

Study on the Photoelectric Properties of AZO Transparent Conductive Films

Yu Wang¹, Yunpeng Yu¹, Hanyan Zhang², Gang Lin², Congkang Xu³, Jiangyong Wang^{1*}

¹Shantou University, Shantou Guangdong

²Shantou Goworld-Display Co., Ltd., Shantou Guangdong

³Wuxi Xumatic Co., Ltd., Wuxi Jiangsu

Email: 15ywang8@stu.edu.cn, *wangjy@stu.edu.cn

Received: Mar. 29th, 2018; accepted: Apr. 21st, 2018; published: Apr. 28th, 2018

Abstract

In this paper, ZnO thin films doped Al₂O₃ (AZO) were prepared on glass substrate by radio frequency magnetron sputtering. The photoelectric properties of AZO thin films were characterized by four-point probe, XRD and spectrophotometer. The optimal sputtering and annealing parameters for the best performance AZO thin films with transmittance up to 90% and square resistance as low as 15 Ω/□ were obtained.

Keywords

ZnO, Doping, Sputtering, Square Resistance, Transmittance

AZO透明导电膜的光电性能研究

王宇¹, 余云鹏¹, 张汉焱², 林钢², 徐从康³, 王江涌^{1*}

¹汕头大学, 广东 汕头

²汕头超声显示器有限公司, 广东 汕头

³无锡舒玛天科新能源技术有限公司, 江苏 无锡

Email: 15ywang8@stu.edu.cn, *wangjy@stu.edu.cn

收稿日期: 2018年3月29日; 录用日期: 2018年4月21日; 发布日期: 2018年4月28日

摘要

本文采用射频磁控溅射法在玻璃衬底表面制备了Al₂O₃掺杂的ZnO薄膜(AZO膜),使用四探针薄膜方阻仪、XRD和分光光度计对AZO薄膜光电性能进行了表征分析。研究了制备参数和退火条件对AZO薄膜光电性

*通讯作者。

能的影响, 获得了制备高透过率(90%)和低方阻($15 \Omega/\square$) AZO薄膜最佳工艺参数。

关键词

ZnO, 掺杂, 溅射, 方阻, 透过率

Copyright © 2018 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

半导体、计算机、太阳能等产业的兴起发展, 催生出了一类新型材料——透明导电膜。透明导电膜研究起于二十世纪初, 最早研究者着眼于金属薄膜, 这类薄膜电导性能十分优良, 但光学透过率受膜厚影响显著。金属薄膜厚度越厚, 电阻率越低, 但当厚度超过 20 nm 后, 其光学透过率急剧下降[1]。因此, 金属薄膜性能无法满足实际需要, 研究者一直积极寻找一种适合的材料。1907 年 Badeker [2]首次制备并报道了 CdO 薄膜, CdO 是一种透明导电氧化物(TCO), 它形成的薄膜可见光谱区透射率高, 导电性能好, 有着良好的附着性, 且性能稳定。故而这种 TCO 材料一经发现就受到了广泛的关注和认可, 成为了透明导电薄膜研究的一个新方向。二十世纪五十年代左右, 先后出现了 SnO₂基和 In₂O₃基(ITO)的 TCO 薄膜, 此后 ZnO 基 TCO 薄膜又在 80 年代逐渐兴起。

ZnO 作为新一代透明导电氧化物[3], 它的禁带宽度接近 3.3 eV, 可见光范围具备良好的光学透过性, 制备过程中掺杂一定的 Al 元素可以大幅提高薄膜的导电性能。且 Zn 和 Al 资源丰富、材料无毒、在氢等离子体中化学稳定性好、成本低廉。Al 元素掺杂 ZnO(AZO)薄膜有望于不远的未来替代 ITO 薄膜, 成为主流的透明导电薄膜。AZO 薄膜的制备方法多样, 例如溶胶-凝胶法(Sol-gel) [4]、电子束蒸发法[5]、金属有机化学气相沉积法(MOCVD) [6]、脉冲激光沉积法[7]、等离子体增强化学气相沉积法(PECVD) [8]、磁控溅射法[9]等。在 AZO 薄膜光电特性方面, 虽然文献已有很多报道[10] [11] [12], 但有关工艺参数尤其是衬底温度、退火条件对 AZO 薄膜光电特性以及微观机制尚不够深入系统。本文重点研究制备过程中的工艺参数对 AZO 薄膜光电特性和微观机制的影响。

2. AZO 薄膜的制备和表征

本文实验采用磁控溅射法, 利用 JGP500 型超高真空磁控溅射设备制备 AZO 薄膜样品, 仪器溅射腔室真空度可达 10^{-4} Pa 量级。Al₂O₃ 掺杂[13]的 AZO 靶材具有制膜工艺更为便捷的优点, 文中薄膜制备使用的是 ZnO: Al₂O₃ = 98: 2% wt 陶瓷靶材。AZO 薄膜衬底为 NEG OA-10G 型无碱玻璃(3 cm × 3 cm × 0.8 mm)。沉积薄膜前, 洗洁精清洗的衬底先后置于分析纯丙酮和酒精中超声清洗 30 min, 再置于超纯水中超声清洗 30 min, 最后在镁光灯下干燥后备用。AZO 薄膜制备后退火处理使用的是 SK-1400℃型超高真空退火炉, 仪器真空度可达 10^{-4} Pa 量级。

样品的分析及表征技术: RTS-9 型双电测四探针测试仪测试薄膜方阻; Lambda 950 UV/VIS 型紫外可见近红外分光光度计测试薄膜光学透过率; D8 ADVANCE 型 X 射线衍射(XRD)进行物相分析和表征薄膜结构; Dektak XT 台阶仪测量薄膜厚度。

3. 实验结果

样品制备过程中, 通过对工艺参数(溅射功率、溅射时间、溅射腔室压强、氩气流量以及衬底温度)和退

火条件(退火温度、时间、真空度)的调节, 研究各个参数对 AZO 薄膜光电性能的影响。文中提到 AZO 薄膜方阻(电阻率对薄膜厚度的平均, 单位: $K\Omega/\square$)为薄膜多点方阻均值; AZO 薄膜的膜厚(单位: nm)为台阶仪测得薄膜多点膜厚均值; AZO 薄膜平均透过率指波长范围 390~780 nm 光(可见光)通过 AZO 薄膜的透过率均值。

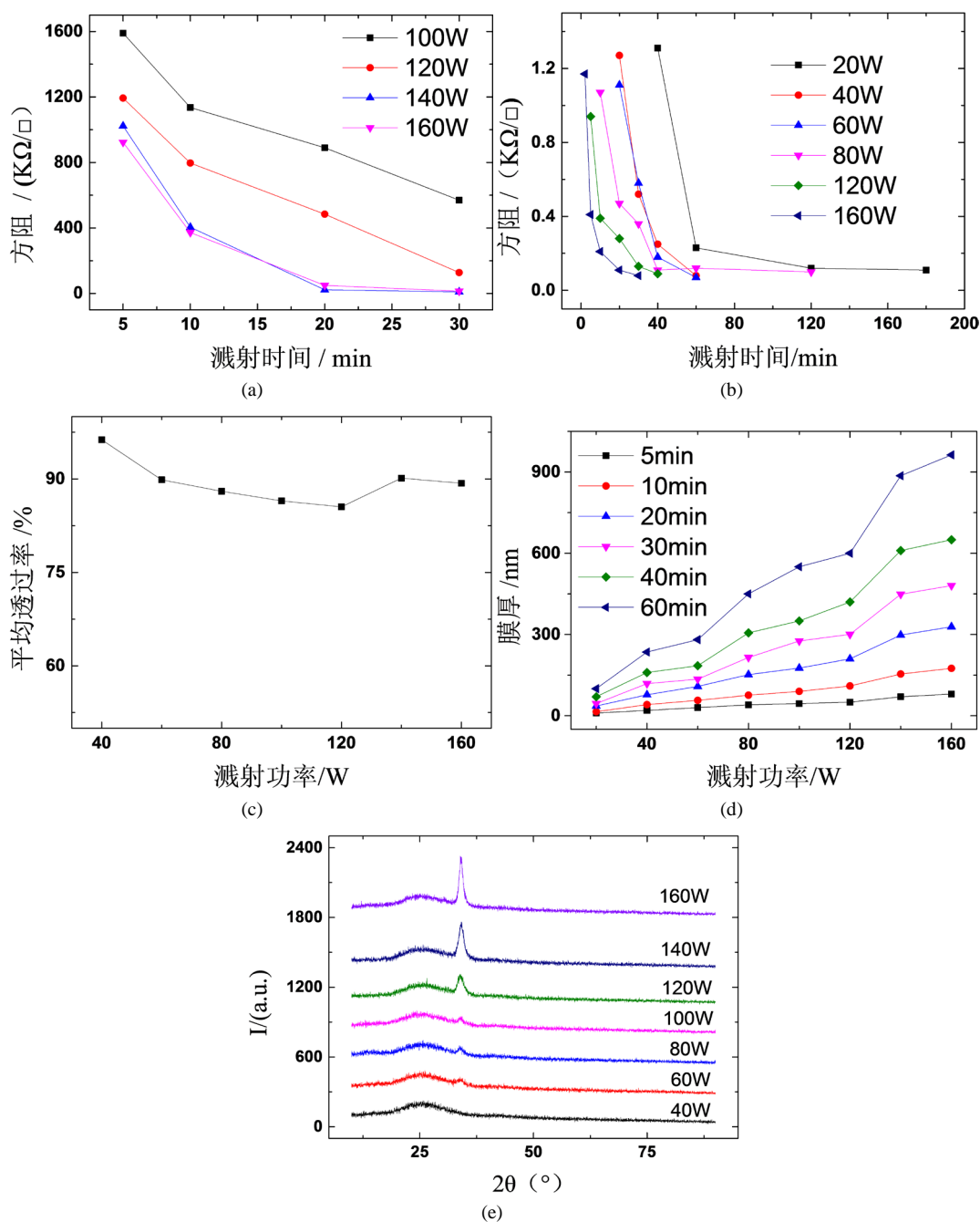


Figure 1. Square resistances of AZO films before and after annealing (a, b), Average transmittance of AZO films by sputtering for five minutes (c), Thickness values of AZO films with different sputtering conditions (d), X-ray diffraction patterns of AZO films by sputtering for five minutes under different powers (e)

图 1. 退火前后 AZO 方阻(a, b)、溅射时间 5 min AZO 平均透过率(c)、AZO 薄膜膜厚(d)、溅射时间 5 min AZO XRD 图谱(e)

3.1. 溅射功率的影响

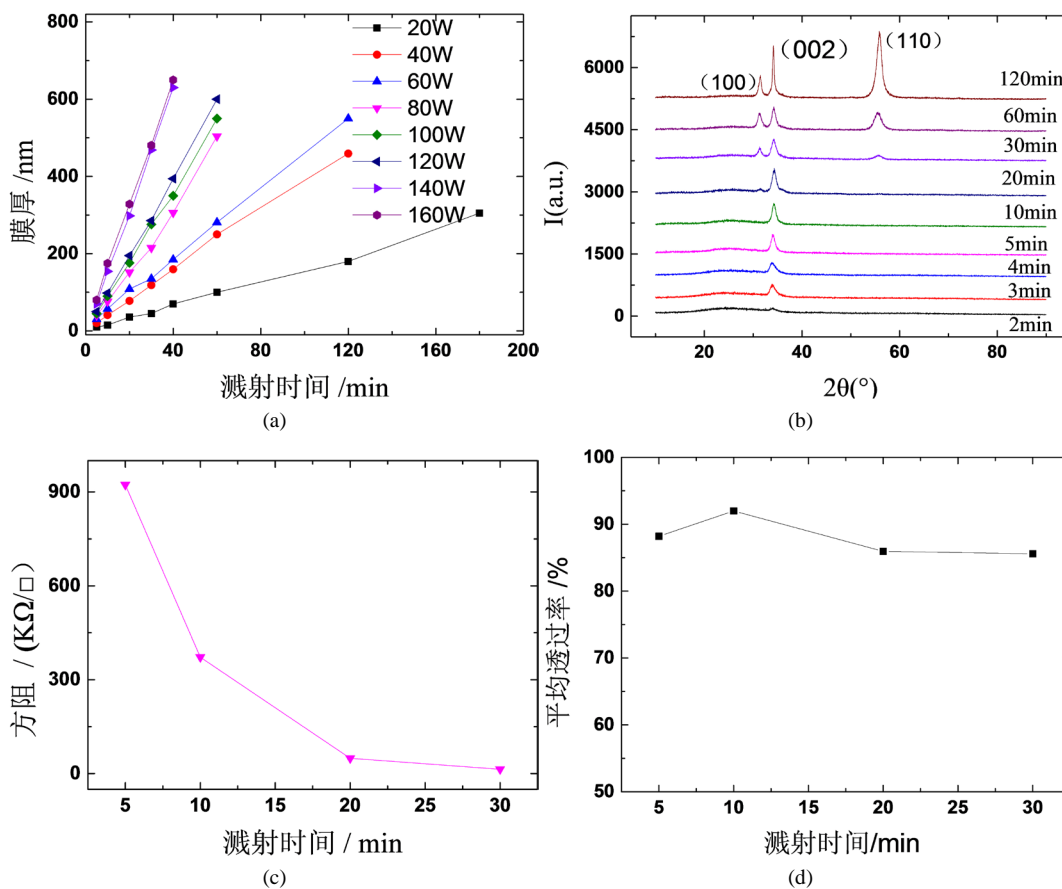
图1给出了不同功率制备的AZO薄膜的方阻值、可见光范围平均透过率、膜厚和XRD图谱,样品的制备参数为:衬底温度为室温,溅射气压0.5 Pa,氩气流量30 sccm,退火条件为:真空度 10^{-3} Pa,400℃退火1小时。

如图1(a),图1(b),图1(d)所示,溅射时间相同时,随着溅射功率的增加,沉积速率提高,AZO薄膜膜厚逐步增加,方阻逐渐减小。退火前AZO薄膜方阻高达 1.6×10^3 K Ω/\square 量级,400℃退火处理后方阻为 10^{-2} K Ω/\square 量级,方阻大幅度降低,可低至 7×10^{-2} K Ω/\square 。图1(c)给出了AZO薄膜平均透过率受到薄膜质量和膜厚的共同作用,膜厚增加的同时薄膜质量提高,使得AZO薄膜平均透过率先降低后回升。如图1(e)所示,随着AZO薄膜溅射功率升高过程,(002)取向出现在AZO薄膜中,并在高功率时变现出很强的c轴择优取向。功率增加使得薄膜质量得到了很大程度提高。

3.2. 溅射时间的影响

图2给出了不同时间制备的AZO薄膜的膜厚、XRD图谱、方阻值和可见光范围平均透过率,以及方阻和可见光范围平均透过率随AZO膜厚变化,样品的制备参数为:衬底温度为室温,溅射气压0.5 Pa,氩气流量30 sccm,退火条件为:真空度 10^{-3} Pa,400℃退火1小时。

图2(a)溅射功率一致时,沉积速率一定,AZO薄膜厚度随着溅射时间呈线性增加;图2(b)~图2(d)160 W制备AZO薄膜:随着溅射时间的增加,(002)衍射峰值增加,c轴择优取向逐渐增强;方阻随时间增加呈下降趋势;平均透过率受到薄膜质量和膜厚的共同作用,AZO薄膜质量随着膜厚增加而提升,膜厚较小时,随着膜厚增加,AZO薄膜质量提升,平均透过率有所增加。但膜厚较大时,随着膜厚增加AZO



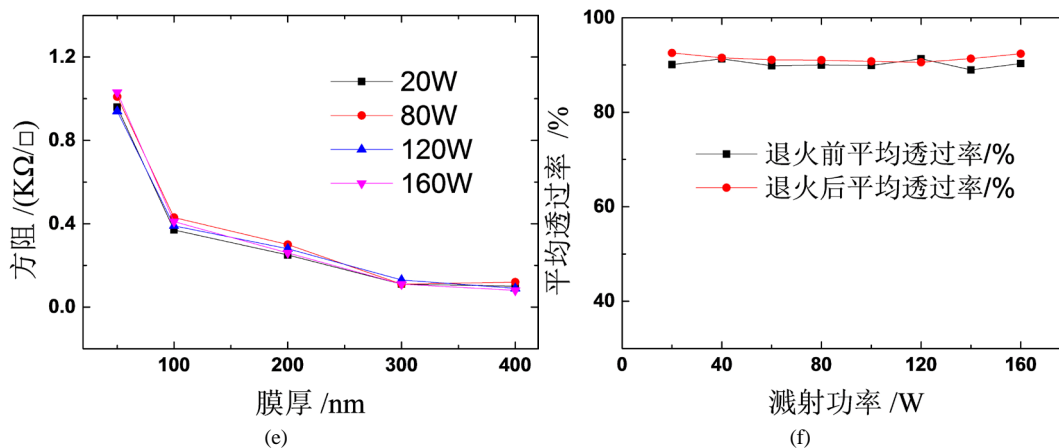


Figure 2. Thickness values of AZO films with different sputtering conditions (a), X-ray diffraction patterns of AZO films by sputtering power 160 W (b), Square resistances of AZO films by sputtering power 160 W (c), Average transmittances of AZO films by sputtering power 160 W (d), Square resistance of AZO films of 100/200/300/400 nm thick after annealing (e), Average transmittances of 100 nm AZO films with different sputtering powers (f)
图 2. AZO 薄膜膜厚(a)、溅射功率 160 W, 不同溅射时间制备 AZO 薄膜 XRD 图谱(b)、溅射功率 160 W, 不同溅射时间制备 AZO 薄膜方阻(c)、溅射功率 160 W、AZO 薄膜透过率随溅射时间变化(d)、调节溅射时间使得不同功率制备膜厚 100/200/300/400 nm AZO 薄膜(退火后)方阻(e)、调节溅射时间使得不同功率制备膜厚 100 nm AZO 薄膜平均透过率(f)

薄膜对光的散射作用加剧, 薄膜平均透过逐渐减小。图 2(e)~图 2(f)溅射功率、时间有差异的系列 AZO 薄膜, 当制备 AZO 膜厚一致时, 经过退火后 AZO 方阻和平均透过率基本一致。

3.3. 溅射压强的影响

图 3 给出了 AZO 薄膜的方阻值、膜厚、可见光范围平均透过率随溅射压强变化, 样品的制备参数为: 衬底温度为室温, 溅射功率 160 W, 氩气流量 30 sccm, 溅射时间 5/10/20/30 min, 退火条件为: 真空度 10^{-3} Pa, 400°C 退火 1 小时。

图 3(a)显示, 随着溅射腔室压强增加, AZO 薄膜膜厚呈先增加后减小趋势, 0.5 Pa 时, 制备 AZO 薄膜最厚。过低或过高压强时制备 AZO 薄膜膜厚都较薄。图 3(b)和图 3(c) AZO 方阻和平均透过率与都与膜厚有关, 低压强和高压强, AZO 薄膜较薄, 导致方阻较大, 透过率较高。

3.4. 氩气流量的影响

图 4 给出了不同流量制备 AZO 薄膜的方阻值和可见光范围平均透过率, 样品的制备参数为: 衬底温度为室温, 溅射功率 160 W, 溅射腔室压强 0.5 Pa, 氩气流量 10/30/50/70/90 sccm, 溅射时间 2/5/10/20/30 min, 退火条件为: 真空度 10^{-3} Pa, 400°C 退火 1 小时。

图 4(a)退火前, 方阻整体随着溅射时间增加呈下降趋势; 溅射时间较短时, 制备 AZO 薄膜质量差, 方阻大小有差异, 随着溅射时间增加, AZO 薄膜质量提高, 结构更稳定, 方阻差异减小; 图 4(b)退火后, 薄膜质量提升, 不同氩气流量制备薄膜方阻变化趋势基本一致, 相同氩气流量, 方阻值基本相同。图 4(c)选取溅射时间为 5 min 样品透过率进行比较, 退火前, 平均透过率在 89% 左右波动, 几乎相同。退火后平均透过率有所提高, 在 90% 附近变化, 依然基本相同。AZO 薄膜其他工艺参数一定时, 氩气流量对薄膜方阻和透过率没有影响。

3.5. 衬底温度的影响

图 5 给出了不同衬底制备 AZO 薄膜的方阻值、可见光范围平均透过率、膜厚和 XRD 图谱, 样品的

制备参数为: 衬底温度为室温/200/300/400℃, 溅射功率 160 W, 溅射腔室压强 0.5 Pa, 氩气流量 30 sccm, 溅射时间 5/10/20/30 min, 退火条件为: 真空度 10^{-3} Pa, 400℃退火 1 小时。

图 5(a)和图 5(b), 给予一定衬底温度制备 AZO 薄膜方阻值, 与 AZO 薄膜 400℃退火处理后方阻接近。

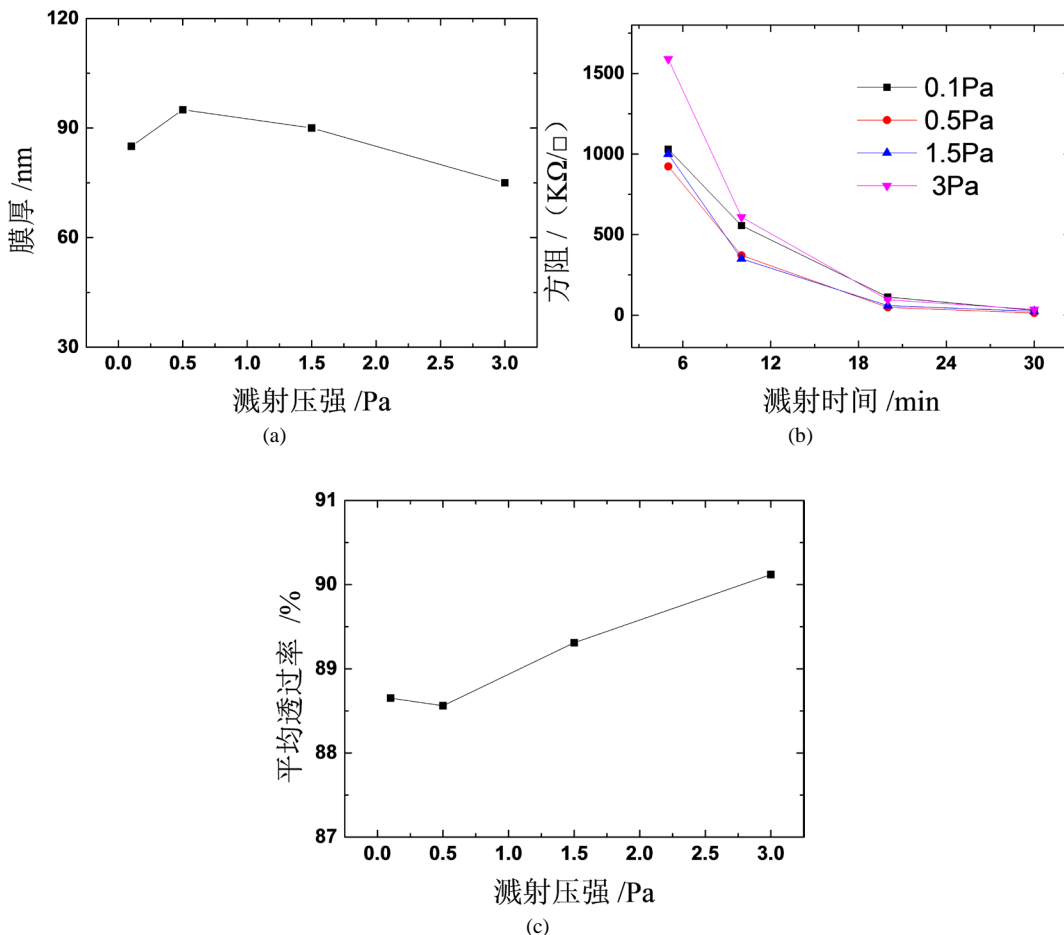
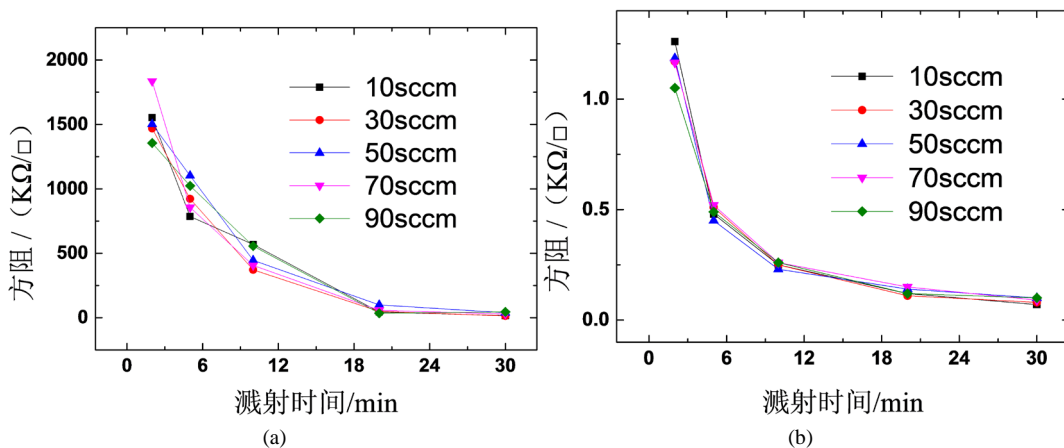


Figure 3. Thickness of AZO film changes with working pressure (a), Square resistance of AZO films changes with working pressure (b), Average transmittance of AZO films by sputtering for five minutes changes with working pressure (c)

图 3. 薄膜膜厚随压强变化(a)、压强对方阻影响(b)和溅射时间 5 min AZO 薄膜平均透过率随压强变化(c)



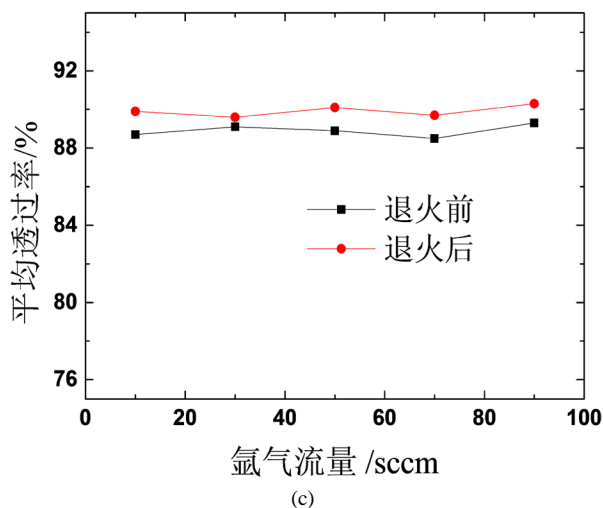
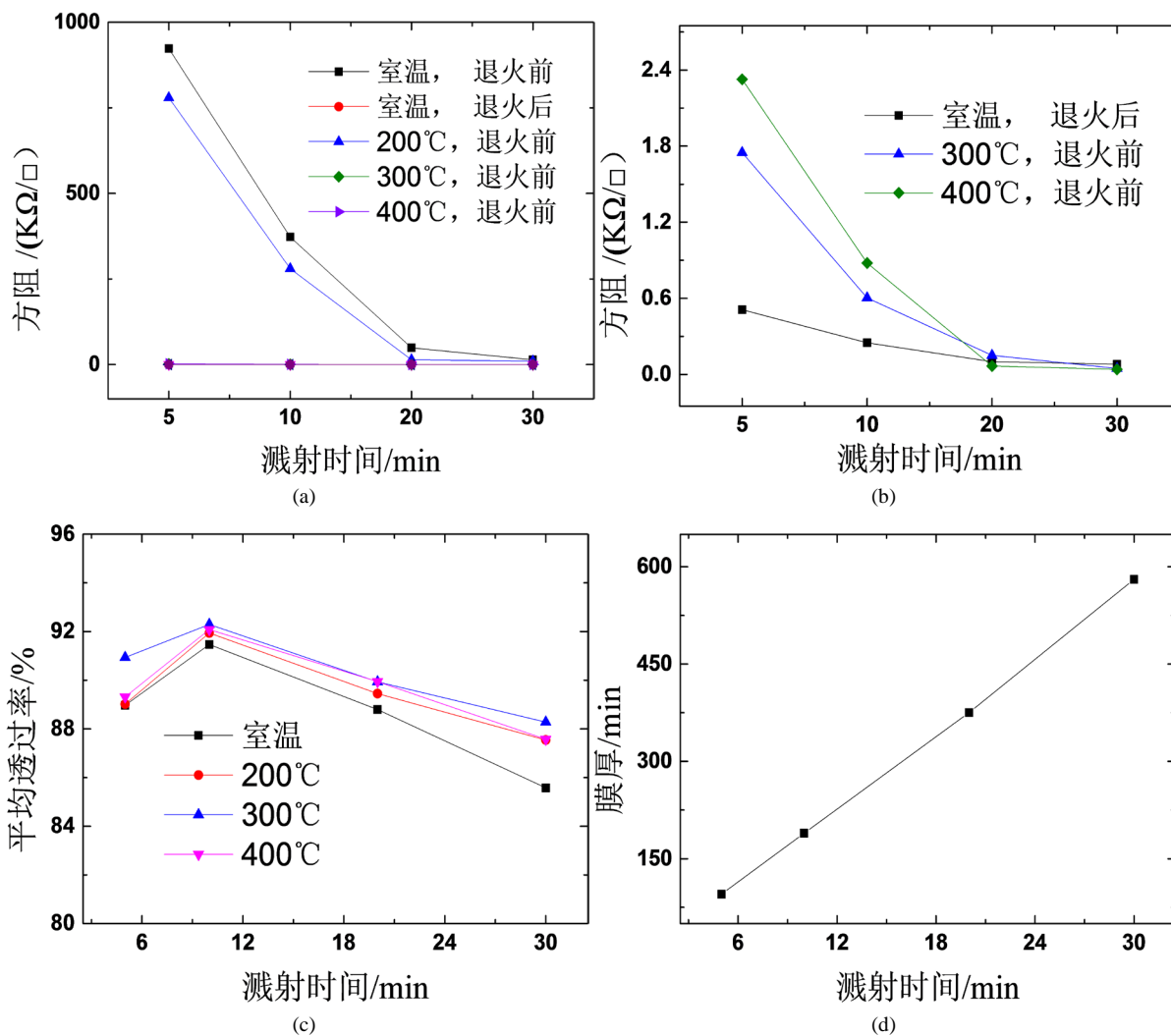


Figure 4. Square resistance of AZO films changes with argon flow (a, b), Average transmittance of AZO film by sputtering for five minutes changes with argon flow (c)
图 4. 退火前后流量对方阻影响(a, b)和溅射时间 5 min AZO 薄膜退火前后平均透过率随流量变化(c)



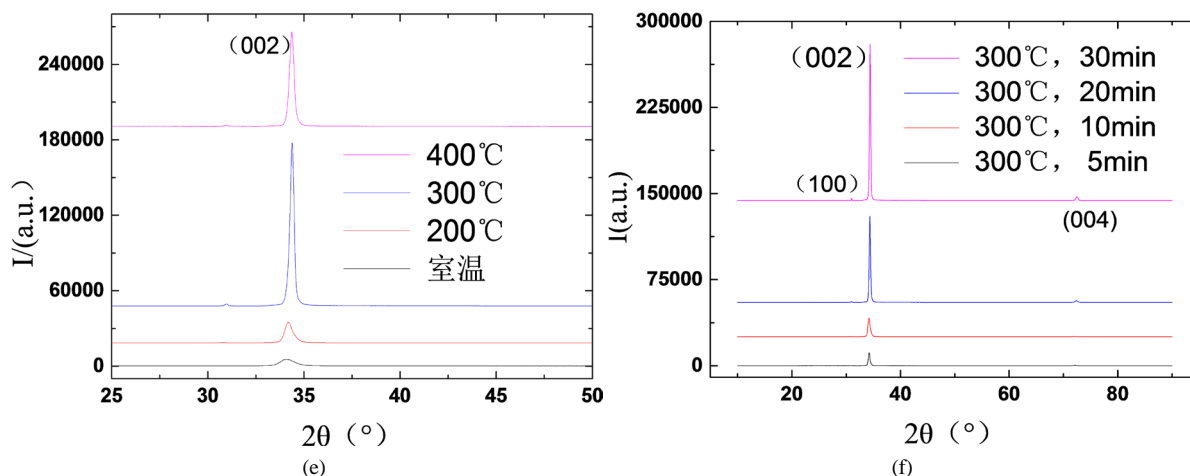


Figure 5. Square resistances of AZO films of different substrate temperatures (a), Comparison of preparation parameters of AZO films with low square resistance (b), Average transmittance of AZO films for different substrate temperatures (c), Thickness of AZO films for substrate at 300°C (d), X-ray diffraction patterns of AZO films by sputtering for twenty minutes at different substrate temperatures (e), X-ray diffraction of AZO films for substrate at 300°C with different sputtering times (f)

图 5. 不同衬底温度方阻(a)、适宜衬底温度 AZO 方阻(b)、衬底温度对平均透过率影响(c)、衬底 300°C 膜厚(d)、溅射时间 20 min AZO 不同衬底温度 XRD 图谱(e)、衬底温度 300°C AZO 不同溅射时间 XRD 图谱(f)

衬底温度 300°C 溅射时间 20 min 时方阻最小，可低至 $15 \Omega/\square$ 。图 5(c) AZO 薄膜可见光范围平均透过率随着退火温度增加，呈现先增加后减小趋势，衬底温度 300°C 平均透过率最佳，平均透过率高达 90%。图 5(d)，图 5(f) 衬底温度 300°C，AZO 薄膜膜厚随溅射时间线性增加，c 轴取向随着溅射时间增加而变强。图 5(e) 溅射时间 20 min，给予一定的衬底温度，AZO 表现出更强的 c 轴取向，(002) 衍射峰随着衬底温度增加，峰值先增加后减小。300°C 时，峰值最强，AZO 薄膜质量最佳。这解释了 AZO 薄膜在衬底温度 300°C 时方阻和平均透过率最佳的现象。

3.6. 退火对方阻影响

退火处理对薄膜方阻影响巨大，为了了解退火处理对薄膜电学性能的影响，本小节深入研究退火温度、退火时间和退火腔室真空度对方阻的影响。

3.6.1. 退火温度和时间的的影响

图 6 给出了不同退火温度和时间处理 AZO 薄膜的方阻值和 XRD 图谱，样品的制备参数为：衬底温度为室温，溅射功率 160 W，溅射腔室压强 0.5 Pa，氩气流量 30 sccm，溅射时间 5/10/20/30/60 min。退火条件为：真空度 10^{-3} Pa。

图 6(a) 和图 6(b) 随着退火温度和退火时间的逐步增加，薄膜方阻逐步减小。“400°C，1 h” 条件下方阻值最小。退火温度过高，或退火时间过长，薄膜方阻无法进一步减小，反而出现回升的现象。图 6(c) 溅射时间 20 min AZO 薄膜 (002) 衍射峰随着退火温度和时间增加逐渐变大，“400°C，1 h” 条件下，AZO 薄膜 (002) 值最大，c 轴择优取向最强。再增加退火温度或时间，薄膜出现劣化的现象。

3.6.2. 退火真空度的影响

图 7 给出了不同退火真空度处理 AZO 薄膜的方阻值，样品的制备参数为：衬底温度为室温，溅射功率 160 W，溅射腔室压强 0.5 Pa，氩气流量 30 sccm，溅射时间 5/10/20/30/60 min。

图 7 中显示， 10^{-3} Pa 氛围真空下，退火温度或时间的增加可使得 AZO 薄膜方阻进一步减小；退火温度 400°C， 10^{-3} Pa 氛围下，AZO 薄膜方阻随着退火时间进一步减小；退火温度和时间相同时，10 Pa

氛围处理后 AZO 方阻明显大于 10^{-3} Pa 氛围的方阻值。并且处于 10 Pa 氛围下由于氧含量较高, 退火使得 AZO 薄膜氧化程度增加, 反而使得 AZO 方阻相比退火处理前有所上升。

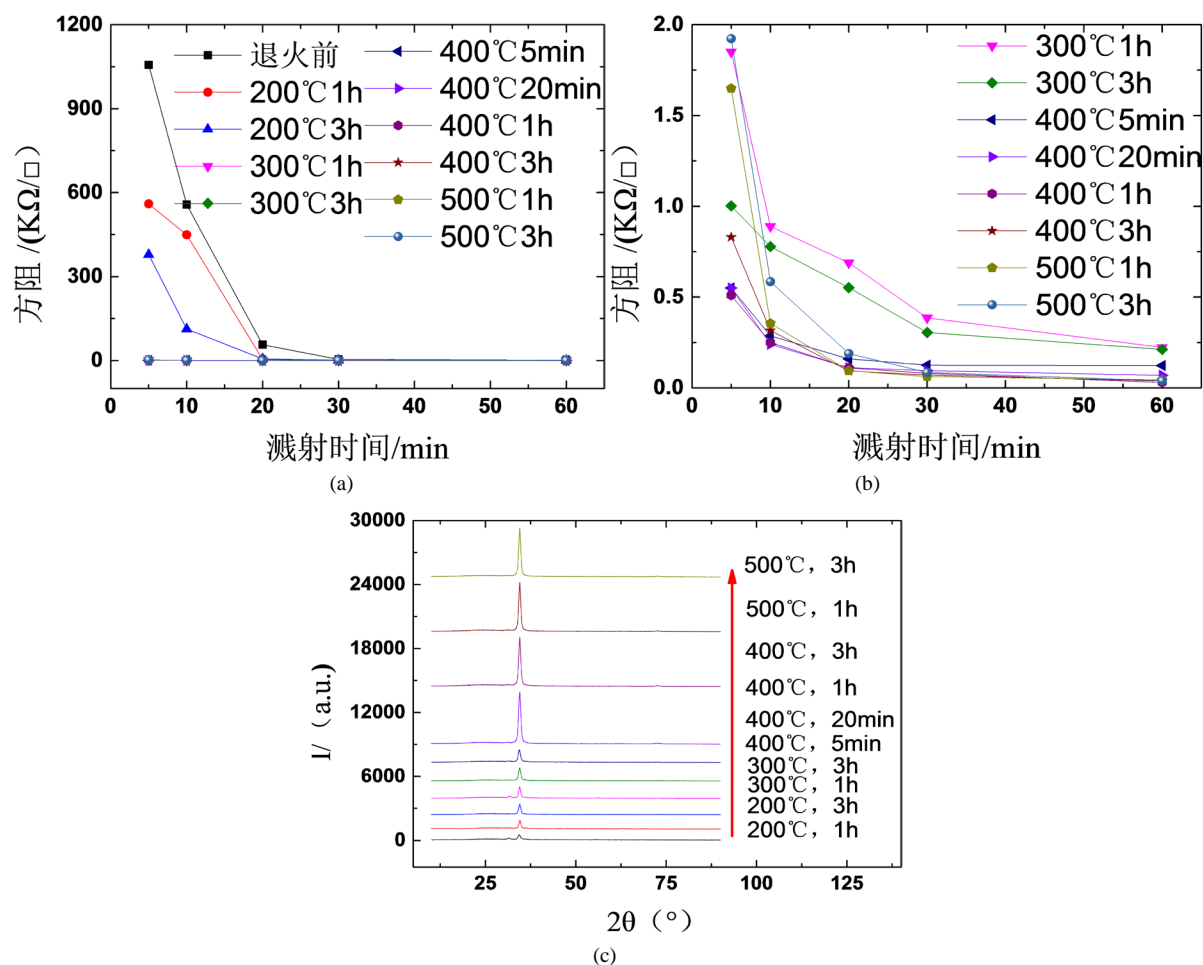
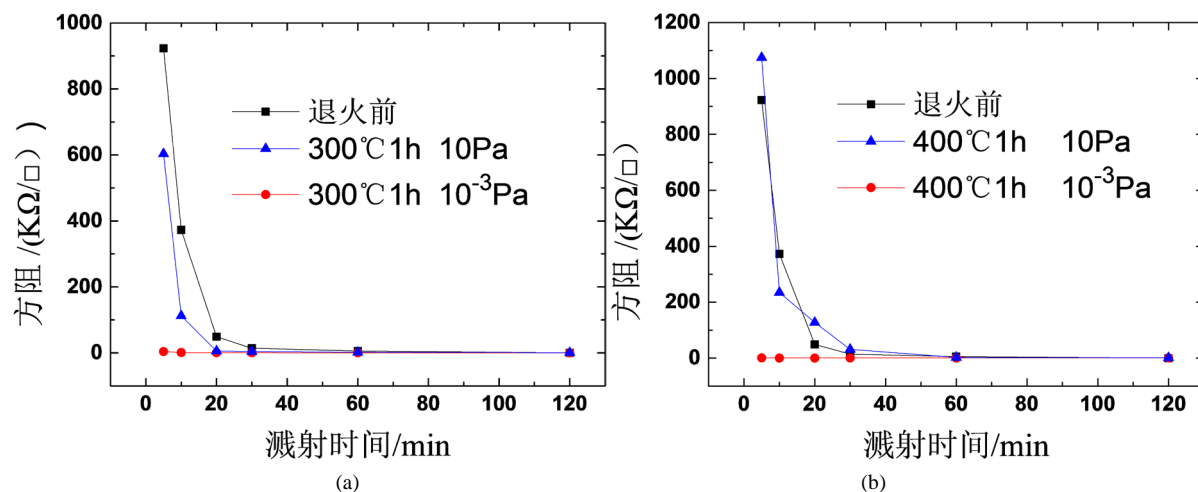


Figure 6. Square resistances of AZO films for different annealing parameters (a, b)、X-ray diffraction patterns of AZO films by sputtering for 20 minutes for different annealing parameters (c)

图 6. 不同退火条件方阻(a, b)、溅射时间 20 min AZO 薄膜, 不同退火条件对 XRD 影响(c)



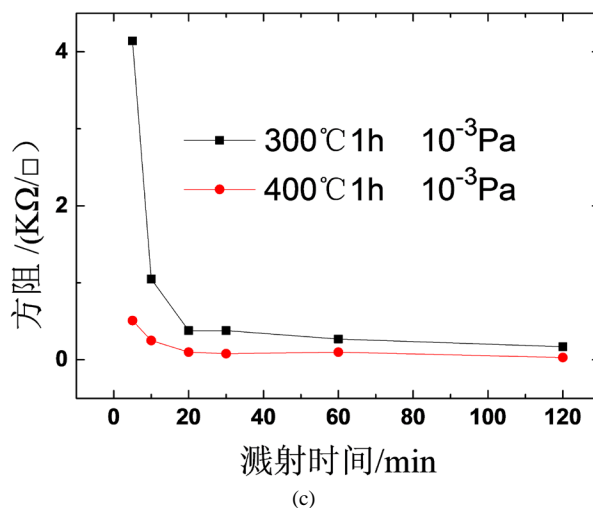


Figure 7. Square resistances of AZO films for different vacuum annealing conditions (a, b), Square resistances of AZO films annealed at high vacuum annealing conditions (c)

图 7. 退火真空度对方阻的影响(a, b)、高真空退火后 AZO 薄膜方阻(c)

4. 总结

本文以 2 wt% 的 Al_2O_3 掺杂 ZnO 薄膜为研究对象, 探究了薄膜制备及热处理参数对 AZO 薄膜结构与性能的影响。实验结果表明: 1) 溅射功率增加有利于获得较好质量的薄膜。2) 溅射时间增加, AZO 薄膜择优取向更加明显, 结晶度更好。3) AZO 膜厚增加, 薄膜方阻随之减小, 平均透过率受到薄膜质量和膜厚的共同作用, AZO 薄膜质量随着膜厚增加而提升。膜厚较小时, 随着膜厚增加, AZO 薄膜质量提升, 平均透过率有所增加。但膜厚较大时, 随着膜厚增加 AZO 薄膜对光的散射作用加剧, 薄膜平均透过逐渐减小。4) 适当的衬底温度和退火温度可以提高薄膜的结晶质量, 减少缺陷和应力, 提高透过率和降低薄膜方阻值, 最佳 AZO ($\text{ZnO}:\text{Al}_2\text{O}_3 = 98:2\text{wt}$) 薄膜制备的工艺参数: 衬底温度 300°C , 溅射功率 160 W, 溅射腔室压强 0.5 Pa, 氩气流量 30sccm, 10^{-3} Pa 氛围下 400°C 退火 1 h。在此条件下可制备可见光范围透过率高达 90%, 方阻低至 $15 \Omega/\square$ 的 AZO 薄膜。

基金项目

感谢广东省科技计划项目(编号 2017A010103021)的赞助。

参考文献

- [1] 李红霞, 刘宏, 王继扬, 等. 氧化物透明导电膜的研究进展[C]//中国功能材料及其应用学术会议. 2004: 1091-1093.
- [2] Badeker, K.A. (1907) Transparent Conducting CdO Obtained by Thermal Oxidation of Sputtered Cd Films. *Phys.(Lci Pzig)*, **22**,749.
- [3] Suche, M., Christoulakis, S., Katsarakis, N., *et al.* (2007) Comparative Study of Zinc Oxide and Aluminum Doped Zinc Oxide Transparent Thin Films Grown by Direct Current Magnetron Sputtering. *Thin Solid Films*, **515**, 6562-6566. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2006.11.151>
- [4] 任明放, 徐模辉, 王华, 等. ZAO 薄膜的溶胶-凝胶法制备及性能研究[J]. 材料导报, 2009, 23(2): 80-82.
- [5] 郭爱云, 薛亦渝, 夏志林, 等. 电子束蒸发沉积 ZAO 薄膜正交试验[J]. 半导体技术, 2005, 30(7): 56-59.
- [6] Myong, S.Y., Baik, S.J., Lee, C.H., *et al.* (1997) Extremely Transparent and Conductive ZnO:Al Thin Films Prepared by Photo-Assisted Metalorganic Chemical Vapor Deposition (Photo-MOCVD) Using $\text{AlCl}_3(6\text{H}_2\text{O})$ as New Doping Material. *Japanese Journal of Applied Physics*, **36**, L1078-L1081.
- [7] Shen, L., Ma, Z.Q., Shen, C., *et al.* (2010) The Mechanism of the Oxygen-Tuned Morphology of Al-Doped ZnO Films

prepared by Pulsed-Laser Ablation. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research*, **268**, 2679-2682.

<https://doi.org/10.1016/j.nimb.2010.06.002>

- [8] 陈兆权, 刘明海, 刘玉萍, 等. PECVD 制备 AZO(ZnO:Al)透明导电薄膜[J]. 物理学报, 2009, 58(6): 4260-4266.
- [9] 赵斌, 唐立丹, 梅海林, 等. 磁控溅射 AZO 透明导电薄膜及其光电性能的研究[J]. 电子元件与材料, 2015(8): 38-41.
- [10] Pei, Z.L., Sun, C., Tan, M.H., *et al.* (2001) Optical and Electrical Properties of Direct-Current Magnetron Sputtered ZnO:Al Films. *Journal of Applied Physics*, **90**, 3432-3436. <https://doi.org/10.1063/1.1398070>
- [11] Chang, J.F., Shen, C.C. and Hon, M.H. (2003) Growth Characteristics and Residual Stress of RF Magnetron Sputtered ZnO:Al Films. *Ceramics International*, **29**, 245-250. [https://doi.org/10.1016/S0272-8842\(02\)00111-6](https://doi.org/10.1016/S0272-8842(02)00111-6)
- [12] Szyszka, B. (1999) Transparent and Conductive Aluminum Doped Zinc Oxide Films Prepared by Mid-Frequency Reactive Magnetron Sputtering. *Thin Solid Films*, **351**, 164-169. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(99\)00158-3](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(99)00158-3)
- [13] Deng, Z., Huang, C., Huang, J., *et al.* Effects of Al Content on the Properties of ZnO:Al Films Prepared by Al₂O₃, and ZnO Co-Sputtering. *Journal of Materials Science Materials in Electronics*, **21**, 1030-1035. <https://doi.org/10.1007/s10854-010-0084-0>

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2160-7613, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: ms@hanspub.org