

ITO 薄膜的制备工艺及进展

王树林, 夏冬林

(武汉理工大学硅酸盐材料工程教育部重点实验室, 湖北 武汉 430070)

摘要:对玻璃表面 ITO 膜的组成、导电机理、性质和制备工艺进行描述。介绍各种制备工艺的优缺点及在今后的研究中要解决的问题。

关键词:ITO 薄膜;磁控溅射;真空沉积;溶胶-凝胶

中图分类号:TQ171.73⁺6 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-2871(2004)05-0051-04

Fabrication Techniques and Development of ITO Film

WANG Shu lin, XIA Dong lin

(The Key Laboratory of Silicate Materials Science and Engineering, Ministry of Education, China, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, P. R. China)

Abstract: The composition, conduction mechanisms, properties and fabrication techniques of ITO thin films have been reviewed, and the advantages of different preparation technologies and problems were also introduced.

Key words: Indium tin oxide (ITO) thin films; Magnetron sputtering; Vacuum deposition; Sol-gel

1 引言

TCO (Transparent Conductive Oxide) 薄膜最早出现在 20 世纪初, 1907 年 Badeker 首次制成 CdO 透明导电膜, 从此引发了透明导电膜的开发与应用, 1968 年 InSn 氧化物和 InSn 合金被报道, 在其理论研究和应用研究引起广泛的兴趣。这些氧化物均为重掺杂、高简并半导体, 半导体机理为化学计量比偏移和掺杂, 其禁带宽度一般大于 3eV, 并随组分不同而变化, 它们的光电性能依赖于金属的氧化状态以及掺杂剂的特性和数量。

ITO 薄膜有复杂的立方铁锰矿结构, 最低电阻率接近 10^{-5} $\Omega \cdot \text{cm}$ 量级, 可见光范围内平均光透过率在 90% 以上, 其优良光电性质使之成为具有实用价值的 TCO 薄膜。

ITO 透明导电膜除了具有高可见光透过率和高电导率, 还具备其它优良的性能, 如高红外反射率、与玻璃有较强的附着力、良好的机械强度和化学稳定性、用酸溶液湿法刻蚀工艺容易形成电极图等, 被广泛地应用于平板显示器件^[1]、微波与射频屏蔽装置、敏感器件^[2]和太阳能电池^[3]等很多领域。特别是近年来液晶等平板显示器件的崛起, 更促进了 ITO 薄膜的研究和需求。

2 ITO 薄膜的导电机制和特性

In_2O_3 是直接跃迁宽禁带半导体材料,其晶体结构是立方铁锰矿结构。由于在 In_2O_3 形成过程中没有构成完整的理想化学配比结构,结晶结构中缺少氧原子(氧空位),因此存在过剩的自由电子,表现出一定的电子导电性。同时,如果利用高价的阳离子如 Sn 掺杂在 In_2O_3 晶格中代替 In^{3+} 的位置,则会增加自由导电电子的浓度,进而提高氧化铟的导电性。在 ITO 薄膜中,Sn 一般以 Sn^{2+} 或 Sn^{4+} 的形式存在,由于 In 在 In_2O_3 中是正三价, Sn^{4+} 的存在将提供一个电子到导带,相反 Sn^{2+} 的存在将降低导带中电子的密度。另外,SnO 自身呈暗褐色,对可见光的透过率较差。在低温沉积过程中,Sn 在 ITO 中主要以 SnO 的形式存在,导致较低的载流子浓度和高的膜电阻。经过退火处理,一方面能促使 SnO 向 SnO_2 转变,使薄膜进一步氧化,另一方面促使薄膜中多余的氧脱附,从而达到降低膜电阻,提高膜的可见光透过率的目的。

ITO 透明导电膜的特性:

导电性能好,电阻率可达 10^{-4} cm ;

可见光透过率高,可达 85 % 以上;

对紫外线具有吸收性,吸收率 85 % ;

对红外线具有反射性,反射率 80 % ;

对微波具有衰减率,衰减率 85 % ;

膜层硬度高、耐磨、耐化学腐蚀;

膜层加工性能好,便于刻蚀等。

3 ITO 薄膜的制备方法工艺

可以用来制备 ITO 薄膜的成膜技术很多,如磁控溅射沉积^[4]、真空蒸发沉积^[5]和溶胶-凝胶(Sol-Gel)^[6]法等。

3.1 磁控溅射沉积

磁控溅射沉积可分为直流磁控溅射沉积和射频磁控溅射沉积。

直流磁控溅射是目前应用较广的镀膜方法,一般使用导电铟锡合金靶,溅射室抽真空后除了要通入惰性气体 Ar,还要通入反应气体 O_2 。溅射的基本过程:靶材是需要溅射的材料作为阴极,作为阳极的衬底加有数千伏的电压。在对系统预抽真空后,充入适当压力的惰性气体,例如 Ar,作为气体放电的载体,和少量 O_2 作为反应气体,总压力一般处于 $10^{-1} \sim 10\text{Pa}$ 范围内。在正负电极高压作用下,极间的气体原子将大量电离,电离过程使 Ar 原子电离为 Ar^+ 离子和可独立运动的电子,其中电子飞向阳极,带正电荷的 Ar^+ 离子在高压电场的加速作用下高速飞向作为阴极的靶材,并在与靶材的撞击过程中释放出能量,撞击的结果之一就是大量的靶材表面原子获得相当高的能量,使其脱离原晶格束缚而飞向衬底,和高活性的 O 等离子体反应并沉积在衬底上形成 ITO 薄膜。

溅射成膜后一般要进行热处理。针对不同的成膜工艺,可以有两种方式。若沉积膜为缺氧、不透明的 ITO 膜,则一般应在氧气气氛或空气等氧化性气氛下进行热处理;反之若所沉积膜含氧较多、透明度高而电导率较低,则应该在真空或氮氢混合气还原气氛下进行。考虑到工业生产中应尽可能防止铟锡合金靶“中毒”,提高成膜速率以及基片温度不宜取得过高等要求,使沉积膜处于缺氧状态是一种较好的选择。

该工艺适合进行连续镀 ITO 膜层,ITO 膜具有膜层厚度均匀、易控制、膜重复性好、稳定、适于连续生产、可镀大面积、基片和靶相互位置可按理想设计任意放置、可在低温下制取致密的薄膜层,该工艺适用于大规模工业化生产,是目前应用最广的镀膜方法。需要改善的是该工艺对设备的真空要求较高;膜的光电性能对各种溅射参数的变化比较敏感,因此工艺调节比较困难,同时靶材的利用率也较低(20%左右)。

射频磁控溅射沉积使用了射频电源来解决直流磁控溅射沉积绝缘介质薄膜时存在的“液滴”、异常放电等问题。使用绝缘的铟锡陶瓷靶沉积 ITO 膜对工艺调节比较简单,制备的 ITO 膜的成分和靶材的成分基本

一致,但陶瓷靶的制作工艺复杂、价格昂贵,同时射频溅射沉积速率低,基片升温高(对基片的要求高),射频电源效率低,设备复杂,且射频辐射对工作人员的健康也有相当的危害。

在镀膜工艺生产时,ITO膜主要特性是透明和导电,影响这两个指标的最主要工艺参数有溅射电压、沉积速率、基片温度、溅射总压、氧分压及靶材的 Sn/In 组分比(一般是 1/9)。

3.2 真空蒸发沉积

传统的真空蒸发法广泛地被应用于制备包装用的铝膜和各种光学薄膜等生产中,由于它具有设备简单、沉积速率高的优点,这种方法也可用于制备 ITO 膜。

一种作法是直接加热蒸发 In_2O_3 和 SnO_2 的混合膜料,由于膜料的蒸发温度太高,因此必须采用电子束轰击加热,而不适合在工业化生产中应用。另一种作法是使用电阻加热蒸发舟蒸发熔点低的 In 和 Sn 混合料,同时反应室中通入氧气,通过反应生成 ITO 膜。这种方法设备简单、成本低。但要得到性能优良的膜,沉积时基片必须加热到较高的温度,并且必须进行热处理。

近年来,为了提高膜的质量和降低基片温度,发展了等离子体辅助蒸发制备 ITO 膜的方法^[7],即在真空中增设电极,施加直流电压,形成直流辉光放电等离子体。由于等离子体对基片的轰击和对膜料分子的活化作用,提高了膜的质量,降低了基片温度。但是基片温度仍然维持在 200℃ 以上,而且由于直流辉光放电条件的限制,氧分压必须维持在 100Pa 以上(在较低的氧分压下,放电将熄灭)。我们知道决定 ITO 膜电学性能的最主要的参量之一是氧空位的浓度,低的氧分压有可能形成高浓度的氧空位,以获得高的电导率。

3.3 溶胶-凝胶(Sol-Gel)法

溶胶-凝胶法是制备高性能颗粒、纤维和薄膜的新型方法,80年代初将溶胶-凝胶法应用于镀 ITO 膜,将异丙醇锡 $[\text{In}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3]$ 和异丙醇锡 $[\text{Sn}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4]$ 溶于酒精,超声混合成溶胶,再用旋转法或提拉法镀在玻璃表面,陈化后进行 400~500℃ 的热处理除去有机成分,然后在还原气氛中冷却到 200℃ 以下。用溶胶-凝胶法可以镀 10~12m² 大面积的膜,以制备低辐射(LE)玻璃与中空玻璃。

此法易于控制薄膜的成分,可以在分子水平控制掺杂,适合掺杂水平要求精确的薄膜,同时可使原材料在分子水平紧密结合,薄膜高度均匀,通过选择溶剂、调整浓度、添加催化剂,可以容易地控制溶胶性质,控制膜厚度,提拉法还可以双面镀膜。

总之,溶胶-凝胶法无需真空设备,工艺简单,适用于大面积且形状复杂的基体,对基体无损伤,对 ITO 薄膜的大型产业化有非常重要的作用。

用溶胶-凝胶法制备光电性最佳的 ITO 膜受到很多因素的影响,其中包括:掺 Sn 比例、金属离子浓度、提拉速度、烧制温度等。只有选择合适的掺 Sn 比例(12%左右)、尽量大的金属离子浓度(约 0.64M)、适当的提拉速度、尽可能高的温度才能制备出优良的 ITO 膜。

4 制备方法的进展

近年来随着大面积和连续镀膜技术的发展,对膜厚的均匀性、镀膜的重复性以及靶材利用率要求越来越高,而一般的直流反应磁控溅射有一个缺点,合金靶容易在溅射过程中氧化中毒,在靶表面覆盖一层化合物,这将导致溅射电压上升、溅射电流下降、溅射效率的突然降低。而微波增强的磁控溅射通过把溅射区和反应区分开来避开这个问题。

针对磁控溅射法缺点和自身缺陷,研究人员除了对磁控溅射法进行改进外,还在研究一些别的镀膜方法,使其更加适合工业化大规模生产的需要。

4.1 静电喷雾辅助气相沉积(ESAVD)

静电喷雾辅助气相沉积是从化学气相沉积变化而来。它首先将反应前驱物溶于有机溶剂,溶液加入气雾剂随后转化为带静电雾状小滴。前驱物小滴通过电场,在静电场的作用下反应并沉积在加热的基片上。它的沉积过程可在敞开的系统里进行,因此不需要复杂的反应设备和真空条件。由于前驱物小滴在静电场作用下在基片表面沉积,因此沉积效率相对于一般的化学沉积方法较高,可达到 90%。

静电喷雾辅助气相沉积不仅用于 ITO 薄膜的制备,还可用于单组分、多组分薄膜和 III-V 主族半导体薄膜的制备。R. Chandrasekhar 对此有相关的报道^[8],制备出光电性能较好的 ITO 多晶膜,薄膜的晶粒大小在 250~600nm 之间,电导率在 $8 \times 10^{-4} \sim 2 \times 10^{-5} \text{Vcm}^{-1}$ 之间,在可见光范围内的透过率超过 76%,实验发现前驱物的配比、基片的温度和氧分压对薄膜的光电性能影响较大。

4.2 强流脉冲离子束方法(HIPB)

早在 1966 年 Basov 就提出高能离子束对靶材的作用与脉冲激光的热作用相似,80 年代初,人们进行了一系列 HIPB 的实用化研究。

HIPB 方法利用能量密度高达 $10^8 \sim 10^9 \text{W/cm}^2$ 的离子束轰击靶面,在靶面产生高密度的高温等离子体云。该等离子体中的粒子具有很高的动能,沿着靶材的法线方向发射出去,形成等离子流。如果在靶材对面放置基片,发射过来的粒子便会在基片上瞬间成膜。由于离子束进入靶表面的深度很浅,靶表面被充分加热,产生的等离子体束流很大,沉积速率高。

5 应用

ITO 薄膜因其透明、导电的优良性能而应用广泛。目前主要的应用领域有平板液晶显示(LCD)、电致发光(ELD)、太阳能电池透明电极;由于它对光波的选择性(对可见光的高透过率,对远红外光的高反射率)可作为低辐射玻璃,用于寒冷地区的建筑玻璃窗起热屏障作用,在高纬度的地方采用低辐射玻璃热量传输损失可降低 40%左右;由于 ITO 玻璃导电,可使用在需要屏蔽电磁波的场所,如计算机机房、雷达的屏蔽保护区甚至隐形飞机上,可以做防电磁干扰的透明屏窗或屏蔽层;由于 ITO 薄膜的折射率(在 1.8~1.9 的范围内)和导电性,它适合用于硅太阳能电池的减反射涂层和光生电流的收集,在光热转换利用中,作为有效利用太阳热的选择性透过膜,把热能有效地“捕集”到太阳能收集器中。

基于直流磁控溅射、金属有机物化学气相沉积和新发展起来的溶胶-凝胶技术的开发成熟,ITO 薄膜已经在许多领域获得实际应用,产业化持续发展,日益成熟。但由于铟是稀缺元素,在自然界中储量少,价格较高,研究者也在寻找性价比更高的透明导电薄膜,掺铝的 ZnO 薄膜是公认的最有发展潜力的材料之一。

目前,随着大屏幕、高清晰度液晶显示普及,全世界能源的匮乏和环保的需要,也体现出太阳能电池良好的发展前景,不久的将来以 ITO 为代表的透明导电薄膜的理论研究和实际应用都将迈上一个新的台阶。

参考文献:

- [1] Sung Ky Park, Jeong In Han. Deposition of indium tin - oxide films on polymer substrates for application in plastic - based flat panel displays [J]. Thin Solid Films, 2001, (397): 49 - 55.
- [2] Li - Te Yin, Jung - Chuan Chou. Study of indium tin oxide thin film for separative extended gate ISFET[J]. Materials Chemistry and Physics, 2001, (70): 12 - 16.
- [3] Hai - Ning Cui, Shi - Quan Xi. The fabrication of dipped CdS and sputtered ITO thin films for photovoltaic solar cells[J]. Thin Solid Films, 1996, (288): 325 - 329.
- [4] V. Teixeira, H. N. Cui. Amorphous ITO thin films prepared by DC sputtering for electrochromic applications[J]. Thin Solid Films, 2002, (420 - 421): 70 - 75.
- [5] Joseph George, C. S. Menon. Electrical and optical properties of electron beam evaporated ITO thin films[J]. Surface and Coatings Technology, 2000, (132): 45 - 48.
- [6] M.J. Alam, D. C. Cameron. Optical and electrical properties of transparent conductive ITO thin films deposited by sol - gel process[J]. Thin Solid Films, 2000: 455 - 459.
- [7] 程珊华, 宁兆元. 微波 ERC 等离子体辅助反应蒸发沉积 ITO 膜[J]. 功能材料, 1995, 26(5): 405 - 408.
- [8] R. Chandrasekhar, K.L. Choy. Innovative and cost - effective synthesis of indium tin oxide films[J]. Thin Solid Films, 2001, (398 - 399): 59 - 64.