

10;11;12

## Ионно-лучевой метод модификации поверхности трековых мембран

© В.А. Пронин,<sup>1</sup> В.Н. Горнов,<sup>1</sup> А.В. Липин,<sup>1</sup> П.А. Лобода,<sup>1</sup> Б.В. Мчедlishвили,<sup>2</sup> А.Н. Нечаев,<sup>2</sup> А.В. Сергеев<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Российский федеральный ядерный центр

Всероссийский научно-исследовательский институт технической физики им. Е.И. Забабахина,  
456770 Снежинск, Челябинская область, Россия

<sup>2</sup>Институт кристаллографии РАН,

117333 Москва, Россия

e-mail: p.a.loboda@vniitf.ru

(Поступило в Редакцию 2 февраля 2000 г.)

Предложено использование ионно-лучевого метода для модификации поверхности трековых мембран. Разработана ионная пушка на основе магнетронного распылителя с регулируемой энергией ионов от 5 eV до 1 keV, плотностью тока ионов до 0.8 mA/cm<sup>2</sup> и апертурой ионного пучка 90 mm. При обработке поверхности трековых мембран ионами аргона с энергией 50–100 eV наблюдается снижение краевого угла смачивания поверхности водой от 65–75 до 10–25°, а с энергией 300–800 eV, напротив, — его увеличение от 65–75 до 90–100°.

### Введение

Ряд важных эксплуатационных параметров мембранных процессов разделения и очистки растворов биополимеров, таких как селективность, производительность и возможность регенерации используемой мембраны, в значительной мере определяются степенью гидрофильности ее поверхности [1]. Однако изготовление трековых мембран (ТМ) на основе полимеров с нужной гидрофильностью поверхности не всегда оказывается возможным. Поэтому для придания ТМ гидрофильных свойств в настоящее время используются различные методы модификации поверхности мембран. Среди них большое внимание уделяется изучению процессов модификации путем обработки в низкотемпературной плазме тлеющего разряда. Так, в работах [2–4] модификация поверхности ТМ проводилась путем полимеризации различных мономеров газовой среды либо обработки ионами аргона или кислорода со средней энергией порядка 4.5 eV в плазме высокочастотного разряда.

Однако большой практический интерес представляет изучение процессов модификации ТМ ионами аргона с регулируемой энергией в диапазоне от 5 eV до 1 keV. Физическая адсорбция с поверхности материала наблюдается при облучении ионами с энергией до 10 eV, химическая адсорбция — до 25 eV, а химическая сорбция — при облучении образца ионами с энергией порядка 50 eV. При энергиях ионов до 50 eV за счет химических и физической адсорбций должна происходить очистка и активация поверхности полимерных материалов, что приводит к уменьшению краевого угла смачивания до 30–40° [5].

При более высоких энергиях ионов — от 0.1 до 1 keV возможно упрочнение поверхности, или образование графитизированного слоя за счет процессов частичной деструкции, разрыва и сшивки в линейных цепях полимеров, а также образования активных радикалов [6].

Кроме того, актуальна и задача модификации поверхности ТМ путем внедрения частиц или напыления

слоя металлов толщиной 10–1000 Å. Все эти процессы достаточно успешно реализуются путем ионно-лучевой или ионно-плазменной обработки материалов [7]. Вопросам ионно-плазменной и ионно-лучевой обработки поверхностей посвящено множество работ, среди которых можно выделить ряд наиболее интересных [5,7,8]. В этих работах представлены методы очистки поверхности материалов, ионного травления различных структур и распыления материалов с целью получения пленочных покрытий.

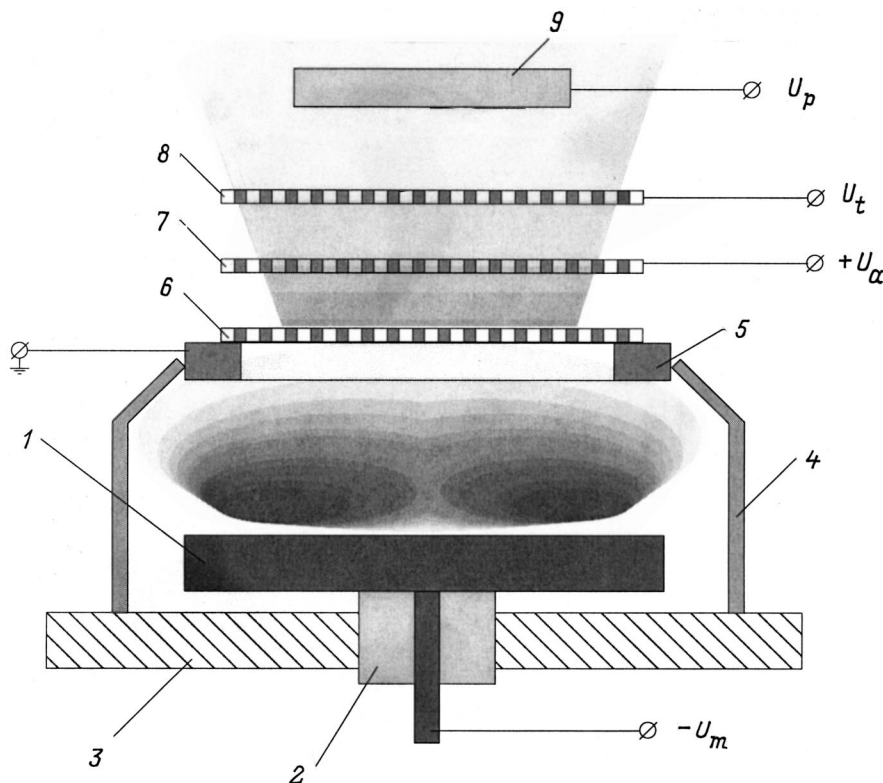
В то же время модификация поверхности ТМ при ионно-лучевой обработке является малоизученным процессом и в этих работах не рассматривается. Поэтому проблема ионно-лучевой модификации поверхности ТМ заслуживает специального исследования и тщательной технологической проработки. Это касается как теоретических представлений о процессах модификации, так и аппаратуры для ее осуществления и контроля.

Кратко отметим достоинства ионно-лучевого процесса модификации поверхности: высокая равномерность обработки больших площадей поверхности, хорошая воспроизводимость и точный контроль процесса, а также его технологичность и экологическая чистота.

Целью данной работы является использование процессов и аппаратуры ионно-лучевой технологии для модификаций поверхности ТМ и экспериментальное изучение их гидрофильно-гидрофобного баланса при воздействии ионов с энергией до 1 keV.

### Экспериментальная установка

а) Магнетронный распылитель. Экспериментальное изучение процесса модификации образцов проводилось с помощью ионов, создаваемых магнетронным распылителем. Магнетронный распылитель представляет собой планарный дисковый магнетрон с диаметром мишени 100 mm. В зависимости от режима образцы устанавливались на расстоянии 50–150 mm от мишени,



Ионная пушка на основе магнетронного распылителя: 1 — магнетронный распылитель, 2 — изолятор, 3 — основание камеры, 4 — экран, 5 — анод, 6 — заземленная сетка, 7 — вытягивающая сетка, 8 — тормозящая сетка, 9 — образец.

обеспечивая равномерное облучение ТМ ионами на диаметре 80 мм. К образцу прикладывался отрицательный потенциал для облучения положительными ионами аргона и положительный — для облучения ионами кислорода или азота. В этом случае магнетрон работал в таком режиме, когда за время ионного облучения потоком распыленного вещества катода можно было пренебречь по сравнению с потоком ионов. Если требовалось облучение образца ионами газа и распыленного металла, то магнетрон выводился в режим распыления, когда производилось одновременное облучение образца и нанесение металла.

Технические характеристики магнетрона позволяют проводить облучение ионами аргона, азота или кислорода со средней энергией до 300 eV и наносить слои металлов толщиной от сотых долей до нескольких микрометров в режиме ионного осаждения.

Плотность потока ионов магнетронного источника может изменяться в пределах  $q_i = 10^{14} - 5 \cdot 10^{15} \text{ 1/cm}^2 \cdot \text{s}$ . Таким образом, с помощью такого магнетронного источника возможна реализация двух процессов модификации: десорбции с поверхности адсорбированных атомов и использование металлов для изменения поверхности.

б) Ионная пушка на основе магнетронного распылителя. На основе магнетронного распылителя была разработана ионная пушка, которая дает возможность вытягивать ионы из прикатодного плазменного облака, ускорять их, коллимировать пучок

и обеспечивать равномерное облучение образца диаметром 50–80 мм. Диаметр сечения потока ионов составляет 90 мм. Конструктивно система управления потоком ионов выполнена в виде блока трех взаимно изолированных молибденовых сеток, которые рассчитаны и расположены таким образом, чтобы обеспечить условия равномерности и максимальной плотности потока ионов в пучке. Такой блок устанавливается и юстируется над магнетронным распылителем.

Схематично устройство ионного источника на основе магнетронного распыления показано на рисунке. Электроны, выбиваемые из мишени 1 за счет ионно-электронной эмиссии, после серии ускорений и столкновений собираются заземленным анодом 5 и соединенной с ним сеткой 6. Поскольку радиус отверстий этой сетки меньше дебаевского радиуса, то образующееся плазменное облако не проникает за ее пределы. Если к другой сетке 7, расположенной за сеткой 6, приложить отрицательное напряжение  $U_a$ , то из плазмы можно вытянуть положительные ионы. Это могут быть ионы инертного газа, чаще всего аргона, или ионы распыленного металла. Если к сетке приложить положительное напряжение, то из плазмы можно вытянуть отрицательные ионы и также направить их на образец. Это могут быть ионы кислорода, азота и других газов, вводимых в аргон и способных образовывать отрицательные ионы. Ускоренные в первом межсеточном промежутке ионы тормозятся в поле сетки 8, на которую подано напряже-

Таблица 1. Результаты измерения краевого угла смачивания при ионно-лучевой обработке поверхностей образцов

№ эксперимента	$I, \text{mA}$	$U, \text{V}$	$U_1, \text{V}$	$I_1, \text{mA}$	$M_1$	$i$	$i_1$	$t, \text{min}$	$M_t$	$\phi, ^\circ$	$\phi_1, ^\circ$	Примечание
1	100	280	-100	0.06	W	Ar <sup>+</sup>	W	3	Ф-42	72	13	Виден слой W
2	100	280	-100	0.06	W	Ar <sup>+</sup>	W	3	ПЭТФ	71	16	То же
3	100	280	-100	0.06	W	Ar <sup>+</sup>	W	3	ПЭТФО	75	19	» »
4	100	280	-100	0.06	W	Ar <sup>+</sup>	W	3	ПЭТФМ	69	22	» »
5	100	280	-100	0.06	W	Ar <sup>+</sup>	W	10	Ф-42	77	11	Полупрозрачный слой W
6	100	280	-100	0.06	W	Ar <sup>+</sup>	W	10	ПЭТФ	68	11	
7	100	280	-100	0.06	W	Ar <sup>+</sup>	W	10	ПЭТФО	73	23	То же
8	100	280	-100	0.06	W	Ar <sup>+</sup>	W	10	ПЭТФМ	69	23	
9	100	280	-25	0.4	W	Ar <sup>+</sup>	W	1	Ф-42	74	37	
10	150	250	-25	0.5	Ti	Ar <sup>+</sup>	Ti	3	Ф-42	75	24	
11	150	260	-25	0.5	Ti	Ar <sup>+</sup>	Ti	6	Ф-42	74	11	
12	150	280	-100	1	Ti	Ar <sup>+</sup>	Ti	20	ПЭТФО	72	20	
13	150	280	-100	1	Ti	Ar <sup>+</sup>	Ti	20	Ф-42	75	10	
14	150	280	-100	1	Ti	Ar <sup>+</sup>	Ti	20	ПЭТФ	74	17	
15	150	280	-100	1	Ti	Ar <sup>+</sup>	Ti	20	ПЭТФМ	65	19	
16	150	350	-10	0.5	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ar <sup>+</sup>	Al	1	Ф-42	73	25	
17	150	280	10	35	Ti	O <sup>-</sup> , N <sup>-</sup> , e <sup>-</sup>	Ti	20	Ф-42	74	16	
18	150	280	10	35	Ti	O <sup>-</sup> , N <sup>-</sup> , e <sup>-</sup>	Ti	20	ПЭТФО	73	23	
19	150	280	10	35	Ti	O <sup>-</sup> , N <sup>-</sup> , e <sup>-</sup>	Ti	20	ПЭТФМ	70	27	

Примечание.  $I$  и  $U$  — соответственно ток и напряжение магнетрона;  $I_1$  — ионный ток;  $U_1$  — электрический потенциал на образце;  $M_1$  — материал катода;  $i$  — тип частиц (ионов, электронов), облучающих образец;  $i_1$  — сопутствующие атомы и ионы;  $t$  — время обработки;  $M_t$  — материал образца;  $\phi$  и  $\phi_1$  — краевой угол смачивания пленки соответственно до и после облучения; ПЭТФМ — образец ТМ на лавсановой пленке; ПЭТФО — лавсановая пленка, предварительно облученная ионами кремния.

ние  $U_t$ , положительное или отрицательное относительно сетки 7 в зависимости от знака заряда ионов. Регулируя напряжение на сетке 8, можно изменять энергию ионов на образце 9. Дополнительные возможности управления энергией и знаком заряда ионов на образце представляет подача на образец управляющего напряжения  $U_p$ .

## Экспериментальное изучение процессов модификации

В проведенных экспериментах изучалось влияние облучения ионами аргона и напыленного металла на изменение краевого угла смачивания поверхности водой, изменение которого проводили по методике, разработанной в Институт кристаллографии РАН [8,9].

В качестве образцов использовались фторопластовая пленка Ф-42, пленка из ПЭТФ (полиэтилентерефталата, или лавсана) и ТМ на основе ПЭТФ. При одновременном облучении ионами аргона и распыленного металла на образцы наносился слой алюминия, титана, вольфрама или молибдена толщиной 0.05–0.15  $\mu\text{m}$ .

В экспериментах, где ионный поток формировался только магнетронным распылителем, было изучено влияние на поверхность образцов немонотонных ионов с энергиями 25–100 eV, т.е. теми энергиями, которые достаточны для очистки поверхностей от загрязнений и осуществления химической и физической адсорбции, а также химической сорбции с поверхности материала.

Эти эксперименты показали, что облучение образцов ионами аргона приводит к уменьшению краевого угла

смачивания от начального значения  $\approx 65$ –75 до 10–20°. Было установлено, что при одновременном облучении ионами аргона и распыленного металла краевой угол смачивания уменьшался до тех же значений, т.е. такой метод не дает каких-то существенных преимуществ по модификации поверхности с точки зрения уменьшения краевого угла смачивания.

Обработка поверхности образцов потоком электронов и отрицательных ионов азота и кислорода, образующихся из остаточного воздуха в камере и соответствующих примесей технического аргона, также приводила к уменьшению краевого угла смачивания до 15–25°.

Во всех этих случаях достигнутые значения краевого угла смачивания 10–25° не уменьшались ни при увеличении длительности облучения, ни при увеличении энергии ионов до 300 eV. При этом следует отметить, что для образцов на фторопластовых пленках проведенная модификация поверхностей позволяет получить наименьшие значения краевых углов смачивания 10–15°, тогда как для образцов на чисто лавсановых пленках и трековых мембранах такие значения составляют 15–25°. Проведенные измерения смачиваемости модифицированных образцов в зависимости от времени их хранения в атмосфере также показали, что для фторопластовых и лавсановых пленок краевой угол смачивания восстанавливается к исходным значениям 65–75° соответственно через 5 и через 1–2 суток.

Подробная сводка результатов проведенных экспериментов представлена в табл. 1. Из данных табл. 1, в частности, следует, что наиболее оптимальным режимом модификации поверхности ТМ при облучении немонотонных ионов аргона является режим с энергией ионов 25–100 eV.

**Таблица 2.** Результаты измерения краевых углов смачивания образцов трековых мембран после облучения пучком ионов аргона, формируемым ионной пушкой

Тип образца	$E, \text{eV}$	$J, \text{mA/cm}^2$	$t, \text{min}$	$\phi, ^\circ$	$\phi_1, ^\circ$	$\phi_2, ^\circ$
M 0.05	800	0.85	15	76	35	96
M 0.1				70	45	101
M 0.2				68	68	102
Ar	600	0.65	15	74	25	102
M 0.05				76	35	96
M 0.1				72	52	98
M 0.2	69	57	100			
Ar	500	0.55	15	74	36	95
M 0.05				72	45	96
M 0.1				70	63	99
M 0.2	68	60	102			
Ar	300	0.55	5	70	64	98
M 0.05				68	32	98
M 0.1				71	60	100
M 0.2	70	58	103			
Ar	100	0.3	15	73	64	101
M 0.05				72	44	75
M 0.1				70	67	101
M 0.2	73	98	102			
Ar	50	0.12	10	75	42	65
M 0.05				68	15	42
M 0.1				73	18	56
M 0.2	69	17	58			
Ar	10	0.08	10	74	21	48
M 0.05				65	20	51
M 0.1				73	17	68
M 0.2	70	19	65			
Ar	10	0.03	15	72	23	63
M 0.05				74	16	69
M 0.1				71	13	65
M 0.2	70	18	66			
Ar				73	20	58

Примечание. M 0.05, M 0.1, M 0.2 — образцы ТМ из ПЭТФ с диаметром пор 0.05, 0.1, 0.2  $\mu\text{m}$ ; Ar — образец из ПЭТФ пленки толщиной 10  $\mu\text{m}$ , предварительно обработанной ионами аргона с плотностью потока  $q_{\text{Ar}} = 1.3 \cdot 10^8 \text{ 1/cm}^2 \cdot \text{s}$ ;  $E$  — энергия ионов аргона;  $J$  — плотность тока ионов;  $t$  — время облучения;  $\phi$ ,  $\phi_1$ ,  $\phi_2$  — краевой угол смачивания соответственно до облучения, через 1 час и через двое суток после облучения.

энергетичными ионами является режим обработки ионами аргона со средней энергией около 100 eV, плотностью потока ионов  $q_{\text{Ar}} \sim 10^{15} \text{ 1/cm}^2 \cdot \text{s}$  и временем облучения порядка 10–15 min.

Облучение пучком ионов аргона, аргона, формируемым ионной пушкой, проводилось для образцов трековых мембран с диаметром отверстий 0.05, 0.1, 0.2  $\mu\text{m}$  пленки ПЭТФ толщиной 10  $\mu\text{m}$ , предварительно обработанных потоком ионов аргона с плотностью  $q_{\text{Ar}} = 1.3 \cdot 10^8 \text{ 1/cm}^2 \cdot \text{s}$ . Энергия ионов аргона изменялась от 10 до 800 eV, а плотность тока — от 0.05 до 0.8 mA/cm<sup>2</sup>, что соответствовало дозам облучения 0.3–0.6 Cu/cm<sup>2</sup>. Образцы устанавливались на расстоянии 40 и 60 mm от управляющей сетки ионной пушки. Остаточное давление аргона в камере поддерживалось

в пределах 0.1–0.5 Pa. Плотность ионного тока пушки в местах расположения образцов трековых мембран измерялась с помощью цилиндра Фарадея. Результаты экспериментов представлены в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что при обработке трековых мембран ионами аргона с энергией 300–800 eV наблюдается увеличение гидрофобных свойств поверхности. Краевой угол смачивания увеличивается от 65–75 до 90–100°, что, по-видимому, можно объяснить эффектами графитизации поверхности материала мембран [6].

При обработке ионами аргона с меньшими энергиями (50–100 eV) поверхность, напротив, приобретает выраженные гидрофильные свойства: краевой угол смачивания уменьшается до 15–30°. Однако через 1–2 суток хранения в воздушной атмосфере при комнатной температуре краевой угол смачивания возвращается к исходным 65–75° и поверхность вновь проявляет гидрофобные свойства.

## Заключение

Предложено использование ионно-лучевого метода для модификации поверхностей трековых мембран, позволяющий регулировать их гидрофильно-гидрофобный баланс. Разработана ионная пушка на основе магнетронного распылителя с регулируемой энергией ионов от 5 eV до 1 keV, плотностью тока ионов до 0.8 mA/cm<sup>2</sup> и апертурой ионного пучка 90 mm.

При обработке поверхности трековых мембран немоноэнергетичными ионами аргона с энергией 50–100 eV наблюдается выраженный эффект гидрофилизации поверхности, приводящий к снижению краевого угла смачивания поверхности водой: его значение уменьшается от 65–75 до 10–25°.

При обработке поверхностей трековых мембран потоком моноэнергетичных ионов аргона с энергиями 300–800 eV, формируемого ионной пушкой, напротив, обнаружено увеличение гидрофобных свойств поверхности: значение краевого угла смачивания увеличивается от 65–75 до 90–100°.

Работа выполнена при поддержке Международного научно-технического центра (проект № 918).

## Список литературы

- [1] Черкасов А.М., Пасечник В.А. Мембраны и сорбенты в биотехнологии. Л.: Химия, 1991. 280 с.
- [2] Shue F., Clarotti G., Sleds J. et al. // Macromol. Chem. Macromol Symp. 1993. Vol. 73. P. 217–236.
- [3] Mass A., Jaaba H., Shue F. et al. // J. Macromol. Sci. 1997. Vol. A34. N 1. P. 67–79.
- [4] Shue F., Clarotti G., Ait A. et al. // Macromol. Rep. 1994. Vol. A31. Suppl. 6&7. P. 1161–1175.
- [5] Ивановский Г.Ф., Петров В.И. Ионно-плазменная обработка материалов. М.: Радио и связь, 1986. 232 с.
- [6] Коваль Ю.И., Борзенко Т.Б., Кудряшев В.А. // Поверхность. Сер. Физика, химия, механика. 1994. № 10–11. С. 78–83.

- [7] Данилин Б.С., Киреев В.Ю. Применение низкотемпературной плазмы для травления и очистки материалов. М.: Энергоатомиздат, 1987. 264 с.
- [8] Мак-Кланахан Э.Д., Легрей Н. // Распыление твердых тел ионной бомбардировкой / Под ред. Р. Бериша. Ч. III. М.: Радио и связь, 1998. С. 509–511.
- [9] Труды Российской конференции по мембранам и мембранной технологии "Мембраны-95". М., 1995. 116 с.