اعمال پلاسمای اکسیژن برروی PET به منظور کاهش نفوذ هوا در افزاره های فشار زیر اتمسفر و خلاء

زینب سنایی، کتایون زند، پونا صابر و شمس الدین مهاجرزاده

آزمایشگاه لایه های نازک

دانشکده مهندسی برق و کامپیوتر دانشگاه تهران

چکیده

در این مقاله اثر اعمال پلاسما بر میزان نفوذ پذیری پلی اتیلن ترفتالیت که یک پلیمر انعطاف پذیر با کاربرد فراوان در صنعت می باشد، بررسی شده است. تصویر برداری میکروسکوپ الکترونی از سطح مقطع PET برای مشاهده اثر ظاهری اعمال پلاسما انجام شده است. آنالیز FTIR از نمونه‌ها قبل و بعد از اعمال پلاسما به عمل آمده و نتایج حاصله با یکدیگر مقایسه شده‌اند. در نهایت با استفاده از سیستمی که برای بررسی میزان نفوذپذیری PET طراحی شده، تاثیر پلاسمای اعمال شده بر بهبود نفوذپذیری نشان داده شده است. اجرای آزمون خلا بروی نمونه ها بهبود نفوذپذیری در این نمونه ها را تایید می نماید.

Abstract

In this paper, the effect of plasma treatment on the permeability of the Poly-Ethylene-Threphtalate (PET) substrates has been investigated. Scanning Electron Microscopy of the processed PET substrates shows a significant difference occurred as a result of such a plasma treatment. In addition, analysis of chemical bonds using FTIR verifies the evolution of oxygen bonds, which seems to favorably affect the permeability of the material. A systematic vacuum test has been performed to study the penetration of air through the PET substrate prior and after the plasma treatment step.

مقدمه

پلی اتیلن ترفتالیت (PET[1]) یک پلاستیک انعطاف پذیر از خانواده پلی استر است که کاربرد های فراوانی در صنایع غذایی، دارویی و نیز الکترونیک دارد. از جمله جدیدترین کاربرد های این پلیمردر تکنولوژی، استفاده در ساخت افزاره های الکترونیکی قابل انعطاف است. افزاره های الکترونیکی قابل انعطاف مانند نمایشگر ها و سلول های خورشیدی قابل انعطاف، بخش در حال گسترشی از صنایع نوین را تشکیل می‌دهند و استفاده‌های زیادی در زندگی روزمره خواهند داشت. دلیل اصلی برای استفاده از این پلیمر خواص نوری مناسب، هزینه پایین و نولید آسان آن است[۱]. اما این ماده یک ایراد عمده دارد و آن نفوذ پذیری در مقابل عبور رطوبت و هوا می باشد. برای استفاده از پلی اتیلن ترفتالیت در ساخت افزاره های الکترونیکی، لازم است ابتدا ویژگی های سطحی آن را بهبود بخشید. در این مقاله اثر اعمال پلاسمای فرکانس رادیویی بر میزان نفوذ پذیری پلی اتیلن ترفتالیت بررسی شده است. اگرچه عمدتاً از گاز اکسیژن برای بهبود نفوذ پذیری استفاده شده است ، اثر گازهای دیگر مانند هیدروژن و SF_6 نیز بررسی شده است. انتظار می‌رود که این بهبود بخشی در افزایش طول عمر نمایشگرهای پلاسمایی برروی PET نقش مهمی داشته باشد.

مراحل انجام آزمایش

یکی از مهمترین مسائلی که در مورد نمایشگرهای بسترهای پلیمری مطرح می‌شود، میزان مقاومت آن ها در مقابل عبور هوا یا رطوبت می باشد. استفاده از بسترهای پلیمری و **خصوصاً** PET در ساخت نمایشگرهای انعطاف پذیر و ظروف بسته بندی مواد غذایی لزوم مقاومت بالای بستر پلیمری در برابر گذر هوا و رطوبت را نشان می دهد.

برای بهبود مقاومت PET در برابر گذردهی هوا و رطوبت، PET را تحت پلاسمای گاز اکسیژن از نوع فرکانس رادیویی (RF-Plasma) قرار داده و سپس نفوذپذیری آن را در برابر گذر هوا مورد آزمایش قرار دادیم. با تهیه تصویر میکروسکوپ الکترونی

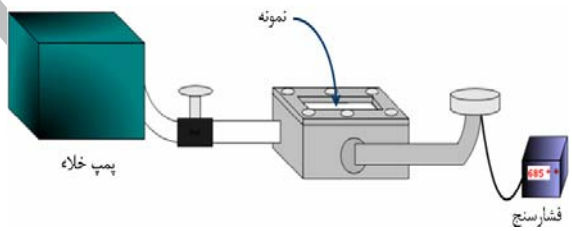
[1]Poly Ethylene Terephtalate

Archive of SID

www.SID.ir

ازسطح مقطع نمونه های PET که تحت پلاسما قرار گرفته بودند ملاحظه شد که در اثر اعمال پلاسما در سطح نمونه، تا عمق چند میکرون از سطح تغییر جدی صورت می گیرد. پلاسمای رادیویی در سیستم لایه برداری رآکتیو (RIE) و در فرکانس ۱۳/۵۴ مگاهرتز انجام شده است.

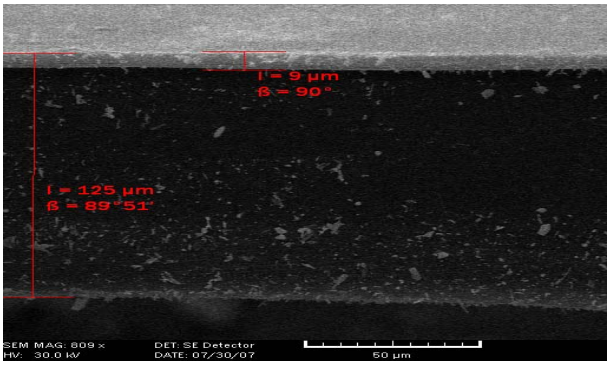
برای بررسی تاثیر پلاسما بر نفوذپذیری PET در مقابل هوا، نمونه را به جای درپوش یک محفظه فلزی (که منافذ آن تا حد ممکن گرفته شده تا بتواند خلاء را نگه دارد) قرار داده و محفظه را به پمپ خلاء وصل کردیم؛ یک فشارسنج هم فشار هوای درون محفظه را نشان می دهد. پس از مدتی که هوای درون محفظه تا حد مورد نظر تخلیه شد، نمونه را از پمپ خلاء جدا کرده و افزایش فشار محفظه با گذر زمان را بررسی می کنیم. نحوه اتصال محفظه با پمپ خلاء و فشارسنج در شکل ۱ نشان داده شده است.



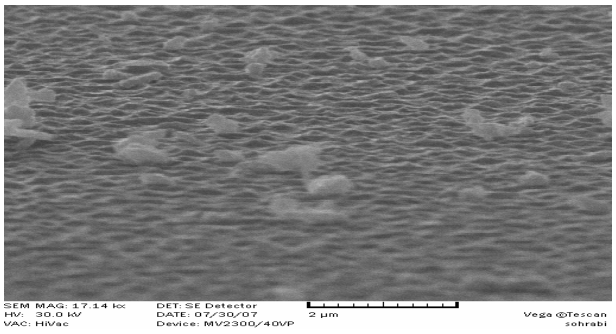
شکل ۱. نحوه اتصال محفظه با پمپ خلاء و فشارسنج برای بررسی میزان نفوذ پذیری PET

نتایج آزمایشگاهی

شکل ۲ تصاویر میکروسکوپ الکترونی از قطعه‌ای PET را نشان می دهد که به مدت ۶۰ دقیقه تحت پلاسمای اکسیژن با توان ۳۰۰w و فلوی ۵۰sccm از گاز اکسیژن در دستگاه RIE قرار گرفته است. همان طور که در شکل ۲- الف مشاهده می شود، قرار دادن نمونه در پلاسما موجب شده که سطح نمونه تا عمق حدود ۹ میکرومتر دچار تغییراتی نسبت به عمق PET شود. شکل ۲- ب هم سطح این PET را بعد از اعمال پلاسما نشان می دهد. ملاحظه می شود که اعمال پلاسمای اکسیژن سطحی ناهموار ایجاد می کند.



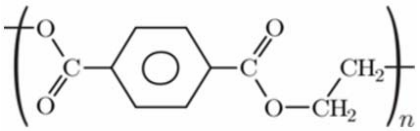
۱- الف)



۱- ب)

شکل ۲. PET بعد از اعمال پلاسمای اکسیژن با توان ۳۰۰w و فلوی ۵۰sccm به مدت ۶۰ دقیقه در دستگاه RIE الف) سطح مقطع نمونه ب) سطح نمونه: اعمال پلاسمای اکسیژن سطح نمونه را ناهموار کرده است.

جهت بررسی بیشتر تغییرات ناشی از اعمال پلاسمای اکسیژن به PET، از آنالیز FTIR استفاده کردیم. ساختار شیمیایی PET از زنجیره‌هایی پلیمری تشکیل شده که برخی از زنجیره‌های پلیمری به یکدیگر متصل‌اند. ساختار یکی از زنجیره‌های پلیمری سازنده PET در شکل ۳ دیده می‌شود. هریک از باندهای موجود در پلیمر در فرکانس ارتعاشی خود نور را جذب می کنند و شدت سیگنال عبوری از نمونه در آن فرکانس کاهش می یابد و در نتیجه دره‌ای در آن فرکانس مشاهده می شود.



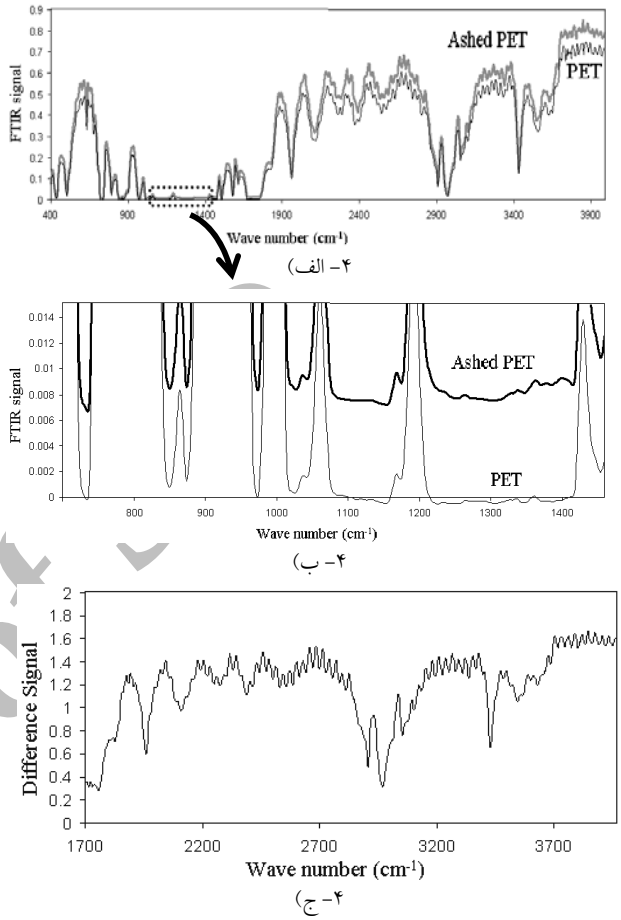
شکل۳. ساختار شیمیایی PET [۲]

سیگنال FTIR عبوری از یک نمونه اولیه PET و یک نمونه PET که هر دو سمت آن به مدت ۱۰ دقیقه تحت پلاسمای

Archive of SID

www.SID.ir

اکسیژن با توان ۳۰۰w و فلوی ۵۰sccm قرار گرفته بود در شکل ۴ دیده می‌شود.



۴- الف)

۴- ب)

۴- ج)

شکل ۴. مقایسه طیف FTIR نمونه خام PET و نمونه PET که تحت پلاسمای اکسیژن قرار گرفته است. الف) طیف FTIR هر دو نمونه PET عادی و PET که تحت پلاسمای اکسیژن قرار گرفته در فاصله عدد موج های $400cm^{-1}$ تا $4000cm^{-1}$ ب) بزرگ شده شکل قسمت الف در فاصله عدد موج های $700cm^{-1}$ تا $1460cm^{-1}$ ج) تفاضل طیف FTIR نمونه PET از طیف FTIR نمونه PET که تحت پلاسمای اکسیژن قرار گرفت.

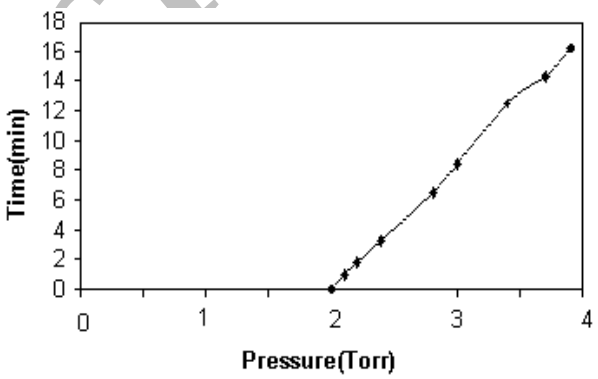
همان طور که در این شکل دیده می‌شود، دره های متعددی در این نمودار وجود دارد که به علت باند های متعدد موجود در ساختار PET می‌باشد. این پلیمر در فاصله $700\ cm^{-1}$ تا $1400\ cm^{-1}$ PET اکثر نور تابیده شده را جذب می کند. در شکل ۴- ب این ناحیه با بزرگنمایی بیشتری نشان داده شده است. ملاحظه می‌شود که نمونه PET که تحت پلاسمای اکسیژن قرار گرفته بود، در بازه-هایی که PET نور را جذب می کند، به میزان کمی نور را عبور می‌دهد. یعنی مقداری از باندهایی که در آن بازه‌ها جذب داشتند، بعد از اعمال پلاسما کاهش پیدا کرده‌اند. با نگاه کردن به تفاضل دو نمودار سیگنال FTIR عبوری از نمونه ها می‌توان به اثر اعمال پلاسما بر روی PET بهتر پی برد. نمودار حاصل در شکل ۴- ج دیده می شود.

در شکل ۴-ج چند دره در نمودار تفاضل طیف آنالیز FTIR نمونه اولیه از نمونه PET که تحت پلاسمای اکسیژن قرار گرفته دیده می شود که به معنای کاهش شدت موج عبوری در فرکانس های متناظر از نمونه PET پس از اعمال پلاسما بوده، و در نتیجهٔ افزایش تعداد باندهایی که در آن فرکانس نور را جذب می کنند می باشد. دره موجود در عدد موج $1751\ cm^{-1}$ می‌تواند مربوط به باندهای COOH و C=O باشد؛ دره موجود در عدد موج $1959\ cm^{-1}$ می تواند مربوط به باندهای COO و C-O بوده؛ دره‌های موجود در اعداد موج $2908\ cm^{-1}$ و $2968\ cm^{-1}$ مربوط به باندهای CH و در نهایت دره موجود در عدد موج $3429\ cm^{-1}$ مربوط به باندهای OH می‌باشد. با اعمال پلاسما به دلیل برخورد یون‌های پر انرژی و رادیکالها به ماده، بعضی از باندها شکسته شده و سایت های فعالی به وجود می‌آیند. تعدادی از این سایت‌های فعال با مولکول‌ها و یا رادیکال‌های اکسیژن موجود در محفظه پلاسما و تعدادی پس از اینکه نمونه در فشار محیط قرار گرفت با اتم ها یا مولکول های هوا به خصوص اکسیژن باند تشکیل می دهند و بدین ترتیب تعداد باندهای اکسیژن دار نمونه افزایش می یابد. بنابراین با اعمال پلاسمای اکسیژن علاوه بر تغییر در همواری سطح، در ساختار شیمیایی PET نیز تغییر رخ می دهد و تعداد باندهای اکسیژنی افزایش می یابند. تغییرات حاصل از اعمال پلاسما بر خواص PET در گروه های تحقیقاتی دیگر نیز مورد بررسی بسیار قرار گرفته و این تحقیقات به این نتیجه رسیده است که با اعمال پلاسما در بسیاری از خواص مهم PET بهبود حاصل می شود تا آنجا که هم اکنون اعمال پلاسما بر سطح پلیمرها در صنعت کاربرد بسیاری پیدا کرده است[۳]. اگرچه نتایج بدست آمده در این تحقیق با نتایج عمومی بدست آمده توسط سایر محققین همراستا می باشد اما میزان بهبود حاصل شده در نفوذ پذیری در مقابل هوا بی سابقه می باشد.

Archive of SID

www.SID.ir

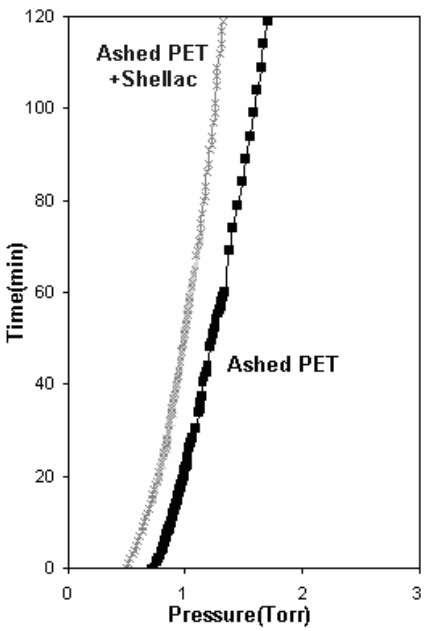
همانطور که قبلا اشاره شد هدف اصلی استفاده از پلاسمای اکسیژن بهبود نفوذپذیری پلیمر در مقابل هوا می‌باشد. نتایج بدست آمده توسط تکنیک اندازه‌گیری خلاء موید این مطلب می‌باشد و نتایج این بررسی‌ها در شکل ۵ و ۶ آورده شده‌اند. در شکل ۵ نتایج بدست آمده برای PET معمولی به نمایش گذارده شده است. در این شکل نفوذ به داخل محفظه از طریق سطح پلاستیک بسیار زیاد می باشد طوری که امکان حصول خلاء بالاتر از ۲ تور با پمپ مکانیکی متصل شده به سیستم امکان پذیر نمی باشد. نرخ نفوذ در این حالت در حدود ۱۰۰ میلی تور بر دقیقه می باشد و در کمتر از ۱۰ دقیقه فشار درون محفظه به ۳ تور می رسد.



شکل ۵.نمودار نفوذ هوا از درون PET با گذر زمان

بررسی میزان نفوذپذیری با گذر زمان برای نمونه های بسیاری انجام شده است که در این مقاله نتایج مربوط به دو نمونه آورده شده‌اند. یکی از نمونه‌ها مربوط به بستر پلیمری است که تحت اعمال ۱۰ دقیقه پلاسمای اکسیژن با توان ۵۰۰w و فلوی ۵۰sccm قرار گرفته است. نمونه دیگر تحت شرایط مشابه پلاسمای اکسیژن قرار گرفته و بر روی آن یک لایه شل لاک به ضخامت ۱۵ میکرومتر اسپین شده است. نتایج حاصل از این آزمایش ها در شکل ۶ دیده می شود.

همان طور که در شکل ۶ ملاحظه می شود، اعمال پلاسمای اکسیژن به PET به کاهش چشمگیر نفوذپذیری آن منجر می شود. با توضیحاتی که در مورد اثر اعمال پلاسما بر تغییر ساختار شیمیایی PET و افزایش برخی از باندها به خصوص باندهای اکسیژن‌دار داده شد و با در نظر گرفتن کاهش نفوذپذیری PET پس از اعمال پلاسما، به نظر می رسد که یکی از نتایج اعمال پلاسما افزایش پیوند بین زنجیره های پلیمری در ساختار PET است که به کاهش نفوذپذیری PET می انجامد.



شکل ۶. نمودار نفوذ هوا با گذر زمان از نمونه PET بعد از اعمال ۱۰ دقیقه پلاسمای اکسیژن با توان ۵۰۰w و فلوی ۵۰sccm و PET با پوشش ۱۵ میکرونی شل لاک توسط اسپین کردن و قرار دادن به مدت ۲۰ ساعت در دمای 80^{o} برای سفت شدن شل لاک.

ایجاد پوشش شل لاک بر روی PET نیز به کاهش قابل توجه نفوذپذیری آن منجر می شود. بیشترین کاهش میزان نفوذپذیری در مورد نمونه ای که هم تحت پلاسما قرار گرفته بود و هم بر روی آن شل لاک اسپین شده بود مشاهده می شود که در این مورد نسبت به PET عادی نفوذپذیری بیش از ۲۰ برابر کاهش یافت. البته انتظار می رود که میزان واقعی بهبود نفوذپذیری به مراتب بیش از این مقدار باشد که بخشی از این خطا مربوط به نقص دستگاه اندازه گیری خلا می باشد. علاوه بر نمونه های فوق اثر گاز هیدروژن بر نفوذپذیری پلاستیک نیز بررسی شده است و مطالعات اولیه نشان می دهد که اثر این گاز بیش از ۳ مرتبه از گاز اکسیژن بهتر می باشد. این مطالعات ادامه دارد.

نتیجه گیری

Archive of SID

www.SID.ir

اعمال پلاسمای اکسیژن به PET به ناهموارتر شدن سطح در ابعاد میکرونی، تغییر در ساختار شیمیایی و کاهش قابل توجه نفوذپذیری PET منجر می شود. افزایش ناهمواری می تواند به بهبود چسبندگی لایه ها به بستر پلاستیکی منجر گردد. استفاده از این روش تحولی در ساخت افزاره هایی که نیاز به نگهداری خلا و یا فشار زیر اتمسفر دارند ایجاد خواهد نمود و امکان استفاده از بسترهای پلاستیکی را در این افزاره ها محقق می سازد. از این میان می توان به نمایشگرهای قابل انعطاف با استفاده از تکنیک پلاسمای مستقیم اشاره نمود.

مرجع‌ها

[۱]A. Laskarakis, S. Logothetidis, S. Kassavetis and E. Papaioannou; "Surface modification of poly (ethylene terephthalate) polymeric films for flexible electronics applications"; *ScienceDirect, Thin Solid Films*, 2007.

[۲]http://www.szindler.com/materials/polyethylene-terephthalate-pet-pete-chemical

[۳]J. Lai, B. Sunderland and J. Xue, "Study on hydrophilicity of polymer surfaces improved by plasma treatment,"; *ScienceDirect, Applied Surface Science*, volume 252, issue 10, pp. 3375-3379, 2005.

Archive of SID

www.SID.ir