

# Влияние ионно-лучевой обработки в процессе реактивного высокочастотного магнетронного распыления на макронапряжения ИТО пленок

© П.Н. Крылов<sup>†</sup>, Р.М. Закирова, И.В. Федотова

Удмуртский государственный университет,  
426034 Ижевск, Россия

(Получена 15 октября 2013 г. Принята к печати 21 октября 2013 г.)

Прозрачные проводящие пленки оксида индия, легированного оловом, получены методом чередующихся процессов реактивного ВЧ магнетронного распыления и ионной обработки. Рентгенографически исследованы напряженные состояния ИТО пленок. Показано влияние технологических режимов на изменение макронапряжений в пленках ИТО.

## 1. Введение

Качественные пленки оксида индия, легированного оловом (с низким сопротивлением и высоким оптическим пропусканием), традиционно наносятся при повышенных (до 500°C) температурах или отжигаются после нанесения для улучшения структуры пленки и снижения сопротивления. Однако в качестве материалов гибких подложек все чаще используются полимеры (ПЭТ, ПЭН, майлар, поликарбонат и т.п.). По причине низкой термической стойкости этих материалов температура в процессе нанесения пленок прозрачных проводящих оксидов не должна превышать 80–120°C [1]. В печати имеются статьи о нанесении пленок оксида индия, легированного оловом (ИТО), различными методами при низких температурах подложки, в особенности методами распыления [2–6]. Главной проблемой остается получение структур необходимого качества при комнатной температуре. Использование низкоэнергетических ионных пучков открывает новые возможности для управления процессом роста пленок. В настоящее время считается установленным, что рост пленок в присутствии низкоэнергетического ионного облучения (НИО) характеризуется снижением температуры эпитаксии, уменьшением высоты рельефа поверхности, увеличением коэффициента встраивания примеси в растущую пленку, сменой механизма роста пленки [7,8]. НИО успешно применяется для контролируемого изменения механических, электрических и структурных свойств тонких пленок различных материалов [8]. С другой стороны, облучение низкоэнергетическими ионами твердотельного покрытия приводит к возникновению в последнем напряжений сжатия, играющих существенную роль в кинетике образования разрушений покрытия [9]. Помимо воздействия ионов на развитие напряжений могут оказывать влияние различия характеристик пленки и подложки (коэффициентов термического расширения, модулей упругости, постоянных решеток и др.) [10].

Возможность учета напряжений и управления ими в результате обоснованного выбора технологического процесса является актуальной задачей.

Цель работы заключалась в исследовании влияния процесса ионной обработки в процессе получения пленок на напряженное состояние ИТО покрытий.

## 2. Экспериментальная часть

Для проведения процессов формирования пленок использовали модернизированную установку УРМ 3.279.029 [11], позволяющую в едином технологическом цикле производить магнетронное напыление и ионную обработку как во время нанесения, так и после. Напыление проводили в кислородно-аргоновой атмосфере при 10% содержании кислорода. Суммарное давление газовой смеси при напылении составляло 0,25 Па, ВЧ мощность магнетронного разряда 300 Вт, время напыления 2 ч. Обработку осуществляли при токе разряда 30, 50 и 70 мА. Температура стеклянных подложек составляла 25, 50, 100 и 150°C [12].

Рентгенографические исследования образцов проводили на дифрактометре ДРОН-6 в  $\text{Co-K}\alpha$ -излучении. Съемка велась по точкам с шагом  $\Delta 2\theta = 0.02^\circ$  и временем набора импульсов 5 с. Параметр решетки  $a$  для дифракционных отражений (222) и (400) и макронапряжения  $(\sigma_1 + \sigma_2)$  рассчитывали по стандартным методикам [13]. Для определения параметра решетки проводили съемку образцов с внутренним эталоном.

Для расчета макронапряжений использовали значения модуля Юнга  $E = 1.8 \cdot 10^{11}$  Па и коэффициента Пуассона  $\nu = 0.35$  [14]. В качестве ненапряженного параметра решетки использовали значение 10.118 Å [14,15].

## 3. Результаты и их обсуждение

Рентгенофазовый анализ показал [12], что ИТО-пленки, полученные без ионной обработки при температуре конденсации 25 и 50°C, являются рентгеноаморфными (р/а). Пленки ИТО, полученные при температуре конденсации 100 и 150°C, являются поликристаллическими. В результате ионной обработки пленки становятся текстурированными. Увеличение тока ионного разряда

<sup>†</sup> E-mail: ftt@uds.ru

№	Режим получения, $T^{\circ}\text{C}/J, \text{mA}$	Параметр решетки, Å		$\sigma_1 + \sigma_2, \text{ГПа}$		$(\sigma_1 + \sigma_2)/t, 10^{-2} \text{ГПа/нм}$	
		$a_{222}$	$a_{400}$	(222)	(400)	(222)	(400)
1	25/0	p/a	p/a	—	—	—	—
2	25/30	10.200	10.231	-4.1	-13.2	-1.3	-4.1
3	25/50	—	10.376	—	-13.1	—	-5.2
4	25/70	—	10.384	—	-13.5	—	-4.3
5	50/0	p/a	p/a	—	—	—	—
6	50/30	10.313	10.369	-9.9	-12.7	-3.2	-4.1
7	50/50	10.252	10.369	-6.8	-12.7	-2.3	-4.3
8	50/70	—	10.384	—	-13.5	—	-3.7
9	100/0	10.236	10.231	-6.0	-5.7	-1.6	-1.5
10	100/30	10.385	10.371	-13.5	-12.9	-2.4	-2.3
11	100/50	10.270	10.320	-7.7	-10.3	-2.7	-3.5
12	100/70	10.307	10.360	-9.6	-12.3	-2.6	-3.4
13	150/0	10.208	10.207	-4.6	-4.5	-0.8	-0.8
14	150/30	10.333	10.308	-10.9	-9.6	-1.8	-1.6
15	150/50	10.284	10.346	-8.5	-11.6	-1.6	-2.3
16	150/70	10.208	10.313	-4.58	-9.9	-1.2	-2.5

вызывает смену преимущественной ориентации кристаллитов: они начинают выстраиваться вдоль направления [100], перпендикулярного поверхности пленки. Кроме того, ионная обработка в процессе получения увеличивает ширину дифракционных максимумов, что говорит об уменьшении размеров зерен. Вероятно, это связано с тем, что увеличение потока ионов на подложку усиливает ее бомбардировку ионами, которая в свою очередь увеличивает подвижность атомов на подложке и количество мест кристаллизации, что приводит к увеличению плотности пленок и уменьшению размера кристаллических зерен [16]. Также ионная обработка приводит к смещению дифракционных максимумов в сторону меньших углов.

В таблице представлены найденные параметры решетки и значения макронапряжений.

Параметр решетки  $a_{222}$ , рассчитанный для межплоскостного расстояния (222), больше параметра  $a_{400}$ , рассчитанного для (400) при температурах осаждения 25 и 50°C без ионной обработки и с ней. При температуре конденсации 100 и 150°C параметр решетки, рассчитанный для плоскости (222), меньше, чем для плоскости (400) в случае пленок ИТО, осажденных без ионной обработки и при токе 30 мА. При токе ионной обработки 50 и 70 мА параметр решетки для плоскости (222) становится больше. С ростом температуры подложки (100 и 150°C) оба параметра решетки уменьшаются, но наблюдается увеличение параметров решетки с введением ионной обработки в процесс получения.

Уменьшение параметра решетки тонких пленок ИТО с ростом температуры конденсации коррелирует с результатами работы [17], в которой наблюдали плавное уменьшение параметра решетки от 10.101 до 10.096 Å с ростом температуры подложки от 150 до 200°C, резкое уменьшение до 10.047 Å при 250°C и незначительное увеличение параметра решетки до 10.062 Å при повышении температуры до 350°C. Небольшое уменьшение

параметра решетки ИТО-пленок, полученных без отжига, по сравнению со стандартным значением ИТО-структуры ( $a_0 = 10.118 \text{Å}$ ) связывали с низким легированием Sn при температуре подложки ниже 200°C: ионный радиус  $\text{Sn}^{4+}$  (0.071 нм) меньше ионного радиуса  $\text{In}^{3+}$  (0.078 нм).

Увеличение параметра решетки ИТО с введением ионной обработки коррелирует с результатами работы [18], согласно которой параметр решетки увеличивался от 10.080 до 10.122 Å с ростом напряжения смещения от 0 до -80 В. Для -60 В было получено стандартное значение 10.118 Å.

Изменение параметра решетки свидетельствует о наличии напряженного состояния в системе пленка-подложка. Полученные значения напряжений исследуемых пленок ИТО свидетельствуют об их сжимающем характере (см. таблицу).

В работе [19] показано, что в проводящих пленках ИТО преобладают внутренние сжимающие напряжения, которые зависят от температуры осаждения. Изменения остаточных напряжений с ростом температуры осаждения связываются со сложным изменением микроструктуры ИТО пленок во время синтеза.

С ростом температуры осаждения напряжение уменьшается (рис. 1). Введение ионной обработки в процесс получения вызывает увеличение напряжения с ростом тока ионного источника, но при токе 70 мА напряженное состояние немного уменьшается для всех температур осаждения.

О наличии сжимающих напряжений при значениях межплоскостных расстояний больше стандартных в пленках оксида индия, изготовленных осаждением с ионным ассистированием, сообщается в работе [20]. О влиянии ионного ассистирования на внутренние сжимающие напряжения, увеличивающиеся с ростом уровня ионной бомбардировки, в пленках оксида тантала говорится и в работе [21]. Согласно работам [22,23], причиной

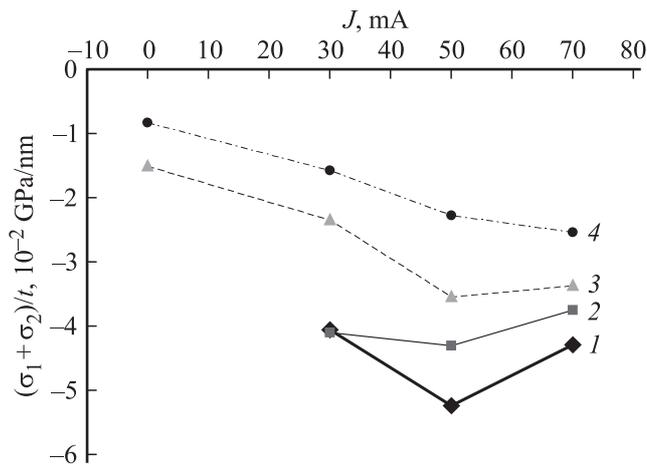


Рис. 1. Зависимости приведенного макронапряжения от силы тока ионной обработки для разных температур осаждения, °С: 1 — 25, 2 — 50, 3 — 100, 4 — 150.

возникновения напряжений сжатия может быть внедрение иона в межатомное пространство, объем которого меньше приведенного объема иона. Пленка стремится расширяться, однако связь ее с твердой подложкой мешает процессу расширения, в результате чего в пленке устанавливаются макроскопические напряжения сжатия, действующие в плоскости пленки и уравнивающие упругую реакцию подложки.

В случае пленок ИТО, полученных ВЧ магнетронным реактивным распылением с ионной обработкой в процессе осаждения, можно предположить влияние технологических факторов на концентрацию кислорода и соотношение концентраций индия и олова. Ранее было показано [12], что имеется незначительный избыток кислорода по сравнению со стехиометрией и недостаток индия, даже если часть атомов индия замещена оловом. Вероятно, избыточный кислород располагается в межзельных положениях. Количество олова с увеличением интенсивности ионной обработки уменьшается. На рис. 2 представлены изменения концентрации кислорода и отношения концентраций олова к индию в зависимости от тока ионного источника.

При увеличении концентрации внедренного кислорода должно наблюдаться увеличение параметра решетки. При увеличении концентрации олова в замещающем положении параметр решетки должен уменьшаться, так как ионный радиус олова меньше радиуса индия. Таким образом, при магнетронном осаждении пленок ИТО совместно с ионной обработкой имеются конкурирующие процессы, которые сложно влияют на изменения параметра решетки и, следовательно, на макронапряжения.

При температуре конденсации 50°C концентрация кислорода больше, чем при 100°C, соответственно параметр решетки пленок ИТО уменьшается с ростом температуры осаждения. Тем не менее концентрация кислорода с ростом тока ионного источника до 50 мА увеличивается, это приводит к увеличению параметров

решетки. При ионном токе 70 мА уменьшаются и концентрация кислорода, и отношения концентраций олова к индию, что приводит к уменьшению макронапряжений.

Модель образования напряжений сжатия при ионном осаждении покрытия как результат двух конкурирующих процессов: (1) подповерхностного внедрения ионов, приводящего к возникновению и росту напряжений сжатия, и (2) релаксации напряжений в термических пиках, создаваемых падающими ионами, предложена в [9].

В [22] на основе модели нелокального термоупругого пика низкоэнергетического иона в веществе предложена модернизированная теория формирования напряжения сжатия в тонких пленках, осаждаемых при одновременном облучении потоком низкоэнергетических ионов. Согласно данной модели, величина сжимающих напряжений  $\sigma$  в тонком покрытии в зависимости от энергии бомбардирующих ионов  $E$  соответствует

$$\sigma(E) = B \frac{M}{\rho} \frac{Y}{1 - \nu_p} \frac{E^{1/2}}{(R/j) + w(E)}, \quad (1)$$

где  $B$  — постоянная, не зависящая от параметров иона и мишени,  $M$  — масса атомов мишени,  $\rho$  — плотность мишени,  $Y$  — модуль Юнга,  $\nu_p$  — коэффициент Пуассона,

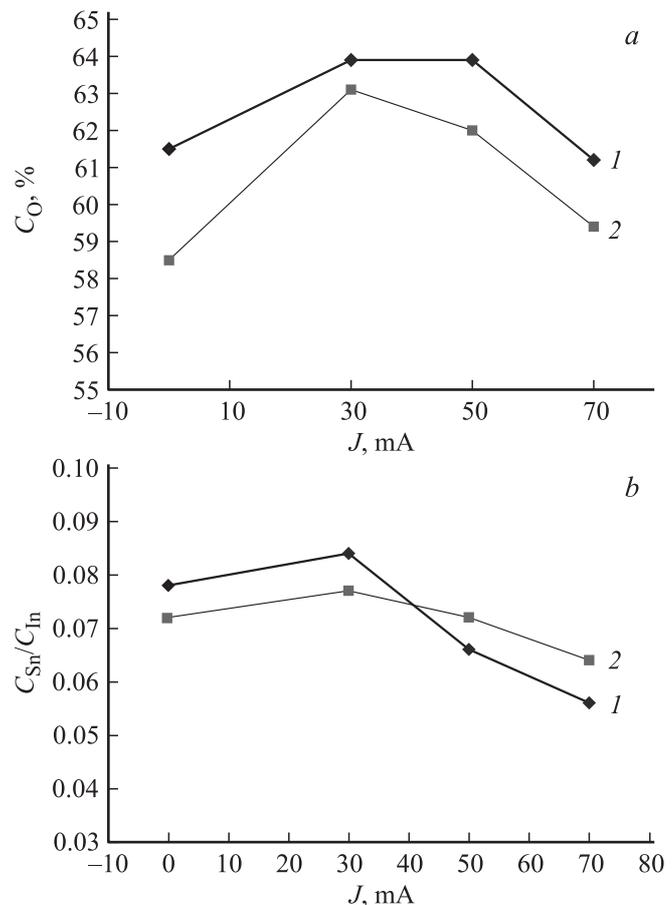


Рис. 2. Изменения концентрации кислорода (а) и отношения концентраций олова к индию [8] (б) от тока ионного источника, °С: 1 — 50, 2 — 100.

$R$  — плотность потока осаждаемых атомов,  $j$  — плотность потока бомбардирующих ионов,  $w(E)$  — число термоактивированных переходов, учитывающее убыль дефектов вследствие миграции, которое определяется выражением

$$w(E) = n_0 \nu \int_0^{\tau_c} V(t, E) \times \exp \left[ -\frac{U}{k_B T(t, E)} - \nu \int_0^t \exp \left[ -\frac{U}{k_B T(t, E)} \right] d\tau \right] dt, \quad (2)$$

где  $V(t)$  — объем термоупругого пика, порождаемого падающим на мишень ионом,  $U$  — энергия миграции межузельных дефектов,  $k_B$  — постоянная Больцмана,  $\nu$  — частота колебаний атомов,  $\tau_c$  — эффективное время интегрирования,  $T$  — температура,  $n_0$  — число межузельных атомов в начальный момент времени.

В проводимых нами экспериментах плотность потока осаждаемых атомов не менялась, а менялась только плотность потока бомбардирующих ионов  $j$  при постоянной температуре подложки  $T$  или температура подложки при постоянной плотности потока бомбардирующих ионов. Согласно (1), величина сжимающих напряжений с увеличением плотности потока ионов увеличивается, что удовлетворительно объясняет поведение напряжения сжатия в пленках ИТО в зависимости от тока ионной обработки до 50 мА (рис. 1). Выражение (2) показывает, что концентрация межузельных атомов в зависимости от температуры должна убывать, что уменьшает параметр решетки пленки и величину сжимающих напряжений. Это и наблюдается в наших экспериментах. Таким образом, теория формирования напряжения сжатия в тонких пленках, осаждаемых при одновременном облучении потоком низкоэнергетических ионов, на основе модернизированной модели нелокального термоупругого пика низкоэнергетического иона в веществе удовлетворительно объясняет поведение сжимающих напряжений в исследуемых пленках.

Кроме учета процессов подповерхностного внедрения ионов и релаксации напряжений, в термических пиках следует учитывать и другие эффекты, производимые низкоэнергетическими ионами при соударениях с поверхностью. При бомбардировке атомно-ионных потоков поверхности в материале мишени и на его поверхности происходит сложная и длинная цепочка взаимосвязанных физических процессов. В первую очередь, это процессы поверхностной аккомодации, имплантации падающих ионов или их отражение от поверхности, распыление поверхности материала, развитие каскадов атом-атомных столкновений, создание точечных дефектов и их скоплений, формирование дислокационных петель, вакансионных пор, объемная и поверхностная диффузия, макроскопические процессы набухания, охрупчивания и т.п. [24]. Экспериментальное исследование каждого отдельно взятого из этой цепочки процесса наталкивается

на значительные трудности в связи с их быстротечностью и маскировкой другими процессами, которые являются их ближайшим или отдаленным следствием [24].

Согласно [7], в местах соударения иона с кристаллизирующейся поверхностью образуются точечные дефекты и локальные области возбуждения атомов, которые становятся центрами зарождения островков новой фазы. Ионы, сталкиваясь с центрами трехмерного роста, могут разрушать их, обеспечивая условия для двумерного роста. Также ионный пучок энергетически подпитывает процессы диффузии и фазового перехода.

Конкуренция процессов, происходящих при НИО, сказывается в появлении минимума на кривой зависимости величины напряжения сжатия от тока ионной обработки (рис. 1). Использование кратковременного ионного воздействия или, как в нашем случае, чередующихся процессов ВЧ магнетронного осаждения пленок и ионной обработки растущей поверхности позволяет менять скорости образования зародышей и их плотность, скорость диффузии атомов по поверхности, а также передавать атомам поверхности дополнительную энергию.

Считается, что низкоэнергетические ионы при взаимодействии с твердым телом создают структурные изменения преимущественно в поверхностном слое толщиной 1–2 монослоя, оставляя практически неизменной объемную часть материала. В представленной работе чередующиеся процессы напыления и обработки производятся на вращающиеся подложки. Данные процессы разнесены во времени. В режиме напыления толщина напыленного за один проход слоя сравнима с глубиной проникновения низкоэнергетических ионов, поэтому происходит однородная модификация материала по всей толщине растущей пленки.

При введении ионной обработки в процесс напыления [12,25] происходит уменьшение сопротивления пленок ИТО, что может быть связано с влиянием упругих напряжений (релаксацией пленок), формированием более совершенной текстуры, изменениями концентрации кислорода и состояния олова в решетке  $\text{In}_2\text{O}_3$ , плотности и топографии поверхности пленок.

#### 4. Заключение

Исследовано влияние ионной обработки в процессе реактивного ВЧ магнетронного напыления на макронапряжения ИТО пленок.

Показано, что с ростом температуры подложки (100 и 150°C) параметр решетки пленок ИТО уменьшается, но с введением ионной обработки в процесс получения параметр решетки увеличивается. Изменение параметра решетки связано в основном с изменением концентрации кислорода в пленках ИТО.

Ионная обработка в процессе получения вызывает увеличение механических напряжений с ростом тока ионного источника, но при токе 70 мА напряженное состояние уменьшается для всех температур осаждения.

Показано, что теория формирования напряжения сжатия в тонких пленках, осаждаемых при одновременном облучении потоком низкоэнергетических ионов на основе модернизированной модели [22] нелокального термоупругого пика низкоэнергетического иона в веществе, удовлетворительно объясняет поведение сжимающих напряжений в исследуемых пленках. Следует также учитывать и другие процессы, происходящие при НИО.

Уменьшение сопротивления пленок ИТО при введении ионной обработки в процесс напыления может быть связано с влиянием упругих напряжений в пленках, формированием более совершенной текстуры, изменением концентрации кислорода и состояния олова в решетке  $\text{In}_2\text{O}_3$ .

## Список литературы

- [1] А.П. Достанько, С.М. Завадский, Д.А. Голосов, М.В. Евстафьева, Ли Динь Ви. *Тез. док. VII Междунар. науч.-техн. конф.* (Минск, 2012) с. 80.
- [2] J.C.C. Fan. *Appl. Phys. Lett.*, **34**, 515 (1979).
- [3] W.F. Wu, B.S. Chiou. *Thin Sol. Films*, **247**, 201 (1994).
- [4] L. Kerkache, A. Layadi, E. Dogheche, D. Remiens. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **39**, 184 (2006).
- [5] W. Wohlmutha, I. Adesida. *Thin Sol. Films*, **479**, 223 (2005).
- [6] H.J. Kim, J.W. Bae, J.S. Kim, K.S. Kim, Y.C. Jang, G.Y. Yeom, N.-E. Lee. *Thin Sol. Films*, **377–378**, 115 (2000).
- [7] В.А. Зиновьев. Автореф. канд. дис. (Новосибирск, 2004).
- [8] N.A.G. Ahmed. *Surf. Coat. Technol.*, **71**, 82 (1995).
- [9] C.A. Davis. *Thin Sol. Films*, **226**, 30 (1993).
- [10] А.Р. Шунгуров, А.В. Панин. *Физ. мезомеханика*, **12** (3), 23 (2009).
- [11] В.М. Ветошкин, Р.М. Закирова, П.Н. Крылов. *ВТТ*, **21** (1), 57 (2011).
- [12] П.Н. Крылов, Р.М. Закирова, И.В. Федотова, Ф.З. Гильмутдинов. *ФТП*, **47** (6), 859 (2013).
- [13] С.С. Горелик, Ю.А. Скаков, Л.Н. Расторгуев. *Рентгенографический и электроннографический анализ* (М., МИСИС, 2002).
- [14] А.И. Бажин, А.Н. Троцан, С.В. Чертопалов, А.А. Стипаненко, В.А. Ступак. *ФИП*, **10** (4), 342 (2012).
- [15] Z. Qiao, R. Latz, D. Mergel. *Thin Sol. Films*, **466**, 250 (2004).
- [16] Е.В. Берлин, Л.А. Сейдман. *Ионно-плазменные процессы в тонкопленочной технологии* (М., Техносфера, 2010).
- [17] N. Boonyorakorn, N. Sripogpun, C. Thanachayanont, S. Dangtip. *Chin. Phys. Lett.*, **27** (10), 108 103 (2010).
- [18] P. Mohan Babu, B. Radhakrishna, G. Venkata Rao, P. Sreedhara Reddy, S. Uthanna. *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, **6** (1), 205 (2004).
- [19] A. Užupis, B. Vengalis, V. LISAUSKAS, S. Tamulevičius, L. Augulis. *Mater. Sci. (Medžiagotyra)*, **12**(4), 297 (2006).
- [20] L.-J. Meng, J. Gao, V. Teixeira, M.P. dos Santos. *Phys. Status Solidi A-applications and Mater. Sci.*, **205** (8), 1961 (2008).
- [21] K. Seshan. *Handbook of Thin-Film Deposition Processes and Technologies* (N.Y., Noyes Publication, 2002) chap. 11.
- [22] А.И. Калинин, С.С. Перепелкин, В.Е. Стрельницкий. *ВАНТ*, **91** (6), 116 (2007).
- [23] A.R. Gonzalez-Elipe, F. Yubero, J.M. Sanz. *Low Energy Ion Assisted Film Growth* (London, Imperial College Press, 2003).
- [24] В.И. Павленко, С.Н. Слепцов, В.И. Сафонов. *ВАНТ*, **93** (2), 31 (2009).
- [25] П.Н. Крылов, Р.М. Закирова, И.В. Федотова. *ФТП*, **47** (10), 1421 (2013).

Редактор Т.А. Полянская

## Influence of ion beam processing in reactive RF magnetron sputtering on ITO films stress

P.N. Krylov, R.M. Zakirova, I.V. Fedotova

Udmurt State University,  
426034 Izhevsk, Russia

**Abstract** Transparent conductive films of indium oxide doped with tin, obtained by alternating processes RF magnetron reactive sputtering and ion treatment. Strained states of ITO films were studied X-ray diffraction. It is shown that the technological regimes influence on ITO films stress.