

國立交通大學

光電工程研究所

碩士論文

不同氧氣流量對非晶系銦鎵鋅氧薄膜電晶體製程



Effects of different Oxygen flow in the Fabrication of
Amorphous Indium-Gallium-Zinc-Oxide Thin-Film

Transistors

研究生：徐智弋

指導教授：陳皇銘

中華民國九十九年八月

不同氧氣流量對非晶系銦鎵鋅氧薄膜電晶體製程之影響

Effects of different Oxygen flow in the Fabrication of Amorphous

Indium-Gallium-Zinc-Oxide Thin-Film Transistors

研 究 生：徐 智 弋

Student : Chin-Yi Hsu

指 導 教 授：陳 皇 銘

Advisor : Huang-Ming Philip Chen

國 立 交 通 大 學
光 電 工 程 研 究 所
碩 士 論 文

A Thesis

Submitted to the Institute of Electro-Optical Engineering

College of Electrical and Computer Engineering

National Chiao Tung University

in partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master

in

Electrical-Optical Engineering

August 2010

Hsinchu, Taiwan, Republic of China.

中 華 民 國 九 十 九 年 八 月

不同氧氣流量對非晶系銦鎵鋅氧薄膜電晶體製程之影響

研究生：徐智弋

指導教授：陳皇銘 博士

國立交通大學光電工程研究所

摘要

近年來，有許多關於非晶系氧化半導體(AOS)的研究著作產出，銦鎵鋅氧(IGZO)是 AOS 的其中一種，其物理特性相當適合於作為薄膜電晶體(TFT)的主動層，相對於非晶矽(a-Si)或多晶矽(p-Si)，銦鎵鋅氧具有許多優點如高載子漂移率、低製程溫度和屬於透明材質等；但是 AOS 本身也具有一些缺點，其對於環境中的氧氣、水氣、光源照射以及製程參數等都相當的敏感，根據過去關於 AOS 的文獻指出，以上的敏感要素皆能夠改變氧空缺的濃度使得製程的元件電性產生改變。本論文的實驗可分成兩個部分，分別為探討製程氣體 Ar/O₂ 比例對於元件的影響以及嘗試將元件製作於可撓式不鏽鋼基板上，利用 XPS 能譜的分析取得不同 Ar/O₂ 比例下金屬原子比例(銦、鎵、鋅)和氧空缺濃度的變化情形，我們推斷在不同製程氣體 Ar/O₂ 比例下因金屬原子的變化才導致氧空缺濃度改變間接使得臨限電壓(threshold voltage, V_{th})產生偏移；另外在不鏽鋼基板製程方面，我們雖然將元件製作於基板上並且可在平面與彎曲情況下成功量測，但經過所有彎曲量測程序後元件便毀壞，所以減少元件所受的應力破壞將是未來研究的目標之一。

Effects of different Oxygen flow in the Fabrication of Amorphous Indium-Gallium-Zinc-Oxide Thin-Film Transistors

Student: Chin-Yi Hsu

Advisor: Dr. Huang-Ming Philip Chen

**Institute of Electro-Optical Engineering
National Chiao Tung University**

Abstract

Recently, there are many researches about amorphous oxide semiconductors (AOSs). IGZO is one kind of AOSs and possesses physical characteristics that are suitable for TFTs. Relative to a-Si or p-Si, IGZO have lots of advantages of high mobility, low fabrication temperature, viewing light transparency and so on. However, they are sensitive to oxygen, moisture, light illumination and fabrication parameters. According to many researches about IGZO, the key issue about unstable properties was caused by the variation of oxygen vacancy concentration. In this thesis, we made a study of the effects of Ar/O₂ ratio in a-IGZO deposit processes and attempted to fabricate device on flexible stainless steel foils. The metal atomic ratios (In, Ga and Zn) and oxygen vacancy concentrations in different Ar/O₂ ratio were presented by XPS spectra analysis. We inferred that the variations of oxygen vacancy concentration were caused by the varied metal atomic ratios and resulted threshold voltages shift indirectly. In devices on the SSFs, the TFT characteristics were obtained successfully in planar and bend state but failed after all bending measurement processes. The improvement stresses on devices is one of the future plans.

誌謝

在這兩年的研究所生涯中，曾受到許多人的幫助。首先誠摯感謝指導教授 陳皇銘老師，當我一無所知的時候，總是耐心指導著我，當我徬徨無助的時候，總是能適時給我客觀的建議及分析，幫助我做出適當的決定，在研究上，引領我走出各種問題的迷宮，對於我的研究有莫大的幫助；另外也特別感謝交大材料工程所謝宗雍教授和羅俊傑學長，提供我實驗所需的材料與建議使我的實驗能順利進行。

其次，很感謝畢業的學長姐們—怡帆、謹璋、祥志、蓮馨的細心教導及建議，讓我在剛進實驗室的時候，能很快地進入狀況，知道做研究的方法，以及在生活上、待人處事上給我適當的幫助。感謝實驗室的學長—淇文，與同學們—永星、珮宜、益興、宣穎、丞富、毓筠，以及學弟妹—則賢、柏叡、智一，感謝你們這兩年來給我的協助，不論是實驗上的討論或是彼此之間互相的加油鼓勵，讓我深刻體驗到這裡的溫暖，也幫助我的實驗可以順利完成。

特別感謝毓如這一路走來始終陪伴在我身邊，度過所有困境與難過的時刻。最後，將此論文呈現給我最摯愛的爸媽，謝謝你們一直默默的支持我，使我能一直堅持下去，順利的完成碩士的學業。

目錄

中文摘要	i
英文摘要	ii
誌謝	iii
目錄	iv
表目錄	vi
圖目錄	vii
Chapter 1 序論	1
1.1 背景	1
1.2 非晶系氧化半導體	2
1.3 薄膜電晶體的未來發展	7
1.4 研究動機與目標	8
1.5 論文架構	8
Chapter 2 理論基礎	9
2.1 薄膜電晶體結構與操作原理	9
2.2 非晶系氧化半導體操作原理	11
2.2.1 載子的產生	11
2.2.2 光學特性	12
2.2.3 載子的漂移率	13
2.2.4 電性的穩定性	16
Chapter 3 製程與量測設備	21
3.1 靶材	21
3.2 六靶濺鍍系統	23
3.3 電漿輔助化學氣相沉積系統	24
3.4 熱蒸鍍系統	25



3.5	原子力顯微鏡	25
3.6	X射線光電子能譜儀	26
3.7	元件件性量測系統	29
Chapter 4 實驗與討論		31
4.1	緒論	31
4.2	元件製程	31
4.2.1	N ⁺⁺ Silicon wafer	31
4.2.2	不鏽鋼基板(SSF)	32
4.3	氫氣與氧氣流量比例對元件的影響	34
4.3.1	元件的電性	34
4.3.2	原子比例的變化	36
4.3.3	氧空缺的變化	39
4.3.4	討論	42
4.4	元件製作於不鏽鋼基板之電性	43
4.4.1	元件在不鏽鋼基板的電性	44
4.4.2	討論	47
Chapter 5 結論		49
5.1	結論	49
5.2	未來計畫	49
參考文獻		51



表目錄

表(一)	各種可應用在 AOSTFT 主動層材料在地球的存量、採集購買成本、年產量以及對人體是否有毒。.....	3
表(二)	1995~2008 有機半導體的發展狀況，(v)代表以蒸鍍方式沉積，(s)則是溶液製程，至 2008 年止，載子漂移率已達到 $5.5\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ，On/Off ratio 則 $>10^5$ 。.....	8
表(三)	J. S. Park 等人所做的實驗，IGZOTFT 在濕度 100%的環境下暴露 12 小時的變化。Rubbing Conditions for Polyimide glasses	20
表(四)	不同製程氣體比例下所製程出的元件特性。.....	36
表(五)	各種製程氣體比例所得銻鎵鋅原子比例。.....	39
表(六)	各種製程氣體比例所測得 O_{II} 和 O_{III} 佔有 O_{Is} 能帶面積比例。.....	41
表(七)	不同曲率半徑下所得元件特性。.....	46



圖目錄

圖 1-1-1	薄膜電晶體可應用的相關產品。.....	1
圖 1-2-1	元素週期表，其中能用來當作非晶系氧化半導體的元素電子組態必須為 $(n-1)d^{10}s^0$ ，共有銅(Cu)、銀(Ag)、金(Au)、鋅(Zn)、鎘(Cd)、汞(Hg)、鎵(Ga)、銦(In)、鉍(Tl)、鍺(Ge)、錫(Sn)、鉛(Pb)、砷(As)、銻(Sb)、鉍(Bi) 等 15 種。.....	3
圖 1-2-2	依據工研院經資中心的統計資料所示，2003 年全球銦的消費量約為 425 噸，其中鍍膜（主要為 ITO）占 70%，合金占 12%，複合物占 8%，半導體占 5%，其他占 5%。.....	4
圖 1-2-3	IGZO 薄膜在 In_2O_3 、 Ga_2O_3 和 ZnO 等不同組成比例與常溫環境下載子漂移率的關係圖，純 In_2O_3 薄膜和純 ZnO 薄膜的載子漂移率分別約為 $34cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$ 和 $19cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$ ，另外漂移率會隨著 Ga_2O_3 的混成比例增加而減少。.....	5
圖 1-2-4	a-IGZO 載子濃度(N_c)與溫度(T)關係圖，當載子濃度大於 $10^{17}cm^{-3}$ 時，載子濃度將不隨著溫度改變，呈現一穩定的狀態。.....	6
圖 1-2-5	原子比例 $In : Ga : Zn = 1 : 1 : 1$ 的 a-IGZO 與原子比例為 $In : Ga = 2 : 3$ 的 a-IZO 的漂移率與載子濃度關係圖，圖中顯示 a-IGZO 的載子濃度大於 $10^{17}cm^{-3}$ 後漂移率相當穩定。.....	6
圖 2-1-1	薄膜電晶體主要四種不同的結構(a)staggered top-gate (b)staggered bottom-gate (c) coplanar top-gate (d)coplanar bottom-gate。.....	9
圖 2-1-2	薄 MOSFET 示意圖，給予閘極一正向偏壓能使得介電層與 P-Si 產生一反轉層(Inversion layer)行程元件通道。.....	10
圖 2-1-3	半導體能帶圖：閘極為(a)零偏壓(b)正向偏壓(c)負向偏壓。.....	11
圖 2-2-1	氧空缺示意圖，在 AOS 薄膜上面本身就會殘留部分的氧空缺和自由電子，經過可見光或 UV 光是激發會產生出更多的電子電洞對造成載子濃度增加。.....	12
圖 2-2-2	IGZO 薄膜在玻璃上面的光譜圖，在可見光(400nm~700nm)區域幾乎是完全穿透的狀態。.....	13
圖 2-2-3	半導體原子結構示意圖：(a)c-Silicon (b)a-Silicon (c)c-AOS (d)a-AOS，廣大的 ns 電子軌域使得 AOS 即使在非晶系的狀態下也能相互重疊。.....	15
圖 2-2-4	IGZO 吸收氧氣示意圖，在元件操作時表面可吸收環境中的氧氣造成載子被捕陷住使得 V_{th} (Threshold voltage)提升。.....	18

圖 2-2-5	D. Kang 等人在不同氧氣分壓下測量同一個元件的電性，(a)當氧氣分壓減少， V_{th} 會往負向偏壓移動 (b)接著將氧氣分壓增加， V_{th} 會往正偏壓移動回復原始電性。.....	18
圖 2-2-6	D. Kang 等人使用不同材料作為保護層以隔絕 IGZO 薄膜與環境的交互作用，其中 SiO_x 具有最好的隔絕效果。.....	19
圖 2-2-7	IGZO 吸附、移除水氣示意圖，對閘極給予一正向偏壓可使移除表面水分子並留下電子。.....	20
圖 3-1-1	SEM 掃描 $IGZO_4$ 粉體結構圖 (a)燒結前 (b)經過 $1300^\circ C$ 燒結 6 小時後。.....	21
圖 3-1-2	XRD 相圖，(a)燒結後剩下 $IGZO_4$ 的相 (b)JCPD-381104、燒製靶材與凱駿(Seiftek)比較，凱駿所提供的靶材殘有 $ZnGa_2O_4$ 的相 (c)燒製出粉體與塊錠具有相圖的相。.....	22
圖 3-2-1	濺鍍系統腔體結構示意圖。.....	23
圖 3-3-1	PECVD 腔體結構示意圖，元件置於下基板上，製程溫度約 $300^\circ C$ 。.....	24
圖 3-3-2	PECVD 操作系統可分成三部分，在質量傳輸控制區間溫度影響反應速率較不明顯，可由氣體通量控制反應速率。.....	25
圖 3-5-1	AFM 基本結構示意圖。.....	26
圖 3-6-1	XPS 基本結構示意圖。.....	28
圖 3-6-2	球扇形電子能量分析器結構示意圖。.....	29
圖 3-7-1	電晶體電性分析器(Keithley 4200IV analyzer)。.....	30
圖 4-1-1	IGZO-TFT 結構示意圖。.....	32
圖 4-2-1	不鏽鋼基板(a)未平整化(planarization)前原始圖片 (b)平整化後圖片 (c)未平整化前表面結構(AFM)，roughness 約 $47.325nm$ (d)平整化厚表面結構(AFM)，roughness 約 $0.627nm$ 。.....	33
圖 4-2-2	不鏽鋼基板 IGZO-TFT 結構示意圖。.....	34
圖 4-3-1	製程氣體比例為 $Ar/O_2=10/0$ 的 $I_D V_D$ 曲線。.....	35
圖 4-3-2	製程氣體比例 Ar/O_2 分別為 $10/0.6$ 、 $10/1.2$ 、 $10/1.8$ 所得到之 $I_D V_G$ 曲線。.....	35
圖 4-3-3	各種 Ar/O_2 比例所測得 XPS 全能譜圖。.....	37
圖 4-3-4	原子能譜圖(a)In3d(b)Ga2p(c)Zn2p。.....	38
圖 4-3-5	製程氣體 Ar/O_2 為(a)10/0 (b)10/0.6 (c)10/1.2 (d)10/1.8 的 O1s 能帶圖。.....	40
圖 4-3-6	製程參數和 In/Ga 與 O_{II}/O_{total} 關係圖。.....	43

圖 4-3-7	金屬原子比例與製程氣體比例 O_2/Ar 關係圖。.....	43
圖 4-4-1	在不同曲率半徑下之(a) $I_D V_G$ (b) $I_G V_G$ 曲線。.....	45
圖 4-4-2	薄膜受(a)張應力(b)壓應力 破壞結構示意圖。.....	47
圖 4-4-3	基板彎曲造成應力與位置關係圖。.....	47



第一章 序論

1-1 背景

薄膜電晶體(Thin Film Transistor, TFT)的發展在光電產業相當重要，它可應用在許多地方如液晶顯示器、LED 顯示器、電子紙或是醫療用的感測器如圖 1-1-1 所示；而關於顯示器的應用方面，對於 TFT 的要求有電子的漂移率(Mobility, μ)、電性在不同情況下的穩定性以及可見光的穿透性，如果是將元件製作在可撓式基板(Flexible substrate)上如塑膠基板(PET)、不鏽鋼基板(Stainless Steel Substrate)等，則還必須考慮基板是否可以滿足到製程的溫度以及彎曲時應力造成的影響，元件在彎曲狀態若能夠維持原始的特性，那元件便能廣泛應用在各種不同的商業產品。



圖 1-1-1 薄膜電晶體可應用在太陽能光電板、可撓式基板、液晶顯示器或電子紙等不同的地方。

現今可撓式基板所使用主動層材料是以矽薄膜為主，矽薄膜可分成多晶矽 (Poly-crystalline, p-Si) 和非晶矽 (Hydrogenated amorphous silicon, a-Si:H) 兩種；多晶矽薄膜

的製程溫度超過 350°C[1]，大部份軟性基板無法承受此溫度，另外在大面積製程時，多晶矽薄膜會有許多結晶界面(Grain boundary)會造成部份區域電性的不均勻以及彎曲時的不穩定性[2]；非晶矽薄膜雖然沒有結晶界面的問題，但是因為原子結構的影響，電子漂移率太低($\mu < 2\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)不利於顯示器的應用，並且其對於光有高度的敏感性，以上特性皆不利於可撓式面板的應用。

為了解決以上的問題，人類又開發出許多種不同的材料來取代矽薄膜，如有機半導體、非晶系氧化半導體(Amorphous oxide semiconductor, AOS)等，而銦鎵鋅氧(Indium-gallium-zinc oxide, IGZO)便是其中一類，本實驗便是用 a-IGZO 薄膜當主動層進行一系列的實驗與分析。

1-2 非晶系氧化半導體

非晶系氧化半導體有相當多種如氧化鋅(Zinc oxide, ZnO)、(Zinc-tin oxide, ZTO)或 IGZO 等，透明玻璃基板所使用的透明電極 ITO 也包括在內，此類材料由重金屬離子(Heavy metal cations, HMCs)和氧所組成[3-4]，這些組成金屬離子電子組態皆為 $(n-1)d^{10}s^0$ 如圖 1-2-1，一共有 15 種元素滿足此條件，組合成的非晶系氧化半導體具備高電子漂移率、透明和低溫製程等優點，未來在透明或可撓式基板上有很大的應用空間。

在金屬離子的選擇方面，原則上所使用的材料裡混合的金屬種類越多，成膜後原子結構的方向性越低，以 ZnO 為例，ZnO 是最早使用來做為透明半導體的非晶系氧化半導體，但 ZnO 薄膜容易產生許多結晶介面造成電性的不穩定，接著有雙金屬原子或三金屬離子透明半導體產生，ZTO 和 IGZO 就是其中一種，只要能將不同金屬氧化物燒成混合相，那麼形成的薄膜就越均勻應用在 TFT 的主動層電性便越穩定。

然而並非在圖 1-2-1 中所有元素都適合用來當作 AOS 的金屬離子[5]，銅(Cu)、銀(Ag)、金(Au)適合用在 p-type 的材料，在金屬離子的選擇上必須先被刪除，而砷(As)、鎘(Cd)、銦(In)、汞(Hg)、鉍(Tl)和鉛(Pb)等材料具有毒性對人體有害，原則上也是盡量不用，但是銦在電子傳導中伴演著一個重要的角色如產生氧空缺或使電子的漂移率提升，所以銦在半導體工業中用量還是相當的大，不過未來會盡可能減少銦的用量，如表

(一)所示，銦的價錢相當昂貴且取得技術門檻較高不利於商業的應用，銦的地質含量約為 1.6 萬噸，在 ITO 被廣泛應用在光電產業後，全球每年對於銦的需求約為 500 噸，如圖 1-2-2 所示 ITO 等薄膜佔了 70%，另外在半導體、合金以及複合物等也有一定的需求量，若不考慮銦的回收率，根據工研院資經中心的資料，全球目前剩下的存量剩不到 30 年，所以關於銦的回收也是目前光電產業中一個重要的議題。

Possible Candidate for HMCs

I		II												VIII		18																			
1		2												3		4	1																		
3		4												5		6		7		8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18					
Li		Be												B		C		N		O		F		Ne											
6.94		9.01												10.81		12.01		14.01		16.00		19.00		20.18											
11		12												13		14		15		16		17		18											
Na		Mg												Al		Si		P		S		Cl		Ar											
22.99		24.31												26.98		28.09		30.97		32.06		35.45		39.95											
19		20		21		22		23		24		25		26		27		28		29		30		31		32		33		34		35		36	
K		Ca		Sc		Ti		V		Cr		Mn		Fe		Co		Ni		Cu		Zn		Ga		Ge		As		Se		Br		Kr	
39.10		40.08		44.96		47.90		50.94		52.01		54.94		55.85		58.93		58.71		63.54		65.37		69.72		72.59		74.92		78.96		83.80			
37		38		39		40		41		42		43		44		45		46		47		48		49		50		51		52		53		54	
Rb		Sr		Y		Zr		Nb		Mo		Tc		Ru		Rh		Pd		Ag		Cd		In		Sn		Sb		Te		I		Xe	
85.47		87.62		88.91		91.22		92.91		95.94		98.91		101.07		102.91		106.4		107.87		112.40		114.82		118.69		121.75		127.60		126.90		131.30	
55		56		57		58		59		60		61		62		63		64		65		66		67		68		69		70		71		72	
Cs		Ba		Lu		Hf		Ta		W		Re		Os		Ir		Pt		Au		Hg		Tl		Pb		Bi		Po		At		Rn	
132.91		137.34		174.97		178.49		180.95		183.85		186.2		190.2		192.2		195.09		196.97		200.59		204.37		207.19		208.98		210		210		222	
87		88		89		90		91		92		93		94		95		96		97		98		99		100		101		102		103		104	
Fr		Ra		Ac		Th		Pa		U		Np		Pu		Am		Cm		Bk		Cf		Es		Fm		Md		No		Lr		105	
223		226.03		227		232		231		238		237		244		243		250		249		256		255		262		261		268		267		270	

圖 1-2-1 元素週期表，其中能用來當作非晶系氧化半導體的元素電子組態必須為 $(n-1)d^{10}s^0$ ，共有銅(Cu)、銀(Ag)、金(Au)、鋅(Zn)、鎘(Cd)、汞(Hg)、鎵(Ga)、銦(In)、銻(Tl)、鍮(Ge)、錫(Sn)、鉛(Pb)、砷(As)、銻(Sb)、鉍(Bi)等 15 種。[4]

表(一) 各種可應用在 AOSTFT 主動層材料在地球的存量、採集購買成本、年產量以及對人體是否有毒性。[5]

Element	Abundance (Earth's Crust ppm by mass)	Cost (\$/ton 2006)	World-wide Production (tons/year)	Toxic?
Bi	0.0000004	11,100	5,700	No
Ga	2	443,000	73	No
Ge	0.0001	950,000	90	No
In	0.0002	918,000	581	Yes
Sb	0.000004	5,250	134,000	No
Sn	0.2	12,500	302,000	No
Zn	8	3,500	9,520,000	No

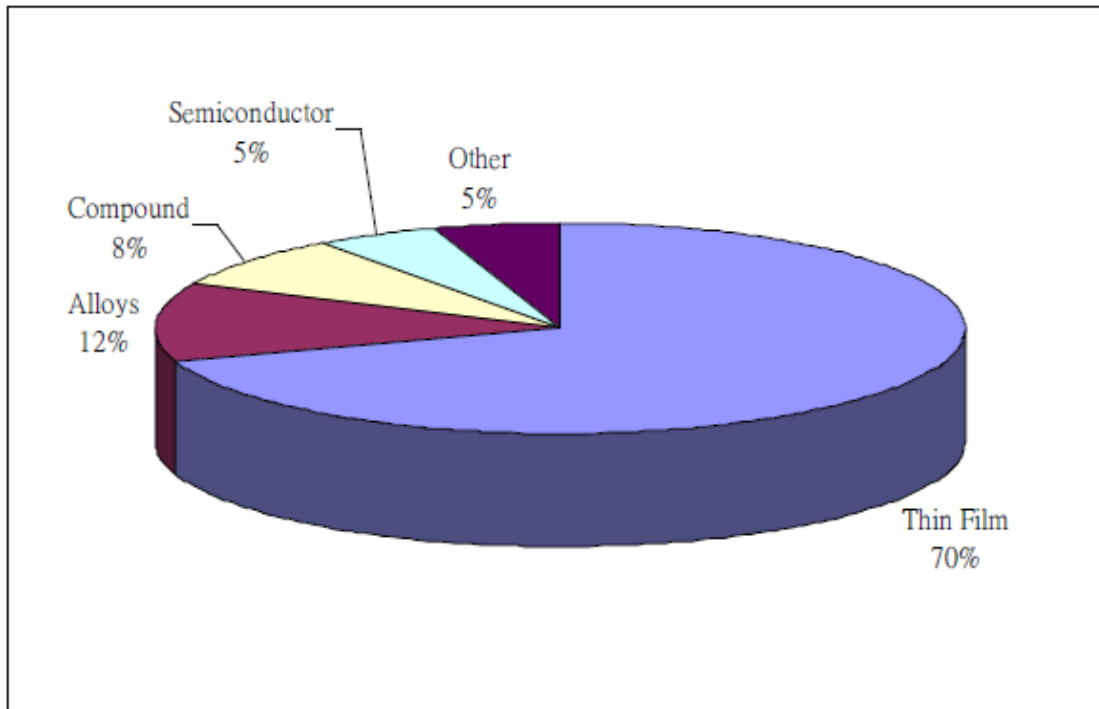


圖 1-2-2 依據素週期工研院經資中心的統計資料所示，2003 年全球錫的消費量約 425 噸，其中鍍膜（主要為 ITO）占 70%，合金占 12%，複合物占 8%，半導體占 5%，其他占 5%。

錫在 IGZO 薄膜中伴演的角色主要是提高電子的濃度，In-O 的鍵結相對於 Ga-O 較不穩定，容易產生氧空缺而釋放出電子成為半導體中的載子，如圖 1-2-3 所示[2]，ZnO 和 In_2O_3 皆具有 $10\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 以上的漂移率，尤其是 In_2O_3 的漂移率可高達 $34 \text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ，但是 In_2O_3 本身的載子濃度(carrier concentration)遠大於 10^{17}cm^{-3} ，應用上希望將載子濃度降至 10^{15}cm^{-3} 以下，如此元件會有較佳的操作穩定性以及得到較高的 On/Off ratio，為了降低載子濃度故添加和氧鍵結較強的金屬氧化物如 Ga_2O_3 ，Ga-O 的鍵結穩定不容易產生氧空缺可達到降低載子濃度的目的，但是添加有 Ga_2O_3 兩個缺點，由圖 1-2-3 可知當 Ga_2O_3 比例增加時載子漂移率會下降，另一個缺點如表(一)所示，In 和 Ga 都屬於價錢相當昂貴且產量有限的金屬，不適合拿來大量使用，為了解決這些難題，科學家使用在這之前研究已經相當成熟 ZnO 混合在新型的非晶系氧化半導體中，ZnO 中 Zn-O 的鍵結強度介於 In-O 和 Ga-O 之間，加上 Zn 相對於 In 和 Ga 是相當廉價地球蘊藏相當豐富的金屬，所以在金屬氧化物的選擇上，便將 In_2O_3 、 Ga_2O_3 和 ZnO 混合燒出 $\text{I}_x\text{G}_y\text{Z}_z\text{O}$ 的相作為靶材並利用濺鍍(Sputter)來沉積薄膜。

載子濃度和漂移率可藉由改變三種金屬的不同比例和製程參數來控制，當載子濃度 $N_e < 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 時，載子濃度會隨著溫度改變如圖 1-2-4 所示[6]，若 $N_e > 10^{17} \text{cm}^{-3}$ ，則不會隨著溫度有顯著的改變，所以在三種不同金屬氧化物的比例分配上，我們希望能夠降低載子濃度並且達到穩定的漂移率，目前文獻上面 In : Ga : Zn 最常出現的比例為 1 : 1 : 1，圖 1-2-5 為漂移率和載子濃度的關係圖，當三種金屬比例相同時，調整製程參數使得在載子濃度大於 10^{17}cm^{-3} 後，漂移率便穩定於 $10 \text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 左右，所以 IGZO 的靶材大部分就以此比例燒結而成，鑒於以上原因，本研究也是利用銦、鎵、鋅等三種金屬原子比例相同的靶材進行一系列製程與電性測量，並且針對濺鍍好的 a-IGZO 薄膜原子比例再做進一步的分析，以原子比例的角度來探討製程參數對元件的影響。

而非晶系氧化半導體的特性與工作原理將在第二章中將會有一系列的介紹。

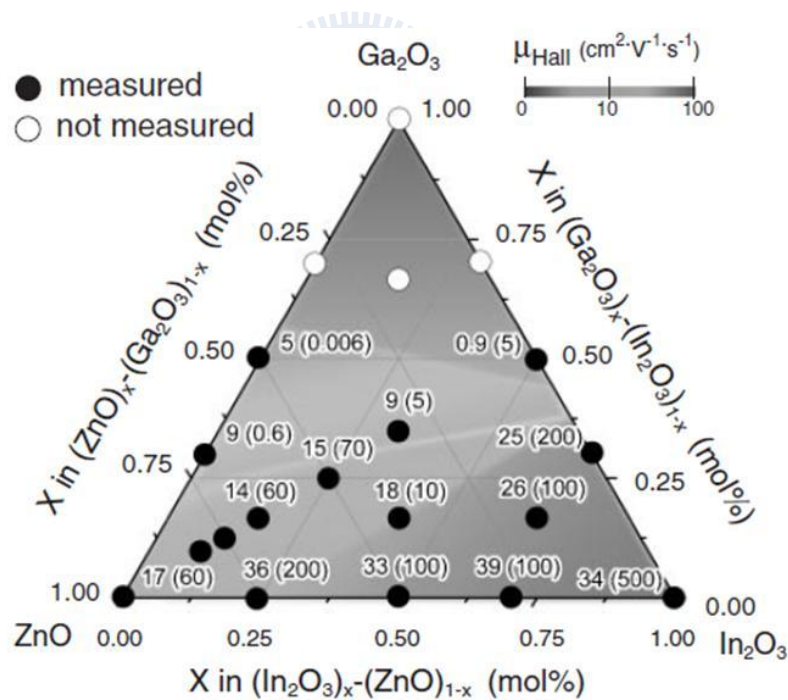


圖 1-2-3 IGZO 薄膜在 In₂O₃、Ga₂O₃ 和 ZnO 等不同組成比例與常溫環境下載子漂移率的關係圖，純 In₂O₃ 薄膜和純 ZnO 薄膜的載子漂移率分別約為 $34 \text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 和 $19 \text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ，另外漂移率會隨著 Ga₂O₃ 的混成比例增加而減少。[2]

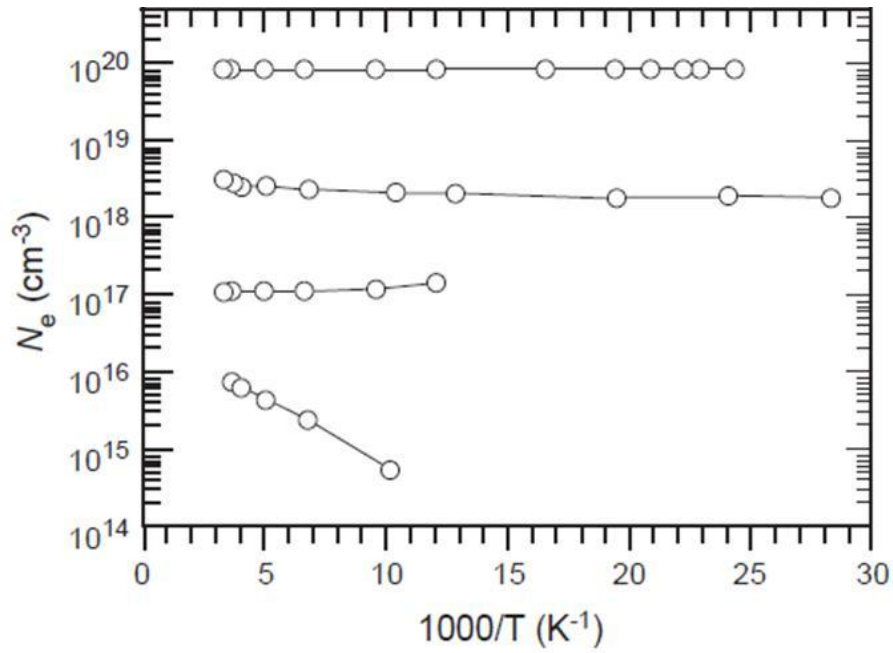


圖 1-2-4 a-IGZO 載子濃度(N_e)與溫度(T)關係圖，當載子濃度大於 10^{17}cm^{-3} 時，載子濃度將不隨著溫度改變，呈現一穩定的狀態。[6]

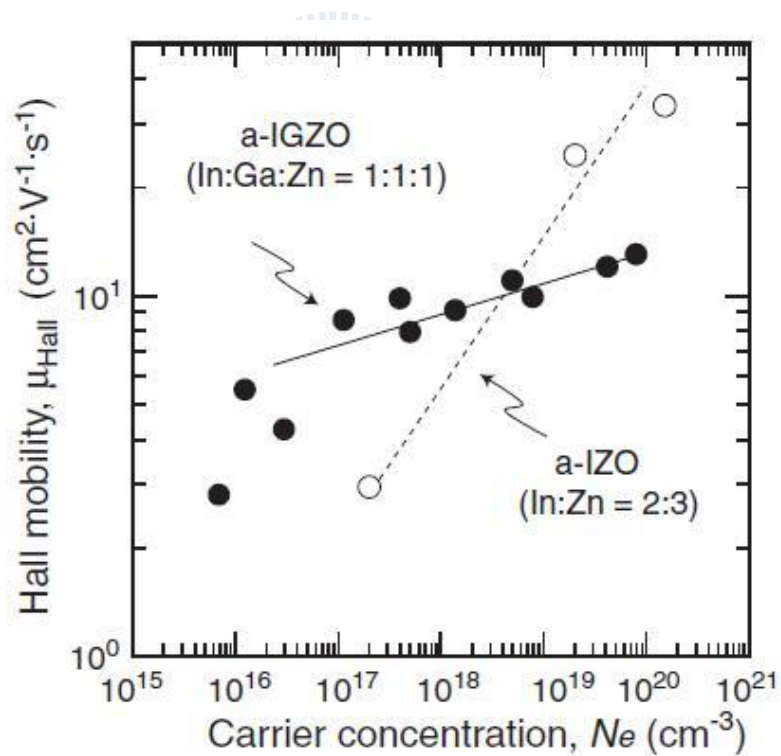


圖 1-2-5 原子比例 $\text{In}:\text{Ga}:\text{Zn} = 1:1:1$ 的 a-IGZO 與原子比例為 $\text{In}:\text{Ga} = 2:3$ 的 a-IZO 的漂移率與載子濃度關係圖，圖中顯示 a-IGZO 的載子濃度大於 10^{17}cm^{-3} 後漂移率相當穩定。[2]

1-3 薄膜電晶體的未來發展

未來薄膜電晶體的發展趨勢可能會朝向大面積與可撓式基板兩個方向發展，大面積基板可應用在大型顯示器，可撓式基板可則應用在電子紙、彎曲式廣告看板等各式彎曲的顯示器上面，而目前碰到最大的困難便是製程溫度必須下降至 150°C 以下以符合可撓式基板的耐熱度以及大面積製程時的均勻性，滿足上述條件的透明薄膜電晶體便是現在科學家努力的方向。

因為最常使用的 a-Si:H 無法完全滿足其應用的條件，p-Si 也因為製成溫度過高不適合應用在可撓式基板上，所以人類開始研發有機半導體以及非晶系氧化半導體，有機半導體整體而言載子漂移率偏低如表(二)[7]，即使這幾年利用 SAM 進行界面電層表面改質或是利用 Polyvinyl Phenol (PVP) 共聚物作為介電層可將漂移率提升致 $5.5\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ，但其易和環境中的空氣反應且使用壽命不如無機半導體，導致其在應用上受到一定的限制；而在 AOSs 的開發方面，最近最熱門的是 IGZO 薄膜，IGZO 薄膜相較於 ZnO，對光的敏感度較低並且在大面積製程時，三原子金屬氧化物具有的方向性較低不容易形成結晶界面，膜的品質較穩定，而 ZnO 容易形成許多結晶界面造成電性的不穩定，另外 IGZO 的能隙(band gap)約 $3.1\sim 3.4\text{eV}$ 導致可見光可穿透[3]，所以 IGZO 在光電產業的應用上，相信是潛力無窮的一種材料。

表(二) 1995~2008 有機半導體的發展狀況，(v)代表以蒸鍍方式沉積，(s)則是溶液製程，至 2008 年止，載子漂移率已達到 $5.5\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ，On/Off ratio 則 $>10^5$ 。[7]

Year	Mobility(cm^2/Vs)	Material(deposition method)	$I_{\text{On}}/I_{\text{Off}}$
1995	0.03	α -sexithiophene (v)	$>10^6$
	0.038	Pentacene	140
1996	0.02	Phthalocyanine (v)	2×10^5
	0.045	Poly (3-hexylthiophene) (s)	340
	0.62	Pentacene (v)	10^8
1997	1.5	Pentacene (v)	10^8
	0.13	α - ω -dihexyl-sexithiophene (v)	$>10^4$
	0.05	Bis (dithienothiophene) (v)	10^8
1998	0.1	Poly (3-hexylthiophene) (s)	$>10^6$

	0.23	α - ω -dihexyl-quaterthiophene (v)	NR
	0.15	Dihexyl-anthradithiophene	NR
2000	0.1	α - ω -dihexyl-quinquethiophene (s)	NR
	2.4	Pentacene (v)	10^8
2008	5.5	Pentacene (v)	$>10^5$

1-4 研究動機與目標

因為 a-Si 的一些基本物理特性無法滿足現今對於薄膜電晶體的需求，於是近幾年關於非晶系氧化半導體的研究相當的多，其中 IGZO 是目前最有潛力的材料，科學家將元件製作在不同基板如矽晶圓或塑膠軟板並測量其電性和穩定性，在不同研究中製程參數和材料不盡相同，得到的結果也不一定一樣，本研究便是要探討這個問題。本實驗的目的是將原件製作在不鏽鋼軟性基板上並測量其在平坦以及彎曲時的電性；另外利用 XPS 分析薄膜的原子比例，由原子的角度來分析為何不同製程參數會產生不同的結果以及參數造成的趨勢，期待在未來把靶材的製作上能減少貴重金屬的需求。

1-5 論文架構

本論文一共分為五個部分，第一部分為緒論，介紹目前非晶系氧化半導體電晶體的發展概況和研究目的；第二部分介紹實驗的相關原理如電晶體結構或非晶系氧化半導體的工作原理等；第三部分是針對實驗製程程序、使用材料以及量測儀器部分進行一系列介紹，包括 sputter、熱蒸鍍機、XPS(X-ray Photoelectron Spectrom)和原子力顯微鏡(atomic force microscope, AFM)等儀器；第四部分則是實驗的結果以及數據分析，主要為量測出來的電性和 XPS 分析出來的結果；最後一部分為本研究的結論以及未來的研究方向。

第二章 理論基礎

2-1 薄膜電晶體結構與操作原理

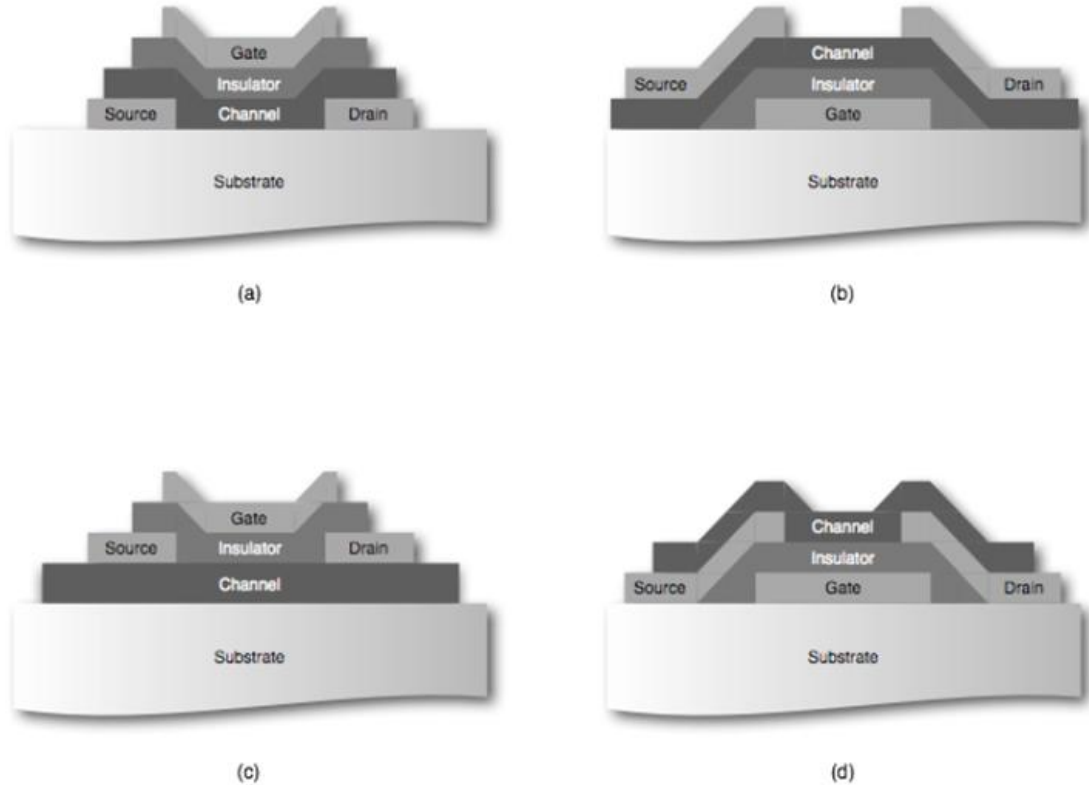


圖 2-1-1 薄膜電晶體主要四種不同的結構(a)staggered top-gate (b)staggered bottom-gate (c)coplanar top-gate (d)coplanar bottom-gate。

薄膜電晶體就結構來說大概有圖 2-1-1 中的四種，利用元件中閘極(gate)、汲極(drain)和源極(source)電極的位置來分類，分別為(圖 2-1-1-a)staggered top-gate、(圖 2-1-1-b)staggered bottom-gate、(圖 2-1-1-c)coplanar top-gate 和(圖 2-1-1-d)coplanar bottom-gate，若閘極電極在主動層通道的上方稱為 top-gate，反之則為 bottom-gate；若汲極和源極電極和通道面同側稱為 coplanar configuration 如圖 2-1-1，反之通道形成在汲極與源極的另一面則稱為 staggered configuration。

如果從操作電性來分類可分為 enhancement-mode 和 depletion-mode 兩種，當閘極電壓為零時通道即打通的為 depletion-mode，反之若閘極電壓為零時無導通電流的稱為 enhancement-mode。

TFT 和一般金屬氧化層場效電晶體(Metal Oxide Semiconductor Field Transistor, MOSFET)操作相當類似，所以有些物理參數的計算方式也是套用 MOSFET 的模式如載子漂移率；但此二種原件還是有些許不同之處，主要是通道形成的原理，以 p-type Si 為基板的 MOSFET 為例，在閘極給予一正向偏壓能使得介電層與 P-Si 間形成一反轉成而成為元件的通道如圖 2-1-2，閘極的正向偏壓首先將電洞(多數載子)排出閘極下的基板區域，這些電洞被推入基板內部後形成一個空乏區(depletion region)，這個空乏區是由不能移動的受體雜質電荷構成的，正閘極電壓也會將電子從源極或汲極引入閘極下方形成通道(channel)，此通道又稱為反轉層(inversion layer)，而行程通道的機制稱為 Inversion-mode。

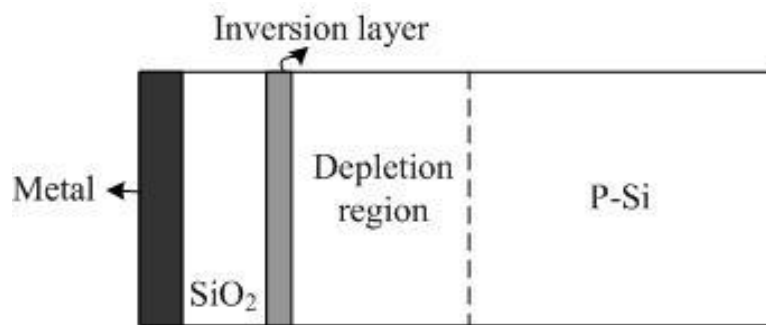


圖 2-1-2 MOSFET 示意圖，給予閘極一正向偏壓能使得介電層與 P-Si 產生一反轉層(Inversion layer)行程元件通道。

TFT 則為另一種機制稱為 Accumulation-mode，圖 2-1-3 代表的是半導體的能帶圖，(圖 2-1-2-a)代表當閘極未給予一電壓時，能帶處於一平衡的狀態，能帶維持在最原始的狀態；(圖 2-1-2-b)代表當閘極給予一負電壓，造成的電場使得導體表面附近的能帶彎曲，半導體中的電子被推離介電層和半導體的接觸面於是形成一個正電荷的空乏區；同理，(圖 2-1-2-c)代表當閘極給予一個正電壓，造成的電場亦能使介面的能代彎曲，半導體中的電子堆積在介電層表面，閘極電場激發出的電荷也形成元件不同類型的通道因而產生工作電流，AOSTFT 就屬於(圖 2-1-2-c)這種模態。

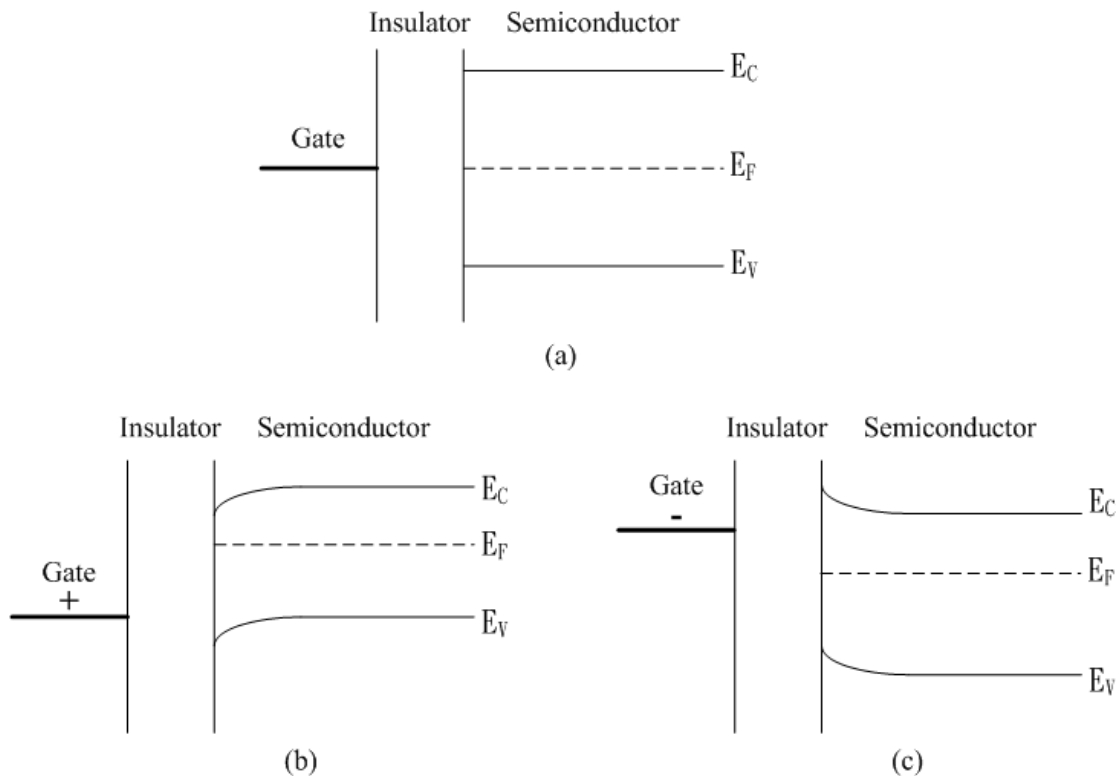


圖 2-1-3 半導體能帶圖：閘極為(a)零偏壓(b)正向偏壓(c)負向偏壓。

2-2 非晶系氧化半導體操作原理

2-2-1 載子的產生

氧空缺(oxygen vacancy)是非晶系氧化半導體最主要的載子來源，如圖 2-2-1 所示，氧空缺伴演的角色是載子的來源，反應為 $O^{2-} = 1/2O_2 + 2e^{-1}$ ，氧離子釋放出電子成為氧原子[8]。當 IGZO 薄膜沉積後，本身就會產一定量的氧空缺，可能和製程的參數如氣壓、氣體流量或沉積速率有關，在 UV 光的照設下亦可能被激發出來，IGZO 靶材的原子比例和薄膜的原子比例不完全相同，尤其是氧原子的比例會隨著製程的參數改變，當氧空缺過多時 IGZO 薄膜可能就會變成一個導電薄膜；如果薄膜吸收環境中的氧氣，則可能會變成電子的陷阱(trap)，這個結果會導致電性不穩定，關於電性不穩定的理論，在 2-2-4 會有較詳細的論述。

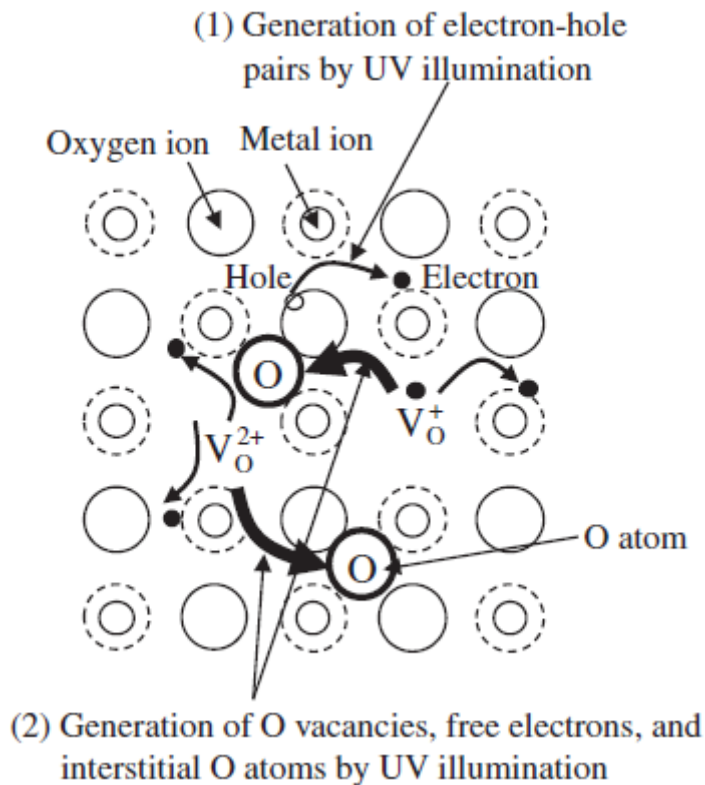


圖 2-2-1 氧空缺示意圖，在 AOS 薄膜上面本身就會殘留部分的氧空缺和自由電子，經過可見光或 UV 光是激發會產生出更多的電子電洞對造成載子濃度增加。[8]

2-2-2 光學特性

氧化系統提供了非晶系氧化半導體一個較大的能隙(band gap)，例如 IGZO 的能隙在 3.1~3.4eV 之間，價帶(valance band)的最上層由 O 2p 軌域組成，其數學式可寫成[4]

$$E_{opt} = E_G + (\pi^2 \hbar^2 / 2m^*) (3N / \pi)^{2/3} \quad (2.1)$$

其中 E_G 代表材料本質的能隙， N 為載子濃度而 m^* 為 IGZO 中載子的有效質量，由 Eq. 2.1 可看出，影響 E_{opt} 最大的關鍵是 E_G ，第二項的數值遠小於第一項的數值。可見光的能量約為 1.8eV~3.1eV(400nm~70nm)小於 IGZO 的能隙，故可見光可以穿透 IGZO 薄膜，圖 2-2-2 為 IGZO 薄膜在可見光的穿透光譜，圖中顯示在可見光區域幾乎完全穿透。

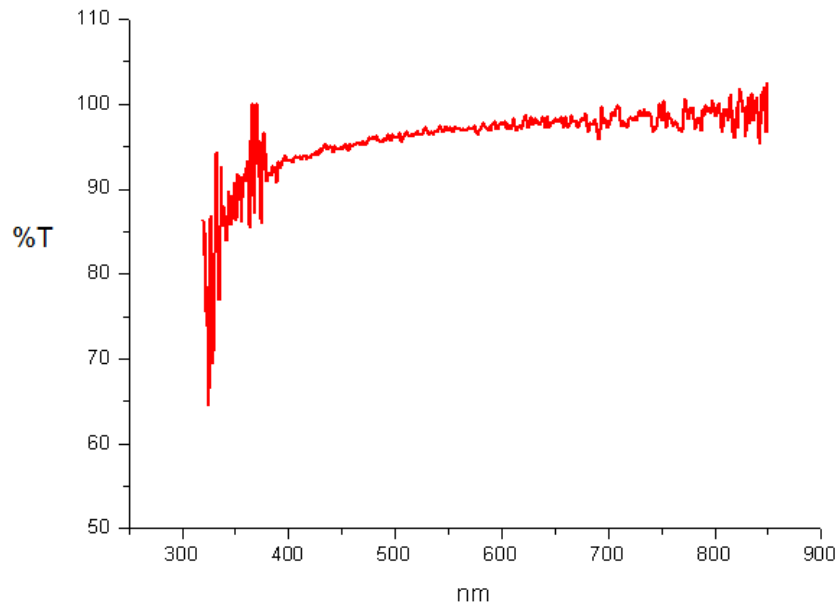


圖 2-2-2 IGZO 薄膜在玻璃上面的光譜圖，在可見光(400nm~700nm)區域幾乎是完全穿透的狀態。

2-2-3 載子的漂移率

AOS 另一個優點是具有大於 a-Si:H 的電子漂移率 μ ，a-IGZO 的電子漂移率可以超過 $10\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ，載子漂移率可寫成

$$\mu = \frac{q\tau}{m^*} \quad (2.2)$$

其中 q 代表電子的電荷， τ 則代表電子兩次碰撞所經過的時間， m^* 為載子的等效質量 (carrier effective mass)， m^* 的定義為

$$m^* = \hbar^2 \left(\frac{d^2\varepsilon}{dk^2} \right)^{-1} \quad (2.3)$$

其中 a 為晶格常數，當自由原子靠近時，原子核與電子間的庫倫作用力交互作用會使得能帶分裂並散佈成能帶，能帶的寬度正比於相鄰原子間重疊交互作用的強度，假設在晶體中原子對另一原子影響很小，整個晶體中個別電子的近似波函數可假設為

$$\psi_k(\vec{r}) = \sum_j e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_j} \phi(\vec{r} - \vec{r}_j) \quad (2.4)$$

此為布洛赫函數(Bloch Function)的形式，其第一階能量為

$$\varepsilon_k = \sum_m e^{-i\vec{k}\cdot\vec{p}_m} \int \phi^*(\vec{r} - \vec{p}_m) H \phi(\vec{r}) dV \quad (2.5)$$

其中 $\vec{p}_m = \vec{r}_m - \vec{r}_j$ ，除了對同一原子和由 \vec{p} 連繫之最近原子間的積分之外，其餘一律忽略不計並假設

$$\int \phi^*(\vec{r}) H \phi(\vec{r}) dV = -\alpha ; \int \phi^*(\vec{r} - \vec{p}) H \phi(\vec{r}) dV = -\gamma \quad (2.6)$$

將(2.6)代入(2.5)後可將一階能量改寫為

$$\varepsilon_k = -\alpha - \gamma \sum_m e^{-i\vec{k}\cdot\vec{p}_m} \quad (2.7)$$

為了簡化數學式，以一個簡單立方結構為例子，離中心原子最近的原子位於 $\vec{p}_m = (\pm a, 0, 0); (0, \pm a, 0); (0, 0, \pm a)$ ，代入(2.7)後一階能量變成

$$\varepsilon_k = -\alpha - 2\gamma(\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a) \quad (2.8)$$

當 $ka \ll 1$ 時，一階能量如(2.8)可改寫為

$$\varepsilon_k \cong -\alpha - 6\gamma + \gamma k^2 a^2 \quad (2.9)$$

將(2.9)代入(2.3)後可將有效質量改寫成 $m^* = \hbar^2 / 2\gamma a^2$ ，對應到(2.3)中可知道當重疊能量 γ 越大時，會使得有效質量減少而使得載子的漂移率也會越大，而對 a-IGZO 而言， m^* 約為 $0.34m_e$ [6]， m_e 為電子的靜止質量(9.1×10^{-31} Kg)。

如圖 2-2-3 所示，非晶系氧化半導體如 a-IGZO，所選的金屬離子電子組態皆為 $(n-1)d^{10}ns^0$ ，對於 IGZO 而言，單晶系或是非晶系的原子排列方式，s 軌域皆可重疊增加

重疊能量，所以即使是非晶系的結構也具有高漂移率的物理特性；[3]而圖 2-2-3-a、b 中 c-Si 和 a-Si 則不同，軌域重疊的量和原子排列有關，對於 a-Si 而言電子傳輸必須靠跳躍 (hopping) 的方式，所以 a-Si:H 的漂移率大約只有 $1.1\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 。

當製程基板屬於可撓式基板如 PET 等不耐高溫材料時，薄膜沉積必須在較低溫的情況下製程，非晶系的薄膜在完全沉積後經過回火 (annealing) 的後可使原子重新排列成 poly-crystalline 或 single-crystalline，但是其所須提升的溫度常常會超過基板所能承受的溫度，而 a-IGZO 沉積後不需要回火的步驟便擁有不錯的電性，此優勢對於低溫製程而言相當有價值。

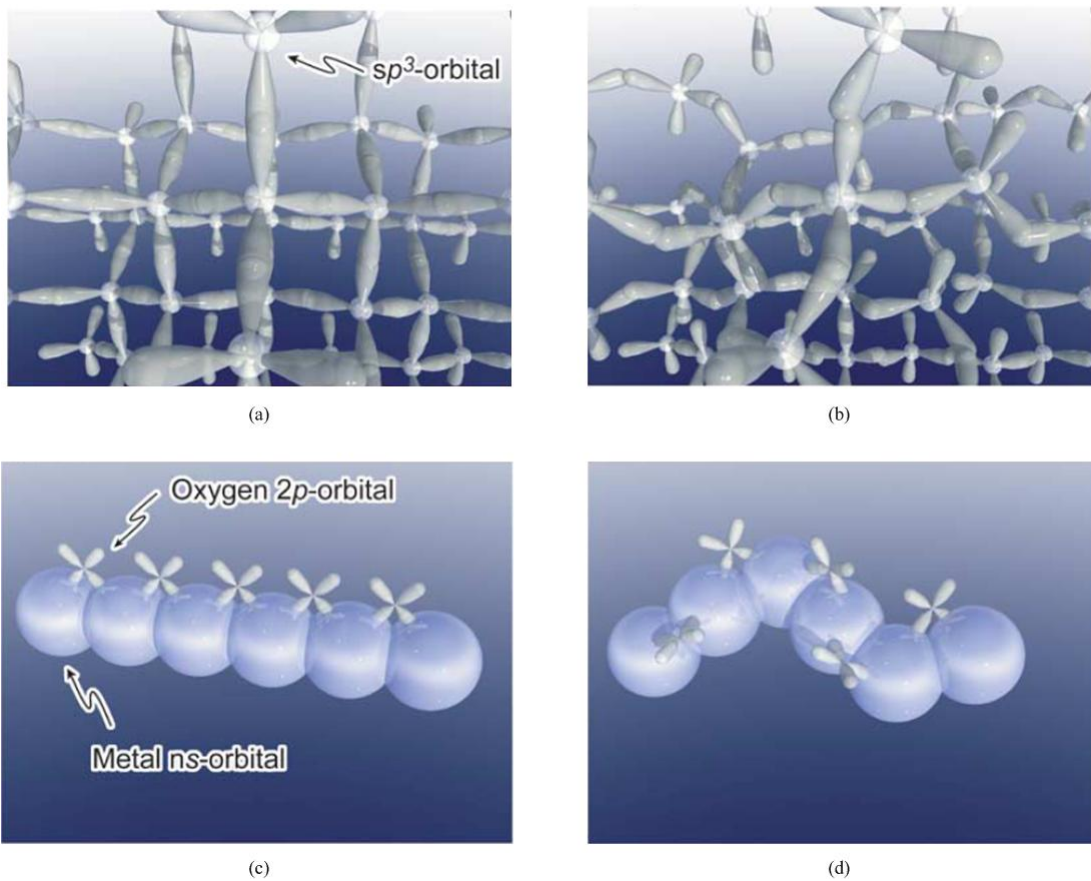


圖 2-2-3 半導體原子結構示意圖：(a)c-Silicon (b)a-Silicon (c)c-AOS (d)a-AOS，廣大的 ns 電子軌域使得 AOS 即使在非晶系的狀態下也能相互重疊。[3]

2-2-4 電性的穩定性

AOSTFT 電性的不穩定性來源大概可分成兩種，第一種是元件結構本身所具有的缺陷，另一種則是和外界環境交互作用所造成的結果。

在半導體的製程中，如果有金屬離子如鈉離子 Na^+ 或鉀離子 K^+ 的殘留都或是氧化層中的氧空缺 O^{2+} 都會捕陷住電子，而現代的無塵室製程技術已經將金屬離子盡可能降低，氧化層的氧空缺也因製程技術的改進獲得大幅的改善，另外半導體與氧化層的介面或是氧化層皆可能會有電子的捕陷，這些電子的捕陷在元件進入微米等級後影響變的越來越嚴重，是 TFT 元件一個重要的議題。

但對於 AOSTFT 而言，和環境的交互作用也不能忽略，IGZO 和外界的氧氣與水氣皆會作用影響載子的數量，造成電性的不穩定。其中氧氣對於電性的影響最大，關於氧氣對於電性影響的文獻很多[9-13]，在 AOSTFT 工作的情況下，IGZO 會吸收環境中的氧氣，



如圖 2-2-4，氧氣會吸收主動層的電子形成氧離子，形成電子的陷阱(Trap)，這種現象對於臨界電壓(Threshold Voltage, V_{th})的影響相當顯著，吸收的氧氣越多代表捕獲的電子越多，則在 I_D - V_D 圖中 V_{th} 會往電壓正的方向偏移，如圖 2-2-5 所示[11]，D. Kang 等人在不同的環境下測量同一個元件的電性，圖 2-2-5-a 代表隨著氧氣壓力的減少，會被氧氣捕獲的電子減少， V_{th} 不斷往負電壓的方向偏移；而圖 2-2-5-b 則是隨著氧氣壓力的增加，元件操作時被捕獲的電子不斷增加造成 V_{th} 往正電壓的方向偏移，氧氣吸收量和平衡常數 K 有關⁹，

$$K = \frac{[\text{O}^-]_{\text{abs.}}}{P_{\text{O}_2}[\text{n}]} \quad (2.11)$$

其中 $[\text{O}^-]_{\text{abs.}}$ 代表 IGZO 表面吸收之氧氣濃度， P_{O_2} 代表環境中氧氣的分壓， $[\text{n}]$ 為通道中電

子的濃度，而平衡常數 K 只和環境溫度有關；在相同環境下為了滿足 K 所以當氧氣分壓 P_{O_2} 改變，分子項的吸收氧氣濃度 $[O]_{abs}$ 也會隨著改變，所以在氧氣分壓的改變下會有不同的電性，要還原電性只需還原原始的環境即可。

另一方面，從式(2.6)也可以知道吸收氧氣濃度 $[O]_{abs}$ 和電子濃度 $[n]$ 亦有關係，在相同環境 K 為常數的情況下，若電子濃度 $[n]$ 提升，吸收氧氣濃度 $[O]_{abs}$ 也會提升，AOSTFT 屬於 Accumulation-mode，給予閘極一正向偏壓時電子會集中在介電層與半導體表面，使得式(2.6)中右式的分母變大，在氧氣分壓 P_{O_2} 與溫度都不變的情況下為了滿足 K ，吸收氧氣濃度 $[O]_{abs}$ 於式也跟著提升，圖 2-2-6 為 J.K. Jeong 等人的實驗⁹，閘極正向偏壓操作下，隨著時間拉長 V_{th} 的變化會往正的方向變大，並且在主動層沒有保護層 (passivation layer) 或是使用 PA(photoacryl) 當作保護層效果較明顯，若使用無機材料 SiO_x 當保護層以隔絕主動層與外界的接觸，則 V_{th} 變化的現象便獲得明顯的改善； V_{th} 的變化量數學式可表為¹⁰

$$\Delta V_{th}(t) = Q(t) / C_{ox} \quad (2.12)$$

$Q(t)$ 為被捕陷住的電量， C_{ox} 為介電層單位面積的電容值，假設被捕陷的電子在空間上為均勻分佈，則 $Q(t)$ 可寫為

$$Q(t) = \int_0^t dt \int_0^x dx' N_{tr} \varpi(x') \exp[-\varpi(x')t] \quad (2.13)$$

N_{tr} 代表介電層中電子陷阱的密度， $\varpi(x)$ 代表電子穿隧介電層的機率，式(2.7)和式(2.8)求解可得

$$\Delta V_{th}(t) = r_0 \log\left(\frac{t}{t_0}\right) \quad (2.14)$$

r_0 為衰退速率常數(decay rate constant)，其和 N_{tr} 與穿隧常數(tunneling constant)的乘積成正比，所以從式(2.9)可以得知操作時間拉長，也能導致 V_{th} 產生較大的偏移。

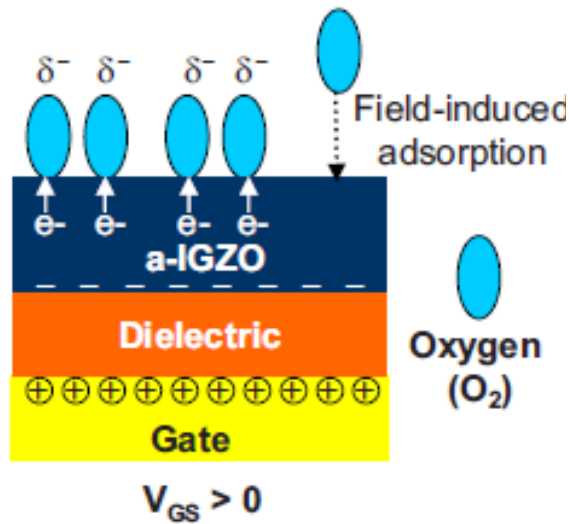


圖 2-2-4 IGZO 吸收氧氣示意圖，在元件操作時表面可吸收環境中的氧氣造成載子被捕陷住使得 V_{th} (Threshold voltage)提升。[10]

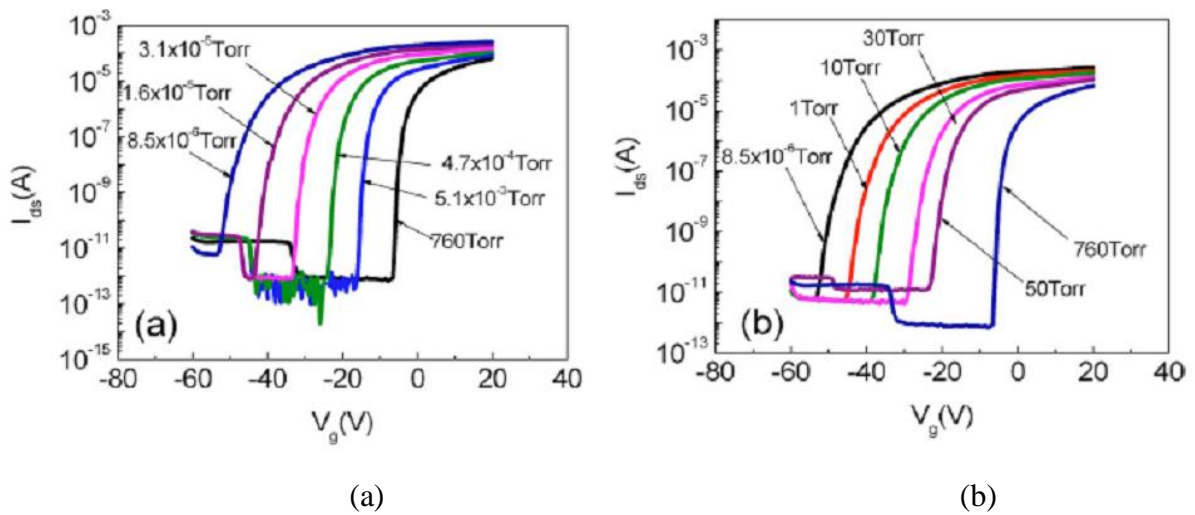


圖 2-2-5 D. Kang 等人在不同氧氣分壓下測量同一個元件的電性，(a)當氧氣分壓減少， V_{th} 會往負向偏壓移動 (b)接著將氧氣分壓增加， V_{th} 會往正偏壓移動回復原始電性。[11]

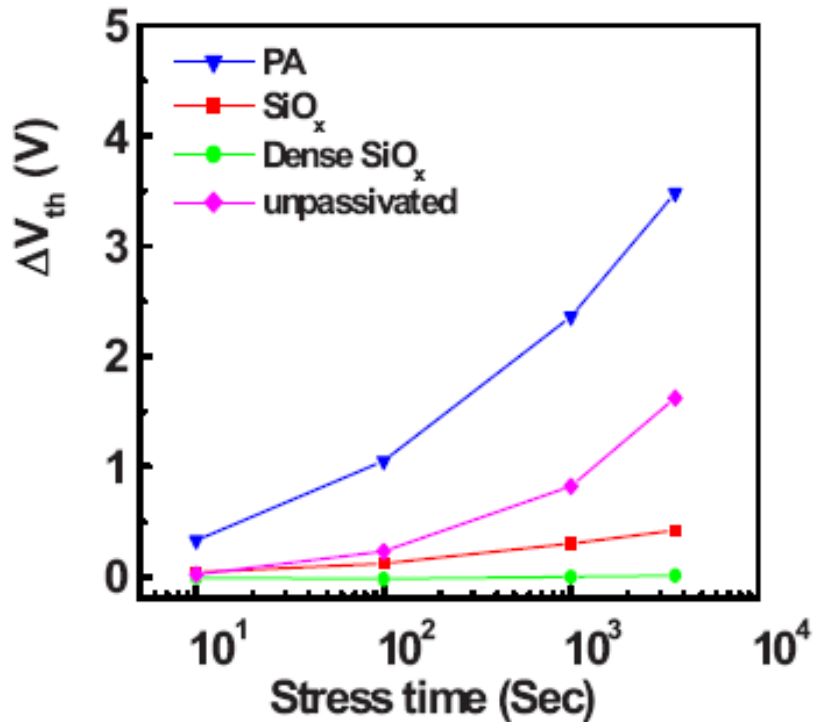


圖 2-2-6 D. Kang 等人在不同氧氣分壓下測量同一個元件的電性，(a)當氧氣分壓減少， V_{th} 會往負向偏壓移動 (b)接著將氧氣分壓增加， V_{th} 會往正偏壓移動回復原始電性。[9]

除了氧氣之外，水氣也是造成AOSTFT不穩定的原因之一，如圖2-2-7所示，水氣可扮演電子陷阱(electron trap center)或電子源(electron donor)，通道表面的水氣可以捕陷住電子如氧氣捕陷電子一樣，會使得 V_{th} 往正向偏壓移動；另一種情況，當閘極給予一正向偏壓，可能使得水分子離開通道表面而留下電子，此時水氣扮演的即為電子源，此情況會造成 V_{th} 產生負向偏移，表(三)為J. S. Park等人所做的實驗[13]，元件暴露在濕度為100%的環境12小時後和原始做比較，除了 V_{th} 產生改變外，SS和 I_{on}/I_{off} ratio也會產生明顯的改變，以主動層厚為35nm的元件為例，SS在元件經過水氣暴露後由0.18V/decade提升至4.40V/decade， I_{on}/I_{off} ratio則由 $\sim 10^8$ 減少至 $\sim 10^4$ ，所以對於AOSTFT而言，克服氧氣、水氣的影響也是個重要的議題，最常看到的方法是在主動層上面增加一層保護層，但是在增加保護層的方法中最常使用的方法為電漿輔助化學氣相沉積法(Plasma Enhance Chemical Vapor Deposition, PECVD)，過程中電漿是否會對元件產生破壞和如何避免電漿影響皆是另一個待研究的議題。

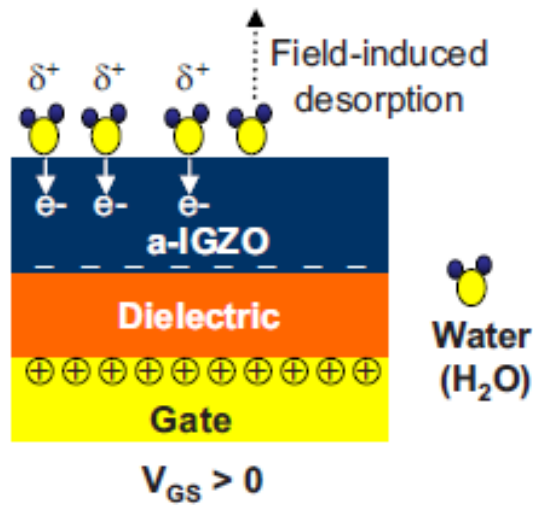


圖 2-2-7 IGZO 吸附、移除水氣示意圖，對閘極給予一正向偏壓可使移除表面水分子並留下電子。[10]

表(三) J. S. Park 等人所做的實驗，IGZOTFT 在濕度 100%的環境下暴露 12 小時後的變化。[4]

Active thickness (nm)	Water exposure	μ_{FE} (cm ² /Vs)	V_{th} (V)	SS (V/decade)	$I_{on/off}$ ratio	$Q_{induced}$ (10 ¹¹ /cm ²)	$N_{created}$ (10 ¹¹ /cm ²)
150	Before	14.9	-12.1	0.19	1.4×10^8	33.2	0.95
	After	18.7	-30.5	0.50	5.0×10^5		
100	Before	18.8	-5.34	0.16	4.8×10^8	26.4	0.79
	After	19.4	-20.0	0.42	4.6×10^5		
70	Before	17.9	0.17	0.15	8.4×10^7	6.58	5.57
	After	20.1	3.83	2.00	3.7×10^5		
35	Before	18.2	0.21	0.18	1.4×10^8	3.62	12.7
	After	15.2	-1.80	4.40	1.1×10^4		

第三章 製程與量測設備

3-1 靶材

本實驗沉積 IGZO 薄膜所使用的靶材是由交通大學材料科學與工程所謝宗雍教授實驗室製作提供[14]，為了得到 $\text{In}:\text{Ga}:\text{Zn} = 1:1:1$ 的靶材，所以將 In_2O_3 、 Ga_2O_3 與 ZnO 粉體以 1:1:2 莫耳比進行球磨混合，經過壓錠後進行 $900\text{-}1500^\circ\text{C}$ 燒結，燒結完如圖 3-1-1，在經過 1300°C 燒結 6 小時後在掃描式電子顯微鏡(Scanning electron microscope, SEM)掃描下可發現 IGZO_4 粉體的結構與之前不同，代表產生了單一的相。

接著再利用 X-ray 繞射光譜(X-ray diffraction, XRD)分析來判斷燒出來新的相是否為 IGZO_4 ，如圖 3-1-2，將燒出的靶材與 JCPD-381104 以及由國內產商凱駿(Seiftek)所提供的靶材做比較，謝教授實驗室所製作的靶材在 XRD 測量的結果顯示燒製出來的粉體與塊錠皆有相同的相，和 JCPD-381104 所得到峰值(peak)對應角度相同並且峰值訊號更明顯，代表此靶材 IGZO_4 相的純度比 JCPD-381104 高，而凱駿所提供的靶材 IGZO_4 的純度則較低並且還殘有 ZnGa_2O_4 的相，較不適合拿來製作 IGZO_4 薄膜。

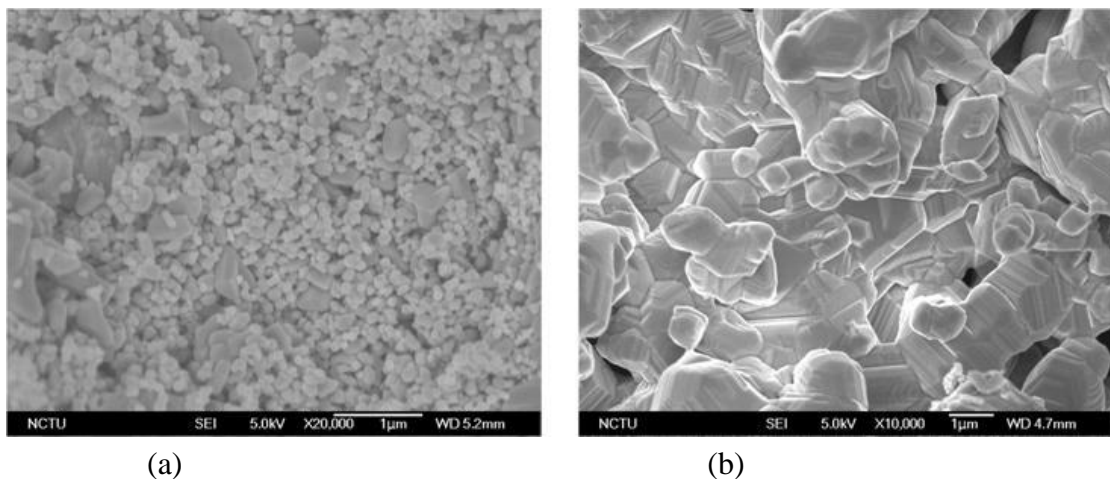
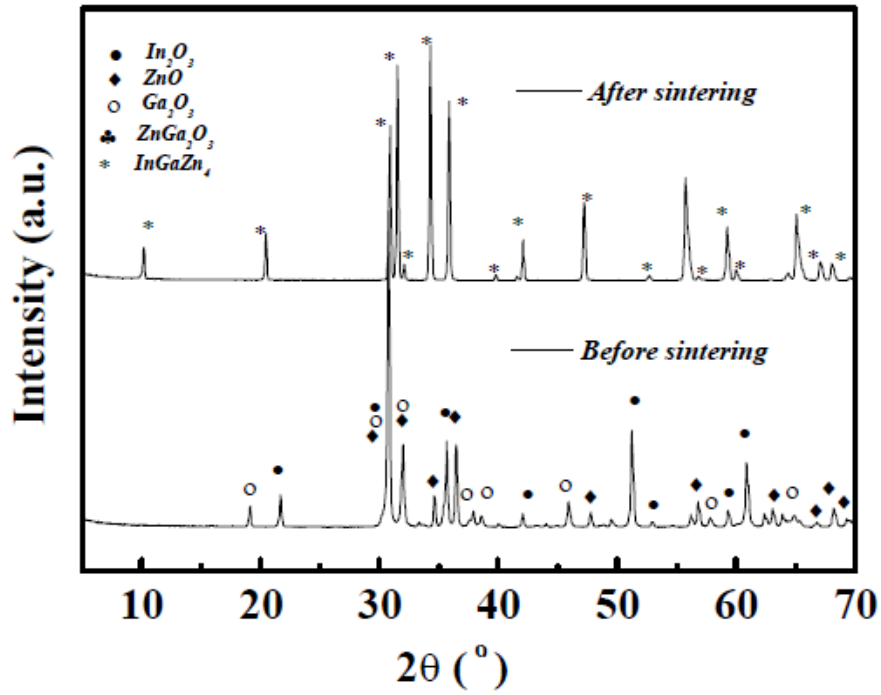
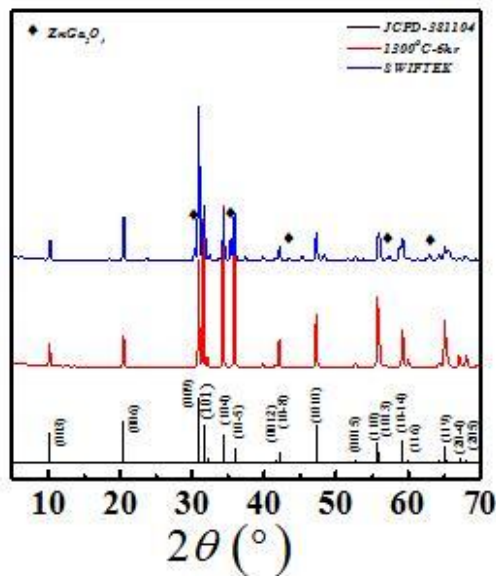


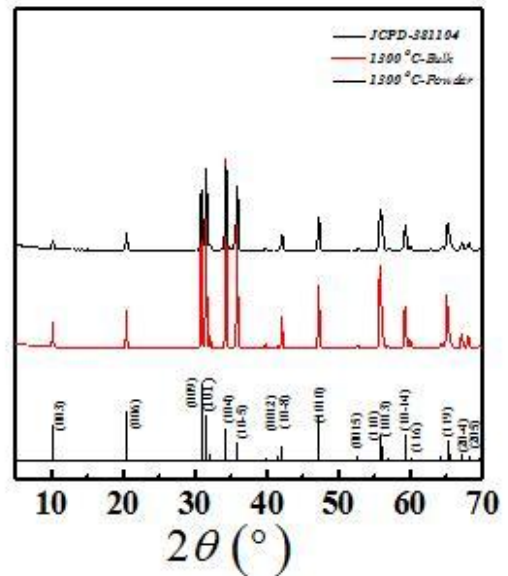
圖 3-1-1 SEM 掃描 IGZO_4 粉體結構圖 (a)燒結前 (b)經過 1300°C 燒結 6 小時後。



(a)



(b)



(c)

圖 3-1-2 XRD 相圖，(a)燒結後剩下 IGZO₄ 的相[14] (b)JCPD-381104、燒製靶材與凱駿 (Seiftek) 比較，凱駿所提供的靶材殘有 ZnGa₂O₄ 的相 (c)燒製出粉體與塊錠具有相圖的相。

3-2 六靶濺鍍系統

濺鍍(sputter)在本實驗元件製程中是最關鍵的步驟，目的是沉積均勻的 a-IGZO 薄膜作為主動層，濺鍍法的製程溫度，基板溫度約 50°C ，對於本實驗的平坦層(EOC130B)不會有影響，也適合在各種軟性基板的應用上。

腔體結構如圖 3-2-1，靶材在下方以金屬榫卯固定，而製程基板置於上方以一遮板掩蓋，開始沉積時才將其開啟，操作前腔體壓力約 10^{-7} torr，電漿生成時主要氣體為 Ar 壓力約 10^{-3} torr，使用的 RF power 頻率為 13.6MHz，腔體中的電子經過 RF power 驅動撞擊腔體中輸入的 Ar 藉由鬆弛激發等過程產生電漿，電漿已擴散(Diffusion)的方式移動進入鞘區(Sheath)，鞘區中的電場使得離子撞擊 IGZO 靶材，靶材表面被撞擊的部分產生零碎的原子或離子並重新沉積在樣品上產生均勻的薄膜，在操作上可控制電源的功率以改變電漿的密度，電漿密度越高則轟擊靶材的粒子量越大，可藉此提高鍍率，反之亦然；另外也可控制 Ar 和 O_2 的比例，Ar 最大流量為 10sccm 而 O_2 最大流量為 2sccm， O_2 的流量也會影響薄膜沉積速率，比例越高薄膜鍍率會越低，另外許多文獻也提到 O_2 會改變 V_{th} ，本實驗也改變 O_2 比例探討其電性的不同。

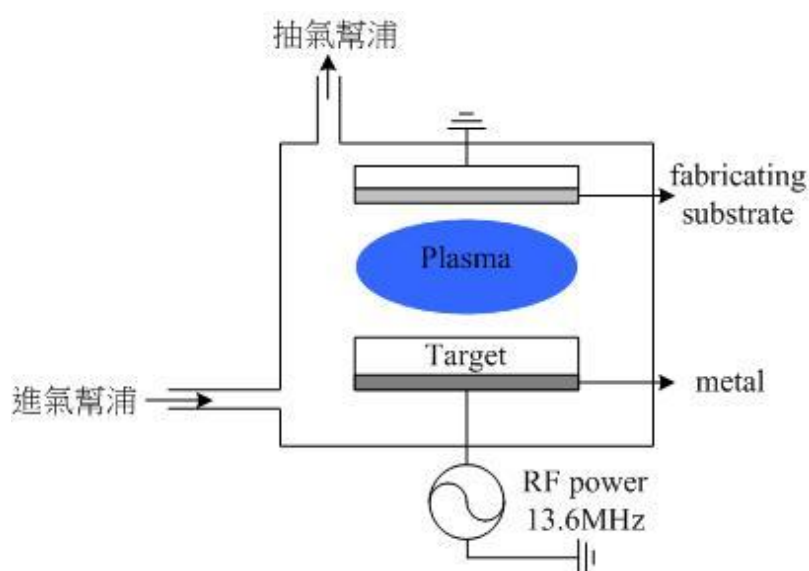


圖 3-2-1 濺鍍系統腔體結構示意圖。

3-3 電漿輔助化學氣相沉積系統

電漿輔助化學氣相沉積系統(Plasma Enhance Chemical Vapor Deposition, PECVD)在本實驗是用在沉積介電層如 SiO_x 或 SiN_x ，機台為國家奈米實驗室(NDL)提供係由英國表面技術系統科技公司製造的 STS PE-CVD System。

本機台使用的電漿源為電容耦合型(Radio Frequency, RF)電漿源，腔體結構如圖 3-2-1，輸入氣體經過被 RF 電源震盪加速過的自由電子撞擊後分解或離子化以生成反應自由基，產生新的物質一部分便沉積在製程基板上面產生薄膜，製程溫度約為 300°C ，系統操作在質量傳輸控制區間，反應沉積速率取決於化學反應速率，可由控制輸入氣體流量改變如圖 3-3-2。

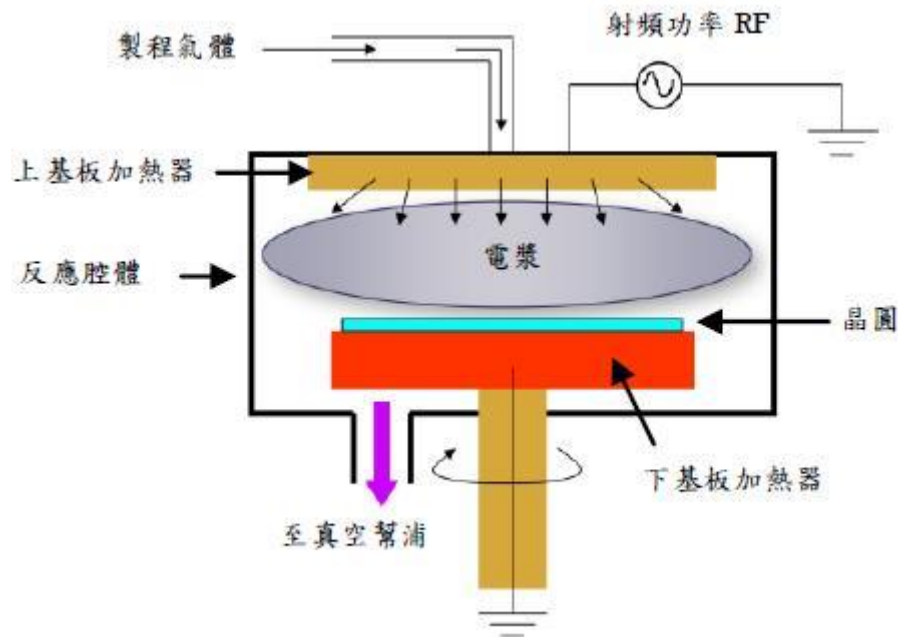


圖 3-3-1 PECVD 腔體結構示意圖，元件置於下基板上，製程溫度約 300°C 。

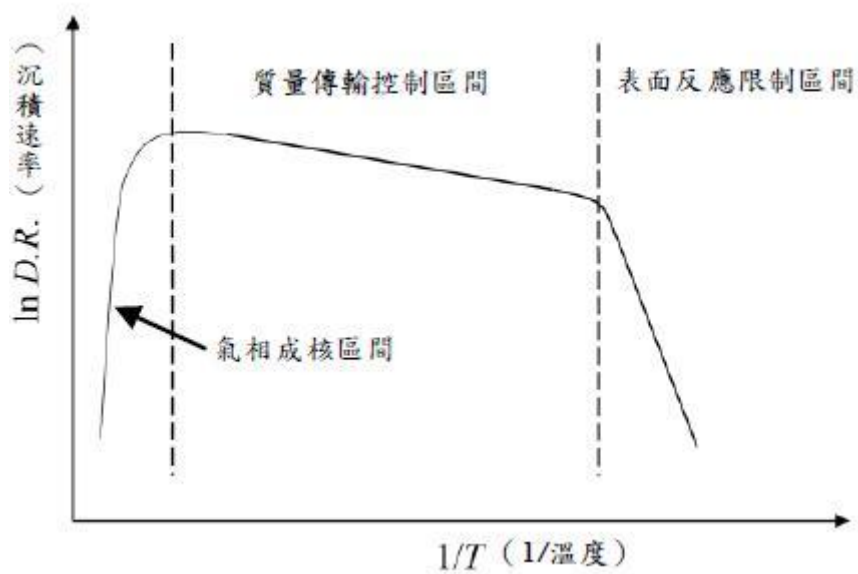


圖 3-3-2 PECVD 操作系統可分成三部分，在質量傳輸控制區間溫度影響反應速率較不明顯，可由氣體通量控制反應速率。

3-4 熱蒸鍍系統

熱蒸鍍(Thermal Evaporation)系統相對於濺鍍系統是一種簡易的薄膜沉積技術，沉積過程可分成三步驟：1)昇華蒸發欲鍍材料 2)蒸發後的材料移動至基板 3)材料沉積至基板表面，熱蒸鍍具備了成本低廉以及高鍍率的優點，但是並不適合用來沉積 IGZO 薄膜，其組成元素的蒸氣壓相差過大，不同元素沉積速率並不相同，在本實驗此系統是用來進行鋁電極的沉積。

3-5 原子力顯微鏡

在測量膜厚以及表面粗糙度(Morphology)方面，本實驗所使用的是原子力顯微鏡(Digital Instruments Dimension 300 atomic force microscope, AFM)，AFM 屬於掃描探針顯微技術其中一個應用，利用探針與樣品表面的微小作用力(例：原子力、電磁作用力等)來分析表面結構，結構如圖 3-5-1。

實驗所使用的 AFM 屬於輕拍式(Trapping mode)的操作模式，一個具有 xyz 三軸位

移能力的壓電陶瓷掃描器能使探針對於樣品做不同方向的掃描，輕拍式 AFM 屬於非接觸式 AFM 的改良，針尖會比非接觸式更接近表面使得彼此間的凡德瓦耳力(Van der Waals forces)增加以提升良策精準度，針尖以頻率約 300KHz 在樣品表面震盪，針尖與樣品表面的凡德瓦耳力會因為表面的起伏產生改變，使得連接針尖的懸樑產生不同的振幅，此訊號藉由懸樑反射的雷射光束至光偵測器，接著將訊號傳入電腦運算分析出影像便可得知所需要的物理參數，精準度可達到 1nm 以下。

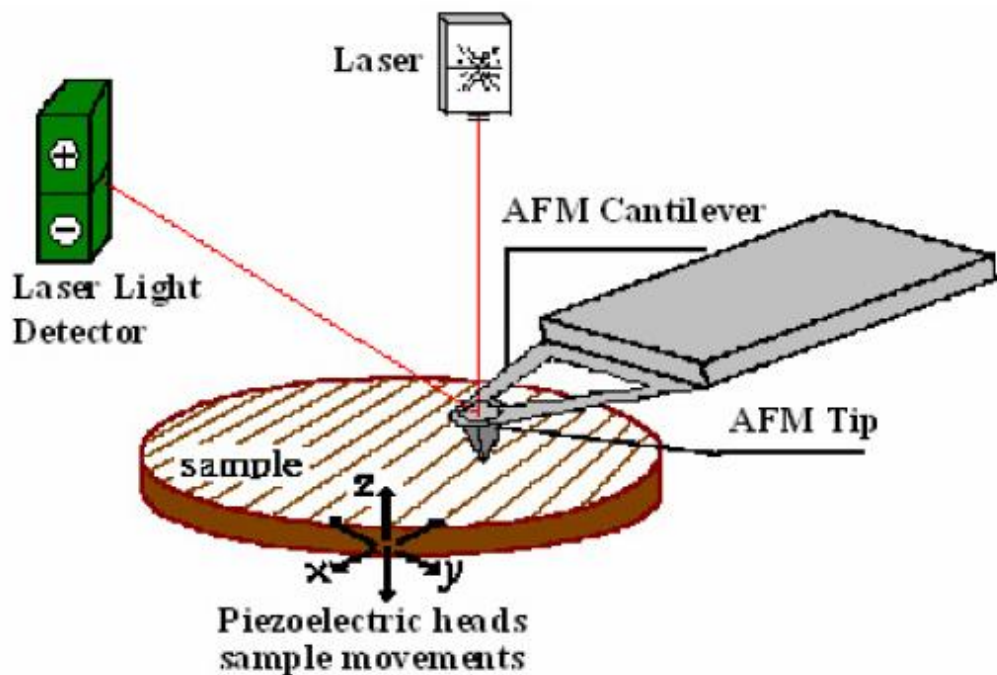


圖 3-5-1 AFM 基本結構示意圖。

3-6 X 射線光電子能譜儀

X 射線光電子能譜(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)又稱化學分析電子能譜(Electron Spectroscopy for Chemical Analysis, ESCA)，在表面分析上是一種相當實用的儀器，其不僅能偵測化學組成亦能確定個元素的化學狀態，在化學、材料科學上具有相當大的應用範圍。

XPS 的操作基本原理為光電效應，根據 Einstein 所提出的光電效應理論，光子撞擊

物質表面時能量關係式為：

$$h\nu = E_B + E_K \quad (3.1)$$

其中 h 為普朗克常數 (Planck's constant, $6.626 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}$)， ν 為入射光數頻率， E_B 為遭撞擊出的電子與原軌道的結合能， E_K 為電子離開原軌道後的動能，XPS 結構如圖 3-5-1，在真空腔體內，X-ray 光源照射樣品撞擊出光電子，光電子在經過球扇形電子能量分析器 (Spherical Sector Analyzer, SSA) 如圖 3-5-2，在曲率半徑為 R_1 、 R_2 的部分電壓分別為 V_1 、 V_2 ，裡面的電位分佈可用拉普拉斯方程式(Laplace Equation)表示：

$$\nabla^2 V(R, \theta, \phi) = 0 \quad (3.2)$$

在 SSA 中，電位分佈只和曲率半徑 R 有關，(3.2)可改寫成

$$\frac{1}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 \frac{\partial V}{\partial R} \right) = 0 \quad (3.3)$$

(3.2)代入邊界條件 $V_{R_1}=V_1$ 和 $V_{R_2}=V_2$ 可解出

$$V = (V_1 - V_2) \frac{R_2 R_1}{R_2 - R_1} \frac{1}{R} + V_1 - \frac{(V_1 - V_2) R_2}{R_2 - R_1} \quad (3.4)$$

電場則為 $-\nabla V$ 可表為

$$\vec{E} = \hat{a}_R \frac{1}{R^2} (V_1 - V_2) \frac{R_2 R_1}{R_2 - R_1} \quad (3.5)$$

被 X-ray 激發出的光電子進入 SSA 後受電場作用成一半徑為 R_0 的圓周運動，令其動能為 V_0 ，其向心力來源為電場作用力，數學式可表為

$$eE = \frac{2eV_0}{R} \quad (3.6)$$

由(3.5)和(3.6)解聯立方程式可得

$$V_0 = \frac{V_1 - V_2}{2R_0^2} \frac{R_2 R_1}{R_2 - R_1} \quad (3.7)$$

所以在操作上，系統調變出適當的 V_1 、 V_2 使得電子能以半徑 R_0 做圓周運動後進入電子檢測器，如此便可計算出電子能量以解讀實驗所需數據。

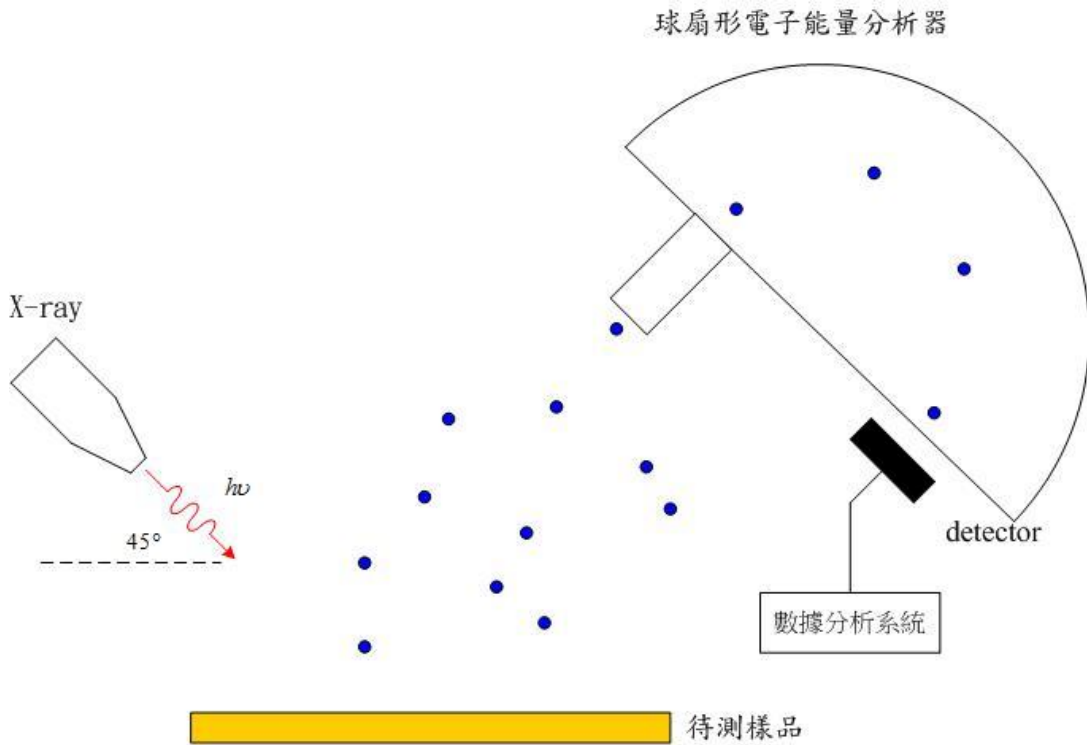


圖 3-6-2 XPS 腔體結構示意圖。

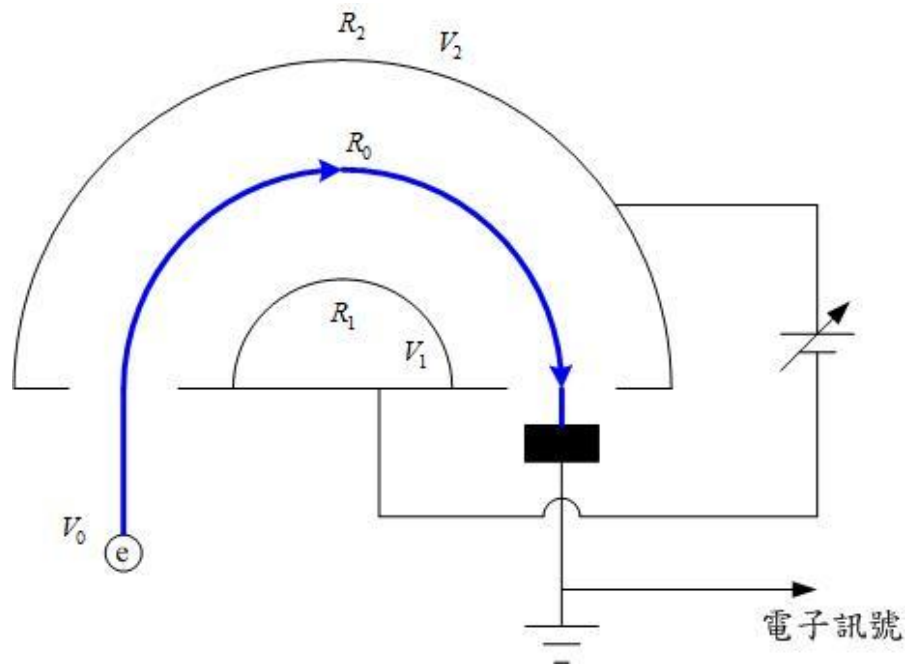


圖 3-6-2 球扇形電子能量分析器結構示意圖。

3-7 元件電性量測系統

在製程後的元件電性量測方面，本實驗所使用的是 Keithley 4200IV analyzer(圖 3-7-1) 連結個人電腦輸出資料，在常溫常壓的腔體中進行電性量測，量測的數據分為 I_D-V_G 和 I_D-V_D 兩種圖形，在量測 I_D-V_G 時，首先固定涉極電壓(V_D)，以閘極電壓 V_G 為變數測量涉極電流(I_D)大小， V_G 範圍視元件特性而定，為了防止元件因大電壓崩壞， V_G 起始由 0~10V 範圍開始測試，接著分別向正負兩方向增加範圍，在負向電壓方面取至 V_{th} 後約 5V 處，正向電壓則取至 I_D 電流飽和後約 5V；而 I_D-V_D 方面，則是固定閘極電壓 V_G ，以涉極電壓 V_D 為變數量測 I_D ， V_G 大小由 I_D-V_G 所得到的結果而定， V_D 則是取至 I_D 飽和後約 5V。

得到的數據可判讀與計算 threshold voltage(V_{th})、On/Off ratio(I_{on}/I_{off})和 subthreshold swing(SS)等物理參數，至於載子漂移率方面，因為目前針對 TFT 並無一個嚴格的公式來定義漂移率，所以採用的計算方式是利用 MOSFET 的飽和區公式來推導，涉極電流(I_D)可表為：

$$I_D = \frac{1}{2} (\mu C_{ox}) \left(\frac{W}{L}\right) (V_G - V_{th})^2 \quad (3.8)$$

其中 C_{ox} 代表閘極氧化層單位面積的電容， W 代表元件通道寬度， L 代表元件通道長度，接著在(3.2)左右兩式在開根號後分別對 V_G 微分可得：

$$\frac{\partial \sqrt{I_D}}{\partial V_G} = \sqrt{\frac{1}{2} \mu C_{ox} \frac{W}{L}} \quad (3.9)$$

(3.3)左右兩式平方整理後可得

$$\mu = \frac{2L}{C_{ox} W} \left(\frac{\partial \sqrt{I_D}}{\partial V_G}\right)^2 \quad (3.10)$$

(3.4)中 $\left(\frac{\partial \sqrt{I_D}}{\partial V_G}\right)$ 代表 I_D - V_G 圖中的斜率，所以在操作上便是取出斜率後帶入其他製程參數以求出載子漂移率。

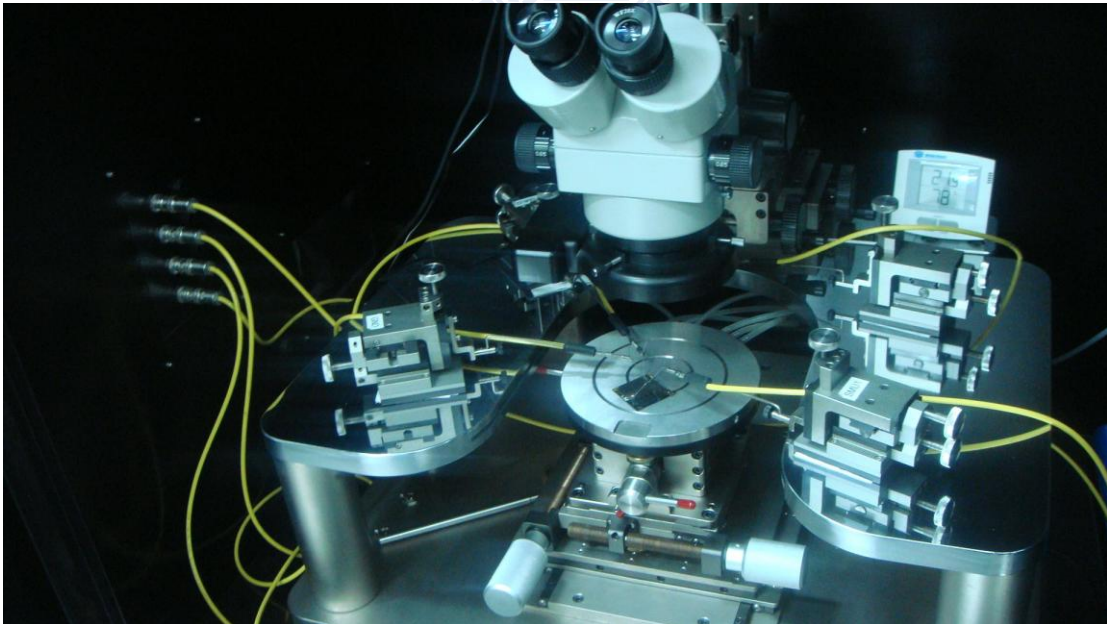


圖 3-7-1 電晶體電性分析器(Keithley 4200IV analyzer)。

第四章 實驗與討論

4-1 緒論

AOS 的發展大約從 1990 年前便開始發展[4]，發展的材料有 a-AgSbO₃、a-Cd₂PbO₄、Cd₂GeO₄ 以及 ZnO 等，在眾多種 AOS 中 ZnO 是最先應用在 TTFT 主動層的材料，而關於 a-IGZO 的文獻大約是由 Nomura 等人在 2004 年在 Nature 所提出的著作開始[3]，其將 a-IGZO TFT 製作在 PET 基板上，元件的漂移率約 $8.3\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ，製程溫度接近室溫可廣泛應用在不同的軟性基板上，緊接著便有許多相關的研究文獻陸續被發表，元件的特性也受到大幅度的改善，[15]在 2007 年 Kim 等人使用 pc-In₂Ga₂ZnO₇ 的靶材並且在主動層上增加一層保護層(Passivation layer)後已將漂移率提升至 $35.8\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ，On/Off ration 為 4.9×10^6 ；在所有使用濺鍍法沉積 a-IGZO 薄膜的文獻中，引入氣體大部分為 Ar 為主的 Ar+O₂ 的混合氣體，使用不同的氣體比例可以得到不同的元件特性，可藉此控制 V_{th} 的大小甚至可使薄膜成為導體。

本論文亦在元件製程上改變 O₂ 的比例做電性的比較研究，探討除了氧空缺外薄膜在 In、Ga 和 Zn 原子比例上是否有變化，嘗試在不同製程參數中歸納出特定規則以應用在不同的機台上，並且將元件應用在不鏽鋼基板上，量測元件在平坦與彎曲時的電性。

4-2 元件製程

本實驗可分成兩部分，其一為將 IGZO-TFT 製作在 N⁺⁺ Silicon wafer 上並改變 Ar 和 O₂ 的比例，接著再對元件電性做比較以及使用 XPS 對薄膜做一系列分析；第二部分為將元件應用在不鏽鋼基板(Stainless Steel Foil, SSF)上，將元件製作在 SSF 上後量測基板在平坦時與彎曲時的電性。詳細的製程步驟在本節有詳細的論述。

4-2-1 N⁺⁺ Silicon Wafer

使用的矽晶圓為阻值 0.001~0.003 Ohm-cm 並且具有一層厚 100nm 的 dry oxide，低電阻的晶圓本身可直接做為閘極，使用前先進行矽晶圓清洗，在超音波震盪器中以丙酮

(Acetone)和去離子水(DI water)分別震盪 30min，目的為去除表面顆粒以及有機殘留物，接著濺鍍 a-IGZO 薄膜，將鍍好的薄膜使用 AFM 測量膜厚以計算鍍率，將膜後控制於 40nm，工作氣體為 Ar：20sccm 和 O₂：0~2sccm，工作壓力約 3×10^{-3} torr，接著再透過遮罩利用熱蒸鍍法沉積 60nm 的 Al 薄膜做為電極，透過遮罩控制使得元件通道長寬比為 16/1(L=1.4mm, W=100 μm)，結構如圖 4-1-1。

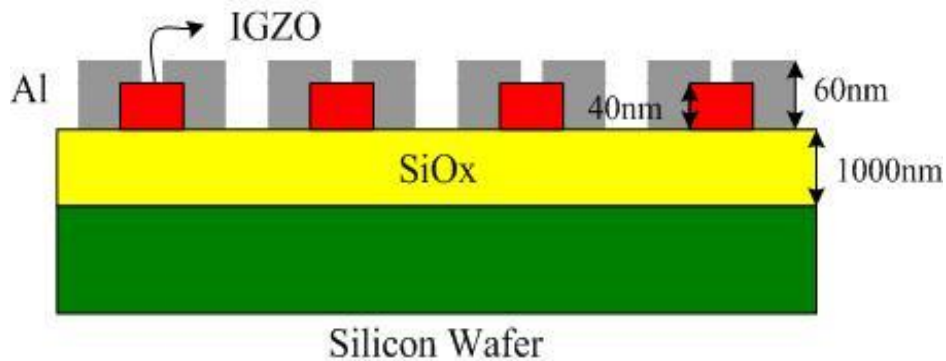


圖 4-1-1 IGZO-TFT 結構示意圖。

4-2-2 不鏽鋼基板(SSF)

製程所用的基板為厚度 75 μm、roughness~47.325nm 的不鏽鋼基板，首先將基板清洗乾淨後旋塗上一層厚約 1.5 μm 的光阻(EOC130B; Everlight Chemical Industrial Corporation)做為平坦層，光阻塗佈步驟如下：

- i. 清洗不鏽鋼基板。
- ii. 旋塗(spin coating) EOC130B 在不鏽鋼基板上(1000rpm x 40s)。
- iii. 軟烤(pre-bake)100°C-10 分鐘。
- iv. UV 曝光 30 分鐘。
- v. 硬烤(post-bake)230°C-30 分鐘。

將 EOC130B 作為平坦層可有效的使不鏽鋼基板表面平整化，如圖 4-1-1-(c)和圖 4-1-1-(d)，在 AFM 掃描結果中可知 roughness 由 47.325nm 下降至 0.627nm，並且此平坦層也可作為閘極電極與基板的絕緣層，使得閘極有辦法進行圖樣化(pattern)。

接下來的製程步驟如下：

- i. 在光阻上透過遮罩沉積厚 50nm 的鋁膜(Aluminum)最為閘極。
- ii. 沉積厚 100nm 的 SiO_x 或 SiN_x 作為絕緣層。
- iii. 透過遮罩濺鍍(sputter)IGZO 於閘極電極上。
- iv. 透過遮罩沉積厚約 60nm 的鋁膜作為汲極(drain)與源極(source)的電極。

沉積鋁膜所使用的是熱蒸鍍法(thermal evaporation)，絕緣層為電漿輔助化學氣相沉積法(Plasma Enhance Chemical Vapor Deposition, PECVD)，IGZO 薄膜為濺鍍法(Sputter)。圖 4-1-2 為元件結構示意圖，透過遮罩控制使得元件通道長寬比為 12/1(L=1.2mm, W=100 μm)，在 TFT 的分類中屬於 staggered bottom-gate(圖 2-1-1-b)。

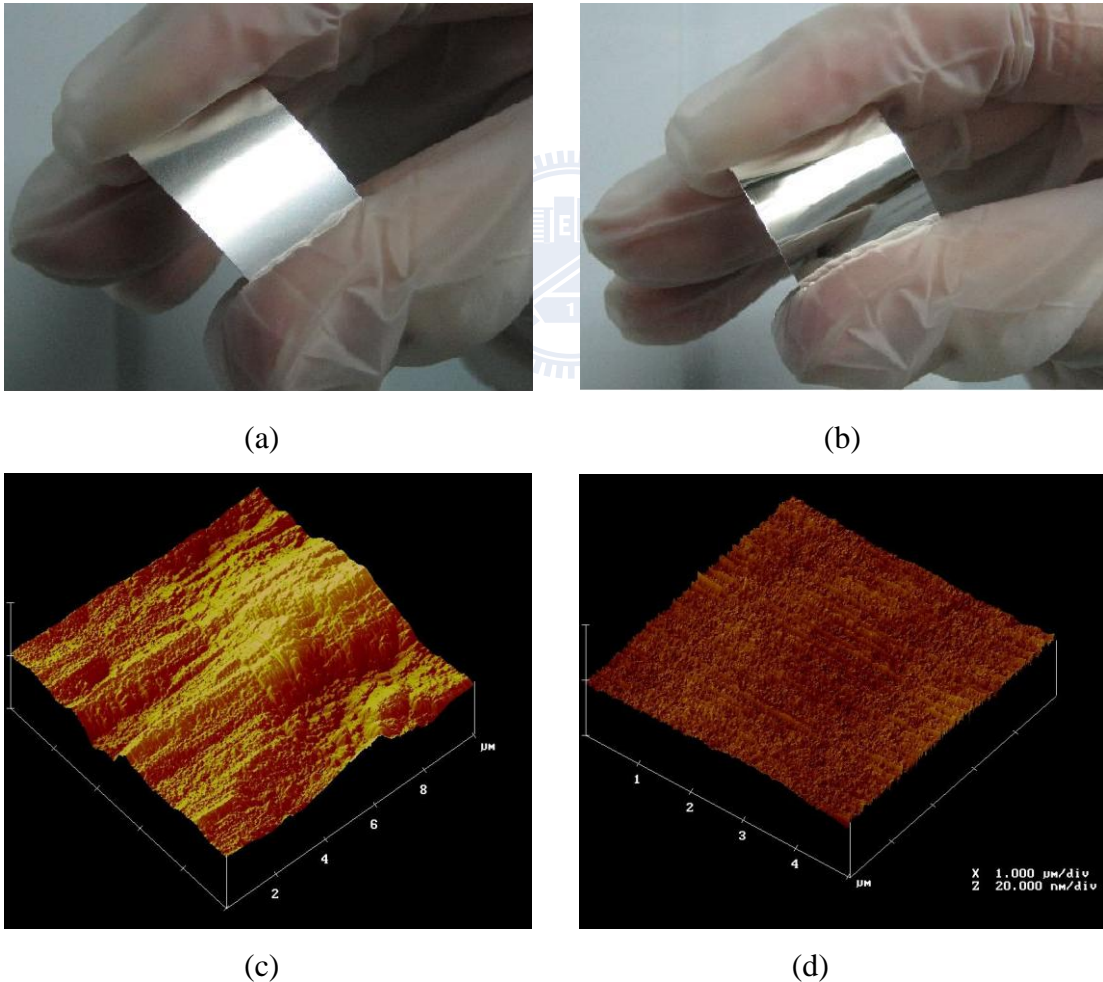


圖 4-2-1 不鏽鋼基板(a)未平整化(planarization)前原始圖片 (b)平整化後圖片 (c)未平整化前表面結構(AFM)，roughness 約 47.325nm (d)平整化後表面結構(AFM)，roughness 約 0.627nm。

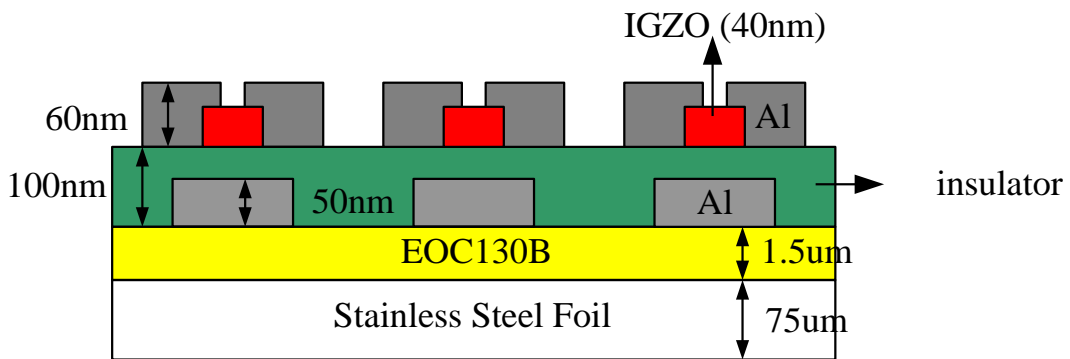


圖 4-2-2 不鏽鋼基板 IGZO-TFT 結構示意圖。

4-3 氬氣與氧氣流量比例對元件的影響

4-3-1 元件的電性

使用不同的製程氣體參數將元件製作在矽晶圓上面，輸入 10sccm 的 Ar 合不同流量的 O_2 ，氣體比例 Ar/ O_2 分別為 10/0、10/0.6、10/1.2、10/1.8，圖 4-3-1 和圖 4-3-2 為所測出之電性曲線，當製程時止輸入 Ar 而未通入 O_2 時，元件呈現導體的狀態如圖 4-3-1，在 I_D-V_D curve 中呈現出歐姆特性的直線；而改變不同流量的 O_2 後，其特性曲線如圖 4-3-2，元件的相關物理參數如表(四)，隨著 O_2 比例的增加，最顯著的改變便是 V_{th} 會往正向偏壓方向移動，根據相關文獻[11]的論述，造成此結果的原因為氧氣比例的增加會減少氧空穴的數量，藉此減少的載子濃度使得 V_{th} 會往正向偏壓方向產生偏移，在製程未通入 O_2 則使得氧空穴增加而增加載子的濃度，使得元件呈現出導體的特性，閘極電壓對於 I_D 並不會產生任何影響。

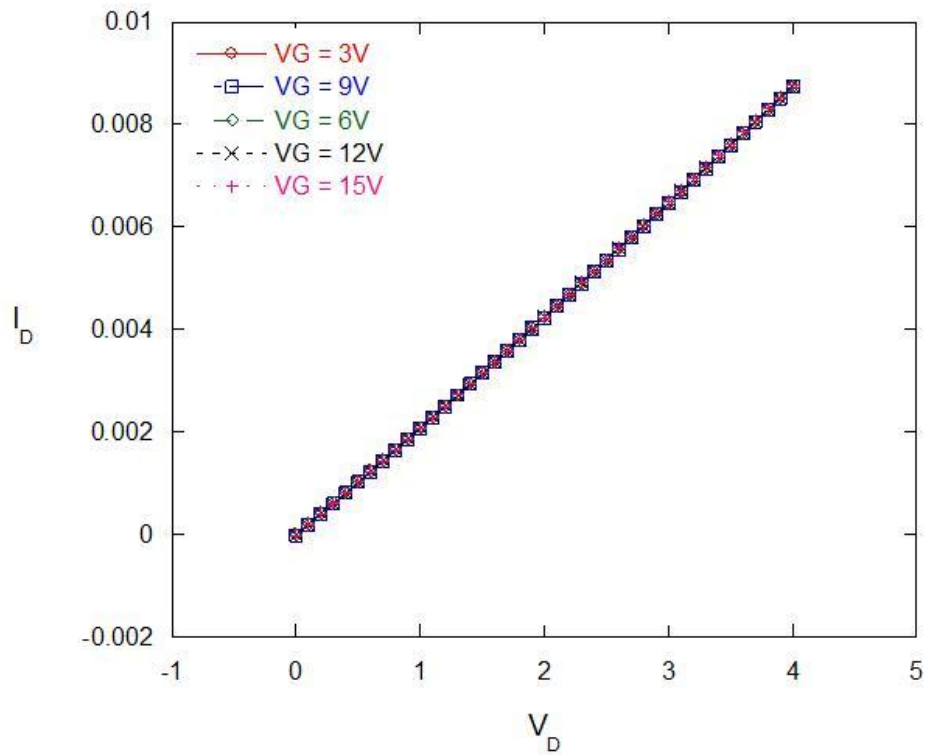


圖 4-3-1 製程氣體比例為 $\text{Ar}/\text{O}_2=10/0$ 的 $I_D V_D$ 曲線

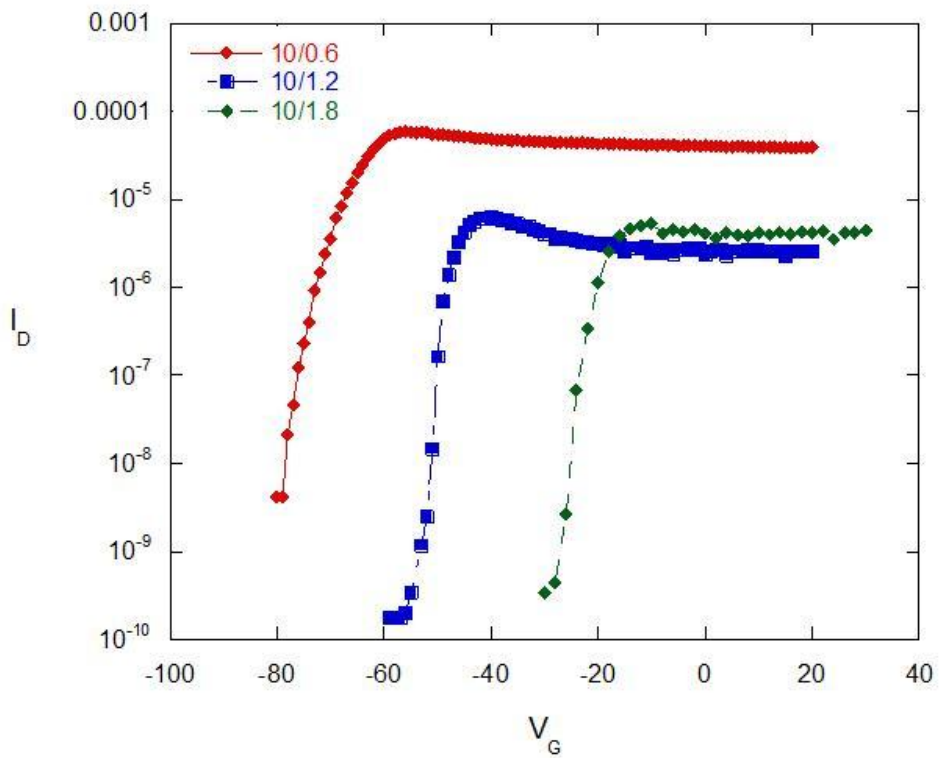


圖 4-3-2 製程氣體比例 Ar/O_2 分別為 10/0.6、10/1.2、10/1.8 所得到之 $I_D V_G$ 曲線。

表(四) 不同製程氣體比例下所製程出的元件特性。

Ar/O ₂	V _{th} (V)	Mobility(cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)	On/Off ratio	SS(V/decade)
10/0.6	-79	2.63	10 ⁴	1.91
10/1.2	-54	1.08	10 ⁴	1.15
10/1.8	-28	0.54	10 ⁴	1.16

4-3-2 原子比例的變化

在過去的文獻中[3][15]，Nomura 等人或其他實驗團隊都對其 a-IGZO 薄膜進行過原子比例的分析，不管使用靶材是 pc-InGaZnO₄ 或是 pc-In₂Ga₂ZnO₇，薄膜的原子比例與原靶材都有一定的差距，靶材受到 Ar⁺撞擊後產生的離子或是原子會以最低位能的形態在基板上重新排列，隨著製程的參數不同製作出有可能會產生不同的排列組合結果，這可能也是影響元件特性的原因之一。

圖 4-3-3 為使用 X-ray 源 Al k α (hν = 1486.6eV)所測得之能譜圖，Ar/O₂ 比例分別為 10/0、10/0.6、10/1.2、10/1.8，在全能譜圖上各個參數出現類似的峰植(Peak)位置，圖 4-3-4 分別為 In 3d5、Ga 2p3 和 Zn 2p3 的能譜圖，其鍵節能(Binding Energy)測量值分別約為 443.60eV、1118.05eV 和 1021.90eV，積分能帶圖中各原子所代表的波包並代入各種原子的 sensitive factor 以求出原子比例，方程式如下[16-17]：

$$X = \frac{I_j S_k}{I_k S_j} \times 100(\%) \quad (4.1)$$

I 代表波包積分出之面積，即在這範圍內偵測電子的強度，S 為原子的 sensitive factor，銦鎵鋅的 sensitive factor 分別為 3.777、3.341 和 3.354，X 為 j 和 k 兩種原子的比例，表(五)為計算後所得出之銦鎵鋅比例，隨者氧氣比例的增加，鎵的相對於銦的比例會慢慢增加，由圖 1-2-3 可推測此現象會使原件漂移率隨著氧氣比例增加而下降，Ga-O 鍵結強度大於 In-O 和 Zn-O，使得 O²⁻電子受到 Ga³⁺的影響不易移動形成氧空缺，使得

元件 V_{th} 上升而漂移率下降， $Ar/O_2=10/0$ 則是另一種情況，In-O 鍵結是銻鎵鋅中最弱的組合， O^{2-} 電子受到金屬離子的束縛力較小，易脫離形成自由電子可能造成元件 off current 增加或是直接使得元件呈現導體的特性。

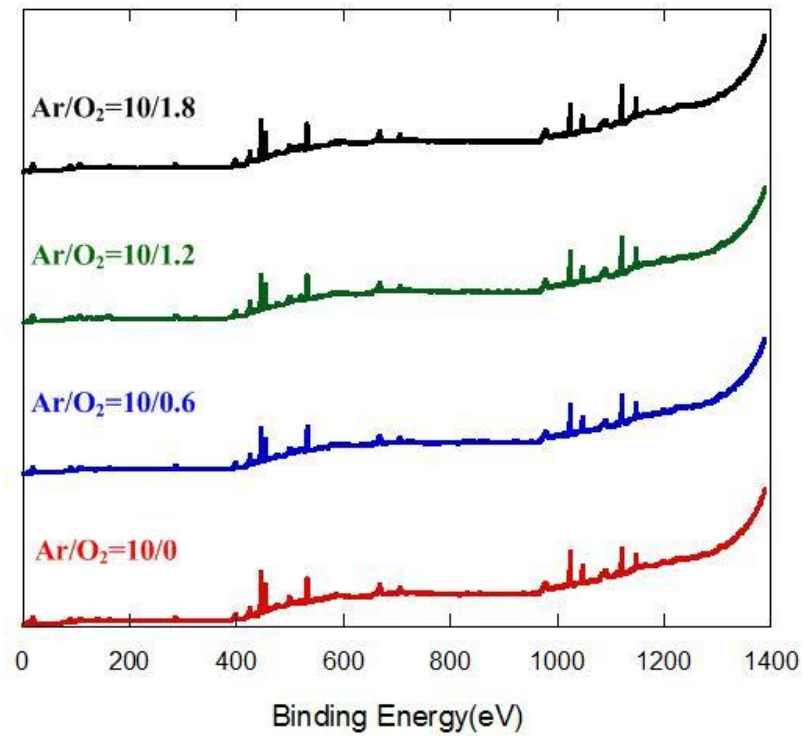
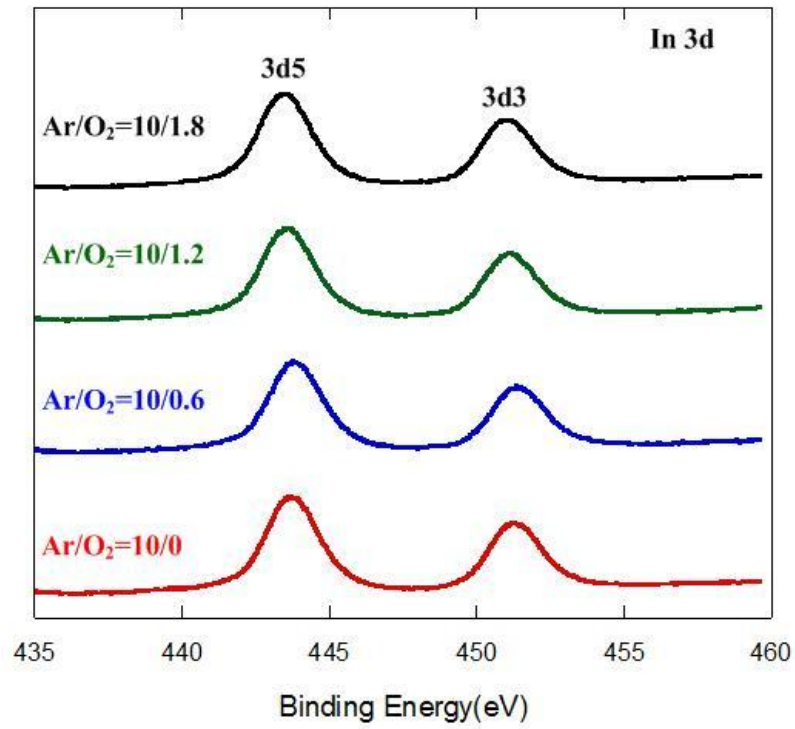
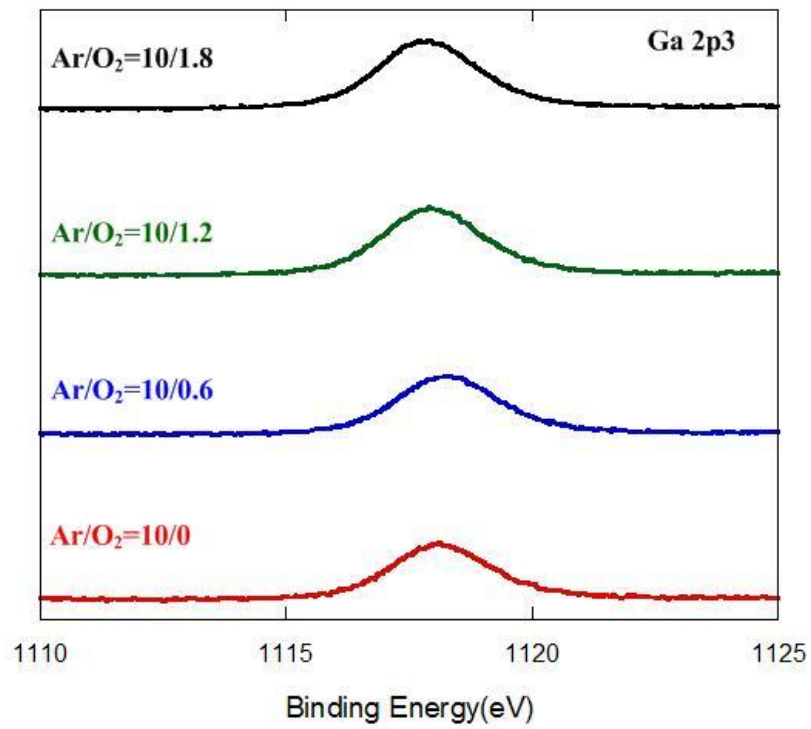


圖 4-3-3 各種 Ar/O₂ 比例所測得 XPS 全能譜圖。



(a)



(b)

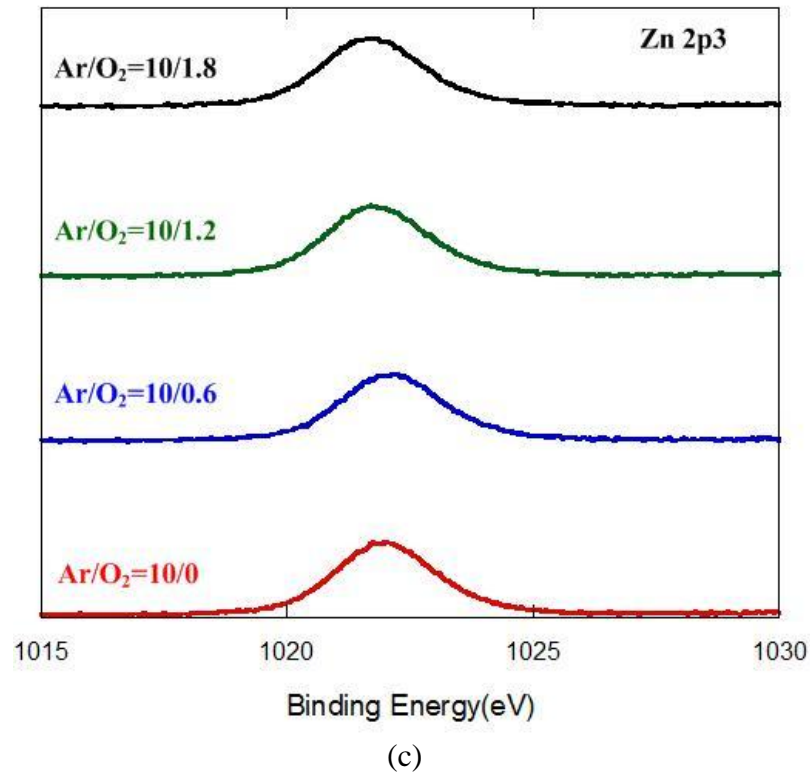


圖 4-3-4 原子能譜圖(a)In3d(b)Ga2p(c)Zn2p。

表(五) 各種製程氣體比例所得銦鎵鋅原子比例。

Ar/O ₂	In	Ga	Zn
10/0	1.07	0.89	1
10/0.6	0.77	0.78	1
10/1.2	1.06	1.31	1
10/1.8	1.28	1.63	1

4-3-3 氧空缺的變化

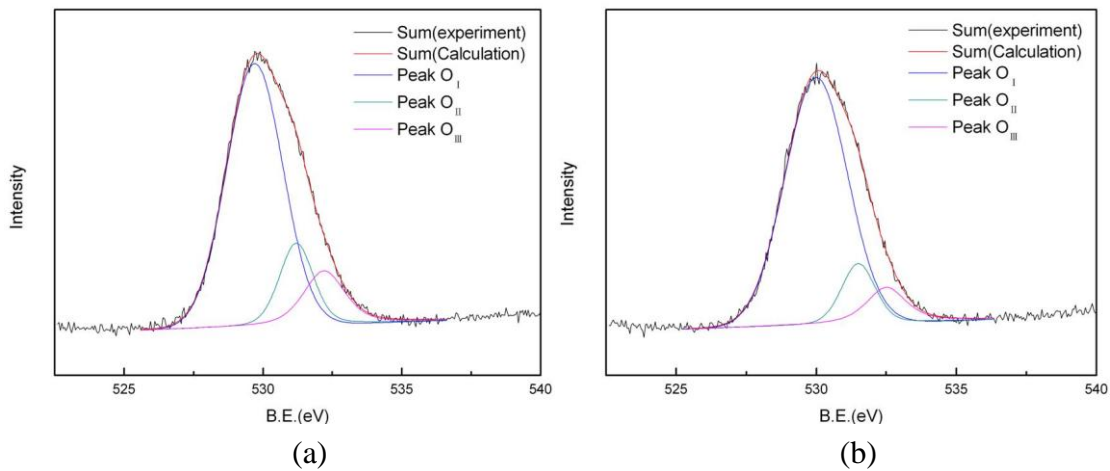
在本實驗中，氧空缺的量化是利用 XPS 的 O1s 能帶圖來進行分析，O1s 能帶圖和 In3d、Ga2p3 和 Zn2p3 的單一能帶圖不同，O1s 因化學吸附產生三種不同的鍵結能¹⁸⁻¹⁹ 並且分別以近似高斯分佈的形態組合而成 O1s 能帶圖，構成此能帶圖主要成份為 O₁ (~530.35eV)，由 In、Ga、Zn 陣列中的 O²⁻ 離子電子所構成，在未產生氧空缺和任何化學

吸附情況下，O1s 能帶圖會以此為中心呈現近似高斯分佈曲線；第二個成份為 O_{II} (~531.85eV)，由氧空缺的電子所造成，其面積積分可用來量化氧空缺數量，氧空缺得多寡何導電性和載子數量有直接的關係；第三個成分為 O_{III} (~532.85eV)，此位置為-CO₃、吸附水或吸附氧等 O²⁻ 電子的鍵節能，在 a-IGZO 薄膜中造成此能帶的原因主要是後二者的吸收所造成。

在 O1s 能帶圖的分割上，本論文所使用的函數為 Gaussian-Lorentzian function[17]：

$$f(x) = \frac{\text{peak height}}{\left[1 + M(x - x_0)^2 / \beta^2\right] \exp\left\{(1 - M) \left[\ln 2(x - x_0)^2\right] / \beta^2\right\}} \quad (4.2)$$

M 為 Gaussian 和 Lorentzian 的比例，M=1 代表純 Lorentzian peak，而 M=0 代表純 Gaussian peak；x₀ 為能帶峰值位置；β 為 Full Width at Half Maximum (FWHM)，在圖形的處理上為了消除因 XPS 真空腔體背景值造成的 Binding Energy 差異，另一方面也預期 O1s 主要由 O_I 所構成，所以取原始數據的波峰作為 O_I 的 Binding Energy，O_{II} 和 O_{III} 則以相同數量偏移，處理後 O_I、O_{II} 和 O_{III} 的 Binding Energy 分別為 529.8±0.2eV、531.3±0.2eV 和 532.3±0.2eV，圖 4-3-5 為製程氣體比例 Ar/O₂=10/0、10/0.6、10/1.2 和 10/1.8 所測得之 O1s 能帶圖，分割出之三能帶總和與原始數據誤差<2%。



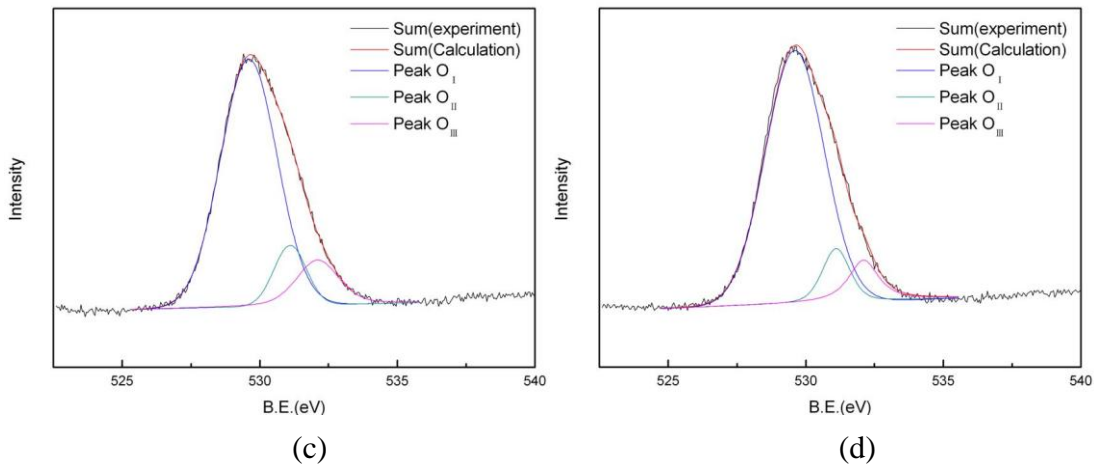


圖 4-3-5 製程氣體 Ar/O₂ 為(a)10/0 (b)10/0.6 (c)10/1.2 (d)10/1.8 的 O1s 能帶圖。

令 O1s 能帶圖波峰扣去背景值總面積為 O_{total} ，亦可表為 $O_{total}=O_I+O_{II}+O_{III}$ ，表(六)為在不同製程氣體比例下所測得 O_{II} 和 O_{III} 所佔有 O_{total} 的比率，隨著氧氣比例逐漸增加， O_{II} 所佔的比例有明顯減少的趨勢，代表在 a-IGZO 薄膜沉積的過程中，通入氧氣流量的增加可減少氧空缺的濃度以改變其電性，所以改變製程氣體參數可以使 a-IGZO 作為 TFT 主動層亦有機會作為透明導電薄膜使用；在 O_{III} 所佔 O_{total} 比例方面，由表(六)可得知隨著氧氣流量比例的增加並無一致性的改變， O_{III} 所佔 O_{total} 比例代表的是水和氧的化學吸附程度，雖然本實驗在元件完成製程後至量測其間並未置於氧氣分壓或濕度恆定的環境，但是所有元件都是暴露在相同條件的環境下，製程氣體比例 Ar/O₂=10/0 時所測得 O_{III} / O_{total} 為最大值，此製程參數所產出的元件電性可能比較容易隨著環境改變因此可應用在氣體感應器上面，而當製程氣體比例 Ar/O₂=10/0.6 時 O_{III} / O_{total} 相對之下數值較小，可預期在不同環境下具有較穩定的電性，若要應用在顯示器上必須具備此特性。

表(六) 各種製程氣體比例所測得 O_{II} 和 O_{III} 佔有 O1s 能帶面積比例。

Ar/O ₂	O_{II} / O_{total} (%)	O_{III} / O_{total} (%)
10/0	14.9	13.0
10/0.6	11.3	9.3
10/1.2	10.8	11.9
10/1.8	9.5	11.8

4-3-4 討論

綜合 4-3-2 和 4-3-3 之各種原子能帶圖所得到的結果，Zn 原子比例的變化和氧空位並沒有顯著關聯，而 In、Ga 原子比例的變化則是和製程氧氣通量有關如圖 4-3-6，In/Ga 和氧空位的濃度(O_{\square}/O_{total})呈現正相關之關係，而製程氧氣通量則分別與前者 and 後者呈現負相關和正相關，所以改變製程氧氣通量的結果為改變 In 相對於 Ga 原子的比例，因 In-O 的鍵結比例產生改變也間接使得元件的氧空位濃度改變，另外如果使用含 Ga 原子比例較高的靶材沉積薄膜，預期可以降低通氧量並且使得沉積速率提升並得到具有相同氧空位濃度的元件。

另外由圖 1-2-3 可知對於 a-IGZO TFT 而言，In 佔有的比例增加時元件具有較高的載子漂移率，Ga 和 In 有相反的物理特性會降低元件的載子漂移率，是故改變靶材原子比例有機會改善元件電性，然而製造許多不同的靶材必然會提高製程的成本與時間，而且還必須考慮在不同原子比例下靶材 $In_xGa_yZn_zO_{(1.5x+1.5y+z)}$ 的相是否為單一相和在不同溫度下的穩定性，若能使用單一類型的靶材藉著製程參數的改變取得不同原子比例的元件，可能也有機會達到相同的效果並且減少靶材重新製作的步驟。

圖 4-3-7 為歸納本實驗結果所繪 In、Ga 和 Zn 三種金屬原子比例與製程氣體流量比 O_2/Ar 的關係圖，在 O_2/Ar 等於 0 時 In 佔有的比例為 36.1%，這可能是導致此參數所製程元件為歐姆導體的原因，而 O_2/Ar 大於 0.6 後 In 所佔比例雖然緩緩增加但還是比無通氧時少了 3~6%；Ga 的比例則是隨著 O_2/Ar 的增加而提高，在 $O_2/Ar=1.8$ 時比無通氧情況增加了 11%，是故增加氧氣通量可以減少氧空位的產生；而 Zn 的比例在本實驗所測得的結果中是最不穩定的，比例的落差高達 13.7%，此現象對於元件的影響雖然未找到結論，但是在金屬原子比例的控制上，改善氣體製程參數是有機會的，適當的改變製程參數可以使用單一靶材得到不同金屬比例的元件以滿足不同的需求。

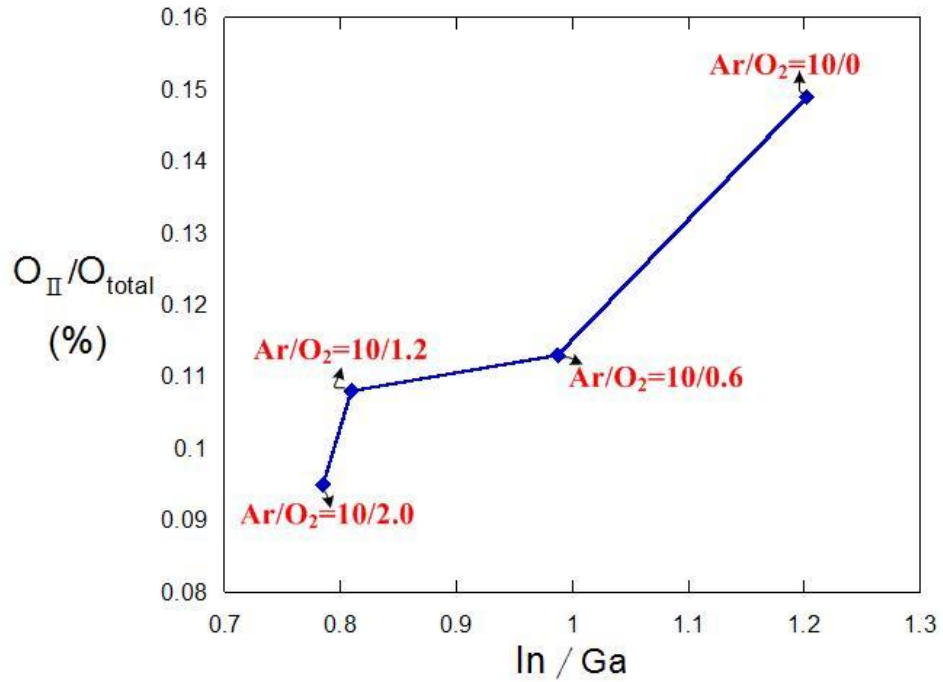


圖 4-3-6 製程參數和 In/Ga 與 O_{II}/O_{total} 關係圖。

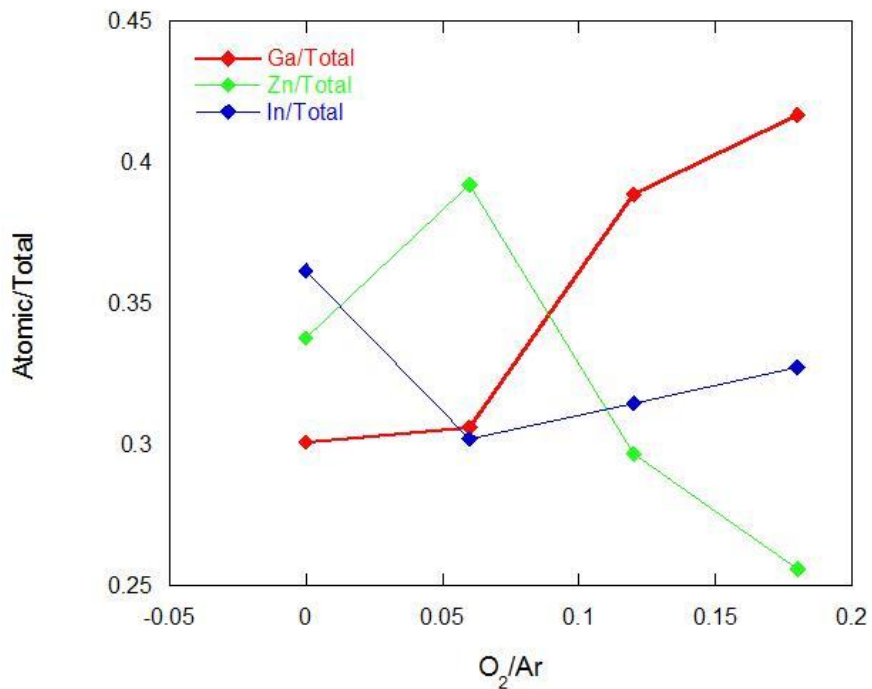


圖 4-3-7 金屬原子比例與製程氣體比例 O₂/Ar 關係圖。

4-4 元件製作於不銹鋼基板之電性

在過去文獻中[20-22]，不銹鋼基板應用在軟電子主要以非晶、奈米晶或是多晶矽電晶體為主，不銹鋼基本身具有不錯的彈性可自由改變基板的曲率半徑，並且在元件的製

程步驟上可仿造矽晶圓或玻璃基板不需要做太多更改，本實驗亦將 a-IGZO TFT 製作不鏽鋼基板上，藉由元件在不同情況下所量測出的電性進行一系列討論。

4-4-1 元件在不鏽鋼基板的電性

將元件製作在軟性基板上首先要克服的便是應力的破壞，薄膜所受應力大小一般表達為²¹

$$\sigma = Y \cdot \varepsilon \quad (4.3)$$

Y 代表薄膜的 Young's modulus，單位和 σ 相同為 Gpa，不銹鋼或玻璃的 Young's modulus 大約 50~200Gpa，而有機材料或是有機半導體大約小於 5Gpa； ε 為受到張力大小，是個無單位的因子，一般以百分比表示。應力來源可分為三個部分，分別為外力所造成的應力 σ_{ext} 、製程中所造成的應力 σ_0 和因熱膨脹係數不同所造成的熱應力 σ_{th} ； σ_0 來自於在薄膜沉積時，原子或分子由一不平衡的起始狀態進行到一個最低位能的平衡狀態過程中所造成，基板的形狀、基板溫度和腔體內的氣體都可能產生影響，其中軟性基板最容易改變的便是基板形狀，為了減少此變因造成的應力，故在所有的製程步驟中，皆將不銹鋼基板平坦的固定在玻璃基板之上以防止在其震動或形變的產生。

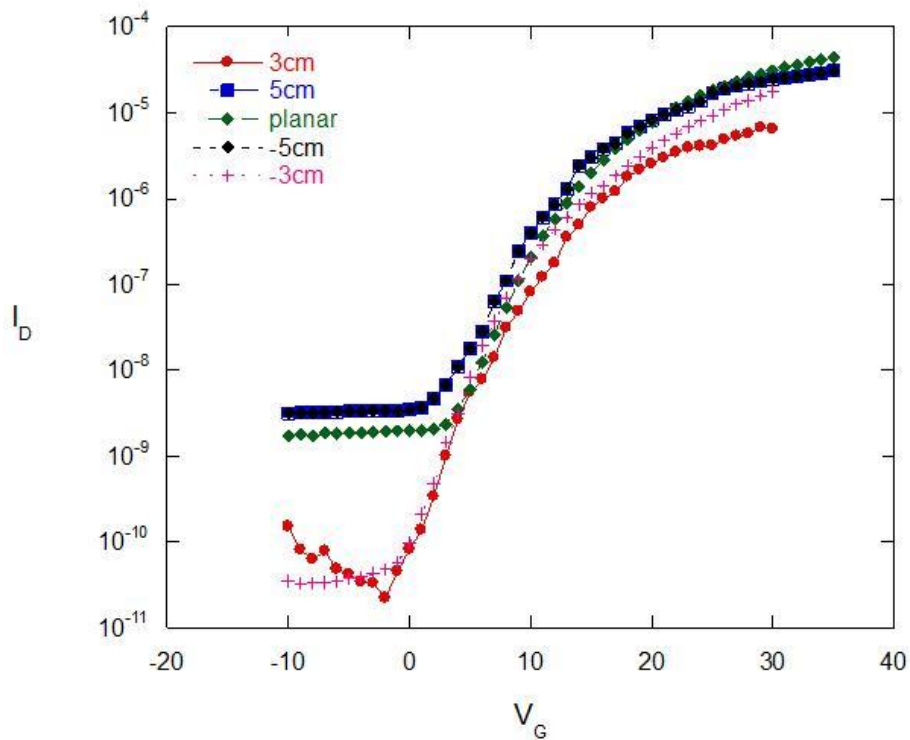
不鏽鋼基板上的 EOC130B 除了做為平坦層外也可減少彎曲時元件所承受的應力，假設 TFT 整體為一層薄膜，而其在基板平坦時受到應力可寫為

$$\sigma_f = \frac{\varepsilon_M Y_f^*}{1 + (Y_f^* d_f) / (Y_s^* d_s)} \quad (4.4)$$

其中 $\varepsilon_M = \varepsilon_0 + (\alpha_f - \alpha_s) \Delta T$ ，代表製程過程中所造成的張力加上因熱膨脹係數差所造成的影響； $Y^* = Y / (1 - \nu)$ ， ν 代表薄膜的 Poisson's ratio，不鏽鋼基板或是 SiO_x 等無機材料具有較大的 Young's modulus，使得(4.3)中 Y_s^* 增加使得 σ_f 增加，選用有機薄膜(EOC130B)作為平坦層可視為 a-IGZO TFT 直接接觸的基板，使得 Y_s^* 變小以減少應力對於元件的

影響。

圖 4-4-1(a)、(b)分別為不同曲率半徑下的 I_D-V_G 和 I_G-V_D 曲線，首先向內彎曲使得 TFT 受一張應力並定義曲率半徑為正，接著再向外彎曲使得 TFT 受一壓應力並定義曲率半徑為負，表(五)為元件的相關物理參數，在元件平坦和曲率半徑(R)為 5cm 時具有類似的特性，但是在曲率半徑為 3cm 後，漂移率大幅度由 $1.31\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 下降至 $0.44\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ，而 SS value 則由 3.10 下降至 2.08，另外 I_G 也很明顯的下降；接著量測元件受一壓應力時的電性，與元件受張應力情況下相比，在大小為 3cm 的曲率半徑下元件具有接近的物理參數，而曲率半徑大小為 5cm 情況下，元件在受壓應力時具有較小的 I_G 和 SS value，接著元件恢復平坦後便失去 TFT 的電性。



(a)

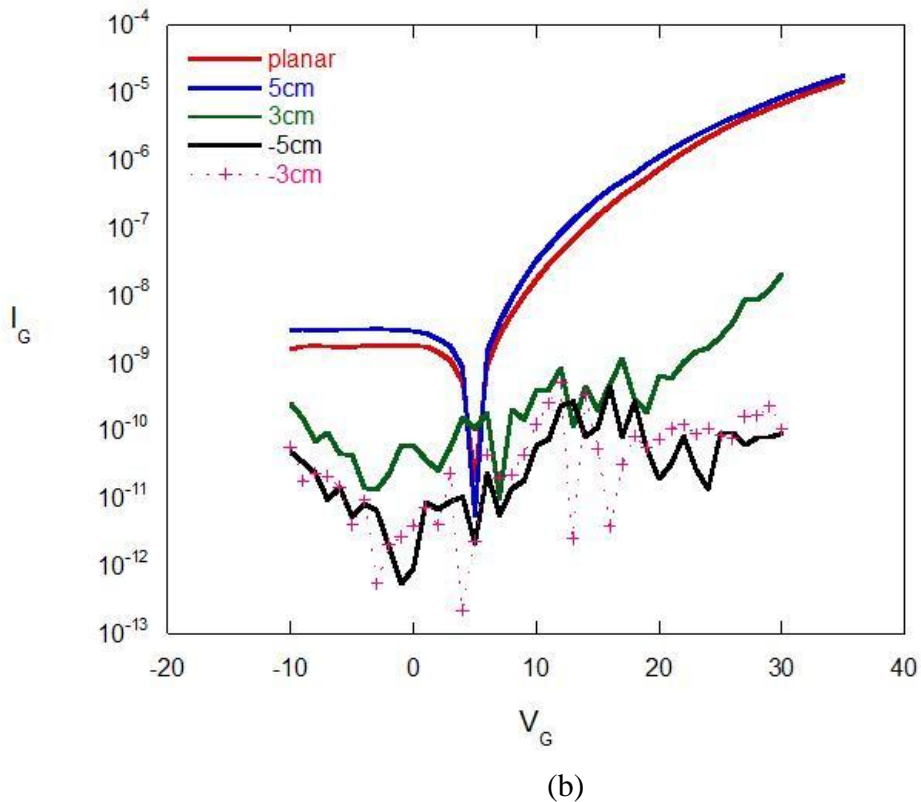


圖 4-4-1 在不同曲率半徑下之(a) $I_D V_G$ (b) $I_G V_G$ 曲線。

表(七) 不同曲率半徑下所得元件特性。

R	$V_{th}(V)$	Mobility($cm^2V^{-1}s^{-1}$)	On/Off ratio	SS(V/decade)
planar	4	1.31	10^4	3.10
5cm	2	1.03	10^4	2.78
3cm	-1	0.44	10^5	2.08
-5cm	0	0.98	10^4	1.87
-3cm	0	0.81	10^4	2.05

在元件彎曲後產生的電性改變可能是由應力所造成，為了量化彎曲造成的應力大小，可引入 Stoney formula[21][23]：

$$\kappa = \frac{6Y_f^* d_f \varepsilon_f}{Y_s^* d_s^2} \quad (4.5)$$

其中 κ 基板的為曲率，和曲率半徑為倒數關係，由 Stoney formula 可得在固定曲率下影響薄膜張力 ε_f 除了基板與薄膜厚度外，最重要的是接觸物質的 Young's modulus，a-IGZO 薄膜位於介電層 SiO_x 之上， SiO_x 相對於有機材料具有較大的 Young's modulus (50~200Gpa)，所以在彎曲時所受張力大小會比其他接觸 EOC130B (Young's modulus~5Gpa) 的介面大，強大的張力會使得介面間產生錯位或形變，使得 SiO_x 和 a-IGZO 薄膜之間的阻抗改變使得 I_G 在元件經過特定曲率彎曲量測後明顯下降。

另外彎曲時的應力也可能元件產生破壞如圖 4-4-2，受到張應力作用時可能導致薄膜產生裂縫如圖 4-4-2-a，在彈性係數較大的材料中比較容易產生，此裂縫會隨著彎曲的過程延伸；而向外彎曲產生的壓應力則可能使得不同介面間產生空隙如圖 4-4-2-b，降低膜厚可以減少分裂的長度，但在未來改善元件的設計上還是朝著減少彎曲產生的應力為主。

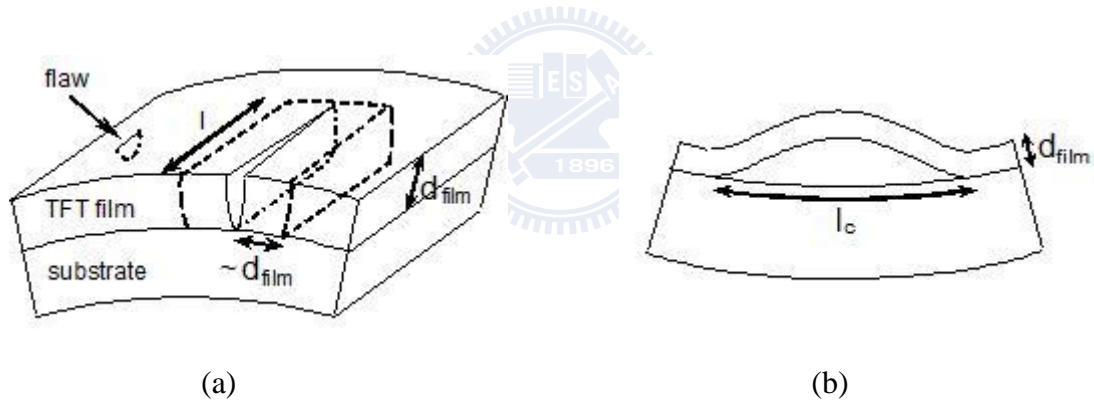


圖 4-4-2 薄膜受(a)張應力(b)壓應力 破壞結構示意圖。[21]

4-4-2 討論

在多層薄膜的結構中，應力來源可分為不同介面間本身存在的應力以及外力彎曲基板所造成的應力[23]，後者為軟性基板面臨的最大挑戰，圖 4-4-3 為代表基板彎曲時在距離底部 z 所造成的張力大小

$$\varepsilon_{ben}(z) = \varepsilon_0 - \kappa_{ben} z \quad (4.6)$$

上下層所受張力方向相反，並且在特定位置為張力的平衡點，此位置所受上下兩物質造成的張力大小相同而方向相反，另外如圖 4-2-2 所示，TFT 結構自閘極電極以上的厚度總和佔元件總厚度約 0.2%，所以巨觀來說，若能將 TFT 置於圖 4-4-3 的平衡點上，便可使 TFT 整體結構所受張力最小化，此位置可利用 Stoney formula 估計判斷，在式(4.4)中薄膜張力 ε_f 的來源為彎曲時接觸物質所造成，上下兩物質會造成相反方向的張力，所以在 TFT 結構上再增加一層厚為 d_p 、Young's modules 為 Y_p 的保護膜，並且滿足

$$Y_s d_s^2 = Y_p d_p^2 \quad (4.7)$$

在此情況下，便可達到圖 4-4-3 中的平衡位置。

另外從微觀的角度探討，在 TFT 結構中的各個介面，亦可使用 Stoney formula 來改善應力大小，在本實驗中仿造矽晶圓基板的結構使用 SiO_x 作為介電層，但為了減少彎曲造成的應力亦可使用 PVA 或 PVP 等具有較低 Young's modules 的有機材料取代 SiO_x ，未來計畫將朝減少彎曲應力的方向繼續研究以達到彎曲時亦能與平坦狀態具有相同的電性和彎曲後元件能保持原始狀態。

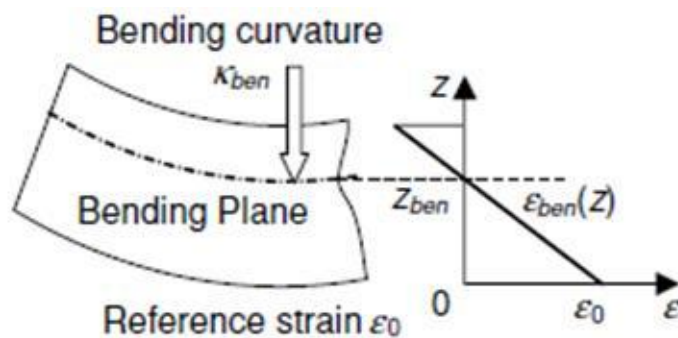


圖 4-4-3 基板彎曲造成應力與位置關係圖。[23]

第五章 結論

5-1 結論

本研究嘗試研究了 a-IGZO TFT 與製程氣體 Ar/O₂ 比例的關係，在分析 XPS 能帶圖後發現即使使用相同一塊靶材，在不同製程參數下 In、Ga、Zn 三種金屬原子會有不同的比例，隨著氧氣通量提高時 Ga 原子的也會跟著提高，當 O₂/Ar 由 0 提升至 2 時，Ga 原子的比率由 30.0% 提升至 41.6%，另外在通入氧氣後 In 的比例也大幅減少，使得 Ga-O 和 In-O 鍵結數的比值隨著氧通量的增加而提升，造成氧空穴的濃度下降使得元件的 V_{th} 提升而載子漂移率下降；另外 XPS 的分析中也可發現，在不通氧氣的情況下除了氧空穴數量最多之外，化學吸附的情況也最明顯，此特性可應用在光偵測或氣體感應上面，氧空穴可以視為結構的缺陷，大量的缺陷便是作為感測器的最大優勢。

在可撓式基板的應用方面，本研究亦成功的將 a-IGZO TFT 製作在不鏽鋼基板上，利用正光阻(EOC130B)作為不鏽鋼基板的平坦層使得粗糙度由 47.325nm 下降至 0.627nm，另外此有機材料層也能夠減少基板彎曲時元件所受的應力大小，使得在曲率半徑為 3cm 的情況下元件依然具有 TFT 的特性。

5-2 未來計畫

未來研究方向可分成三個部分，第一部分為元件的最佳金屬比例以及製程參數取得，目前已知使用單一靶材可得到不同的金屬比例的元件，但元件的電性如漂移率、I_{on}/I_{off} ratio 或 V_{th} 等物理特性都還有很大的改善空間，如果能減少銮和鎳的需求，對於成本控制也是個優點，而最後取得的金屬比例將會應用在溶液製程如噴墨製程上面，如此可減少製程的時間與材料消耗；第二部分為改善不銹鋼基板在彎曲時的電性，目前使用的介電層 SiO_x 為無機材料具有較大的 Young's modulus 不適合在彎曲時使用，未來會採用 PVA、PVP 等有機材料以減少 IGZO 與介電層介面間的應力，並在元件上再增加一層非水溶性的有機層，除了可以隔絕元件與環境中水氣和氧氣的影響也能減少彎曲時的

應力，目標達到在不同曲率下元件都能保持相同電性和穩定性；最後一個部分為感應器的應用，IGZO 對於光、水氣和氧氣都相當敏感，增加氧空缺的數量雖然會使元件在 TFT-LCD 上面的應用變得很不穩定，但從另一個角度來說卻是增加了元件的靈敏度，這個特性將使得 IGZO 在未來可能有機會作為偵測器的材料之一。



参考文献：

- [1] F. Lemmi, W. Chung, S. Lin, P. M. Smith, T. Sasagawa, B. C. Drews, A. Hua, J. R. Stern and J. Y. Chen “Status of Si thin film transistors,” *IEEE Electron Device Lett.* **25**, 486 (2004).
- [2] K. Nomura, A. Takagi, T. Kamiya, H. Ohta, M. Hirano, and H. Hosono, “Amorphous oxide semiconductors for high-performance flexible thin-film transistors,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **45**, 4303-4308 (2006).
- [3] K. Nomura, H. Ohta, A. Takagi, T. Kamiya, M. Hirano, and H. Hosono, “Room-temperature fabrication of transparent flexible thin-film transistors using amorphous oxide semiconductors,” *Nature (London)* **432**, 488 (2004).
- [4] H. Hosono, M. Yasukawa and H. Kawazoe “Novel oxide amorphous semiconductors: transparent conducting amorphous oxides,” *Journal of Non-Crystalline Solids* vol. **203**, 334-344 (1996).
- [5] J. F. Wager, “Amorphous oxide semiconductor thin-film transistors: performance & manufacturability for display applications” *Society for Info. Disp. Symp. Digest*, **15**, 181 (2009).
- [6] A. Takagi, K. Nomura, H. Ohta, H. Yanagi, T. Kamiya, M. Hirano, H. Hosono “Carrier transport and electronic in amorphous oxide semiconductor, a-InGaZnO₄,” *Thin Solid Films* **486**, 38 (2005).
- [7] C. D. Dimitrakopoulos and P. R. L. Malenfant “Organic thin film transistors for large area electronics,” *Adv. Mater.* **14**, 99 (2002)
- [8] K. Takechi, M. Nakata, T. Eguchi, H. Yamaguchi, and S. Kaneko “Comparison of ultraviolet photo-field effects between hydrogenated amorphous silicon and amorphous InGaZnO₄ thin-film transistors,” *Jpn. J. of Appl. Phys.* **48**, 010203 (2009).
- [9] J. K. Jeong, H. W. Yang, J. H. Jeong, Y. G. Mo, and H. D. Kim “Origin of threshold voltage instability in indium-gallium-zinc oxide thin film transistors,” *Appl. Phys. Lett.* **93**, 123508 (2008).
- [10] A. Suresh and J. F. Muth, “Bias stress stability of indium gallium zinc oxide channel based transparent thin film transistors,” *Appl. Phys. Lett.* **92**, 033502 (2008)
- [11] D. Kang, H. Lim, C. Kim, I. Song, J Park, Y.-G. Mo, and J. G. Chung, “Amorphous gallium indium zinc oxide thin film transistors: sensitive to oxygen molecules,” *Appl. Phys. Lett.* **92**, 192101 (2007).
- [12] R. B. M. Cross and M. M. De. Souza, “Investigating the stability of zinc oxide thin film transistors,” *Appl. Phys. Lett.* **89**, 263513 (2006).
- [13] J. S. Park, J. K. Jeong, H. J. Chung, Y.-G. Mo, and J. G. Chung “Electronic transport properties of amorphous indium-gallium-zinc oxide semiconductor upon exposure to water,” *Appl. Phys. Lett.* **92**, 072104 (2008).

- [14] C. C. Lo and T. E. Hsieh, "Fabrication of IGZO sputtering target and its applications to the preparation of thin-film transistor (TFT) devices," *Electrochem. Soc.* **1001**, 1167 (2010).
- [15] M. Kim, J. H. Jeong, H. J. Lee, T. K. Ahn, H. S. Shin, J.-S. Park, Y. G. Mo, and H. D. Kim, "High mobility bottom gate InGaZnO thin film transistors with SiO_x etch stopper," *Appl. Phys. Lett.* **90**, 212114 (2007).
- [16] D. J. Goyal, C. Agashe, M. G. Takwale, and V. G. Bhide, "Dopant induced modifications in the physical properties of sprayed ZnO:In films," *J. Mater. Res.* **8**, 5(1993).
- [17] D. Briggs and M. P. Seah, *Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, John Wiley and Sons Ltd., New York, (1983).
- [18] G. H. Kim, H. S. Kim, H. S. Shin, B. D. Ahn, K. H. Kim and H. J. Kim, "Inkjet-printed InGaZnO thin film transistor," *Thin Solid Films* **517**, 4007 (2009).
- [19] M. Chen, Z. L. Pei, C. Sun, L. S. Wen and X. Wang, "Surface characterization of transparent conductive oxide Al-doped ZnO films," *J. Cryst. Growth* **220**, 254 (2000).
- [20] S. D. Theiss and S. Wagner, "Amorphous silicon thin-film transistors on steel foil substrates," *IEEE Electron Device Lett.* **17**, 264 (1996).
- [21] C. Crawford and G. Philip, *Flexible Flat Panel Displays*, John Wiley & Sons, (2005).
- [22] H. Gleskova, S. Wanger, and Z. Suo, "Failure resistance of amorphous silicon transistors under extreme in-plane strain," *Appl. Phys. Lett.* **75**, 3011 (1999).
- [23] S. Huang and X. Zhang, "Extension of the Stoney formula for film-substrate systems with gradient stress for MEMS applications," *J. Micromech. Microeng.* **16**, 382 (2006)