

偏压磁控溅射法在水冷柔性衬底上 制备 ITO 透明导电膜*

杨志伟 韩圣浩 杨田林 赵俊卿 马 瑾 马洪磊

(山东大学光电材料与器件研究所, 济南 250100)

程传福

(山东师范大学物理系, 济南 250014)

(1999 年 9 月 15 日收到; 1999 年 10 月 15 日收到修改稿)

通过对衬底施加负偏压吸引等离子体中的阳离子对衬底轰击, 从而用射频磁控溅射法在水冷透明涤纶聚脂胶片上制备出相对透过率为 80 % 左右、最小电阻率为 $6.3 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ 、附着良好的 ITO (Indium Tin Oxide) 透明导电膜. SnO_2 最佳掺杂浓度为 7.5 %—10 % (w.t.), 最佳氩分压为 0.5—1 Pa. 当衬底负偏压为 20—40 V 时, 晶粒平均尺寸最大, 制备出的薄膜的电阻率有最小值. 薄膜为多晶纤锌矿结构, 垂直于衬底的 c 轴具有 [222] 方向的择优取向, 随衬底负偏压的增大, 沿 [400] 方向生长的晶相减少. 最佳衬底负偏压取值范围为 20—40 V.

PACC: 8115 G; 7360; 7865

1 引 言

氧化物透明导电膜 (Transparent Conductive Oxide, TCO) 在电子学领域有着广泛的应用^[1], 如平面显示器^[2,3], 热反射镜^[4], 透明电磁屏蔽材料^[5], 异质结太阳能电池^[6]等等. 自 Bäkdeker 于 1907 年第一个报道了 CdO 透明导电膜以来^[7], 大家对在硬质衬底 (如微晶玻璃及各种半导体晶片体等) 上淀积各种透明导电膜进行了大量的研究, 目前大家的研究兴趣逐渐集中于在柔性衬底上淀积透明导电膜^[8-10]. 因为随着半导体工艺水平的发展, 以柔性衬底为基底制备各种薄膜半导体器件已成为现实. 与玻璃衬底相比, 在柔性衬底上制作的器件具有重量轻、可折叠、不易破碎等优点. 然而有机柔性衬底一般不耐高温, 所以科学家们纷纷研究各种低温成膜手段, 如 Fan 1979 年用离子束溅射法在衬底温度低于 100 的条件下, 分别在玻璃及聚酯基片制备出电阻率为 $5.5 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ 、可见光范围内透过率大于 80 % 的 ITO 薄膜^[11]; Mansingh 和 Kumar 1988 年报道了用射频溅射法在水冷聚脂胶片 (衬底温度为 15 ± 2) 上制备出电阻率为 $1 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ 的

ITO 薄膜, 他们没有报道该薄膜在可见光范围内的透过率^[12]; Karasawa 和 Miyata 1993 年在未加热玻璃衬底上用直流平面磁控溅射法制备了电阻率为 $7 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ 、可见光范围内平均透过率为 90 % 的 ITO 透明导电膜^[13]; Wu 等 1994 年在未加热的玻璃衬底上制备出电阻率为 $4 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ 、可见光范围内的平均透过率为 85 % 左右的 ITO 膜^[14]; Danson 和 Safi 等 1998 年用所谓“非平衡磁场溅射法”在衬底温度为室温的条件下制备了电阻率为 $4 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ 的 ITO 薄膜^[15]. 目前我们尚未见用偏压磁控溅射法在低衬底温度下淀积 ITO 薄膜的报道. 本文通过对衬底施加负偏压, 吸引等离子体中的部分阳离子轰击衬底, 在水冷涤纶聚脂胶片上制备出在可见光范围内的平均透过率大于 80 %, 最小电阻率为 $6 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ 的 ITO 透明导电膜, 研究了薄膜的光电性质与所加偏压的大小及其他工艺条件的关系.

2 实 验

ITO 样品由如图 1 所示的 JGPF3B 型射频溅射设备制备. 系统基础真空度为 $2 \times 10^{-3} \text{ Pa}$, 溅射功

* 山东省计委九五攻关项目 (鲁计投资[字]1997602 号) 资助的课题.

率 0—300 W 连续可调;水冷物台与一直流偏压电源连接,可以施加 - 100—+ 100 V 的直流偏压;Ar 充气阀为高灵敏度压电陶瓷阀,由北京真空仪表厂

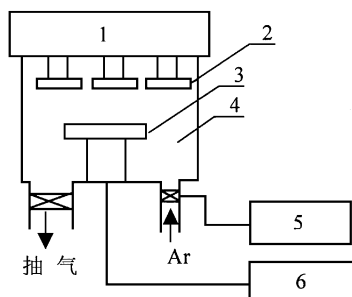


图 1 溅射系统示意图

1. 阻抗匹配网,2. 靶,3. 水冷物台,4. 玻璃钟罩,5. 自动压强控制仪,6. 直流偏压电源

生产的 HY-2K 型自动压强控制仪控制;靶为 99.9 % 的 SnO_2 和 99.99 % 的 In_2O_3 混合,球磨 3 h,放入直径 10 cm 的模具中以 50 T 压力压制成型,在 1350 的温度下烧结而成.靶到衬底距离为 4 cm.衬底为普通涤纶聚脂胶片(耐温约 130),衬底下涂导热硅脂,确保与水冷物台有良好的热接触,使衬底温度保持在 16 ± 2 左右.系统起辉后,随着施加的负偏压增大,可清楚地观察到辉光向物台扩展,直至笼罩整个物台.溅射气体为纯度 99.99 % 的氩气.样品的方块电阻用 SZ-82 数字式四探针测试仪测量,薄膜透射率用日产 SHIMADZU UV-365 型分光光度计测量.薄膜厚度用美国 Tencor 公司生产的 Alpha 台阶仪测量(最高精度为 0.5 nm),X 射线衍射用 RIGAKU D-MAX- γ A 型 X 射线衍射仪测量,表面形貌用美国 Park 公司生产的 APM-0190 型原子力显微镜观察.

3 结果与讨论

一般文献大都采用 In_2O_3 — SnO_2 (w. t.) 为 9:1 左右的掺杂比例^[12—14],但也有采用 SnO_2 (w. t.) 为 5 % 的掺杂比例^[16,17],为此我们首先研究了 SnO_2 掺杂比例与薄膜电阻率的关系,图 2 给出了实验结果,从图中可以看出当 SnO_2 掺杂浓度小于 7.5 % 时,薄膜的电阻率随掺杂浓度的增加而下降,这可以解释为随掺杂浓度的增大,施主所提供的载流子浓度增加,因而膜的电阻率降低,而当 SnO_2 掺杂浓度在

7.5 %—10 % 之间时薄膜的电阻率基本上变化不大,而且随掺杂浓度的增加略有增大,这可能是因为掺杂已呈现饱和,过重的掺杂使电离杂质散射作用增强,使薄膜中自由载流子的迁移率下降,因而使电阻率略有上升,在实验中我们采用 SnO_2 (w. t.) 为 10 % 的掺杂比例.

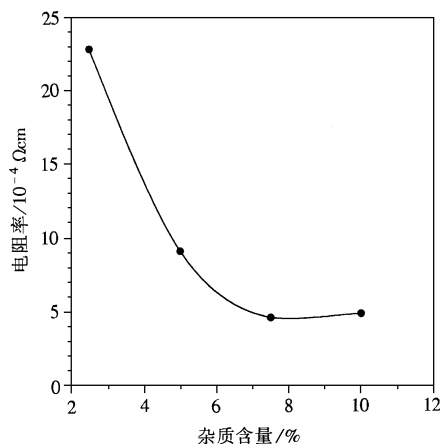


图 2 薄膜的电阻率与 SnO_2 掺杂浓度的关系

图 3 给出薄膜的电阻率及生长速率与氩分压的关系,从图中可以看出随氩分压的增大,膜的生长速

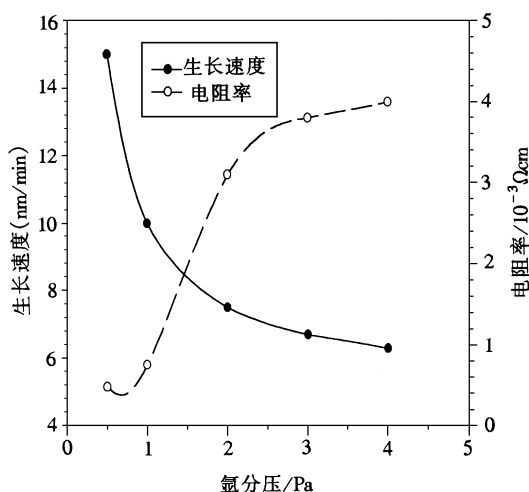


图 3 薄膜的生长速率及电阻率与氩分压的关系

率下降,电阻率上升.这是因为,氩分压增大,溅射出的靶材分子到达衬底前与残留气体分子碰撞的概率增大,因而到达衬底的概率相应降低,所以膜的生长速率降低.到达衬底的靶材分子由于多次碰撞,其剩余能量降低,影响了薄膜的结晶,因而电阻率增加,这与文献^[12]报道的结果是一致的.在实际工作中取氩分压为 0.5—1 Pa 为宜,因为氩分压太低,系统

起辉不稳定,而且强烈的射频信号通过真空规干扰自动压强控制仪,使真空度控制不稳定.

确定了最佳 SnO_2 掺杂比例及合适的工作压强后,我们研究了薄膜的性质与衬底负偏压的关系.图4给出薄膜的生长速率及电阻率与衬底所加负偏压的关系.从图中看出,当负偏压低于 40 V 时,薄膜的生长速率随衬底负偏压的增大而增大,电阻率随负偏压的增加而降低.这可以理解为通过对衬底施加一负偏压,吸引等离子体中的阳离子不断轰击衬底,当靶材分子溅射至衬底后由于受阳离子的轰击而有足够的能量结晶,从而提高了薄膜的结晶速度,因而薄膜的生长速率增加;较高的生长速率需要更多的氧气来补充,若工作气压保持恒定,便会产生较多的氧空位,氧空位作为施主会产生自由载流子,从而使

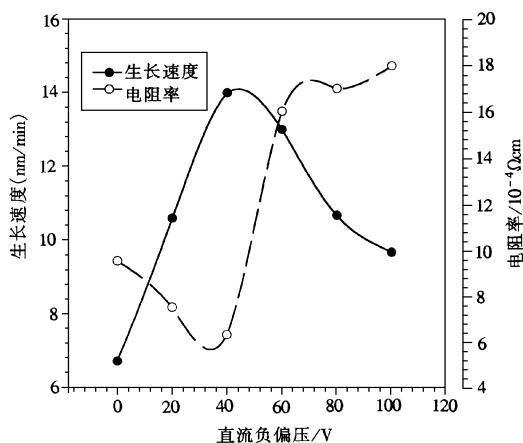


图4 ITO 薄膜电阻率及生长速率与衬底负偏压的关系

薄膜的电阻率下降^[13].当负偏压高于 40 V 时,薄膜的生长速率随负偏压的增大反而降低,电阻率也随负偏压的增大而增大,这可能是因为轰击作用过强,越来越多的附着不牢固的靶材分子被从衬底剥离,因而使薄膜的生长速率有所下降,相应地薄膜中的氧空位减少,因而电阻率随之增加.而且实验中发现当衬底负偏压足够大时,过于强烈的阳离子轰击会使柔性衬底有一定损伤,产生细小的裂纹,这可能也是当负偏压大于 40 V 后薄膜电阻率随负偏压增大而增大的一个因素.从图4可以看出最佳负偏压取值范围为 20—40 V,这与文献[15]报道的所谓“非平衡磁场溅射”法所形成的自偏压的大小基本一致.薄膜的最小电阻率为 $6 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$,接近文献[11]报道的用离子束溅射法在有机衬底上制备的 ITO 薄膜的最小电阻率 $4 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$,比在玻璃衬底上制

备的 ITO 膜的电阻率略大,这可能是因为有机衬底表面粗糙度大所致.测量发现一般微晶玻璃在 200 μm 的测量范围内的表面粗糙度为 1 nm,而我们所用的有机衬底的表面粗糙度为 10 nm,有机衬底较粗糙的表面会引起淀积薄膜的厚度不均匀,从而使膜的电阻率有所增大.

图5给出不同样品的 AFM 表面形貌图,从图中可以看出当衬底负偏压为 0—40 V 时,随负偏压的增大,晶粒尺寸明显增大,当负偏压为 40 V 时样品的晶粒尺寸分布均匀,晶粒尺寸明显地大于偏压为 0 V 的样品,而当负偏压大于 40 V 后,随负偏压的增大晶粒尺寸反而有所减小,这可能是由于衬底遭到破坏所致,而偏压为 -80 V 时,从显微镜下能明显看到由于阳离子的轰击而产生的裂纹,薄膜的表面由于衬底不平整也变得凸凹不平,以致于不能用原子力显微镜形成清晰的表面形貌图像.由图5可以估计样品的最大平均晶粒尺寸在 50 nm 左右.

图6给出不同偏压所制备的样品的 X 射线衍射图,从图中可以看出,所有样品具有 c 轴 [222] 垂直于衬底的择优取向,衍射角 $2\theta = 30.2^\circ$,根据布拉格公式可以算出薄膜的晶格常数为 1.024 nm,在图中没有发现 SnO_2 的衍射峰,说明掺杂的 Sn 原子以完全替位方式存在于 In_2O_3 晶格中.在 [222] 主衍射峰左边有一个很强的衬底衍射峰,是有机衬底中的碳原子的衍射峰.文献[18]报道用溅射法制备的 ITO 膜为 [222] 方向的择优取向.但也有文献报道了用溅射法制备择优取向为 [400] 方向的 ITO 膜^[19].Thilakan 和 Kumar 认为 ITO 薄膜的择优取向和淀积条件如衬底温度和淀积速率有关,一般能量较高的淀积手段易形成 [222] 方向择优取向的 ITO 薄膜,他们还认为择优取向为 [222] 方向的薄膜比 [400] 方向的薄膜有更宽的光学带隙,尤其是在可见光短波段有更高的透过率^[20].从图6可以看出随负偏压的增大, [400] 衍射峰的强度相对于主衍射峰 [222] 的强度逐渐降低,这可能是因为随着负偏压的增大,轰击衬底的阳离子的能量越来越大,因而淀积在衬底上的靶材分子可获得更大的能量,所以随负偏压的增大沿 [400] 方向生长的杂相趋于减少.

图7给出样品 [222] 衍射峰的半高宽和衬底负偏压的关系,从图中可见当衬底负偏压为 20—40 V 时, [222] 衍射峰的半高宽有最小值,说明此时的晶粒尺寸最大,与用原子力显微镜观察到的结果一致.

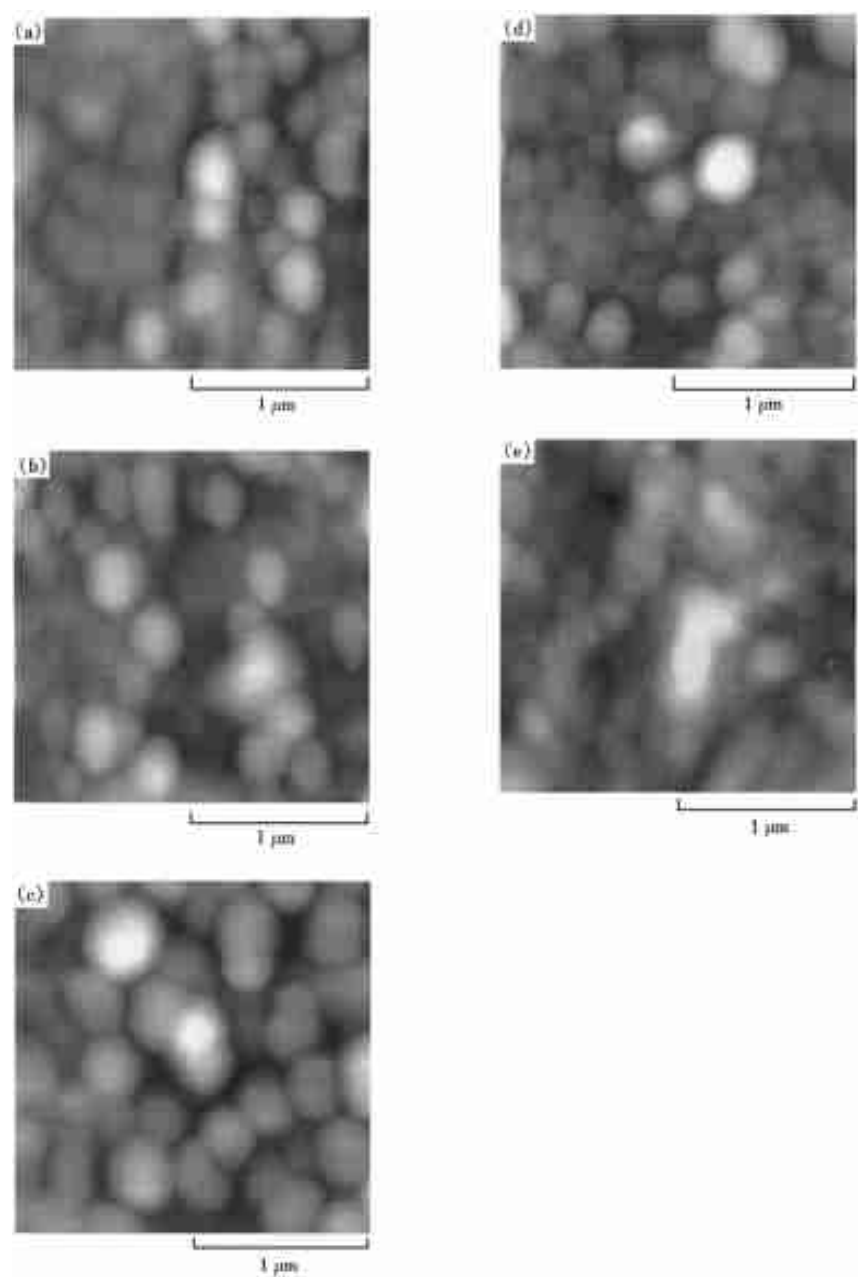


图 5 不同偏压条件下制备的样品的 AFM 图像
(a) 0 V, (b) - 20 V, (c) - 40 V, (d) - 60 V, (e) - 80 V

根据 Scherrer 公式^[21]

$$\beta_{h,k,l} = \frac{0.9\lambda}{L_{h,k,l}\cos\theta},$$

式中 β 为衍射峰的半高宽, L_{hkl} 为晶粒的平均尺寸, θ 为衍射角, λ 为所用 X 射线的波长, 可以估算最大晶粒尺寸为 55 nm.

图 8 给出不同偏压制备的样品在可见光范围内的透过率, 从图中可见这些薄膜在可见光范围内的透过率都在 80 % 以上, 而衬底本身的透过率为 89 %. 样品的透过率在波长为 550 nm—860 nm 范围

内随负偏压基本上没有什么明显变化, 而在波长 300—550 nm 范围内, 衬底负偏压越高薄膜的透过率越大, 这可能正如前面分析的那样随衬底负偏压的增大, 薄膜沿 [400] 方向生长的杂相趋于减少, 因而在短波段的透过率随衬底负偏压的增大而增加.

4 结 论

采用偏压射频磁控溅射法在水冷涤纶聚脂胶片

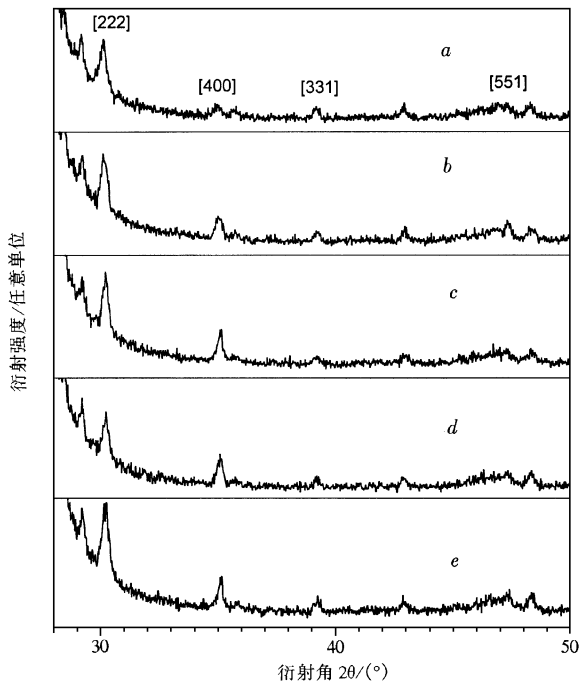


图 6 不同负偏压条件下制备的样品的 X 射线衍射图
(a) 80 V, (b) 60 V, (c) 40 V, (d) 20 V, (e) 0 V

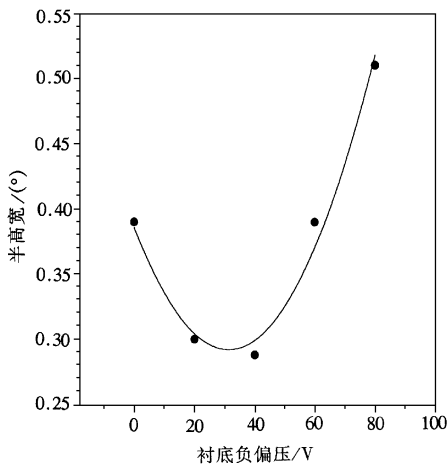


图 7 不同偏压制备样品[222]峰半高宽

上制备了在可见光范围内平均透过率为 85 %左右、最小电阻率为 $6 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ 、附着良好的 ITO 透明导电膜,薄膜具有[222]轴垂直于衬底的择优取向,随衬底负偏压的增大,[400]衍射峰降低,沿[400]方向生长的晶相减少.在波长 300—550 nm 的范围内薄膜的透过率随负偏压的增加而增加.最佳氩分压为 0.5—1 Pa, SnO_2 的最佳掺杂含量为 7.5 %—10 % (w. t.), 淀积薄膜的最佳负偏压取值范围为 20—40 V,在最佳负偏压取值范围内薄膜的电导率及晶粒

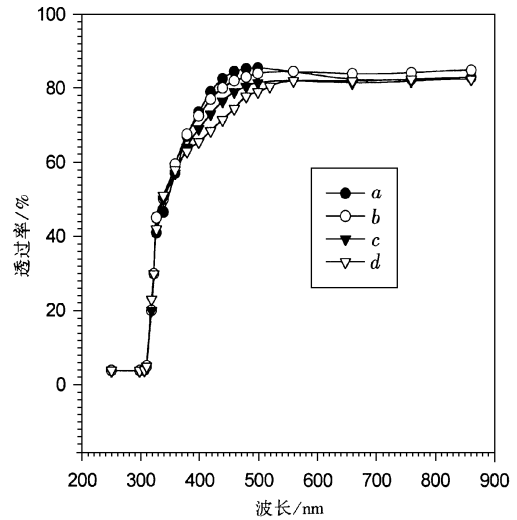


图 8 不同偏压制备样品的透过率
(a) - 80 V, (b) - 60 V, (c) - 40 V, (d) - 20 V

尺寸有最大值.

在薄膜的厚度的测量过程中得到北洋电器集团公司王永华高工的大力帮助,表示衷心的感谢.

- [1] H. L. Hartnagel, A. L. Dawar, A. K. Jain *et al.*, *Semiconducting Transparent Thin films*, Institute of Physics Publishing, Bristol and Philadelphia, 1995.
- [2] J. E. Costellamo, *Handbook of Display Technology*, Academic Press, New York, 1992.
- [3] S. Ishibashi, Y. Higuchi, Y. Ota *et al.*, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A8**(1990), 1399.
- [4] K. L. Chopra, S. R. Das, *Thin film Solar Cells* (Plenum Press, New York, 1983), 321.
- [5] J. Ma, F. Ji, H. L. Ma *et al.*, *Acta Energiæ Solaris Sinica*, **16**(1995), 216 (in Chinese) [马瑾、计峰、马洪磊等, 太阳能学报, **16**(1995), 216].
- [6] S. A. Knickerbocker, A. K. Kulkarni, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A13**(3) (1995), 1048.
- [7] K. Bäckdker, *Ann. Phys. (Leipzig)*, **22**(1907), 749.
- [8] H. L. Ma, D. H. Zhang, P. Ma *et al.*, *Thin Solid Films*, **263** (1995), 105.
- [9] J. Ma, Shu Ying Li, Jun-qing Zhao *et al.*, *Thin Solid Films*, **307**(1997), 200.
- [10] T. L. Yang, D. H. Zhang, J. Ma *et al.*, *Thin Solid Films*, **326** (1998), 60.
- [11] John C. C. Fan, *Appl. Phys. Lett.*, **34**(8) (1979), 515.
- [12] A. Mansingh, C. V. R. Vasant Kumar, *Thin Solid Films*, **167** (1988), L11.
- [13] T. Karasawa, Y. Miyata, *Thin Solid Films*, **223**(1993), 135.
- [14] Wen-Fa Wu, Bi-Shiou Chiou, *Thin Solid Films*, **247** (1994), 201.

- [15] N. Danson, I. Safi, G. W. Hall, R. P. Howson, *Surface Coatings Technology*, **99** (1998), 147.
- [16] M. A. Martínez, J. Herrero, M. T. Gutiérrez, *Thin Solid Films*, **269** (1995), 80.
- [17] K. Itoyama, *J. Electronchem. Soc.: Solid-State Science and Technology*, **126** (4) (1979), 691.
- [18] M. Rottmann, Karl-Heinz Heckner, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **28** (1995), 1448.
- [19] Li-jian Meng, Amacario, R. Martins, *Vacuum*, **46** (7) (1995), 673.
- [20] P. Thilakan, J. Kumar, *Vacuum*, **48** (5) (1997), 463.
- [21] W. L. Bragg, *The Crystalline State*, **1** (1946), 189.

PREPARATION OF ITO FILMS ON WATER-COOLED FLEXIBLE SUBSTRATE BY BIAS R. F. MAGNETRON SPUTTERING

YANG ZHIWEI HAN SHENGHAO YANG TIANLIN ZHAO JUN-QING MA JIN MA HONGLEI

(Institute of Optoelectronic Materials and Devices, Shandong University, Ji'nan 250100, China)

CHENG CHUANFU

(Department of Physics, Shandong Normal University, Ji'nan 250014, China)

(Received 15 September 1999; revised manuscript received 15 October 1999)

ABSTRACT

Good adherent indium-tin oxide (ITO) (10wt % SnO₂ impurity) films with a transmittance of about 80 % in visible range and resistivity as low as $6.3 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$, were deposited on water-cooled PPA (Polypropylene adipate) substrate by bias r. f. magnetron sputtering. The transmittance in wavelength range of 300—550 nm of these films was found to increase with the negative bias applied to the substrate. All these films have a preferred orientation of [222]. The X-ray diffraction peaks of [200] decrease with increasing negative bias of the substrate. This means the number of crystal grains growing along [400] decreases. The grain sizes, as well as the conductivities of the films have a maximum value indicated by both AFM microscopy and XRD pattern in the range of -20—40 V of the bias applied to the substrate. The proper working pressure of argon is about 0.5—1 Pa, and the proper impurity density of SnO₂ is 7.5 %—10 % (w. t.).

PACC: 8115 G; 7360; 7865