

热处理对 ITO 薄膜光电性能和抗蚀刻性的影响

张永爱, 姚亮, 郭太良

(福州大学物理与信息工程学院, 福建 福州 350002)

摘要: 利用不同的热处理温度对磁控溅射在玻璃基底的 ITO 薄膜进行退火处理. 借助于原子力显微镜 (AFM)、分光辐射计、四探针电阻测试仪等测试手段对不同热处理后的 ITO 薄膜样品进行表征, 研究了不同热处理温度对 ITO 薄膜表面形貌、面电阻、透光率及抗蚀刻性能的影响. 结果表明, 随着退火温度的升高, ITO 薄膜表面粗糙度增加, 面电阻增大, 在可见光区的透光率变大, 耐蚀刻性增强.

关键词: ITO; 热处理; 光电性能; 抗蚀刻性

中图分类号: O463.1

文献标识码: A

Influences of heat treatment on optical and electrical properties and etching resistance of ITO films

ZHANG Yong - ai, YAO Liang, GUO Tai - liang

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

Abstract: In this paper, ITO films deposited on the glass substrates by magnetron sputtering technology were annealed in different annealing temperatures. The heat treatment effects on electrical and optical properties of ITO films under different annealing temperatures were studied using atomic force microscopy (AFM), four - probe instrument and spectroradiometer. It showed that the morphology of ITO films surface is significantly changed by the heat treatment and the sheet resistance, transmission in the visible light and etching resistance obviously increases with increasing of annealing temperature in air.

Keywords: ITO films; heat treatment; optical - electrical properties; etching resistance

近年, 用半导体材料制备的透明导电膜引起了人们的广泛关注, 其中以产业化的掺锡氧化铟薄膜 (简称 ITO 膜)^[1-3] 最有代表性. 由于 ITO 膜具有低电阻率、高可见光透光率和高红外光反射率等优良物理性能, 其膜层牢固、坚硬, 耐碱、耐热、耐潮湿, 且性能稳定, 能仅用酸性溶液蚀刻来加工微细的图形电极^[4, 5]. 因而, 已被广泛地应用于固态平板显示器件 (如液晶显示器、等离子体显示器、场致发射显示器) 等诸多领域.

由于 ITO 薄膜随平板显示器件在制作过程中需经高温处理, 则处理后的薄膜的性质 (如面电阻、透光率、表面形貌等) 会相应发生改变, 从而影响显示器件的质量^[6-8]. 因此, 研究热处理对 ITO 薄膜性能的影响对提高显示器件的质量至关重要. 本实验对 ITO 薄膜在大气中进行不同温度退火处理, 讨论了不同退火温度和时间对 ITO 薄膜光电特性和耐蚀刻性能的影响.

1 实验

实验所用 ITO 玻璃由秦皇岛耀华兴业镀膜有限公司提供. 该公司采用直流磁控溅射技术, 靶材是由 90% In_2O_3 (99.9%) 和 10% SnO_2 (99.9%) 烧结而成的氧化物靶, ITO 薄膜面电阻约 $12 \Omega/\square$, 膜厚 240 nm. 实验选用 ITO 玻璃切片 (50 mm \times 50 mm \times 3 mm) 作为试样基片. 基片清水洗净后用酒精丙酮浸泡 10 min,

收稿日期: 2007 - 10 - 25

作者简介: 张永爱 (1977 -), 男, 助理研究员; 通讯联系人: 郭太良, 教授.

基金项目: 福建省科技重大专项资助项目 (2004HZ01 - 2)

去离子水冲洗, 再在 5%W N - 41 溶液中超声清洗 10 min, 去离子水冲洗烘干.

ITO 薄膜热处理在马弗炉中完成, 退火温度在 100 ~ 500 , 间隔 50 , 由程控装置精确控制, 保温为 1 h 退火处理后 ITO 薄膜用 DMR - 1C 型方阻仪四探针电阻测试仪测量其面电阻, 用 SR - 3A 型分光辐射计 (日本 TOPCON 公司) 测量透光率, 用原子力显微镜 (AFM) (北京本原) 观察表面形貌, 用 HCl H₂O FeCl₃ · 6H₂O = 3L 1L 25 g 的 ITO 酸性刻蚀液测量其抗蚀刻性能.

2 结果与讨论

2.1 退火对 ITO 薄膜表面形貌的影响

对 ITO 薄膜进行不同温度热处理后的 AFM 微观形貌如图 1 所示, 其中图 1(a) 是未退火的 ITO 薄膜, 图 1(b) 的退火温度为 300 , 图 1(c) 是经 450 处理的样品. 从图 1 可以看出, 随着退火温度的增加, ITO 薄膜表面粗糙度也增加, 经过退火的 ITO 表面有明显的不规则的晶粒产生, ITO 薄膜晶粒变大.

在较低的退火温度下, ITO 薄膜内部原子获得的热能比较有限, 因此薄膜中的原子的迁移比较困难, 在 300 退火温度下, 只是出现了个别的或较小的晶粒重组. 450 退火的 ITO 表面形貌变得粗糙, 出现较大的晶粒, 这是因为在高温退火时, ITO 薄膜中的原子获得了足够的热能, 薄膜中的 In、Sn、O 原子在表面迁移容易, 在薄膜表面形成了重结晶, 出现较大的结晶体, 从而表面凸起变得粗糙. 对 AFM 图做颗粒分析可知, 晶粒的平均直径分别是未退火 35 nm、300 退火 50 nm 和 450 退火 65 nm, 因此随着热处理温度的升高, 薄膜中晶粒逐渐长大.

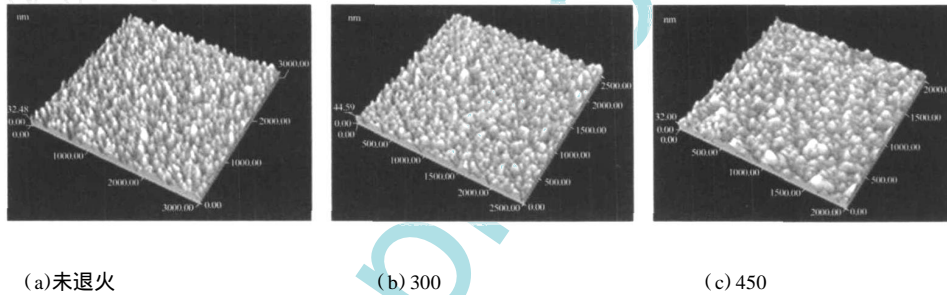


图 1 不同退火温度下 ITO 薄膜 AFM 微观形貌图

Fig 1 AFM image of annealing treated ITO films

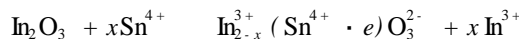
2.2 退火对 ITO 薄膜导电性能的影响

材料导电的本质是载流子在电场作用下的定向迁移, 载流子浓度与电子迁移路径是影响导电性能的主要参数, ITO 膜的电阻率可以表示为:

$$= \frac{1}{e \cdot n \cdot u}$$

式中: 表示 ITO 薄膜的电阻率, e 表示电子电荷, n 表示 ITO 膜的载流子浓度, u 表示电荷的迁移率^[9].

ITO 膜中的载流子主要来源于 2 个方面: 一是 Sn⁴⁺ 代替 In³⁺ 提供的 1 个多余电子; 二是薄膜内的少量氧空位. Sn⁴⁺ 代替 In³⁺ 提供的多余电子可以表示为:



而 ITO 薄膜的氧空位提供电子也是载流子的重要来源, 它可以表示为:

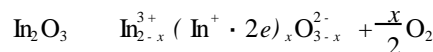


图 2 为 ITO 薄膜面电阻与退火温度的关系曲线图. 从图 2 可以看出, ITO 薄膜的导电性能在 250 前随退火温度升高变化较小, 之后随退火温度的升高而变差. ITO 薄膜中氧空位及 Sn⁴⁺ 对 In³⁺ 的替代是载流子的主要来源, 在大气下退火, 空气中的氧扩散进入 ITO 薄膜内部, 250 之前, 空气中的氧得到的能量不足以使它扩散到 ITO 薄膜内部, 所以, ITO 薄膜的导电性能没有明显变化; 随着退火温度的升高, 当温度达到 300 时, 大气中的氧扩散进入 ITO 薄膜内部与 Sn 反应生成稳定的化合物. 此时 ITO 薄膜中的 Sn 大部分以 Sn⁴⁺ 的形式存在, 由于生成的氧化物比较稳定, 使得起到施主中心作用的氧空位和 Sn 掺杂原

子的数量减少, 从而造成载流子的浓度大幅下降, 薄膜的方阻急剧增大, 导致 ITO 薄膜的导电性能变差.

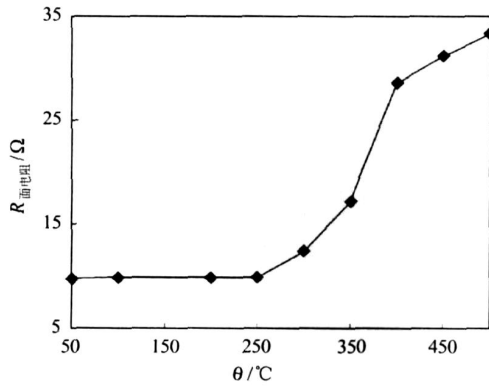


图 2 ITO 薄膜面电阻与退火温度的关系
Fig. 2 Relation between the sheet resistance of ITO films and the annealing temperature in air

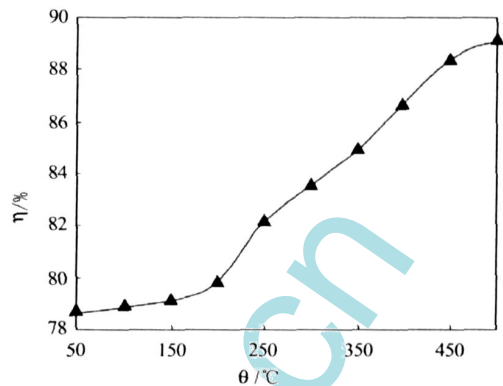


图 3 退火温度对 ITO 薄膜可见光平均透光率的影响
Fig. 3 The annealing temperature dependence of transmission of ITO films in the visible light in air

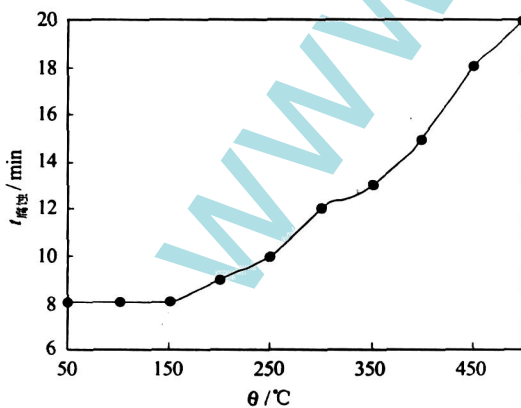
2.3 退火对 ITO 薄膜透光率的影响

ITO 是一种 Sn 掺杂 In_2O_3 薄膜, 对可见光的透光率主要取决于薄膜中 In 和 Sn 原子的氧化程度以及晶界和晶格结构失配对可见光的散射程度. 图 3 为不同退火温度对 ITO 薄膜可见光区平均透光率的影响. 由图 3 可知, 随着退火温度的增加, ITO 薄膜的透光率变大. 这是因为溅射后的 ITO 薄膜中含有少量的低价 SnO、InO (黑色), 薄膜成暗棕色, 可见光区透光率偏低 (室温下, 其透光率 78.6%), 经 200 处理后, ITO 薄膜的透光率增大, 但增加缓慢, 由于该实验所用 ITO 薄膜厚度较厚 (230 nm), 低温时, ITO 薄膜不能吸收足够的能量而使所有的低价 Sn, In 氧化物变成高价氧化物; 随着退火温度不断升高, 低价金属氧化物在退火过程中氧化程度不断提高, 薄膜由暗棕色转为透明, 在可见光区的平均透光率增加, 最高可达到 89.2%.

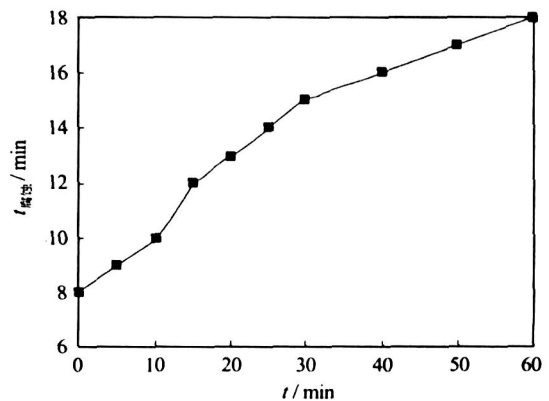
2.4 热处理对 ITO 薄膜其它特性的影响

除对 ITO 薄膜的上述 3 种特性进行有益探索外, 还对 ITO 膜的耐酸蚀刻特性进行研究, 图 4 为不同热处理温度和退火时间下 ITO 薄膜与刻蚀时间的关系曲线图.

由图 4 可知, 在 22 温度下, 用 $HCl : H_2O : FeCl_3 \cdot 6H_2O = 3L : 1L : 25 g$ 的酸性刻蚀液刻蚀 ITO 膜, 未经退火的 ITO 薄膜刻蚀速率高达 30 nm/min, 经退火处理后的 ITO 薄膜刻蚀时间随着退火温度的增加或退火时间的延长而延长. 因为溅射后的 ITO 膜, 未退火前分子排列比较疏松, 刻蚀液容易渗入到 ITO 膜内,



(a) 不同温度下保温 1 h



(b) 450 下保温不同时间

图 4 热处理对 ITO 薄膜刻蚀时间的影响

Fig 4 The influences of heat treatment on etching time of ITO films in air

故腐蚀时间比较短;而随着退火温度增加或退火时间的延长, ITO 薄膜吸收足够的能量, 薄膜内分子排列比较紧密, 晶格缺陷少, 所以刻蚀时间变长.

3 小结

退火处理是 ITO 表面处理的一种方法, 它对 ITO 薄膜的光电性能和耐蚀刻性有较大的影响. 随着退火温度的升高, ITO 薄膜的平均粒径变大, 表面形貌变粗糙, 在可见光区的平均透过率增大, 面电阻变大, 经退火处理后的 ITO 薄膜刻蚀时间随着退火温度和退火时间的增加而延长. 因此, ITO 薄膜应用于平板显示器透明电极时, 应在电极制作之后再行高温退火处理, 有利于降低平板显示器的制作成本, 提高其显示质量.

参考文献:

- [1] Kurdesau F, Khripunov G, Cunha A F da, *et al* Comparative study of ITO layers deposited by DC and RF magnetron sputtering at room temperature[J]. Journal of Non - Crystalline Solids, 2006, 352: 1 466 - 1 470.
- [2] Kim Do Geun, Lee Sunghun, Lee Gun Hwan, *et al* Effects of hydrogen gas on properties of tin - doped indium oxide films deposited by radio frequency magnetron sputtering method[J]. Thin Solid Films, 2007, 515: 6 949 - 6 952.
- [3] May C, Struempfel J. ITO coating by reactive magnetron sputtering - comparison of properties from DC and MF processing[J]. Thin Solid Films, 1999, 351: 48 - 52.
- [4] Huang C J, Sub Y K, Wu S L. The effect of solvent on the etching of ITO electrode[J]. Materials Chemistry and Physics, 2004, 84 : 146 - 150.
- [5] Shin S H, Shin J H, Park K J, *et al* Low resistivity indium tin oxide films deposited by unbalanced DC magnetron sputtering [J]. Thin Solid Films, 1999, 341: 225 - 229.
- [6] 仲飞, 刘彭义, 段光凤. 退火处理对 ITO 表面特性及有机发光器件性能的影响 [J]. 液晶与显示, 2005, 20(6): 498 - 502.
- [7] Fukushi Y, Kominami H. Effect of ITO surface state to the aging characteristics of thin film OLED [J]. Applied Surface Science, 2005, 244: 537 - 540.
- [8] Nguyen T P, Le Rendu P, Dinh N N. Thermal and chemical treatment of ITO substrates for improvement of OLED performance [J]. Synthetic Metals, 2003, 138: 229 - 232.
- [9] 王德苗, 黄土勇, 任高潮, 等. 真空和大气退火对 ITO 膜特性的影响 [J]. 浙江大学学报: 自然科学版, 1997, 31(4): 533 - 538.

(责任编辑: 王阿军)