

ЭФФЕКТ ЗАГРУЗКИ ПРИ ТРАВЛЕНИИ ТКАНИ ИЗ ВОЛОКОН ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА В ПЛАЗМЕ ВОЗДУХА

*Ивановский государственный химико-технологический университет,
пр.Ф.Энгельса, 7, г. Иваново, 153000, Россия, evk@isuct.ru*

Введение

Загрузочный эффект при плазмохимическом травлении проявляется в уменьшении скорости травления материала с увеличением его количества, начиная с какого-либо граничного значения. Появление эффекта загрузки первоначально связывали с уменьшением числа химически активных частиц (ХАЧ), приходящихся на единицу площади обрабатываемой поверхности [1, 2]. При этом считалось, что скорость образования ХАЧ не меняется. Позднее пришли к выводу, что эффект загрузки связан с появлением газообразных продуктов гетерогенных реакций и изменением свойств поверхности, ограничивающей плазму (граничных условий для активных частиц) [3, 4]. В результате меняются физические параметры плазмы, скорости генерации активных частиц и скорость целевого процесса. Этот эффект может играть решающую роль при модифицировании полимерных пленок и тканей в промышленных реакторах, где плазма полностью ограничена химически реагирующими поверхностями. Эффект загрузки сегодня мало изучен. Большинство работ в этой области посвящено исследованию скоростей травления материалов для достижения оптимальных значений [5–7]. Данные об изменении скоростей образования газообразных продуктов и их соотношений, связанном с различием в площади обрабатываемой поверхности, имеются лишь для полиимидной пленки при действии плазмы кислорода [8].

Цель настоящей работы – исследование влияния эффекта загрузки на кинетику стационарного процесса травления и образования газообразных продуктов при действии плазмы воздуха на поверхность ткани из волокон полиэтилентерефталата (ПЭТФ).

Методика эксперимента

Эксперименты проводили на установке, схема которой представлена в работе [9]. Плазма создавалась путем зажигания разряда постоянного тока в цилиндрическом реакторе из стекла марки С–49. Давление плазмообразующего газа в реакторе варьировалось от 50 до 200 Па, а сила тока – от 20 до 110 мА. Постоянные параметры таковы: линейная скорость потока газа в пересчете на нормальные условия – 30 см/с, температура образца – 357 К, время обработки – 10 мин. Объектом исследования стала отечественная лавсановая ткань из комплексных нитей, характеризующаяся средней толщиной 124 мкм (ТУ 81476). Параметры ткани, определенные на растровом электронном микроскопе "Tesla BS-300", следующие: диаметр нити – 220 мкм, зазор между нитями – 20 мкм, средний диаметр моноволокна в нити – 18,5 мкм, удельная плотность – 7,2 мг/см². Образцы ткани размещали в виде цилиндра на термостатируемой стенке реактора в области положительного столба. Длину образующей цилиндра из ткани изменяли в пределах 2–16 см. При этом положение одного из краев образца оставалось неизменным, площадь обрабатываемого материала увеличивалась от 20,5 до 164 см², а доля поверхности реактора, закрытая тканью, – от 6 до 50% (рис.1).

Убыль массы образцов определяли периодическим взвешиванием на аналитических весах марки WA-34. Точность взвешивания составляла $1 \cdot 10^{-4}$ г. Состав газообразных продуктов травления, скорость их образования и расходования реагентов анализировались на масс-спектрометре ИПДО-2А с датчиком РМО-4С.

Обсуждение результатов

Согласно результатам масс-спектральных измерений, при всех указанных условиях расходуется кислород, продуктами деструкции являются молекулы CO₂, CO, H₂O и H₂. В воздухе не обнаружено азотсодержащих продуктов травления и расходования азота, молекулы NO – стабильные продукты горения разряда.

На рис. 2 для давления 100 Па и тока разряда 80 мА приведены средние скорости убыли

массы W , найденные как отношение потерь массы всем образцом к его площади, а на рис. 3 при тех же условиях – скорости расходования O_2 и образования газообразных продуктов W_i . В пределах воспроизводимости результатов выделение продуктов с учетом кислорода, расходуемого на окисление материала, полностью определяет экспериментально измеренные скорости убыли массы. С ростом величины загрузки в 8 раз суммарная мольная доля продуктов в газовой фазе увеличивается от 0,21 до 0,31. Удельные скорости всех процессов снижаются (для убыли массы ~ в 5 раз), асимптотически приближаясь к постоянному значению. Если механизмы протекающих процессов остаются неизменными, то выходы газообразных продуктов на одну реагирующую молекулу кислорода должны сохраниться.

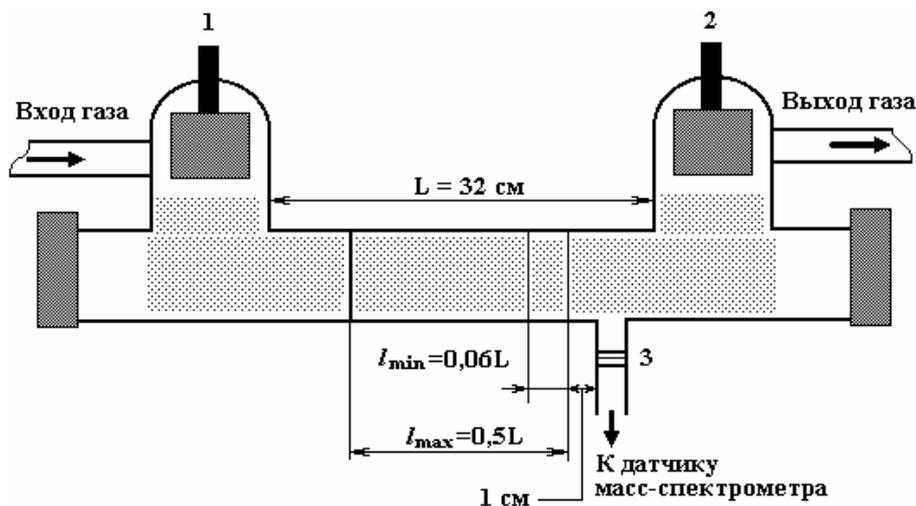


Рис. 1. Фрагмент схемы экспериментальной установки: 1 – катод, 2 – анод, 3 – диафрагма. l_{min} и l_{max} – минимальный и максимальный размеры образующей образцов соответственно

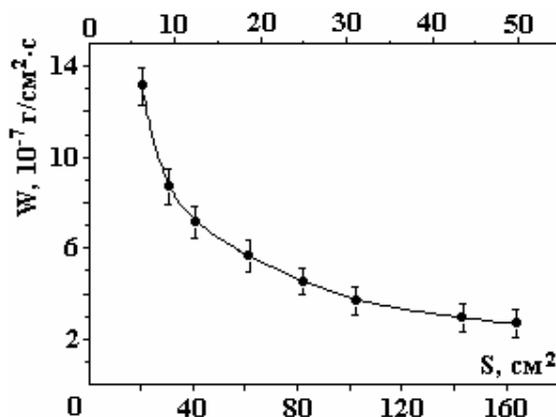


Рис. 2. Скорость убыли массы ткани ПЭТФ в зависимости от степени загрузки реактора (%)

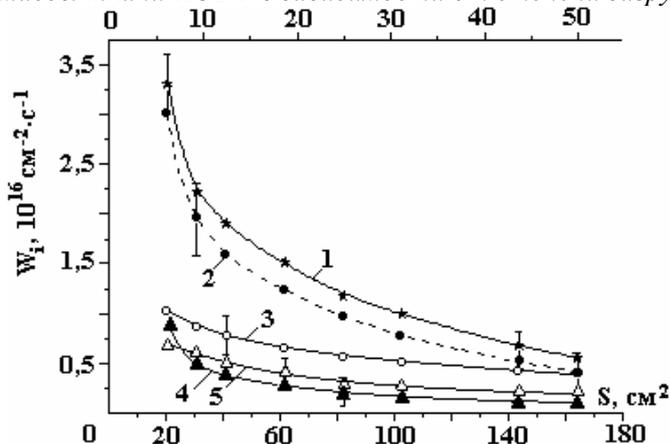


Рис. 3. Скорость расходования O_2 (1) и образования CO_2 (2), CO (3), H_2O (4), H_2 (5) в зависимости от степени загрузки реактора (%)

Исследования [10–14] показали, что по зависимостям выходов продуктов травления полимерных материалов от параметров плазмы (плазмообразующий газ–кислород, воздух) все их можно разделить на две группы. В первую группу можно включить молекулы CO_2 и H_2O , выходы которых примерно постоянны либо линейно увеличиваются. Во вторую – молекулы CO и H_2 . Их выходы не зависят от тока разряда, но нелинейно падают с ростом давления, причем при переходе в зону послесвечения выход молекул H_2 резко снижается и проявляет от давления иную зависимость. Вклад канала, приводящий к образованию CO и H_2 , растет при переходе от плазмы O_2 к плазме воздуха. Для скоростей образования молекул CO_2 , H_2O и частично H_2 существует относительно простая линейная связь со скоростью образования атомов O в плазме. Для молекул CO корреляций со скоростями образования активных агентов плазмы (атомов O , метастабильных молекул O_2 , ионов, квантов ВУФ-излучения) установить не удалось. Поэтому пришли к выводу, что наблюдаемые закономерности связаны с особенностями механизмов реакций в твердой фазе. Однако остается тот факт, что скорости образования и выходы CO и H_2 обратно и сильно нелинейно связаны с давлением (поток на поверхность молекул кислорода в основном состоянии).

Мы рассчитали выходы газообразных продуктов на одну реагирующую молекулу O_2 ($\varphi_i = W_i/W_{\text{O}_2}$) и представили их на рис. 4. С увеличением площади обрабатываемой поверхности происходят симбатные изменения выходов продуктов, соотношение каналов деструкции материала меняется в пользу канала с образованием CO и H_2 . При этом выходы CO и H_2 растут гораздо быстрее, чем снижаются выходы CO_2 и H_2O . Очевидно, что такое перераспределение каналов является следствием изменения состава плазмообразующего газа. Действительно, кислород расходуется на реакции, его парциальное давление в значительной мере снижается, в то же время исходный газ при травлении материала разбавляется продуктами деструкции. По результатам измерений в области, расположенной за образцом, с увеличением степени загрузки от 6 до 50% отношение суммарного парциального давления продуктов травления к парциальному давлению молекул O_2 выросло от 3 до 14. Таким образом, даже тогда, когда доля поверхности реактора, занятая материалом, относительно низкая, травление ткани ПЭТФ происходит в сложной многокомпонентной системе. Согласно данным расчетов, проведенных для плазмы O_2 [15], появление в газовой фазе продуктов травления CO_2 , CO , H_2 приводит к уменьшению быстрых электронов в ФРЭЭ и, как следствие, к падению констант скоростей газозофазных пороговых процессов. Степень падения тем больше, чем больше пороговая энергия процесса. В случае воздуха влияние продуктов на свойства разряда должно быть более выражено. Об этом свидетельствуют результаты работы [11]. Рост скорости убыли массы ткани из волокон ПЭТФ в плазме воздуха даже при относительно малой загрузке реактора (менее 10%) при увеличении температуры образца сопровождался падением концентрации атомарного кислорода. В плазме кислорода при тех же условиях не наблюдали зависимости концентрации атомов, напряженности электрического поля и температуры газа от скорости травления материала.

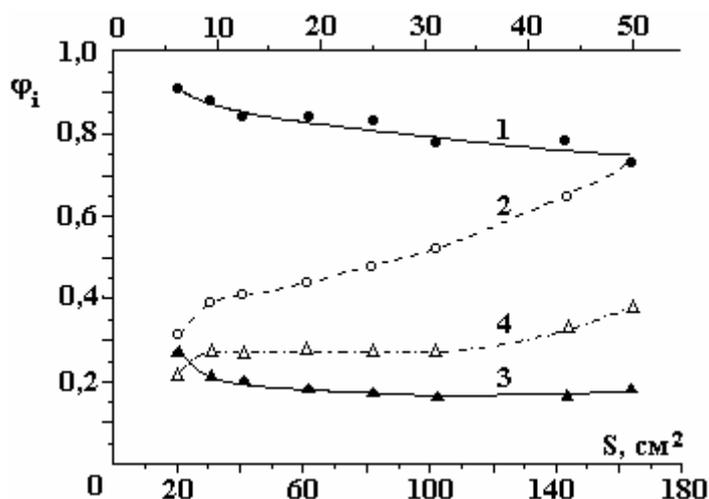


Рис. 4. Выходы CO_2 (1), CO (2), H_2O (3), H_2 (4) на одну реагирующую молекулу окислителя в зависимости от степени загрузки реактора (%)

Возможна дополнительная причина, приводящая к изменению соотношения скоростей образования газообразных продуктов. Это диссоциация продуктов реакций электронным ударом, которая

может сказываться на больших расстояниях от образца до места отбора пробы. Мы проверили эту гипотезу, проводя измерения при перемещении образца с образующей 2 см вдоль положительного столба. Результаты показали, что диссоциацией продуктов реакций в этих условиях можно пренебречь.

В присутствии образца снижается концентрация молекул окиси азота в разряде тем больше, чем выше степень загрузки реактора (см. рис. 5). При доле 6% поверхности реактора, занятой тканью, концентрация молекул NO падает в 2 раза по сравнению с исходным значением (без образца), а при 50% – в 17 раз. Атомы $O(^3P)$ и колебательно-возбужденные молекулы (КВМ) азота играют определяющую роль в образовании молекул NO [16]. Это объясняет сильную зависимость концентрации окиси азота от степени загрузки реактора полимером.

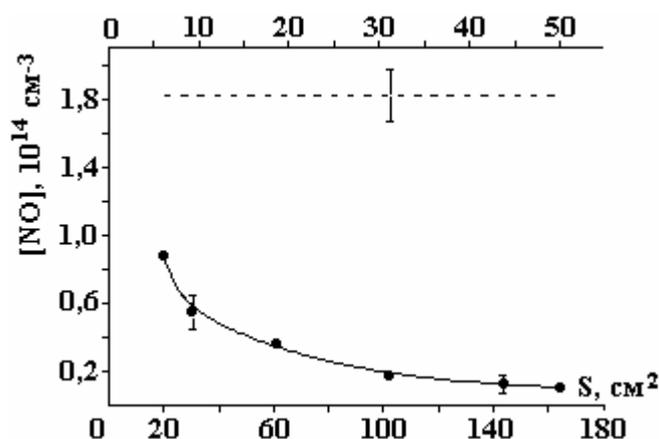


Рис. 5. Концентрация молекул NO в разряде без образца (1) и в зависимости от степени загрузки реактора (2) (%)

Следующий этап работы связан с исследованием загрузочного эффекта в широкой области параметров разряда (давлений и токов). Воздействию плазмы подвергались образцы шириной 2,7 и 16 см, степень загрузки реактора составляла соответственно 8,5 и 50%. Обозначим их как малая (МЗ) и большая загрузки (БЗ). Данные экспериментов показали при всех исследованных параметрах сохранение общего эффекта, а именно с увеличением количества обработанного материала снижаются удельные скорости убыли массы, расходования кислорода и выделения газообразных продуктов травления, падает концентрация молекул NO в разряде.

На рис. 6 представлены удельные скорости убыли массы образцов ткани ПЭТФ в зависимости от давления воздуха при токе разряда 80 мА и в зависимости от тока разряда при давлении 100 Па. При этих же условиях на рис.7,а,б приведены выходы газообразных продуктов реакций, а на рис.8 – концентрация молекул NO в разряде.

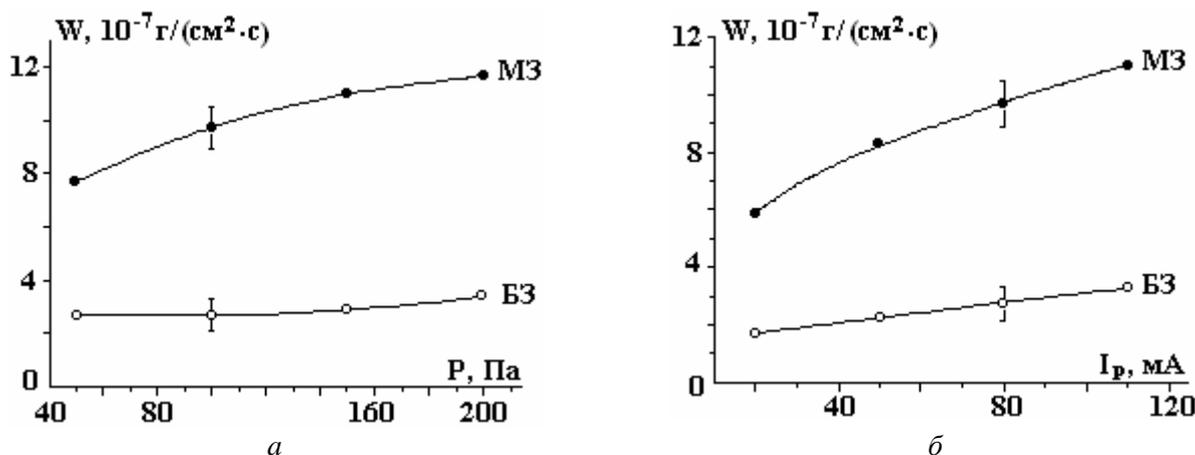


Рис. 6. Скорость убыли массы образцов ткани ПЭТФ в зависимости от давления плазмообразующего газа при $I_p=80$ мА (а) и от тока разряда при $P=100$ Па (б)

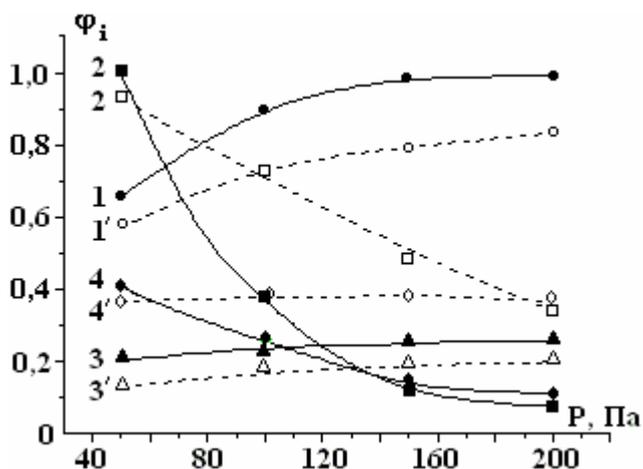


Рис.7(а). Выходы CO_2 (1,1'), CO (2,2'), H_2O (3,3'), H_2 (4,4') на одну реагирующую молекулу окислителя в зависимости от давления плазмообразующего газа при $I_p=80$ мА. 1-4 – МЗ; 1'-4' – БЗ

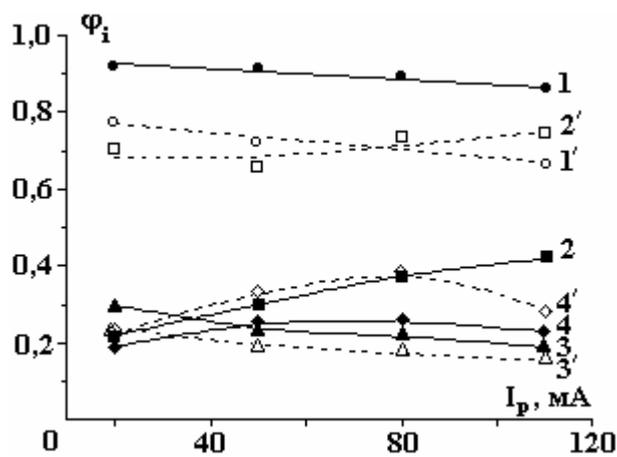


Рис. 7(б). Выходы CO_2 (1,1'), CO (2,2'), H_2O (3,3'), H_2 (4,4') на одну реагирующую молекулу окислителя в зависимости от тока разряда при $P=100$ Па. 1-4 – МЗ; 1'-4' – БЗ

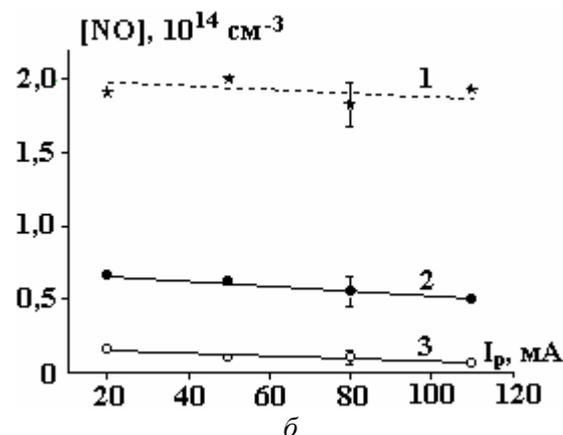
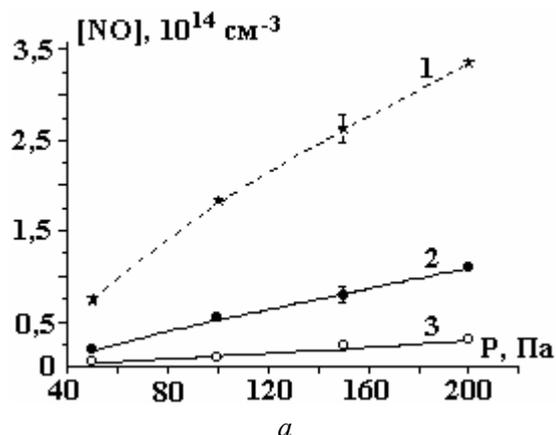


Рис. 8. Концентрация молекул NO в разряде без образца (1), в присутствии образца ткани МЗ (2), БЗ (3) в зависимости от исходного давления газа при $I_p=80$ мА (а) и от тока разряда при $P=100$ Па (б)

Различие в массовых скоростях, связанное с загрузкой, от параметров разряда зависит слабо. Также примерно постоянной сохраняется разница в концентрациях молекул NO . Взаимосвязанное влияние параметров и загрузки сказывается в основном на закономерностях выделения продуктов реакций. Мы рассчитали отношения выходов каждого из продуктов при БЗ и МЗ ($\varphi_i^{БЗ}/\varphi_i^{МЗ}$).

Отношения выходов газообразных продуктов при БЗ и МЗ реактора

$I_p=80$ мА				
P , Па	$\varphi_{CO_2}^{БЗ}/\varphi_{CO_2}^{МЗ}$	$\varphi_{CO}^{БЗ}/\varphi_{CO}^{МЗ}$	$\varphi_{H_2O}^{БЗ}/\varphi_{H_2O}^{МЗ}$	$\varphi_{H_2}^{БЗ}/\varphi_{H_2}^{МЗ}$
50	0,87	0,93	0,65	0,90
100	0,82	1,92	0,82	1,46
150	0,81	4,08	0,73	2,75
200	0,84	4,86	0,77	3,36
$P=100$ Па				
I_p , мА	$\varphi_{CO_2}^{БЗ}/\varphi_{CO_2}^{МЗ}$	$\varphi_{CO}^{БЗ}/\varphi_{CO}^{МЗ}$	$\varphi_{H_2O}^{БЗ}/\varphi_{H_2O}^{МЗ}$	$\varphi_{H_2}^{БЗ}/\varphi_{H_2}^{МЗ}$
20	0,84	3,18	0,80	1,16
50	0,79	2,18	0,83	1,27
80	0,82	1,92	0,82	1,46
110	0,78	1,88	0,84	1,22

Окисление поверхности полимеров достигается при совместном действии атомов $O(^3P)$, метастабильных молекул $O_2(a^1\Delta_g)$ и молекул кислорода в основном состоянии. Наличие атомов кислорода является необходимым условием плазменного травления материалов, то есть разрушения кислородсодержащих групп, приводящего к образованию газообразных продуктов [17]. Если с ростом загрузки из-за взаимного влияния гетерогенных и объемных процессов снижается не только общий поток кислородных частиц, но и относительная доля атомов в нем, то выходы газообразных продуктов деструкции должны падать. Это и происходит при всех параметрах разряда в случае канала деструкции с образованием CO_2 и H_2O и при низком давлении в случае канала деструкции с образованием CO и H_2 . Как отмечено выше, связи между скоростями образования атомов O и молекул CO_2 и H_2O линейные. Независимо от параметров отношение выходов этих продуктов для БЗ и МЗ примерно сохраняется (см. таблицу).

Ситуация для канала с выходом CO и H_2 более сложная. Как указано выше, механизм реакций образования CO и H_2 до конца не понятен. Сумма линейных и нелинейных эффектов, являющихся следствием роста доли продуктов реакций в газовой фазе, снижения потоков молекулярного и активированного кислорода на поверхность и изменения в их соотношениях, приводит к тому, что разница в выходах CO и H_2 , связанная с загрузкой, почти пропорционально увеличивается с давлением плазмообразующего газа. Вклад этого канала обратно и нелинейно зависит от давления окислителя. При увеличении степени загрузки для всех условий парциальное давление молекул O_2 в составе плазмообразующего газа уменьшается, что должно сопровождаться нелинейным ростом выходов CO и H_2 . Ранее мы сталкивались с тем фактом, что при дефиците O_2 (низкое содержание O_2 в смеси N_2, O_2) дополнительным реагентом становятся пары воды, а основными продуктами травления полимеров являются молекулы CO и H_2 [18].

Выводы

При плазмохимическом травлении в воздухе ткани из комплексных волокон ПЭТФ эффект загрузки проявляется в широкой области параметров разряда. Газовыделение изменяет свойства плазмы и, как следствие, кинетику целевого процесса. С ростом загрузки из-за взаимного влияния гетерогенных и объемных процессов снижаются не только потоки кислородных частиц на поверхность материала, но и меняется их соотношение, в частности уменьшается относительная доля атомов $O(^3P)$. С балансом атомарного кислорода связана концентрация молекул NO в разряде. Даже при относительно низкой доле поверхности реактора, занятой тканью (6 %), суммарное парциальное давление продуктов реакций превышает парциальное давление молекул O_2 , концентрация молекул NO в разряде заметно падает, то есть имеет место загрузочный эффект. С увеличением количества обработанного материала в значительной степени снижаются удельные скорости травления, расходования кислорода из газовой фазы и образования газообразных продуктов деструкции материала, а также концентрация молекул NO в разряде. Взаимосвязанное влияние параметров и загрузки сказывается на закономерностях выделения продуктов реакций. С ростом степени загрузки соотношение каналов деструкции меняется в пользу канала с выходом CO и H_2 тем сильнее, чем выше давление исходного газа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Данилин Б.С., Куреев В.Н. Применение низкотемпературной плазмы для травления материалов. М.: Энергоатомиздат, 1987.
2. Ивановский Г.Ф., Петров В.И. Ионно-плазменная обработка материалов. М.: Радио и связь, 1986.
3. Максимов А.И., Горберг Б.Л., Титов В.А. Возможности и проблемы плазменной обработки тканей и полимерных материалов // Текстильная химия. 1992. № 1. С. 101–117.
4. Maximov A.I., Rybkin V.V., Kuvaldina E.V., Titov V.A. Loading effect as a result of feedback in chemically reacting plasma // Proc. of 14th International symposium on plasma chemistry. Prague, Czech Republic, August 2-6, 1999. V.II. P. 753–757.
5. Lamontagne B., Wrobel A.M., Jelbert G., Wertheimer M.P. Large – area microwave plasma etching of polyimide // J. Phys. D: Appl. Phys. 1987. V.20, № 7. P. 844–850.
6. Economau D., Audit E.S., Barno G. In situ monitoring of etching uniformity in plasma reactors // Solid State Technology. 1991. V.34. № 4. P. 107–111.
7. Lerner N.R., Wydeven T. Polymer etching in the oxygen afterglow increased etch rate with increased reactor loading // J. Electrochem. Soc. 1989. V.136. № 5. P. 1426–1430.
8. Максимов А.И., Рыбкин В.В., Кувалдина Е.В. Влияние химически реагирующих граничных поверхностей на окислительную деструкцию полиимида в неравновесной плазме // Химия высоких энергий. 1995. Т.29. № 1. С. 60–62.

9. Кувалдина Е.В., Любимов В.К., Максимов А.И., Рыбкин В.В. Исследование температурных зависимостей скоростей травления полиимидной пленки в плазме кислорода // *Химия высоких энергий*. 1990. Т. 24. № 5. С. 471–474.
10. Рыбкин В.В., Кувалдина Е.В., Титов В.А. Кинетические закономерности травления полиэтилен-тефталата и полиимида в плазме кислорода // *Химия высоких энергий*. 1998. Т.32. № 6. С. 465–469.
11. 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. Т.31. № 6. С. 449–452.
12. Рыбкин В.В., Кувалдина Е.В., Серова Н.Ю., Смирнов С.А., Титов В.А. Травление ткани из полиэтилентерефталата в послесвечении плазмы воздуха // *Химия высоких энергий*. 1996. Т.30. №3. С. 219–223.
13. Титов В.А., Шикова Т.Г., Кувалдина Е.В., Рыбкин В.В. Кинетические закономерности образования газообразных продуктов при воздействии плазмы кислорода на поверхность пленок ПЭ, ПП, ПЭТФ и ПИ // *Химия высоких энергий*. 2002. Т.36. № 5. С. 391–394.
14. Кувалдина Е.В., Шутов Д.А., Рыбкин В.В., Смирнов С.А. Кинетика образования газообразных продуктов при действии плазмы азот-кислородных смесей на поверхность полипропилена // *Химия высоких энергий*. 2004. Т.38. № 3. С. 231–233.
15. Буланьков Н.И., Кувалдина Е.В., Любимов В.К., Рыбкин В.В. Анализ применимости метода малых добавок аргона для оптической диагностики плазмы кислорода, содержащей примеси CO₂, CO и H₂ // *Журнал прикладной спектроскопии*. 1991. Т.54. № 3. С. 851–854.
16. Рыбкин В.В., Смирнов С.А., Кувалдина Е.В., Титов В.А. Кинетический анализ процессов образования и гибели нейтральных частиц плазмы воздуха // Тез. докл. IX Всероссийской конференции по физике газового разряда. Рязань, РГРТА, июнь 1998. Ч.I. С. 20–21.
17. Шикова Т.Г., Рыбкин В.В., Титов В.А., Чой Х.С. Реакции активных частиц плазмы кислорода с полиэтиленом // *Химия высоких энергий*. 2006. Т.40. № 5. С. 396–400.
18. Кувалдина Е.В., Шутов Д.А., Рыбкин В.В. Кинетика образования газообразных продуктов при действии плазмы азот-кислородных смесей на поверхность полипропилена // *Химия высоких энергий*. 2004. Т.38. № 3. С. 231–233.

Поступила 27.11.07

Summary

The study results of loading effect when acting a low temperature air plasma on the surface of the fabric from poly(ethylene terephthalate) complex strings are resulted. Gravimetric and mass-spectrum techniques were used in this work. Gas evolution changes plasma properties and as a consequence the purposeful process kinetics. Because of mutual influence of heterogeneous and volumetric processes not only flows of active oxygen particles on the material surface reduce but and correlations of these flows changes. NO molecules concentration is closely connected with atom oxygen balance. Even a fraction of a reactor surface occupied by the fabric is relatively low NO molecules concentration is drops appreciably. For wide interval of discharge parameters specific rates of etching, oxygen absorption from gas phase and gaseous products formation as well as NO molecules concentration decrease extensively when reactor load degree is increased from 6% to 50%. Interconnected influence of parameters and load tells on behaviors of reaction products formation. In case of load degree rise correlation of degradation channels changes to a channel with separation of CO and H₂ and the more the higher initial gas pressure.