

Zastosowanie nanowarstw ZnO osadzanych metodą ALD w mikroelektronice i fotowoltaice

J. Szczypara ^a, D. Paczuła ^a, P. Boryło ^b, W. Izydorzyc ^c

^a Studentki Politechniki Śląskiej, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Studenckie Koło Naukowe Nanotechnologii i Materiałów Funkcjonalnych; email: labtechpolsl@gmail.com

^b Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych; email: paulina.borylo@polsl.pl

^c Politechnika Śląska, Wydział Automatyki, Elektroniki i Informatyki, Instytut Elektroniki; email: weronika.izydorzyc@polsl.pl

Streszczenie

Tlenek cynku (ZnO) zaliczany jest do grupy transparentnych tlenków przewodzących (z ang. Transparent Conducting Oxide – TCO). Charakteryzuje się szeroką przerwą energetyczną wynoszącą 3.37 eV oraz wysoką transparentnością. Warstwy ZnO znajdują zastosowanie między innymi w urządzeniach mikroelektronicznych, optoelektronicznych oraz fotowoltaicznych. Istotny wpływ na ich parametry ma metoda wytwarzania. Jedną z interesujących i obiecujących metod jest osadzanie warstw atomowych (z ang. Atomic Layer Deposition – ALD). Głównymi zaletami tej metody jest samoograniczony i sekwencyjny mechanizm wzrostu, umożliwiający kontrolę grubości i jakości wytwarzanych warstw. Przeprowadzone badania wykazały znaczący wpływ temperatury procesu ALD na jakość wytworzonych warstw. Użycie niższej temperatury procesu skutkowało bardziej jednolitą strukturą badanych warstw, bez żadnych widocznych pęknięć, w porównaniu do cienkich warstw osadzonych w wyższych temperaturach. Transparentność oraz rezystancja powierzchniowa są silnie powiązane z grubością cienkich warstw ZnO, która była kontrolowana przez liczbę cykli ALD.

Abstract

Zinc oxide (ZnO) is classified as Transparent Conducting Oxide (TCO). It is characterized by wide energy gap of 3.37 eV and high transparency. ZnO thin films are applied for example in microelectronics, optoelectronics and photovoltaic devices. An important influence on ZnO thin films parameters has its production method. One of the most interesting and promising method is atomic layer deposition (ALD). The main advantage of this method is self-limited and sequential growth mechanism, which allows to control the thickness and quality of thin film. Research has shown significant influence of the ALD process temperature on quality of prepared thin film. Using lower process temperatures resulted in more uniform structure of the investigated coatings without any visible delamination comparing to the thin film

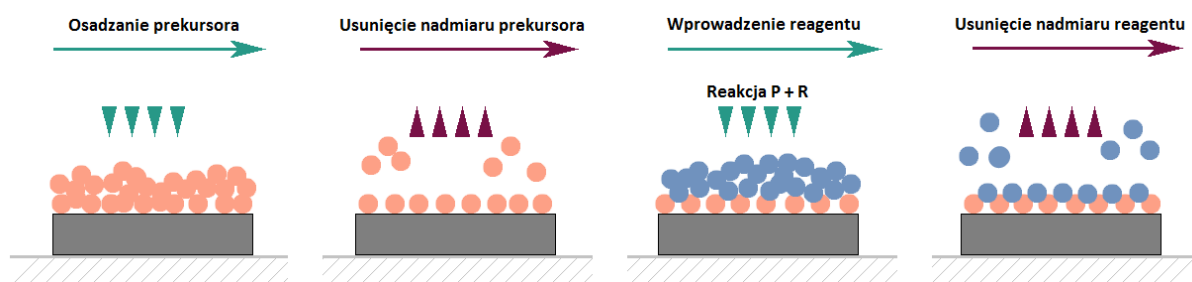
deposited in higher temperatures. Transparency and surface resistance depended on the thickness of ZnO thin films which was controlled by number of the ALD cycles.

Słowa kluczowe: nanowarstwy, ALD, mikroelektronika, fotowoltaika, ZnO, nanotechnologia

Keywords: thin films, ALD, microelectronics, photovoltaic, ZnO, nanotechnology

1. WSTĘP

Warstwy użytkowe wpływają na własności wielu produktów i ich elementów. Ze względu na zwiększające się zapotrzebowanie na modyfikowanie warstwy powierzchniowej materiału, obserwowany jest coraz większy postęp technologiczny. Do wytwarzania cienkich warstw stosowany jest szereg metod takich jak np. chemiczne osadzanie z fazy gazowej (z ang. Chemical Vapour Deposition, CVD), fizyczne osadzanie z fazy gazowej (z ang. Physical Vapour Deposition, PVD) czy zol-żel. Z pośród licznych metod dostępnych na rynku interesująca jest metoda osadzania warstw atomowych (z ang. Atomic Layer Deposition ALD), którą klasyfikowana jest jako jedna z odmian metody CVD. Metoda ALD polega na sekwencyjnym osadzaniu warstwy. Do komory reakcyjnej wprowadza się naprzemiennie prekursor oraz reagent, rozdzielone płukaniem komory reakcyjnej gazem obojętnym (np. azotem), w celu usunięcia produktów ubocznych zachodzących reakcji oraz niezaadsorbowanych cząsteczek (rys. 1). Przy takim mechanizmie procesu stosowane reagenty oraz prekursory nie mają możliwości kontaktu w fazie gazowej, a co za tym idzie możliwe jest stosowanie związków chemicznych znacznie bardziej reaktywnych niż ma to miejsce w metodzie CVD. W czasie jednej sekwencji wprowadzania prekursora oraz reagenta powstaje jedna monowarstwa wytwarzanego materiału, co umożliwia precyzyjną kontrolę grubości warstwy na poziomie subnanometrycznym [1-4].



Rysunek 1. Schemat jednego cyklu ALD [5]

Figure 1. Schematic of one ALD cycle [5]

Jedną z ciekawszych grup materiałów stosowanych na cienkie warstwy wytwarzane metodą ALD jest grupa transparentnych tlenków przewodzących (z ang. Transparent Conducting Oxide – TCO). Są to materiały charakteryzujące się szeroką przerwą energetyczną, wynoszącą powyżej 3,1 eV, dzięki której uzyskują stosunkowo wysoką transparentność (powyżej 80%) oraz niską rezystancję (poniżej $10^{-3} \Omega\text{cm}$). Ze względu na swoje własności posiadają szereg zastosowań w mikroelektronice i fotowoltaice przede

wszystkim jako transparentne elektrody w panelach dotykowych, ogniwach słonecznych, transparentnych tranzystorach czy diodach emitujących światło w spektroskopach UV-VIS. Interesującym materiałem z grupy TCO jest tlenek cynku (ZnO). ZnO posiada szeroką przerwę energetyczną wynoszącą 3.37 eV, wysoką transparentność oraz cechy piezoelektryczne. W środowisku naturalnym tlenek cynku występuje w postaci cynkitu, który krystalizuje w heksagonalnej strukturze wurcytu P63mc. Dzięki odpowiednio zoptymalizowanym metodom wytwarzania możliwe jest uzyskiwanie nanomateriału ZnO o pożądanym własnościach. Warstwy ZnO znajdują szerokie zastosowanie w urządzeniach mikroelektronicznych, optoelektronicznych oraz fotowoltaicznych, takich jak lasery pracujące w zakresie nadfioletu, detektory promieniowania UV, diody emitujące w zakresie UV, warystory czy czujniki gazu [2,6-8].

2. METODYKA BADAWCZA

Do wytworzenia badanych warstw ZnO użyto metody ALD, wykorzystując reaktor R-200 firmy Picosun (rys.2). Jako prekursor wykorzystano dietylocynk (DEZ), a jako reagent destylowaną wodę (H₂O). Czasy dozowania DEZu oraz H₂O wynosiły 0,1 s. Do płukania komory wykorzystano gaz neutralny azot. Czasy płukania wynosiły 4 s dla DEZu oraz 5 s dla H₂O. Proces realizowano w temperaturach: 100°C, 200°C oraz 300°C przy 600 cyklach.



Rysunek 2. Reaktor R-200 firmy Picosun [9]

Figure 2. R-200 reactor from Picosun [9]

Do analizy struktury, morfologii oraz składu chemicznego wytworzonych warstw wykorzystano elektronowy mikroskop skaningowy (z ang. Scanning Electron Microscopy SEM) Supra 35 firmy Zeiss wyposażony w spektrometr dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (z ang. Energy Dispersive Spectrometry, EDS) firmy EDAX.

Do pomiaru rezystancji powierzchniowej próbek zastosowano miernik rezystancji powierzchniowej ResTestTM 2101 z czterostrzową sondą ResTestTM 2208 firmy Process Control Corporation.

Pomiary grubości przeprowadzono za pomocą reflektometru F20 firmy Filmetrics (rys.3).



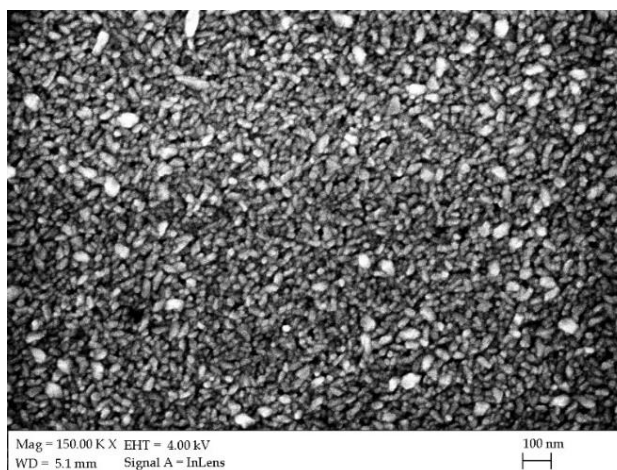
Rysunek 3. Reflektometr F20 firmy Filmetrics [10]

Figure 3. F20 reflectometer from Filmetrics [10]

Do pomiaru transparentności badanych próbek użyto spektrometr UV/VIS Evolution 220 firmy Thermo Scientific.

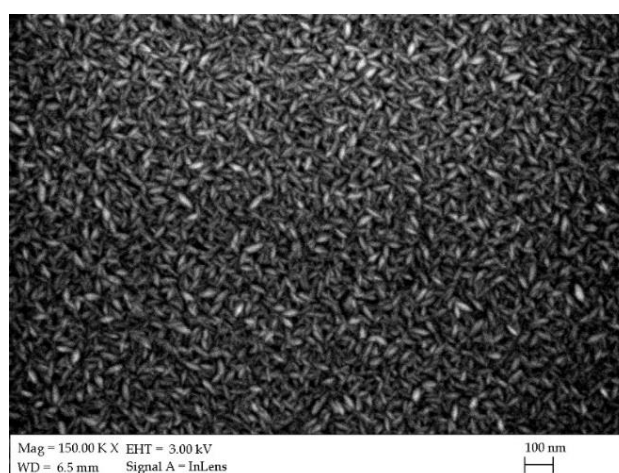
3. OPIS WYNIKÓW BADAN

Analiza zdjęć SEM wykazała różnice w strukturze badanych warstw. Dla najniższych temperatur (rys. 4 i 5) była ona bardziej jednolita, bez widocznych pęknięć, w porównaniu do warstwy osadzonej w wyższej temperaturze (rys. 6).

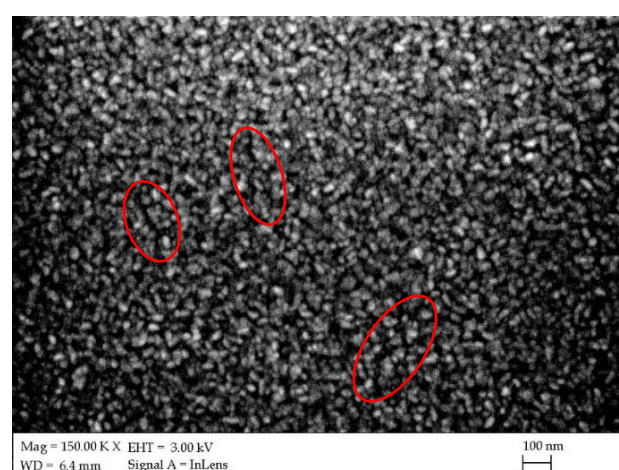


Rysunek 4. Zdjęcie SEM dla próbki osadzonej w temperaturze 100°C

Figure 4. SEM image for sample deposited at temperature 100°C



Rysunek 5. Zdjęcie SEM dla próbki osadzonej w temperaturze 200°C
Figure 5. SEM image for sample deposited at temperature 200°C



Rysunek 6 Zdjęcie SEM dla próbki osadzonej w temperaturze 300°C z zaznaczonymi pęknięciami
Figure 6. SEM image for sample deposited at temperature 100°C with cracks marked

Badania przeprowadzone metodą sondy czterostrzowej (tab.1) wykazały, że największą średnią rezystancję powierzchniową równą $3412 \Omega/\square$, otrzymano dla próbki osadzonej w temperaturze 300°C, natomiast prawie 42-krotnie mniejszą, dla temperatury 100°C.

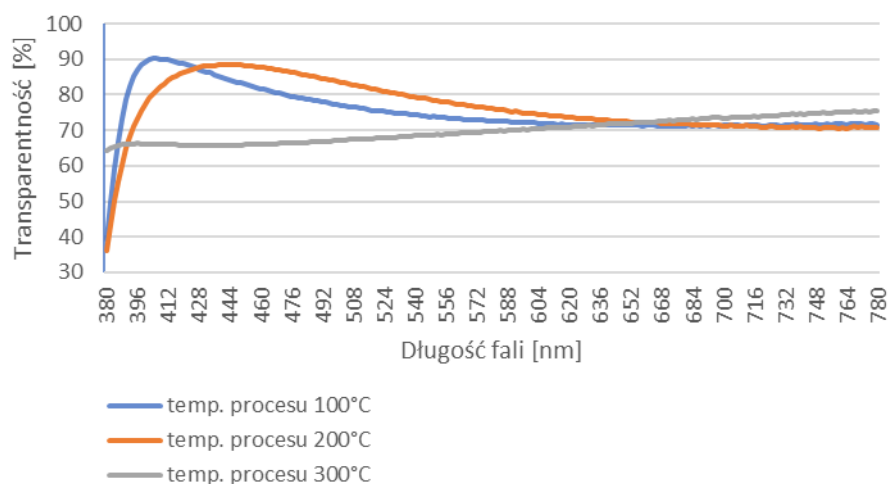
Grubości wytworzonych warstw (tab.1) dla temperatur procesu 100°C i 200°C były zbliżone i wynosiły kolejno 85 nm i 98 nm, natomiast w przypadku próbki osadzonej w temperaturze 300°C była znacznie mniejsza i wynosiła 29 nm.

Tablica 1. Grubość warstw oraz wartości średniej rezystancji powierzchniowej dla badanych próbek

Table 1. Thin films thickness and average value of surface resistance for tested samples

Temperatura procesu ALD	Grubość warstwy [nm]	Średnia rezystancja powierzchniowa [Ω/\square]
100°C	85	81
200°C	98	929
300°C	29	3412

Transparentność w przypadku warstw wytworzonych w temperaturach 100 i 200°C była najwyższa w zakresie długości fal 400-450 nm, gdzie wynosiła około 90%, natomiast dla długości fal powyżej 450 nm znacznie maleje do 70%. W przypadku warstwy nałożonej w temperaturze najwyższej, wartość transparentności dla fal długości poniżej 550 nm była znacznie niższa i wynosiła poniżej 70% natomiast dla fal o większej długości wzrastała liniowo do 75%.



Rysunek 7. Transparentność dla badanych próbek dla długości fal z zakresu światła widzialnego

Figure 7. Transparency of tested samples for wavelengths in the range of visible light

4. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Przeprowadzone badania wykazały znaczący wpływ temperatury procesu ALD na jakość i strukturę wytworzonych warstw. Najniższa temperatura procesu skutkowała najbardziej jednolitą warstwą, bez widocznych pęknięć czy nieciągłości. Średnia wartość rezystancji w temperaturze 100°C była aż 42 razy mniejsza niż dla temperatury 300°C. Grubość nakładanych warstw także zależała od temperatury procesu ALD i była najcieńsza dla temperatury najwyższej. Transparentność oraz rezystancja powierzchniowa są również silnie powiązane z grubością cienkich warstw ZnO, która była kontrolowana przez liczbę cykli ALD użytych podczas przygotowywania procesu.

LITERATURA

1. L. A. Dobrzański, A. D. Dobrzańska-Danikiewicz, Obróbka powierzchni materiałów inżynierskich, Open Access Library, 2011, vol.5
2. P. Boryło, K. Matus, K. Lukaszewicz, J. Kubacki, K. Balin, M. Basiaga, M. Szindler, J. Mikuła, The influence of atomic layer deposition process temperature on ZnO thin film structure, Applied Surface Science
3. A. Wójcik, Własności strukturalne i magnetyczne niskotemperaturowych warstw ZnO i ZnMnO, Rozprawa doktorska wykonana w Instytucie Fizyki PAN pod kierunkiem prof. dr hab. Marek Godlewski, Warszawa 2008, s.27-35
4. G. Łuka, Warstwy ZnO i ZnO:Al otrzymane metodą osadzania warstw atomowych do zastosowań w organicznej elektronice, Rozprawa doktorska wykonana w Oddziale Spektroskopii Ciała Stałego ON-4 pod kierunkiem Prof. dra hab. Marka Godlewskiego, Warszawa 2011, s.28-36
5. S.A. Gavrilov, A.A. Dronov, E.P. Kitsyuk, E.A. Lebedev, I.M. Terashkevich, Ultrathin Metal Oxides Layer on A Carbon Nanotube Oriented Arrays Surface Formation Process Development and Study for Supercapacitors Electrode Specific Capacity Increasing, Biomed Pharmacol J 2015, 8(2)
6. J. Domaradzki, D. Kaczmarek, K. Drabczyk, P. Panek, Investigations of electrical and optical properties of functional TCO thin films
7. Z. Wiliński, L. Lipińska, R. Batijewski, A. Marcjaniuk, Chemiczne i elektrochemiczne wytwarzanie warstw tlenku cynku
8. Ł. Wachnicki, T. Krajewski, G. Łuka, B. Witkowski, B. Kowalski, K. Kopalko, J. Z. Domagała, M. Guziejewicz, M. Godlewski, E. Guziejewicz, Monocrystalline zinc oxide films grown by atomic layer deposition, Thin Solid Films
9. R-200 Standard – Picosun; <http://www.picosun.com/product/r-200-standard>; dostęp 10.2018 r.
10. Seria F20 | Technolutions; <http://technolutions.pl/pl/seiaf20>; dostęp 10.2018 r.