

文章编号:1673-9981(2016)03-0167-04

氧流量对电子束蒸发 ITO 薄膜特性影响的研究*

刘晓燕,任 远,刘久澄,刘宁炆,张 康,黄朝辉,陈志涛

广东省半导体产业技术研究院,广东 广州 510650

摘 要:研究电子束蒸发 ITO 过程中,氧流量对制备的 ITO 薄膜形貌以及电阻率的影响,并分析了其影响的机理.结果表明,在保持温度、真空度、转速和生长速率不变的条件下,氧流量为 2 sccm 时,制备的 ITO 薄膜最优,其电阻率为 $2.2 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$,在 450~460 nm 处的透过率超过 98%,折射率为 1.7.

关键词:氧流量;电子束蒸发;ITO;电阻率;透过率

中图分类号:TN312.8

文献标识码:A

LED 具有绿色、节能、高效等优点,被认为是可以替代白炽灯、荧光灯等传统照明的绿色光源.在固态光源方面,发光效率高且寿命长的 GaN 基紫光、蓝光及白光发光二极管等器件已实现商品化,掀起了半导体照明革命.由 GaN 基蓝光 LED 与荧光粉制作的白光光源,其效率已经超越了传统照明的荧光灯,并且凭其优异的性能已经在照明和显示领域广泛应用.

在 GaN 基 LED 结构中,*p*-GaN 材料的掺杂元素 Mg 容易被 H 元素钝化,形成 Mg-H 键,所以对 *p*-GaN 材料很难实现较高载流子浓度的掺杂.同时,由于 *p*-GaN 很薄,电流扩展能力很差,所以需在其表面沉积一层导电层作为 *p*-GaN 的欧姆接触层和电流扩展层.起初,研究人员采用 Pt/Ni/Au, Pd/Ni/Au 和 Rh/Ni 等具有较大功函数的金属制作 *p*-GaN 的欧姆接触电极,其比接触电阻率达 $10^{-6} \sim 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}^2$ 量级^[1-3].然而在正装结构 LED 中,*p*-GaN 作为出光面,纯金属体系的欧姆接触不能满足透光的要求,所以人们对透明欧姆接触电极进行了大量研究.研究最多的为 ITO, NiAu, TaTi 和 ZnO 等^[4-9].由于 ITO 材料对蓝光的透光率大于 90%,同

时又具有优异的导电性能,因此 ITO 材料被广泛的应用于蓝光 LED 芯片^[10-11].

本研究是采用电子束蒸发工艺制备 ITO 薄膜,并通过改变蒸发过程中的氧流量制得不同的 ITO 薄膜,然后对其形貌、导电率、透过率和折射率进行表征,以获得最优的导电性和透过率的 ITO 薄膜的制备条件,这对进一步提高 GaN 基 LED 的光提取效率意义重大.

1 实验部分

1.1 ITO 薄膜的制备

采用电子束蒸发的方法在石英片上蒸镀 ITO 薄膜,通过改变蒸发过程中的氧流量,研究 ITO 薄膜性质的变化.首先对石英片进行清洗:用 52 ℃ 丙酮清洗 5 min, 73 ℃ 乙醇清洗 5 min,再用去离子水冲洗三次,最后用氮气枪吹干备用.将清洗干净的石英片放入 Peva-600I 型电子束蒸发台中,用 *m* (In_2O_3): *m* (SnO_2)=95 : 5 的 ITO 靶材,在保持电子束蒸发温度 300 ℃、真空度 4.0×10^{-4} Pa、转速

收稿日期:2016-07-22
* 基金项目:广东省创新团队(2013C067);广东省科技计划项目(2016B070701023);广东省重大科技专项(2014B010119003, 2015B010112002);广东省应用型科技研发专项(2015B010129010, 2015B010134001, 2015B010132004);广东省科研基础条件建设专题(2016GDASPT-0313, 2016GDASPT-0219)
作者简介:刘晓燕(1986-),女,山东潍坊人,工程师,博士.

10 r/min 和生长速率 0.1 nm/s 的条件下,通过改变氧流量来制备不同的 ITO 薄膜.

1.2 ITO 薄膜的表征

采用 FEI Quanta 650 扫描电镜对 ITO 的形貌进行表征;用上海乾峰电子仪器 SB120/2 方阻测试仪对 ITO 的方阻进行表征;用岛津 UV2600 紫外分光光度计对 ITO 的透过率进行表征;用 HORIBA UVISEL 椭偏仪对 ITO 的折射率进行表征.

2 试验结果与分析

2.1 氧流量对 ITO 薄膜形貌的影响

图 1 为氧流量分别为 12,6,3,2.5,2 sccm 的条件下生长的 ITO 薄膜的形貌.由图 1 可看出,当氧

流量为 12 sccm 时,制得的 ITO 薄膜非常致密.当氧流量降至 6 sccm 时,制得的 ITO 薄膜呈现直径几十纳米的圆形颗粒状;当氧流量降至 3 sccm 时,ITO 薄膜的颗粒直径变大,但是形状未发生改变.当氧流量继续降低为 2.5,2 sccm 时,ITO 薄膜的颗粒由圆形变为不规则的形状,同时颗粒尺寸变大.

这是由于在电子束蒸发 ITO 的过程中,通过电子束加热使坩埚里的 ITO 源熔融,在高温下 ITO 源内成分 In_2O_3 和 SnO_2 分解成含有部分金属 In 和 Sn 的 ITO 源并向蒸发架移动.在一定的氧流量范围内,随着氧流量的降低,In 和 Sn 与氧接触的机会减少,与氧原子形成氧化物的几率减小,成核几率减小,促进了新形成的 In_2O_3 与 SnO_2 在已成核晶粒上的生长,所以得到的 ITO 的颗粒度在不断的增加.

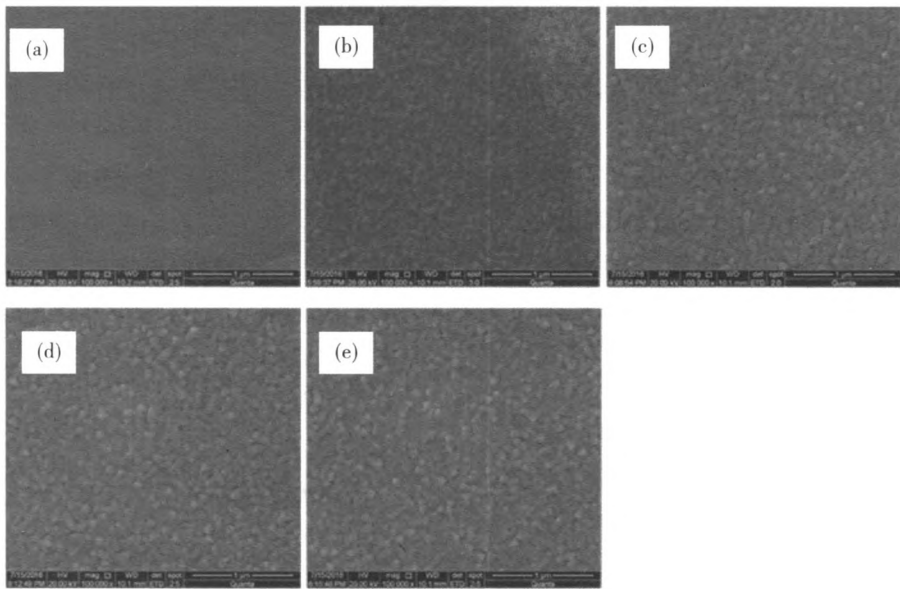


图 1 不同氧流量条件下生长的 ITO 薄膜的 SEM 图

(a)12 sccm;(b)6 sccm;(c)3 sccm;(d)2.5 sccm;(e)2 sccm

Fig. 1 The SEM image of the ITO films fabricated with different oxygen flow

2.2 氧流量对 ITO 薄膜电阻率的影响

ITO 薄膜的方块电阻是电学性能的基本参数,实验中主要通过测量薄膜的方块电阻来表征薄膜的性能^[12].

$$\rho=1/\sigma=R_{\square}\times h, \tag{1}$$

式(1)中 $R_{\square}$ 为薄膜的方块电阻, ρ 为薄膜的电阻率, h 为薄膜厚度.

表 1 为不同氧流量下制得的 ITO 薄膜的方阻

表 1 不同氧流量下 ITO 薄膜的方阻和厚度

Table1 The square resistance and thickness of the ITO films fabricated varied with different oxygen flow

样品	氧流量/sccm	方阻/ Ω	厚度/nm
1	12	27	706.7
2	6	46	140.4
3	3	21.2	229.1
4	2.5	14.5	229.2
5	2	8.7	250.0

和厚度,将薄膜的方阻和厚度代入式(1),可获得薄膜的电阻率.图 2 为氧流量对 ITO 薄膜电阻率的影响.

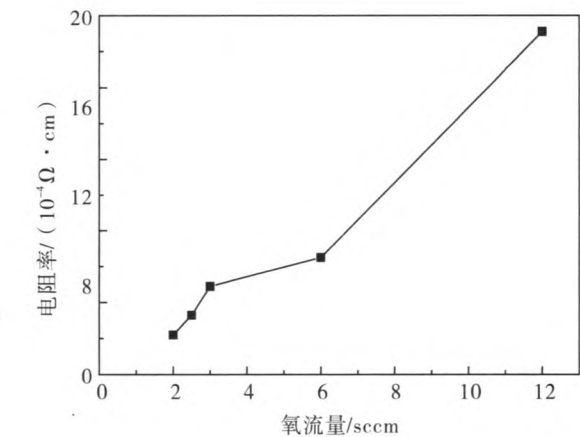


图 2 氧流量对 ITO 薄膜电阻率的影响

Fig.2 The influence of oxygen flow on the resistance of ITO films

由图 2 可知,在一定氧流量范围内(2~12 sccm),随着氧流量的降低,ITO 薄膜的电阻率降低.这是由 ITO 本身的性质以及生长条件决定的: ITO 之所以具备半导体的导电性能是由于在 In_2O_3 中掺入的 Sn, Sn 元素可以替代 In_2O_3 中的 In 以 SnO_2 存在,形成的 SnO_2 将贡献一个电子到导带上;同时,在一定的缺氧状态下产生氧空位,形成载流子浓度可达 $10^{20}\sim10^{21}\text{cm}^{-3}$ 量级、迁移率 $10\sim30\text{cm}^2/\text{vs}^{[13]}$. 在氧流量较小时,氧空位浓度大,相应的载流子浓度也大,所以电阻率比较低.随着氧流量的增加电阻率升高,是因为氧空位减少,且晶化率不够好,载流子迁移率的增加不足以弥补氧空位浓度降低而引起的电阻率提高.当氧流量为 2 sccm 时,ITO 薄膜的电阻率为 $2.2\times10^{-4}\Omega\cdot\text{cm}$. 这是 ITO 薄膜作为 p-GaN 的欧姆接触以及电流扩展层的非常理想的电阻率.

2.3 优化的 ITO 薄膜透过率表征

作为 LED 出光面的 p-GaN,其电流扩展层只具备低的电阻率还远远不够,还需要有良好的透过率及折射率.由图 3 可知,当氧流量为 2 sccm 时,ITO 薄膜在 450~460 nm 处的透过率超过 98%,这说明氧流量为 2 sccm 时足以使 In 和 Sn 原子充分氧化并生成透光的 In_2O_3 和 SnO_2 ,而不是因缺氧生成挡光的 SnO 材料.因此,当氧流量为 2 sccm 时制备的 ITO 薄膜透过率也满足 p-GaN 表面电流扩展层对

透过率的要求.

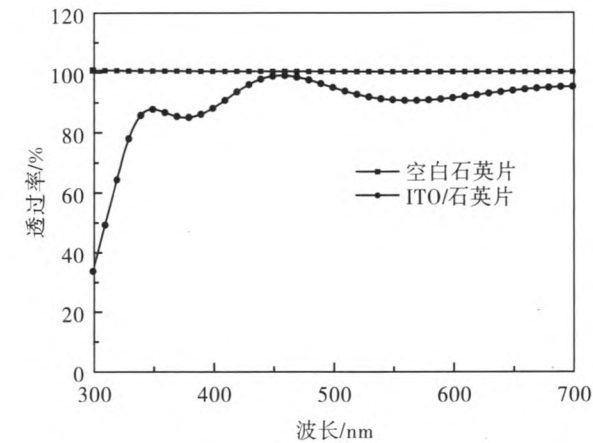


图 3 氧流量为 2 sccm 时生长的 ITO 薄膜的透过率曲线

Fig.3 The transmittance of ITO films fabricated with the oxygen flow of 2 sccm

2.4 优化的 ITO 薄膜折射率表征

图 4 为氧流量 2 sccm 时生长的 ITO 薄膜的折射率随波长变化的曲线.由图 4 可知,在波长 450~460 nm 处,ITO 薄膜材料的折射率为 1.7 左右.在 GaN 基蓝光 LED 中,量子阱发出的光会经过 p-GaN-ITO-SiO₂-硅胶-空气的路径出射.其中 p-GaN 的折射率为 2.5,PECVD 生长的 SiO₂ 折射率为 1.6 左右,这符合折射率渐变的规律;同时,氧流量为 2 sccm 时生长的 ITO 薄膜具有粗糙的表面,这些都有利于提高 LED 的出光效率.

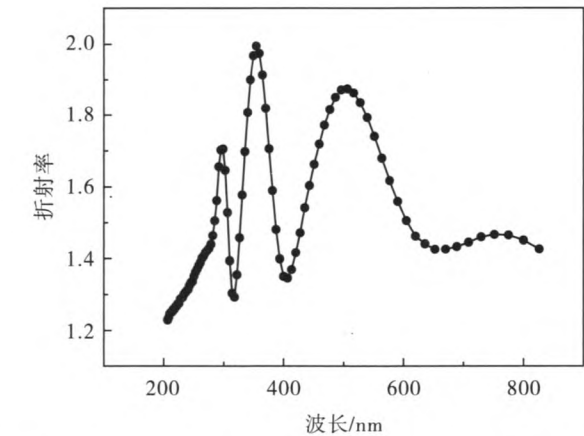


图 4 氧流量为 2 sccm 时生长的 ITO 薄膜的折射率曲线

Fig.4 The refractive index of ITO films fabricated with the oxygen flow of 2 sccm

3 结 论

在一定的氧流量范围内(2~12 sccm),随着氧流量的减小,ITO 薄膜的颗粒度变大,电阻率变小.在优化的电子束蒸发条件下:氧流量 2 sccm、温度 300 °C、真空度 4.0×10^{-4} Pa、转速 10 r/min、生长速率 0.1 nm/s,可制备出电阻率为 $2.2 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 、在 450~460 nm 处的透过率超过 98%、折射率为 1.7 左右的 ITO 薄膜,将其作为 p-GaN 的电流扩展层,有利于 LED 光提取效率的提高.

参考文献:

- [1] JANG J S, CHANG I S, KIM H K, et al. Low-resistance Pt/Ni/Au ohmic contacts to p-type GaN[J]. Applied Physics Letters, 1999, 74(1): 70-72.
- [2] CHO H, HOSSAIN T, BAE J, et al. Characterization of Pd/Ni/Au ohmic contacts on p-GaN[J]. Solid State Electronics, 2005, 49(5): 774-778.
- [3] SONG J O, LEEM D S, KWAK J S, et al. High-quality nonalloyed rhodium-based ohmic contacts to p-type GaN[J]. Applied Physics Letters, 2003, 83(12): 2372-2374.
- [4] JANG H W, KIM S Y, LEE J L. Mechanism for Ohmic contact formation of oxidized Ni/Au on p-type GaN[J]. Journal of Applied Physics, 2003, 94 (3): 1-5.
- [5] DELUCCA J M, VENUGOPALAN H S, MOHNEY S E, et al. Ohmic contacts formed by electro deposition and physical vapor deposition on p-GaN[J]. Applied Physics Letters, 1998, 73: 3402-3404.
- [6] SUZUKI M, ARAI T, KAWAKNMI T, et al. Formation and deterioration mechanisms of low-resistance TaTi ohmic contacts for p-GaN[J]. Journal of Applied Physics, 1999, 86: 5079-5084.
- [7] MARAGALITH T, BUCHINSKY O, COHEN D A, et al. Indium tin oxide contacts to gallium nitride optoelectronic devices[J]. Applied Physics Letters, 1999, 74: 3930-3932.
- [8] KIM D W, SUNG Y J, PARK J W, et al. A study of transparent indium tin oxide (ITO) contact to p-GaN[J]. Thin Solid Films, 2001, 398-399: 87-92.
- [9] LIM J H, HWANG D K, KIM H S, et al. Low-resistivity and transparent indium-oxide-doped ZnO ohmic contact to p-type GaN[J]. Applied Physics Letters, 2004, 85: 6191-6193.
- [10] MARGALITH T, BUCHINSKY O, COHEN D A, et al. Indium tin oxide contacts to gallium nitride optoelectronic devices[J]. Applied Physics Letters, 1999, 74(26): 3930-3932.
- [11] KIM D W, SUNG Y J, PARK J W. A study of transparent indium tin oxide (ITO) contact to p-GaN[J]. Thin Solid Films, 2001, 398: 87-92.
- [12] 关自强. ITO 薄膜方块电阻测试方法的探讨[J]. 真空, 2014(3): 44-48.
- [13] 张怀武. 偏压对溅射 ITO 膜载流子浓度和迁移率的影响[J]. 半导体光电, 1993(1): 89-92.

The effect of oxygen flow on the properties of ITO thin films evaporated by E-beam

LIU Xiaoyan, REN Yuan, LIU Jiucheng, LIU Ningyang, ZHANG Kang, HUANG Zhaohui, CHEN Zhitao
Guangdong Institute of Semiconductor Industrial Technology, Guangzhou 510650, China

Abstract: Effect of oxygen flow on the morphologies and resistivity of ITO thin films evaporated by E-beam are investigated in this study. The effect of related mechanism is also discussed. With the same temperature, vacuum, rotate speed, growth rate, optimal ITO thin films are evaporated using the oxygen flow of 2sccm. The resistance of the optimal ITO thin films is $2.2 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$. The transmittance of the optimal ITO thin films is 98% under the wavelength range of 450-460nm. The refractive index of the optimal ITO thin films is 1.7.

Key words: oxygen flow; E-beam evaporation; ITO; resistivity; optical transparency