

Лазерный отжиг тонких пленок ИТО на гибких органических подложках

© Л.С. Паршина¹, О.А. Новодворский¹, О.Д. Храмова¹, А.А. Лотин¹, М.Д. Хоменко¹, П.А. Щур²

¹ Институт проблем лазерных и информационных технологий РАН — филиал Федерального государственного учреждения «Федеральный научно-исследовательский центр „Кристаллография и фотоника“ Российской академии наук», 140700 Шатура, Россия

² Федеральное государственное унитарное предприятие „Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов“ Государственного научного центра Российской Федерации, 105005 Москва, Россия

E-mail: Parshinaliubov@mail.ru

(Получена 24 апреля 2018 г. Принята к печати 21 мая 2018 г.)

Методом реактивного магнетронного распыления на пленочных подложках из полиэтилентерефталата при комнатной температуре получены тонкие пленки оксида индия и олова. Минимум удельного сопротивления пленок оксида индия и олова, полученных при комнатной температуре, составил $4.5 \cdot 10^{-4}$ Ом · см. Лазерный отжиг пленок оксида индия и олова толщиной от 140 до 600 нм увеличивает их проводимость от 10 до 24% в зависимости от плотности энергии на пленке и дозы облучения. Установлено, что лазерный отжиг пленок толщиной до 250 нм эффективен при плотности энергии в диапазоне от 12 до 35 мДж/см². Пленки толщиной от 390 до 600 нм необходимо отжигать лазерным излучением с плотностью энергии не менее 46 мДж/см². Рассмотрена модельная задача, учитывающая влияние лучистого охлаждения и теплообмена пленки и подложки на изменение температуры пленки во времени в процессе лазерного отжига. Было использовано одномерное уравнение теплопроводности для двухслойной среды. Рассчитаны максимальные напряжения в пленке оксида индия и олова при различных режимах отжига.

DOI: 10.21883/FTP.2019.02.47094.8899

1. Введение

В настоящее время прозрачные проводящие покрытия на гибких органических подложках находят применение при создании фотоэлектрических преобразователей, газовых сенсоров, органических светоизлучающих диодов, панелей отображения информации, электрохромных стекол. Одним из главных применений является авиационное остекление, где такие покрытия используются для защиты летательных аппаратов от обледенения, избыточного СВЧ-излучения и потока теплового солнечного излучения [1]. Самым широко применяемым материалом для прозрачных проводящих покрытий является оксид индия, легированный оловом (indium tin oxide, ИТО), благодаря высокой прозрачности в видимой области спектра, низкому удельному сопротивлению, а также временной стабильности этих параметров. Такие покрытия обычно получают реактивным магнетронным распылением индия и олова в среде, содержащей кислород, или распылением керамической мишени [2]. Широкое распространение метода магнетронного распыления для получения оптических покрытий связано с высокой энергетической эффективностью, простотой и надежностью конструкции магнетрона, высоким качеством получаемых покрытий при низкой температуре подложки [3]. Однако существенным недостатком применения пленок ИТО является высокая температура роста, что затрудняет их нанесение на гибкие полимерные подложки. Пленки ИТО, получаемые при комнатной температуре, не обла-

дают достаточными электрическими характеристиками и требуют дополнительного постростового отжига. При осаждении пленок на гибкие органические подложки классический термический отжиг неприменим. Отжиг коротковолновым и кратковременным излучением эксимерного лазера может обеспечить локальное поглощение энергии и является эффективной заменой обычного высокотемпературного отжига [4].

Цель настоящей работы — проведение постростового лазерного отжига пленок ИТО, полученных методом реактивного магнетронного распыления на пленочных подложках из полиэтилентерефталата при комнатной температуре, и исследование электрофизических характеристик полученных пленок до и после отжига. Будет проведено моделирование динамики температуры в пленках ИТО и расчет максимальных напряжений в пленках при лазерном отжиге.

2. Методика эксперимента

Покрытия ИТО наносились на подложки из полиэтилентерефталата методом реактивного магнетронного распыления металлической мишени из сплава индия (90%) и олова (10%) в смеси газов аргона и кислорода на установке с планарным магнетроном постоянного тока [5]. Вакуумная камера откачивалась до давления не более 0.01 Па. Стабилизация электрических параметров разряда обеспечивалась постоянным током источника. Для повышения адгезионных и функциональных свойств

Таблица 1. Характеристики полученных ИТО пленок на пленочной подложке из полиэтилентерефталата

Толщина, нм	140	250	390	430	450	600
Интегральный коэффициент пропускания, %	79.2	80.0	71.1	73.8	75.5	69.5
Интегральный коэффициент отражения, %	17.1	12.7	19.9	14.5	14.7	14.3
Удельное сопротивление, Ом · см	$1.5 \cdot 10^{-3}$	$1.7 \cdot 10^{-3}$	$4.7 \cdot 10^{-4}$	$4.5 \cdot 10^{-4}$	$6.7 \cdot 10^{-4}$	$9 \cdot 10^{-4}$

получаемых покрытий проводилась ионная очистка, активирующая поверхность полимерной подложки [6]. Для контроля и стабилизации состава плазмы при низкотемпературном реактивном магнетронном осаждении ИТО покрытия регулировался расход кислорода пропорционально изменению отношения максимумов интенсивностей $\Delta(I_{In}/I_O)$ эмиссионных линий индия и кислорода с длиной волны 410.3 и 557.9 нм соответственно [7].

Лазерный отжиг тонких пленок ИТО проводился импульсным излучением эксимерного лазера (248 нм) с однородным распределением интенсивности излучения лазерного луча. Однородность распределения интенсивности излучения лазерного луча на большой площади обеспечивалась использованием гомогенизатора [4]. Плотность энергии на поверхности пленки изменялась от 12 до 46 мДж/см² за импульс. Доза облучения задавалась количеством импульсов, которое изменялось от 1 до 1000 импульсов при частоте следования 1 Гц. Определены оптимальная плотность мощности и доза облучения с целью увеличения проводимости пленок без повреждения подложки. Электрические свойства пленок исследовались по четырех точечной схеме Ван-дер-Пау методом Холла в поле постоянного магнита 1 Тл на автоматизированной установке HSM 3000. Исследование оптических свойств покрытий ИТО проводили на спектрофотометре Cary 5000 с интегрирующей сферой. Поверхность пленок исследовалась с помощью оптического микроскопа Полам Р-312.

3. Результаты и обсуждение

На пленочных подложках из полиэтилентерефталата получены пленки ИТО, характеристики которых приведены в табл. 1. Пленки напылялись при комнатной температуре подложки, поэтому наблюдается некоторый разброс величин удельного сопротивления пленок. С целью повышения проводимости пленок ИТО они подвергались постростовому лазерному отжигу. В процессе отжига излучением эксимерного лазера исследовалось влияние плотности энергии на пленке и дозы облучения на электрические характеристики пленок. Исследована зависимость удельного сопротивления пленок ИТО различных толщин от количества лазерных импульсов при лазерном отжиге с различной плотностью энергии на

пленке 12, 35 и 46 мДж/см². Полученные зависимости для пленок толщиной 390, 450 и 600 нм при лазерном отжиге с плотностью энергии 46 мДж/см² представлены на рис. 1. Из рис. 1 видно, что увеличение дозы облучения вплоть до 100 импульсов приводит к монотонному снижению удельного сопротивления всех трех образцов пленок. Снижение удельного сопротивления в результате лазерного отжига пленок ИТО происходит вследствие активации донорных центров [8], а также благодаря повышению структурного совершенства пленок ИТО. Аналогичный результат был получен нами для прозрачных проводящих пленок SnO₂:Sb, где исследовалось влияние лазерного отжига на структуру получаемых пленок методом рентгеновского дифракционного анализа [4]. Проводимость всех исследуемых пленок увеличивается в диапазоне 10–18% при дозе 100 выстрелов. Дальнейшее увеличение дозы облучения до 1000 выстрелов приводит к увеличению удельного сопротивления, связанного с разрушением пленки из-за возникающих напряжений. Увеличение удельного сопротивления, связанного с разрушением пленки, наглядно демонстрируется при отжиге пленок меньших толщин. Пленки толщиной 250 и 140 нм при плотности энергии

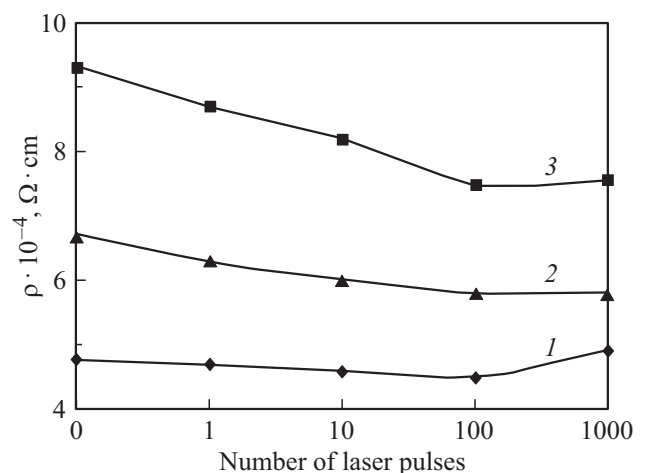


Рис. 1. Зависимость удельного сопротивления пленок ИТО (1 — 390, 2 — 450, 3 — 600 нм) от количества лазерных импульсов при лазерном отжиге с плотностью энергии на пленке 46 мДж/см².

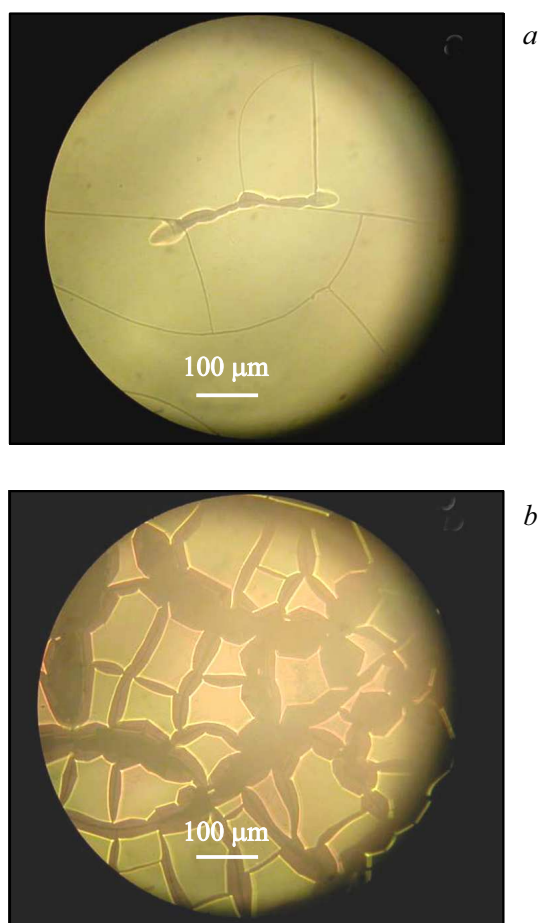


Рис. 2. Фотографии разрушений пленок толщиной 250 (a) и 140 нм (b) в оптическом микроскопе после одного выстрела при плотности энергии лазерного излучения на пленке 46 мДж/см².

лазерного излучения на пленке 46 мДж/см² демонстрировали видимые разрушения уже после первого выстрела. Фотографии разрушений при наблюдении в оптическом микроскопе представлены на рис. 2, a, b. Как видно из рис. 2, пленка 140 нм демонстрирует более значительные разрушения по сравнению с пленкой 250 нм. При воздействии одиночным импульсом лазерного излучения с длительностью импульса 20 нс теплообменом между пленкой ИТО и подложкой можно пренебречь. В этом случае можно считать, что вся энергия импульса идет на нагрев пленки. Для нагрева пленки ИТО толщиной 140 нм до температуры плавления, по нашим оценкам, требуется 54.6 мДж/см², что близко к энергии импульса в нашем случае. Значение величины теплоемкости для пленок ИТО $C = 2.58 \cdot 10^6$ Дж/(м³ · К) было взято из работы [9]. Таким образом, установлено наличие максимального значения плотности энергии на пленке, при превышении которого происходит разрушение пленки заданной толщины за один выстрел.

По этой причине были проведены исследования по лазерному отжигу пленок толщиной 250 и 140 нм при

более низких плотностях энергии на пленке 12 и 35 мДж/см². Результаты изменения удельного сопротивления пленок толщиной 250 и 140 нм от дозы облучения представлены на рис. 3, a, b. Из рис. 3, a видно, что лазерный отжиг пленки толщиной 250 нм при плотности энергии на пленке 12 мДж/см² не приводит к изменению удельного сопротивления при дозе облучения до 100 импульсов. Лазерный отжиг такой пленки при плотности энергии 35 мДж/см² увеличивает ее проводимость на 24% при дозе облучения до 10 выстрелов. При дальнейшем увеличении дозы облучения проводимость ухудшается, что вызывается разрушением пленки. Характер разрушения аналогичен представленному на рис. 2. Лазерный отжиг пленки толщиной 140 нм при плотности энергии 12 мДж/см² (рис. 3, b) также не приводит к увеличению проводимости пленки при дозе облучения до 10 выстрелов. Однако при дальнейшем увеличении дозы облучения проводимость пленки ухудшается. Лазерный

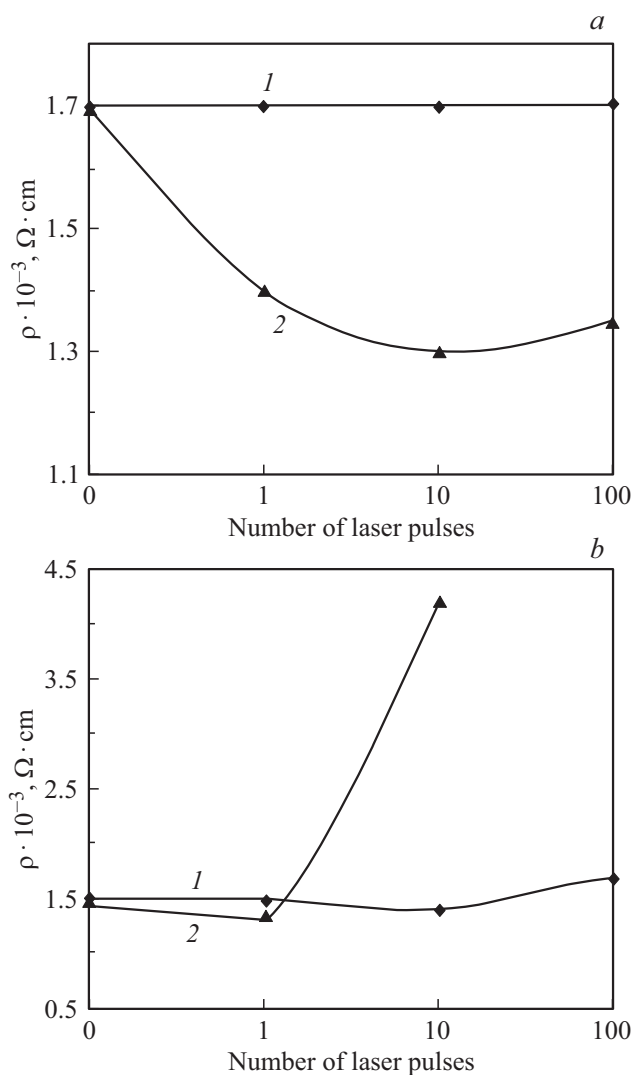


Рис. 3. Зависимость удельного сопротивления пленок ИТО толщиной 250 (a) и 140 нм (b) от количества лазерных импульсов при лазерном отжиге с плотностью энергии на пленке: 1 — 12, 2 — 35 мДж/см².

Таблица 2. Расчетные характеристики пленок после лазерного воздействия

Плотность энергии на пленке, мДж/см ²	12		35		46	
	Пленка не разрушается после 100 выстрелов		Пленка разрушается после 10 выстрелов		Пленка разрушается после 1 выстрела	
Толщина пленки, нм	140	250	140	250	140	250
Оценка температуры изолированной пленки, К	632	486	1268	842	1573	1013
Рассчитанная максимальная температура, К	617	521	1225	944	1516	1147
Максимальное значение напряжения в пленке ИТО, ГПа	0.46	0.32	1.35	0.94	1.78	1.23
Максимальная глубина проплавления подложки, мкм	—	—	0.3	0.17	0.46	0.31

отжиг такой пленки при плотности энергии 35 мДж/см² улучшает ее проводимость после первого выстрела. Однако с дальнейшим увеличением дозы облучения до 10 выстрелов пленка разрушается.

Учет влияния лучистого охлаждения и теплообмена пленки с подложкой на изменение температуры пленки во времени в процессе отжига рассмотрен в модельной задаче. Модель строилась на основе одномерного уравнения теплопроводности для двухслойной среды пленка–подложка

$$c_p \rho \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}, \quad (1)$$

где c_p , ρ и λ — теплоемкость, плотность и теплопроводность материала, с начальным условием по температуре $T_0 = 300$ К и с граничными условиями на верхней границе пленки ИТО

$$\frac{\partial T}{\partial x} = \begin{cases} \frac{q}{\lambda \tau} - \frac{\epsilon \sigma}{\lambda} (T^4 - T_0^4) & \text{if } t < \tau \\ -\frac{\epsilon \sigma}{\lambda} (T^4 - T_0^4) & \text{if } t > \tau, \end{cases} \quad (2)$$

где ϵ — излучательная способность, которая по аналогии с работой [10] принята равной 0.2, и σ — постоянная Стефана–Больцмана. На нижней границе полиэтилентерефталатовой подложки $T = T_0$. Рассчитана температурная история образца за время 10 мкс с шагом 10 нс с погрешностью 6 К. Для полученных температурных историй рассчитаны напряжения, возникающие в образце. Характеристики материалов (модуль Юнга $E = 1.9 \cdot 10^{11}$ Па, коэффициент термического расширения $\alpha = 5 \cdot 10^{-6}$ К⁻¹, коэффициент Пуассона $\nu = 0.35$) взяты из работы [11]. Использован метод расчета напряжений, описанный в [12]. Задача решалась с помощью программы solidDisplacementFoam библиотеки Openfoam. Получена динамика температуры в системе пленка–подложка в процессе лазерного отжига и оценены максимальные напряжения в пленке ИТО. Полученное решение хорошо согласуется с аналитическими оценками температуры нагрева без учета охлаждения на границах пленки. На рис. 4 приведена динамика температуры в пленках ИТО толщиной 140 и 250 нм в процессе лазерного отжига при плотности энергии 12, 35 и 46 мДж/см² в интервале 0–1 мкс. Видно, что

после кратковременного нагрева пленки резко остывают при всех режимах воздействия за время меньше 0.1 мкс, затем происходит возвращение температуры в исходное тепловое состояние за 10 мкс. Из рис. 4 (кривые 1 и 4, 2 и 5, 3 и 6) видно, что максимальная температура снижается при увеличении толщины пленки. Из сравнения кривых 1, 2, 3 или кривых 4, 5, 6 (рис. 4) следует, что для пленок одинаковой толщины при повышении энергии облучения максимальная температура пленки повышается. Это приводит к повышению термических напряжений и появлению дефектов. Величины рассчитанных значений максимальной температуры, термических напряжений и максимальной глубины проплавления гибкой подложки для толщин пленки 140 и 250 нм приведены в табл. 2. Для пленок толщиной 140 нм рассчитанная максимальная температура несколько ниже оценочной температуры изолированной пленки, в то же время для пленок толщиной 250 нм наблюдается обратный эффект. Это связано с тем, что оценочная температура не учитывает динамики распределения температуры по толщине и потерь на границах. И для пленки толщиной 250 нм имеется участок пленки по толщине, где расчетная температура превышает усредненную оценочную. Оценка глубины проплавления подложки определялась макси-

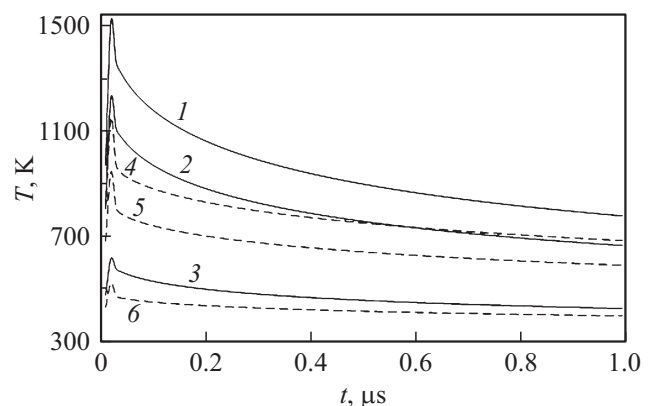


Рис. 4. Динамика температуры в пленках ИТО различных толщин в процессе лазерного отжига при нескольких значениях плотности энергии. Пленка толщиной 140 нм: 1 — 46, 2 — 35, 3 — 12 мДж/см². Пленка толщиной 250 нм: 4 — 46, 5 — 35, 6 — 12 мДж/см².

мальной глубиной, на которой достигалась температура плавления. Периодическое импульсное воздействие приводит к разрушению пленки за число импульсов, зависящее от величины напряжений. При большом значении максимального напряжения пленка разрушается за один импульс. Меньшее значение напряжений приводит к разрушению пленки только после десятого импульса. При минимальном значении плотности энергии возникающие напряжения не приводят к разрушению пленки даже после 100 импульсов.

4. Заключение

Установлено, что изменение удельного сопротивления пленок ИТО под действием лазерного отжига зависит от их толщины и плотности энергии лазерного излучения на пленке. Лазерный отжиг пленок ИТО толщиной от 140 до 600 нм увеличивает их проводимость от 10 до 24% в зависимости от плотности энергии на пленке и дозы облучения. На проводимость пленки при лазерном отжиге влияет как снижение удельного сопротивления в результате структурных изменений, так и изменение ее толщины. Установлено, что лазерный отжиг пленок ИТО толщиной до 250 нм эффективен при плотности энергии в диапазоне от 12 до 35 мДж/см², а пленки толщиной от 390 до 600 нм необходимо подвергать лазерному отжигу при плотности энергии не менее 46 мДж/см². Влияние лучистого охлаждения поверхности пленки, а также теплообмена пленки с подложкой на изменение температуры пленки во времени в процессе отжига рассмотрено в модельной задаче с использованием одномерного уравнения теплопроводности для двухслойной среды. Установлено, что периодическое импульсное воздействие приводит к разрушению пленки за число импульсов, зависящее от величины возникающих напряжений. При увеличении плотности энергии в процессе лазерного отжига напряжение в пленке возрастает. С увеличением толщины пленки при лазерном отжиге с одинаковой плотностью энергии напряжение в ней снижается. Разработанная программа может использоваться для исследования термических напряжений в тонкой пленке на органических подложках.

Работа выполнена при поддержке Федерального агентства научных организаций (соглашение № 007-ГЗ/Ч3363/26) в части проведения лазерного отжига пленок, а также при поддержке грантов РФФИ № 15-29-01171, 16-29-05385, 16-07-00842, 16-29-11800, 17-07-00615.

Список литературы

- [1] А.Г. Крынин, В.А. Богатов. В сб.: Тр. Круглого стола „Материалы остекления в авиационной промышленности“ (М., Россия, 2016) с. 1.
- [2] Ю.А. Хохлов, А.Г. Крынин, В.А. Богатов, П.П. Кисляков. Авиационные материалы и технологии, **1**, 24 (2013).

- [3] G. Brauer, B. Szyszka, M. Vergo, R. Bandorf. Vacuum, **84**, 1354 (2010).
- [4] L.S. Parshina, O.A. Novodvorsky, O.D. Khramova, I.A. Petukhov, V.A. Mikhalevsky, A.A. Lotin, E.A. Cherebilo, V.Ya. Panchenko. OQEL, **48** (6), 316 (2016).
- [5] Ю.А. Хохлов, Н.М. Березин, В.А. Богатов, А.Г. Крынин. Авиационные материалы и технологии, **3**, 60 (2015).
- [6] А.И. Бажин, А.Н. Троцан, С.В. Чертопалов, А.А. Стипаненко, В.А. Ступак. ФИП PSE, **10** (4), 342 (2012).
- [7] П.П. Кисляков, Ю.А. Хохлов, А.Г. Крынин, С.В. Кондрашов. Тр. ВИАМ, **11**, 6 (2013).
- [8] Ю.В. Сахаров, П.Е. Троян, Ю.С. Жидик. Докл. ТУСУР, **3** (37), 85 (2015).
- [9] T. Ashida, A. Miyamura, N. Oka, Y. Sato, T. Yagi, N. Taketoshi, T. Baba, Y. Shigesato. J. Appl. Phys., **105**, 073709 (2009).
- [10] K. Sun, W. Zhou, X. Tang, F. Luo. Infr. Phys. Technol., **78**, 156 (2016).
- [11] C. McDonnell, D. Milne, C. Prieto, H. Chan, D. Rostohar, G.M. O'Connor. Surf. Sci., **359**, 567 (2015).
- [12] Интернет — ресурс: <http://cfd.direct/openfoam/user-guide/>. OpenFOAM Foundation. The Open Source CFD Toolbox User Guide (2014).

Редактор Г.А. Оганесян

Laser annealing of the thin ITO films on flexible organic substrates

L.S. Parshina¹, O.A. Novodvorsky¹, O.D. Khramova¹, A.A. Lotin¹, M.D. Khomenko¹, P.A. Shchur²

¹ Institute on Laser and Information Technologies of Russian Academy of Sciences — Branch of Federal Scientific Research Center „Crystallography and Photonics“ of Russian Academy of Sciences, 140700 Shatura, Russia

² Federal State Unitary Enterprise „All-Russian scientific research institute of aviation materials“ State Research Center of the Russian Federation, 105005 Moscow, Russia

Abstract The thin indium tin oxide (ITO) films have been produced on film polyethyleneterephthalate substrates of room temperature by the reactive magnetron sputtering. The minimum resistivity of the ITO films produced at the room temperature has been $4.5 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$. Laser annealing of the ITO films of thickness from 140 to 600 nm has increased their conductivity from 10 to 24% depending on the energy density on the target and the radiation dose. It has been established that the laser annealing of the films of thickness up to 250 nm was effective at the energy density in the range from 12 to 35 mJ/cm². The films of thickness from 390 to 600 nm need to be annealed by laser radiation with the energy density of not less than 46 mJ/cm². The simulation problem taking account of the influence of radiant cooling and heat exchange of the film and the substrate on time change of the film temperature during laser annealing have been considered. The one-dimensional equation of heat conductivity for the two-layer environment has been considered. The maximum tensions in the ITO film at various conditions of the annealing have been calculated.