



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101752027 A

(43) 申请公布日 2010. 06. 23

(21) 申请号 201010106868. 1

(22) 申请日 2010. 02. 09

(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  
3888 号

(72) 发明人 刘星元 刘晓新 王宁

(74) 专利代理机构 长春菁华专利商标代理事务所 22210

代理人 赵炳仁

(51) Int. Cl.

H01B 5/14 (2006. 01)

H01B 1/08 (2006. 01)

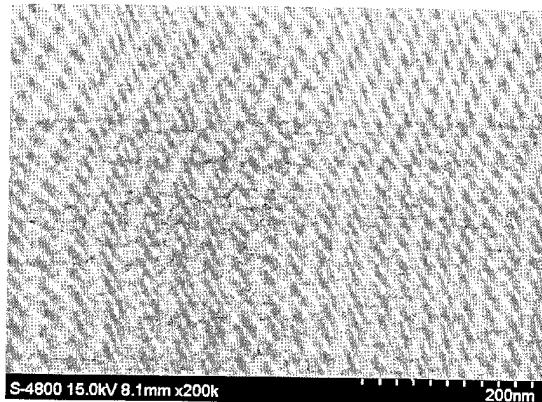
权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 4 页

(54) 发明名称

铟镧钛氧化物透明导电薄膜

(57) 摘要

本发明涉及一种可应用于液晶显示屏、电致发光器件、太阳能电池、有机和无机半导体激光器等光电子器件的铟镧钛氧化物透明导电薄膜，它是在  $In_2O_3$  基体中掺杂 La 和 Ti 元素所构成的  $In-La-Ti-O$  氧化物，其中 Ti 与 In 的质量比为 0.002 : 1 至 0.3 : 1，La 和 Ti 的质量和与 In 的质量比为 0.005 : 1 至 0.4 : 1。该透明导电薄膜具有化学稳定性好、导电性能优良、可见光透过率高以及功函数高的优点，有效地提高光电子器件的亮度或光电转换效率等性能。



1. 一种铟镧钛氧化物透明导电薄膜，其特征在于是在  $In_2O_3$  基体中掺杂 La 和 Ti 元素所构成的 In-La-Ti-O 氧化物，其中 Ti 与 In 的质量比为 0.002 : 1 至 0.3 : 1, La 和 Ti 的质量和与 In 的质量比为 0.005 : 1 至 0.4 : 1。

## 铟镧钛氧化物透明导电薄膜

### 技术领域

[0001] 本发明属于光电子技术领域，涉及一种可应用于液晶显示屏、电致发光器件、太阳能电池、有机和无机半导体激光器等光电子器件的透明导电薄膜。

### 背景技术

[0002] 透明导电薄膜是一种优良的光电信息材料，它即有良好的导电性，又在可见光范围具有很好的透光性。这些特性使其在液晶显示屏、电致发光器件、太阳能电池、有机和无机半导体激光器等光电子技术领域有着广泛的应用。

[0003] 目前，惯用的透明导电薄膜主要是以三氧化二铟 ( $In_2O_3$ )、二氧化锡 ( $SnO_2$ ) 或氧化锌 ( $ZnO$ ) 为基体，与其它掺杂元素而构成的氧化物材料。其中商品化应用最广的是掺锡 (Sn) 的  $In_2O_3$  透明导电薄膜（简称 ITO）。透明导电薄膜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。为了获得好的电致发光性能，要求阳极材料的功函数能与有机材料的最高已占分子轨道 (HOMO) 能级匹配，而阴极材料能与有机材料的最低未占分子轨道 (LUMO) 能级匹配。商品化透明导电薄膜的功函数一般在 4eV 至 5eV 之间。OLED 器件通常采用 ITO 作为阳极。ITO 的功函数一般为 4.5eV 至 4.7eV。而 OLED 中接触阳极的空穴传输层 (HTL) 材料例如 NPB 和 CuPc 的 HOMO 能级分别为 5.2eV 和 5.3eV。因此在 ITO/HTL 界面存在一个势垒，导致载流子注入效率的低下和器件的性能降低。为了改善载流子注入效率，人们发展出了缓冲层技术，就是在 ITO 和 HTL 之间制备一层很薄（厚度一般小于几个 nm）的无机或有机材料作为缓冲层，起到提高 ITO 电极的功函数并降低界面势垒的作用。另外，导电性好的聚合物材料例如聚二氧乙基噻吩 / 聚对苯乙烯磺酸 (PEDOT:PSS)，其薄膜的功函数较高 (5.2eV)，也常用在 ITO 和有机材料之间来降低界面势垒。但是在上述方法中，用缓冲层提高阳极的功函数是有限的，而且功函数不稳定。而 PEDOT:PSS 有极强的酸性，能腐蚀 ITO 表面并释放金属离子或氧离子等物质进入有机层中导致器件性能的劣化。有机太阳能电池 (OSC) 和其他光电子器件中存在着类似的现象。

### 发明内容

[0004] 本发明的目的是提供一种化学稳定性好、导电性能优良、可见光透过率高以及功函数高的可广泛应用于制备液晶显示屏、电致发光器件、太阳能电池、有机和无机半导体激光器等光电子器件的新型铟镧钛氧化物透明导电薄膜，以克服目前惯用的透明导电薄膜材料存在的上述缺陷，有效地提高光电子器件的亮度或光电转换效率等性能。

[0005] 本发明铟镧钛氧化物透明导电薄膜，是在  $In_2O_3$  基体中掺杂 La 和 Ti 元素所构成的 In-La-Ti-O 氧化物（简称为 ILTO），其中 Ti 与 In 的质量比为 0.002 : 1 至 0.3 : 1，La 和 Ti 的质量和与 In 的质量比为 0.005 : 1 至 0.4 : 1。

[0006] 本发明透明导电 ILTO 薄膜，可以  $In_2O_3$ 、 $La_2O_3$  和  $TiO_2$  或  $In_2O_3$  和  $LaTiO_3$  或金属 In、La 和 Ti 为原料，在真空镀膜机中、氧与氩混合气体环境下通过常规的电子束沉积、磁

控溅射、离子溅射、脉冲激光沉积或真空热蒸发工艺沉积在各种刚性和柔性（例如玻璃、宝石、石英、金属箔、硅片、塑料、有机玻璃、无机半导体、晶体材料）衬底上制得。ILTO 薄膜在制备过程中的基本技术要求是：镀膜设备的真空度达到  $2 \times 10^{-3}$ Pa；制备时的工艺气体为氧与氩混合气，其氧与氩的体积比为 0.1 : 1 ~ 2 : 1；沉积时真空室内压力为  $7 \times 10^{-3} \sim 4 \times 10^{-1}$ Pa、衬底的加热温度为 60 ~ 400℃。

[0007] 本发明透明导电 ILTO 薄膜具有以下优点：

[0008] 1) 与现有的透明导电薄膜例如 ITO 相比，本发明所制备的 ILTO 透明导电薄膜具有更高的功函数，数值可达到 5.2eV，而 ITO 的功函数为 4.7eV。因而以 ILTO 透明导电薄膜制备的电极与有机层之间的界面势垒小，用于有机光电器件例如 OLED 以及 OSC 中能使器件性能显著提高。

[0009] 2) ILTO 的热稳定性好于 ITO。ILTO 在 500℃ 仍具有很好的导电性能，而 ITO 薄膜在 400℃ 时导电性能已经变差。

[0010] 3) 本发明所制备的 ILTO 薄膜不但具有与传统的透明导电薄膜例如 ITO 相当的可见光透过率、良好的导电性能以及优良的化学稳定性和成膜牢固性，而且紫外区的透过率更高，热稳定性更好，因而具有更广泛的用途。

## 附图说明

[0011] 图 1 为本发明实施例 1 中制备的 ILTO 薄膜在扫描电镜下的表面形貌图片；

[0012] 图 2 为本发明实施例 1 中制备的 ILTO 薄膜的紫外 - 可见 - 近红外透射光谱；

[0013] 图 3 为本发明实施例 1 中制备的 ILTO 薄膜的功函数测试曲线图；

[0014] 图 4 为本发明实施例 1 中制备的 ILTO 薄膜的功函数与退火温度的关系曲线图；

[0015] 图 5 为以本发明 ILTO 薄膜为阳极的 OLED 器件和以惯用的 ITO 薄膜为阳极的 OLED 器件的亮度 - 电流密度关系曲线对比图。

[0016] 图 6 为以本发明 ILTO 薄膜为阳极的 OSC 器件和以惯用的 ITO 薄膜为阳极的 OSC 器件的电压 - 电流密度关系曲线对比图。

## 具体实施方式

[0017] 结合以下实施例对本发明作进一步详细说明。

[0018] 实施例 1

[0019] 在成都真空机械厂生产的 ZZS660 箱式高真空镀膜机中，采用电子束沉积工艺制备 ILTO 透明导电薄膜，具体步骤如下：

[0020] a. 将玻璃衬底分别在 ALCONOX 清洗剂、丙酮和去离子水中超声清洗各 10 分钟，用干燥的氮气吹干之后放入真空室内，并将真空室抽真空至  $2.0 \times 10^{-3}$ Pa，然后对玻璃衬底进行加温，温度范围为 60 ~ 400℃。

[0021] b. 向真空室充入纯度为 99.99% 的氧气和氩气，控制充入的氧气与氩气的体积比为 0.1 : 1 至 2 : 1，利用压控仪控制真空室内压强在  $7 \times 10^{-3} \sim 4 \times 10^{-1}$ Pa 范围之内。

[0022] c. 为避免玻璃衬底表面成分对 ILTO 成膜性能的影响，先在衬底上采用电子束沉积法生长一层厚度为 5 ~ 200nm 的三氧化二铝 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )。

[0023] d. 然后采用三源共蒸的电子束沉积法制备 ILTO 薄膜，原材料为三氧化二铟

( $\text{In}_2\text{O}_3$ )、氧化镧 ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ) 和二氧化钛 ( $\text{TiO}_2$ )，采用 MAXTEK 公司生产的 MDC-360C 膜厚仪对薄膜的生长速度及膜厚进行实时监控； $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$  和  $\text{TiO}_2$  的蒸发速率分别为  $0.2 \sim 3\text{nm/s}$ 、 $0.04 \sim 1\text{nm/s}$  和  $0.04 \sim 1\text{nm/s}$ 。通过调节三种原材料的蒸发速率以及工作真空度可以调节 ILTO 薄膜中 La、Ti 成分与 In 的质量比。制备薄膜厚度范围为  $30\text{nm} \sim 1000\text{nm}$ 。

[0024] 图 1 为本实施例制备的 ILTO 薄膜 (厚  $100\text{nm}$ ) 在扫描电镜下的表面形貌，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，薄膜的面电阻为  $90\Omega/\square$ 。进一步增加膜厚可以使薄膜的面电阻降低到  $10\Omega/\square$ 。薄膜的透射光谱采用岛津 Shimadzu UV-3101PC 分光光度计测量。薄膜的电阻率、载流子浓度采用 HMS3000 霍尔效应测试仪测量。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。ILTO 薄膜的主要元素成分为 O、In、La 和 Ti，其中 Ti 与 In 的质量比为  $0.002 : 1$  至  $0.3 : 1$ ，而 La 和 Ti 的质量和与 In 的质量比为  $0.005 : 1$  至  $0.4 : 1$ 。按不同 La、Ti 掺杂量所制得的 ILTO 透明导电薄膜样品的性能参数如表 1 所示。

[0025] 表 1 ILTO 薄膜的性能参数

[0026]

样品编号	La 与 In 的质量比	Ti 与 In 的质量比	La、Ti 之和与 In 的质量比	电阻率 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	载流子浓度 ( $\text{cm}^3$ )	可见光平均透过率
A	$0.173 : 1$	$0.118 : 1$	$0.291 : 1$	$2.293 \times 10^{-3}$	$1.052 \times 10^{20}$	85.64%
B	$0.116 : 1$	$0.059 : 1$	$0.175 : 1$	$9.146 \times 10^{-4}$	$2.997 \times 10^{20}$	85.01%
C	$0.084 : 1$	0.055	$0.139 : 1$	$6.909 \times 10^{-4}$	$2.244 \times 10^{20}$	85.07%
D	$0.002 : 1$	$0.003 : 1$	$0.005 : 1$	$2.866 \times 10^{-3}$	$1.443 \times 10^{20}$	88.11%
E	$0.3 : 1$	$0.1 : 1$	$0.4 : 1$	$3.953 \times 10^{-3}$	$1.195 \times 10^{20}$	82.62%
F	$0.13 : 1$	$0.14 : 1$	$0.27 : 1$	$2.286 \times 10^{-3}$	$1.634 \times 10^{20}$	84.43%
G	$0.05 : 1$	$0.002 : 1$	$0.052 : 1$	$9.162 \times 10^{-4}$	$2.137 \times 10^{20}$	86.78%
H	$0.03 : 1$	$0.3 : 1$	$0.33 : 1$	$2.728 \times 10^{-3}$	$1.572 \times 10^{20}$	83.05%

[0027] 图 2 为表 1 中 ILTO 样品 A(直线)、样品 B(断线) 和样品 C(点) 的透射光谱。其中样品 B 的最高透过率可达到  $91.7\%$ 。从图 2 还可以看出 ILTO 薄膜在紫外区的透过率很好。普通 ITO 薄膜对紫外光吸收较大，其透过率在小于  $400\text{nm}$  的紫外光谱区域急剧下降。而 ILTO 薄膜在  $350\text{nm}$  处的透过率仍能达到  $70\%$ 。样品 ILTO 薄膜的功函数由 KP 开尔文探针系统测量。图 3 为表 1 中所述的 ILTO 样品 A、B 和 C 的功函数测试结果，50 次测量的平均值分别为  $5.18\text{eV}$ 、 $5.20\text{eV}$  和  $5.19\text{eV}$ 。其结果表明 ILTO 薄膜具有与金 (Au) 相当的功函数值  $\sim 5.2\text{eV}$ ，该结果要比普通商业 ITO 的功函数 ( $\sim 4.7\text{eV}$ ) 值高约  $0.5\text{eV}$ 。商品化的 ITO

薄膜在高于 400℃时导电性能变差。将 ILTO 样品 A、B 和 C 在不同温度下进行退火处理，发现样品的导电性能、可见光透过率以及功函数等变化很小，热稳定性很高。其中样品功函数的变化见图 4。

[0028] 实施例 2

[0029] 在真空镀膜机中采用真空热蒸发工艺制备 ILTO 透明导电薄膜，具体步骤如下：

[0030] a. 将石英衬底分别在 ALCONOX 清洗剂、丙酮和去离子水中超声清洗各 10 分钟，用干燥的氮气吹干之后置于真空室中，并将真空室抽真空至  $2.0 \times 10^{-3}$ Pa，然后对衬底进行加温，温度为 60 ~ 400℃。

[0031] b. 向真空室充入高纯度的氧气与氩气，控制充入的氧气与氩气的体积比为 0.1 : 1 ~ 2 : 1，充入气体之后，控制真空室内压强为  $7 \times 10^{-3} \sim 4 \times 10^{-1}$ Pa 范围之内。

[0032] c. 以金属 In、La 和 Ti 为原料，采用三源共蒸的方式沉积制取 ILTO 薄膜，其中金属 In 的蒸发速率为 0.2 ~ 3nm/s，La 的蒸发速率为 0.04 ~ 1nm/s，Ti 的蒸发速率为 0.04 ~ 1nm/s，所制得薄膜厚度范围为 30nm ~ 1000nm。

[0033] 实施例 3

[0034] 在磁控溅射真空镀膜机中，采用磁控溅射工艺在玻璃衬底上制备 ILTO 透明导电薄膜，具体步骤如下：

[0035] a. 将玻璃衬底分别在 ALCONOX 清洗剂、丙酮和去离子水中超声清洗各 10 分钟，用干燥的氮气吹干之后放入真空室内，并将真空室抽真空至  $2.0 \times 10^{-3}$ Pa，然后对玻璃衬底进行加温，温度范围为 60 ~ 400℃。

[0036] b. 向真空室充入纯度为 99.99% 的氧气和氩气，控制充入的氧气与氩气的体积比为 0.1 : 1 至 2 : 1，控制真空室内压强在  $7 \times 10^{-3} \sim 4 \times 10^{-1}$ Pa 范围之内。

[0037] c. 为避免衬底表面成分对 ILTO 成膜性能的影响，先在衬底上生长一层 SiO<sub>2</sub>，厚度为 5 ~ 200nm。

[0038] d. 以 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 LaTiO<sub>3</sub> 为原料，采用双源射频溅射的方式同时溅射纯度为 99.99% 的 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与 LaTiO<sub>3</sub> 靶材，其中 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的沉积速率为 0.2 ~ 3nm/s，LaTiO<sub>3</sub> 的沉积速率为 0.04 ~ 1nm/s，制得的薄膜厚度范围为 30nm ~ 1000nm。

[0039] 实施例 4

[0040] 分别采用面电阻相近的 ILTO 及商业 ITO 做为阳极，采用真空热蒸发镀膜机制作了结构如下的有机电致发光器件 (OLED)：

[0041] Glass/ITO/NPB(70nm)/Alq<sub>3</sub>(60nm)/LiF(1nm)/Al(100nm)

[0042] Glass/ILTO/NPB(70nm)/Alq<sub>3</sub>(60nm)/LiF(1nm)/Al(100nm)

[0043] 图 5 为以本发明 ILTO 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。其中器件的亮度由 PR705 光谱扫描色度计测量，电流通过 Keithley 数字源表测量。表 2 比较上述两种 OLED 器件的电致发光性能。从图 5 中可以明显看出以 ILTO 为阳极的 OLED 器件表现出更好的性能：最高亮度为 61980cd/m<sup>2</sup>，最大电流效率达到 6.77cd/A，分别是以 ITO 为阳极的 OLED 器件的 2.6 倍和 1.9 倍。结果表明：与 ITO 相比，ILTO 在 OLED 中极大的降低了阳极 / 有机层之间的空穴注入势垒，有效的促使了空穴与电子的注入平衡，从而提高了器件的电致发光性能。

[0044] 表 2 OLED 器件的电致发光性能比较

[0045]

阳极	阳极功函数 (eV)	启亮 电压 (V)	最大亮度 (cd/m <sup>2</sup> )	最大电流 效率 (cd/A)	最大流明 效率 (lm/w)	最大外量子效率 (%)
ITO	4. 62	2. 9	23260	3. 46	4. 09	1. 47
ILTO	5. 20	2. 1	61980	6. 77	8. 03	2. 54

[0046] 实施例 5

[0047] 分别采用面电阻相近的 ILTO 及商业 ITO 做为阳极,采用真空热蒸发镀膜机制作了结构如下的有机太阳能电池 (OSC) :

[0048] Glass/ITO/CuPc (30nm)/C<sub>60</sub> (30nm)/BCP (10nm)/Al (100nm)

[0049] Glass/ILTO/CuPc (30nm)/C<sub>60</sub> (30nm)/BCP (10nm)/Al (100nm)

[0050] 其中有机材料 CuPc、C<sub>60</sub>、BCP 和金属 Al 阴极在高真空  $5 \times 10^{-4}$ Pa 条件下通过热蒸发的工艺沉积。有机材料的蒸发速率约  $0.1 \sim 0.2$ nm/s, 金属材料的蒸发速率约  $0.5 \sim 1$ nm/s。OSC 的电压和电流密度关系由 Scientech 太阳能模拟器和 Keithley 2400 数字源表测量。图 6 比较 ILTO 阳极与 ITO 阳极的 OSC 器件在标准太阳光强度 AM1.5G (100mW/cm<sup>2</sup>) 照射下的电压—电流密度关系曲线。ILTO 阳极的 OSC 器件的开路电压为 0.412V, 短路电流密度为  $5.64\text{mA}/\text{cm}^2$ , 填充因子为 0.635。相比之下 ITO 阳极的 OSC 器件的开路电压是 0.413V, 短路电流密度为  $3.26\text{mA}/\text{cm}^2$ , 填充因子为 0.611。因此 ILTO 阳极的 OSC 的功率转换效率达到 1.45%, 远高于 ITO 阳极 OSC 的 0.91% 的功率转换效率。ILTO 阳极的 OSC 器件的性能提高除了由于 ILTO/CuPc 界面势垒较小的因素外, ILTO 透明导电薄膜在近 UV 区的较高透过率也起了一定的作用。

[0051] 本发明所述的 ILTO 透明导电薄膜还可应用于薄膜晶体管、隔热节能玻璃、抗静电涂层、电磁辐射屏蔽层、玻璃防雾防霜加热器等光电功能材料技术领域。

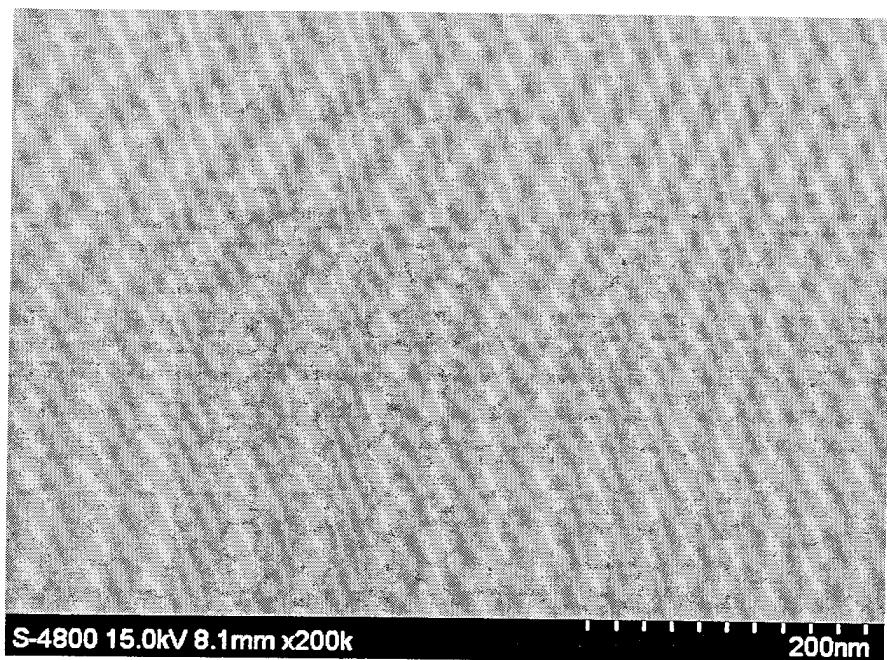


图 1

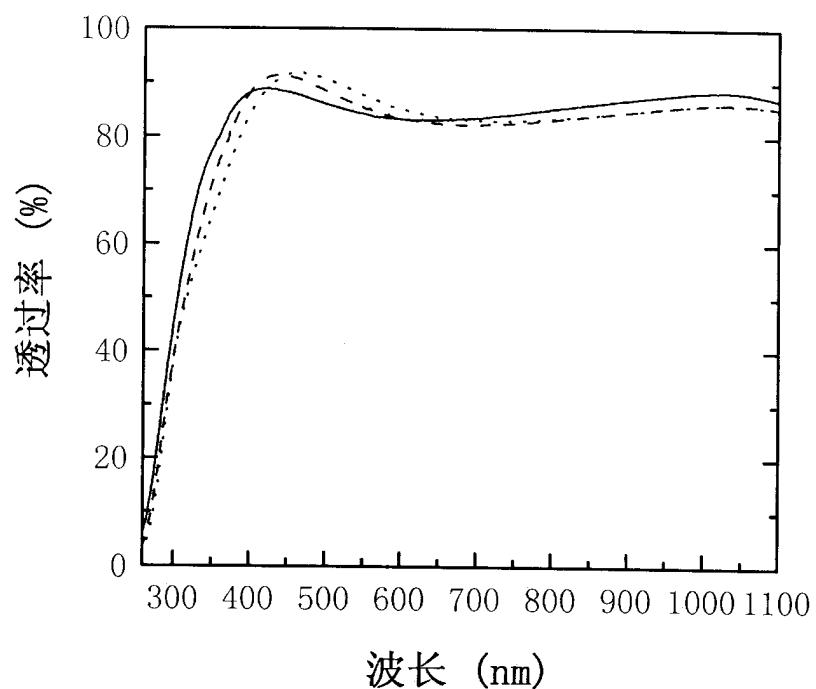
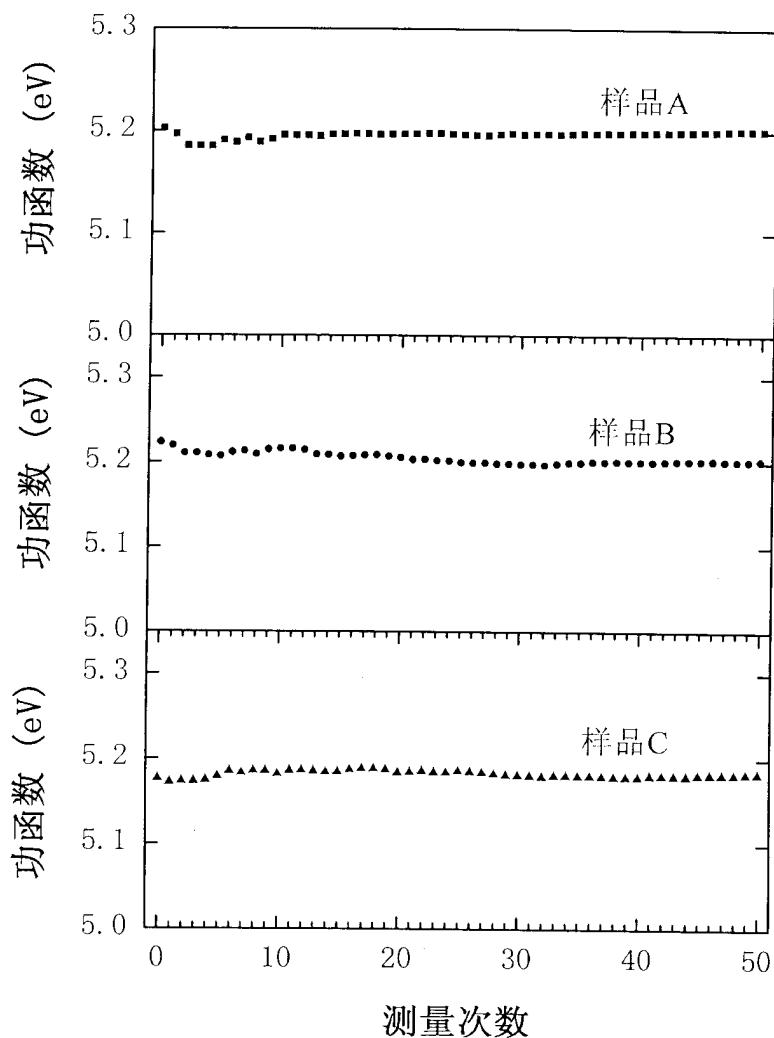


图 2



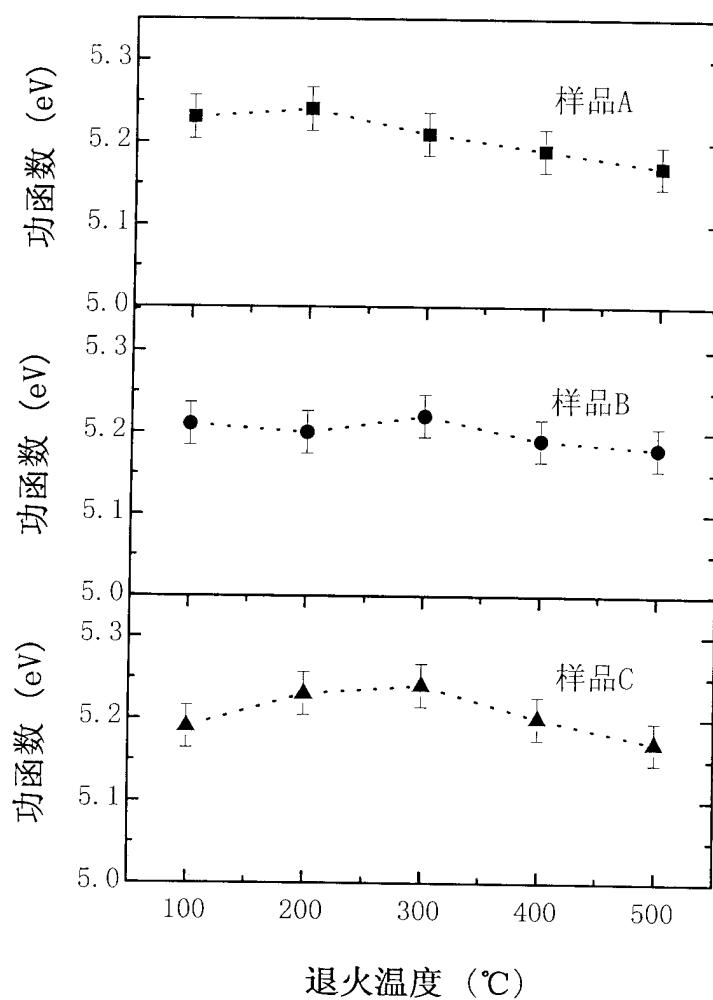


图 4

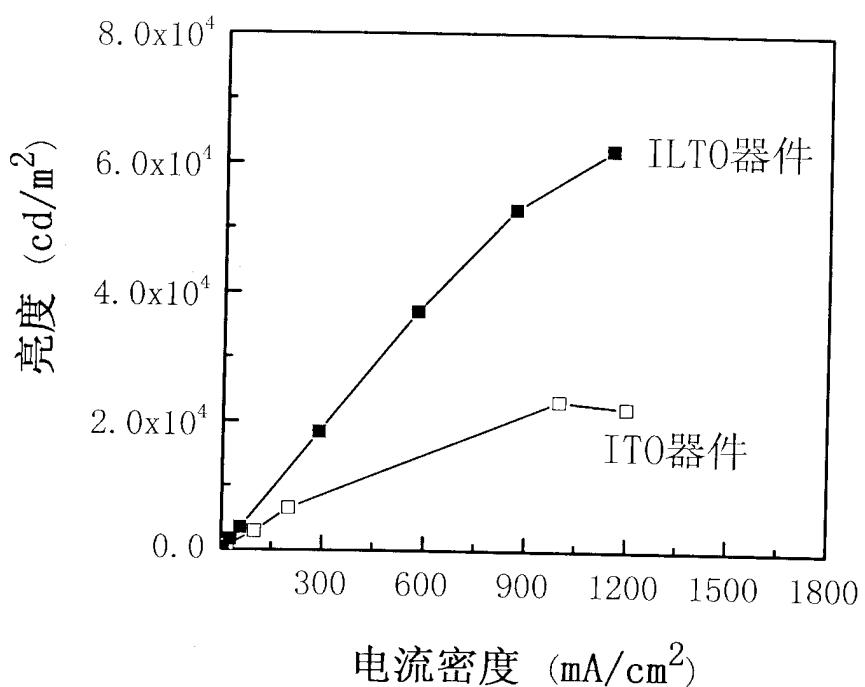


图 5

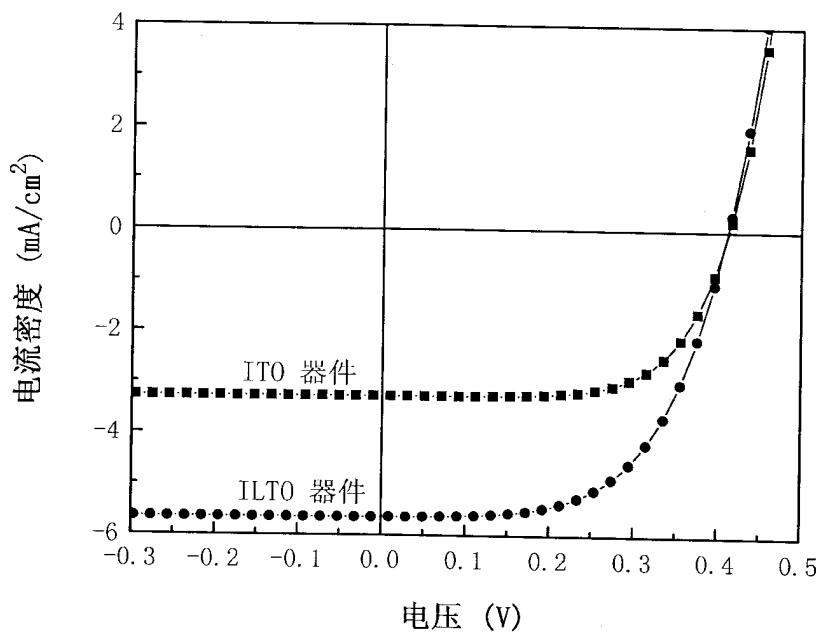


图 6