

УДК 541.64

Влияние частоты поля на особенности плазменной обработки полимеров

В. В. Марусин, В. Г. Щукин

Проведен сравнительный анализ особенностей травления поверхностных слоев полимерных материалов в условиях плазмы низкочастотных (звуковых) и высокочастотных разрядов. Для различных конструкций плазмохимических реакторов в рамках феноменологического подхода проанализирована специфика процессов травления. Показано, что наличие области отрицательного свечения в тлеющих разрядах звукового диапазона частоты (ТРЗЧ) объясняет сравнимые значения скорости травления в тлеющих разрядах радиодиапазона (ТРРЧ) и ТРЗЧ при близких значениях поглощаемой мощности при различающихся на порядок значениях токов. Приводится ряд соображений, которые необходимо учитывать при выборе плазменного источника для конкретного процесса травления.

PACS: 52.77. Cf

Ключевые слова: низко- и высокочастотный объемные разряды, пониженное давление, влияние частоты на параметры разряда.

Введение

Плазмохимическое травление полимерных материалов широко применяют для очистки их поверхности [1, 2], стравливания поверхностных слоев [3], развития микрорельефа [4], модификации поверхности [5—8]. При этом обработку проводят в тлеющем разряде (ТР) пониженного (от 10 до 150 Па) давления в диапазоне звуковых (ТРЗЧ) или радио (ТРРЧ) частот [1, 3, 4, 9]. Преимущества применения ТРРЧ — более низкая степень разрушения поверхности полимера при ионной бомбардировке и низкий разогрев его поверхности при размещении на электроде [10]. Однако в ряде процессов (плазмохимическая очистка отверстий печатных плат, развитие микрорельефа и др. [4, 10, 11]) плоские изделия могут располагаться в межэлектродных секциях без контакта с электродами, при этом проходит одновременная обработка противоположных поверхностей, что повышает производительность процесса.

Большинство работ [1, 3, 12], где анализируется связь между скоростью травления и управляемыми параметрами процесса, учитывают, в основном, плазмохимические процессы в положительном столбе (ПС) разряда как источнике генерации травящих реагентов. Влияние приэлектродных слоев

рассматривалось при ионной бомбардировке изделий, расположенных на электродах. Очевидно, что различия в приэлектродной структуре ТРЗЧ и ТРРЧ ведут к существенному различию в механизмах передачи мощности от источника в канал травления.

Задачей данной работы является анализ на основе имеющихся в литературе данных специфики травления полимерных материалов в тлеющих разрядах различной частоты с целью выбора оптимальной частоты процесса плазмохимического травления. Далее под тлеющим разрядом в диапазоне радиочастот имеется в виду его α — форма, наиболее удобная для практических приложений.

Специфика приэлектродных процессов

Основное отличие ТРРЧ от ТРЗЧ — в специфике приэлектродных процессов. Характерные виды распределений напряженности электрического поля E и концентраций электронов и ионов n_e , n_i в межэлектродном пространстве приведены на рис. 1.

Приэлектродная структура ТРЗЧ тождественна прикатодной области тлеющего разряда постоянного тока (рис. 1, верхний график). Для α — ТРРЧ приэлектродные области катодного пространства (КП) и отрицательного свечения (ОС) отсутствуют [12], а электрическая цепь замыкается у электродов токами смещения через емкости слоев разделенного пространственного заряда (ПСРЗ) (рис. 1, нижний график). При этом не требуется высокий градиент приэлектродного напряжения E_k , как в катодном пространстве ТРЗЧ, где ток положительных ионов замыкает электрическую цепь при их дрейфе к мгновенному катоду. Высокая плотность плазмы в отрицательном свечении об-

Марусин Владлен Васильевич, ведущий инженер.
Щукин Владимир Германович, ведущий инженер.
Институт теоретической и прикладной механики
им. С. А. Христиановича СО РАН.
630090, Новосибирск, ул. Институтская, 4/1.
Тел. (383) 330-27-13.
E-mail: marusin@itam.nsc.ru ; schukin_vg@ngs.ru

Статья поступила в редакцию 9 июля 2015 г.

© Марусин В. В., Щукин В. Г., 2015

разуется вследствие ионизации электронами, ускоренными в катодном пространстве. Рост концентраций электронов n_e и ионов n_i в ОС сопровождается падением напряженности электрического поля E_{oc} для выполнения условия неразрывности тока

$$j \approx n_e E/N.$$

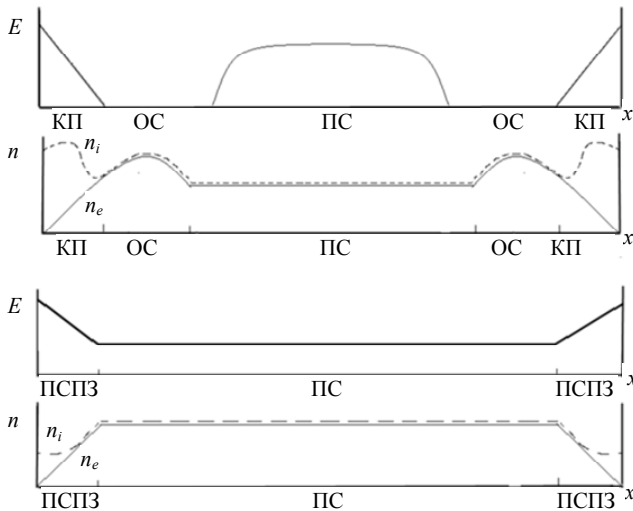


Рис. 1. Усредненные по периоду межэлектродные распределения плотности электронов n_e и ионов n_i и напряженности электрического поля E в тлеющих разрядах низкой (ТРЗЧ, верхний рисунок) и высокой частоты (ТРРЧ, нижний рисунок):

КП — катодное пространство, ОС — область отрицательного свечения, ПС — положительный столб, ПСПЗ — положительный столб разделенных пространственных зарядов

Здесь $N = PN_A/RT_g$ — концентрация молекул рабочего газа, P — давление, T_g — температура газа, R — универсальная газовая постоянная, N_A — число Авогадро. В радиочастотном тлеющем разряде (ТРРЧ) генерация плазмы в α — режиме не связана с приэлектродными процессами, а происходит при объемной ионизации в столбе разряда. При этом градиент концентрации электронов n_e у электродов, усредненный за период колебаний, связан с их гетерогенной гибелью, а напряженность электрического поля обратно пропорциональна их концентрации, $E(x) \sim [n_e(x)]^{-1}$.

Процессы в положительном столбе разрядов (с образцом на электроде)

Из условия «постоянно-токовой аналогии» динамика генерации и гибели радикалов, как и электронов, в положительном столбе (ПС) аналогична для ТРРЧ и ТРЗЧ при равенстве соответствующих значений $N \cdot \Lambda$ (Λ — характерная диффузионная длина), определяющих величину отношения E_{nc}/N . Поэтому при близких токах сле-

дует ожидать и близких значений скорости травления как в ТРРЧ, так и ТРЗЧ. Из сравнения вольт-амперных характеристик следует [12—14], что при равенстве токов для поглощенных мощностей W выполняется соотношение:

$$W_{зч} \approx 10 W_{рч}.$$

Действительно, имеем [13]:

$$W_{зч} = J(U_k + U_{nc}),$$

$$W_{рч} = J(U_{ncnz} + U_{nc}).$$

Здесь U_k , U_{nc} , U_{ncnz} — падения напряжения на катодном слое ТРЗЧ, положительном столбе ТРЗЧ и ТРРЧ и на приэлектродном слое ТРРЧ. Учитывая реактивный тип проводимости в положительном столбе разделенных пространственных зарядов (ПСПЗ) для ТРРЧ, для которого $U_k \gg U_{nc}$ и $U_{nc} \gg U_{ncnz}$, получаем соотношение

$$W_{зч}/W_{рч} \approx U_k/U_{nc}.$$

При расположении образца на электроде величина U_{nc} обычно имеет порядок десятка вольт, в то время, как U_k — порядка сотен вольт [14]. Для равенства $W_{зч}$ и $W_{рч}$ должно выполняться соотношение для токов $J_{рч} \sim 10 J_{зч}$, что привело бы к аналогичному различию и в скорости травления в ТРЗЧ и ТРРЧ. На практике это различие в 2—3 раза меньше [15]. Для объяснения этого рассмотрим специфику травления при наличии или отсутствии отрицательного свечения.

Специфика процессов травления в разрядах

Линейная скорость травления зависит от концентрации травящих реагентов C_1 [16]:

$$V_{mp} = \frac{M \alpha j}{\rho N_A}, \quad (1)$$

$$j \approx 0,25 V_g \gamma_{mp} C_1.$$

Здесь M и ρ — масса и плотность полимера, α — количество уходящих частиц полимера при травлении одной частицей реагента, j — плотность тока разряда, γ_{mp} — вероятность акта травления, $\gamma_{mp} \sim \exp(-E_a/T_p)$, E_a — энергия активации травления, T_p — температура полимера, V_g — средняя скорость теплового движения частиц реагента. Поскольку величина V_g , пропорциональная $T_g^{1/2}$, изменяется незначительно, то основным регулятором скорости травления, резко меняющейся при изменении типа разряда, является C_1 — концентрация реагентов, стартующих к поверхности с дистанции порядка длины свободного пробега d (не более 1 мм).

Принципиальная схема распределения концентрации реагентов на дистанции от электрода до поверхности полимера (пластины), расположенной в центре межэлектродного промежутка, приведена на рис. 2. Область максимума концентрации C_0 обычно отстоит от поверхности на расстоянии $h \sim L/2$. Здесь L — половина межэлектродного расстояния. При травлении реагентами, рождаемыми в ПС, объемные частоты процессов их гибели v_{zo} и образования электронным ударом v_{obr} можно считать постоянными вдоль области ПС [16]. При этом градиент $C(x)$ обусловлен гетерогенной гибелью реагентов с частотой v_{z2} , образуя диффузионные потоки к электроду и травимой поверхности. В области отрицательного свечения ОС градиент $C(x)$, в основном, связан с тем, что объемные частоты образования в ОС выше, чем в ПС, $v_{obr}^{oc} > v_{obr}^{nc}$. При низких скоростях газового потока и при условии $L \ll R$ (R — радиус электродов) конвективным массопереносом и радиальной диффузией можно пренебречь. Тогда уравнение стационарного баланса для C_1 у поверхности имеет вид:

$$v_{obr}N + \frac{D}{\Lambda^2}(C_0 - C_1) - C_1(v_{zo} - v_{z2}) = 0. \quad (2)$$

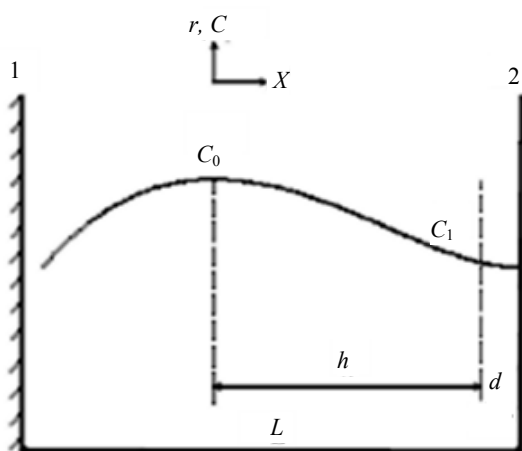


Рис. 2. Распределение концентраций реагентов между одним из электродов (1) и поверхностью травимого материала (2), расположенного в центре межэлектродного пространства

Второй член в (2) учитывает объемную скорость диффузионной доставки реагентов из области C_0 к области C_1 , а третий — гибель реагентов в объемных процессах и за счет свободномолекулярного потока к поверхности с последующей гетерогенной гибелью с вероятностью γ_{z2} ; D — коэффициент диффузии реагента. В общем случае $\gamma_{z2} \neq \gamma_{mp}$, и для «сшивки» поверхностного и объемного процессов используют линейный размер d . Величина характерной диффузионной длины Λ

пропорциональна расстоянию между областями с концентрациями, соответственно, C_0 и C_1 . Из (2) следует выражение для C_1 :

$$C_1 = \frac{v_{obr}N + C_0 \frac{D}{\Lambda^2}}{v_{zo} + v_{z2} + \frac{D}{\Lambda^2}}. \quad (3)$$

Из (3) с учетом (1) следует, что скорость травления V_{mp} определяется частотой образования реагентов в ПС электронным ударом и концентрацией реагентов в «глубине» плазмы. При травлении полимера реагентами из ПС величина C_0^{nc} пропорциональна v_{obr}^{nc} . При наличии же ОС значение C_0^{oc} определяется нелокальными процессами в катодном пространстве ТРЗЧ [17], тогда вклад второго члена в числителе (3) может быть преобладающим.

Для наиболее широко применяемых при травлении газах (O_2 , CF_4 , SF_6 и др.) частота образования реагентов равна [9, 18]:

$$v_{obr} = k_{obr}n_e = n_e \left(\frac{2e}{m}\right)^{1/2} \int \epsilon^{1/2} \sigma(\bar{\epsilon}) f(\epsilon) d\epsilon,$$

где k_{obr} — константа скорости образования реагентов, e , m — заряд и масса электрона, σ — сечение электронного удара. Функция распределения электронов по энергиям $f(\epsilon)$ определяется отношением E/N в данном газе, а n_e пропорциональна плотности тока:

$$n_e \sim jN/E.$$

С учетом того, что в ПС величина отношения E_{nc}/N определяется критерием N/Λ и практически постоянна при изменении j в реальных условиях [12], при прочих равных условиях (геометрия, состав, давление), то $v_{obr}^{nc} \sim j$ [12], т. е. при травлении реагентами из ПС скорость травления пропорциональна плотности тока и не зависит от приложенного напряжения, если пренебречь изменением $N \sim T_g^{-1}$, способным влиять на E_{nc} при поддержании постоянства отношения E_{nc}/N . Вышесказанное относится к ТРПЧ, для ТРЗЧ же в нормальном режиме $j \sim const$, а в аномальном режиме рост j сопровождается ростом падения напряжения на катодном слое $U_k = U - U_{nc}$ и изменением параметров ОС, что ведет к изменению максимальной концентрации реагентов в ОС C_0^{oc} . Наличие области ОС в ТРЗЧ ведет к тому, что $C_0^{oc} > C_0^{nc}$. На это указывают повышенная плотность плазмы и интенсивность излучения из ОС.

Количественный расчет этого превышения затруднен из-за нелокальности процессов генерации реагентов в ОС и недостаточной разработки этой области тлеющего разряда [12].

Величина C_0^{oc} определяется эффективным нелокальным значением $v_{обр}^{oc}$ ($v_{обр}^{oc} \gg v_{обр}^{nc}$) и частотой гибели реагентов, в основном, на поверхности электрода. Известно, что вероятность гетерогенной рекомбинации радикалов $\gamma_{гг}$ зависит от материала электрода. Так, для атома кислорода на Cu, CuO, Al₂O₃ величина $\gamma_{гг}$ равна $1,7 \cdot 10^{-1}$, $2 \cdot 10^{-2}$, $2 \cdot 10^{-3}$ [19] при $\gamma_{гг} \sim 4 \cdot 10^{-3}$ для полимерной поверхности [20].

Повышение скорости травления в ТРЗЧ при переходе в аномальный режим является следствием либо роста $v_{обр}^{nc}$ за счет роста $n_e \sim j$, либо повышения скорости процессов диссоциации, нелокально зависящих от величины падения напряжения на катодном слое. При этом проявляется зависимость V_{mp} от приложенного напряжения, основная часть которого падает на катодном слое, ускоряя электроны, проводящие диссоциацию в ОС. Как отмечалось выше, зависимость $v_{обр}^{oc}$ от падения напряжения на катодном слое U_k неоднозначна, однако в аномальном режиме ТРЗЧ $U_k \sim j^{0,5}$ [14]. И в этом случае плотность тока является определяющей характеристикой электрофизических условий процесса травления. Здесь рост $j \sim n_e$ связан с нелокальными процессами, определяющими и рост C_0^{oc} . Для области же ПС рост n_e с ростом j — причина роста $v_{обр}^{nc} \sim n_e k_{обр}$ при $k_{обр} \sim \text{const}$.

Оценка эффективности процессов травления

Из вышеизложенного вытекает возможность использования ряда электрофизических параметров для оценки эффективности процессов травления. Прежде всего, это касается плотности тока. Для ТРРЧ, а также для травления реагентами из области ПС ТРЗЧ в нормальном и аномальном режиме $V_{mp} \sim j$ и не зависит от приложенного напряжения, постоянного для ПС. Его изменение при изменении j определяется лишь изменением падения напряжения на постоянном реактивном сопротивлении ПСПЗ α — ТРРЧ, либо на активном сопротивлении КП ТРЗЧ. В обоих случаях приэлектродные процессы не влияют на скорость образования реагентов в ПС, т. к. изменение T_g невелико. При обработке же реагентами из ОС ТРЗЧ необходимо учитывать зависимость $v_{обр}^{oc} \sim C_0^{oc}$ от U_k .

Для индикации мощности разряда можно также использовать значение плотности тока j . Наиболее распространенным параметром установок плазменного травления является поглощаемая разрядом мощность. Так, для установок с применением α — ТРРЧ контроль текущего через разряд тока осложнен ответвлением его на реактивные сопротивления конструкционных емкостей. Однако величина поглощаемой разрядом мощности должна коррелировать с током разряда из-за постоянства падения напряжения на активном сопротивлении ПС и отражения реактивных мощностей емкостного сопротивления ПСПЗ и конструкционных емкостей реактора. Для ТРЗЧ эта проблема отсутствует. Однако здесь есть проблема искажения формы токового сигнала из-за нелинейного характера полного сопротивления ТРЗЧ. Из-за сложности осциллографии в технологических условиях, здесь также удобным является интегральное измерение поглощаемой разрядом эффективной мощности. Характерная для ТРРЧ пропорциональность изменений тока и мощности может наблюдаться и для ТРЗЧ (рис. 3).

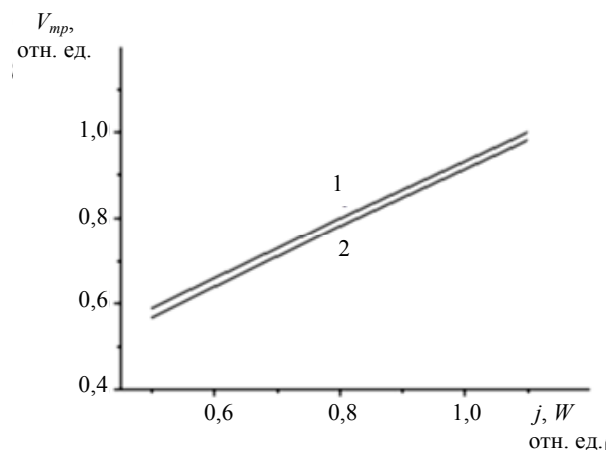


Рис. 3. Скорость травления полимера в зависимости от плотности тока (1) и мощности (2) в аномальном тлеющем разряде звуковой частоты (ТРЗЧ)

Заключение

Вышеизложенное показывает, что наличие ОС в ТРЗЧ объясняет сравнимые значения скорости травления в ТРРЧ и ТРЗЧ при близких значениях поглощаемой мощности при различающихся на порядок значениях токов. В этой связи выбор применения частотного диапазона для реализации процессов травления непросто. Так, значительное поглощение мощности в катодном слое ТРЗЧ ведет к разогреву электродов и возможному ионно-плазменному их распылению, заметному в аномальном режиме. В то же время малые размеры ПСПЗ в α — ТРРЧ [9] при много больших площадях электродов ведут к появлению емкостей, по-

следовательно входящих в импеданс разряда. Возникающие из-за этого резонансные эффекты при зажигании разряда ухудшают его однородность. Указанные утечки тока через конструкционные емкости и неполнота согласования генератора с нагрузкой могут приводить к сближению напряжений ТРРЧ и ТРЗЧ при тех же значениях тока. Данные соображения наряду с вопросом капитальных затрат необходимо учитывать при выборе плазменного источника для конкретного процесса.

ЛИТЕРАТУРА

1. Василец В. Н., Севастьянов В. И. Глава 3. Модифицирование полимерных биоматериалов плазмой газового разряда и вакуумным ультрафиолетовым излучением // В книге: «Энциклопедия низкотемпературной плазмы», Серия Б, т. XI-5 «Прикладная химия плазмы», раздел III «Взаимодействие плазмы с поверхностями органической природы». — М.: изд-во Янус-К, 2006.
2. Stancu C., Teodorescu M., Galca A. C., Dinescu G. // Surface & Coatings Technology. 2011. V. 205. P. 435—438.
3. Берлин Е. В., Сейдман Л. А. Ионно-плазменные процессы в тонкопленочной технологии. — М.: Техносфера, 2010.
4. Lapeikova B., Lapeik Jr. L., Smolka P., Dlabaja R., Hui D. // J. Appl. Polym. Sci. 2006. V. 102. P. 1827—1833.
5. Terlingen J. G. A., Hoffman A. S., Feijen J. // J. Appl. Polym. Sci. 1993. V. 50. P. 1529—1539.
6. Pandiyaraj K. N., Selvarajan V., Deshmukh R. R., Bousmina M. // Surface & Coatings Technology. 2008. V. 202. P. 4218—4226.
7. Pandiyaraj K. N., Deshmukh R. R., Mahendiran R., Su Pi-G., et al. // Materials Science and Engineering C. 2014. V. 36. P. 309—319.
8. Гильман А. Б., Потапов В. К. // Прикладная физика. 1995. № 3—4. С. 18—22.
9. Harada K. // J. Appl. Polym. Sci. 1981. V. 26. P. 3395—3407.
10. Бердичевский М. Г., Марусин В. В. // ФХОМ. 1999. № 1. С. 44—48.
11. Takada T., Hosokawa N. // J. Vacuum Sci. Techn. 1979. V. 1. No. 2. P. 348—351.
12. Райзер Ю. П. Физика газового разряда. — М.: Наука, 1992.
13. Годяк В. А. Стационарные ВЧ-разряды низкого давления // Физика плазмы. 1976. Т. 2. Вып. 1. С. 141—152.
14. Hollahan J. R., Bell A. T. Fundamentals of plasma chemistry: Techniques and applications of plasma chemistry. — N.Y.: John Wiley&Sons, 1974.
15. Turban G., Rapeaux M. D. // J. Electrochem. Soc. 1983. V. 130. No. 11. P. 2231—2236.
16. Данилин Б. С., Киреев В. Ю. Применение низкотемпературной плазмы для травления и очистки материалов. — М.: Энергоатомиздат, 1987.
17. Райзер Ю. П. // ТВТ. 1986. Т. 24. № 5. С. 984—994.
18. Словецкий Д. И., Дерюгин А. А. Функции распределения электронов по энергиям и взаимодействие электронов с многоатомными фторосодержащими газами // В кн.: Химия плазмы. Вып. 13 / Под ред. Б. М. Смирнова. — М.: Энергоиздат, 1987.
19. Creaves J. S., Linnet J. W. // Trans. Farad. Soc. 1985. V. 54. No. 9. P. 1323—1330.
20. Гриневич В. И., Варенцов В. А. // ЖПС. 1989. Т. 50. № 5. С. 840—842.

Influence of frequency of a field on features of plasma treatment of polymers

V. V. Marusin and V. G. Shchukin

Khristianovich Institute of theoretical and applied mechanics SB RAS
630090, Novosibirsk, Institutskaya St., 4/1
E-mail: marusin@itam.nsc.ru ; schukin_vg@ngs.ru

Received July 9, 2015

A comparative analysis of the characteristics of the etching of the surface layers of polymeric materials in plasma of low frequency (sound) and high frequency (radio) discharges was carried out. Within the phenomenological approach, the specifics of etching processes were analyzed for plasma chemical reactors of different designs. It is shown that the existence of area of the negative glow in low-frequency glow discharges does explain the comparable values of the etching rate both in radio- and sound frequency glow discharges at close values of the absorbed power but for values of currents which differ in the order. Some reasons which are necessary for considering at a choice of a plasma source for process of etching are resumed.

PACS: 52.77. Cf

Keywords: low- and high frequency volume discharge, lowered pressure, influence of frequency on discharge parameters.

REFERENCES

1. V. N. Vasiletz, V. I. Sevastyanov. *The modification of polymeric biomaterials with gas discharge plasma and vacuum ultraviolet radiation* in Book: *Encyclopedia of Low-temperature plasma, Serie B, vol. XI-5 "Applied Chemistry of Plasma", section III "Interaction of plasma and organic nature surface"* (Moscow. Janus-K Publish. 2006) [in Russian].
2. C. Stancu, M. Teodorescu, A.C. Galca, et al., *Surface & Coatings Technology* **205** (2011).
3. E. V. Berlin, L. A. Seidman. *The ion-plasma processes in thin-film technology* (Technosphaera, Moscow, 2010) [in Russian].
4. B. Lapeikova, Jr. L. Lapeik, P. Smolka, et al., *J. Appl. Polym. Sci.* **102** (2006).
5. J. G. A. Terlingen, A. S. Hoffman, and J. Feijen, *J. Appl. Polym. Sci.* **50** (1993).
6. K. N. Pandiyaraj, V. Selvarajan, R. R. Deshmukh, et al., *Surface & Coatings Technology* **202** (2008).
7. K. N. Pandiyaraj, R. R. Deshmukh, R. Mahendiran, et al., *Materials Science and Engineering C.* **36** (2014).
8. A. B. Gilman, V. K. Potapov, *Prikladnaya Fizika*, No. 3-4 (1995).
9. K. Harada, *J. Appl. Polym. Sci.* **26** (1981).
10. M. G. Berdichevskiy, V. V. Marusin, *Fizika khimiya obrabotki materialov*, No. 1 (1999).
11. T. Taukada, N. Hosokava, *J. Vacuum Sci. Techn.* **1** (1979).
12. Yu. P. Raizer. *Gas Discharge Physics* (Springer, Berlin, New York, 1991, 1997).
13. V. A. Ghodyak. *Stationary high-frequency discharge of low pressure* in Book: *Physics of plasma* **2** (1976), pp.141—152 [in Russian].
14. J. R. Hollahan, A.T. Bell. *Fundamentals of plasma chemistry: Techniques and applications of plasma chemistry* (John Wiley&Sons, 1974).
15. G. Turban, M.D. Rapeaux, *J. Electrochem. Soc.* **130** (1983).
16. B. S. Danilin, V. Yu. Kireev, *The application of low-temperature plasma for etching and cleaning of materials* (Energoatomizdat, 1987) [in Russian].
17. Yu. P. Raizer, *High Temperature* **24** (1986).
18. D. I. Slovetskiy, A. A. Deryugin. *Functions of the electron energy distribution and interaction of the electrons with polyatomic fluorochemical gases* in Book: *Plasma Chemistry* / Ed. B. M. Smirnov, issue 13 (Energoizdat, 1987) [in Russian].
19. J. S. Creaves, J. W. Linnet, *Trans. Farad. Soc.* **54** (1985).
20. V. I. Grinevich, V. A. Varentsov, *Zhurnal prikladnoy spektroskopii* **50** (1989) [in Russian].