

На правах рукописи

**Работкин Сергей Викторович**

**НАНЕСЕНИЕ ПРОЗРАЧНЫХ ПРОВОДЯЩИХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ  
ОКСИДА ЦИНКА МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ**

05.27.02 - вакуумная и плазменная электроника

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Томск-2009

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук  
Институте сильноточной электроники  
Сибирского отделения РАН

Научный руководитель: кандидат физико-математических наук,  
старший научный сотрудник  
Сочугов Николай Семенович

Официальные оппоненты: доктор технических наук,  
профессор  
Окс Ефим Михайлович  
(Томский государственный университет систем  
управления и радиоэлектроники, г. Томск)

доктор физико-математических наук,  
ведущий научный сотрудник  
Янин Сергей Николаевич  
(НИИ ядерной физики при Томском  
Политехническом Университете, г. Томск)

Ведущая организация: Учреждении Российской академии наук  
Институт электрофизики УрО РАН,  
г. Екатеринбург

Защита состоится «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2009 г. в \_\_\_ часов на заседании  
диссертационного совета Д 003.031.01 в Институте сильноточной  
электроники СО РАН по адресу: 634055, г. Томск, пр. Академический, 2/3

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института сильноточной  
электроники СО РАН

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2009 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
доктор физико-математических наук,  
профессор

В.В. Рыжов

## Общая характеристика работы

### Актуальность темы

Технологии нанесения тонких пленок и покрытий из различных материалов на разнообразные изделия применяются во многих отраслях техники, в частности:

- в электронике для осаждения тонких пленок полупроводников, диэлектриков, металлов;
- в оптике для нанесения фильтрующих, проводящих, отражающих, поглощающих покрытий;
- в машиностроении для нанесения специальных покрытий, улучшающих свойства поверхности используемых материалов;
- в автомобилестроении и строительстве в качестве декоративных, светоотражающих, теплосберегающих покрытий стекол.

До середины 70-х годов прошлого столетия тонкие слои наносились на подложки в вакууме, в основном, методом термического испарения исходного материала или химическими методами осаждения. В начале семидесятых годов прошлого века было изобретено магнетронное распыление.

По сравнению с другими методами осаждения тонких пленок, такими как термическое испарение, химическое газофазное осаждение (CVD) или струйный пиролиз, магнетронное распыление имеет ряд преимуществ:

- низкие температуры подложки (вплоть до комнатной температуры);
- хорошая адгезия пленки к подложке;
- высокие скорости осаждения (до 12 мкм/мин);
- хорошая однородность по толщине и высокая плотность покрытий;
- хорошая управляемость и долговременная устойчивость процесса;
- могут распыляться сплавы и материалы сложного состава с различным давлением насыщенных паров;
- могут наноситься покрытия сложного состава из металлических мишеней реактивным распылением в газовых смесях инертного и химически активного газов;
- это относительно дешевый метод осаждения;
- есть возможность нанесения покрытий на большие площади (до 3х6 м<sup>2</sup>).

Хотя сегодня магнетронное распыление широко применяется в промышленности для нанесения покрытий на архитектурные стекла (низкоэмиссионные покрытия), интегральные схемы (металлические пленки), индикаторные панели (прозрачные проводящие пленки) или износостойкие покрытия (TiN и т.д.), существует потребность в дальнейших исследованиях, особенно в области нанесения полупроводниковых тонких пленок. Для нанесения полупроводниковых пленок магнетронное распыление начало использоваться существенно позднее. Это связано с более строгими технологическими требованиями, которые должны быть выполнены при производстве высококачественных полупроводящих тонких пленок.

Поэтому актуальной задачей является совершенствование технологий и повышение эффективности имеющегося оборудования для нанесения пленок на подложки большой площади с высокой степенью однородности и достаточно высокой скоростью, а также уменьшение энергозатрат и стоимости процесса напыления. Эту задачу можно решить с использованием оборудования, позволяющего эффективно генерировать большие объемы плазмы с контролируемыми в широком диапазоне характеристиками.

В настоящее время одними из самых перспективных тонкопленочных покрытий являются прозрачные проводящие покрытия на основе оксидов металлов (цинка, олова, индия). Прозрачные проводящие оксиды (transparent conductive oxide, TCO) принадлежат

к классу полупроводников с широкой запрещенной зоной и находят все более широкое применение в производстве плоских дисплеев, прозрачных электродов и нагревательных элементов, теплосберегающих технологиях и т.п. Широко применяется легирование оксидов металлов различными химическими элементами (алюминием, галлием, фтором и т.д), что значительно улучшает электрофизические свойства напыляемых пленок. Оксид цинка рассматривается как наилучшая альтернатива дорогостоящим покрытиям оксида индий – олова. Наибольшее распространение получило легирование оксида цинка алюминием либо галлием, а оксида олова - фтором. Экспериментальные работы показали, что оксид цинка, легированный алюминием (ZnO:Al) или галлием (ZnO:Ga), обладает меньшим удельным сопротивлением и лучшими оптическими свойствами, по сравнению с оксидом олова, легированным фтором (SnO:F) и является одним из самых перспективных тонкопленочных покрытий. Однако, разработанные к настоящему времени способы магнетронного распыления обеспечивают получение TCO на основе ZnO с низким удельным сопротивлением только при температуре выше 200°C, что ограничивает область их возможного применения. Например, напыление проводящих покрытий на полимерные подложки возможно при температурах, не превышающих температуру размягчения материала, которая для лавсана составляет 110°C.

Для достижения оптимальной структуры и свойств TCO покрытий важно регулировать плотность ионного тока на подложку  $J_i$ , энергию бомбардирующих ионов  $E_i$  и другие параметры плазмы. Используемый для нанесения TCO метод магнетронного распыления позволяет контролировать параметры плазмы и, как следствие, управлять условиями осаждения пленки, определяющими электрофизические и структурные свойства наносимого покрытия, в широком диапазоне.

### **Цель работы:**

Разработка эффективного оборудования для технологии нанесения прозрачных проводящих покрытий на основе ZnO, легированного Al или Ga, на подложки большой площади при температурах до 110°C, а также изучение свойств наносимых покрытий.

Для достижения этой цели в работе поставлены и решены следующие задачи:

1. Разработать и исследовать магнетронную распылительную систему с регулируемой степенью несбалансированности, позволяющую реализовывать различные конфигурации магнитного поля над поверхностью катода, а также исследовать пространственное распределение характеристик плазмы в данной магнетронной распылительной системе с точки зрения нанесения однородных покрытий с хорошей проводимостью и прозрачностью.

2. Исследовать свойства и характеристики наносимых пленок ZnO:Ga в несбалансированной конфигурации магнитного поля в магнетроне по сравнению со сбалансированной магнитной системой.

3. Сравнить характеристики напыляемых пленок оксида цинка, легированного алюминием, полученных при распылении на постоянном токе и биполярном питании магнетрона.

4. На основе проведенных исследований и разработанных конструкций магнетронов с несбалансированной конфигурацией магнитного поля создать автоматизированную вакуумную технологическую установку для нанесения покрытий на основе оксида цинка на подложки большой площади.

### **Научная новизна работы:**

1. Предложена модификация магнетронной распылительной системы с комбинированным магнитным полем, создаваемым электромагнитной катушкой и

постоянными магнитами, которая может быть использована как для лабораторных исследований, так и для серийного производства.

2. Исследованы характеристики предложенной несбалансированной МРС, и показано, что в плазме разряда содержится в 10-100 раз меньше ионов с энергиями более 5 эВ, чем в плазме сбалансированных МРС, что уменьшает высокоэнергетичную бомбардировку растущей пленки.

3. Показано, что применение импульсного биполярного питания магнетрона для реактивного распыления Zn:Al мишени позволяет устранить негативное влияние зоны эрозии мишени на электрические характеристики растущих пленок легированного алюминия оксида цинка на подложке в области, соответствующей проекции зоны эрозии мишени. Данный режим работы магнетрона позволяет уменьшить удельное сопротивление пленки с  $5,7 \cdot 10^{-3}$  Ом·см до  $8 \cdot 10^{-4}$  Ом·см при температуре подложки 90-110°C.

4. Исследован процесс нанесения пленок на основе оксида цинка, легированного галлием, в несбалансированной магнетронной распылительной системе. Определены оптимальные режимы работы несбалансированной магнетронной распылительной системы с точки зрения формирования покрытий на подложках большой площади с прозрачностью в видимом диапазоне до 90%. При этом удельное сопротивление пленок, наносимых на легкоплавкие подложки, снижается с  $1 \cdot 10^{-2}$  Ом·см до  $2 \cdot 10^{-3}$  Ом·см (при температурах подложки не выше 110°C).

#### **Практическая значимость работы:**

1. Предложены и реализованы способы повышения эффективности нанесения прозрачных покрытий на основе оксида цинка. Простота реализации этих способов позволяет использовать их в промышленном масштабе.

2. Создано оборудование и в лабораторном масштабе реализована технология нанесения прозрачных проводящих покрытий на основе оксида цинка методом несбалансированного магнетронного распыления на постоянном токе и в импульсном режиме при температурах подложки не выше 110°C. Конструкция несбалансированного магнетрона позволяет масштабировать данную технологию на подложки большой площади.

3. В результате проведенных исследований создана вакуумная технологическая установка для нанесения прозрачных покрытий на основе оксида цинка на подложки большой площади в полупромышленном масштабе. Установка оснащена модифицированными конструкциями магнетронных распылительных систем, современными источниками питания с дугогашением и криогенной системой откачки. Процессы напыления в данной установке полностью автоматизированы и управляются с помощью компьютера.

#### **Положения, выносимые на защиту:**

1. В несбалансированной магнетронной распылительной системе, негативное влияние ионной бомбардировки на качество растущих пленок прозрачных проводящих оксидов ослаблено существенно меньшим содержанием в плазме высокоэнергетичного ионного компонента, доля которого по сравнению со сбалансированной магнетронной распылительной системой оказывается ниже на один два порядка величины.

2. Применение импульсного биполярного питания магнетрона при реактивном распылении устраняет влияние зоны эрозии мишени на однородность электрических характеристики прозрачных проводящих пленок и позволяет уменьшить на порядок величины удельное сопротивление пленки, наносимой при температуре, не превышающей температуру размягчения полимерных материалов (90-110°C).

3. Использование несбалансированной магнетронной распылительной системы для распыления керамической мишени из легированного галлием оксида цинка позволяет снизить на порядок величины удельное сопротивление пленки, наносимой при температуре, не превышающей температуру размягчения полимерных материалов (90-110°C).

4. На основе проведенных исследований создана вакуумная напылительная установка с автоматизированной системой управления, позволяющая разрабатывать технологии промышленного нанесения пленок прозрачных проводящих оксидов на подложки большой площади с однородностью не хуже  $\pm 1,5\%$ .

#### **Апробация результатов исследования:**

Материалы работы были доложены и обсуждены на следующих конференциях:

1. 4-ая международная конференция по физике плазмы и плазменным технологиям, Минск, Белоруссия, 2003 г.

2. 7-м Корейско-Российском симпозиуме по науке и технологии, Ульсан, Корея, 2003 г.

3. 7-ой международной конференции по модификации материалов пучками частиц и потоками плазмы, Томск, Россия, 2004 г.

4. Международной школе-конференции молодых ученых «Физика и химия наноматериалов», Томск, Россия, 2005 г.

5. II Всероссийской конференции молодых ученых «Физика и химия высокоэнергетических систем», Томск, Россия, 2006 г.

6. 8-ой международной конференции по модификации материалов пучками частиц и потоками плазмы, Томск, Россия, 2006 г.

7. 9-ой международной конференции по модификации материалов пучками частиц и потоками плазмы, Томск, Россия, 2008 г.

На основе проведенных исследований были изготовлены и поставлены заказчиком:

1. Несбалансированные магнетронные распылительные системы в Уфимский государственный авиационный технический университет, Научно-исследовательский институт полупроводников (г. Томск), Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН, Новосибирский государственный университет.

2. Автоматизированная вакуумная установка для ионно-плазменного нанесения нанокompозитных покрытий в Томский государственный университет.

#### **Структура и краткое содержание работы**

Диссертация состоит из введения, пяти глав и заключения. В работе 146 страниц, включая 78 рисунков, 9 таблиц и список литературы (108 наименований).

#### **Основное содержание работы:**

Во введении кратко обоснована актуальность работы, сформулирована цель, основные решаемые задачи и научно-практическая значимость полученных результатов. Перечислены положения, выносимые на защиту. Дано краткое содержание работы.

В первой главе приведен обзор литературы по темам, связанным с проблемами, решаемыми в данной работе. Проанализированы основные существующие на сегодняшний день способы нанесения покрытий с помощью магнетронных распылительных систем, преимущества и недостатки этих методов с точки зрения использования их в промышленности. На основе этого анализа сделан вывод о перспективности использования таких методов нанесения покрытий как магнетронное распыление.

Далее рассмотрены конструкции наиболее перспективных технологических устройств, применяемых в указанных методах. Приведен обзор литературных источников, посвященных свойствам ТСО пленок, напыляемых с помощью МРС, с высокой прозрачностью в видимом диапазоне и низким удельным сопротивлением. Из проведенного обзора магнетронных распылительных систем и свойств напыляемых пленок следует, что наиболее перспективными для масштабирования, являются МРС с использованием несбалансированного магнетрона и импульсной биполярной системой питания. Использование этих методов позволит увеличить ионную бомбардировку растущего покрытия, что благотворно скажется на характеристиках ТСО пленок.

Сделаны выводы о перспективности использования импульсного несбалансированного магнетронного распыления для нанесения прозрачных проводящих покрытий на основе оксида цинка, а также о необходимости исследования механизма роста и свойств таких пленок.

В завершении рассмотрены основные типы вакуумных технологических установок для ионно-плазменного нанесения покрытий в промышленных масштабах.

В качестве итога Главы 1 выделяются основные направления исследований и конкретизируются поставленные задачи.

Во второй главе описаны экспериментальное оборудование и методики экспериментов. Представлена конструкция разработанной планарной магнетронной распылительной системы с электромагнитной катушкой для нанесения покрытий, характеристики и электрические схемы источников питания, генераторов напряжения смещения, подаваемого на подложку.

Экспериментальная установка для вакуумного ионно-плазменного нанесения покрытий включает в себя:

- протяженный цилиндрический магнетрон с вращающимся катодом и длиной рабочей зоны 400 мм;
- магнетронную распылительную систему с электромагнитной катушкой и диаметром мишени 100 мм;
- импульсный униполярный источник питания магнетрона мощностью 5 кВт;
- биполярный источник питания магнетрона мощностью 2 кВт и частотой 25 кГц.

В Главе 2 также кратко описано использовавшееся стандартное измерительное и аналитическое оборудование. Описаны методики измерений параметров разрядов и плазмы, а также свойств покрытий.

В третьей главе представлены результаты экспериментальных исследований магнетронной распылительной системы, позволяющей реализовывать различные конфигурации магнитного поля над поверхностью катода.

На рис. 1 представлены рассчитанные картины магнитного поля над поверхностью катода. Известно, что для генерации ионов в области подложки наиболее подходит 2-й тип несбалансированной конфигурации магнитного поля (Рис. 1.б). Она реализуется в том случае, когда магнитное поле соленооида совпадает по направлению с магнитным полем, создаваемым внешними магнитами магнетрона ( $I_c = 1$  А).

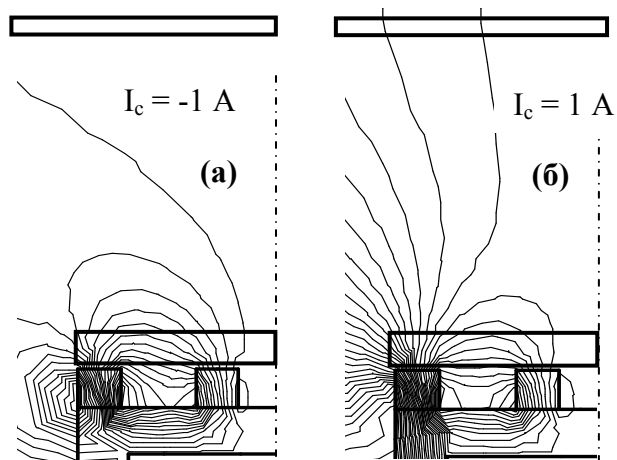


Рис. 1. Конфигурации магнитного поля над поверхностью катода в зависимости от направления тока  $I_c$  в электромагнитной катушке.  
а – несбалансированный магнетрон (тип 1);  
б – сильно несбалансированный магнетрон (тип 2).

В дополнение к расчетам магнитного поля были проведены непосредственные его измерения при различных токах в электромагнитной катушке. Результаты измерений приведены на рис. 2. При  $I_c = 1$  А тангенциальная составляющая магнитного поля над поверхностью катода минимальна (550 Гс) и минимален радиус зоны распыления. Это объясняется тем, что в сильно несбалансированном режиме (тип 2) магнитная ловушка над поверхностью катода поджимается несбалансированными линиями магнитного поля к его центру.

В целях изучения процесса формирования и переноса носителей заряда в магнетронном разряде с несбалансированной конфигурацией магнитного поля были проведены зондовые измерения характеристик плазмы и энергии ионов в области, простирающейся от магнитной ловушки у поверхности катода до подложки.

Результаты измерения плотности ионного тока насыщения на зонд, на расстоянии  $L = 150$  мм от катода, при разных токах в электромагнитной катушке приведены на рис. 3. Мощность разряда поддерживалась постоянной и составляла 0.6 кВт. Увеличение тока в электромагнитной катушке сопровождается значительным увеличением плотности ионного тока, наиболее выраженным на оси системы. Это объясняется 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 электронейтральности плазмы. Визуально, увеличение тока в соленоиде сопровождается уменьшением радиуса светящейся области на катоде и появлением на оси системы потока плазмы, направленного на подложку.

Большое значение для получения качественных прозрачных проводящих пленок на различных подложках имеет энергия и распределение энергии ионов в магнетронном разряде. Для проведения экспериментов по измерению энергетических параметров разряда была выбрана мишень из титана, поскольку она дешевле и технологичнее в изготовлении, чем мишень из керамики (ZnO: Al или ZnO: Ga), а физическую картину не искажает.

На рис. 4 представлены распределения ионов аргона и титана по энергии при различных токах в электромагнитной катушке (0.2 - 0.6 А). Энергетические распределения ионов в магнетронном имеют максимум, соответствующий термализованным частицам с энергиями до 5 эВ, и высокоэнергетический хвост с энергиями до 20-30 эВ. Видно, что при увеличении степени несбалансированности

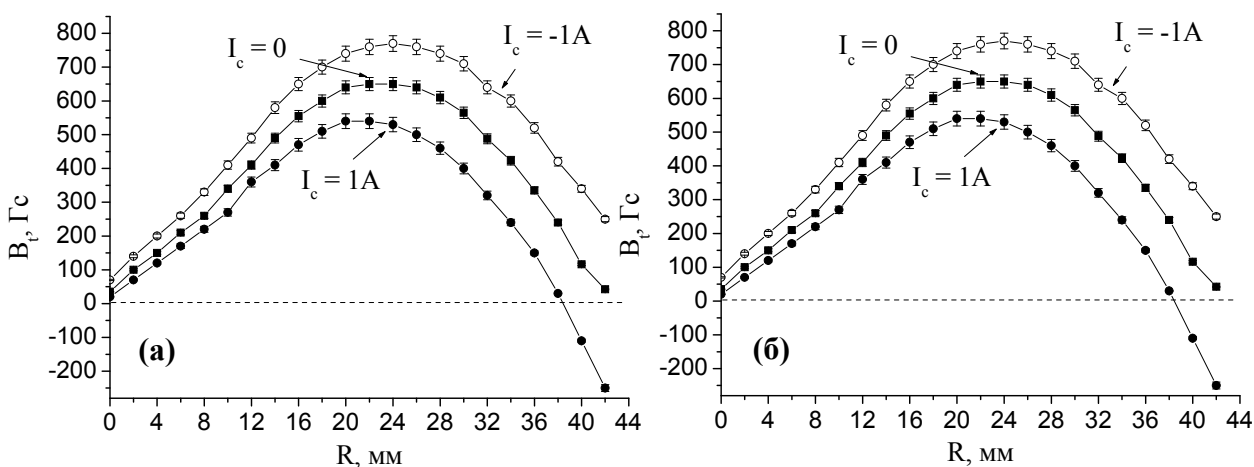


Рис. 2. Распределения тангенциальной (а) и нормальной (б) компоненты магнитного поля в радиальном  $R$  (а) направлении (над поверхностью катода) и аксиальном  $L$  (б) направлении (в центре магнетрона) при разных токах электромагнитной катушки.



примерно в 2 раза увеличивается интенсивность пика ионов аргона с энергиями до 5 эВ и уменьшаются высокоэнергетичные хвосты ионов с энергиями от 5 эВ до 30 эВ. Это объясняется тем, что увеличение тока катушки уменьшает магнитное поле вблизи катода. Это приводит к менее эффективной ионизации атомов рабочего газа и атомов распыляемого металла в области мишени. Поэтому уменьшается доля высокоэнергетичных ионов, образовавшихся в этой области и достигших подложки. Следует отметить, что высокоэнергетичная бомбардировка растущей пленки приводит к увеличению удельного сопротивления ТСО покрытий, тогда как низкоэнергетичная бомбардировка позволяет улучшить их свойства за счет увеличения подвижности атомов распыляемого материала по поверхности подложки и улучшения кристалличности покрытия.

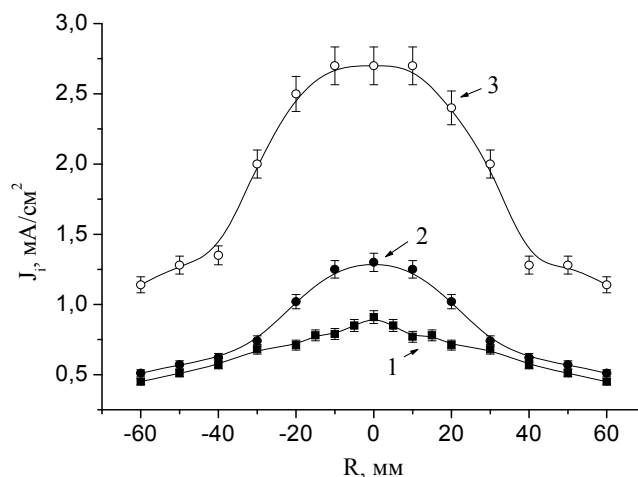


Рис. 3. Радиальные распределения плотности ионного тока на расстоянии 150 мм от катода при различных токах соленоида (мощность разряда 0.6 кВт). 1 -  $I_c = 0$  А, 2 -  $I_c = 0,5$  А, 3 -  $I_c = 1$  А.

В четвертой главе описываются результаты экспериментов по нанесению прозрачных проводящих покрытий на основе легированного оксида цинка методом магнетронного распыления. Основное внимание уделено изучению зависимости свойств получаемых пленок от параметров процесса осаждения и поиску наиболее оптимальных режимов нанесения ТСО пленок.

Глава 4 делится на две части, в которых описываются и обсуждаются эксперименты: а) по нанесению пленок легированного алюминием оксида цинка методом реактивного магнетронного распыления Zn:Al мишени; б) по нанесению пленок легированного галлием оксида цинка с использованием несбалансированной магнетронной распылительной системы.

Задача получения покрытий с высокой проводимостью при низких температурах подложки (до 100 – 110 °С) и без последующей операции отжига является актуальной,

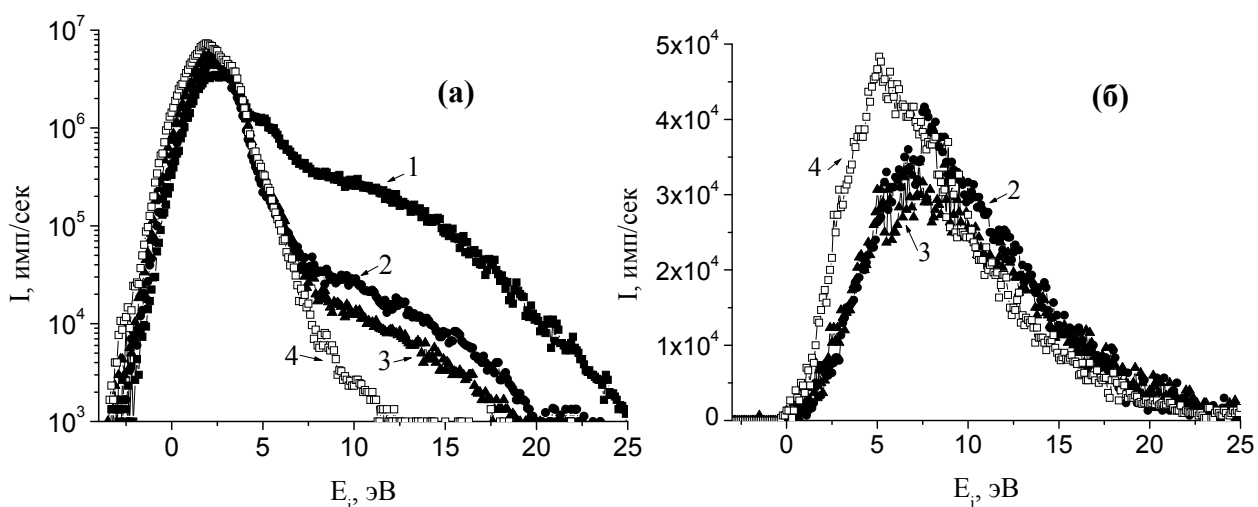


Рис. 4. Энергетические спектры ионов аргона (а) и титана (б) при различных токах в электромагнитной катушке ( $P_{Ar} = 0.08$  Па, мощность разряда – 0.5 кВт). 1 -  $I_c = 0$  А, 2 -  $I_c = 0.2$  А, 3 -  $I_c = 0.4$  А, 4 -  $I_c = 0.6$  А.

например, при изготовлении многослойных покрытий солнечных батарей (так как при низкой температуре замедляются процессы взаимной диффузии слоев, что снижает эффективность работы батарей) или при напылении проводящих покрытий на полимерные подложки при температурах, не превышающих температуру размягчения материала.

Таким образом, целью работы, описанной в первом разделе, была отработка методики получения и исследование характеристик прозрачных, проводящих и обладающих высоким отражением в ИК-диапазоне пленок легированного алюминием оксида цинка, наносимых при низкой температуре подложки. Осаждение пленок осуществлялось методом реактивного магнетронного распыления мишени из сплава Zn с добавлением 2 вес.% Al. В экспериментах использовался протяженный цилиндрический магнетрон. Подача напряжения осуществлялась от источника питания постоянного тока и импульсного биполярного источника.

Одним из основных требований к низкоэмиссионным покрытиям является их высокое (>80%) отражение в инфракрасном диапазоне, что возможно при низком удельном сопротивлении. На рис. 5 представлены зависимости концентрации  $N$  и холловской подвижности носителей зарядов  $\mu$  от расхода кислорода при получении пленок TCO в трех режимах распыления на постоянном токе при температурах подложки 110 °С. В первом режиме постоянной являлась мощность разряда, а напряжение разряда при изменении расхода кислорода менялось от 450 до 475 В. Во втором и третьем режимах постоянным поддерживалось напряжение разряда, а его мощность зависела от расхода кислорода и менялась в интервале 0,55 – 0,75 кВт и 1,6 – 3,1 кВт, соответственно. Видно, что все режимы характеризовались узким диапазоном расхода кислорода (5-10 см<sup>3</sup>/мин), при котором достигаются высокие значения  $N$  и  $\mu$ , а следовательно, и низкие значения удельного сопротивления пленки  $\rho$ . Наименьшим значением  $\rho=4,4 \cdot 10^{-4}$  Ом·см обладали пленки ZnO:Al, полученные во втором режиме напыления при напряжении разряда 360 В и расстоянии мишени от подложки  $L=5$  см. Скорость роста пленки в этом случае составляла 110 нм/мин, прозрачность пленок толщиной 1 мкм в видимом диапазоне достигала 75 %, а отражение в ИК диапазоне 83 – 85 %.

Использование импульсного биполярного источника питания магнетронов позволяет также существенно изменять характеристики наносимых покрытий и предупреждать дугообразование на поверхности катода. На рис. 6 представлены данные по распределению удельного сопротивления и коэффициента отражения в ИК-диапазоне покрытия, полученного с использованием постоянного питания и импульсного биполярного питания. Положение  $\pm 3$  см соответствует центру эрозионной канавки. Как видно из рисунка, удельное сопротивление и коэффициент отражения имеют крайне неоднородный характер распределения при использовании постоянного питания.

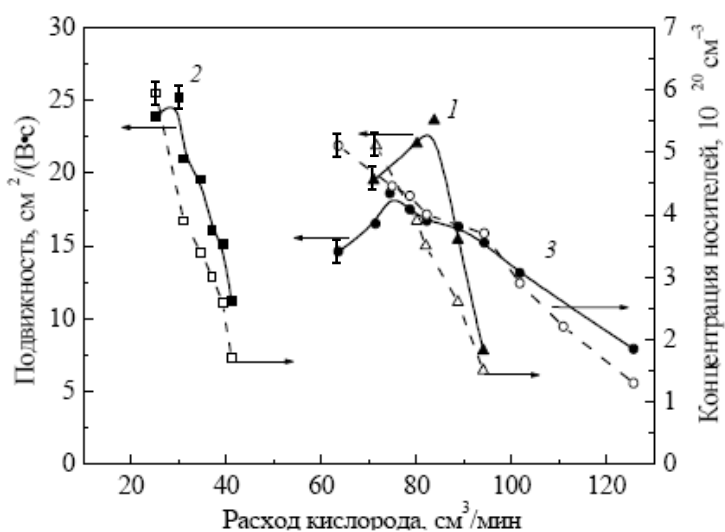


Рис. 5. Зависимость холловской подвижности и концентрации носителей зарядов от расхода кислорода. 1 –  $P=1,9$  кВт,  $L=10$  см; 2 –  $U=360$  В,  $L=5$  см; 3 –  $U=460$  В,  $L=10$  см.

Причиной неоднородности является усиленная бомбардировка областей подложки, расположенных напротив зоны распыления мишени, высокоэнергетическими атомами и ионами кислорода, что приводит к увеличению удельного сопротивления пленки за счет уменьшения подвижности и концентрации носителей заряда. Однако, использование импульсного биполярного питания магнетрона позволяет улучшить однородность распределения электрофизических параметров пленок за счет устранения влияния зоны эрозии мишени и уменьшить удельное сопротивление наносимой пленки по сравнению с распылением на постоянном токе с  $6 \cdot 10^{-3}$  Ом·см до  $8 \cdot 10^{-4}$  Ом·см в области подложки, соответствующей проекции зоны эрозии мишени.

На рис. 7 представлены АСМ-изображения пленок ZnO:Al, полученных в разных частях подложки с использованием постоянного и импульсного биполярного источника питания магнетрона. Как видно, в случае импульсного источника питания однородность структуры покрытия выше. Среднеквадратичная шероховатость поверхности покрытий, полученных магнетронным распылением на постоянном токе, достигала 25 нм, тогда как в случае использования импульсного источника питания шероховатость значительно меньше и составляет около 7 нм. Увеличение шероховатости в областях подложки, соответствующих проекции зоны распыления мишени, наблюдается в обоих случаях.

Улучшение однородности и структуры покрытия в случае биполярного питания магнетрона связано с энергетическим воздействием на растущую пленку. Модуляция рабочего напряжения вызывает изменение параметров плазмы магнетронного разряда. Импульсное биполярное питание увеличивает концентрацию плазмы и температуру электронов в области подложки, при этом поток ускоренных частиц, бомбардирующих

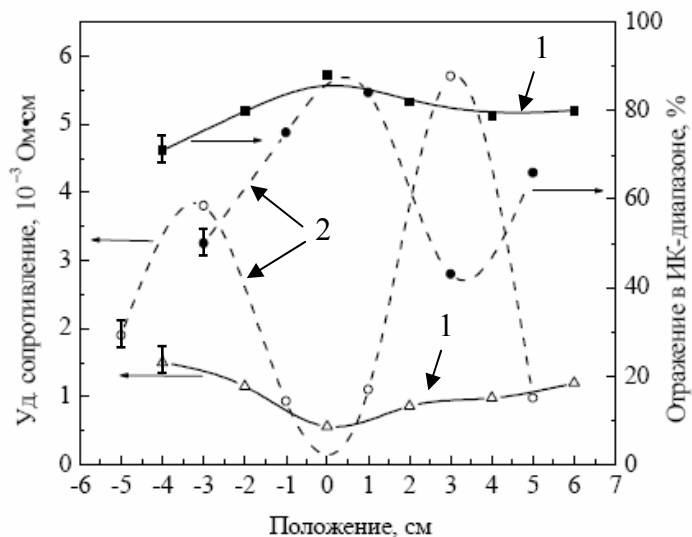


Рис. 6. Распределение удельного сопротивления и коэффициента отражения в ИК-диапазоне на поверхности подложки для пленок, полученных с использованием биполярного источника питания (1) и источника питания постоянного тока (2).

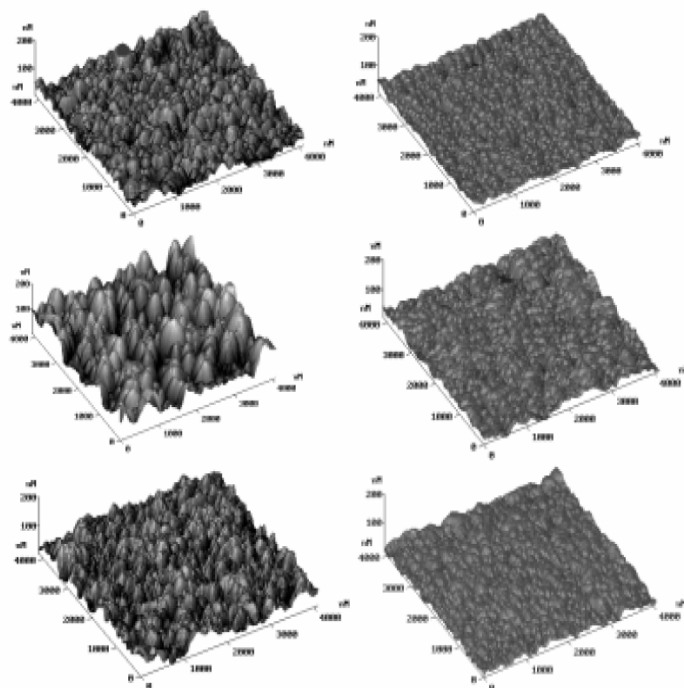


Рис. 7. АСМ-изображения поверхности пленок, полученных с использованием источника питания постоянного тока (слева) и импульсного биполярного источника (справа): а — центр подложки; б — область проекции зоны эрозии; в — периферийная зона подложки.

подложку, возрастает, и, тем самым, создаются условия для получения качественных проводящих пленок ZnO:Al при низких температурах подложки.

Низкоэнергетичная бомбардировка растущей пленки частицами с энергией  $E < 50$  eV позволяет улучшить свойства покрытия за счет увеличения подвижности атомов распыляемого материала по поверхности подложки и улучшения кристалличности покрытия. 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.

Целью экспериментов, описанных во втором разделе, являлось получение прозрачных проводящих пленок легированного галлием оксида цинка при помощи магнетронной распылительной системы с регулируемой степенью несбалансированности. Проведено исследование влияния магнитного поля, создаваемого внешней электромагнитной катушкой магнетрона на электрофизические, оптические и структурные свойства, а также однородность получаемых покрытий.

Осаждение пленок осуществлялось несбалансированным магнетроном с электромагнитной катушкой. Распыляемый катод представляет собой керамический диск состава ZnO:Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3,5 ат.%) диаметром 95 мм и толщиной 9 мм. Использование керамической мишени позволяет упростить процесс нанесения покрытия за счет распыления в атмосфере чистого аргона без добавления реактивного газа. Покрытия ZnO:Ga наносились с помощью источника питания постоянного тока при мощности магнетронного разряда 130 Вт. В зависимости от тока в электромагнитной катушке разрядное напряжение изменялось от 330 до 395 В. Подложки устанавливались параллельно поверхности мишени на расстоянии 80 мм. Рабочее давление во всех экспериментах составляло 0,25 Па.

Как показали эксперименты, электрофизические свойства пленок ZnO:Ga существенно зависели от положения подложки относительно распыляемого катода. На рис. 8 показано распределение удельного сопротивления пленок оксида цинка на поверхности, измеренное для разных токов электромагнитной катушки магнетрона. Температура подложек во время напыления составляла 110°C. Удельное сопротивление покрытия  $\rho$  ниже  $1 \cdot 10^{-3}$  Ом·см достигалось на расстояниях, превышающих 3 см от центра. Эти области подложки находятся за проекцией зоны распыления мишени. Положение  $\pm 2,5$  см соответствует центру эрозионной канавки. С увеличением тока катушки, существенно уменьшается удельное сопротивление покрытия в центре подложки и становится более однородным его распределение. Измерение электрофизических характеристик образцов методом Ван-дер-Пау показали, что уменьшение удельного сопротивления

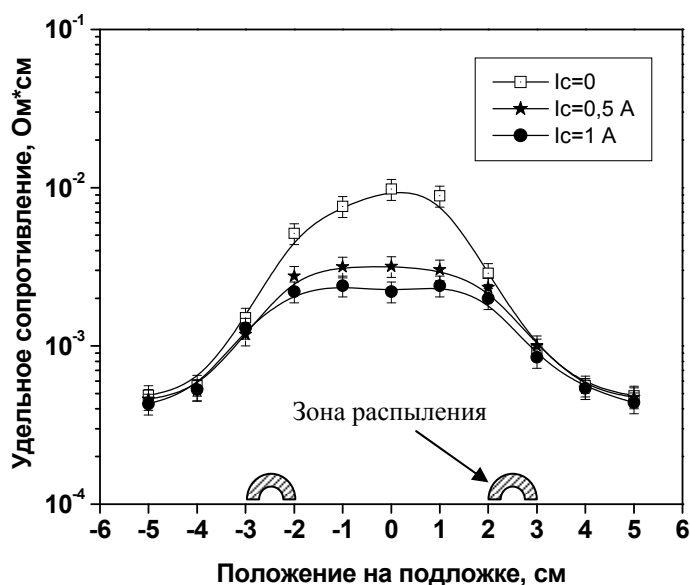


Рис. 8. Распределение удельного сопротивления пленок ZnO:Ga по поверхности подложки от величины тока  $I_c$  в электромагнитной катушке магнетрона.

происходит за счет увеличения как концентрации, так и холловской подвижности носителей заряда.

На рис. 9 приведены сравнительные данные оптической прозрачности в видимом диапазоне длин волн пленок ZnO:Ga и ZnO:Al. Край полосы поглощения пленки ZnO:Ga и пленки ZnO:Al, нанесенной с использованием питания магнетрона от импульсного биполярного источника, сдвинут в коротковолновую область вследствие увеличения концентрации носителей заряда в покрытии.

На рис. 10 приведена морфология поверхности пленок ZnO:Ga, полученных при разных токах внешней электромагнитной катушки магнетрона. Хорошо заметно увеличение шероховатости поверхности пленок с увеличением тока катушки. Увеличение шероховатости связано с увеличением размера зерна в пленке, что подтверждается АСМ изображениями. 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 нм для пленок, полученных при  $I_c = 0$  А. Для покрытий, полученных при токе катушки  $I_c = 1$  А, значение шероховатости увеличивалось до 19,15 нм.

В пятой главе описывается, созданная на основе экспериментов, проведенных на модельных установках описанных выше, автоматизированная вакуумная установка для ионно-плазменного нанесения тонкопленочных покрытий. Данная установка предназначена для получения экспериментальных данных, отработки технологий и полупромышленного нанесения пленок с различными функциональными свойствами, таких как защитные и износостойкие, прозрачные проводящие и декоративные покрытия.

Внешний вид установки представлен на рис. 11. В ее состав входит вакуумная камера, внутри которой расположены две стойки с технологическими источниками (планарная несбалансированная магнетронная распылительная система и ионный источник с анодным слоем) и нагревательными элементами. Безмасляная откачка камеры обеспечивается с помощью форвакуумного спирального насоса и высоковакуумного криогенного насоса. На нижней стенке камеры установлен вращающийся манипулятор

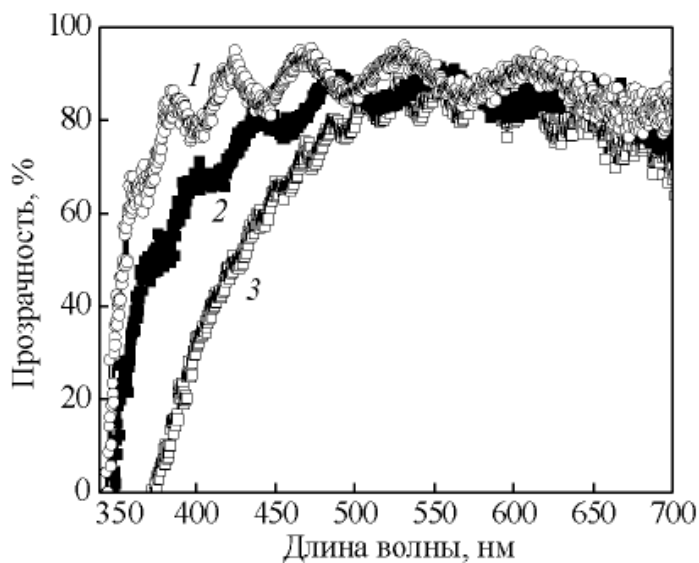


Рис. 9. Спектры пропускания в видимом диапазоне длин волн: 1 – ZnO:Ga покрытие, полученное в режиме постоянного тока; 2 – ZnO:Al покрытие, полученное в биполярном режиме; 3 – ZnO:Al покрытие, полученное в режиме постоянного тока.

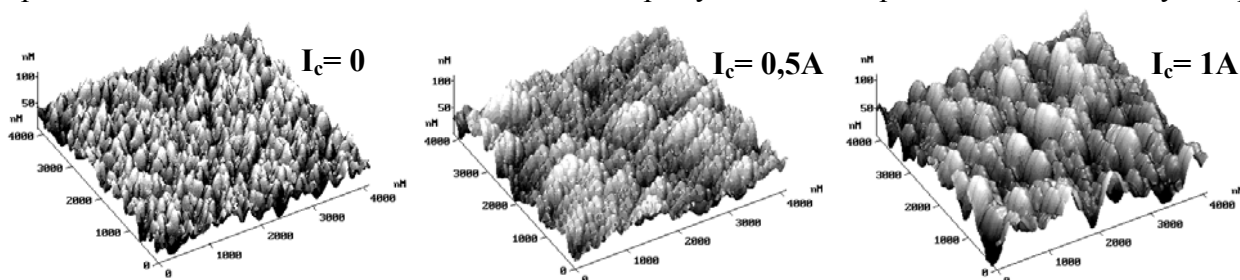


Рис. 10. Изображения поверхности пленок ZnO:Ga, полученные методом атомно-силовой микроскопии при разных токах в катушке.

для крепления обрабатываемых образцов.

Трехканальная система газораспределения обеспечивает напуск рабочего газа в вакуумную камеру во время технологического процесса. Для охлаждения магнетронов, ионных источников и вакуумной камеры используется система замкнутого водоснабжения на основе чиллера и системы распределения воды. Питание технологических источников осуществляется от стойки, в состав которой входят источники питания магнетронных распылительных систем (2 шт.), ионных источников с анодным слоем (2 шт.) и импульсного отрицательного смещения подложки (1 шт.). В стойке управления размещены распределительные части, контроллеры ввода-вывода, исполнительные механизмы вакуумного оборудования. Управление технологической установкой осуществляется от персонального компьютера в автоматическом или ручном режиме.

На автоматизированной вакуумной установке для ионно-плазменного нанесения тонкопленочных покрытий были проведены эксперименты по осаждению прозрачных проводящих покрытий ZnO:Ga. Основной их целью была отработка технологии полупромышленного напыления пленок ZnO:Ga на подложки большой площади.

Осаждение пленок осуществлялось одним несбалансированным магнетроном с керамическим катодом состава  $\text{ZnO:Ga}_2\text{O}_3$  (3,5 ат.%). В качестве подложек использовались стекло размером  $250 \times 300 \text{ мм}^2$  и лавсановая пленка размером  $1000 \times 300 \text{ мм}^2$ , которые вращались относительно магнетрона. Ширина подложек выбиралась таким образом, чтобы гарантированно попадать в зону нанесения покрытий с однородностью  $\pm 2\%$ , которая для данного типа магнетронов составляла 450 мм. Расстояние от поверхности катода до подложек составляло 80 мм. Покрытия наносились с помощью источника питания на постоянном токе при мощности разряда 800 Вт, давлении аргона 0,35 Па и температуре подложек  $90^\circ\text{C}$ .

На рис. 12 приведены распределения толщины (а), удельного сопротивления (б) и прозрачности (в) пленок ZnO:Ga вдоль оси магнетрона. Вращение подложек приводило к усреднению характеристик покрытия по поверхности образцов. Пленки ZnO:Ga обладают высокой прозрачностью в видимом диапазоне (95 %), приемлемым удельным сопротивлением ( $1,15 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}\cdot\text{см}$ ) и имеют высокую однородность распределения параметров вдоль оси магнетрона, которая составляет  $\pm 1\%$  (прозрачность) и  $\pm 1,5\%$  (удельное сопротивление). Скорость роста покрытия составляла 6 нм/мин.



Рис. 11. Внешний вид автоматизированной вакуумной установки для ионно-плазменного нанесения покрытий.

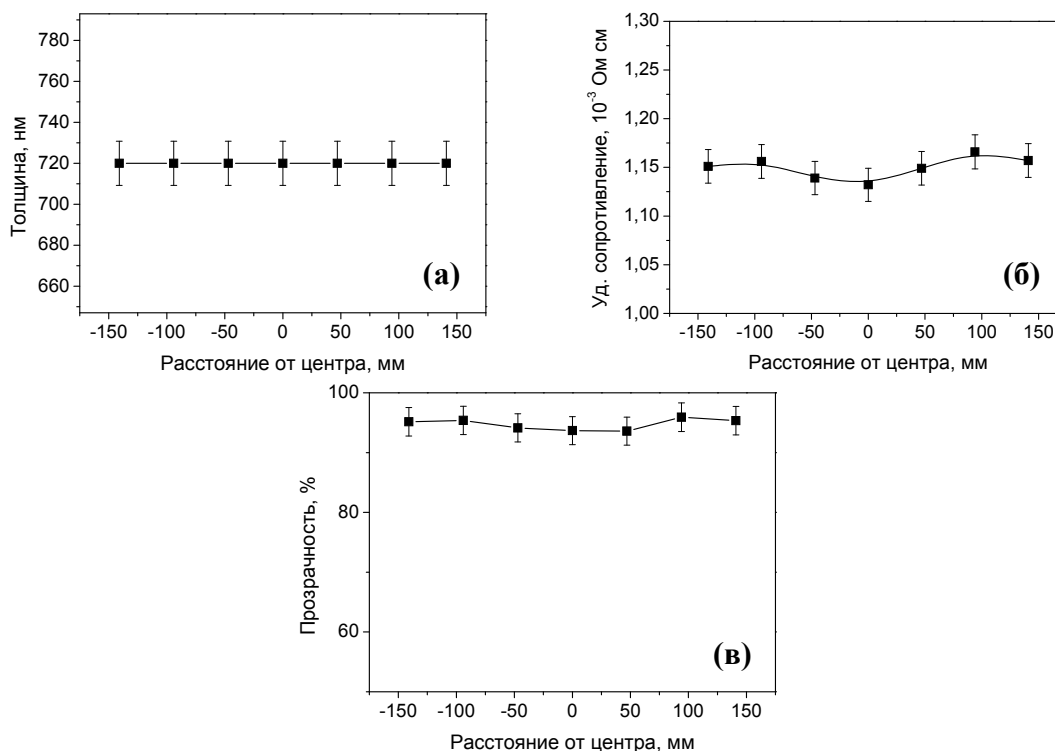


Рис. 12. Распределение толщины (а), удельного сопротивления (б) и прозрачности (в) пленок ZnO:Ga вдоль оси магнетрона. 0 – центр катода магнетрона.

### Основные результаты и выводы по работе:

1. Предложена модификация магнетронной распылительной системы с комбинированным магнитным полем, создаваемым электромагнитной катушкой и постоянными магнитами, которая может быть использована как для лабораторных исследований, так и для мелкосерийного производства. Данная конструкция позволяет регулировать плотность ионного тока от  $0,2$  до  $2 \text{ мА/см}^2$ , что в 4-5 больше, чем в обычном сбалансированном магнетроне.

2. Исследованы характеристики предложенной магнетронной распылительной системы, и показано, что в плазме разряда несбалансированной МРС содержится в 10-100 раз меньше ионов с энергиями более 5 эВ, чем в плазме сбалансированных МРС, что уменьшает высокоэнергетичную ионную бомбардировку растущей пленки.

3. Показано, что использование импульсного биполярного питания магнетрона для реактивного распыления Zn:Al мишени устраняет негативное влияние зоны эрозии мишени на электрические характеристики получаемых пленок легированного алюминием оксида цинка на подложке в области, соответствующей проекции зоны эрозии мишени. Использование данного режима работы магнетрона позволяет уменьшить удельное сопротивление пленки с  $5,7 \cdot 10^{-3} \text{ Ом} \cdot \text{см}$  до  $8 \cdot 10^{-4} \text{ Ом} \cdot \text{см}$  при температуре подложки  $90-110 \text{ }^\circ\text{C}$ , что дает возможность наносить пленки на легкоплавкие полимерные подложки.

4. Исследован процесс нанесения пленок на основе оксида цинка легированного галлием при температуре подложки  $110^\circ\text{C}$  с помощью несбалансированной магнетронной распылительной системы (МРС), что позволяет уменьшить удельное сопротивление покрытий в основной зоне напыления с  $1 \cdot 10^{-2} \text{ Ом} \cdot \text{см}$  до  $2 \cdot 10^{-3} \text{ Ом} \cdot \text{см}$  (по сравнению со сбалансированной МРС), достигая 90% прозрачности пленок в видимом диапазоне.

5. Определены оптимальные режимы работы с точки зрения формирования покрытий на подложках большой площади.

6. На основе проведенных исследований создана напылительная установка периодического действия для нанесения покрытий на основе оксида цинка на подложки

большой площади, оснащенная несбалансированными МРС, автоматизированной системой управления, современными системами питания и откачки, что делает её конкурентоспособной на рынке промышленного нанесения покрытий.

#### **Основные публикации по теме диссертации:**

1) А.А.Соловьев, А.Н.Захаров, С.В.Работкин, К.В.Оскомов, Н.С.Сочугов. Характеристики плазмы несбалансированной магнетронной распылительной системы и их влияние на параметры покрытий ZnO:Ga. // Физика и химия обработки материалов, 2009, №2, с.58-65

2) А. А. Соловьев, Н. С. Сочугов, К. В. Оскомов, С. В. Работкин. Исследование характеристик плазмы несбалансированной магнетронной распылительной системы // Физика плазмы, 2009, том 35, № 5, с. 443–452

3) А.Н.Захаров, К.В.Оскомов, С.В.Работкин, Н.С.Сочугов. Низкотемпературное магнетронное осаждение прозрачных проводящих пленок легированного алюминием оксида цинка.// Физика и химия обработки материалов 2006, №3, с.35-41.

4) Oskomov K.V., Rabotkin S.V., Sochugov N.S., Zakharov A.N., Kovsharov N.F. Magnetron Sputtering of Al-doped Zinc Oxide: DC and DC-pulsed Modes.// Изв. Вузов Физика. – 2006. - №8. Приложение. С. 453 – 456.

5) Oskomov K.V., Rabotkin S.V., Sochugov N.S., Zakharov A.N., Kovsharov N.F. Deposition of Al-doped Zinc Oxide on PET Substrates by Reactive Magnetron Sputtering.// Изв. Вузов Физика. – 2006. - №8. Приложение. С. 457 – 459.

6) А.В. Ширинкина, С.В. Работкин, А.А. Соловьев, Н.С. Сочугов, К.В. Оскомов. Формирование бездефектной пленки электролита твердооксидного топливного элемента методом реактивного магнетронного распыления ZrY мишени // Альтернативная энергетика и экология. 2006. - №9, С. 46-53.

7) Shirinkina A.V., Rabotkin S.V., Soloviev A.V., Sochugov N.S., Oskomov K.V., Zaslavsky V.M., Kovsharov N.F. Formation of a Defect – Free Electrolyte film of Solid Oxide Fuel Cell by the Method of Reactive Magnetron Sputtering of ZrY Target.// Изв. Вузов Физика. – 2006. - №8. Приложение. С. 478 – 481.

8) К.В.Оскомов, С.В.Работкин, Н.С.Сочугов. Характеристики пленок ZnO:Al, полученных методом реактивного магнетронного распыления Zn:Al мишени. // Физика и химия обработки материалов, №5, 2004, с. 56 - 60

9) Rabotkin S.V., Oskomov K.V., Sochugov N.S. Optimization of ZnO:Al Film Deposition Process by Reactive Magnetron Sputtering of Zn:Al Target.// Proc. of 7<sup>th</sup> Conference on modification of materials with particle beams and plasma flows.- Tomsk, Russia, July 25-29, 2004, p. 473-476.

10) Oskomov K.V., Rabotkin S.V., Sochugov N.S., Soloviev A.A. Properties of Nanolayered Carbon Films Deposited by Unbalanced Magnetron Sputtering Deposition.// Proc. of 7<sup>th</sup> Conference on modification of materials with particle beams and plasma flows.- Tomsk, Russia, July 25-29, 2004, p. 409-412.

11) Sochugov N.S., Soloviev A.A., Rabotkin S.V., Arslanov I.R., Oskomov K.V., Podkovirov V.G., Kovsharov N.F. Installation for Hard Carbon Films Deposition on Large Area Substrates.// Proc. of 7<sup>th</sup> Conference on modification of materials with particle beams and plasma flows.- Tomsk, Russia, July 25-29, 2004, p. 85-88.

12) Hui-Gon Chun, Konstantin V. Oskomov, Yong-Zoo You, Nikolay S. Sochugov, and Sergey V. Rabotkin Diamond-Like Carbon Films Deposited by Pulsed Magnetron Sputtering System with Rotating Cathode // Journal of the Korean Institute of Surface Engineering. – 2003. – Vol. 36, No. 1. – P. 296-300



13) A.N. Zakharov, S.V. Rabotkin, and N.S. Sochugov. Influence of Magnetic Field Configuration on Sputtering Uniformity in Magnetron with Cylindrical Cathodes.// Proc. of 4<sup>th</sup> International Conference on Plasma Physics and Plasma Technology.- Minsk, Byelorussia, September 16-19, 2003, p. 495-498.

14) K. Oskomov, H.G. Chun, N. Sochugov, S. Rabotkin. Pulsed Magnetron Sputtering System with Rotating Graphite Cathode for Diamond-Like Carbon Films Deposition.// Proc. of 7<sup>th</sup> Korea – Russia Int. Symposium on Science and Technology, University of Ulsan, Ulsan, Korea, June 28 – July 6, 2003, p. 76-81.

15) K.V. Oskomov, S.V. Rabotkin, and N.S. Sochugov, Pulsed Magnetron Sputtering System with Rotating Graphite Cathode for Diamond-Like Carbon Films Deposition.// Proc. of 4<sup>th</sup> International Conference on Plasma Physics and Plasma Technology.- Minsk, Byelorussia, September 16-19, 2003, p.499-502.

16) Способ получения пленок оксида цинка. Патент РФ № 2316613 от 10.02.2008 г.