УДК 628.9:519.6

Ю.С. Жидик, П.Е. Троян

Технология получения электропроводящих пленок ITO высокой оптической прозрачности с низким значением величины удельного поверхностного сопротивления

Разработан способ получения прозрачных электропроводящих пленок ITO, предназначенных для использования в светодиодах, а также в качестве омических контактов к солнечным элементам. При установленном технологическом режиме напыления и отжига удельное поверхностное сопротивление полученных оксидных пленок составило 50 Ом/□, а их коэффициент прозрачности около 90% при толщине пленок 250 нм. Найденные условия получения пленок отмечены низким воздействием теплового удара как на пленку, так и на подложку, что предотвращает их растрескивание.

Ключевые слова: ITO (indium tin oxide), магнетронное распыление, термический отжиг, удельное поверхностное сопротивление, оптическая прозрачность.

В последнее время все большее количество работ различных коллективов сообщает о перспективах применения пленок ITO (соединения, содержащего 90 вес. % In_2O_3 и 10 вес. % SnO_2) в качестве прозрачных электродов для солнечных элементов, дисплеев, органических светодиодов (OLED) и других оптоэлектронных приборов. Использование пленок ITO с прозрачностью, близкой к 100% в видимой области спектра (коэффициент пропускания применявшихся ранее пленок Ni/Au составляет около 45%) в качестве, например, дополнительного слоя растекания тока по поверхности кристалла светодиода, существенно увеличивает эффективность вывода света, сгенерированного прибором [1–3]. При этом технология получения пленок у разных авторов различна. Так, в работах [1, 2] пленки наносились магнетронным напылением, а в [3] авторы останавливают свой выбор на системе Ni/ITO, в которой дополнительный слой Ni используется для снижения величин контактного сопротивления к p-GaN.

Первые проведенные нами напыления пленок ITO магнетронным распылением в атмосфере Ar на стеклянную подложку комнатной температуры (рис. 1) показали, что их прозрачность недостаточна (менее 1% на длине волны 450 нм при толщине пленки 100 нм) и для ее увеличения требуется дополнительная обработка пленки.

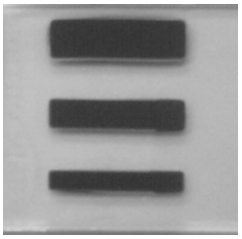

Рис. 1. Неотожженная пленка ITO

В большинстве работ для повышения прозрачности пленок, полученных различными методами, проводился их дополнительный отжиг. Так, в работе [4] приведена оценка влияния температуры отжига на прозрачность пленок. Стандартные покровные стекла толщиной 0,17 мм с нанесенным на них слоем ITO толщиной 140 нм подвергались отжигу как в вакууме с остаточным давлением 0,5 Па, так и при атмосферном давлении на воздухе. Согласно результатам эксперимента авторами отмечено, что с ростом температуры коэффициент пропускания пленок существенно возрастает, при этом пленки, отожженные в вакууме, проигрывают в прозрачности отожженным на воздухе. Известно, что на прозрачность пленок может влиять как число центров поглощения (например, кислородных вакансий), так и размер зерен (кристаллитов) пленок.

С целью проверки влияния температуры отжига на структуру получаемых пленок в [4] проводился их рентгенофазный анализ. Результаты показали, что исходные пленки являются аморфными, в то время как рентгенограмма отожженных образцов обнаружила их кристаллическое строение. При этом размер кристаллитов увеличивается с увеличением температуры отжига и давления в камере. Так, оцененные автором значения размеров кристаллитов образцов, отожженных при давлении 0,5 Па и температуре 300 °С, составляют 7 нм, а при атмосферном давлении и 450 °С – 14 нм.

Приняв во внимание полученные Л.К. Марковым с соавт. результаты [4], проводя отжиг напыленных в атмосфере Ar пленок и измеряя их поверхностное сопротивление, было выявлено, что при отжиге пленок в атмосфере воздуха повышается не только их прозрачность, но и на порядок вырас-

тает их поверхностное сопротивление по сравнению с его изначальным значением. С целью выявления причины повышения поверхностного сопротивления пленок ITO был проведен рентгеноспектральный микроанализ их состава до и после отжига, данные которого отображены на рис. 2.

Рис. 2. Рентгеноспектральный микроанализ состава пленок ITO

Рентгеноспектральный микроанализ показывает, что при отжиге пленки ITO происходят изменения в ее составе. Вероятно, что при нагреве исходных аморфных пленок происходит испарение атомов металлов с поверхностных слоев, одновременно поверхностью пленки адсорбируется кислород из атмосферы, который, окисляя ее, увеличивает поверхностное сопротивление.

Следует сказать и о вкладе размерного эффекта в увеличение сопротивления пленки при уменьшении ее толщины: по мере уменьшения размеров образца все большее влияние на величину поверхностного сопротивления оказывает рассеяние электронов на поверхностях. При уменьшении толщины пленки ITO до величины, соизмеримой с длиной свободного пробега электронов, границы пленки накладывают геометрическое ограничение на их движение, что, по всей видимости, и обусловливает основное изменение сопротивления. Число соударений с поверхностью начинает составлять значительную часть от общего числа столкновений [5].

Эксперименты по решению задачи понижения удельного поверхностного сопротивления пленок ITO дали следующие результаты. Напыления проводились при давлении в вакуумной камере (2–5)$\cdot 10^{-2}$ мм рт. ст. в атмосфере аргона и смеси аргона (50%) с кислородом (50%). Электропроводящие пленки из окислов индия и олова напыляли на подложку, нагретую до температуры 200–250 ^{o}C методом магнетронного распыления мишени при токе разряда 0,12 А. При этом напыление в атмосфере аргона и смеси аргон – кислород дали приблизительно одинаковые значения удельного поверхностного сопротивления оксидной пленки, которые укладывались в диапазон 1000–2500 Ом/□ при толщинах около 250 нм.

Однако, при откачке газов из рабочей камеры сразу после напыления оксидной пленки до давления порядка 10^{-4}–10^{-5} мм рт. ст. и выполнении отжига в течение 30–40 мин при температуре выше 350 ^{o}C, было получено значительное уменьшение удельного поверхностного сопротивления пленок, напыленных в атмосфере смеси аргона и кислорода, и достигло значения в 50 Ом/□. По всей видимости, это связано с тем, что в процессе высокотемпературной обработки оксидной пленки атомы кислорода, внедренные между узлами кристаллической решетки или расположенных на границах зерен, диффундируют из объема оксидной пленки. Образующиеся кислородные вакансии действуют как доноры для электронов, увеличивая их концентрацию. В результате отжига удельное поверхностное сопротивление оксидной пленки уменьшается как за счет увеличения концентрации электронов, так и за счет увеличения их подвижности.

Оптическая прозрачность оксидных пленок, полученных вышеописанным способом, на длине волны 450 нм составляет около 90%.

Также следует отметить, что при проведении отжига оксидной пленки без развакуумирования системы ее адгезия не ухудшается и термические удары как для пленки, так и для подложки отсутствуют, что предотвращает их растрескивание.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ по договору 73/10 в рамках выполнения Постановления Правительства РФ № 218.

Литература

1. Indium tin oxide contacts to gallium nitride optoelectronic devices / T. Margalith, O. Buchinsky, D. A.Cohen et al. // Applied Physics Letters. –1999. – Vol. 74, № 26. – P. 3930–3933.

2. InGaN/GaN light-emitting diodes withITO p-contact layers prepared by RF Sputtering / C.S. Chang, S.J. Chang, Y.K. Su et al. // Solid-State Electronics. – 2003. – № 21. – P. 849–852.

3. High power nitride based light emitting diodes with Ni/ITO p-type contacts / Y.C. Lin, S.J. Chang, Y.K. Su et al. // Solid-State Electronics. – 2003. – №47. – P. 1565–1568.

4. Отражающий p-контакт на основе тонких пленок ITO для флип-чип-светодиодов AlGaInN / Л.К. Марков, И.П. Смирнова, А.С. Павлюченко и др. // Физика и техника полупроводников. – 2009. – Т. 43, №11 – С. 1564–1569.

5. Смирнова К.И. Тонкие пленки в микроэлектронике: учеб. пособие. – Томск: Изд-во ТУСУРа, 2007. – 91 с.

Жидик Юрий Сергеевич
Студент каф. физической электроники (ФЭ) ТУСУРа
Тел.: 8-923-414-12-32
Эл. почта: Zhidikyur@mail.ru

Троян Павел Ефимович
Д-р техн. наук, профессор каф. ФЭ
Тел.: 8 (383-2) 41-39-36
Эл. почта: P.E.Troyan@mail.ru

Zhidik Yu.S., Troyan P.E.

Processing technique of reception of electroconducting ITO films of a high optical transparency with low value of per-unit-area resistance

We developed the way of reception of transparent electroconducting ITO films which are intended for use in light-emitting diodes, and as ohmic contacts to solar cells. In the discovered technological mode of a spraying and bakeout, per-unit-area resistance of the oxide films came up to 50 Om/□, and their transparency factor is about 90% at film thickness of 250 nanometers. The conditions of film reception are distinguished by a low influence of a heatstroke both on a film, and on a substrate that prevents their cracking.
Keywords: ITO (indium tin oxide), magnetron sputtering, thermal annealing, per-unit-area resistance, an optical transparency.