



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105821378 B

(45)授权公告日 2019.03.08

(21)申请号 201610339080.2

(22)申请日 2016.05.20

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105821378 A

(43)申请公布日 2016.08.03

(73)专利权人 郑州大学

地址 450001 河南省郑州市科学大道100号

(72)发明人 邵国胜 胡俊华 郭美澜 宋安刚 韩小平

(74)专利代理机构 郑州睿信知识产权代理有限公司 41119

代理人 牛爱周

(51)Int.Cl.

G23C 14/08(2006.01)

G23C 14/46(2006.01)

G23C 14/58(2006.01)

(56)对比文件

CN 101460651 A,2009.06.17,全文.

CN 1914695 A,2007.02.14,全文.

JP 特开2000-273622 A,2000.10.03,全文.

CN 102459110 A,2012.05.16,全文.

付振亚. 铌掺杂二氧化钛透明导电氧化物薄膜的制备及其光电性能的优化.《中国优秀硕士学位论文全文数据库 工程科技I辑》.2015,(第02期),第19、24-25和32-35页.

Ai Yoshie Suzuki, et al.,.High transparency and electrical conductivity of SnO₂:Nb thin films formed through (001)-oriented SnO:Nb on glass substrate.《Applied Physics Express》.2012,(第5期),第011103-1-3页.

Ai Yoshie Suzuki, et al.,.High transparency and electrical conductivity of SnO₂:Nb thin films formed through (001)-oriented SnO:Nb on glass substrate.《Applied Physics Express》.2012,(第5期),第011103-1-3页.

审查员 张擎

权利要求书1页 说明书10页 附图5页

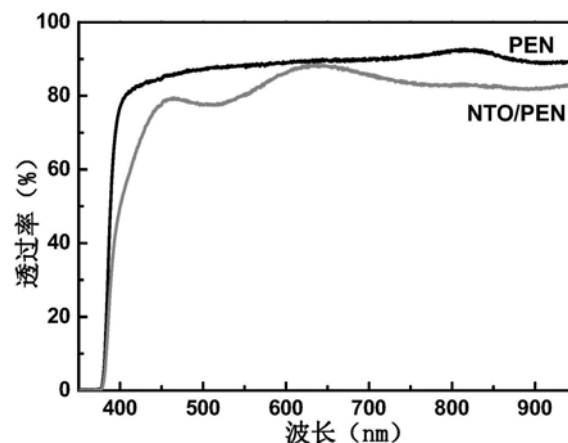
(54)发明名称

一种铌掺杂二氧化锡透明导电膜及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种铌掺杂二氧化锡透明导电膜及其制备方法,所述铌掺杂二氧化锡透明导电膜由以下原子数百分比的组分组成:0.63%~70%,其余为Nb和Sn;其中,Nb的原子数为Nb、Sn原子总数的1%~9%。该透明导电膜是采用远源等离子体溅射技术在衬底上溅射沉积制成的。本发明的透明导电膜载流子迁移率高达18cm²V⁻¹s⁻¹,对可见光的透射率在85%以上,电阻率低至10⁻⁴Ω·cm,近紫外及可见光范围内透明,可广泛用于太阳能电池和透明光电器件;该透明导电膜光电性能优异,成分简单,原材料丰富,制备过程工艺可控,环境友好,大大节约了生产成本和时间,适用于柔性光电及光伏器件,应用前景广

阔。



1. 一种铌掺杂二氧化锡透明导电膜,其特征在于:该透明导电膜由以下原子数百分比的组分组成:0.63%~70%,其余为Nb和Sn;其中,Nb的原子数为Nb、Sn原子总数的1%~9%;

所述铌掺杂二氧化锡透明导电膜由包括如下步骤的方法制得:

1) 以氩气为等离子体气源,以氧气为反应气体,采用远源等离子体溅射技术在衬底上溅射沉积薄膜,得半成品;溅射沉积薄膜之前,将溅射腔体内抽真空至真空度不大于 2.0×10^{-3} Pa;溅射过程中,通入氧气的体积流量占氧气与氩气通入总体积流量的1.5%~8%,溅射腔体内的压力为0.35、0.4或者0.45Pa;溅射过程中,靶材直流功率密度为 $1 \sim 12$ W/cm²,使靶材当量偏压在-60~-550V;

2) 将步骤1)所得半成品进行退火处理,即得;所述退火处理的温度为100~400℃,保温时间为3~20min;

溅射所用的靶材为铌锡合金或铌锡金属组合靶;所述铌锡合金中,Nb的原子数为Nb、Sn原子总数的1%~9%;所述铌锡金属组合靶中,铌靶的面积为铌靶、锡靶总面积的1%~9%。

2. 一种如权利要求1所述的铌掺杂二氧化锡透明导电膜的制备方法,其特征在于:包括以下步骤:

1) 以氩气为等离子体气源,以氧气为反应气体,采用远源等离子体溅射技术在衬底上溅射沉积薄膜,得半成品;溅射沉积薄膜之前,将溅射腔体内抽真空至真空度不大于 2.0×10^{-3} Pa;溅射过程中,通入氧气的体积流量占氧气与氩气通入总体积流量的1.5%~8%,溅射腔体内的压力为0.35、0.4或者0.45Pa;溅射过程中,靶材直流功率密度为 $1 \sim 12$ W/cm²,使靶材当量偏压在-60~-550V;

2) 将步骤1)所得半成品进行退火处理,即得;所述退火处理的温度为100~400℃,保温时间为3~20min;

溅射所用的靶材为铌锡合金或铌锡金属组合靶;所述铌锡合金中,Nb的原子数为Nb、Sn原子总数的1%~9%;所述铌锡金属组合靶中,铌靶的面积为铌靶、锡靶总面积的1%~9%。

3. 根据权利要求2所述的铌掺杂二氧化锡透明导电膜的制备方法,其特征在于:步骤1)的溅射过程中,等离子体源功率密度为 $2 \sim 24$ W/cm²,产生离子能量低于50eV的低能等离子体。

4. 根据权利要求2所述的铌掺杂二氧化锡透明导电膜的制备方法,其特征在于:步骤1)的溅射过程中,薄膜沉积速率为5~25nm/min,沉积时间为10~20min。

5. 根据权利要求2或3所述的铌掺杂二氧化锡透明导电膜的制备方法,其特征在于:步骤1)的溅射过程中,沉积时衬底加热温度不高于400℃。

一种铌掺杂二氧化锡透明导电膜及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于透明导电氧化物薄膜技术领域,具体涉及一种铌掺杂二氧化锡透明导电膜,同时还涉及一种铌掺杂二氧化锡透明导电膜的制备方法。

背景技术

[0002] 透明导电氧化物(transparent conductive oxide,简称TCOs)是一类应用广泛的半导体功能材料,主要包括In、Sn、Zn和Cd的氧化物及其复合多元氧化物薄膜材料,具有禁带宽、可见光谱区光透射率高和电阻率低等共同光电特性,作为光电器件的透明电极,广泛地应用于平板显示器件、触摸面板、太阳能光伏电池、反射热镜、气体敏感器件、特殊功能窗口涂层、透明PN结及光电子、微电子、真空电子器件等领域。透明导电氧化物薄膜,即TCO薄膜由于其具有高的可见光透过率以及低的电阻率,受到越来越多研究者的青睐,并且得到越来越广泛的应用,尤其是在电子领域和能源领域。

[0003] 近年来,新兴光电产品层出不穷,薄膜太阳能电池的研发逐渐向生产过度,从而使透明导电氧化物电极的市场也需求迅速扩展。同时,光电子产业的多样化也对透明导电氧化物电极提出了新的要求。目前,主流的TCO薄膜材料主要包括氧化铟锡(ITO)、铝掺杂氧化锌(AZO)、氟掺杂氧化锡(FTO)等。氧化铟锡(ITO)电阻率可达 $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$,透光性能优异,占据了超过80%的市场份额。但在实际应用中,铟(In, ITO主要元素)资源匮乏,若以现有消耗速度,预计全球铟资源将在短时间内消耗殆尽,ITO已不能满足日益增长的市场需求,因此寻找资源丰富,性能优异的新型透明导电氧化物电极材料迫在眉睫。

[0004] 氧化锡基的薄膜材料是一种较早地投入商业使用的TCO薄膜,与其他薄膜材料相比,氧化锡基薄膜的价格较为低廉,化学稳定性较强,耐酸蚀;热稳定性强,且具有较好的机械性能。氧化锡基的薄膜是一种N型宽禁带的半导体材料,禁带宽度在3.5eV到4eV之间,掺杂的氧化锡和未掺杂的氧化锡的晶体结构都是四方金红石型,它的晶胞为体心正交的平行六面体。理想状态下的氧化锡晶体的能带结构是价带全满,没有导电用空穴,而导带全空,没有自由电子提供载流子,所以理想情况下的氧化锡晶体是不导电的。但实际情况下,由于晶格内部锡原子和氧原子由于材料的热起伏引起的热震动会使得它们偏离既定位置,很容易产生锡原子位移和氧原子的空位,而氧空位的形成会使得薄膜材料产生一定量的载流子,从而使材料本身具有导电性。而本征的氧化锡的导电性能很差,对本征的氧化锡薄膜进行适当的掺杂可大幅度提高其导电性能。

[0005] 当对本征的氧化锡薄膜中掺杂氟元素时, F^- 会替代 O^{2-} 或者在原有的氧化锡晶体结构基础上形成间隙氟原子,从而显著增加薄膜中的载流子浓度,所以能大幅提高氧化锡薄膜的导电性。但是FTO薄膜在等离子体中的稳定性较差,不容易对其进行绒面腐蚀,在生产实际中只能利用高温在线化学气相沉积(CVD)的方法进行大规模的制备。化学气相沉积是把含有构成薄膜元素的一种或几种化合物或单质气体,供给衬底或基板,借助气相反应,在衬底或基板表面反应生成薄膜的方法。但是,该方法制备FTO薄膜灵活性较差,许多适宜形成膜层材料的气相先驱物缺乏或价格昂贵,实际生产中的应用受到一定的限制。另外,现有

的FTO薄膜的导电性能较差,比起其他的透明导电氧化物薄膜还是有一定差距,还不能满足实际应用的需要。

[0006] 现有技术中,CN102332325B公开了一种In、Sn、Mo、Nb共掺杂透明导电薄膜,其制备方法是将在 In_2O_3 、 SnO_2 、 Nb_2O_5 和 MoO_3 粉末混合后压制成型,然后在1000-1400℃下烧结,制得Nb、Mo、Sn共掺杂 In_2O_3 陶瓷靶材,所述 In_2O_3 、 SnO_2 、 Nb_2O_5 和 MoO_3 粉末的质量比为91:5:1:3;将Nb、Mo、Sn共掺杂 In_2O_3 陶瓷靶材至于脉冲激光沉积装置中沉积,制得In、Sn、Mo、Nb共掺杂透明导电薄膜,该透明导电薄膜的最低电阻率达 $2.33 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$,平均透光率在90%以上。上述内容提出了对包含 SnO_2 在内的多元氧化物进行多元素掺杂的TCO材料,但由这些多元氧化物TCO成分复杂,成本高,制备技术不易控制,光电性能不易保证,尚无法用于生产实际。

发明内容

[0007] 本发明的目的是提供一种铌掺杂二氧化锡透明导电膜,光电性能优异,成分简单,成本低。

[0008] 本发明的第二个目的是提供一种铌掺杂二氧化锡透明导电膜的制备方法。

[0009] 为了实现以上目的,本发明所采用的技术方案是:

[0010] 一种铌掺杂二氧化锡透明导电膜,由以下原子数百分比的组分组成:O 63%~70%,其余为Nb和Sn(Nb、Sn和O的总原子数为100%);其中,Nb的原子数为Nb、Sn原子总数的1%~9%。

[0011] 本发明的铌掺杂二氧化锡透明导电膜,利用Nb替代 SnO_2 中的Sn,在二氧化锡基材料中掺杂Nb,掺杂后费米能级移入导带底部,增加导带底部能带曲率,使其具有类似金属的优异导电性能;所得铌掺杂二氧化锡透明导电膜载流子迁移率高达 $18 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$,对近紫外、可见光及红外光区的光子透明;在载流子浓度与一般TCO一致时,电阻率优于 $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$,导电率高,具有优异的光电性能;同时成分简单,只含有Nb、Sn和O三种基本元素(制备过程中不可避免的杂质极少,在此忽略不计),成本低。

[0012] 所述铌掺杂二氧化锡透明导电膜是采用远源等离子体溅射技术在衬底上反应溅射沉积制成的。本发明的铌掺杂二氧化锡透明导电膜还可以采用本领域中其他常规技术进行制备,如磁控溅射、反应热蒸镀等方法。采用反应热蒸镀方法制备时,以金属为蒸镀源,以氧气为反应气体。

[0013] 一种铌掺杂二氧化锡透明导电膜的制备方法,包括以下步骤:

[0014] 1) 以氩气为等离子体气源,以氧气为反应气体,采用远源等离子体溅射技术在衬底上溅射沉积薄膜,得半成品;

[0015] 2) 将步骤1)所得半成品进行退火处理,即得。

[0016] 远源等离子体溅射技术(HiTUS)是一种高靶材利用率的溅射技术,它是通过靶材远处产生的高密度等离子体完成溅射的。现有技术中,与之相对应的远源等离子体溅射系统在其真空室(溅射腔室)侧壁固定有等离子体发射系统(The Plasma Launch System, PLS,射频等离子体源),即石英玻璃管外缠绕有射频线圈天线;等离子体由此产生并经PLS出口处的发射电磁圈放大,并由聚束电磁线圈完成等离子体方向的聚焦与控制。通过对每一个电磁线圈电流进行精密控制,可以对等离子体束进行导向,这样能够覆盖靶材的全部

表面。这种条件下,靶材表面氩离子处于低能(30~50eV)高密度(离子数 $10^{12}\sim 10^{14}/\text{cm}^3$)状态。因此靶材得到了均匀的刻蚀,与常规的磁控溅射相比大大减轻了靶中毒的现象,同时也大大提高了溅射沉积薄膜的沉积速率。

[0017] 本发明的制备方法中,远源等离子体溅射技术利用射频等离子发射系统产生高密度低能量等离子体,并利用溅射功率控制当量靶材偏压,以加速等离子体中的重离子,实现高效溅射。

[0018] 步骤1)所述衬底为玻璃衬底、石英衬底或透明塑料衬底。 SnO_2 基薄膜与玻璃衬底、石英衬底具有较好的附着性,采用玻璃衬底、石英衬底可以提高薄膜与衬底的结合力,稳定性好。所述透明塑料衬底的材料为聚乙烯对苯二甲酯(PET)、聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)等透明塑料基底材料。溅射前,将清洁后的衬底固定在溅射腔体内。

[0019] 溅射所用的靶材为铌锡合金、铌锡金属组合靶或铌锡金属氧化物;所述铌锡合金中,Nb的原子数为Nb、Sn原子总数的1%~9%;所述铌锡金属组合靶中,铌靶的面积为铌靶、锡靶总面积的1%~9%(此处所述的面积是指靶材的有效面积);所述铌锡金属氧化物中,Nb的原子数为Nb、Sn原子总数的1%~9%。当靶材为铌锡合金或铌锡金属组合靶时,所述溅射为反应溅射,反应溅射是指在溅射过程中不断通入氧气作为反应气体,和溅射出的靶材粒子在空中结合并发生反应,以反应产物的形式飞向衬底并粘附在衬底表面上,沉积形成一层致密的纳米薄膜。靶材为铌锡金属组合靶是指同时采用铌靶及锡靶进行溅射,以实现透明导电膜所要求的组分。

[0020] 溅射沉积薄膜之前,将溅射腔体内抽真空至真空度不大于 $2.0\times 10^{-3}\text{Pa}$ 。然后向腔室内通入一定流量的氩气,待腔室内的压强稳定后,再开启射频等离子体源(PLS)产生等离子流。所用的氩气为纯度不低于99.99%的高纯气体。待系统内的等离子体稳定后,调节靶材直流及射频功率,再通入氧气。所用的氧气为纯度不低于99.99%的高纯气体。

[0021] 步骤1)的溅射过程中,通入氧气的体积流量占氧气与氩气通入总体积流量的1.5%~8%,溅射腔体内的压力为3.5~4.5Pa。向腔室内通入氧气后,待靶材电流和气压均稳定后,再开始进行溅射沉积薄膜。

[0022] 步骤1)的溅射过程中,等离子体源功率密度为 $2\sim 24\text{W}/\text{cm}^2$,产生离子能量低于50eV的低能等离子体。

[0023] 步骤1)的溅射过程中,靶材直流功率密度为 $1\sim 12\text{W}/\text{cm}^2$,使靶材当量偏压在-60~-550V。溅射过程中,分别通过控制等离子体源功率和靶材直流功率,调控薄膜沉积速率及透明导电膜的成分。

[0024] 步骤1)的溅射过程中,薄膜沉积速率为 $5\sim 25\text{nm}/\text{min}$,沉积时间为10~20min。所得铌掺杂二氧化锡透明导电膜的厚度为50~500nm。

[0025] 步骤1)的溅射过程中,沉积时衬底加热温度不高于 400°C 。溅射过程中,溅射温度为 $20\sim 30^\circ\text{C}$ 。溅射沉积薄膜的过程在室温或较低温度下进行,溅射过程更简单,易于控制。

[0026] 步骤2)中,所述退火处理的温度为 $100\sim 400^\circ\text{C}$,保温时间为3~20min。该退火处理在大气中进行,为低温退火处理;优选的,所述退火处理的温度为 $100\sim 300^\circ\text{C}$,保温时间为3~5min。

[0027] 本发明的铌掺杂二氧化锡透明导电膜的制备方法,是以氩气为等离子体气源,以氧气为反应气体,采用远源等离子体溅射技术在衬底上反应溅射沉积后,经退火处理获得

的;所得铌掺杂二氧化锡透明导电膜具有良好的透光性和低的电阻率,对于可见光的透射率在85%以上,电阻率低至 $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$,导电率高,具有优异的光电性能;所得薄膜致密且均匀,具有良好的化学稳定性。本发明的铌掺杂二氧化锡透明导电膜的制备方法,采用远源等离子体溅射技术在衬底上进行反应溅射沉积,溅射速度快,溅射温度低,可重复性好,所得薄膜具有较高的透光性和低的电阻率,光电性能优越,适合推广应用。

[0028] 远源等离子体溅射系统(HiTUS)通过射频激发高密度低能量等离子体,不依赖永磁体促进等离子体发生,而是通过对靶向功率的控制,实现对靶材的均匀溅射。由此可避免磁控溅射因近靶磁场不均匀所引起的靶材“跑道”溅射现象,将靶材利用率提高到90%以上;反应溅射时因避免了与跑道效应相关的靶材不均匀中毒,使薄膜成分均匀,组织致密。因避免了不必要高能粒子的产生,与磁控溅射同比节能70%以上。

[0029] 本发明首次采用HiTUS技术制备出性能优越的铌掺杂二氧化锡透明导电膜,平均透光率接近高透明衬底,电阻率可低于 $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$,XRD检测显示所得薄膜为非晶或多晶二氧化锡,无其它相产生;用X射线光电子能谱(XPS)对薄膜进行化学态分析显示,Sn在薄膜中主要以正四价形式与氧结合,掺杂元素Nb主要以正五价的形式与氧结合,对比结果显示五价铌是提高二氧化锡的优异光电性能的关键。

[0030] 本发明的铌掺杂二氧化锡透明导电膜的制备方法,所得透明导电膜为非晶结构、多晶结构或非晶及晶体结构的混合物,结构均匀致密,与衬底附着力高;光电性能优异,即使是非晶状态,透明导电膜亦具有优异的光电性能,因而适用于柔性光电器件,可广泛用作太阳能电池,触摸屏,平板显示及其它光电器件的电极材料;成分简单,原材料丰富,制备过程工艺可控,环境友好,生产过程中无有害物质产生,利用高密度等离子体可实现传统溅射技术达不到的高溅射速率,大大节约生产成本和时间,实现了铌掺杂二氧化锡透明导电薄膜(NTO)的低能耗制备,室温沉积适用于柔性光电及光伏器件,应用前景广阔。

附图说明

[0031] 图1为具体实施方式中所用远源等离子体溅射系统的结构示意图;

[0032] 图2为反应溅射沉积薄膜过程的微观示意图;

[0033] 图3为实施例2所得铌掺杂二氧化锡透明导电膜的电子结构计算结果比较图;

[0034] 图4为实施例2所得铌掺杂二氧化锡透明导电膜的可见光透过率检测结果示意图;

[0035] 图5为实施例2所得铌掺杂二氧化锡透明导电膜的XPS分析结果(Sn 3d)示意图;

[0036] 图6为实施例2所得铌掺杂二氧化锡透明导电膜的XPS分析结果(Nd 3d)示意图;

[0037] 图7为实施例3所得铌掺杂二氧化锡透明导电膜的可见光透过率检测结果示意图;

[0038] 图8为实施例4所得铌掺杂二氧化锡透明导电膜的透光性能检测结果示意图;

[0039] 图9为实施例1所得铌掺杂二氧化锡透明导电膜的XRD图。

具体实施方式

[0040] 下面结合具体实施方式对本发明作进一步的说明。

[0041] 具体实施方式中,所用的远源等离子体溅射系统如图1所示,主要由等离子体源发射系统1、真空系统、等离子体聚束电磁铁、衬底样品架3、靶材加速偏压电源、反应气体气路4、水冷系统、空气压缩机等构成。真空系统由真空腔室9、机械泵、分子泵构成,在对系统抽

真空时,需要先使用机械泵抽到一定的真空度,然后启动分子泵,用分子泵直接抽出真空腔室中的气体,而机械泵在分子泵工作时抽分子泵,两个真空泵传递着把真空腔室9中的气体抽到大气中,这样才能保证腔室中有一个高的真空度。

[0042] 如图1所示,真空腔室9的左侧连通等离子体源发射系统1;所述等离子体源发射系统1由射频天线线圈2和石英管10组成,射频天线线圈2均匀地缠绕在石英管10的外围,并距离石英管10有一定的均匀距离。当需要产生等离子体的时候,往真空腔室9中持续通入一定流量的高纯氩气,使腔室中的气压稳定在所需压强,然后给射频天线线圈2通电,在高频的射频电源作用下,石英管10内的电子和中性粒子保持高的碰撞率,从而氩气分子被电离,在石英管10的内部会产生淡紫色的等离子体。

[0043] 在等离子体源发射系统1的石英管10靠近真空腔室9的一侧,和靶材6的下方,分别安装了一个电磁铁5,用来控制等离子体束的形状和运动方向,称为等离子体聚束电磁铁线圈。在打开射频电源产生等离子体之前,要启动真空腔室一侧的电磁铁5,从而产生所需的磁力线分布,这样一来就能把等离子体源产生的等离子体源源不断地输送到真空腔室9。当靶材下方的电磁铁5不工作时,产生的等离子体是弥散地分布在真空腔室9,当给电磁铁5通电并产生磁场时,有效区域内的磁力线的形状发生变化,等离子体会根据磁场的导向作用而沿着磁力线运动,整体看来等离子体会变成一个均匀的光束,并随着磁场发生弯曲,直接集中地打到靶材6表面。通过调节两个电磁铁5到合适的电流,来精确控制磁力线的形状,从而可以引导等离子体束正好完全准确地覆盖住靶材6的整个区域面积。由于等离子体打在靶材表面会使得靶材6产生较多热量,为了保护靶材,防止被融化,在靶材下方的铜板8中源源不断地流动着循环水7,将热量带走,而循环水7则通过外接的水冷机散热,保持在室温的水平。

[0044] 等离子体束打在靶材上的能量大约为10eV,轰击出的粒子并不能直接溅射到有一定距离的衬底上,而是停留悬浮在靶材表面附近,所以需要给这些带电粒子施加一个合适的加速电压,让他们飞向衬底表面。本发明用的方法是反应溅射法,如图2所示,在溅射过程中通入反应气体,和溅射出的靶材微粒在空中结合并发生反应,并在给靶材底部提供的加速偏压的作用下以反应产物的形式飞向衬底并粘附在衬底表面上,经过一定的时间,便可形成一层致密的纳米薄膜。

[0045] 所述衬底样品架用于固定衬底,所述衬底样品架的下方设有可开启或关闭挡板,用于紧贴衬底下表面以控制在衬底表面上进行反应溅射沉积的开始或结束。

[0046] 靶材在溅射过程中会发热,直接施加给靶材过高的偏压会使得靶材发热过多产生热胀冷缩现象,甚至有可能使得靶材开裂报废,为了延长靶材寿命和保护靶材,在反应溅射沉积薄膜之前需要对靶材进行预溅射,对靶材施加的偏压要从较低的数值(靶材功率20W)开始,然后逐步升高,中间间隔10W,直到升高至所需要的靶材偏压功率(100W)为止。对靶材的预溅射也起到了清洗靶材的作用,把靶材表面可能出现的氧化层或污染物溅射掉,保证了原材料的纯度。

[0047] 实施例1

[0048] 本实施例的铌掺杂二氧化锡透明导电膜,由以下原子数百分比的组分组成:O 66.94%,其余为Nb和Sn(Nb、Sn和O的总原子数为100%);其中,Nb的原子数为Nb、Sn原子总数的5%。

[0049] 本实施例的铌掺杂二氧化锡透明导电膜的制备方法,包括以下步骤:

[0050] 1) 以氩气为等离子体气源,以氧气为反应气体,采用远源等离子体溅射技术在玻璃衬底上反应溅射沉积薄膜,具体为:

[0051] 将清洁后的玻璃衬底固定在远源等离子体溅射系统的溅射腔室内的样品台上;反应溅射之前,将溅射腔室内抽真空至真空度优于 2.0×10^{-3} Pa,然后向腔室内通入流量为70sccm的氩气,待腔室内的压强保持稳定后,开启射频等离子体源发射系统,产生等离子体;

[0052] 等离子体稳定后,向腔室内通入氧气,通入氧气的体积流量占氧气与氩气总体积流量的5.4%,溅射腔体内的压力为0.45Pa,所用的氩气和氧气均为纯度不低于99.999%的高纯气体;待靶材电流和气压均稳定后,打开紧贴玻璃衬底下方的挡板,室温条件下开始进行反应溅射沉积薄膜;

[0053] 反应溅射过程中,等离子体发射功率为500W,调节靶材直流功率是100W,薄膜沉积速率为12nm/min,溅射时间为20min,玻璃衬底的温度低于400℃;

[0054] 其中,溅射靶材为直径3英寸的锡铌金属组合靶材(纯度为99.99%),其中铌靶的面积为铌靶、锡靶总面积的5%;

[0055] 反应溅射完成后,关闭玻璃衬底下方的挡板,玻璃衬底上已沉积一层纳米薄膜,即得半成品;

[0056] 2) 将步骤1)所得半成品置于快速退火炉中,在400℃、大气条件下保温5min进行退火处理,后自然冷却至室温,即得所述铌掺杂二氧化锡透明导电膜。

[0057] 经检测,本实施例所得铌掺杂二氧化锡透明导电膜的薄膜厚度为240nm,对可见光的平均透射率为85%,电阻率为 $6 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 。

[0058] 实施例2

[0059] 本实施例的铌掺杂二氧化锡透明导电膜,由以下原子数百分比的组分组成:0.67.00%,其余为Nb和Sn(Nb、Sn和O的总原子数为100%);其中,Nb的原子数为Nb、Sn原子总数的6%。

[0060] 本实施例的铌掺杂二氧化锡透明导电膜的制备方法,包括以下步骤:

[0061] 1) 以氩气为等离子体气源,以氧气为反应气体,采用远源等离子体溅射技术在玻璃衬底上反应溅射沉积薄膜,具体为:

[0062] 将清洁后的玻璃衬底固定在远源等离子体溅射系统的溅射腔室内的样品台上;反应溅射之前,将溅射腔室内抽真空至真空度优于 2.0×10^{-3} Pa,然后向腔室内通入流量为200sccm的氩气,待腔室内的压强保持稳定后,开启射频等离子体源发射系统,产生等离子体;

[0063] 等离子体稳定后,向腔室内通入氧气,通入氧气的体积流量占氧气与氩气总体积流量的3.15%,溅射腔体内的压力为0.4Pa,所用的氩气和氧气均为纯度不低于99.999%的高纯气体;待靶材电流和气压均稳定后,打开紧贴玻璃衬底下方的挡板,室温条件下开始进行反应溅射沉积薄膜;

[0064] 反应溅射过程中,等离子体发射功率为1800W,调节靶材直流功率使靶材偏压为-500V,薄膜沉积速率为22.5nm/min,沉积时间为10min,玻璃衬底的温度低于400℃;

[0065] 其中,溅射靶材为直径4英寸的锡铌金属组合靶材(纯度为99.99%),其中铌靶的

面积为铌靶、锡靶总面积的6%；

[0066] 反应溅射完成后,关闭玻璃衬底下方的挡板,玻璃衬底上已沉积一层纳米薄膜,即得半成品;经检测,该半成品的电阻率为 $2.6 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$;

[0067] 2) 将步骤1) 所得半成品置于快速退火炉中,在 280°C 、大气条件下保温10min进行退火处理,后自然冷却至室温,即得所述铌掺杂二氧化锡透明导电膜。

[0068] 经检测,本实施例所得铌掺杂二氧化锡透明导电膜的薄膜厚度为225nm,对可见光的平均透射率为85%,电阻率为 $8.7 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 。

[0069] 对本实施例所得铌掺杂二氧化锡透明导电膜的电子结构进行计算,结果如图3所示(其中,6at%是指透明导电膜中掺杂元素的原子数为掺杂元素、Sn原子总数的6%)。从图3可以看出,本实施例所得铌掺杂二氧化锡透明导电膜的电子结构与Sb掺杂效果类似;理论载流子迁移率达 $18\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$,对近紫外至红外光区透明。

[0070] 对本实施例所得铌掺杂二氧化锡透明导电膜的可见光透过率进行检测,结果如图4所示(其中,普通玻璃指玻璃衬底,NTO/玻璃指铌掺杂二氧化锡透明导电膜附着在玻璃衬底上)。从图4可以看出,本实施例所得铌掺杂二氧化锡透明导电膜附着在玻璃衬底上,平均透过率接近玻璃衬底本身,对可见光的平均透过率在85%以上。

[0071] 对本实施例所得铌掺杂二氧化锡透明导电膜进行XPS分析,结果如图5、6所示。图5为Sn 3d的X射线光电子能谱图,拟合结果显示Sn在薄膜中为正四价;图6为Nb 3d的X射线光电子能谱图,拟合结果显示Nb在薄膜中为正五价。结果表明,本实施例所得铌掺杂二氧化锡透明导电膜中,Sn在薄膜中主要以正四价形式与氧结合,掺杂元素Nb主要以正五价的形式与氧结合。

[0072] 实施例3

[0073] 本实施例的铌掺杂二氧化锡透明导电膜,由以下原子数百分比的组分组成:O 67.00%,其余为Nb和Sn(Nb、Sn和O的总原子数为100%);其中,Nb的原子数为Nb、Sn原子总数的6%。

[0074] 本实施例的铌掺杂二氧化锡透明导电膜的制备方法,包括以下步骤:

[0075] 1) 以氩气为等离子体气源,以氧气为反应气体,采用远源等离子体溅射技术在透明塑料(聚萘二甲酸乙二醇酯, PEN) 衬底上反应溅射沉积薄膜,具体为:

[0076] 将清洁后的玻璃衬底固定在远源等离子体溅射系统的溅射腔室内的样品台上;反应溅射之前,将溅射腔室内抽真空至真空度优于 $2.0 \times 10^{-3}\text{Pa}$,然后向腔室内通入流量为200sccm的氩气,待腔室内的压强保持稳定后,开启射频等离子体源发射系统,产生等离子体;

[0077] 等离子体稳定后,向腔室内通入氧气,通入氧气的体积流量占氧气与氩气总体积流量的3.15%,溅射腔体内的压力为0.4Pa,所用的氩气和氧气均为纯度不低于99.999%的高纯气体;待靶材电流和气压均稳定后,打开紧贴玻璃衬底下方的挡板,室温条件下开始进行反应溅射沉积薄膜;

[0078] 反应溅射过程中,等离子体发射功率为1800W,调节靶材直流功率使靶材偏压为-500V,薄膜沉积速率为22.5nm/min,沉积时间为15min,衬底的温度为室温;

[0079] 其中,溅射靶材为直径4英寸的锡铌金属组合靶材(纯度为99.99%),其中铌靶的面积为铌靶、锡靶总面积的6%;

[0080] 反应溅射完成后,关闭玻璃衬底下方的挡板,玻璃衬底上已沉积一层纳米薄膜,即得半成品;

[0081] 2) 将步骤1) 所得半成品置于快速退火炉中,在100℃、大气条件下保温10min进行退火处理,后自然冷却至室温,即得所述铌掺杂二氧化锡透明导电膜。

[0082] 经检测,本实施例所得铌掺杂二氧化锡透明导电膜的薄膜厚度为225nm,对可见光的平均透射率为83%(最大透过率与PEN最大透过率一致),电阻率为 $2.2 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 。

[0083] 对本实施例所得铌掺杂二氧化锡透明导电膜的可见光透过率进行检测,结果如图7所示(其中,PET是透明塑料衬底,NT0/PET指铌掺杂二氧化锡透明导电膜附着在塑料衬底上)。从图7可以看出,本实施例所得铌掺杂二氧化锡透明导电膜附着在塑料衬底上,平均透过率接近塑料衬底本身,对可见光的平均透过率在83%以上。

[0084] 实施例4

[0085] 本实施例的铌掺杂二氧化锡透明导电膜,由以下原子数百分比的组分组成:0 67.01%,其余为Nb和Sn(Nb、Sn和O的总原子数为100%);其中,Nb的原子数为Nb、Sn原子总数的6.3%。

[0086] 本实施例的铌掺杂二氧化锡透明导电膜的制备方法,包括以下步骤:

[0087] 1) 以氩气为等离子体气源,以氧气为反应气体,采用远源等离子体溅射技术在玻璃衬底上反应溅射沉积薄膜,具体为:

[0088] 反应溅射之前,将远源等离子体溅射系统的溅射腔室内抽真空至 $2.0 \times 10^{-3} \text{Pa}$,然后向腔室内通入流量为70sccm的氩气,待腔室内的压强保持稳定后,开启等离子体源发射系统,使得等离子体源处产生等离子体;

[0089] 等离子体稳定后,向腔室内通入氧气,通入氧气的体积流量占氧气与氩气总体积流量的5.7%,溅射腔体内的压力为0.45Pa,所用的氩气和氧气均为纯度不低于99.999%的高纯气体;待靶材电流和气压均稳定后,打开紧贴玻璃衬底下方的挡板,室温条件下开始进行反应溅射沉积薄膜;

[0090] 反应溅射过程中,等离子体发射功率为500W,靶材加速偏压功率是100W,溅射速度为12nm/min,溅射时间为20min,溅射温度为20℃,玻璃衬底的温度为常温;

[0091] 其中,溅射靶材为直径3英寸的锡铌合金(纯度为5N),Nb的原子数为Nb、Sn原子总数的6.3%;

[0092] 反应溅射完成后,关闭玻璃衬底下方的挡板,玻璃衬底上已沉积一层纳米薄膜,即得半成品;

[0093] 2) 将步骤1) 所得半成品置于快速退火炉中,在400℃、大气条件下保温5min进行退火处理,后自然冷却至室温,即得所述铌掺杂二氧化锡透明导电膜。

[0094] 经检测,本实施例所得铌掺杂二氧化锡透明导电膜的薄膜厚度为240nm,对可见光的透射率为85%以上,电阻率为 $6 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 。

[0095] 对本实施例所得铌掺杂二氧化锡透明导电膜进行检测,结果如图8、9所示。从图8可以看出,本实施例所得铌掺杂二氧化锡透明导电膜对于可见光的透光率达到85%以上,具有良好的透光性能。从图9可以看出,XRD衍射峰为二氧化锡的衍射峰,因此该薄膜主要组分为 SnO_2 。

[0096] 实施例5

[0097] 本实施例的铌掺杂二氧化锡透明导电膜,由以下原子数百分比的组分组成:0 66.94%,其余为Nb和Sn(Nb、Sn和O的总原子数为100%);其中,Nb的原子数为Nb、Sn原子总数的5%。

[0098] 本实施例的铌掺杂二氧化锡透明导电膜的制备方法,包括以下步骤:

[0099] 1) 以氩气为等离子体气源,以氧气为反应气体,采用远源等离子体溅射技术在玻璃衬底上反应溅射沉积薄膜,具体为:

[0100] 反应溅射之前,将远源等离子体溅射系统的溅射腔室内抽真空至 2.0×10^{-3} Pa,然后向腔室内通入流量为70sccm的氩气,待腔室内的压强保持稳定后,开启等离子体源发射系统,使得等离子体源处产生等离子体;开启等离子体聚束电磁铁,使得等离子体轰击靶材,对靶材进行预溅射;

[0101] 等离子体稳定后,向腔室内通入氧气,通入氧气的体积流量占氧气与氩气总体积流量的7.1%,溅射腔体内的压力为0.4Pa,所用的氩气和氧气均为纯度不低于99.999%的高纯气体;待靶材电流和气压均稳定后,打开紧贴玻璃衬底下方的挡板,室温条件下开始进行反应溅射沉积薄膜;

[0102] 反应溅射过程中,溅射功率为450W,靶材加速偏压功率是100W,溅射速度为10nm/min,溅射时间为18min,溅射温度为25℃,玻璃衬底的温度为常温;

[0103] 其中,其中,溅射靶材为直径3英寸的锡铌合金(纯度为5N),Nb的原子数为Nb、Sn原子总数的5%;

[0104] 反应溅射完成后,关闭玻璃衬底下方的挡板,玻璃衬底上已沉积一层纳米薄膜,即得半成品;

[0105] 2) 将步骤1)所得半成品置于快速退火炉中,在400℃、大气条件下保温5min进行退火处理,后自然冷却至室温,即得所述铌掺杂二氧化锡透明导电膜。

[0106] 经检测,本实施例所得铌掺杂二氧化锡透明导电膜的薄膜厚度为180nm,对可见光的透射率为85%以上,电阻率为 $1.79 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 。

[0107] 实施例6

[0108] 本实施例的铌掺杂二氧化锡透明导电膜,由以下原子数百分比的组分组成:0 67.08%,其余为Nb和Sn(Nb、Sn和O的总原子数为100%);其中,Nb的原子数为Nb、Sn原子总数的7.5%。

[0109] 本实施例的铌掺杂二氧化锡透明导电膜的制备方法,包括以下步骤:

[0110] 1) 以氩气为等离子体气源,以氧气为反应气体,采用远源等离子体溅射技术在玻璃衬底上反应溅射沉积薄膜,具体为:

[0111] 反应溅射之前,将远源等离子体溅射系统的溅射腔室内抽真空至 2.0×10^{-3} Pa,然后向腔室内通入流量为70sccm的氩气,待腔室内的压强保持稳定后,开启等离子体源发射系统,使得等离子体源处产生等离子体;开启等离子体聚束电磁铁,使得等离子体轰击靶材,对靶材进行预溅射;

[0112] 等离子体稳定后,向腔室内通入氧气,通入氧气的体积流量占氧气与氩气总体积流量的4.3%,溅射腔体内的压力为0.35Pa,所用的氩气和氧气均为纯度不低于99.999%的高纯气体;待靶材电流和气压均稳定后,打开紧贴玻璃衬底下方的挡板,室温条件下开始进行反应溅射沉积薄膜;

[0113] 反应溅射过程中,溅射功率为550W,靶材加速偏压功率是100W,溅射速度为8nm/min,溅射时间为20min,溅射温度为25℃,玻璃衬底的温度为常温;

[0114] 其中,溅射靶材为直径3英寸的锡铌合金(纯度为5N),Nb的原子数为Nb、Sn原子总数的7.5%;

[0115] 反应溅射完成后,关闭玻璃衬底下方的挡板,玻璃衬底上已沉积一层纳米薄膜,即得半成品;

[0116] 2) 将步骤1) 所得半成品置于快速退火炉中,在300℃、大气条件下保温5min进行退火处理,后自然冷却至室温,即得所述铌掺杂二氧化锡透明导电膜。

[0117] 经检测,本实施例所得铌掺杂二氧化锡透明导电膜的薄膜厚度为160nm,对可见光的透射率为85%以上,电阻率为 $2.55 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 。

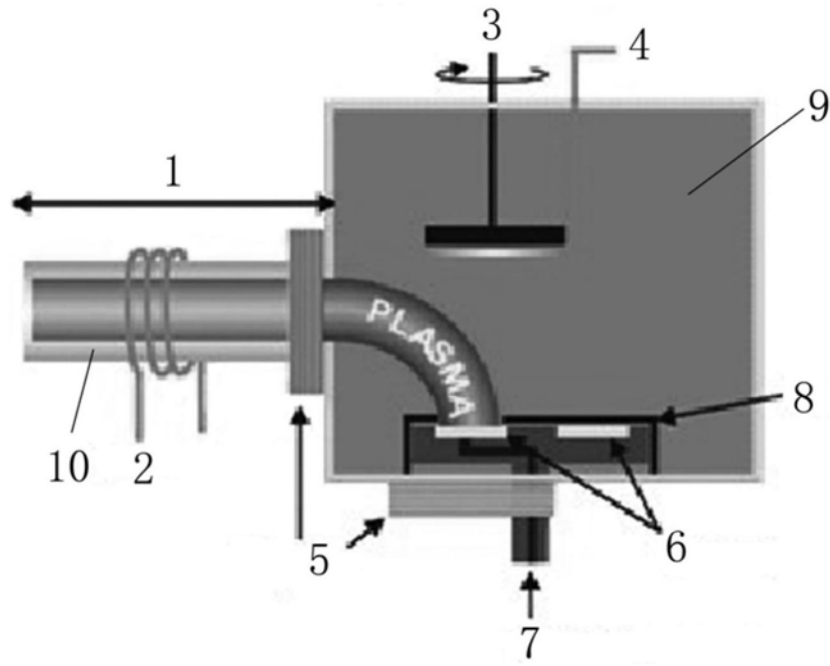


图1

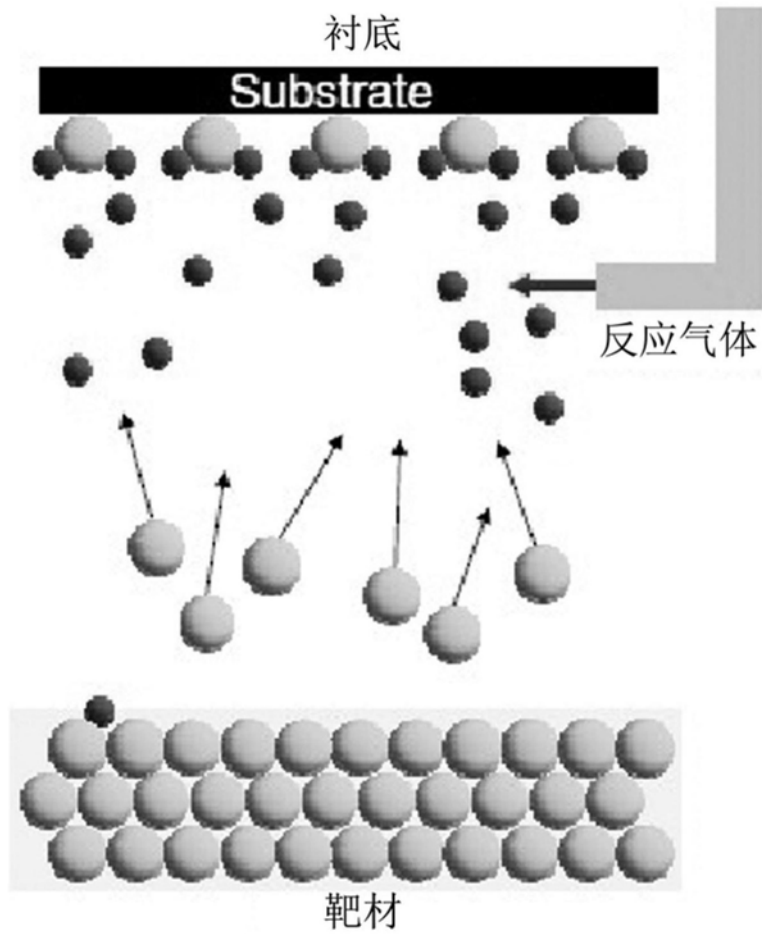


图2

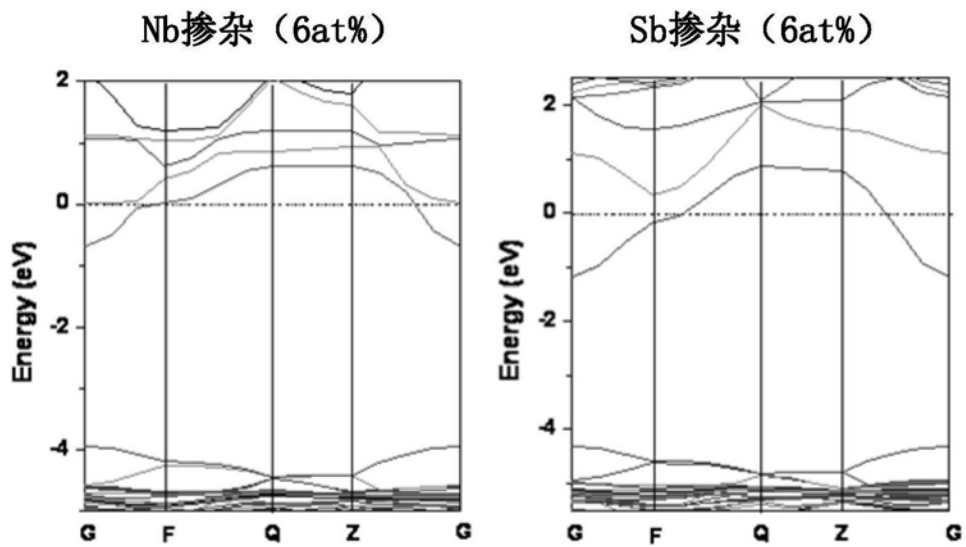


图3

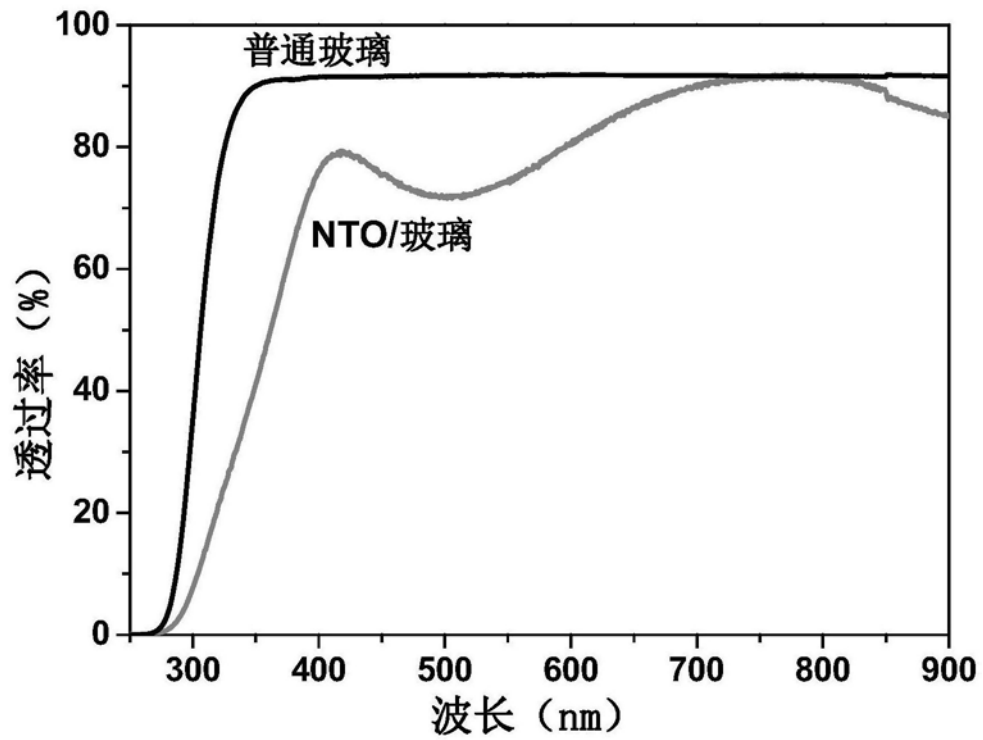


图4

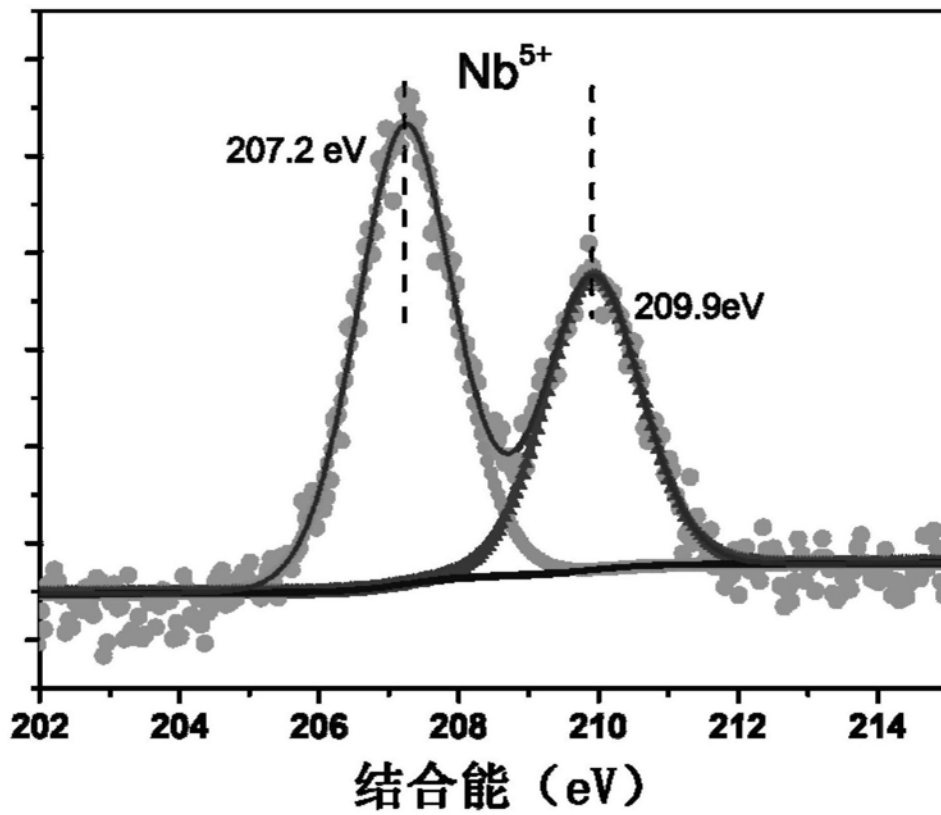


图5

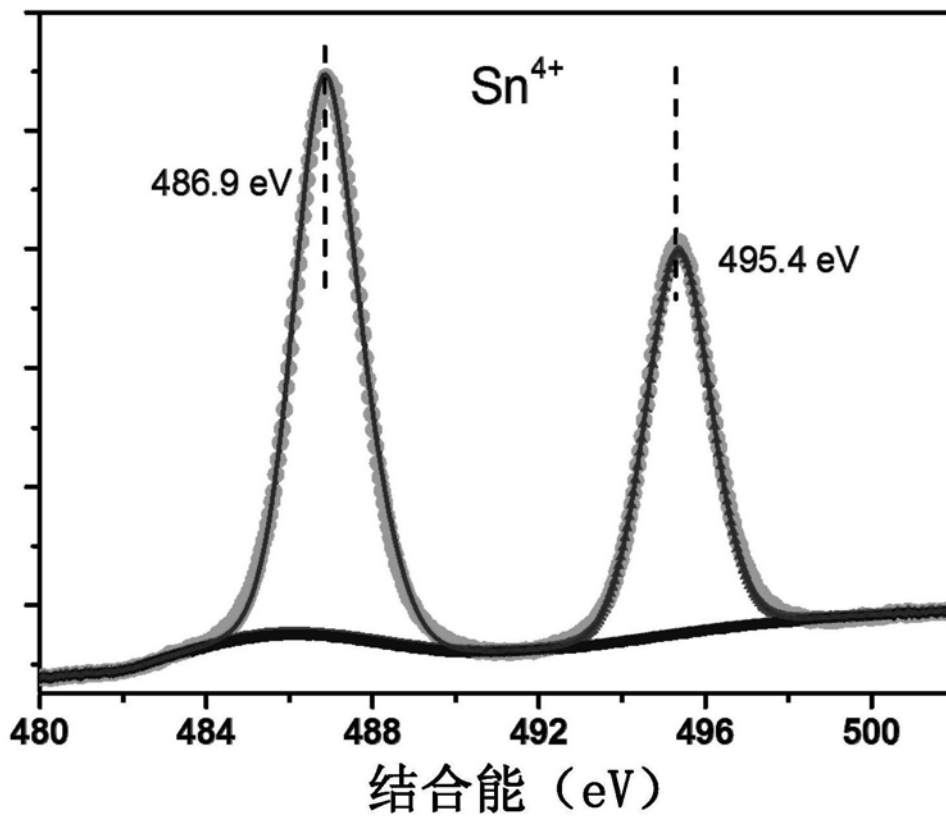


图6

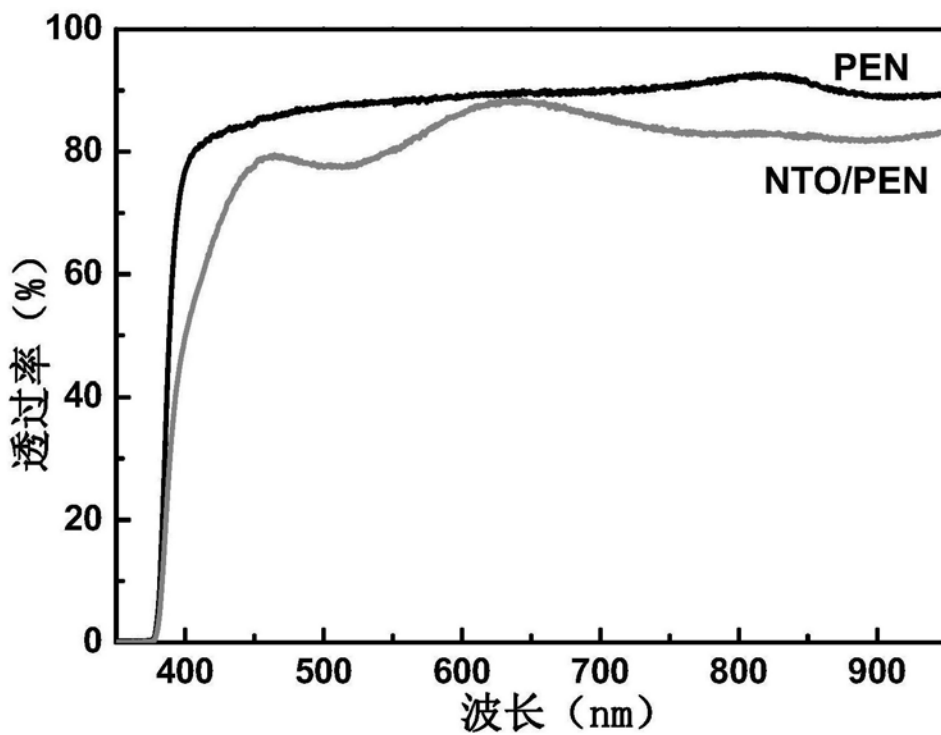


图7

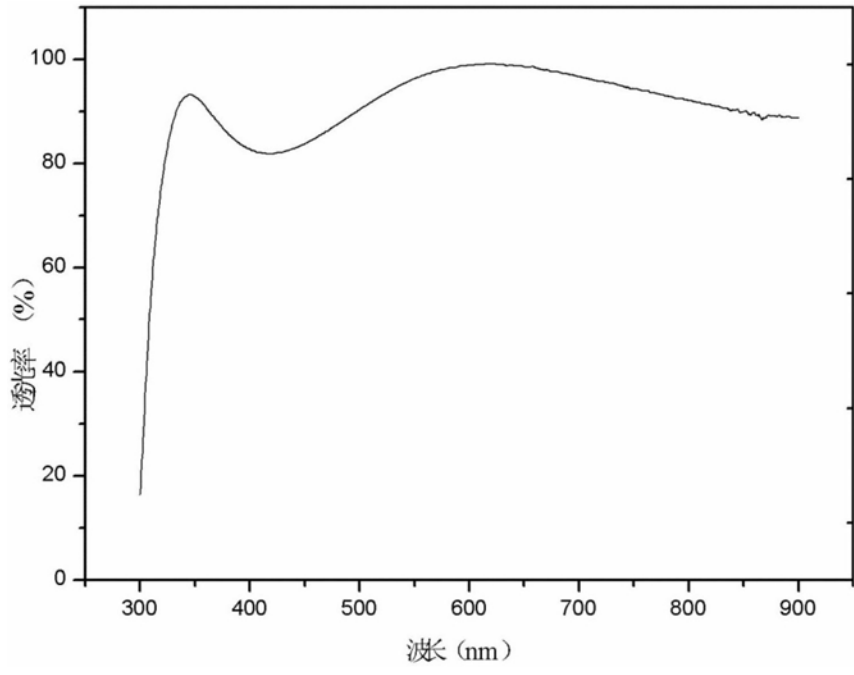


图8

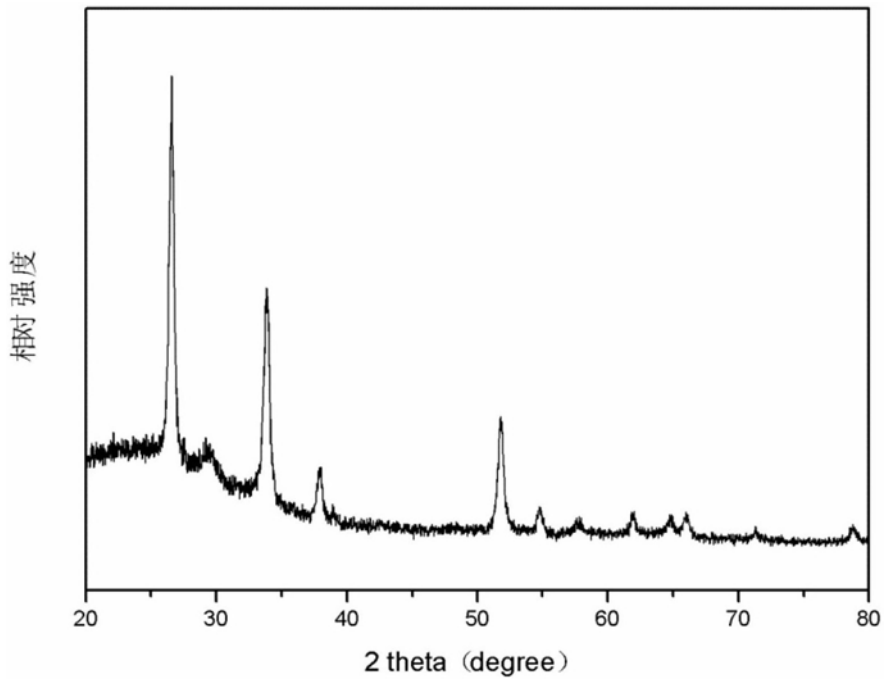


图9