

## СИНТЕЗ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ПОКРЫТИЙ С ЗАВИСИМЫМ ОТ ДАВЛЕНИЯ И СОРТА ГАЗА СОПРОТИВЛЕНИЕМ

*А.Г. Чунадра,  
А.Ф. Целуйко,  
Д.В. Зиновьев,  
Н.Н. Юнаков,  
С.И. Богатыренко*

*Харьковский государственный университет,  
Украина, 310108,  
Харьков, пр. Курчатова, 31.*

Работа посвящена получению газочувствительных пленок на основе диоксида олова для резистивных газовых датчиков адсорбционно-полупроводникового типа методом магнетронного реактивного распыления. Обнаружен эффект сильного изме-

нения сопротивления пленки от давления и сорта газа, приведены зависимости изменения относительного сопротивления пленок от данных параметров. Сделан вывод относительно условий формирования тонкопленочных структур с зависимым от давления и сорта газа сопротивлением.

Новая область использования тонкопленочных структур связана с созданием газочувствительных датчиков нового поколения для экологического экспресс-мониторинга. Экспрессный анализ состава газовой среды является актуальной научно-технической задачей, которая может быть решена путем использования нового класса приборов — миниатюрных резистивных газовых датчиков адсорбционно-полупроводникового типа. В качестве материала чувствительных элементов таких приборов используются окислы металлов в моно- или поликристаллическом состоянии [1].

Применение полупроводниковых материалов по указанному назначению основано на характере изменения их электропроводности в зависимости от природы и концентрации примеси, адсорбированной поверхностью полупроводника из окружающей среды [2]. Вместе с тем, изготовление монокристаллических чувствительных элементов датчиков сопряжено со сложными технологическими процессами, а вопросы воспроизводимости свойств при получении и нестабильность в работе поликристаллических чувствительных элементов представляют серьезную проблему для их широкого применения.

В работе исследовалась возможность применения метода магнетронного реактивного распыления [3] для получения газочувствительных слоев диоксида олова, легированных индием, а также изучалось влияние условий получения на их характеристики. Формирование оксидной пленки на подложке производилось за счет распыления индий-оловяной мишени в атмосфере смеси аргона и кислорода. В исследованиях менялся состав мишени, состав газовой среды, давление и разрядные характеристики магнетрона. Было обнаружено, что при определенных условиях получения, сопротивление пленок имеет сильную зависимость от давления и сорта газа, изменяясь на 100÷300 % в диапазоне давлений 10<sup>-1</sup>÷750 мм рт. ст. Такая чувствительность к давлению на пять порядков превышает аналогичную характеристику для чистых полупроводников [4].

Изучение процессов нанесения полупроводниковых пленок для газочувствительных датчиков проводилось с использованием вакуумного универсального поста типа ВУП-5М, укомплектованного 3-х секционной магнетронной приставкой. Основу исследований составили эксперименты с привлечением процессов осаждения на базе газового магнетрона по-



стоянного тока. Стандартная установка была дооборудована системами газонапуска рабочей среды, транспортировки и измерения электрических параметров образцов, а также системой определения параметров плазмы на основе зондов Ленгмюра [5]. Эксперименты по осаждению газочувствительных пленок проводились в диапазоне давлений от  $10^{-1}$  до  $10^{-3}$  мм рт. ст..

В состав газового магнетрона входила распыляемая мишень из оловянно-индиевого сплава, нанесенного на медное основание. Использование составной мишени было обусловлено необходимостью охлаждения легкоплавкой мишени. При этом, была произведена доработка штатного катодного блока. Арочное магнитное поле обеспечивало кольцевую выработку мишени на диаметре 23 мм.

Над магнетроном на высоте 3÷10 см устанавливался подвижный подложкодержатель, на котором размещался стеклянный образец с предварительно напыленными контактными площадками. Токосъем с контактных площадок осуществлялся посредством прижимных контактов. Данная система позволяла регистрировать сопротивление наносимой пленки непосредственно в процессе осаждения.

Эксперименты по осаждению чувствительных к давлению пленок на основе диоксида олова были направлены на оптимизацию состава мишени, состава газовой среды и условий проведения процесса. Основным фактором оптимизации служило максимальное относительное изменение сопротивления пленки при изменении давления газа. Определение относительного изменения сопротивления полученного покрытия осуществлялось непосредственно по окончании процесса напыления путем многократного повышения и снижения давления в рабочей камере. Диапазон изменения давления составлял  $750 \div 10^{-5}$  мм рт.ст..

Исследование влияния процентного состава распыляемой мишени на формирование покрытий с изменяемым от давления сопротивлением проводилось с использованием следующих мишеней:

100% Sn, 97% Sn + 3% In, 95% Sn + 5% In, 92% Sn + 8% In, 50% Sn + 50% In, 100% In.

Исследование влияния рабочей газовой среды проводилось с использованием следующих составов:

100% Ar, 90% Ar+10% O<sub>2</sub>, 80% Ar+20% O<sub>2</sub>, 70% Ar+30% O<sub>2</sub>, 50% Ar+50% O<sub>2</sub>, 100% O<sub>2</sub>.

Рабочие токи магнетрона выбирались в пределах 10÷100 мА, что соответствовало плотности мощности на мишени магнетрона 1,5÷20 Вт/см<sup>2</sup>. Необходимо отметить, что процессу осаждения пленки предшествовала ионная очистка мишени магнетрона в течение 10 мин. в рабочей газовой среде. Очистка мишени была необходима для удаления окисной пленки.

Эксперименты по осаждению пленок с использованием мишеней с различным процентным содержанием индия в широком диапазоне разрядных параметров в различных газовых средах показали, что формирование покрытий с максимальным относительным изменением сопротивления от давления происходит только для мишени, содержащей 95% Sn + 5% In. В данном случае относительное изменение сопротивления пленки составляло 200÷300% в диапазоне давлений  $750 \div 10^{-5}$  мм рт.ст.. При использовании мишеней с составом 97% Sn + 3% In и 92% Sn + 8% In относительное изменение сопротивления снижалось до 10÷15% при осаждении пленок в идентичных предыдущему случаю условиях. Осаждение покрытий с использованием мишеней с элементным составом 100% Sn, 50% Sn + 50% In, 100% In выявило полное отсутствие относительного изменения сопротивления в диапазоне давлений  $750 \div 10^{-5}$  мм рт.ст..

Варьирование составом газовой среды при осаждении пленок позволило установить, что наиболее оптимальным соотношением является 80% Ar + 20% O<sub>2</sub>. Использование других газовых сред полностью исключало формирование пленок с изменяемым от давления со-



противлением. Необходимо отметить, что соотношение 80% Ar + 20% O<sub>2</sub> является оптимальным, по-видимому, только для данного типа вакуумной установки вследствие присущей ей газодинамики и конструкции магнетрона.

Эксперименты по оптимизации процессов осаждения в условиях использования мишени магнетрона с процентным составом элементов 95% Sn + 5% In и рабочей газовой среды 80% Ar + 20% O<sub>2</sub> выявили, что формирование пленки с изменяемым от давления сопротивлением происходит при рабочем давлении в разрядной камере  $1,4 \cdot 10^{-2}$  мм рт.ст. при разрядном токе магнетрона 50 мА (разрядное напряжение 370 В), что соответствует плотности мощности на мишени магнетрона  $\approx 10$  Вт/см<sup>2</sup>. Следует отметить, что данное рабочее давление соответствует режиму с работающим магнетроном. При отключении магнетрона наблюдалось повышение давления в рабочей камере до  $1,8 \cdot 10^{-2}$  мм рт.ст., что связано с химическим связыванием кислорода распыляемыми атомами материала мишени при работающем магнетроне.

Контроль изменения сопротивления пленки в процессе ее нанесения выявил линейную зависимость роста проводимости покрытия от времени осаждения. Обычно процесс нанесения заканчивался, когда сопротивление пленки устанавливалось на уровне 1÷5 кОм/кв. Выбор такой величины был чисто условным и определялся приемлемым временем процесса порядка 10÷30 мин.. После окончания процесса формирования пленки образец выдерживался при давлении  $10^{-5}$  мм рт.ст. в течение получаса. За это время сопротивление пленки возросло примерно в 1,5 раза.

С целью определения внутренних условий процесса формирования пленки с зависимым от давления сопротивлением были проведены исследования потоков материала мишени на подложку и потоков ионов плазмы разрядного промежутка.

Эксперименты по определению профилей наносимых покрытий, а также скорости нанесения в зависимости от расстояния и мощности, подводимой к магнетрону, проводились при давлении  $10^{-2}$  мм рт.ст. в среде Ar. Предварительно камера откачивалась до давления  $10^{-6}$  мм рт.ст. после чего следовало дросселирование диффузионного насоса и установление рабочего давления. Рабочее давление контролировалось термопарным датчиком типа ПМТ-2 с учетом коэффициента теплопроводности аргона по отношению к теплопроводности воздуха, равного 0.674 [6]. Давление в процессе нанесения поддерживалось с точностью до 10%. На рис.1. приведены результаты исследований профиля скорости осаждения и плотности потока частиц для расстояний от мишени до подложки 3 см, 6 см, 9 см для подводимой мощности 20 Вт. Измерения толщины пленки проводились интерференционным методом с использованием прибора МИИ — 4У42.

Из рисунка видно, что наиболее приемлемым расстоянием для данного типа магнетрона является величина 6 см, т.к. здесь имеется область однородности диаметром 4 см при сравнительно высокой скорости осаждения. Оценка плотности потока металла  $\nu_m$  проводилась из соотношения:  $\nu_m = \nu_{oc} \cdot \rho / M_a$ , где  $M_a$  — масса одного атома металла,  $\rho$  — удельная плотность,  $\nu_{oc}$  — скорость осаждения. Для индия  $M_a = 1.92 \cdot 10^{-22}$  г, для олова  $M_a = 1.99 \cdot 10^{-22}$  г.

Данные оценки получены в предположении молекулярного режима движения в пренебрежении диффузности за счет столкновений, что при давлении  $10^{-2}$  мм рт.ст не совсем корректно.

Посредством зондовых методик проводились исследования зависимости параметров плазмы от внешних условий вблизи поверхности, на которой проводился синтез полупроводниковых покрытий. Результаты экспериментов по влиянию подводимой мощности на температуру и плотность приповерхностной плазмы, а также на величину потока заряженных частиц приведены на рис.2. Зависимости были сняты при давлении  $10^{-2}$  мм рт.ст. в атмосфере Ar. Общую картину динамики потоков нейтральных и заряженных частиц в



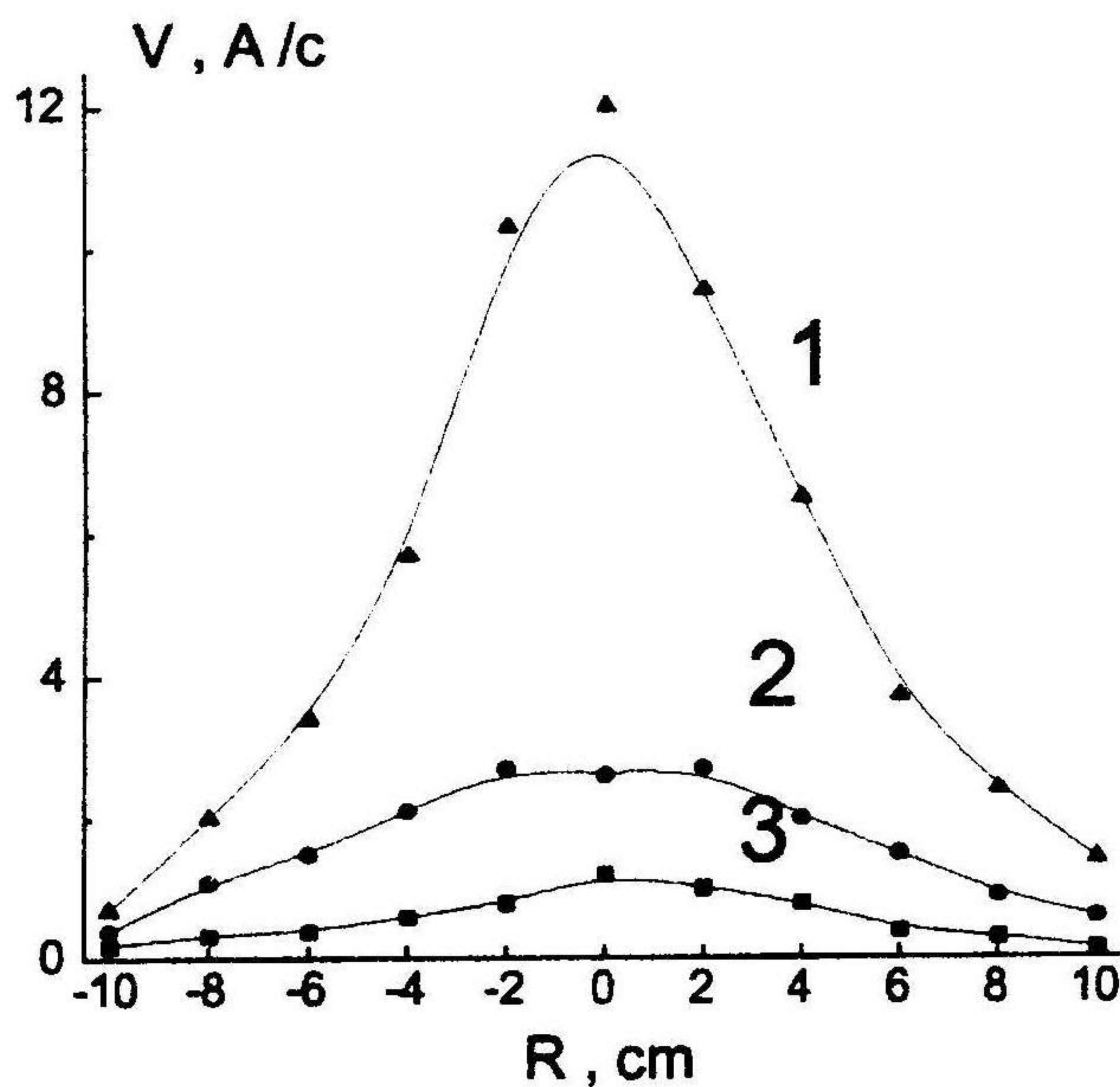


Рис.1. Зависимость профиля скорости осаждения от расстояния до мишени магнетрона. 1 — для расстояния 3 см; 2 — для расстояния 6 см; 3 — для расстояния 9 см.

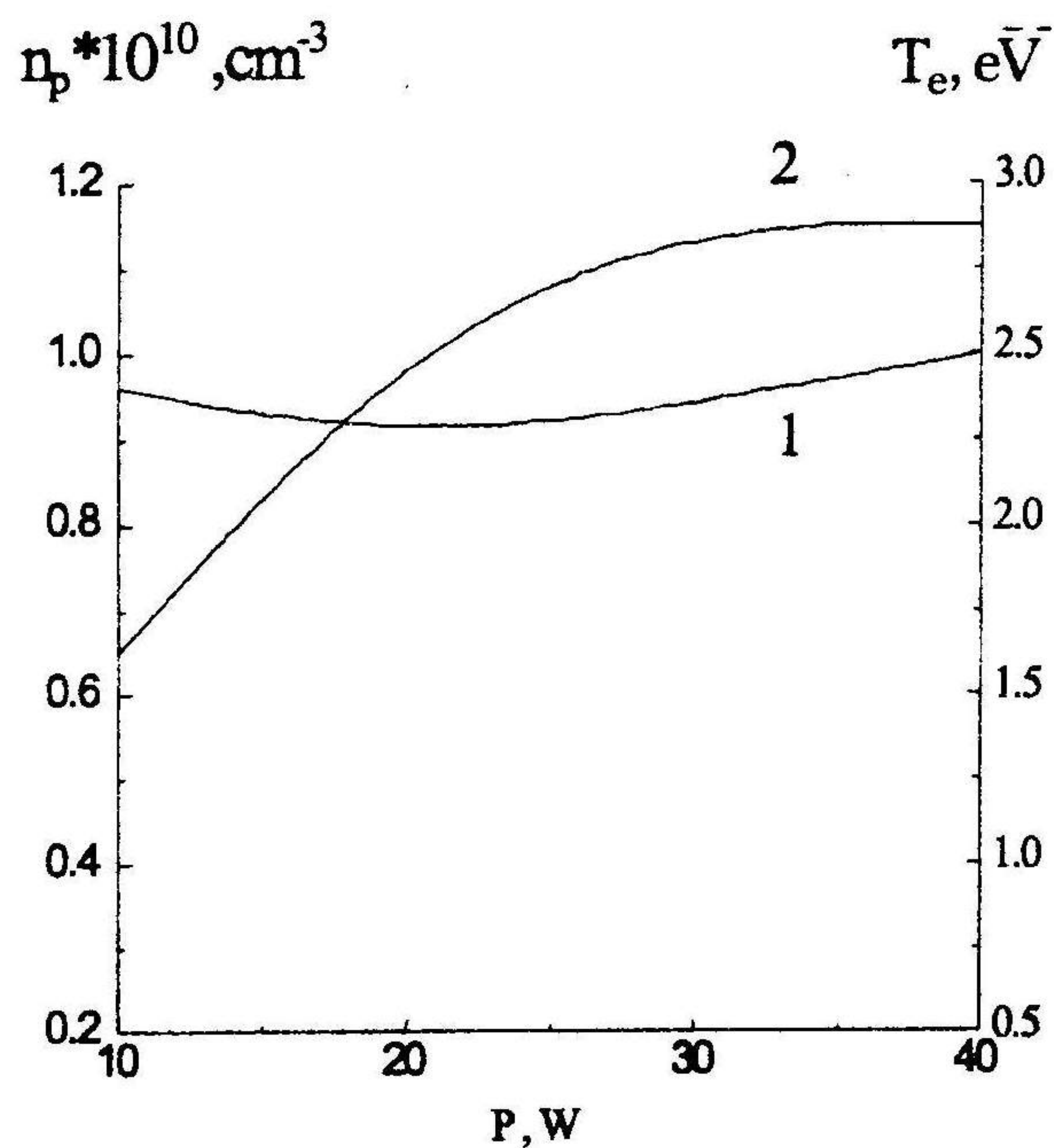


Рис.2. Зависимость температуры  $T_e$  и плотности  $n_e$  плазмы вблизи подложкодержателя от мощности, подводимой к магнетрону. 1 —  $T_e$ ; 2 —  $n_e$

рабочей зоне плазмохимического реактора демонстрирует рис.3. Внутренние параметры плазмо-химической системы приведены для случая мишени, состоящей из 95% Sn и 5% In,

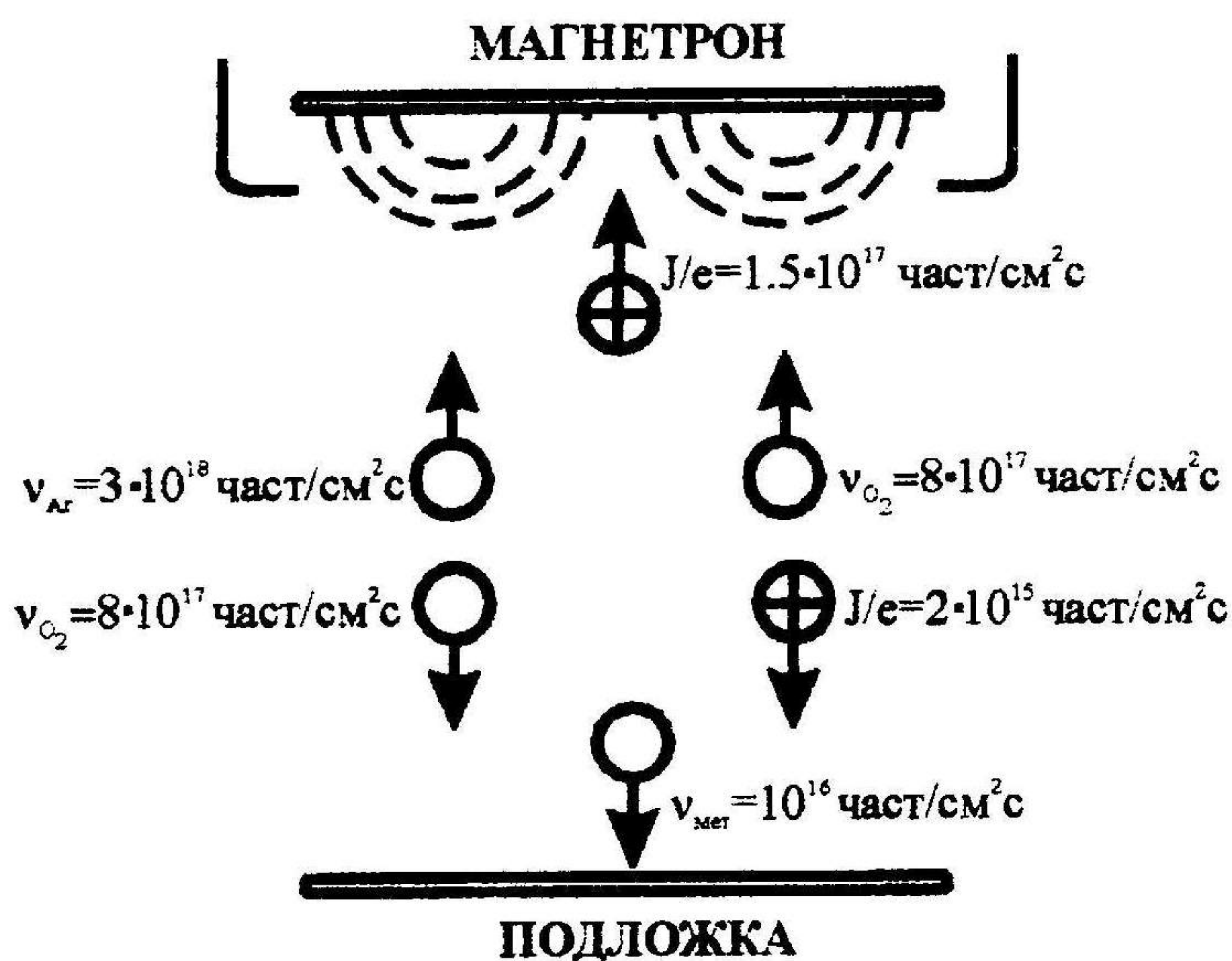


Рис. 3. Динамика потоков частиц при осаждении чувствительных к давлению пленок.  $J_i$  — плотность ионного тока;  $n_{Ar}$  — плотность потока атомов аргона;  $n_{O_2}$  — плотность потока атомов кислорода;  $n_{мет}$  — плотность потока атомов металла.  $T_e = 2$  эВ;  $n \approx 10^{10}$  см<sup>-3</sup>;  $\phi_{p1} = 15$  В;  $p = 1.4 \cdot 10^{-2}$  мм рт.ст.;  $I_p = 50$  мА;  $U_p = 370$  В; газ — 80% Ar+20% O<sub>2</sub>

при подводимой к магнетрону мощности 20 Вт, при давлении  $1.4 \cdot 10^{-2}$  мм рт. ст. в атмосфере 80% Ar + 20% O<sub>2</sub> и расстоянии от мишени магнетрона до подложки 6 см.

Рассмотрение потоков нейтральных и заряженных частиц на поверхность обрабатываемого образца показывает, что плотность потока нейтрального кислорода существенно превосходит плотность потока атомов материала мишени. Однако, скорость окисления олова и индия молекулярным кислородом невелика ввиду малой энергии частиц, недостаточной для реакции хемосорбции.

Достаточной энергией обладают ионы плазмы, ускоряемые в приповерхностном слое у подложки (потенциал плазмы порядка +15 В, что при плавающем потенциале около +5 В соответствует энергии ионов 10 эВ). Однако, плотность потока ионов на ту же поверхность в 2 ÷ 3 раза ниже плотности потока атомов олова и индия. К тому же, доля ионов кислорода



не превышает 20%, что соответствует плотности потока ионов кислорода на порядок меньше плотности потока атомов металлов.

Еще одним каналом образования окислов металлов непосредственно на подложке является атомарный кислород, поток которого, по-видимому, довольно высок, если принять во внимание наличие приповерхностной плазмы плотностью  $10^{10}$  см<sup>-3</sup>. Другим местом образования окислов металлов может выступать поверхность мишени магнетрона, где потоки заряженных и нейтральных частиц близки. Кроме того, в электромагнитной ловушке магнетрона в условиях высокой концентрации плазмы (порядка  $10^{12}$  см<sup>-3</sup> при токе магнетрона 50 мА)[7] имеет место интенсивное образование возбужденного и атомарного кислорода, что существенно интенсифицирует процесс формирования оксидов металлов.

Таким образом, для формирования покрытий на основе оксидов олова и индия с зависимым от давления сопротивлением в условиях магнетронного нанесения необходимо очень строго выдерживать баланс между потоками металла и потоком кислорода, определяемыми составом распыляемой мишени, параметрами разряда и конструкцией магнетрона, а также условиями напуска и откачки газовой среды.

С целью изучения зависимостей, полученных в результате экспериментов покрытий были проведены исследования зависимости сопротивления пленок от давления и сорта газа. Кроме того, изучались зависимости электрической проводимости пленки от температуры и влияние отжига на сохранение эффекта зависимости сопротивления от давления газа. Исследования относительного изменения сопротивления пленки от давления и сорта газа проводились в специально сконструированной вакуумной камере. Камера с помещенным образцом предварительно обезгаживалась и откачивалась до давления  $3 \cdot 10^{-6}$  мм рт.ст. с целью уменьшения влияния газовых примесей, адсорбированных поверхностью стенки.

В процессе экспериментов непрерывно отслеживалось сопротивление пленки посредством цифрового вольтметра В7-27А. Мощность, рассеиваемая в пленке измерительным прибором не превышала 5 мкВт, что практически исключало нагрев пленки измерительным током. Зависимость сопротивления от давления регистрировалась с помощью двухкоординатного самописца типа ПДА1 и измерителя давления типа РВТ-2М с термоэлектрическим датчиком давления ПМТ-6. Выбор данного датчика давления определялся областью давления, где происходило изменение сопротивления пленки ( $10^{-1} \div 10^2$  мм рт.ст.). При использовании различных газов производилась коррекция показаний ПМТ-6 с учетом коэффициента теплопроводности конкретного сорта газа.

Изучение зависимости относительного изменения сопротивления пленки от сорта газа проводилось на одном и том же образце. После смены сорта газа производилась дегазация камеры и образца путем выдерживания их при давлении  $3 \cdot 10^{-6}$  мм рт.ст. в течение одного часа. В экспериментах использовались химически чистые кислород, азот, водород, аргон. Для сравнения использовался также воздух. Скорость изменения давления для исключения влияния инертности изменения сопротивления пленки подбиралась экспериментально.

Результаты измерений представлены на рис.4. Из рисунка видно, что изменение сопротивления полученных пленок одинаково для кислорода и азота, а чувствительность к воздуху существенно отличается от чувствительности к кислороду и азоту. Последнее можно объяснить наличием влаги в воздухе, поскольку напуск воздуха осуществлялся без предварительного высушивания. Чувствительность пленок к водороду была весьма низкой, а чувствительность к аргону — находилась между кислородом-азотом и водородом. Обращает на себя внимание и различный диапазон давлений для разных газов, соответствующий основному изменению относительного сопротивления. Таким образом, полученные покрытия, помимо чувствительности к давлению, имеют еще и чувствительность к сорту газа.



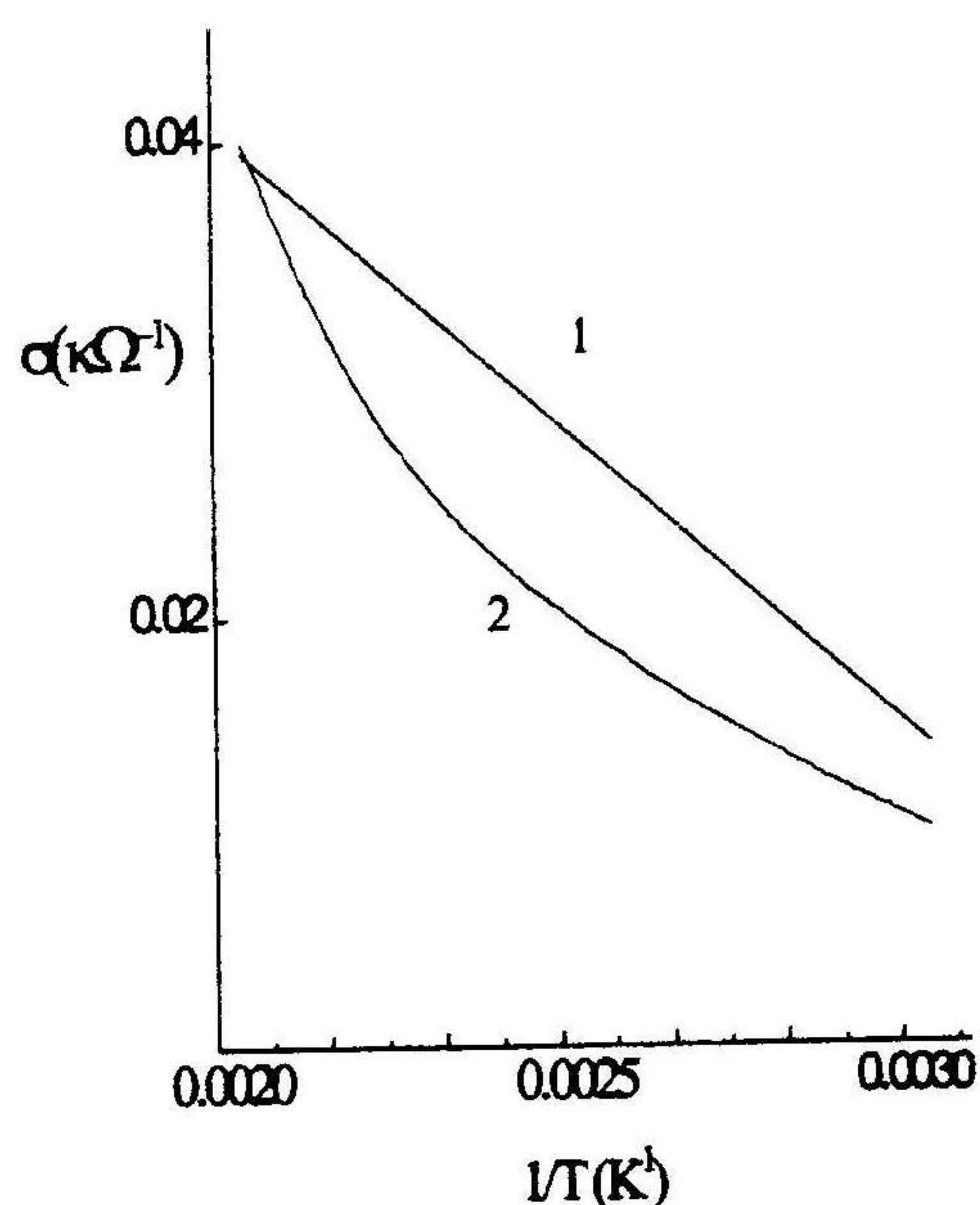
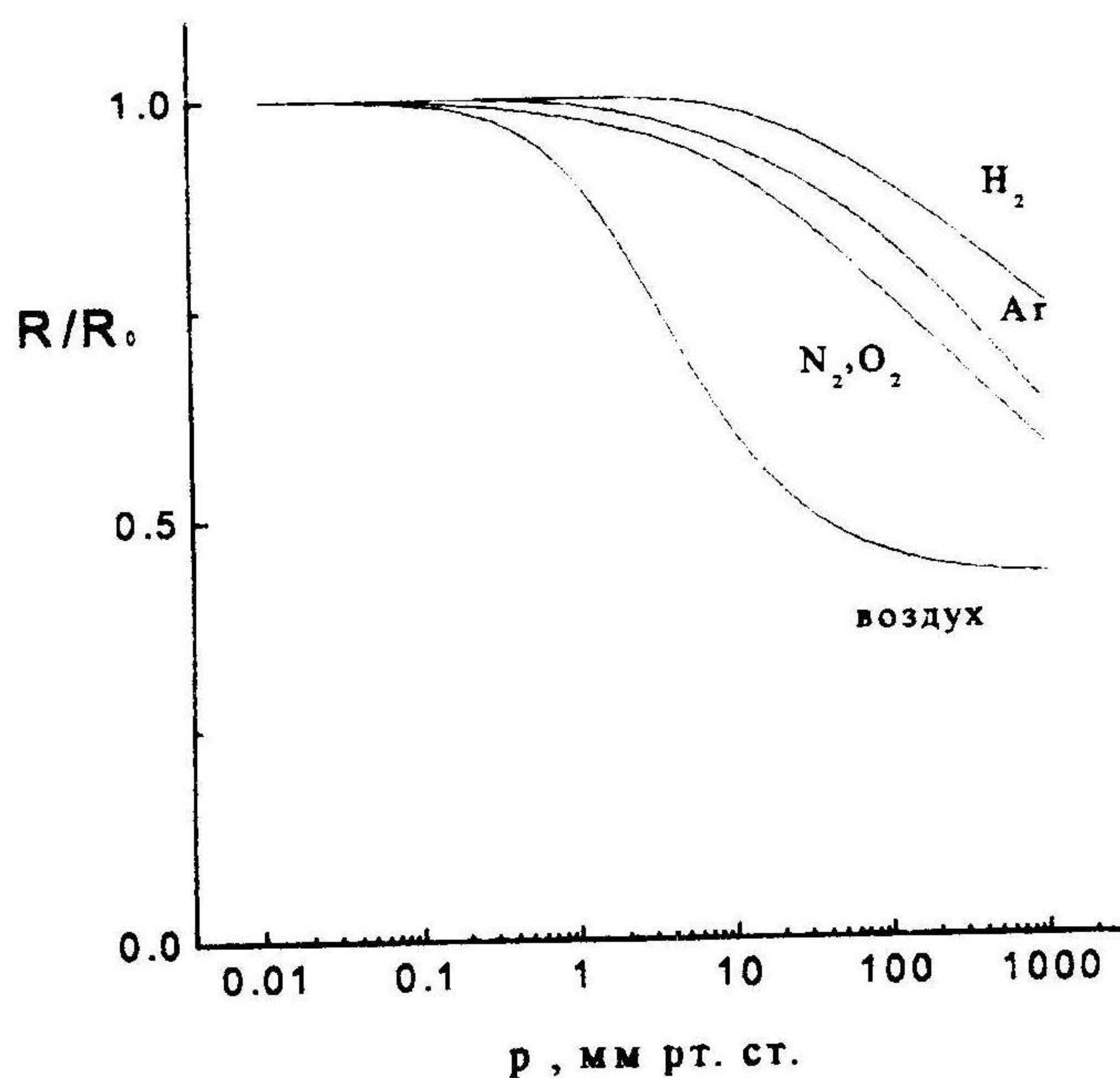


Рис. 4. Зависимость сопротивления полупроводниковой пленки от давления и сорта газа.

Рис. 5. Зависимость проводимости полупроводниковой пленки температуры. 1 — нагревание; 2 — охлаждение.

Для оценки полупроводниковых свойств полученных пленок были произведены измерения зависимости сопротивления образцов от температуры. Измерения проводились с использованием штатного нагревательного столика в высоком вакууме при давлении  $10^{-5}$  мм рт.ст.. Низкое давление было обусловлено необходимостью исключить окисление пленки при повышенной температуре. Результаты температурных исследований представлены на рис.5. Приведенные характеристики явно свидетельствуют о том, что полученные покрытия — полупроводники (увеличение проводимости с температурой). Более детальный анализ температурных зависимостей не проводился, поскольку это выходило за рамки данной работы.

Таким образом, в работе продемонстрирована возможность применения метода магнетронного реактивного распыления для получения газочувствительных слоев диоксида олова, леги рованных индием, а также изучено влияние условий получения на их характеристики. Определены условия формирования пленок, меняющих свою электропроводность синхронно с изменением давления в рабочей камере.

Установлено, что формирование покрытий с максимальным относительным изменением сопротивления от давления происходит только для мишени, содержащей 95% Sn + 5% In.. При использовании мишеней с составом 97% Sn + 3% In и 92% Sn + 8% In относительное изменение сопротивления снижается до 10÷15%. Для данного типа вакуумных установок оптимальным соотношением газовой среды является 80% Ar + 20% O₂.. В случае использования газовой смеси с повышенным содержанием аргона происходит осаждение металлических пленок, а кислорода — диэлектрических.

Формирование пленки с изменяемым от давления сопротивлением происходит при рабочем давлении в разрядной камере  $1,4 \cdot 10^{-2}$  мм рт.ст. и разрядном токе магнетрона — 50 мА (разрядное напряжение 370 В), что соответствует плотности мощности на мишени магнетрона  $\approx 10$  Вт/см<sup>2</sup>. При осаждении покрытий на основе оксидов олова и индия с зависимым от давления сопротивлением в условиях магнетронного нанесения необходимо очень строго выдерживать баланс между потоками металла и потоком кислорода.



Установлено, что изменение сопротивления полученных пленок одинаково для кислорода и азота, но существенно отличается от чувствительности к воздуху, что связано с наличием влаги в воздухе. Чувствительность пленок к водороду весьма низка, а чувствительность к аргону — находится между кислородом-азотом и водородом. При этом имеет место различный диапазон давлений для различных газов, соответствующий основному изменению относительного сопротивления.

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] Б.Роус. Стекло в электронике. М.:Советское радио, 1969
- [2] А.В.Антонов, В.В.Светцов. Труды украинского вакуумного общества. 1997, 3, с.64.
- [3] Б.С.Данилин., В.К.Сырчин.. Магнетронные распылит. системы.. М.:Радио и связь, 1982, 256 с.
- [4] Физические величины. Справочник под ред. И.С.Григорьева, Е. З. Мейлихова. М.:Энерго-атомиздат, 1991, 1232 с.
- [5] О.В.Козлов. Электрический зонд в плазме. М.:Атомиздат, 1969. 291 с.
- [6] Вакуумная техника. Справочник под общ. ред. Е.С.Фролова, В.Е.Минайчева, М.:Машино-строение, 1985, 359 с.
- [7] Б.С.Данилин. Применение низкотемпературной плазмы для нанесения тонких пленок. М.:Энергоатомиздат, 1989. 328 с.