



بیست و یکمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک ایران
و هفتمین کنفرانس مهندسی و فناوری فوتونیک ایران
۲۳ تا ۲۵ دی ماه ۱۳۹۳، دانشگاه شهید بهشتی



اثر پلاسمای هلیوم در پلیمریزاسیون پلاسمایی مونومر NOA65

سعیده جعفری، سیروس خرم و محمدصادق ذاکر حمیدی

پژوهشکده فیزیک کاربردی و ستاره شناسی دانشگاه تبریز

چکیده - در این مقاله نقش پلاسمای هلیوم در پلیمریزه شدن مونومر NOA65 تحقیق می‌شود. در این روش مونومر در معرض پلاسمای هلیوم قرار می‌گیرد و پلیمریزه می‌گردد و نیاز به فرایندهای جانبی ندارد. علاوه بر نقش پلاسمای هلیوم بر پلیمریزاسیون مونومرها، فرایند برهمکنش‌های سطحی بین پلاسمای و نمونه مورد بررسی قرار می‌گیرد. نمونه مونومر NOA65 محصول شرکت نورلاند می‌باشد. در این مقاله، ترکیب شیمیایی و مورفولوژی سطح فیلم‌های پلیمری حاصل در سه حالت پلیمریزاسیون با نور ماورا بنفش در خلا، تحت میدان الکتریکی همراه با نور ماورا بنفش و پلاسمای هلیوم مورد بحث و بررسی قرار گرفته است.

کلید واژه - پلاسمای، پلیمریزاسیون، مونومر، مورفولوژی.

The Effect of Helium Plasma in a Plasma Polymerization of NOA65 Monomer

Saeideh Jafari, sirus khorrar, and mohammad-sadegh zakerhamidi

Research Institute for Applied Physics and Astronomy, University of Tabriz

Abstract- In this article the role of helium plasma in polymerization of monomer NOA65 is introduced. In this method monomer is polymerized in exposed to helium plasma and, doesn't need other side processes. Besides the role of Helium plasma on monomer's polymerization, the surface interaction process between plasma and the sample have been studied. Monomer sample NoA65 is the product of Norland company. In this paper, the chemical composition and surface morphology of created polymer film is discussed in three forms: polymerization with ultraviolet light in vacuum, under electric field associated with ultraviolet light, and helium plasma.

Keywords: Monomer, Morphology, Plasma, Polymerization.

۱- مقدمه

خشک شدن می‌کند [۱۰]. این مونومرها حالت دو قطبی الکتریکی را داشته و حضور گوگرد در باند S-H قطب منفی آن را تشکیل داده است.

۲-۲- مراحل آزمایش

مرحله اول آزمایش پلیمریزه شدن مونومر تحت خلا و نور فرابنفش می‌باشد. نمونه مونومر را بر روی بستر شیشه ای تمیز که با الکل، استون و آب مقطر هرکدام به مدت ۵ دقیقه سونیکه شده و سپس خشک شده است، بصورت لایه نازک یکنواخت پخش می‌کنیم. نمونه آماده شده را تحت خلا ۰/۳ تور و در معرض لامپ ماورابنفش جیوه به مدت ۷۰ دقیقه قرار می‌دهیم تا پلیمریزه شده و خشک شود. مرحله دوم آزمایش پلیمریزاسیون پلاسمایی است که بستر استفاده شده در این قسمت مانند مرحله قبل می‌باشد. این مرحله از آزمایش در محیط تاریک و بدون نور فرابنفش انجام می‌شود تا اثر پلاσμα به طور دقیق بررسی شود. مونومر را روی بستر بصورت یکنواخت پخش می‌کنیم و آن را در تیوب شیشه‌ای پلاσμα تخلیه تابان قرار می‌دهیم. منبع تغذیه AC (۴۰w) به منظور ایجاد پلاσμα هلیوم استفاده شد. مونومر NOA65 را تحت فشار پایین ۰/۲ تور و در زمان ۷/۵ دقیقه درون راکتور (در کف تیوب شیشه ای) و به طور مستقیم تحت پلاسمای تخلیه تابان هلیوم قرار می‌دهیم. نمونه درون شیشه پلاσμα توسط پوشینه پلاسمایی احاطه می‌شود. مرحله سوم آزمایش پلیمریزه نمودن مونومر تحت میدان الکتریکی ولتاژ بالا و نور ماورا بنفش است. بستر استفاده شده در این قسمت ایندیموم تین اکسید (ITO)^۱ می‌باشد. که مانند آنچه در مراحل بالا ذکر شده تمیز شده است. مونومر را بصورت لایه نازک یکنواخت بر روی بستر پخش می‌کنیم و آن را به سر مثبت منبع تغذیه متصل می‌کنیم. ITO دیگری را به سر منفی منبع تغذیه متصل می‌کنیم. این دو صفحه ITO را بصورت موازی و به فاصله ۶۶ میکرومتر روی هم قرار می‌دهیم [۱۱]، سپس ولتاژ ۲۰۰ ولت را اعمال می‌کنیم و همزمان تحت نور فرابنفش جیوه به مدت ۳۰ دقیقه قرار می‌دهیم تا بطور کامل پلیمریزه و خشک شود. فیلم های پلیمری ایجاد شده طی این سه مرحله آزمایش با آنالیز تبدیل فوریه مادون قرمز (FT-IR) و عکس برداری میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) مورد

پلیمریزاسیون پلاسمایی بعنوان روشی با ارزش برای تشکیل مواد جدید و اصلاح سطح مواد پذیرفته شده است [۱]. در پلیمریزاسیون پلاسمایی تبدیل مولکول‌هایی با وزن مولکولی کم (مونومر) به مولکول‌هایی با وزن مولکولی زیاد (پلیمر) به کمک ذرات پر انرژی پلاσμα مانند الکترون‌ها و یون‌ها و رادیکال‌ها صورت می‌گیرد [۲-۴]. به طور کلی کاربرد پلاσμα در پلیمرها به دو دسته تقسیم می‌شود. دسته اول اصلاح سطح پلیمرها می‌باشد. در این روش امکان حذف پیوندهای ضعیف سطح پلیمرها و ایجاد پیوندهای جدید وجود دارد [۵و۶]. دسته دوم پلیمریزه کردن مونومرهای گازی و رسوب آنها بر روی بستر است [۷-۹]. دسته دیگری که می‌توان به دو دسته دیگر اضافه نمود، پلیمریزه کردن مونومرهای مایع می‌باشد. در این روش ماده مونومر خود نقش بستر را بازی می‌کند و در معرض پلاسمای غیر شیمیایی گاز خنثی قرار می‌گیرد. این روش در تحقیق حاضر مورد استفاده قرار گرفته است. مونومر NOA65 محصول شرکت نورلاند است. به طور مرسوم این ماده به دلیل وجود آغازگرهای نوری در ترکیبش با نور فرابنفش پلیمریزه شده و خشک می‌گردد [۱۰]. کاری که در این تحقیق صورت گرفته است، مقایسه فیلم پلیمری ایجاد شده تحت پلاσμα هلیوم با فیلم ایجاد شده تحت نور فرابنفش و خلا و فیلم ایجاد شده تحت نور فرابنفش و میدان الکتریکی ولتاژ بالا است که به بررسی ترکیب شیمیایی و مورفولوژی فیلم پلیمری می‌پردازیم.

۲- آزمایش

۲-۱- ماده مورد آزمایش

در این تحقیق از چسب NOA65 استفاده شد که مخلوط مونومری با قابلیت پیوند عرضی از محصولات شرکت نورلاند می‌باشد و ترکیب آن از اسرار تجاری است. اما اعتقاد بر این است که چسب در ترکیب خود دارای مونومر آکریلیت با مرکپتواسترها می‌باشد. مرکپتون‌ها گروه‌های مولکولی هستند که در بسیاری از چسب استفاده می‌شوند. این چسب به دلیل آغازگرهای نوری که در ترکیبش وجود دارد به نور فرابنفش حساس بوده و وقتی در معرض آن قرار می‌گیرد شروع به پلیمریزه شدن و

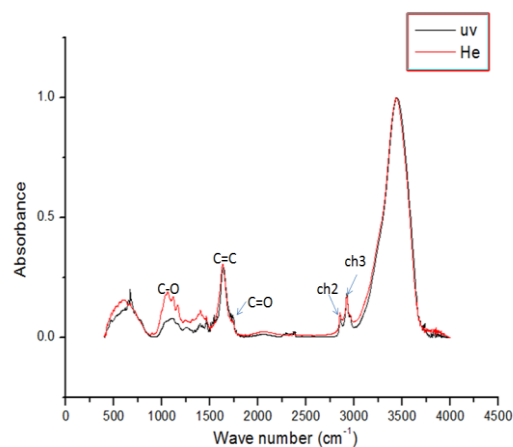
¹ Indium tin oxide

بررسی قرار گرفت.

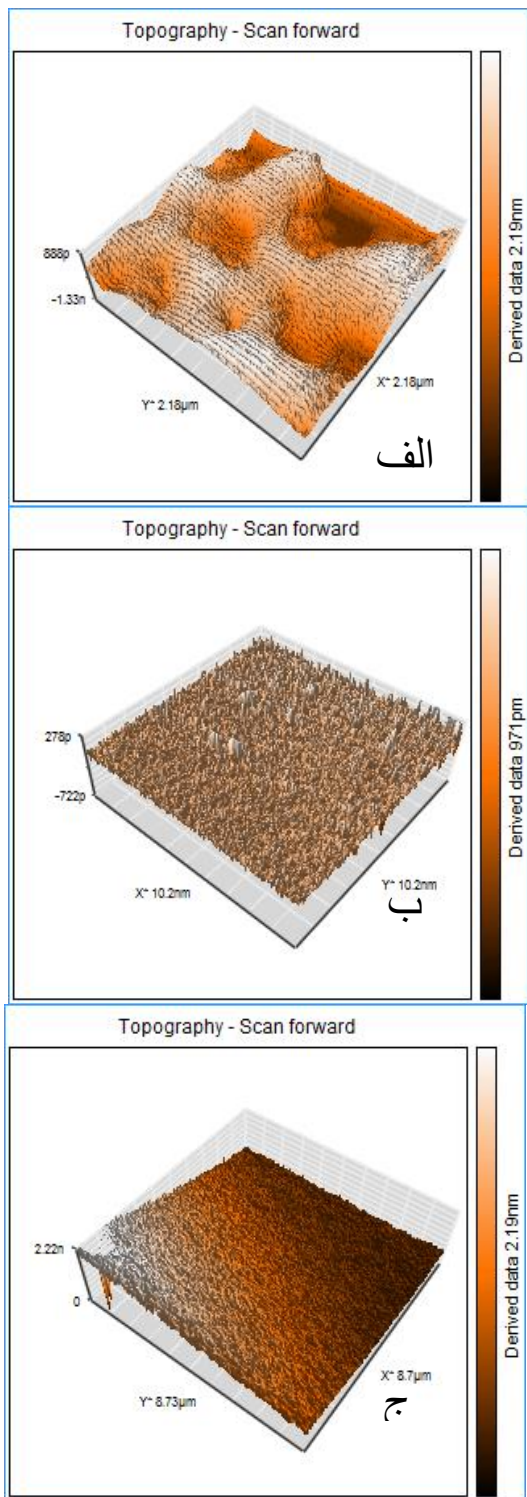
تحت فرابنفش و خلا که در سطح میکرومتر دارای ناهمواری جزئی است، می‌باشد. در مورد نمونه تحت خلا نسبت به دو نمونه دیگر می‌توان گفت دارای سطح صاف می‌باشد.

۲-۳- نتایج

به منظور بررسی ترکیب شیمیایی فیلم های پلیمری ایجاد شده از نمونه‌ها طیف جذبی FT-IR گرفته شد. این طیف شامل باندهایی با عدد موج 1735 cm^{-1} ، مربوط به گروه عاملی C=O ، و 2922 cm^{-1} مربوط به گروه عاملی CH_2 و 2878 cm^{-1} مربوط به گروه عاملی CH_3 ، و 1640 cm^{-1} مربوط به گروه عاملی C=C و 1300 cm^{-1} مربوط به گروه عاملی C-O است. که این باندها هم در نمونه پلیمریزه شده با فرابنفش و هم در نمونه پلاسمایی حضور دارند. از مقایسه دو طیف که در نمودار (۱) رسم شده است دیده می‌شود که نمونه پلاسمایی هیچ جابجایی در پیکها نسبت به نمونه تحت فرابنفش ندارد.



نمودار ۱: مقایسه طیف FT-IR نمونه تحت پلازما و نمونه تحت فرابنفش



شکل ۱: تصویر AFM فیلم های پلیمری ایجاد شده تحت شرایط مختلف. الف) خلا و نور فرابنفش ب) پلازما هلیوم ج) میدان الکتریکی و نور فرابنفش

برای بررسی مورفولوژی سطح نمونه های ایجاد شده از عکس برداری AFM استفاده شد. شکل (۱) قسمت الف تصویر از سطح نمونه تحت نور فرابنفش و خلا را نشان می‌دهد که در ابعاد میکرومتر گرفته شده است و سطح در ابعاد پایین تر کاملاً صاف است. قسمت ب عکس از نمونه پلاسمایی را در ابعاد $10\text{ nm} \times 10\text{ nm}$ نشان می‌دهد. شکل (ج) هم سطح پلیمری را نشان می‌دهد که تحت میدان الکتریکی به همراه نور ماورا بنفش تهیه شده است. از مقایسه این سه تصویر مشخص است که نمونه پلاسمایی در سطح خود دارای پرزهایی در ابعاد نانو است و نمونه تحت نور فرابنفش و میدان الکتریکی در ابعاد میکرومتر دارای پرزهای قابل توجهی نسبت به نمونه

۳- نتیجه‌گیری

پلیمریزاسیون پلاسمایی روشی تک مرحله ای و خشک برای پلیمریزاسیون مونومر است که منجر به ایجاد سطوحی با مورفولوژی پرز مانند در ابعاد نانو شده است. پوشینه پلاسمایی که دقیقاً هم شکل با سطح واقعی بستر می‌باشد باعث ایجاد گشتاور در دوقطبی‌های مونومر شده و برخورد یون‌ها به مولکول‌های بعدی مونومر باعث پلیمریزاسیون می‌شود. 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] Mennot. V, ph.D.Thesis, Twente University of Netherlands, 2000.
- [2] Alexander. F, *Plasma Chemistry*, Cambridge University press, P. 3, 2008.
- [3] Yasuda. H, *Plasma Polymerization*, Academic Press, Florida, P. 6, 1985.
- [4] Wang. X, ph.D. Thesis, The Ruhr-University Bochum, 2007.
- [5] Arefi. E, Andre.V, Montzer-Rahmati. R, Amouroux.J, *Plasma Polymerization and Surface Treatment of Polymers*, **Pure & Appl.Chem**, 84, (1992), 716-723.
- [6] Bazaka. K, Jacoba.M, Crawford.R, Ivanova. E, *Plasma-assisted Surface Modification of Organic Biopolymers to Prevent Bacterial Attachment*, **Acta Biomaterialia**, 7, (2011), 2015-2028.
- [7] Meichsner. J, Schmidt. M, Schmider. R, Wanger.H, *Nonthermal Plasma Chemistry and Polymer*, CRC Press, Florida, P. 16, 2012.
- [8] Vossen. J, Kern. W, *Thin Film Processes*, Academic Press, San Diago, P. 80, 1991.
- [9] Biederman.H, *Plasma Polymer Film*, Imperial College Press, Landon, P. 14, 2004.
- [10] Pinto-Iguanero. B, Fuentes-Tapia. I, *Holographic Material Film Composed by Norland Noa65 Adhesive*, **Optical Materials**, 20, (2002), 225-232.
- [11] Wang. Q, Zhang. L, Zhao. X, *Creasing to Cratering Instability in Polymers Under Ultrahigh Electric Fields*, **American Physical Society**, 106, (2011), 118301-4.
- [12] Ostrikov. K, Levchenko. L, Cvelbar, Sunkara. M, Mozetic. M, *From Nucleation to Nanowires: a Single-Step Process in Reactive Plasmas*, **The Royal Society of Chemistry**, 2, (2010), 2012-2027.

با توجه به طیف FT-IR گرفته شده از نمونه‌ها و مقایسه طیف‌ها، هیچ جابجایی در پیک‌ها مشاهده نشد. بنابراین تغییری در ترکیب شیمیایی فیلم پلیمر پلاسمایی ایجاد نشده است. اما مقدار بسیار جزئی اختلاف در مقدار برخی باندها دیده می‌شود که نشان دهنده آن است که مکانیزم پلیمریزاسیون تغییر کرده است یعنی پلاسمای نسبت به نمونه فرابنفش (که مکانیسم آن بر اساس آغازگرهای نوری و رادیکالی شدن آنها است) با مکانیسم متفاوتی (مکانیسم پلیمریزاسیون رادیکالی کاملاً تصادفی) نمونه را پلیمریزه می‌کند.

از مقایسه تصاویر AFM مشخص شد که نمونه پلاسمایی نسبت به دو نمونه دیگر در سطح خود دارای ناهمواری‌های بیشتر و در ابعاد پایین تر می‌باشد. دلیل اختلاف در سطح فیلم پلیمری ایجاد شده تحت پلاسمای دو نمونه دیگر را می‌توان به این صورت بیان کرد که در نمونه پلاسمایی در اطراف نمونه یک پوشینه پلاسمایی تشکیل می‌گردد. این پوشینه از یون‌ها تشکیل شده و حدود چند صد میلی متر با سطح واقعی فاصله دارد و متناسب با سطح نمونه شکل می‌گیرد [۱۲]. اختلاف پتانسیل بین سطح مونومر و پوشینه پلاسمای باعث ایجاد گشتاور در دوقطبی‌های مونومر شده و آنها را وادار به چرخش می‌کند تا اتم گوگرد که قطبیت منفی دارد به سمت پوشینه جهت گیری کند و بصورت عمود بر سطح قرار می‌گیرد. ضمن تابش ضعیف ماورابنفش پلاسمای هلیوم [۲] برخورد یون‌های پر انرژی باعث شکستن پیوندهای مونومر، ایجاد رادیکال و شروع فرایند پلیمریزاسیون می‌شود. اتم‌های گوگرد روی سطح جهت گیری می‌کنند و در زیر سطح پیوندهای پلیمری شکل می‌گیرد. در حالیکه در پلیمریزاسیون تحت خلا و نور فرابنفش میدان الکتریکی وجود ندارد و مونومرها به واسطه آغازگرهای نوری موجود در ترکیب چسب، پلیمریزه می‌شوند. ناهمواری اندکی که در سطح نمونه دیده می‌شود به دلیل اثر خلا می‌باشد. در مورد نمونه میدان الکتریکی و نور فرابنفش به دلیل یکنواختی شکل خطوط میدان بین دو صفحه رسانای موازی، جهت گیری دوقطبی‌ها یکنواخت تر و سطحی تر بوده و در نتیجه سطح فیلم پلیمری ناهمواری کمتری نسبت به نمونه