



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,  
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2006113291/02, 19.04.2006

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
19.04.2006

(45) Опубликовано: 10.02.2008 Бюл. № 4

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: Hong R.J., Jiang X., Szyszka B., et al. Comparison of the ZnO:Al films deposited in static and dynamic modes by reactive mid-frequency magnetron sputtering. Journal of Crystal Growth, 2003, v.253, p.117-128. RU 2206432 C2, 20.03.2003. JP 63093861 A, 25.04.1988. JP 2002069664 A, 08.03.2002. US 6620299 A, 16.09.2003.

Адрес для переписки:

634055, г.Томск, пр. Академический, 2/3,  
Институт сильноточной электроники СО РАН,  
зам. директора по НО ИСЭ СО РАН  
И.Ю.Турчановскому

(72) Автор(ы):

Захаров Александр Николаевич (RU),  
Подковыров Виктор Георгиевич (RU),  
Работкин Сергей Викторович (RU),  
Сочугов Николай Семенович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Институт сильноточной электроники СО РАН  
(RU)

## (54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПЛЕНОК ОКСИДА ЦИНКА

(57) Реферат:

Изобретение относится к области получения тонкопленочных покрытий, в частности к вакуумному нанесению прозрачных низкоэмиссионных покрытий методом реактивного магнетронного распыления. Техническим результатом является увеличение однородности

параметров пленки оксида цинка, допированного алюминием, полученных при температурах подложки не выше 150°C. Данный результат достигается тем, что магнетронное распыление ведут при подаче на мишень импульсного биполярного напряжения. 1 ил.



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,  
PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21), (22) Application: **2006113291/02, 19.04.2006**(24) Effective date for property rights: **19.04.2006**(45) Date of publication: **10.02.2008 Bull. 4**

Mail address:

**634055, g.Tomsk, pr. Akademicheskij, 2/3,  
Institut sil'notochnoj ehlektroniki SO RAN,  
zam. direktora po NO ISEh SO RAN  
I.Ju.Turchanovskomu**

(72) Inventor(s):

**Zakharov Aleksandr Nikolaevich (RU),  
Podkovyrov Viktor Georgievich (RU),  
Rabotkin Sergej Viktorovich (RU),  
Sochugov Nikolaj Semenovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Institut sil'notochnoj ehlektroniki SO RAN (RU)**

(54) **ZINC OXIDE FILMS DEPOSITION METHOD**

(57) Abstract:

FIELD: application of thin-film coatings, namely application of transparent low-emission coatings in vacuum by reactive magnetron spraying.

SUBSTANCE: method is realized due to magnetron spraying while supplying to target

pulse bipolar voltage. Invention provides improved uniformity of parameters of film of oxide of zinc doped with aluminum at temperature of substrate no more than 150°C.

EFFECT: enhanced uniformity of film parameters.  
1 dwg

Изобретение относится к области получения тонкопленочных покрытий, в частности, к вакуумному нанесению прозрачных низкоэмиссионных покрытий методом реактивного магнетронного распыления. В настоящее время пленки допированного алюминием оксида цинка находят свое применение в производстве дисплеев, изготовлении электродов  
5 солнечных элементов, прозрачных нагревательных элементов и т.п. Высокая прозрачность в видимом диапазоне и высокое отражение в ИК-диапазоне делает возможным их использование для производства низкоэмиссионного стекла [1].

Одним из перспективных методов нанесения пленок допированного алюминием оксида цинка на подложки большой площади является метод магнетронного распыления,  
10 поскольку он позволяет контролируемым образом изменять условия осаждения, определяющие электрофизические и структурные свойства наносимого покрытия. Напыление пленки допированного алюминием оксида цинка может производиться из керамических мишеней ( $ZnO:Al$ ,  $ZnO:Al_2O_3$ ) методом высокочастотного (ВЧ) магнетронного распыления в среде аргона, а также с использованием металлических сплавных мишеней  
15 ( $Zn:Al$ ) методом реактивного магнетронного распыления в кислородсодержащей атмосфере. Для коммерческих применений предпочтительным является метод реактивного магнетронного распыления, позволяющий производить напыление на подложки большой площади с высокой скоростью роста покрытия. Важными преимуществами этого метода являются также меньшая стоимость мишеней и источников питания магнетрона в  
20 сравнении с ВЧ-распылением. Для обеспечения высокого (>80%) отражения в инфракрасном диапазоне покрытие должно обладать низким удельным сопротивлением.

Известны способы получения пленок допированного алюминием оксида цинка методом магнетронного распыления. В работе [2] приведено сравнение электрических параметров пленок допированного алюминием оксида цинка, полученных магнетронным методом с  
25 использованием постоянного, переменного и ВЧ-питания. При напылении пленок допированного алюминием оксида цинка с использованием металлической мишени температура подложки составляла 300°C. Высокие температуры подложки (200-300 °C) необходимы для улучшения однородности распределения параметров покрытия на ее поверхности. Причиной неоднородного распределения электрофизических параметров  
30 покрытия является усиленная бомбардировка областей подложки, находящихся напротив зоны эрозии мишени, энергетичными атомами и отрицательными ионами кислорода. Поступление избыточного количества атомов и ионов кислорода в эти области подложки приводит к увеличению удельного сопротивления пленки за счет уменьшения подвижности и концентрации носителей заряда [3, 4]. С повышением температуры подложки  
35 увеличивается подвижность атомов распыляемого материала по поверхности, улучшается кристалличность растущей пленки, усиливается десорбция кислорода с границ зерен. Указанные процессы улучшают однородность распределения удельного сопротивления.

Однако необходимость использования высоких температур подложек в процессе нанесения пленок ограничивает область их возможного применения. Например, напыление  
40 проводящего покрытия на полимерные подложки возможно при температурах, не превышающих температуру размягчения материала [5, 6]. При нанесении пленок оксида цинка на архитектурное стекло уменьшение температуры подложки позволит существенно упростить технологию нанесения. Для снижения температуры подложек в процессе нанесения покрытия необходимо решить задачу минимизирования влияния зоны эрозии и  
45 связанной с ней бомбардировки покрытия.

Наиболее близкое техническое решение к заявляемому описано в работе [7], где для получения пленок допированного алюминием оксида цинка использовалась двойная магнетронная распылительная система (Leybold TwinMag®). На расположенные  
50 параллельно на расстоянии 7 см друг от друга магнетроны подавалось напряжение с частотой 40 кГц. Температура подложек в процессе напыления покрытия составляла 200°C. Авторы не отмечают заметного влияния зоны эрозии мишени на структуру и свойства пленок. Структурные, электрофизические и оптические свойства пленок, наносимых на подвижную подложку, были сравнимы с параметрами пленок, полученных в

центральной зоне неподвижной подложки. Однако применение данного метода требует дополнительной магнетронной распылительной системы. Кроме того, температура подложек 200°C также является достаточно высокой и не позволяет наносить покрытия на полимерные материалы.

5 С помощью заявляемого изобретения решается задача улучшения электрофизических характеристик пленок оксида цинка, допированного алюминием, и увеличения однородности распределения электрофизических параметров покрытия на подложке при снижении температуры подложки до 150°C. Такая температура является приемлемой для нанесения пленок оксида цинка, допированного алюминием, на полимерные подложки.

10 Поставленная задача решается тем, что в известном способе получения пленок оксида цинка, включающем реактивное магнетронное распыление металлической цинковой мишени, допированной алюминием, и осаждение пленки на нагретую подложку в аргонокислородной среде, согласно изобретению, магнетронное распыление ведут при подаче на мишень импульсного биполярного напряжения.

15 Целесообразно проводить процесс напыления покрытия при нагревании подложки не выше 150°C.

Кроме того, амплитуда импульса положительного напряжения составляет (20%-30%) от амплитуды импульса рабочего отрицательного напряжения.

20 В технике известно применение биполярного импульсного питания магнетронных распылительных систем для борьбы с дугообразованием, а также для решения проблемы «исчезающего анода» [8]. Новым, не обнаруженным при анализе научно-технической и патентной литературы является использование данного способа питания для улучшения однородности распределения электрофизических параметров пленок допированного алюминием оксида цинка.

25 Улучшение однородности и структуры покрытия в случае биполярного импульсного питания магнетронной распылительной системы связано с энергетическим воздействием на растущую пленку. Модуляция рабочего напряжения ведет к изменению параметров плазмы магнетронного разряда. В [9] отмечается, что импульсное биполярное импульсное питание увеличивает концентрацию плазмы и температуру электронов в области подложки.

30 При этом возрастает поток энергетических частиц на подложку. Это создает условия для получения качественных проводящих пленок оксида цинка, допированного алюминием, при низких температурах подложки. Другим фактором, влияющим на улучшение качества покрытия, является то, что применение биполярного питания позволяет получать прозрачные проводящие покрытия при меньших парциальных давлениях кислорода, что также приводит к уменьшению потока отрицательных ионов кислорода на подложку.

35 Способ формирования пленки оксида цинка осуществляется следующим образом.

Подготовленные подложки из полиэтилентерефталатной пленки закреплялись на стеклянном подложкодержателе и помещались в вакуумную камеру. После чего камера откачивалась турбомолекулярным насосом до остаточного давления  $8 \cdot 10^{-3}$  Па.

40 Нихромовым нагревателем, расположенным за подложкодержателем, производился нагрев подложек до температуры 80-110°C. Температура в процессе нагрева контролировалась термопарой хромель - алюмель с точностью  $\pm 5^\circ\text{C}$ . Необходимое количество аргона и кислорода поддерживалось электронными регуляторами расхода газа РРГ-9. Рабочие газы предварительно смешивались, а затем смесь подавалась в камеру вдоль распыляемой части мишени. Рабочее давление составляло 0,25-0,3 Па. При подаче на катод-мишень биполярного импульса напряжения от источника питания загорался магнетронный разряд и происходило распыление мишени и осаждение пленки оксида цинка. Материалом катода магнетронной распылительной системы являлся цинк с добавлением 2 вес.% алюминия.

45 Для реализации процесса нанесения пленок оксида цинка допированного алюминием методом биполярного импульсного магнетронного распыления использовались источники питания со следующими характеристиками. Частота повторения импульсов от 10 до 50 кГц, предпочтительно от 25 до 40 кГц. Длительность импульса отрицательной полярности от 50 до 90% от длительности периода, предпочтительно от 70 до 80% от длительности периода.

Амплитуда импульса положительного напряжения от 10 до 50% от амплитуды импульса отрицательного напряжения, предпочтительно от 20 до 30%.

Данное техническое решение можно использовать для низкотемпературного нанесения проводящего прозрачного покрытия на основе оксида цинка, допированного алюминием, на подложки большой площади, перемещающиеся относительно манетронной распылительной системы.

Эффективность предложенного способа была продемонстрирована сравнительными экспериментами. Образцы оксида цинка наносились при следующих рабочих параметрах:

#### Эксперимент 1

Нанесение пленок допированного алюминием оксида цинка методом реактивного магнетронного распыления на постоянном токе.

	Рабочее давление	0,25 Па
	Расход кислорода	35 см <sup>3</sup> /мин
	Расход аргона	120 см <sup>3</sup> /мин
15	Расстояние мишень - подложка	5 см
	Температура подложки	110°C
	Напряжение на магнетроне	420 В
	Мощность разряда	750 Вт
	Материал подложки	- полиэтилентерефталат.

#### Эксперимент 2

Нанесение пленок допированного алюминием оксида цинка методом биполярного импульсного магнетронного распыления.

	Рабочее давление	0,25 Па
	Расход кислорода	25 см <sup>3</sup> /мин
25	Расход аргона	120 см <sup>3</sup> /мин
	Расстояние мишень - подложка	5 см
	Температура подложки	110°C.
	Амплитуда напряжения отрицательной полярности	420 В
	Длительность импульса отрицательной полярности	30 мкс
	Амплитуда напряжения положительной полярности	80 В
30	Длительность импульса положительной полярности	10 мкс
	Частота повторения импульсов	25 кГц
	Мощность разряда	- 750 Вт
	Материал подложки	- полиэтилентерефталат

На чертеже представлены результаты измерений распределения удельного сопротивления ( $\rho$ ) и коэффициента отражения в ИК-диапазоне ( $\lambda=9,8$  мкм) (R) пленок оксида цинка, допированного алюминием, в различных точках подложки. Осаждение пленок осуществлялось на неподвижную подложку. Пунктирные линии соответствуют случаю пленок, полученных методом магнетронного распыления на постоянном токе, сплошные линии - методом биполярного импульсного магнетронного распыления. Положение 0 соответствует оси симметрии магнетрона, положения +3 и -3 см соответствуют проекциям зон эрозии мишени на подложку.

Из графиков следует, что значения удельного сопротивления и коэффициента отражения пленки оксида цинка, допированного алюминием, в центральной и периферийных частях подложки примерно одинаковы для обоих методов нанесения. Но в области проекции зоны эрозии мишени характеристики пленки, полученной магнетронным распылением на постоянном токе (сплошные линии), существенно хуже, чем в центральной и периферийной областях. Удельное сопротивление пленок в этих областях увеличивается примерно в 4 раза (от  $1 \cdot 10^{-3}$  Ом.см до  $4 \cdot 10^{-3}$  Ом.см), а коэффициент отражения в ИК-диапазоне уменьшается на 40% (от 80% до 40%). В пленках, полученных методом биполярного импульсного магнетронного распыления, характеристики пленки в области проекции зоны распыления влияния зон эрозии практически не отличаются от характеристик пленки в центральной и периферийной областях подложки. Таким образом, пленки, полученные методом биполярного импульсного магнетронного распыления, имеют

одинаковые характеристики на всей поверхности подложки, включая область проекции зоны распыления мишени.

Структурные исследования полученных образцов атомно-силовым микроскопом и методом рентгеновской спектроскопии также показали улучшение однородности пленок допированного алюминием оксида цинка, полученных методом биполярного импульсного магнетронного распыления. Такие пленки обладали меньшим уровнем остаточных внутренних напряжений и значительно меньшей шероховатостью, чем пленки, полученные магнетронным распылением на постоянном токе.

Таким образом, технический результат - увеличение однородности параметров пленок допированного алюминием оксида цинка при низких температурах подложки - достигается.

Источники информации

1. Hong R.J., Jiang X., Szyszka B., et. al. Studies on ZnO:Al thin films deposited by in-line reactive mid-frequency magnetron sputtering. Applied Surface Science, 2003, v.207, p.341-350.
2. Ellmer K. Magnetron sputtering of transparent conductive zinc oxide: relation between the sputtering parameters and the electronic properties. J. Phys. D: Appl. Phys., 2000, v.33, R17-R32.
3. Tominaga K., Yuasa T., Kume M. and Tada O. Influence of Energetic Oxygen Bombardment on Conductive ZnO Films. Jpn. J. Appl. Phys., 1985. v.24, p.944-949.
4. Minami T., Miyata T., Yamamoto T., Toda H., Origin of electrical distribution on the surface of ZnO:Al films prepared by magnetron sputtering. J. Vac. Sci. Technol, 2000, A18, p.1584.
5. Zhang D.H., Yang T.L., Ma J., et. al. Preparation of transparent conducting ZnO:Al films on polymer substrates by r.f. magnetron sputtering. Applied Surface Science, 2000, v.158, p.43-48.
6. Chen M., Pei Z.L., Wang X., et. al. Properties of ZnO:Al films on polyester produced by dc magnetron reactive sputtering. Materials Letters, 2001, v.48, p.137-143.
7. Hong R.J., Jiang X., Szyszka B., et. al. Comparison of the ZnO:Al films deposited in static and dynamic modes by reactive mid-frequency magnetron sputtering. Journal of Crystal Growth, 2003, v.253, p.117-128.
8. Brauer G., Sczyrbowski J., Teshner G. New approaches for reactive sputtering of dielectric materials on large scale substrates. Journal of Non-Crystalline Solids, 1997, v.218, p.19-24.
9. Bradley J.W., Karkari S.K., and Vetushka A.A study of the transient plasma potential in a pulsed bi-polar dc magnetron discharge. Plasma Sources Sci. Technol., 2004, v.13, p.189-198.

#### Формула изобретения

Способ получения пленок оксида цинка, включающий реактивное магнетронное распыление металлической цинковой мишени, легированной алюминием и осаждение пленки на нагретую подложку в аргонокислородной среде, отличающийся тем, что подложку нагревают до температуры, не превышающей 150°C, а магнетронное распыление ведут при подаче на мишень импульсного биполярного напряжения с амплитудой импульса положительного напряжения, составляющей 20-30% от амплитуды импульса рабочего отрицательного напряжения.

