

# 磁控溅射低温制备 ZnO:Al 透明导电薄膜的正交设计\*

王 涛<sup>1</sup>,刁训刚<sup>1</sup>,舒远杰<sup>2</sup>,武 哲<sup>3</sup>

(1. 北京航空航天大学 理学院, 北京 100083; 2. 中国工程物理研究院 化工材料研究所, 四川 绵阳 621900;  
3. 北京航空航天大学 航空科学与技术学院, 北京 100083)

**摘 要:** 采用锌铝(2%(质量分数))合金靶,保持真空腔在 50℃低温下,结合正交试验表,运用直流反应磁控溅射法制得 ZnO:Al(ZAO)薄膜。通过分光光度计、半导体霍尔效应测试等手段对薄膜各项性能进行了表征。通过正交分析法对所得样品相关特征指标进行分析,在少量的 9 组实验下,得到溅射功率、时间、靶基距和氧流量百分比 4 个独立工艺参数对薄膜特性影响的同时,得出直流反应磁控溅射法制备 ZAO 薄膜的最优组合工艺为:溅射时间 20min,靶基距 6cm,溅射功率 80W,氧流量百分比 7%;对应样品的  $\Phi_{ic}$  值达  $4.1050 \times 10^{-2}/\Omega$ ,电阻率为  $3.9 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ ,载流子浓度达  $1.09 \times 10^{21}/\text{cm}^3$ 。

**关键词:** ZAO 薄膜;正交设计;低温;磁控溅射

**中图分类号:** O47

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1001-9731(2007)03-0369-04

## 1 引 言

低温沉积的 ZAO 薄膜具有较高的可见光透过率,但由于低温下制备的薄膜晶粒较小,造成严重的晶界散射,且容易吸附大量的氧原子形成电子捕获陷阱,而无法获取满足实际需求的高导电性<sup>[1]</sup>。为实现在有机衬底上沉积 ZAO 薄膜,从而在可折叠显示器、节能贴膜、非晶硅太阳能电池等领域拓展应用潜力的同时简化薄膜制备工艺,降低能耗和生产成本,急需开发能在低温下获取综合性能优良的 ZAO 薄膜的制备工艺。目前,在低温下有效沉积 ZAO 薄膜的工作和报道较少,且距实际应用有很大的距离。

正交设计法利用一套现成的规格化的表格——正交表,来科学地挑选实验条件,合理安排实验<sup>[2]</sup>。它的科学性主要表现在它的均衡分散性和整齐可比性,能全面地考察各因素间的相互关系、量化它们之间相互影响的大小以及揭示因素之间的内在联系<sup>[3]</sup>。借助数理分析,通过较少数的几次实验,即能推断出最好的试验条件或生产工艺。一般研究者研究镀膜过程中某一因素对 ZAO 薄膜质量的影响,并给出了曲线,但许多因素在薄膜制备过程中同时存在,是互相制约的,应该做正交实验,得出优化结果<sup>[4]</sup>。目前,未见文献报道将正交实验设计和数理统计法应用到磁控溅射制备

ZAO 薄膜的研究中。

以溅射功率、时间、靶基距和氧流量百分比 4 个工艺参数为基础设计了一组 4 因素 3 水平的正交实验  $L_9(3^4)$ ,采用直流反应磁控溅射法,通过加热溅射气氛,保持真空腔内在 50℃低温下制备出对应的 ZAO 薄膜。在分析得出了各独立工艺因素对薄膜光电综合性能影响的同时,找出了低温下制备 ZAO 薄膜的最佳工艺组合。

## 2 实 验

实验制备设备采用北京天瑞星公司生产的大型 TX1800 商用磁控溅射镀膜机。采用尺寸为 20mm×20mm×1mm 的普通苏打玻璃为基底。靶材为锌、铝(2%(质量分数))合金靶,直径 60mm,厚 6mm,安放在接有水冷装置的靶座上,以机械泵为前级的扩散泵将溅射室抽至  $5 \times 10^{-3} \text{Pa}$  后,送入溅射气体,并通过独立的质量流量计分别调节氧、氩流速,使氧气流量占总气流量的百分比稳定在设定值;工作气压保持在  $5 \times 10^{-1} \text{Pa}$ 。如图 1 所示,3 个均匀分布的加热器对整个溅射腔内气氛加热,并配合自动控温仪保持真空腔在 50℃低温。

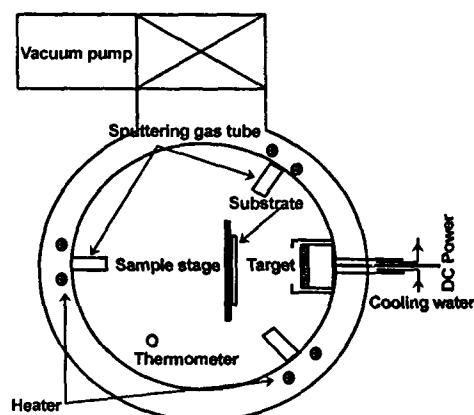


图 1 溅射腔内部示意图

Fig 1 Schematic graph of the sputtering chamber

正式镀膜前需对靶材进行 5min 以上的预溅射以清洗靶面氧化层和杂质。薄膜在 300~900nm 可见光区的透射谱由日立 U-3010UV-Vis 型分光光度计测定;厚度用 Dektak IIA 型  $\alpha$  台阶仪测定;用日本理学 X 射线衍射仪(CuK $\alpha$  为射线源)测定薄膜的结构;表面

\* 基金项目:国家自然科学基金重点资助项目(90305026);中国工程物理研究院双百人才基金资助项目(2005R0504)  
收到初稿日期:2006-09-19 收到修改稿日期:2006-11-13 通讯作者:刁训刚  
作者简介:王 涛 (1981-),男,四川成都人,在读硕士,主要从事功能薄膜研究。

形貌用美国 FEI 公司的 XL30 SFEG 型扫描电子显微镜观察测定;利用常温下的霍耳效应和普通四探针仪测定样品的电学性质。

### 3 结果与讨论

表 1 列出了正交实验 L9(3<sup>4</sup>) 中选取的 4 个主要工艺参数:溅射时间、靶基距、溅射功率和氧流量百分比,并分别给出了各因素的 3 个水平。

表 1 实验因素与水平

Table 1 Sputtering factors and corresponding levels

| 因素        | Level 1 | Level 2 | Level 3 |
|-----------|---------|---------|---------|
| 溅射时间(min) | 10      | 25      | 40      |
| 靶基距(cm)   | 4       | 6       | 8       |
| 溅射功率(W)   | 40      | 60      | 80      |
| 氧流量百分比(%) | 7       | 9       | 11      |

因太阳光在不同波长的能量分布不均,薄膜的光学性能可采用可见光区内的光投射系数  $T_{lum}$  来表征,由式(1)算得。其中,  $f(\lambda)$  为入射太阳光能量辐射光谱<sup>[5]</sup>;  $T(\lambda)$  为测出的薄膜在可见光区域内的透光率函数,  $\lambda_1 = 400\text{nm}$ ,  $\lambda_2 = 780\text{nm}$ 。优良的综合光电性能是决定导电透明膜实际应用价值的关键性指标,故实验引入一薄膜特性指标  $\Phi_{ic}$ <sup>[6]</sup> 来表征薄膜综合光电性能。该指标表达如式(2),式中,  $T_{lum}$  即为由(1)式算得的光投射系数;  $R_{sq}$  为薄膜的方块电阻。

$$T_{lum} = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} f(\lambda) T(\lambda) d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} f(\lambda) d\lambda} \quad (1)$$

$$\Phi_{ic} = \frac{T_{lum}^{10}}{R_{sq}} \quad (2)$$

表 2 为实验中所依据的 4 因素 3 水平正交表,所有 9 组实验中各自选用的各因素水平以及对应的实验结果即评价指标  $\Phi_{ic}$  均列于表中。

表 2 L9(3<sup>4</sup>) 正交实验设计及实验结果

Table 2 Orthogonal design and experimental results

| 因素<br>No. | A | B | C | D | $\Phi_{ic}$<br>( $10^{-6}/\Omega$ ) |
|-----------|---|---|---|---|-------------------------------------|
| 1         | 1 | 1 | 1 | 1 | 3                                   |
| 2         | 1 | 2 | 2 | 2 | 4698                                |
| 3         | 1 | 3 | 3 | 3 | 2530                                |
| 4         | 2 | 1 | 2 | 3 | 2                                   |
| 5         | 2 | 2 | 3 | 1 | 41050                               |
| 6         | 2 | 3 | 1 | 2 | 12                                  |
| 7         | 3 | 1 | 3 | 2 | 27260                               |
| 8         | 3 | 2 | 1 | 3 | 151                                 |
| 9         | 3 | 3 | 2 | 1 | 18690                               |

如第 1 组实验为 A<sub>1</sub>B<sub>1</sub>C<sub>1</sub>D<sub>1</sub>, 即各因素均采用水平 1 来进行实验,所得  $\Phi_{ic}$  值为  $3 \times 10^{-6}/\Omega$ 。此外,从表中可以看出,实验中  $\Phi_{ic}$  值从  $2 \times 10^{-6} \sim 4.1050 \times 10^{-2}/\Omega$ , 具有非常大的跨度,从而保证了实验的分散性,为实验分析和预测的全面广泛性提供了基础。

首先,将某一因素在某一水平下所做的 3 次实验所得  $\Phi_{ic}$  相加得一和值  $I_x$ 、 $II_x$ 、 $III_x$  ( $x$  取 A、B、C),如表 3 中的  $I_A = 7231$  即为将溅射时间为 10min 的 1、2、3 组实验所得  $\Phi_{ic}$  值相加而来。把每个因子各个水平的实际取值按大小顺序在横坐标上标出,再结合其相应的  $I_x$ 、 $II_x$ 、 $III_x$  值在平面坐标上即可直观地得出各溅射因子水平对薄膜特性指标  $\Phi_{ic}$  值的影响趋势,如图 2 所示。曲线(a)显示,溅射时间对薄膜特性的影响在达到 25min 后逐渐趋缓。由于随溅射时间的延长,薄膜经历了从岛状生长到连续扩散成膜增厚的过程,逐渐致密连续的结构保证了薄膜光电性能的改善。然而,有研究<sup>[7]</sup>表明,在薄膜达到一定厚度后薄膜的导电性和透光性的改善会减缓甚至恶化,即仅从薄膜本身性能考虑,溅射时间也并非越长越好。分析曲线(b)可知,当靶基距较近时,溅射粒子的近距离轰击,在对先前所成薄膜的结构和表面形貌造成破坏,引发晶格畸变等缺陷的同时也会对基底造成破坏,最终破坏薄膜的性能。而基片距离靶材太远时,溅射粒子在到达基片前与其它粒子相互碰撞的几率大增,自由程缩短,能量降低而不利于到达基片后的扩散结晶。图 2(c)表明,薄膜性能随功率增加而得到改善,这是由于随着溅射功率的提高,溅射粒子会获得更多的能量,在到达基片时得以扩散至能量最低点,较好的结晶成膜,减少了散射中心等薄膜内部缺陷,并有利于铝原子的替位掺杂而获得较好的光电性能。此外,薄膜的最终性能还强烈的受制于溅射过程中的氧气流量百分比,由于氧气工艺窗口狭窄,过量氧原子的轰击会导致薄膜表面吸附氧的增多,化学配比的偏离,  $Al_2O_3$  相的生成等各种薄膜缺陷的产生而造成对薄膜的透光性,导电性的负面影响。这一点在图 2(d)中得到了验证,当氧气流量百分比从 7% 增加到 11% 时,薄膜的  $\Phi_{ic}$  值急剧降至  $2.682 \times 10^{-3}/\Omega$ 。得到各因素的  $I_x$ 、 $II_x$ 、 $III_x$  并找出各独立因素对薄膜特性影响后,还可以通过极差分析来得到各因素所选取的水平变动对指标影响的大小。把各因素  $I_x$ 、 $II_x$ 、 $III_x$  中最大值与最小值之差算出来,即为表 3 中的极差  $R$ 。对比每个因素对应的极差  $R$  大小,不难看出各因素对薄膜特性影响的主次为 CD-AB,即当溅射功率和氧流量百分比变化时,ZAO 薄膜的  $\Phi_{ic}$  值变化最大。

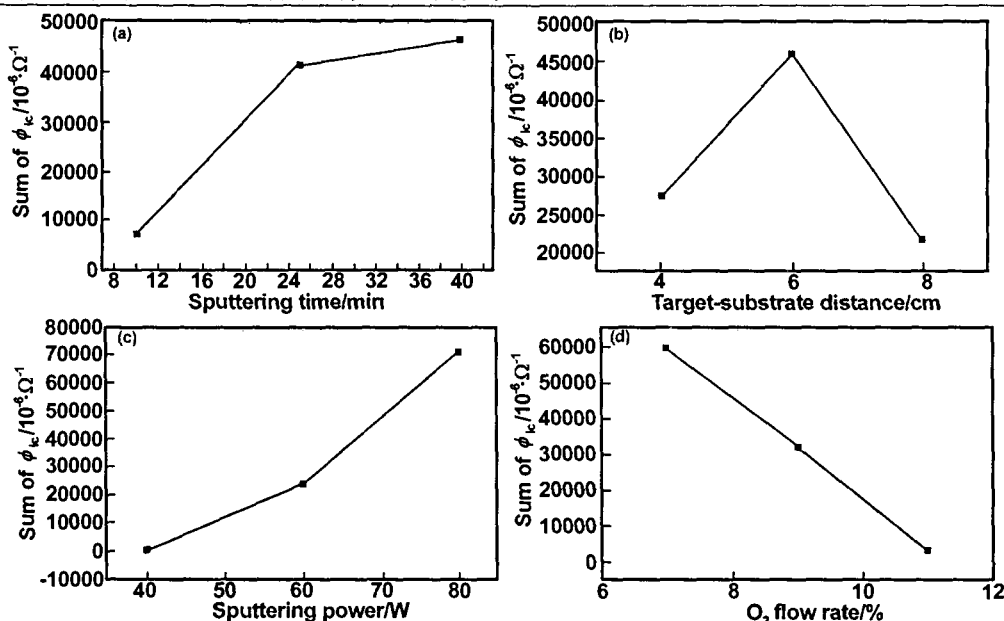


图2 工艺参数对薄膜光电综合性能的影响

Fig 2 Influence of sputtering parameters on film's optical-electrical properties

表3 极差分析及最佳溅射参数

Table 3 Analysis of range and optimal parameters

|   | I     | II    | III   | R     | Optimal |
|---|-------|-------|-------|-------|---------|
| A | 7231  | 41063 | 46101 | 38870 | 40min   |
| B | 27264 | 45899 | 21232 | 24667 | 6cm     |
| C | 165   | 23390 | 70840 | 70675 | 80W     |
| D | 59743 | 31970 | 2682  | 57060 | 7%      |

此结果验证了薄膜的生长速率,微观结构和化学配比都强烈的依赖于溅射功率和  $O_2/Ar$  比,进而影响薄膜性能的相关研究结论<sup>[8]</sup>。对于溅射时间和靶基距,对应的极差与溅射功率和氧流量百分比均在同一量级上,说明实验参数设计选取合理性的同时,表明两者的变化对薄膜评价指标的影响相对较小,但也不能忽视科学安排溅射时间和靶基距的重要性。

薄膜最终性能的好坏,是各实验参数共同作用的综合结果。采用数理统计直观分析法可初步得出各因素的最优水平,从而得到实验中各因素的最优组合工艺。通过对比某因素在不同水平下  $I_x$ 、 $II_x$ 、 $III_x$  的大小即可得出该因素的最优水平,本实验中以  $\phi_e$  值大者为优。分析表 3,可以初步认为将各因素的最优水平组合而成的实验工艺  $A_3B_2C_3D_1$  为 ZAO 薄膜的最佳溅射工艺。若进一步从效率和节约等各方面综合考虑,结合表 3 和前文分析结论,可以认为溅射时间定为 25min 更为可行。因而,实验最终确定的工艺组合为  $A_2B_2C_3D_1$ ,即溅射时间 25min,靶基距 6cm,溅射功率 80W,氧流量百分比为 7%。可以看出,该组合正好对应于表 1 中的第 5 组实验,该组实验得到的 ZAO 薄膜的  $\phi_e$  值达  $4.1050 \times 10^{-2} / \Omega$ ,其电阻率为  $3.9 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ ,载流子浓度  $1.09 \times 10^{21} / \text{cm}^3$ 。图 3 给出的 XRD 图谱显示该样品在  $2\theta = 34^\circ$  附近有着尖锐的衍射峰,该衍射峰对应于标准 ZnO 晶体的 (002) 晶面,说明样品

为具有  $c$  轴择优取向的六角纤锌矿结构的多晶薄膜;从 SEM 照片可以看出薄膜同时具有平滑致密的表面形貌,进一步验证了理论分析的优化结果。以上结果说明本实验较好的克服了低温沉积 ZAO 薄膜导电性差的问题。

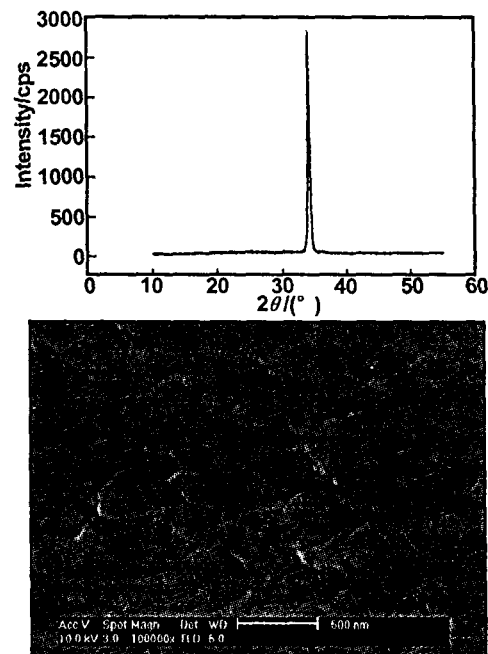


图3 最佳工艺下薄膜的 XRD 图谱和 SEM 照片

Fig 3 XRD pattern and SEM image of films obtained with optimal sputtering parameters

#### 4 结论

通过 4 因素 3 水平的正交实验  $L_9(3^4)$ ,研究了低温下,溅射时间,靶基距,溅射功率和氧流量百分比 4 个主要工艺参数对磁控溅射制备 ZAO 薄膜综合光电性能的影响。通过数理分析发现,薄膜性能强烈依赖于溅射功率和氧流量百分比,靶基距和溅射时间的变

化对其影响相对较小。得出的最佳溅射工艺为溅射时间 25min,靶基距 6cm,溅射功率 80W,氧流量百分比为 7%,此条件下得到的 ZAO 薄膜样品  $\Phi_c$  值达  $4.1050 \times 10^{-2}/\Omega$ ,电阻率为  $3.9 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ ,载流子浓度达  $1.09 \times 10^{21}/\text{cm}^3$ 。

#### 参考文献:

- [1] Tadatsugu M. [J]. Jap J Appl Phys, 1992, 31(2):3-5.  
 [2] 韩於冀. 应用数理统计[M]. 北京:北京航空航天大学出版社,1989. 246-260.  
 [3] 郭爱云,薛月渝,夏志林,等. [J]. 半导体技术,2005, 30

(7):56-59.

- [4] 陆 峰,许成海,闻立时. [J]. 真空与低温,2001,7(3): 125-129.  
 [5] 刘恩科. 光电池及其应用[M]. 北京:科学出版社,1991. 416-431.  
 [6] Leftheriotis G, Papaefthimiou S, Yianoulis P. [J]. Solid State Ionics, 2000, 136-137: 655-661.  
 [7] 郝晓涛,马 瑾,马洪磊,等. [J]. 液晶与显示,2002,17(3):169-174.  
 [8] 邵乐喜,张昆辉,黄惠良. [J]. 半导体学报,2003,24(6): 606-611.

## Orthogonal design for fabrication of transparent conductive ZnO : Al films by DC magnetron sputtering at low temperature

WANG Tao<sup>1</sup>, DIAO Xun-gang<sup>1</sup>, SHU Yuan-jie<sup>2</sup>, WU Zhe<sup>3</sup>

(1. School of Science, Beihang University, Beijing 100083, China;

2. Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621900, China;

3. School of Aeronautic Science and Technology, Beihang University, Beijing 100083, China)

**Abstract:** Based on orthogonal design, Aluminium-doped zinc oxide (ZnO : Al) films were prepared by D. C. reactive magnetron sputtering on glass substrate from an alloy target (Zn : Al 2wt%). The temperature of the sputtering chamber was kept at 50°C. Mathematical statistical method was employed to analyze the experimental results derived from optical and electrical measurements with spectrophotometer and Hall-effect measurement system. Dependences of the films' optical-electrical properties on the four main factors such as sputtering time, target-substrate distance, sputtering power, O<sub>2</sub> flow rate were investigated respectively. The comprehensive optimal fabrication condition of ZAO films was obtained as well ultimately, that is 20min in sputtering time, 6cm in target-substrate distance, and 80W in sputtering power, 7percent in flow rate; the corresponding film's  $\Phi_c$  value is  $4.1050 \times 10^{-2}/\Omega$ , resistivity is  $3.9 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  and  $1.09 \times 10^{21}/\text{cm}^3$  of carrier concentration.

**Key words:** ZAO films; orthogonal design; low substrate temperature; magnetron sputtering

(上接第 368 页)

## Magnetocrystalline anisotropy and spin-reorientation transition of compound DyMn<sub>6</sub>Sn<sub>6</sub>

QIN Jiang<sup>1,2</sup>, GUO Guang-hua<sup>1</sup>, ZHANG Hai-bei<sup>1</sup>,

HAN Nian-mei<sup>1</sup>, MEN Gao-fu<sup>1</sup>, SONG Wen-bing<sup>1</sup>

(1. School of Physics Science and Technology, Central South University, Changsha 410083, China;

2. Changsha Copper & Aluminum Materials Co. LTD., Changsha 410014, China)

**Abstract:** The molecular field theory of exchange interaction has been applied to investigate the spin-reorientation transition in intermetallic compound DyMn<sub>6</sub>Sn<sub>6</sub>. The theoretically calculated temperature dependence of easy magnetization direction has a very good agreement with the experimental data. The temperature dependence of magnetocrystalline anisotropic constants of Dy ion  $K_{1R}$  and  $K_{2R}$  have been calculated in the framework of single ion model. Our studies show that the fourth-order crystal field parameter  $B_4^0$  and the corresponding second-order magnetocrystalline anisotropic constant  $K_{2R}$  of Dy ion have to be taken into account in order to explain the spin-reorientation transition. The competition between  $K_{2R}$  and  $K_{1R}$  plays an important role in the spin-reorientation transition in DyMn<sub>6</sub>Sn<sub>6</sub>.

**Key words:** rare earth-transition intermetallic compound; spin-reorientation; magnetocrystalline anisotropy