

**ФОРМИРОВАНИЕ ФТОРУГЛЕРОДНЫХ ПОКРЫТИЙ
РЕАКТИВНЫМ ИОННО-ЛУЧЕВЫМ РАСПЫЛЕНИЕМ МИШЕНИ ИЗ ГРАФИТА**

Е. В. ТЕЛЕШ, А. Н. ПОТЫЛКИН

**(Белорусский государственный университет
информатики и радиоэлектроники, Минск)**

Исследованы процессы формирования фторуглеродных покрытий реактивным ионно-лучевым распылением мишени из графита в среде аргона и хладона. Скорость нанесения покрытий росла при увеличении парциального давления хладона, что может быть связано с процессами плазменной полимеризации фторуглеродов. Установлено, что величины диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь уменьшались при росте содержания CF_4 , что можно объяснить увеличением степени химического взаимодействия между углеродом и фтором. Добавка хладона к аргону позволила также значительно повысить электрическую прочность и удельное объемное сопротивление покрытий. Повышение температуры подложки привело к некоторому ухудшению электрофизических характеристик покрытий, что можно объяснить десорбцией фтора из покрытия. Покрытия обладали высокой прозрачностью в видимом диапазоне, что свидетельствует об образовании химических связей углерода с фтором.

Ключевые слова: реактивное ионно-лучевое распыление, фторуглеродные покрытия, электрофизические характеристики, оптические характеристики.

Фторуглеродные тонкие пленки в настоящее время применяются в качестве оптических покрытий с низким коэффициентом преломления, гидрофобных, антифрикционных, защитных, химически стойких покрытий [1]. Фторированный аморфный углерод (a-C:F), диэлектрическая проницаемость которого составляет около 2,4, является одним из перспективных материалов для межслойных диэлектриков [2]. Для нанесения фторуглеродных покрытий широко используется ионно-лучевое распыление мишени из фторопласта [3]. Однако процесс распыления носит нестационарный характер, что не позволяет воспроизводимо получать покрытия с заданными характеристиками [4].

Метод реактивного ионно-лучевого синтеза тонких пленок с использованием пучков ионов химически активных газов является одним из перспективных методов нанесения. Для управления электрофизическими, оптическими и механическими свойствами формируемых слоев необходимо изменять энергию, величину

и состав потока осаждаемых частиц. При реактивном ионно-лучевом распылении необходимо максимально интенсифицировать процесс химического взаимодействия между распыленным материалом мишени и активным рабочим газом.

Нанесение фторуглеродных покрытий осуществляли путём реактивного ионно-лучевого распыления мишени из уплотненного графита АВР ТУ-48-20-86-76 на установке вакуумного напыления УРМ 3.279.017. Мишень представляла собой диск диаметром 70 мм и толщиной 8 мм. Остаточный вакуум составлял $2,3 \cdot 10^{-3}$ Па. Рабочими газами служили аргон и хладон-14 (CF₄). Плёнки формировались на подложках из кремния и стекла К8. Температура подложек составляла 373 и 473 К. Ускоряющее напряжение составляло 3 кВ, ток разряда 60–75 мА. Толщина покрытий определялась с помощью микроскопа МИИ-4. На рисунке 1, а приведена зависимость скорости нанесения V_n от парциального давления хладона. Она находилась в диапазоне $0,17–0,27$ нм·с⁻¹. Скорость росла при увеличении парциального давления фторсодержащего газа, что может быть связано с процессами плазменной полимеризации фторуглеродов и приводит к росту толщины покрытия и скорости нанесения. Наличие напряжения на мишени практически не влияло на V_n (рис. 1, б).

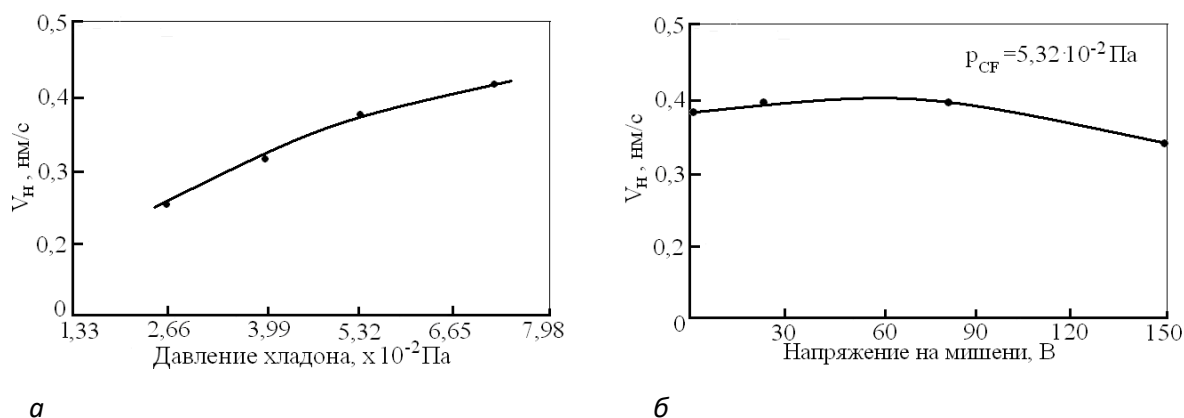


Рисунок 1. – Зависимости скорости нанесения от парциального давления хладона (а) и от напряжения на мишени (б)

На рисунке 2, а представлены зависимости диэлектрической проницаемости ϵ и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ от парциального давления хладона в рабочем газе. Установлено, что величины ϵ и $\text{tg}\delta$ уменьшались при росте содержания CF₄. Это можно объяснить увеличением степени химического взаимодействия между углеродом и фтором. Следует отметить, что величина диэлектрической проницаемости составляла при оптимальном давлении хладона 1,92...2,3, а тангенс угла диэлектрических потерь – 0,04...0,08. Добавка хладона к аргону позволила также значительно повысить электрические прочность и удельное объемное сопротивление покрытий (рис. 2, б). Установлено, что эти параметры практически линейно зависели от давления хладона-14.

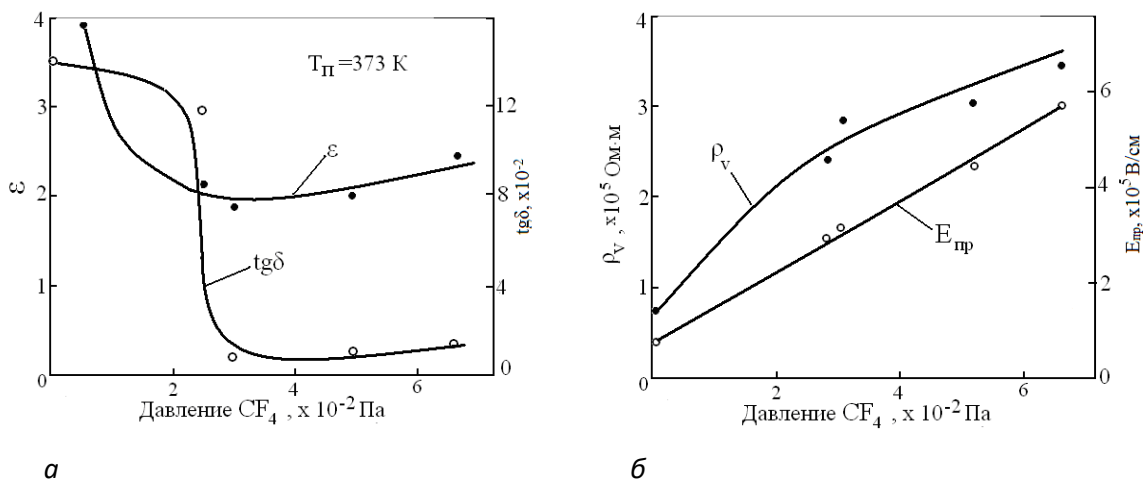


Рисунок 2. – Зависимость ϵ и $\text{tg}\delta$ (а) ρ_v и $E_{\text{пр}}$ (б) покрытий от парциального давления хладона

Покрyтия наносились при температуре подложки 373 и 473 К. При нанесении на холодную подложку происходило отслоение покрытия из-за механических напряжений. Предыдущие исследования характеристик пленок осуществлялись при температуре подложки 373 К. При $T_{\text{п}} = 473 \text{ K}$ и при давлении хладона $6,6 \cdot 10^{-2} \text{ Pa}$ были получены следующие результаты: диэлектрическая проницаемость – 2,86; тангенс угла диэлектрических потерь – 0,09; удельное объемное сопротивление – $2,5 \cdot 10^5 \text{ Ohm}\cdot\text{m}$. Следовательно, повышение температуры подложки привело к некоторому ухудшению характеристик покрытий, что можно объяснить десорбцией фтора из покрытия.

На рисунке 3, а представлен спектр пропускания покрытия, полученного распылением в аргоне без добавки хладона. Наблюдается низкий уровень пропускания покрытий в видимом диапазоне. Пленки имели светло-коричневую окраску. На рисунке 3, б приведена спектральная зависимость пропускания покрытия, полученного при $T_{\text{п}}=373 \text{ K}$ и при давлении хладона $6,6 \cdot 10^{-2} \text{ Pa}$. Установлено, что при таких режимах синтезируются покрытия с высокой прозрачностью ($T \sim 92\text{--}93\%$) в видимом диапазоне, что свидетельствует об образовании химических связей углерода с фтором.

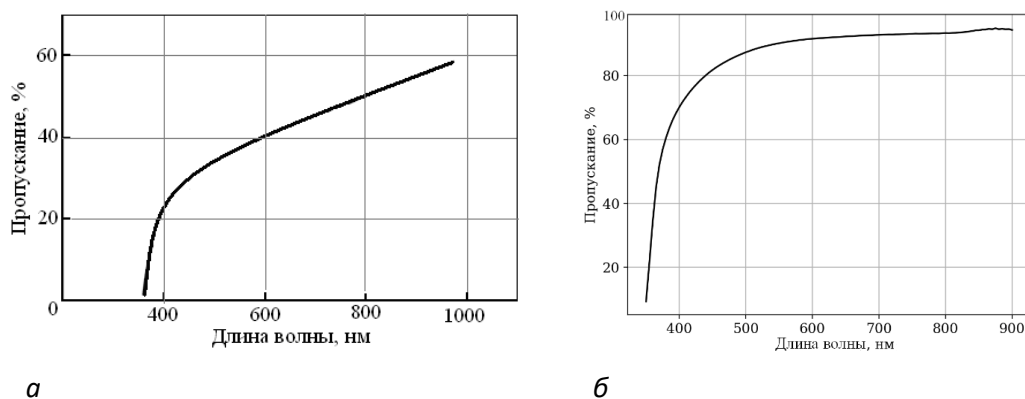


Рисунок 3. – Спектры пропускания покрытий, полученных при $p_{\text{Ar}} = 6,5 \cdot 10^{-2} \text{ Pa}$ $p_{\text{CF}_4} = 0$, $T_{\text{п}} = 373 \text{ K}$ (а) и при $p_{\text{Ar}} = 0$ и $p_{\text{CF}_4} = 6,5 \cdot 10^{-2} \text{ Pa}$, $T_{\text{п}} = 373 \text{ K}$ (б)

Последнее подтверждается исследованиями с использованием ИК спектроскопии. На рисунках 4, 5 приведены ИК спектры покрытий, полученных при температуре подложки 373 К и при различных парциальных давлениях хладона-14.

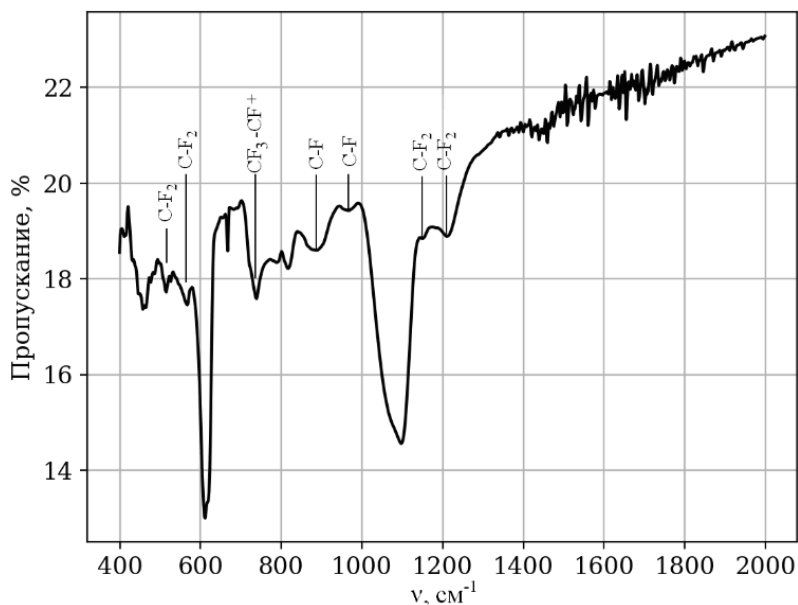


Рисунок 4. – ИК спектр пропускания покрытия, полученного при $p_{CF_4} = 2,66 \cdot 10^{-2}$ Па

Наиболее интенсивные полосы относятся к валентным колебаниям групп CF_2 (1211 и 1154 cm^{-1}). В области ниже 650 cm^{-1} располагаются деформационные и внеплоскостные колебания групп CF_2 – веерные колебания проявляются при 639 cm^{-1} , полосы 555 и 516 cm^{-1} характеризуют деформационные и маятниковые колебания CF_2 -групп соответственно.

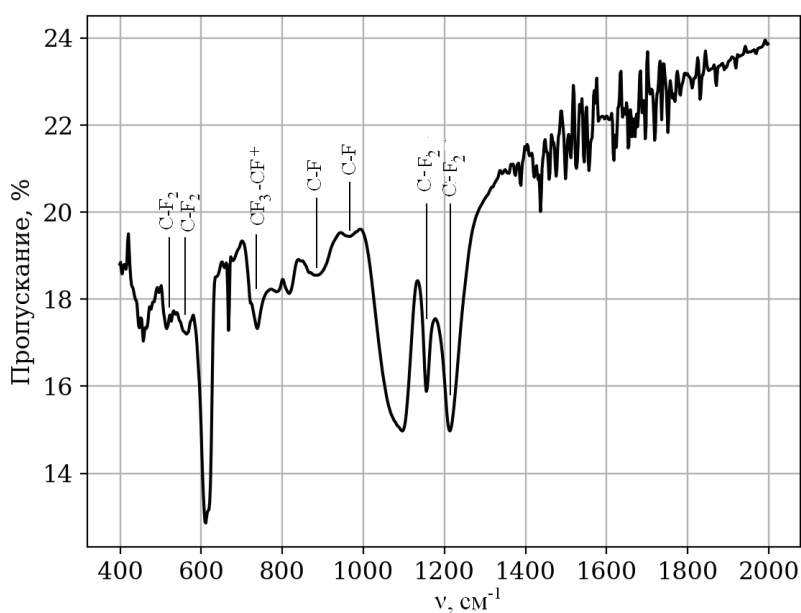


Рисунок 5. – ИК спектр пропускания покрытия, полученного при $p_{CF_4} = 6,5 \cdot 10^{-2}$ Па

Анализ спектров показывает, что увеличение парциального давления хладагента приводит к образованию большего числа связей C–F.

ЛИТЕРАТУРА

1. Drabik, M. Super-hydrophobic coatings prepared by RF magnetron sputtering of PTFE / M. Drabik et al. // *Plasma Processes Polym.* – 2010. – Vol. 7. – P. 544–551.
2. Murarka, S. P. Low dielectric constant materials for interlayer dielectric application/ S. P. Murarka // *Solid State Technology.* – 1996. – № 3. – P. 83–89.
3. He, J. L. Deposition of PTFE thin films by ion beam sputtering and a study of ion bombardment effect / J. L. He, W. Z. Li, L. D. Wang, H. D. Li // *Nuclear Instrum. and Methods in Phys. Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms.* – 1998. – Vol. 135. – Iss. 1–4. – P. 512–516.
4. Телеш, Е. В. Ионно-лучевое распыление мишени из политетрафторэтилена / Е. В. Телеш, В. А. Точеный // *Приборостроение – 2021: материалы 14-й Междунар. науч.-техн. конф. (Минск, 18–20 ноября 2021 г.)* / Белорус. нац. техн. ун-т. – Минск, 2021. – С. 355–356.