

## НОВЫЙ МЕТОД ФОРМИРОВАНИЯ ФТОРУГЛЕРОДНЫХ ПОКРЫТИЙ

**Е.В. Телеш, Е.В. Шевчик, Е.Г. Курбако**

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,  
Минск, Республика Беларусь*

*Разработан новый метод синтеза фторуглеродных покрытий с применением прямого осаждения из пучков ионов, формируемых торцевым холловским ускорителем.*

*В качестве рабочих газов использовались метан и фреон  $C_3F_8$ . Измерены вольт-амперные характеристики, ток разряда монотонно увеличивался в диапазоне значений анодного напряжения 80–115 В. Дальнейшее повышение напряжения вызвало резкий рост тока разряда. Это можно объяснить ростом концентрации ионов углерода и водорода. Установлено, что энергия ионов в пучке составляла 10–110 эВ и зависела от напряжения на аноде. Оптическая спектроскопия показала, что в плазменном разряде присутствуют линии свечения атомов H, C, F радикалов и отрицательных ионов  $CF_3$ .*

*Установлено, что скорость нанесения росла с увеличением тока разряда, анодного напряжения. В тоже время скорость уменьшалась с увеличением парциального давления фреона и температуры подложки.*

**Ключевые слова:** *ионные пучки, фторуглеродные покрытия, торцевой холловский ускоритель, энергия ионов, эмиссионная спектроскопия плазмы, скорость нанесения.*

Фторуглеродные тонкопленочные покрытия широко применяются в качестве low-k диэлектриков, оптических покрытий с низким коэффициентом преломления, гидрофобных, антифрикционных, биосовместимых, антимицробных, защитных, химически стойких покрытий и т.п. [1]. Анализ научно-технической литературы показал, что для синтеза фторуглеродных покрытий с использованием плазменных разрядов в углерод- и фторсодержащих газах наиболее часто применяются ВЧ плазмохимическое осаждение, индуктивно-связанная плазма (ИСП), импульсная плазма высокой плотности, которые требуют сложных блоков питания и согласования ВЧ мощности. Так фторуглеродные покрытия были осаждены из ВЧ плазмы смеси газов  $C_2H_4$  и  $C_6F_6$  при мощности 200 Вт [2]. Скорость нанесения росла с увеличением содержания  $C_6F_6$  в рабочем газе и составила 2–3 нм/с. В работе [3] исследованы свойства фторуглеродных пленок, полученных методом ВЧ плазменной полимеризации. Прозрачные пленки а-С:F осаждали при плотностях мощности 10–300 мВт/см<sup>2</sup> и скоростях осаждения 4–10 нм/мин. Для формирования фторуглеродных пленок с использованием ИСП плазмы применялись газовые смеси  $C_2F_6/C_2H_2$ ,  $C_3F_8/C_2H_2$ . Газовое соотношение фторуглерод/ $C_2H_2$  составляло 4:1 по объемному проценту [4]. Для процесса ИСП для генерации плазмы использовалась частота 13,56 МГц мощностью 100 Вт. Скорость нанесения составила 0,14–0,5 нм/с.

Методы, основанные на нанесении тонкопленочных покрытий из ионных пучков, позволяют изменять свойства пленок посредством регулирования энергии ионов, плотности ионного потока и его состава [5]. При прямом ионном осаждении используется ионный источник, который способен выдавать широкий пучок ионов и направлять химически активные частицы на подложку для последующего осаждения. В качестве генераторов ионных потоков используются в основном источники Кауфмана – торцевой холловский ускоритель (ТХУ) и сеточный ионный источник.

Формирование фторуглеродных покрытий проводили на модернизированной установке вакуумного напыления ВУ-1А, оснащенной ионным источником на основе ТХУ и системой эмиссионного спектрального анализа (рис. 1). В качестве рабочих газов использовались метан и фреон  $C_3F_8$ . Были проведены измерения параметров ионных потоков, формируемых ускорителем. Остаточный вакуум не превышал значений  $4 \cdot 10^{-3}$  Па. Рабочее давление было в диапазоне  $(0,37 - 2,33) \cdot 10^{-1}$  Па. Напряжение анода было 60–150 В, ток разряда при этом составлял 0,5–4 А. Ток эмиттера электронов варьировался в пределах 13–15 А. Расстояние «ионный источник-подложкодержатель» составляло 125 мм. Покрытия наносились на подложки из кремния, устанавливаемые на неподвижный держатель с возможностью их предварительного нагрева. Нагрев осуществлялся резистивным нагревателем. Температура подложки составляла 450–460 К. При нанесении на холодную подложку происходило отслоение покрытия.

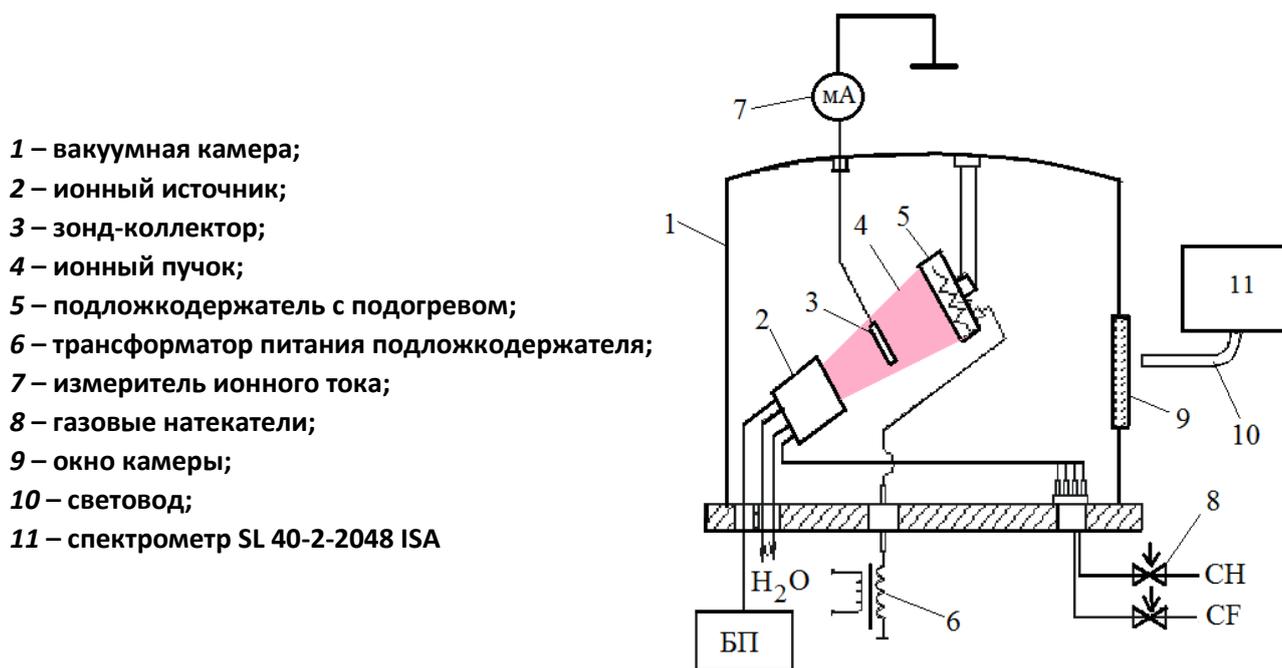
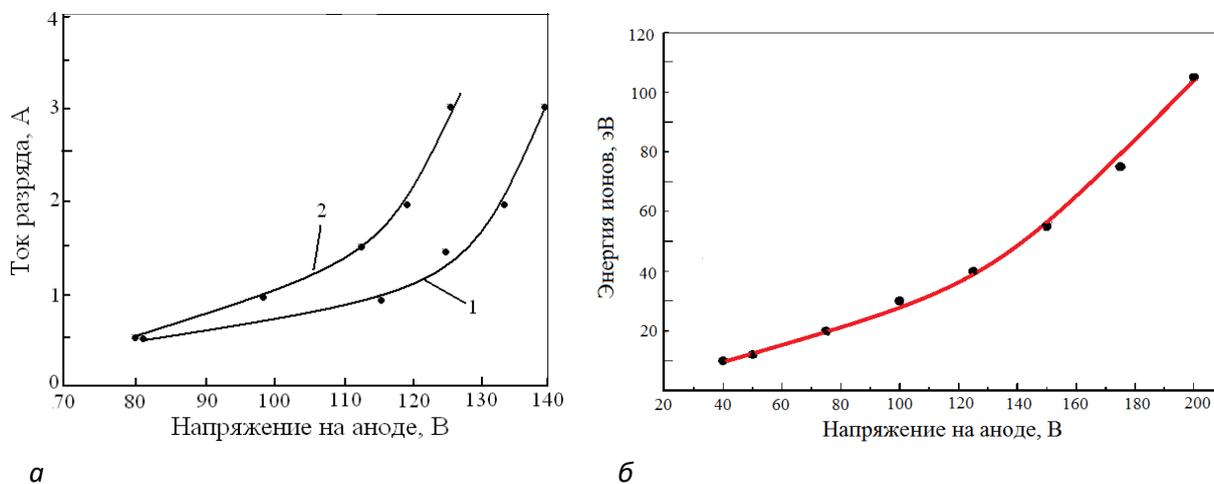


Рисунок 1. – Схема формирования фторуглеродных покрытий

Ток разряда монотонно увеличивался в диапазоне значений анодного напряжения 80–115 В (рис.2, а). Дальнейшее повышение напряжения вызвало резкий рост тока разряда. Это можно объяснить ростом концентрации ионов углерода и водорода при увеличении средней энергии электронов, которая составляет 0,6–0,8 от анодного напряжения (энергия ионизации С составляет 11,25 эВ, Н – 13,6 эВ).

Исследование энергетических характеристик ионного потока осуществлялось с использованием многосеточного зонда путем снятия тормозных характеристик. При измерениях ток разряда составлял 1 А. На рисунке 2, б приведена зависимость энергии ионов аргона от напряжения на аноде ТХУ.



1 –  $P = 2,66 \cdot 10^{-1}$  Па; 2 –  $P = 4 \cdot 10^{-1}$  Па

Рисунок 2. – Вольтамперные характеристики плазменного разряда (а) и зависимость энергии ионов от анодного напряжения (б)

Оптическая спектроскопия показала, что в плазменном разряде присутствуют линии свечения атомов Н, С, F радикалов и отрицательных ионов  $CF_3$ . Также в спектре наблюдались пики от ионов азота и атомов кислорода из остаточной атмосферы.

На рисунке 3, а приведена зависимость скорости нанесения от тока разряда.

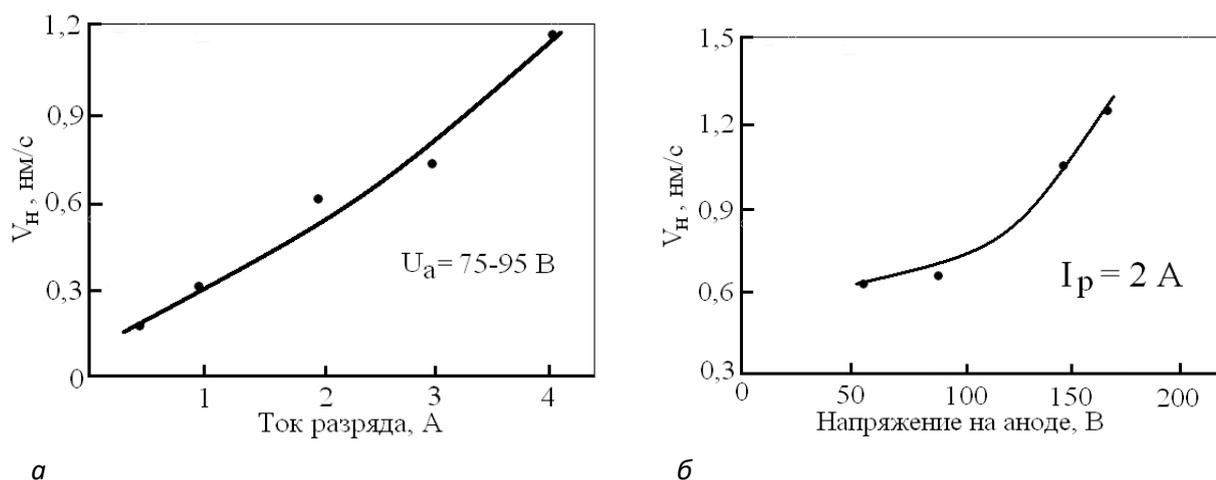


Рисунок 3. – Зависимость скорости нанесения от тока разряда (а) и от напряжения на аноде (б)

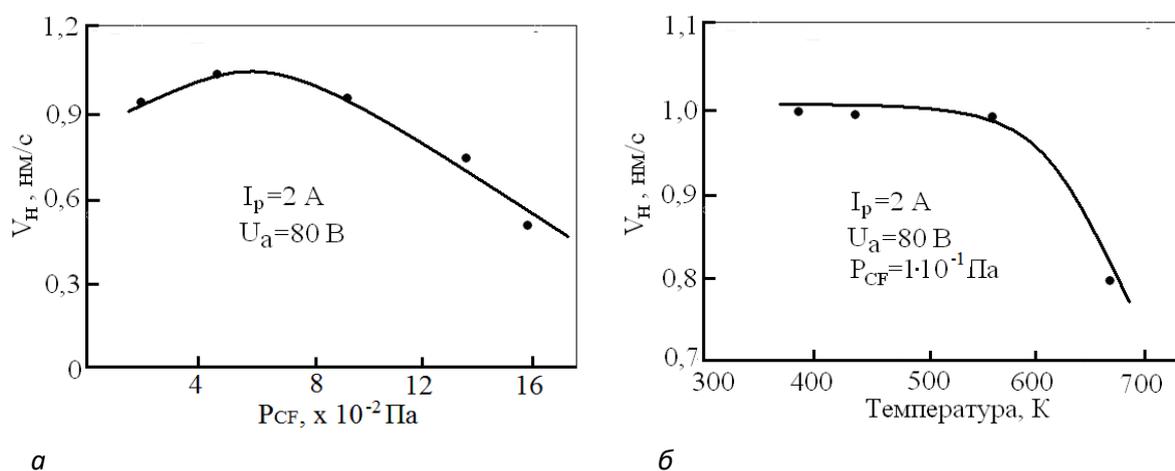
Соотношение  $CH:CF$  в рабочем газе составляло  $\sim 3:1$ . Напряжение на аноде ТХУ составляло 75–95 В. Увеличение тока разряда осуществлялось за счет варьирования анодного напряжения и тока эмиттера электронов. Установлено, что скорость нанесения  $V_H$  практически линейно росла с увеличением тока разряда. Это можно объяснить

ростом количества ионов углерода и фтора, которые конденсировались на подложке, из-за увеличения степени ионизации атомов рабочего газа.

Повышение напряжения с 80 до 150 В на аноде ТХУ привело к резкому росту  $V_n$  (рис. 3, б). Ток разряда при этом составлял 2 А. Это также может быть обусловлено увеличением количества ионов в пучке за счет повышения энергии электронов.

На рисунке 4, а приведена зависимость скорости нанесения  $V_n$  от парциального давления фреона в рабочем газе. Скорость нанесения уменьшалась с увеличением парциального давления фреона более  $6 \cdot 10^{-2}$  Па, что обусловлено травлением растущего покрытия ионами фтора.

Исследование зависимости  $V_n$  от температуры подложки проводилось при парциальном давлении фреона  $1 \cdot 10^{-1}$  Па. Установлено, что нагрев подложки до  $\sim 550$  К практически не влиял на скорость нанесения (рис.4, б). При температуре свыше 600 К наблюдалось резкое снижение  $V_n$ , что может быть связано с термической десорбцией ионов, атомов и молекул реакционных газов с поверхности конденсации.



**Рисунок 4. – Зависимость скорости нанесения от парциального давления фреона (а) и от температуры подложки (б)**

Таким образом, разработанный метод позволяет формировать фторуглеродные покрытия с высокой скоростью в диапазоне 0,3–1,3 нм/с, управлять скоростью путем варьирования тока и напряжения разряда, состава рабочего газа и температуры осаждения. Преимуществом метода является также высокая энергия конденсирующихся частиц, что обеспечит высокие плотность и адгезию покрытий.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Телеш, Е.В. Формирование гидрофобных фторуглеродных покрытий / Е.В. Телеш, В.А. Точеный // Материалы, оборудование и ресурсосберегающие технологии: материалы Междунар. науч.-техн. конф. Белорус.-Рос. ун-т; редкол. : М.Е. Лустенков (гл. ред.) [и др.]. – Могилев: Белорус.-Рос. ун-т, 2022. – 516 с. : ил. – С. 163–165.
2. Bellotti, B. Controlled fluorination of a-C:F:H films by PECVD of ethylene hexafluorobenzene mixtures/ B. Bellotti et al. // Surface & Coatings Technology. – 2008. – 203. – PP. 526–529.

3. Weber, A. Electrical and optical properties of amorphous fluorocarbon films prepared by plasma polymerization of perfluoro-1,3-dimethylcyclohexane / A. Weber, R. Pockelmann, C.-P. Klages // Journal of Vacuum Science & Technology A Vacuum Surfaces and Films. – 1998. – 16(4). – PP. 2120–2124.
4. Lee, J. Characterization of fluorocarbon thin films deposited by ICP and PP / J. Lee et al. // Journal of Surface Analysis. – 2011. – V. 17. – No. 3. – PP. 269 – 273.
5. Телеш, Е.В. Формирование оптических покрытий прямым осаждением из ионных пучков / Е.В. Телеш, Н.К. Касинский // Контенант. – 2014. – Т. 1, № 2. – С. 27–30.