

# МОЛЕКУЛЯРНАЯ ЭЛЕКТРОНИКА И БИОЭЛЕКТРОНИКА

УДК 541.64:532.73:546.264-31

**М. О. Галлямов**, канд. физ.-мат. наук,  
**И. В. Яминский**, д-р физ.-мат. наук,  
**А. Р. Хохлов**, академик РАН,  
Физический факультет  
Московского государственного университета  
им. М. В. Ломоносова  
**Р. А. Винокур**, канд. физ.-мат. наук,  
**Л. Н. Никитин**, канд. хим. наук,  
**Э. Е. Саид-Галиев**, канд. хим. наук  
Институт элементоорганических соединений  
им. А. Н. Несмеянова РАН  
**К. Шаумбург**, д-р, проф. CISMU  
Университет г. Копенгагена, Дания

## ОСАЖДЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ МОЛЕКУЛ И ТОНКИХ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК ИЗ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ДВУОКИСИ УГЛЕРОДА

Часть 2. Результаты исследования АСМ\*

*Показано, что удобными модельными системами для изучения взаимодействия макромолекулы и растворителя являются полимерные растворы в сверхкритической двуокиси углерода. Контролируемое ухудшение качества растворителя использовано для осаждения на поверхность твердых подложек как индивидуальных компактизованных макромолекул, так и тонкопленочных покрытий из сополимера Teflon AF 2400. Морфология этих образований исследована методами сканирующей зондовой микроскопии.*

### Введение

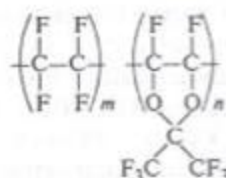
Настоящая работа посвящена исследованию методами атомно-силовой микроскопии (АСМ) морфологии структур, формируемых при осаждении полимерных молекул на подложку из раствора в сверхкритической (ск) двуокиси углерода  $\text{CO}_2$  (см. часть 1 статьи в № 1, 2003 г.). В качестве полимерного материала выбран сополимер Teflon AF 2400 (DuPont). Сополимеры Teflon AF являются оптически прозрачными в широком спектральном диапазоне (от ИК до УФ) материалами, с низкими значениями коэффициента преломления и диэлектрической проницаемости (вплоть до гига-

герцового диапазона), химически устойчивыми по отношению к большинству растворителей и агрессивных сред (ограниченно растворимы в некоторых перфторированных растворителях) и обладающими высокой термической стабильностью (рабочая температура до 300 °С). Благодаря уникальным оптическим свойствам и высокой стабильности тонкие покрытия из полимеров класса Teflon AF могут найти широкое применение в оптике и оптоэлектронике (защитные, антиотражательные и другие покрытия линз, волоконно-оптических кабелей, оптоэлектронных приборов), в электронике (диэлектрические, защитные покрытия), в биологии и медицине (для улучшения биосовместимости датчиков приборов оптической диагностики) и т. д.

Термодинамическая область растворимости сополимеров класса Teflon AF легко может быть достигнута в лабораторных условиях при работе с сверхкритической  $\text{CO}_2$  [1, 2]. Фирма-производитель (DuPont) позиционирует данные полимеры как подходящие материалы для формирования однородных ультратонких покрытий. Тот факт, что они химически устойчивы к большинству растворителей и агрессивных сред, но в то же время растворяются в сверхкритической двуокиси углерода, делает этот класс полимеров особенно уникальным и перспективным в плане использования в сверхкритических технологиях.

### Экспериментальная часть

В работе использовался сополимер Teflon AF 2400 (DuPont, США),  $M_n \approx 10^5$ , плотностью  $\rho = 1,6 \text{ г/см}^3$ ,  $T_g = 250 \text{ °С}$ . Химическая формула звена:



Работали с  $\text{CO}_2$  высокой степени чистоты (> 99,997 %, ГОСТ 8050-85,  $\text{O}_2 \approx 0,0002 \%$ ,  $\text{H}_2\text{O} \approx 0,001 \%$ ).

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

\* Часть 1 см. "Микросистемная техника", № 1, 2003.

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.

Экспозицию и нанесение проводили на экспериментальной установке, подробно описанной в [3]. Система включает ручной плунжерный генератор давления, позволяющий создавать давление до 50 МПа. Генератор соединен с камерой высокого давления, в которой осуществляется экспозиция образцов. Кювета рассчитана на давление до 80 МПа, стенки выполнены из коррозионно-стойкой стали, объем ~ 10 мл (цилиндрическая камера  $\varnothing 20 \times 35$  мм). Система снабжена механическими манометрами для контроля давления в реакционной камере. Термостатирование кюветы в процессе экспозиции осуществляли либо в жидкостном ультратермостате, либо с помощью специально разработанной системы термостабилизации, управляемой компьютером. Массу полимерной навески (обычно 0,5—1 мг) для приготовления растворов в сверхкритической  $\text{CO}_2$  определяли на весах Ohaus AP250D (Ohaus Corp., США), которые характеризуются воспроизводимостью до  $2 \cdot 10^{-5}$  г.

Процесс нанесения осуществляли следующим образом. 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 двуокисью углерода для удаления следов воздуха и воды (пленка  $\text{CO}_2$  могла адсорбироваться в естественной атмосфере на гидрофильную слюду), герметизировали и создавали необходимое давление  $\text{CO}_2$  (что определяло при фиксированной температуре плотность среды). Затем повышали до необходимого значения температуру кюветы (что приводило и к увеличению давления). Первичную стабилизацию полимерного раствора осуществляли в течение нескольких часов, после чего начинали осаждение полимера на подложку. Для этого снижали температуру в камере (снижение температуры вызывало и снижение давления), что приводило к ухудшению качества растворителя и конденсации полимерных молекул на поверхности подложки. После завершения процесса осаждения кювету декомпрессировали, подложку с нанесенными полимерными молекулами извлекали и исследовали ее морфологию методом атомно-силовой микроскопии.

Исследования АСМ проводили в режимах контакта или прерывистого контакта в воздушной атмосфере или в жидкости (этанол) на зондовом микроскопе "Nanoscope-IIIa" (Digital Instruments, США). Зондовый микроскоп был оснащен "D"-сканером (динамический диапазон  $15 \times 15 \times 4$  мкм<sup>3</sup>), прокалиброванным с использованием калибровочной решетки от фирмы-производителя. АСМ-изо-

бражения были записаны с плотностью записи информации  $512 \times 512$  точек при частотах строчной развертки сканирования от 1 до 5 Гц. При исследованиях в жидкой среде и в режиме контакта на воздухе использовали коммерческие кантилеверы NP-S (жесткость 0,32 Н/м, Nanoprobe, Digital Instruments, США) из нитрида кремния. При исследованиях в режиме прерывистого контакта на воздухе использовали коммерческие кремниевые кантилеверы TESP (резонансная частота 200—400 кГц, Nanoprobe, Digital Instruments, США). Для построения изображений АСМ применяли программу обработки изображений "Femtoscan Online" (Центр перспективных технологий, Россия).

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

Типичная область растворимости сополимеров класса Teflon AF, согласно результатам работы [2], лежит в области  $T > 65$  °C,  $P > 50$  МПа. Эти данные получены для сополимера, в котором отношение числа мономеров тетрафторэтилена и диоксол-группы (бис-3-фторметил перфтор-диоксол) составляет 35:65 соответственно. В нашем случае для сополимера Teflon AF 2400 это соотношение составляет 10:90, что позволяет ожидать существенно лучшей растворимости (и иных границ области растворимости), поскольку согласно [2], именно взаимодействие диоксол-группы с  $\text{CO}_2$  определяет растворимость данного класса фторсодержащих сополимеров.

Вывести полимерный раствор в сверхкритической  $\text{CO}_2$  из области растворимости можно различными способами, например: 1) снижая температуру герметически закрытой кюветы; 2) снижая давление посредством выпуска  $\text{CO}_2$  из кюветы.

Снижение температуры при неизменном объеме (герметически закрывая кювету) является изоэнтальпическим процессом, который сопровождается также и снижением давления (эти изменения мы рассчитывали с помощью программы NIST). В данном случае динамика процесса выхода системы из области растворимости легко контролируема и управляема.

При снижении давления выпуском  $\text{CO}_2$  расширяющийся газ совершает работу, что приводит к дополнительному охлаждению кюветы. Динамика изменения температуры определяется балансом процессов охлаждения и теплообмена с окружающей средой 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 сополимер.

На рис. 1 и 2 (см. вторую сторону обложки) приведены типичные АСМ изображения сополимерных тонкопленочных покрытий, осажденных из сверхкритической  $\text{CO}_2$  на пирографитовую подложку. Этап первичного растворения сополимера и стабилизации раствора проводили в течение нескольких часов при термодинамических параметрах сверхкритической  $\text{CO}_2$ , соответствующих области растворимости. Процедуру осаждения осуществляли медленным понижением температуры закрытой кюветы и завершали декомпрессией кюветы, в процессе которой неосажденный материал удалялся, увлекаясь выходящим из кюветы потоком  $\text{CO}_2$ .

Рис. 1 и 2 демонстрируют, что используемая методика действительно позволяет формировать на поверхности подложки ультратонкие полимерные покрытия, характеризующиеся высокой степенью однородности. Поверхность покрытия достаточно гладкая (с шероховатостью 0,4–0,6 нм), что позволяет сделать вывод о плотной упаковке молекул пленкообразующего материала. Однородность структуры существенно выше, чем у покрытий, приготавливаемых другими методами формирования пленок (описанными в части 1 данной статьи, см. № 1, 2003 г.), особенно, если формирование пленки включает процедуру высушивания жидкого растворителя. Кроме того, сформированные покрытия являются ультратонкими, нанометровой толщины. Все это сближает их по качеству с пленками, приготавливаемыми методом Ленгмюра–Блоджетт (толщиной в несколько монослоев), однако последние часто оказываются нестабильными и склонными к переорганизации с течением времени [4, 5]. В то же время сформированные нами покрытия сохраняют свою структуру не только на воздухе, но и в жидкой среде (этанол) (см. рис. 2, б).

На изображениях пленки рис. 1 видно, что приготовленное покрытие имеет ламеллярную структуру, причем угол взаимной ориентации поверхностных структур равен приблизительно  $30^\circ$  или  $60^\circ$ . Покрытие, изображенное на рис. 2, а, характеризуется ярко выраженной доменной структурой: наблюдается сосуществование двух типов доменов (отличающихся поверхностной морфологией) с четкими границами. Формирование доменов и ламелей в тонкопленочном покрытии из аморфного сополимера может быть объяснено влиянием подложки. В то же время, в структуре приготовленного в сходных условиях покрытия, изображенного на рис. 2, б, ламелей и доменов не наблюдается, поэтому вопрос о механизме их формирования требует дополнительного исследования.

На рис. 1 и рис. 2, б в структуре пленки наблюдаются единичные дефекты (доступна поверхность подложки), что позволяет измерять толщину покрытия. Оказалось, что при различных условиях

экспозиции толщина формируемых по данной методике тонкопленочных покрытий на поверхности пирографита составляет 4–8 нм. При этом избыток материала не приводит к увеличению толщины покрытия, а расходуется на образование агрегатов (см. рис. 1 и рис. 2, а).

Размер компактной глобулы, образованной одной молекулой сополимера Teflon AF 2400, можно оценить по формуле

$$D = (6m/\pi\rho)^{1/3},$$

где  $m$  — масса молекулы;  $\rho$  — плотность материала. Воспользовавшись оценкой для массы молекулы  $m \cong M_n/N_A$ , получаем приблизительную оценку для диаметра компактной глобулы  $D \cong 6$  нм.

Экспериментально определенное методом АСМ значение толщины пленки примерно совпадает со средним размером компактной глобулы. Однако полученных данных еще недостаточно, чтобы сделать вывод о том, что результатом используемой методики осаждения полимерного материала на поверхности пирографитовой подложки является формирование однородного тонкопленочного покрытия из компактизованных молекул толщиной в один монослой. Это предположение требует проверки другими методами.

Сформированное ультратонкое покрытие является стабильным во времени и достаточно устойчивым к механическому воздействию зонда при сканировании. Добиться частичного разрушения покрытия удастся лишь повысив локальное силовое воздействие зонда до значений, превышающих 10 нН, что соответствует значительным контактным давлениям (50...1000 МПа) [6].

На рис. 2, б приведено изображение поверхности пленки, полученное в жидкостной ячейке АСМ. Исследование поверхности материалов в жидкой среде (когда и зонд, и образец находятся в жидкости) позволяет существенно ослабить негативное воздействие сил притяжения между зондом и образцом, уменьшить тем самым размеры контактной площадки зонда и образца, и увеличить за счет этого достижимое пространственное разрешение [6].

При использовании этанола в качестве среды исследования в режиме прерывистого контакта удавалось достичь лучшего пространственного разрешения, чем при использовании воды и водных солевых растворов. Это может объясняться либо оптимальной динамикой силового взаимодействия зонда и образца в первом случае, либо тем, что в спиртовых средах более эффективно удаляются возможные загрязнения с поверхности пленки. Структура сформированного покрытия оставалась стабильной и неизменной в спиртовой среде, очевидно в силу высокой устойчивости сополимера Teflon AF 2400 к действию растворителей, сохранялась и устойчивость к механическому воздействию зонда, что и следовало ожидать.

При использовании в качестве подложки слюды сформированное тонкопленочное полимерное покрытие характеризовалось иной морфологией. Избыток полимерного материала в этом случае приводил к увеличению толщины осаждаемого покрытия, однако процесс формирования пленки сопровождался структурной переорганизацией полимерных молекул на подложке. На рис. 3, а (см. вторую сторону обложки) визуализирована морфология покрытия, являющаяся результатом подобной переорганизации. Видно, что сформированная пленка не является однородной по толщине (как при использовании пирографитовой подложки), а имеет ювенильную структуру, причем средняя высота над поверхностью подложки, согласно измерениям АСМ, лежит в диапазоне от 20 до 60 нм, а средняя шероховатость составляет 10...15 нм.

В более мягких условиях экспозиции, при меньшей растворимости полимера в сверхкритической  $\text{CO}_2$ , на поверхности слюды удается сформировать более однородные пленки из осажденных молекул сополимера (рис. 3, б, см. вторую сторону обложки). Согласно АСМ анализу этих покрытий их толщина составляет 4...7 нм, а шероховатость — 2 нм. Из приведенного изображения (рис. 3, б) видно, что сформированное покрытие не является плотно упакованным, это позволяет видеть индивидуальные частицы, формирующие пленку.

Для регулирования концентрации полимерного раствора с целью уменьшения поверхностной концентрации осажденных молекул на подложке более удобно не уменьшать массу полимерной навески, а либо сокращать время первоначальной экспозиции, либо проводить ее в условиях, соответствующих меньшей растворяющей способности сверхкритической среды.

На рис. 4 (см. вторую сторону обложки) приведены изображения отдельных полимерных молекул, осажденных на слюду. Видно, что на подложке присутствуют два типа структур. Более высокие объекты характеризуются высотой 2,5...5 нм и являются, по-видимому, либо полностью компактизованными индивидуальными глобулами, либо компактизованными участками отдельных полимерных молекул. Наряду с этим на подложке осажжены объекты с меньшей высотой (0,5...1 нм), являющиеся по всей видимости частично компактизованными индивидуальными полимерными молекулами. Морфология этих структур особенно хорошо различима на рис. 4, б, где приведено соответствующее топографическое изображение рис. 4, а фазовое изображение режима прерывистого контакта, в котором контраст обусловлен различием вязкоупругих свойств подложки и адсорбированного объекта, что позволило достичь лучшей визуализации молекул в сравнении с топографическим изображением.

## Заключение

Таким образом, мы применили методику нанесения на поверхность подложки тонкопленочных покрытий и отдельных молекул сополимера Teflon AF 2400 из растворов в сверхкритической двуокиси углерода и исследовали осажденные структуры методом атомно-силовой микроскопии. Показано, что тонкопленочное полимерное покрытие, осажденное на подложку из пирографита, характеризуется высокой однородностью, низкой шероховатостью, значительной механической устойчивостью к воздействию зонда и стабильностью, в том числе в жидких средах. При этом покрытие является ультратонким — толщина составляет около 6 нм, что близко к значению толщины одного монослоя плотноупакованных компактных глобул. Пленки, сформированные тем же методом на подложке из слюды, оказались менее однородными и имели тенденцию к переорганизации. Удалось визуализировать отдельные полимерные молекулы как полностью, так и частично компактизованные. Подобные исследования могут дать существенный вклад в понимание механизмов компактизации макромолекул в условиях сверхкритических растворов, что является предметом интенсивных теоретических разработок в последнее время при фактически полном отсутствии экспериментальных результатов.

*Авторы выражают благодарность Российскому фонду фундаментальных исследований (проект № 01-03-32766а), а также Датской исследовательской программе Thor "Fusota" за финансовую поддержку.*

## Список литературы

1. Rindfleisch F., DiNoia T. P., McHugh M. A. Solubility of Polymers and Copolymers in Supercritical  $\text{CO}_2$  // *J. Phys. Chem.* 1996. V. 100. P. 15581—15587.
2. Conway S. E., Kirby C. F., McHugh M. A. Polymer Adsorption From Supercritical Fluids // *Proc. 5th Int. Symp. on Supercritical Fluids.* Atlanta. 2000.
3. Nikitin L. R., Said-Galiyev E. E., Vinokur R. A. et al. Poly(methyl methacrylate) and Poly(butyl methacrylate) Swelling in Supercritical Carbon Dioxide // *Macromolecules.* 2002. V. 35. N 3. P. 934—940.
4. Zhavnerko G. K., Agabekov V. E., Gallyamov M. O. et al. // Composite Langmuir—Blodgett Films of Behenic Acid and CdTe Nanoparticles: The Structure and Reorganization on Solid Surfaces // *Coll. Surf. A.* 2002. V. 202. N 2—3. P. 233—241.
5. Zhavnerko G. K., Zhavnerko K. A., Agabekov V. E. et al. Reorganization of Langmuir Monolayers on Solid Surfaces // *Coll. Surf. A.* 2002. V. 198—200. P. 231—238.
6. Галлямов М. О., Яминский И. В. Количественные методики восстановления истинных топографических свойств объектов по измеренным АСМ-изображениям // *Поверхность.* 2000. № 7. С. 58—66.