

# 反应离子镀锡——锡氧化物薄膜

金昭廷 谢淑云 彭传才

**提 要** 本文着重阐述了离子镀锡——锡氧化物的原理，主要技术条件及其相互关系，最佳技术条件的选择与控制。还介绍了离子镀锡——锡氧化物的实验结果。

## 一、离子镀锡——锡的原理与特点

### 1. 离子镀及离子镀锡——锡氧化物原理

用电阻加热蒸发源和直流二极放电的淀积技术，始于 D. M. Mattox 的研究<sup>[2][3]</sup>。在真空室内通入  $1 \times 10^{-3} \sim 3 \times 10^{-2}$  mmHg 的 Ar 气，于基板和蒸发源之间加 2~5KV 的直流电压（基板为负极，蒸发源为正极），引起  $0.3 \sim 0.5$  mA/cm<sup>2</sup> 的直流辉光放电。靠 Ar<sup>+</sup> 离子的轰击净化基板（玻璃）表面后，加热蒸发源使蒸发物质气化，在通过等离子区时被电离，靠包围基板的辉光放电的阴极暗区的强电场使离子加速，以很高的能量轰击到基板表面并形成薄膜。在离子镀过程中，蒸发物质的离子和 Ar 离子对基板的表面继续溅射刻蚀。这就是离子镀的一般原理。

我们用反应气体 O<sub>2</sub> 代替 Ar 气，充入真空室（O<sub>2</sub> 气压在  $1 \times 10^{-2} \sim 8 \times 10^{-3}$  mmHg），在基板玻璃和蒸发源锡——锡之间加 1.5~3KV 的直流高压引起辉光放电，使 O<sub>2</sub> 和气化了的锡锡在等离子区中电离，靠包围基板玻璃的辉光放电阴极暗区的强电场加速，使这些离子具有高的能量冲击到基板玻璃的表面形成锡锡氧化物薄膜，由于离子化的氧、锡、锡增加了化学活性，使其化学反应迅速而充分。这就是充氧反应离子镀锡锡氧化物的原理。

### 2. 离子镀锡锡氧化物的主要特点

#### ① 锡锡氧化物薄膜与玻璃表面附着力强。

离子镀为什么比一般真空蒸发和溅射镀膜的附着力强呢？

首先，由于离子被强电场加速具有的动能是数十电子伏特到几千电子伏特，而普通真空蒸发只有 0.1 电子伏特到 1 电子伏特。溅射镀膜也仅有十电子伏特到百电子伏特。

其次，由于在离子镀前和在离子镀的过程中，有离子不断地轰击玻璃表面，使已清洗干净的玻璃表面始终保持清洁不被污染，这也是提高附着力的重要因素。

② 离子镀锡锡氧化物后可直接获得高透射率、低方阻、厚度均匀、结构緻密的锡锡氧化物薄膜。

由于氧、锡、锡在离子状态下化学活性提高，以及轰击到玻璃表面的离子所具有的

动能转变成热能,加之被镀玻璃表面的自身加热都促进了完全的化学反应。所以,就无需像真空蒸发氧化锡那样,在蒸发后还要在 $300^{\circ}\text{C}$ 以上的高温氧化数小时,而可直接获得高透射率的氧化物薄膜。

由于离子镀锡氧化物是在 $1 \times 10^{-2}$ 至 $8 \times 10^{-3}$ mmHg的较高的气压下进行,故平均自由程短,使锡离子到达玻璃表面在通过等离子区的过程中出现多次反复碰撞,产生了“散射效应”。这就大大的提高了锡氧化物薄膜的厚度均匀性。

由于锡离子的离子轰击到玻璃表面有很高的动能,这不仅加速了化学反应而且使锡氧化物的分子之间排列紧密,故使结构緻密无针孔。也正是由于锡氧化物薄膜无针孔,厚度均匀,也就有利于提高其导电率和改善方阻的一致性。

③ 离子镀锡氧化物速率快、效率高。

离子镀一般物质(如金、铜、银等)每分钟可达厚度从几千埃到万埃的薄膜。用真空反应蒸发锡得到氧化锡薄膜约需30分钟左右,而通氧的反应离子镀锡氧化物只要5至7分钟左右。

④ 离子镀锡氧化物的工艺过程稳定易于操作,不污染环境。

⑤ 锡比锡价格便宜故成本低。

## 二、主要技术条件的相互关系与控制及工艺流程

### 1. 主要技术条件及其相互关系

#### ① 主要技术条件:

- a. 充氧前真空室的真空度: $1 \times 10^{-4} \sim 3 \times 10^{-5}$ mmHg。
- b. 充进湿氧的流量:每分钟60个气泡左右;充湿氧后真空室内的气压: $1 \times 10^{-2} \sim 8 \times 10^{-3}$ mmHg。
- c. 玻璃加热温度: $200^{\circ}\text{C} \sim 250^{\circ}\text{C}$ 。
- d. 直流电压: $1.5\text{KV} \sim 2\text{KV}$ 。
- e. 离子流: $0.3 \sim 0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 。
- f. 离子镀速率:加热器温度约 $900^{\circ}\text{C}$ 左右。
- g. 离子镀:5~7分。

#### ② 主要技术条件的相互关系:

上述七个主要技术条件都是相互影响和制约的,充氧前真空室内的真空度的高低对保证充湿氧的流量和纯度有一定的影响。玻璃的加热温度的高低对保证真空室的真空度的稳定,对氧化物薄膜的结构、透明度及附着强度都有一定的影响。加直流高压的大小,离子流的大小,对锡离子所获得的能量多少,以及对成膜的速率都有很大的影响。通入湿氧的流量的大小,通湿氧后真空室内的气压的高低,对能否辉光放电产生等离子区和离子镀的速率及成膜的质量都有重要的影响。而离子镀速率的快慢对离子镀锡氧化物的成败就更是关键了。

所以我们在离子镀的过程中一定要注意这七个主要技术条件的作用和它们的相互关系,并严格的控制在所规定的范围之内,才能得到满意的效果。

## 2. 主要技术条件控制

分析大量试验数据后我们发现七个主要技术条件中有两个关键技术条件：

其一是：充湿氧的流量及其气压；

其二是：离子镀锡的速率。

现就这两个关键技术条件的控制介绍一下我们的体会。

### 1) 充湿氧的流量及其气压的控制

确定湿氧流量的控制范围应主要考虑：

a. 在离子锡的速率一定的条件下，充入真空室的氧气的流量要满足离子镀出来锡能充分的氧化为原则，离子反应为： $\text{Sn}^{+4} + 2\text{O}^{-2} \rightarrow \text{SnO}_2$ （无色透明）； $2\text{In}^{+3} + 3\text{O}^{-2} \rightarrow \text{In}_2\text{O}_3$ （无色透明），氧气少了锡就氧化的不充分所形成的全是低氧化物（如  $\text{SnO}$ ,  $\text{In}_2\text{O}$  呈棕色），严重地影响锡氧化物的透明度及方阻。氧气多了虽然可能使锡充分氧化，但会严重影响真空机组的抽气速率，而使气压升高不能辉光放电，使离子镀无法进行。

b. 通入湿氧的目的是加速氧化反应，并提高氧化薄膜结构緻密程度，所以也要求湿氧的流量有一个恰当的数值。

在我们的实验条件下充入真空室湿氧的流量应控制在每分钟 60 个气泡左右为宜。

通入湿氧后真空室气压的控制范围：据直流二极离子镀的原理，真空室的气压在  $5 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^{-3} \text{mmHg}$  的范围内气体才能辉光放电，使氧气、锡的蒸汽电离。又根据最佳离子镀速率的要求和与其它技术条件的相互关系，经试验分析确定通入湿氧后真空室内的气压保持在  $1 \times 10^{-2} \sim 8 \times 10^{-3} \text{mmHg}$  较为合适。

充湿氧的流量及其气压的控制方法

#### a. 湿氧流量的控制方法：

湿氧的获得方法是，将氧气通过高纯水后而得。湿氧流量要看氧气通过高纯水时每分钟的气泡个数。

控制方法，是在真空机组抽气速率一定的条件下，靠调节氧气的流量阀及真空室上的针阀来实现。

b. 气压的控制方法：真空室内能保持一定的气压是进入真空室内气体与真空机组抽出的气体动态平衡的结果。所以，在充入湿氧流量一定、离子镀的速率一定、玻璃加热温度一定的条件下主要靠调节真空机组的抽气速率来实现。方法是：调节高真空阀门的开启角度的大小来实现。

### 2) 离子镀锡氧化物的速率的控制

因为锡的蒸气压在  $1 \times 10^{-2} \text{mmHg}$  时，蒸发源加热器的温度在  $1189^\circ\text{C}$  时的饱和蒸发速率为： $1.8 \times 10^{-4} \text{克/厘米}^2 \cdot \text{秒}$ 。

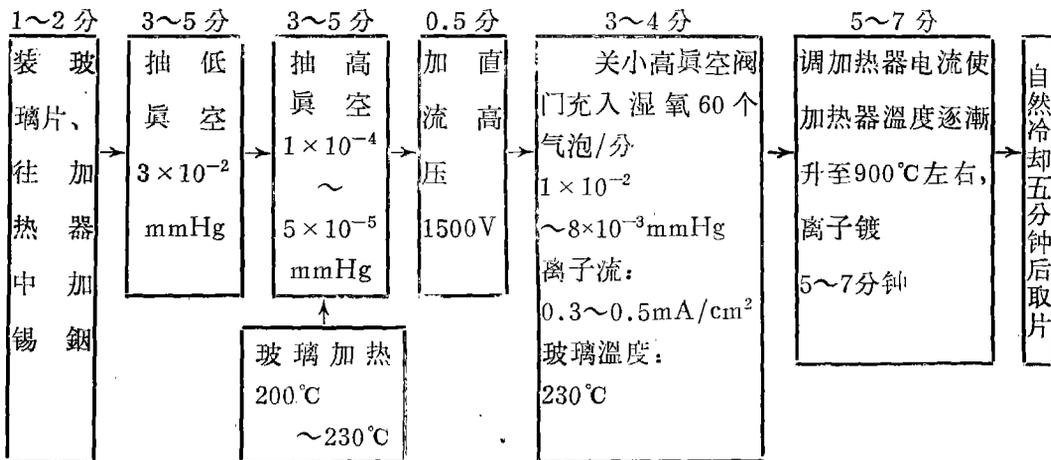
锡的蒸气压在  $1 \times 10^{-2} \text{mmHg}$  时，蒸发源加热器的温度为  $952^\circ\text{C}$  时的饱和蒸发速率为  $1.7 \times 10^{-4} \text{克/厘米}^2 \cdot \text{秒}$ 。

参考上述数据，又经粗略测试，离子镀锡在  $1 \times 10^{-2} \sim 8 \times 10^{-3} \text{mmHg}$  的条件下，加热器的温度约在  $900^\circ\text{C}$  左右，用肉眼直观，看加热器呈桔红色为宜。

控制方法：在其它技术条件一定的条件下，尤其要严格保持湿氧的流量和气压在所

要求的范围之内时,来控制离子镀速率。控制离子镀速率主要是控制源的加热器温度,其方法是靠控制通过加热器的电流来实现。

### 3. 离子镀锡铟氧化物的工艺流程



註: 从装片到取片全部所需时间为25分钟左右,系指重复周期,不计开始油扩散泵加热所用45分钟。

## 三、实验结果

1. 离子镀锡铟氧化物,在锡60%、铟40% (重量比) 时,透射率:96%,方阻:  $400\Omega/\square$

2. 锡铟比例与透射率 (在可见光波段) 方阻的关系 (见图1)。

## 结束语

锡铟氧化物薄膜有广泛的用途,国外有大量的研究。但除了离子镀的原理、反应真空蒸发铟、大规模溅射铟——锡氧化物(90%In, 10%Sn)

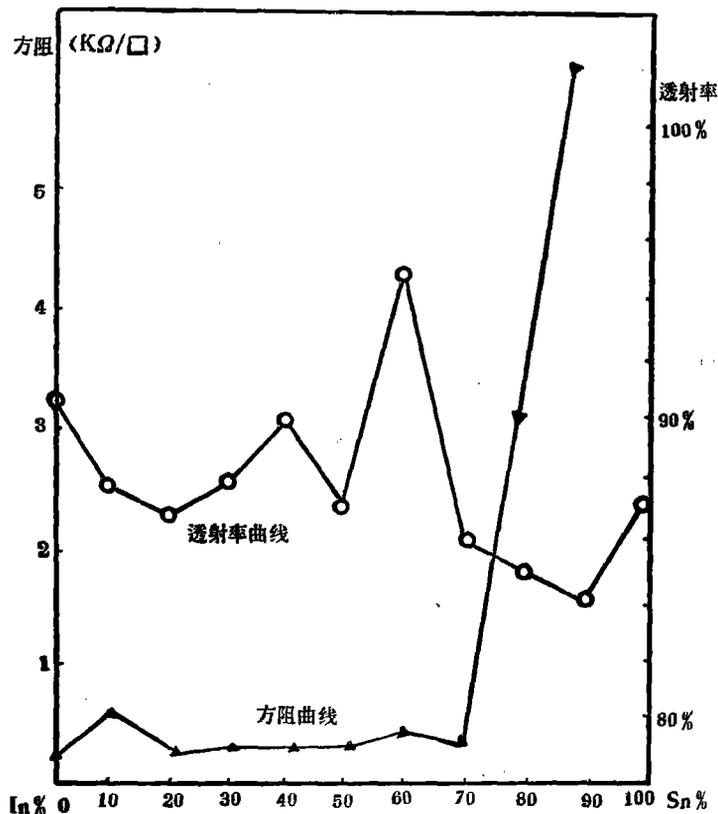


图1. 锡铟比例(重量比)与透射率、方阻之间的关系曲线。

等资料外，没有发现有关离子镀锡铟氧化物的资料。所以进行离子镀锡铟氧化物实验的工作主要靠我们现有的理论认识和实践经验的基础上进行的。影响离子镀锡铟氧化物的因素很多，现象也较复杂，它的机理尚不十分清楚。这要从等离子体物理、表面物理和半导体物理等方面进行综合的研究，才能有进一步充分的认识。

### 参 考 文 献

- [1] 高木他：新じ表面处理技术，表面处理 いセーラル社(1974)。
- [2] 神山雅英、管田荣治：薄膜工学ハクト“フ”ツケ（エレクトロニクスへの应用）(1964)
- [3] D. M. Mattox; Proc of 6th International Conference Electron & Ion Beam Science and Technology, P254 (1974).
- [4] D. M. Mattox; Proc of 6th International Vacuum Congress, P443 (1974).
- [5] D. G. Williams; Jour of Vacuum Scieme & Technology, 11 P374 (1974).
- [6] F. Howard Gillery; “Largz—Seale Sputtering of Indium—tin Oxide” Journal of Vacuum Science and Technology, Vol. 15 No 2 (1978).
- [7] N. S. Chang and J. R. Sites; Electronic Characterization of indium tin oxide/silicon photodiodes. J. A. P. Vol. 49 No9 P4833—4837 (1978).
- [8] S. M. Goodnick, J. F. Wager, and C. W. W. Lmsen; Thermal degradation of indium—tin—Oxidè/P—Silicon solar cells J. A. P. Vol. 51. No1 P527—531 (1980).

## Reactive Ion—Plating Tin—Indium Oxide Thin Film

Jin Zhao-ting Xie Shu-yun Peng Chun-cai

### abstract

This paper emphatically relates the principle of ion-plating tin—indium Oxide thin film, the primal specifications and the relationship between them, as well as the selection and the control of the optimum specifications. And then experimental results of the reactive ion-plating tin—indium oxide are introduced.