

Interakcija kisikove plazme s polimeri

Interaction of oxygen plasma with polymers

M. Mozetič, K. Požun, B. Paradiž, *Inštitut za elektroniko in vakuumsko tehniko, Teslova 30, 61000 Ljubljana*

A. Paulin, *Tehniška fakulteta Maribor, Smetanova 17, 62000 Maribor*

Prikazujemo nekatere rezultate študija interakcije kisikove plazme s površinami polimernih folij. Pri trkih hitrih elektronov s kisikom v plazmi nastanejo aktivni delci kot so O , O_3 , O_2^+ , O^+ , O_2^ , O_3^* , ... Vsi ti delci so izredno agresivni do ogljikovodikov. Ko izpostavimo polimer kisikovi plazmi, prihaja do površinske oksidacije. Ker ima polimer majhno toplotno prevodnost in ker se pri oksidaciji sprosti precej energije, se površina polimera močno segreje. Zaradi tega pride tudi do lokalnega pretaljevanja, kar dodatno spremeni površinske lastnosti polimerov.*

Ključne besede: Polimer, oksidacija, plazma

Interaction of oxygen plasma with the surface of a polymer foil has been studied. At the collisions of high energy electrons with oxygen in plasma, active particles including O , O_3 , O_2^+ , O^+ , O_2^ , O_3^* , ... are formed. All of them are very aggressive to hydrocarbons. When a polymer foil is immersed into oxygen plasma, the surface oxidation takes place. Since the thermal conductivity of polymer is low and since much energy is dissipated on the surface during the oxidation, the surface temperature becomes rather high. As the consequence, local melting takes place, which additionally changes the surface properties of polymers.*

Key words: Polymer, oxidation, plasma

1 Uvod

Uporaba polimernih folij v industriji se je v zadnjih letih izredno razmahnila. Med drugim vgrajujemo takšne folije tudi v senzorje vlage. Polimer polietar sulfon je namreč občutljiv na spremembe relativne vlažnosti v okolici. Pokazalo se je, da je gostota vode v polimeru enolično odvisna od relativne vlažnosti v njegovi okolici. Hitrost absorpcije vode je precejšnja. Mikrometer debela folija se navlaži že v eni sekundi.

Količino vlage v polimeru lahko preprosto izmerimo tako, da izmerimo kapaciteto ploščatega kondenzatorja, v katerem je dielektrik polimer. Pri tem pa ne gre brez tehnoloških težav. Na površino folije je potrebno naporiti tanek sloj kovine, ki mora biti prepustna za vodno paro, dobro mora odvajati naboj, posebej pomembna pa je dobra adhezija. Slednjo lahko dosežemo z depozičijo vmesne plasti - med folijo in plastjo inertne kovine naporimo tanek sloj srebra in cinka. Vendar pa je postopek razmeroma zapleten, prepustnost za vodo je majhna, pa tudi dosežena adhezija ni najboljša. Potrebno je izbrati boljše metodo.

Najboljša metoda za doseg odlične adhezije kovine na plastiki je površinska oksidacija polimera. Najnovejša dognanja s področja interakcije ogljikovodikov s kovinami so pokazala, da se molekula ogljikovodika vedno veže (kemisorbira) na površino prek kisikovih atomov^{1,2}. Takšna vezava je energijsko najugodnejša.

Površinska oksidacija polietar sulfona je razmeroma zahteven proces. Oksidacija v kisiku pri povišani temperaturi ne pride v poštev, saj je temperatura zmehišča folije prenizka. Edina alternativa je uporaba nizekotlačne kisikove plazme. V nadaljnjem besedilu je kratko razloženo, zakaj je kisikova plazma tako primeren medij za pripravo površine polimerov.

2 Nizekotlačna kisikova plazma

V nizekotlačni kisikovi plazmi prihaja pri neelastičnih trkih hitrih elektronov s kisikom do naslednjih fizikalnih procesov:

- Disociacija molekul;
- Ionizacija atomov in molekul;
- Ekscitacija atomov in molekul (enoelektronska, vibracijska, rotacijska stanja).

Istočasno se v plinu, posebno na stenah razelektrivne komore odvijajo obratni procesi, to so različne rekombinacije in relaksacije. Ko vklopimo vzbujanje plazme, se v kratkem času vzpostavi ravnovesno stanje. To je odvisno od večih parametrov, najpomembnejši pa so tlak, jakost električnega polja, frekvenca električnega polja, dimenzije razelektrivne komore, materiala, iz katerega je razelektrivna komora in morfološke lastnosti površin. Za nizekotlačno šibkoionizirano RF plazmo so značilni naslednji parametri³:

- Tlak $\sim 10^{-1}$ mbar;
- Temperatura elektronov ~ 5 eV;

- Gostota kisikovih ionov $\sim 10^{16} \text{ m}^{-3}$,
- Gostota nevtralnih atomov $\sim 10^{20} \text{ m}^{-3}$,
- Gostota vibracijsko vzbujenih molekul $\sim 10^{21} \text{ m}^{-3}$.

Večina delcev v plazmi je agresivna do ogljikovodikov. Verjetnost za oksidacijo je odvisna od vrste delca, njegove energije in temperature površine. Na **sliki 1** kvalitativno prikazujemo kemijske reakcije v odvisnosti od temperature površine.



Slika 1. Nekatere reakcije na površini polimera
Figure 1. Some reactions on polymer surface

3 Temperatura površine folije v plazmi

Na površini folije, ki je izpostavljena plazmi, se sprošča precej energije zaradi rekombinacije atomov in ionov, absorpcije UV žarkov in oksidacije. Zato je v splošnem temperatura površine folije, ki je izpostavljena plazmi, višja od temperature substrata. Gostota energijskega toka na površino v nizkotlačni plazmi je reda velikosti $j \sim 10^4\text{-}10^6 \text{ Wm}^{-2}$. Razliko temperatur izračunamo iz enačbe

$$\Delta T = \frac{j x_0}{\lambda} \quad (1)$$

kjer je x_0 debelina folije in λ toplotna prevodnost folije (za polietar sulfon je $\lambda = 0.17 \text{ W/mK}$). Temperatura razlika je odvisna od debeline folije in parametrov plazme in je za izbrane gostote energijskega toka prikazana na **sliki 2**. Opazimo, da je za gostejše plazme razlika znatna (reda 100°C).

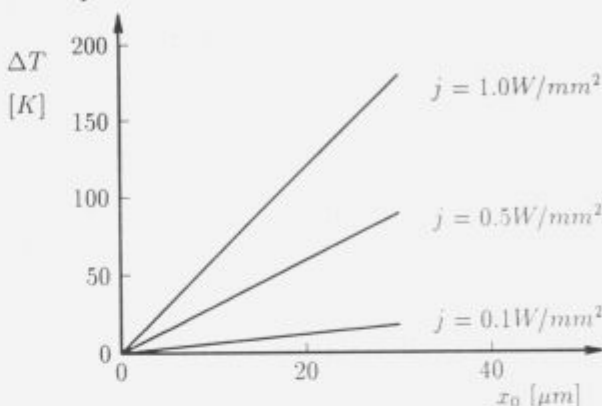
4 Tok ionov na površino polimera

Iz **slike 1** je razvidno, da edino kisikovi ioni lahko reagirajo s površino že pri nizki temperaturi. Hitrost oksidacije pri nizkih temperaturah je zato odvisna od gostote toka pozitivnih kisikovih ionov na površino polimera. Gostota toka nabitih delcev na površino je v splošnem definirana kot produkt gostote delcev in poprečne hitrosti delcev.

Gostoto pozitivnih ionov v kisikovi plazmi dokaj natančno izmerimo z dvojno Langmuirjevo sondo³. Hitrost ionov na površini je odvisna od padca potenciala med nemoteno plazmo in površino polimera ($V_s - V_f$) in od razmerja med poprečno prosto potjo kisikovih ionov in Debyejevo dolžino v plazmi. Poprečna prosta pot kisika pri tlaku 10^{-1} mbar je reda 10^{-3} m , Debyejevo dolžino izračunamo iz izmerjene gostote in temperature elektronov v plazmi (pri tlaku 10^{-1} mbar je $\lambda_D \approx 1 \cdot 10^{-4} \text{ m}$, potencialno razliko med plazmo in polimerom pa ocenimo⁴.

$$V_s - V_f \approx \frac{kT_e}{2e_0} \ln \frac{m_+}{2.3m_e} \quad (2)$$

Pri tem je T_e temperatura elektronov, e_0 osnovni naboj, m_+ in m_e pa sta masi iona in elektrona. V našem primeru dobimo za razliko potenciala $\sim 20 \text{ V}$.



Slika 2. Temperaturna razlika med površino polietar sulfonske folije in substratom

Figure 2. Temperature difference between the surface of polyether sulphone foil and the substrate

Ker je Debyejeva dolžina precej manjša od poprečne proste poti kisikovih ionov, lahko upravičeno predpostavimo, da večina ionov preleti mejno plast (in s tem padeč potenciala $\sim 20 \text{ V}$) ne da bi doživela trk. Zato je kinetična energija ionov, ki padejo na površino polimera $\sim 20 \text{ eV}$. Gostota toka ionov na površino polimera je torej $j_+ = N \cdot \sqrt{2W/m}$. Za tipično nizkotlačno šibko ionizirano kisikovo plazmo je gostota toka pozitivnih ionov reda $10^{20} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

5 Sklep

Prikazali smo nekaj osnovnih zakonitosti interakcije kisikove plazme s polimeri. Temperatura površine polimera, ki je izpostavljen plazmi, je v splošnem večja od temperature substrata. Ocenili smo temperaturno razliko in ugotovili, da že za folije debeline reda 10 mm lahko preseže 100°C , če le uporabimo dovolj gosto plazmo.

Ocenili smo tudi gostoto toka pozitivnih ionov na površino polimera in ugotovili, da je pri naših plazmah reda $10^{20} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

6 Literatura

- ¹ A. Bradshaw, 6th Symposium on Surface Physics, Chlum (1993); Cz. J. Phys (1994), v tisku.
- ² M. Casanin, G. Granozzi, S. Mauro and E. Tondello, 13th Europ. Conf. Surface Science, Warwick (1993); Surf. Sci. (1994), v tisku.
- ³ M. Kveder, K. Požun, M. Mozetič, A. Zalar in A. Pregelj, 44. Posv. metal. in kov. gradivih, Portorož (1993); Kovine, Zlitine, Tehnologije (1994), v tisku.
- ⁴ J. D. Swift and M. J. R. Schwar, Electrical Probes for Plasma Diagnostics, Iliffe Books Co. Ltd. London (1969).