

УДК 533.17: 541.64
DOI: 10.15372/PMTF202215179

СТРУКТУРИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНИЯ ПЛАЗМОЙ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА

А. В. Петрова^{*,**}, А. Л. Богословцева^{*,**},
С. В. Старинский^{*,**}, А. И. Сафонов^{*}

* Институт теплофизики им. С. С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск, Россия

** Новосибирский национальный исследовательский государственный университет,
Новосибирск, Россия

E-mails: koltekreit@gmail.com, alenka_bogos@mail.ru, starikhbz@mail.ru, safonov@itp.nsc.ru

Показана возможность изменения морфологии поверхности кремния при определенных параметрах тлеющего разряда. Установлено, что при обработке плазмой тлеющего разряда основным процессом, влияющим на морфологию поверхности, является окисление. В результате обработки в исследуемом диапазоне параметров наблюдаются различные стадии процесса окисления поверхности: образование равномерного оксидного слоя, формирование нано- и микроструктур оксида кремния. Показано, что указанные процессы приводят к модификации поверхности, которая приобретает устойчивые гидрофильные и супергидрофильные свойства.

Ключевые слова: тлеющий разряд, обработка кремния, окисление, смачиваемость, гидрофильность

Введение. Функционализация поверхностей, являющаяся одной из важнейших современных технологий, позволяет материалу поверхности приобретать уникальные свойства, не характерные для него. Известно, что свойства материала в основном зависят от двух характеристик: химического состава приповерхностных слоев и морфологии поверхности, т. е. от наличия микро- и наноструктур [1, 2]. Существует большое количество методов, позволяющих функционализировать поверхность путем управления этими характеристиками [3, 4]. Однако большинство из них имеют различные ограничения и недостатки. Поэтому разработка новых или развитие имеющихся методов, позволяющих эффективно изменять химический состав и морфологию поверхности, является актуальной задачей. Один из простых и эффективных методов управления — обработка поверхности материала плазмой тлеющего разряда в газовой среде. В результате обработки поверхности плазмой в ее приповерхностных слоях происходят такие процессы, как нагрев, “распыление” материала, химические реакции (в том числе окисление) и др. [5, 6]. Эти процессы позволяют не только структурировать поверхность, но и изменять ее химический состав.

Кремний является материалом, широко используемым в полупроводниковой промышленности, при производстве процессоров, датчиков, чипов и т. п. В некоторых случаях при работе этих элементов необходимо отводить большое количество тепла. Интенсификация теплообмена возможна с помощью фазового перехода на супергидрофильной или

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (код проекта 18-79-10119-П).

бифильной поверхности кремния [7]. Одним из способов получения супергидрофильной поверхности кремния является его окисление и хаотичное микро- и наноструктурирование путем лазерной обработки [8, 9]. Известно, что оксид кремния обладает гидрофильными свойствами [10], которые с увеличением шероховатости поверхности усиливаются до супергидрофильных. В зависимости от режима смачивания, который реализуется на обработанной поверхности, влияние шероховатости поверхности на смачиваемость можно оценить с использованием законов Вензеля [11] или Касси — Бакстера [12]. Поверхности с аналогичными химическим составом и строением можно получить, обрабатывая кремний плазмой тлеющего разряда [13].

В данной работе исследуется возможность использования плазмы тлеющего разряда для обработки кремния с целью получения развитой структурированной поверхности. Изучается влияние различных параметров (давления газа в процессе обработки P , времени обработки t) на структуру и свойства поверхностей. Выявлены факторы, влияющие на структурирование поверхности в результате ее обработки плазмой тлеющего разряда.

1. Описание эксперимента. Исследования проводились на экспериментальной установке, схема которой представлена на рис. 1. В вакуумной камере объемом $0,02 \text{ м}^3$ располагались два электрода из нержавеющей стали диаметром 22 мм с изолированными боковыми поверхностями. На одном из них (катоде) размещался образец из монокристаллического кремния площадью $18 \times 18 \text{ мм}^2$. До начала обработки воздух из камеры откачивался вакуумным насосом до давления порядка 10 Па. В процессе обработки рабочий газ (воздух) подавался из баллона через регулятор расхода в вакуумную камеру. С помощью запорного вентиля в вакуумной камере устанавливалось и поддерживалось рабочее давление в диапазоне $67 \div 1300 \text{ Па}$. Давление измерялось емкостным датчиком. Тлеющий разряд зажигался и поддерживался источником постоянного тока ВИП-7,5-0,3. Параметры источника (напряжение до 3 кВ, сила тока до 150 мА) позволяли варьировать плотность тока на поверхности образца в диапазоне $j = 32 \div 320 \text{ А/м}^2$.

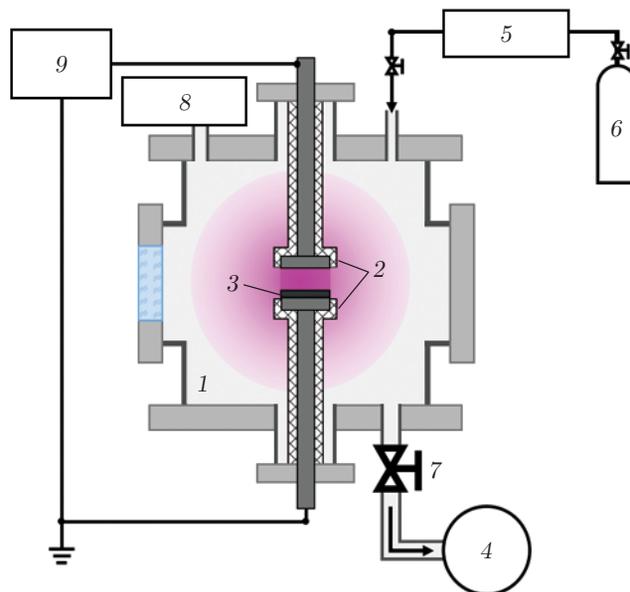


Рис. 1. Схема экспериментальной установки:

1 — вакуумная камера, 2 — электроды, 3 — образец, 4 — вакуумный насос, 5 — регулятор расхода, 6 — баллон с воздухом, 7 — вентиль, 8 — датчик давления, 9 — источник постоянного тока

Элементный состав поверхности образцов

Номер образца	t , мин	A , %		
		O	C	Si
1	0	2,10	11,21	86,69
2	20	24,86	6,44	68,70
3	60	48,57	5,44	45,99
4	120	53,62	5,66	40,72

Примечание. A — концентрация атомов.

Морфология обработанных поверхностей изучалась методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с помощью прибора JEOL JSM6700F, оснащенного энергодисперсионным детектором Quantax 200 для определения элементного состава поверхности образца. Полученные энергодисперсионные спектры анализировались с помощью программного пакета Esprit 2.1. Исследование смачиваемости образцов проводилось на установке DSA-E100 (KRUSS, Германия). На этой установке измерялся краевой угол смачивания поверхности каплей воды — основной параметр, характеризующий смачиваемость материала [1].

Установочная серия экспериментов позволила определить оптимальные значения давления и расхода рабочего газа для поддержания стабильного тлеющего разряда между электродами (давление $P = 133 \div 1333$ Па, расход $G = 2 \cdot 10^{-8} \div 2 \cdot 10^{-6}$ кг/с). Далее образцы были обработаны при этих значениях параметров с максимальной плотностью тока $j = 320$ А/м² и различным временем экспозиции.

2. Результаты исследования. Исследование морфологии поверхности образцов с помощью СЭМ показало, что в течение первых 15 мин она практически не изменяется. В то же время анализ элементного состава поверхности образцов показывает, что он изменяется существенно (см. таблицу). В материале поверхности — исходном чистом кремнии (образец 1) доля атомов кислорода составляет порядка 2 %, атомов углерода — 11 %. Эти значения концентрации элементов в исходном образце обусловлены естественным окислением поверхности кремния и ее загрязнением углеводородами из окружающей среды и камеры детектора микроскопа. После обработки поверхности образца в течение 15 мин концентрация кислорода увеличивается до 25 % (образец 2). Этот процесс можно сравнить с процессом сухого окисления, часто используемым в микроэлектронике для получения пленок оксида кремния, толщина которых может достигать нескольких микрометров. Последующая обработка в течение 15–20 мин приводит к образованию единичных сферических наноструктур размером $50 \div 200$ нм (рис. 2,а). Далее вокруг этих наноструктур происходит образование каверн и начинается эрозия поверхности кремния. Концентрация кислорода в составе поверхности образца повышается до 49 %. По краям каверн формируются новые наноструктуры (рис. 2,б). Дальнейшая обработка приводит к разрастанию дендритоподобных сферических образований размером $1 \div 10$ мкм (рис. 2,в). Концентрация кислорода увеличивается до 54 %.

Полученные результаты свидетельствуют о наличии стадий равномерного окисления, формирования сферических наноструктур и формирования дендритоподобных микроструктур. Различие степени окисления может быть объяснено изменением температуры образца в процессе обработки. На рис. 3 представлены результаты измерения температуры кремниевого образца. Температура существенно увеличивается с 20 до 540 °С, зависит от давления рабочего газа и выходит на стационарные значения приблизительно через 10 мин после начала обработки. Существенным увеличением температуры можно объяснить рав-

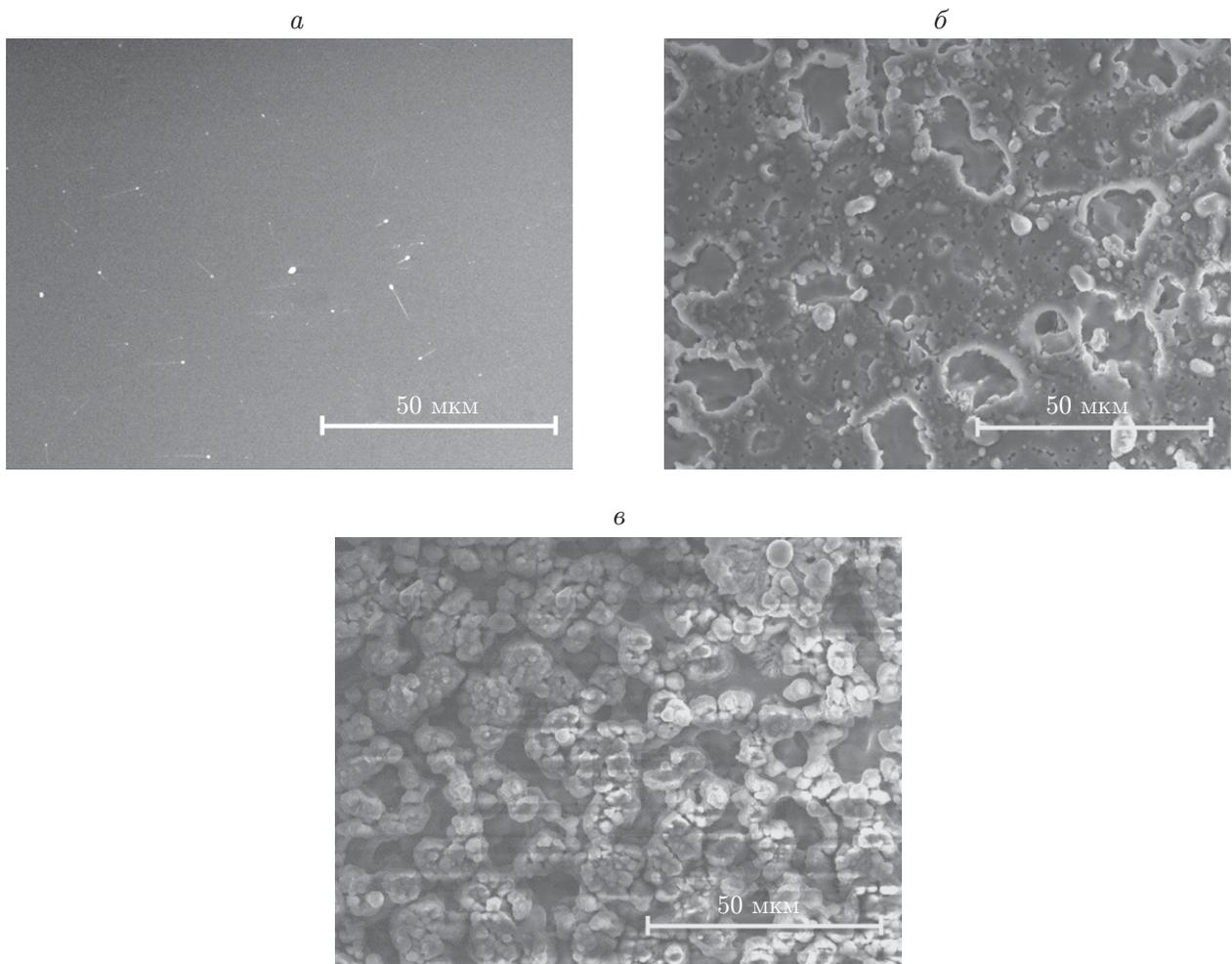


Рис. 2. Морфология поверхности кремния, обработанного тлеющим разрядом при различных значениях времени экспозиции:
a — $t = 20$ мин, *б* — $t = 60$ мин, *в* — $t = 120$ мин

номерность окисления: известно, что значения температуры $400 \div 600$ °С достаточно для начала процесса окисления кремния, несмотря на то что в микроэлектронике кремний в атмосфере чистого кислорода нагревается до $800 \div 1000$ °С [14]. Формирование сферических наноструктур и дендритоподобных микроструктур, по-видимому, можно объяснить частичным неравномерным распылением приповерхностных слоев, диффузией атомов кислорода в глубь кремния через образовавшиеся зоны эрозии с последующим окислением глубинных слоев. В результате этих процессов происходит микро- и нанотекстурирование поверхности кремния, что приводит к изменению ее свойств, т. е. к функционализации.

Измерения угла смачивания полученных образцов показали, что после обработки поверхности приобретают гидрофильные и супергидрофильные свойства. Это объясняется, во-первых, очищением поверхности от различных органических загрязнений и, во-вторых, окислением кремния. Данный вывод подтверждают приведенные выше результаты элементного анализа (см. таблицу). Однако чистая гидрофильная поверхность быстро адсорбирует новые загрязнения из окружающей среды, и значение краевого угла смачивания существенно увеличивается в течение 30 сут (образцы 2, 3 на рис. 4). Этот эффект описан в работе [15]. В то же время образец, имеющий наибольшее количество микро- и наноструктур оксида кремния (образец 4 на рис. 4), сохраняет супергидрофильные свойства

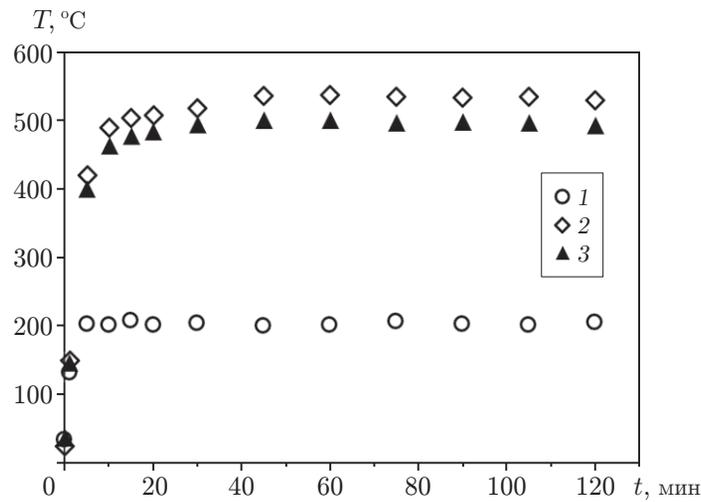


Рис. 3. Зависимость температуры образца от времени обработки в плазме тлеющего разряда:

1 — $P = 133$ Па, 2 — $P = 670$ Па, 3 — $P = 1333$ Па

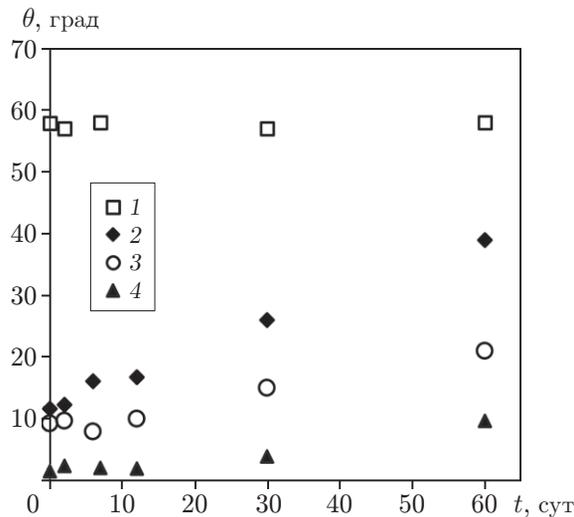


Рис. 4. Зависимость краевого угла смачивания θ обработанных образцов кремния от времени:

1 — образец 1, 2 — образец 2, 3 — образец 3, 4 — образец 4

в течение 60 сут. Таким образом, можно утверждать, что метод обработки поверхности кремния плазмой тлеющего разряда может быть использован не только для ее очистки, но и для модификации. В результате такой модификации поверхность приобретает новые гидрофильные и супергидрофильные свойства.

Заключение. Полученные результаты показали возможность изменения морфологии поверхности кремния при определенных значениях параметров тлеющего разряда ($P = 133 \div 1333$ Па, расход $G = 2 \cdot 10^{-8} \div 2 \cdot 10^{-6}$ кг/с, плотность тока $j = 320$ А/м²). Установлено, что при обработке плазмой тлеющего разряда главным процессом является не “распыление” атомов и кластеров заряженными ионами газа, а окисление. Основной вклад в этот процесс вносит температура образца, увеличивающаяся в результате нагрева при протекании электрического тока через него. В результате обработки в исследуемом

диапазоне параметров наблюдаются различные стадии процесса окисления поверхности: образование равномерного оксидного слоя, формирование его нано- и микроструктур. Показано, что указанные процессы приводят к модификации поверхности, которая приобретает устойчивые гидрофильные и супергидрофильные свойства. Наличие этих свойств может способствовать применению обработанных поверхностей в различных приложениях.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Бойнович Л. Б., Емельяненко А. М.** Гидрофобные материалы и покрытия: принципы создания, свойства и применение // *Успехи химии*. 2008. Т. 77, № 7. С. 619–638.
2. **Marmur A., Della Volpe C., Siboni S., et al.** Contact angles and wettability: towards common and accurate terminology // *Surface Innovat.* 2017. V. 5. P. 3–8.
3. **Чесноков А. Е., Клинков С. В., Косарев В. Ф. и др.** Влияние интенсивности механической обработки частиц бронзы на характеристики покрытий, формируемых методом холодного газодинамического напыления // *ПМТФ*. 2022. Т. 63, № 1. С. 57–64.
4. **Гольшев А. А., Оришич А. М.** Влияние параметров лазерного воздействия на формирование ванны расплава металлокерамической смеси $V_4C - Ti-6Al-4V$ // *ПМТФ*. 2022. Т. 63, № 2. С. 104–116.
5. **Крапивина С. А.** Плазмохимические технологические процессы. Л.: Химия. Ленингр. отделение, 1981.
6. **Таран В. М., Митин Б. С., Бобров Г. В.** Очистка поверхности изделий перед напылением газовыми разрядами // *Теория и практика газотермического нанесения покрытий: Тез. докл. 10-го Всесоюз. совещ. Димитров: Б. и., 1983. С. 52–56.*
7. **Суртаев А. С., Сердюков В. С., Павленко А. Н.** Нанотехнологии в теплофизике: теплообмен и кризисные явления при кипении // *Рос. нанотехнологии*. 2016. Т. 11, № 11/12. С. 18–32.
8. **Starinskiy S. V., Rodionov A. A., Shukhov Y. G., et al.** Formation of periodic superhydrophilic microstructures by infrared nanosecond laser processing of single-crystal silicon // *Appl. Surface Sci.* 2020. V. 512. 145753.
9. **Serdyukov V., Starinskiy S., Malakhov I., et al.** Laser texturing of silicon surface to enhance nucleate pool boiling heat transfer // *Appl. Thermal Engng* 2021. V. 194. 117102.
10. **Williams R., Goodman A. M.** Wetting of thin layers of SiO_2 by water // *Appl. Phys. Lett.* 1974. V. 25. P. 531–532.
11. **Wenzel R. N.** Resistance of solid surfaces to wetting by water // *Industr. Engng Chem.* 1936. V. 28. P. 988–994.
12. **Cassie A. B. D., Baxter S.** Wettability of porous surfaces // *Trans. Faraday Soc.* 1944. V. 40. P. 546–551.
13. **Guo W., Calija L., Xu P., et al.** A study on the etching characteristics of atmospheric pressure plasma for single-crystal silicon wafer // *Vacuum*. 2021. V. 190. 110292.
14. **Бургер Р.** Основы технологии кремниевых интегральных схем. Окисление, диффузия, эпитаксия / Р. Бургер, Р. Донован. М.: Мир, 1969.
15. **Long J., Zhong M., Zhang H., Fan P.** Superhydrophilicity to superhydrophobicity transition of picosecond laser microstructured aluminum in ambient air // *J. Colloid Interface Sci.* 2015. V. 441. P. 1–9.

*Поступила в редакцию 22/VII 2022 г.,
после доработки — 7/XI 2022 г.
Принята к публикации 28/XI 2022 г.*