



深圳市圣柏林电热制品厂

ZnO: AL透明导电薄膜(TCO)  
特性研究及应用发展

[www.fullchance.cn](http://www.fullchance.cn)



# 目录

- ❖ 一、膜材料的简介
- ❖ 二、ZnO: Al(TCO)薄膜的基本性质
- ❖ 三、TCO的实验制备方法
- ❖ 四、TCO的检测



# 一、薄膜材料简介

薄膜材料：

应用领域：材料科学、能源、信息、微电子工业等；尤其宽禁带半导体光电功能材料，已成为各国研究的重点。

研究目的：利用新材料制备具有最佳性能的器件  
提高生产率，降低成本；

发展方向：透明导电薄膜、具有低电阻、高透射率等  
可作为透明导电窗口。



# 什么是透明导电膜

透明导电薄膜是薄膜材料科学中最重要的领域之一。它的基本特性是在可见光范围内，具有低电阻率，高透射率。目前在气体敏感器，太阳能电池，热反射器，防护涂层，透光电极，在高功率激光技术中抗激光损伤涂层，光电化学电池中的光阴极，轨道卫星上温度控制涂层上的抗静电表面层等许多方面得到了广泛的应用。随着这种大面积低成本的廉价薄膜制备技术的发展，将为未来高技术领域的大发展开辟广阔的新天地。



金属化合物薄膜 (TCO) :

泛指具有透明导电性之氧化物、氮化物、氟化物

a. 氧(氮)化物:  $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{CdO}$ 、 $\text{TiN}$

b. 掺杂氧化物:  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$  (ITO)、 $\text{ZnO}:\text{In}$  (IZO)、  
 $\text{ZnO}:\text{Ga}$  (GZO)、 $\text{ZnO}:\text{Al}$  (AZO)、 $\text{SnO}_2:\text{F}$ 、  
 $\text{TiO}_2:\text{Ta}$

c. 混合氧化物:  $\text{In}_2\text{O}_3-\text{ZnO}$ 、 $\text{CdIn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Cd}_2\text{SnO}_4$ 、  
 $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$

# 透明导电膜的历史



1907年最早使用CdO材料为透明导电镀膜，应用在 photovoltaic cells.

1940年代，以Spray Pyrolysis及CVD 方式沉积SnO<sub>x</sub>于玻璃基板上.

1970年代，以Evaporation 及Sputtering 方式沉积InO<sub>x</sub>及ITO.

1980年代，磁控溅镀 (magnetron sputtering) 开发，使低温沉膜制程，不论在玻璃及塑胶基板均能达到低面阻值、高透性ITO薄膜.

1990年代，具有导电性之TCO陶瓷靶材开发，使用DC 磁控溅镀ITO，使沉积制程之控制更加容易，各式TCO材料开始广泛被应用

2000年代，主要的透明导电性应用以ITO 材料为主，磁控溅镀ITO成为市场上制程的主流



透明导电氧化物 (TCO) 薄膜有四大体系, 较为成熟的  $\text{In}_2\text{O}_3$  体系中的  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$  (ITO) 薄膜已在太阳能电池、液晶显示器、热反射镜和建筑节能涂层等诸多领域获得了广泛的研究和应用。ZnO 膜系中的  $\text{ZnO}:\text{Al}$  (ZAO) 薄膜具有和 ITO 薄膜相当的光电性能。且具有原材料储量丰富、价格便宜、无毒性、热稳定性好、制备工艺简单等 ITO 薄膜所不具备的优势, 是当前极具发展潜力的 ITO 替代者。

## 二、ZnO薄膜的基本性质



几种宽禁带半导体基本性质比较

半导体材料的生长温度和基本性质

材料	晶体结构	$E_g$ (eV)	$E_b^{ex}$ (meV)	a (Å)	c (Å)	$T_{mc}$ ( $^{\circ}$ C)	$T_g$ ( $^{\circ}$ C)
ZnO	六角	3.2	60	3.25	5.20	1970	~600
GaN	六角	3.4	25	3.19	5.19	1700	~1100
ZnSe	闪锌矿	2.7	22	5.67	--	1520	~400
ZnS	闪锌矿	3.6	40	5.41	--	1850	~400

其中  $E_g$  为室温下禁带宽度,  $E_b^{ex}$  为激子束缚能, a 与 c 为晶格常数,  $T_{mc}$  为熔点,  $T_g$  为生长温度





ZnO为直接带隙的宽禁带半导体材料，室温下禁带宽度为  $3.37\text{eV}$ ，且束缚激子能高达  $60\text{meV}$ ，比室温热离子化能  $26\text{meV}$  大很多。因此，与ZnSe( $22\text{meV}$ )，ZnS( $40\text{meV}$ )和GaN ( $25\text{meV}$ )相比，ZnO是一种合适的用于室温或更高温度下的紫外光发射材料。表一列出了ZnO和其他宽禁带半导体发光材料的基本性质。具有大的束缚能的激子更易在室温下实现高效率的激光发射。另一方面，ZnO比GaN的生长温度几乎低一倍，这就在很大程度上避免了因高温生长而导致的膜与衬底间的原子互扩散，曾有报道这种互扩散常在膜与衬底的界面形成一个薄的高掺杂n型简并层，极大地影响了整个膜层的电学输运性质。



### 三、实验方法

目前生长ZnO薄膜的方法很多，包括脉冲激光沉积(PLD)，分子束外延(MBE)，金属有机物化学气相沉积(MOCVD)，射频 / 直流溅射(RF / DC Sputtering)，电子束反应蒸(Spray Pyrolysis)和溶胶—凝胶法(sol—gel)等。目前用于太阳能电池及其组件的ZnO薄膜制备中，国际上主要是磁控溅射和MOCVD技术。利用磁控溅射法制备薄膜太阳能电池ZnO薄膜，通常采用AL掺杂得到较低电阻率( $\sim 10^{-4}$  欧姆.厘米)的镜面结构；为应用于太阳能电池前电极，溅射后的ZnO薄膜须采取湿法刻蚀才能形成绒面结构，以期获得良好光散射能力

## 磁控溅射法制备透明导电ZnO薄膜

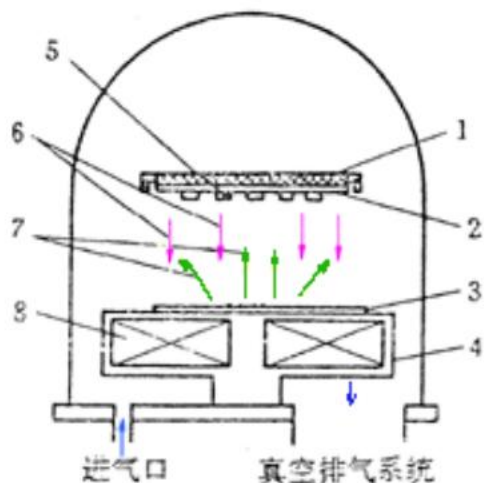


### 溅射原理：

所谓溅射，就是向高真空系统内加入少量所需气体（如氩、氧、氮等），气体分子在强电场的作用下电离而产生辉光放电。气体电离后产生的带正电荷的离子受电场加速而形成等离子流，它们撞击到设置在阴极的靶材表面上，使靶表面的原子飞溅出来，以自由原子形式与反应气体分子形成化合物的形式沉积到衬底表面形成薄膜层。（也称阴极溅射法）



## 磁控射频溅射系统结构



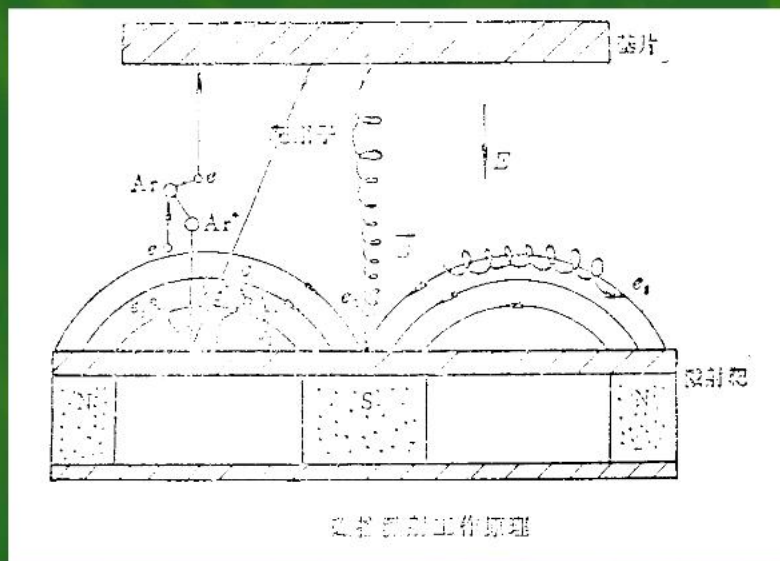
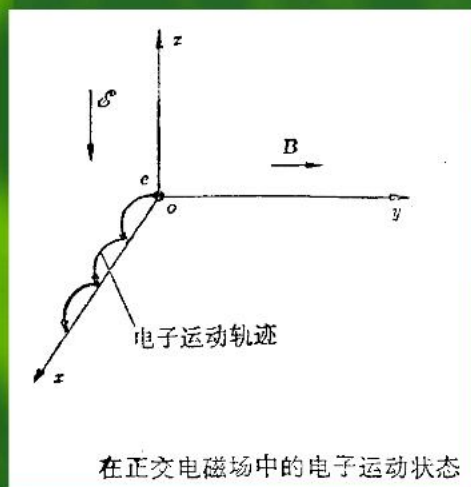
平面磁控溅射装置结构示意图

1—屏蔽罩；2—圆形基片架(阳极)；3—圆形靶(阴极)；  
4—线圈盒；5—基片；6—电场；7—磁力线；8—磁场线圈

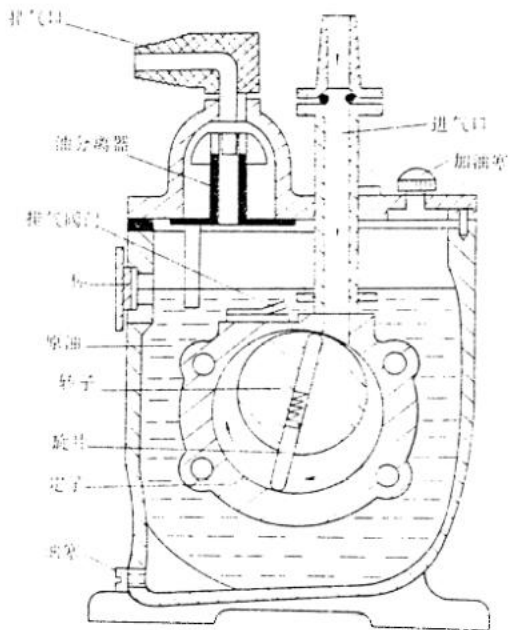


## 磁控射频溅射工作原理

洛仑兹力： $F = q(E + v \times B)$

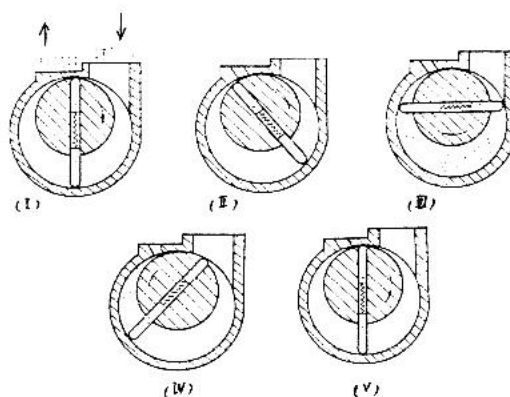


# 真空获得：旋片泵结构及工作原理示意图



旋片泵结构图

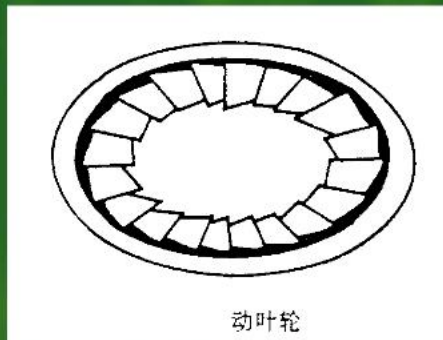
旋片泵的排气过程



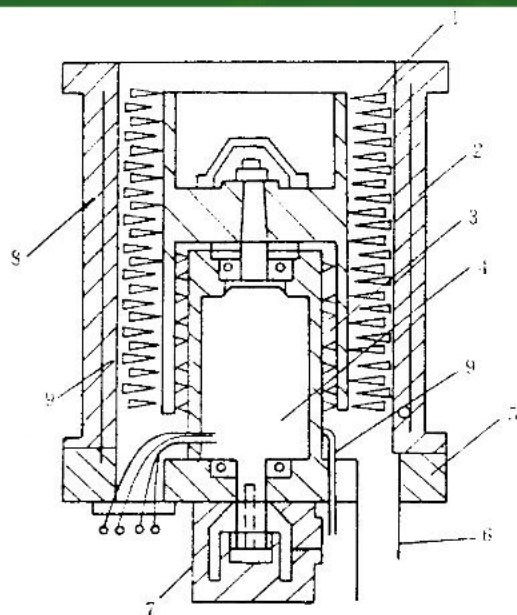
旋片泵工作原理



## 真空获得：涡轮分子泵结构示意图



动叶轮



立体涡轮分子泵结构原理

1. 动叶轮；
2. 泵壳；
3. 涡轮排；
4. 中频电动机；
5. 底座；
6. 出气口法兰；
7. 润滑油池；
8. 静叶轮；
9. 电机冷却水管

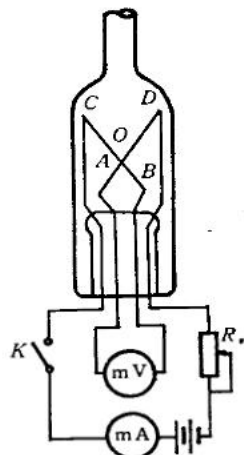


## 真空测量：热电偶规

热偶规工作原理：

一对热电偶A、B与一对加热钨丝焊接在一起，在电流恒定不变时，热丝温度取决于管内气体的热导率 $K$ ， $K$ 正比于分子平均自由程和气体浓度。在 $13.33\text{--}0.1333\text{Pa}$ 范围内，随着真空度的提高，电偶电动势也增加，因而可由热电偶电动势的变化来表示管内气体的压强。

(需要注意的是，当真空度更高时，由于热传导非常小，电偶电动势变化不明显时，就需要改用其它方法测量了)



热电偶规管及其  
电路原理



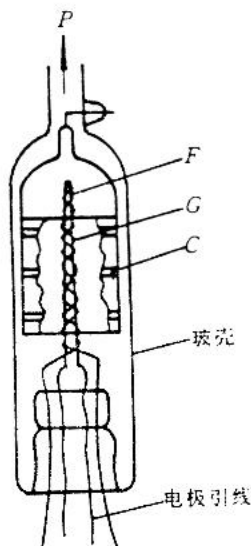


## 真空测量：热阴极电离规

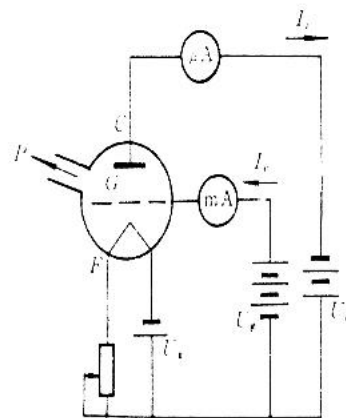
热阴极电离规工作原理：

从发射极F发射出电子，经过栅极G使电子加速，加速电子打中管内气体分子时，使气体分子电离，正离子被收集极C吸收，收集极电路中的微安表记录正离子流 $I_i$ 的变化，而电子流在栅极附近作若干次振荡后被栅极吸收，由栅极电路中的毫安表记录电子流 $I_e$ 。

需要注意的是：真空度低于 $10^{-1}\text{Pa}$ 时不能用电离规直接测量，原因是在低真空条件下，加热的灯丝容易氧化而烧断。



普通电离计规图



电离计线路图



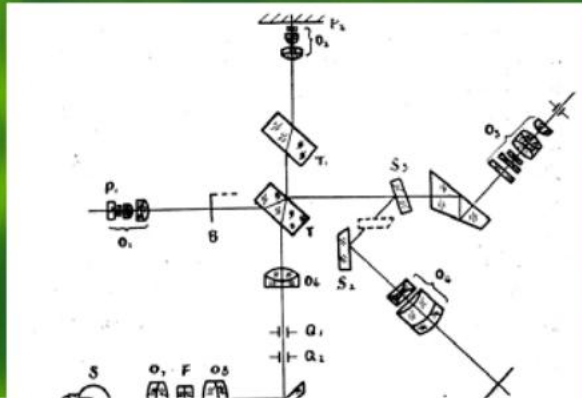
## 四、薄膜的测试

### 1.干涉法测量薄膜厚度及平整度

利用 6JA型干涉显微镜可测量薄膜的厚度以及平整度。  
范围为 1-0.03微米。

#### 工作原理：

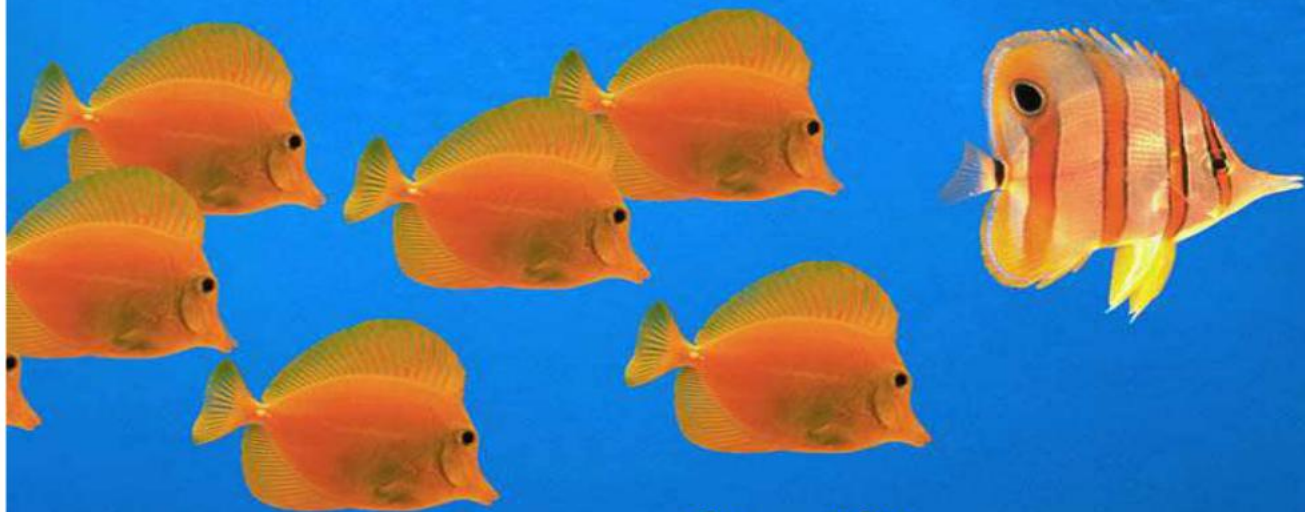
干涉显微镜是干涉仪和显微镜头的组合，将被测件和标准光学镜面相比较，用光波波长作为尺子来衡量工件表面的不平深度。由于光干涉是微观不平深度，所以用显微物镜进行高倍放大后再行观察和测量。



本仪器就是用测量视场中干涉条纹的弯曲量，反过来推算出零件表面的不平深度。

仪器上的干涉滤色片，使白光过滤后，只有半宽度很小的这部分单色光通过仪器，这种

THE END



謝謝