

УДК 621.315

**УПРАВЛЕНИЕ КАЧЕСТВОМ ВАКУУМНЫХ
ФТОРПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ
НАПРАВЛЕННОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ
ОБРАБОТКОЙ**

П.А. Лучников

Московский государственный технический университет
радиотехники, электроники и автоматикиE-mail: fisika@mail.ru

Лучников Петр Александрович, заведующий лабораторией технологических исследований НИИ «Информатика» Московского государственного технического университета радиотехники, электроники и автоматики.
E-mail: fisika@mail.ru.
Область научных интересов: микроэлектроника, материаловедение.

Рассмотрены вопросы формирования вакуумных фторполимерных пленок, путем осаждения на поверхности подложки из газовой фазы продуктов диспергирования блочного политетрафторэтилена при направленной технологической обработке растущего слоя покрытия электронами и ионами плазмы в ВЧ-разряде. Исследованы зависимости электрических свойств полученных пленок от режимов их технологической обработки.

Ключевые слова:

Фторполимерные пленки, ВЧ-разряд, полимеризация, молекулярная структура, диэлектрические свойства, электропроводность, диэлектрические потери, электрическая прочность, электретные свойства

Key words:

Fluoropolymer film, RF discharge, polymerization, molecular structure, dielectric properties, electrical conductivity, dielectric loss, dielectric strength, electret properties

Введение

Вакуумные полимерные пленки, получаемые путем осаждения (полимеризации) на поверхности твердого тела из газовой среды мономера или продуктов распыления исходного блочного полимера, нашли широкое применение в микроэлектронике, в микроэлектромеханических системах микроприборостроения и др. областях техники как активные так обычные диэлектрические и защитные покрытия [1–4].

Среди широкого ряда вакуумных пленочных покрытий на основе полимеров можно выделить фторполимерные, как наиболее перспективные благодаря их уникальным физико-химическим свойствам и особенно как защитные и антифрикционные покрытия. Синтез таких полимерных пленок проводится в разряженной среде низкого вакуума (0,1...2,0 Па) путем осаждения на поверхности твердого тела и вторичной полимеризации из активной газовой фазы продуктов распыления исходного блочного полимера при энергетическом воздействии, таких как температура, лазерное излучение, плазма ВЧ-разряда, пучок ускоренных электронов и др. Метод осаждения из активной газовой фазы является процессом вторичной полимеризации при формировании слоя полимера [5, 6].

Из всех видов технологических методов наиболее перспективными являются методы синтеза из газовой фазы с использованием эллионных технологий, таких как плазменное ВЧ-катодное распыление исходного блочного полимера в разряде и электронно-лучевое распыление полимера, поскольку они имеют высокую управляемость технологического процесса при высоком качестве получаемых вакуумных пленок.

В настоящей работе рассмотрены вопросы повышения качества фторполимерных покрытий, получаемых осаждением на твердой поверхности из газовой фазы, путем направленной технологической обработкой электронами и ионами плазмы разряда.

Технологические методы

На практике получения вакуумных полимерных пленочных покрытий используются два основных метода формирования пленок из активной газовой фазы с использованием принципа диспергирования под воздействием внешнего энергетического воздействия (ВЧ-разряда или пучком ускоренных электронов) до молекулярной газовой фазы исходного полимера с последующим осаждением (полимеризации) продуктов разложения полимера из газовой среды на поверхности твердого тела (подложке) в виде полимерного покрытия.

Нами экспериментально исследовались пленочные фторполимерные покрытия, полученные упомянутыми двумя методами при разложении блочного полимера ПТФЭ в вакуумной камере в ВЧ-разряде и при электронно-лучевом распылении мишени при разных температурах конденсации фторполимерного слоя на подложке $T_{\text{п}}$. Толщина пленок составляла $\sim 0,5 \dots 12$ мкм.

Пленки заряжались в коронном разряде с управляющей сеткой до необходимого потенциала U_0 , который измерялся вибрационным методом с компенсацией потенциала U поверхности. Пленки хранились при нормальных условиях.

Осаждение в плазме ВЧ-разряда

Широко известный метод ВЧ-катодного распыления политетрафторэтилена [7–10] позволяет получать вакуумные полимерные покрытия из активной газовой фазы в довольно узком диапазоне рабочих давлений паров ($0,2 \dots 0,6$ Па) в вакуумной камере. При формировании фторполимерного покрытия толщиной до $1 \dots 1,5$ мкм пленка вполне однородна по структуре и

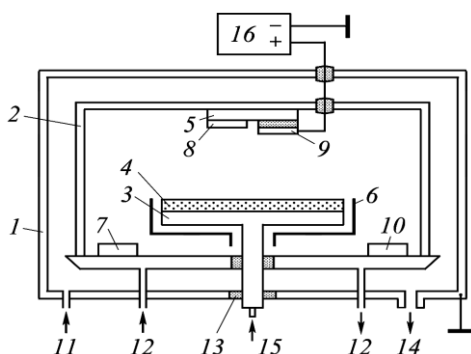


Рис. 1. Схема оснастки вакуумной камеры установки для формирования полимерных пленок путем синтеза (полимеризации) из газовой фазы в ВЧ-катодном разряде: 1) вакуумная камера; 2) емкостная ячейка с ВЧ-разрядом; 3) катод с мишенью 4; 5) подложкодержатель образцов 8, 9; 6) экран; 7) и 10) охлаждаемые подложки; 11) напуск аргона; 12) система охлаждения подложек водой; 13) диэлектрический изолятор; 14) вакуумная откачка; 15) подача ВЧ-напряжения; 16) источник постоянного напряжения смещения $U_{\text{см}}$

полностью повторяет рельеф подложки. Однако с увеличением толщины в слое покрытия формируются кристаллические области с преимущественным ростом развитой поверхности, что приводит к появлению существенных неоднородностей в структуре и пор до $\sim 0,3$ мкм, направленных по нормали к подложке. Этот недостаток присущий ВЧ-методу приводит к ухудшению ряда свойств фторполимерного покрытия из-за несовершенства его молекулярной структуры формируемой в процессе роста слоя.

Технологическая оснастка распыления диэлектриков в ВЧ-разряде (рис. 1) расположена в вакуумной камере промышленной установки УРМ.3.279, работающей на частоте переменного поля 13,56 МГц. Конструкция устройства ВЧ-катодного разряда представляет емкостную ячейку (2 и 3) с охлаждаемым водой катодом – 3 с мишенью – 4 из блочного полимера ПТФЭ на который подается управляемое переменное напряжение от внешнего ВЧ-генератора. На охлаждаемом столике вокруг катодного электрода – 3 располагаются

охлаждаемые подложки 7–10 для осаждения на их поверхность полимерных пленок. В качестве распыляемых исходных полимеров – 4 использовался блочный или порошковый политетрафторэтилен ПТФЭ. В вакуумной камере получают летучие продукты в виде активной газовой среды низкого давления.

Получаемые пленки осаждались на поверхности полированных подложек 7–10 из кремния из активной газовой фазы в катодном ВЧ-разряде при распылении блочного полимера ПТФЭ в среде аргона [2] при давлении паров 0,2...0,6 Па согласно методике изложенной в работах [7–9]. В процессе конденсации слоя фторполимера на подложку 9 подавался положительный потенциал напряжения смещения $U_{см}$ от внешнего источника тока 16, рис. 1, относительно плазмы разряда. Температура подложки поддерживалась 20 °С путем водяного охлаждения.

Особенности технологических режимов

Формирование пленочных покрытий в ВЧ-разряде при катодном распылении мишени блочного ПТФЭ согласно схемы рис. 1.

Согласно технологическому циклу после откачки – 14 остаточных газов из объема реакционной камеры – 1 производится напуск рабочего газа аргона – 11 в камеру – 1 и зажигается ВЧ-катодный разряд между двумя электродами ячейки (катодом – 3 и внешним – 2), которые охлаждаются водой. В результате ионизации газовой среды инертного газа оба электрода – 2 и 3 подвергаются бомбардировке электронами и ионами плазмы тлеющего ВЧ-разряда. Это приводит к очистке поверхности как подложки, так и мишени. Из-за существенной асимметрии площадей электродов – 2 и 3 ВЧ-ячейки большая часть прикладываемой мощности ВЧ-генератора рассеивается на меньшем электроде – 3, т. е. на диэлектрической мишени – 4, поверхность которой распыляется под интенсивным воздействием плазмы разряда. Распыленные молекулярные частицы полимера, попадая в плазму разряда, частично ионизируются и подвергаются плазмохимическим реакциям в активной газовой фазе, откуда, попадая на поверхность холодной подложки 7–10, адсорбируются и образуют химические связи с её активными центрами с последующей полимеризацией в осажденный слой полимера.

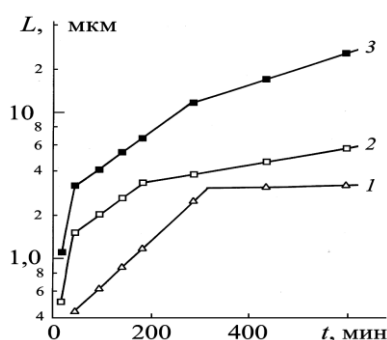


Рис. 2. Кинетика роста пленок фторполимера в плазме ВЧ-разряда. Плотность тока J_p частиц плазмы: 1) 0,05; 2) 0,43; 3) 1,4 А/м²

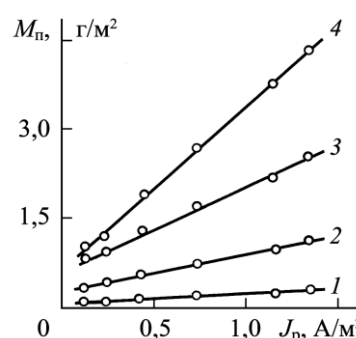


Рис. 3. График зависимости удельной массы M_p осаждаемого слоя пленки фторполимера от плотности тока J_p ВЧ-разряда при давлении паров в вакуумной камере ~ 0,3...0,4 Па. Время осаждения: 1) 0,25; 2) 2; 3) 4; 4) 10 ч

На рис. 2 представлены основные характерные графики кинетики роста фторполимерных пленок при различной степени воздействия плазмы ВЧ-разряда на растущий слой полимера. Давление паров в вакуумной камере ~ 0,3...0,4 Па.

При отсутствии электронно-ионной бомбардировки заряженными частицами плазмы формируемого слоя пленки полимера в процессе её роста (область 7 и 10, рис. 1) проявляется механизм полимеризации адсорбционного типа (кривая 1, рис. 2) с проявлением участка

насыщения, т. е. достигается стационарное значение толщины пленочного покрытия. Здесь на поверхность подложки осаждаются как нейтральные молекулы, так и макромолекулы продуктов плазмохимических реакций.

Активные молекулы продуктов (паров) разложения блочного полимера (мишени) из активной газовой фазы, осаждаясь при столкновении с более холодной подложкой, мигрируют по её поверхности и отдают свою энергию при вторичной полимеризации в слой фторполимера. Структура таких фторполимерных пленок формируется с образованием самоорганизующихся областей с кристалличностью до 25... 35 %. Получаемые в таком режиме пленки фторполимера по структуре близки к исходному политетрафторэтилену и имеют высокие электрические и защитные свойства.

На рис. 3 представлены зависимости удельной массы M_n осажденного фторполимерного слоя пленки от плотности тока J_p ВЧ-разряда.

При воздействии плазмы на поверхность растущего слоя полимера на подложке характер его роста изменяется, поскольку к адсорбционному механизму роста полимерной цепи добавляется механизм радиационно-стимулированной полимеризации полимера. Причем характер кинетики роста полимерного слоя (кривая 2 и 3, рис. 2) не имеет участка насыщения, т. е. наблюдается монотонный рост толщины слоя. С увеличением интенсивности бомбардировки активными частицами плазмы поверхности растущего слоя скорость роста пленки может увеличиваться (рис. 3). Под воздействием плазмы происходит интенсивная ионизация полимера растущей пленки, структура которого формируется из широкого спектра (коротких, средних и длинных) звеньев молекулярных цепей тетрафторэтилена с присутствием большей доли радиационно-привитых цепей с группой оксидов и радикалов. Кристалличность таких пленок не превышает 3...5 % и морфология поверхности более однородна из-за высокой степени сшивки молекул и повышенной температуры конденсации [11]. Здесь также проявляются неконтролируемые физико-химические процессы модификации структуры растущего слоя фторполимера, что в сильной степени ухудшает упорядоченность молекулярной структуры.

Исследования при различных режимах ВЧ-реактора показали, что скорость роста пленки зависит от величины интенсивности электронной обработки растущего слоя полимера. Здесь определяющую роль играют процессы радиационной полимеризации адсорбированных молекул на поверхности подложки. В области 7 и 10, где имеется незначительное воздействие активной компоненты газовой фазы на формируемый полимерный слой, реакция полимеризации имеет первый порядок, поскольку в начальный момент конденсации решающим фактором роста полимерной пленки являются активные центры на подложке. В области 8 и 9, где реакция полимеризации протекает более интенсивно, кинетика роста может изменять свой порядок с первого на нулевой. Здесь в процессе активации электронно-ионной бомбардировкой образуются группы частиц макромолекул, которые мигрируют на поверхности подложки и участвуют в процессе полимеризации с образованием радиационных поперечных сшивок молекул.

Путем направленного изменения технологических режимов осаждения получаемого полимерного покрытия возможно изменять их структурные свойства. Путем наложения внешних постоянных электрического или магнитного полей возможно управлять потоком частиц плазмы ВЧ-разряда в устройстве рис. 1, т. е. технологическим режимом осаждения пленочного покрытия. При этом возможно усиления интенсификации полимеризации растущего слоя полимера на подложке – 9 при увеличении потока генерации паров распыления полимерной мишени – 4. Путем подачи на подложку – 9 постоянного напряжения смещения $U_{см}$ (до 400...500 В) от внешнего источника – 16 можно осуществлять управление процессом интенсификации полимеризации растущего слоя полимера.

Для управления потоком частиц плазмы ВЧ-разряда можно использовать внешнее постоянное магнитное поле (величиной до 0,1...0,2 Тл), направленное параллельно плоскости поверхности мишени и подложек. Это позволяет магнитным полем также изменять плотность потока заряженных частиц плазмы как на распыляемую полимерную мишень так и на растущий слой полимера.

Электронно-лучевое распыление мишени

Осаждение покрытия при электронно-лучевом распылении мишени из исходного промышленного полимера ПТФЭ (рис. 4) осуществлялось путем её бомбардировки пучком электронов электронно-лучевого прожектора – 2 с катодом прямого накала в вакуумной камере при давлении $10^{-2} \dots 10^{-3}$ Па [12–13]. Пучок ускоренных формируется с плотностью тока электронов $j = 50 \div 500$ А/м² и энергией частиц в диапазоне $E = 0,1 \dots 2,5$ кэВ и площадью пятна обработки $S_e = (1 \dots 5) \cdot 10^{-4}$ м². Скорость нанесения покрытий ПТФЭ составляет $\sim 8,0$ нм/с. Путем подачи переменного напряжения от внешнего источника на сетчатый электрод – 4 относительно подложки – 7 можно осуществлять управление процессом дополнительной электронной обработки подложки как на этапе её очистки так и на технологическом этапе формирования слоя осаждаемого полимера, что дополнительно стимулирует процесс полимеризации пленки – 8 на стадии её роста.

Влияние технологических режимов на структурообразование, свойства покрытий

Проведенные нами исследования [11, 14] показали, что молекулярная и надмолекулярная структура вакуумных фторполимерных пленок определяется условиями их конденсации, и, в первую очередь, температурой подложки и фактором энергетического воздействия как на состояние газовой молекулярной среды в камере так и на растущий слой фторполимерной пленки при её конденсации.

Исследуемые образцы пленок формировались в ВЧ-разряде при воздействии плазмы на растущий слой полимера, а также при электронно-лучевом распылении мишени ПТФЭ и последующем термическом отжиге получаемых пленок.

Электрическая проводимость

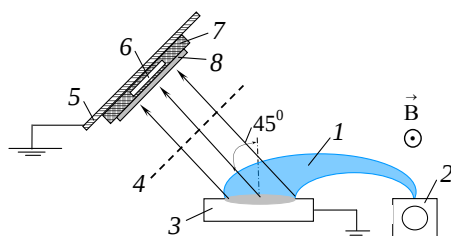


Рис. 4. Схема формирования вакуумного полимерного покрытия из газовой фазы при электронно-лучевом распылении мишени ПТФЭ: 1) электронный луч; 2) электронно-лучевой испаритель; 3) тигель с исходным полимером; 4) сетчатый электрод; 5) держатель; 6) кварцевый измеритель толщины; 7) подложка; 8) осаждаемая фторполимерная пленка

уменьшения вклада в общую толщину дефектного адсорбционного слоя полимер-подложка. Учет взаимодействия носителя заряда с молекулярными колебаниями окружения приводит к явлению процесса туннелирования.

На рис. 6 представлен график зависимости относительного значения величины удельного объемного электрического сопротивления ρ_T/ρ_{300} фторполимерных плёнок толщиной

На рис. 5 представлены графики кинетики удельной электрической проводимости γ_v в постоянном электрическом поле $E_0 = 5,0$ МВ/м фторполимерных плёнок толщиной: 1...3 мкм; 2...6 мкм; 3...10 мкм. Пленки получены в ВЧ-катодном разряде при плотности тока частиц плазмы $J_p \sim 0,25$ А/м² при температуре подложки 290 К.

Данные рис. 5 показывают, что величина стационарного значения объемной удельной электрической проводимости γ_v определяется толщиной пленки и строением структуры полимера. Наблюдаемое понижение удельного электрического сопротивления ρ пленок при малых толщинах пленки L обусловлено повышением концентрации дефектов в адсорбционном слое покрытия, граничащего с подложкой. Воздействие сильного электрического поля и неоднородность свойств покрытий приводят к нелинейности транспорта заряда в полимере (релаксационных процессов электроневого состояния в полимере). С увеличением толщины пленки ее электрическое сопротивление увеличивается из-за

5...7 мкм, полученных в ВЧ-катодном разряде (кривая 1) и при электронно-лучевом распылении мишени (кривая 2) от температуры конденсации пленки на подложке T_n .

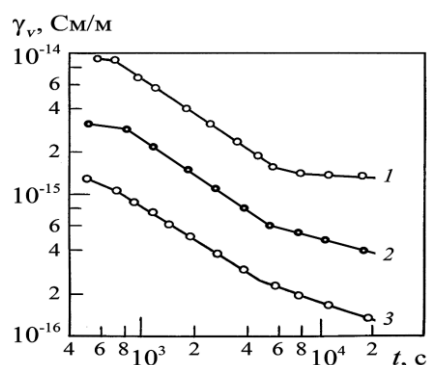


Рис. 5. График кинетики удельной электрической проводимости γ_v в постоянном электрическом поле $E_0 = 5,0$ МВ/м для фторполимерных плёнок толщиной: 1...3 мкм; 2...6 мкм; 3...10 мкм. Пленки получены в ВЧ-катодном разряде при плотности тока частиц плазмы $J_p \sim 0,25$ А/м² при температуре подложки 290 К

камере. Для пленок, полученных в ВЧ-катодном разряде (кривая 1) максимум T_n расположен в области 373...386 К, а при электронно-лучевом распылении мишени (кривая 2) находится выше при $T_n = 415...430$ К. Согласно ИК-спектра полученных пленок также как и для близкого по структуре промышленного фторполимера Ф4МБ в области температуры стеклования $T_c \sim 373...393$ К наблюдается аморфно-кристаллический переход. Для чистого ПТФЭ последний проявляется при $T_c = 400$ К. Структурный анализ

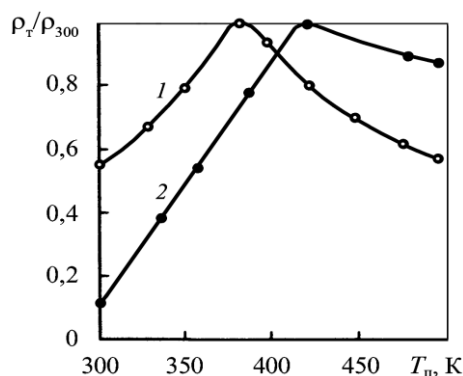


Рис. 6. График зависимости относительного значения величины удельного объемного электрического сопротивления ρ_T/ρ_{300} фторполимерных плёнок толщиной 5...7 мкм, полученных в ВЧ-катодном разряде (кривая 1) и при электронно-лучевом распылении мишени (кривая 2) от температуры конденсации пленки на подложке T_n

Измерения проводились в постоянном электрическом поле $E_0 \sim 3...5$ МВ/м плёнок толщиной 7...10 мкм при температуре подложки 300 К. Значение номинальной величины ρ_{300} для кривой 1 — $3,5 \cdot 10^{14}$ Ом·м, а для кривой 2 составляет $4 \cdot 10^{13}$ Ом·м. Данные для удельного электрического сопротивления ρ (кривая 1) рассчитаны по скорости электретоного потенциала U_0 поверхностного заряда во времени, нанесенного в короне, т. е. по характерному спаду кинетики электретоного заряда.

Из рис. 6 видно, что наблюдаемая зависимость удельного электрического сопротивления ρ от температуры T_n , при которой формировалось покрытие, носит ярко выраженный экстремальный характер, с максимумом в области температуры подложки 373...420 К. Удельное электрическое сопротивление ρ в сильной степени зависит как от температуры полимеризации T_n на поверхности подложки так и метода образования газовой молекулярной среды в камере, т. е. от состава и активности паров фторполимера в камере. Для пленок, полученных в ВЧ-катодном разряде (кривая 1) максимум T_n расположен в области 373...386 К, а при электронно-лучевом распылении мишени (кривая 2) находится выше при $T_n = 415...430$ К. Согласно ИК-спектра полученных пленок также как и для близкого по структуре промышленного фторполимера Ф4МБ в области температуры стеклования $T_c \sim 373...393$ К наблюдается аморфно-кристаллический переход. Для чистого ПТФЭ последний проявляется при $T_c = 400$ К. Структурный анализ показал, что фторполимерные пленки, полученные при температурах 373...393 К имеют более высокую молекулярную массу [15].

Низкое значение удельного сопротивления фторполимерных пленок при комнатных T_n объясняется недостаточной степенью полимеризации полимера при высоком содержании низкомолекулярной фазы, ухудшающей диэлектрические свойства пленок. Пленки содержат низкомолекулярные фракции с высокой концентрацией ненасыщенных связей, концевых двойных связей, свободных радикалов и кислородсодержащих групп, чем у исходного полимера. Низкомолекулярные фракции, присутствующие в полимерных пленках уменьшают внутримолекулярное взаимодействие, что приводит к увеличению подвижности макромолекул.

При малых температурах T_n подложки ($T_n < T_c$) конденсация протекает с увеличением молекулярной массы пленок, которая растет вследствие реиспарения низкомолекулярных фрагментов и дополимеризации более тяжелых

активных фрагментов, осаждающихся на подложке. С увеличением температуры конденсации T_n полимера (выше T_c) в его структуре увеличивается доля мелких ловушек захвата заряда из-за увеличения радиационных дефектов и поперечных межмолекулярных сшивок в молекулярной структуре, что существенно снижает ρ пленок.

На рис. 7 представлены график зависимости величины удельного объемного электрического сопротивления ρ от толщины L фторполимерной плёнки, осажденной в ВЧ-катодном разряде (кривая 1) и при электронно-лучевом распылении мишени (кривая 2) при температуре конденсации на подложке $T_n = 300$ К.

Из рис. 7 видно, что зависимость $\rho(L)$ имеет сложный характер. Фторполимерные пленки, полученные при электронно-лучевом диспергировании мишени ПТФЭ, имеют более

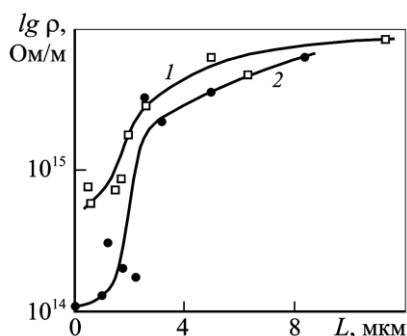


Рис. 7. График зависимости величины удельного объемного электрического сопротивления ρ от толщины L фторполимерной плёнки, осажденной в ВЧ-катодном разряде (кривая 1) и при электронно-лучевом распылении мишени (кривая 2) при температуре конденсации на подложке $T_n = 300$ К

низкие значения $\rho(L)$. Это связано с тем, что пленки, полученные в ВЧ-катодном разряде, обладают более плотной структурой слоя фторполимера, чем пленки, полученные при электронно-лучевом диспергировании мишени, из-за наличия дополнительной электронной обработки растущего слоя фторполимера частицами плазмы в катодном разряде.

Проведенные экспериментальные исследования поверхности фторполимерных пленок методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) показали, что в процессе осаждения покрытий на поверхности монокристаллического кремния при малых толщинах слоя L образуются устойчивые частицы полимера. Эти частицы растут преимущественно латерально (вдоль) на поверхности, и при эффективной толщине $\sim 2,5$ нм образуют сплошной слой полимера с высотой выступов рельефа поверхности не более $\sim 15 \dots 20$ нм [16]. Здесь природа подложки оказывает заметное влияние на структуру покрытия при толщинах слоя

полимера до 1,0 мкм. Заметная шероховатость в покрытии наблюдается только при толщинах превышающих $\sim 1,0$ мкм, что можно связать с протеканием процессов образования объемных морфологических структур, т. е. с появлением кристаллизации микроструктуры пленки. С увеличением толщины фторполимерной пленки степень кристалличности полимера изменяется экстремально в области толщины $L \sim 0,7 \dots 1,5$ мкм и проявляется резкое уменьшение площади S сквозных пор. Последняя при толщинах $L > 2$ переходит в монотонное снижение, что существенно улучшает защитные параметры пленки. У пленок, полученных в ВЧ-катодном разряде, наблюдается более плотная структура слоя фторполимера и процессы кристаллизации проявляются лишь при больших толщинах слоя (3...4 мкм).

Пленки, полученные в ВЧ-катодном разряде (кривая 1, рис. 7) имеют более однородную надмолекулярную структуру фторполимера. При малых толщинах они имеют пористость $\sim 6 \cdot 10^{-7} \%$ и низкую электрическую проводимость порядка $\sim 5 \cdot 10^{-15}$ См·м. С увеличением толщины пленки её электрические свойства значительно улучшаются из-за уменьшения токов утечки, поскольку её пористость снижается на 3 порядка. Динамика электропроводности пленок от толщины L , полученных при электронно-лучевом распылении мишени (кривая 2), напоминает картину аналогичную для пленок, напыленных в ВЧ-катодном разряде.

При электронно-лучевом методе формирования фторполимерных покрытий установлено, что пленки, обработанные плазмой разряда большей мощности, имеют пониженное значение удельного электрического сопротивления ρ_v , поскольку пленка обладает меньшей молекулярной массой, где концентрация свободных радикалов и двойных связей существенно выше по сравнению с пленками осажденными без плазменной обработки.

Диэлектрические свойства

Исследования на переменном токе частотой 1,0 и 50,0 кГц показали, что наилучшими диэлектрическими свойствами обладают фторполимерные пленки, полученные в ВЧ-поле в режиме с наименьшего воздействия частиц плазмы. Такие пленки имеют структуру близкую к исходному ПТФЭ. Воздействие постоянного магнитного поля $\sim 0,1 \dots 0,2$ Тл (направленного по нормали к поверхности подложки) при осаждении фторполимерной пленки, приводит структуру фторполимера близкую к промышленным пленкам Ф4МБ с наличием сополимерных молекулярных групп CF_3 . Эти пленки пластичны, бесцветны и прозрачны с кристалличностью до 24 %. Их диэлектрические свойства близки к промышленным пленкам Ф4-МБ.

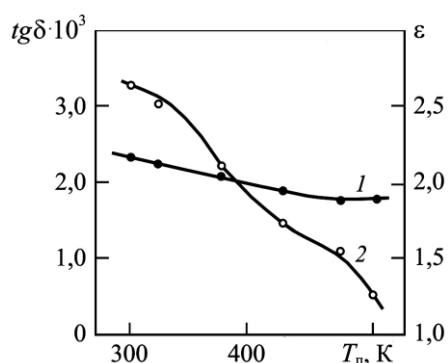


Рис. 8. График зависимости диэлектрической проницаемости ϵ (кривая 1) и $\text{tg}\delta$ (кривая 2) фторполимерных пленок, полученных при электронно-лучевом распылении мишени от температуры подложки T_p

Пленки, полученные в ВЧ-катодном разряде при температурах T_p выше 330 К имеют значительный рост диэлектрических потерь, обусловленный наличием повышенной объемной электропроводностью. Наличие радиационных дефектов в пленках, возникающих в процессе их роста при обработке плазмой, приводит к увеличению тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$. С увеличением интенсивности воздействия частиц плазмы на растущий полимерный слой приводит к росту диэлектрических потерь на электрическую проводимость пленки.

На рис. 8 представлены графики зависимости ϵ (кривая 1) и $\text{tg}\delta$ (кривая 2) фторполимерных пленок, полученных при электронно-лучевом распылении мишени от температуры подложки T_p [17–19], полученные В.Г. Задорожным и др. Из графиков видно, что с ростом температуры подложки T_p диэлектрическая проницаемость изменяется от 1,8 до 2,2 и тангенс угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta = 5 \cdot 10^{-3}$ существенно уменьшается, поскольку увеличивается степень полимеризации пленки и уменьшается концентрация свободных спин-радикалов ($\sim 4 \cdot 10^{18}$ спин/см³). Исследования методом ЭПР полученных пленок подтверждается в них наличие спин-радикалов, а ИК-спектры проявляют уменьшение концентрации двойных связей. Вакуумные фторополимерные пленки, получаемые осаждением молекулярных фрагментов из газовой фазы при дополнительной инициации полимеризации бомбардировкой ускоренными электронами, обладают наименьшими потерями ($\text{tg}\delta \sim 7 \cdot 10^{-4}$) в технологическом режиме при плотности тока электронов порядка $\sim 0,2$ мА/см². Термическая обработка образцов в вакууме приводит к улучшению диэлектрических характеристик а обработка на воздухе – к ухудшению.

На рис. 9 представлены графики температурной зависимости тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ вакуумных фторополимерных пленок, полученных в ВЧ-катодном разряде (кривая 1) и электронно-лучевом распылении мишени (кривая 2, 3) при $T_p = 300$ К, а также пленки после термического отжига при 520 К в течение 120 мин (кривая 3).

Как видно из рис. 9, в пленках после термического отжига в вакууме $6,6 \cdot 10^{-3}$ Па и температуре 500...550 К в течение 2 ч существенно снижается содержание свободных спин-радикалов до значений $\sim 0,5 \cdot 10^{18}$ спин/см³. Это приводит также к незначительному снижению значений величин ϵ и $\text{tg}\delta$ до значений $\sim (8 \dots 12) \cdot 10^{-4}$. Однако термический отжиг на воздухе вызывает в фторполимере значительную окислительную деструкцию, которая приводит к существенному увеличению диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ до $\sim 10^{-2}$. Термический отжиг

вакуумных полимерных пленок улучшает их электрические характеристики, по-видимому, за счет некоторого реиспарения из полимера низкомолекулярных комплексов и снижения содержания спин-радикалов в структуре фторполимера.

Влияние внешнего электрического поля смещения в плазме на свойства покрытий

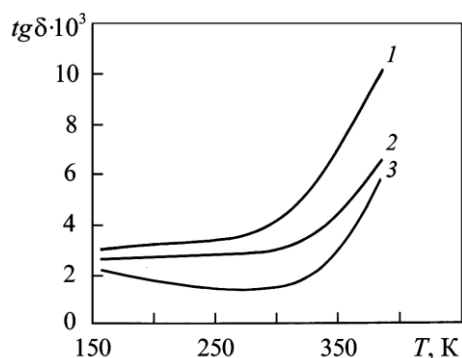


Рис. 9. График зависимости тангенса угла диэлектрических потерь $tg\delta$ от температуры фторполимерных пленок, полученных в ВЧ-разряде (кривая 1) и при электронно-лучевом распылении мишени (кривая 2, 3)

на подложке – 9 (рис. 1) поток заряженных частиц из плазмы к подложке возрастает (в основном ускоренные электроны), которые бомбардируют растущий слой формируемого фторполимера. Это приводит к стимулированию процесса структурообразования полимера при полимеризации с увеличением его молекулярной массы. Дополнительное стимулирование процесса полимеризации осаждающихся активных фрагментов на подложке существенно

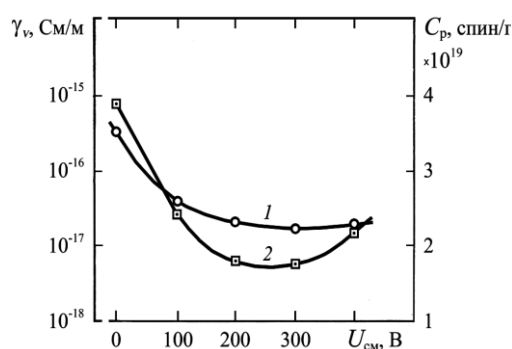


Рис. 10. График зависимости удельной электрической проводимости γ_v фторполимерной пленки (кривая 1) и концентрации спин-радикалов C_p в пленке (кривая 2) от напряжения смещения на подложке $U_{см}$ при осаждении пленки в ВЧ-разряде

уменьшает концентрацию свободных спин-радикалов и двойных связей в структуре получаемого фторполимера. Это также возможно осуществлять при совместном нагреве подложки до температур 293...523 К и бомбардировке подложки электронами различных энергий 50...500 эВ с различной плотностью тока 0,1...0,5 мА/см². При этом необходимо контролировать условия, при которых происходит наиболее полная полимеризация осаждаемых из газовой фазы активных фрагментов для обеспечения оптимального технологического режима электронной обработки.

Электрическая проводимость

На рис. 10 представлены графики зависимости удельной электрической проводимости γ_v (кривая 1) и концентрации C_p в ней спин-радикалов (кривая 2) фторполимерной пленки, полученной в постоянном электрическом поле от величины напряжения смещения $U_{см}$ на подложке при её конденсации в ВЧ-катодном разряде.

Из рис. 10 видно, что с увеличением напряжения смещения $U_{см}$ на подложку значение электропроводности γ_v получаемых пленок существенно уменьшается, а концентрации C_p накапливаемых спин-радикалов в полимере практически синхронно достигают своего минимума при напряжении $U_{см} \sim 200...300$ В и затем (при $U_{см} = 400$ В) незначительно увеличиваются. Исследование методами ДТА, ТГА, ИК-спектров и ЭПР показывают, что фторполимерные пленки, вакуумных полученные в режиме малых значений $U_{см}$ до 100 В имеют низкомолекулярную структуру.

Диэлектрические свойства

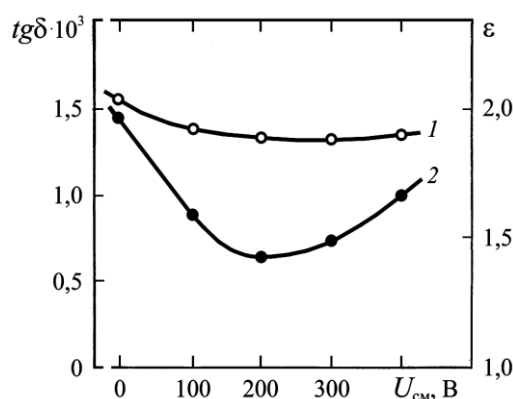


Рис. 11. График зависимости диэлектрической проницаемости ϵ (кривая 1) и диэлектрических потерь $tg\delta$ (кривая 2) фторполимерной пленки, полученной электронно-лучевым методом, от напряжения смещения на подложке $U_{см}$

На рис. 11 представлены графики зависимости значения относительной диэлектрической проницаемости ϵ (кривая 1) и тангенса угла диэлектрических потерь $tg\delta$ (кривая 2) фторполимерной пленки от напряжения смещения на подложке $U_{см}$. Ход наблюдаемых зависимостей ϵ и $tg\delta$ от $U_{см}$ аналогичен кривым на рис. 10.

С увеличением значений $U_{см}$ до 200...300 В степень полимеризации осажденной фторполимерной пленки возрастает с увеличением её молекулярной массы и уменьшением концентрации ненасыщенных двойных связей. При этом также наблюдается уменьшение концентрации C_p свободных спин-радикалов в структуре, что приводит к уменьшению значения электропроводности γ_v . При дальнейшем увеличении $U_{см}$ более 300 В значения γ_v и C_p снова увеличиваются. Это можно

объяснить как проявление механизма инициации процесса полимеризации бомбардировкой ускоренными электронами и ионами из плазмы растущего слоя пленки фторполимера.

С увеличением значения $U_{см}$ увеличивается энергия бомбардирующих частиц из плазмы ВЧ-разряда поверхности пленки, что приводит к дополнительной стимуляции полимеризационных процессов осевших молекулярных комплексов на подложку из газовой фазы и частичному реиспарению низкомолекулярных фрагментов молекул из полимера. Эти процессы повышают молекулярную массу формируемого полимера с меньшей концентрацией C_p , что улучшает электрические свойства получаемых пленок.

Электроны более высоких энергий, используемые для электронной бомбардировки при полимеризации растущей пленки полимера приводят к глубокому расщеплению активных фрагментов, осаждающихся на её поверхности. Так при превышении $U_{см}$ 350 В начинают преобладать процессы деструкции активных фрагментов, осаждающихся на подложку, над образованием межмолекулярных химических связей основной цепи, о чем свидетельствует увеличение концентрации двойных связей, уменьшение молекулярной массы и рост концентрации свободных радикалов C_p . Свободные радикалы и ненасыщенные связи служат активными центрами при электропереносе заряда в полимере, а также адсорбции паров воды.

Дополнительная технологическая термическая обработка образцов в вакууме приводит к улучшению диэлектрических характеристик, а обработка на воздухе к ухудшению. Это объясняется тем, что нагревание пленок приводит к рекомбинации свободных радикалов, имеющих в полимере, при этом одновременно из пленок удаляются полярные карбоксильные и гидроксильные группы молекул. Термообработка пленок в атмосфере воздуха приводит к окислению полимера и образованию дополнительных полярных групп.

Таким образом, путем управления процессом электронной обработки растущего слоя осаждаемой полимерной пленки на подложке внешним напряжением смещения $U_{см}$ важно контролировать условия, при которых происходит наиболее полная полимеризация осаждаемых из

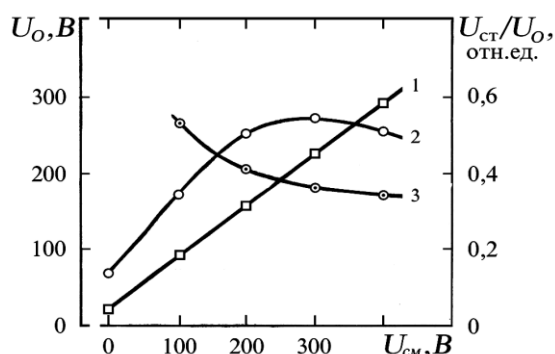


Рис. 12. График зависимости электретажного потенциала U_0 поверхности фторполимерной пленки (кривая 1) и его стабильной величины $U_{ст}/U_0$ (кривые 2 и 3) от потенциала подложки $U_{см}$

приобретает отрицательный потенциал плазмы минус $\sim 20...30 В$, который длительное время сохраняется на образцах за счет наличия избыточного электретажного заряда в структуре пленки.

При наложении внешнего электрического поля в активной газовой среде ВЧ-разряда создаются направленные потоки заряженных и ориентированных молекулярных фрагментов и комплексов к поверхности подложки, которые при осаждении разогревают поверхностный слой полимерного покрытия. Это стимулирует протекающие процессы полимеризации адсорбированных на поверхности молекулярных частиц. С увеличением толщины растущей

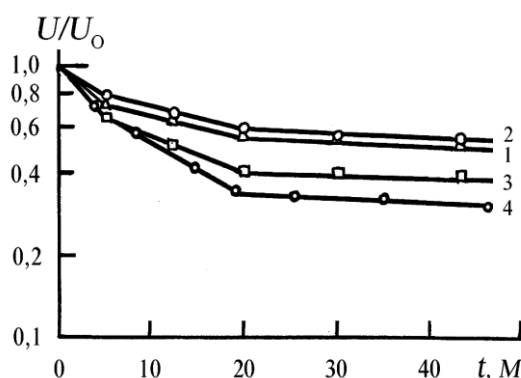


Рис. 13. Кинетика электретажного потенциала U/U_0 поверхности фторполимерной пленки в процессе ее хранения t при нормальных условиях

избыточный отрицательный электретажный заряд в объеме полимера.

На рис. 12 представлены графики зависимости электретажного потенциала поверхности фторполимерной пленки (значение U_0 , кривая 1) и его стабильной величины $U_{ст}/U_0$ (кривые 2 и 3) от потенциала подложки $U_{см}$ для образцов пленок, осажденных в ВЧ-катодном разряде: 2 – в электрическом поле при $U_{см}$; 3 – без воздействия $U_{см}$. Для кривых 1–3 пленки получались во внешнем электрическом поле $U_{см}$, а для кривой 4 – формировалась без

газовой фазы активных фрагментов, а также определить технологические параметры электронного воздействия, при которых протекают процессы разрушения молекулярной структуры полимерной пленки, т. е. найти и выдерживать оптимальные технологические режимы её формирования.

Поскольку температура поверхности растущей полимерной пленки более высокая, чем охлаждаемая подложка (на $20...40 К$), то повышается упорядоченность надмолекулярной структуры полимера и улучшается качество покрытия.

Электростатические свойства

При обычном формировании фторполимерных пленок из активной газовой фазы в ВЧ-катодном разряде их поверхность приобретает отрицательный потенциал плазмы минус $\sim 20...30 В$, который длительное время сохраняется на образцах за счет наличия избыточного электретажного заряда в структуре пленки. При наложении внешнего электрического поля в активной газовой среде ВЧ-разряда создаются направленные потоки заряженных и ориентированных молекулярных фрагментов и комплексов к поверхности подложки, которые при осаждении разогревают поверхностный слой полимерного покрытия. Это стимулирует протекающие процессы полимеризации адсорбированных на поверхности молекулярных частиц. С увеличением толщины растущей пленки температура её поверхности относительно подложки может существенно повышаться на несколько десятков градусов (на $20...40 К$) за счет потерь энергии частиц потока осаждаемых из активной газовой фазы, что способствует формированию более совершенной молекулярной структуры в пленке.

В результате межмолекулярного взаимодействия в электрическом поле в структуре полимера проявляется преимущественная ориентация молекулярных фрагментов присоединяющихся к центрам полимеризации в направлении потока осаждаемых частиц из газовой среды. Это способствует повышению степени кристалличности образований и их направленному росту. При этом по мере роста слоя пленка накапливает дополнительный

воздействия электрического поля. Из рис. 13 видно, что увеличение прикладываемого к подложке напряжения $U_{см}$ приводит к росту значения остаточного начального поверхностного

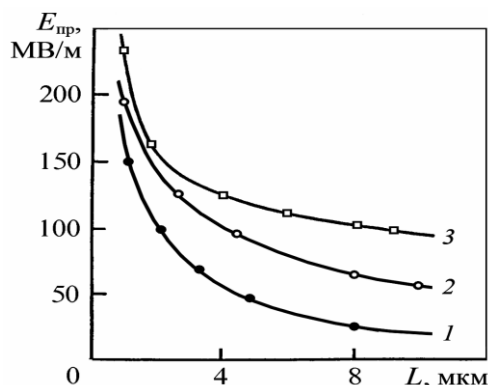


Рис. 14. График значений электрической прочности $E_{пр}$ от её толщины L фторполимерной пленки, полученной при электронно-лучевом распылении мишени (кривая 1 и 2) и в ВЧ-катодном разряде (кривая 3). Пленки формировались при T_n при 300 К (кривые 1 и 3) и при 350 К (кривая 2)

потенциала U_0 на поверхности свежих образцов фторполимерных пленок.

На рис. 13 представлены кривые кинетики электретного потенциала U/U_0 поверхности фторполимерной пленки в процессе её хранения t при нормальных условиях. Начальный потенциал поверхности для кривых 1–4 составляет минус 400, 300, 200 и 140 В, соответственно.

Относительная величина U/U_0 для пленок, полученных в электрическом поле, на 25...35 % выше, чем у пленок, полученных в ВЧ-плазме катодного разряда. Стабилизированное значение потенциала U/U_0 после отжига при температуре $T_{отж}$ уменьшается у пленок, полученных в плазме без воздействия электрического поля $U_{см}$.

Из рис. 12 и 13 видно, что пленки, полученные при воздействии внешнего электрического поля, имеют повышенное значение электретного потенциала и более высокую стабильность заряда, чем пленки, полученные без воздействия электрического поля. Фторполимерные пленки, полученные при повышенных температурах подложки (340...385 К), имеют более совершенную

структуру и повышенное значение потенциала U_0 , а также более высокую стабильность электретного заряда. Следует также отметить, что однородность заряда на поверхности пленок, полученных в поле, не превышает ~ 5 %, а без воздействия электрического поля – достигает ~ 20...30 %.

Фторполимерные пленки, получаемые в во внешнем электрическом поле, формируются в более упорядоченную высокомолекулярную структуру.

Электрическая прочность покрытий

Для практического использования полимерных пленок чрезвычайно важно знать природу и количество слабых мест – участков с резко пониженными значениями электрической прочности.

На рис. 14 представлены графики зависимости значений электрической прочности $E_{пр}$ фторполимерных пленок от их толщины L , полученные при электронно-лучевом распылении мишени (кривая 1 и 2) и в ВЧ-катодном разряде (кривая 3). Пленки формировались при температуре конденсации T_n : кривые 1 и 3 при 300 К; кривая 2 при 350 К. Электрический пробой осуществлялся в пленках с напыленными электродами при приложении внешнего электрического напряжения на установке УПУ-1.

Из графиков на рис. 14 видно, что для всех видов пленок с уменьшением толщины их электрическая прочность $E_{пр}$ увеличивается. Пленки, полученные в ВЧ-катодном разряде (кривая 3), имеют более высокие значения электрической прочности $E_{пр}$, т. е. имеют более плотную структуру особенно при малых толщинах. Фторполимерные пленки получаемые при электронно-лучевом распылении мишени (кривая 2), осаждаемые на более горячую подложку имеют высокие значения электрической прочности $E_{пр}$. Последующий термический отжиг свежих пленок несколько увеличивает пробивную прочность (на 10...15 %).

Как видно из графиков на рис. 14 фторполимерные пленки с наибольшей молекулярной массой и меньшей пористостью слоя имеют высокое значение $E_{пр}$. Они формировались в

условиях ВЧ-разряда и обладают наименьшей пористостью. Термический отжиг этих пленок также несколько увеличивает $E_{пр}$. Поскольку на начальной стадии осаждения пленки на подложку в разряженной среде аргона присутствует атомарный кислород (1,5...5 %), то покрытие, полученное в ВЧ-катодном разряде, имеет приграничный слой у подложки более плотный (менее пористый), чем слои, полученные при электронно-лучевом распылении.

Механизмы процессов пробоя вакуумных полимерных пленок в основном связаны с их молекулярным строением структуры, неоднородностью и пористостью. Одним из частных случаев неоднородных диэлектриков является диэлектрик, содержащий газовые включения. Наличие подобных включений (поры, трещины) снижает электрическую прочность полимерной пленки как вследствие искажения поля внутри образца, так и в результате резко пониженной прочности самих газовых включений.

Выводы

Кинетика роста фторполимерных покрытий из газовой фазы определяется основными механизмами вторичной полимеризации адсорбированных молекул и фрагментов, поступающих на поверхность при радиационной полимеризации молекулярных комплексов, которые соединяются в крупные сшитые трехмерные структурные агрегаты типа кластеров.

Охлаждение поверхности подложки, приводит к аморфизации структуры растущего слоя фторполимера с образованием радикальных групп и поперечных сшивок, а также к уменьшению степени кристалличности. Путем направленной электронной обработкой растущего слоя фторполимерной пленки можно управлять свойствами полимерного покрытия.

Установлено, что при ВЧ-катодном разряде область оптимальных температур конденсации составляет 373...393 К, а для электронно-лучевого распыления мишени при 450...500 К.

Термический отжиг приготовленных пленок в вакууме существенно улучшает электрофизические параметры фторполимера, а термообработка пленок на воздухе приводит к окислению полимера и образованию дополнительных полярных групп.

Вакуумные фторполимерные пленки, получаемые в ВЧ-плазме во внешнем электрическом поле, формируются в более плотную упорядоченную молекулярную структуру и имеют наилучшие электрофизические характеристики. Путем направленного воздействия плазменного потока на растущий слой полимера в технологическом процессе возможно управлять электрическими свойствами получаемого диэлектрического покрытия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Franke A.E., King T.-J., Howe R.T. Integrated MEMS Technologies // MRS Bulletin. – 2001. – № 4. – P. 291–295.
2. Лучников А.П. Электретные пленки в приборах микросистемной электроники // Микросистемная техника. – 2002. – № 12. – С. 12–17.
3. Gritsenko K.P., Krasovsky A.M. Deposition of Polymers by Vacuum Degradation // Chemical Review. – 2003. – V. 103. – № 9. – P. 3607–3649.
4. Лучников А.П., Лучников П.А., Сигов А.С. Микроструктура и электрофизические свойства фторполимерных пленок для МЭМС и наноэлектроники // Нано- и микросистемная техника. – 2007. – № 12 (89). – С. 34–40.
5. Ясуда Х. Полимеризация в плазме / Пер с англ., под ред. В.К. Потапова. – М.: Мир, 1988. – 376 с.
6. Красовский А.М., Толстомятов Е.М. Получение тонких пленок распылением полимеров в вакууме / под ред. В.А. Белого. – Минск: Наука и техника, 1989. – 181 с.
7. Камилджанов Б.И., Лучников А.П., Шермухамедов А.Т. Формирование и исследование полимерных пленок в магнитном поле // Известия АН УзССР, серия техн. наук. – 1987. – № 6. – С. 38–41.
8. Лучников А.П., Лучников П.А., Сигов А.С. Тепловой режим структурообразования фторполимерных пленок из газовой фазы // Полиматериалы – 2001 / Материалы Междунар. научно-техн. конф. – М.: МИРЭА. – 2001. – С. 119–122.

9. Камильджанов Б.И., Лучников А.П., Лучников П.А., Сигов А.С. Влияние постоянного магнитного поля на процессы распыления и полимеризации фторполимеров в ВЧ-реакторе магнетронного типа // Молодые ученые – 2002 / Материалы Междунар. научно-техн. конф. – М.: МИРЭА. – 2002. – С. 131–136.
10. Лучников П.А. Повышение качества вакуумных фторполимерных пленок путем конденсации в электрическом поле // Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения / Матер. Междунар. научно-техн. конф., 25–28 октября 2005 г. Москва. – М.: МИРЭА, 2006. – Ч. 1. С. 68–71.
11. Лучников П.А., Березин В.М., Рогачев А.А., Вишневский А.С., Лучников А.П. Технологические особенности формирования вакуумных фторполимерных пленок в ВЧ-плазме и их структурные и электрические свойства // Наукоемкие технологии. – 2009. – № 11. – С. 30–36.
12. Казаченко В.П. Кинетика электронно-лучевого диспергирования полимеров в вакууме, структура и свойства покрытий, полученных осаждением летучих продуктов: автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. – М., 1992. – 19 с.
13. Петров С.В., Рогачев А.А., Лучников П.А. Модификация резинотехнических уплотнителей узлов трибосопряжений путем нанесения полимерных покрытий в вакууме // Конструкции из композиционных материалов. – 2008. – Вып. 4. – С. 43–50.
14. Камильджанов Б.И. Разработка и исследование тонких фторполимерных защитных покрытий с повышенной адгезионной прочностью: автореф. дис. ... канд. техн. наук. – М., 1987. – 22 с.
15. Лучников П.А., Марин В.П., Лучников А.П. Влияние технологических факторов на формирование микрорельефа поверхности фторполимерных пленок в процессе их роста из газовой фазы // Наукоемкие технологии. – 2008. – № 10. – С. 88–92.
16. Рогачев А.А., Лучников П.А., Рогачев А.В. Особенности формирования наноразмерных фторполимерных пленок из газовой фазы на начальной стадии роста // Наноматериалы и наноструктуры. – 2010. – Т. 1. – № 1. – С. 35–44.
17. Задорожный В.Г., Полищук С.Г. Диэлектрическая проницаемость и диэлектрические потери тонких пленок из фторопластов, полученных в вакууме // Электронная техника, серия Материалы. – 1979. – № 10. – С. 106–108.
18. Задорожный В.Г., Полищук С.Г. Электрические свойства тонких фторопластовых пленок, полученных осаждением в вакууме // Пластические массы. – 1981. – № 4. – С. 27–28.
19. Задорожный В.Г., Славинский О.К., Полищук С.Г. Исследование температурной зависимости емкости и диэлектрических потерь пленок из фторопластов, полученных испарением в вакууме // Конструкторско-технологические методы миниатюризации высокочастотной аппаратуры. – М.: АН СССР, 1982. – С. 111–118.

Поступила 02.11.2011 г.