

Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej  
Katedra Technologii Chemicznej

Laboratorium z Technologii Chemicznej  
instrukcja do ćwiczenia pt:

## **ELEKTROPLAZMOWE OSADZANIE CIENKICH WARSTW**

instrukcję opracowała Zenobia Rżanek-Boroch

## **Wstęp**

Rozwój technologii plazmowych znalazł zastosowanie w wielu dziedzinach współczesnej techniki. Jedną z nich jest trawienie plazmowe powierzchni materiałów np. przed malowaniem lub osadzanie cienkich powłok, nadających tym materiałom nowe, lepsze od dotychczasowych właściwości użytkowe. Najczęściej osadzane powłoki zbudowane są ze związków krzemu. Wytwarza się je w warunkach plazmy z organicznych związków krzemu, takich jak silan, tetrametoksylian, tetraetoksylian, silazan i inne. Cienkie powłoki znalazły zastosowanie w przemyśle optycznym (powłoki ochronne i przeciwodblaskowe), przemyśle elektronicznym (obwody scalone, fotoogniwa), w przemyśle biomedycznym (powłoki poprawiające biogodność) oraz w przemyśle opakowań jako powłoki uszczelniające czy posiadające właściwości przeciwdrobnoustrojowe.

**Celem ćwiczenia jest naniesienie metodą PE-CVD (plasma chemical vapour deposition) powłoki z  $\text{SiO}_2$  na folię z tworzyw organicznych oraz zbadanie jej właściwości barierowych.**

W trakcie ćwiczeń, proces osadzania powłok prowadzi się: w temperaturze pokojowej pod ciśnieniem atmosferycznym w reaktorze barierowym, z obrotową elektrodą niskonapięciową, zasilanym prądem impulsowym o częstotliwości 400 Hz.

Jako prekursor powłok stosuje się tetraetoksylian (TEOS), który podawany jest do reaktora w fazie gazowej wykorzystując barbotaż argonu (gazu obojętnego) przez płuczkę z TEOS.

W celu zbadania stopnia uszczelnienia modyfikowane folie poddane będą badaniom przepuszczalności tlenu i pary wodnej.

## **Materiały**

Podczas prowadzenia ćwiczeń korzystać będziemy:

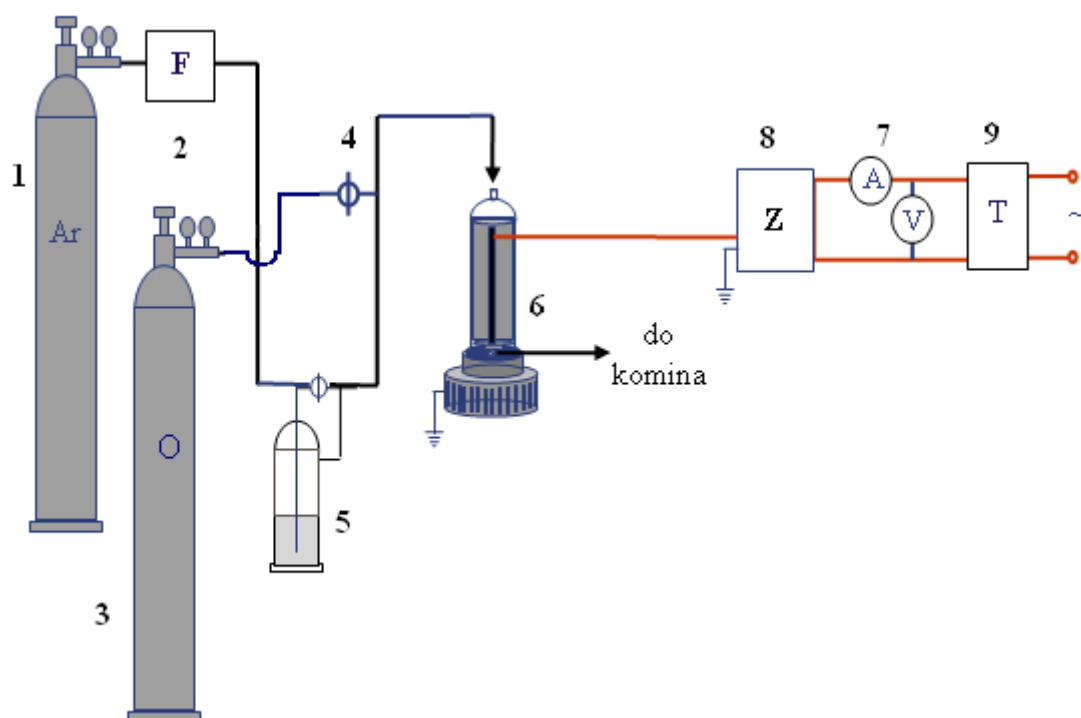
- z folii wykonanej z tworzywa organicznych np. polietylenu, poliamidu, poliestru lub laminatu współwytłaczanego poliamidowo polietylenowego.
- - tetraetoksykrzemu (TEOS), produkcja Merek,
- - argonu lub helu N5.0 analizowanego czystego, produkcja Multax,
- - tlenu N5.0 analizowanego czystego, produkcja Multax,

## **Aparatura**

W procesie chemicznego osadzania powłok wspomaganego plazmą (PE-CVD) wykorzystywać będziemy aparaturę składającą się z:

1. układu podawania gazów i prekursora powłok,
2. reaktora z obrotową elektrodą,
3. elektrycznego układu zasilającego

Schemat aparatury przedstawiono na rys.1.



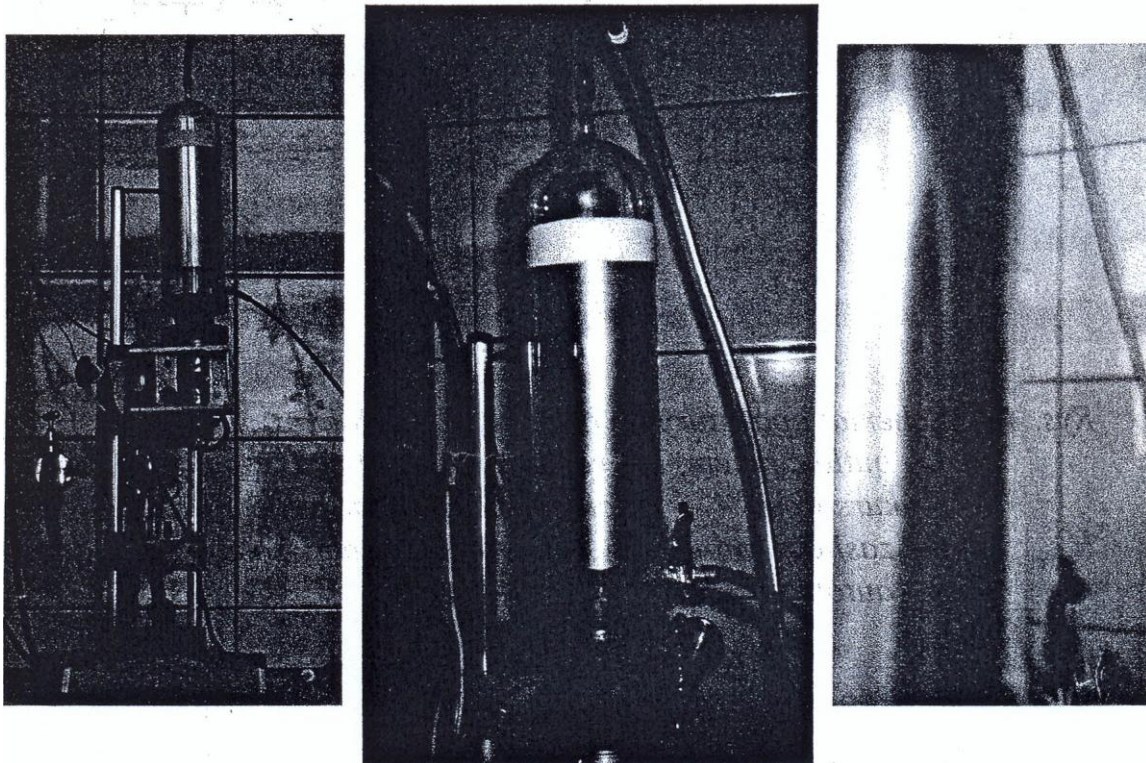
Rys. 1. Schemat aparatury do osadzania powłok:

- 1 - butla z heliem, 2 - regulator przepływu, 3 - butla z tlenem, 4 - zawór, 5 - płuczka z TEOS, 6 - reaktor, 8 - zasilacz impulsowy, 7 - mierniki (amperomierz i woltomierz), 9 - autotransformator

## Układ podawania gazów i prekursora

Używane w procesie gazy to argon albo hel ewentualnie z niewielkim dodatkiem tlenu, podawane będą z ciśnieniowych stalowych butli przy użyciu elektronicznych regulatorów przepływu.

Prekursor podaje się do reaktora w postaci par uzyskiwanych w wyniku barbotażu gazu obojętnego (argon lub hel) przez płuczkę z TEOS.



Rys. 2. Zdjęcia reaktora z obrotową elektrodą: a i b – widok reaktora, c - widok wyładowania

Najważniejszym elementem reaktora jest obrotowa metalowa elektroda niskonapięciowa, na której mocuje się folię do modyfikacji.

Zastosowanie elektrody obrotowej pozwala kontrolować osadzanie powłok w bardzo krótkich czasach. Elektroda ta usytuowana jest wewnątrz cylindrycznego szklanego korpusu, który pełni rolę bariery dielektrycznej. Druga elektroda – wysokonapięciowa z siatki metalowej o szerokości ok. 2 cm umieszczona jest na zewnętrznej ścianie korpusu szklanego i usytuowana jest równoległe do osi obrotu elektrody niskonapięciowej. Szerokość szczeliny wyładowczej wynosi 1,5 mm, a jej długość 160 mm. Czas przebywania folii w strefie wyładowania (czas ekspozycji) jest krótszy od czasu prowadzenia doświadczenia i zależy od szerokości elektrody wysokonapięciowej, a dokładniej od stosunku szerokości tej elektrody do wielkości obwodu elektrody obrotowej.

Sposób liczenia wyjaśniają przedstawione poniżej przykładowe czasy ekspozycji..

Przykładowe obliczenia czasów ekspozycji:

20 obr/min , to czas potrzebny na 1 obrót wynosi 3 s ,

Obwód elektrody uziemionej wynosi  $\Pi \times D = 3,14 \times 65 = 204$  mm

średnica elektrody wysokonapięciowej 15 mm, szerokość jej stanowi  $15/204 = 0,073$  obwodu elektrody uzieminej

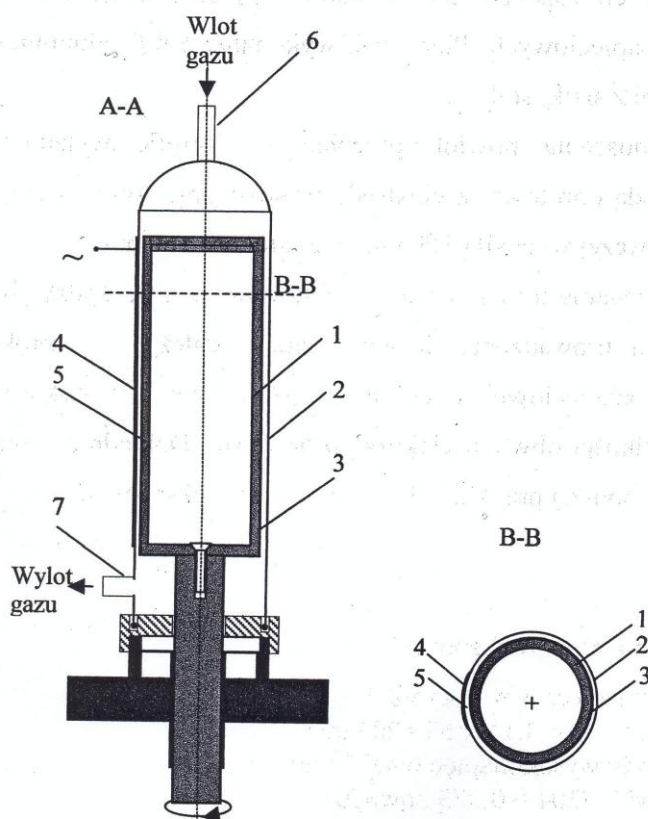
czas ekspozycji foli na wyładowanie wynosi  $3 \times 0,073 = 0,22$  s/obr.

Czyli np.:

2 min doświadczenia odpowiada ekspozycji  $0,22 \times 40 = 8,8$  s

5 min doświadczenia odpowiada ekspozycji  $0,22 \times 100 = 22$  s

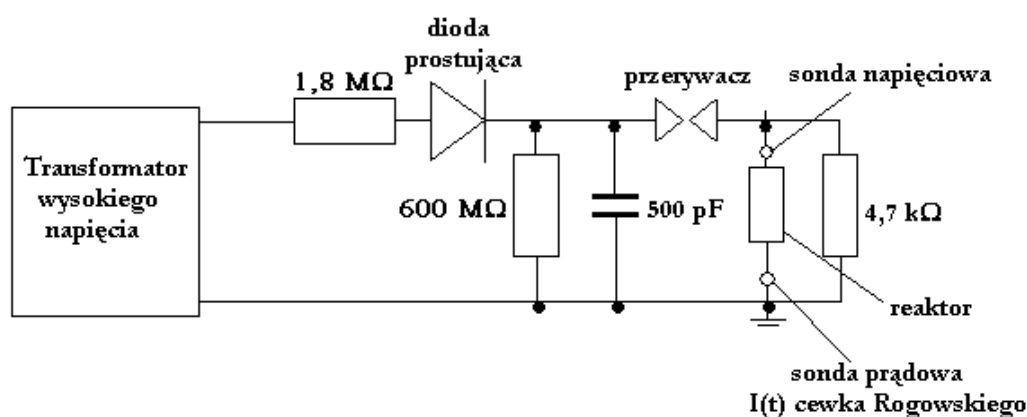
10 min doświadczenia odpowiada ekspozycji  $0,22 \times 200 = 44$  s



Rys. 3. Schemat reaktora: A-A przekrój pionowy, B-B przekrój poziomy;  
1 - obrotowa elektroda, 2 - szklany korpus, 3 - surowa folia,  
4 - elektroda wysokonapięciowa, 5 - szczelina wyładowcza (1,5 mm),  
6, 7 - króćce: wlotowy i wylotowy

## Układ zasilający

Reaktor zasilany jest prądem impulsowym o częstotliwości 400 Hz, generowanym z zasilacza, zbudowanego w Instytucie Fizyki Plazmy i Laserowej Mikrosyntezy .



Rys. 4. Schemat układu zasilającego reaktor

## Metodyka

Przebieg osadzania powłok jest następujący

- z badanej folii wyciąć prostokąt o wymiarach 160x190 mm,
- folię przymocować do elektrody obrotowej,
- reaktor płukać gazem obojętnym przez 15 minut
- do reaktora wprowadzić argon lub hel z prekursorem powłok (ewentualnie z dodatkiem tlenu),
- włączyć napięcie zasilacza impulsowego,
- włączamy mechanizm napędzający elektrodę i prowadzimy proces

Powłoki osadzane będą, w temperaturze pokojowej pod ciśnieniem atmosferycznym, w plazmie argonowej lub helowej z niewielkim dodatkiem niewielkich tlenu (550 ppm) z zastosowaniem wyładowania impulsowego o częstotliwości 400 Hz. Prekursorem powłok będzie TEOS.

## Pomiar grubości folii

Grubość folii wyznaczymy przy użyciu mikromiera z dokładnością  $1\mu\text{m}$ .

## Pomiar kąta zwilżania

Różnice w wartościach kątów zwilżania folii poddanej plazmowej obróbce (np. z nałożoną powłoką) oraz folii surowej, pozwalają wnioskować o zmianach zachodzących na jej powierzchni, w wyniku prowadzonej modyfikacji.

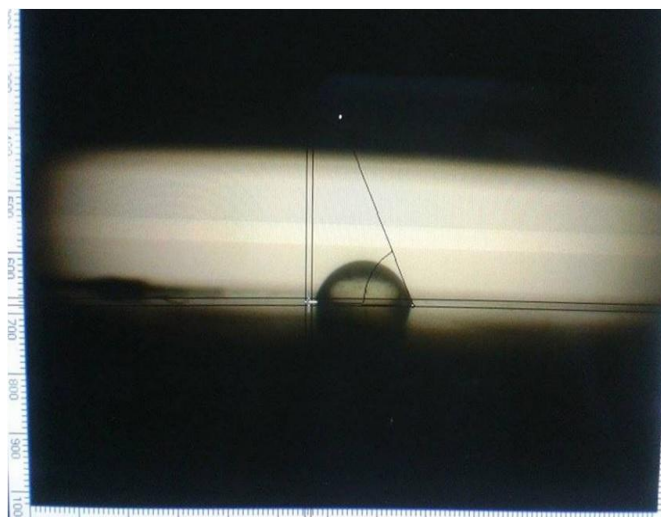
Pomiaru kąta zwilżania należy dokonać przy użyciu goniometru zsynchronizowanego z komputerowym programem Toup View (rys. 5).

Badaną folię umieścić na stoliku pomiarowym. Na folię nanieść kroplę wody-cieczy polarnej, ze strzykawki. Przy użyciu programu Toup View możliwe jest wyznaczenie stycznych do powierzchni kropli w punkcie jej styku z podłożem (rys. 6).



*Rys. 5. Aparatura służąca do pomiaru kąta zwilżania*





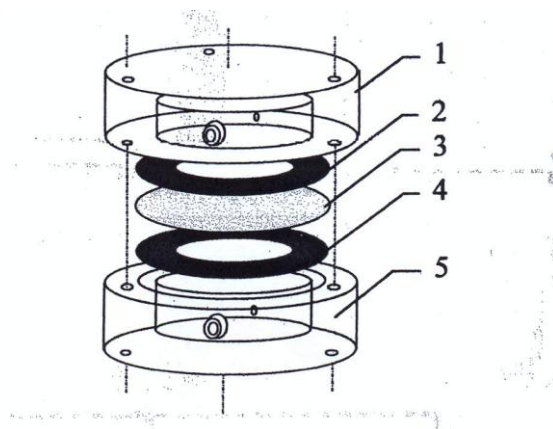
Rys.6. Obraz kropli na monitorze w programie Toup View

## Badania przenikalności tlenu

Badanie przenikalności tlenu jest jedną z metod badania właściwości barierowych folii. Przenikalność definiowana jako objętość tlenu, która dyfunduje w jednostkowym czasie przy jednostkowej różnicy ciśnienia tlenu, przez folię o jednostkowej grubości i jednostkowej powierzchni.

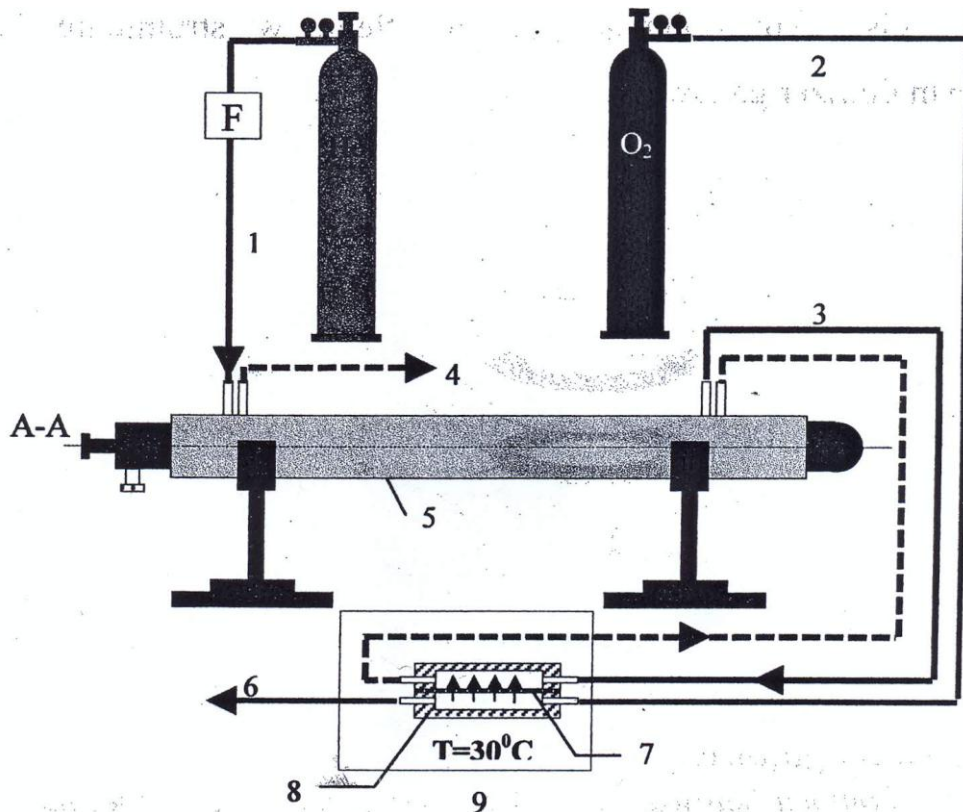
W ćwiczeniu przenikalność tlenu wyznaczana będzie metodą interferometryczną. Zestaw pomiarowy przedstawiono na rys. 7 - 9.

Folię umieszcza się pomiędzy dwiema komorami, termostatowanego w 30°C dializera gazowego (rys. 7). Przez dolną komorę wprowadza się czysty tlen, a przez górną czysty hel o stałym i znanym natężeniu przepływu. Przenikalność tlenu wyznacza się interferometrem firmy Carl Zeiss Jena, mierząc stężenie tlenu w strumieniu helu opuszczającym dializer gazowy.

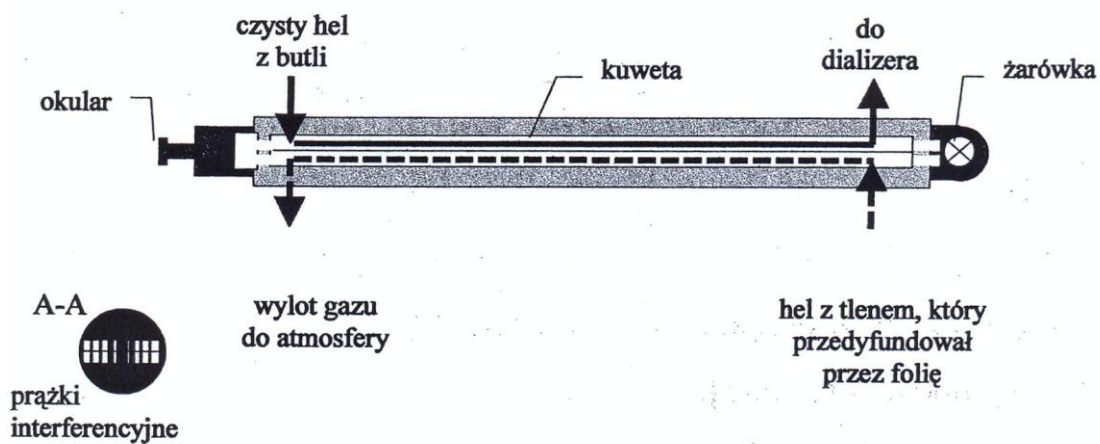


Rys. 7. Dializer gazowy

1 - komora helowa, 2, 4 – uszczelki gumowe, 3 – badana folia, 5 – komora tlenowa



Rys.8. Zestaw do oznaczania przenikalności tlenu: 1,3 - hel, 2, 6 – tlen, 4 – hel z domieszką tlenu, 5- interferometr, 7 – badana próbka, 8 – dializer, 9 – termostat



Rys. 9 . Przekrój poziomy interferometru

Wartość przenikalności tlenu wylicza się ze wzoru:

$$P_{O_2} = \frac{V_{He} \cdot x}{f \cdot d \cdot 76} [\text{cm}^3 \text{O}_2 / \text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}]$$

gdzie:

$V_{\text{He}}$  - przepływ objętościowy helu [ $\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ]

$x$  - ułamek molowy tlenu w helu

$f$  - powierzchnia folii, przez którą dyfundował tlen [ $12,56 \text{ cm}^2$ ]

$d$  - grubość folii [mm]

76 - przelicznik na 1 cm Hg

Stopień uszczelnienia folii ( $S$ ) w odniesieniu do tlenu lub pary wodnej wyznacza się korzystając ze wzoru:

$$S = (1 - P_1 / P_0) 100\%$$

gdzie :

$S$  - stopień uszczelnienia folii w odniesieniu do tlenu lub pary wodnej,

$P_0$  - przenikalność tlenu lub pary wodnej przez folie nie modyfikowaną (surową)

$P_1$  - przenikalność tlenu lub pary wodnej przez folie poddana obróbce plazmowej

$$P_{\text{O}_2} = 60 \times 10^{-10} \text{ [cm}^3 \text{O}_2 \text{/cm}^2 \text{ s cmHg]}$$

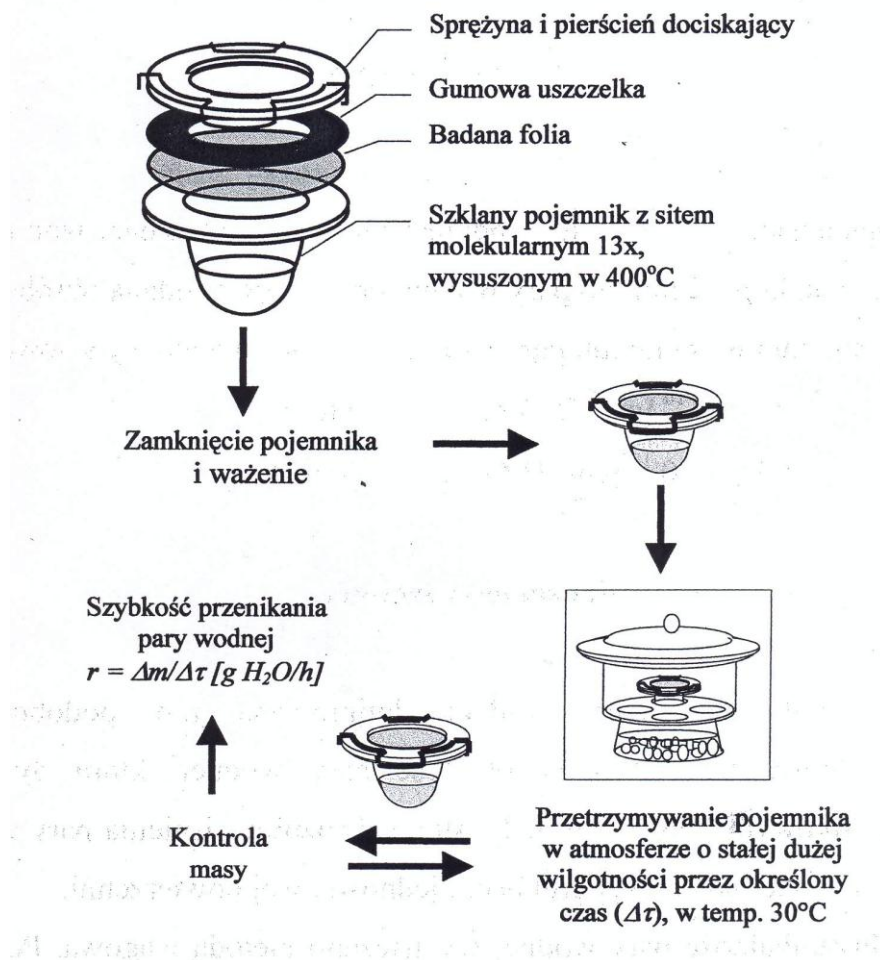
$$P_{\text{H}_2\text{O}} = 996 \times 10^{-10} \text{ [cm}^3 \text{H}_2\text{O/cm}^2 \text{ s cmHg]}$$

## **Badanie przenikalności pary wodnej**

Przenikalność pary wodnej definiowana jest podobnie jak przenikalność tlenu. Jest to objętość pary wodnej, która dyfunduje w jednostkowym czasie przy jednostkowej różnicy ciśnienia pary wodnej, przez folię o jednostkowej grubości i jednostkowej powierzchni.

Przenikalność pary wodnej wyznaczana będzie metodą wagową. Pojemnik (rys. 9), z wyprażonymi w temperaturze  $400^\circ\text{C}$  sitami molekularnymi 13x, zamknięty od góry badaną folią i uszczelkami umieszcza się w ekсыkatorze, w którym znajduje się nasycony roztwór dwuzasadowego fosforanu sodowego ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ), zapewniający stałą wilgotność względną na poziomie 95%. Ekсыkator wraz z próbkami przetrzymuje

się w suszarce o temperaturze 30°C przez 3 doby. Przygotowane pojemniki należy zważyć przed wstawieniem do suszarki i po określonym czasie przebywania w niej. Z przyrostu masy wyznacza się szybkość przenikania pary wodnej, a następnie stopień uszczelnienia folii.



Rys.9. Schemat do wyznaczenia przenikalności pary wodnej

Przenikalność pary wodnej obliczano ze wzoru:

$$P_{H_2O/mm} = \frac{r_{H_2O} \cdot V_M}{p_{H_2O} \cdot M_{H_2O} \cdot f \cdot d \cdot 3600} [cm^3_{H_2O} / cm^2 \cdot s \cdot cmHg]$$

gdzie

$r_{H_2O}$  – szybkość przenikania pary wodnej przez folię [g/h]

$V_M$  – 22415 cm<sup>3</sup> objętość molowa pary wodnej w temp. 30°C, [cm<sup>3</sup><sub>H<sub>2</sub>O</sub>/mol]

d – grubość folii [mm],

$p_{\text{H}_2\text{O}} = 3,15 \text{ cmHg}$ , prężność pary nasyconej wody w temp.  $30^\circ\text{C}$

$M_{\text{H}_2\text{O}} = 18\text{g/mol}$  - masa molowa wody

f- powierzchnia folii, przez którą dyfundowała para wodna [ $19,62 \text{ cm}^2$ ]

### **Pomiar szybkości osadzania powłok**

Szybkość osadzania powłok, w zależności od składu fazy gazowej, wyznacza się metodą wagową. Z przyrostu masy folii, przyjmując, że osadzona plazmowo powłoka składa się z tlenku krzemu o gęstości  $2\text{g/cm}^2$  wylicza się jej grubość.