

# Influence of Annealing Temperature on Conductivity of ITO Films

Qingzhe Meng, Yunzhang Fang, Yun Ma, Wenzhong Li, Linfeng Jin

Mathematical and Information Engineering Institute, Zhejiang Normal University, Jinhua  
Email: meng\_qing\_zhe@sina.cn

Received: Dec. 11<sup>th</sup>, 2012; revised: Dec. 27<sup>th</sup>, 2012; accepted: Jan 2<sup>nd</sup>, 2013

**Abstract:** The relationship between conductivity of ITO films and heat treatment (RTA) temperature was researched by electron beam evaporation technology. The crystal structure and morphology were characterized by XRD and SEM measurements and electric properties were tested by Hall. The results indicated that the crystallinity of ITO film are obviously improved after annealing, crystalline phase chose preferential growth, the size of crystallite was bigger, the conductivity of film increased with the rise of annealing temperature at first, then decreased. The conductivity of film what had been annealed at 520°C for 15 min was the biggest.

**Keywords:** Indium Tin Oxide (ITO); Rapid Temperature Annealing (RTA); Conductivity

## 退火温度对 ITO 薄膜电导率的影响

孟庆哲, 方允樟, 马云, 李文忠, 金林峰

浙江师范大学数理与信息工程学院, 金华  
Email: meng\_qing\_zhe@sina.cn

收稿日期: 2012 年 12 月 11 日; 修回日期: 2012 年 12 月 27 日; 录用日期: 2013 年 1 月 2 日

**摘 要:** 采用电子束蒸镀技术研究 ITO 薄膜的电导率与热处理(RTA)温度的关系。利用 XRD 分析薄膜的相结构, 用 SEM 观测薄膜的显微结构, 利用 Hall 测试仪测量薄膜的电学性能。结果表明, 退火后 ITO 薄膜的结晶度得到明显改善, 晶相择优生长, 晶粒尺寸变大, 薄膜电导率随退火温度的上升先升高后下降。经过 520°C 退火 15 min 时, 制备的薄膜样品电导率最大。

**关键词:** 氧化铟锡(ITO); 快速退火(RTA); 电导率

### 1. 引言

氧化铟锡(Indium Tin Oxide 简称 ITO)薄膜材料是一种重掺杂、高简并的 n 型半导体材料, 具有较宽的能隙( $E = 3.5 \sim 4.3$  eV)和复杂的立方铁锰矿型(即  $\text{In}_2\text{O}_3$  结构, [100]方向是大多数明显取向)结构的多晶体。ITO 薄膜不仅具有低电阻率( $1 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ )、高可见光透射率( $\geq 90\%$ )、高红外反射率( $\geq 70\%$ )、高紫外吸收率( $\geq 85\%$ )等优异的光电性能, 而且还具有高硬度、耐磨、耐化学腐蚀性以及良好的加工性能, 因此, 从 20 世纪 80

年代工业化生产以来, 它广泛应用于太阳能电池、LED 芯片、薄膜晶体管(TFT)、电色层窗口、平板显示器以及抗静电涂层等技术领域。制备 ITO 薄膜的方法多种多样, 目前较为成熟的方法有: 低压直流磁控溅射法<sup>[1]</sup>、电子束蒸镀法<sup>[2,3]</sup>、溶胶凝胶法<sup>[4]</sup>和喷涂法<sup>[5,6]</sup>等。Hamid Reza Fallahd 等人用电子束蒸镀法在玻璃衬底上制备的 ITO 薄膜, 电导率为  $1.43 \times 10^5 (1/\Omega \cdot \text{cm})$ , 透射率 93%<sup>[7]</sup>; Shumei Song 等人利用溅射法在玻璃基底上制备出电导率  $6.25 \times 10^5 (1/\Omega \cdot \text{cm})$ 、透射率 92% 的 ITO 薄膜<sup>[8]</sup>。

M. J. Alam 等人用溶胶凝胶法在石英衬底上制备了电导率为  $6.67 \times 10^4 (1/\Omega \cdot \text{cm})$ 、透射率大于 80% 的 ITO 薄膜<sup>[4]</sup>。但以上所有研究都只讨论了电导率随退火温度单调上升的变化, 且温度只局限于  $500^\circ\text{C}$  左右, 并没有揭示 ITO 薄膜电导率随退火温度变化的真正规律。而本文将具体讨论 ITO 薄膜的电导率随退火温度的升高 ( $310^\circ\text{C} \sim 640^\circ\text{C}$ ), 先升后降的变化规律, 并结合 XRD、SEM、Hall 等测试结果分析 ITO 薄膜的导电机理。

## 2. ITO 薄膜的制备

采用台湾 AST 公司生产的 PEVA-600I 型电子束蒸镀仪对 ITO 陶瓷靶材进行蒸镀。靶材中  $\text{In}_2\text{O}_3$  和  $\text{SnO}_2$  的质量比为 95:5。衬底分别用高阻硅片和 K-9 玻璃, 均为 2 英寸。高阻硅片不仅耐高温, 而且不会对薄膜的电导率和载流子浓度产生影响, 因此用来退火及测试 Hall 等电学参量, K-9 玻璃则用来测透射率。制备薄膜前, 将硅片和玻璃片浸泡在王水中 2 小时, 取出后用去离子水洗净, 然后依次用丙酮、酒精和去离子水分别超声 10 分钟, 每次超声后用大量去离子水冲洗, 最后, 用  $\text{N}_2$  吹干。制备时, 腔体压强为  $7.3 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ , 腔体温度为  $300^\circ\text{C}$ , 蒸镀速率为  $0.15 \text{ nm/s}$ , ITO 膜厚为  $280 \text{ nm}$ , 通入氧气的流量为  $2.2 \text{ sccm}$ 。制程结束后, 待腔体温度达到室温, 取出硅片样品进行电学参数的测量, 玻璃样品用来测量透射率。将各制程的硅片样品分成小块, 各取大硅片上相同位置的小块, 在  $\text{N}_2$  环境下利用 RTA 对每组样品进行热处理, 升温速率为  $28^\circ\text{C/s}$ , 每组退火温度分别为:  $310^\circ\text{C}$ ,  $340^\circ\text{C}$ ,  $370^\circ\text{C}$ ,  $400^\circ\text{C}$ ,  $430^\circ\text{C}$ ,  $460^\circ\text{C}$ ,  $490^\circ\text{C}$ ,  $520^\circ\text{C}$ ,  $550^\circ\text{C}$ ,  $580^\circ\text{C}$ ,  $610^\circ\text{C}$ ,  $640^\circ\text{C}$ , 每组样品退火时间均为 15 min。

用四探针电阻仪测试 ITO 薄膜的方块电阻, 用 HMS-3000 霍尔测试仪测试样品的载流子浓度、电导率和迁移率等电学参数, 用 Thermo Nicolet Evolution 500 紫外分光光度计测试玻璃样品的可见光透射率, 用 Bruker SMART APEX II 型 X 射线衍射仪(XRD)和 Hitachi S-4800 型扫描电子显微镜(SEM)观察薄膜样品的微观结构。

## 3. 结果讨论

### 3.1. 退火温度对电学性能的影响

图 1 表示的是 ITO 薄膜电导率随退火温度的变化

规律。温度在  $310^\circ\text{C} \sim 520^\circ\text{C}$  间变化时, 电导率呈逐渐上升趋势。在  $520^\circ\text{C}$  退火温度下出现峰值, 电导率  $\sigma = 7.314 \times 10^4 (1/\Omega \cdot \text{cm})$ 。当温度在  $520^\circ\text{C} \sim 640^\circ\text{C}$  之间变化时, 电导率迅速下降。由公式:  $\sigma = ne\mu$  (其中  $\sigma$  为电导率,  $n$  为载流子浓度,  $e$  是单位电荷,  $\mu$  为迁移率) 可知, 电导率是由载流子浓度和电子迁移率共同决定的。图 2 是载流子浓度和迁移率随退火温度变化的曲线, 由图可知, 载流子浓度在  $520^\circ\text{C}$  之后趋于稳定并稍有降低。迁移率均随退火温度的升高先上升后下降, 且在  $520^\circ\text{C}$  退火时出现最大值。在  $520^\circ\text{C}$  之前电导率上升是由于: 随着退火温度的上升, 晶粒尺寸变大, 结晶度得到改善, 导致晶界缺陷密度降低, 晶界散射减少, 电子迁移率随之增加。由于改善结晶度,

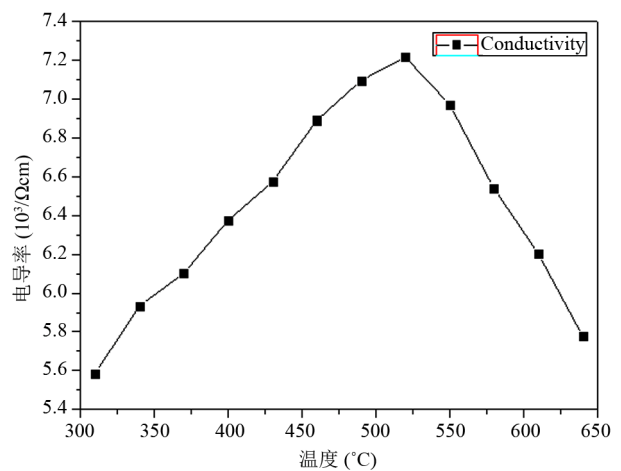


Figure 1. The conductivity of ITO films as a function of annealing temperature

图 1. ITO 薄膜电导率随退火温度变化示意图

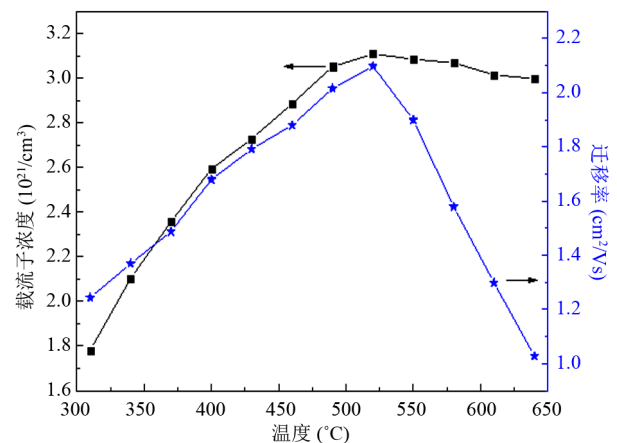


Figure 2. The carrier concentration and mobility after annealing in different temperature

图 2. 载流子浓度和迁移率随退火温度变化示意图

也有助于提高施主能级的电学活性浓度<sup>[9]</sup>, 因此, 载流子浓度随之提高。但是, 随着退火温度的继续上升, 小晶粒不断发生团聚, 晶体结构遭到破坏, 缺陷密度和晶界散射大幅增加, 阻碍载流子的定向迁移, 迁移率大大降低, 从而降低了电导率。可见, 当温度在 550℃~640℃间变化时, ITO 电导率的减小主要取决于迁移率的大幅降低。

### 3.2. 退火对微观结构的影响

图 3 是样品在不同温度快速退火后的 XRD 谱。普线中 20°~35°之间的宽峰, 是由玻璃衬底引起的。其余各峰位与 XRD 卡片中  $\text{In}_2\text{O}_3$  的峰位一致, 并没有发现 Sn、SnO、 $\text{SnO}_2$  等杂相的存在, 这说明: Sn 是以替位参杂的方式, 取代 In 出现在  $\text{In}_2\text{O}_3$  晶格中, 形成氧化铟锡置换固溶体<sup>[10]</sup>。这之前 Song 等人的研究相符。由于 ITO 的结晶温度为 150℃<sup>[11]</sup>, 在室温下制备出的 ITO 薄膜呈非晶状态, 因此, 本实验采用在 300℃下制备出的样品已呈多晶状态。此外, 随着退火温度的升高, (222)和(622)两峰峰强明显增强, ITO 晶粒择优生长。利用得拜-谢乐公式计算各样品的晶粒尺寸, 未退火样品约为 32.6 nm, 310℃~610℃样品的晶粒尺寸分别为 35.5 nm、37.1 nm、40.8 nm 和 47.9 nm。可见, ITO 晶粒尺寸随退火温度的上升逐渐变大。

图 4(a)是未经热处理的 ITO 薄膜表面 SEM 图, 图 4(b)~(e)分别为在 310℃、400℃、490℃、610℃退火 15 min 后, 样品表面的 SEM 图。每组样品均在相同条件下测试。由图可知: 没有退火的样品, 薄膜表

面形貌不规整, ITO 的粒径较小(小于 100 nm)且形状不一。随着退火温度的上升, ITO 颗粒逐渐长大, 细小的颗粒发生团聚。310℃退火后, 粒径尺寸在 100 nm 左右; 400℃退火后, ITO 粒径为 100 nm~150 nm; 490℃退火后, ITO 粒径为 150 nm 左右, 大小较为均匀, 薄膜表面比较规整。而当退火温度大于 600℃后, 细小的颗粒发生团聚, 大颗粒(可以达到 200 nm 左右)比例增加, 使薄膜表面不再规整。由此可知: 随着退火温度的升高, ITO 颗粒不断长大, 但是, 当退火温度过高(超过 600℃)时, ITO 颗粒大小不一, 形状各异, 小颗粒发生团聚, 大颗粒所占比例增大, 薄膜的表面形貌遭到破坏。

图 5(a)~(e)分别为未退火、310℃、400℃、490℃、610℃退火 15 min 后, 样品断面的 SEM 图。从图中我们可以清楚的看到, 未退火的样品由许多小颗粒组成, 薄膜中有许多孔洞和间隙。经 310℃退火后, 小颗粒开始长大, 但薄膜断面还是不整齐。400℃退火后, 许多小颗粒发生团聚, 继续长大, 但薄膜间依旧存在孔隙。490℃退火后, 孔隙大大减少, 薄膜致密, 断面齐整。610℃退火后, 颗粒继续团聚, 单位体积内大颗粒比例升高, 薄膜内部再次出现孔洞和间隙。

## 4. 结论

1) 由 XRD 分析可知, 在 ITO 中, Sn 是以替位参杂的方式, 取代 In 出现在  $\text{In}_2\text{O}_3$  晶格中, 形成氧化铟锡置换固溶体。此外, 随着退火温度的升高, 峰强增强, ITO 晶粒择优生长, 晶粒尺寸随温度的上升而变大。

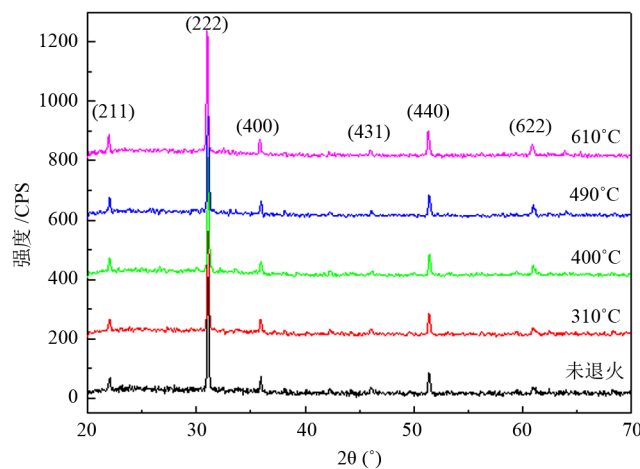


Figure 3. The XRD spectrum of samples after different annealing temperature  
图 3. 不同温度退火样品的 XRD 谱

# 退火温度对 ITO 薄膜电导率的影响

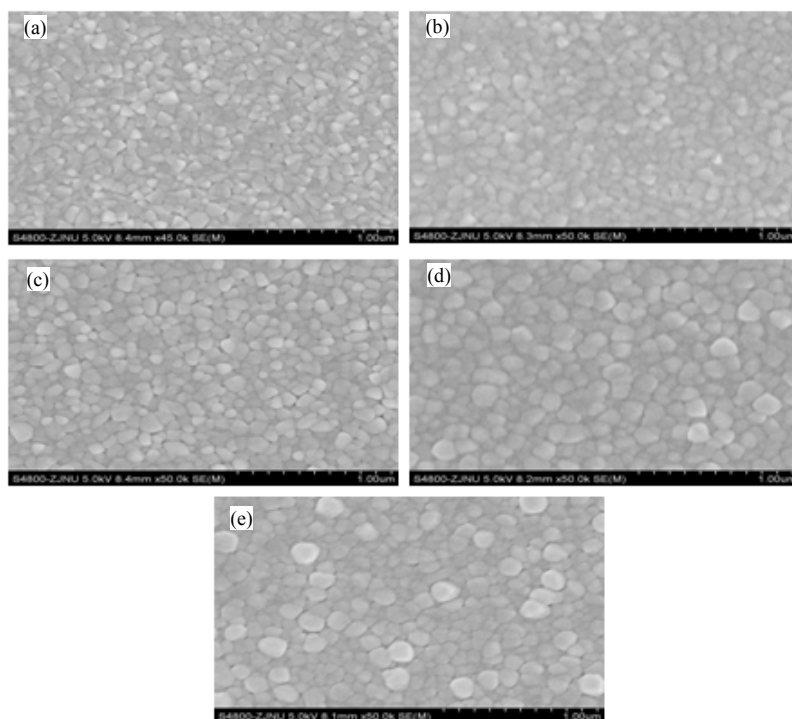


Figure 4. The SEM spectrum of samples after different annealing temperature: (a) As-deposited; (b) After RTA at 310°C; (c) After RTA at 400°C; (d) After RTA at 490°C; (e) After RTA at 610°C

图 4. 样品在不同温度退火后的 SEM 图: (a) 未退火; (b) 310°C; (c) 400°C; (d) 490°C; (e) 610°C

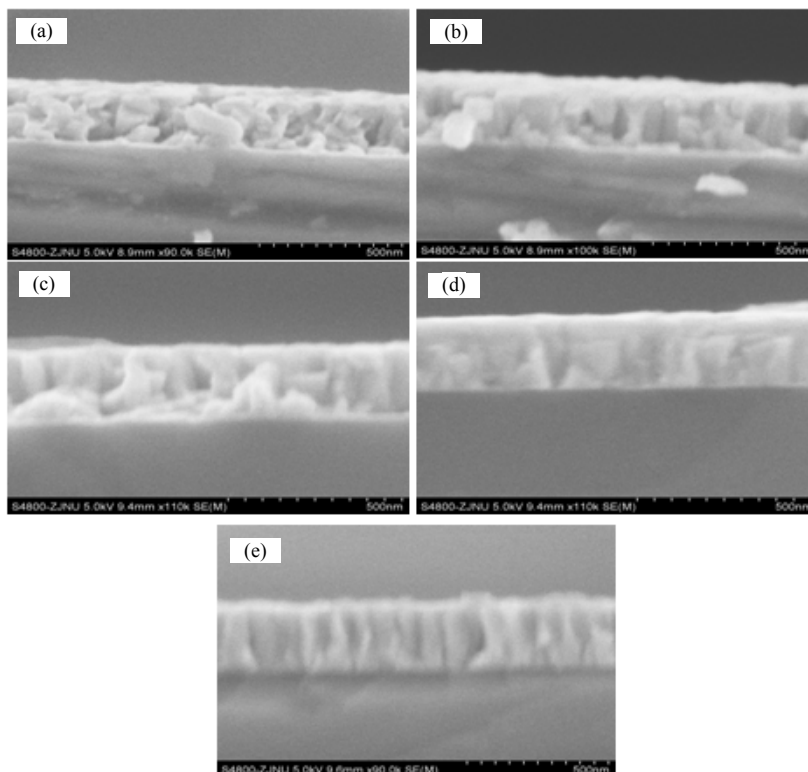


Figure 5. The SEM spectrum of samples section after different annealing temperature: (a) As-deposited; (b) After RTA at 310°C; (c) After RTA at 400°C; (d) After RTA at 490°C; (e) After RTA at 610°C

图 5. 样品在不同温度退火后断面的 SEM 图: (a) 未退火; (b) 310°C; (c) 400°C; (d) 490°C; (e) 610°C

2) 随着退火温度的升高,ITO 薄膜的微观结构得到改善,表面形貌均一稳定,但当退火温度超过 600℃时,ITO 颗粒大小不一,形状各异,小颗粒团聚现象严重,薄膜的表面形貌遭到破坏。

3) 薄膜电导率随退火温度的上升呈先上升后下降的变化,在 520℃退火温度下出现峰值  $\sigma = 7.314 \times 10^4 (1/\Omega \cdot \text{cm})$ 。上升阶段,载流子浓度和迁移率共同影响电导率;下降阶段,迁移率的降低对电导率的减小起到主要作用。

## 5. 致谢

感谢国家自然科学基金(2012CB825700)的资助。

## 参考文献 (References)

- [1] D. V. Morgan, Y. H. Aliyu, R. W. Bunce and A. Salehi. Thin Solid Films, 1998, 312: 268.
- [2] M. Quaas, C. Eggs, M. L. Ma and H. Wulff. Structural studies of ITO thin films the Rietveld method. Thin Solid Films, 1998, 332: 277-281.
- [3] D. C. Paine, T. Whitson, D. Janiac, R. Bersford, C. O. Yang and B. Lewis. A study of low temperature crystallization of amorphous thin film indium-tin-oxide. Journal of Applied Physics, 1999, 85(12): 8445.
- [4] M. J. Alam, D. C. Cameron. Optical and electrical properties of transparent conductive ITO thin films deposited by sol-gel process. Thin Solid Films, 2000, 377-378: 455-459.
- [5] H. Bisht, H. T. Eun, A. Mehrtens and M. A. Aegerter. Comparison of spray pyrolyzed FTO, ATO and ITO coatings for flat and bent glass substrates. Thin Solid Films, 1999, 351(1-2): 109-114.
- [6] H. El Rhaleba, E. Benamar, M. Ramib, J. P. Rogerc, A. Hakama and A. Ennaoui. Spectroscopic ellipsometry studies of index profile of indium tin oxide films prepared by spray pyrolysis. Applied Surface Science, 2002, 201(1-4): 138-145.
- [7] H. R. Fallaha, M. Ghasemi and A. Hassanzadeh. Influence of heat treatment on structural, electrical impedance and optical properties of nanocrystalline ITO films grown on glass at room temperature prepared by electron beam evaporation. Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures, 2007, 39(1): 69-74.
- [8] S. M. Song, T. L. Yang, J. J. Liu, Y. Q. Xin, Y. H. Li and S. H. Han. Rapid thermal annealing of ITO films. Applied Surface Science, 2011, 257(16): 7061-7064.
- [9] Y. S. Jung, J. Y. Seo, D. W. Lee and D. Y. Jeon. Influence of DC magnetron sputtering parameters on the properties of amorphous indium zinc oxide thin film. Thin Solid Films, 2003, 455(1): 63-71.
- [10] 杨觉明, 余萍, 陈平, 张海礁, 许岗. 热处理对 ITO 薄膜的显微结构及光电特性的影响. 西安工业学院学报, 2005, 1: 52-55.
- [11] 岳锡华, 赵屹, 张维佳. ITO 透明导电膜的制备及性能. 航空学报, 1996, 1: 55-61.