

ФОРМИРОВАНИЕ ФТОРУГЛЕРОДНЫХ ПОКРЫТИЙ, ЛЕГИРОВАННЫХ АЗОТОМ

Потылкин А.Н.

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники¹
г. Минск, Республика Беларусь*

Телеш Е.В. – ст. преподаватель кафедры ЭТТ

Аннотация. Исследовано влияние парциального давления азота на скорость нанесения и характеристики фторуглеродных покрытий. Установлено, что увеличение доли азота способствовало снижению скорости нанесения, оптического пропускания в видимом диапазоне и коэффициента трения фторуглеродных покрытий, что можно связать с заменой химических связей C–F на C–N.

Ключевые слова. фторуглеродные покрытия, реактивное ионно-лучевое распыление, давление азота, скорость нанесения, оптические характеристики, трибологические характеристики

Введение. Фторуглеродные покрытия нашли широкое применение в микроэлектронике, микроэлектромеханических системах и других областях техники, как активные, так обычные диэлектрические и защитные покрытия. Фторуглеродные тонкопленочные покрытия применяются в качестве материалов оптических покрытий с низким коэффициентом преломления, гидрофобных, антифрикционных, защитных, химически стойких покрытий [1,2]. Фторированный аморфный углерод (a-C:F), диэлектрическая проницаемость которого составляет около 2,4, является одним из перспективных материалов для межслойных диэлектриков [3]. Существенным недостатком фторуглеродных покрытий является их низкая (473 К) термостойкость из-за улетучивания фтора при нагреве. Для увеличения термостойкости применяется легирование фторуглеродных покрытий азотом и углеродом с целью формирования устойчивых к температуре связей C–N и C–C. В работе [4] фторуглеродные покрытия были осаждены методом химического осаждения из газовой фазы с использованием плазмы. В качестве исходных газов использовались CH₄, CF₄ и N₂. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (XPS) показала, что в пленках с добавлением N₂ образуются связи C–N. Диэлектрическая постоянная пленок увеличилась с 2,1 до 2,4 при концентрации азота 10 %.

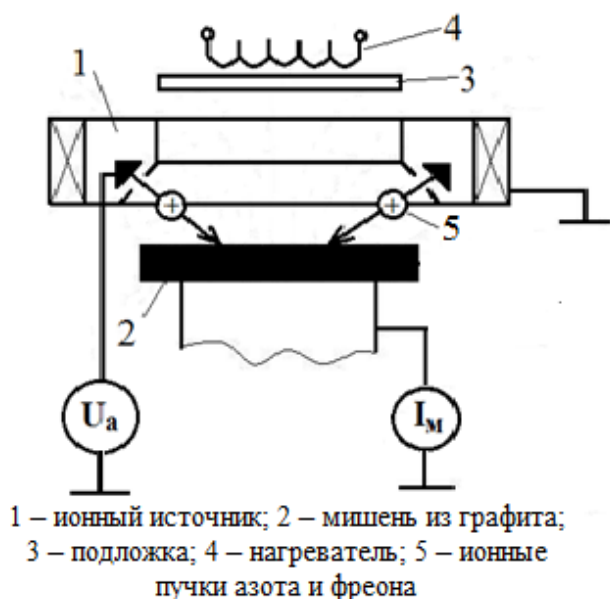
Реактивное ионное распыление применяют для нанесения пленок химических соединений (оксидов, нитридов, карбидов, боридов, силицидов, фторидов). Требуемое химическое соединение получают, подбирая материал распыляемой мишени и рабочий газ. При реактивном распылении сплавов или многокомпонентных систем можно получать пленки тройных соединений. Реактивное распыление используется для получения тонких пленок таких соединений, которые трудно или невозможно нанести другими способами.

Для нанесения фторуглеродных покрытий автор применял реактивное ионно-лучевое распыление мишени из графита [5]. Результаты измерений трибологических и оптических характеристик фторуглеродных покрытий, полученных распылением в чистом фреоне представлены в работах [6], [7].

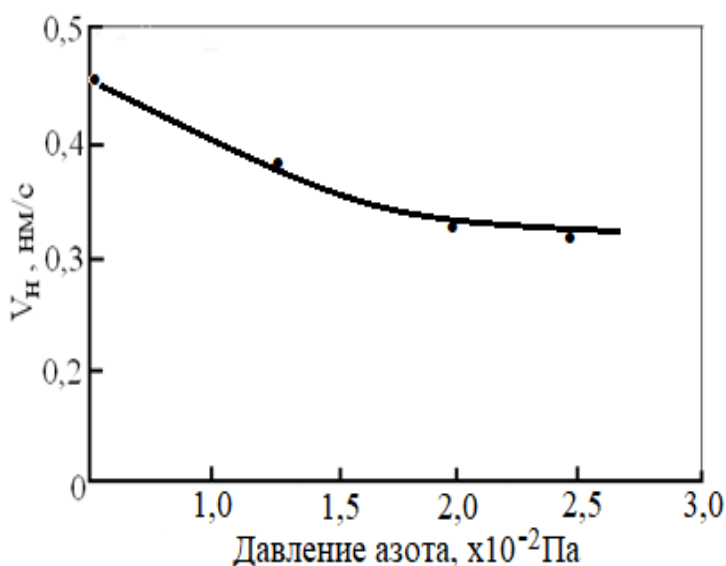
Метод реактивного распыления с помощью ионных источников характеризуется принципиальной простотой и высокой степенью контроля условий роста пленки. В нем энергия и состав частиц, бомбардирующих поверхность мишени, заданы режимом работы ионного источника, что позволяет менять параметры процессов распыления мишени и роста пленки независимо друг от друга и выявлять их закономерности. 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. В данной работе было проведено исследование влияния парциального давления азота в рабочем газе на скорость нанесения, оптические и трибологические характеристики CFN-покрытий.

Основная часть. Нанесение фторуглеродных покрытий осуществляли путём реактивного ионно-лучевого распыления мишени из уплотненного графита АВР ТУ-48-20-86-76 на модернизированной установке вакуумного напыления УРМ 3.279.017. Условная схема установки для нанесения покрытий представлена на рисунке 1, а. Напуск газов в вакуумную камеру осуществлялся игольчатыми натекалками. Контроль вакуума осуществлялся вакуумметром ВИТ-2. Мишень представляла собой диск диаметром 70 мм и толщиной 8 мм. Остаточный вакуум составлял $2,3 \cdot 10^{-3}$ Па. Рабочими газами служили азот и фреон-218 (C_3F_8). Покрытия формировались на подложках из кремния и стекла К8. Ускоряющее напряжение составляло 3 кВ, ток мишени 60 – 75 мА. Температура подложки не превышала 313 – 323 К. Толщина покрытий определялась с помощью микроскопа МИИ-4. На рисунке 1, б приведен график зависимости скорости нанесения V_n от парциального давления азота. Скорость нанесения монотонно снижалась, в первую очередь это связано со снижением интенсивности процессов полимеризации, а также с уменьшением суммарного коэффициента распыления.



а



б

Рисунок 1 – Схема реактивного ионно-лучевого формирования фторуглеродных покрытий (а) и зависимость скорости нанесения от парциального давления азота (б)

Исследование оптических характеристик (коэффициенты пропускания и отражения) покрытий, нанесенных на подложки из стекла К8, осуществлялось в диапазоне 380–900 нм с помощью спектрофотометра PROSCAN. На рисунке 2, а приведен спектр пропускания фторуглеродных покрытий, полученных распылением в чистом фреоне. На рисунке 2, б – спектр пропускания фторуглеродных покрытий, полученных при парциальном давлении азота $2,66 \cdot 10^{-2}$ Па. Наблюдалось значительное снижение пропускания в видимой области спектра и рост – в инфракрасной.

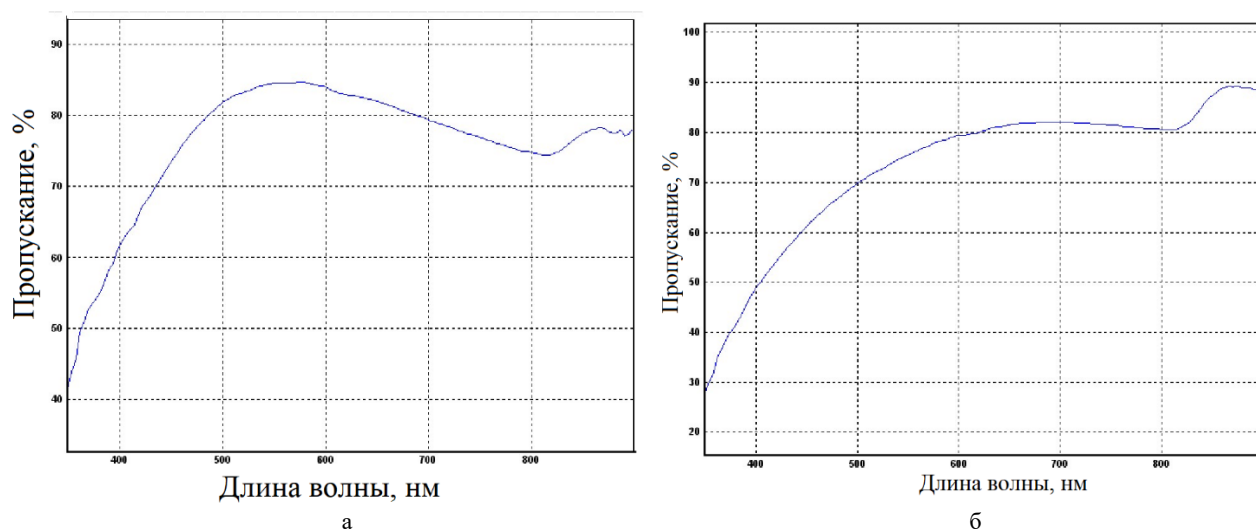


Рисунок 2 – Спектры пропускания при распылении в чистом фреоне (а) и при парциальном давлении азота $2,66 \cdot 10^{-2}$ Па (б)

На рисунке 3, а приведена зависимость величины пропускания на $\lambda = 555$ нм от давления азота. Установлено, что увеличение доли азота вначале способствовало некоторому росту оптического пропускания фторуглеродных покрытий до 88 %, однако дальнейшее повышение давления азота привело к снижению пропускания до 72 %, что можно связать с заменой химических связей C–F на C–N.

Коэффициент трения измерялся с помощью трибометра МТ-25 возвратно-поступательного типа. В качестве индентора применяли шарик из стали ШХ15 диаметром 4 мм. Нагрузка в условиях сухого трения составляла 0,15 Н, скорость перемещения индентора 4–7 мм/с, количество циклов истирания 300...500. На рисунке 3, б приведена зависимость величины коэффициента трения от парциального давления азота. Установлено, что увеличение доли азота в рабочем газе способствовало снижению коэффициента трения фторуглеродных покрытий почти в три раза, что можно также связать с заменой химических связей в покрытии с C–F на C–N. Т.к. нитрид углерода обладает высокой износостойкостью и устойчивостью к царапанию, то и полученные CFN-покрытия демонстрируют более высокие трибологические характеристики. Кроме того, связь C–N обладает значительно лучшей термостойкостью, чем связи C–C и C–F.

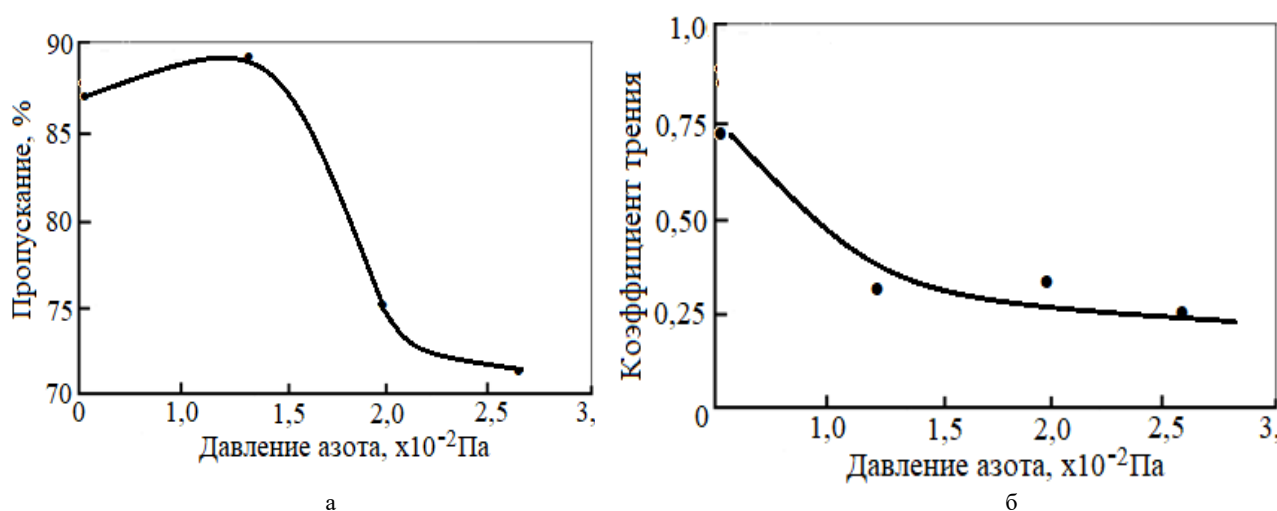


Рисунок 3 – Зависимость оптического пропускания на $\lambda = 555$ нм (а) и коэффициента трения (б) от парциального давления азота

Заключение. Проведенные исследования позволили определить влияние давления азота на скорость нанесения и характеристики фторуглеродных покрытий. Увеличение доли азота

способствовало снижению скорости нанесения, оптического пропускания в видимой области спектра и коэффициента трения фторуглеродных покрытий, что можно связать с заменой химических связей C–F на C–N.

Список литературы:

1. Лучников, А.П. Микроструктура и электрофизические свойства фторполимерных пленок для МЭМС и нанoeлектроники / А.П. Лучников, П.А. Лучников, А.С. Сизов // *Нано- и микросистемная техника* – 2007. – №12(89). – С. 34 – 40.
2. 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.
3. Murarka, S.P. Low dielectric constant materials for interlayer dielectric application/ S.P. Murarka // *Solid State Technology.* – 1996. – №3. – P. 83 – 89.
4. Endo, K. Nitrogen doped fluorinated amorphous carbon thin films grown by plasma enhanced chemical vapor deposition for low dielectric constant interlayer dielectrics /K. Endo, T. Tatsumi // *Appl. Phys. Lett.* – 1996. – V.68. – P. 3656 – 3658.
5. Телеш, Е.В. Формирование фторуглеродных покрытий реактивным ионно-лучевым распылением мишени из графита /Е.В. Телеш, А.Н. Потылкин // *Актуальные проблемы физики, электроники и энергетики [Электронный ресурс] : электронный сборник статей I международной научно-практической конференции, Новополоцк, 27 – 28 окт. 2022 г. / Полоцкий государственный университет имени Евфросинии Полоцкой. – Новополоцк, 2023. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM). – С. 157 – 161.*
6. Потылкин, А.Н. Электрофизические и трибологические характеристики фторуглеродных покрытий, полученных реактивным ионно-лучевым распылением графита /А.Н. Потылкин, Е.Г., науч. рук. Е.В. Телеш // *Физика конденсированного состояния [Электронный ресурс] : материалы XXXII междунар. науч.-практ. конф. аспирантов, магистрантов и студентов (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. 69 – 71.*
7. Потылкин, А.Н. Оптические и механические характеристики фторуглеродных покрытий, полученных реактивным ионно-лучевым распылением мишени из графита/ А.Н. Потылкин, науч. рук. Е.В. Телеш // *Электронные системы и технологии: сборник материалов 59-ой научной конференции аспирантов, магистрантов и студентов учреждения образования БГУИР. – С. 531 –533.*

UDC 621.793.18

FORMATION OF NITROGEN-ALLOYED FLUOROCARBON COATINGS

Potylnkin A.N.

Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics¹, Minsk, Republic of Belarus

Telesh E.V. – Senior Lecturer of the Department of ETT

Annotation. The effect of nitrogen partial pressure on the deposition rate and performance of fluorocarbon coatings was studied. It was found that increasing the nitrogen fraction resulted in a decrease in the deposition rate, visible optical transmittance, and friction coefficient of the fluorocarbon coatings, which can be attributed to the replacement of C–F chemical bonds with C–N.

Keywords. Fluorocarbon coatings, reactive ion beam sputtering, nitrogen pressure, deposition rate, optical properties, tribological properties.