

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200710046910.3

[51] Int. Cl.

C23C 14/35 (2006.01)

C23C 14/54 (2006.01)

C23C 14/08 (2006.01)

[43] 公开日 2008 年 4 月 9 日

[11] 公开号 CN 101158028A

[22] 申请日 2007. 10. 11

[21] 申请号 200710046910.3

[71] 申请人 复旦大学

地址 200433 上海市邯郸路 220 号

[72] 发明人 沈 杰 王三坡 章壮健

[74] 专利代理机构 上海正旦专利代理有限公司

代理人 陆 飞 盛志范

权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 2 页

[54] 发明名称

一种多晶掺钼氧化锌透明导电薄膜的制备方法

[57] 摘要

本发明属透明导电薄膜技术领域，具体为一种多晶掺钼氧化锌透明导电薄膜的制备方法。其步骤为：以锌钼金属镶嵌靶为靶材，以普通玻璃为基板，基板温度为 100 - 300℃，通过反应直流磁控溅射法，使 Ar 离子束轰击靶材，将靶材溅射，溅射电流 150 - 300mA，溅射电压 100 - 400V，反应室内的工作压强为 0.45 - 2.5Pa，O₂ 反应气体的分压百分含量 $P(O_2) = P_{O_2} / (P_{O_2} + P_{Ar})$ 为 4.0 ~ 10.0%，溅射时间 40 - 100 分钟。形成具有多晶结构的掺钼氧化锌透明导电薄膜。薄膜厚度为 100 - 250nm。本发明制备的薄膜具有低电阻率和可见光范围高的光学透明性及高载流子迁移率的特性。本发明方法具有工业生产前景，工艺稳定性好，是一种制备 ZMO 透明导电氧化物薄膜保证薄膜所制器件优良性能的新方法。

1、一种多晶掺钼氧化锌透明导电薄膜的制备方法，采用直流磁控溅射技术，其特征在于具体步骤如下：以锌钼金属镶嵌靶为靶材，以普通玻璃为基板，基板温度为 100-300℃，通过反应直流磁控溅射法，使 Ar 离子束轰击靶材，将靶材溅射，溅射电流 150-300mA，溅射电压 100-400V，反应室内的工作压强为 0.45-2.5Pa，O₂ 反应气体的分压百分含量 $P(O_2) = P_{O_2} / (P_{O_2} + P_{Ar})$ 为 4.0~10.0%，溅射时间 40-100 分钟。

2、根据权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于所述薄膜的厚度为 100-250nm。

3、根据权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于所述锌钼金属镶嵌靶中钼掺杂量为锌的质量的 0.5%-12.5%。

一种多晶掺钼氧化锌透明导电薄膜的制备方法

技术领域

本发明属于透明导电薄膜技术领域，具体涉及一种多晶掺钼氧化锌 ZnO: Mo (ZMO) 透明导电氧化物薄膜的制备方法。

背景技术

透明导电氧化物 (TCO) 薄膜是一种高简并的半导体材料，以其独特的透明性与导电性结合于一体而广泛应用于光电器件领域 (如平板显示器和太阳能电池)。其中最具代表性的材料是 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (ITO)、 $\text{SnO}_2:\text{F}$ 和 $\text{ZnO}:\text{Al}$ (AZO)薄膜。TCO 薄膜材料一般具有高的载流子浓度，费米能级 (E_F) 位于导带能级 (E_C) 以上，电阻率可低至 $10^{-4}\Omega\cdot\text{cm}$ ；而且具有宽的禁带宽度 ($>3\text{eV}$)，使薄膜在可见光及近红外光范围具有高的透射率 ($>80\%$)。

目前的透明导电薄膜的载流子浓度已经达到 $1.5\times 10^{21}\text{cm}^{-3}$ ，接近上限 $2\times 10^{21}\text{cm}^{-3}$ ，因此通过进一步提高载流子浓度来降低电阻率已经很困难，并且很高的载流子浓度会严重影响到透明导电薄膜的光学性能。高价态元素(如 Mo、W 等)的掺杂提供了解决这一问题的一个新的途径，即通过提高载流子迁移率而非载流子浓度来提高透明导电薄膜的电导率。

因此，制备具有高价态差的掺钼氧化锌 ZnO: Mo (ZMO) 透明导电氧化物薄膜的研究是具有很大应用价值的研究目标，目前尚无该类研究结果的报导。

发明内容

本发明的目的在于提出一种工业生产性和工艺稳定性好的多晶掺钼氧化锌 (ZnO: Mo (ZMO)) 透明导电氧化物薄膜的制备方法。

本发明提出的多晶 ZMO 透明导电氧化物薄膜的制备方法，是采用直流磁控溅射技术，具体步骤为：以锌钼金属镶嵌靶为靶材，以普通玻璃为基板，基板温度为 $100\text{-}300^\circ\text{C}$ ，通过反应直流磁控溅射法，使 Ar 离子束轰击靶材，将靶材溅射，溅射电流 $150\text{-}300\text{mA}$ ，溅射电压 $100\text{-}400\text{V}$ ，反应室内的工作压强为 $0.45\text{-}2.5\text{Pa}$ ， O_2 反应气体的分压百分含量 $P(\text{O}_2) = P_{\text{O}_2} / (P_{\text{O}_2} + P_{\text{Ar}})$ 为 $4.0\sim 10.0\%$ ，溅射时间 $40\text{-}100$ 分钟，形成具有多晶结构的掺钼氧化锌透明导电氧化物薄膜 (ZnO: Mo)。

本发明的制备条件如下：

本发明中，基板温度为 $100\text{-}300^\circ\text{C}$ 。

本发明中， O_2 反应气体的分压为 $4.0\sim 10.0\%$ 。

本发明中，反应直流磁控溅射时，溅射条件为：溅射电流 $150\text{-}300\text{mA}$ ，溅射电压

100-400V, 溅射时间 40-100 分钟。

本发明中, 通过可变气导阀将 O_2 和 Ar 气体通入反应室, 可变气导阀是直流磁控溅射镀膜通入气体的现有技术。

本发明方法制得的 ZMO 透明导电氧化物薄膜厚度为 100-250nm, 可根据需要, 通过控制溅射时间来控制膜厚。

本发明中, 铈金属镶嵌靶中, 铈的质量为锌的质量的 0.5%-12.5%。

本发明的镶嵌靶制备如下:

将计算称量好的重量为 60.5 克, 纯度为 99.99% 的金属铈粒放置在不锈钢条圈围的紫铜圆板上, 在 $450^\circ C$ 的温度下将铈粒熔融成直径为 60mm, 厚度为 2-3mm 的铈金属圆靶; 根据掺铈为 0.5at%-12.5at% 的要求, 在直流磁控溅射区域内均匀对称地钻 6-24 个小孔, 小孔直径为 0.8-2mm, 深度为 3mm; 将直径为 0.8-2mm, 长度为 3mm, 纯度为 99.99%, 清洗干净的铈丝镶嵌于小孔之中, 形成铈/铈原子之比为 0.5at%-12.5at% 的铈铈金属镶嵌靶。可以通过调节小孔的数目和直径控制铈的掺杂量。

由于在磁控溅射过程中, 溅射靶中所产生的溅射粒子是局限在放电环之内 (如附图 1 所示), 因此, 所掺的 Mo 必须镶嵌在放电环内, 且 Mo 与金属 Zn 的比例必须以放电环内的金属 Zn 为基准。放电环内直径为 2.6cm, 外直径 3.8cm, 于是在放电环内, 钻了 18 个直径是 0.8mm 的孔, 在里面嵌入铈丝, 这样, 靶的掺铈量可计算如下:

$$\text{铈密度 } \rho_{Zn} = 7.13 \text{ g/cm}^3 \quad \text{分子量 } M_{Zn} = 65.39$$

$$\text{铈密度 } \rho_{Mo} = 10.22 \text{ g/cm}^3 \quad \text{分子量 } M_{Mo} = 95.94$$

$$\text{放电环面积: } S_1 = \pi(1.9^2 - 1.3^2) = 6.0288 \text{ cm}^2$$

$$\text{单根铈丝的截面积: } S_2 = \pi \times 0.04^2 = 0.005024 \text{ cm}^2$$

从而计算铈和铈的原子比:

$$\text{铈的原子数: } N_{Zn} = n_{Zn} \times N_0 = \frac{m_{Zn}}{M_{Zn}} \times N_0 = \frac{S_1 \times d \times \rho_{Zn}}{M_{Zn}} \times N_0 = 0.657 d N_0$$

铈的原子数:

$$N_{Mo} = 18 \times n_{Mo} \times N_0 = 18 \times \frac{m_{Mo}}{M_{Mo}} \times N_0 = 18 \times \frac{S_2 \times d \times \rho_{Mo}}{M_{Mo}} \times N_0 = 5.352 \times 10^{-4} d N_0$$

其中 N_0 为阿伏加德罗常数, d 为镶嵌靶厚度。

$$\text{所以, } \frac{N_{Mo}}{N_{Zn}} = 0.0147 = 1.47\%$$

实验结果表明, 用反应直流磁控溅射的方法在玻璃表面制备的 ZMO 薄膜具有低电阻率

($1.2 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$)和可见光范围高的光学透明性(>80%)及高载流子迁移率($37.0 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)的特性。本发明方法具有工业生产前景,工艺稳定性好,是一种制备 ZMO 透明导电氧化物薄膜保证薄膜所制器件优良性能的新方法。

附图说明

图 1 是本实用新型的锌钼金属镶嵌靶的结构示意图。

图 2 为本发明方法制备的 ZMO 薄膜的 x 射线衍射谱图。a (1.2at%)、b (1.5at%)、c (1.8at%) 分别代表钼的掺杂量。

图 3 为在 Mo 含量为 1.5at% 时不同的基片温度对 ZMO 薄膜的电阻率影响图。

图 4 为在不同钼掺杂量下制备的 ZnO:Mo 薄膜在 300~900nm 的透射光谱图。

图中标号: 1 是锌金属圆靶, 2 是磁控溅射区, 3 是镶嵌钼丝的小孔。

具体实施方式

本发明的具体实施步骤如下:

实施例 1, 制备锌钼金属镶嵌靶: 在 450°C 的温度下将纯度为 99.99% 的 Zn 金属熔融成靶, 均匀对称地嵌入同样纯度为 99.99% 的钼丝 2at% 制备而成, 靶直径为 60mm, 厚度为 3mm。基片是普通载玻片, 先后经过纯水、酒精和丙酮超声波各 15 分钟清洗。

基板温度: 200°C 。

靶材与基板的间距固定为 130mm。

薄膜沉积前先将反应室抽真空到低于 $2 \times 10^{-3} \text{Pa}$, 然后通过可变气导阀将 O_2 和 Ar 气体通入反应室。反应室内的工作压强为 $2.5 \times 10^{-1} \text{Pa}$, 溅射电流为 200mA, 溅射电压为 150~160V, 控制 O_2 反应气体的百分含量 $P(\text{O}_2) = P_{\text{O}_2} / (P_{\text{O}_2} + P_{\text{Ar}})$ 为 5.0%。薄膜均制备在普通玻璃片上。

溅射时间 70 分钟, 薄膜厚度为 170nm。所制得 ZMO 薄膜电阻率为 $1.21 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 。

实施例 2, 在基板温度 200°C 下, 与实施例 1 同样方法, 在下述条件下制得多晶 ZMO 薄膜: 通过可变气导阀将 O_2 和 Ar 气体通入反应室并控制 O_2 的百分含量 $P(\text{O}_2)$ 为 10%。溅射时间 60 分钟, 薄膜厚度为 150nm。所制得 ZMO 薄膜电阻率为 $5.54 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 。

实施例 3

改变锌钼金属靶中钼对锌百分比: 分别为 1.2%、1.5%, 其余制备条件同实施例 1。其 X 衍射谱图见图 2 所示。

利用表面轮廓仪 (Kosaka ET3000 型) 测量薄膜的厚度 d , 用四探针仪 (BD-90 型) 测量样品的方块电阻 R_s 从而计算得到薄膜的电阻率 ρ 。在室温下采用霍耳测试仪 (BIO-Rad Microscience HL5500 Hall system) 测量薄膜的霍耳效应, 从而得到薄膜的载流子迁移率和

载流子浓度。采用 X 射线衍射仪 (XRD) (Rigaku D/max-rB 型, Cu K α 射线源) 分析薄膜的晶态结构; 采用原子力显微镜 (AFM) (Park Scientific Instrument , AutoProbe CP, USA) 可分析薄膜的表面形貌。

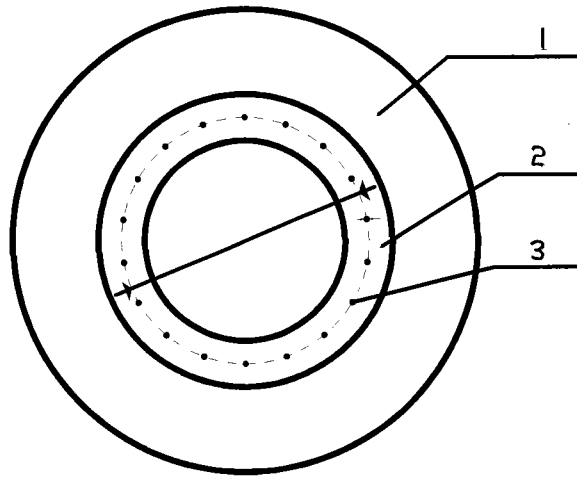


图 1

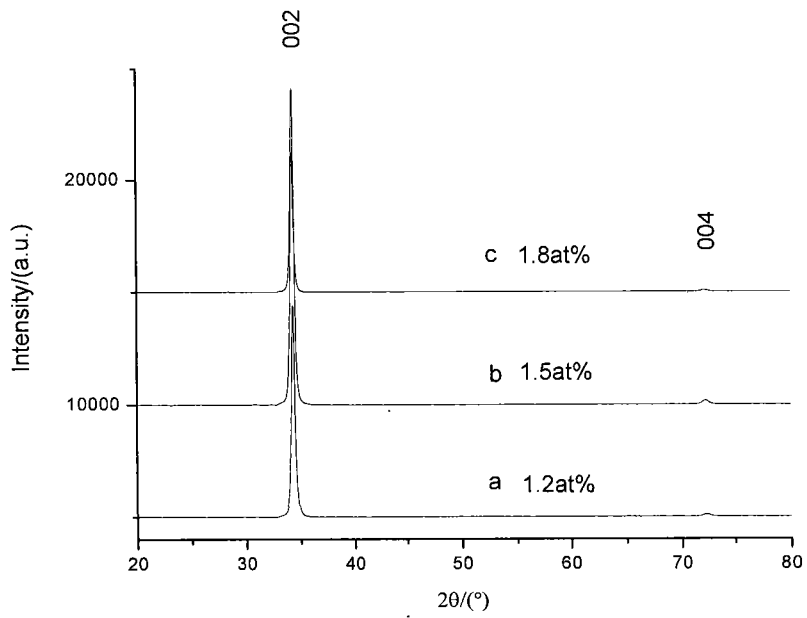


图 2

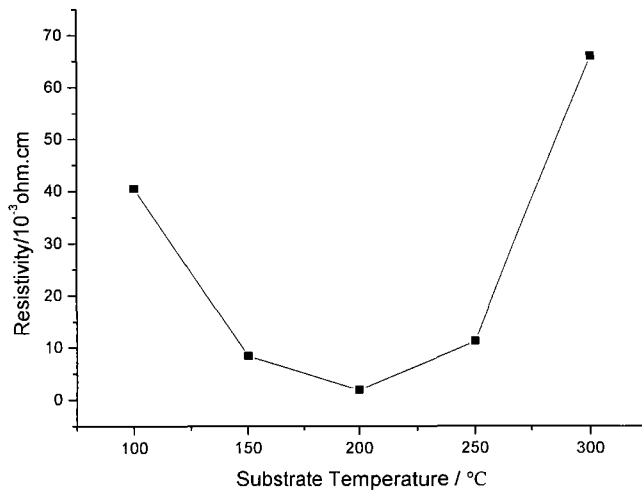


图 3

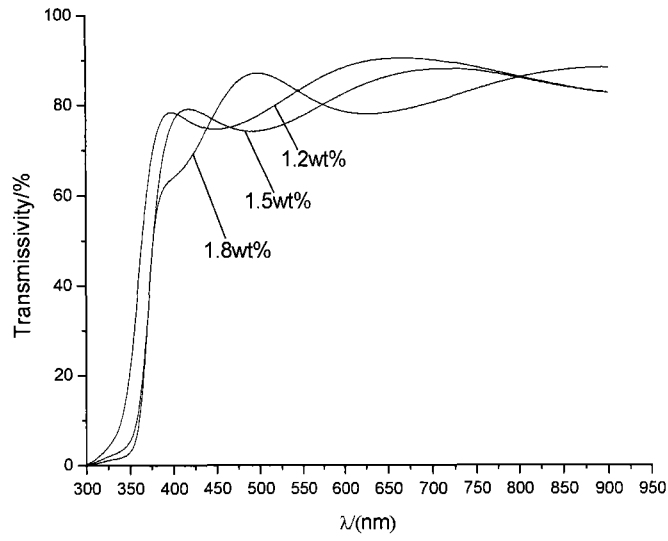


图 4