

Министерство образования Республики Беларусь
Учреждение образования
Белорусский государственный университет
информатики и радиоэлектроники

УДК _____

Рабатуев
Геннадий Геннадьевич

Формирование прозрачных проводящих покрытий на основе
наноструктурированных металлических плёнок

АВТОРЕФЕРАТ

на соискание степени магистра технических наук
по специальности 1-41 80 03
«Нанотехнологии и наноматериалы (в электронике)»

Научный руководитель
Лазарук Сергей Константинович
д.ф.-м.н, профессор

Минск 2020

КРАТКОЕ ВВЕДЕНИЕ

Наиболее широко изучаемыми и используемыми в электронике прозрачными проводниками являются оксидные полупроводники, такие как оксид индия, легированный оловом оксид индия, легированный оловом оксид кадмия, оксид цинка и оксид олова. Получению альтернатив покрытию из ИТО посвящено множество исследований, что связано с истощением запасов индия, а также требованием эластичности, предъявляемого к прозрачным электродам оптоэлектронных устройств нового поколения. Требованиям эластичности, прозрачности и электропроводности отвечают микро- и наносети металлических проводников, со структурой наноткани, состоящей из соприкасающихся металлических нанонитей или нанотрубок, и структурой сетки, содержащей сплошные токопроводящие дорожки и окна.

В данной магистерской диссертации проведён обзор литературы, посвященный анализу существующих прозрачных проводящих покрытий как на основе однородных так и микро- и наноструктурированных плёнок, металлоксидных полупроводников и чистых металлов. Описаны механизмы, которые позволяют сочетать высокий коэффициент пропускания и электропроводность. Представлены методы получения, соответствующие оптоэлектронные свойства, структура и области практического применения таких покрытий. Предложены и экспериментально исследованы технологии формирования прозрачных проводящих покрытий, основанные на использовании электрохимического наноструктурирования сплошных металлических плёнок на прозрачных диэлектрических подложках. Эксперименты сопровождались математическим моделированием (расчётными работами) с целью оптимизации процесса анодирования.

Прозрачные металлические электроды могут быть внедрены в производство как классических, так и гибких солнечных элементов, дисплеев, светодиодов и других оптоэлектронных устройств, использоваться как прозрачный резистивный нагреватель автомобильных зеркал и стёкол, линз биноклей и прицелов, препятствующий их запотеванию.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Цель работы:

Разработать технологию формирования прозрачных электродов на основе электрохимически структурированных металлических плёнок, сравнимых по оптоэлектронным параметрам с электродами на основе оксида индия-олова.

Задачи:

1) Проанализировать известные литературные данные о существующих прозрачных электродах на основе сплошных керамических покрытий, а также на основе микро- и наноструктурированных металлов, выявить физические механизмы сочетания электропроводности и прозрачности, основные требования современной оптоэлектронной промышленности к ТСФ и пути их соблюдения;

2) На основании практических и вычислительных экспериментов развить технологии формирования наноструктурированной медной сетки методом травления медной плёнки через маску ПАОА и формирования микроструктурированной алюминиевой сетки методом анизотропного пористого окисления алюминиевой плёнки через маску фоторезиста;

3) Сформировать прозрачные электроды на прозрачной диэлектрической подложке;

4) Провести измерения оптических характеристик и удельного сопротивления полученных образцов, предложить пути развития технологии и улучшения качества покрытий.

Актуальность работы связана с необходимостью оптоэлектронной промышленности замены стандартного ТСФ на основе ИТО более дешёвым и эластичным аналогом, сравнимым с ИТО по оптоэлектронным свойствам и простоте технологии получения, что позволит формировать гибкие дисплеи, дешёвые плёночные солнечные элементы и т.д.

Вклад соискателя состоит в постановке задач исследований, самостоятельной подготовке исходных образцов, разработке методик и проведении экспериментальных и вычислительных исследований, анализе и оформлении результатов исследовательской работы, формулировке выводов и практических рекомендаций, подготовке докладов и их представлении на конференциях.

Результаты научно-исследовательской работы были представлены и опубликованы в сборниках докладов следующих конференций:

1) 55-я юбилейная конференция аспирантов, магистрантов и студентов учреждения образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники», 22-26 апреля 2019 г;

2) «Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики», Санкт-Петербург, 18-20 ноября 2019;

3) 56-я научная конференция аспирантов, магистрантов и студентов учреждения образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники», 20 мая 2020 г.

4) Проведена научно-исследовательская работа «Формирование прозрачных проводящих покрытий на основе наноструктурированных металлических пленок» на основании Гранта Министерства образования Республики Беларусь на 2019 год. ГБЦ № 19-3138, номер госрегистрации 20191053. Выполнена в период с 14.02.2019 по 23.12.2019 (досрочно).

Магистерская диссертация представляет собой оригинальную работу с процентом заимствования 3,57 %. Цитирования обозначены ссылками на публикации, указанными в «Списке использованных источников». Скриншот приведён в приложении А магистерской диссертации.

Положение, выносимое на защиту магистерской диссертации

При анизотропном пористом электрохимическом окислении алюминиевой плёнки толщиной 3 мкм на стеклянной подложке в растворе ортофосфорной кислоты через маску фоторезиста получены прозрачные электроды с коэффициентом пропускания света $T_{cp} = 89\%$ в диапазоне длин волн 360 нм – 2500 нм и удельным сопротивлением $R = 2,1$ Ом/кв, которые конкурируют с лучшими известными аналогами на основе серебряных нанонитей, имеющими $T_{cp} = 95,2\%$ (хуже на 6,2%) и $R = 4,2$ Ом/кв (лучше в 2 раза).

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В главе 1 магистерской диссертации проведён обзор известной литературы, посвященной различным технологиям формирования, соответствующим оптоэлектронным параметрам и физическим механизмам, лежащим в основе прозрачных проводящих покрытий (transparent conductive films, TCF) на основе как классических сплошных керамических покрытий, так и на основе новых материалов: металлических микро- и наноструктурированных покрытий. Установлено, что основными требованиями к TCF для изготовления оптоэлектронных устройств является прозрачность покрытия порядка 90% в видимом диапазоне длин волн, удельное сопротивление 10 Ом/кв и эластичность. Активные среды на основе органических светодиодов (OLED) и технология электронной бумаги уже адаптированы для гибкой электроники. Лимитирующим фактором остаётся технология прозрачных электродов. Оксид индия-олова (indium-tin oxide, ITO) в полной мере удовлетворяет требованиям по оптическим и электрическим свойствам, но является хрупким ввиду его керамической природы и растрескивается при изгибе подложки. Стоимость ITO растёт с каждым годом в связи с истощением запаса индия.

В результате анализа литературных источников выявлены основные проблемы, связанные со структурой покрытия, метода получения и используемого материала, а также некоторые пути их решения. Для структуры наноткани (TCF на основе нанонитей серебра, углеродных нанотрубок и т.д.) характерно высокое контактное сопротивление между отдельными нитями, их слабое механическое сцепление, в результате которого сопротивление может произвольно изменяться при изгибах подложки. В частности, для нанотрубок относительно низкое соотношение прозрачности к сопротивлению обусловлено высокой долей полупроводниковых трубок, не вносящих вклад в уменьшение удельного сопротивления покрытия, но снижающих его прозрачность. Проблема решается применением катализаторов и легированием. В целом механическая стойкость и оптоэлектронные свойства нанотканей улучшаются технологически за счёт формирования покрытия из нанонитей с большим аспектным соотношением, а также при механической прессовке, отжиге и химической спайке. TCF на основе наносеток, в которых все проводники являются изначально спаянными и имеют большее сечение проводников, демонстрируют лучшую эластичность, механическую и химическую стойкость, адгезию к подложке. Также наноструктурированные

покрытия в связи с высокой удельной поверхностью и металлической природой склонны к окислению, а при работе с высокими плотностями тока – термическому разрушению, сворачиванию в капли и электромиграции. Повысить стабильность удаётся использованием защитных слоёв, выполняющих функции скрепления и фиксации на подложке, защиты от механических повреждений проводников и коррозии.

Для соблюдения вышеописанных требований предложено исследовать технологии формирования ТСФ относительно доступным методом электрохимического анодирования алюминия, а именно способностью анодного оксида алюминия к самоорганизации в упорядоченную пористую структуру и анизотропностью фронта окисления алюминия. Способность самоорганизации предлагается применить для замены метода УФ-фотолитографии для последующего травления металлического подслоя для получения ТСФ на основе наноструктурированной металлической плёнки. Анизотропность окисления может быть применена для формирования алюминиевой сетки с высоким аспектным соотношением сечения проводников, наравне с менее доступными вакуумными методами ионно-лучевого травления. В обоих случаях металлическая сетка будет защищена от химических и механических воздействий слоем ПАОА.

В главе 2 сформулирована и исследована технология формирования прозрачного электрода на основе медной сетки, наноструктурированной методом электрохимического растворения медной плёнки через маску пористого анодного оксида алюминия, сформированную на её поверхности. В результате практических и вычислительных экспериментов были отработаны методика подготовки образцов, а именно формирования металлических плёнок с высокой адгезией и однородной структурой за счёт использования 3 нм буферного слоя ИТО, высоких скоростей нанесения металлов на стеклянную подложку без дополнительного нагрева методом магнетронного распыления в вакууме, найдены стабильные режимы анодирования алюминия в водных растворах серной и щавелевой кислот. На основании полученного опыта найдены оптимальные толщины металлических слоёв 100 нм и 1000 нм для меди и алюминия соответственно, и качестве начала будущих исследований была сформирована медная плёнка на гибкой полимерной подложке толщиной около 80 нм. Коэффициент пропускания плёнки в видимой области спектра (400-800 нм) в среднем составил $T=70\%$ при поверхностном сопротивлении $R=30$ Ом/кв. Спектр коэффициента пропускания и фото образца представлены на рисунке 1. При её наноструктурировании ожидается повышение отношения T к R .

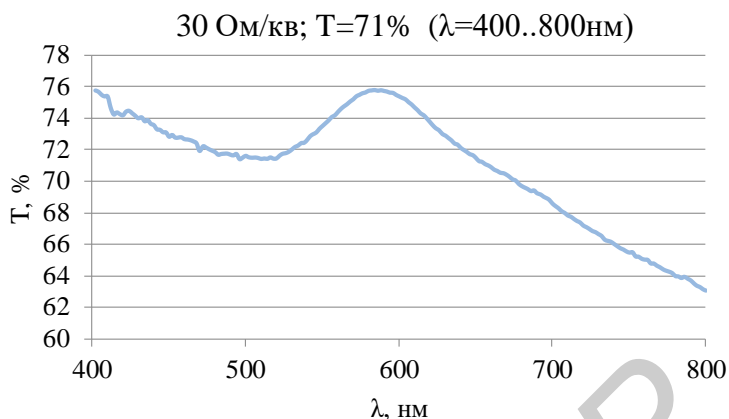


Рисунок 1 – Прозрачная плёнка меди на гибкой подложке и спектр пропускания в видимом диапазоне

В главе 3 предложен и исследован метод формирования прозрачной микроструктурированной алюминиевой сетки, основанный на применении классического метода фотолитографии, но при использовании пористого электрохимического анодирования алюминия для вскрытия окон в сплошной плёнке. Анодирование проводилось в 0,4 М водном растворе ортофосфорной кислоты при напряжении формовки 50 В. Наилучшим по оптоэлектронным свойствам стало покрытие образца с размером ячеек 1 мм, шириной проводника 100 мкм и толщиной 3 мкм с собственной прозрачностью 89% и удельным сопротивлением 2,1 Ом/кв. Эти параметры конкурируют с лучшими современными покрытиями на основе новых материалов, а именно с покрытием на основе нанонитей серебра с параметрами $T = 95,2 \%$ и $R = 4,2$ Ом/кв, которое пропускает на 6,2 % больше видимого света, но имеет в 2 раза большее удельное сопротивление. Однако данная технология формирования TCF подлежит дальнейшему развитию в направлении повышения разрешающей способности (уменьшения размера ячеек сетки) электрода и эластичности. Для этого будут изготовлены образцы с размером ячейки 20 мкм и шириной проводника 2 мкм, но при использовании более прочной маски из тугоплавкого металла для повышения анизотропности травления и предотвращения окисления проводников из-за поднятия фоторезиста растущим пористым оксидом.

В главе 4 подробно описано компьютерное моделирование параметров процесса анодирования на диэлектрических подложках, а именно разогрев барьерного слоя оксида алюминия и равномерность электрохимического анодирования.

На основании полученных распределений установлено, что основным

фактором, влияющим на равномерность протекания тока через интерфейс плёнка-электролит, является соотношение сопротивлений плёнки и электролита S . А именно, в случае тонкой плёнки с высоким удельным сопротивлением, равным удельному сопротивлению электролита, то есть $S = 1$, ток выйдет из плёнки по траектории, соответствующей кратчайшему расстоянию от контакта анода блока питания до катода, то есть по пути наименьшего сопротивления – из ближайшей точки соприкосновения плёнки с электролитом. Так, при $S=1$ плотность тока по контуру образца может отличаться на порядки от плотности тока в центре, и скорость окисления контура алюминия значительно быстрее, что и наблюдалось на эксперименте. Второстепенным оказалось влияние расстояния между анодом и катодом H . При значениях параметра S порядка 100 становится заметным улучшение равномерности при приближении катодной сеточки к аноду. И последним путём настройки равномерности процесса анодирования является размер сеточки-катода, с которым только при больших величинах S и малых H возможно сильно увеличить плотность тока через центр образца и превысить его над плотностью тока через контур. Таким образом, для настройки равномерности электрохимического анодирования или реализации сквозного анодирования металлических плёнок на диэлектрических подложках в стандартных электрохимических ячейках целесообразно использовать более толстые плёнки и менее концентрированные электролиты, а при необходимости приближать катод к аноду и уменьшать размер его сечения.

Результаты моделирования подтверждены экспресс-тестом при электрохимическом травлении медной плёнки толщиной 1 мкм, осаждённой на стеклянную подложку методом магнетронного распыления, в растворах с концентрациями серной кислоты $C_1(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,03 \text{ М}$ и $C_2(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,15 \text{ М}$ при ограничениях по напряжению 10 В и по плотности тока 30 мА/см^2 . Расчётная электропроводность первого составила $\sigma = 0,5 \text{ См/м}$, а второго – $\sigma = 2,5 \text{ См/м}$. Расчётные величины параметров S с учётом электропроводности медной плёнки составили $S_1=110$ и $S_2=22$. В результате травления в первом растворе медная плёнка была равномерно удалена и стекло было оголено. Во втором случае процесс заметно локализовался по контуру плёнки и обрыв цепи наступил до растворения меди в центральной части образца, а на стекле осталась медная плёнка с островковой структурой.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из проведенного анализа литературы выявлено, что современная оптоэлектронная промышленность нуждается в технологии формирования прозрачных проводящих слоёв с высокой прозрачностью в видимом, а для специфичных датчиков и солнечных элементов и в ближнем ИК диапазонах длин волн.

ITO нуждается в замене. Во-первых, в связи с высокой стоимостью самого материала из-за истощения запасов индия. Во-вторых, из-за резкого снижения прозрачности материала в ближнем ИК: для длин волн более 1000 нм прозрачность покрытия резко снижается относительно уровня 90% для видимой области спектра. Это связано с плазменным отражением излучения свободными электронами. В-третьих, из-за керамической природы материала: покрытия на основе ITO трескаются при изгибе подложки или конкретного устройства, в связи с чем без изменения оптических свойств резко увеличивается удельное сопротивление покрытия. В-четвёртых, органическая гибкая оптоэлектроника предполагает низкую (до 110 °С) температуру всех техпроцессов её изготовления, а для получения качественного ITO с высокими прозрачностью, электропроводностью и подвижностью носителей заряда часто требуются температуры процесса более 300 °С или высокотемпературная постобработка.

Для удовлетворения требованиям экономической эффективности, прозрачности для ИК излучения, эластичности и низкой температуры формирования прозрачных проводящих слоёв разработаны и исследованы покрытия на основе различных микро- и наноструктурированных проводников со структурой наноткани и наносетки. Среди проанализированных работ, рекордными параметрами обладает покрытие на основе нанонитей серебра, а именно собственной прозрачностью 95,2% и удельным сопротивлением 4,2 Ом/кв, при этом сопротивление увеличилось лишь в 2 раза после 2500 циклов изгибания. Однако наноткань имеет сильно развитую поверхность, поскольку состоит из нитей диаметром порядка 30 нм. В таком случае сопротивление каждой нити очень чувствительно к коррозии и, следовательно, покрытие нуждается в пассивирующем слое.

В диссертации приведены 2 технологии формирования прозрачных проводящих покрытий, отличающиеся технологической простотой, дешевизной и доступностью использованных материалов и оборудования. А именно, был использован метод электрохимического анодирования алюминия: во-первых, для наноструктурирования медной плёнки через маску

пористого анодного оксида алюминия; во-вторых, для анизотропного окисления алюминия в окнах маски фоторезиста для формирования алюминиевой сетки с микроразмерными металлическими дорожками.

Обе технологии нуждаются в дальнейшем исследовании. В развитие первой технологии формирования наноструктурированной сетки сделан следующий вклад:

1) Технология формирования медной плёнки на стеклянной подложке с адгезией класса 5В, основанная на использовании 3 нм буферного слоя ИТО, который не увеличивает поглощение покрытием;

2) Подобраны толщины металлических слоёв: в дальнейшем для развития технологии будут использованы слои меди толщиной 100 нм для снижения влияния изотропности её электрохимического травления, а толщина алюминия порядка 1000 нм для равномерности фронта анодирования на диэлектрической подложке, повышения упорядоченности пористой структуры;

3) Для повышения качества ПАОА, а именно приближению структуры маски к трубчатой, будут использованы охлаждённые вязкие электролиты;

4) Разработана электрохимическая ячейка с *in situ* контролем прозрачности покрытия, которая позволит остановить процесс анодирования при оптимальных прозрачности и электропроводности плёнки.

В результате реализации анизотропного пористого электрохимического анодирования алюминиевой плёнки в 0,4 М водном растворе ортофосфорной кислоты в потенциостатическом режиме при напряжении 50 В, поверх которой была нанесена маска фоторезиста с размером окна квадратной ячейки 1 мм и размером полосы 100 мкм, на стеклянных подложках удалось сформировать множество образцов с визуально заметными металлическими дорожками. В результате наилучшими показателями оказались собственный коэффициент пропускания 89% при удельном сопротивлении 2,1 Ом/кв, то есть пропускающий на 6,2 % меньше света видимого диапазона, но обладающий в 2 раза меньшим сопротивлением по сравнению с лучшим аналогичным покрытием на основе нанонитей серебра. При это полученное покрытия является защищенным от химических и механических воздействий слоем ПАОА, который защитил проводник от обрыва при проведении по его поверхности канцелярским ножом, в то время как вышеупомянутое серебряное покрытие нуждается в пассивирующем слое, который также может снизить его прозрачность. Будущие работы по развитию данной технологии будут направлены на повышение разрешающей способности технологии, то

есть уменьшении размера ячеек сетки при сохранении электропроводности и прозрачности. Для этого планируется методом фотолитографии на поверхности алюминиевой плёнки сформировать маску из тугоплавкого металла, например, ниобия, с большей адгезией к плёнке. При этом ожидается предотвращение отслаивания маски вследствие объёмного роста ПАОА и прерывание проводящих дорожек. Также будут сформированы образцы на полиамидной плёнке толщиной 10 мкм и проведены испытания эластичности покрытия. На основании вычислительных экспериментов будет оптимизирована топология сетки.

Таким образом установлено, что при использовании недорогих материалов и использовании характерных для электрохимического анодирования анизотропии окисления и самоорганизации пористой структуры, возможно производить недорогие, механически и химически стабилизированные прозрачные электроды с оптоэлектронными параметрами, конкурирующими с лучшими известными мировыми достижениями: получены прозрачные электроды с коэффициентом пропускания света $T_{cp} = 89\%$ в диапазоне длин волн 360 нм – 2500 нм и удельным сопротивлением $R = 2,1$ Ом/кв. Были сформулированы и исследованы технологии формирования nano- и микроструктурированных металлических сеток и сделан вклад в их развитие на основе практических и вычислительных экспериментов.

Список публикаций соискателя

[1-A.] Rabatuev, G. Extreme Heating of Alumina Barrier Layer During High Electric Field Anodization of Aluminum / G. Rabatuev, V. Dudich, O. Kupreeva, T. Orehovskaia, S. Lazarouk // International Journal of Nanoscience. – 2019. – Т. 18. – №. 03n04. – С. 1940063 (4 pages).

[2-A.] Vi, L. D. The Changes of Surface Potential and Built-in Charge in Alumina Films After the Anodization Process / L. D. Vi, G. Rabatuev, V. Dudich, S. Lazarouk, A. Korotkevich // International Journal of Nanoscience. – 2019. – Т. 18. – №. 03n04. – С. 1940058.

[3-A.] Huang, X. Effect of Anodic Voltage on Parameters of Porous Alumina Formed In Sulfuric Acid Electrolytes / X. Huang, W. Su, L. Sun, J. Liu, D.A. Sasinovich, O.V. Kupreeva, D.A. Tsirkunov, G.G. Rabatuev, S.K. Lazarouk // Materials Physics and Mechanics. – 2019. – Т. 41. – С. 62-68.

[4-A.] Рабатуев, Г.Г. Равномерность электрохимического окисления металлических плёнок на диэлектрических подложках / Г.Г. Рабатуев // материалы 56-ой научной конференции аспирантов, магистрантов и студентов учреждения образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники», 20 мая 2020 г., БГУИР, Минск, Беларусь: тезисы докладов. – Мн. – 2020. (в печати).

[5-A.] Рабатуев, Г.Г. Электрохимически наноструктурированные прозрачные металлические покрытия / Г.Г. Рабатуев, А.И. Дуцник // Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики : сборник трудов российской конференции 18-20 ноября 2019 г., Санкт-Петербург. – СПб.: ПОЛИТЕХ-ПРЕСС, 2019. – С. 141-142.

[6-A.] Рабатуев, Г.Г. Формирование медной плёнки на стеклянной подложке с адгезией класса 5В методом магнетронного распыления / Г.Г. Рабатуев // 55-я юбилейная конференция аспирантов, магистрантов и студентов учреждения образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники», 22-26 апреля 2019 г., БГУИР, Минск, Беларусь: тезисы докладов. – Мн. – 2019. – С. 211.