

文章编号: 1004 - 0609(2006)04 - 0688 - 06

射频磁控溅射沉积 ITO 薄膜性能及导电机理^①

李世涛, 乔学亮, 陈建国

(华中科技大学 模具技术国家重点实验室, 武汉 430074)

摘要: 将 In_2O_3 和 SnO_2 粉末按质量比 1:1 热压烧结制成靶材, 采用射频磁控溅射制备了高性能的 ITO 薄膜。实验结果表明: 氩气压强对薄膜的电阻率、可见光透射率 T_{VII} 有着重要的影响, 其最佳值为 0.2 Pa。ITO 膜的方阻、 T_{VII} 和颜色与膜厚有着密切的关系。提高基体温度 t_s 可以改善薄膜的性能, 在 t_s 为 200 °C 时, ITO 薄膜的 T_{VII} 达到 90% 以上(含玻璃基体), 方阻为 13.1 Ω/\square 。根据薄膜生长的 3 个阶段理论, 建立了薄膜厚度与电阻率的关系: 在 ITO 薄膜生长过程中, 依次出现热发射和隧道效应、逾漏机制以及 Cottey 模型导电机理。由实验结果求得了临界厚度 d_c 约为 48~54 nm, AFM 表征结果进一步表明 ITO 薄膜随着厚度增加表现出不同的导电机理和尺寸效应。

关键词: ITO 薄膜; 磁控溅射; 氩气压强; 基体温度; 导电机理

中图分类号: TN 304.0255; O 484.4

文献标识码: A

Properties and conductivity mechanism of ITO films prepared by r. f. magnetron sputtering

LI Shi-tao, QIAO Xue-liang, CHEN Jian-guo

(State Key Laboratory of Die and Mould Technology,

Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: The high quality ITO thin films were prepared at different temperatures by r. f. magnetron sputtering. The results show that Ar partial pressure ($p(\text{Ar})$) has an important influence on the conductance and transmission in visible range (T_{VII}). The optimal $p(\text{Ar})$ is 0.2 Pa ascertained by experiments. The sheet resistance, T_{VII} and color of ITO films depend on the film thickness. The film properties can be improved by elevating substrate temperature (t_s). For instance the films with T_{VII} larger than 90% and sheet resistance 13.1 Ω/\square are obtained when t_s is 200 °C. Based on the growth theory of ITO thin films during the three steps, the relations between the conductivity and the film thickness are established according to thermionic emission and tunneling, percolative form of film conductivity and Cottey model of conductivity mechanism. The critical thickness d_c , which is about 48 - 54 nm, is confirmed by the experiment data. The validity of conductivity mechanism and dimensional effect are confirmed by analysis of AFM for ITO surface.

Key words: ITO thin film; magnetron sputtering; argon partial pressure; substrate temperature; conductivity mechanism

ITO 膜的禁带宽度为 3.75~4.0 eV, 是一种在可见光区($\lambda=400\sim 780\text{ nm}$)透光性较好的材料。人们发现 ITO 膜存在“蓝移”现象^[1], 一般随着掺杂比增大, 光吸收边界的“蓝移”现象越明显。图 1 所

示为 ITO 薄膜在紫外-可见-红外的透射/吸收/反射光谱图, 表现了紫外吸收、可见高透过、红外高反射的性质, 其反射主要是由于薄膜中的载流子引起的, 而吸收是由自由电子引起的。将宽禁带的

① 基金项目: 国防预研跨行业基金资助项目(51410020401JW0504); 华中科技大学优秀博士论文基金资助项目(200439)

收稿日期: 2005-08-08; 修订日期: 2005-12-14

通讯作者: 乔学亮, 教授; 电话: 027-87541540; E-mail: chuyun027@163.com

In_2O_3 通过掺锡和形成氧空位转变为高简并 ITO 薄膜具有广泛的应用范围^[2-4]。金属铟是稀缺资源, 1995 年公布铟的世界储备量只有 2 600 t, 现在每年消耗掉的铟超过 169 t^[5], 所以节约原材料成为材料研究者必须关注的课题^[6, 7]。现在很多研究者把 ZnO: Al 作为将来替代 ITO 的可行性材料, 但是现在还是有很多问题没有解决, 这使得 ZnO: Al 一直没有满足工业应用的要求^[1]。本文作者采用射频磁控溅射法制备了含铟量较低的 ITO 薄膜, 前期工作已经报道了 ITO (质量比为 $w(\text{In}_2\text{O}_3) : w(\text{SnO}_2) = 1 : 1$) 薄膜性能与溅射氩气压强、基体温度和薄膜厚度有着重要关系^[5], 在此将进一步研究工艺参数对 ITO 薄膜光电性能的影响, 通过观察薄膜生长过程来探讨其导电机理。

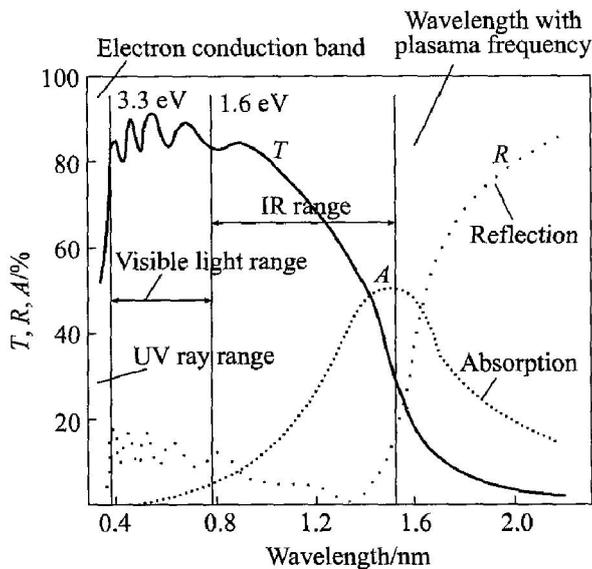


图 1 ITO 薄膜光谱曲线

Fig. 1 Spectra curves of ITO thin films

1 实验

所用设备为国产 JPG - 450 磁控溅射仪, 采用平面溅射方式, 真空室和紫铜电极用循环冷却水来冷却。基片与圆形靶表面平行, 靶基距调整为 65 mm。采用溴钨灯加热基片, 其温度 t_s 为室温 ~ 300 °C。工艺参数如下: 氧流量 2.4 mL/s, 溅射功率 30 ~ 50 W, 负偏压 - 60 ~ - 120 V, 本底真空度为 4×10^{-3} Pa。通过 XPS 对靶材和薄膜进行了成分分析, 发现两者保持不变, 说明溅射过程中不会引起薄膜成分的变化。

用纯度为 99.99% 的氧化物粉末 In_2O_3 、 SnO_2 按照质量比为 1:1 的比例进行充分混合, 高温下热压烧结(HIP)成型, 再线切割成 $d 86 \text{ mm} \times 8 \text{ mm}$

的靶材。基片为普通钠钙硅酸盐玻璃和单面抛光的单晶硅片。玻璃基体上制备出的 ITO 薄膜用混合酸(体积比为 $\varphi(\text{HCl}) : \varphi(\text{HNO}_3) : \varphi(\text{H}_2\text{O}) = 50 : 3 : 50$) 刻蚀出测试的台阶, 然后用 α Step 台阶仪(精度为 0.5 nm) 测量薄膜厚度。用标准四探针系统测试薄膜方阻。用 UV - 2550 型紫外分光光度计(Shimadzu 日本) 测试透光率。用原子力显微镜(AFM) 在 Tapping 模式下对 ITO 薄膜表面微观形貌进行表征。

2 结果与讨论

2.1 溅射氩气压强与 ITO 薄膜性能的关系

所有 ITO 薄膜样品厚度为 60 nm (根据测定的沉积速率控制沉积时间保证薄膜厚度), 溅射功率保持 50 W 不变(溅射电压 $U_a = 250 \text{ V}$, 电流 $I_a = 0.21 \text{ A}$, 负偏压为 $V = -120 \text{ V}$), t_s 为室温, 改变溅射氩气压强($p(\text{Ar})$), 然后测试薄膜可见光透射率 T_{vis} , 结果如图 2(a) 所示。 $p(\text{Ar})$ 对薄膜 T_{vis} 的

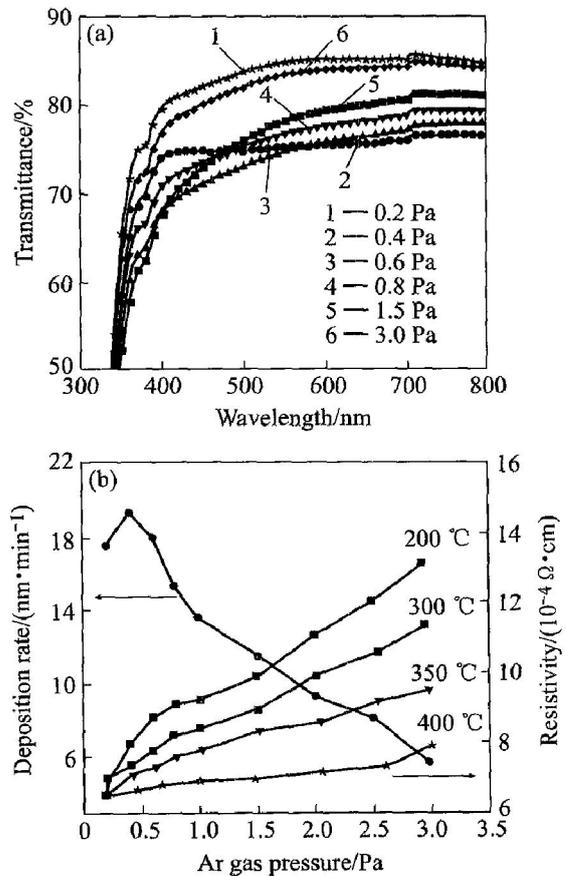


图 2 $p(\text{Ar})$ 对 ITO 薄膜透射率 (a)、沉积速率和电阻率的影响(b)

Fig. 2 Effects of $p(\text{Ar})$ on ITO film transmission (a), deposition rate and resistivity of ITO films(b)

影响很明显, 在 $p(\text{Ar})$ 为 0.4~3 Pa 范围内, 随着压强增加薄膜的 T_{VIL} 增加, 但是在 $p(\text{Ar}) = 0.2 \text{ Pa}$ 时薄膜的 T_{VIL} 比较高, 且比文献[5]中报道的要高。从图 2(b) 中可以看出, 薄膜的电阻率随着 $p(\text{Ar})$ 增大而增加, 这是因为氩气对被溅射出的靶材粒子的碰撞几率大大增加, 粒子残余能量减小, 到达基片后其扩散和热运动能减少, 影响了薄膜的结晶度, 文献[5]中详细地分析了其原因。在不同温度下真空(10^{-3} Pa)退火 30 min 后, 薄膜电阻率明显降低; 退火温度越高, 导电性能改善越明显, 例如当退火温度达到 $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 不同氩气压强下制备的薄膜的电阻率接近 $5 \times 10^{-4} \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ 。这主要是由于热处理后薄膜结晶充分、结构缺陷减少使得载流子的迁移变得更容易些。

由图 2(a) 和(b) 可以看出, 为了保证薄膜的质量(透光率、电阻率和表面粗糙度)和提高沉积速率, 应当尽量降低工作气体压强。文献[6, 7]采用 0.1~1 Pa 的氩气压强, 结合图 2 分析的结果, 实验溅射氩气压强为 0.2 Pa。但在这个压强下, 很难起辉, 所以实验中采用 3 Pa 以上起辉, 稳定后再调整至 0.2 Pa。在溅射过程中发现当溅射功率 P 达到了 50 W 后, 由于长时间溅射易引起应力集中而导致靶材局部开裂, 所以不宜采用过大的溅射功率, 文献[6]采用 40 W 功率, 本实验采用 30 W 溅射功率。在预溅射阶段逐渐上升到 30 W (P 增加速度为 2.5 W/min) 后可以避免靶材升温过快。预溅射的产物被屏蔽掉了。溅射氩气压强 $p(\text{Ar}) = 0.2 \text{ Pa}$, 溅射功率 $P = 30 \text{ W}$ ($U_a = 200 \text{ V}$, $I_a = 0.16 \text{ A}$, $V = -60 \text{ V}$), t_s 为室温, 用台阶仪测试不同沉积时间(1~20 min)的 ITO 薄膜厚度 d , 平均沉积速率 $v = d/t$ 。图 3 所示表明 v 在不同的沉积时间的值基本没有变化($v \approx 12 \text{ nm/min}$)。这说明在一定的工艺条件下通过控制薄膜的沉积时间可以保证薄膜厚度, 其厚度误差可以忽略。

2.2 厚度对 ITO 性能的影响和导电机理研究

膜厚与薄膜性能的关系如表 1 所列。溅射工艺与图 3 所示相同, 沉积速率为 12 nm/min 。由表 1 可见, 当沉积时间为 9 min(膜厚为 118 nm) 时, 薄膜 T_{VIL} 最高。随着薄膜厚度的改变, 薄膜的颜色有着很明显的改变, 这是由薄膜的干涉效应引起的。膜厚增加对 T_{VIL} 的影响是两方面的, 一方面可见光的吸收和界面散射^[3]增强(见图 1), 另一方面由于薄膜干涉可以抵消其界面反射提高 T_{VIL} 。从表 1 可以看出, 随着薄膜厚度的增加其方阻 R_s 逐渐降低,

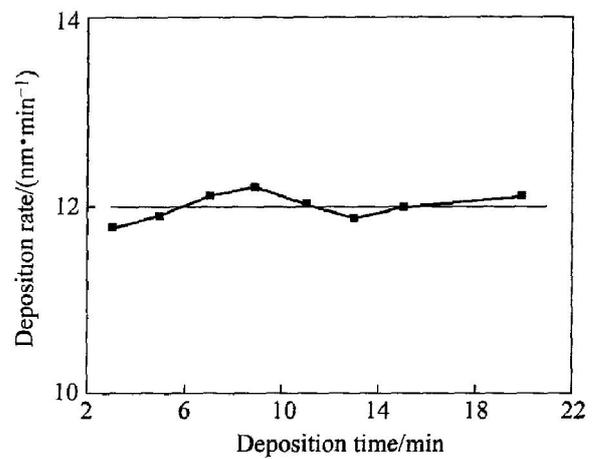


图 3 ITO 薄膜的平均沉积速率与溅射时间的关系曲线

Fig. 3 Curves of sputtering deposition rate of ITO film vs sputtering time ($P = 30 \text{ W}$, $p(\text{Ar}) = 0.2 \text{ Pa}$)

表 1 沉积时间与薄膜性能的关系

Table 1 Dependence of ITO films on deposition time

No.	Deposition time/min	Thin film color	$T_{\text{VIL, max}}/\%$	$R_s/(\text{ } \Omega \cdot \square^{-1})$
1	1	colorless	87.3	1080
2	2	beige	86.4	960
3	3.5	beige	84.4	820
4	5	beige	80.6	357
5	7	darkish	85.9	240
6	9	buff	89.0	200
7	10.5	yellow	88.8	165
8	15	puce	84.4	86

$T_{\text{VIL, max}}$ means maximate transmittance of ITO thin film in visible light spectrum. R_s means sheet resistance of film

这是因为膜厚增加易形成导电通道可以降低其电阻率 ρ , 由理论公式 $R_s = \rho d^{[8]}$ 可知薄膜的方阻 R_s 下降。由此可见, ITO 薄膜厚度对 T_{VIL} 和方阻 R_s 有着重要的影响。

薄膜方阻的计算公式无法说明薄膜厚度与薄膜电阻率的内在关系。为此根据薄膜生长的三个阶段理论^[9-11], 建立膜厚与电阻率(沉积时间 t) 的关系, 研究其导电机理。薄膜厚度(沉积时间)与薄膜电阻率的关系如图 4(a) 所示, 很显然电阻率的变化明显地对应着 3 种机制, 结论如下:

1) 溅射沉积的最初阶段, 薄膜非常薄, 粒子是以几个晶格常数的特征尺寸呈孤岛状分布在玻璃基

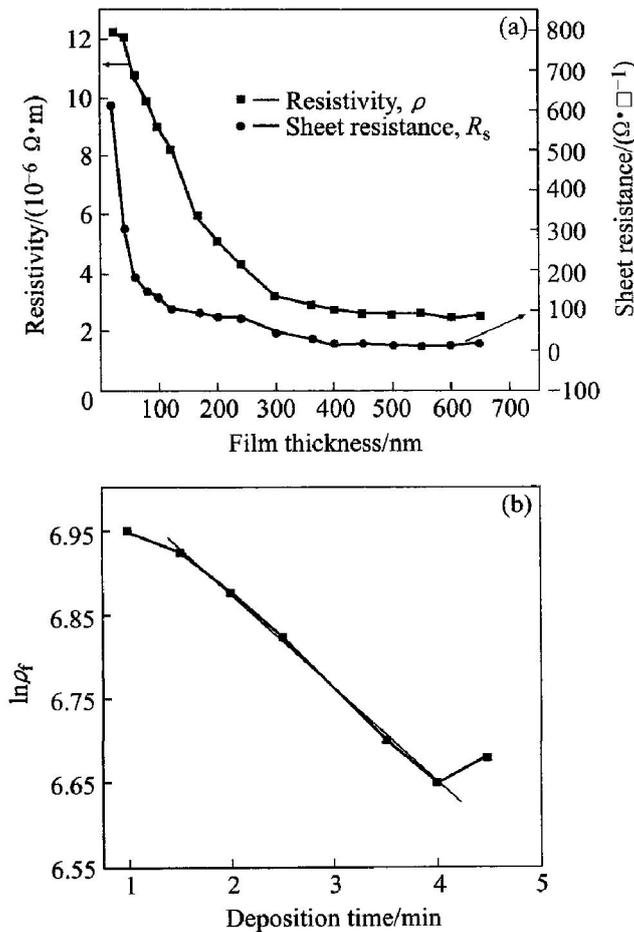


图 4 电阻率与薄膜厚度的关系曲线

Fig. 4 Curves of resistivity vs film thickness (Deposited at 200 °C, oxygen flow rate 2.4 mL/s and Ar gas pressure 0.2 Pa)

体上, 这时的导电机理主要是热发射和隧道效应 (thermionic emission and tunneling)^[9, 10]。薄膜电阻率 ρ 可以表示为

$$\frac{1}{\rho} = \exp(vd) \quad (1)$$

式中 d 为薄膜厚度; v 为薄膜沉积率 ($v = 12 \text{ nm/min}$)。对式(1)两边求自然对数得到的关系如图 4 (b) 所示, 通过对该曲线进行拟合得到 $\ln \rho t$ 与 t 成线性关系, 曲线的斜率为 -0.106 。所以

$$\frac{1}{\rho} = 1.038 \times \exp(v^2 t)$$

2) 薄膜继续生长, 孤岛相互连接形成网络结构, 电流的连续通道就形成了, 并形成了类似液体的沟渠和孔洞, 此时导电机理主要是逾漏机制 (percolative form of film conductivity)^[11], 电阻率 ρ 可以表示为

$$\frac{1}{\rho} \propto (d - d_c)^\eta \quad (2)$$

式中 d_c 是薄膜形成连续网络的临界厚度; η 表示

逾漏指数。由图 4(a) 电阻率与薄膜厚度近似成反比例关系可知, 式(2)建立的导电机理是与实验结果一致的, 并求得 $\eta = 4/35$ 。从图 4(b) 可以看出, 当薄膜沉积时间超过 4 min 时, 式(1)就不再成立了, 所以 d_c 为 48~54 nm 左右。图 5 所示为不同沉积时间下 ITO 薄膜的 AFM 照片。从图上可以看出, 沉积时间为 3 min 时, 薄膜还没有形成连续状态, 网络结构刚刚形成; 当沉积时间为 5 min 时, 薄膜已经形成了连续、致密的薄膜, 此时薄膜的表面粗糙度为 6 nm 左右。所以 AFM 分析进一步证实了上述导电机理的正确性, 也说明了从图 4(b) 中求得的 d_c 值是正确的。

3) 薄膜厚度的继续增加, 沟渠和孔洞最后消失了, 形成了连续薄膜, 根据 Cottey 模型^[12, 13] 此时的电阻率可表示为

$$\frac{\rho}{\rho_0} = C(\mu) = \frac{3}{2} \mu \left[\mu - \frac{1}{2} + (1 - \mu^2) \ln \left(1 + \frac{1}{\mu} \right) \right] \quad (3)$$

式中 $\mu = \frac{d}{\lambda(1-p)}$; $(1-p) \ll 1$; λ 为电子的自由程; ρ_0 为块体材料的电阻率; p 为 Cottey 模型中的分数。这说明电阻率随着薄膜厚度增加而减小直至接近块体材料的电阻率。从图 4(a) 可以看出, 当薄膜厚度达到 400 nm 时, 薄膜的电阻率几乎不再随着薄膜厚度的变化而改变。

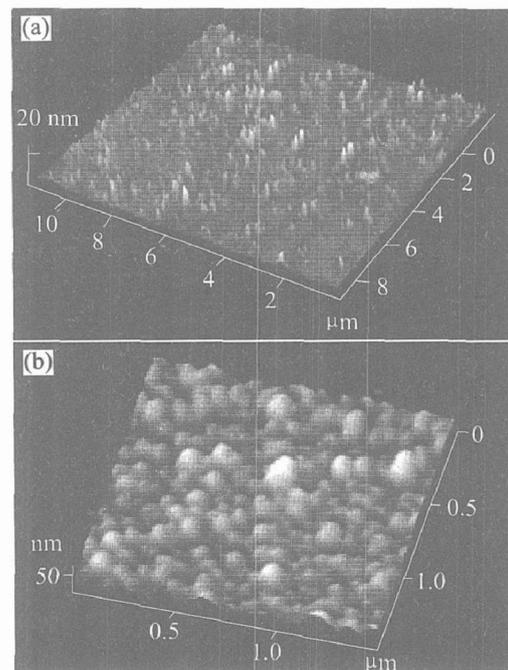


图 5 不同沉积时间后 ITO 薄膜的 AFM 3D 图
Fig. 5 AFM 3D images of films after different deposition time
(a) —3 min; (b) —5 min

2.3 基体温度对 ITO 薄膜性能的影响

在不同基片温度(0# 为室温, 1# 为 100 °C, 2# 为 150 °C, 3# 为 200 °C, 4# 为 300 °C)下制备 ITO 膜, 膜厚 118 nm, 结果如图 6 所示。由图可见, 基片温度 t_s 对薄膜透射率有着明显的影响, 当 t_s 超过 200 °C 后, 薄膜的透射率明显降低。在相同条件下熔融石英基体上沉积 ITO 薄膜, 在 $t_s > 200$ °C 时, 其透射率基本不变。产生这样结果的原因可能是因为 t_s 过高, 玻璃基片中的碱性金属离子扩散到膜/基体界面从而导致薄膜透射率下降, 其机理需要进一步实验探讨。方阻测试表明, 提高 t_s 可以改善其导电性能, 与表 1 中试样 6 相比, 发现提高 t_s 能把方阻降低一个数量级以上。

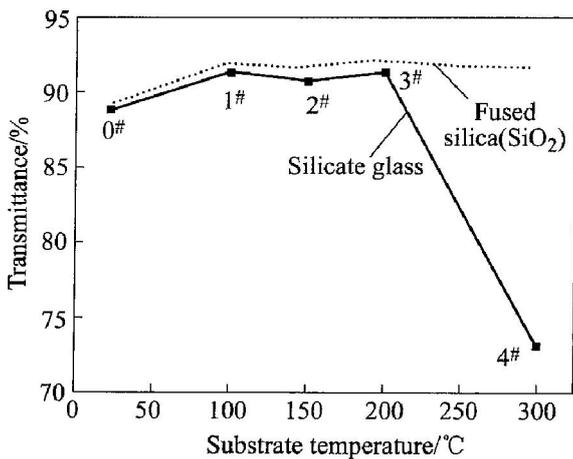


图 6 基片温度和透光率的关系曲线

Fig. 6 Curves of substrate temperature vs transmission of ITO films

图 7 所示为薄膜的方阻与透射率的关系曲线。从图中可以看出, 随着薄膜方阻的减小, 一方面薄膜的透射率减小, 另一方面薄膜的吸收界限随着方阻的减小开始向 UV 区域移动, 即薄膜发生了“蓝移现象”。这主要是由于“Burstein-Moss effect”(“B-M”效应)^[14~16]引起的, 即由于导带底部附近量子态基本上已被电子占据, 故带中的电子欲直接跃迁到导带中, 则必须吸收更多的能量才能跃迁到导带中较高的空位上, 就如同禁带宽度变宽了。从图 1 中可以看出, ITO 薄膜在可见光区的吸收是由薄膜中的载流子浓度引起的, 所以薄膜方阻减小必然引起光吸收的增强。由“B-M”效应引起的宽化能带可以表示为

$$\Delta E_g^{BM} = \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{1}{m_v^*} + \frac{1}{m_c^*} \right) (3\pi^2 N_e)^{2/3} \quad (4)$$

式中 m_v^* 、 m_c^* 、 N_e 分别表示价带中空穴有效质量、导带中电子的有效质量和电子浓度。这就是所

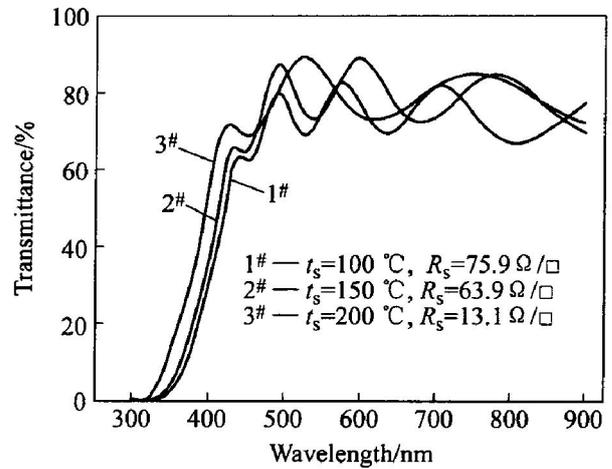


图 7 ITO 膜透射率和方阻的关系曲线

Fig. 7 Curves of transmission vs ITO film sheet resistance

谓的“Burstein-Moss”移动。式(4)表明薄膜中的载流子浓度增大将导致薄膜禁带的宽化。同时图 7 所示也说明了提高基体温度, 可以提高薄膜的载流子浓度。

表 2 退火后方阻和 ITO 薄膜性能的关系

Table 2 Relationship between sheet resistance and properties after hot-treatment

Sample	Annealing temperature/ °C	$T_{VIL, max}/$ %	N nm	$R_s/$ ($\Omega \cdot \square^{-1}$)
1#	350	90.939	560	14.5
2#	350	91.513	534	14.0
3#	350	91.687	577	13.1

对图 7 中 1# ~ 3# 试样在空气中进行退火处理, 结果如表 2 所列。由表 2 可以看出, 退火可以进一步改善薄膜的光电性能。比较表 2 与图 7 可发现, 1# ~ 3# 试样制备时基体温度较高, 改善了结晶、减少了缺陷, 所以没有退火处理之前就有良好的光电性能了。这说明选择合理沉积温度, 可改善薄膜性能而无需退火处理。

3 结论

1) 溅射氩气压强对 ITO 膜性能有着重要的影响, 选择压强为 0.2 Pa 的氩气气体, 获得高透光率 ITO 薄膜。

2) 薄膜的透射率、电阻率和颜色与薄膜厚度(沉积时间)有关。提高基体温度 t_s 可以提高薄膜的透射率, 降低其方阻, 最终获得了最佳 t_s 为 200

℃。提高 t_s 后, 退火处理对 ITO 薄膜性能略有提高。

3) 随着薄膜方阻减小, 吸收边界向 UV 区明显偏移, 即“B-M”效应引起薄膜光学禁带明显变宽。

4) 薄膜方阻随着薄膜厚度增加逐渐减小而趋于一个常数(块体电阻)。根据薄膜生长过程提出了不同的导电机理并得出了 3 个阶段的电阻率与薄膜厚度的关系式。通过实验和 AFM 表征进一步证实了薄膜生长过程中随着沉积时间(厚度的增加)表现出 3 种不同的导电机理, 即 ITO 薄膜的电阻率表现出明显的尺寸效应。

致谢:

感谢中国科学院半导体物理研究所的孙增辉博士对 ITO 薄膜电阻率的测量。

REFERENCES

- [1] Miyata T, Suzuki S, Lshii M, et al. New transparent conducting thin films using multicomponent oxides composed of ZnO and V_2O_5 prepared by magnetron sputtering[J]. *Thin Solid Films*, 2002, 411: 76 - 79.
- [2] YANG Zhi-wei, HAN Sheng-hao, YAN Tian-lin, et al. Preparation of ITO films on water-cooled flexible substrate by bias R. F. magnetron sputtering [J]. *Phys*, 2000, 6(49): 1196 - 1201.
- [3] Tariq Bhatti M, Manzoor Rana A, Faheem Khan A. Characterization of rf-sputtered indium tin oxide thin films[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2004, 84: 126 - 130.
- [4] Choi K H, ITO/Ag/ITO multilayer films for the application of a very low resistance transparent electrode [J]. *Thin Solid Films*, 1999, 341(1-2): 152 - 155.
- [5] 李世涛, 乔学亮, 陈建国. 磁控溅射制备 $In_2O_3-SnO_2$ 薄膜与分析[J]. *中国有色金属学报*, 2005, 15(8): 1214 - 1218.
- LI Shi- tao, QIAO Xue-liang, CHEN Jian-guo. The preparation and study of $In_2O_3-SnO_2$ thin films deposited by magnetic sputtering[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2005, 15(8): 1214 - 1218.
- [6] Minami T, Takeda Y, Takata S, 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.
- [7] Minami T, Kakumu T, Takeda Y, et al. Highly transparent and conductive ZnO- In_2O_3 thin films prepared by d. c. magnetron sputtering[J]. *Thin Solid Films*, 1996, 290 - 291: 1 - 5.
- [8] Smits F M. A history of science and engineering in the bell system: electronics technology [J]. *Bell System Tech*, 1958, 37: 711.
- [9] Lourens J A J, Arajs S, Helberg H F, et al. Critical behavior of the electrical resistance of very thin Cr films[J]. *Phys Rev B*, 1988, 37: 5423.
- [10] Korobov V, Leibovitch M, Shapira Y. Structure and conductance evolution of very thin indium oxide films [J]. *Appl Phys Lett*, 1994, 65: 2290.
- [11] Coutts T J. *Thin Film Devices* [M]. London, New York: San Francisco Acad Press, 1978. 57.
- [12] 辛厚文, 杨灵法. $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ 高温超导体的临界温度与氧含量关系的逾渗理论分析[J]. *中国科学技术大学学报*, 1994, 24(2): 149 - 151.
- XIN Hou-wen, YANG Ling-fa. Percolation theory analyses of the relation between critical temperature and oxygen content in high- T_c superconductor $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ system[J]. *Journal of China University of Science and Technology*, 1994, 24(2): 149 - 151.
- [13] Gorjanc T C, Leong D, Py C, et al. Room temperature deposition of ITO using r. f. magnetron sputtering[J]. *Solid Thin Films*, 2002, 413: 181 - 185.
- [14] Roth A P, Webb J B, Williams D F. Absorption edge shift in ZnO thin films at high carrier densities [J]. *Solid State Comm*, 198, 39(12): 1269 - 1271.
- [15] LI Shi- tao, QIAO Xue-liang, CHEN Jian-guo. Effects of oxygen flow on the properties of indium tin oxide film[J]. *Materials Chemistry & Physics*, 2006, 97(4): 603 - 607.
- [16] 李世涛, 乔学亮, 陈建国, 等. 磁控溅射制备增透 ITO 薄膜及其性能研究[J]. *光电工程*, 2005, 32(11): 20 - 24.
- LI Shi- tao, QIAO Xue-liang, CHEN Jian-guo, et al. Study on preparation and properties of the antireflective ITO thin films by magnetron sputtering[J]. *Opto-Electric Engineering*, 2005, 32(11): 20 - 24.

(编辑 何学锋)