



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1826423 B

(45) 授权公告日 2011. 11. 16

(21) 申请号 200480020874. 8

(22) 申请日 2004. 05. 21

(30) 优先权数据

60/473, 379 2003. 05. 23 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2006. 01. 19

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2004/014523 2004. 05. 21

(87) PCT申请的公布数据

W02004/106581 EN 2004. 12. 09

(73) 专利权人 希莫菲克斯公司

地址 美国加利福尼亚

(72) 发明人 理查德·欧内斯特·德马雷

穆昆丹·纳拉辛汉

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任
公司 11021

代理人 程金山

(51) Int. Cl.

G23C 14/08 (2006. 01)

G23C 14/34 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 6117279 A, 2000. 09. 12, 第 5 栏第 50-65
行、附图 1.

中村久三, 等. DC 反应溅射时防止异常放电
的电源 (A2K). 真空 3. 1995, (3), 9-14.

审查员 李银锁

权利要求书 2 页 说明书 10 页 附图 9 页

(54) 发明名称

透明导电氧化物

(57) 摘要

提出了一种由金属靶沉积透明导电膜的方法。根据本发明实施方案形成透明导电氧化物膜的方法包括：用衬底偏压，由脉冲 DC 反应离子工艺沉积透明导电氧化物膜，并且控制至少一个工艺参数以影响导电氧化物膜的至少一种特性。得到的透明氧化物膜，其在某些实施方案中可以是铟-锡氧化物膜，可以根据工艺参数的改变而显示各种各样的材料性质。例如，改变工艺参数可以导致膜具有各种各样抵抗性质和膜的表面光滑度。

1. 一种在衬底上形成透明导电氧化物膜的方法,该方法包括:
用 RF 衬底偏压,由脉冲 DC 反应离子工艺在衬底上沉积透明导电氧化物膜,其中,靶电压在负电势和正电势之间振荡,通过正弦带阻滤波器,在与 RF 衬底偏压频率相等的频率,由脉冲 DC 电源提供所述靶电压;和
控制至少一个工艺参数以提供导电氧化物膜的至少一种在一个特定值下的特性。
2. 权利要求 1 的方法,其中控制至少一个工艺参数包括控制氧分压。
3. 权利要求 1 的方法,其中所述透明导电氧化物膜包括铟-锡氧化物。
4. 权利要求 1 的方法,其中所述至少一种特性包括体积电阻。
5. 权利要求 1 的方法,其中所述至少一种特性包括膜粗糙度。
6. 权利要求 5 的方法,其中所述透明导电氧化物膜包括铟-锡氧化物膜,并且膜粗糙度的特征在于, R_a 小于约 10nm,其中 R_{ms} 小于约 20nm。
7. 权利要求 4 的方法,其中可以在约 2×10^{-4} 微欧姆-cm 至约 0.1 微欧姆-cm 之间改变体积电阻。
8. 权利要求 1 的方法,其中所述至少一个工艺参数包括向靶供给的功率。
9. 权利要求 1 的方法,其中所述至少一个工艺参数包括氧分压。
10. 权利要求 1 的方法,其中所述至少一个工艺参数包括偏压功率。
11. 权利要求 1 的方法,其中所述至少一个工艺参数包括沉积温度。
12. 权利要求 1 的方法,其中所述至少一个工艺参数包括氩分压。
13. 权利要求 1 的方法,该方法还包括供给金属靶。
14. 权利要求 1 的方法,该方法还包括供给陶瓷靶。
15. 权利要求 1 的方法,其中所述透明导电氧化物膜掺杂有至少一种稀土离子。
16. 权利要求 15 的方法,其中所述至少一种稀土离子包括铟。
17. 权利要求 15 的方法,其中所述至少一种稀土离子包括铈。
18. 一种在衬底上沉积透明导电氧化物膜的方法,该方法包括:
将衬底放置于反应室中;
将脉冲 DC 功率提供给靶,以使所述靶在负电势和正电势之间振荡;
将 RF 偏压提供给衬底;
通过耦合在脉冲 DC 电源和靶之间的具有与 RF 偏压功率频率相等的频率的正弦带阻滤波器,过滤提供给所述靶的脉冲 DC 电源,所述正弦带阻滤波器组织 RF 偏压功率;
调节进入反应室中的气流;和
在靶处提供磁场,以在脉冲 -dc 偏压反应离子沉积工艺中引导透明导电氧化物膜在衬底上的沉积,其中所述的透明导电氧化物膜显示至少一种特定的性质。
19. 权利要求 18 的方法,其中所述的透明导电氧化物膜的至少一种特定的性质是由所述脉冲 -dc 偏压反应离子沉积工艺的参数确定的。
20. 权利要求 19 的方法,其中所述至少一种特定的性质包括所述的透明导电氧化物膜的电阻率。
21. 权利要求 19 的方法,其中所述的透明导电氧化物膜包括铟-锡氧化物膜。
22. 权利要求 19 的方法,其中所述的参数包括氧分压。
23. 权利要求 19 的方法,其中所述的参数包括偏压功率。

24. 权利要求 18 的方法,其中所述的靶可以包括至少一种稀土离子。
25. 权利要求 24 的方法,其中所述至少一种稀土离子包括铟。
26. 权利要求 24 的方法,其中所述至少一种稀土离子包括铈。

透明导电氧化物

[0001] 相关申请

[0002] 本发明申请要求 R. Ernest Demaray 和 Mukundan Narasimhan 于 2003 年 5 月 23 日提交的美国临时申请 60/473,379,“Transparent Conductive Oxides from a Metallic Target”的优先权,该申请通过引用以其全文形式结合在此。

[0003] 发明背景

[0004] 1、发明领域

[0005] 本发明涉及氧化物在衬底上的沉积,具体而言,透明导电氧化物的沉积。

[0006] 2、相关技术讨论

[0007] 透明导电氧化物具有各种各样的应用,包括在太阳能电池、有机发光二极管(OLED)、电场装置、现行装置(即,触摸屏)、能效窗(energy efficient windows)、导电抗反射装置、电磁干扰屏蔽、加热器、透明电极,阴极射线管(CRT)显示器用涂料的应用,仅举几个例子。另一重要的应用是用于触敏 MEMS 装置,如在例如指纹传感器等中使用的那些装置。在许多情况下,导电膜的电性能很重要。

[0008] 特别是,对于 OLED 应用,用目前的技术沉积的膜通常粗糙,导致应力梯级和场集中的问题,这可以引起泄漏。此外,在得到膜中的粗糙可以在最相邻的膜中诱导寿命相关的缺陷,这可以缩短装置寿命。此外,可以降低来自 OLED 出射光的亮度。

[0009] 已经由陶瓷靶通过 RF 磁控管溅射来沉积透明导电氧化物。但是,得到膜的表面性质通常包括瘤状体或粗糙,这在得到的膜中可以引起电弧、缺陷、表面粗糙度和其它的有害缺陷。此外,制造陶瓷靶倾向于比制造金属靶更昂贵。

[0010] 在用金属靶沉积透明导电氧化物例如铟锡氧化物(ITO)的在先尝试出现了大量的问题,包括小的工艺窗口、工艺控制性的问题、消失的阳极效应和在膜上的粒子沉积。已经放弃了这种尝试。用陶瓷靶沉积也是困难的,包括粒子、瘤状物形成和沉积过程中搭桥的问题。在这两种情况下,膜光滑度成为主要的困难。此外,难以控制膜参数,如电阻率和透明度。

[0011] 因此,需要节省成本的透明导电氧化物更光滑层的沉积,其中对层性质如电阻率和透明度进行更大程度的控制。

[0012] 发明概述

[0013] 根据本发明,提出一种由金属靶沉积透明导电膜的方法。根据本发明实施方案的一种形成透明导电氧化物膜的方法包括:用衬底偏压,由脉冲 DC 反应离子工艺沉积透明导电氧化物膜,并且控制至少一个工艺参数以提供导电氧化物膜的至少一种特性在一个特定值下。

[0014] 于是,根据本发明一些实施方案的一种在衬底上沉积透明导电氧化物膜的方法包括:将衬底放置于反应室中,将功率调节至与至反应室中的靶耦联的脉冲 DC 电源,调节与衬底耦联的 RF 偏压功率,调节进入反应室中的气流,和在靶处提供磁场,以在脉冲-dc 偏压反应离子沉积工艺中引导透明导电氧化物膜在衬底上的沉积,其中所述的透明导电氧化物膜显示至少一种特定的性质。

[0015] 得到的透明氧化物膜,其可以是根据本发明一些实施方案沉积的,可以是铟锡氧化物(ITO)膜。ITO膜可以根据工艺参数的改变而显示各种各样的材料性质。例如,根据本发明一些实施方案改变工艺参数可以导致膜的各种各样抵抗性质和表面光滑度。

[0016] 下面参考如下附图对本发明的这些以及其它实施方案进行进一步讨论。

[0017] 附图简述

[0018] 图 1A 和图 1B 图示了根据本发明可以在沉积方法中利用的脉冲 DC 偏压反应离子沉积装置。

[0019] 图 2 所示为可以在图 1A 和 1B 所图示的反应器中利用的靶的一个实例。

[0020] 图 3A 所示为根据本发明一些实施方案的一种铟锡氧化物(ITO)工艺的原子力显微术(AFM)图像。

[0021] 图 3B 所示为使用根据本发明一些实施方案的工艺沉积的另一种 ITO 工艺的原子力显微术(AFM)图像。

[0022] 图 4 所示为根据本发明一些实施方案的 ITO 层在真空中 250°C 退火前后的体积电阻率作为用于两种不同的靶功率的氧流量函数的变化。

[0023] 图 5 所示为根据本发明一些实施方案的 ITO 层在真空中 250°C 退火前后的薄膜电阻作为用于两种不同的靶功率的氧流量函数的变化。

[0024] 图 6 所示为作为氧流量函数的靶电流和电压(最小和最大)。

[0025] 图 7 所示为作为氧流量函数的根据本发明实施方案的 ITO 层的厚度改变。

[0026] 图 8 图示了用于金属靶的氧流量和氧分压之间的关系。

[0027] 图 9A-9D 图示了根据本发明用陶瓷靶沉积的透明导电氧化物的光滑度。

[0028] 附图中,具有相同名称的元件具有相同或类似的功能。

[0029] 发明详述

[0030] 采用脉冲 DC 偏压反应离子沉积的材料沉积方法描述于张红梅等 2002 年 3 月 16 日提交的美国专利申请序列号 10/101863 中,标题为“Biased PulseDC Reactive Sputtering of Oxide Films”。靶的制备方法描述于 VassilikiMilonopoulou 等 2002 年 3 月 16 日提交的美国专利申请序列号 10/101,341 中,标题为“Rare-Earth Pre-Alloyed PVD Targets for Dielectric PlanarApplications”。美国专利申请序列号 10/101863 和美国专利申请序列号 10/101,341 各自转让给和本发明公开相同的受让人,并且分别以全文形式结合在此。氧化物材料的沉积方法还描述于美国专利 6,506,289 中,该专利也通过引用以全文形式结合在此。透明氧化物膜是使用与具体描述于美国专利 6,506,289 和美国申请序列号 10/101863 中的方法相类似的方法沉积的。

[0031] 图 1A 显示了本发明用于溅射来自靶 12 的材料的反应器装置 10 的示意图。在一些实施方案中,装置 10 可以从,例如 Applied Komatsu, Santa Clara, CA. 的 AKT-1600 PVD(400×500mm 衬底大小)体系或者从 Applied Komatsu 的 AKT-4300 PVD(600×720mm 衬底大小)体系改造。例如,AKT-1600 反应器含有通过真空运送室连接的三个沉积室。可以改装这些 Komatsu 反应器,使得在材料膜沉积过程中将脉冲 DC 功率施加在靶上而 RF 功率施加在衬底上。

[0032] 装置 10 包括通过滤波器 15 电耦合到脉冲 DC 电源 14 的靶 12。在一些实施方案中,靶 12 是提供将要沉积在衬底 16 上的材料的宽区域溅射源靶。衬底 16 平行于靶 12 并

与其相对。当功率施加到靶 12 时,靶 12 起到阴极作用,并且等价地称作阴极。向靶 12 施加功率,产生等离子体 53。衬底 16 通过绝缘体 54 电容性地耦合到电极 17 上。电极 17 可以耦合到 RF 电源 18。磁铁 20 在靶 12 上方扫描。

[0033] 对于脉冲反应 dc 磁控管溅射,如用装置 10 进行的,由电源 14 施加在靶 12 上的功率极性在负电势和正电势之间振荡。在正相期间,靶 12 表面上的绝缘层被放电而防止形成电弧。为了获得不产生电弧的沉积,脉冲频率要超过临界频率,所述的临界频率可能取决于靶材料、阴极电流和反转时间。使用如装置 10 中所示的反应脉冲 DC 磁控管溅射可以制造高质量的氧化膜。

[0034] 脉冲 DC 电源 14 可以是任何脉冲 DC 电源,例如 Advanced Energy, Inc. 的 AE Pinnacle plus 10K。使用这种 DC 电源,可以在 0 和 350kHz 之间的频率提供最高为 10kW 的脉冲 DC 功率。反向电压可以是负靶电压的 10%。利用其它电源将导致不同的功率特性、频率特性和反向电压百分比。可以在 0 和 5 μ s 之间调节该电源 14 实施方案的反转时间。

[0035] 滤波器 15 防止来自电源 18 的偏压功率耦合到脉冲 DC 电源 14 中。在一些实施方案中,电源 18 可以是 2MHz RF 电源,例如 ENI, Colorado Springs, Co. 制造的 Nova-25 电源。

[0036] 在一些实施方案中,滤波器 15 可以是 2MHz 正弦带阻滤波器。在一些实施方案中,滤波器的带宽可以接近 100kHz。因此,滤波器 15 防止了来自对衬底 16 的偏压的 2MHz 功率损害电源 18。

[0037] 但是,RF 和脉冲 DC 沉积的膜都不是完全致密的,并且可以含有柱状结构体。柱状结构体对于薄膜应用是有害的。通过在沉积过程中在晶片 16 上施加 RF 偏压,可以通过高能离子轰击将沉积膜致密化,并且可以基本上消除柱状结构体。

[0038] 例如,在 AKT-1600 基体系中,为了在约 400 \times 500mm 大小的衬底 16 上沉积膜,靶 12 可以具有约 675.70 \times 582.48 \times 4mm 的有效尺寸。可以将衬底 16 的温度保持在 -50 $^{\circ}$ C 和 500 $^{\circ}$ C 之间。靶 12 和衬底 16 之间的距离可以在约 3 和约 9cm 之间。可以将工艺气体以最高约 200sccm 的速度插入到装置 10 的室中,同时可以将装置 10 室中的压力保持在约 0.7 和 6 毫托之间。磁铁 20 提供定向在靶 12 平面中的强度在约 400 和约 600 高斯之间的磁场,并且以小于约 20-30 秒 / 扫描的速度移动越过靶 12。在一些使用 AKT 1600 反应器的实施方案中,磁铁 20 可以是尺寸约 150mm \times 600mm 的环型磁铁。

[0039] 图 2 图示了靶 12 的一个实例。衬底位于载体板 17 上,直接和靶 12 的区域 52 相对,在这样的衬底上沉积的膜具有良好的厚度均匀性。区域 52,如图 1B 所示,是暴露于均匀等离子体状态下的区域。在一些实施中,载体 17 可以和区域 52 共同延伸。图 2 显示的区域 24 表示在以下能够同时实现物理和化学均匀沉积的面积,例如其中物理和化学均匀性提供折射率的均匀性。图 2 显示提供厚度均匀性的靶 12 区域 52 通常比提供厚度和化学均匀性的靶 12 区域 24 大。然而,在最佳方法中,区域 52 和 24 是共同延伸的。

[0040] 在一些实施方案中,磁铁 20 在一个方向上,例如图 2 的 Y 方向,延伸超出区域 52,使只在一个方向上,例如 X 方向上,必需进行扫描,以提供时间平均均匀的磁场。如图 1A 和 1B 所示,可以将磁铁 20 在大于均匀溅射腐蚀区域 52 的靶 12 整个范围上扫描。磁铁 20 在平行于靶 12 的平面中移动。

[0041] 均匀的靶 12 和大于衬底 16 面积的靶区域 52 的组合可以提供厚度高度均匀的膜。

而且,沉积的膜的材料性能可以是高度均匀的。靶表面处的溅射条件,如腐蚀的均匀性,靶表面处的等离子体平均温度以及靶表面和工艺气相环境的平衡,是均匀的,其均匀区域大于或等于涂覆有均匀膜厚度的区域。另外,具有均匀膜厚度的区域大于或等于具有高度均匀的光学性能的膜区域,所述光学性能如折射率、密度、透光率或吸收率。

[0042] 靶 12 可以由任何材料形成。典型地,金属材料例如包括 In 和 Sn 的组合。因此,在一些实施方案中,靶 12 包括由光学元素的金属间化合物形成的金属靶材料,所述的光学元素如 Si、Al、Er 和 Yb。另外,可以由例如诸如 La、Yt、Ag、Au 和 Eu 的材料形成靶 12。为了在衬底 16 上形成光学活性膜,靶 12 可以包含稀土离子。在含有稀土离子的靶 12 的一些实施方案中,可以将稀土离子预先和金属主组分合金化,形成金属互化物。参见美国申请序列号 10/101,341。典型的陶瓷靶材料包括氧化铝、二氧化硅、硅酸铝和其它这类材料。

[0043] 在本发明的一些实施方案中,形成材料瓦。将这些瓦安装在背板上,以形成装置 10 的靶。可以由紧密堆积的小瓦阵列形成宽区域溅射阴极靶。因此,靶 12 可以包含任意数量的瓦,例如 2 到 20 之间的单独的瓦。将瓦最后加工这样的大小,其中瓦和瓦的非接触空白小于约 0.010" 到约 0.020", 或者小于 0.5 毫米,以消除可能出现在瓦 30 的相邻瓦之间的等离子体过程。图 1B 中,靶 12 的瓦和暗区阳极或者接地罩 19 之间的距离可以稍微大一些,以提供非接触组装或者为在加工室调节或操作过程中的热膨胀容限作准备。

[0044] 如图 1B 所示,可以在覆盖于衬底 16 之上的区域中、靶 12 和衬底 16 之间的区域中创造均匀的等离子体条件。可以在整个靶 12 下延伸的区域 51 中产生等离子体 53。靶 12 的中心区域 52 可以经历均匀溅射腐蚀条件。如下面所要进一步讨论的,于是在位于中心区域 52 下面任何位置的衬底上沉积的层可以具有均匀的厚度和其它性能(即,介电性、光学指数或材料浓度)。另外,其中沉积提供沉积膜均匀性的区域 52 可以大于沉积提供具有均匀物理或光学性能的膜的面积,所述的物理或光学性能如化学组成或折射系数。在一些实施方案中,靶 12 基本上是平面的,以提供沉积在衬底 16 上的膜的均匀性。实际中,靶 12 的平面性可以是指区域 52 中靶表面的所有部分都在平面表面的几毫米之内,并且可以典型地在平面表面的 0.5mm 之内。

[0045] 可以提供反应气体以扩大工艺窗口,所述的反应气体提供离子氧的恒定供给以保持氧化的靶表面。可以用于控制表面氧化的气体的一些实例是:CO₂、水蒸汽、氢、N₂O、氟、氦和铯。此外,可以结合反馈控制系统,以控制在反应室中的氧分压。因此,可以控制宽范围的氧流量,以在得到的等离子体中保持稳定的氧分压。可以将其它类型的控制系统如靶电压控制和光学等离子体发射控制系统用于控制靶的表面氧化。如图 1A 所示,可以在电源 14 的反馈回路中控制给靶 12 的功率。此外,氧分压控制器 20 可以控制等离子体 53 中的氧或氩分压。

[0046] 在一些实施方案中,可以利用铟-锡(In/Sn)金属靶在各种衬底上沉积透明导电氧化物。根据本发明的一系列在玻璃上的沉积列于表 I 中。表 I 工艺栏中的参数的格式为(脉冲 DC 功率 / RF 偏差功率 / 脉冲频率 / 反转时间 / 沉积时间 / Ar 流量 (sccms) / O₂ 流量 (sccms))。利用的是铟-锡(In/Sn 重量比:90% / 10%)靶,该靶使用反应-脉冲 DC (RPDC) 工艺,如在美国申请序列号 10/101,863 中所述的工艺。在该工艺中使用向衬底 16 施加 2MHz RF 偏压的电源。与用于每个分开的沉积的工艺参数在一起,每种工艺参数在第一栏中由"槽"号限定,还列出了对于每种沉积的靶电压和靶电压范围。

[0047] 表 2 所示为通过使用表 1 中的工艺参数而得到的结果。该结果包括得到膜的薄膜电阻、厚度、体积电阻率和折射率。再次,第一栏是指沉积的槽号。每个槽号的工艺重复于表 2 的第 2 栏中。由沉积得到的膜所选择的膜的薄膜电阻列于第 3 栏中,并且薄膜电阻的均匀度列于第 4 栏中。通过所列的工艺沉积的每种膜的膜厚度及其均匀度列于第 5 和第 6 栏中。也列出了所选择的膜的体积电阻 ρ 。此外,还将在 632nm 处得到的折射指数与该指数的膜均匀性一起列出。表 2 的评论部分是指得到的膜的特性是否为透明的、半透明的或金属的。

[0048] 图 3A 是由表 1 和 2 中的槽 #5 所标明的工艺制备的 ITO 膜的原子力显微术 (AFM) 图像。该工艺,具有特别低的氧流速 (24sccm),制造出 Ra 为约 70 Å 且 Rms 为约 90 Å 的粗糙膜。在此特定的氧流量下该膜还看来似乎是金属的,并且该膜的粗糙度高。这种膜可以应用于大表面积要求,例如太阳能电池应用。虽然不受任何特定的理论束缚,认为该膜的粗糙度反映由在等离子体中的不足的氧流量导致的膜的亚化学计量性质。如由图 3B 可见,在沉积的过程中将氧流量显著增加至约 36sccm 的情况下,该膜光滑。

[0049] 图 3B 是使用由表 1 和 2 中的槽 #19 所述的工艺沉积的 ITO 膜的原子力显微术 (AFM) 图像。在该工艺中,将氧流速增加至 36sccm。该膜看来是透明和导电的,并且表面粗糙度是 ~6 Å Ra 和约 13 Å 的 Rms,其对于 OLED 要求是可以接受的。如图 3A 和 3B 可见,氧分压的变化(如由增加的流速所示)对得到的沉积膜的特性的影响大。

[0050] 膜层的电阻度和膜层的光滑度可以是相关的。通常,膜层的电阻率越高,膜层越光滑。图 4 所示为 ITO 在真空中 250°C 退火前后的体积电阻率作为用于两种不同的靶功率的氧流量函数的变化。该膜的体积电阻率随着氧流速下降而显示突然向下转变。当靶表面由于被氧中毒而成为金属的时,发生这种转变。用于形成图 4 中的曲线的的数据取自表 1 和 2 中。

[0051] 图 5 所示为 ITO 在真空中 250°C 退火前后的薄膜电阻作为用于两种不同的靶功率的 O₂ 流量函数的变化。如图 5 所示,薄膜电阻跟随与该膜的体积电阻率类似的走向。

[0052] 图 6 所示为作为氧流速函数的靶电流和电压(最小和最大)。靶电压随着氧流速降低而增加。由此可见,在 40sccm 氧流速下,通过重复沉积,靶电压不是恒定的。这说明调节施加给靶 12 的功率的靶电压反馈控制系统对保持靶电压恒定的效用。因此,如图 1A 所示,PDC 电源 14 可以包括反馈回路,以控制在靶 12 上的电压。

[0053] 图 7 所示为作为以 sccm 表示的氧流速函数的得到的膜的厚度改变。该膜的厚度随着氧流量降低而增加,但是可以制备不透明的金属膜,因此,选择正确的氧流量和利用氧流量反馈控制系统以控制材料的特性如透明度和导电性可能是所期望的。

[0054] 在一些实施方案中,代替氧流速的是,可以用反馈系统 20(参见图 1A)控制氧分压。控制氧分压可以对等离子体的氧含量提供更好的控制,因此可以对得到的膜的氧含量提供更好的控制,并且可以更好地控制膜特性。图 8 图示了流速和分压之间的关系。如从图 8 可见,为了达到饱和区域(例如,当靶 12 完全被氧中毒时),要求流速不增加。在一些实施方案中,反应器 10 可以包括控制氧流量的分压反馈回路控制器 20,以保持在等离子体中的所期望的氧分压。这种控制器可以是 IRESS 系统,可以购自 Advanced Energy, Inc., Ft. Collins, Colorado。已经发现膜参数,如电阻率、光滑度和透明度高度取决于氧分压,因此,可以通过调节氧分压来控制得到的沉积层的这些特性。

[0055] 本发明的一些实施方案可以用陶瓷靶沉积。可以利用的一种示例靶是 ITO(In/Sn 90/10) 陶瓷靶。表 3 说明了一些根据本发明利用陶瓷靶沉积 ITO 的示例工艺。将得到膜的体积电阻率、薄膜电阻、电阻、厚度、沉积速率和折射指数与沉积中利用的工艺参数一起示出。图 9A 显示对应于表 3 中批号 #10 的透明导电氧化物膜的 AFM 绘图。图 9B 显示对应于表 3 中批号 #14 的透明导电氧化物膜的 AFM 绘图。图 9C 显示对应于表 3 中批号 #16 的透明导电氧化物膜的 AFM 绘图。图 9D 显示对应于表 3 中批号 #6 的透明导电氧化物膜的 AFM 绘图。

[0056] 图 9A 至 9D 图示了利用陶瓷靶沉积的 ITO 选择性沉积的粗糙度。在图 9A 中, 所示最粗糙表面的膜是使用 3kW RF 功率, 100W 偏压, 3sccm O_2 和 60sccm Ar 在 280°C 下沉积的。在 100 秒的沉积时间, 该层生长至 1200 Å 的厚度, 并且显示的薄膜电阻为 51 欧姆 /sq。图 9A 中所示的粗糙度由 $R_a=2.3\text{nm}$ 且 R_{ms} 为 21nm 来表征。

[0057] 图 9B 中所示的 ITO 膜是使用 3kW RF 功率, 300W 偏压, 3sccm O_2 和 60sccm Ar 在 280°C 下沉积的。图 9B 中所示的层在 100 秒生长至 1199 Å 的厚度。图 9B 中的层显示的薄膜电阻为 39 欧姆 /sq。图 9B 中所示的粗糙度由 $R_a=1.1\text{nm}$ 且 R_{max} 为 13nm 表征。

[0058] 图 9C 中所示的 ITO 膜是使用 3kW RF 功率, 300W 偏压, 3sccm O_2 , 30sccm Ar 在 280°C 下沉积的。该层在 100 秒的沉积时间下生长至 1227 Å 的厚度, 并且显示的薄膜电阻为 57 欧姆 /sq。图 9C 中所示的粗糙度可以由 $R_a=0.88\text{nm}$ 且 R_{max} 为 19.8nm 来表征。

[0059] 图 9D 中所示的 ITO 膜是使用 1.5kW RF 功率, 300W 偏压, 0sccm O_2 , 30sccm Ar 在 280°C 下沉积的。该层在 100 秒的沉积时间下生长至 580 Å 的厚度, 并且显示的薄膜电阻为 106 欧姆 /sq。图 9C 中所示的粗糙度可以由 $R_a=0.45\text{nm}$ 且 R_{max} 为 4.6nm 来表征。

[0060] 利用此处所述的示例性沉积, 可以将透明氧化物膜的粗糙度和电阻率调节至特定的应用。一般而言, 可以获得特别高的电阻率, 这对于触敏装置是有用的。如表 3 所示, 薄膜电阻的范围从试验 #14 的约 39 Ω/sq 至试验 #1 的约 12,284 Ω/sq。因此, 工艺参数的谨慎改变可以在特别宽的控制薄膜电阻。可以通过调节工艺参数得到低的电阻率, 用于诸如 OLEDs 和 MEMS 显示装置之类的装置。如表 3 中所说明的, 可以将体积电阻率控制在约 $2E-4$ 微欧姆 -cm 至约 0.1 微欧姆 -cm。此外, 可以控制其它参数, 如膜的折射指数和透明度。

[0061] 此外, 透明导电氧化物层的沉积, 例如可以用稀土离子如铟或铈离子掺杂的 ITO 的沉积, 可以用来形成颜色变换层和发光源。在一些实施方案中, 可以将稀土掺杂的靶制成单片, 以确保掺杂的均匀性。在靶中可以完成共掺杂。

[0062] 还可以开发用于其它金属导电氧化物的类似工艺。例如, 氧化锌膜的沉积。此外, 如表 3 中的实例中所见, 可以进行低温沉积。例如, 可以在低至约 100°C 的温度下沉积根据本发明的透明导电氧化物。这么低温度的沉积对于在温度敏感的材料如塑料上沉积可能是重要的。

[0063] 根据本发明的其它薄膜层包括沉积其它金属氧化物以形成导电和半导电的膜。可以将根据本发明形成的薄膜用于许多装置, 包括但不限于, 显示器、光电装置 (photovoltaics)、光传感器、触摸屏和 EMI 屏蔽。

[0064] 此处公开的本发明实施方案仅是实例, 而不是用于限制。而且, 本领域技术人员将会认识到在此处公开的本发明实施方案中的变体, 这将包括在本发明内容的范围和精神之

内。同样,本发明仅受后附权利要求的限制。

[0065]

表 I

槽#	工艺	靶电压(V)		靶电流(安培)	
		最小	最大	最小	最大
14	1.5kw/100w/200khz/2.2µs/300s/20Ar/80O ₂	244	252	5.94	6.14
15	1.5kw/100w/200khz/2.2µs/300s/20Ar/40O ₂	254	263	5.7	5.9
17	1.5kw/100w/200khz/2.2µs/300s/20Ar/40O ₂	252	260	5.76	5.96
19	1.5kw/100w/200khz/2.2µs/300s/20Ar/36O ₂	254	263	5.72	5.92
21	1.5kw/100w/200khz/2.2µs/300s/20Ar/30O ₂	255	268	5.76	5.9
1	1kw/100w/200khz/2.2µs/300s/20Ar/80O ₂	224	233	4.32	4.5
2	1kw/100w/200khz/2.2µs/300s/20Ar/36O ₂	231	243	4.12	4.3
3	1kw/100w/200khz/2.2µs/300s/20Ar/32O ₂	232	242	4.12	4.28
4	1kw/100w/200khz/2.2µs/300s/20Ar/28O ₂	237	243	4.1	4.22
5	1kw/100w/200khz/2.2µs/300s/20Ar/24O ₂	233	243	4.1	4.34
6	1kw/100w/200khz/2.2µs/300s/20Ar/28O ₂	231	245	4.12	4.3

[0066]

表 II

槽#	工艺	Rs (欧姆/ /Sq)	Rs unif %	Th(nm)	Th Std 1sig	体积 Rho ($\mu\text{Ohm-cm}$)	R.I(@632nm)	R.I Unif (%)	评论
14	1.5kw/100w/200khz/2.2 μs / 300s/20Ar/80O ₂			38.59	0.16		1.980758	0.000005	透明的
15	1.5kw/100w/200khz/2.2 μs / 300s/20Ar/40O ₂	94112	2	57.28	0.51	539073.5	1.951452	0.029342	半透明的
17	1.5kw/100w/200khz/2.2 μs / 300s/20Ar/40O ₂	33927	60.282	58.48	1.37	198405.1	1.936166	0.040957	半透明的
19	1.5kw/100w/200khz/2.2 μs / 300s/20Ar/36O ₂	7335.32	72.49	67.75	1.03	49696.8	1.980746	0.000018	半透明的
21	1.5kw/100w/200khz/2.2 μs / 300s/20Ar/30O ₂	22.3507	2.995	80		178.8			金属的
1	1kw/100w/200khz/2.2 μs / 300s/20Ar/80O ₂			26.69	0.32		1.980326	0.00096	透明的
2	1kw/100w/200khz/2.2 μs / 300s/20Ar/36O ₂			36.4	0.13		1.980756	0.000003	透明的
3	1kw/100w/200khz/2.2 μs / 300s/20Ar/32O ₂			39.3	0.15		1.980761	0	透明的
4	1kw/100w/200khz/2.2 μs / 300s/20Ar/28O ₂			44.02	0.24		1.98076	0.000001	透明的
5	1kw/100w/200khz/2.2 μs / 300s/20Ar/24O ₂	58.1031	7.467	50		290.5			金属的
6	1kw/100w/200khz/2.2 μs / 300s/20Ar/28O ₂	58.0992	10.566	45		261.4			金属的

[0067]

表 III

试验	运行 (秒)	靶功率 (kW)	偏压/ W	O ₂	ΔI	T (°C)	R _s (欧姆/sq)	R _s (non-unif)	体积 Rho (μOhmcm)	厚度 (Å)	n	沉积速率 (Å/秒)	靶/V	靶/I
14	100	3	300	3	60	280	38.69	4.07%	4.64E-04	1200	1.864	12		
16	100	3	300	3	30	280	56.90	7.94%	6.98E-04	1227	1.888	12.27	288-308	9.86-10.42
10	100	3	100	3	60	280	50.98	11.89%	6.25E-04	1225	1.933	12.25	265-275	10.92-11.36
4	100	1.5	100	3	30	280	383.62	21.72%	2.09E-03	543.9	2.016	5.439	238-251	5.98-6.32
8	100	1.5	300	3	30	280	504.02	7.23%	2.44E-03	483.5	2.082	4.835	239-250	5.98-6.33
2	100	1.5	100	3	30	280	402.52	26.80%	2.10E-03	520.7	2.056	5.207	225-239	6.46-6.68
6	100	1.5	300	0	30	280	106.21	6.12%	6.17E-04	580.5	1.945	5.805	237-250	5.98-6.38
12	100	3	100	4	30	280	374.34	19.43%	4.18E-03	1116	1.917	11.16	285-300	9.98-10.52
15	100	3	300	4	30	100	6264.69	58.18%	6.81E-02	1087	1.897	10.87	282-304	10.00-10.62
7	100	1.5	200	4	30	100	7509.45	44.14%	2.95E-02	392.3	2.149	3.923	237-250	6.02-632
1	100	1.5	100	4	30	100	12284.82	112.55%	4.78E-02	389.1	2.236	3.891	238-250	6.04-632

[0068]

表 III (续)

11	100	3	100	3	100	3	60	100	631.77	49.40%	7.30E-03	1155	1.958	11.55	266-273	10.96-11.38
9	100	3	100	0	100	30	100	43.78	43.78	7.47%	5.55E-04	1268	1.945	12.68	288-307	9.78-10.42
5	100	1.5	200	3	100	60	100	1293.53	1293.53	14.82%	5.88E-03	454.8	2.149	4.548	225-235	6.46-6.68
3	100	1.5	100	4	100	60	100	4154.43	4154.43	28.25%	1.78E-02	428.8	2.211	4.288	226-235	6.44-6.64
13	100	3	200	0	100	60	100	49.05	49.05	7.24%	6.16E-04	1256	1.913	12.56	264-275	10.96-11.38
18	100	2.25	100	3	100	30	100	1476.79	1476.79	21.54%	1.10E-02	744.5	2.044	7.445	263-277	8.08-8.56
17	100	1.5	150	0	100	60	100	157.23	157.23	8.83%	9.91E-04	630.5	1.931	6.305	225-231	6.48-6.74
19	100	2.25	150	3	100	60	100	526.72	526.72	13.01%	4.92E-03	814.2	2.021	8.142	247-255	8.78-9.14

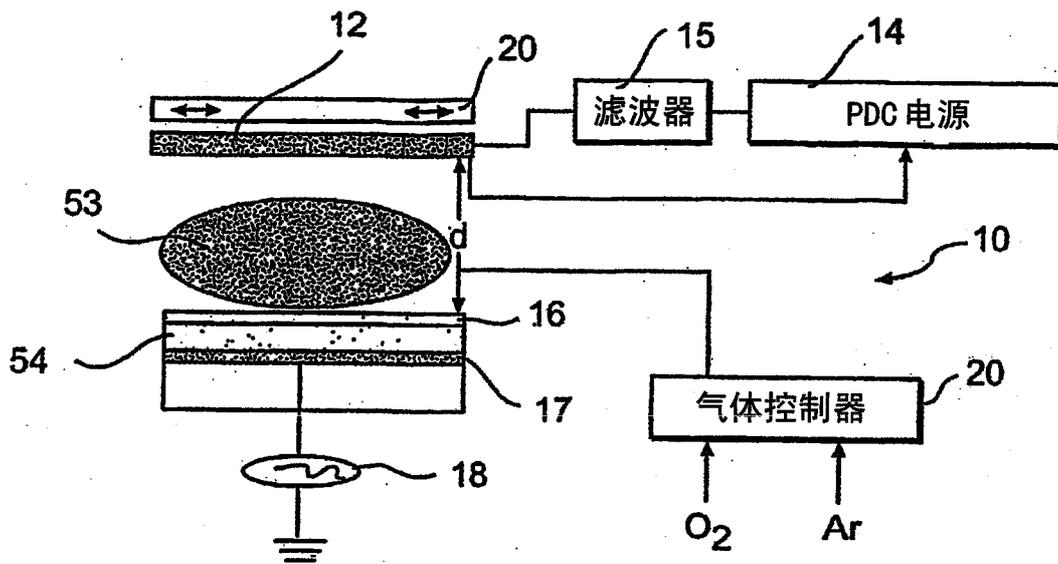


图 1A

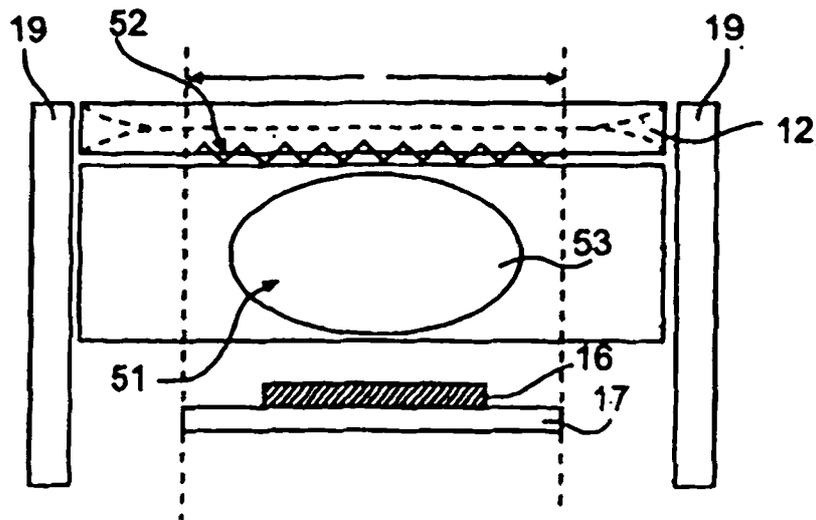


图 1B

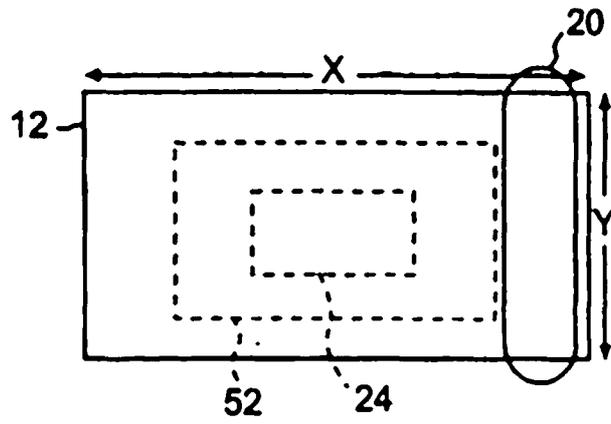


图 2

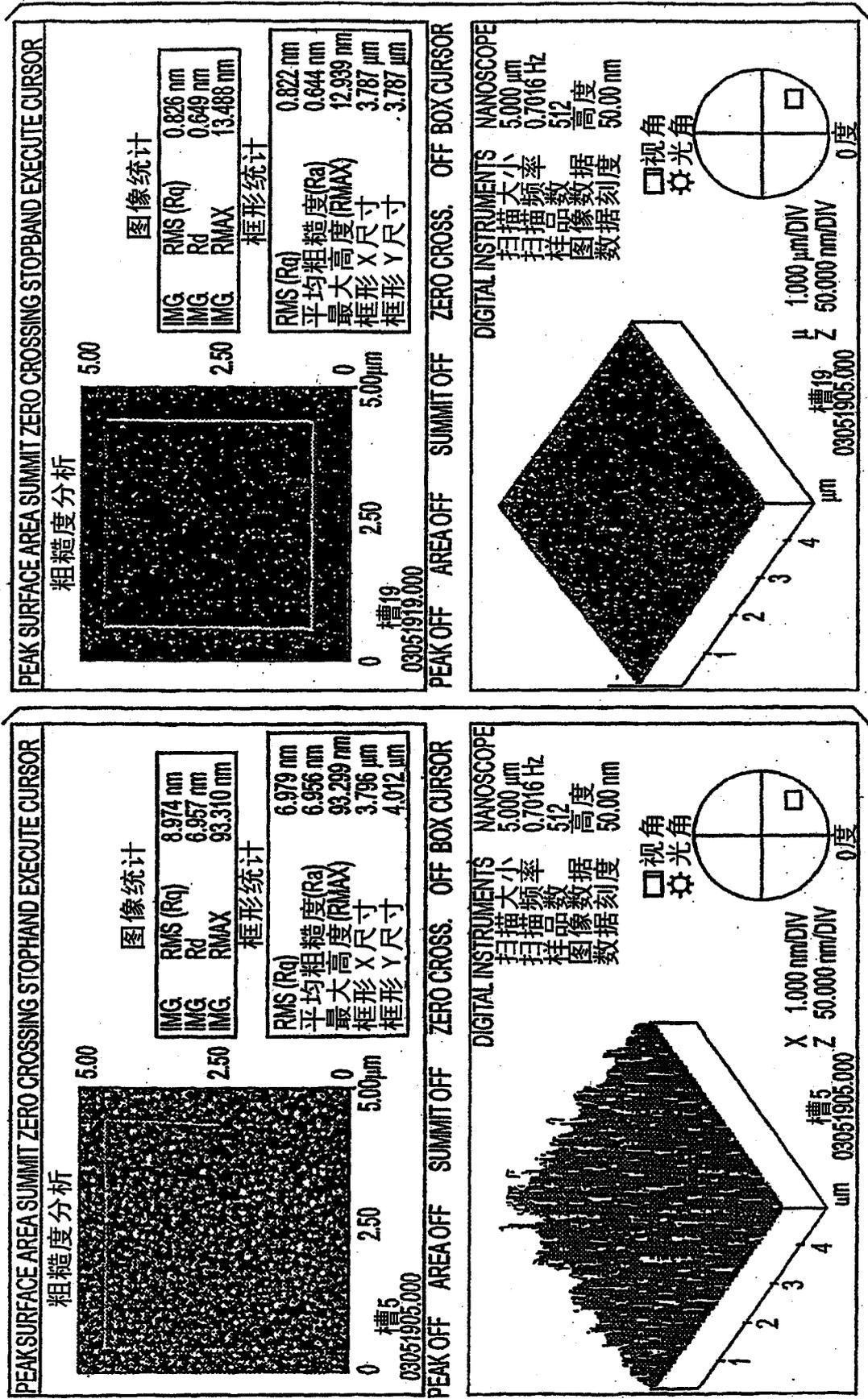


图 3

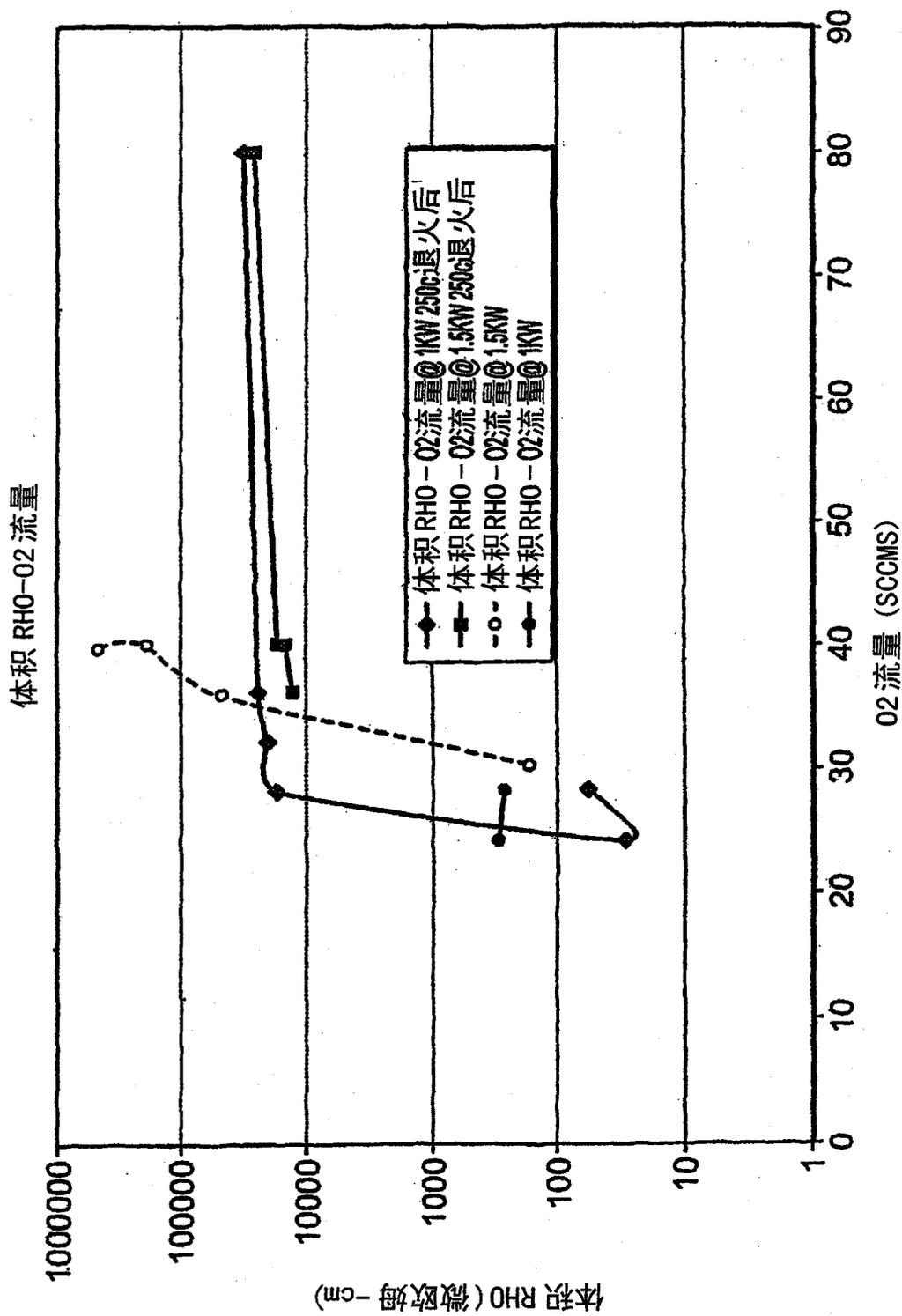


图 4

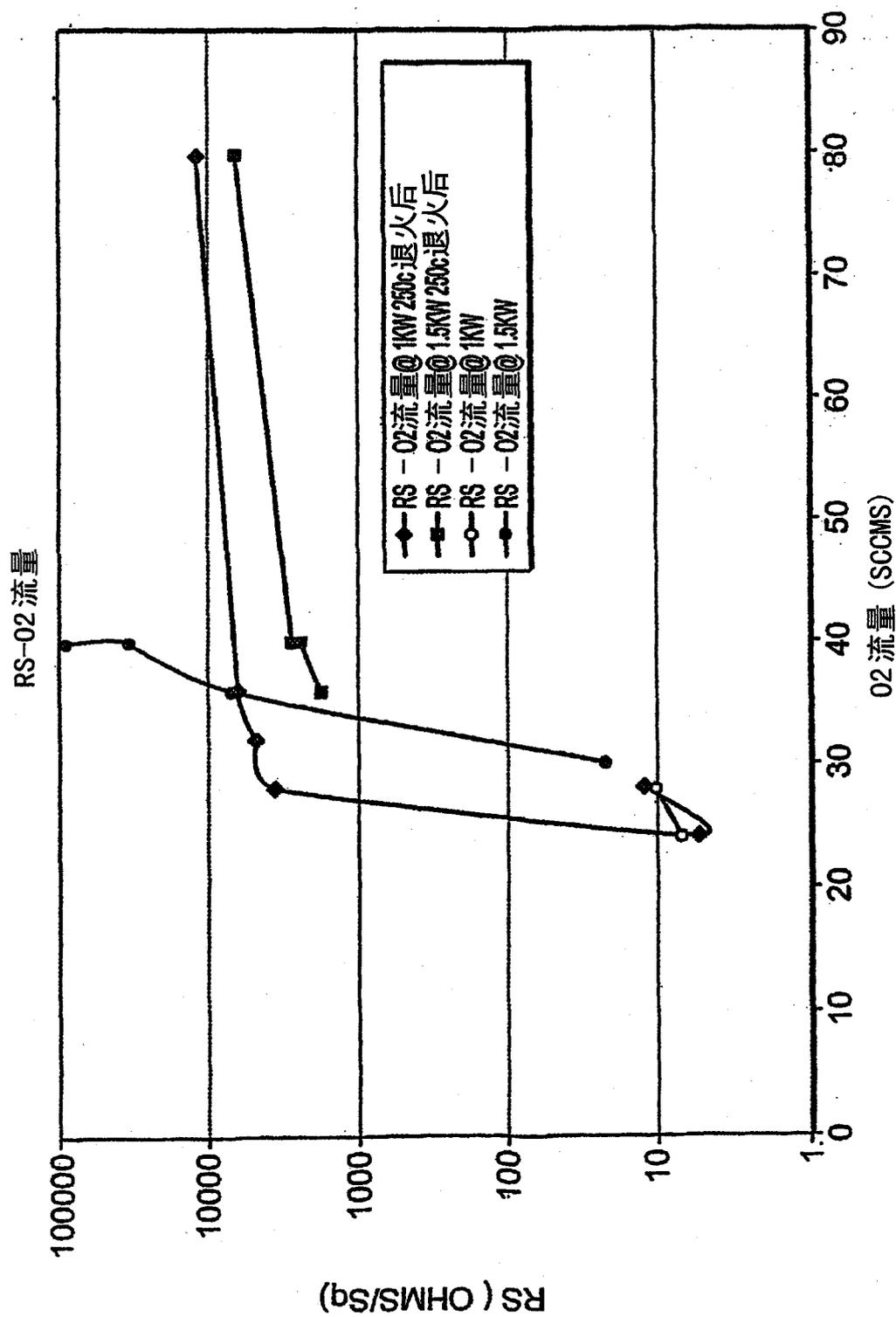


图 5

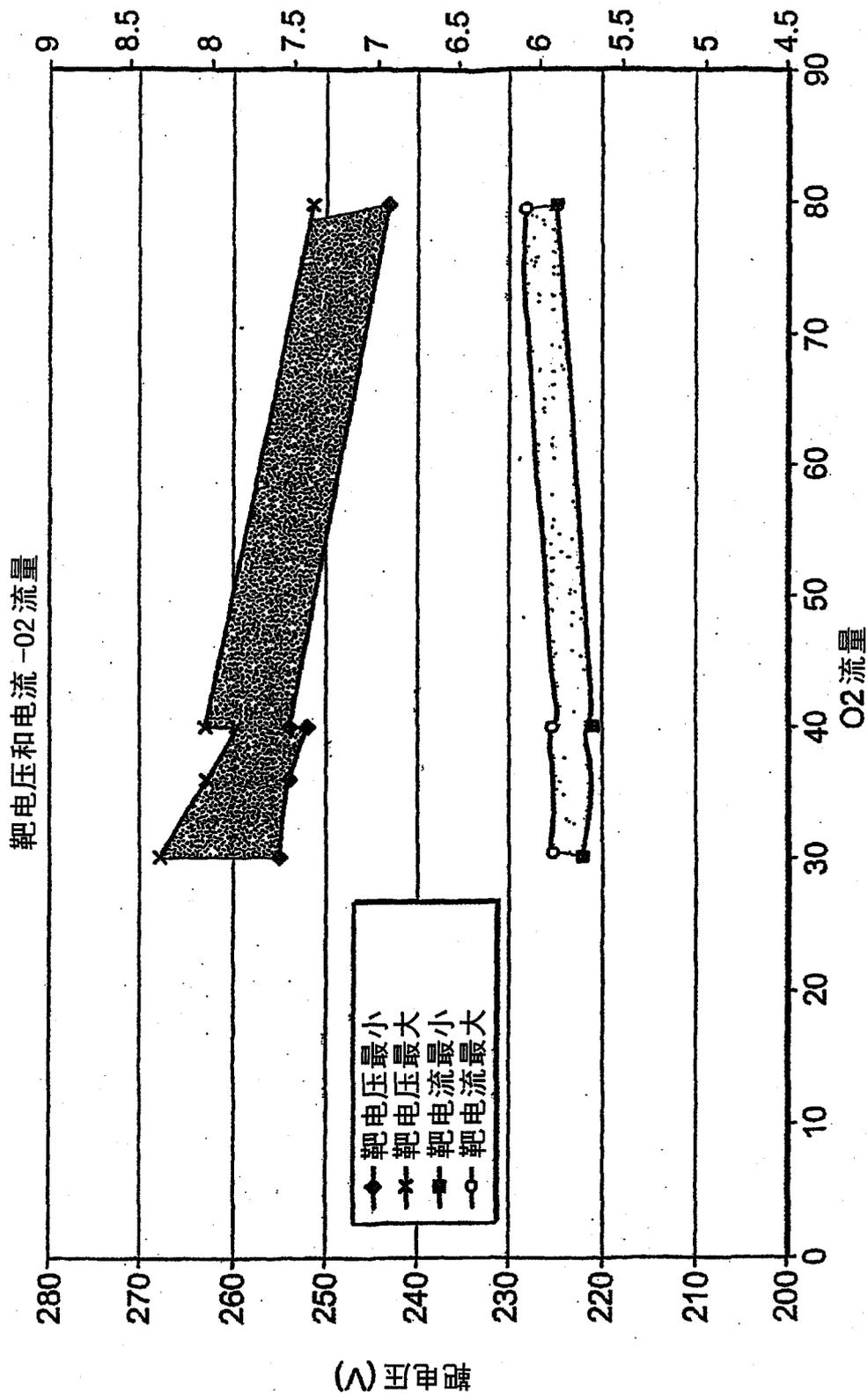


图 6

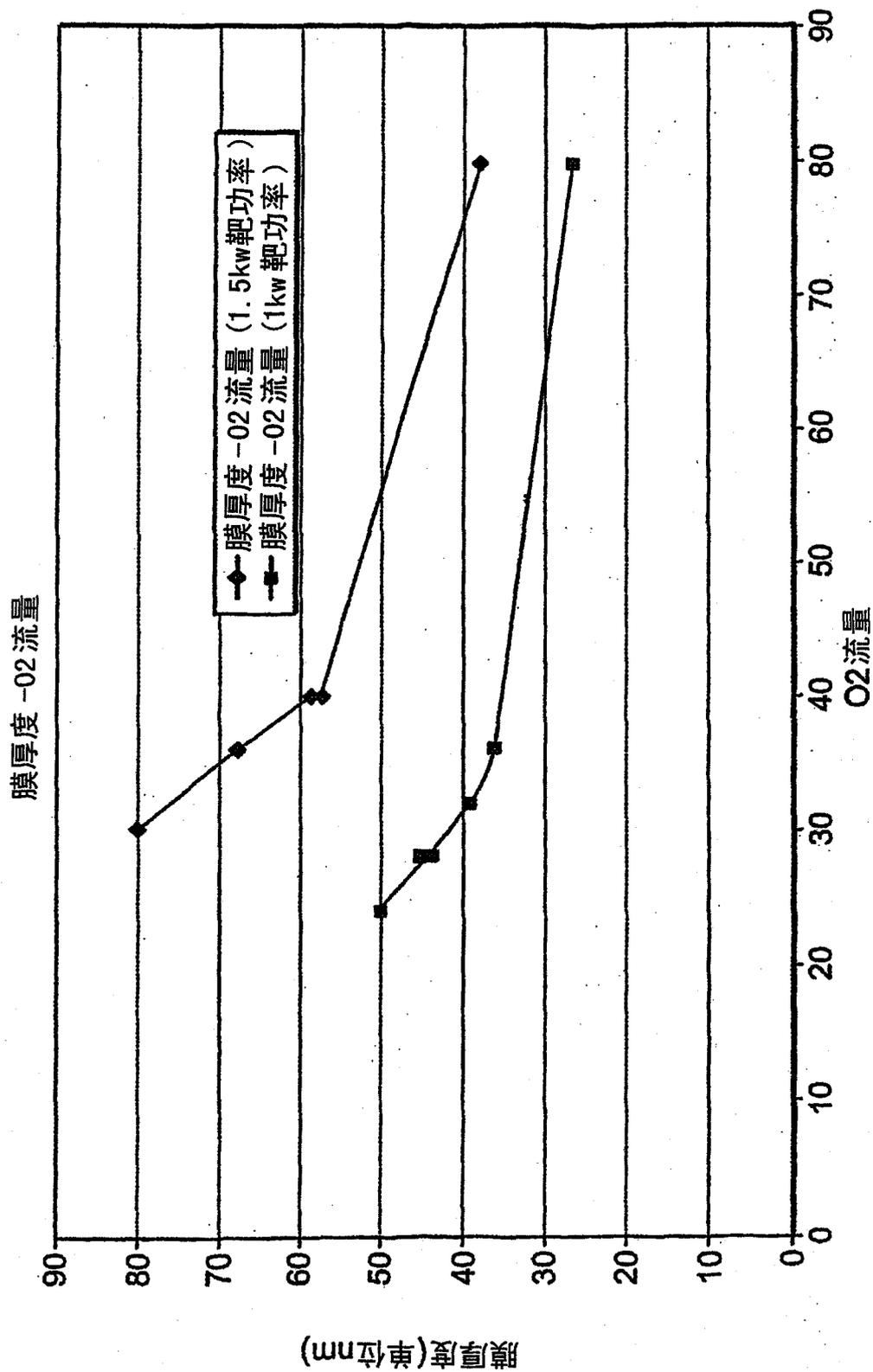


图7

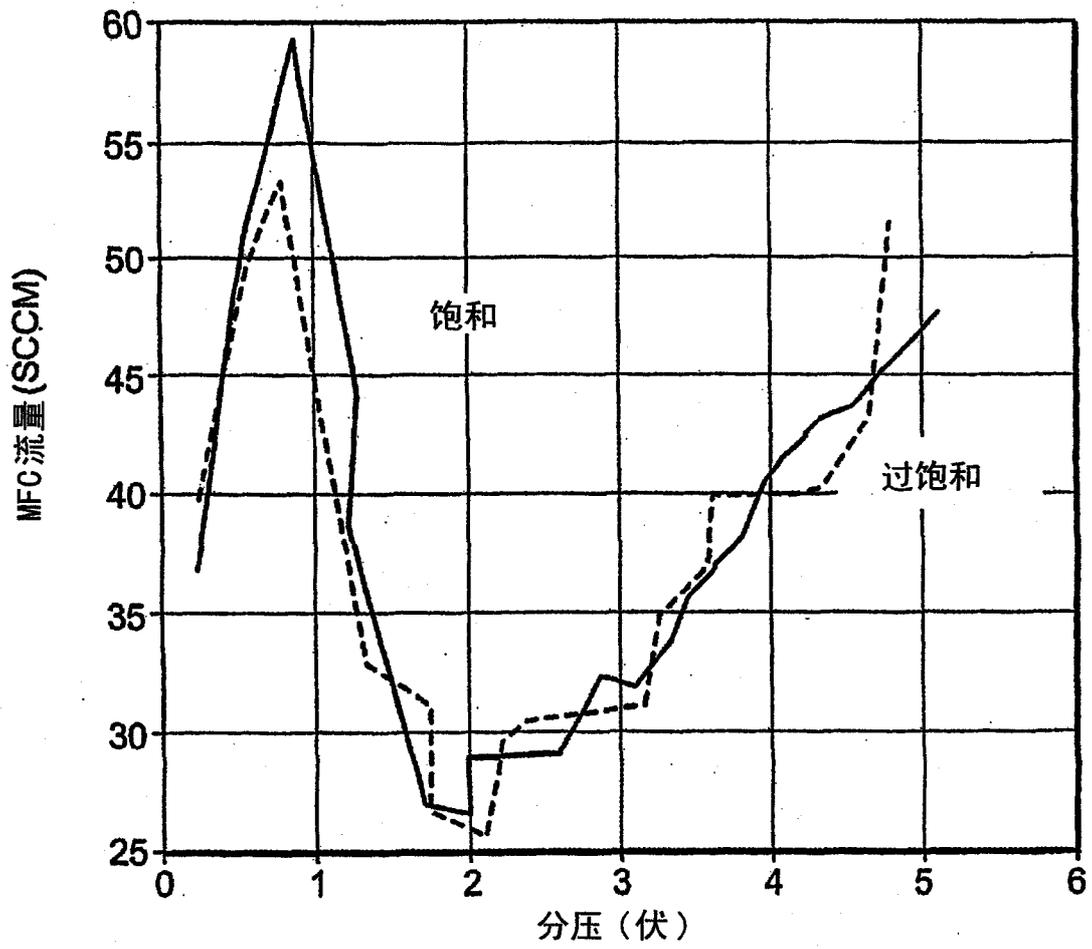


图 8

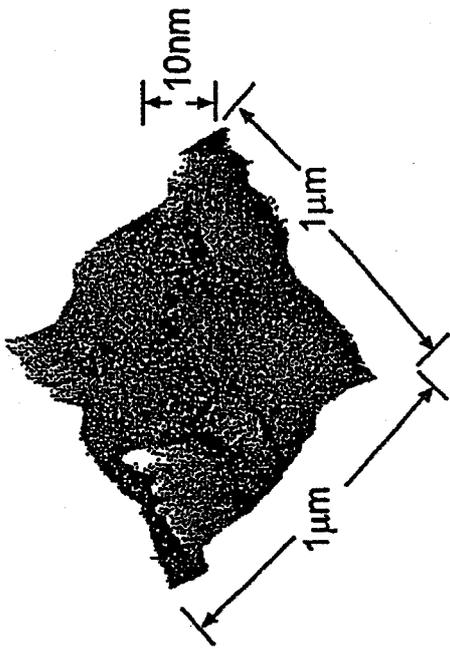


图 9B

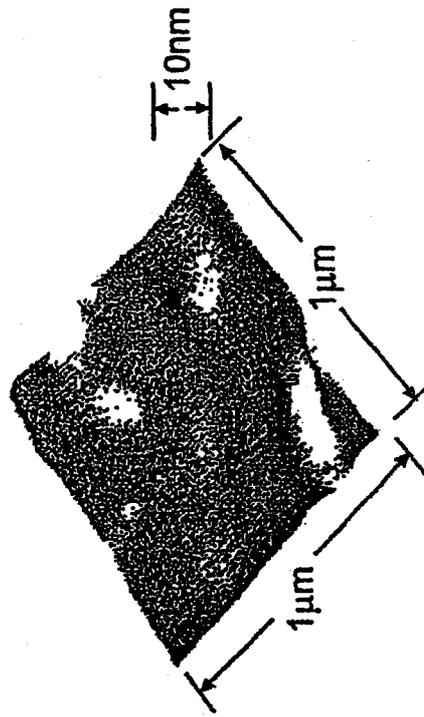


图 9D

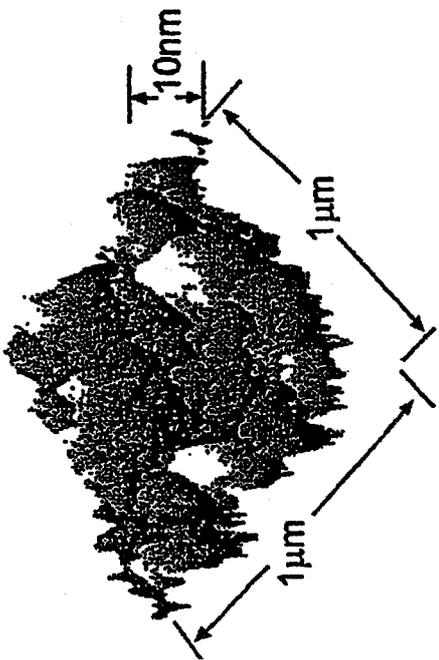


图 9A

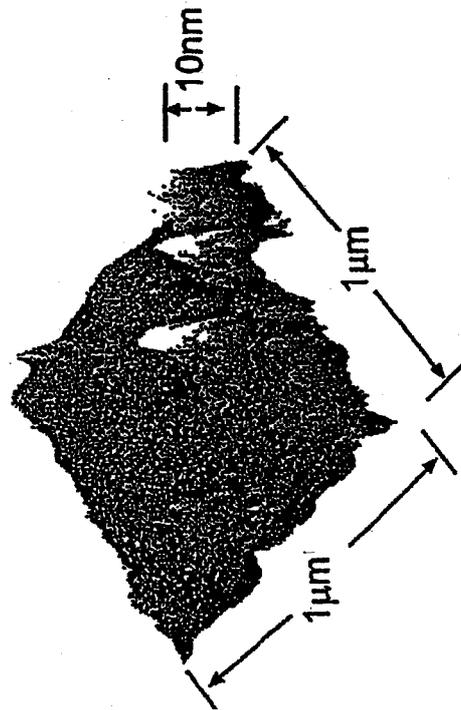


图 9C