

УДК 621.315.592

# Плазмохимическое осаждение гидрогенизованных пленок DLC с различным содержанием водорода и $sp^3$ -гибридного углерода

© А.И. Охалкин<sup>1</sup>, М.Н. Дроздов<sup>1</sup>, П.А. Юнин<sup>1</sup>, С.А. Краев<sup>1</sup>, Д.Б. Радищев<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт физики микроструктур Российской академии наук, 607680 Нижний Новгород, Россия

<sup>2</sup> Институт прикладной физики им. А.В. Гапонова-Грехова Российской академии наук, 603950 Нижний Новгород, Россия

E-mail: poa89@ipmras.ru

Поступила в Редакцию 5 мая 2023 г.

В окончательной редакции 29 июня 2023 г.

Принята к публикации 6 июля 2023 г.

Исследовано влияние параметров плазмы метана на скорость осаждения и содержание водорода и  $sp^3$ -гибридной фракции углерода в гидрогенизованных пленках алмазоподобного углерода, diamond-like carbon. Показано, что содержание  $sp^3$ -фракции углерода главным образом зависит от индуктивной мощности и добавки аргона в состав плазмы; последнее также способствует уменьшению доли водорода в пленках.

**Ключевые слова:** алмазоподобный углерод, плазмохимическое осаждение,  $sp^2$ -,  $sp^3$ -гибридизация, рамановская спектроскопия, вторично-ионная масс-спектрометрия.

DOI: 10.21883/FTP.2023.05.56195.09k

## 1. Введение

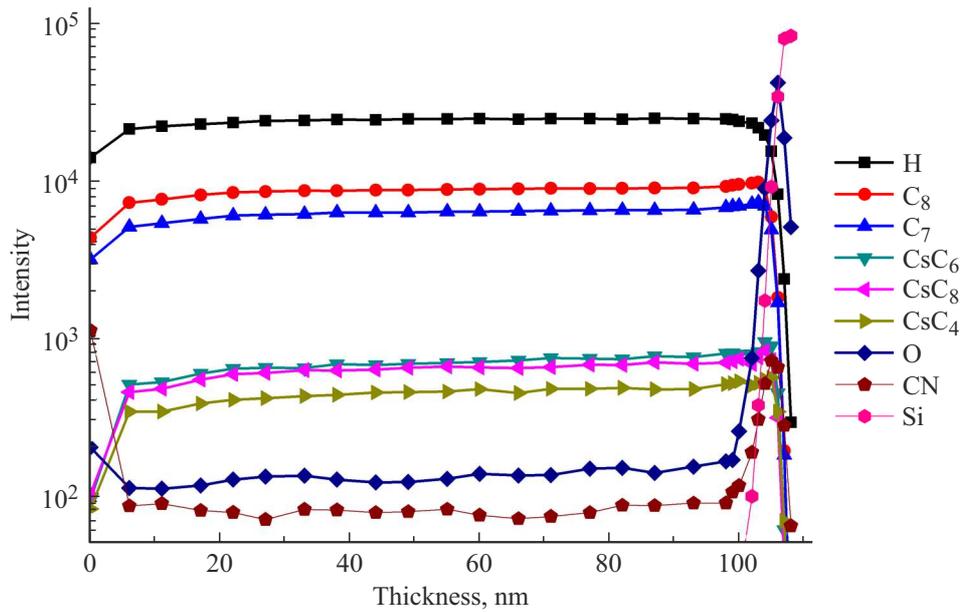
Алмазоподобный углерод, diamond-like carbon (DLC) — материал, состоящий из атомов углерода с  $sp^3$ - и  $sp^2$ -гибридными орбиталями, широко применяемый в качестве защитных покрытий [1], при создании микрооптомеханических систем [2,3], элементов мемри-тивной памяти [4]. Свойства DLC сильно зависят от содержания в них „алмазной“ и „графитовой“ фракций. В зависимости от состава DLC могут обладать как высокой твердостью и являться диэлектриками, так и иметь низкий коэффициент трения в сочетании с проводимостью. Степенью гибридизации углерода в пленках можно управлять, меняя условия осаждения. В частности, в работе [5] показано, что увеличение доли Ne в составе распыляющего газа при импульсном магнетронном напылении композитных пленок DLC приводит к увеличению доли  $sp^3$ -фракции углерода, наряду с увеличением твердости и износостойкости полученных покрытий. В работе [6] при получении негидрированного алмазоподобного углерода варьировалось напряжение смещения в процессе напыления. Оказалось, что более высокое значение напряжения смещения способствует лучшему распылению графитовой мишени и улучшению эффекта травления, и, как следствие, увеличению „алмазных“ связей в DLC. В результате существенно меняются адгезионные и трибологические свойства покрытий.

В данной работе для управления составом пленок DLC задействован метод низкотемпературного осаждения в индуктивно-связанной плазме метана. Будет показано, что, изменяя параметры процесса (в том числе тип газового разряда), можно получать пленки с различным содержанием  $sp^3$ -фракции углерода. Для анализа

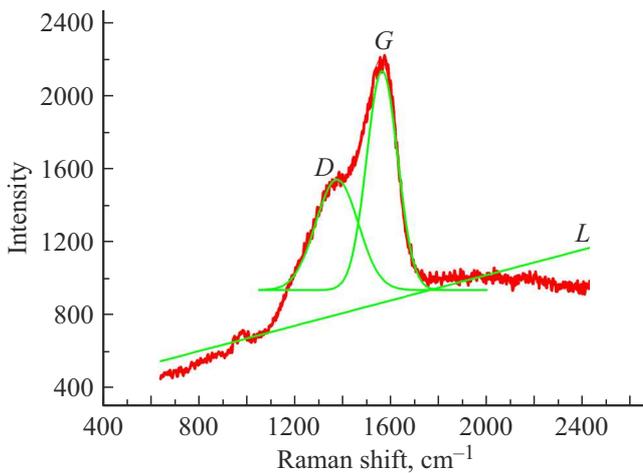
осажденных покрытий используется уникальная разработанная методика идентификации фаз углерода по соотношению интенсивностей вторичных кластерных ионов  $CsC_8/CsC_4$  [7]. Данная методика позволяет однозначно идентифицировать полученные образцы как DLC, а также дает информацию о распределении „графитовых“ связей по толщине пленок.

## 2. Методика эксперимента

Использовалось оборудование ЦКП ИФМ РАН „Физика и технология микро- и наноструктур“. Пленки DLC получены плазмохимическим осаждением на установке Oxford Plasmalab 80. Плазма зажигалась от генератора с частотой 13.56 МГц. В качестве подложек использовали кремний марки КДБ (0.001–0.005 Ом) с ориентацией (100), предварительно очищенный от слоя оксида промывкой в HF. Толщину осажденных покрытий определяли методом малоугловой рентгеновской рефлектометрии (рентгеновский дифрактометр „D8 Discover“). Элементный состав пленок (рис. 1) установлен методом вторично-ионной масс-спектрометрии, (масс-спектрометр „TOF.SIMS-5/100“). Содержание водорода и  $sp^3$ -фракции углерода определяли методом рамановской спектроскопии (конфокальный рамановский микроскоп Renishaw inVia). Для расчета доли водорода в пленках ( $X_H$ ) использовали методику, основанную на соотношении наклона базовой линии спектра  $L$  (рис. 2) к интенсивности  $G$ -пика [8]. Содержание  $sp^3$ -гибридного углерода ( $X_{sp^3}$ ) рассчитывали исходя из положения  $G$ -пика [9]. Варьировались поток метана ( $f$ ), давление ( $p$ ), емкостная ( $RF_p$ ) и индуктивная ( $ICP_p$ ) мощности, а также состав плазмы (добавка аргона). Данные



**Рис. 1.** Профиль распределения вторичных ионов химических элементов по глубине пленки DLC (образец 7), построенный в полулогарифмической шкале.



**Рис. 2.** Спектр комбинационного рассеяния света в пленке DLC (образец 2), полученный на длине волны лазера 515 нм: красная кривая — сглаженная по 5 точкам линия спектра, зеленые линии — его аппроксимация функциями Гаусса, построенная в диапазоне от 950 до 2000  $\text{cm}^{-1}$ , и базовая линия. (Цветной вариант рисунка представлен в электронной версии статьи).

занесены в таблицу. В качестве сравнительного эталона выбран образец 1, выращенный при  $f = 10 \text{ см}^3/\text{мин}$ ,  $p = 10 \text{ мТорр}$ ,  $RF_p = 75 \text{ Вт}$ ,  $ICP_p = 0 \text{ Вт}$ .

### 3. Результаты и обсуждение

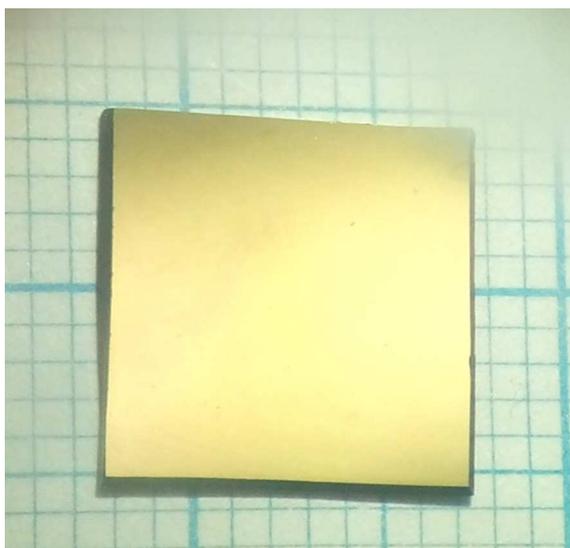
Полученные пленки были однородными, гладкими (рис. 3) и обладали хорошей адгезией к кремнию.

Оказалось, что они содержали в своем составе большое количество водорода, что характерно для плазмохимического метода осаждения DLC [10]. Также в образцах присутствовали следы кислорода и азота, попавшие туда со стенок реактора. Всплеск интенсивностей вторичных ионов CN и кислорода на границе с подложкой обусловлен кратковременным поджигом плазмы большой мощности в начальный момент роста. По соотношению  $\text{CsC}_8/\text{CsC}_4 > 1$  пленки DLC можно однозначно отличить от графита, причем их осаждение происходило равномерно по всей толщине с сохранением равной доли  $sp^2$ -фракции углерода.

Наличием водорода в пленках объясняется наклон рамановских спектров DLC за счет явления фотолуминесценции C–H-связей [8]. В спектрах присутствовали

Скорость осаждения ( $v$ ) и характеристики полученных пленок алмазоподобного углерода

№ образца	Изменяемый параметр	$v$ , нм/мин	Толщина, нм	$X_{\text{sp}^3}$ , %	$X_{\text{H}}$ , %
1	Эталон	9	133	47	24
2	$ICP_p = 250 \text{ Вт}$	5	75	32	29
3	$ICP_p = 150 \text{ Вт}$	6	85	40	30
4	$RF_p = 250 \text{ Вт}$	10	146	43	26
5	$p = 50 \text{ мТорр}$	14	212	47	24
6	$f = 100 \text{ см}^3/\text{мин}$ , $p = 50 \text{ мТорр}$	12	182	47	29
7	$f = 100 \text{ см}^3/\text{мин}$ , $p = 50 \text{ мТорр}$ , $RF_p = 40 \text{ Вт}$	7	106	51	30
8	Добавка аргона, $25 \text{ см}^3/\text{мин}$	5	78	46	17



**Рис. 3.** Фотография осажденной пленки DLC на кремнии (образец 1).

характерные для алмазоподобных пленок пики —  $D$  и  $G$ .  $D$ -пик наблюдался вблизи  $1315\text{--}1380\text{ см}^{-1}$  и был обусловлен наличием отдельных графитовых доменов, имеющих различные размеры.  $G$ -пик связан непосредственно с колебанием двойных связей углерода внутри графитовых колец. Он наблюдался при  $1520\text{--}1560\text{ см}^{-1}$ .

Исходя из полученных данных, можно сделать вывод о том, что наибольшее влияние на содержание  $sp^3$ -фракции углерода оказывает индуктивная мощность. Включение генератора индуктивно-связанной плазмы привело к уменьшению  $X_{sp^3}$  на 15% при  $ICP_p = 250\text{ Вт}$  (при  $150\text{ Вт}$  эффект был менее выраженным). Это сопровождалось снижением скорости осаждения в 1.8 раза. В то же время незначительно увеличилось содержание водорода в пленках. Индуктивно-связанная плазма характеризуется большой плотностью заряженных частиц по сравнению с плазмой емкостного разряда. Это приводит к увеличению скорости травления пленки и, как следствие, снижению скорости осаждения DLC. Также происходит зарядка поверхности образца. Локальное электрическое поле удерживает углеродные слои в плоскости [11], что способствует формированию графитовых кластеров и уменьшению соотношения  $sp^3/sp^2$ -углерода.

Влияние емкостной мощности на  $X_{sp^3}$  также присутствовало, хотя и было менее выраженным, чем влияние индуктивной мощности. Доля „графитовой“ фракции уменьшилась на 4% при использовании мощности емкостного разряда  $250\text{ Вт}$  (по сравнению с  $RF_p = 75\text{ Вт}$ ). С увеличением  $RF_p$  эффект травления пленки становится заметнее за счет возрастания энергии реакционных частиц. Межмолекулярные слои в графите связаны между собой слабым ван-дер-ваальсовым взаимодействием, поэтому они подвергаются более интенсивному травлению, чем ковалентные „алмазные связи“.

Следует отметить, что варьирование давления и потока метана не сказывалось на степени гибридизации углерода в DLC. Между тем скорость процесса возрастала существенно (с 9 до  $12\text{ нм/мин}$ ). Это связано с увеличением концентрации ионов и радикалов в плазме по мере роста рабочего давления и расхода метана.

Добавка аргона в состав плазмы привела к уменьшению  $X_H$ , что при сохранении  $X_{sp^3}$  на уровне эталона свидетельствовало об увеличении „не водородной“ доли  $sp^3$ -фракции углерода в пленке. Такое действие аргона объясняется непосредственным разрушением графитовых колец частицами аргоновой плазмы.

#### 4. Заключение

Таким образом, в работе продемонстрирована возможность управления химическим составом пленок DLC посредством варьирования параметров осаждения в реакторе индуктивно-связанной плазмы. Переход от емкостного разряда к индуктивно-связанному сопровождается снижением содержания  $sp^3$ -гибридизованного углерода в полученных пленках за счет эффекта зарядки поверхности и удержания углеродных слоев в плоскости локальным электрическим полем. Добавка аргона в процессе роста способствует уменьшению доли водорода в DLC и снижению скорости осаждения в результате травления пленок.

#### Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-79-00021, <https://rscf.ru/project/22-79-00021/>.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### Список литературы

- [1] D.K. Rajak, A. Kumar, A. Behera, P.L. Menezes. Appl. Sci., **11**, 444 (2021).
- [2] J.K. Luo, Y.Q. Fu, H.R. Le, J.A. Williams, S.M. Spearing, W.I. Milne. J. Micromech. Microeng., **17**, 147 (2007).
- [3] S. Smallwood, K. Eapen, S. Patton, J. Zabinski. Wear, **260**, 1179 (2006).
- [4] Y. Chen, K. Chang, T. Chang, H. Chen, T. Young, T. Tsai, R. Zhang, T. Chu, J. Ciou, J. Lou, K. Chen, J. Chen, J. Zheng, S. Sze. IEEE Electron Dev. Lett., **35** (10), 1016 (2014).
- [5] Xu Li, W. Dai, Q. Wang, Y. Liang, Z. Wu. Diamond Relate Mater., **106**, 107818 (2020).
- [6] C. Li, L. Huang, J. Yuan. Materials, **13**, 1911 (2020).
- [7] М.Н. Дроздов, Ю.Н. Дроздов, А.И. Охупкин, С.А. Краев, М.А. Лобаев. Письма ЖТФ, **45** (2), 50 (2019).
- [8] C. Casiraghi, F. Piazza, A.C. Ferrari, D. Grambol, J. Robertson. Diamond Relate Mater., **14**, 1098 (2005).
- [9] A. Singha, A. Ghosh, N.R. Ray, A. Roy. J. Appl. Phys., **100** (4), 044910 (2006).

- [10] W. Oleszkiewicz, W. Kijaszek, J. Gryglewicz, A. Zakrzewski, K. Gajewski, D. Kopiec, P. Kamyczek, E. Popko, M. Tlaczala. Proc. SPIE, **8902**, 89022H (2013).
- [11] M. Zhu, J. Wang, B.C. Holloway, R.A. Outlaw, X. Zhao, K. Hou, V. Shutthanandan, D.M. Manos. Carbon, **45**, 2229 (2007).

Редактор Г.А. Оганесян

### **Plasma chemical deposition of hydrogenated DLC films with different hydrogen and $sp^3$ -hybrid carbon content**

A.I. Okhapkin<sup>1</sup>, M.N. Drozdov<sup>1</sup>, P.A. Yunin<sup>1</sup>,  
S.A. Kraev<sup>1</sup>, D.B. Radishev<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Institute for Physics of Microstructures  
of the Russian Academy of Sciences,  
607680 Nizhny Novgorod, Russia

<sup>2</sup> Institute of Applied Physics  
of the Russian Academy of Sciences,  
603950 Nizhny Novgorod, Russia

**Abstract** The influence of methane plasma parameters on the deposition rate and on the content of the hydrogen and the  $sp^3$ -carbon fraction in hydrogenated diamond-like carbon films (DLC) was investigated. It was shown that the proportion of the  $sp^3$ -carbon fraction mainly depends on the inductive power and the argon addition to the plasma; the latter also contributes to a decrease of hydrogen in the films.