

$\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ 透红外导电膜的制备

李天从 黄佳钰 陈志坚

(华侨大学 国营三一八厂)

提 要

透红外导电膜在夜视光学仪器中有着重要应用。我们在研制过程中推行QC,采用正交试验和电子计算机模拟,大大缩短了研制周期,成功地利用真空蒸镀法,制备了一批优质透红外导电膜,其光学和电学参数超过了国外同类产品。

一、 引 言

金属氧化物透明导电膜具有光透过率高,导电性能好等突出优点。用于空间飞行器上做防霜膜,液晶快门上做透明电极,全息技术光塑料中做导电层,以及光电化学和太阳能利用等方面,都有广阔的应用前景。

目前,国内外制造透明导电膜有“蒸熏法”、“喷镀法”、“真空蒸镀法”和“R.F 溅射法”等。“蒸熏法”与“化学喷镀法”设备较简单,但由于基片加温高,对薄另件变形严重,膜均匀性不好。国外目前用得较多的方法是“R.F 溅射法”和“真空镀膜法”,如Vossen等人用R.F 溅射法获得掺有 SnO_2 的 In_2O_3 薄膜,大烟等人采用掺有9% SnO_2 (克分子百分比)的 In_2O_3 作靶进行高频溅射,得到 $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ 膜,吉田等人设计了专门蒸镀透明导电膜的真空蒸发装置等。

我们接受的研制任务,要求对近红外 0.9μ 处,胶合于棱镜上的胶合件透过率 $T>80\%$,尺寸为 $109\text{mm}\times 34\text{mm}$ 的矩形薄膜面电阻为 $45\Omega\pm 15\Omega$ (或稍低),机械强度一级等。经分析研究,拟采用真空电子束加热蒸镀 $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ 透红外导电膜。

二、 导 电 原 理

极薄的介质材料如金属氧化物,一般是透明而不导电的,但 $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ 薄膜却具有透明而导电的本领,其导电的机理是属于半导体导电膜。

采用 In_2O_3 掺杂 SnO_2 作为导电膜材料,由于 SnO_2 的[Sn原子比 In_2O_3 的In原子外层多一个价电子,这个价电子从以化学键的束缚状态下介脱而成为载流子,使薄膜成为N型

本文1984年7月6日收到。

半导体。

据霍尔效应可知

$$V_H = R_H \frac{IB}{h} \quad (1)$$

对于 N 型半导体

$$R_H = -\frac{1}{ne} \quad (2)$$

由 (2) 得

$$n = -\frac{1}{R_H e} \quad (3)$$

应用四探针法可测得 ρ ,

又

$$\frac{1}{\rho} = n\mu_n e \quad (4)$$

可得

$$\mu_n = \frac{-R_H}{\rho} \quad (5)$$

式中

R_H ——霍尔系数	V_H ——霍尔电压
h ——薄膜厚度	I ——电流强度
B ——磁感应强度	n ——电子浓度
μ_n ——电子迁移率	ρ ——薄膜电阻率

由上述各式可知, 由测定霍尔系数 R_H 可求出电子浓度 n , 由 R_H 及由四探针法测得 ρ , 则可求出 μ_n 。当 $R_H < 0$ 时, 则可判断膜层中电子是多数载流子, 其导电机构属 N 型。由式 (4) 可知, 电子浓度 n 及电子迁移率 μ_n 越大, 则其导电性越好。

三、应用计算机模拟求得最佳膜厚

由麦克斯韦方程和薄膜光学理论导出膜系特征矩阵为:

$$\begin{pmatrix} B \\ C \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \delta_1 & i \sin \delta_1 \\ i \eta \sin \delta_1 & \cos \delta_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ \eta_2 \end{pmatrix}$$

式中, 薄膜位相厚度 $\delta_1 = \frac{2\pi Nd \cos \theta}{\lambda}$ 是光的波长 λ , 光学厚度 Nd 及 λ 射角 θ 的函数。

光学导纳 $Y = \frac{C}{B}$ 。膜层的透过率 $T_{(\lambda)} = 1 - \left(\frac{\eta_0 - Y}{\eta_0 + Y} \right) \left(\frac{\eta_0 - Y}{\eta_0 + Y} \right)^*$

我们编制了计算机程序, 用计算机模拟真空镀膜机蒸镀导电膜时随着厚度增加时, 0.9 μ 波长处光的透过率的变化情况, 然后将蒸镀时膜层入射介质由空气改为棱镜材料, 模拟另件胶合后不同膜厚其透过率的变化情况。计入了膜层的吸收效应。得出结论: 只要未胶合前膜片的透过率 > 75.5%, 胶合后的组件即可达到国外同类产品水平 (表 1), 后来产品验收的实践表明, 计算机模拟的数据与实际测量的误差仅在 1% 左右 (表 2), 为工艺制备及测试验收提供了十分有用的理论依据。

* 表示共轭复数。

表1 计算机模拟膜片胶合前后透过率数据

光学厚度 (\AA)	国外同类产品胶合后 T (%)	膜片胶合前 T (%)	膜片胶合后 T (%)	结 论
2800	79.3	75.5 ⁽¹⁾	79.3	a. 由(1)分析出国外同类产品的 光谱透过率为75.5%左右
2850		75.8 ⁽²⁾	79.5	
2900		76.2	79.7	
2950		76.6	79.9	
3000		77.1	80.1	
3050	77.5	80.3	b. 由(2)以下看出, 随着 另件透过率的增加, 膜片 胶合后的T值也相应增加	
3100	78.0	80.5		
3150	78.5	80.7		
3200	79.0	81.0		
3250	79.5	81.2		
3300	80.0	81.5	c. 由(3)以下看出, 随着 另件T值增加, 膜片胶合 后T值增加缓慢, 在点 (3)处胶前与胶合的T 值相等	
3350	80.6	81.7		
3400	81.2	82.0		
3450	81.7	82.2		
3500	82.3	82.5		
3550	82.8 ⁽³⁾	82.8	d. 在点(1)~(5)对应的膜厚 使T值达最大, 因而 是最佳膜厚	
3600	83.1	83.0		
3650	83.4	83.2		
3700	83.7	83.5		
3750	84.0	83.7		
3800	84.5	83.9	e. 只要胶合前另件透 过率 $T \geq 75.5\%$, 胶合后 即可达到或超过国外同类 产品的T值	
3850	85.0	84.2		
3900	85.6	84.4		
3950	86.1	84.6		
4000	86.6	84.7		
4050	87.0	84.9		
4100	87.4	85.1		
4150	87.8	85.2		
4200	88.2	85.3		
4250	88.5	85.4		
4300	88.8	85.5		
4350	89.1	85.6		
4400	89.3	85.6		
4450	89.1	85.6		
4500	89.6 ⁽⁴⁾	85.6		
4550	89.6	85.6		
4600	89.6	85.6		
4650	89.6 ⁽⁵⁾	85.6		
4700	89.4	85.6		
4750	89.3	85.5		
4800	89.1	85.4		
4850	88.8	85.3		
4900	88.5	85.2		
4950	88.2	85.1		
5000	87.8	84.9		
		87.4	84.7	

表2 导电膜胶合后 T 实测值与模拟值相比较

件 号	胶合前 T	胶 合 后		误 差	备 注
		实测 T 值	模拟 T 值		
110号	81.0%	84.0%	83.2%	0.8%	
132号	86.0%	83.0%	84.1%	1.1%	

四、采用正交试验法获得最佳工艺条件

针对有关资料和几个实验的信息,分析工艺不稳定和质量不高的原因,作因果分析图,可知影响质量的因素甚多,有来自加工方法和材料、付料;有来自仪器和操作人员本身的原因以至工艺卫生等等。由于镀膜设备和材料价格昂贵,做一次实验成本以百元计,而且一天一般仅能做1~2次。全面考察影响因素,需很长时间。为了多快好省完成攻关任务,决定推行QC,采取正交试验法,以取得良好经济效益。经过分析,认为最主要的因素是:(1)电子枪加速电压;(2)电子束流;(3)烘烤温度;(4)蒸发时间。对材料、付料、仪器、管理等其他因素也逐一创造最优条件。

(一) 制定因素位级表

表 3

因 素	加速电压	电子束流	烘烤温度	蒸发时间
位级 1	2KV	40mA	150℃	10'
位级 2	4KV	50mA	180℃	20'
位级 3	6KV	60mA	210℃	30'

(二) 试验方案

表 4

因素 试验号	加速电压	电子束流	烘烤温度	蒸发时间
	1	2	3	4
1	1 (2KV)	1 (40mA)	3 (210℃)	2 (20')
2	2 (4KV)	1 (40mA)	1 (150℃)	1 (10')
3	3 (6KV)	1 (40mA)	2 (180℃)	3 (30')
4	1 (2KV)	2 (50mA)	2 (180℃)	1 (10')
5	2 (4KV)	2 (50mA)	3 (210℃)	3 (30')
6	3 (6KV)	2 (50mA)	1 (150℃)	2 (20')
7	1 (2KV)	3 (60mA)	1 (150℃)	3 (30')
8	2 (4KV)	3 (60mA)	2 (180℃)	2 (20')
9	3 (6KV)	3 (60mA)	3 (210℃)	1 (10')

(三) 试验结果的分析

本试验考察的指标是：膜层的红外透过率 $T(\%)$ 与电阻 (Ω) 。经分析，评分标准定

$$Y = \frac{1}{|R - 75|} + \frac{1}{|T - 100|}$$

式中 $T(\%)$ 表示 0.9μ 处的百分透过率， R 为膜层面电阻。

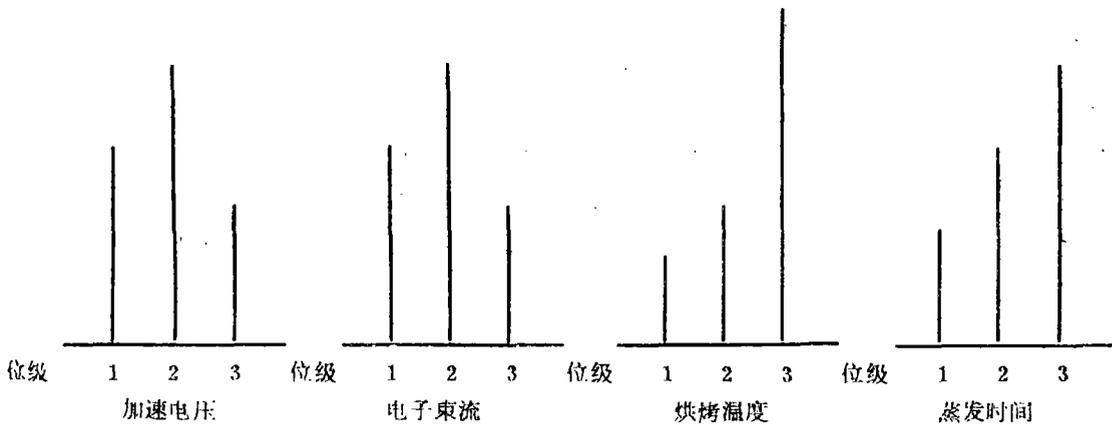
试验结果 (表 5)。

表 5

试 验 计 划					试 验 结 果		
因素 试验号	加速 电压	电子 束流	烘烤 温度	蒸发 时间	透过率	电 阻	评 分
	1	2	3	4	T (%)	R (Ω)	Y
1	1	1	3	2	88	280	0.088
2	2	1	1	1	70	352	0.037
3	3	1	2	3	78	156	0.058
4	1	2	2	1	86	393	0.049
5	2	2	3	3	85	85	0.160
6	3	2	1	2	58	128	0.043
7	1	3	1	3	61	140	0.041
8	2	3	2	2	80	179	0.060
9	3	3	3	1	85	165	0.061
I	0.178	0.183	0.121	0.147	I + II + III = 0.597 = 总和		
II	0.257	0.252	0.167	0.191			
III	0.162	0.162	0.309	0.259			
极差	0.095	0.090	0.188	0.112			

直接看是 5 号条件最好，其位级分别是：2, 2, 3, 3。算一算的好条件也是：2, 2, 3, 3。

为了展望一下可能的好位级组合，画趋势图如下：



由趋势图可见,烘烤温度与蒸发时间的位级取偏了。展望一下可能的好位级组合,决定再做一小轮正交试验(极差最小的因素2不做)试验结果,选定加速电压为4.5KV,烘烤温度为250℃,蒸发时间为35',电子束流仍取第一轮的值即50mA,按此工艺条件成批加工零件,光电指标超过了国外样品的水平(表6)。

表 6 83年装配仪器的部分零件光电指标

序 号	0.9 μ 处 T(%)	电 阻 (Ω)	序号	0.9 μ 处 T(%)	电阻 (Ω)
国外样品	75.5	45	63	84	40
部下文指标	≥ 75	45 \pm 15	72	86	49
攻关指标	≥ 80	45 \pm 15	74	84	45
实做(序号)			100	83	48
28	86	53	109	85	46
30	85	59	115	85	50
31	86	51	121	83	45
33	83	46	122	83	43
41	84	47	132	86	48
42	83	48	138	84	56
43	85	48	139	85	47
44	84	48	140	85	49
45	83	48	142	84	55
48	88	41	143	85	58
53	89	48	145	84	46
54	88	42	147	88	47
55	86	46	149	85	58
60	85	32	150	84	57

五、 结 论

在 DMD-450 型光学多层镀膜机中,用电子束加热 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ 块料,在合适氧压下,基片玻璃旋转并加热到 250℃,选定加速电压为 4.5KV,电子束流 50mA,掌握好蒸发速率,可以成批制得对 0.9 μ 处平均透过率达 85%,膜层面电阻 45 \pm 15 Ω ,一级机械强度,膜层均匀,膜面平整的透红外导电膜。如将镀好的膜层在 200~250℃ 下热处理几小时,使膜中脱氧的钢和锡与空气中的 O_2 反应生成氧化物,则可增加其透过率 1% 左右。

本批零件计 120 件经装配在仪器上实际使用,效果良好,被有关部门评为二等奖。

为了做进一步的分析工作,有待于做电镜形貌分析,测定膜层霍耳系数以及电子扫描能谱分析等。

参 考 文 献

- [1] [英] H. A. Macleod 著, 周九林、尹树百译, 光学薄膜技术, 国防工业出版社, (1971)。
[2] 黄昆、韩汝琦, 半导体物理基础, 科学出版社, (1979)。
[3] 崔元日, 透明导电膜研究现状, 测绘技术, 1 (1978)。

The Production of $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ Infrared-transmitted Conductive Film

Li Tiancong Huang Jiayu Chen Zhijian

Abstract

The importance as for the use of infrared-transmitted conductive film in sniperscope is well-known. In our development process, we practise and employ QC and adopt orthogonal test and computer simulation. In such a way, we can shorten the period of development greatly and utilize the vacuum vapor deposition successfully. We can thus prepare a number of excellent films, surpassing the foreign counterpart in their optical and electrical parameters.