

УДК 541.64:537.525

СЕЛЕКТИВНОЕ ТРАВЛЕНИЕ ЭПОКСИКАУЧУКА ПЛАЗМОЙ ВЫСОКОЧАСТОТНОГО ЕМКОСТНОГО РАЗРЯДА

Бердичевский М. Г., Марусин В. В.

Травление эпоксикаучука кислородной плазмой высокочастотного емкостного разряда и в его послесвечении ведет к развитию микрорельефа поверхности, характер которого близок к получаемому при химическом травлении в растворах. Травление обеспечивается действием активированного в плазме кислорода, причем скорость травления и его селективность противоположным образом зависят от температуры обрабатываемого материала.

Селективное травление полимеров, ведущее к развитию их поверхности, применяют, в частности, для повышения адгезии к металлическим покрытиям [1, 2]. Распространенная в практике химическая обработка адгезивных слоев на основе каучуков ведет к избирательному окислению глобул каучука в матрице основного материала с последующим растворением продуктов окисления. В связи с многостадийностью химического способа травления и проблемой утилизации промышленных растворов представляется интерес замена его на одностадийный плазменный способ.

Имеющиеся к настоящему времени результаты по плазменному травлению полимеров показывают сильную зависимость абсолютных скоростей травления v_{tr} и его селективности от специфики материала и характеристик плазмы [3–13]. В частности, травление плазмой различных газов может вести к различным картинам микрорельефа поверхности одного и того же полимерного материала [6]. К существенным отличиям микрорельефа плазменно травленых поверхностей приводит также небольшое (до 2%) изменение степени кристалличности гомополимеров [7]. Селективность травления сополимеров обусловлена в первую очередь различием устойчивости их составляющих к воздействию травящих реагентов, что может приводить к различному характеру селективного травления в растворах и в плазме. Например, в сополимерах стирола с ПБ-каучуком при химическом травлении легче удаляется ПБ [1], а при плазменном травлении происходит преимущественное удаление ПС [8]. Одновременно следует отметить, что приводимые в литературе скорости селективного плазменного травления полимеров, существенно меньше, чем при развитии адгезивного микрорельефа в растворах, где $v_{tr} \geq 1 \text{ мкм/мин}$ [1, 7–9].

Процесс травления полимеров в различных плазменных условиях в конечном итоге определяется природой реагентов, образующихся в разряде, и их способностью переводить в газовую фазу материал приповерхностных слоев. В общем случае травление, в том числе и селективное, определяется рядом аддитивно действующих процессов: избирательным химическим взаимодействием с активированным в плазме газом, например кислородом [9] или азотом [10]; селективным физическим распылением пучками высокoenергетических ионов [11]; травлением вакуумно-ультрафиолетовым (ВУФ) излучением плазмы [12, 13]; термодеструкцией [14, 15] в результате энталпийного или гетерогенного разогревания поверхности в разряде; термо- и фотоокислением поверхностных слоев [15, 16]. Реализация максимальной эффективности каждого из перечисленных выше процессов требует специальных приемов организации травления. Поэтому выделение из их набора тех, которые в преобладающей степени влияют на

конкретный процесс, позволяет существенно упростить задачу более детального изучения его механизма и оптимизации.

В предлагаемой работе рассмотрен вопрос о селективном плазменном травлении эпоксикаучука и природе реагентов, определяющих развитие его поверхности со скоростями $v_{tr} \geq 1$ мкм/мин, в плазме высокочастотного емкостного (ВЧЕ) разряда.

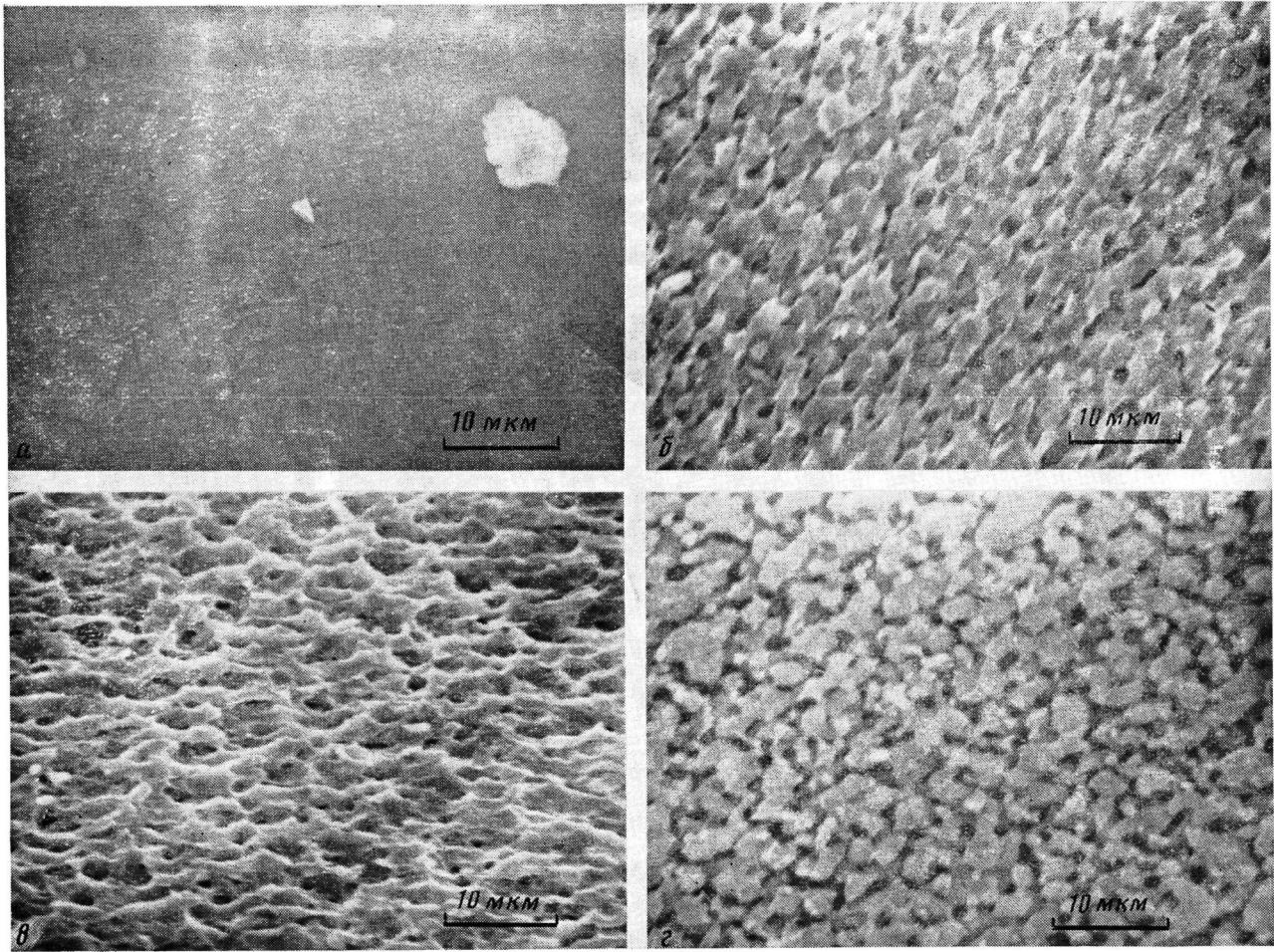
Исследовали технологический материал марки СТЭК, изготовленный путем одновременного прессования эпоксикаучуковой адгезивной пленки толщиной 25–100 мкм с пакетом стеклоткани, пропитанной эпоксифенолформальдегидной смолой (ТУ ИМО 509091-78) [2].

Для сравнительного травления материалов матрицы и каучуковой добавки использовали пластинки из отверженной эпоксидной композиции ЭД-20/Л-18-1/1 и каучука СКМС-30. Образцы размером 1,5×1,5×0,15 см располагали на медном термостатируемом электроде-подложке в трубке из кварца или молибденового стекла. Напряжение от генератора частотой 27,12 МГц подавалось на внешний кольцевой либо внутренний плоский электрод. Охлаждение заземляемого электрода-подложки в процессе плазменной обработки в разряде проводили проточной водой. При обработке в послесвечении заземлялся второй внешний кольцевой электрод, а незаземляемый держатель образцов отстоял от него на 4–8 см вниз по току газа. При этом образцы находились за зоной прикладываемого напряжения в области равномерного свечения, отличающегося от разрядной зоны как цветом, так и отсутствием в послесвечении переходного слоя у поверхности образцов, характерного для схемы обработки в разряде.

Обработку эффективным для травления ВУФ-излучением [12, 13] проводили аналогично [12] в плазме под пластинкой из LiF толщиной 1 мм. Термодеструкцию проводили в реакторе для плазменной обработки с автономным разогревом электрода-подложки без зажигания заряда. Для контроля температуры поверхности образцов T_p на электроде-подложке располагали дополнительный образец СТЭК-свидетель с паклеенной на поверхность термопарой диаметром 0,1 мм. Во избежание охлаждения головки термопары за счет теплопотока по проводам обеспечивалось требуемое соотношение длины ее изотермического плача к диаметру [17]. Возможность гетерогенного разогрева поверхности образцов учитывалась путем тонкого (~0,1 мм) эпоксидного покрытия термопары, возобновляемого периодически по мере стравливания в ходе экспериментов. Охлаждением термопары за счет излучения можно пренебречь в связи с низкими (≤ 500 К) температурами ее разогрева.

В связи с тем что селективное травление, в частности арилокса, наблюдалось в азотной плазме [10], а плазма кислорода наиболее широко используется для травления полимеров [5, 9, 12, 13], травление эпоксикаучука исследовали в атмосфере этих газов. Диапазон используемых давлений 200–600 Па, ВЧ напряжения 200–400 В, линейная скорость потока плазмообразующего газа ~100 см/с. Эффект селективного травления оценивали визуально по появлению «матирования» поверхности и на сканирующем электронном микроскопе ISMT-20. Скорость травления определяли по убыли веса за период травления 5–20 мин на аналитических весах ВЛА-200 с точностью до $5 \cdot 10^{-4}$ г. «Матирование» поверхности СТЭК наблюдали при обработке плазмой O_2 со скоростями травления $v_{tr} \approx 0,3\text{--}3,5$ мкм/мин. Травление плазмой N_2 не вело к развитию поверхности при близких $v_{tr} \approx 0,3\text{--}1$ мкм/мин.

Характер микрорельефа, получаемого при травлении кислородной плазмой, показан на рисунке, из которого видно также, что после травления плазмой N_2 вид поверхности практически не отличается от исходной. Приведена также микрофотография поверхности СТЭК, травленной химическим способом с использованием раствора $CrO_3 + H_2SO_4$, согласно [18]. Известно [2], что эластомерная каучуковая добавка эпоксикаучукового адгезивного слоя СТЭК преимущественно вытравливается при химическом травлении, обеспечивая адгезивный микрорельеф. Из сравнения микрофотографий *б* и *г* видно, что характер микрорельефа, получаемого при обоих способах травления, аналогичен с тем лишь отличием, что в случае плазменного травления происходит заметное разрушение и термореактивной эпоксидной составляющей эпоксикаучука. Преобладающее вытравливание каучука при плазменной обработке следует также из экспериментов по сравнению скоростей травления образцов из отверженной эпоксидной смолы v_{tr}^* и каучука v_{tr}^k , показавших, что $v_{tr}^k/v_{tr}^* \approx 1\text{--}10$ в зависимости от мощности и T_p , при $v_{tr}^k/v_{tr}^* > 10$ для химического травления аналогичных материалов. Отметим, что при плазменном травлении сopolимеров стирола с каучуком соотношение скоростей травления его составляющих противоположно нашему случаю [8], а картины развитой поверхности при плазменном [19] и химическом травлении АБС-пластиков [20] качественно различны. Условия эксперимента позволяли исключить или вы-



Растровые микрофотографии поверхности СТЭК: а – исходная и травленная азотной плазмой во всем диапазоне условий; б – травленная кислородной плазмой, вкладываемая мощность 3 Вт/см², $P=400$ Па, $T_n=330$ К; в – травленная кислородной плазмой, вкладываемая мощность 5,5 Вт/см², $P=400$ Па, $T_n=390$ К; г – травленная химически в смеси $\text{CrO}_3+\text{H}_2\text{SO}_4$

делить отдельно каналы селективного травления эпоксикаучуков в кислородной плазме ВЧЕ-разряда.

Необходимость рассмотрения канала ионно-плазменного распыления связана с возможностью ускорения ионов в приэлектродном слое ВЧЕ-разряда до энергий порядка величины прикладываемого напряжения [21]. При обработке в послесвечении подобные высокоэнергетические ионы отсутствуют в связи с отсутствием здесь двойного приэлектродного слоя. Это объясняется тем, что двойной электрический слой у электродов ВЧ-емкостного разряда необходим для замыкания электрической цепи токами смещения. Расположение же образцов за зоной прикладываемого напряжения выводит держатель образцов из электрической цепи в силу относительно большого реактивного сопротивления участка держатель – земля. Одновременно с этим в области послесвечения наблюдается резкий спад концентрации заряженных частиц, обусловленный отсутствием в балансе ионизации эффективного канала их образования вне зоны действия приложенного электрического поля. В силу изложенного выше обработка в послесвечении позволяет исключить канал ионно-плазменного распыления материала. В то же время эксперименты по обработке СТЭК послесвечением кислородной плазмы показали наличие «матирования» при скорости травления, близкой к наблюдаемой в плазме. Следует также отметить, что при эффективности ионно-плазменного канала селективного травления эпоксикаучука можно было ожидать появления «матирования» и при травлении в азотной плазме, где оно отсутствовало при тех же, что и в кислородном разряде, значениях прикладываемого напряжения и T_p .

Коэффициент пропускания LiF в области 130–160 нм равен в среднем 0,6 [12]. Одновременно контакт LiF с плазмой ведет к уменьшению пропускания в ~3 раза [22]. Это позволяет считать, что при определяющем вкладе ВУФ в селективное травление эпоксикаучука плазмой десятикратное увеличение времени травления под пластинкой из LiF должно давать аналогичный эффект. Для сравнения отметим, что для ПВХ, ПИ и ПТФЭ в кислородсодержащей плазме скорость травления ВУФ-излучением составляет от 25 до 60 % скорости травления плазмой [12, 13]. В нашем случае десятикратное увеличение времени обработки СТЭК под LiF не вело к «матированию» поверхности и практически не изменяло веса образцов. Аналогичным образом на порядок меньшую, чем в плазме, скорость травления при отсутствии «матирования» давало прогревание до 500 К в атмосфере азота и кислорода при давлениях 200–600 Па.

Приведенные результаты показывают, что селективное травление эпоксикаучука не является следствием фото- или термодеструкции. Полученные данные свидетельствуют о плазмохимической природе рассматриваемого эффекта, в котором основную роль играют состав и степень активации плазмообразующего газа.

Несмотря на то что скорость термодеструкции эпоксикаучука мала, увеличение T_p при плазменной обработке от 300 до 500 К вело к росту v_{tp} в ~3 раза. При этом зависимость $v_{tp}(T_p)$ имела аррениусовский вид с кажущейся энергией активации $E_a \approx 0,1$ эВ, а отношение скоростей травления каучука и смолы v_{tp}^k/v_{tp}^s уменьшалось с ростом T_p за счет $E_a^k > E_a^s$ при $v_{tp}^k \geq v_{tp}^s$.

Таким образом, из результатов работы следует возможность развития поверхности эпоксикаучука при обработке кислородсодержащей плазмой ВЧ-разряда со скоростью порядка микрон в минуту и результирующим микрорельефом, близким к получаемому при химическом травлении в растворах. Изучение механизма данного процесса с целью повышения его эффективности следует вести с учетом определяющего влияния активированного в плазме кислорода, скорость и селективность травления которым противоположным образом зависят от степени разогрева поверхности материала.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шалкаускас М., Ваšкялис А. Химическая металлизация пластмасс. 2-е изд. Л., 1985. 145 с.
2. Охотников В. И., Вершинина Р. А., Рогату В. К., Козлова Г. Е., Гуревич М. Г. // Обмен опытом в радиопромышленности. 1981. № 1. С. 17.
3. Гриневич В. И., Максимов А. И. // Применение низкотемпературной плазмы в химии/Под ред. Полака Л. С. М., 1981. С. 135.
4. Holland L. // Surface Technol. 1980. V. 11. P. 145.
5. Hudis M. // Techn. and Appl. Plasma Chem./Ed. by Hollachan J. R., Bell A. T. N. Y.; L; Sydney; Toronto, 1974. P. 113; Thomas R. S. Ibid. P. 225.
6. Friederich J., Cände J. // Acta Polymerica. 1980. B. 31. Н. 1. S. 52.
7. Friederich J., Gände J., Pohl M. // Acta Polymerica. 1980. B. 31. Н. 5. S. 310.
8. Friederich J., Pohl M., Gände J. // Acta Polymerica. 1981. B. 32. Н. 1. S. 48.
9. Багиров М. А., Осколонов М. А., Волченков Е. Я., Малин В. П., Абрамов Р. Х. // Тез. докл. III Всесоюз. симпоз. по плазмохимии. Т. 1. М., 1979. С. 252.
10. Бардичевский М. Г., Марусин В. В. // Физика и химия обработки материалов. 1981. № 3. С. 149.
11. Sovay J. S. // J. Vac. Sci. Technol. 1979. V. 16(2). P. 813.
12. Гриневич В. И., Максимов А. И. // Химия высоких энергий. Т. 17. № 6. С. 523.
13. Байдаровцев Ю. Н., Василец Ю. П., Пономарев А. Н. // Тез. докл. IV Всесоюз. симпоз. по плазмохимии. Т. 2. Днепропетровск, 1984. С. 139; Гриневич В. И., Менагаришвили В. М. Там же. С. 158.
14. Мадорский С. Термическое разложение органических полимеров. М., 1967.
15. Грасси Н. Химия процессов деструкции полимеров. М., 1959.
16. Рэнби Б., Рабек Я. Фотоокисление, фотостабилизация, фотодеструкция полимеров. М., 1978.
17. Зенин А. А. Дис... канд. физ.-мат. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1962. С. 50.
18. Ямпольский А. М. Меднение и никелирование. Л., 1977. С. 23.
19. Tsukada T., Hosokawa N. // J. Vac. Sci. Technol. 1979. V. 16. № 2. P. 346.
20. Elmore G. V., Davies K. S. // J. Electrochem. Soc. 1969. V. 116. № 10. P. 1455.
21. Райзер Ю. П. // Физика плазмы. 1979. Т. 5. № 2. С. 408.
22. Пучкин Ю. Н., Байдаровцев Ю. П., Василец В. Н., Пономарев А. И. // Химия высоких энергий. 1983. Т. 17. № 4. С. 368.

Институт теплофизики СО АН СССР

Поступила в редакцию
22.XII.1986

SELECTIVE ETCHING OF EPOXY RUBBER WITH THE HIGH — FREQUENCY CAPACITY DISCHARGE PLASMA

Berdichevskii M. G., Marusin V. V.

Summary

Etching of epoxy rubber with oxygen plasma of the high-frequency capacity discharge and in its after-glow results in development of the surface microterrain having the character close to that obtained during chemical etching in solutions. Etching is a result of action of oxygen activated in plasma, the rate and selectivity of etching depend on temperature of treated material by contrary fashion.