

# Синтез алмазоподобных пленок углерода с помощью ионного источника на основе отражательного разряда с полым катодом

В. Я. Мартенс, В. А. Тарала, Е. Ф. Шевченко

---

Проведено осаждение тонких алмазоподобных пленок на подложку из кремния с помощью ионного источника на основе отражательного разряда с холодным полым катодом. Осаждение проводили при различных условиях: варьировали давление (12 – 50 мПа) и состав ( $C_3H_8$ ,  $CH_4$ ,  $H_2$ ) плазмообразующего газа, напряжение ускоряющего промежутка в диапазоне 0,5 – 5 кВ, температура подложки в диапазоне 20 – 850 °С. Синтезированные пленки исследовали методами инфракрасной (ИК) спектроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) и склерометрии.

**Ключевые слова:** алмазоподобные пленки углерода, плазма, газовый разряд, осаждение пленок, ионный источник, исследование пленок.

---

Deposition of diamond-like carbon thin films onto silicon substrate using ion source with cold hollow cathode on the basis of reflex-discharge was carried out. Deposition was performed under different conditions. Both pressure (12 – 50 mPa) and composition ( $C_3H_8$ ,  $CH_4$ ,  $H_2$ ) were varied plasma-supporting gas pressure and composition were varied, accelerating gap voltage was varied in the range of 0.5 – 5 kV, substrate temperature was varied in the range of 20 – 850 °C. Synthesized films were researched using Raman spectroscopy, IR spectroscopy and nanoindentation methods.

**Key words:** diamond-like carbon (DLC) films, plasma, gas discharge, ion source, thin films deposition, films analysis.

---

## Введение

Прямое осаждение пленок непосредственно из пучков ионов является одним из наиболее перспективных методов, поскольку позволяет управлять энергией частиц осаждаемого материала и имеет ряд преимуществ над другими наиболее распространенными методами получения пленок в вакууме [1, 2]. При энергии ионов (1 – 5 кэВ) реализуется метод иммерсионной ионной имплантации и осаждения [3 – 6]. Для получения ионов с такой энергией удобно использовать автономный источник ионов на основе газоразрядной плазмы, позволяющий в широких пределах регулировать энергию ионов и плотность ионного тока. Исследования по совершенствованию оборудования и технологий для проведения этого процесса актуальны ввиду ускоренного развития микро- и нанoeлектроники в наши дни.

Для осаждения алмазоподобных пленок углерода указанными выше методами известно использование многоячейного ионного источника (ИИ) “Радиал-М250” [2], который формирует пучок ионов большого сечения. Для решения тех же технологических задач нами предложено [7] использовать ИИ на основе отражательного разряда с полым катодом. Используемая модификация ИИ такого типа не позволяет получать ионные пучки большого сечения, однако обладает рядом преимуществ по другим параметрам. В отличие от ИИ “Радиал-М250” в предложенном ИИ имеется возможность независимой регулировки плотности ионного тока и энергии ионов. Кроме того, если ширина энергетического спектра ионов в пучке ИИ “Радиал-М250” на полувысоте функции распределения ионов по энергиям составляет 540 – 580 эВ [2], то аналогичный параметр в предложенном ИИ на порядок меньше [8, 9]. При условии значительного

влияния энергии ионов на свойства синтезируемых пленок ИИ с более узким энергетическим спектром ионов позволит более эффективно и предсказуемо управлять свойствами синтезируемых пленок.

Цель настоящей работы — исследование влияния условий синтеза на характеристики пленок аморфного углерода, полученных с помощью ИИ на основе отражательного разряда с полым катодом.

### Методика эксперимента

На рис. 1 представлена принципиальная схема ИИ. Ионы генерировались в плазме отражательного разряда, который возбуждался в разрядной камере, образованной полым катодом 1, цилиндрическим анодом 3 и катодом-отражателем 4 с отверстием диаметром 4 мм. Магнитное поле  $\approx 80$  мТл в разрядной камере создавалось постоянным кольцевым магнитом 2. Через отверстие в катод-отражателе ионы проникали в ускоряющий промежуток и ускорялись электрическим полем в сторону подложки 5. Ускоряющее напряжение регулировали в диапазоне 0,5 – 5 кВ. Плазмообразующий газ пропан напускали в полый катод. В одном из опытов был использован плазмообразующий газ метан. Откачку вакуумной камеры производили турбомолекулярным насосом ТМН-1500(3) до предельного вакуума 2 мПа. Расход газа регулировали в диапазоне 1,3 – 5 ( $\text{м}^3 \cdot \text{мПа}$ )/с. Источник работал в непрерывном режиме. Ток разряда поддерживали в диапазоне 60 – 80 мА, ток ионов на подложку составлял 35 – 70 мА. Подложку из монокристаллического кремния КЭФ-4.5 (100) устанавливали на расстоянии 12 см от источника ионов. Перед синтезом пленки проводили очистку подложки в течение 5 минут ионами аргона при ускоряющем напряжении  $U_a = 3,5$  кВ, токе ионного пучка  $I = 40$  мА и давлении

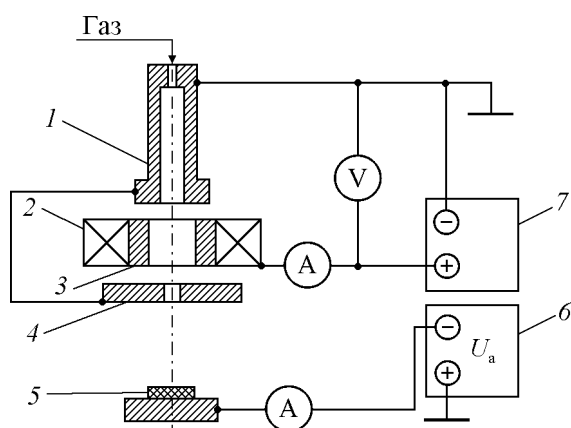


Рис. 1. Принципиальная схема ИИ.

в рабочей камере 12 мПа. Температура неохлаждаемой подложки в процессе осаждения пленки не превышала 250 °С за исключением опытов с нагреванием подложки, о которых будет сказано отдельно. Время осаждения 20 минут.

Синтезированные пленки исследовали в Объединенном центре нанотехнологий СевКавГТУ с помощью освидетельствованных методик и сертифицированных установок: спектрометра Renishaw in Via Raman Microscope с длиной волны лазерного излучения 514,5 нм, наноиндентора Nanoscan-01, ИК-Фурье спектрометра ФСМ-1201.

### Результаты эксперимента

Проведенные исследования по синтезу углеродных пленок, при максимальном значении ускоряющего напряжения ( $U_a = 5$  кВ), показали, что при значениях давления в рабочей камере 12,5 мПа и менее, синтез пленки не происходит. Также не удалось синтезировать пленку при  $p = 20$  мПа и  $U_a = 1,5$  кВ. По-видимому, это связано с появлением нескомпенсированного заряда ионов на ростовой поверхности. Электрическое поле этого заряда препятствует дальнейшему поступлению ионов на ростовую поверхность, что затрудняет рост пленки. При указанных низких значениях давления и напряжения компенсация заряда электронами ионно-пучковой плазмы [11] недостаточна ввиду ее низкой плотности.

Повышение давления газа приводит к формированию пленок углерода с различной структурой и свойствами. Анализ спектров КРС (рис. 2) показывает, что с повышением давления происходит рост интенсивности D-полосы ( $1350 \text{ см}^{-1}$ ). При этом увеличивается отношение интенсивности полос  $I_D/I_G$ , что согласно данным работ [12, 13] говорит о структурных изменениях в пленке углерода, сопро-

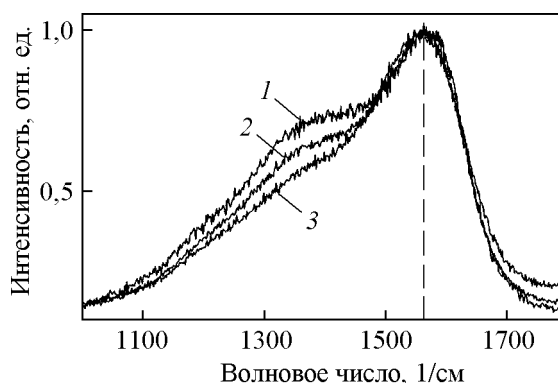


Рис. 2. Спектры КРС образцов, полученных при  $U_a = 5$  кВ и различных давлениях газа  $p$ , мПа: 1 – 42, 2 – 30, 3 – 20, и токах на подложку  $I$ , мА: 1 – 70, 2 – 45, 3 – 35.

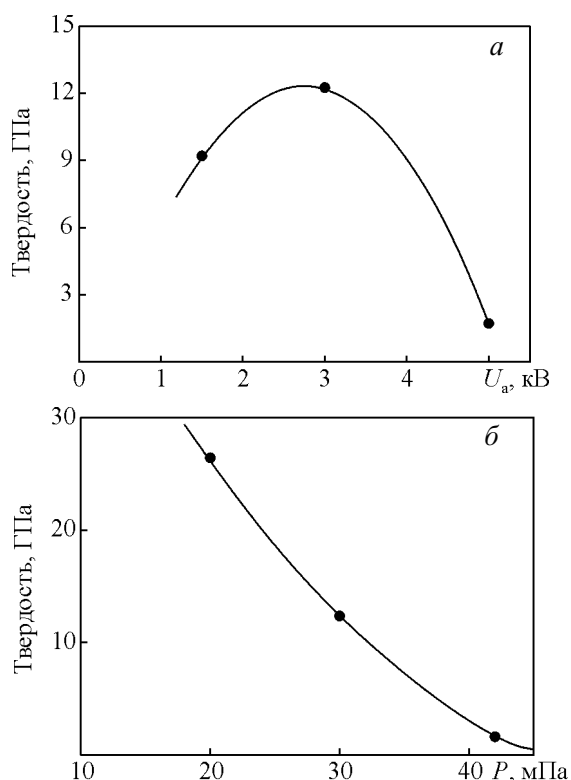


Рис. 3. Зависимости твердости пленок от: а – ускоряющего напряжения при фиксированном давлении газа  $p = 30$  МПа; б – давления газа при фиксированном ускоряющем напряжении  $U_a = 5$  кВ.

вождаемых повышением доли углерода с  $sp^2$ -типом гибридизации.

При нагревании подложки до 600, 700 и 850°C в рассматриваемых диапазонах ускоряющих напряжений и давлений газа были получены пленки, рамановские спектры которых имели D-пик с большей интенсивностью ( $I_D/I_G = 0,7 - 0,9$  отн. ед.), по сравнению с образцами, синтезированными в режимах без нагрева. Данное обстоятельство указывает на возрастание доли  $sp^2$ -гибридизованного углерода, а следовательно, на графитизацию пленки. Зависимость отношения  $I_D/I_G$  от ускоряющего напряжения немонотонная с минимумом в области 2–3 кВ.

Исследования зависимости твердости образцов от ускоряющего напряжения (рис. 3а), давления газа (рис. 3б) и от температуры подложки подтверждают результаты исследований на основе спектров КРС. Что касается влияния ускоряющего напряжения на твердость пленок (рис. 3а), то было обнаружено, что образцы, синтезированные в области  $U_a = 3$  кВ, обладают максимальными значениями твердости. Понижение или повышение  $U_a$  ведет к снижению твердости. Как видно из рис. 3б, с повышением

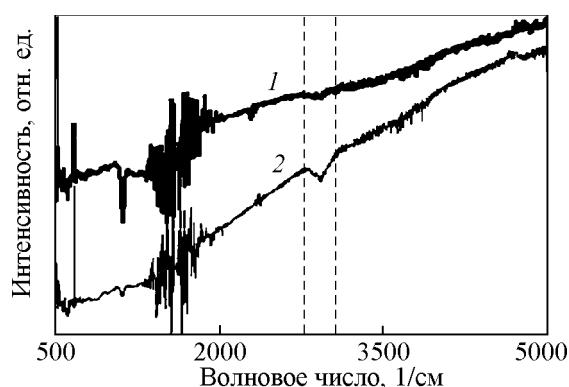


Рис. 4. Типичные ИК-спектры пропускания синтезированных пленок.

давления твердость пленок снижается, от 27 до 3 ГПа, то есть структура пленки изменяется от алмазоподобной до графитоподобной.

По нашему мнению, уменьшение твердости с повышением ускоряющего напряжения происходит по причине увеличения в пленке доли углерода с  $sp^2$ -типом гибридизации и/или по причине возрастания концентрации связанного водорода. При использовании в качестве плазмообразующего газа метана твердость полученных пленок несколько возросла.

Пленки, синтезированные при повышенных температурах, обладали низкой твердостью (до 3 ГПа), что позволяет их характеризовать как графитоподобные.

Крайне низкая интенсивность поглощения пленками ИК-излучения в области валентных колебаний C-H-связей (2800 – 3200  $cm^{-1}$ ) (рис. 4, спектр 1), указывает на низкую концентрацию связанного водорода в синтезированных пленках. Между тем, при увеличении давления газа  $p \geq 40$  МПа и/или снижении энергии ионов (ускоряющее напряжение  $U_a \leq 1$  кВ), интенсивность полос в области валентных колебаний C-H-связей резко возрастает (ИК-спектр 2), что свидетельствует о повышении концентрации связанного водорода в пленке. Разбавление пропана водородом до 75 % объемной доли водорода не оказывает существенного влияния на интенсивность полос поглощения ИК-излучения C-H-связями.

## Обсуждение результатов

Наблюдаемые изменения твердости и содержания связанного водорода в зависимости от условий синтеза, можно объяснить в рамках модели зарождения и роста аморфных и кристаллических пленок углерода [14]. Согласно этой модели, в процессе осаждения пленки образуются два вида кластеров:

сохраняющие и модифицирующие структуру поверхности подложки. При этом кластеры, сохраняющие структуру, могут быть образованы только атомами углерода с  $sp^3$ -типом гибридизации, а кластеры, модифицирующие структуру, могут состоять из атомов углерода как с  $sp^3$ - так и  $sp^2$ -типом гибридизации.

С повышением давления, скорость образования кластеров, модифицирующих поверхность подложки, увеличивается сильнее, чем скорость образования кластеров, сохраняющих структуру. Отношение скоростей этих процессов можно представить в виде выражения:

$$\frac{V_M}{V_S} = K_0 \left[ a \frac{K_r P}{1 + K_r P} \right] \exp \left( + \frac{\Delta E_\Omega}{kT} \right),$$

где  $V_M$ ,  $V_S$  — скорости образования кластеров, модифицирующих и сохраняющих сверхструктуру поверхности;  $\Delta E_\Omega$  — разница в величинах потенциальных барьеров на пути образования кластеров, модифицирующих и сохраняющих сверхструктуру поверхности подложки (зависит от типа компонентов (радикалов), из которых происходит образование кластеров);  $K_0$  — коэффициент отношения констант скоростей прямых реакций образования кластеров, модифицирующих и сохраняющих сверхструктуру поверхности (зависит от типа компонентов (радикалов), из которых происходит образование кластеров);  $K_r$  — коэффициент адсорбции углеводородного радикала на поверхности кремниевой подложки (зависит от типа компонентов (радикалов), из которых происходит образование кластеров);  $P$  — парциальное давление углеводородных радикалов в плазме;  $k$  — константа Больцмана;  $T$  — термодинамическая температура.

Данное выражение показывает, что повышение давления, а вместе с этим и количества активных частиц, способных при взаимодействии с подложкой образовывать слои, ведет к увеличению концентрации кластеров, модифицирующих поверхность, а следовательно, к повышению доли  $sp^2$  углерода. При этом возрастание доли  $sp^2$  углерода происходит независимо от того, по каким причинам увеличивается количество активных частиц в газовой фазе (плазме).

Что же касается влияния ускоряющего напряжения, определяющего энергию ионов, то его роль в формировании структуры пленки можно описать следующим образом. При взаимодействии ионов с поверхностью происходит разрушение кластеров. В первую очередь, разрушаются кластеры с высокой потенциальной энергией. В случае синтеза аморфных пленок в условиях, когда преимущественно образуются кластеры, модифицирующие поверхность, вероятность разрушения кластера, образованного

углеродом с  $sp^3$ -типом гибридизации, выше, чем в случае взаимодействия иона с кластером, образованным углеродом с  $sp^2$ -типом гибридизации. Вследствие этого с повышением ускоряющего напряжения в результате конкуренции двух процессов образования кластеров и их разрушения в пленке уменьшается доля углерода с  $sp^3$ -типом гибридизации. Одновременно с этим уменьшается доля связанного водорода. Так как кластер, модифицирующий структуру поверхности и образованный двумя атомами углерода с  $sp^3$ -типом гибридизации, способен образовать до четырех связей с атомами водорода, в то время как с  $sp^2$ -типом только до двух связей, то уменьшение доли  $sp^3$  углерода должно сопровождаться уменьшением концентрации связанного водорода.

Следует отметить, что увеличение концентрации в пленке углерода с  $sp^2$ -типом гибридизации с возрастанием давления и с повышением ускоряющего напряжения при ее синтезе, хорошо согласуется с данными, полученными в реакторе с высокочастотной (ВЧ) газоразрядной системой плазмохимического синтеза [15], в которой роль ускоряющего напряжения выполняет потенциал самосмещения. Однако в случае использования ВЧ-системы плазмообразования образцы с наибольшей твердостью были получены при давлениях порядка 3,6 Па и при потенциале самосмещения, равном — 400 В, в то время как в случае системы синтеза с использованием ИИ условия осаждения были другими. Кроме того, содержание связанного водорода в пленках в случае использования ВЧ-системы были существенно выше, чем в случае использования ионного пучка. Между тем, твердость от ускоряющего напряжения имеет аналогичную зависимость. Кроме того, аналогичные зависимости твердости синтезированных пленок от ускоряющего напряжения и давления газа были получены в несамостоятельном тлеющем разряде с плазменным катодом [16]. В работе [17] сделан вывод о том, что твердость, плотность, электрическое сопротивление зависят от энергии ионов в процессе осаждения, так как при изменении энергии в диапазоне, зависящем от прочих параметров, доля  $sp^3$  возрастает, проходит через максимум и далее равномерно снижается. Таким образом, данные обстоятельства свидетельствуют о согласованном изменении технологических параметров синтеза и структуры пленок, при этом, независимо от типа источника плазмы, характер влияния давления и ускоряющего напряжения на структуру пленок углерода одинаков.

Принимая во внимание тот факт, что пленки с высокой долей углерода с  $sp^3$ -типом гибридизации и

высокой концентрацией водорода являются полимероподобными и обладают низкой твердостью, а пленки углерода с высокой долей углерода с  $sp^2$ -типом гибридизации являются графитоподобными, становится очевидным характер влияния температуры подложки. Как известно, при значительном повышении температуры подложки и использовании парогазовой смеси, обогащенной водородом, который способствует разрушению преимущественно кластеров, модифицирующих поверхность, появляется возможность синтеза пленок углерода высокой степени кристалличности, так называемых алмазных пленок. Однако из-за большого различия поверхностных энергий алмаза, графита и кремния плотность центров зародышеобразования алмаза и графита на кристаллическом кремнии очень мала, и для роста сплошной пленки её недостаточно [18]. При использовании парогазовой смеси с относительно невысоким содержанием водорода и повышении температуры подложки свыше  $200^\circ\text{C}$  происходит графитизация пленок, выраженная в нашем случае увеличением  $I_D/I_G$  на КРС-спектрах и снижением твердости, что согласуется с данными работ [19, 20].

Изменение состава синтезированных пленок и содержания в них доли углерода с тем или иным типом гибридизации, содержания связанного водорода должно приводить к изменению не только их твердости, но и других не менее важных характеристик: оптических, электрических, механических.

## **Вывод**

Осаждение пленок углерода с помощью автономного ИИ на основе отражательного разряда с полым катодом позволяет в широких пределах варьировать различные условия осаждения: давление и состав плазмообразующей смеси, плотность тока и энергию ионов. Синтезируемые при этом покрытия в зависимости от условий могут иметь не только графитоподобную структуру, но и алмазоподобную структуру. Так как была выявлена сильная немонотонная зависимость твердости алмазоподобных пленок и содержания связанного водорода от ускоряющего напряжения (энергии ионов), то для напыления этих пленок целесообразно использовать источник с узким энергетическим спектром ионов. Узкий энергетический спектр ионов, генерируемых источником на основе отражательного разряда с полым катодом позволяет получать пленки с более точно заданными характеристиками.

*Работа выполнена в рамках Федеральной целевой программы "Научные и научно-педагогические*

*кадры инновационной России на 2009 – 2013 годы" по ГК№ НК ПЗ46 и ЕЗН 1.1.08.*

## **Литература**

1. Данилин Б.С. Применение низкотемпературной плазмы для нанесения тонких пленок. М.: Энергоатомиздат, 1989. 180 с.
2. Валиев К.А., Маишев Ю.П., Шевчук С.Л. Реактивный ионно-лучевой синтез тонких пленок непосредственно из пучков ионов. Физическая инженерия поверхности, 2003, т. 1, № 1, с. 27 – 33.
3. Anders A. Plasma and Ion Assistance in Physical Vapor deposition: A historical Perspective. 50th Annual Technical Conference "Society of Vacuum Coaters" Proceedings, Louisville, SVS (Society of Vacuum Coaters, Inc.), 2007, p. 394 – 404.
4. Anders A. Physics of Plasma-Based Ion Implantation & Deposition (PBIID) and High Power Impulse Magnetron Sputtering (HIPIMS): A Comparison. Phys. Stat. Sol. (a), 2008, v. 205, no. 4, p. 965 – 970.
5. Handbook of plasma immersion ion implantation and deposition, ed. by Andre Andreas, New York. John Wiley & Sons. 2000, 730 p.
6. Baba K., Hatada R. Properties of diamond-like carbon films deposited on polymer substrates by plasma source ion implantation. Известия вузов. Физика, 2006, № 8, Приложение, p. 404 – 407.
7. Martens V.Ya., Sinelnikov B.M., Shevchenko E.F., Tarala V.A. Ion source based on reflex-discharge with cold hollow cathode for reactive ion-beam synthesis of diamond-like films. 9th Int. Conf. on Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows (9th CMM): Proc. Tomsk, Publishing house of the IAO SB RAS, 2008, p. 96 – 100.
8. Гаврилов Н.В. Исследование энергетических спектров ионов, выходящих из отражательного разряда с полым катодом. Известия вузов. Физика, 1980, т. 23, № 3, с. 124 – 126.
9. Мартенс В.Я., Шевченко Е.Ф. Исследование энергетических спектров ионов, выходящих из отражательного разряда с полым катодом. Материалы XIII научно-технической конференции "Вузовская наука – Северо-Кавказскому региону". Т. 1. Ставрополь: Изд-во ГОУ ВПО "Северо-Кавказского государственного технического университета", 2009, с. 5 – 6.
10. Мартенс В.Я., Шевченко Е.Ф. Исследование отражательного разряда с полым катодом при напуске углеводорода. ЖТФ, 2010, т. 80, № 10, с. 59 – 62.
11. Фареник В.И. Получение и транспортировка пучков малых и средних энергий. ФИП, 2005, т. 3, № 1 – 2, с. 4 – 29.
12. Ferrari A.C., Robertson J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. Phys. Rev. B, 2000, v. 61, no. 20, p. 14095 – 14107.
13. Casaraghi C., Ferrari A.C., Robertson J. Raman spectroscopy of hydrogenated amorphous carbons. Phys. Rev. B, 2005, v. 72, no. 8, p. 085401 – 085415.

14. Синельников Б.М., Тарала В.А. Моделирование процессов зарождения аморфных и кристаллических пленок алмазоподобных материалов. *Материалы электронной техники*, 2010, № 1, с. 32 – 41.
15. Синельников Б.М., Тарала В.А., Прохода Т.Н. Синтез и исследование пленок алмазоподобного углерода, полученных из метана в ВЧ-плазме. *Вестник ЮНЦ РАН*, 2009, т. 5, № 2, с. 120 – 123.
16. Гаврилов Н.В., Мамаев А.С., Кайгородов А.С. Осаждение алмазоподобных а-С:Н покрытий в несамостоятельном разряде с плазменным катодом. *ПЖТФ*, 2009, т. 35, № 1, с. 27 – 33.
17. Fallon P. J., Veerasamy V. S., Davis C. A., Robertson J., Amaratunga G. A. J., Milne W. I., Koskinen J. Properties of filtered-ion-beam-deposited diamondlike carbon as a function of ion energy. *Phys. Rev. B*, 1993, v. 48, no. 7, p. 4777 – 4782.
18. Байдакова М.В., Вуль А.Я., Голубев В.Г. и др. Получение алмазных пленок на кристаллическом кремнии методом термического газофазного осаждения. *ФТП*, 2002, т. 36, № 6, с. 651 – 657.
19. Kulik J., Lempert G. D., Grossman E., Marton D., Rabalais J. W., Lifshitz Y. sp<sup>3</sup> content of mass-selected ion-beam-deposited carbon films determined by inelastic and elastic electron scattering. *Phys. Rev. B*, 1995, v. 52, no. 22, p. 15812 – 15822.
20. Mobner C., Grant P., Tran H., Clarke G., Lockwood D. J., Labbe H. J., Mason B., Sproule I. Characterization of diamond-like carbon by Raman spectroscopy, XPS and optical constants. *Thin Solid Films*, 1998, v. 317, p. 397 – 401.

**Мартенс Владимир Яковлевич** — ГОУ ВПО Северо-Кавказский государственный технический университет (г. Ставрополь), доктор технических наук, профессор. Специалист в области газового разряда, плазмы, эмиссии электронов и ионов из плазмы, источников электронов, ионов и плазмы. E-mail: vmartens@yandex.ru.

**Тарала Виталий Алексеевич** — ГОУ ВПО Северо-Кавказский государственный технический университет (г. Ставрополь), кандидат химических наук, Старший научный сотрудник. Специалист в области микроэлектронной технологии, нанотехнологии, физикохимии. E-mail: vitaliy-tarala@yandex.ru.

**Шевченко Евгений Федорович** — ГОУ ВПО Северо-Кавказский государственный технический университет (г. Ставрополь), инженер. Специалист в области газового разряда, плазменной эмиссионной электроники, микроэлектронной технологии, нанотехнологии, электрофизики, химии. E-mail: shef@ncstu.ru.