

文章编号:1007-2780(2009)03-0389-04

玻璃和柔性衬底上氧化铟锡薄膜特性的对比研究

王 新¹, 向 嵘¹, 任新光², 李 野¹, 姜德龙¹, 端木庆铎¹

(1. 长春理工大学 理学院, 吉林 长春 130022, E-mail: wangxin971241@yahoo.com.cn;
2. 中国科学院 长春光学精密机械与物理研究所 激发态物理重点实验室, 吉林 长春 130033)

摘 要: 对采用磁控溅射方法生长在玻璃和柔性聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)塑料上的氧化铟锡(ITO)薄膜的结构、光学和电学特性进行了对比研究。在两种不同的衬底上均得到了不分相的、高质量的多晶 ITO 薄膜,其中生长在玻璃衬底上的 ITO 薄膜(002)衍射峰的半峰宽为 0.24° ,生长在 PET 衬底上的为 0.28° 。两种样品在可见光区都具有很高的透过率,其中玻璃衬底上生长的薄膜的透过率约为 92%,PET 上生长的薄膜的透过率高达 87%。两种薄膜均具有良好的导电性,玻璃衬底上薄膜的电阻率为 $4.2 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$,柔性 PET 衬底上薄膜的电阻率为 $4.7 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 。实验结果证明,完全可以采用磁控溅射的方法在柔性衬底上生长出高质量的 ITO 薄膜。

关 键 词: 氧化铟锡;磁控溅射;x 射线衍射;透光率;电阻率
中图分类号: TB34 **文献标识码:** B

1 引 言

自 1907 年 Badlker 报道了通过热蒸发镉(Cd)并使之氧化形成氧化镉(CdO)透明导电氧化物(Transparent Conductive Oxide, TCO)薄膜以来,透明导电氧化物薄膜的研究受到广泛的重视^[1]。透明导电氧化物薄膜材料主要包括 In、Zn、Sn 和 Cd 的氧化物及其复合多元氧化物^[2],其中铟锡合金氧化物薄膜(ITO)具有高可见光透光率(90%)和高红外反射率、低电阻率($\sim 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$)^[3]、耐磨损以及良好的机械强度和化学稳定性^[4,5],因此在液晶显示器、太阳能电池、防静电、防微波辐射等领域有着广泛的实际应用。现在,在蓝宝石、玻璃等硬质材料上采用磁控溅射等手段制备 ITO 薄膜的技术已经非常成熟^[6,7]。近年来,随着各种半导体器件的小型化和轻量化,在轻质的柔性衬底上生长半导体薄膜材料日益得到重视^[8-10]。但是,在这些轻质的柔性衬底上生长高导电性和高光学透过特性的 ITO 薄膜存在很大的技术瓶颈。主要是由于柔性衬底材料的耐热性能都很差,因此一般要求生长温度要尽可能的低;然而在低的生长温度下,ITO 薄膜的导电性能和光

学特性又较差,很难解决生长温度和导电性以及光学透过特性的制约关系。我国一些研究者也已经开始了在柔性衬底上生长 ITO 薄膜的尝试,但所制备的薄膜电阻率高,光学透过率小,同时也未能给出相同条件下在硬质和柔性衬底上制备的 ITO 薄膜特性的对比研究^[11-14]。本文在硬质玻璃和柔性聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)两种衬底上采用磁控溅射方法制备了 ITO 薄膜,并对薄膜的结构、光学和电学特性进行了对比研究。

2 实 验

实验中采用射频磁控溅射设备,以 ITO 陶瓷作为溅射靶(质量分数为 0.9 的 In_2O_3 + 质量分数为 0.1 的 SnO_2),在 PET 塑料衬底和玻璃衬底上以同一条件制备 ITO 薄膜。在制备前,首先用稀释的去污剂对 PET 塑料和石英玻璃衬底进行去油污处理,然后将其放入去离子水中冲洗,并用干燥的氮气吹干。当溅射真空室的真空度达到 $1 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ 后,通入高纯的 Ar 和 O_2 ,Ar 和 O_2 的流量分别由各自的质量流量计控制。溅射时真空度维持在 0.5 Pa。溅射时要严格控制溅射功率和时间,可以采用分步、重复溅射的方法,使衬底

尽可能少地积累热量。对溅射得到的样品分别进行了结构、光学和电学的测试。其中结构测试采用的是日本理光电机公司的 O/max-RA 型旋转 Cu 靶 12 kW 的 X 射线衍射仪；光学测试采用的 Shimadzu UV-3101PC 双光束分光光度计；电学测试采用的是霍尔测试仪。

3 结果与讨论

经过测量,所生长的 ITO 薄膜厚度约为 210 nm。图 1(a)和(b)分别给出了在石英玻璃衬底和在 PET 衬底上生长的 ITO 样品的 x 射线衍射光谱,从图(a)可以看出,在 21.5°,30.6°,35.5°附近出现了 3 个明显的衍射峰,其中 21.5°对应的是 ITO 薄膜的(211)衍射峰;30.6°对应的是(222)衍射峰;35.5°对应的是(400)衍射峰。在这 3 个衍射峰中,(222)衍射峰强度最强,大约是其它两个衍射峰的 10 倍,该峰的半高宽为 0.24°。测量结果表明在玻璃衬底上生长的 ITO 薄膜是(222)择优取向的多晶薄膜。从图(b)可以看出,生长在 PET 衬底上的 ITO 薄膜在 30.6°和 35.5°附近出现了两个明显的衍射峰,分别对应的是 ITO 薄膜的(222)和(400)衍射峰,这两个衍射峰的强度基本相当,其中(222)衍射峰的半宽度为 0.28°,这个数值比国内其它文献报道的要好,仅比生长在玻璃衬底上的衍射峰宽约 0.04°。证明在柔性 PET 衬底上得到了较好结晶质量的 ITO 薄膜。

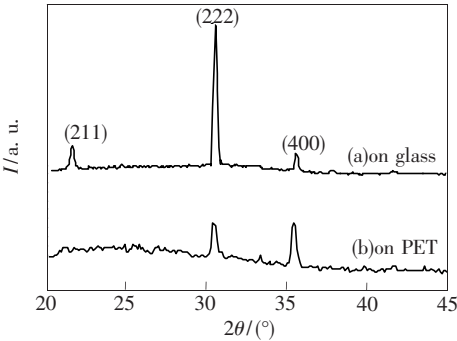


图 1 生长在玻璃(a)和 PET(b)衬底上的 ITO 薄膜的 x 射线衍射图谱
Fig. 1 XRD results of ITO thin films grown on glass (a) and PET (b) substrate

根据 Scherrer 公式：

$$d = \frac{0.9\lambda}{B\cos\theta}$$

式中 d 是晶粒的平均尺寸, λ 是 X 射线衍射(XRD)

波长(0.154 nm), B 是衍射峰半高宽度, θ 是 Bragg 衍射角,计算得出生长在硬质玻璃衬底和柔性 PET 衬底上的晶粒平均尺寸大小分别为 34.3 nm 和 29.4 nm。

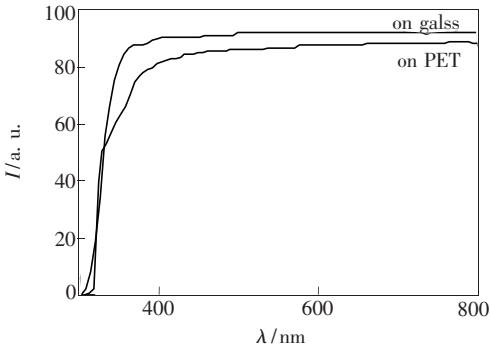


图 2 生长在玻璃和 PET 衬底上的 ITO 薄膜的透射光谱
Fig. 2 Transmittance spectra of ITO thin film grown on glass and PET substrates

图 2 给出了在同一条件下分别生长在玻璃和 PET 衬底上的 ITO 薄膜样品的透射光谱。从该图可以看出,生长在玻璃衬底上的 ITO 薄膜的透射谱在高端变化陡峭,且在可见光范围内透过率较高,约为 92%,这个数值在已有的报道中属于较高水平。生长在柔性 PET 衬底上的薄膜在可见光区的透过率约为 87%,虽然这个数值与玻璃上生长的样品相差较大,但是比其它文献报道的略高^[11-14]。

表 1 给出了生长在玻璃衬底和 PET 衬底上 ITO 样品的电学测量结果。从该表可以看出,不论在玻璃还是在 PET 衬底上生长的 ITO 样品的电阻率都在 $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 量级,其中在 PET 上生长的样品的电阻率为 $4.7 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$,这个数值比目前国内其它报道的结果要好^[11,13,14]。

表 1 生长在玻璃衬底和 PET 衬底上样品的电学测试结果

Table 1 Electrical properties of the samples grown on glass and PET, respectively.

衬底	载流子浓度 (cm^{-3})	电阻率 ($\times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$)	迁移率 ($\text{V} \cdot \text{s}/\text{cm}^2$)
玻璃	3.4×10^{20}	4.2	43.4
PET	3.5×10^{20}	4.7	38.3

4 结 论

采用磁控溅射设备在硬质玻璃衬底和柔性

PET 衬底上以同一条件制备了高质量的 ITO 薄膜,通过对薄膜的结构、光学和电学特性测试,发现在柔性 PET 衬底上生长的样品的性质稍逊色于在玻璃衬底上生长的样品,但是两者差别较小。得到的 PET 衬底上生长的 ITO 薄膜(222)衍射

峰的半峰宽为 0.28° ,可见光透过率可以达到 87%,电阻率可以达到 $4.7 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 。这个结果是目前国内较好的成果,通过工艺条件优化后,该性能还有可能进一步提高。

参 考 文 献:

- [1] 殷顺湖. 透明导电膜研究进展 [J]. 材料导报,1997,11(3):33-37.
- [2] 赵谢群. 透明导电氧化物薄膜研究现状与产业化进展 [J]. 电子元件与材料, 2000,(2):40-41.
- [3] Choong Hoon Yi, Itaru Yasui, Yuzo Shigesato. Effects of tin concentrations on structural characteristics and electro optical properties of tin-doped indium oxide films prepared by r. f. magnetron sputtering [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1995,34:600-605.
- [4] 程珊华, 李育峰, 宁兆元. 在有机玻璃基底上制备 ITO 透明导电膜 [J]. 微细加工技术,1996,(2):54-57.
- [5] 岳锡华, 越屹, 张维佳. ITO 透明导电膜的制备及性能 [J]. 航空学报,1996,17(1):57-63.
- [6] Li Xiao-dong, Zhu Hong-bing, Chu Jia-bao, *et al.* Indium tin oxide films prepared by radio frequency magnetron sputtering under low vacuum level [J]. 液晶与显示,2007,22(5):553-559.
- [7] 职利,徐华蕊,周怀营. Orthogonal optimum design of technological parameters for preparation of ITO thin films [J]. 液晶与显示,2006,21(5):465-468.
- [8] Sindhu S, Narasimha Rao K, Ahuja Sharath, *et al.* Spectral and optical performance of electrochromic poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) deposited on transparent conducting oxide coated glass and polymer substrates [J]. *Materials Science and Engineering :B*, 2006, 132:39-42.
- [9] Wu Dong-Sing, Lien Shui-Yang, Mao Hsin-Yuan, *et al.* Improvement of indium-tin oxide films on polyethylene terephthalate substrates using hot-wire surface treatment [J]. *Thin Solid Films*, 2006,501:346-349.
- [10] Frederik C Krebs, Holger Spanggaard, Torben Kjær, *et al.* Large area plastic solar cell modules [J]. *Materials Science and Engineering :B*, 2007,138:106-111.
- [11] 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.
- [12] 孙裔,刁训刚,杨盟,等. 柔性衬底 ITO 透明导电薄膜的光电性能研究 [J]. 稀有金属材料与工程, 2007, 36(1): 86-90.
- [13] 杨田林,高绪团,韩圣浩. 溅射偏压对柔性衬底 ITO 薄膜结构和光电特性的影响 [J]. 电子元件与材料, 2003, 22(7):6-10.
- [14] 陈猛,白雪冬,黄荣芳,等. 柔性基片上 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ 和 $\text{ZnO}:\text{Al}$ 薄膜的制备及其电学和光学特性 [J]. 金属学报,1999, 35(4):443-448.

Contrast Study of ITO Thin Film Grown on
Glass and Flexible Substrate

WANG Xin¹, XIANG Rong¹, REN Xin-guang², LI Ye¹, JIANG De-long¹, DUANMU Qing-duo¹

(1. School of Science, Changchun University of Science and Technology,
Changchun 130022, China, E-mail: wangxin971241@yahoo.com.cn;

2. Key Laboratory of Excited State Processes, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics,
Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China)

Abstract

The structural, optical and electrical properties of indium-tin oxide (ITO) thin film grown on inflexible glass and flexible polyethylene terephthalate (PET) substrates by magnetron sputtering method were investigated. High quality polycrystalline ITO thin films without phase-segregation were obtained on both substrates. The FWHM of (002) diffraction peak is 0.24° and 0.28° for ITO thin film grown on glass and PET substrate, respectively. ITO thin films grown on different substrate both showed high transmittance ratio and high conductivity. The transmittance ratio is 92% and 87%, the conductivity is $4.2 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ and $4.7 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ for the thin film grown on glass and PET substrate, respectively. It is believed that high quality ITO thin film can be grown on flexible substrate by magnetron sputtering method, and the quality of ITO grown on flexible substrate is comparable with that grown on inflexible substrate.

Key words:indium-tin oxide; magnetron sputtering; x-ray diffraction; transmittance ratio; resistivity

作者简介:王新(1978—),男,辽宁凌海人,讲师,博士,主要从事电子薄膜和 MEMS 技术的研究。



《液晶与显示》关于作者署名的通告

针对目前论文署名比较随便,论文作者要求增减合著者或改变排名顺序的情况时有发生,本刊编辑部特提请文章作者注意:论文署名是一件十分严肃的事情。在论文上署名的作者应为参与论文撰写或对论文所涉及的研究工作有贡献的人,所有署名作者均应对文章内容负责。凡合著的文章,投稿前应仔细斟酌,考虑周全,并征得所有合作者的同意,同时应写明联系人。署名及排序在投稿后确实需要改变时,应由联系人向编辑部出示有关合著者同意并签名(盖章)的函件。否则,编辑部有权拒绝其要求。