

喷涂热分解法制备 SnO₂:F 薄膜及其光电性能研究

Study on Preparation and Photoelectric Property of Fluorine-doped Tin Oxide Thin Films by Spray Pyrolysis Process

肖功利¹, 杨宏艳²

Xiao Gongli¹, Yang Hongyan²

(1. 桂林电子工业学院通信与信息工程系, 广西桂林 541004; 2. 桂林电子工业学院计算机系, 广西桂林 541004)

(1. Dept. of Communications and Info. Tech., Guilin Univ. of Electricns Tech., Guilin, Guangxi, 541004, China; 2. Dept. of Comp., Guilin Coll. of Electricns Tech., Guilin, Guangxi, 541004, China)

摘要:以 SnCl₄·5H₂O 和 NH₄F 为原料,用喷涂热分解法在石英玻璃上制备 SnO₂:F 薄膜。采用 X 光电子能谱分析仪 (XPS) 和 X 光衍射仪 (XRD) 分别表征 SnO₂:F 薄膜的成分和晶体结构,研究了 F⁻ 的掺杂量和热处理对薄膜方块电阻、可见光区透射率和红外光区反射率的影响。实验结果表明,用本次实验的配方,衬底温度 T_S 大致 450℃,喷涂时间为 15s 时,薄膜的方块电阻 R_□ 为 0.2~4kΩ/□,可见光透过率达 T≈80% 和红外光反射率 R≈80% 以上。样品在 O₂ 及 N₂ 气氛中进行一定温度范围的退火处理后,其电阻率上升。

关键词: 薄膜 掺氟二氧化锡 制备 光电性能 喷涂热分解

中图分类号: O484 文献标识码: A 文章编号: 1002-7378(2005)S0-0001-04

Abstract By using SnCl₄·5H₂O and NH₄F as raw materials, the Fluorine-doped SnO₂ thin films were prepared on quartz glass flat substrates by spray pyrolysis process. The crystal structure and component of the thin films were characterized by using XRD and XPS. The effects of F⁻ contents and annealing treatment on the sheet resistance and photic transmission ratio in visible light range and photic reflectivity in infrared ray range. of the thin films were investigated. The results show that the R_□ of SnO₂:F thin films can reach to 0.2~4kΩ/□, Its photic transmission ratio in visible light range and its photic reflectivity in infrared ray range both around reaches 80%. The sheet resistance ratio of SnO₂:F thin films rised, after the sample of the thin film is annealed in the O₂ and N₂ atmosphere according to certain temperature extension.

Key words film, fluorine-doped tin dioxide, preparation, electric property, spray pyrolysis

自从 1907 年 Badker^[1]通过热氧化法溅射镉制备出第一块氧化镉 (CdO)透明导电膜以来,透明导电氧化物 (transparent conduct oxide,简称 TCO)薄膜的制备技术得到了很大的发展。目前,研究和使用的 TCO 薄膜材料是二氧化锡 (SnO₂)、氧化锌 (ZnO) 和三氧化二铟 (In₂O₃)。与其它 TCO 薄膜材料相比,SnO₂ 薄膜是一种新型的 IV-VI 族宽禁带 (纯 SnO₂ 禁带宽度为 3.6eV) 金属氧化物半导体材

料,掺杂 SnO₂ 薄膜在可见光区具有良好的透明性,在红外光区具有良好的反射性,同时具有优良的导电性能。此外,还由于 SnO₂ 薄膜具有优良的物理化学性能,如:力学强度高,耐腐蚀,耐高温等,它已经逐渐成为制备 TCO 薄膜的主要研究对象。

SnO₂ 薄膜具有的优良光电性能,使其在液晶显示器、电荷耦合重像器件、太阳能电池、光探测器、防霜防雾、保护涂层、热反射镜等领域得到广泛应用,如透明电极、热反射镜、防盗窗玻璃和保温窗玻璃、透明加热管等^[2],如今 SnO₂ 已是信息产业中不可缺少的材料之一。

SnO₂ 薄膜材料的良好光电性能主要是由双电

收稿日期: 2005-09-05

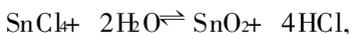
作者简介:肖功利 (1975-),男,湖南衡阳人,讲师,主要从事微电子学方向的教学和研究工作。

离的氧空位、非化学计量比性缺陷和掺杂效应等综合因素来调控的。因此,通过对 SnO_2 膜晶体掺杂和调控其非化学计量比性缺陷,以达到优化其光电性能是一种可行而有重要应用价值的措施之一。

掺杂氧化物薄膜制备方法有:溅射法^[3]、溶胶凝胶法^[4]、化学气相沉积^[5]和喷涂热分解法^[6]。由于喷涂热分解法具有试剂价格低廉、设备较简单、成本低、掺杂容易实现,且可大面积成膜实现等优点,所以本实验以 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 NH_4F 为原料,采用喷涂热分解法在石英玻璃上制备掺氟二氧化锡 ($\text{SnO}_2 \cdot \text{F}$) 薄膜样品,并采用 X 光电子能谱分析仪 (XPS) 分析薄膜样品的成分, X 光衍射仪 (XRD) 确定薄膜样品的晶体结构,研究 F 的掺杂量和热处理对薄膜方块电阻 R_{\square} 、可见光区透射率和红外光区反射率的影响。

1 实验材料和方法

本实验所用的化学药品为: $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (CP) 和 NH_4F (CP)。反应式为:



衬底温度 (TS) 大致为 $300 \sim 650^\circ\text{C}$, 在此温度下, 反应物和生成物中除 SnO_2 固体外, 其余都是气体, 这样有利于反应物和生成物的排出。反应物中水是氧化剂, 实际起作用的是酒精的稀溶液, 酒精用来减小表面张力, 使雾粒更细小。试剂中加入盐酸是为了抑制反应的正方向进行, 以确保实验能够长时间进行。

1.1 样品的制备

由去离子水、盐酸、乙醇、纯度为 96% 的 NH_4F 和纯度为 99% 的 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 以一定比例配制成 $\text{SnO}_2 \cdot \text{F}$ 薄膜的溶液。配制 500g 溶液, 需各试剂的配比如表 1 所示。

表 1 $\text{SnO}_2 \cdot \text{F}$ 薄膜的溶液配制配比

试剂	浓度 (%)	质量 (g)	体积 (cm^3)	密度 (g/cm^3)
NH_4F (固体)	96	7.1		
$\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (固体)*	99	195.9		
HCl	37	21.64	合 18.2	1.19
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	99.7	149.45	合 181.8	0.8
H_2O	100	137.7	合 137.7	

* $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (固体) 含水 50.3g

将配制好的溶液充分溶解后用高目滤网过滤溶液, 适当加热溶液, 用喷枪将此溶液喷射到加热至设定温度的基片上。

实验中, 先将片状石英玻璃切割成 $70\text{mm} \times 30\text{mm}$ 小块。切割后的基材用自来水冲洗, 再用清洗

液于超声波中清洗 30min, 最后用去离子水冲洗干净, 并在烘箱中于 150°C 下干燥 15min, 将干燥好的片状基材置于自制的热喷涂炉中进行实验。自制热喷涂炉主要由喷射装置、恒温装置、等离子体平极沉淀台组成, 其核心部件是喷射装置和恒温装置。成膜温度、喷枪流量、沉积时间以及喷涂压力均可精确控制。喷涂时压力为 0.15MPa, 喷嘴的口径为 0.5mm, 喷枪与基材的距离为 15cm, 液体流量为 1ml/s, 喷涂时以压缩氮气为气体载体。为了使每次喷涂所成膜的厚度都基本相同, 每次的沉积时间为 15s。为了避免喷涂时压缩氮气使基材的温度有较大的下降, 每相邻两次喷涂的时间间隔为 5min, 以保持整个喷涂过程都在近似完全的条件下进行。整个实验过程中, 上述成膜条件均保持不变。

$\text{SnO}_2 \cdot \text{F}$ 薄膜样品共 3 批 6 片, 每批有石英衬底各 2 片, 分别放置在加热基座中心点直径 30mm 圆的四周。

制备好的样品自然冷却到室温后, 即对其进行性能测试。

1.2 样品的测试及微观表征

用 DSY-5 型双电侧四探针测试仪测试薄膜的方块电阻 R_{\square} ; Shimadzu 型紫外-可见分光光度计测试薄膜在 350~850nm 范围内的光透射率; XPS 对薄膜成分进行分析; XRD 确定薄膜的晶体结构与缺陷。

2 结果与分析

2.1 $\text{SnO}_2 \cdot \text{F}$ 薄膜样品的宏观观测结果

表面光亮、清洁, 有 2~4 条较宽的干涉条纹。样品无论在室内空气中还是干燥塔内长时间放置, 表面情况未变化, 且无龟裂、起泡和脱落现象, 说明 SnO_2 膜粘附力强, 强度好, 化学稳定性好。少数样品有些发雾, 色泽发暗。这一般出现在薄膜较厚和生长温度偏高的样品中。

2.2 用 XPS 确定 $\text{SnO}_2 \cdot \text{F}$ 薄膜成分

分析内容如表 2

表 2 掺 F 的剂量的定量

峰值	中值	峰值区域	正常区域	原子百分比 %
F 1s	687.65	40.651	0.31197	0.116
O 1sa	535.76	465.233	4.80345	1.780
O 1s	531.08	11480.372	118.14797	43.776
Sn 3d5	487.07	48201.973	73.92159	27.389
C 1sa	289.68	185.340	4.35962	1.615
C 1s	285.00	2598.112	60.96557	22.589
Si 2p	102.65	370.394	7.38266	2.735

从图 1 的 XPS 能谱分析可得:用喷涂热分解法制作 $\text{SnO}_2 \cdot \text{F}$ 膜薄膜除了大量的碳污染以外,还存在氯和硅等其它杂质污染,就原子比例来看, $\text{Sn} : \text{O} = 1 : 1.66$,说明电导的贡献是来自化学配比的负偏离(产生氧空位),因此,本实验用喷涂热分解法制 $\text{SnO}_2 \cdot \text{F}$ 膜的分子式组成应为 SnO_{2-x} , $1 < x \leq 2$ 是比较接近 SnO_2 的化学计量配比,实验做得比较成功。

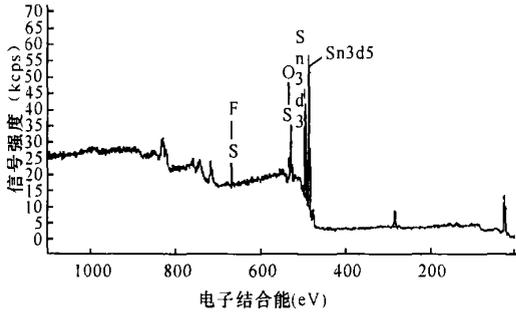


图 1 $\text{SnO}_2 \cdot \text{F}$ 薄膜电子能谱

从 XPS 光电子能谱图和标准实验测量的数据中可知, $\text{Sn} : \text{F} = 1 : 0.0042$,且从其能级上看出 F 的能级为 SnF_2 结构,这就是说 1 个 Sn 原子上有 2 个 F 原子替代了 O 原子。

2.3 用 XRD 分析 $\text{SnO}_2 \cdot \text{F}$ 膜晶体结构与缺陷

从图 2 的 XRD 图谱可见,除了主要成份是 SnO_2 外,几乎找不到 F 原子存在,说明 $\text{SnO}_2 \cdot \text{F}$ 膜薄样品中 F 掺杂的效果不显著。但是图 1 的 XPS 能谱明确测出原子比 $\text{Sn} : \text{F} = 1 : 0.0042$,确有 F 原子存在,只是比例很小。由 F 的光电子能级可知 F 以 SnF_2 形式存在,即 1 个 Sn 原子上,连接 2 个 F 原子, F 部分代替了 O 的位置。但 F 是 -1 价,与 Sn 只能形成非桥键的 F,也就是在 SnO_2 晶体结构中出现了缺陷,相对来说,晶体中出现了非桥键的 O,可提供 1 个电子,相当于晶体中增加了施主杂质,从而导电性增强。

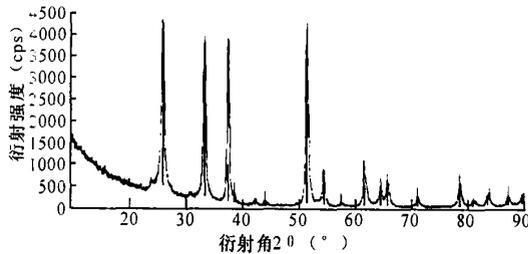


图 2 $\text{SnO}_2 \cdot \text{F}$ 薄膜的 XRD 图(所用样品与图 1 相同)

2.4 $\text{SnO}_2 \cdot \text{F}$ 薄膜透射率与反射率

从图 3 的光谱图可知, $\text{SnO}_2 \cdot \text{F}$ 薄膜的可见光透射率达 $T \approx 80\%$,红外光反射率 $R \approx 80\%$ 。

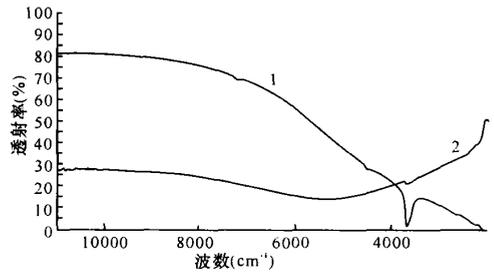


图 3 $\text{SnO}_2 \cdot \text{F}$ 薄膜的透射率和反射率光谱
1.透射率; 2.反射率。

2.5 $\text{SnO}_2 \cdot \text{F}$ 薄膜热处理

2.5.1 $\text{SnO}_2 \cdot \text{F}$ 薄膜 O_2 退火处理

从图 4 可以看出, $\text{SnO}_2 \cdot \text{F}$ 薄膜样品经 O_2 退火处理后,其电阻率 ρ 有所上升,经 O_2 退火处理后的 $\text{SnO}_2 \cdot \text{F}$ 薄膜中各组份的结合能变小仅有 0.1~0.2eV 的化学位移,说明其结构很稳定。从原子比例看, O_2 退火后氧原子的比例有所增加,从而使 SnO_{2-x} 薄膜中氧空位数减少,缺陷 SnO_{2-x} 接近化学配比 SnO_2 ,以致电阻率上升。从图 4 还可以看出,热处理温度不同,电阻率上升幅度也有所不同,在较低温度下处理较之高温处理电阻率上升的幅度小, 550°C 时电阻率的上升才基本饱和。发生这种现象的内在原因仍然是 SnO_2 偏离化学配比造成的,在较低温度下氧原子扩散进入 SnO_2 的速率慢,在一定时间内填充的氧空位相对较少,所以电阻率的上升较慢,而在高温下氧原子扩散的速率快,在同样时间内填充的氧空位多,使得有缺陷的 SnO_{2-x} 更加接近 SnO_2 化学配比,从而使电阻率有较大幅度上升,当扩入 SnO_2 中的氧饱和后,电阻率的上升就会趋于饱和。

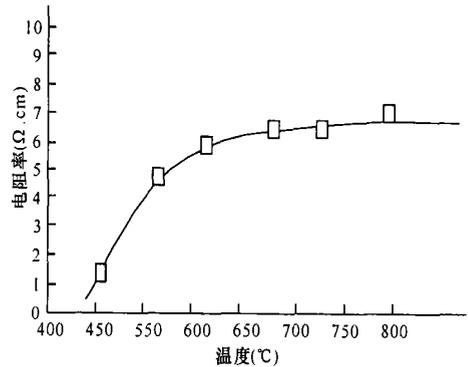


图 4 $\text{SnO}_2 \cdot \text{F}$ 膜的电阻率与 O_2 退火温度的关系

2.5.2 $\text{SnO}_2 \cdot \text{F}$ 薄膜 N_2 退火处理

从图 5 可以看出, $\text{SnO}_2 \cdot \text{F}$ 薄膜样品经 N_2 退火处理后,电阻率也有所上升,在不同温度下电阻率的变化幅度不同。电阻率的上升可能是由于 N_2 气中所含 H_2O 、 O_2 造成的。在较低温度下, H_2O 汽就以很高

的速率迅速扩散进入氧化锡层,使缺陷 SnO_{2-x} 进一步氧化,氧空位减少,电阻率上升。当退火温度进一步升高时,扩进氧化锡层的 H_2O 汽使得氧的含量略为超过 SnO_2 所需配比,即 $2-x$ 略大于 2,氧含量过剩,又使得电阻率上升的幅度下降,并趋于饱和。

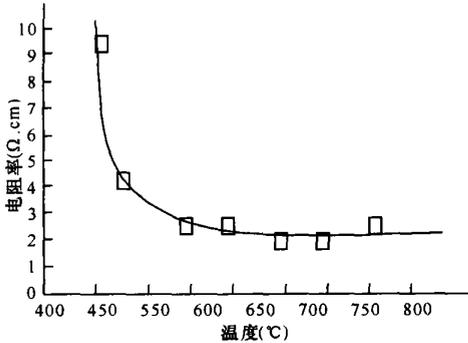


图 5 SnO_2 :F 膜的电阻率与 N_2 退火温度的关系

2.5.3 N_2 气携带的 H_2O 汽流量对 SnO_2 :F 膜电阻率影响

从图 6 可以看出,开始时,随着 N_2 气携带的 H_2O 流量的增大,电阻率下降,当流量超过 1.5 L/min 时,电阻率又升高。这是由 Sn 的氧化程度所决定的。因为 SnO_2 是氧缺陷半导体,而 SnO 是绝缘体^[7],在较低流速下,Sn 原子不能完全被氧化成 SnO_2 态,一部分为 SnO 态,SnO 的出现导致电阻率上升。当流量进一步增大时,Sn 的氧化程度也增大,SnO 含量的减少使得电阻率下降。当流量进一步增大时, H_2O 浓度随之增大,氧原子的含量也增加,在有化学比偏离的 SnO_{2-x} 中填充氧空位,最终使缺陷 SnO_{2-x} 接近化学配比的 SnO_2 ,电阻率上升。另一方面,流量增大时, SnO_2 :F 薄膜厚度也增大,但电阻率并不强烈地依赖于其厚度^[8]。

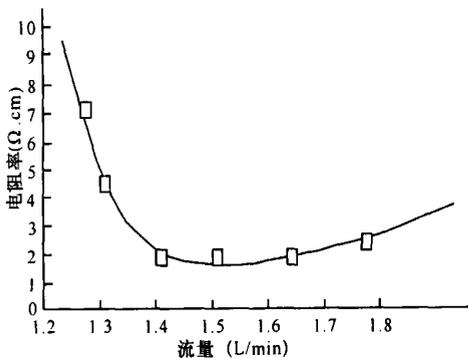


图 6 N_2 气携带的 H_2O 汽流量对 SnO_2 :F 膜的电阻率影响关系

3 结论

(1) 本实验制备的 SnO_2 :F 薄膜,其方块电阻 R_{\square} 为 0.2~4 Ω/\square ,可见光透过率达 $T \approx 80\%$,红外光反射率 $R \approx 80\%$ 。 SnO_2 :F 薄膜样品表面光亮、清洁,有 2~4 条干涉较宽的条纹。少数样品有些发雾,色泽发暗。但膜强度高,化学稳定性强,光电性能基本上达到了要求。

(2) SnO_2 :F 薄膜可在 TS 大致 450°C,及 (45~145) A/min 的平均生长率最佳条件下,用喷涂热分解法获得。沉积参数主要是 TS 和气体流量,温度一定时,电阻率主要受气体流量控制。 SnO_2 :F 薄膜经 O_2 和 N_2 气氛下退火处理后,其电阻率出现有规律的变化,这与氧空位的减少和增加有关^[9]。

参考文献:

- [1] John C C Fan. Preparation of Sn-doped In_2O_3 (ITO) films at low deposition temperatures by ion-beam sputtering [J]. Appl Phys Lett, 1979, 34(8): 515-517.
- [2] 卢旭辰,李佑楚,韩 铠,等.陶瓷薄膜制备及应用 [J]. 材料导报, 1999, 13(6): 35-38.
- [3] Wua Wen-f Chiou B-shiou. Properties of radio-frequency magnetron sputtered ITO films without in-situ substrate heating and post-deposition annealing [J]. Thin Solid Films, 1994, 247: 201-207.
- [4] Kojima M, Kato H, Imai A, et al. Electronic conduction of tin oxide thin films prepared by chemical vapor deposition [J]. J Appl Phys, 1988, 51: 902-905.
- [5] Espinos J P, Caballero A, Contreras L, et al. SnO_2 thin films prepared by ion beam induced CVD preparation and characterization by X-ray absorption spectroscopy [J]. Thin Solid Films, 1999, 353: 113-123.
- [6] 郝喜红,赵 鹏,等.喷雾热分解法制备掺氟的氧化锡透明导电膜 [J]. 电子元件与材料, 2005, 24(2): 7-10.
- [7] N Srinivasa Murty, et al. Physical properties of tin oxide films deposited by oxidation of SnCl_2 [J]. Thin Solid Film, 1982, (92): 347.
- [8] V Srikant, et al. ZnO on Si technology for novel device applications [J]. J Appl Phys, 1997, 81(9): 6357.
- [9] 肖功利.掺杂 SnO_2 薄膜光电特性研究 [D].兰州:兰州大学微电子所, 2004.

(责任编辑: 邓大玉)