

研究与试制

Al/Ag/Al 复合薄膜电极的抗氧化性和电性能研究^{*}

林志龙, 袁军林, 翁卫祥, 杨 雄, 郭太良

(福州大学 物理与信息工程学院, 福州 350002)

摘 要: 为开发大尺寸场发射显示器需要的能承受高温热处理的薄膜电极, 以Al作为Ag层的保护层和与玻璃衬底的粘附层, 采用直流磁控溅射制备了Al/Ag/Al复合薄膜及其电极。采用XRD、AFM、光学显微镜和电性能测试系统, 研究不同温度热处理对复合薄膜和电极结构、表面形貌和电性能的影响。由于表面致密的Al₂O₃膜的保护, 使得加热退火(< 600 ℃)不会对Al/Ag/Al薄膜和电极造成明显的氧化, 然而Al层与Ag层发生的界面扩散和固相反应增大了电极的电阻率(从 $5.0 \times 10^{-8} \Omega \cdot m$ 上升至 $23.6 \times 10^{-8} \Omega \cdot m$)。另外热处理温度足够高时(500 ℃, 600 ℃), Ag原子向表面的扩散一定程度上降低了电极的化学稳定性。尽管如此, 与Cr/Cu/Cr薄膜电极相比Al/Ag/Al薄膜电极仍然是一种能够承受高温热处理并且保持较低电阻率的新型电极。

关键词: Al/Ag/Al薄膜; 薄膜电极; 微观结构; 界面化学反应

中图分类号: TN 104.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-488X (2009)04-0231-05

Oxidation Resistance and Electric Conduction of Novel Al/Ag/Al Thin Film Electrode

L in Zhilong, Yuan Junlin, W eng Weixiang, Yang Xiong, Guo Tailiang

(College of Physics and Information Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350002, CHN)

Abstract: In order to develop new oxidation resistant electrode for large screen FED panels, a novel Al/Ag/Al (60 nm/660 nm/60 nm) thin film electrode was fabricated by DC magnetron sputtering, in which Al layer was applied as both protective layer and adhesion layer of Ag layer. Different techniques, such as XRD, AFM, optical microscopy and electric measurement were utilized to study the crystal structure, surface morphology and electric conduction of as-prepared and annealed samples treated at different temperatures. Due to the protection of dense Al₂O₃ layer, no significant oxidation was observed even after annealing at 600 ℃. However, electric resistivity was elevated as high as $23.6 \times 10^{-8} \Omega \cdot m$ due to diffusion and reaction between Al and Ag atoms. Nonetheless, comparing with Cr/Cu/Cr electrode the Al/Ag/Al is a new oxidation resistant electrode that can withstand high temperature treatment process.

Key words: Al/Ag/Al thin film; thin film electrode; microstructure; interface reaction

收稿日期: 2009-07-15

* 基金项目: 国家“863”计划平板显示重大专项(2008AA 03A 313); 福州大学博士基金项目(826768)

作者简介: 林志龙(1984-), 男, 硕士, 从事平板显示技术光电功能薄膜的研究; (E-mail: lzh1616@126.com.)

袁军林(1980-), 男, 博士, 助理研究员, 从事功能材料薄膜研究;

翁卫祥(1982-), 男, 硕士, 实习研究员, 从事功能薄膜材料研究。

引 言

场致发射显示器兼具 CRT 和液晶显示器的优点, 被称为下一代的平板显示技术。随着 FED 显示器朝着大尺寸、高分辨率发展, 显示屏的电极越做越精细, 对电极电导率和抗氧化性能的要求也越来越高。目前所使用的 Cr/Cu/Cr 电极存在低玻封接过程中经过高温退火会严重氧化^[1]、电阻率剧增进而造成电极接触不良、显示效果不佳等问题。因此, 制备出低电阻率、抗氧化的导电薄膜与金属电极, 对于提高 FED 显示器件的整体性能具有非常重要的意义。

Ag 薄膜由于具有电子传导快、电阻率小、容易制备等优点, 在电子器件、太阳能等方面有着广泛的应用^[2-5]。然而 Ag 薄膜在高温存在容易氧化和凝聚现象, 因此实际应用中存在很多问题^[6-7]。Kawamura 等通过在 Ag 薄膜表面及衬底之间分别沉积 3 nm 厚度的 Al_2O_3 , 改变之后的 Ag 薄膜在高达 600 ℃ 的真空环境中依然保持很好的表面形貌和低电阻特性, 其中的电阻率接近于单质 Ag 的电阻^[8]; 而目前颇受关注的新型金属基原位复合 Cu-Ag 导体合金, 具有突出的电导率与强度综合性能, 发展前景良好^[9-10]。由于这些合金导体具有比纯金属导体更优越的性能, 所以目前在信息技术应用上很多偏向于合金导体的开发和应用。而这些复合膜系的氧化过程及防氧化机理还不是很清楚, 进一步探索其中的微观过程和原理对于开发具有防氧化性能的薄膜电极是至关重要的。

Al 薄膜能够与玻璃形成良好附着力并且在空气中自发形成致密氧化膜阻止氧气的深入^[11], 本文中 Al 作为 Ag 层的保护层和与玻璃衬底的粘附层, 构建 Al/Ag/Al 复合薄膜。采用直流磁控溅射方法制备 Al/Ag/Al 薄膜电极, 结合原子力显微镜 (AFM)、光学显微镜、X 射线衍射 (XRD) 及电性能测试等表征手段, 研究薄膜及其电极在不同温度热处理前后的结构组成、表面形貌及电阻率的变化, 进而评估电极的电性能和防氧化能力。

1 实 验

选用 3 mm 厚普通浮法玻璃作基片, 镀膜前将基片用超声清洗机清洗, 用 18 M Ω 纯净水冲洗干净。金属薄膜的沉积是在 JPGD-1200 磁控溅射镀膜系统(北京仪器厂)上完成的, 所用的 Ag 靶和 Al 靶

尺寸为 600 mm × 120 mm × 16 mm, 纯度均为 99.99%。靶和基片距离为 80 mm。基片的烘烤温度为 130 ℃, 本底真空为 3×10^{-3} Pa, 氩气的溅射气压为 0.45 Pa, Ag 与 Al 靶的溅射功率密度分别为 2.96 W/cm^2 和 4.95 W/cm^2 。Al/Ag/Al 薄膜各层的厚度约为 60 nm/660 nm/60 nm。接着利用光刻技术和湿法刻蚀技术制备出宽度为 240 μm , 间隙为 260 μm 的薄膜电极。

将 Al/Ag/Al 薄膜及电极样品分别在 250 ℃、330 ℃、400 ℃、500 ℃ 和 600 ℃ 下在空气中进行热处理 30 min。样品的 XRD 是在 Philips X Pert Pro X 射线衍射仪上获得的, 使用 Cu 靶的 $\text{K}\alpha$ 线 (波长为 0.154 nm), 工作电压为 40 kV, 电流为 40 mA。利用广州本原 CSPM-4000 原子力显微镜 (AFM) 和配有 CCD 的大型视频显微镜对薄膜样品进行表面形貌分析。薄膜的方阻与电极的电阻分别利用南京达明 MDR-1C 型方阻仪与优百特 UT45 万用表进行测试。

2 结果分析与讨论

2.1 结构分析

尽管需要沿着薄膜深度方向进行元素分析才能准确获得热处理过程中发生的层间原子扩散和层间固相反应的完整信息, 但是通过简单的 XRD 分析也能够获得 Al/Ag/Al 复合薄膜在热处理之前和热处理后的结构变化大致过程。图 1 为 Al/Ag/Al 复合薄膜在热处理前与热处理后的 XRD 图, 各晶相对应的衍射峰位置在 XRD 图下方标出。从图 1(a) 可以看出, 在热处理之前 Al 层就可能在界面上和 Ag 层发生了固相反应形成了 AlAg_2 相, 只在最上层残留了 Al 薄层。而在 AlAg_2 相下方是富银的 Ag-Al 合金。在热处理温度不是很高的情况下 (330 ℃, 400 ℃ 和 500 ℃), 热处理促进了 Ag 和 Al 原子之间相互的扩散。 AlAg_2 相与富银的 Ag-Al 合金之间出现了另外一种化合物, 即 AlAg_3 相。热处理之前表面残留的 Al 层随着 Ag 原子向薄膜最外层方向的扩散而逐渐消失, Al/Ag/Al 薄膜的最外层是 AlAg_2 相以及由无定形 Al_2O_3 薄层和 Ag 的氧化物薄层构成。当温度进一步升高达到 600 ℃ 后, 所得到复合薄膜中 Ag 原子的扩散更加充分, 此时复合薄膜的最外层是由 AlAg_2 层和氧化层构成, AlAg_3 相由于温度稳定性

不高在较高温度下完全转变为稳定性更好的 $AlAg_2$ 相和富银 $Ag-Al$ 合金。根据 XRD 结构分析的结果, 提出了 $Al/Ag/Al$ 复合薄膜在热处理过程中可能发生的结构演变过程, 如图 2 所示。

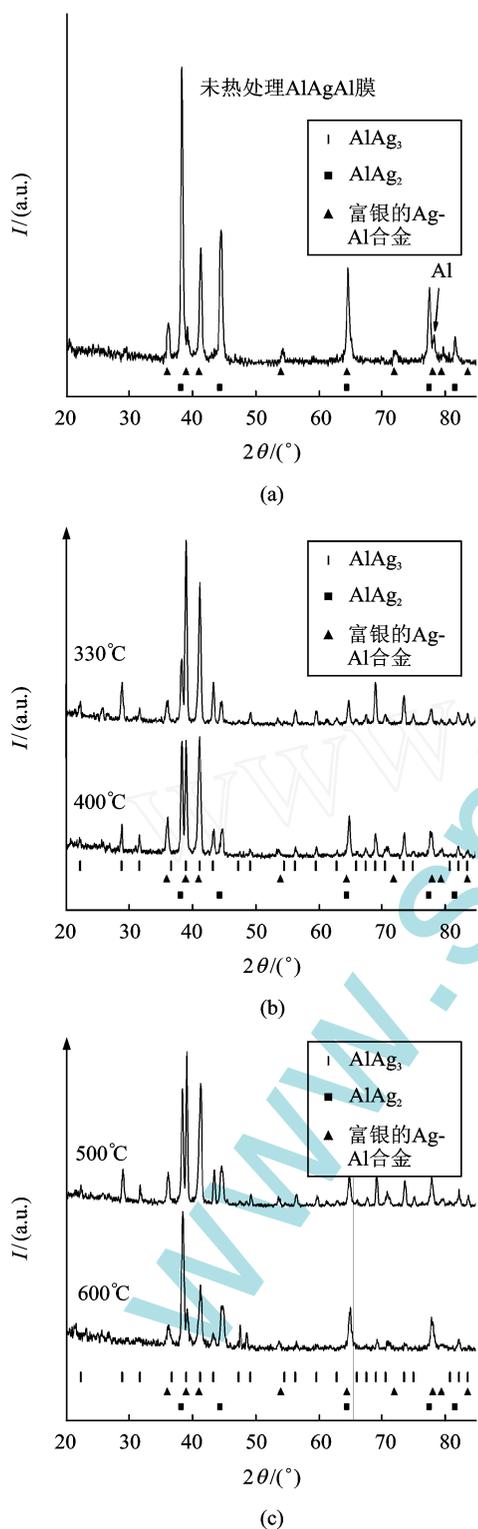


图 1 $Al/Ag/Al$ 复合薄膜在热处理前与热处理后的 XRD 图

Fig 1 The XRD patterns of as-prepared and annealed $Al/Ag/Al$ thin films

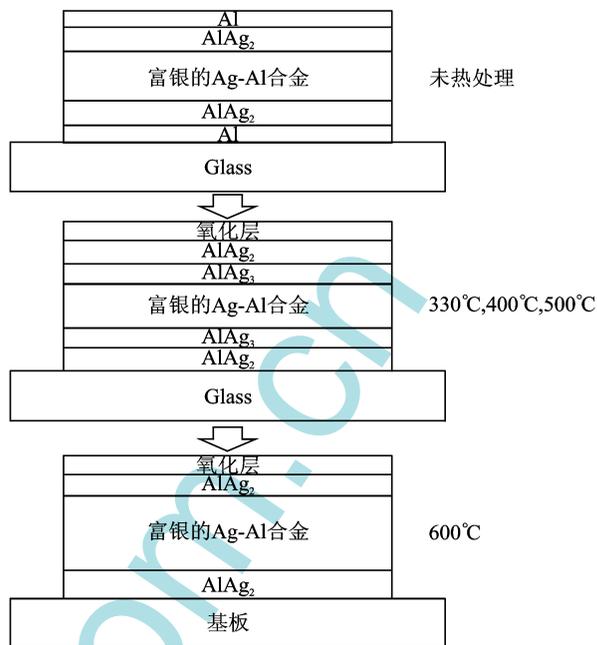


图 2 $Al/Ag/Al$ 薄膜在热处理过程中的结构演变过程示意图

Fig 2 The structural evolution of $Al/Ag/Al$ thin film as raising the annealing temperature

2.2 形貌分析

图 3 为 $Al/Ag/Al$ 薄膜光学显微镜形貌图。图 3

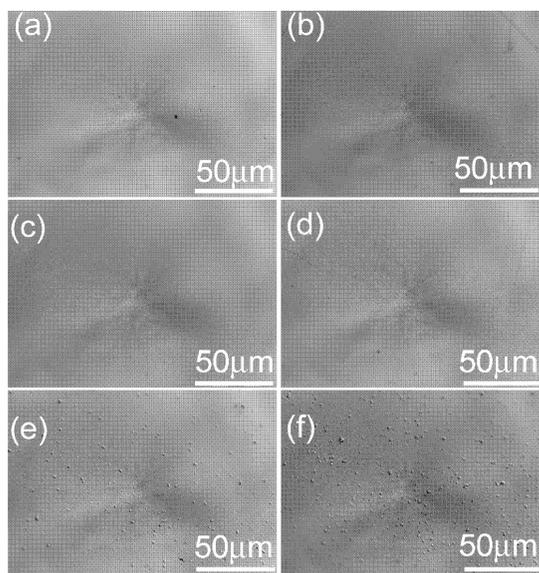


图 3 $Al/Ag/Al$ 薄膜在热处理前和热处理之后的光学显微镜形貌图, 从 (a) 到 (f) 分别对应于未经热处理、250 ℃、330 ℃、400 ℃、500 ℃ 和 600 ℃ 热处理样品

Fig 3 Images of optical microscope of as-prepared and annealed $Al/Ag/Al$ films, of which images from (a) to (f) corresponds to un-annealed film and samples annealed at 250 ℃, 330 ℃, 400 ℃, 500 ℃ and 600 ℃, respectively

来看,直流磁控溅射制备的A1/Ag/A1复合薄膜具有非常平整的表面。如果热处理温度不是太高的话(250 ℃、330 ℃和400 ℃),表面形貌类似于未热处理的样品,颜色均一,由均一的小晶粒形成致密的表面。但是随着热处理温度的上升,到达500 ℃以后,薄膜表面呈现出淡黄色。这种情况在600 ℃处理后的样品(图3(f))中表现的最为明显。其原因在于,较高温度热处理过程中,Ag原子有足够的能量克服AlAg₂层和AlO₃氧化层的扩散势垒,到达薄膜表面从而被氧化形成Ag-O键,使得薄膜上表面呈现明显的淡黄色。同样地,在薄膜与玻璃基片的界面同样形成了Ag的氧化层,导致薄膜与玻璃接触的下表面也呈现黄色。在Ag原子充分扩散到薄膜上表面之前,薄膜的最外层存在致密的AlO₃层,能够阻止氧气和水汽的侵入保护薄膜内层,使Ag不被氧化。而在图3(e)和图3(f)中,薄膜表面出现粗大的颗粒是由于Ag原子充分扩散到薄膜表面被氧化后,提供了氧气和水汽的缓慢入侵通道,导致薄膜从局部开始被缓慢腐蚀。

图4为表面微观结构图。从图4中可以看出热处理对A1/Ag/A1薄膜的影响,除了Ag原子的扩散,界面上Ag-A1化合物的形成以外,还促进了A1/Ag/A1表面晶粒和粗糙度的增大。由于表面存在的AlO₃氧化物层非常薄,AFM图像基本反映了AlAg₂层的表面形貌。对未热处理样品、330 ℃热处理样品和500 ℃热处理样品的AFM图及其晶粒尺寸和粗糙度分析可以看到,热处理之前样品粒度249.6 nm,粗糙度 S_a 为4.46 nm;而330 ℃热处理之后粒度为271.8 nm,粗糙度 S_a 为5.49 nm,500 ℃热处理后晶粒粒度为275.5 nm,粗糙度 S_a 为6.82 nm。因此随着热处理温度的提高,A1/Ag/A1表面晶粒变大和表面的粗糙度增大。

2.3 电学分析

图5所示的是A1/Ag/A1薄膜以及通过湿法刻蚀得到A1/Ag/A1薄膜电极,经过不同温度热处理,测量并通过公式(1)^[12]换算所得到的电阻率随着热处理温度不同而变化的关系图。其中 ρ 表示的薄膜的电阻率, R_s 表示的是薄膜的方阻, d 表示的是薄膜厚度:

$$\rho = R_s \cdot d \quad (1)$$

A1/Ag/A1复合薄膜的结构、表面形貌和热处理过程中的结构变化和化学变化在它的电学性能中得到了非常明显的体现。其电学性能(例如电阻率)和化学稳定性是决定A1/Ag/A1复合薄膜电极能否

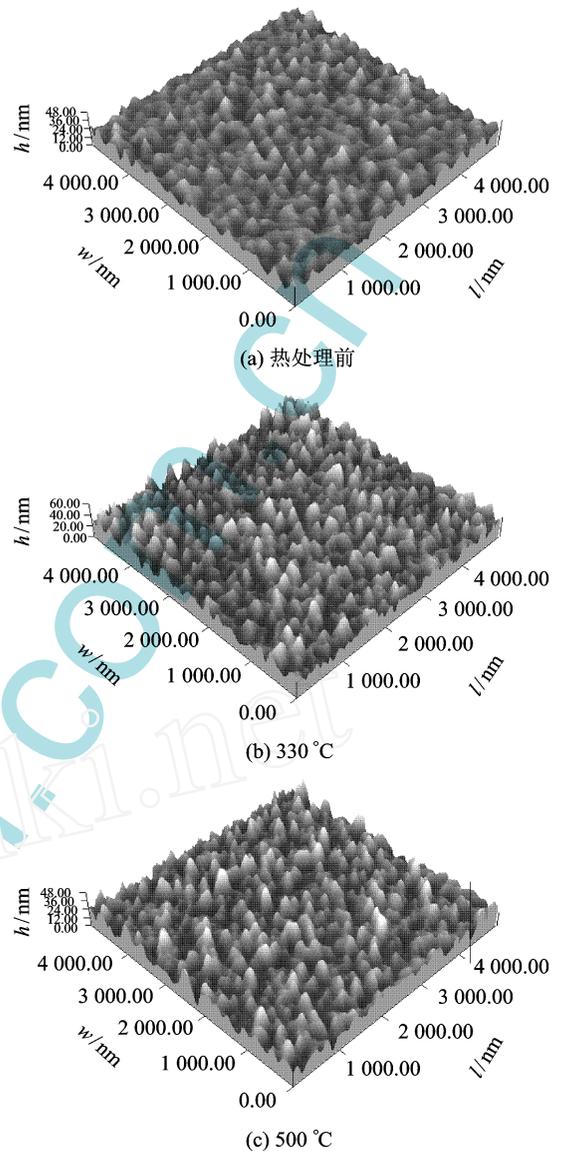


图4 表面微观结构图

Fig 4 AFM image

在实际中得到应用的重要指标。从图中可以看出,热处理前A1/Ag/A1复合薄膜和电极的电阻率相近,约为 $5.0 \times 10^{-8} \Omega \cdot m$,经过热处理后二者的电阻率都出现了明显的增大,可以归结为Ag原子的扩散和相对较弱导电性Ag-A1化合物及合金的形成。但是采用四探针法测试得到薄膜方阻之后再换算得到薄膜的电阻率上升的趋势更加明显,而且在330 ℃热处理样品的薄膜电阻率达到了 $58.9 \times 10^{-8} \Omega \cdot m$ 之后出现了一定的下降趋势。相对而言,电极的电阻率却大大低于薄膜电阻率,而且随着热处理温度的上升一直呈现缓慢上升趋势,600 ℃处理样品的电极电阻率为 $23.6 \times 10^{-8} \Omega \cdot m$ 。

薄膜电阻率高于电极电阻率的原因在于,采用四探针法测试薄膜方阻的时候,不可避免地受到了

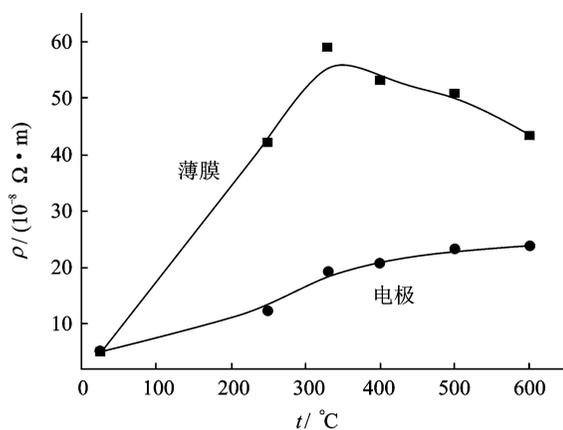


图5 Al/Ag/Al 薄膜和电极的电阻率随热处理温度变化的关系图

Fig. 5 The nominal electric resistivity of Al/Ag/Al films and electrodes that were annealed at different temperatures

表面一层氧化物接触电阻的影响。用万用表测试电极电阻的时候, 尽管也存在接触电阻, 但是接触电阻的影响不那么明显。随着热处理温度的提高, Ag 原子扩散到达薄膜表面, 使得薄膜表面的接触电阻呈现减小的趋势, 从薄膜方阻换算得到的薄膜电阻率相应地出现缓慢的下降。电极中也出现了Ag 扩散导致接触电阻减小的现象, 不过由于刻蚀成为电极之后侧面裸露的Ag 容易被氧化, 抵消了这种电阻率下降的现象, 所以观测到了电极电阻率是随着热处理温度的上升而缓慢稳步上升的现象。

常规的Cr/Cu/Cr 薄膜电极在空气中热处理温度高于380 °C后就会出现非常严重的氧化, 导致在600 °C热处理后电极将完全被氧化而失去导电能力。而Al/Ag/Al 薄膜电极中由于Al 保护层表面形成了致密的氧化物膜, 阻止了氧化的深入。尽管界面原子扩散和界面固相反应形成了导电性相对较弱的化合物和合金, Ag 优良的导电性能, Al 及其氧化物薄膜的致密性, 使其抗氧化能力大大提高。因而Al/Ag/Al 薄膜电极能够承受600 °C的热处理过程而不会发生严重的氧化。

3 总结

在本工作中, 采用Al 作为Ag 导电层的粘附层和保护层, 在普通浮法玻璃上制备了Al/Ag/Al 复合薄膜及其电极, 研究了不同的热处理温度条件对复合薄膜及其电极的结构、表面形貌和导电性能的影响。

采用XRD 对薄膜的晶体结构研究表明, 热处理促进了Al 层与Ag 层之间发生原子的扩散和界面固相反应, 形成AlAg₂、AlAg₃ 以及富Ag 的Ag-Al 合金等相对较低导电性的晶相, 增大了复合薄膜电极的电阻率(从 $5.0 \times 10^{-8} \Omega \cdot m$ 上升至 $23.6 \times 10^{-8} \Omega \cdot m$)。尽管高达600 °C的热处理也不能使得Al/Ag/Al 复合薄膜发生明显的氧化, 然而高温促进了Ag 原子向表面的扩散, 这种扩散导致了表面致密Al₂O₃ 氧化层的局部失效和部分Ag 原子的氧化, 并且降低了Al/Ag/Al 复合薄膜的化学稳定性。尽管如此, 但相对于传统的Cr/Cu/Cr 薄膜电极, Al/Ag/Al 薄膜电极仍然是一种能够承受高温热处理并且保持较低电阻率的新型电极, 在新型场发射平板显示器以及其他需要高温条件下工作或者高温热处理工艺的器件上有潜在应用价值。

参考文献

- [1] 姚亮. FED 多层电极的制备及其检测系统的设计[D]. 福建: 福州大学, 2007: 49-62
- [2] 吴桂芳, 宋学萍, 杨成浩, 等. 退火温度对硅基溅射银膜微结构和应力的影响[J]. 功能材料, 2003, 6(34): 682-687.
- [3] Xi L S, Rui J H, Hai H H, *et al*. Optical properties and structures of silver thin films deposited by magnetron sputtering with different thicknesses[J]. Chinese Optics Letters, 2006, 4(6): 366-369.
- [4] 洪剑寒, 王鸿博, 魏取福, 等. 磁控溅射法制备纳米Ag 膜的AFM 分析和导电性能[J]. 纺织学报, 2006, 27(9): 14-17.
- [5] 安茂忠, 栾野梅, 乐士儒, 等. 银纳米膜的电化学制备方法及其性能表[J]. 应用光学, 2006, 27(1): 35-39.
- [6] Sugawara K, Minamide Y, Kawamura M, *et al*. Agglomeration behavior of Ag films suppressed by alloying with some elements[J]. Vacuum, 2009, 83: 610-613.
- [7] Lee W H, Cho B S, Kang B J, *et al*. Enhanced properties of Ag alloy films for advanced TFT-LCDs[J]. Journal of the Korean Physical Society, 2002, 40(1): 110-114.
- [8] Midori Kawamura, Yuuki Inami, Yoshio Abe, *et al*. Thermally stable Ag thin films modified with very thin Al oxide layers [J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2008, 47(12): 8917-8920.
- [9] 徐勇军, 杨晓西, 李永梅. 高反射率Ag-Cu 纳米膜玻璃的制备与表征[J]. 硅酸盐学报, 2008, 36(2): 253-256.
- [10] Dahu D R, Lin S Y, Huang J L, *et al*. ZnO/Ag/ZnO multilayer films for the application of a very low resistance transparent electrode[J]. Applied Surface Science, 2006, 252(20): 7509-7514.
- [11] 顾培夫. 薄膜技术[M]. 杭州: 浙江大学出版社, 1990: 80-125.
- [12] Hans Joachim Glaser. Large area glass coating[M]. 上海: 上海交通大学出版社, 2005: 18-35.
- [13] 雷小阳. FED 显示电极制备及其缺陷检测技术研究[D]. 福建: 福州大学, 2007: 20-49.