

文章编号: 1007-2780(2001)02-0135-05

离子辅助沉积掺铝氧化锌透明导电膜的研究

初国强, 王子君, 刘星元, 王立军

(中国科学院 激发态物理开放研究实验室, 吉林 长春 130021;
中国科学院 长春光学精密机械与物理研究所, 吉林 长春 130022)

摘 要: 报道了采用离子辅助电子枪蒸发技术制备优质氧化锌透明导电膜的工艺和结果, 分析了源掺杂, 镀膜气氛, 衬底温度等参数与膜的电导率及透光特性的关系, 作出了电阻率低至 $2 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$, 厚为 400nm 的膜的方块电阻为 $1 \times 10^3 \Omega/\square$, 可见光透过率大于 80% 的优质透明导电膜。实验表明氧离子辅助蒸发可增加氧化锌分子的能量, 提高其迁移率, 显著提高薄膜的致密程度; 氧离子能使分解的锌原子充分氧化; 离子轰击可平滑薄膜表面。总之, 氧离子辅助蒸发在较低温度下形成优质氧化锌透明导电膜中起关键作用

关 键 词: 氧化锌; 透明导电膜; 离子辅助蒸发; 电子束蒸发; 氧化物半导体
中图分类号: O 484 4 **文献标识码:** A

1 引 言

氧化锌(ZnO)是重要的功能材料, 具有六角棱柱形铅锌矿晶格结构(6mm 晶系)。室温下能带隙为 3.3eV, 系直接带隙 n 型半导体。ZnO 材料具有电导、光导、压电、声光、发光、气敏传感器及化学催化等特性。另外 ZnO 在 a 轴向与 GaN 失配度是 1.9%, 在 c 轴与 GaN 失配度为 0.4%, 因此高质量 ZnO 薄膜能作为 GaN 单晶薄膜的理想衬底。ZnO 可以在很宽范围内得到调节和控制, 不同条件下生成的薄膜可以具有不同的功能^[1]。有可能向着光、电、声、热等多功能集成化发展, 是一种很有希望的功能材料。

近年来 ZnO 透明导电膜的特性受到特别的重视, 如用作 a-Si 电池窗口电极, 其抗等离子性能好, 可提高 a-Si 电池性能。它也可作为液晶显示和光电传感器、场致发光器的良好窗口。与传统的透明导电膜——氧化铟锡(ITO)和二氧化锡(TO)相比, 氧化锌原料资源丰富, 价格便宜, 易光刻加工, 对环境无毒无污染, 性能稳定, 所以倍受重视。

Chopra 等人全面总结了 1983 年以前各种透明导电膜制备技术和特性^[2], 近年来又有较多有关 ZnO 膜的报道。ZnO 膜制备方法主要有: 金属薄膜氧化, 反应蒸发, 溅射(包括 RF 和 DC 溅射、磁控与一般溅射、离子束溅射), 溶液浸渍/热处理以及喷洒热分解和化学气相淀积。除化学气相淀积(CVD)法外, 其他方法均未达到大面积均匀镀膜的水平(工业化生产)。CVD 法的主要缺点是衬底温度高(掺 B 膜例外, 100~200℃), 所用的锌有机材料不易得到, 价格昂贵, 且有毒。激活反应蒸发或反应溅射采用锌金属源, 镀膜

收稿日期: 2000-12-15; 修订日期: 2001-02-20

基金项目: 中国科学院“九五”重大资助项目; 高等学校重点实验室访问学者基金资助项目

时须在避免源缺氧化的同时,在衬底表面形成氧等离子体,工艺较复杂,导电性能还不理想。在各种制备 ZnO 膜的方法中溅射用得最多,但膜的透过率相差不大,主要区别在电阻。

2 实 验

通常反应蒸发或激活反应蒸发是用金属材料作蒸发源,用辉光放电激活送入真空室的微量氧,使之与金属材料作蒸汽反应,在衬底上淀积氧化物膜。本文反应蒸发是采用掺杂氧化铝的氧化锌压制料作源,在适当的离气氛下,以较高的衬底温度成膜。

离子辅助电子束蒸发技术(E-IBD)法是用氧化物作源,E型电子枪热蒸发。蒸发的同时用冷阴极离子源离解的氧离子轰击膜表面,离子辅助产生一定量氧离子以促进氧化,加速电压使氧离子轰击薄膜,使膜分子有一定的迁移能量,则可以生长出结构牢固致密、表面光滑,性能稳定良好的高电导、高透光的氧化膜。

2.1 掺杂对导电的影响

采用普通的 GDM-450B 型电子束蒸发设备。真空室用光照加热衬底,其温度很难超过 200 $^{\circ}\text{C}$ 。在这样的条件下,蒸发氧化物源在玻璃衬底上获得的是黑色不透光而导电性好的膜。将这样的样品在含氧气氛下以 400~500 $^{\circ}\text{C}$ 温度热处理一定时间,膜变得透光(透光率>80%),但电阻变得非常高(>10⁸ $\Omega/\square$)。文献报道对这种高阻透光膜仿照对硅进行的离子注入掺杂,掺入 10¹⁴/cm²、10¹⁵/cm² 和 10¹⁶/cm² 的 B 离子,发现膜的电阻下降。掺入剂量为 10¹⁶/cm² 样品,薄层电阻降至 10² $\Omega/\square$ 。掺入剂量小,电阻变化小。决定 ZnO 膜电阻的因素除了氧空位或锌过量外,掺入其他元素杂质可使膜电阻大幅度下降。当 ZnO 膜掺入 III 族元素,如: B、Al、In 元素或相应的氧化物,均可产生较高的电子电导,其中以掺铝的氧化锌透明导电膜(AZO)性能最佳。

在这一理论的指导下,我们做了 5 种氧化掺杂源:纯 ZnO 料及含 1%,2%,3% 和 5% Al₂O₃ 的 ZnO 料。蒸发料压成块状。不掺杂源获得的蒸发膜,其薄层电阻(衬底温度 200~400 $^{\circ}\text{C}$)高于 5 $\times 10^3 \Omega/\square$ 。 $t_s = 400$ 时,含 1%,2% 和 3% Al₂O₃ 的蒸发源,蒸发得到的膜,其电阻率都在 10⁻³ $\Omega \cdot \text{cm}$ 量级,其中 3% 掺杂料的电阻稍高,5% 掺杂料的电阻比其他膜的电阻高数倍甚至一个量级。以后的实验还表明,Al₂O₃ 含量高的膜,其稳定性好。实际选用的掺杂料掺杂在 2%~3%。

2.2 衬底温度的影响

热处理使低温生长的导电膜由不透明变成透明的机制是:低温蒸的膜含大量游离 Zn,结构近似为无定形,经过 400~500 $^{\circ}\text{C}$ 的热处理,游离 Zn 从膜中逸出或者被氧化。这由 X 射线衍射数据得到证实(见图 3)。一次蒸发过程要同时实现高透光、高电导的目的,必需将蒸发与热处理结合起来。在 GDM-450B 设备上增设供衬底加热用的铜管电阻加热器,加热温度最高可达到 400 $^{\circ}\text{C}$ 。通常 200 $^{\circ}\text{C}$ 左右的衬底温度就可以获得性能一般的透明导电膜。增高成膜温度有两个机制可改变膜质量,一是使混入膜表面的 Zn 及时挥发;二是使膜的结晶程度提高,其结果使透光率和电导率获得改善。因为多晶膜的晶粒大,若影响电导的主要因素晶粒间界少,则对光的吸收、散射也少。

2.3 镀膜工艺参数

背景真空 $8 \times 10^{-4} \sim 4 \times 10^{-3}$ Pa, 衬底温度 250 。通入氧气打开离子辅助后真空为 $(1.3 \sim 5) \times 10^{-2}$ Pa, 离子辅助束流为 200~300mA, 轰击电压为 200~1000V。电子束高压为 6kV, 灯丝电流约为 40A, 束流 10mA。衬底与源距离 300mm。蒸发 ZnO 膜的特点和蒸发 ITO 膜一样, 由于膜都是金属原子过剩, 必需慢速蒸发, 使锌充分氧化。

3 结 果

由透过率曲线(图 1)可看出, 可见光范围内样品的透过率 > 80%。吸收光谱(图 2)看出在 3.3eV 有一宽带吸收峰, 证明它是 ZnO 膜, 且禁带宽度为 3.3eV。

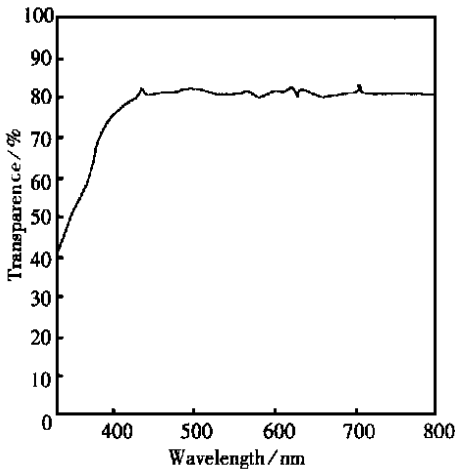


图 1 AZO 膜的透过率曲线

Fig 1 Transparence of AZO film

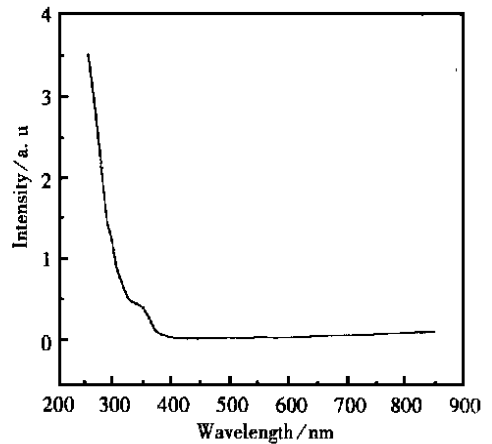


图 2 AZO 膜的吸收光谱

Fig 2 Absorption spectra of AZO film

AZO 膜的 X 射线衍射曲线如图 3 所示。X 射线衍射实验证明, $t_s = 250$ 较强的主峰 $2\theta = 34.4^\circ$ 对应(002)晶向, 膜沿 c 轴生长, 结晶良好。在 $2\theta = 36.5^\circ$ 处的衍射峰, 我们认为这是由于 AZO 膜和玻璃衬底的晶格不匹配造成的。而仅有的另外 3 个特征峰弱, 说明膜的结晶程度高。c 轴垂直于样品表面, 这种膜必然具有良好的压电效应。在 150 下生成膜是一种晶向杂乱的多晶膜。结晶状态直接影响载流子迁移率, 从而影响电阻。

用原子力显微镜(AFM)检测出 AZO

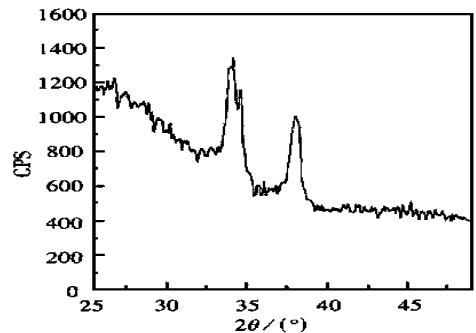


图 3 玻璃基底 250 AZO 膜 X 射线衍射图

Fig 3 X-ray diffraction spectra of AZO film on glass at 250

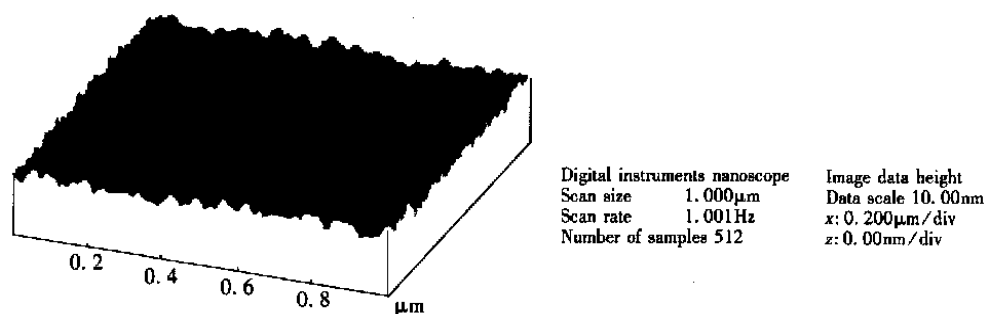


图 4 AZO 薄膜的表面形貌

Fig 4 Surface morphology of AZO film

膜表面比较光滑,如图 4 所示。它的面型较好。它的均方根值为 0.637 nm,平均值为 0.514 nm。表面非常光滑致密。如不加离子辅助,面型较差,均方根值高出约 3.5 倍,且聚集密度较低。

4 讨 论

Movchan 和 Demchishin 证明了金属和介质膜的微结构,主要由基底温度与膜材料熔点的比 T_s/T_M 来确定。在这个比率小于 0.45 的情况下,获得显著的柱状微结构,其柱体沿生长方向形成。这个重要的判据对玻璃上的镀层几乎是肯定的。柱体直径一般为几十 nm,其内表面面积是其外表面的 10 倍,柱体之间的间隙犹如贯穿薄膜的毛细孔,在环境气氛中产生毛细管吸附现象。至于常常观察到的柱状膜微结构的起源问题,看起来最有希望的理论是: 1) 凝结原子或分子的有限迁移率, 2) 已凝结原子或分子对衬底上未镀部分的遮蔽,这都是关键因素。现用计算机模拟粒子零迁移率或有限迁移率,得到松散结构和几个分子直径的枝状链。随膜厚增加聚集成团,团聚成较大的柱体^[3]。柱体之间有一定的孔隙,非常类似于玻璃上的霜。

堆积密度定义为:

$$P = \frac{\text{膜的固体部分的体积}}{\text{膜的总体积(固体 + 孔隙)}}$$

间隙主要是被水充添,例如室温蒸发氟化镁堆积密度约为 0.75,竟有 35% 的总气孔被水充填。

ZnO, ZnS, ZnSe, ZnTe 蒸发过程都是先分解,变成原子状态蒸发,在基底重新化和,这就是它们聚集密度较高(约 0.9)的原因。其中 ZnS 等薄膜在蒸发初期分解出 Zn 与残余气体发生反应,生成约 10 nm 厚的 ZnO。在一定范围内增加基底温度,也有利于增大迁移率,性能变好。除 ZnO 外,温度过高反蒸发严重,薄膜表面粗糙,严重影响性能, ZnS 在真空中停止凝结的温度约为 300 °C, ZnSe 约为 430 °C。估计 ZnO 膜和其他膜有所差别是氧化放出能量较高,迁移率较大,形成的膜较致密(如镀锌铁),阻止了材料的反蒸发和氧化。加温可促进氧化,特别是存在氧离子情况下。如没有氧离子,要想一次镀出既导电又透明的 ZnO 膜,基底温度要加到 400 °C。

5 结 论

真空蒸发的粒子能量只有 $0.1 \sim 0.3 \text{ eV}$, 迁移率很低, 用离子辅助方法, 增加粒子能量, 增大迁移率, 膜层晶粒细化, 柱状结构被破坏, 就可改善微结构。高能离子轰击薄膜能起溅射作用, 几何形状凸起区域被优先溅射, 被溅射的原子向着外型的凹处填充, 使表面变得光滑(相当于离子抛光), 提高了膜性能。原子力显微镜图证明了这一点。

E-AD 是一尚未报道过的新方法, 突出的优点是电阻低、透光好, 还可以低温制备薄膜。对本工作获得的膜与文献[2]给出的最佳膜的特性进行了比较, 结果表明在膜厚相当的条件下, 其透光性和电阻都优于其他方法制备的膜。

参 考 文 献:

- [1] 吴瑞华, 文元章, 刘亚军, 李 军. 优质氧化锌透明导电膜 [J]. 太阳能学报, 1995, 16(3): 299-305
- [2] Chopra K L, Major S, Pandya D K, *et al*. Transparent conductor [J]. *Thin Solid Films*, 1983, 102(1-4): 2-46
- [3] 顾培夫. 薄膜技术 [M]. 杭州: 浙江大学出版社, 1991, 186-198

High Quality Zinc Oxide Transparent Conductive Films by E-AD

CHU Guo-qiang, WANG Zi-jun, LU Xing-yuan, WANG Li-jun

(Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences;

Laboratory of Excited State Processes, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130021, China)

Abstract

The processing technology and the results of high quality ZnO thin solid films prepared by active electron beam evaporation with AD are reported. The typical properties of the film are as follows: The resistivity is as low as $2 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$. The sheet resistance of the film with thickness of $4 \times 10^{-8} \text{ cm}$ is $1000 \Omega/\square$, and the average transparenence for visible light is higher than 80%. The dependence of the film on doping of the source, atmosphere of the evaporating chamber, substrate temperature, etc is analysed as well. The experimental results show that the ion assistant deposition (AD) plays an important role in processing AZO film.

Key words: zinc oxide; transparent conductive film; AD; electron beam evaporation; oxide semiconductor

作者简介: 初国强(1965-), 男, 吉林长春人, 1988年毕业于大连理工大学物理系, 1991年毕业于中国科学院长春光机所, 获理学硕士学位, 同年留所工作, 现为在职博士研究生。主要从事光学薄膜及有机电致微腔和激光的研究工作。