



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I385716B1

(45) 公告日：中華民國 102 (2013) 年 02 月 11 日

(21) 申請案號：097146425

(22) 申請日：中華民國 97 (2008) 年 11 月 28 日

(51) Int. Cl. : H01L21/208 (2006.01)

C01B13/14 (2006.01)

(71) 申請人：國立交通大學 (中華民國) NATIONAL CHIAO TUNG UNIVERSITY (TW)

新竹市大學路 1001 號

(72) 發明人：林偉祺 LIN, WEI CHI (TW) ; 張立 CHANG, LI (TW)

(74) 代理人：江國慶

(56) 參考文獻：

TW I226894

TW I243433

TW 200706498

TW 200801263

TW 200802485

TW 200816470

審查人員：郭德豐

申請專利範圍項數：10 項 圖式數：11 共 0 頁

(54) 名稱

以水溶液製備金屬氧化物薄膜之方法

METHOD FOR PREPARATION OF METAL OXIDE THIN FILM BY AQUEOUS SOLUTION

(57) 摘要

本發明揭露一種以水溶液製備金屬氧化物薄膜之方法，可製備包含氧化鋅、氧化鋅摻雜鎂元素、氧化鋅摻雜銦元素、氧化鋁或其他金屬氧化物之薄膜。此方法包含將可溶於水之有機金屬或無機金屬化合物溶於去離子水中以形成第一金屬鹽水溶液；加入非離子型界面活性劑並攪拌均勻以得到澄清及穩定之第二金屬鹽水溶液；將此第二金屬鹽水溶液沉積於一基板層上；以適當溫度進行預烤及退火即得到此金屬氧化物薄膜。相較於習知技術在成長金屬氧化物薄膜製程中所使用之有機溶劑、安定劑及強酸等，本發明所提供之方法可減少金屬氧化物薄膜製程中對人體及環境有害物質之使用、降低製程成本且提升產業應用價值。

The present invention discloses a method for preparation of metal oxide thin films including zinc oxide, zinc magnesium oxide, zinc indium oxide, aluminum oxide, or other metal oxide thin films by aqueous solution. The method comprises dissolving organic metal compounds or inorganic metal compounds in deionized water to form a first metal salt solution; adding some surfactants into the first metal salt solution and mixing it under stirring to get a clear and homogenous second metal salt solution; coating the second metal salt solution on a substrate layer; pre-baking and annealing the substrate layer at appropriate temperature to get a metal oxide thin film. Comparing with the organic solvent, stabilizing agent and strong acid using in prior arts, the present invention can reduce the dose of toxic chemicals producing by the processes of fabricating metal oxide thin films, lower the cost of these processes, and raise the value of its application in industry.

100, 102, 104,
106, 108, 110,
112, 114, 116,
118 . . . 步驟

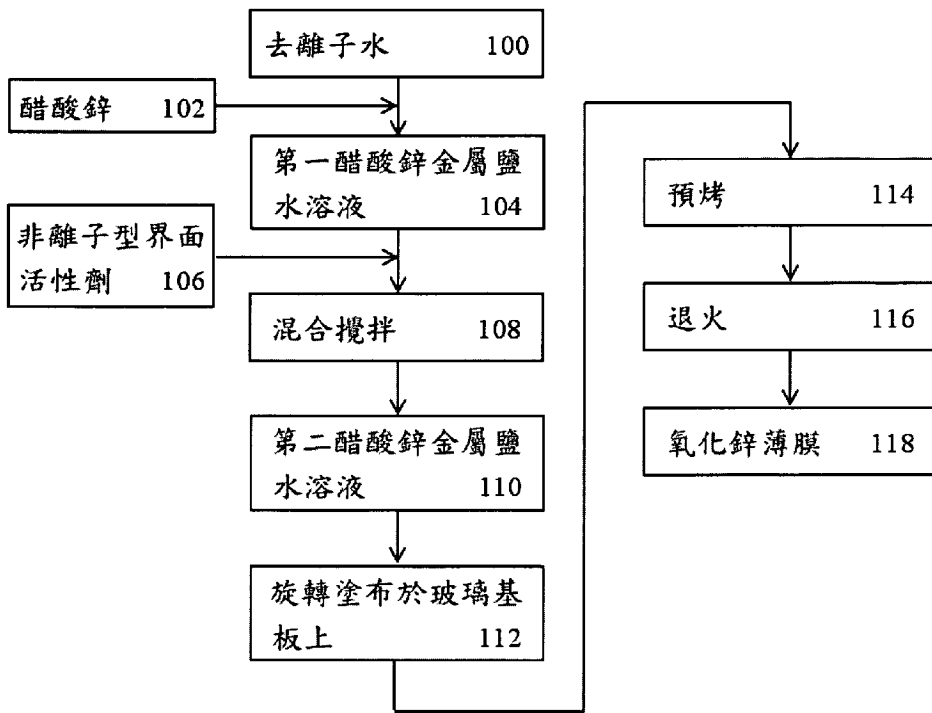


圖 一

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號： 97146425

※申請日： 97.11.28

※IPC 分類：

H01L 21/208

C01B 13/14

一、發明名稱：(中文/英文)

以水溶液製備金屬氧化物薄膜之方法/Method for Preparation of Metal Oxide Thin Film by Aqueous Solution

二、中文發明摘要：

本發明揭露一種以水溶液製備金屬氧化物薄膜之方法，可製備包含氧化鋅、氧化鋅摻雜鎂元素、氧化鋅摻雜銦元素、氧化鋁或其他金屬氧化物之薄膜。此方法包含將可溶於水之有機金屬或無機金屬化合物溶於去離子水中以形成第一金屬鹽水溶液；加入非離子型界面活性劑並攪拌均勻以得到澄清及穩定之第二金屬鹽水溶液；將此第二金屬鹽水溶液沉積於一基板層上；以適當溫度進行預烤及退火即得到此金屬氧化物薄膜。相較於習知技術在成長金屬氧化物薄膜製程中所使用之有機溶劑、安定劑及強酸等，本發明所提供之方法可減少金屬氧化物薄膜製程中對人體及環境有害物質之使用、降低製程成本且提升產業應用價值。

三、英文發明摘要：

The present invention discloses a method for preparation of metal oxide thin films including zinc oxide, zinc magnesium oxide, zinc indium oxide, aluminum oxide, or other metal oxide thin films by aqueous solution. The method comprises dissolving organic metal compounds or inorganic metal compounds in deionized water to form a first metal salt solution; adding some surfactants into the first metal salt solution and mixing it under stirring to get a clear and homogenous second metal salt solution; coating the second metal salt solution on a substrate layer; pre-baking and annealing the substrate layer at appropriate temperature to get a metal oxide thin film. Comparing with the organic solvent, stabilizing agent and strong acid using in prior arts, the present invention can reduce the dose of toxic chemicals producing by the processes of fabricating metal oxide thin films, lower the cost of these processes, and raise the value of its application in industry.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(一)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

100, 102, 104, 106, 108, 110, 112, 114,
116, 118 步驟

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明
特徵的化學式：

無

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於製備金屬氧化物薄膜之領域，更具體而言，係關於一種以水溶液法製備金屬氧化物薄膜之方法。

【先前技術】

薄膜電晶體(thin film transistor, TFT)在工業界的應用很廣，例如太陽能光電產業、顯示器產業、發光二極體產業及偵測器產業等，尤其是在顯示器之相關產業更是突顯其重要性。目前薄膜電晶體主要分為有機及無機兩大類薄膜電晶體。薄膜電晶體係為一種場效電晶體(field-effect transistor, FET)，其元件操作原理與金氧半場效電晶體(metal-oxide-semiconductor field effect transistor, MOSFET)類似，係由金屬、氧化層、半導體層堆疊而成，元件的基本參數包含通道長度 L 、通道寬度 W 、絕緣層厚度 t 、絕緣層電容 C 、臨界電壓 V_{th} 、閘極電壓 V_g 、汲極電壓 V_d 、載子遷移率 μ 、汲極電流 I_d 等。

在顯示器產業中，其薄膜電晶體液晶顯示器(thin film transistor-liquid crystal display, TFT-LCD)產品的尺寸有越做越大的趨勢，因此其上游的面板尺寸也隨著越做越大，例如八代廠的玻璃基板尺寸為 220 厘米×250 厘米。因此若以化學汽相沉積(chemical vapor deposition, CVD)或真空鍍膜設備來成長半導體或其他薄膜，在機台設備花費的成本也將跟著越來越高。為了降低成本，目前已有許多研究機構都朝著以溶液法或溶膠-凝膠(sol-gel)方式來開發新的

製程，優點為可在大氣環境下以大面積及低成本方式來成長薄膜材料，以降低面板產業的整體成本。

氧化鋅(zinc oxide, ZnO)是近來相當受到重視的一種光電材料，其可藉由摻雜例如鎂或銦等不同的元素而擁有不同的光、電及磁特性，因此，可取代銦錫金屬氧化物(indium tin oxide, ITO)製造出透明導電氧化物，並應用在金屬氧化物薄膜之相關製程中。其具有原料充足、成本便宜、不具毒性、高溫環境下熱穩定性高及蝕刻較容易等多項優點。如此，氧化鋅可應用在透明薄膜電晶體，不僅可作為主動式液晶顯示器各別像素的驅動，亦可應用於透明電子電路。

在習知技術中，以溶膠凝膠法製程製作氧化鋅薄膜一般包含兩種藥品系統，一種係為醋酸鋅搭配使用單乙醇胺(monoethanolamine)為安定劑及使用 2-甲氧基乙醇(2-methoxyethanol)為溶劑；另一種則為醋酸鋅搭配使用二乙醇胺(diethanolamine)為安定劑及異丙醇(isopropyl alcohol)為溶劑。依環保署公佈的物質安全資料表中顯示單乙醇胺會刺激及腐蝕眼睛及呼吸道，並可能造成肺部損傷，低濃度蒸氣及霧滴即可能會造成暫時性視線模糊，八小時日時量平均容許濃度只有 3ppm；2-甲氧基乙醇則可能會因吞食而致死，在動物實驗中則疑似造成基因突變及畸胎，並對水中生物有毒，其八小時日時量平均容許濃度只有 5ppm；二乙醇胺對人體則有刺激性，八小時日時量平均容許濃度為 3ppm；異丙醇氣體會輕度刺激眼睛及上呼吸

道，液體直接觸及眼睛會造成嚴重刺激，高濃度則可能造成頭痛及噁心等症狀，大量的暴露會造成意識喪失及死亡，此外，異丙醇對水中生物具有高度毒性，八小時日時量平均容許濃度為 400ppm。由上述可得知這兩種系統的安定劑及溶劑皆為有揮發性的毒性化學物質，若使用溶膠凝膠法製作氧化鋅薄膜，整個製程對人體有極大潛在危險。

美國專利公開第 2005/0062134 號「Compound Semiconductor Material and Method for Forming an Active Layer of a Thin Film Transistor Device」提出一種於薄膜電晶體元件上形成一有效層之半導體材料及方法，但是其製程使用之溶劑 2-甲氧基乙醇及安定劑單乙醇胺為上述之列管毒化物，對人體具有危害性且製程成本高。美國專利公開第 2007/0080428 號「Semiconductor Film Composition」提出一種半導體薄膜之成分，但是其製程中需添加強酸，不但對人體具有危害性且製程成本也高。美國專利公開第 2007/0184576 號「Solution Deposition of Inorganic Materials and Electronic Devices Made Comprising the Inorganic Materials」提出一種由無機材料製成之無機材料沉積及電子元件，但是其使用有機溶劑且安定劑為列管毒化物，同樣會對人體造成危害。

因此，需要一種新的製程方法取代溶膠凝膠法，減少使用溶膠凝膠法製程中之有機溶劑，例如甲醇、異丙醇及/或 2-甲氧基乙醇等，甚至是毒性更強之氰化物，此外，避免添加特定的安定劑，例如甲醇胺、單乙醇胺、鹽酸及/

或硫酸等，以減少製程中使用之溶劑或安定劑對人體的危害性。

【發明內容】

在本發明的一觀點中，提出一種以水溶液製備金屬氧化物薄膜之方法，包含將可溶於水之有機金屬化合物或無機金屬化合物溶於去離子水中以配置成第一金屬鹽水溶液，接著在此第一金屬鹽水溶液中加入非離子型界面活性劑(nonionic surfactant)並攪拌均勻以得到第二金屬鹽水溶液，再將此第二金屬鹽水溶液沉積於一基板層上，最後將具有此第二金屬鹽水溶液沉積之基板層進行預烤步驟及退火步驟以得到金屬氧化物薄膜。

【實施方式】

圖一為本發明的一實施例中製備氧化鋅薄膜之流程示意圖，其係於 50 毫升去離子水中[100]，取 0.025 莫耳之醋酸鋅($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) [102]配置成 0.5 體積莫耳濃度(M)之第一醋酸鋅金屬鹽水溶液[104]，再加入濃度 97%之升聚乙二醇三甲基壬醚 (polyethylene glycol trimethylnonyl ether) 0.1 毫升作為非離子型界面活性劑[106]，混合攪拌五分鐘[108]可得到澄清之第二醋酸鋅金屬鹽水溶液[110]。接著將此第二醋酸鋅金屬鹽水溶液旋轉塗布 (spin coating) 於玻璃基板上[112]，在預烤 80°C 之後[114](在本發明之不同實施例中，預烤步驟所使用之溫度範圍為 45°C 至 120°C)，將其放入爐中通入空氣，在 500°C 退火三十分鐘[116]即可得到氧化鋅薄膜[118](在本發明之

不同實施例中，退火步驟所使用之溫度範圍為 275°C 至 1200°C)，其薄膜表面形態如圖二所示。

圖三為本發明的另一實施例中製備氧化鋅摻雜鎂元素膜薄之流程示意圖，其係於 50 毫升去離子水中 [300]，將醋酸鋅 ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) [302] 及醋酸鎂 ($\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) [303] 以 9 : 1 之比例配置成 0.5M 之第一醋酸鋅及醋酸鎂混合金屬鹽水溶液 [304]，再加入濃度 97% 之聚乙二醇三甲基壬醚 (polyethylene glycol trimethylnonyl ether) 0.2 毫升作為非離子型界面活性劑 [306]，混合攪拌五分鐘後 [308] 可得到澄清且穩定之第二醋酸鋅及醋酸鎂混合金屬鹽水溶液 [310]。接著將此第二醋酸鋅及醋酸鎂混合金屬鹽水溶液旋轉塗布於玻璃基板上 [312]，在預烤 80°C 之後 [314]，將其放入爐中通入空氣，在 500°C 退火三十分鐘 [316] 即可得到氧化鋅摻雜鎂元素之薄膜 [318]，其薄膜表面形態如圖四所示。

圖五為本發明的另一實施例中製備具有氧化鋅摻雜銦元素之薄膜的薄膜電晶體流程示意圖，其係於 50 毫升去離子水中 [500]，將硝酸鋅 ($\text{Zn}[(\text{NO}_3)_2]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) [502] 及硝酸銦 ($\text{In}[(\text{NO}_3)_3]_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) [503] 以 1 : 1 之莫耳比例配置成 0.5M 之第一硝酸鋅及硝酸銦混合金屬鹽水溶液 [504]，再加入濃度 97% 之聚乙二醇三甲基壬醚 (polyethylene glycol trimethylnonyl ether) 1 毫升作為非離子型界面活性劑 [506]，混合攪拌五分鐘 [508] 後可得到澄清之第二硝酸鋅及硝酸銦混合金屬鹽水溶液 [510]。接著將此第二硝酸鋅及硝

酸銦混合金屬鹽水溶液塗在底閘極底接觸(bottom gate bottom contact, BG-BC)架構的薄膜電晶體(thin film transistor, TFT)元件上[512]，在預烤 80°C 之後[514]，將其放入爐中通入空氣，在 500°C 退火三十分鐘[516]即可得到具有氧化鋅摻雜銦元素之膜薄的薄膜電晶體[518]。其元件電性表現的臨界電壓為約 10 伏特及載子遷移率為約 0.8 厘米² 伏特⁻¹ 秒⁻¹，其元件之結構如圖六所示，為包含氧化銦鋅(ZIO)、多晶型銦錫金屬氧化物(polycrystalline-indium tin oxide, poly-ITO)、氮化矽(SiN_x)、鎢化鉬(MoW)及玻璃之結構。圖七 A 及七 B 為其電性分析圖。

圖八為本發明的另一實施例中製備氧化鋁薄膜之流程示意圖，其係於 50 毫升去離子水中[800]，加入硝酸鋁(Al[(NO)₃]₃ · 6H₂O) 0.005 莫耳[802]，配製成 0.1M 的第一硝酸鋁金屬鹽水溶液[804]，再加入濃度 97%之聚乙二醇三甲基壬醚(polyethylene glycol trimethylnonyl ether) 2 毫升作為非離子型界面活性劑[806]，混合攪拌五分鐘後[808]可得到澄清的第二硝酸鋁金屬鹽水溶液[810]。接著將此第二硝酸鋁金屬鹽水溶液旋轉塗布於玻璃基板上[812]，在預烤 80°C 之後[814]，將其放入爐中通入空氣，在 500°C 退火三十分鐘[816]即可得到氧化鋁薄膜[818]，其薄膜表面形態如圖九 A 及九 B 所示。

然而，本領域之熟習技藝者應可領會，本發明中所使用的非離子型界面活性劑並不限於上述實施例中所提及之聚乙二醇三甲基壬醚，在本發明的其他實施例中，也同樣

可以使用其他非離子型界面活性劑，包含聚乙二醇三甲基壬醚 (polyethylene glycol trimethylnonyl ether)、烷基酚乙氧基化合物 (alkylphenol ethoxylates)、聚乙氧基乙二醇 (polyethoxylated glycols)、聚乙氧基脂肪族直鏈醇 (polyethoxylated aliphatic linear alcohol) 或以上之組合。此外，應用本發明所製備的金屬氧化物薄膜也並不限於上述實施例中所提及之氧化鋅薄膜、氧化鋅摻雜鎂元素之薄膜、氧化鋅摻雜銻元素之膜薄及氧化鋁薄膜等，其中之金屬更包含化學元素週期表中第 IIa、IIIa、IVa、Va、Ib、IIb、IIIb、IVb、Vb、VIb、VIIb 族之金屬或以上之混合物。再者，在本發明中用於製備金屬氧化物薄膜的有機或無機化合物也並不限於上述實施例中所提及的醋酸鋅、醋酸鎂、硝酸鋅、硝酸銻及硝酸鋁等醋酸及硝酸金屬化合物，在本發明的其他實施例中，更包含可溶於水之金屬羰基化合物 (metal carbonyl)、金屬羧基化合物 (metal carboxylate)、金屬硝酸化合物 (metal nitrate)、金屬硫酸化合物 (metal sulfate)、金屬磷酸化合物 (metal phosphate)、金屬鹵化物 (metal halide)、金屬氫氧化物 (metal hydrate) 或以上之組合。另外，在本發明實施例之金屬鹽水溶液中有機或無機金屬化合物與非離子性界面活性劑之添加順序並非限定於上述實施例中之添加順序，實施例中之添加順序僅是為了清楚說明之目的。且在本發明中將金屬鹽溶液沉積於基板層上的方式也不限於上述實施例中所提及的旋轉塗布，在本發明的其他實施例中，更包含噴墨印刷 (inkjet

printing)、旋轉塗布(spin coating)、凹版印刷(gravure)、微筆(mirco-pen)、奈針筆(nano-fountain pen)、沾筆(dip-pen)、網版印刷(screen printing)、噴灑塗布(spray coating)、斜板式塗布(slide coating)、(slot coating)、簾塗布(curtain coating)、浸塗布(dip coating)或以上之組合之方式以進行沉積。而所使用之基板層也不限於上述實施例中所提及的玻璃基板，在本發明的其他實施例中，此基板層更包含矽晶圓(Si wafer)、金屬氧化物或非金屬氧化物基板、陶瓷基板、軟性基板、金屬層、絕緣層或透明導電層等。且本發明更包含將金屬氧化物薄膜沉積於上述不同之基板層上之步驟，以進一步製造具有金屬氧化物薄膜結構之薄膜電晶體(Thin Film Transistor, TFT)、氣體偵測器、太陽能電池、顯示器面板、顯示器驅動電路、無線射頻識別器、電子紙、智慧卡、感測器、發光二極體、有機發光二極體、雷射發光二極體、壓力薄膜等或其他裝置及元件。

因此，本發明提出的實施例及伴隨之相關圖示，其目的僅是為了詳細說明本發明，以提供對於本發明更完善的理解，而非為將本發明之範圍侷限於實施例中的特定細節。事實上，本領域之熟習技藝者應可領會，在實際實施本發明時，可依據本發明之實施例進行修改或變更，而仍不脫離本發明之精神與範疇。因此，本發明之範圍應由下述之申請專利範圍所定義。

【圖式簡單說明】

圖一為本發明實施例中氧化鋅薄膜之製備流程示意

圖。

圖二為本發明實施例中氧化鋅薄膜之薄膜表面形態

圖。

圖三為本發明實施例中氧化鋅摻雜鎂元素薄膜之製備
流程示意圖。

圖四為本發明實施例中氧化鋅摻雜鎂元素薄膜之薄膜
表面形態圖。

圖五為本發明實施例中具有氧化鋅摻雜銦薄膜的薄膜
電晶體之製備流程示意圖。

圖六為本發明實施例中具有氧化鋅摻雜銦薄膜的薄膜
電晶體之元件結構示意圖。

圖七 A 及七 B 為本發明實施例中具有氧化鋅摻雜銦薄
膜的薄膜電晶體之電性分析圖。

圖八為本發明實施例中氧化鋁薄膜之製備流程示意
圖。

圖九 A 及九 B 為本發明實施例中氧化鋁薄膜之薄膜表
面形態圖。

【主要元件符號說明】

100, 102, 104, 106, 108, 110, 112, 114, 116, 118
步驟

300, 302, 303, 304, 306, 308, 310, 312, 314, 316 ,
318 步驟

500, 502, 503, 504, 506, 508, 510, 512, 514, 516 ,
518 步驟

800 , 802 , 804 , 806 , 808 , 810 , 812 , 814 , 816 ,

818 步驟

七、申請專利範圍：

1. 一種以水溶液製備金屬氧化物薄膜之方法，包含：
形成一含有可溶於水之有機金屬化合物或無機金屬化合物及界面活性劑(surfactant)混合均勻的金屬鹽水溶液；
將該金屬鹽水溶液沉積於一基板層上；
將具有該金屬鹽水溶液沉積之該基板層進行預烤步驟及退火步驟以得到該金屬氧化物薄膜。
2. 如請求項 1 所述之以水溶液製備金屬氧化物薄膜之方法，其中該金屬氧化物薄膜包含至少一種金屬。
3. 如請求項 2 所述之以水溶液製備金屬氧化物薄膜之方法，其中該金屬係選自下述群組中至少一種，該群組包含化學元素週期表中第 IIa、IIIa、IVa、Va、Ib、IIb、IIIb、IVb、Vb、VIb、VIIb 族之金屬或以上之混合物。
4. 如請求項 1 所述之以水溶液製備金屬氧化物薄膜之方法，其中該有機金屬化合物或該無機金屬化合物係可溶於水且係選自下述群組中至少一種，該群組包含金屬羰基化合物(metal carbonyl)、金屬羧基化合物(metal carboxylate)、金屬硝酸化合物(metal nitrate)、金屬硫酸化合物(metal sulfate)、金屬磷酸化合物(metal phosphate)、金屬鹵化物(metal halide)、金屬氫氧化物

(metal hydrate)或以上之組合。

5. 如請求項 1 所述之以水溶液製備金屬氧化物薄膜之方法，其中該界面活性劑係為至少一種非離子型界面活性劑(nonionic surfactant)。
6. 如請求項 5 所述之以水溶液製備金屬氧化物薄膜之方法，其中該非離子型界面活性劑係選自下述群組中至少一種，該群組包含聚乙二醇三甲基壬醚(polyethylene glycol trimethylnonyl ether)、烷基酚乙氧基化合物(alkylphenol ethoxylates)、聚乙氧基乙二醇(polyethoxylated glycols)、聚乙氧基脂肪族直鏈醇(polyethoxylated aliphatic linear alcohol)或以上之組合。
7. 如請求項 1 所述之以水溶液製備金屬氧化物薄膜之方法，其中該金屬鹽水溶液係藉由包含噴墨印刷(inkjet printing)、旋轉塗布(spin coating)、凹版印刷(gravure)、微筆(mirco-pen)、奈針筆(nano-fountain pen)、沾筆(dip-pen)、網版印刷(screen printing)、噴灑塗布(spray coating)、斜板式塗布(slide coating)、(slot coating)、簾塗布(curtain coating)、浸塗布(dip coating)或以上之組合之方式以沉積於該基板層上。
8. 如請求項 1 所述之以水溶液製備金屬氧化物薄膜之方

法，其中該基板層包含玻璃基板、矽晶圓(Si wafer)、金屬氧化物或非金屬氧化物基板、陶瓷基板、軟性基板、金屬層、絕緣層、透明導電層或以上之組合。

9. 如請求項 1 所述之以水溶液製備金屬氧化物薄膜之方法，其中該預烤步驟所使用之溫度範圍為 45 至 120°C。

10. 如請求項 1 所述之以水溶液製備金屬氧化物薄膜之方法，其中該退火步驟所使用之溫度範圍為 275 至 1200°C。

八、圖式：

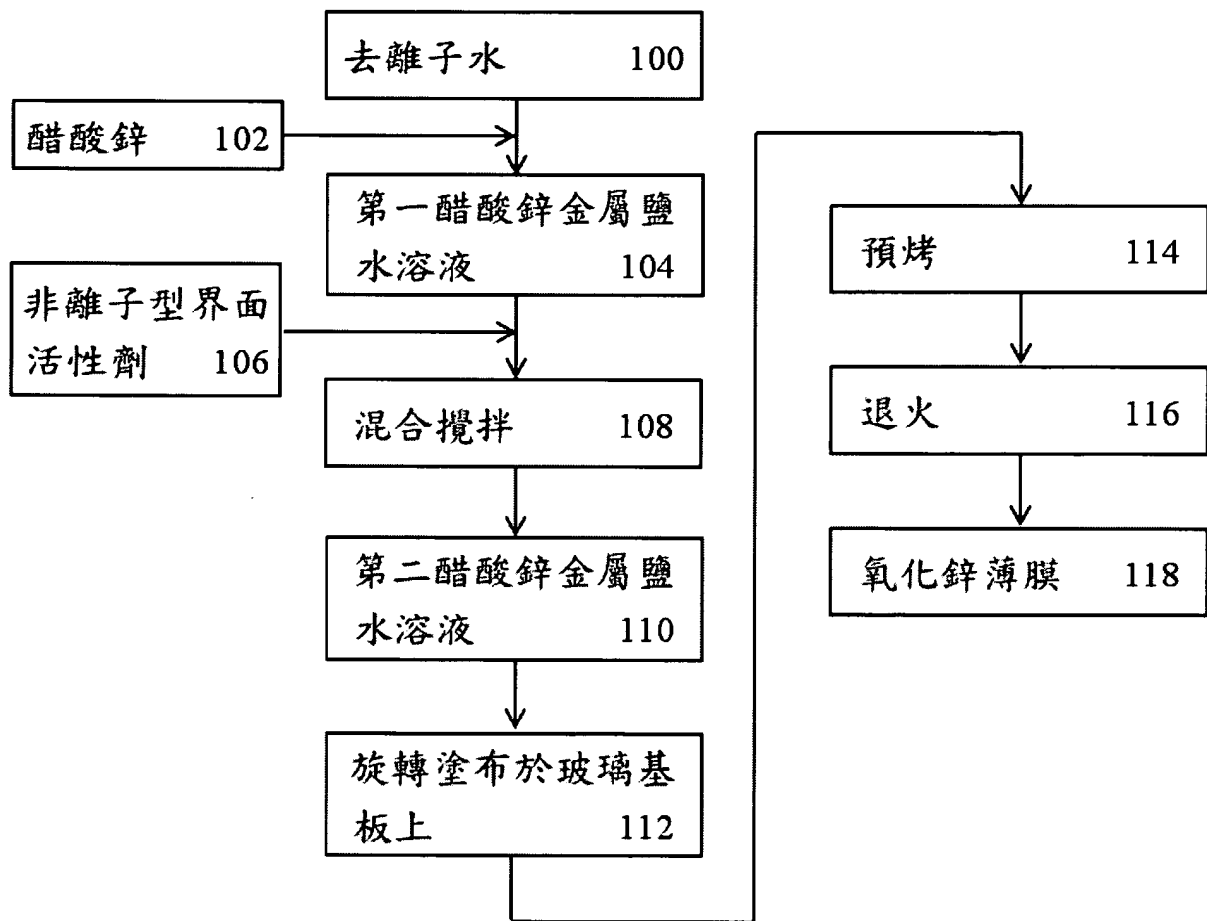


圖 一

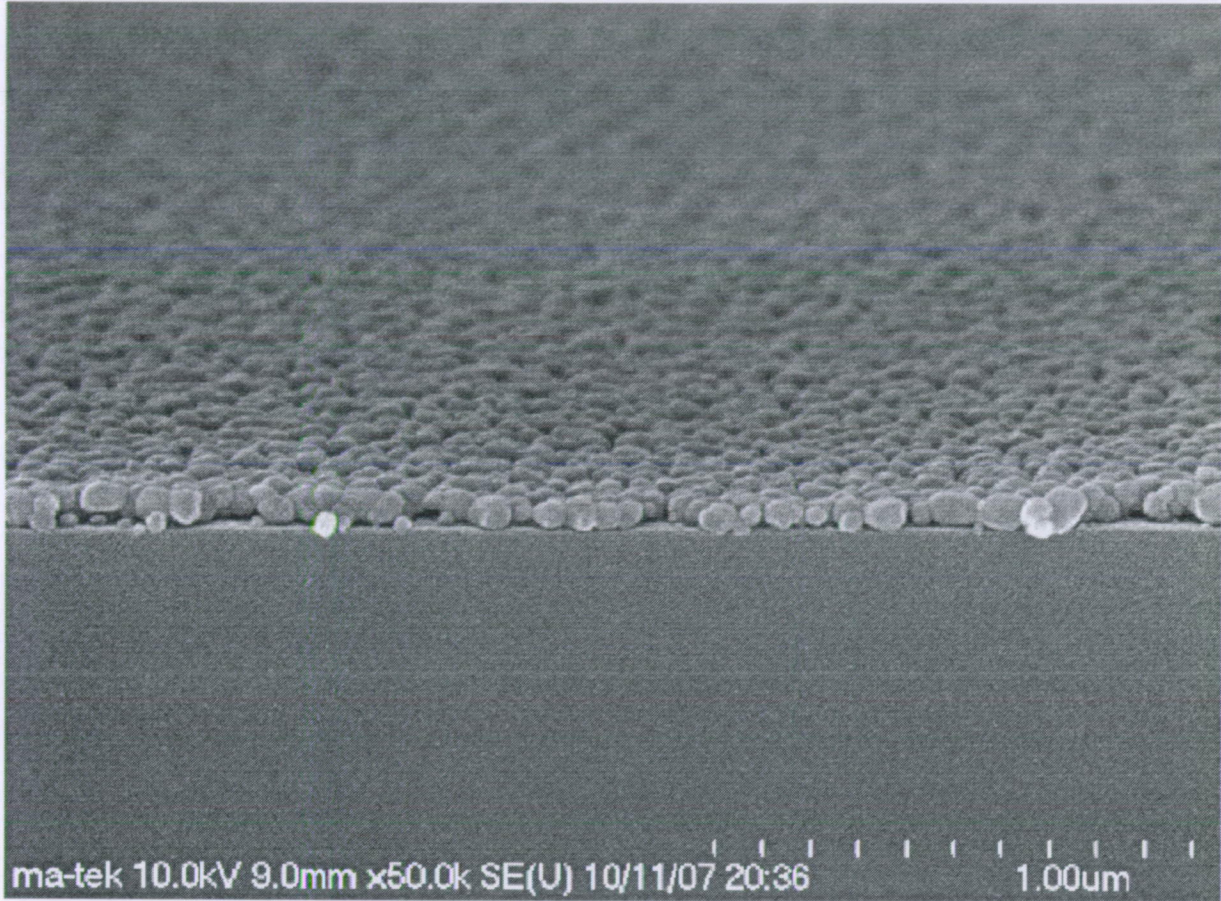


圖 二

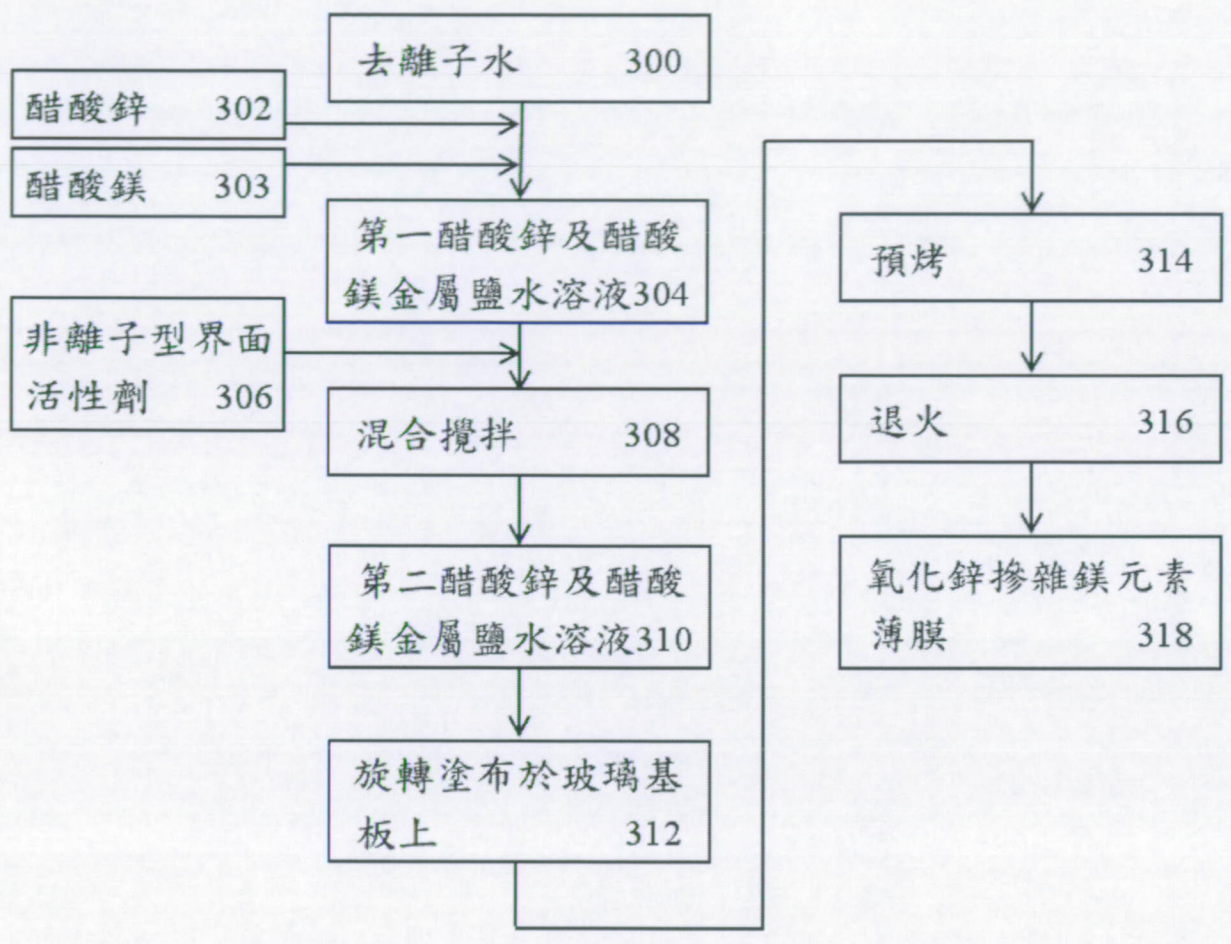


圖 三

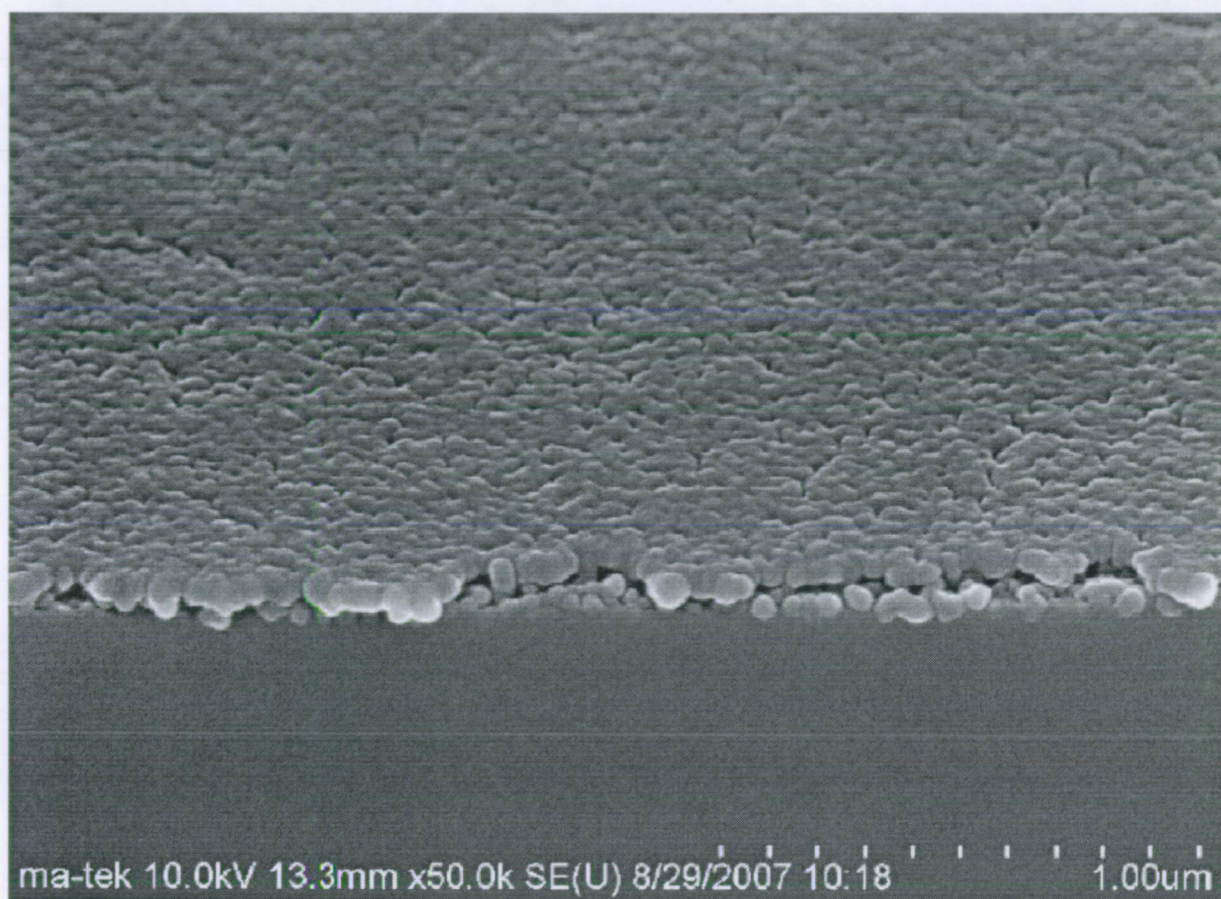


圖 四

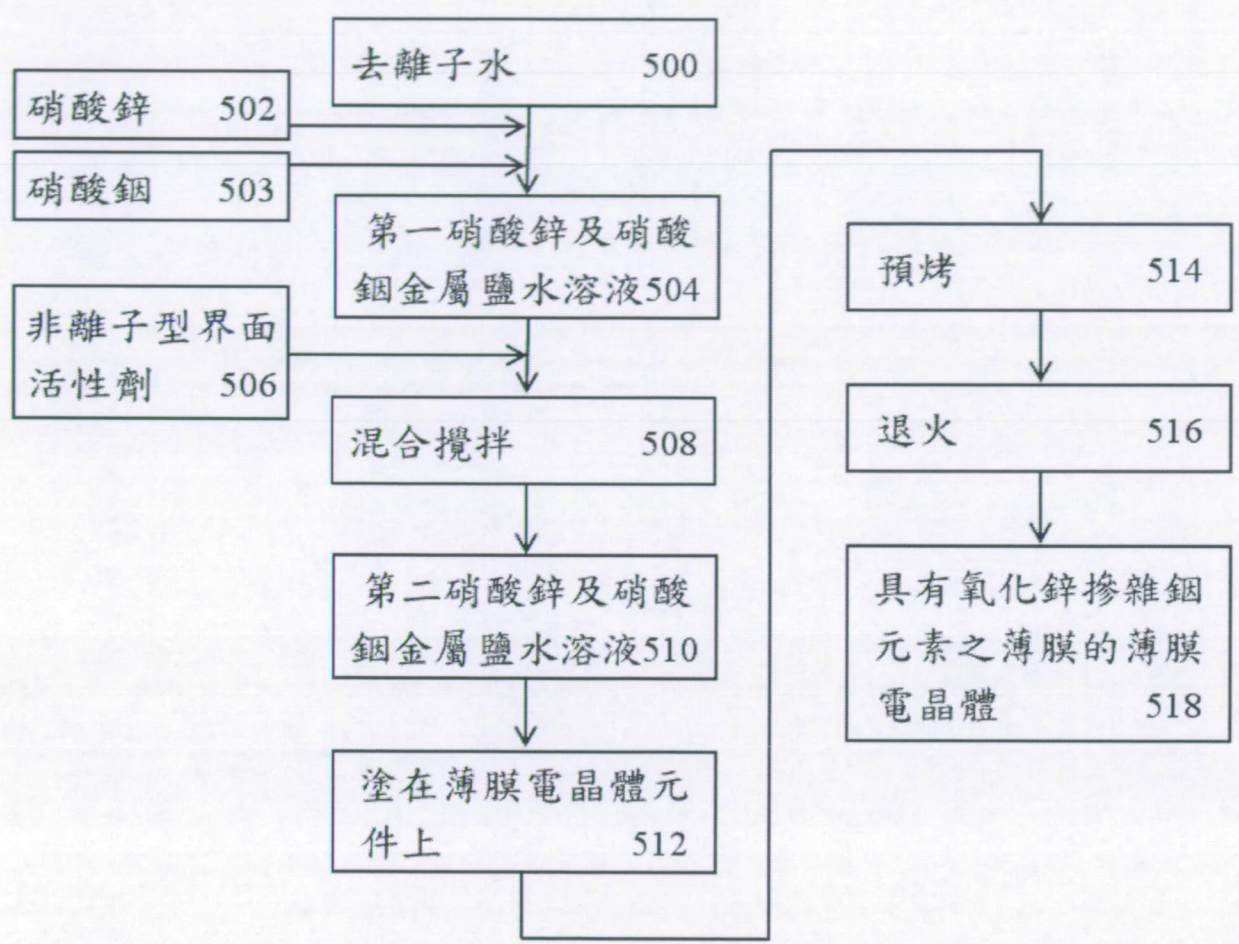


圖 五

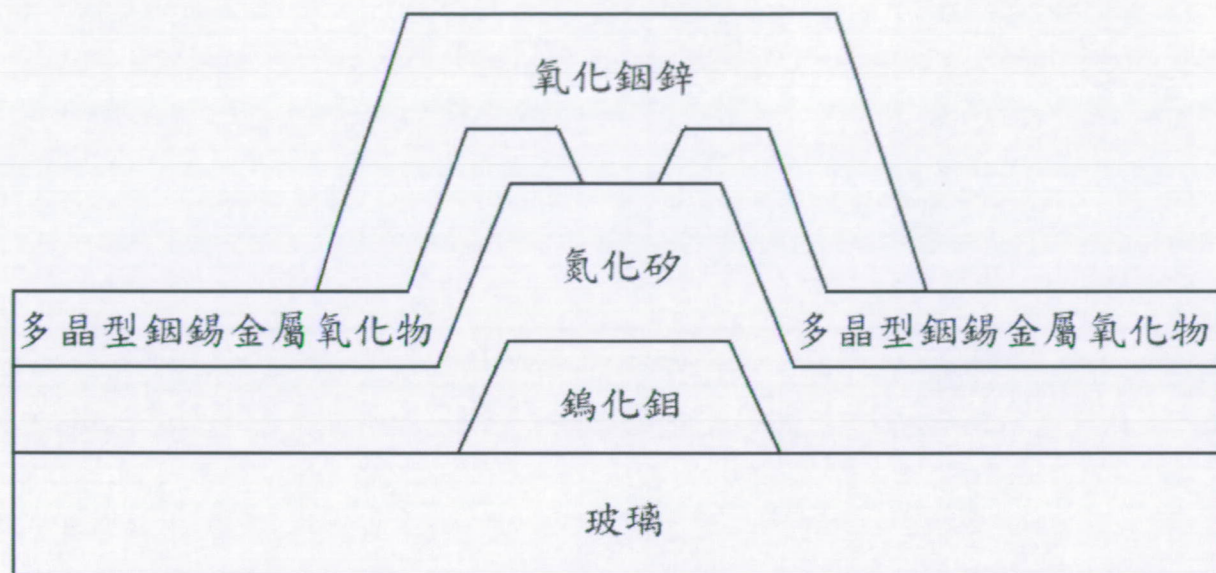


圖 六

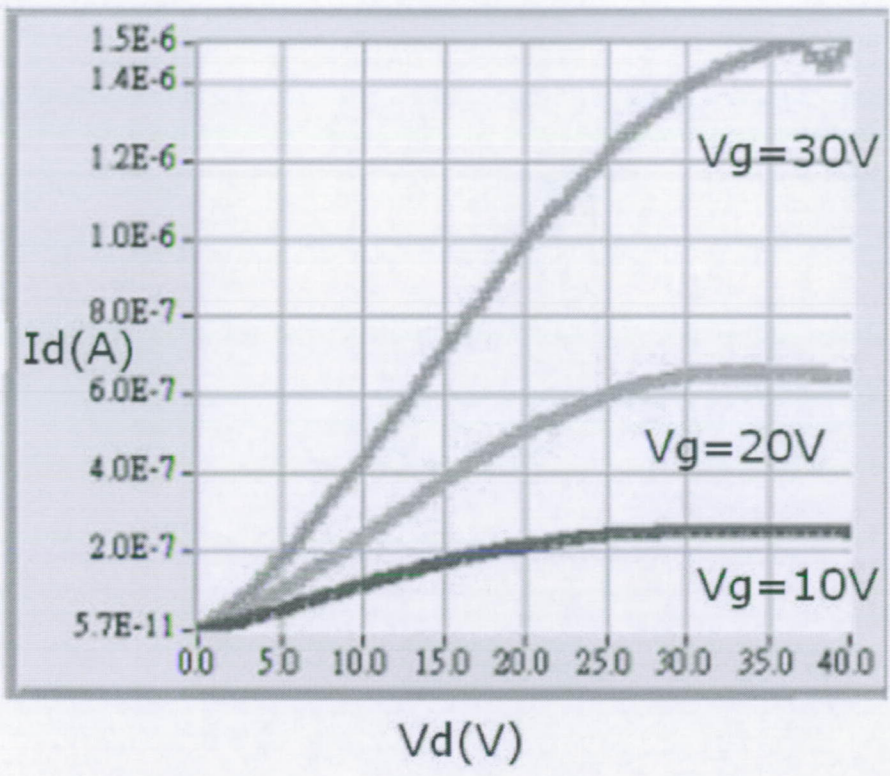


圖 七 A

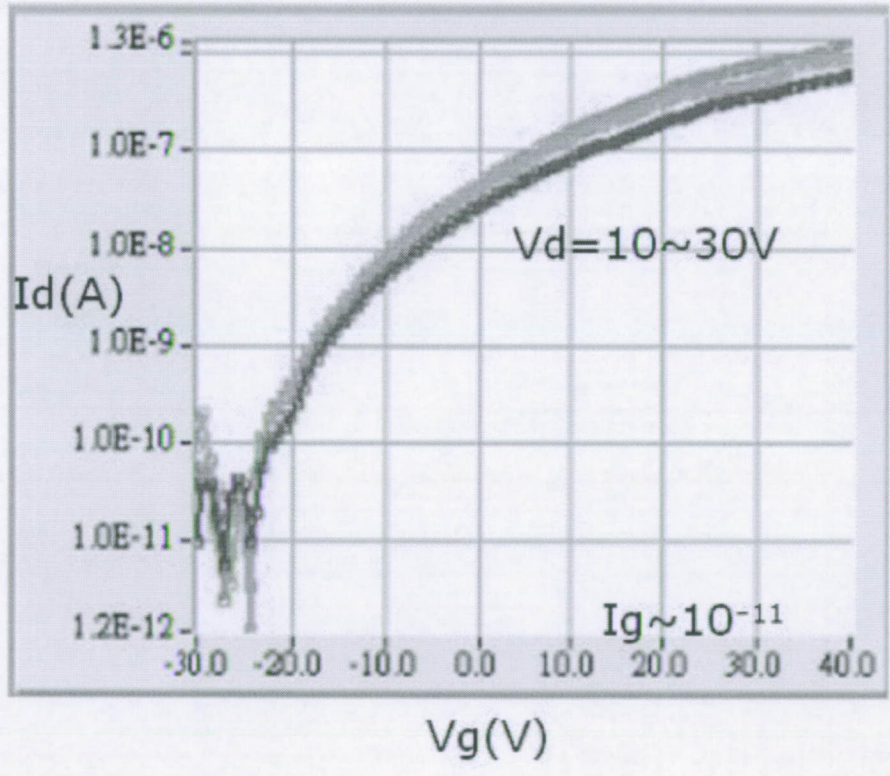


圖 七 B

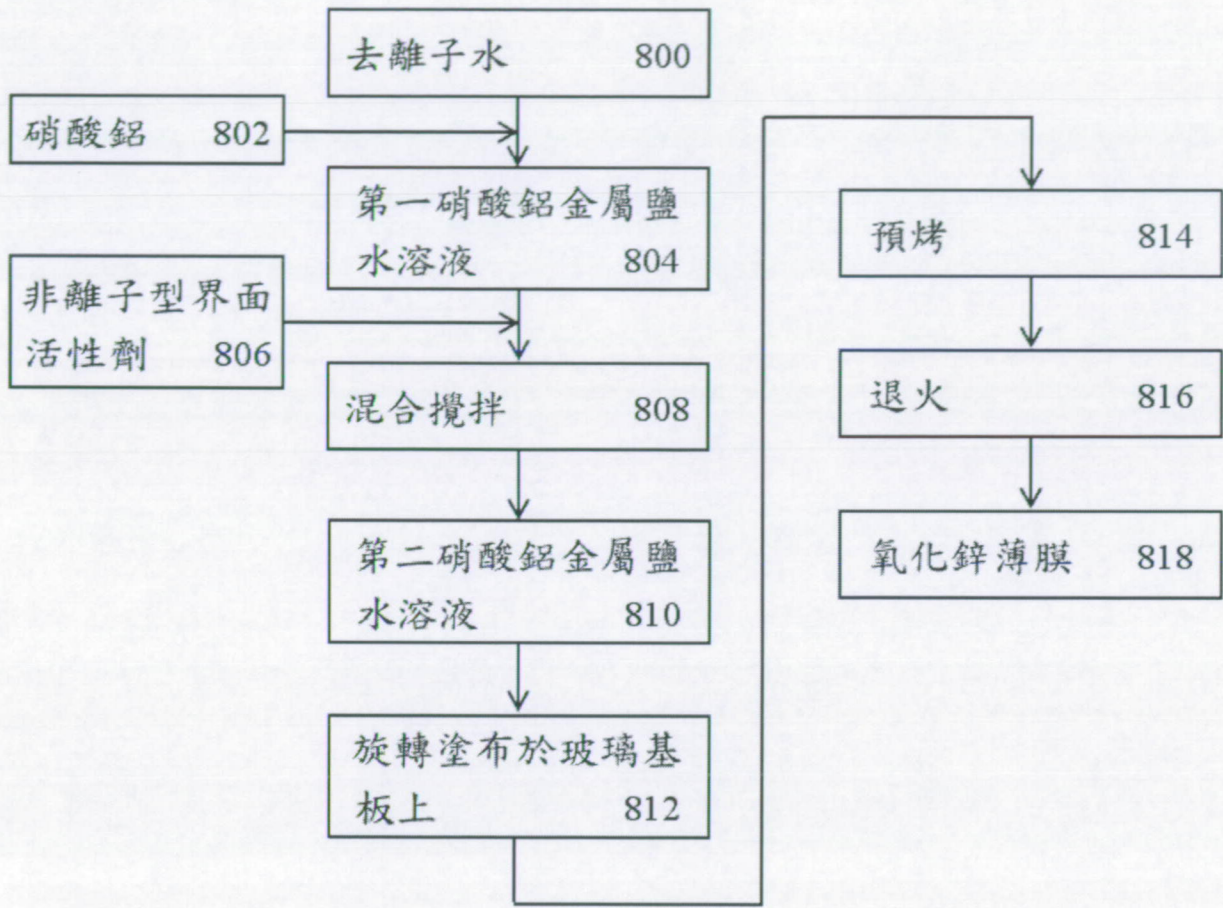


圖 八

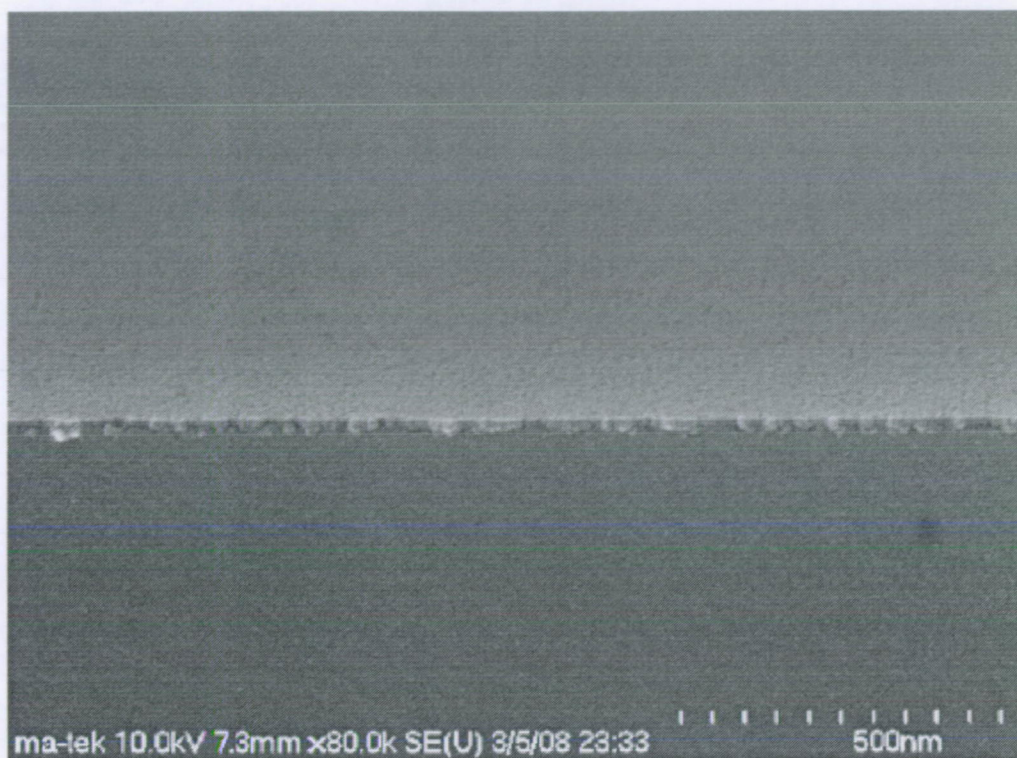


圖 九 A

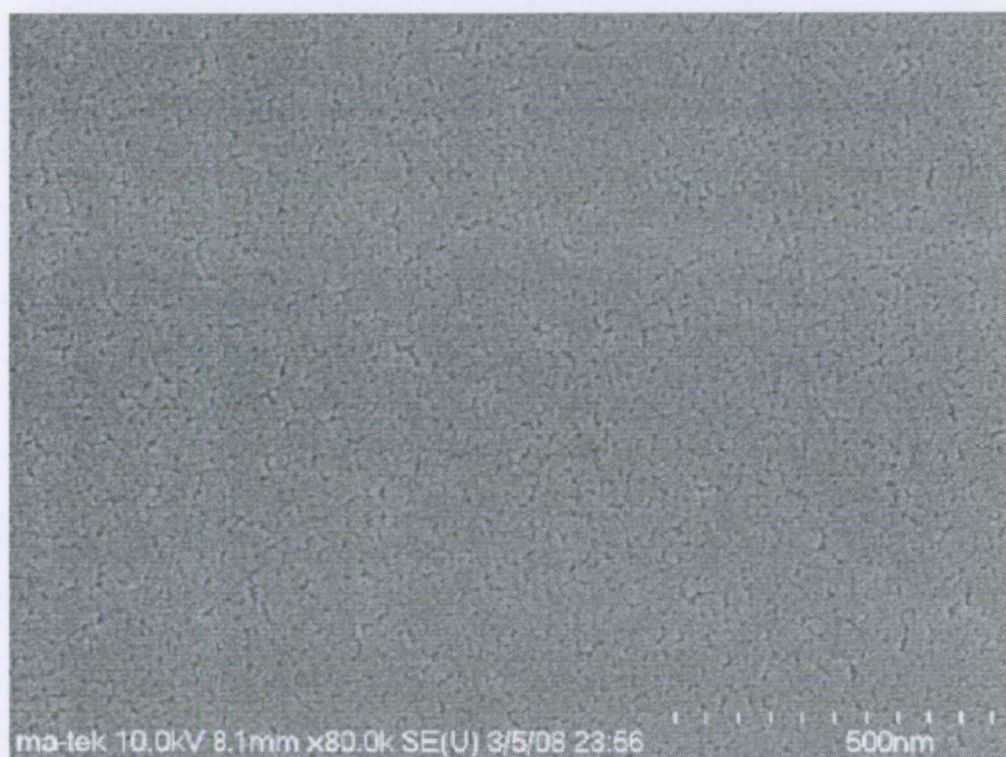


圖 九 B