



УДК 666.1.056:621.793.7

**ПОЛУЧЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИМЕРНОЙ
ПЛЕНКИ С ПРОЗРАЧНЫМ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИМ
ПОКРЫТИЕМ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ИНДИЯ,
ЛЕГИРОВАННОГО ОЛОВОМ**

П.П. Кисляков

Ю.А. Хохлов

кандидат технических наук

А.Г. Крынин

С.В. Кондрашов

кандидат физико-математических наук

Ноябрь 2013

Всероссийский институт авиационных материалов (ФГУП «ВИАМ» ГНЦ) – крупнейшее российское государственное материаловедческое предприятие, на протяжении 80 лет разрабатывающее и производящее материалы, определяющие облик современной авиационно-космической техники. 1700 сотрудников ВИАМ трудятся в более чем тридцати научно-исследовательских лабораториях, отделах, производственных цехах и испытательном центре, а также в четырех филиалах института. ВИАМ выполняет заказы на разработку и поставку металлических и неметаллических материалов, покрытий, технологических процессов и оборудования, методов защиты от коррозии, а также средств контроля исходных продуктов, полуфабрикатов и изделий на их основе. Работы ведутся как по государственным программам РФ, так и по заказам ведущих предприятий авиационно-космического комплекса России и мира.

В 1994 г. ВИАМ присвоен статус Государственного научного центра РФ, многократно затем им подтвержденный.

За разработку и создание материалов для авиационно-космической и других видов специальной техники 233 сотрудникам ВИАМ присуждены звания лауреатов различных государственных премий. Изобретения ВИАМ отмечены наградами на выставках и международных салонах в Женеве и Брюсселе. ВИАМ награжден 4 золотыми, 9 серебряными и 3 бронзовыми медалями, получено 15 дипломов.

Возглавляет институт лауреат государственных премий СССР и РФ, академик РАН, профессор Е.Н. Каблов.

Статья подготовлена для опубликования в журнале «Труды ВИАМ»,
№11, 2013 г.

П.П. Кисляков, Ю.А. Хохлов, А.Г. Крынин, С.В. Кондрашов

ПОЛУЧЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИМЕРНОЙ ПЛЕНКИ С ПРОЗРАЧНЫМ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИМ ПОКРЫТИЕМ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ИНДИЯ, ЛЕГИРОВАННОГО ОЛОВОМ

Исследована возможность стабилизации реактивного магнетронного разряда при нанесении покрытия оксида индия, легированного оловом (ITO), путем поддержания оптимального парциального давления кислорода и поддержания соотношения интенсивностей излучения возбужденных атомов индия и кислорода. Исследована возможность применения полученных пленок в качестве прозрачного нагревательного элемента и в составе оптически активного материала остекления.

Ключевые слова: *ITO, эмиссионная спектроскопия, стабилизация при реактивном магнетронном распылении, электрохромный материал.*

P.P. Kislyakov, Y.A. Khokhlov, A.G. Krynin, S.V. Kondrashov

THE PREPARATION AND USE OF THE POLIMER FILM COATED WITH A TRANSPARENT CONDUCTIVE OXIDE DOPED INDIUM

Studied the possibility stabilizing the reactive magnetron discharge when applying ITO coating by maintaining optimum oxygen partial pressure and maintain the ratio of the intensities of the emission of excited atoms of indium and oxygen. The possibility of application the films as the transparent heating element and comprising an optically active material glazing.

Keywords: *ITO, emission spectroscopy, stabilization of the reactive magnetron sputtering, electrochromic material.*

Современную технику невозможно представить без разнообразных устройств индикации, в конструкции которых используются прозрачные проводящие материалы. В качестве прозрачных проводящих пленок на гибких полимерных материалах в настоящее время используют пленки оксида индия, легированного оловом (ITO), которые наносятся реактивным магнетронным распылением индия и олова в среде, содержащей кислород, или распылением керамической мишени [1–6].

Такие технологические параметры, как напряжение разряда, ток, общее давление, величина расхода газов при реактивном магнетронном распылении не могут однозначно характеризовать состав плазмы магнетронного разряда и, следовательно, состав и свойства получаемого покрытия. Одним из методов дополнительного контроля процесса реактивного магнетронного нанесения является метод, базирующийся на оптической эмиссионной спектроскопии, которая позволяет определять состав и параметры плазмы [7, 8].

Для повышения повторяемости и стабильности свойств получаемых тонких пленок была изучена связь между функциональными свойствами наносимых покрытий ИТО (удельной проводимостью и величиной светопропускания) и соотношением интенсивностей излучения возбужденных атомов индия и кислорода.

Исследования проводились на экспериментально-технологической установке на базе промышленной установки ВУ-1, оснащенной планарным магнетроном, системой напуска газа, двумя регуляторами расхода газа MKS 1179A, подключенными к персональному компьютеру через блок управления PR4000F, и мини-спектрометром с волоконным входом FSD9 v2.0. Для стабилизации электрических параметров разряда в конструкции блока питания предусмотрена схема регулятора, поддерживающая постоянным ток источника. Блок оборудован защитой от короткого замыкания и системой дугогашения. Для достижения более высоких адгезионных и функциональных свойств получаемых покрытий техпроцесс содержал ионную очистку, а магнетронное осаждение сопровождалось ионным ассистированием [9–13].

На рис. 1 приведены спектральные характеристики эмиссионного излучения разряда магнетрона с катодом из сплава индия и олова в среде смеси аргона и кислорода. Видно, что при увеличении расхода кислорода увеличивается интенсивность излучения возбужденных атомов кислорода (длина волны 558 нм) и уменьшается интенсивность излучения возбужденных атомов индия (длина волны 410 нм).

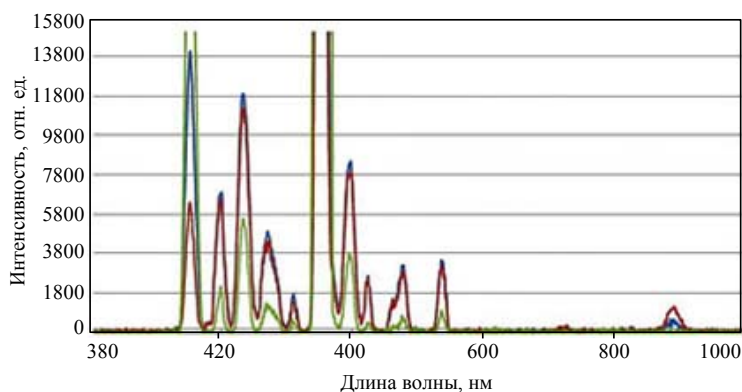


Рисунок 1. Спектральные характеристики эмиссионного излучения реактивного магнетронного разряда индия и олова в среде смеси аргона и кислорода при значениях напуска 20 (—) и 30 см³/мин (—) реактивного газа при нормальных условиях и без напуска реактивного газа (—)

В процессе исследований при удержании отношения интенсивностей эмиссионного излучения плазмы на 410 и 558 нм, равном 20 ± 5 , были получены образцы ИТО покрытия на ПЭТФ пленке со значениями поверхностного сопротивления в диапазоне от 35 до 70 Ом/□ и значением светопропускания – не менее 80%.

Для удовлетворения требованиям, предъявляемым к современным оптическим приборам, а также к оптическим материалам, современные техпроцессы получения материалов должны содержать новейшие ИТ-решения [14]. Для улучшения повторяемости, равномерности и стабильности результатов нанесения разработано программное обеспечение, поддерживающее постоянную величину отношения интенсивностей эмиссионного излучения разряда на заданном уровне с помощью обратной связи.

При удержании отношения интенсивностей эмиссионного излучения плазмы на 410 и 558 нм, равном 20 ± 1 , при помощи программы стабилизации получены образцы ИТО покрытия на ПЭТФ пленке толщиной 580 нм со значением светопропускания, равным 82%, и поверхностным сопротивлением 35 ± 3 Ом/□.

При осаждении пленок ИТО, получаемых реактивным магнетронным распылением мишени сплава индия и олова в смеси аргона и реактивного газа (кислорода), на мишени магнетрона, подложке, стенках вакуумной камеры образуются полупроводниковые и диэлектрические пленки. Такие пленки обладают отличным от материала мишени сопротивлением, изменяют эмиссионные свойства мишени и снижают ее коэффициент распыления. При образовании этих пленок на поверхности мишени («отравление» мишени), в плазме, поддерживаемой источником постоянного напряжения, происходит дрейф электрических параметров разряда, связанный с образованием микродуг на поверхности мишени и эффектом «исчезающего анода» [15–17]. При реактивном магнетронном распылении обычно используют стабилизированные по току источники электропитания. В зависимости от степени «отравления» мишени возможны три варианта протекания процесса распыления:

1. При оптимальном парциальном давлении кислорода степень «отравления» мишени и параметры разряда (разрядное напряжение и ток) остаются неизменными и имеют оптимальные значения. Скорость осаждения высокая, состав покрытия обеспечивает наилучшие характеристики.

2. При недостаточном парциальном давлении кислорода напряжение разряда ниже оптимального значения, в осаждаемом покрытии наблюдается избыток металла, что приводит к увеличению его коэффициента поглощения. Скорость осаждения высокая.

3. При избыточном парциальном давлении кислорода напряжение разряда выше оптимального значения. Скорость осаждения низкая.

Первый режим является неустойчивым из-за флуктуаций парциального давления кислорода и в процессе осаждения может переходить во второй или третий режимы, что приводит к нестабильности технологического процесса и ухудшению качества осаждаемых покрытий.

Для удержания разряда в оптимальном (первом) режиме исследована возможность стабилизации реактивного магнетронного нанесения путем поддержания оптимального парциального давления кислорода, для чего ранее указанная установка дооснащена вакуумметром мембранно-емкостного типа баратрон MKS 627BU5MDD1B, имеющим рабочий диапазон от $6 \cdot 10^{-4}$ до 6 Па и точность измерений – до 0,25%. Натекатель и вакуумметры подключены к персональному компьютеру через блок управления PR4000F. Разработанный регулятор представляет собой программное обеспечение, задающее значения натекания, вычисляемые по ПИД-закону. Контроль давления и задание натекания производились программно по протоколу блока PR4000F через интерфейс RS232.

Использование программного ПИД-регулятора позволило стабилизировать значение парциального давления кислорода при нанесении покрытий. Это, в свою очередь, позволило поддерживать разрядное напряжение на оптимальном уровне с точностью $\pm 1\%$, а также стабилизировать скорость роста покрытия и повысить воспроизводимость качественных характеристик покрытия.

При использовании стабилизации парциального давления кислорода удалось получить ИТО покрытие на ПЭТФ пленке, обладающее сопротивлением не более 35 Ом/□ и светопропусканием не менее 82%, хорошей адгезией.

В составе оптически активного материала остекления (ОАМО) полученные ПЭТФ пленки с ИТО покрытием показали хорошую химическую стойкость к компонентам электрохромной композиции, обеспечивая тем самым продолжительный срок службы материала и характеристики, представленные в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Оптические характеристики образцов оптически активного материала остекления

Условный номер образца	Коэффициент светопропускания, %	
	в исходном состоянии	в затемненном состоянии
1	70,4	15
2	70,8	12,5
3	70,1	17,2

Таблица 2

Время срабатывания образцов оптически активного материала остекления

Напряжение питания, В	Образец 1		Образец 2	
	Время окрашивания, с	Время обесцвечивания, с	Время окрашивания, с	Время обесцвечивания, с
1,6	16	7	17	8
2	15	7	16	8,5
2,5	14	8	16	9
3	10	9	12	10,5

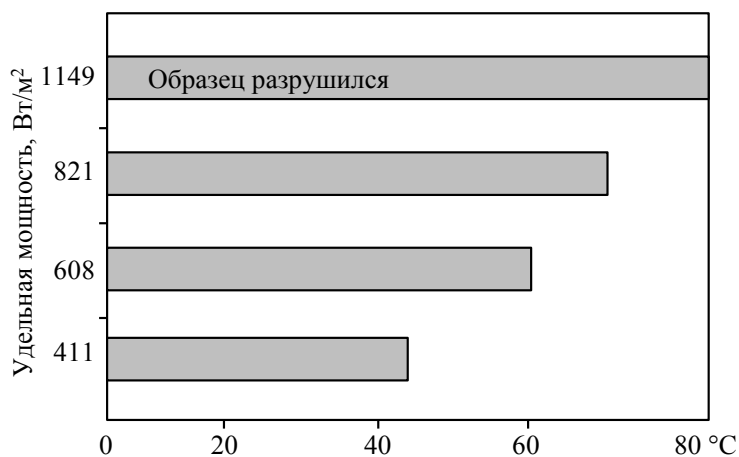


Рисунок 2. Температура поверхности, до которой за 90 с прогреется образец ПЭТФ пленки с сопротивлением 35 Ом/□, в зависимости от приложенной мощности

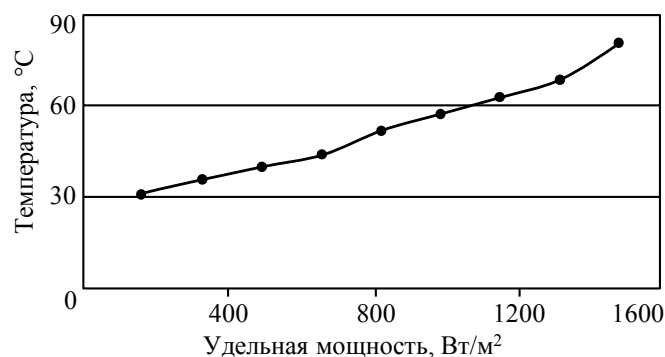


Рисунок 3. Температура поверхности органических стекол толщиной 4 мм, до которой за 15 мин прогреется образец ПЭТФ пленки с сопротивлением 35 Ом/□, вложенный между этими стеклами, в зависимости от приложенной мощности

При использовании полученных ПЭТФ пленок в качестве нагревательных элементов получены следующие результаты:

- на рис. 2 приведены значения температур, до которых прогреется образец в свободном состоянии при пропускании через него тока различной мощности за 90 с;
- на рис. 3 приведены значения температур, до которых прогреется поверхность органических стекол толщиной 4 мм, между которыми вложен образец полимерной ПЭТФ пленки, при пропускании через них тока различной мощности за 15 мин.

ЛИТЕРАТУРА

1. Dobrowolski J. A., Ho F. C., Menagh D., Simpson R., and Waldorf A. Transparent conducting indium tin oxide films formed on low or medium temperature substrates by ion-assisted deposition //Applied Optics. 1987. V. 26, Issue 24. P. 5204–5210.
2. Бажин А.И., Троцан А.Н., Чертопалов С.В., Стипаненко А.А., Ступак В.А. Влияние режима магнетронного распыления и состава реакционного газа на структуру и свойства пленок ИТО //ФИП PSE. 2012. Т. 10. V. 10. № 4. С. 342–349.
3. Зайцева Е.А., Закирова Р.М., Крылов П.Н., Лебедев К.С., Федотова И.В. Влияние ионной обработки в процессе ВЧ магнетронного распыления на толщину и показатель преломления ИТО пленок //Вестник удмуртского университета. 2012. Вып. 2. Физика. Химия. С. 26–30.
4. Хохлов Ю.А., Крынин А.Г., Богатов В.А., Кисляков П.П. Оптические константы тонких пленок оксида индия, легированного оловом, осажденных на полиэтилен-терефталатную пленку методом реактивного магнетронного распыления (ближняя инфракрасная область спектра) //Авиационные материалы и технологии. 2013. №1. С. 24–28.
5. Martin P.J., Netterfield R.P., McKenzie D.R. Properties of indium tin oxide films prepared by ion-assisted deposition Original Research Article //Thin Solid Films. 1986. V. 137. №2. P. 207–214.
6. Способ нанесения покрытия для защиты от высокотемпературного окисления поверхности внутренней полости охлаждаемых лопаток турбин из безуглеродистых жаропрочных сплавов на основе никеля: пат. 2471887 Рос. Федерация; опубл. 17.10.2011.
7. Методы исследования плазмы. Спектроскопия, лазеры, зонды /Под ред. В. Лохте-Хольтгревена. М.: Мир. 1971. 552 с.
8. Гришин С.Д., Мамонов В.И., Марахтанов М.К., Понкратов А.Б., Хохлов Ю.А. К вопросу об определении электронной температуры замагниченной плазмы низкой концентрации спектральными методами с помощью опорных зондовых измерений //Теплофизика высоких температур. 1986. Т. 24. №2. С. 398–400.
9. Богатов В.А., Захаров С.С., Кисляков П.П., Крынин А.Г., Хохлов Ю.А. Влияние режимов магнетронного напыления на оптико-физические свойства медных нанопокровтий //Наноматериалы и нанотехнологии. 2011. №4. С. 45–53.

10. Гришин С.Д., Марахтанов М.К., Понкратов А.Б., Хохлов Ю.А. К расчету энергетических характеристик ускорителя с азимутальным дрейфом электронов //Физика плазмы. 1985. Т. 11. №2. С. 206–210.
11. Гришин С.Д., Мамонов В.И., Марахтанов М.К., Хохлов Ю.А. Определение энергии ионов в плазме разряда с азимутальным дрейфом электронов //Физика и химия обработки материалов. 1986. №2. С. 131–132.
12. Богатов В.А., Кондрашов С.В., Хохлов Ю.А. Многофункциональные оптические покрытия и материалы //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 343–348.
13. Богатов В.А., Хохлов Ю.А., Сытый Ю.В., Жадова Н.С. Влияние обработки в разряде с замкнутым дрейфом электронов на адгезионные свойства и прочность клеевых соединений полимеров //Клеи. Герметики. Технологии. 2011. №9. С. 27–31.
14. Гращенко Д.В., Чурсова Л.В. Стратегия развития композиционных и функциональных материалов //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 231–242.
15. Захаров С.С., Хохлов Ю.А., Кисляков П.П., Крынин А.Г., Журавлева П.Л. Исследование свойств ИТО-покрытия на полимерной подложке /В сб.: Будущее машиностроение России. М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана. 2012. С. 101–102.
16. Хохлов Ю.А., Богатов В.А., Березин Н.М. Стабилизация реактивного магнетронного осаждения магнитным полем //Физика и химия обработки материалов. 2012. №5. С. 46–50.
17. Богатов В.А., Кондрашов С.В., Хохлов Ю.А. Получение градиентного покрытия оксинитрида алюминия методом реактивного магнетронного распыления //Авиационные материалы и технологии. 2010. №3. С. 19–21.

Reference list

1. Dobrowolski J. A., Ho F. C., Menagh D., Simpson R., and Waldorf A. Transparent conducting indium tin oxide films formed on low or medium temperature substrates by ion-assisted deposition //Applied Optics. 1987. V. 26, Issue 24. P. 5204–5210.
2. Bazhin A.I., Trotsan A.N., Chertopalov S.V., Stipanenko A.A., Stupak V.A. Vliyanie rezhima magnetronnogo raspyleniya i sostava reaktsionnogo gaza na strukturu i svoystva plenok ITO [An effect of the magnetron sputtering conditions and composition of the reaction gas on the structure and properties of ITO films] //FIP PSE. 2012. T. 10. V. 10. № 4. S. 342–349.

3. Zaytseva E.A., Zakirova R.M., Krylov P.N., Lebedev K.S., Fedotova I.V. Vliyanie ionnoy obrabotki v protsesse VCh magnetronnogo raspyleniya na tolschinu i pokazatel' prelomleniya ITO plenok [Effect of ion-beam processing in the process of high-frequency magnetron sputtering on the thickness and refractive index of ITO films] //Vestnik udmurtskogo universiteta. 2012. Vyp. 2. Fizika. Himiya. S. 26–30.
4. Hohlov Yu.A., Krynin A.G., Bogatov V.A., Kislyakov P.P. Opticheskie konstanty tonkih plenok oksida indiya, legirovannogo olovom, osazhdennyh na polietilentereftalatnuyu plenkuyu metodom reaktivnogo magnetronnogo raspyleniya (blizhnaya infrakrasnaya oblast' spektra) [Optical Constants of Thin Indium Oxide Films, Alloyed by Tin and Deposited onto Polyethylene Terephthalate Film by the Reactive Magnetron Sputtering Method (Infrared Short-Range Region of Spectrum)] //Aviatsionnye materialy i tehnologii. 2013. №1. S. 24–28.
5. Martin P.J., Netterfield R.P., McKenzie D.R. Properties of indium tin oxide films prepared by ion-assisted deposition Original Research Article //Thin Solid Films. 1986. V. 137. №2. P. 207–214.
6. Sposob naneseniya pokrytiya dlya zashchity ot vysokotemperaturnogo okisleniya poverhnosti vnutrenney polosti ohlazhdaemyh lopatok turbin iz bezuglerodistykh zharoprochnykh splavov na osnove nikelya [Method of coating deposition for protection against high-temperature oxidation of the surface of inner cavity of cooled turbine blades made of carbon-free high-temperature nickel-based alloys]: pat. 2471887 Ros. Federatsiya; opubl. 17.10.2011.
7. Metody issledovaniya plazmy. Spektroskopiya, lazery, zondy [Methods of plasma studies. Spectroscopy, lasers, probes] /Pod red. V. Lohte-Hol'tgrevena. M.: Mir. 1971. 552 s.
8. Grishin S.D., Mamonov V.I., Marahtanov M.K., Ponkratov A.B., Hohlov Yu.A. K voprosu ob opredelenii elektronnoy temperatury zamagnichennoy plazmy nizkoy kontsentratsii spektral'nymi metodami s pomosh'yu opornykh zondovykh izmereniy [On the determination of the electron temperature of magnetized low-concentration plasma by spectral methods using the reference probe measurements] //Teplofizika vysokih temperatur. 1986. T. 24. №2. S. 398–400.
9. Bogatov V.A., Zaharov S.S., Kislyakov P.P., Krynin A.G., Hohlov Yu.A. Vliyanie rezhimov magnetronnogo napyleniya na optiko-fizicheskie svoystva mednykh nanopokrytiy [An effect of magnetron sputtering conditions on the optical and physical properties of copper nano-coatings] //Nanomaterialy i nanotehnologii. 2011. №4. S. 45–53.

10. Grishin S.D., Marahtanov M.K., Ponkratov A.B., Hohlov Yu.A. K raschetu energeticheskikh karakteristik uskoritelya s azimutal'nym dreyfom elektronov [On the calculation of the energy characteristics of the accelerator with the azimuthal electron drift] //Fizika plazmy. 1985. T. 11. №2. S. 206–210.
11. Grishin S.D., Mamonov V.I., Marahtanov M.K., Hohlov Yu.A. Opredelenie energii ionov v plazme razryada s azimutal'nym dreyfom elektronov [Determination of ions energy in a plasma discharge with the azimuthal electron drift] //Fizika i himiya obrabotki materialov. 1986. №2. S. 131–132.
12. Bogatov V.A., Kondrashov S.V., Hohlov Yu.A. Mnogofunktsional'nye opticheskie pokrytiya i materialy [Multifunctional Optical Coatings and Materials] //Aviatsionnye materialy i tehnologii. 2012. №S. S. 343–348.
13. Bogatov V.A., Hohlov Yu.A., Sytyj Yu.V., Zhadova N.S. Vliyanie obrabotki v razryade s zamknutym dreyfom elektronov na adgezionnye svoystva i prochnost' kleevykh soedineniy polimerov [An effect of the closed electron drift discharge treatment on the adhesive properties and strength of adhered polymers] //Klei. Germetiki. Tehnologii. 2011. №9. S. 27–31.
14. Graschenkov D.V., Chursova L.V. Strategiya razvitiya kompozitsionnykh i funktsional'nykh materialov [Development strategy of composite and functional materials] //Aviatsionnye materialy i tehnologii. 2012. №S. S. 231–242.
15. Zaharov S.S., Hohlov Yu.A., Kislyakov P.P., Krynin A.G., Zhuravleva P.L. Issledovanie svoystv ITO-pokrytiya na polimernoy podlozhke [Study of the properties of ITO-coating on a polymer substrate] /V sb.: Budushee mashinostroenie Rossii. M.: MGТУ im. N.E. Baumana. 2012. S. 101–102.
16. Hohlov Yu.A., Bogatov V.A., Berezin N.M. Stabilizatsiya reaktivnogo magnetronnogo osazhdeniya magnitnym polem [Stabilization of reactive magnetron sputtering by a magnetic field] //Fizika i himiya obrabotki materialov. 2012. №5. S. 46–50.
17. Bogatov V.A., Kondrashov S.V., Hohlov Yu.A. Poluchenie gradientnogo pokrytiya oksinitrida alyuminiya metodom reaktivnogo magnetronnogo raspyleniya [Deposition of gradient aluminium oxynitride coating by the reactive magnetron sputtering method] //Aviatsionnye materialy i tehnologii. 2010. №3. S. 19–21.