

Министерство образования Республики Беларусь
Учреждение образования
Белорусский государственный университет
информатики и радиоэлектроники

УДК 621.793.184

Шевчик
Елизавета Витальевна

Плазменный синтез фторуглеродных покрытий

АВТОРЕФЕРАТ

на соискание степени магистра

по специальности 1-39 80 03
«Интегрированные технологии производства электронных систем»

Научный руководитель
Завадский Сергей Михайлович

канд. техн. наук, доцент

Минск 2025

ВВЕДЕНИЕ

Органические диэлектрики характеризуются комплексом ценных свойств, по которым они успешно конкурируют с неорганическими материалами, а иногда и превосходят их. Свойства органических полимерных материалов легко диагностируются, и уже в настоящее время можно получать вещества с заданным набором физико-химических и эксплуатационных параметров.

С точки зрения технологии получения тонкие пленки полимерных материалов обладают преимуществами по сравнению с неорганическими материалами. Полимеры, как правило, состоят из длинных макромолекулярных цепей, основными структурными звеньями которых являются цепочки из C–C атомов. Связь C–C довольно подвижна, поэтому для макромолекул характерно большое число конформационных состояний с невысоким потенциальным барьером перехода из одного состояния в другое. Вследствие этого полимерные цепи имеют высокую гибкость и низкие температуры перехода в стеклообразное состояние. Благодаря гибкости полимерных цепей сплошное покрытие без микроотверстий достигается при толщине пленки 0,01 нм, что на порядок ниже, чем для пленок неорганических материалов.

Углерод-фторсодержащая связь представляет собой полярную ковалентную связь между углеродом и фтором которая является компонентом всех фторорганических соединений. Это третья самая сильная связь в органической химии (в среднем энергия связи около 480 кДж/моль) после односвязных Si–F и H–F и относительно короткая из-за ее частичного ионного характера. Связь также усиливается и сокращается по мере добавления большего количества фтора к одному углероду.

Для получения фторуглеродных покрытий широко используется метод распыления полимерных мишеней из политетрафторэтилена (ПТФЭ). Однако этот процесс характеризуется нестационарностью, что затрудняет воспроизводимое получение покрытий с заданными характеристиками. В качестве альтернативы предлагается использовать распыление составной мишени из графита и ПТФЭ.

Существенным недостатком фторполимерных покрытий является их низкая (473 К) термостойкость из-за улетучивания фтора при нагреве. Для увеличения термостойкости и уменьшения пористости, степени неоднородности пленок используется легирование фторуглеродных покрытий азотом, углеродом, обработка в водородной плазме.

В диссертации будут разработаны процессы формирования тонкопленочных фторуглеродных покрытий путем ионно-лучевого распыления составной мишени из политетрафторэтилена и графита, плазменного синтеза прямым осаждением из ионных пучков, исследованы взаимосвязи между режимами синтеза и электрофизическими, оптическими, теплофизическими, механическими и другими свойства фторуглеродных покрытий.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Связь работы с приоритетными направлениями научных исследований и запросами реального сектора экономики

Тема диссертационной работы соответствует пункту 4 «Машиностроение, машиностроительные технологии, приборостроение и инновационные материалы» приоритетных направлений научной, научно-технической и инновационной деятельности Республики Беларусь на 2021–2025 годы, утвержденных Указом Президента Республики Беларусь № 156 от 7 мая 2020 г. Работа выполнялась в учреждении образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники» в рамках ГБЦ 21-3034 «Разработка и исследование процессов плазменного синтеза фторуглеродных тонкопленочных покрытий»

Цель и задачи исследования

Целью диссертационной работы является разработка и исследование процессов плазменного синтеза тонкопленочных фторуглеродных покрытий, установление закономерностей изменения характеристик покрытий от режимов ионно-лучевого распыления составной мишени «политетрафторэтилен-графит» и прямого осаждения из ионных пучков, формируемых торцевым холловским ускорителем.

Задачи исследования:

- провести сравнительный анализ методов формирования фторуглеродных покрытий, влияния условий нанесения на их характеристики;
- разработать методику проведения экспериментов и измерения характеристик синтезированных покрытий;
- выявление взаимосвязей между режимами процесса ионно-лучевого распыления составной мишени «политетрафторэтилен/графит» и электрофизическими, оптическими, теплофизическими, механическими и другими характеристиками фторуглеродных покрытий;
- исследовать процессы формирования плазменного разряда из фтор- и углеродсодержащих газов в торцевом холловском ускорителе;
- выявление взаимосвязей между режимами процесса прямого осаждения и электрофизическими, теплофизическими, оптическими и другими характеристиками фторуглеродных тонкопленочных слоев

Научная новизна и значимость полученных результатов

Впервые предложено ионно-лучевое распыление составной мишени «политетрафторэтилен/графит» для плазменного синтеза фторуглеродных покрытий, что позволило достичь скорости нанесения покрытий до 2,7 нм/с, увеличить термостойкость до 573 К, а также повысить контролируемость и воспроизводимость процессов синтеза по сравнению с распылением мишени из политетрафторэтилена.

Впервые предложено для синтеза фторуглеродных покрытий применить прямое осаждение из пучков ионов углерода и фтора, формируемых торцевым холловским ускорителем.

Установлены взаимосвязи между энергией и плотностью тока ионов, составом рабочего газа и температурой подложки и электрофизическими, теплофизическими, оптическими и другими характеристиками фторуглеродных тонкопленочных слоев.

Положения, выносимые на защиту

1. Применение ионно-лучевого распыления составной мишени «политетрафторэтилен/50 % графита» при парциальном давлении фреона $4 \cdot 10^{-1}$ Па и ускоряющем напряжении 1,6 кВ позволило повысить скорость нанесения покрытий до 2,7 нм/с.

2. Оптимальными параметрами синтеза покрытий прямым осаждением являются ток разряда 2 А, напряжение анода 75–100 В, температура подложки 450–580 К, парциальное давление фреона $7,98 \cdot 10^{-2}$ Па.

3. Температура подложки является критическим параметром, определяющим структуру и свойства покрытий: нагрев до 580–600 К повышает прозрачность и адгезию, а дальнейшее увеличение температуры приводит к десорбции фтора и ухудшению характеристик покрытий.

Личный вклад соискателя

Содержание диссертации отражает личный вклад автора.

Он заключается в непосредственном участии в проведении экспериментальных исследований, в разработке в диссертации теоретических представлений, в интерпретации полученных результатов, расчёте ширины запрещенной зоны, анализе ИК спектров поглощения, расчете диэлектрических параметров фторуглеродных покрытий. Определение цели

и задач исследований, интерпретация и обобщение полученных результатов проводились с научным руководителем, кандидатом технических наук, доцентом С.М. Завадским и старшим преподавателем кафедры ЭТТ Е.В. Телешем.

Апробация результатов диссертации

Основные результаты диссертации опубликованы в сборниках материалов:

– Актуальные вопросы физики и техники: материалы XII Республиканской научной конференции студентов, магистрантов и аспирантов посвященной 80-летию со дня рождения профессора Максименко Н. В. Шевчик, Е.В. Характеристики фторуглеродных покрытий, полученных ионно-лучевым распылением составной мишени политетрафторэтилен/графит»/ Е.В. Шевчик, науч. рук. Е.В. Телеш. Гомель, 20 апр. 2023 г. – С. 149 –152.

– Электронные системы и технологии: сборник материалов 59-ой научной конференции аспирантов, магистрантов и студентов учреждения образования БГУИР. Шевчик, Е.В. Формирование фторуглеродных покрытий ионно-лучевым распылением составной мишени/ Е.В. Шевчик, А.Н. Потылкин, науч. рук. Е.В. Телеш. Минск, 2023 г. – С. 539 –541.

– Приборостроение-2023: материалы 16-й Международной научно-технической конференции. Телеш, Е. В. Формирование фторуглеродных защитных оптических / Е. В. Телеш, Е. В. Шевчик, А. Н. Потылкин. Минск, 15-17 нояб. 2023 г. – С. 280-281.

– E.R.A – Современная наука: электроника, робототехника, автоматизация: материалы I Международная научно-техническая конференция, студентов, аспирантов и молодых ученых. Шевчик, Е. В. Формирование фторуглеродных покрытий прямым осаждением из ионных пучков / Е. В. Шевчик; науч. рук. Е. В. Телеш. Гомель, 29 фев. 2024 г.– С. 110–112.

– Физика конденсированного состояния: материалы XXXII международной научно-практической конференции аспирантов, магистрантов и студентов. Шевчик, Е.В. Характеристики фторуглеродных покрытий, полученных прямым осаждением из ионных пучков/Е.В. Шевчик, А.Н. Потылкин, науч. рук. Е.В. Телеш. Гродно, 4–5 апр. 2024 г. – С. 87– 89.

– Электронные системы и технологии : сборник материалов 60-й научной конференции аспирантов, магистрантов и студентов БГУИР.

Шевчик, Е. В. Исследование плазменных разрядов в углерод- и фторсодержащих газах, формируемых торцевым холловским ускорителем. Минск, 22–26 апр. 2024 г. – С. 347–350.

– Приборостроение-2024: материалы 17-й Международной научно-технической конференции. Телеш, Е. В. Оптические характеристики фторуглеродных покрытий, полученных ионно-лучевым распылением различных мишеней / Е. В. Телеш, Н. В. Сафонов, Е. В. Шевчик. Минск, 26–29 нояб. 2024 г. – С. 276-278.

– Приборостроение-2024: материалы 17-й Международной научно-технической конференции. Влияние состава рабочего газа на характеристики фторуглеродных покрытий, полученных прямым осаждением из ионных пучков / Е. В. Телеш, Е. В. Шевчик, Е. Г. Курбако, Е. Ю. Перепечко. Минск, 26-29 нояб. 2024 г. – С. 278-280.

– Электронный сборник материалов: II Международная научно-техническая конференция, студентов, аспирантов и молодых ученых. Телеш, Е.В. Новый метод формирования фторуглеродных покрытий /Телеш Е.В., Е.В. Шевчик, Е.Г. Курбако. Новополоцк, 14 нояб. 2024 г.– С. 183 – 187.

– Физика конденсированного состояния: материалы XXXII международной научно-практической конференции аспирантов, магистрантов и студентов. Шевчик, Е.В. Влияние состава рабочего газа на характеристики фторуглеродных покрытий, полученных прямым осаждением из ионных пучков/ Е.В. Шевчик, А.Г. Курбако. Гродно, 3–4 апр. 2025 г – в печати.

– Электронные системы и технологии : сборник материалов 61-й научной конференции аспирантов, магистрантов и студентов БГУИР. Шевчик, Е. В. Влияние температуры подложки на характеристики фторуглеродных покрытий, полученных прямым осаждением из ионных пучков/ Е. В. Шевчик, Е. Г. Курбако. Минск, 21–25 апр. 2025 г. – С. 346–348.

Опубликованность результатов диссертации

Изложенные в диссертации основные положения и выводы опубликованы в 11 печатных работах, которые содержаться в сборниках материалов научных конференций.

Структура и объем работы

Структура диссертационной работы обусловлена целью, задачами и

логикой исследования. Работа состоит из введения, четырех глав и заключения, библиографического списка и приложения. Общий объем диссертации – 101 страницы. Работа содержит 10 таблиц, 61 рисунок, 1 приложение. Библиографический список включает 22 наименований.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе описывается применение фторуглеродных покрытий в технике и разных сферах хозяйственной деятельности, методы формирования фторуглеродных покрытий, характеристики покрытий, полученных разными методами.

Во второй главе представлена методика проведения экспериментальных исследований.

В третьей главе представлено исследование процессов формирования фторуглеродных покрытий ионно-лучевым распылением составной мишени «политетрафторэтилен/графит», исследование влияния режимов распыления на электрофизические, оптические, гидрофобные, механические характеристики и термостойкость покрытий.

В четвертой главе представлено исследование процессов плазменного синтеза фторуглеродных покрытий, исследование процессов генерации плазменных разрядов в углерод- и фторсодержащих газах, формируемых торцевым холловским ускорителем, исследование влияния тока разряда, энергии ионов, состава рабочего газа и температуры подложки на скорость нанесения фторуглеродных покрытий, исследование влияния тока ионного пучка, энергии ионов в пучке, состава рабочего газа и температуры подложки на характеристики фторуглеродных тонкопленочных слоев

В заключении представлена оценка полученных результатов.

В приложении приведена лабораторная работа «Исследование прочности тонкопленочных покрытий на аппаратно-программном измерительном комплексе «Микротрибометр».

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе были исследованы оптические, физические, механические параметры фторуглеродных покрытий, изучили плазменный синтез для формирования покрытий.

Изучили методы формирования тонкоплёночных покрытий и выбрали два основных: ионно-лучевое распыления составной мишени «политетрафторэтилен/50 % графит» и плазменный синтез прямым осаждением из ионных пучков.

Разработана методика комплексного анализа свойств покрытий, оптимизированы режимы нанесения. Полученные покрытия обладают хорошими диэлектрическими и механическими свойствами.

Скорость нанесения при распылении составной мишени с добавлением хладона достигала $1,37\text{--}2,7$ нм/с, что в ~ 3 раза выше по сравнению с графитовой мишенью. При увеличении U_a с 1,0 до 1,3 кВ ϵ снизилась с 2,19 до 1,95, tgd — с 0,048 до 0,024, а ρ_v выросло с $2,45 \cdot 10^5$ до $5,20 \cdot 10^5$ Ом·м. Нагрев до 433 К снижал ϵ и повышал ρ_v . E_g составляла 3,10–3,25 эВ, и почти не зависела от режимов, а при использовании обычного стекла оставалась высокой. Угол смачивания при нагреве подложки достигал 107° .

При сухом трении (0,5 Н) коэффициент трения варьировался от 0,36 до 0,1, повышаясь с ростом температуры подложки. Термообработка при 573 К вызывала незначительные изменения морфологии, более выраженные при высоком содержании хладона.

Добавка фреона снижала напряжение зажигания в ТХУ с 80 до 60 В. Скорость осаждения снижалась при увеличении содержания фреона. При этом достигнута скорость более 1,3 нм/с, что выше, чем у ранее применявшимися методов (0,16–0,9 нм/с). Варьирование тока и напряжения позволяло регулировать скорость в диапазоне 0,2–1,3 нм/с.

Нагрев до ~ 550 К почти не влиял на V_h , а выше 600 К наблюдалось резкое снижение V_h из-за десорбции. При энергии ионов до 30 эВ угол смачивания возрастал, затем снижался. Термообработка в вакууме ($\sim 50\text{--}100$ Па, 573 К) изменяла параметры незначительно.

Значения ϵ и tgd зависели от давления фторсодержащего газа. При давлении фреона и хладона $7,98 \cdot 10^{-2}$ Па наблюдался максимум ρ_v , затем резкое снижение. E_g увеличивалась с 2,75 до 2,8 эВ при $T_p = 350\text{--}580$ К, но снижалась до 2,65 эВ при дальнейшем росте T_p . Лучшие электрофизические свойства достигнуты при $T_p = 513$ К. Износстойкость возрастила до 590–600 К, далее k резко увеличивался.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ

А–1. Шевчик, Е.В. Характеристики фторуглеродных покрытий, полученных ионно-лучевым распылением составной мишени политетрафорт-этилен/графит»/ Е.В. Шевчик, науч. рук. Е.В. Телеш // Актуальные вопросы физики и техники: материалы XII Республиканской научной конференции студентов, магистрантов и аспирантов посвященной 80-летию со дня рождения профессора Максименко Н. В. (Гомель, 20 апр. 2023 г.) / ГГУ им. Франциска Скорины. – С. 149–152.

А–2. Шевчик, Е. В. Формирование фторуглеродных покрытий ионнолучевым распылением составной мишени = Formation of fluorocarbon coatings by ion-beam sputtering of a composite target / Е. В. Шевчик, А. Н. Потылкин // Электронные системы и технологии : сборник материалов 59-й научной конференции аспирантов, магистрантов и студентов БГУИР, Минск, 17–21 апреля 2023 г. / Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники ; редкол.: Д. В. Лихаческий [и др.]. – Минск, 2023. – С. 539–541.

А–3. Телеш, Е. В. Формирование фторуглеродных защитных оптических покрытий = Formation of fluorocarbon protective optical coatings / Е. В. Телеш, Е. В. Шевчик, А. Н. Потылкин // Приборостроение-2023 : материалы 16-й Международной научно-технической конференции, 15-17 ноября 2023 года, Минск, Республика Беларусь / редкол.: О. К. Гусев (пред.) [и др.]. – Минск : БНТУ, 2023. – С. 280-281.

А–4. Шевчик, Е.В. Формирование фторуглеродных покрытий прямым осаждением из ионных пучков / Е.В. Шевчик, науч. рук. Е.В. Телеш//Е.Р.А – Современная наука: электроника, робототехника, автоматизация: материалы I Междунар. науч.-техн. конф, студентов, аспирантов и молодых ученых, Гомель, 29 фев. 2024 г. / М-во образования Респ. Беларусь [и др.]; под общ. ред. А. А. Бойко. – Гомель: ГГТУ им. П. О. Сухого, 2024. – С. 110 – 112.

А–5. Шевчик, Е.В. Характеристики фторуглеродных покрытий, полученных прямым осаждением из ионных пучков/Е.В. Шевчик, А.Н. Потылкин, науч. рук. Е.В. Телеш //Физика конденсированного состояния [Электронный ресурс] : материалы XXXII междунар. науч.-практ. конф. аспир., магистр. и студ. (Гродно, 4–5 апр. 2024 г.) / ГрГУ им. Янки Купалы, физ.-техн. фак. ; редкол.: Г. А. Гачко (гл. ред.), О. А. Жарнова (зам. гл. ред.) [и др.]. – Объём электрон. дан. 11,9 Мбайт. – Гродно : ГрГУ,2024. – С. 87– 89.

А–6. Шевчик, Е. В. Исследование плазменных разрядов в углерод- и фторсодержащих газах, формируемых торцевым холловским ускорителем =

Study of plasma discharges in carbon- and fluorine-containing gases formed by an end Hall accelerator / Е. В. Шевчик // Электронные системы и технологии : сборник материалов 60-й научной конференции аспирантов, магистрантов и студентов БГУИР, Минск, 22–26 апреля 2024 г. / Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники ; редкол.: Д. В. Лихаческий [и др.]. – Минск, 2024. – С. 347–350.

А–7. Телеш, Е. В. Оптические характеристики фторуглеродных покрытий, полученных ионно-лучевым распылением различных мишеней = Optical characteristics of fluorocarbon coatings obtained by ion beam sputtering of various targets / Е. В. Телеш, Н. В. Сафонов, Е. В. Шевчик // Приборостроение-2024 : материалы 17-й Международной научно-технической конференции, 26–29 ноября 2024 года, Минск, Республика Беларусь / редкол.: А. И. Свистун (пред.), О. К. Гусев, Р. И. Воробей [и др.]. – Минск : Интегралполиграф, 2024. – С. 276–278.

А–8. Влияние состава рабочего газа на характеристики фторуглеродных покрытий, полученных прямым осаждением из ионных пучков = Influence of working gas composition on the characteristics of fluorocarbon coatings obtained by direct deposition from ion beams / Е. В. Телеш, Е. В. Шевчик, Е. Г. Курбако, Е. Ю. Перепечко // Приборостроение-2024 : материалы 17-й Международной научно-технической конференции, 26–29 ноября 2024 года, Минск, Республика Беларусь / редкол.: А. И. Свистун (пред.), О. К. Гусев, Р. И. Воробей [и др.]. – Минск : Интегралполиграф, 2024. – С. 278–280.

А–9. Телеш, Е.В. Новый метод формирования фторуглеродных покрытий /Телеш Е.В., Е.В. Шевчик, Е.Г. Курбако // Актуальные проблемы физики, электроники и энергетики (АПФЭЭ-2024) [Сайт] : эл. сб. мат-лов II Междунар. науч.-практ. конф., Новополоцк, 14 нояб. 2024 г. / Полоц. гос. ун-т им. Евфросинии Полоцкой; редкол.: В. А. Богуш (пред.) [и др.]. – Новополоцк, 2025.– С. 183 – 187.

А–10. Шевчик, Е.В. Влияние состава рабочего газа на характеристики фторуглеродных покрытий, полученных прямым осаждением из ионных пучков/ Е.В. Шевчик, А.Г. Курбако// Физика конденсированного состояния [Электронный ресурс] : материалы XXXII междунар. науч.-практ. конф. аспир., магистр. и студ. (Гродно, 3–4 апр. 2025 г.) / ГрГУ им. Янки Купалы, физ.-техн. фак. ; редкол.: Г. А. Гачко (гл. ред.), О. А. Жарнова (зам. гл. ред.) [и др.]. – Гродно : ГрГУ, 2025. – в печати.

А–11. Шевчик, Е. В. Влияние температуры подложки на характеристики фторуглеродных покрытий, полученных прямым осаждением из ионных пучков = Effect of substrate temperature on the characteristics of fluorocarbon coatings

obtained by direct ion beam deposition / Е. В. Шевчик, Е. Г. Курбако // Электронные системы и технологии : сборник материалов 61-й научной конференции аспирантов, магистрантов и студентов БГУИР, Минск, 21–25 апреля 2025 г. / Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники ; редкол.: Д. В. Лихаческий [и др.]. – Минск, 2025. – С. 346–348.