

УДК 539.231

ПРИМЕНЕНИЕ ПЛЕНОК ИТО И ВЫБОР МЕТОДА ИХ ФОРМИРОВАНИЯ

Дмитрий Олегович Москалев⁽¹⁾, Денис Дмитриевич Васильев⁽²⁾

*Студент 3 курса⁽¹⁾, аспирант⁽²⁾,
кафедра «Электронные технологии в машиностроении»
Московский государственный технический университет им. Н.Э.Баумана*

*Научный руководитель: К.М. Моисеев,
кандидат технических наук, доцент кафедры «Электронные технологии в машиностроении»*

Ключевые слова: ИТО (indium tin oxide), магнетронное распыление (magnetron sputtering), оптические свойства (optical properties), электрические свойства (electrical properties).

Аннотация: В статье рассматривается применение пленок оксида индия-олова, а также методы их нанесения в вакууме. На основе литературных источников выявлены факторы, влияющие на характеристики пленок. Проведены эксперименты по запуску магнетрона с мишенью ИТО и первому нанесению покрытия на стеклянные подложки. Измерены толщина, коэффициент пропускания и поверхностное сопротивление пленки.

Введение

Главной особенностью тонких пленок оксида индия-олова (ИТО) является уникальное сочетание свойств: высокая электропроводность, прозрачность в видимом диапазоне длин волн и способность отражать ИК излучение [1]. Набор таких характеристик обусловил широкое применение пленок ИТО.

В настоящее время пленки на основе оксида индия-олова активно используются для создания прозрачных электродов жидкокристаллических экранов, электролюминесцентных ламп, органических светодиодов и сенсорных экранов [2]. В оптоэлектронике получили широкое применение в качестве оптически прозрачных электродов для фотодиодов и солнечных батарей [3]. Также покрытия наносятся на автомобильные или авиационные стекла в качестве нагревательных элементов для предотвращения обледенения и запотевания [2]. Благодаря способности отражать ИК излучение, могут использоваться в теплозащите [1]. Вследствие широкой области применения покрытий на основе оксида индия-олова вопрос формирования этих покрытий с высокими выходными характеристиками является актуальным.

Методы формирования ИТО

Тонкопленочные покрытия на основе ИТО формируются как химическим осаждением из газовой фазы, так и физическим осаждением из газовой фазы. Среди методов химического осаждения (CVD) наиболее распространены варианты парогазовой эпитаксии: спрей-пиролиз, электростатический стимулированный или ультразвуковой спрей-пиролиз. В основном эти методы реализуются путем пиролитического разложения паров различных соединений в потоке газа. В работе [4] было рассмотрено создание пленки оксида индия-олова при различных соотношениях компонентов, а именно хлорида индия и хлорида олова, в качестве растворителей использовались спирт и деионизованная вода. Данные методы редко применяются в лабораторных условиях, во-первых, из-за своей токсичности, во-вторых, из-за довольно низких скоростей осаждения (~ 10 – 50 нм/час).

Для создания пленок ИТО наиболее применяемыми для лабораторий, по сравнению с CVD, являются методы физического осаждения (PVD): импульсное лазерное осаждение, ионно-лучевое испарение и магнетронное распыление.

Осаждение импульсным лазером является скоростным методом, важное преимущество которого – это большая энергия, передаваемая испаряемому материалу в коротком импульсе. За счет этого возможно осаждение пленок с тем же стехиометрическим составом, что и у мишени. Для роста покрытия ИТО возможно использование данного метода при комнатной температуре. Главным недостатком осаждения импульсным лазером является очень малая площадь мишени, освещаемая источником (зона однородного напыления). Вследствие этого возрастает неоднородность пленки по толщине. Если же использовать технологии для увеличения площади источника, падает плотность энергии лазера, что приводит к уменьшению скорости осаждения [2, 3].

При ионно-лучевом испарении полученные оксиды демонстрируют высокую адгезию с материалом подложки, высокую структурную плотность пленки. При этом оксид индия-олова показывает улучшение оптических свойств по сравнению, например, с электронно-лучевым испарением. Недостатком же данного метода является трудность масштабирования ионного пучка и низкая скорость осаждения [2, 3].

Принцип метода магнетронного распыления заключается в бомбардировке и распылении материала мишени ионами инертного газа. При этом мишень закрепляется на катоде, а подложка, на которую конденсирует материал мишени – на аноде. В качестве рабочего газа обычно используется аргон [2, 3].

Метод магнетронного распыления для нанесения тонких пленок оксида индия-олова имеет следующие преимущества:

по сравнению с вышеперечисленными CVD методами:

- большая скорость осаждения;
- возможность применения в лабораторных условиях из-за отсутствия токсичности;

по сравнению с вышеперечисленными PVD методами:

- лучшая адгезия;
- возможность получения более равномерного покрытия.

Таким образом, выбираем в качестве метода нанесения покрытия ИТО магнетронное распыление и рассмотрим его подробнее.

Формирование пленок ИТО магнетронным распылением

Для формирования тонких пленок ИТО методом магнетронного распыления может использоваться мишень из сплава металлов In и Sn в соотношении 9:1 [1] с добавлением в камеру помимо рабочего газа (Ar) ещё и кислорода. Такая реализация может привести, во-первых, к отравлению мишени магнетрона (происходит ее окисление), а во-вторых, к необходимости жесткого контроля стехиометрии осаждаемого на подложку материала. Альтернативой мишени из металлического сплава служит оксидная (керамическая) мишень. Для ее изготовления применяются порошки оксидов индия и олова с чистотой не менее 99,9 %. При этом в работе [1] рассмотрены мишени с различным соотношением In_2O_3 и SnO_2 и сделан вывод, что наиболее оптимальным составом для получения пленок ИТО принимается такое соотношение: In_2O_3 – 90 % и SnO_2 – 10 %. Преимуществом оксидной мишени является то, что напуск кислорода в камеру может не осуществляться, а в случае его добавления мишень магнетрона не будет иметь возможность находиться в двух состояниях, переход между которыми меняет параметры процесса нанесения покрытия.

Двумя главными особенностями тонких пленок ИТО являются проводимость и прозрачность для видимого спектра. Рассмотрим зависимость данных характеристик от параметров нанесения при магнетронном распылении.

В работе [5] была рассмотрена зависимость удельного сопротивления пленки ИТО от режима нанесения (постоянный ток (DC) или ВЧ распыление (RF)) и температуры подложки. Покрытие наносилось методом магнетронного распыления с оксидной мишенью без напуска реактивного газа. В качестве подложки использовалось стекло. В ходе экспериментов было выявлено, что с ростом температуры подложки как при режиме DC, так и при RF удельное

сопротивление снижается (см. табл. 1, рис. 1). Это также подтверждается в работе [6]. Стоит отметить, что для температур 150 °С – 250 °С более предпочтительным является нанесение на постоянном токе, так как удельное сопротивление при таком режиме в несколько раз ниже, и, следовательно, проводимость пленки возрастает. Отметим, также, что у всех образцов прозрачность в видимом спектре составила ~ 80 – 85 %.

В работе [7] покрытие оксида индия-олова было образовано методом магнетронного распыления из керамической мишени на стеклянную подложку с напуском кислорода и аргона. При этом источник работал в DC режиме на мощности 60 Вт. Предельное давление в камере было $9,8 \cdot 10^{-4}$ Па, рабочее – $5 \cdot 10^{-1}$ Па. В результате эксперимента было установлено, что с увеличением расхода кислорода растет прозрачность пленки.

В работе [8] авторами была рассмотрена зависимость удельного сопротивления покрытия ИТО от времени осаждения (то есть от толщины пленки). Процесс создания покрытия проводился магнетронным распылением на ВЧ режиме. Рабочее давление в камере составляло $2 \cdot 10^{-1}$ Па, в качестве подложки использовалось стекло. В результате экспериментов было установлено, что удельное сопротивление пленки ИТО при увеличении времени нанесения уменьшается (см. табл. 2, рис. 2). Однако не стоит забывать, что при этом будет расти толщина покрытия, что негативно скажется на его прозрачности.

Таблица 1. Зависимость удельного сопротивления от температуры подложки

T, °C		150	200	250	300	350	400
$\rho \cdot 10^{-4}, \text{Ом} \cdot \text{см}$	DC	2,67	2,53	2,39	1,42	1,28	1,68
	RF	4,49	3,29	2,4	1,4	1,29	1,4

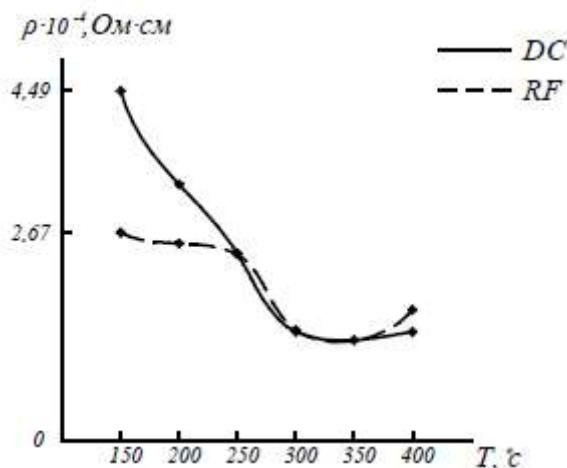


Рис. 1. Зависимость удельного сопротивления пленки от температуры подложки

Таблица 2. Зависимость удельного сопротивления пленки от времени нанесения

t, с	12	24	36	48	60	72	84	96
$\rho \cdot 10^{-4}, \text{Ом} \cdot \text{см}$	10,1	6,01	5,12	4,65	4,41	4,34	4,15	4,13

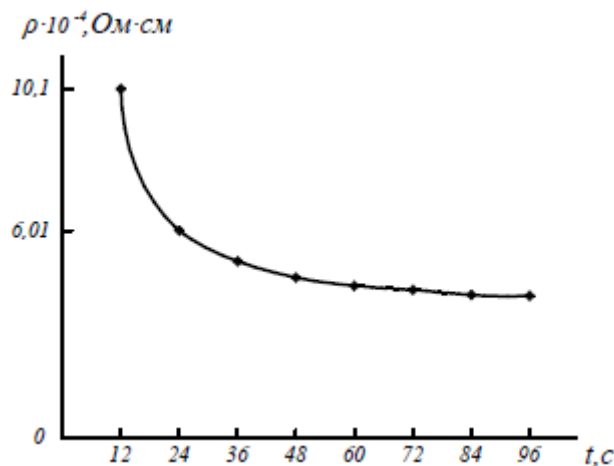


Рис. 2. Зависимость удельного сопротивления от времени нанесения

Таким образом, при нанесении тонких пленок ИТО методом магнетронного распыления наибольшее влияние на ключевые свойства пленок (проводимость и прозрачность) оказывают следующие параметры: режим нанесения (постоянный ток (DC) или ВЧ распыление (RF)), температура подложки, наличие реактивного газа (O_2) и время осаждения. Именно эти параметры необходимо варьировать с целью улучшения характеристик покрытия ИТО.

Нанесение покрытия ИТО магнетронным распылением

Формирование пленки ИТО проводилось на установке ВУП-11М лаборатории кафедры «Электронные технологии в машиностроении» (см. рис. 3). Установка оснащена двухканальной системой подачи газа на базе РРГ с подключенными баллонами аргона и кислорода высокой чистоты. Используется магнетрон с косвенным охлаждением и диаметром мишени 100 мм. К магнетрону подключены высокочастотный генератор до 1 кВт с автоматическим устройством согласования, и 1,5 кВт блок питания постоянного и униполярного импульсного потенциала.



Рис. 3. Установка ВУП-11М

В ходе эксперимента осуществлен первый запуск магнетрона с оксидной мишенью In-Sn с целью проверки его работоспособности. Мишень оксида индия-олова хрупкая, поэтому нельзя допускать ее перегрева. Поскольку охлаждение мишени магнетрона на установке косвенное, то при ее установке необходимо обеспечить хороший контакт с магнетроном. Для этого между мишенью и магнетроном ставится специальная тонкая пластина из индия размером с диаметр мишени. Сначала магнетрон запускается с использованием ВЧ блока питания (на мощностях 120 Вт и 200 Вт). Затем проверяется работа магнетрона в импульсном режиме (при мощности 120 Вт и изменении коэффициента заполнения импульсов от 15 до 80 %) и на постоянном токе (при 120 и 200 Вт).

Параметры экспериментов занесены в таблицы 3-6.

Таблица 3. Параметры эксперимента работы магнетрона с ВЧ блоком (первый запуск)

Параметр	Значение
Рабочее давление, мбар	$2,4 \cdot 10^{-3}$
Поток рабочего газа, л/ч	1,56
Мощность, Вт	120

Таблица 4. Параметры эксперимента работы магнетрона с ВЧ блоком (второй запуск)

Параметр	Значение
Рабочее давление, мбар	$5,0 \cdot 10^{-3}$
Поток рабочего газа, л/ч	1,56
Мощность, Вт	200

Таблица 5. Параметры эксперимента работы магнетрона в импульсном режиме

Параметр	Значение
Рабочее давление, мбар	$2,4 \cdot 10^{-3}$
Поток рабочего газа, л/ч	1,56
Мощность, Вт	120
Частота, кГц	15
Коэффициент заполнения импульсов, %	от 15 до 80

Таблица 6. Параметры эксперимента работы магнетрона на постоянном токе

Параметр	Значение
Рабочее давление, мбар	$2,4 \cdot 10^{-3}$
Поток рабочего газа, л/ч	1,56
Мощность, Вт	120
Напряжение, В	317
Ток, мА	378

Результаты эксперимента

Плазма газового разряда в ВЧ режиме не загорается при параметрах, указанных в таблице 3. Давление в камере поднято до $5,0 \cdot 10^{-3}$ мбар посредством дросселирования, что не помогло, поэтому мощность увеличена до 200 Вт (табл. 4), после чего разряд горит стабильно, и давление можно уменьшить до $2,4 \cdot 10^{-3}$ мбар. В импульсном режиме разряд зажигается хорошо и горит стабильно при коэффициенте заполнения импульсов от 15 до 80 %. На постоянном токе разряд загорается сразу и горит стабильно и при мощности 120 Вт (табл. 5), и при 200 Вт (табл. 6). Возможно, что нестабильность горения разряда и затрудненное включение магнетрона в ВЧ режиме связаны с наличием на поверхности оксидов или загрязнений, поскольку перед установкой в камеру мишень не чистилась.

Поскольку более стабильным показывает себя режим нанесения на постоянном токе и при нем скорость осаждения больше, чем при других режимах, он выбран в качестве основного для дальнейших исследований. В следующем эксперименте наносится покрытие из оксидной мишени на стеклянную подложку, которая предварительно очищена следующим методом:

1. В ультразвуковой ванне (УЗВ) при температуре 65-70 °С в 3 % слабощелочном растворе А1;
2. В УЗВ при температуре 65-70 °С в изопропиловом спирте;
3. В УЗВ при температуре 50-60 °С в дистиллированной воде;
4. Промывка под струей дистиллированной воды комнатной температуры.

Параметры процесса формирования пленки ИТО на стеклянную подложку представлены в таблице 7.

Таблица 7. Параметры эксперимента по нанесению покрытия ИТО на стекло

Параметр	Значение
Давление остаточное, мбар	$5.5 \cdot 10^{-5}$
Давление рабочее, мбар	$2.5 \cdot 10^{-3}$
Поток рабочего газа(аргон), л/ч	1,56
Время нанесения, мин	10
Мощность, Вт	120
Напряжение, В	314
Сила тока, мА	381
Расстояние до мишени, мм	~120

В результате получено покрытие ИТО с высокой адгезией. Толщина покрытия измерена на ACM Solver Next. Его поверхность показана на рисунке 4. По результатам измерений найдено среднее значение толщины: $h_{cp}=247,1$ нм.

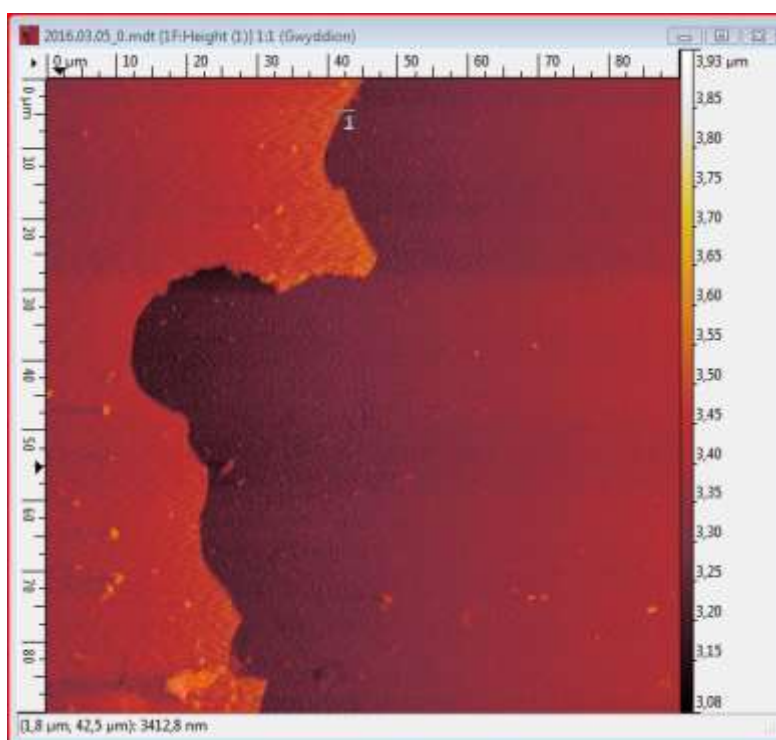


Рис. 4. Поверхность образца

Результат измерения прозрачности пленки относительно стекла показан на рисунке 5. Среднее значения коэффициента составило ~ 80 %.

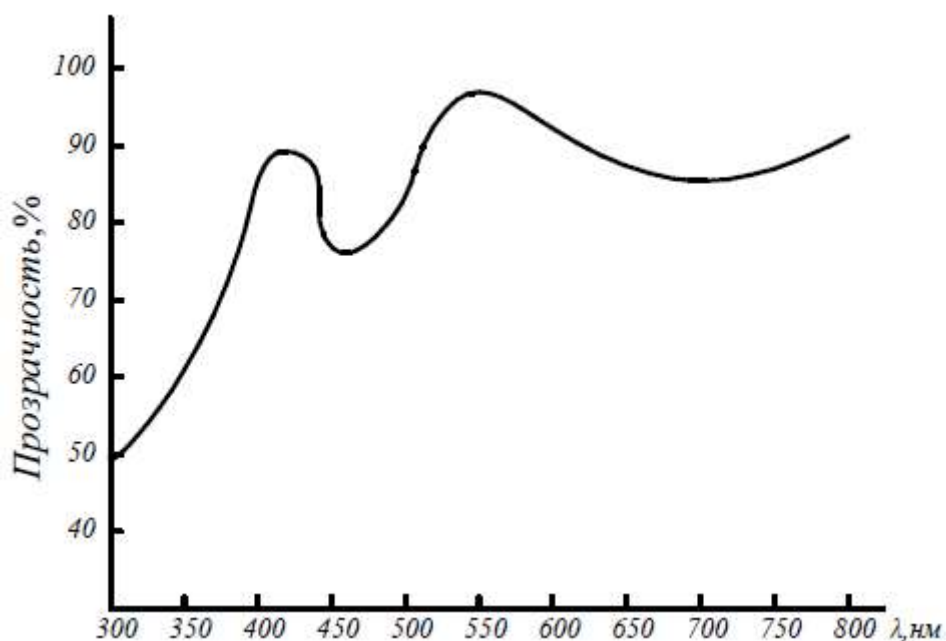


Рис. 5. Зависимость прозрачности пленки от длины волны

Выводы

Из обзора литературы установлено, что в отличие от других вакуумных методов в методе магнетронного распыления не используется токсичный газ, он обеспечивает хорошую адгезию, высокую скорость осаждения и равномерность получаемых покрытий. Определено, что на основные характеристики пленки ИТО, а именно прозрачность и проводимость, наибольшее влияние оказывают температура подложки, наличие реактивного газа и время осаждения. На установке ВУП-11М осуществлен первый запуск магнетрона с мишенью ИТО, который показал, что наиболее стабильным является режим нанесения на постоянном токе. Полученное в результате покрытие имеет толщину 247,1 нм при прозрачности ~ 80 %.

Заключение

Полученные результаты позволяют разработать план для дальнейших экспериментов, целью которых является улучшение основных характеристик покрытия ИТО. Для этого в качестве входных варьируемых параметров процесса возьмем температуру подложки и время осаждения. В дальнейшем получим зависимость характеристик покрытия – проводимости и прозрачности – от параметров процесса с последующим анализом результатов.

Литература

1. *Троян П.Е., Сахаров Ю.В., Жидик Ю.С.* Прозрачные электропроводящие покрытия с контролируемыми значениями коэффициента пропускания и поверхностного сопротивления // Доклады Томского государственного университета систем управления и радиоэлектроники. 2014. N2 1(31). С. 99-101.
2. *Закирова Р.М.* Разработка метода модификации свойств ИТО пленок ионно-лучевой обработкой при реактивном ВЧ магнетронном напылении: дис. ... канд. физ.-мат. наук. 2013. 128 с.
3. *Амосова Л.П., Исаев М.В.* Магнетронное напыление прозрачных электродов ИТО из металлической мишени на холодную подложку // Журнал технической физики. 2014. том 84, вып. 10. С. 127-132.
4. *Атабаев И.Г., Хажиев М.У., Пак В.А. Закирова С.Б.* Влияние температуры роста на удельное сопротивление ИТО пленок, выращенных CVD методом // Труды международной конференции, посвященной 70-летию Физико-технического института НПО "Физика-Солнце". 2013. С. 90-91.

5. *Ocal Tuna, Yusuf Selamet, Gulnur Aygun, Lutfi Ozyuzer*. High quality ITO thin films grown by dc and RF sputtering without oxygen // *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2010. Vol. 43, No. 5.
6. *Liu Wei, Cheng Shuying*. Photoelectric properties of ITO thin films deposited by DC magnetron sputtering // *Journal of Semiconductors*. 2011. Vol. 32, No. 1.
7. *Aqing Chen, Kaigui Zhu, Huicai Zhong, Qingyi Shao, Guanglu Ge*. A new investigation of oxygen flow influence on ITO thin films by magnetron sputtering // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2014. Vol. 120, Part. A. P. 157–162.
8. *A. Sytchkova, D. Zola, L.R. Bailey, B. Mackenzie, G. Proudfoot, M. Tian, A. Ulyashin*. Depth dependent properties of ITO thin films grown by pulsed DC sputtering // *Materials Science and Engineering B*. 2012. Vol. 178, Issue 9. P. 586–592.