

· 光电子学工程与应用 ·

## 低阻ITO玻璃的制造工艺

杨健君, 李军建, 张有润, 王 军, 林 慧, 饶海波, 蒋 泉, 成建波

(电子科技大学光电信息学院 成都 610054)

**【摘要】**有机发光显示器件是目前平板显示中的热点, 所用ITO玻璃比液晶显示所用的有更高更严的要求。该文探讨了OLED用ITO玻璃生产的相关工艺, 得出使用直流溅射ITO陶瓷靶时, 较好的气氛是低氧微氧, 功率约200 W左右, 溅射时基板温度约250℃, 高温无氧退火。得到方阻20 Ω以下、平均透过率大于80%的ITO玻璃。

**关键词** 氧化铟锡; 玻璃; 有机发光二极管  
**中图分类号** TN305 **文献标识码** A

## Crafts in ITO Glass for OLED Used

YANG Jian-jun, LI Jun-jian, ZHANG You-run, WANG Jun, LIN Hui,  
RAO Hai-bo, JIANG Quan, CHENG Jian-bo

(School of Photo-Electronic Information, UEST of China Chengdu 610054)

**Abstract** Low resistivity Indium Tin Oxide (ITO) films were deposited by DC magnetron sputtering using ITO targets. Films deposited at substrate temperature of 250℃ with 200 W input DC power, in an oxygen/argon atmosphere, argon flow was kept at about 16 sccm and the oxygen flow was less than 1sccm, respectively. Annealing of the ITO films without oxygen for 1 h was necessary for achieving low resistivities. Low resistivity (<20 Ω) and high transmittance (>80%) in visible region were found to occur at a high annealing temperature about 350℃.

**Key words** indium tin oxide; glass; organic light-emitting diode

平板显示领域中, 有机发光二极管(Organic Light-Emitting Diode, OLED)的研发和量产问题都被重点关注。OLED所用氧化铟锡(Indium Tin Oxide, ITO)玻璃比液晶显示(Liquid Crystal Display, LCD)所用的玻璃的方阻低一个数量级, 平整度高一个数量级, 制造工艺较复杂, 目前国内研究OLED的单位大都购买进口的ITO玻璃, 因此研发OLED用ITO玻璃的制造工艺成为当前紧迫之事。

表1 ITO工艺参数表

主要相关因素	陶瓷靶	合金靶
靶材纯度/(%)	99.999	99.999
靶材比例(wt)	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :SnO <sub>2</sub> =9:1	92%In(wt)+8%Sn(wt)
靶材密度	>92%(7g/cm <sup>3</sup> )	未提及
本底气压/Pa	10 <sup>-5</sup> ~10 <sup>-6</sup>	10 <sup>-3</sup> ~10 <sup>-4</sup>
Ar+O <sub>2</sub> 气压	50 sccm	总压强0.7 Pa
O <sub>2</sub> 分压/(%)	1左右	9.5~12.5
基板温度/(℃)	45~300	250~300
基板偏压/V	0~250 (-100)	未提及
功率/W	低的好, 200	较低好, 100左右
退火温度/(℃)	200~350	250~450
退火时间/h	0.5~2	0.5~1
退火气压	高真空	低、中真空相结合

### 1 常用工艺参数

根据国内外文献资料, 目前常用可供参考的工艺参数如表1所示<sup>[1-5]</sup>。

溅射生产ITO玻璃的靶材陶瓷靶和合金靶, 它们所用工艺不同。相关因素主要有: 溅射功率、靶材、溅射条件(气氛、基板温度)、退火。其次有: 靶-基(T-S)距离, 设备所定的靶与基片的相对位置和夹角等。具体情况要具体分析。如使用合金靶时, 常可掺入H<sub>2</sub>O来提高效率。本文探讨4个可调因素的作用。

(1) 溅射功率: 通常功率越高, 速度越快, 方阻也越

收稿日期: 2005-09-01

基金项目: 广东省“十五”重大基金资助项目(H0401001W050311)

作者简介: 杨健君(1974-), 男, 博士, 讲师, 主要从事光学工程、图像显示等方面的研究。

大。根据低方阻的要求,本文用较低的功率。但功率太低则有平整度变差和结合不牢等问题。功率与均匀性之间未发现线性关系,即可能存在某个功率最优点,令均匀性最好。但根据目前有限的实验,在磁控溅射的条件下,随着功率降低,均匀性趋于变差。(2)靶-基距离:靶-基距离主要影响均匀性,与设备结构有关,通常是大些好,有时还要通过磁场分布来调整。(3)气压和气氛:气压和气氛非常讲究,因设备、靶材等因素的不同而不同。气压会影响到电离的离子(一般是 $\text{Ar}^+$ ),气氛影响到形成的ITO薄膜成分、结构、表面特性、生长速度等。有时在不同的成膜阶段使用不同的气氛,以调节ITO薄膜表面的氧含量等因素,从而提高ITO薄膜的逸出功,使之满足要求。(4)玻璃基板:清洁的玻璃基板是制造性能良好的OLED器件的重要前提,要反复清洗,通常使用乙醇、去离子水,超声波等,同时还要注意清洁玻璃的存放。其次,基板必须有足够的平整度,要进行抛光处理。

## 2 实验及分析

使用正交分析法进行实验设计。实验方案分两步:(1)大范围搜索;(2)确定最优区域后,再作局部细致的试验,以找出最优工艺参数组合。搜索前,先筛选影响薄膜电光性能的主要因素,经分析选定8个主要因素:溅射压强、基板与靶材距离、氩氧比例、沉积温度、退火温度、退火时间、溅射功率、退火氛围。并粗定每个因素可以有4种取值,即四水平。具体取值可参考以往实验积累及文献资料。如:溅射压强的取值分别为0.267、0.533、0.800、1.067 Pt,基板与靶材距离取值分别为21、16、12、7 cm,溅射功率分别为100、150、200、300 W,沉积温度分别为27、127、227、327 $^{\circ}\text{C}$ ,等。最后选用正交表,据上述情况,选用 $L_{32}(4^8)$ 型正交表<sup>[6-7]</sup>,以方阻为ITO薄膜性能的首要指标。

实验前先对抛过光的白玻璃彻底清洗,最好使用半导体清洗工艺。实验证明,基板的清洗对成膜质量有非常重要的影响。将洗净的玻璃基板烘干或吹干,放进传送室,抽真空,送工艺室,最后调节工艺参数,用直流磁控溅射镀膜及做退火处理。对样品用四探针方阻测量仪测量,处理后结果如表2所示。

表2 正交试验结果以及因素的极差和倍数

水平	因素A	因素B	因素C	因素D	因素E	因素F	因素G	因素H
1	267.25	3 597.99	386.58	2 565.60	5 546.60	3 382.90	3 584.70	1 814.90
2	930.38	3 790.55	1 757.18	2 004.30	3 659.70	2 178.70	3 154.80	2 759.70
3	3 999.75	3 176.63	4 289.63	3 029.75	1 762.00	2 975.50	2 578.30	3 308.50
4	6 420.38	3 452.59	5 184.38	3 018.09	649.60	3 080.70	2 300.00	3 734.70
极差 $T_i$	6 153.13	613.92	4 797.80	464.15	4 897.00	1 204.20	1 284.70	1 919.80
倍数 $S_i$	24.02	1.19	13.41	1.18	8.54	1.55	1.56	2.06

表2中,8个因素分别用A, B, C, D, E, F, G, H表示。第*i*号因素的第*j*个水平对应的试验结果可以表示为 $K_{ij}$ ,  $K_{ij} = \sum R_{W_n} / r$ 。其中 $R_{W_n}$ 为含有*i*因素*j*水平的第*n*个试验得到的薄膜方阻测试结果; $r$ 为所有试验中含有*i*因素*j*水平的试验数目。对各因素的评价用极差 $T_i$ 和极值倍数 $S_i$ 作参考。第*i*号因素的极差 $T_i = K_{i\max} - K_{i\min}$ 。极大值与极小值的倍数为: $S_i = K_{i\max} / K_{i\min}$ 。

由表2可得:(1)溅射压强、氩氧比例、退火温度对应的极差大,倍数都大于8。说明在此3个工艺参数不同的情况下制备出的ITO薄膜方阻差距很大,严格控制此3个工艺参数对制备低方阻ITO薄膜尤其重要。(2)退火时间、溅射功率、退火氛围对应的倍数在1.5~2.2之间,即对薄膜的方阻有一定影响。(3)沉积温度和基板与靶材距离对应的极差和倍数都是最小,可选自由度最大。

再对溅射压强、氩氧比例、退火温度进行实验分析。由于实验所用工艺条件都没有最优化,所以图1、2中的方阻数据都偏大,但其变化趋势依然能说明问题。图1反映了溅射压强及氩氧比例对ITO薄膜方阻的影响。随溅射压强由0.267 Pt升到1.067 Pt,薄膜方阻由267.25  $\Omega$ 迅速升到6 420.38  $\Omega$ 。随氩氧比例由16:0增到16:2,薄膜方阻迅速增加13倍。这是因为溅射压强和氩氧比例的增加,导致更多 $\text{O}_2$ 进入沉积薄膜的腔体内,参与薄膜沉积过程,从而减少薄膜内的氧缺位,使ITO薄膜方阻上升。同时,过量的 $\text{O}_2$ 还可以让4价Sn氧化,减少 $\text{Sn}^{4+}$ 对 $\text{In}^{3+}$ 的替代,也令方阻上升。

图2是退火温度对ITO薄膜方阻的影响。由图可知, 高温退火使薄膜方阻大幅下降。进一步实验发现, 300~400℃的退火温度最合适, 超过400℃后, 随温度增加带来的效果不再明显。另外, 随退火时间的延长, 薄膜方阻先减小后增大, 在退火时间为1 h时, 得到ITO薄膜方阻最小。

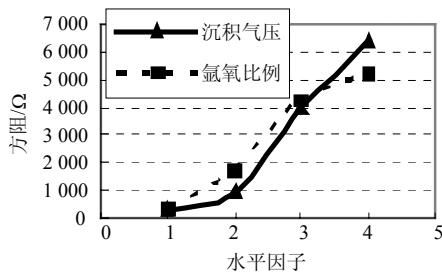


图1 溅射压强和氩氧比例各水平的方阻曲线

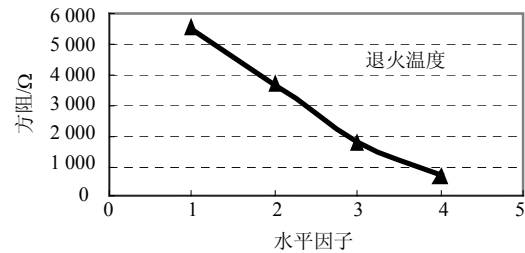


图2 退火温度各水平的方阻曲线

退火气氛主要是考虑 $O_2$ 。退火过程中有 $O_2$ , 开始时少量的 $O_2$ 使ITO晶粒结构缺陷减少, 降低载流子散射, 方阻得到降低。但长时间退火, 吸附的氧会减少薄膜内部的氧缺位, 以致方阻提高。实验结果表明在退火过程中不含氧气时方阻最小。溅射功率对沉积速度影响很大, 对薄膜性能的影响如前所述, 实验发现200 W左右比较好。根据上述实验数据, 再进行优化参数试验, 增加透过率指标, 发现溅射时加入微量的 $O_2$ 可略为改善透过率。另外, 高温退火也有助改善透过率。

第2次进行局部优化工艺参数时所做样品的透过率与方阻的关系如图3所示, 其中玻璃基片本身的透过率略低于91%。由图3可知, 可通过调节工艺参数得到方阻 $20 \Omega$ 以下, 而平均透过率大于80%的ITO玻璃。直流溅射ITO陶瓷靶较好的气氛是微氧低氩( $<0.3 Pt$ ,  $Ar:O_2=16:0\sim 16:0.5$ ), 功率200 W左右, 溅射时基板温度约 $250^\circ C$ , 高温(约 $400^\circ C$ )无氧退火。玻璃基板尺寸为 $200 mm \times 200 mm$ 。这样的参数虽比日本真空的SUPER-ITO的方阻高, 但已经能满足OLED的使用要求, 而且不需要像制造SUPER-ITO时添加多种金属层或水汽等复杂的工艺, 和精确到 $1/10 nm$ 的厚度控制。

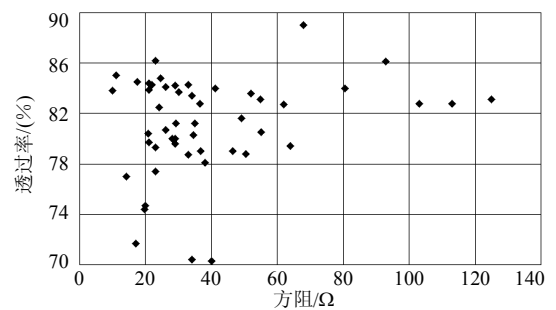


图3 方阻与透过率关系图

### 3 总结

本文探讨了生产OLED用ITO玻璃的相关因素和工艺, 得出使用抛过光的ITO玻璃, 在微氧或无氧及低氩气氛中, 用ITO陶瓷靶, 进行高温退火, 可得低阻ITO玻璃, 适合OLED使用。

本文研究工作得到了电子科技大学青年科技基金(L08010501JX04027)的资助, 在此表示感谢。

### 参 考 文 献

- [1] Joshi R N, Singh V P, McClure J C. Characteristics of indium tin oxide films deposited by r.f. magnetron sputtering[J]. Thin Solid Films, 1995, 257: 32-35.
- [2] Ma Hongbin, Jung-Soo, Chung-Hoo Park. A study of indium tin oxide thin film deposited at low temperature using facing target sputtering system[J]. Surface and Coatings Technology, 2002, 153: 131-137.
- [3] Vaufrey D, Khalifa M B, Besland M-P, et al. Electrical and optical characteristics of indium tin oxide thin films deposited by cathodic sputtering for top emitting organic electroluminescent devices[J]. Materials Science and Engineering, 2002, C21: 265-271.
- [4] Antony A, Nisha M, Manoj R, et al. Influence of target to substrate spacing on the properties of ITO thin films[J]. Applied Surface Science, 2004, 225: 294-301.
- [5] Hoshi Y, Ohki R. Low energy rf sputtering system for the deposition of ITO thin films[J]. Electrochimica Acta, 1999, 44: 3 927-3 932.
- [6] 上海科技交流站. 正交试验设计法[M]. 北京: 上海人民出版社, 1975.
- [7] 北京大学数学系试验设计组. 正交试验法[M]. 北京: 科学普及出版社, 1979.

编辑 漆 蓉