

低温磁控溅射制备 AZO 薄膜及绒面研究

张宽翔^{1,2}, 彭 寿^{1,2}, 姚婷婷^{1,2}, 曹 欣^{1,2}, 金克武^{1,2}, 徐根保^{1,2}

(1. 浮法玻璃新技术国家重点实验室, 安徽 蚌埠 233000)

(2. 蚌埠玻璃工业设计研究院, 安徽 蚌埠 233018)

摘 要: 采用直流射频耦合磁控溅射技术, 以氧化锌掺铝 (AZO, 2% Al₂O₃, 质量分数) 陶瓷靶为靶材, 在玻璃基片上低温沉积 AZO 薄膜, 并采用质量分数为 0.5% 的 HCl 溶液刻蚀制备绒面 AZO 薄膜, 通过 XRD、SEM、分光光度计、霍尔效应测试系统、光电雾度仪等设备重点研究工作压强对直流射频耦合磁控溅射制备 AZO 薄膜的晶相结构、表面形貌、光电性能以及后期制绒的影响。研究表明, 直流射频耦合磁控溅射可以在低温下制备性能优异的 AZO 薄膜, 且随着工作压强的减小, 致密性增强, 光电性能改善, 后期刻蚀得到具有良好陷光作用的绒面结构。在工作压强 0.5 Pa 下, 低温制备的 AZO 薄膜电阻率达到 $3.55 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, 薄膜可见光透过率达到 88.36%, 刻蚀后电阻率为 $4.19 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, 可见光透过率 89.59%, 雾度达 24.7%。

关键词: 直流射频耦合磁控溅射; AZO 薄膜; 工作压强; 绒面

中图分类号: O484.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)03-0818-06

氧化锌掺铝 (AZO) 薄膜因无毒、成本低、Zn 源材料丰富以及在 H 等离子体中性能稳定等优点得到广泛的研究, 尤其作为前电极应用在薄膜太阳能电池中^[1-4]。在 AZO 薄膜的制备方法中, 磁控溅射技术具有成膜致密和成本低等优点, 其中以直流和射频磁控溅射研究最广。采用单一直流磁控溅射方式时, 由于辉光放电依靠靶表面的二次电子发射来维持, 而二次电子的发射系数与溅射离子的能量呈线性关系^[5,6], 因此维持放电需要很高的靶电压。与直流放电方式不同, 射频磁控溅射的辉光放电则依靠等离子体中电子和放电离子的来回振荡来维持, 这种放电方式更容易自持, 且由于与未电离的粒子来回碰撞, 电离更有效, 等离子体密度更高^[7], 因此不需要很高的靶电压来维持放电。而靶电压越高, 溅射离子的能量越高, 溅射产额越大, 沉积速率越高^[8], 导致采用直流磁控溅射制备 AZO 薄膜时, 沉积速率快。且要获得高性能的 AZO 薄膜, 直流磁控溅射一般要求基片加热到 200~500 °C^[9-11], 提高了实际应用中的成本, 缩小了 AZO 薄膜的应用范围。而采用射频磁控溅射技术可以在低温下制备高性能的 AZO 薄膜^[12,13], 但是沉积速率太低, 无法满足实际生产的需求。将直流射频耦合, 溅射则具有两者的优点, 一方面有较高的沉积速率, 另一方面由于射频

的加入, 具有较高的等离子体密度, 使得薄膜在沉积的过程中同时受到具有适当能量的离子轰击, 有助于薄膜的生长和结晶^[14-16]。此外, 具有一定陷光作用的透明导电电极对提高太阳能电池的转换效率和稳定性具有至关重要的作用^[17,18]。具有绒面结构的 AZO 薄膜一般采用后期湿法刻蚀^[1,19-21]的方法获得, 其结构与 AZO 薄膜晶粒尺寸、晶粒形状及粗糙度有关。因此, 磁控溅射的工艺参数与后期刻蚀制绒有着密切的联系^[1,19,21]。

本研究采用直流与射频耦合磁控溅射, 在保留直流磁控溅射高沉积速率和射频磁控溅射等离子体密度高的情况下, 低温下制备高性能的 AZO 薄膜, 并着重研究工作压强对薄膜结构晶相、电学、光学性能以及后期稀盐酸刻蚀制绒的影响。

1 实 验

采用 MS450 双靶共溅射磁控溅射系统, 使用其中的 A 靶位, 如图 1 所示。直流和射频电源通过滤波器耦合连接在 A 靶上, 靶基距 6 cm, 基片接地; 靶材为 AZO 陶瓷靶 (伯伦光电, 宜兴), 纯度 4N, 直径 70 mm, 厚 5 mm, 其中 Al₂O₃ 含量 2% (质量分数); 基片为康宁玻璃 (Corning Eagle), 使用前采用丙酮、无水乙醇、去离子水超声清洗, 制备过程中未加热; 溅射前本底

收稿日期: 2016-03-10

基金项目: 中国建筑材料集团有限公司集团经费 (K12364)

作者简介: 张宽翔, 男, 1988 年生, 硕士, 浮法玻璃新技术国家重点实验室, 安徽 蚌埠 233000, 电话: 0552-4076728, E-mail: zkxaaahantian@163.com

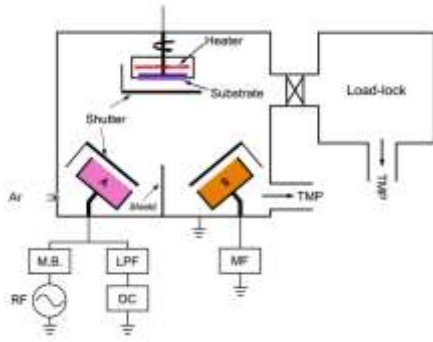


图 1 MS450 双靶共溅射磁控溅射系统

Fig.1 MS450 magnetron co-sputtering system

真空度为 8×10^{-5} Pa，溅射气体为高纯 Ar 气，纯度 99.999%；溅射采用直流畅频耦合的方式，直流功率 50 W(AE MDX)，射频功率 200 W(81 MHz, Comdel)，并在不同工作压强下制备一系列 800 nm 左右厚的 AZO 薄膜。

将制备好的 AZO 薄膜放入盛有 0.5% (质量分数) 的稀盐酸的烧杯中浸泡刻蚀，刻蚀一定时间后取出，并立即采用大量去离子水冲洗，以确保 AZO 样品没有稀盐酸残留在其表面，冲洗后烘干获得绒面 AZO 样品。

采用表面轮廓仪 (KLA-Tencor Alpha-Step IQ) 测量薄膜厚度；采用 Hall 效应测试系统(Nanometric HL5500PC) 测试 AZO 薄膜的电阻率、载流子浓度和迁移率；利用 Bruker 公司 Advanced-80 型 X 射线衍射仪(XRD, Cu K α 辐射 $\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$) 对样品的晶型结构进行分析；利用 Hitachi S4800 扫描电子显微镜 (SEM) 观察所制备样品的形貌特征；并利用 SEM 附带的 X 射线能量色散谱仪测试 AZO 薄膜的 Al 元素含量；采用紫外-可见分光光度计(UV-4100, Hitachi) 测试 AZO 薄膜的光透射谱；采用光电雾度仪 (WGW, 上海研创) 测量刻蚀后 AZO 薄膜的雾度值。

2 结果与讨论

2.1 靶电压与沉积速率

图 2 是在不同压强条件下的靶电压和沉积速率的关系。从图中可以看出，当工作压强从 1.5 Pa 减小至 0.3 Pa 时，由于气体的平均自由程增加，相互碰撞几率下降，需要较高的靶电压来维持放电，靶电压逐渐上升，且随着压强的降低，变化幅度越来越大，从 1.5 Pa 开始的 71 V 增加到 1 Pa 时的 73 V，0.5 Pa 时增到 80 V，但压强继续减少到 0.3 Pa 时，靶电压会激增到 110 V。

虽然工作压强降低，使得电离产生的 Ar⁺数相应减少，但由于靶电压的上升，导致 Ar⁺轰击靶的能量增加，溅射产额增大，而薄膜的沉积速率跟溅射产额

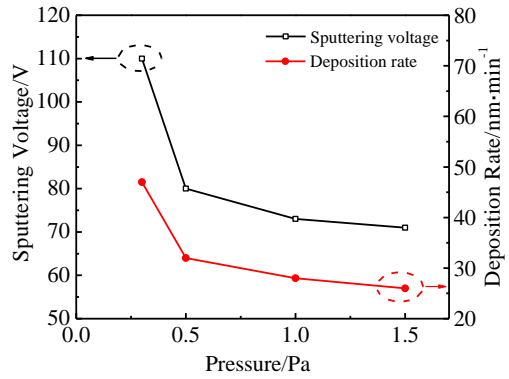


图 2 靶电压和沉积速率与工作压强的关系

Fig.2 Dependence of deposition rate on target pressure under different working pressures

密切相关^[8]。同时，由于工作压强的降低，溅射出来的靶材粒子在输运过程中的散射作用小，碰撞减小，最终沉积在基片上的机会增加，最后导致沉积速率随着工作压强的减小而增大，从 26 nm/min 上升到 47 nm/min。

2.2 晶相与形貌

图 3 给出了不同工作压强条件下，采用直流畅频耦合溅射制备的 AZO 薄膜的 XRD 图谱。不同压强下制备的薄膜 (002) 峰取向突出，表明薄膜具有六角纤锌矿结构呈 C 轴择优取向，晶粒垂直于衬底方向柱状生长。且随着工作压强的减小，AZO 薄膜的 (002) 峰值增加，半峰宽减少。这是由于随着工作压强的减小，溅射粒子与 Ar 气分子之间的碰撞减少，最终沉积在基片上的粒子能量大，在其表面的扩散能力增强，在成膜过程中可以到达合适的成膜位置，因此薄膜的结晶性能增加。但是，当压强过低时，能量大的粒子对成膜的轰击作用将占主导^[22]，导致薄膜在沉积过程中存在缺陷。

图 4 是不同压强条件下制备的 AZO 薄膜的表面形貌和断面照片。首先，从表面看，所制备的薄膜都是

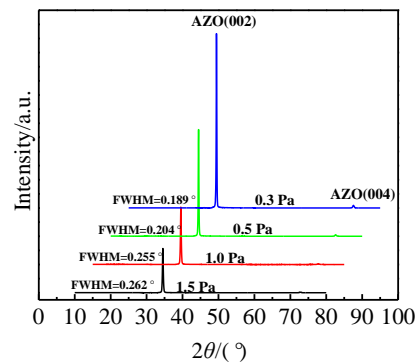


图 3 不同压强下制备的 AZO 薄膜的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of AZO films under different working pressures

蜂窝状的形貌，这种形貌通常意味着比较大的晶粒和致密的涂层；其次，从断面可以判断所制备的薄膜为柱状结构，工作压强 1.5 Pa 时，表面比较粗糙，且随着工作压强的降低，薄膜变的愈加致密。

2.3 电学性能

衡量材料的导电性能的标准之一电阻率 $\rho=1/ne\mu$ （其中 n 为载流子浓度， e 为电子电量， μ 为载流子的迁移率）。AZO 属于 n 型半导体，其载流子浓度主要来源于本征氧空位和 Al 的替位掺杂，而薄膜的各种杂散机制决定载流子的迁移率，包括晶界散射、电离杂质散射、晶格振动散射、中性杂质散射和晶格位错散射^[23]。

图 5 为不同工作压强条件下制备的 AZO 薄膜的 Hall 效应电学测试结果。可以看出，直流射频耦合溅

射时，随着压强的减小，薄膜中的载流子浓度逐渐增加，在 0.5 Pa 时最高，达 $6.84 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ，继续降低压强，载流子浓度稍有下降。为此，对薄膜的 Al 含量进行 EDS 测量，如图 6 所示。随着工作压强的减小，气体分子的平均自由程增加，使得溅射出粒子的能量、运动方向、动量和流动性发生变化^[22]，且 O 原子与 Al 原子的散射角不同，导致薄膜中 Al 含量随之改变。可以看出，Al 含量的变化趋势和载流子浓度吻合，因此压强引起载流子浓度变化很可能是由于压强变化导致 Al 在 AZO 薄膜中的有效替位掺杂引起的。而载流子迁移率先升高后降低，在 1 Pa 时最大，0.5~1.5 Pa 变化不明显，在 $26 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 左右，但在压强 0.3 Pa 时减小至 $18.8 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ，但是从图 3 的 XRD 图谱中

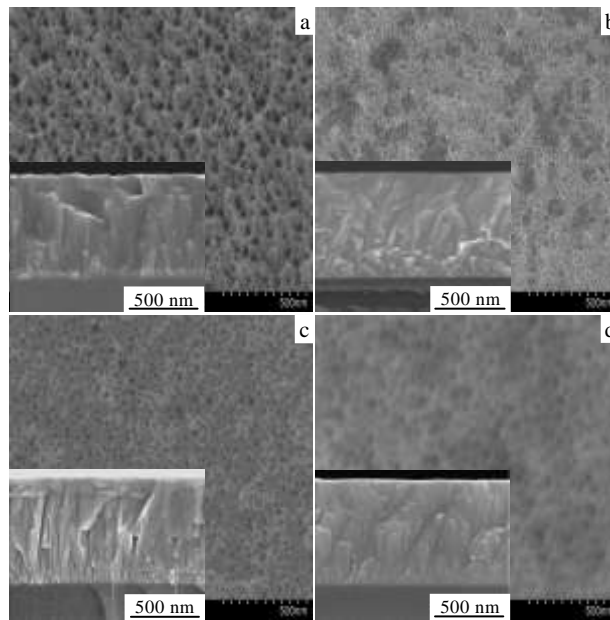


图 4 不同压强下制备的 AZO 薄膜的 SEM 照片

Fig.4 SEM images of AZO films under different working pressures: (a) 1.5 Pa, (b) 1.0 Pa, (c) 0.5 Pa, and (d) 0.3 Pa

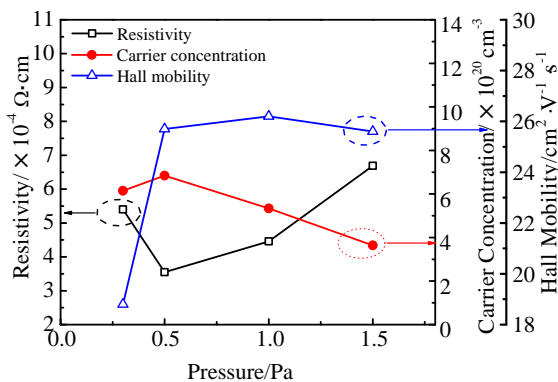


图 5 不同压强下制备的 AZO 薄膜的电学性能

Fig.5 Electrical properties of AZO films under different working pressures

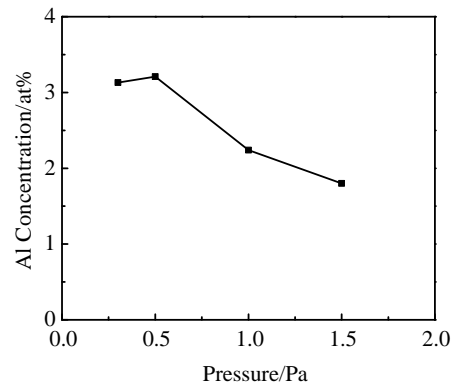


图 6 不同压强下制备的 AZO 薄膜的 Al 相对含量值

Fig.6 Al concentrations of AZO films under different working pressures

看，薄膜的结晶性能增加，晶粒尺寸增大，晶界散射理应减少，迁移率应该增加，却与实验结果不符，说明此时迁移率的下降不是由晶界散射占主导决定的。同时，薄膜中的 Al 含量在 0.3~0.5 Pa 条件下变化不大，载流子浓度变化也很小，由此引起的电离杂质散射也不应是引起迁移率下降的主要因素。晶格振动散射一般在高温下才会对迁移率产生很大的影响^[24]，也可以忽略。在 AZO 薄膜的沉积过程中，氧负离子对 AZO 的性能有着至关重要的影响^[7,25,26]，压强由 0.5 Pa 减小至 0.3 Pa 时，靶电压由 80 V 激增至 110 V，这势必增加氧负离子对薄膜的轰击作用，产生注入效应，并导致薄膜中存在大量的缺陷。因此推测，因注入效应残留在薄膜中的中性原子引起的中性原子散射或因产生的位错缺陷导致的位错散射可能是引起迁移率下降的主要原因。在载流子浓度和迁移率变化的共同作用下，导致电阻率随压强减小先后降升，在 0.5 Pa 时最小达 $3.55 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 。

2.4 光学性能

图 7 是不同工作压强条件下直流射频耦合溅射制备的 AZO 薄膜在可见光范围内的透过率曲线。随着工作压强的减小，AZO 薄膜的透光性能逐渐改善，薄膜在可见光范围的透过率由 76.62% 上升到 89.1%。利用光学吸收边，可以计算出不同条件下制备的 AZO 薄膜的光学禁带宽度，如图 8 所示。计算得到的光学带隙从 3.679~3.805 eV 不等，均大于未掺杂的 ZnO(3.37 eV) 的带隙，这主要是由于载流子浓度的增加，导致费米能级进入导带，从而引起 Bernstein-Moss (B-M) 效应，禁带宽度 E_g 可由下式近似给出^[27]。

$$E_g = E_{g0} + \Delta E_g = E_{g0} + \frac{h^2}{8m^*} \left(\frac{3N_e}{\pi} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (10)$$

式中， E_{g0} 是未掺杂半导体的禁带宽度， ΔE_g 是 B-M 效应引起的光学带隙增大值， m^* 是导带中电子的有效质量， h 是普朗克常数， N_e 是自由载流子浓度。可以看出，

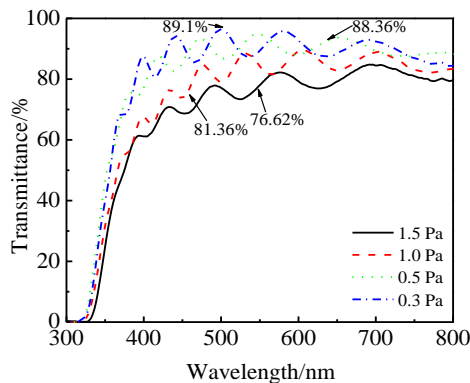


图 7 不同压强下制备的 AZO 薄膜的透过率曲线

Fig.7 Transmittance of AZO films under different working pressures

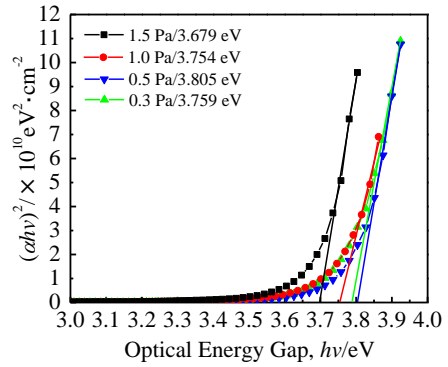


图 8 不同压强下制备的 AZO 薄膜的 $(ahv)^2-hv$ 关系曲线

Fig.8 $(ahv)^2-hv$ relationship curves of AZO films under different working pressures

光学带隙增大值 ΔE_g 正比与 $N_e^{2/3}$ ，与实验结果近似相同，如图 9 所示。

2.5 刻蚀制绒

将不同工作压强条件下直流射频耦合溅射制备的 AZO 薄膜在质量分数为 0.5% 的稀 HCl 中刻蚀，由于不同条件下制备的 AZO 薄膜的结晶性和致密性不同，导致稀 HCl 对薄膜的刻蚀速率不同，如图 10 所示。随着压强的减小，薄膜的结晶性能增加，致密性增加，刻蚀愈加困难，刻蚀速率逐渐减慢。

将不同工作压强条件下直流射频耦合溅射制备 800 nm 左右厚的 AZO 薄膜刻蚀掉 200 nm 后，刻蚀后薄膜的光电性能如图 11 所示。电阻率相对刻蚀前有所上升；可见光范围内薄膜的透过率变化不大，反而有一定的提高。刻蚀前 AZO 薄膜在可见光范围内的雾度很低，基本测不出雾度值。刻蚀后，所制备的薄膜在可见光范围内的雾度在 13% 以上，满足薄膜太阳能电池的陷光要求，随着压强的增大，雾度值越来越大，最高达 46.7%。将

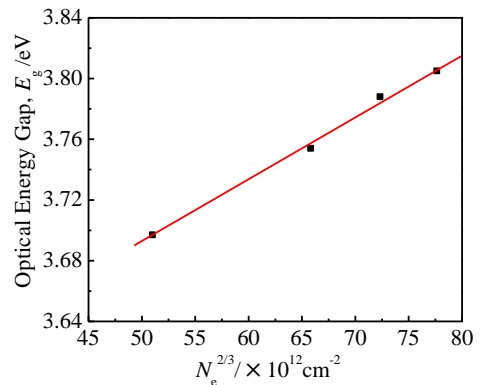


图 9 不同压强下制备的 AZO 薄膜的 $E_g \sim N_e^{2/3}$ 关系曲线

Fig.9 $E_g \sim N_e^{2/3}$ relationship curve of AZO films under different working pressures

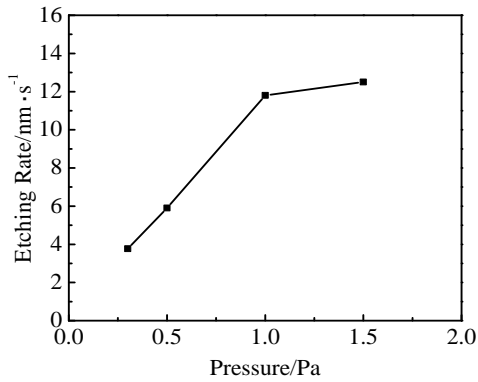


图 10 不同压强下制备的 AZO 薄膜的刻蚀速率

Fig.10 Etching rate of AZO films under different working pressures

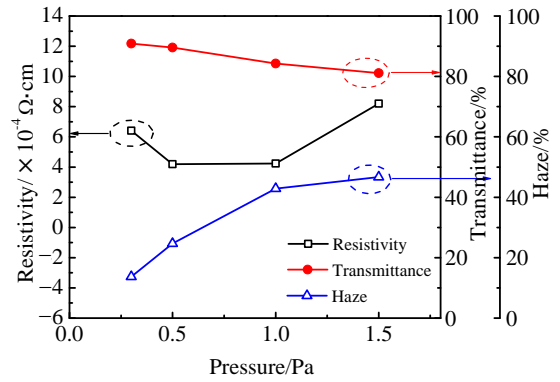


图 11 不同压强下制备的 AZO 薄膜刻蚀后的光电性能

Fig.11 Electrical and optical properties of AZO films after etching under different working pressures

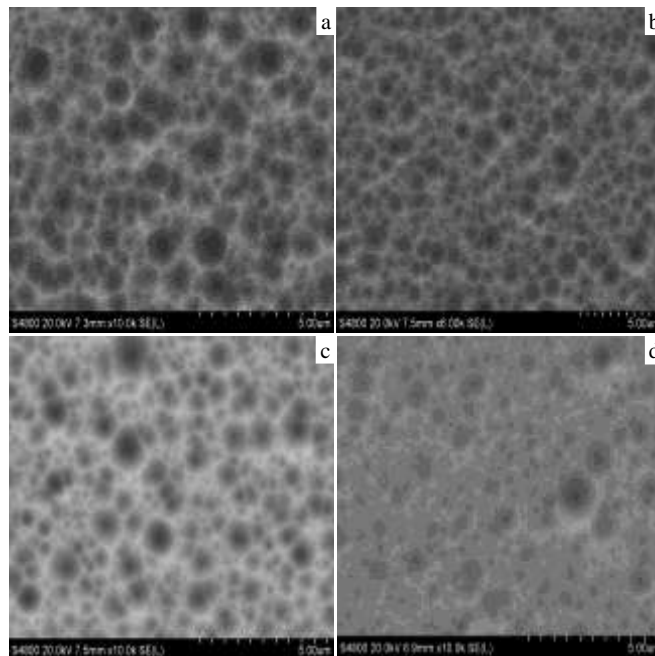


图 12 不同压强下制备的 AZO 薄膜刻蚀后的表面形貌

Fig.12 Surface morphologies of AZO films after etching under different working pressures: (a) 1.5 Pa, (b) 1.0 Pa, (c) 0.5 Pa, and (d) 0.3 Pa

刻蚀后的 AZO 薄膜进行表面形貌测试, 如图 12 所示。由于致密的 AZO 薄膜可以有效阻止刻蚀剂对薄膜的侵蚀, 只能从一个晶粒方向腐蚀高度取向的 AZO 薄膜, 导致刻蚀的各向异性。因此, 腐蚀刻蚀后的薄膜表面凹凸不平, 表现出“陨石坑”状结构。压强愈小, 制备的 AZO 薄膜致密性越好, 越不易刻蚀, 刻蚀后表面陨坑分布愈加不均匀, 大小不一。

3 结 论

1) 直流射频耦合磁控溅射技术兼顾直流和射频溅射的优点, 具有适当的沉积速率和较高的等离子体密度, 可以在低温下制备光电性能优异的 AZO 薄膜。

2) 在不同工作压强下, 随着压强的减小, 薄膜结晶度和致密性均变好, 电学和光学性能改善, 但是压强进一步降低, 薄膜受到离子轰击的作用增强, 会产生缺陷, 从而影响薄膜性能; 不同压强下, 薄膜结晶性和致密性不同, 具有不同的刻蚀性能, 工作压强 0.5 Pa 条件下, 直流射频耦合溅射制备的 AZO 薄膜刻蚀后, 其电学性能和光学性能均能满足薄膜太阳能电池的要求。

参考文献 References

[1] Michael Berginski, Jürgen Hüpkens, Melanie Schulte *et al.* *Journal of Applied Physics*[J], 2007, 101(7): 074 903
 [2] Soňa Flicyngnerová, Vladim ě Tvarozek, Pavol Gašperik.

- Journal of Electrical Engineering*[J], 2010, 61(5): 291
- [3] Lee Dong-Won, Kwon Oh-Yun, Song Jun-Kwang *et al. Solar Energy Materials & Solar Cells*[J], 2012, 105(19): 15
- [4] Yun Tae-Young, Park Soon-Rok, Baek Ju-Young *et al. Molecular Crystals and Liquid Crystals*[J], 2013, 586(1): 82
- [5] Wo Hofer. *Scanning Microscopy Supplement*[J], 1990, 4: 26
- [6] Cebulla R, Wendt R, Ellmer K. *Journal of Applied Physics*[J], 1997, 83(2): 1087
- [7] Norihiro Ito, Nobuto Oka, Yasusi Sato *et al. Japanese Journal of Applied Physics*[J], 2010, 49(7): 071 103
- [8] Seah M P. *Thin Solid Films*[J], 1981, 81(3): 279
- [9] Moon Yeon-Keon, Kim Se-Hyun, Park Jong-Wan. *Journal of Materials Science-Materials in Electronics*[J], 2011, 17(12): 973
- [10] Tohsophon T, Sirikulrat N. *Solar Energy Materials & Solar Cells*[J], 2006, 90(18-19): 3444
- [11] Tadatsugu Minami, Hirotohi Sato, Hideyuki Imamoto *et al. Japanese Journal of Applied Physics*[J], 1992, 31(3A): 257
- [12] Yang Weifeng, Liu Zhuguang, Pen Dongliang *et al. Applied Surface Science*[J], 2009, 255(11): 5669
- [13] Jaehyeong Lee, Dongjin Lee, Donggun Lim *et al. Thin Solid Films*[J], 2007, 515(15): 6094
- [14] Meng Chao, Diao Xungang, Ju Wenbo *et al. Telkomika Indonesian Journal of Electrical Engineering*[J], 2012, 10(5): 947
- [15] Petrov I, Adibi F, Greene J E. *Applied Physics Letters*[J], 1993, 63(1): 36
- [16] Petrov I, Barna P B, Hultman L *et al. J Vac Sci Technol A*[J], 2003, 21(5): 117
- [17] Shah A V, Schade H, Vanecek M *et al. Progress in Photovoltaics: Research and Applications*[J], 2004, 12:113
- [18] Miller J, Rech B, Springer J *et al. Solar Cells Solar Energy*[J], 2004, 77(6): 917
- [19] Oliver Kluth, Gunnar Schöpe, Jürgen Hüpkens *et al. Thin Solid Films*[J], 2003, 442(1-2): 80
- [20] Xia Yan, Selvaraj Venkataraj, Armin G *et al. Energy Procedia* [J], 2013, 33: 157
- [21] Hpkes J, Rech B, Kluth O *et al. Solar Energy Mater Solar Cells*[J], 2006, 90(18-19): 3054
- [22] Kar J P, Kim S, Shin B *et al. Solid-State Electronics*[J], 2010, 54(11): 1447
- [23] Klaus Ellmer, Rainald Mientus. *Thin Solid Films*[J], 2008, 516(14): 4620
- [24] Zhang D H, Ma H L. *Applied Physics A*[J], 1996, 62(5): 487
- [25] Nguyen Huu Chi, Trinh Thanh Thuy, Le Tran *et al. Semiconductor Science Technology*[J], 2011, 26(10): 3990
- [26] Zhang X B, Pei Z L, Gong J *et al. Journal of Applied Physics* [J], 2007, 101(1): 014 910
- [27] Park Sang-Moo, Ikegami Tomoaki, Ebihara Kenji. *Japanese Journal of Applied Physics*[J], 2005, 44(11): 8027

Preparation of AZO Thin Films by Magnetron Sputtering at Low Temperature and Their Textured Structures

Zhang Kuanxiang^{1,2}, Peng Shou^{1,2}, Yao Tingting^{1,2}, Cao Xin^{1,2}, Jin Kewu^{1,2}, Xu Genbao^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Advanced Technology for Float Glass, Bengbu 233000, China)

(2. Bengbu Design & Research Institute for Glass Industry, Bengbu 233018, China)

Abstract: AZO films were deposited on glass substrates by DC coupled RF magnetron sputtering at low temperature with a AZO ceramic target (2 wt% Al₂O₃), and then AZO films were etched by the 0.5 wt% HCl solution to obtain textured structures. Crystal phase structure, surface morphology, optical, electrical properties and the textured structure of AZO films mainly influenced by working pressure were characterized by XRD, SEM, spectrophotometer, hall effect test system and photoelectric haze instrument, respectively. The results show that AZO thin films with excellent performance can be prepared by DC coupled RF magnetron sputtering at low temperatures. With the decrease of working pressure, the compactness of AZO films increases, and their photoelectric performance improves, and textured structures with good light trapping effect is obtained by post etching. Under working pressure of 0.5 Pa, the resistivity of AZO thin films prepared at low temperature is $3.55 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, and the transmittance at visible light is 88.36%. After etching, their resistivity and transmittance at visible light are $4.19 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ and 89.59%, respectively, and the haze reaches to 24.7%.

Key words: DC coupled RF magnetron sputtering; AZO thin films; working pressure; textured structures