

文章编号: 0258-7025(2008)12-2031-05

基底温度对直流磁控溅射 ITO 透明 导电薄膜性能的影响

曾维强 姚建可 贺洪波 邵建达

(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

摘要 用直流磁控溅射法制备透明导电锡掺杂氧化铟(ITO)薄膜,靶材为 ITO 陶瓷靶,组分为 $m(\text{In}_2\text{O}_3):m(\text{SnO}_2)=9:1$ 。运用分光光度计、四探针测试仪研究了基底温度对薄膜透过率、电阻率的影响,并用 X 射线衍射(XRD)仪对薄膜进行结构分析。计算了晶面间距和晶粒尺寸,分析了薄膜的力学性质。实验结果表明,在实验设备条件下,直流磁控溅射 ITO 陶瓷靶制备 ITO 薄膜时,适当的基底温度(200 °C)能在保证薄膜 85% 以上高可见光透过率下,获得最低的电阻率,即基底温度有个最佳值。薄膜的结晶度随着基底温度的提高而提高。

关键词 薄膜;ITO 透明导电膜;基底温度;直流磁控溅射

中图分类号 O484.4 文献标识码 A doi: 10.3788/CJL20083512.2031

Influence of Substrate Temperature on the Properties of Tin-Doped Indium Oxide Thin Films Prepared by Direct Current Magnetron Sputtering

Zeng Weiqiang Yao Jianke He Hongbo Shao Jianda

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

Abstract Tin-doped indium oxide (ITO) thin films were deposited on glass substrates by direct current (DC) magnetron sputtering, using an ITO target with a combination of 90% In_2O_3 and 10% SnO_2 in mass fraction. The effects of substrate temperature on the thin film's transparency and resistivity were studied by spectrophotometer and four-point probe meter. The structural was analyzed by X-ray diffraction (XRD) diffractometer. The interplanar spacing and crystal grain size were calculated, the mechanical properties of films were studied. The results showed that the lowest resistivity could be got while the transparency maintained above 85% with the proper substrate temperature of 200 °C, that is to say there is an optimal substrate temperature to prepare the best performance thin film. It showed that the higher the substrate temperature became the better the crystallization was.

Key words thin film; ITO transparent conductive thin films; substrate temperature; direct current magnetron sputtering

1 引 言

锡掺杂氧化铟(ITO)属于重掺杂氧缺陷 n 型半导体材料,禁带宽度为 3.5~4 eV,具有高电导率、高可见光透射率的优良光电性能,在液晶显示器、太阳能电池^[1]等光电器件中得到广泛应用。

ITO 材料在可见光波段透射率高,同时还具有导电性能,优良的 ITO 薄膜需要两者兼顾,而在实

际制备工艺中它们往往是互相制约的。要获得良好的透射率,需要在高温下使 Sn 充分氧化为高价态,因为低价态的氧化物(SnO)对光的吸收很大。高价态的 Sn^{4+} 代替 In^{3+} 在晶格中的位置,释放自由电子,同时需要足够的氧缺陷浓度,使自由电子在晶格中运动。氧缺陷形成的过程也会提供自由电子,但是在生成高价态 Sn^{4+} 的同时,会减少氧空位浓度。

收稿日期:2008-01-10;收到修改稿日期:2008-04-25

作者简介:曾维强(1982—),男,硕士研究生,主要从事光电功能薄膜研究。Email:zwq286@gmail.com

导师简介:贺洪波(1971—),男,研究员,博士生导师,主要从事光学薄膜研制与性能分析,E-mail:hbhe@siom.ac.cn

这种缺陷密度的减少会导致作为载流子的自由电子浓度减少。

薄膜制备方法以气相沉积方法为主,包括物理气相沉积(PVD)和化学气相沉积(CVD),常用的物理气相沉积有反应热蒸发^[2]、电子束蒸发^[3]和磁控溅射^[4]等,由于磁控溅射具有工艺可控性好、成膜面积大、膜层性能稳定等优点^[5]而得到广泛应用。化学气相沉积包括常规的化学气相沉积和金属有机化学气相沉积(MOCVD)^[6],后者使用专门的金属有机化合物气相分子输运金属到衬底上经过化学反应形成薄膜。

基底温度是制备 ITO 薄膜过程中非常重要的工艺参量之一,它影响沉积粒子到达基底时的能量和活性,进而影响粒子在基底上的迁移运动以及与氧的反应过程,改变薄膜的光学、电学性能及微观结构。本文采用直流磁控溅射法研制了 ITO 薄膜样品,探讨了基底温度对 ITO 薄膜的光学、电学和微观结构的影响,以及微观结构与透明导电性能之间

的内在关系。

2 实 验

实验设备为直流磁控溅射镀膜机,基底采用 $\phi 30 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ 的 BK7 玻璃。镀膜前用石油醚对玻璃基底清洗。靶材为 ITO 陶瓷靶,组分为 $m(\text{In}_2\text{O}_3):m(\text{SnO}_2)=9:1$,靶材规格为 $\phi 83 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$,充入氩气和氧气作为工作气体和反应气体。在保持氩气和氧气量比例、本底真空度和工作气压一致的实验条件下,基底温度从室温到 $275 \text{ }^\circ\text{C}$ 变化。用 Perkin-Elmer 公司生产的 Lambda900 分光光度计测定样品在 $300 \sim 1200 \text{ nm}$ 光谱范围内的透射率,方块电阻用标准四探针测试仪测定,并用日本理学 Dmax-2550 型 X 射线衍射(XRD)测量仪对薄膜结构进行了表征。

除基底温度以外,保持其他工艺条件,如表 1 所示。样品编号及其基底温度如表 2 所示。

表 1 除基底温度外其他保持不变的工艺条件

Table 1 Deposition parameters of DC magnetron sputtering

$m(\text{Ar}):m(\text{O}_2)$	Base pressure/Pa	Sputtering pressure/Pa	Sputtering current/A	Sputtering voltage/V	Sputtering time /min
10:1	4×10^{-3}	0.35	0.3	360	20

表 2 样品的基底温度

Table 2 Substrate temperature of sample

Sample number	A1	A2	A3	A4	A5
Temperature / $^\circ\text{C}$	Room temperature	150	200	250	275

3 结果及讨论

3.1 基底温度对薄膜光学性能的影响

图 1 显示了样品在 $300 \sim 1200 \text{ nm}$ 范围内的透射光谱图。A2~A5 的最高峰值都超过 85% ,比 A1 可见光透射性能要好。A1 在常温下制备,表面比其他样品要暗,略带黄褐色斑点,这是因为常温下氧化不充分,生成低价氧化物 SnO 所致。从图 1 可见,随着温度的提高,透射率增大,但是温度超过 $150 \text{ }^\circ\text{C}$ 以后,最高峰值没有明显的变化。因为材料中的 Sn 在一定温度后已经基本成为充分氧化的高价态,温度再增加,已经不能再明显提高透射率。在其他工艺条件不变的条件下,超过一定临界温度后,基底温度对薄膜的透射率影响不大,而这个临界温度由具体的设备、工艺条件决定。

薄膜的物理厚度、折射率和消光系数可以根据

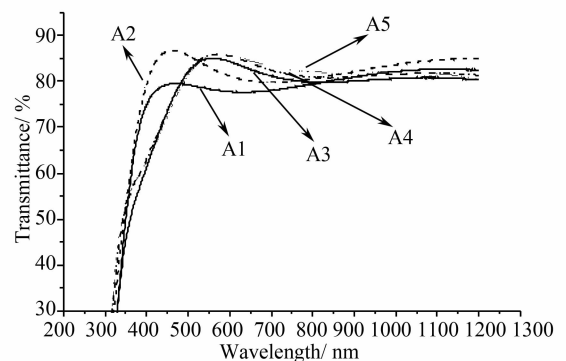


图 1 不同基底温度下 ITO 薄膜的透射光谱图

Fig. 1 Transmission of ITO thin films prepared at different substrate temperatures

可见波段的透射光谱用包络法^[7]模拟计算得到,通过近似处理得到 550 nm 波长处的折射率和消光系数。这几个物理量随温度变化的曲线如图 2 所示。

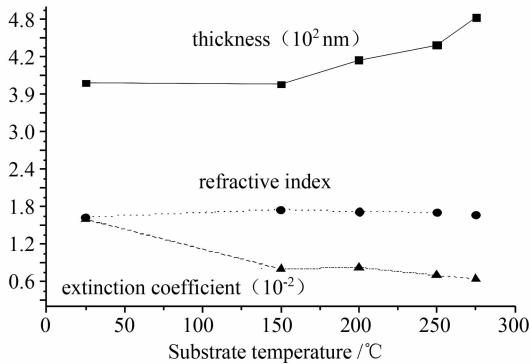


图2 薄膜物理厚度、折射率、消光系数随温度的变化曲线

Fig. 2 Variation of physical thickness, refractive index and extinction coefficient of ITO thin films with substrate temperature

从图2可以看出, A1和A2物理厚度基本一致, 随着温度超过150 °C, 膜厚开始显著增加。溅射时间相同, 薄膜的沉积速率在超过150 °C以后随着温度增加而增加。薄膜的成核长大过程很复杂, 是一个非平衡过程, 包括气相原子的沉积和基底表面吸附原子的再蒸发过程。实际的生长过程总是以一定速率生长, 沉积率大于再蒸发率。气相原子沉积吸附长大的过程包含物理吸附和化学吸附, 物理吸附的能量很小, 化学吸附能包含化学键的断裂重组, 能量比物理吸附(范德瓦尔斯力)大10倍以上。热蒸发的原子能量约为0.2 eV(蒸发温度约为2000 °C), 而在衬底上原子热运动能量约为0.026 eV(30 °C)^[8], 磁控溅射原子能量为热蒸发原子能量的10倍到几十倍。其他工艺条件不变, 在热蒸发镀膜中如果基底温度不断增大, 沉积速率是减小的, 因为热蒸发镀膜, 沉积原子之间以物理吸附为主, 随着基底温度增大再蒸发率会不断增大。而在磁控溅射中, 气相沉积原子能量很大, 有可能在基底表面引起一定的化学键断裂重组的过程, 在基底温度逐渐增大的过程中, 使化学吸附反应过程加快, 由于基底温度仍然在较小范围内不能使化学吸附的原子再蒸发率增大, 从而使沉积速率增大。

薄膜的折射率在150 °C时最大, 其他稍小但差别不大。消光系数在常温下最大, 从常温到150 °C下降比较明显, 整体趋势随着温度增加而下降。从图1各透射光谱最高峰值跟玻璃基底透射光谱差值也可以得出这个吸收规律。可见, 在基底温度提高后, 薄膜在可见波段的吸收随基底温度提高而减小。因为随着Sn充分氧化, 氧缺陷密度减少, 成为载流子的自由电子浓度减少, 减弱了对光的吸收, 消光系数呈现整体下降趋势。

3.2 基底温度对薄膜结构的影响

图3所示为样品的XRD图随基底温度变化的情况。根据标准XRD卡片(JCPDF No.: 391058)比对得到, 室温下制备的薄膜为非晶态; 样品A2表现了微弱的结晶态, 没有明显的择优取向, (222)和(400)衍射峰的强度基本一致; 随着温度进一步提高, A3~A5的(222)晶面择优取向得到加强。薄膜样品的主晶向结构都呈现In₂O₃主晶向结构。

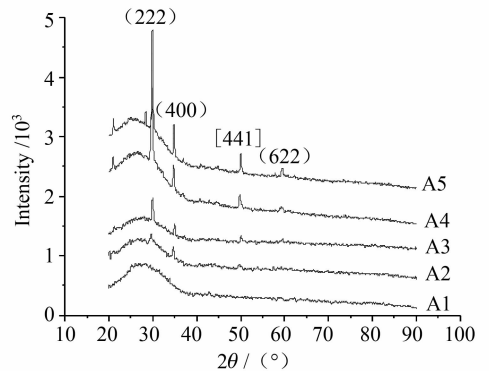


图3 不同基底温度下ITO薄膜的XRD谱图

Fig. 3 XRD pattern of ITO thin films at different substrate temperature

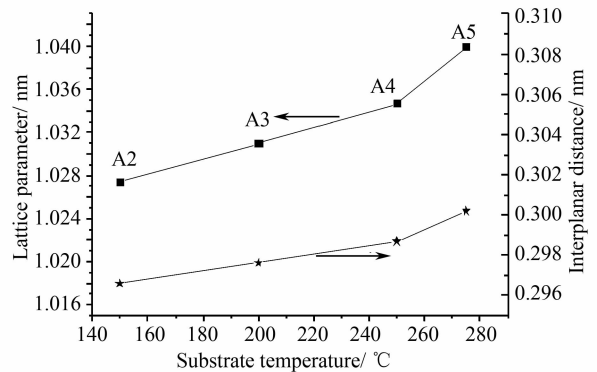


图4 晶格常数、晶面间距随温度的变化曲线

Fig. 4 Variation of lattice parameter and interplanar distance of ITO thin films with substrate temperature

薄膜(222)面的晶面间距和晶格常数随温度变化的曲线如图4所示。晶格常数计算公式为

$$d^2 = \frac{a^2}{h^2 + k^2 + l^2} \quad (1)$$

式中 d 为晶面间距, a 为晶格常数, h, k, l 为晶面指数。

从图4可知, 晶格常数在考察的温度范围内, 随温度增加而增大。对比XRD卡片中(222)面晶格常数($a = 1.022$ nm)可以知道, 非常温下制备的ITO薄膜晶格常数都比标准的大, 晶面间距比理想In₂O₃

材料的晶面间距大,表明存在逐渐增大的压应力。影响薄膜的残余应力有各种复杂因素^[9],薄膜生长过程中的缺陷和薄膜与基底的晶格错配等,而基底温度主要影响沉积粒子的能量,而能量影响衬底原子迁移扩散能力和球冠状临界核所需要的成核功^[10],从而影响薄膜生长的结构,进而影响其最终

应力状态。

样品晶粒尺寸的计算^[11]公式为

$$C = 0.89\lambda/B\cos\theta \quad (2)$$

其中 λ 为X射线波长,大小为0.15418 nm, B 为衍射半峰全宽。对(222)晶面计算结果如表3所示。

表3 样品晶粒尺寸

Table 3 Grain size of ITO thin films

Sample number	A2	A3	A4	A5
$2\theta / (^{\circ})$	29.68	30	29.8905	29.7359
B / rad	0.576	0.397	0.239	0.2367
$C_{222} (\text{nm})$	13.20141	19.13946	31.80044	32.12096

随着基底温度的提高,ITO薄膜的晶粒尺寸逐渐变大。超过一定温度后这种变化趋于减弱。

3.3 基底温度对薄膜电学性能的影响

五个样品的方块电阻及电阻率随温度变化规律如图5所示。从图5可以发现,随着基底温度的提高,ITO薄膜的方块电阻逐渐下降,超过200℃(A3)后,下降趋于平缓。电阻率随着基底温度提高而下降,超过200℃后,稍有增大的趋势。此结果表明,制备ITO薄膜时,对于电学性能来说存在一个最佳温度,大于或小于这个最佳温度,都不能得到最低的电阻率。

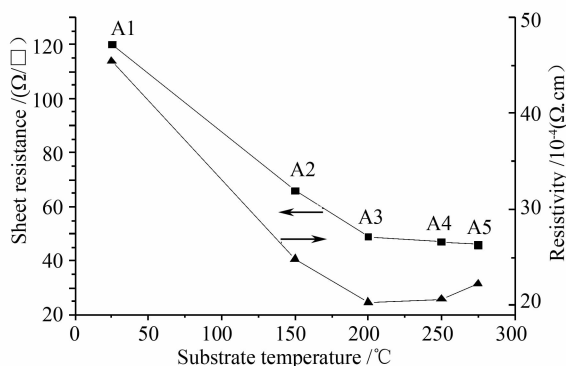


图5 方块电阻和电阻率随基底温度的变化曲线

Fig. 5 Variation of sheet resistance and resistivity of ITO thin films with substrate temperature

从导电机理上分析,ITO材料是氧缺陷重掺杂n型半导体材料,影响材料电阻率的因素主要是自由电子浓度和自由电子的迁移率。其关系式为

$$\rho = \frac{1}{nq\mu} \quad (3)$$

式中 ρ 为电阻率, n 为电子浓度, q 为电子电量, μ 为

电子迁移率,表示单位场强下电子的平均漂移速度。

ITO薄膜导电机理主要是 Sn^{4+} 和氧空位提供电子,且需要保持一定的氧缺陷浓度,高温下主要是Sn得氧的过程,氧缺陷浓度会减少。但是氧缺陷浓度过少会导致作为载流子的自由电子浓度减少,氧缺陷填满后,则材料将不具有导电性能。所以随着温度的增加,自由电子浓度整体趋势应该下降。从消光系数随温度增加而整体下降趋势也可以说明。

但是,如果降低自由电子散射作用,则可以提高迁移率,从而降低电阻率。从薄膜的XRD图(图3)可以知道,随着温度增加,结晶度增加,In和Sn在晶格的相应位置有序排列,有效减弱对周期性势场的干扰^[12],使自由电子的散射减弱。从样品的晶粒尺寸随基底温度变化趋势(表3)也可以发现,随着基底温度的增加,晶粒尺寸增大,能减弱自由电子在晶界间的散射。所以随着温度的增加,自由电子的散射效应减弱,提高了迁移率,有利于电阻率的降低。

影响电阻率的因素比较复杂,随着温度的增加,自由电子浓度和迁移率对电阻率的影响是互相竞争和制约的,电阻率随温度提高而下降,超过一定的温度又可能出现电阻率逐渐增大的趋势。

4 结 论

通过直流磁控溅射ITO陶瓷靶制备ITO薄膜实验研究发现,基底温度为室温时制备的ITO薄膜在光学、电学性能上明显不如基底适当加温条件下制备的薄膜。随着基底温度提高,ITO薄膜的透射率增加,超过200℃后改善程度趋于减弱,在可见光

波段的吸收逐渐减小。主要是因为充分氧化后, 低价氧化物减少, 自由电子浓度减少; 薄膜的结晶度随基底温度提高而提高, 晶粒尺寸也逐渐增大, 使自由电子散射减弱, 提高了迁移率。在考察的温度范围内电阻率出现最小值, 表明适当的基底温度(200℃)可以获得较低的电阻率。

参 考 文 献

- 1 D. Sueva, S. S. Georgiev, N. Nedev. A neutron detector based on an ITO/p-Si structure [J]. *Vacuum*, 2000, **58**: 308~314
- 2 C. Luis, G. Nuines de Carvalho, A. Lavareda *et al.* . ITO coated flexible transparent substrates for liquid crystal based devices [J]. *Vacuum*, 2002, **64**: 475~479
- 3 Li Shenglin, Feng Kai, Liu Guohua *et al.* . Non-destructive, low temperature growth of indium tin-oxide films on flexible organic substrates by electron beam evaporation [J]. *Vacuum Science and Technology*, 2004, **24**(4): 65~67
李胜林, 冯 凯, 刘国华等. 用电子束蒸发法低温无损情况下在有机柔性衬底上制作 ITO 膜及其性能研究 [J]. *真空科学与技术学报*, 2004, **24**(4): 65~67
- 4 Hu Yuanrong, Wang Lige, Li Guoqing *et al.* . Structure and properties of Ti-doped WO_3 films prepared by magnetron sputtering method [J]. *Acta Optica Sinica*, 2007, **27**(3): 559~562
胡远荣, 王丽阁, 李国卿等. 磁控溅射法制备钛掺杂 WO_3 薄膜结构和性能的研究 [J]. *光学学报*, 2007, **27**(3): 559~562
- 5 Tadatsugu Minami, Yoshihiro Takeda, Shinzo Takata *et al.* . Preparation of transparent conducting $In_4Sn_3O_{12}$ thin films by DC magnetron sputtering [J]. *Thin Solid Films*, 1997, **308**—**309**: 13~18
- 6 Su Hongbo, Dai Jiangnan, Wang Li *et al.* . Optical properties of ZnO thin film grown by atmospheric pressure-metal organic chemical vapor deposition using N_2O as oxygen precursor [J]. *Acta Optica Sinica*, 2006, **26**(7): 1112~1114
苏宏波, 戴江南, 王 立等. N_2O 为氧源金属有机化学气相沉积生长 ZnO 薄膜的光学性能研究 [J]. *光学学报*, 2006, **26**(7): 1112~1114
- 7 R. Swanepoel. Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon [J]. *J. Phys. E: Sci. Instrum.*, 1983, **16**: 1214~1222
- 8 Wu Ziqin, Wang Bin. Thin Film Growth [M]. Beijing: Science Press, 2001. 193.
吴自勤, 王 兵. 薄膜生长 [M]. 北京: 科学出版社, 2001. 193
- 9 Shen Yanming, He Hongbo, Shao Shuying *et al.* . Influences of deposition temperature on residual stress of HfO_2 films prepared by electron beam evaporation [J]. *Chinese J. Lasers* 2006, **33**(6): 827~831
申雁鸣, 贺洪波, 邵淑英等. 沉积温度对电子束蒸发 HfO_2 薄膜残余应力的影响 [J]. *中国激光*, 2006, **33**(6): 827~831
- 10 Tian Guanglei, Shen Yanming, Shen Jian *et al.* . Influence of technological conditions of deposition process on micro-structure of thin film [J]. *Chinese J. Lasers*, 2006, **33**(5): 673~678
田光磊, 申雁鸣, 沈 健等. 制备工艺条件对薄膜微结构的影响 [J]. *中国激光*, 2006, **33**(5): 673~678
- 11 Jianke Yao, Jianda Shao, Hongbo He *et al.* . Effects of annealing on laser-induced damage threshold of TiO_2/SiO_2 high reflectors [J]. *Applied Surface Science*, 2007, **253**: 8911~8914
- 12 Liu Enke, Zhu Binsheng, Luo Jinsheng. Semiconductor Physics [M]. Beijing: Publishing House of Electronics Industry. 2003. 111~118
刘恩科, 朱秉升, 罗晋生. 半导体物理学. 北京: 电子工业出版社, 2003. 111~118