

文章编号:1007-2780(2019)05-0482-07

ITO 退火工艺对 HADS 型 TFT-LCD 透过率的影响

安 晖*, 操彬彬, 栗芳芳, 叶成枝, 杨增乾, 彭俊林, 刘增利, 吕艳明, 陆相晚,
张 敏, 陈婷婷, 金 珍, 向 康, 金镇满, 李恒滨
(合肥鑫晟光电科技有限公司, 安徽 合肥 230001)

摘要: HADS 型 TFT 基板制程中通常存在两次 ITO 退火工艺, 而 Cell 制程中则存在相似的配向膜高温烘焙工艺。为提升 TFT 产线退火工序的产能, 因此考虑对 ITO 退火进行时间上的缩减甚至直接省略, 然后利用配向膜烘焙的热处理对前层 ITO 的结晶进行补偿, 但 ITO 结晶方式的变化还需确保产品高透过率特性。对比实验的结果表明: 单层 ITO 退火时间由 30 min 缩减至 10 min 时, 产品的透过率基本保持不变; 2nd ITO 退火直接省略时产品仍具备高的透过率特性, 但 1st ITO 退火省略时产品的透过率则会大幅降低, 其主要原因是钝化绝缘层的阻隔导致了 1st ITO 中的亚氧化物无法被后工段的热处理所氧化, 而配向膜涂覆后的 2nd ITO 在烘焙过程中仍可以与外界高温空气结合反应。在确保产品高透过率的前提下, 选择从源头上减少了 1st ITO 内亚氧化物的产生, 通过增加 1st ITO 成膜时的氧气流量也可以实现 1st ITO 退火的直接省略。最终两次 ITO 退火均可被配向膜烘焙所替代且产品兼具高透过率特性, 最大化地提升了 TFT 产线的生产效率。

关 键 词: 氧化铟锡; 退火; 薄膜晶体管; 透过率

中图分类号: TN873⁺.93; TH691.9 **文献标识码:** A **doi:** 10.3788/YJYXS20193405.0482

Influence of ITO anneal on the transmittance property of HADS TFT-LCD

AN Hui*, CAO Bin-bin, LI Fang-fang, YE Cheng-zhi, YANG Zeng-qian,
PENG Jun-lin, LIU Zeng-li, LYU Yan-ming, LU Xiang-wan,
ZHANG Min, CHEN Ting-ting, JIN Zhen, XIANG Kang, JIN Zhen-man, LI Heng-bin

(Hefei Xinsheng Optoelectronics Technology CO., LTD., Hefei 230001, China)

Abstract: This paper makes a research on the relationship of ITO anneal to the transmittance of HADS TFT-LCD, which based on polyimide oven to replace ITO anneal for manufacturing efficiency enhancement. The result shows that 1st ITO and 2nd ITO anneal process with a shorter operation time, for example, 10 min makes the same level of transmittance as the normal case of 30 min. Furthermore, the 2nd ITO anneal skip process can also maintain a high-level transmittance, because the air infiltration through polyimide can oxidate the 2nd ITO well during the oven process. However, the 1st ITO anneal skip process leads to a significant transmittance decrease due to the dense passivation, which prevents the 1st ITO from being oxidated by polyimide oven/2nd ITO anneal. Based on this

收稿日期: 2018-12-25; 修订日期: 2019-02-25.

* 通信联系人, E-mail: anhui@boe.com.cn

reason, the oxygen reactant gas during 1st ITO sputtering is increased to produce less suboxide, which has an effect similar to the oxidation of anneal, and thus a high-level transmittance of 1st ITO skip process is observed after polyimide oven. Therefore, 1st ITO anneal can be skipped as well as 2nd ITO anneal, which can greatly improve the manufacturing efficiency.

Key words: ITO; anneal; TFT; transmittance

1 引言

氧化铟锡薄膜(Indium Tin Oxide, ITO)因其导电、透明的特质在 TFT 阵列基板中充当着电极的重要角色^[1]。ITO 电极的制备过程中,通常会先低温成膜,然后通过曝光、刻蚀形成图案,最后利用退火对 ITO 薄膜进行热处理,将其转化为低电阻、高透过率的多晶态^[2-8]。在对盒前, TFT 基板表面首先会涂覆配向膜(聚酰亚胺/Polyimide, PI),随后通过烘焙的热处理方式对 PI 进行固化。所以在 HADS 产品盒内制程中通常存在 3 次热处理工艺:1st ITO 退火、2nd ITO 退火以及 PI 烘焙。

在 ITO 退火与 PI 烘焙的热处理工艺非常相似,温度高、时间长(230 °C 干燥空气中进行,前者约 30 min,后者约 20 min)。此前已有研究表明 PI 的烘焙也可以对 2nd ITO 退火进行有效的替代,省略 2nd ITO 退火后的产品的透过率、电阻等特性保持不变,极大提升了 TFT 产线的生产效率^[7]。本文在此基础上对 HADS 产品中 1st ITO 退火环节也同步开展了研究,尝试利用 PI 烘焙去补偿 1st ITO 结晶,即对 1st ITO 退火考虑时间上的缩减甚至直接省略,更大化提升 TFT 产线的生产能力。此外,为了降低公共电极阻抗,部分产品将高导电率的铜质公共电极走线直接堆叠布线在 1st/公共电极 ITO 的表面,然而铜质走线在与 1st ITO 同步高温退火时极易氧化失效,故该类产品也需要对 1st ITO 退火进行规避,所以 1st ITO 退火省略的实现也具备极高的应用价值。考虑到 1st ITO 结晶方式的变更可能会对产品产生某些影响,因此重点对产品透过率等特性进行了测试和分析。

2 实验

图 1 为整个实验流程中的关键步骤,步骤①~③中分别示意了 1st ITO 退火、2nd ITO 退火以

及 PI 烘焙进行时的膜层结构(像素开口区),各步骤中热处理条件均同实际生产工艺:230 °C、干燥空气。关键膜层 1st 和 2nd ITO 的厚度均选用 70 nm,采用磁控溅射的方法制备,设备型号为 AKT Pivot DT,成膜时溅射功率 13 kW,气压 0.3 Pa,反应气氛为氩气(Ar,流量为 600 mL/min)、氢气(H₂,流量为 600 mL/min)以及氧气(O₂,流量为 5 mL/min),成膜过程中玻璃基板接近常温。为排除彩膜、对盒制程等对 LCD 产品透过率特性的影响,因此选择在步骤③完成后即进行相关测试。

步骤④中利用 Small MCPD 光谱设备对产品的光学透过率进行测试,利用顶部探头采集底部光源透过中间样品的光束,计算可见光(380~780 nm)范围内各波长对应的透过率值。底部光斑直径接近 20 μm,小于单个像素内的开口面积。在其它膜层条件保持不变的情况下,产品的透过率特性只受 ITO 变化的影响。

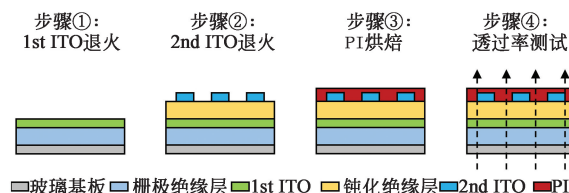


图 1 实验流程图

Fig.1 Flow diagram of experiment

3 结果及讨论分析

3.1 ITO 退火时间缩减/省略对透过率的影响

鉴于 ITO 同时具备导电、透明的关键特性,首先对退火时间缩减与 ITO 方块电阻的关系进行了验证,测试结果如图 2 所示。正常退火(230 °C/空气)10 min 后,ITO 的方块电阻逐渐趋于稳定,接近 70 nm 厚度 ITO 的规格参考值 31 Ω/□,所以单从导电方面而言 ITO 的退火时间具备较大的缩减优化空间,可考虑缩减至 10 min 左右。由于无氧、有氧氛围中的热处理都能非常有

效地提升 ITO 的结晶和导电^[3,8], 因此在后工段 PI 烘焙长达 20 min 热处理的补偿作用下^[7], 尤其对于上述 1st/公共电极 ITO 表面并联铜质走线的情况而言, 1st ITO 退火时间上的缩减或省略对产品公共电极导电效果的影响会相对较小, 但对产品透过率的影响还需重点讨论与分析。

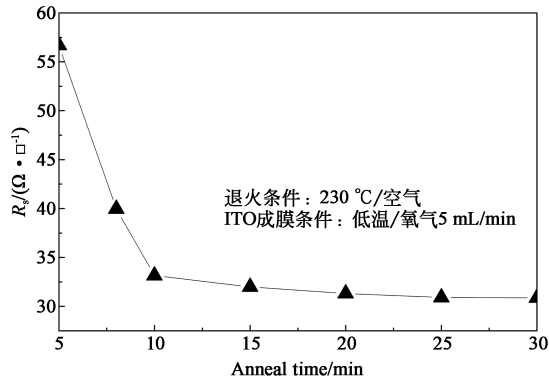


图 2 退火时间对 ITO (70 nm) 方块电阻值的影响
Fig.2 Effect of anneal time to R_s of ITO (70 nm)

基于生产效率的提升, 充分利用后工段 PI 烘焙对两道 ITO 退火的补偿作用, 对 ITO 退火由时间缩减到直接省略设计了阶梯实验, 产品透过率的测试结果如表 1 和图 3 所示。在两道 ITO 退火都缩减至 10 min 时产品的透过率基本不变。进一步地将 2nd ITO 退火省略, 产品的透过率也未发生明显变化, 这与此前的研究结论基本相符^[7]。最后选择将 1st ITO 退火直接省略, 产品的透过率则发生了明显的降低(各波长透过率的平均值下降约 4%)。

综合比较直接退火对 ITO 的热处理、(1st

表 1 ITO 退火由时间缩减到省略的实验设计及产品透过率

Tab.1 DOE of ITO anneal and the corresponding transmittance

	1st ITO 退火/min	2nd ITO 退火/min	PI 烘焙 /min	透过率 均值/%
目前方案	30	30	20	84.61
实验 1	10	10	20	84.58
实验 2	10	省略	20	84.33
实验 3	省略	10	20	80.74
实验 4	省略	省略	20	80.52

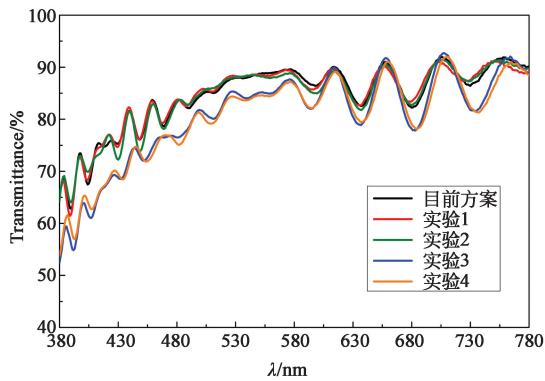


图 3 不同退火时间组合条件的产品透过率光谱
Fig.3 Transmittance spectrum of anneal time DOE

ITO 退火省略时) 2nd ITO 退火/PI 烘焙对 1st ITO 的热处理、(2nd ITO 退火省略时) PI 烘焙对 2nd ITO 的热处理三种情况之间的差异, 如图 4 所示。低温成膜的 ITO 内含有较多非透明的亚氧化物成分(InO 、 SnO 等), 高温时与空气(主要为氧气)反应后可转变为透明的 In_2O_3 、 SnO_2 ^[4,6], 因此直接退火可以氧化提升 ITO 薄膜的透明度, 故产品透过率高。鉴于 ITO 退火由 30 min 缩减至 10 min 时, 产品的透过率基本不变, 可以推断上述氧化反应在退火 10 min 前已达到饱和状态。而对于 1st ITO 退火省略和 2nd ITO 退火省略两种情况而言, 1st ITO 与后段热处理气氛之间首先会被钝化绝缘层所阻隔, 而 2nd ITO 与后段热处理气氛之间则被 PI 膜所阻隔: 前者膜厚高且致密(主要为 SiN_x 等成分, 厚度约 450 nm), 后者膜厚低(约 90 nm)且在烘焙时会伴随着有机溶剂的挥发(缓慢固化的过程)。因此, 钝化绝缘层会阻隔后段热处理气氛与 1st ITO 的接触, 导致 1st ITO 无法被外界空气氧化, 造成 1st ITO 透明度差、产品透过率低; 而 PI 烘焙时

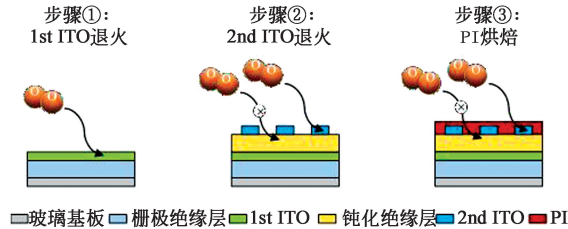


图 4 钝化绝缘层与 PI 膜对热处理气氛的阻隔作用差异

Fig.4 Comparison for air isolation between passivation and polyimide during heat-treatment

的高温空气在 PI 未完全固化时则有机会形成渗透并与 2nd ITO 结合反应,即 2nd ITO 的透明度仍可以在烘焙时被氧化提升,故 2nd ITO 退火省略对产品的透过率影响小^[7]。

由上可知,钝化绝缘层的阻隔作用是造成 1st ITO 退火省略时产品透过率下降的根本原因,所以现阶段工艺条件下 1st ITO 的退火无法直接省略,但在确保其足够氧化的前提下可对退火时间进行一定的缩减。

3.2 1st ITO 退火工序省略时的透过率提升

两层 ITO 退火同时省略将极大提升 TFT 产线的生产效率,并且 1st ITO 退火的省略还可以有效避免此前所述的铜氧化现象(如图 5 所示,某型号产品铜质公共电极走线在与 1st/公共电极 ITO 同步退火后表层氧化严重),但产品透过率水平的大幅降低则成为当前的制约因素。

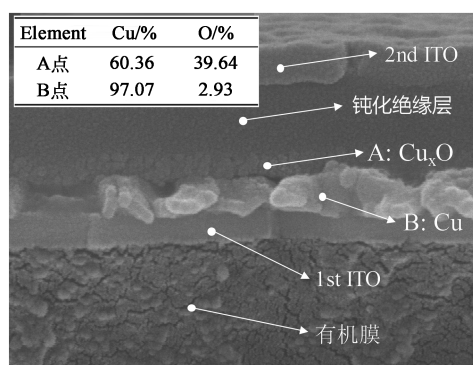


图 5 铜金属在 1st ITO 退火中的氧化

Fig.5 Copper oxidation after 1st ITO anneal

针对此前实验结果首先尝试从优化结晶减少多晶 ITO 内晶界散射的机制对透过率进行补偿^[4],将 2nd ITO 退火时间恢复至 30 min,期望延长后段热处理来提升 1st ITO 的结晶效果。测试结果如图 6 所示,各波长透过率的平均值接近 81%,对比此前实验 3、4 结果提升效果并不显著,并且继续增加 2nd ITO 退火时间也未有明显增加。这也侧面说明 PI 烘焙 20 min 的热处理已基本保证了前层 ITO 从非晶向多晶的转变^[7],故额外增加 2nd ITO 退火时间对 1st ITO 晶格的再优化效果甚微,并且也违背了生产效率提升的初衷,所以 1st ITO 退火省略时的透过率提升还需从 ITO 的“氧化”机制着手。

ITO 退火过程中对亚氧化物的氧化作用本质上与成膜过程中减少亚氧化物的产生是相似

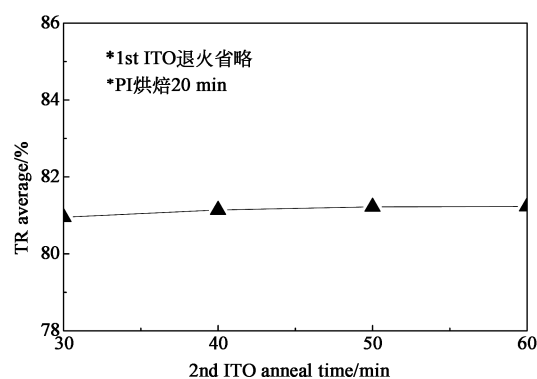


图 6 2nd ITO 退火时间对产品透过率的影响

Fig.6 Effect of 2nd ITO anneal time to the transmittance

的,由于溅射设备中反应气氛主体为氩气、氢气以及氧气,因此考虑提升氧气流量来增加 ITO 成膜过程中原子、分子与氧的反应强度,以此获得高透明度 ITO 薄膜^[9-10]。

由于 PI 烘焙 20 min 的作用已基本促进 ITO 的结晶,故实验设计时选择将两道 ITO 退火都直接省略(最大化提升产能),在保持 2nd ITO 等其它条件都不变的情况下只调整 1st ITO 溅射时氧气的通入流量。测试结果如图 7 和图 8 所示。随着氧气流量的增加透过率逐渐上升,在氧气流量为 11 mL/min 左右时已非常接近正常水平(透过率均值约 84.1%),但继续增加氧气流量时透过率则基本保持不变,轻微的下降低可能是富余的氧吸附在晶界或缺陷处增加了对光线的散射^[9-10]。由此可知,通过成膜“补氧”的方式即增加 1st ITO 溅射时的氧气流量也可以达到类似退火的氧化效果,从源头减少了 ITO 薄膜中亚氧化物含量,实现产品透过率的提升。

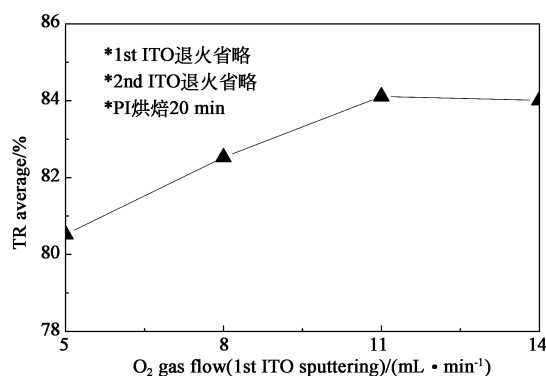


图 7 1st ITO 成膜时氧气流量对产品透过率的影响

Fig.7 Effect of oxygen gas flow during 1st ITO sputtering to the transmittance

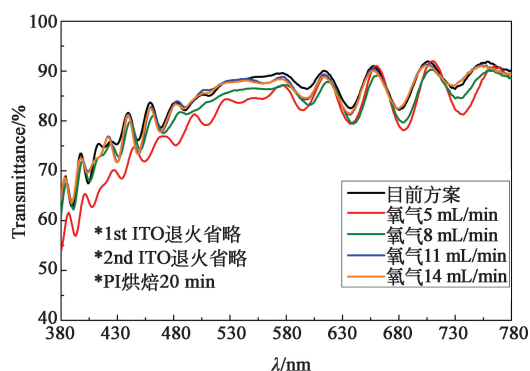


图 8 1st ITO 成膜时不同氧气流量的产品透过率光谱

Fig.8 Transmittance spectrum of 1st ITO with different oxygen gas flow during sputtering

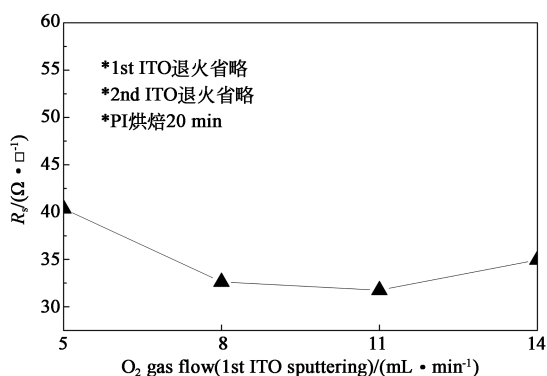


图 9 成膜时的氧气流量对 1st ITO 方块电阻值的影响

Fig.9 Effect of oxygen gas flow during 1st ITO sputtering to 1st ITO R_s

此外,对上述 1st ITO 退火省略情况下 ITO 的导电性能也同步进行了测试,结果如图 9 所示。随着成膜氧气流量的增加,1st ITO 的方块电阻呈现先下降再上升的变化趋势。在 PI 烘焙的作用下 1st ITO 由非晶转变为多晶,晶粒的生长减少了晶界对载流子的散射作用,迁移率大幅提高,因此 1st ITO 的方块电阻整体处在相对较低的水平。随着成膜时氧气流量的增加,1st ITO 中亚氧化物含量减少,缺陷也随之减少,会进一步降低对载流子的散射作用,并且更多的 Sn^{2+} 被氧化为 Sn^{4+} ,可以提供更多的导电电子,从而提升导电能力;但另一方面,非化学配比的 $\text{In}_2\text{O}_{3-x}$ 亚氧化物也会同步减少,造成氧空位数目的减少,降低载流子浓度。另外,氧含量过高时富余的氧离子吸附在晶界或缺陷处也会增大对载流子的散射作

用^[3,9]。在上述多种机制的综合作用下,氧气流量增加至 8~11 mL/min 时,1st ITO 体内载流子浓度和迁移率达到最佳的平衡状态,方块电阻 (R_s) 已趋近于正常水平,即 PI 烘焙与成膜“补氧”的共同作用也可以达到类似有氧退火对 1st ITO 的结晶与氧化效果;但继续增加氧气流量时,氧空位的大幅减少以及氧富离子的散射作用则逐渐成为制约导电的主导因素,电阻开始呈现上升的趋势。

由于 1st ITO 退火省略时增加 1st ITO 成膜时的氧气流量可明显提升产品透过率,因此考虑在 2nd ITO 退火省略的情况下也同步增加 2nd ITO 成膜时的氧气流量,期望获得产品透过率特性的进一步提升。测试结果如图 10 所示。其中 1st ITO 成膜时氧气流量为 11 mL/min,两层 ITO 退火均省略(最大化提升产能)。随着 2nd ITO 成膜氧气流量的增加产品透过率并没有发生明显的提升,可以推测 PI 烘焙已足够将 2nd ITO(成膜氧气流量 5 mL/min)内的亚氧化物氧化,此时的氧化反应也已基本达到饱和平衡状态,因此提升成膜时的氧化强度难以在烘焙氧化反应的基础上进一步减少 ITO 内的亚氧化物含量,故在 PI 烘焙的氧化作用下可考虑保持 2nd ITO 成膜条件不变,减少富余氧离子的散射对透过率及导电的影响。

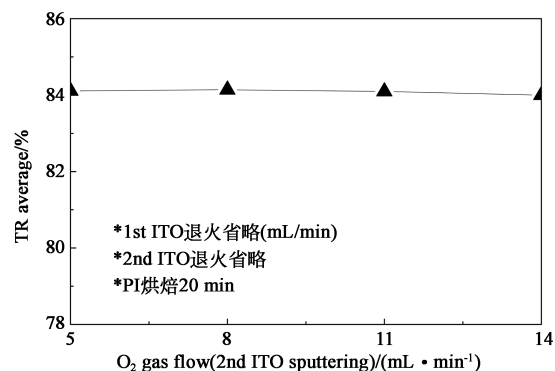


图 10 2nd ITO 成膜时的氧气流量对产品透过率的影响

Fig.10 Effect of oxygen gas flow during 2nd ITO sputtering to the transmittance

4 结 论

综上所述,PI 烘焙 20 min 的热处理作用足

以补偿 TFT 中 ITO 由非晶向多晶的转变,但 PI 烘焙对 ITO 退火的替代作用还需确保产品的透过率特性,而 ITO 对产品透过率的影响除结晶外主要由其体内的亚氧化物含量决定。

(1)直接退火 10 min 左右,ITO 体内的亚氧化物已得到较为充分的氧化,故两层 ITO 退火都缩减至 10 min 时产品的透过率特性保持不变;

(2)2nd ITO 表面覆盖的 PI 膜相对较薄并且烘焙时致密性差,所以 PI 烘焙时的高温空气也可以有效地氧化 2nd ITO,故 2nd ITO 退火省略时产品仍可以保持高水平的透过率特性;

(3)1st ITO 表面覆盖的钝化绝缘层致密性高,严重阻隔了 1st ITO 与外界空气的接触,造成 1st ITO 无法被后工段的 PI 烘焙/2nd ITO 退火所氧化,故 1st ITO 退火省略时产品的透过率大幅降低。通过增加 1st ITO 成膜过程中的氧气流量来减少 ITO 体内亚氧化物的产生,也可以实现 1st ITO 退火省略情况下产品的高透过率特性。

最终 1st ITO 退火同 2nd ITO 退火都可以被 PI 烘焙所替代并同时确保产品具备高的透过率特性,最大化实现了前后热处理工序的综合利用,有效提升了 TFT 产线的生产效率。

参 考 文 献:

- [1] 李世涛,乔学亮,陈建国.透明导电薄膜的研究现状及应用[J].激光与光电子学进展,2003,40(7):53-59.
LI S T, QIAO X L, CHEN J G. Recent research and application in transparent & conducting films [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2003, 40(7): 53-59. (in Chinese)
- [2] 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.
YUAN G C, XU Z, ZHANG F J, *et al.* Fabrication of ITO film and influence to electroluminescent devices through RTA disposing [J]. *Journal of Optoelectronics · Laser*, 2007, 18(8): 903-906. (in Chinese)
- [3] 杨盟,刁训刚,刘海鹰,等.氨气和氮气气氛下热处理对 ITO 薄膜光电性能的影响[J].稀有金属材料与工程,2005,34(10):1637-1641.
YANG M, DIAO X G, LIU H Y, *et al.* Influence of heat treatment in different atmospheres upon optical and electrical properties of ITO films [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2005, 34(10): 1637-1641. (in Chinese)
- [4] 彭寿,蒋继文,李刚,等.直流磁控溅射工艺对 ITO 薄膜光电性能的影响[J].硅酸盐学报,2016,44(7):987-994.
PENG S, JIANG J W, LI G, *et al.* Effect of DC magnetron sputtering process on optical and electrical properties of ITO thin films [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2016, 44(7): 987-994. (in Chinese)
- [5] 孟庆哲,方允樟,马云,等.退火温度对 ITO 薄膜电导率的影响[J].材料科学,2013,3(1):45-49.
MENG Q Z, FANG Y Z, MA Y, *et al.* Influence of annealing temperature on conductivity of ITO films [J]. *Material Sciences*, 2013, 3(1): 45-49. (in Chinese)
- [6] 江锡顺,万东升,宋学萍,等.退火温度对 ITO 薄膜微结构和光电特性的影响[J].人工晶体学报,2011,40(6):1536-1540,1556.
JIANG X S, WAN D S, SONG X P, *et al.* Effect of annealing temperature on the microstructure and photoelectric properties of ITO films [J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2011, 40(6): 1536-1540, 1556. (in Chinese)
- [7] 张家祥,卢凯,郭建,等.TFT-LCD 器件氧化铟锡层无退火工艺研究[J].液晶与显示,2014,29(1):55-59.
ZHANG J X, LU K, GUO J, *et al.* Anneal skip of ITO layer in TFT-LCD [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2014, 29(1): 55-59. (in Chinese)
- [8] 黄士勇,王德苗,任高潮,等.真空和大气退火对 ITO 膜特性的影响[J].浙江大学学报:自然科学版,1997,31(4):533-538.
HUANG S Y, WANG D M, REN G C, *et al.* The effect of air or vacuum annealing on ITO film characteristics [J]. *Journal of Zhejiang University (Natural Science)*, 1997, 31(4): 533-538. (in Chinese)
- [9] 郭战营,许安涛,张庆丰,等.氧分压与沉积速率对 ITO 薄膜性能的影响[J].人工晶体学报,2009,38(1):226-230.
GUO Z Y, XU A T, ZHANG Q F, *et al.* Effect of oxygen partial pressure and deposition rate on the properties of ITO film [J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2009, 38(1): 226-230. (in Chinese)
- [10] 李世涛,乔学亮,陈建国.氧流量对铟锡氧化物薄膜光电性能的影响[J].稀有金属材料与工程,2006,35(1):

138-141.

LI S T, QIAO X L, CHEN J G. Effects of oxygen flow on the photoelectricity properties of $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ films [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2006, 35(1): 138-141. (in Chinese)

作者简介:



安 晖(1986—),男,安徽淮南人,硕士,工程师,2011 年于中国科学院固体物理研究所获得硕士学位,主要从事液晶显示器相关的技术研发工作。E-mail:anhui@boe.com.cn