению молекулярной массы [4]), так и в присутствии в их структуре полярных фторуглеродных групп.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, экспериментально обнаружено, что молекулы УПТФЭ “ФОРУМ” могут быть растворены в СК CO_2 . Растворимость позволила применить специфический для СК-сред метод контролируемого осаждения макромолекул при ухудшении качества сверхкритического растворителя (снижением температуры и давления) для формирования тонкопленочных покрытий УПТФЭ на поверхности пирографита и слюды. Оказалось, что сформированные пленки являются ультратонкими, с типичными значениями толщины: 2–3.5 нм для пленок на слюде и 2–8 нм для пленок на поверхности пирографита. Пленки, осажденные на слюду, оказались более структурированными и однородными по толщине.

Использование сверхкритических растворителей позволяет минимизировать типичную при приготовлении полимерных покрытий переорганизацию морфологии пленки, связанную с влиянием сил поверхностного натяжения в высыхающей капле жидкого растворителя. Поэтому становится возможным исследование механизмов, определяющих стабильность полимерных пленок нанометровой толщины в зависимости от природы подложки и полимерного материала. Подобные исследования весьма интересны как с фундаментальной точки зрения, так и для прикладных задач оптики, электроники и медицины.

Авторы выражают благодарность Российскому фонду фундаментальных исследований (проекты № 01-03-32766а, № 04-03-32297 и № 04-03-32311), а также Датской исследовательской программе Thor “Fucoma” (Danish Research Council SNF) за финансовую поддержку.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Glebov E.M., Yuan L., Krishtopa L.G. et al. // Ind. Eng. Chem. Res. 2001. V. 40. P. 4058.
2. Gallyamov M.O., Vinokur R.A., Nikitin L.N. et al. // Langmuir. 2002. V. 18. P. 6928.
3. Gallyamov M.O., Vinokur R.A., Nikitin L.N. et al. // Phys. Low-Dim. Struct. 2002. V. 5–6. P. 153.
4. Kirby C.F., McHugh M.A. // Chem. Rev. 1999. V. 99. P. 565.
5. Rindfleisch F., DiNoia T.P., McHugh M.A. // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. P. 15581.
6. Mertdogan C.A., Byun H.-S., McHugh M.A., Tuminiello W.H. // Macromolecules. 1996. V. 29. P. 6548.
7. Mertdogan C.A., DiNoia T.P., McHugh M.A. // Macromolecules. 1997. V. 30. P. 7511.
8. McHugh M.A., Mertdogan C.A., DiNoia T.P. et al. // Macromolecules. 1998. V. 31. P. 2252.
9. Lousenberg R.D., Shoichet M.S. // Macromolecules. 2000. V. 33. P. 1682.

10. *O'Neill M.L., Cao Q., Fang M. et al.* // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1998. V. 37. P. 3067.
11. *Tuminello W.H., Dee G.T., McHugh M.A.* // *Macromolecules*. 1995. V. 28. P. 1506.
12. Свидетельство на товарный знак № 140123 от 14.09.1994.
13. *Цветников А.К., Уминский А.А.* Способ переработки политетрафторэтилена: Патент РФ № 1775419 от 10.09.1990.
14. *Бузник В.М., Цветников А.К., Шикунев Ю.Б., Полькин В.В.* // *Перспективные материалы*. 2002. № 2. С. 69.
15. *Куравый В.Г., Цветников А.К., Бузник В.М.* // *Перспективные материалы*. 2001. № 3. С. 57.
16. *Игнатьева Л.Н., Цветников А.К., Лифшиц А.И. и др.* // *ЖСХ*. 2002. Т. 43. № 1. С. 69.
17. *Филонов А.С., Гаврилко Д.Ю., Яминский И.В.* Программное обеспечение "ФемтоСкан" для обработки трехмерных изображений. М.: Центр перспективных технологий, 2001.

Сдано в набор 24.03.2004 г.

Подписано к печати 14.05.2004 г.

Формат бумаги 60 × 88¹/₈

Офсетная печать

Усл. печ. л. 10.0

Усл. кр.-отт. 2.1 тыс.

Уч.-изд. л. 10.4

Бум. л. 5.0

Тираж 203 экз.

Зак. 8386

Учредители: Российская академия наук, Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН

Адрес издателя: 117997 Москва, Профсоюзная ул., 90

Оригинал-макет подготовлен МАИК "Наука/Интерпериодика"

Отпечатано в ППП "Типография "Наука", 121099 Москва, Шубинский пер., 6