

低温磁控溅射有机衬底和玻璃衬底 ZnO:Al 透明导电膜的结构及特性 *

郝晓涛 ** 马 瑾 马洪磊 田茂华 曹宝成 叶丽娜

(山东大学光电材料与器件研究所, 济南 250100)

程传福 滕树云

(山东师范大学物理系, 济南 250014)

摘要 利用射频磁控溅射法在有机薄膜衬底和 7059 玻璃衬底上制备出了具有良好附着性的低电阻率的 ZnO:Al 透明导电膜, 对在低温 (25 ~ 210 °C) 下制备薄膜的结构和光电特性进行了比较研究. 铝掺杂的氧化锌薄膜是多晶膜, 具有六角纤锌矿结构, 最佳取向为 (002) 方向. 薄膜的最低电阻率分别为 1.0×10^{-3} 和 $8.4 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, 在可见光区的平均透过率分别达到了 72 % 和 85 %.

关键词 有机衬底 ZnO:Al 透明导电膜

近年来, 氧化锌 (ZnO) 透明导电膜得到了非常广泛的研究. 氧化锌薄膜相对于 ITO 和 SnO_2 而言, 具有价格便宜, 沉积温度相对较低和在氢气气氛下更好的稳定性等优点^[1,2]. 作为一种重要的光电子信息材料, 氧化锌透明导电膜优良的光电特性使其在太阳能电池、液晶显示器、热反射镜等领域得到广泛的应用.

铝掺杂的氧化锌透明导电膜在可见光区内具有高的透射率和低的电阻率, 尤其是其光学带隙可以由铝掺杂的比例进行控制^[3,4]. 有机薄膜衬底上制备的 ZnO:Al 透明导电膜具有可挠曲、重量轻、不易碎、易于大面积生产、便于运输和设备投资少等独特的优点. 这种薄膜可广泛应用于制造柔性发光器件、塑料液晶显示器和柔性衬底非晶硅太阳能电池, 可用作透明电磁屏蔽及触敏覆盖层等, 还可作为透明隔热保温材料用于塑料大棚、汽车玻璃和民用建筑玻璃贴膜.

目前报道的柔性衬底 ZnO:Al 透明导电膜几乎都是用磁控溅射法制备得到的^[1,5,6]. 由于在溅射过程中, 溅射离子的能量较高, 高能离子淀积在衬底上进行能量转换, 产生较高的热能, 使得溅射薄膜与衬底具有良好的附着力, 而且溅射镀膜密度高, 针孔少, 薄膜性能良好^[7]. 本文中采用射频磁控溅射的方法, 在有机薄膜聚酰亚胺 (polyimide, PI) 衬底和玻璃衬底上低温制备出高质量的 ZnO:Al 透明导电膜, 并对薄膜的结构特性、表面形貌和光电特性进行了比较研究.

2001-03-21 收稿, 2001-06-22 收修改稿

* 国家自然科学基金资助项目 (批准号: 69876025)

** E-mail: haoxt @263.net

1 实验

薄膜是采用 JG PF3B 型磁控溅射仪利用射频溅射的方法制备得到的,所用的射频频率为 13.5 MHz. 系统的基础真空为 2×10^{-3} Pa, 溅射功率为 100 W. 靶材是由纯度为 99.99 % 的 ZnO 和纯度为 99.99 % 的 Al_2O_3 高温烧结而成,其中含 Al_2O_3 的重量比为 3 %^[5]. 靶的直径为 12 cm,靶到衬底的距离为 4 cm. 溅射所采用的气体是纯度为 99.999 % 的氩气,氩气分压为 1 Pa. 采用 7059 玻璃和有机聚合物薄膜-PI(聚酰亚胺)作为衬底同时进行溅射,在制备薄膜时衬底温度由 25 ~ 210 °C 变化.

利用 X 射线衍射谱研究样品的结构性质,薄膜的表面形貌是利用 APM-0190 型原子力显微镜(AFM)在接触模式下观察的. 用 SHIMADZU UV-3000 型分光光度计测量了样品的光学透过率. 薄膜的厚度是用 α -step 250 R 型台阶仪测得的,薄膜的方块电阻是在室温下用 SZ-82 型数字式四探针测试仪测量的.

2 结果和讨论

图 1 给出了 7059 玻璃衬底和聚酰亚胺衬底在不同温度下制备的 ZnO:Al 透明导电膜的 X 射线衍射谱. 图中可以看到两种衬底上制备的薄膜,在 $2\theta \approx 34.2^\circ$ 时都存在相应于 (002) 面的衍射峰,这些数值与标准的 ZnO 晶体衍射峰位置 (34.45°) 非常接近,表明淀积薄膜是具有六角

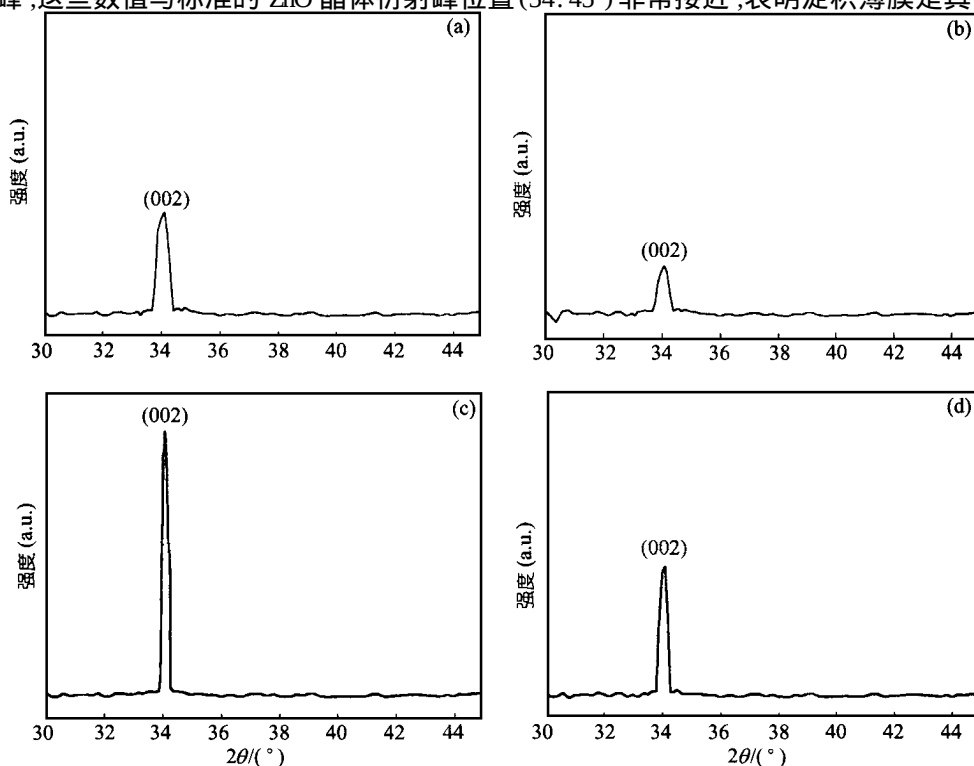


图 1 玻璃衬底和聚酰亚胺衬底 ZnO:Al 透明导电膜的 X 射线衍射谱比较

a) 玻璃衬底 $T_s = 90$; (b) 聚酰亚胺衬底 $T_s = 90$; (c) 玻璃衬底 $T_s = 150$; (d) 聚酰亚胺衬底 $T_s = 150$

纤锌矿结构的多晶膜,在玻璃和聚酰亚胺衬底上生长的 ZnO:Al 薄膜的结构基本相同. 随着衬底温度的升高,衍射峰的强度增加,半高宽减小,说明薄膜的晶化程度随着衬底温度的升高而增强,晶粒增大. 比较两图中衍射峰的相对强度,发现相同衬底温度下,玻璃衬底的薄膜明显高于聚酰亚胺衬底的薄膜. 薄膜的平均晶粒大小可以根据衍射峰的半高宽估算得出,玻璃衬底上生长的薄膜晶粒大小为 30 ~ 50 nm,随衬底温度增加而增大;聚酰亚胺衬底上制备的薄膜晶粒则略小,随衬底温度变化,晶粒大小为 17 ~ 40 nm. 图 2 给出了随着衬底温度升高晶粒尺寸的变化曲线.

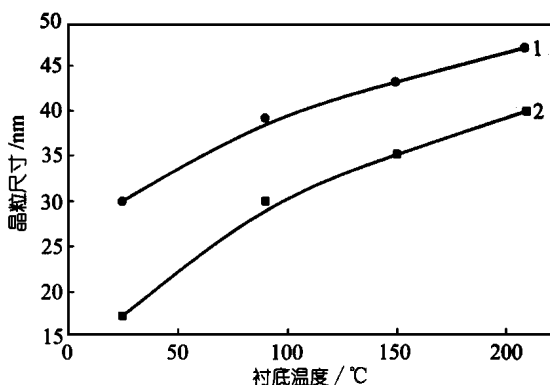


图 2 晶粒尺寸随着衬底温度的变化

1 示聚酰亚胺衬底薄膜; 2 示玻璃衬底薄膜

利用原子力显微镜 (AFM) 在接触模式下观察到玻璃衬底和聚酰亚胺衬底 ZnO:Al 薄膜的表面形貌,如图 3 所示. 可以看到随着衬底温度的升高晶粒逐渐增大,在相同的衬底温度下玻

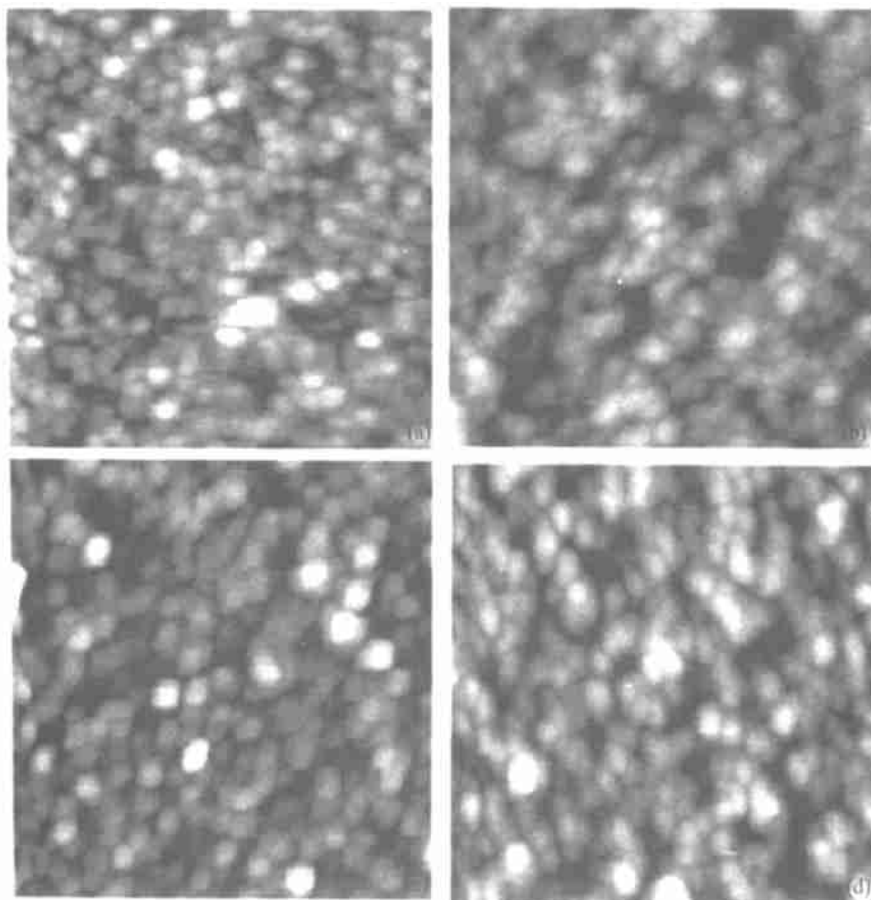


图 3 不同温度的玻璃衬底和聚酰亚胺衬底 ZnO:Al 薄膜原子力显微镜图像 ($2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$) 的比较

(a) 室温下玻璃衬底; (b) 120 °C 玻璃衬底; (c) 室温下聚酰亚胺衬底; (d) 120 °C 聚酰亚胺衬底

璃上生长的薄膜晶粒要略大于聚酰亚胺衬底上生长的晶粒. 这个结果与通过 X 射线衍射谱计算得到的结果是一致的.

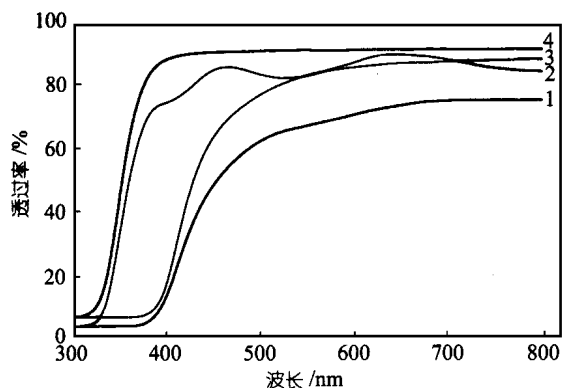


图 4 衬底温度为 150 时玻璃衬底和聚酰亚胺衬底 ZnO:Al 薄膜的光学透过率随波长变化

1 示聚酰亚胺衬底薄膜;2 示玻璃衬底薄膜;3 示聚酰亚胺;
4 示 7059 玻璃

聚酰亚胺衬底本身透过率(见图 4 曲线 3)较低的原因,在扣除衬底材料的影响后,在玻璃衬底和聚酰亚胺衬底上制备的 ZnO:Al 膜本身的平均透过率分别达到了 93.8 %和 93.6 %.

图 6 和图 7 分别为玻璃衬底和聚酰亚胺衬底 ZnO:Al 透明导电膜的电阻率、载流子浓度和迁移率随衬底温度 T_s 变化的实验曲线. 玻璃衬底 ZnO:Al 薄膜的电阻率随着温度的升高逐渐降低,并在 150 时达到最小值,然后随着衬底温度升高电阻率逐渐升高;聚酰亚胺衬底上生长的薄膜电阻率随衬底温度的变化趋势与玻璃衬底基本类似,只是电阻率略高,最小值在 150 时为 $1.0 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$. 分析其中

原因可能是聚酰亚胺衬底表面惰性大,与 ZnO:Al 薄膜的晶格匹配不如玻璃衬底好,从而使得在相同的制备条件下,聚酰亚胺衬底薄膜的电阻率要稍大一些;当衬底温度大于 150 时,过高的温度使聚酰亚胺衬底变形、损坏,有害杂质逸出,影响了薄膜的结晶,电阻率变大,而由于玻璃衬底薄膜是和聚酰亚胺衬底薄膜同时溅射的,逸出的有害杂质也影响了玻璃衬底上薄膜的结晶程度,电阻率也会变大. 载流子浓度和 Hall 迁移率则随着衬底温度的升高而增大,当某衬底温度使它们达到最大值,说明此衬底温度下所制备的 ZnO:Al 膜晶化程度比较好,铝替位掺杂也比较充分. Minami 等人^[8]在玻璃衬底上生长的 ZnO:Al 薄膜,衬底温度大于 150 时,电阻率仍然随着温度的升高而降低,在高于 200 时电阻率达到了 $2.7 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下.

图 4 为不同衬底和不同衬底上制备的 ZnO:Al 薄膜在衬底温度为 150 时的透过率随波长的变化关系比较. 以玻璃和聚酰亚胺为衬底制备的 ZnO:Al 薄膜(厚度分别为 390 nm 和 360 nm)在可见光区的平均透过率分别达到了 85 %和 72 %,有机衬底上制备的薄膜比玻璃衬底要略低,图中聚酰亚胺衬底薄膜的透过率曲线的吸收边不同于玻璃衬底薄膜,而向长波方向移动,这是由于柔性衬底薄膜本身带隙宽度较窄(2.92 eV)造成的. 图 5 给出了 550 nm 处两种衬底的薄膜在不同制备温度下光学透过率的比较. 随着温度的升高透过率有所下降,但变化不大,而玻璃衬底薄膜透过率则明显高于聚酰亚胺衬底薄膜. 这是由于

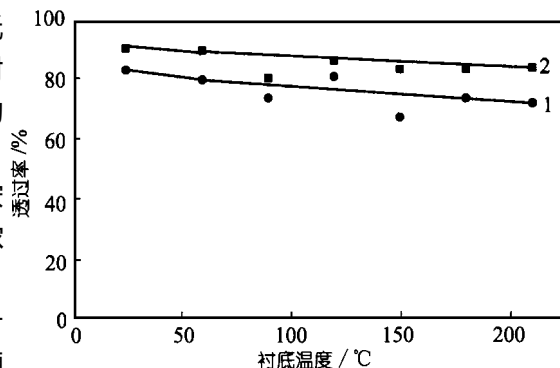


图 5 在 550 nm 处不同温度下制备的不同衬底薄膜透过率比较

1 示聚酰亚胺衬底薄膜;2 示玻璃衬底薄膜

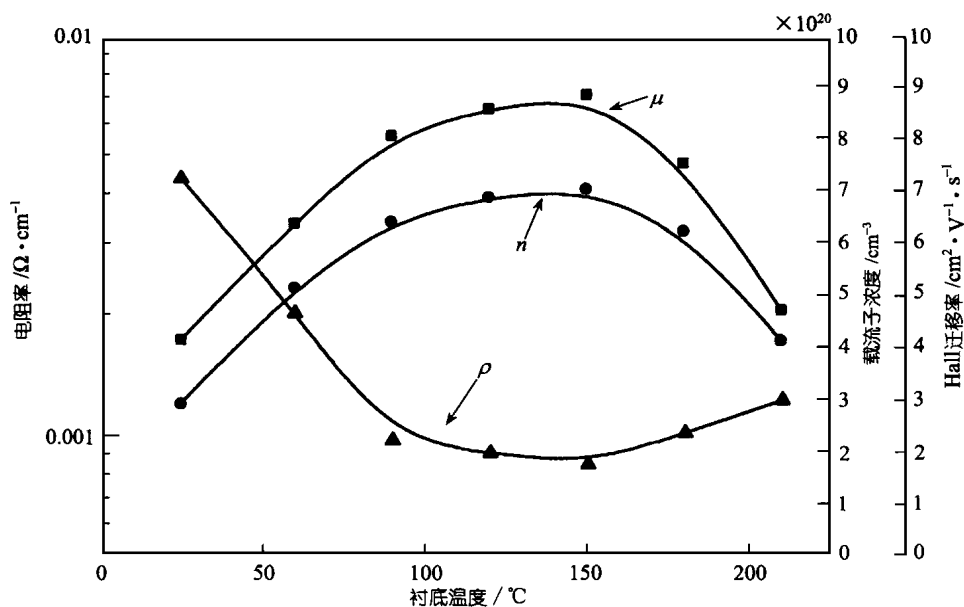


图 6 玻璃衬底 ZnO:Al 薄膜的电阻率 ρ , 载流子浓度 n 和迁移率 μ 随衬底温度的变化

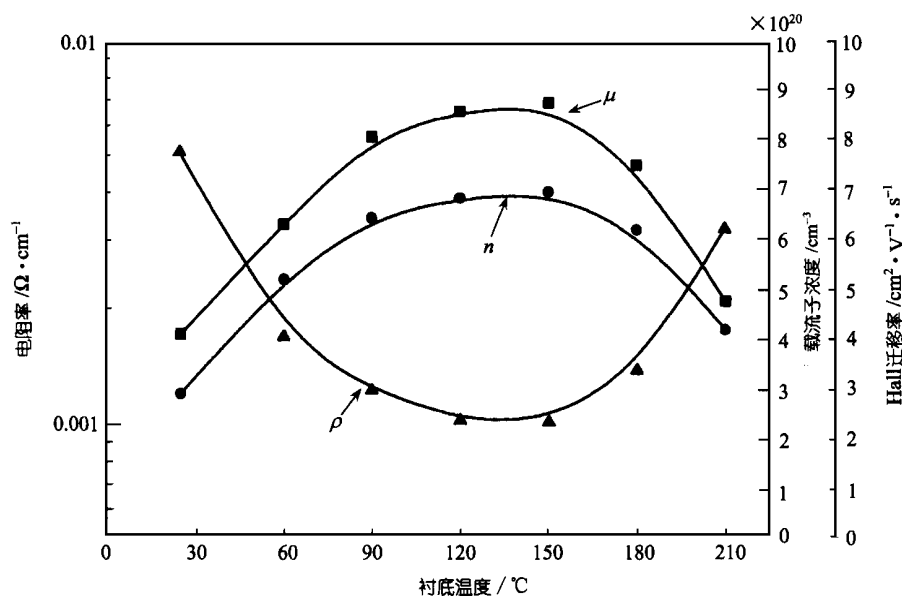


图 7 聚酰亚胺衬底 ZnO:Al 薄膜的电阻率 ρ , 载流子浓度 n 和迁移率 μ 随衬底温度的变化

3 结论

用高频磁控溅射法在不同衬底温度下的 7059 玻璃和聚酰亚胺衬底上同时溅射制备得到

高透射率、低电阻率、附着性好的 ZnO:Al 透明导电膜。制备的薄膜均为六角纤锌矿结构,具有(002)面的最佳择优取向,玻璃衬底上的平均晶粒大小约为 30~60 nm,聚酰亚胺衬底上薄膜的平均晶粒略小,约为 17~40 nm。玻璃衬底和聚酰亚胺衬底上制备的薄膜最小电阻率分别为 8.4×10^{-4} 和 $1.0 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$,可见光区的平均透过率分别达到了 85%和 72%以上。在两种衬底上制备的高质量的薄膜都具有良好的附着性,聚酰亚胺衬底上制备的薄膜经过多次折叠,没有发现龟裂和脱落现象。

参 考 文 献

- 1 Zhang D H, Yang T L, Ma J, et al. Preparation of transparent conducting ZnO:Al films on polymer substrates by r. f. magnetron sputtering. *Applied Surface Sciences*, 2000, 158: 43~48
- 2 Minami T, Sonohara H, Takata S, et al. Highly transparent and conductive zinc-stannate thin films prepared by r. f. magnetron sputtering. *Jpn J Appl Phys*, 1994, 33: L1693~L1696
- 3 Sieber I, Wanderka N, Urban I, et al. Electron microscopic characterization of reactively sputtered ZnO films with different Al-doping levels. *Thin Solid Films*, 1998, 330: 108~113
- 4 Park K C, Ma D Y, Kim K H. The physical properties of Al-doped zinc oxide films prepared by r. f. magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 1997, 305: 201~209
- 5 Yang T L, Zhang D H, Ma J, et al. Transparent conducting ZnO:Al films deposited on organic substrates deposited by r. f. magnetron-sputtering. *Thin Solid Films*, 1998, 326: 60~62
- 6 陈 源,张德恒,马 瑾,等.不同有机衬底上沉积的 ZnO:Al 透明导电膜的研究. *半导体杂志*, 1999, 24(3): 1~4
- 7 杨邦朝,王文生. *薄膜物理与技术*. 成都:电子科技大学出版社, 1994. 60~61
- 8 Minami T, Oohashi K, Takata S. Preparations of ZnO:Al transparent conducting films by magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 1990, 193-194: 721~729