

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОЗРАЧНЫХ ПРОВОДЯЩИХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЕВОЙ РЕШЕТКИ, ВСТРОЕННОЙ В АНОДНЫЙ ОКСИД АЛЮМИНИЯ

¹С. К. Лазарук, ¹Д. А. Сасинович, ¹С. М. Завадский,
¹Д. А. Голосов, ¹М. В. Меледина,
¹А. В. Долбик, ²Г. Г. Рабатуев

¹Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
г. Минск, Республика Беларусь
²ООО «Изовак»,
г. Минск, Республика Беларусь

Проведено исследование оптических свойств прозрачных проводящих покрытий на основе алюминиевой решетки, встроенной в анодный оксид алюминия. Покрытия сформированы путем локального пористого анодирования алюминиевой пленки, напыленной на стеклянную подложку. Проводимость изготовленных образцов покрытий достигает эквивалента проводимости пленок с поверхностным сопротивлением 1,0 Ом/квadrat. Усреднённый по видимому диапазону длин волн коэффициент пропускания наилучшей выборки покрытий достигает величины 89 %, что сравнимо с лучшими современными прозрачными проводящими покрытиями.

Ключевые слова: электрохимическое анодирование, алюминий, прозрачные проводящие покрытия

OPTICAL PROPERTIES OF TRANSPARENT CONDUCTIVE COATINGS BASED ON ALUMINIUM GRID INTEGRATED IN ANODIC ALUMINIUM OXIDE

¹S. K. Lazarouk, ¹D. A. Sasinovich, ¹S. M. Zavadski, ¹
D. A. Golosov, ¹M. V. Meledina,
¹A. V. Dolbik, ²G. G. Rabatuev

¹Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics,
Minsk, Republic of Belarus
²Izovak LTD, Minsk,
Republic of Belarus

The optical properties of transparent conductive coatings based on an aluminum grid embedded in anodic alumina have been studied. The coatings are formed by local porous

anodization of an aluminum film deposited onto a glass substrate. The conductivity of the prepared coating samples reaches the equivalent of the conductivity of films with a surface resistance of 1.0 Ohm/square. Averaged over the visible wavelength range, the transmittance of the best sample of coatings reaches 89 %, which is comparable to the best modern transparent conductive coatings.

Keywords: electrochemical anodizing, aluminium, transparent conductive coatings

e-mail: a_dolbik@mail.ru

ВВЕДЕНИЕ

Прозрачные проводящие пленки используются в качестве прозрачных электродов при производстве тачскринов, LCD дисплеев, верхних электродов в солнечных батареях и органических светодиодах. Они представляют собой двумерные проводники электрического тока. Обычно, в качестве проводника используют сплошные плёнки оксидов металлов (легированный оловом оксид индия (ITO), легированный алюминием оксид цинка, легированный кальцием или сурьмой оксид ванадия) и проводящие полимеры, например, поли (3, 4-этилендиокситиофен) – полистиролсульфонат (poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) polystyrene sulfonate, PEDOT:PSS).

В настоящее время ITO является одним из наиболее широко используемых прозрачных проводящих оксидов из-за трех главных его свойств: высокой электропроводности, оптической прозрачности и легкости, с которой он может быть получен в виде тонкой пленки. ITO представляет собой твердый раствор оксидов индия и олова. Оптимальным является массовое соотношение 90:10 In_2O_3 и SnO_2 . Пленки ITO являются прозрачными в видимом и ближнем инфракрасном диапазоне спектра. Основными характеристиками покрытия на основе тонких плёнок ITO, которое используют 90 % производителей дисплейной промышленности [1], являются: прозрачность 90 % на длине волны 550 нм и поверхностное сопротивление 20 Ом/квадрат [2]. К недостаткам данного материала относится высокая стоимость индия и снижение прозрачности материала в ближнем инфракрасном диапазоне: для длин волн более 1000 нм прозрачность покрытия резко снижается относительно уровня для видимой области спектра. Это связано с плазменным отражением излучения свободными электронами. Также негативную роль играет керамическая природа 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. К тому же 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.

В данный момент у оптоэлектронной промышленности возникла необходимость замены стандартных прозрачных проводящих покрытий на основе ITO более дешёвым и эластичным аналогом, сравнимым с ITO по оптоэлектронным свойствам и простоте технологии получения, что позволит формировать гибкие дисплеи, дешёвые плёночные солнечные элементы и т. д.

Для удовлетворения требований экономической эффективности, прозрачности для инфракрасного 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 [3], 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 последние годы появляются сведения о возможности использования металлических сеток для формирования прозрачных электродов оптоэлектронных устройств. Примером может служить создание солнечного элемента размером 1 см² с фронтальным электродом в виде золотой плёнки с порами диаметром 170 нм и расстоянием 200 нм между ними [4]. По сравнению с той же структурой солнечного элемента, но при использовании ИТО в качестве фронтального электрода, авторы заявляют об увеличении тока короткого замыкания на 41 % и КПД солнечного элемента на 56 %. Также есть сведения о преимуществе использования наносетчатой металлической структуры на поверхности непрозрачного тыльного электрода тонкоплёночных солнечных элементов, которая за счёт плазмонных эффектов увеличивает поглощение солнечного излучения на 50 % [5]. 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.

Нами в качестве прозрачного проводящего покрытия предлагается сетка из алюминия, встроенная в пористый оксид алюминия. В данной статье приведены результаты исследования оптических характеристик таких покрытий.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Исследуемые прозрачные проводящие покрытия на основе алюминиевых сеток, встроенных в анодный оксид алюминия, были сформированы путем пористого анодирования алюминиевой пленки, напыленной на стеклянную подложку, с применением маски [6].

Первая серия образцов была сформирована на подложках из стекла толщиной 1,2 мм с пленкой алюминия толщиной 0,8–1,0 мкм и подслоем ниобия толщиной 30 нм.

Фоторезистивная маска с рисунком решетчатой структуры с квадратной ячейкой формировалась при помощи стандартных операций фотолитографии. Ширина дорожек сетки составляла 100 мкм, размер окна сетки составлял 1 мм. Далее для формирования прозрачной структуры при сохранении проводящей сетки проводилось анодное окисление сформированных структур в двухэлектродной электрохимической ячейке с алюминиевым катодом. Анодное окисление преобразует незакрытые маской участки алюминия в прозрачный оксид алюминия. Затем производилось удаление маски. 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.

Вторая серия образцов была сформирована на подложках со структурой аналогичной структуре, примененной для первой серии образцов, но без подслоя, в качестве подложки использовалось стекло толщиной 3 мм.

Последующие этапы обработки для данной серии образцов аналогичны маршруту для первой серии образцов, за исключением отжига, который в данном случае не проводился.

Также на части образцов было произведено селективное травление анодного оксида алюминия с целью обеспечения максимальной прозрачности структуры при сохра-

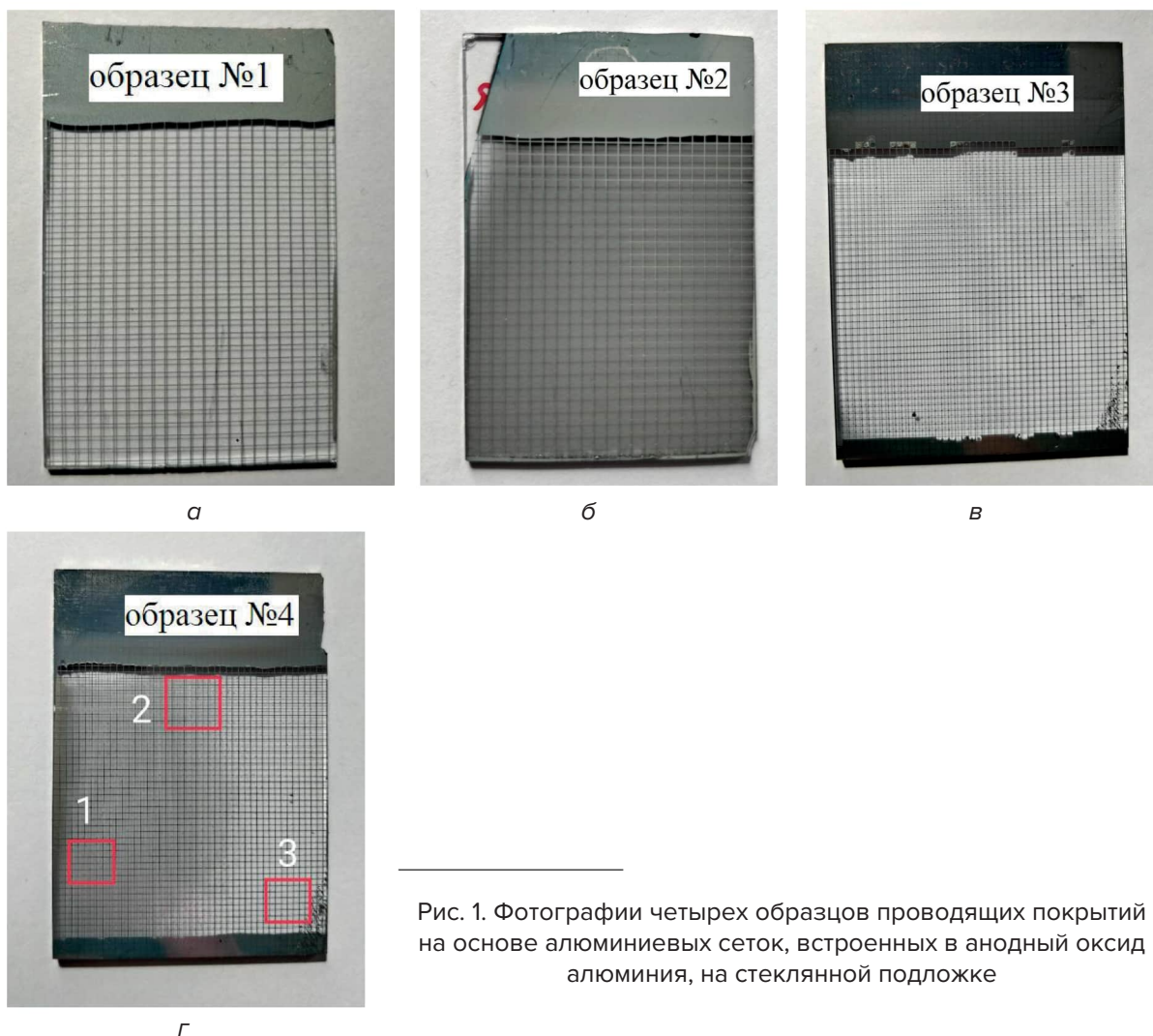


Рис. 1. Фотографии четырех образцов проводящих покрытий на основе алюминиевых сеток, встроенных в анодный оксид алюминия, на стеклянной подложке

нении проводящей сетки.

Исследование оптических характеристик сформированных прозрачных проводящих пленок проводилось на 4-х образцах (отобрано по два образца из каждой серии) (рис. 1):

- образец № 1 (серия 1) – микросетка на стекле толщиной 1,2 мм, отожжённый (хорошая прозрачность, визуально видны переливы, при пропускании света четко видна дымка);
- образец № 2 (серия 1) – микросетка на стекле толщиной 1,2 мм, не отожжённый (пониженная прозрачность);
- образец № 3 (серия 2) – микросетка на стекле толщиной 3 мм, не отожжённый (хорошая прозрачность, визуально однороден, при пропускании света рассеяния не наблюдается);
- образец № 4 (серия 2) – микросетка на стекле толщиной 3 мм, не отожжённый (хорошая прозрачность, визуально неоднороден: имеются участки разной степени рассеяния).

Оптические свойства сформированных пленок исследовались с помощью спектрофотометра (рис. 2). В данной работе использовался спектрофотометр СФ 1024USB, разработанный и собранный специалистами компании «Изовак». Спектрофотометр СФ

1024USB измеряет спектры пропускания и отражения оптических деталей и покрытий на них. Спектральный диапазон прибора составляет 360–1 100 нм. Спектры отражения (R) и пропускания (T) были измерены непосредственно, а коэффициент потерь на поглощение и рассеяние (k) был рассчитан вычитом суммы отражения и пропускания от уровня 100 %. Для исследования спектров образцов в инфракрасном диапазоне длин волн от 2 до 5 мкм был использован метод Фурье инфракрасной спектроскопии. Величины коэффициентов пропускания и отражения измерялись в 3 различных точках на

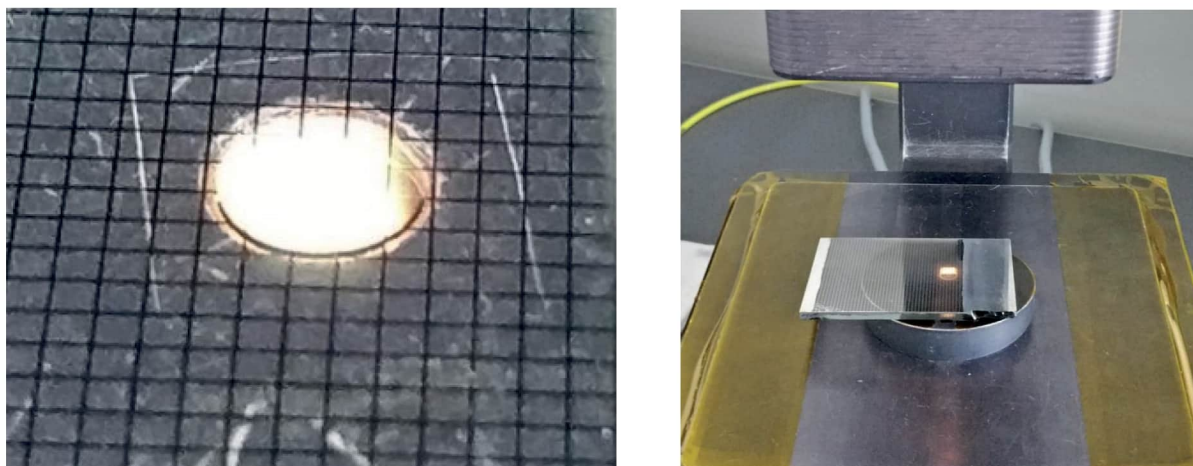
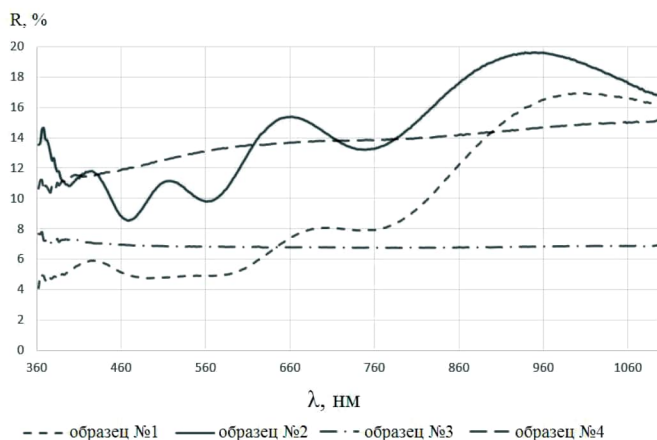


Рис. 2. Фотографии образцов в процессе исследований их спектров

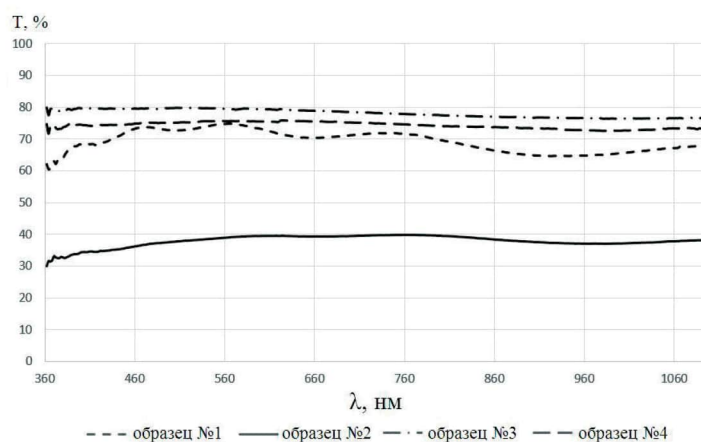
поверхности образца (рис. 1г).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

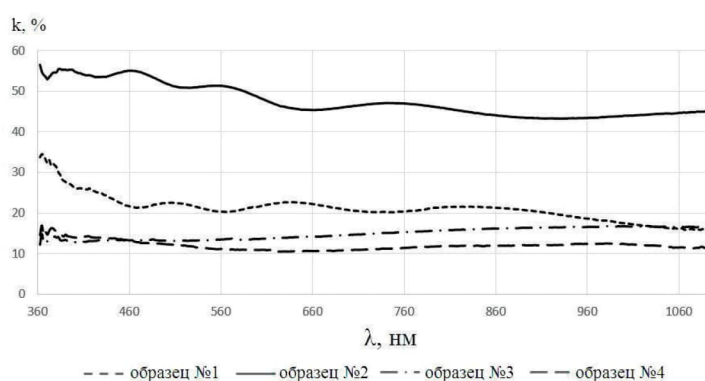
Спектры коэффициентов пропускания, отражения и потерь в диапазоне длин волн от 360 до 1 100 нм, измеренные на указанных выше образцах, приведены на рис. 3. На образцах первой серии относительно низкая прозрачность сопровождается высокими потерями (рассеяние, поглощение) и отражением. Для образца № 1 это, вероятно, вызвано кристаллизацией и уплотнением оксида алюминия после отжига, а для образца № 2 – высоким содержанием недоокисленных металлических включений. Образцы из второй серии имеют достаточно хороший коэффициент пропускания. При анализе оптических свойств, представленных образцов необходимо учесть, что подложка из стекла



а



б



в

Рис. 3. Спектры коэффициентов отражения (а), пропускания (б) и потерь (в) исследуемых образцов прозрачных проводящих покрытий на стеклянных подложках в диапазоне длин волн от 360 до 1 100 нм

К8 толщиной 3 нм имеет коэффициент пропускания 89 % на длине волны 550 нм, коэффициент отражения – 8 %, коэффициент поглощения – 3 %.

Спектры пропускания образцов первой серии в инфракрасном диапазоне представлены на рис. 4. На этих спектрах наблюдается резкий спад коэффициента пропускания на длине волны около 2 700 нм, плато на 2 800–4 000 нм и отрезание волн с длиной более 4 700 нм.

При сравнении спектров пропускания образца N° 3 и чистого стекла (рис. 5) установлено, что спектральная характеристика образца N° 3 определяется в основном материалом подложки и её толщиной – уровень пропускания чистой подложки в диапазоне 2 800–4 000 нм на 30 % ниже коэффициентов пропускания образцов микросетки на тонких подложках, что говорит о поглощении инфракрасного излучения в объёме использованного стекла. В отличие от ИТО, прозрачность которого резко падает от 90 % до единиц процентов в ближнем инфракрасном диапазоне, покрытия на основе микросетки из образцов второй серии демонстрируют не интерференционный характер и независимость от длины волны. Снижение прозрачности на 8–10 % относительно чистого стекла обусловлено лишь тем, что дорожки проводника занимают приблизительно 10 % площади покрытия.

В исследованных образцах наилучшее покрытие по оптоэлектронным свойствам обнаружено у образца N° 3 с собственной прозрачностью 89 % (рис. 6) и удельным со-

противлением 2,1 Ом/кв. Если более важным параметром считать проводимость, то лучшим является покрытие образца № 4 с собственной прозрачностью 84 % и удельным сопротивлением 1,0 Ом/кв. Под собственной прозрачностью понимается прозрачность непосредственно сформированного покрытия без учета подложки. Эти параметры конкурируют с лучшими современными покрытиями на основе новых материалов. Например, с покрытием на основе нанонитей серебра, [3] с коэффициентом пропускания

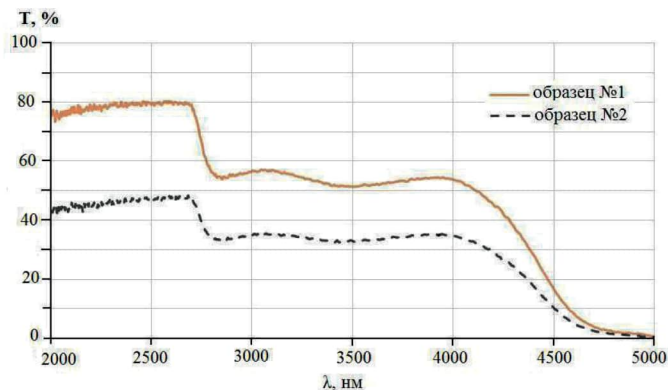


Рис. 4. Спектры пропускания образцов № 1 и № 2 в инфракрасном диапазоне

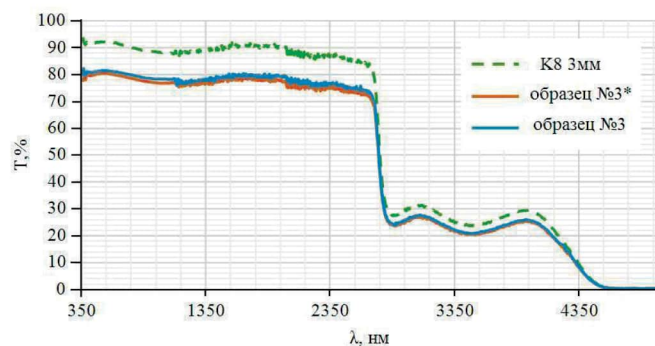


Рис. 5. Спектры пропускания подложки (стекло К8, 3 мм толщина), образца № 3 (с пористым анодным оксидом алюминия) и №3* (этот же образец после удаления пористого анодного оксида алюминия)

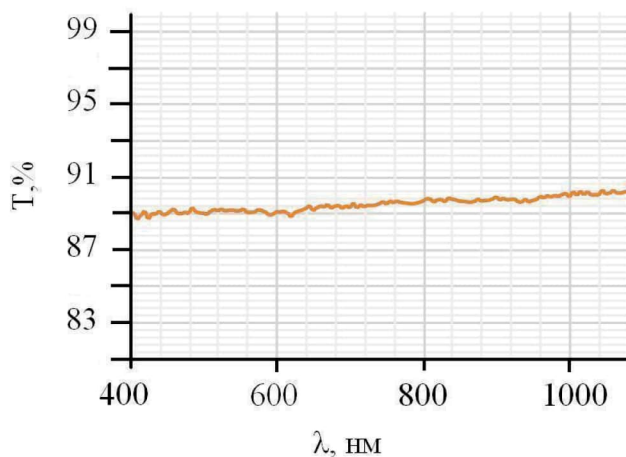


Рис. 6. Собственная прозрачность образца № 3

95,2 % и удельным сопротивлением 4,2 Ом/кв, которое пропускает на 6,2 % больше видимого света, но имеет в 2 раза большее удельное сопротивление.

Недостатком представленных образцов является низкое разрешение использованного фотошаблона, из-за чего сетка видима для невооруженного глаза, и на таком электроде невозможно сформировать структуру дисплея из-за сильно неоднородного распределения электрического поля. Тем не менее предложенная технология позволяет использовать фотошаблоны с произвольным размером ячейки и ширины дорожки в диапазоне значений, доступных современной фотолитографии. Использование более прочной маски из тугоплавкого металла может позволить повысить анизотропность травления и предотвратить окисление металлической решетки из-за поднятия фоторезиста растущим пористым оксидом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сформированы прозрачные проводящие покрытия на основе алюминиевой решетки, встроенной в анодный оксид алюминия, с собственным коэффициентом пропускания 89 % в диапазоне длин волн 360–1100 нм при удельном сопротивлении 2,1 Ом/кв. Такое покрытие пропускает на 6,2 % меньше света видимого диапазона, но обладает в 2 раза меньшим сопротивлением по сравнению с лучшим аналогичным покрытием на основе нанонитей серебра. При этом полученное покрытие является защищенным от химических и механических воздействий слоем пористого анодного оксида алюминия, в то время как вышеупомянутое серебряное покрытие нуждается в пассивирующем слое, который также может снизить его прозрачность.

Таким образом, при использовании недорогих материалов и благодаря характерным для электрохимического анодирования анизотропии окисления и самоорганизации пористой структуры, можно производить недорогие, механически и химически стабилизированные прозрачные электроды с оптоэлектронными параметрами, конкурирующими с лучшими известными мировыми проводящими прозрачными в видимом диапазоне длин волн покрытиями.

В дальнейшем работы по развитию данной технологии будут направлены на уменьшение 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 пористого анодного оксида алюминия и прерывания проводящих дорожек. Также интересным направлением является формирование подобных покрытий на полиамидной плёнке с последующим исследованием эластичности покрытия. На основании математического моделирования возможна оптимизация топологии сетки для достижения оптимальных эксплуатационных параметров.

Работа выполнена при финансовой поддержке БРФФИ (проект N° T22B-002).

ЛИТЕРАТУРА

1. PHYS.ORG [Electronic resource] : Transparent metal films for smart phone, tablet and TV displays. – Mode of access : <https://phys.org/news/2015-12-transparent-metal-smart-tablet-tv.html>.
2. Electrical, Optical, and Structural Properties of Indium-Tin-Oxide Thin Films for Organic Light-Emitting Devices / H. Kim [et al.] // J. Appl. Phys., 1999. – Vol. 86, N° 11. – P. 6451–6461.
3. Ultra-Uniform and Very Thin Ag Nanowires Synthesized via the Synergy of Cl⁻, Br⁻ and Fe³⁺ for Transparent Conductive Films / X. M. Wang [et al.]. – Nanomaterials, 2020. – Vol. 10, N° 2. – P. 237 (17 p.).
4. Chou, S. Ultrathin, high-efficiency, broad-band, omni-acceptance, organic solar cells enhanced by plasmonic cavity with subwavelength hole array / S. Chou and W. Ding. // Opt. Express, 2013. – Vol. 21. – P. 60–76.

5. Plasmonic Nanostructure Design for Efficient Light Coupling into Solar Cells Vivian E. / V. E. Ferry [et al.] // Nano Letters, 2008. – Vol. 8, N° 12. – P. 4391–4397.
6. Прозрачные проводящие покрытия на основе алюминиевой решетки, встроенной в анодный оксид алюминия / А. В. Долбик [и др.] // Современные методы и технологии создания и обработки материалов : сб. науч. тр. – Минск : ФТИ НАН Беларуси, 2022. – Кн. 1 «Материаловедение». – С. 83–90.

REFERENCES

1. PHYS.ORG [Electronic resource] : Transparent metal films for smart phone, tablet and TV displays. – Mode of access : <https://phys.org/news/2015-12-transparent-metal-smart-tablet-tv.html>.
2. Electrical, Optical, and Structural Properties of Indium-Tin-Oxide Thin Films for Organic Light-Emitting Devices / H. Kim [et al.] // J. Appl. Phys., 1999. – Vol. 86, N° 11. – P. 6451–6461.
3. Ultra-Uniform and Very Thin Ag Nanowires Synthesized via the Synergy of Cl^- , Br^- and Fe^{3+} for Transparent Conductive Films / X. M. Wang [et al.]. – Nanomaterials, 2020. – Vol. 10, N° 2. – P. 237 (17 p.).
4. Chou, S. Ultrathin, high-efficiency, broad-band, omni-acceptance, organic solar cells enhanced by plasmonic cavity with subwavelength hole array / S. Chou and W. Ding. // Opt. Express, 2013. – Vol. 21. – P. 60–76.
5. Plasmonic Nanostructure Design for Efficient Light Coupling into Solar Cells Vivian E. / V. E. Ferry [et al.] // Nano Letters, 2008. – Vol. 8, N° 12. – P. 4391–4397.
6. Prozhachnye provodyashchie pokrytiya na osnove alyuminievoi reshetki, vstroennoi v anodnyi oksid alyuminiya [Transparent conductive coatings based on aluminium grid integrated in anodic aluminium oxide] / A. V. Dolbik [i dr.] // Sovremennye metody i tekhnologii sozdaniya i obrabotki materialov : sb. nauch. tr. : Volume 1. – Minsk : PHTI NAS of Belarus, 2022. – Kniga 1 [Collection of scientific papers «Advanced methods and technologies of materials development and processing»]. – Pp. 83–90. (in Russian)

Статья поступила в редакцию 07.05.2023 г.