

## 本底真空度对磁控溅射法制备 AZO 薄膜的影响

霍红英, 邹敏, 马光强, 常会  
(攀枝花学院, 攀枝花 617000)

**[摘要]** 采用直流磁控溅射方法在平板玻璃基体表面沉积 AZO 薄膜, 研究了本底真空度对薄膜厚度、方块电阻以及在 300 ~ 1100 nm 波长范围内透过率的影响。结果表明: 薄膜的方块电阻和透过率随本底真空度的提高而降低, 厚度随本底真空度的提高而增加; 本底真空度较低时, 其变化对薄膜的厚度、方块电阻和透过率的影响较大, 随着本底真空度的增加, 影响程度逐渐降低。

**[关键词]** 磁控溅射; AZO 薄膜; 本底真空度

**[中图分类号]** TG174.444; O484.4

**[文献标识码]** A

**[文章编号]** 1001-3660(2013)01-0075-03

## Influence of the Base Pressure on AZO Film Deposited by Magnetron Sputter Method

HUO Hong-ying, ZOU Min, MA Guang-qiang, CHANG Hui

(Panzhihua University, Panzhihua 617000, China)

**[Abstract]** A AZO film was deposited on the top of flat glass with DC magnetron sputtering technology. The influence of base pressure on the film thickness, square resistance, transmissivity in 300 ~ 1100 nm wavelength was studied. The experimental results show that AZO film's square resistance and transmissivity have a decline trend, but the thickness become thinner with the increase of base pressure. When the base pressure is in low level, the square resistance, transmissivity and thickness of AZO film are influenced conspicuously by base pressure. These influences will decline if continue to increase the base pressure.

**[Key words]** magnetron sputter; AZO film; base pressure

透明氧化物导电薄膜(TCO)具有高的紫外光吸收率、可见光透过率、红外光反射率及低的电阻率,被广泛应用于太阳电池、显示器透明电极、触控面板和热辐射屏蔽(LOW-E)等领域。ITO( $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ )薄膜是目前制备技术最成熟、应用最广泛的 TCO 薄膜<sup>[1]</sup>,但是它存在一些缺点:In 材料有毒,对人体有害<sup>[2]</sup>;  $\text{In}_2\text{O}_3$  价格昂贵,成本高;Sn 和 In 的原子量大,沉积过程中容易渗入基体表面,损伤基体性能;高温下,透过率会迅速降低,且在氢等离子体中不稳定。这些缺点在很大程度上限制了其进一步的应用和研究<sup>[3]</sup>。近年来,氧化锌基薄膜由于具有与 ITO 薄膜相比拟的光电性能、在氢等离子体中的高稳定性以及价格便宜等优点,成为了研究热点,是替代 ITO 薄膜的首选,其中的掺铝氧化锌薄膜(AZO)被广泛应用于太阳电池。

AZO 薄膜的制备方法有多种,其中的磁控溅射法由于具有设备成熟、制程控制精确、易于实现大面积高速沉积等优点,成为人们首选的制备技术<sup>[4-7]</sup>。以往的研究者对磁控溅射制备 AZO 薄膜的研究主要集中在

在溅射制程压力、靶功率等方面,而本底真空度对薄膜性能的影响还未见报道。

## 1 实验

采用 JGP450 型磁控溅射设备制备 AZO 薄膜。靶材是含 1.5% (质量分数) 氧化铝的 AZO 陶瓷靶,基体是透明的平板玻璃,溅射气体是纯度为 99.99% 的氩气。磁控溅射工艺参数为:靶基距 90 mm,溅射功率 1 kW,溅射时间 10 min。溅射前打开真空室,在大气中暴露 2 h 后,将清洗并吹干的基体放入其中,开始抽真空,在本底真空度分别为  $2.0 \times 10^{-3}$ ,  $4.0 \times 10^{-3}$ ,  $6.0 \times 10^{-3}$ ,  $8.0 \times 10^{-3}$  Pa 的条件下,制备四个样品。沉积薄膜前先进行 10 min 的预溅射过程,以清洁靶材表面存在的毛刺、油污等。

用 ST-21 型方块电阻测试仪(广州四探针科技公司)测试薄膜的方块电阻,用 lambda950 型分光光度计(美国 PerkinElmer 公司)测试薄膜的透过率,用 dektak

150 型探针式表面轮廓仪(美国 VEECO 公司)测试薄膜厚度。

## 2 结果与分析

### 2.1 本底真空度对薄膜厚度的影响

图 1 给出了薄膜厚度与本底真空度之间的关系。由图 1 可见,随着本底真空度的提高,薄膜厚度呈增加的趋势,但增加幅度逐渐减弱。在较低的本底真空度范围内,薄膜厚度受本底真空度影响显著,当本底真空度从  $8.0 \times 10^{-3}$  Pa 提高至  $6.0 \times 10^{-3}$  Pa 时,薄膜厚度从 56.54 nm 增加到 80.23 nm,厚度增加值达到 23.69 nm;在较高的本底真空度范围内,薄膜厚度受本底真空度的影响较低,当本底真空度从  $4.0 \times 10^{-3}$  Pa 提高至  $2.0 \times 10^{-3}$  Pa 时,薄膜厚度从 89.27 nm 增加到 90.36 nm,仅相差 1.09 nm。主要原因分析如下:在本底真空度较低条件下,真空室的腔壁和边角吸附了大量的杂质残余气体,当溅射开始时,由于辉光放电的加热作用,杂质残余气体从真空室内腔壁和边角处脱附出来,导致溅射效率较低;氩气流量不变时,杂质残余气体分子的存在导致电子碰撞的平均自由程减少,电子从加速电场中获得的能量部分向杂质残余气体分子或原子转移,当电子再与氩原子发生非弹性碰撞时,因能量不足以使氩原子电离,致使离化率降低,同时被离化的氩离子在电场作用下向阴极靶材迁移时发生碰撞的概率增加,因而氩离子能量降低和发生散射的概率增加;以上综合作用使得溅射效率低,膜层较薄。因此在一定范围内提高本底真空度,有助于提高溅射效率,达到增加薄膜厚度的目的。由图 1 可见,当达到  $4 \times 10^{-3}$  Pa 后,本底真空度对溅射效率的影响已经较小,膜层厚度趋于稳定。

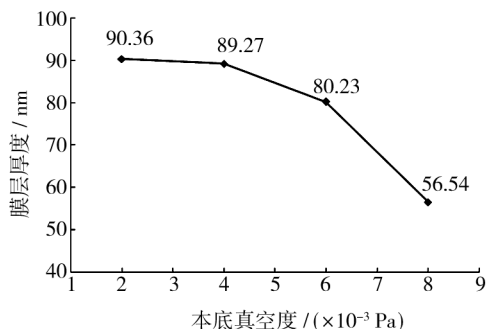


图 1 薄膜厚度与本底真空度的关系

Fig. 1 The relationship between thickness and base pressure

### 2.2 本底真空度对薄膜方块电阻的影响

图 2 给出了 AZO 薄膜的方块电阻和本底真空度之间的关系。由图 2 可以看出,薄膜的方块电阻受本底真空度影响较大;在本底真空度为  $8 \times 10^{-3}$  Pa 时,薄

膜的方块电阻达到  $1975.8 \Omega/\square$ ;随着本底真空度的提高,薄膜的方块电阻逐渐下降,导电性能逐渐增强,当本底真空度提高到  $2 \times 10^{-3}$  Pa 时,方块电阻降低到  $326.4 \Omega/\square$ 。主要原因在于:一方面,本底真空度较低条件下,由于杂质残余分子,特别是含氧原子的水汽分子的存在,造成沉积的薄膜中氧成分增加,氧空位减少,导致主要以氧空位作为导电机制的 AZO 薄膜导电能力下降<sup>[8]</sup>;另一方面,杂质残余分子的存在使溅射粒子的能量降低,因此被溅射出来的膜层原子能量低,膜层原子在迁移到基体表面的过程中,与杂质残余气体分子发生碰撞,能量进一步降低,因此到达基体表面的部分膜层原子没有足够的能量进行迁移,使得薄膜晶化程度较低,导电能力随之较低,方块电阻较高<sup>[9]</sup>。

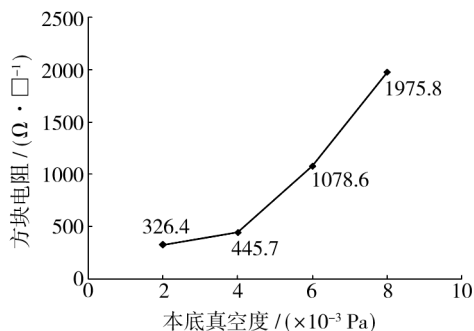


图 2 薄膜方块电阻与本底真空度的关系

Fig. 2 The relationship between square resistance and base pressure

### 2.3 本底真空度对薄膜透过率的影响

图 3 是薄膜在 400 ~ 1100 nm 波长范围内的平均透过率随本底真空度的变化趋势。由图 3 可知,薄膜的最高透过率达到 80.09%,随着本底真空度的提高,薄膜的平均透过率下降,最低值为 75.86%。分析原因如下:一方面是薄膜厚度的影响,相同条件下,薄膜越厚,光的穿透性越低,反之则越高,如前所述,本底真空度能显著影响溅射效率,在低本底真空度的条件下,溅射效率低,薄膜较薄,因此透过率较高;另一方面是薄膜中氧含量的影响,氧含量越高,则透过性越好<sup>[8]</sup>,

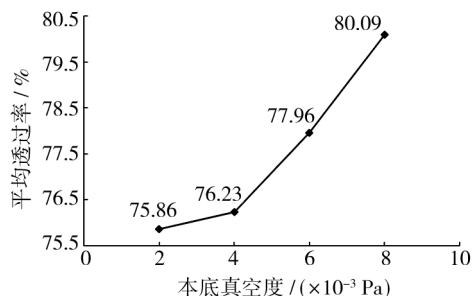


图 3 薄膜平均透过率与本底真空度的关系

Fig. 3 The relationship between average transmittance and base pressure

实验中仅引入氩气作为溅射气体,没有引入反应气体氧气,在低本底真空度条件下,真空室内存在大量含氧的水汽等杂质气体,使得薄膜中的氧含量较高,因此透过性较好。此外,本底真空度发生变化对杂质残余气体含量的影响较大,因而薄膜透过率的变化也较大,在高本底真空度条件下,由于水汽等杂质气体被抽走,薄膜中的氧含量较低,因此透过率较低,受本底真空度的影响也更小。

在本底真空度为  $8.0 \times 10^{-3}$  Pa 的条件下制备薄膜,测得薄膜在 300 ~ 1100 nm 波长范围内的透过率曲线,如图 4 所示。由图 4 可知,在波长小于 380 nm 的紫外光区,薄膜的透过率急剧下降。这是由于 AZO 薄膜本身是一种半导体材料,在该波段,AZO 薄膜会产生本征吸收的缘故。

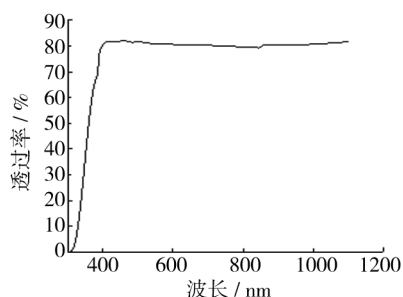


图 4  $8.0 \times 10^{-3}$  Pa 本底真空度制备薄膜的透过率曲线

Fig. 4 The transmissivity curve in the base pressure of  $8.0 \times 10^{-3}$  Pa

产生本征吸收的必要条件是光子能量大于半导体的禁带宽度<sup>[10]</sup>,即:

$$h\nu \geq E_g \quad (1)$$

式中: $h$  是普朗克常数; $\nu$  是光子频率; $E_g$  是材料的禁带宽度。根据  $\nu = \frac{c}{\lambda}$ ,可以得到:

$$\lambda \leq \frac{hc}{E_g} = \frac{1.24}{E_g} \quad (2)$$

当禁带宽度  $E_g$  的单位为 eV 时,波长的单位为  $\mu\text{m}$ 。将 AZO 薄膜的禁带宽度  $E_g \approx 3.3$  eV 代入(2)式,可得到 AZO 薄膜产生本征吸收的截止波长:

$$\lambda_c = \frac{1.24}{3.3} \approx 0.375 \mu\text{m} = 375 \text{ nm} \quad (3)$$

实验条件下制备的 AZO 薄膜产生本征吸收的截止波长出现在约 380 nm,和理论计算的结果相符。

### 3 结论

1) 采用直流磁控溅射法在平板玻璃基体上沉积出了高质量的 AZO 薄膜,随着本底真空度的提高,薄膜的厚度增加,方块电阻和透过率降低。

2) 本底真空度较低时,其变化对膜层性能的影响较大,随着本底真空度的提高,其变化对膜层性能的影响变小。

3) 实验中制备的薄膜具有较好的透过率,所有样品在 400 ~ 1100 nm 范围内的平均透过率都大于 75%。

### [参 考 文 献]

- [1] 王敏,蒙继龙. 透明导电氧化物薄膜的研究进展[J]. 表面技术,2003,32(1):5—7.
- [2] 韩鑫,于今. ZnO:Al(ZAO) 透明导电膜国内的研究现状[J]. 江苏冶金,2006,34(5):4—8.
- [3] PEARTON S J, NORTON D P, IP K, et al. Recent Progress in Processing and Properties of ZnO[J]. Prog Mater Sci, 2005, 50(3):293—340.
- [4] WANG W W, DIAO X G, WANG Z, et al. Preparation and Characterization of High-performance Direct Current Magnetron Sputtered ZnO:Al Films[J]. Thin Solid Films, 2005, 491(1/2):54—60.
- [5] JEONG S H, LEE J W, LEE S B, et al. Deposition of Aluminum-doped Zinc Oxide Films by RF Magnetron Sputtering and Study of Their Structural Electrical and Optical Properties[J]. Thin Solid Films, 2003, 435:78—82.
- [6] 刘玉萍,陈枫,郭爱波,等. AZO 透明导电薄膜的制备技术及应用进展[J]. 真空与低温,2007,13(1):1—5.
- [7] 杨伟峰,刘著光,张峰,等. RF 磁控溅射制备 AZO 透明导电薄膜及其性能[J]. 半导体学报,2008,29(12):20—24.
- [8] 肖慧,徐哈宁,朱昌,等. 氧气浓度对 ZnO 薄膜光电性能的影响[J]. 中国科技信息,2008(20):38—40.
- [9] 张俊双,叶勤,曾富强,等. 薄膜厚度和工作压强对室温制备 AZO 薄膜性能的影响[J]. 材料导报,2011,25(12):45—48.
- [10] 史月艳,那鸿悦. 太阳光谱选择性吸收膜系[M]. 北京:清华大学出版社,2009.