

УДК 542.42:629.7.023

Ю.А. Хохлов¹, В.А. Богатов¹, А.Г. Крынин¹, О.В. Попков¹**КОНТРОЛЬ РЕАКТИВНОГО ОСАЖДЕНИЯ ИТО ПОКРЫТИЯ
ПО ЭМИССИОННОМУ СПЕКТРУ ПЛАЗМЫ МАГНЕТРОННОГО РАЗРЯДА**

doi: 10.18577/2071-9140-2015-0-4-67-71

Исследовано влияние технологических параметров на состав плазмы магнетронного разряда в процессе реактивного осаждения покрытия оксида индия, легированного оловом (ИТО). Опробован метод стабилизации технологических параметров, основанный на управлении расходом кислорода с использованием оптического контроля интенсивностей линий индия и кислорода в эмиссионном спектре плазмы магнетронного разряда.

Ключевые слова: планарный магнетрон, реактивное осаждение, оптический контроль, эмиссионная спектроскопия, ИТО покрытие.

The effect of process parameters on the magnetron plasma composition during reactive deposition of the ITO coating has been studied. A method for stabilization of the process parameters based on controlling the oxygen flow involving the monitoring of the indium and oxygen emission spectra lines intensities is proposed.

Keywords: planar magnetron, reactive deposition, optical control, emission spectroscopy, 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

Реактивное магнетронное осаждение покрытий [1–6] открывает широкие перспективы для получения многофункциональных покрытий химических соединений металлов на разных подложках, включая полимерные. Это связано с возможностью управления стехиометрическим составом и свойствами покрытия. Полимеры с многофункциональными покрытиями, в свою очередь, находят применение в композиционных материалах для таких отраслей науки и техники, как микроэлектроника, энергетика, авиация и др. [7–13]. Например, в специальных полимерных материалах остекления, устройствах индикации, солнечной энергетике широко применяются полимерные пленки с многофункциональными покрытиями [14–16].

Основной проблемой реактивного магнетронного осаждения является отсутствие воспроизводимости состава покрытий. Данная проблема стимулировала интерес к изучению причин такой нестабильности и разработке методов стабилизации реактивного магнетронного осаждения [17–20]. Одним из вариантов стабилизации процесса реактивного осаждения покрытий является управляемое изменение расхода реактивного газа. В работах [21–24] к наиболее эффективным методам управления реактивным магнетронным осаждением покрытий относят методы, основанные на оптической эмиссионной спектроскопии. Причем, как следует из результатов этих работ, положительный эффект достигается при использова-

нии в качестве регистратора эмиссионного спектра плазмы недорогих спектрометров с разрешением по длине волны ~1 нм.

В данной работе исследовалось влияние технологических факторов на состав плазмы в процессе реактивного магнетронного осаждения покрытия на основе оксида индия, легированного оловом (ИТО). Опробован метод стабилизации, основанный на регулировании расхода кислорода с использованием в качестве контрольного параметра величины отношения интенсивностей линий индия и кислорода в эмиссионном спектре плазмы магнетронного разряда.

Материалы и методы

Исследования проводили с помощью вакуумной установки ВУ-1, оснащенной источником ионов для очистки подложки и планарным магнетроном, расположенными на боковой поверхности вакуумной камеры. Распыляемая мишень магнетрона изготовлена из сплава следующего состава: 90% (по массе) индия+10% (по массе) олова. В качестве подложки использовалась полиэтиленерефталатная (ПЭТФ) пленка. Подложка закреплялась на вертикальном цилиндрическом барабане высотой 450 мм и \varnothing 500 мм, ось вращения которого совпадала с осью симметрии вакуумной камеры. Рабочие газы – аргон и кислород – подавали в вакуумную камеру с помощью двухканального регулятора расхода газа.

Эмиссионные спектры плазмы магнетронного разряда регистрировали с помощью спектрометра

FSD-9 (разрешение по длине волны 1,5 нм). Эмиссионные спектры плазмы разряда магнетрона в реальном времени отображались на экране компьютера с помощью программного обеспечения, прилагаемого к спектрометру, которое позволяло сохранять спектры на жестком диске компьютера для дальнейшего анализа, а также регистрировать отношение интенсивностей для двух пар, выбранных для контроля линий эмиссионного спектра как функции от времени в процессе осаждения покрытия.

Образцы ПЭТФ пленки с ИТО покрытием изготавливали следующим образом. ПЭТФ пленку закрепляли на устройстве перемещения подложек и откачивали рабочую камеру до давления не более $3 \cdot 10^{-3}$ 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 [25]. После подготовки поверхности подложки включали подачу в вакуумный объем рабочих газов – аргона и кислорода. На мишень магнетрона подавали отрицательный потенциал от стабилизированного по току источника питания. Выставляли величину тока, обеспечивающую заданное значение отношения интенсивностей контрольных эмиссионных линий индия и кислорода I_{In}/I_{O_2} , убирали заслонку и осаждали прозрачное электропроводящее ИТО покрытие на ПЭТФ пленку. Для стабилизации процесса реактивного магнетронного осаждения ИТО покрытия использовали регулирование расхода кислорода в соответствии с отклонением величины отношения интенсивностей контрольных эмиссионных линий индия и кислорода I_{In}/I_{O_2} в процессе осаждения покрытия. При изменении величины отношения интенсивностей линий I_{In}/I_{O_2} на регулятор расхода кислорода подавался сигнал, рассчитанный по пропорционально-интегрально-дифференциальному (ПИД) алгоритму, для поддержания заданного значения I_{In}/I_{O_2} .

У полученных в разных технологических циклах образцов ПЭТФ пленки с ИТО покрытиями определяли оптические и электрические свойства. Интегральный коэффициент пропускания образцов ПЭТФ пленки с ИТО покрытиями в видимой области спектра определяли с помощью спектрофотометра СФ-2000 в соответствии с руководством по использованию прибора.

Толщину покрытия определяли оптическим методом по спектральным зависимостям коэффициентов пропускания и отражения поверхности подложки с покрытием [26], 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 [27].

Поверхностное сопротивление образцов покрытия (R_s) определяли методом «квадрата» [28].

Результаты

Для проведения необходимых исследований предварительно экспериментальным путем выбрали режим осаждения ИТО покрытия, обеспечивающий максимальные значения интегрального коэффициента пропускания видимого света и электропроводности: расход аргона $G_{Ar}=40$ см³/мин, расход кислорода $G_{O_2}=30$ см³/мин, ток разряда $I_p=2$ А (стабилизированный с точностью 1%). Указанным параметрам соответствовали напряжение разряда магнетрона $U_p=412$ В и давление в рабочей камере в процессе осаждения покрытия $P=0,23$ Па.

Идентификацию эмиссионных линий спектра плазмы магнетронного разряда проводили с использованием базы данных «Atomic Spectra Database» Национального института стандартов и технологий (NIST, U.S. Department of Commerce) [29].

На рис. 1 приведен эмиссионный спектр плазмы магнетронного разряда, полученный в процессе реактивного осаждения ИТО покрытия (кривая 1). Время накопления сигнала спектрометром FSD-9 составляло 0,5 с.

Анализ полученного спектра позволил выбрать эмиссионную линию атомарного индия I_{In} (длина волны $\lambda=410,3$ нм), подходящую для контроля состава плазмы. Кривая 2 (см. рис. 1) получена при уменьшенном значении тока разряда $I_p=1,8$ А. Сравнение кривых 1 и 2 показывает, что интенсивность линии индия I_{In} ($\lambda=410,3$ нм) имеет высокую чувствительность к изменению параметров разряда. Уменьшение мощности разряда на 15% приводит к уменьшению интенсивности линии эмиссионного спектра I_{In} ($\lambda=410,3$ нм) на 50%.

В работах [19–21] для контроля процессов осаждения оксидов титана и тантала рекомендуется эмиссионная линия кислорода I_{O_2} с длиной волны $\lambda=777,3$ нм. В данном рассматриваемом случае – при имеющемся разрешении спектрометра и выбранном времени накопления сигнала – эта линия сливается с сильными линиями ионов индия I_{In} (при длине волны 768,5; 774,3; 777,8 нм) и не может быть использована в качестве контрольной линии.

На рис. 2 приведены эмиссионные спектры плазмы магнетронного разряда, полученные с временем накопления сигнала, равным 0,1 с, для разных значений расхода кислорода. Анализ полученных спектров показал, что уменьшение времени накопления сигнала не позволяет выделить линию кислорода I_{O_2} ($\lambda=777,3$ нм). В то же время на рис. 2 (кривые 1 и 2) отчетливо видно, что при увеличении расхода кислорода на 17% интенсивность линии кислорода I_{O_2} ($\lambda=557,9$ нм) увеличивается в 2 раза, а интенсивность линии индия I_{In} ($\lambda=410,3$ нм) уменьшается в 2 раза. Это связано с эффектом «отравления» мишени магнетрона [15, 16, 18], который приводит к уменьшению коэффици-

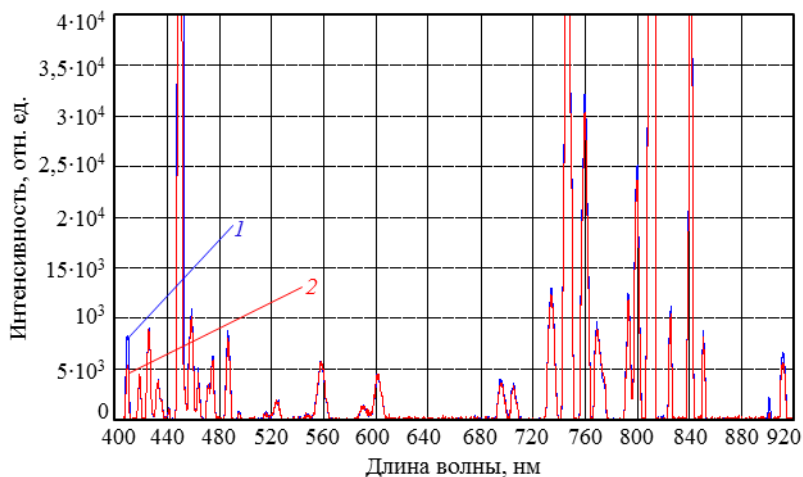


Рис. 1. Эмиссионный спектр плазмы разряда магнетрона с мишенью из сплава состава 90% (по массе) индия+10% (по массе) олова при разной мощности разряда. Расход аргона $40 \text{ см}^3/\text{мин}$, расход кислорода $30 \text{ см}^3/\text{мин}$, рабочее давление $0,23 \text{ Па}$, время накопления сигнала спектрометром $0,5 \text{ с}$:

1 – напряжение разряда 412 В , ток разряда 2 А ; 2 – напряжение разряда 400 В , ток разряда $1,8 \text{ А}$

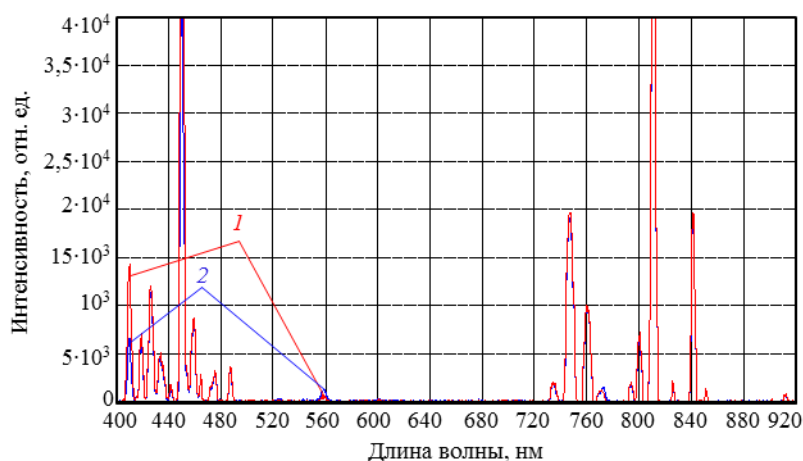


Рис. 2. Эмиссионный спектр плазмы разряда магнетрона с мишенью из сплава состава 90% (по массе) индия+10% (по массе) олова при разном расходе кислорода. Расход аргона $40 \text{ см}^3/\text{мин}$, рабочее давление $0,23 \text{ Па}$, время накопления сигнала спектрометром $0,1 \text{ с}$:

1 – напряжение разряда 412 В , ток разряда 2 А , расход кислорода $30 \text{ см}^3/\text{мин}$; 2 – напряжение разряда 400 В , ток разряда 2 А , расход кислорода $35 \text{ см}^3/\text{мин}$



Рис. 3. Временная зависимость отношения максимумов интенсивностей контрольных линий индия и кислорода при ручном (1) и автоматическом (2) регулировании расхода кислорода

Характеристики разряда и свойства ИТО покрытий
(расход аргона $G_{Ar}=40 \text{ см}^3/\text{мин}$, расход кислорода $G_{O_2} = 30 \text{ см}^3/\text{мин}$, ток разряда $I_p=2 \text{ А}$,
время осаждения покрытия 200 с)

Стабилизация разряда расходом кислорода	Диапазон изменения разрядного напряжения, В	Диапазон изменения рабочего давления, Па	Толщина покрытия, нм	Коэффициент пропускания, %	Поверхностное сопротивление, Ом/□
Ручная	406–414	0,230–0,234	50–65	76–82	150–200
Автоматическая	409–413	0,231–0,233	65–70	81–82	90–120

ента распыления и, соответственно, к уменьшению концентрации распыленных атомов индия. Таким образом, эмиссионные линии индия и кислорода с длиной волны 410,3 и 557,9 нм могут быть использованы для контроля и поддержания постоянного состава плазмы при реактивном магнетронном осаждении ИТО покрытий.

В данной работе отношение максимумов интенсивностей этих эмиссионных линий выбрано в качестве контрольного параметра для стабилизации низкотемпературного реактивного магнетронного осаждения ИТО покрытия на ПЭТФ пленку.

С целью определения эффективности оптического контроля реактивного магнетронного осаждения по эмиссионному спектру плазмы изготовили образцы ИТО покрытий на ПЭТФ пленке с использованием как ручного, так и автоматического регулирования расхода кислорода, исследовали их оптические и электрические свойства.

На рис. 3 приведены характерные временные зависимости величины отношения максимумов интенсивностей контрольных линий индия и кислорода I_{In}/I_{O_2} в процессе осаждения ИТО покрытия на ПЭТФ пленку (время накопления сигнала спектрометра составляет 0,5 с). Автоматическое регулирование расхода кислорода обеспечило поддержание величины I_{In}/I_{O_2} на уровне $2 \pm 0,3$, в то время как при ручном регулировании эту величину удавалось поддерживать на уровне $2_{-0,8}^{+0,4}$. Повышение точности поддержания величины I_{In}/I_{O_2} позволило повысить стабильность состава плазмы в процессе реактивного осаждения и свойств осажденных ИТО покрытий.

В таблице приведены диапазоны изменения разрядного напряжения и рабочего давления в процессе реактивного магнетронного осаждения, а также свойства образцов ИТО покрытий, полученных при стабилизации отношения максимумов интенсивностей контрольных линий индия и кислорода путем ручного и автоматического управления расходом кислорода.

Проведенные исследования показали, что автоматическое регулирование расхода кислорода с использованием оптического контроля по эмиссионному спектру плазмы магнетронного разряда позволяет повысить стабильность технологических параметров и состава плазмы в процессе реактивного магнетронного осаждения, а также оптических и электрических свойств получаемых ИТО покрытий.

Заключение

В результате проведенных исследований подтверждена возможность применения спектрометров с низкой разрешающей способностью (~1 нм) для стабилизации процесса низкотемпературного реактивного магнетронного осаждения ИТО покрытия на ПЭТФ пленку с использованием оптического контроля по эмиссионным спектрам плазмы. Показано, что автоматическое управление расходом кислорода с контролем эмиссионного спектра плазмы магнетронного разряда позволяет стабилизировать состав плазмы в процессе реактивного осаждения и свойства получаемых на ПЭТФ пленке ИТО покрытий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кузьмичев А.И. Магнетронные распылительные системы. Кн. 1. Введение в физику и технику магнетронного распыления. К.: Аверс. 2008. 244 с.
2. 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.
3. 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.
4. 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.
5. 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.

6. 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.
7. Каблов Е.Н. Материалы и химические технологии для авиационной техники //Вестник Российской академии наук. 2012. Т. 82. №6. С. 520–530.
8. Каблов Е.Н. Шестой технологический уклад //Наука и жизнь. 2010. №4. С. 2–7.
9. Каблов Е.Н. Авиационное материаловедение в XXI веке. Перспективы и задачи /В кн. Авиационные материалы. Избранные труды «ВИАМ» 1932–2002. М.: МИСиС–ВИАМ. 2002. С. 23–47.
10. 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.
11. Каблов Е.Н. Авиакосмическое материаловедение //Все материалы. Энциклопедический справочник. 2008. №3. С. 2–14.
12. Хохлов Ю.А., Крынин А.Г., Кисляков П.П., Юрков Г.Ю. Проектирование стеклопакетов, экранирующих радиочастотное излучение //Жилищное строительство. 2013. №12. С. 34–36.
13. 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).
14. 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).
15. Богатов В.А., Кондрашов С.В., Хохлов Ю.А. Многофункциональные оптические покрытия и материалы //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 343–348.
16. Богатов В.А., Хохлов Ю.А. Многофункциональные оптические покрытия, получаемые методами плазменной технологии, и способы контроля их оптико-физических характеристик /В сб. Авиационные материалы и технологии. Вып. «Методы испытаний и контроля качества металлических и неметаллических материалов». М.: ВИАМ. 2001. С. 93–99.
17. Марченко В.А. Процессы на поверхности мишени при реактивном распылении V в Ar–O₂ средах //Известия РАН. Серия физическая. 2009. Т. 73. №7. С. 920–923.
18. 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.
19. Хохлов Ю.А., Богатов В.А., Крынин А.Г. Влияние распределения магнитного поля на свойства ИТО покрытия, получаемого на полимерной пленке методом реактивного магнетронного осаждения //Труды ВИАМ. 2014. №12. Ст. 11 (viam-works.ru).
20. Хохлов Ю.А., Березин Н.М., Богатов В.А., Крынин А.Г. Реактивное магнетронное осаждение оксида индия, легированного оловом, с контролем рабочего давления //Авиационные материалы и технологии. 2015 (в печати).
21. Комлев А.Е., Пастушенко Ю.И., Шаповалов В.И. Диагностика плазмы при распылении танталовой мишени //Известия СПбГЭТУ «ЛЭТИ». 2010. №7. С. 14–20.
22. Бурмаков А.П., Кулешов В.Н. Управляемое магнетронное осаждение пленок оксида тантала с электретными свойствами //Вестник БГУ. Сер. 1. 2010. №1. С. 45–48.
23. Бурмаков А.П., Кулешов В.Н. Оптическое управление реактивным магнетронным осаждением пленочных покрытий /В сб. материалов IX Международной конф. «Взаимодействие излучений с твердым телом». Минск. 2011. С. 404–406.
24. Гончаров А.А., Евсюков А.Н., Костин Е.Г. и др. Синтез нанокристаллических пленок диоксида титана в цилиндрическом газовом разряде магнетронного типа и их оптическая характеристика //ЖТФ. 2010. Т. 80. №8. С. 127–135.
25. Богатов В.А., Хохлов Ю.А., Сыгый 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.
26. Крылова Т.Н. Интерференционные покрытия. Л.: Машиностроение. 1973. 224 с.
27. 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.
28. Технология тонких пленок /Под ред. Л. Майссела, Р. Гленга. М.: Советское радио. 1977. С. 305–344.
29. <http://www.nist.gov/pml/data/asd.cfm>.