



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113066599 A

(43) 申请公布日 2021.07.02

(21) 申请号 202110152018.3

(22) 申请日 2021.02.03

(71) 申请人 华南理工大学

地址 510630 广东省广州市天河区五山路

(72) 发明人 徐苗 徐华 李民 庞佳威
陈子楷 陶洪 邹建华 王磊
彭俊彪

(74) 专利代理机构 广州市越秀区哲力专利商标
事务所(普通合伙) 44288

代理人 杨艳

(51) Int.Cl.

H01B 1/08 (2006.01)

H01B 5/14 (2006.01)

H01L 21/283 (2006.01)

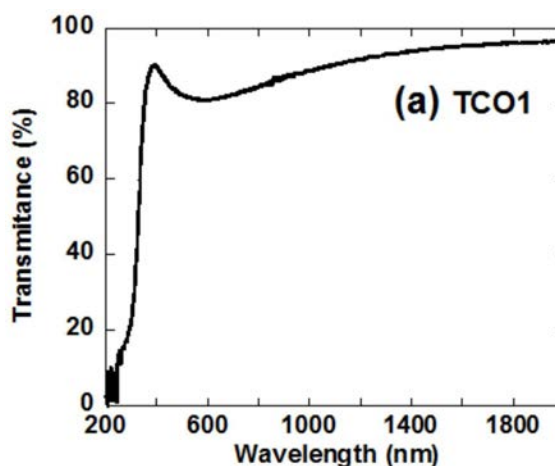
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

一种金属氧化物透明导电薄膜及其应用

(57) 摘要

本发明公开了一种金属氧化物透明导电薄膜,该金属氧化物为:在含铟的金属氧化物 $\text{MO-In}_2\text{O}_3$ 中掺入少量稀土氧化物 ReO 作为光生载流子转换中心,形成 $(\text{In}_2\text{O}_3)_x(\text{MO})_y(\text{ReO})_z$ 的透明导电材料。本发明在基于铟的金属氧化物中,通过引入稀土氧化物材料,实现载流子浓度的控制和提高迁移率;其通过利用稀土氧化物中稀土离子具有更低的电负性,并与氧离子形成的离子键 Ln-O 具有更高的断键能,因此可以有效控制 In_2O_3 薄膜内的氧空位浓度。稀土离子具有和铟离子相当的离子半径,能降低结构失配造成的缺陷散射,因此更能保持其较好的高迁移率特性。本发明还提供一种该金属氧化物透明导电薄膜的应用。



1. 一种金属氧化物透明导电薄膜,其特征在于,该金属氧化物为:在含铟的金属氧化物 $\text{MO-In}_2\text{O}_3$ 中掺入少量稀土氧化物 ReO 作为光生载流子转换中心,形成 $(\text{In}_2\text{O}_3)_x(\text{MO})_y(\text{ReO})_z$ 的透明导电材料,其中, $x+y+z=1$, $0.8 \leq x < 0.9999$, $0 \leq y < 0.2$, $0.0001 \leq z \leq 0.1$ 。

2. 根据权利要求1所述的金属氧化物透明导电薄膜,其特征在于,所述 MO 中, M 为 Sn 、 Bi 、 Ti 、 Zr 、 Hf 、 Ta 、 W 、 Nb 、 Mo 中的一种或任意两种以上材料组合。

3. 根据权利要求1所述的金属氧化物透明导电薄膜,其特征在于,所述稀土氧化物 ReO 为氧化镱、氧化铕、氧化铈、氧化镨、氧化铽中的一种或任意两种以上材料组合。

4. 根据权利要求1所述的金属氧化物透明导电薄膜,其特征在于,所述金属氧化物透明导电薄膜呈方铁锰矿晶型结构。

5. 根据权利要求1所述的金属氧化物透明导电薄膜,其特征在于, $0.0001 \leq z \leq 0.005$ 。

6. 根据权利要求5所述的金属氧化物透明导电薄膜,其特征在于, $0.0009 \leq z \leq 0.001$ 。

7. 根据权利要求1-6中任一项所述的金属氧化物透明导电薄膜,其特征在于,所述金属氧化物透明导电薄膜的载流子迁移率为 $50 \sim 200 \text{ cm}^2/\text{Vs}$,载流子浓度为 $1 \times 10^{19} \sim 5 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 。

8. 根据权利要求7所述的金属氧化物透明导电薄膜,其特征在于,所述金属氧化物透明导电薄膜的载流子迁移率为 $120 \sim 200 \text{ cm}^2/\text{Vs}$,载流子浓度为 $1 \times 10^{19} \sim 6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 。

9. 根据权利要求7所述的金属氧化物透明导电薄膜,其特征在于,所述金属氧化物透明导电薄膜通过采用物理气相沉积工艺、化学气相沉积工艺、原子层沉积工艺、激光沉积工艺、反应等离子体沉积工艺、溶液法工艺中的任意一种工艺的方法制备成膜。

10. 一种如权利要求1-9中任一项所述的金属氧化物透明导电薄膜在太阳电池、显示面板或探测器中的应用。

一种金属氧化物透明导电薄膜及其应用

技术领域

[0001] 本发明涉及镀膜工艺技术领域,尤其涉及平板显示和太阳电池中的金属氧化物透明导电薄膜(TCO)制作,具体涉及一种金属氧化物透明导电薄膜及其应用。

背景技术

[0002] 对于现有广泛使用的铟(In)基金属氧化物透明导电薄膜(TCO)体系中,铟离子(In^{3+})由于具有相对较大的离子半径,使得在In-In键轨道交叠较大,使其5s轨道成为高效的载流子传输通道。最成熟并被广泛使用的TCO材料为ITO($\text{In}_2\text{O}_3:\text{SnO}_2=90:10\text{wt.}\%$)薄膜,其中 In^{3+} 提供高效的导电通道, Sn^{4+} 可以作为给体提供载流子,并可以减少In-O键的畸变。但是,在ITO体系中,由于铟与氧成键后In-O的断键能较低,所以在单纯的氧化铟(In_2O_3)薄膜中存在大量的氧空位缺陷。而氧空位是作为一种典型的载流子施主,会导致载流子浓度过高。过高的载流子浓度会引起的表面等离子体效应,导致ITO薄膜在红外波段吸收较大。因此,目前TCO材料的应用,需要尽可能的提高电子迁移率,并尽可能的降低载流子浓度。

发明内容

[0003] 为了克服现有技术的不足,本发明的目的之一在于提供一种金属氧化物透明导电薄膜,其通过利用稀土氧化物中稀土离子具有更低的电负性,并与氧离子形成的离子键Ln-O具有更高的断键能,因此可以有效控制 In_2O_3 薄膜内的氧空位浓度。加上,稀土金属离子和铟离子具有相当的离子半径,在进行掺杂时更易保持氧化铟的晶型结构,保证铟的5s轨道充分交叠,能降低结构失配造成的缺陷散射,因此更能保持其较好的高迁移率特性。

[0004] 本发明的目的之二在于提供该金属氧化物透明导电薄膜的应用。

[0005] 本发明目的之一采用如下技术方案实现:

[0006] 一种金属氧化物透明导电薄膜,该金属氧化物为:在含铟的金属氧化物 $\text{MO}-\text{In}_2\text{O}_3$ 中掺入少量稀土氧化物ReO作为光生载流子转换中心,形成 $(\text{In}_2\text{O}_3)_x(\text{MO})_y(\text{ReO})_z$ 的透明导电材料,其中, $x+y+z=1$, $0.8\leq x<0.9999$, $0\leq y<0.2$, $0.0001\leq z\leq 0.1$ 。

[0007] 其中,稀土氧化物ReO为氧化镱、氧化铕、氧化铈、氧化镨、氧化铽中的一种或任意两种以上材料组合。

[0008] 金属氧化物MO中,M为Sn(锡)、Bi(铋)、Ti(钛)、Zr(锆)、Hf(铪)、Ta(钽)、W(钨)、Nb(铌)、Mo(钼)中的一种或任意两种以上材料组合。即本发明提供的金属氧化物透明导电薄膜是基于氧化铟的复合导电薄膜,通过引入了稀土氧化物获得了更高的迁移率,并控制其载流子浓度。由于稀土氧化物中稀土离子具有更低的电负性,并与氧离子形成的离子键Ln-O具有更高的断键能。因此可以有效控制 In_2O_3 薄膜内的氧空位浓度。稀土氧化物ReO可选的材料为氧化镱、氧化铕、氧化铈、氧化镨、氧化铽中的一种或任意两种以上材料组合,作为载流子浓度控制剂。其中,氧化镱和氧化铕中 Yb^{2+} 离子和 Eu^{2+} 离子分别具有全满和半满的4f电子轨道。因此,其二价离子相比于三价离子在氧化物中具有更低能量。同时,由于Yb-O和Eu-O的断键焓变(ΔH_f298)分别为715.1kJ/mol和557.0kJ/mol,均远大于In-O的断键能,进而

能有效控制氧空位浓度。而氧化铈、氧化镨和氧化铽中的氧离子存在+3价和+4价的变价可能,在氧化物半导体中,对于 In^{3+} 离子进行替代为掺杂时,可以明显减少载流子浓度。 Ce-O , Pr-O , Tb-O 键的断键能更高,均大于 759kJ/mol 。所以氧化铈、氧化镨和氧化铽对载流子浓度控制能力更强。结合以上特点, ReO 的引入可以有效的在高 In 体系下控制氧化物半导体薄膜的氧空位。另外,氧化铟在制备过程中容易产生晶格畸变,稀土氧化物的掺入可以得到有效的抑制;而且,稀土金属离子和铟离子具有相当的离子半径,在进行掺杂时更易保持氧化铟的晶型结构,保证铟的 $5s$ 轨道充分交叠,能降低结构失配造成的缺陷散射,因此也更能保持其较好的高迁移率特性。

[0009] 同时,引入 ReO 稀土氧化物可作为光生电荷转换中心。该材料选择是利用了稀土离子中 $4f$ 轨道电子结构特点,其和铟离子的 $5s$ 轨道能形成高效的电荷转换中心。在正偏压下,稀土离子处于稳定的低能态,由于费米能级的调制作用使得薄膜中具有较高的载流子浓度,可以有效屏蔽该转换中心造成的载流子散射效应,从而对器件的电性特性等未有明显的影响。在负偏压下,稀土元素 $4f$ 中的电子轨道的和铟的 $5s$ 轨道发生耦合,稀土离子处于不稳定的活化状态。通过其耦合轨道以非辐射跃迁的形式使该光生载流子重新回到“基态”;同时该活化中心重新处于活化状态。因此,该转换中心,在能提供光生载流子的快速复合通道,避免其对薄膜稳定性的影响。

[0010] 进一步地,所述金属氧化物透明导电薄膜呈方铁锰矿晶型结构。

[0011] 优选地, $0.0001 \leq z \leq 0.005$ 。

[0012] 更优选地, $0.0009 \leq z \leq 0.001$ 。

[0013] 进一步地,所述金属氧化物透明导电薄膜的载流子迁移率为 $50 \sim 200\text{cm}^2/\text{Vs}$,载流子浓度为 $1 \times 10^{19} \sim 5 \times 10^{21}\text{cm}^{-3}$ 。优选地,所述金属氧化物透明导电薄膜的载流子迁移率为 $120 \sim 200\text{cm}^2/\text{Vs}$,载流子浓度为 $1 \times 10^{19} \sim 6 \times 10^{20}\text{cm}^{-3}$ 。

[0014] 进一步地,所述金属氧化物透明导电薄膜通过采用物理气相沉积工艺、化学气相沉积工艺、原子层沉积工艺、激光沉积工艺、反应等离子体沉积工艺、溶液法工艺中的任意一种工艺的方法制备成膜。

[0015] 本发明的目的之二采用如下技术方案实现:

[0016] 一种上述金属氧化物透明导电薄膜在太阳电池、显示面板或探测器中的应用。

[0017] 相比现有技术,本发明的有益效果在于:

[0018] 本发明通过选择一种掺杂策略,在基于铟的金属氧化物中,通过引入稀土氧化物材料,实现载流子浓度的控制和提高迁移率,其通过利用稀土氧化物中稀土离子具有更低的电负性,并与氧离子形成的离子键 Ln-O 具有更高的断键能,因此可以有效控制 In_2O_3 薄膜内的氧空位浓度。加上,稀土离子和铟离子具有相当的离子半径,能降低结构失配造成的缺陷散射,因此更能保持其较好的高迁移率特性。

[0019] 本发明通过在含铟的金属氧化物中引入掺杂稀土氧化物以形成高性能透明导电薄膜,由于稀土氧化物中具有极高的氧断键能,进而可有效控制氧化物半导体内的载流子浓度,提高红外波段的透过率,使其更加适合在太阳电池、显示面板或探测器中应用。

附图说明

[0020] 图1为实施例6中透明导电薄膜的TC01的透过率图谱;

[0021] 图2为实施例6中透明导电薄膜的TC02的透过率图谱。

具体实施方式

[0022] 下面,结合附图和具体实施方式,对本发明做进一步描述,需要说明的是,在不冲突的前提下,以下描述的各实施例之间或各技术特征之间可以任意组合形成新的实施例。

[0023] 以下是本发明具体的实施例,在下述实施例中所采用的原材料、设备等除特殊限定外均可以通过购买方式获得。

[0024] 实施例1:氧化铈掺杂氧化铟锡透明导电薄膜

[0025] 一组金属氧化物透明导电薄膜,该组金属氧化物透明导电薄膜材料为:在氧化铟锡(ITO)中掺入氧化铈作为电荷转换中心,形成氧化铈掺杂氧化铟锡(Ce:ITO)的透明导电材料。该组金属氧化物透明导电薄膜采用溶液法制备而成。

[0026] 其中,对于氧化物配比通式 $(\text{InO}_{1.5})_x(\text{MO})_y(\text{ReO})_z$,MO为 SnO_2 ,ReO氧化物为 CeO_2 。所组成的氧化物 $(\text{InO}_{1.5})_x(\text{SnO}_2)_y(\text{CeO}_2)_z$ 中 $x=0.97270$, $y=0.0264$, $z=0.0009$ 。但不限于上述的比例,在其他一些实施例中, $x=0.96000$, $y=0.03908$, $z=0.00092$,或者, $x=0.900$, $y=0.095$, $z=0.0050$,或者, $x=0.9200$, $y=0.07999$, $z=0.00001$,在此不再赘述。

[0027] 该金属氧化物透明导电薄膜的载流子迁移率为 $123\text{cm}^2/\text{Vs}$,载流子浓度为 $9.1 \times 10^{19}\text{cm}^{-3}$ 。

[0028] 实施例2:氧化镱掺杂氧化铟钛透明导电薄膜

[0029] 一组金属氧化物透明导电薄膜,该组金属氧化物透明导电薄膜材料为:在氧化铟钛(ITiO)中掺入氧化镱作为电荷转换中心,形成氧化镱掺杂氧化铟钛(Yb:ITiO)的透明导电材料。该组金属氧化物透明导电薄膜采用磁控溅射法制备而成。

[0030] 其中,对于氧化物配比通式 $(\text{InO}_{1.5})_x(\text{MO})_y(\text{ReO})_z$,MO为 TiO_2 ,ReO氧化物为 Yb_2O_3 。所组成的氧化物 $(\text{InO}_{1.5})_x(\text{TiO}_2)_y(\text{YbO}_{1.5})_z$ 中 $x=0.97943$, $y=0.01959$, $z=0.00098$ 。但不限于上述的比例,在其他一些实施例中, $x=0.98000$, $y=0.01950$, $z=0.00050$,或者, $x=0.99000$, $y=0.00500$, $z=0.00500$,或者, $x=0.9200$, $y=0.07999$, $z=0.00001$,在此不再赘述。

[0031] 该金属氧化物透明导电薄膜的载流子迁移率为 $186\text{cm}^2/\text{Vs}$,载流子浓度为 $3.6 \times 10^{20}\text{cm}^{-3}$ 。

[0032] 实施例3:氧化铕掺杂氧化铟锆透明导电薄膜

[0033] 一组金属氧化物透明导电薄膜,该组金属氧化物透明导电薄膜材料为:在氧化铟锆(IZrO)中掺入氧化铕作为电荷转换中心,形成氧化铕掺杂氧化铟锆(Eu:IZrO)的透明导电材料。该组金属氧化物透明导电薄膜采用原子层沉积方法制备而成。

[0034] 其中,对于氧化物配比通式 $(\text{InO}_{1.5})_x(\text{MO})_y(\text{ReO})_z$,MO为 ZrO_2 ,ReO氧化物为 Eu_2O_3 。所组成的氧化物 $(\text{InO}_{1.5})_x(\text{ZrO}_2)_y(\text{EuO}_{1.5})_z$ 中 $x=0.93943$, $y=0.05959$, $z=0.00098$ 。但不限于上述的比例,在其他一些实施例中, $x=0.98000$, $y=0.01950$, $z=0.00050$,或者, $x=0.97000$, $y=0.02800$, $z=0.00200$,或者, $x=0.9900$, $y=0.00999$, $z=0.00001$,在此不再赘述。

[0035] 该金属氧化物透明导电薄膜的载流子迁移率为 $135\text{cm}^2/\text{Vs}$,载流子浓度为 $8.8 \times$

10^{19}cm^{-3} 。

[0036] 实施例4:氧化镨掺杂氧化铟透明导电薄膜

[0037] 一组金属氧化物透明导电薄膜,该组金属氧化物透明导电薄膜材料为:在氧化铟(In_2O_3)中掺入氧化镨作为电荷转换中心,形成氧化镨掺杂氧化铟(IPrO)的透明导电材料。该组金属氧化物透明导电薄膜采用反应等离子体沉积方法制备而成。

[0038] 其中,对于氧化物配比通式 $(\text{InO}_{1.5})_x(\text{MO})_y(\text{ReO})_z$,未含MO,也即 $y=0$;ReO氧化物为 Pr_2O_3 。所组成的氧化物 $(\text{InO}_{1.5})_x(\text{PrO}_{1.5})_z$ 中 $x=0.9000, z=0.1000$ 。但不限于上述的比例,在其他一些实施例中, $x=0.98000, z=0.0200$,或者, $x=0.99000, z=0.01000$,或者, $x=0.9990, z=0.00100$,在此不再赘述。

[0039] 该金属氧化物透明导电薄膜的载流子迁移率为 $173\text{cm}^2/\text{Vs}$,载流子浓度为 $5.6 \times 10^{20}\text{cm}^{-3}$ 。

[0040] 实施例5:氧化铽掺杂氧化铟透明导电薄膜

[0041] 一组金属氧化物透明导电薄膜,该组金属氧化物透明导电薄膜材料为:在氧化铟(In_2O_3)中掺入氧化铽作为电荷转换中心,形成氧化铽掺杂氧化铟(ITbO)的透明导电材料。该组金属氧化物透明导电薄膜采用磁控溅射方法制备而成。

[0042] 其中,对于氧化物配比通式 $(\text{InO}_{1.5})_x(\text{MO})_y(\text{ReO})_z$,无MO;ReO氧化物为 Tb_2O_3 。所组成的氧化物 $(\text{InO}_{1.5})_x(\text{TbO}_{1.5})_z$ 中 $x=0.9800, y=0, z=0.0200$;但不限于上述的比例,在其他一些实施例中, $x=0.9900, y=0, z=0.0100$;或者 $x=0.9850, z=0.0150$,或者, $x=0.9990, y=0, z=0.0010$,在此不再赘述。

[0043] 该金属氧化物透明导电薄膜的载流子迁移率为 $148\text{cm}^2/\text{Vs}$,载流子浓度为 $9.4 \times 10^{19}\text{cm}^{-3}$ 。

[0044] 实施例6:异质结太阳电池

[0045] 本实施例以n型单晶硅片为衬底,再经过清洗制程的n型硅片上依次沉积厚度为10nm的本征a-Si、p型a-Si,形成p-n异质结,然后在p-n异质结上再沉积透明导电膜TC01。在硅片背面依次沉积厚度为10nm的本征a-Si薄膜以及n型a-Si薄膜,然后在n型a-Si薄膜上再沉积透明导电膜TC02。最后在TC01和TC02上分别使用丝网印刷技术制备导电银浆作为集电极。

[0046] 其中TC01材料为氧化镨掺杂氧化铟透明导电材料,采用反应等离子体沉积方法制备,所组成的氧化物 $(\text{InO}_{1.5})_x(\text{YbO}_{1.5})_z$ 中 $x=0.9000, z=0.1000$ 。

[0047] 其制备具体条件如下:

[0048] 靶材为圆柱形陶瓷靶材,靶材相对密度约为65%;

[0049] 基板未加热,采用双枪的等离子源,也即两个靶材同时镀膜;

[0050] 腔体中氧气含量为20%,也即 $\text{O}_2/(\text{Ar}+\text{O}_2)=20\%$;

[0051] 腔体气压为0.3Pa;

[0052] 离子源所加电压为70V,175A;

[0053] 其中TC02材料为氧化镨掺杂氧化铟透明导电材料,采用磁控溅射沉积方法制备,所组成的氧化物 $(\text{InO}_{1.5})_x(\text{YbO}_{1.5})_z$ 中 $x=0.98000, z=0.0200$ 。

[0054] 其制备具体条件如下:

[0055] 靶材为条形陶瓷靶材,靶材相对密度约为99%;采用单靶材溅射镀膜;

[0056] 基板未加热；

[0057] 腔体中氧气含量为1.0%，也即 $O_2/(Ar+O_2)=1.0\%$ ；

[0058] 腔体气压为0.3Pa；

[0059] 采用脉冲直流电源，溅射功率为2kw；

[0060] 同时，在本实施例中，我们在空白的石英衬底上同时制备了参考薄膜，制备的透明导电薄膜Ha11性能如表1所示，薄膜透过率图谱如图1和图2所示。

[0061] 表1透明导电薄膜Ha11性能参数

[0062]	材料	载流子浓度 (cm^{-3})	载流子迁移率 (cm^2/Vs)
	TC01	1.2×10^{20}	169
	TC02	1.5×10^{20}	142

[0063] 以上实施例中，透明导电膜TC01、透明导电膜TC02不限于上述所述的材料，该材料还可以为本发明所记载的实施例1-5中的透明导电薄膜组成，在此不再赘述。

[0064] 实施例7：显示面板

[0065] 一种显示面板，包括上述实施例1-5中的透明导电薄膜，该薄膜用于显示面板中的有机发光二极管 (OLED) 阳极。

[0066] 实施例8：探测器

[0067] 一种探测器，包括上述实施例1-5中的透明导电薄膜，该薄膜用于驱动探测器的探测单元。

[0068] 上述实施例为本发明较佳的实施方式，但本发明的实施方式并不受上述实施例的限制，其它的任何未背离本发明的精神实质与原理下所作的改变、修饰、替代、组合、简化，均应为等效的置换方式，都包含在本发明的保护范围之内。

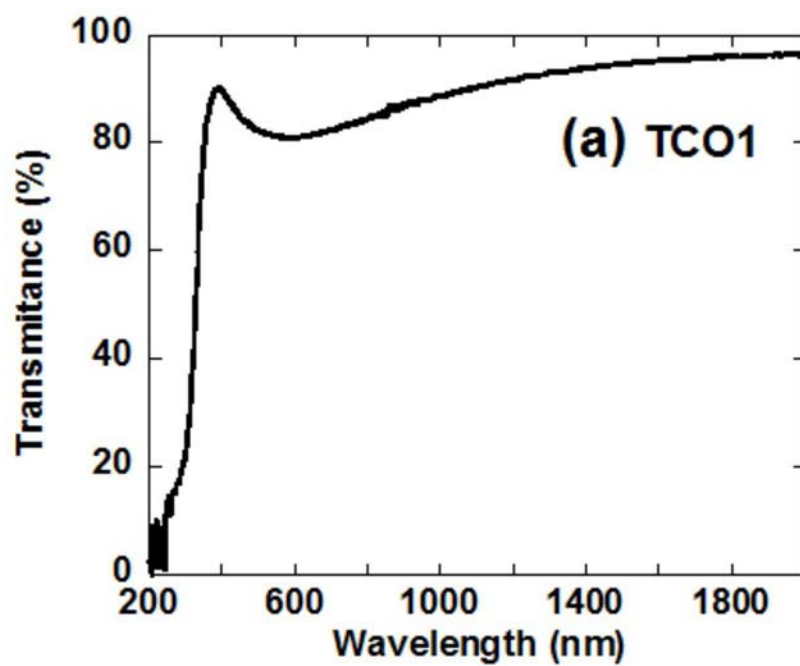


图1

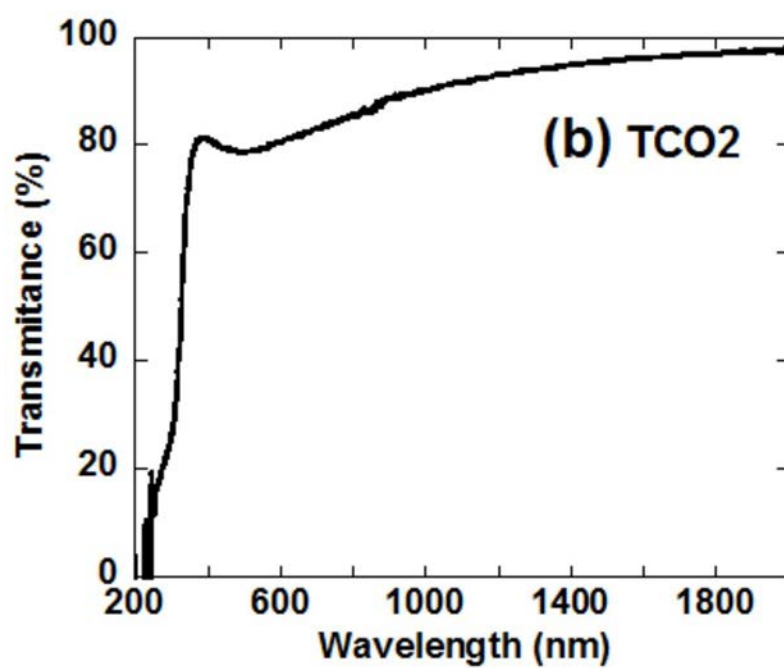


图2