热退火处理对氧化铟锡薄膜光电特性的影响

肖和平, 郭冠军, 马祥柱, 张双翔 扬州乾照光电有限公司, 江苏扬州 225101

摘要应用电子束蒸镀氧化钢锡(ITO)薄膜,在氮气环境中对 ITO 膜进行不同温度下快速热退火(RTA)处理。采用 X 射线衍射仪(XRD)、X 射线光电子能谱(XPS)技术、扫描电子显微镜(SEM)、可见光分光谱仪、四探针测试仪测试了快速热退火处理对电子束蒸镀制备 ITO 薄膜的晶向、微结构、组分、光电特性的影响。分析结果表明,退火温度升高,有利于 Sn 释放 5s 轨道上的电子,Sn⁴⁺取代 In³⁺形成新的化学键。此外,退火温度升高还提升了 Sn、In 原子的结合能,改变了 Sn、In 的氧化程度,增加了 ITO 薄膜晶体的载流子浓度和迁移率,改善了 ITO 薄膜晶体晶格畸变、缺陷密度与致密性,促进晶格失配的恢复。在 450 ℃温度下快速热退火可获得光电特性较好的 ITO 薄膜。 关键词 薄膜;氧化钢锡薄膜;快速热退火;微结构;光电特性

中图分类号 O484.4 文献标识码 A doi: 10.3788/LOP54.013102

Influence of Thermal Annealing on Photoelectrical Properties of Indium-Tin Oxide Thin Films

Xiao Heping, Guo Guanjun, Ma Xiangzhu, Zhang Shuangxiang

Yangzhou Changelight Co. Ltd., Yangzhou, Jiangsu 225101, China

Abstract Indium-tin oxide (ITO) thin films are deposited by electron beam evaporation and treated by rapid thermal annealing (RTA) under nitrogen. The influences of RTA treatment on crystal orientation, microstructure, composition and photoelectric properties of ITO thin films are measured by X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), scanning electron microscope (SEM), visible spectrophotometer and four-probe meter. The analysis results show that the rise of annealing temperature is helpful for Sn to release electrons on the 5s orbit, and Sn⁴⁺ to replace In³⁺ to form a new chemical bond. Moreover, the binding energy of In and Sn elements is increased, their degree of oxidation is changed, and the electron carrier concentration and mobility are increased. Besides, the crystal lattice distortion of ITO thin films, the defect density and compactness are ameliorated, and the recovery of the lattice mismatch is promoted. In the experience of 450 °C RTA, preferable photoelectric properties of ITO thin films can be obtained.

Key words thin films; indium-tin oxide film; rapid thermal annealing; micro structure; photoelectrical properties OCIS codes 310.6860; 140.3390; 350.3850; 120.6810

1 引 言

透明导电膜材料发展至今已有多种应用于各种元件、产品上,如:掺氟氧化锡(FTO)、氧化铟锡(ITO)、 氧化锌铝(AZO)等,其中 ITO 在可见光波段范围的平均透射率可达到 85%。ITO 是在 In₂O₃ 中掺杂 SnO₂ 所得到的 n 型半导体材料,主要成分是立方体结构的 In₂O₃,利用 Sn⁴⁺取代 In³⁺及氧空位作为施主,其掺杂 浓度高达 $10^{20} \sim 10^{21}$,费米能级被提升至导带内部;ITO 的电阻率低至 $1.5 \times 10^{-4} \Omega \cdot cm$,禁带宽度为 $3.5 \sim 4.5 \text{ eV}^{[1]}$,其特点是可见光透射率高、导电性强、机械硬度高。

近年来,ITO 薄膜广泛地应用于液晶显示器、等离子显示器、太阳能电池、发光二极管(LED)等行业。 在 LED 中,ITO 薄膜起到电流扩展和光提取的作用,大大提高了 LED 的外量子效率。由于工艺过程中对半

收稿日期: 2016-09-03; 收到修改稿日期: 2016-09-28; 网络出版日期: 2016-12-12

作者简介:肖和平(1984—),男,硕士,工程师,主要从事发光二极管芯片制程、光学薄膜质量与材料关系等方面的研究。 E-mail:ietgu@163.com 导体表面损伤小、产量大、成本相对低,电子束蒸镀制备 ITO 薄膜已用于产业大规模生产^[2-3]。在具有高浓度掺杂的磷化镓层上制作 ITO 薄膜,作为电流分布层及欧姆接触层,增加红光 AlGaInP LED 的电流均匀分 布能力,以提高发光亮度;外部量子效率在 20 mA 时,效率可比不具有 ITO 结构高出 30%~50%。

常见退火方式有快速热退火(RTA)、高温管式炉退火、激光退火。快速热退火处理 ITO 薄膜的研究结 果表明,一定时间和温度的退火处理对 ITO 膜的光电特性有一定的改善作用^[4-5]。本文采用 X 射线衍射 (XRD)分析 ITO 经快速热退火后的晶向变化,利用 X 射线光电子能谱(XPS)技术分析 ITO 膜的化学组分 及结合能的变化,使用可见光分光谱仪(U-3010)、M-3 型手持式四探针测试仪分析 ITO 膜的光电特性,另外 研究了 AlGaInP 红光 LED 芯片快速热退火处理对电子束蒸镀制备 ITO 膜的晶向、微结构、组分、光电特性 的影响。

2 ITO 薄膜的制备

ITO 属于 n 型半导体,利用 Sn⁴⁺离子掺杂以及氧空缺位作为电子施体和半导体内部自由载子的主要来 源,在 In₂O₃ 的结构中,有 4 种 Sn 原子与 O 原子的配对形态,具体结构如图 1 所示,Sn 的含量在 3%(质量 分数,下同)以下时 Sn⁴⁺完全取代 In³⁺ 而保持与 6 个 O²⁻ 配对;当 Sn 的含量在 5%左右时,Sn⁴⁺与 7 个 O²⁻ 配对,此时 Sn 在 In₂O₃ 晶格间以原子态存在;当 Sn 的含量在 10%以内时,会形成 Sn⁴⁺与 8 个 O²⁻ 配对;若 Sn 的含量在 10%以上时,由于 Sn 掺杂离子增加的同时会形成载子散射中心,Sn 在晶格中将被释放^[6],导致 薄膜的电子迁移率下降,电阻升高,不同化学组分的 ITO 源对 ITO 薄膜特性影响较大,故选择 Sn 的质量分 数为 5%的 ITO 源。



图 1 Sn 原子与 O 原子配对的 4 种形态(黑色代表 Sn,白色代表 O)。 (a) O 原子 6 配位的 Sn;(b) O 原子 6 配位的 Sn;(c) O 原子 7 配位的 Sn;(d) O 原子 8 配位的 Sn Fig. 1 Four pairing forms of Sn atom and O atom (Sn atom is black, O atom is white). (a) Sn atom with six O atoms coordination; (b) Sn atom with six O atoms coordination; (c) Sn atom with seven O atoms coordination; (d) Sn atom with eight O atoms coordination

采用日本生产的 ULVAC-ei-501Z 电子束蒸镀机, ITO 源: In₂O₃: SnO₂ = 95%:5%(质量分数), Φ 25 mm×10 mm;取蓝宝石薄片,蒸镀前用丙酮(ACE)、异丙醇(IPA)进行有机清洗,将薄片置于蒸镀机腔 体内的旋转镀锅内,抽真空开启蒸镀,电子束蒸镀条件:背景压力为 1×10⁻³ Pa,加热温度为 300 ℃,通氧流 量为 11 sccm(标准下毫升每分钟),电子束蒸镀速率为 0.1 nm/s,电子束蒸镀 ITO 薄膜厚度为 260 nm。采 用台湾生产的 Premtek-C7201SA 快速热退火炉,将完成蒸镀后的样品在不同的退火条件(300、400、450、 500、600 ℃)下快速热退火 5 min。对退火前后 ITO 薄膜的晶向、化学组分、光电特性进行分析。

3 快速热退火处理对 ITO 薄膜特性的影响

3.1 不同退火温度对 ITO 薄膜晶体结构的影响

采用 Bruker D8 Advance 型 X 射线衍射仪对样品进行晶体结构分析,该衍射仪使用 Cu-Kα 射线源,波 长为 0.15406 nm,电压为 40 kV,电流为 40 mA,20°~80°角扫描,进入角为 8°。不同退火温度下 ITO 薄膜 的 XRD 谱如图 2 所示。

ITO 薄膜多晶结构中 In₂O₃ 在(222)面优先结构方向,在(400)、(440)、(622)面存在明显的波峰,对照 In₂O₃ 的标准谱图可知,退火前 ITO 薄膜为体心立方(BCC)多晶结构,退火后的 ITO 薄膜未见其他明显的 杂质峰,仍为 In₂O₃ 立方结构的特征峰,表明高温退火过程中 Sn 元素已经溶入 In₂O₃ 晶格中形成了固溶



图 2 不同退火温度下 ITO 薄膜的 XRD 谱

体^[7],对晶体主体结构影响较小;随着退火温度的增加,峰位无明显移动,(222)晶面对应衍射峰在各个 XRD 谱中均最强^[8-9],说明(222)晶面具有明显的择优取向。基于晶体理论中的布拉格方程、米勒指数和谢乐方程 可以计算出晶格常数,晶格常数的变化规律是随退火温度的升高逐渐变小,说明薄膜微结构有序性不断 改善^[9,11]。

使用 HITACHI-S4800 型扫描电子显微镜(SEM)分别观测不同退火时间下 ITO 薄膜的形貌,退火温度 为 450 ℃时,退火前后 ITO 薄膜的表面微结构如图 3 所示。







从图 3 可以看出,经高温退火后,ITO 薄膜层结构更加密实、均匀,更利于光的透过。

3.2 不同退火温度对 ITO 薄膜化学组分的影响

采用 Thermo ESCALAB-250Xi 型 XPS 能谱仪分析样品的化学成分,该能谱仪的 X 射线源为 Al-K α ,光 斑大小为 500 μ m,通过能为 30.0 eV,能源步长为 0.1 eV,真空度为 1×10^{-7} Pa。首先扫描全谱,扫描深度约为 3 nm,通过 C 结合能 284.6 eV 对全谱进行荷电校正,然后对 Sn、In、O 元素扫描高分辨谱,结果如图 4 所示。

Sn3dx 有 2 个分峰,如图 5 所示。一个峰是 Sn3d5,其来源是 SnO₂,经快速热退火处理,结合能从退火前的 486.1 eV 增加到 486.2、486.3、486.4 eV,结合能增加了 0.3 eV,说明 Sn 原子经高温退火后外层电子密度减少,将 5s 轨道上电子释放出来,形成 Sn_x In_{2-x}O₃+e_x 的结构,使得晶体中可移动的电子增加,引起自由电子浓度上升;另一个峰是 Sn3d3,其来源于结合能更高的 Sn_xO_{1+x}、In_{2-x}O_{3-x} 的化合物,经快速热退火处理,结合能从退火前的 494.5 eV 增加到 494.6、494.7、494.8 eV,结合能增加了 0.3 eV,说明 Sn 在高温退火过程中不断地进行着 Sn⁴⁺取代 In³⁺及 O²⁻结合成新的化学键,并使电子束蒸镀过程中的缺陷在薄膜材料内部发生振动与扩散,原子重新排列再结晶,晶格常数逐渐变小,化学键能增加,各原子间结合更为紧密,结构规整化,电子迁移率上升。

Fig. 2 XRD patterns of ITO thin films at different annealing temperatures





Fig. 4 Photoelectron spectroscopy of ITO thin films

In3dx 有 2 个分峰,如图 6 所示。一个峰是 In3d5,其来源是 In₂O₃,经快速热退火处理,结合能从退火前的 444.2 eV 增加到 444.3 eV,增加了 0.1 eV(图中表现不明显),表明经高温退火后 In₂O₃ 的 In 原子由低价氧化态向高氧化态转变,In 与 Sn、O 结合的比例增加,发生化学结合能位移;另一个峰是 In3d3,其来源于结合能更高的 In₂O₃ 与 Sn 的共价化合物,经快速热退火处理,结合能退火前后均为 451.8 eV,说明此类化合物结构较为稳定,经高温退火后化合物结构及化学成分无明显变化。



随着退火温度的升高,Sn的两种化学结构中的化学结合能增加0.3 eV,主要机理是Sn作为施主掺杂于 In₂O₃晶体内,电子载流子浓度增加,经历退火过程后使得In₂O₃晶体内缺陷减小,薄膜微观结构表现为偏 向结晶化、晶体结构更加密实,晶界对载流子的散射也减弱,从而使载流子的迁移率得到提高。In的两种化 学结构的化学结合能无明显变化,这可能与ITO复杂的铁锰矿立方晶体的结构有关,且说明In₂O₃的主晶 体结构变化不明显。O的化学结合能从529.8 eV增加到529.9 eV,增加了0.1 eV,退火过程中结合能变强, 形成氧空位双离子供体^[9-10],导电性增加。

将 ITO 薄膜的 XPS 谱与标准化的理想化学物标准能谱对比发现,两者不能严格对应,而是存在一些能 级峰的偏差,这主要是由 ITO 薄膜在电子束蒸镀过程中通入氧流量的不同及 SnO_{2-x}、In₂O_{3-x}的组分和结 合方式的不同导致^[10-11],不是 In₂O₃和 SnO₂简单的物理混合。

进一步从 XPS 测量结果分析退火温度与晶体中 Sn3d、In3d 组分的浓度的关系,如图 7 所示。随着退火 温度的上升,Sn 元素不断地溶入 In₂O₃ 晶格中,使得 Sn 元素的含量表现为升高;In 元素的含量也升高,但明 显低于 Sn 的增幅,In 元素在生成了新的符合化学计量比组分物质^[12],说明晶体内存在很多缺陷,组分上偏 离化学计量比。退火过程中 Sn、In 原子由低价氧化态向高氧化态转变^[13],在 450 ℃后可形成稳定的结 晶薄膜。

3.3 不同退火温度对 ITO 薄膜光电性能的影响

采用 U-3010 型可见光分光谱仪分析 ITO 薄膜的透射率和反射率。当光子透过 ITO 薄膜材料内部时, 会发生反射、吸收等现象, 若 ITO 薄膜的能带宽度大于光子的能量, ITO 薄膜呈现透明状态, ITO 薄膜的光





Fig. 7 Atom fractions of Sn and In in ITO films at different annealing temperatures

学带隙计算公式[14]为

$$\alpha h \nu = A \sqrt{h \nu - E_g} \,, \tag{1}$$

式中 hν 为光子能量,α 为材料的吸收系数,A 为吸光强度,E_g 为半导体材料的能带。依据透射率与反射率可以计算出吸光强度,从而以(ahν)² 与 hν 绘制曲线,利用外推法计算出 ITO 薄膜的能隙,以及获得退火对 ITO 薄膜的微结构的改变和引起光电特性参数的变化情况。

用 M-3 型四探针测试方法分析 ITO 薄膜的方块电阻,表达式为

$$R = \frac{1}{qn\mu d},\tag{2}$$

式中q为单电子电量,n表示载流子浓度,µ为迁移率,d为薄膜层厚度。

不同退火温度下 ITO 薄膜的能隙与面电阻、透射率的关系如图 8 所示。

ITO 薄膜快速热退火处理的温度处于 300~600 ℃之间,面电阻并不随快速热退火温度线性变化,载流 子浓度和电子迁移率的乘积是影响面电阻的直接因素^[15]。快速热退火过程会导致化学组分结合能的变化, 从而引起载流子浓度和迁移率的变化,由于是掺杂的晶体结构,电导率取决于载流子浓度和电子迁移率,随 着快速热退火温度的升高,载流子浓度增加,晶体结构趋于平整化,界面散射效应减少,迁移率增加,电阻率 减小^[16];载流子浓度和迁移率的乘积与面电阻变化趋势相反,在 450 ℃时 ITO 膜的面电阻达到最低值,随 着快速热退火温度持续升高,ITO 薄膜中的金属完全和氧气反应生成了氧化物,此时薄膜中的氧空位降低, 载流子浓度降低,导致薄膜的面电阻增加^[16-17],450 ℃为电性能的最佳的退火温度。ITO 薄膜的带隙与透射 率随退火温度的上升逐渐增加,在 450 ℃左右达到峰值,退火后带隙约增加 0.02 eV,透射率增加 1%左右; 500 ℃后带隙与透射率变化幅度趋于平稳,说明晶体结构在 500 ℃左右达到最佳化的紧密平坦结构。在不 同退火温度下 ITO 薄膜在 450~800 nm 范围内的透射率变化趋势如图 9 所示,随着退火温度上升,光学带 隙增幅减小,透射率增幅也在变小,这与 ITO 薄膜变得密实、晶格常数减小的微结构变化有关,退火后在红 光620 nm波段透射率达 95%以上。







图 9 不同退火温度下 ITO 薄膜在可见光范围内的透射率变化

Fig. 9 Transmittance in visible light range of ITO thin films at different annealing temperatures

4 结 论

ITO 薄膜经退火后,Sn 原子释放了 5s 轨道上的电子,Sn⁴⁺取代 In³⁺形成新的化学键,Sn、In 原子由低 价氧化态向高氧化态转变,随着退火温度的增加 Sn、In 的氧化程度在增加,原子的结合能逐渐上升,其中 Sn 原子增加比较明显。ITO 薄膜晶体的载流子浓度和电子迁移率逐渐上升,其晶格畸变、缺陷密度与致密性 逐渐变好,晶格失配的情况不断恢复,从而使得 ITO 薄膜的导电性增强,光学带隙上升,透射率增加;但随着 退火温度的增加,面电阻呈现先降低后升高的趋势,这主要是由于 ITO 薄膜中的金属完全和氧气反应生成 了氧化物,降低了薄膜中的氧空位浓度,致使薄膜的面电阻急剧增加。在 450 ℃的快速热退火温度下可获得 光电特性较好的 ITO 薄膜。

参考文献

- [1] Shigesato Y, Takaki S, Haranoh T. Electrical and structural properties of low resistivity tin-doped indium oxide films
 [J]. Journal of Applied Physics, 1992, 71(7): 3356-3364.
- [2] Sun Zhaoqi, Cao Chunbin, Song Xueping, et al. Study on ellipsometric spectra of ITO film[J]. Acta Optica Sinica, 2008, 28(2): 403-408.

孙兆奇,曹春斌,宋学萍,等.氧化钢锡薄膜的椭偏光谱研究[J].光学学报,2008,28(2):403-408.

[3] Zhang Yonghui, Guo Weiling, Qin Yuan, et al. Effects of ITO on proprieties of novel AlGaInP red LED[J]. Acta Optica Sinica, 2010, 30(8): 2402-2405.

张勇辉,郭伟玲,秦 园,等. ITO 对新型 AlGaInP 红光 LED 特性的影响[J].光学学报, 2010, 30(8): 2402-2405.

- [4] Aliyu Y H, Morgan D V, Thomas H, *et al*. AlGaInP LEDs using reactive thermally evaporated transparent conducting indium tin oxide (ITO)[J]. Electron Lett, 1995, 31(25): 2210-2212.
- [5] Hsu S C, Wuu D S, Zheng X, et al. High-performance AlGaInP/GaAs light-emitting diodes with a carbon-doped GaP/ indium-tin oxide contact layer[J]. Jpn J Appl Phys, 2008, 47(9): 7023-7025.
- [6] Pla J, Tamasi M, Rizzoli R, et al. Optimization of ITO layers for applications in a-Si/c-Si heterojunction solar cells[J]. Thin Solid Films, 2003, 425(1): 185-192.
- [7] Yuan Guangcai, Xu Zheng, Zhang Fujun, *et al*. Fabrication of ITO film and influence to electroluminescent devices through RTA disposing[J]. Journal of Optoelectronics Laser, 2007, 18(8): 903-906.
 袁广才,徐 征,张福俊,等. ITO 薄膜制备及 RTA 处理对发光器件特性的影响[J]. 光电子・激光, 2007, 18(8): 903-906.
- [8] Ma Ying, Han Wei, Zhang Fanghui. Effects of annealing temperature on the structure and sheet resistance of ITO films with XRD[J]. Chinese Journal of Liquid Crystals and Display, 2005, 20(4): 314-317.
 马 颖,韩 薇,张方辉. X射线衍射分析热处理温度对透明导电膜结构与导电性能的影响[J]. 液晶与显示, 2005, 20(4): 314-317.
- [9] Ma J, Zhang D H, Zhao J, *et al*. Preparation and characterization of ITO films deposited on polyimide by reactive evaporation at low temperature[J]. Appl Surf Sci, 1999, 151(3): 239-243.
- [10] Wang P, Cao B, Wei W, *et al*. Improved light extraction of GaN-based light-emitting diodes by ITO patterning with optimization design[J]. Solid State Electron, 2010, 54(3): 283-287.
- [11] Xu Z, Chen P, Wu Z L, et al. Correlation between microstructure and electrical, optical properties of thermal annealed ITO thin films[J]. J Mater Sci-Mater El, 2014, 25(5): 2287-2291.
- [12] Paine D C, Whitson T, Janiac D, et al. A study of low temperature crystallization of amorphous thin film indium-tinoxide[J]. Journal of Applied Physics, 1999, 85(12): 8445-8450.
- [13] Xu J, Yang Z, Zhang X, et al. Grain size control in ITO targets and its effect on electrical and optical properties of deposited ITO films[J]. J Mater Sci-Mater El, 2014, 25(2): 710-716.
- [14] Hammad T M. Effect of annealing on electrical, structural, and optical properties of sol-gel ITO thin films[J]. Phys Status Solidi A, 2009, 206(9): 2128-2132.
- [15] Alam M J, Cameron D C. Optical and electrical properties of transparent conductive ITO thin films deposited by sol-gel process[J]. Thin solid films, 2000, 377(1): 455-459.
- [16] Nguyen T P, Le Rendu P, Dinh N N, et al. Thermal and chemical treatment of ITO substrates for improvement of OLED performance[J]. Synthetic Met, 2003, 138(1): 229-232.
- [17] Alam M J, Cameron D C. Investigation of annealing effects on sol-gel deposited indium tin oxide thin films in different atmospheres[J]. Thin Solid Films, 2002, 420: 76-82.