

# 有机薄膜衬底 ITO 透明导电膜 的结构和光电特性\*

赵俊卿 马 瑾 李淑英 马洪磊

(山东大学光电所 济南 250100)

**摘要** 我们用反应蒸发法在氧分压  $2 \times 10^{-2}$  Pa、衬底温度 80~ 240 条件下蒸发铟-锡合金, 在有机薄膜衬底上制备出 ITO 膜, 并研究了其结构和光电特性随制备衬底温度的变化。制备膜的最佳取向为 (111) 方向, 迁移率为  $20.7 \sim 36.7 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , 载流子浓度为  $(1.7 \sim 4.4) \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , 适当调节制备参数, 可得电阻率为  $6.63 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 、在可见光区透过率达 82% 的有机薄膜衬底 ITO 膜

PACC: 8115G, 7360F, 7865

## 1 引言

锡掺杂的三氧化二铟 (ITO) 薄膜是一种重要的光电子信息材料, 优异的光电性能使其在太阳能电池、液晶显示器、热反射镜等领域得到了广泛的应用。以玻璃为衬底的 ITO 膜已经得到了广泛的研究和应用。近年来, 对柔性衬底 ITO 膜的研究引起了国际上的高度重视。柔性衬底 ITO 膜具有许多独特的优点, 如可挠曲、重量轻、耐冲击、易于大面积生产等, 而且经过努力可以实现如同玻璃衬底那样的光电特性, 因而应用前景更为广阔。

由于有机材料等柔性衬底不耐高温, 因此 ITO 膜必须在低温下制备。目前文献报道的低温制备 ITO 膜的方法多为磁控溅射法。Chiou 等<sup>[1]</sup>用射频磁控溅射法制备的聚丙烯衬底 ITO 膜, 制备温度小于 65 , 平均透过率达 83%。Mukherjee 等<sup>[2]</sup>用反应磁控溅射法得到电阻率为  $6.8 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ , 透过率 ( $\lambda = 550 \text{ nm}$ ) 为 85% 的聚丙烯衬底 ITO 膜。Fan<sup>[3]</sup>用离子束溅射法在聚酯薄膜上制备的 ITO 膜, 制备温度小于 100 , 电阻率  $\rho \sim 5.5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ , 平均透过率大于 80%。

本文以有机薄膜 PI (Polyimide 聚酰亚胺) 为衬底材料, 在 80~ 240 范围内, 用反应蒸发法制备出 ITO 透明导电膜, 并对其结构和光电特性进行了研究。

\* 本项目为山东省自然科学基金资助项目

赵俊卿 女, 1964 年出生, 博士生, 从事柔性衬底 ITO 膜的研究

马 瑾 男, 1960 年生, 副教授, 从事半导体薄膜的研究

马洪磊 男, 1939 年出生, 教授, 博导, 从事半导体薄膜的研究

1997-10-14 收到, 1998-01-16 定稿

## 2 实验方法

玻璃和 PI 衬底 ITO 膜用 DM-300 型蒸发系统制备。铟 (wt 90%) - 锡 (wt 10%) 合金置于电阻加热的石英玻璃舟。为了防止蒸发源污染, 用石英管把加热钨丝密封。蒸发源的加热温度约为 800 。基片到蒸发源的距离为 25cm。基片用钨丝加热, 温度在 80~ 240 范围内, 用铜-康铜热电偶监控。蒸发系统基压为  $10^{-3}$  Pa。通过针形阀将氧气通入蒸发系统, 蒸发期间氧分压保持在  $2 \times 10^{-2}$  Pa。

ITO 膜的结构特性用 RIGIKU D-Max-3A 型 X 射线衍射仪测量。薄膜的微观形貌用 HITACHI S-520 型扫描电子显微镜拍片观测。光学透过率和反射率用 SHIMADZU UV-3000 型分光光度计和 5DX 型红外光谱仪测量。薄膜厚度用 alpha-step 250R 型台阶仪, 结合卢瑟夫背散射法进行测量。方块电阻用 SZ-82 型数字式四探针测试仪测量。霍尔迁移率用范德堡方法测量。

## 3 实验结果和讨论

### 3.1 结构特性

图 1 为在不同衬底温度下制备的 ITO 膜的 X 射线衍射谱。可以看出, PI 衬底 ITO 膜具有纯三氧化二铟的立方方铁锰矿结构, 最佳取向为 (111) 方向; 随着衬底温度的升高, 衍射峰强度变大, 半高宽变小, 说明晶化程度增加, 晶粒增大。平均晶粒度可通过 X 射线衍射峰的半高宽粗略估计<sup>[3]</sup>。PI 衬底 ITO 膜的晶粒大小在 15~ 35nm 范围内, 随衬底温度的升高而增大。

对于体心立方晶格, 有:

$$d_{hkl} = a / (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}$$

其中  $(hkl)$  为晶面指数;  $d_{hkl}$  为晶面间距;  $a$  为晶格常数。计算得 PI 衬底 ITO 膜的晶格常数为 1.015nm, 玻璃衬底 ITO 膜的晶格常数为 1.013nm, 二者相差甚微, 说明衬底对 ITO 膜的晶格常数无明显影响。

图 2 (见图版 D) 为 PI 衬底 ITO 膜的扫描电镜照片。可以看出, PI 衬底 ITO 膜的晶粒随衬底温度的升高而增大, 这与图 1 得到的结论一致。

图 1 中曲线 a 和 b 为在相同实验条件下制备的玻璃和 PI 衬底 ITO 膜的 X 射线衍射谱。可以看出, a 图的玻璃衬底 ITO 膜中存在明显的铟的衍射峰, 说明低温样品中有金属相铟生成。另外, 从图 1 中 a、b 和 c 均可看出锡氧化物 ( $\text{Sn}_3\text{O}_4$  或  $\text{Sn}_2\text{O}_3$ ) 的衍射峰, 说明衬底温度较低 ( $T_s = 120$  ) 时杂质锡原子不完全以替位方

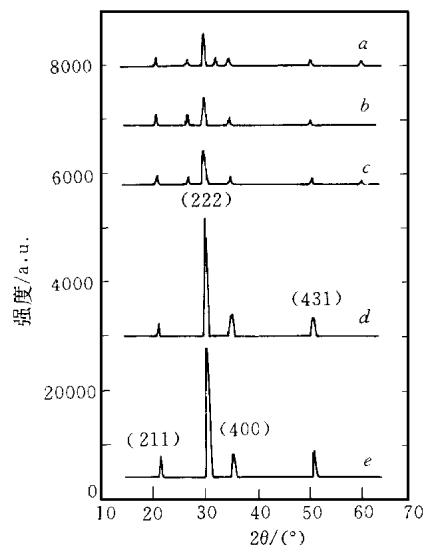


图 1 玻璃和 PI 衬底 ITO 膜的 X 射线衍射谱

a 玻璃  $T_s = 80$  ; b  $PI T_s = 80$

c  $PI T_s = 120$  ; d  $PI T_s = 160$  ;

e  $PI T_s = 220$  .

式存在,有一部分形成了低价锡 在此温度范围内制备的 ITO 膜明显发黑,这与金属相和锡氧化物的存在有关 类似的玻璃衬底 ITO 膜发黑现象已有报道<sup>[4,5]</sup>,他们认为,发黑可能是由 Sn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 相的形成引起的,但未发现锡氧化物存在的证据

### 3.2 电学特性

图 3 给出了常温下 PI 衬底 ITO 膜的电阻率  $\rho$ 、载流子浓度  $n$  和霍尔迁移率  $\mu$  随衬底温度  $T_s$  的变化  $T_s=80$  时  $n$  最大,为  $4.4 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ . 随着  $T_s$  的增大,  $n$  变小,  $T_s=180$  时,

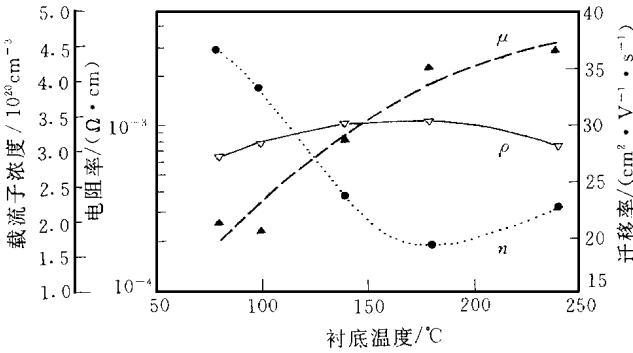


图 3 ITO 膜的电阻率、载流子浓度和迁移率随衬底温度的变化

$n$  达到最小值  $1.7 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ .  $T_s > 180$  时,  $n$  随  $T_s$  的增大而增大 这是因为: 低温时样品未得到充分氧化, 含有一定量的金属成分和低价锡, 因而载流子浓度较高; 随着  $T_s$  的升高, 氧化程度增大, 金属和低价锡含量减少, 从而载流子浓度降低;  $T_s > 180$  后, 样品得到充分氧化, 掺杂效应显示出来, 从而使载流子浓度升高

迁移率  $\mu$  在  $20.7 \sim 36.7 \text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  范围内随  $T_s$  的升高而增大,

这是由于衬底温度升高时, 晶化程度增加, 晶粒增大, 使散射减弱 电阻率与载流子浓度和迁移率有关, 其变化反映了二者对样品导电性能的综合影响  $T_s=80$  时电阻率最低, 为  $6.63 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ .

### 3.3 光学特性

图 4 是 PI 衬底 ITO 膜在波长  $\lambda=550\text{nm}$  处的透过率随  $T_s$  的变化  $T_s=120$  透过率较低且随  $T_s$  变化不大, 这是由于膜中存在锡氧化物和过剩金属原子使膜发黑所致  $T_s > 120$  后透过率明显增大, 此时 ITO 膜中的锡氧化物和过剩金属原子逐渐消失, 样品呈现出与 PI 衬底本身极为相近的颜色  $T_s=220$  的样品透过率最大, 透射谱如图 5 所示(见图版 D).  $T_s=240$  时透过率变低, 可能是由于制备温度较高, PI 衬底受到一定破坏所致

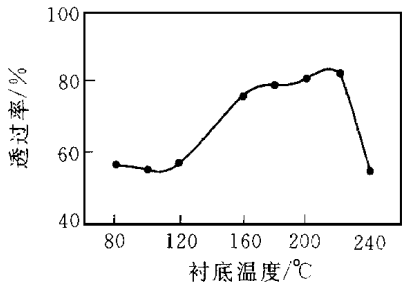


图 4 ITO 膜的透过率( $\lambda=550\text{nm}$ )随衬底温度的变化

图 5 为 PI 衬底 ITO 膜的透过率随波长的变化关系曲线,  $a$  和  $b$  对应的薄膜厚度分别为  $194\text{nm}$  和  $213\text{nm}$ , 在可见光范围内透过率大于  $82\%$ , 最大透过率达  $87.5\%$  ( $\lambda=650\text{nm}$  处).

ITO 膜的透射谱和反射谱如图 6 所示(见图版 D). 同一样品的透射和反射谱线在红外区相交, 其交点对应的波长即等离子共振吸收波长  $\lambda_p$ . 对  $T_s=180$ 、 $220$ 、 $240$  的三样品(厚度分别为  $213\text{nm}$ 、 $194\text{nm}$ 、 $133\text{nm}$ ),  $\lambda_p$  分别为  $5.62$ 、 $4.25$ 、 $3.85 \mu\text{m}$ . 由图 3,  $T_s > 180$  时, 载流子浓度随  $T_s$  的升高而增大 所以随着载流子浓度的增大, 等离子共振吸收边向短波方向移动 这一现象可用 Drude 理论来解释 根据这一理论, 等离子共振吸收波长可表示为<sup>[6]</sup>:

$$\lambda_p = 2\pi c(\epsilon_0 m^* / ne^2)^{1/2}$$

其中  $\epsilon_0$ 、 $\epsilon$  分别为高频和真空介电常数;  $m^*$  为电子有效质量;  $n$  为载流子浓度,  $c$  为光速可见,  $\lambda_p$  随  $n$  的增大而减小, 与实验结果一致

## 4 结论

PI 衬底 ITO 膜具有纯三氧化二锡的立方方铁锰矿结构, 晶格常数为 1.015nm, 最佳取向为 (111) 方向 随着衬底温度的升高, 晶化程度增加, 晶粒增大 制备膜的迁移率在  $20.7 \sim 36.7 \text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  范围内随衬底温度的升高而增大 载流子浓度为  $(1.7 \sim 4.4) \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$  适当调节制备参数, 可得电阻率为  $6.63 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 、在可见光区透过率达 82% 的 PI 衬底 ITO 膜 随着载流子浓度的增加, 等离子共振吸收边向短波方向移动

## 参 考 文 献

- [ 1 ] Bi-Shiou Chiou and Shu-Ta Hsieh, *Thin Solid Films*, 1993, **229**: 146~ 155
- [ 2 ] Mukherjee, *Vacuum*, 1989, **39**(6): 537~ 540
- [ 3 ] John C. C. Fan, *Appl Phys Lett*, 1979, **34**(8): 515~ 517
- [ 4 ] 马洪磊, 余永舜, 马萍, *太阳能学报*, 1985, **6**: 208~ 212
- [ 5 ] John C. C. Fan, *et al*, *Appl Phys Lett*, 1977, **31**: 773~ 775
- [ 6 ] K. L. Chopra *et al*, *Thin Solid Films*, 1983, **102**: 1~ 46

# Structure and Electro-Optical Properties of ITO Films on Organic Substrates

Zhao Junqing, Ma Jin, Li Shuying, Ma Honglei

(*Institute of Optoelectronic Materials and Devices, Shandong University, Jinan 250100*)

Received 14 October 1997, revised manuscript received 16 January 1998

**Abstract** ITO films deposited on organic substrates have been prepared by reactive evaporation at oxygen partial pressure of  $2 \times 10^{-2} \text{Pa}$  and substrate temperatures between 80 and 240 . The microstructure, electro-optical properties of the films and their dependence on the substrate temperatures have been investigated. It is found that the ITO films have a preferred orientation on direction (111). Hall mobilities in the range of  $20.7 \sim 36.7 \text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  and carrier concentrations between 1.7 and  $4.4 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$  are obtained. ITO films with resistivity of  $6.63 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  and transmittance of 82% in the range of the visible spectrum can be obtained by adjusting the fabricating parameters

**PACC:** 8115G, 7360F, 7865