

文章编号: 1000-5277(2008)02-0043-04

缓冲层对银薄膜光电特性的影响

吕晶, 林永钟, 林少颜, 林丽梅, 吴小春, 赖发春

(福建师范大学物理与光电信息科技学院, 福建福州 350007)

摘要: 研究铜、铝作为银薄膜的缓冲层对银薄膜的光电学性质的影响。利用热蒸发技术在BK-7玻璃基底上沉积Ag (220 nm)/Al (20 nm) 和Ag (220 nm)/Cu (20 nm) 薄膜, 沉积薄膜在温度为400、500的大气条件下退火处理1 h。样品的表面形貌用原子力显微镜观测, 光学和电学性质分别用分光光度计和van der Pauw方法测量。实验结果表明, 相对于同等条件下制备的纯银薄膜, 附加缓冲层大大提高了退火态薄膜的光电性质, 改善了银薄膜的热稳定性。不同的缓冲层对银薄膜光电性质影响程度不同: 在同一退火温度下, 在可见光谱区域, Ag/Al薄膜的反射率大于Ag/Cu薄膜; Ag/Cu薄膜的电阻率 ρ 小于Ag/Al薄膜, 且在退火温度为500 K时Ag/Cu薄膜的 ρ 最小。

关键词: 银薄膜; 缓冲层; 光电学性质

中图分类号: O 484 **文献标识码:** A

The Effect of Intermediate Layer on the Electrical and Optical Properties of Ag Films

LÜ Jing, LIN Yong-zhong, LIN Shao-yan, LIN Li-mei, WU Xiao-chun, LAI Fa-chun

(School of Physics and OptoElectronics Technology, Fujian Normal University, Fuzhou 350007, China)

Abstract: The effect of different intermediate layers on electrical and optical properties of silver films has been studied. Ag (220 nm)/Al (20 nm) and Ag (220 nm)/Cu (20 nm) films were prepared on BK-7 glass substrates by thermal evaporation technique, and subsequently annealed in air for 1h at temperatures of 400 and 500 K. The surface morphology, reflectance and resistivity of the as-deposited and annealed samples were investigated by atomic force microscopy, spectrophotometer and van der Pauw method, respectively. Comparing with the pure silver films, the annealed Ag/Al and Ag/Cu films improve significantly the thermal stability of the electrical and optical properties. Moreover, the different intermediate layers will give different electrical and optical properties of the films. It is found that the reflectance of the annealed Ag/Al is better than that of the annealed Ag/Cu film, and the resistivity of annealed Ag/Cu thin films is lower than that of annealed Ag/Al film.

Key words: Ag films; intermediate layer; optical and electrical properties

由于金属银是少有的低电阻率材料(块材银的 ρ 为 $1.57 \mu\Omega \cdot \text{cm}$, 铝为 $2.7 \mu\Omega \cdot \text{cm}$, 铜为 $1.67 \mu\Omega \cdot \text{cm}$), 因此银被广泛用作集成电路中的连接线材料和发光二极管的电极材料^[1-3]; 另外, 由于银在可见光和红外光区域的反射率超过95%, 又经常被用于光学反射材料^[4-5]。然而, 银薄膜在高温条件下会自然出现凝聚现象^[6], 薄膜的凝聚导致其表面粗糙度增大, 薄膜出现岛状或不连续的块, 从而使得银薄膜的光学和电学性能下降^[7]。为了提高银薄膜的热稳定性, 人们采用在银薄膜中掺入其它元素或附加缓冲层的方法来提提高薄膜的热稳定性以及薄膜与基片的附着性能^[8], 例如: Ban等^[4]采用Ir作为附加缓冲层来

收稿日期: 2007-06-27

基金项目: 福建省科技计划重点资助项目(2007H0019); 福建省教育厅基金资助项目(JB06104)

作者简介: 吕晶(1979—), 女, 黑龙江黑河人, 硕士研究生

提高银薄膜的光电学性质以及LED 发光器件的性能, 而Chang 等^[5] 则研究了金属镍作为缓冲层以及在银表面再加上一层金膜对银薄膜热稳定性能的影响

本文利用热蒸发技术在BK-7 玻璃基片上沉积银薄膜, 试图通过附加缓冲层的方法来提高银薄膜的高温稳定性质. 缓冲层材料选择铜和铝, 沉积后薄膜在400、500 的温度大气条件下进行退火处理, 观测薄膜的表面形貌及其光电学性质, 研究铜、铝缓冲层材料对银薄膜的光电学性能的影响. 实验结果表明附加缓冲层对银薄膜的热稳定性能有明显改善.

1 实验

1.1 样品制备

利用DMD-450 型光学多层膜热蒸发镀膜机, 在BK-7 玻璃基片(面积为 $2.5\text{ cm} \times 2.5\text{ cm}$, 厚度为 1 mm) 上分别制备Ag (220 nm) /Al (20 nm) 和Ag (220 nm) /Cu (20 nm) 薄膜, 两种薄膜的沉积过程分别是先蒸发铝20 nm, 然后是银220 nm, 以及先蒸发铜20 nm, 然后是银220 nm, 铝和铜都是作为银薄膜的附加缓冲层材料. 蒸发源材料分别是银、铝和铜金属颗粒, 它们的纯度都超过99.9%. 基片在放入真空腔沉积薄膜之前先进行清洗, 清洗过程是先酸洗, 然后碱洗, 再经蒸馏水漂洗后烘干. 基片置于样品架上, 样品架距离蒸发源28 cm. 步进电机与样品架相连, 带动样品架旋转, 使得沉积薄膜的厚度均匀. 蒸发电流在120~150 A 之间, 真空腔的沉积气压为 $2.67 \times 10^{-3}\text{ Pa}$, 薄膜厚度由石英晶体振荡器监控, 沉积速率约为 1.5 nm/s . 在室温基片上沉积的Ag /Al 薄膜会出现“脱膜”现象, 因此, 镀膜前将玻璃基片在 $(60 \pm 3)^\circ\text{C}$ 下烘烤1 h, 真空腔的温度由水银温度计来测量, 沉积好Ag /Al 薄膜在同样温度下再次烘烤1 h. 制备好的Ag /Al 和Ag /Cu 薄膜都分别在管式炉中400、500 的温度及大气条件下退火处理1 h.

1.2 样品测量

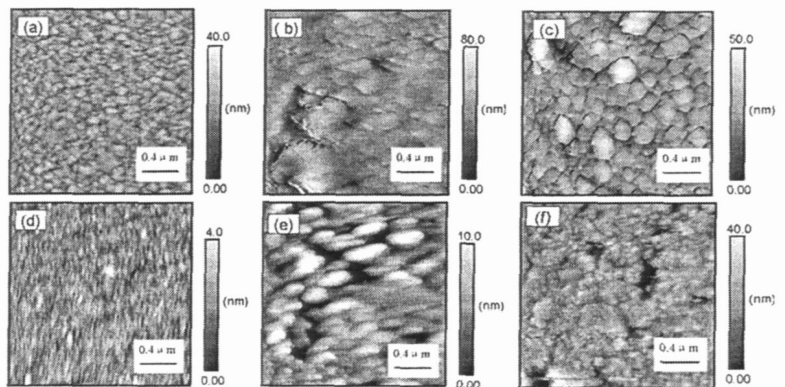
样品的表面形貌用CPSM 型原子力显微镜(AFM) 观测, 扫描方式采用接触模式, 扫描面积为 $2.0\text{ }\mu\text{m} \times 2.0\text{ }\mu\text{m}$, 薄膜的均方根(RMS) 表面粗糙度、表面平均颗粒尺寸等参数通过AFM 表面形貌图像数据由相应软件计算获得. 薄膜的反射光谱通过Lambda 950 型紫外可见近红外分光光度计(Perkin Elmer 公司) 测量, 光束入射角度为 8° ; 测量的波长范围在200~850 nm 之间. 利用van der Pauw 方法测量薄膜的 ρ , 详细的测量方法可参考文献[9], 测量的电压利用2001 型数字万用表(Keithley Instruments 公司) 记录.

2 结果与讨论

2.1 薄膜的表面形貌

利用热蒸发技术制备Ag /Al 和Ag /Cu 薄膜, 在大气环境下分别在400、500 的温度退火1 h, 利用原子力显微镜观测薄膜的表面形貌, 测量结果见图1. 图1 (a)、(b)、(c) 分别是Ag /Al 薄膜制备态、400 和500 退火后的薄膜; 图1 (d)、(e)、(f) 分别是Ag /Cu 薄膜制备态、400 和500 退火后的薄膜. 根据图1 数据, 利用AFM 图像处理软件求出薄膜的均方根(RMS) 表面粗糙度和表面平均颗粒尺寸(AGS) 大小, 具体数据见表1.

从图1 和表1 可以看出, Ag /Al



(a)、(b)、(c) 分别为Ag /Al 薄膜制备态、400 和500 退火薄膜;
(d)、(e)、(f) 分别为Ag /Cu 薄膜制备态、400 和500 退火薄膜

图1 薄膜表面的AFM 图像

薄膜经退火后, 其RMS 表面粗糙度有一定的增加, 从5.1 nm 增加到10 nm 左右, 而表面颗粒尺寸则增加较多, 由47 nm 增加到70 nm 以上。但是,500 °C 退火Ag /Al 薄膜的表面粗糙度和表面颗粒尺寸都比400 °C 薄膜的小, 这可能与铝作为缓冲层的银薄膜在500 °C 温度下最稳定有关。对于Ag /Cu 薄膜, 其表面粗糙度由制备态的0.7 nm 随退火温度的增加单调增加到500 °C 退火后的6.4 nm, 经退火后薄膜的表面颗粒尺寸也有所增加, 但都在几十 nm 的范围内。比较Ag /Al 和Ag /Cu 薄膜的AFM 测量结果可知, Ag /Cu 薄膜的表面粗糙度和表面颗粒尺寸都比相应条件下的Ag /Al 薄膜的小, 这是由于铜在高温条件下更容易在银薄膜中运动, 能更好地阻止银薄膜凝聚的结果。

制备态纯银薄膜的表面粗糙度大约为2.5 nm, 表面平均颗粒尺寸大小为60 nm 左右, 薄膜经400 °C 退火处理后, 由于银原子在高温条件下的迁移和扩散, 使得银薄膜产生凝聚和结块, 退火后薄膜的RMS 表面粗糙度达100 nm, 而表面颗粒大小增大到接近1000 nm^[7]。将纯银薄膜与Ag /Al 和Ag /Cu 薄膜的AFM 测量结果比较可发现, 对于制备态的纯银以及Ag /Al 和Ag /Cu 薄膜, 它们的表面粗糙度和表面颗粒尺寸相差无几, 说明将铝或铜作为附加缓冲层对制备态银薄膜的表面形貌没有太大影响; 但是, 对于经高温退火后的薄膜, Ag /Al 和Ag /Cu 薄膜的表面粗糙度和表面颗粒大小要比纯银薄膜的小得多, 这主要是由于缓冲层材料铝和铜在高温热处理时会向银薄膜中扩散, 向银薄膜表面运动, 阻止银薄膜的凝聚和结块^[10], 导致薄膜的表面经500 °C 退火后能保持相对平整。

表1 Ag/Al 和Ag/Cu 薄膜的RMS 表面粗糙度和平均表面颗粒尺寸 (AGS) 大小

t/退火/	Ag /Al 薄膜		Ag /Cu 薄膜	
	RMS 粗糙度/nm	AGS 大小/nm	RMS 粗糙度/nm	AGS 大小/nm
制备态	5.1	47.6	0.7	37.1
400	11.7	102.0	2.5	84.4
500	9.0	74.3	6.4	58.2

2.2 薄膜的光学反射率

图2 是附加缓冲层银薄膜的反射光谱曲线, 图2 (a) 是Ag /Al 和Ag /Cu 薄膜制备态的反射光谱, 图2 (b) 是Ag /Al 和Ag /Cu 薄膜经400 °C 和500 °C 退火后的反射光谱曲线。从图2 (a) 可知, 对于制备态的薄膜, 在可见光波长范围, 不论是Ag /Al 还是Ag /Cu 薄膜, 它们的光学反射率都大于90%, 且随波长的增加而增大, 最高反射率达98%, 与制备态的纯银薄膜的光学反射性能基本相同^[7]; 图2 (a) 还能看出, 制备态Ag /Al 薄膜的光学反射率在380 nm 波长附近比Ag /Cu 薄膜高出4% 左右, 虽然制备态Ag /Cu 薄膜的表面粗糙度比Ag /Al 薄膜的小, 但是由于金属铜的光学反射率比金属铝的小得多, 从而导致Ag /Al 薄膜的反射性能优于Ag /Cu 薄膜。

纯银薄膜在大气条件下400 °C 退火后, 由于薄膜的凝聚和结块引起薄膜的表面颗粒增大, RMS 粗糙度接近100 nm, 平均颗粒尺寸接近950 nm, 使得薄膜的光学反射率小于20%^[7], 但是从图2 (b) 知道,400 °C 和500 °C 退火后的Ag /Al 和Ag /Cu 薄膜在可见光区域的反射率都大于40%, 光学反射性能明显优于退火后纯银薄膜, 这是铝和铜作为缓冲层材料在热处理过程中会扩散到银薄膜内部, 阻碍了银薄膜在高温情况下的凝聚和结块^[10], 薄膜的表面粗糙度相对较小 (见图1 和表1), 表面光学散射低, 故反射率较高。对于不同温度退火后的Ag /Al 薄膜, 当波长小于500 nm 左右时,400 °C 退火薄膜的光学反射率大于500 °C 退火的薄膜, 在400 nm 波长位置,400 °C 退火薄膜的反射率为55%,500 °C 退火薄膜的反射率只有44%; 但是, 当波长大于500 nm 时,400 °C 和500 °C 退火的Ag /Al 薄膜的反射率很接近, 在600 nm 波长处的反射率达80%。对于400 °C 和500 °C 退火后的Ag /Cu 薄膜, 两条反射率曲线在630 nm 波长附近相交; 波长小于630 nm 时,500 °C 退火薄膜的反射率高于400 °C 退火的薄膜, 在400 nm 波长处,

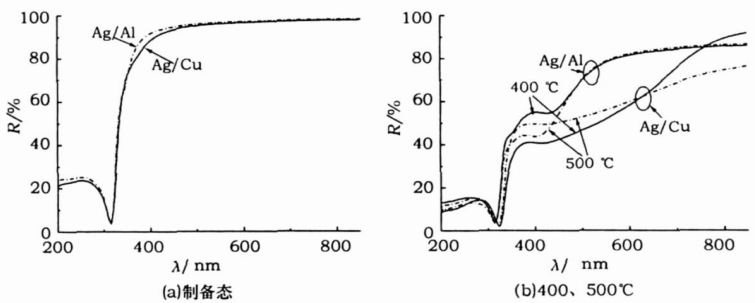


图2 Ag/Al 和Ag/Cu 薄膜的反射光谱曲线

对于不同温度退火后的Ag /Al 薄膜, 当波长小于500 nm 左右时,400 °C 退火薄膜的光学反射率大于500 °C 退火的薄膜, 在400 nm 波长位置,400 °C 退火薄膜的反射率为55%,500 °C 退火薄膜的反射率只有44%; 但是, 当波长大于500 nm 时,400 °C 和500 °C 退火的Ag /Al 薄膜的反射率很接近, 在600 nm 波长处的反射率达80%。对于400 °C 和500 °C 退火后的Ag /Cu 薄膜, 两条反射率曲线在630 nm 波长附近相交; 波长小于630 nm 时,500 °C 退火薄膜的反射率高于400 °C 退火的薄膜, 在400 nm 波长处,

它们的反射率分别为50%和41%;而当波长大于630 nm时,500 °C退火薄膜的反射率却低于400 °C退火的薄膜。从图2(b)还可以看出,虽然退火的Ag/Cu薄膜的表面粗糙度小于Ag/Al薄膜(见表1),但是退火后Ag/Al薄膜的反射率明显高于Ag/Cu薄膜,这是由于金属铝比金属铜的反射特性优良所致。

2.3 薄膜的电学性质

表2列出了Ag/Cu和Ag/Al薄膜制备态和不同温度退火后的电阻率 ρ 。纯银薄膜制备态的 ρ 为 $3.7 \mu\Omega \cdot \text{cm}$,然而纯银薄膜在大气下400 °C退火后,由于薄膜中的银原子在高温环境下的迁移和扩散,使得薄膜产生凝聚、结块和表面氧化,导致薄膜的电学性能失败, ρ 为无穷大^[7]。从表2可知,Ag/Cu和Ag/Al制备态薄膜的 ρ 分别为 4.1 、 $4.6 \mu\Omega \cdot \text{cm}$,与纯银制备态薄膜的 ρ 基本相同,说明铝或铜附加缓冲层对制备态的银薄膜的电学性能改变很少。但是,对于退火态的Ag/Cu和Ag/Al薄膜,在500 °C的温度退火后,它们的 ρ 都在 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 的数量级,比退火后纯银薄膜的电学性能有显著提高。铝或铜缓冲层材料在退火过程中,向银薄膜的表面扩散,阻碍了银薄膜的凝聚和结块,使得Ag/Cu和Ag/Al薄膜退火后还能连成片;另外,先前的研究也说明,铜或铝缓冲层材料在热处理过程中会向银薄膜的表面运动^[10],同时阻止了银薄膜的氧化,这些原因导致Ag/Cu和Ag/Al薄膜退火后还有较好的电学性质。从表2还可看出,退火态Ag/Cu薄膜 ρ 明显小于相应退火温度的退火后Ag/Al薄膜的 ρ ,这主要是因为金属铜本身就比金属铝有更好的电学导电性能。

表2 Ag/Al和Ag/Cu薄膜的 ρ

$t_{\text{退火}} /$	ρ (Ag/Al) / ($\mu\Omega \cdot \text{cm}$)	ρ (Ag/Cu) / ($\mu\Omega \cdot \text{cm}$)
制备态	4.6 ± 0.3	4.1 ± 0.4
400	7.7 ± 0.5	4.4 ± 0.5
500	8.4 ± 0.3	2.7 ± 0.3

对于Ag/Al薄膜,随着 $t_{\text{退火}}$ 的升高, ρ 也增大,而对于Ag/Cu薄膜,400 °C退火后的仅比制备态略高一点,500 °C退火薄膜的 ρ 却减小,仅有 $2.7 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 左右。对于Ag/Cu薄膜,经500 °C温度退火后,薄膜中的晶粒较大,空隙少,表面粗糙度相对小(见表1),薄膜基本连成一片,导电电子在薄膜中运动受到的散射小;加之铜本身的电阻较小,铜被氧化后生成的氧化铜也具有半导体性质,电学性质也较好,这些因素共同决定了500 °C退火态的Ag/Cu薄膜具有最小的 ρ 。

3 结论

利用热蒸发技术在BK-7玻璃基底上分别以铜、铝作为附加缓冲层制备Ag(220 nm)/Al(20 nm)、Ag(220 nm)/Cu(20 nm)的薄膜,并将制备薄膜在400、500 °C温度大气条件下退火1 h。测量薄膜样品的表面形貌、光学反射率、电阻率 ρ 。实验结果表明:附加缓冲层有效地提高了银薄膜在高温条件下的热稳定性。在可见光区,退火态Ag/Al薄膜的反射率高于Ag/Cu薄膜,Ag/Cu薄膜的 ρ 小于Ag/Al薄膜,且在退火温度为500 °C时Ag/Cu薄膜的 ρ 最小。

参考文献:

- [1] Kim H C, Alford T L, Allee D R. Thickness dependence on the thermal stability of silver thin films [J]. Appl Phys Lett, 2002,81 (22):4287-4289.
- [2] Song J O, Leem D S, Kwak J S, et al. Low-resistance and highly reflective Zn-Ni solid solution/Ag ohmic contacts for flip-chip light-emitting diodes [J]. Appl Phys Lett, 2003,83 (24):4990-4993.
- [3] Song J O, Kwak J S, Park Y, et al. Ohmic and degradation mechanisms of Ag contacts on p-type GaN [J]. Appl Phys Lett, 2005,86:062104.
- [4] Ban K Y, Hong H G, Hoh D Y, et al. Ir/Ag reflector for high-performance GaN-based near UV light emitting diodes [J]. Mater Sci Eng B, 2006,133 (1-3):26-29.
- [5] Chang L B, Shiue C C, Jeng M J. Formation process of high reflective Ni/Ag/Au ohmic contact for GaN flip-chip light-emitting diodes [J]. Appl Phys Lett, 2007,90:163515.

(下转第49页)

质的环境中, 这样日久天长, 也必将导致蓝黑墨水的泛黄或褪色。另外, 鞣酸铁和没食子酸铁在氧化过程中形成的中间体也含有醛基, 它们也具有还原性, 也可以与 Fe^{3+} 发生氧化还原反应而导致失色。所以从实际情况看, 蓝黑墨水并不是一种可作为长远保存档案文献的理想书写材料。

3 采取的对策

面对蓝黑墨水褪色的现实状况, 笔者认为可采取如下对策, 以尽量避免那些因为使用蓝黑墨水而形成的需要长久保存的档案文献材料可能因褪色而造成不可挽回的损失。

(1) 不宜使用蓝黑墨水书写档案文件, 应提倡使用碳素墨水书写。对于蓝黑墨水字迹耐久性的归属问题, 笔者认为从理论上讲, 虽然其色素成分中的鞣酸铁或没食子酸铁是属于比较耐久性的色素成分, 但是由于其有机分子结构基团的不稳定, 会被逐步氧化, 字迹会因为长久处于酸性介质和具有还原性物质环境中而造成逐渐褪变, 所以从实践上看, 把蓝黑墨水字迹归属为比较耐久字迹是不合适的。因此在目前档案用纸未能全面使用专用纸张和蓝黑墨水质量未能全面有效改进的情况下, 不宜再使用蓝黑墨水书写档案文件, 应大力提倡使用碳素墨水。

(2) 对于已经形成的需长久保存的蓝黑墨水字迹的档案文献, 其保护方法主要有3种:

(a) 用化学方法恢复和加固蓝黑墨水褪色字迹, 如采用LC显色固色剂法。LC显色固色剂包括 LC_1 和 LC_2 两种试剂, 由于 LC_1 和 LC_2 中存在着阴离子和金属离子, 它们能与蓝黑墨水字迹褪色后的残留物反应, 可恢复墨水蓝的着色团而使字迹显色, 同时还生成耐久性较好的固体色淀颜料, 使字迹得到加固。但用此法恢复工作基本采用手工操作, 由于工作量大, 速度较慢, 而且成本高, 因此一般适用于少量褪色档案文献的处理。

(b) 采用缩微技术进行复制, 利用缩微品长期保存。即对于数量众多的需长久保存的蓝黑墨水字迹的档案文献, 宜采用缩微技术进行复制以达到长期保存的目的。因为缩微品的保存寿命较长, “缩微胶片的寿命, 理论值500年, 国际上已有100多年的实践经验, 国内也有几十年的实践经验”^[4]。

(c) 采用数字化方式保存。即对于那些使用频率较高, 但长远保存价值又不大的蓝黑墨水字迹档案材料, 可采用扫描仪对褪变档案文献进行数字化转换保存, 以便采用多种方式提供利用, 如可提供上网利用。

参考文献:

- [1] 宗培岭. 对纸质档案耐久性的调查与分析 [J]. 档案学通讯, 1998 (4):51-55.
- [2] 郭莉珠. 档案保护技术学教程 [M]. 北京: 中国人民大学出版社, 2000.
- [3] 北京师范大学, 华中师范大学, 南京师范学院. 无机化学: 下册 [M]. 北京: 人民教育出版社, 1981.
- [4] 徐义全. 电子档案的长期保存 [J]. 北京档案, 2001 (11):22-23.

(责任编辑: 陈力勤)

(上接第46页)

- [6] Sieradzki K, Bailey K, Alford T L. Agglomeration and percolation conductivity [J]. Appl Phys Lett, 2001, 79 (21):3401-3043.
- [7] Lv Jing, Lai Fachun, Lin Limei, et al. Thermal stability of Ag films in air prepared by thermal evaporation [J]. Appl Surf Sci, 2007, 253 (17):7036-7040.
- [8] Sun X L, Shao J D. Influence of Cr interlayer on the structure and optical properties of Ag films on glass substrate by magnetron sputtering [J]. Appl Surf Sci, 2006, 253 (4):2093-2095.
- [9] 林丽梅, 赖发春, 林永钟, 等. 热处理对直流磁控溅射ITO薄膜光电学性质的影响 [J]. 福建师范大学学报: 自然科学版, 2006, 22 (3):42-46.
- [10] Gerald F M, Adams D, Alford T L, et al. A study of the factors influencing the kinetics in Ag/Al bilayer systems [J]. Thin Solid Films, 2004, 467 (1/2):267-274.

(责任编辑: 黄家瑜)