

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200710056303.5

[51] Int. Cl.

H01B 5/14 (2006.01)

H01B 1/08 (2006.01)

H01B 13/00 (2006.01)

C23C 14/24 (2006.01)

C23C 14/08 (2006.01)

G09F 9/30 (2006.01)

[43] 公开日 2008 年 4 月 9 日

[11] 公开号 CN 101159178A

[51] Int. Cl. (续)

H05B 33/28 (2006.01)

[22] 申请日 2007.11.12

[21] 申请号 200710056303.5

[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 130033 吉林省长春市东南湖大路 16 号

[72] 发明人 李会斌 王 宁 刘星元

[74] 专利代理机构 长春菁华专利商标代理事务所

代理人 赵炳仁

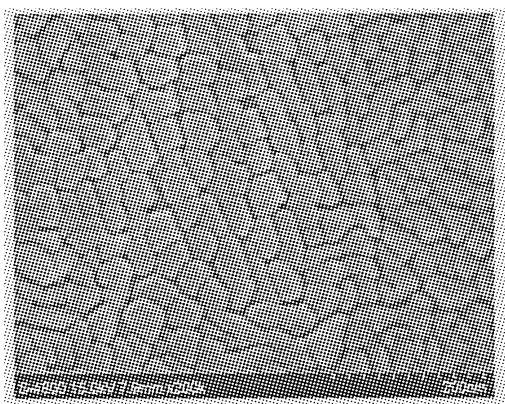
权利要求书 2 页 说明书 6 页 附图 2 页

[54] 发明名称

透明导电薄膜及其制备方法

[57] 摘要

本发明涉及一种可广泛应用于液晶显示屏、电致发光显示器、太阳能电池、薄膜晶体管、有机和无机半导体激光器、隔热节能玻璃等技术领域的透明导电薄膜及其制备方法。该薄膜是在主体材料 In_2O_3 中掺杂有 V 元素所构成的铟钒氧化物 ($In_2O_3 : V$)，简称为 IVO，该 IVO 材料中 V 的含量为 In 质量的 0.1% ~ 30%。该薄膜可采用高真空热蒸发、电子束沉积以及溅射等多种镀膜技术制备。该薄膜成膜牢固，具有良好的导电性、可见光透明性和化学稳定性。



1. 一种透明导电薄膜，其特征在于，是在主体材料 In_2O_3 中掺杂有 V 元素所构成的铟钒氧化物 ($In_2O_3:V$)，简称为 IVO，该 IVO 材料中 V 与 In 的质量比为 0.1% ~ 30%。

2. 一种制备权利要求 1 所述的透明导电薄膜的方法，其特征在于是在真空镀膜机中采用真空热蒸发法获得所述的透明导电薄膜，具体步骤如下：

a. 将用去离子水与丙酮超声清洗过的玻璃衬底用干燥的氮气吹干之后放入真空中，并将真空室抽真空至室内压强低于 $5.0 \times 10^{-3} Pa$ ，然后对玻璃衬底进行加温，温度为 70~350°C；

b. 向真空室充入氧气，充入真空室内的氧气纯度为 99.999%，充入氧气之后，控制真空中压强为 $8 \times 10^{-3} \sim 2 \times 10^{-1} Pa$ 范围之内；

c. 为避免衬底表面成分对 IVO 成膜特性的影响，先在衬底上生长一层 SiO_2 ，厚度为 1~15nm；

d. 在 SiO_2 上采用双源共蒸的方式同时热蒸发金属 In 与 V_2O_5 材料，其中金属 In 的蒸发速率为 0.2~3nm/s， V_2O_5 蒸发速率为 0.01~1nm/s，制得薄膜厚度范围为 30nm~500nm。

3. 一种制备权利要求 1 所述的透明导电薄膜的方法，其特征在于是在真空镀膜机中采用电子束沉积法获得所述的透明导电薄膜，具体步骤如下：

a. 将用去离子水与丙酮超声清洗过的玻璃衬底用干燥的氮气吹干之后放入真空中，并将真空室抽真空至室内压强低于 $5.0 \times 10^{-3} Pa$ ，然后对玻璃衬底进行加温，温度为 70~350°C；

b. 向真空室充入氧气，充入真空室内的氧气纯度为 99.999%，充入氧气之后，控制真空中压强为 $8 \times 10^{-3} \sim 2 \times 10^{-1} Pa$ 范围之内；

c. 为避免衬底表面成分对 IVO 成膜特性的影响，先在衬底上生长一层

Al₂O₃, 厚度为 1~15nm;

d. 在 Al₂O₃ 上采用电子束热蒸发法蒸发 InV 合金材料, 蒸发速率为 0.05~2nm/s, 制得薄膜厚度范围为 20nm~500nm。

透明导电薄膜及其制备方法

技术领域

本发明涉及一种可广泛应用于液晶显示屏、电致发光显示器、太阳能电池、薄膜晶体管、有机和无机半导体激光器、隔热节能玻璃等技术领域的透明导电薄膜及其制备方法。

背景技术

透明导电薄膜是指在衬底上形成的一种对可见光透明并且可以导电的薄膜。作为优良的光电信息材料，透明导电薄膜在可见光范围内具有很高的透光性以及很低的电阻率。这些优良的特性使其在液晶显示屏、电致发光显示器、太阳能电池、薄膜晶体管、有机和无机半导体激光器、隔热节能玻璃等技术领域有着广泛的应用。对于透明导电薄膜，目前世界上广泛采用的是掺锡（Sn）的氧化铟（In₂O₃）薄膜（简称ITO），且制作工艺与制作设备已得到长足的发展。

近年来，透明导电薄膜无论从类型还是从原料的采用上都取得了很大的进步。通过对文献的检索，发现以In₂O₃、SnO₂、ZnO等为主体材料的二元、三元或多元的各种透明导电薄膜层出不穷，极大地推动了透明导电薄膜的发展。参考资料如下：

J.M. Mochel, U.S. Patent No. 2,564,706 (1947).

H.A. McMaster, U.S. Patent No. 2,429,420(1947).

J.M. Mochel, U.S. Patent No. 2,564,707 (1951).

H.F. Dates and J.K. Davis, U.S. Patent, No. 3,331,702 (1967).

A.J. Nozik, U.S. Patent No. 3,811,953 (1974).

S. Major, A. Banerjee, and K.L. Chopra, *Thin Solid Films* 122 (1984) p. 31.

T. Minami, H. Nanto, and S. Takata, *Jpn. J.Appl. Phys., Part 2: Lett.* 23 (1984) p. L280.

T. Minami, H. Sato, H. Nanto, and S. Takata, *Jpn. J.Appl. Phys., Part 2: Lett.* 24 (1985) p. L781.

H. Enoki, T. Nakayama, and J. Echigoya, *Phys. Status Solidi A* 129 (1992) p. 181.

透明导电薄膜如ITO在薄膜器件中主要用来做透明电极。近年来，各种光电器件的发展对现有的透明导电薄膜提出了新的要求。例如有机电致发光器件（OLED）属于载流子注入型器件，由于常用的ITO阳极与有机层之间存在较大的载流子注入势垒，导致器件载流子注入效率的低下并影响了器件的整体发光性能。另外ITO电极表面的金属离子在OLED工作期间会向有机层内部迁移，导致器件局部的失效和老化。在有机太阳能电池和其他类型的太阳能电池中存在着类似的现象。所以，尽管透明导电薄膜取得了长足的发展，人们仍然在不懈的努力寻找新的材料、技术来制备新的透明导电薄膜以满足各种工业生产与科技发展的需要。

发明内容

本发明的目的是提供一种化学稳定性好、导电性能优良以及可见光透过率高的，特别适用于各种有机光电子器件的新型透明导电薄膜，以克服目前ITO 透明导电薄膜存在的上述缺陷，能使器件的光电性能和稳定性等得到显著提高。

本发明的透明导电薄膜是在主体材料氧化铟(In_2O_3)中掺杂有金属钒(V)元素所构成的铟钒氧化物($In_2O_3:V$)，简称为IVO，该IVO 材料中 V 与 In 的质量比为 0.1% ~ 30%。

目前的 ITO 薄膜属于 N 型掺杂的氧化物导电材料，主体材料中的 In 为

三价元素， In^{3+} 的离子半径为 0.81\AA ，而掺杂材料 Sn 为四价元素， Sn^{4+} 的离子半径为 0.71\AA 。每个掺杂的 Sn 原子取代 In 原子后，可提供一个导电电子。而本发明采用的掺杂材料 V 为五价元素。 V^{4+} 的离子半径为 0.63\AA ， V^{5+} 的离子半径为 0.59\AA ，因此 V 的离子半径比 In 离子小很多，属于容易掺杂的元素，而且每个掺杂的 V 原子取代 In 原子后，根据价位的不同可提供一至二个导电电子。因此本发明中的 IVO 薄膜属于 N 型掺杂的氧化物导电薄膜。和 ITO 相比，在相同的掺杂浓度下，具有更高的载流子浓度和更低的薄膜面电阻。

本发明的透明导电 IVO 薄膜可以沉积在各种刚性和柔性以及透明和非透明衬底上，例如玻璃、蓝宝石、石英、铝箔、硅片、塑料和有机玻璃等。制备工艺有高真空热蒸发、电子束沉积、磁控溅射、离子溅射、脉冲激光沉积等技术。 IVO 薄膜在制备过程中的基本技术要求是：制备前真空中度高于 $5\times10^{-3}\text{ Pa}$ 。制备时的工作气体为氧气，工作真空中度为 $8\times10^{-3}\sim2\times10^{-1}\text{ Pa}$ ；制备时衬底的加热温度为 $70\sim350^\circ\text{C}$ 。

本发明具有以下优点：

1) 与传统的其他透明导电薄膜相比，本发明所制备的 IVO 薄膜具有较高的可见光透过率、良好的导电性能以及优良的化学稳定性和成膜牢固性。所采用的掺杂元素 V 比普通商业 ITO 所采用的掺杂元素 Sn 在地壳中的含量要丰富的多，有效地节省了非可再生资源；

2) 与传统的商业 ITO 相比，本发明所制备的 IVO 透明导电薄膜与有机层之间具有良好的界面接触，使常见的有机光电器件如 $OLED$ 的载流子注入效率得以有效提高，发光性能显著改善。

附图说明

图1为本发明实施例1中制备的 IVO 薄膜的透射光谱。

图2为本发明实施例2中制备的 IVO 薄膜的扫描电镜表面形貌。

图3为以本发明 IVO 薄膜为阳极研制的 $OLED$ 器件的亮度—电流密度关

系曲线，图中同时给出普通 ITO 阳极的 OLED 器件作为对比。

具体实施方式

下面结合实例对本发明做进一步说明。

实施例 1

采用北京仪器厂的DM 450真空镀膜机，利用热蒸发方法制备IVO透明导电薄膜，具体步骤如下：

- a. 将用去离子水与丙酮超声清洗过的玻璃衬底用干燥的氮气吹干之后放入真空中，并将真空中抽真空至室内压强低于 5.0×10^{-3} Pa，然后对玻璃衬底进行加温，温度为 70~350°C；
- b. 向真空中充入氧气，充入真空中氧气纯度为 99.999%，充入氧气之后，控制真空中压强为 8×10^{-3} ~ 2×10^{-1} Pa 范围之内，采用真空计与质量流量计对充入真空中氧气进行真空中度的实时监控；
- c. 为避免衬底表面成分对 IVO 成膜特性的影响，先在衬底上生长一层 SiO_2 ，厚度为 1~15nm；
- d. 在 SiO_2 上采用双源共蒸的方式同时热蒸发金属 In 与 V_2O_5 材料，其中金属 In 的蒸发速率为 0.2~3nm/s， V_2O_5 蒸发速率为 0.01~1nm/s，制得薄膜厚度范围为 30nm~500nm，薄膜生长的厚度及速率采用石英晶振膜厚仪进行实时监控，薄膜制备完成后，退火条件为 60~250°C，时间为 10~300 分钟。

薄膜制备完成后，可以采用退火工艺消除薄膜应力并提高其透明度。退火温度为 60~250°C，时间为 10~300 分钟。

IVO 薄膜的透射光谱采用 UNICO 分光光度计测量；薄膜的元素成分采用 GENE SIS2000 XMS60S (EDAX INC) X 射线光电子能谱仪测量。

图 1 为实施例 1 中制备的 IVO 薄膜（样品 B）的透射光谱。表明该 IVO 薄膜在可见光谱区的最高透过率达到 90%，平均红外透过率超过 80%。IVO 薄膜的主要元素成分为 O、In、V，其中 V 与 In 的质量比为 0.1~30%。下表

1 给出了 IVO 薄膜的性能参数。

表 1 IVO 薄膜的性能参数

样 品 编 号	IVO 薄膜中 V 与 In 的质量比	可 见 光 最 大透 过 率	电 阻 率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	载 流 子 浓 度 (cm^{-3})	载 流 子 迁 移 率 ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{S}^{-1}$)
A	0.1%	87%	1.61×10^{-3}	8.16×10^{19}	29.3
B	1.8%	90%	7.95×10^{-4}	2.27×10^{20}	34.5
C	12%	88%	5.04×10^{-4}	2.95×10^{20}	40.4
D	30%	84%	1.10×10^{-3}	1.20×10^{20}	31.1

实施例 2

采用成都真空机械厂的ZZS700箱式高真空镀膜机，利用电子束沉积技术制备IVO透明导电薄膜，对真空以及衬底的基本技术要求同实施例1。先在玻璃衬底上生长一层 Al_2O_3 ，厚1~15nm。然后在玻璃衬底上采用电子束热蒸发的方法制备IVO。蒸发原材料为InV合金(其中金属V与In的质量比为1:3~1:20)，采用MAXTEK公司的MDC-360对薄膜的生长速度及膜厚进行实时监控，蒸发速率为0.05~2nm/s。通过调节电子束束流和工作真空中度可以实现成膜后V与In的质量比为0.1~30%。薄膜厚度范围为20nm~500nm。薄膜制备完成后，退火条件为60~250°C，时间为10~300分钟。图2为实施例2中制备的IVO薄膜(厚100nm)的扫描电镜表面形貌，由HITACHI S-4800扫描透射电镜测量。结果表明该薄膜由均匀致密的多晶组成。薄膜的方块面电阻为~15Ω/□，可见光最高透过率达到91.5%。

实施例 3

采用纯度为99.99%的 In_2O_3 粉末与纯度为99.99%的 V_2O_5 粉末相互均匀混合(In_2O_3 与 V_2O_5 质量比为98:2~80:20)，烧结成靶材。采用该靶材以磁控溅射的技术沉积IVO薄膜。其中衬底温度为200°C。溅射功率是射频靶0~500瓦。溅射速率为0.04~1nm/s。通过调节溅射功率和工作真空中度可以实现成膜后V与In的质量比为0.1~30%。该IVO薄膜的面电阻达到~15Ω/□，平均可

见光透过率高于 85%。

实施例 4

分别以真空热蒸发制备的 IVO 薄膜 ($25\Omega/\square$) 与商用 ITO 薄膜 ($25\Omega/\square$) 为阳极，采用真空热蒸发的方法制作了结构如下的有机电致发光器件 (OLEDs)：

Glass/IVO/NPB(70nm)/Alq₃(60nm)/LiF(0.5nm)/Al(150nm);

Glass/ITO/NPB(70nm)/Alq₃(60nm)/LiF(0.5nm)/Al(150nm)。

图 3 给出了两种 OLED 器件的亮度—电流密度关系曲线。通过比较发现，IVO 阳极比常见 ITO 阳极具有更高的载流子注入能力，从而显著地提高了 OLED 的发光性能。以 IVO 为阳极的 OLED 器件最高亮度达到了 75040 cd/m^2 ，最大发光效率达到 6.68 cd/A ，分别是以 ITO 为阳极的 OLED 器件的 3.2 倍和 2.1 倍。而且和 ITO 相比，以 IVO 为阳极的 OLED 器件工作寿命显著提高，表明 IVO 具有较高的化学稳定性。

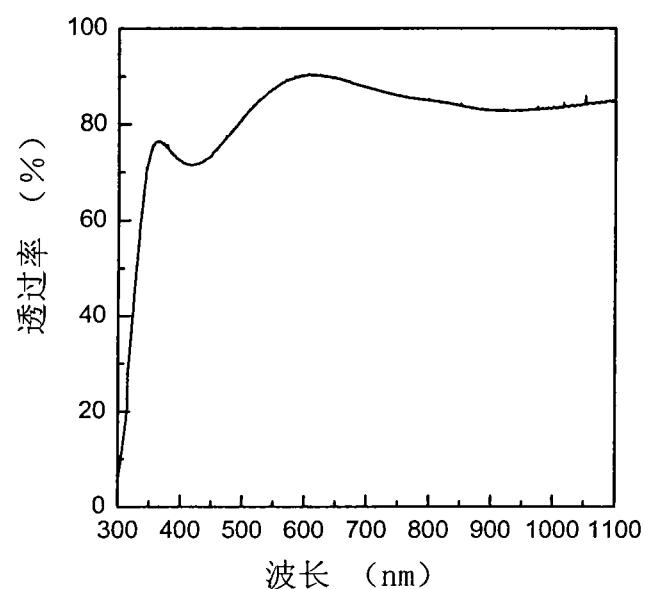


图 1

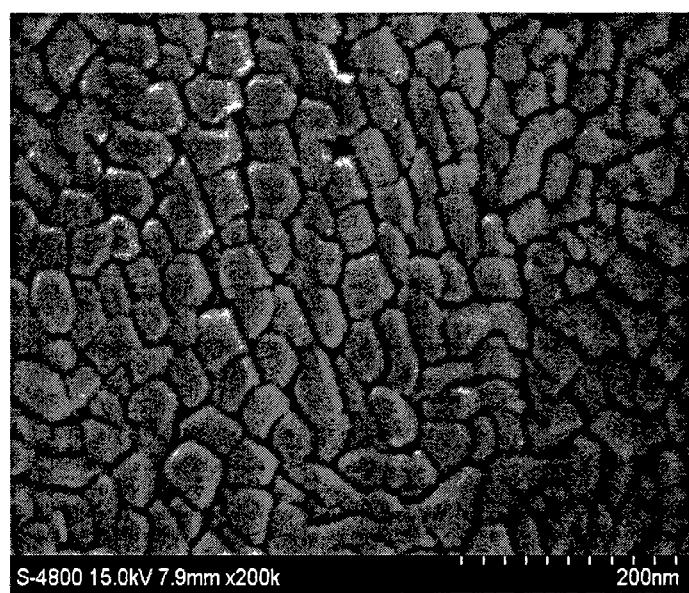


图 2

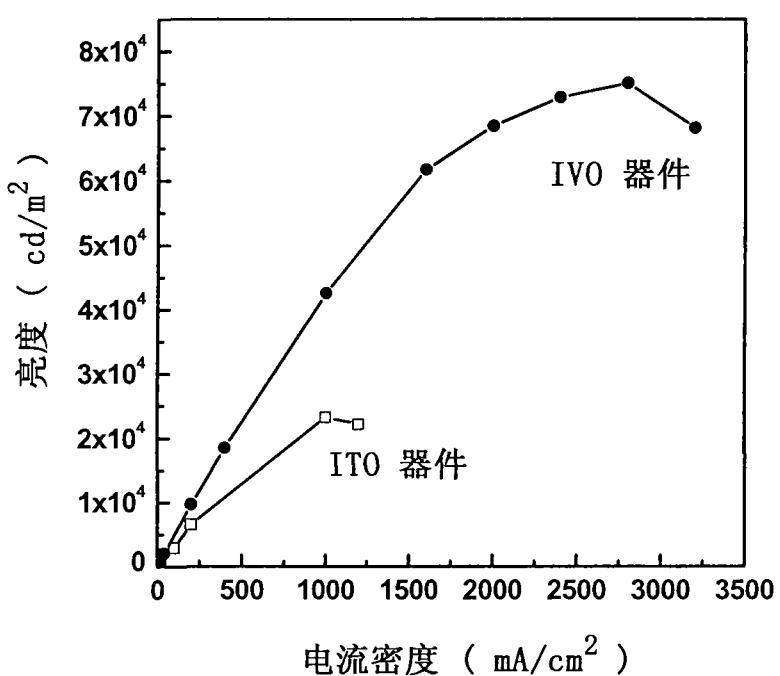


图 3