

## ارزیابی پایداری شیمیایی نانو پوشش کربن شبه الماسی لایه‌نشانی شده بر زیرلایه پلیمری پلی کربنات در برابر استون و هیدروکسید سدیم

مژگان صالحی، اکبر اسحاقی، عباسعلی آقایی

دانشگاه صنعتی مالک اشتر اصفهان، دانشکده مهندسی مواد

(دریافت مقاله: ۹۶/۰۸/۰۷ - پذیرش مقاله: ۹۸/۰۲/۱۷)

### چکیده

هدف از انجام این تحقیق بررسی پایداری شیمیایی فیلم‌های کربن شبه‌الماسی اعمال شده بر زیرلایه‌های پلی‌کربنات می‌باشد. بدین منظور ابتدا عملیات اچینگ پلاسمایی توسط گازهای آرگون و اکسیژن در زمان‌های مختلف روی سطح پلی‌کربنات انجام شد. سپس تاثیر نوع گاز بر زاویه ترشوندگی و نوع پیوندهای ایجاد شده بر سطح نمونه‌های اچ شده به ترتیب توسط آزمون اندازه‌گیری زاویه تماس و طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون‌قرمز (ATR-FTIR) بررسی شد. لایه نازک کربن شبه‌الماسی روی سطوح زیرلایه‌های پلی‌کربنات توسط رسوب شیمیایی بخار تقویت شده به کمک پلازما با منبع تغذیه فرکانس رادیویی (RF-PECVD) با فرکانس ۱۳/۵۶ MHz و مخلوط گازی متان و آرگون بر سطوح اچ شده لایه‌نشانی شد. چسبندگی پوشش‌ها توسط آزمون نوار مورد بررسی قرار گرفت. پایداری شیمیایی پوشش در برابر استون و هیدروکسید سدیم ارزیابی شد. نتایج نشان داد عملیات اچینگ پلاسمایی توسط گاز اکسیژن به دلیل تشکیل گروه‌های قطبی روی سطح و کاهش بیشتر زاویه تماس در مقایسه با گاز آرگون، موجب افزایش چسبندگی پوشش به زیرلایه شده است. بررسی طیف‌سنجی رامان حاکی از آن بود که فیلم‌های کربن شبه‌الماسی لایه‌نشانی شده بر سطح زیرلایه‌های پلی‌کربنات پس از عملیات اچینگ توسط گاز اکسیژن در برابر استون و هیدروکسید سدیم، پایداری شیمیایی بهتری داشته و کاهش شدت پیک‌های رامان کمتر شده است.

واژه‌های کلیدی: لایه نازک، کربن شبه‌الماسی، پایداری شیمیایی، چسبندگی، اچینگ پلاسمایی، پلی‌کربنات.

## Chemical Resistance Evaluation of DLC Thin Film Deposited on Polycarbonate Substrate Versus Acetone and Sodium Hydroxide

Mozhgan Salehi, Akbar Eshaghei, Abbas Ali Aghaei

Department of Materials Engineering, Maleke-ashtar University of Technology

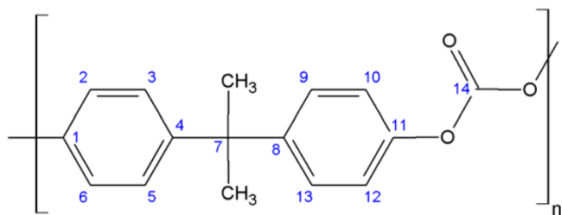
(Received 29 October 2017, accepted 7 May 2019)

### Abstract

The aim of this study was evaluated the chemical resistance of diamond like carbon deposited on polycarbonate substrate. For this purpose, plasma etching treatment using argon and oxygen gases at various times were applied on the surface of polycarbonate substrates. Then the effect of O<sub>2</sub> and Ar plasma pretreatment on wettability and surface chemical bonding of the polymers were investigated by water contact angle analyzer and Fourier transform infrared spectroscopy methods, respectively. Diamond-like carbon (DLC) thin film was deposited on the etched polymers by Radio Frequency- Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (RF- PECVD) method using gas mixture of CH<sub>4</sub> and Ar. The adhesion of the DLC films was investigated by tape test. Chemical stability of the coating was evaluated by exposing the samples under to acetone and sodium hydroxide solutions. The results showed that plasma etching with O<sub>2</sub>, because of formation of hydroxyl group and consequently more reduce in contact angle, were the most effective pretreatment method for improving the adhesion of the DLC film on the polymer surfaces. Study of the raman spectra peak intensities indicated that deposition of the DLC thin film improved chemical resistance of polycarbonate substrate after the exposing to acetone and sodium hydroxide solution.

**Keywords:** Thin Film, Diamond -Like Carbon, Chemical resistance, Adhesion, Plasma etching, Polycarbonate.

**E-mail of Corresponding author:** eshaghi.akbar@gmail.com.



شکل ۱. ساختار شیمیایی مونومر پلی‌کربنات [۶].

کربن شبه الماسی فرم شبه پایدار کربن آمورف شامل کسر عمده‌ای از اتصالات کربن با هیبریداسیون‌های  $sp^2$  و  $sp^3$  و همچنین در برخی موارد حاوی مقداری هیدروژن می‌باشد [۸ و ۷]. آنچه فیلم‌های کربن شبه‌الماسی را از سایر پوشش‌ها متمایز کرده است، سختی بالا و ضریب اصطکاک کم آن‌ها می‌باشد [۸ و ۷]. به همین دلیل به‌طور گسترده‌ای به عنوان پوشش‌های سخت و مقاوم در برابر خراش برای زیرلایه‌های پلیمری استفاده می‌شوند.

بررسی‌ها نشان داده است اعمال پوشش‌های پلیمری و عملکرد مناسب آن‌ها به چسبندگی مناسب پوشش و زیرلایه محدود می‌شود. انرژی سطحی کم پلیمرها موجب آبریزی ذاتی و چسبندگی ضعیف آن‌ها شده است. بنابراین برای بهبود چسبندگی لازم است اصلاح سطح بدون تاثیر بر خواص مطلوب مواد بالک انجام گیرد. یکی از ساده‌ترین روش‌ها برای بهبود چسبندگی ایجاد زبری سطح به منظور افزایش سطح تماس لایه و زیرلایه می‌باشد. لازم به ذکر است بهبود چسبندگی با ایجاد زبری سطح تاثیر محدودی داشته و استفاده از روش‌هایی که ضمن ایجاد زبری موجب بهبود ساختار شیمیایی سطح شوند، مناسب‌تر است. در این میان روش اچینگ پلاسمایی فرآیندی مناسب جهت بهبود چسبندگی است. پارامترهای متعددی در این فرآیند تاثیرگذار می‌باشند. از جمله پارامترهای مهم و مؤثر در فرآیند اچینگ پلاسمایی می‌توان، نوع گاز و زمان فرآیند را نام برد [۹].

## مقدمه

پلیمرها به طور گسترده به عنوان جایگزین بیشتر مواد مرسوم مهندسی در صنعت مورد استفاده قرار می‌گیرند. پلی‌کربنات در مقایسه با سایر مواد پلیمری دارای خصوصیات خوبی مثل قیمت ارزان، ضریب شکست پایین، شفافیت بالا، وزن پایین، قابلیت انعطاف‌پذیری و جذب رطوبت پایین می‌باشد به طوری که در بسیاری از کاربردها مثل شیشه چراغ اتومبیل، لنز چشم پزشکی، شیشه‌های عینک، بطری‌ها و ظروف نگهدارنده مواد غذایی جایگزین شیشه شده است [۱-۵]. با این وجود به دلیل معایبی چون عدم پایداری شیمیایی و مقاومت به سایش نامناسب کاربرد پلی‌کربنات محدود شده است [۴]. پلی‌کربنات دارای فرمول مولکولی  $C_{16}H_{14}O_3$  می‌باشد. در شکل ۱ ساختار شیمیایی مونومر پلی‌کربنات نشان داده شده است [۶]. بنابراین قطعات صنعتی ساخته شده توسط این ماده به تنهایی عملکرد مناسبی ندارند. به منظور بهبود عملکرد این ماده، استفاده از پوشش‌های سخت و پایدار در برابر محیط‌های شیمیایی پیشنهاد شده است. پوشش‌های زیادی هستند که به عنوان پوشش‌های سخت بر زیرلایه‌های پلیمری اعمال می‌شوند. به طور مثال، لایه‌های اکسید سیلیسیم ( $SiO_x$ ) به‌عنوان پوشش‌های محافظ بر زیرلایه پلی‌کربنات لایه‌نشانی شده است. اما کاربرد لایه‌های  $SiO_x$  به علت معایبی نظیر تنش بالا و عدم پایداری شیمیایی محدود می‌باشند [۱]. در سال‌های اخیر لایه نازک کربن شبه الماسی DLC به دلیل خواصی نظیر خستگی بودن از نظر شیمیایی، شفافیت، انعطاف‌پذیری، پهنای باند عریض و مقاومت الکتریکی بالا توجه بسیاری از محققین را به خود معطوف کرده است [۷].

لایه نازک کربن شبه الماسی استفاده شد. پایداری شیمیایی پوشش‌های اعمال شده به صورت کیفی (بازرسی چشمی) و همچنین با استفاده از طیف‌سنجی رامان به‌طور کمی مورد ارزیابی قرار گرفت.

#### مواد و روش تحقیق

در این پژوهش از پلیمر پلی‌کربنات (۵ سانتی‌متر×۵ سانتی‌متر×۲ میلی‌متر) به عنوان زیرلایه استفاده شد. تمیزکاری مقدماتی نمونه‌ها توسط شستشو با آب و صابون انجام شد. سپس به منظور تمیزکاری ثانویه زیرلایه‌های پلی‌کربنات در محیط آب و اتانول به مدت ۱۵ دقیقه در دستگاه اولتراسونیک قرار داده شدند. فرآیند اچینگ پلاسمایی به عنوان فرآیند تکمیلی تمیزکاری سطح، رفع آلودگی‌های احتمالی و ایجاد زبری مناسب جهت افزایش چسبندگی پوشش انجام گرفت. فرآیند اچینگ پلاسمایی با گازهای مختلف در زمان‌های متفاوت مطابق با شرایط ذکر شده در جدول ۱ توسط دستگاه RF-PECVD ساخت شرکت پلاسما فن انجام شد. فشارکاری و توان با توجه به نوع گاز و شرایط دستگاه به منظور رسیدن به آماده‌سازی سطحی بهینه تعیین شد. به منظور تعیین نوع گاز و زمان بهینه فرآیند اچینگ، زاویه تماس با قرار دادن قطره آب به حجم ۲۰ میکرولیتر بر سطح نمونه‌های اچ شده و بلافاصله تصویربرداری توسط دوربین دیجیتال Dino-lite AD-413ZT ساخت کشور تایوان اندازه‌گیری شد. اندازه‌گیری زاویه تماس قطره آب از سه نقطه مختلف صورت گرفت و متوسط آن گزارش شد. همچنین طیف‌سنجی از سطح اچ شده با دستگاه طیف‌سنج فوریه مادون‌فرمز مدل Tensor 27 ساخت شرکت بروکر آلمان صورت گرفت. زبری سطح نمونه‌ها توسط میکروسکوپ نیروی اتمی AFM مدل Dualscop C-26 ساخت

تحقیقات گسترده‌ای به منظور بررسی تاثیر شرایط فرآیند اچینگ پلاسمایی بر چسبندگی فیلم‌های کربن شبه الماسی انجام شده است. جیو و همکارانش، تأثیر عملیات اچینگ پلاسمایی توسط گازهای اکسیژن و بخار آب را روی پلیمرهای پلی‌کربنات و PMMA مطالعه کرده‌اند. نتایج آن‌ها نشان می‌دهد که زاویه تماس و انرژی سطحی بعد از عملیات اچینگ توسط گاز اکسیژن و بخار آب به ترتیب کاهش و افزایش داشته است. نتایج ارزیابی چسبندگی پوشش کربن شبه الماسی به زیرلایه‌های PMMA بعد از عملیات اچینگ توسط گاز اکسیژن و بخار آب، نشان دهنده چسبندگی بهتر پوشش بعد از عملیات اچینگ با گاز اکسیژن بوده است. علت چسبندگی بهتر پوشش بعد از عملیات پلاسمای با گاز اکسیژن، ایجاد گروه‌های قطبی روی سطح پلیمرها بیان شده است [۱۰]. همچنین بایک و همکارانش اثبات کردند که عملیات پلاسمایی با گاز اکسیژن نسبت به گازهای آرگون و نیتروژن چسبندگی بالاتر کربن شبه الماسی به زیرلایه پلی‌کربنات را نتیجه می‌دهد. به طور کلی در تعداد زیادی از گزارش‌ها نشان داده شده است که چسبندگی و عملکرد مناسب پوشش‌ها تابع شرایط فرآیند اچینگ از جمله نوع گاز و زمان فرایند می‌باشند [۴]. از طرفی تحقیقات جیو و همکارانش نشان داده است که چسبندگی پوشش کربن شبه الماسی بر زیرلایه پلی‌کربنات نسبت به زیرلایه PMMA که یکی دیگر از پرکاربردترین پلیمرها می‌باشد، بیشتر است [۱۰]. به همین جهت در این پژوهش فرآیند اچینگ با استفاده از گازهای اکسیژن و آرگون در زمان‌های مختلف با استفاده از روش RF-PECVD بر روی زیرلایه پلی‌کربنات انجام شد. سپس ترشوندگی و زبری سطح مورد بررسی قرار گرفت. پس از تعیین نوع گاز و زمان فرایند، از روش RF-PECVD و مخلوط گازی شامل متان و آرگون جهت لایه‌نشانی

جدول ۱. شرایط فرآیند پلاسما اچینگ

| توان (W) | دبی گاز (sccm) | فشارکاری (torr) | زمان (min) | نوع گاز        | کد نمونه |
|----------|----------------|-----------------|------------|----------------|----------|
| ۲۰۰      | ۹۰±۱           | ۰٫۳             | ۱          | Ar             | ۱        |
| ۲۰۰      | ۹۰±۱           | ۰٫۳             | ۳          | Ar             | ۲        |
| ۲۰۰      | ۹۰±۱           | ۰٫۳             | ۵          | Ar             | ۳        |
| ۲۰۰      | ۹۰±۱           | ۰٫۳             | ۱۰         | Ar             | ۴        |
| ۲۰۰      | ۹۰±۱           | ۰٫۳             | ۱۵         | Ar             | ۵        |
| ۲۰۰      | ۴±۱            | ۰٫۰۵            | ۱          | O <sub>2</sub> | ۶        |
| ۲۰۰      | ۴±۱            | ۰٫۰۵            | ۳          | O <sub>2</sub> | ۷        |
| ۲۰۰      | ۴±۱            | ۰٫۰۵            | ۵          | O <sub>2</sub> | ۸        |
| ۲۰۰      | ۴±۱            | ۰٫۰۵            | ۱۰         | O <sub>2</sub> | ۹        |
| ۲۰۰      | ۴±۱            | ۰٫۰۵            | ۱۵         | O <sub>2</sub> | ۱۰       |

جدول ۲. شرایط فرآیند لایه‌نشانی

| توان (W) | فشار محفظه (torr) | گاز اچینگ      | نسبت دبی گاز متان به آرگون (sccm) | نمونه |
|----------|-------------------|----------------|-----------------------------------|-------|
| ۱۰۰      | ۰٫۱               | O <sub>2</sub> | ۳/۷                               | ۱     |
| ۱۰۰      | ۰٫۱               | Ar             | ۳/۷                               | ۲     |

## نتایج و بحث

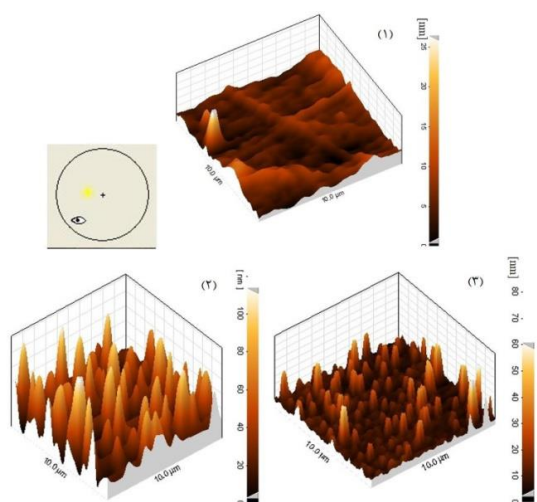
### ۱- تعیین زمان و گاز مناسب جهت عملیات پلاسما

#### اچینگ

ابتدا اندازه‌گیری زاویه تماس از نمونه‌های اچ شده توسط گازهای اکسیژن و آرگون با زمان‌های مختلف صورت گرفت. جدول ۳ تغییرات زاویه ترشوندگی نمونه‌ها نسبت به زمان فرآیند اچینگ پلاسمایی را نشان می‌دهد. نتیجه این آزمون نشان داد، که زاویه ترشوندگی با افزایش زمان فرآیند اچینگ کاهش می‌یابد، نتایج به‌دست آمده با تحقیقات قبلی انجام

شرکت DME آلمان ارزیابی شد. به منظور بررسی تغییرات ساختار شیمیایی سطح بعد از فرآیند پلاسما اچینگ، از آنالیز طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز با وضوح  $4 \text{ cm}^{-1}$  در محدوده  $4000-600 \text{ cm}^{-1}$  استفاده شد. پس از انتخاب نوع گاز و زمان بهینه فرآیند اچینگ، لایه‌نشانی فیلم‌های کربن شبه‌الماسی توسط روش رسوب‌دهی شیمیایی بخار تقویت شده توسط پلاسما با منبع تغذیه فرکانس رادیویی با فرکانس  $1356 \text{ MHz}$  در دمای اتاق و در حضور گازهای متان و آرگون به ترتیب با خلوص ۹۹/۹۹۵ و ۹۹/۹۹۹ درصد انجام شد. پارامترهای فرآیند لایه‌نشانی در جدول ۲ آورده شده است. چسبندگی پوشش‌ها به زیرلایه به صورت کیفی توسط آزمون نوار مطابق با استاندارد ASTM D3359 بررسی شد. جهت ارزیابی پایداری شیمیایی پوشش کربن شبه‌الماسی اعمال شده بر زیرلایه پلیمری پلی‌کربنات در برابر مواد شیمیایی، نمونه‌ها در معرض استون و هیدروکسید سدیم قرار گرفتند. نمونه بدون پوشش و پوشش داده شده در دمای اتاق در معرض استون ۸۰ درصد و هیدروکسید سدیم  $0.3 \text{ NaOH}$  مولار به ترتیب به مدت ۳۰ دقیقه و ۲۴ ساعت قرار گرفتند و پایداری شیمیایی نمونه‌ها توسط طیف‌سنجی با دستگاه طیف‌سنج رامان مدل Thermo Nicolet ساخت شرکت Almega (طول موج تحریک ۵۳۲ نانومتر، پرتو تولید شده با لیزر Nd:YLF و تنظیم شده با توان  $100 \text{ mW}$ ) ارزیابی شد.

اچ شده با گاز اکسیژن به ترتیب برابر با ۳/۲ نانومتر، ۱۹/۵ نانومتر، ۱۰/۸ نانومتر می‌باشد. ملاحظه می‌شود که عملیات اچینگ پلاسمایی باعث افزایش زبری سطح نمونه‌ها شده است. همچنین زبری سطح پلی‌کربنات اچ شده با گاز آرگون بسیار بیشتر از پلی‌کربنات اچ شده با گاز اکسیژن می‌باشد. بنابراین با توجه به مطالبی که بیان شد در نگاه اول انتظار می‌رود زاویه ترشوندگی سطح پلی‌کربنات اچ شده با گاز آرگون بیش‌تر از پلی‌کربنات اچ شده با گاز اکسیژن باشد اما طبق بررسی‌های انجام گرفته، تغییرات انرژی سطحی برآیندی از تغییرات زبری سطح و نیروی قطبی سطح می‌باشد، به گونه‌ای که نیروی قطبی سطح اثر مضاعفی بر انرژی سطحی دارد. از سوی دیگر، فرآیند اچینگ پلاسمایی نه تنها باعث تغییر و اصلاح ویژگی‌های فیزیکی سطح می‌گردد، بلکه موجب اصلاح ساختار شیمیایی سطح ماده نیز می‌شود [۹-۱۱].



شکل ۲. تصویر سه بعدی میکروسکوپی نیروی اتمی از سطح نمونه‌های (۱) پلی‌کربنات اچ نشده، (۲) پلی‌کربنات اچ شده با آرگون و (۳) پلی‌کربنات اچ شده با اکسیژن

به منظور بررسی تغییرات ساختار شیمیایی سطح بعد از فرآیند پلاسمای اچینگ، نمونه‌ها با استفاده از آنالیز طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون‌قرمز مورد ارزیابی قرار گرفتند. شکل ۳ طیف ATR-FTIR نمونه‌ها را

شده در این زمینه هم‌خوانی دارد [۱۰ و ۱۱]. زاویه ترشوندگی پس از گذشت ده دقیقه به کمترین مقدار خود می‌رسد و بعد از آن ثابت می‌ماند. بنابراین در زمان ده دقیقه انرژی سطحی به شدت افزایش می‌یابد. طبق مطالعات انجام شده یکی از دلایل تغییر زاویه تماس، زبری متفاوت سطح نمونه‌ها می‌باشد [۱۱]. با افزایش زمان اچینگ، میزان کندوپاش سطح بیشتر شده و در نتیجه زبری سطح نیز افزایش می‌یابد. وجود سطحی با برآمدگی‌های درشت بر زاویه تماس موثر بوده و می‌تواند آن را زاویه تماس را کاهش داده و سبب افزایش ترشوندگی گردد [۱۲].

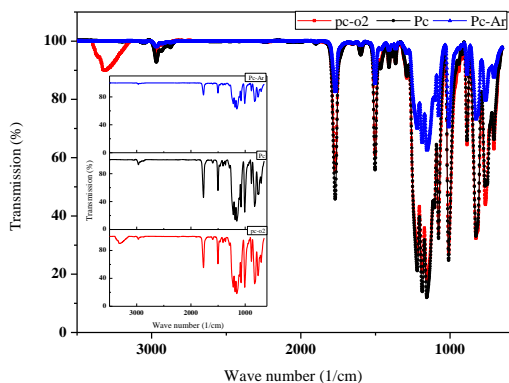
جدول ۳. نتایج آزمون زاویه ترشوندگی

| زاویه ترشوندگی اچینگ آرگون (درجه) | زاویه ترشوندگی اچینگ اکسیژن (درجه) | زمان فرآیند اچینگ (دقیقه) |
|-----------------------------------|------------------------------------|---------------------------|
| ۴۳±۰/۲                            | ۲۳/۷±۱                             | ۱                         |
| ۲۶±۱/۹                            | ۱۴±۱/۹                             | ۳                         |
| ۲۴±۲/۱                            | ۱۱±۰/۹                             | ۵                         |
| ۱۸±۱/۳                            | ۷±۰/۵                              | ۱۰                        |
| ۱۸±۱/۳                            | ۷±۰/۵                              | ۱۵                        |

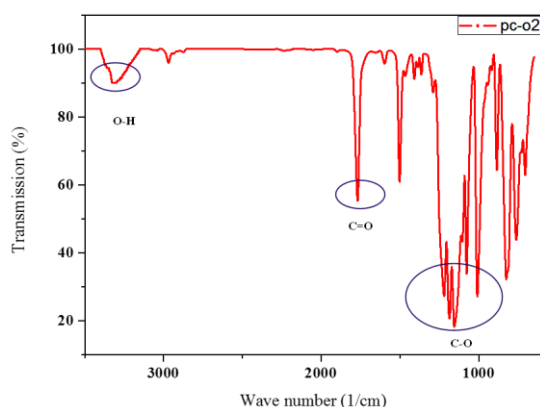
بنابراین جهت بررسی وابستگی زاویه تماس به مورفولوژی سطح؛ تصویر میکروسکوپی نیروی اتمی نمونه‌ها در زمان اچینگ ده دقیقه تهیه شد. در شکل ۲ تصویر سه بعدی میکروسکوپی نیروی اتمی مربوط به نمونه‌های پلی‌کربنات خام اچ نشده، پلی‌کربنات تحت فرآیند اچینگ پلاسمایی گاز آرگون و اکسیژن آورده شده است.

همان‌طور که در شکل ۲ دیده می‌شود، میانگین زبری سطحی در طول منطقه اسکن برای نمونه‌های پلی‌کربنات اچ نشده، پلی‌کربنات اچ شده با گاز آرگون و پلی‌کربنات

نمونه‌های پلیمری طبق شرایط ذکر شده در جدول ۲ لایه‌نشانی شد.



شکل ۳. طیف ATR-FTIR پلی‌کربنات قبل و بعد از عملیات اچینگ با گازهای آرگون و اکسیژن



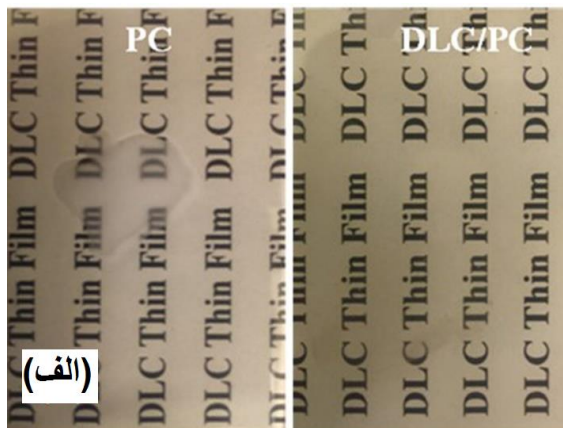
شکل ۴. طیف ATR-FTIR پلی‌کربنات اچ شده با گاز اکسیژن

مطالعات انجام شده نشان می‌دهد که طیف رامان فیلم‌های کربن شبه الماسی روی زیرلایه‌های پلیمری در ضخامت‌های کمتر از ۵۰۰ نانومتر پیک‌های مشخصی از پوشش ارائه نمی‌دهد [۱۴]. مطابق طیف رامان فیلم لایه‌نشانی شده بر زیرلایه سیلیکونی، پیک‌های D و G به ترتیب در موقعیت  $1392/58 \text{ cm}^{-1}$  و  $1564/21 \text{ cm}^{-1}$  نشان دهنده پوشش کربن شبه الماسی می‌باشد. پیک G ناشی از ارتعاشات کششی پیوندهای دوگانه اتم‌های کربن با هیبریداسیون  $sp^2$  در زنجیره‌های اولیفینیک و حلقه‌های آروماتیک بوده در حالی که پیک D فقط ناشی از ارتعاشات تنفسی

قبل و بعد از عملیات اچینگ (در زمان ده دقیقه) با گازهای آرگون و اکسیژن نشان می‌دهد.

همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود، شدت پیک‌ها بعد از عملیات اچینگ با آرگون به شدت کاهش یافته است. در حالی که شدت پیک‌ها بعد از عملیات اچینگ با اکسیژن نه تنها کاهش چندانی نداشته است، بلکه پیک جدیدی نیز در طیف آن نمایان شده است. حضور پیک در موقعیت  $3300 \text{ cm}^{-1}$ ، بیانگر تشکیل گروه عاملی هیدروکسیل (O-H) روی سطح نمونه اچ شده با گاز اکسیژن می‌باشد [۱۳]. بنابراین استفاده از گاز اکسیژن جهت عملیات اچینگ علاوه بر شکستن زنجیره‌های هیدروکربنی، باعث افزایش غلظت اکسیژن و تشکیل گروه‌های آلدوست می‌شود. در حالی که آرگون گاز بی‌اثری است. بنابراین با انجام فرآیند پلازما در حضور گاز آرگون فقط زنجیره‌های هیدروکربنی شکسته می‌شوند و احتمال تشکیل گروه‌های آلدوست وجود ندارد [۱۱] و تنها رادیکال‌های ایجاد شده در سطح با یکدیگر واکنش می‌دهند. به عنوان یک نتیجه کلی می‌توان گفت گاز آرگون به واسطه جرم بیشتر، زبری بیشتری روی سطح ایجاد کرده است و در نتیجه کاهش زاویه تماس، بیشتر تحت تاثیر گیر افتادن مولکول‌های آب در میان زبری سطح می‌باشد. این در حالی است که تاثیر گاز اکسیژن در افزایش انرژی سطحی بیشتر است. علت این امر حفظ گروه‌های آلدوست روی سطح و همچنین تشکیل پیوند آلدوست هیدروکسیل روی سطح می‌باشد. در شکل ۴ گروه‌های قطبی آلدوست مشخص شده است. بدین ترتیب انتظار می‌رود نمونه‌هایی که تحت عملیات اچینگ گاز اکسیژن قرار گرفته‌اند، به واسطه تشکیل گروه‌های هیدروکسیل روی سطح پلیمرها موجب افزایش انرژی سطحی و بهبود بیشتر خاصیت چسبندگی شوند. بنابراین پوشش کربن شبه‌الماسی بر

در معرض استون و هیدروکسید سدیم نشان داده شده است. مطابق با شکل ۵ نتایج حاصل از ارزیابی ظاهری نمونه‌ها، تخریب نمونه‌های پلی کربنات بدون پوشش را نشان می‌دهد. به گونه‌ای که نمونه‌های بدون پوشش بعد از آزمون مات شده است که این امر موجب کاهش شفافیت نمونه خواهد شد. این در حالی است که نمونه‌های دارای پوشش کربن شبه الماسی سالم باقی مانده‌اند. بن و همکاران زیرلایه پلی متیل متاکریلات بدون پوشش و پوشش‌دهی شده با کربن شبه الماسی را در معرض استون با غلظت ۱۰ درصد و ۱۰۰ درصد قرار دادند. نتایج تحقیق این گروه ایجاد ترک و حفره با قطر یک میکرون را برای زیرلایه پلی متیل متاکریلات بدون پوشش قرار گرفته در معرض استون نشان داد. همچنین پلی متیل متاکریلات پوشش‌دهی شده با کربن شبه الماسی پس از قرار گیری در معرض در هر دو غلظت استون سالم و پایدار ماند [۱۷].



پیوندهای کربن با هیبریداسیون  $sp^2$  در حلقه‌های آروماتیک می‌باشد [۱۵]. این در حالی است که در تحقیقی کونگ و همکارانش پوششی را بر زیرلایه پلی کربنات به روش رسوب شیمیایی بخار تقویت‌شده به کمک پلاسما با استفاده از پیش‌ماده متان لایه‌نشانی کردند و تشکیل کربن شبه الماسی را به روش طیف‌سنجی رامان اثبات نمودند [۱۶].

### ۲- ارزیابی چسبندگی پوشش کربن شبه‌الماسی

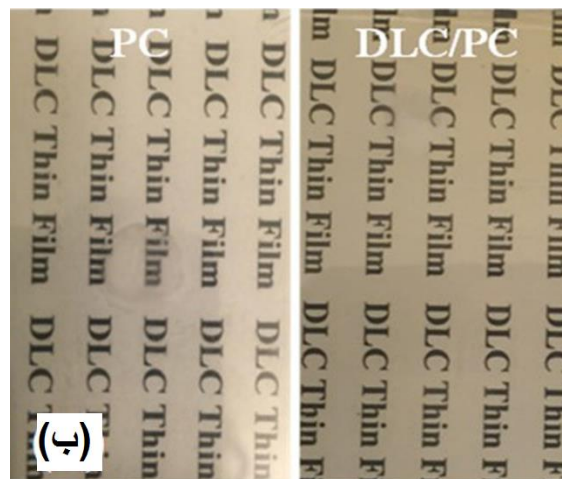
چسبندگی پوشش‌های اعمال شده بر زیرلایه پلی کربنات توسط آزمون نوار ارزیابی گردید. نتایج حاصل از ارزیابی انجام شده نشان داد که در نمونه‌های پوشش داده شده بعد از عملیات اچینگ با گاز اکسیژن هیچ منطقه تخریبی دیده نمی‌شود و چسبندگی پوشش برابر با ۵B می‌باشد. در حالی که سطح چسبندگی پوشش کربن شبه‌الماسی اعمال شده بعد از عملیات اچینگ با گاز آرگون به دلیل تخریب موضعی ۳B می‌باشد. بنابراین پوشش اعمال شده بر زیرلایه پلی کربنات بعد از فرآیند اچینگ با اکسیژن بواسطه ایجاد گروه‌های قطبی و آبدوست روی سطح، چسبندگی مطلوب‌تری دارد. تحقیقات قبلی نیز نشان می‌دهد که عملیات پلاسمایی با گاز اکسیژن به دلیل برطرف کردن کامل آلودگی‌های آلی و تشکیل گروه‌های عاملی قطبی، موثرترین روش برای افزایش استحکام چسبندگی پوشش کربن شبه الماسی بر روی پلیمرها می‌باشد [۷].

### ۳- ارزیابی پایداری شیمیایی پوشش کربن شبه‌الماسی

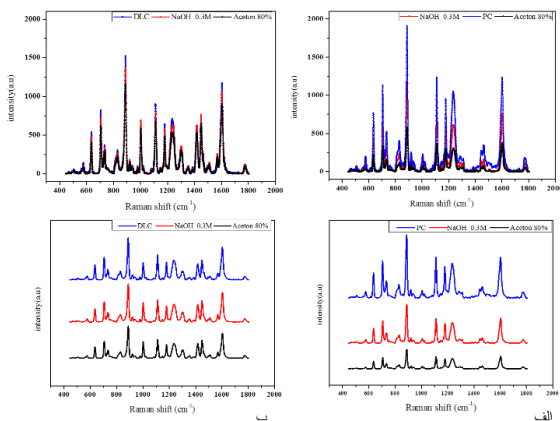
اولین و آسان‌ترین ارزیابی در مورد نمونه‌ها، بررسی پایداری شیمیایی آن‌ها از نظر ظاهری و به صورت چشمی است. در شکل ۵ (الف) و (ب) تصاویر نمونه‌های پلی کربنات خام و پلی کربنات دارای پوشش کربن شبه الماسی به ترتیب بعد از قرارگیری



ماهیت خنثی بودن شیمیایی پوشش کربن شبه الماسی، میزان کاهش ضعیف شدت پیک برای نمونه پوشش داده شده بعد از تماس با استون و هیدروکسید سدیم، بیان کننده پایداری شیمیایی مناسب پوشش کربن شبه‌الماسی در برابر محیط اسیدی و بازی می‌باشد. بنابراین پوشش کربن شبه‌الماسی مانع تماس مستقیم مولکول‌های استون و هیدروکسید سدیم با سطح پلی‌کربنات می‌شود و از تجزیه سریع زیرلایه پلیمری جلوگیری می‌کند [۱۷].



شکل ۵. تصاویر نمونه‌های پلی‌کربنات خام و پلی‌کربنات دارای پوشش کربن شبه‌الماسی بعد از قرارگیری الف) در معرض استون و ب) در معرض هیدروکسید سدیم.



شکل ۶. طیف رامان الف) پلی‌کربنات بدون پوشش ب) پلی‌کربنات پوشش داده شده قبل و بعد از تماس با استون و هیدروکسید سدیم.

### نتیجه‌گیری

در این پژوهش لایه نازک کربن شبه‌الماسی بعد از عملیات اچینگ پلاسمایی توسط گاز آرگون و اکسیژن بر زیرلایه‌های پلی‌کربنات اعمال شد. نتایج نشان داد که عملیات اچینگ پلاسمایی با اکسیژن و آرگون منجر به کاهش زاویه ترشوندگی می‌شود. بر اساس نتایج حاصل شده زمان بهینه برای عملیات اچینگ پلاسمایی ده دقیقه بود. بعد از عملیات اچینگ پلاسمایی با گاز اکسیژن، قابلیت ترشوندگی و انرژی سطحی پلیمرهای اچ شده به واسطه حضور و تشکیل گروه‌های عاملی روی سطح زیرلایه بسیار افزایش می‌یابد در حالی که بعد از عملیات اچینگ پلاسمایی

به منظور ارزیابی دقیق‌تر پایداری شیمیایی نمونه‌ها در برابر استون و هیدروکسید سدیم، آزمون رامان انجام گرفت. شکل ۶ الف) و ب) به ترتیب طیف رامان نمونه‌های پلی‌کربنات بدون پوشش و پوشش داده شده را قبل و بعد از تماس با استون و هیدروکسید سدیم نشان می‌دهد.

همان‌طور که در شکل ۶ الف) مشاهده می‌شود، شدت پیک‌ها در طیف رامان پلی‌کربنات بدون پوشش بعد از قرارگرفتن در معرض استون و هیدروکسید سدیم به شدت کاهش یافته است. با توجه به شکل ۶ الف) مشخص است که شدت پیک‌ها در طیف رامان نمونه قرار گرفته در معرض استون کاهش شدیدی داشته است. همچنین مطابق با شکل ۶ ب) کاهش شدت پیک‌ها در طیف رامان نمونه‌های پوشش داده شده توسط فیلم کربن شبه‌الماسی بعد از تماس با استون و هیدروکسید سدیم کمتر می‌باشد. کاهش شدید شدت پیک در پلی‌کربنات بیانگر پایداری بسیار ضعیف آن در محیط بازی می‌باشد [۱۷]. به گونه‌ای که زیرلایه پلیمری در زمان بسیار کوتاهی تجزیه و تخریب می‌شود. همچنین براساس مطالعات انجام شده، با توجه به



plasma, *Diamond and Related Materials*, 12(2003) 946-952.

11. W. Kook Ch. Seok and K. Koh, *Surface chemical reaction between polycarbonate and kilo-electron-voltage Ar ion in oxygen environment*, *Journal of Vacuum Science & Technology A*, (1996) 2366-2371.

12. N. Gomathi and A. Sureshkumar. *RF Plasma – treated Polymers for biomedical application*, *current science*, 94(2008).

۱۳. پاوایا لمپمن و جورج کریز، نگرشی بر طیف‌سنجی، ترجمه‌ی دکتر برهمن موثق، علمی و فنی تهران، (۱۳۸۰).

14. A. Catena, Q. Guo, M. R. Kunze, S. Agnello, Franco M. Gelardi, S. Wehner and Ch.B. Fischer, *Morphological and chemical evolution of gradually deposited Diamond-Like Carbon films on Polyethylene terephthalate: from subplantation processes to structural reorganization by intrinsic stress release phenomena*, *Applied material and interface*, 2016.

15. A. Eshaghi and M. Salehi, *Fabrication and characterization of optical, mechanical and chemical properties of diamond-like carbon thin film deposited on polymer substrate*, *Optical and Quantum Electronics*, 431(2018) 1-17.

16. N.K. Cuong, M. Tahara, N. Yamauchi and T. Sone. *Diamond-like carbon films deposited on polymers by plasma-enhanced chemical vapor deposition*, *Surface and Coatings Technology*, 174 – 175 (2003) 1024-1028.

17. M. Ban and T. Yuhara, *Chemical resistance of DLC thin film deposited PMMA substrates*, *Surface & Coatings Technology*, 203(2009) 2587-2590.

با گاز آرگون تنها زبری سطح موجب کاهش زاویه ترشوندگی می‌شود. بنابراین وجود گروه‌های قطبی و آبدوست در سطح نقش مؤثرتری نسبت به زبری سطح در افزایش انرژی سطحی ایفا می‌کند. بنابراین نتایج آزمون چسبندگی پوشش‌ها حاکی از چسبندگی مناسب پوشش به زیرلایه اچ شده توسط گاز اکسیژن می‌باشد. با اعمال لایه نازک کربن شبه‌الماسی به دلیل ماهیت خنثی بودن شیمیایی پوشش کربن شبه‌الماسی پایداری شیمیایی پلی‌کربنات در مقابل استون و هیدروکسید سدیم نیز افزایش یافته است.

#### مراجع

1. C.T. Guo, *Diamond-like carbon films deposited on polycarbonates by plasma-enhanced chemical vapor deposition*, *Thin Solid Films*, 516(2008) 4053-4058.
2. M. C. Choi, Y. Kim and C. S. Ha, *Polymers for flexible displays: from material selection to device applications*, *Progress in Polymer science*, 33(2008) 581-630.
3. M. Nakaya, A. Uedono, A. Hotta, *Recent Progress in Gas Barrier Thin Film Coatings on PET Bottles in Food and Beverage Applications*, *Coating* (2015) 987-1001.
4. S.m. Baek, T. Shirafuji, N. Saito and O. Takai, *Fabrication of transparent protective Diamond-Like Carbon films on polymer*, *Japanese Journal of Applied Physics*, 50(2011) 08JD08.
5. Ch.R. Lin, D.H. Wei, Ch.K. Chang, W.H. Liao and K.R. Peng, *Diamond-like Carbon films deposited at room temperature on flexible plastics substrates for antireflection coating*, *Japanese Journal of Applied Physics*, 50(2011) 035802.
6. S. Hokene, *Characterization of conductive polycarbonate films*, *American Studies Commons*, 1(2009) 1-93.
7. John.C. Angus, *Dimond and Diamond-like films*, *Thin Solid Films*, 216(1992) 126-133.
8. J. Robertson, *Diamond-like amorphous carbon*, *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 37(2002) 129-281.
9. F. Awaja, M. Gilbert, G. Kelly, B. Fox and P. J. Pigram, *Adhesion of polymers*, *Progress in Polymer Science*, 34(2009) 948-968.
10. Y.B. Guo and F.Ch. Hong, *Adhesion improvements for diamond-like carbon films on polycarbonate and polymethylmethacrylate substrates by ion plating with inductively coupled*