



## پلیمریزاسیون پلاسمایی و بررسی مورفولوژی سطوح پلیمری حاصل

سعیده جعفری<sup>۱</sup>، سیروس خرم، محمدصادق ذاکرحمیدی

۱. پژوهشکده فیزیک کاربردی و ستاره شناسی دانشگاه تبریز (کارشناسی ارشد)

### چکیده

این مقاله ویژگی‌های فیلم پلیمری ایجادشده با روش پلیمریزاسیون پلاسمایی را معرفی می‌کند. این روش براساس قرار گرفتن نمونه در معرض پلازما است و نیاز به فرایندهای چند مرحله‌ای و جانبی دیگر ندارد. نقش حیاتی پلازما آرگون که فرایند پلیمریزه شدن را سبب می‌شود، مورد بررسی قرار می‌گیرد و با نمونه پلیمریزه شده تحت نور ماورا بنفش مقایسه خواهد شد. ترکیب شیمیایی و مورفولوژی سطح فیلم پلیمری ایجاد شده نیز بحث خواهد شد. نمونه مونومر مورد بررسی چسب تجاری NOA۶۵ محصول شرکت نورلاند می‌باشد.

**واژه‌های کلیدی:** پلازما؛ پلیمریزاسیون؛ مورفولوژی؛ فیلم پلیمری؛ NOA۶۵.

<sup>۱</sup> Jafary\_saeideh@yahoo.com

## مقدمه

امروزه پلیمریزاسیون پلاسمایی به عنوان فرایند مهمی برای تشکیل مواد جدید و به عنوان یک روش با ارزش برای اصلاح سطح پلیمر و سایر مواد پذیرفته شده است. مزیت استفاده از پلیمریزاسیون پلاسمایی شامل ایجاد فیلم نازک منسجم بر روی بستر با استفاده از فرایند پوششی تک مرحله‌ای (لایه نشانی) است [۱]. از لحاظ تاریخی پلیمرهایی که با روش پلیمریزاسیون پلاسمایی تولید شده‌اند به عنوان رسوب‌های حل نشدنی هستند که به خوبی به بستر می‌چسبند [۲]. اغلب پلیمرهای پلاسمایی برای پوشش مواد جامد به کار می‌روند. انتخاب مناسب مونومر برای ایجاد لایه نازک مقاوم روی بستر باعث مهار خوردگی، خراش، سایش و نفوذپذیری می‌شود. اصلاح خواص سطحی مواد توسط پلاسمای با اضافه کردن گروه‌های تابعی خاص به سطح و اصلاح مورفولوژی سطح نیز بدون آنکه خواص حجمی تغییر کند، نیز صورت می‌گیرد [۱]. از سال ۱۹۶۰ شکل‌گیری مواد تحت پلاسمای به عنوان یک روش سنتز پلیمرها شناخته شد و این فرایند که باید یک پوشش خاص روی یک فلز ایجاد شود اشاره به پلیمریزاسیون پلاسمای یا تخلیه تابان دارد. بطور کلی می‌توان کاربرد پلاسمای در پلیمرها را به دو دسته تقسیم نمود: دسته اول اصلاح سطح پلیمرها می‌باشد که می‌توان به آب‌دوست یا آب‌گریز کردن سطح پلیمرها و حکاکی اشاره کرد. در این روش امکان حذف پیوندهای ضعیف سطح پلیمرها و ایجاد پیوندهای جدید وجود دارد. همچنین صافی سطح را می‌توان کنترل نمود [۳ و ۴]. روش فوق در اصلاح سطوح منسوجات، آنتی‌باکتریالی کردن سطوح وسایل پزشکی و ساخت قطعات الکترونیکی کاربرد وسیعی دارد [۳ و ۴]. دسته دوم پلیمریزه نمودن مونومرهای گازی و رسوب نشانی آنها بر روی بستر است. گاهی در این روش از کندوپاش پلاسمایی نیز استفاده شده است [۵-۷]. نمونه‌ای از این روش در ساخت ترانزیستورها، پوشش یک لایه نازک از پلیمرهای آلی بعنوان دی‌الکتریک که سبب بهبود خواص آن می‌شود، را می‌توان نام برد [۸].

دسته دیگری که می‌توان به دو دسته دیگر اضافه نمود پلیمریزه نمودن مونومرهای مایعی می‌باشد. در این روش ماده مونومر خود نقش بستر را دارد و در معرض پلاسمای غیرشیمیایی آرگون (گاز خنثی) قرار می‌گیرد. پلاسمای آرگون به گونه‌ای بر مونومر تاثیر می‌گذارد و رادیکال ایجاد می‌کند که آغازگر واکنش را تغییر می‌دهد [۲]. مونومر NOA۶۵ محصول شرکت نورلاند به صورت مایع غلیظ و شفاف است. این چسب که حاوی آغازگر نوری است به شدت به نور ماورا بنفش<sup>۱</sup> حساس است. وقتی در معرض آن قرار می‌گیرد شروع به پلیمریزه شدن می‌کند [۹]. این محصول در ساخت PDLC<sup>۲</sup> ها و در باتری‌های لیتیومی و در لنز دوربین‌ها کاربرد دارد [۱۰-۱۲]. در چسباندن سطوح شیشه‌ای و فلزی به یکدیگر نیز بکار می‌رود. به طور مرسوم این ماده به دلیل وجود آغازگرهای نوری در ترکیبش، با نور ماورا بنفش پلیمریزه می‌شود. میکروساختار سطح فیلم پلیمری ایجاد شده با نور ماورا بنفش صاف است. کاری که در این تحقیق صورت گرفته مقایسه فیلم پلیمری ایجاد شده

<sup>۱</sup> Ultra Violet<sup>۲</sup> Polymer Dispersed Liquid Crystal

تحت پلیمریزاسیون پلاسمایی با فیلم ایجادشده تحت نور ماورا بنفش است که به بررسی مورفولوژی و ترکیب شیمیایی فیلم پلیمری می‌پردازیم.

### مواد و روش تحقیق

در این تحقیق از چسب NOA۶۵ استفاده شد که مخلوط مونومری با قابلیت پیوند عرضی از محصولات تجاری شرکت نورلاند<sup>۱</sup> می‌باشد و ترکیب آن از اسرار تجاری است. اما اعتقاد بر این است که چسب در ترکیب خود دارای مونومر آکرلیت<sup>۲</sup> با مرکپتواسترها<sup>۳</sup> می‌باشد. مونومر آکرلیت-استرها هستند که شامل گروه‌های وینیلی هستند که دو اتم کربن با پیوند دوگانه به یکدیگر و مستقیماً به کربن کربونیل متصل هستند. مرکپتون‌ها گروه‌های مولکولی هستند که در بسیاری از چسب‌ها استفاده می‌شوند. همانطور که گفته شد این چسب به نور فرابنفش حساس است و وقتی در معرض آن قرار می‌گیرد شروع به خشک شدن می‌کند. خشک شدن مونومر همان فرایند پلیمریزه شدن است [۹]. در شکل (۱) بخشی از ترکیب مونومر دیده می‌شود. حضور گوگرد در باند S-H سب قطبی شدن مونومر شده است.

مرحله اول آزمایش پلیمریزاسیون پلاسمایی می‌باشد. بستر استفاده شده در این قسمت از آزمایش بستر شیشه‌ای تمییز شده طی سه مرحله سونیکه کردن با الکل، استون و آب مقطر بوده و سپس خشک شده است. ماده مونومر بصورت لایه نازک یکنواخت روی بستر پخش می‌شود. به دلیل اینکه هدف این است که اثر پلازما به طور خالص بر مونومر مورد بررسی قرار گیرد، این مرحله از آزمایش در محیط تاریک و بدون نور ماورا بنفش انجام شد. نمونه آماده شده در تیوب پلازما تخلیه تابان AC که از شیشه پیرکس ساخته شده است، قرار داده می‌شود. دو انتهای تیوب نقش دو الکتروود را بازی می‌کند. دو فلنج کناری متصل به پمپ خلا و ورودی گاز روی تیوب تعبیه شده است. گیج خلا و پمپ روتاری آل کاتل<sup>۴</sup> به ترتیب برای تشخیص مقدار خلا و تخلیه تیوب پلازما استفاده شد. منبع تغذیه AC، ۴۰W (۱۸-۱۲) به منظور ایجاد تخلیه تابان و گاز آرگون به منظور ایجاد پلازما مورد استفاده قرار گرفت. مونومر NOA۶۵ را تحت فشار پایین ۰.۲ torr در زمان ۳۰ دقیقه تحت پلازما آرگون قرار می‌دهیم. محل قرار گرفتن نمونه درون شیشه پلازما است که توسط پوشینه پلاسمایی<sup>۵</sup> احاطه می‌گردد.

مرحله بعدی آزمایش پلیمریزه شدن مونومر تحت نور ماورا بنفش است. بستر آماده شده مانند مرحله قبل را در این مرحله از آزمایش در معرض لامپ ماورا بنفش جیوه به مدت ۳۰ دقیقه قرار می‌دهیم تا کاملاً پلیمریزه شده و خشک گردد.

<sup>۱</sup> Norland

<sup>۲</sup> Acrylate

<sup>۳</sup> Mercapto- Ester

<sup>۴</sup> Alcatel

<sup>۵</sup> Plasma Sheath

ترکیب فیلم‌های پلیمری ایجاد شده در طی این دو مرحله آزمایش با آنالیز تبدیل فوریه مادون قرمز<sup>۱</sup> مورد بررسی قرار گرفت. مورفولوژی سطح فیلم‌ها نیز با عکسبرداری میکروسکوپ نیروی اتمی<sup>۲</sup> تحقیق شد.

### نتایج و بحث

برای بررسی ترکیب شیمیایی فیلم پلیمری ایجاد شده طیف جذبی تبدیل فوریه مادون قرمز از مونومر گرفته شد. این طیف شامل باندهایی با عدد موج  $1735\text{ cm}^{-1}$ ، مربوط به گروه عاملی  $\text{C}=\text{O}$ ، و  $2922\text{ cm}^{-1}$  مربوط به گروه عاملی  $\text{CH}_2$ ، و  $2878\text{ cm}^{-1}$  مربوط به گروه عاملی  $\text{CH}_3$ ، و  $1640\text{ cm}^{-1}$  مربوط به گروه عاملی  $\text{C}=\text{C}$  و  $1300\text{ cm}^{-1}$  مربوط به گروه عاملی  $\text{C}-\text{O}$ ، است. هم در نمونه پلیمریزه شده تحت نور ماورا بنفش و هم در نمونه پلیمریزه شده تحت پلازما این باندها مشاهده می‌شود. از مقایسه دو طیف که در شکل (۲) نشان داده شده است، دیده می‌شود که نمونه پلاسمایی هیچ جابجایی در پیک‌ها نسبت به نمونه نور ماورا بنفش و میدان ندارد. بنابراین فیلم ایجاد شده با روش پلازما در مقایسه با نمونه تحت نور ماورا بنفش که نقش مرجع را دارد، تغییری در ترکیب شیمیایی آن ایجاد نشده است و با آن همخوانی دارد [۱۳].

به منظور مقایسه معماری سطح نمونه های ایجاد شده تحت پلازما و ماورا بنفش از عکس برداری میکروسکوپ نیروی اتمی استفاده شد. شکل (۳) عکس سطح نمونه پلاسمایی را در ابعاد  $10\text{ nm}$  در  $10\text{ nm}$  نشان می‌دهد. شکل (۴) عکس سطح نمونه ماورا بنفش را در ابعاد میکرومتر نشان می‌دهد. همانطور که از نمودارها پیداست پرزهایی در ابعاد آنگستروم در نمونه تحت پلازما دیده می‌شود. و برای نمونه تحت ماورا بنفش در ابعاد میکرومتر و به نسبت کمتری دیده می‌شود.

از این رو پلیمریزاسیون پلازما سبب ایجاد پرزهایی در ابعاد آنگستروم در سطح شده است. و زبری و ناهمواری سطح بسیار بیشتر از نمونه تحت ماورا بنفش است. دلایل اختلاف در سطح پلیمرهای ایجاد شده در پلازما و ماورا بنفش را می‌توان به این روش بیان نمود که در نمونه پلاسمایی، در اطراف نمونه یک پوشینه پلاسمایی تشکیل می‌گردد. این پوشینه از یونها تشکیل شده و حدود چند صد میکرومتر با سطح واقعی فاصله دارد و هم شکل آن می‌باشد. اختلاف پتانسیل بین سطح و پوشینه از روابط پوشینه پلاسمایی تبعیت می‌کند که با دمای الکترونی پلازما متناسب بوده و برای پلاسمای آرگون و پلاسمای با دمای الکترونی  $3\text{ eV}$  الکترون ولتی حدود  $15\text{ eV}$  الکترون ولت می‌گردد [۱۴ و ۱۵]. میدان الکتریکی ایجاد شده مابین سطح مونومر و پوشینه پلازما باعث ایجاد گشتاور در دوقطبی‌های مونومر شده و آن‌ها را وادار به چرخش می‌کند تا اتم گوگرد که قطبیت منفی دارد به سمت پوشینه و بصورت عمود بر سطح قرار بگیرد. ضمن تابش خیلی ضعیف ماورا بنفش پلاسمای آرگون، برخورد یون‌های پر انرژی  $15\text{ eV}$  الکترون ولتی باعث شکستن پیوندهای مونومر و سپس پیوستن مولکول‌های زیرین گوگرد و پلیمریزه شدن آن‌ها شده است. پرزها در حقیقت همان اتم‌های گوگرد هستند که عمود بر سطح بوده و

<sup>۱</sup> FT-IR

<sup>۲</sup> AFM

پانزدهمین سمینار ملی مهندسی سطح

در زیر آنها پیوندهای پلیمری تشکیل شده اند. در حالیکه در پلیمریزاسیون ماورا بنفش، میدان الکتریکی وجود نداشته و مونومرها به وسیله شروع کننده‌های داخل آن در اثر انرژی نور تابشی عمل پلیمریزه کردن را در راستای مختلف سطح انجام می‌دهند.

### نتیجه گیری

۱) پلیمریزاسیون پلاسمایی روشی تک مرحله‌ای و خشک برای پلیمریزاسیون مونومر است که منجر به ایجاد سطوحی با مورفولوژی پرز مانند در ابعاد نانو شده است.

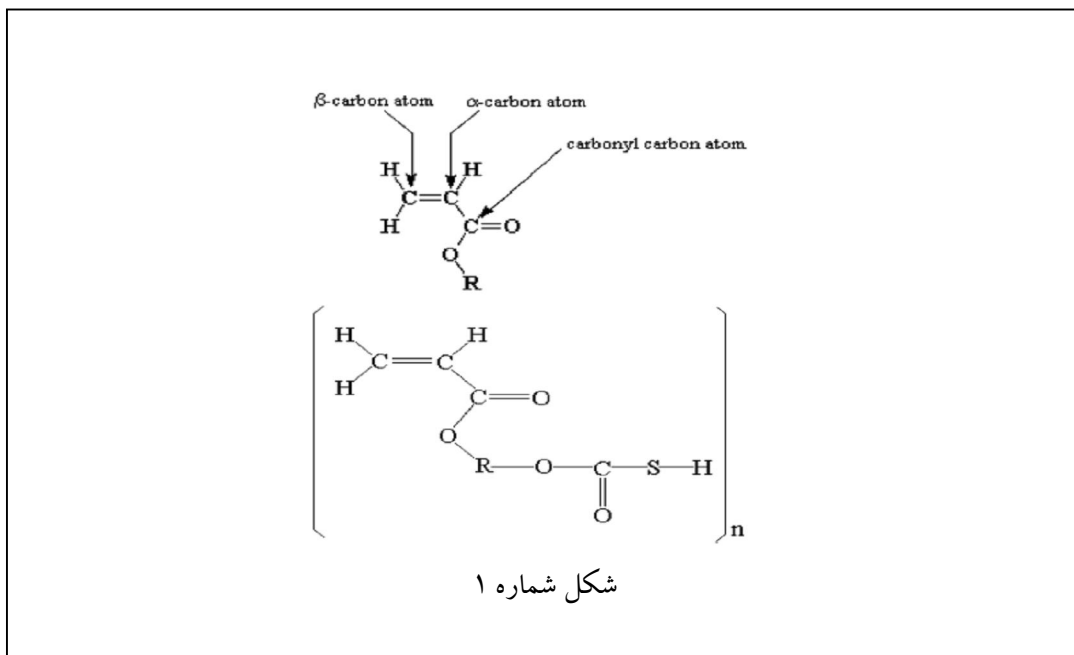
۲) پوشینه پلاسمایی که دقیقاً هم شکل با سطح واقعی بستر می‌باشد باعث ایجاد گشتاور در دو قطبی‌های مونومر شده و برخورد یونها به مولکول‌های بعدی مونومر باعث پلیمریزاسیون می‌گردد.

۳) در این کار تجربی روشی جدید برای ایجاد سطوحی با پرزهای زیر نانو انجام شده است که می‌تواند در ساخت سلول‌های خورشیدی پلیمری، بسترهای نانوذرات و بلورهای فوتونیک بکار گرفته شود.

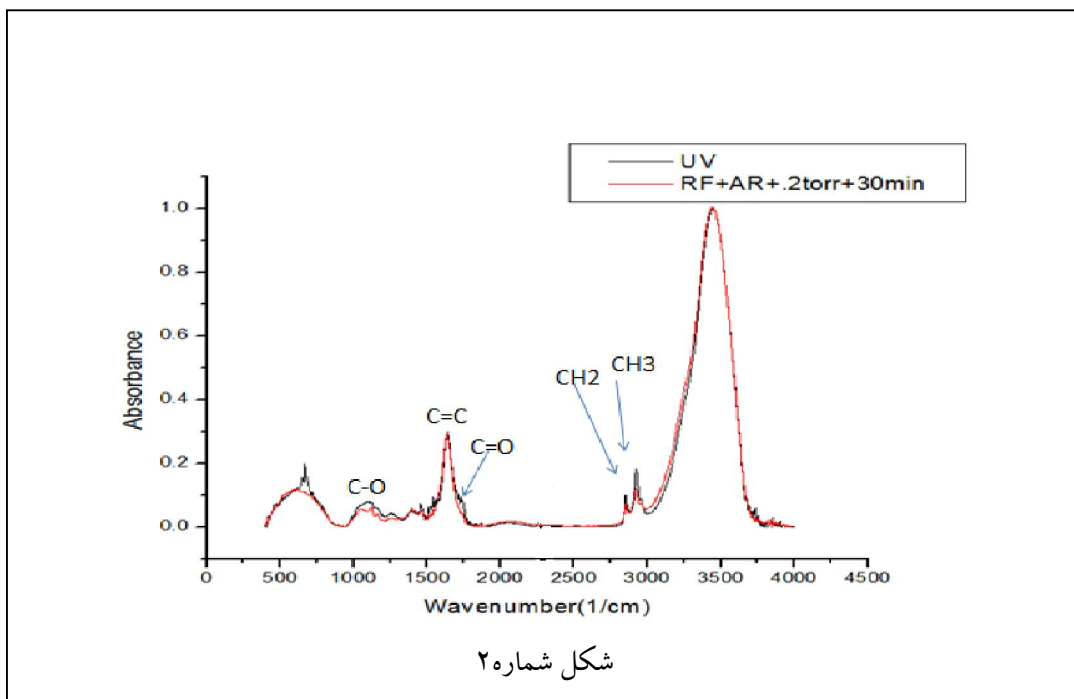
### مراجع

1. M. Van os, ph.D. Thesis, Twente University of Netherlands, ۲۰۰۰.
2. H. Yasuda, Plasma polymerization, Academic Press, Florida, ۱۹۸۵.
3. E. Arefi, V. Andre, P. Montazer-Rahmati, J. Amouroux, "Plasma Polymerization and Surface Treatment of Polymers", *Pure & Appl. Chem*, ۸۴, ۷۱۶-۷۲۳, ۱۹۹۲.
4. K. Bazaka, M. Jacoba, R. Crawford and E. Ivanova, "Plasma-assisted Surface Modification of Organic Biopolymers to Prevent Bacterial Attachment", *Elsevier*, ۷, ۲۰۱۵-۲۰۲۸, ۲۰۱۱.
5. J. Meichsner, M. Schmidt, R. Schmider and H. Wanger, Nonthermal plasma chemistry and polymer, CRC Press, Florida, ۲۰۱۲.
6. J. Vossen and W. Kern, Thin film processes, Academic Press, San Diego, ۱۹۹۱.
7. H. Biederman, Plasma polymer films, Imperial College Press, London, ۲۰۰۴.
8. A. Wei, J. Sung Lim, K. Paik, "Preparation and Characterization of Plasma Polymerized Methyl Methacrylate Thin Films as Gate Dielectric for Organic Thin Film Transistor", *Journal of Electrical Engineering & Technology*, ۶, ۸۳۶-۸۴۱, ۲۰۱۱.
9. B. Pinto-Iguanero and I. Fuentes-Tapia, "Holographic Material Film Composed by Norland Noa ۶۵ Adhesive", *Optical Materials*, ۲۰, ۲۲۵-۲۳۲, ۲۰۰۲.
۱۰. D. Smith, ph.D. Thesis, Drexel University, ۲۰۱۱.
۱۱. F. Elouali, O. Yaroshchuk and U. Maschke, "A Wide-Range Controlling of Optical and Morphological Parameters of PDLC Sample via the Intensity of Curing Light" *Taylor&Francis*, ۵۲۶, ۱-۹, ۲۰۱۰.
۱۲. A. Kovalchuk, L. Dolgov, L. Bugayova and O. Yaroshchuk, "The Peculiarities of Photopolymerization in the Composite Pre-polymer-tio<sub>2</sub> Nanoparticles" *Taylor&Francis*, ۴۲۷, ۱۹۱-۲۰۰, (۲۰۰۵).
۱۳. B. Stuart, "Infrared Spectroscopy Fundamentals and Application", John Wiley & Sons, New Jersey, ۲۰۰۴.

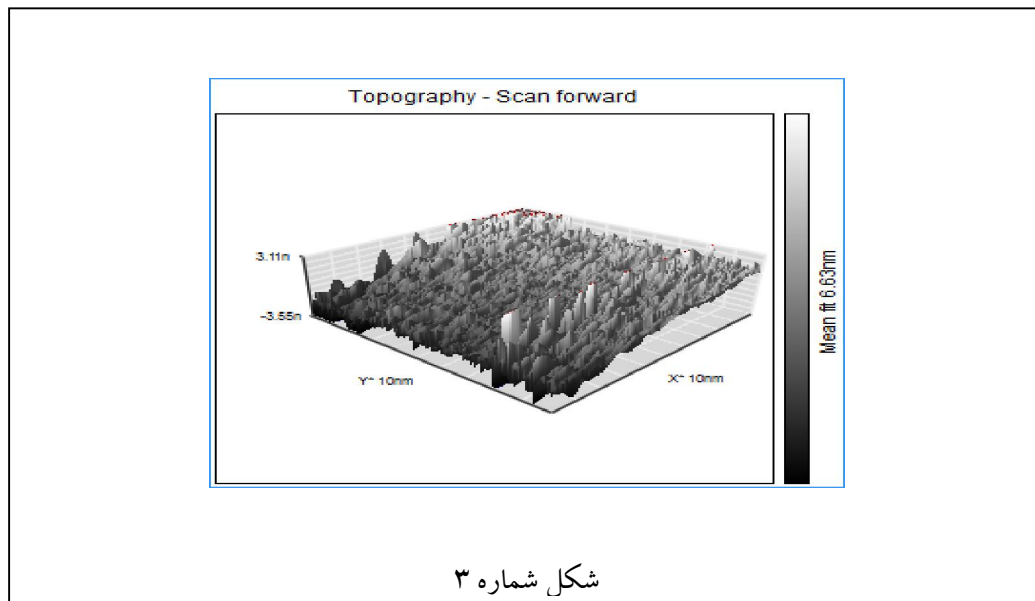
۱۴. P. May, (۱۹۹۷/۸), "Plasma-Surface Interaction", Bristol University. Retrieved from <http://www.chm.bris.ac.uk/~paulmay/misc/misc/msc/msc۴.htm>.
۱۵. K. Ostrikov, L. Levchenko, U. Cvelbar, M. Sunkara and M. Mozetic, "From Nucleation to Nanowires: A Single-Step Process in Reactive Plasmas", The Royal Society of Chemistry, ۲, ۲۰۱۲-۲۰۲۷, ۲۰۱۰.



شکل ۱: بخشی از ترکیب مونومر NOA۶۵

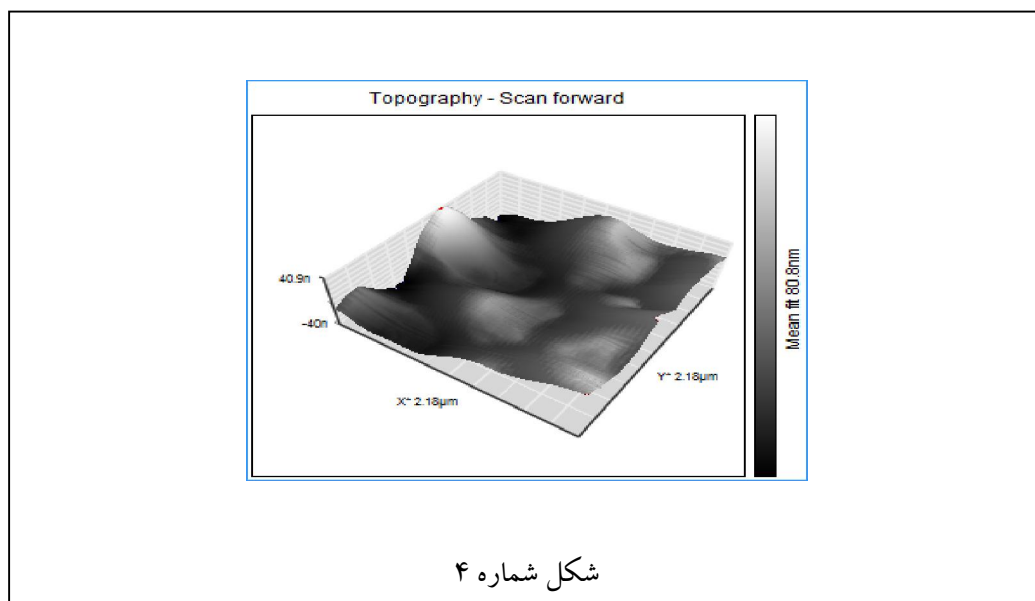


شکل ۲: مقایسه طیف FT-IR نمونه تحت پلازما و نمونه تحت ماورا بنفش



شکل شماره ۳

شکل ۳: تصویر میکروسکوپ نیروی اتمی از نمونه آزمایش پلاسما



شکل شماره ۴

شکل ۴: تصویر میکروسکوپ نیروی اتمی از نمونه آزمایش ماورا بنفش

پلیمریزاسیون پلاسمایی و بررسی مورفولوژی ...