

Леандро Воісін¹, Макото Отсука², С. Петровська³, Б. Ільків³,
Р. Сергієнко⁴, Такаші Накамура²

Індійзберігаючі тонкі плівки оксиду індію-олова, нанесенні методом магнетронного напилення при кімнатній температурі

¹AMTC, Advanced Mining Technology Center and DIMin, Mining Engineering Department, University of Chile, Chile

²Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials (IMRAM), Tohoku University, Sendai 980-8577, Japan

³Національна академія наук України, Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича,
вул. Кржижанівського, 3, Київ 03680, Україна, sw.piotrowska@gmail.com

⁴Національна академія наук України, Фізико-технологічний інститут металів та сплавів,
бульвар Вернадського, 34/1, Київ-142 03680, Україна

Індійзберігаючі тонкі плівки оксиду індію-олова нанесені за допомогою магнетронного напилення в чистому аргоні та в змішаній атмосфері аргон-кисень при кімнатній температурі. Для плівок, нанесених в чистому аргоні та підданих термообробці при 923 К величина пропускання плівки у видимій області спектра перевищувала 85 % , а питомий опір становив 2420 мкОм·см. Індійзберігаючі тонкі плівки оксиду індію-олова безпосередньо після напилення аморфні, та їх кристалічність покращується з підвищенням температури термообробки. Було встановлено, що зростання температури термообробки не підвищує пропускання плівок при швидкості потоку кисню, що перевищував 0,4 см³/хв.

Ключові слова: індійзберігаючі плівки оксиду індію-олова; магнетронне напилення; електричні властивості; оптичні властивості.

Стаття поступила до редакції 22.11.2016; прийнята до друку 05.03.2017.

Вступ

Оксид індію-олова широко застосовується у якості прозорого та електропровідного електрода для плоских екранів та сонячних батарей завдяки його низькому питомому опору та високій прозорості у видимому діапазоні спектру. Ряд робіт присвячено отриманню плівок оксиду індію-олова з низьким опором при низьких температурах, використовуючи різноманітні методи нанесення, такі як магнетронне напилення [1-3], термічне напилення [4] та імпульсне лазерне напилення [5, 6].

Серед цих методів магнетронне напилення має ряд переваг, оскільки дозволяє контролювати процес нанесення плівок та зумовлює отримання однорідних плівок хорошої якості на великих підкладках. Існує потреба у високоякісних плівках оксиду індію-олова, синтезованих при низьких температурах. Однак зміни в потребах у індії та його запасі призвели до підвищення ціни індію. Тому привертають увагу прозорі електропровідні оксиди, що містять меншу кількість індію або не містять його взагалі.

Деталі різноманітних методів нанесення та

дослідження тонких плівок оксиду індію-олова зі зменшеним вмістом оксиду індію представлені в [7-9]. В роботі [9] методом магнетронного напилення за допомогою постійного струму були отримані тонкі плівки ІТО з різним вмістом SnO₂ (0 - 44,5 мас %). Автори [9] показали, що тільки тонкі плівки ІТО з 5 мас% SnO₂ придатні для виготовлення сонячних батарей, в той час як плівки з 10 - 15 мас % SnO₂ можуть бути використані у якості тепловідбиваючих. В даній роботі розглянуто нанесення тонких плівок, що містять 50 мас.% оксиду індію, методом магнетронного напилення за допомогою постійного струму з оксидної мішені, оскільки цей метод дозволяє досягнути високої швидкості напилення, що асоціюється з хорошими властивостями плівок. Оскільки при виготовленні плівок ІТО з оксидної мішені швидкість потоку кисню дуже важлива для визначення електричних та оптичних властивостей плівок ІТО, тому в даній роботі були досліджені дані властивості плівок ІТО при різних швидкостях потоку кисню. Термообробка після напилення ефективна для росту зерен або зростання кристалічності тонких плівок ІТО, що покращує властивості плівок. Тому важливо дослідити оптичні

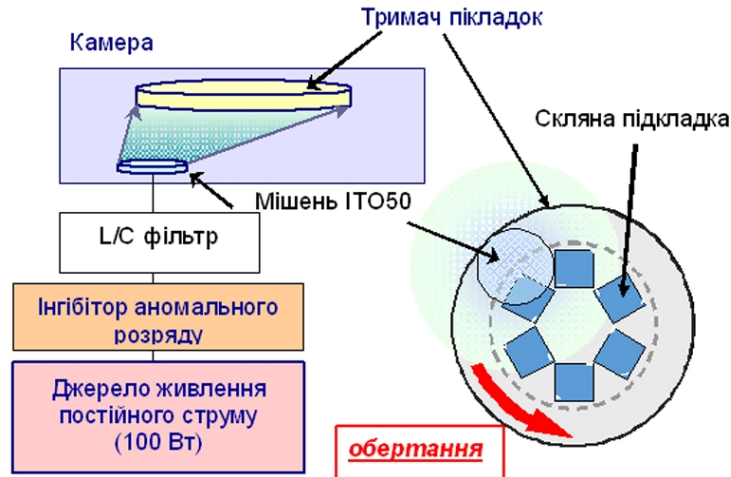


Рис. 1. Схема приладу для наплення.

та електричні характеристики тонких плівок ITO50 в залежності від температури термообробки T_{TO} .

I. Методика й об'єкти дослідження

Тонкі плівки ITO50 осаджувалися на скляні підкладки (Corning EAGLE 2000, поверхня: 50 мм×50 мм, товщина: 0,7 мм) при кімнатній температурі методом магнетронного наплення з використанням керамічної мішені ITO50 (Mitsui Mining & Smelting, 50 мас% In_2O_3 та 50 мас% SnO_2). Схема приладу для наплення (ULVAC, CS-200), що використовувався в даній роботі представлена на рис. 1.

В камері досягався вакуум при 10^{-5} Па. Тримач підкладок обертався (40 об/хв) з метою досягнення гомогенного наплення композиції. Типові умови виготовлення плівок представлені в табл. 1.

Товщина наплених тонких плівок вимірювалася за допомогою скануючого зондового мікроскопа (SPM, SII L-trace II) із застосуванням методики, описаної в [10].

Нанесені плівки були термооброблені у повітрі при 523 - 923 К протягом 60 хв та охолодженні при кімнатній температурі. Використовуючи інформацію стосовно товщини плівок, були визначені їх оптичні та електричні властивості для умов безпосередньо після наплення (as-depo.) та після термообробки (HT). Питомий опір ρ_v був визначений за допомогою

Таблиця 1

Умови виготовлення плівок

Мішень	ITO50
Підкладка	Скло ($t = 0,7$ мм) Corning EAGLE 2000
Потужність наплення	Постійний струм, 100 Вт
Швидкість потоку газу	$Q(Ar)=50$ см ³ /хв $Q(O_2)=0 \sim 0,6$ см ³ /хв
Тиск	0,67 ~ 0,68 Па,
Температура підкладки	Кімнатна температура
Час наплення	30 хв

вимірювача питомого опору (Mitsubishi chemical analytech, Loresta GP Model MCP-T610) з використанням 4-зондового методу. Оптичне пропускання τ вимірювалося в області довжин хвиль 200~900 нм, використовуючи спектрофотометр (Hitachi High-Tech, U-3900H), беручи за еталон τ скляної підкладки (92 % в області довжин хвиль 350 – 1000 нм).

Було досліджено вплив швидкості потоку кисню та температури термообробки на оптичні і електричні властивості тонких плівок ITO50 та порівняно з результатами, отриманими раніше [11] для тонких плівок ITO90, наплених при співвідношенні швидкостей потоку аргону і кисню $Q(Ar)/Q(O_2) = 50/0,2$ см³/хв, що є найкращими умовами для даного матеріалу.

Структурні зміни в плівках, зумовлені різними температурами термообробки (523 - 923 К) були виявлені з рентгеноструктурних вимірювань з використанням рентгеновського дифрактометра (Bruker, D2 phaser) з $CuK\alpha$ (довжина хвилі: 0,15418 нм) випромінюванням.

II. Результати дослідження і обговорення

2.1. Швидкість наплення.

Рис. 2 демонструє швидкість наплення тонких плівок ITO як функцію швидкості потоку кисню. Швидкість наплення безперервно зменшується від 5,7 до 4,8 нм/хв при зростанні $Q(O_2)$ від 0 до 0,6 см³/хв.

Така поведінка може бути пов'язана зі зменшенням довжини вільного пробігу атомів [12].

2.2. Електричні властивості.

Рис. 3 демонструє зміни питомого опору тонких плівок ITO50 як функцію швидкості потоку кисню для різних температур термообробки.

Показано, що питомий опір демонструє сильну залежність від $Q(O_2)$ та T_{TO} . Було виявлено зниження питомого опору до 6500 мкОм·см для тонких плівок

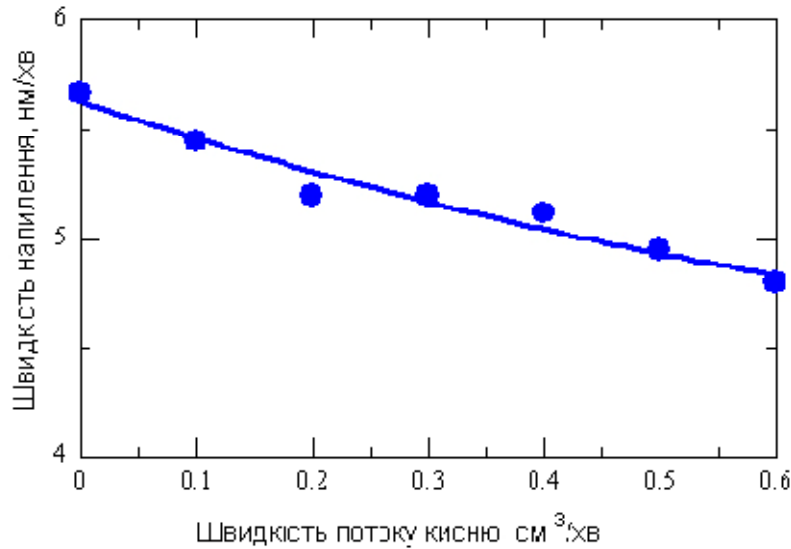


Рис. 2. Швидкість наплення тонких плівок ІТО50 при різних $Q(O_2)$.

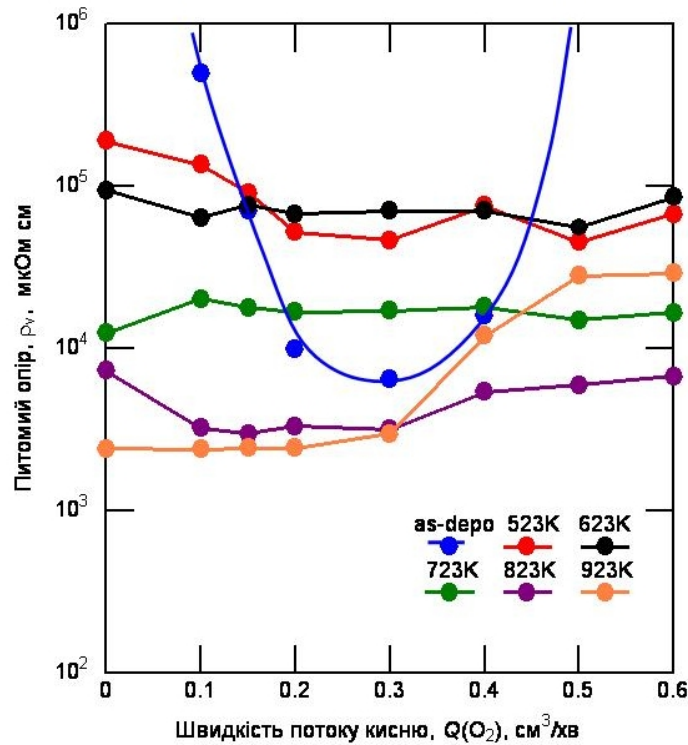


Рис. 3. Вплив $Q(O_2)$ та T_{TO} на питомий опір тонких плівок ІТО50.

ІТО50 безпосередньо після наплення при зростанні швидкості потоку кисню до $Q(O_2) = 0.3 \text{ cm}^3/hv$. Також встановлено, що тонкі плівки ІТО50 безпосередньо після наплення демонструють збільшення питомого опору при зростанні швидкості потоку кисню від 0,3 до 0,6 cm^3/hv , оскільки кисневі вакансії були замінені атомами кисню, а додаткові атоми кисню діють як центри захоплення носіїв [13]. Тонкі плівки з мінімальним питомим опором (2420 мкОм·см) були отримані в чистому Ag після термообробки при 923 К. Ця величина менша, ніж отримана від тонких плівок ІТО90, нанесених на ненагріті підкладки, в стані безпосередньо після наплення (2851 мкОм·см) [11].

2.3. Оптичні властивості.

Рис. 4, а демонструє спектри пропускання тонких плівок ІТО50, напвлених в чистому Ag та при різних швидкостях потоку кисню.

Як видно з рис. 4, а величина пропускання зростає зі зростанням швидкості потоку кисню до 0,4 cm^3/hv та подальше збільшення швидкості потоку кисню помітно не впливає на пропускання. Варто зауважити, що тонкі плівки ІТО50, напвлени при різних швидкостях потоку кисню демонструють різні кольори, що свідчить про різні величини пропускання.

Результати на рис. 4, б виявляють, що пропускання тонких плівок ІТО50, напвлених в

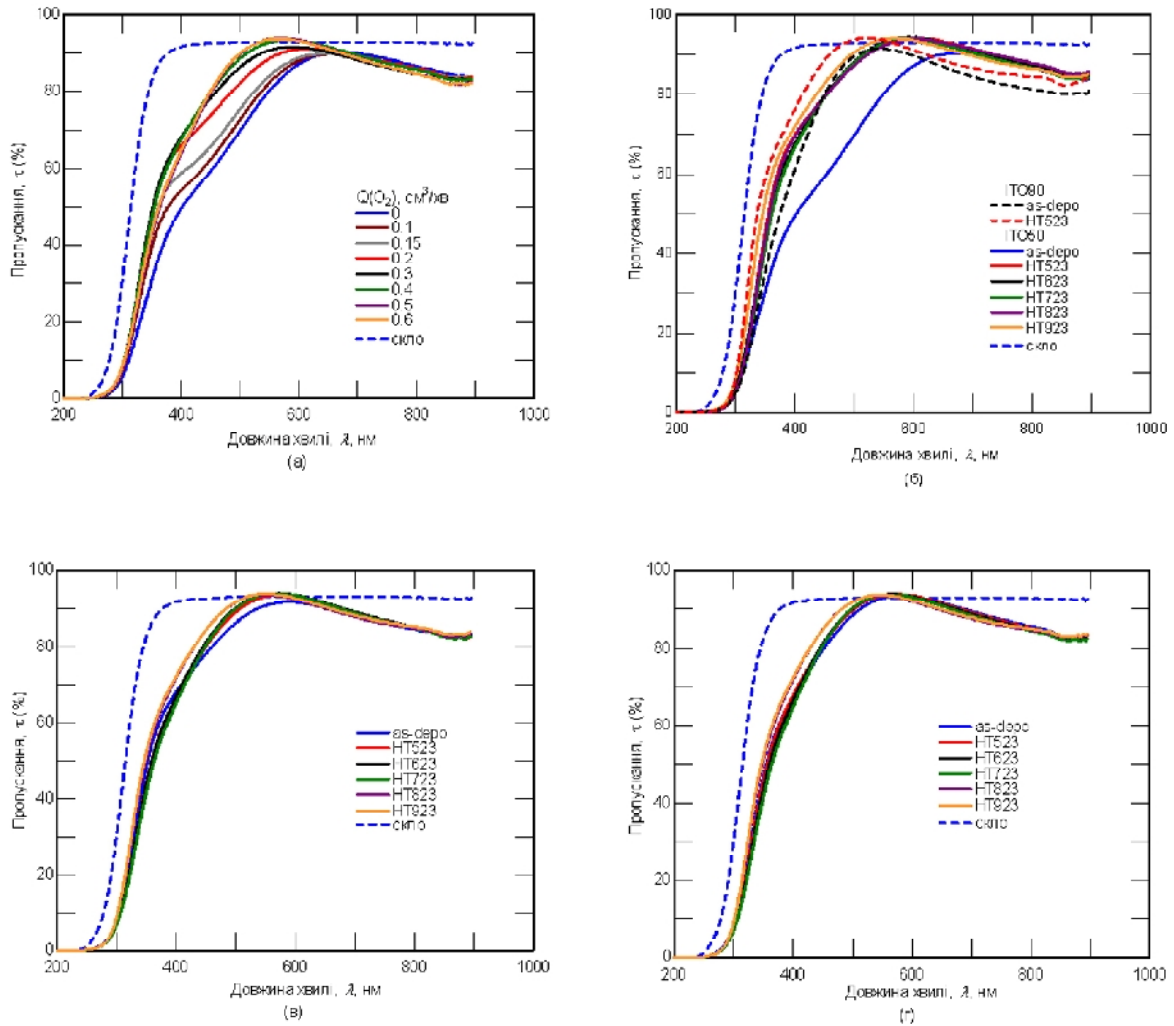


Рис. 4. Вплив $Q(O_2)$ на пропускання as-депо. тонких плівок ІТО50 (а) та T_{To} на пропускання тонких плівок ІТО50, напилених в чистому Аг, у порівнянні з кривими τ as-депо. і HT523 ІТО90, отриманих при $Q(O_2) = 0,2 \text{ см}^3/\text{хв}$ (б), T_{To} на пропускання тонких плівок ІТО50, напилених при $Q(O_2) = 0,3 \text{ см}^3/\text{хв}$ (в) та T_{To} на пропускання тонких плівок ІТО50, напилених при $Q(O_2) = 0,4 \text{ см}^3/\text{хв}$ (г).

чистому аргоні, зростає до 92,6 % при $\lambda = 550 \text{ нм}$ зі зростанням температури термообробки до 523 К та зберігає приблизно однакове значення зі зростанням T_{To} . Така величина співрозмірна з величиною для HT523 тонких плівок ІТО90, отриманих при $Q(O_2) = 0,2 \text{ см}^3/\text{хв}$ (93,6 %). Величина пропускання тонких плівок ІТО50, напилених в чистому Аг та підданих термообробці при 923 К досягає 93,9 % при $\lambda = 550 \text{ нм}$.

На рис. 4, в показано, що пропускання тонких плівок ІТО50, напилених при $Q(O_2) = 0,3 \text{ см}^3/\text{хв}$, які демонструють мінімальний опір в стані безпосередньо після напилення, злегка зростає зі зростанням температури термообробки до 523 К та надалі помітно не змінюється. Виявлено високу величину пропускання (90,7 % при $\lambda = 550 \text{ нм}$) для тонких плівок ІТО50 безпосередньо після напилення, отриманих при $Q(O_2) = 0,3 \text{ см}^3/\text{хв}$.

Як видно з рис. 4, г пропускання плівок, напилених при $Q(O_2) = 0,4 \text{ см}^3/\text{хв}$ не змінюється зі зростанням температури термообробки.

Зростання величини пропускання плівок зі збільшенням швидкості потоку кисню може бути пояснено окисленням субоксидів, таких як InO_x та SnO_x . Однак при збільшенні $Q(O_2)$ понад $0,4 \text{ см}^3/\text{хв}$ надлишковий кисень може бути абсорбований дефектами, такими як границі зерен [14].

2.4. Структурні властивості.

Дифрактограми тонких плівок ІТО50, напилених при $Q(O_2) = 0,3 \text{ см}^3/\text{хв}$ та термооброблених при 523 - 923 К представлені на рис. 5.

Рентгеноструктурний аналіз тонкої плівки в стані безпосередньо після напилення не виявив жодного дифракційного піка. Це свідчить про те, що плівки ІТО50 безпосередньо після напилення повністю аморфні. Горб між $2\theta = 20^\circ$ та 30° виникає внаслідок фону від скляної підкладки. Плівки, піддані термообробці при температурі 823 К, демонструють покращення кристалічності.

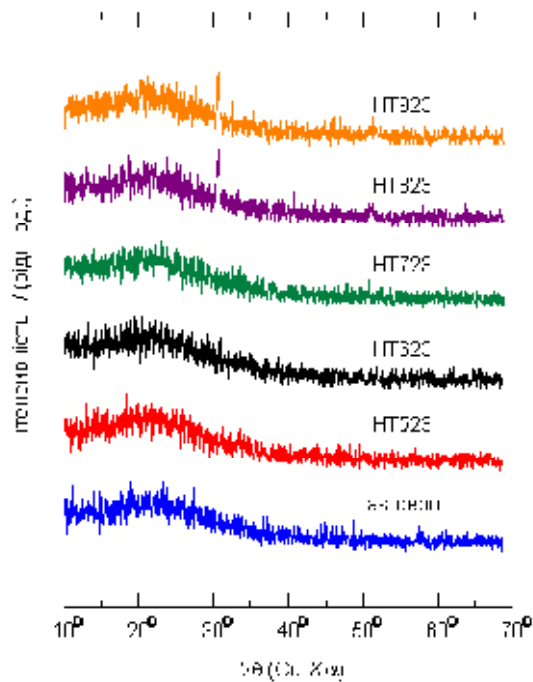


Рис. 5. Ренгеноструктурні результати для тонких плівок ІТО50, напилених при $Q(\text{Ar})/Q(\text{O}_2) = 50/0,3 \text{ см}^3/\text{хв}$.

Висновки

Індійзберігаючі тонкі плівки ІТО були осаджені

на скляні підкладки при кімнатній температурі методом магнетронного напилення при різних швидкостях потоку кисню та в подальшому термообробленні.

Для зменшення використання індію в ІТО плівках кількість оксиду індію в мішені була знижена з 90 мас % до 50 мас%.

Показано, що швидкість потоку кисню та температура термообробки відіграють головну роль в контролюванні електричних властивостей тонких плівок ІТО50. Найкращі результати для питомого опору $2420 \text{ мкОм}\cdot\text{см}$ для плівок ІТО50 були досягнуті при $\text{HT}923$ та $Q(\text{O}_2) = 0 \text{ см}^3/\text{хв}$. Тонкі плівки ІТО50, напилени при кімнатній температурі за оптимальних умов, задовольняють вимогам до величини пропускання $> 85 \%$ в видимій частині спектру. Слід зазначити, що при швидкості потоку кисню, більшій за $0,4 \text{ см}^3/\text{хв}$ зростання температури термообробки не призводить до змін величини пропускання тонких плівок.

Леандро Воїсін – професор, завідувач лабораторії;

Макото Отсука – доцент, доктор;

Петровська С. – науковий співробітник, кандидат фізико-математичних наук ;

Ільків Б. – науковий співробітник, кандидат фізико-математичних наук;

Сергієнко Р. – старший науковий співробітник, кандидат фізико-математичних наук;

Такаші Накамура – професор.

- [1] S. Ishibashi, Y. Higuchi, Y. Ota, K. Nakamura, J.V ac. Sci. Technol.A 8(3), 1403 (1990).
- [2] Y.Hoshi, R. Ohki, Electrochimica Acta 44, 3927 (1999).
- [3] C. Guillén, J. Herrero, Thin Solid Films 480–481, 129 (2005).
- [4] J. Ma, D. Zhang, S. Li, J. Zhao, H. Ma, Jpn.J. Appl.Phys. 37, 5614 (1998).
- [5] F.O. Aduodija, H. Izumi, T. Ishihara, H. Yoshioka, M. Motoyama, K. Murai, Jpn.J.Appl.Phys.39, L377 (2000).
- [6] H. Kim, C.M. Gilmore, A. Pique, J. S. Horwitz, H. Mattoussi, H. Murata, Z. H. Kafafi, and D. B. Chrisey, J. Appl. Phys.86, 6451 (1999).
- [7] P.K. Biswas, A. De, K. Ortner, S. Korder, Materials Letters 58, 1540 (2004).
- [8] P.K. Biswas, A. De, N.C. Pramanika, P.K. Chakraborty, K. Ortner, V. Hock, S. Korder, Materials Letters 57, 2326 (2003).
- [9] K. Utsumi, H. Igusa, R. Tokumaru, P.K. Song, Y. Shigesato, Thin Solid Films 445, 229 (2003).
- [10] L. Voisin, M. Ohtsuka, T. Nakamura, Mater. Trans. 51(3), 503 (2010).
- [11] L. Voisin, M. Ohtsuka and T. Nakamura, ICCE-17 International Conference, (Hawaii, USA, 2009).
- [12] L. Kerkache, A.Layadi, A. Mosser, Journal of Alloys and Compounds 485, 46 (2009).
- [13] K.-H. Kim, Journal of Ceramic Processing Research. 8, 19 (2007).
- [14] S. Li, X. Qiao, J. Chen, Materials Chemistry and Physics 98, 144 (2006).

Leandro Voisin¹, Makoto Ohtsuka², S. Petrovska³, B. Ilkiv³,
R.Sergiienko⁴, Takashi Nakamura²

Indium Saving Indium Tin Oxide thin Films Deposited by Sputtering at Room Temperature

¹*AMTC, Advanced Mining Technology Center and DIMin, Mining Engineering Department, University of Chile, Chile.*

²*Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials (IMRAM), Tohoku University, Sendai 980-8577, Japan*

³*National Academy of Science of Ukraine, Frantsevich Institute for Problems of Materials Science, 3 Krzhyzhanivsky Str., Kyiv 03680, Ukraine, sw.piotrowska@gmail.com*

⁴*Physico-Technological Institute of Metals and Alloys NAS of Ukraine, 34/1 Vernadsky Ave., Kyiv-142 03680, Ukraine*

Indium saving indium tin oxide ITO thin films have been deposited using a sputtering deposition technique in pure Ar and in mixed argon-oxygen atmosphere at room temperature. A transmittance value of more than 85 % in the visible region of the spectrum and a resistivity of 2420 $\mu\Omega\text{cm}$ has been obtained for the thin films deposited in pure Ar and subsequently heat treated at 923 K. The structure of the as-deposited indium saving indium-tin oxide films was amorphous and the crystallinity was improved with increasing heat treatment temperature. An increase in the heat treatment temperature does not enhance the transmittance of the films at oxygen flow rate higher than 0.4 cm^3/min .