

文章编号: 1000-7032(2009)05-0712-05

膜层厚度对蓝宝石衬底上生长的 ITO 薄膜性质的影响

王 新, 向 嵘, 李 野, 王国政, 付申成, 端木庆铎, 姜德龙, 吴 奎

(长春理工大学 理学院, 吉林 长春 130022)

摘要: 采用磁控溅射的方法在蓝宝石衬底上制备了氧化铟锡(ITO)透明氧化物薄膜;研究了不同厚度薄膜的结构、光学和电学特性。经 X 射线衍射(XRD)测量,发现在蓝宝石衬底上生长的 ITO 薄膜呈现了较高的(222)择优取向;随着膜层厚度的增加,该衍射峰对应的 2θ 衍射角逐渐向大角度方向移动,同时该衍射峰的半峰全宽逐渐减小,平均晶粒尺寸增大。经光学透射光谱测量,发现随着膜层厚度的增加,光学透过率逐渐减小。膜层厚度为 $0.2\ \mu\text{m}$ 时,可见光透过率超过 80%,当膜层厚度为 $0.8\ \mu\text{m}$ 时,可见光透过率下降到 60%。电学测量结果表明,随着膜层厚度的增加,薄膜电阻率逐渐减小。膜层厚度为 $0.2\ \mu\text{m}$ 时,电阻率为 $9 \times 10^{-4}\ \Omega \cdot \text{cm}$,膜层厚度为 $0.8\ \mu\text{m}$ 时,电阻率为 $5.5 \times 10^{-4}\ \Omega \cdot \text{cm}$ 。

关键词: 氧化铟锡;磁控溅射;X 射线衍射;光透过率;电阻

中图分类号: O484.41; O484.42 **PACS:** 73.61.Le; 78.66.Li **PACC:** 7360P; 7865P **文献标识码:** A

1 引 言

氧化铟锡(ITO)薄膜是一种体心立方结构的重掺杂、高简并的 n 型半导体薄膜材料,其禁带宽度为 $3.5 \sim 4.3\ \text{eV}$,电阻率可达 $10^{-4}\ \Omega \cdot \text{cm}$ 量级,从而表现出很好的可见光透过特性和良好的导电特性^[1,2]。除此之外,ITO 薄膜还具有高硬度、耐磨性、耐化学腐蚀特性和良好的加工性能^[3],使 ITO 薄膜在电子显示器件、透明电极、太阳能电池、建筑节能视窗、军用仪器设备的设计等方面具有广泛的应用^[4-8]。目前,ITO 薄膜的制备技术有很多种,包括化学气相沉积(CVD)、激光脉冲沉积(PLD)、磁控溅射沉积等。由于磁控溅射具有设备造价低廉、薄膜质量较好,生长效率高等特点,在实际生产和实验研究中被广泛地用于制备 ITO 薄膜。一些研究小组也对磁控溅射过程中一些典型的实验参数对 ITO 薄膜的性质的影响进行了研究,如 Ar 气压^[9]、氧气浓度^[10]、衬底温度^[10]和溅射偏压^[11]等。从制备 ITO 薄膜所使用的衬底的角度而言,目前多数采用的是无定型硬质玻璃衬底或塑料等柔性衬底,本文主要对蓝宝石晶体材料衬底上采用磁控溅射的方法制备

ITO 薄膜的性质进行研究,尤其对不同厚度的薄膜之间的结构、光学和电学特性进行了比较和分析。

2 实 验

本实验所制备的 ITO 薄膜,采用的是射频磁控溅射设备,以 ITO 氧化物陶瓷作为溅射靶($90\% \text{In}_2\text{O}_3 + 10\% \text{SnO}_2$)。衬底采用 c 平面蓝宝石($c\text{-Al}_2\text{O}_3$),首先将衬底经丙酮和乙醇脱脂后,用去离子水冲洗,并用高纯氮气吹干,再在 $V(\text{H}_2\text{SO}_4):V(\text{H}_3\text{PO}_4) = 3:1$ 的混合液中 $160\ ^\circ\text{C}$ 下腐蚀 15 min,最后去离子水冲洗,氮气吹干后放置于溅射真空室中。当溅射真空室的真空度达到 $1 \times 10^{-5}\ \text{Pa}$ 后,我们通入高纯的氩气和氧气,氩气和氧气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 $0.5\ \text{Pa}$ 。通过控制溅射时间,我们得到的样品厚度分别约为 $0.2, 0.4, 0.6, 0.8\ \mu\text{m}$ 。这些样品的厚度测量采用的是光源式薄膜测厚仪(日本)。并分别对四块样品进行了结构、光学和电学的测试。其中结构测试采用的是日本理光 O/max-RA 型旋转 Cu 靶 12 kW 的 X 射线衍射仪;光学测试采用双光束分光光度计(天津港东);电学测试采用的是霍尔测试仪。

收稿日期: 2009-01-25; 修订日期: 2009-06-24

基金项目: 吉林省科技厅青年自然科学基金(20080170)资助项目

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

E-mail: wangxin971241@yahoo.com.cn, Tel: (0431)85582273

3 结果与讨论

图1给出了不同厚度的 ITO 薄膜样品的 XRD 测量结果。从该图可以看出,对于不同膜厚的样品在 41.68° 附近都出现了一个明显的、尖锐的衍射峰,该衍射峰是来自蓝宝石衬底的(006)方向的衍射峰。除该衍射峰外,其余所有的衍射峰均对应于体心立方结构的 ITO 薄膜的衍射峰。其中位于 21.4° 、 30.3° 和 35.3° 附近的衍射峰分别来自 ITO 薄膜的(211)、(222)和(400)晶面。从该图可以看出,当膜层厚度较薄($t=0.2\ \mu\text{m}$ 和 $t=0.4\ \mu\text{m}$)时,仅仅出现了单一的(222)衍射峰。当薄膜厚度继续增加到 $t=0.6\ \mu\text{m}$ 时,出现了 ITO 薄膜的(211)和(400)衍射峰,当膜层厚度增加到 $t=0.8\ \mu\text{m}$ 时,(211)和(400)衍射峰的强度有明显增强的趋势,这个现象和其它研究小组报道的生长在其它衬底上 ITO 薄膜的性质类似^[12~16]。

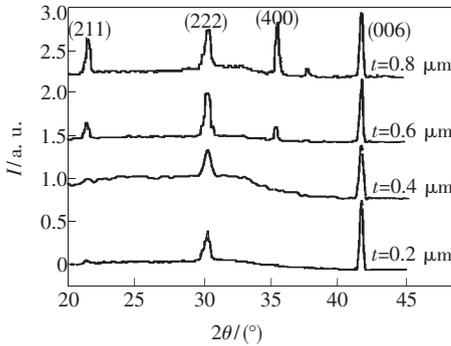


图1 不同厚度 ITO 薄膜的 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of ITO thin film with different thickness

图2给出了 XRD 测量结果中(222)衍射峰所对应的 2θ 角的位置和生长在蓝宝石衬底上的 ITO 薄膜厚度之间的关系。当膜层厚度 $t=0.2\ \mu\text{m}$ 时, 2θ 衍射角位于 30.250° , 随着膜层厚度逐渐增加到 $t=0.4, 0.6, 0.8\ \mu\text{m}$ 时, 2θ 衍射角的位置逐渐向大角度方向移动到 $30.290^\circ, 30.295^\circ$ 和 30.300° 。通过与标准 PDF (Powder diffraction file) 卡片比较, 发现我们得到所有薄膜的 2θ 衍射角比标准 (30.577°) 的要小, 说明我们的薄膜虽然厚度不同, 但是不同厚度的薄膜中一直存在张应力, 并且随着膜层厚度的增加, 这种张应力逐渐减小。

一般说来, X 射线衍射图谱中的衍射峰的半峰全宽 (Full width at half maximum, FWHM) 可以用

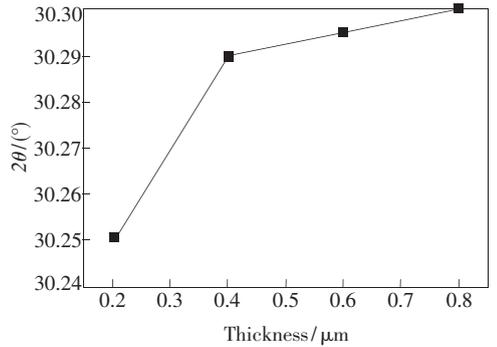


图2 ITO 薄膜(222)衍射角(2θ)的位置和 ITO 薄膜厚度对应关系

Fig. 2 Relationship between the position of (222) diffraction angle (2θ) and thickness of the ITO film

来间接衡量薄膜的质量, 图3给出了 ITO 薄膜(222)衍射峰的半峰全宽与膜层厚度的对应关系。从该图可以看出, 当膜层厚度较薄($t=0.2\ \mu\text{m}$)时, ITO 薄膜(222)方向的衍射峰的半峰全宽 ($\text{FWHM} = 0.46^\circ$) 较大, 随着膜层厚度增加到 $t=0.4, 0.6, 0.8\ \mu\text{m}$ 时, 半峰全宽逐渐减小到 $0.45^\circ, 0.44^\circ$ 和 0.43° 。而且这种减小近似于线性关系, 表明随着膜层厚度的增加, ITO 薄膜的结晶质量逐渐好转。

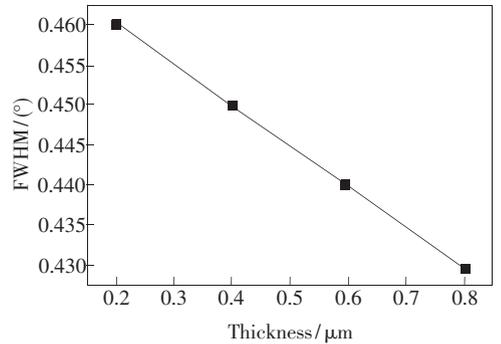


图3 ITO 薄膜(222)衍射峰的半峰全宽和膜层厚度的关系

Fig. 3 Relationship between the FWHM of (222) diffraction peak and thickness for ITO film

根据 Scherrer 公式:

$$d = \frac{0.9\lambda}{B\cos\theta} \quad (1)$$

式中 d 是晶粒的平均尺寸, λ 是 X 射线衍射测量时所用到的波长 ($0.154\ \text{nm}$), B 是衍射峰半峰全宽, θ 是 Bragg 衍射角, 我们将(222)衍射峰的衍射角和半峰全宽代入后, 得到膜层厚度为 $0.2, 0.4, 0.6, 0.8\ \mu\text{m}$ 的 ITO 薄膜所对应的平均晶粒

尺寸分别为 17.8, 18.3, 18.7, 19.3 nm。表明随着薄膜厚度的增加,晶粒尺寸逐渐变大,晶体质量得到了改善。

图 4 给出了不同厚度的 ITO 薄膜的透射光谱。可以看出:在紫外波段 (< 400 nm), 薄膜的透过率较小;在可见光波段,薄膜透过率迅速增大。随着膜层厚度的增加,薄膜在可见光和近紫外的透过率逐渐变小,并且透射曲线逐渐变得平滑。膜层厚度为 $0.2 \mu\text{m}$ 时,可见光透过率可以达到 80%,当膜层厚度为 $0.6 \mu\text{m}$ 时,可见光透过率已经下降到 60%。

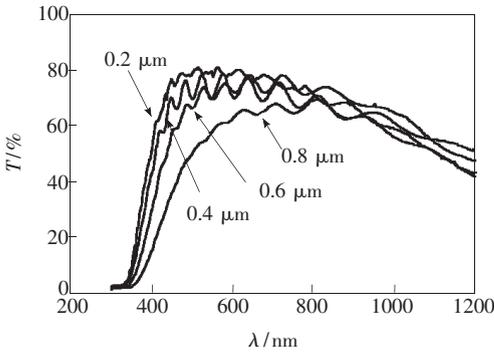


图 4 不同厚度 ITO 薄膜的透射光谱

Fig. 4 Transmittance spectra for ITO films with different thickness

图 5 给出了 ITO 薄膜的电阻率和膜层厚度的对应关系。膜层厚度为 $0.2 \mu\text{m}$ 时,电阻率为 $9 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, 随着膜层厚度的增加,电阻率逐渐

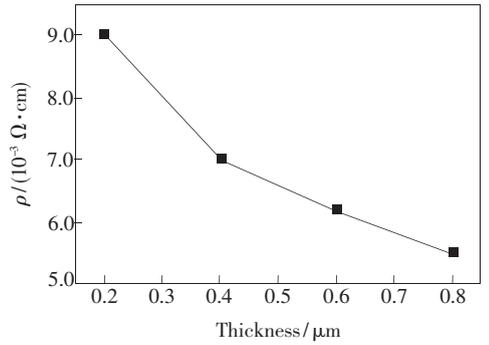


图 5 ITO 薄膜电阻率和膜层厚度之间的关系

Fig. 5 Relationship between the resistivity and thickness of the ITO film

减小,到膜层厚度为 $0.8 \mu\text{m}$,电阻率已经下降到 $5.5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 。这个数值和在其它衬底上制备的 ITO 薄膜基本相似。

4 结 论

在蓝宝石衬底上采用磁控溅射方法制备了厚度分别为 $0.2, 0.4, 0.6, 0.8 \mu\text{m}$ 的 ITO 多晶薄膜。研究了不同厚度的 ITO 薄膜的结构、光学和电学特性。薄膜中一直存在张应力,随着膜层厚度的增加,张应力逐渐减少,薄膜的取向性增多,但是平均晶粒尺寸变大。不同厚度的薄膜均显示较好的可见光透过特性,可见光透过率可以超过 60%,但是随着膜层厚度的增加,透过率逐渐减小。而薄膜的电阻率随逐渐减小。

参 考 文 献:

- [1] Choong Hoon Yi, Itaru Yasui, Yuzo Shigesato. Effects of tin concentrations on structural characteristics and electrooptical properties of tin-doped indium oxide films prepared by RF magnetron sputtering [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1995, **34** (2A):600-605.
- [2] Tahar B H R, Ban T, Ohay Y. Tin doped indium oxide thin films; Electrical properties [J]. *J. Appl. Phys.*, 1998, **83** (3):2631-2645.
- [3] Lai Bing, Ding Xunmin, Yuan Zeliang, et al. Synchrotron radiation photoelectron study of ITO surface [J]. *Chin. J. Semiconductors* (半导体学报), 1999, **20**(7):543-547 (in Chinese).
- [4] Zhan Hongming, Rao Haibo, Zhang Huafu. Transparent conducting films ITO based on organic light-emitting diodes display [J]. *Chin. J. Liquid Crystals and Displays* (液晶与显示), 2004, **5**(4):386-390 (in Chinese).
- [5] Feng Yuchun, Zhang Jianbao, Zhu Junshan, et al. Ni/ITO-p-GaN ohmic contact [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2005, **26**(6):757-760 (in Chinese).
- [6] Ou Changgang, Kong Fan, Zheng Yi, et al. Electrical and electroluminescent properties of ITO/BTEO-PPV: PUL/Al [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2004, **25**(6):639-643 (in Chinese).
- [7] Hou Xufeng, Jing Hai, Gu Changdong, et al. Electrochemical deposition ZnO thin film on high sheet resistance ITO glass substrate [J]. *Chin. J. Liquid Cryst. Displ.* (液晶与显示), 2007, **22**(1):15-20 (in Chinese).

- [8] Jiang Xishun, Cao Chunbin, Song Xueping, *et al.* Effect of indium and tin oxidation on photoelectric behavior of ITO films [J]. *Chin. J. Liquid Cryst. Displ.* (液晶与显示), 2007, **22**(4):393-401 (in Chinese).
- [9] Zhi Li, Xu Huarui, Zhou Huaiying. Structure and properties of ITO films sputtered by DC magnetron at 100% Ar atmosphere [J]. *J. Functional Materials and Devices* (功能材料与器件学报), 2007, **13**(2):177-180 (in Chinese).
- [10] Yue Xihua, Zhao Yi, Zhang Weijia. Preparation and properties of ITO transparent conducting films [J]. *Acta Aeronauticae Astronautica Sinica* (航空学报), 1996, **17**(1):57-63 (in Chinese).
- [11] Wang Gang, Liu Hongyu, Zhao Chao, *et al.* Preparation and characterization of low resistance and high transmittance ITO films [J]. *Chin. J. Liquid Crystals and Displays* (液晶与显示), 1999, **14**(1):23-28 (in Chinese).
- [12] Yang Tianlin, Gao Xutuan, Han Shenghao. Deposition of transparent conductive ITO film on flexible substrates; structure and photoelectric properties at different sputtering bias-voltage [J]. *Electronic Components & Materials* (电子元件与材料), 2003, **22**(7):6-10 (in Chinese).
- [13] Kim H, Horwitz J S, Kushto G, *et al.* Effect of film thickness on the properties of indium tin oxide thin films [J]. *J. Appl. Phys.*, 2000, **88**(10):6021-6025.
- [14] Kim Dong-Ho, Park Mi-Rang, Lee Hak-Jun, *et al.* Thickness dependence of electrical properties of ITO film deposited on a plastic substrate by RF magnetron sputtering [J]. *Appl. Surface Science*, 2006, **253**:409-411.
- [15] Qiao Z, Latz R, Mergel D. Thickness dependence of In₂O₃: Sn film growth [J]. *Thin Solid Films*, 2004, **466**(1-2):250-258.
- [16] Lee Ho-Chul, Seo Ji-Yoon, Choi Yong-Won, *et al.* The growth of indium-tin-oxide thin films on glass substrates using DC reactive magnetron sputtering [J]. *Vacuum*, 2004, **72**(3):269-276.

Effects of Thickness on the Properties of ITO Thin Films Grown on Sapphire Substrate

WANG Xin, XIANG Rong, LI Ye, WANG Guo-zheng, FU Shen-cheng,
DUANMU Qing-duo, JIANG De-long, WU Kui

(School of Science, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China)

Abstract: Indium tin oxide (ITO, or tin-doped indium oxide) is a mixture of indium oxide (In₂O₃) and tin oxide (SnO₂), typically 90% In₂O₃, 10% SnO₂ in mass fraction. It is transparent and colorless for ITO layers. Indium tin oxide's main feature is the combination of electrical conductivity and optical transparency. ITO is mainly used to make transparent conductive coatings for flat panel displays, plasma displays, and solar cells. In this paper, ITO thin films were grown on *c*-face sapphire substrate by rf magnetron sputtering from an oxide ceramic target of 90% In₂O₃ and 10% SnO₂. The sapphire substrate were cleaned strickly and blown dry in N₂ gas before they were introduced into the chamber. High purity Ar and O₂ were introduced through independent mass flow controllers after the vacuum chamber was evacuated below 11×10^{-5} Pa. The oxygen content in the sputter gas was determined by the oxygen-to-argon partial pressure ratio. The process total pressure was kept at 0.5 Pa and the sputtering time was varied to obtain thin films with thickness ranging from 0.2 to 0.8 μm . The structural, optical and electrical properties of the film were specially studied. According to the XRD diffraction measurement, it was found that ITO thin films grown on sapphire substrate show highly (222)-preferred orientation. With the increase of the film's thickness, the 2θ angle of (222) diffraction peak moves toward to larger direction and the full width at the half maximum (FWHM) of the peak decreases. When the thickness of the ITO thin film is 0.2 μm , the FWHM is about 0.46° . When the thickness increased from 0.4 μm to 0.8 μm , the FWHM decreased from 0.45° to 0.43° . The thickness of the thin film also

effected on the average grain size, the average grain size is 17.8, 18.3, 18.7 and 19.3 nm for ITO thin film with a thickness of 0.2, 0.4, 0.6 and 0.8 μm , respectively. According to the optical measurement results, the optical transmittance of the film decrease with the increase of the film's thickness. The transmittance is about 80% and the 60% for the thickness of 0.2 μm and 0.8 μm . The electrical measurement on the films showed that the resistivity decreases with the increase of the film's thickness. The resistivity is $9 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ for ITO film with the thickness of 0.2 μm . When the thickness is increased to 0.8 μm , the resistivity is decreased to $5.5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$. Thus, in factual applications, one must choose an ideal thickness of the ITO thin films in order to achieve a satisfactorily structural, optical and electrical property.

Key words: ITO; magnetron sputtering; XRD; transmittance; resistivity

CLC number: O484.41; O484.42 **PACS:** 73.61.Le; 78.66.Li **PACC:** 7360P; 7865P **Document code:** A

Received date: 2009-01-25

向您推荐《液晶与显示》——中文核心期刊

《液晶与显示》是中国最早创办的液晶学科专业期刊,也是中国惟一的液晶学科和显示技术领域综合性专业学术期刊。它由中国科学院长春光学精密机械与物理研究所、中国光学光电子行业协会液晶专业分会和中国物理学会液晶分会主办,科学出版社出版。

《液晶与显示》以研究报告、研究快报、综合评述和产品信息等栏目集中报道国内外液晶学科和显示技术领域最新理论研究、科研成果和创新技术,及时反映国内外本学科领域及产业信息动态,是宣传、展示我国该学科领域和产业科技创新实力与硕果,进行国际交流的平台。本刊是英国《科学文摘》(INSPEC)、美国《化学文摘》(CA)、俄罗斯《文摘杂志》(AJ)、美国《剑桥科学文摘》(CSA)、“中国科技论文统计源期刊”等 20 余种国内外著名检索刊物和文献数据库来源期刊。

《液晶与显示》征集有关各类显示材料及制备方法、液晶显示、等离子体显示、阴极射线管显示、发光二极管显示、有机电致发光显示、场发射显示、微显示、真空荧光显示、电致变色显示及其他显示、各类显示器件物理和制作技术、各类显示新型模式和驱动技术、显示技术应用、显示材料和器件的测试方法与技术、成像技术和图像处理等研究论文。《液晶与显示》热忱欢迎广大作者、读者广为利用,踊跃投稿。同时,竭诚欢迎社会各界洽谈广告业务、合作组织技术交流与信息发布活动。

《液晶与显示》为双月刊,国内定价 30 元。国内邮发代号:12-203;国外发行代号:4868BM。广告经营许可证号:2200004000068。

地 址:长春市东南湖大路 3888 号

《液晶与显示》编辑部

邮 编:130033

电 话:(0431)86176059

E-mail: yjxs@ciomp.ac.cn

国内统一刊号:CN 22-1259/04

国际标准刊号:ISSN 1007-2780

国际刊名代码(CODEN):YYXIFY

传 真:(0431)84695881

网 址:www.yjxs.com