

氧化鋅鋁透明導電薄膜研究

陳柏榕、姚品全、施能夫

E-mail: 321450@mail.dyu.edu.tw

摘要

本論文主要分別以磁控直流(DC)濺鍍法與射頻(RF)濺鍍法製備 α -鋅氧化鋁(AZO)透明導電薄膜，利用不同的製程變因，如工作壓力與基板溫度的改變，比較DC與RF濺鍍之AZO薄膜特性，以得到較佳的製程參數。發現當以DC與RF沉積之薄膜在可見光(380 ~ 780 nm)範圍內有80%以上的穿透率，且其折射率有隨著基板溫度的升高而有遞減的現象發生，而晶粒大小、載子濃度與載子遷移率，則隨著基板溫度的升高而有上升的現象。在XRD繞射圖中，發現具有ZnO(002)的擇優取向，從FESEM圖中可看出DC沉積之薄膜晶體從低溫時的塊狀結構，轉變成高溫時的緻密片狀結構；RF沉積之薄膜晶體從低溫時就有的緻密片狀結構且具有結晶化現象。在本論文設計之實驗參數以RF沉積薄膜在工作壓力 4×10^{-3} torr基板溫度為325 時具有最佳電阻係數 $2.56 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 之AZO透明導電膜。

關鍵詞：氧化鋅鋁、透明導電膜、射頻磁控濺鍍、直流磁控濺鍍

目錄

目錄 封面內頁 簽名頁 授權書.....	iii	中文摘要.....	iv
Abstract.....	v	誌謝.....	vi
錄.....	vii	圖目錄.....	x
錄.....	xv	第一章 緒論.....	1
言.....	1	1.1 前言.....	1
顧.....	3	2.1 透明導電膜.....	3
論.....	3	2.1.1 透明導電膜概.....	3
用.....	6	2.1.2 透明導電膜的成長技術.....	5
論.....	7	2.1.3 透明導電膜的應.....	5
質.....	10	2.2 氧化鋅透明導電薄膜.....	7
電漿.....	15	2.2.1 氧化鋅透明導電薄膜概.....	7
鍍.....	17	2.2.2 氧化鋅透明導電薄膜的光學性質.....	9
驗.....	22	2.2.3 氧化鋅透明導電薄膜的導電性.....	9
料.....	23	2.3 電漿.....	13
洗.....	23	2.3.1 低溫電漿.....	14
特性分析設備.....	26	2.3.2 高溫.....	14
子顯微鏡.....	27	2.4 濺鍍.....	16
儀.....	29	2.4.1 磁控濺.....	16
3.4.7 橢圓偏光儀.....	33	2.4.2 膜厚量測.....	17
言.....	34	2.4.3 薄膜成長.....	18
響.....	34	第三章 實.....	18
析.....	53	3.1 實驗流程圖.....	22
響.....	60	3.2 實驗材.....	22
響.....	66	3.3 實驗步驟.....	23
析.....	93	3.3.1 基板切割與清.....	23
望.....	96	3.3.2 實驗參數.....	25
structure.....	8	3.3.3 濺鍍步驟.....	26
的材料.....	13	3.4 特性分析設備.....	26
、離子溫度分別與氣壓的關係.....	16	3.4.1 膜厚量測(step).....	26
圖 2.6入射離子與靶材表面原子所產生的碰撞.....	17	3.4.2 FE-SEM場發射掃描電.....	27
圖 2.7磁控濺鍍示意圖 (a)為圓管型 (b)為平板型.....	18	3.4.3 X光繞射儀.....	28
圖 2.8薄膜成長步驟.....	20	3.4.4 霍爾效應量測.....	28
圖 2.9 Thornton所提出的濺鍍結構區模型.....	21	3.4.5 四點探針.....	30
圖 3.1實驗流程圖.....	22	3.4.6 UV-VIS光譜儀.....	32
圖 3.2玻璃基板清洗流程.....	24	第四章 結果與討論.....	34
圖 3.3膜厚測定儀.....	27	4.1 前.....	34
圖 3.4場發射掃描電子顯微.....	28	4.2 光學特性分析.....	34
圖 3.5 X光繞射儀.....	29	4.2.1 DC對光學特性之影.....	34
圖 3.6霍爾效應量測.....	29	4.2.2 RF對光學特性的影響.....	45
		4.3 電性分.....	53
		4.3.1 DC對電性的影響.....	53
		4.3.2 RF對電性的影.....	60
		4.4 結構分析.....	66
		4.4.1 DC對結構分析的影.....	66
		4.4.2 RF對結構分析的影響.....	81
		4.5 膜厚分.....	93
		4.5.1 DC與RF對膜厚的影響.....	93
		第五章 結論與未來展.....	96
		參考文獻.....	97
		圖目錄 圖 2.1氧化鋅Wurzite hexagonal.....	8
		structure.....	8
		圖 2.2柏斯坦-摩斯(Burstein-Moss)效應.....	10
		圖 2.3電流通過長度為L、截面積為A.....	13
		的材料.....	13
		圖 2.4存在自然界和實驗室中的電漿.....	14
		圖 2.5電子溫度、氣體分子溫度.....	16
		、離子溫度分別與氣壓的關係.....	16
		圖 2.6入射離子與靶材表面原子所產生的碰撞.....	17
		圖 2.7磁控濺鍍示意圖 (a)為圓管型 (b)為平板型.....	18
		圖 2.8薄膜成長步驟.....	20
		圖 2.9 Thornton所提出的濺鍍結構區模型.....	21
		圖 3.1實驗流程圖.....	22
		圖 3.2玻璃基板清洗流程.....	24
		圖 3.3膜厚測定儀.....	27
		圖 3.4場發射掃描電子顯微.....	28
		圖 3.5 X光繞射儀.....	29
		圖 3.6霍爾效應量測.....	29

儀.....	30	圖 3.7四點探針量測系統.....	31	圖 3.8 UV-VIS-NIR光譜	
儀.....	32	圖 3.9橢圓偏光儀.....	33	圖 4.1在工作壓力 2×10^{-3} torr各基板溫度	
之穿透率.....	36	圖 4.2在工作壓力 4×10^{-3} torr各基板溫度之穿透率.....	36	圖 4.3在工作壓力 6×10^{-3}	
torr各基板溫度之穿透率.....	37	圖 4.4在工作壓力 8×10^{-3} torr各基板溫度之穿透率.....	37	圖 4.5在工作	
壓力 1×10^{-2} torr各基板溫度之穿透率.....	38	圖 4.6在各分壓與溫度下折射率比較圖.....	38	圖	
4.7在工作壓力 2×10^{-3} torr各基板溫度的能隙圖(a)225	(b)250	(c)275	(d)300	(e)32539
4.8在工作壓力 4×10^{-3} torr各基板溫度的能隙圖(a)225	(b)250	(c)275	(d)300	(e)32540
4.9在工作壓力 6×10^{-3} torr各基板溫度的能隙圖(a)225	(b)250	(c)275	(d)300	(e)32541
4.10在工作壓力 8×10^{-3} torr各基板溫度的能隙圖(a)225	(b)250	(c)275	(d)300	(e)32542
4.11在工作壓力 1×10^{-2} torr各基板溫度的能隙圖(a)225	(b)250	(c)275	(d)300	(e)32543
4.12在工作壓力 4×10^{-3} torr各基板溫度之穿透率.....	46	圖 4.13在工作壓力 6×10^{-3} torr各基板溫度之穿透			
率.....	46	圖 4.14在工作壓力 8×10^{-3} torr各基板溫度之穿透率.....	47	圖 4.15在工作壓力 1×10^{-2} torr各基	
板溫度之穿透率.....	47	圖 4.16在工作壓力 4×10^{-3} torr各基板溫度的能隙圖(a)225	(b)250	(c)275	(d)300
(e)32548	圖 4.17在工作壓力 6×10^{-3} torr各基板溫度的能隙圖(a)225	(b)250	(c)275	(d)300
(e)32549	圖 4.18在工作壓力 8×10^{-3} torr各基板溫度的能隙圖(a)225	(b)250	(c)275	(d)300
(e)32550	圖 4.19在工作壓力 1×10^{-2} torr各基板溫度的能隙圖(a)225	(b)250	(c)275	(d)300
(e)32551	圖 4.20在各分壓與溫度下折射率比較圖.....	52	圖 4.21在各分壓與溫	
度下電阻係數比較圖.....	55	圖 4.22在各分壓與溫度下載子濃度比較圖.....	55	圖 4.23在各分	
壓與溫度下載子遷移率比較圖.....	56	圖 4.24在工作壓力 2×10^{-3} torr下各基板溫度霍爾量測結果			
圖.....	56	圖 4.25在工作壓力 4×10^{-3} torr下各基板溫度霍爾量測結果圖.....	57	圖 4.26在工作壓力 6×10^{-3} torr下	
各基板溫度霍爾量測結果圖.....	57	圖 4.27在工作壓力 8×10^{-3} torr下各基板溫度霍爾量測結果圖.....	58	圖 4.28	
在工作壓力 1×10^{-2} torr下各基板溫度霍爾量測結果圖.....	58	圖 4.29在各分壓與溫度下電阻係數比較			
圖.....	61	圖 4.30在各分壓與溫度下載子濃度比較圖.....	62	圖 4.31在各分壓與溫度下載子遷	
移率比較圖.....	62	圖 4.32在工作壓力 4×10^{-3} torr下各基板溫度霍爾量測結果圖.....	63	圖 4.33在工作	
壓力 6×10^{-3} torr下各基板溫度霍爾量測結果圖.....	63	圖 4.34在工作壓力 8×10^{-3} torr下各基板溫度霍爾量測結果			
圖.....	64	圖 4.35在工作壓力 1×10^{-2} torr下各基板溫度霍爾量測結果圖.....	64	圖 4.36在工作壓力 2×10^{-3} torr下	
各基板溫度的XRD繞射圖.....	67	圖 4.37在工作壓力 4×10^{-3} torr下各基板溫度的XRD繞射圖.....	67	圖 4.38在	
在工作壓力 6×10^{-3} torr下各基板溫度的XRD繞射圖.....	68	圖 4.39在工作壓力 8×10^{-3} torr下各基板溫度的XRD繞射			
圖.....	68	圖 4.40在工作壓力 1×10^{-2} torr下各基板溫度的XRD繞射圖.....	69	圖 4.41在各分壓與溫度下FWHM	
比較圖.....	69	圖 4.42在各分壓與溫度下Grain size比較圖.....	70	圖 4.43在工作壓力 2×10^{-3}	
torr下各基板溫度SEM圖 (a)225	(b)250	(c)275	(d)300	(e)32571
torr下各基板溫度SEM圖 (a)225	(b)250	(c)275	(d)300	(e)32572
torr下各基板溫度SEM圖 (a)225	(b)250	(c)275	(d)300	(e)32573
torr下各基板溫度SEM圖 (a)225	(b)250	(c)275	(d)300	(e)32574
torr下各基板溫度SEM圖 (a)225	(b)250	(c)275	(d)300	(e)32575
torr下各基板溫度SEM截面圖 (a)225	(b)250	(c) 275	(d)300	(e)32576
$\times 10^{-3}$ torr下各基板溫度SEM截面圖 (a)225	(b)250	(c) 275	(d)300	(e)32577
圖 4.50在工作壓					
力 6×10^{-3} torr下各基板溫度SEM截面圖 (a)225	(b)250	(c) 275	(d)300	(e)32578
圖 4.51在工作					
壓力 8×10^{-3} torr下各基板溫度SEM截面圖 (a)225	(b)250	(c) 275	(d)300	(e)32579
圖 4.52在工作					
壓力 1×10^{-2} torr下各基板溫度SEM截面圖 (a)225	(b)250	(c) 275	(d)300	(e)32580
圖 4.53在					
工作壓力 4×10^{-3} torr下各基板溫度的XRD繞射圖.....	82	圖 4.54在工作壓力 6×10^{-3} torr下各基板溫度的XRD繞射			
圖.....	82	圖 4.55在工作壓力 8×10^{-3} torr下各基板溫度的XRD繞射圖.....	83	圖 4.56在工作壓力 1×10^{-2} torr下	
各基板溫度的XRD繞射圖.....	83	圖 4.57在各分壓與溫度下FWHM比較圖.....	84	圖 4.58在各分壓與	
溫度下Grain size比較圖.....	84	圖 4.59在工作壓力 4×10^{-3} torr下各基板溫度SEM圖 (a)225	(b)250	(c)275	
(d)300	(e)32585	圖 4.60在工作壓力 6×10^{-3} torr下各基板溫度SEM圖 (a)225	(b)250	(c)275
(d)300	(e)32586	圖 4.61在工作壓力 8×10^{-3} torr下各基板溫度SEM圖 (a)225	(b)250	(c)275
(d)300	(e)32587	圖 4.62在工作壓力 1×10^{-2} torr下各基板溫度SEM圖 (a)225	(b)250	(c)275
(d)300	(e)32588	圖 4.63在工作壓力 4×10^{-3} torr下各基板溫度SEM截面圖 (a)225	(b)250	(c)
275	(d)300	(e)32589	圖 4.64在工作壓力 6×10^{-3} torr下各基板溫度SEM截面圖 (a)225	(b)250
(c) 275	(d)300	(e)32590	圖 4.65在工作壓力 8×10^{-3} torr下各基板溫度SEM截面圖 (a)225	(b)250
(c) 275	(d)300	(e)32591	圖 4.66在工作壓力 1×10^{-2} torr下各基板溫度SEM截面圖 (a)225	
(b)250	(c) 275	(d)300	(e)32592	圖 4.67 AZO薄膜的EDS分析圖.....
92					93
圖 4.68 DC濺鍍在各分壓與溫度下AZO薄膜沉積厚度比較圖.....	94	圖 4.69 RF濺鍍在各分壓與溫度下AZO薄膜沉積厚			

度比較圖.....	95	表目錄	表 2.1常見透明導電薄膜材料之基本性質.....	5	表 2.2常見的TCO 薄膜製備方法與應用.....	6	
表 2.3透明導電膜的應用範例.....	7	表 2.4氧化鋅的基本特性.....	9	表 3.1薄膜濺鍍參數表.....	25	表 4.1在工作壓力 2×10^{-3} torr各基板溫度的能隙值.....	44
表 4.2在工作壓力 4×10^{-3} torr各基板溫度的能隙值.....	44	表 4.3在工作壓力 6×10^{-3} torr各基板溫度的能隙值.....	44	表 4.4在工作壓力 8×10^{-3} torr各基板溫度的能隙值.....	44	表 4.5在工作壓力 1×10^{-2} torr各基板溫度的能隙值.....	44
表 4.6在各分壓與溫度下折射率數值表.....	45	表 4.7在工作壓力 4×10^{-3} torr各基板溫度的能隙值.....	52	表 4.8在工作壓力 6×10^{-3} torr各基板溫度的能隙值.....	52	表 4.9在工作壓力 8×10^{-3} torr各基板溫度的能隙值.....	52
表 4.10在工作壓力 1×10^{-2} torr各基板溫度的能隙值.....	53	表 4.11在各分壓與溫度下折射率數值表.....	53	表 4.12在各分壓與溫度下電阻係數數值表.....	59	表 4.13在各分壓與溫度下載子濃度數值表.....	59
表 4.14在各分壓與溫度下載子遷移率數值表.....	60	表 4.15在各分壓與溫度下電阻係數數值.....	65	表 4.16在各分壓與溫度下載子濃度數值表.....	65	表 4.17在各分壓與溫度下載子遷移率數值表.....	65

參考文獻

參考文獻 [1] 張品全, 科學發展, 349期, 22-29, 1月(2002).

[2] 吳金寶, " 氧化鋅(ZnO)透明導電薄膜技術發展與應用 ", 工業材料雜誌(2008).

[3] 張介佳, 碩士論文, " 利用Sol-Gel方法製作AZO透明導電膜及特性分析 ", 國立中興大學光電工程研究所, (2009) [4] 楊明輝, " 透明導電膜 ", 藝軒出版, (2008).

[5] Y. J. Kim, S. B. Jin, S. I. Kim, Y. S. Choi, I. S. Choi and J. G. Han, J. Phys. D: Appl. Phys., 42, (2009).

[6] S. Kundu, P. K. Biswas, Optical Materials, 31, 439, (2008) [7] T.R. Giraldi, M.T. Escote, M.I.B. Bernardi, v. Bouquet, E. R. Leite, E. Longol & J.A. Varela, Journal of Electroceramics, 13, 159-165, (2004).

[8] C. Marcel, M.S. Hegde, A. Rougier, C. Maugy, C. Guery, J.- M. Tarascon, Electrochimica Acta 46, 2097, (2001).

[9] F. M. Amanullahk, J. Pratapv, Hari Babu, Crvst. Res. Technol., 26, 8, 1099, (1991).

[10] K.K. Purushothaman, M Dhanashankar, G. Muralidharan, Current Applied Physics, 9, 67, (2009).

[11] 江松勳, 碩士論文, " AZO透明導電膜之製備與特性分析 ", 國立成功大學化學工程學系, (2006).

[12] C. C. Wang, Industrial Materials Magazine, 236, (2006).

[13] 林素霞, 博士論文, " 氧化鋅薄膜特性改良與應用 ", 國立成功大學材料科學研究室, (2003).

[14] I. Hamberg, physical Review B, 30, 3240, (1984).

[15] 吳坤陽, 碩士論文, " 溶膠凝膠法製備含銀奈米粒子之AZO透明導電膜的研究 ", 國立成功大學化學工程學系, (2005).

[16] 國家實驗研究院儀器科技研究中心精儀中心, 63期, 6月30日(2004).

[17] 張國華, 碩士論文, " 透明導電氧化鋅材料特性分析及其應用在氧化鋅蕭特基二極體之研究 ", 國立成功大學光電科學與工程研究所, (2006).

[18] D.K. Schroder, " Semiconductor material and device characterization ", A Wiley - Interscience Publication, (1998).

[19] J.H. Lee, B.O. Park, Thin Solid Films, 426, 94, (2003).

[20] R.J. Coldstom and P.H. Rutherford, Introduction to plasma physics, Institute of Physics Publishing, (1995).

[21] 林昭憲, " 以電漿化學氣相沉積法蒸鍍氧化鋅薄膜之研究 ", 國立成功大學材料科學及工程研究所論文, 4-10, (1995).

[22] M.Konuma, Film deposition by plasma techniques, Springer - verlag Berlin Heidelberg, (1992).

[23] K.Wasa, and S.Hayakawa, Handbook of sputter deposition technology, Noyes publications, (1992).

[24] 劉文月, " 射頻磁控濺鍍氧化鋅薄膜電性與光學特性之研究 ", 國立成功大學材料科學及工程學系碩士論文, (2001).

[25] 張榮芳, " 反應射頻磁控濺鍍透明導電膜ZnO:Al膜之成長特性及性研究 ", 國立成功大學材料科學及工程學系博士論文, (2001).

[26] J.M.Ting, and B.S.Tsai, J.Vacuum Science Technol., 11, (4), 666-671, (1974).

[27] 周安琪譯, 薄膜材料, 徐氏基金會, (1975).

[28] B.D. Cullity and S.R. Stock, Elements of X - Ray Diffraction, 3rd Ed., Prentice - Hall Inc., 167 -171, (2001).

[29] A. L. Patterson, Phys. Rev., 56, 978., November, (1939).

[30] T. P. Rao, M.C. Santhoshkumar, Applied Surface Science, 255, 4579, (2009).

[31] M.Gratzel, " Heterogeneous photochemical electron transfer ", CRC Press, 91, (1989).

[32] 楊明輝, " 金屬氧化物透明導電材料的基本原理 ", 工業材料, 179, 141-143, (2001).

[33] Z.L.Pei, C.Sun.M.H.Tan, J.Q.Xiao, D.H.Guan, R.F.Huang and L. S. Wen, J.Appl.Phys, 90, 3432, (2001).

[34] S.Ray, R.Banerjee, N.Basu, A.K.Batabyal, and A.K.Barua, J.Appl. Phys., 54, 3497, (1983).

[35] Y.Igasaki and H.Saito, Thin Solid Films, 199, 223-230, (1991).