

А.А. Овцын, А.И. Артюхов, С.А. Смирнов

Александр Андреевич Овцын (✉), Алексей Иванович Артюхов, Сергей Александрович Смирнов
Кафедра технологии приборов и материалов электронной техники, Ивановский государственный
химико-технологический университет, 153000, Иваново, пр. Шереметевский, 7
E-mail: moose2004@inbox.ru (✉), kaifat115@ya.ru, sas@isuct.ru

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ТРАВЛЕНИЯ ПОЛИКАРБОНАТА В ПЛАЗМЕ КИСЛОРОДА И ВОЗДУХА

Исследована кинетика травления литого поликарбоната в положительном столбе тлеющего разряда постоянного тока в потоке кислорода и воздуха в диапазоне токов 20-110 мА и давлений 50-300 Па при разных степенях загрузки реактора полимером. Определены скорости убыли массы, энергии активации процесса травления, а также поверхностные энергии. Определен состав поверхностных функциональных групп методом МНПВО, а также морфология поверхности методом АСМ.

Ключевые слова: плазма воздуха, плазма кислорода, плазмохимическое травление, поликарбонат

A.A. Ovtsyn, A.I. Artyukhov, S.A. Smirnov

Aleksandr A. Ovtsyn (✉), Aleksey I. Artyukhov, Sergey A. Smirnov
Department of Electronic Devices and Materials, Ivanovo State University of Chemistry
and Technology, 153000 Ivanovo, Sheremetievskiy Ave., 7, Russia
E-mail: moose2004@inbox.ru (✉), kaifat115@ya.ru, sas@isuct.ru

KINETIC REGULARITIES OF POLYCARBONATE ETCHING IN OXYGEN AND AIR PLASMA

Kinetics of etching of cast polycarbonate in the positive column of a DC glow discharge in a flow of oxygen and air were studied at the current range of 20-110 mA and pressure range of 50-300 Pa at different degrees of reactor loading with polymer. The mass loss rates, activation energies of etching process and surface energies were determined. The composition of surface functional groups was obtained by FTIR ATR method and surface morphology was characterized by AFM.

Key words: air plasma, oxygen plasma, plasma chemical etching, polycarbonate, modification

ВВЕДЕНИЕ

Низкотемпературная плазма пониженного давления широко используется в различных приложениях, связанных с модификацией поверхности полимерных материалов. При плазмохимическом травлении полимерных материалов (тканей и пленок) наблюдается эффект загрузки – уменьшение удельной скорости травления материала с увеличением его количества. Площадь обрабатываемого полимера определяет количество газообразных продуктов деструкции в объеме разряда [1], что в свою очередь оказывает влияние на параметры разряда, и, как следствие, скорости образования и гибели активных частиц в плазме и

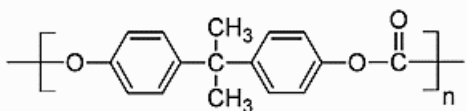
непосредственно влияет на кинетику целевого процесса модификации полимера [2].

Целью данной работы было исследование кинетических закономерностей травления образцов поликарбоната (ПК) в плазме кислорода и воздуха при различной площади обрабатываемого полимера.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Образцы поликарбоната марки Lexane LS2 толщиной 2 мм размещали по образующей на термостатируемой стенке цилиндрического стеклянного реактора диаметром 3 см в зоне положительного столба. Площадь образцов поликарбоната в реакторе изменялась в пределах от 21,4 до 81,3 см². Доля поверхности реактора, занятой по-

лимером достигала 26,5% от общей площади реактора в зоне горения разряда ($S=320,2 \text{ см}^2$). Элементарное звено поликарбоната марки Lexane:



Соотношение атомных концентраций [C]:[O]:[H] для поликарбоната Lexane составило 1:0,18:1,87. Состав газообразных продуктов травления, скорость их образования и расходования реагентов анализировались на масс-спектрометре ИПДО-2А. Методика измерений описана в [3]. Убыль массы образцов определяли периодическим взвешиванием на аналитических весах марки WA-34. Точность взвешивания составляла $1 \cdot 10^{-4}$ г. Топография поверхности ПК исследовалась методом атомно-силовой микроскопии, использовался электронный микроскоп типа "Solver 47 Pro". Размер микрофотографий подбирали эмпирически таким образом, чтобы были видны изменения рельефа. Химический состав поверхностного слоя исследовали методом Фурье-ИК-спектроскопии МНПВО. Использовали спектрометр фирмы "Nicolet" типа "Avatar-360" (США). Элементом МНПВО служил кристалл селенида цинка с 12-кратным отражением, применяли режим накопления сигнала по результатам 128 сканирований, разрешение составляло 2 см^{-1} . Диапазон изменения тока разряда: 20-110 мА, давления плазмообразующего газа: 50-300 Па. Линейная скорость потока газа изменялась от 10 до 70 см/с.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Основными продуктами плазмохимического травления поликарбоната плазмой кислорода и воздуха являются молекулы CO , H_2 , H_2O , CO_2 со скоростями выделения, достигающими соответственно $7 \cdot 10^{15}$; $6,3 \cdot 10^{15}$; $2 \cdot 10^{16}$ и $3,4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ [4].

Эксперименты показали, что стационарная скорость убыли массы пленок карбоната и выделение продуктов плазмохимического травления в газовую фазу устанавливается в течение 5 мин с начала обработки и остается неизменной до тех пор, пока не удалено, по крайней мере, 50% массы полимера. Затем процесс травления замедляется. Все дальнейшие данные приведены для стационарного участка травления. Скорость убыли массы растет пропорционально току разряда от $1,13 \cdot 10^{-7}$ до $2,65 \cdot 10^{-7} \text{ г/см}^2 \cdot \text{с}$ в плазме кислорода и от $6,03 \cdot 10^{-8}$ до $2,35 \cdot 10^{-7} \text{ г/см}^2 \cdot \text{с}$ в плазме воздуха (при постоянном давлении 100 Па). Такую зависимость можно объяснить тем, что скорость образования активных частиц, принимающих участие в травлении, прямо пропорциональна току разряда. При

увеличении давления от 50 до 300 Па скорость убыли массы возрастает в пять раз (при постоянном токе разряда 50 мА). Скорость убыли массы поликарбоната также зависит от линейной скорости потока газа и увеличивается от $1,8 \cdot 10^{-7} \text{ г/см}^2 \cdot \text{с}$ до $3,2 \cdot 10^{-7} \text{ г/см}^2 \cdot \text{с}$ в плазме кислорода при увеличении линейной скорости потока газа от 10 до 70 см/с при токе разряда 50 мА и давлении 100 Па.

На рис. 1 приведены скорости убыли массы ПК, обработанного в разряде воздуха и кислорода, в зависимости от степени загрузки реактора. Увеличение загрузки реактора поликарбонатом приводит к увеличению его скорости травления. Скорости травления зависели от места расположения образца в реакторе. Образец, располагавшийся выше по направлению потока газа в реакторе, травился быстрее на 10-15%, чем образец, находящийся ниже по потоку газа. По температурной зависимости скорости убыли массы определена эффективная энергия активации процесса плазмохимического травления ПК: для плазмы воздуха 15 ± 2 кДж/моль, для плазмы кислорода – 27 ± 2 кДж/моль (рис. 2). Для сравнения, энергия активации процесса плазмохимического травления пленки полиэтилентерефталата в плазме кислорода ($p = 50 \text{ Па}$, $i = 80 \text{ мА}$, $T < 375 \text{ К}$) равна 18 ± 3 кДж/моль [8].

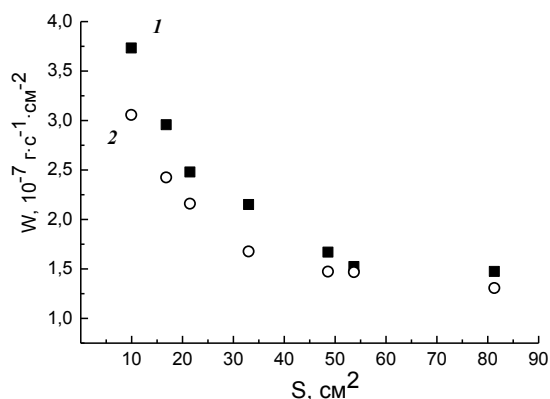


Рис. 1. Зависимость скорости травления поликарбоната в плазме кислорода (1) и воздуха (2) от степени загрузки реактора. Ток разряда 50 мА. Давление 100 Па. Линейная скорость потока газа 30 см/с

Fig. 1. The dependence of etching rate of polycarbonate in oxygen (1) and air (2) plasmas on the degree of reactor loading. The discharge current is 50 mA. The pressure is 100 Pa. Linear gas flow rate is 30 cm/s

Активными частицами плазмы кислорода и воздуха, участвующими в процессе плазмохимической деструкции поверхности полимеров, являются: для плазмы кислорода атомарный кислород $\text{O}(^3\text{P})$, метастабильные молекулы $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$, $\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+)$, а для плазмы воздуха: колебательно возбужденные молекулы (КВМ) и кванты УФ-излу-

чения [5-7]. Именно из-за наличия в плазме воздуха таких активных частиц характер зависимости скорости травления от потока частиц имеет такой вид.

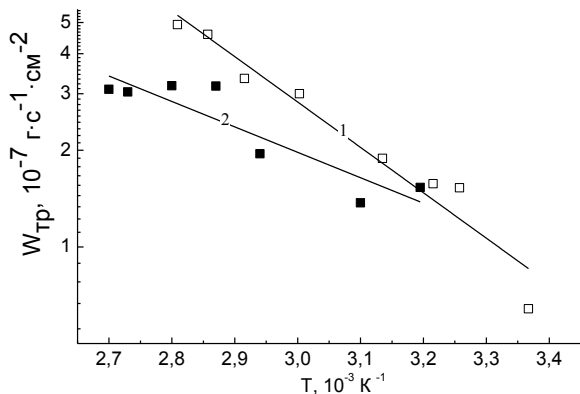


Рис. 2. Температурная зависимость скорости убыли массы поликарбоната в плазме кислорода (1) и воздуха (2). Давление 100 Па. Ток разряда 50 мА. Площадь образца 21,4 см²
Fig. 2. The temperature dependence of mass loss rate of polycarbonate in oxygen (1) and air (2) plasmas. The discharge current is 50 mA. The pressure is 100 Pa. The sample area is 21.4 cm²

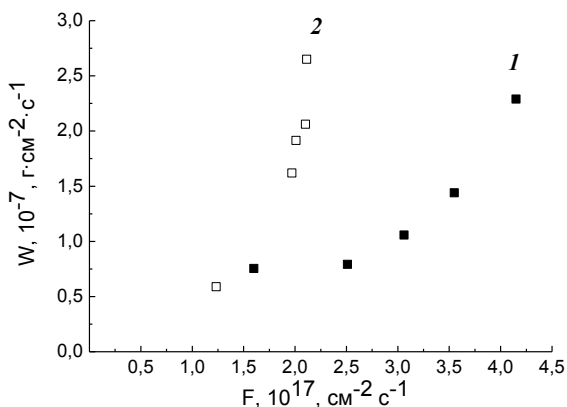


Рис. 3. Зависимость скорости травления поликарбоната от потока частиц O(³P) в плазме кислорода (1) и воздуха (2). Ток разряда 50 мА, давление 100 Па. Площадь образца 21,46 см²
Fig. 3. The dependence of etching rate of polycarbonate on the O(³P) flux density in oxygen (1) and air (2) plasmas. The discharge current is 50 mA. The pressure is 100 Pa. The sample area is 21.4 cm²

Основными активными компонентами плазмы пониженного давления в кислороде (в порядке убывания концентраций) являются атомы O(³P), метастабильные молекулы O₂(a¹Δ_g) и O₂(b¹Σ_g⁺) [8]. Концентрации других компонентов, по крайней мере, на два порядка ниже. Атомы кислорода образуются при диссоциации молекул O₂ электронным ударом, основной канал гибели атомов – рекомбинация на стенках реактора. Образование метастабильных молекул O₂(a¹Δ_g) обусловлено возбуждением под действием электронного удара и тушением состояния O₂(b¹Σ_g⁺) атомарным кислородом, а их гибель происходит в объемном

процессе O₂(a¹Δ_g) + O₂(X³Σ_g⁻, v = 5, 6) → 2O₂(X³Σ_g⁻, v = 5, 6). Метастабильные молекулы O₂(b¹Σ_g⁺) также образуются электронным ударом из основного состояния молекулы O₂ и в результате тушения атомов O(¹D) молекулами O₂. Основные каналы гибели O₂(b¹Σ_g⁺) – дезактивация при столкновениях с атомами O(³P) и гетерогенная дезактивация на стенке. Вакуумное УФ-излучение в плазме O₂ обусловлено переходом 3s³S в основное состояние атома кислорода. Интенсивность излучения уменьшается с ростом давления в интервале 50-300 Па.

В плазме воздуха образование атомов O(³P) происходит не только в результате диссоциации молекул O₂ электронным ударом, но и в реакциях с участием возбужденных состояний N₂(A³Σ_u⁺) и N₂(B³Π_g). При давлении 50-300 Па гетерогенная рекомбинация атомов O(³P) является основным каналом их гибели. Механизмы образования и гибели состояния O₂(b¹Σ_g⁺) те же, что и в плазме кислорода, гетерогенная составляющая в его дезактивации является существенной. Метастабильное состояние O₂(a¹Δ_g) практически полностью дезактивируется в объеме плазмы при столкновениях с молекулами NO. В отличие от кислородной плазмы в плазме воздуха резко уменьшается поток УФ-излучения, связанного с возбужденными состояниями атомарного кислорода. Причина этого – уменьшение доли быстрых электронов в функции распределения электронов по энергиям, и, как следствие, скоростей возбуждения излучающих состояний. Однако в плазме воздуха появляется длинноволновое УФ-излучение (λ = 215-350 нм), обусловленное преимущественно излучательной дезактивацией электронно-колебательных уровней молекулы NO(A²Σ) [8].

Поверхностные свойства и топология поверхности образцов поликарбоната, обработанных в плазме воздуха и кислорода, исследовались при помощи трех различных методов.

На основании измеренных краевых углов, смачивая водой и глицерином, проводили расчеты полной поверхностной энергии (σ), ее полярного (σ^p) и дисперсионного (σ^d) компонентов [9].

На рис. 4 показаны диаграммы изменения полярной и дисперсионной составляющих поверхностной энергии образцов, обработанных в плазме кислорода и воздуха и, для сравнения, обработанных в плазме аргона. По сравнению с необработанным образцом, дисперсионная составляющая снижается для всех плазмообразующих газов, кроме аргона. Полярная составляющая значительно увеличивается при использовании в качестве плазмообразующего газа, как кислорода, так и воздуха. Можно предполагать, что это свя-

зано с увеличением концентрации кислородсодержащих групп на поверхности полимера.

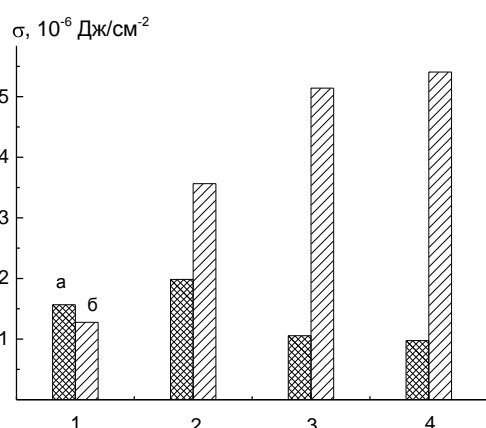


Рис. 4. Диаграмма изменения дисперсионной (а) и полярной (б) составляющей поверхностной энергии образца ПК в зависимости от плазмообразующего газа: 1 – необработанный в плазме ПК, 2 – аргон (технический), 3 – кислород, 4 – воздух. Ток разряда 80 мА. Давление 100 Па. Время обработки 3 мин
Fig. 4. Diagram of change in dispersive (a) and polar (б) component of surface energy of polycarbonate sample for different plasma forming gases: 1-untreated sample, 2-argon (technical grade), 3 – oxygen, 4-air. The discharge current is 80 mA. The pressure is 100 Pa. The treatment time is 3 min

Действительно, спектроскопия ИК МНПВО позволяет контролировать состав поверхностного слоя образцов поликарбоната (опорной полосой была полоса колебаний связи С-С с максимумом волнового числа 1500 см⁻¹). Основными полосами, обнаруженными в ИК спектре поликарбоната были: 1772 (С=О), 1500(С-С) бензольное кольцо, 1150 (С-О-С), 1080 (О-С-О), 1015 (О-С-О) и 821 (С-Н) см⁻¹. Как видно из рис. 5, обработка поликарбоната в плазме воздуха и кислорода ведет к существенному изменению интенсивности поглощения всех выбранных линий и полос. По сравнению с необработанным образцом, при обработке в плазме кислорода существенно увеличивается количество таких связей на поверхности поликарбоната, как: С-О-С, С-Н, О-С-О. При этом связи с волновыми числами 1500 см⁻¹ (связь С-С в бензольном кольце) и 1772 см⁻¹ (связь С=О) имеют несколько меньшую интенсивность, чем в необработанном образце. Образование двойных связей в плазме происходит в основном за счет физических факторов плазмы (УФ-излучение и ионная бомбардировка), а их разрушение возможно за счет воздействия молекул О₂(a¹Δ_g) и атомов О(³P). Уменьшение интенсивности упомянутых выше полос связано со смещением этого баланса в сторону разрушения двойных связей. С другой стороны, воздействие плазмы воздуха, включающее в себя УФ-кванты и колебательно возбужденные молекулы, приводит к значительному уменьше-

нию интенсивности поглощения всех перечисленных выше полос. Воздействие плазмы на поверхность ПК приводит к образованию концевых двойных связей винильного (В) и винилиденового (ВД). Об этом свидетельствует появление полос деформационных колебаний групп С-Н (821 см⁻¹) соответственно. Двойные связи образуются под действием физических факторов плазмы (квантов УФ-излучения, ионной бомбардировки), основной вклад в процессы их разрушения вносят молекулы О₂(a¹Δ_g) и отчасти атомы О(³P).

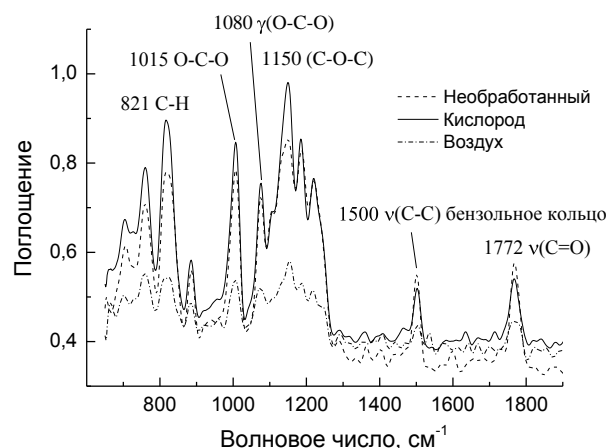


Рис. 5. Участок спектра ИК МНПВО для трех образцов: необработанного и обработанных в воздухе и кислороде
Fig. 5. The part of FTIR ATR spectrum for three samples: untreated, and treated in air and oxygen

Атомно-силовая микроскопия образцов, обработанных в плазме воздуха и кислороде, показала, что средняя шероховатость поверхности полимера изменяется. Для кислорода средняя шероховатость составила R = 19,85 нм, для воздуха R = 6,06 нм, для необработанного образца R = 3,36 нм.

ВЫВОДЫ

Таким образом, была экспериментально исследована кинетика травления поликарбоната в положительном столбе разряда в кислороде и воздухе.

Проведено исследование поверхности образцов поликарбоната при помощи атомно-силовой микроскопии, а состава поверхностного слоя методом Фурье-ИК-спектроскопии. Исследования АСМ показали, что средняя шероховатость образцов увеличивается при обработке в плазме кислорода по сравнению с необработанным образцом и уменьшается при обработке в плазме воздуха. Фурье-ИК-спектроскопия показала, что состав поверхности ПК существенно изменяется при обработке в плазме. Интенсивность поглощения связей С-С и С=О возрастает при обработке в воздухе и уменьшается при обработке в плазме кислорода.

Газообразные продукты травления полимера оказывают влияние на кинетику плазмохимического травления, а также на величину поверхностной энергии образцов, и это необходимо учитывать при дальнейших исследованиях и разработке новых технологических процессов.

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

ЛИТЕРАТУРА

1. **Смирнов С.А., Титов В.А., Рыбкин В.В.** // Изв. вузов. Химия и химическая технология. 2012. Т. 55. Вып. 4. С. 12-20; **Smirnov S.A., Titov V.A., Rybkin V.V.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved.Khim. Khim. Technol. 2012. V. 55. N 4. P. 12-20 (in Russian).
2. **Кадников Д.В., Смирнов С.А., Рыбкин В.В.** // Теплофизика высоких температур. 2015. Т. 53. № 4. Р. 483-486; **Kadnikov D.V., Smirnov S.A., Rybkin V.V.** // High Temperature. 2015. V. 53. N 4. P. 459-462.
3. **Рыбкин В.В., Кувалдина Е.В., Смирнов С.А., Титов В.А., Иванов А.Н.** // Химия высоких энергий. 1999. Т. 33. № 6. С. 463 – 466; **Rybkin V.V., Kuvaldina E.V., Smirnov S.A., Titov V.A., Ivanov A.N.** // High Energy Chemistry. 1999. V. 33. P. 409-412.
4. **Сурнин А.А., Смирнов С.А., Иванов А.Н.** Масс-спектральные исследования модификации поликарбоната в плазме кислорода // Сб. трудов VII Международ. симпоз. по теорет. и прикладн. плазмохимии (3-7 сентября 2014 г. Плес. Россия). Иваново: ИГХТУ. 2014. С. 220; **Surnin A.A., Smirnov S.A., Ivanov A.N.** Mass spectral studies of the modification of polycarbonate in oxygen plasma // Proceedings of VII International Symposium on Theoretical and Applied Plasma Chemistry (3-7 of September, 2014. Plyos. Russia). Ivanovo: ISUCT. 2014. P. 220 (in Russian).
5. **Смирнов С.А., Рыбкин В.В., Холодков И.В.** // Теплофизика высоких температур. 2002. Т. 40. № 2. С. 189 – 193; **Smirnov S.A., Rybkin V.V., Kholodkov I.V.** // High Temperature. 2002. V. 40. N 2. P. 161-165.
6. **Рыбкин В.В., Титов В.А., Кувалдина Е.В., Смирнов С.А.** // Химия высоких энергий. 1997. Т. 31. № 2. С. 149-152; **Rybkin V.V., Titov V.A., Kuvaldina E.V., Smirnov S.A.** // High Energy Chemistry. 1997. V. 31. N 2. P. 128-131.
7. **Смирнов С.А., Рыбкин В.В., Холодков И.В., Титов В.А.** // Теплофизика высоких температур. 2002. Т. 40. № 3. С. 357-364; **Smirnov S.A., Rybkin V.V., Kholodkov I.V., Titov V.A.** // High Temperature. 2002. V. 40. N 3. P. 323-330.
8. **Максимов А.И., Рыбкин В.В., Кувалдина Е.В.** // Химия высоких энергий. 1995. Т. 29. № 1. С. 60-62; **Maksimov A.I., Rybkin V.V., Kuvaldina E.V.** // Khimiya Vysokikh Energiy. 1995. V. 29. N 1. 3. P. 60-62 (in Russian).
9. **Магунов А.Н., Мудров Е.В.** // Препринт Института микроэлектроники АН СССР. Ярославль. 1989. 30 с.; **Magunov A.N., Mudrov E.V.** // Preprint of Institute of Microelectronics of Academy of Sciences USSR. Yaroslavl. 1989. P. 30 (in Russian).
10. **Максимов А.И., Рыбкин В.В., Кувалдина Е.В.** // Химия высоких энергий. 1995. Т. 29. № 1. С. 60-62; **Maksimov A.I., Rybkin V.V., Kuvaldina E.V.** // High Energy Chemistry. 1995. V. 29. N 1. P. 56.
11. **Petrov A., Ermakov A., Nikitin D., Shikova T., Titov V.** Characteristics of atmospheric pressure DC discharge in air flow and its application for surface modification of polymer films // VII International Conference Plasma Physics and Plasma Technology: contributed papers. 2012. V. 1. P. 352-355.
12. **Yaghoubi H., Taghavinia N.** // Applied Surface Science. 2011. 257. P. 9836-9839.