



<http://dx.doi.org/10.35596/1729-7648-2023-21-4-33-39>

Оригинальная статья
Original paper

УДК 621.89:621.793

ФОРМИРОВАНИЕ АЛМАЗОПОДОБНЫХ УГЛЕРОДНЫХ ПОКРЫТИЙ МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ В ПЛАЗМЕ ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ

Н. В. ЛЕОНОВИЧ, П. Д. ТОВТ, Д. А. КОТОВ

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники
(г. Минск, Республика Беларусь)*

Поступила в редакцию 27.04.2023

© Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, 2023
Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, 2023

Аннотация. В статье представлен разработанный технологический реактор для формирования алмазоподобного углеродного покрытия на подложках диаметром до 200 мм методом химического осаждения из газовой фазы в индуктивно-связанной плазме высокой плотности при рабочем давлении менее 5 Па. Приведены результаты экспериментальных исследований по получению алмазоподобного углеродного покрытия в данном реакторе. Установлены зависимости скорости осаждения углеродного покрытия от мощности ВЧ-разряда, рабочего давления и расхода пленкообразующего газообразного реагента. Рассмотрены режимы получения алмазоподобных углеродных покрытий с наилучшими механическими свойствами при следующих параметрах процесса: ВЧ-мощность – 600–900 Вт, расход газа прекурсора – 15–50 см³/мин, соотношение объемов плазмообразующего и пленкообразующего газов – 3:1 при остаточном давлении в рабочей камере не более 4 Па. С помощью метода спектроскопии комбинационного рассеяния показано, что в покрытиях, полученных при эффективных режимах, в значительном количестве содержится алмазоподобная фаза.

Ключевые слова: алмазоподобное углеродное покрытие, плазма высокой плотности, индуктивно-связанная плазма, спектроскопия комбинационного рассеяния.

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Для цитирования. Леонович, Н. В. Формирование алмазоподобных углеродных покрытий методом химического осаждения в плазме высокой плотности / Н. В. Леонович, П. Д. Товт, Д. А. Котов // Доклады БГУИР. 2023. Т. 21, № 4. С. 33–39. <http://dx.doi.org/10.35596/1729-7648-2023-21-4-33-39>.

FORMATION OF DIAMOND-LIKE CARBON COATINGS BY CHEMICAL DEPOSITION IN HIGH DENSITY PLASMA

NIKITA V. LEONOVICH, PAVEL D. TOVT, DMITRY A. KOTOV

Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics (Minsk, Republic of Belarus)

Submitted 27.04.2023

Abstract. A developed technological reactor for the formation of a diamond-like carbon coating on substrates up to 200 mm in diameter by chemical vapor deposition in high-density inductively coupled plasma at an operating pressure below 5 Pa is described. The results of experimental studies on obtaining a diamond-like carbon coating

in the developed reactor are presented. The dependences of the rate of deposition of a diamond-like carbon coating on the power of the RF discharge, the operating pressure, and the consumption of the film-forming gaseous reagent have been established. Also, for the developed technological reactor, the modes for obtaining diamond-like carbon coatings with the best mechanical properties were established with the following process parameters: RF power 600–900 W, precursor gas flow rate 15–50 cm³/min, the ratio of plasma-forming gas volumes to film-forming gas volume 3:1 at a residual pressure in the working chamber of not more than 4 Pa. It has been shown by Raman spectroscopy that the coatings obtained under efficient conditions contain a significant amount of a diamond-like phase.

Keywords: diamond-like carbon coating, high-density plasma, inductively coupled plasma, Raman spectroscopy.

Conflict of interests. The authors declare no conflict of interests.

For citation. Leonovich N. V., Tovt P. D., Kotov D. A. (2023) Formation of Diamond-Like Carbon Coatings by Chemical Deposition in High Density Plasma. *Doklady BGUIR*. 21 (4), 33–39. <http://dx.doi.org/10.35596/1729-7648-2023-21-4-33-39> (in Russian).

Введение

Алмазоподобное углеродное (АПУ) покрытие является одним из востребованных оптических покрытий благодаря уникальным свойствам – высокому пропусканию в инфракрасной области спектра (используемой для защиты и просветления германиевой оптики в интервале 8–14 мкм), высокой теплопроводности и электрическому сопротивлению, сопротивлению к истиранию и стойкости к кислотам, щелочам, солям, что важно для приборов ночного видения, мобильных транспортных средств передвижения и т. п. Использование алмазоподобных углеродных покрытий в оптике обусловлено прозрачностью в видимом и инфракрасном диапазонах и высокими защитными свойствами для оптических элементов от воздействия таких внешних факторов, как влага и мелкодисперсная пыль (песок). Эти свойства АПУ определены наличием в покрытии sp³- и sp²-гибридизированных связей углерода. У покрытий с высоким содержанием sp³ (алмазных) связей увеличиваются коэффициент пропускания света, механическая твердость, износостойкость, а при высоком содержании sp² (графитовых) связей растет коэффициент экстинкции, т. е. поглощение [1, 2].

АПУ-покрытия получают физическими и химическими методами осаждения, имеющими свои преимущества и недостатки [3]. В последние десятилетия для получения оптических АПУ-покрытий используют метод химического осаждения из газовой фазы в плазме высокой плотности [3]. Основные преимущества этого метода осаждения по сравнению с другими – хорошая адгезия пленок к нижележащим слоям, низкая температура процесса (25–300 °С), высокая плотность ионизированных частиц в плазме (порядка 10¹² см⁻³), широкий спектр химических реакций и источников для реакций с благоприятными термодинамикой и кинетикой [4]. Процесс химического осаждения из газовой фазы с использованием индуктивно-связанной плазмы осуществляется в диапазоне давлений от 0,05 до 10,00 Па, причем, чем меньше рабочее давление, тем равномернее распределение реагента, и соответственно, лучше равномерность формируемого покрытия по толщине. Высокая концентрация заряженных частиц и радикалов газообразного реагента имеет определяющее влияние и на структуру, и на физические свойства осаждаемого покрытия. Следовательно, управляя режимами процесса осаждения, можно задавать структуру формируемого АПУ-покрытия с заданными оптическими характеристиками и защитными свойствами.

Экспериментальный комплекс

Для проведения процессов химического осаждения применяют специальные реакторы, в которых создаются условия высокой равномерности распределения газообразного реагента над поверхностью подложки. При использовании плазмы высокой плотности критичным является равномерность ее генерации над всей поверхностью подложки, что обеспечивается как газораспределением, так и внешним магнитным полем. С учетом этого авторами разработан цилиндрический реактор плазмохимического осаждения алмазоподобных углеродных покрытий внутренним диаметром 280 мм, схематическое изображение которого представлено на рис. 1. Габаритные размеры реактора выбирались таким образом, чтобы проводить осаждение покрытий на подложках диаметром до 200 мм с неравномерностью не менее ±10 %.

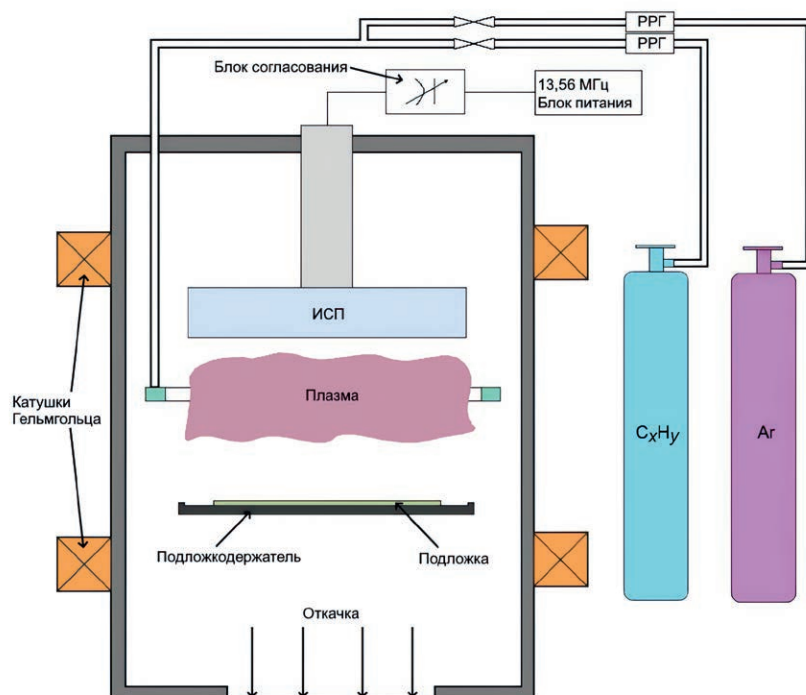


Рис. 1. Схематическое изображение установки осаждения алмазоподобного углеродного покрытия в плазме высокой плотности

Fig. 1. Schematic representation of the installation for the deposition of a diamond-like carbon coating in a high-density plasma

Реактор оснащен соосно расположенным плоским генератором плазмы высокой плотности индукционного типа, работающего на частоте 13,56 МГц, блоками питания и согласования ВЧ-мощности, кольцевым газораспределителем лабиринтного типа, охлаждаемым подложкодержателем с возможностью подачи ВЧ-смещения и двумя внешними соленоидами для создания катушки Гельмгольца. Соленоиды расположены таким образом, что область между ними с равномерным аксиальным магнитным полем в диапазоне от 0,1 до 10,0 мТл приходилась на зону над поверхностью подложки в камере реактора. Газораспределитель установлен с возможностью перемещения соосно с источником плазмы на расстоянии до 150 мм для отработки различных конфигураций процесса осаждения. Плазма в реакторе генерируется в области под источником индуктивно-связанной плазмы (ИСП), из которой она диффузно в аксиальном магнитном поле распространяется в область над подложкодержателем. Поток смеси рабочих газов – аргона и ацетилена – задается через два регулятора расхода газа РРГ-12. Откачка осуществляется пластинчато-роторным VRD-48 и турбомолекулярным Edwards STP-iXR 1606 насосами. Питание источника плазмы и смещения на подложкодержатель осуществляется с применением блоков согласования IZOVAC AMIL-3000, AMCL-3000 и ВЧ-генераторов GL-13.2 и GL-13.1 соответственно. Блоки питания соленоидов – НУ302.

Для работы источника ИСП на давлениях, менее одного паскаля, в реакторе необходимо создавать аксиальное магнитное поле, наличие которого позволяет увеличить плотность плазмы и тем самым способствовать ее поддержанию при пониженном давлении [5]. Это также снижает температурное воздействие на подложку. Оба эти фактора позволили реализовать процесс осаждения покрытия при температуре до 100 °С и давлении менее 5 Па.

Результаты эксперимента

С целью определения возможностей разработанного оборудования и эффективных режимов процесса осаждения алмазоподобных углеродных покрытий проведены исследования изменения скорости роста формируемого слоя от мощности разряда, а также состава рабочей смеси газов и давления в реакторе. Установленные зависимости представлены на рис. 2, 3. На рис. 2 показаны изменения скорости формирования покрытия при разных расходах ацетилена в зависимости от мощности ВЧ-разряда.

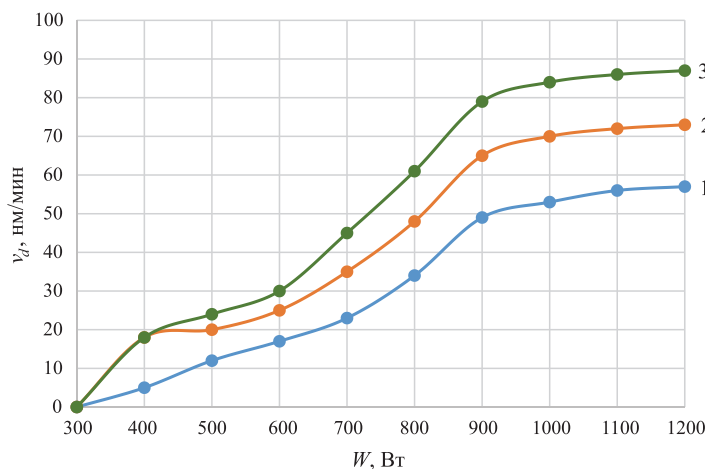


Рис. 2. Зависимость скорости роста алмазоподобных углеродных покрытий на кремниевой подложке в высокоплотной плазме индукционного разряда от величины подводимой ВЧ-мощности при постоянном расходе аргона 150 см³/мин и различном расходе ацетилена, см³/мин: 1 – 50; 2 – 80; 3 – 120
Fig. 2. Dependence of the growth rate of diamond-like carbon coatings on a silicon substrate in a high-density plasma of an induction discharge on the value of the supplied RF power at a constant argon flow rate of 150 cm³/min and at various acetylene flow rates, cm³/min: 1 – 50; 2 – 80; 3 – 120

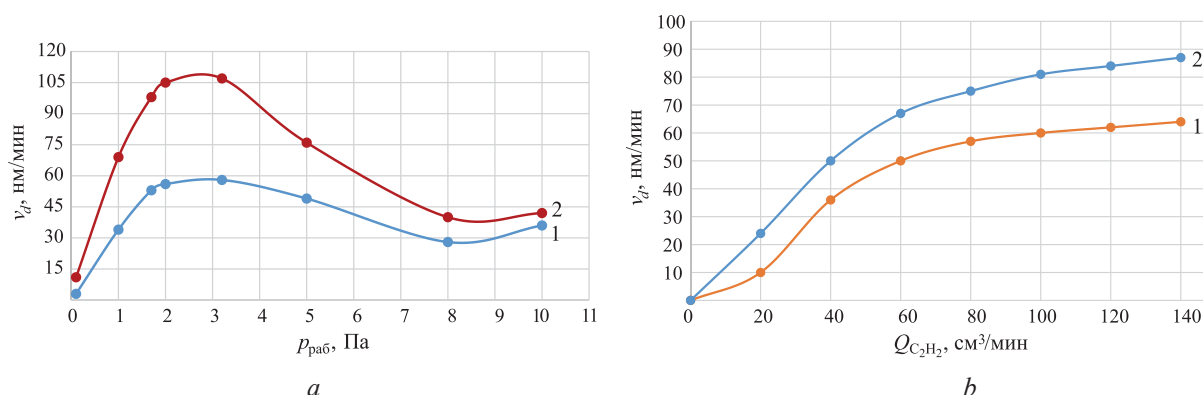


Рис. 3. Зависимость скорости роста алмазоподобных углеродных покрытий на кремниевой подложке (при расходе аргона 250 см³/мин) в высокоплотной плазме индукционного разряда: *a* – от рабочего давления газовой смеси при отношении расхода аргона к ацетилену: 1 – 6:1, 2 – 3:1; *b* – от изменения соотношения компонентов газовой смеси при мощностях: 1 – 600 Вт, 2 – 900 Вт
Fig. 3. Dependence of the growth rate of diamond-like carbon coatings on a silicon substrate (at argon flow rate of 250 cm³/min) in a high-density plasma of an inductive discharge: *a* – on the working pressure of the gas mixture at different ratios of argon to acetylene volumes: 1 – 6:1, 2 – 3:1; *b* – on the ratio of the gas mixture components at different powers: 1 – 600 W, 2 – 900 W

Мощность плазменного разряда определяет эффективность генерации активных частиц, а это, в свою очередь, способствует увеличению эффективности использования реактивного вещества. Как видно из рис. 2, при увеличении ВЧ-мощности индукционного разряда от 300 до 900 Вт скорость осаждения АПУ-покрытий увеличивается при различном расходе ацетилена. Это свидетельствует о повышении интенсивности ионизации плазмообразующих газов и эффективности распада ацетилена. При мощности разряда более 900 Вт достигается режим насыщения, что говорит о распаде на активные химические радикалы практически всего поступающего газа-прекурсора. В связи с этим скорость осаждения с повышением ВЧ-мощности индукционного разряда практически перестает заметно увеличиваться.

На рис. 3, *a* представлены зависимости изменения скорости формирования АПУ-покрытия при различных соотношениях аргона к ацетилену и изменениях их расхода, что приводит к изменению рабочего давления при постоянной мощности ВЧ-разряда. Для формирования алмазоподобных углеродных покрытий рабочее давление газовой смеси в реакционной камере варьировалось от 0,1 до 10,0 Па. При этом отношение расхода аргона к ацетилену составляло 6:1 и 3:1

при мощности ВЧ-разряда 900 Вт и температуре подложкодержателя 373 К. С увеличением рабочего давления смеси $C_2H_2 + Ar$ в условиях постоянного соотношения расходов аргона и ацетилена, как 6:1, так 3:1, наблюдается сначала увеличение скорости осаждения АПУ-покрытий, затем – ее уменьшение. Первоначальное повышение скорости роста связано с увеличением плотности активных радикалов у поверхности подложки и, как следствие, с увеличением скорости доставки их к ее поверхности. Высокая скорость роста при рабочем давлении 1,5–4,0 Па в реакционной камере свидетельствует в пользу того, что происходит стабильная транспортировка химически активных углеродосодержащих радикалов на поверхность кремниевой подложки. И, вероятно, трансформация химически активных ионизированных радикалов ацетилена в углерод в конденсированном состоянии на поверхности подложки в этом случае увеличивается. Повышение же общего давления газовой смеси в реакционной камере более 4,0–5,0 Па ведет к сокращению длины свободного пробега радикалов пленкообразующего вещества, что дает уменьшение скорости роста покрытия. Это усиливает их рассеяние и в результате приводит к уменьшению скорости роста алмазоподобных углеродных покрытий.

Зависимости на рис. 3, *b* показывают изменение скорости осаждения АПУ-покрытия при изменении расхода C_2H_2 для двух вариантов мощности ВЧ-разряда. Наблюдение за изменением скорости роста АПУ-покрытий при постоянном расходе аргона 250 мл/мин и постоянной ВЧ-мощности показывает, что скорость роста АПУ-покрытий увеличивается во всем исследуемом диапазоне расхода ацетилена от 33 до 150 см³/мин. По сути, в этом случае изменение скорости роста коррелирует с увеличением атомов углерода в реакционном пространстве. Увеличение расхода ацетилена от 20 до 100 см³/мин приводит к интенсивному росту скорости осаждения алмазоподобного углеродного покрытия при ВЧ-мощности 600 и 900 Вт. Тем не менее следует отметить, что пленки, полученные при высокой скорости осаждения, легко удаляются стиранием. Это говорит об их низкой плотности из-за присутствия большого объема аморфной фазы. В то же время пленки, получаемые при скоростях формирования до 30 нм/мин, показывали гораздо более высокую устойчивость к истиранию, что явно указывает на присутствие sp^3 -алмазной фазы. В результате проведенных исследований установлены эффективные режимы получения АПУ-покрытий с позиции скорости их формирования и косвенной оценки наличия аморфной и алмазной фаз.

Спектроскопия комбинационного рассеяния

Для определения количественного соотношения sp^2 - и sp^3 -связей использовали метод спектроскопии комбинационного рассеяния. К его достоинствам можно отнести хорошую чувствительность к высокосимметричным ковалентным связям с маленьким или отсутствующим дипольными моментами. Углерод-углеродные связи полностью соответствуют этому критерию. Исследования проводились на измерительном комплексе производства компании SOL instruments Ltd. на основе оптического блока NR500 и конфокального микроскопа Nikon Eclipse Ti. Возбуждение осуществлялось полупроводниковым лазером с длиной волны 473 нм. На рис. 4 представлен характерный спектр комбинационного рассеяния, полученный при исследовании образцов с АПУ-покрытиями.

Как видно из рис. 4, на спектре выделяются два основных пика – *G*-полосы и *D*-полосы, характерные для структуры углеродных материалов [6]. Так, пик *G*-полосы обычно соответствует волновому числу 1582 см⁻¹ и характеризует структурную sp^2 -фазу графена, пик *D*-полосы – волновому числу 1350 см⁻¹ и отображает степень структурной неупорядоченности – дефектность микрокристаллической структуры. Отношение интенсивностей Рамановских пиков двух полос I_D/I_G используется для вычисления степени неупорядоченности углеродного материала [6]. Спектр демонстрирует высокую полуширину полосы *D*, что указывает на низкую степень графитизации [6], в то время как полоса *T* на 977 см⁻¹ говорит о присутствии небольшого количества аморфного углерода. Подложкой для алмазоподобных углеродных пленок являлся кремний Si, поэтому его пик расположен на длине волны 517 см⁻¹. Без использования смещения получены АПУ-покрытия, которые действительно содержат sp^3 -алмазную фазу [3]. По предварительной оценке Рамановских спектров полученных образцов АПУ-покрытий, процентное содержание этой фазы в покрытиях превышает значение 30.

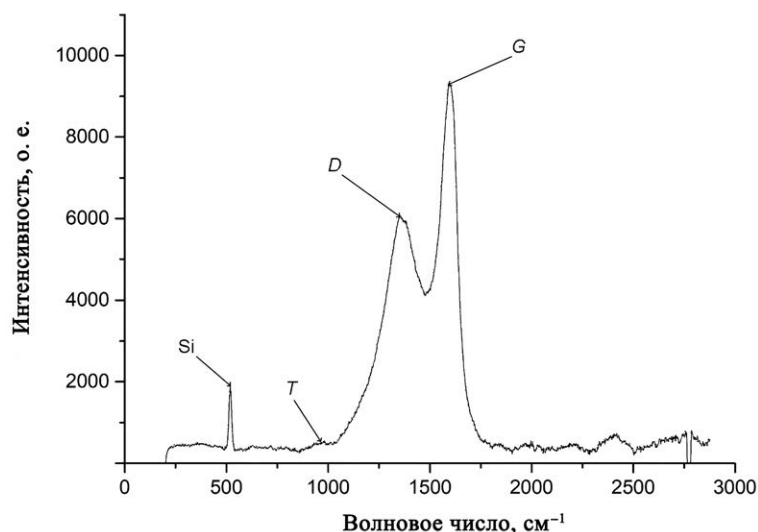


Рис. 4. Характерный Рамановский спектр полученного алмазоподобного углеродного покрытия
Fig. 4. Characteristic Raman spectrum of the obtained diamond-like carbon coating

Заключение

1. На основе плоского источника индуктивно-связанной плазмы разработан реактор для химического осаждения алмазоподобных углеродных покрытий из газовой фазы с возможностью формирования аксиального магнитного поля в рабочей камере, что позволило реализовать данный процесс осаждения на давлениях менее 1 Па.

2. В результате проведенных исследований установлены режимы получения алмазоподобных углеродных покрытий с наилучшими механическими свойствами при следующих технологических параметрах процесса: ВЧ-мощность – 600–900 Вт, расход газа прекурсора – 15–50 см³/мин при остаточном давлении в рабочей камере не более 4 Па. С увеличением расхода ацетилена скорость осаждения покрытия увеличивалась вплоть до 100 нм/мин, но при этом существенно ухудшались его механические свойства, что говорит о превалировании в них аморфной фазы.

3. Без использования ВЧ-смещения получены алмазоподобные углеродные покрытия, которые по оценке методом Рамановской спектроскопии содержат sp³-фазу, процентное содержание которой в покрытиях превышает значение 30.

Список литературы

1. Diamon-Like Carbon Coating Made by RF Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition for Protective Antireflective Coatings on Germanium / V. Ashish [et al.] // *Procedia Materials Science*. 2014. No 5. P. 1015–1019.
2. Упрочнение алмазоподобных углеродных покрытий для оптических материалов / Ю. Миронов [и др.] // Российско-израильский двусторонний семинар. 2014. Вып. 2. С. 52–59.
3. Робертсон, Дж. Алмазоподобный аморфный углерод / Дж. Робертсон // *Материаловедение и инженерия*. 2002. Т. 37. С. 129–281. DOI: 10.1016/S0927-796X(02)00005-0.
4. Effect of the RF Bias on the Plasma Density in an Argon Inductively Coupled Plasma / H.-W. Lee [et al.] // *Physics of Plasmas*. No 27. 093508 p. <https://doi.org/10.1063/5.0015555>.
5. Ясюнас, А. А. Влияние распределения магнитного поля на разрядные параметры источника индукционного разряда / А. А. Ясюнас, Д. А. Котов // «Молодежь в науке – 2014», приложение к журналу «Весті Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі», в 5 ч. Минск, 2015. Ч. 3. Серия физико-технических наук. С. 49–53.
6. Raman Microspectroscopy of Soot and Related Carbonaceous Materials: Spectral Analysis and Structural Information / A. Sadezky [et al.] // *Carbon*. 2005. No 43. P. 1731–1742.

References

1. Ashish V., Ankit K., Niranjana Reddy K., Chellamalai M., Shashikumar P. V. (2014) Diamon-Like Carbon Coating Made by RF Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition for Protective Antireflective Coatings on Germanium. *Procedia Materials Science*. (5), 1015–1019.

2. Mironov Y., Stepanov R., Osipkov A., Belyaeva A., Makeev M. (2014) Strengthening Diamond Like Carbon Coatings for Optic Materials. *Russian – Israeli Bi-National Workshop*. (2), 52–59 (in Russian).
3. Robertson J. (2002) Diamond-Like Amorphous Carbon. *Materials Science and Engineering*. 37, 129–281. DOI: 10.1016/S0927-796X(02)00005-0 (in Russian).
4. Lee H.-W., Kim K.-H., Seo J.-I., Chung C.-W. (2020) Effect of the RF Bias on the Plasma Density in an Argon Inductively Coupled Plasma. *Physics of Plasmas*. (27), 093508.
5. Yasyunas A. A., Kotov D. A. (2015) The Influence of the Distribution of the Magnetic Field on the Discharge Parameters of the Source of the Induction Discharge. *Youth in Science – Supplement to the Journal “News of the National Academy of Sciences of Belarus”, at 5 Part*. Minsk, Part 3. Series of Physical and Technical Sciences. 49–53 (in Russian).
6. Sadezky A., Muckenhuber H., Grothe H., Niessner R., Pöschl U. (2005) Raman Microspectroscopy of Soot and Related Carbonaceous Materials: Spectral Analysis and Structural Information. *Carbon*. (43), 1731–1742.

Вклад авторов

Леонович Н. В. изготовил образцы и выполнил первичный анализ полученных результатов, подготовил рукопись статьи.

Товт П. Д. оформил графический и текстовый материал.

Котов Д. А. осуществил постановку задачи и анализ полученных данных.

Authors' contribution

Leonovich N. V. performed sample preparation and the primary analysis of the results, prepared the manuscript of the article.

Tovt P. D. performed graphic and text material.

Kotov D. A. carried out the formulation of the problem and analysis for the date obtained.

Сведения об авторах

Леонович Н. В., мл. н. с. центра междисциплинарных исследований научно-исследовательской части (НИЧ) Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники

Товт П. Д., инженер-электроник центра междисциплинарных исследований НИЧ Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники

Котов Д. А., к. т. н., доцент кафедры микро- и наноэлектроники, заместитель начальника центра междисциплинарных исследований НИЧ Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники

Адрес для корреспонденции

220013, Республика Беларусь,
г. Минск, ул. П. Бровки, 6
Белорусский государственный университет
информатики и радиоэлектроники
Тел.: +375 17 293-23-04
E-mail: n.leonovich@bsuir.by
Леонович Никита Викторович

Information about the authors

Leonovich N. V., Junior Researcher at the Center for Interdisciplinary Research of R&D Department of the Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics

Tovt P. D., Electronics Engineer at the Center for Interdisciplinary Research of R&D Department of the Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics

Kotov D. A., Cand. of Sci., Associate Professor at the Department of Micro- and Nanoelectronics, Deputy Chief of the Center for Interdisciplinary Research of R&D Department of the Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics

Address for correspondence

220013, Republic of Belarus,
Minsk, P. Brovki St., 6
Belarusian State University
of Informatics and Radioelectronics
Tel.: +375 17 293-23-04
E-mail: n.leonovich@bsuir.by
Leonovich Nikita Victorovich