

第三章 ITO 薄膜製作與光學及電學量測

3.1 濺鍍機的系統裝置

濺鍍的原理主要是利用輝光放電(glow discharge)以氬(Ar)離子去撞擊靶材，靶材的原子被打出來而堆積在基板表面形成薄膜。與蒸鍍薄膜比起來使用濺鍍法所得到薄膜的性質、均勻度都有較佳的表現，缺點是在鍍膜的時間上要較蒸鍍來的慢。目前的濺鍍機台大都使用強力磁鐵使電子成螺旋狀運動來加速將靶材周圍的氬氣離子化產生電漿，電漿中的陽離子會加速衝向負電極的靶材表面來撞擊靶材提高濺鍍的效率。直流濺鍍通常用於金屬鍍膜，對於不導電的陶瓷材料我們則選用射頻(RF)濺鍍的方式來製作薄膜。

一般而言，用濺鍍的方式來製作薄膜有著以下的優點：(1)金屬、合金或絕緣物均可做成薄膜材料。(2)在適當的條件設定下對於複合物的靶材其材料組成的再現性高。(3)在濺鍍過程通入的氣體中除了氬氣亦可通入如氧氣(O₂)等活性氣體，可以將靶材製做成複合物。(4)靶材輸入電流及濺鍍時間可以控制，容易得到高精準度的膜厚。(5)較利於生產大面積的薄膜。(6)濺射粒子不易受重力影響，靶材與基板位置可視需要做調整。(7)薄膜的附著強度一般為蒸鍍所製成薄膜的十倍，而且濺射出來的粒子帶有很高能量，在基材表面會繼續表面擴散而得到硬且緻密的薄膜，同時此高能量使基板只要較低的溫度即可得到結晶膜。(9)靶材的使用壽命較長。

濺鍍機的配置大致可以分為以下五個主要系統，如圖 3-1：

(一)真空系統：此系統包含不銹鋼材質的腔體以及兩個真空用的幫浦分別為回轉式機械幫浦(rotary mechanical pump)可以將真空度抽至 10^{-2} torr 左右而接下來利用擴散幫浦(diffusion pump)將真空度下降到 $10^{-6}\sim 10^{-7}$ torr。除此之外還有兩個電容計來量測真空度，分別為量測低真空度的電容式真空計以及量測高真空度的 Bayard-Alpert 離子計(ion gauge)。

(二)冷卻系統：主要是用冰水機來冷卻擴散幫浦、永久磁鐵、靶材、真空腔外

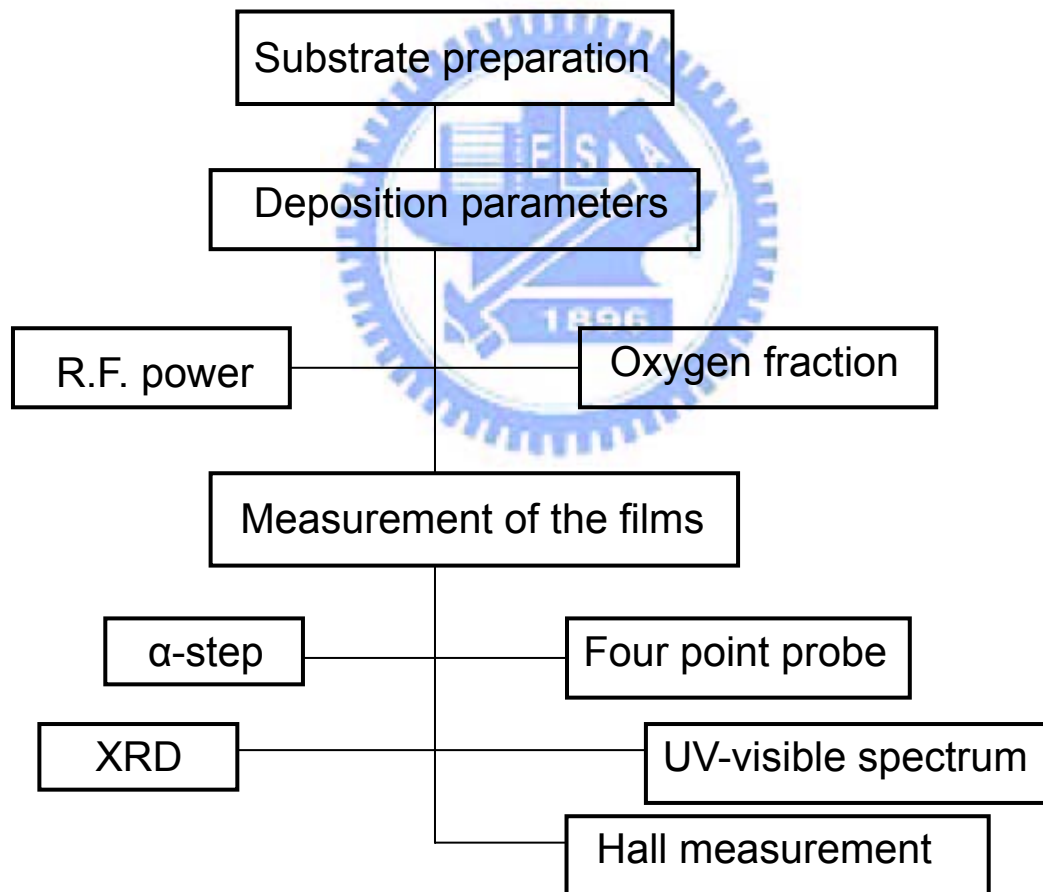
壁，以防止因過熱而損壞系統。

(三) 磁控系統：靶材直接固定於磁控盤上，盤內加裝永久磁鐵，操作時導入射頻功率和冷卻水，冷卻水目的是為了避免磁鐵過熱而造成消磁的後果。

(四) 氣體流量系統：氣體流量以質流控制器(mass flow controller : MFC)單位為 sccm，控制測量流入真空腔之氬氣和氧氣之流量。

(五) 電漿產生系統：配有射頻供應器，操作頻率在 13.56MHz，並利用阻抗匹配網路來自動調整阻抗來穩定輸出功率，並將通入的氣體解離產生電漿。

3.2 實驗流程



3.3 濺鍍機的濺鍍功率與通氧量對薄膜的影響

在本實驗中所使用的濺鍍機系統為和力聯合公司的六靶濺鍍機，機台本身沒

有升溫裝置所以本實驗是在室溫下濺鍍 ITO 薄膜。其射頻電源供應操作在 13.56MHz，系統的示意圖如圖 3-2 所示。在靶材的使用上本實驗室是使用 ITO 氧化物靶，成分比例為 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{SnO}_3=9:1$ ；純度為 99.99%；靶的尺寸為 3 英吋。我們使用濺鍍機來濺鍍 ITO 薄膜材料，事前必須找出合適的濺鍍條件，因此本論文在參考過文獻上的資料後選擇將腔體的壓力定在 5mtorr，而改變濺鍍功率與通氧量來探討其對 ITO 薄膜的影響。

首先我們以石英玻璃當作機板來找出薄膜濺鍍的條件：

1. 將使用的石英玻璃以丙酮與異丙醇浸泡五分鐘，其後用去離子水沖洗去除殘留有機物，然後用氮氣槍吹乾並放在熱墊板上以 90°C 烤五分鐘確定將水氣蒸發。
2. 將準備好的石英機板放入濺鍍機製程腔體中，並抽真空將其抽至 1.2×10^{-6} torr 以下。
3. 使用 MFC 控制氣體流量，在本實驗中將氬氣的流量固定在 10sccm 並改變氧氣的流量做探討。
4. 將射頻電源供應器打開調整入射功率，並由內部阻抗匹配網路將反射功率調整為零，在電漿產生之後先空打靶材(presputtering)十分鐘將表面污染物清除。
5. 將擋板移開開始進行濺鍍，並進行計時待時間到後將擋板移回停止濺鍍。
6. 將石英玻璃取出後進行四點探針量測片電阻 R_{sh} (sheet resistance)與使用 UV-visible 量測其穿透光譜。

3.3.1 入射功率對 ITO 薄膜的影響

在這個實驗中我們改變入射功率從 50W 到 250W，腔體壓力 5mtorr，氬氣流量為 10sccm 來探討入射功率的改變對於片電阻的影響。不同的入射功率對於薄膜的沉機速率也不相同，所以我們先做第一次的厚度量測，由於濺鍍薄膜的厚度對於時間有著線性的關係所以我們將鍍率對時間換算將不同功率的膜厚控制在相同的厚度下再來進行比較。

如圖 3-2 所示，當厚度控制在相同的情況下隨著入射功率的增加薄膜的片電

阻有隨之下降的趨勢，而根據薄膜的沉積機制分為以下的步驟：

- (1) 粒子撞擊基板失去垂直基板的速度分量而吸附在基板表面。
- (2) 這些粒子此時並非處於熱平衡狀態，所以有能量在基板上移動互相結合形成更大的核團。
- (3) 核團並非在熱平衡的狀態，此時仍有可能從表面脫離，若能在脫離之前使核團與吸附粒子相互撞擊則尺寸仍逐漸增加，直至臨界大小之後達到熱平衡狀態。
- (4) 晶核在數量與尺寸上均會不斷增加直到飽和。而其核密度與大小決定於撞擊粒子的能量、撞擊速率、吸附脫附活化能、熱擴散、溫度與基板的表面型態等參數。通常在此階段平行成長的速率會高於垂直成長的速率。
- (5) 小的例子開始相互合併形成更大的晶粒以降低其表面積。
- (6) 薄膜的結構會經非連續狀逐漸形成多孔網狀結構，並經由填補的過程行成連續完整的薄膜。⁽²⁴⁾

參見附圖 3-3。

較高的入射功率會使得入射的粒子有較高的能量使得沉積時能夠在基板上更順利的移動並尋找適當的位置，所以能夠造成結構較完整的薄膜，因此會有較低的片電阻。而從膜厚與片電阻及穿透率的關係，如附圖 3-4(a) 及 3-4(b) 所示。雖然隨著功率的增加片電阻也隨之下降，但我們發現當功率超過 150w 之後阻值下降有限，有逐漸飽和的趨勢，而且較高的功率將會影響我們之後的光阻掀覆製程 (lift-off)，所以我們選擇功率 150W 厚度在 2000Å 這個條件，此時的片電阻為 23.45 Ω/\square

3.3.2 通氧量對 ITO 薄膜的影響

從參考過的文獻上提出⁽²⁵⁾，在 In_2O_3 形成晶體的時候會出現缺陷(defect)，而產生缺氧狀態，再見度的過程中參入氧氣可提升導電率與透光性。但是加入過多的氧氣時，氧的缺位皆被佔據而形成一飽和狀態，如此大大的影響了薄膜的導電能力。因此我們將選擇的 150W 入射功率，氬氣流量 10sccm 以及腔體壓力 5mtorr

固定，並嘗試改變氧氣體流量從 0 到 1sccm 來觀察氧氣對 ITO 薄膜的影響。

隨著氧氣流量的增加，薄膜的沉積速率也逐漸下降，這有可能是因為氧氣的通入而影響了氫氣離子解離的機會並增加了粒子碰撞散射的機率而造成的影響。如先前的實驗步驟，我們也將針對不同的通氧量去改變濺鍍的時間以達到相同的厚度下做比較。

我們對於改變通氧量的片電阻做比較，如附圖 3-5 所示，增加氧分壓明顯的使得片電阻增加。其後在圖 3-6 之中，發現通氧量增加並沒有增加透光度。而我們也將試片去做 EDS(energy dispersive spectrometer)的分析，如附圖 3-6 與 3-7 所示，在成分分析上比較不通氧與通入氧氣流量 1sccm 的試片發現氧氣的比例並沒有增加，推測除了氧分壓的增加影響了濺鍍時的薄膜品質外，氧氣也容易吸附在晶界的表面，因而提高晶體界面的能障，增加了載子移動的障礙。

在此章節的研究中看出本實驗室常溫下所濺鍍的 ITO 薄膜隨著通氧量的增加，片電阻大幅的提升可是透光度並沒有較佳的趨勢，這個在相關的文獻中也有人提出類似的結果⁽²⁶⁾，所以接下來的研究中我們所濺鍍的 ITO 薄膜將選擇 150W 的入射功率，膜厚控制在 2000Å，並且不通入氧氣。

3.4 RTA 熱處理對薄膜的光性與電性影響

成長完 ITO 薄膜後，為了進一步的提升其光學與電學的特性，我們嘗試了在不同的氣氛下(氮氣、氧氣、空氣與 forming gas)做熱退火處理，接下來我們將分別對其做討論：

A. 空氣環境：

首先我們是在空氣下進行快速熱退火，空氣中氮氣的成分約佔 80%而氧氣接近 20%，我們首先嘗試使用空氣退火的結果如圖 3-9(a) 所示，我們改變不同的溫度及時間為 30 秒觀察其片電阻的阻值變化，當溫度超過 300°C 以上片電阻便會大幅度上升，並且從穿透光譜上觀察見圖 3-9(b) 當溫度上升過 300°C 後

透光性有增加的現象並且呈現飽和，而由於空氣可視為氮氧混合的氣體，接下來我們將單獨使用這兩種氣體環境下進行退火，觀察其對片電阻的影響。

B. 氧氣環境：

如圖 3-10 (a) 所示，氧氣環境下進行快速熱退火發現在 200°C 時有較低的片電阻值，為 20.56 Ω/sq.，而當溫度上升到 300°C 以上片電阻亦呈現急速增加的趨勢，甚至較空氣下退火情形來的高。而我們也將溫度在 200°C 時延長退火時間，見附圖 3-10 (b) 發現隨著退火時間的增加片電阻亦呈現上升的趨勢。根據文獻上指出，當溫度高於 300°C，氧氣將會經由擴散進入 ITO 薄膜，因此推論氧的擴散填補了薄膜中氧的空缺而影響了薄膜的導電度導致片電阻的增加。

C. 氮氣環境：

接下來我們使用氮氣環境下來進行退火處理試片，其結果如圖 3-11(a)所示，隨著溫度的增加，我們也有效的降低了片電阻，其阻值在 600°C 退火 30 秒時達到了飽和，經量測為 12.16 Ω/sq.。而考慮之後製程上所考慮選用的溫度，所以我們對 400°C 到 600°C 做延長時間退火的處理，在 400°C 與 500°C 溫度下片電阻仍有小幅度的下降，但是 600°C 延長時間片電阻呈現上升的情形，如附圖 3-11(b)。

D. Forming Gas (N₂/H₂)環境：

從參考的文獻上⁽¹¹⁾；Sun 等人利用 Forming gas 得到降低片電阻的結果，因此我們使用的 forming gas 其內含的成分比例為 10%的氫氣與 90%的氮氣進行試驗，而使用 forming gas 的退火結果如圖 3-12(a) 所示，是在 200°C 時有著較低的片電阻，為 20.76 Ω/sq.。如附圖 3-12 (b)所示，我們亦嘗試延長退火時間對片電阻的影響，但是從實驗結果來看並沒有有效的降低片電阻值。

最後我們也比較在不同氣體下退火的透光性，如表 3-1 所示；在 200°C 以下的溫度對於穿透光譜沒有顯著的影響所以在此僅做 300°C 到 500°C 的探討，我們發現在相同的溫度不同的氣體下退火，穿透度的表現上大致上相差不大，但是其最高穿透度的波長位置卻會因使用氣體的不同而有些許的差異，使用氧氣環境下退火的試片，其最大穿透度的所在位置與剛濺鍍完成的 ITO 薄膜往短波長移動

相差 10nm，而退火氣氛中氮氣的含量越多，最高穿透率往短波長的移動越明顯。

而在使用氮氣環境下所得到的最大穿透率恰好最接近我們所使用的氮化鎵發光二極體，因此我們之後的製程將選擇把濺鍍完成的 ITO 薄膜在氮氣環境下退火。

3.5 ITO 薄膜的結晶性分析

爲了更進一步的了解 ITO 薄膜在退火處理前後所造成的的光學與電學性質改變，我們將 ITO 薄膜做了 XRD(X-Ray Diffraction)分析，本實驗使用的機型爲 siemens D-5000，光源爲 CuK α 射線，波長爲 1.54 Å，首先我們先將薄膜在退火前與使用氮氣與空氣環境下退火做比對，如圖 3-13 發現再 ITO 濺鍍成膜時爲非晶結構(anamorphous)，而在相同 500°C 30 秒的退火處理下 ITO 薄膜將呈現出多晶(poly crystallization)的性質，其中氮氣退火的 ITO 薄膜其繞射峰值出現在 (222)，而空氣環境下退火則以(222)與(400)爲晶體的擇優取向(orient preferred)，而且(400)的峰值強度較(222)來的強上許多。根據文獻上記載 Tominaga 等人⁽²⁷⁾的研究認爲結晶方向並不影響電性，而另一方面 Kulkarni 等人⁽²⁸⁾則認爲 ITO 薄膜的電性會與結晶方向有關。我們於是再將氧氣環境下與空氣環境下退火的 XRD，如圖 3-14 所示做比對，發現在氧氣環境下退火只有(400)的繞射峰值，所以從本實驗室的研究認爲以(222)爲擇優取向的 ITO 薄膜會有較佳的電性而(400)爲擇優取向形成的晶體將會不利載子的傳導使得阻值提高。

3.6 ITO 薄膜的霍爾量測

我們對於氮氣與氧氣環境下退火處理做霍爾量測分析，如圖 3-15 所示，氮氣環境退火處理過的試片的確有著較低的電阻率，而氧氣退火處理的試片電阻率較高。其次我們觀察霍爾載子飄移率，高溫退火處理下能夠提升 ITO 薄膜內部的載子飄移率，而氮氣退火處理的薄膜試片能夠較氧氣退火處理的薄膜有著更高的飄移率。最後我們看到 ITO 薄膜內部的載子當使用氧氣環境退火造成了載子

濃度的下降，而使用氮氣退火能夠較有效的提升內部的載子濃度。

根據這些我們得到的結果與穿透光譜做一個比較，如圖 3-16 所示，ITO 薄膜的光學性質其透光度的增加是因為薄膜本身經由退火處理後由非晶變成多晶的結構。而氮氣處理的試片其吸收波長往紫外光區移動，根據 Burstein-Moss 所提出的理論⁽²⁹⁾，生成的載子會佔據導帶的底部，使得原有能隙能量的光子無法將價帶的電子激發到導帶的底部；要遷移到導帶的空位必需要有更高的能量，這種吸收端的能量朝向高能量移動的現象稱之為 Burstein-Moss(BM) shift 如附圖 3-17 所示。而我們的確從霍爾量測中與穿透光譜的比較看到此一現象。



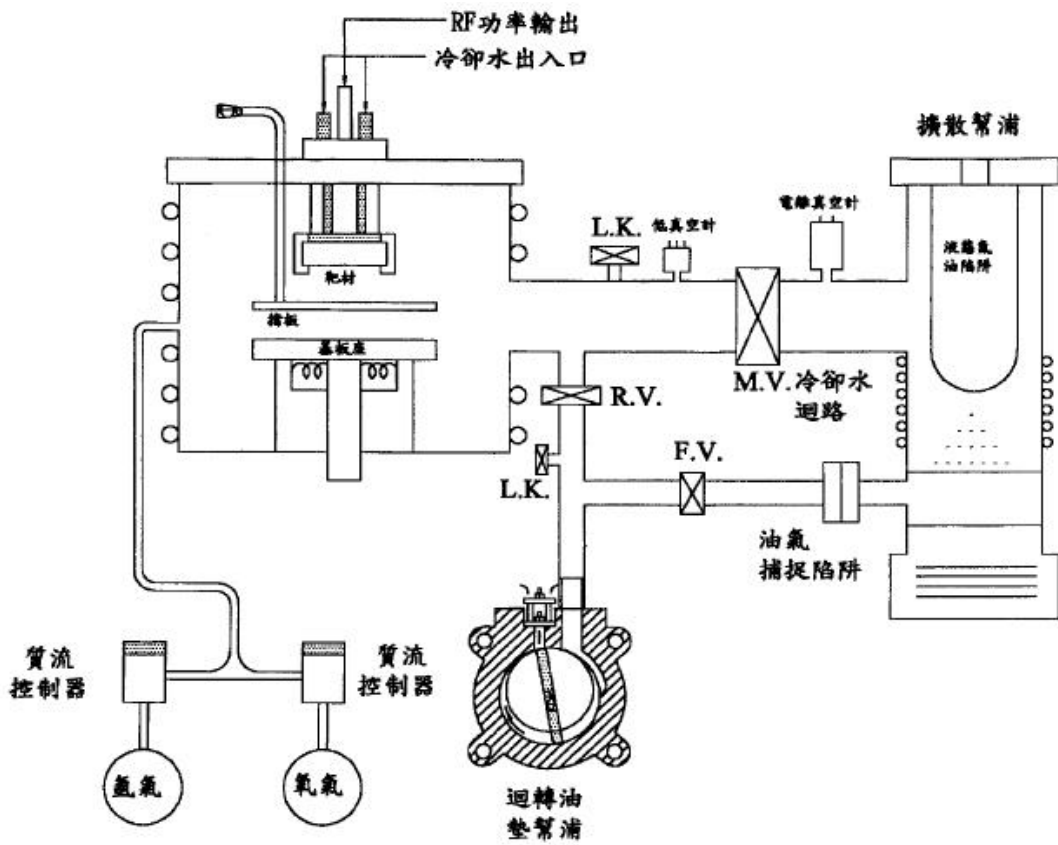


圖 3-1 濺鍍機系統示意圖

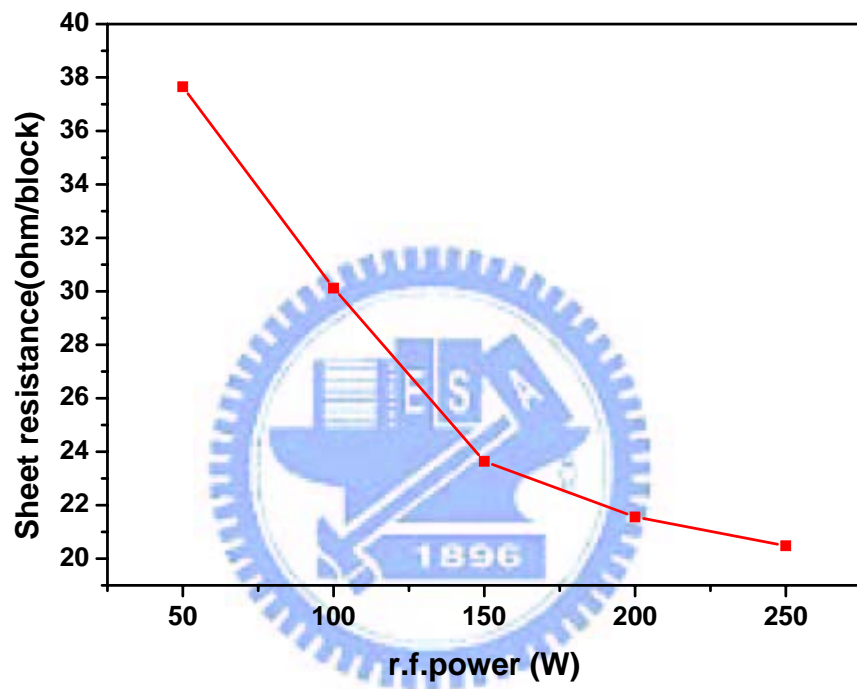


圖 3-2 入射功率與片電阻的變化

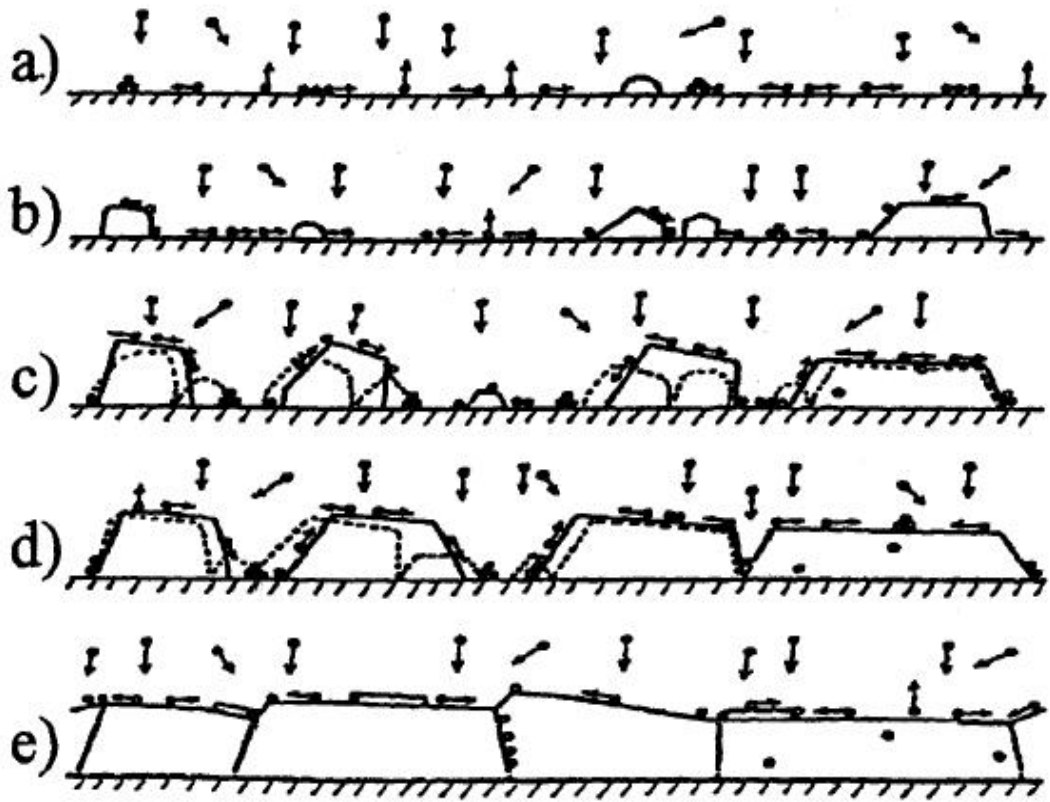


圖 3-3 薄膜成長機制示意圖

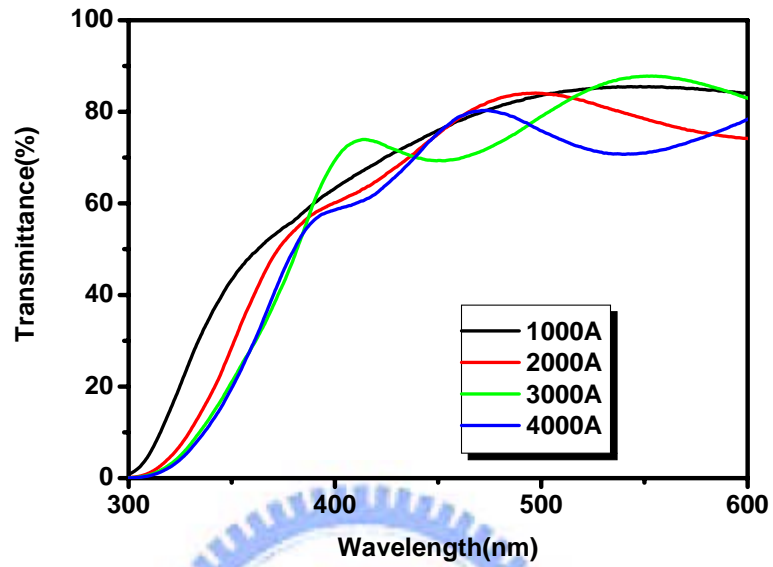


圖 3-4 (a) ITO 膜厚對穿透光譜的影響

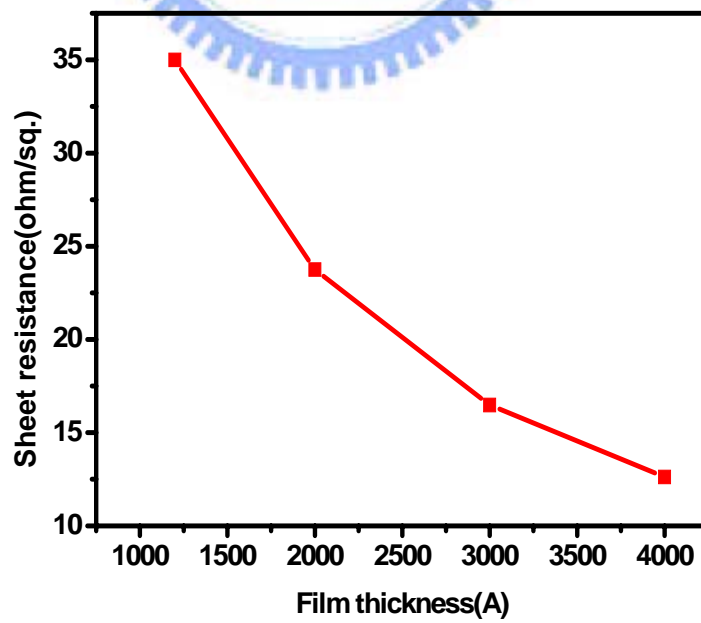


圖 3-4 (b) ITO 膜厚與片電阻的變化

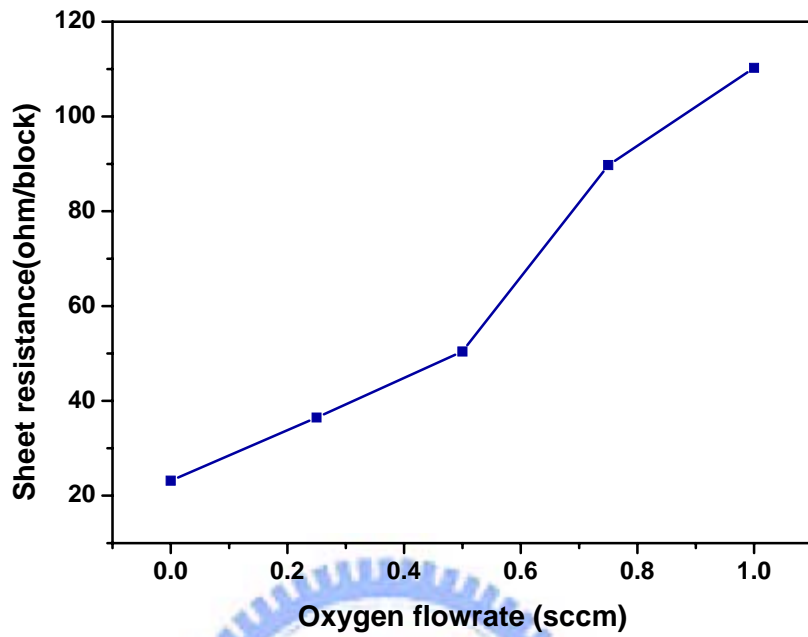


圖 3-5 不同氧通量濺鍍的 ITO 薄膜與片電阻的關係

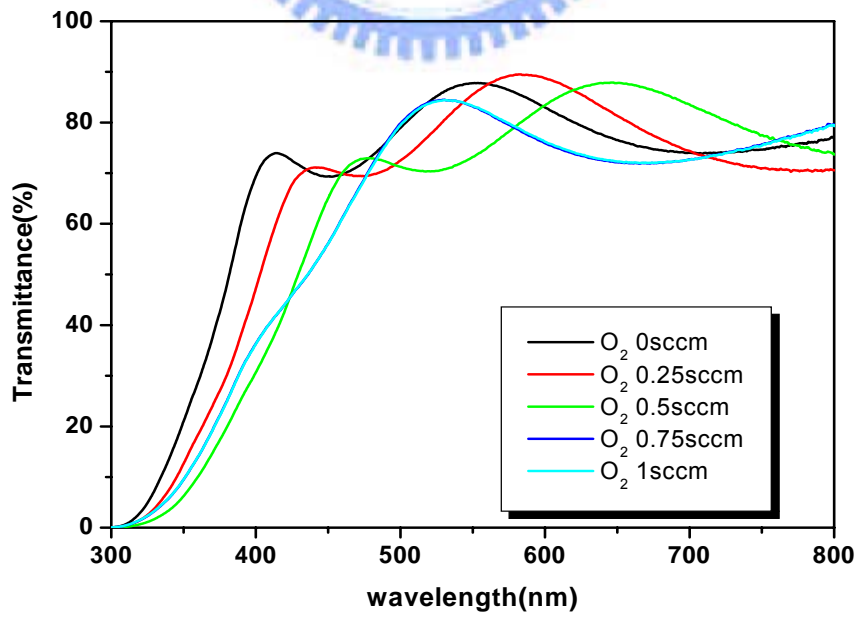


圖 3-6 改變通氧量的穿透光譜

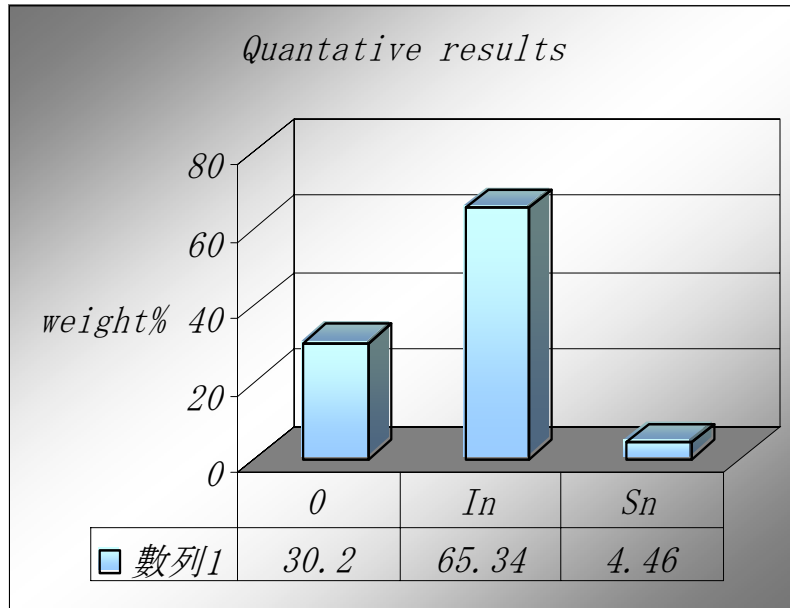


圖 3-7 不通氧濺鍍 ITO 薄膜的 EDS

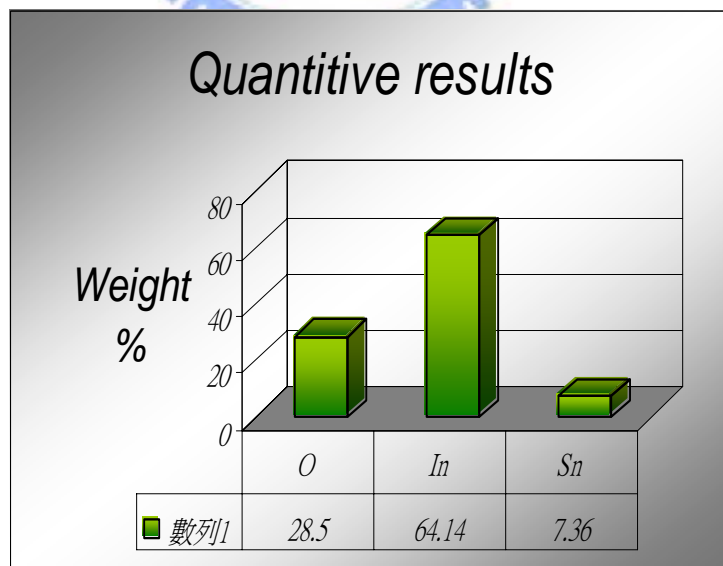


圖 3-8 通氧 1sccm 濺鍍 ITO 薄膜的 EDS

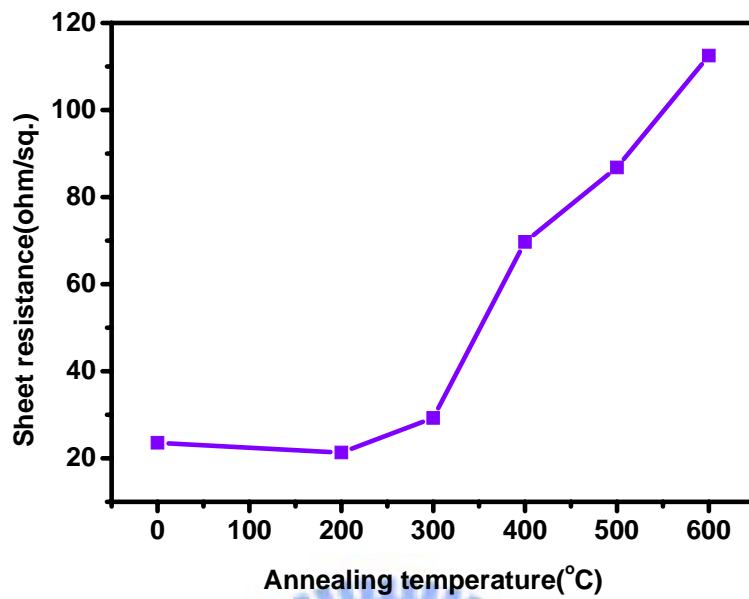


圖 3-9 (a) 空氣環境下退火與片電阻的關係

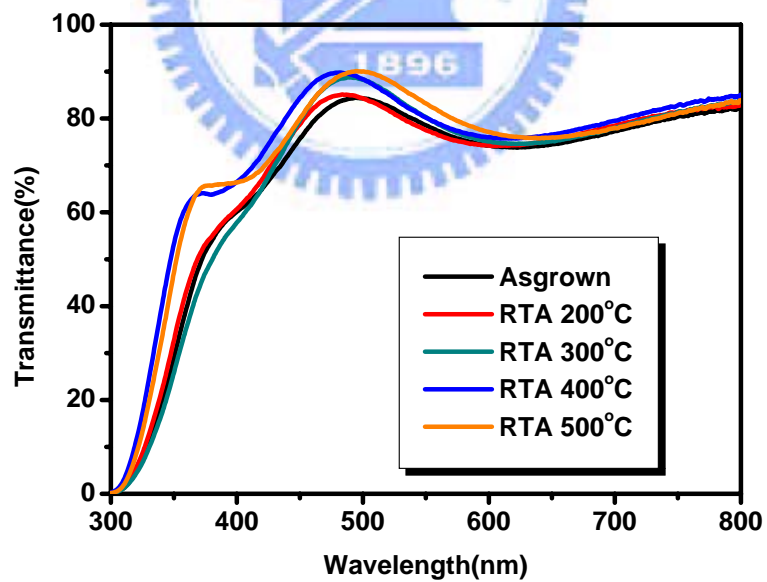


圖 3-9 (b) 空氣環境下不同溫度退火後的穿透光譜

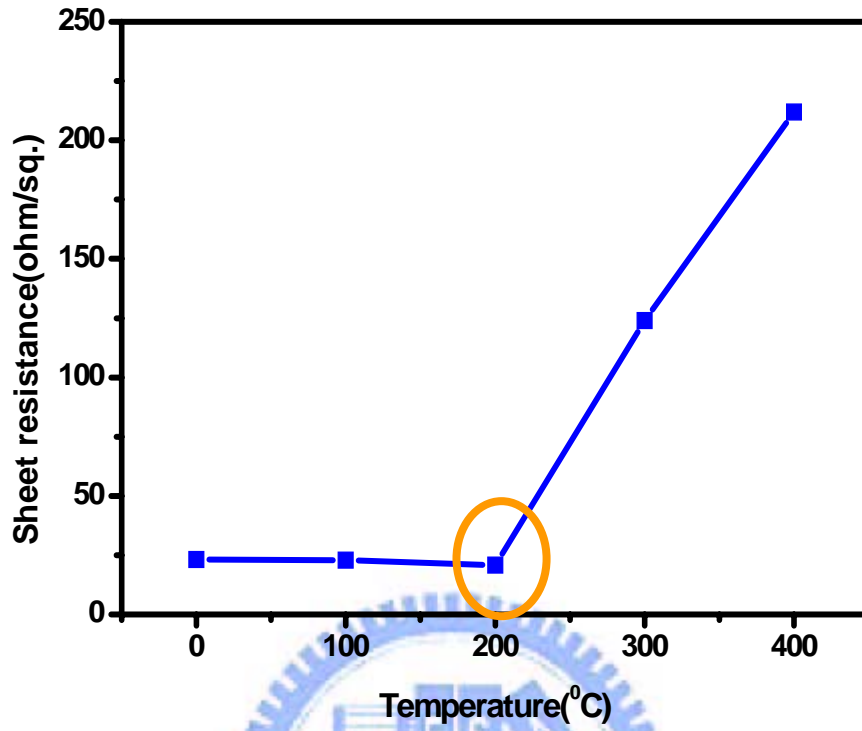


圖 3-10 (a) 氧氣環境下退火溫度與片電阻的關係

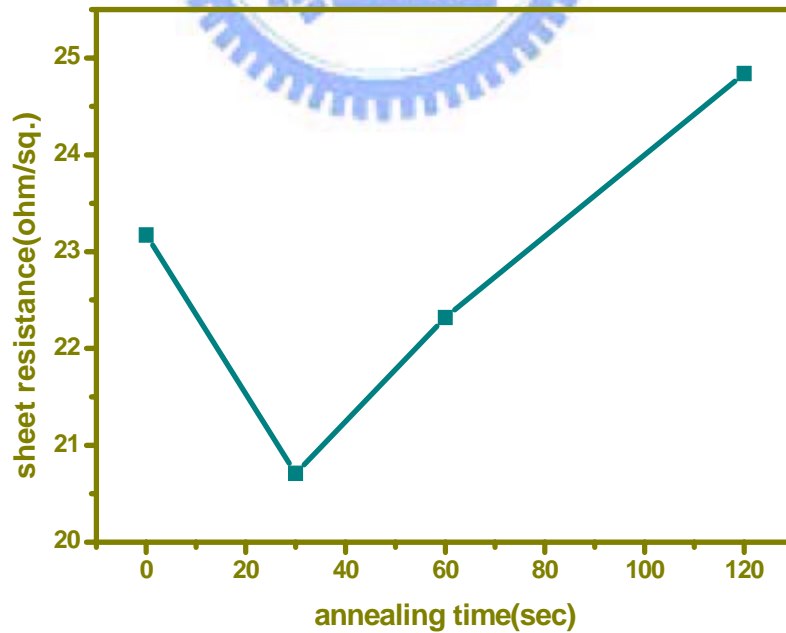


圖 3-10 (b) 氧氣環境下 200°C 溫度延長時間退火的片電阻

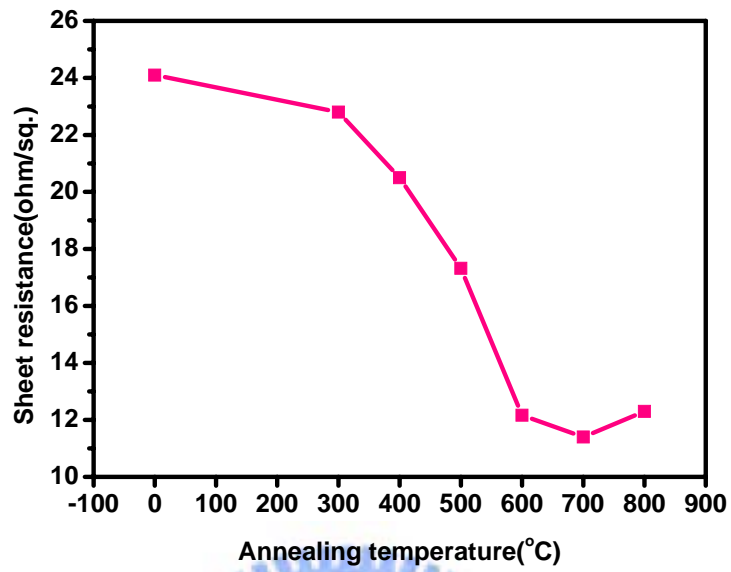


圖 3-11(a) 氮氣環境下不同溫度退火後的 ITO 片電阻

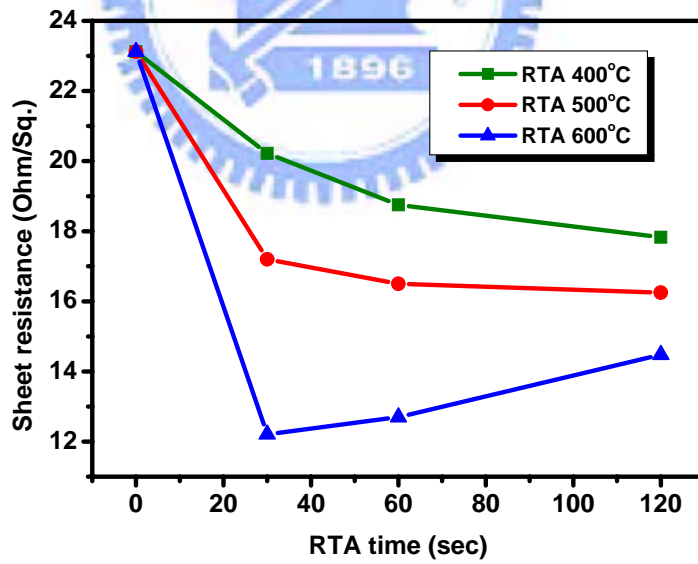


圖 3-11(b) 氮氣環境延長時間對 ITO 片電阻的影響

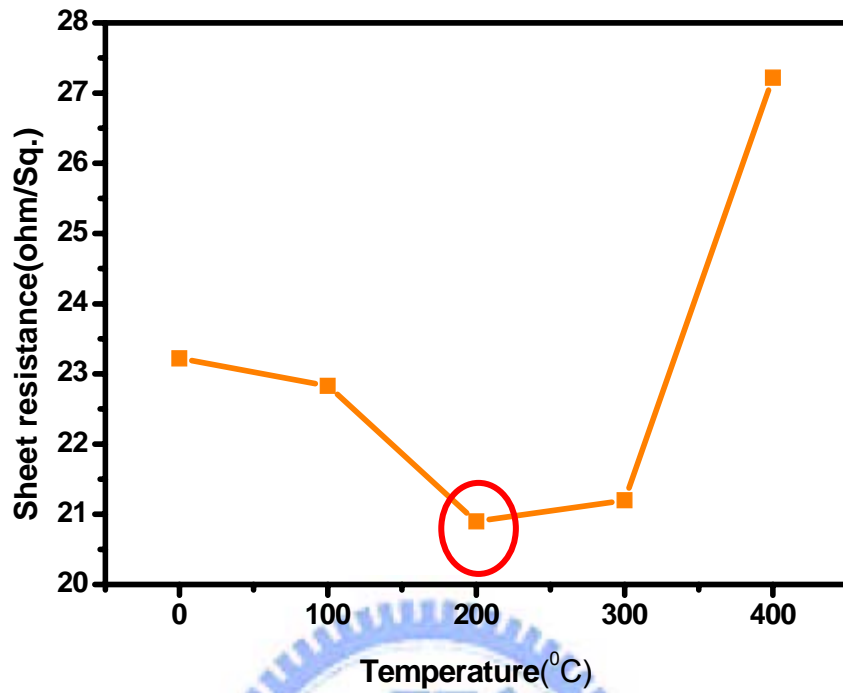


圖 3-12(a) forming gas 環境下不同溫度對 ITO 片電阻的關係

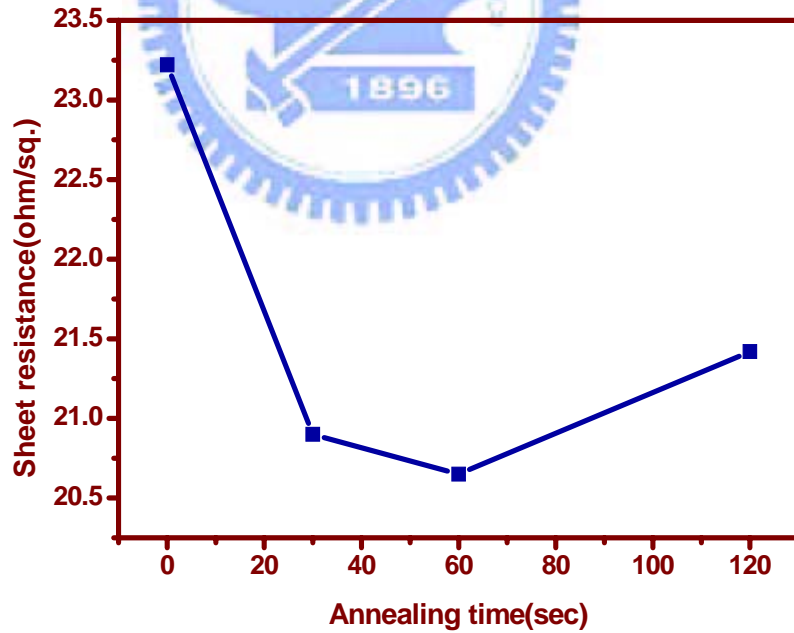


圖 3-12(b) forming gas 環境 200°C 改變時間退火對片電阻的影響

		Air	N ₂ /H ₂	O ₂	N ₂
300°C	peak	490nm	485nm	500nm	483nm
	transmittance	85%	83.5%	84%	83%
400°C	peak	478nm	470nm	490nm	464nm
	transmittance	88%	88%	87%	88%
500°C	peak	480nm	470nm	485nm	463nm
	transmittance	87%	88%	88%	89%

表 3-1 不同氣體環境退火後的穿透光譜比較

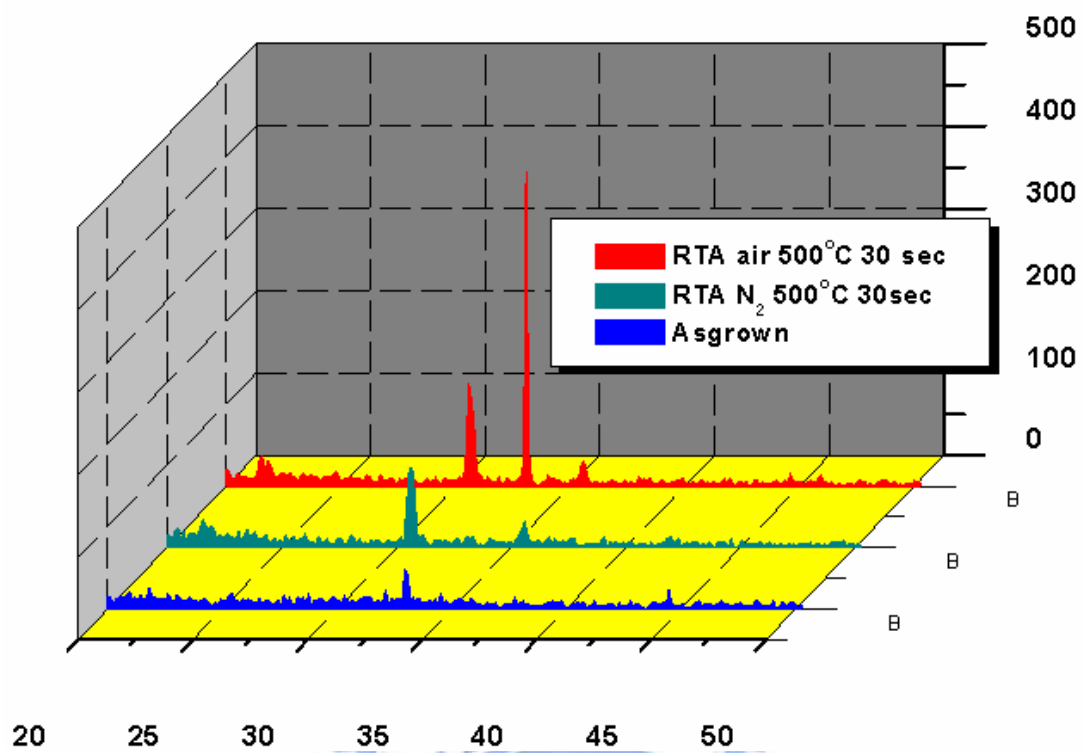


圖 3-13 ITO 濺鍍成膜與氮氣及空氣環境退火 XRD

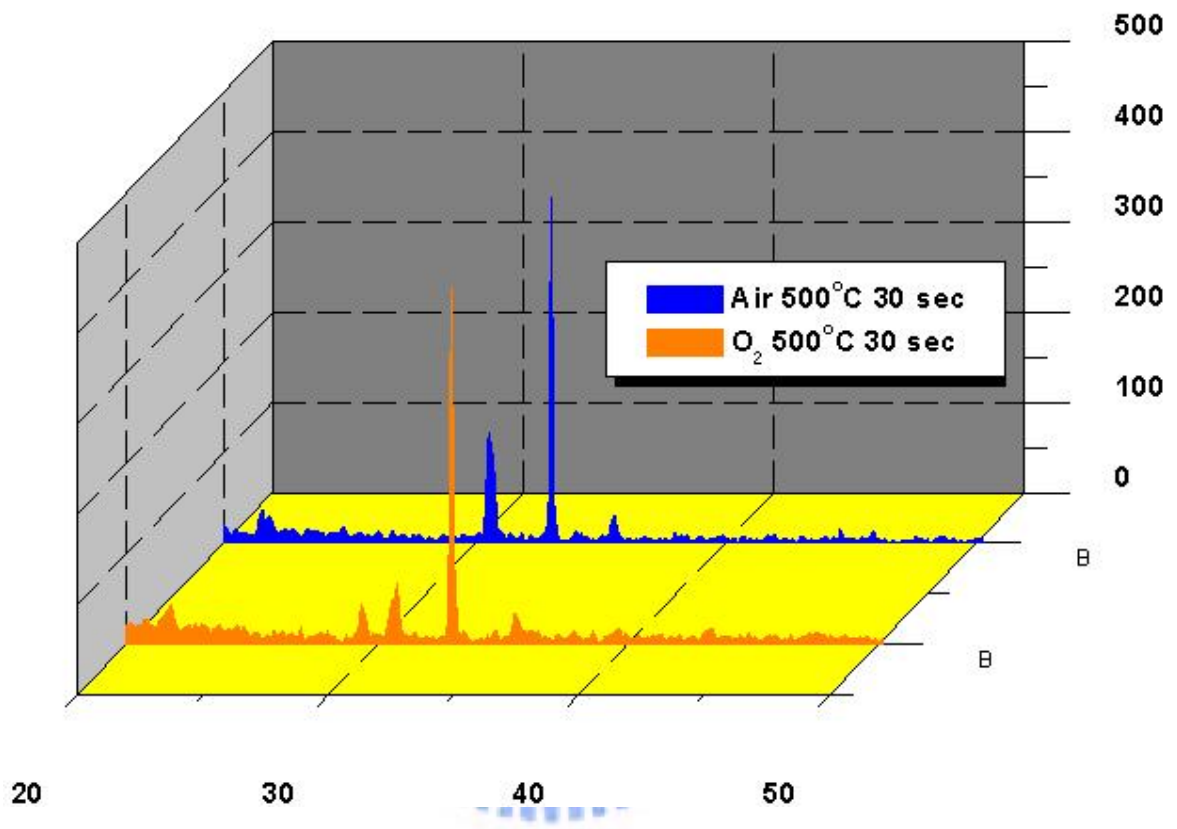


圖 3-14 空氣與氧氣退火的 XRD

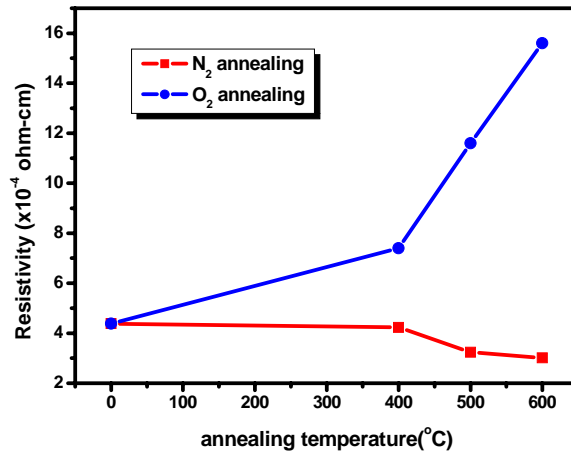


圖 3-15 (a) 氧氣與氮氣環境下退火的電阻率

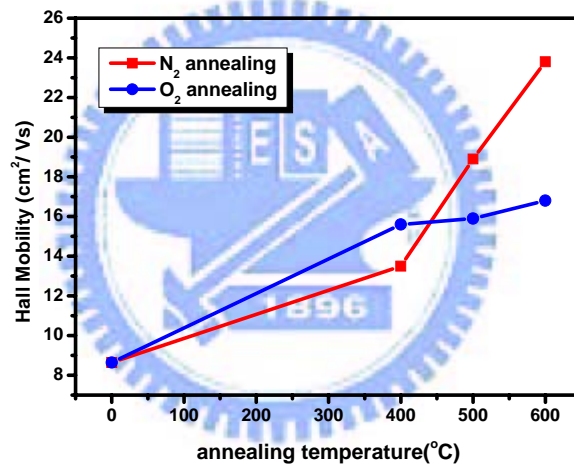


圖 3-15 (b) 氧氣與氮氣環境下退火的載子遷移率

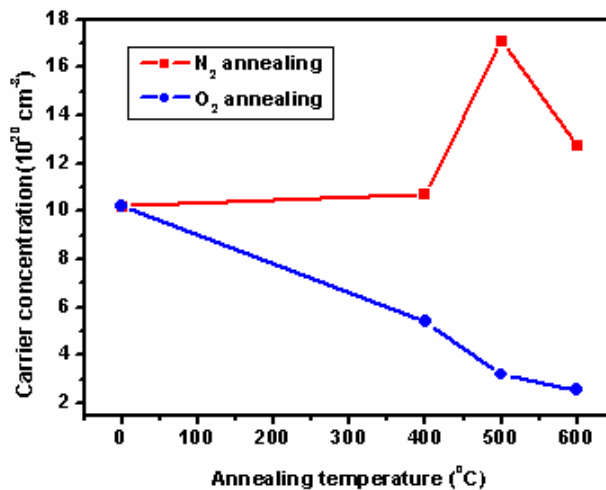


圖 3-15 (c) 氧氣與氮氣環境下退火的載子濃度變化

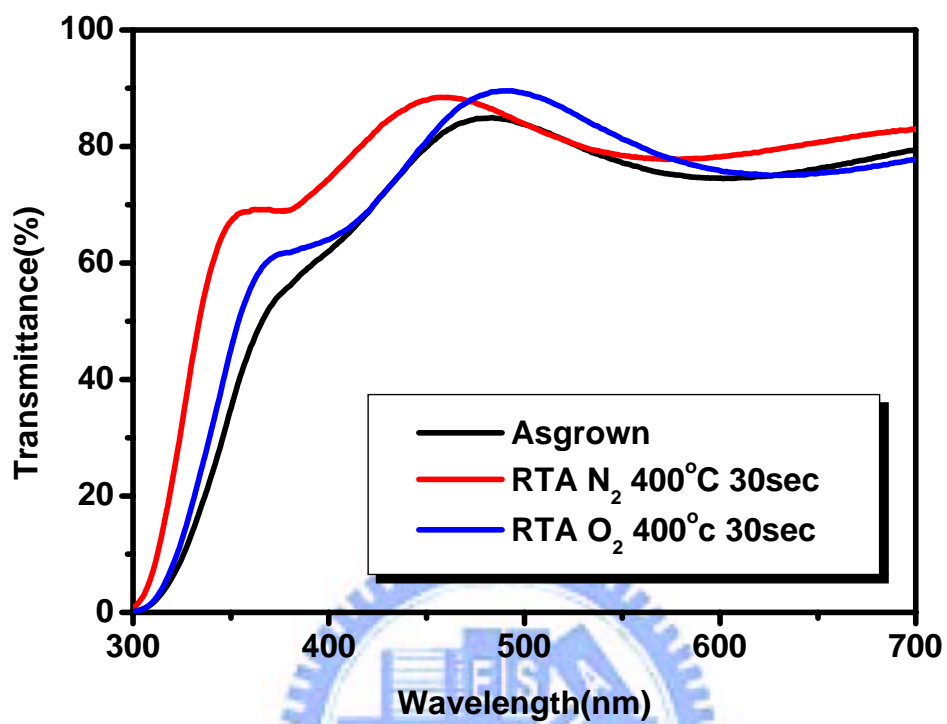


圖 3-16 氮氣環境退火下的吸收端往短波長移動

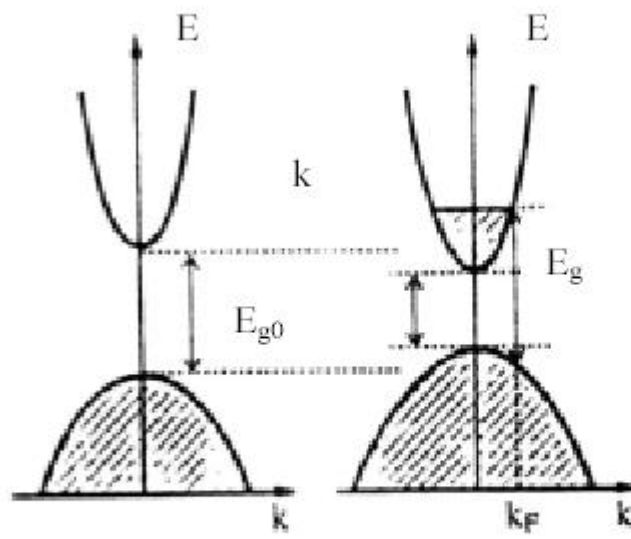


圖 3-17 Burstein-Moss (BM) shift

