

研究与探索

能量过滤磁控溅射低温沉积 ITO 膜及其光电性能研究

樊丽红¹, 王朝勇^{1,2}, 路钟杰¹, 关瑞红¹, 姚宁¹

(1. 郑州大学 物理工程学院, 郑州 450052; 2. 河南城建学院 数理系, 平顶山 467036)

[摘要] 利用能量过滤磁控溅射技术,于低温条件下,在玻璃衬底上制备 ITO 薄膜,研究了过滤电极金属网栅目数、溅射功率、衬底温度对 ITO 薄膜光电性能的影响。结果表明:在网栅目数为 60 目、衬底温度为 81 ℃、溅射功率为 165 W 的条件下,所得 ITO 薄膜的电阻率为 $4.9 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$,可见光区平均透过率达到 87%。

[关键词] ITO 薄膜; 能量过滤磁控溅射; 光电性能

[中图分类号] TN305.92; O484

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2012)05-0001-03

Photoelectric Properties of ITO Thin Film Deposited by Energy Filtered DC Magnetron Sputtering at Low Temperature

FAN Li-hong¹, WANG Chao-yong^{1,2}, LU Zhong-jie¹, GUAN Rui-hong¹, YAO Ning¹

(1. Physical Engineering College, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China; 2. Department of Mathematics and Physics, Henan University of Urban Construction, Pingdingshan 467036, China)

[Abstract] The indium tin oxide (ITO) thin films were deposited on glass substrates by energy filtering magnetron sputtering (EFMS) at low temperature. The effects of different filtering electrode mesh, sputtering power and the temperature of the substrates on the photoelectric properties of ITO films were studied. The results show that we can received the ITO thin films have a resistivity of $4.9 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ and transparency of 87% in the visible wavelength region, when the mesh of filtering electrode for 60 mesh, the temperature of the substrates for 81 ℃ and sputtering power for 165 W.

[Key words] ITO thin films; energy filtering magnetron sputtering; photoelectric properties

氧化铟锡 (ITO) 是一种具有体心立方铁锰矿结构的 n 型半导体材料,因其具有良好的光电性能和稳定的化学性质,一直是 FED, PDP, LED, OLED 等多种电子显示器件透明阳极的最佳选择^[1-2]。

有源驱动有机发光器件 (AM-OLED) 是未来大尺寸、高清晰度有机显示器件的研发重点之一,它要求 OLED 器件与薄膜晶体管 (TFT) 配合使用。而在顶发射有机电致发光器件 (TOLED) 中,光从器件的顶部射出,因而不会受到 TFT 的影响,能有效提高开口率(理论上可达 100%),有利于器件与电路的集成,这使得 TOLED 的研究成为热点。而对于 TOLED 的研究,ITO 透明顶电极的制备是重要的一部分^[3-5]。

制备 TOLED 时,如果直接采用传统直流磁控溅射技术在有机膜上沉积 ITO 膜,等离子体中的高能粒子会对有机膜造成损伤,导致器件的光电性能降低^[6]。针对这一问题,笔者所在项目组对磁控溅射技术进行改进,研发了一种称之为“能量过滤磁控溅射”的溅射镀膜技术。其基本原理是,在磁控溅射设备的沉积室内增置一网栅状过滤电极,利用过滤电极对等离子体中的高能粒子进行过滤,抑制其对衬底的轰击作用^[7]。另外,有机物的玻璃化温度比较低,一般不超过 200 ℃,用于电子传输层的 Alq 玻璃化温度为 175 ℃,而空穴传输层 NPB 的玻璃化温度只有 98 ℃,所以在沉积 ITO 膜的过程中,衬底温度过高,也会对有机膜造成

[收稿日期] 2012-05-13; **[修回日期]** 2012-06-16

[基金项目] 国家自然科学基金资助项目 (61076041)

[作者简介] 樊丽红 (1985 —), 女, 山西运城人, 硕士生, 主攻有机电致发光显示器件。

[通信作者] 姚宁 (1961 —), 男, 河南郑州人, 副教授, 主要研究方向为有机电致发光与碳基薄膜场发射。

损伤。文中采用能量过滤磁控溅射技术,在玻璃衬底上低温制备了光电性能良好的 ITO 薄膜,并对影响其光电性能的因素进行了分析讨论^[8]。

1 实验

采用 CS-300 能量过滤磁控溅射镀膜机在玻璃衬底上制备 ITO 薄膜。ITO 陶瓷靶中 In_2O_3 和 SnO_2 的质量比为 9:1,靶材的纯度为 99.99%,尺寸为 $180\text{ mm} \times 80\text{ mm} \times 4\text{ mm}$;过滤电极网栅 60 目、70 目、80 目、90 目的网孔大小依次为 $0.42\text{ mm} \times 0.42\text{ mm}$, $0.36\text{ mm} \times 0.36\text{ mm}$, $0.32\text{ mm} \times 0.32\text{ mm}$ 和 $0.28\text{ mm} \times 0.28\text{ mm}$ 。衬底依次用洗洁精、乙醇、丙酮、去离子水分别超声清洗 15 min。辉光气体和反应气体分别为高纯 Ar 和高纯 O_2 。溅射时,真空度为 $2.8 \times 10^{-4}\text{ Pa}$,Ar 和 O_2 流量分别为 44,0.62 mL/min,溅射压强为 0.75 Pa,沉积时间为 60 min。

用 SDY-5 型双电测四探针测试方块电阻 R_\square ,用椭圆光谱仪测量薄膜厚度 d ,则薄膜电阻率 $\rho = R_\square d$ 。用 UV3100 紫外-可见光光度计测量薄膜的透过率。

2 沉积条件对薄膜光电性能的影响分析

2.1 过滤电极网栅目数的影响

在室温、溅射功率 168 W 的条件下,ITO 薄膜的电阻率和可见光区透过率随网栅目数的变化曲线如图 1 所示。

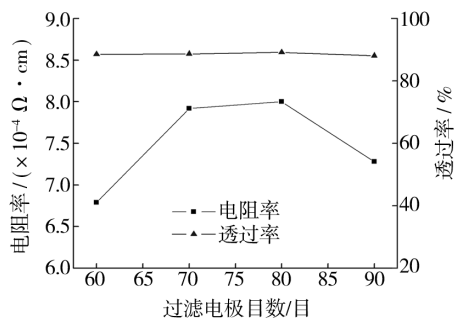


图1 薄膜电阻率和透过率随过滤电极目数的变化

Fig. 1 Dependence of resistivity and transmittivity on filtering electrode mesh

由图 1 可见,改变过滤电极目数对 ITO 薄膜在可见光区的透过率影响不大,这是因为 ITO 薄膜的透过率主要受衬底温度和氧流量的影响。电阻率随着过滤电极目数的增加先增大,达到最大值后又减小。这是因为随着网栅目数的增大,网孔越来越密集,单位面积内网栅所占的比例增加,从而有更多溅射出来的粒子附在网栅上,以至于沉积的粒子数减少,薄膜厚度减小

(60 目、70 目、80 目、90 目网栅对应的膜厚依次为 146 nm,140 nm,132 nm,111 nm)。一般而言,薄膜厚度小于 200 nm 时,厚度对电阻率的影响较明显,尤其是在低温条件下沉积的薄膜,膜厚对电阻率的影响非常明显。当网栅目数从 60 目增大到 70 目、80 目时,电阻率随膜厚的减小而增大,这主要是由尺寸效应引起的。薄膜较薄时,由于晶界散射和含有较多的缺陷中心,载流子迁移率低,薄膜电阻率高。在采用能量过滤磁控溅射技术镀膜时,溅射产物中质量较小的电子绝大部分将偏转至网格上,并通过接地排走;而对于质量较大的 O^{2-} 和 O^- ,向网格偏转的角度较小,其中大部分将通过网孔到达衬底,在其表面发生化学反应。当网栅目数继续增大到 90 目时,网孔尺寸减小,即网孔中心到达网格的距离减小,等离子体中的 O^{2-} 和 O^- 可能偏转小角度到达网格上被过滤掉,薄膜中的氧空位增加,使得薄膜的电阻率减小,但是仍高于网栅为 60 目时的薄膜。此外,从图 1 中还可以看出,60 目网栅制备的 ITO 薄膜在可见光区域的透光率也较好。综上所述,60 目网栅是最佳选择。

2.2 溅射功率的影响

在室温、金属网栅 60 目的条件下,ITO 薄膜的电阻率及可见光区透过率随溅射功率的变化如图 2 所示。

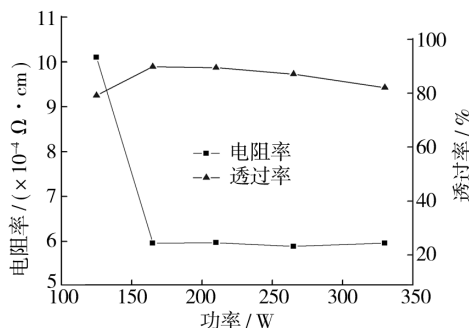
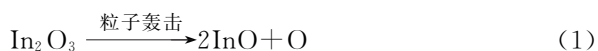


图2 薄膜电阻率和透过率随溅射功率的变化

Fig. 2 Dependence of resistivity and transmittivity on sputtering power

当溅射功率从 125 W 增大到 165 W,溅射出来的 In 和 Sn 原子来不及与氧原子充分反应,使得 ITO 薄膜中含有部分金属原子,因此电阻率降低。随着溅射功率增大,透过率先升高、后降低。这是因为当溅射功率较低时,从靶材溅射到衬底的原子动能较小,而且数量很少,衬底表面的原子具有较大的表面迁移能,可与周围的氧气进行充分的氧化反应,生成透明的 In_2O_3 ,使得薄膜的透过率升高^[8-9]。而过高的溅射功率会对薄膜造成一定的损伤,高能粒子轰击薄膜中的 In_2O_3 (过程见(1)式^[10]),生成的 InO 是一种黑色的绝缘氧化物,导致薄膜透过率降低、电阻率升高。因此采用适

当的溅射功率(165 W)可以减小电阻率,提高透过率。分析认为,165 W 为最佳选择。



2.3 衬底温度的影响

在过滤网目数 60 目、溅射功率 165 W 的条件下,ITO 薄膜的电阻率及可见光区透过率随温度的变化如图 3 所示。

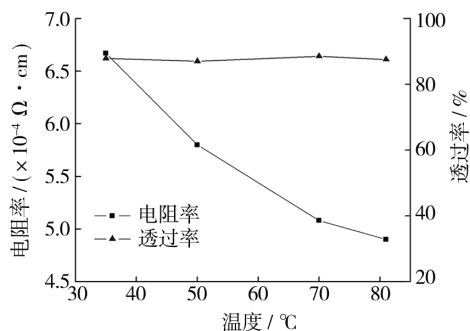


图 3 薄膜电阻率和透过率随温度的变化

Fig. 3 Dependence of resistivity and transmissivity on substrate temperature

从图 3 可以看出,在 35~81 °C 范围内,温度对薄膜电学性能的影响大于其对光学性能的影响。随着温度的升高,ITO 薄膜的透过率略有增加,而电阻率逐渐减小。这是因为随着温度的升高,到达衬底表面的 In 和 Sn 原子与 O₂ 充分反应,薄膜中 InO 和 SnO 成分减少而形成高价锡氧化物,所以透过率增加^[11]。在较高温度下,由于沉积形成的 ITO 膜中有较高氧空位和掺杂锡,使薄膜电阻率减小;此外,温度较高时,薄膜中的原子获得能量,在表面迁移,晶粒逐渐长大,晶界面积逐渐减小,晶界缺陷密度降低,晶界散色程度降低,弛豫时间 τ 变长,根据载流子迁移率计算公式 $\mu = \frac{e\tau}{m^*}$, τ 增大,则迁移率增大,电导率 $\sigma = ne\mu$,故电导率也增大,电阻率减小^[12]。可见,衬底温度越高,则薄膜的电阻率越低、透过率越高(81 °C 时的电阻率为 $4.9 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$,可见光区透过率达到 87%)。但是有机物 NPB 的玻璃化温度是 98 °C,如果继续升高温度,有机物结构就有可能被破坏,所以 81 °C 是最佳选择。

3 结论

采用能量过滤磁控溅射技术在玻璃衬底上制备了 ITO 薄膜,依次讨论了过滤电极网栅目数、溅射功率、衬底温度对 ITO 薄膜光电性能的影响。实验结果表明,在低温条件下也可以得到电阻率低、可见光区平均透过率较高的薄膜。采用能量过滤磁控溅射技术在低

温下制备 ITO 薄膜,对于 TOLED 顶阳极的制备具有重要意义。

[参 考 文 献]

- [1] SHIN J H, SHIN S H, PARK J I, et al. Properties of DC Magnetron Sputtered Indium Tin Oxide Films on Polymeric Substrates at Room Temperature[J]. J Appl Phys, 2001, 89: 5199—5203.
- [2] 王生浩, 张静全, 王波, 等. 溅射功率和氧分压对 ITO 薄膜光电性能的影响研究[J]. 功能材料, 2009, 40(5): 717—723.
- [3] KIM S Y, KIM M G, LEE S H, et al. 3. 0-in. 308-ppi WVGA AMOLED by Top-emitting White OLED with Color Filter[J]. SID, 2008, 61: 937—939.
- [4] LIM S C, KIM S H, CHU H Y, et al. New Method of Driving an OLED with an OTET[J]. Synth Met, 2005, 151: 197—201.
- [5] 侯建华, 刘娟, 张玉娟. 顶发射结构有机电致发光白光器件研究进展[J]. 长春理工大学学报, 2010, 33(3): 80—84.
- [6] 林慧, 蒋亚东, 于军胜, 等. 低温 ITO 薄膜制备及其在 TOLED 中的应用[J]. 光电子·激光, 2007, 18(9): 1068—1070.
- [7] 姚宁, 常立红, 韩昌报, 等. 能量过滤磁控溅射技术制备 ITO 薄膜及其特性研究[J]. 真空科学与技术学报, 2011, 31(3): 278—282.
- [8] 周宏明, 易丹青, 杨小玲. ITO 薄膜的生产技术概况及发展趋势探讨[J]. 表面技术, 2006, 35(1): 6—9.
- [9] 任丙彦, 刘晓平, 李彦林, 等. 工作气压对磁控溅射 ITO 薄膜性能的影响[J]. 人工晶体学报, 2007, 36(4): 798—801.
- [10] 李全友, 姚宁, 张兵临, 等. 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): 69—70.
- [11] 李云奇, 关奎之, 徐成海, 等. 低电阻 ITO 透明导电膜的制备和应用技术[J]. 真空, 1991(4): 55—61.
- [12] 邓建芳, 李军建, 杨健君. 低温 ITO 膜的制备及光电性能[J]. 现代显示, 2005(12): 44—47.
- [13] 夏冬林, 杨晟, 王树林, 等. 直流磁控溅射陶瓷靶制备 ITO 薄膜及性能研究[J]. 人工晶体学报, 2006, 35(2): 272—275.