

WSPOMAGANA PLAZMOWO METODA WYTWARZANIA POWŁOK CERAMICZNYCH Z AEROSZU

PIETRZYK B*, MISZCZAK S., SZYMANOWSKI H., GAWRONSKI Z.

POLITECHNIKA ŁÓDZKA, INSTYTUT INŻYNIERII MATERIALOWEJ
STEFANOWSKIEGO 1/15, 90-924 ŁÓDŹ

*MAILTO: BOZENA.PIETRZYK@P.LODZ.PL

[Inżynieria Biomateriałów, 116-117, (2012), 24-26]

Metoda zol-żel jest szeroko stosowana jako sposób wytwarzania proszków, powłok, i materiałów litych o różnych zastosowaniach, także biomedycznych. Niemniej jednak, jako technologia chemiczna z udziałem fazy ciekłej, podlega związanym z tym ograniczeniom co do możliwości praktycznego zastosowania, szczególnie w przypadku wytwarzania powłok na podłożach o złożonej geometrii lub porowatych. Wykorzystanie zwykle stosowanych w metodzie zol-żel technik nanoszenia zolu, jak dip-coating czy spin-coating, sprawia w tych przypadkach trudności. Rozwiązaniem może być wówczas nanoszenie z użyciem techniki aerosol-żel [1-3]

W pracy przedstawiona została nowatorska metoda wytwarzania powłok z aeroszlu, ze wspomaganie plazmowym. Nowością tej metody jest integracja techniki nanoszenia aerosol-żel oraz plazmowego wyładowania jarzeniowego do obróbki powierzchni. Cały proces, zarówno depozycji z aeroszlu-żel jak i wyładowania plazmowego, jest przeprowadzany w jednym reaktorze. Schemat budowy tego reaktora jest przedstawiony na RYS. 1.

Plazma niskotemperaturowa jest wykorzystywana w wielu procesach wytwarzania powłok jako źródło materiału budującego powłokę (metody PACVD i PECVD) [4]. W prezentowanym przypadku, niskotemperaturowe wyładowanie plazmowe jest wykorzystywane do czyszczenia i aktywacji podłoża przed depozycją powłoki. Sam proces nanoszenia powłoki z aeroszlu zachodzi w następnym etapie, przy ciśnieniu atmosferycznym, z użyciem gazu nośnego. Po etapie depozycji, wyładowanie plazmowe może być ponownie użyte do obróbki naniesionej powłoki.

Przy użyciu opisanego reaktora zostały wytworzone cienkie powłoki ceramiczne TiO_2 i Al_2O_3 w różnych wariantach obróbki plazmowej i cieplnej. Jako podłoża użyte zostały cienkie (~0,3mm) monokrystaliczne [100] płytki krzemowe. Preparatyka zoli została oparta na roztworach prekursorów metaloorganicznych: butanolanu tytanu w etanolu oraz izopropanolanu aluminium w wodzie. Lepkość uzyskanych zoli, zawierająca się w zakresie $1 \div 2$ mPa·s, dobrano tak, by uzyskać najbardziej efektywne wytwarzanie mgły aeroszlowej. Gazem nośnym, wykorzystanym podczas depozycji z aeroszlu, był argon. Obróbka w wyładowaniu plazmowym była prowadzona z wykorzystaniem plazmy tlenowej, przy różnych mocach wyładowania ($100 \div 400$ W) i czasach (3÷8 minut). Konwencjonalna obróbka cieplna była prowadzona w piecu muflowym, w temperaturze 500°C.

W pracy zbadany został wpływ warunków wytwarzania oraz obróbki cieplnej i plazmowej na morfologię i budowę chemiczną

PLASMA ENHANCED AEROSOLGEL DEPOSITION OF CERAMIC COATINGS

PIETRZYK B*, MISZCZAK S., SZYMANOWSKI H., GAWRONSKI Z.

TECHNICAL UNIVERSITY OF LODZ,
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY
1/15 STEFANOWSKIEGO STR., 90-924 LODZ, POLAND
*MAILTO: BOZENA.PIETRZYK@P.LODZ.PL

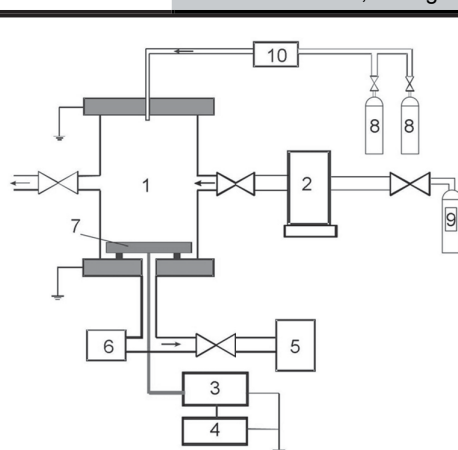
[Engineering of Biomaterials, 116-117, (2012), 24-26]

The sol-gel process can be used for fabrication of numerous powders, coatings and bulk materials for different applications, including biomedical. Despite this, as a wet-chemical technique, it has some limitations related with properties of liquid colloidal solution, especially when applying on substrate as a coating. The most frequently used methods, such as dip- and spin-coating, are difficult to apply on more complex substrates. In these cases, aerosol-gel deposition method can be solution for this problem [1-3]

In this paper a new plasma enhanced aerosol-gel method of coatings fabrication has been presented. A novelty of this method is an integration of thin films aerosol-gel deposition and plasma discharge surface treatment. Whole process, both aerosol-gel deposition and plasma treatment, can be carried out in one reactor. The design and operation scheme of such device is presented in FIG.1.

Typically, low-temperature plasma is used in many manufacturing processes of coatings fabrication, acting as a source of coating material (PACVD and PECVD methods) [4]. In presented case, low-temperature plasma discharge is used to clean and activate the substrate surface before deposition stage. Main aerosol deposition process is conducted afterwards at atmospheric pressure, using carrier gas. Plasma discharge was also used for coatings treatment after their deposition.

Using described device, thin ceramic coatings of TiO_2 and Al_2O_3 were deposited on substrates, plasma and/or heat treated, and investigated for their properties. Thin (~0,3mm) silicon wafers [100] were used as a substrates. For the preparation of sols, titanium (IV) butoxide in ethanol and aluminium isopropoxide in water solutions were used. Viscosity of obtained sols, in range $1 \div 2$ mPa·s, was adjusted for most



Schemat reaktora:
1 – komora reaktora
2 – generator aeroszlu z elementem piezoelektrycznym
3 – generator RF
4 – układ dopasowania
5 – pompa próżniowa
6 – sonda ciśnienia
7 – elektroda
8 – gazy robocze wyładowania plazmowego
9 – gaz nośny do depozycji z aeroszlu
10 – przepływomierz

RYS. 1. Schemat budowy reaktora aerosol-żel ze wspomaganie plazmowym.

FIG. 1. Schematic diagram of plasma enhanced aerosol-gel deposition reactor.

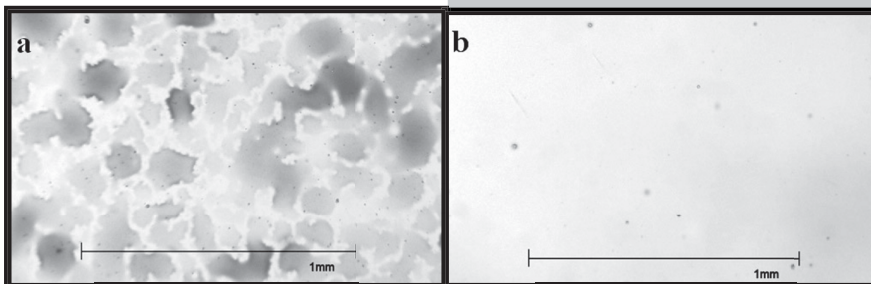
ną powłok tlenkowych. Stwierdzono, że zarówno parametry depozycji z aerozolu, jak i obróbka cieplna i plazmowa, mają znaczny wpływ na właściwości otrzymanych powłok.

Na RYSUNKACH 2 i 3 przedstawiono wpływ parametrów nanoszenia z aerozolu oraz obróbki plazmowej podłoża na morfologię powłok TiO_2 i Al_2O_3 . Wydłużenie czasu depozycji z aerozolu powoduje wygładzenie powierzchni powłoki, głównie wskutek zwiększenia jej grubości (RYS.2b). Użycie wyładowania plazmowego do modyfikacji podłoża

przed osadzeniem powłoki daje podobne rezultaty (RYS.3b) bez konieczności wydłużenia czasu depozycji i związanego z tym zwiększania grubości powłoki. Prowadzi to do konkluzji, że oddziaływanie wyładowania plazmowego oczyszcza i aktywuje powierzchnię próbek, ułatwiając formowanie równomiernej powłoki podczas depozycji z aerozolu.

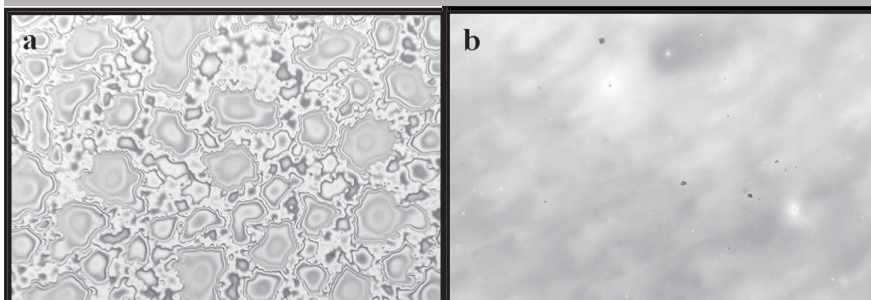
Obróbka w wyładowaniu plazmowym oraz obróbka cieplna po etapie depozycji z aerozolu mają z kolei silny wpływ na budowę chemiczną powłok. RYS. 4 przedstawia widma FTIR powłok Al_2O_3 osadzanych z aerozolu bez obróbki, po obróbce w wyładowaniu plazmowym o mocy 300W, wygrzewanej w temperaturze 500°C oraz wygrzewanej w 500°C po uprzedniej obróbce w wyładowaniu plazmowym o mocy 300W.

Zakres od 3000 cm^{-1} do 3700 cm^{-1} to pasma pochodzące głównie od wody zaadsorbowanej w powłoce. Intensywność tego pasma zmniejsza się po wygrzewaniu, co świadczy o usuwaniu zaadsorbowanej wody. W zakresie 2700-3100 cm^{-1} widoczne są niewielkie pasma związane z absorpcją drgań grup organicznych typu



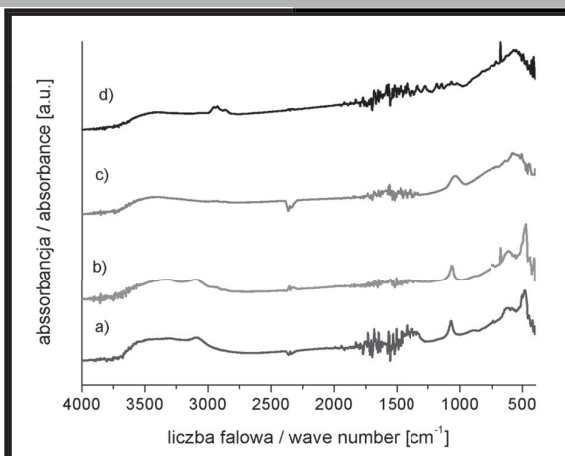
RYS. 2. Porównanie morfologii powłok TiO_2 nanoszonych przy różnych czasach depozycji z aerozolu: a – 1 minuta, b – 4 minuty.

FIG. 2. Comparison of TiO_2 coatings morphology at different times of aerosol deposition: a – 1 minute, b – 4 minutes.



RYS.3. Porównanie morfologii powłok Al_2O_3 : a – bez obróbki plazmowej, b – ze wstępną obróbką plazmową podłoża (plazma tlenowa, 5 cm^3/min ., 200 W, 1·10⁻² hPa, 3 minuty).

FIG.3. Comparison of Al_2O_3 coatings morphology: a – without plasma discharge pre-treatment, b – with plasma discharge pre-treatment (oxygen, 5 ccm/min ., 200W, 1·10⁻² hPa, 3 minutes).



RYS. 4. Widma FTIR powłok Al_2O_3 naniesionych z aerozolu: a) bez obróbki plazmowej i cieplnej, b) po obróbce w wyładowaniu plazmowym o mocy 300W, c) po obróbce cieplnej w 500°C, d) po obróbce w wyładowaniu plazmowym o mocy 300W a następnie obróbce cieplnej w 500°C.

FIG. 4. FTIR spectra of alumina aerosol-gel coatings: a) without plasma or heat treatment, b) after treatment in a 300W plasma discharge, c) after heat treatment at 500°C, d) after 300W plasma discharge combined with 500°C heat treatment

effective ultrasonic spraying. Argon was used as the carrier gas during deposition. The plasma treatment stage was conducted using oxygen at different discharge power (100÷400W) and time (3÷8 minutes). Conventional heat treatment was carried out in a furnace at temperature of 500°C.

The influence of aerosol-gel deposition conditions and plasma discharge on morphology and chemical structure has been studied. It was found that deposition parameters as well as plasma and heat treatment have significant influence on coatings properties.

The influence of plasma pre-treatment and aerosol deposition parameters is clearly visible in morphology of obtained coatings (FIG. 2 and FIG. 3). Longer deposition time results in smoothing of coatings surface (FIG. 2b), mainly due to increasing its thickness. The use of plasma discharge leads to the same effect (FIG. 3b) without necessity of extending of the deposition time and coating thickness. This leads to conclusion, that plasma activates the surface of the substrate and facilitates the formation of coating from aerosol spray.

Plasma and heat treatment after aerosol deposition have strong influence on the chemical structure of coatings. FIGURE 4 shows the FTIR spectra of Al_2O_3 coatings deposited from an aerosol without treatment (a), after treatment in a 300W plasma discharge (b), heat treated at 500°C (c), and 300W plasma discharge combined with 500°C heat treatment (d). Spectral

range from 3000 cm^{-1} to 3700 cm^{-1} is derived mainly from water adsorbed in the coating. The intensity of this band decreases after annealing, indicating removal of adsorbed water. In the 2700÷3100 cm^{-1} range there are visible small

CHx pochodzących z prekursorów służących do przygotowania zolu. Obróbka plazmowa nie powoduje ich usunięcia ze struktury powłoki, natomiast wygrzanie powłok powyżej 300°C powoduje zanik pasm pochodzących od tych grup.

Zakres pasm typowych dla Al_2O_3 zawiera się w przedziale 400-1100 cm^{-1} . Dla powłoki bez obróbki cieplnej, oraz obrabianej w wyładowaniu plazmowym widoczne są w tym zakresie trzy silne pasma absorpcji dla 1070, 616 i 482 cm^{-1} typowe dla struktury boehmitu $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, czyli uwodnionego tlenku glinu [5], co oznacza że obróbka plazmowa w badanym zakresie mocy (100÷400W) nie powoduje istotnych zmian w strukturze chemicznej powłok. W strukturze powłoki wygrzewanej w 500°C widoczne jest szerokie pasmo w zakresie poniżej 1000 cm^{-1} z maksimami dla 500 i 800 cm^{-1} związanymi z $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [6], natomiast pasmo 1070 cm^{-1} ulega poszerzeniu i przesunięciu do 1060 cm^{-1} . Pasma to pochodzi od wiązań Si-O-Al [7], które mogą powstać podczas wygrzewania powłoki Al_2O_3 na aktywowanym plazmowo podłożu krzemowym. Nie jest ono widoczne w strukturze powłoki obrabianej plazmowo a następnie wygrzewanej, co świadczy o „uszczelnieniu” powłoki. Jednoczesne występowanie pasm pochodzących od grup typu CHx może wskazywać, że oddziaływanie plazmy obejmuje jedynie powierzchnię powłoki.

Przedstawiona metoda wytwarzania powłok ceramicznych polegająca na połączeniu w jednym reaktorze możliwości plazmowej obróbki podłoża, osadzania powłoki z aerozolu i obróbki plazmowej osadzonej powłoki stwarza nowe możliwości kształtowania właściwości powłok ceramicznych wytwarzanych metodą zol-żel zarówno w zakresie morfologii jak i budowy chemicznej.

Podziękowania

Praca została zrealizowana w ramach grantu badawczego nr N N508 593539.

absorption bands associated with vibrations of organic groups from the CHx-type precursors, used for sols preparation. Plasma discharge treatment doesn't remove them from the coating structure, but heat treatment at temperatures above 300°C causes the disappearance of the bands derived from these groups.

The scope of the typical absorption bands of Al_2O_3 is in the range from 400 to 1100 cm^{-1} . For the coating without heat treatment, and treated in a plasma discharge, three strong bands can be seen in this area: 1070, 616 i 482 cm^{-1} , that are typical for boehmite $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ structure [5]. This means that the plasma discharge treatment in the tested power range (100÷400W) did not cause a significant change in the chemical structure of coatings. For the coating heat treated at 500°C, broad band below 1000 cm^{-1} with maxima at 500 i 800 cm^{-1} connected with $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ bands [6] can be seen whereas 1070 cm^{-1} band, expanded and shifted to 1060 cm^{-1} . This band comes from Si-O-Al bonds [7], which may arise during the heating of Al_2O_3 coatings on plasma-activated silicon substrate. Si-O-Al band is not seen in the structure of coating treated with plasma discharge combined with 500°C heat treatment. This may be a consequence of coating's sealing. At the same time, the presence of absorption bands originating from the CHx type groups may indicate, that the plasma discharge affects only the surface of the coating.

Presented method of producing ceramic coatings creates new opportunities to develop of their properties for different applications. Combining in a single reactor: plasma treatment of the substrate, deposition from aerosol, and plasma treatment of deposited coatings, allows to control morphology and chemical structure of obtained coatings.

Acknowledgments

This work was financially supported by research grant nr N N508 593539.

Piśmiennictwo

- [1] Manso M., Ogueta S.; García P., Pérez-Rigueiro J.: Mechanical and in vitro testing of aerosol-gel deposited titania coatings for biocompatible applications. *Biomaterials* 23 (2002) 349-356.
- [2] Langlet M., Vautey C.: Influence of the Deposition Parameters on the Characteristics of Aerosol-Gel Deposited Thin Films. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* Volume 8 (1997) 347-351.
- [3] Langlet M.; Vautey C.; Mazeas N.: Some aspects of the aerosol-gel process. *Thin Solid Films* 299 (1997) 25-32.
- [4] Grill A.: *Cold Plasma in Materials Fabrication: From Fundamentals to Applications*; Wiley - IEEE Press, 1994.

References

- [5] Langlet M.; Trejo-Valdez M.; Soppera O.; Croutxé-Barghorn, C.: Photoinduced processes in Aerosol-gel deposited ormosil films. *Thin Solid Films* Volume 472 (2005), pp. 253-260.
- [6] Shek C.H., Lai J.K.L., Gu T.S., Lin G.M.: Transformation evolution and infrared absorption spectra of amorphous and crystalline nano- Al_2O_3 powders. *Nanostructured Materials* 8 (1997) 605-610.
- [7] Oréface R.L.; Vasconcelos W.L.: Sol-Gel Transition and Structural Evolution on Multicomponent Gels Derived from the Alumina-Silica System. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 9 (1997) 239-249.