

Влияние газообразных продуктов травления поликарбоната на электрофизические параметры плазмы кислорода

А. А. Овцын, Д. В. Кадников, С. А. Смирнов

Представлены экспериментальные данные о параметрах плазмы и о составе газообразных продуктов при обработке пленки поликарбоната в плазме пониженного давления (50–300 Па) в кислороде. Анализ газовой фазы проводили методами эмиссионной спектроскопии и масс-спектрометрии. При различной площади обрабатываемого материала измерена напряженность электрического поля и температура газа на оси разряда, мольные доли продуктов деструкции полимера. Рассчитана функция распределения электронов по энергиям. Показано, что с увеличением площади обрабатываемого материала в реакторе изменяется приведенная напряженность электрического поля, температура газа, средняя энергия электронов и коэффициенты скоростей процессов с участием электронов.

Ключевые слова: плазма кислорода, поликарбонат, газообразные продукты, эмиссионная спектроскопия, масс-спектрометрия, напряженность электрического поля, температура газа.

Введение

Использование плазмохимической обработки как метода очистки, травления или модификации поверхностных свойств различных полимерных материалов широко применяется в технологии микроэлектроники и других областях промышленности [1, 2]. При плазмохимическом травлении полимерных материалов наблюдается уменьшение удельной скорости травления материала с увеличением его количества в реакторе – так называемый эффект загрузки [3, 4]. Эффект загрузки связан с влиянием газообразных продуктов гетерогенных реакций и изменением граничных условий для активных частиц [5, 6]. В результате меняются физические параметры плазмы, скорости генерации активных частиц и, как следствие, скорость целевого процесса. Особенности проявления этого эффекта определяются многими факторами, в том числе составом плазмообразующего газа, химическим составом и геометрической структурой полимера.

Цель данной работы – исследовать влияние продуктов плазмохимической деструкции поликарбоната на электрофизические параметры разряда постоянного тока в кислороде. Данные о составе плазмы и ее параметрах необходимы для последующего анализа механизма процессов, приводящих к появлению эффекта загрузки при воздействии плазмы кислорода на пленку поликарбоната.

Методика эксперимента

Использовали пленочный поликарбонат марки «Lexan 8010 Film 10 mil» толщиной 250 мкм. Образцы размещали по образующей на термостабируемой стенке (с температурой 357 ± 5 К) цилиндрического стеклянного реактора диаметром 3 см в зоне положительного столба разряда. Площадь образцов поликарбоната S в реакторе изменяли в пределах 9,22–84,6 см². Степень загрузки L , % рассчитывалась как отношение площади поверхности обрабатываемого полимера к общей площади внутренней поверхности реактора в зоне горения разряда (320,2 см²).

Разряд возбуждали в потоке кислорода при давлении $p = 50\text{--}300$ Па и токе $i = 20\text{--}110$ мА. Линейная скорость потока газа через реактор составляла 30 см/с. Для определения напряженности продольного электрического поля использовали два электростатических зонда, располагавшиеся на оси горения разряда. При помощи двух остеклованных термопар «медь-константан» (диаметром 1,42 и 1,86 мм) определяли газовую температуру

Овцын Александр Андреевич, аспирант.
Кадников Дмитрий Викторович, аспирант.
Смирнов Сергей Александрович, доцент, зав. кафедрой,
к.х.н.
Ивановский государственный химико-технологический
университет (ИГХТУ).
Россия, 153000, г. Иваново, Шереметевский проспект, 7
E-mail: moose2004@inbox.ru; kadnikoff@yandex.ru;
sas@isuct.ru

Статья поступила в редакцию 5 декабря 2017 г.

© Овцын А. А., Кадников Д. В., Смирнов С. А., 2018

на оси разряда по методике, описанной в [7]. Измеренную температуру сравнивали с вращательной температурой состояний $O_2(b^1\Sigma)$ и $CO(b^1\Sigma^+)$, которую находили по методике, изложенной в [8]. Поток положительных ионов на стенку определяли по вольт-амперной характеристике плоского стеночного зонда (с диаметром 4 мм) по методике, описанной в [7].

Состав газовой фазы анализировали с использованием масс-спектрометра ИПДО-2А, измерительную систему которого калибровали путем напуска в реактор чистых газов. Экспериментальная установка, методики масс-спектральных измерений и определения скоростей выделения газообразных продуктов ранее были подробно описаны в работе [9]. Скорость убыли массы полимерных образцов находили по результатам их периодического взвешивания на аналитических весах.

Функции распределения электронов по энергиям, их средние энергии, а также коэффициенты скоростей процессов с участием электронов в плазме кислорода получали численным решением кинетического уравнения Больцмана с использованием экспериментальных значений параметра E/N (приведенного значения напряженности электрического поля) и измеренных мольных долей компонентов газовой смеси. Использовали наборы сечений из работ [10—14] для O_2 , CO_2 , CO , H_2O , H_2 соответственно.

Результаты и обсуждение

Скорость травления поликарбоната увеличивается с ростом тока разряда и мало зависит от давления газа при прочих неизменных параметрах. Увеличение степени загрузки реактора поликар-

бонатом до 26,5 % приводит к уменьшению скорости травления с $3,5 \times 10^{-7}$ до $1,5 \times 10^{-7}$ г см⁻² с⁻¹.

Согласно результатам масс-спектральных измерений, основными газообразными продуктами воздействия плазмы кислорода на поликарбонат являются молекулы CO , H_2 , H_2O , CO_2 , что проиллюстрировано в таблице. Эксперимент показывает, что, в отличие от скоростей образования CO_2 , H_2O и H_2 , скорость образования CO уменьшается с ростом степени загрузки реактора полимером. Выходы газообразных продуктов на одну прореагировавшую молекулу O_2 для поликарбоната близки выходам газообразных продуктов при травлении полиэтилентерефталата в плазме кислорода. Процесс образования H_2 может инициироваться квантами УФ-излучения и ионной бомбардировкой. Образование молекул CO_2 и CO может происходить по двум разным каналам. Первым возможным каналом является фотохимическая деструкция сложноэфирной группы, приводящая к образованию карбоксильных и карбонильных радикалов с последующим образованием CO_2 и CO . Другим каналом является присоединение кислорода из газовой фазы с последующим разрушением кислородсодержащих групп. Такой канал может являться основным при малых токах разряда и при минимальной интенсивности УФ-излучения.

Суммарная мольная доля продуктов плазмохимической деструкции поликарбоната достигает 0,109. Такое количество продуктов в газовой фазе может оказывать существенное влияние на параметры плазмы кислорода. Анализ механизмов указанного влияния требует информации о внутренних параметрах плазмы, реагирующей с полимером.

Таблица

Характеристики плазмы кислорода в присутствии продуктов деструкции поликарбоната, $i = 80$ мА, $p = 100$ Па

$L, \%$	Мольная доля				T_g, K	$T_r(O_2), K$	$T_r(CO), K$	$E/N, B\text{ см}^2$	$E_{cp}, \text{эВ}$
	CO_2	CO	H_2O	H_2					
0	0	0	0,001	0	510±20	500±30	-	$6,48 \times 10^{-16}$	3,81
2,88	0,003	0,013	0,002	0,002	500±20	480±30	510±50	$6,01 \times 10^{-16}$	3,66
8,9	0,015	0,018	0,006	0,008	450±20	450±50	470±50	$5,07 \times 10^{-16}$	3,32
16,75	0,029	0,017	0,028	0,012	420±20	440±60	450±30	$4,71 \times 10^{-16}$	3,13
26,43	0,039	0,023	0,033	0,014	425±20	-	450±30	$4,45 \times 10^{-16}$	2,96

Внесение в плазму образца полимера относительно малой площади ($S = 9,22$ см²) ведет к увеличению напряженности электрического поля. Причем напряженность электрического поля сильнее растет при больших токах разряда ($i = 80$

и 110 мА). Дальнейшее увеличение площади образца (и, как следствие, мольных долей газообразных продуктов реакций) сопровождается некоторым снижением напряженности поля E , что показано на графике рис. 1.

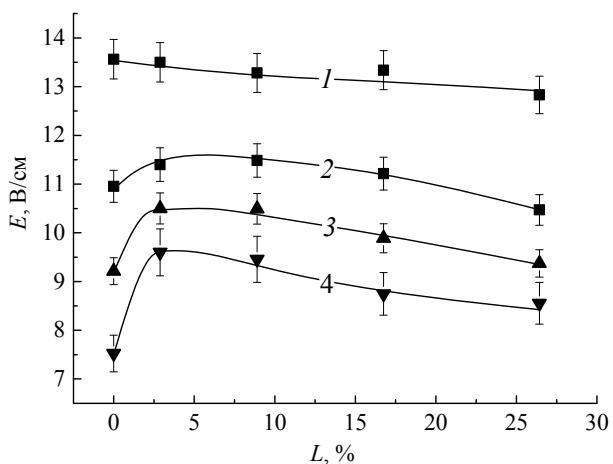


Рис. 1. Изменение напряженности электрического поля E с увеличением степени загрузки L реактора поликарбонатом в плазме кислорода при разных значениях тока: кривая 1 – $i = 20$ мА, 2 – 50 мА, 3 – 80 мА и 4 – 110 мА. Давление $p = 100$ Па.

Эксперименты показали, что рост степени загрузки L приводит к снижению температуры газа T , как показано на рис. 2. При одинаковой вложенной в разряд мощности температура газа в плазме с поликарбонатом ниже на 30–100 градусов, чем в отсутствие полимера. Основным каналом нагрева газа в плазме кислорода является VT-релаксация колебательно-возбужденных молекул кислорода на атомах $O(^3P)$ и реакции с участием молекул $O_2(a^1\Delta_g, b^1\Sigma_g^+, A^3\Sigma)$ и атомов $O(^1D, ^1S)$ (концентрации которых уменьшаются с ростом степени загрузки реактора полимером).

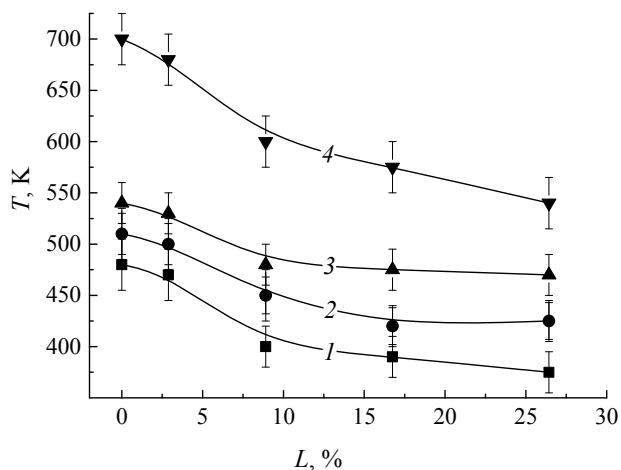


Рис. 2. Зависимость температуры газа T в плазме кислорода от степени загрузки L реактора поликарбонатом при токе $i = 80$ мА, но при разных давлениях: кривая 1 – $p = 50$ Па, 2 – 100 Па, 3 – 200 Па и 4 – 300 Па.

Введение в плазму образца с относительно небольшой площадью приводит к уменьшению приведенной напряженности электрического поля E/N . Однако дальнейшее увеличение площади обрабатываемого материала в реакторе сопровождается ростом E/N (см. рис. 3), что ясно указывает на

изменения в балансе скоростей процессов образования и гибели зарядов. В диффузионном режиме горения разряда гибель электронов и положительных ионов – диффузионная, причем коэффициент амбиполярной диффузии зависит от относительной концентрации отрицательных ионов. Отрицательные ионы образуются и гибнут в объеме благодаря балансу скоростей диссоциативного прилипания электронов и ассоциативного отрыва.

Расчет показал, что появление в плазме продуктов гетерогенных реакций приводит к изменению набора электронных соударений и влияет на энергетическое распределение электронов, коэффициентов скоростей элементарных процессов с участием электронов (см. рис. 4), баланс заряженных частиц, тепловой баланс плазмы, а также на скорости образования и потоки активных агентов на поверхность обрабатываемого материала.

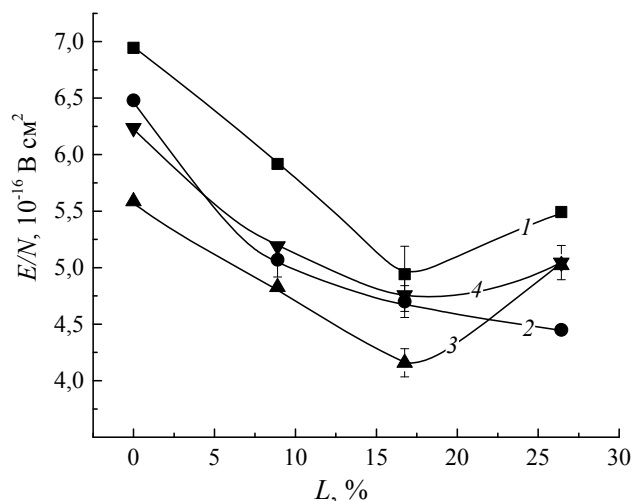


Рис. 3. Зависимость приведенной напряженности электрического поля от степени загрузки реактора поликарбонатом в плазме кислорода при токе $i = 80$ мА, но при разных давлениях: кривая 1 – $p = 50$ Па, 2 – 100 Па, 3 – 200 Па, 4 – 300 Па.

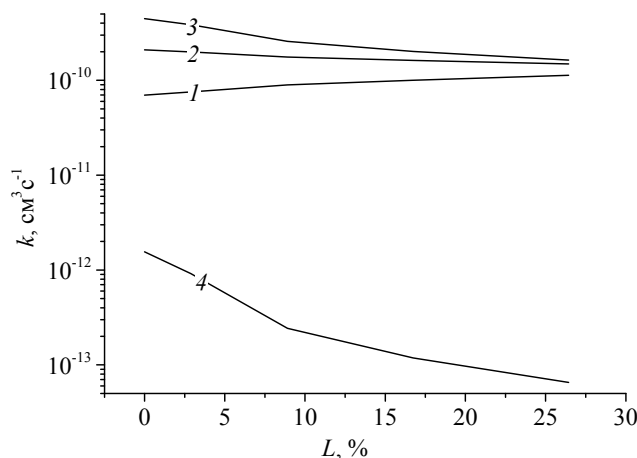


Рис. 4. Коэффициенты скоростей процессов возбуждения прямым электронным ударом уровней $O_2(X^3\Sigma_g^-, v = 1)$ (кривая 1), $O_2(b^1\Sigma)$ (кривая 2), диссоциации на $2O(^3P)$ кривая 3) и ионизации (кривая 4). Условия разряда: $i = 80$ мА, $p = 100$ Па.

Основными активными компонентами плазмы пониженного давления в кислороде (в порядке убывания концентраций) являются атомы $O(^3P)$, метастабильные молекулы $O_2(a^1\Delta_g)$ и $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ [4]. Концентрации других компонентов, по крайней мере, на два порядка ниже. Атомы кислорода образуются при диссоциации молекул O_2 электронным ударом, основной канал гибели атомов – рекомбинация на стенках реактора. Образование метастабильных молекул $O_2(a^1\Delta_g)$ обусловлено возбуждением под действием электронного удара и тушением состояния $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ атомарным кислородом, а их гибель происходит в объемном процессе $O_2(a^1\Delta_g) + O_2(X^3\Sigma_g^-, v = 5, 6) \rightarrow 2O_2(X^3\Sigma_g^-, v = 5, 6)$. Метастабильные молекулы $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ также образуются электронным ударом из основного состояния молекулы O_2 и в результате тушения атомов $O(^1D)$ молекулами O_2 . Основные каналы гибели $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ – дезактивация при столкновениях с атомами $O(^3P)$ и гетерогенная дезактивация на стенке. Вакуумное УФ-излучение в плазме O_2 обусловлено переходом $3s^3S$ в основное состояние атома кислорода [4]. Эксперименты показали уменьшение интенсивности излучения линий атомарного кислорода ($3p^3P \rightarrow 3s^3S^0$, $3p^5P \rightarrow 3s^5S^0$) и полосы $O_2(b^1\Sigma_g^+, v' = 0 \rightarrow X^3\Sigma_g^-, v' = 0)$ при увеличении площади образца поликарбоната. При этом изменение интенсивностей линий и полос излучения газообразных продуктов плазмохимической деструкции поликарбоната ($OH(A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi)$, $H(3p^3P \rightarrow 2p^2P^0)$, $CO(b^1\Sigma^+ \rightarrow A^1\Pi)$) носит более сложный характер и зависит от давления и тока разряда. Для интерпретации этих результатов требуется провести анализ механизмов заселения и дезактивации возбужденных состояний с использованием численной модели разряда в кислороде с учетом продуктов деструкции поликарбоната.

Заключение

Полученные в работе экспериментальные результаты показывают, что газообразные продук-

ты плазмохимической деструкции поликарбоната оказывают существенное влияние на физические параметры плазмы кислорода, а именно, на температуру газа, напряженность электрического поля, функцию распределения электронов по энергиям. В результате изменяются скорости процессов с участием электронов, а также концентрации активных частиц плазмы и их потоки на полимерный материал.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-32-00404).

ЛИТЕРАТУРА

1. Гильман А. Б. // Химия высоких энергий. 2003. Т. 37. № 1. С. 20.
2. Кутепов А. М., Захаров А. Г., Максимов А. И. Вакуумно-плазменное и плазменно-растворное модифицирование полимерных материалов. – М.: Наука, 2004.
3. Максимов А. И., Рыбкин В. В., Кувалдина Е. В. // Химия высоких энергий. 1995. Т. 29. № 1. С. 60.
4. Смирнов С. А., Титов В. А., Рыбкин В. В. // Изв. высш. уч. заведений. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. № 4. С. 12.
5. Максимов А. И., Горберг Б. Л., Титов В. А. // Текстильная химия. 1992. № 1. С. 101.
6. Титов В. А., Рыбкин В. В., Смирнов С. А. // Химия высоких энергий. 2009. Т. 43. № 3. С. 218.
7. Иванов Ю. А., Лебедев Ю. А., Полак Л. С. Методы контактной диагностики в неравновесной плазмохимии. – М.: Наука, 1981.
8. Очкин В. Н. Спектроскопия низкотемпературной плазмы. – М.: Физматлит, 2006.
9. Рыбкин В. В., Кувалдина Е. В., Смирнов С. А., Титов В. А., Иванов А. Н. // Химия высоких энергий. 1999. Т. 33. № 6. С. 463.
10. Diemy A.-M., Legrand J.-C., Rybkin V. V., Smirnov S. A. // Contrib. Plasma Phys. 2005. Vol. 45. No. 1. P. 5.
11. Puech V., Torchin L. // J. Phys. D: Appl. Phys. 1986. Vol. 19. No. 12. P. 2309.
12. Kajita S., Ushiroda S., Kondo V. // J. Appl. Phys. 1990. Vol. 67. No. 9. P. 4015.
13. Itikawa Y. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2002. Vol. 31. No. 3. P. 749.
14. Шахатов В. А., Лебедев Ю. А. // Теплофизика высоких температур. 2011. Т. 49. № 2. С. 265.

Influence of gaseous products of polycarbonate etching on parameters of the oxygen plasma

A. A. Ovtsyn, D. V. Kadnikov, and S. A. Smirnov

Ivanovo State University of Chemistry and Technology
7 Sheremetevskii av., Ivanovo, 153000, Russia
E-mail: moose2004@inbox.ru, kadnifoff@yandex.ru, sas@isuct.ru

Received December 5, 2017

Experimental data on plasma parameters and gaseous products composition at the treatment of polycarbonate film in low pressure (50–300 Pa) oxygen plasma are represented. Optical emission spectroscopy and mass-spectrometry methods were used for gas phase analysis. Electric field strength and gas temperature at the discharge axis and mole fractions of polymer destruction products were measured at different square of material been treated in the reactor. Electron energy distribution function was calculated. Reduced electric field strength, gas temperature, average electron energy and rate coefficients for electron assisted processes have been shown to change with the growth of polymer square in reactor.

Keywords: oxygen plasma, polycarbonate, mass-spectrometry, gas products, electric field, gas temperature.

REFERENCES

1. A. B. Gilman, High Energy Chemistry **37** (1), 20 (2003).
2. A. M. Kutepov, A. G. Zaharov, and A. I. Maksimov, *Vacuum-Plasma and Plasma-Solution Modification of Polymeric Materials* (Nauka, Moscow, 2004) [in Russian].
3. A. I. Maksimov, V. V. Rybkin, and E. V. Kuvaldina, High Energy Chemistry **29** (1), 60 (1995).
4. S. A. Smirnov, V. A. Titov, and V. V. Rybkin, *Izv. Vyssh. Uch. Zavedeniy. Khimiya i Khim. Tekhnologiya* **55** (4), 12 (2012).
5. A. I. Maksimov, B. L. Gorberg, and V. A. Titov, *Tekstil'naya Khimiya*. No. 1, 101 (1992).
6. V. A. Titov, V. V. Rybkin, and S. A. Smirnov, High Energy Chemistry **43** (3), 218 (2009).
7. Yu. A. Ivanov, Yu. A. Lebedev, and L. S. Polak, *Methods of Contact Diagnostic in Nonequilibrium Plasma-Chemistry* (Nauka, Moscow, 1981) [in Russian].
8. V. N. Ochkin, *Spectroscopy of Low-Temperature Plasma* (Fizmatlit, Moscow, 2006) [in Russian].
9. V. V. Rybkin, E. V. Kuvaldina, S. A. Smirnov, V. A. Titov, and A. N. Ivanov, High Energy Chemistry **33** (6), 463 (1999).
10. A.-M. Diany, J.-C. Legrand, V. V. Rybkin, and S. A. Smirnov, *Contrib. Plasma Phys.* **45** (1), 5 (2005).
11. V. Puech and L. Torchin, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **19** (12), 2309 (1986).
12. S. Kajita, S. Ushiroda, and V. Kondo, *J. Appl. Phys.* **67** (9), 4015 (1990).
13. Y. J. Itikawa, *Phys. Chem. Ref. Data*. **31** (3), 749 (2002).
14. V. A. Shakhmatov and Yu. A. Lebedev, *High Temperature* **49**, 2 (2011).