

Studies of Al-doped ZnO transparent conducting thin films by magnetron sputtering

陳柏榕、姚品全、施能夫

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

ABSTRACT

In this thesis, magnetic controlled direct current (DC) sputtering method and radio frequency (RF) sputtering method are used in the deposition of Al-doped ZnO(AZO) transparent conducting thin films. We investigate effects of different process parameters, such as working pressure and substrate temperature, and compare properties of AZO films with DC and RF sputtering in order to obtain best process parameters. Over 80% the AZO film of transmittance are observed at visible region (380 ~ 780 nm) with DC and RF sputtering. The refraction decreased with increasing substrate temperature when the grain size, carrier concentration and carrier mobility increased with increasing substrate temperature. From the image of FESEM in the XRD patterns, we observed (002) the priority of ZnO structure is from the AZO films of bulk structure at low temperature changing to the dense of flat structure at high temperature by DC sputtering deposition method. Therefore, the AZO film has dense structure at low temperature. Experiment results demonstrate that AZO film of the resistivity of 2.56×10^{-4} .cm was deposited using RF sputtering with working pressure of 4×10^{-3} torr and substrate temperature of 325 .

Keywords : AZO、RF magnetron sputtering、DC magnetron sputtering

Table of Contents

目錄 封面內頁 簽名頁 授權書.....	iii	中文摘要.....	iv
Abstract.....	v	誌謝.....	vi
目錄.....	vii	圖目錄.....	x
第一章 緒論.....	1	1.1 前言.....	1
1.2 研究動機與目的.....	2	第二章 理論基礎與文獻回顧.....	3
2.1 透明導電膜.....	3	2.1.1 透明導電膜概論.....	5
2.1.2 透明導電膜的成長技術.....	5	2.1.3 透明導電膜的應用.....	6
2.2 氧化鋅透明導電薄膜.....	7	2.2.1 氧化鋅透明導電薄膜概論.....	7
2.2.2 氧化鋅透明導電薄膜的光學性質.....	9	2.2.3 氧化鋅透明導電薄膜的導電性質.....	10
2.3 電漿.....	13	2.3.1 低溫電漿.....	14
2.3.2 高溫電漿.....	15	2.4 濺鍍.....	16
2.4.1 磁控濺鍍.....	17	2.5 薄膜成長.....	18
第三章 實驗.....	22	3.1 實驗流程圖.....	22
3.2 實驗材料.....	23	3.3 實驗步驟.....	23
3.3.1 基板切割與清洗.....	23	3.3.2 實驗參數.....	25
3.3.3 濺鍍步驟.....	26	3.4 特性分析設備.....	26
3.4.1 膜厚量測(-step).....	26	3.4.2 FE-SEM場發射掃描電子顯微鏡.....	27
3.4.3 X光繞射儀.....	28	3.4.4 霍爾效應量測儀.....	29
3.4.5 四點探針.....	30	3.4.6 UV-VIS光譜儀.....	32
3.4.7 橢圓偏光儀.....	33	第四章 結果與討論.....	34
4.1 前言.....	34	4.2 光學特性分析.....	34
4.2.1 DC對光學特性之影響.....	34	4.2.2 RF對光學特性的影響.....	45
4.3 電性分析.....	53	4.3.1 DC對電性的影響.....	53
4.3.2 RF對電性的影響.....	60	4.4 結構分析.....	66
4.4.1 DC對結構分析的影響.....	66	4.4.2 RF對結構分析的影響.....	81
4.5 膜厚分析.....	93	4.5.1 DC與RF對膜厚的影響.....	93
第五章 結論與未來展望.....	96	參考文獻.....	97
圖目錄 圖 2.1氧化鋅Wurzite hexagonal 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、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玻璃基板清洗流程圖.....	24
圖.....	24	圖 3.3膜厚測定儀.....	27	圖 3.4場發射掃描電子顯微鏡.....	28
鏡.....	28	圖 3.5 X光繞射儀.....	29	圖 3.6霍爾效應量測儀.....	30
儀.....	30	圖 3.7四點探針量測系統.....	31	圖 3.8 UV-VIS-NIR光譜儀.....	32
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
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
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
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)325	39
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)325	39	圖 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)325	40	圖 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)325	41
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)325	40	圖 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)325	42	圖 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)325	43
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)325	41	圖 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
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)325	42	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
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)325	43	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)325	48	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)325	49
4.12在工作壓力 4×10^{-3} torr各基板溫度之穿透率.....	46	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)325	49	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)325	50
率.....	46	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 4.13在工作壓力 6×10^{-3} torr各基板溫度之穿透率.....	46	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 4.14在工作壓力 8×10^{-3} torr各基板溫度之穿透率.....	47	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 4.15在工作壓力 1×10^{-2} torr各基板溫度之穿透率.....	47	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 4.16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)325	48	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 4.17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)325	49	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 4.18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)325	49	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 4.19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)325	50	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 4.20在各分壓與溫度下折射率比較圖.....	52	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 4.21在各分壓與溫度下電阻係數比較圖.....	55	圖 4.38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 4.22在各分壓與溫度下載子濃度比較圖.....	55	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 4.23在各分壓與溫度下載子遷移率比較圖.....	56	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)325	71
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 4.44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)325	72	圖 4.45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)325	73
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 4.46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)325	74	圖 4.47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)325	75
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 4.48在工作壓力 2×10^{-3} torr下各基板溫度SEM截面圖 (a)225 (b)250 (c)275 (d)300 (e)325	76	圖 4.49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)325	77
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 4.50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)325	78	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)325	79
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 4.52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)325	80	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 4.29在各分壓與溫度下電阻係數比較圖.....	61	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 4.30在各分壓與溫度下載子濃度比較圖.....	62	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 4.31在各分壓與溫度下載子遷移率比較圖.....	62	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)325	85
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 4.60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)325	86	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)325	87
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 4.62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)325	87	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)325	89
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 4.64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)325	89	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)325	90
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 4.65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)325	90		

(c) 275 (d)300 (e)325	91 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)325	92 圖 4.67 AZO薄膜的EDS分析圖.....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

REFERENCES

- 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. Gue ry, 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.Vacunm 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 ", CRCPress, 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).