

Взаимное влияние параметров плазмы воздуха и процесса окислительной деструкции пленки полипропилена

С. А. Смирнов, В. В. Рыбкин

*Ивановский государственный химико-технологический университет
(Институт термодинамики и кинетики химических процессов),
пр. Ф. Энгельса, 7, г. Иваново, Россия, e-mail: sas@isuct.ru*

Приводятся результаты исследований эффекта загрузки при воздействии низкотемпературной плазмы воздуха на поверхность пленки полипропилена (ПП). Состав стабильных продуктов в газовой фазе выясняли методом масс-спектрометрии. Методом компенсации зондового тока в цепи двух электростатических зондов определяли продольную напряженность электрического поля. Измерялись интенсивности излучения ряда полос N_2 , NO, CO, линий атомарного кислорода и водорода. На основе эмиссионно-спектральных измерений находили вращательную и эффективную колебательную температуру молекул $N_2(C^3P_u)$, эффективную колебательную температуру NO($A^2\Sigma$). Методом численного решения кинетического уравнения Больцмана рассчитывалась функция распределения электронов по энергиям. Опыты показали повышение напряженности электрического поля в присутствии образца полимера на 10% и незначительное изменение температуры газа на оси реактора. Уже малая загрузка реактора пленкой ПП ведет к заметному уменьшению интенсивности излучения линий атомарного кислорода и полос N_2 , NO. С ростом степени загрузки реактора полимером изменяется соотношение между основными продуктами окислительной деструкции ПП – CO_2 , CO, H_2O , H_2 . Расчеты функции распределения электронов по энергиям позволили проанализировать влияние продуктов гетерогенных реакций на константы скоростей процессов с участием электронов. Газообразные продукты травления полимера оказывают существенное влияние на электрофизические параметры разряда, кинетические закономерности плазмохимического травления. И это необходимо учитывать при дальнейших исследованиях и разработке новых технологий плазмохимической обработки полимеров.

Ключевые слова: эффект загрузки, плазма воздуха, плазмохимическое травление, газообразные продукты, приведенная напряженность электрического поля, колебательная и вращательная температура молекулярного азота, кинетика.

УДК 621.382:537.525

ВВЕДЕНИЕ

При плазмохимическом травлении полимерных материалов возникает эффект загрузки – уменьшение удельной скорости травления материала с увеличением его количества. Эффект загрузки связан с выделением газообразных продуктов гетерогенных реакций и изменением граничных условий для активных частиц [1, 2]. В результате меняются физические параметры плазмы, скорости генерации частиц и, как следствие, скорость целевого процесса. Особенности проявления этого эффекта определяются многими факторами, в том числе составом плазмообразующего газа, химическим составом и структурой полимера. Эффекту загрузки при травлении полимеров в кислороде, воздухе и азоте было посвящено несколько исследований [3–6].

Цель настоящей работы – изучение влияния эффекта загрузки на кинетику травления полипропиленовой пленки (ПП) и параметры тлеющего разряда постоянного тока в воздухе.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Разряд постоянного тока возбуждали в цилиндрическом проточном реакторе из стекла

диаметром 3 см при давлении $P = 50\text{--}300$ Па и токе $I_p = 20\text{--}110$ мА. Скорость потока газа меняли в интервале 10–50 см/с при нормальных условиях. Образцы промышленных пленок изотактического ПП (ГОСТ 26996-86) толщиной 70 мкм размещали в виде нескольких цилиндров на термостатируемой стенке реактора ($T = 333 \pm 5$ К), в области положительного столба. Температуру поверхности пленки измеряли остеклованной термопарой медь–константан. Длину общей образующей нескольких полимерных цилиндров изменяли в пределах от 1,5 до 13,5 см. При этом положение крайнего образца оставалось неизменным, а доля внутренней поверхности реактора, закрытая полимером, увеличивалась от 4,3 до 38,6%. Методами, описанными в работах [7–9], определяли скорости убыли массы образцов и расходования кислорода в реакциях с полимером, состав и скорости выделения газообразных продуктов, напряженность электрического поля, эффективную колебательную и вращательную температуру газа, концентрацию атомарного кислорода $O(^3P)$ в реакторе, функцию распределения электронов по энергиям. При решении кинетического уравнения Больцмана использовались наборы

сечений элементарных процессов столкновения электронов с молекулами N_2 , O_2 из работы [10], а для CO_2 , CO , H_2O , NO - из работ [11–14] соответственно.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Эксперименты показали, что стационарные скорости убыли массы ПП и выделения продуктов в газовую фазу устанавливаются в течение 10 минут обработки и остаются неизменными до тех пор, пока не удалено, по крайней мере, 30% массы пленки. Затем процесс травления замедляется. Все дальнейшие данные приведены для стационарного участка травления. Скорость травления увеличивается с ростом тока разряда, линейной скорости потока газа и мало зависит от давления газа при неизменных прочих внешних параметрах. На рис. 1 приведены средние удельные скорости убыли массы пленки W , обработанной в воздушном разряде в зависимости от степени загрузки реактора. Пленка, расположенная на входе плазмообразующего газа в реактор, имеет большую скорость травления, а образцы, расположенные ниже по течению потока газа, травятся медленнее на 20%. Налицо или влияние расходования активных частиц разряда, вызывающих плазмоокислительную деструкцию полимера на «верхние» образцы, или изменение скоростей генерации химически активных частиц вследствие влияния продуктов окисления полимера на электрофизические параметры разряда. Для более полного понимания механизмов процессов, протекающих в тлеющем разряде, необходимо применять методы численного моделирования. Для расчета в первую очередь требуются исходные данные по значениям приведенной напряженности поля и о составе компонентов газовой смеси.

Основными активными частицами плазмы воздуха, вызывающими окисление поверхности полимеров и разрушение кислородсодержащих групп, приводящих к образованию газообразных продуктов CO_2 , H_2O , H_2 и CO (рис. 2), являются: атомы кислорода $O(^3P)$, метастабильные молекулы $O_2(a^1\Delta_g)$, колебательно-возбужденные молекулы (КВМ) и кванты УФ-излучения [1, 2].

В спектре излучения разряда наблюдались полосы 1^+ и 2^+ систем молекулярного азота, полосы систем Ангстрема и Герцберга молекул CO , полосы γ -системы NO , некоторые линии излучения атомарного кислорода и водорода.

На рис. 3 изображены интенсивности излучения полосы CO с длиной волны 519,5 нм, которая имеет экстремум при малых загрузках реактора ПП. Рост интенсивности излучения обусловлен увеличением площади полимера и, следовательно, увеличением количества CO в газо-

вой фазе, а падение связано с уменьшением приведенной напряженности электрического поля, средней энергии электронов и констант скоростей процессов с участием электронов. Интенсивности излучения линии атомарного кислорода ($\lambda = 844,6$ нм) уменьшаются в 4 раза с увеличением площади обрабатываемого полимерного материала (рис. 3). Это может быть связано как расходом атомарного кислорода в реакциях с полимером, так и с влиянием газообразных продуктов плазмоокислительной деструкции полимера на электрофизические параметры плазмы, а следовательно, на скорость образования данного активного компонента плазмы. Интенсивность излучения полосы γ -системы NO ($\lambda = 258,6$ нм) с ростом загрузки реактора полимером существенно уменьшается. Основной канал образования NO – это реакция атомарного кислорода с молекулярным азотом [10], а так как атомов кислорода с увеличением степени загрузки становится меньше, то и NO образуется гораздо меньше. Это подтверждают и масс-спектральные данные [1]. По распределению интенсивностей в полосах 2^+ системы и γ -системы NO были найдены эффективные колебательные температуры состояний $N_2(C^3P_u)$ и $NO(A^2\Sigma)$ (рис. 4).

Экспериментально измеренная (методом компенсации зондового тока в цепи двух электростатических зондов) величина напряженности электрического поля в плазме воздуха, реагирующей с ПП, увеличивается на 5–10% с ростом степени загрузки реактора. Температуру газа мы отождествляли с температурой, установленной по распределению интенсивности излучения вращательных линий в полосе $N_2(C^3P_u)$ рис. 4 (методика определения изложена в [15]). На основе этих данных была определена приведенная напряженность электрического поля в разряде воздуха, представленная на рис. 5.

Кинетическое уравнение Больцмана для электронного газа решалось при заданном соотношении мольных долей N_2 , O_2 , NO , CO_2 , CO , H_2O , H_2 . По найденной из этого решения ФРЭЭ (функции распределения электронов по энергиям) вычислялись кинетические характеристики электронного газа, константы скоростей процессов с участием электронов. При расчетах использовались сечения соударения электронов с данными молекулами, ведущие к ионизации, диссоциации, возбуждению электронных состояний, колебательных уровней, вращательных уровней и упругих соударений. Расчет проводился без учета сверхупругих соударений с колебательно-возбужденными молекулами. Не учитывались электрон-электронные соударения вследствие их малого влияния на результат при рассматриваемой

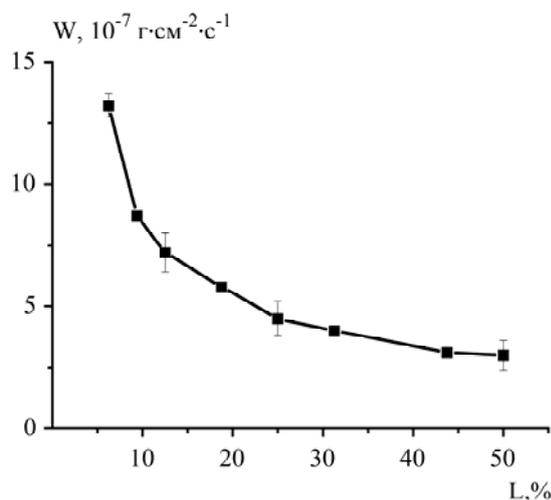


Рис. 1. Скорость убыли массы ПП в плазме воздуха в зависимости от степени загрузки реактора. Давление 100 Па. Ток разряда 80 мА. Температура образца (333 ± 5) К. Линейная скорость потока газа 30 см/с.

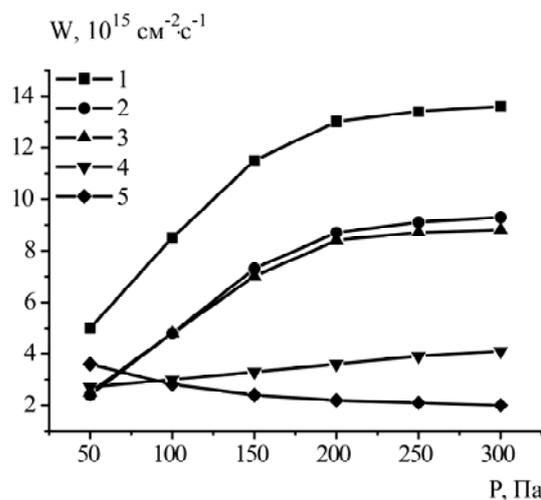


Рис. 2. Скорости расходования O_2 (1) и образования CO_2 (2), H_2O (3), H_2 (4), CO (5) в зависимости от давления газа. Ток разряда 80 мА. Температура образца (333 ± 5) К. Линейная скорость потока газа 30 см/с.

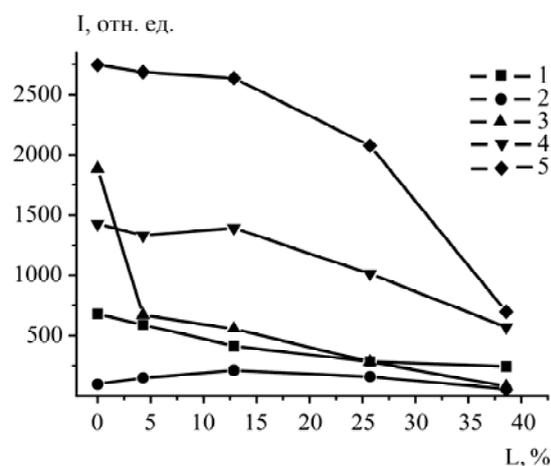


Рис. 3. Зависимость интенсивностей излучения: 1 – линии $O(3s^3S^0 \rightarrow 3p^3P)$, 2 – полос $CO(b^1\Sigma^+, V=0 \rightarrow A^1\Pi, V=2)$, 3 – $NO(A^2\Sigma, V=0 \rightarrow X^2\Pi, V=3)$, 4 – $N_2(B^3\Pi_g, V=2 \rightarrow A^3\Sigma_u, V=0)$, 5 – $N_2(C^3\Pi_u, V=0 \rightarrow B^3\Pi_g, V=3)$, от степени загрузки реактора. Давление 100 Па. Ток разряда 80 мА. Линейная скорость потока газа 30 см/с.

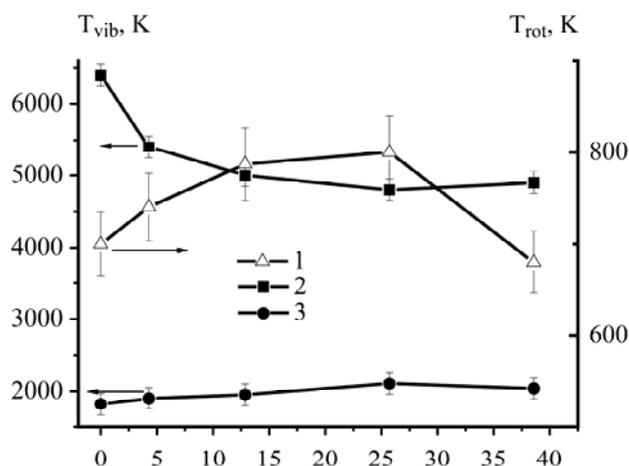


Рис. 4. Вращательная (1) и колебательные температуры $N_2(C^3\Pi_u)$ (2) и $NO(A^2\Sigma)$ (3). Давление 100 Па. Ток разряда 80 мА.

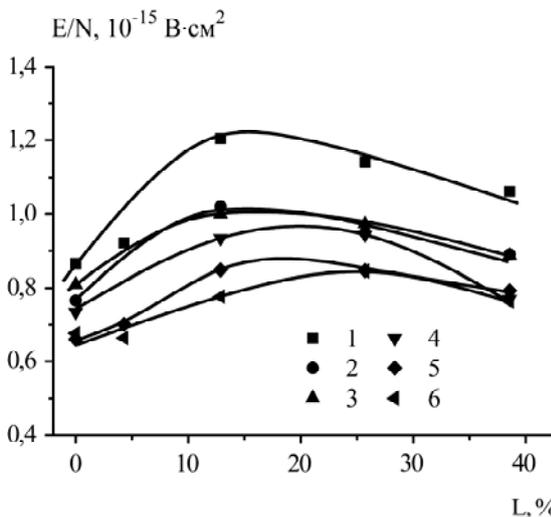


Рис. 5. Приведенная напряженность электрического поля в разряде воздуха при давлении газа 50 (1), 100 (2), 150 (3), 200 (4), 250 (5) и 300 Па (6). Ток разряда 80 мА. Линейная скорость потока газа 30 см/с.

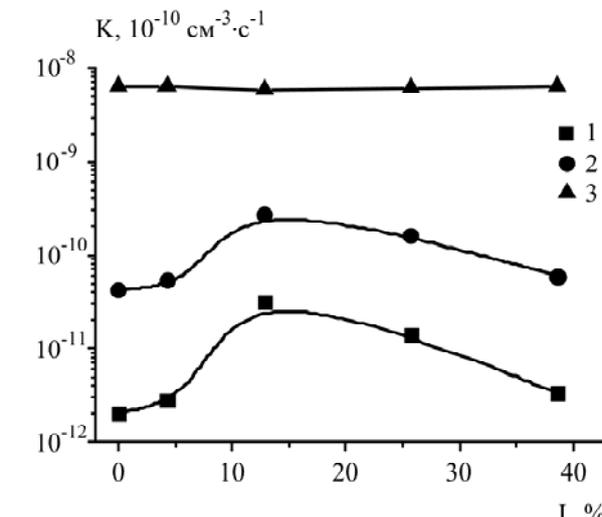


Рис. 6. Константы скорости возбуждения прямым электронным ударом уровней: 1 – $N_2(C^3\Pi_u)$; 2 – $N_2(B^3\Pi_g)$; 3 – $N_2(X^3\Sigma_g^+, V=1)$ (3).

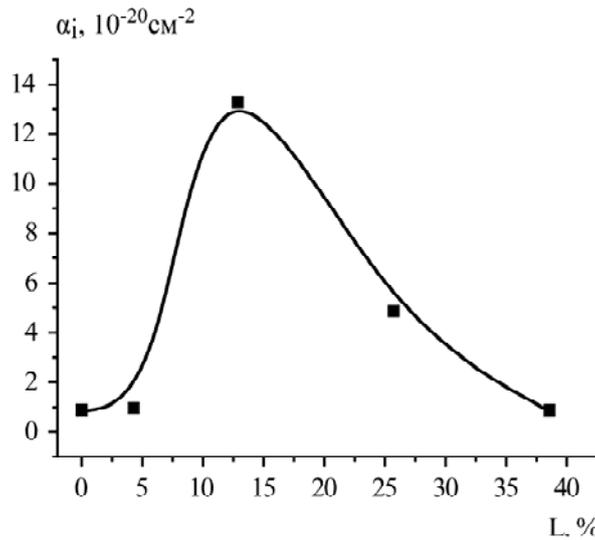


Рис. 7. Зависимость таунсендовского коэффициента ионизации в разряде воздуха от степени загрузки реактора ПП.

мых в работе внешних параметрах. Расчеты показали, что характеристическая энергия электронов изменяется от 1,6 до 2,1 эВ с ростом степени загрузки. Скорость дрейфа электронов меняется с $7,5 \cdot 10^6$ до $1,16 \cdot 10^7$ см/с. Концентрация электронов, рассчитанная по проводимости плазмы, изменяется от $6 \cdot 10^9$ до $9,4 \cdot 10^9$ см⁻³.

Константы скорости низкопороговых процессов, например возбуждения первого колебательного уровня молекул азота (рис. 6), практически не изменяются со степенью загрузки реактора полимером, в то время как константы скорости возбуждения прямым электронным ударом уровней с большой пороговой энергией, например $V^3\Pi_g, C^3\Pi_u$ молекулярного азота, изменяются почти на порядок величины (рис. 6). Рост содержания в газовой фазе продуктов плазмолиза (в основном CO_2) полипропилена приводит к увеличению эффективности ионизации за счет больших сечений ионизации и меньших энергий ионизации. В то же время содержание молекулярного кислорода в газовой фазе существенно уменьшается, и исходное соотношение $\text{N}_2:\text{O}_2$ (4 к 1) изменяется. Это приводит к экстремальной зависимости эффективного таунсендовского коэффициента ионизации (рис. 7), который рассматривали как

$$\alpha_i = \frac{\sum K_n \cdot Y_m}{V_{dr}^n};$$

V_{dr}^n – скорость дрейфа электронов в разряде смеси с содержанием продуктов плазмоокислительной деструкции ПП; Y_m – мольная доля компонента; K_n – константы скорости ионизации компонента.

Данные зависимости целиком определяются изменением вида ФРЭЭ при изменении степени загрузки реактора полимером. ФРЭЭ при данном значении E/N определяется балансом энергии,

приобретаемой электронами от поля, и ее потерями на все столкновения. Потери энергии на столкновения определяются величинами сечений соответствующих процессов, их формой и пороговыми энергиями процессов в случае неупругих соударений. Сравнение соответствующих сечений показало, что транспортное сечение для молекул CO_2 , CO , H_2O , H_2 существенно больше, чем для молекул кислорода и азота. Сечения возбуждения колебательных уровней для молекул CO , CO_2 также больше, чем для молекул азота и кислорода. В силу этих причин появление молекул CO , CO_2 приводит к увеличению эффективного транспортного сечения, эффективных сечений процессов с относительно низкими пороговыми энергиями и уменьшению эффективных сечений высокопороговых процессов. Поэтому влияние молекул CO , CO_2 на вид ФРЭЭ и кинетические характеристики электронов зависит от приведенной напряженности электрического поля. При низких значениях E/N основной вклад в потери энергии электронами оказывают упругие и низкопороговые процессы, сечения которых увеличиваются с ростом содержания CO , CO_2 и H_2O . При фиксированной E/N потеря энергии на столкновение возрастают по сравнению с чистым воздухом, что приводит к снижению характеристической энергии и констант скоростей низкопороговых процессов. При увеличении E/N вклад в потери энергии процессов с низкими порогами уменьшается. Поскольку эффективные сечения процессов с высокими пороговыми энергиями в смеси с CO и CO_2 ниже, чем в чистом воздухе, влияние продуктов становится относительно меньшим, чем при низких значениях приведенной напряженности электрического поля. Следствием этого является менее значительное изменение соответствующих констант скоростей при увеличении содержания CO и CO_2 .

ВЫВОДЫ

Таким образом, было экспериментально исследовано влияние эффекта загрузки пленкой полипропилена тлеющего разряда в воздухе. Газообразные продукты травления полимера оказывают существенное влияние на электрофизические параметры разряда, кинетические закономерности плазмохимического травления. Это необходимо учитывать при дальнейших исследованиях и разработке новых технологических процессов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рыбкин В.В., Титов В.А. Кинетика и механизмы взаимодействия окислительной плазмы с полимерами. *Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Сер. Б. Т. VIII-1. Химия низкотемпературной плазмы*. М.: Физматлит, 2005. С. 130–170.
2. Смирнов С.А., Титов В.А., Рыбкин В.В. Влияние гетерогенных процессов на параметры кислородсодержащей плазмы. *Химия и химическая технология*. 2012, **55**(4), 12–20.
3. Кувалдина Е.В. Эффект загрузки при травлении ткани из волокон полиэтилентерефталата в плазме воздуха. *ЭОМ*. 2008, **44**(2), 60–66.
4. Кувалдина Е.В. Эффект загрузки при травлении ткани из монофиломентных нитей полиэтилентерефталата в плазме кислорода. *ЭОМ*. 2009, **45**(1), 48–53.
5. Кувалдина Е.В., Рыбкин В.В. Проявление эффекта загрузки в процессах плазмоокислительной деградации полипропилена. *Химия высоких энергий*. 2007, **41**(2), 155–158.
6. Kuvaldina E.V. Loading Effect at Etching of Polypropylene Films in Nitrogen Plasma. *Surf Eng Appl Electrochem*. 2011, **47**(3), 256–262.
7. Рыбкин В.В., Титов В.А., Кувалдина Е.В., Смирнов С.А. Сравнительный анализ травления ткани из волокон полиэтилентерефталата в плазме воздуха и кислорода. *Химия высоких энергий*. 1997, **31**(6), 449–452.
8. Рыбкин В.В., Титов В.А., Кувалдина Е.В., Смирнов С.А. Концентрация атомарного кислорода в положительном столбе тлеющего разряда в воздухе. *Химия высоких энергий*. 1997, **31**(2), 149–152.
9. Кувалдина Е.В., Шутов Д.А., Рыбкин В.В., Смирнов С.А. Кинетика образования газообразных продуктов при действии плазмы азотно-кислородных смесей на поверхность полипропилена. *Химия высоких энергий*. 2004, **38**(3), 231–233.
10. Смирнов С.А., Рыбкин В.В., Холодков И.В. Моделирование процессов образования и гибели нейтральных частиц в плазме воздуха. Колебательная кинетика основных состояний молекул. *Теплофизика высоких температур*. 2002, **40**(2), 189–193.
11. Кочетов И.В., Певгов В.Г., Полак Л.С., Словецкий Д.И. Скорости процессов, инициируемых электронным ударом. Азот и углекислый газ. *Плазменные химические процессы*. Под ред. Л.С. Полака. М.: Ин-т нефтехимического синтеза АН СССР, 1979. С. 4–28.
12. Land James E. Electron Scattering Cross Sections for Momentum Transfer and Inelastic Excitation in Carbon Monoxide. *J Appl Phys*. 1978, **49**, 5716–5721.
13. Рыбкин В.В., Титов В.А., Холодков И.В. Кинетические характеристики и сечения взаимодействия электронов с молекулами воды. *Изв. вузов. Химия и химическая технология*. 2008, **51**(3), 3–10.
14. Рыбкин В.В., Титов В.А., Холодков И.В. Кинетические характеристики и сечения взаимодействия электронов с молекулами оксида азота (II). *Известия вузов. Химия и химическая технология*. 2009, **52**(12), 3–10.
15. Рыбкин В.В., Смирнов С.А., Титов В.А., Аржаков Д.А. Характеристики электронов и колебательных распределений молекул в разряде постоянного тока атмосферного давления в воздухе с жидким катодом. *Теплофизика высоких температур*. 2010, **48**(4), 498–503.

Поступила 17.11.12

После доработки 03.09.13

Summary

The results of the studies related to the effect of loading under the action of low-temperature air plasma on the surface of a polypropylene (PP) film are given. A gravimetric method was used to study the kinetics of the etching of the polymer. The formation rates of gaseous products and oxygen uptake rate at the air plasma treatment of the PP film at direct current discharge were obtained using mass-spectrometry. A longitudinal electric field strengths was determined by the current compensation technique in a two-probe circuit. The emission intensity of several oxygen and hydrogen atomic lines and N₂, NO, CO emission bands were measured in order to determine rotational and effective vibrational temperatures of the N₂(C³Π_u) molecules, effective vibrational temperatures of the NO(A²Σ) state, concentration of O(³P) atoms. Numerical solution of the Boltzmann equation gave the electron energy distribution function (EEDF). It was shown that the presence of a polymer film leads to the 10% growth of the field strength but does not have any influence on the gas temperature. Even small loading of the reactor with a PP film brings in a definitely lower emission intensity of both the lines of atomic oxygen and N₂, NO bands. A higher load results in the change of the ratio of the main PP film plasma-induced oxidative degradation products such as CO₂, CO, H₂O, H₂. The calculated EEDF made it possible to analyze the action of the heterogenic reaction products on the rate coefficient for the electron impact excitation of some states. Gaseous products of PP film plasma-etching have a strong impact on electrophysical parameters of the discharge and the kinetic characteristics of etching. All that should be taken into account in future research and development of new technologies of plasma-processing of polymeres.

Keywords: loading effect, air plasma, plasma-chemical etching, gaseous products, reduced electric field strength, vibrational and rotational temperature of N₂, kinetics.