

ПРОЗРАЧНЫЕ ПРОВОДЯЩИЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЕВОЙ РЕШЕТКИ, ВСТРОЕННОЙ В АНОДНЫЙ ОКСИД АЛЮМИНИЯ

А.В. Долбик, Д.А. Сасинович, С.М. Завадский, М.В. Меледина

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
г. Минск, Республика Беларусь

Предложен метод формирования прозрачных проводящих покрытий на основе алюминиевой решетки, встроенной в анодный оксид алюминия. Процесс формирования состоит из 4 основных операций: вакуумное осаждение пленки алюминия, фотолитография с маской сетки, локальное пористое анодирование алюминия, удаление маски. Проводимость изготовленных образцов покрытий достигает эквивалента проводимости пленок с поверхностным сопротивлением 1,2 Ом/квадрат. Прозрачность стекол со сформированными на них проводящими покрытиями визуально практически не отличается от прозрачности исходной стеклянной подложки.

Ключевые слова: электрохимическое анодирование, алюминий, прозрачные проводящие покрытия

TRANSPARENT CONDUCTIVE COATINGS BASED ON ALUMINIUM GRID INTEGRATED IN ANODIC ALUMINIUM OXIDE

A.V. Dolbik, D.A. Sasinovich, S.M. Zavadski, M.V. Meledina

Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics,
Minsk, Republic of Belarus

A technique for the formation of transparent conductive coatings based on an aluminium grid integrated in anodic aluminium oxide is proposed. The formation process consists of 4 main operations: vacuum deposition of an aluminum film, photolithography with a grid mask, local porous aluminum anodizing, mask removal. The proposed coatings conductivity reaches the equivalent of conductivity of films with surface resistance of 1,2 Ohm per square. The transparency of glass substrate with conductive coatings formed on them practically does not differ visually from the transparency of the original glass substrate.

Keywords: electrochemical anodizing, aluminium, transparent conductive coatings

E-mail: a_dolbik@mail.ru

Введение

На сегодняшний день многие устройства оптоэлектроники (солнечные элементы, сенсорные дисплеи, светодиоды, оптоэлектронные датчики, электронная бумага, стеклообогреватели, антистатические покрытия и др.) не могут быть изготовлены без применения прозрачных проводников.

Прозрачные проводящие покрытия включают группу материалов, сочетающую взаимоисключающие свойства прозрачности (эффективного пропускания света) и электропроводности; эти характеристики могут быть совместно достигнуты при формировании материалов в виде тонких пленок на прозрачных подложках. По оценкам экспертов, к 2025 году прозрачные проводящие пленки станут рынком стоимостью 1,2 миллиарда долларов США [1].

Для этих целей чаще всего используются оксиды индия, олова, цинка и кадмия. Высокая оптическая прозрачность и электропроводность оксида индия-олова (ITO) обусловлена тем, что чистый оксид индия является полупроводником *n*-типа с широкой запрещенной зоной, при легировании которого оловом концентрация свободных носителей заряда возрастает с 10^{19} до 10^{21} см⁻³ и подвижность свободных носителей заряда составляет 30 см²/В·с. При этом поверхностное сопротивление может варьироваться от 10 Ом/квadrat до 4 МОм/квadrat, только изменяя параметры синтеза пленок ITO.

Пленки ITO являются наиболее предпочтительными материалами для большинства приложений в настоящее время. Расширенное использование этих материалов, особенно для производства прозрачных электродов и применения в оптоэлектронных устройствах, находится под угрозой дефицита и высоких цен. Эта ситуация приводит к гонке в поисках альтернативных материалов, заменяющих ITO. Наряду с отличной светопередачей сопротивление прозрачных проводящих пленок должно быть как можно ниже, чтобы сохранять энергию и ресурсы [2].

В данный момент активно исследуются прозрачно-проводящие полимеры, в которых проводимость обеспечивается двойными связями. Прозрачные проводящие полимеры используются в качестве электродов в светоизлучающих диодах и фотоэлектрических устройствах. Особенностью прозрачно-проводящих полимеров является их гибкость, они могут быть внедрены там, где не работают стандартные прозрачные проводящие покрытия, в частности ITO. Для увеличения электропроводности в прозрачно-проводящие полимеры добавляют углеродные нанотрубки.

Одним из перспективных кандидатов в качестве проводящих проводников является графен, наномасштабные сетки которого обладают оптическим светопропусканием около 90 % при поверхностном сопротивлении 5 Ом/квadrat [3]. Однако электронные свойства полосок или сетки из графена сильно зависят от морфологии: идеальный лист графена является материалом с нулевой шириной запрещенной зоны, а полоски графена могут также характеризоваться наличием запрещенной зоны [4]. Особой проблемой является создание хороших омических контактов к графену. Таким образом, работа с графеном очень сложна и требует применения сложных технологических процессов, часто несовместимых со стандартной кремниевой технологией для микроэлектроники.

Металлические нанопроволоки и сетки наиболее многообещающие кандидаты в краткосрочной перспективе, поскольку они обеспечивают низкое сопротивление поверхности и прозрачность. Проблемы изготовления, стабильности, шероховатости их поверхности и конечной стоимости еще предстоит решить. Важным достижением является их сочетание с полимерами для формирования гибких электродов. Их комбинация с углеродными нанотрубками или с другими возобновляемыми электродами, как ожидается, даст интересные результаты [1].

Нами в качестве основы для прозрачно-проводящих сеток предлагается алюминий. Получение сеток алюминия, встроенных в пористый оксид алюминия экономически не дорогой процесс, а поверхностное сопротивление сетки может достигать 0,5 Ом/квadrat. Что касается адгезии и механической прочности, то алюминий является эластичным материалом, в сравнении с графеном, и, следовательно, он устойчив к растрескиванию и отслоению при механических деформациях подложки.

Эксперимент

Для формирования прозрачных проводящих покрытий на основе алюминиевых сеток, встроенных в анодный оксид алюминия, выполнялись следующие основные технологические операции: вакуумное осаждение пленки алюминия на подложку, фотолитография с маской сетки, локальное пористое анодирование алюминия, удаление маски. В процессе проведения исследований было изготовлено три серии образцов. В качестве материала подложки использовалось стекло. Размер подложки составлял 25 на 38 мм.

Для первой серии образцов на подложках из стекла толщиной 1,2 мм были сформированы пленки алюминия толщиной 0,8–1,0 мкм с подслоем ниобия толщиной 30 нм. Указанные структуры формировались на вакуумной установке ВУ-2МП в едином вакуумном цикле. Камера вакуумной установки была оборудована магнетронной распылительной системой (МРС) с мишенью Ø 160 мм и дуолучевым ионным источником на основе ускорителя с анодным слоем (ИИ). Ионный источник с мишенью диаметром 80 мм позволяет распылять проводящие и непроводящие материалы, проводить синтез соединений и ионную очистку подложек перед нанесением. На рис. 1 показана схема лабораторной установки. Установка выполнена на базе вакуумного поста ВУ-2МП.

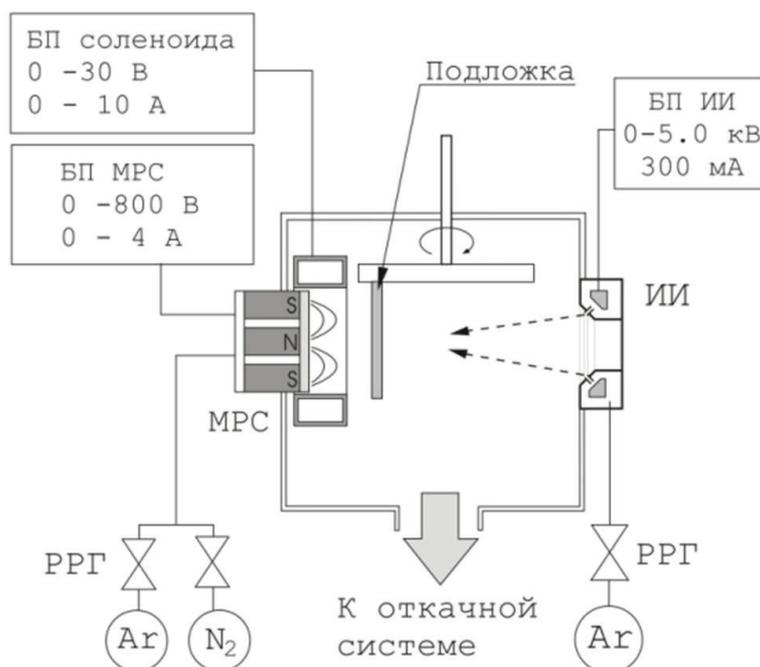


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для нанесения барьерных слоев:
 ИИ – ионный источник, МРС – магнетронная распылительная система,
 БП – блок питания, РРГ – регулятор расхода газа

Камера вакуумной установки откачивалась до остаточного давления 10^{-3} Па и производилась предварительная ионная очистка подложек. Время очистки, энергия ионов и ток разряда во всех экспериментах были постоянными и составляли 10 мин, 500 эВ, 70 мА соответственно. Затем производилось нанесение слоев Nb и Al.

Слой Nb наносился методом ионно-лучевого распыления до толщины 30 нм. Подложки устанавливались на вращаемый подложкодержатель карусельного типа на расстоянии 220 мм от поверхности мишени ионного-лучевого источника. При нанесении расход рабочего газа Ar поддерживался на уровне $Q_{Ar} = 25$ мл/мин, давление в камере при этом составляло 2×10^{-2} Па. Напряжение разряда 4,5 кВ, ток разряда 150 мА, скорость нанесения составила 0,12 нм/сек, время нанесения 4 минуты 30 сек.

Затем проводилась очистка мишени магнетрона и последующее нанесение слоя Al. В течение 1 минуты магнетрон с Al мишенью работал на заслонку, затем к нему подводилась подложка и проводилось непосредственно нанесение слоя Al.

Нанесение алюминия осуществлялось в следующих условиях: расход аргона во всех экспериментах поддерживался постоянным и составлял $Q_{Ar} = 55$ мл/мин. при давлении в камере 0,06 Па. В процессе нанесения мощность разряда магнетрона поддерживалась постоянной и составляла 1,5 кВт. При этом ток разряда и напряжение разряда составляли соответственно $I_d \approx 3,8$ А, $U_d \approx 385$ В. Время нанесения составляло 5 мин. При этом толщина нанесенных пленок составляла 0,8–1,0 мкм. Скорость нанесения составляла до 3,5 нм/с.

Фоторезистивная маска с рисунком решетчатой структуры с квадратной ячейкой формировалась при помощи стандартных операций фотолитографии. В качестве фоточувствительного слоя использовался стандартный фоторезист S1813 производства компании Shipley. Соотношение ширины дорожек маскирующей сетки к размеру окон сетки составляло 1:10. Ширина дорожек сетки составляла 100 мкм. Таким образом, размер окна сетки составлял 1 мм. Толщина фоторезистивной маски находилась в диапазоне от 1 до 1,5 мкм.

Затем, для формирования прозрачной структуры при сохранении проводящей сетки проводилось анодное окисление сформированных структур в двухэлектродной электрохимической ячейке с алюминиевым катодом, в качестве электролита использовался 38,5%-ный раствор ортофосфорной кислоты. Процесс проводился при комнатной температуре на протяжении 10–15 минут, напряжение формовки составляло 45 В.

Удаление маски выполнялось путем погружения образцов в диметилсульфоксид, нагретый до 80 °С. После этого образцы промывали в дистиллированной воде и высушивали при 80 °С.

После удаления маски часть образцов подвергалась отжигу на воздухе в течение часа при температуре 450 °С. Данная операция производилась для окисления остатков металла у границы оксид/подложка в областях формирования анодного оксида.

В качестве основы для второй серии образцов использовалась исходная структура аналогичная исходной структуре для первой серии образцов, но в качестве материала подслоя использовался вольфрам. Ширина дорожек сетки составляла 2 мкм, а размер окна сетки составлял 20 мкм.

Анодное окисление структур второй серии образцов также производилось в двухэлектродной электрохимической ячейке с алюминиевым катодом с использованием в качестве электролита 38,5%-ного раствора ортофосфорной кислоты. Процесс проводился при комнатной температуре на протяжении 15–19 минут, напряжение формовки составляло 50 В.

На части образцов данной серии для окисления остатков металла у границы оксид/подложка в областях формирования анодного оксида производилась дополни-

тельная операция плотного анодирования в однопроцентном растворе лимонной кислоты при напряжении формовки 100 В.

Удаление маски производилось таким же образом, как и для образцов первой серии.

В качестве основы для третьей серии образцов использовалась исходная структура аналогичная структуре для первой серии образцов, но без подслоя, в качестве подложки использовалось стекло толщиной 3 мм. Ширина дорожек сетки, как и для образцов первой серии, составляла 100 мкм, а размер окна сетки соответственно составлял 1 мм.

Анодное окисление структур из третьей серии образцов также производилось в двухэлектродной электрохимической ячейке с алюминиевым катодом с использованием в качестве электролита 38,5%-ного раствора ортофосфорной кислоты. Процесс проводился при комнатной температуре на протяжении 17–30 минут, напряжение формовки составляло 30 В.

Удаление маски производилось таким же образом, как и для образцов первой и второй серии.

На части образцов было произведено селективное травление анодного оксида алюминия с целью обеспечения максимальной прозрачности структуры при сохранении проводящей сетки. Травление выполнялось в травителе на основе ортофосфорной кислоты и оксида хрома (VI) при температуре 70 °С.

Анодное окисление преобразует незакрытые маской участки алюминия в прозрачный оксид алюминия. Минимальное время анодирования образцов каждой серии определялось по моменту когда образец становился визуально прозрачным. Это время составляло для разных серий образцов 10–17 минут. Для исследования влияния времени анодирования на структуру алюминиевой решетки несколько образцов каждой серии анодировалось при большем времени, чем минимальное – от 15 до 30 минут в зависимости от серии.

Сформированные структуры исследовались при помощи оптического микроскопа с цифровой камерой.

Для сравнения проводимости сформированных покрытий с существующими прозрачными проводящими покрытиями на нескольких образцах были сформированы никелевые контактные площадки, размер которых значительно превышал шаг сетки.

Результаты и их обсуждение

На рис. 2 показаны фотографии изготовленных алюминиевых сеток на подложках из стекла. Как видно из фотографий в структурах отсутствуют значительные дефекты и не наблюдается остатков алюминия за пределами дорожек. При сравнении фотографий образцов из первой и третьей серии (рис. 2 а и 2 в) заметно, что отсутствие подслоя тугоплавкого металла приводит к формированию незначительных участков недоокисленного алюминия на краях окна сетки при длительности процесса анодного окисления менее 20 минут. Следовательно, применение такого подслоя предпочтительно при формировании подобных структур.

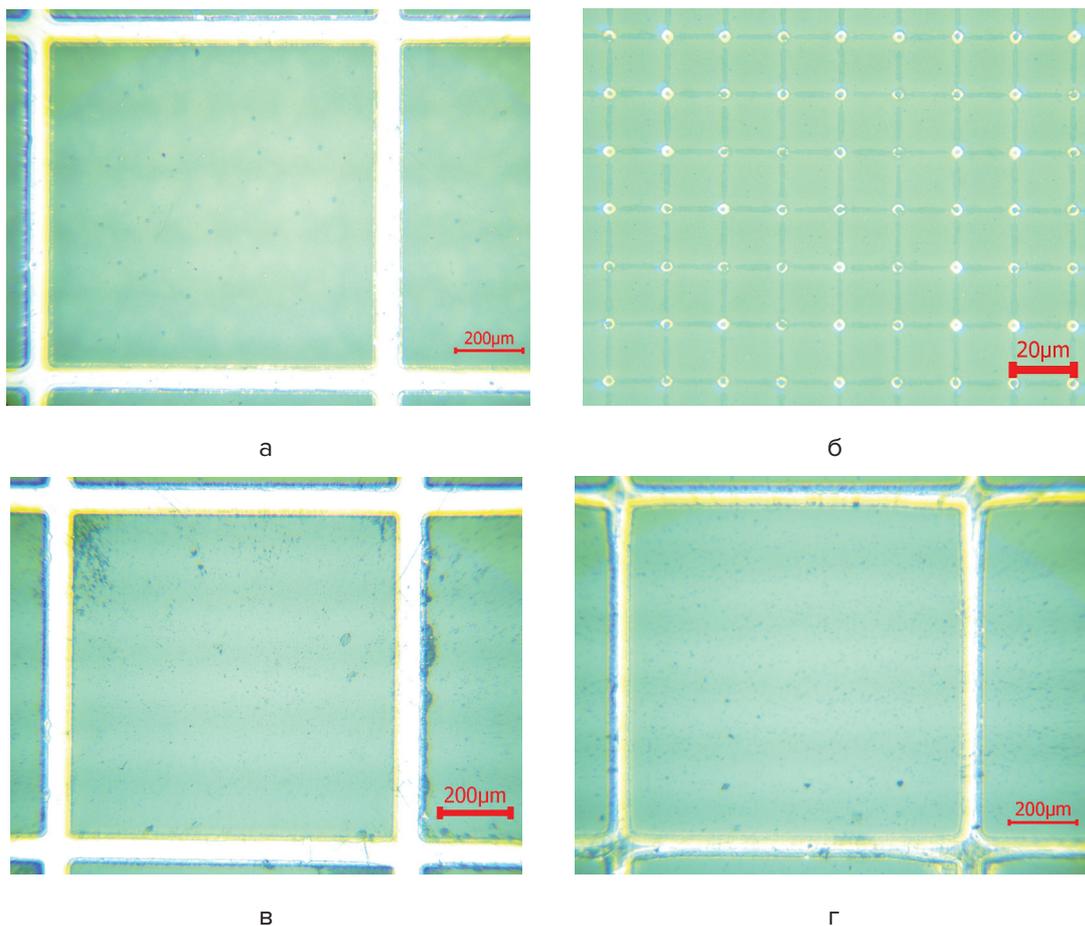


Рис. 2. Фотографии фрагментов изготовленных алюминиевых сеток на стеклянных подложках: а – образец из 1 серии; б – образец из второй серии; в, г – образцы из третьей серии

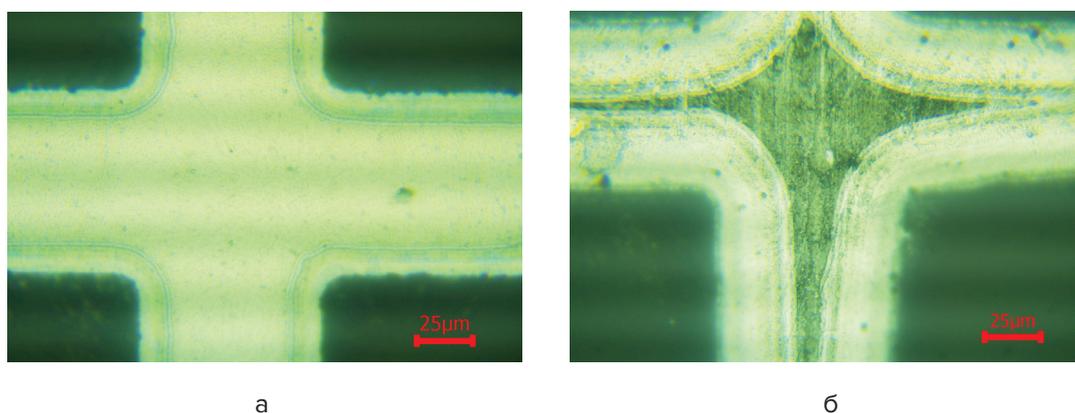


Рис. 3. Фотографии алюминиевой сетки на образцах из третьей серии: а – время анодирования 17 мин; б – время анодирования 30 мин

Как видно из фотографии на рис. 3 увеличение длительности процесса анодного окисления способствует окислению недоокисленного алюминия на краях сетки на образцах без подслоя тугоплавкого металла, однако одновременно с этим происходит сужение дорожки за счет окисления под маску. Это уменьшает площадь сечения дорожки, и соответственно, увеличивает сопротивление структуры. Стоит отметить, что

увеличение прозрачности образцов при дальнейшем увеличении времени анодирования не наблюдается так как большая часть алюминия в ячейке решетки уже проанодирована до подложки. Поэтому процесс анодирования следует останавливать при достижении необходимой прозрачности образца.

Из фотографии на рис. 4 очевидно, что отжиг образцов сеток сформированных из пленок алюминия с подслоем тугоплавкого металла приводит к значительному увеличению прозрачности. Отметим, что дополнительная операция плотного окисления после этапа пористого анодирования, а также вытравливание анодного оксида из ячеек решетки не приводила к заметному изменению прозрачности образца.

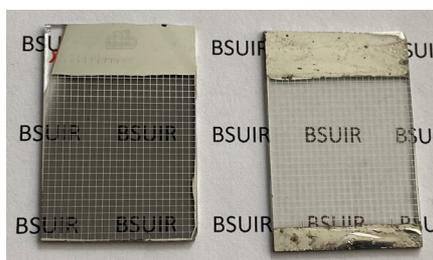


Рис. 4. Фотографии образцов из первой серии алюминиевых сеток на стеклянных подложках размером 25 на 38 мм: слева – без отжига, справа – после отжига при температуре 450 °С в течение часа

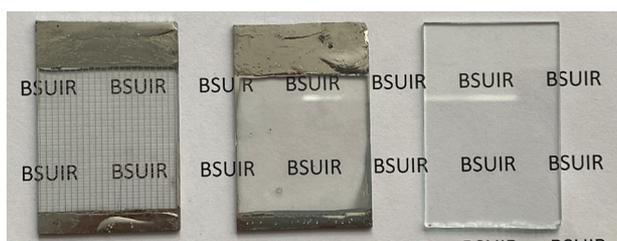


Рис. 5. Фотографии образцов прозрачных проводящих покрытий на основе алюминиевой решетки с шириной 100 мкм и размером окна сетки 1 мм (из первой серии образцов) (слева) и с шириной 2 мкм и размером окна сетки 20 мкм (из второй серии образцов) (в центре), и исходной стеклянной подложки (справа)

Как видно из фотографии на рис. 5 прозрачность стекол со сформированными на них проводящими покрытиями визуально практически не отличается от прозрачности исходной стеклянной подложки на которой формировались покрытия. На образце с пленкой, сформированной с применением маски с шириной дорожек решетки 2 мкм и размером окна решетки 20 мкм, определить наличие пленки невооруженным взглядом практически невозможно.

Измерение электрического сопротивления сформированных покрытий на образцах с шириной дорожек сетки 100 мкм и размером окна сетки 1 мм показало, что проводимость данного покрытия эквивалентна проводимости пленки с поверхностным сопротивлением 1,2 Ом/квadrat.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сформированы прозрачно-проводящие покрытия на основе алюминиевых сеток, встроенных в анодный оксид алюминия. Методом магнетронного напыления формировались пленки алюминия толщиной 700–900 нм с подслоем ниобия или вольфра-

ма толщиной 30 нм либо без подслоя на стеклянной подложке. Затем проводилась фотолитография с маской сетки в виде решетчатой структуры с квадратной ячейкой. Ширина дорожек составляла 20 и 100 мкм, соотношение ширины дорожек маскирующей сетки к размеру окон сетки составляло 1:10. После этого проводилось анодное окисление для преобразования незакрытых маской участков алюминия в прозрачный оксид алюминия и удаление маски.

Сформированные прозрачные проводящие пленки характеризуются низким уровнем дефектности. Установлено, что применение подслоя вольфрама или ниобия толщиной 30 нм и отжига при температуре 450 °С способствует полному окислению металла в окнах решетчатой структуры.

Прозрачность стекол со сформированными на них проводящими покрытиями визуально практически не отличается от прозрачности исходной стеклянной подложки, на которой формировались покрытия. На пленках с шириной дорожек сетки 2 мкм сформированная структура выглядит оптически однородной для невооруженного глаза.

Проводимость сформированного покрытия с шириной дорожек сетки 100 мкм и размером окна сетки 1 мм эквивалентна проводимости пленки с поверхностным сопротивлением 1,2 Ом/квадрат.

Данная технология изготовления прозрачных и проводящих покрытий из алюминия и его оксида, действительно, может являться заменой ITO и его аналогов.

В зависимости от геометрических размеров маски и толщины пленки алюминия время процесса анодного окисления подбирается исходя из скорости и степени технологической анизотропии локального электрохимического анодирования алюминия.

Работа выполнена при финансовой поддержке БРФФИ (проект N° Ф22КИ-050).

ЛИТЕРАТУРА

1. Transparent Conductive Materials: Materials, Synthesis, Characterization, Application / Edited by David Levy and Erick Castellón. – Weinheim : Wiley-VCH, 2018. – 377 p.
2. Патрушева, Т. Н. Технологии изготовления компонентов оксидных солнечных батарей: монография / Т. Н. Патрушева. – Красноярск : СФУ, 2015. – 328 с.
3. Physics of transparent conductors / Jinwei Gao [et al.] // Advances in Physics. – 2016. – Vol. 65. – N° 6. – P. 553–617.
4. A review of graphene based transparent conducting films for use in solar photovoltaic applications / N. N. Rosli [et al.] // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2019. – Vol. 99. – P. 83–99.

REFERENCES

1. Transparent Conductive Materials: Materials, Synthesis, Characterization, Application / Edited by David Levy and Erick Castellón. – Weinheim : Wiley-VCH, 2018. – 377 p.
2. Patrusheva, T. N. Tekhnologii izgotovleniya komponentov oksidnykh solnechnykh batarei: monografiya / T. N. Patrusheva. – Krasnoyarsk : SFU, 2015. – 328 P. (in Russian)
3. Physics of transparent conductors / Jinwei Gao [et al.] // Advances in Physics. – 2016. – Vol. 65. – N° 6. – P. 553–617.
4. A review of graphene based transparent conducting films for use in solar photovoltaic applications / N. N. Rosli [et al.] // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2019. – Vol. 99. – P. 83–99.

Статья поступила в редакцию 16.05.2022 г.