

# 非晶态 ITO 透明导电薄膜的制备及热处理晶化技术研究进展

李佳明<sup>1,2</sup>, 姜良宝<sup>1,2</sup>, 陈牧<sup>1,2</sup>, 李晓宇<sup>1,2</sup>, 韦友秀<sup>1,2</sup>,  
张晓锋<sup>1,2</sup>, 马一博<sup>1,2</sup>, 颜悦<sup>1,2</sup>

(1. 中国航发北京航空材料研究院 透明件研究所, 北京 100095; 2. 北京市先进运载系统结构透明件工程技术研究中心, 北京 100095)

**摘要:** 透明导电氧化物薄膜已在液晶显示器、太阳能电池、电致变色窗、气体传感器、高层建筑物的幕墙玻璃、飞机和高速列车导热玻璃(防冰除雾)等领域得到广泛应用。为了制备高透光性、高导电性的氧化铟锡(ITO)透明导电氧化物薄膜,一般采用两种途径:高温制备方法直接沉积出结晶态薄膜;室温下沉积出非晶薄膜后再进行热处理使其晶化。对于不耐高温的基底材料,研究快速热处理晶化方法具有重要的指导意义。该方法既能保证 ITO 薄膜的使用要求,又能降低晶化方法对基底产生的影响。根据不同的应用背景与使用要求,选择合适的制备方法与晶化方法,是获得高透光性、高导电性薄膜的关键。本文综述了目前国内外对 ITO 透明导电氧化物薄膜晶化方法的研究进展。通过对比不同的薄膜晶化方法的机理和优缺点,指出了红外晶化法、激光晶化法、闪光灯晶化法可以实现薄膜快速结晶。并且,采用上述方法处理,过程中基底温度低于薄膜温度,有望取代目前商业生产中使用的传统炉式晶化法,能够提高生产效率、节约生产成本、获得高质量、高性能的透明导电氧化物薄膜,适用范围更广。

**关键词:** ITO; 透明导电氧化物; 薄膜制备; 热处理; 晶化

**doi:** 10.11868/j.issn.1005-5053.2018.000035  
**中图分类号:** O484      **文献标识码:** A      **文章编号:** 1005-5053(2018)05-0024-12

透明导电氧化物薄膜作为一种十分重要的光电材料,具有导电性高,可见光范围内透光性好,红外光范围内反射性高,与基底有较强的附着力而且耐磨性、化学稳定性较好等特点,现已广泛应用于液晶显示器<sup>[1]</sup>、太阳能电池<sup>[2]</sup>、电致变色窗<sup>[3]</sup>、气体传感器<sup>[4]</sup>、高层建筑物的幕墙玻璃、飞机和高速列车导热玻璃<sup>[5]</sup>(防冰除雾)等领域。在各类透明导电氧化物薄膜中,应用最为广泛的是氧化铟锡(ITO)薄膜。ITO 是一种 n 型宽禁带透明导电材料,具有透光率高,导电性好,电阻可调范围大,化学稳定性好等特点<sup>[6]</sup>。目前,人们研究并开发了各种 ITO 薄膜的制备、处理方法,旨在解决实际应用中薄膜提出的要求。通常,薄膜的制备方法可以分为物理法和化学法两类<sup>[7]</sup>。物理法一般是采用某种物理过程,即通过利用物质的蒸发或受到粒子轰

击时物质表面产生的溅射并运输和沉积,在分子、原子尺度上实现从源物质到沉积薄膜的可控物理过程。主要的物理方法包括真空蒸发镀膜、溅射镀膜、离子辅助沉积镀膜等。而化学制备方法主要包括气相沉积、喷涂热分解、溶胶凝胶等<sup>[6]</sup>。磁控溅射法目前被公认为是最佳的透明导电膜制备方法,其成熟工艺已用于 ITO 薄膜的商业化生产。

为了制备出低电阻率和可见光范围内高透射率的 ITO 薄膜,通常采用两种途径:第一,采用高温制备方法,直接制备出晶态 ITO 薄膜;第二,采用常温制备方法得到非晶态薄膜,然后进行热处理,使薄膜晶化,提高载流子浓度与迁移率进而增加其导电性能,改善可见光范围内的透光性。由于常规制备(如磁控溅射)的非晶薄膜需要经过后续退火处理或者基底加热等方式晶化,存在工艺流程长、对基底耐热性要求高等问题,近些年来,科研人员重点研究了不同的透明导电氧化物薄膜热处理方法对于 ITO 薄膜性能的影响。Bhopal 等<sup>[8]</sup>在石英管式炉中对 ITO 薄膜进行热处理,讨论了传统热处理晶化过程对石墨基 ITO 薄膜结构特性的影响。Lee 等<sup>[9]</sup>研究了脉冲激光热处理晶化对 ITO 电学性

收稿日期: 2018-04-03; 修订日期: 2018-05-14  
基金项目: 国家自然科学基金(51402273, 51702305)  
通讯作者: 颜悦(1966—), 男, 博士, 研究员, 主要从事透明件和透明薄膜研究, (E-mail) yue.yan@biam.ac.cn。

能的影响,此处理过程时间较传统热处理晶化过程时间明显缩短,并且对基底的耐高温性要求较低。然而,上述新型热处理晶化方法目前仍未应用到商业生产中,其中的晶化技术原理、对 ITO 薄膜性能影响规律还有待明确。围绕着寻找新型、节约生产时间与生产成本、处理后薄膜性能优异的热处理晶化技术与工艺,本文分为四个部分:第一部分简述 ITO 薄膜基本结构与性质;第二部分介绍 ITO 薄膜的几种制备方法及其优缺点;第三部分着重介绍 ITO 薄膜晶化技术的原理、特点、国内外研究现状;第四部分对不同的晶化技术进行了展望。

## 1 ITO 薄膜的基本性质

### 1.1 结构特征

ITO 薄膜是 Sn 掺杂  $\text{In}_2\text{O}_3$  薄膜,晶体结构与  $\text{In}_2\text{O}_3$  保持一致,均为立方铁锰矿结构,又称 C 型稀土氧化物结构。 $\text{In}_2\text{O}_3$  原胞中有 4 个 In 原子和 6 个 O 原子,完整的  $\text{In}_2\text{O}_3$  晶胞中有 80 个原子,如图 1(a)所示。In 元素和 O 元素的配位数分别为 6 和 4,其中  $\text{In}^{3+}$  位于两种不同的六配位位置处。Sn 在晶胞中置换 In 原子形成替位式掺杂,掺杂后

晶体结构没有发生变化,但是晶格常数由  $\text{In}_2\text{O}_3$  的 1.0117 nm 略有增加或降低。ITO 晶格常数的变化主要源于本征缺陷与杂质缺陷引起的晶格畸变。晶格常数随温度变化为:一般情况,低温下制备的薄膜的晶格常数大于块体材料晶格常数;而高温制备或者非晶态经过后续热处理的 ITO 薄膜,通常会出现晶格收缩现象。这是因为低温下薄膜中  $\text{Sn}^{2+}$  含量较多,高温下  $\text{Sn}^{4+}$  含量增多。 $\text{In}^{3+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$  的离子半径分别为 0.079 nm, 0.069 nm, 0.093 nm, 因此  $\text{Sn}^{2+}$  替换  $\text{In}^{3+}$  导致晶格膨胀,  $\text{Sn}^{4+}$  替换  $\text{In}^{3+}$  导致晶格收缩<sup>[10]</sup>。

ITO 薄膜存在高度的择优取向特征,不同的薄膜制备工艺、处理工艺都会对 ITO 薄膜的取向造成影响。ITO 薄膜可以是(222)择优取向,也可以是(400)或(440)方向择优生长。Kurdesau 等<sup>[11]</sup>、Betz 等<sup>[12]</sup>、Giusti 等<sup>[13]</sup>及 Elhalawaty 等<sup>[14]</sup>的研究表明,具有(222)择优取向的 ITO 薄膜通常表现出相对高的可见光透射率、载流子迁移率、禁带宽度及 Sn 离子掺杂率;而 Yeadon 等<sup>[15]</sup>、Choi 等<sup>[16]</sup>、Guillén 等<sup>[17]</sup>以及 Manavizadeh 等<sup>[18]</sup>指出,具有(400)择优取向的薄膜具有较高的氧空位浓度、载流子浓度及表面平整度,但是 Sn 掺杂效率低,禁带宽度小<sup>[6]</sup>。

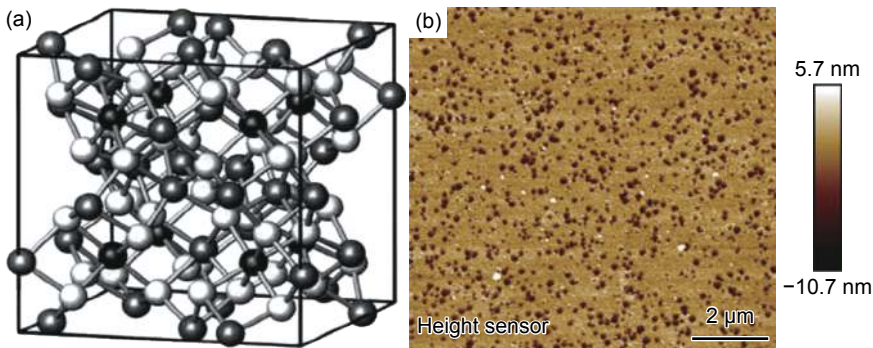


图 1 ITO 结构特征 (a) ITO 晶胞结构图; (b) ITO 表面形貌 AFM 图

Fig. 1 Structure characteristics of ITO (a) cell structure; (b) surface morphology by AFM

ITO 薄膜具有较好的表面平整度,表面均方根粗糙度较小,如图 1(b)所示(室温下利用磁控溅射法沉积的非晶态 ITO 薄膜)。由于本征缺陷和高价阳离子的掺杂,在带隙中形成施主能级,ITO 是 n 型宽禁带半导体( $E_g = 3.5 \sim 4.3 \text{ eV}$ )。利用高温制备方法得到的结晶态薄膜或者是非晶态通过退火处理得到的结晶态 ITO 薄膜,其表面粗糙度会略有增加<sup>[19]</sup>,同时薄膜的能带结构也会改变。

### 1.2 光学性质

透明导电氧化物薄膜在波长为 200 ~ 3000 nm

范围内存在 3 种类型的电子激发:禁带跃迁、从价带到导带的带间跃迁、导带内部的电子跃迁。在更宽的频段内,透明导电材料的光学性能要综合考虑价带电子、自由电子(导带内)及光学声子的作用<sup>[20]</sup>。ITO 在不同波长范围内具有不同的光学特性,利用磁控溅射法制备的其非晶态薄膜的透射光谱和吸收光谱如图 2 所示。

(1)紫外区:吸收率较高,可达到 85% 以上;在此区光子能量大于 ITO 禁带宽度,主要发生本征吸收,价带中的电子吸收光子的能量跃迁至导带,具

有紫外截止特征。

(2)可见光区:透射率较高,可达 80% 以上,甚至 90% 以上<sup>[21]</sup>;可见光范围内的光子能量(大约 3.1 eV)不足以引起载流子的本征吸收,所以此范围内具有较好的透光性。可见光区材料的光学性能

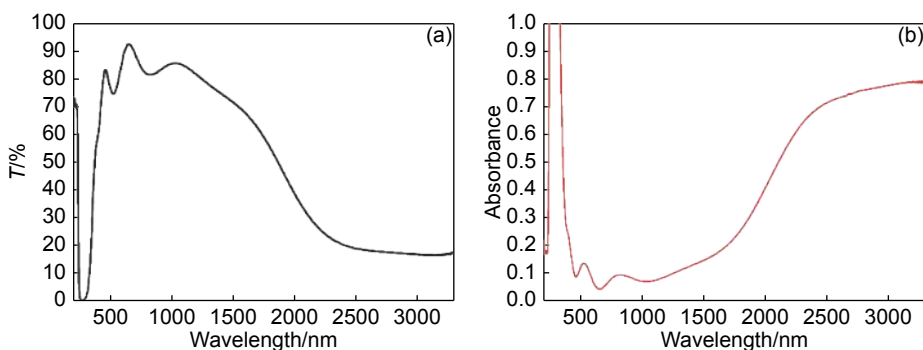


图 2 非晶 ITO 在 200 ~ 3300 nm 波长范围内对光的透射率 (a) 和吸收度 (b)

Fig. 2 Transmittance (a) and absorbance (b) of amorphous ITO in the wavelength range of 200-3300 nm

(4)微波区:在 6.5 ~ 13.0 GHz 短波频率范围内表现出与红外区相似的高反射率特性,对微波具有衰减性,衰减率可达 85%<sup>[6]</sup>。

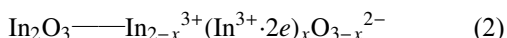
### 1.3 电学性质

ITO 作为 n 型半导体氧化物薄膜,具有较低的电阻率( $10^{-5} \sim 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ )。高的导电性主要来源于化学计量比成分的偏离和薄膜中的施主杂质(氧空位和掺杂的高价阳离子)。ITO 是在  $\text{In}_2\text{O}_3$  中掺入 Sn, Sn 元素代替晶格中 In 而以  $\text{SnO}_2$  的形式存在,可形成  $10^{20} \sim 10^{21} \text{cm}^{-3}$  的载流子浓度和  $10 \sim 30 \text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$  的迁移率。

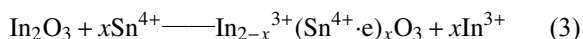
$$\delta = ne\mu \quad (1)$$

式中  $\delta$  为电导率,  $n$  为载流子浓度,  $\mu$  为载流子浓度,  $e$  为电子电荷。所以提高 ITO 薄膜导电性的途径有两个:提高载流子浓度和提高迁移率。载流子主要由薄膜中氧空位和掺杂的阳离子提供,一个氧空位提供两个自由电子,一个  $\text{Sn}^{4+}$  替代  $\text{In}^{3+}$  时提供一个自由电子。通过生长、掺杂及退火处理可以提高薄膜内部的载流子浓度。

形成氧空位的反应可表达为:



掺杂后反应可表达为:



迁移率的大小由载流子的散射机制决定。

$$\mu = \frac{e\tau}{m^*} \quad (4)$$

载流子迁移率取决于电子的弛豫时间  $\tau$  和有

由自由电子浓度决定。

(3)红外区:近红外区反射率高,可高于 80%。在远红外区透明导电薄膜中存在声子吸收。当  $15 \mu\text{m} < \lambda < 30 \mu\text{m}$  时,在反射光谱中出现声子吸收峰,是极性的光学声子与横向电场的耦合结果。

效质量  $m^*$ , 其中电子弛豫时间与电子的漂移速率及平均自由程有关,这些参数又依赖于晶格缺陷散射机制。ITO 薄膜中的几种载流子散射机制如下:

(1)晶格散射:包括声学波形变势散射、声学波压电散射和光学波形变势散射以及相应的极性声学波和极性光学波散射。

(2)电中性杂质散射:晶格中电中性杂质对载流子的散射与气体中的低能量电子的散射极为相似。在 ITO 晶格中,  $\text{O}^{2-}$  被两个  $\text{Sn}^{4+}$  束缚在晶格间隙,复合成中性粒子,对载流子产生散射作用。

(3)离化杂质散射:是 ITO 中对载流子传导影响最大的散射机制,此种机制与载流子的浓度密切相关,过高的载流子浓度会造成离化杂质散射加剧,对载流子的迁移率具有衰减作用。

(4)晶界散射:在多晶材料中,晶界散射有重要的影响,通常 ITO 结晶后,伴随着晶粒的长大,意味着晶界密度变小,晶界散射减弱,提高了迁移率。

由于中性杂质的浓度远小于离化杂质的浓度,所以中性杂质对载流子的散射可以忽略不计。在低温下,离化杂质散射占主导地位:随着温度的升高,晶格振动散射的作用将增强。当薄膜的晶粒度远大于电子的平均自由程时,晶界间的散射贡献较小,只有当晶粒的尺寸很小时,晶粒间界散射才会对迁移率产生影响<sup>[22]</sup>。

## 2 ITO 薄膜的制备方法

ITO 薄膜的性质主要取决于基体性质、状态、



制备方法和沉积工艺参数(包括氧分压、基体温度、薄膜的热处理晶化等)。改进制备工艺的目标是使制得的薄膜电阻率低、透光性好并且表面平整,薄膜的生长温度接近室温,与基底的附着性好,不易脱落,而且生产成本低,易于产业化。目前常见的 ITO 制备方法可以分为物理法和化学法<sup>[6]</sup>。物理法包括磁控溅射法、真空蒸发法、脉冲激光沉积法等。化学法包括溶胶-凝胶法、喷雾热解法、化学气相沉积法等。

## 2.1 物理制备法

### (1)磁控溅射法

磁控溅射法(magnetron sputtering)被公认为是目前最佳的透明导电氧化物薄膜制备方法,其成熟工艺已用于 ITO 薄膜的商业化生产。磁控溅射 ITO 薄膜的原理是:在一相对稳定的真空状态下,阴阳极间产生辉光放电,极间氩气分子被离化而产生带电电荷,其中正电荷的氩离子受阴极的负电位加速运动而撞击阴极上的 ITO 靶材,将其原子等粒子溅出,此溅出的原子沉积在阳极上的基底上而形成 ITO 薄膜。

Pillay<sup>[23]</sup>、John 等<sup>[24]</sup>利用磁控溅射法沉积了 ITO 薄膜,薄膜结构均匀。磁控溅射属高速低温溅射技术,主要特点是:(1)磁控溅射对基片轰击小,温升小。(2)磁控溅射的溅射功率高。(3)获得的 ITO 薄膜密度高,纯度高,重复性好,与基底附着性好等;但这种方法也存在设备投资大,沉积效率低等缺点。

### (2)真空蒸发法

真空蒸发镀膜(vacuum evaporation deposition)是在真空环境下(通常工作气压低于  $10^{-2}$  Pa),用蒸发器皿加热物质,使之汽化蒸发。蒸发粒子直接运输到基片并在基片上沉积成固态薄膜的一种工艺方法。真空蒸发镀膜从物料蒸发、输运、沉积成固相薄膜,经历的物理过程包括:

(1)采用各种能源方式转化成热能,加热镀料使其蒸发或升华,成为具有一定能量的气态粒子。

(2)离开蒸发料表面,具有相当运动速度的气态粒子以基本上无碰撞的直线飞行到基体表面。

(3)到达基体表面的气态粒子凝聚形核并生长成固相薄膜。

(4)组成薄膜的原子重组排列或产生化学键合。

其中按照蒸发源加热方式的不同,可以分为电阻加热蒸发、电子束蒸发、电弧加热蒸发、高频感应蒸发、激光加热蒸发等。Nuchuay 等<sup>[25]</sup>、Fallah 等<sup>[26]</sup>利用电子束蒸发的方法制备了 ITO 薄膜。真空蒸

发镀膜的优点在于对薄膜组分比较容易控制,反应装置也比较简单,容易获得大面积薄膜。但均匀性不易控制,且薄膜质量不高,杂质和缺陷较多,工艺重复性不好。

### (3)脉冲激光光法

与其他工艺相比,脉冲激光沉积(pulsed laser deposition)可以精确控制成膜的化学计量比,合成与沉积过程可同时进行,对靶的形状和表面质量没有要求,对固体材料进行表面加工不影响材料本身。Kim 等<sup>[27]</sup>利用脉冲激光法在室温下,在玻璃基底上沉积了 ITO,并进行了快速热处理,通过研究制备过程中氧分压、膜厚、热处理温度对 ITO 电学、结构和光学性能的影响规律,最终制备出电阻率为  $3.3 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 、可见光范围内透射率高达 90% 的高质量 ITO 薄膜。

## 2.2 化学制备方法

### (1)溶胶凝胶法

溶胶凝胶法(sol-gel)是利用金属材料的有机盐和无机盐,通过在溶液中形成化合物进行水解、聚合,制成含有金属氧化物和氢氧化物的溶胶,再经过反应制成凝胶。将凝胶加热可得到结晶或非晶的薄膜材料<sup>[28]</sup>。例如 Hwang 等<sup>[29]</sup>利用溶胶凝胶法制备了用于研究氩等离子体处理对薄膜影响的 ITO 薄膜。此种方法的优点是制备过程简单,得到的薄膜成分的均匀性在分子或原子水平,合成温度较低,可用于大面积且形状复杂的基体,但是不足之处是有机原料价格较高,膜厚的均匀性不易严格控制,薄膜的电学性能与磁控溅射法制备的相比稍差。

### (2)喷雾热解法

喷雾热解法(spray pyrolysis deposition)是将反应原料溶于乙醇、去离子水等溶剂中,通过喷雾装置将配好的反应溶液雾化导入反应器中,将雾流干燥,反应物发生热分解或燃烧等化学反应,进而生成目标产物的一种化学沉积薄膜方法。例如, Aouaj 等<sup>[30]</sup>利用喷雾热解法制备了 ITO 薄膜。此方法的优点在于不需真空设备,制备简单,原料的选择范围广,可大面积制备薄膜,但是用此法制备的 ITO 薄膜光电性能欠佳,性能不稳定,对气氛控制差。对于制备 ITO 薄膜而言,一般是将一定配比的氯化铟和氯化锡作为原料,溶于乙醇的水溶液中再进行相关的反应后喷射在基底上,制成所需的 ITO 薄膜。

### (3)化学气相沉积法

化学气相沉积(chemical vapor deposition)是一

种重要的薄膜制备方法。它是利用气态的先驱反应物通过原子分子间进行的化学反应,生成固态薄膜的工艺方法。实际上,它是在一定温度条件下,混合气体与基体表面相互作用,使混合气体中某些成分分解,并在基材表面上沉积形成金属、非金属及其化合物的固态膜。化学气相沉积的特点:

- (1)设备及工艺简单,操作维护方便,灵活性强。
- (2)产品重复性好,薄膜致密均匀,可以控制薄膜的密度、纯度与结构。
- (3)适合在各种形状复杂的部件上沉积薄膜,特别是有盲孔、沟、槽的工件。
- (4)因沉积温度高,涂层与基体的结合强度高。
- (5)由于设备简单,薄膜制备的成本也较低,但是一般需要后续热处理,获得前驱体也比较困难,因此在制备 ITO 方面用得不多。

综上所述,对于透明导电氧化物薄膜,通常需要获得透光性好、导电性好、且与基底附着力大不易脱落、化学稳定性好等性能。高性能的薄膜一般为结晶态,结晶度的改善以及晶粒的生长对于光、电性能均有一定程度的改善。获得结晶态的薄膜可以有两种途径:一是高温制备法,在沉积薄膜的过程中结晶,直接获得。二是采用常温下制备方法沉积薄膜,再进行热处理使其晶化。高的基片温度有利于消除沉积过程中过多的吸附态氧,提高粒子在基片表面的迁移率,有利于晶核的择优生长,促进晶粒长大,薄膜结晶状况得到改善。由于不是所有的制备方法都能直接得到高性能薄膜材料,并且一些不耐高温的基底无法采用高温法沉积薄膜,那么研究热处理晶化技术与工艺具有极重要的作意义。

### 3 ITO 薄膜的热处理晶化技术

透明导电氧化物薄膜应用十分广泛。对于薄膜材料来说,透明性与导电性是相互矛盾的两个性质。为了获得高透光性、高导电性的薄膜材料,一般采用高温沉积法直接制备出结晶态薄膜,或是采用室温下沉积非晶态薄膜,然后再进行后续热处理使其晶化。对于一些不耐高温的基底材料无法采用高温沉积法获得高质量薄膜,只能通过热处理晶化。在热处理晶化过程中,薄膜的性能、基底材料性能会发生改变,为了更好地掌握热处理晶化工艺技术对材料的影响,有必要研究不同晶化方法的机理。透明导电氧化物薄膜在一定温度下,会发生微观结构的演化。伴随着晶粒的长大和柱状晶结构的形成,薄膜的光电学性能也因此得到改善。结构

的演化过程主要是通过原子表面扩散和迁移来完成,体扩散难以进行,因此对晶格内部影响不大。晶界的迁移合并会释放部分载流子,通过研究不同的薄膜热处理晶化技术与工艺对薄膜微观结构的影响,从而实现提高薄膜的光、电性能。ITO 的结晶温度为  $150 \sim 180\text{ }^{\circ}\text{C}$ <sup>[31]</sup>,可以采用不同的加热方式获得高质量、低电阻、高透射率的透明导电氧化物薄膜。当前国内外研究的薄膜热处理晶化技术可归纳为以下几种:传统炉式晶化、电加热晶化、激光晶化、闪光灯晶化、油浴晶化、电子等离子体晶化、红外晶化等技术。

目前传统炉式晶化法已广泛应用于商业生产中,而红外晶化法也被应用于快速热处理炉中,这两种方法的成本相对较低。但是传统管式炉晶化法耗时较长,对整个样件进行加热,导致基底温度上升,不适用于对温度敏感的基底。红外晶化法可实现快速加热,通过设计辐射的红外线波长,使大部分光子能量被薄膜吸收,较小部分的能量被基底吸收,从而降低基底的温升。近些年来 ITO 薄膜晶化技术研究的热点包括激光晶化法与闪光灯晶化法,这两种方法生产成本均较高,处理的均匀性有待改善。由于在晶化过程中需要重复扫描加热,上述两种晶化技术目前尚处于研究阶段,未来有望用于微电子器件生产中。

#### 3.1 传统炉式晶化

传统炉式晶化(conventional furnace annealing, CFA)是目前最常见的薄膜热处理晶化方法,传统炉式晶化原理如图 3 所示。它主要由石英管和电阻加热丝构成。由于石英管可以耐高温,此种方法的加热温度可高达  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,并且可以控制石英管内的热处理气氛。管外电阻丝作为加热源,通电后向石英管内的待晶化薄膜材料进行热传导,使材料温度缓慢升高而结晶,最终得到性能均匀的透明导电氧化物薄膜。

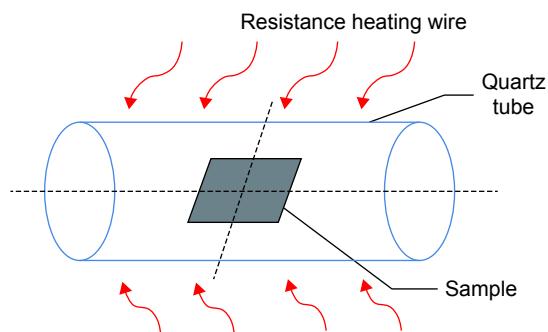


图 3 传统炉式晶化原理图

Fig. 3 Schematic diagram of conventional furnace annealing

Park 等<sup>[32]</sup>利用传统加热炉式热处理了玻璃基 ITO, 研究了 250 ~ 550 °C 热处理温度下 ITO 的电学、光学、结构、物理特性的变化。他们发现薄膜的载流子浓度随着热处理温度的增加先增加后降低。在 450 °C 热处理时, 获得电阻率最低。并且薄膜表面粗糙度和晶粒尺寸也与热处理晶化温度有关。Raoufi 等<sup>[33]</sup>、Sun 等<sup>[34]</sup>也利用传统炉式晶化法将 ITO 放置在加热炉中处理 1 h, 得到了光学、电学性能较好的晶态 ITO 薄膜。研究表明, 随着处理温度的增高, 薄膜表面粗糙度随之增大。

该晶化法的优点是: (1) 加热均匀, 得到的薄膜结构均匀, 可控性较强。(2) 晶化效果显著, 是一种有效的透明导电氧化物薄膜热处理晶化手段。(3) 整个热处理晶化过程经历了较平缓的升温阶段、一定时间的保温阶段、以及较慢的冷却阶段, 工艺重复性较好。

该晶化法的缺点: (1) 耗时长, 升温、降温缓慢, 不利于节省成本。(2) 热处理晶化过程中, 不仅薄膜表面被加热, 基底也会被加热, 对温度敏感的基底会受到不同程度的损坏, 例如高分子聚合物基底、强化玻璃基底等, 在高温下会发生变形或应力松弛。

因此, 亟须探索可以替代传统管式炉晶化方法的热处理技术, 在保证处理后薄膜的质量的同时, 降低对基底的影响, 缩短热处理时间, 实现薄膜的高效晶化。

### 3.2 电加热晶化

Koseoglu 等<sup>[35]</sup>利用电流产生的焦耳热对沉积在玻璃基底上的 ITO 薄膜进行晶化, 实验原理图如图 4 所示。利用磁控溅射方法沉积 ITO 后, 在薄膜两端贴上铜箔用作电极, 可与外电路连通。外接电源提供一定电流强度 (0.75 A, 1.00 A, 1.25 A, 1.50 A) 的交流电, 利用通电后在 ITO 薄膜中产生的焦耳热对其进行加热晶化。在 ITO 膜表面贴覆一个热电偶即可实时监测薄膜温度。Koseoglu 等<sup>[35]</sup>发现, 随着施加电流的增大, 在 10 min 后 ITO 膜表面的温度也随之增高, 最高可达到 300 °C 以上。真空环境下, 利用此种方法, 可使 ITO 的表面方阻由 16.7  $\Omega/\text{sq}$  下降至 9.0  $\Omega/\text{sq}$ , 可见光范围内透射率由 73% 上升至 82%。由此可见, 电加热晶化方法能够有效实现对薄膜的热处理, 并且薄膜的性能改善也是可观的。热处理晶化时间比传统炉式晶化方法短, 升温较快, 但是此种方法对于 ITO 薄膜的均匀性要求极高, 如果薄膜均匀性不好, 外接电流产生的焦耳热分布不均匀, 晶化效果也会存在差异。

Lee 等<sup>[36]</sup>也利用电加热晶化方法处理了 ITO 薄膜, 他们在空气中对 ITO 薄膜施加 2 mA 的电流, 使其温度达到 180 °C, 得到了表面方阻为 28  $\Omega/\text{sq}$  的结晶态薄膜。

该晶化法的优点: (1) 晶化处理过程简单, 无需复杂昂贵的设备。(2) 晶化处理时间短, 生产成本低。同时, 该晶化法也存在一些缺点: (1) 对待晶化处理的薄膜尺寸有要求, 不宜过大。(2) 因为利用电流产生的焦耳热对薄膜进行加热, 所以对待处理薄膜的均匀性要求较高。

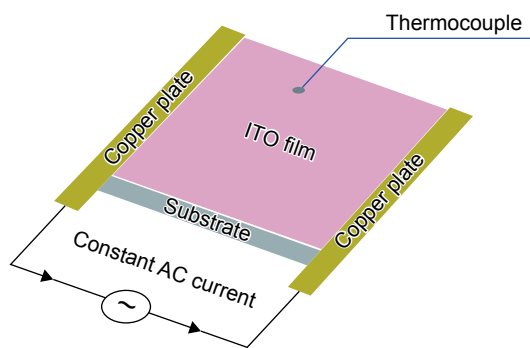


图 4 电加热晶化原理图

Fig. 4 Schematic diagram of electro-annealing

### 3.3 激光晶化

激光晶化 (laser annealing, LA) 是最近几年研究热点之一, 由于激光具有高能量、定向发射、光束准直等特点, 该晶化方法被认为具有一定应用前景。激光晶化是将激光束照射到待晶化的薄膜表面, 薄膜吸收激光的能量后温度升高, 当达到一定温度后薄膜开始结晶。Shin 等<sup>[37]</sup>在太阳能电池透明电极 ITO 薄膜上利用纤维激光 (1350 ~ 1560 nm) 进行扫描, 实验原理图如图 5 所示。他们研究报道了激光扫描速率对 ITO 晶化后性能的影响以及该晶化方法与传统炉式晶化方法的差异。研究表明, 当扫描速率为 12 mm/s 时, ITO 薄膜表面电阻降低到最小值为 56.79  $\Omega/\text{sq}$ , 可见光范围内透射率为 85.77%。激光扫描速率过低时, 大多数的 Sn 表现出无活性, 薄膜内载流子的浓度较小, 其电学、光学性能不佳。当扫描速率增大到 14 mm/s 时, ITO 表面电阻增加, 这主要是因为在此速率下迁移率下降明显, 对薄膜电阻率的影响较大。由此可见, 激光晶化法对透明导电氧化物薄膜的晶化可行, 是一种有望替代能量密集型传统炉式晶化的方法。

激光晶化法的优点是: (1) 升温速率极快, 热处理所需时间 < 1000 ns。(2) 薄膜表面的温度可高



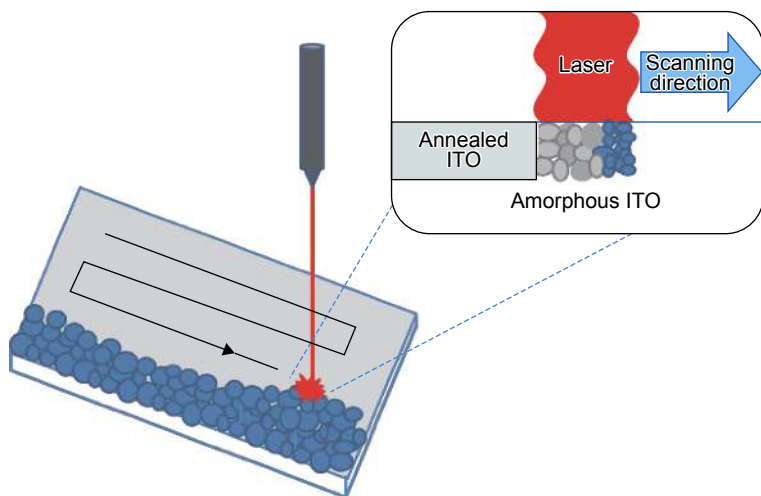


图 5 激光晶化原理图

Fig. 5 Schematic diagram of laser annealing

达 2000 ℃ 及以上。(3)对基底的影响很小,仅加热薄膜,基底温度上升不明显。缺点是:激光束斑点较小,需要重复扫描实现大面积尺寸薄膜的晶化;而重复扫描会存在性质、结构不均匀的界面,影响整体薄膜材料的使用性能。这也是目前激光晶化法没有大规模应用到商业生产中的因素之一。Chen 等<sup>[38]</sup>、Cheng 等<sup>[39]</sup>、Shinoda 等<sup>[40]</sup>利用激光、飞秒激光、准分子镭射激光束诱导非晶 ITO 薄膜结晶,并认为激光晶化法有望用于微电子器件的薄膜晶化中。

### 3.4 闪光灯晶化

闪光灯晶化(flash lamp annealing, FLA)是一种利用氙-氙气闪光灯作为辐射源对 ITO 薄膜进行晶化的方法,如图 6 所示,其装置共包含四部分:闪光灯、铝反射器、铝背反射器、样品台。Park 等<sup>[41]</sup>利用此种方法处理了磁控溅射法沉积在玻璃基底上的 ITO 薄膜。铝背反射器的作用是增加光的反射路径以增加样品对光的吸收,吸收效果是无背反射器的 2.8 倍,即更多的光子能量被薄膜吸收,可使 ITO 薄膜在 0.5 ms 后表面温度由 260 ℃ 上升至 570 ℃,提高了能源利用率的同时也提高了薄膜的导电性和透光率。经过闪光灯处理 0.4 ms,ITO 薄膜电阻率由  $3.18 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  下降至  $2.25 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ ,在 450 nm 波长处透射率为 85%。这样的处理效果与使用传统加热炉加热到 200 ~ 300 ℃、处理 1 h 效果接近。由此可见,闪光灯晶化法处理所需的时间极短。另外他们还发现,闪光灯处理不同时间(0.1 ~ 2.5 ms)后,在样品深度为 100 nm 处,温度均较低,约为 60 ℃ 左右。由此可以看出,闪光灯晶化法对基底的影响很小,可适用于有机高分子基底,如聚酰亚胺等材料。

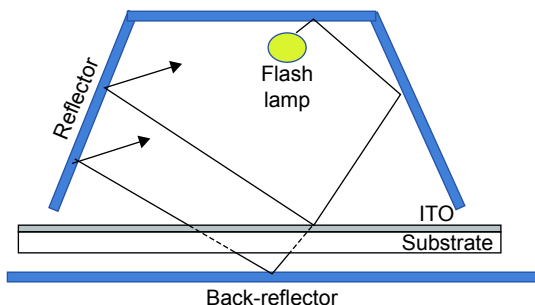


图 6 闪光灯晶化原理图

Fig. 6 Schematic diagram of flash lamp annealing

### 3.5 油浴晶化

油浴晶化(oil thermal annealing, OTA)是将沉积有 ITO 薄膜的基底浸在不易挥发、沸点高的导热油中的一种薄膜晶化方法。利用油性物质的传热快、沸点高等特点作为加热源对基底进行加热。利用热传导的方式,使基底达到一定温度时,薄膜材料开始结晶,晶粒开始生长,此过程会减少薄膜内部缺陷,改善薄膜内的残余应力,从而使其性能得到改善。Hegde 等<sup>[43]</sup>利用油浴晶化的方法对磁控溅射法沉积在玻璃上的 ITO 薄膜进行热处理。分别升温到 150 ℃ 和 300 ℃,然后将基底浸入,保温 1 ~ 5 min,发现 300 ℃ 热处理后的薄膜结晶度高于 150 ℃ 处理,出现了(211), (222), (400), (440), (622)择优生长方向。而 150 ℃ 下处理 5 min,得到的结晶态薄膜表现出(211), (222)方向择优生长。由此可见,热处理晶化的工艺对制备的薄膜性能有很大影响。在 300 ℃ 下热处理 5 min 获得的薄膜导电性最好,薄膜电阻率从  $1.1 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$  降低至  $2.59 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ ,可见光范围内透射率可增至 93%。Qasim 等<sup>[44]</sup>也利用了油浴晶化法处理 ITO 薄膜,使

非晶 ITO 薄膜晶化。

油浴晶化方法的优点: (1) 导热油的导热性很好, 升温迅速, 可以实现快速晶化。(2) 浸在导热油中的基底受热均匀。油浴晶化方法的缺点: 利用基底升温的方式使薄膜受热结晶, 此种方法同样不适用于对温度敏感的基底, 如 PET 等柔性不耐高温基底。此外, 需要避免导热油与薄膜的接触所造成污染, 不易严格控制晶化气氛环境。由于热处理温度不能高于导热油的沸点, 所以热处理温度范围也因此受到限制。

### 3.6 电子等离子体晶化

电子等离子体晶化 (electron plasma annealing, EPA) 原理图如图 7 所示, 主要包含电子束发射源、引出电极、电子束流动室、处理腔室、进气口等。电子束被电磁透镜聚焦, 在分离器中聚焦的斑点尺寸为  $1 \sim 3 \text{ mm}$ 。电子束通过分离器的孔被引到处理腔室中, 在此腔室中通入合适的气体进行薄膜的晶化处理。电子束辐射可以加热薄膜材料表面。通常对于绝缘材料来说, 电子束真空辐射会引起材料充电现象。因为电荷相斥, 导致电子束无法辐射到样品表面。所以在此晶化过程中, 需要气体等离子体补偿充电。Wakagi 等<sup>[45]</sup>采用电子等离子体晶化方法研究了氮气、氧气、氩气对制备的 ITO 薄膜光学、电学、结构性能的影响。研究表明, 氮气下用电子束辐射 ITO 薄膜 70 s, 可将电阻率降低至  $7 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 。此方法得到的 ITO 薄膜与传统炉式晶化法加热到  $550^\circ\text{C}$ 、处理 20 min 得到的 ITO 薄膜相比, 具有电阻率低、可见光透射率高的优势。

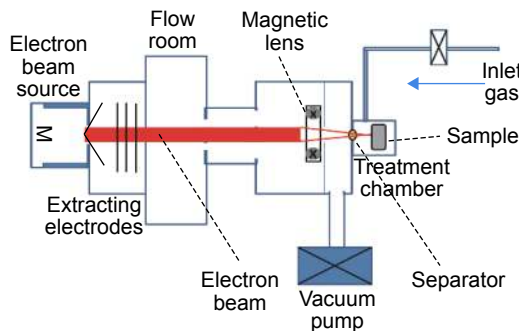


图 7 电子等离子体晶化原理图

Fig. 7 Schematic diagram of electron plasma annealing

优点: 晶化处理时间短, 可实现半连续性晶化。缺点: 持续的电子束辐射薄膜, 会引起过热, 对基底有一定程度的损害。解决这一问题的有效途径是采用脉冲式电子等离子体晶化, 可以降低晶化过程对基底的不利影响。

### 3.7 红外晶化

常用的电红外加热辐射源有灯型 (反射式)、管型 (石英管式) 和板型 (平面式) 3 种<sup>[46]</sup>。近些年来文献中报道使用快速热处理 (rapid thermal annealing, RTA) 使 ITO 薄膜晶化, 主要的加热源是卤钨灯或者红外加热灯, 二者的构造原理大致相同, 由石英玻璃外壳、金属钨丝、卤素化合物、惰性气体组成。金属钨丝在交流电压作用下发热并加热石英玻璃管中的气体, 由此会产生具有可见光、红外线电磁波较宽光谱范围的光向外辐射, 可以用来加热。传热有 3 种方式: 热传导、热对流、热辐射。红外晶化 (infrared annealing, IA) 是利用热辐射的方式对薄膜进行加热, 辐射出的光子被薄膜吸收, 内能增加, 当温度达到透明导电氧化物薄膜的结晶温度后开始结晶, 薄膜材料的性能得到改善。该加热晶化方式可以达到  $50^\circ\text{C/s}$  的升温速率, 处理的最高温度可达到  $1300^\circ\text{C}$ , 与传统炉式晶化方法比较, 具有时间短、效率高、能源利用率高等优点。此外, 可以根据热处理薄膜对不同波长的红外线吸收率不同, 设计红外加热灯辐射的波长, 使得薄膜对红外光的吸收达到最大值。同时也可以通过设计波长, 降低基底对红外光的吸收, 从而降低基底的温度。所以此种方法可适用于不耐高温的基底, 例如化学强化玻璃<sup>[47-48]</sup>。Song 等<sup>[49]</sup>利用辐射红外线的卤钨灯对沉积在玻璃上的 ITO 薄膜进行真空热处理。升温、降温速率大, 加热时间短 (以秒为单位), 发现此种晶化方法在加热过程中降低了薄膜对氧的吸收, 降低了对基底性能的影响。经过  $600^\circ\text{C}$  处理 60 s 后, ITO 薄膜电阻率下降至  $1.6 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ , 可见光透射率高达 92%。在使用卤钨灯热处理过程中, 晶粒长大, 晶界密度降低, 降低散射, 增加了载流子的寿命, 改善了 ITO 薄膜的光学和电学性能。Zhang 等<sup>[50]</sup>、Meshram 等<sup>[21]</sup>也利用卤钨灯对 ITO 薄膜进行快速的热处理, 并得到了高质量、高性能的结晶态薄膜。红外晶化方法的优点有: (1) 升温降温速率可达到  $50^\circ\text{C/s}$ , 热处理时间明显缩短。(2) 可通过设置反射涂层或反射板, 实现红外定向加热, 提高能源利用率。(3) 可通过选择辐射红外线的波长使得主要能量被薄膜材料吸收, 温度先于基底达到结晶温度, 降低了对基底不利的影响。除此之外, 由于快速的升温、降温, 可能对薄膜材料的应力有一定影响, 所以使用红外晶化方法处理薄膜时, 需要选择合适的工艺, 避免薄膜开裂、脱落等现象。

综上所述, 不同的薄膜晶化方法的汇总见表 1。



表 1 不同薄膜晶化方法汇总  
Table 1 Summary of different film crystallization methods

Characteristics	Conventional furnace annealing	Electro-annealing	Laser annealing	Flash lamp annealing	Oil thermal annealing	Electron plasma annealing	Infrared annealing
Process time <sup>[51]</sup>	>1 h	<20 min	<1000 ns	100 μs-100 ms	<20 min	<5 min	<10 min
Process temperature	<1000 ℃	<500 ℃	>2000 ℃	<2000 ℃	<600 ℃	>500 ℃	<1300 ℃
Process window <sup>[41]</sup>	Whole panel	Whole panel	Extremely narrow ( 0.5-500 mm )	Wide ( 100-2000 mm )	Whole panel	Narrower	Wide ( 100-5000 mm )
Heating source	Resistance wire	Electric current	Laser beam	UV-Vis	Heat transfer oil	Electron beam	Infrared
Process uniformity	More uniform	Related to the uniformity of the prepared state	Uneven, requiring a lot of repeated scans	Moderate, need to repeat scanning	More uniform	Uneven	Moderate
Process continuity	Batch	Non-continuous	Semi-continuous	Continuous	Batch	Semi-continuous	Continuous
Substrate temperature	= Film	≤ Film	<<Film	<<Film	≥ Film	<Film	<Film

4 结 束 语

ITO 薄膜材料应用至今,不少科研工作者研究其掺杂原理、能带结构、光电学性能、制备工艺等内容<sup>[52-53]</sup>。正因为 ITO 薄膜材料具有优异的综合性能,所以 ITO 薄膜材料具有不可替代性,根据不同的应用背景与使用要求,选择合适的制备方法与晶化方法,是获得高透光性、高导电性薄膜的关键。未来的研究与应用趋势是:室温下沉积薄膜,寻找一种或多种可替代目前生产中使用的传统炉式晶化的方法,旨在缩短处理时间、节约生产成本、提高能源利用率、降低对基底耐温性的要求,既能保证透明导电氧化物薄膜的使用要求,又能降低对基底材料的不利影响。这对于透明导电氧化物薄膜产业来说,是一个十分具有应用前景的研究方向。

参考文献:

[1] KIM J, LEE D, SONG S, *et al.* Surface chemistry modification in ITO films induced by Sn<sup>2+</sup> ionic state variation[J]. *Current Applied Physics*, 2017, 17(11): 1415-1421.

[2] ZHANG D, TAVAKOLIYARAKI A, WU Y, *et al.* Influence of ITO deposition and post annealing on HIT solar cell structures[J]. *Energy Procedia*, 2011, 8(4): 207-213.

[3] 韦友秀, 陈牧, 刘伟明, 等. 电致变色技术研究进展和应用[J]. *航空材料学报*, 2016, 36(3): 108-123.

(WEI Y X, CHEN M, LIU W M, *et al.* Recent process and application of electrochromism[J]. *Journal of Aero-*

*nautical Materials*, 2016, 36(3): 108-123. )

[4] 张正勇, 张耀华. ITO 薄膜的气敏特性[J]. *传感技术学报*, 1999(1): 52-56.

(ZHANG Z Y, ZHANG Y H. Gas sensitive characteristic of ITO film[J]. *Journal of Sensing Technology*, 1999 (1): 52-56. )

[5] 干蜀毅, 赵腾, 陈大鹏, 等. 汽车前挡风玻璃隔热膜的研究进展[J]. *汽车安全与节能学报*, 2013, 4(1): 48-53.

(GAN S Y, ZHAO T, CHEN D P, *et al.* Review on the research of vehicle windshield heat insulation film[J]. *Journal of Automotive Safety and Energy*, 2013, 4(1): 48-53. )

[6] 姜辛. 透明导电氧化物薄膜[M]. 高等教育出版社, 2008.

(JIANG X. Transparent conductive oxide film [M]. Higher Education Press, 2008. )

[7] 王光伟, 张建民, 郑宏兴, 等. ZnO 薄膜的制备方法、性质和应用[J]. *真空*, 2008, 45(5): 54-61.

(WANG G W, ZHANG J M, ZHENG H X, *et al.* ZnO thin films: preparation, basic performance and applications[J]. *Vacuum*, 2008, 45(5): 54-61. )

[8] BHOPAL M F, LEE D W, REHAMN A U, *et al.* Influence of annealing temperature on structural properties of ITO thin-films on graphite substrate[J]. *Vacuum*, 2016, 133: 108-113.

[9] LEE C J, LIN H K, LI C H, *et al.* A study on electric properties for pulse laser annealing of ITO film after wet etching[J]. *Thin Solid Films*, 2012, 522(522): 330-335.

[10] 王树林. ITO 薄膜的制备及性能研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2004.

(WANG S L. Preparation and properties of ITO films [D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2004. )

- [11] KURDESAU F, KHRIPUNOV G, CUNHA A F D, *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(9/20): 1466-1470.
- [12] BETZ U, OLSSON M K, MARTHY J, *et al.* Thin films engineering of indium tin oxide: large area flat panel displays application[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2006, 200(20): 5751-5759.
- [13] GIUSTI G, TIAN L, JONES I P, *et al.* Microstructure-Property relationships in thin film ITO[J]. *Thin Solid Films*, 2009, 518(4): 1140-1144.
- [14] ELHALAWATY S, SIVARAMAKRISHNAN K, THEODORE N D, *et al.* The effect of sputtering pressure on electrical, optical and structure properties of indium tin oxide on glass[J]. *Thin Solid Films*, 2010, 518(12): 3326-3331.
- [15] YEADON A D, WAKEHAM S J, BROWN H L, *et al.* Remote plasma sputtering of indium tin oxide thin films for large area flexible electronics[J]. *Thin Solid Films*, 2011, 520(4): 1207-1211.
- [16] CHOI S K, LEE J I. Effect of film density on electrical properties of indium tin oxide films deposited by dc magnetron reactive sputtering[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A Vacuum Surfaces & Films*, 2001, 19(5): 2043-2047.
- [17] GUILLENC, HERRERO J. Influence of oxygen in the deposition and annealing atmosphere on the characteristics of ITO thin films prepared by sputtering at room temperature[J]. *Vacuum*, 2006, 80(6): 615-620.
- [18] MANAVIZADEH N, BOROUMAND F A, ASL-SOLEIMAN E, *et al.* Influence of substrates on the structural and morphological properties of RF sputtered ITO thin films for photovoltaic application[J]. *Thin Solid Films*, 2009, 517(7): 2324-2327.
- [19] SARHADDI R, SHAHTAHMASEBI N, ROKN-ABADI M R, *et al.* Effect of post-annealing temperature on nanostructure and energy band gap of indium tin oxide (ITO)nano-particles synthesized by polymerizing-complexing sol-gel method[J]. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 2010, 43(1): 452-457.
- [20] 邱阳, 陈玉峰, 祖成奎, 等. ITO 薄膜的研究进展[J]. *现代技术陶瓷*, 2016, 37(5): 303-324.  
(QIU Y, CHEN Y F, ZU C K, *et al.* Research progress of ITO thin films[J]. *Advanced Ceramics*, 2016, 37(5): 303-324.)
- [21] MESHRAM N, LOKA C, PARK K R, *et al.* Enhanced transmittance of ITO/Ag(Cr)/ITO (IAI)multi-layered thin films by high temperature annealing[J]. *Materials Letters*, 2015, 145: 120-124.
- [22] 裴志亮, 孙超, 关德慧, 等. ZnO: Al(ZAO) 薄膜的特性研究[J]. *自然科学进展*, 2001, 11(4): 58-63.  
(PEI Z L, SUN C, GUAN D H, *et al.* Characterization of ZnO: Al(ZAO)thin films[J]. *Advances in Natural Science*, 2001, 11(4): 58-63.)
- [23] PILLAY V V, GOYAL S. Influence of sputtering power, annealing on the structural properties of ITO Films, for application in ethanol gas sensor[J]. *Materials Today Proceedings*, 2015, 2(9): 4609-4619.
- [24] JOHN K A, PHILIP R R, SAJAN P, *et al.* *In situ*, crystallization of highly conducting and transparent ITO thin films deposited by RF magnetron sputtering[J]. *Vacuum*, 2016, 132: 91-94.
- [25] BANERJEE S, MANDAL S, BARUA A K, *et al.* Hierarchical indium tin oxide(ITO)nano-whiskers: electron beam deposition and sub-bandgap defect levels mediated visible light driven enhanced photocatalytic activity[J]. *Catalysis Communications*, 2016, 87: 86-89.
- [26] FALLAH H R, VARNAMKHAHI M G, VAHID M J. Substrate temperature effect on transparent heat reflecting nanocrystalline ITO films prepared by electron beam evaporation[J]. *Renewable Energy*, 2010, 35(7): 1527-1530.
- [27] KIM J H, JEON K A, KIM G H, *et al.* Electrical, structural, and optical properties of ITO thin films prepared at room temperature by pulsed laser deposition[J]. *Applied Surface Science*, 2006, 252(13): 4834-4837.
- [28] FENG D, SHI C, LIU Z. Introduction to materials science-an integrated approach[J]. *China Particuology*, 2003, 1(4): 183-183.
- [29] HWANG D K, MISRA M, LEE Y E, *et al.* The role of Ar plasma treatment in generating oxygen vacancies in indium tin oxide thin films prepared by the sol-gel process [J]. *Applied Surface Science*, 2017, 405: 344-349.
- [30] AOUAJ M A, DIAZ R, BELAYACHI A, *et al.* Comparative study of ITO and FTO thin films grown by spray pyrolysis[J]. *Materials Research Bulletin*, 2009, 44(7): 1458-1461.
- [31] 周嘉林, 李兆辉, 藤川昇, 等. 一种低温结晶 ITO 透明导电薄膜及其制备方法: CN 102651251 A[P]. 2012-08-29.  
(ZHOU J L, LI Z H, FUJIKAWA R, *et al.* A low temperature crystalline ITO transparent conductive film and its preparation method. CN 102651251 A [P]. 2012-08-29.)

- [32] PARK J H, BUURMA C, SIVANANTHAN S, *et al.* The effect of post-annealing on indium tin oxide thin films by magnetron sputtering method[J]. *Applied Surface Science*, 2014, 307(18): 388-392.
- [33] RAOUFI D, KIASATPOUR A, FALLAH H R, *et al.* Surface characterization and microstructure of ITO thin films at different annealing temperatures[J]. *Applied Surface Science*, 2007, 253(23): 9085-9090.
- [34] SUN K, ZHOU W, TANG X, *et al.* Effects of air annealing on the structure, resistivity, infrared emissivity and transmission of indium tin oxide films[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2012, 206(19/20): 4095-4098.
- [35] KOSEOGLU H, TURKOGLU F, KURT M, *et al.* Improvement of optical and electrical properties of ITO thin films by electro-annealing[J]. *Vacuum*, 2015, 120(24): 8-13.
- [36] LEE D H, SHIM S H, CHOI J S, *et al.* The effect of electro-annealing on the electrical properties of ITO film on colorless polyimide substrate[J]. *Applied Surface Science*, 2008, 254(15): 4650-654.
- [37] SHIN H I, KIM K H, KIM T W, *et al.* Fiber laser annealing of brush-painted ITO nanoparticles for use as transparent anode for organic solar cells[J]. *Ceramics International*, 2016, 42(12): 13983-13989.
- [38] CHEN M F, LIN K M, HO Y S. Laser annealing process of ITO thin films using beam shaping technology[J]. *Optics & Lasers in Engineering*, 2012, 50(3): 491-495.
- [39] CHENG C W, LIN C Y. High precision patterning of ITO using femtosecond laser annealing process[J]. *Applied Surface Science*, 2014, 314(314): 215-220.
- [40] SHINODA K, NAKAJIMA T, TSUCHIYA T. *In situ*, monitoring of excimer laser annealing of tin-doped indium oxide films for the development of a low-temperature fabrication process[J]. *Applied Surface Science*, 2014, 292(4): 1052-1058.
- [41] PARK S. Xe-arc flash annealing of indium tin oxide thin-films prepared on glass backplanes[J]. *International Journal of Heat & Mass Transfer*, 2015, 91(9): 543-551.
- [42] KIM Y, PARK S, KIM S, *et al.* Flash lamp annealing of indium tin oxide thin-films deposited on polyimide backplanes[J]. *Thin Solid Films*, 2017, 628: 88-95.
- [43] HEGDE G, MEHDI Q Z, AI-DABBAGH J, *et al.* Enhancement of surface properties using new annealing technique for ITO thin films[J]. *Surface Engineering*, 2014, 31(7): 502-506.
- [44] QASIM M, AI-DABBAGH J, MAHMOUD AHMED N, *et al.* Oil thermal annealed nano-structured indium tin oxide thin films for display applications[J]. *Journal of the Society for Information Display*, 2015, 22(4): 187-190.
- [45] WAKAGI M, CHAHARA K I, ONISAWA K I, *et al.* Rapid heat treatment for spin coated ITO films by electron plasma annealing method[J]. *Thin Solid Films*, 2002, 411(1): 46-49.
- [46] 肖曼. 板型红外线辐射加热装置探讨[J]. *科教导刊*, 2012(27): 167-167.  
(SHAO M. Discussion on the plate type infrared radiation heating apparatus[J]. *Academic Journal*, 2012(27): 167-167.)
- [47] JIANG L B, WANG Y, MOHAGHEGHIAN I, *et al.* Effect of residual stress on the fracture of chemically strengthened thin aluminosilicate glass[J]. *Journal of Materials Science*, 2017, 52(3): 1405-1415.
- [48] LI X Y, JIANG L B, WANG Y, *et al.* Correlation between  $K^+-Na^+$  diffusion coefficient and flexural strength of chemically tempered aluminosilicate glass[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2017, 471: 72-81.
- [49] SONG S, YANG T, LIU J, *et al.* Rapid thermal annealing of ITO films[J]. *Applied Surface Science*, 2011, 257: 7061-7064.
- [50] ZHANG S, WANG T, LIN S, *et al.* Effect of different thermos-treatment at relatively low temperatures on the properties of indium-tin-oxide thin films[J]. *Thin Solid Films*, 2017, 636: 702-709.
- [51] PRUCNAL S, REBOHLE L, SKORUPA W. Doping by flash lamp annealing[J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2016, 62: 115-127.
- [52] 刘宏燕, 颜悦, 望咏林, 等. 透明导电氧化物薄膜材料研究进展[J]. *航空材料学报*, 2015, 35(4): 63-82.  
(LIU H Y, YAN Y, WANG Y L, *et al.* Recent progress in study of transparent conducting oxide films[J]. *Journal of Aeronautical Materials*, 2015, 35(4): 63-82.)
- [53] 张晓锋, 颜悦, 陈牧, 等. 非晶透明导电氧化物薄膜研究进展[J]. *航空材料学报*, 2018, 38(1): 1-16.  
(ZHANG X F, YAN Y, CHEN M, *et al.* Progress in amorphous transparent conducting oxide thin films[J]. *Journal of Aeronautical Materials*, 2018, 38(1): 1-16.)



# Research Progress in Preparation and Crystallization Technologies of Amorphous ITO Film

LI Jiaming<sup>1,2</sup>, JIANG Liangbao<sup>1,2</sup>, CHEN Mu<sup>1,2</sup>, LI Xiaoyu<sup>1,2</sup>, WEI Youxiu<sup>1,2</sup>,  
ZHANG Xiaofeng<sup>1,2</sup>, MA Yibo<sup>1,2</sup>, YAN Yue<sup>1,2</sup>

( 1. AECC Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China; 2. Beijing Engineering Research Center of Advanced Structural Transparencies for the Modern Traffic System, Beijing 100095, China )

**Abstract:** Transparent conductive oxide films have been widely used in liquid crystal displays, solar cells, electrochromic windows, gas sensors, curtain wall glass, heat-transfer glass for aircraft and high-speed trains (de-icing and defogging). The study of its preparation and treatment methods is also crucial and important. In order to prepare a highly transmissive and highly conductive ITO film, it is generally obtained by two methods: a crystalline high-quality thin film is deposited by a high-temperature preparation method directly, and an amorphous film is deposited at room temperature and then heat-treated. However, for substrates that are not resistant to high temperatures, they cannot be exposed to high temperatures for long periods of time. Therefore, it is significant to study the rapid heat treatment crystallization method, aiming at not only ensuring the application requirements of the ITO film, but also reducing the adverse effect of the crystallization method on the substrate. According to different application backgrounds and application requirements, selecting the appropriate preparation method and crystallization method are the key issues to obtaining highly transmissive and highly conductive films. This paper summarizes the current research progress of crystallization methods of ITO transparent conductive oxide films both at home and abroad. By comparing the mechanism, advantages and disadvantages of different thin film crystallization methods, it is found that the infrared annealing, laser annealing, and flash lamp annealing can achieve rapid crystallization of the thin film, and the temperature of substrate is lower than the temperature of film during the process. These methods are expected to replace the conventional furnace annealing crystallization method used in current commercial production for improving production efficiency, saving production costs, obtaining high-quality and high-performance transparent conductive oxide film. These methods are expected to be more widely used.

**Key words:** ITO; transparent conductive oxide; thin film preparation; heat treatment; crystallization

( 责任编辑：高 磊 )