

直流磁控溅射氧化铟锡薄膜的 低温等离子退火研究

商世广, 朱长纯

(西安交通大学电子与信息工程学院, 710049, 西安)

摘要: 提出了一种可显著改善室温下直流磁控溅射氧化铟锡(ITO)薄膜晶体结构、光学和电学性能的后处理方法,将ITO薄膜分别置于氩气、氨气和氧气中进行低温等离子体退火处理.同单纯的退火处理相比,在3种气氛下,低温等离子退火均可使室温溅射沉积的ITO薄膜在相对低的温度(150℃)时,由非晶态转变为晶态,其相应的电学和光学性能都有较大的提高.实验证明:氨气气氛下退火温度为350℃时,玻璃衬底上ITO薄膜在波长为600nm的可见光区内的透光率可达88.5%;薄膜表面的针刺很少,表面平整度小于2.08nm;方块电阻由348.7Ω降到66.8Ω,相应的电阻率由 $4.1 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 降到 $7.9 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$.该方法更能满足柔性有机聚合衬底的ITO薄膜对低温退火的要求.

关键词: 氧化铟锡薄膜;磁控溅射;方块电阻

中图分类号: O484 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-987X(2007)02-0236-05

Research on Low Temperature Plasma Annealing of Indium Tin Oxide Films Prepared by Direct Current Magnetron Sputtering

Shang Shiguang, Zhu Changchun

(School of Electronics and Information Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: A novel post-treatment method was presented to evidently improve the structural, electrical and optical properties of the indium tin oxide films prepared by direct current magnetron sputtering at room temperature, in which the indium tin oxide films were annealed in argon, ammonia and oxygen atmosphere with low temperature plasma separately. Compared to single annealing, the plasma in the three ambients would result in the crystallization of amorphous indium tin oxide films, and the improvement of the corresponding electrical and optical properties at comparative low temperature about 150℃. The experiment revealed that the best results were obtained in ammonia, and when the annealing temperature was at 350℃, the maximal transmittance reached 88.5% (at a wavelength of 600nm, including the glass substrates). The surface morphology was very smooth with a root mean square (RMS) less than 2.08nm. The change of square resistance was decreased from 348.7Ω to 66.8Ω, and the corresponding resistivity was decreased from $4.1 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ to $7.9 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$. For ITO films, this method can better satisfy low temperature annealing for the flexible polymer indium tin oxide film.

Keywords: indium tin oxide film; magnetron sputtering; square resistance

氧化铟锡(ITO)是一种铟基、锡掺杂的n型半导体材料,室温时它的禁带宽度为3.8 eV,具有电阻率低、对可见光和近红外光透明等优良的光电特性^[1]。作为一种性能非常优良的透明电极,ITO在平面液晶显示器、幕墙玻璃、太阳能电池等各种光电器件中得到了广泛的应用。目前,用磁控溅射法制备ITO薄膜由于沉积率高、可控性强等优点,倍受人们的青睐,但磁控溅射沉积的ITO薄膜多为非晶态,必须进行一定的后处理,如单一加热退火法^[2]、表面酸化法^[3]、离子束活化法^[4]等来提高ITO薄膜的结晶度和表面光洁度,减少ITO薄膜的晶界和表面对电子与光子的散射,降低ITO薄膜的电阻率,提高其在可见光区的透过率,达到改善ITO薄膜光电性能目的。然而,单一的退火处理必须在较高的温度下进行,表面酸化处理对时间要求十分严格,操作复杂,离子束活化法处理所需的设备昂贵。对此,本文提出低温加热与等离子相结合的退火处理方法,以加大ITO薄膜表面的激活能,降低ITO薄膜的结晶温度。实验证明,采用此方法能在150℃处理条件下促使ITO薄膜形成结晶度高、表面光滑、电阻低和可见光透过率高的优异光电薄膜。

1 实验

1.1 ITO薄膜的制备

选用普通的浮法玻璃(140 mm×160 mm×1 mm)作为衬底,用清水洗净后在体积比为7:3的浓硫酸与双氧水的溶液中加热煮沸15 min后用去离子水冲洗,再在丙酮乙醇中采用超声波清洗10 min,然后用去离子水冲洗烘干^[5]。清洗后的玻璃衬底经进样室送到沉积室,进行等离子清洗,可增加ITO薄膜与衬底的粘附力^[6]。溅射所用靶材为铟锡氧化物共烧结陶瓷靶(其中 In_2O_3 和 SnO_2 质量比为95:5),用直流磁控溅射法沉积。沉积的背景压强一般大于 1×10^{-5} Pa,浅射时向沉积室充入氩气和氧气(氩气和氧气流量比为10:1)的混合气体,调节配气阀的进气量与分子泵闸板阀的排气量,达到动态平衡气压2 Pa,沉积功率为400 W,沉积率为 $1.1\times 10^{-10}\sim 1.4\times 10^{-10}$ m/s,用晶体振荡器进行薄膜厚度监控。

1.2 ITO薄膜的后处理方法

将室温沉积的ITO薄膜分割成46 mm×32 mm×1 mm的小块后,放入等离子增强沉积室中,分别在氩气、氨气、氧气的保护下进行退火和相应的等离子处理。处理的温度范围为150℃~

350℃,间隔为50℃。每片处理温度从20℃开始,升温的速度为5℃/min,到相应的处理温度后恒温30 min,再进行1 min等离子处理。在各个过程中,各气体的流量均为10 cm³/s,处理室的动态气压为13 Pa。

1.3 ITO薄膜的性能检测

室温沉积的ITO薄膜用台阶仪(XP-1,美国)进行厚度测试,实测厚度为119 nm,不均匀率小于1%。将低温等离子处理后的ITO薄膜分别在小角度X射线衍射仪(XRD-6000,日本)、紫外光/可见光分光光度计(UV-8500,香港)和四探针(SX1934,无锡)下进行结构、光学和电学性能的测试和分析,并用原子力显微镜(SPA-400,日本)进行表面表征和光洁度测试。

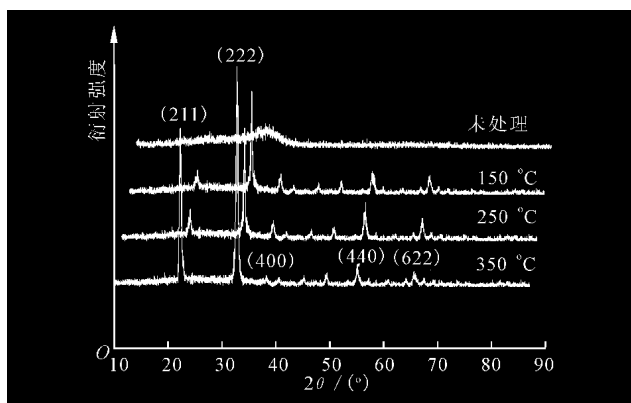
2 实验结果讨论

2.1 X射线衍射的结构分析

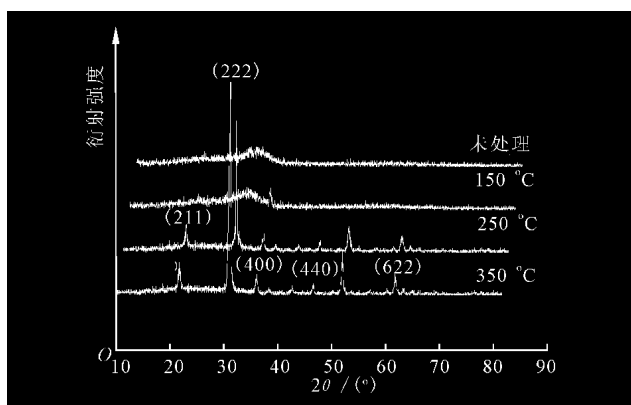
图1是ITO薄膜分别在氨气、氧气和氩气气氛下、不同处理温度时的X射线衍射(XRD)图。从图1可以看出,未处理的ITO薄膜基本上没有衍射峰出现,为非晶态结构。经低温等离子体退火后,在退火温度为150℃时,3种气体下ITO薄膜都在21.48°、30.56°、35.48°、51.02°和60.7°处有明显的衍射峰出现,分别对应 In_2O_3 的(211)、(222)、(400)、(440)和(622)晶面,说明ITO薄膜的主晶相 In_2O_3 是一个多晶的立方铁锰矿结构。随着退火温度的升高,ITO薄膜出现了不同的晶面择优取向,衍射峰向(222)转化,衍射峰变得陡峭并且强度增大,此时薄膜的结晶程度增高,晶粒尺寸变大,其中氨气处理的ITO薄膜在(440)晶面、氧气和氩气处理的ITO薄膜在(211)晶面都有较大次衍射峰。与文献[2]中单纯的退火处理(结晶温度高于200℃)相比较,低温等离子处理的ITO薄膜的结晶温度明显降低。这是由于在低温等离子处理时,ITO薄膜的界面受到等离子体的快速轰击,产生附加激活能,促使ITO薄膜在相对低的温度就开始出现结晶^[7],在一定的温度范围内,加热的温度越高,ITO薄膜中的原子越易于迁移,结晶度越高。

2.2 后处理对ITO薄膜电学性能的影响

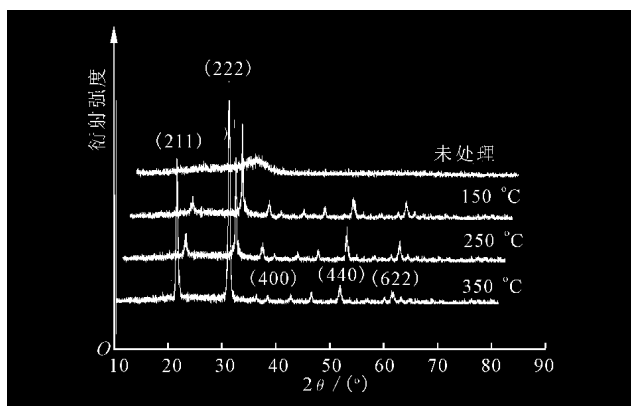
图2为在氩气、氨气和氧气3种气氛下,ITO薄膜的方块电阻受低温等离子退火温度影响的变化曲线。由图可见,当退火温度在150~300℃时,3种气氛下处理的ITO薄膜的方块电阻均有下降。这主要是由于热处理温度高于150℃后,ITO薄膜由非晶



(a) 氩气



(b) 氮气



(c) 氧气

图1 3种气氛下不同处理温度时ITO薄膜的XRD图谱

态转变为晶态结构,这时被非晶态缺陷的局部能级束缚的电子释放出来,同时低温溅射沉积ITO薄膜中的大量低价 Sn^{2+} ,也会被氧化为 Sn^{4+} ,从而提供更多的导电电子,引起载流子浓度增大所致。在300~350℃时,氮气气氛下薄膜的方块电阻继续下降,氩气气氛下薄膜的方块电阻略有增加,而氧气条件下薄膜的方块电阻大幅度增加。这主要因为当退火温度高于300℃以后,ITO薄膜的结晶度提高减缓,释放的束缚电子减少,导电性能的高低主要决定于氧空位的多少。当在3种气氛下进行低温等离子

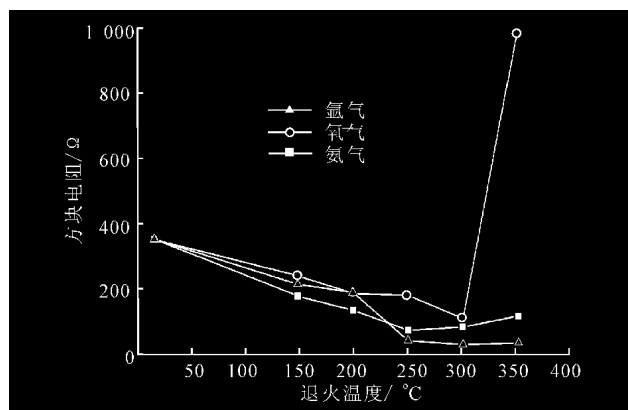


图2 3种气氛下退火温度对ITO薄膜方块电阻的影响

退火时,高能等离子体使薄膜表面原子的活性增强,导致在氧气气氛下导电的氧空位吸收了氧离子,薄膜中非化学计量比的 $\text{In}_2\text{O}_{3-x}$ 减少,使得薄膜中提供电子的氧空位减少,从而造成载流子浓度的大幅度下降,ITO薄膜的方块电阻快速增加。在氮气气氛下,还原性的氮气夺取ITO薄膜中的氧原子,产生更多的氧空位,使ITO薄膜的方块电阻继续下降,而在氩气气氛下,惰性的氩气不能与ITO薄膜发生反应,氧空位会随结晶度的提高略有下降,导致方块电阻有所上升。

2.3 后处理对ITO薄膜光学性能的影响

图3为低温等离子处理的退火温度对ITO薄膜在可见光区(380~800 nm)透过率的影响曲线。由图3中曲线0可知,室温沉积的ITO薄膜在波长600 nm处的透过率偏低,不足68%,而在3种气氛下经低温等离子体退火处理后(见曲线1~6),透过率均会随着退火温度的升高而明显增大,尤其在可见光的中心波段附近增加更为明显,透过率的峰值向低波段偏移加宽。主要原因是在退火的过程中,随着退火温度的升高,ITO膜层中的低价金属氧化物中的Sn和In离子在退火过程中氧化程度开始提高,由 Sn^{2+} 氧化成高价的 Sn^{4+} ,ITO薄膜由暗棕色转为透明。在此过程中,ITO薄膜的内应力也开始减小,晶粒的尺寸增大,降低了晶界对可见光子的散射,从而提高了ITO薄膜的可见光透过率。同时发现,在退火温度为200℃时,ITO薄膜的透过率在氧气气氛下的增幅明显高于氮气和氩气气氛,而在退火温度为350℃时,ITO薄膜的透过率在氮气气氛下的增幅高于氧气和氩气气氛。这主要是因为200℃时,ITO薄膜晶粒在氧气中的再结晶速率大于氮气和氩气中的速率,容易形成较大的晶体颗粒,当温度高于300℃时,ITO薄膜的再结晶度不再发

生较明显的变化^[8],ITO薄膜的透过率增加减慢. Boen Houng 等人的实验表明,ITO薄膜的可见光透过率不仅与晶粒的大小有关,还与晶体的形状和晶向有关^[9].从图1可以看出,在氧气条件下ITO薄膜的XRD曲线衍射峰不仅在(222)晶面,而且在(211)晶面也有较大峰值出现,这可能是由于退火温度高于350℃时,ITO薄膜在氧气气氛中的透过率增幅小于氨气气氛中的主要原因.

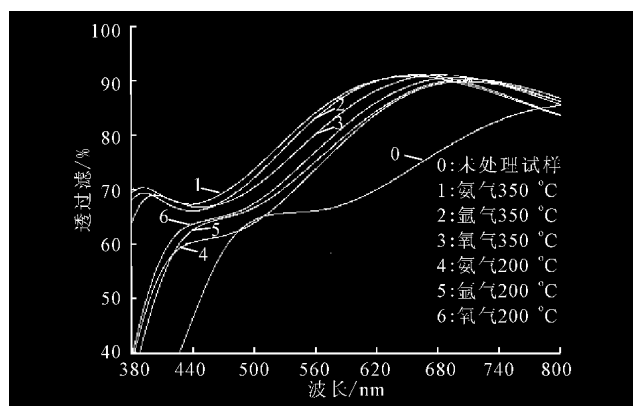
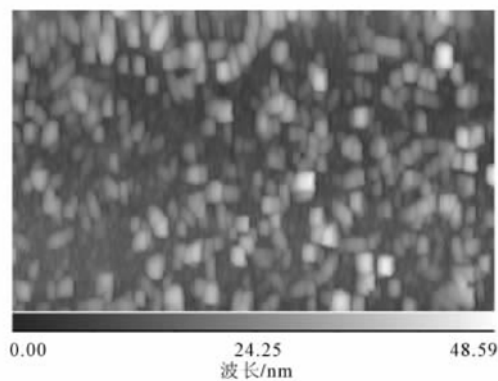


图3 3种气氛下退火温度对ITO薄膜可见光透过率的影响

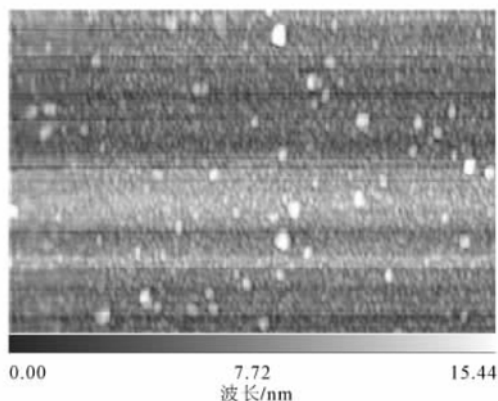
为了检测ITO薄膜在处理前后的表面光洁度变化,采用原子力显微镜进行表征,其结果见图4.由图4可以看出,室温沉积的ITO薄膜在未处理时,表面的针刺密度大、峰值高,而在氨气、氨气或氧气中经低温等离子退火处理后,ITO薄膜表面的针刺数量明显减少,针刺的峰值高度由未处理的48.59 nm降到处理后的不足15.5 nm.根据原子力显微镜统计数据分析,均方根粗糙度均小于2.08 nm,ITO薄膜的表面光洁度得到大幅度的提高.这主要是因为ITO薄膜在溅射沉积的过程中,衬底的平整度与局部能量不均衡都会造成成核粒度不均匀,ITO薄膜形成不同方向的定向生长,在ITO薄膜的表面形成针刺,经低温等离子体处理时,爆炸的等离子体在ITO薄膜的表面形成一个均匀而稳定的高能电荷区,不断地轰击针刺,促使其变小或消失,同时动态的、平衡的流动工作气体带动等离子体漂移,阻止被轰击针刺与其他不纯物质的二次沉积.因此,经低温等离子体退火处理后的ITO薄膜的光洁度得到了有效提高.

3 结论

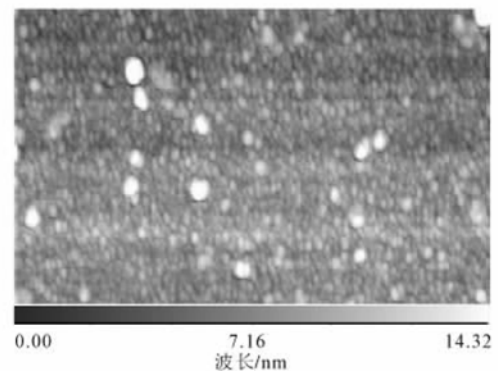
ITO薄膜的表面形态、晶相结构对其可见光的透过率、电学性能都有很大影响.室温溅射沉积的



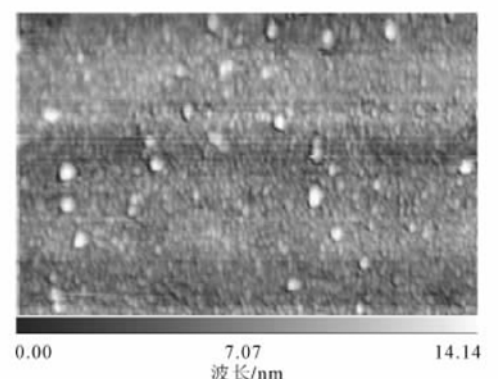
(a)未处理



(b)氨气下处理



(c)氨气下处理



(d)氧气下处理

图4 350℃时在3种气氛中ITO薄膜处理前后的AFM照片

ITO 薄膜经低温等离子体处理后,由非晶态向晶态转化,透光性向可见光区移动,较好地改善了 ITO 薄膜的光学与电学性能.研究表明:在氨气气氛下,当压强为 10 Pa、退火温度为 250 °C 时,对 ITO 薄膜进行低温等离子处理能明显提高它的光学与电学性能;当退火温度为 350 °C 时,ITO 薄膜的最大透过率为 88.5%,方块电阻为 66.8 Ω ,相应的电阻率为 $7.9 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$;用原子力显微镜分析 ITO 薄膜的表面形貌,表面的针刺明显减少,粗糙度小于 2.08 nm. 因此,这种低温等离子体处理方法能够提高 ITO 薄膜,尤其是现今发展的有机聚合材料基底的 ITO 薄膜的性能.

参考文献:

- [1] Liu C, Matsutani T, Asanuma T, et al. Room-temperature growth of crystalline indium tin oxide films on glass using low-energy oxygen-ion-beam assisted deposition [J]. *Journal of Applied Physics*, 2003, 93(4): 2262-2266.
- [2] Xu Ying, Gao Jinsong, Zheng Xuanming, et al. Vacuum annealing effects on properties of ITO films prepared by reactive low voltage ion plating technique [J]. *Proc of SPIE*, 2005, 6024:602428.
- [3] Swint A L, Bohn P W. Effect of acidic and basic surface dipoles on the depletion layer of indium tin oxide as measured by in-plane conductance [J]. *Applied Physics Letters*, 2004, 84(1):61-62.
- [4] Choa J S, Koh S K. Deposition of indium tin oxide films on polycarbonate substrates by using ion beam processes [J]. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 2003, 21(5):2060-2063.
- [5] Paine D C, Whitson T, Janiac D, et al. A study of low temperature crystallization of amorphous thin film indium-tin-oxide [J]. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 1999, 85(12):8445-8450.
- [6] Hwang M S, Jeong H S, Kim W M, et al. Properties of Co-deposited indium tin oxide and zinc oxide films using a bipolar pulse power supply and a dual magnetron sputter source [J]. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 2003, 21(4):1399-1402.
- [7] Rogozin A, Shevchenko N, Vinnichenko M, et al. Real-time evolution of the indium tin oxide film properties and structure during annealing in vacuum [J]. *Journal of Applied Physics*, 2004, 85(5):212-215.
- [8] Takayama S, Sugawara T, Tanaka A, et al. Indium tin oxide films with low resistivity and low internal stress [J]. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 2003, 21(4):1351-1354.
- [9] Houg B. Tin doped indium oxide transparent conducting thin films containing silver nanoparticles by sol-gel technique [J]. *Applied Physics Letters*, 2005, 87(25):251922.

(编辑 刘杨)