

УДК 669.872

doi: 10.18577/2071-9140-2015-0-3-60-63

Ю.А. Хохлов¹, Н.М. Березин¹, В.А. Богатов¹, А.Г. Крынин¹**РЕАКТИВНОЕ МАГНЕТРОННОЕ ОСАЖДЕНИЕ ОКСИДА ИНДИЯ, ЛЕГИРОВАННОГО ОЛОВОМ, С КОНТРОЛЕМ РАБОЧЕГО ДАВЛЕНИЯ**

Рассмотрены причины нестабильности скорости реактивного магнетронного осаждения и оптико-физических свойств покрытия оксида индия, легированного оловом. Показана возможность стабилизации процесса реактивного магнетронного осаждения с помощью контроля изменения величины рабочего давления и корректировки расхода рабочего газа.

Ключевые слова: реактивное осаждение, планарный магнетрон, ИТО покрытие.

The reasons of instability of magnetron deposition rate and optic-physical properties of indium oxide coating alloyed with tin were considered. Possibility of stabilization of magnetron deposition process by means of control of working pressure changing and correction of working gas flow rate was shown.

Keywords: reactive deposition, planar magnetron, ITO coating.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal state unitary enterprise «All-Russian scientific research institute of aviation materials» State research center of the Russian Federation] E-mail: admin@viam.ru

Введение

В последние годы объем исследований, направленных на разработку многофункциональных композиционных материалов, предназначенных для разных областей техники, постоянно возрастает [1–5]. В том числе наблюдается повышенный интерес к технологиям нанесения полимерных пленок с прозрачными электропроводящими покрытиями оксида индия, легированного оловом (indium tin oxide – ИТО), на полимерные подложки [6–9], которые широко применяются в устройствах отображения информации, солнечной энергетике, оптоэлектронике, электрохромных полимерных материалах остекления и т. п. Одним из перспективных методов получения оксидных покрытий является метод реактивного магнетронного осаждения [10–15]. В отличие от метода высокочастотного магнетронного распыления керамических мишеней реактивное магнетронное осаждение, при котором оксидное покрытие формируется на подложке в результате химической реакции распыленных атомов металлической мишени с атомами кислорода, обладает рядом преимуществ, таких как низкая энергоемкость процесса, высокая скорость распыления, низкая цена металлических мишеней по сравнению с керамическими и др.

Известно, что в процессе реактивного магнетронного осаждения наблюдается эффект «отравления» металлической мишени [16, 17], который проявляется в образовании на ее поверхности неоднородного по толщине оксидного диэлектрического слоя. Толщина и состав «отравленного» (диэлектрического) слоя на поверхности мишени могут изменяться во времени в результате флуктуации парциального давления реактивных газов, которые могут возникать,

например, из-за нагрева элементов конструкции вакуумной камеры. Изменения «отравленного» слоя оказывают сильное влияние на скорость осаждения покрытия, поэтому важную роль в технологии реактивного магнетронного распыления играют контроль и стабилизация скорости осаждения.

Для практической реализации технологий, основанных на реактивном магнетронном осаждении, необходимо выбрать контролируемые параметры, которые изменяются в зависимости от изменений скорости осаждения покрытия, и использовать эти параметры для организации обратной связи, обеспечивающей стабилизацию процесса осаждения покрытия.

Цель данной работы состояла в исследовании возможности стабилизации режимов реактивного магнетронного осаждения ИТО покрытия с использованием в качестве контрольного параметра разницы между величинами суммарного давления газовой смеси до начала реактивного магнетронного распыления металлической мишени и суммарного давления газовой смеси в процессе осаждения покрытия.

Материалы и методы

Экспериментальное исследование по осаждению ИТО покрытий проводили на вакуумной установке ВУ-1, оснащенной двухканальным регулятором расхода газа, обеспечивающим контролируемый напуск смеси аргона с кислородом, источником ионов для очистки подложки и планарным магнетроном, расположенными на боковой поверхности вакуумной камеры. Мишень магнетрона представляла собой медную пластину размером 500×80 мм с напаянным сплавом состава, % (по массе): 90 индия+10 олова. В качестве подлож-

ки использовали полиэтилентерефталатную (ПЭТФ) пленку, закрепленную на вертикальном цилиндрическом барабане высотой 450 мм и $\varnothing 500$ мм, ось вращения которого совпадала с осью симметрии вакуумной камеры.

В данной работе исследовали возможность стабилизации реактивного магнетронного процесса осаждения ИТО покрытия путем регулирования расхода кислорода в соответствии с изменением разницы величин суммарного давления газовой смеси аргона с кислородом (ΔP) перед началом и в процессе осаждения покрытия. При изменении ΔP на регулятор расхода кислорода подавался сигнал, рассчитанный по пропорционально-интегрально-дифференциальному (ПИД) алгоритму для поддержания ΔP на заданном уровне.

Образцы ПЭТФ пленки с ИТО покрытием изготавливали следующим образом. ПЭТФ пленку закрепляли на устройстве перемещения подложек и создавали в рабочей камере давление $\leq 3 \cdot 10^{-3}$ Па. Между мишенью магнетрона и подложкой устанавливали заслонку и проводили предварительную очистку поверхности мишени магнетронным разрядом в среде аргона в течение 1–2 мин. Затем проводили плазмохимическую подготовку поверхности ПЭТФ пленки [18]. После подготовки поверхности подложки включали подачу в вакуумный объем рабочих газов – аргона и кислорода. Фиксировали показание датчика давления $P_{нач}$. На мишень магнетрона подавали отрицательный потенциал от стабилизированного по току источника питания, убирали заслонку и осаждали прозрачное электропроводящее ИТО покрытие на ПЭТФ пленку. Разницу между начальным давлением $P_{нач}$ и рабочим давлением $P_{общ}$ с точностью до 0,002 Па в процессе осаждения поддерживали постоянной путем изменения расхода кислорода. Для этого при изменении показаний вакуумметра на регулятор расхода кислорода подавался сигнал, корректирующий значение расхода на величину, рассчитанную по ПИД алгоритму, по следующей формуле:

$$u(t) = K_p \left(e(t) + K_i \int_0^t e(t) dt + K_d \frac{d \cdot e(t)}{dt} \right),$$

где K_p – коэффициент пропорциональности, $\text{см}^3/(\text{мин} \cdot \text{Па})$; K_i – интегральный коэффициент, с^{-1} ; K_d – дифференциальный коэффициент, с ; $e(t) = \Delta P_{зад} - (P_{нач} - P_{общ}(t))$ – ошибка регулирования, Па; $u(t)$ – расчетная величина напуска реактивного газа, $\text{см}^3/\text{мин}$.

У полученных при разных технологических циклах образцов ПЭТФ пленки с ИТО покрытиями как для рассмотренного режима осаждения с обратной связью, так и для режима без обратной связи, определяли оптические и электрические свойства.

Интегральный коэффициент пропускания T_v полученных образцов ПЭТФ пленки с ИТО покрытиями в видимой области спектра определяли с

помощью спектрофотометра СФ-2000 в соответствии с руководством пользователя.

Толщину покрытия определяли оптическим методом по спектральным зависимостям коэффициентов пропускания и отражения поверхности подложки с покрытием [19], которые получали путем расчетного исключения вклада, который вносит вторая поверхность подложки в экспериментально измеренные значения коэффициентов отражения и пропускания. Необходимые для расчетов значения оптических констант ПЭТФ пленки брали из работы [20]. Поверхностное сопротивление образцов покрытия R_s определяли методом «квадрата» [21].

Результаты

В предварительных исследованиях определены основные технологические параметры реактивного магнетронного осаждения прозрачных в видимой области спектра ИТО покрытий с минимальной величиной поверхностного сопротивления. Дополнительный контроль разницы величин ΔP суммарного давления рабочих газов (смесь аргона с кислородом) перед началом и в процессе осаждения покрытия и корректировка расхода кислорода не использовались. По выбранному режиму:

- расход аргона $G_{Ar} = 40 \text{ см}^3/\text{мин}$;
- расход кислорода $G_{O_2} = 20 \text{ см}^3/\text{мин}$;
- суммарное давление рабочих газов перед началом осаждения покрытия (до включения магнетронного разряда) $P_{нач} = 0,25 \text{ Па}$;
- стабилизированный ток разряда магнетрона $I_p = 3 \text{ А}$;
- продолжительность осаждения покрытия $\tau = 15 \text{ мин}$, в пяти последовательных технологических процессах изготавливали образцы ПЭТФ пленки с ИТО покрытием. Затем проведены пять технологических процессов осаждения ИТО покрытия на ПЭТФ пленку с использованием дополнительного контроля рабочего давления и корректировкой расхода кислорода.

Для всех полученных образцов определяли интегральный коэффициент пропускания видимого света T_v , толщину δ и величину поверхностного сопротивления R_s ИТО покрытия. В процессе изготовления образцов регистрировали величины разрядного напряжения U_p , рабочее давление $P_{раб}$ и диапазон их изменения.

Результаты исследований приведены в таблице.

Анализ результатов проведенных экспериментов показал, что организация в процессе реактивного магнетронного осаждения покрытия обратной связи, обеспечивающей поддержание на неизменном уровне разницы величин между начальным $P_{нач}$ и рабочим давлением $P_{общ}$ с точностью до 0,002 Па путем корректировки расхода кислорода, позволяет значительно уменьшить разброс оптико-физических характеристик прозрачных электропроводящих ИТО покрытий, полученных в

Изменение рабочего давления $P_{\text{раб}}$ и напряжения разряда U_p в процессе осаждения и свойства ИТО покрытий (расход аргона $G_{\text{Ar}}=40 \text{ см}^3/\text{мин}$, расход кислорода $G_{\text{O}_2}=20 \text{ см}^3/\text{мин}$, суммарное давление рабочих газов перед включением магнетронного разряда $P_{\text{нач}}=0,25 \text{ Па}$, стабилизированный ток разряда магнетрона $I_p=3 \text{ А}$, продолжительность осаждения $\tau=15 \text{ мин}$)

Параметры процесса осаждения ИТО покрытия			Значения свойств ИТО покрытия		
Условия осаждения	$P_{\text{раб}}$, Па	U_p , В	δ , нм	T_b , %	R_s , Ом/□
Без контроля рабочего давления в процессе осаждения покрытия и корректировки расхода кислорода	0,228–232	378–383	272	81	34
	0,229–0,232	377–381	270	83	41
	0,227–0,231	380–385	285	74	28
	0,229–0,233	375–380	268	84	60
	0,230–0,234	374–379	260	85	80
С контролем рабочего давления в процессе осаждения покрытия и корректировкой расхода кислорода	0,228–0,230	380–383	275	81	29
	0,229–0,231	379–382	275	82	30
	0,228–0,230	380–382	285	79	26
	0,230–0,232	377–380	270	83	32
	0,228–0,230	381–383	282	81	28

разных технологических циклах при низкой температуре подложки без дополнительной термообработки.

Обсуждение и заключения

Результаты выполненных исследований позволяют сделать вывод о том, что разница величин суммарного давления газовой смеси аргона с кислородом перед началом и в процессе осаждения покрытия при постоянстве тока разряда и расхода аргона однозначно связана со скоростью реактивного осаждения покрытия и его стехиометрией.

Полученные результаты можно объяснить, рассмотрев принцип формирования магнетронного разряда, который представляет собой электрический разряд в атмосфере разреженного газа (обычно – аргона). Магнетронный разряд возникает в скрещенных электрическом и магнитном полях и характеризуется повышенной плотностью плазмы в области интенсивного магнитного поля над поверхностью металлической мишени. В этой области электроны дрейфуют над поверхностью мишени по замкнутым траекториям, повторяющим форму магнитного зазора между полюсами магнитной системы магнетрона. В результате столкновений электронов с атомами газа образуются положительные ионы аргона, которые ускоряются отрицательным потенциалом, распыляют атомы с поверхности металлической мишени и создают электроны вторичной ион-электронной эмиссии, которые поддерживают газовый разряд. Коэффициент вторичной ион-электронной эмиссии является одним из основных параметров, определяющих вольт-амперную характеристику магнетронного разряда.

Особенность реактивного магнетронного осаждения заключается в том, что к инертному газу добавляют химически активный газ (например, кислород) в количестве, необходимом для образования на поверхности подложки покрытия с требуемым химическим составом. Захват атомов кислорода в процессе образования покрытия приво-

дит к уменьшению его концентрации и показаний датчика давления на величину ΔP относительно показаний, наблюдавшихся до начала процесса осаждения покрытия. В то же время в зоне магнетронного разряда появляются атомы и ионы кислорода, которые, попадая на поверхность катода, вступают в химическую реакцию с материалом мишени и образуют оксидный слой на ее поверхности, который часто называют «отравленным» слоем. Коэффициент вторичной ион-электронной эмиссии, определяющий ток и напряжение разряда, и коэффициент ионного распыления для чистых металлов и их оксидов, как правило, различаются в несколько раз. При этом локальное изменение толщины и состава «отравленного» слоя приводит к существенному изменению скорости распыления мишени.

В процессе нанесения покрытия изменение толщины и состава «отравленного» слоя на поверхности мишени происходит из-за флуктуаций парциальных давлений газов, которые могут возникнуть в результате нагрева элементов конструкции, возникновения микродуг, десорбции газов при взаимодействии плазмы с поверхностью элементов конструкции вакуумной камеры и других факторов.

При локальном увеличении толщины «отравленного» слоя, возникающем из-за флуктуации концентрации кислорода, происходит уменьшение скорости распыления, что приводит к уменьшению концентрации атомов металла в зоне осаждения и, соответственно, к уменьшению количества атомов кислорода, вступающих в химическую реакцию при формировании покрытия. В результате концентрация кислорода в зоне осаждения увеличится, что приведет к продолжению роста толщины «отравленного» слоя и дальнейшему уменьшению скорости осаждения. В этом случае показания датчика давления в вакуумной камере будут увеличиваться, а стехиометрический состав покрытия изменится в сторону избытка атомов кислорода.

Если флуктуации концентрации кислорода приведут к локальному уменьшению толщины «отравленного» слоя, то скорость осаждения начнет увеличиваться, показания датчика давления в вакуумной камере будут уменьшаться, а стехиометрический состав покрытия изменится в сторону избытка атомов металла.

Приведенные выше рассуждения показывают каким образом локальные флуктуации концентрации кислорода в зоне осаждения покрытия приводят к нестабильности процесса осаждения, а так-

же то, что возникающую нестабильность можно зарегистрировать по изменению величины рабочего давления и компенсировать путем корректировки расхода кислорода.

Авторы выражают благодарность П.П. Кислякову за помощь в проведении экспериментов в части практической реализации обратной связи, обеспечивающей поддержание на неизменном уровне разницы величин между начальным $P_{нач}$ и рабочим давлением $P_{общ}$ путем корректировки расхода кислорода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» //Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 3–33.
2. Каблов Е.Н. Авиакосмическое материаловедение //Все материалы. Энциклопедический справочник. 2008. №3. С. 2–14.
3. Каблов Е.Н. Шестой технологический уклад //Наука и жизнь. 2010. №4. С. 2–7.
4. Крынин А.Г., Хохлов Ю.А., Богатов В.А., Кисляков П.П. Прозрачные интерференционные покрытия для функциональных материалов остекления //Труды ВИАМ. 2013. №11. Ст. 05 (viam-works.ru).
5. Богатов В.А., Кондрашов С.В., Хохлов Ю.А. Многофункциональные оптические покрытия и материалы //Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 343–348.
6. Kurdesau F., Khripunov G., da Cunha A.F. et al. Comparative study of ITO layers deposited by DC and RF magnetron sputtering at room temperature //Journal of Non-Crystalline Solids. 2006. V. 352. №19–20. P. 1466–1470.
7. Хохлов Ю.А., Крынин А.Г., Богатов В.А., Кисляков П.П. Оптические константы тонких пленок оксида индия, легированного оловом, осажденных на полиэтилентерефталатную пленку методом реактивного магнетронного распыления (ближняя инфракрасная область спектра) //Авиационные материалы и технологии. 2013. №1. С. 24–28.
8. Mientus R., Ellmer K. Reactive magnetron sputtering of tin-doped indium oxide (ITO): influence of argon pressure and plasma excitation mode //Surface and Coatings Technology. 2001. V. 142–144. P. 748–754.
9. Кисляков П.П., Хохлов Ю.А., Крынин А.Г., Кондрашов С.В. Получение и применение полимерной пленки с прозрачным электропроводящим покрытием на основе оксида индия, легированного оловом //Труды ВИАМ. 2013. №11. Ст. 06 (viam-works.ru).
10. Комлев А.Е., Шаповалов В.И., Шутова Н.С. Магнетронный разряд в среде аргона и кислорода при осаждении пленки оксида титана //ЖТФ. 2012. Т. 82. №7. С. 134–136.
11. Baroch P., Musil J., Vlcek J. et al. Reactive magnetron sputtering of TiO_x films //Surface & Coatings Technology. 2005. V. 193. P. 107–111.
12. Богатов В.А., Кондрашов С.В., Хохлов Ю.А. Получение градиентного покрытия оксинитрида алюминия методом реактивного магнетронного распыления //Авиационные материалы и технологии. 2010. №3. С. 19–21.
13. Кузьмичев А.И. Магнетронные распылительные системы. Кн. 1. Введение в физику и технику магнетронного распыления. К.: Аверс. 2008. 244 с.
14. Gorjanca T.C., Leonga D., Py C., Rotha D. Room temperature deposition of ITO using r.f. magnetron sputtering //Thin Solid Films. 2002. V. 413. P. 181–185.
15. Jeong S.H., Lee J.W., Lee S.B., Boo J.H. Deposition of aluminum-doped zincoxide films by RF magnetron sputtering and study of their structural, electrical and optical properties //Thin Solid Films. 2003. V. 435. P. 78–82.
16. Хохлов Ю.А., Богатов В.А., Березин Н.М. Стабилизация реактивного магнетронного осаждения магнитным полем //Физика и химия обработки материалов. 2012. №5. С. 46–50.
17. Марченко В.А. Процессы на поверхности мишени при реактивном распылении V в $Ag-O_2$ средах //Известия РАН. Серия физическая. 2009. Т. 73. №7. С. 920–923.
18. Богатов В.А., Хохлов Ю.А., Сытый Ю.В., Жадова Н.С. Влияние обработки в разряде с замкнутым дрейфом электронов на адгезионные свойства и прочность клеевых соединений полимеров //Клеи. Герметики. Технологии. 2011. №9. С. 27–31.
19. Крылова Т.Н. Интерференционные покрытия. Л.: Машиностроение. 1973. 224 с.
20. Крынин А.Г., Хохлов Ю.А. Оптические характеристики термостабилизированной полиэтилентерефталатной пленки, используемой для функциональных материалов остекления //Авиационные материалы и технологии. 2013. №4. С. 31–34.
21. Технология тонких пленок /Под ред. Л. Майссела, Р. Гленга. М.: Советское радио. 1977. С. 305–344.