

低温等离子体反应沉积 ITO 膜的研究

贾永新 杨志平 谢晓阳 李志强

(河北大学固体发光研究室, 保定市, 071002)

1989 年 9 月 28 日收到, 1990 年 2 月 26 日修改

研究了低温等离子体条件下 ITO 膜的沉积过程, 获得了均匀、致密的 ITO 膜。测量了膜的光、电特性, 确定了最佳沉积条件, 并对实验结果进行了定性分析。

主题词 ITO 膜, 低温等离子体, 反应沉积

一、引言

ITO 膜 (Indium Tin Oxide) 膜的制备方法有许多种^[1-4], 但多数制备方法需要较高的沉积温度, 这对 a-Si 太阳能电池的性能会产生不良影响, 同时, 如要研制塑料光、电器件, 也要求大大降低基片温度。采用低温等离子体反应沉积 ITO 膜方法能够大大降低沉积温度^[5,6], 消除沉积过程中的热掺杂效应。

二、实验方法

将比例适当的铟-锡合金置于电阻式蒸发源内, 当反应室内的真空间抽至 2×10^{-4} Pa 时, 开始充氧。氧分压 $P_{(O_2)}$ 的变化范围为 1×10^{-2} — 2×10^{-1} Pa。在高压电极上加 0—3 kV 的高压, 使蒸发源与阴极间产生辉光放电, 形成等离子体; 蒸发源内的铟-锡从位于正辉光区的加热器中蒸发, 并进入等离子体区, 部分铟-锡粒子成为正离子, 同处于激励状态的氧离子和电子相互碰撞, 交换能量, 并发生化学反应, 生成 In_2O_3 - SnO_2 膜, 即 ITO 膜^[5,6,7,8]。

三、实验结果与讨论

1. 掺杂量的确定

ITO 膜的主要成分是 In_2O_3 , 它是 n 型半导体^[2], 它的导电率主要取决于杂质浓度及载流子迁移率; 通过 Sn 的掺入可使膜的电阻成倍降低。而在可见光区的透过率主要取决于铟-锡的氧化程度。因此, 既要保证铟-锡充分氧化形成 In_2O_3 和 SnO_2 , 又要形成适当的缺氧结构, 严格控制 Sn 的掺杂。通过反复实验, 确定锡的掺杂量为 5%。

2. 固定基片温度为 120°C, 在氧分压 $P_{(O_2)}$ 为 1×10^{-2} — 2×10^{-1} Pa 范围内进行

了膜的生长实验。

图 1 是膜的方块电阻 R_{\square} (选取方块为 1 平方厘米), 随氧分压 $P_{(O_2)}$ 的变化关系。曲线在 A 点的左面是氧分压 $P_{(O_2)}$ 较小的情况, 金属铟-锡粒子数大大超过氧, 氧化反应不能良好地进行, 造成金属与少量低价氧化物的沉积; 导电性良好, 透过率较低。在 AB 区, 由于氧量增多, 氧化反应加快, 膜的组分是低价和高价氧化物的共存体, 膜的组分比例逐渐发生变化, 低价氧化物随着氧量的增多而逐步减少, 其电阻值由逐步上升转而逐步下降, 而透过率是逐步好转, B 点是通氧量的最佳点 ($P_{(O_2)} = 1.33 \times 10^{-1}$ Pa), 其电阻率、透过率均较好。如果再增加氧量, 即在 B 点的右部, 则氧化反应过于充分, 不利于形成导电良好的缺氧结构^[3], 并且由于氧量的增大造成室内气压增高, 分子自由程缩短, 使沉积速率下降; 但在这个区域制备的膜透过率是较高的。

3. 固定压强 $P_{(O_2)}$ 为 1.33×10^{-1} Pa, 在基片温度 20—150°C 范围进行了 ITO 膜的生长实验。

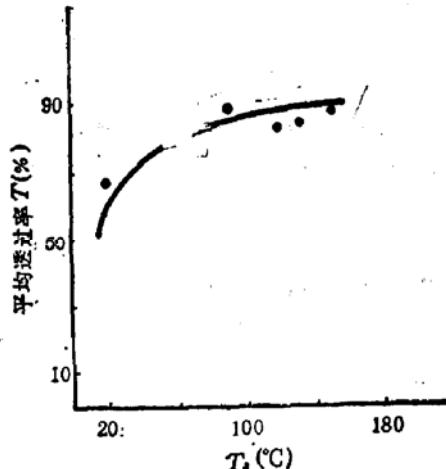


图 2 ITO 膜平均透过率和基片温度的关系 $P_{(O_2)} = 1.33 \times 10^{-1}$ Pa

综上所述, 权衡膜的透过率和方块电阻两个因素, 最佳沉积条件为: 基片温度 T_s 在 80—150°C; 氧分压 $P_{(O_2)}$ 为 1.33×10^{-1} Pa。

根据我们的实验结果, 氧化铟和铟锡氧化物氧化程度并不完全。根据 Fan 和 Goodenough 理论^[3], ITO 膜可以表示成 $In_x-Sn_xO_{3-x}$; 氧化铟可表示成 In_2O_{3-2x} , 在氧空位周围铟原子的 5S 电子轨道形成施主能级, 亦即靠近氧空位的铟原子提供传导电子。随着氧空位数目的增加, 施主能级形成一个杂质带, 开始简并时杂质带与导带交迭。掺入的锡通过 5S 轨道在导带下面形成另一杂质带。即格点上的 Sn^{3+} 离子热激发成一个 Sn^{4+} 离子, 并释放一个传导电子。在 AB 区间, 随着低价氧化物向高价氧化物的转化, 氧空位数目也在逐渐增加, 替位 Sn^{4+} 离子愈多地替代格点上的 In^{3+} 离子, 因而 ITO 膜电阻 R_{\square} 由逐渐上升转为逐渐下降。

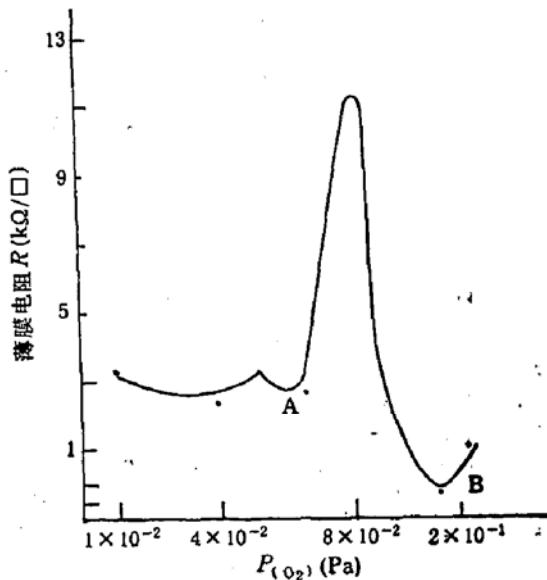


图 1 ITO 膜的方块电阻和氧分压的关系
 $T_s = 120^\circ\text{C}$

本实验得到的 ITO 膜透明区转变温度为 80℃，与以前单纯反应沉积的实验结果相比较，透明区转变温度降低了 40℃^[4]。说明在沉积过程中，反应室内的等离子体提供了部分活化能 E_{A1} ；在实验中观察到，在蒸发开始后，等离子体区光谱发生变化，说明等离子体对化学反应具有活化作用。但温度仍对 ITO 膜的透明区转变温度具有一定影响，说明化学反应的活化能仍有一部分是由热能提供 (E_{A2})^[10]。因此，图 2 的 $T-T_c$ 关系表现为一条逐渐上升的曲线。

参 考 文 献

- [1] 崔日元,科学通报, 24,1108(1979).
- [2] 陈风仪,发光与显示, 1,77(1982).
- [3] 马洪磊,太阳能学报, 6(2),208(1985).
- [4] 贾永新,河北大学学报, 8(5),208(1988).
- [5] 埃里许·蒂洛著,罗湘仁、蒋中鳌合译,普通化学和无机问答,132页,化学工业出版社(第十五版)(1979).
- [6] H. U. Habermeier, *Thin Solid Films*, 80, 157—160(1981).
- [7] P. J. Martin, *Thin Solid Films*, 137, 207—214(1986).
- [8] J. N. Aoaritsiotis, *Thin Solid Films*, 80, 63—66(1981).
- [9] 浜川,电子材料, 22, 96(1983).
- [10] S. Muranaka, *Thin Solid Films*, 151, 355—364(1987).

Deposition of ITO Films in Low Temperature Plasma

Jia Yongxin, Yang Zhiping, Xie Xiaoyang and Li Zhiqiang
(Luminescence Lab., Hebei University)

Abstract

The deposition process of ITO films in low temperature plasma is studied. Uniform and compact ITO films have been obtained. The optimum deposition conditions are established, and the experimental results are discussed qualitatively.

Key words ITO films, Low temperature plasma, Reactive deposition