

СИНТЕЗ ПРОЗРАЧНЫХ ПРОВОДЯЩИХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ИНДИЯ И ОЛОВА В УСЛОВИЯХ ВЧ-МАГНЕТРОННОГО НАНЕСЕНИЯ

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

*Харьковский государственный универси-
тет, 310108, Харьков, пр. Курчатова, 31.
Научный физико-технологический центр,
310145, Харьков, ул. Новгородская 1.*

Работа посвящена разработке технологии нанесения прозрачных электропроводящих пленок оксидов индия-олова методами реактивного ВЧ-магнетронного распыления при исключении стадии отжига. В экспериментах использовались мишени на основе чистых индия и олова, а также их сплавы в различных процентных соотношениях. Было получено, что уменьшение сопротивления пленки при изменении уровня ВЧ-мощности сопровождается снижением ее прозрачности в видимой области спектра. При этом, зависимости ведут себя практически синхронно в диапазоне от 100 до 160 Вт независимо от сорта распыляемого материала. Установлено, что, начиная с

мощности 125 Вт происходит резкое снижение сопротивления пленки, достигающей минимума при мощности 140 Вт. С последующим увеличением подводимой мощности сопротивление возрастает. При этом, коэффициент пропускания света в видимой области спектра с изменением мощности остается практически постоянным, находясь на уровне 90...95%. Зависимость коэффициента пропускания в инфракрасной области ведет себя синхронно с изменением сопротивления пленки. Снижение прозрачности в инфракрасной области при неизменном пропускании в видимой области (при толщине пленки 0.2 мкм) обусловлено лишь электропроводностью пленки.

Технологическим вопросам получения прозрачных проводящих пленок на основе оксидов индия-олова уделяется в последнее время значительное внимание в связи с их широким использованием в индикаторных приборах, электрических устройствах и фотоэлектрических преобразователях. Основная проблема в технологии получения прозрачных электропроводящих пленок (ЭППП) — необходимость сочетания двух противоречивых свойств: прозрачности, присущей диэлектрикам и широкозонным полупроводникам, и электропроводности, которая характерна для сильно поглощающих свет материалов. Наилучшим образом этим требованиям удовлетворяют тонкие окисные пленки на основе In_2O_3 и SnO_2 . Они обладают высокой твердостью и адгезией к различным подложкам, устойчивостью к действию агрессивных сред, прозрачностью в видимой области спектра и высокой электропроводностью [1].

Цель данной работы — разработка технологии нанесения прозрачных электропроводящих пленок оксидов индия-олова методами реактивного ВЧ-магнетронного распыления при исключении стадии отжига. Исключение стадии отжига обусловлено последующим использованием результатов работы для нанесения пленок на подложки, имеющие низкую температуру плавления.

В экспериментах использовались мишени на основе чистых индия и олова, а также их сплавы в различных процентных соотношениях. Процессы осаждения проводились в аргон-

кислородной атмосфере с различным процентным составом. Эксперименты по осаждению прозрачных проводящих пленок проводились в диапазоне давлений от 10^{-1} до 10^{-3} мм рт.ст. на универсальной вакуумной установке ВУП-5М. Напуск рабочего газа производился непосредственно в рабочую камеру посредством пьезокерамического и игольчатого натекаателей из газовых баллонов. Данная система напуска позволяла работать как на одном типе газа, так и на их смеси.

С целью создания возможно близких условий осаждения полупроводниковых покрытий, а также для ускорения накопления экспериментальных данных, было использовано устройство смены подложек на 6 позиций. Для предотвращения запыления образцов, не находящихся в зоне обработки, имелись предохранительные экраны. Устройство смены подложек дополнительно позволяло осуществлять контроль электрических параметров наносимых покрытий в процессе осаждения. Кроме того, данная система предусматривала контроль оптических параметров обрабатываемых образцов в процессе нанесения с использованием штатных оптических датчиков.

Для магнетронного распыления использовались штатные, охлаждаемые водой испарители с плоскими мишенями. Для работы с индий-оловянными мишенями косвенное охлаждение было заменено на прямое. Мишень представляла собой медное основание толщиной 5 мм и диаметром 41 мм, на которое наносилось рабочее вещество (In, Sn и их сплавы) толщиной $1 \div 1.5$ мм. Для реализации газового высокочастотного магнетронного распыления установка ВУП-5М была дополнена ВЧ-комплексом, включающим в себя: промышленный высокочастотный генератор типа УВ-1 с мощностью до 1 кВт и рабочей частотой 13.56 МГц, согласующим устройством и средствами контроля. ВЧ-магнетрон был изолирован по постоянному току, что давало возможность организовать автосмещение у поверхности мишени. Невзирая на широкие технологические возможности газового магнетрона постоянного тока, использование данного устройства для формирования покрытий из легкоплавких веществ, особенно в условиях наличия атомарного возбужденного и ионизированного кислорода, сильно затруднено. Это связано с образованием плохо проводящей или диэлектрической пленки на поверхности мишени, что приводит к образованию катодных пятен, следствием чего есть переход магнетронного разряда в дуговой [2]. Образование катодных пятен на поверхности мишени ведет к неконтролируемому выбросу пара рабочего вещества и появлению капельной фазы на обрабатываемой поверхности, что резко снижает качество формируемого покрытия. Поэтому для получения пленок на основе In_2O_3 или SnO_2 более предпочтительным является использование газового высокочастотного магнетрона [3].

Эксперименты, по определению оптимального уровня подводимой ВЧ-мощности, проводились в интервале ее значений 50...500 Вт. Нижнее значение определялось уровнем мощности, при которой происходит заметное распыление мишени. Верхний предел — уровнем, который выдерживают вакуумные уплотнения магнетронной приставки. Процессу нанесения предшествовала предварительная откачка рабочей камеры до давления $4 \cdot 10^{-6}$ мм рт.ст., что было необходимо для снижения уровня примесей в осаждаемых пленках за счет десорбции посторонних элементов с поверхности в подколпачном объеме.

Расстояние между подложками и мишенью магнетрона во всех экспериментах было фиксировано и составляло величину 6 см. Данное расстояние было выбрано из условия получения равномерной толщины пленки на подложке. Проведена серия экспериментов по изучению зависимостей электрофизических параметров пленки от внешних условий. Для сравнительного анализа свойств толщина пленок фиксировалась на уровне 0.2 мкм.

Предварительные исследования показали, что, необходимым, с точки зрения поставленной задачи, параметрами обладают покрытия, полученные при изменении уровня ВЧ-мощ-

ности от 100 до 200 Вт. Поэтому последующие эксперименты по изучению зависимости параметров пленок от состава распыляемой мишени проводились именно в этом диапазоне подводимой ВЧ-мощности.

На рис.1. приведены зависимости сопротивления пленки и ее коэффициента пропускания в видимой области спектра от подводимой ВЧ-мощности. Измерения проводились при давлении $3.2 \cdot 10^{-2}$ мм рт.ст. в атмосфере 80% Ar + 20% O₂. Время нанесения при каждом данном уровне мощности выбиралось из условия получения толщины покрытия 0.2 мкм. Результаты представлены для трех рабочих мишеней магнетрона: 100% In (рис.1а), 100% Sn (рис.1б), 94% In + 6% Sn (рис.1в).

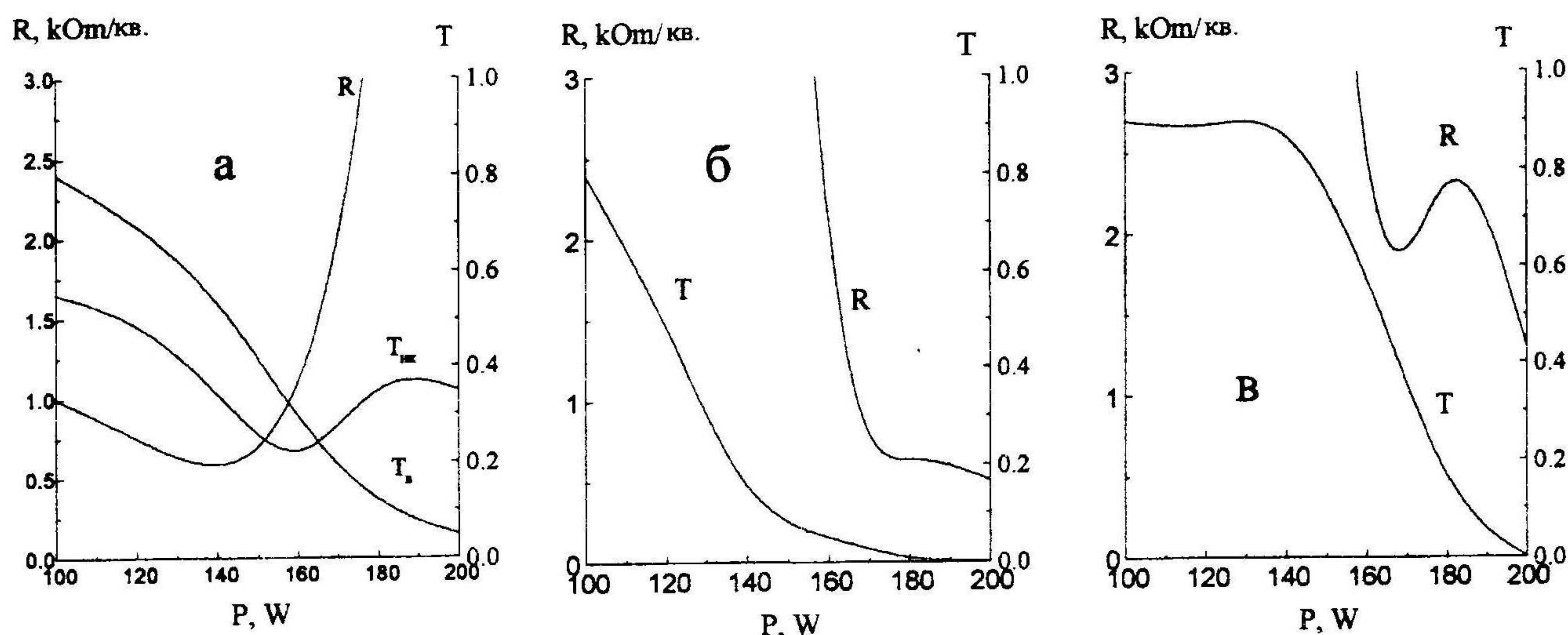


Рис.1. Зависимости сопротивления пленки и ее коэффициента пропускания в видимой области спектра от подводимой ВЧ-мощности.

Из рисунка видно, что уменьшение сопротивления пленки при изменении уровня ВЧ-мощности сопровождается снижением ее прозрачности в видимой области спектра. При этом, кривые ведут себя практически синхронно в диапазоне от 100 до 160 Вт независимо от состава мишени. Отличия лишь в количественных значениях величин. Диапазон изменения уровня подводимой ВЧ-мощности для получения приемлемых сопротивлений пленок и относительно высоких коэффициентов пропускания света в видимой области спектра довольно узок и не превышает 10÷20 Вт и для каждого состава мишени имеет свой участок. Так, для индиевой мишени это значения 100÷120 Вт, для сплава 94%In + 6%Sn – 140÷160 Вт, для чисто оловянной мишени — ни при каких значениях подводимой ВЧ-мощности получить образцы с заданными свойствами не удалось.

Синхронное снижение сопротивления пленки и коэффициента пропускания, по-видимому, связано с тем, что параллельно с осаждением окислов металлов, формирующих прозрачное покрытие, осаждается и металлическая фаза, отвечающая за электропроводность. Поэтому, для получения пленки с заданными прозрачностью и электропроводностью необходимо четкое выдерживание баланса между потоками окислов и металла.

Поскольку поток металла в окисленном и не окисленном состояниях зависит от скорости распыления мишени и скорости образования окисла на ней, которые, в свою очередь, определяются параметрами разряда, зависящими от подводимой мощности и состава газовой среды, то с целью более точного определения уровня мощности, при котором формируется покрытие с нужными сопротивлением и коэффициентом пропускания, была снята зависимость этих величин от мощности в диапазоне 100÷150 Вт. Результаты представлены на рис.2.

Из рисунка видно, что, начиная с мощности 125 Вт, происходит резкое снижение сопротивления пленки, достигающей минимума при мощности 140 Вт. С последующим увеличением уровня подводимой мощности сопротивление возрастает. При этом, коэффициент пропускания света в видимой области спектра с изменением мощности, остается практически постоянным, находясь на уровне 90÷95%. Таким образом, для мишени магнетрона из чистого индия в газовой среде 90%Ag + 10%O₂ оптимальной, с точки зрения минимального сопротивления пленки, в данных условиях является мощность 140 Вт.

Зависимость коэффициента пропускания в инфракрасной области ведет себя синхронно с изменением сопротивления пленки. Снижение коэффициента пропускания в инфракрасной области при неизменном коэффициенте пропускания в видимой области и толщине пленки 0.2 мкм (что в 15 раз меньше длины волны, на которой измерялось прохождение инфракрасного излучения) обусловлено лишь электропроводностью пленки.

Для определения области, где происходит синтез окисла индия или олова, был проведен эксперимент, в котором, оставив неизменными прочие параметры, варьировался лишь поток материала на подложку путем изменения расстояния от подложки до мишени. Для этого было приготовлено 3 образца, которые размещались на расстояниях 6 см, 4.2 см и 3 см от мишени. Данные расстояния выбирались из условия последовательного удвоения плотности потока вещества с мишени магнетрона [4]. В данном случае толщина покрытия также выбиралась 0.2 мкм. Нанесение проводилось при давлении $3.2 \cdot 10^{-2}$ мм рт.ст. при подводимой ВЧ-мощности 140 Вт. Материал мишени магнетрона — индий (рис.3).

Было установлено, что при неизменном коэффициенте пропускания в видимой области спектра на уровне 94% сопротивление образцов, соответствующих расстояниям 6 см и 4.2 см также остается постоянным, хотя плотность потока вещества с мишени в последнем случае в 2 раза больше, чем в предыдущем. Образец, расположенный на расстоянии 3 см обладал диэлектрическими свойствами.

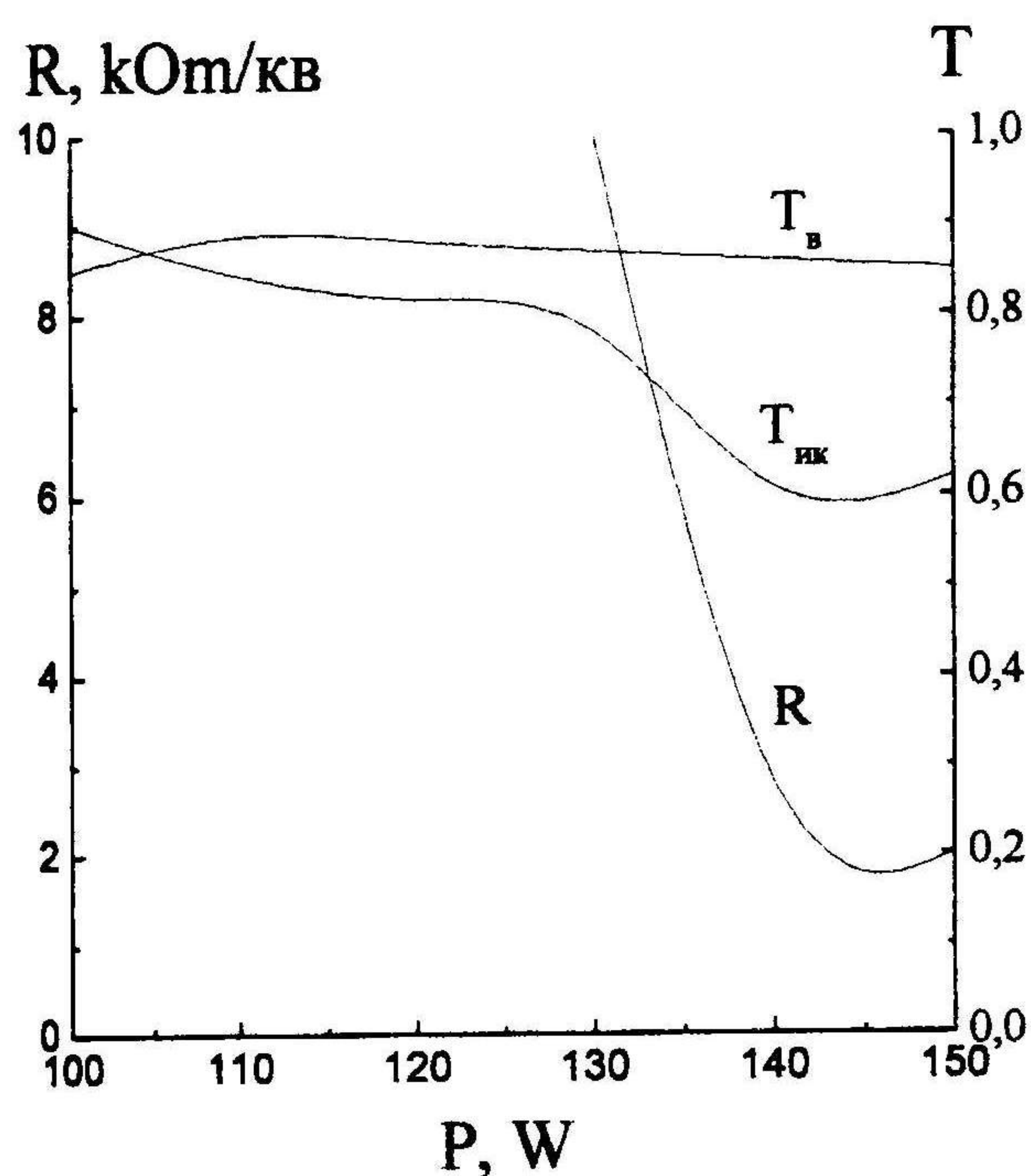


Рис.2. Зависимость коэф. пропускания в видимой (T_v) и инфракрасной ($T_{ик}$) областях спектра и сопротивления пленки (R) от подводимой мощности.

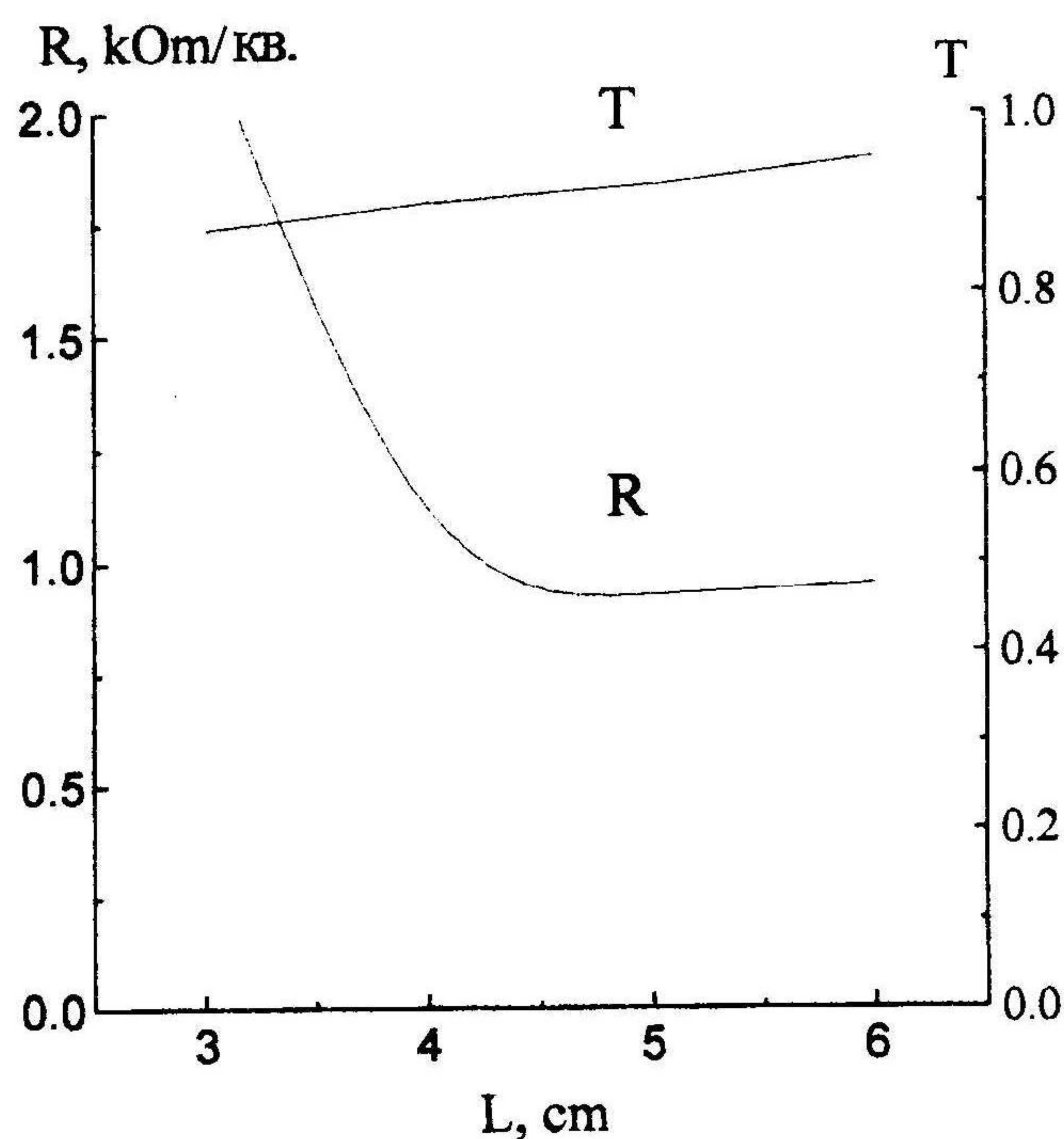
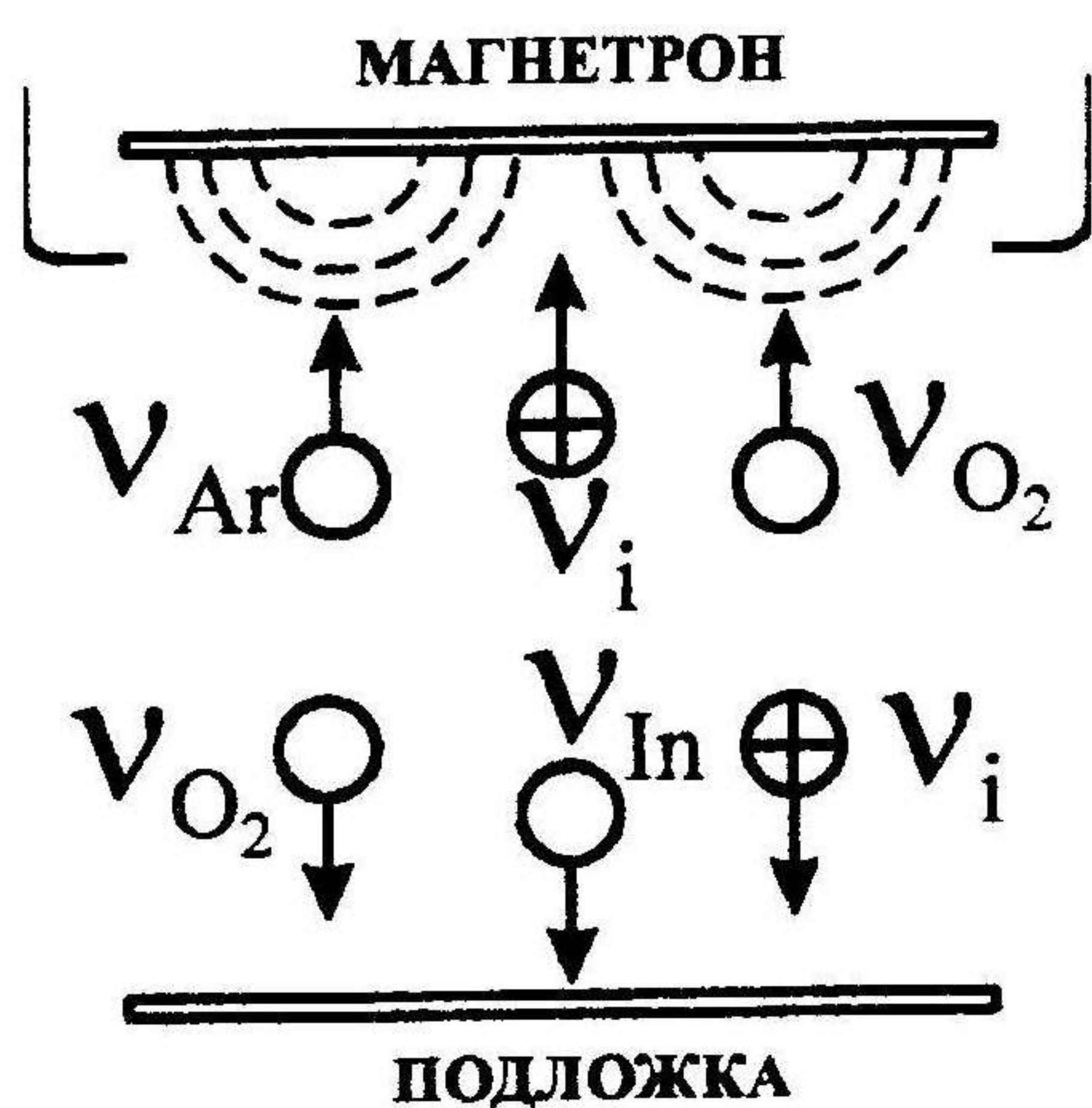


Рис.3. Зависимость коэф. пропускания в видимой (T_v) области спектра и сопротивления пленки (R) пленки от расстояния до магнетрона.



ν	МАГНЕТРОН	ПОДЛОЖКА
Ar	$6.2 \cdot 10^{-18}$ част./см ² с	$6.2 \cdot 10^{-18}$ част./см ² с
O ₂	$1.7 \cdot 10^{18}$ част./см ² с	$1.7 \cdot 10^{18}$ част./см ² с
In	$(2 \div 4) \cdot 10^{17}$ част./см ² с	$(2 \div 3) \cdot 10^{15}$ част./см ² с
i	$(3 \div 6) \cdot 10^{16}$ част./см ² с	$(1 \div 2) \cdot 10^{15}$ част./см ² с

Рис.4. Динамика частиц в рабочей зоне реактора.

Общую картину динамики потоков нейтральных и заряженных частиц в рабочей зоне плазмохимического реактора демонстрирует рис.4. Величины внутренних параметров плазмо-химической системы приведены для случая индиевой мишени и уровня подводимой ВЧ-мощности (100 – 200) Вт при давлении $3 \cdot 10^{-2}$ мм рт.ст. в атмосфере 90%Ar + 10%O₂ и расстоянии от мишени магнетрона до подложки 6 см.

Плотность потока неионизированного кислорода существенно (на 2.5 порядка) превосходит плотность потока атомов индия. Однако, скорость окисления индия молекулярным кислородом невелика ввиду малой энергии частиц, которая недостаточна 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 кислорода на ту же поверхность в 2-3 раза ниже плотности потока атомов индия. К тому же, доля ионов кислорода не превышает 20%, что соответствует плотности потока ионов кислорода на порядок меньше плотности потока атомов индия. Таким образом, синтез полупроводниковых покрытий непосредственно на поверхности обрабатываемого образца очевидно несущественен.

Синтез молекул In₂O₃ должен происходить, по видимому, в данной системе на поверхности мишени магнетрона, где потоки заряженных и нейтральных частиц близки. Кроме того, в электромагнитной ловушке магнетрона в условиях высокой концентрации плазмы имеет место интенсивное образование возбужденного и атомарного кислорода [5], что существенно интенсифицирует образование оксида индия. Свидетельством того, что именно на мишени магнетрона идет основной процесс синтеза является образование катодных пятен при работе магнетрона в режиме постоянного тока, что характерно для диэлектрической мишени. Дополнительным подтверждением данного предположения является наличие толстой прозрачной пленки на мишени магнетрона, наблюдаемой каждый раз по окончании процесса нанесения.

Результаты эксперимента свидетельствуют, что при расстояниях больше 3 см параметры образцов остаются неизменными, и лишь на более близких расстояниях, где плотность плазмы, а, следовательно, и потоки заряженных частиц существенно возрастают, сопротивление пленки резко возрастает, стремясь к бесконечности. Т.е., к процессам синтеза на мишени подключаются процессы синтеза на поверхности образца.

Таким образом, в данной работе разработана технология получения прозрачных (с коэффициентом пропускания в видимой области спектра более 90%) электропроводящих (с сопротивлением $10^2 \dots 10^4$ Ом/кв.) пленок на основе оксидов индия и олова методом реактивного магнетронного распыления с использованием высокочастотного магнетрона

при исключении стадии отжига. Исключение стадии отжига обуславливалось последующим нанесением пленок данного типа на подложки, имеющие низкую температуру плавления.

Определены оптимальные параметры плазмы, потоки заряженных и нейтральных частиц в зоне синтеза, соответствующие получению покрытий с заданными свойствами. Рассмотрение потоков заряженных и нейтральных частиц на поверхность обрабатываемого образца показывает, что синтез молекул In_2O_3 происходит на поверхности мишени магнетрона, где потоки заряженных и нейтральных частиц близки.

Установлены зависимости внутренних параметров системы от внешних условий. Показано, что диапазон подводимого уровня ВЧ-мощности, необходимый для формирования прозрачных проводящих покрытий, довольно узок, и составляет 10% от оптимального уровня подводимой мощности.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Чопра К., Дас С. Тонкопленочные солнечные элементы.-М.: Мир, 1986.
- [2] Данилин Б.С. Применение низкотемпературной плазмы для нанесения тонких пленок. — М.: Энергоатомиздат, 1989. — 328 с.
- [3] Целуйко А.Ф. и др. Магнетронное нанесение пленок нитридов титана и хрома, стимулированное ВЧЕ разрядом. Труды Украинского вакуумного общества. Киев. 1995. Том 1., стр.251 — 255.
- [4] Райзер Ю.П. Физика газового разряда.: Учебное руководство.- М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1987. — 592 с., ил.
- [5] Грановский В.Л. Электрический ток в газе. // М.; Наука, 1071. — 522 с.