

06;11;12

Пленки легированного галлием оксида цинка, нанесенные с использованием несбалансированной магнетронной распылительной системы

© А.Н. Захаров, К.В. Оскомов, С.В. Работкин, А.А. Соловьев, Н.С. Сочугов

Институт сильноточной электроники СО РАН,
634055 Томск, Россия
e-mail: zare17@yandex.ru

(Поступило в Редакцию 1 апреля 2009 г.)

Приведены результаты экспериментов по нанесению пленок легированного галлием оксида цинка при помощи несбалансированной магнетронной распылительной системы. Напыление пленок проводилось с использованием распыления на постоянном токе проводящей керамической мишени в атмосфере аргона. Температура подложек составляла 150°C. Морфология полученных пленок исследовалась методами растровой электронной и атомно-силовой микроскопии. Показано, что с увеличением степени несбалансированности магнетрона улучшаются электрофизические свойства пленок, получаемые на оси системы. При этом распределение удельного сопротивления покрытия на поверхности подложки становится более равномерным.

Введение

Прозрачные проводящие оксиды (ТСО) находят широкое применение в производстве плоских дисплеев, прозрачных электродов и нагревательных элементов. Тонкие пленки таких оксидов применяются в качестве антистатических, просветляющих и барьерных покрытий. Прозрачность в видимом диапазоне и высокое отражение в ИК-диапазоне допускает их использование также для производства низкоэмиссионного стекла [1]. В последнее время большое внимание уделяется пленкам на основе оксида цинка, легированного алюминием (ZnO : Al) и галлием (ZnO : Ga), как альтернативе дорогостоящим ТСО на основе системы $\text{In}_2\text{O}_3\text{—SnO}_2$ (ITO) [2,3].

Используемый для нанесения ТСО метод магнетронного распыления допускает контролируемое изменение условий осаждения покрытия, определяющих электрофизические и структурные свойства наносимого покрытия. Вместе с тем для магнетронного осаждения ТСО характерна неоднородность распределения удельного сопротивления на подложке, связанная с бомбардировкой растущей пленки энергетичными отрицательными ионами и атомами кислорода [4,5]. Понижение напряжения магнетронного разряда путем увеличения магнитного поля над поверхностью мишени магнетрона, а также совместного использования источника питания постоянного тока и радиочастотного источника ведет к уменьшению энергии ускоренных частиц. В результате происходит улучшение кристаллической структуры покрытия и уменьшение уровня напряжений в областях подложки, расположенных напротив зоны эрозии мишени. При этом также существенно улучшается однородность распределения удельного сопротивления по всей поверхности подложки [6].

В отличие от бомбардировки высокоэнергетичными частицами низкоэнергетичная бомбардировка растущей

пленки частицами с энергией $E < 30 \text{ eV}$ позволяет улучшить свойства покрытия за счет увеличения подвижности адатомов распыляемого материала по поверхности подложки и улучшения кристалличности покрытия [7]. Для достижения оптимальной структуры и свойств покрытий важно регулировать плотность ионного тока на подложку J_i и энергию бомбардирующих ионов E_i . Эта задача может быть решена с помощью магнетронных распылительных систем, оснащенных электромагнитными катушками, позволяющими управлять величиной и конфигурацией магнитного поля вблизи подложки [8,9].

Целью настоящей работы являлось получение прозрачных проводящих пленок легированного галлием оксида цинка при помощи несбалансированной магнетронной системы. Проведено исследование влияния магнитного поля, создаваемого внешней электромагнитной катушкой магнетрона, на электрофизические, оптические и структурные свойства, а также однородность получаемых покрытий.

1. Экспериментальная часть

Схематическое изображение магнетронной распылительной системы с электромагнитной катушкой и геометрия процесса напыления пленок приведены на рис. 1.

Распыляемый катод представляет собой керамический диск состава $\text{ZnO} : \text{Ga}_2\text{O}_3$ (3.5 at%) диаметром 95 и толщиной 9 mm. Аксиально-симметричная магнитная система состоит из кольцевых центрального и периферийного постоянных магнитов (NdFeB), магнитопровода, а также коаксиально расположенной электромагнитной катушки, имеющей 3500 витков медного провода. Максимальный ток катушки составляет 1 А.

В работе [10] представлены результаты экспериментальных исследований такой магнетронной распылительной системы, в частности, были измерены радиальные

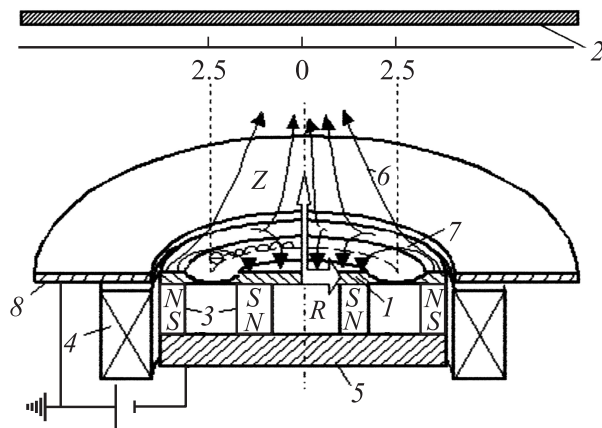


Рис. 1. Схема магнетронной распылительной системы: 1 — катод, 2 — подложка, 3 — постоянные магниты, 4 — соленоид, 5 — магнитопровод, 6 — несбалансированные линии магнитного поля, 7 — сбалансированные линии магнитного поля, 8 — анод.

распределения плотности ионного тока J_i , потенциала плазмы V_p и плавающего потенциала V_{fl} .

Подложками служили стеклянные образцы 150×100 мм, проходившие предварительную ультразвуковую очистку в этиловом спирте. Нагрев подложек производился нихромовым нагревателем. Температура подложки контролировалась термопарой хромель-алюмель с точностью $\pm 5^\circ\text{C}$. Подложки устанавливались параллельно поверхности мишени на расстоянии 80 мм. Большинство экспериментов было проведено при температуре подложек 150°C .

Основным параметром, который изменялся в ходе экспериментов, являлся ток в электромагнитной катушке, который регулировался в пределах от 0 до 1 А. Рабочее давление составляло 0.25 Па. Мощность разряда составляла 120 Вт. Напряжение разряда зависело от тока катушки и находилось в пределах от 330 до 395 В. В экспериментах использовался источник питания для магнетронных распылительных систем марки ArE1-M. Система дугогашения источника питания обеспечивала энерговыделение в дуге не более 50 мДж.

Оптические свойства полученных покрытий в видимом диапазоне исследовались с помощью спектрофотометра USB 200-VIS-NIR. Толщина пленок измерялась с помощью микроинтерферометра МИИ-4. Измерение удельного сопротивления проводилось четырехзондовым методом. Измерения подвижности и концентрации носителей зарядов проводились методом Ван-дер-Пау в магнитном поле 0.64 Т при комнатной температуре. Размер образцов для измерений составлял 20×20 мм. Морфология поверхности пленок образцов определялась сканирующим электронным и атомным силовым микроскопами. Микроструктура полученных пленок изучалась с помощью рентгеновского дифрактометра Shimadzu XRD 6000 с использованием CuK_α -излучения.

2. Результаты и обсуждение

В зависимости от величины и направления тока I_c в электромагнитной катушке над поверхностью катода может реализовываться как сбалансированная, так и несбалансированная (тип 1 или 2), согласно общепринятой классификации [11], конфигурация магнитного поля. Несбалансированная конфигурация магнитного поля 1-го типа не получила широкого распространения, поскольку в ней несбалансированные силовые линии направлены в сторону стенок камеры, в результате чего плотность плазмы у подложки низкая. Для генерации ионов в области подложки наиболее подходит 2-й тип несбалансированной конфигурации магнитного поля. В этом случае магнитное поле соленоида совпадает по направлению с магнитным полем, создаваемым внешними магнитами магнетрона. Такая конфигурация использовалась нами при нанесении пленок оксида цинка.

При $I_c = 1$ А тангенциальная составляющая магнитного поля над поверхностью катода минимальна ($5.5 \cdot 10^{-2}$ Т) и минимален радиус зоны распыления, составляющий 22 мм. Это объясняется тем, что в сильно несбалансированном режиме (тип 2) магнитная ловушка над поверхностью катода поджимается несбалансированными линиями магнитного поля к его центру. В отсутствие магнитного поля катушки радиус эрозионной канавки увеличивался на 5 мм.

На рис. 2 приведен график распределения толщины покрытия по поверхности подложки. Видно, что даже при максимальном токе в электромагнитной катушке магнетрона характер распределения толщины не меняется.

Скорость роста покрытия составляла 11 нм/мин на краях подложки (положение 5 см от центра подложки) и 35 нм/мин в ее центре.

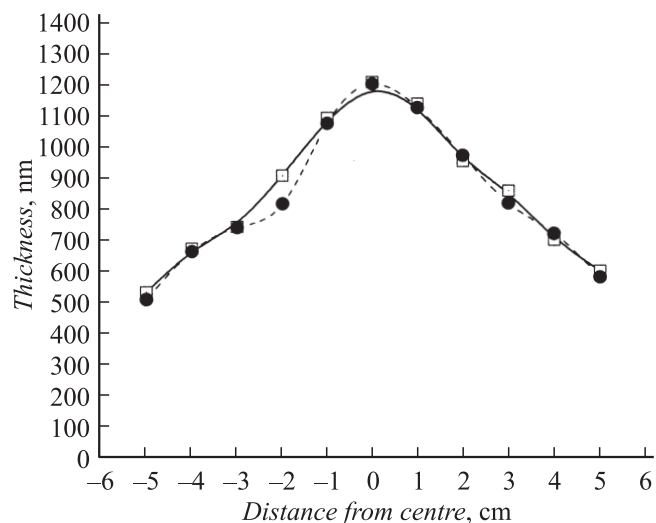


Рис. 2. Распределение толщины пленок ZnO:Ga по поверхности подложки в случае максимального тока катушки (●) и без магнитного поля катушки (□).

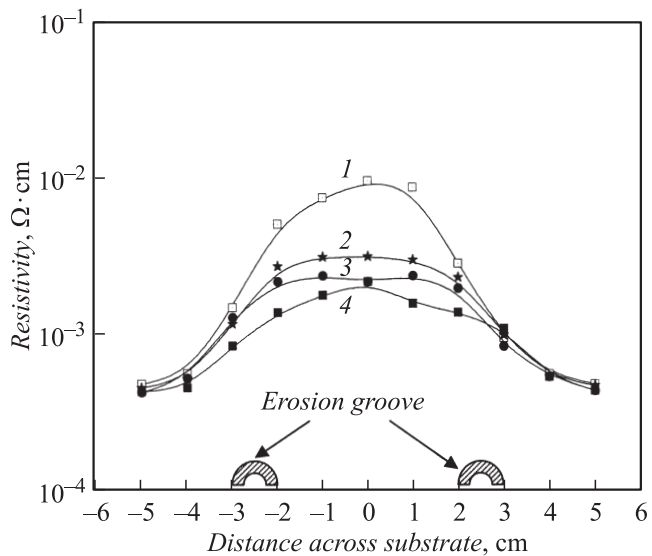


Рис. 3. Распределение удельного сопротивления пленок ZnO:Ga по поверхности подложки от величины тока I_c в электромагнитной катушке магнетрона: 1 — 0, 2 — 0.5, 3 — 1, 4 — 0.5 A 200°C.

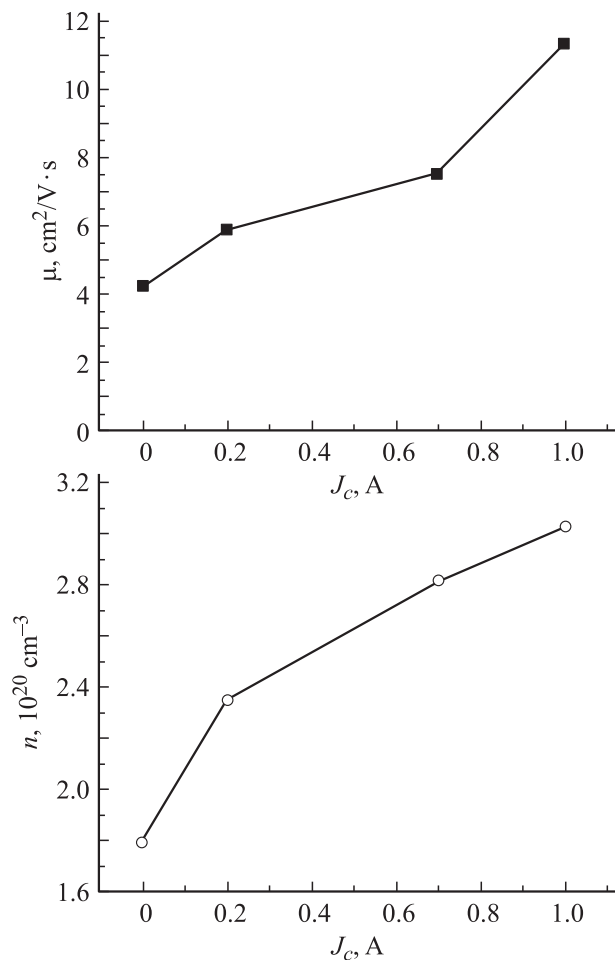


Рис. 4. Зависимость холловской подвижности μ (■) и концентрации носителей заряда n (○) от величины тока внешней катушки магнетрона.

На рис. 3 представлено распределение удельного сопротивления пленок оксида цинка на поверхности подложки, измеренное для разных токов электромагнитной катушки магнетрона. Температура подложек во время напыления составляла 150°C. Были также получены образцы покрытия при температуре 200°C и с током катушки $I_c = 0.5$ A.

Удельное сопротивление покрытия ρ ниже $1 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ достигалось на расстояниях, превышающих 3 cm от центра подложки. Эти области подложки находятся за проекцией зоны распыления мишени. Положение ± 2.5 cm соответствует центру эрозионной канавки (рис. 1). Из графиков видно, что удельное сопротивление на краях подложки не зависит от тока внешней электромагнитной катушки. Бомбардировка энергетичными частицами, приводящая к ухудшению кристалличности покрытия, здесь отсутствует в отличие от центральной области подложки.

С увеличением тока катушки существенно уменьшается удельное сопротивление покрытия в центре подложки и становится более однородным его распределение. Измерения образцов методом Ван-дер-Пау показали, что уменьшение удельного сопротивления происходит за

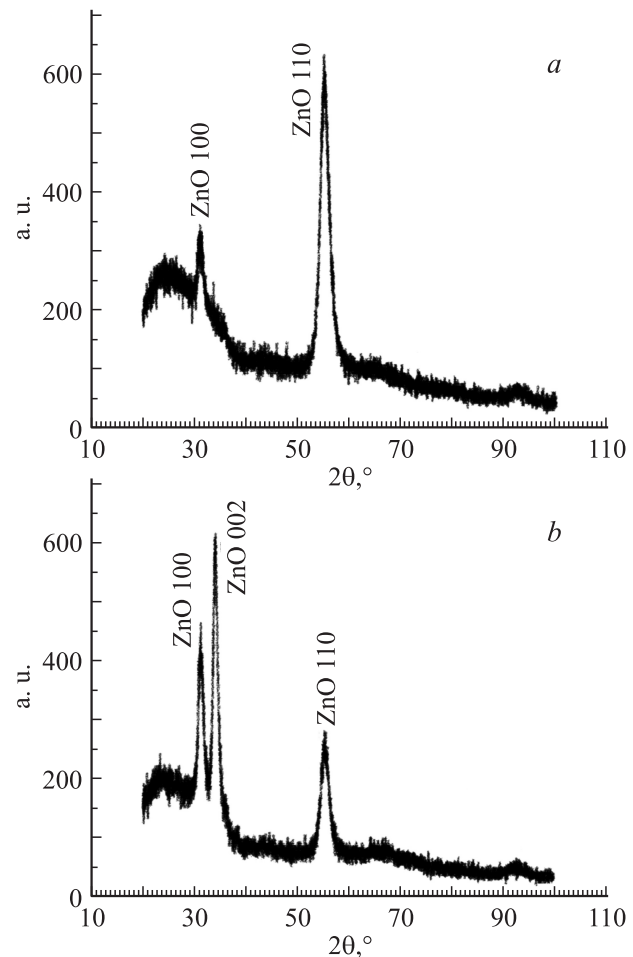


Рис. 5. Дифрактограммы покрытия, полученного в центре подложки: a — $I_c = 0$, b — 0.5 A.

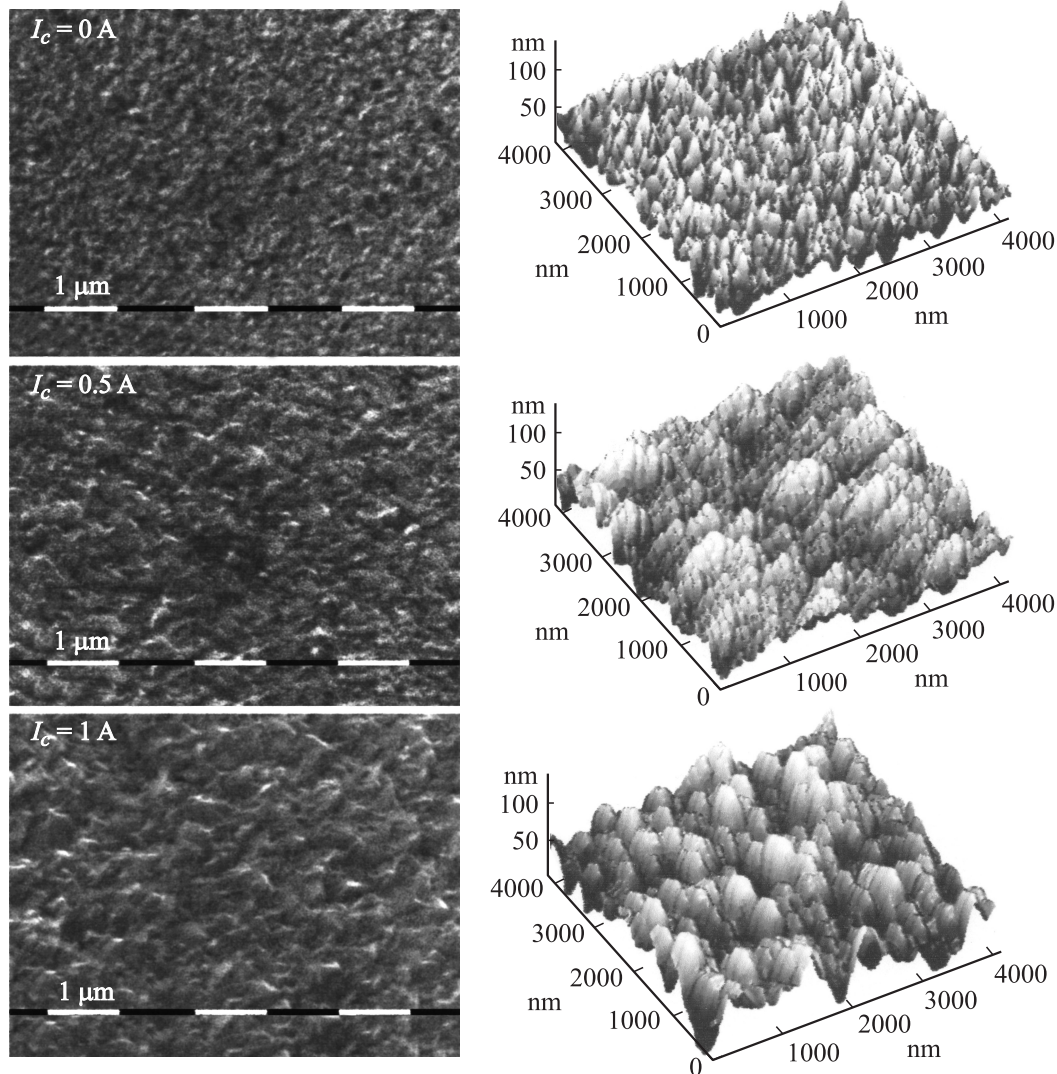


Рис. 6. Изображения поверхности пленок ZnO : Ga, полученные методом растровой электронной микроскопии (левый ряд) и атомно-силовой микроскопии (справа).

счет увеличения как концентрации, так и холловской подвижности носителей заряда (рис. 4).

На краях подложки электрофизические параметры покрытия не зависели от тока катушки магнетрона. Значение удельного сопротивления пленок ρ находилось в пределах $(4 - 4.45) \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$. Максимальная концентрация носителей заряда n составляла $8.9 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, наибольшая холловская подвижность $\mu = 18.5 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$. Из рис. 3 следует, что удельное сопротивление в центральной области подложки можно понизить как увеличением тока в катушке магнетрона, так и увеличением температуры подложки. Увеличение температуры подложки от 150 до 200°C (при $I_c = 0.5 \text{ A}$) приводило к снижению удельного сопротивления покрытия, получаемого в центральной области с $3.2 \cdot 10^{-3}$ до $2.2 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$. Сравнимое снижение удельного сопротивления пленок ZnO : Ga достигалось увеличением тока в электромагнитной катушке I_c от 0.5 до 1 A при температуре подложки 150°C . В случае нанесения

покрытия на полимерные материалы разница в температуре подложек 50°C может оказаться критичной.

Рентгеноструктурный анализ пленок, полученных на краях подложки, выявил наличие только ZnO (002) пика с углом дифракции $2\theta = 34.3 - 34.38^\circ$. Это свидетельствует о том, что полученные в этих областях подложки пленки являются поликристаллическими с гексагональной структурой и преимущественной ориентацией c -оси перпендикулярно плоскости подложки.

На рис. 5 приведены дифрактограммы покрытия, полученного в центре подложки в двух режимах: без использования магнитного поля внешней электромагнитной катушки, а также при $I_c = 0.5 \text{ A}$.

Для образцов, полученных без внешнего магнитного поля, не наблюдался ZnO (002) рефлекс и появлялись рефлексы ZnO (100) и ZnO (110). Это говорит об отсутствии в пленке зерен с c -осью, ориентированной перпендикулярно поверхности подложки. В образцах,

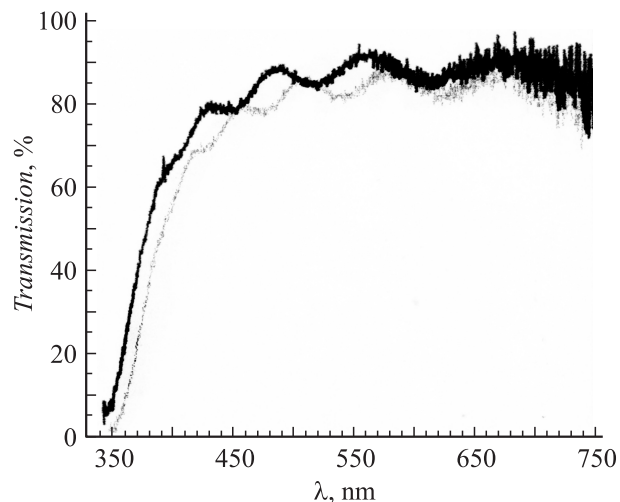


Рис. 7. Прозрачность пленок ZnO:Ga, полученных при $I_c = 1$ А в центре (пунктир) и на краю подложки (сплошная линия).

полученных в несбалансированном режиме, снова появляется выраженный ZnO (002) рефлекс.

На рис. 6 приведена морфология поверхности пленок ZnO:Ga, полученных при разных токах внешней электромагнитной катушки магнетрона. Изображения получены методом растровой электронной и атомно-силовой микроскопии (АСМ). Хорошо заметно увеличение шероховатости пленок с увеличением тока катушки. Увеличение шероховатости связано с увеличением размера зерна в пленке, что подтверждается АСМ-изображениями (приведены в первом ряду).

Увеличение размера зерна в пленке ведет к увеличению холловской подвижности носителей заряда за счет уменьшения их рассеяния на границах зерен. Среднеквадратичная шероховатость покрытий составляла 10.75 nm для пленок, полученных при $I_c = 0$ А, для покрытий, полученных при токе катушки $I_c = 1$ А, значение шероховатости увеличивалось до 19.15 nm.

Спектры пропускания в видимом диапазоне пленок, полученных при $I_c = 1$ А в центре и на краю подложки, приведены на рис. 7. Граница фундаментальной полосы поглощения покрытия на краю подложки сдвинута в область более коротких длин волн вследствие увеличения концентрации носителей заряда в покрытии [12].

Для объяснения механизма улучшения электрических и структурных свойств покрытия, получаемого в центре подложки в несбалансированном режиме, можно сослаться на результаты, полученные авторами ранее в работе [10]. Было показано, что увеличение тока в электромагнитной катушке сопровождается значительным увеличением плотности ионного тока J_i , наиболее выраженным на оси системы. Это вызвано увеличением степени несбалансированности магнитного поля, силовые линии которого, направляясь в сторону подложки, ограничивают поперечную подвижность электронов и заставляют их двигаться по оси системы. При этом электроны перемещаются совместно с ионами из-за необходимости поддержания электронеитральности

плазмы [13]. Визуально увеличение тока в соленоиде сопровождается уменьшением радиуса светящейся области на катоде и появлением на оси системы потока плазмы, направленного на подложку.

Измерения плавающего потенциала V_{fl} и потенциала плазмы V_p в несбалансированных режимах показали, что эти параметры изменяются в пространстве крайне неравномерно и имеют максимальные значения на оси системы. На оси системы, а также на расстояниях до 3 см от нее энергия бомбардирующих подложку ионов, определяемая как $V_p - V_{fl}$, может достигать 20 eV. Низкоэнергетичная бомбардировка подложки, так же как и увеличение ее температуры, увеличивает подвижность адатомов на ее поверхности и стимулирует процесс их внедрения в структуру растущей пленки.

Заключение

Методом магнетронного распыления керамической мишени получены прозрачные проводящие пленки легированного галлием оксида цинка при температуре подложки 150°C. Показано, что использование внешней электромагнитной катушки, создающей несбалансированную конфигурацию магнитного поля, позволяет улучшить электрические и структурные свойства оксидных пленок, получаемых на оси системы. Это улучшение связано с бомбардировкой растущей пленки ионами низкой (~ 20 eV) энергии, увеличивающей подвижность адатомов на ее поверхности.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 08-08-99-107).

Список литературы

- [1] Hong R.J., Jiang X., Szyszka B. et al. // J. of Crystal Growth. 2003. Vol. 253. P. 117–128.
- [2] Minami T. // MRS Bull. 2000. Vol. 25. P. 38.
- [3] Minami T. // Semicond. Sci. Technol. 2002. Vol. 20. P. S35.
- [4] Tominaga K., Yuasa T., Kume M., and Tada O. // Jpn. J. Appl. Phys. 1985. Vol. 24. P. 944–949.
- [5] Minami T., Miyata T., Yamamoto T., Toda H. // J. Vac. Sci. Technol. 2000. A 18. P. 1584.
- [6] Minami T., Ohtani Y., Miyata T., and Kuboi T. // J. Vac. Sci. Technol. 2007. A 25. P. 1172.
- [7] Smith S. // Int. Mater. Rev. 1990. Vol. 35. N 2. P. 61.
- [8] Petrov I., Abibi F., Greene J.E. et al. // J. Vac. Sci. Technol. A. 1992. Vol. 10. P. 3283–3287.
- [9] Ivanov I., Kazansky P., Hultman L. et. al. // J. Vac. Sci. Technol. A. 1994. Vol. 12. P. 314–320.
- [10] Соловьев А.А., Сочуггов Н.С., Оскомов К.В., Работкин С.В. // Физика плазмы. 2009. Т. 35. № 4. С. 1–10.
- [11] Field D.J., Dew S.K., Burrell R.E. // J. Vac. Sci. Technol. A. 2002. Vol. 20. P. 2032–2041.
- [12] Chang J.F., Hon M.H. // Thin Solid Films. 2001. Vol. 386. P. 79–86.
- [13] Window B., Harding G.L. // J. Vac. Sci. Technol. A. 1990. Vol. 8. P. 1277–1282.