

國立交通大學

材料科學與工程系所

碩士論文

溶膠凝膠法製備 InGaZnO_4 透明導電
薄膜的光電性質研究

A Study on Optical and Electrical Properties of
 InGaZnO_4 Transparent Conducting Thin Films
Using Sol-Gel Process

研 究 生：邱柏叡

指 導 教 授：劉增豐 教授

朝春光 教授

中華民國九十八年十二月

溶膠凝膠法製備 InGaZnO₄ 透明導電薄膜的 光電性質研究

研究生：邱柏叡

指導教授：劉增豐博士

朝春光博士

國立交通大學

材料工程與科學學系

中文摘要

本論文研究之 IGZO 透明導電薄膜是使用溶膠凝膠(sol-gel)法來製造，此方式是利用旋轉塗佈技術來沉積 IGZO 薄膜，並且可以在常壓常溫下來形成 IGZO 薄膜；相較於真空濺鍍系統(RF sputter)，旋轉塗佈技術可以大面積來製造薄膜，以節省製程時間與降低成本。

本實驗是以硝酸銻、硝酸鎵和醋酸鋅為前驅物(precursors)配製成 2M 的 IGZO 溶液，其莫耳比為 1:1:2、3:1:2 和 5:1:2，使用 2-甲氧基乙醇(2-ME)為溶劑，單乙醇胺(MEA)為穩定劑，並在 60°C 攪拌 4 小時以合成溶膠，經過 24 小時的老化處理，使溶膠中的粒子鍵結成網狀分子，形成凝膠。在 IGZO 薄膜塗佈之後，藉由熱處理來改善 IGZO 薄膜的光電特性，並且利用改變熱處理溫度、氣氛以及摻雜比例來找出最好的條件。實驗所製備之 IGZO 透明導電薄膜的最佳熱處理條件

為二階段熱處理，第一階段熱處理為 400°C 在 Ar 氣氛下熱處理一小時；第二階段熱處理為 350°C 在(10% H_2 +90% N_2)氣氛下熱處理一小時，其片電阻值為 462.06 Ω/\square ，透光率為 85%。實驗結果顯示，適當地調控摻雜離子的比例與熱處理條件，有助於降低薄膜的導電性及提升薄膜的透光率。



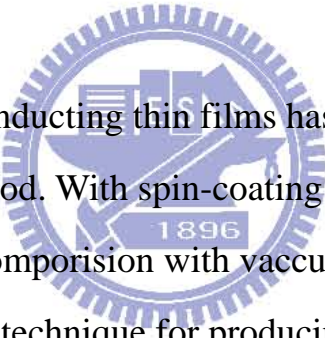
A Study on Optical and Electrical Properties of InGaZnO₄ Transparent Conducting Thin Films Using Sol-Gel Process

Student: Po-Jui Chiu

Advisors: Dr. Tzeng-Feng Liu
Dr. Cheun-Guang Chao

**Department of Materials Science and Engineering
National Chiao Tung University**

Abstract



IGZO transparent conducting thin films has been successfully fabricated by sol-gel method. With spin-coating deposition technology at ambient environment. In comparison with vacuum systems, spin-coating method is very promising technique for producing large scale thin films in cost-effective and less time-consuming way.

In this study, the IGZO precursor solution was prepared by dissolving indium nitrate hydrate, gallium nitrate hydrate, and zinc acetate dehydrate in 2-methoxyethanol and monoethanolamine, and the resultant solution was stirred at 60 °C for 4hrs to form the IGZO sol solution. The mole ratio of In : Ga : Zn in IGZO sol solution was varied between 1:1:2, 3:1:2, and 5:1:2. The IGZO sol solution was aged 24 hrs at room temperature to form the IGZO gel solution.

After we fabricated IGZO thin film by spin coating, we improve optical and electrical properties the IGZO thin films by using different working temperature, atmosphere and ionic doping ratio. We have successfully produced lowest sheet resistance $462.06 \Omega / \square$ and optical transmission 85% IGZO thin films with two step heat treatment.

At first, the films were annealed at 400°C for 1 hr in argon environment. Then, the films were annealed at 350°C for 1 hr in $(10\%\text{H}_2+90\%\text{N}_2)$ environment. The result of experiment shows that the conductivity of IGZO films decrease and the optical transmission of IGZO films is promoted by exactly doping ionic ratio and using ideal working temperature.

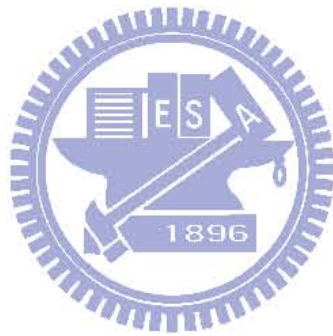


致 謝

本論文承蒙指導教授劉增豐教授與朝春光教授悉心指導，始臻完成。感謝老師在碩班期間對學生思考邏輯及研究能力上的栽培，並教導學生在面對任何問題時，總是抱持著正面的態度去面對，使學生受益良多，在此表達萬分感激與謝意。另外，還要感謝本校電物系莊振益教授與王傳奇博士對本論文的指導，使學生論文更加完善。

在實驗室的夥伴們，首先感謝王承舜大學長，在繁忙的工作之餘，仍不厭其煩地給我很多幫助。感謝實驗室的助理雅育姐幫忙處理實驗室的帳務以及許多雜事，替我有充分的時間去做實驗與研究。感謝逸軒、志龍、凱明、世陽、柏至、浩然、晏辰、欣龍、浩仰、永昌、祥溢學長們不厭其煩的指導，使我提升不少實驗技巧，也開闊了我日常生活的眼界；必感謝同袍哲毅、佑慈、亮延與學弟力銘、喬力、鈞富、晟毅、品儀、孝謙、政霖、敬富的互相加油打氣。另外，還要特別感謝逸凡、勝結、苡叡、育淇、玉塵、明桓、韋達、議森學長，與我的好友俊翰、清輝、和成、境好、又維、佳勳，和學弟妹儷曄、儷尹、于凡、立忠的幫忙，幫助我解決許許多多的問題，且與我一起分享生活上的甘甜苦辣，讓我在研究室的生活變得絢麗多彩。謝謝你們！

最後，我最要感謝的是我的家人，每當我遇到挫折時，你們總是一路支持與鼓勵我，陪伴著我走過一個個關卡，使我勇敢地往前走，你們是我最大的動力。謝謝你們！



總 目 錄

中文摘要.....	I
英文摘要.....	III
致謝.....	V
總目錄.....	VII
圖目錄.....	X
表目錄.....	XIV
第一章、緒論.....	1
第二章、文獻回顧.....	3
2-1 透明導電薄膜發展與現況.....	3
2-1-1 透明導電薄膜.....	3
2-1-2 透明導電薄膜的分類.....	4
2-1-3 透明導電氧化物薄膜之應用.....	6
2-1-4 透明導電氧化物薄膜製備.....	9
2-1-5 透明導電薄膜的導電性質與光學性質.....	17
2-2 非晶氧化物 InGaZnO ₄ 簡介.....	24

第三章、實驗參數與研究方法.....	26
3-1 實驗與分析流程.....	26
3-2 實驗材料.....	27
3-2-1 實驗藥品.....	27
3-2-2 工作氣體.....	28
3-2-3 基板材料.....	28
3-3 儀器設備.....	28
3-4 實驗步驟.....	30
3-4-1 溶液的配製.....	30
3-4-2 溶液之熱重分析.....	31
3-4-3 基板前處理.....	33
3-4-4 試片表面改質.....	34
3-4-5 旋轉塗佈法成膜.....	34
3-4-6 成膜熱處理.....	36
3-5 分析與鑑定.....	37
3-5-1 光學性質分析儀器.....	37
3-5-2 電性分析儀器.....	37
3-5-3 結構分析儀器.....	42
3-5-4 表面分析儀器.....	43

第四章、結果與討論.....	46
4-1 水溶液法製備 IGZO 透明導電薄膜.....	46
4-2 溶膠凝膠法製備 IGZO 透明導電薄膜.....	48
4-3 In 成分比對電阻率與穿透率的影響.....	49
4-4 熱處理參數對 IGZO 透明導電膜的影響.....	54
4-4-1 退火溫度對電阻率的影響.....	54
4-4-2 氫氣對電阻率與穿透率的影響.....	58
4-4-3 氫氣對穿透率的影響.....	60
第五章、結論.....	82
第六章、參考文獻.....	84



圖 目 錄

圖 2-1	溶膠凝膠法製程示意圖.....	12
圖 2-2	TCO 的光穿透、反射與吸收光譜的代表圖.....	21
圖 2-3	Burstrin-Moss (BM) shift 之示意圖.....	23
圖 2-4	離子氧化半導體的電子傳導路徑軌域概念圖.....	25
圖 3-1	In:Ga:Zn 為 1:1:2 溶液的 TGA 圖.....	32
圖 3-2	In:Ga:Zn 為 3:1:2 溶液的 TGA 圖.....	32
圖 3-3	In:Ga:Zn 為 5:1:2 溶液的 TGA 圖.....	33
圖 3-4	微波電漿系統.....	34
圖 3-5	旋轉塗佈機.....	35
圖 3-6	四點探針量測原理圖.....	39
圖 3-7	霍爾效應的原理.....	40
圖 3-8	測量霍爾效應的接線方式.....	41
圖 4-1	水溶液法 350°C 退火後 IGZO 薄膜的微結構.....	62
圖 4-2	水溶液法 350°C 退火後 IGZO 薄膜的 XRD 圖.....	62
圖 4-3	水溶液法 350°C 退火後 IGZO 薄膜的穿透率圖.....	63
圖 4-4	玻璃基板的 XRD 圖.....	63
圖 4-5	IGZO(1/1/2)經 400°C Ar 退火一小時後再經 350°C (10%H ₂ +90%N ₂)熱處理一小時的 XRD 圖.....	64

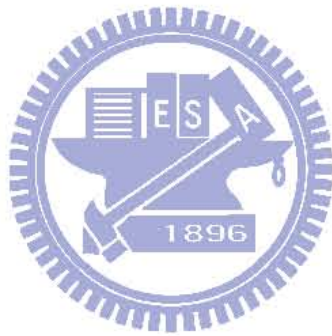
圖 4-6	IGZO(3/1/2)經 400°C Ar 退火一小時後再經 350°C (10%H ₂ +90%N ₂)熱處理一小時的 XRD 圖.....	64
圖 4-7	IGZO(5/1/2)經 400°C Ar 退火一小時後再經 350°C (10%H ₂ +90%N ₂)熱處理一小時的 XRD 圖.....	65
圖 4-8	IGZO(1/1/2)經 400°C Ar 退火一小時後再經 350°C (10%H ₂ +90%N ₂)熱處理一小時的 SEM 圖.....	65
圖 4-9	IGZO(3/1/2)經 400°C Ar 退火一小時後再經 350°C (10%H ₂ +90%N ₂)熱處理一小時的 SEM 圖.....	66
圖 4-10	IGZO(5/1/2)經 400°C Ar 退火一小時後再經 350°C (10%H ₂ +90%N ₂)熱處理一小時的 SEM 圖.....	66
圖 4-11	IGZO(5/1/2)經 400°C Ar 退火一小時後再經 350°C (10%H ₂ +90%N ₂)熱處理一小時的 XRD 圖—Tilt View.....	67
圖 4-12	IGZO(1/1/2)經 400°C Ar 退火一小時後再經 350°C (10%H ₂ +90%N ₂)熱處理一小時的 AFM 圖.....	67
圖 4-13	IGZO(3/1/2)經 400°C Ar 退火一小時後再經 350°C (10%H ₂ +90%N ₂)熱處理一小時的 AFM 圖.....	68
圖 4-14	IGZO(5/1/2)經 400°C Ar 退火一小時後再經 350°C (10%H ₂ +90%N ₂)熱處理一小時的 AFM 圖.....	68
圖 4-15	In/Ga 比例關係之霍爾量測圖.....	69

圖 4-16	In/Ga 比例對可見光穿透率關係之量測圖.....	70
圖 4-17	退火溫度對電性關係之霍爾量測圖.....	71
圖 4-18	經 400°C Ar 熱處理一小時後再經 300°C (10% H_2 +90% N_2) 熱處理後 IGZO(5/1/2) 薄膜的 XRD 圖.....	72
圖 4-19	經 400°C Ar 熱處理一小時後再經 350°C (10% H_2 +90% N_2) 熱處理後 IGZO(5/1/2) 薄膜的 XRD 圖.....	72
圖 4-20	經 400°C Ar 熱處理一小時後再經 400°C (10% H_2 +90% N_2) 熱處理後 IGZO(5/1/2) 薄膜的 XRD 圖.....	73
圖 4-21	經 400°C Ar 熱處理一小時後再經 450°C (10% H_2 +90% N_2) 熱處理後 IGZO(5/1/2) 薄膜的 XRD 圖.....	73
圖 4-22	經 400°C Ar 熱處理一小時後再經 300°C (10% H_2 +90% N_2) 熱處理後 IGZO(5/1/2) 薄膜的 SEM 圖.....	74
圖 4-23	經 400°C Ar 熱處理一小時後再經 350°C (10% H_2 +90% N_2) 熱處理後 IGZO(5/1/2) 薄膜的 SEM 圖.....	74
圖 4-24	經 400°C Ar 熱處理一小時後再經 400°C (10% H_2 +90% N_2) 熱處理後 IGZO(5/1/2) 薄膜的 SEM 圖.....	75
圖 4-25	經 400°C Ar 熱處理一小時後再經 450°C (10% H_2 +90% N_2) 熱處理後 IGZO(5/1/2) 薄膜的 SEM 圖.....	75

圖 4-26	退火溫度對可見光穿透率關係之量測圖.....	76
圖 4-27	IGZO(5/1/2)薄膜經 350°C (10%H ₂ +90%N ₂)熱處理後的 SEM 圖.....	77
圖 4-28	IGZO(5/1/2)薄膜經 350°C (10%H ₂ +90%N ₂)熱處理後的 XRD 圖.....	77
圖 4-29	IGZO(5/1/2)薄膜經 350°C (10%H ₂ +90%N ₂)熱處理後之可見 光穿透率量測圖.....	78
圖 4-30	IGZO(1/1/2)薄膜經 300°C Ar 熱處理一小時之 SEM 圖.....	78
圖 4-31	IGZO(1/1/2)薄膜經 350°C Ar 熱處理一小時之 SEM 圖.....	79
圖 4-32	IGZO(1/1/2)薄膜經 400°C Ar 熱處理一小時之 SEM 圖.....	79
圖 4-33	IGZO(1/1/2)薄膜經不同溫度 Ar 熱處理後之可見光穿透率 分析圖.....	80

表 目 錄

表 4-1 : IGZO 薄膜在 400°C Ar 熱處理一小時後，爐冷後再 350°C (10%H ₂ +90%N ₂)熱處理一小時的電性分析.....	81
表 4-2 : IGZO (In:Ga:Zn=5:1:2)薄膜在 400°C Ar 熱處理一小時後，爐 冷後再分別在不同溫度(10%H ₂ +90%N ₂)熱處理一小時的電 性分析.....	81



第一章 緒論

研究動機與目標

由於光電科技的日新月異，使得現今光電的相關產品越來越多元化，從液晶顯示器、發光二極體到太陽能電池等都是相當重要的產業。雖然各產品的規格不同，在製程技術上存在著基本的差異性，但唯一且共同的目標就是追求一個能達到相對更安全、成本更低、製程更簡單的技術。透明導電氧化物(transparent conducting oxide; TCO)薄膜的研究與開發已經有數十年的歷史，在光電科技產品的應用上一直扮演著相當重要的地位，隨著科技的進步，在技術上也不斷地日新月異。TCO 薄膜的製程過去一直以氣相製程為主，但由於氣相製程的製程條件、設備以及成本上的要求較為嚴苛；且近年來液晶電視的尺寸有越來越大的趨勢，故顯示器的上游面板尺寸也就越做越大，如現今八代面板廠的玻璃基板尺寸為 220cm×250cm，故若要以真空鍍膜設備來成長 TCO 薄膜，在機台設備上花費的成本就會越來越高。因此目前已有許多研究單位都在朝向以溶液法或是溶膠—凝膠(sol-gel)的方式來開發新穎的光電材料；因為溶液法或是溶膠—凝膠(sol-gel)法可以在大氣環境下、大面積地成長薄膜材料，故能有效降低製程成本。

目前最為廣泛使用之透明導電薄膜為氧化銦錫(ITO)薄膜，但近年來隨著軟式顯示器日益蓬勃發展，大家已開始著手開發不同的 TCO 材料，目的是在使 TCO 具有更高的可撓性與較高的電子遷移率。然而本實驗選擇採用溶膠—凝膠法來製作氧化銦鎵鋅(IGZO)透明導電薄膜，其主要原因有(a)溶膠—凝膠法的製程簡單且價格便宜，不需昂貴的超高真空設備；(b)非晶型結構(amorphous)的 IGZO 薄膜其導電度與有晶型的 ITO 薄膜導電度相差不多，但非晶型的 IGZO 具有較大的可撓性可應用於軟板顯示器中；(c)非晶型的 IGZO 有利於低溫成長，將來可在可撓性的塑膠板上得到性質良好的透明導電膜；(d)不同的摻雜可有效的改善導電度及得到高功率函數透明導電膜；(e)可在較低的溫度下鍍膜。本實驗的重點即是尋找適當的 In : Ga : Zn 比例與鍍膜條件，以控制其薄膜的組成，來獲得高品質的 IGZO 透明導電薄膜。

第二章 文獻回顧

2-1 透明導電薄膜發展與現況

2-1-1 透明導電薄膜

透明導電氧化物(transparent conducting oxide; TCO)薄膜顧名思義就是要有高透光性(對可見光($\lambda=380 \sim 780 \text{ nm}$)的穿透率要達到80%以上)、高導電率(導電度在 $1 \times 10^{+3} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上)及高自由載子濃度(濃度達到 $10^{20}/\text{cm}^3$)。透明導電氧化物最早的文獻可追溯到1907年由Badeker 利用濺射法製備氧化鎘 (CdO) 薄膜開始【1】；1954年德國G. Rupprecht 首先發現氧化銦 (In_2O_3) 具有導電性，以金屬銦(In) 作為靶材，利用蒸鍍的方式沉積於石英基板上，之後在空氣的環境下，以 $700\sim 1000^\circ\text{C}$ 的溫度條件進行氧化熱處理，最後得到電阻係數為 $10^5\sim 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ 的透明 In_2O_3 薄膜，而 In_2O_3 薄膜的導電性來自於晶格結構上的本質缺陷 (intrinsic defect) 【2】。在電性方面，即藉由n型或p型摻雜物的摻入，提供自由載子，使薄膜具有導電性。在光學性質上，由於透明導電膜的載子是處於一種電漿狀態，與光的交互作用很強，當入射光的頻率小於電漿頻率時，入射光會被反射，一般金屬薄膜的電漿頻率在紫外光區；而金屬氧化物透明導電薄膜則落在紅外光區。所以金屬在一般情況下是不透明的，而金屬氧化物透明導電薄膜能讓可

見光透過，是因為其能帶間隙寬度(energy band gap)在紫外光區，故可以吸收紫外光，此特質將使透明導電薄膜具有光的選擇性(optical selectivity)【3】。

2-1-2 透明導電薄膜的分類

透明導電薄膜依材料性質可分為金屬及金屬氧化物薄膜兩種類型。

(一)金屬薄膜

金、銀、銅、鋁、鉑等金屬薄膜是良好的紅外線反射體，同時也會反射可見光，其自由載子的濃度約為 10^{23} cm^{-3} ，使得金屬的電漿頻率落在紫外光區，在可見光區是不透明的。如果要增加可見光區的透明度，同時又要維持紅外光區的強反射性，必須將金屬製成薄膜，厚度須在 3-15 nm【4】。理論上，金屬薄膜可以成為良好的透明導電薄膜，但是大部分的金屬在厚度小於 10nm 的薄膜時，都會變成島狀不連續膜，而使薄膜的電阻值升高。而且當島狀結構變大時，會造成入射光散射而非穿透。在其他條件都相同的情況下，要得到足夠的導電度需增加膜厚，但另外一方面會造成光吸收增加的問題。目前已經有許多不同的方法可以克服這種島狀不連續膜的缺點以得到導電率較高的薄膜。例如在基材表面加靜電場，以電子或離子撞擊基材表面，

或在基材表面與金屬膜間鍍上一層結合層等。雖然可以製得連續的金屬膜，但薄膜的導電率仍受到表面效應(surface effect)及雜質影響。

所謂表面效應是指傳導電子受到薄膜表面散射，因此基板表面和薄膜的平整性密切地影響到薄膜的導電率。當薄膜厚度低於電子的平均自由路徑(mean free path)時，電阻隨薄膜表面平整度的降低而急劇增加。另一方面則是必須克服雜質濃度的問題，若金屬膜內含金屬性的雜質，電阻率將升高 5 至 10 倍；若含有氧化物等絕緣體或半導體雜相，則電阻率將升高好幾個數量級。因此由上述說明可知金屬的透明導電薄膜極不易製備。故金屬導電薄膜較少使用。

(二)金屬氧化物半導體薄膜

為了在可見光下仍具有透明性，所選用半導體之能隙必須大於可見光的能量，即能隙必須大於3 eV以上。此種純半導體在室溫下是絕緣的，為了增加它的導電性，常會摻入一些雜質；摻雜的方式有兩種，一是摻入比原化合物的陽離子多一價的金屬離子，例如在氧化銦中摻錫的ITO膜【5~8】、在氧化錫中摻銻的ATO膜【9】；或摻入比其陰離子少一價的非金屬離子，如氧化錫中摻氟的FTO膜【10】。另一種方式是製造氧化狀態不完全(nonstoichiometric)的半導體化合物，即半導體內含有陰離子空缺。上述兩種摻雜方式都能有效提高薄膜的導電度。

對此類的透明導電膜而言，它的性質和摻雜離子有密切的關係。在選擇雜質時必須注意其離子半徑應小於且接近原化合物的金屬離子半徑，同時不會與原化合物起反應而形成次化合物(subcomponent)。因此，要得到良好的透明導電膜必須要控制膜的氧化狀態及雜質離子摻入的質和量。

金屬氧化物薄膜依其電性可分為 N 型和 P 型兩種，N 型氧化物半導體又可再分為摻雜型、二元及三元化合物等三類型，為透明導電薄膜的主要材料。

大家最耳熟能詳的TCO材料為ITO (tin-doped indium oxide)，其為摻雜氧化錫 (10wt%) 於氧化銦(In_2O_3)中所形成的N-type半導體化合物；或者以In與Sn的合金製成靶材，利用氣相沉積蒸鍍而得到低電阻之透明導電薄膜。一般ITO具有 $1 \times 10^3 \text{ S/cm}$ 以上之導電度及85% 之可見光穿透度，雖然現今已被許多光電元件所採用，但其物性的改善與提升仍是新一代TCO材料所必須面臨的研究課題【11】。

2-1-3 透明導電氧化物薄膜之應用

透明導電氧化物薄膜因具有良好的導電性、以及在可見光範圍下透明度高的特性，因而被廣泛應用於各種光電產品，例如：有機發光平面顯示面板(OLED)、平面顯示器(flat panel display)、觸控式面板

(touch panel)、太陽能電池、光電晶體、發光元件、電漿顯示面板 (plasma display panel, PDP)、光電轉換器、紅外線反射裝置等。因此，關於透明導電氧化物的材料開發、性質與製程的改良、及應用研究等等，此類相關題材因甚具發展潛力與應用價值，所以使得作為基板的 TCO 薄膜材料成為大家熱門研究的焦點。目前其應用大致可分為下列幾大項【12】：

1. 顯示器元件

因氧化鋅薄膜的能隙約為 3.37 eV (0K)【13~14】，可見光波長範圍內的能量大部分皆不被吸收，因此具有高透明度。利用添加鋁、鎵或銦等元素，比原化合物多一價的金屬離子，或製造出氧化狀態不完全的半導體化合物，有效的提高其導電度，在觸控板(touch panel)、太陽能電池、車用液晶顯示器等一些顯示器元件上，可代替常用之 ITO。

2. 表面聲波元件

表面聲波元件具有在信號處理上的潛力，其最主要應用在各種電子裝置上，如通信系統、濾波器、延遲線路、諧振器等。目前表面聲波裝置以發展薄膜結構為主，以氧化鋅薄膜為主流；主因為氧化鋅薄膜具有高溫穩定性、高機電耦合係數、高電阻率及具有

優先取向的結晶結構等表面聲波所需求的特性。

3. 感測器

近年來，利用氧化鋅壓電材料之正壓電效應，已經發展出利用微小變壓可將機械能轉換為電能的高感度、高精密度的壓力感測器，此種壓力感測器以應變計(strain gauge)為主流。另外，利用氧化鋅之逆壓電效應，使之在表面產生一表面聲波，由於表面聲波行進時，其振幅在固體表面最大，且隨著深度呈指數性衰減，它傳遞的機械能集中在離表面一個波長左右的深度，所以能量非常集中於表面，若有微量氣體分子吸附於表面，則會破壞其能量的分佈，影響其振動頻率，故可應用於氣體感測器。

對於透明導電薄膜而言，依不同的電性可分為不同的等級，並有不同之應用。日本松崎真空公司依其片電阻值分成幾個等級【15】：

(1) $300 \Omega/\square$ 以上

完全透光，適用於較不需導電性之處。例如影印紙(plain paper copy; PPC) 用 stage glass 防止帶靜電、觸控板、車用液晶顯示等。

(2) $300 \Omega/\square \sim 100 \Omega/\square$ ：

常用於扭轉向列(TN)、液晶盒(cell)，如液晶手錶、計算機等液晶

盒。

(3) $100 \Omega/\square \sim 40 \Omega/\square$:

用於小型點矩陣(dot)顯示板等扭轉向列液晶盒的微細電路圖(pattern)，同時也用於太陽能電池。

(4) $40 \Omega/\square \sim 10 \Omega/\square$:

用於文字處理機、液晶彩色電視等的超級扭轉向列(STN)液晶盒。

(5) $10 \Omega/\square$ 以下

使用於電漿顯示器(PDP)，電致發光顯示器(ELD)及電色顯示器等。



2-1-4 透明導電氧化物薄膜製備

透明導電氧化物薄膜(TCO)的成膜方法有許多種【16~19】，目前常用的製程又分為真空製程和非真空製程。真空製程包含射頻磁控式濺鍍(radio frequency magnetron sputtering)、離子束濺鍍(ion beam sputtering)、脈衝雷射蒸鍍(pulsed laser deposition)、原子層沉積(atomic layer deposition)等；而非真空製程則有溶膠—凝膠法(sol-gel)、化學水浴沉積法(chemical bath deposition)、高溫裂解噴塗(spray pyrolysis)

等。不過，適合大量生產且已經產業化的製程只有射頻磁控式濺鍍與溶膠－凝膠法而已。

磁控濺鍍法是利用惰性氣體(inert gas ions)在真空腔中施加電場形成電漿，利用惰性氣體離子加速撞擊金屬靶材，使金屬靶材解離成金屬離子，再與不同壓力的氧氣反應，最後沉積於基板成膜，所以可在低溫條件下，製備出低電阻係數、高透光性之高品質 TCO 薄膜。由於磁控濺鍍法成膜性佳、厚度均勻性高與再現性佳等優點，因此成為目前商業量產的主要製程。但此法有原料成本高、靶材使用率低、不容易回收，且需要高真空的設備，機台要求高且不易維護的缺點。

離子束濺鍍法(ions beam sputtering, IBS)的濺鍍原理是採用電子迴旋共振(electron cyclotron resonance, ECR)。其離子源是利用微波產生器來形成的，利用產生的微波控制電場的大小，使電子產生迴旋共振放電(ECR)，以產生高能的離子束撞擊靶材原子使其濺鍍在基板上，可以得到高緻密度的薄膜。

脈衝雷射沉積是將準分子脈衝雷射器所產生的高功率脈衝雷射束聚焦作用於靶材表面，使靶材表面產生高溫及熔融，並進一步產生高溫、高壓之離子體($T \geq 10^4$ K)，使其靶材表面的原子/分子揮發並沉積到基板上形成薄膜。脈衝雷射具有很快的蒸鍍速率，其優點是所

鍍出來的薄膜成分與靶材的組成相近且薄膜的品質佳。

原子層沉積(atomic layer deposition, ALD)法是利用製成氣體與材料表面進行化學吸附反應，因此種反應具有「自我侷限」(self-controlled process)特性，使得每一次進氣循環過程，僅形成厚度為單層(monolayers)或次單層(submonolayers)原子薄膜，此項特性使得控制鍍膜厚度的精確性可達原子級的尺度；相較於其它鍍膜製程，ALD 技術形成的薄膜，其成長過程被侷限在材料表面，使薄膜具有高階梯覆蓋率及極佳的均勻性。又 ALD 是屬成核控制薄膜，因此形成奈米晶(nanocrystals)。



溶膠—凝膠法的製備屬於一種無機的聚合反應，以金屬醇氧化物 $[M(OR)_n, \text{alkoxide}, M: \text{金屬元素}, OR: \text{烷氧基}]$ 或無機金屬化合物 $[MX, M: \text{金屬元素}, X: \text{陰離子}]$ 作為反應之前驅物(precursor)來源。由前驅物的分類，可將製備程序分為 DCS (destabilization of colloidal solution) 與 PMU (polymerization of molecular units) 兩種方法【20】。DCS 是利用無機金屬化合物或水合金屬氧化物作為前驅物，以酸或鹼作為膠解劑進行膠解，由此得到穩定之溶膠；而 PMU 則是利用醇氧化物作為前驅物，並以酸或鹼作為水解反應之催化劑。

溶膠—凝膠法的反應機制，主要分為水解(hydrolysis)及聚縮合

(polycondensation)反應兩步驟。首先，前驅物會在溶液中進行水解，經水解後所得到的中間產物(水合物質或含氫氧根離子之化合物)會繼續進行聚縮合反應，形成微小粒子(通常粒徑大小範圍在1~100nm之間)，以獲得均勻分散著微小膠體粒子的溶液，此溶液即為溶膠(sol)。因為溶膠粒子粒徑小，粒子和粒子間易受凡得瓦力和粒子電荷影響而產生電雙層效應，粒子間會相互碰撞形成布朗運動，使粒子分散在溶液中不易沉澱。在部分溶液蒸發後，粒子濃度相對提高，粒子間引力增加而互相連結在一起，形成二維或三維的網狀結構，即為凝膠(gel)狀態。溶膠—凝膠製成示意圖如圖2-1所示【21】。

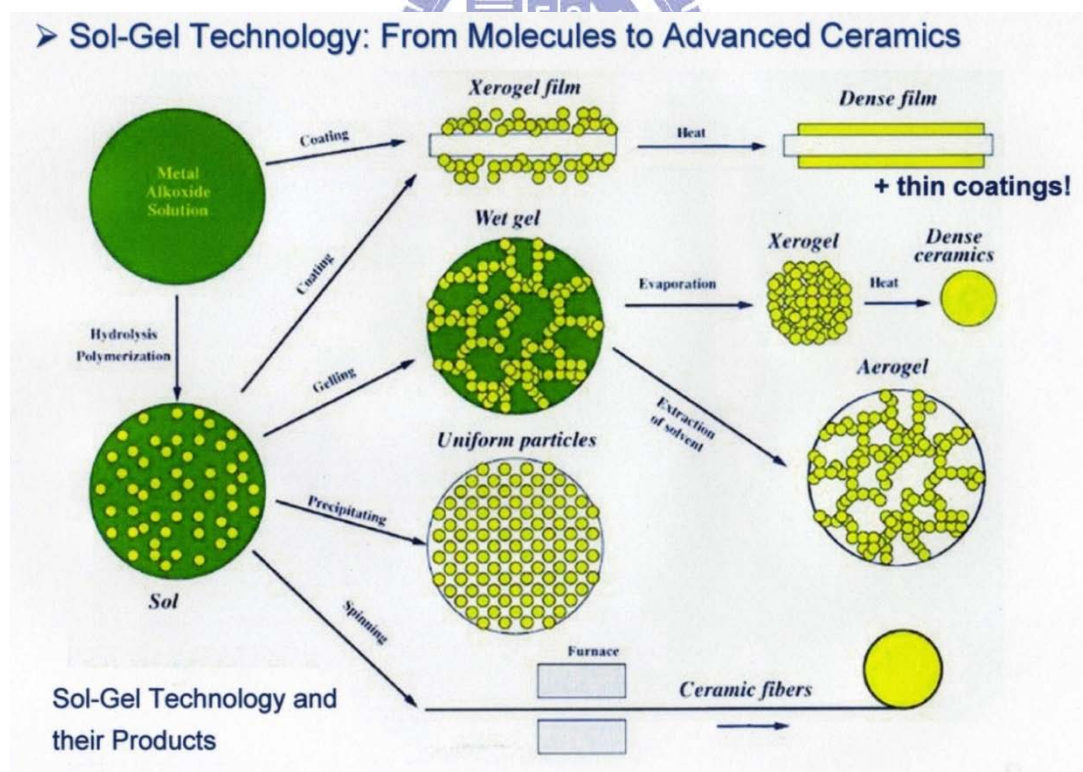


圖2-1：溶膠凝膠法製程示意圖【21】

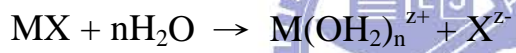
溶膠-凝膠法主要有(1)水解與縮合(2)凝膠化(3)老化(4)乾燥與(5)緻密化等五個程序【22】。

(1)水解過程主要是把烷氧基(OR)或陰離子(X)取代成羥基(OH)，進而誘發縮合反應。

金屬醇氧化物的水解：



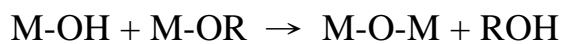
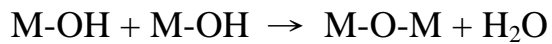
金屬鹽類的水解：



縮合反應的功能則是把含有OH基的金屬醇氧化物與其它醇

氧化物的OH⁻基或OR⁻基反應形成架橋氧鍵(bridging

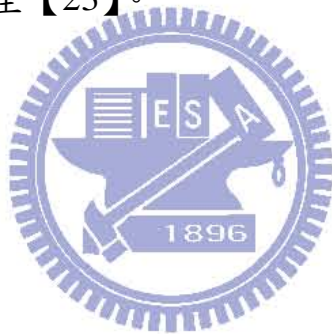
oxygen)，釋出水或醇類。



(M:金屬元素，R:烷基-alkyl group)

(2) 凝膠化(gelation)：

凝膠形成的時間從幾小時到幾天都有可能，主要由前驅物的種類來決定；而金屬醇氧化物的反應性比金屬鹽類高，易發生水解與縮合反應，再加上有機溶劑與水反應會產生容易揮發的ROH，所以醇氧化物溶液的膠化只需要幾個小時來形成三度空間的網狀結構。另外，凝膠化的膠體會繼續進行聚縮合反應來增加網狀結構的緻密性。可藉由溶劑的移除或提升pH值，來加速凝膠化的發生【23】。



(3) 老化(aging)：

在凝膠形成以後，縮合反應並不會馬上停止，隨著溶膠放置的時間增加，其黏度會隨之增加，稱之為老化(Aging)；而老化的主要目的是使縮合反應更完全，使網狀結構的強度與緻密性更加完整。影響老化進行速率的因素主要有溫度、pH值與時間效應等。

(4) 乾燥：

乾燥的目的是在去除凝膠化網狀結構上殘留的有機溶劑。通常會以熱重分析儀(TGA)先了解溶膠的熱裂解行為後，再決定去除溶劑的乾燥溫度。

(5)緻密化(densification)熱處理：

乾燥完的薄膜還需要進行一道熱處理程序，即為緻密化熱處理，其主要目的是要讓凝膠膜轉換成緻密結晶化的氧化物型態。

溶膠—凝膠法通常具有原料純度高、薄膜組成容易控制、成份均勻性佳，以及可以大面積塗佈基板等優點；但因其溶劑與安定劑都是屬揮發性的液體，甚至為有毒性的化學物質，其製程對人體可能有潛在的危險。

化學水浴沉積(chemical bath deposition)法是一種液相薄膜沉積技術，其方法是將清洗過的基板浸置於反應溶液中，不需要外加電場，在低溫常壓的狀態下經由控制反應物的錯合與沉積作用，於基板上沉積出薄膜。化學水浴沉積法具有成本低、低溫操作以及製程簡單容易的優點，且可以大面積的成長薄膜易於大規模的量產。但化學水浴法受限於反應物的來源，使其薄膜厚度在增加到某一限制

後，就不會再繼續增加【24】，且在反應過程中會出現均相反應 (homogeneous reaction)與異相反應(heterogeneous reaction)共存的情況發生，此兩種反應會產生互相抵制的現象，而影響薄膜在基板上的附著性(adherence) 【25】【26】。

整體而言，在真空製程下沉積的薄膜比非真空製程沉積的薄膜有較佳的結晶品質以及較高的緻密性，且在真空製程下沉積的 TCO 薄膜有較高的載子遷移率，但真空製程的缺點在於設備昂貴以及薄膜較難大面積化；而相對的，非真空製程沉積的 TCO 薄膜則不需昂貴的真空設備，在一般大氣的環境下即可得到大面積的薄膜。雖然非真空製程所生產的薄膜缺陷較真空製程多，但薄膜整體特性的表現在光電產業仍屬可接受的範圍，因此受廠商的青睞。

2-1-5 透明導電薄膜的導電性質與光學性質【3】

透明導電膜的導電原理

化學計量比(stoichiometric)的金屬氧化物膜具有很高的能帶間隙寬度(wide band gap)的絕緣物。本章節討論如何得到高導電性的金屬氧化物膜及針對導電機構(conduction mechanisms)詳細討論：

1. 載子濃度(carrier concentration)

金屬氧化膜的高導電性，是由於高自由能載子濃度(free carrier concentration)且主要載子是電子(約 $10^{20} \sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$)。一般認為，高載子濃度有兩個原因：



(1) 非化學計量比(non-stoichiometric)金屬氧化物。非化學計量比的金屬氧化物是因為氧空缺(oxygen vacancies)即陰離子空缺(anion vacancies)或是陽離子晶隙雜質(interstitial cation)所造成，這些缺陷可能會提供多餘的電子或是再略低於導帶(conduction band)的能隙位置形成一淺層施體能階(shallow donor level)，使得金屬氧化物具有導電性。以 ITO (indium tin oxide)透明導電膜為例，導帶(conduction band, CB)底部主要是由銦原子 5s 的空軌域所形成，價帶(valence band, VB)頂部則主要是被氧原子的 2p 軌域所佔據，氧

空軌域環繞在銦原子周圍降低導帶約 0.03 eV 形成淺層施體能階，使得 ITO 具有良好的導電性。

(2) 不純物摻雜(impurity dopant)。摻雜不純物通常是比金屬氧化物薄膜的陽離子還高價的陽離子或是比氧還低價的陰離子，這些摻雜會增加 n 型金屬氧化物的電性。以 AZO 透明導電膜為例，不純物摻雜為三價的鋁取代二價的鋅而放出一個自由電子，當摻雜濃度很高使得 AZO 成為 n 型退化型(degenerate)半導體，費米能階(Fermi level)由原本低於導帶 0.04eV 的位置而進入導帶中。另外值得一提的是氧化錫(tin oxide)透明導電膜為例，不純物摻雜為五價陽離子銻，在取代錫離子後會放出一個自由電子而提高自由載子濃度，使氧化錫的導電性更好；如果摻雜物為比氧離子還少一價的陰離子如氟離子(即 FTO)，取代氧離子後同樣會放出一個自由電子提高自由載子濃度。研究發現氟離子的摻雜所得的薄膜遷移率(mobility)比銻離子摻雜薄膜來的高【27~28】。

2. 遷移率(mobility)

透明導電薄膜的遷移率，在不含摻雜物的 In_2O_3 、 SnO_2 及 ZnO 的單晶樣品分別為 160、260 及 $180\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 。一般薄膜樣品的結晶性比單晶要差，所以這些數值可以說是遷移率的上限值，實際的遷移

率則由載子在晶體內的散射決定。載子的散射機制有以下五種：(a) 游離摻雜物散射，(b) 中性摻雜物散射，(c) 晶格振動散射，(d) 差排散射，(e) 晶界散射。這些散射機制分別有不同溫度的依存性，用低溫(室溫到液態氮溫度)的Hall效應量測，可以推斷實際上何者的貢獻最大。對於電阻率 $10^{-4} \Omega\text{-cm}$ 的 ITO 在 Hall 效應量測結果顯示，低溫時遷移率幾乎與溫度無關，因此可以得知這時的晶格振動散射與差排散射的機制並不重要。在品質優良的導電薄膜中，載子的平均自由徑與晶粒尺寸相比，小了一個數量級以上，因此判斷晶界散射也不重要。另外在一些透明導電薄膜中，隨著摻雜物濃度的增加，散射機制會由晶界散射轉變成游離摻雜物散射。也就是說，隨著摻雜物的添加而在晶體內生成的游離散射中心，在高摻雜的透明導體內才是載子散射的主要原因。游離摻雜物是指和原來存在於晶體內的離子有不同價數的摻雜離子，例如： In_2O_3 晶體中置換 In^{3+} 位置的固溶 Sn^{4+} ；或是上面所提到的 ATO(Sn-Sb 氧化物)和 FTO 透明導電膜都是屬於游離摻雜。游離摻雜物與自由電子間的庫倫力是引起散射的原因，所以許多人認為 FTO 遷移率比較好的主要因素是因為 ATO 的銻原子的游離散射較強，使得 ATO 的遷移率變差【29~30】。一般遷移率 $\mu = \frac{e\tau}{m^*}$ ，其中 τ 為 Relaxation Time(載子移動時，由一次散射到下一次散射的時間)，與結晶構造有關；而 m^* 為載子的有效質量。有效質量越小，載子在電

場中的移動越快，因此 μ 主要取決於有效質量。

透明導電膜的光學性質

透明導電薄膜在紅外光區(2~100 μm)有大的反射率，在可見光區(0.4~0.7 μm)有高的穿透率，在紫外光區有高的吸收率，在不同的電磁波範圍內表現出不同的特性，具有光選擇性(optical selectivity)。典型的 TCO 膜穿透和反射光譜如圖 2-2 所示，由圖中可以看出，藉由 λ_g (VB 到 CB 能帶間隙波長)和 λ_p (電漿頻率決定的波長)可把光譜分成三區：

- (1) 紅外光區($\lambda > \lambda_p$)為高反射低穿透。典型的金屬或 TCO 其載子處於一種電漿狀態，一般在電漿中穩定存在的電漿振動為縱波，量子化的電漿振動稱為 Plasmon，因此電磁波(橫波)不會與電漿振動產生干涉；但如果考慮電場向量，在電漿表面朝表面方向生成的電漿振動(縱波)則能夠產生干涉。所以金屬或 TCO 中載子形成的電漿振動會與光產生交互作用，當入射光的波長大於電漿頻率決定的波長(即電漿波長， λ_p)時，入射光會被反射；對金屬而言電漿頻率是在紫外光區，而對 TCO 而言是在紅外光區，所以金屬在可見光區有高的反射率而不透明，而 TCO 恰好能讓可見光穿透而呈現透明狀。圖 2-2 中看到的吸收就是表面電漿振動的共振吸收。

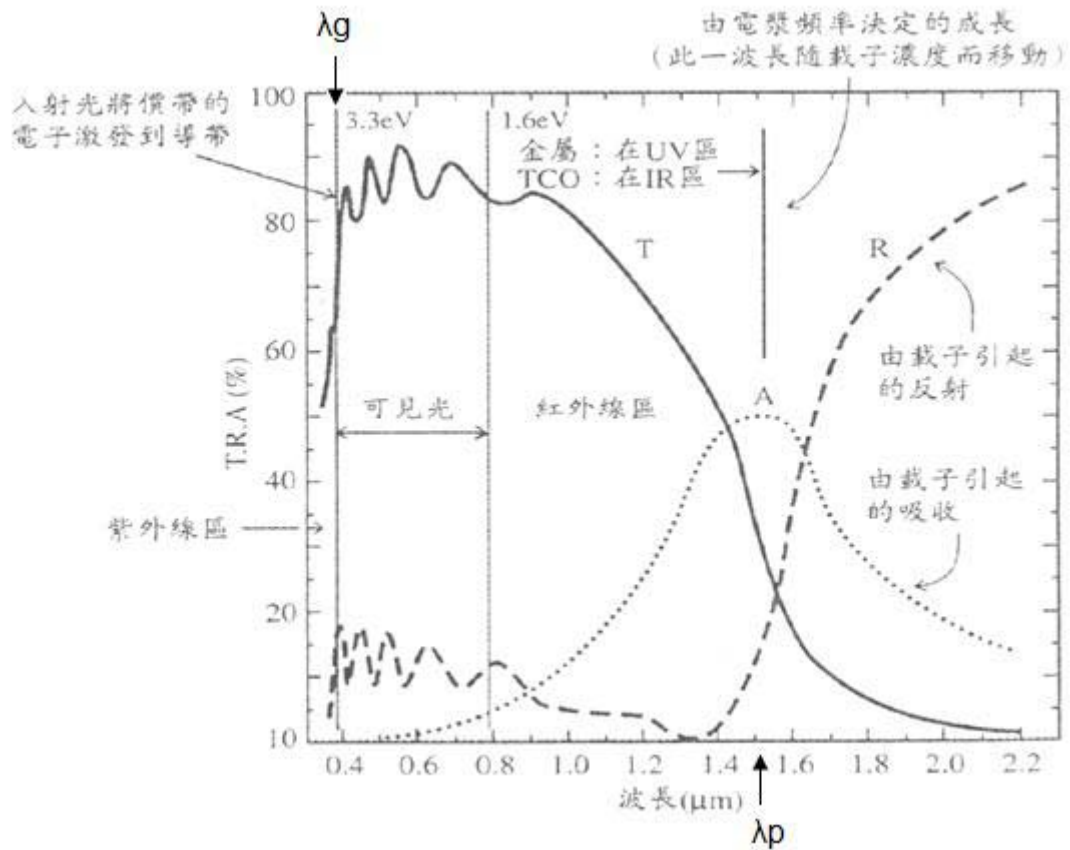


圖 2-2 TCO 的光穿透、反射與吸收光譜的代表圖【3】

- (2) 在可見光區及近紅外光區($\lambda_p > \lambda > \lambda_g$)為高穿透，低反射。在 In_2O_3 、 SnO_2 與 ZnO 等 TCO 膜中，為了減低電阻率，必須分別加入 Sn、Al、Sb 等摻雜物以提高載子濃度。但是載子濃度增大會影響透明性，因為自由電子會吸收振動頻率比其電漿頻率低的光。電漿頻率 ω_p 為

$$\omega_p = \left(\frac{ne^2}{\epsilon_0 \epsilon_\infty m_\infty} \right)^{1/2} \dots\dots\dots(2-1 \text{ 式})$$

其中 n 為載子濃度， e 為電子電荷， ϵ_0 為真空中的介電係數， ϵ_∞ 為高頻介電係數， m_∞ 為傳導有效質量(Conductivity Effective Mass)。隨著 n 的增加， ω_p 也變大，光吸收的範圍也由近紅外光區擴展到可見光區。所以在可見光區透明性要求的前提下載子濃度必須抑制在 $2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 以下【14】【31】。

- (3) 在紫外光區($\lambda < \lambda_g$)為高吸收，低穿透。當入射光能量大於能帶間隙(energy band gap)時，會將價帶的電子激發到導帶，所以透光範圍在短波長的界線(即能帶間隙波長 λ_g)是由能帶間隙決定。生成的載子會佔據導帶的底部，使帶有原來能隙能量的光無法將價帶的電子激發遷移到導帶的底部，要遷移到導帶的空位必須要有更高的能量。這種吸收端的能量朝高能量移動現象稱為 Burstein-Moss shift(B-M shift)，可用圖 2-3 簡單地說明。當導帶的底部被佔據後，帶有原來能隙能量 E_{g0} 的光無法將價帶的電子激發到導帶的底部，必須有更高的能量 E_g 才能將電子激發到導帶。B-M shift 會將吸收端朝高能測移動； λ_g 變小，使得 λ_g 至 λ_p 的波長範圍變大，故「透光窗戶」變大。

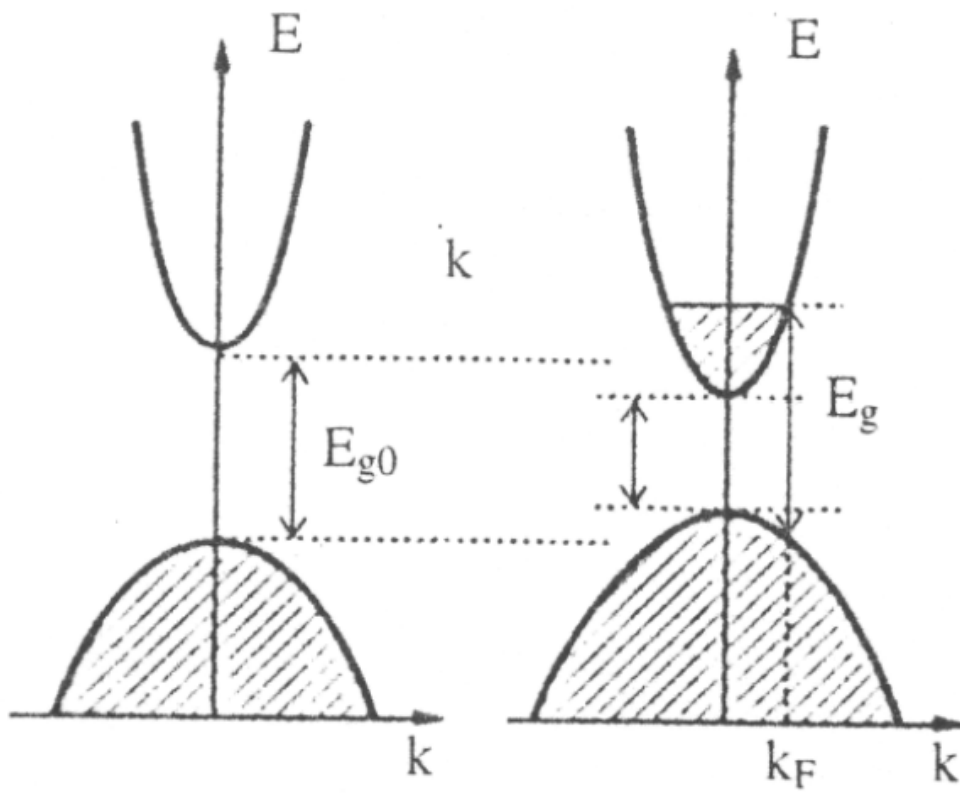


圖 2-3 Burstin-Moss (BM) shift 之示意圖【3】



2-2 非晶氧化物 InGaZnO₄ 簡介

非晶質透明氧化物InGaZnO₄(a-IGZO)是屬於n-type的非晶質透明氧化物半導體(amorphous transparent oxide semiconductor, a-TOS)

【32】。而a-IGZO薄膜具有許多優良的特性，例如：可以在低溫環境下沉積、薄膜電子遷移率(electron mobility)可達 $10 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{S}^{-1}$ 以上、載子濃度容易控制，和具有寬能帶間隙(wide band gap)(約2.8~3.5 eV)

【33~34】，可見光穿透率大於80%，並且在基板彎曲5%時不影響原件特性【35】利用其多種成分組成，可幫助薄膜在製造過程時仍保有非晶質結構【34】。而a-IGZO是以In₂O₃、Ga₂O₃、ZnO等三種化合物混合組成的。其化合物可表為InGaO₃(ZnO)_m, $m \leq 4$ 。InGaO₃(ZnO)_m的金屬離子具有(n-1)d¹⁰ns⁰的電子組態，與氧離子的化學鍵屬於sp混成軌域鍵結，不具方向性，而提升了導電度與載子遷移率(如圖2-4)。以M-O-M的方式表示InGaO₃(ZnO)_m化合物的鍵結；由於金屬離子的主量子數n不同，則金屬離子彼此的波函數重疊區域大小亦不同；主量子數大的原子，s軌域範圍較廣，波函數重疊區域亦較大，而成為主要的載子傳導路徑。而主量子數小的原子，其s軌域重疊區域較小，且可能在(M-O-M)_n的鍵結中造成縫隙(cleavage)。由於ZnO的4s組態軌域範圍較小，故ZnO原子比例將影響InGaO₃(ZnO)_m化合物的電性。

由以上觀點，我們可以推測要製作具有較高電性的IGZO透明導

電薄膜，可藉由提高 In 原子的比例來增加薄膜的傳導路徑。

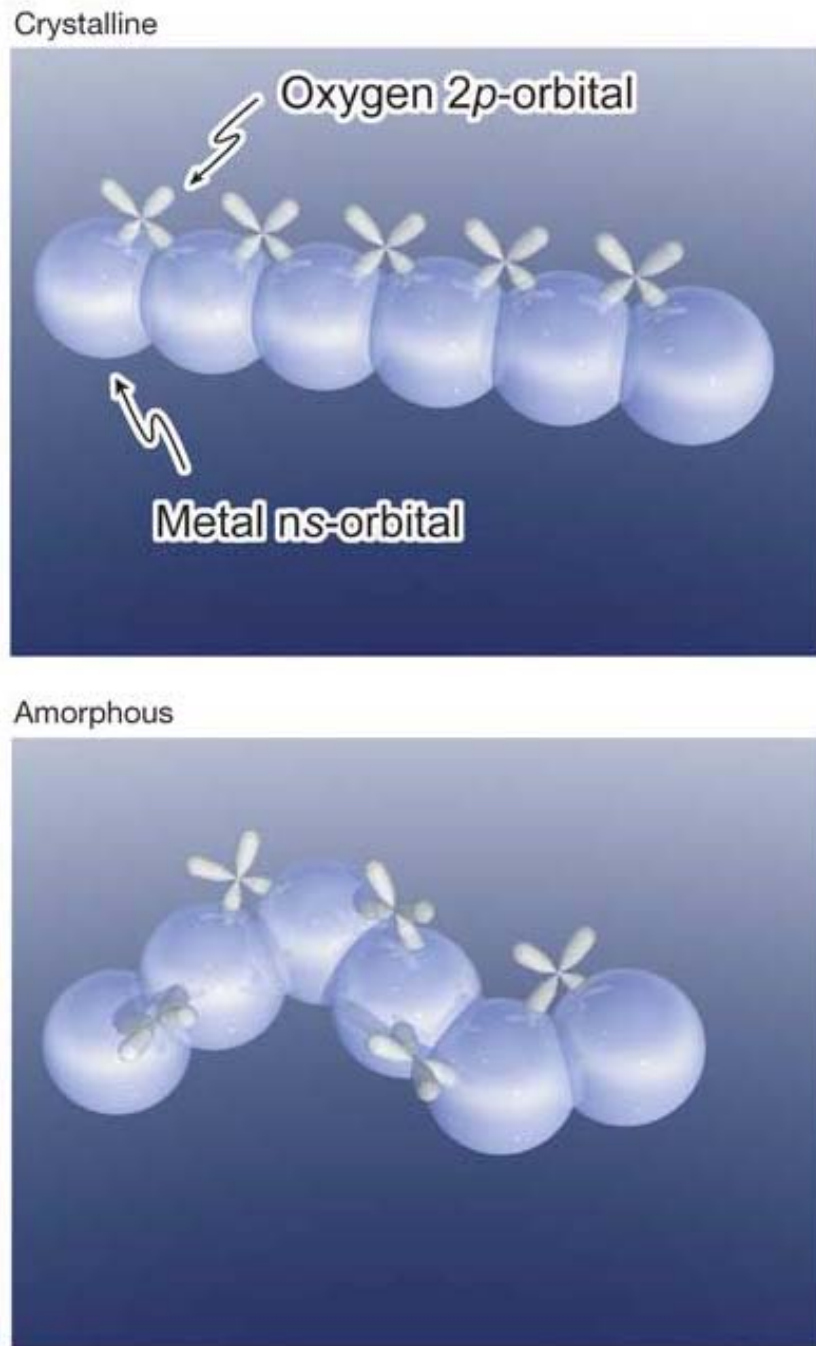
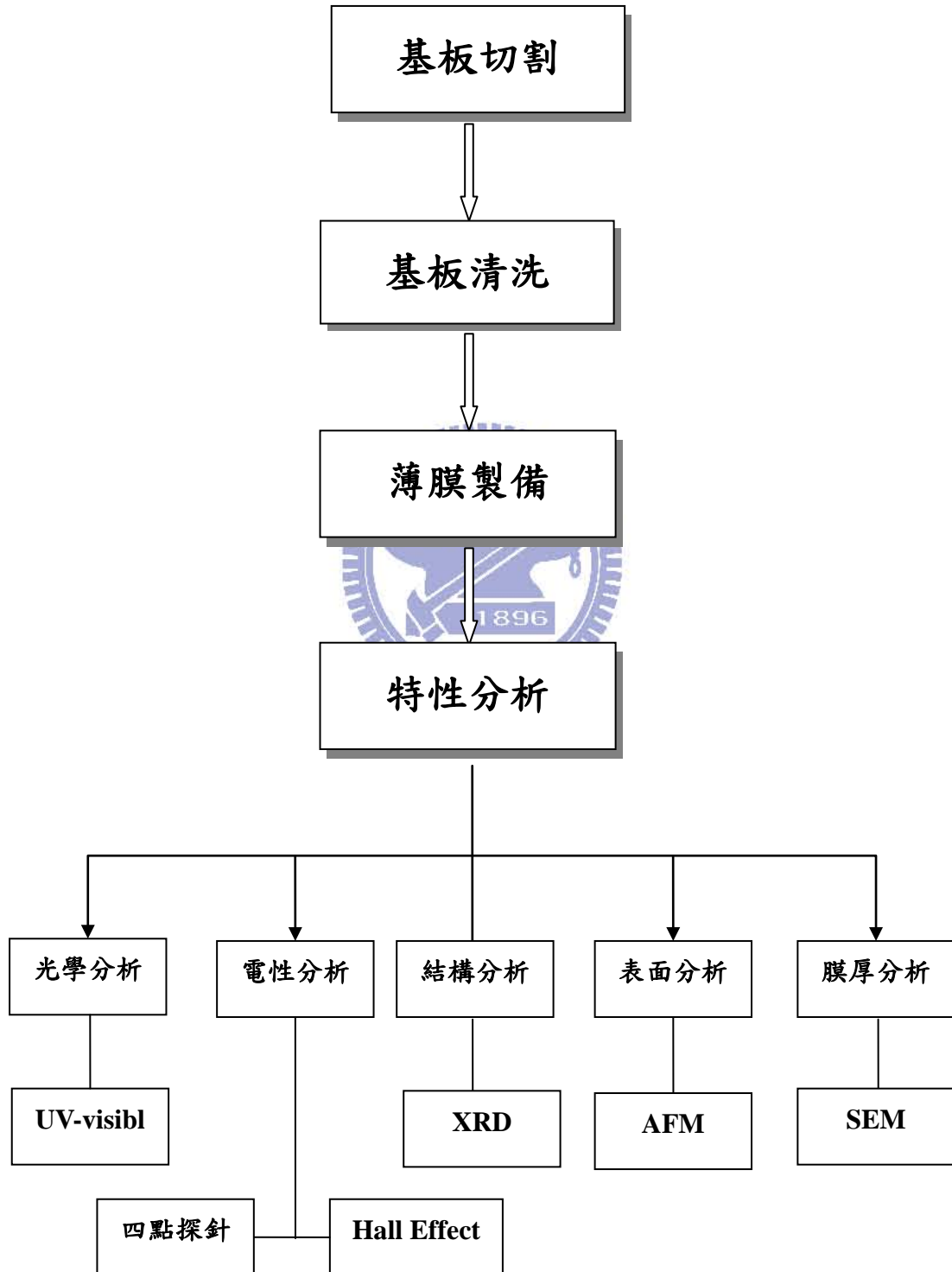


圖 2-4：離子氧化半導體的電子傳導路徑軌域概念圖【34】

第三章 實驗參數與研究方法

3-1 實驗與分析流程



3-2 實驗材料

3-2-1 藥品

1. 非離子型複合界面活性劑(polyethylene glycol trimethylnonyl ether)：係 Sigma-Aldrich 公司出品之試藥。
2. 2-甲氧基乙醇(2-methoxyethanol, $\text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_4\text{OH}$)：係 Alfa Aesar 公司出品之試藥。
3. 單乙醇胺(monoethanolamine (MEA), $\text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_2$)：係 J.T.Baker 公司出品之試藥。
4. 醋酸鋅(zinc acetate, $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)：係 J.T.Baker 公司出品之試藥。
5. 硝酸銦(indium(III) nitrate, $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)：係 Sigma-Aldrich 公司出品之試藥。
6. 硝酸鎳(gallium(III) nitrate, $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)：係 Sigma-Aldrich 公司出品之試藥。
7. 醋酸(acetic acid, CH_3COOH)：係 J.T.Baker 公司出品之試藥。



3-2-2 工作氣體

氬氣($\text{Ar}_{(g)}$):純度 99.99% , 新大氣體公司生產。

氫氣($\text{H}_{2(g)}$): 純度 99.99% , 新大氣體公司生產。

氮氣($\text{N}_{2(g)}$): 純度 99.99% , 建發氣體公司生產。

3-2-3 基板材料

玻璃基板：型號 Corning EXG , 係康寧公司生產。

3-3 儀器設備



1. 旋轉塗佈機(spin coater)
2. 加熱板：係 IKA 公司出品之 C-MAG HS10 型產品。
3. 管型爐(tube furnace)：係 Lindberg/blue M 公司出品之 STF 55453C 型產品。
4. 四點式探針(four point probe)：係 Changmin. Tech.公司出品之 CMT-SR2000N 型產品。
5. 紫外光/可見光光譜儀(UV/VIS spectrophotometer)：係 Hitachi 公司出品之 U-3900H 型產品。

6. X 射線繞射儀(X-ray diffractometer，簡稱 XRD)：係 Siemens 公司出品之 D-5000 型產品。
7. 高解析度掃描式電子顯微鏡(high resolution field emission scanning electron microscope，簡稱 HR-FESEM)：係日本 JEOL 公司出品之 JSM-6500 型產品。
8. 霍爾效應量測系統(Hall effect measurement system)：機型為 HMS-3000。
9. 原子力顯微鏡(atomic force microscopes, AFM)：係 Veeco 公司出品之 D-5000 型產品。
10. 熱重分析儀(TGA)：係 T.A.公司出品之 Q-500 型產品。
11. 微波電漿系統(microwave plasma system)：係 PVA Te Pla 公司出品之 PS400 型產品。



3-4 實驗步驟

3-4-1 溶液的配製

以溶膠—凝膠法製備 IGZO 膠體溶液，其原理為利用金屬鹽類溶解於醇類溶劑中，金屬離子與醇類經由水解、縮合兩步驟，即可獲得該金屬氧化物之膠體粒子。

1. 取適量 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 置入於燒杯中。
2. 分別取適量的 2-methoxyethanol 與 MEA(MEA/ Zn^{2+} molar ratio 為 1:1)，加至由步驟 1.所配置之樣本瓶中，攪拌至 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 粉末完全溶解。
3. 另取適量的 $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 與 $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (In/Ga molar ratio 為 1/1、3/1、5/1)置入於圓形燒杯中，再將步驟 2.所製得之溶液至於圓形燒杯中，混合攪拌，並滴入適量的醋酸，配製成澄清的 IGZO 溶液。
4. 將由步驟 3.所製得之混合溶液置於恆溫水槽，並裝載回流設備，經持溫 60°C 均勻攪拌 4 小時，即可得到均相之 IGZO 膠體溶液 (IGZO sol)。
5. 將 IGZO 膠體溶液放置 24 hr 進行老化(aging)，使溶液的縮合反應更完全。

經由上述步驟可取得 IGZO 均相膠體溶液，再去進行後續步驟。

3-4-2 溶液之熱重分析—thermogravimetry analysis

(TGA)

IGZO 溶液的 TGA 分析以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升溫速率在空氣下進行分析，分析結果如圖 3.1~3.3 所示，在 $25^{\circ}\text{C}\sim 40^{\circ}\text{C}$ 的重量損失是因為有機溶劑的熱裂解與醋酸鋅的醋酸鍵裂解揮發造成，與文獻【36~37】有類似的結果；而在 $40^{\circ}\text{C}\sim 230^{\circ}\text{C}$ 此階段的重量損失則為硝酸銻和硝酸鎘分解成氫氧化銻和氫氧化鎘所造成；在 230°C 會有一根放熱峰，這是因為金屬氫氧化物變成金屬氧化物所導致，在此溫度下的重量損失也可解釋為金屬氫氧化物的去氫過程。之後整體重量才不再改變而維持在 15% 左右，由此資料可了解本實驗 IGZO 溶液的裂解情形，而決定所需要的退火溫度。

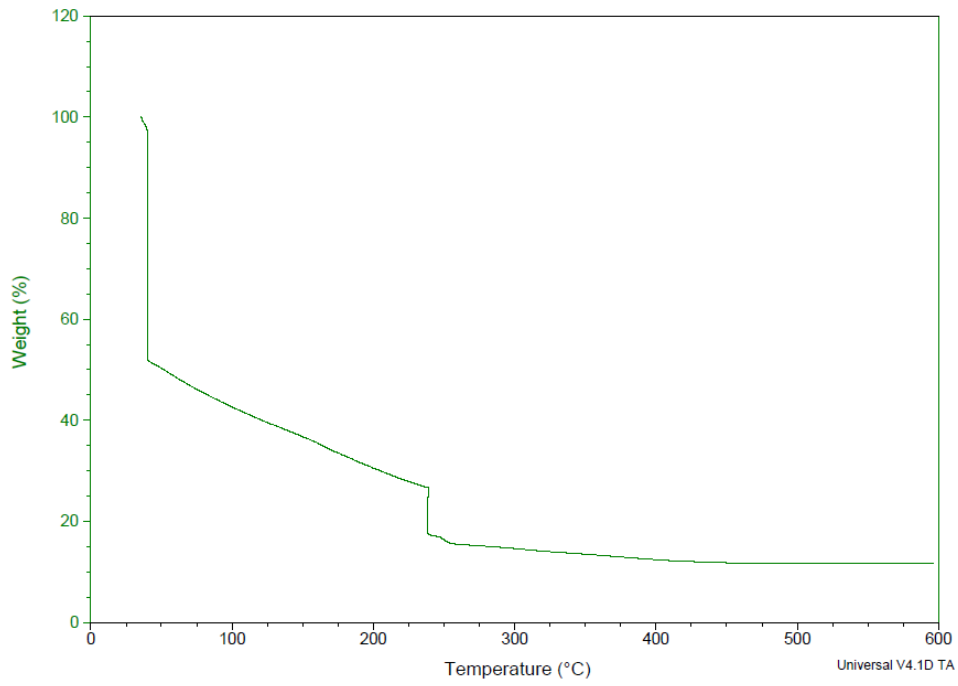


圖 3-1 : In:Ga:Zn 為 1:1:2 溶液的 TGA 圖

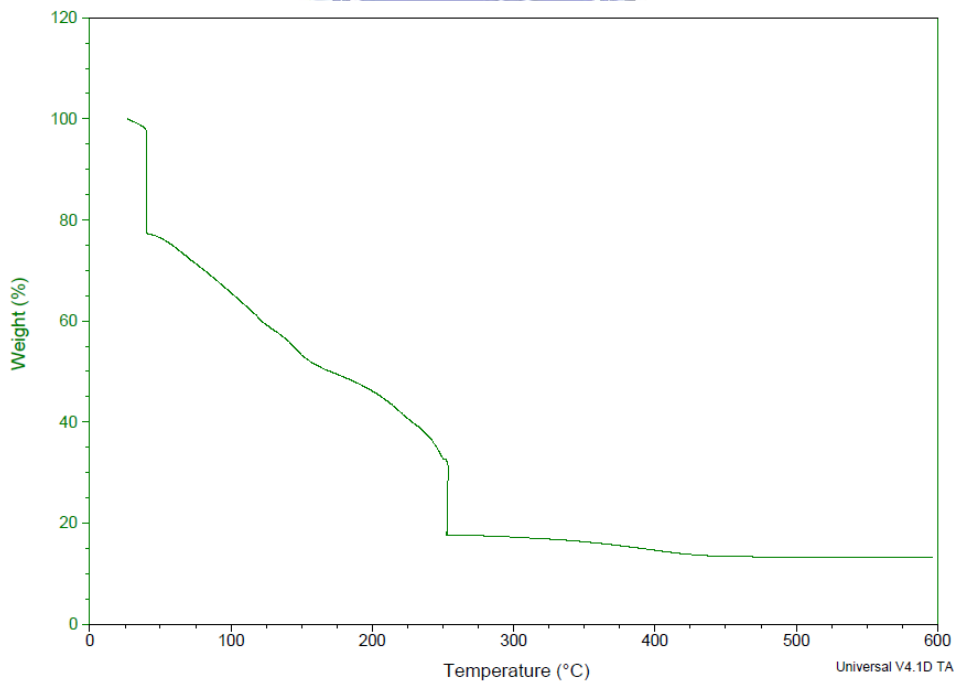


圖 3-2 : In:Ga:Zn 為 3:1:2 溶液的 TGA 圖

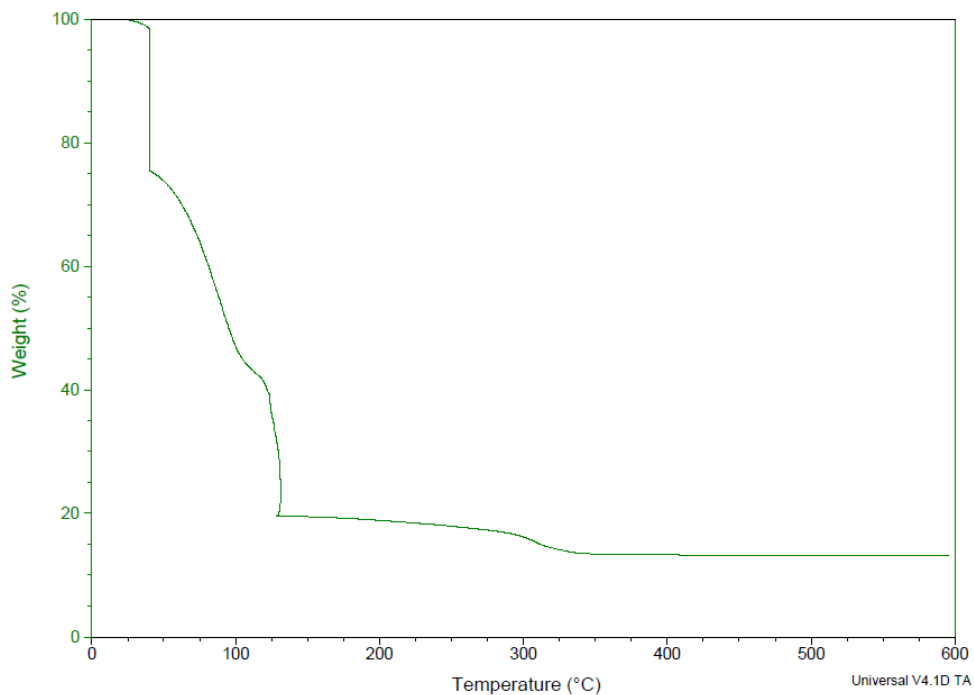


圖 3-3：In:Ga:Zn 為 5:1:2 溶液的 TGA 圖



3-4-3 基板前處理

- (1) 玻璃基板先以清潔劑浸泡，放入超音波水槽內震盪 10 分鐘。
- (2) 取出後以去離子水沖洗，再放入去離子水中以超音波水槽中震盪 5 分鐘。
- (3) 接著使用 99.99% 的酒精以超音波震盪器震盪 20 分鐘。
- (4) 取出後以去離子水沖洗，再以高壓氮氣吹乾，及完成試片清洗。

3-4-4 試片表面改質

將清洗完畢的試片，在旋轉塗佈前，先用 O₂ plasma 做表面改質處理。試片經表面改質後，可以有效地降低試片表面張力，有利於旋轉塗佈時溶液的附著性。



圖 3-4：微波電漿系統

3-4-5 旋轉塗佈法成膜

將靜置一天時效後的溶液，一次取 1 毫升(多量)，緩慢滴入玻璃基板中，再以轉數 1000 rpm 和 3500 rpm，分別旋轉鍍膜 10 秒及 20 秒。旋轉鍍膜主要是利用離心力，將多餘的溶液甩出基板，而前 10 秒是為了將多餘的溶液甩開，將多餘的溶液甩開後會有一層平整的薄

膜形成在基板上；後 20 秒則是為了使薄膜表面平坦化且讓包含在溶液中的有機溶劑持續揮發，有效控制膜厚，形成我們所需平整的薄膜。然後將試片放置於 90°C 和 180°C 的加熱板上，各加熱 10 分鐘進行乾燥處理，乾燥主要目的是將旋轉鍍膜時披覆在基板上的薄膜內部有機溶劑揮發，形成我們所需的氧化物薄膜。乾燥後再進行第二次的鍍膜，反覆乾燥與旋鍍多次，以達到所需的厚度後，再施以退火熱處理，即可得到本實驗所製備的透明導電薄膜。



圖 3-5：旋轉塗佈機

3-4-6 成膜熱處理

將我們所製備的薄膜，分別以不同的退火溫度進行退火熱處理。熱處理條件是在氫氣氣氛下先升溫至 400°C 持溫一小時，目的是將乾燥過程中成膜內所含有未揮發的有機溶劑全部揮發，再進行第二次的退火熱處理。

第二次退火熱處理，所使用的退火氣氛為(90%N₂ + 10%H₂)還原氣氛，依據實驗設計上的不同，通入不同的壓力來探討其性質的變化。本實驗首先利用三種氣氛壓力分別為：負壓、正壓與一般大氣壓力；發現唯有在“正壓”的還原氣氛環境下，才有較佳的導電性，故後續實驗均使用正壓的還原氣氛來進行熱處理。退火的溫度分別是 300°C、350°C、400°C 和 450°C。其升溫速率將以 10°C/min 緩慢升至我們所需的熱處理溫度，持續持溫一小時後，再以爐冷的方式冷卻，等待試片到達室溫後，即可得到我們所需要的透明導電薄膜。

3-5 分析與鑑定

3-5-1 光學性質分析儀器

本實驗使用紫外光/可見光光譜儀來量測可見光區 IGZO 薄膜的穿透率，量測穿透光譜之波長範圍為 300~900 nm。紫外光/可見光光譜儀是一種分析材料穿透率及反射率的儀器，其原理乃根據光電效應。當分子中的電子間遭受到光線的照射時，會吸收特定的能量產生躍遷；而不同的光線能量會造成不同的電子躍遷，在紫外光/可見光的範圍，即形成紫外光/可見光光譜。



3-5-2 電性分析儀器

3-5-2-1 四點探針(4-point probe)


四點探針(4-point probe)是常用來量測薄片電阻的工具，只要在其中兩個探針間加上固定之電流，並同時量測另外兩個探針間之電壓差值，如圖 3-6 所示，就可以計算出片電阻(sheet resistance)。一般探針的間隔 $S_1=S_2=S_3=1\text{mm}$ ，假設薄膜面積無限大之狀況下，若電流 I 加在 P_1 與 P_4 之間，則片電阻 $R_s=4.53V/I$ ，此處的 V 為 P_2 與 P_3 之間的電壓；若電流在 P_1 與 P_3 之間，則片電阻 $R_s=5.75V/I$ ， V 為 P_2 與 P_4 之間的電壓。通常都會進行四次量測，依程式依序進行上述兩

種量測組態，並改變每一種組態的電流方向來減少邊緣效應以得到更準確之數值。片電阻是傳導性材料之重要特性之一，通常會受到晶粒尺寸、薄膜厚度、合金比例與雜質濃度等因素影響。

片電阻為一定義之參數，一條導線之電阻可以表示成：

$$R = \rho (L/A) \dots\dots\dots(3-1 \text{ 式})$$

其中 R 代表電阻， ρ 表導體之電阻係數，L 為導線之長度，而 A 為該導線之截面積；若導線為一長方形之導線，寬度為 W，厚度為 t，長度為 L，則電線的電阻可寫成：



$$R = (\rho L)/(Wt) \dots\dots\dots(3-2 \text{ 式})$$

若為長寬相等的正方形薄片導線，即 $L=W$ ，則上列之等式可改寫成：

$$R = \rho / t \dots\dots\dots(3-3 \text{ 式})$$

其中電阻率 ρ 主要由摻雜物的濃度來決定，而厚度 t 主要由摻雜物的接面深度來決定，經由已知的離子能量、離子的種類和基板的材料，就能估計接面的深度，因此量測片電阻可以獲得有摻雜濃度之資料

【38】。

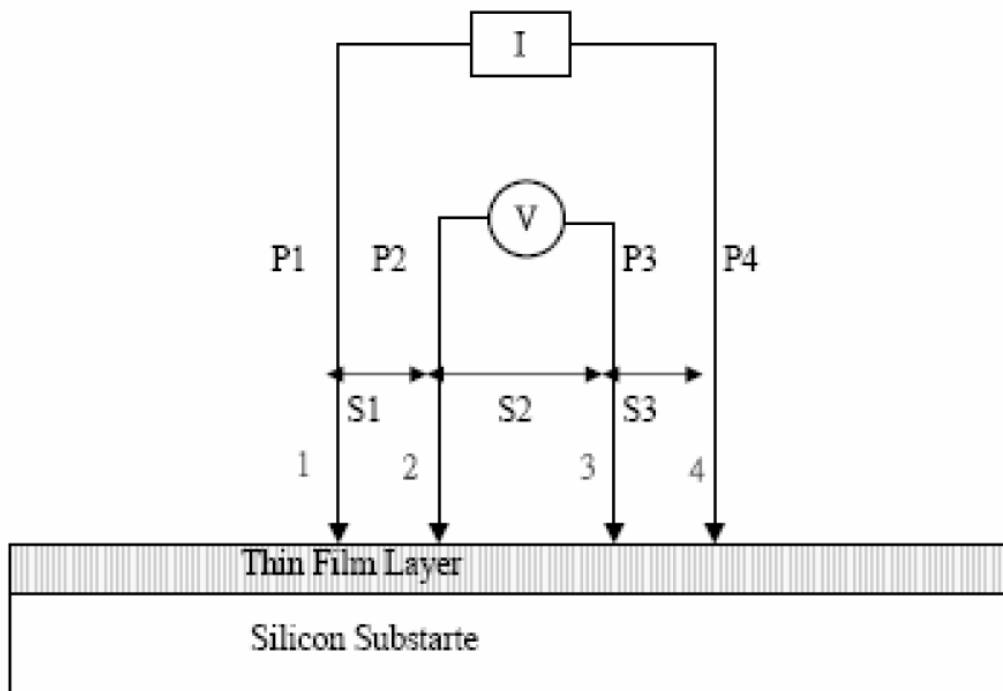


圖 3-6：四點探針量測原理圖【39】

3-5-2-2 霍爾效應量測(Hall effect measurement)

由電磁學得知，當通一電流(X 方向)流經一有外加磁場(Z 方向)的物體時，帶電的粒子因受到與粒子移動方向垂直的勞倫茲力作用，而會在 Y 方向累積，累積的電子會形成-Y 方向的電場，而此電場對帶電粒子會形成一和勞倫茲力剛好相反的庫倫力；隨著電子累積的數目增加，此庫倫力也會隨著變大，直到兩力互相平衡為止；此時在物體的 Y 方向產生一電壓降，此壓降我們稱為 Hall Voltage(V_H)，原理如圖 3-7 所示：

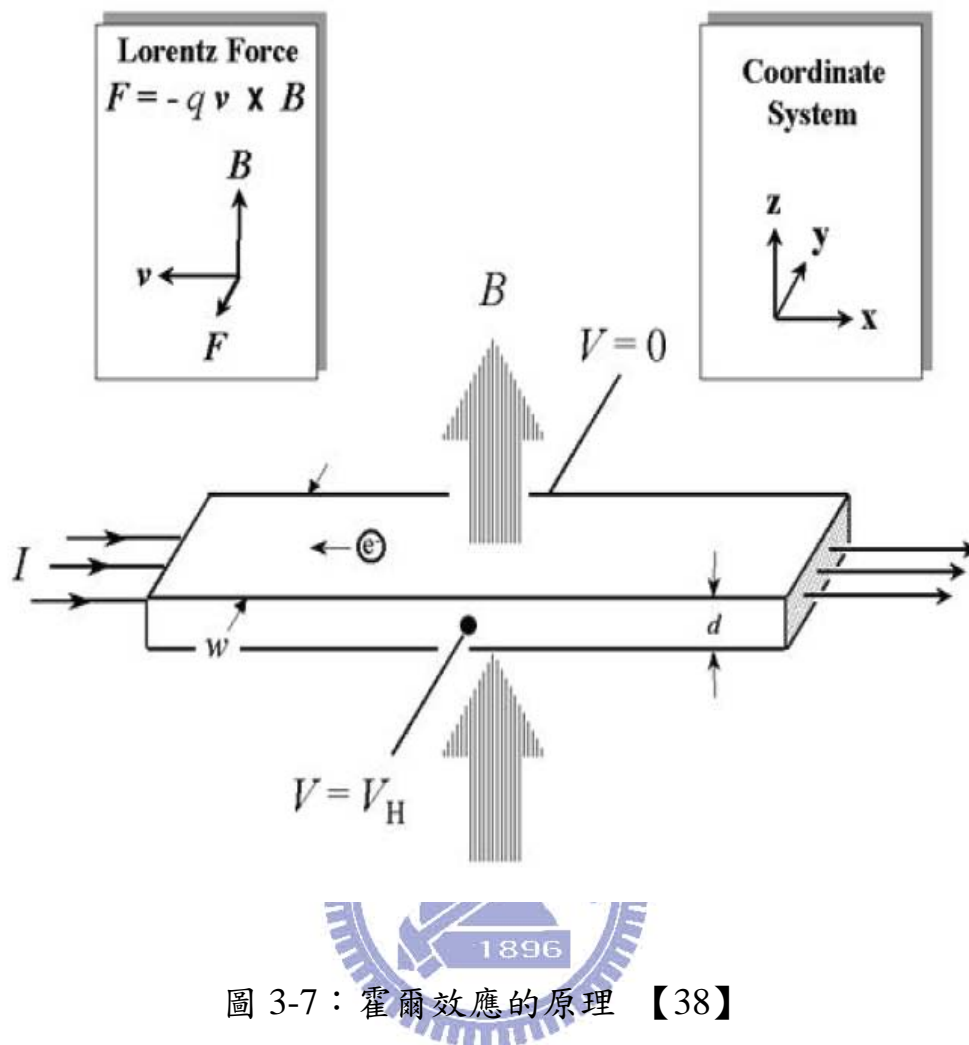


圖 3-7：霍爾效應的原理 【38】

且後經推導可得公式 3-4

$$n = \frac{IB}{dqV_H} \dots\dots\dots(3-4 \text{ 式})$$

其中， n 為樣品的載子濃度； I 為流經的電流， B 為外加的磁場， d 為樣品的厚度， q 為電子的帶電量， V_H 為所測量的 Hall voltage，其中 I 、 B 、 d 、 q 為已知；且 V_H 可量得，再帶入上述公式，即可得到物體的載子濃度。

因為 V_H 是在電流的垂直方向量測，所以我們的試片會是 $5 \times 5 \text{ mm}$ 的正方形；在一對角通上電流，另一對角量電壓，所量得的值即為 V_H ，接線方式如圖 3-8 所示：

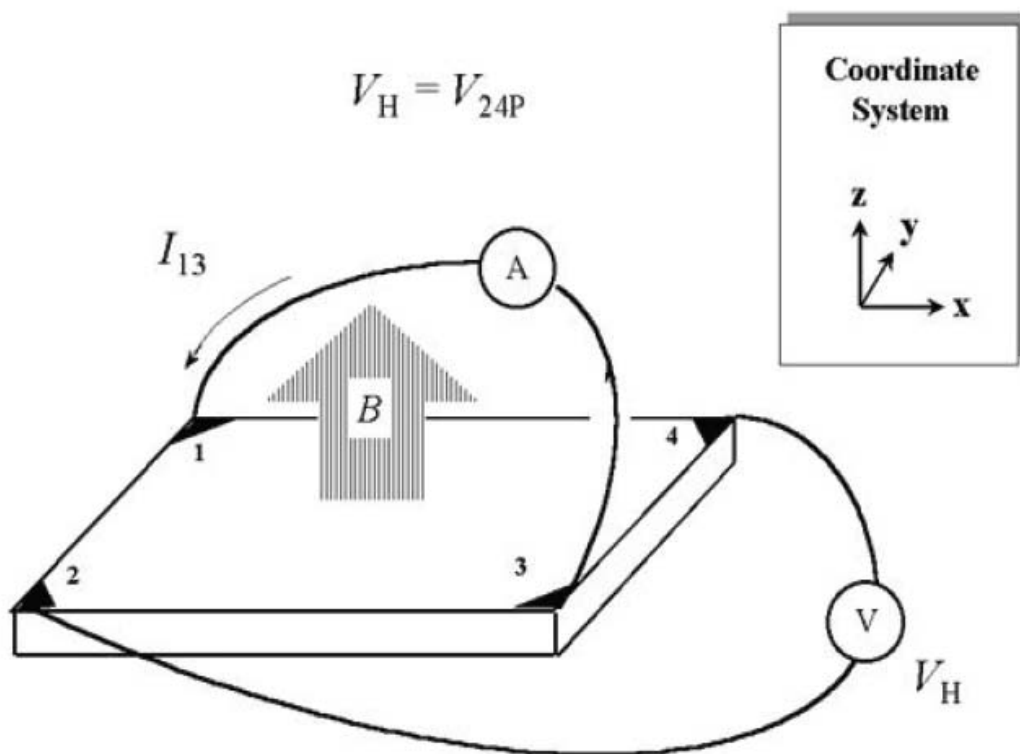


圖 3-8：測量霍爾效應的接線方式 【38】

再將所得到的 V_H 帶入 3-3 式中，即可得到樣品的載子濃度。有了 n 之後，再加上用 van der Pauw 所得到的帶入公式 3-5 式中

$$\mu = \frac{1}{qn\rho} \dots\dots\dots(3-5 \text{ 式})$$

如此就可得到試片的遷移率(mobility)。

3-5-3 結構分析儀器

XRD 是一種經常使用的晶體結構鑑定技術，試片製作簡單，且為非破壞性分析。一般 X-Ray 的產生方式皆以高能電子束撞擊純元素金屬靶，電子的加速度使其動能轉換成電磁波型式發散出。當陰極和靶材間超過某一臨界值時，入射電子具備將靶材原子之內層(K 層)電子激發能力，而外層電子(L 層)便有機會掉入內層軌域，此種行為便會將多餘能量 ΔE 以 X-Ray 形式放射出，如下式所示：

$$\Delta E = hv = hc/\lambda \quad \dots\dots\dots(3-6 \text{ 式})$$

當 X-Ray 照射晶體表面時所產生的繞射行為可由布拉格繞射原理(Bragg's law)說明之：

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad \dots\dots\dots(3-7 \text{ 式})$$

d 值為晶格常數(lattice constant)、 θ 為入射角及反射角、 λ 為 X-ray 波長、n 為整數。而產生繞射的首要條件為 $\lambda \leq 2d$ ，因為 X-Ray 波長在 1\AA 左右，因此適合於晶體的分析。

本實驗以 X-Ray 繞射儀對靶材進行繞射分析，所採用的靶材為 Cu($K\alpha=1.54056$)，繞射條件如下：

2θ 掃描範圍：20°-70°

操作電壓：40KV，電流：40mA

此外，可藉由 Scherrer formula 求出薄膜平均晶粒大小(grain size)：

$$\text{Crystalline Size} = \frac{\kappa \cdot \lambda}{FW \cdot \cos\theta} \quad \dots\dots\dots(3-8 \text{ 式})$$

κ 為平均晶粒之形狀因子； λ 為 X-ray 的波長(1.54056Å)

FW 為峰之半高寬； θ 為峰的位置。



3-5-4 表面分析儀器

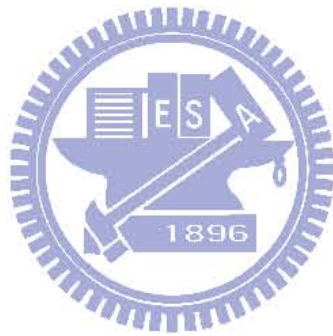
原子力顯微鏡(AFM)是屬於掃描式探針顯微鏡(scanning probe microscopy SPM)的一種，指具有「掃描機制與動作」及「微細探針機制」的顯微技術，藉由如原子力、磁力、近場電磁波、穿隧電流等微小的探針與試片表面交互作用之訊號，來獲得試片表面訊息。AFM 主要原理是藉由針尖與試片間的原子作用力，使懸臂樑產生微細位移，以測得表面結構形狀，能在真空、氣體或液體環境中操作。AFM 儀器構造包括探針、偏移量偵測器、掃描器、回饋電路及電腦控制系統

五大部分，而操作模式可分三類：

1. 接觸式：此操作模式在探針與試片間的作用力為原子排斥力，由於排斥力對距離非常敏感，故容易獲得原子影像，不過當探針與試片非常接近時，檢測有可能對試片表面造成傷害。
2. 非接觸式：此模式主要利用探針與試片間的凡得瓦力，由於凡得瓦力對距離較不敏感，一般環境下其解析度較接觸式及敲擊式差，但可解決對試片表面傷害的問題，且在真空環境下亦可達原子級解析度。
3. 敲擊式：由非接觸式改良而來，將探針與試片距離加近，增大振幅，使探針在振盪至波谷時接觸樣品，由於樣品的表面高低起伏，使得振幅改變，在利用類似非接觸式的回饋控制方式，便能取得高度影像【39】。

掃描式電子顯微鏡(SEM)主要工作原理為電子槍外加 0.5~30 kV 的加速電壓使電子槍產生電子束，經過電磁透鏡所組成的電子光學系統，使電子束聚焦成一點後照射在試片上，主要目的在觀察試片表面形貌。當電子束與試片表面作用後會激發出來各種訊號，包括二次電子、歐傑電子、穿透電子、繞射電子、背向散射電子、非彈性碰撞電子，特徵 X 光、螢光等。

一般掃描式電子顯微鏡所偵測的訊號為二次電子與背向散射電子，由於二次電子屬於微弱的鍵結電子，因此只有在距離試片表面50~500Å的範圍內的二次電子才有機會逃出表面而被偵測到；此外，二次電子的數量會受到材料表面起伏影響，這些電子經偵測器偵測後會將訊號放大處理，由螢幕輸出影像，因此透過二次電子影像(secondary electron image, SEI)可以觀察到試片表面的表面型態【39】。



第三章 結果與討論

4-1 水溶液法製備 IGZO 透明導電薄膜

在採用本實驗系統(溶膠—凝膠法)之前，吾人考慮溶膠—凝膠法其溶劑與安定劑都是屬於揮發性的液體，甚至為有毒性的化學物質，故若用溶膠—凝膠法製作氧化鋅薄膜，其整個製成對人體有很大的潛在危險。因此，希望開發出與溶膠—凝膠法有相同優點的水溶液方式來成長 IGZO 薄膜，以取代溶膠—凝膠法的製作，降低溶膠—凝膠法製程的危險性。且因實驗中的溶液系統是使用低成本的水與界面活性劑，故亦可降低整體製程的成本，也是研究水溶液法的另一項動機。

水溶液法的製程是先在玻璃基板上，塗佈一層界面活性劑，使基板具有附著性，界面活性劑與去離子水(D.I. water)的比例為 1:25；IGZO 溶液的前驅物為硝酸銻、硝酸鎵和硝酸鋅，溶劑為去離子水，待溶質溶解後，即可把 IGZO 溶液塗佈於基板上。待硬烤完畢，即完成 IGZO 薄膜的製作。

但因水溶液法，溶液無法形成網狀的錯化物，且水溶液法在旋轉塗佈時，層與層之間無法接合緻密，而無法形成連續又緻密的薄膜，故在電性上無法有突破性的進展，其最佳的條件是在 350°C 下氮氫混合氣(10% H_2 +90% N_2)退火一小時，片電阻值約在 389.5 $k\Omega/\square$ 。其主

要導電度來自於還原之 In，因為 In 為金屬導體故可以降低電阻值，但水溶液法製作的導電薄膜，均勻性較差(如圖 4-1)，薄膜成島狀而不連續，故導電率不佳。

圖 4-2 為水溶液法在 350°C 下氫氣退火一小時所形成的 IGZO 薄膜的 X-Ray 繞射圖。由圖中可明顯得看出薄膜已開始結晶， In_2O_3 與 In 結構開始析出，而不是非晶質的 IGZO 薄膜。另外 In_2O_3 屬於絕緣體將提高薄膜的電阻率。

由圖 4-3 看出，水溶液法所製作的透明導電薄膜，其穿透率並不高，可見光平均穿透度在 30% 左右。這是由於薄膜已開始結晶，且有許多銻金屬(In)的析出，阻礙可見光的穿透。

總結，在水溶液製作透明導電薄膜的研究中，由四點探針量測的結果與 XRD 分析，可得知水溶液法不易形成緻密而連續的薄膜，且無法多層塗佈，薄膜容易結晶，阻擋可見光的穿透。經過嘗試許久的日子後，因無法得到基本的電阻值與透光性，最後還是改用溶膠凝膠法來製作透明導電薄膜。

4-2 溶膠凝膠法製備 IGZO 透明導電薄膜

因水溶液法無法達到導電薄膜所需的導電度，基於設備上的考量和溶液法的優勢，而決定繼續使用旋轉塗佈的鍍膜方式，但改選用溶膠—凝膠法的製程。溶膠—凝膠法製作之 IGZO 透明導電薄膜，同樣在 350°C 下氫氣退火一小時(10% H_2 +90% N_2)，其片電阻值約為 317.1 Ω/\square ，比水浴法所得之片電阻值下降了約一千倍，且在 In:Ga:Zn 成分比例調整為 5:1:2 後，片電阻值可到達 40.77 Ω/\square ，而濺鍍法所製作的 ITO 透明導電玻璃的片電阻值約為 4.5 Ω/\square ，此將與濺鍍法所製作的透明導電薄膜相距不遠。故本實驗將繼續使用溶膠—凝膠法來探討 IGZO 的成分比例，與熱處理條件對 IGZO 的導電度和穿透率的影響。希望得到一低電阻值、高載子移動率並且具備高透光的 IGZO 薄膜。

4-3 In 成分比對電阻率與穿透率的影響

In 含量對 IGZO 透明導電薄膜之電性影響為本研究之一重點。本系列先固定 Ga:Zn 的莫耳數比為 1:2，然後變化 In:Ga 的莫耳數比為 1:1、3:1 和 5:1，以 In 的成分比例做為實驗的變因，探討 In 成分對 IGZO 導電薄膜各項的影響並分析之。

經由溶膠—凝膠法所製備的 IGZO 膠體溶液，進行後續透明導電薄膜之製備。在本章節熱處理溫度與時間條件為：持溫 400°C 氬氣退火一小時後爐冷；後續接著在 $H_2/N_2(10/90)$ 混合氣體氣氛下，於 350°C 持溫 1 小時後爐冷。再針對上述所製備之薄膜特性進行分析與討論。



晶體結構分析

經氬氣熱處理後不同 In 含量之 IGZO 透明導電薄膜，進行 X-Ray 結構相鑑定與結晶性觀察，圖 4-4 為基板之 XRD 圖；圖 4-5 為 In:Ga:Zn 莫耳數比為 1:1:2(簡稱 IGZO(1/1/2))的 IGZO 透明導電薄膜之 XRD 圖，發現在 2θ 值約在 30.0 度左右有一明顯繞射峰出現，經由 JCPD 檔案比對之後，可確定為氧化銦(In_2O_3)之(222)面。經由 Bragg's Law 分析可知

$$2d\sin\theta = n\lambda \dots\dots\dots(4-1 \text{ 式})$$

當晶格面間距 d 值變大時，將使得 Bragg's 繞射角度 θ 變小。波峰的位置有稍微往左偏移的情形產生，可能是因為氧空位在晶格中形成拉伸應力場，使得晶格間距變大， θ 變小；或因為一些離子跑到格隙位置，使晶格的面間距變大。當摻雜鋅離子($R_{Zn}^{2+}=0.074\text{nm}$)，進入氧化銦結構，部分置換銦離子($R_{In}^{3+}=0.079\text{nm}$)的位子或進入格隙位置，所以將造成晶格結構在排列上的扭曲變形或是不規則，使得結晶結構尚無法形成長程有序(long range order)，而只能形成較小晶粒的短程有序(short range order)晶格；而當摻雜的離子濃度增加晶格扭曲變形或不規則程度也將隨著提高，使其結晶性變差。



而在結晶性方面，從 XRD 的分析結果顯示，隨著 In/Ga 的比例上升，薄膜的結晶性越差。而文獻上【40】指出在 In-Zn-O 薄膜中摻雜第三種雜質將提高薄膜的結晶溫度。由圖 4-5 看出在 2θ 為 30-32 度附近有一繞射波包產生，比照文獻【41~42】與圖 4-6-基材的背景訊號，可推論 In:Ga:Zn 莫耳數比為 3:1:2 時，為非晶質的 In-Ga-Zn-O 薄膜，在 2θ 為 30~32 度有一波包產生。相較於 In:Ga:Zn 莫耳數比為 5:1:2 時， 2θ 在 32.9 度時有一根繞射峰(圖 4-7)，經由 JCPD 檔案 (#851409)比對之後，推測其為銦金屬(In)，此乃由於過量的銦離子，

在氫氣還原氣氛下還原成銻金屬($\text{In}^{3+} \rightarrow \text{In}$)。且 2θ 在 30~32 度也有一波包產生，推測在試片底層仍有非晶質 IGZO 結構存在，為主要之結構。

表面分析

在 SEM 分析結果方面，如圖 4-8~4-10 所示分別為三種不同比例的 In/Ga 摻雜濃度鍍膜之 SEM 表面型態，首先由照片上比較其結晶顆粒大小，可以發現，在 In/Ga 為 1/1 之 SEM 圖才可明顯觀察到晶粒，如圖 4-8。圖 4-9 為 In/Ga 為 3/1 之 SEM 圖，無明顯的晶粒形成，唯有島狀的形貌產生，可能是開始燒結。圖 4-10 為 In/Ga 為 5/1 之 SEM 圖，可發現在薄膜上有零星的顆粒散佈，由 XRD 分析結果可推測為銻金屬(In)的析出；其原因可能與 In/Ga 的含量過高有關。但在這些顆粒的底部仍是一層平整的非晶質 IGZO 薄膜。利用 SEM 的橫截面觀測可以得知薄膜厚度約在 350~400 nm(圖 4-11)。

另外，由 AFM 分析結果如圖 4-12~4-14 所示。由圖中可以發現隨著 In/Ga 莫耳比的比例增加，結晶晶粒有隨之變小的趨勢。其原因乃是因為更多的 In^{3+} 離子增加 IGZO 晶格的亂度，使得 IGZO 晶格更易扭曲變形、結晶性變差。由圖 4-12 中可以看出 In:Ga:Zn 為 1:1:2 者，表面粗糙度相當大，此一現象將造成薄膜電阻率上升，因為在半

導體薄膜中，主要的傳導機制乃是藉由電子傳導形式來導電，表面粗糙將會產生導電屏障，而使導電率大幅下降。

電性分析

圖 4-15 為不同 In/Ga 莫耳比含量在相同條件下鍍膜的電性分析，由圖中可以發現當摻雜比為 5/1 時，其片電阻值可達最小值且具有較大的載子遷移率。其原因乃是由於銦摻雜量愈高可增加載子傳導路徑，並且隨著銦離子的比例增加可減少薄膜表面粗糙度【38】，故導電性較佳。相反在 In:Ga:Zn 為 1:1:2 時，因薄膜已有氧化物開始結晶，乃氧化物本身為絕緣體，且因這些氧化物遍佈整個薄膜而提高表面粗糙度，這都將使電子傳導途徑增加，而使電阻值提高。

光學性質分析

由圖 4-16 看出，在不同 In/Ga 含量下各組實驗對可見光都有不錯的穿透度，可見光平均穿透度皆在 85% 左右。圖 4-16(a) 為 In/Ga 含量比為 1/1 之可見光穿透率分析圖，圖中可見光穿透率大於 90%，乃因薄膜已有大晶粒析出；當晶粒尺寸大於可見光波長時，將使可見光波長可順利穿透薄膜，因此薄膜在可見光波長範圍下吸收較小。比較圖 4-16(b)(c) 發現隨著 In/Ga 含量的增加，薄膜在可見光的穿透度略為下降，乃因 In/Ga 含量比為 5/1 時，有微量的 In 析出，影響可見光波長

的穿透，使薄膜穿透率下降。故摻雜量也有一定限度，才可達到高電性且高透光性的薄膜。



4-4 熱處理參數對 IGZO 透明導電膜的影響

4-4-1 熱處理溫度對電阻率的影響

本節將探討不同溫度下，IGZO 薄膜之各項特性變化。本研究選擇固定 In:Ga:Zn 莫耳比為 5:1:2，熱處理溫度與時間條件為：持溫 400 °C 氫氣退火一小時後爐冷；後續接著在 H₂/N₂(10/90)混合氣體氣氛下，分別在 300°C、350°C、400°C 與 450°C 氫氣熱處理 1 小時。再針對上述所製備之薄膜特性進行分析與討論。


電性分析



隨著氫氣熱處理的溫度略高，由圖 4-17 可得知薄膜之電阻率先下降後上升，其與薄膜表面的平整性與緻密性有關；當熱處理溫度由 300°C 上升到 350°C 時，薄膜表面的破損已消失，薄膜製密化將使薄膜的電阻值下降。但是當溫度熱處理上升到 400°C 時，薄膜開始大量結晶，增加薄膜表面的粗糙度，使薄膜電阻率開始上升。薄膜之霍爾遷移率顯示的結果恰與電阻率相反，其主因乃與薄膜表面的平整性有關，在 350°C 時有最大的遷移率。另外薄膜的載子濃度則隨著熱處理溫度上升而增加，造成此結果的原因可能是薄膜上的氧與氫形成水分子而脫離薄膜表面，於薄膜中留下更多的氧空缺，然而在 450°C 時載

子濃度開始下降，造成此結果可能的原因是由於溫度的增加使薄膜開始結晶形成 In 或 In_2O_3 ，將減少薄膜的載子濃度(In^{3+} 與氧空缺)。而熱處理溫度在 300°C 以下時，電性不佳的原因可能與薄膜未燒結形成緻密的薄膜，或與離子的擴散係數有關($D = a^2 \nu e^{-(\Delta G_m + \Delta G_f)/RT}$ ， a 為無單位之常數，決定於結構； ν 是晶格振動頻率； ΔG_m 及 ΔG_f 分別是 vacancy 形成與移動所造成之自由能變化量)，離子獲得足夠能量越過活化能障的機率較小，故氧離子難以脫離薄膜表面，形成氧空缺。

晶體結構分析



由圖 4-20 與圖 4-21 可看出在愈高溫退火，薄膜愈易結晶。表示摻雜離子在熱處理溫度愈高的環境下，越容易越過活化能障到達晶格的位置。由圖 4-18 顯示基板在低於 300°C 時，大部分的離子沒有足夠的動能使離子可以越過活化能障進行擴散，相對無法使 In^{3+} 、 Ga^{3+} 、 Zn^{2+} 與 O^{2-} 離子到達晶格結構應有的位置上，所以保持非晶質結構。

圖 4-18 為 350°C 熱處理時，同前 4-2 節所探討，部分的銦離子還原成銦金屬，其原因為銦離子的陰電性(electronegativity)較大，較容易得到電子還原成金屬。一般薄膜的晶粒愈大(例如：單晶)，將使晶粒的邊界減少，而有利於載子傳輸和光子的穿透。但溫度的提高也伴隨著其它結晶方向晶粒的析出，這些微小晶粒的析出將導致晶界的面積變

大而阻礙載子的移動與光穿透。綜合以上幾點，可知溫度的提高可增加原子的移動率，使薄膜可以變得更緻密，但溫度太高反為會造成其它微小晶粒的析出。故欲求高導電率與高透光性的薄膜，其最佳退火溫度為薄膜開始結晶前的最高溫度。

表面分析

熱處理溫度對於薄膜表面型態一直是個重要的因素，而由 SEM 顯微結構分析圖中(圖 4-22~4-25)亦可看出在熱處理溫度較高情況下，表面型態將有明顯的改變。當薄膜熱處理溫度由 300°C 提升到 350°C 時，由表面結構可看出薄膜有緻密化的現象，300°C 的小孔洞也已收縮消失。400°C 的表面結構則開始有顆粒狀的析出；當溫度提升到 450°C 時，其表面結構由顆粒狀轉變成片狀結構，但又析出許多微小的晶粒。結果與 XRD 分析可相互對應。

光學性質分析

圖 4-26 可看出各不同溫度下退火熱處理之光學性質分析，唯有在 350°C 以下退火其可見光之穿透率才可維持在 85% 以上。而熱處理溫度在 400°C 以上可觀察到透光率將明顯有變差之趨勢。推測可能為薄膜在此溫度已有銻金屬(In)還原析出，銻金屬(In)將對可見光的波長產生吸收，因而降低了薄膜的透光率。

綜合以上分析結果，可說明在 IGZO 薄膜成膜時，熱處理溫度對晶體結構有很大的影響進而影響薄膜之導電性與穿透性。若欲獲得一電性佳且透光率高的薄膜，適當熱處理溫度才是有利於成膜的關鍵因素。

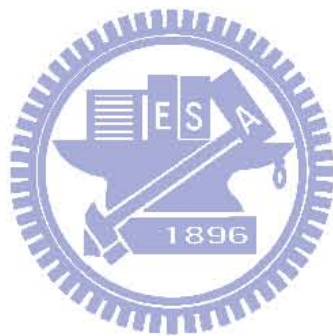


4-4-2 氫氣對電阻率與穿透率的影響

透明導電薄膜經氫氣熱處理後，可使薄膜表面的氧與外在的氫結合形成水分子而脫離薄膜表面，產生更多的氧空缺，故可增加薄膜的載子濃度，提高薄膜的電性。另一種說法，為氫氣處理時氫離子將摻雜進入薄膜形成摻雜離子，使薄膜的載子濃度提高【45】。如果直接使用氫氫混合氣體熱處理，雖有極低的片電阻值，約為 $40.77 \Omega/\square$ ，但卻只有 20% 的透光率。其原因由圖 4-27 和圖 4-28 可看出在 350°C 使用氫氣還原氣氛熱處理，薄膜已產生 In 與 In_2O_3 結晶，而降低薄膜的穿透度(圖 4-29)；因為金屬銦(In)已析出，且由 SEM 圖可看到薄膜呈連續的片狀結構，故有很低的電阻值。但此薄膜將呈金屬薄膜，而非金屬氧化物半導體薄膜；金屬薄膜厚度必須介於 3-15 nm 才具有透光性【4】，而所製備之 IGZO 薄膜厚度大於 15nm，故透光性很差，大約只有 20% 的透光性。

為了維持試片在可見光的高穿透率，試著找尋其它的熱處理條件。首先試著降低試片熱處理的溫度，但試片在低於 300°C 做氫氣熱處理一小時，其電阻值大約會上升 10^3 ，無法有效製造薄膜內的傳導載子(氧空缺)。接著換用其它氣氛一樣在 350°C 熱處理一小時，結果可得到 $>80\%$ 以上的穿透率；使用氫氣($\text{Ar}_{(g)}$)、空氣(Air)或氧氣($\text{O}_{2(g)}$)

均可達到高透光性的試片，但使用空氣與氧氣作為反應氣體的片電阻值過大而無法量測，故選擇使用氫氣為第一階段的熱處理。

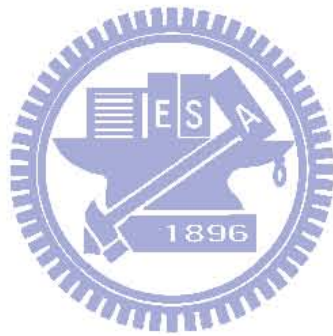


4-4-3 氫氣對電阻率與穿透率的影響

由於直接使用氫氣熱處理，將大大降低試片的穿透性，故改用氫氣做為第一階段熱處理的氣氛，目的在於增加薄膜的緻密性與減少薄膜表面氧離子的含量；雖然無法像氫氣可大幅提高電性，但卻可維持試片的穿透性。本節將探討在不同溫度下氫氣熱處理後，IGZO 薄膜的電阻率與穿透率的變化。首先固定 In:Ga:Zn 莫耳比為 1:1:2，熱處理溫度與時間條件為：分別在 300°C、350°C 和 400°C 氫氣熱處理 1 小時。再針對薄膜進行電性與光學性質做分析與討論。

當熱處理溫度由 300°C 上升到 400°C 時，其片電阻值則由 71.571 MΩ/□、43.488 MΩ/□ 下降到 24.462 MΩ/□；隨著溫度的提高，其片電阻值有慢慢下降的趨勢。由 SEM 圖中(圖 4-31 與圖 4-32)可看出在 350°C~400°C 時試片表面有類似破損的現象；350°C 圖中只有在雜質顆粒附近有較明顯的破損，而 400°C 圖中則有均勻的破損。導致薄膜表面類似破損的原因可能為薄膜內部殘留的有機溶劑在此溫度揮發所造成。藉由第二次熱處理將可使試片緻密化，把此破損補平。此氫氣熱處理主要目的是把薄膜內部殘留的有機溶劑給燒光，純氫氣沒有氧的存在故不會提升薄膜的電阻值。又因為氫氣非還原氣氛，故不會使銦離子(In³⁺)還原成銦金屬(In)，降低薄膜透光度。

由光學性質分析結果可知，不論氫氣熱處理是在 300°C 還是在 400°C，薄膜的穿透率皆可達到 90% 以上，唯有 400°C 熱處理的穿透度略微下降。故要使薄膜同時具備高透光率與高導電性，熱處理條件為先使用氫氣在 400 熱處理一小時後爐冷；接著再通氫氣還原氣氛來降低薄膜氧空缺濃度，增加載子數和導電度。



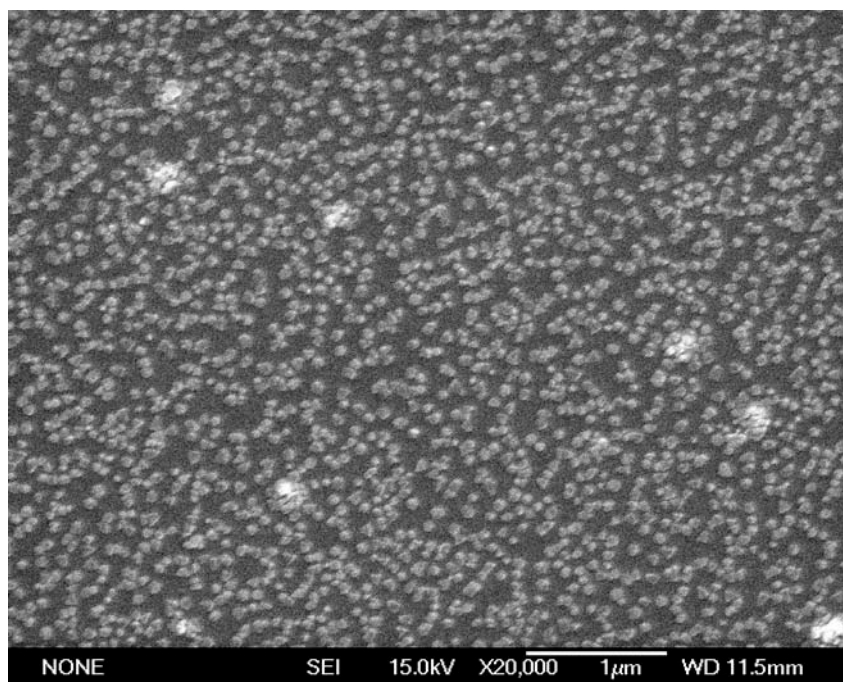


圖 4-1：水溶液法 350°C 退火後 IGZO 薄膜的微結構

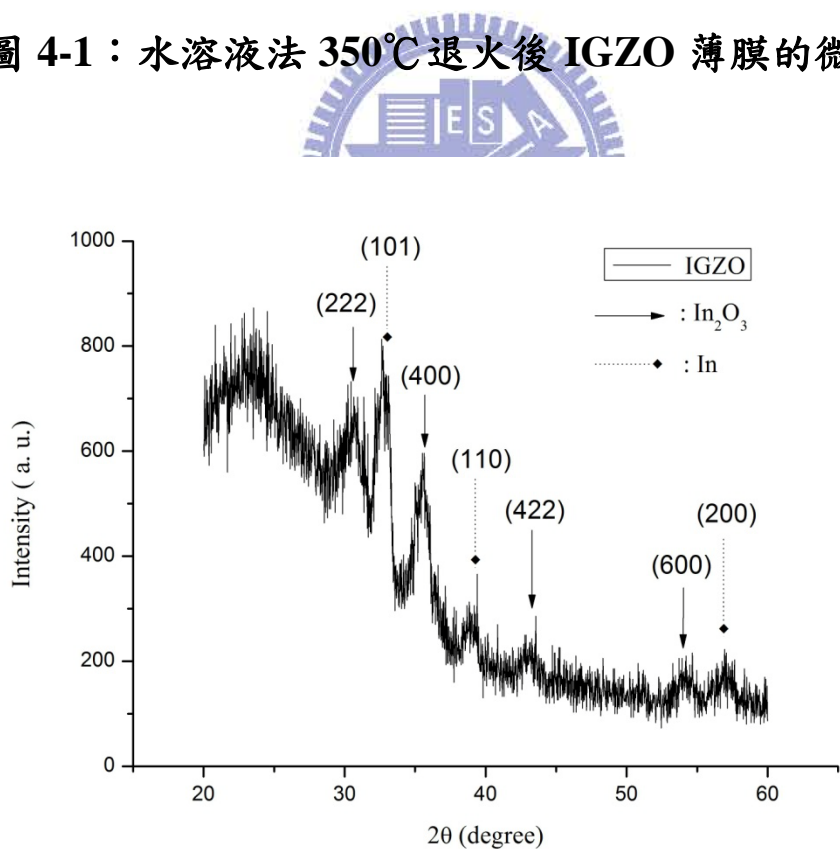


圖 4-2：水溶液法 350°C 退火後 IGZO 薄膜的 XRD 圖

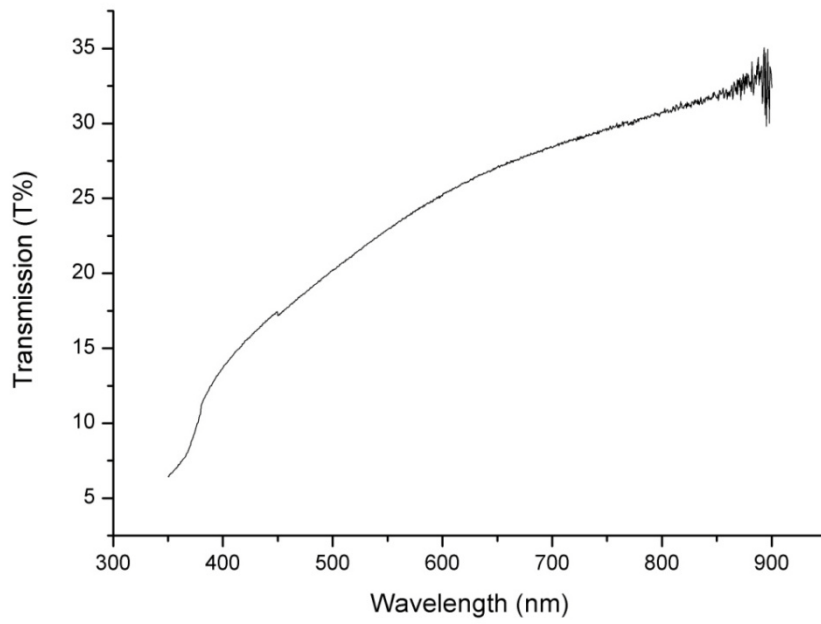


圖 4-3：水溶液法 350°C 退火後 IGZO 薄膜的穿透率圖

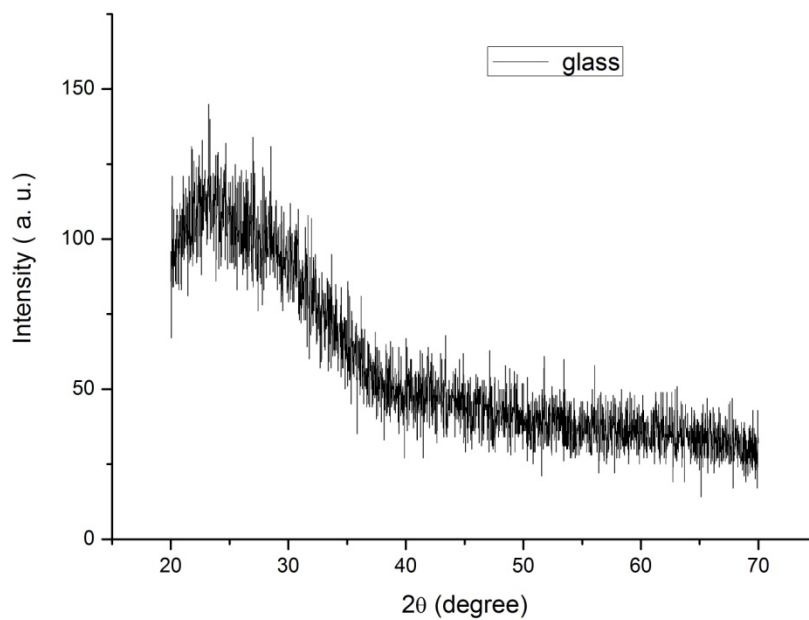


圖 4-4：玻璃基板的 XRD 圖

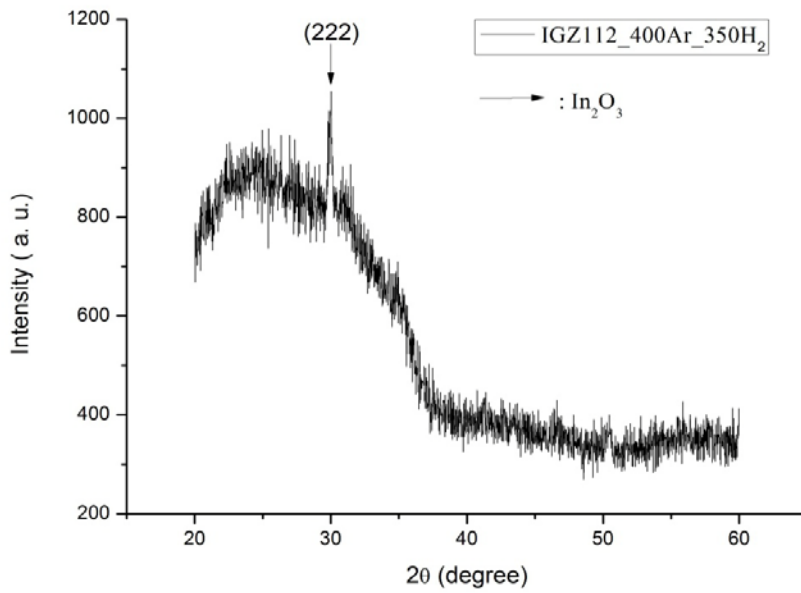


圖 4-5 : IGZO(1/1/2)經 400°C Ar 退火一小時後再經 350°C (10% H₂+90% N₂) 熱處理一小時的 XRD 圖

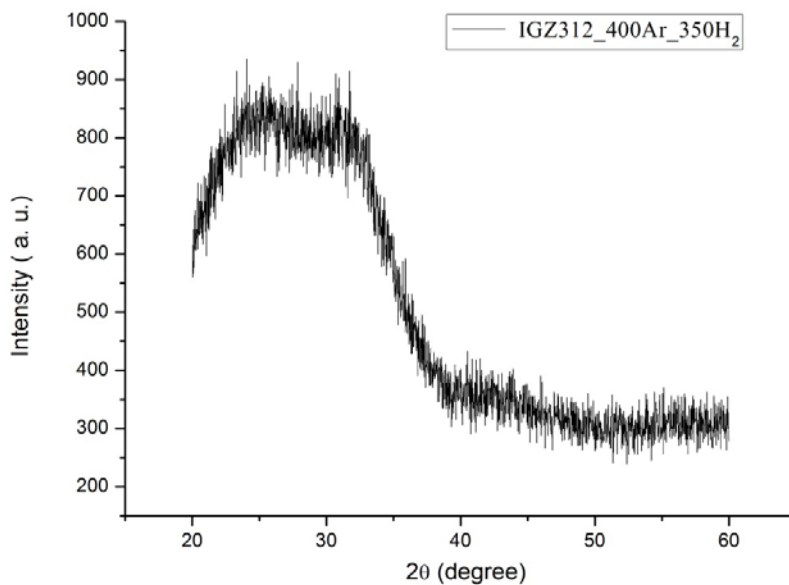


圖 4-6 : IGZO(3/1/2)經 400°C Ar 退火一小時後再經 350°C (10% H₂+90% N₂) 熱處理一小時的 XRD 圖

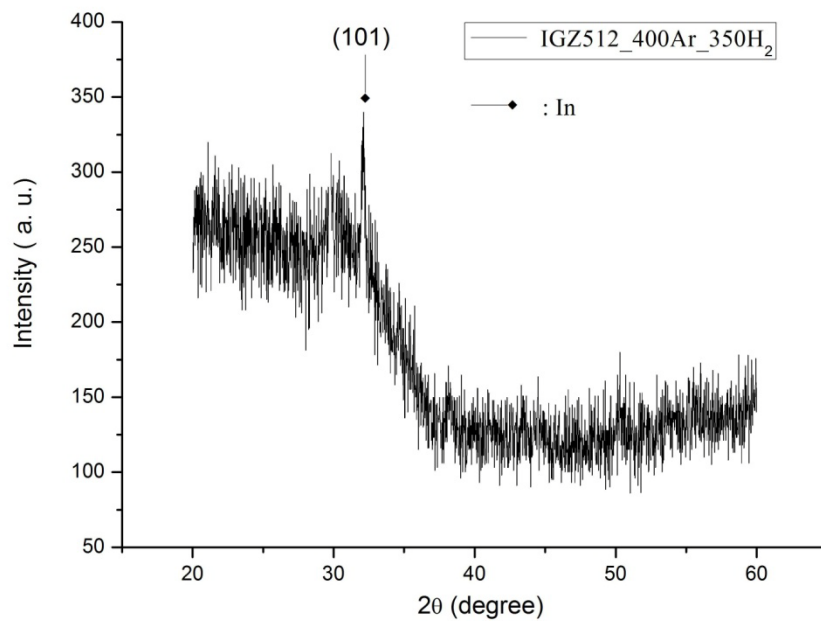


圖 4-7：IGZO(5/1/2)經 400°C Ar 退火一小時後再經 350°C (10% H_2 +90% N_2)熱處理一小時的 XRD 圖

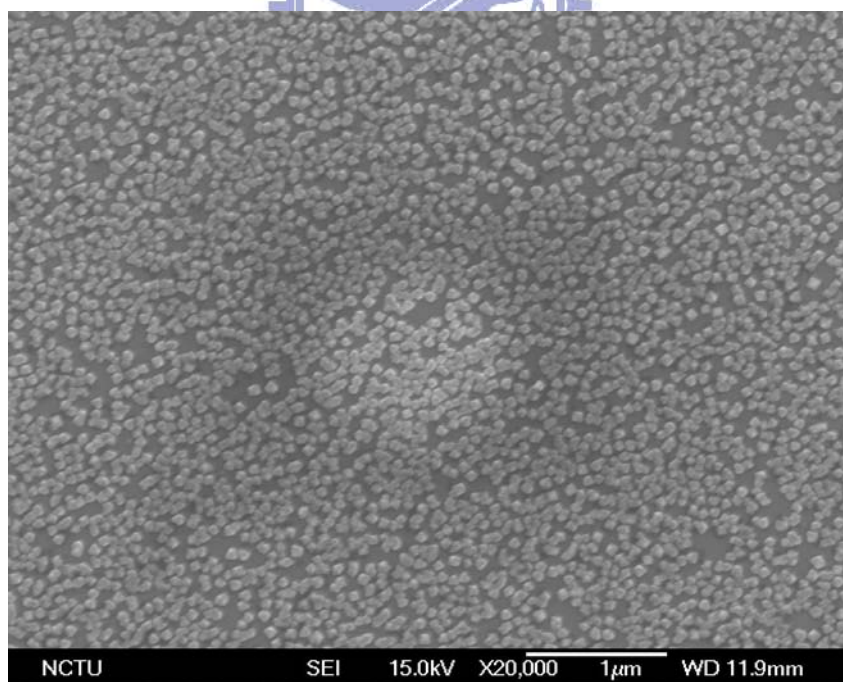


圖 4-8：IGZO(1/1/2)經 400°C Ar 退火一小時後再經 350°C (10% H_2 +90% N_2)熱處理一小時的 SEM 圖

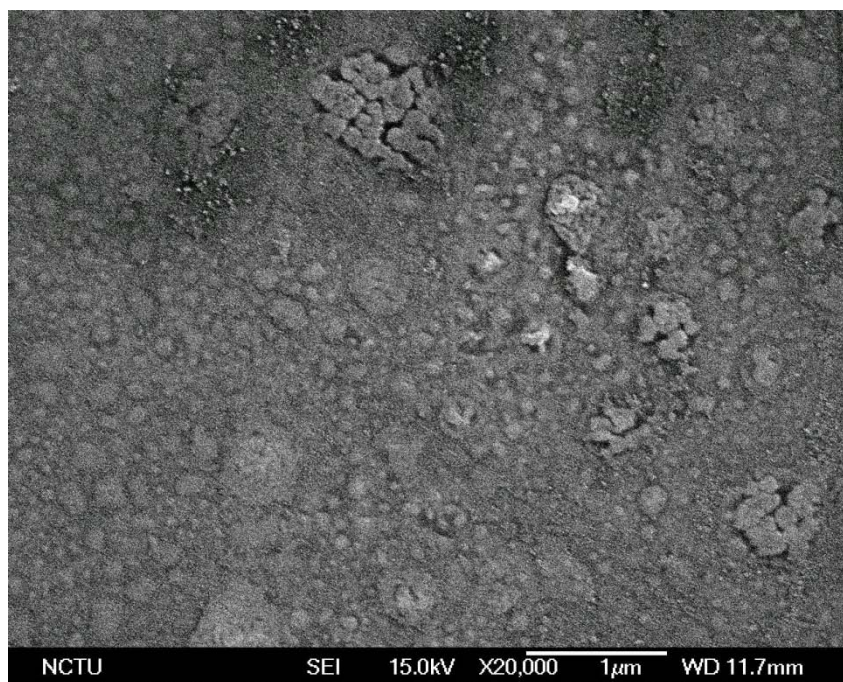


圖 4-9 : IGZO(3/1/2)經 400°C Ar 退火一小時後再經 350°C (10% H_2 +90% N_2)熱處理一小時的 SEM 圖

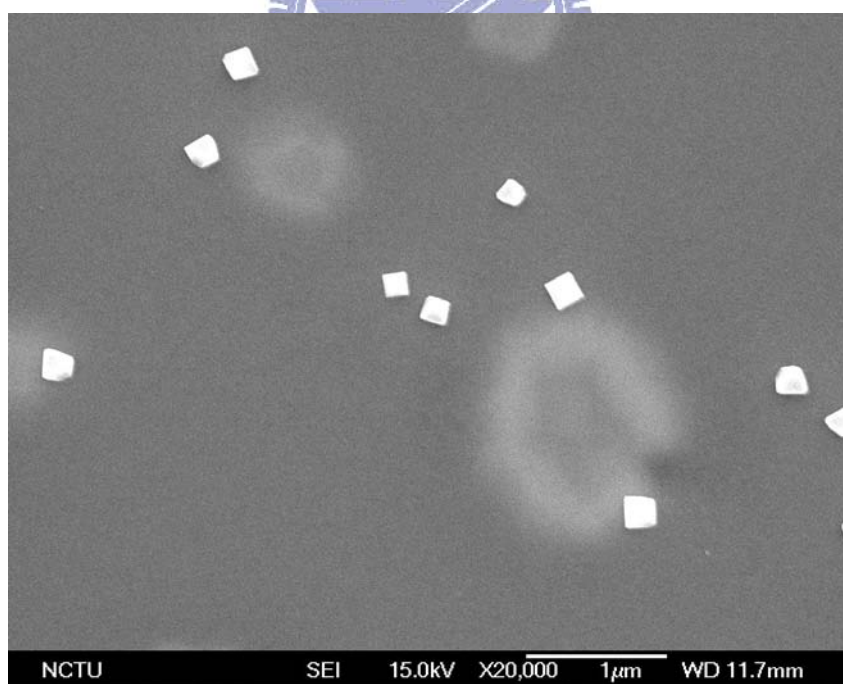


圖 4-10 : IGZO(5/1/2)經 400°C Ar 退火一小時後再經 350°C (10% H_2 +90% N_2)熱處理一小時的 SEM 圖

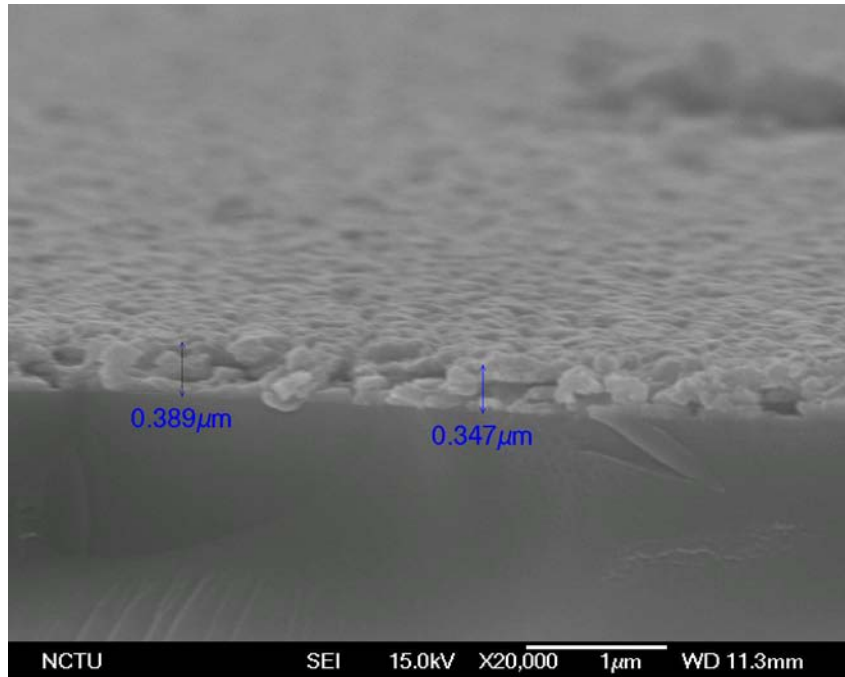


圖 4-11 : IGZO(5/1/2)經 400°C Ar 退火一小時後再經 350°C (10% H_2 +90% N_2)熱處理一小時的 XRD 圖—Tilt View

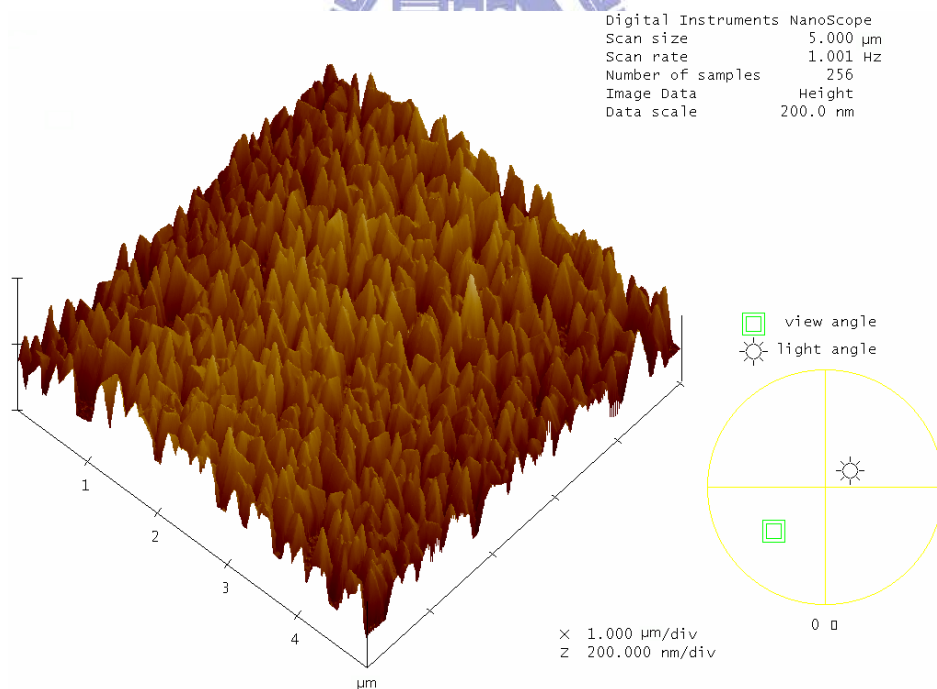


圖 4-12 : IGZO(1/1/2)經 400°C Ar 退火一小時後再經 350°C (10% H_2 +90% N_2)熱處理一小時的 AFM 圖

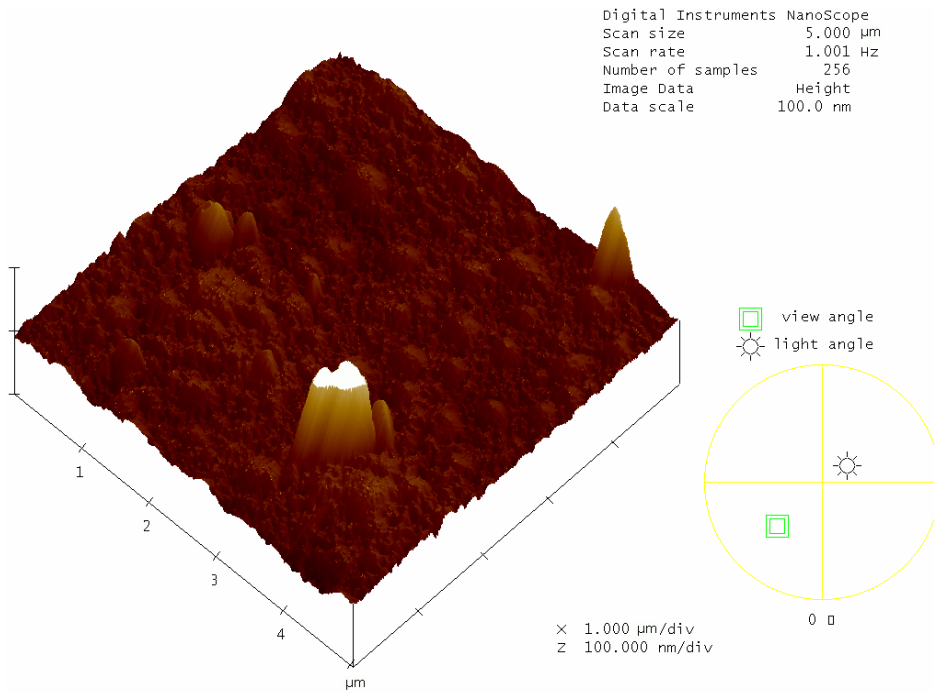


圖 4-13 : IGZO(3/1/2)經 400°C Ar 退火一小時後再經 350°C (10% H_2 +90% N_2)熱處理一小時的 AFM 圖

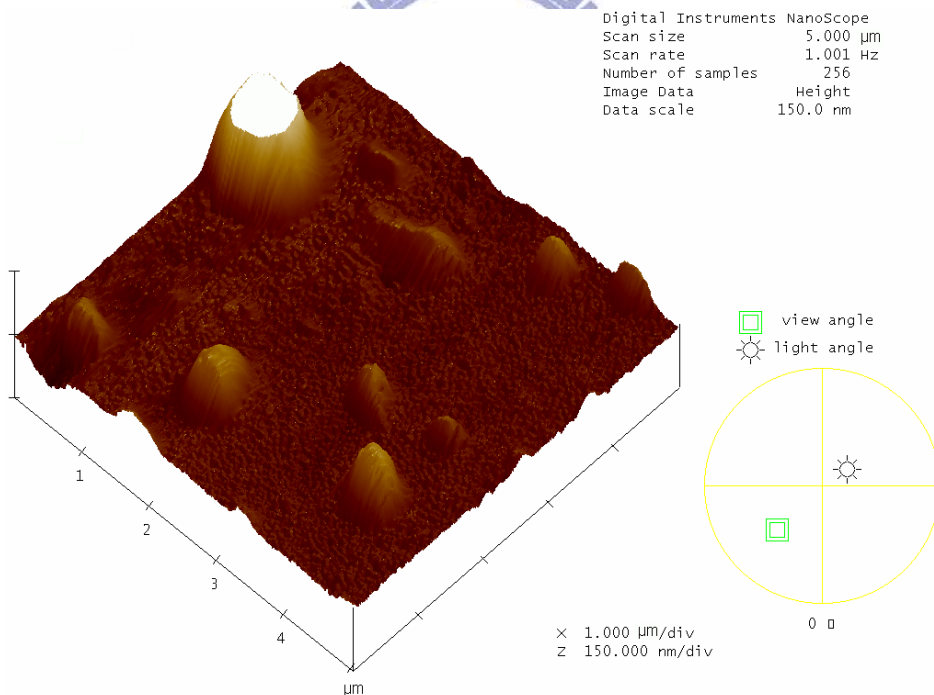


圖 4-14 : IGZO(5/1/2)經 400°C Ar 退火一小時後再經 350°C (10% H_2 +90% N_2)熱處理一小時的 AFM 圖

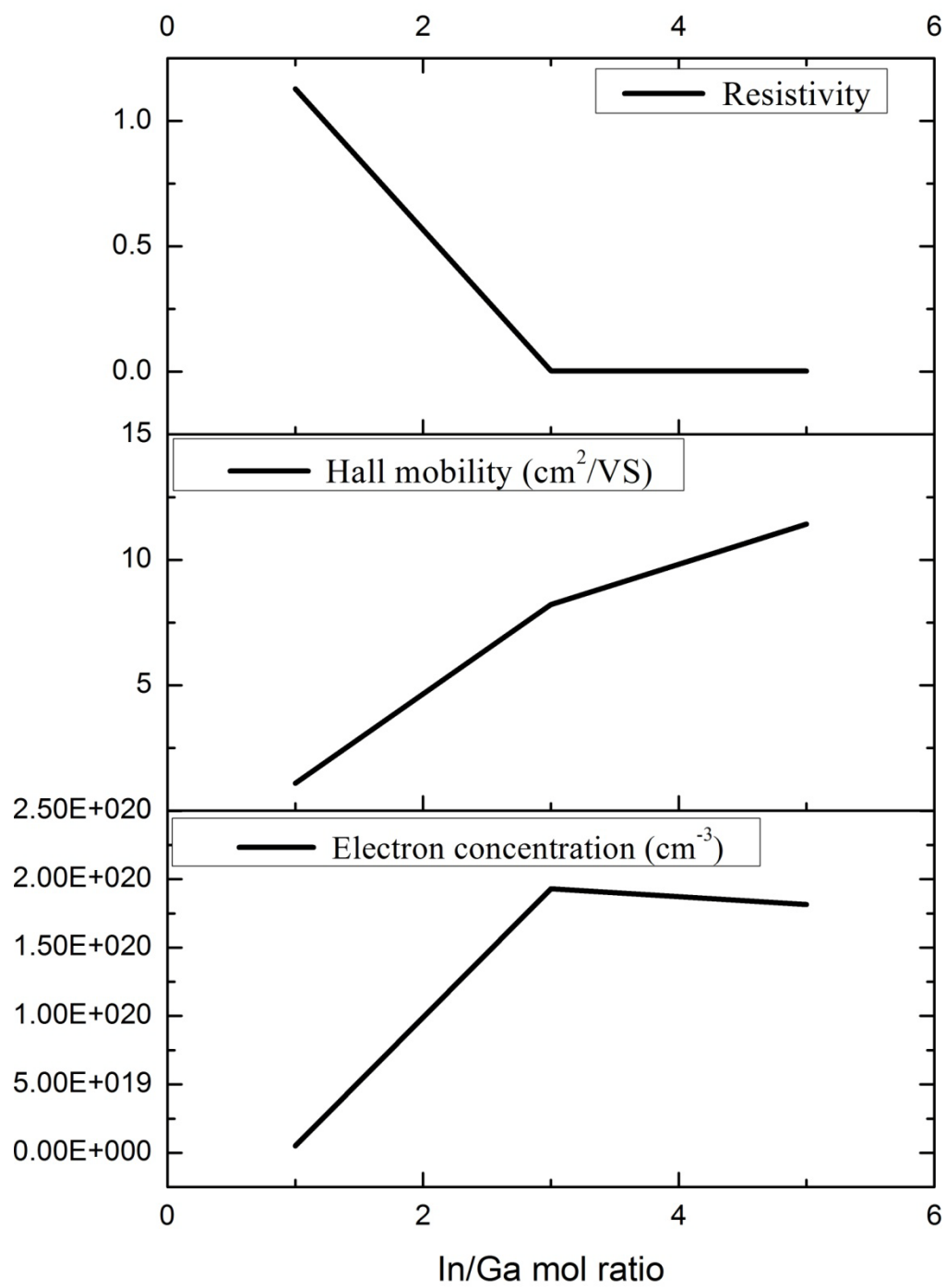


圖 4-15 : In/Ga 比例關係之霍爾量測圖

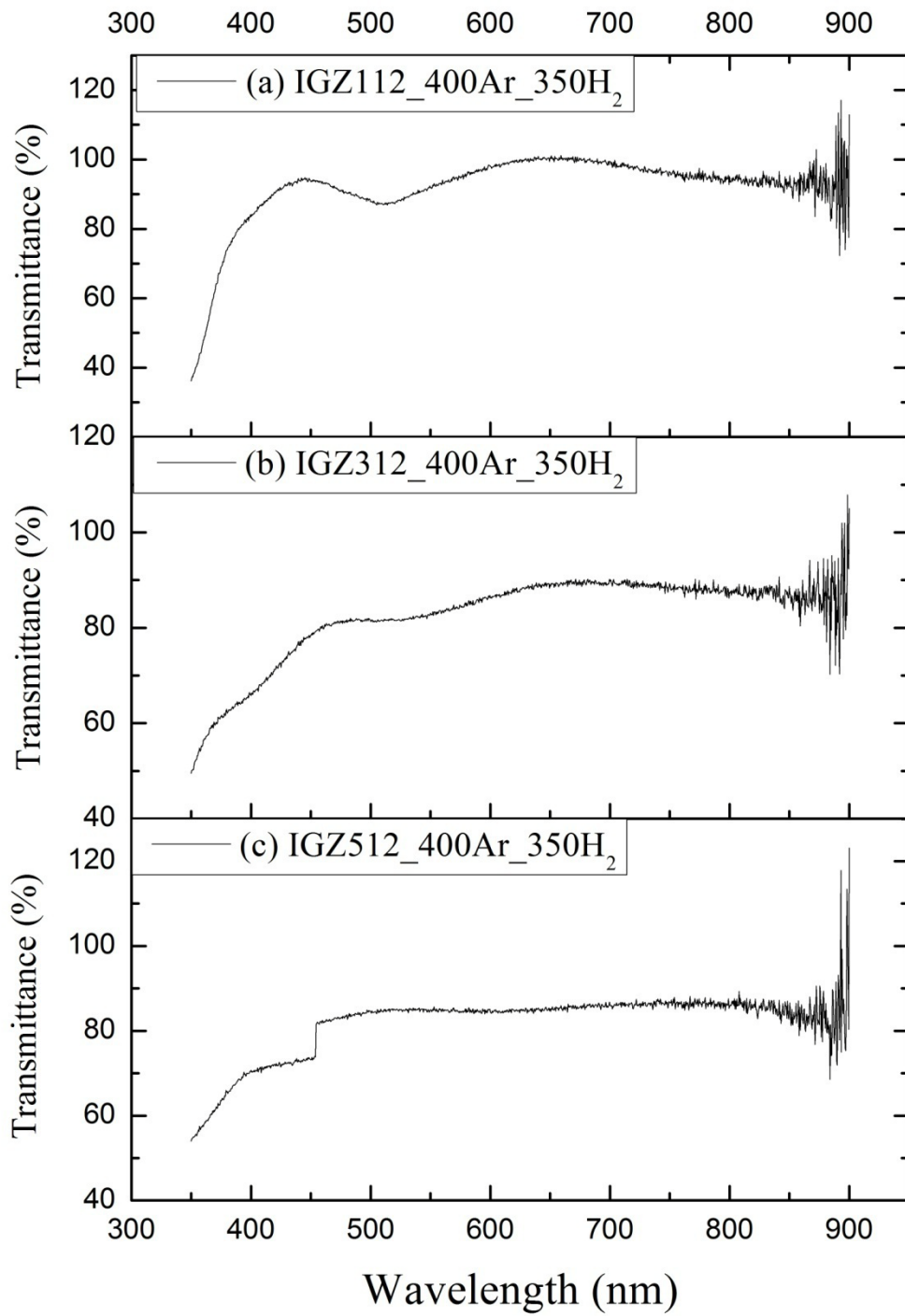


圖 4-16：In/Ga 比例對可見光穿透率關係之量測圖

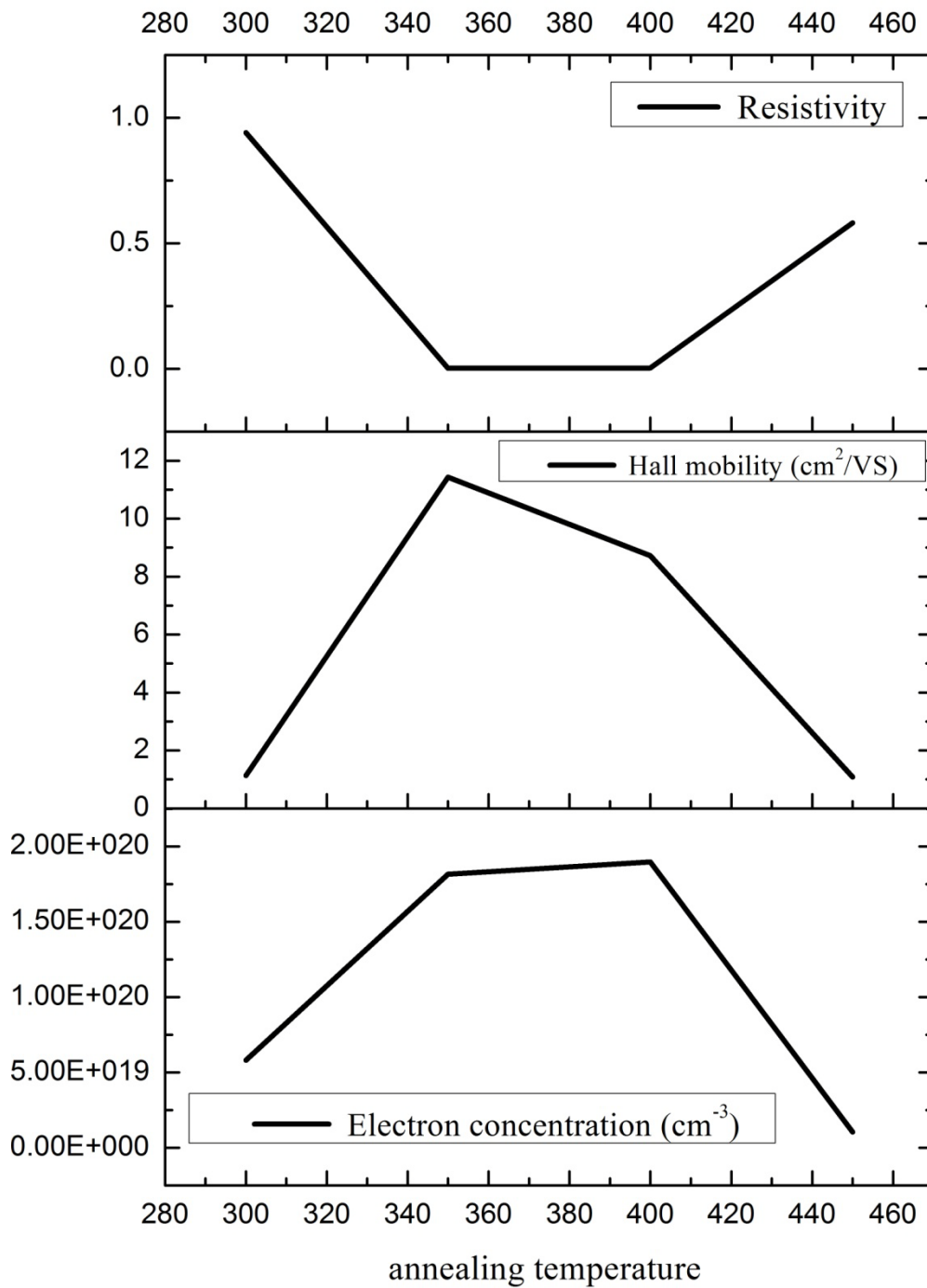


圖 4-17：退火溫度對電性關係之霍爾量測圖

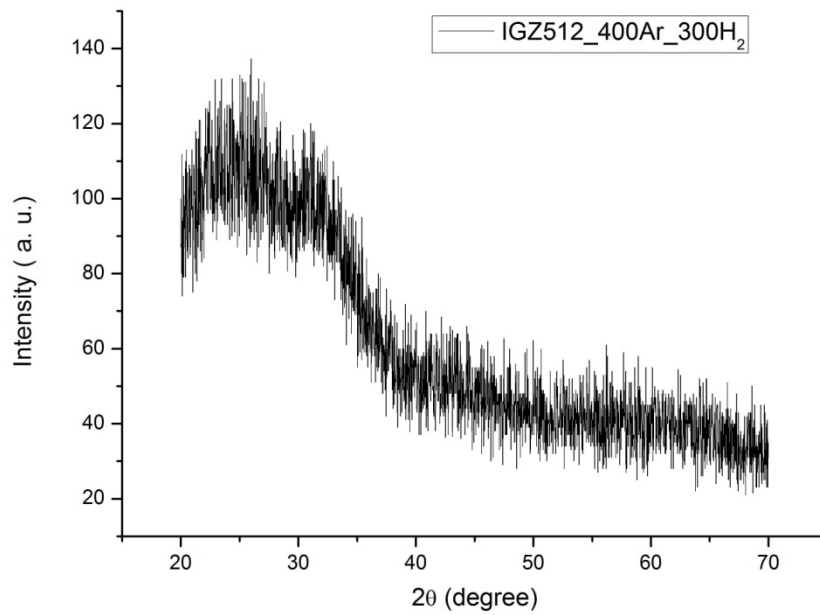


圖 4-18：經 400°C Ar 熱處理一小時後再經 300°C (10% H₂+90% N₂) 熱處理後 IGZO(5/1/2) 薄膜的 XRD 圖

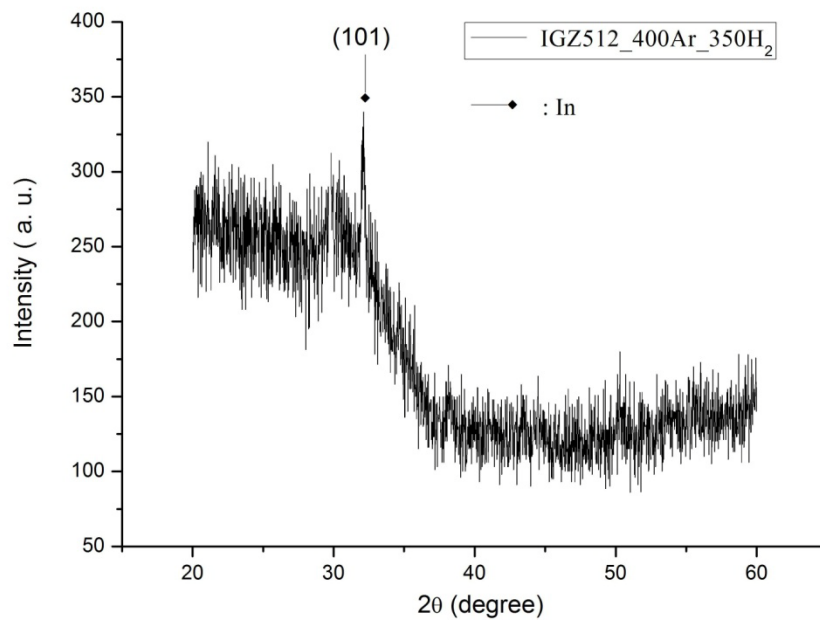


圖 4-19：經 400°C Ar 熱處理一小時後再經 350°C (10% H₂+90% N₂) 熱處理後 IGZO(5/1/2) 薄膜的 XRD 圖

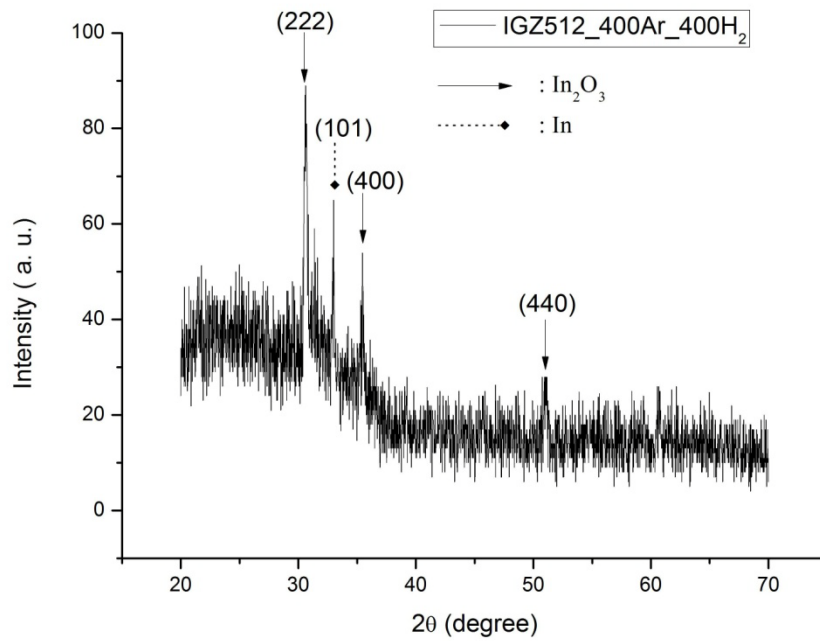


圖 4-20：經 400°C Ar 熱處理一小時後再經 400°C (10% H₂+90% N₂) 熱處理後 IGZO(5/1/2) 薄膜的 XRD 圖

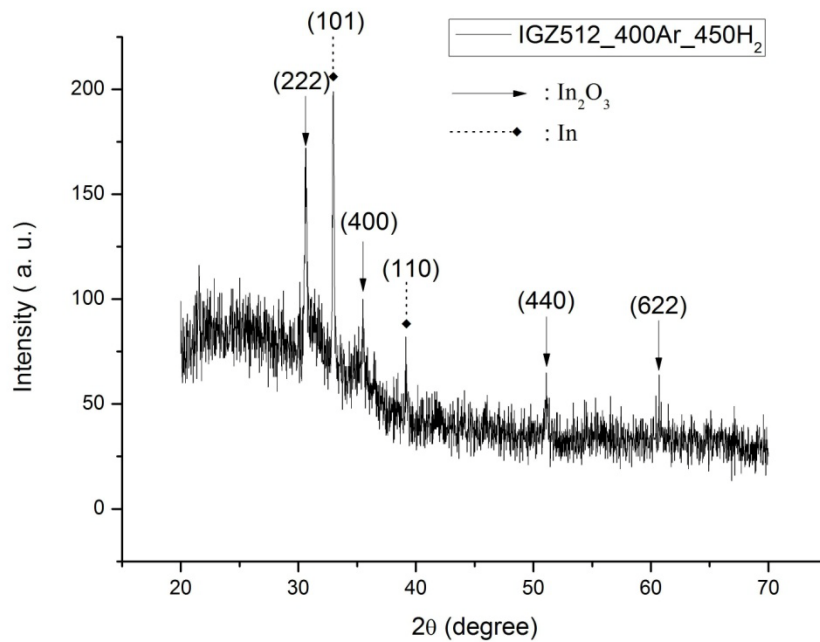


圖 4-21：經 400°C Ar 熱處理一小時後再經 450°C (10% H₂+90% N₂) 熱處理後 IGZO(5/1/2) 薄膜的 XRD 圖

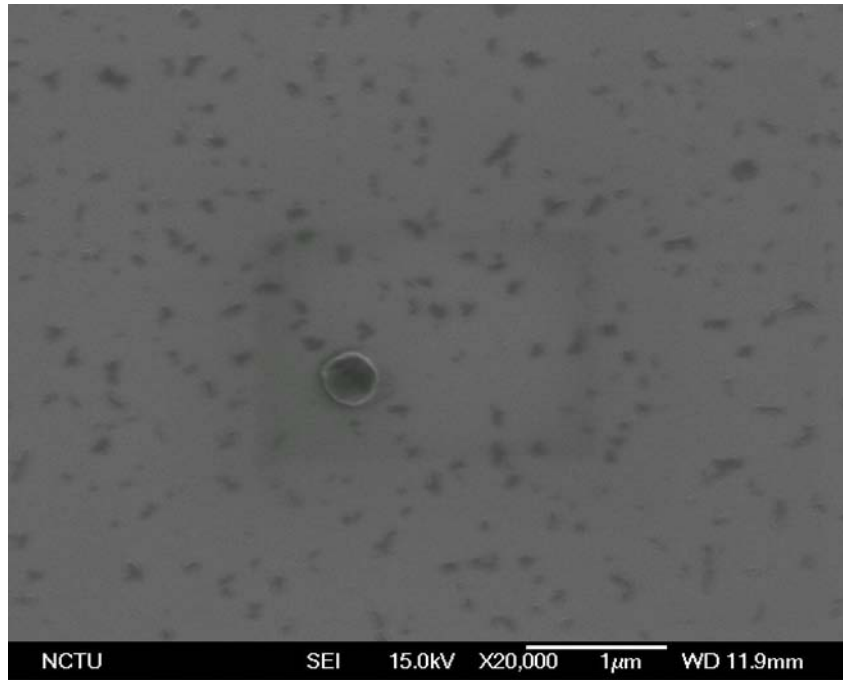


圖 4-22：經 400°C Ar 熱處理一小時後再經 300°C (10% H₂+90% N₂) 熱處理後 IGZO(5/1/2) 薄膜的 SEM 圖

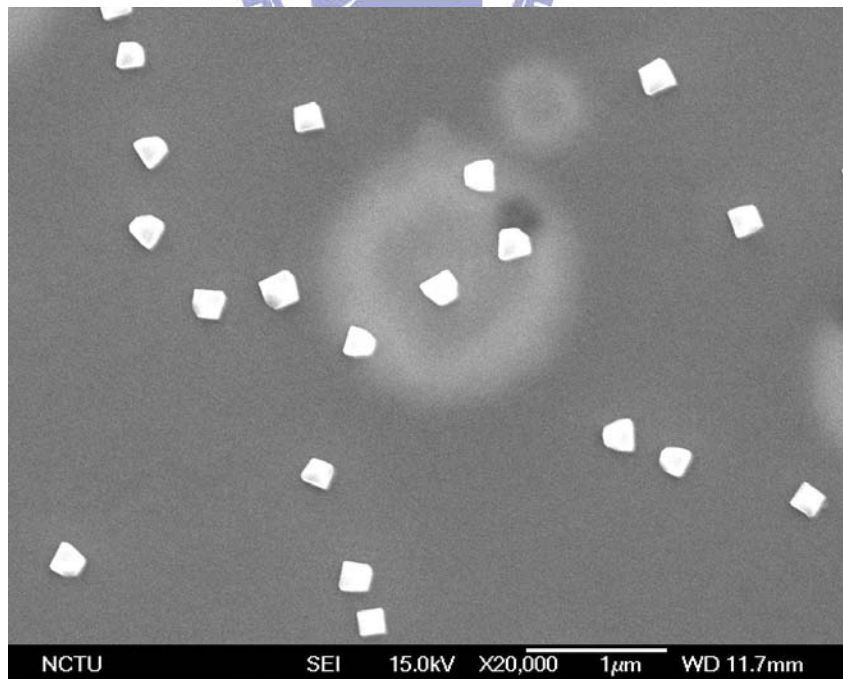


圖 4-23：經 400°C Ar 熱處理一小時後再經 350°C (10% H₂+90% N₂) 熱處理後 IGZO(5/1/2) 薄膜的 SEM 圖

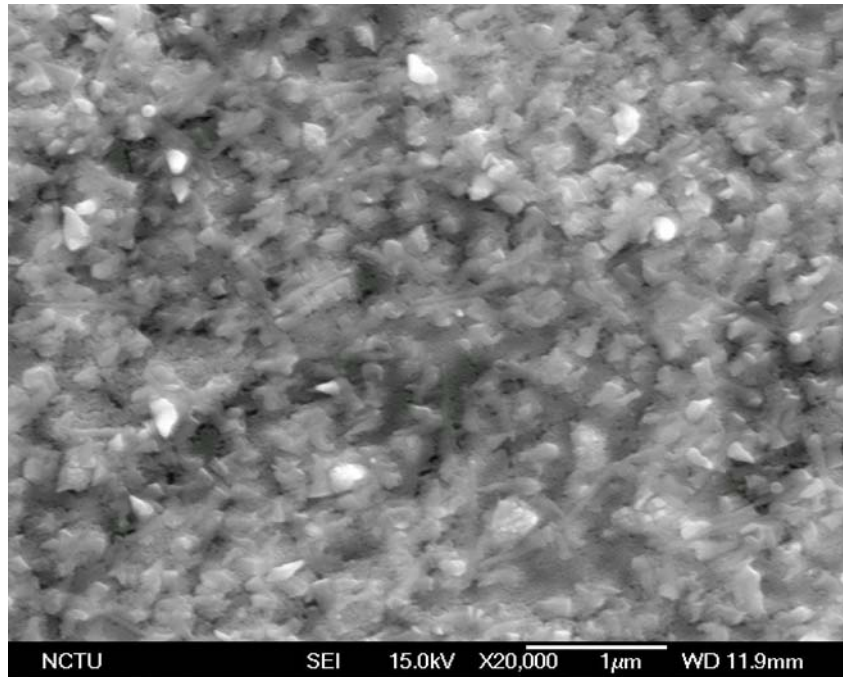


圖 4-24：經 400°C Ar 熱處理一小時後再經 400°C (10% H₂+90% N₂) 熱處理後 IGZO(5/1/2) 薄膜的 SEM 圖



圖 4-25：經 400°C Ar 熱處理一小時後再經 450°C (10% H₂+90% N₂) 熱處理後 IGZO(5/1/2) 薄膜的 SEM 圖

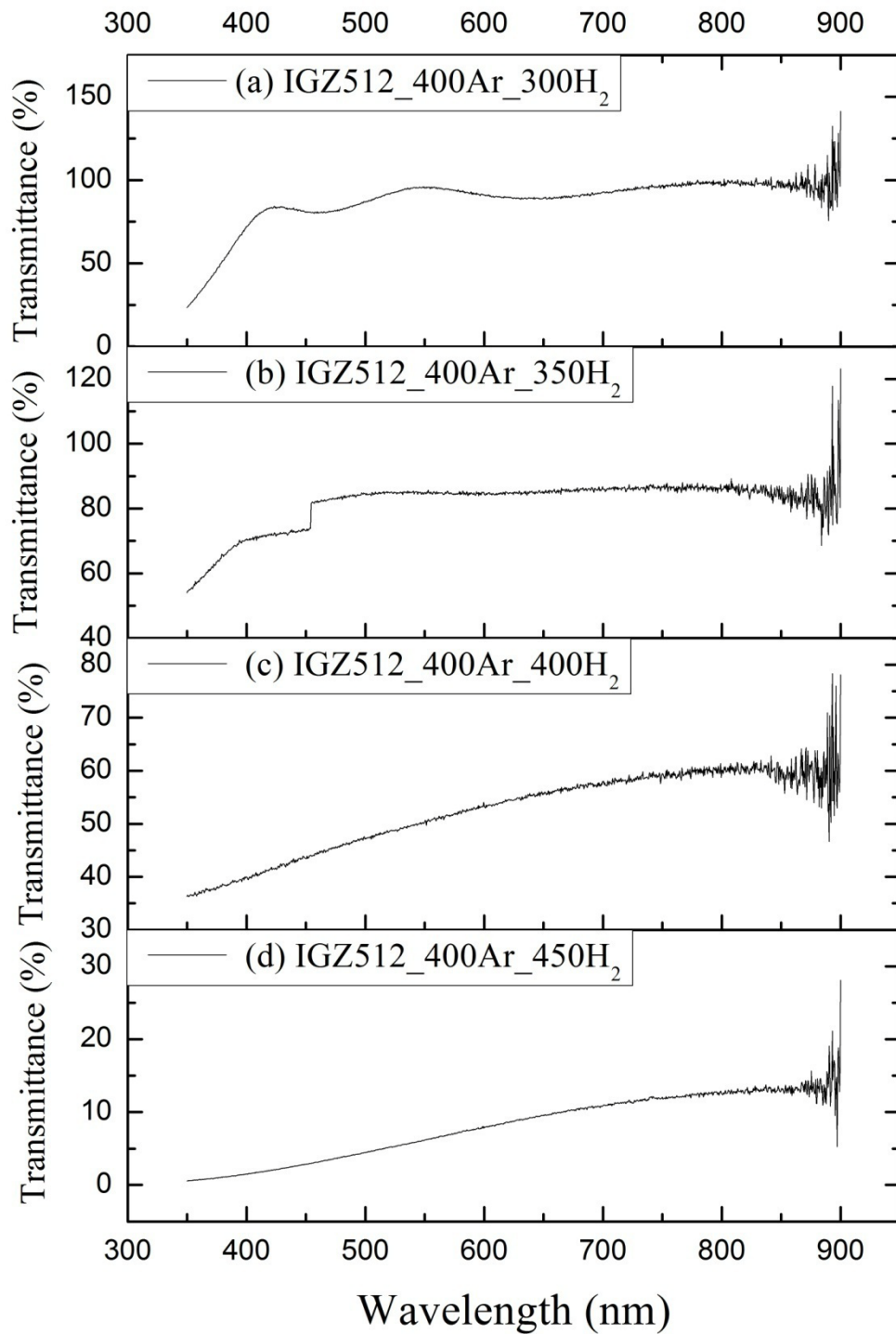


圖 4-26：退火溫度對可見光穿透率關係之量測圖

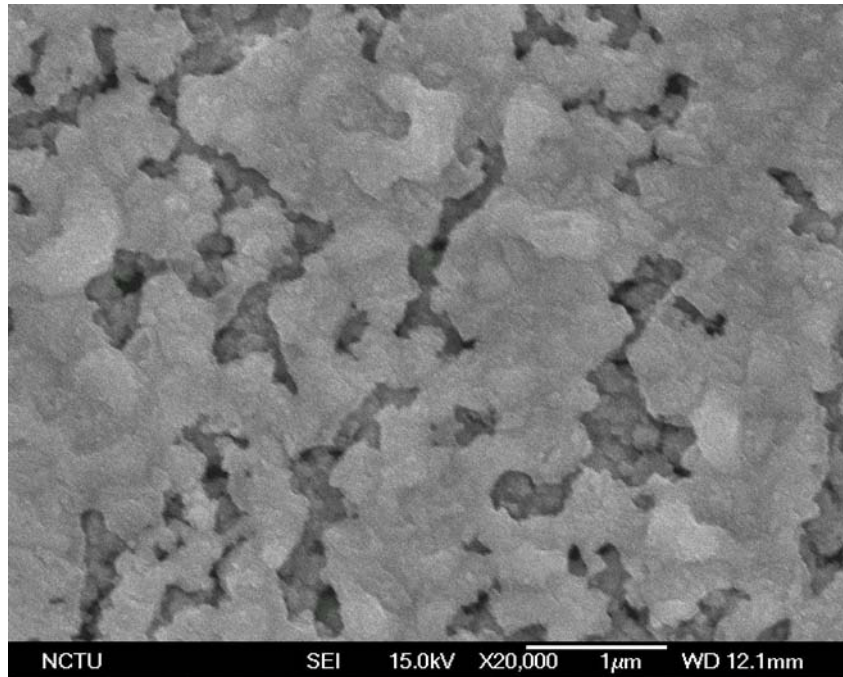


圖 4-27 : IGZO(5/1/2) 薄膜經 350°C (10% H_2 +90% N_2) 熱處理後的

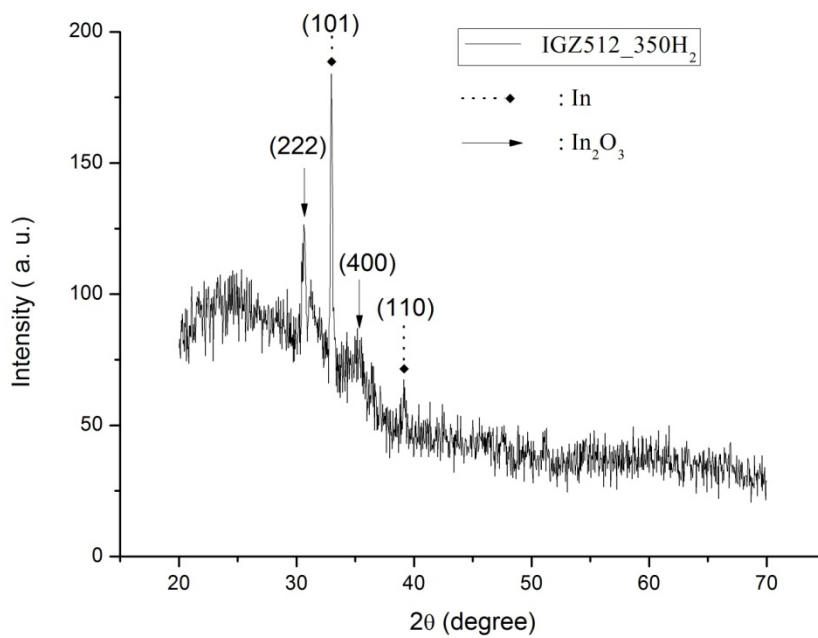


圖 4-28 : IGZO(5/1/2) 薄膜經 350°C (10% H_2 +90% N_2) 熱處理後的

XRD 圖

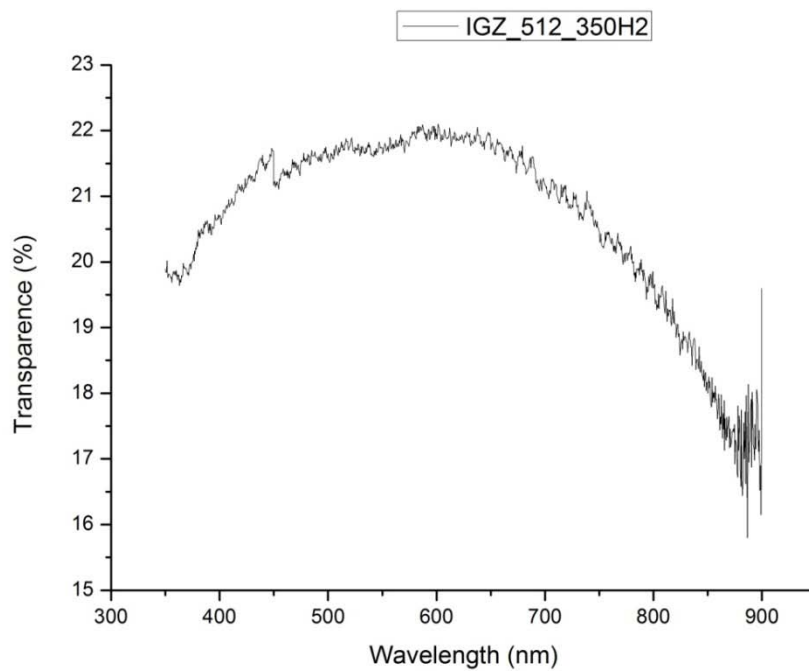


圖 4-29：IGZO(5/1/2)薄膜經 350°C (10% H_2 +90% N_2)熱處理後之可見光穿透率量測圖

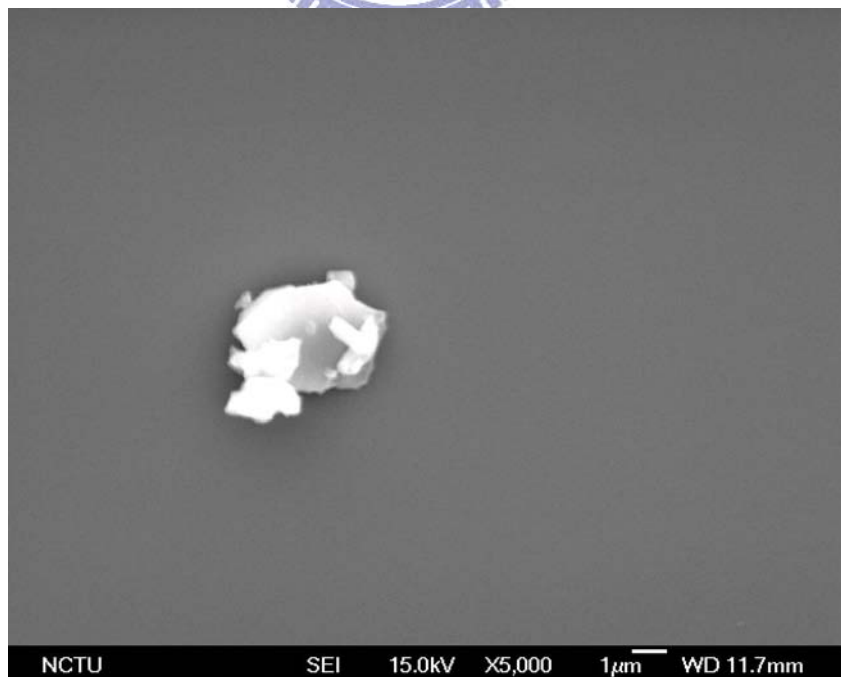


圖 4-30：IGZO(1/1/2)薄膜經 300°C Ar 熱處理一小時之 SEM 圖

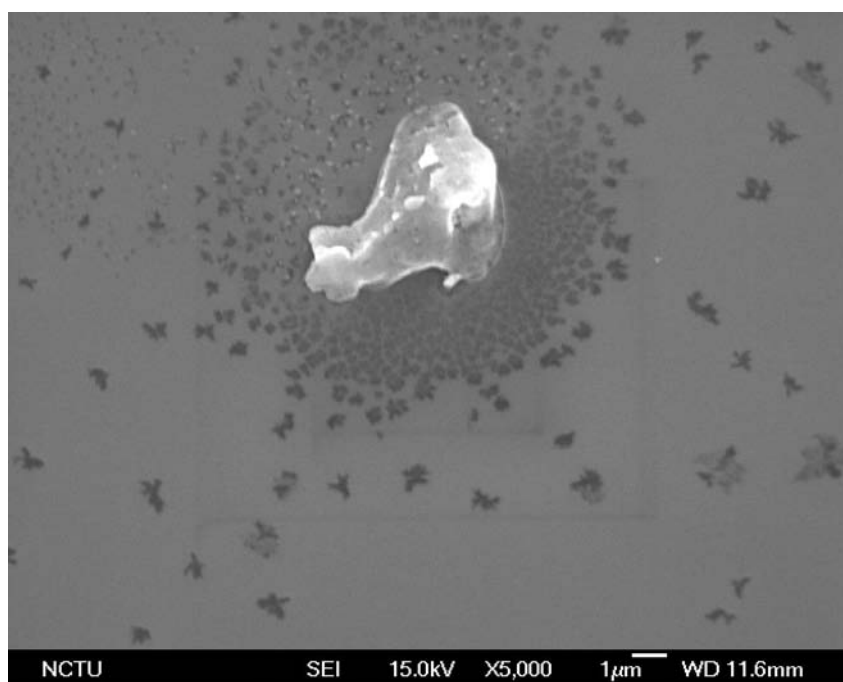


圖 4-31 : IGZO(1/1/2)薄膜經 350°C Ar 熱處理一小時之 SEM 圖



圖 4-32 : IGZO(1/1/2)薄膜經 400°C Ar 熱處理一小時之 SEM 圖

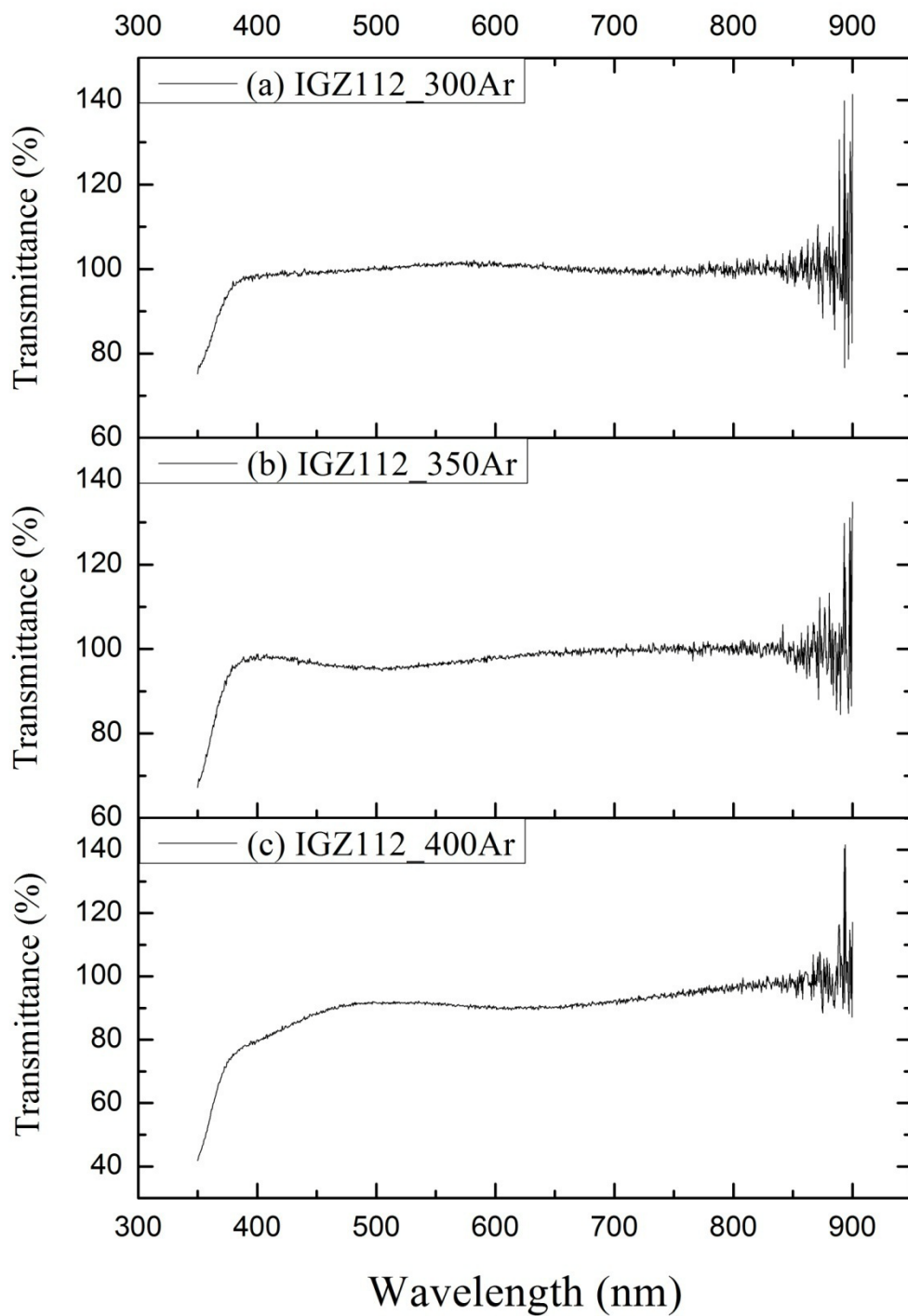


圖 4-33 : IGZO(1/1/2) 薄膜經不同溫度 Ar 熱處理後之可見光穿透

率分析圖

表 4-1 : IGZO 薄膜在 400°C Ar 熱處理一小時後，爐冷後再 350°C

(10% H_2 +90% N_2)熱處理一小時的電性分析

In : Ga : Zn	1:1:2	3:1:2	5:1:2
Sheet resistivity(Ω/\square)	4.2695E+05	906	462.06
Resistivity ρ (Ωcm)	1.128	0.003941	0.003013
mobility(cm^2/Vs)	1.092	8.213	11.43
concentration($1/\text{cm}^3$)	5.07E+18	1.93E+20	1.81E+20

表 4-2 : IGZO (In:Ga:Zn=5:1:2)薄膜在 400°C Ar 熱處理一小時後，爐

冷後再分別在不同溫度(10% H_2 +90% N_2)熱處理一小時的電性分析

In:Ga:Zn=5:1:2	300°C	350°C	400°C	450°C
Sheet resistivity (Ω/\square)	1.359E+05	462.06	951.3	9.06E+04
Resistivity, ρ (Ωcm)	0.9403	0.003013	0.00378	0.5814
Mobility (cm^2/Vs)	1.141	11.43	8.721	1.083
Concentration ($1/\text{cm}^3$)	5.82E+19	1.81E+20	1.90E+20	1.04E+19

第四章 結論

在水溶液法製作透明導電薄膜的研究中，發現水溶液法不易形成緻密而連續的薄膜；且無法多層塗佈，薄膜的層與層間附著性差；薄膜容易結晶，阻擋可見光的穿透。故後續選擇使用溶膠—凝膠法來製作 IGZO 透明導電薄膜，其結果如下：

- (1) 適當改變 In:Ga:Zn 的摻雜比例，可以得到具有低電阻率以及高載子濃度的透明導電薄膜。實驗結果顯示，銦離子比例對薄膜電阻率的影響很大，In:Ga:Zn 莫耳比為 5:1:2 時可得一最低片電阻值， $462.06 \Omega/\square$ 。
- (2) 熱處理條件分為兩階段；第一階段熱處理為 Ar 氣氛熱處理。藉由 Ar 氣氛在 400°C 熱處理一小時後，發現在 Ar 氣氛下熱處理不但可維持高透光性 ($>90\%$)，其片電阻值也可到 $24.462 \text{ M}\Omega/\square$ 。因為在 Ar 氣氛 400°C 熱處理一小時，薄膜仍呈非晶質；雖無法大幅降低電阻值，但已可達到高光穿透的條件。
- (3) 第二階段熱處理為氮氫混合氣體 ($10\% \text{H}_2 + 90\% \text{N}_2$) 熱處理。藉由改變熱處理溫度來控制 IGZO 薄膜的電性與透光度。由實驗結果證明，氮氫混合氣體 ($10\% \text{H}_2 + 90\% \text{N}_2$) 熱處理可有效降低片電阻值。當熱處理溫度在 350°C 時，有最低的片電阻值 ($462.06 \Omega/\square$)，其透光性可達 85% 。熱處理溫度大於 350°C 以上時，

薄膜已有錫金屬(In)開始析出，使得薄膜的電性與穿透率均開始下降。在 450°C 熱處理時，其片電阻值將上升到 90.6 kΩ/□，透光度將下降到 30% 以下。乃因導電載子(In³⁺)的數目減少，降低導電載子的濃度，導致薄膜的電阻率提高；且錫金屬(In)將對可見光波長產生吸收，降低薄膜之透光性。

綜合上述結果，本研究已可成功製備出高透光性與低電阻率之導電氧化物薄膜，以 In:Ga:Zn 莫耳比為 5:1:2 比例所製備的 IGZO 薄膜，經 400°C Ar 熱處理一小時爐冷後，再經氮氫流量比為 90:10 的混合氣體 350°C 熱處理一小時，所製作之 IGZO 薄膜擁有最低的片電阻值 **462.06 Ω/□** 與可見光穿透率可達 85%。



第六章 參考文獻

- 【1】 K. L. Chopra, S. Magor and D. K. Pandya, “ Transparent conductors—A status review ”, Thin Solid Films, Vol. 1, P. 102 (1983).
- 【2】 許國銓, “科技玻璃-高性能透明導電玻璃”, 材料與社會, 84, P. 110 (1993)。
- 【3】 楊明輝, 工業材料, 179 期, P. 134 (2001)。
- 【4】 D.H. Zhang, H. L. Ma, “Scattering mechanisms of charge carriers in transparent conducting oxide film”, Applied Physics A., Vol. 62, P. 487 (1996).
- 【5】 王崇人, “神奇奈米科學”, 科學發展月刊, Vol. 354, P. 49 (2002)。
- 【6】 蔡嬪嬪, “奈米科技發展現況與前景”, 工業技術研究院奈米科技研發中心, 東華大學奈米科技論壇, P. 4, (2004)。
- 【7】 呂世源, “奈米新世界”, 科學發展月刊, Vol. 359, P. 4 (2002)。
- 【8】 吳思翰, “金屬及金屬核殼型複合奈米粒子之製備”, 國立成功大學化學工程研究所博士論文 (2004)。
- 【9】 牟中原, 陳家俊, “奈米材料研究發展”, 科學月刊, Vol. 28, P. 281 (2000)。
- 【10】 馬振基, “奈米材料科技原理與應用”, 全華科技圖書 (2003)。
- 【11】 A.J. Freeman, K.R. Poepfelmeier, T.D. Mason, R.P.H. Chang, and T. J.Marks, “Chemical and Thin-Film Strategies for New Transparent Conducting Oxides”, MRS Bull., Aug., Vol. 25, P. 45 (2000).
- 【12】 王仁宏, 李正中, “PET 塑膠片導電透光膜(ITO)應用、設計及製造”, 光訊, Vol. 80, P. 5 (1999)。

- 【13】 D. Jiles, “Introduction to the Electronic Properties of Materials”, Chapman & Hill (1994).
- 【14】 H. L. Hartnagel, A. K. Jain, A. L. Dawar, C. Jagadish, “Semiconducting Transparent Thin Films”, Published by Institute of Physics Publishing (1995).
- 【15】 許國銓，材料與社會，Vol. 84，P. 110 (1993)。
- 【16】 B.G. Lewis and D.C. Paine, “Applications and processing of transparent conducting oxides”, MRS Bull., Aug., Vol. 25, P. 22 (2000).
- 【17】 G. Santana, A. Morales-Acevedo, O. Vigil, F. Cruz, G. Contreras-Puente and L. Vaillant, Superficies Vacio, Vol. 9, P. 300 (1999).
- 【18】 T. Minami, H. Nanto, S. Shoji, and S. Takata, “Highly conductive and transparent aluminum doped zinc oxide thin films prepared by RF magnetron sputtering”, Jpn. J. Appl. Phys. Part2, 23, L280 (1984).
- 【19】 J. H. Lee and B. O. Park, “Transparent conducting ZnO:Al, In, Sn thin films deposited by the sol-gel method’, Thin Solid Film, 426, 94 (2003).
- 【20】 吳坤陽，“溶凝膠法製備含銀之 AZO 透明導電膜的研究”，國立成功大學化學工程學系碩士論文(2004)。
- 【21】 “sol-gel technologies and their products”，
<http://www.chemat.com/>, CHEMAT Technology, Inc.
- 【22】 陳慧英、黃定加、朱晴億，“溶膠凝膠法在薄膜製備上的應用”，化工技術, Vol. 7, P. 152-167 (1999)。
- 【23】 C. Jeffrey Brinker, George W. Scherer, “Sol-gel Science : the physics and chemistry of sol-gel processing”, Academic Press,

Inc. (1990).

- 【24】 S. H. Yi, S. K. Choi, J. M. Jang, J.A. Kim and W. G. Jung, “Low-temperature growth of ZnO nanorods by chemical bath deposition”, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 313, P.705 (2007).
- 【25】 D. O. Eya and Ph.D., “Influence of thermal annealing on the structural and optical properties of lead oxide thin films prepared by chemical bath deposition technique”, *The Pacific Journal of Science and Technology*, Vol.7, P.115 (2006).
- 【26】 M. O. Lopez, A. A. Garcia, M. L. A. Aguilera and V. M. S. Resendiz, “Improved efficiency of the chemical bath deposition method during growth of ZnO thin films”, *Materials Research Bulletin*, Vol.38, P1241 (2003).
- 【27】 A. E. Rakhshani, Y. Makdisi, H. A. Ramazaniyan, “Electronic and optical properties of fluorine-doped tin oxide films”, *Journal of Applied Physics*, 83, P1049 (1998).
- 【28】 Watkins- Johnson Co, ”Highly conductively and transparent films of tin and fluorine doped indium oxide produced by APCVD” *Thin Solid Films*, 221, P166 (1992).
- 【29】 C. Terrier, J. P. Chatelon, “Analysis of antimony doping in tin oxide thin films obtained by the sol-gel method”, *Journal of sol-gel Science Technology*, 10, P75 (1997).
- 【30】 Kwang Ho Kim, Soo Won Lee, “Effect of antimony addition on electric and optical properties of tin oxide films”, *Journal of the American Ceramic Society*, 77 , P915 (1994).
- 【31】 李玉華，”透明導電膜及其應用”，*科技新知*，Vol. 12，P. 94，(1990)。

- 【32】 Hiromichi Ohta, Kenji Nomura, Hidenori Hiramatsu, Kazushige Ueda, Toshio Kamiya, Masahiro Hirano & Hideo Hosono, “Frontier of transparent oxide semiconductors”, Solid-State Electronics, Vol. 47, P. 2261 (2003).
- 【33】 Masahiro Orita, Hiromichi Ohta, Masahiro Hirano, Satoru Narushima and Hideo Hosono, “Amorphous transparent conductive oxide, $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ ($m=4$)”, Phil. Mag. B , Vol.81, P.501 (2001).
- 【34】 Kenji Nomura, ‘Local coordination structure and electronic structure of the large electron mobility amorphous oxide semiconductor In-Ga-Zn-O Experiment and ab initio calculations’, Physical Review B, Vol. 75, P. 035212 (2007).
- 【35】 Kenji Nomura, Hiromichi Ohta, Akihiro Takagi, Toshio Kamiya, Masahiro Hirano & Hideo Hosono, “Room-temperature fabrication of transparent flexible thin-film transistors using amorphous oxide semiconductors” Nature, Vol. 432, P.488 (2004).
- 【36】 G. H. Kim, B. D. Ahn, H. S. Shin, W. H. Jeong, H. J. Kim, and H. J. Kim , “Effect of indium composition ratio on solution-processed nanocrystalline InGaZnO thin film transistors”, Applied Physics Letters, Vol. 94, P. 233501 (2009).
- 【37】 S. C. Pillai, J. M. Kelly, “The effect of processing conditions on varistors prepared from nanocrystalline ZnO”, J. Mater. Chem., Vol.13, P.2586 (2003)
- 【38】 陳建利，”InGaZnO₄ 非晶透明導電薄膜的物性研究與以其製備的薄膜電晶體特性”，國立交通大學電子物理學系碩士論文，(2005)。

- 【39】 H. Q. Chiang, R. L. Hoffman, “High mobility transparent thin-film transistors with amorphous zinc tin oxide channel layer” Appl. Phys. Lett., Vol. 86, P.013503 (2005).
- 【40】 D. Takada, K. Shimomura, H. Suketa, K. Takita, T. Moriga, “Influence of Ga₂O₃ addition on transparent conductive oxide films of In₂O₃-ZnO”, Vacuum ,83, P561 (2009).
- 【41】 N. Yamaguchi, S. Taniguchi, T. Miyajima, M. Ikeda, “Optical and electrical of amorphous InGaZnO”, J. Vac. Sci. Technol. B, Vol. 27(3), P.1746 (2009).
- 【42】 K. Inoue, K. Tominaga, T. Tsuduki, M. Mikawa, T. Moriga, “The properties of transparent conductive In-Ga-Zn oxide films produced by pulsed laser deposition”, Vacuum, Vol.83, P.552 (2009).
- 【43】 王家俊，”以射頻磁控濺鍍法成長摻雜氫之氧化鋅薄膜”，國立成功大學化學工程研究所碩士論文，(2003)。