

Способ получения пленок ИТО с контролируемым значением показателя преломления

© Л.К. Марков*, И.П. Смирнова*, А.С. Павлюченко*, М.В. Кукушкин*+,
Д.А. Закгейм*, С.И. Павлов*

* Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

+ ЗАО „ЭПИ-ЦЕНТР“,
194156 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: l.markov@mail.ioffe.ru

(Получена 23 декабря 2015 г. Принята к печати 28 декабря 2015 г.)

Предложен способ создания прозрачных проводящих покрытий на основе оксида индия и олова с контролируемым значением показателя преломления. Способ заключается в последовательном нанесении материала методами электронно-лучевого испарения и магнетронного распыления. Разная плотность получаемых покрытий и соответственно различные значения их показателя преломления достигаются варьированием соотношения массовых долей вещества, наносимого разными методами. В качестве примера продемонстрировано получение пленок с эффективными значениями показателя преломления 1,2, 1,4, 1,7 в диапазоне длин волн 440–460 нм. На основе предложенного метода также созданы двухслойные покрытия ИТО с контролируемым значением показателя преломления входящих в них слоев, что открывает возможность получения многослойных прозрачных проводящих покрытий с требуемыми оптическими свойствами.

1. Введение

Оксид индия и олова (ИТО) получил в последнее время широкое распространение благодаря довольно редкому сочетанию свойств: прозрачности для видимого света и хорошей электропроводности. Сфера применения тонких пленок ИТО постоянно увеличивается. Их используют в оптоэлектронике, фотовольтаике, при изготовлении дисплеев, сенсорных панелей, электронных чернил, экранирующих, антистатических и антиобледенительных покрытий, а также для целого ряда других применений.

Поскольку покрытия на основе пленок ИТО применяются для вывода или отражения света, для получения дополнительного эффекта имеет смысл использовать интерференцию для усиления или подавления (в зависимости от поставленной задачи) френелевского отражения, что требует наличия пленок с различными значениями показателя преломления. Однако если в случае прозрачных диэлектрических пленок спектр таких материалов достаточно широк, то для проводящих покрытий он крайне ограничен, поэтому используются иные подходы. Так, в работе [1] сообщается о создании проводящего распределенного брэгговского отражателя на основе ИТО для применения в тонкопленочных фотоэлектрических элементах, которые в силу своей высокой интегральной прозрачности могут наноситься на окна зданий. Авторы чередовали слои ИТО со слоями наноразмерных шариков SiO_2 , имеющих меньшее значение показателя преломления по сравнению с ИТО. Предполагалось, что проводимость такой комбинации будет обеспечена диффузией ИТО в слой SiO_2 после отжига при температуре 450°C . Однако, согласно нашему опыту, добиться существенной диффузии ИТО через несколько слоев плотноупакованных шариков достаточно проблематич-

но, поэтому, на наш взгляд, проводимость покрытия в направлении, перпендикулярном плоскости пленок будет ограничена. В работе [2] предпринята попытка решить эту проблему заменой слоя, состоящего из наноразмерных шариков SiO_2 , слоем наночастиц оксида сурьмы и олова (antimony-doped tin oxide, или АТО), который не является изолятором. Однако, согласно данным [2], проводимость спеченного слоя АТО была на 4 порядка величины ниже проводимости слоя ИТО.

Альтернативный подход, предлагающий варьирование самой величины показателя преломления пленок ИТО, продемонстрирован в работах [3–5], где авторы предлагают использовать метод осаждения при наклонном падении [6]. Сущность метода заключается в том, что при больших углах нанесения материала, склонного к образованию зародышей на начальной стадии напыления, эти зародыши затеняют собой часть поверхности подложки, что в дальнейшем приводит к образованию пористого материала. Поскольку размеры пор существенно меньше длины волны излучения в видимом диапазоне длин волн, свет воспринимает материал как среду с пониженным показателем преломления. Таким способом в работе [3] был получен ИТО, использовавшийся для увеличения контраста показателей преломления на границе ИТО/GaN, что, по данным авторов, увеличивало коэффициент отражения света от контакта светодиодного кристалла и повышало его эффективность. О получении распределенного брэгговского отражателя с применением вышеупомянутого метода сообщалось в статье [4], а в работе [5] за счет постоянного понижения показателя преломления в многослойной структуре было получено просветляющее покрытие, применявшееся для увеличения вывода света из светодиодных кристаллов. Однако,

несмотря на то что метод осаждения при наклонном падении дает возможность варьировать значения показателя преломления пленок ИТО, согласно [5], для получения пленок с показателем преломления $n = 1.17$ угол падения материала на подложку был равен 85° , что делает затруднительным какое-либо коммерческое использование метода. Дело в том, что при таких углах невозможно добиться достаточно однородных по толщине покрытий для объектов реальных размеров. Кроме того, отдельным вопросом остается неэффективный расход материала при такой геометрии его нанесения.

В настоящей статье мы предлагаем использовать для создания пленок ИТО с различным показателем преломления интересную особенность этого материала, заключающуюся в зависимости его структуры от способа и технологических параметров нанесения пленки. Для вакуумных методов нанесения наибольшее значение имеет температура, при которой производится напыление пленки ИТО. При нагреве подложки выше температуры кристаллизации ИТО получаемые покрытия имеют неровную поверхность, поэтому для большинства применений, использующих пленки минимальной шероховатости, применяется, как правило, метод нанесения материала при температурах ниже температуры кристаллизации [7–9]. При этом в основе способа получения пленок лежит нанесение материала методом магнетронного распыления мишени. В то же время, пленки ИТО, нанесенные на нагретые до температуры $450\text{--}500^\circ\text{C}$ подложки, склонны к образованию кристаллов нитевидной или остроконечной формы [10], и само покрытие содержит большое количество пустот. Эффективный показатель преломления такой пленки становится значительно ниже значений, характеризующих параметры плотного материала. Поскольку размеры структурных неоднородностей получаемых покрытий не превышают 100 нм, аналогично случаю пористого материала, распространение света в таких пленках может быть описано в рамках модели однородной пленки с эффективным усредненным значением показателя преломления. Далее мы подробнее обсудим детали и допущения необходимые для данного подхода.

Поскольку структурные особенности пленок ИТО существенным образом определяются параметрами технологических операций их получения, становится возможным создание проводящих материалов с различным показателем преломления. Так, например, согласно работе [10], эффективный показатель преломления пленки, полученной электронно-лучевым испарением и осаждавшейся на подложку, нагретую до 500°C , находился в диапазоне $n = 1.34\text{--}1.36$ для длин волн $420\text{--}450\text{ нм}$. В то же время пленка, нанесенная методом магнетронного напыления на холодную подложку и отожженная впоследствии при этой же температуре в атмосфере азота, показывает $n = 2.06\text{--}2.11$ в том же диапазоне длин волн.

В работах [10,11] мы сообщали о возможности получения двухслойных композиций ИТО с использованием

различных методов нанесения материала. Целью описываемого исследования было формирование пленок на поверхности $p\text{-GaN}$ методом магнетронного напыления. Поскольку указанная поверхность склонна к деградации в результате воздействия частиц с высокой энергией, она дополнительно защищалась тонким слоем ИТО, полученного методом электронно-лучевого напыления. В настоящей работе рассматривается способ нанесения пленок ИТО, позволяющий получить прозрачные проводящие покрытия с требуемым значением показателя преломления. Данные материалы могут быть востребованы, в том числе, и при разработке многослойных покрытий.

2. Результаты эксперимента и их обсуждение

Изучение оптических свойств тонких пленок ИТО проводилось на тестовых образцах, представляющих собой покровные стекла толщиной 0.17 мм, на одну сторону которых наносились исследуемые комбинации пленок. Пленки ИТО наносились на специализированной установке комбинированного электронно-лучевого и магнетронного напыления, производства фирмы Torr Int., США. Рабочая камера откачивалась до давления 10^{-7} мбар, в ней был предусмотрен нагрев подложкодержателя с образцами и напуск газов (Ar , N_2 , O_2). Контроль толщины пленок проводился в процессе их нанесения с помощью кварцевого датчика, измеряющего массу наносимого материала. Поскольку калибровка датчика осуществлялась на сплошном плотноупакованном материале, реальная толщина пленок, содержащих пустоты, отличалась от измеренной в процессе нанесения. В дальнейшем мы будем называть плотность пленки без пустот стандартной.

Как обсуждалось выше, минимальным значением показателя преломления обладают пленки, полученные при осаждении материала на нагретую подложку. Исходная пленка ИТО была нанесена методом электронно-лучевого испарения на подложку, предварительно нагретую до 500°C . Затем, без выключения нагрева в вакуумную камеру был произведен напуск азота ОСЧ до давления, близкого к атмосферному (~ 800 мбар), и образец выдерживался в атмосфере азота 10 мин. Полученная пленка (пленка #1) имела массовое содержание вещества, соответствующее пленке стандартной толщины 100 нм. Согласно данным растровой электронной микроскопии (РЭМ), ее толщина составляла около 350 нм (рис. 1, а) и, как обсуждалось выше, пленка содержала большое количество кристаллов нитевидной формы. Из-за сложного характера распределения вещества в данной пленке определение ее показателя преломления стандартными эллипсометрическими методами достаточно затруднительно. Спектральные характеристики пленки (рис. 2) не обнаруживают интерференционных особенностей, вероятно, в силу имеющегося градиента плотности

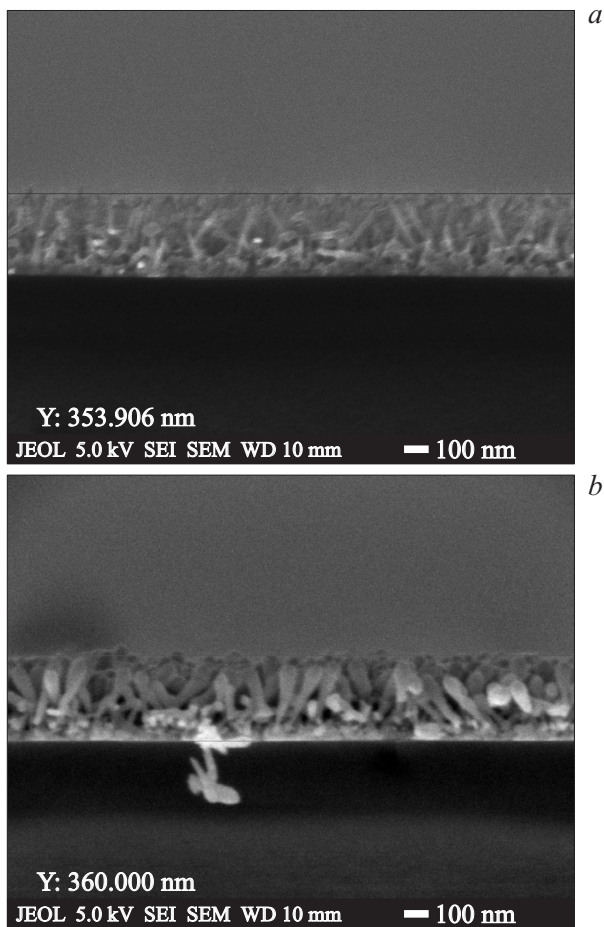


Рис. 1. РЭМ изображения пленок ИТО, полученных следующими методами (с массовым составом, соответствующим толщине пленки стандартной плотности): *a* — электронно-лучевое испарение (100 нм), *b* — комбинированное электронно-лучевое испарение/магнетронное напыление (100 нм/70 нм).

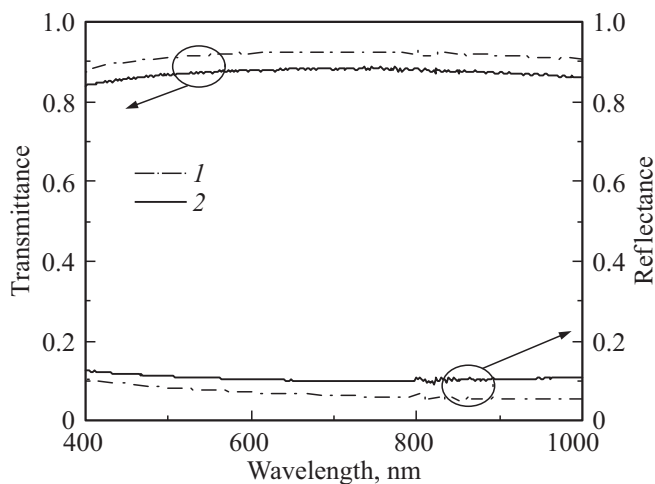


Рис. 2. Спектральные зависимости коэффициентов пропускания и отражения пленок, нанесенных методом электронно-лучевого испарения (с массовым составом, соответствующим толщине пленки стандартной плотности 100 нм) на покровное стекло (1) и на сапфировую подложку (2).

вещества в структуре пленки. Для подтверждения данного предположения указанная пленка наносилась в описанных выше технологических режимах на поверхность сапфировой подложки толщиной 400 мкм. Поскольку в диапазоне длин волн 400–1000 нм показатель преломления сапфира (1.79–1.76) [12] значительно отличается от показателя преломления стекла (1.53–1.51) [13], хотя бы на одном из образцов следовало бы ожидать выраженной интерференционной составляющей в спектре отражения (пропускания) образца. Однако спектральные характеристики обоих образцов имеют одинаковый характер (см. рис. 2).

К оценке эффективного показателя преломления данной пленки можно подойти с помощью модели эффективной среды [14]. При условии малости размера неоднородностей среды по сравнению с длиной волны излучения можно пренебречь рассеянием и интерференцией волн на них. В таком случае значения показателя преломления определяются формой и характером распределения неоднородностей среды. Так, например, в рамках приближения эффективной среды в геометрии Оделевского [15], в которой среда представлена хаотически расположенными цилиндрами с параллельными осями, получена следующая связь эффективного показателя преломления среды n_c с показателями преломления n_1 и n_2 входящих в нее компонентов и объемной долей дисперсионной фазы V_1/V , где V_1 — объем дисперсионной фазы, а V — общий объем материала:

$$n_c = \sqrt{\varepsilon_c} = \sqrt{a + \sqrt{a^2 + \varepsilon_1 \varepsilon_2}}, \quad (1)$$

где $\varepsilon_1 = n_1^2$, $\varepsilon_2 = n_2^2$, $a = (V_1/V - 0.5)(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)$.

Объемная доля V_1/V , найденная по данным измерений РЭМ для пленки #1, составляет приблизительно 28%, что по формуле (1) дает значение показателя преломления $n = 1.2$. Оценка эффективного показателя преломления по формуле Френеля для пленки #1, нанесенной на покровное стекло и сапфировую подложку, исходя из коэффициентов отражения и пропускания, дает значения в интервале 1.1–1.3, что хорошо согласуется с величиной, полученной выше.

Как мы обсуждали ранее, управление оптическими свойствами покрытий требует создания пленок с контролируемым значением показателя преломления. Увеличение плотности пленки ИТО по сравнению с пленкой #1 и, как следствие, его показателя преломления было получено следующим способом.

На полученную ранее пленку #1 методом магнетронного напыления при комнатной температуре наносился материал ИТО, по весу соответствующий пленке стандартной плотности толщиной 70 нм, затем образец отжигался при 500°C в атмосфере азота при давлении ~ 800 мбар в течение 10 мин. Толщина полученной в результате комбинированной пленки #2 практически совпала с толщиной исходной пленки #1 (рис. 1, *b*). Из рисунка видно, что материал, наносимый методом магнетронного напыления, осаждается на нитевид-

ных кристаллах пленки электронно-лучевого испарения, формируя перевернутые конусообразные структуры со сферическим основанием и заполняя тем самым имеющиеся пустоты. В результате плотность пленки увеличилась до 47% от значения ее стандартной плотности, а эффективный показатель преломления (1) возрос до 1.4. Следует отметить, что перераспределение плотности вещества в структуре пленки приводит к проявлению интерференционных экстремумов в спектральных характеристиках образцов (см. рис. 3). Показатель преломления пленки, определенный из характера интерференции в ней, составил 1.4–1.45. Расчеты проводились в приближении плоскопараллельных слоев методом матриц переноса [16].

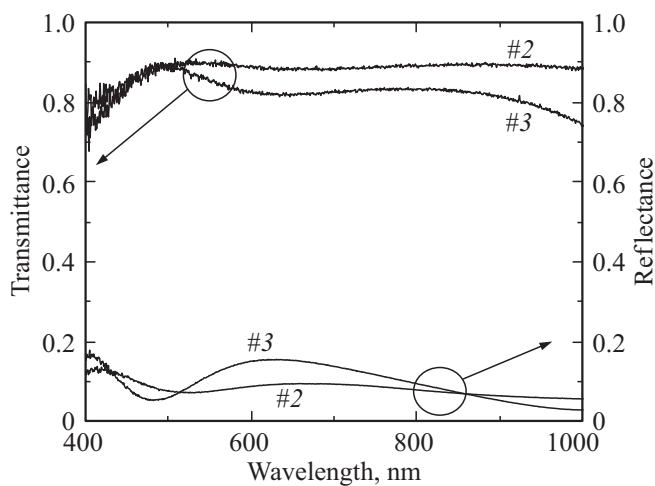


Рис. 3. Спектральные зависимости коэффициентов пропускания и отражения пленок, полученных комбинированным методом электронно-лучевого испарения/магнетронного напыления (с массовым составом, соответствующим толщине пленки стандартной плотности): #2 — (100 нм/70 нм), #3 — (50 нм/170 нм).

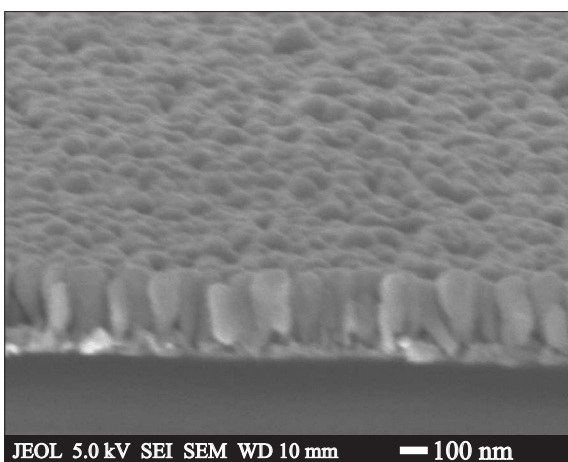


Рис. 4. РЭМ изображения пленки ИТО, полученной комбинированным методом нанесения: электронно-лучевое испарение/магнетронное напыление (50 нм/170 нм).

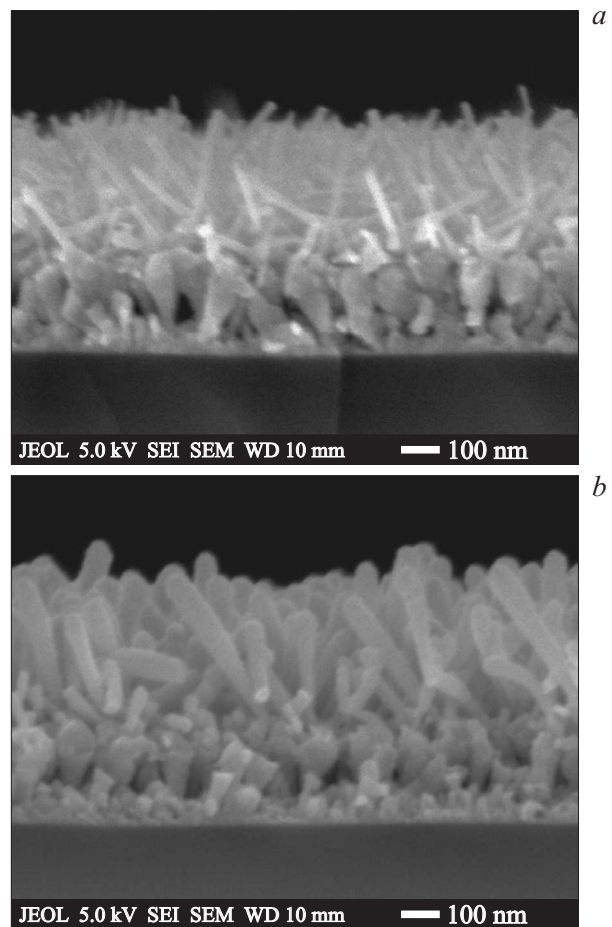


Рис. 5. РЭМ изображения пленок ИТО, полученных комбинированными методами нанесения: *a* — электронно-лучевое/магнетронное/электронно-лучевое (50 нм/100 нм/100 нм); *b* — электронно-лучевое/магнетронное/электронно-лучевое/магнетронное (50 нм/100 нм/100 нм/70 нм).

Пленка #3 была изготовлена аналогично пленке #2, однако приведенные к стандартной плотности толщины слоев, нанесенных электронно-лучевым испарением и магнетронным напылением, составили 50 и 170 нм соответственно. Данная пленка (рис. 4) имела толщину 300 нм и плотность порядка 73% от плотности стандартной пленки. Ее показатель преломления в диапазоне длин волн 440–460 нм составил 1.7, исходя из модели эффективной среды, и 1.60–1.65 согласно положению интерференционных максимумов на спектральных зависимостях коэффициентов отражения и пропускания. Спектральные зависимости коэффициентов пропускания и отражения пленок #2 и #3 приведены на рис. 3.

Для создания проводящих покрытий, отражающих в заданном диапазоне длин волн, могут применяться структуры, состоящие из нескольких слоев ИТО с периодически меняющимся значением показателя преломления (распределенный брэгговский отражатель). В качестве просветляющих проводящих покрытий могут применяться градиентные покрытия, в которых показатель

преломления монотонно меняется между значениями показателей преломления, ограничивающих покрытие сред. Такие пленки обеспечат максимальное пропускание излучения из одной среды в другую в широком диапазоне длин волн и соответственно углов падения излучения.

Использование рассматриваемого выше способа для создания многослойных покрытий ИТО с контролируемыми значениями показателя преломления входящих в него слоев будет возможно, если формирование последующих слоев на поверхности предыдущих будет происходить аналогично формированию первого слоя. Для проверки указанного предположения были изготовлены следующие образцы. На поверхность пленки ИТО, полученной комбинированным методом электронно-лучевого испарения и магнетронного напыления, с приведенными к стандартной плотности толщинами 50 и 100 нм соответственно, методом электронно-лучевого испарения был нанесен слой ИТО с приведенной толщиной 100 нм. Изображение РЭМ, полученной в результате этого пленки # 4, приведено на рис. 5, а. На этом рисунке видно, что слой ИТО, нанесенный методом электронно-лучевого испарения на поверхность комбинированной пленки, состоит из кристаллов нитевидной формы, также как и аналогичный слой, нанесенный непосредственно на подложку. Как показали наши эксперименты, при дальнейшем осаждении материала методом магнетронного напыления в верхнем слое образуются конусообразные структуры, аналогичные наблюдавшимся в структуре нижнего слоя. Соответственно, меняя массовые доли материала, полученного методом электронно-лучевого и магнетронного напыления, можно варьировать плотность и показатель преломления верхнего слоя так же, как и предыдущего. Изображение РЭМ пленки # 5, полученной в результате нанесения на пленку # 4 материала ИТО методом магнетронного напыления в количестве, необходимом для создания пленки стандартной плотности толщиной 70 нм, приведено на рис. 5, б. Указанные в скобках толщины соответствуют массовому расходу материала, необходимому для получения пленки стандартной плотности. Как видно из рисунка, в структуре пленки # 5 наблюдаются два слоя, состоящие из перевернутых конусообразных частиц со сферическим основанием.

3. Заключение

Таким образом, комбинированный способ нанесения покрытий ИТО, заключающийся в напылении материала методом электронно-лучевого испарения при высоких температурах подложки, с последующим осаждением материала методом магнетронного распыления при комнатной температуре и завершающийся отжигом пленки при высоких температурах, позволяет получать пленки различной плотности и соответственно с различными значениями эффективного показателя преломления. Бы-

ли получены пленки с показателями преломления 1,2, 1,4, 1,7 в диапазоне длин волн 440–460 нм. В рамках предлагаемого способа, варьируя соотношение массовой доли материала, наносимого методом электронно-лучевого испарения и магнетронного напыления, представляется возможным получить материал с любым показателем преломления в диапазоне 1,2–2,1. Продемонстрированные двухслойные покрытия ИТО с контролируемым значением показателя преломления каждого входящего в покрытие слоя с помощью предлагаемого метода открывают возможность получения многослойных покрытий (брэгговских отражателей и градиентных покрытий).

Измерения спектров пропускания и отражения изготовленных образцов выполнены в ЦКП „Элементная база радиофотоники и наноэлектроники: технология, диагностика, метрология“ (НТЦ микроэлектроники РАН).

Список литературы

- [1] Paul G. O'Brien, Yang Yang, Alongkarn Chutinan, Pratish Mahtani, Keith Leong, Daniel P. Puzzo, Leonardo D. Bonifacio, Chen-Wei Lin, Geoffrey A. Ozin, Nazir P. Kherani. *Solar Energy Mater. & Solar Cells*, **102**, 173 (2012).
- [2] Paul G. O'Brien, Daniel P. Puzzo, Alongkarn Chutinan, Leonardo D. Bonifacio, Geoffrey A. Ozin, Nazir P. Kherani. *Adv. Mater.*, **22**, 611 (2010).
- [3] Jong Kyu Kim, Thomas Gessmann, E. Fred Schubert, J.-Q. Xi, Hong Luo Jahee Cho, Cheolsoo Sone, Yongjo Park. *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 013 501 (2006).
- [4] Martin F. Schubert, J.-Q. Xi, Jong Kyu Kim, E. Fred Schubert. *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 141 115 (2007).
- [5] Jong Kyu Kim, Sameer Chhajed, Martin F. Schubert, E. Fred Schubert, Arthur J. Fischer, Mary H. Crawford, Jahee Cho, Hyunsoo Kim, Cheolsoo Sone. *Adv. Mater.*, **20**, 801 (2008).
- [6] K. Robbie, L.J. Friedrich, S.K. Dew, T. Smy, M.J. Brett. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **13**, 1032 (1995).
- [7] U. Betz, M. Kharrazi Olsson, J. Marthy, M.F. Escolá. *Thin Solid Films*, **516**, 1334 (2008).
- [8] Y.Z. You, Y.S. Kim, D.H. Choi, H.S. Jang, J.H. Lee, Daecil Kim. *Mater. Chem. Phys.*, **107** (2–3), 444 (2008).
- [9] A. Klöppel, J. Trube. US7285342 B2, 23 Oct. 2007.
- [10] И.П. Смирнова, Л.К. Марков, А.С. Павлюченко, М.В. Кукушкин, С.И. Павлов. *ФТП*, **48**, 61 (2014).
- [11] Л.К. Марков, И.П. Смирнова, А.С. Павлюченко, М.В. Кукушкин, Д.А. Закгейм, С.И. Павлов. *ФТП*, **48**, 1713 (2014).
- [12] I.H. Malitson, M.J. Dodge. *J. Opt. Soc. Am.*, **62**, 1405 (1972).
- [13] <http://www.hoyaoptics.com/pdf/OpticalGlass.pdf>
- [14] W. Cai, V. Shalaev. *Optical Metamaterials: Fundamentals and Applications*. Springer Science & Business Media, Dec. 1, 2009 – Technology & Engineering.
- [15] В.И. Оделевский. *ЖТФ*, **21Б** (6), 678–685 (1951).
- [16] М. Борн, Э. Вольф. *Основы оптики* (М., Наука, 1970).

Редактор А.Н. Смирнов

A technique to obtain ITO films with the controlled refractive index

*L.K. Markov**, *I.P. Smirnova**, *A.S. Pavluchenko**,
M.V. Kukushkin+*, *D.A. Zakheim**, *S.I. Pavlov**

* Ioffe Institute,
194021 St. Petersburg, Russia
+ „EPI-CENTER“ J.S.C.,
194156 St. Petersburg, Russia

Abstract In this work, a method to fabricate indium tin oxide (ITO) transparent conducting films with the controlled refractive index is suggested. The technique implies successive deposition of ITO material by the electron-beam evaporation and magnetron sputtering. Different density of the sputtered coatings and, correspondingly, their different refractive indices can be obtained by varying a ratio of mass fractions of material deposited by different methods. As example, the films with the effective refractive indices of 1.2, 1.4, and 1.7 in the wavelength range of 440–460 nm are fabricated. Using the suggested technique ITO double-layered coatings with the controlled refractive indices of each component are also obtained. As a result, the multi-layered transparent conducting coatings with necessary optical parameters can be fabricated.