## 04;11 Осаждение пленок *a*-C:Н в тлеющем разряде на постоянном токе с областью магнетронной плазмы, локализованной вблизи анода

#### © Е.А. Коншина

Всероссийский научный центр "Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова", 199034 Санкт-Петербург, Россия e-mail: konshina@soi.spb.su

(Поступило в Редакцию 23 марта 2001 г. В окончательной редакции 21 августа 2001 г.)

Многоэлектродная система для химического осаждения паров в плазме тлеющего разряда на постоянном токе с областью скрещенных магнитного и электрического полей была использована для получения пленок *a*-C:H. Исследованы вольт-амперные характеристики разряда в интервале дпвлений в вакуумной камере от 0.004 до 0.1 Ра и влияние на них магнитного поля. Изучено влияние мощности тлеющего разряда, давления паров углеводорода, проводимости материала подложки и ее потенциала, а также добавления инертного газа на скорость осаждения пленок *a*-C:H. Полученные результаты обсуждены в рамках представлений об адсорбционном механизме конденсации пленок в плазме. Дан краткий анализ влияния скорости осаждения на свойства пленок.

### Введение

Метод химического осаждения паров в плазме тлеющего разряда широко используют для получения пленок аморфного гидрогенизированного углерода (*a*-C:H). Он основан на конденсации продуктов деструкции углеводородов в плазме с участием положительных ионов. Плазму тлеющего разряда создают с помощью диодных систем на ВЧ потенциале [1–7] или постоянном токе [8–10]. Инертность ионов по сравнению с электронами в ВЧ разряде уменьшает эффективность их воздействия на растущую пленку. Размещение сетки с отрицательным смещением относительно ВЧ плазмы вблизи подложек [11], а также использование магнитного поля, перпендикулярного электрическому полю ВЧ плазмы, позволяют повысить эффективность ионизации газа [12].

В этой работе исследуются характеристики многоэлектродного устройства для осаждения пленок a-C:H. Его особенностью является одновременное существование магнетронной плазмы, локализованной вблизи анода и плазмы тлеющего разряда на постоянном токе в квазизамкнутом объеме. Анализируется действие межэлектродного напряжения, мощности разряда, давления газа и других факторов на скорость осаждения пленок a-C:H.

### Экспериментальная часть

1. Устройство для осаждения пленок в плазме тлеющего разряда. Схема многоэлектродного устройства на постоянном токе для получения пленок *a*-C: Н показана на рис. 1. Особенностью устройства является использование локализованной плазмы *1* для поддержания тлеющего разряда в объеме *2*. Локализованная плазма создавалась с помощью скрещенных магнитного и электрического полей. Для этого использовали кольцевой постоянный магнит *3* и два плоских

электрода: катод 4 и анод 5, имеющие кольцеобразную форму. Напряженность магнитного поля постоянного магнита у поверхности катода была около 600 Gs. Дополнительный электрод 6 и электрод-держатель подложек 7 были размещены на стеклянных цилиндрах диаметром около 130 mm. Их стенки ограничивали плазму внутри квазизамкнутого объема в вакуумной камере. Газ вводили внутрь этого объема через кольцеобразный зазор между магнитом и катодом. Такая конструкция устройства обеспечивала равномерное распределение и экономичный расход газа и снижала загрязнение пленок посторонними примесями. Для обеспечения наибольшей напряженности и однородности магнитного поля в области скрещенных полей катод 4 и анод 5 размещали в непосредственной близости от постоянного магнита. Расстояние между катодом 4 и электродом-держателем 7 было около 50 mm в схеме без дополнительного электрода, который размещали на расстоянии 30 mm от



Рис. 1. Схема многоэлектродного устройства: 1 — область локализованной плазмы, 2 — область плазмы тлеющего разряда, 3 — постоянный магнит, 4 — катод, 5 — анод, 6 — дополнительный электрод, 7 — электрод-держатель подложек, 8 — вакуумная камера, 9 — электрические вводы, 10 — вентиль.

катода. Это устройство позволяет осаждать покрытия на подложки диаметром до 100 mm с неоднородностью покрытия по толщине не более 20%.

Устройство размещали в вакуумной камере 8, которая была снабжена электрическими вводами 9 и регулируемым вентилем для подачи газа 10 (рис. 1). На анод устройства подавали положительный потенциал от стандартного блока питания постоянного тока. Катод находился под потенциалом земли. На электрод-держатель подложек подавали отрицательный постоянный потенциал от стандартного блока питания постоянный потенциал от стандартного блока питания постоянный электрод использовали, как держатель подложек при осаждении пленок *a*-C:H под скользящим углом [13]. Вакуумную камеру откачивали до остаточного давления  $1-5 \cdot 10^{-3}$  Ра с помощью роторного форвакуумного и турбомолекулярного насосов. Давление газа в вакуумной камере контролировали с помощью ионизационного вакуумметра.

Пары осаждаемого вещества подавали в вакуумную камеру с помощью регулируемого вентиля через ресивер, предварительно откаченный с помощью форвакуумного насоса. При подаче напряжения между катодом и анодом в результате эффективного захвата электронов в "магнитную ловушку" возникала плотная плазма тороидальной формы, а затем происходила ионизация газа в разрядном промежутке между анодом и электродомдержателем подложек. Соударение ионов с твердой поверхностью, ограничивающей область плазмы, способствует эмиссии дополнительных электронов, которые также участвуют в объемной ионизации газа. Для осаждения пленок а-С:Н использовали полированные металлические подложки, изготовленные из меди и стекла, покрытые тонкими проводящими и полупроводниковыми пленками.

2. Характеристики устройства. На рис. 2 приведены зависимости ионного тока (I) на электродедержателе подложек (7 на рис. 1) от давления (P) в вакуумной камере в ацетиленовой плазме тлеющего разряда, полученной с помощью вышеописанного устройства. Величина ионного тока изменяется незначительно при изменении давления газа в интервале от



**Рис. 2.** Ионный ток на электроде-держателе подложек в зависимости от давления ацетилена в вакуумной камере. Тлеющий разряд поддерживается с помощью локализованной плазмы (*a*, *b*) и без нее (*c*). *U*, V: *a* — 600, *b* — 800, *c* — 1200.



**Рис. 3.** a — ионный ток в зависимости от напряжения при трехэлектродной схеме устройства. Давление ацетилена P, Ра: I = 0.004, 2 = 0.03, 3 = 0.05, 4 = 0.05 (с дополнительным электродом); b — изменение показателя степени, а зависимости  $I \cong U^a$  от давления.

0.01 до 0.04 Ра и постоянном напряжении (U) (кривые a и b на рис. 2), когда плазма тлеющего разряда поддерживается с помощью локализованной плазмы в устройстве на рис. 1. Повышение напряжения от 600 до 800 V приводит к двукратному возрастанию тока на электроде-держателе подложек. При отсутствии постоянного магнита в устройстве тлеющий разряд возникал при более высоком давлении 0.06 Ра (кривая c на рис. 2) и большем напряжении, равном 1200 V. Ионный ток в этом случае зависит от давления газа в большей степени и возрастает с его повышением. Сравнение зависимостей на рис. 2 свидетельствует о существенном влиянии локализованной плазмы, образующейся в области скрещенных магнитного и электрического полей, на характеристики тлеющего разряда.

На рис. 3, а приведены экспериментальные зависимости ионного тока на подложку от напряжения. Они имеют возрастающий характер и могут быть описаны формулой  $I \cong U^a$ . Показатель степени *a*, характеризующий эффективность ионизации газа, изменяется не монотонно в интервале давлений газа в вакуумной камере от 0.004 до 0.1 Ра (рис. 3, *b*). Более эффективная ионизация газа наблюдается в области давлений около 0.03 Ра. Ионный ток уменьшается как при понижении давления из-за снижения концентрации молекул газа в квазизамкнутом объеме, так и при повышении давления до 0.05 Ра. Введение в схему устройства дополнительного электрода (под потенциалом земли) понижает ионный ток на подложку (прямая 4) по сравнению с его значением при том же давлении (прямая 3 на рис. a). Одинаковый наклон прямых 3 и 4 на рис. 3, aсвидетельствует о сохранении эффективности ионизации газа.

Анализ характеристик вышеописанного многоэлектродного устройства показал, что оно работает в более широком по сравнению с обычными диодными системами интервале давлений в вакуумной камере (от 0.004 до 0.1 Ра). Это значительно расширяет диапазон рабочих условий для осаждения пленок a-C:H в плазме тлеющего разряда. Ионный ток на подложку можно изменять от 2 до 40 mA в интервале межэлектродных напряжений от 600 до 1200 V. Мощность разряда (N), рассеиваемая положительными ионами на электроде-держателе подложек, при этом будет изменяться в интервале от 1.2 до 44 W.

# Факторы, влияющие на скорость осаждения пленок *a*-C:H

1. Влияние параметров тлеющего разряда. Химические реакции и физические процессы у поверхности пленок а-С:Н во время их осаждения в низкотемпературной углеводородной плазме подробно анализируются в работе [14] в рамках модели адсорбированного слоя. Эта модель предполагает, что СН<sub>3</sub> радикалы плазмы физсорбируются на поверхности. Физсорбированные радикалы затем в результате иониндуцированной сшивки с помощью энергичных частиц переходят в хемосорбированное состояние. Покрытие поверхности зависит от числа поверхностных состояний и поверхностной температуры. При осаждении пленок а-С:Н с помощью вышеописанного устройства поверхность растущей пленки подвергается непрерывной бомбардировке положительными ионами, энергия которых зависит в первую очередь от межэлектродного напряжения. Ионы в зависимости от передаваемой ими энергии могут способствовать уплотнению конденсата как за счет образования ион-индуцируемых сшивок, так и в результате деструкции слабосвязанных частиц и их диффузии по поверхности с последующей десорбцией. Баланс процессов, способствующих наращиванию толщины пленки и ее травлению, определяет скорость ее осаждения. С помощью параметров тлеющего разряда (давления газа, ионного тока на подложку и межэлектродного напряжения), влияющих на энергию и количество ионов, можно изменять скорость осаждения пленок.

Рис. 4 показывает влияние межэлектродного напряжения на скорость осаждения (r) пленок на поверхность стеклянных подложек в ацетиленовой плазме. Скорость осаждения определяли как отношение толщины пленки a-C:H к продолжительности ее получения. Толщину



**Рис. 4.** Скорость осаждения пленок *a*-C:H на стеклянные подложки в зависимости от межэлектродного напряжения.

измеряли с помощью микроинтерферометра МИИ-4М. Относительная ошибка измерения составляла 10%. Толщина пленок *a*-C:H была  $0.1-0.3\,\mu$ m. С увеличением напряжения от 700 до 1300 V скорость осаждения изменялась от 0.25 до 2 Å/s.

На рис. 5 показаны экспериментальные зависимости скорости осаждения пленок *a*-C:H от мощности разряда, полученные при давлении паров в вакуумной камере  $\sim 0.1$  (прямая *1*) и  $\sim 0.05$  (прямая *2*) Ра. Пленки осаждали из ацетиленовой и ацетилен-аргоновой плазмы на подложки из меди при комнатной температуре. При вариации *N* в интервале от 1 до 20 W скорость изменялась от 1 до 35 Å/s. Разный наклон прямых *1* и *2* на рис. 5 показывает влияние давления на скорость конденсации пленок. При более высоких давлениях (совокупность точек вблизи прямой *1*) уменьшается доля энергич-



**Рис. 5.** Скорость осаждения пленок *a*-C:H на поверхность меди в зависимости от мощности разряда при давлениях ацетилена  $P \ge 0.1$  ( $\circ$ ) и  $P \le 0.05$  Pa ( $\blacktriangle$ ).  $\triangle$  — осаждение из ацетилен-аргоновой смеси.

ных ионов, участвующих в процессе конденсации, из-за потерь энергии при соударениях с молекулами газа. Это должно приводить к снижению ион-индуцируемых сшивок и формированию полимероподобных пленок a-C:H, содержащих значительное количество связанного водорода. При более низком давлении (совокупность точек вблизи прямой 2 на рис. 5) мощность, рассеиваемая на подложках, приближается к подводимой мощности разряда из-за меньших потерь энергии ионами в плазме. Содержание водорода в пленках, полученных в этих условиях, уменьшается, а соотношение атомов углерода в  $s p^3$ - и  $s p^2$ -состояниях, а в структуре пленок определяется величиной межэлектродного напряжения [15].

2. Влияние добавления инертного газа. Добавление инертного газа к ацетилену вызывает снижение скорости осаждения пленок a-C:H при тех же давлениях в вакуумной камере. На рис. 5 ( $\triangle$ ) приведены скорости осаждения пленок в ацетилен аргоновой плазме. Более низкие значения скоростей в этом случае обусловлены уменьшением концентрации углеводородных радикалов в плазме и усилением процессов десорбции слабосвязаных частиц в результате бомбардировки поверхности ионами аргона, которые на являются носителями осаждаемого материала и не образуют химических связей с конденсатом.

На рис. 6 показана зависимость скорости осаждения пленок a-C:H от объемной концентрации ацетилена в смеси с криптоном при постоянной мощности разряда, равной 1.8 W, и давлении 0.05 Pa. Скорость осаждения пленки на медные подложки можно снизить от 4 до 0.5 Å/s, уменьшая относительное содержание ацетилена в смеси до 20%. Соотношение между углеродсодержащими частицами в плазме и ионами инертного газа определяет два конкурирующих процесса: осаждение конденсата и травление растущей пленки. Углеродсодержащие частицы (нейтральные молекулы,



**Рис. 6.** Скорость осаждения пленок *a*-C: H на медные подложки в зависимости от объемного содержания ацетилена в смеси с криптоном.



**Рис. 7.** Скорость осаждения пленок *a*-C:H на поверхность прозрачного проводящего электрода  $In_2SnO_3$  (**I**) и полупроводникового слоя *a*-Si:C:H ( $\Box$ ) при давлении ацетилена  $P \sim 0.05$  Ра в зависимости от мощности разряда.

радикалы и ионы), присутствующие в плазме, способствуют росту пленки. Напротив, бомбардировка пленки ионами инертного газа приводит к травлению поверхности в процессе конденсации и понижает скорость осаждения.

3. Влияние проводимости подложки. Рис. 7 иллюстрирует влияние проводимости поверхности на скорость осаждения пленок *a*-C:Н при давлении ацетилена в вакуумной камере около 0.05 Ра. При одинаковой мощности разряда скорость осаждения пленок на поверхность прозрачного проводящего слоя на основе окислов индия и олова (ITO) на порядок величины выше, чем в случае осаждения на поверхность полупроводникового слоя *a*-Si:C:Н с удельным сопротивлением около  $10^{12} \Omega \cdot cm$ .

При бомбардировке подложек положительными ионами в плазме тлеющего разряда на постоянном токе на их поверхности образуется объемный заряд. Стекание заряда с поверхности зависит от проводимости подложки, толщины и удельного сопротивления растущей пленки. В случае металлической подложки толщину пленки d, при которой зарядка поверхности незначительна, можно определить по формуле:  $d = R_D / \rho_F$ , где  $R_D$  сопротивление разрядного промежутка;  $\rho_F$  — удельное сопротивление осаждаемой пленки [16]. При значениях  $R_D \approx 3 \cdot 10^5 \,\Omega$  пленка толщиной  $\sim 0.3 \,\mu {
m m}$  и удельным сопротивлением  $\rho_F = 10^8 \,\Omega \cdot \mathrm{cm}$  не препятствует стеканию заряда. С увеличением удельного сопротивления критическая толщина и скорость осаждения пленки а-С:Н будут уменьшаться. Поэтому проводимость поверхности подложки и конденсата в плазме тлеющего разряда следует учитывать как один из немаловажных факторов, влияющих на кинетику процесса осаждения пленок а-С:Н.

# Свойства пленок *a*-C:H и их практическое применение

Исследованию влияния скорости осаждения на свойства пленок а-С:Н был посвящен ряд работ, опубликованных автором ранее [17-20]. Здесь дается краткий анализ влияния скорости осаждения на свойства пленок. При изменении скорости осаждения пленок а-С:Н на стеклянные подложки в интервале от 0.4 до 2.5 Å/s показатель преломления изменялся в интервале от 2.4 до 2.0, при этом показатель поглощения уменьшался от 0.3 до 0.1 на длине волны 633 nm [17,18]. Понижение скорости осаждения пленок а-С:Н в четыре раза при добавлении аргона (до 50-70%) к ацетилену приводило к уменьшению ширины из оптической цели от 2.1 до 1.1 eV [19]. Варьируя скорость осаждения в интервале от 1 до 10 Å/s, можно изменить удельное сопротивление пленок на шесть порядков от величины  $\sim 10^7$  [20]. Увеличение поглощения в видимой области спектра у пленок а-С:Н, полученных из ацетилена, сопровождается сужением оптической щели и ростом проводимости пленок. Корреляция коэффициента поглощения на длине волны 633 nm, ширины оптической щели и удельного сопротивления в зависимости от скорости осаждения обсуждаются в работе [21].

Продукты на основе *a*-C:H с различными оптическими, электрическими, поверхностными и другими свойствами, полученные с помощью вышеописанного процесса, применяются в разных оптических устройствах. Механически прочное и химически стойкое аморфное покрытие, прозрачное в ИК области спектра, с показателями преломления в интервале 2–2.4 и поглощения ~ 0.02 на длине волны 10.6  $\mu$ m повышает порог оптического пробоя лазерных зеркал. Систематический анализ влияния различных факторов на порог пробоя медных зеркал с таким покрытием дан в [22]. Оптимальная скорость осаждения в этом случае соответствует ~ 2 Å/s.

Тонкие, прозрачные, с низким показателем преломления около 1.6 пленки, полученные из толуола и октана, были использованы в качестве ориентирующих жидкие кристаллы (ЖК) слоев [13]. Взаимодействие молекул ЖК с относительно гладкой поверхностью слоев на основе а-С:Н связано с дисперсионным межмолекулярным взаимодействием на границе раздела фаз твердое тело-жидкий кристалл. Такие пленки осаждали, используя схему устройства с дополнительным электродом, в которой подложки размещали наклонно относительно плоскости электродов. В результате этого ионы падали на поверхность под скользящими углами, что изменяло существенно условия взаимодействия их с растущей пленкой. Было обнаружено существенное различие ориентирующих свойств слоев, осажденных под отрицательным и плавающим потенциалами. При участии ионов в процессе конденсации, когда на подложки подается отрицательный потенциал, пленки выравнивали молекулы ЖК параллельно поверхности подложки [23]. В то же время пленки, полученные под плавающим потенциалом

при той же геометрии устройства, ориентировали те же молекулы ЖК перпендикулярно поверхности [24]. Ориентирующие слои на основе *a*-C:H обеспечивают стабильную ориентацию молекул ЖК, как показали исследования с помощью ИК спектроскопии [25].

Поглощающие в видимой области "черные" пленки *a*-C:H, были использованы для оптической развязки между записывающим и считывающим светом в оптически управляемых ЖК модуляторах отражательного типа. Эффективность светоблокировки фотополупроводниковых слоев *a*-Si:H и *a*-Si:C:H с помощью пленок *a*-C:H была показана в работе [26]. Пленка *a*-C:H толщиной 1 $\mu$ m с коэффициентом поглощения ~ 5 · 10<sup>4</sup> cm<sup>-1</sup> на длине волны 633 nm дает стократное ослабление интенсивности падающего света. Применение поглощающих пленок *a*-C:H в ЖК модуляторах является новым техническим решением проблемы оптической развязки [27].

### Заключение

В работе обобщены и систематизированы результаты исследований технологии получения пленок на основе а-С:Н в плазме тлеющего разряда на постоянном токе с помощью оригинального многоэлектродного устройства с магнетронной плазмой, локализованной вблизи анода. Использование последнего позволяет осаждать пленки в плазме тлеющего разряда в более широком интервале рабочих давлений (от 0.1 до 0.004 Pa) по сравнению с обычными диодными системами. Получены зависимости скорости осаждения от межэлектродного напряжения, мощности разряда, относительного количества инертного газа в смеси с углеводородом, знание которых дает возможность управлять процессом конденсации. Изменение скорости процесса осаждения пленок а-С:Н в интервале от 0.25 до  $\sim 30 \,\text{\AA/s}$  позволяет варьировать структуру и свойства пленок от полимероподобных до алмазоподобных. Полученные результыты представляют интерес для решения прикладных задач в области физики с использованием тонких пленок а-С:Н.

#### Список литературы

- [1] Anderson I.P., Berg S., Norstrom H. et al. // Thin Solid Films. 1979. Vol. 63. P. 155–157.
- [2] Whitmel D.S., Williamson R. // Thin Solid Films. 1976.
   Vol. 35. N 2. P. 255–261.
- [3] Holland L., Ojha S.M. // Thin Solid Films. 1979. Vol. 58. N 1. P. 107–116.
- [4] Discler B., Bubenzer A., Koidl P. // Solid State Comm. 1983.
   Vol. 48. N 2. P. 105–108.
- [5] Jones D.I., Stewart A.D. // Phil. Mag. B. 1982. Vol. 45. N 5. P. 432–434.
- [6] Enke K., Dimigen H., Hubach H. // Appl. Phys. Lett. 1980. Vol. 36. N 4. P. 291–292.
- [7] Watanabe I., Hasegawa S., Kurata Y. // Jap. J. Appl. Phys. 1982. Vol. 21. N 6. P. 856–859.
- [8] McKenzie D.R., McPhedran R.C., Cockayne D.J.H. // Thin Solid Films. 1983. Vol. 106. N 3. P. 247–256.

- [9] Meyerson B., Smith F.W. // Non-Crystal Solids. 1980.
   Vol. 35/36. P. 435–440.
- [10] Балаков А.В., Коншина Е.А. // ЖТФ. 1982. Т. 52. Вып. 4. С. 810–811.
- [11] Mori T., Namba Y. // J. Vac. Sci. Technol. A. 1983. Vol. 1. P. 23–27.
- [12] Weismantel C., Bewilogua K., Bzeuer K. et al. // Thin Solid Films. 1982. Vol. 96. N 1. P. 31–44.
- [13] Коншина Е.А., Толмачев В.М., Вангонен А.И., Фаткулина Д.А. // Оптический журнал. 1997. Т. 64. № 5. С. 88–95.
- [14] Jacob W. // Thin Solid Films. 1998. Vol. 326. P. 1–42.
- [15] Коншина Е.А. // ОМП. 1987. № 2. С. 15–18.
- [16] Ludwig M. // Appl. Opt. 1986. Vol. 25. N 22. P. 3977–3979.
- [17] Коншина Е.А., Толмачев В.А. // ЖТФ. 1995. Т. 65. №. 1. С. 175–178.
- [18] Tolmachev V.A., Konshina E.A. // D & RM. 1996. Vol. 5. N 12.
   P. 1397–1401.
- [19] Коншина Е.А. // ФТП. 1999. Т. 33. Вып. 3. С. 469-475.
- [20] Коншина Е.А. // ЖТФ. 2000. Т. 70. Вып. 3. С. 87–89.
- [21] Konshina E.A., Feoktistov N.A. // J. Phys. D. Appl. Phys. 2001.
   Vol. 34. P. 1131–1136.
- [22] Коншина Е.А. // ЖТФ. 1998. Т. 68. Вып. 9. С. 59-66.
- [23] *Коншина Е.А.* // Кристаллография. 1995. Т. 40. № 6. С. 1074–1076.
- [24] Коншина Е.А., Толмачев В.М., Вангонен А.И. // Кристаллография. 1998. Т. 43. № 1. С. 107–110.
- [25] Коншина Е.А., Вангонен А.И. // Оптический журнал. 1998. Т. 65. № 7. С. 39–42.
- [26] Коншина Е.А., Онохов А.П. // ЖТФ. 1999. Т. 69. Вып. 3. С. 80–81.
- [27] Onokhov A.P., Konshina E.A., Feoktistov N.A. et al. // Ferroelectrics. 2000. Vol. 246. P. 259–268.