

文章编号 1004-924X(2001)02-0169-05

氧离子辅助法沉积 ITO 透明导电膜的研究

初国强, 王子君, 赵家民, 刘毅南, 刘云, 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: 论述了 ITO 膜的导电及生长机理, 讨论了离子辅助 (IA) 电子枪蒸镀 ITO 膜的方法中, 膜的组分、氧分压、衬底温度和蒸发速率等几个参数对 ITO 膜光电性能的影响, 在选择合适的工艺条件下制备 ITO 膜, 电阻率约 $3 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, 可见光平均透过率高于 80%。并用原子力显微镜 (AFM) 对溅射及蒸发膜进行了表面面型测试。

关键词: 离子辅助沉积; ITO 膜; 电子束; 氧空位; 原子力显微镜

中图分类号: TB43 **文献标识码:** A

1 引言

ITO 膜(即重掺杂 SnO_2 的 In_2O_3 膜)是具有立方 bcc 结构的 n 型半导体薄膜材料, 它具有较宽的带隙 ($3.5\text{eV} \sim 4.3\text{eV}$), 易作出高导电性薄膜。其中 Sn 掺杂可提高载流子浓度, 减小可见光吸收端波长, 使之具有优良的导电性、较高的可见光区透过率及红外区反射率。ITO 对衬底具有很好的附着性和稳定性, 且容易刻蚀形成透明电极图形, 是理想的透明导电薄膜。因此, ITO 膜作为一种重要的光电信息材料, 在无机和有机薄膜电致发光及液晶显示器件的透明电极、异质结太阳能电池、抗静电干扰窗口、热反射窗口及透明电加热器等方面得到广泛应用。

ITO 薄膜的制备方法很多, 常见的有喷涂法、真空蒸发、化学气相沉积、反应离子注入以及磁控溅射等。在这些方法中, 溅射法由于具有良好的可控性和易于获得大面积均匀的薄膜, 而被广泛应用。目前, 在玻璃衬底上制备的 ITO 薄膜的电阻率和透过率分别可达到 $2 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 和 90% 以上。但我们要研究有机电致发光的微腔结构, ITO 将沉积在很多介质薄膜之上, 因此为了避免在沉积 ITO 薄膜时对以上薄膜材料的性能造成不良影响, 导致整个器件的性能劣化, 必须优化 ITO 薄膜的制备工艺参数, 以使其适合 OLED

器件的制作工艺, 这在很大程度上增加了获得优质 ITO 薄膜的工艺难度。我们利用离子辅助电子枪真空蒸镀的方法制备 ITO 膜, 即利用高能电子束轰击钨、锡氧化物混合原料表面, 使其升华, 然后利用氧离子辅助沉积到衬底上形成 ITO 膜, 这种方法严格的控制参数较少, 操作和控制膜生长相对容易, 制备的薄膜不会产生很多不可控杂质, 采用离子辅助蒸发, 可避免高温及高压, 显著增加膜的牢固性及功函数, 做出的 ITO 膜面型较好, 有利于空穴注入和有机光学器件稳定性及寿命的提高。本文选择适宜的工艺条件, 严格控制膜的生长速率, 不需热处理就能制备性能良好的 ITO 膜。

2 ITO 膜的导电和生长机理

关于 ITO 膜的导电机理人们有多种论述^[1-2], 一般可归纳为三点: (1) 氧空位导电; (2) In^{3+} 格点被 Sn^{4+} 转换形成的杂质导电; (3) 晶格间存在填隙原子而导电。ITO 膜的载流子主要来自氧空位和替位离子的贡献。

从导电机理看, 膜的化学组分影响导电性。从掺锡的角度看, 由于 ITO 膜的电导率正比于载流子浓度和迁移率, 所以掺锡的比例要适当, 以保证这两个数值都较高。此外, 膜的化学组成对氧分压有强烈的依赖性。不同氧分压 (P_{O_2}) 下, 膜的氧含

量不同,其化学组成与 In_2O_3 相比,有不同程度的偏离。若 P_{O_2} 较低,膜因严重缺氧而呈现出低价氧化物(InO , In_2O 和 SnO 等)性质。 Sn^{+4} 提供导带一个电子,相反 Sn^{+2} 的存在会降低导带中的电子密度,影响导电性能。由于低价氧化的禁带宽度较小,可见光吸收系数很大,所以会使透明性大为降低,得不到好的光学性能。而 P_{O_2} 过高,膜会因氧空位浓度低而导电性能下降,膜密度降低结构不好表面粗糙。基底温度增高虽然可促进氧化,但反蒸发严重,浪费原料且面型不好;采用氧离子辅助可在较低温度基底(约 150°C)沉积,可一次制出较好光电性能的透明导电膜。

电子枪蒸镀 ITO 膜属于物理气态生长法^[3],但中间也存在化学反应。电子束聚焦到蒸镀材料上,材料分解产生低价氧化物,由于低价分子蒸发温度低,低价分子先蒸发,蒸气中必然含有低价分子。在气相生长系统中,过饱和蒸气是一个亚稳相,系统中的晶膜是一个稳定相,由于亚稳相的吉布斯自由能比稳定相高,造成了亚稳相转为稳定相,气态分子沉积成膜,这时系统内部状态是一种动态平衡,不断升华的蒸气分子与不断凝聚成膜的蒸气分子间的平衡。在适宜的组分配比下,选择适当的衬底温度,以促进氧化及分子在基底面迁移形成一定结构;控制电子束流,从而控制生长过程中的蒸气分压;同时控制氧分压在一个最佳范围,使表面层内具有一定活性的悬挂键数量平衡,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 ITO 膜。

3 实 验

玻璃衬底首先在碱液中清洗,然后置于专用的洗液中浸泡 5min,在每一步完成后需用大量去离子水清洗,然后在烘箱内烘干。将 In_2O_3 粉末与 SnO_2 粉末按重量 94:6 比混合,压膜成直径 1cm 柱状片制成 ITO 膜的蒸发源,然后在改装的 GDM-450B 型镀膜机上进行镀膜工作。在抽真空时基底开始加热,当镀膜系统真空度达到 $3 \times 10^{-3}\text{Pa}$,基底温度为 150°C 时,打开离子辅助电源,并为其充氧起弧,对 K9 玻璃基底进行轰击清洁,此时真空度约为 $3 \times 10^{-2}\text{Pa}$ 。因玻璃基底中的 Na 等碱金属离子易扩散到膜中,形成受主能级,对施主能级起补偿作用,引起导电性能降低。先用

电子枪蒸镀一层 SiO_2 膜,厚度约为 100nm,以防止 Na 等碱金属离子对 ITO 膜的影响。

镀 ITO 膜时高压为 6kV,电子束流为 13mA 左右,基板温度为 150°C ,沉积过程中同时进行氧离子辅助,蒸镀膜厚用光学监控,控制波长 540nm,光学厚度(折射率 $n \times d$)为一个 $1/2\lambda$,这保证可见光透过率最高;然后再镀 5nm~10nm 的 ZnO:A1(97:3) 保护膜,防止 In 离子在加电过程中扩散到有机发光膜中。蒸镀后,继续用氧离子轰击基片 10min,一是使膜表面充分氧化,达到高的功函数;二是离子抛光,达到光滑表面;三是增加粒子表面迁移率,达到较高的硬度。

4 结果及分析

制成的膜厚度用台阶仪测试,方块电阻用 4 探针测试,膜的透过率用分光光度计测量,并用原子力显微镜(AFM)对溅射及蒸发膜进行了表面面型比较测试。

4.1 光学特性

图 1 是 ITO 膜的透过率特性曲线。可见光范围内平均透过率均超过 80%,可见膜的透射性能好,是理想的窗口材料。

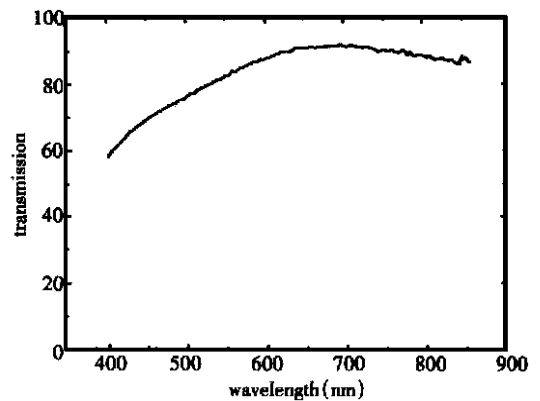


Fig 1 Transparence of ITO film

4.2 电学特性

如果不用氧离子辅助,在基板温度为 150°C 时,面电阻约为 1000Ω 现为 70Ω 。

ITO 膜的电阻率是通过测定膜的方块电阻 R_F 和厚度 d ,根据公式 $\rho = R_F/d$ 计算出来,制得的不同厚度的 ITO 膜对应的电阻率在 $(3-6) \times 10^{-4}\Omega \cdot \text{cm}$ 范围。

4.3 X 射线衍射

ITO 膜的最佳取向为(111)方向, ZnO:A1 膜的最佳取向为(002)

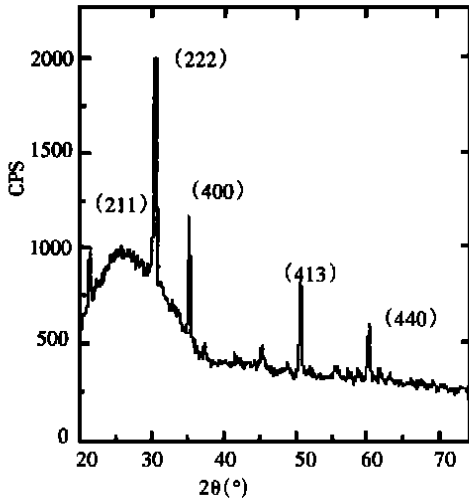


Fig 2 X-ray diffraction spectra of ITO film on glass

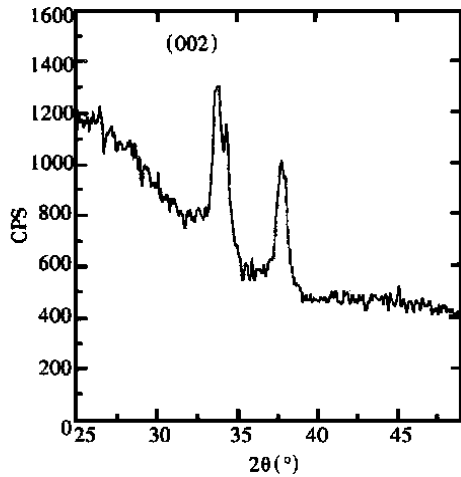


Fig 3 X-ray diffraction spectra of Al:ZnO film on glass

4.4 面型

Table 1 Some ITO film values of roughness

Test items	Heat-evaporating film	Heat-treatment film	Sputter coating	Ion-polishing film
Vert distance (nm)	166.88	90.391	26.147	36.8
Horiz distance (nm)	175.78	222.66	—	—
Rms (nm)	97.14	15.454	8.136	7.219
Ra (nm)	—	—	5.42	5.968
Evaluation	bad	bad	good	good

表 1 是用原子力显微镜测试各种 ITO 薄膜的数据, 从表 1 可以看出, 热蒸发膜面型 (图 4) 最差; 经过 250 °C 空气中热处理 (图 5) 没有改善, 只是晶粒高度降低, 晶粒直径反而变大; 溅射膜 (图

6) 由于粒子能量较大, 表面分子迁移率高, 面形较好; 冷阴极离子抛光膜 (图 7) 的离子数量少, 总能量没有溅射膜的能量大, 柱状结构没有完全消除, 但有明显改善, 几乎和溅射膜相当。由于溅射膜和离子抛光膜较平, 已没有传统意义上的晶粒, 晶粒直径已没有价值。如在溅射膜上进行氧离子处理, 可能达到最佳效果。

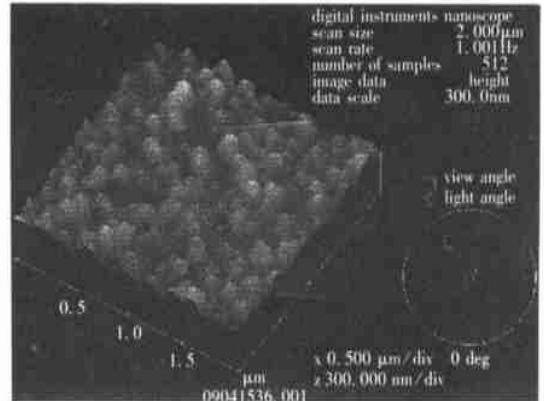


Fig 4 AFM surface morphology of the evaporated ITO film

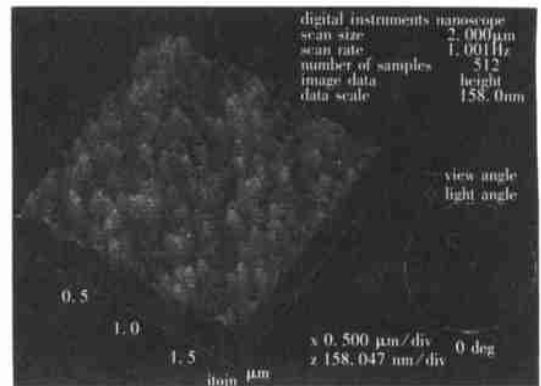


Fig 5 AFM surface morphology of 250 °C heat treatment ITO film

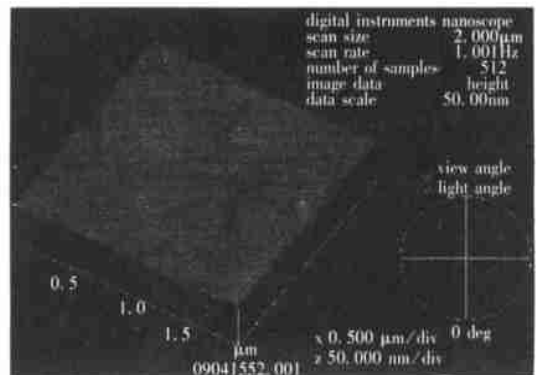


Fig 6 AFM surface morphology of the sputtered ITO film

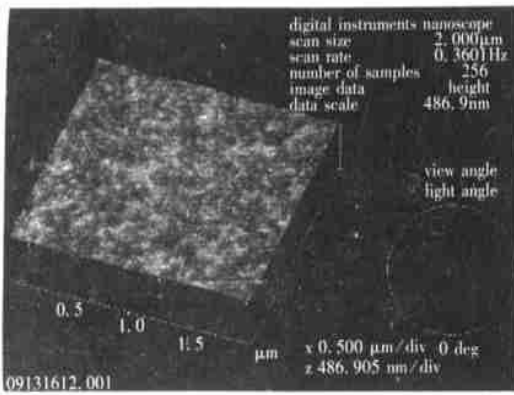


Fig 7 AFM surface morphology of the ion polished ITO film

5 讨 论

ITO 的导电率高, 可见光吸收小, 这是其他透明导电膜无法比拟的。但它化学稳定性较差, 表现为极易与氧化合, 也易与氧分解。而掺铝的氧化锌具有较高的导电性和可见光透过率, 它的聚集密度很高, 表面形成致密的氧化层, 因而具有较高的功函数, 有利于空穴的注入。另外它的粗糙度约为 0.6nm, 是 ITO 的 1/10(图 8), 有利于减小由于薄膜厚度不均匀而造成的电击穿, 可延长工作寿命。

参考文献:

- [1] Mizuhashi M. Electrical properties of vacuum-deposited indium oxide films[J]. Thin Solid Films, 1980(70): 91-99
- [2] Cui Yuanri, Xu Xinghao. Deposition of transparent conducting indium tin oxide thin films by reactive ion plating [J]. Thin Solid Films, 1984(115): 195- 201.
- [3] Hamberg I, Gmqvist C G. Evaporated sn-doped indium oxide films: basic optical properties and applications to energy-efficient windows[J]. J. Appl Phys, 1986, 60(11): 123- 159
- [4] Kim J. S, Cacialli F. Increase of carriers density and reduction of hall mobilities in oxygen plasma treated indium-tin-oxide anodes[J]. Appl Phys Lett, 1999, 75(5): 19- 21.

Transparent conductive film (ITO) deposited by IAD

CHU Guo-qiang, WANG Zi-jun, ZHAO Jia-min,
L U Yirnan, L U Yun, L U Xing-yuan, WANG L i-jun

(Laboratory of Excited State Processes, Changchun Institute of Optics,
Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China)

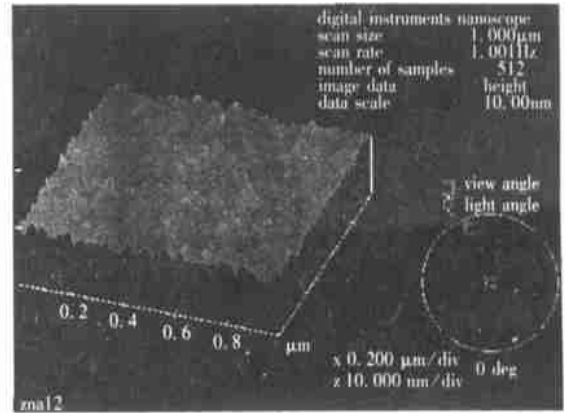


Fig 8 AFM surface morphology of the ion aided deposited Al: ZnO film

由于 Al: ZnO 也是 N 型半导体, 它做修饰层可以不考虑膜层厚度, 实际测量复合膜的可见光透过率几乎没有影响, 而面电阻降低, 和预期符合。

总之, 氧离子处理能大幅度地增加载流子浓度, 少量降低迁移率。可达到较高的功函数, 较低的面电阻, 较光滑的表面, 较高的硬度^[4]。使 OLEDs 达到较高效率和稳定性。据报道, 10m in 氧离子处理 ITO 的功函数为 4.75eV。Al: ZnO 做保护及功函数修饰层可以不考虑膜层厚度, 粗糙度约为 0.6nm, 光滑度提高了 10 倍。

Abstract: In addition to describing the conduction- and growing-mechanism of ITO films, the paper also discusses the influence of the ratio of indium to tin, the oxygen partial pressure, the substrate temperature and the evaporation rate on electrical and optical properties of the ITO films prepared by ion aided deposition. Under the optimized preparation conditions, electrical resistivity is about 3.0×10^{-4} cm, and the average visible transmittance is better than 80%. By an atomic force microscope, the surface of the film had been examined.

Key words: ITO films; ion aided deposition; oxygen vacancies; vapour partial pressure; atomic force microscopes

作者简介: 初国强(1965-), 男, 吉林长春市人, 1988年毕业于大连理工大学物理系; 1991年毕业于中科院长春光机所研究生部, 获理学硕士学位, 后留所工作, 现为在职博士, 主要从事光学薄膜及有机电致微腔和激光工作。

征订启示

愿《液晶与显示》成为您的良师益友 欢迎订阅 欢迎投稿 欢迎刊登产品信息

《液晶与显示》是中国科学院长春光学精密机械与物理研究所和中国光学光电子行业协会液晶专业分会及石家庄实力克液晶材料有限公司联合主办的专业性学术期刊。

《液晶与显示》以研究报告、研究快报、综合评述和产品信息等栏目集中报道国内外液晶学科和显示领域中最新理论研究、科研成果和创新技术, 及时反映国内外本学科领域及产业信息动态。《液晶与显示》被英国《科学文摘》(SA)、美国《化学文摘》(CA)、俄罗斯《文摘杂志》(P)和《中国物理文摘》等国内外著名检索刊物和文献数据库摘引和收录。《液晶与显示》已入编“中国科学核心期刊全文数据库”、《中国学术期刊(光盘版)》和“中国期刊网”(《液晶与显示》网址: <http://yjys.Chinajournal.net.cn>), 及“万方数据资源系统(ChinaInfo)”(《液晶与显示》网址: <http://www.Chinainfo.gov.cn/periodical/yjyxs/index.htm>), 向国内外读者提供网络信息。

《液晶与显示》以创新性、综合性、实用性为办刊特色, 内容丰富, 信息量大, 涵盖面广, 可读性强。既是启迪科技人员开拓创新思路的参考期刊, 又是从事液晶和显示技术研究的广大科技人员、大专院校师生及相关领域的科技工作者进行学术交流的良好园地, 也是图书、情报等部门必不可少的信息来源。《液晶与显示》热忱欢迎广大作者、读者广为利用, 踊跃投稿, 将您的科技创新、产品信息、企业风貌通过这一窗口展示出来。

《液晶与显示》为季刊, 16开本, 80页, 国内定价34.00元, 国内外公开发售。邮发代号, 国内: 12-203; 国外: 4868Q。同时, 《液晶与显示》编辑部将竭诚为广大读者服务, 随时办理破年、破季订阅。

单 位: 中科院长春光学精密机械与物理研究所
《液晶与显示》编辑部
邮 编: 130021

地 址: 吉林省长春市工农大路61号
电 话: (0431)5684692 转 2534
E-mail: yjxs@ciomp.ac.cn