

基于不同衬底的TCO薄膜的激光刻蚀工艺研究

张耿,陈榕佳,黄晓园,张绍强,郑华,叶海,王红成*

(东莞理工学院电子工程与智能化学学院,广东 东莞 523808)

摘要: 为了探索对基于不同衬底的透明导电薄膜的图形化制作,研究了采用激光刻蚀基于玻璃和柔性PET衬底的ITO和FTO等TCO薄膜材料的优化工艺,考察了激光设备在不同工作功率和扫描速率下工作对刻蚀效果的影响。结果表明,玻璃基薄膜可采用2.3 W的刻蚀功率和 $500\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ 的扫描速率进行刻蚀,柔性PET基薄膜可采用1.2 W的刻蚀功率和 $500\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ 的扫描速率进行刻蚀;扫描速率越慢、激光功率越高,对薄膜的刻蚀速率就会越快;激光功率过高会导致柔性PET衬底发生高温热熔化而凸起形变,因此刻蚀时应适当降低刻蚀功率。综合而言,采用激光刻蚀法可高效率、高品质地实现对不同衬底上薄膜的图形化制作。

关键词: 激光打标;刻蚀;TCO薄膜;导电电极

中图分类号: TB43

文献标志码: A

文章编号: 1673-9981(2022)03-0384-05

引文格式: 张耿,陈榕佳,黄晓园,等. 基于不同衬底的TCO薄膜的激光刻蚀工艺研究[J]. 材料研究与应用,2022,16(3):384-388.

ZHANG Geng, CHEN Rongjia, HUANG Xiaoyuan, et al. Study on Laser Etching of TCO Thin-Films on Different Substrates [J]. Materials Research and Application, 2022, 16(3): 384-388.

TCO(Transparent Conducting Oxide)薄膜是一种采用透明导电氧化物材料制作的导电薄膜,常见的有ITO(Indium Tin Oxide)、FTO(Fluorine-Doped Tin Oxide)、TZO(Tin Zinc Oxide)、IZO(Indium Zinc Oxide)等薄膜材料^[1]。TCO薄膜不仅具有良好的导电性,同时还具有透光性,被广泛用于显示器件^[2]、光伏太阳能电池^[3]、电致变色玻璃^[4]、平面传感器^[5]等领域,也常被用于基于柔性衬底上的光电器件当中^[6]。而在这些器件应用中,TCO薄膜往往需要被刻蚀成具有独立的、阵列分布的图形化形状,以配合实现器件结构和性能。

常见的TCO薄膜刻蚀方法主要有化学刻蚀法和激光刻蚀法。化学蚀刻法较激光法的成本更加低廉、在大批量生产加工过程中效率更高、前期投入成本更低,但是其缺点也很明显,存在保真性差、有耗材、对环境会造成一定的污染、可控性差等问题^[7]。

相较而言,激光刻蚀法的工艺适应性强,不受加工图形限制,同等级别条件下可以做到更加精密、线宽更窄、线间距更小、操作简便,随时都可以加工导入图形或绘制图形而不受限制,特别适合于实验室研究或小批量生产^[8]。

激光刻蚀是将激光束作用于物体表面而引起物体形状或性能改变的加工过程^[9]。影响刻蚀效果的主要因素包括工作功率、扫描速率、薄膜类型以及衬底材料等^[10],刻蚀目标要求能够将薄膜高效率切断形成独立线条,线条边缘光滑,并且尽量不损伤衬底表面。

本文重点研究采用激光技术刻蚀基于不同衬底类型的TCO薄膜的工艺控制条件,考察不同的工作功率和扫描速率下的刻蚀工艺效果,并通过测试分析刻蚀前后样品的外观、光学、电学特性变化,获得最佳的刻蚀条件,同时探讨激光刻蚀技术在TCO薄

收稿日期:2022-04-17

基金项目:广东省普通高校重点科研平台和项目(2020ZDZX3075);东莞市重点领域研发项目(20201200300102);东莞市科技特派员项目(20201800500302);校级质量工程项目(201802021,2018020110,201902078)

作者简介:张耿(1981-),男,广东梅州人,博士,讲师,主要从事光电功能材料与器件技术相关研究,E-mail:zhanggeng@dgut.edu.cn。

通信作者:王红成(1981-),男,湖南衡阳人,博士,教授,主要从事非线性光学及光电技术相关领域研究,E-mail:wanghc@dgut.edu.cn。

膜刻蚀中的应用。

1 实验部分

1.1 不同类型的TCO薄膜样品

选用了基于玻璃衬底的ITO薄膜、FTO薄膜及制作在PET柔性基材上的ITO薄膜进行对照实验,他们均为工业商用化产品中较具代表性的TCO材料类型,购买于佛山市源晶美玻璃有限公司。

1.2 激光打标设备及其参数设置

刻蚀工艺采用一台商用的激光打标机,其规格为UV系YVO4半导体端面泵浦紫外型,由东莞盛雄激光设备有限公司制造。激光系统选用固定式导光系统,激光波长355 nm、激光设备功率3—8 W,最大刻蚀速率8000 mm·s⁻¹。该设备可通过调节电流的大小来实现对激光输出功率的控制,调节电流与输出功率的对应关系如表1所示。

表1 调节电流与输出功率对照参考表
Table 1 Reference of control current and output power

电流/A	功率/W
7.0	3.5
6.5	3.1
6.0	2.8
5.5	2.3
5.0	1.2
4.5	0.7

1.3 测试与表征方法

刻蚀前后需对样品的表面形貌、光电特性进行分析表征,以评价激光刻蚀的工艺效果。采用光学显微镜(CX31型,Olympus公司)对样品的表面微观形貌进行观察,采用台阶仪(Dektak XT型,Bruker公司)对膜层厚度进行检测,采用数字万用表(Fluke)对相邻电极间的阻值(是否刻蚀断开的判断依据)变化进行监测。

2 结果分析与讨论

2.1 TCO薄膜的厚度

TCO薄膜的厚度是薄膜直观形貌的基本参数,它既影响了薄膜的光电性能,同时也为后续工艺提供刻蚀深度的参考值。首先采用酸腐蚀法在不同的TCO薄膜表面上刻蚀形成单边台阶,然后使用台阶仪测量其薄膜厚度。监测得到3种TCO薄膜厚度

(H)分别为 $H_{\text{ITO}}=180\pm 20$ nm、 $H_{\text{FTO}}=550\pm 20$ nm和 $H_{\text{PET-ITO}}=110\pm 20$ nm。所选导电玻璃为显示和传感领域中常见的产品规格,方块电阻约为5—10 Ω/\square 。

2.2 不同电流(功率)对TCO薄膜刻蚀效果的影响

功率是激光刻蚀能量的重要衡量参数,可以通过选择不同的电流值来调制不同的功率水平。实验中设定扫描速率为500 mm·s⁻¹、重复频率30 kHz时,分别以4.5、5.0、5.5、6.0、6.5和7.0 A的控制电流进行刻蚀试验。

采用台阶仪对刻蚀形貌进行观测,刻蚀深度和线宽分别如图1和图2所示。图1为不同功率下激光刻蚀TCO薄膜形成的刻蚀深度。从图1可见,对于玻璃衬底上ITO和FTO薄膜而言,随着激光功率(电流)的增大,刻蚀线的深度越深。当电流值控制在5.0—6.0 A之间时,所得到刻蚀深度与前面检测的薄膜厚度值较接近,且用万用表监控电极与电极之间的电阻值超过200 M Ω ,表明薄膜已被彻底刻蚀且衬底未有明显损伤;当电流值为4.5 A时,电极间的电阻值小于100 M Ω ,表明薄膜尚未被刻蚀透,仍有残留;当电流值高于6.0 A时,刻蚀深度大于薄膜厚度的参考值,且电极间的电阻值高于200 M Ω ,表明薄膜已被彻底刻蚀,薄膜底部的衬底也受到了一定程度的损伤。从图1还可见:对于柔性PET衬底上的ITO而言,电流值在5.0—5.5 A之间时,刻蚀深度与薄膜厚度值接近,且电极间的电阻值超过200 M Ω ;电流值为4.5 A时,同样存在薄膜未被彻底刻蚀的情形;而电流高于5.5 A,特别是高于6.0 A以上时,刻蚀深度出现了较大幅度的增加。推测认为,大电流产生的激光可能熔化了柔性PET衬底,造成衬底较大的损伤。

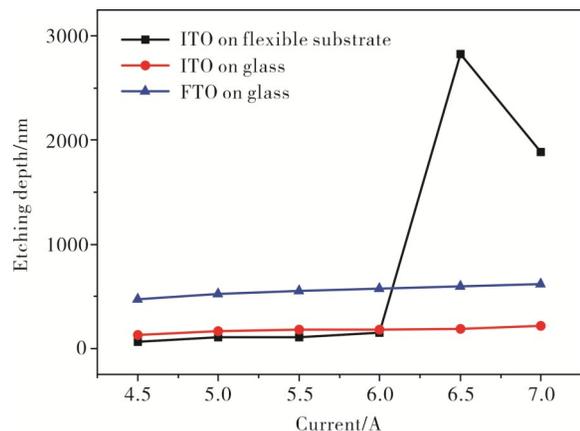


图1 不同功率下激光刻蚀TCO薄膜形成的刻蚀深度

Figure 1 Etching depth of TCO film formed by laser etching at different power

图2为不同功率下激光刻蚀TCO薄膜形成的单线沟槽线宽。从图2可见:对于玻璃衬底上ITO和FTO薄膜而言,当电流值控制在5.5—6.0 A时,线宽相对较均匀且稳定;对于柔性PET衬底上的ITO而言,当电流值控制在5.0—5.5 A时,线宽相对较均匀且稳定;当电流值高于6.0 A时,3种样品的线宽明显增加且不稳定。用显微镜辅助观察刻蚀线条的边缘外观也可以看出,当电流值为5.0—5.5 A时,线条边缘均相对较光滑。

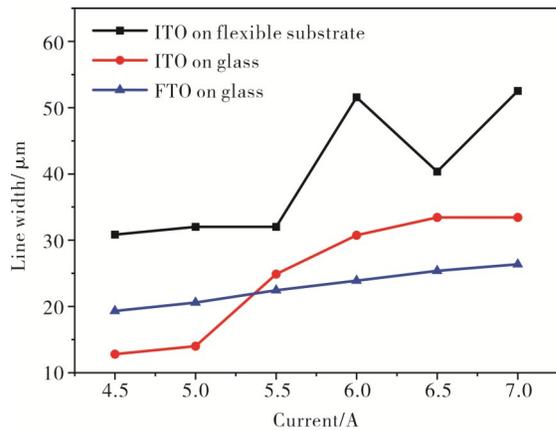
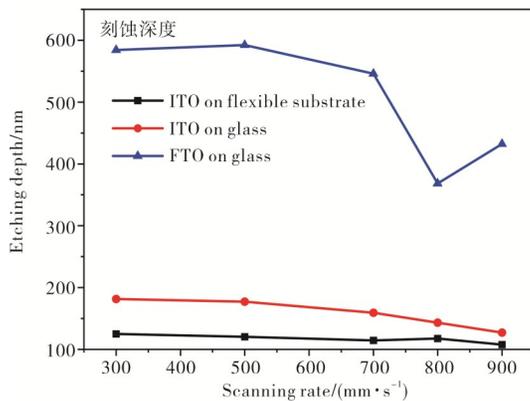


图2 不同功率下激光刻蚀TCO薄膜形成的线宽度
Figure 2 Line width of TCO film formed by laser etching at different power



2.3 不同扫描速率对TCO薄膜刻蚀效果的影响

激光的扫描速率对于刻蚀工艺而言,代表着单位时间、单位长度内的刻蚀能量的高低。为考察不同扫描速率对TCO薄膜刻蚀效果的影响,统一设定激光器的电流为5.5 A,重复频率为30 kHz,扫描速率分别为900、800、700、500、300 mm·s⁻¹。同样,通过监测刻蚀线条的深度及宽度来反映刻蚀效果,结果如图3所示。对于玻璃衬底上ITO和FTO薄膜而言,当扫描速率大于550 mm·s⁻¹时,由于激光在每个打标点停留的时间不足,TCO薄膜没有被完全刻蚀;当扫描速率小于500 mm·s⁻¹时,由于激光在每个打标点上停留的时间过长,导致薄膜被完全刻蚀,并且极可能已经伤及衬底;当扫描速率为500 mm·s⁻¹时,薄膜刻蚀均匀,并且未刻蚀到玻璃衬底。对于基于柔性PET衬底的ITO薄膜而言,测得经扫描速率为600—900 mm·s⁻¹刻蚀后的相邻电极间电阻小于200 MΩ,说明在此速率范围内激光未能将薄膜彻底刻蚀穿透;当扫描速率为100—500 mm·s⁻¹时,刻蚀线两侧的电导均为无穷大,说明以上速率的激光均已将薄膜刻蚀穿透。综合上述结果可知,将激光器扫描速率控制在500 mm·s⁻¹时的刻蚀效果最佳。

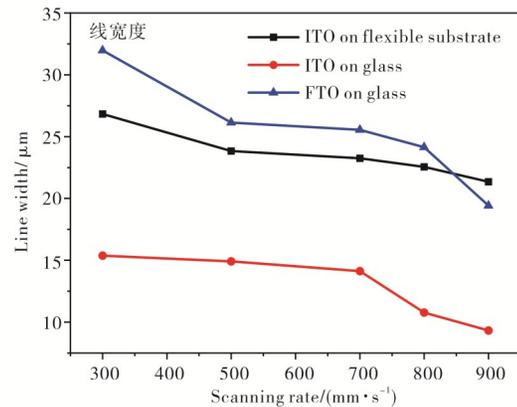


图3 不同扫描速率下激光刻蚀TCO薄膜形成的刻蚀深度及线宽度

Figure 3 Etching depth and line width of TCO film formed by laser etching at different scanning rates

2.4 不同的功率和扫描速率对柔性PET衬底的影响

为了解不同功率及扫描速率对基于柔性PET衬底的ITO样品的刻蚀效果,采用台阶仪检测了不同条件下的2D截面相对高度的形貌。图4为激光刻蚀基于柔性PET衬底的ITO薄膜的效果。从图4可见,当激光器输出电流为6.0 A以上时,激光刻

蚀柔性衬底薄膜后,在所刻蚀的位置表面没有出现凹陷的情况,反而出现了凸起现象。针对柔性PET的热学特征,由于柔性ITO薄膜的衬底为有机塑料,高功率的激光使其吸收能量受热膨胀而产生形变,因而发生了表面凸起现象,即由于激光输出功率过高,在激光将薄膜完全刻蚀后,剩余的能量对柔性ITO薄膜的衬底造成了破坏。相较于使用玻璃作为衬底,柔性PET材料对高功率的激光敏感度较高,

因此对基于该衬底的 TCO 薄膜进行刻蚀时,应对激光器的输出功率和稳定性提出更加严格的要求。从图 5 还可见,在输出电流控制为 5.0 A 条件下,对于基于柔性衬底和玻璃衬底的薄膜刻蚀时扫描速率的影响大致接近。当扫描速率为 $300 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ 或 500

$\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ 时,线条边缘相对较光滑;而当扫描速率较高 ($\geq 700 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$) 时,线条表面出现锯齿状。因此,综合刻蚀效率和刻蚀效果两方面的表现,认为采用激光刻蚀 TCO 薄膜时,最佳的扫描速率为 $500 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ 。

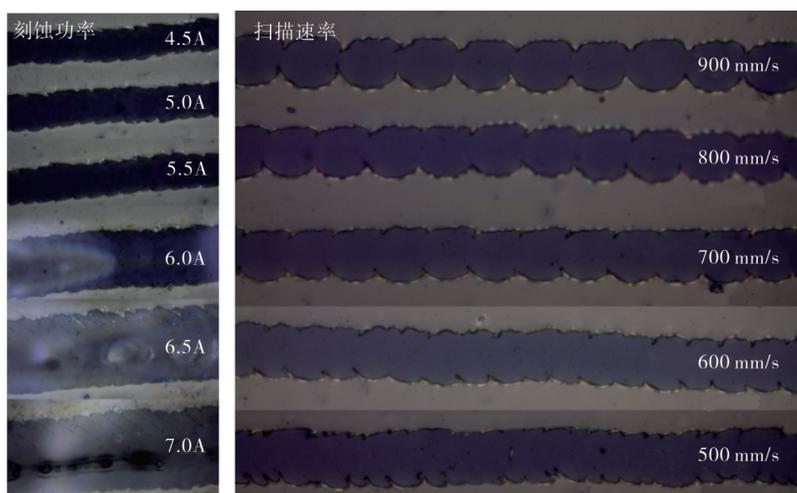


图 4 激光刻蚀基于柔性 PET 衬底的 ITO 薄膜的效果图

Figure 4 Laser etching of ITO film on flexible pet substrate

综合上述结果,对于 3 种不同的 TCO 薄膜样品,扫描速率控制在 $500 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ 时的刻蚀效果最佳。其中对于玻璃衬底上 ITO 和 FTO 薄膜,激光器电流控制在 5.5 A 时的刻蚀效果最佳;对于柔性 PET 衬底上的 ITO 薄膜,激光器电流控制在 5.0 A 时的刻蚀效果最佳。

3 结论

通过系统的考察与研究,得到基于不同衬底的 TCO 薄膜的最佳激光刻蚀功率及扫描速率条件。总体而言,激光功率越高、扫描速率越慢,对薄膜的刻蚀速率就越快。对基于玻璃衬底的 ITO 薄膜、FTO 薄膜而言,最佳的刻蚀功率为 2.3 W (对应电流值为 5.5 A),扫描速率为 $500 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$;对基于柔性 PET 衬底的 ITO 膜而言,最佳的刻蚀功率为 1.2 W (对应电流值为 5.0 A),扫描速率为 $500 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ 。在最优条件下,膜层可被完全刻蚀掉,而衬底未出现明显损伤。此外,研究中还发现,激光功率过高会导致柔性 PET 衬底发生高温热熔化而凸起形变,影响薄膜刻蚀效果,因此采用激光刻蚀基于柔性 PET 衬底的 TCO 薄膜时应适当降低刻蚀功率。

参考文献:

- [1] CIROCKA A, ZARZECZANSKA D, WCISLO A. Good choice of electrode material as the key to creating electrochemical sensors-characteristics of carbon materials and transparent conductive oxides (TCO) [J]. *Materials*, 2021, 14(16): 4743.
- [2] ALEKSANDROVA M, KURTEV N, VIDEKOV V, et al. Material alternative to ITO for transparent conductive electrode in flexible display and photovoltaic devices [J]. *Microelectronic Engineering*, 2015, 145: 112-116.
- [3] MESSMER C, TUTSCH L, PINGEL S, et al. Optimized front TCO and metal grid electrode for module-integrated perovskite-silicon tandem solar cells [J]. *Progress in Photovoltaics*, 2022, 30(4): 374-383.
- [4] ROEDER M, BELEKE A B, GUNTOW U, et al. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ and LiMn_2O_4 thin-film electrodes on transparent conducting oxides for all-solid-state and electrochromic applications [J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 301: 35-40.
- [5] SHIM Y S, MOON H G, KIM D H, et al. Transparent conducting oxide electrodes for novel metal oxide gas sensors [J]. *Sensors and Actuators B-*

- Chemical, 2011, 160(1):357-363.
- [6] GUO Wenxi, XU Zijie, ZHANG Fayin, et al. Recent development of transparent conducting oxide-free flexible thin-film solar cells [J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26(48):8855-8884.
- [7] LIU X Q, CHENG R, ZHENG J X, et al. Wear-resistant blazed gratings fabricated by etching-assisted femtosecond laser lithography [J]. *Journal of Lightwave Technology*, 2021, 39(14):4690-4694.
- [8] ZHOU W, LIU SY, LIU W, et al. Novel dry metal electrode with tilted microstructure fabricated with laser micromilling process [J]. *Sensors and Actuators A-Physical*, 2017, 264:76-83.
- [9] QIAN Y F, JIANG M Q, ZHANG Z Y, et al. Microstructures and mechanical properties of Zr-based metallic glass ablated by nanosecond pulsed laser in various gas atmospheres [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 901:163717.
- [10] XIE Q, HONG M H, TAN H L, et al. Fabrication of nanostructures with laser interference lithography [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, 449(1-2): 261-264.

Study on Laser Etching of TCO Thin-Films on Different Substrates

ZHANG Geng, CHEN Rongjia, HUANG Xiaoyuan, ZHANG Shaoqiang, ZHENG Hua, YE Hai, WANG Hongcheng*
(School of Electrical Engineering & Intelligentization, Dongguan University of Technology, Dongguan 523808, China)

Abstract: To realize the patterned fabrication of transparent conductive thin films based on different substrates, the optimization process of laser etching TCO thin films such as ITO and FTO based on glass and flexible PET substrates was studied. The influence of different working power and scanning rates of the laser equipment on the etching effect was investigated. The results show that the films based on the glass substrate can be etched with an etching power of 2.3 W and a scanning rate of $500 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$, and the films based on the flexible PET substrate can be etched with an etching power of 1.2 W and a scanning rate of $500 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$. The slower the scanning rate and the higher the laser power, the faster the etching rate of the film is. Because high laser power will cause high temperature thermal melting and bulge deformation of the flexible pet substrate, the etching power should be properly reduced during etching. In all, thin films on different substrates can be patterned with high efficiency and high quality by laser etching.

Keywords: laser lithography; etching; TCO thin film; conducting electrode

(学术编辑:褚欣)