

# 工艺参数对磁控溅射制备 ZnO:Al 薄膜性能的影响及分析

吴炳俊, 郝常山, 李明, 谢斌

(中国科学技术大学合肥微尺度物质科学国家实验室, USTC-SHINCRON 联合实验室, 安徽合肥 230026)

**摘要:**采用  $\text{Al}_2\text{O}_3$  质量分数为 2.7% 的 ZnO:Al (简称 AZO) 陶瓷靶在 RAS-1100C 大型中频率生靶磁控溅射镀膜设备上溅射制备了电阻率在  $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$  量级、可见光透过率  $>85\%$  的 AZO 透明导电薄膜. 分析了烘烤温度、氩气流速和溅射功率对薄膜电学性能的影响, 同时还对固定在靶材前方不同区域处的衬底上沉积得到的 AZO 薄膜的电阻率差异进行了研究. 实验发现靶材刻蚀沟道正前方处沉积的 AZO 薄膜的电阻率在  $10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$  量级, 而两块靶材中间非溅射区域正前方处所沉积的 AZO 薄膜的电阻率则在  $5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  左右. 此研究结果表明沉积在 RAS 夹具圆筒上的 AZO 薄膜的性能是靶前各区域溅射沉积薄膜的性能的混合平均. 进一步提高 RAS 溅射制备的 AZO 薄膜的性能的关键在于抑制高能氧负离子的轰击注入效应以及提高薄膜的结晶性能.

**关键词:** AZO 薄膜; 磁控溅射; 氧负离子轰击; 注入效应; 结晶性能

中图分类号: O472; O484 文献标识码: A doi:10.3969/j.issn.0253-2778.2010.10.001

## Influence of sputtering parameters on the properties of ZnO:Al films prepared by magnetron sputtering

WU Bingjun, HAO Changshan, LI Ming, XIE Bin

(USTC-SHINCRON Joint Lab, Hefei National Laboratory for Physical Sciences at Microscale, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

**Abstract:** Transparent and conductive ZnO:Al (AZO for short) films with resistivity of order of  $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$  and visible lights transmittance  $>85\%$  were prepared by an industrialized mid-frequency dual-targets magnetron sputtering coater (RAS-1100C) using AZO ceramic targets with  $\text{Al}_2\text{O}_3$  content of 2.7% (mass fraction). Influences of baking temperature, argon flow rate and sputtering power on the electrical properties of the deposited AZO films were analyzed. Meanwhile, differences in the resistivity of AZO films deposited on those substrates fixed in different regions in front of the targets were also studied. Results show that the resistivity of AZO films deposited facing the erosion areas of the targets is on the order of  $10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$  while resistivity of samples deposited facing the middle area between the two targets is around  $5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ , which indicates that the properties of AZO films deposited on the cylindrical substrate holder of RAS exhibit an average mixing result of films deposited in different regions. The key issues for improving the properties of the deposited AZO films depend on the suppression of bombarding implantation effect,

收稿日期: 2010-04-12; 修回日期: 2010-06-05

基金项目: 国家自然科学基金(50772109)和安徽省自然科学基金(090412033)资助.

作者简介: 吴炳俊, 男, 1983年生, 博士. 研究方向: 薄膜材料的磁控溅射制备工艺研究. E-mail: airboy@mail.ustc.edu.cn

通讯作者: 李明, 工程师. E-mail: seagullc@ustc.edu.cn

which was caused by energetic oxygen ions, and the enhancement of crystallinity of the deposited films.

**Key words:** AZO films; magnetron sputtering; energetic oxygen ions bombardment; implantation effect; crystallinity

## 0 引言

透明导电氧化物 (transparent conductive oxide, 简称 TCO) 薄膜作为透明导电电极已经广泛应用于薄膜太阳能电池、平板显示器、触摸板、有机发光二极管、电致变色器件等领域。目前,工业化生产的 TCO 薄膜材料主要是锡掺杂氧化铟( $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ , 简称 ITO) 薄膜。由于 ITO 薄膜原材料中金属 In 的矿藏含量稀少<sup>[1]</sup>且具有毒性<sup>[2]</sup>,因此广大研究者致力于寻找替代 ITO 薄膜的新一代透明导电氧化物薄膜材料,包括 FTO( $\text{SnO}_2:\text{F}$ ), AZO ( $\text{ZnO}:\text{Al}$ ), GZO( $\text{ZnO}:\text{Ga}$ )以及 Zn, In, Sn 等材料的共掺杂体系,如:  $\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$ ,  $\text{Zn}_2\text{In}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ ,  $\text{ZnSnO}_3$  等<sup>[3]</sup>。

AZO 与其他透明导电材料体系相比,具有原材料丰富、价格低廉、性能稳定、没有毒性等优点<sup>[4-5]</sup>,被认为是作为 ITO 替代材料的最佳选择<sup>[5-6]</sup>。最近几年来, AZO 透明导电薄膜已经在薄膜太阳能电池领域得到实际应用<sup>[7]</sup>,逐步迈入工业化生产的阶段。相对于化学气相沉积、溶胶凝胶、热喷涂分解、脉冲激光沉积、电子束蒸发等其他制备方法,磁控溅射方法由于具有良好的可控性、大面积成膜均匀性以及较高的沉积速率,被认为是最适合于大规模工业化生产 AZO 薄膜的制备方法<sup>[3,8]</sup>。然而目前为止,磁控溅射制备得到的 AZO 薄膜的导电性能还普遍低于 ITO 薄膜<sup>[3]</sup>,在 LCD 等平板显示器件中透明电极主要还是 ITO 薄膜材料<sup>[3,9]</sup>。磁控溅射制备的 AZO 薄膜的性能有待进一步提高。而弄清溅射工艺参数对薄膜性能的影响及其机制则是进一步提高薄膜性能的关键步骤。

本文研究了烘烤温度、氩气流速和溅射功率等溅射工艺参数对陶瓷靶磁控溅射制备的 AZO 薄膜性能的影响及其机制。采用的设备是日本 SHINCROON 公司生产的大型中频孪生靶磁控溅射镀膜设备 RAS-1100C(简称 RAS)。在该设备上探索得到的 AZO 透明导电薄膜的制备工艺具备直接工业化生产应用的价值。

## 1 实验方法

图 1 展示了 RAS-1100C 的基本结构示意图,关

于 RAS 的详细工作原理可以参考本实验室的前期文章<sup>[10]</sup>。如图所示,将两块  $\text{Al}_2\text{O}_3$  质量分数为 2.7% 的 AZO 陶瓷靶并列放置在溅射区 1 构成孪生靶溅射系统;溅射时衬底固定在直径为 1 m 的夹具圆筒筒壁的壁板上,随着圆筒不断旋转,氩气分三路通入作为工作气体。溅射时三路氩气的流量保持一致。衬底是尺寸为 25.5 mm×76 mm×1 mm 的载玻片玻璃(用于测量电学性能)和直径  $\varnothing 30$  mm、厚度 1 mm 的 BK7 玻璃圆片(用于测量光学性能)。详细的溅射参数在表 1 中给出。

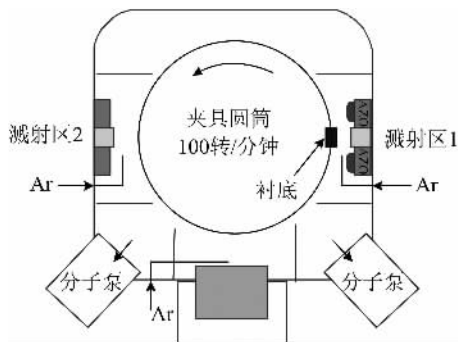


图 1 RAS-1100C 镀膜设备示意图

Fig. 1 Schematic diagram for RAS-1100C

表 1 溅射参数

Tab. 1 Sputtering parameters

物理量	数值(范围)
(每块)靶材的尺寸	12.8 cm×48.6 cm×0.6 cm
背景真空度	$2.0 \times 10^{-4}$ Pa
靶基距(筒壁到靶面最小距离)	5 cm
(各路)氩气流速	100~500 sccm
溅射电压	435~505 V
溅射功率	2 000~8 000 W
烘烤温度	不烘烤/150 °C/200 °C
薄膜沉积速率	0.12~0.54 nm/s

AZO 薄膜的透射与反射光谱由紫外-可见-红外分光光度计 (U4100, Hitachi) 测量得到。薄膜的厚度由样品的透射和反射光谱通过 Macleod 软件(包络法<sup>[11]</sup>)计算得到。薄膜的结晶性能和微结构形貌由 X 射线衍射仪 (X'Pert PRO, PHILIPS) 和场发射扫描电子显微镜 (JSM-6700F, JEOL) 来表征。电阻率通过四引线方法测出。载流子浓度和迁移率

由范德堡 (van der Pauw) 方法测量霍尔效应得到。

## 2 结果与讨论

### 2.1 烘烤温度对 AZO 薄膜性能的影响

溅射过程中使用碘钨灯对衬底夹具圆筒进行烘烤加热以观察烘烤温度对薄膜性能的影响。溅射功率( $P$ )设定为2 000 W,氩气流速(AFR)设定为100 sccm。图2展示了不同烘烤温度下制备得到的AZO薄膜的电阻率、载流子浓度以及迁移率的变化。从图中可以看出烘烤有利于提高薄膜的载流子浓度和迁移率,从而降低薄膜电阻率。图3给出了200 °C烘烤和不加烘烤时溅射沉积的AZO薄膜的X射线衍射(XRD)图谱。从中可以看出,溅射沉积的AZO薄膜沿(002)方向择优生长,且其取向性不因烘烤( $\leq 200$  °C)与否而改变。同时需要指出,虽然从XRD结果来看烘烤前后薄膜沿(002)方向(垂直膜面方向)的晶粒大小没有明显变化(见表2),但从薄膜表面形貌扫描电镜照片(图4所示)可以看出薄膜平行于膜面方向的结晶状况在烘烤下得到了改善。这表明溅射过程中碘钨灯的烘烤提高了表面原子

的迁移率,有利于改善薄膜的结晶性能。Zafar 等<sup>[12]</sup>指出,提高衬底温度既利于提高薄膜的结晶性能,也有利于提高Al原子的掺杂效率。由此可以很好地解释本文烘烤实验中薄膜载流子浓度和迁移率同时随烘烤温度升高而增加的现象。

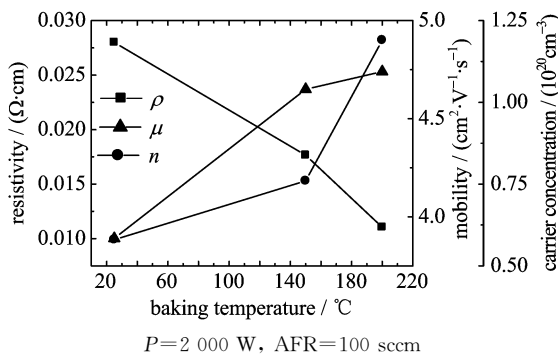


图2 烘烤温度对薄膜电阻率( $\rho$ )、载流子浓度( $n$ )和迁移率( $\mu$ )的影响

Fig. 2 Influence of baking temperature on resistivity, carrier concentration and mobility of deposited films

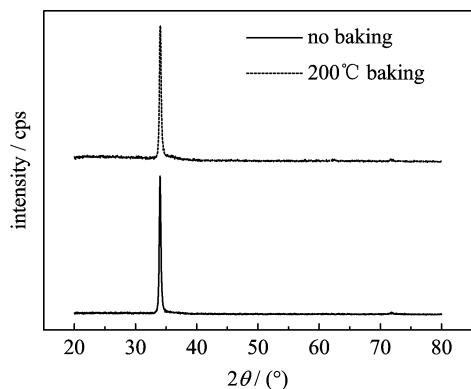
### 2.2 氩气流速对 AZO 薄膜性能的影响

固定溅射功率为2 000 W,在不同氩气流速下

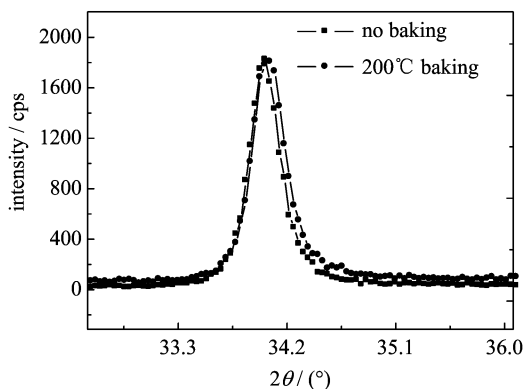
表2 不同溅射条件下制备的AZO薄膜性能参数

Tab. 2 Physics properties of AZO films prepared under different sputtering parameters

溅射功率 /W	氩气流速 /sccm	烘烤温度 /°C	溅射电压 /V	膜厚 /nm	(002) $d$ /Å	晶粒大小 /nm	电阻率 /( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	载流子浓度 /( $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ )	迁移率 /( $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )	透过率(550 nm) /%
2 000	100	(无)	480	501.6	2.636 4	33.4	0.028	0.6	3.9	89
2 000	100	200	472	500	2.634 9	33.2	0.011	1.2	4.7	90.9
2 000	400	(无)	439	467.1	2.616 9	36	0.012	1.1	4.7	87.9
6 000	400	(无)	478	548	2.623 3	44	0.008	0.9	8.4	89.3
8 000	400	(无)	494	526.2	2.626 7	45.6	0.007 8	1.0	8.1	88.8
8 000	400	200	504	496.5	(未测)	(未测)	0.003 9	1.7	9.5	89.5



(a) 20°~80° scanned spectrum

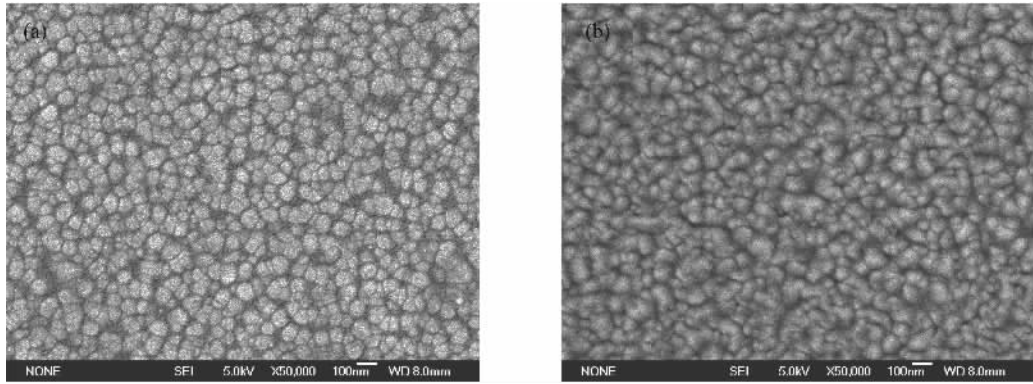


(b) zoom-in spectrum around (002) peak

$P=2\ 000\ \text{W}$ , AFR=100 sccm

图3 200 °C烘烤和不烘烤时溅射沉积的AZO薄膜的XRD谱

Fig. 3 XRD spectra of deposited AZO films without baking and with 200 °C baking

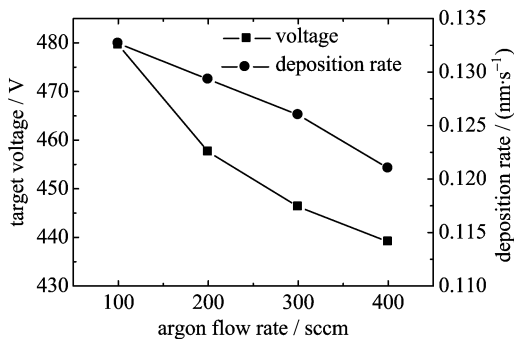


$P=2\ 000\ \text{W}$ ,  $\text{AFR}=100\ \text{sccm}$

图 4 不烘烤(a)和 200 °C 烘烤(b)时溅射沉积的 AZO 薄膜的表面形貌电镜照片

Fig. 4 Scanning electron microscope (SEM) pictures of surfaces of AZO films deposited without baking (a) and with 200 °C baking (b)

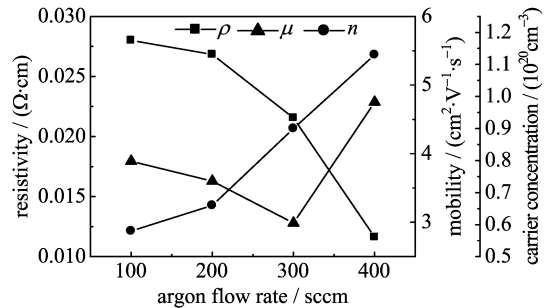
制备系列样品. 实验发现, 薄膜的沉积速率和靶材溅射电压均随氩气流速的增大而减小(如图 5 所示). 溅射电压的下降是由于氩气流速的增加导致真空腔内气体密度增大, 单位时间内被电离的氩离子数量增加, 溅射电流增大而导致. 薄膜沉积速率的下降则是由于溅射粒子被气体原子散射的几率增加而导致. 图 6 展示了薄膜的电学性能随氩气流速的变化. 从中可以看出薄膜的电阻率随氩气流速增加而降低. 图 7 比较了氩气流速分别为 100 sccm 和 400 sccm 时溅射沉积的 AZO 薄膜的 XRD 谱. 从 XRD 算出的晶粒大小(见表 2)以及表面电镜形貌(图 4 (a)、图 11(a))来看, 400 sccm 氩气流速下制备的 AZO 薄膜的结晶性能要略优于 100 sccm 下制备的 AZO 薄膜. 其原因是沉积速率降低后增原子在薄膜表面有更长的弛豫时间, 不易被后续增原子覆盖而丧失迁移性.



$P=2\ 000\ \text{W}$ , no baking

图 5 靶材溅射电压以及薄膜的沉积速率随氩气流速的改变

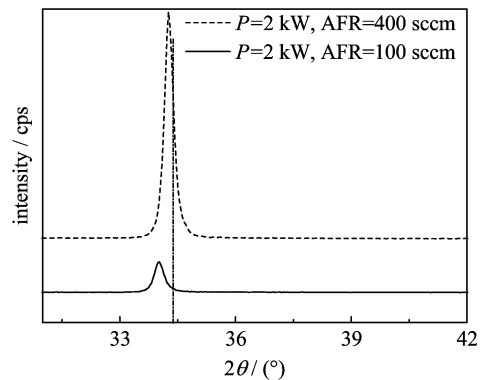
Fig. 5 Variation of target voltage and deposition rate with argon flow rate



$P=2\ 000\ \text{W}$ , no baking

图 6 薄膜电阻率( $\rho$ ), 载流子浓度( $n$ ), 迁移率( $\mu$ )随氩气流速的变化

Fig. 6 Variation of resistivity, carrier concentration and mobility with argon flow rate



The standard position for ZnO(002) peak in JCPDS cards is marked by a perpendicular dash-dot line. The standard  $2\theta$  value is  $34.379^\circ$ , corresponds to a  $d$ -value of  $2.6065\ \text{\AA}$

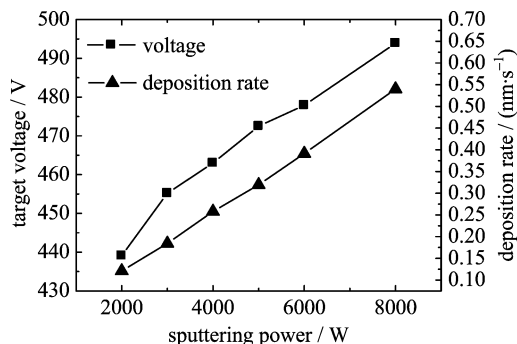
图 7 氩气流速分别为 100 sccm 和 400 sccm 条件下制备的薄膜的 XRD 谱

Fig. 7 XRD spectra of AZO films prepared under  $\text{AFR}=100\ \text{sccm}$  and  $\text{AFR}=400\ \text{sccm}$  conditions

另外,氩气流速的增加可以减弱高能氧负离子的轰击注入效应<sup>[13-15]</sup>. 氧负离子轰击效应指的是: 由于 Zn-O 键的离子性<sup>[16]</sup>导致陶瓷靶溅射过程中部分晶格氧以氧负离子的形式溅射出来,在靶材表面(负电压)电场加速下获得接近于靶材溅射电压的能量<sup>[17]</sup>垂直于靶材表面出射,从而对已经沉积的薄膜造成轰击和破坏<sup>[10]</sup>. 由于氧负离子的能量远大于 ZnO 的注入阈值<sup>[15]</sup>(约 33 eV),从而能够穿透已沉积薄膜的表面而进入内部形成氧间隙<sup>[18]</sup>等缺陷,俘获薄膜中的自由载流子并且增加薄膜中的杂质散射<sup>[19]</sup>,从而导致薄膜的载流子浓度和迁移率下降、电阻率升高. 同时,氧负离子的注入会导致晶格发生畸变,其沿 *c* 轴方向的晶面间距增加,(002)峰向低角度方向移动<sup>[15,18]</sup>. 由图 7 可见,相对于 100 sccm 氩气流速下制备的薄膜,400 sccm 氩气流速下制备的薄膜的(002)峰的峰值更接近于 JCPDS 卡片中给出的由 ZnO 粉末样品观察到的标准峰值. 这说明了工作气压的增加使得高能氧负离子被气体原子散射的几率增大,使得氧负离子的轰击注入效应减弱,从而改善了薄膜的电学性能.

### 2.3 溅射功率对 AZO 薄膜性能的影响

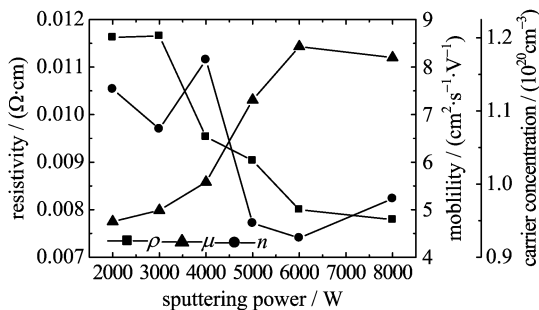
固定氩气流速为 400 sccm,在不同的溅射功率下制备了一系列样品. 如图 8 所示,靶材溅射电压和薄膜沉积速率随溅射功率增大而上升. 图 9 展示了薄膜的电学性能随溅射功率的变化. 从图中可以看出薄膜的电阻率随溅射功率增加而下降,并且这种下降主要源于迁移率的增加. 这一结果与范丽琴等<sup>[20]</sup>利用射频溅射沉积 AZO 薄膜时观察到的结果是一致的. 图 10 比较了 2,6 和 8 kW 溅射功率下制备的 AZO 薄膜的 XRD 结果. 从 XRD 计算得到的



AFR=400 sccm, no baking

图 8 溅射电压及薄膜沉积速率随靶材溅射功率的变化

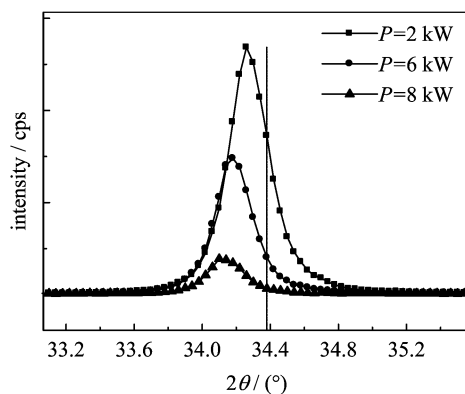
Fig. 8 Variation of target voltage and deposition rate with sputtering power



AFR=400 sccm, no baking

图 9 薄膜电阻率、载流子浓度和迁移率随溅射功率的变化

Fig. 9 Variation of resistivity, carrier concentration and mobility with sputtering power



AFR=400 sccm, no baking

图 10 不同溅射功率(2,6,8 kW)下制备得到的 AZO 薄膜的 XRD 谱

Fig. 10 XRD spectra of AZO films prepared under different sputtering power (2, 6, 8 kW)

晶粒大小(表 2)表明,薄膜在(002)方向上的晶粒大小随溅射功率的增大而增大. 这主要是由于靶材溅射电压随功率增大而上升,使得溅射粒子的平均能量上升. 但是从薄膜的表面形貌(图 11)上看,薄膜平行于膜面方向的晶粒大小不增反减,这是由于薄膜的沉积速率上升导致增原子在膜面的弛豫时间变短所造成的. 低溅射功率下制备的薄膜平行于膜面方向的晶粒远大于(002)方向的晶粒,此时影响薄膜迁移率的主要因素是(002)方向的晶粒大小,所以(002)方向上的晶粒增大有利于薄膜迁移率的增加,其影响大于平行于膜面方向晶粒变小带来的影响. 而在高溅射功率下,过高的沉积速率导致平行膜面方向晶粒小于(002)方向上的晶粒,反而成为影响薄膜迁移率的主要因素,因而其减小导致薄膜迁移率下降. 另外从 XRD 结果可以看出,(002)峰偏离标准值的程度随溅射功率增加而增大,这意味着高能

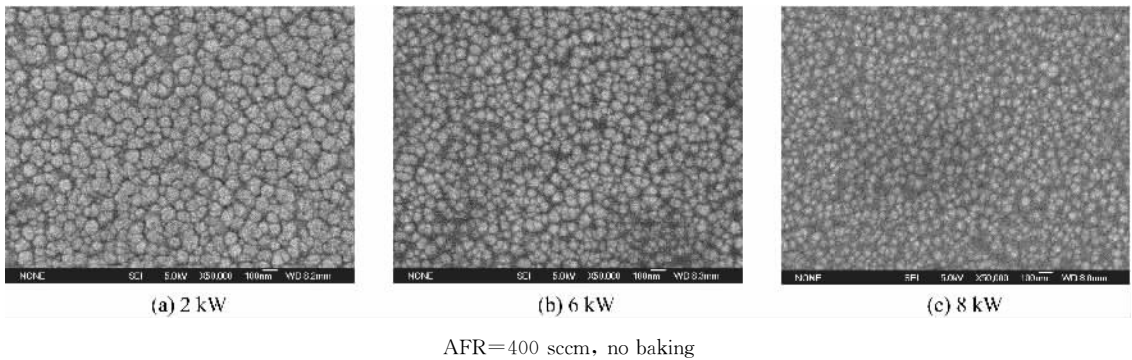


图 11 功率分别为 2, 6, 8 kW 条件下溅射制备的 AZO 薄膜的表面形貌

Fig. 11 Surface morphology of AZO films prepared under sputtering power of 2, 6 and 8 kW

氧负离子的轰击程度增强,这与靶材的溅射电压上升的结果是一致的.正如前面指出的,氧负离子轰击注入会造成载流子浓度下降,使得薄膜电阻率上升.所以薄膜电阻率随溅射功率的变化实际上是结晶性能优化(垂直膜面方向)与氧负离子轰击注入效应相竞争的结果.事实上我们在  $P = 8 \text{ kW}$ ,  $\text{AFR} = 400 \text{ sccm}$  的基础上加上  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  的烘烤后可以使薄膜的电阻率降低至  $3.9 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$  (详见表 2).

#### 2.4 靶材前方不同位置区域处沉积薄膜电阻率的差异

Cai 等<sup>[16]</sup>采用 AZO 陶瓷靶溅射时发现正对着靶材刻蚀沟道的区域沉积的薄膜中 O/Zn 的原子比远高于其他区域处沉积的薄膜,并且其电阻率比其他区域处沉积的薄膜高 3 到 4 个数量级.为了观察氧负离子轰击注入效应对 RAS-1100C 溅射制备的 AZO 薄膜性能的影响,将夹具圆筒壁板全部拆卸掉之后在靶材刻蚀沟道正前方(样品记为 H)以及两块靶材中间非溅射区域(如图 12 所示,样品记为 L)正前方约 6 cm 处平行于靶面固定放置两片载玻片衬底,在 8 000 W 溅射功率及 400 sccm 氩气流速下溅射沉积 AZO 薄膜.由于磁控溅射中(中性)溅射粒子出射方向遵循余弦分布规律<sup>[18,21]</sup>,样品 L 也沉积了相当厚度的 AZO 薄膜,如表 3 所示.另外由于样品 H 正对着刻蚀沟道,理论上其受到氧负离子轰击的程度比样品 L 严重得多.

表 3 样品 H 和样品 L 的 XRD 结果分析及电学性能比较

Tab. 3 Comparison of XRD results and electrical properties of sample H and sample L

sample	(002) $d$ / $\text{\AA}$	FWHM / $^\circ$	晶粒大小 / $\text{nm}$	膜厚 / $\text{nm}$	电阻率 / $(\Omega \cdot \text{cm})$	载流子浓度 / $(10^{20} \text{ cm}^{-3})$	迁移率 / $(\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	透过率(550nm) / $\%$
H	2.652 6	0.646	13	608	0.022	1.0	2.93	85.5
L	2.608 7	0.223	41.8	595.3	$4.9 \times 10^{-4}$	5.9	21.4	85

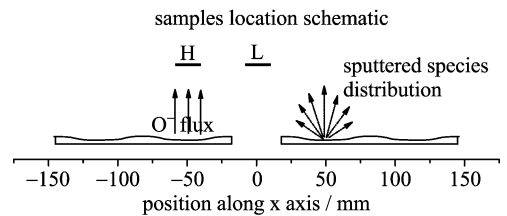
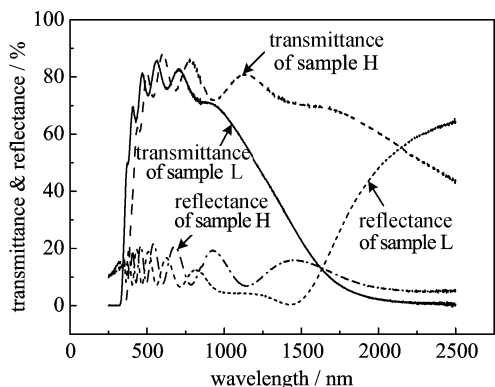


图 12 靶面正前方固定载玻片衬底位置示意图,同时示意性地画出了氧负离子束流以及中性溅射粒子出射方向的空间分布规律

Fig. 12 Samples location schematic in front of the targets, with schematic of spatial distribution of ejected direction of negative oxygen ions flux and sputtered neutral particles

实验结果表明样品 L 的电阻率为  $4.9 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ , 而样品 H 的电阻率为  $2.2 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ , 两者相差 45 倍左右.图 13 展示了两个样品的透射和反射光谱.从图中可以看出样品 L 在红外区存在明显的吸收和反射.这种现象一般是由于透明导电薄膜中高浓度的自由载流子使得薄膜的等离子波长变短造成的,可以用德鲁特(Drude)理论来解释<sup>[3]</sup>.另外样品 L 的吸收边相对于样品 H 存在明显的蓝移,这可以用 Burstein-Moss 效应来解释,即薄膜中载流子浓度较高时电子填满了导带底的量子态,使得价带中的电子需要吸收更多的能量才能直接跃迁至导带中未被占据的较高的能级,对外表现为禁带的宽化<sup>[3]</sup>.由范德堡法测量得到的样品 L 的载流子

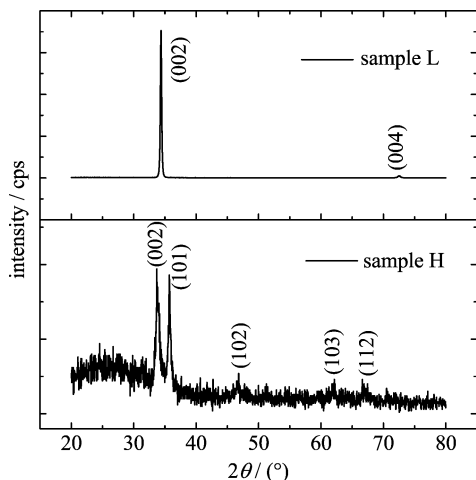
浓度约为样品 H 的 6 倍左右,与测量得到薄膜光谱吻合.图 14 展示了这两个样品的 XRD 图谱.从图中可以看出,刻蚀沟道正前方沉积的薄膜由于不断受到高能氧负离子的轰击而使得其(002)方向高度取向性遭到破坏. Lee 等<sup>[22]</sup>也报道了类似的结果,并且把原因归结于高能氧负离子轰击对最密堆积的(002)晶面的破坏作用.表 3 中列出了样品 H 及样品 L 的 XRD(002)峰的分析结果.从表中可以看出,受到氧负离子轰击严重的薄膜样品 H 的(002)晶面的间距明显大于标准值.这与前面分析的结果是一致的.



$P=8\ 000\ \text{W}$ ,  $\text{AFR}=400\ \text{sccm}$ , no baking

图 13 样品 H 和样品 L 的透射及反射光谱

Fig. 13 Transmittance and reflectance spectrum for sample H and sample L



$P=8\ 000\ \text{W}$ ,  $\text{AFR}=400\ \text{sccm}$ , no baking

图 14 薄膜样品 H 和 L 的 XRD 图谱

Fig. 14 XRD spectra of sample H and L

由前面分析可知,同样溅射条件下沉积在夹具圆筒上的 AZO 薄膜的电阻率介于样品 H 和样品 L 之间.这说明夹具圆筒上的薄膜的性能是各个区域

溅射沉积薄膜叠加的平均结果.这是由夹具圆筒不断绕轴旋转的特性决定的.另外由实验结果可见, RAS-1100C 使用此 AZO 陶瓷靶溅射制备的 AZO 透明导电薄膜的电阻率还有进一步改善的空间(极限值在  $5 \times 10^{-4}\ \Omega \cdot \text{cm}$  以下).但是薄膜电阻率能否进一步降低则取决于能否抑制氧负离子的轰击注入效应以及改善薄膜的结晶性能.除了前面已经证明有效的几个溅射参数外,调节靶基距或者在夹具圆筒上加以一定的负偏压都有可能减弱氧负离子的轰击注入效应,使得薄膜电阻率进一步降低.另外 Cai 等<sup>[16]</sup>报道的在靶材刻蚀沟道处添加金属锌条,以及 Minami 等报道的在溅射腔中通入一定量的氢气<sup>[23]</sup>或在 AZO 薄膜中再掺入一定量的硅<sup>[24]</sup>的方法也都是值得尝试的.

### 3 结论

经过溅射参数的优化可以在 RAS 夹具圆筒上沉积获得电阻率在  $10^{-3}\ \Omega \cdot \text{cm}$  量级、可见光透过率  $>85\%$  的 AZO 透明导电薄膜.同时文中对固定在靶材前方不同区域处的衬底上沉积的 AZO 薄膜的电阻率进行了对比研究,发现刻蚀沟道正前方沉积的薄膜的电阻率在  $10^{-2}\ \Omega \cdot \text{cm}$  量级,远高于非溅射区域正前方所沉积的 AZO 薄膜的电阻率 ( $10^{-4}\ \Omega \cdot \text{cm}$  量级);并且刻蚀沟道正前方沉积薄膜的结晶性能远差于非溅射区域正前方沉积的薄膜.结果反映出氧负离子轰击注入效应对 RAS 溅射制备的 AZO 薄膜的性能的显著影响;同时表明 RAS 夹具圆筒上所沉积的 AZO 薄膜的性能是各区域溅射沉积薄膜的性能的叠加平均.结合薄膜的结晶性能对比分析结果可知溅射参数对于 RAS 夹具圆筒上沉积的 AZO 薄膜的性能的影响主要通过改变薄膜的结晶性能以及氧负离子轰击注入效应的强度来实现.

致谢 感谢实验室的王海千教授、日本 Shincron 公司的姜友松博士、宋亦周博士对本文的指导.

#### 参考文献(References)

- [1] Ellmer K. Magnetron sputtering of transparent conductive zinc oxide: relation between the sputtering parameters and the electronic properties [J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2000, 33: R17-R32.

- [2] Minami T. Substitution of transparent conducting oxide thin films for indium tin oxide transparent electrode applications [J]. *Thin Solid Films*, 2008, 516: 1 314-1 321.
- [3] 姜辛, 孙超, 洪瑞江, 等. 透明导电氧化物薄膜[M]. 北京: 高等教育出版社, 2008: 3-4, 98, 169-172, 185, 255-258, 302.
- [4] Fang Guojia, Li Dejie, Yao Baolun. Fabrication and characterization of transparent conductive ZnO:Al thin films prepared by direct current magnetron sputtering with highly conductive ZnO(ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) ceramic target [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2003, 247: 393-400.
- [5] Lu J G, Ye Z Z, Zeng Y J, et al. Structural, optical, and electrical properties of (Zn, Al)O films over a wide range of compositions [J]. *Journal of Applied Physics*, 2006, 100: 073 714.
- [6] Klingshirn C. ZnO: Material, physics and applications [J]. *Chemphyschem*, 2007, 8: 782-803.
- [7] Cai L, Jiang G, Zhu C, et al. High quality Al-doped ZnO thin films deposited using targets prepared by chemical coprecipitation [J]. *Physica Status Solidi A: Applications and Materials Science*, 2009, 206: 1 461-1 464.
- [8] Hong Ruijin, Qi Hongji, Huang Jianbing, et al. Influence of oxygen partial pressure on the structure and photoluminescence of direct current reactive magnetron sputtering ZnO thin films [J]. *Thin Solid Films*, 2005, 473: 58-62.
- [9] Minami T, Miyata T. Present status and future prospects for development of non- or reduced-indium transparent conducting oxide thin films [J]. *Thin Solid Films*, 2008, 517: 1 474-1 477.
- [10] Song Qiuming, Wu Bingjun, Xie Bin, et al. Resputtering of zinc oxide films prepared by radical assisted sputtering [J]. *Journal of Applied Physics*, 2009, 105: 044 509.
- [11] Swanepoel R. Determination of the thickness and optical-constants of amorphous-silicon [J]. *Journal of Physics E-Scientific Instruments*, 1983, 16: 1 214-1 222.
- [12] Zafar S, Ferekides C S, Morel D L. Characterization and analysis of ZnO-Al deposited by reactive magnetron sputtering [J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum Surfaces and Films*, 1995, 13: 2 177-2 182.
- [13] Tominaga K, Yuasa T, Kume M, et al. Influence of energetic oxygen bombardment on conductive ZnO films [J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1985, 24: 944-949.
- [14] 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]. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum Surfaces and Films*, 2000, 18: 1 584-1 589.
- [15] Zhang X B, Pei Z L, Gong J, et al. Investigation on the electrical properties and inhomogeneous distribution of ZnO: Al thin films prepared by dc magnetron sputtering at low deposition temperature [J]. *Journal of Applied Physics*, 2007, 101: 014 910.
- [16] Cai Yongang, Liu Wei, He Qing, et al. Influence of negative ion resputtering on Al-doped ZnO thin films prepared by mid-frequency magnetron sputtering [J]. *Applied Surface Science*, 2010, 256: 1 694-1 697.
- [17] Tominaga K, Sueyoshi Y, Munfei C, et al. Energetic O<sup>-</sup> ions and O atoms in planar magnetron sputtering of ZnO target [J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1993, 32: 4 131-4 135.
- [18] Rieth L W, Holloway P H. Influence of negative ion resputtering on ZnO: Al thin films [J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 2004, 22: 20-29.
- [19] Noh J H, Jung H S, Lee J K, et al. Reversible change in electrical and optical properties in epitaxially grown Al-doped ZnO thin films [J]. *Journal of Applied Physics*, 2008, 104: 073 706.
- [20] 范丽琴, 裴瑜, 林丽梅, 等. 溅射功率对掺铝氧化锌薄膜光电学性质的影响[J]. *福建师范大学学报(自然科学版)*, 2008, 24: 44-48.
- [21] Fan Qihua, Chen Xiaohong, Zhang Ying. Computer-simulation of film thickness distribution in symmetrical magnetron sputtering [J]. *Vacuum*, 1995, 46: 229-232.
- [22] Lee Y E, Lee J B, Kim Y J, et al. Microstructural evolution and preferred orientation change of radio-frequency-magnetron sputtered ZnO thin films [J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum Surfaces and Films*, 1996, 14: 1 943-1 948.
- [23] 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]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2006, 45: L409-L412.
- [24] Nomoto J, Miyata T, Minami T. Transparent conducting Si-codoped Al-doped ZnO thin films prepared by magnetron sputtering using Al-doped ZnO powder targets containing SiC [J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 2009, 27: 1 001-1 005.