

# 外加电磁直流磁控溅射法低温沉积 ZnO : Al 薄膜的研究<sup>①</sup>

张小波<sup>②</sup> 裴志亮 肖金泉 宫 骏 孙 超<sup>③</sup>

(中国科学院金属研究所材料表面工程研究部, 沈阳 110016)

**摘 要:** 采用外加电磁线圈直流磁控溅射法低温制备了 ZnO : Al 透明导电薄膜, 研究了不同沉积参数对 AZO 薄膜电学性能的影响。通过改变外加同轴线圈磁场来改变基片处等离子体密度, 并用 Langmuir 探针进行了测量。研究表明: 低温沉积 (<100℃) 时, 增加基片区域等离子体密度可以显著改善 AZO 薄膜的电阻率及其空间均匀性, 同时也改善了表面形貌, 并对其机理进行了分析。

**关键词:** ZnO : Al; 透明导电薄膜; 反应溅射; 电磁线圈

## Preparation of ZnO : Al Thin Films at Low Deposition Temperature by DC Planar Magnetron Sputtering with a DC Solenoid Coil<sup>①</sup>

Zhang Xiaobo<sup>②</sup> Pei Zhihang Xiao Jinquan Gong Jun Sun Chao<sup>③</sup>

(Division of Surface and Engineering of Materials, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016)

**Abstract:** The effects of different parameters on the electrical properties of ZnO : Al thin film prepared at low substrate temperature were investigated in a DC-planar magnetron sputtering system. Near-substrate plasma density was varied using a balance magnetron along with axially external coil, and characterized by a flat Langmuir probe. Experiment results showed that the electrical properties and its spatial distribution of ZnO : Al thin film prepared at low substrate temperature as well as surface morphology can be significantly improved with increasing near-substrate plasma density. In addition, possible reasons for this improvement were also discussed.

**Keywords:** aluminum doped zinc oxide, TCO, reactive sputtering, external solenoid coil

## 1 引言

ZnO : Al (AZO) 透明导电氧化物 (TCO) 薄膜具有优异的电学、光学等综合性能, 因而在很多领域具有广泛的应用前景, 如平板显示器、太阳能电池及能效玻璃等<sup>[1,2]</sup>。磁控溅射法由于具有优异的薄膜质量、高的沉积速率和利于大面积化等优点, 已成为制备 AZO 薄膜最主要的制备方法, 并在较高温度沉积条件 (>150~200℃) 下可以得到高质量

① 基金项目: 国家自然科学基金 (No. 50172051)。

② 作者简介: 张小波, 男, 1980 年生, 博士生; E-mail: xbzhang@imr.ac.cn。

③ 通讯作者: 孙超, E-mail: csun@imr.ac.cn; 电话: 024-83978232; 传真: 024-23843436。

的薄膜<sup>[3]</sup>。随着柔性显示器件、太阳能电池应用需要,要求在较低温度( $<100^{\circ}\text{C}$ )下沉积 AZO 薄膜<sup>[4]</sup>。然而低温沉积不利于薄膜生长,所得到的 AZO 薄膜质量相对较差,并出现明显的空间不均匀性问题<sup>[5~8]</sup>。

本文采用外加电磁线圈直流磁控溅射法低温制备了 ZnO:Al 透明导电薄膜,通过调节外加磁场来改变基片等离子体密度,研究它对 AZO 薄膜电阻率及其空间分布的影响。

## 2 实验方法

在国产磁控溅射设备上外加了一个同轴电磁线圈,如图 1 所示。实验中,外加线圈磁场分别为 0、100Gs 时,获得不同的两种基片等离子体密度状态(LPD 和 HPD 模式),分别对应着平衡态和极端非平衡态<sup>[9]</sup>。采用直流反应溅射法在玻璃基片上制备了 AZO 薄膜,溅射靶材为直径 76mm 的 Zn:Al (2%) 合金靶。沉积参数为:靶基距为 70mm,本底真空为  $3 \times 10^{-3}\text{Pa}$ ,工作压强为 0.8Pa,典型的氧分压为 0.03~0.06Pa,基片温度为  $90^{\circ}\text{C}$ ,沉积功率约为 50W,对应 320~330V 的溅射电压,沉积速率约为 30nm/min。薄膜沉积之前首先采用直径 8mm 朗缪尔圆盘形平面探针,对基片附近的基片饱和离子电流密度、基片悬浮电位等离子体参数进行了测量。采用 X 射线衍射(XRD, CuK $\alpha$  射线)测定薄膜的相结构;采用本原公司 CSPM-3000 型 AFM 仪器在室温条件下以接触模式对 AZO 薄膜进行表面形貌及表面粗糙度表征;方块电阻采用四点探针法测定;薄膜紫外可见透射率用 HITACHI 公司生产的 U-2800 型分光光度计测量;薄膜厚度通过 FTG 软件<sup>[10]</sup>拟合透射光谱计算得到。

## 3 实验结果及讨论

### 3.1 等离子体参数测量

采用 Langmuir 单探针对磁控溅射辉光等离子体进行了诊断。图 2 为不同线圈工作模式下,探针置于基片的不同位置( $R=0\text{cm}$ 、 $2\text{cm}$ 、 $4\text{cm}$  分别对应于靶中心、刻蚀区、边缘区)所实测的探针饱和离子电流  $J_i$ 、基片悬浮电位空间  $V_f$  分布曲线,其中所有数据皆取探针电压为  $-60\text{eV}$  所对应的离子电流为饱和离子电流。可以看出:①两种工作模式下,离子电流密度  $J_i$  空间分布皆不均匀,在基片中心的最大,逐渐向基片边缘递减,其中,相对于 LPD 模式,在 HPD 模式下  $J_i$  分布不均匀性更加严重,中心和边缘相差倍数从 2 倍升至 10 倍;②基片悬浮电位变化趋势也类似,对应磁控靶中心位置最低,逐渐向两边缓慢递增,并在

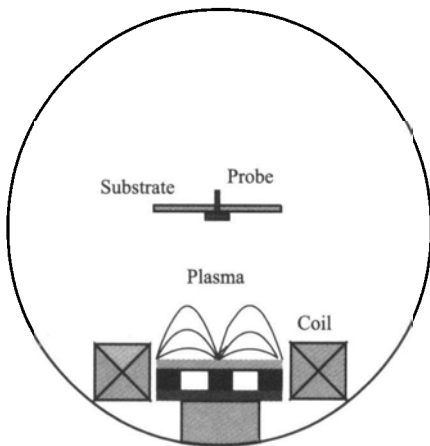


图 1 外加电磁线圈磁控溅射设备示意图  
Fig. 1 Schematic diagram of planar magnetron sputtering system

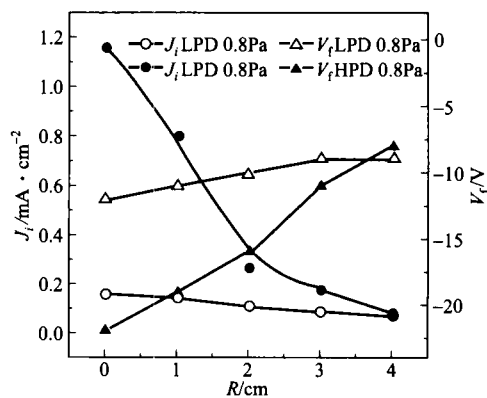


图 2 不同线圈工作模式下基片处  $J_i$  和  $V_f$  分布图  
Fig. 2 Lateral distribution of  $J_i$  and  $V_f$  under the different plasma conditions

HPD 模式下变化幅度稍大。图 3 给出了在不同线圈工作模式 (LPD 和 HPD) 下, 所分别对应的等离子体辉光图。可以看出: 相对于 LPD 模式, 在 HPD 模式下, 辉光等离子体明显聚焦于磁控靶中轴线, 并形成一辉光柱, 延伸至基片附近, 显著增强基片的粒子轰击, 这也可以从图 2 的  $J_i$  分布变化看出。

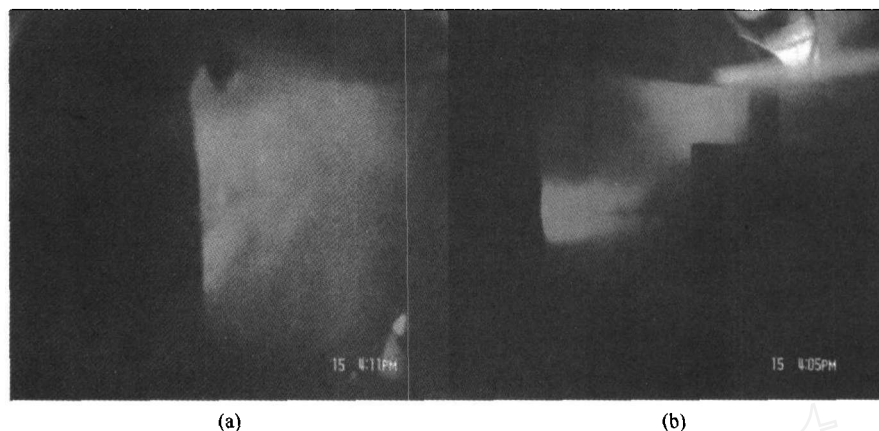


图 3 不同线圈工作模式下辉光等离子体图, (a) LPD 模式, (b) HPD 模式

Fig. 3 Photograph of glow discharge under the different plasma conditions, (a) LPD mode, (b) HPD mode

### 3.2 等离子参数对薄膜电学、光学性能的影响

低温沉积时, 高低不同的基片等离子体密度对 AZO 薄膜电阻率影响很大。图 4 给出了不同线圈工作模式下, 制备的 AZO 薄膜电阻率随基片不同位置空间分布图。可以看出: 相对于 LPD 模式, 在 HPD 模式下电阻率均匀性能明显变好, 主要体现在正对中心、靶刻蚀区 ( $R < 2\text{cm}$ ) 的薄膜电阻率的降低, 电阻率降低幅度达一个数量级。

此外, 对图 4 中对应的 AZO 薄膜进行了 X 射线衍射分析, 如图 5 所示。薄膜沿着  $c$  轴垂直于基片方向 (002) 择优取向生长, 除了 (002) 衍射峰外, 并无其他诸如金属 Zn、Al 以及化合物  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  等特征衍射峰的出现, 说明在 XRD 检测能力范围内, 没有其他新的相生成。对比两种模式下的衍射峰可以看出: 制备的 AZO 薄膜 (002) 择优取向峰, 都相对于粉末 ZnO 的 (002) 标准峰 ( $34.45^\circ$ ) 往左偏, 说明  $c$  轴拉长, 薄膜呈现压应力的原因是能量粒子轰击、嵌入薄膜的结果, 为原子嵌入 (atom peening) 机制<sup>[11]</sup> 所解释。此外值得指出的是: 正对刻蚀区 ( $R=2\text{cm}$ ) 薄膜的衍射峰强度大于中心的, 并且在 LPD 模式下时, 发现正对应于

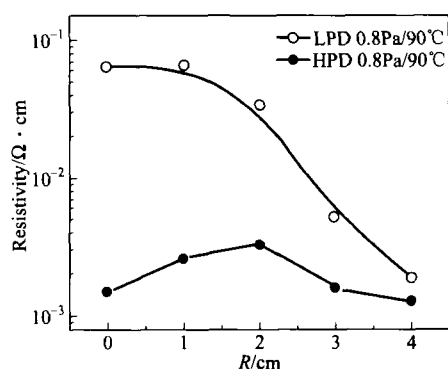


图 4 两种线圈工作模式下 AZO 薄膜电阻率空间分布图

Fig. 4 Lateral distribution of the resistivity of AZO film under different conditions

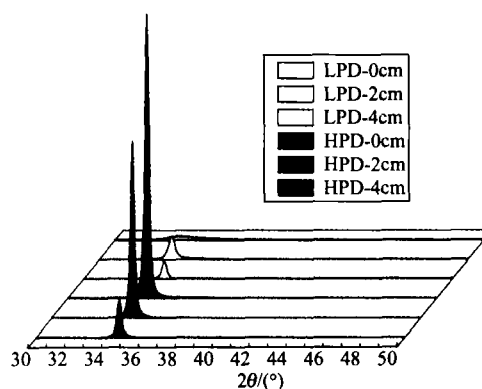


图 5 不同基片位置的 AZO 薄膜 X 射线衍射谱

Fig. 5 X-ray diffraction patterns of AZO films

靶中心 ( $R=0\text{cm}$ ) AZO 薄膜的  $2\theta$  明显小于正对刻蚀区 ( $R=2\text{cm}$ ) 薄膜的, 表明中心位置对应的薄膜内的压应力明显更大, 根据原子嵌入机制说明其受到更强烈的高能离子轰击。

为了进一步明晰薄膜应力与薄膜电阻率之间的关系, 图 6 给出了 (002) 衍射峰对应角度  $\Delta 2\theta=34.45-2\theta$  和半高宽 (FWHM) 随基片位置的分布图。由于薄膜的应力正比于 (002) 峰位角度位移  $\Delta 2\theta$ , 因此对比图 4 和图 6 可以看出, 电阻率的变化对应了薄膜应力的变化。对比两种模式下的 (002) 衍射峰对应角度  $2\theta$  和半高宽 (FWHM) 可以看出: 在 LPD 模式下, (002) 衍射峰位明显往左偏, 并且严重宽化, 说明对应的压应力明显增大。原因主要是: 在 LPD 模式下, 高能粒子所造成的薄膜轰击、嵌入损伤缺陷被冻结住了, 而在 HPD 模式下, 由于增强了低能离子轰击 (如图 2 所示), 损伤缺陷得到更多的能量而可以回复、减轻, 因而表现出来的压应力较小,  $2\theta$  趋于标准峰角度。这也可以从后者衍射峰相对强度明显增强, 并且半高宽 (FWHM) 明显小于 LPD 模式下的, 薄膜结晶状况明显变好, 晶粒尺寸增加等现象体现。

图 7 给出了 LPD 模式下基片不同位置所得 AZO 薄膜的光学透过率 (本论文的光学测量图谱都没有扣除玻璃衬底的影响)。由图可以看出: 不同基片位置的影响不大, 可见光波段平均光学透过率均大于 80%。此外, 对于 HPD 模式下, 可见透射谱类似, 无明显区别, 故未再给出。

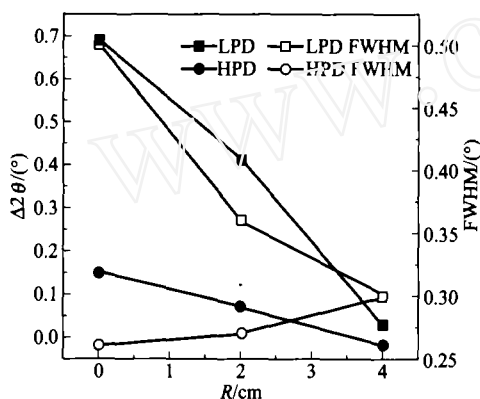


图 6 (002) 衍射峰对应角度  $\Delta 2\theta$  和半高宽 (FWHM) 随基片位置的分布图

Fig. 6 Lateral distribution of  $\Delta 2\theta$  and FWHM of (002) peaks

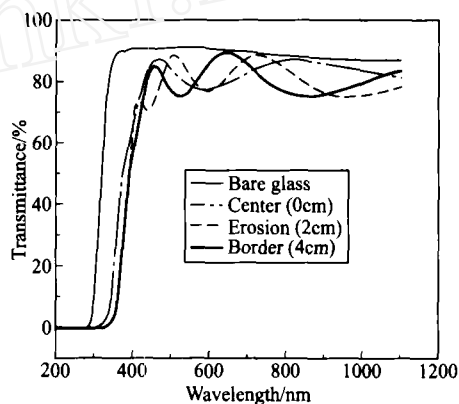


图 7 LPD 模式下不同基片位置的 AZO 薄膜紫外可见透射谱

Fig. 7 The transmittance spectra of AZO films grown under the LPD condition

### 3.3 薄膜的 AFM 表面形貌

光滑的表面对于 AZO 薄膜在显示器件方面有重要的应用意义。Chan<sup>[12]</sup> 在研究有机发光二极管时发现, 如果阳极 ITO 薄膜表面太粗糙, 会产生泄漏电流 (leakage current)。图 8 给出了不同等离子密度下基片中心位置的原子力表面形貌 (LPD/HPD,  $90^\circ\text{C}/0.8\text{Pa}$ )。薄膜表面采用 AFM 以接触工作模式测得, 在  $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$  面积范围内其平方根粗糙度 (RMS) 分别为 8nm 和 5nm。可以看出随着饱和离子流密度的增加 (图 2 所示), 表面形貌得以一定改善。这可能是由于低能离子的轰击促进了沉积原子在薄膜表面的迁移, 扩散平滑效应所造成的<sup>[13]</sup>。

## 4 结论

采用外加电磁线圈直流磁控溅射法低温制备了 ZAO 透明导电薄膜, 研究了高低不同的饱和离子流密度对 AZO 薄膜电学性能的影响。研究表明: 低温沉积 ( $<100^\circ\text{C}$ ) 时,

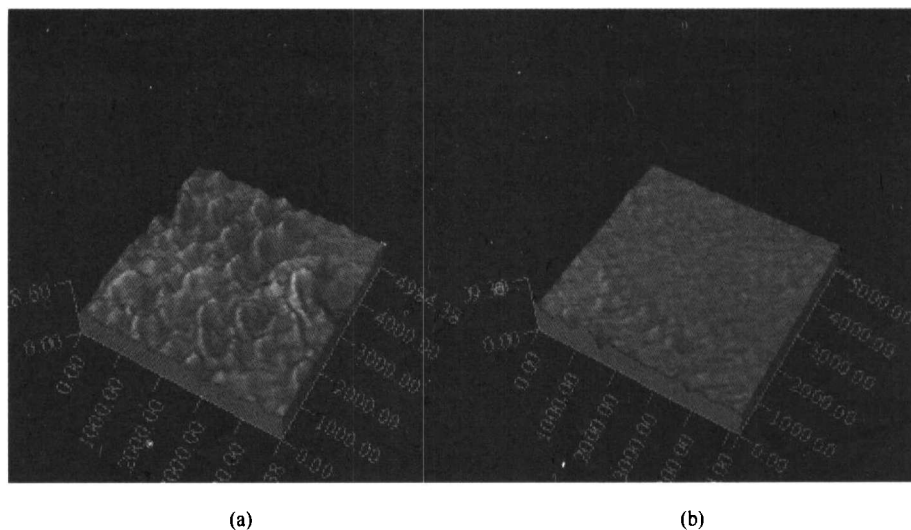


图 8 不同线圈模式下的 AFM 表面形貌图, (a) LPD, (b) HPD

Fig. 8 AFM image of AZO films under different plasma conditions, (a) LPD mode, (b) HPD mode

增加基片区域等离子体密度可以显著改善 AZO 薄膜的电阻率及其空间均匀性, 同时也改善了表面形貌。

### 参 考 文 献

- [1] Ginley D S, Bright C. Transparent conducting oxides [J]. MRS Bull., 2000, 25; 15~18.
- [2] Lewis B G, Faine D C. Applications and processing of transparent conducting oxides [J]. MRS Bull, 2000, 25; 22~27.
- [3] Ellmer K. Magnetron sputtering of transparent conductive zinc oxide: relation between the sputtering parameters and the electronic properties [J]. J Phys D: Appl Phys, 2000, 33; R17~R32.
- [4] Carcia P F, Mclean R S, Reilly M H, et al. Low-stress indium-tin-oxide thin films rf magnetron sputtered on polyester substrates [J]. Appl Phys Lett, 2002, 81; 1800~1802.
- [5] Schmidt N W, Totushek T S, Kimes W A, et al. Effects of substrate temperature and near-substrate plasma density on the properties of dc magnetron sputtered aluminum doped zinc oxide [J]. J Appl Phys, 2003, 94; 5514~5521.
- [6] Herrmann D, Oertel M, Menner R, et al. Analysis of relevant plasma parameter for ZnO: Al film deposition based on data from reactive and non-reactive DC magnetron sputtering [J]. Surface and Coating Technology, 2003, 147; 174~175.
- [7] Minami T, Miyata T, Yamamoto T, et al. Origin of electrical property distribution on the surface of ZnO: Al films prepared by magnetron sputtering [J]. J Vac Sci Technol A, 2000, 18; 1584~1589.
- [8] Minami T, Miyata T, Ohtani Y, et al. New transparent conducting Al-doped ZnO film preparation techniques for improving resistivity distribution in magnetron sputtering deposition [J]. Jpn J Appl Phys, 2006, 45; L409~L412.
- [9] <http://www.gencoa.com>.
- [10] <http://www.ftgsoftware.com>.
- [11] Windischmann H. Intrinsic stress in sputtering-deposited thin films [J]. Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, 1992, 17; 547~596.
- [12] Chan I M, Cheng W C, Hong F C. Enhanced performance of organic light-emitting devices by atmospheric plasma treatment of indium tin oxide surfaces [J]. Appl Phys Lett, 2002, 80; 13~15.
- [13] Karr B W, Cahill D G, Petrov L, et al. Effects of high-flux low-energy ion bombardment on the low-temperature growth morphology of TiN (001) epitaxial layers [J]. Phys Rev B, 2000, 61; 16137~16143.