

# AKTIVACIJA POVRŠINE POLIESTRA MYLAR V KISIKOVI PLAZMI

**Alenka Vesel, Miran Mozetič**, Inštitut za tehnologijo površin in optoelektroniko, Teslova 30, 1000 Ljubljana,

**Peter Panjan**, Institut "Jožef Stefan", Jamova 39, 1000 Ljubljana

## Surface activation of Mylar polyester in oxygen plasma

### ABSTRACT

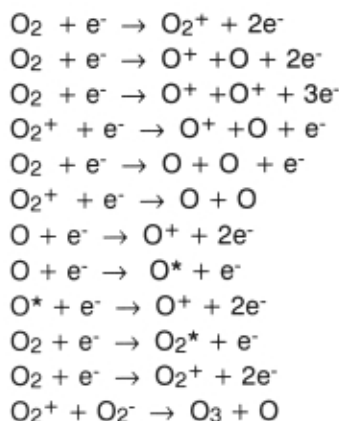
The rate of activation of the polymer surface during exposure to the oxygen plasma and neutral oxygen atoms was investigated. First the polymer samples were exposed to oxygen plasma and then to the neutral oxygen atoms. The samples were exposed to plasma for different periods ranging from 0.3 to 10 s. Activation of the surface was determined by measurement of the contact angle of a water drop with the surface. The measurements of contact angles vs. exposure time showed that changes in surface morphology happened very rapidly in less than 1 s. With further exposition of the sample to the oxygen plasma the state of surface activation did not change. We investigated also the dependence of surface energy against the dose of atomic oxygen. We found out that for full surface activation the dose of  $4 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-2}$  is adequate and this showed that the required exposition time of the polymer in plasma with the atom density of  $1 \cdot 10^{22} \text{ m}^{-3}$  is about 0.2 ms.

### POVZETEK

Preiskovali smo hitrost aktivacije površine poliestrske folije med izpostavo kisikovi plazmi in nevtralnimi kisikovim atomom. Vzorci plastike so bili izpostavljeni enkrat kisikovi plazmi, drugič pa nevtralnimi kisikovim atomom. Vzorci so bili izpostavljeni različno dolgo časa, od 0,3 do 10 s. Aktivnost površine smo določali z merjenjem kota omočljivosti kapljice vode s podlago. Meritve kota omočljivosti v odvisnosti od časa izpostave plazmi so pokazale, da se spremembe, do katerih pride na površini vzorca, zgodijo izredno hitro, v manj kot 1 s. Z nadaljnjo izpostavo vzorca kisikovi plazmi se stanje aktivacije ne spreminja. Preiskovali smo tudi odvisnost površinske energije polimera od doze atomarnega kisika. Ugotovili smo, da za popolno aktivacijo zadošča doza okoli  $4 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-2}$ , iz česar smo izračunali, da je zadostni čas izpostave polimera plazmi z gostoto atomov  $1 \cdot 10^{22} \text{ m}^{-3}$  okoli 0,2 ms.

## 1 Uvod

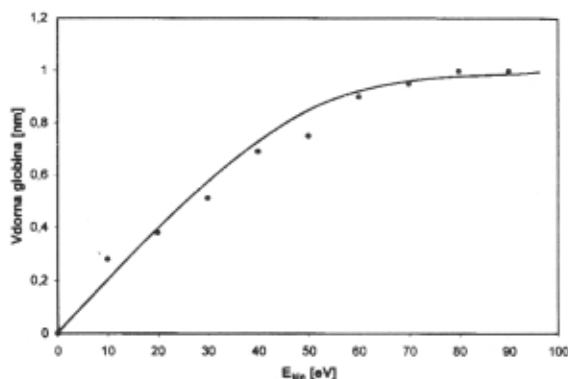
Plazma je neravnovesno stanje plina, ki je sestavljena iz elektronov, atomarnih in molekularnih ionov, nevtralnih delcev v osnovnem stanju in delcev v vzbujenem stanju. Ti delci, ki nastajajo v plazmi, so zelo aktivni, zato radi reagirajo s površinami, ki pridejo v stik s plazmo. Zaradi tega se plazma vedno bolj pogosto uveljavlja kot medij za obdelavo površin raznih materialov [5]. Posebej zanimiva je uporaba kisikove plazme. V kisikovi plazmi pri trkih elektronov z molekulami plinov potečejo naslednje reakcije:



katerih posledica je, da v plazmi najdemo poleg molekul kisika  $\text{O}_2$  še nevtralne kisikove atome  $\text{O}$ , vzbujene atome  $\text{O}^*$  in molekule  $\text{O}_2^*$  ter ione  $\text{O}_2^+$ ,  $\text{O}^+$  in  $\text{O}^+$ . Koncentracija različnih delcev je odvisna od parametrov razelektritve, s katero generiramo plazmo, in vrste vzorcev, ki jih obdelujemo. V splošnem velja, da dosegamo visoko koncentracijo reaktivnih delcev z visokofrekvenčno razelektritvijo. Najbolje se obnese induktivno vezana brezelektrodna RF-razelektritev. Plazma, ki jo generiramo s takšno razelektritvijo, navadno vsebuje majhno koncentracijo nabitih delcev (delež ionov okoli  $10^{-6}$ ), zato pa veliko koncentracijo nevtralnih kisikovih atomov. Stopnja disociiranosti molekul je navadno reda 0,1, z nekaterimi izboljšavami pa lahko dosežemo skoraj popolno disociiranost.

Tako pozitivni ioni kot nevtralni atomi so kemijsko izredno reaktivni in reagirajo z vzorci, ki jih izpostavimo plazmi. Govorimo o aktivaciji površine. Pozitivni ioni se v mejni plasti med plazmo in vzorcem pospešijo do kinetične energije nekaj 10 eV. Če je vzorec polimer, se ioni s takšno kinetično energijo implantirajo v zgornjo plast površine. Globina, do katere ioni prodrejo, je odvisna predvsem od njihove kinetične energije. Na sliki 1 prikazujemo odvisnost vdorne globine  $\text{O}^+$ -ionov od njihove kinetične energije za poliestr. Površinska plast vzorca, ki je obdelana z ioni, ima seveda drugačne lastnosti kot neobdelan vzorec. Dokler je doza ionov majhna, jih večina ostane v površinski plasti vzorca, kjer se kemijsko veže.

Atomi kisika so električno nevtralni, zato se ne pospešijo v mejni plasti. Kinetična energija atomov je majhna (reda  $10^{-2}$  eV), zato atomi ne prodrejo v notranjost obdelovanca. Atomi kisika torej reagirajo z delci, ki so v prvi monoplasi na površini. Zaradi tega se navadno spremenijo lastnosti obdelovanca zgolj na površini. Če je obdelovanec polimer, se lahko kisikov atom kemijsko veže na površino, dokler je na njej dovolj akceptorjev. Pri izpostavi površine veliki dozi atomarnega kisika pa začne potekati oksidacija polimera. Atom kisika tako reagira z atomom ogljika, nastala molekula CO pa zapusti površino. Pri reakciji z vodikom pa je reakcijski produkt molekula vode, ki prav tako zapusti površino.



Slika 1: Odvisnost vdorne globine  $\text{O}^+$ -ionov od njihove kinetične energije

## 2 Aktivacija površin polimerov

Aktivacija se najpogosteje uporablja pri polimernih materialih, za katere je znano, da imajo majhno površinsko energijo, ki je posledica nepolarnosti površine. Majhna površinska energija je vzrok za slabo oprijemljivost barv, lepil, lakov, kovin in drugih nanosov, zato v mnogih primerih oprijemljivost med polimerom in nanoseno površinsko prevleko ni zadostna. Tako površino je treba dodatno aktivirati, da izboljšamo adhezijo /2/. To lahko dosežemo z različnimi postopki, katerih skupna lastnost je, da vsi spremenijo kemijske lastnosti površine in tako povečajo površinsko energijo. Podlage z veliko površinsko energijo pa se laže omočijo kot tiste z manjšo površinsko energijo, kot npr. polimeri. Ti postopki, s katerimi lahko dosežemo večjo omočljivost, so lahko kemijski, ionska implantacija ali obdelava v plazmi. Za najbolj primerno metodo se je izkazala plazemska. Uporabimo lahko katerokoli plazmo, najboljše rezultate pa dosežemo s kisikovo. Prednosti plazme so poleg ekološke neoporečnosti še, da potekajo procesi enakomerno po celotni površini vzorca in pri nizki temperaturi, ki ne škodi polimeru, poleg tega pa je možno tudi kontrolirati hitrost potekanja procesov na površini. To dosežemo z natančno kontrolo parametrov razelektritve, kot so tlak in pretok reaktivnega plina, gostota razelektritvene moči, temperatura površine podlag /6/. Slaba lastnost aktivacije površine s plazmo pa je, da aktivacija površine s časom pada, zato je treba take površine takoj lakirati. Postopek aktivacije se pogosto uporablja v avtomobilski industriji za barvanje plastičnih avtomobilskih delov (odbijači, ogledala...).

Aktivacija površin s kisikovo plazmo poteka po reakciji reaktivnih delcev iz plazme s površino. Vpadli kisikovi ioni in UV-sevanje razbijejo površinske vezi polimerov, pri čemer nastanejo prosti radikali, ki reagirajo z aktivnimi delci iz plazme in tvorijo polarne vezi /3/. Pri tem pride na površini do nastanka skupin C–O, C=O, O–C=O, ki delujejo kot nukleacijska jedra, na katere se nato vežejo atomi nanosa. Tako se poveča površinska energija polimera in se zato izboljša adhezija /4/.

Aktivacijo površine lahko merimo s kapljico vode, ki jo kanemo na površino. Kot, ki ga oklepa kapljica s podlago (t.i. kontaktni kot), nam da informacijo o stanju površine /1/, /7/. Podlage z veliko površinsko energijo se laže omočijo in kapljica tvori manjši kontaktni kot s podlago. Kapljica se v tem primeru kar razleze po površini. Na površini z manjšo površinsko energijo, kot jo imajo polimeri, pa oklepa kapljica večji kontaktni kot in se oblikuje v sferično obliko.

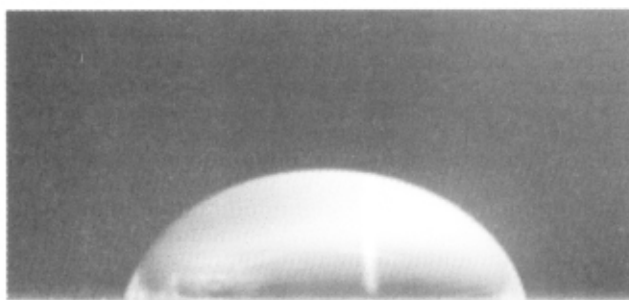
## 3 Eksperimentalno delo

Preiskovali smo aktivacijo površine polimera v odvisnosti od časa izpostave polimera kisikovi plazmi. V ta namen smo iz polimerne folije Mylar /8/ debeline 190  $\mu\text{m}$  izrezali 1 cm x 1 cm velike koščke folije. Mylar je komercialno dobavljiv poliestar, ki so ga razvili pri podjetju Du Pont. Uporablja se tako v električni kot računalniški industriji za izdelavo diskov, video-trakov, kartuš, membranskih stikal, tiskanih vezij, kot material za toplotno in električno izolacijo žic itd. Poleg tega se uporablja tudi za izdelavo etiket in v prehranski industriji kot embalaža za pakiranje hrane.

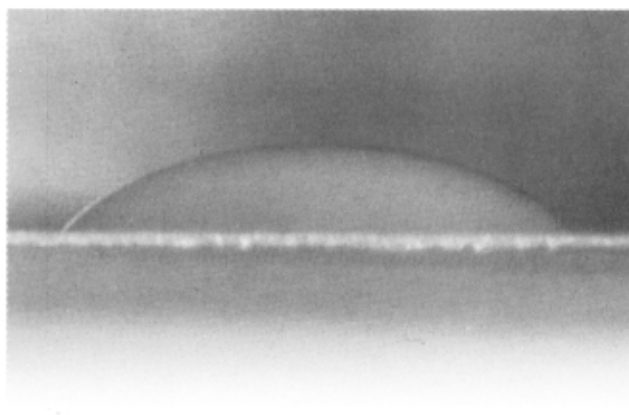
Vzorci folije Mylar smo izpostavili kisikovi plazmi. Vir kisikove plazme je bil induktivno sklopljen RF-generator s frekvenco 27,17 MHz in nazivno močjo 700 W. Eksperimenti so potekali v vakuumskem sistemu, katerega glavni del je bila eksperimentalna komora v obliki steklene cilindrične cevi s premerom 3,6 cm in dolžino 60 cm (slika 2). Pri tlaku 16 Pa in izhodni moči RF-generatorja okoli 200 W je bila gostota nabitih delcev okoli  $1 \cdot 10^{15} \text{ m}^{-3}$ , gostota nevtralnih kisikovih atomov pa okoli  $1 \cdot 10^{22} \text{ m}^{-3}$ . Pred izpostavo v plazmi oklepa kapljica destilirane vode s površino kot  $65^\circ$ , kot je prikazano na sliki 3. Vzorci smo izpostavili plazmi za različni čas med 0,3 s in 10 s. Na sliki 4 prikazujemo



Slika 2: Razelektritvena posoda v primeru aktivacije v kisikovi plazmi

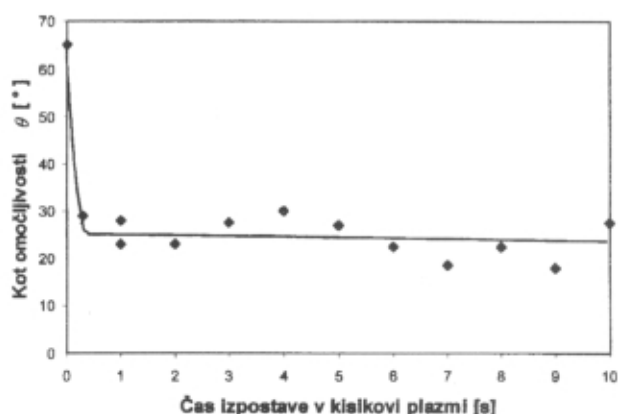


Slika 3: Slika kapljice vode na površini polimera pred aktivacijo površine v kisikovi plazmi



Slika 4: Slika kapljice vode na površini polimera po aktivaciji površine v kisikovi plazmi

kapljico, ki smo jo kanili na vzorec, ki je bil izpostavljen plazmi 1 s. Kontaktni kot po različni dolžini izpostave vzorcev kisikovi plazmi je prikazan na sliki 5.

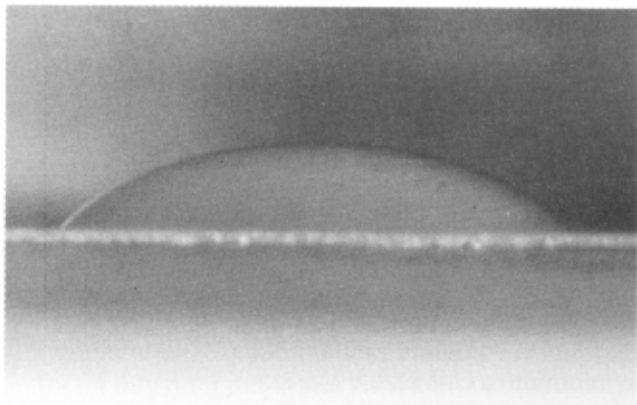


Slika 5: Odvisnost kota omočljivosti vodne kapljice na površini polimera od časa izpostave vzorca polimera kisikovi plazmi



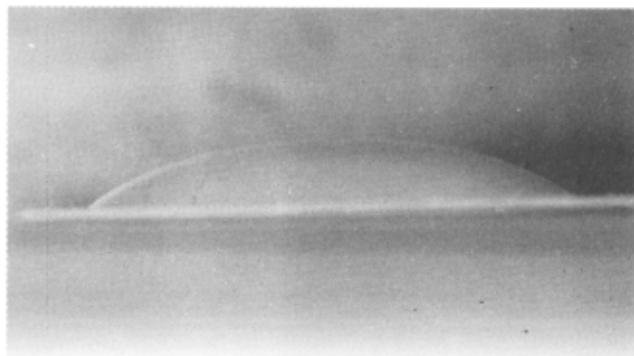
Slika 6: Razelektritvena posoda v primeru aktivacije v "postglowu"

Vzorci smo izpostavili tudi neravnovesnemu stanju plina, kjer je koncentracija nabitih delcev zanemarljivo majhna. V ta namen smo uporabili eksperimentalni sistem, ki je prikazan na sliki 6. Da bi dosegli majhno koncentracijo atomov kisika, smo v merilno komoro vstavili rekombinator za atome. S tem nam je uspelo zmanjšati koncentracijo atomov kisika za več velikost-

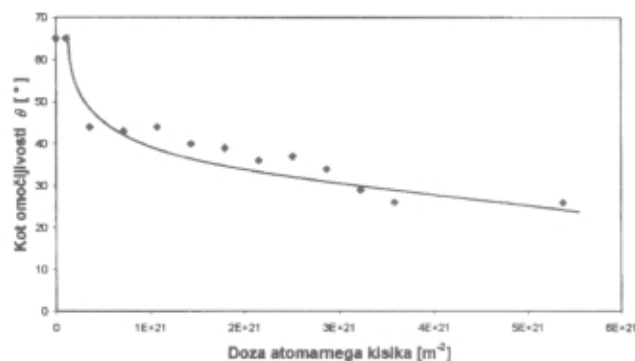


Slika 7: Kapljica vode na površini polimera po izpostavi atomarnemu kisiku pri dozi  $3,5 \cdot 10^{20} \text{ m}^2$

nih redov. Na mestu, kamor smo nameščali vzorce, je bila gostota atomov kisika okoli  $2 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-3}$ . S spreminjanjem časa izpostave vzorcev smo spreminjali dozo atomarnega kisika, s katerim smo obdelali vzorec. Na sliki 7 prikazujemo kapljico na polimerni površini pri dozi  $3,5 \cdot 10^{20} \text{ m}^2$ , na sliki 8 pa kapljico pri dozi  $2,9 \cdot 10^{21} \text{ m}^2$ . Odvisnost kontaktnega kota od doze atomov kisika je prikazana na sliki 9.



Slika 8: Kapljica vode na površini polimera po izpostavi atomarnemu kisiku pri dozi  $2,9 \cdot 10^{21} \text{ m}^2$



Slika 9: Odvisnost kota omočljivosti vodne kapljice na površini polimera od časa izpostave vzorca nevtralnimi kisikovimi atomi

#### 4 Diskusija

Na sliki 3 prikazujemo fotografijo kapljice vode na površini polimera pred izpostavo kisikovi plazmi, na sliki 4 pa po njej. Iz primerjave slik ugotovimo, da se po izpostavi zmanjša površinska energija polimera, zato se poveča omočljivost kapljice s podlago. Kontaktni kot, ki ga je tvorila kapljica s podlago neaktiviranega vzorca, se je po aktivaciji zmanjšal iz  $65^\circ$  na  $25^\circ$ . Slika 5 kaže, da pride do aktivacije površine izredno hitro, v manj kot 1 s. Pri daljših časih izpostave ne pride do bistvenih sprememb. Očitno je, da se površina aktivira že po nekaj desetinkah sekunde izpostave plazmi ali pa še prej. Poskusimo razložiti hitro aktivacijo.

Pri eksperimentih v plazmi je gostota ionov  $10^{15} \text{ m}^{-3}$ . Gostota toka ionov na površino je v prvem približku

$j = 1/4 \text{ nv}$ , kjer je  $n$  gostota ionov,  $v$  pa njihova povprečna velikost hitrosti v plazmi. Gostota toka ionov na površino je torej reda  $10^{17} \text{ m}^{-2}\text{s}^{-1}$ . Ker je površinska gostota atomov v polimeru reda  $10^{19} \text{ m}^{-2}$ , bi v 1 s izpostave plazmi dobili na površini okoli 1% implantiranih kisikovih ionov. Koncentracija ionov je torej nekoliko premajhna, da bi razložili hitro aktivacijo površine med izpostavo v plazmi. Poleg ionov je očitno pomemben tudi prispevek nevtralnih atomov kisika.

Vpliv koncentracije atomov na aktivacijo površine smo preiskovali v kisiku z majhno gostoto atomov  $2 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-3}$ . Na sliki 9 je prikazan kontaktni kot v odvisnosti od doze atomarnega kisika. Opazimo lahko, da kontaktni kot pade na polovico po prejeti dozi atomov kisika okoli  $3 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-2}$ , ki ji ustreza izpostava kisiku z gostoto atomov  $2 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-3}$  za 1 sekundo. Za znatno aktivacijo površine izbranega polimera torej potrebujemo za približno velikostni red večjo dozo atomov kisika, kot je površinska gostota atomov v polimeru. Popolno aktivacijo dosežemo pri dozi okoli  $4 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-2}$ .

Ob upoštevanju zgornje ocene lahko natančneje napovemo čas, ki je potreben za popolno aktivacijo polimera v plazmi. Direktne meritve v plazmi so dale zgolj zgornjo oceno: zadošča nekaj desetink sekunde. Upošteva rezultate poskusov z atomarnim kisikom lahko ugotovimo, da bi pri naših parametrih plazme dobili popolno aktivacijo površine že po  $\tau = D / (1/4 \text{ nv}) = 4 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-2} / (1/4 \cdot 10^{22} \text{ m}^{-2}\text{s}^{-1} \cdot 700 \text{ m/s}) = 2 \cdot 10^{-4} \text{ s}$ . Za uspešno aktivacijo površine poliestra Mylar zadošča torej izpostava reaktivni kisikovi plazmi z gostoto atomov kisika  $1 \cdot 10^{22} \text{ m}^{-3}$  za manj kot milisekundo.

## 5 Sklepi

Preiskovali smo hitrost aktivacije površine polimera med izpostavo kisikovi plazmi in nevtralnimi kisikovimi atomi. Ugotovili smo, da se površina v kisikovi plazmi aktivira zelo hitro, v času, ki ga ne moremo izmeriti. Med izpostavo nevtralnimi kisikovimi atomi z gostoto  $2 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-3}$  pa je čas, potreben za aktivacijo površine, 0,5 s.

## Zahvala

Zahvaljujemo se gospe Neji Grošelj Pečnik, zastopnici firme Du Pont de Nemours International S.A. v Sloveniji, za preskusne vzorce njihovih izdelkov.

## 6 Literatura

- /1/ Panjan P., Vakuumist, 18 (1998) 3, 4-12
- /2/ Panjan P., Vakuumist, 19 (1999) 2, 27-28
- /3/ Panjan P., Vakuumist, 20 (2000) 3-4, 34-40
- /4/ Wertheimer M.R., Martinu L., Liston E.M., Plasma Sources for Polymer Surface Treatment, Handbook of Thin Film Process Technology, 1996
- /5/ Mozetič M., Panjan P., Vakuumist, 20 (2000) 1, 9-11
- /6/ Nitschke M., Introduction to plasma surface modification of polymers, <http://www.ipfdd.de/people/nitschke/plasma.html>
- /7/ Boenig H.V., Plasma Science and Technology, Cornell University Press, London, 1982
- /8/ Mylar, DuPont Polyester Films, catalogue
- /9/ Mozetič M., Zalar A., Panjan P., Bele M., Pejovnik S., Grmek R., Thin Solid Films, 376 (2000), 5-8

## TEHNOLOŠKI CENTER ZA VAKUUMSKO TEHNIKO - TCVT

Od začetka letošnjega leta naslavljamo na tehniške institucije in podjetja vakuumske stroke pobudo za ustanovitev **Tehnološkega centra za vakuumsko tehniko (TCVT)**. Iniciativna skupina, ki jo sestavljajo: mag. Vladimir Murko (Iskra Techno), dr. Jože Gaspersič (IJS), Karol Požun, univ. dipl. inž. (Euromix) in mag. Andrej Pregelj (Iskra Zaščite), meni, da je to smiselno, in pri tem jo podpirajo tudi sodelavci ministrstev (za gospodarstvo in šolstvo, znanost in šport). Center bo strokovno združenje institucij, ki so pri svojih aktivnostih vezane na vakuumsko tehniko in tehnologije, kot so tanke plasti, raziskave površin, vakuumska metalurgija, nanostrukture, plazemske tehnologije. V Sloveniji je bilo do sedaj ustanovljenih že 29 tehnoloških centrov za najrazličnejše stroke. TCVT je v fazi formiranja, osrednji prostori za laboratorij bodo na lokaciji Stegne 23 in jih že pripravljamo. Center bo omogočal povečati uspešnost vključenih članov in slovenskega znanja v tej stroki z delovanjem, ki je naštet v naslednjih alinejah:

- koordinacija in skupno nastopanje na trgu (novi programi, razširitev tržišča, ...)
- sprejem in izvedba del ali izvajanja projektov s področja vakuumske tehnike v lastnem laboratoriju
- sodelovanje oz. pomoč pri projektih, ki jih financirajo ministrstva
- stiki s tujino (evropski projekti, ...)

- shranjevanje (knjižnica) podatkov, standardov, literature
- afirmiranje javnosti o vključenih v Center; skupni katalog oz. prospekt
- medsebojno interno informiranje po glasilu centra
- vzpostavitev sistema presojanja kvalitete domačih in tujih izdelkov oz. naprav (dodelava carinskih predpisov itd.)
- izobraževalna dejavnost (skupaj z Društvom za vakuumsko tehniko Slovenije - DVTS)
- strokovno svetovanje
- možnost medsebojne pomoči pri opremljenosti in znanju
- okrepitev povezav med člani Centra, ministrstvi, obema univerzama in industrijo.

Doslej so izrazili pripravljenost sodelovanja: Danfoss-Trata, Iskra-Zaščite, Politehnika Nova Gorica, Inštitut za kovinske materiale in tehnologije - IMT, Iskra-Medical, Iskra-Varistor, Elvelux, Medivak, Euromix, Stikos, Fakulteta za strojništvo Univerze v Ljubljani in Fakulteta za elektrotehniko, računalništvo in informatiko Univerze v Mariboru; pogovori pa potekajo še s približno 15 podjetji oz. institucijami. Dodatne informacije dobite na uredništvu in pri omenjenih članih iniciativnega odbora.

Mag. Andrej Pregelj