

Магнетронное напыление прозрачных электродов ИТО из металлической мишени на холодную подложку

© Л.П. Амосова, М.В. Исаев

Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, 197101 Санкт-Петербург, Россия
E-mail: l_amosova@mail.ru

(Поступило в Редакцию 6 февраля 2014 г.)

Магнетронным напылением из металлической мишени на холодную подложку без ионной стимуляции процесса и без последующего отжига получены слои ИТО с поверхностным сопротивлением $50 \Omega/\square$ и пропусканием в видимой области спектра до 100%. Показано, что указанные параметры слоев могут быть достигнуты в достаточно широком диапазоне парциального давления кислорода регулировкой скорости напыления и в достаточно большом диапазоне скоростей напыления регулировкой давления кислорода. Построена универсальная взаимно однозначная зависимость скорости напыления от парциального давления кислорода.

Введение

Оптически прозрачные электропроводящие пленки широко применяются в оптоэлектронике в качестве оптически прозрачных электродов для фотодиодов, солнечных батарей, устройств отображения информации, в качестве нагревательных элементов на стекле и на полимерных пленках. Для этих применений требуются вещества, обладающие одновременно прозрачностью (хотя бы в видимой области спектра) и высокой, почти металлической, проводимостью. Оксид индия—олова (ИТО) является одним из наиболее широко используемых прозрачных проводящих оксидов из-за трех главных его свойств: высокой электропроводности, оптической прозрачности и легкости, с которой он может быть получен в виде тонкой пленки. Для него, как и для всех прозрачных проводящих пленок, приходится искать компромисс между проводимостью и прозрачностью, поскольку увеличение толщины и концентрации носителей заряда увеличивает проводимость материала, но уменьшает его прозрачность.

Оксид индия—олова (или легированный оловом оксид индия) представляет собой твердый раствор оксидов индия (III) (In_2O_3) и олова (IV) (SnO_2). Оптимальным является соотношение 90% In_2O_3 , 10% SnO_2 по весу. Это прозрачное (в видимом и ближнем ИК-диапазоне спектра) и бесцветное в тонких слоях вещество, в то время как более толстые пленки имеют серый или желтоватый оттенок.

Для получения тонких пленок оксида индия—олова применяются следующие методы: электронно-лучевое, ионное или термическое испарение, лазерное испарение, катодное либо высокочастотное (ВЧ) распыление в электрическом поле, магнетронное распыление мишени. Реже используются методы струйного пиролиза (термическое разложение хлоридов индия и олова) и химическое газофазное осаждение. При магнетронном распылении мишень магнетрона может быть как металлической (сплав индия и олова), так и оксидной.

В зависимости от состава мишени и атмосферы, в которой происходит нанесение пленки (как правило, это смесь инертного газа, обычно аргона, с небольшим количеством кислорода), требуется или не требуется последующее „доокисление“ напыленной пленки путем прогрева ее в атмосфере кислорода или на воздухе. При использовании одного и того же метода параметры получаемых пленок в большой степени зависят от режима нанесения: общего давления газа в камере, парциального давления кислорода, температуры подложек, конфигурации электродов, скорости нанесения.

Чаще всего для получения слоев ИТО применяются катодное и магнетронное распыления. В английском языке они объединены общим названием „sputtering“, подразумевающим бомбардировку и распыление твердой мишени ионами инертного газа. Ионы инертного газа (плазма низкого давления) получают путем приложения к электродам высокого напряжения (постоянного или с радиочастотой). Ионы ускоряются в сильном электрическом поле и выбивают из мишени частицы, которые затем оседают на подложке. Мишень является проводящим электродом с большим коэффициентом вторичной электронной эмиссии.

Внутри рабочей вакуумной камеры находятся два параллельных металлических электрода. Мишень закрепляется на катоде, а подложки на аноде. Анод обычно заземляется, а на катод подается постоянное отрицательное напряжение в несколько киловольт. После откачки камеры в нее до давления порядка 0.1 Pa напускается газ, обычно аргон или смесь аргона с кислородом, который при ионизации образует плазму. При подаче напряжения зажигается видимый объемный газовый разряд, указывающий на происходящую ионизацию. Для увеличения эффективности ионизации используется магнитное поле (магнетрон) (рис. 1). Магнетронный способ обеспечивает более высокие скорости роста пленки по сравнению с простым катодным напылением.

Для катодного и магнетронного распыления используются два вида мишеней: мишени из прессованного

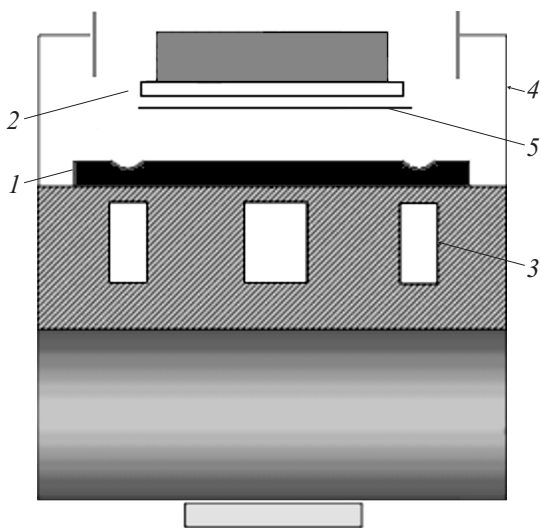


Рис. 1. Схема магнетрона: 1 — мишень (катод), 2 — подложки (закрепленные на аноде), 3 — магниты (кольцевой и центральный), 4 — ограничивающий плазму экран, 5 — заслонка.

окисла и из металлического сплава индия с оловом. Если в первом случае кислород может как добавляться, так и не добавляться в плазму, то во втором случае добавление кислорода обязательно, причем его концентрация должна строго контролироваться, поскольку от этого зависят свойства пленки. Полученные путем распыления металлической мишени пленки, так же как и в случае термического напыления, могут требовать последующего „доокисления“ путем прогрева на воздухе.

Свойства получаемых пленок зависят от скорости напыления и, при использовании металлической мишени, от парциального давления кислорода и температуры подложек. Скорость напыления, в свою очередь, зависит от приложенного напряжения ($\sim U^{1.5}$), используемого для получения плазмы газа (через энергию ионов, бомбардирующих мишень) и давления в камере (через количество ионов), диапазон изменения которого ограничен существованием объемного разряда. В целом метод магнетронного распыления способен обеспечить получение пленок с хорошей проводимостью (до $R \sim 10 \Omega/\square$), довольно высокой прозрачностью (до 85–90% в видимом диапазоне для системы пленка–стекло), однородных по составу и с гладкой поверхностью, но не обладающих высокой лучевой прочностью.

Постановка задачи

В связи с тем что в настоящее время в России нет производства керамических мишеней из оксида индия, а стоимость покупки единичных керамических мишеней за рубежом велика, метод реактивного магнетронного распыления металлической мишени из сплава индий–олово с соотношением 9 : 1 может давать существенную экономию.

Метод магнетронного реактивного распыления (MRS) — очень сложный технологический процесс, сочетающий в себе распыление в плазме металлической мишени и проведение химической реакции между распыленным материалом и реактивным газом, в том числе на подложке. Он позволяет в широком диапазоне управлять электрофизическими свойствами формируемой пленки. До сих пор процессы реактивного распыления изучены не до конца, хотя первая монография о реактивных процессах, принадлежащая В.Д. Вествуду, появилась в 1989 г. [1]. Управление этим процессом требует достаточно сложного контролирующего оборудования.

В процессе формирования тонких пленок при реактивном ионном распылении (магнетронное реактивное — это частный случай) обычно выделяют три стадии, которые вносят определенный вклад в процесс в целом и по-своему влияют на свойства формируемых пленок:

- распыление материала мишени,
- пролет распыленных атомов и кластеров к подложке,
- конденсацию на подложке и рост тонкой пленки.

При реактивном ионном распылении мишень бомбардируется как энергичными ионами, так и нейтральными атомами и молекулами инертного и химически активного газа, вследствие чего в общем случае происходит распыление материала мишени, внедрение ионов, а также адсорбция молекул газа на поверхности мишени. С учетом предположений, что атомы инертного газа адсорбируются слабо, а внедрение ионов в мишень при энергиях менее 1 keV незначительно, скорость распыления атомов мишени определяется как коэффициентом распыления материала мишени и плотностью потока ионов, так и парциальным давлением реактивного газа, вероятностью прилипания и коэффициентом газового распыления. Присутствие кислорода или другого реактивного газа ведет к уменьшению скорости распыления. Если принять, что вероятность столкновения распыленных частиц с атомами рабочего и реактивного газа очень мала, то скорость роста тонкой пленки при реактивном ионном распылении определяется скоростями осаждения распыленных атомов и кластеров мишени на подложку. Стехиометрическим составом формируемой пленки можно управлять как изменением скорости осаждения (изменением плотности потока ионов, которая, в свою очередь, регулируется подаваемым на магнетрон напряжением), так и изменением парциального давления реактивного газа, причем давление газа на стехиометрию влияет в наибольшей степени.

В работе [2] были получены пленки с рекордными на сегодняшний день для металлической мишени характеристиками: поверхностным сопротивлением $R = 5 \Omega/\square$ при толщине примерно 150 nm и с $R = 7.5 \Omega/\square$ при толщине примерно 100 nm. Температура подложки достигала 300°C, суммарное рабочее давление примерно 0.1 Pa. Интегральное собственное светопропускание пленки в диапазоне 450–680 nm для пленки толщиной 100 nm составляло примерно 99% (пропускание системы

пленка–подложка $\sim 90\%$). Мы предполагаем, что столь высокий результат мог быть достигнут за счет того, что при 300°C ИТО переходит из аморфного в кристаллическое состояние.

Поскольку температура 300°C для ряда применений (например, при напылении на полимерные подложки) оказывается недопустимо высокой, перед нами была поставлена задача разработать лабораторную технологию получения прозрачных электропроводящих пленок на базе оксида индия при постоянном (точнее — среднечастотном) магнетронном распылении из металлической мишени на холодные подложки.

Запатентовано изобретение, в котором эта задача, казалось бы, успешно решена [3]. Однако в заявке указывается только один оптимальный режим существования одновременно хорошей прозрачности и проводимости ИТО, причем этот режим привязан к конкретной установке и в других условиях невоспроизводим. В принципе возможно расширить область давлений кислорода, в которой существует прозрачная проводящая фаза ИТО, не за счет нагрева подложки, а за счет дополнительной ионной стимуляции [4,5]. Ионная стимуляция процесса избавляет от необходимости строго контролировать температуру подложек даже в случае использования металлической мишени, но требует дополнительного оборудования и усложняет процесс. К этому вопросу мы вернемся в обсуждении. Между тем для любой магнетронной установки можно подобрать по крайней мере несколько удобных режимов, при которых не требуется ни нагрева подложек, ни ионной стимуляции и тем не менее достигаются максимальные для данной толщины проводимость и прозрачность.

Известно, что процентное соотношение индия и олова в пленках ИТО оказывает на проводимость и прозрачность пленок существенное, но не решающее влияние [6]. Более важным фактором является состояние, в котором атомы находятся: 1 — металлическое состояние, 2 — неполный окисел, 3 — полный окисел. Состояние атомов зависит от соотношения скорости роста пленки и давления кислорода в камере. Вообще, понятия „избыток“ и „недостаток“ кислорода, которыми мы оперируем в настоящей работе, относительно и имеют смысл только при фиксированной скорости напыления, равно как и скорость напыления может быть мала или велика только для определенного давления кислорода.

Специфика напыления на холодную подложку состоит в том, что процесс окисления на самой подложке практически прекращается. Поэтому допуск в сторону недостатка кислорода гораздо меньше, чем при напылении на горячую подложку. Кислорода в плазме должно быть ровно столько, чтобы весь металл успевал окислиться до состояния полного окисла точно к моменту построения решетки (для аморфного состояния — структурной сетки) окисла. Если же кислорода будет слишком много, то все вакансии кислорода, создающие проводимость, окажутся занятыми и полупроводник превратится в

изолятор. Другими словами, должна существовать однозначная зависимость между парциальным давлением кислорода в камере и скоростью напыления, построение которой и являлось основной задачей нашего эксперимента.

Эксперимент

Работа выполнялась на установке с центрально расположенным магнетроном. Распыляемая мишень из сплава индия и олова (90 и 10 wt%) имела диаметр 200 mm. В качестве блока питания для магнетрона использовался среднечастотный инвертор с регулируемой частотой следования импульсов 1–40 kHz. Рабочие газы аргон и кислород подавались в рабочий зазор магнетрона через двухканальную систему на базе регуляторов расхода газа. Суммарное рабочее давление в камере составляло 0.28–0.34 Pa, парциальное давление кислорода — 0.08–0.12 Pa. Напыление производилось в режиме стабилизации по току. Подложки из плавленного кварца в процессе всего цикла находились при комнатной температуре.

По результатам эксперимента строились фазовые диаграммы существования прозрачной проводящей фазы ИТО от скорости напыления (которая, в свою очередь, зависела от давления аргона и напряжения на инверторе) и давления кислорода. Каждая точка на кривой (рис. 2) соответствует соотношению давления кислорода и скорости напыления, при которых получаются оптимальные слои, обладающие заявленными характеристиками. В качестве рабочего графика удобнее строить зависимости скорости напыления не от парциального давления кислорода, изменение которого трудно фиксировать с

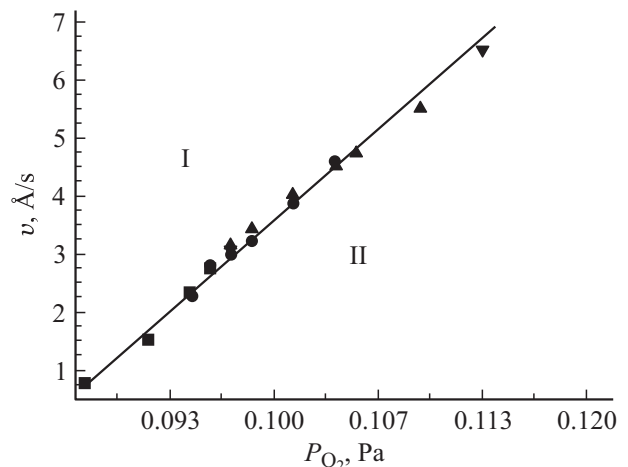


Рис. 2. Зависимость необходимой для достижения наибольшей прозрачности и проводимости ИТО скорости напыления от парциального давления кислорода. Обозначения ■, ●, ▲ и ▼ соответствуют 20, 25, 30 и 40% содержания кислорода в рабочей атмосфере. Область I (выше кривой) соответствует темным высокосоомным слоям неполных окислов, область II (ниже кривой) соответствует прозрачным высокосоомным слоям полных окислов.

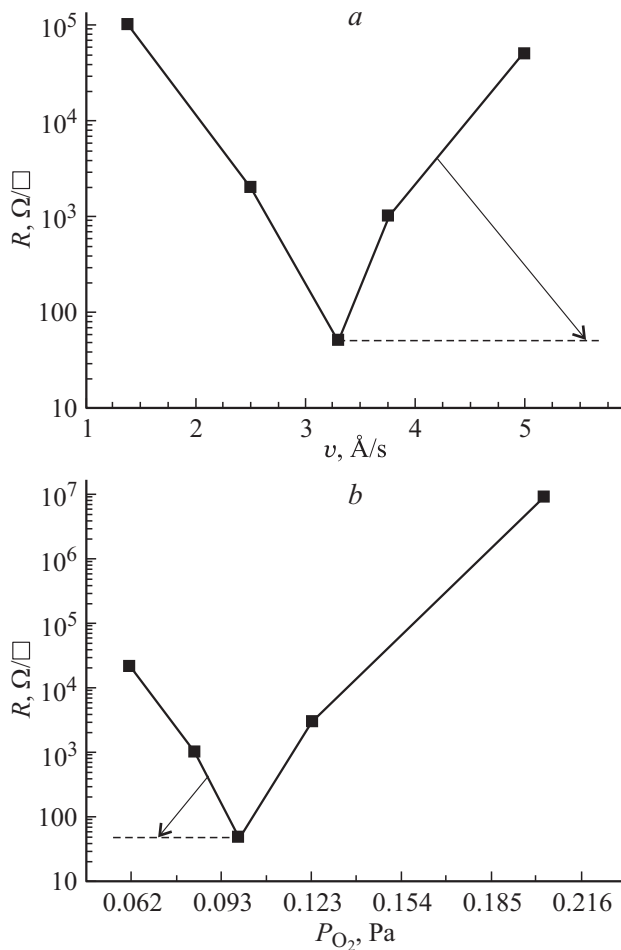


Рис. 3. *a* — зависимость сопротивления слоев ИТО от скорости напыления при постоянном парциальном давлении кислорода и постоянном суммарном давлении в камере (скорость регулировалась напряжением на магнетроне). Толщина слоя 100 nm, 25% O_2 . *b* — зависимость сопротивления слоев ИТО от парциального давления кислорода при постоянной скорости напыления. Толщина слоя 100 nm, 25% O_2 .

достаточной точностью, а от скорости натекания кислорода при фиксированной скорости откачки. График будет иметь такой же вид, как представленный на рис. 2.

Следует отметить, что процентное соотношение давлений кислорода и аргона в процессе напыления для каждой конкретной установки не является строго фиксированной величиной, а может изменяться в некоторых пределах, ограниченных областью существования стабильного объемного разряда в плазме, с одной стороны, и мощностью магнетрона, с другой. В наших условиях при парциальном давлении кислорода менее 20% не удавалось удержать стабильную скорость осаждения меньше $1.0 \text{\AA}/\text{s}$, поскольку разряд срывался. У нас получались либо темные слои (менее 50% пропускания) с поверхностным сопротивлением до нескольких $k\Omega/\square$, требующие последующего отжига, при избыточной скорости, либо прозрачные изолирующие слои при недостаточной скорости напыления. Между тем авторы [4]

получали высококачественные слои при соотношении кислорода и аргона 1 : 6.

При парциальном давлении кислорода более 50% у нас получались прозрачные, но изолирующие слои. Верхняя граница доли кислорода в рабочей атмосфере зависит от максимальной мощности магнетрона. При увеличении относительной доли кислорода резко снижается скорость напыления (за счет уменьшения количества ионов аргона), а для сохранения степени окисления вещества требуется, наоборот, ее увеличивать (за счет увеличения энергии ионов) (рис. 2), для чего мощность магнетрона приходится существенно увеличивать.

Толщина пленок ИТО измерялась эллипсометрическим методом и составляла 75–160 nm, а в процессе напыления контролировалась кварцевым датчиком с заложенным нормировочным коэффициентом. Использование кварцевого датчика удобно тем, что он позволяет контролировать не только толщину, но и скорость напыления, и при этом не учитывает разницы коэффициентов поглощения полных и неполных окислов. Средние значения поверхностного сопротивления составляли для пленок толщиной 160 nm — $50 \Omega/\square$, 100 nm — $50 \Omega/\square$, 75 nm — $180 \Omega/\square$.

Зависимость сопротивления ИТО от скорости напыления для фиксированного парциального давления кислорода и суммарного давления имеет минимум (рис. 3, *a*). Если полученные слои подвергнуть отжигу при температуре 350–450°C в присутствии кислорода, то правая ветвь кривой опускается и становится параллельной оси абсцисс. Аналогично с зависимостью сопротивления от парциального давления кислорода при фиксированной скорости напыления, только при отжиге опускается левая ветвь кривой (рис. 3, *b*).

На рис. 4 представлены спектры пропускания пленок ИТО различной толщины. Светопропускание напыленных на кварцевые подложки слоев измерялось с помощью спектрофотометра СФ-56 в диапазоне длин волн 200–1200 nm. Для пленок толщиной 100 nm в видимом

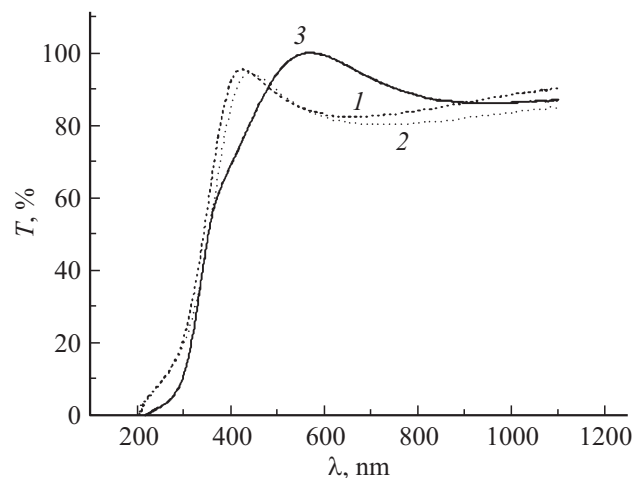


Рис. 4. Спектры пропускания пленок ИТО: 1 — $d = 100 \text{ nm}$, $R = 50 \Omega/\square$; 2 — $d = 100 \text{ nm}$, $R = 2 M\Omega/\square$; 3 — $d = 160 \text{ nm}$, $R = 50 \Omega/\square$.

диапазоне за вычетом потерь в подложке оно составляло 85–95%, а для пленок толщиной 160 nm достигало 95–100%. Меньшая прозрачность более тонких пленок объясняется тем, что интерференционный максимум приходится на длину волны, где еще достаточно сильно поглощение. Поскольку сопротивление для пленок толще 100 nm практически не зависит от толщины, то толщину пленок имеет смысл выбирать таким образом, чтобы использовать эффект просветления.

Обсуждение результатов

По результатам эксперимента можно сделать однозначный вывод, что слои ИТО, напыленные магнетронным способом из металлической мишени на холодную подложку, обладают одновременно проводимостью и прозрачностью только в том случае, когда заданному парциальному давлению кислорода соответствует строго определенная скорость напыления. При магнетронном напылении на холодную подложку важно не только процентное соотношение атомов металлов, осевших на подложку, но и то, в каком состоянии эти атомы находятся в момент осаждения. Если производить распыление металлической мишени в чистом аргоне без добавления кислорода, то получаются непрозрачные металлические пленки с очень хорошей проводимостью. Если кислород присутствует, но в недостаточном количестве (для данной скорости напыления), на подложке формируется пленка из неполных окислов, обладающая очень высоким оптическим поглощением в видимой области и высоким сопротивлением (область I, рис. 2). И проводимость, и прозрачность этих слоев могут быть значительно повышены посредством отжига в атмосфере кислорода, в процессе которого происходит перестройка решетки и окислы восстанавливаются до полных.

Если же скорость напыления, наоборот, слишком мала для заданного давления кислорода, то получаются аморфные прозрачные слои полных окислов, обладающие сопротивлением в несколько мегаом (область II, рис. 2). Чтобы понять причину изолирующих свойств слоев, напыленных в условиях избытка кислорода, рассмотрим механизм проводимости ИТО.

ИТО является широкозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны порядка 3.75 eV. Обычно кристаллическая решетка In_2O_3 не является идеальной — в ней присутствуют вакансии кислорода. Точная формула окисла индия может быть записана как $\text{In}_2\text{O}_{3-x}(\text{V})_x$, где V — дважды заряженная вакансия кислорода донорного типа. Количество таких вакансий отражает степень окисления металла и зависит от количества кислорода в атмосфере и температуры осаждения пленки. Обычно значения параметра $x < 0.01$. При комнатной температуре возбуждение электронов из валентной зоны в зону проводимости пренебрежимо мало. Концентрация свободных носителей заряда в чистом окисле индия, где доминируют вакансии кислорода, составляет $10^{19} - 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Легирование оловом существенно

увеличивает электропроводность окисла. Атомы олова замещают атомы индия в узлах решетки и действуют как доноры. Электрические свойства ИТО сильно зависят от уровня легирования оловом. При увеличении процентного содержания олова проводимость сначала увеличивается (приблизительно до 8–10 wt% олова), а потом начинает уменьшаться [6]. Это вызвано тем, что твердый раствор окисла олова в окисле индия существует примерно до 8%, при более высоких концентрациях олова происходит нарушение решетки и выпадение фазы окисла олова, приводящее к ухудшению проводимости. Таким образом, для получения пленок с поверхностным сопротивлением менее $10^3 \Omega/\square$ содержание олова в окисле должно составлять 8–10%. При таком процентном содержании олова получается вырожденный ИТО с почти металлической проводимостью, поскольку концентрация свободных носителей в нем, получаемая за счет легирования оловом, составляет от 10^{20} до 10^{21} cm^{-3} . Для сильно легированного ИТО вкладом в проводимость кислородных вакансий вообще можно пренебречь.

При сильном избытке кислорода в плазме резко падает скорость распыления мишени, а согласно наблюдаемой нами тенденции ее нужно, наоборот, увеличивать. В таком режиме может иметь место некоторое отклонение состава напыляемых пленок от состава мишени, однако объяснить увеличение сопротивления на 6 порядков только отклонением от стехиометрии невозможно. Тем более что высокоомные слои в условиях избытка кислорода получаются и при весьма умеренных скоростях, когда процентное содержание индия и олова в мишени полностью переносится на подложки.

Для того чтобы превратить ИТО практически в изолятор, нужно заблокировать оба характерных для этого полупроводника механизма проводимости. В условиях избытка кислорода все вакансии кислорода, которые создают проводимость в нелегированном окисле индия, оказываются занятыми. Блокирование этого механизма проводимости можно наблюдать и в поликристаллических слоях ИТО при напылении на горячую подложку.

Легирование оловом при низкой температуре подложки не уменьшает сопротивления, т.е. проводимость, создаваемая донорными дефектами олова, также блокируется. Мы считаем, что происходит перестройка дефектов олова, возможная только в аморфной модификации ИТО, приводящая к эффекту самокомпенсации.

Если прозрачность и проводимость слоев, полученных в условиях недостатка кислорода, улучшает простой отжиг в атмосфере кислорода, то ионная стимуляция в процессе нанесения пленки помогает увеличить проводимость слоев, получаемых в условиях как избытка, так и недостатка кислорода, причем во втором случае оптическое пропускание слоев также увеличивается. Ионная стимуляция осаждения заключается в бомбардировке ионами с кинетической энергией не менее 50 eV поверхностных слоев материала покрытия. В этой области энергий бомбардирующих ионов процесс ионной стимуляции приводит к разрыву или восстановлению химических связей, что вызывает десорбцию или химическую реакцию, изменяющую структуру покрытия.

Заключение

В настоящей работе нами получена универсальная взаимно однозначная зависимость скорости напыления от парциального давления кислорода в камере. Скорость напыления, в свою очередь, может регулироваться двумя параметрами: парциальным давлением аргона (количеством ионов) и напряжением на магнетроне (энергией ионов). Придерживаясь полученной зависимости, можно магнетронным напылением из металлической мишени на холодную подложку без ионной стимуляции процесса и без последующего отжига получать слои ИТО, обладающие оптимальной для данного вещества проводимостью и прозрачностью, варьируя относительное содержание кислорода и аргона в рабочей атмосфере в достаточно широких пределах. Экстраполяция зависимости (рис. 2) в область более низких и более высоких парциальных давлений кислорода позволяет достаточно точно прогнозировать необходимую для получения оптимальных слоев скорость напыления.

Работа выполнена при государственной финансовой поддержке ведущих университетов Российской Федерации (субсидия 074-U01).

Список литературы

- [1] *Westwood W.D.* // *Physics of Thin Films*. 1989. Vol. 14.
- [2] Горин А.В. // Тр. Междунар. постоянно действующего научно-технического семинара „Электровакуумная техника и технология“. НИИ ЭМ им. Н.Э. Баумана. 2012. Т. 4. С. 97–100.
- [3] *Бородин А.Н., Петров А.С.* // Патент RU 2241065, С2, заявка от 20.07.2004.
- [4] *Титомир А.К., Сушков В.Я., Духопельников Д.В.* // Патент RU 2112076, С23С14/35, С23С14/08, заявка от 22.05.1997.
- [5] *Крылов П.Н., Закирова Р.М., Федотова И.В.* // ФТП. 2013. Т. 47. Вып. 10. С. 1421–1424.
- [6] *Schiller S., Goedicke K., Reschke J. et al.* // *Surf. and Coat. Technol.* 1993. V. 61. P. 331–337.