

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01112276.5

[43]公开日 2002年9月18日

[11]公开号 CN 1369572A

[22]申请日 2001.4.3 [21]申请号 01112276.5
 [71]申请人 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所
 地址 130022 吉林省长春市人民大街140号
 [72]发明人 初国强 刘星元 刘云 王立军

[74]专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任公司
 代理人 李恩庆

权利要求书1页 说明书4页 附图页数1页

[54]发明名称 氧化物透明导电薄膜材料

[57]摘要

本发明属于光电技术,是一种透明导电薄膜,本发明是用掺有硼、铝、镉的一种或一种以上的 Zn_2SnO_4 或 $Zn-SnO_3$ 作为透明导电薄膜材料,用喷涂法、溅射镀膜法或热蒸发法、离子镀,制备氧化物透明导电薄膜,薄膜中分子式可以写成 $M:ZnSnO_4$ 或 $M:ZnSnO_3$, 其中 M 表示为 B、Al、In。使用本发明制备的透明导电薄膜,无毒无污染,机械性能和化学稳定性好。

ISSN 1008-4274



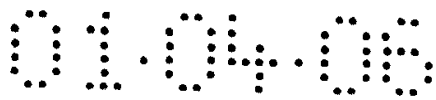
权 利 要 求 书

1、一种氧化物透明导电薄膜材料，其特征是掺有硼、铝、镉当中的一种或一种以上的 Zn_2SnO_4 或 $ZnSnO_3$ ，用喷涂法、溅射镀膜法、热蒸发法、离子镀法或化学沉积法，制备透明导电薄膜，薄膜的分子式表示为 $M: Zn_2SnO_4$ 或 $M: ZnSnO_3$ ，其中 M 为 B、Al、In 当中的一种或一种以上；掺杂硼、铝、镉的量为 0.2%~20%。

2、根据权利要求 1 所述的氧化物透明导电薄膜材料，其特征是选择纯度为 99% 的 ZnO 和 SnO_2 粉料，摩尔比为 2: 1，掺杂 In 的比例为 3%，用热蒸发法制备。

3、根据权利要求 1 所述的氧化物透明导电薄膜材料，其特征是用 $ZnCl_2$ 和 $SnCl_4$ 为原料加水分解反应，进行喷涂制取。

4、根据权利要求 1 所述的氧化物透明导电薄膜材料，其特征是用 Zn_2SnO_4 靶材和 Zn/Sn 之比为 2: 1 的 Zn-Sn 合金靶材，在纯氧气中进行 RT 溅射成膜。



说 明 书

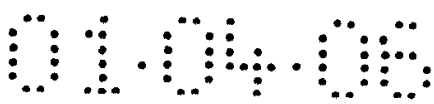
氧化物透明导电薄膜材料

本发明属于光电子技术，涉及一种透明导电薄膜，适用在透明电极膜，如液晶显示器，电致发光显示器，等离子显示器，太阳能电池，光开关，摄像器件等，及玻璃防雾防霜加热器、静电屏蔽膜、节能红外线反射膜、太阳能集热器、气体传感等方面。

氧化物透明导电薄膜是一种半导体透明导电膜，具有高导电性和高可见光透光性，并且对红外光有很高的反射性，能够制备这样的透明导电膜的材料很多，最常见的是掺 Sn 的 In_2O_3 的导电膜，即 ITO 膜。ITO 膜在可见光 400nm~800nm 透过率高，且电阻率低，但 ITO 膜所用的材料是贵金属，原材料价格较高，其次它的化学稳定性较差，另外膜的机械性能，也就是膜的硬度较差，受损后影响膜的质量。除了 ITO 膜外，还有 $\text{SnO}_2(\text{TO})$ 膜， $\text{CdIn}_2\text{O}_4(\text{CIO})$ 膜， $\text{Cd}_2\text{SnO}_4(\text{CTO})$ 膜， $\text{ZnO}(\text{ZO})$ 膜。 SnO_2 膜化学稳定性好，但导电性差，制备困难； CdIn_2O_4 膜和 CdSnO_4 膜化学稳定性好，但 Cd 有毒，不便于使用； ZnO 膜虽然材料来源丰富，价格低，但电阻率高，导电性能差。

本发明的目的是提供一种化学稳定性好，导电性能优良，无毒的透明导电薄膜材料。

本发明是用掺有硼、铝、镉当中的一种或一种以上的 Zn_2SnO_4 或 ZnSnO_3 作为透明导电薄膜材料，单掺或多掺比例 0.2%~20%，分子式可以写成 M: Zn_2SnO_4 或 M: ZnSnO_3 ，其中 M 是 In、B、Al 或它们的组合。



本发明根据 Cd_2SnO_4 或 CdSnO_3 材料结构，用锌代替镉制备出用于透明导电的 Zn_2SnO_4 或 ZnSnO_3 膜。用本发明作透明导电膜锌是以氧化物的形式存在。锌和镉属于同一副族元素，比镉小一个周期，因此同 Cd_2SnO_4 或 CdSnO_3 一样成膜后具有良好的导电性，透光性和强的机械性能。

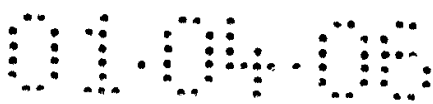
本发明在 Zn_2SnO_4 或 ZnSnO_3 中掺杂硼、铝和铟的目的是降低材料的基础吸收，增加透光性。

本发明的制备方法主要有喷涂法、溅射镀膜法、热蒸发法，其次是离子镀膜法、化学沉积法。

本发明原材料选取可以是金属锌或锌的化合物和锡或锡的化合物。

实现本发明的一个方法是选择纯度为 99% 的 ZnO 和 SnO_2 粉料，摩尔比为 2: 1，掺杂 In 的比例为 3%，充分混合后压制成直径为 20 毫米的柱体。用热蒸发法，采用真空电子枪反应蒸发技术，同时利用冷阴极离子源氧离子辅助，蒸镀出掺有 In 的 ZnSnO_4 或 ZnSnO_3 材料的透明导电膜。使用冷阴极离子源氧离子辅助的目的是在蒸镀过程中供给材料分子能量。在热蒸发中，将材料直接放入电子枪的钳锅中，利用改造后的 GDM-450B 型电子枪镀膜机进行蒸镀，基底温度是 200 °C 左右，真空度为 $1\sim 3\times 10^{-2}\text{Pa}$ 。在蒸镀中，同时进行冷阴极离子辅助蒸发，冷阴极离子源束流为 100 毫安~300 毫安，引出电压 200 伏~1000 伏，工作气体是氧气。利用光学膜厚控制仪进行膜厚及蒸发速率监控。膜厚为 200nm~600nm。

在蒸镀过程中，氧离子起两个作用，一是使分解的锌锡重新化合，



形成正常化学计量的锡酸锌，二是提供给薄膜分子能量，形成晶格，提高薄膜的聚集密度，并使表面平滑。

实施本发明的另一个方法是喷涂法。用 $ZnCl_2$ 和 $SnCl_4$ 为原料，加水分解反应进行喷涂制取。基体温度在 $700^\circ C$ 以下时，可生成 $ZnSnO_3$ 膜，在 $800^\circ C$ 以上生成 Zn_2SnO_4 膜。在 $700^\circ C$ 以下得到 $ZnSnO_3$ 膜，平均透射率为 80%。

实施本发明还有一个方法是溅射镀膜法。使用 Zn_2SnO_4 靶材和 Zn/Sn 之比为 2:1 的 Zn-Sn 合金靶材，在纯氧气中进行 RF 溅射成膜后，利用热处理方法，制得具有高导电性的 Zn_2SnO_4 膜，在膜中将生成 ZnO 和 $ZnSnO_3$ 相。溅射后的热处理，是在膜表面先用 ZnS 粉末薄薄地覆盖一层之后，在 Ar 气流中大约 $690^\circ C$ 时处理 10min 左右。采用这种 Ar-ZnS 热处理方法，膜的导电性将比仅在 Ar 气流中处理高 2 倍左右，这可以认为是由于氧空位的生成和在膜中 SnO_2 的分解，生成了 Sn 施主的缘故。并且，使用 Zn_2SnO_4 靶时，在 $500-600^\circ C$ 的基板温度下，得到的膜层特性为： ρ 约为 $10^{-4} \Omega \cdot cm$ 。另外，采用 Zn/Sn 比为 2:1 的 Zn-Sn 合金靶，在 $3 \times 10^{-2} Torr$ 的 Ar- O_2 中进行 DC 反应溅射时，对膜的特性与 O_2 浓度的关系进行了研究，其结果为 O_2 浓度在 6% 时， ρ 的值最低。

导电膜的衬底材料是透明的平板玻璃。

本发明的效果如下：

1、导电性能

用同样方法制备 ITO、TO 和掺铝的 ZO，同本发明进行比较。ITO 面电阻为 $200 \sim 300 \Omega / \square$ ，TO 面电阻为 $800 \sim 900 \Omega / \square$ ，ZO 面电阻为

1100~1300 Ω/\square , 掺 Zn 的 ZTO (Zn_2SnO_4 或 $ZnSnO_3$) 面电阻为 500~600 Ω/\square 。本发明面电阻略大于 ITO, 导电性仅次于 ITO, 电阻率约在 10^{-4} 量级。

2、光学透过性能

图 1 为本发明掺 In 的 ZTO 膜可见光透过率曲线。从图中曲线可见, 它的透过率在可见光范围内超过 80%, 和 ITO 基本相同。在 400nm~500nm 透过率较低, 其原因是有部分二价 Sn 离子代替了 Zn 晶格造成的, 但尽管如此, 比 CTO 膜的透过率高很多。

3、晶体结构

图 2 为衬底 $<150^{\circ}\text{C}$, X-射线衍射图, 图 3 为衬底 $>150^{\circ}\text{C}$, X-射线衍射图。

对本发明做 X-射线衍射实验, 当膜制备中, 衬底温度 $<150^{\circ}\text{C}$, 衍射峰较弱, 表明结晶不明显, 如图 2 所示; 当衬底温度 $>150^{\circ}\text{C}$, 衍射峰较强, 如图 3 所示, 表面形成晶体结构, 并可以证明膜的成分主要是 $ZnSnO_3$ 。

从原子力显微镜测量结果中可以看出膜的表面非常光滑致密, 比 ITO 光滑 10 倍, 面型较好。它的均分根值为 0.946nm, 平均值为 0.746nm。

本发明若采用溅射法或低压反离子镀法, 所形成的导电膜的主要成分是 Zn_2SnO_4 。

掺杂硼、铝、镉的锡酸锌透明导电膜是一种未见报道的透明导电膜, 无毒无污染, 原材料来源丰富, 价格便宜, 机械和化学稳定性好, 因此, 本发明是一种理想的透明导电膜材料。

说明书附图

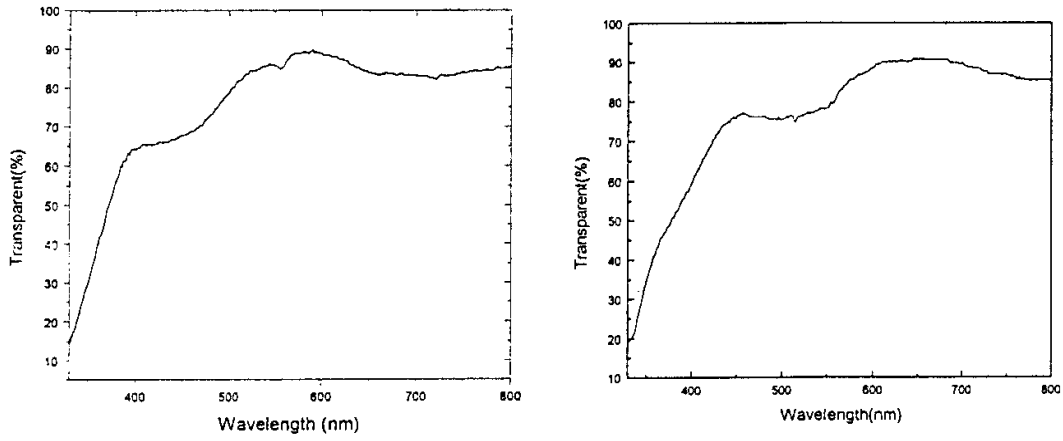


图 1

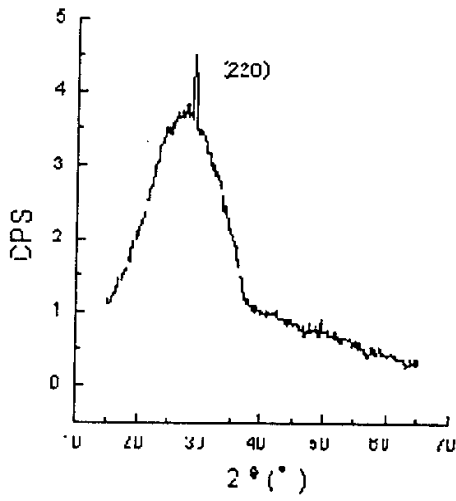


图 2

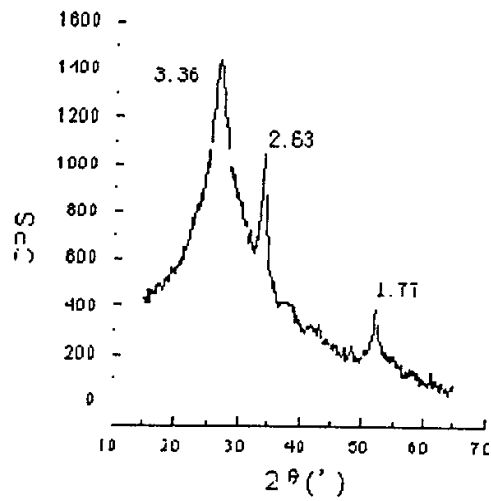


图 3