

文章编号: 1000-7032(2009)05-0706-06

场发射显示 Ag 膜电极的制备及其电性能

曾祥耀, 叶 芸, 袁军林, 郭太良*

(福州大学 物理与信息工程学院, 福建 福州 350002)

摘要: 场发射显示 (FED) 被认为是 CRT 的平板化, 受到人们关注。作者采用直流磁控溅射法, 在 Al_2O_3 过渡层上制备面心立方结构的 Ag 多晶薄膜。通过 XRD、SEM、AFM 测试分析发现, 溅射功率分为两个区域, 在溅射功率不高于 2.8 kW 时, 沉积速率随着功率线性增大, 得到 Ag 膜晶粒尺寸均一, 薄膜电阻率逐步降低; 溅射功率高于 2.8 kW 后, 沉积速率没有显著增大, 出现较多的大晶粒, 电阻率升高, 并且从理论上给出了解释。综合来看, 溅射功率在 2.8 kW 所制备的 Ag 膜微观结构质量达到最佳, 电阻率也达到最小值。

关键词: 银薄膜; 磁控溅射功率; 微观结构; 电阻率

中图分类号: O484.1; O484.42 **PACS:** 73.61.At; 81.15.Cd **PACC:** 7360T; 8115C **文献标识码:** A

1 引 言

FED 兼有 CRT 的高画质和 LCD 的薄型低功耗的优点被认为是 CRT 的最好继承者, 得到了广泛关注。同时, FED 还具有分辨率高、色再现性好、对比度高 (大于 100:1)、响应速度快、耐严酷的高低温、抗振动冲击、电磁辐射极微、生产成本较低、易于实现数字化显示等特点^[1,2]。

由于 Ag 具有稳定的物理化学性质, 在电学、光学和催化等众多领域具有十分优异的性能而长期以来备受人们的广泛关注^[3,4]。Ag 的电学性质尤为突出, 具有电子传导快、电阻率小、容易制备等优点, 在微电子器件、光电子器件和太阳能利用方面有着广泛的应用。此外, 在平板显示器件 (如高端的液晶显示和等离子显示板等) 中也多有采用。

目前, 制备 Ag 膜的方法主要有溅射法、真空蒸发法、自组装机法、相转移法、LB 膜法和电化学合成法等^[5]。而溅射法镀膜具有很多优点, 例如薄膜与基板之间附着性好、薄膜密度高、针孔少、纯度较高、膜厚可控性和重复性好^[6]。如, 洪剑寒等^[7]采用磁控溅射法在 PET 纺粘非织造布上制备了纳米 Ag 膜, 并研究了其导电性能; 徐勇军

等^[8]用溅射法制备了高反射率 Ag-Cu 纳米薄膜玻璃; 邵建达等^[9]研究了在 K9 玻璃上采用磁控溅射法制备 Ag 膜的微结构和光学常数。然而在实际应用于平板显示的大面积钠钙玻璃上采用磁控溅射法制备 Ag 膜并对其导电性能的研究却鲜有报道。同时, 由于 Ag 与钠钙玻璃的附着力比较差, 在一些特殊的气氛中易被腐蚀脱落。考虑到 Al_2O_3 和 Ag 膜具有较高的附着力^[10], 选择 Al_2O_3 薄膜作为平板玻璃和 Ag 膜的过渡层。

在本研究中, 先在平板玻璃基片上电子束蒸镀一层 Al_2O_3 薄膜, 然后用直流磁控溅射法在 Al_2O_3 薄膜上制备 Ag 膜, 实现了大面积玻璃镀 Ag 膜。并着重研究了磁控溅射的功率参数对其 Ag 膜表面形貌和导电性能的影响。

2 实 验

选用尺寸为 600 mm × 400 mm × 3 mm 的普通浮法平板玻璃作为镀膜基片。镀膜前基片的清洗程序如下: 首先用体积浓度为 5% 的稀盐酸浸泡 10 min, 然后用去离子水冲洗, 放入超声清洗机超声 15 min 后, 用去离子水反复冲洗干净, 最后经高纯氮气吹干, 放入充氮气炉。采用北仪创新真空技术有限公司的 ZZSX-1350B 型真空镀膜机

收稿日期: 2008-12-08; 修订日期: 2009-05-07

基金项目: 国家“863 计划”平板显示重大专项 (2008AA03A313); 福建省重大科技专项 (2004HZ01-2); 福州大学博士基金 (826369) 资助项目

作者简介: 曾祥耀 (1981-), 男, 福建漳州人, 主要从事平板显示技术器件薄膜的研究。

E-mail: tsenjacky@126.com

*: 通讯联系人; E-mail: gtl@fzu.edu.cn, Tel: (0591) 87893299

在玻璃基片上蒸镀厚度约为 25 nm 的 Al_2O_3 薄膜,并用离子源辅助镀膜,增强膜层致密性^[11],再用北京仪器厂 JPGD-1200 型磁控溅射镀膜机直流磁控溅射制备 Ag 膜。所用靶材为北京钢铁研究院生产的 Ag 靶,其纯度为 99.99%,靶面尺寸为 600 mm × 120 mm × 17 mm,靶面和基片距离为 80 mm。本底真空为 1.8×10^{-3} Pa, Ar 溅射气体压强 4.0×10^{-1} Pa。基片在 130 °C 烘烤 30 min。磁控溅射功率范围为 1.6 ~ 3.4 kW,通过运载基片的小车运动速度控制沉积时间。基片的清洗、转移和镀膜均是在千级净化实验室中进行。

用美国 Veeco 公司表面轮廓仪 Dektak 6M 测量 Ag 膜的厚度。用 X-Pert Pro MPP 型 X 射线粉末衍射仪对制备的 Ag 膜进行晶体结构测试分析:所用波长为 Cu K 线,管压为 40 kV,管流为 40 mA,采用连续扫描方式,扫描范围 2θ 为 15° ~ 70°。采用日本日立 S-3000N 型扫描电子显微镜 (Scanning Electron Microscopy, SEM)和广州本原 CSEM-4000 原子力显微镜 (Atomic Force Microscopy, AFM)对薄膜样品进行表面形貌分析。薄膜方阻用南京达明 MDR-1C 型方阻仪进行测试分析。

3 结果与讨论

3.1 溅射功率与沉积速率的关系

磁控溅射镀膜过程中,固定溅射气压 ($\text{Ar } 4 \times 10^{-1}$ Pa)、基片烘烤温度 (130 °C)、烘烤时间 (30 min) 和靶基距离 (80 mm) 等变量,而改变溅射功率和溅射时间两个参数,结合最后台阶仪测试的 Ag 膜平均厚度,控制得到的 Ag 膜厚度均为 650 nm 左右。计算得到的 Ag 膜沉积速率在表 1 中给出,与溅射功率之间的关系如图 1 所示。

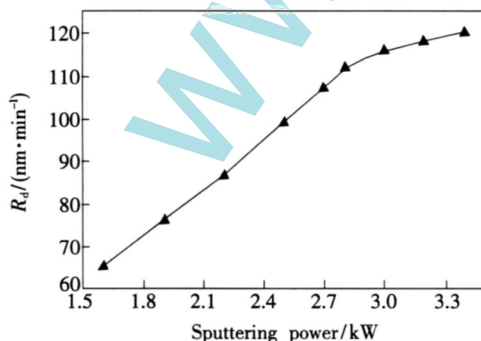


图 1 磁控溅射功率和 Ag 膜沉积速率之间的关系

Fig 1 Relationship between sputtering power and deposited rate of Ag films

从图 1 可以看出,在功率低于 2.8 kW 时,基片上 Ag 的沉积速率随着溅射功率的提高而线性增长;溅射功率超过 2.8 kW 后,Ag 沉积速率随着溅射功率的增加而增大的趋势明显减缓。因为靶材的迁移涉及到三个过程:靶材表面的溅射、从靶材表面到基板表面的扩散和基板表面的淀积,所以这个现象可以从溅射速率、扩散速率和沉积速率三者随着溅射功率的变化来解释。在最简单的情况下,净溅射速率和基片上的沉积速率达到平衡,此时沉积速率 R_d 能用式 (1) 表示^[12]:

$$R_d = \frac{NSM}{N_A} \left[2 + \frac{d}{D} \sqrt{\frac{RT}{2M}} \right]^{-1} \quad (1)$$

其中 N 为单位时间碰撞在单位靶面积上的 Ar^+ 数目, S 为溅射产率, M 为 Ag 原子量, N_A 为阿佛加德罗常数, d 为靶至基板的距离, D 为扩散系数, T 是基片和靶材温度。所以,在其他因素确定的情况下,沉积速率 R_d 和 Ar^+ 数目 N 成正比关系。通过提高磁控溅射电流密度的方式提高直流磁控溅射的功率。在电流密度不高的情况下,电流密度和电离产生的 Ar^+ 数目成正比;如果电流密度过高,电离产生 Ar^+ 达到饱和, Ar^+ 的数目增长趋缓。所以,在气压和靶材料等因素确定之后,如果功率不太大,沉积速率基本上与功率成线性关系;功率太高的情况下,则沉积速率出现一定的饱和^[13]。

表 1 Ag 膜样品的溅射功率、溅射时间、平均厚度和沉积速率

Table 1 Sputtering power, sputtering time, film thickness and deposited rate of different Ag film samples

| 样品序号 | 1 [#] | 2 [#] | 3 [#] | 4 [#] | 5 [#] | 6 [#] | 7 [#] | 8 [#] | 9 [#] |
|---------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| 功率 (kW) | 1.6 | 1.9 | 2.2 | 2.5 | 2.7 | 2.8 | 3.0 | 3.2 | 3.4 |
| 溅射时间 (min) | 10.1 | 8.6 | 7.5 | 6.5 | 6.2 | 5.9 | 5.6 | 5.5 | 5.5 |
| Ag 膜平均厚度 (nm) | 657 | 654 | 642 | 648 | 660 | 658 | 650 | 652 | 660 |
| 沉积速率 (nm/min) | 65 | 76 | 86 | 100 | 106 | 111 | 116 | 119 | 120 |

3.2 薄膜晶体结构

图 2 是 Ag 膜样品 6[#] 的 X 射线衍射图谱。从图 2 可以看出,制备的薄膜为具有面心立方结构的 Ag 多晶薄膜,没有出现晶态 Al_2O_3 的衍射峰。和银粉末的标准图谱比较中,在 2θ 为 37.3°、43.4° 和 63.0° 处出现的衍射峰分别对应于 Ag 的 (111)、(200) 和 (220) 晶面衍射峰,峰形规则,衍射强度大,表明 Ag 薄膜具有良好的结晶质量。此外, Al_2O_3 膜层比较薄,而且电子束蒸镀的 Al_2O_3 薄膜

多为非晶态^[14],所以也没有出现 Al_2O_3 的衍射峰。

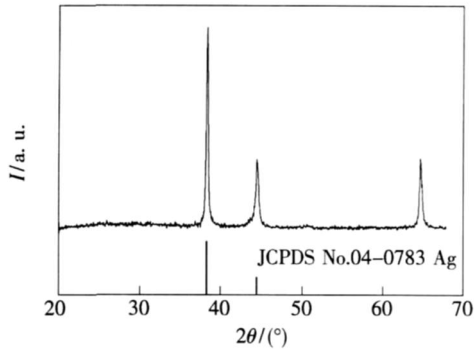


图 2 Ag膜样品 XRD图

Fig 2 Typical XRD pattern of Ag film samples

3.3 薄膜微观结构

为了研究 Ag膜的微观结构,利用 SEM和 AFM对 Ag膜样品的表面形貌和晶粒微观结构进行分析,所得结果如图 3、图 4所示。

首先看 SEM的分析结果。样品 1[#]、4[#]、6[#]和 8[#]的 SEM图像如图 3所示。可以看出 Ag膜质量良好,没有针孔等明显的缺陷。Ag膜由尺寸比较均一的 Ag晶粒组成。随着溅射功率的逐渐加大,观测到 Ag膜中 Ag晶粒粒径有明显的增大趋势。样品 1[#](图 3a)的溅射功率为 1.6 kW,形成的晶粒较细小均一。当溅射功率提高到 2.5 kW(图 3b)时,晶粒尺寸有一定增大,并且开始出现了异常长大的 Ag晶粒;功率提高到 2.8 kW(图 3c)

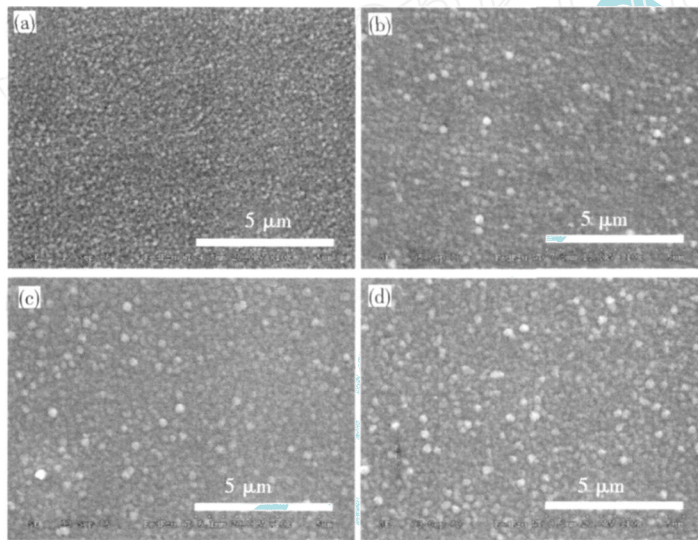


图 3 Ag膜样品表面的 SEM 图像,其中 a、b、c 和 d 分别对应于样品 1[#]、4[#]、6[#]和 8[#]

Fig. 3 SEM images of Ag film samples, images a, b, c, d correspond to sample 1[#], 4[#], 6[#] and 8[#], respectively.

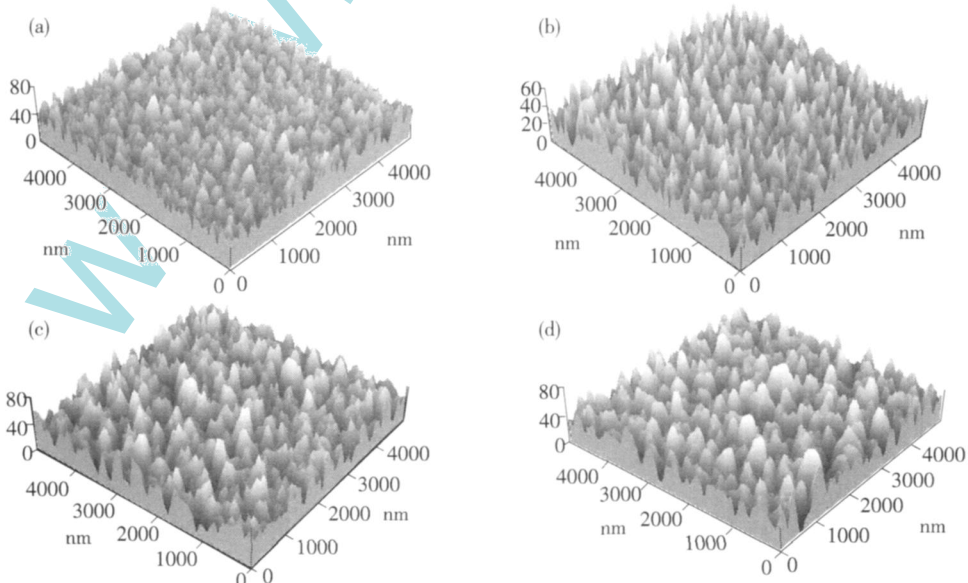


图 4 Ag膜样品表面的 AFM 图像,其中 a~d 分别对应于样品 1[#]、4[#]、6[#]和 8[#]

Fig. 4 AFM images of Ag film samples, images a~d correspond to sample 1[#], 4[#], 6[#] and 8[#], respectively.

和 3.2 kW (图 3d), 晶粒进一步长大, 同时异常长大的 Ag 晶粒数目也相应地增多。

为获得更加微观的薄膜表面形貌状况, 采用 AFM 对不同溅射功率下制备的 Ag 膜进行表面形貌分析, 得到的 AFM 形貌图和 AFM 系统软件分析得到的晶粒尺寸分别在图 4 和表 2 中给出。

从图 4 和表 2 可以看出, 在溅射功率不高于 2.8 kW 时, 随着溅射功率的提高, Ag 膜的晶粒尺寸增长较慢, 但是提高了 Ag 膜结构的均匀性和致密性。然而, 当溅射功率高于 2.8 kW 时, 所制备的 Ag 膜中 Ag 晶粒尺寸增长较快。从图 4d 中可以看到, Ag 膜中大晶粒数目最多, 这就不可避免地降低了薄膜的均匀性和致密性。依据这种现象, 可以把溅射功率分为两个区域: 功率不高于 2.8 kW 时, 溅射速率不够大, Ag 粒子在到达基片后有足够的时间进行扩散, Ag 膜的均匀性较好; 溅射功率高于 2.8 kW 时, Ar 气电离率增大, 导致溅射速率也随之加快, 溅射出来的 Ag 原子迁移能力有限, 到达基片后没有足够时间进行扩散, 直接碰撞成核和晶粒生长的几率增大, 促进了大晶

表 3 不同溅射功率下制备的 Ag 膜电阻率

Table 3 The electric resistivity of silver film samples prepared with different sputtering powers

| 样品序号 | 1 [#] | 2 [#] | 3 [#] | 4 [#] | 5 [#] | 6 [#] | 7 [#] | 8 [#] | 9 [#] |
|-----------------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| 功率 (kW) | 1.6 | 1.9 | 2.2 | 2.5 | 2.7 | 2.8 | 3.0 | 3.2 | 3.4 |
| 电阻率 ($10^{-6} \cdot \text{cm}$) | 2.30 | 2.29 | 2.25 | 2.20 | 2.13 | 2.12 | 2.14 | 2.16 | 2.17 |

从表 3 可以看出制备的 Ag 膜电阻率和 Ag 块体材料的电阻率 ($1.65 \times 10^{-6} \cdot \text{cm}$) 接近, 最大不超过块体材料 40%。随着溅射功率的改变, Ag 膜的电阻率也呈现一定规律的变化: 当溅射功率不超过 2.8 kW 时, 随着溅射功率的提高 Ag 膜的电阻率逐渐变小; 当溅射功率为 2.8 kW 时, 电阻率达到最低; 当溅射功率进一步增大; 高于 2.8 kW 后, 电阻率又出现一定的上升趋势。这种现象与前文提到的沉积速率变化趋势以及形貌变化趋势有着密切的关系。连续的金属导电膜的电阻率可以用式 (3) 来表示^[17]:

$$= \rho_p + \rho_i + \rho_d + \rho_b \quad (3)$$

其中 ρ_p 表示晶体中晶格振动引起的电阻率, ρ_i 对应于杂质原子导致的电阻率上升部分, ρ_d 为晶体结构缺陷 (空位和位错) 使电阻率上升的部分, 而 ρ_b 表示晶界对传导电子的散射而使电阻率上升的部分。所以 Ag 膜电阻率的变化行为可以做如

表 2 AFM 表征 Ag 膜样品的平均晶粒尺寸

Table 2 The average grain size of silver film samples characterized by AFM analysis

| 样品序号 | 1 [#] | 4 [#] | 6 [#] | 8 [#] |
|-----------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| 功率 (kW) | 1.6 | 2.5 | 2.8 | 3.2 |
| 平均粒径 (nm) | 170 | 182 | 212 | 230 |

粒的形成。

3.4 导电性能分析

金属电阻的形成根源是自由电子发生碰撞, 从而失去了从外电场获得的定向速度^[15]。在薄膜中一般通过测量方阻来计算其电阻率可由公式 (2) 来计算^[16]:

$$R = \frac{\rho}{d} \quad (2)$$

其中 R 是薄膜方阻, ρ 为薄膜电阻率, d 为薄膜厚度。对于每个 Ag 膜样品, 用方阻仪测试得到的平均方阻在表 3 中列出, 结合台阶仪测试得到的 Ag 膜平均厚度, 用上述公式计算得到了 Ag 膜的电阻率, 如表 3 所示。

下解释。当溅射功率较低时, 沉积速率比较小, 晶粒内部缺陷浓度较低, 随着溅射功率的提高, Ag 膜的致密性也逐步提高, 这就导致 ρ_b 逐步下降, 总电阻率也缓慢降低, 而溅射功率超过 2.8 kW 时, 沉积速率过大, 在 Ag 膜形成较大的晶粒, 尽管晶界数量减少, 然而晶粒内部缺陷浓度却大大提高, 使得 ρ_d 的贡献非常显著, 导致总电阻率反而上升。

4 结 论

在已经蒸镀了 Al_2O_3 过渡层的大面积浮法玻璃上直流磁控溅射沉积 Ag 膜。通过 XRD 测试分析, 得出所制备 Ag 膜为面心立方结构的多晶薄膜。研究发现, 溅射功率分为两个区域, 在溅射功率不高于 2.8 kW 时, 沉积速率随着功率线性增大, 得到 Ag 膜晶粒尺寸均一, 薄膜电阻率逐步降低; 溅射功率高于 2.8 kW 后, 沉积速率没有显著

增大,出现较多的大晶粒,电阻率升高。综合来看,溅射功率在 2.8 kW 所制备的 Ag 膜微观结构

质量达到最佳,使得电阻率也达到最小值 ($2.12 \times 10^{-6} \cdot \text{cm}$)。

参 考 文 献:

- [1] Zhu Changchun, Shi Yongsheng Status and development of field emission display [J]. *Vacuum Electronics* (真空电子技术), 2002, 5: 15-17 (in Chinese).
- [2] Lin Zhixian, Guo Tailiang, Lin Yunying, et al The application of image processing technology in low-work-function printable field emission display [J]. *Chin. J. Lum in* (发光学报), 2007, 28(2): 263-267 (in Chinese).
- [3] Yang Yuwang, Liu Jingli Latest advances in the researches and application of nanoparticle silver [J]. *Indu Catal* (工业催化), 2003, 11(12): 7-12 (in Chinese).
- [4] Wang Jingwei, Bian Jining, Liang Hongwei, et al The effect of doping on the optical and electrical properties of ZnO films [J]. *Chin. J. Lum in* (发光学报), 2008, 29(3): 460-464 (in Chinese).
- [5] An Maozhong, Luan Yemei, Le Shiru, et al Preparation of nanometer Ag film by electro-deposition method [J]. *Appl Opt* (应用光学), 2006, 27(1): 35-39 (in Chinese).
- [6] Yao Ruhe, Zhou Xinyao, Zhang Hong, et al The study of the preparation of Cu film by magnetron sputtering [J]. *Phys Guganxi* (广西物理), 2004, 25(1): 14-16 (in Chinese).
- [7] Hong Jianhan, Wang Hongbo, Wei Qufu, et al AFM analysis and conductivity of nano-structured silver film deposited by magnetron sputtering [J]. *Textile Research* (纺织学报), 2006, 27(9): 14-17 (in Chinese).
- [8] Xu Yongjun, Yang Xiaoxi, Li Yongmei Preparation and characterization of nanosize Ag-Cu film glass with high reflectivity [J]. *J. Chin Cer Soc* (硅酸盐学报), 2008, 36(2): 253-256 (in Chinese).
- [9] Sun Xilian, Hong Ruijin, Hou Haihong, et al Optical properties and structures of silver thin films deposited by magnetron sputtering with different thicknesses [J]. *J. Chin Opt Lett*, 2006, 4(6): 366-369.
- [10] Hass G, Heaney J B, Herzig H, et al Reflectance and durability of Ag mirrors coated with thin layers of Al_2O_3 plus reactively deposited silicon [J]. *Applied Optics*, 1975, 14(11): 2639-2644.
- [11] Muller Karl-Heinz Model for ion-assisted thin-film densification [J]. *J. Appl Phys*, 1986, 59(8): 2803-2807.
- [12] Gu Peifu *Thin Film Technique* [M]. Hangzhou: Zhejiang University Press, 1990, 183.
- [13] Yang Bangchao, Wang Wensheng *Thin Film Physics and Technology* [M]. Chengdu: Electronic Science and Technology University Press, 1994, 86.
- [14] Wan Qing, Wang Lianwei, Xing Shuo, et al Growth of high quality PZT thin film with Al_2O_3 buffer layer by pulsed laser deposition [J]. *J. Functional Materials and Devices* (功能材料与器件学报), 2002, 8(2): 128-132 (in Chinese).
- [15] Kong Qingsheng *Thin Film Electronics* [M]. Beijing: Electronics Industry Press, 1994, 221.
- [16] Hans Joachim Glaser *Large Area Glass Coating* [M]. Shanghai: Shanghai Jiaotong University Press, 2005, 206.
- [17] Chen Guoping *Thin Film Physics and Technology* [M]. Nanjing: Southeast University Press, 1993, 59.

Preparation and Electric Performance of Ag Films as Field Emission Display Electrodes

ZENG Xiang-yao, YE Yun, YUAN Jun-lin, GUO Tai-liang

(College of Physics and Telecommunication Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350002, China)

Abstract: By using direct current (DC) magnetron sputtering method, silver films were deposited on large area plane glasses, which were pre-deposited with Al_2O_3 films with thickness of 25 nm. The relationships between sputtering power and deposited rate, surface microstructure and electric resistivity of silver films were

studied. When sputtering power is lower than 2.8 kW, the deposited rate increases steadily with sputtering power, and homogeneous silver films with decreasing electric resistivity were obtained. However, silver films with abnormally large grains and increasing electric resistivity were fabricated when sputtering power is more than 2.8 kW. Silver film with the best microstructure and the lowest electric resistivity is obtained at the sputtering power of 2.8 kW.

Key words: silver film; magnetron sputtering power; surface microstructure; electric resistivity

CLC number: O484.1; O484.42

PACS: 73.61.Az; 81.15.Cd

PACC: 7360T; 8115C

Document code: A