

[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 200810244715.6

[51] Int. Cl.

C23C 14/08 (2006.01)

C23C 14/28 (2006.01)

C23C 14/35 (2006.01)

C23C 14/54 (2006.01)

[43] 公开日 2009年5月13日

[11] 公开号 CN 101429643A

[22] 申请日 2008.11.26

[21] 申请号 200810244715.6

[71] 申请人 苏州纳米技术与纳米仿生研究所

地址 215125 江苏省苏州市工业园区独墅湖
高教区若水路398号

[72] 发明人 陈同来 李清文 陈名海

[74] 专利代理机构 南京苏科专利代理有限责任公
司

代理人 陈忠辉

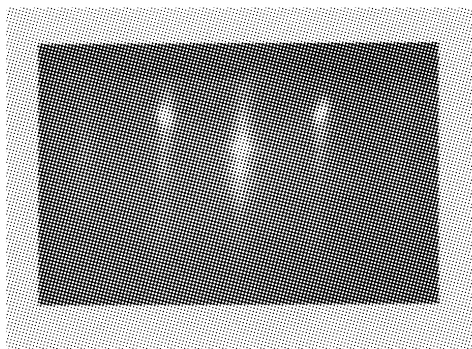
权利要求书2页 说明书8页 附图1页

[54] 发明名称

透明导电氧化物薄膜的低温制备方法

[57] 摘要

本发明提供一种透明导电氧化物薄膜的低温制备方法，采用脉冲激光法制备籽晶层后，再分别采用脉冲激光法或磁控溅射法后续制备铌掺杂氧化钛透明导电薄膜材料，籽晶层为锐钛矿晶型的氧化钛单晶，脉冲激光沉积控制厚度在0.5~数个晶胞c轴长度；在带有籽晶层的衬底材料上采用脉冲激光法或磁控溅射法继续生长制备氧化钛基薄膜材料，其制备过程对制备工艺和生长条件的依赖性较小，制备工艺灵活，富有选择性，获得的氧化钛基透明导电薄膜可见光透过率优于90%，室温电阻率小于 $8 \times 10^{-4} \text{ohm. cm}$ ；实现替代ITO用透明导电氧化物薄膜的低温生长与制备。



1. 透明导电氧化物薄膜的低温制备方法，其特征在于：具体包括以下步骤——

①籽晶层的生长：先将单晶氧化物衬底材料清洗后，并吹干，立即放入真空室中，沉积前反应室背底绝对压力低于 1×10^{-5} Torr；以烧结陶瓷 TiO_2 片作为靶材，以纯度优于 99.99% 的 O_2 作为沉积气氛，采用脉冲激光沉积法制备籽晶层薄膜，制备过程中控制：衬底温度为 400~573K，背底绝对压力低于 5×10^{-4} Torr，激光能量密度为 $5 \sim 8 \text{J/cm}^2$ ，频率为 3~8Hz，沉积 O_2 分压为 $1 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^{-5}$ Torr，靶材与衬底垂直间距为 40mm~50mm；沉积过程结束后，随炉冷却至室温，切断氧气后，取出，籽晶层薄膜厚度在 0.5~数个晶胞 c 轴长度；

②后续生长：在上述制备出的带有籽晶层的衬底材料上采用脉冲激光法或磁控溅射法继续生长与制备氧化钛基透明导电薄膜，衬底温度控制在 473K 以下的低温段，其靶材成分为 $\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2$ ，铌在 TiO_2 中原子百分含量占 2~8%；其中，

采用脉冲激光法：沉积温度为室温至 473K，脉冲频率 1~5Hz，激光能量密度为 $2 \sim 8 \text{J/cm}^2$ ，沉积 O_2 分压为 $1 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^{-5}$ Torr，靶材与衬底垂直间距为 40mm~60mm，薄膜沉积厚度在 300 纳米以下；

采用磁控溅射法：Ar 气和 O_2 气经充分混合后由导管导入反应室，Ar 气与 O_2 气的流量比控制在 4~8 之间，待衬底温度加热至 400~473K 的温度区间后，溅射气体引入反应室至沉积室，整体压强达到 1~10Pa 后，开始溅射成膜，溅射功率控制在 40~100W，靶材与衬底的垂直间距为 50~100mm，薄膜厚度控制在 300 纳米以下；

脉冲激光法或磁控溅射法沉积完成后，均随炉冷却至室温后，切断气体源，取出，获得氧化钛基透明导电薄膜。

2. 根据权利要求 1 所述的透明导电氧化物薄膜的低温制备方法, 其特征在于: 单晶氧化物衬底材料为 SrTiO_3 、或 LaAlO_3 、或 SrLaAlO_4 、或 $(\text{LaAlO}_3)_{0.3}(\text{Sr}_2\text{AlTaO}_6)_{0.7}$ 。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的透明导电氧化物薄膜的低温制备方法, 其特征在于: 所述的单晶氧化物衬底材料先用丙酮清洗、再用乙醇清洗、最后用去离子水超声波清洗, 清洗后用氮气枪吹干。

4. 根据权利要求 1 所述的透明导电氧化物薄膜的低温制备方法, 其特征在于: 所获得的氧化钛基透明导电薄膜可见光透过率优于 90%, 室温电阻率小于 $8 \times 10^{-4} \text{Ohm.cm}$ 。

透明导电氧化物薄膜的低温制备方法

技术领域

本发明涉及透明导电氧化物薄膜的低温制备方法，属于光电信息材料技术领域。

背景技术

透明导电氧化物 (Transparent Conducting Oxide: TCO) 薄膜是指对可见光(波长 $\lambda=380-780\text{ nm}$)的光透过率高($>80\%$)、电阻率低($<1\times 10^{-3}\Omega\cdot\text{cm}$)的一类氧化物薄膜材料。TCO 薄膜目前广泛应用于太阳能电池、屏幕显示、光探测器、窗口涂层、低波长激光器、高密度存储、光纤通信等领域。当前 TCO 薄膜的研究和应用主要集中在锡掺杂氧化铟 (Indium Tin Oxide: ITO) 薄膜。由于 ITO 薄膜具有在可见光区透射率高、红外光反射较强、电阻率低、与玻璃的附着力较强、耐磨性和化学稳定性好等特点，在上述应用领域都形成了庞大的市场规模。并且随着科学技术的发展和人民生活水平的不断提高，高分辨率与大尺寸平面显示器及太阳能电池等的广泛应用，市场对 TCO 薄膜的需求愈来愈大。应用于太阳能电池中的 TCO 薄膜材料的需求也将与日俱增。近年来，伴随着铟元素价格的高企以及日益迫近的铟元素资源枯竭问题，人们正在积极研发构建于环境友好和资源丰富性元素战略层面上的新型 TCO 薄膜材料。

新型 TCO 薄膜的设计与开发是围绕着如何使透光性与导电性更好的有机统一，原理上可以通过调整材料的带隙结构、载流子浓度和迁移率以及功函数等实现其二者矛盾的统一。2005 年，Furubayashi 等人研究发现铌掺杂锐钛矿相 TiO_2 薄膜材料具有优良的电导率和可视光透过率，在氧化物

单晶衬底上外延生长的单晶薄膜，其各项物性指标均可与 ITO 材料相媲美 [Appl. Phys. Lett., Vol. 86, pp. 252101, 2005]。TiO₂ 母体材料无毒无味、资源丰富，在光催化和稀磁半导体中都有广泛的应用。同时，TiO₂ 基新型 TCO 薄膜材料与目前研究较多的 ZnO 基 TCO 薄膜材料相比，在化学稳定性方面优势明显。然而，在实际的应用研究和产品开发中，如何在廉价而实用性更强的玻璃和柔性衬底上生长出 TiO₂ 基新型 TCO 薄膜材料是至关重要的一步。目前，国外在这方面的研究刚刚起步，各方面的影响因素较多，比如薄膜的微观形貌和相结构，以及氧空位对载流子迁移率和光学参数的影响等，实验工作还处于摸索阶段 [Appl. Phys. Lett., Vol. 90, pp. 212106, 2007]。另一方面，与硬质材料衬底上沉积的 TCO 膜相比，在柔性衬底上制备的 TCO 薄膜具有重量轻、可挠曲、不易破碎、易于大面积生产等优点，可以应用于柔性衬底太阳能电池及柔性纳米光电器件等领域。并且随着电子器件的微型化和轻便化，柔性衬底上生长 TCO 薄膜的研究引起了人们的广泛关注，有望成为硬质衬底上 TCO 薄膜的更新换代产品。在柔性衬底上生长 TCO 薄膜的过程中，通常需要选用较高的衬底生长温度或后续气氛热处理来保证 TCO 薄膜的结晶质量。但是柔性衬底不耐高温，不利于生长出具有优良光电学性能的 TCO 薄膜材料，在制备工艺上，为 TCO 薄膜的生长过程增加了难点，提出了新的挑战。

因此，开发 TCO 薄膜的低温生长技术对于改善薄膜制备条件，拓展 TCO 薄膜在柔性衬底太阳能电池等领域里的应用具有极高价值和重要意义。

发明内容

本发明的目的是克服现有技术存在的不足，提供一种透明导电氧化物薄膜的低温制备方法。

本发明的目的通过以下技术方案来实现：

透明导电氧化物薄膜的低温制备方法，采用脉冲激光法制备籽晶层

后，再分别采用脉冲激光法或磁控溅射法后续制备铌掺杂氧化钛透明导电薄膜材料，具体步骤是：

①籽晶层的生长：先将单晶氧化物衬底材料清洗后，并吹干，立即放入真空室中，沉积前反应室背底绝对压力低于 1×10^{-5} Torr；以烧结陶瓷 TiO_2 片作为靶材，以纯度优于 99.99% 的 O_2 作为沉积气氛，采用脉冲激光沉积法制备籽晶层薄膜，制备过程中控制：衬底温度为 400~573K，背底绝对压力低于 5×10^{-4} Torr，激光能量密度为 $5 \sim 8 \text{J/cm}^2$ ，频率为 3~8Hz，沉积 O_2 分压为 $1 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^{-5}$ Torr，靶材与衬底垂直间距为 40mm~50mm；沉积过程结束后，随炉冷却至室温，切断氧气后，取出；原位高能反射电子衍射实时监控表明：籽晶层结构为锐钛矿晶型的氧化钛单晶，面外为 c 轴取向，籽晶层薄膜厚度在 0.5~数个晶胞 c 轴长度；

②后续生长：在上述制备出的带有籽晶层的衬底材料上采用脉冲激光法或磁控溅射法继续生长与制备氧化钛基透明导电薄膜，衬底温度控制在 473K 以下的低温段，其靶材成分为 $\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2$ ，铌在 TiO_2 中原子百分含量占 2~8%；其中，

采用脉冲激光法：沉积温度为室温至 473K，脉冲频率 1~5Hz，激光能量密度为 $2 \sim 8 \text{J/cm}^2$ ，沉积 O_2 分压为 $1 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^{-5}$ Torr，靶材与衬底垂直间距为 40mm~60mm，薄膜沉积厚度在 300 纳米以下；

采用磁控溅射法：Ar 气和 O_2 气经充分混合后由导管导入反应室，Ar 气与 O_2 气的流量比控制在 4~8 之间，待衬底温度加热至 400~473K 的温度区间后，溅射气体引入反应室至沉积室，整体压强达到 1~10Pa 后，开始溅射成膜，溅射功率控制在 40~100W，靶材与衬底的垂直间距为 50~100mm，薄膜厚度控制在 300 纳米以下；

脉冲激光法或磁控溅射法沉积完成后，均随炉冷却至室温后，切断气体源，取出，获得氧化钛基透明导电薄膜。

进一步地，上述的透明导电氧化物薄膜的低温制备方法，单晶氧化物

衬底材料为 SrTiO_3 、或 LaAlO_3 、或 SrLaAlO_4 、或 $(\text{LaAlO}_3)_{0.3}(\text{Sr}_2\text{AlTaO}_6)_{0.7}$ 。

更进一步地，上述的透明导电氧化物薄膜的低温制备方法，所述的单晶氧化物衬底材料先用丙酮清洗、再用乙醇清洗、最后用去离子水超声波清洗，清洗后用氮气枪吹干。

再进一步地，上述的透明导电氧化物薄膜的低温制备方法，所获得的氧化钛基透明导电薄膜可见光透过率优于 90%，室温电阻率小于 $8 \times 10^{-4} \text{Ohm.cm}$ 。

本发明技术方案突出的实质性特点和显著的进步主要体现在：

本发明采用 0.5~数个晶胞 c 轴长度的籽晶层来诱导低温生长，获得具有良好透明导电性的氧化钛基薄膜材料。籽晶层为锐钛矿晶型的氧化钛单晶，采用脉冲激光沉积方法制备，厚度控制在 0.5~数个晶胞 c 轴长度；随后，在带有籽晶层的衬底材料上采用脉冲激光法或磁控溅射法继续生长与制备氧化钛基薄膜材料，此制备过程对制备工艺和生长条件的依赖性较小，制备工艺灵活，富有选择性，获得的氧化钛基透明导电薄膜可见光透过率优于 90%，室温电阻率小于 $8 \times 10^{-4} \text{ohm.cm}$ 。本发明实现替代 ITO 用透明导电氧化物薄膜的低温生长与制备，极大地拓展了此类材料的应用范围。

附图说明

下面结合附图对本发明技术方案作进一步说明：

图 1：籽晶层生长过程原位高能反射电子衍射实时监控图谱；

图 2a：在带有籽晶层的单晶氧化物衬底材料 $(\text{LaAlO}_3)_{0.3}(\text{Sr}_2\text{AlTaO}_6)_{0.7}$ 上采用脉冲激光法继续生长而制备的氧化钛基薄膜材料；

图 2b：在带有籽晶层的单晶氧化物衬底材料 $(\text{LaAlO}_3)_{0.3}(\text{Sr}_2\text{AlTaO}_6)_{0.7}$ 上采用磁控溅射法继续生长而制备的氧化钛基薄膜材料。

具体实施方式

发明提供一种替代 ITO 用透明导电氧化物薄膜的低温制备方法，采用 0.5~数个晶胞 c 轴长度的籽晶层来诱导低温生长，获得具有良好透明导电性的氧化钛基薄膜材料。

以下通过具体的实施例对本发明的技术方案作进一步的描述。

实施例 1:

先将单晶氧化物衬底材料 (SrTiO_3) 用丙酮清洗、再用乙醇清洗、最后用去离子水超声波清洗，清洗后用氮气枪吹干，立即放入真空室中，沉积前反应室背底绝对压力低于 1×10^{-5} Torr；以烧结陶瓷 TiO_2 片作为靶材，以纯度优于 99.99% 的 O_2 作为沉积气氛，采用脉冲激光沉积法制备籽晶层薄膜，控制：衬底温度为 400~450K，背底绝对压力低于 5×10^{-4} Torr，激光能量密度为 5 J/cm^2 ，频率为 5Hz，沉积 O_2 分压为 1×10^{-3} Torr，靶材与衬底垂直间距为 40mm；沉积过程结束后，随炉冷却至室温，切断氧气后，取出，籽晶层薄膜厚度控制在 0.5~数个晶胞 c 轴长度；

在带有籽晶层的衬底材料上采用脉冲激光法继续生长制备氧化钛基透明导电薄膜，衬底温度控制在 473K 以下的低温段，其靶材成分为 Nb_2O_5 — TiO_2 ，铌在 TiO_2 中原子百分含量占 2%；沉积温度为室温至 473K，脉冲频率 5Hz，激光能量密度为 8 J/cm^2 ，沉积 O_2 分压为 1×10^{-3} Torr，靶材与衬底垂直间距为 60mm，薄膜沉积厚度控制在 300 纳米以下；脉冲激光法沉积完成后，均随炉冷却至室温后，切断气体源，取出，获得氧化钛基透明导电薄膜。其薄膜可见光透过率优于 95%，室温电阻率 $6.45 \times 10^{-4} \text{ Ohm.cm}$ 。

实施例 2:

先将单晶氧化物衬底材料 (LaAlO_3) 用丙酮清洗、再用乙醇清洗、最后用去离子水超声波清洗，清洗后用氮气枪吹干，立即放入真空室中，沉积前反应室背底绝对压力低于 1×10^{-5} Torr；以烧结陶瓷 TiO_2 片作为靶材，以纯度优于 99.99% 的 O_2 作为沉积气氛，采用脉冲激光沉积法制备籽晶层

薄膜，控制：衬底温度为 450~500K，背底绝对压力低于 5×10^{-4} Torr，激光能量密度为 6 J/cm^2 ，频率为 8Hz，沉积 O_2 分压为 1×10^{-2} Torr，靶材与衬底垂直间距为 50mm；沉积过程结束后，随炉冷却至室温，切断氧气后，取出，籽晶层薄膜厚度控制在 0.5~数个晶胞 c 轴长度；

在带有籽晶层的衬底材料上采用脉冲激光法继续生长与制备氧化钛基透明导电薄膜，衬底温度控制在 473K 以下的低温段，其靶材成分为 $\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2$ ，铌在 TiO_2 中原子百分含量占 4%；沉积温度为室温至 473K，脉冲频率 1Hz，激光能量密度为 2 J/cm^2 ，沉积 O_2 分压为 1×10^{-2} Torr，靶材与衬底垂直间距为 40mm，薄膜沉积厚度控制在 300 纳米以下；脉冲激光法沉积完成后，均随炉冷却至室温后，切断气体源，取出，获得氧化钛基透明导电薄膜。其薄膜可见光透过率为优于 93%，室温电阻率 $7.15 \times 10^{-4} \text{ Ohm.cm}$ 。

实施例 3:

先将单晶氧化物衬底材料 (SrLaAlO_4) 用丙酮清洗、再用乙醇清洗、最后用去离子水超声波清洗，清洗后用氮气枪吹干，立即放入真空室中，沉积前反应室背底绝对压力低于 1×10^{-5} Torr；以烧结陶瓷 TiO_2 片作为靶材，以纯度优于 99.99% 的 O_2 作为沉积气氛，采用脉冲激光沉积法制备籽晶层薄膜，控制：衬底温度为 420~480K，背底绝对压力低于 5×10^{-4} Torr，激光能量密度为 7 J/cm^2 ，频率为 3Hz，沉积 O_2 分压为 1×10^{-4} Torr，靶材与衬底垂直间距为 45mm；沉积过程结束后，随炉冷却至室温，切断氧气后，取出，籽晶层薄膜厚度控制在 0.5~数个晶胞 c 轴长度；

在带有籽晶层的衬底材料上采用磁控溅射法继续生长制备氧化钛基透明导电薄膜，衬底温度控制在 473K 以下的低温段，其靶材成分为 $\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2$ ，铌在 TiO_2 中原子百分含量占 6%；Ar 气和 O_2 气经充分混合后由导管导入反应室，Ar 气与 O_2 气的流量比控制在 4 (Ar 气为 24sccm， O_2 为 6sccm)，待衬底温度加热至 400~473K 的温度区间后，溅射气体引入

反应室至沉积室，整体压强达到 1~10Pa 后，开始溅射成膜，溅射功率控制在 100W，靶材与衬底的垂直间距为 50mm，薄膜厚度控制在 300 纳米以下；磁控溅射法沉积完成后，均随炉冷却至室温后，切断气体源，取出，获得氧化钛基透明导电薄膜。其薄膜可见光透过率为优于 90%，室温电阻率 $7.46 \times 10^{-4} \text{Ohm.cm}$ 。

实施例 4:

先将单晶氧化物衬底材料 $(\text{LaAlO}_3)_{0.3}(\text{Sr}_2\text{AlTaO}_6)_{0.7}$ 用丙酮清洗、再用乙醇清洗、最后用去离子水超声波清洗，清洗后用氮气枪吹干，立即放入真空室中，沉积前反应室背底绝对压力低于 $1 \times 10^{-5} \text{Torr}$ ；以烧结陶瓷 TiO_2 片作为靶材，以纯度优于 99.99% 的 O_2 作为沉积气氛，采用脉冲激光沉积法制备籽晶层薄膜，控制：衬底温度为 500~573K，背底绝对压力低于 $5 \times 10^{-4} \text{Torr}$ ，激光能量密度为 8J/cm^2 ，频率为 3Hz，沉积 O_2 分压为 $1 \times 10^{-5} \text{Torr}$ ，靶材与衬底垂直间距为 50mm；沉积过程结束后，随炉冷却至室温，切断氧气后，取出，籽晶层薄膜厚度控制在 0.5~数个晶胞 c 轴长度；

在带有籽晶层的衬底材料上采用磁控溅射法继续生长制备氧化钛基透明导电薄膜，衬底温度控制在 473K 以下的低温段，其靶材成分为 Nb_2O_5 - TiO_2 ，铌在 TiO_2 中原子百分含量占 8%；Ar 气和 O_2 气经充分混合后由导管导入反应室，Ar 气与 O_2 气的流量比控制在 8 (Ar 气为 24sccm， O_2 为 3sccm)，待衬底温度加热至 400~473K 的温度区间后，溅射气体引入反应室至沉积室，整体压强达到 1~10Pa 后，开始溅射成膜，溅射功率控制在 40W，靶材与衬底的垂直间距为 100mm，薄膜厚度控制在 300 纳米以下；磁控溅射法沉积完成后，均随炉冷却至室温后，切断气体源，取出，获得氧化钛基透明导电薄膜。其薄膜可见光透过率为优于 90%，室温电阻率 $7.69 \times 10^{-4} \text{Ohm.cm}$ 。

图 1 示意了籽晶层生长过程原位高能反射电子衍射实时监控图谱；图 2a 示意了在带有籽晶层的单晶氧化物衬底材料 $(\text{LaAlO}_3)_{0.3}(\text{Sr}_2\text{AlTaO}_6)$

0.7 上采用脉冲激光法继续生长而制备的氧化钛基薄膜材料；图 2b 示意了在带有籽晶层的单晶氧化物衬底材料 $(\text{LaAlO}_3)_{0.3}(\text{Sr}_2\text{AlTaO}_6)_{0.7}$ 上采用磁控溅射法继续生长而制备的氧化钛基薄膜材料。

综上所述，本发明采用 0.5~数个晶胞 c 轴长度的籽晶层来诱导低温生长，获得具有良好透明导电性的氧化钛基薄膜材料。籽晶层为锐钛矿晶型的氧化钛单晶，先采用脉冲激光沉积方法制备，厚度控制在 0.5~数个晶胞 c 轴长度；随后，在带有籽晶层的衬底材料上采用脉冲激光法或磁控溅射法继续生长与制备氧化钛基薄膜材料，此制备过程对制备工艺和生长条件的依赖性较小，制备工艺灵活，富有选择性，获得的氧化钛基透明导电薄膜可见光透过率优于 90%，室温电阻率小于 $8 \times 10^{-4} \text{ohm.cm}$ 。本发明实现替代 ITO 用透明导电氧化物薄膜的低温生长与制备，极大地拓展了此类材料的应用范围。

需要理解到的是：上述说明并非是对本发明的限制，在本发明构思范围内，所进行的添加、变换、替换等，也应属于本发明的保护范围。

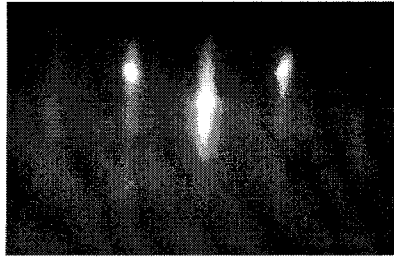


图 1

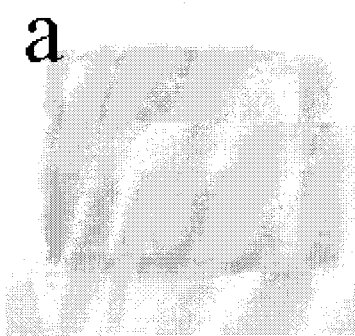


图 2a

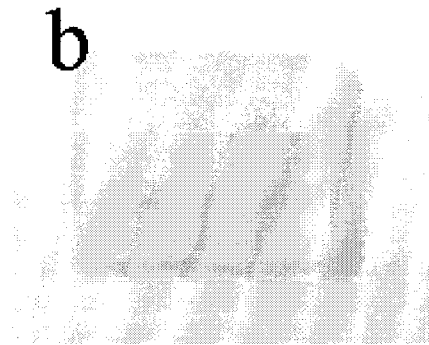


图 2b