

# 熱處理溫度對浸漬法製備氧化銦錫薄膜之影響

學生：曾奕森

指導教授：周長彬

國立交通大學 機械工程研究所 碩士班

## 摘 要

氧化銦錫是一種透明導電的材料，由於它的高導電性(120 ohm/square)和高透光率(90%)的特殊性質，所以被廣泛的利用在平面顯示器與太陽能電池上；在這篇論文中，我們將利用浸漬法(Dip Coating Process)和熱處理來製作 ITO 導電玻璃，實驗目的在於改變熱處理溫度和氣氛觀察對 ITO 導電玻璃的影響並且對於量測結果加以分析討論。

實驗將用四點探針量測其片電阻，利用 Hall 量測儀測量其載子濃度與遷移率，光譜儀測量其透光率與反射率，XRD 與 SEM 量測薄膜厚度、晶粒大小和晶粒的優選方向。實驗結果顯示隨熱處理溫度越高其片電阻越低，熱處理氣氛中添加還原氣體可以降低其片電阻；最低的片電阻到達  $120\Omega/\square$ ，已經到達商業用途(觸控面板)的要求。

# **Effects of heat treatment temperature on properties of indium tin oxide films prepared by dip coating**

Student : Yi-Sen Tzeng

Advisor : Chang-Pin Chou

Institute of Mechanical Engineering  
National Chiao Tung University

## **ABSTRACT**

Indium tin oxide (ITO) is an important transparent conducting material, especially as transparent electrodes of flat panel display (FPD) including solar cells and touch panels. In this study, we use ITO nano-particle in ethanol solution to prepare the thin film used by dip coating process on quartz glasses. Heat treatment temperature was changed and three different atmospheres were blowing over the ITO thin film during thirty minutes in order to know the relationship between heat treatment conditions and films properties.

The heat treatment temperature made the grain size and grain orientation changes. The different atmosphere made different electrical property. We investigated that good film structure and surface morphology decreased the sheet resistance. The optical transmittance was more than 85% in the visible range and the lowest sheet resistance is  $120\Omega/\square$ . These qualities already reached to the order of touch panel in the industry.

## 誌 謝

來到交大的兩年裡，受到許許多多的人照顧，點滴恩惠都將銘記心中；我的家人總是給予我精神上全力的支持，由於有他們的相挺，使我不論在何處都有勇氣去面對艱難的問題，謝謝支持我的家人。

非常慶幸求學的路上可以遇到楊明輝博士與陳楷林學長，他們總是嚴以律己寬以待人，做事則要求盡善盡美，見到他們這樣的自我要求，讓我有一種言教不如身教的感覺，我將會以他們為榜樣，在未來的路上好好努力，謝謝楊博與楷林。

感謝晶圓光電郭冠助經理在繁忙的公務中，願意撥空幫助我完成 Hall effect 儀器的量測，並且提醒我實驗有可能出問題的原因；感謝清華大學材料所溫志遠同學，提供 XRD 儀器的量測；感謝海洋大學材料所周雅玲同學，提供 SEM 拍攝的幫助，沒有以上三位的幫助實驗將無法順利進行，謝謝你們，萬分感激；感謝口試委員王正全博士，將學生的論文仔細閱讀後，一一提出指教，感謝指導教授周長彬老師，總是替學生設想，提供學生最好的求學環境。

每當實驗的過程遭遇困難或是課業上的難題，室友勝閔、孟德和旭昌都願意暢開心胸陪我討論，陪我抱怨，使我度過一個又一個的難題，謝謝你們。

奕森

2006 年 6 月于  
交通大學機械所

## 總目錄

中文摘要.....	I
英文摘要.....	II
誌謝.....	III
總目錄.....	IV
目錄.....	V
圖目錄.....	IX
表目錄.....	XII



# 目錄

第一章 序論.....	1
1-1 透明導電氧化物歷史與簡介.....	1
1-2 透明導電膜的應用.....	2
1-2-1 透明電極.....	2
1-2-2 TCO玻璃的應用.....	4
1-3 透明導電氧化物的成膜技術.....	7
1-4 研究動機.....	8
1-5 研究方法與目的.....	9
1-5-1 研究方法.....	9
1-5-2 研究目的.....	9
第二章 文獻回顧.....	10
2-1 銦、錫的基本性質.....	10
2-2 氧化銦 ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) 晶體結構.....	11
2-3 金屬氧化物的導電原理.....	13
2-3-1 電阻、電阻係數與片電阻 <sup>12</sup> .....	13
2-3-2 氧化銦錫的導電原理.....	14
2-4 金屬氧化物的光學性質.....	20
2-4-1 TCO的透光原理.....	20

2-4-2	Burstein-Moss Shift效應(BM-Shift).....	22
2-4-3	ITO載子密度和遷移率與光學性質的關係 .....	23
2-5	浸漬法(Dip coating).....	24
2-6	熱處理(Heat treatment) .....	25
2-7	四點探針的量測原理 .....	26
<b>第三章 實驗設備與方法.....</b>		<b>30</b>
3-1	實驗材料 .....	30
3-1-1	實驗基材—GE124 石英玻璃(Quartz plate).....	30
3-1-2	實驗漿料—氧化銦錫奈米粒子懸浮液 .....	31
3-2	實驗設備 .....	33
3-2-1	浸漬鍍膜機台 .....	33
3-2-2	熱處理器 .....	35
3-3	量測設備 .....	36
3-3-1	四點探針 .....	36
3-3-2	光譜儀 .....	38
3-3-3	掃描式電子顯微鏡 .....	38
3-3-4	霍爾量測儀 .....	39
3-3-5	X光繞射儀(XRD).....	39
3-4	實驗流程 .....	40

3-5	浸漬法鍍膜 .....	42
3-5-1	實驗前處理 .....	42
3-5-2	鍍膜實驗參數設定 .....	42
3-6	熱處理ITO試片 .....	44
3-6-1	試片編號 .....	44
3-6-2	熱處理實驗設定 .....	44
3-6-3	試片保存 .....	45
<b>第四章 ITO材料性質與儀器分析 .....</b>		<b>47</b>
4-1	氧化銦錫晶體微結構 .....	47
4-1-1	X-ray繞射分析 .....	47
4-1-1-1	微結構分析 .....	47
4-1-1-2	氧化銦錫晶粒大小(Average crystallite size).....	50
4-1-2	SEM微結構分析 .....	50
4-1-2-1	氧化銦錫薄膜厚度 .....	50
4-1-2-2	熱處理溫度對ITO晶體結構的影響 .....	51
4-1-2-3	混合氣中熱處理ITO薄膜 .....	55
4-2	氧化銦錫薄膜的導電性質 .....	57
4-2-1	四點探針分析片電阻 .....	57
4-2-2	霍爾效應量測 .....	59

4-3	氧化銻錫薄膜的光學性質 .....	61
4-4	補充各項實驗數據 .....	62
第五章	結論 .....	64
參考文獻	.....	66



## 圖目錄

▲圖 1-1 彩色TFT-LCD中的透明電極.....	3
▲圖 1-2 LCD的作動原理 <sup>3</sup> .....	3
▲圖 1-3 導電玻璃(a)寒帶玻璃 (b)熱帶玻璃 .....	5
▲圖 1-4 Smart Windows.....	5
▲圖 1-5 TCO薄膜磁控濺鍍示意圖 .....	8
▲圖 2-1 In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 晶體結構圖 <sup>5</sup> .....	12
▲圖 2-2 In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 晶體結構中的b site與d site圖 .....	12
▲圖 2-3 正方形薄膜 .....	14
▲圖 2-4 晶格中的缺陷 <sup>13</sup> .....	16
▲圖 2-5 In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 單晶導電率與溫度的關係 <sup>5</sup> .....	17
▲圖 2-6 SnO <sub>2</sub> 薄膜導電率隨溫度的變化 <sup>5</sup> .....	18
▲圖 2-7 Fan和Goodenough 建立的ITO價帶模型 (a)低摻雜 (b)高摻雜 <sup>14</sup> .....	19
▲圖 2-8 只有摻雜物離子存在時的電阻率與載子密度關係圖 <sup>5</sup> .....	20
▲圖 2-9 TCO的光穿透、反射與吸收光譜的代表圖 <sup>5</sup> .....	22
▲圖 2-10 BM-Shift示意圖 <sup>16</sup> .....	23
▲圖 2-11 Dip coating步驟圖.....	25

▲圖 2-12 晶粒燒結過程圖 (a)未熱處理前的相鄰晶粒 (b)回復期 (c)再結晶期 (d)晶粒成長期 <sup>21</sup> .....	26
▲圖 2-13 探針上的電阻種類 .....	27
▲圖 2-14 四點探針示意圖 .....	29
▲圖 3-1 GE124 玻璃穿透率 .....	31
▲圖 3-2 奈米氧化銦錫懸浮液 .....	32
▲圖 3-3 ITO奈米懸浮液壽命比較圖 .....	33
▲圖 3-4 精密鍍膜機台 .....	34
▲圖 3-5 大型烤箱 .....	36
▲圖 3-6 四點探針 .....	37
▲圖 3-7 四點探針破壞圖 .....	37
▲圖 3-8 UV可見光光譜儀 .....	38
▲圖 3-9 Hitachi S-4800 Scanning Electron Microscope .....	39
▲圖 3-10 Siemens D-5000 X-ray Diffractometer .....	40
▲圖 3-11 實驗流程圖 .....	41
▲圖 3-12 多孔性的ITO薄膜 .....	46
▲圖 4-1 不同製程的XRD繞射圖 (a)EB (b)HDPE (c)SP <sup>30</sup> .....	48
▲圖 4-2 ITO在不同溫度下熱處理的XRD繞射圖 .....	49
▲圖 4-3 試片A-5 SEM側視圖 .....	51

▲圖 4-4 試片A-3 SEM側視圖 .....	52
▲圖 4-5 試片A-7 SEM側視圖 .....	53
▲圖 4-6 試片A-9 SEM側視圖 .....	53
▲圖 4-7 試片A-5 與試片A-9 SEM正視圖 .....	54
▲圖 4-8 混合氣熱處理的SEM正視圖 .....	56
▲圖 4-9 試片H-7 SEM正視圖 .....	56
▲圖 4-10 片電阻與加熱溫度關係圖 .....	58
▲圖 4-11 電性與加熱溫度關係圖 .....	60
▲圖 4-12 不同燒結溫度下的光穿透率光譜圖 .....	61



## 表目錄

▼表 1-1 透明導電膜的應用 .....	6
▼表 2-1 銦、錫的材料特性 .....	10
▼表 3-1 GE124 玻璃性質 .....	30
▼表 3-2 加熱燈管電流與溫度的關係表 .....	34
▼表 3-3 實驗參數設定表 .....	43
▼表 3-4 實驗符號表示表 .....	44
▼表 4-1 $I_{(400)}/I_{(222)}$ 比較圖 .....	49
▼表 4-2 ITO 熱處理溫度與晶粒大小表 .....	50
▼表 4-3 氧化銦錫的載子濃度與載子遷移率表 .....	60
▼表 4-4 氧化銦錫片電阻與穿透率表 .....	62
▼表 4-5 空氣中熱處理電阻率與晶粒大小表 .....	63

# 第一章 序論

## 1-1 透明導電氧化物歷史與簡介

透明導電膜早在 1907 年就已經被Bädeker研究<sup>1</sup>，而最早的應用則是在第二次世界大戰，應用在飛行器的擋風玻璃上，在玻璃上通上電流因而生熱，生熱可以防止玻璃結冰，使在較冷的空氣中飛行，玻璃不會因結冰而視線不清楚，直到最近 50 年才有較深入的研究。

透明導電膜的定義是凡在可見光的範圍內透光率達 80%以上(介於波長 380-760nm)，電阻率在  $1 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$  以下的材料，便可以稱為透明導電材料<sup>2</sup>。透明導電材料可分成金屬薄膜與金屬氧化物薄膜兩種；由Au、Ag、Pt、Cu、Al、Cr等金屬所構成的薄膜稱為金屬薄膜，當金屬薄膜厚度為 3~15nm時，都有某種程度的透光性，雖然金屬薄膜可以導電但是金屬薄膜對光的吸收太大，造成不易透光並且硬度低而且穩定性低，因此人們開始研究金屬化合物薄膜，其中的透明導電氧化物(Transparent conducting oxide; 以下簡稱TCO)現在已經成為透明導電薄膜材料的主角，常見的TCO有氧化銦錫( $\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Sn}$ ，以下簡稱ITO)、AZO( $\text{ZnO} : \text{Al}$ )、 $\text{SnO}_2 : \text{F}$ 等等，ITO的優良性質如下<sup>2</sup>：

- (1) 電阻率低，約為  $1.5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 。
- (2) 對玻璃基板的附著力強，接近 $\text{TiO}_2$ 或金屬Chrome膜。
- (3) 透明度高且在可見光區域(人眼最敏感區域)透光率比 $\text{SnO}_2$ 好。
- (4) 適當的耐藥特性，對強酸強鹼抵抗力佳。
- (5) 電及化學的穩定性佳。

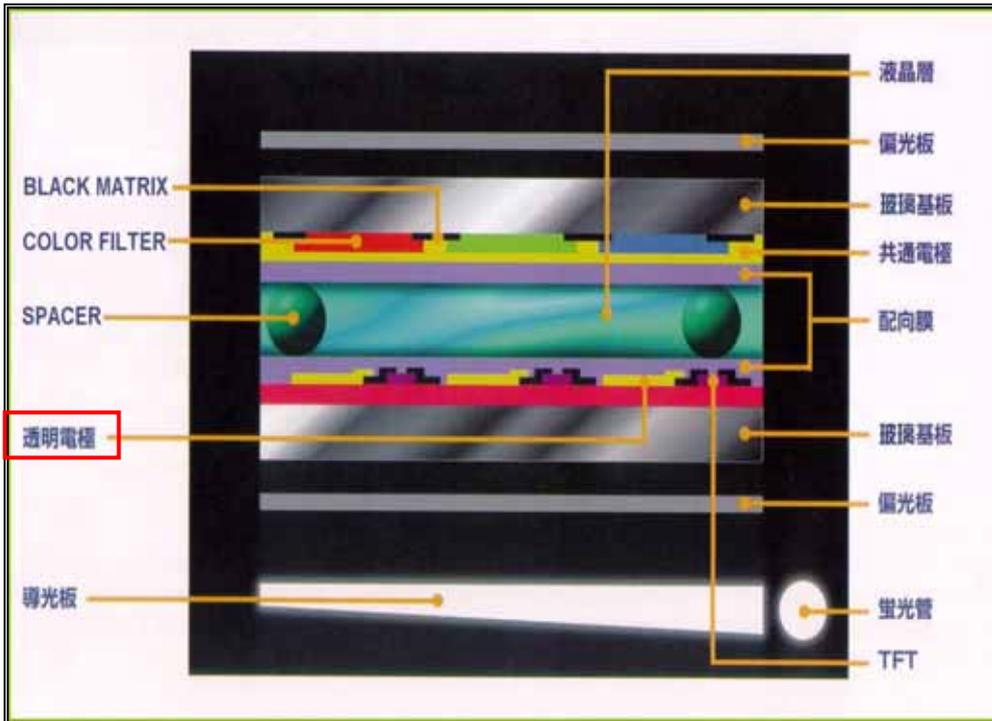
因為氧化銦錫有上述的優點，所以廣泛的應用在太陽能電池及液晶顯示器上。

## 1-2 透明導電膜的應用

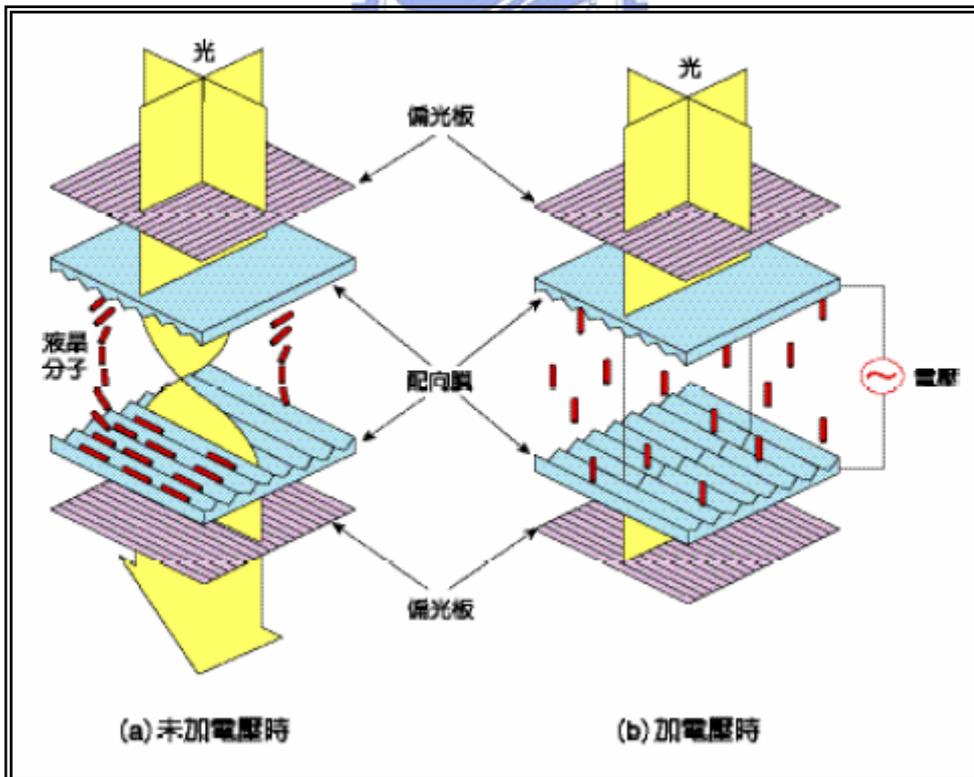
由於透光率高和導電率佳的優點，使得透明導電薄膜有下列等的應用。

### 1-2-1 透明電極

TCO被當作透明電極被廣泛的應用在光學元件裡，像是平面顯示器、觸控面板(Touch panel)和太陽能電池中都有TCO當作透明電極。例如圖 1-1 為彩色TFT-LCD中的透明電極，從圖中可以看見透明電極，其功能就在於將液晶材料置於兩片貼附光軸垂直偏光板之透明導電玻璃間，液晶分子會依配向膜的細溝槽方向依序旋轉排列，如果電場未形成，光線會順利的從偏光板射入，依液晶分子旋轉其行進方向，然後從另一邊射出。如果在兩片導電玻璃通電之後，兩片玻璃間會造成電場，進而影響其間液晶分子的排列，使其分子棒進行扭轉，光線便無法穿透，進而遮住光源。這樣所得到光暗對比的現象，藉由電壓控制液晶的轉向，進而達到控制光的轉向而達到LCD呈像的原理，由圖 1-2<sup>3</sup>可以清楚的看出光極化方向的轉變。



▲圖 1-1 彩色 TFT-LCD 中的透明電極



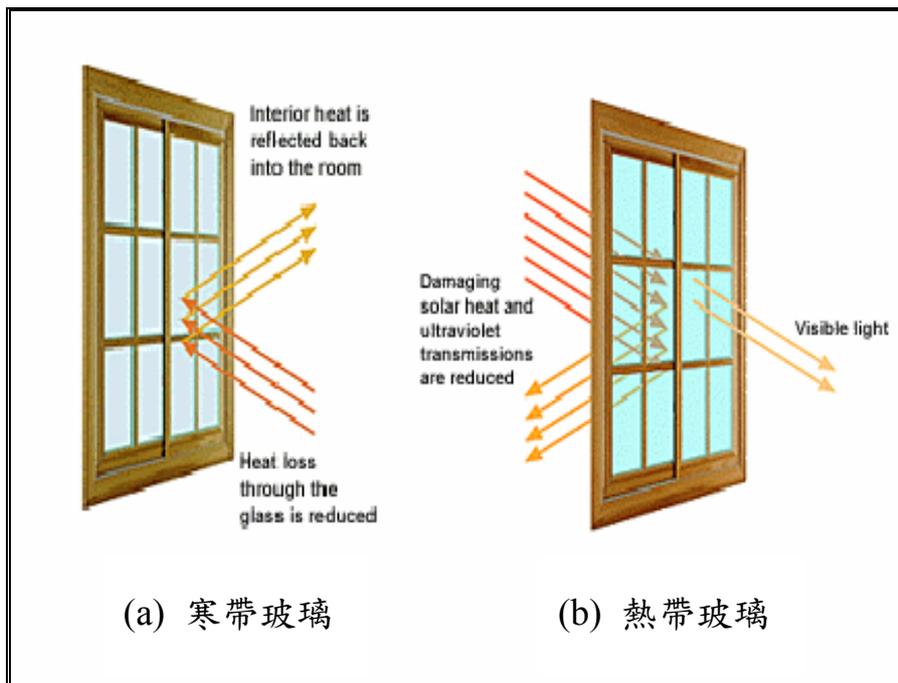
▲圖 1-2 LCD 的作動原理<sup>3</sup>

## 1-2-2 TCO 玻璃的應用

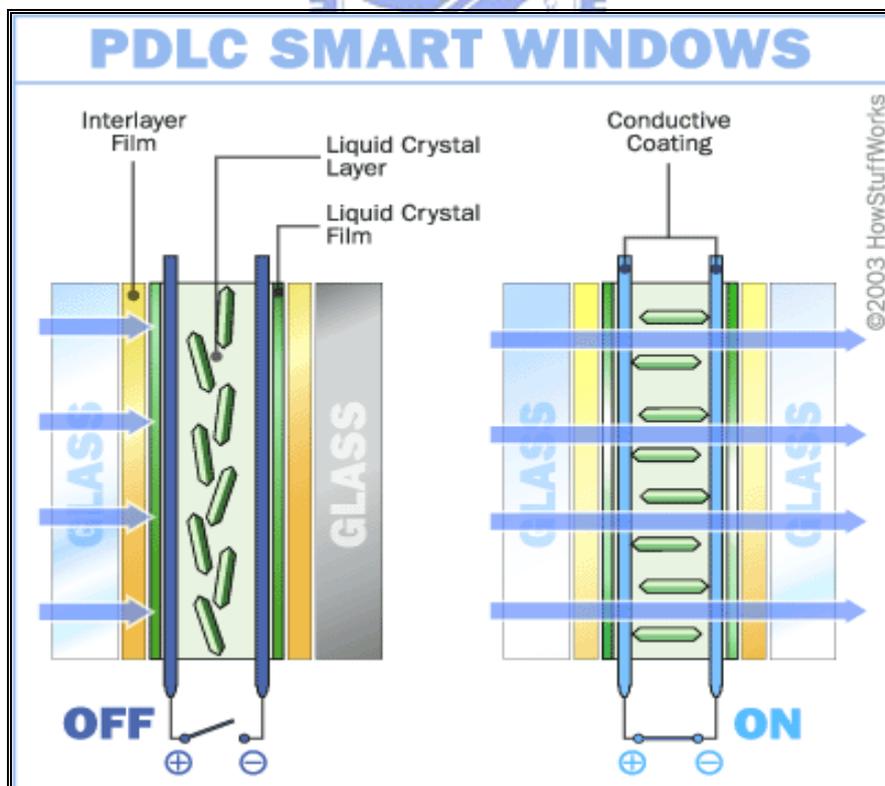
Smart Windows的作動原理是與LCD的原理是類似的，在兩片玻璃內夾有液晶，通電時因為液晶整齊排列，使光線可以穿透，而當不通電的時候，液晶排序散亂，光線則無法穿透，使室內呈現暗的狀態<sup>4</sup>；並且經由微調電流通過的大小變可控制透液晶散亂的程度，達到控制屋內的明暗度，因此只要在玻璃上，畫上喜歡的圖案，當在全暗的狀態下，玻璃窗彷彿就像是一幅大壁畫，讓屋內變的很有創意(圖 1-4)，目前賓士汽車的後照鏡已經裝有相關的產品，當車子要前進的時候控制電壓讓光線穿透成為一般的鏡子，當車子要後退的時候，控制電壓讓光線全暗成為LCD螢幕，缺點就是Smart Windows的單價還偏高，一般的民眾沒有辦法接受。

寒帶低輻射玻璃與熱帶低輻射玻璃是利用透明導電膜對紅外線具有高反射的原理，如圖 1-3(b)熱帶玻璃只讓可見光可穿透玻璃，紅外光則反射出去，無法進入室內，寒帶玻璃則是希望可以把熱都留在室內，增加室內的溫暖，如圖 1-3(a)。

透明導電膜除了上述兩種較常見的運用外還有更廣泛的應用，請見表 1-1<sup>5</sup>。



▲圖 1-3 導電玻璃(a)寒帶玻璃 (b)熱帶玻璃



▲圖 1-4 Smart Windows

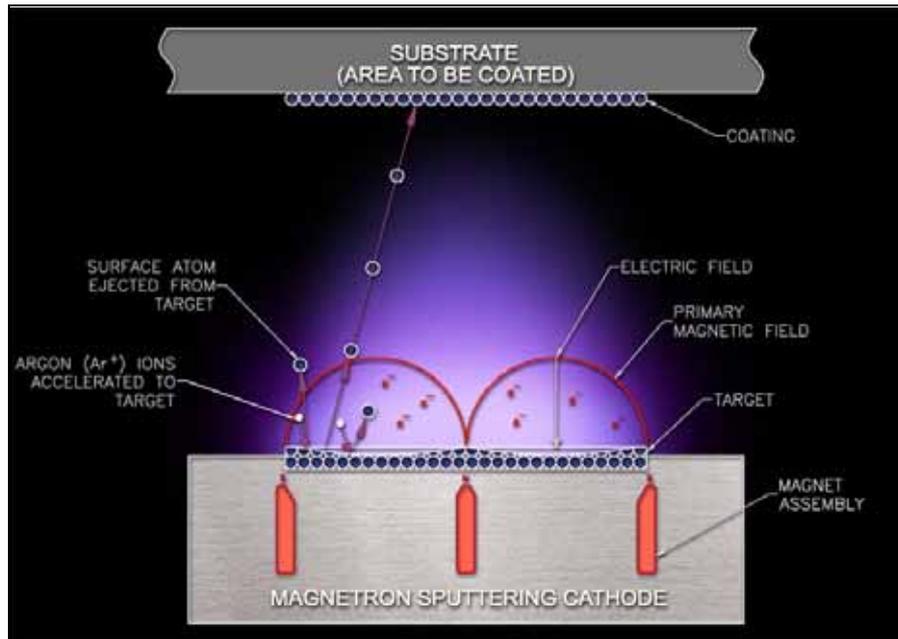
▼表 1-1 透明導電膜的應用

材料	用途	性質需求
SnO <sub>2</sub> :F	寒帶建築物玻璃 (Low Emittance Coating)	波長 < 3 μm 之陽光可穿透(含紅外區)
TiN、Ag(耐候性不佳)	熱帶建築物玻璃 (Solar Control Coating)	波長 < 0.7 μm 之陽光可穿透(反射紅外區)
SnO <sub>2</sub> :F	太陽電池外表面	熱穩定性、低成本
SnO <sub>2</sub> :F	Electro chromic (EC) mirrors (汽車用自動變暗後視鏡)、"smart" windows	化學穩定性、高透光率、低成本
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Sn (ITO)	平面顯示器用電極	易蝕刻性、低成膜溫度、低電阻
ITO、Ag、Ag-Cu alloy	除霧玻璃(超級市場冰箱、飛機、汽車)	低成本、耐久性、低電阻
SnO <sub>2</sub>	烤箱玻璃	高溫穩定性、化學及機械耐久性、低成本
SnO <sub>2</sub>	除靜電玻璃(影印機、電視、CRT monitor)	化學及機械耐久性
SnO <sub>2</sub>	觸控螢幕(Touch panel)	低成本、耐久性
Ag、ITO	電磁屏蔽(電腦、通訊設備)	低電阻
TiN、TC	隱形保全電路(櫥窗玻璃)	透明、紫外線防護
SnO <sub>2</sub>	防止刮傷(條碼閱讀機)或宵小破壞、塗鴉	超強耐久性

### 1-3 透明導電氧化物的成膜技術

透明導電薄膜的成膜方法大致可以區分成物理性與化學性兩種，化學性的方法常見的有噴霧熱分解法、浸漬法、塗佈法、化學氣相沉積法(Chemical Vapor Deposition, CVD)；物理性的方法常見的有真空蒸鍍法(Evaporation)、磁控濺鍍法(Magnetron sputtering)、電弧放電，而物理法中最具代表性並且為透明導電薄膜量產技術的方法便是磁控濺鍍法，本文特別將量產使用的磁控濺鍍法與本實驗使用的浸漬法相互比較，作為參考。

磁控濺鍍<sup>6 7</sup>是將磁鐵置於靶材後方以捕捉及限制靶材前的電子，此裝置產生更多的二次電子使電漿中離子化速率增加，而使靶材上離子轟擊的速率增加，二次離子對靶材的表面原子物理性的轟擊，這些擊出來的原子經由真空反應室遷移最後附著在基材表面，形成薄膜，如圖 1-5 所示。磁控濺鍍的優點有適用的材料範圍廣，可用於合金、金屬、絕緣體，濺鍍粒子的運動可以忽略重力的影響使表面的成膜均勻，缺點就是磁控濺鍍的成膜速率慢，並且無法提供一個階梯覆蓋(Step Coverage)良好的沉積薄膜，還有影響薄膜的參數繁雜，例如：基板溫度、靶材與基板的距離、轟擊離子的入射角、轟擊離子的質量與能量...等等，再加上量產的磁控濺鍍設備價和磁控濺鍍靶材價格相當昂貴<sup>8</sup>，相較化學法中的浸漬法，具有設備相對簡單廉價，不需要真空環境，薄膜的片電阻可由製程的參數大幅度的調整，又容易製作大面積的薄膜，消耗較少的材料...等等的優點，自然有吸引人的地方。



▲圖 1-5 TCO 薄膜磁控濺鍍示意圖

#### 1-4 研究動機

利用濕式化學法製作氧化銦錫薄膜的研究，早在 1980 年代就有文獻在討論了，但是 ITO 的成膜方法有許多種，像是噴霧熱分解法、浸漬法、塗佈法、化學氣相沉積法... 等等，並且在濕式的成膜技術中又包含許多不同配製方法的漿料，像是 Tomonaga H. 和 Moritomo T 的實驗中利用 0.1 莫耳的 Indium nitrate，0.2 莫耳 Ethylene glycol 和 0.05mole 的 4-pentanedione 調配成化學漿料，然後利用旋轉塗佈法製作 ITO 薄膜<sup>9</sup>，而 Alam M. J. 和 Cameron D. C. 的實驗中是利用  $\text{InCl}_3$  與  $\text{SnCl}_4$  調配成化學漿料，利用浸漬法製作 ITO 薄膜<sup>10</sup>，從參考文獻中便得知不同的漿料配上不同的成膜技術所製作出來的 ITO 薄膜具有不同的性質；加上磁控濺鍍法的快速成長，相關領域的研究，大部分都朝向磁控濺鍍去研究與發展，所以在浸漬法—ITO 奈米懸浮液成膜的文獻就相對偏少，對於薄膜厚度、材料透光性及薄膜成份與薄膜結構的敘述不多有其必要將浸漬法—ITO 奈米懸浮液加以詳細的探討。

## 1-5 研究方法與目的

### 1-5-1 研究方法

本次實驗的材料有石英玻璃與浸漬漿料，基材選用的是石英玻璃（ $50\times 50\times 1\text{ mm}^3$ ）。此種玻璃具有耐高溫、高硬度、抗腐蝕和低膨脹係數的特性；漿料是氧化銦錫奈米粒子懸浮液，其中氧化銦錫的粒子大小約在 20~30nm，均勻的分散在懸浮液中，平時存放在低溫的環境中避免溶劑的揮發而減少；實驗時將基材浸漬在 ITO 漿料中，再以設定好的拉速將它緩慢升起，浸漬完後的試片先送去烤箱預烤，把試片上的溶劑蒸發，接著利用不同的熱處理條件進行燒結熱處理，在高溫下將氧化銦錫粒子燒結，得到多孔性的氧化銦錫薄膜。

### 1-5-2 研究目的

熱處理條件包括氣氛與控制溫度兩種，實驗將通入不同的熱處理氣體和改變不同熱處理溫度來進行實驗，用以觀察燒結溫度對於晶體結構的改變以及高溫下氣氛對 ITO 的影響。



## 第二章 文獻回顧

### 2-1 銦、錫的基本性質

銦是地球上的稀有礦物，和銀一樣稀少，佔地球地殼重量的百萬分之零點一，銦不能以游離態存在，也不能形成獨立的礦物，主要是從鋅、鉛礦物的副產品中提取銦。銦在常溫下不易與空氣發生反應，燃燒時呈藍紫色火焰，生成黃色的氧化物 $\text{In}_2\text{O}_3$ ，銦具有一種特殊性質，熔融時能貼附或潤濕清潔的玻璃和其他材料的表面，所以ITO對玻璃的附著性佳。

錫是一種質地柔軟帶有淡藍色彩的銀白色金屬，在反射爐中用煤還原錫石可得金屬錫，無毒，延展性好，錫與空氣中的氧反應，自發形成二氧化錫保護膜，能保存純錫的顏色，錫有兩種不同形式或兩種同素異形體：白錫和灰錫。

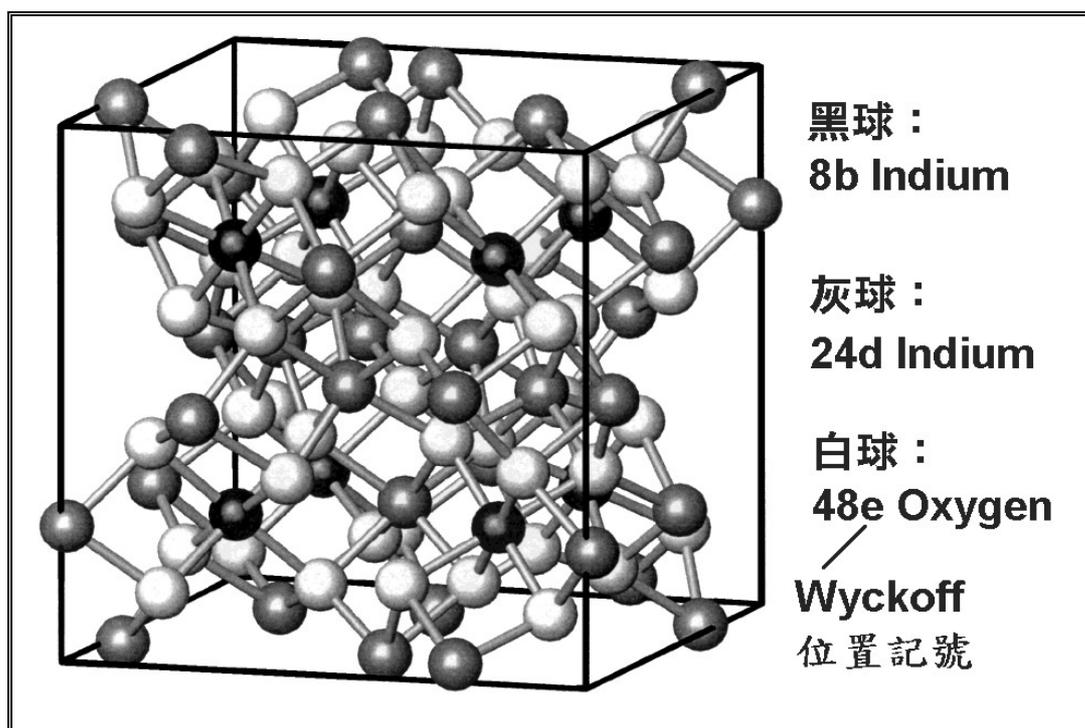
其餘有關銦、錫的基本材料特性請參考表 2-1。

▼表 2-1 銦、錫的材料特性

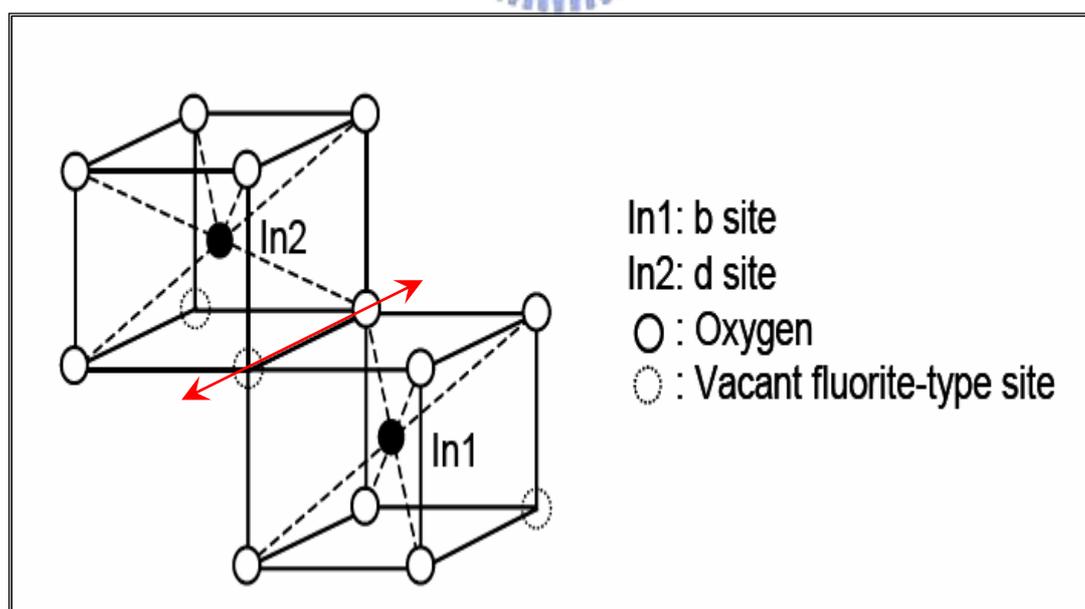
材料性質	銦(In)	錫(Sn)
原子序	49	50
原子量	114.82	118.69
比重( $\text{gw}/\text{cm}^3$ )	7.31	5.75
熔點( $^{\circ}\text{C}$ )	156.61	231.88
沸點( $^{\circ}\text{C}$ )	2080	2260

## 2-2 氧化銦 ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) 晶體結構

氧化銦屬於n型半導體，熔點為  $1900^\circ\text{C}$ ，理論計算的密度為  $7.12\text{g}/\text{cm}^3$ ，原子晶格常數為  $1.0118\text{nm}^{11}$ ，其晶體結構在常溫常壓下為fluorite-related cubic bixbyite結構(與 $\text{CaF}_2$ 類似)，每一個單位晶胞內有 16 組 $\text{In}_2\text{O}_3$ ，圖 2-1 是氧化銦在常溫常壓下的晶體結構圖，16 組分成 8 個b site與 24 個d site兩種形式，總共有 80 個原子，因為 $\text{In}_2\text{O}_3$ 的結構與 $\text{CaF}_2$ 單晶相似，所以由兩者的原子數目相比可知 $\text{In}_2\text{O}_3$ 缺少了  $1/4$  的氧離子，分別是b site與 d site各缺  $1/4$  個氧離子，b site缺的位置剛好為六邊形對稱的端點，d site缺的位置則是在平面上的對稱點，空缺的位置不同，晶格大小也不一樣，b site的大小為  $0.218\text{nm}$ ，d site分別為  $0.213$ 、 $0.219$ 、 $0.223\text{nm}$ ，圖 2-2 分別有b、d site的晶格大小與位置關係圖；氧化銦錫這種Bixbyite結構是由氧八面體排成一列的『稜共有』結構(圖 2-2 中的雙箭頭)，這種鎖狀的特殊結構能讓這些陽離子互相接近，使他們的空S軌域重疊，提供了載子電子的傳導路徑，軌域重疊程度越高，載子越容易移動，如此一來便具有導電性。



▲圖 2-1  $\text{In}_2\text{O}_3$  晶體結構圖<sup>5</sup>



▲圖 2-2  $\text{In}_2\text{O}_3$  晶體結構中的 b site 與 d site 圖

## 2-3 金屬氧化物的導電原理

### 2-3-1 電阻、電阻係數與片電阻<sup>12</sup>

電阻(Resistance)是物質中阻礙電子流動的能力，同時使電能轉換為熱能之性質，也稱電阻值，單位為 $\Omega$ ，常用 R 來表示，其大小與導線長度成正比，與截面積成反比，可用 2-1 式來表示。其中  $\rho$  稱為電阻係數或是電阻率，屬於材料特性，單位為 $\Omega \cdot \text{cm}$ ，為導電率之倒數。

量測薄膜導電性最常用的方法就是量測片電阻(Sheet resistance)，用 $R_s$ 表示，單位 $\Omega/\square$ 表示， $\square$ (square)是用來示意片電阻的意思不具有單位，用來區分薄膜與塊材的符號，其片電阻的單位還是 $\Omega$ ，可用 2-2 式來說明。

$$R = \rho L / A = \rho L / (WT) \dots\dots\dots(2-1)$$

$\rho$ ：電阻係數( $\Omega\text{-cm}$ )

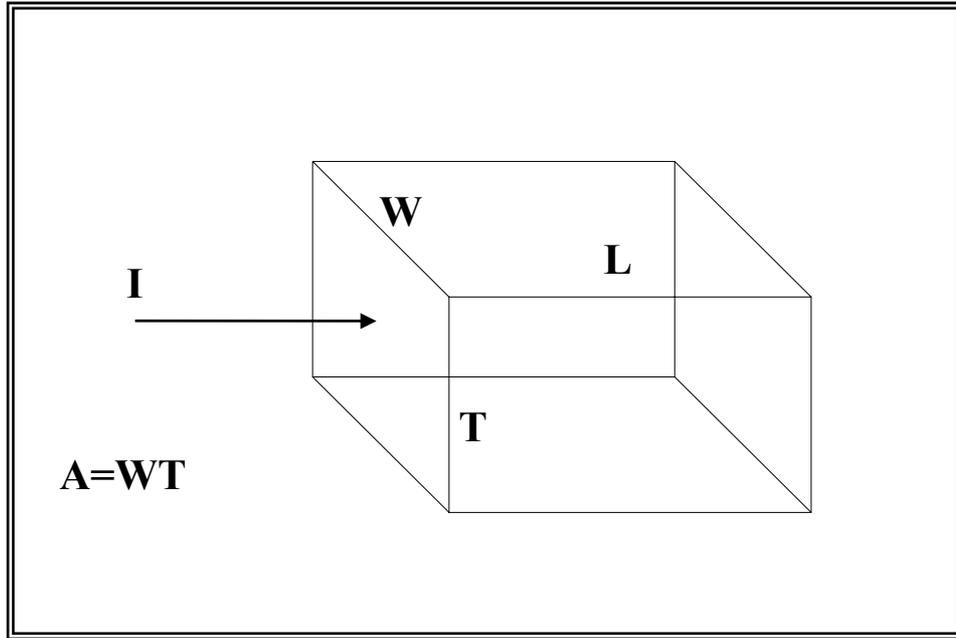
L：長度(cm)

A：面積( $\text{cm}^2$ )

T：薄膜厚度(cm)

考慮電流通過某方塊，其幾何形狀如圖 2-3 所示，其中截面積(A)可表示為寬度與厚度的乘積( $W \times T$ )，由於薄膜的長與寬遠大於高，所以可以假設  $L=W$ ，所以消去變成 2-2 式，而得到片電阻。

$$R_s = \rho / T \dots\dots\dots(2-2)$$



▲圖 2-3 正方形薄膜

### 2-3-2 氧化銦錫的導電原理

#### i. 晶體結構對導電性的影響：

金屬原子與氧原子鍵結時，傾向於失去電子而成為陽離子，而在金屬氧化物中，具有 $(n-1)d^{10}ns^0$ 電子組態的金屬陽離子，其S軌域會做等向性的擴展，氧化銦錫晶體中具有Rutile鎖狀結構，能夠讓這些陽離子相當接近，使它們的S軌域重疊，提供了傳導路徑；再加上可移動的載子，便具有導電性了。也就是說材料要導電必須具備攜帶電荷的載子與可提供載子可高速移動的路徑<sup>13</sup>，可由 2-3 式來說明。

$$\text{導電率 } \sigma = n_q e \mu \dots\dots\dots(2-3)$$

$n_q$ ：載子密度 ( $\text{cm}^{-3}$ )

$e$ ：電子之電量 ( $1.6 \times 10^{19}$  庫倫)

$\mu$ ：載子之遷移率 ( $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ )

遷移率  $\mu$  表示為 2-4 式，其中  $\tau$  為 Relaxation time，定義為載子移動時，由一次散射到下一次散射的時間，遷移率(Mobility)與結晶構造、雜質種類及其含量有關。

$$\text{遷移率 } \mu \equiv |v|/E = e\tau/m^* \dots\dots\dots(2-4)$$

$v$  : Drift velocity

$E$  : 電場

$e$  : 電子電量

$m^*$  : 載子的有效質量

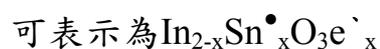
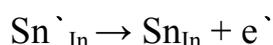
$\tau$  : Relaxation time

$m^*$  為載子的有效質量， $m^*$  越小載子在電場中的移動越快( $\mu$  越大)。當相鄰原子的電子軌域重疊程度(交互作用)大時，載子較容易由一個原子移動到另一個原子，導電率也就越好；影響導電性的另一個因素是載子的生成及濃度，下面接著繼續討論。

ii. 載子的生成對導電性的影響:

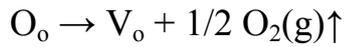
影響導電性另一項因素是載子的生成，TCO中要產生載子，必須有適當的缺陷才能有效的產生載子，載子濃度直接影響導電性，ITO載子的生成機制有兩種<sup>13</sup>：(如圖 2-4 中的vacancy和substitutional impurity atom)

(a)  $\text{Sn}^{4+}$  取代部分的  $\text{In}^{3+}$  的位置並提供一個自由電子(摻雜):



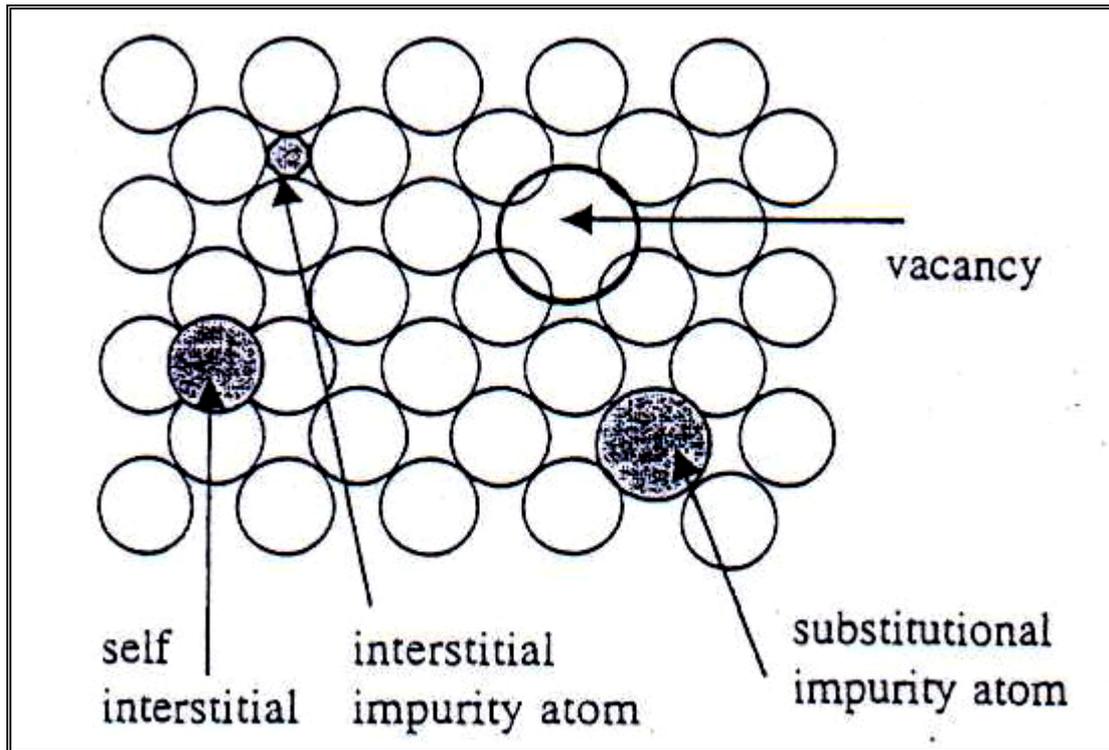
錫取代銦多出一個電子，因此 ITO 為 n-type 的半導體。

(b) 每個氧空位( $V^{\bullet\bullet}o$ )使相鄰的一個In原子可提供兩個自由電子:



可表示為  $In_2O_{3-y} (V^{\bullet\bullet}o)_y e^-_{2y}$

( $^-$ 和 $\bullet$ 分別表示電子或電洞， $Sn_{In}$ 與 $V^{\bullet\bullet}o$ 都是施主)



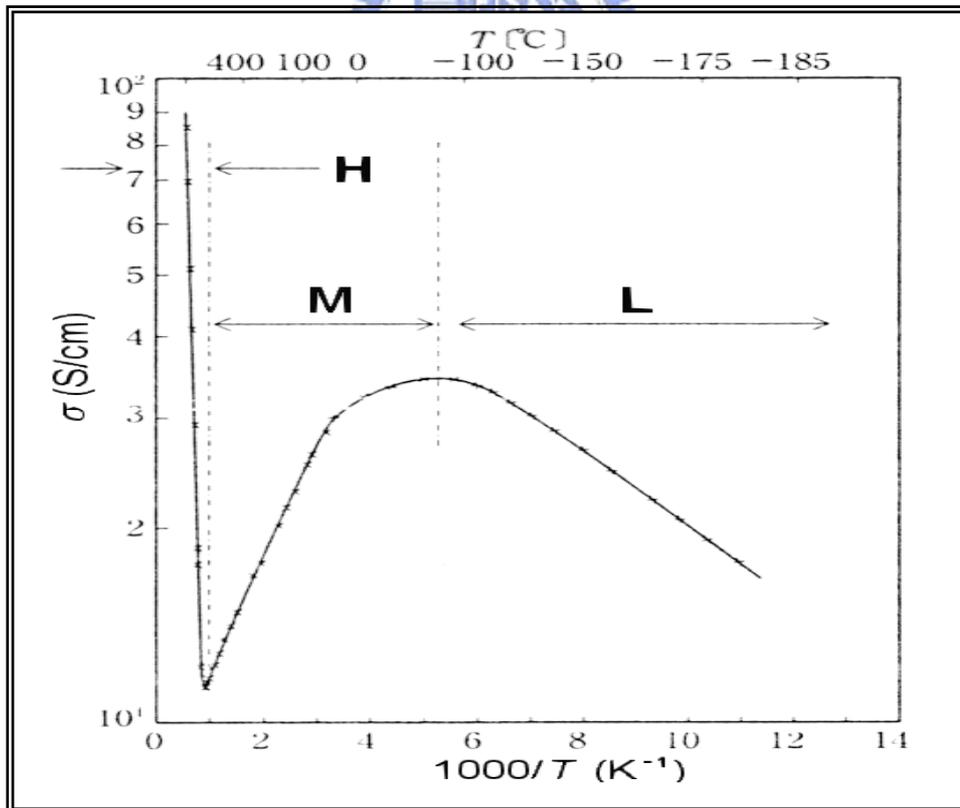
▲圖 2-4 晶格中的缺陷<sup>13</sup>

### iii. 溫度和載子濃度對導電性的影響：

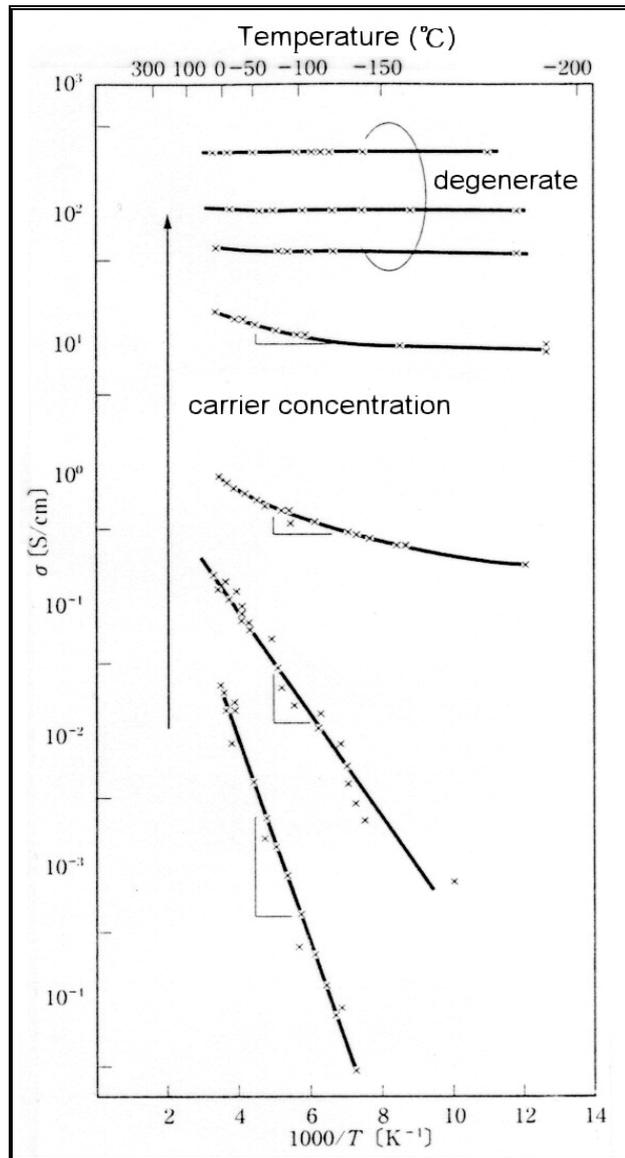
ITO透明導電膜，對於其電性的解釋大致和半導體相同，觀察  $In_2O_3$  單晶導電率與溫度的關係，其變化狀態與Si類似，如下圖 2-5 所示。低溫（L區）時的載子（電子）是由摻入的施主雜質Sn提供，溫度上升時由施主能階激發到導帶的電子也增多，所以導電率也增加。當溫度上升到某個程度，所有施主能階的電子都被激發到導帶，這時載子的數量不再增加，但晶體的热振動卻隨溫度上升而加劇，使載子的散射也加劇，因此導電率隨溫度上升而下降（M區）。最

後當溫度上升到某個程度，連價帶的電子也被熱激發到導帶，因此導電率再度隨溫度上升而增大（H區）。

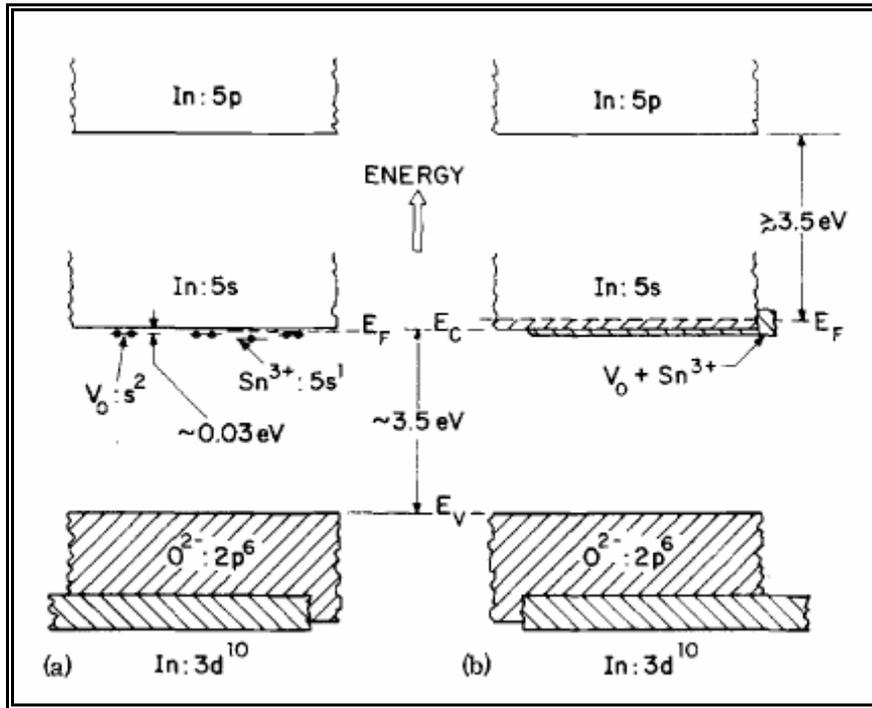
要控制導電率必須有適當的缺陷，圖 2-6 是SnO<sub>2</sub>薄膜導電率隨溫度變化圖，從圖中可以看出在不同溫度下的載子濃度也不一樣，隨著載子濃度的增加，導電率也上升，而活化能則降低。當載子濃度很高的時候導電率變的幾乎跟溫度無關，或是呈現與金屬相同的溫度傾向，這是因為載子濃度很高時，Fermi能階進入導帶，成為所謂的 Degenerate 半導體，這時TCO會呈現金屬狀態。由Fan和Goodenough提出的Sn:In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>能帶模型(圖 2-7)說明<sup>14</sup>在低摻雜中，因為Fermi能階位在能隙上，需要提供熱能才會激發到導帶，載子濃度高的時候Fermi能帶直接就位在價帶上，則導電性則與溫度無關，與圖 2-6 互相呼應。



▲圖 2-5 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>單晶導電率與溫度的關係<sup>5</sup>



▲圖 2-6 SnO<sub>2</sub>薄膜導電率隨溫度的變化<sup>5</sup>



▲圖 2-7 Fan和Goodenough 建立的ITO價帶模型 (a)低摻雜 (b)高摻

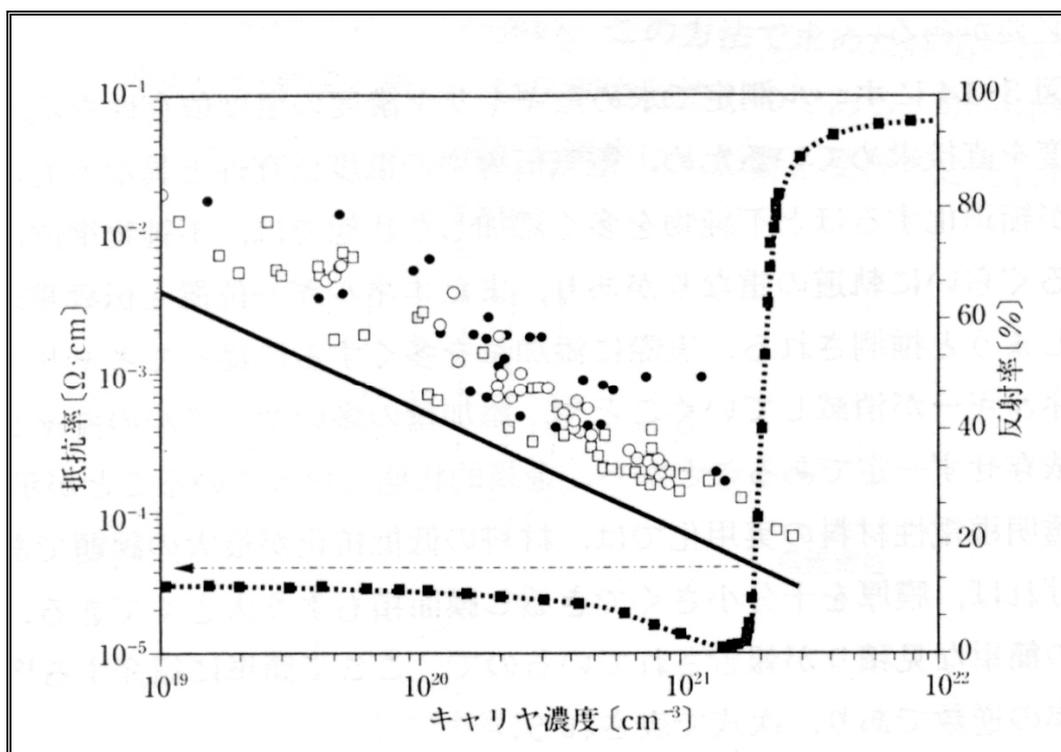


#### iv. 載子的散射機制

由式子 2-3 中，我們知道提高載子濃度與遷移率，就可以提高導電率，但理論上是有最低電阻，Bellingham, Phillips和Adkins<sup>15</sup> 就提出理論上最低電阻率  $4 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ ，最高遷移率為  $90 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$  (圖 2-8)，其原因就是因為摻雜物離子造成的載子散射，使電阻無法下降，一般來說載子的散射機制有下列五種<sup>5</sup>：

- (1) 摻雜物離子散射(遷移率 $\mu_i$ )
- (2) 中性摻雜物散射(遷移率 $\mu_n$ )
- (3) 晶界散射(遷移率 $\mu_g$ )
- (4) 晶格振動散射(遷移率 $\mu_l$ )
- (5) 差排散射(遷移率 $\mu_d$ )

各種機制的綜合效應可表示為  $1/\mu = 1/\mu_i + 1/\mu_n + 1/\mu_g + \dots$ ，當提高載子濃度到某個程度時，游離摻雜機制會提高而降低遷移率，導電率也隨之減少，所以無限制的提高載子濃度並不會提升電阻率。



▲圖 2-8 只有摻雜物離子存在時的電阻率與載子密度關係圖<sup>5</sup>

## 2-4 金屬氧化物的光學性質

### 2-4-1 TCO 的透光原理

TCO 的光穿透、反射與吸收光譜的代表圖如圖 2-9 所示。當入射光能量大於能隙時，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是由能隙決定，也就是圖 2-9 的綠色虛線。

典型的金屬和 TCO 其載子處於一種電漿狀態，與光的交互作用很強。當入射光的波長大於某個波長時，入射光會被反射，這個由

電漿頻率決定的波長，對金屬而言是在紫外線區，而對 TCO 而言是在紅外線區(圖 2-9 紅色的箭虛線)，也就是長波長端。所以金屬在一般狀況下是不透明的，而 TCO 恰好能讓可見光穿透而成為透明導電膜。

在長波長端所決定的波長是由 Drude 的古典理論來解釋的，由 2-5 式表示電漿頻率( $\omega_p$ )。

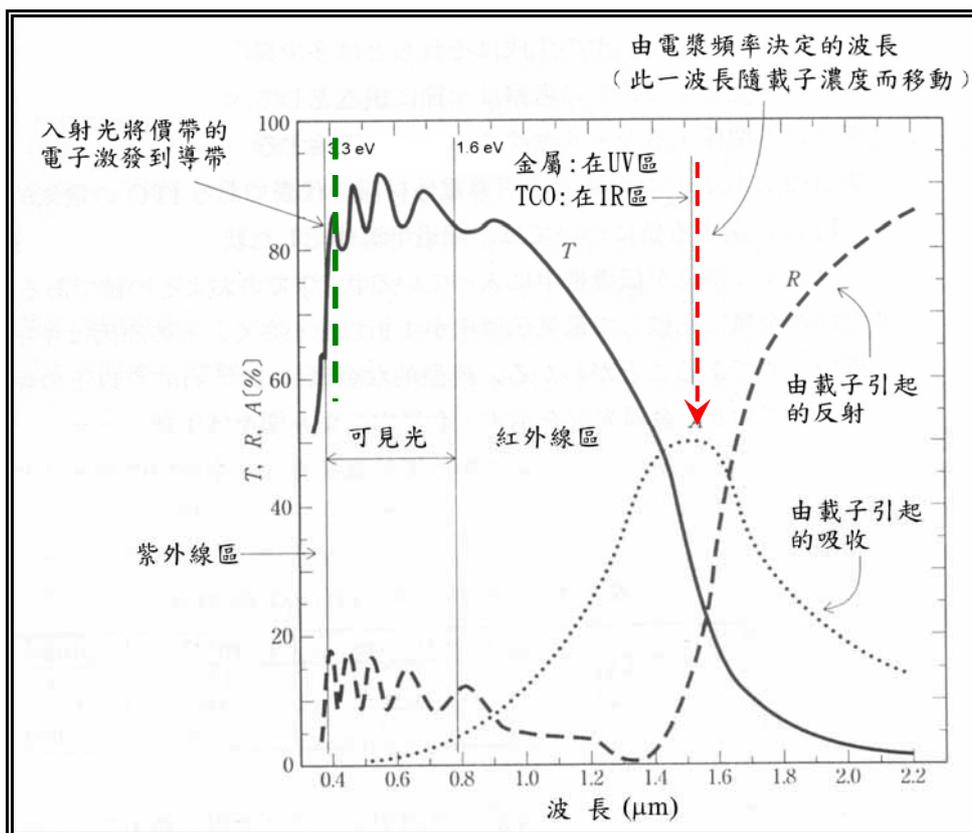
- (1) 當  $\omega < \omega_p$  時，電磁波反射，所以無法穿透。
- (2) 當  $\omega = \omega_p$  時，電荷密度以電漿頻率震盪，所以光線吸收。
- (3) 當  $\omega > \omega_p$  時，電磁場為一空間震盪函數，光線穿透。

從 Drude 理論中表示圖 2-9 中的紅色箭頭是由電漿頻率所決定的波長，當載子 N 增加，電漿頻率( $\omega_p$ )也隨之增加，導致光吸收的範圍也由近紅外線擴展到可見光(圖 2-9 的紅色虛線往左邊方向移動)，因此載子密度也將會影響其透光性。

電漿頻率：

$$\omega_p^2 = \left( \frac{Ne^2}{\epsilon_0 \epsilon_\infty m_\infty} \right) \dots\dots\dots (2-5)$$

- N : 載子密度( $\text{cm}^{-3}$ )
- e : 電子電荷(庫倫)
- $\epsilon_0$  : 真空中的介電係數
- $\epsilon_\infty$  : 高頻介電係數
- $m_\infty$  : 傳導有效質量

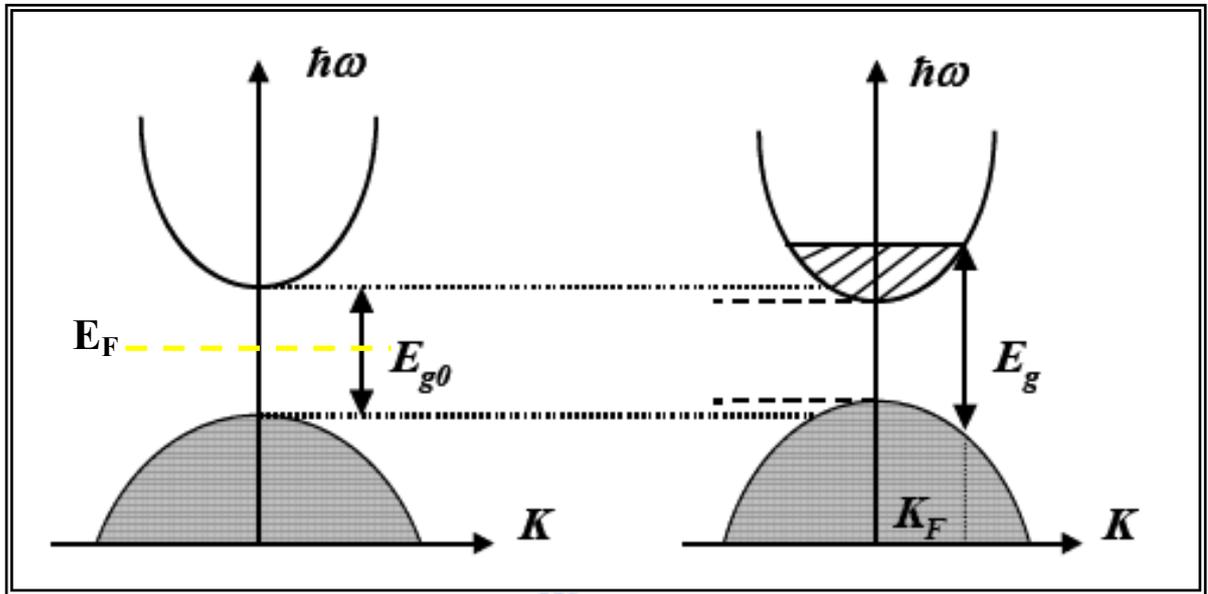


▲圖 2-9 TCO的光穿透、反射與吸收光譜的代表圖<sup>5</sup>

## 2-4-2 Burstein-Moss Shift 效應(BM-Shift)

BM-Shift是由Burstein和Moss兩個人在1954年發現的<sup>16</sup>。當試片沒有摻雜載子的情況，費米能階就位在能隙的中間，導帶上面沒有載子，參考圖 2-10 的黃色虛線，當試片摻雜載子的時候就出現Burstein和Moss兩種效應，首先是生成的載子會佔據導帶的底部，使原來有能力將價帶電子激發到導帶的光無法激發到導帶，如果要生成載子，必須提供更高的能量將位在價帶的電子激發到導帶，這樣的現象就是Moss效應；圖 2-10 顯示生成載子的試片，其導帶與價帶的空隙變的比沒有載子的空隙來的小，這樣的改變稱為Burstein效應，因為由透光率量測能階只能觀察到吸收端的移動，能隙變化效應(Burstein效應)和載子佔據導帶的效應(Moss效應)並無法簡單的區別，所以合稱BM-Shift效應，然而一般認為實質上Moss效應應該會

比較大所以BM效應使 $E_g$ 變大，所以短波長端的界線會向高能量的方向移動而使「透光窗戶」變大。



▲圖 2-10 BM-Shift示意圖<sup>16</sup>

### 2-4-3 ITO 載子密度和遷移率與光學性質的關係

從G.Frank and H.Köstlin的文獻中<sup>17</sup>得知，對ITO薄膜而言可見光的吸收率與 $n_q/\mu$ 成正比(2-6式)，一般對TCO的要求是希望可見光的吸收量要低，也就要求 $n_q/\mu$ 要低；然而從紅外光反射量與 $n_q$ 和 $\mu$ 的關係中(2-7式)得知， $n_q\mu$ 的值提高，紅外光的反射也增加，因為 $n_q\mu$ 的值高也就表示導電性變好，所以當導電率變好，對紅外光的反射也增加了，由 2-6 式與 2-7 式可知導電率與透光率往往不能兼顧，所以假如希望可見光的吸收量要低和薄膜導電性要好，只能要求 $\mu$ 要越高越好， $n_q$ 則是有一個最佳值，要從實驗中獲得。

$$A \propto \frac{n_q d}{\mu} \dots\dots\dots(2-6)$$

A : spectral absorption

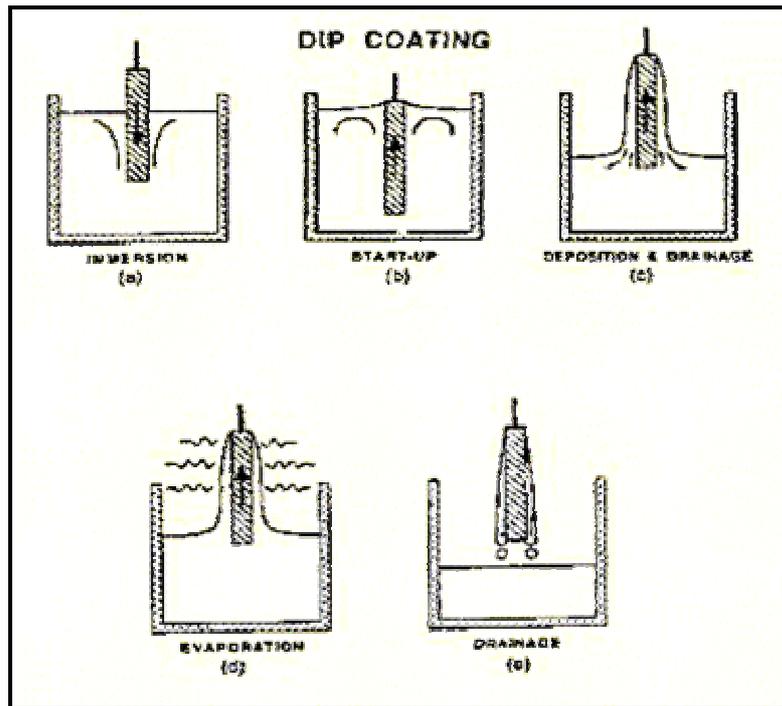
$$R = 1 - \frac{4\epsilon_0 C_0}{e} \frac{1}{n_q \mu d} \dots\dots\dots(2-7)$$

R：紅外光反射  
 $n_q$ ：載子濃度( $\text{cm}^{-3}$ )  
 $\mu$ ：移動率( $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ )  
d：薄膜厚度(nm)

## 2-5 浸漬法(Dip coating)

浸漬法屬於塗佈法中的其中一種，在鍍膜的過程中總共可以分成五個步驟：(a)將試片浸漬於漿料中 (b)將試片拉升 (c)漿料塗佈在試片上 (d)漿料中的溶劑蒸發 (e)漿料排出 (圖 2-11)。

浸漬法中機台的震動與漿料的流動性對試片的均勻性有較明顯的影響，降低機台的震動與減少漿料的流動都可以增加薄膜的均勻性，當步驟(c)拉起的同時漿料會受到機台的震動而擾動，擾動越小附著上玻璃基板的 ITO 越均勻，所以將控制拉升速度來避免機台的擾動，當拉速慢的時候，步進馬達所需要提供的力量較小，所以拉升時造成的擾動比較小，試片離開漿料的時間也比較長，有較足夠的時間可以讓漿料受重力的影響而均勻的塗佈；當拉升的同時，實驗設備上還增加了加熱燈管，加熱燈管可以使漿料的溶劑快速的揮發降低漿料的流動性，經過浸漬後的試片可以藉由熱處理，提高薄膜的導電性和透光度。



▲圖 2-11 Dip coating 步驟圖

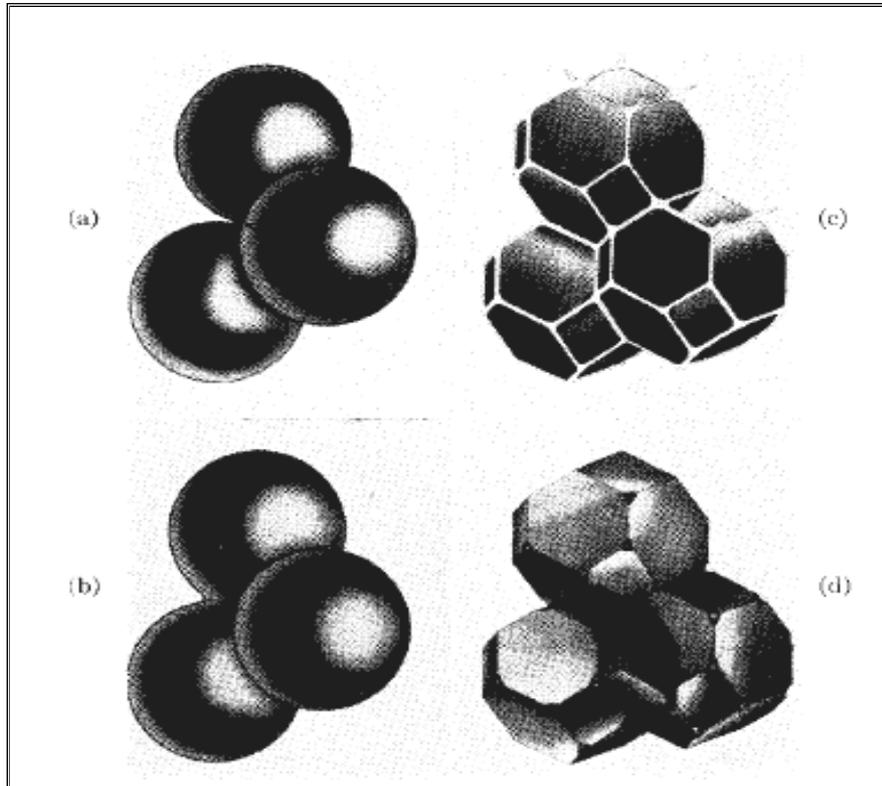
## 2-6 熱處理(Heat treatment)

前人的參考文獻中知道熱處理可以改善ITO薄膜的電性<sup>10 18 19</sup><sup>20</sup>，文獻中提到熱處理可以改變其晶體結構，也可以增加載子移動率；當加熱的溫度低於材料本身的熔點時，稱此熱處理為燒結(Sintering)，燒結的主要目的為提供熱能使相鄰的晶粒可以破壞晶界的相互作用和提供能量使晶粒成長，燒結的主要的過程有三部份<sup>21</sup>：(參考圖 2-12)。

- (1) 回復期：提供能量是材料內部應力減少，晶粒的差排線減少。
- (2) 再結晶期：核形成(Nucleation)發生，開始發生燒結的情形。
- (3) 晶粒成長期：晶粒逐漸變大。

熱處理溫度夠高，加熱時間夠久，可以使氧化銻錫晶粒成長，電子獲得較好的傳導路徑使電阻率下降。Hiroyuki Tomonaga和Takeshi Morimoto<sup>9</sup>在實驗中發現ITO在空氣中燒結後接著在氮氣中

燒結，燒結溫度到  $700^{\circ}\text{C}$ ，可以獲得較低的電阻率  $3\sim 4\times 10^{-4}\Omega\cdot\text{cm}$ ，較好的穿透率 $\sim 90\%$ 。



▲圖 2-12 晶粒燒結過程圖 (a)未熱處理前的相鄰晶粒 (b)回復期 (c)再結晶期 (d)晶粒成長期<sup>21</sup>

## 2-7 四點探針的量測原理

由圖 2-13 中發現量測電阻一共有 $R_T$ 、 $R_P$ 、 $R_C$ 、 $R_{SP}$ 、 $R_S$ 這些電阻，如果用一般的兩點探針式的量測儀器(如三用電錶)來量測片電阻，會造成實驗上的嚴重誤差，用 2-8 式加以說明：

$$R_T = V/I = 2 R_P + 2 R_C + 2 R_{SP} + R_S \dots \dots \dots (2-8)$$

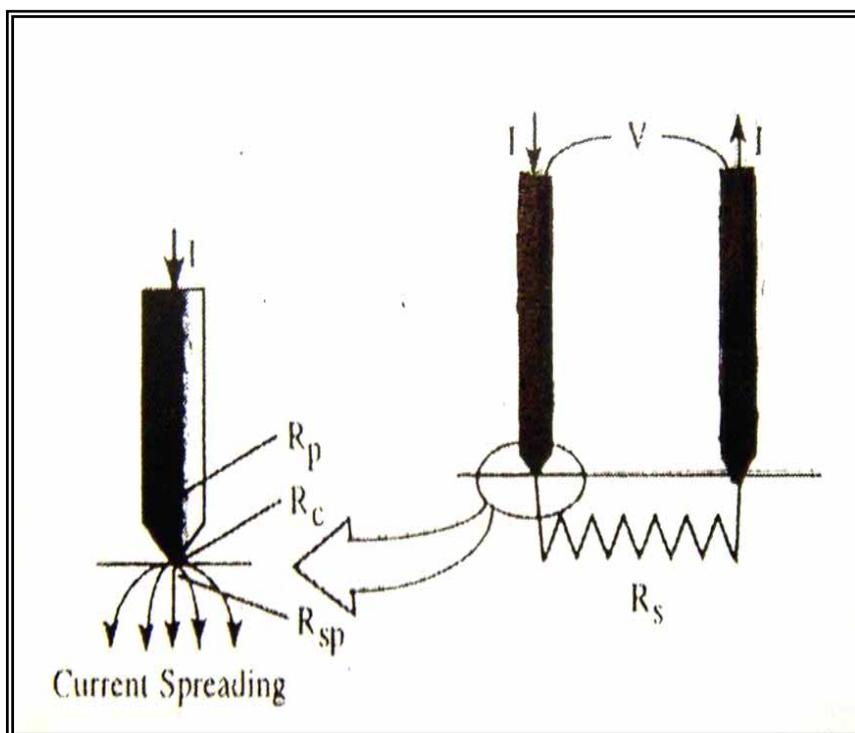
$R_T$  : Total resistance

$R_P$  : The probe resistance

$R_C$  : The contact resistance

$R_{SP}$  : The spreading resistance

$R_S$  : The sample resistance



▲圖 2-13 探針上的電阻種類

四點探針的量測原理<sup>22</sup>可以分成 1.bulk sample 2.thin sheet這兩種，配合圖 2-14 加以推導。

1. Bulk sample (t 是薄膜厚度；s 是探針間距)：

當  $t \gg s$  時，稱為 bulk sample，我們推測電流流出是以球狀的方式放電，然後我們計算  $X_1$  到  $X_2$  間的電阻。

根據電阻率的定義我們得到 2-9 式。

$$\Delta R = \rho \left( \frac{dx}{A} \right) \dots \dots \dots (2-9)$$

X1 到 X2 的電阻等於 X1 積分到 X2 得到 2-10 式。

$$R = \int_{x_1}^{x_2} \rho \frac{dx}{2\pi x^2} = \frac{\rho}{2\pi} \left( -\frac{1}{x} \right) \Big|_{x_1}^{x_2} = \frac{\rho}{2\pi} \left( -\frac{1}{2s} + \frac{1}{s} \right) = \frac{1}{2s} \frac{\rho}{s\pi} \dots \dots \dots (2-10)$$

$$R = \frac{V}{2I} \dots \dots \dots (2-11)$$

因為 2-10 式等於 2-11 式，置換過後得到電阻率為 2-12 式。

$$\rho = 2\pi s \left( \frac{V}{I} \right) \dots \dots \dots (2-12)$$

## 2. Thin sheet :

當  $t \ll s$  時，稱為 thin sheet，現在我們用環形的電流取代球狀的電流，所以面積變成  $2\pi xt$ 。

$$R = \int_{x_1}^{x_2} \rho \frac{dx}{2\pi xt} = \int_s^{2s} \frac{\rho}{2\pi t} \frac{dx}{x} = \frac{\rho}{2\pi t} \ln(2s - s) = \frac{\rho}{2\pi t} \ln 2 \dots \dots \dots (2-13)$$

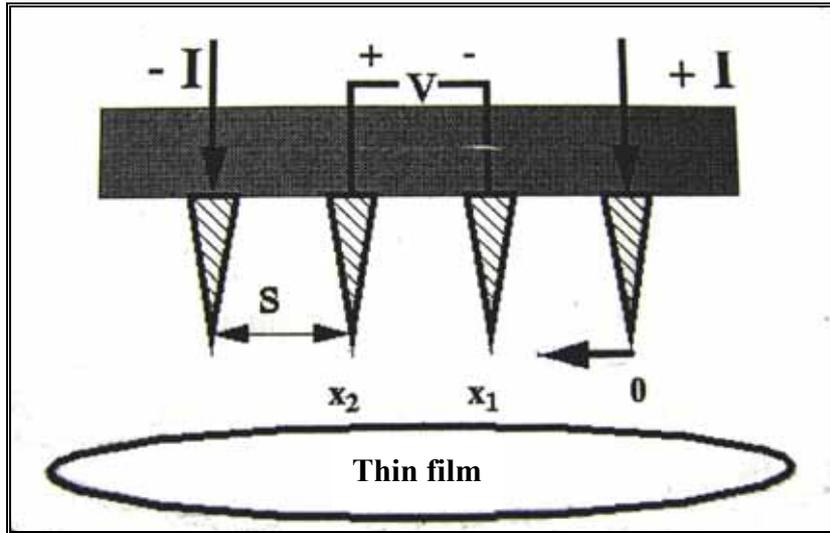
2-13 式與 2-11 式相等，置換過後得到電阻率 2-14 式。

$$\rho = \frac{\pi t}{\ln 2} \left( \frac{V}{I} \right) = 4.532t \left( \frac{V}{I} \right) = kt \left( \frac{V}{I} \right) \dots \dots \dots (2-14)$$

因為  $R_s = R/t$  所以將 2-14 式除上  $t$  得到片電阻 2-15 式。

$$R_s = \frac{\rho}{2\pi t} \ln 2 \div t = \frac{\pi}{\ln 2} \left( \frac{V}{I} \right) = k \left( \frac{V}{I} \right) \dots \dots \dots (2-15)$$

$k$  為修正係數，理想狀態為 4.532。



▲圖 2-14 四點探針示意圖



## 第三章 實驗設備與方法

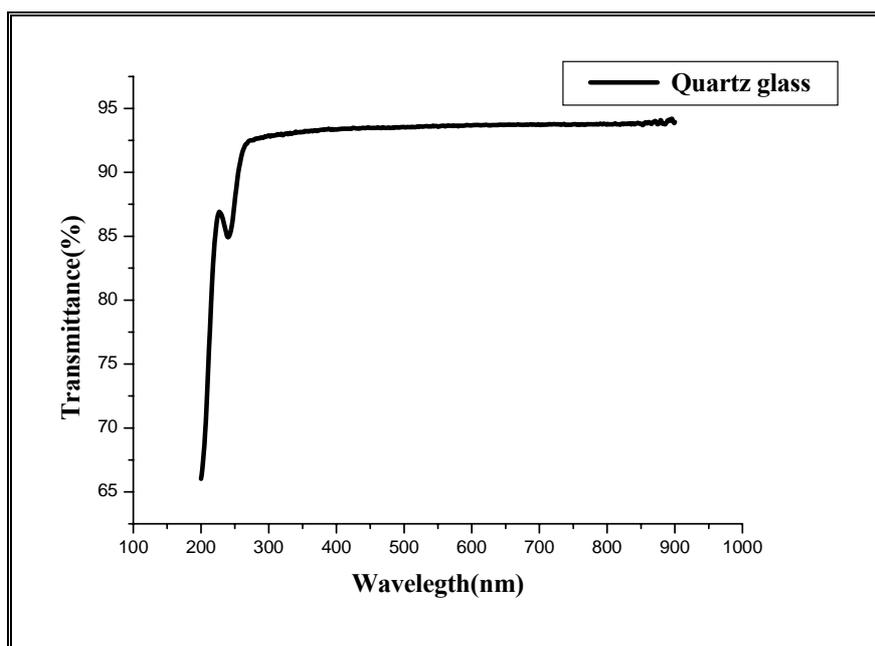
### 3-1 實驗材料

#### 3-1-1 實驗基材—GE124 石英玻璃(Quartz plate)

GE124 石英玻璃(50 mm × 50 mm × 1 mm)具有 99.995%高純度的石英材質，在可見光的區域有高穿透率 90%(圖 3-1)，並且耐攝氏溫度 1100°C，在熱處理實驗中不會因為高溫而導致變形。其餘性質，請參考表 3-1。

▼表 3-1 GE124 玻璃性質

GE124 Materials Properties	
Density (g/cc)	2.2
Thermal Expansion Coefficient (cm/cm °C)	$5.5 \times 10^{-7}$
Softening Point (°C)	1683
Annealing Point (°C)	1215
Strain Point (°C)	1120
Index of Refraction	1.4585
Specific Heat (J/kg °K) (0-50 °C)	670
Compressive Strength (Pa)	$>1.1 \times 10^9$
Young's Modulus (Pa)	$7.2 \times 10^5$
Electrical Resistivity (ohm cm @ 350 °C)	$7 \times 10^9$
Dielectrical Constant (@1MHz)	3.75



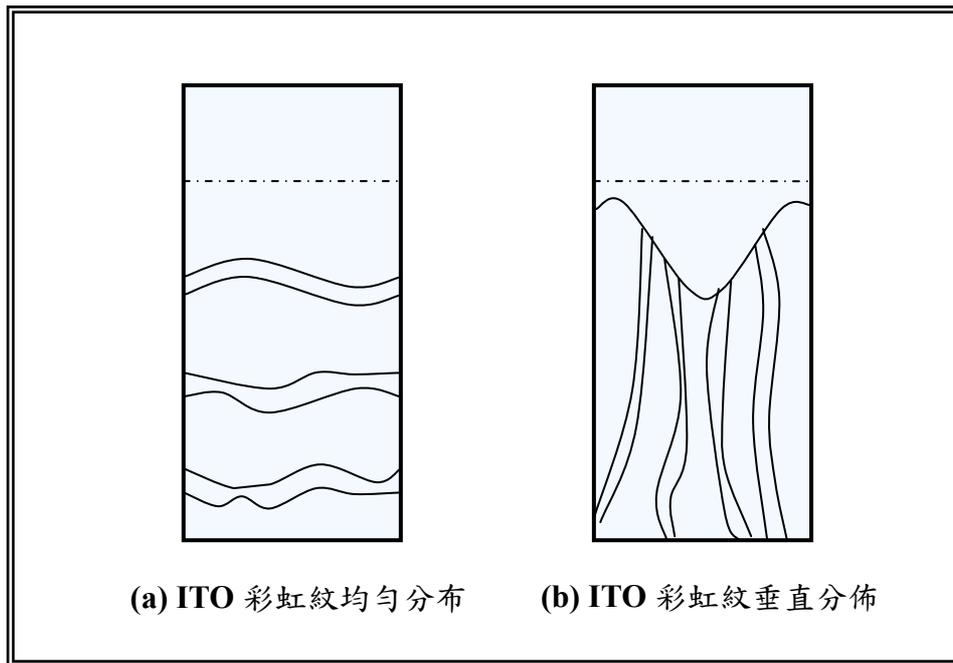
▲圖 3-1 GE124 玻璃穿透率

### 3-1-2 實驗漿料—氧化銦錫奈米粒子懸浮液

氧化銦錫奈米粒子懸浮液是以外觀藍色、粒徑大小 20~30nm 的氧化銦錫粉末為原料，調配成懸浮液狀的透明導電塗料(圖 3-2)，其中銦和錫的莫耳數比為 95.6：4.4；由於成膜粒子的粒徑要低於 100nm 才能減低薄膜的內部及外部光散射，因此必須使用奈米粒子。因為奈米粒子的高表面積容易使粒子凝集，因此奈米 ITO 塗料的粒子要有足夠的分散性，以得到均勻的薄膜；然而過度分散又會導致成膜困難及電阻升高。因此要得到優良的成膜性及低電阻，必須有適當的分散；ITO 薄膜的均勻性也受到漿料壽命的影響，當漿料壽命快到的時候可以觀察到奈米粒子會聚集然後沉澱在瓶底，上層的密度較下層的低，因此漿料的流動性增加，所以當鍍膜的時候，會造成試片上的薄膜厚度不均勻，不均勻的薄膜可以用肉眼觀察到薄膜上面有彩虹紋，彩虹紋呈直線分布，參考圖 3-3 的比較。



▲圖 3-2 奈米氧化銻錫懸浮液



▲圖 3-3 ITO 奈米懸浮液壽命比較圖

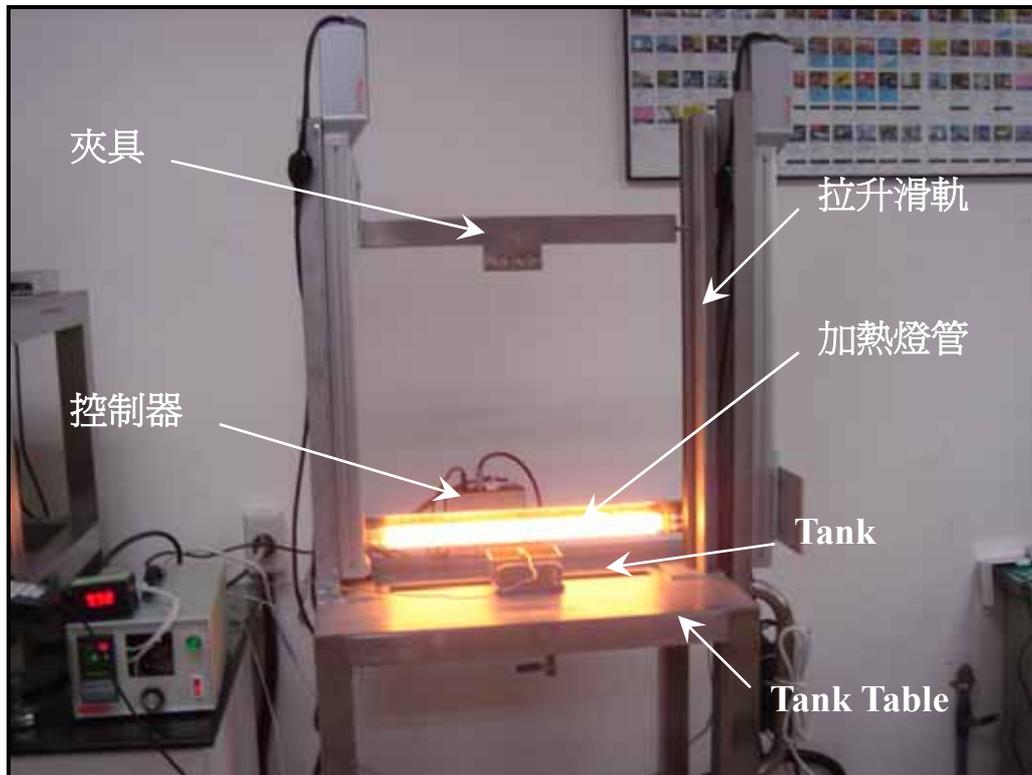
## 3-2 實驗設備

本實驗大致可以分成兩大步驟，前半部是由浸漬鍍膜機台完成鍍膜的工作，後半部再由大型烤箱以及管狀爐分別處理預烤和燒結熱處理，由這兩步驟構成整體的實驗設備。

### 3-2-1 浸漬鍍膜機台

浸漬鍍膜機台（圖 3-4）是由拉升滑軌兩組、加熱燈管一支、試片夾子、Tank、Tank table和控制器兩組所構成，圖 3-4 有相關位置的關係圖；拉升滑軌的行程總共是 500 mm，滑軌最大載重共 30 kg，最低拉速 0.01 mm/s，一支滑軌控制拉升試片，一支滑軌控制加熱燈管。加熱燈管長 50 cm，由電源供應器提供電流到電熱絲快速產生均勻的高溫，高溫使濕式的 ITO 漿料可以快速烘乾，而增加薄膜的均勻性，溫度與電流的關係參考表 3-2。Tank 可以依據試片大小來設計，目前有  $550 \times 450 \times 50 \text{ mm}^3$  ( $300 \times 400 \text{ mm}^2$  玻璃專用) 和  $120 \times 120 \times 25$

mm<sup>3</sup>兩種Tank。



▲圖 3-4 精密鍍膜機台

(工研院材化所-精密鍍膜實驗室)

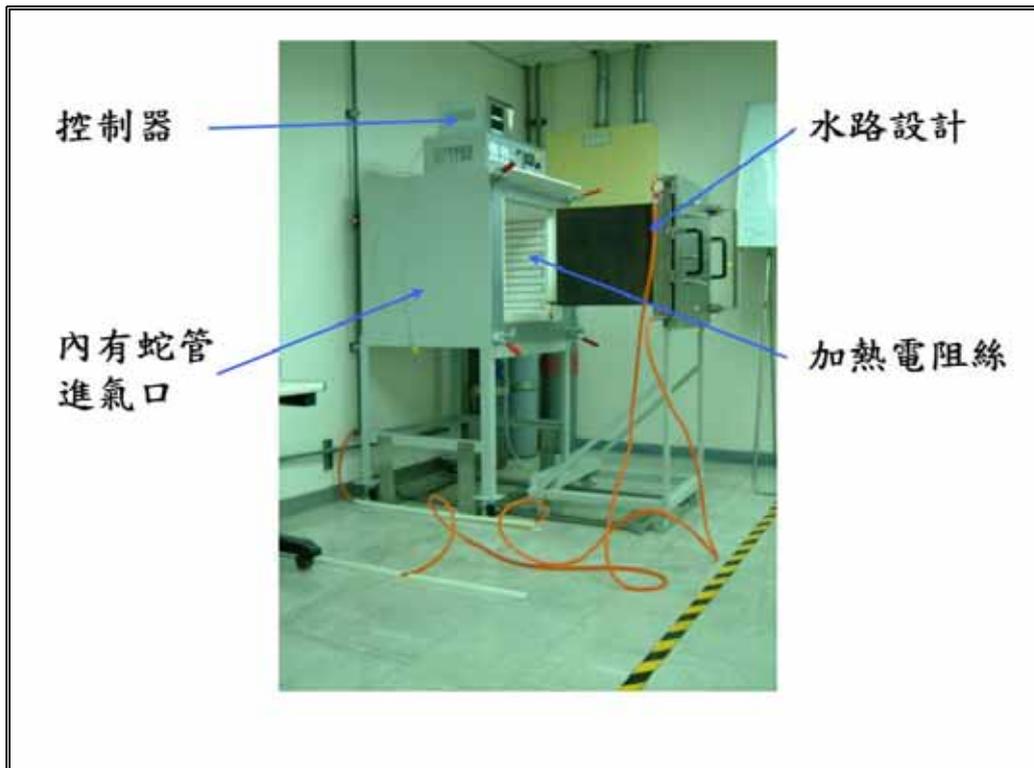
▼表 3-2 加熱燈管電流與溫度的關係表

電流(A)	溫度(°C)	電流(A)	溫度(°C)
5.54	64	8.00	110
5.59	71	8.55	117
6.50	80	9.02	125
7.03	90	9.46	130
7.60	101	10.04	138

### 3-2-2 熱處理器

大型烤箱(圖 3-5)內部採用水路環繞爐門四周，避免溫度過高，烤箱內有蛇管設計，好讓氣體均勻的分布在烤箱內，控制器有安全裝置，最高溫度達 700°C，超過溫度時會自動斷電，停止電流的輸入，避免溫度過高。內部空間分成四層，每層最大面積 60×60 cm<sup>2</sup>，烤箱的缺點在於內部空間過大，四層的溫度不均勻，最上層的溫度會大於設定溫度，最下層的溫度會低於設定溫度，還有散熱的時間過長，加熱到 550°C，需要 100 分鐘才會到達室溫，本實驗用在試片的預烤，一次可以將數個試片做完預烤的動作，到達節省時間的目的以及減少實驗誤差的因素。

管狀爐(Tube Furnace)內層設有石棉以減少熱能的散逸和電阻絲的快速加熱可以提高升溫速率，管狀爐內的石英管因為體積較小，所以很容易就可以控制石英管內的氣氛合管內的溫度，實驗時只需要把試片放在晶舟上並且放入石英管內，將管口密封好，確認溫度計有放在石英管內就可以做高溫熱處理。



▲圖 3-5 大型烤箱



### 3-3 量測設備

#### 3-3-1 四點探針

四點探針測量非常準確，適用於檢測薄膜的電性；由於四點探針針頭非常微小，所以給薄膜的壓力相對就大，所以容易造成薄膜破壞，由圖 3-7 可以加說明四點探真是一種破壞性量測，量測移動時必須先把探針抬起，才可以移動試片，避免嚴重的破壞試片。

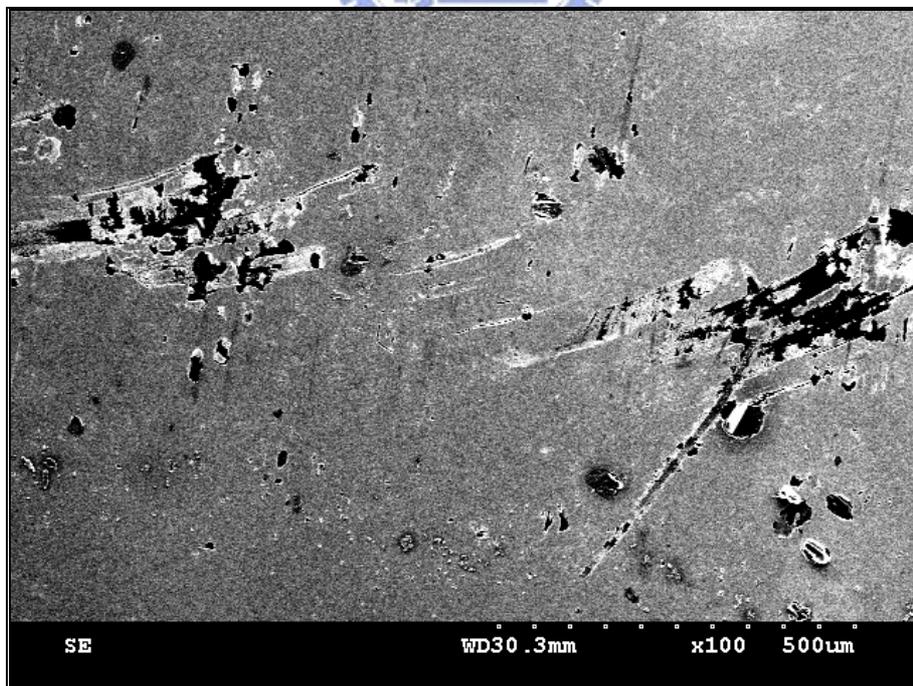
四點探針另外一項作用是觀察膜厚，因為片電阻乘以薄膜厚度得到電阻率，因為電阻率為定值，所以薄膜厚度與片電阻成反比的關係，所以我們量測片電阻則可以藉由觀察片電阻的大小反推薄膜是否均勻。

本實驗用的四點探針設備型號是 Mitsubishi MCP T-600

four-point probe，其外觀如圖 3-6。



▲圖 3-6 四點探針



▲圖 3-7 四點探針破壞圖

### 3-3-2 光譜儀

光譜儀是用來測量穿透率與反射率的儀器，常用於分析材料的光學性質，本實驗用的型號是 Hitachi UV-Visible spectrometer U-3010，掃描的區段在 200~900nm 的範圍，外觀如圖 3-8。



▲圖 3-8 UV 可見光光譜儀

### 3-3-3 掃描式電子顯微鏡

傳統的光學顯微鏡最高的放大倍率只有 1500 倍左右，對於數十奈米的微結構分析根本無法觀察，而場發射掃描式電子顯微鏡輕易的就可以放大到一萬倍<sup>23</sup>，最高的解析度達 50-100Å，主要可用來分析試片破斷面的結構分析與晶粒大小。本實驗的型號為 Hitachi S-4800 Scanning Electron Microscope (圖 3-9)。



▲圖 3-9 Hitachi S-4800 Scanning Electron Microscope

#### 3-3-4 霍爾量測儀

霍爾量測儀是利用霍爾效應<sup>24</sup>來分析試片的載子濃度與遷移率，本實驗設備是由Bio-Rad HL5500 機台做為量測工具，提供的電壓為 20mV，永久磁場是 0.515 Testa。

#### 3-3-5 X 光繞射儀(XRD)

X光繞射儀(圖 3-10)是一種常被利用於分析薄膜組織、優選方向、結晶性和晶格常數的儀器，有助於分析晶體結構及晶粒大小<sup>25</sup> (crystallite size)，本實驗用Siemens D-5000 X-ray Diffractometer來做為量測設備，從繞射角( $2\theta$ )數據中帶入布拉格公式<sup>26</sup> (Bragg's)3-1 式換算出晶格常數(d)。

$$n \lambda = 2d \sin \theta \dots \dots \dots (3-1)$$

結晶後的晶粒大小可以利用 Scherrer formula 公式<sup>27</sup>3-2 計算出來，d 是優選方向上的晶粒大小。

$$d = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta_B} \dots \dots \dots (3-2)$$

d：晶粒大小 (Crystallite size)

$\theta_B$ ：繞射角 (弧度)

B：繞射角半高寬 (弧度)

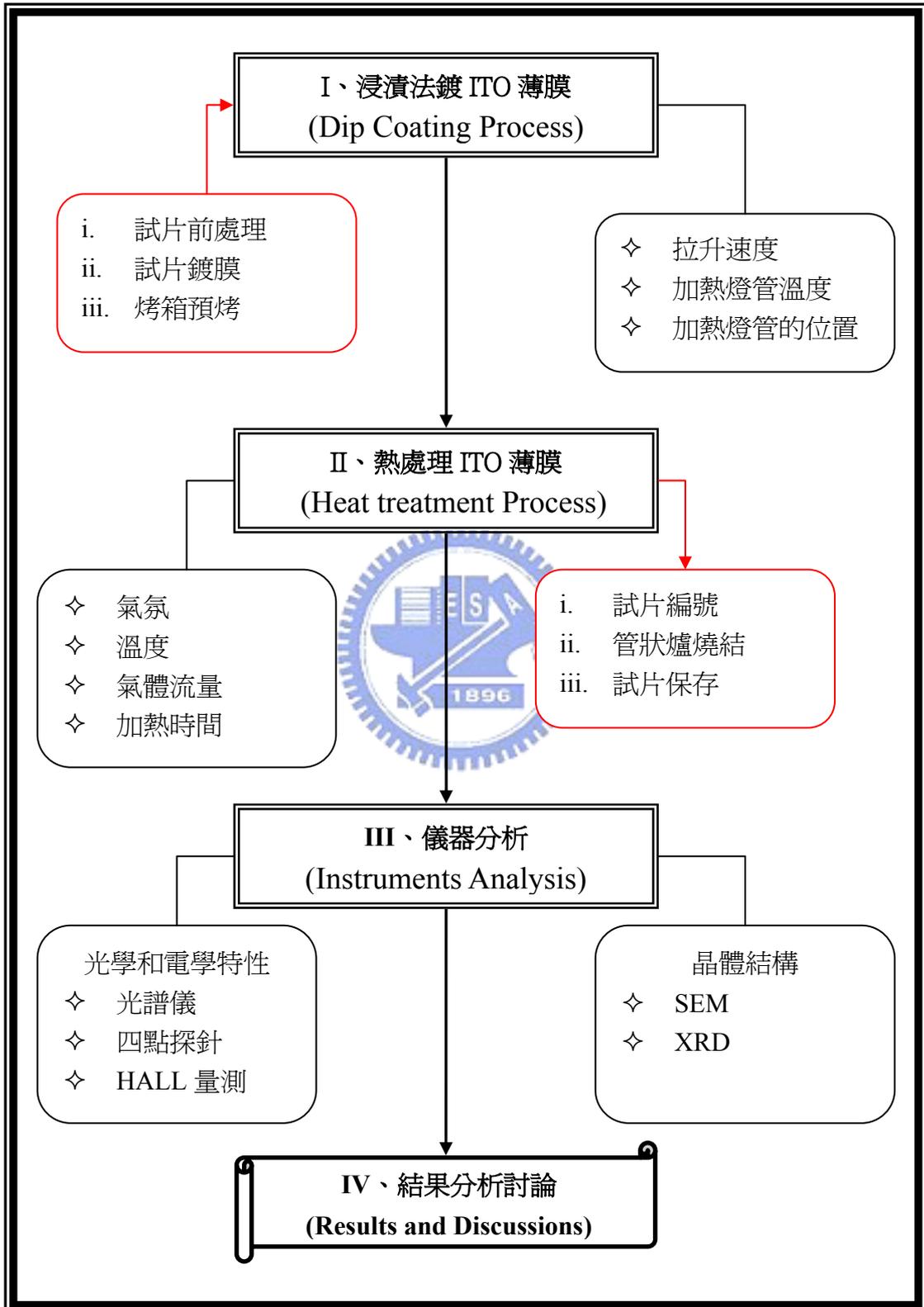


▲圖 3-10 Siemens D-5000 X-ray Diffractometer

### 3-4 實驗流程

實驗流程主要分成四大步驟(圖 3-11)，分別是 I、浸漬法鍍 ITO 薄膜，II、熱處理 ITO 薄膜，III、儀器分析，IV、結果分析討論四個步驟，第一步驟對薄膜的均勻性與附著性有絕對的影響，將在 3-5

節詳細說明；第二步驟熱處理 ITO 薄膜為實驗的關鍵，會在 3-6 節中詳細說明；第三與第四步驟將在第四章中說明。



▲圖 3-11 實驗流程圖

## 3-5 浸漬法鍍膜

### 3-5-1 實驗前處理

- i. 先用無塵紙沾酒精擦拭石英玻璃，去除有機的雜質。
- ii. 利用氣槍將試片上的微粒吹走。
- iii. 將試片放入熱風機口，利用熱風將試片上的溼氣移除。
- iv. 試片前處理完後，迅速放入浸漬機台鍍膜，避免汙染。

### 3-5-2 鍍膜實驗參數設定

第一步浸漬法鍍 ITO 薄膜中，有許多參數會影響薄膜的厚度與附著性以及氧化銻錫的均勻性，所以必須將鍍膜的參數制定完善，避免過多的因素影響到實驗本身，以下為制定的參數。

1. **漿料溫度**：從 5°C 的冰箱取出後，隨即將試片放入，漿料與空氣接觸太久會使漿料接近室溫因而造成奈米粒子聚集在一起，鍍膜以後就可以藉由試片上反射的彩虹紋而知道薄膜厚度不均勻以及 ITO 分散不均勻的現象，所以 ITO 漿料拿出冰箱超過十分鐘後就必須更新漿料，必免漿料溫度影響薄膜的均勻性。
2. **拉升速度**：對膜厚的影響最具明顯，拉速越快滑軌震動也越大，並且也減少加熱燈管的加熱時間，所以會造成膜厚不均勻，所以必須選用最佳的拉速，減少震動和有充足的時間可以被加熱燈管烘乾，實驗觀察得到拉升速率固定為 3 mm/s 時 ITO 薄膜有較好的均勻性。
3. **加熱燈管溫度**：拉升時使用加熱燈管，可以烘乾濕式的 ITO 漿料，減少漿料的流動性，增加薄膜的均勻性，太高溫會使 ITO 漿料烤焦，太低溫沒有烘乾的效果，實驗發現設定加熱燈管約

7.6A，大約 100°C 有最好的烘乾效果。

4. **加熱燈管位置**：加熱燈管的位置影響漿料與加熱燈管接觸的時間，因而影響漿料的流動性，所以在拉升時需要先把加熱燈管的位置固定，才不致影響試片上的漿料分布。
5. **預烤參數**：預烤的目的在於使溶劑蒸發，並且使漿料內的有機物加熱燃燒，所以溫度到達 500°C，預烤的過程為前 60 分鐘升溫到 500°C，持溫時間 30 分鐘，最後 100 分鐘降溫到室溫，加入的氣氛為流動空氣。

所有的設定參數請參考表 3-3 實驗參數設定表。

▼表 3-3 實驗參數設定表

項目	參數
漿料溫度	5~10°C
拉升速率	3mm/s
加熱燈管溫度	100°C
加熱燈管位置	離 Tank 2 cm 高
預烤溫度	500°C
預烤時間	30 分鐘
預烤氣氛	流動空氣

## 3-6 熱處理 ITO 試片

### 3-6-1 試片編號

影響熱處理的參數分成氣氛與溫度兩部份，實驗上為了表示各種溫度與不同的氣氛，將以下面的編號做為區別，編號前面的H、N、A大寫英文字母表示不同的氣氛(表 3-4)，後面的數字符號表示熱處理溫度，例如：H-3，表示氣氛 1% $H_2$ +99% $N_2$ ，加熱溫度 300°C，以此類推。

▼表 3-4 實驗符號表示表

符號	氣氛
H	1% $H_2$ +99% $N_2$
A	Air
N	100% $N_2$

### 3-6-2 熱處理實驗設定

由於熱處理實驗是藉由增加燒結溫度來改變氧化銦錫的晶體結構，持溫的過程中通入各別通入三種不同的氣氛(100%的氮氣、1%的氫氣和流動空氣)去改變其材料特性，因為熱處理就是提供能量給予 ITO 去改變形態或是加速與氣體反應，所以熱處理的過程格外重要，在此節詳細討論。

熱處理的溫度在 500°C 以下的試片以每分鐘上升 5°C 的升溫速率，加熱到達指定溫度以後再通入該試片所需要的氣氛，持溫 30 分鐘，持溫完畢後打開管狀爐，讓石英管接觸空氣下自然冷卻，500

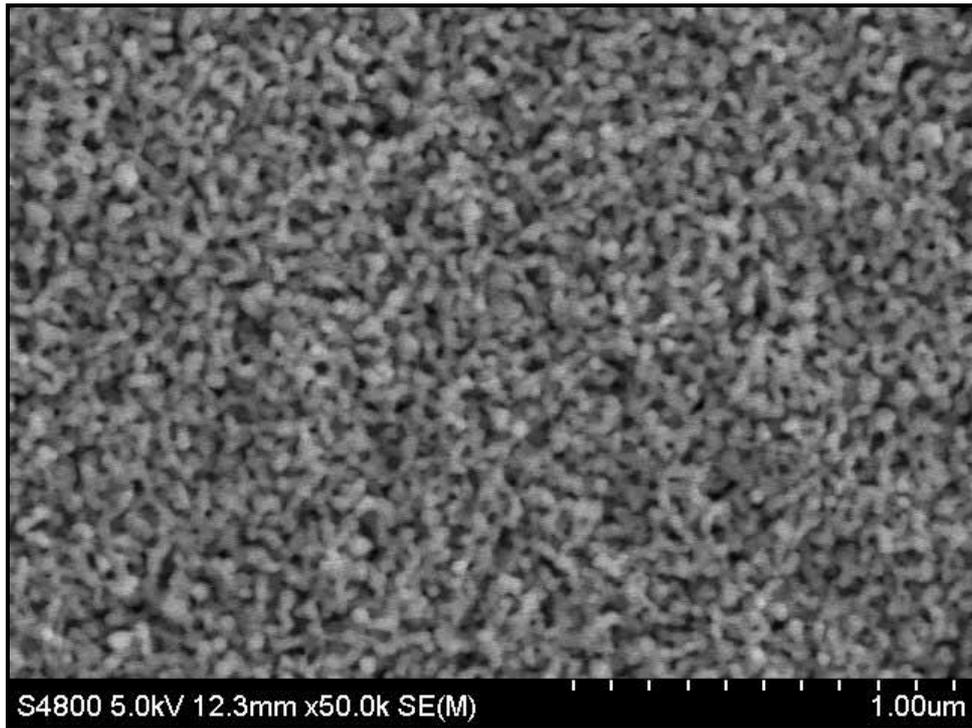
°C 以下的試片分別有 H-3、H-4、H-5、N-4、A-3、A-5 六種。

熱處理的溫度在 600°C 以上的試片，要先在空氣流通的狀態下用以每分鐘上升 10°C 升溫到 500°C，再持溫 60 分鐘，這個步驟對於高溫實驗很重要，假如沒有先在空氣下加熱，ITO 漿料裡的有機溶劑會因為加熱而污染試片，變成焦黑的外表覆蓋在 ITO 上面，因此量測不到電阻，所以要先在空氣流通下加熱清除有機物，然後再用塞子封住石英管口，接著打開氣閥通入指定的氣氛，超過 500°C 以後的升溫速率是以每分鐘上升 1°C 直到到達指定溫度，通入氣氛，然後持溫 30 分鐘，持溫過後再打開管狀爐，使之在空氣下自然冷卻，600°C 以上的試片分別有 H-6、H-7、N-6、N-8、A-7 和 A-9 六種。

### 3-6-3 試片保存



由於浸漬法所製作的 ITO 薄膜為孔隙率高的薄膜，屬於多孔隙薄膜，圖 3-11 是由浸漬法-氧化銦錫奈米懸浮液得到試片，從圖 3-12 觀察得知，薄膜整體的孔隙度高，加上薄膜的表面積大，氣體易於進出薄膜表層，所以薄膜對於氣體的敏感度大<sup>28</sup>，因此試片有老化效應(Aging effect)的效應存在<sup>29</sup>，試片如果存放在空氣中，其電性會受空氣而影響，所以實驗分析上有關於載子的量測都必須考慮試片的時效性來做量測；由於霍爾量測儀是以送件的方式委託量測，在時間上則沒有辦法做立即的量測，所以要將剛熱處理完的試片立即做真空包裝，以隔絕試片和空氣的接觸，避免 Aging effect 的影響。



▲圖 3-12 多孔性的 ITO 薄膜



## 第四章 ITO 材料性質與儀器分析

本章節藉著儀器分析討論薄膜的導電性質、光學性質和晶體結構加以說明熱處理溫度對氧化銦錫薄膜的影響。

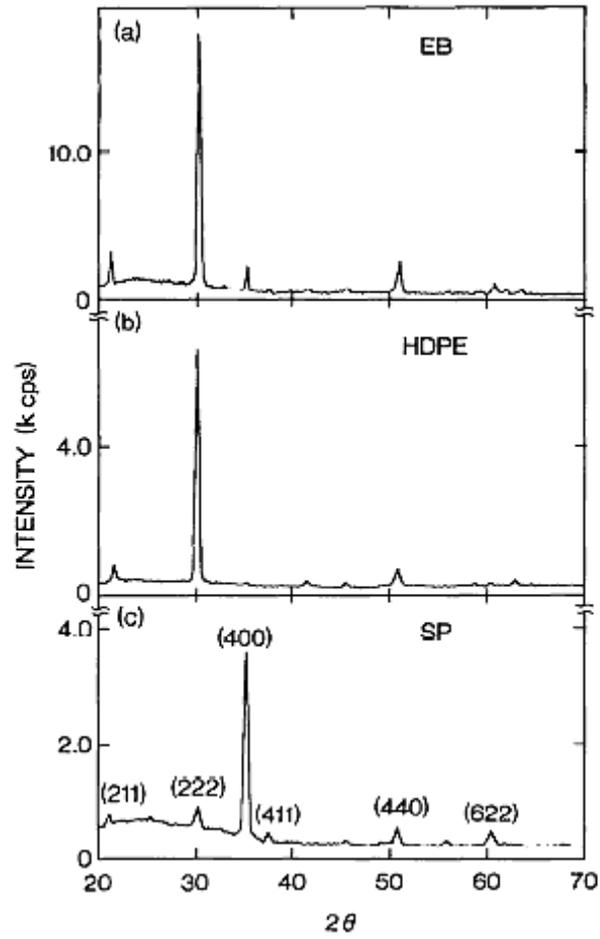
### 4-1 氧化銦錫晶體微結構

#### 4-1-1 X-ray 繞射分析

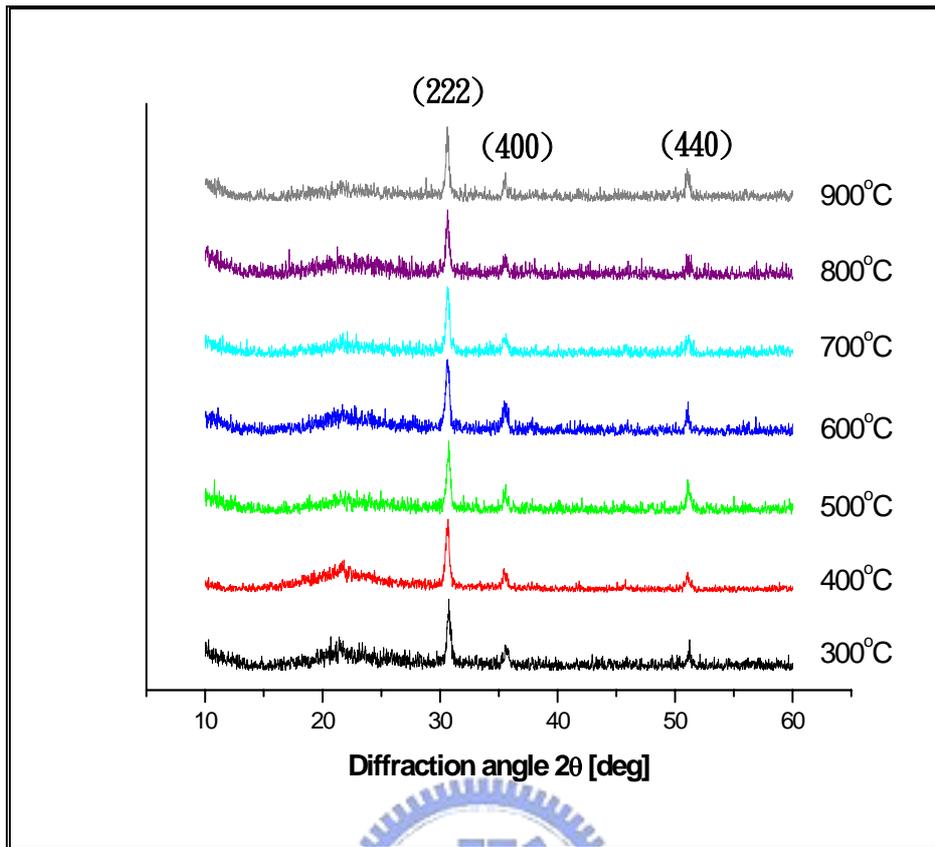
實驗常利用 XDR 儀器分析晶粒的晶粒指向(Orientation)、晶粒大小，用來解釋晶體的微結構。

##### 4-1-1-1 微結構分析

Yuzo Shigesato 實驗發現 ITO 會因為不同的製程而有不同的 XRD 晶面<sup>30</sup>，從圖 4-1 就可以清楚看出不同的製程有不同的主峰；本實驗的 ITO 奈米懸浮液有三個主峰，由圖 4-2 所示分別為(222)、(400)和(440)，經過繞射峰的比對，證明薄膜結構確實為  $\text{In}_2\text{O}_3$ ，並無  $\text{SnO}_2$  的結構，是因為 Sn 摻雜  $\text{In}_2\text{O}_3$  的結構中，(222)和(400)的繞射峰特別明顯，意味著薄膜共存者  $\langle 1\ 0\ 0 \rangle$ 、 $\langle 1\ 1\ 1 \rangle$  的結構；不同的熱處理溫度，會影響薄膜的主要繞射峰的相對強度<sup>31</sup>，實驗將  $I_{(400)}/I_{(222)}$  的強度作為比較，隨熱處理的溫度增加，其值由 0.21 增加到 0.28(表 4-1)，但並不是很明顯，亦即表示薄膜有趨向  $\langle 1\ 1\ 1 \rangle$  的結構，說明隨熱處理的溫度提高，就有更多的能量能夠影響薄膜的結構轉換而提高載子移動率，進而降低薄膜的電阻率。



▲圖 4-1 不同製程的XRD繞射圖 (a)EB (b)HDPE (c)SP<sup>30</sup>



▲圖 4-2 ITO 在不同溫度下熱處理的 XRD 繞射圖

▼表 4-1  $I_{(400)}/I_{(222)}$  比較圖

試片名稱	$I_{(400)}$	$I_{(222)}$	$I_{(400)}/I_{(222)}$
4-H	14.245	69.25	0.206
5-A	67.397	260.68	0.259
6-H	68.116	257.97	0.264
7-A	33.495	150.61	0.222
8-N	22.625	84.59	0.267
9-A	41.438	149.87	0.276

#### 4-1-1-2 氧化銻錫晶粒大小(Average crystallite size)

從圖 4-2 中觀察到每個熱處理溫度XRD繞射圖的主峰都是位在繞射角大約  $30^\circ$  的位置，從圖中可以獲得繞射角( $\theta_B$ )與主峰半高寬(B)，代入Scherrer formula公式，便可得到主峰的晶粒大小。從表 4-2 中發現隨當熱處理溫度  $600^\circ\text{C}$  以下的晶粒大小並沒有明顯的增加，大小約在 22nm，直到溫度到達  $700^\circ\text{C}$  以後晶粒才從 22nm成長到 26nm，所以推估燒結溫度大約位在  $700^\circ\text{C}$  附近。

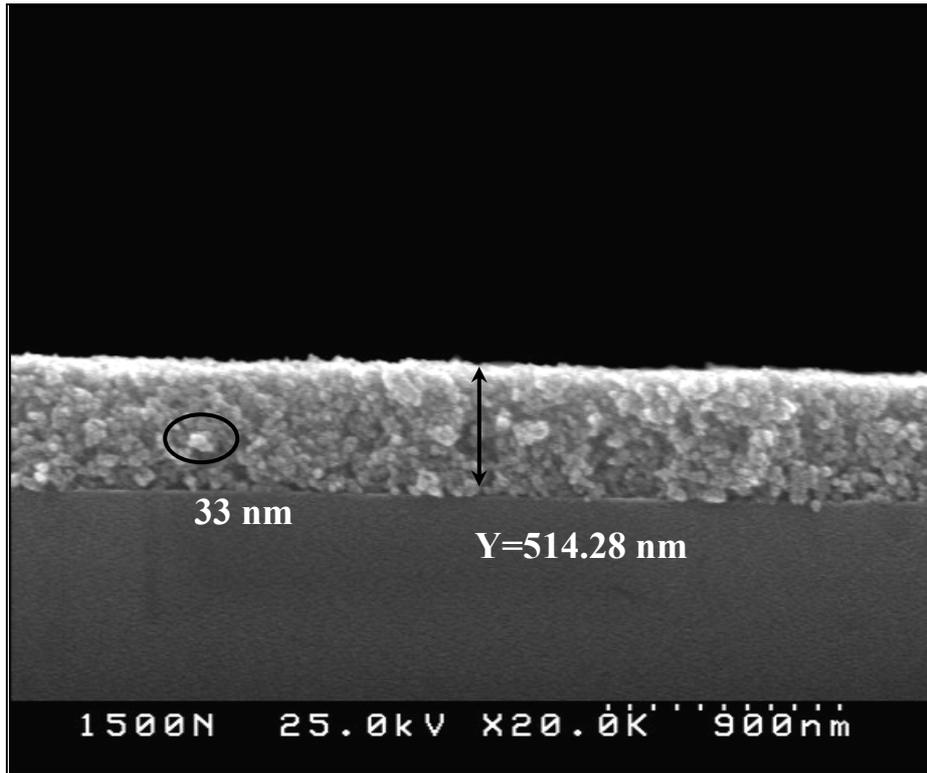
▼表 4-2 ITO 熱處理溫度與晶粒大小表

Sample Name	Annealing temperature( $^\circ\text{C}$ )	Average crystallite size (nm)
A-3	300	22.53
H-4	400	21.23
A-5	500	22.33
H-6	600	23.53
A-7	700	26.93
N-8	800	28.01
A-9	900	29.44

#### 4-1-2 SEM 微結構分析

##### 4-1-2-1 氧化銻錫薄膜厚度

利用 FE-SEM 觀察 ITO 試片的截斷面，從截斷面中得知試片的厚度，圖 4-3 是拉升速度 3mm/s，熱處理條件為  $500^\circ\text{C}$ -AIR，試片編號 A-5，觀察圖 4-3 ITO 薄膜的試片厚度，大約在 500nm 左右，誤差在 100nm 以內。

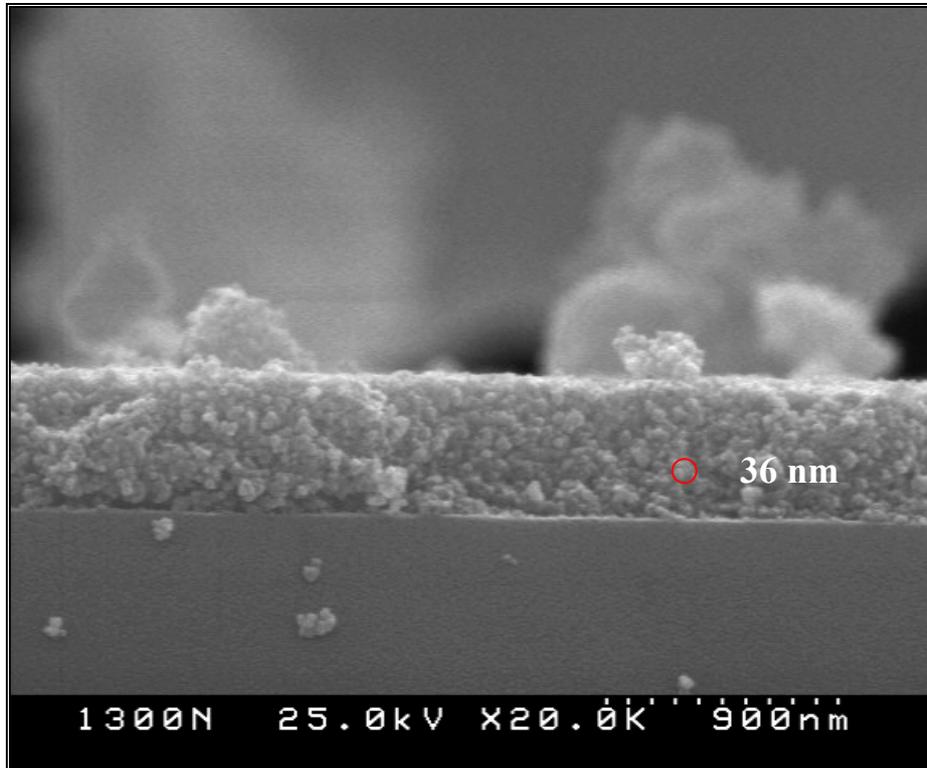


▲圖 4-3 試片 A-5 SEM 側視圖

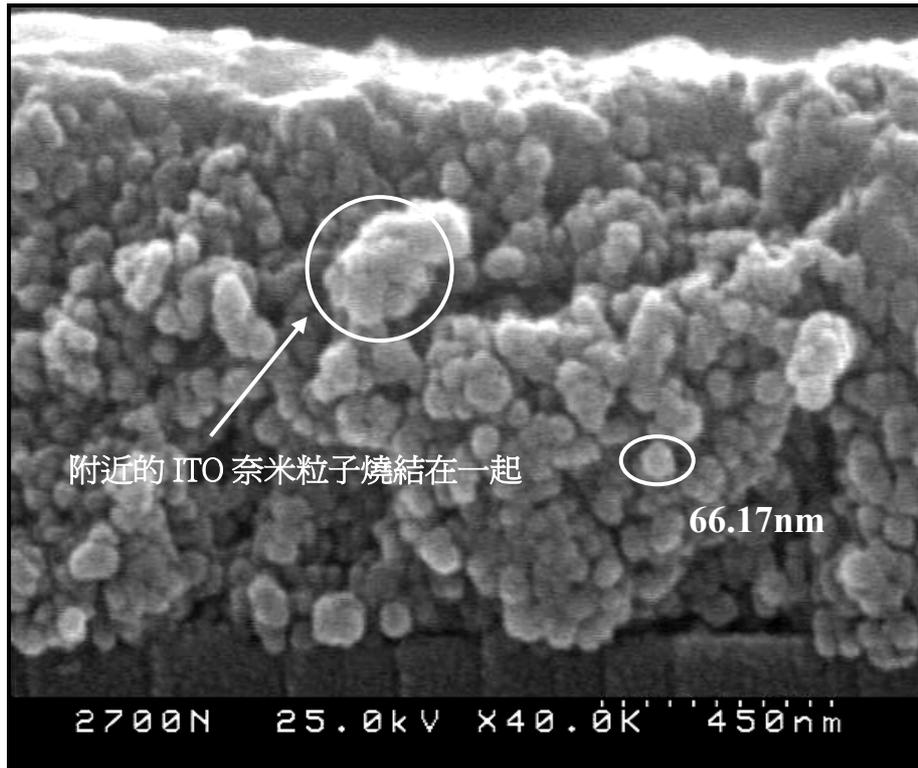
#### 4-1-2-2 熱處理溫度對 ITO 晶體結構的影響

從D.V.Morgan參考文獻中<sup>19</sup>了解在許多不同的製程中，ITO的電阻率都會隨溫度上升而下降，然而載子濃度上升和載子移動率上升都會造成電阻率下降，而熱處理溫度上升會提供能量使ITO的晶粒成長，導致載子移動率上升，本實驗在空氣中增加熱處理溫度供給ITO晶粒成長所需要的能量，從圖 4-4 觀察在 300°C下熱處理的試片得知，晶粒大小大約在 36nm左右，與ITO懸浮液中的奈米粒子大小差不多，晶粒靠著堆疊而成膜，500°C的試片由SEM觀察顆粒並沒有明顯的增加(圖 4-4)，直到 700°C的試片才有明顯的成長，顆粒大小大約在 66nm左右(圖 4-5)，並且從 700°C的SEM中觀察到燒結的作用，由於是將附近的粒子燒結成一顆，所以會減少晶界內的散射而提高載子移動率，而 900°C的晶粒不但成長，更可以明顯觀察到原本一顆顆大約 30nm的奈米粒子，經過燒結作用後，周圍大約 2~3

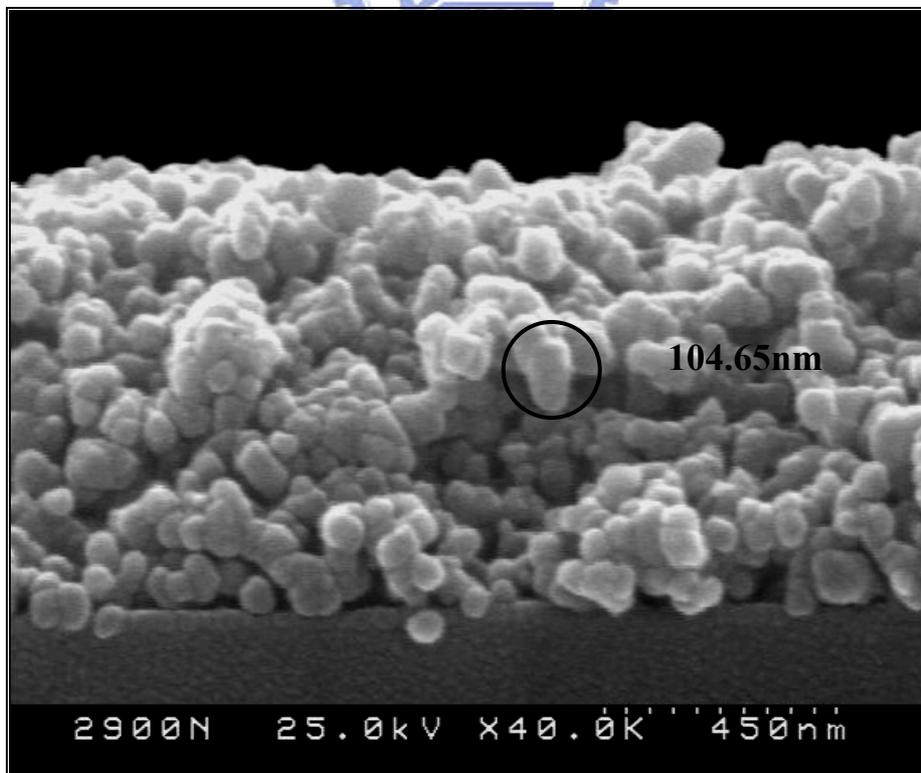
顆的晶粒會互相燒結在一起，變成一顆晶粒，大小約 100nm(圖 4-6)，  
橫向的燒結有助於移動率的上升。



▲圖 4-4 試片 A-3 SEM 側視圖

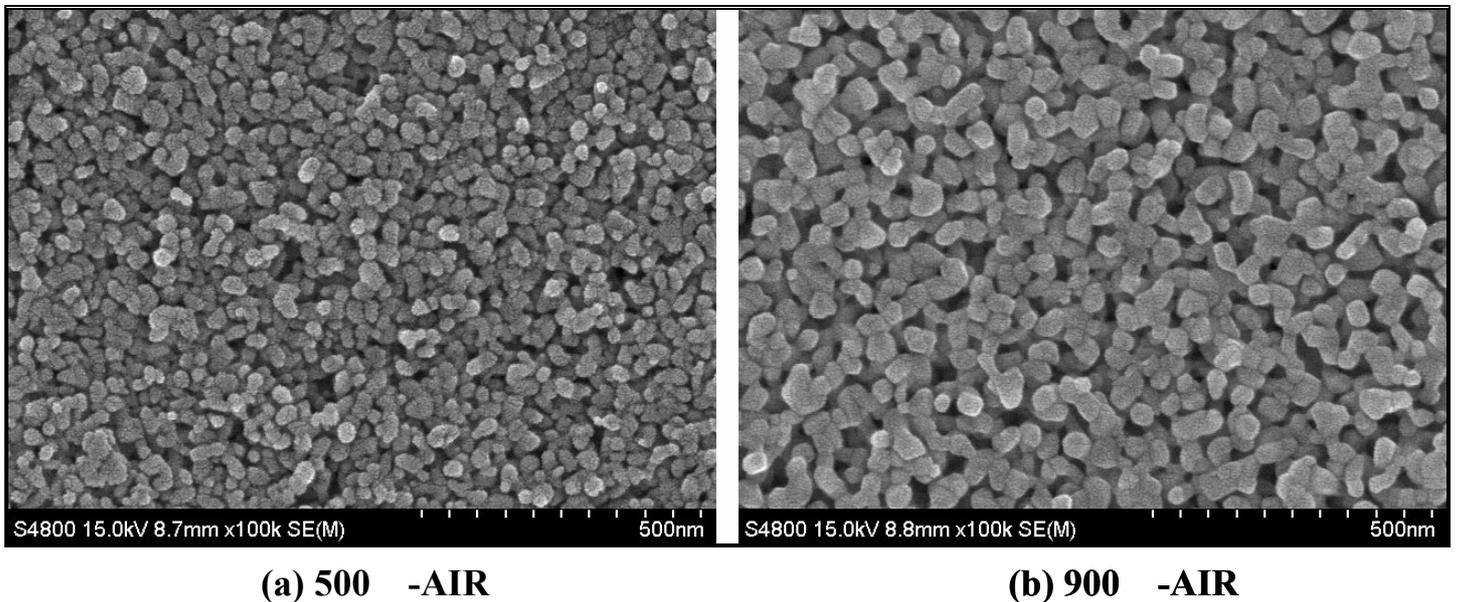


▲圖 4-5 試片 A-7 SEM 側視圖



▲圖 4-6 試片 A-9 SEM 側視圖

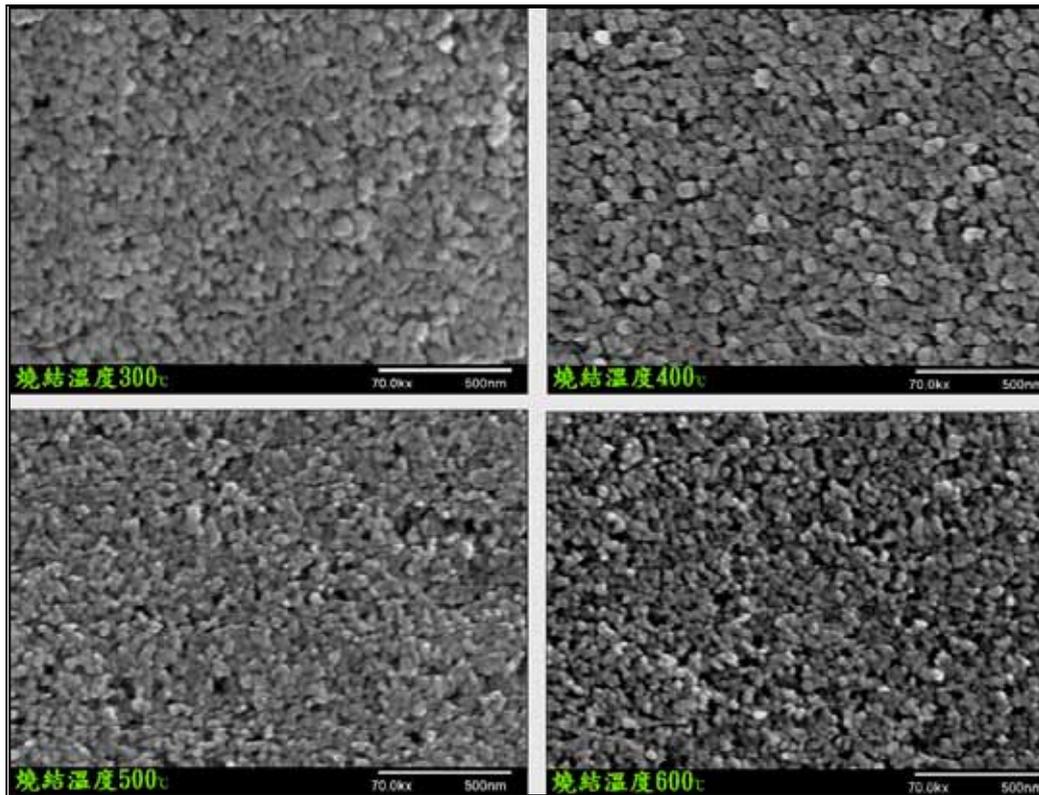
為了做隨熱處理溫度而使晶粒成長的敘述有更詳盡的說明，特別用 A-5 與 A-9 兩個試片的 SEM 上視圖(圖 4-7)來加以說明；A-5 是空氣中熱處理 500°C 的試片，500°C 為最接近燒結卻還沒開始燒結的溫度；A-9 是空氣中熱處理 900°C 的試片，900°C 為超過燒結溫度最多的溫度，將兩個試片用 SEM 放大七萬倍做為比較，從圖 4-7 中發現兩邊晶粒大小一比較就得知晶粒明顯的成長，也觀察從到 A-5 到 A-9，晶粒原本為一顆 30nm 的小晶粒，在 900°C 的高溫下晶粒會與附近的晶粒有互相燒結的情形。



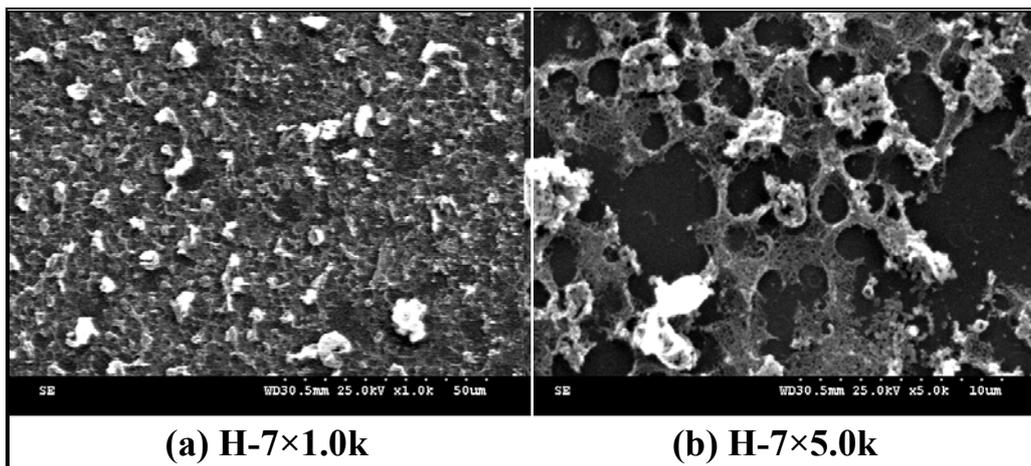
▲圖 4-7 試片 A-5 與試片 A-9 SEM 正視圖

### 4-1-2-3 混合氣中熱處理 ITO 薄膜

P.Thilakan and J.Kumar的實驗<sup>33</sup>以及Shigeyuki<sup>34</sup>的實驗中說明高溫下並且通入混合氣（1% $H_2$ +99% $N_2$ ），可以使加熱的狀態下呈現缺氧的環境，並且在高溫下會增加氫氣與氧的反應，使薄膜中的氧變少，增加氧空缺，一個氧空缺提供兩個載子，因此可以降低電阻率，所以熱處理通上混合氣，其目的在於還原ITO；由圖 4-8 中觀察在未達到燒結溫度而通入混合氣的試片，其晶粒大小並沒有明顯的變化，其大小依然與ITO奈米懸浮液中的晶粒大小沒有明顯差別，但是電性卻隨溫度上升而下降(在 4-2 節中會有清楚的討論)，可是到達 700°C燒結溫度的同時，薄膜再也量測不到電阻，其原因要參考圖 4-9(a)，觀察到一顆顆銀白色的球狀物質，這就是因為在高溫造成混合氣與氧氣的劇烈反應，使氧化銦錫還原過度，最後氧化銦錫變成一顆顆銦和錫的球狀顆粒；從圖 4-9(b)中可以觀察到薄膜都因為ITO變成銦、錫的球狀固體而把薄膜撕裂了，整片薄膜組成不完整，嚴格來說並不是一片薄膜，所以四點探針量測不到電阻，這就是過度還原的現象。



▲圖 4-8 混合氣熱處理的 SEM 正視圖



(a) H-7×1.0k

(b) H-7×5.0k

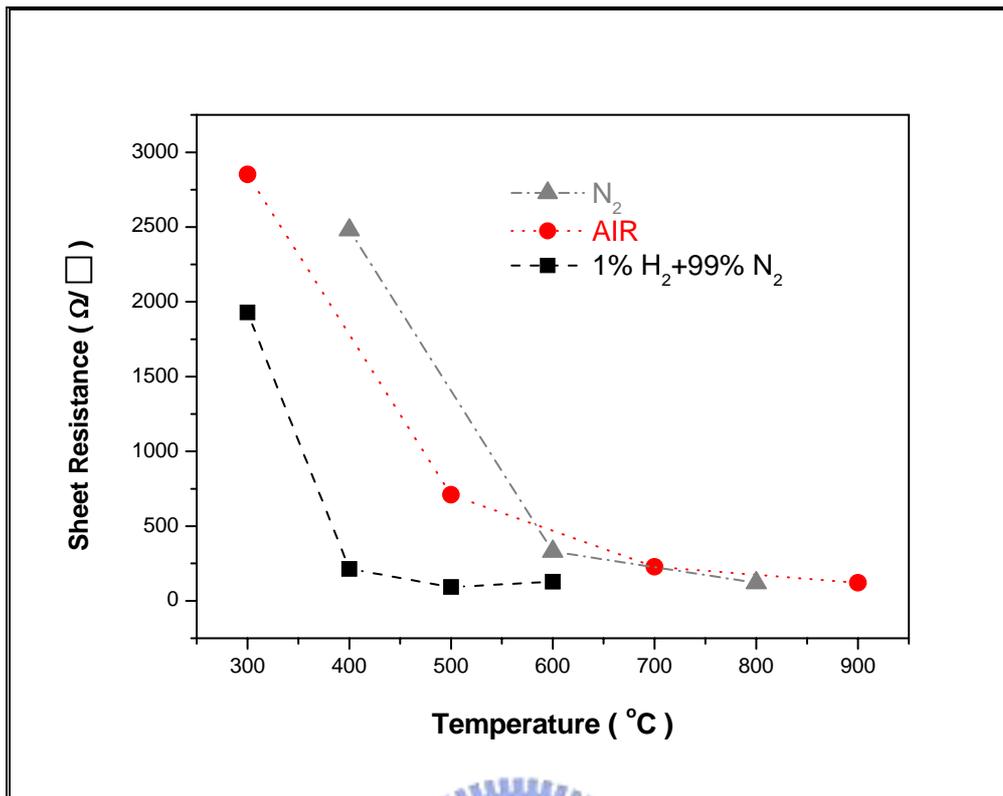
▲圖 4-9 試片 H-7 SEM 正視圖

## 4-2 氧化銦錫薄膜的導電性質

### 4-2-1 四點探針分析片電阻

試片熱處理完後，應立刻做四點探針量測，避免 ITO 的老化效應(Aging effect)，觀察加熱溫度與片電阻的關係，從圖 4-10 中可以觀察到，不論在什麼氣氛下片電阻都隨熱處理溫度上昇而下降，在空氣中所做的熱處理，溫度由 300°C 升溫到 900°C 時，片電阻從 2852.32( $\Omega/\square$ )落到 121.09( $\Omega/\square$ )。

利用混合氣、流動中的空氣與 100% 氬氣這三種氣體作為比較，其目的在於因為混和氣中的 1% 氬氣會與薄膜中的氧反應作為還原的用途，可以使片電阻降低，改善薄膜的導電性<sup>[33]</sup>，氬氣為惰性氣體，不與薄膜內的氧氣反應，相當於提供一個真空的環境做熱處理，而在流動中的空氣做熱處理，是因為流動中的空氣不斷提供新鮮的氧氣在熱處理的環境中，讓薄膜中的氧空缺維持一定的數量甚至到達一定的溫度還有可能繼續氧化；從圖 4-10 中發現在熱處理溫度 300°C 的 H-3 與 A-3 作為比較得知，H-3 的片電阻為 1929( $\Omega/\square$ )比 A-3 的 2852.32( $\Omega/\square$ )還要低，就是因為氬氣提供還原的氣氛，增加試片的氧空缺；同樣在 600°C 的 N-6 與 H-6 比較也有相同的結果，從圖 4-10 中得知 H-6、N-8 與 A-9 的片電阻都在 120( $\Omega/\square$ )左右，其結果是相近的，也就是說要得到低電阻，不一定要花許多時間提高熱處理溫度，提供一個還原的氣氛，也可以達到同樣的效果。



▲圖 4-10 片電阻與加熱溫度關係圖

圖 4-10 中混合氣的曲線，600°C 的片電阻反而比 500°C 片電阻略高，此現象很有可能是因為膜厚不均勻的現象造成的，由於四點探針的範圍相較於 SEM 的範圍大許多，所以利用 SEM 去觀察膜厚也未必是量測當時的位置，但是整個實驗的整體數據是可以說明熱處理溫度越高，片電阻是越低的。

圖 4-10 中混合氣的曲線經過 300°C 以後片電阻下降很快，空氣的曲線也是經過 300°C 以後片電阻就快速的下降，直到片電阻到達 500(Ω/□)以後片電阻的變化就不這麼劇烈了，原因是因為 300°C 以後的高溫增加氣體與薄膜的反應，所以引起氧空缺的增加，使片電阻快速下降，300°C 是熱處理反應的起始溫度。

從熱處理的實驗發現，片電阻的範圍很廣，只要經由熱處理的條件加以調整，就可以得到製程上所需要的片電阻範圍，加以好好

的利用，其濕法 ITO 成膜也將利用在工業產品上。

#### 4-2-2 霍爾效應量測

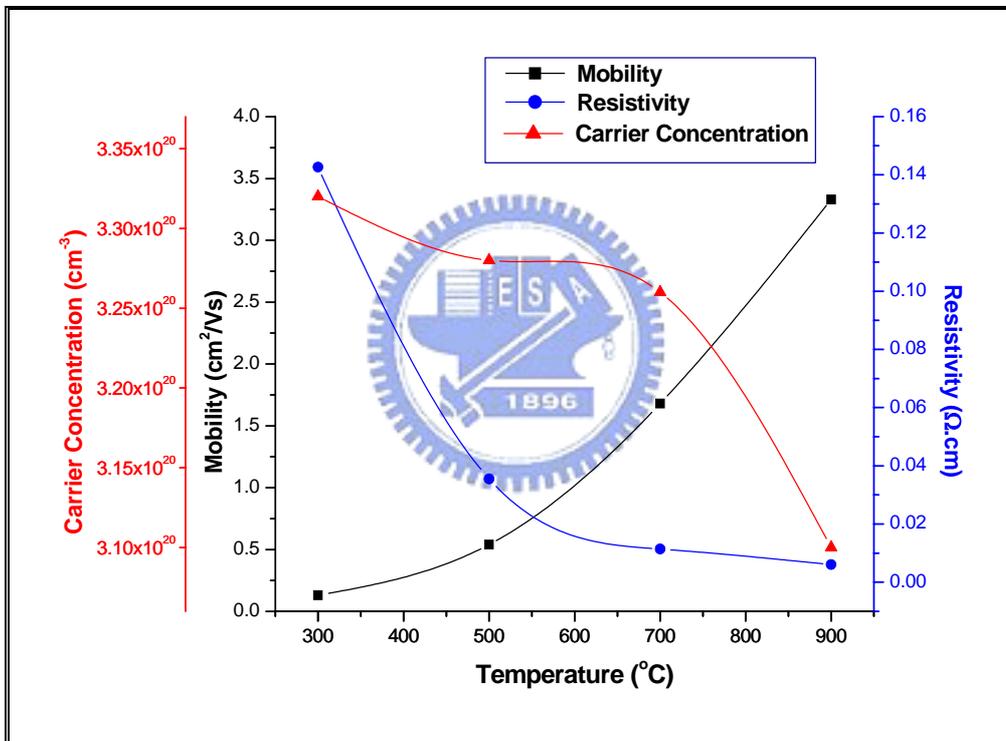
實驗利用霍爾效應計算載子濃度( $n_q$ )與載子遷移率( $\mu$ )，Hall儀器所量測到的為不計算膜厚的Sheet Concentration，必須除以膜厚後才能得到載子濃度，本實驗利用SEM得測視圖計算出膜厚大約都在500nm，所以表 4-3 的載子濃度為除以 500nm的膜厚所得到數據。

經由表 4-2 的數據帶入電阻率  $\rho = n_q e \mu$  的公式，計算出電阻率，因為A系列的試片是在流動的空氣中熱處理，所以氧氣保持在充足的狀態下，而ITO的銦錫比例也是固定，所以載子濃度的變化並沒有很大，只有緩慢的下降，這是因為溫度越高，ITO試片氧化所造成的，而遷移率則隨著熱處理溫度上變的更好，從 300°C 的 0.13 到 900°C 的 3.33，總共增加了 25.6 倍，雖然 900°C 的載子濃度下降，但是A-9 的電阻率還是比A-3 來的小，參考圖 4-11 可以觀察到雖然載子濃度下降，但是電阻率還是隨著移動率的提高而降低，這可以說明了遷移率的影響大於載子濃度；從圖 4-11 中得到遷移率的曲線從 700°C 到 900°C 向上移動的變快，可以從SEM的圖中加以說明，因為 700°C 左右正好到達ITO的燒結溫度，所以晶粒開始成長，而且晶粒是向周圍的晶粒互相燒結，呈橫向的成長，所以有助於移動率的提升，導致電阻率的下降。

造成 900°C 試片載子濃度有較明顯的下降，可能是因為溫度 900°C 提供更高的能量，使 ITO 薄膜能夠與空氣中的氧氣反應，使氧氣進入到 ITO 的薄膜中，減少了氧空缺。

▼表 4-3 氧化銻錫的載子濃度與載子遷移率表

Sample name	Mobility (cm <sup>2</sup> /Vs)	Carrier Concentration (cm <sup>-3</sup> )
A-3	0.13	3.32×10 <sup>20</sup>
A-5	0.54	3.28×10 <sup>20</sup>
A-7	1.68	3.26×10 <sup>20</sup>
A-9	3.33	3.10×10 <sup>20</sup>

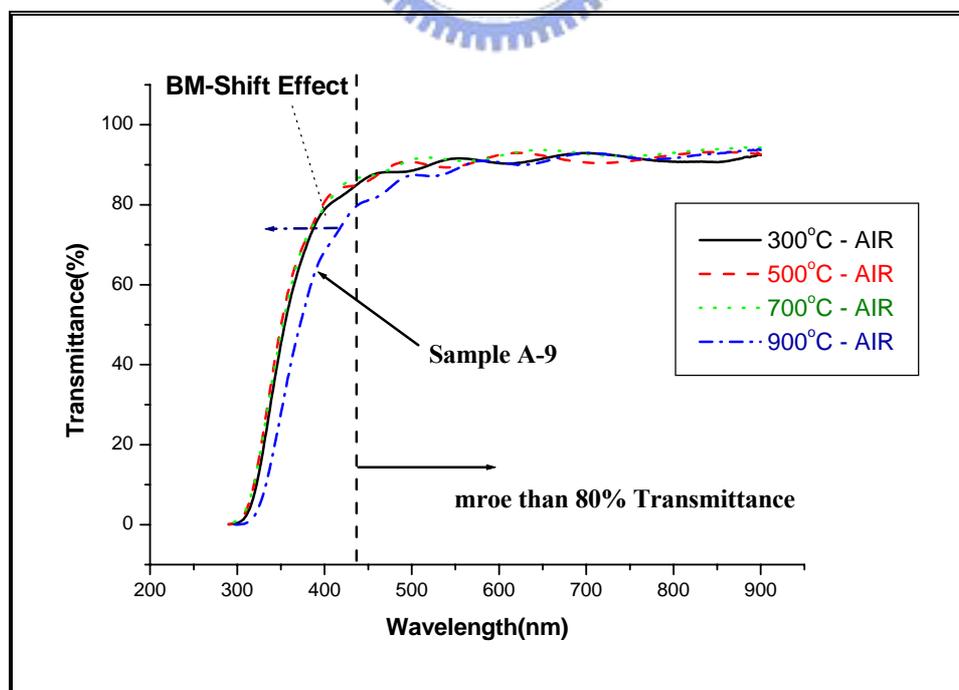


▲圖 4-11 電性與加熱溫度關係圖

### 4-3 氧化銦錫薄膜的光學性質

可見光的波長在 380-760nm 區段內，從圖 4-12 中觀察高於 440nm 以後的波長，ITO 薄膜的穿透率都在 80%以上，足以說明 ITO 薄膜是一種高穿透率的薄膜。

圖 4-12 是在流動的空氣中做不同的燒結溫度的光譜圖實驗結果，圖中 A-9 的藍色光譜線其吸收線(sorption edge)有往高能量的方向移動，這要用表 4-3 載子濃度加以說明，表 4-3 中溫度越高，載子濃度越低，A-9 試片載子濃度下降的比較明顯，然而從參考文獻中知道 BM-Shift 效應是在說明當載子過多，生成的載子會佔據導帶底部，使實際的能隙變大，造成短波長端的界線往高能量的地方移動，如圖 4-11 的虛線箭頭所指的方向就是吸收限往高能量的方向移動，說明了 A-9 的能隙是最小的，從圖中也可以觀察到 A-9 的透光窗戶較其他的低，利用圖 4-12 中印證了 BM-Shift 效應。



▲圖 4-12 不同燒結溫度下的光穿透率光譜圖

#### 4-4 補充各項實驗數據

由於之前許多數據都用圖加以說明表示，許多數據都沒有以數量的方式表示，故在此節將補充儀器分析的數據。

[1] 表 4-4 是氧化銻錫片電阻與穿透率表，此表將實驗中的每個試片的片電阻與可見光的穿透率表列出來，電性最低可以到達 120.15( $\Omega/\square$ )，透光率都在 85%以上。

▼表 4-4 氧化銻錫片電阻與穿透率表

Sample Name	Sheet Resistance ( $\Omega/\square$ )	Transmittance 550nm(%)
H-3	1929.00	91.19
H-4	213.10	91.80
H-5	92.89	84.27
H-6	128.10	88.10
A-3	2852.32	91.57
A-5	709.68	89.49
A-7	228.24	91.06
A-9	121.09	88.80
N-4	2480	92.30
N-6	330.4	92.59
N-8	120.15	88.99

[2] 表 4-5 為空氣中熱處理電阻率與晶粒大小表，表中的 Average grain size 是用圖 4-3 至圖 4-6 中 SEM 的比例下去計算出來的晶粒大小，Average crystallite size 是由 XRD 獲得半高寬以及繞射角帶入 Scherrer formula 公式計算獲得的數據，兩者都可以表現晶粒大小，不同的在於 SEM 所表現的是局部微觀的範圍，XRD 涵蓋試片的範圍比較大，母群體較多，兩者都足以說明晶粒大小，所以一併提出來互相參考，從表 4-5 中可以看到隨著晶粒長

大，導電率隨之下降。

▼表 4-5 空氣中熱處理電阻率與晶粒大小表

Sample Name	Resistivity ( $\Omega$ .cm)	Average grain size (nm)	Average crystallite size (nm)
A-3	$142.61 \times 10^{-3}$	33.14	22.53
A-5	$35.48 \times 10^{-3}$	36.25	22.33
A-7	$11.41 \times 10^{-3}$	66.17	26.93
A-9	$6.05 \times 10^{-3}$	104.65	29.44



## 第五章 結論

### 結論：

- I. 使用浸漬法(Dip-coating Process)製作 ITO 薄膜，經過熱處理的處理，可以獲得最低的片電阻為  $120.15(\Omega/\square)$ ，透光率都達 80% 以上，此種規格已經達到觸控面板的規格，並且片電阻的範圍都可以藉由熱處理條件加以控制，在製程上有其方便性以及實用性。
- II. 熱處理溫度從  $300^{\circ}\text{C}$  到  $900^{\circ}\text{C}$ ，實驗發現熱處理溫度越高其片電阻越低，主要原因在流動空氣下熱處理的試片(A-3~A-9)，其載子移動率從  $0.13 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  變成  $3.33 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ，整體向上提昇了 25 倍，移動率的上升使得片電阻下降。
- III. 圖 4-3~4-5 是 A-3 到 A-9 熱處理試片的 SEM 側視圖，利用 SEM 觀察晶粒的燒結情形，觀察中得知當燒結溫度到達  $700^{\circ}\text{C}$ ，晶粒開始與周圍的粒子燒結，當溫度到達  $900^{\circ}\text{C}$  以後晶粒有明顯的成長到 100nm。
- IV. 綜合 II、III 的實驗結果發現熱處理溫度越高晶粒越大，其載子移動率越好，薄膜的導電率就越低。
- V. 固定拉升速率為 3mm/s，加熱燈管設定為 7.6(A)，在這樣的前處理條件下，得到的 ITO 薄膜厚度大約為 500nm，誤差大約在 100nm 以內。
- VI. 實驗發現在熱處理的過程中，在相同的溫度下改變熱處理的氣

氛，也會得到不同的電性，實驗中在相同的熱處理溫度通上混合氣(1%氫氣+99%氮氣)與流動空氣的試片，混合氣的 ITO 薄膜電阻較低，藉此說明混合氣中的氫氣在高溫下會與試片中的氧氣反應，把試片中的氧帶出，因此增加氧空缺，具有還原的效果，使片電阻下降。由實驗結果得知要到達低電阻，不一定要利用高溫熱處理，改變熱處理氣氛也可以得到相同的結果。

VII. 圖 4-6 為 ITO 的光譜圖，從光譜圖中看到短波長端的變化隨載子濃度變小，其短波長端的吸受限往長波長端移動，這是因為 A-9 試片的載子濃度相較於其他試片明顯變小，所造成的 BM-Shift 效應。

VIII. 從 XRD 儀器分析晶粒的晶粒指向(Orientation)，ITO 奈米懸浮液有三個主峰分別為(222)、(400)和(440)，經過繞射峰與 JSPDS 的比對<sup>35</sup>，證明薄膜結構確實為  $\text{In}_2\text{O}_3$ 。

IX. 隨熱處理的溫度越高其  $I_{(400)}/I_{(222)}$  其值也越高，表示薄膜有趨向  $\langle 100 \rangle$  的結構。

X. 在混合氣的氣氛下做高溫熱處理，有助於電性的下降，但是超過高溫  $600^\circ\text{C}$ ，就會造成 ITO 薄膜過度還原的現象，使 ITO 薄膜破裂變成顆粒狀的銻、錫球。

## 參考文獻

1. Bädeker K., Ann.Phys. (Leipzig), 22, pp.749~766, 1907.
2. 楊明輝，工業材料雜誌，193 期，136~143 頁，民國 92 年 1 月。
3. 黃素貞，科學發展，349 期，30~37 頁，民國 91 年 1 月。
4. 陳哲陽，工業技術資訊，169 期，3~5 頁，民國 94 年 11 月。
5. 楊明輝，工業材料雜誌，179 期，134~144 頁，民國 90 年 11 月。
6. 楊明輝，工業材料雜誌，209 期，84~91 頁，民國 93 年 5 月。
7. 羅文雄、蔡榮輝、鄭岫盈譯，半導體製造技術，第 12 章，滄海書局，民國 93 年 8 月。
8. Keiji Ishibashi\*, Kazufumi Watabe, Takehiro Sakurai, Osamu Okada, Naokichi Hosokawa, Journal of Non-Crystalline Solids, 218, pp.354~359, 1997.
9. Tomonaga H. and Moritomo T., Thin Solid Films, 392, pp.243~248, 2001.
10. Alam M. J. and Cameron D. C., Thin Solid Films, 377~378, pp.455~459, 2000.
11. Annette Hultåker, Transparent Conductive Tin Doped Indium Oxide, Ph. D. Dissertation, Uppsala University, Sweden 2002.
12. 羅文雄、蔡榮輝、鄭岫盈譯，半導體製造技術，第 7 章，滄海書局，民國 93 年 8 月。
13. Radhouane Bel Hadj Tahar, Takayuki Ban, Yutaka Ohya and Yasutaka Takahashi, Journal of Applied Physics, 83, pp.2631~2645, 1998.
14. Fan J. C. C. and Goodenough J. B., J. Appl. Phys., 48, pp.3524~353, 1997.
15. Bellingham Phillips and Adkins, Journal of Materials Science Letters, 11, pp.263~265, 1992.

16. I. Hamberg and C. G. Granqvist, The American Physical Society, 30, pp.3240~3249, 1984.
17. G. Frank and H. Köstlin, Appl. Phys. A, 27, pp. 197~206, 1982.
18. A. K. Kulkarnia, K. H. Schulzb, T. S. Lima, M. Khanb, Thin Solid Films, 308-309, pp.1~7, 1997.
19. D. V. Morgan, A. Salehi, Y. H. Aliyu, R. W. Bunce, Renewable Energy , 7,No. 2, pp.205~208, 1996.
20. A. Mohammadi Gheidari, E. Asl Soleimani, M. Mansorhoseini, S. MohaJerzadeh, N. Madani, W. Shams-Kolahi, Materials Research Bulletin, 40, pp.1303~1307, 2005.
21. Coble R. L. ,J. Appl. Phys., 32, pp.789~792, 1961 。
22. The University of California, EECS 143, Microfabrication technology-four point probe manual.
23. 陳力俊，材料電子顯微鏡學專題，第 21 卷，第 3 期，7~7 頁，1999 年 12 月。
24. Schroder Dieter K. John Wiley and Sons, Semiconductor Material and Device Characterization, Chapter 8, 1990.
25. 汪建民主編，材料分析，中國材料學會，第二章，民國 87 年。
26. JESPER EDERTH, Electrical Transparent in Nanoparticle Thin Films of Gold and Indium Tin Oxide, PH. D. Dissertation, Uppsala University Sweden, 2003.
27. B. D. Cullity, Elements of X-Ray Diffraction (Second Edition), pp.99~103, 1978.
28. 陳溪山，二氧化錫薄膜之製備、微結構及功能性之研究，國立中山大學材料科學研究所，博士論文，民國 92 年 6 月。
29. Kai-Lin Chen, Ming-Huei Yang, Yi-Sen Tzeng, Shien-Min Yu. Jyh-Chung Wen, Dip coating of Indium-tin oxide films: The Effects of Annealing Atmosphere, IMURS, 2004.
30. Yuzo Shigesato, Satoru Takaki and Takeshi Haranoh, Journal of

Applied Physics, Volume 71, Issue 7, pp. 3356~3364, 1992.

31. 鄭耀爵，以離子濺鍍法製備氧化銻錫薄膜之光學、電學以及可靠性質的研究，國立成功大學材料所，碩士論文，民國 92 年 6 月。
32. Radhouane Bel Hadj Tahar, Takayuki Ban, Yutaka Ohya, Yasutaka Takahashi, Journal of Applied Physics, 82, pp. 865~870, 1997.
33. P. Thilakan, J. Kumar, Physica status solidi (a). , 160, 1, pp.97~104, 1997.
34. Shigeyuki SEKI, Makoto OGAWA and Yutaka Sawada, Jpa. J. Appl. Phys. , vol 40, pp.L1244~L1246, 2001.
35. Powder diffraction pattern 06-0416, JSPDS-International Center for Diffraction Date, 1997.

