

Д.Д. БЕРНТ¹, С.А. МАЛАНИЧЕВ², И.Д. ТРОШКИНА², А.А. ПИСАРЕВ³

¹ООО «Пилкингтон Гласс», дер. Жуково Раменского р-на МО, Россия

²Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

³Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»

ОСАЖДЕНИЕ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ОПТИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ ОКСИДА ТИТАНА РАСПЫЛЕНИЕМ КЕРАМИЧЕСКОЙ МИШЕНИ В ПЛАЗМЕ МАГНЕТРОННОГО РАЗРЯДА И ИХ СВОЙСТВА

В современных прикладных тонкопленочных технологиях активно используется осаждение группы материалов, совокупно именуемых ТСО – прозрачных токопроводящих оксидов (transparent conductive oxides). Являющиеся, как правило, проводниками n-типа, данные материалы обладают проводимостью, сравнимой с металлической. Так, при толщине слоя в примерно 200-300 нм можно ожидать достижения величины поверхностного сопротивления слоя меньше 10 Ом/□. Одновременно с этим, благодаря большой ширине запрещенной зоны (более 3 эВ), тонкопленочные покрытия данных материалов демонстрируют высокий уровень прозрачности по отношению к электромагнитному излучению видимых длин волн. Благодаря сочетанию высокой прозрачности и проводимости, ТСО-материалы используются в производстве прозрачных электродов жидкокристаллических экранов, органических светодиодов и сенсорных экранов. Кроме того, они применяются в фотовольтаике – в качестве тонкопленочных фотопреобразователей и для создания прозрачных электродов в фотоприёмниках; в теплозащитных тонкопленочных решениях, таких как низкоэмиссионные покрытия на архитектурном стекле; могут использоваться для создания проводящих покрытий на других материалах, что защищает от формирования электростатических зарядов. Наиболее активно и широко используемыми материалами из описываемой группы являются, в силу совокупности комплекса их оптоэлектрических качеств и стоимости, ИТО – смешанный оксид индия-олова (indium tin oxide), TiO_x – оксид титана, ZAO – оксид легированного алюминием цинка (zinc-alumina oxide) [1].

Формирование тонкопленочных покрытий указанных материалов чаще всего осуществляется путем физического осаждения из плазмы магнетронного разряда, причем традиционно применялся т.н. реакционный процесс, когда металлические или сплавные мишени распылялись в присутствии кислородной реакционной компоненты рабочего газа с целью формирования требуемого оксида на подложке. В последние десятилетия достижения в области металлургии обеспечили возможность изготовления

керамических предоксидированных мишеней ТСО-материалов. Распыляемые в плазме инертного газа, например, аргона, они служат источником как металлических, так и кислородной компонент осаждаемого покрытия.

При осаждении ТСО-покрытий распылением предоксидированных керамических мишеней, однако, на практике наблюдается недонасыщенность получаемого субстехиометрического покрытия кислородом. Потери кислорода в разрядном промежутке происходят, прежде всего, из-за ионизации части распыленных атомов в плазме и их ухода обратно на мишень; оттока части атомов, объединившихся в летучую двухатомную молекулу, через насосную откачку камеры; и не стопроцентного сечения столкновения атомов кислорода с атомами металлических компонент мишени, в результате чего не весь распыленный с мишени кислород участвует в формировании оксидированного покрытия. Субстехиометрическое состояние осажденного покрытия приводит, в свою очередь, к заниженным значениям светопропускания для данной толщины тонкопленочного слоя, а также, в ряде случаев, его неудовлетворительной адгезии к подложке из-за большого количества некомпенсированных внутренних напряжений, вызванных дефектами нарушения кристаллической решетки покрытия. По этой причине, при осаждении ТСО-покрытий распылением керамических мишеней, в распылительную камеру зачастую донапускается небольшой поток O_2 с целью создания избыточности атомов кислорода в камере и донасыщения ими формирующихся слоев до стехиометрических состояний за счет формирования статистически большего кол-ва оксидов распыленных атомов металлов в разрядном промежутке, а также хемосорбции газа непосредственно в осаждаемое покрытие [2].

Данный эффект, однако, крайне скудно изучен в современной литературе. Донапуск кислорода в распылительную камеру зачастую осуществляется выставлением заведомо избыточных эмпирически подобранных значений, гарантирующих достаточность присутствия атомов кислорода в количествах, необходимых для стехиометрического насыщения осаждаемого покрытия. Также отсутствуют данные о связи между величиной потока газонапуска O_2 и результирующими качествами покрытия, такими как его спектрофотометрические и адгезионные свойства.

Целью данной работы было изучение зависимости оптических, электропроводящих и адгезионных свойств покрытия оксида титана, получаемого физическим осаждением при распылении предоксидированной керамической TiO_x мишени в плазме магнетронного разряда.

Эксперименты проводились на промышленной установке ионно-плазменного осаждения тонкопленочных покрытий на подложки сверхбольших площадей Von Ardenne GC330H. В качестве подложек выступали пластины кварцевого стекла для микроскопии толщиной 0,5 мм. Распыляемой мишенью служил трубчатый оборотный катод “CLATO TiO_x” от компании GfE, с чистотой 2N6 = 99.86%, $1.92 < x < 1.95$, и размером микропор $< 5.5 \mu\text{m}$, изготовленный по методу электродугового напыления на бобышку из нержавеющей стали. Осаждение осуществлялось в смешанной атмосфере рабочих газов, распылительной составляющей которой выступал аргон напускавшийся постоянным потоком 1200 sccm, а реакционной – кислород, при этом величина газонапуска для него варьировалось между образцами от 0 до 800 sccm с равным шагом. Напряжение горения разряда поддерживалось одинаковым для всех экспериментов и составляло 75 кВт. Толщина осажденного покрытия во всех экспериментах составляла 80 нм и контролировалась с помощью пьезоэлектрического датчика-спутника через время экспозиции подложки.

Для оценки стехиометрии полученных покрытий осуществлялся РФЭС анализ образцов. UV/VIS/IR-спектрофотометрия в диапазоне 250-2500 нм использовалась для изучения оптических качеств покрытий. По мере увеличения потока газонапуска O₂ наблюдалось соответствующее увеличение светопрозрачности покрытия T_{vis} со скачкообразным ростом при переходе состава покрытия в стехиометрическое состояние и последующим выходом на насыщение (Рис. 1-А).

Аналогичное поведение наблюдалось и для адгезионных качеств покрытия, оценивавшихся по тесту стандарта “Sheen” (DIN 52 347). Количество циклов истирания, которые покрытие выдерживало до образования очагов локальной деляминации увеличивалось по мере увеличения потока газонапуска O₂ со скачком при переходе покрытия в стехиометрическое состояние и дальнейшим выходом на плато (Рис. 1-Б).

В свою очередь, электросопротивление покрытия, измерявшееся посредством бесконтактной стратометрии, последовательно увеличивается с увеличением газонапуска O₂ без столь характерных особенностей, хотя также демонстрирует снижение динамики увеличения с ростом потока кислорода по мере выхода на стехиометрическое насыщение (Рис. 1-В).

Следует отметить, что контролировавшиеся параметры разряда- U, I, частота на генераторе, а также интенсивности характеристических линий

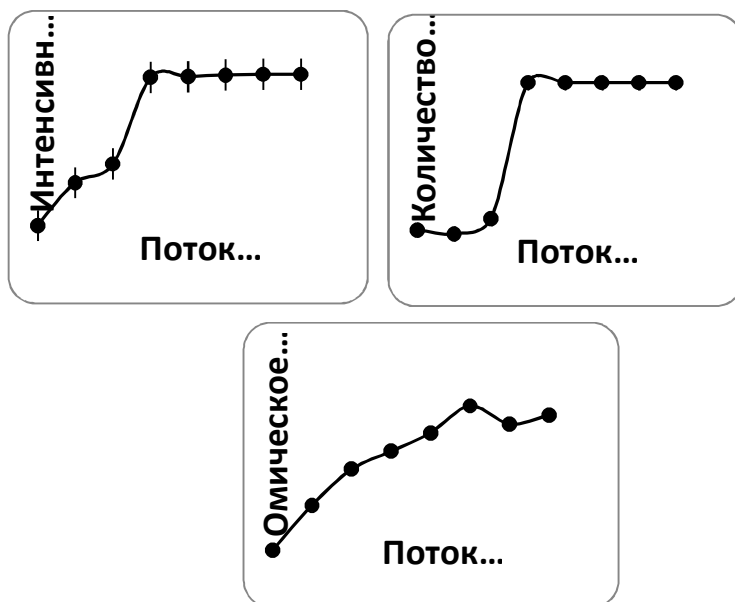


Рис.1: Зависимость от величины газонапуска O_2 для А - интегрального светопропускания; Б – адгезионной устойчивости и В - электросопротивления поверхности покрытия.

излучения плазмы – не демонстрировали сколь-нибудь заметного характерного изменения при выходе на режим работы по потоку газонапуска кислорода, обеспечивавшего стехиометрическое состояние осаждаемого покрытия. По этой причине можно сделать вывод, что наиболее надежным методом контроля химического состояния ТСО-покрытий при их осаждении распылением керамических мишеней в присутствии донапускного потока кислорода может служить единовременный контроль по толщине покрытия при помощи датчика-спутника совместно с in-situ контролем спектра пропускания покрытия.

Литература:

- [1] C. Guillen, J. Herrero, TCO/metal/TCO structures for energy and flexible electronics – Thin Solid Films, 2011, 520 (1), pp 1–17
- [2] P.-A. Cormier et.al, Titanium oxide thin film growth by magnetron sputtering: Total energy flux and its relationship with the phase constitution – Surf. and Coat. Technol., 2014, 254, pp 291-297