

Оптимизация технологии нанесения тонких пленок ИТО, применяемых в качестве прозрачных проводящих контактов светодиодов синего и ближнего ультрафиолетового диапазонов

© И.П. Смирнова*[¶], Л.К. Марков*⁺, А.С. Павлюченко*⁺, М.В. Кукушкин*⁺, С.И. Павлов*

* Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

⁺ НТЦ микроэлектроники Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

[¶] ЗАО «Инновационная фирма „ТЕТИС“»,
194156 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 28 мая 2013 г. Принята к печати 4 июня 2013 г.)

Исследованы структурные, оптические и электрические свойства пленок оксида индия и олова (ИТО), полученных электронно-лучевым испарением, магнетронным напылением и комбинированным способом. Показано, что, несмотря на высокую прозрачность электронно-лучевых пленок ИТО в видимом диапазоне, их проводимость и показатель преломления заметно ниже аналогичных параметров для пленок ИТО, полученных методом магнетронного напыления. Разработана технология создания двухслойных систем способом, комбинирующим эти два метода нанесения. В результате получены пленки, которые обладают преимуществами магнетронных слоев и могут быть применены в качестве контактных слоев к области *p*-GaN в светодиодах синего и ближнего ультрафиолетового диапазонов.

1. Введение

Прозрачные проводящие оксиды находят все более широкое применение в различных приборах оптоэлектроники, где необходимо создать хороший электрический и при этом оптически прозрачный контакт (см., например, [1–5]). Прежде всего это жидкокристаллические дисплеи, сенсорные панели, солнечные элементы и пр. Среди прозрачных проводящих оксидов следует отметить оксид индия олова (Indium Tin Oxide, или ИТО), обладающий высокой прозрачностью в видимом диапазоне спектра, низким удельным сопротивлением, а также хорошей стабильностью этих характеристик.

В последние годы применение слоев ИТО в качестве контактного материала становится одним из основных технологических приемов в производстве светодиодов на основе AlGaInN [6–9]. Высокое значение работы выхода материала ИТО (~ 4.6 эВ) и, как следствие, приемлемые значения контактного сопротивления к слоям *p*-GaN в сочетании с хорошей электропроводностью и высокой прозрачностью в синей области спектра существенно увеличивают внешний квантовый выход светодиодов с контактами на основе пленок ИТО. В работе [10] мы обсуждали результаты экспериментов по использованию тонких пленок ИТО в составе отражающего контакта к области *p*-GaN синих светодиодов флип-чип конструкции. Было показано, что применение материала ИТО в составе многослойной отражающей композиции значительно увеличивает коэффициент отражения контакта. В результате, с учетом фактора многопроходности света в кристалле, внешняя квантовая эффективность светодиодов возросла более чем на 15% по сравнению с приборами с отражающим контактом на основе Ni.

При этом не наблюдалось ухудшения их электрических характеристик. В работе [11] нами были разработаны светоизлучающие кристаллы AlGaInN *face-up* конструкции, в которых в качестве верхнего прозрачного контакта к области *p*-GaN использовались пленки ИТО, и исследованы характеристики светодиодов с такими кристаллами. В результате были получены светодиоды, величина оптической мощности которых превышала в 2.5 раза оптическую мощность аналогов, использующих металлические полупрозрачные контакты.

В обеих работах [10,11] напыление пленок ИТО, применяемых в качестве *p*-контакта, осуществлялось электронно-лучевым испарением, поскольку известно негативное влияние плазменных методов на *p*-GaN область гетероструктуры. Так, неоднократно отмечалось [12–15], что при реактивном ионном травлении *p*-GaN не только в плазме диодного типа, но и в индуктивно-связанной плазме, обеспечивающей более „мягкое“ радиационное воздействие на материал, происходит деградация *p*-области светодиодной гетероструктуры, что обусловлено возникновением дефектов, а также вакансий азота, которые являются донорами в GaN. По этой же причине, исходя из нашего опыта, нанесение *p*-контактов ионным пучком, методами магнетронного или даже лазерного распыления также приводит к необратимым изменениям светодиодной гетероструктуры AlGaInN.

В то же время известно, что пленки, наносимые магнетронным распылением соответствующей мишени, превосходят по своим свойствам слои, полученные термическим или электронно-лучевым испарением. Они, как правило, более плотные и обладают лучшей адгезией к материалу подложки. Различия становятся наиболее существенными при нанесении соединений сложного

[¶] E-mail: irina@quantum.ioffe.ru

состава, поскольку магнетронное напыление обеспечивает минимальное отклонение от их стехиометрического соотношения. В силу упомянутых выше причин применение пленок ИТО, полученных магнетронным методом, в составе контакта к области p -GaN может быть предпочтительно. Так как магнетронное напыление на открытые участки гетероструктуры невозможно, можно предложить следующий способ нанесения комбинированного контакта: на начальной стадии защитить поверхность структуры от воздействия плазмы, введя дополнительный тонкий слой материала, наносимый электронно-лучевым испарением, а затем сформировать поверх него пленку методом магнетронного напыления. Комбинированные контакты широко используются в технологии производства светодиодных кристаллов на основе AlGaInN. Так, например, широко распространены полупрозрачные металлические контакты Ni/Au удачно сочетают высокое значение работы выхода никеля с хорошей электропроводностью золота. Попытка создания двухслойного контакта к p -области GaN на основе пленки ИТО для кристаллов *face-up* геометрии предпринята, например, в работе [4]. Авторы уменьшали контактное сопротивление введением дополнительного слоя Ni толщиной 3.5 нм, который, как и слой ИТО, наносился электронно-лучевым испарением. Аналогичную комбинацию с подслоем Ni можно было бы использовать и для напыления ИТО методом магнетронного распыления, поскольку слой Ni взял бы на себя роль защиты гетероструктуры от плазмы. Однако, как было показано нами ранее в [11], даже столь тонкие слои металлов существенно снижают прозрачность контакта вследствие существенного поглощения в самом металле, а также на границе раздела ИТО-металл (что согласуется с данными работы [3]). Поэтому в настоящей работе мы предлагаем использовать в качестве защиты дополнительный слой ИТО, нанесенный электронно-лучевым способом.

Следует отметить, что метод нанесения двухслойной композиции ИТО описан, например, в [16], где с целью получения максимально гладкой поверхности слоя ИТО предлагается наносить его в два этапа, характеризующихся различными режимами напыления. Метод предполагает использование DC магнетрона, что в силу сказанного выше неприменимо для незащищенной поверхности p -GaN и рассматривается авторами в качестве способа создания контакта к органическим светодиодам (OLED). В недавно опубликованном патенте [17] также предлагается использовать двухслойную композицию ИТО, наносимую в MOCVD реакторе в различных режимах (при разных значениях потока кислорода). Таким способом решается задача оптимизации контактного сопротивления и прозрачности контакта.

Однако первые проведенные нами эксперименты по созданию двухслойных пленок ИТО комбинированным способом показали, что в этой комбинации особое внимание следует обратить на границу раздела слоев ИТО, нанесенных различными методами, именно она вносит главный вклад в поглощение пленок. В связи с этим

необходимо изучить влияние методов получения таких тонких пленок на их свойства.

В данной работе проведено сравнение структурных, оптических и электрических свойств пленок ИТО, полученных методами как электронно-лучевого испарения, так и магнетронного напыления, а также предложен разработанный нами комбинированный метод нанесения контактов. Такие контакты сочетают в себе преимущества пленок, полученных магнетронным методом, с возможностью применения их в качестве контакта к слою p -GaN.

2. Результаты эксперимента и их обсуждение

Пленки ИТО наносились на специализированной установке комбинированного электронно-лучевого и магнетронного напыления, производства фирмы Torr Int., США. Рабочая камера откачивалась до давления 10^{-7} мбар, в камере предусмотрен нагрев подложкодержателя с образцами и напуск газов (Ar, N₂). Для сравнения оптических, структурных и электрических свойств тонких пленок, изготовленных различными методами, а также для оптимизации процесса получения комбинированных пленок ИТО максимальной прозрачности были сделаны несколько серий образцов. На первом этапе были изготовлены и исследовались свойства однослойных пленок, полученных электронно-лучевым и магнетронным способами.

1. Пленка ИТО толщиной 200 нм была нанесена методом электронно-лучевого испарения на подложку, предварительно нагретую до 500°C. Затем без выключения нагрева в вакуумную камеру был произведен напуск азота ОСЧ до давления, близкого к атмосферному (~ 800 мбар), и образец выдерживался в атмосфере азота 10 мин. Подобный способ, подробно описанный в [11], позволяет получить проводящие пленки, прозрачные в видимом диапазоне.

2. На холодную подложку была нанесена пленка ИТО толщиной 200 нм методом магнетронного распыления мишени ИТО (In₂O₃ 90% + SnO₂ 10%) на постоянном токе в атмосфере аргона ($I_{\text{dis}} = 220$ мА, $P_{\text{Ar}} = 10^{-3}$ мбар). Отжиг производился без вскрытия вакуумной камеры, для чего образец нагревался до 500°C, а затем в камеру напускался азот до 800 мбар, время отжига составляло 10 мин.

Структурные свойства пленок исследовались при помощи растрового электронного микроскопа. Полученные результаты представлены на рис. 1. В структуре пленки 1, сформированной электронно-лучевым испарением, различаются кристаллиты нитевидной формы, и для нее характерна рельефная поверхность, в то время как пленка 2 магнетронного напыления более плотная, с ровной внешней границей.

Измерение прозрачности пленок ИТО проводилось на тестовых образцах, представляющих собой покров-

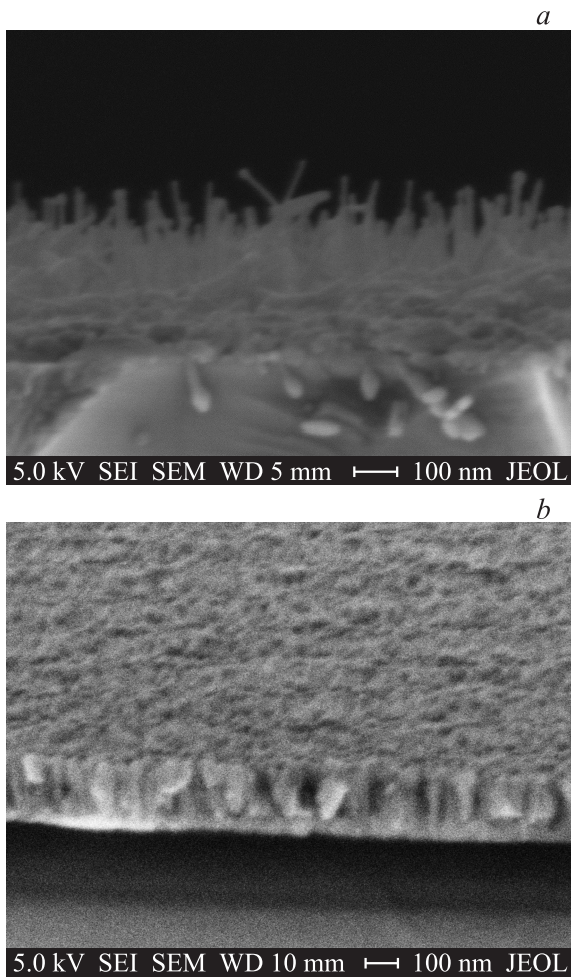


Рис. 1. РЭМ изображения пленок ИТО, нанесенных разными методами: *a* — электронно-лучевое испарение, *b* — магнетронное напыление.

ные стекла толщиной 0.17 мм, на одну сторону которых наносились исследуемые пленки суммарной толщиной 200 нм. Коэффициент пропускания образцов в диапазоне 200–2000 нм исследовался на спектро радиометре Cary 430 производства фирмы Agilent. Излучение падало на образец со стороны пленки, нормально к его поверхности. Поскольку напыляемые пленки не существуют без носителя, абсолютные значения их коэффициентов пропускания могут быть получены исключительно расчетным путем. Однако точность получаемых оценок может быть понижена в силу существенных интерференционных эффектов в пленках такой толщины. Поэтому в дальнейшем мы будем обсуждать прозрачность образцов в целом, что позволяет успешно проводить сравнительный анализ оптических характеристик пленок.

На рис. 2 приведены зависимости коэффициента пропускания образцов от длины волны излучения. Как видно из рисунка, спектральная зависимость образца 1 (с пленкой электронно-лучевого испарения) имеет монотонный характер, в отличие от образца 2 (с пленкой

магнетронного нанесения), обнаруживающий ярко выраженную интерференционную составляющую. Благодаря этому, несмотря на то что интегральная прозрачность образца 1 несколько выше, в отдельных диапазонах длин волн пропускание образца 2 заметно лучше. Очевидно, что положение максимумов пропускания определяется толщиной пленки, что может быть использовано для достижения максимального квантового выхода светоизлучающих кристаллов. Отсутствие эффекта просветления в случае пленок электронно-лучевого испарения обусловлено ее меньшей плотностью по сравнению с пленками магнетронного напыления, а также неровной внешней границей первой пленки. Оценка показателей преломления пленки магнетронного напыления в диапазоне длин волн 420–450 нм (в вакууме), проведенная на спектроскопическом эллипсометре UVISEL 2 производства фирмы Horiba, дала значение $n = 2.06–2.11$. Решение обратной задачи эллипсометрии проводилось при помощи программного обеспечения Horiba. Для пленки электронно-лучевого испарения в силу ее пористости показатель преломления оказывается существенно ниже: $n = 1.34–1.36$.

Измерение электрической проводимости пленок проводилось методом ван дер Пау при помощи установки Esoria 2000 в магнитном поле 0.35 Тл. В таблице приведены измеренные значения удельной ρ и поверхностной ρ_s проводимости полученных пленок, концентрация носителей N и подвижность μ , полученные из результатов холловских измерений. Из таблицы видно, что удельное сопротивление пленки 2, нанесенной методом магнетронного напыления, оказывается существенно ниже, чем сопротивление пленки 1, полученной методом электронно-лучевого испарения, а концентрация носителей и подвижность выше. Полученные результаты

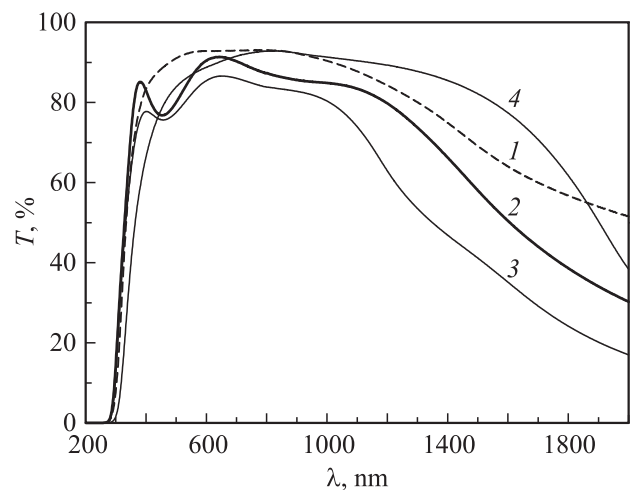


Рис. 2. Спектры пропускания стекол с пленками ИТО, полученными различными способами: пленки электронно-лучевого (1) и магнетронного (2) напыления; композитная пленка, нанесенная способом, описанным в п. 3 (3); композитная пленка, полученная способом, описанным в п. 4 (4).

Электрические характеристики пленок ИТО, полученных различными способами

Номер	ρ , 10^{-4} Ом·см	ρ_s , Ом/□	N , 10^{20} см $^{-3}$	μ , см 2 /(В·с)
1	13.1	65.65	3.29	14.44
2	3.23	16.15	6.48	29.85
3	6.45	32.24	11.0	8.83
4	12.2	61.20	2.59	19.72
5	7.55	37.76	3.01	27.43

убедительно демонстрируют преимущество метода магнетронного напыления.

Несмотря на то что обе исследованные выше пленки характеризуются хорошей прозрачностью в диапазоне длин волн собственного излучения светодиодных гетероструктур на основе AlGaInN, получение высокой прозрачности композитной пленки осложнено рядом факторов. Так, например, рельефная верхняя граница электронно-лучевого слоя ИТО при нанесении на него другой пленки может давать заметный вклад в поглощение, что наблюдалось в двухслойных отражающих системах ИТО/Ag, ИТО/Al [8,18,19]. С другой стороны, в [11] было показано, что структура с развитым нанорельефом характерна для наиболее прозрачных слоев, получаемых в результате напуска в камеру азота. Поэтому первый вариант комбинированной системы был выполнен без отжига в азоте.

3. На подложку, предварительно нагретую в вакууме до 500°C, последовательно наносились пленки ИТО: 10 нм — электронно-лучевым испарением, 190 нм — магнетронным распылением соответствующей мишени в разряде постоянного тока. Спектр пропускания такой композитной пленки представлен на рис. 2 (кривая 3), а электрические характеристики приведены в таблице. Видно, что, хотя удельное сопротивление пленки 3 и меньше, чем пленки 1, нанесенной электронным лучом, прозрачность пленки 3, полученной комбинированным способом, заметно хуже прозрачности двух предыдущих образцов во всем рассматриваемом диапазоне длин волн. Поэтому была изготовлена та же комбинация с последующим отжигом в азоте.

4. На нагретую до 500°C подложку последовательно наносились слои ИТО электронно-лучевым (10 нм) и магнетронным (190 нм) методами. После напыления без выключения нагрева в камеру был напущен азот до давления ~ 800 мбар и образец отжигался в течение 10 мин.

Пропускание полученной системы показано на рис. 2 (кривая 4). Как видно из рисунка, образец 4 обладает хорошей прозрачностью, незначительно уступая образцу 1, а спектральная зависимость его коэффициента пропускания также не обнаруживает интерференционных особенностей, как и спектральная зависимость образца 1. Исследование структурных особенностей комбинированной пленки 4 на растровом электронном

микроскопе также показывает наличие кристаллитов вытянутой формы в структуре и на поверхности данного образца (рис. 3, а). Эллипсометрическая оценка показателя преломления пленки 4 дает значение $n = 1.2-1.3$ в диапазоне длин волн 420–450 нм, что сопоставимо с показателем преломления пленки электронно-лучевого напыления.

Поскольку цель настоящей работы — получение комбинированных пленок, схожих по своим свойствам с пленками магнетронного напыления на холодную подложку, был предложен следующий вариант.

5. Третий двухслойный образец представлял собой комбинацию пленок ИТО, изготовленных по методикам, описанным в п.п. 1 и 2. Вначале электронно-лучевым испарением на нагретую до 500°C подложку была напылена пленка ИТО толщиной 10 нм, после чего в камеру был произведен напуск азота как в п. 1. После охлаждения образца до комнатной температуры в вакууме, без вскрытия рабочей камеры, была нанесена пленка ИТО толщиной 190 нм методом магнетронного напыления. Полученный двухслойный образец отжигался при 500°C

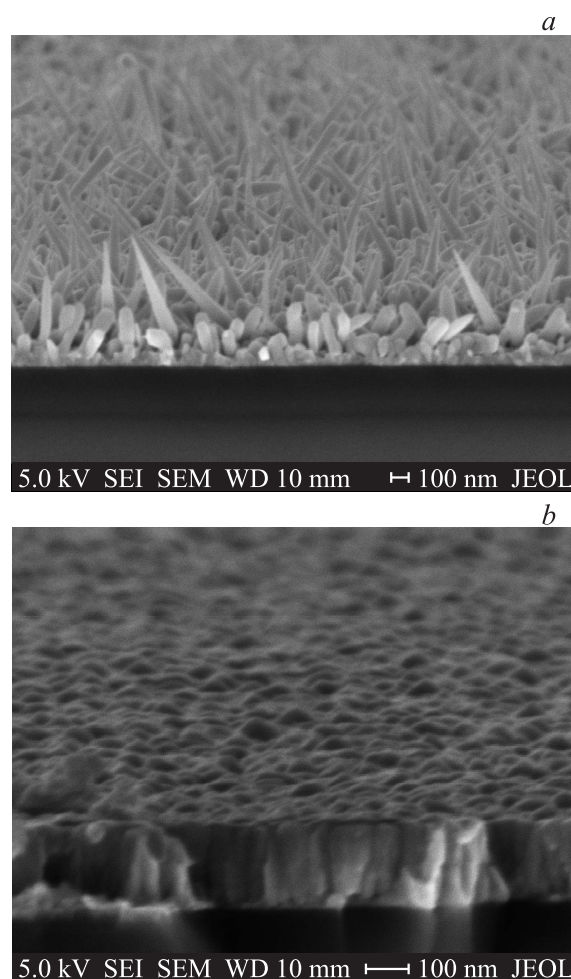


Рис. 3. РЭМ изображения пленок ИТО, нанесенных комбинированными способами, описанными в п. 4 (а) и 5 (б).

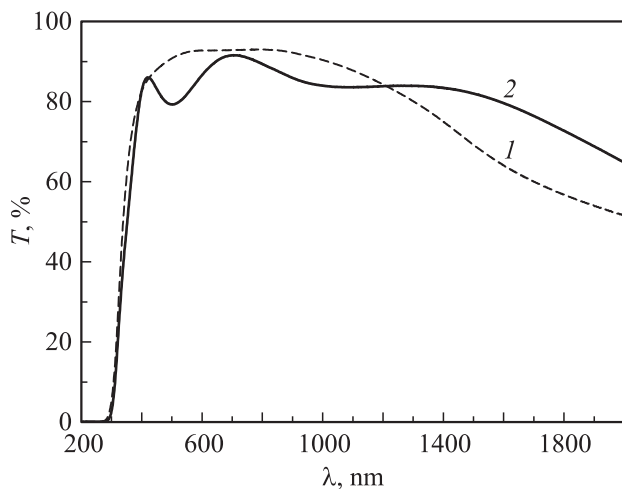


Рис. 4. Спектры пропускания стекол с пленками ИТО, полученными электронно-лучевым испарением (1) и комбинированным способом, рассмотренным в п. 5 (2).

в атмосфере азоте при давлении ~ 800 мбар в течение 10 мин, как описано в п. 2.

Полученное с помощью растрового электронного микроскопа изображение пленки 5 приведено на рис. 3, б. Как видим, комбинированная пленка 5 имеет плотную, гладкую поверхность. Измерение показателя преломления этой пленки на эллипсомере дает величину $n = 1.9-2.0$ в рассматриваемом диапазоне длин волн, что приблизительно соответствует показателю преломления пленки, полученной методом магнетронного напыления. Зависимость коэффициента пропускания образца 5 от длины волны излучения представлена на рис. 4. Как следует из рисунка, образец обнаруживает спектральную зависимость, схожую по характеру с зависимостью образца 2. Несмотря на некоторое отставание в пропускании от лучшего по этому параметру образца электронно-лучевого испарения 1, в диапазоне длин волн 380–430 нм прозрачности образцов 1 и 5 эквивалентны (как обсуждалось выше, диапазоны интерференционных максимумов определяются толщиной пленки). В то же время больший показатель преломления комбинированной пленки 5 по сравнению с пленкой 1 может обеспечивать ей преимущество для использования в качестве прозрачных проводящих контактов в светодиодных кристаллах на основе GaN, поскольку меньший контраст показателей преломления на границе GaN/ИТО способствует лучшему проникновению излучения в материал контакта, внешняя граница которого может содержать необходимый для подавления полного внутреннего отражения рассеивающий микрорельеф (см., например, [8,20]).

Как видим из таблицы, пленка 5 имеет хорошую проводимость, превосходящую проводимость наиболее прозрачной пленки 1, что дает ей безусловный приоритет для использования в качестве прозрачных проводящих

контактов светодиодов синего и ближнего ультрафиолетового диапазонов.

3. Заключение

В настоящей работе изучено влияние методов получения тонких пленок ИТО на их свойства. Исследованы структурные, оптические и электрические характеристики пленок ИТО, полученных электронно-лучевым испарением, магнетронным напылением и комбинированным способом. Показано, что, несмотря на высокую прозрачность электронно-лучевых пленок ИТО в видимом диапазоне, их проводимость и показатель преломления заметно ниже аналогичных параметров для пленок ИТО, полученных методом магнетронного напыления. Предложена технология создания двухслойных систем способом, комбинирующим эти два метода нанесения. Разработанная технология позволяет получать пленки, которые обладают преимуществами магнетронных слоев и могут быть применены в качестве прозрачных проводящих контактов к области p-GaN в светодиодах синего и ближнего ультрафиолетового диапазонов.

Работа выполнена в рамках выполнения ГК № 14.513.11.0021 с Министерством образования и науки РФ.

Список литературы

- [1] T. Margalith, O. Buchinsky, D.A. Cohen, A.C. Abare, M. Hansen, S.P. DenBaars, L.A. Coldren. Appl. Phys. Lett., **74**, 3930 (1999).
- [2] C.S. Chang, S.J. Chang, Y.K. Su, Y.C. Lin, Y.P. Hsu, S.C. Shei, S.C. Chen, C.H. Liu, U.H. Liaw. Semicond. Sci. Technol., **18**, L21 (2003).
- [3] Y.C. Lin, S.J. Chang, Y.K. Su, T.Y. Tsai, C.S. Chang, S.C. Shei, C.W. Kuo, S.C. Chen, Sol. St. Electron., **47**, 849 (2003).
- [4] Y.C. Lin, S.J. Chang, Y.K. Su, C.S. Chang, S.C. Shei, J.C. Ke, H.M. Lo, S.C. Chen, C.W. Kuo. Sol. St. Electron., **47**, 1565 (2003).
- [5] C.H. Kuo, S.J. Chang, Y.K. Su, R.W. Chuang, C.S. Chang, L.W. Wu, W.C. Lai, J.F. Chen, J.K. Sheu, H.M. Lo, J.M. Tsai. Mater. Sci. Engin. B, **106**, 69 (2004).
- [6] F.-A. Shu. US Patent No 2006/0046460 A1 (Mar. 2, 2006).
- [7] P. Chan, R. Wang, L. Lei. US Patent No 2009/0065795 A1 (Mar. 12, 2009).
- [8] S. Hiraoka, H. Okagawa, T. Joichi. US Patent No 2010/0012971 A1 (Jan. 21, 2010).
- [9] D.W. Kim, Y.J. Yoon, D.H. Oh, J.H. Kim. US Patent No 7.998.761 B2 (Aug. 16, 2011).
- [10] Л.К. Марков, И.П. Смирнова, А.С. Павлюченко, Е.М. Аракчеева, М.М. Кулагина. ФТП, **43**, 1564 (2009).
- [11] И.П. Смирнова, Л.К. Марков, А.С. Павлюченко, М.В. Кукушкин. ФТП, **46**, 384 (2012).
- [12] S.J. Pearton, J.C. Zolper, R.J. Shul, F. Ren. J. Appl. Phys., **86**, 1 (1999).
- [13] S.A. Smith, C.A. Wolden, M.D. Bremser, A.D. Hanser, R.F. Davis. Appl. Phys. Lett., **71**, 3631 (1997).

- [14] R.J. Shul. In: GaN and Related Materials II, ed. by S.J. Pearton Gordon and Breach (N.Y., 1998).
- [15] X.A. Cao, S.J. Pearton, A.P. Zhang, G.T. Dang, F. Ren, R.J. Shul, L. Zhang, R. Hickman, J.M. Van Hove. Appl. Phys. Lett., **75**, 2569 (1999).
- [16] M. Bender. EP Patent No 1489196 A1 (Dec. 22, 2004).
- [17] C.-H. Shen, T.-Ch. Hung. US Patent No 2013/0075779 A1 (Mar. 28, 2013).
- [18] S. Daisuke, K. Takeshi, S. Takahiko, K. Hisatsugu. Patent No. JP-A-2005-317931 (Oct. 10, 2005).
- [19] E. Bertran, C. Corbella, M. Vives, A. Pinyol, C. Person, I. Porqueras. Sol. St. Ionics, **165** 139 (2003).
- [20] R.H. Horng, C.C. Yang, J.Y. Wu, S.H. Huang, C.E. Lee, D.S. Wu. Appl. Phys. Lett., **86**, 221 101 (2005).

Редактор Т.А. Полянская

Deposition technique optimization for ITO thin films used as transparent conducting contacts in the blue and near ultraviolet LEDs

I.P. Smirnova^{*+}, *L.K. Markov*^{*+}, *A.S. Pavluchenko*^{*+},
M.V. Kukushkin^{+•}, *S.I. Pavlov*^{*}

* Ioffe Physicotechnical Institute
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

+ Submicron Heterostructures for Microelectronics,
Research and Engineering Center
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

• ZAO «Innovation Firm „TETIS“»,
194156 St. Petersburg, Russia

Abstract We studied structural, optical, and electrical properties of indium tin oxide (ITO) films obtained by the electron-beam evaporation, magnetron sputtering and combine method. It is shown that in spite of high transmittance of the electron-beam ITO films in the visible range, their conductivity and refractive index are appreciably lower than that for the ITO films obtained by magnetron sputtering. A fabrication technique combining these two deposition methods has been developed to form two-layered systems. As a result, we obtained the films, which have the advantages of magnetron sputtered layers and can be applied as contacts to *p*-GaN in the blue and near ultraviolet LEDs.