

ВАКУУМНЫЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СЛОЕВ ПРОЗРАЧНОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ

VACUUM METHODS FOR THE DEPOSITION OF FUNCTIONAL LAYERS FOR TRANSPARENT ELECTRONICS

А.Х.Абдуев¹ / a_abduev@mail.ru, А.К.Ахмедов², А.Ш.Асваров², Д.В.Генералов¹,
Д.Тирадо¹

A.Kh.Abduev, A.K.Akhmedov, A.Sh.Asvarov, D.V.Generalov, D.V.Nikolaeva, J.Tirado

¹Российский университет дружбы народов, г. Москва

²Институт физики, Дагестанский федеральный исследовательский центр РАН,
г.Махачкала

Рассмотрены основные тенденции развития вакуумных технологий синтеза функциональных слоев для прозрачной электроники. Особое внимание в статье уделено возрастающим потребностям индустрии в разработке низкотемпературных технологий синтеза функциональных слоев на органических носителях. Выполненный анализ показывает, что создание низкотемпературных технологий синтеза слоев без потери их качества требует реализации принципиально новых решений. На основании выполненных исследований сделаны прогнозы развития данного направления.

The main trends in the development of vacuum technologies for the deposition of functional layers for transparent electronics are considered. Particular attention is paid to the growing needs of the industry in the development of technologies for the low-temperature deposition of functional layers on organic substrates. The performed review of the current state shows that fundamentally new solutions are required for low-temperature technologies of obtaining functional layers with the same quality. Based on the studies performed, forecasts of the further development of technologies in this area are made.

Ключевые слова: прозрачная электроника, магнетронное распыление, прозрачные проводящие слои, прозрачные проводящие оксиды, активно-матричные структуры.

Keywords: transparent electronics, magnetron sputtering, transparent conducting films, transparent conducting oxides, active matrix structures.

ВВЕДЕНИЕ

Согласно широко известному закону Мура стоимость производства чипа снижается вдвое каждые полтора года [1]. Соблюдение этой тенденции является необходимым условием коммерческой привлекательности электроники. В полной мере это относится и к современному этапу развития нанотехнологий [2]. Столь стремительное развитие отрасли ставит перед исследователями и технологами возрастающие требования к характеристикам формируемых слоев.

Развитие прозрачной электроники [3] знаменуется новыми сопутствующими ключевыми словами: «низкотемпературная», «гибкая», «оксидная». В совокупности низкотемпературная гибкая оксидная прозрачная электроника нацелена на создание нового поколения электронных приборов на легких гибких полимерных подложках. Важно отметить и наметившуюся тенденцию к постепенному вытеснению кремния из ряда устройств прозрачной электроники.

Очевидно, что переход к полимерным носителям должен повлечь за собой существенное снижение температур всех задействованных технологических процессов

вплоть до 100°C. При этом разработчики приборов будут заинтересованы, по крайней мере, в сохранении основных характеристик слоев, достигнутых ранее, при более высокотемпературном осаждении на неорганические подложки. Например, для слоев TCF (*transparent conducting films*), синтезированных на органических носителях при температурах близких к комнатным, потребуется достижение удельных сопротивлений на уровне 3×10^{-4} Ом·см, при оптическом пропускании в видимой области спектра не ниже 90%. Таким образом, новая прозрачная электроника с исчерпывающим громоздким названием «прозрачная, низкотемпературная, гибкая, оксидная электроника» потребует разработки и реализации принципиально новых подходов и технологических решений. В настоящей работе сделана попытка проанализировать возможные пути поиска новых технологий синтеза данных структур и перспективы развития названного направления. Рассмотрим их далее.

ПРОЗРАЧНАЯ ЭЛЕКТРОНИКА И ДОСТУПНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Базовые материалы для формирования функциональных слоев прозрачной электроники широко известны - это широкозонные оксиды для формирования прозрачных электродов и диэлектриков, а также слои, используемые в качестве компонентов активно-матричных транзисторных структур (*TFT, thin film transistor*) [4]. Среди перспективных альтернативных материалов заметное место занимают также слои графена [5].

В ряду функциональных слоев прозрачной электроники наиболее остро стоит вопрос формирования прозрачных проводящих слоев TCF. Индустрия производства прозрачных электродов в прозрачной электронике занимает исключительно важное место. Так, согласно обзору рынка TCF, [6] ее суммарный годовой мировой объем составляет около 5 млрд. Здесь основную долю рынка занимает ИТО, твердый раствор оксидов индия и олова. Однако, стремительно развивающаяся индустрия ЖК дисплеев остро нуждается в разработке альтернативных прозрачных электродов с приемлемыми эксплуатационными характеристиками и доступностью материалов (см. напр., [7]). Интенсивные поиски путей создания альтернативных слоев TCF для ЖК индустрии пока не привели к очевидным успехам. Большие надежды в этом направлении связаны с возможностью реализации слоев TCF на основе графена и других аллотропных модификаций углерода [5,8,9]. Следует, однако принять во внимание, что и резервы поиска альтернативных оксидных материалов для формирования прозрачных электродов также далеко не исчерпаны [10].

Другим успешным направлением развития прозрачной электроники явилось вытеснение кремния из TFT активно-матричных структур ЖК (OLED) дисплеев [11]. В частности, успешная реализация каналов TFT на основе слоев IGZO (In-Ga-Zn-O) способствовала получению полностью оксидных прозрачных тонкопленочных транзисторов с улучшенными характеристиками и их широкому внедрению в различных приложениях.

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ЭЛЕКТРОНИКА. ПУТИ СНИЖЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ СИНТЕЗА ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СЛОЕВ

Основным направлением снижения стоимости технологий и расширения функционала продукции прозрачной электроники представляется тотальный переход к использованию рулонных полимерных материалов в качестве носителей, что в свою очередь, требует разработки низкотемпературных технологий синтеза функциональных слоев с высокими оптическими, электрофизическими и эксплуатационными характеристиками. Ранее было показано, что одним из путей синтеза совершенных оксидных слоев при относительно низких температурах является формирование на поверхности роста легкоплавкой нестехиометричной фазы ZnO_{1-x} , обеспечивающей увеличение длины миграции осаждаемых атомов на поверхности роста и, как следствие, подавление процесса формирования столбчатых структур [12]. (см. рис. 1).

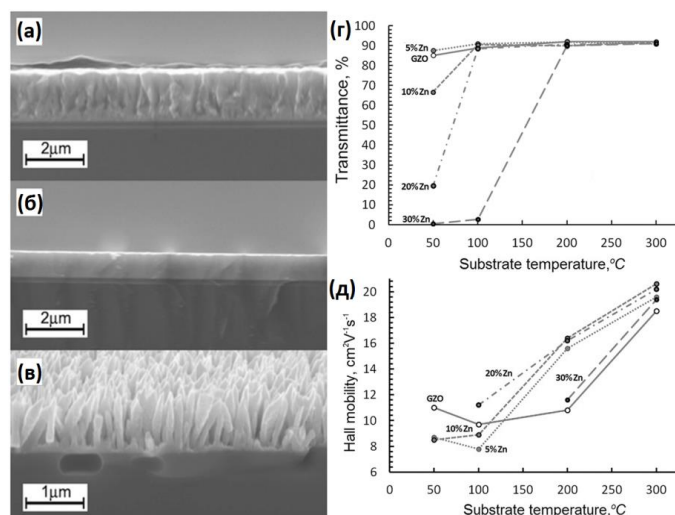


Рис. 1. Поперечные сколы слоев ZnO, синтезированных методом магнетронного распыления из потока реагентов, содержащих избыточный Zn, при температурах 50 (а), 450 (б) и 750°C (в); Средний коэффициент оптического пропускания в видимой области (г) и холловская подвижность свободных носителей заряда (д) пленок ZnO, осаждаемых при распылении композитной ZnO:Ga–Zn мишеней.

Использование атомно-слоевого метода синтеза слоев из металлоорганических соединений позволило синтезировать слои TCF на основе ZnO с относительно высокими характеристиками при относительно низких температурах [13]. При синтезе слоев ZnO из паров диметилцинка было обнаружено «окно ALD» при 150°C (см. рис. 2а).

В работе [14] аналогичное «окно» с максимумом в окрестности 150°C было обнаружено при реактивном магнетронном распылении Zn в среде Ag–H₂ (рис. 2б). Авторами выдвинута модель формирования слоев по механизму Ленгмюра-Хиншельвуда в процессе взаимодействия атомов цинка с монослоем воды, адсорбированным на поверхности роста.

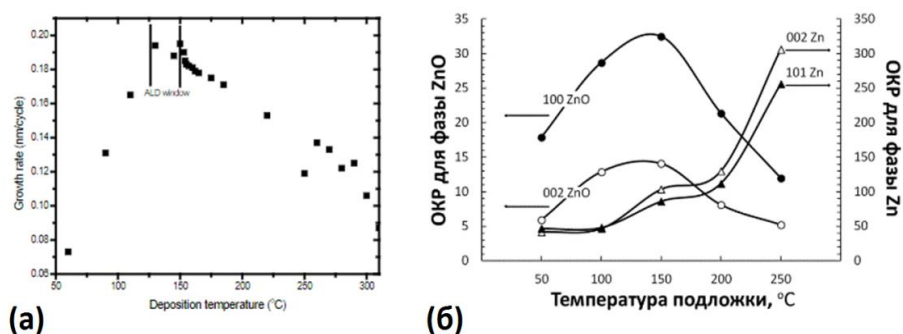


Рис. 2. а – температурная зависимость скорости синтеза слоев ZnO методом от температуры при ALD синтезе [Ошибка! Закладка не определена.]; б – зависимость размеров зерен ZnO и Zn от температуры синтеза в композитных слоях, полученных при магнетронном распылении цинковой мишени в присутствии паров воды [Ошибка! Закладка не определена.].

Эти работы показывают, что реальные надежды на создание новой перспективной технологической базы прозрачной электроники следует связывать не только с поиском новых уникальных материалов, но и с глубоким пониманием механизмов протекания поверхностных реакций при различных методах синтеза слоев.

РЕЗЕРВЫ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ СТРУКТУРЫ СЛОЕВ

Одним из серьезных резервов в совершенствовании структуры и улучшении эксплуатационных характеристик функциональных слоев является оптимизация процессов зарождения и коалесценции зародышей слоев при относительно низких температурах.

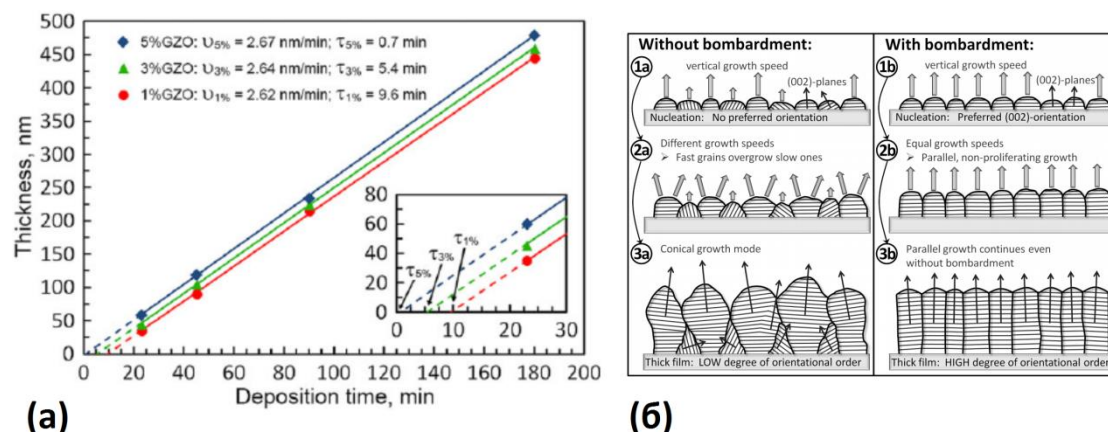


Рис. 2. а – зависимость толщины слоев ZnO:Ga от времени напыления для различных уровней легирования ZnO галлием [Ошибка! Закладка не определена.]; б – модель, объясняющая влияние ионного ассистирования на степень упорядоченности в низкотемпературных тонких пленках на основе ZnO, предложенная в работе [Ошибка! Закладка не определена.].

На рис. 3 показано, что формирование нестехиометричных оксидных фаз с избытком легкоплавкого металла на поверхности роста позволяет достичь ранней коалесценции зародышей и, как следствие, существенного совершенствования структуры и снижения рельефа поверхности слоев [14]. В работе [15] показано, что структура синтезируемых при магнетронном распылении слоев и геометрия формируемых столбов в значительной степени определяется условиями ионной бомбардировки поверхности роста слоев. В частности, бомбардировка ионами кислорода приводит к формированию разупорядоченных столбов, в то время как использование инертных газов приводит к формированию структур с хорошо упорядоченными столбами.

ВЫВОДЫ

Анализ приведенных материалов позволяет сделать следующие выводы и прогнозы о том, что на сегодняшний день наибольшие перспективы развития прозрачной электроники могут быть связаны со следующими материалами и структурами:

- функциональные слои на основе сложных многокомпонентных композиций широкозонных оксидов;
- гибридные структуры, содержащие в своем составе слои на основе сложных оксидов и аллотропных модификаций углерода.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работы выполнены при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (№ 20-07-00760_A, № 19-07-00537_A) с привлечением оборудования Аналитического центра коллективного пользования ДФИЦ.

ЛИТЕРАТУРА

1. C. Toumey. Less is Moore. Nature Nanotech., 2016, V. 11, P. 2–3.

2. J. Wu, Y.-L. Shen, K. Reinhardt, H. Szu, B. Dong. A Nanotechnology Enhancement to Moore's Law. *Appl. Comput. Intell. Soft Comput.* 2013, V. 2013, P. 426962.
3. F.N. Ishikawa, H. Chang, K. Ryu, P.Chen, A. Badmaev, L.G. D. Arco, G. Shen, C. Zhou. Transparent Electronics Based on Transfer Printed Aligned Carbon Nanotubes on Rigid and Flexible Substrates. *ACS Nano*, 2009, V. 3, P. 73–79.
4. T. Riedl. Transparent OLED Displays. In *Transparent Electronics* (eds A. Facchetti and T.J. Marks), 2010.
5. P. Kumar, A.K. Singh, S. Hussain, H.K. Nam, K.S. Hui, J. Eom, J. Jung, J. Singh. Graphene: Synthesis, Properties and Application in Transparent Electronic Devices. *Rev. Adv. Sci. Eng.* 2013, V. 2, P. 238–258.
6. <http://www.insightmedia.info/market-reports/transparent-conductor-markets-2014-2021/transparent-conductor-markets-2014-2021-detail>
7. M. Aleksandrova, N. Kurtev, V. Videkov et al. Material alternative to ITO for transparent conductive electrode in flexible display and photovoltaic devices. *Microelectron. Eng.*, 2015, V. 145, P. 112–116.
8. E.J. López-Naranjo, L. J. González-Ortiz, L. M. Apátiga et al. Transparent Electrodes: Review of the use of carbon-based nanomaterials. *J. Nanomater.*, 2016, V. 2016, P. 4928365.
9. Y. Zhou, R. Azumi. Carbon nanotube based transparent conductive films: progress, challenges, and perspectives. *Sci. Technol. Advanc. Mater.*, 2016, V. 17, P. 493–516.
10. K Ellmer. Resistivity of polycrystalline zinc oxide films: current status and physical limit. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2001, V. 34, P. 3097–3108.
11. M.-Ch. Yu, D.-B. Ruan, P.-T. Liu. High Performance Transparent a-IGZO Thin Film Transistors with ALD-HfO₂ Gate Insulator on Colorless Polyimide Substrate. *EEE Trans. Nanotechnol.*, 2020, V. 19, P. 481–485.
12. A. Abduev, A. Akhmedov, A. Asvarov, V. Belyaev. Improved ZnO based materials for to-date flat panel displays. *SID Symposium Digest of Technical Papers*, 2019, V. 50, P. 977–980.
13. S.-Y. Pung, K.-L. Choy, X. Hou, Ch. Shan. Preferential growth of ZnO thin films by the atomic layer deposition technique. *Nanotechnology*, 2008, V. 19, P. 435609.
14. А.Х. Абдуев, А.К. Ахмедов, А.Ш. Асваров, Р. М. Эмиров. Реактивное магнетронное распыление цинковой мишени в парах воды. *Вакуумная техника, материалы и технология: труды XIV Международной научно-технической конференции (Москва, КВЦ «Сокольники», 16 – 17 апреля 2019 г.)*, 2019. С. 136–140.
15. A. Abduev, A. Akmedov, A. Asvarov, A. Chiolerio A. A Revised Growth Model for Transparent Conducting Ga Doped ZnO Films: Improving Crystallinity by Means of Buffer Layers. *Plasma Process. Polym.*, 2015, V. 12, P. 725–733.
16. D. Köhl, M. Luysberg, M. Wuttig. Structural improvement of zinc oxide films produced by ion beam assisted reactive sputtering. *J. Phys. D Appl. Phys.*, 2010, V. 43, P. 205301.