

磁控溅射低温沉积 ITO 薄膜 及其光电特性研究*

江 伟, 武光明, 王 怡, 邢光建, 韩 彬
(北京石油化工学院, 北京 102617)

摘 要:采用直流反应磁控溅射法低温沉积 ITO 薄膜,用 XRD、SEM 和 UV-Vis 分别表征 ITO 薄膜的晶体结构、表面形貌及其紫外-可见光吸收谱,研究了氧分压、溅射功率及薄膜厚度等工艺参数对薄膜光电性能的影响,结果表明,氧分压过大时,ITO 薄膜中有大量的位错和缺陷,使薄膜的电阻率变大,导电性变差;氧分压过小时,薄膜中将有大量氧空位产生,导致晶格变形,使电阻率增加。随着溅射功率增大,在相同时间内薄膜厚度增加,方块电阻减小,薄膜电阻率降低。随着薄膜厚度增加,制备的薄膜晶体结构相对完整,载流子浓度和迁移率逐渐增大,薄膜电阻率变小,进而对样品的光电性能产生明显影响。

关键词:直流磁控溅射;ITO 薄膜;低温;光响应

Research on Photoelectric Characteristics of ITO Film Prepared by DC Magnetron Sputtering at low Temperature

JIANG Wei, WU Guang-ming, WANG Yi, XING Guang-jian, HAN Bin
(Beijing Institute of Petrochemical and Technology, Beijing 102617, China)

Abstract: ITO thin film were prepared by DC magnetron sputtering at low temperature, and properties of the films were characterized by XRD, XPS, SEM and UV-Vis. The influences of oxygen partial pressure, sputtering power and thickness on the electrical and optical properties of ITO thin films were investigated. The results show that the resistivities of ITO thin films would be increased and the corresponding conductivities were reduced with increasing or decreasing of oxygen partial pressure. And the square resistance of ITO thin film would be reduced and film resistivities were decreased with increasing sputtering power. when increasing the thickness of film, the crystallization degrees of the ITO thin film became better, carrier concentration and mobility increased gradually, and the corresponding film resistivities decreased. The results would affect the ITO film characteristics significantly.

Keywords: DC magnetron sputtering; ITO thin film; low temperature; photoelectric characteristics

中图分类号:O484 文献标识码:A 文章编号:1812-1918(2009)04-0038-04

0 引言

氧化铟锡(ITO)透明导电膜具有带隙宽(3.5-4.3eV)、可见光透射率高(>80%)、电阻率低($<10^{-3}$

$\Omega \cdot \text{cm}$)等优异的光电性能和紫外线吸收率高、微波衰减性强、膜层耐磨、抗酸碱、耐腐蚀、便于蚀刻等特点,被广泛应用于电子工业、工程材料、建筑行业、机电行业、轻工行业等诸多领域^[1]。ITO 薄膜的光电性能主要取决于它的结构和化学配比^[2],其制备条件直接影响薄膜的结构和性质。

收稿日期 2008-07-26

* 基金项目:北京市教委科技发展计划面上项目
(KM200610017009)

ITO 膜的制备方法较多,主要有磁控溅射法、化学气相沉积法、电子束蒸发法、喷雾热解法和溶胶-凝胶法等^{[3]-[7]}。目前应用比较广泛的直流磁控溅射法具有可控性和易于获得大面积均匀薄膜等特点。根据溅射时基底温度的高低,分为高温溅射和低温溅射。近几年,液晶显示(LCD)、等离子体显示(PDP)、场发射显示(FED)和有机电致发光(OLED)等平板显示器蓬勃兴起,在高透过率、低电阻率和大面积均匀性等光电性能上对ITO薄膜提出了更高的要求,特别是用作OLED和其它有机微显示器件的ITO是在有机层上直接沉积的,耐高温性能差,所以研究低温条件下制备ITO膜就显得尤为重要。本文用直流磁控溅射法在室温下制备了ITO薄膜,分析其光电性能以及影响因素。

1 实验

1.1 ITO 薄膜的制备

实验采用沈阳科仪JGP型三靶共溅射高真空磁控溅射装置,通过直流反应磁控溅射方法,在玻璃衬底上制备ITO薄膜。实验以ITO陶瓷块体($\text{In}_2\text{O}_3:\text{SnO}_2$ 质量比为19:1,纯度为99.9%)为靶材,靶面直径为60mm、靶厚为5mm。溅射沉积时采用Ar气为溅射气体、 O_2 气为反应气体。实验中沉积的压强为1Pa,衬底温度为室温,薄膜沉积时间为30min、反应氧分压比为5%~20%、溅射功率为100W~200W。每次溅射之前都预先在Ar气中预溅射5min左右,以除去靶表面氧化物。

1.2 ITO 薄膜的表征

薄膜的厚度用AMBIOS XP-1型台阶仪测试;晶体结构由SHIMADZU XRD-7000型X射线衍射仪测试;ITO薄膜的表面微观形貌与粗糙度分别由JSM-6330E型场发射扫描电镜及CSPM-4000型扫描探针观测;紫外吸收光谱用UNICO UV-2100型紫外可见分光光度计测试;ITO薄膜的电特性由SDY-4型四探针电阻仪检测样品方电阻。

2 结果与讨论

2.1 ITO 薄膜晶体结构

图1为氧分压10%、溅射功率120W时ITO

薄膜的XRD图谱。从图可以看出,薄膜出现(211)、(222)、(400)和(440)晶向的衍射峰,且衍射峰很明显,所制备薄膜为单一立方 In_2O_3 晶体结构,即立方铁锰矿多晶结构,并且在(222)晶面呈择优取向。

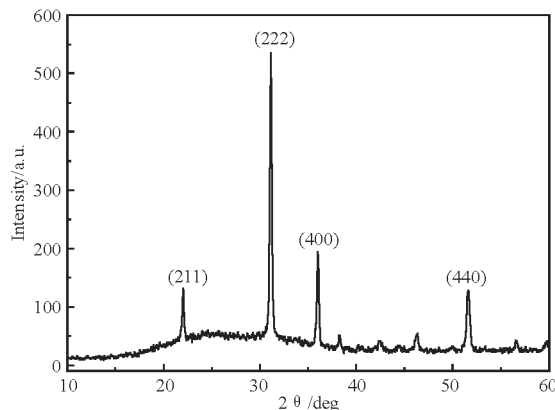


图1 ITO 薄膜的XRD图谱

2.2 ITO 薄膜的表面形貌

图2、图3分别为氧分压10%、溅射功率120W时ITO薄膜的SEM与AFM表面形貌图。图中可以看出,薄膜表面颗粒大小一致、分布均匀紧密

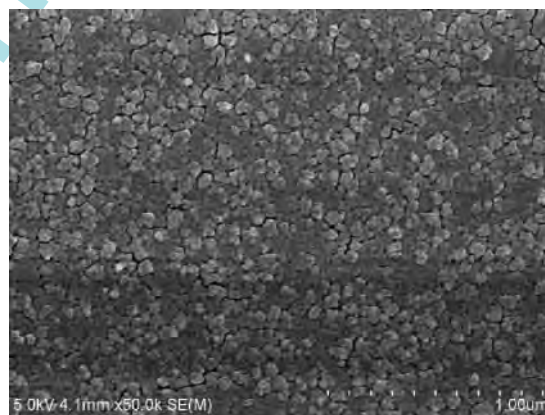


图2 ITO 薄膜的SEM图

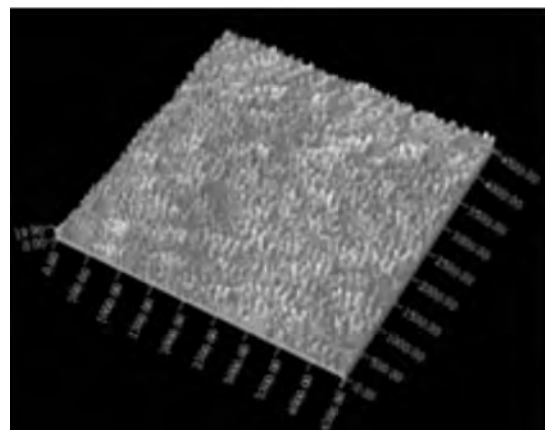


图3 ITO 薄膜的AFM图

密、结晶度很好,ITO晶粒平均粒晶大小约为50 nm,其表面粗糙度为2.85 nm。

2.3 ITO薄膜的电学性质

2.3.1 氧分压对ITO薄膜光电性能的影响

图4为不同氧分压对ITO薄膜的光电性能影响。薄膜在可见光范围内具有较高的透过性能,薄膜平均透过率为80%左右。ITO薄膜属于n型半导体,导电率决定于载流子浓度,而载流子浓度主要由氧空位和锡掺杂浓度所决定,在薄膜制备过程中氧分压高低会影响ITO薄膜的导电率^[8]。

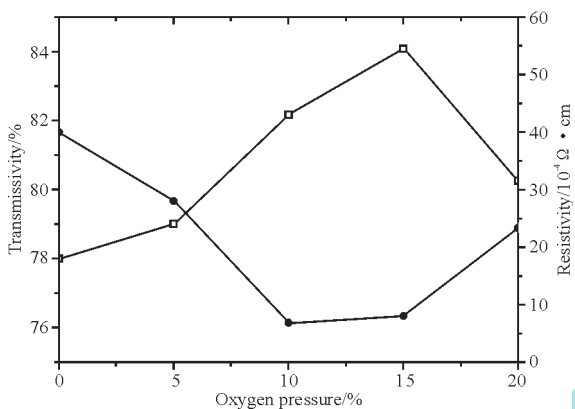


图4 ITO薄膜的透过率和电阻率随氧分压的变化关系图

当氧分压较大(>15%)时,ITO膜的透过率显著增大,因为In、Sn原子能充分氧化生成透明氧化物In₂O₃和SnO₂,但是,太大的氧流量又会使Sn形成高价不透明氧化物Sn₃O₄,生成的In₂O₃和SnO₂会被大量的氧负离子轰击生成低价的不透明的氧化物InO和SnO,导致透过率变差^[9-11]。由于InO和SnO氧化物薄膜结晶较差,导致薄膜的微观结构变得更为无序,薄膜中有大量的位错和缺陷,从而使薄膜的电阻率很大,导电性变差;当氧分压减少时,ITO薄膜中将有大量氧空位产生,太多的氧空位会导致晶格变形,使电阻率增加,薄膜透过率也会有所降低。在室温沉积ITO薄膜中,无论衬底或薄膜在生长过程中都会大量吸附氧原子,这是导致低温沉积薄膜电阻率较高的主要原因。

2.3.2 溅射功率对ITO薄膜光电性能的影响^[12-18]

图5为不同溅射功率对ITO薄膜的光电性能的影响。随着溅射功率的增大,在相同的时间内薄膜的厚度就会增加,方块电阻减小,薄膜的电阻率降低。溅射功率变大时,溅射出的高能氧负离子轰击薄膜导致锡锡化合物分解生成金属,透过

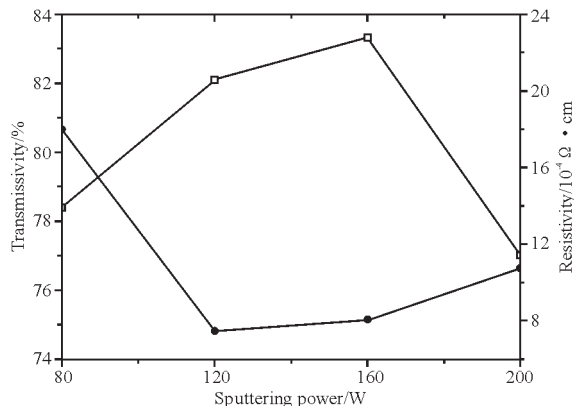


图5 ITO薄膜的透过率和电阻率随溅射功率的变化关系

率稍有降低。

2.3.3 溅射时间对ITO薄膜的影响

图6为ITO膜电阻率和霍尔迁移率与厚度的关系。ITO膜的电阻率是通过膜的方块电阻R_□和厚度d,根据公式ρ=R_□·d计算出来的。载流子浓度和迁移率是影响薄膜电学性能的两个重要因素。实验表明,载流子浓度和霍尔迁移率随厚度变化的趋势趋于一致。随着薄膜厚度的增加,制备的薄膜晶体结构相对完整,载流子浓度和迁移率逐渐增大,薄膜电阻率变小;当薄膜厚度较小时,由于晶格结构完整性较差,缺陷较多,对载流子的散射和陷阱捕获作用增强,使载流子浓度和迁移率降低,薄膜的电阻率增大。

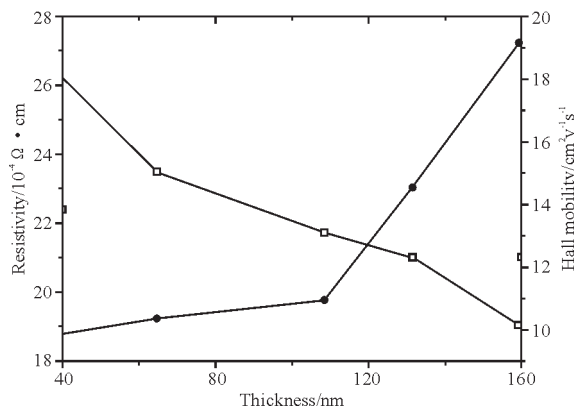


图6 ITO薄膜的电阻率和载流子迁移率随厚度的变化

3 结语

采用直流磁控溅射法在低温下制备ITO透明导电薄膜,用XPS、SEM、UV-Vis和四探针等分别表征薄膜的晶体结构、表面形貌、可见光吸收光谱及其电学特性,并分析研究了氧分压、溅射功率及薄膜厚度等工艺参数对薄膜光电性能的影响。氧

分压过大时,ITO薄膜中有大量的位错和缺陷,使薄膜电阻率变大,导电性变差;氧分压过小时,薄膜中将有大量氧空位产生,导致晶格变形使电阻率增加。随着溅射功率增大,在相同时间内薄膜厚度增加,薄膜电阻率降低。薄膜厚度增加时,制备的薄膜晶体结构相对完整,载流子浓度和迁移率逐渐增大,薄膜电阻率变小,进而对薄膜光电性能产生明显影响。室温条件下制得的ITO薄膜在倒置型OLED等有机微型显示上有重要的应用价值。

参考文献

[1] 李全友,姚宁,张兵临,葛宝全,室温直流磁控溅射制备ITO膜及光电性能研究[J],真空,2008,45(1),68-70.
[2] 陈猛,裴志亮,白雪冬,黄荣芳,闻立时,ITO薄膜的XPS和AES研究[J],材料研究学报,2000,14(2):35.
[3] 张维佳,王天民,糜碧,纳米ITO粉末及高密度ITO靶制备工艺的研究现状[J],稀有金属材料与工程,2004,33(5):449.
[4] Shi gesato Y, Takaki S, Haranoh T. Electrical and structural properties of low resistivity tin-doped indium oxide films [J]. J Appl Phys,1992,71(7):3356-336.
[5] Chiu K F, Barber Z H. Texture development in silver films deposited by ionised magnetron sputter deposition [J].Thin Solid Films, 2000,358(1-2):264-269.
[6] MaYong, KongChun-yang. Electrical and Optical Properties and Applications of $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (ITO) Films [J]. Journal of Chong qing University, 2002,25(8):114-117.
[7] 刘家祥,甘勇,朴圣洁,胶体法制备透明导电ITO薄膜[J],稀有金属材料与工程,2005,34(7):1169.
[8] 林钰,辛荣生,贾晓林,淀积温度和氧含量ITO膜结构及性能的影响[J].稀有金属,2003,27(4):510-512.

[9] Carl K, Schmitt H, Friedrich, Optimization of sputtered ITO films with respect to the oxygen partial pressure and substrate temperature [J]. Thin Solid Films,1997,295:151-155.
[10] 陈猛,白雪冬,黄荣芳. $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ 和 $\text{ZnO}:\text{Al}$ 透明导电薄膜的结构及其导电机制 [J]. 半导体学报,2000,21(4):394-399.
[11] 陈恪,邹清胜,用幕墙玻璃镀膜生产大面积制备ITO膜[J].真空与低温,1998,4(4):224-226.
[12] 来冰,丁训民,袁泽亮,同步辐射光电子能谱对ITO表面的研究[J].半导体学报,1999,20(7):543-547.
[13] 吴玉韬,翁小龙,邓龙江,低温沉积ITO膜的透光率及电磁屏蔽特性的研究 [J]. 真空科学与技术学报,2006,26(5):372-376.
[14] 张楠,刘家祥,曾胜男,锡掺杂量对胶体法制备ITO薄膜光电性能的影响 [J]. 稀有金属材料与工程,2008,37(1),164-168.
[15] 李林娜,薛俊明,赵亚洲,李养贤,耿新华,赵颖,ITO薄膜的厚度对其光电性能的影响[J].人工晶体学报,2008,37(1),147-150.
[16] Teixeira V, Cui H N. Amorphous ITO thin films prepared by DC sputtering for electrochromic applications [J]. Thin Solid Films, 2002,(420-421):70-75.
[17] Toshiro Maruyama, Kunihiko Fukui. Indium tin oxide thin films prepared by chemical vapour deposition [J]. Thin Solid Films, 1991, 203(2):297-302.
[18] 周引穗,王俊,杨晓东,透光导电ITO膜的制备及其光电特性[J].光子学报,2002,31(9):1077-1080.

作者简介

江伟,男,北京化工大学硕士研究生。

武光明(1958-),男,教授,主要从事材料物理方面的研究。

(上接第37页)

[14] Pan Z W,Dai Z R,Ma C,et al.Molten gallium as a catalyst for the large-scale growth of highly aligned silica nanowires[J]. J.Am.Chem.Soc.,2002,124(8):1817-1822.
[15] Elechiguerra J L,Manriquez J A, Yacaman M J. Growth of amorphous SiO_2 nanowires on Si using a Pd/Au thin film as a catalyst [J]. Applied Physics A, 2004,79(3):461-467.
[16] Kim T Y, Lee S H, Mo Y H, et al. Growth of GaN

nanowires on Si substrate using Ni catalyst in vertical chemical vapor deposition reactor [J]. Crystal Growth, 2003, 257: 97-103.

作者简介

李玉国(1966-),男,出生于山东临沂市。2000年6月毕业于山东大学物理系并获得博士学位。现为山东师范大学教授,硕士生导师,主要从事纳米光电功能材料的制备及结构表征。