透明導電薄膜簡介

Introduction to Transparent Conductive Oxide Thin Films

潘漢昌、蕭銘華、蘇健穎、蕭健男 Han-Chang Pan, Ming-Hua Shiao, Chien-Ying Su, Chien-Nan Hsiao

> 透明導電薄膜廣泛應用於平面顯示器與相關光電產品,透明導電薄膜在應用時多做為電極材 料,因此本身必須具備高可見光穿透率、低電阻率、良好表面粗糙度、化學穩定性質和高蝕 刻速率等重要性質。隨著半導體技術的快速發展以及薄膜技術的逐漸成熟,使得顯示器的發 展趨勢朝向更高階產品發展,因此具有良好性質的透明薄膜是一項重要且關鍵必要之元件。 本文主旨介紹各種透明導電薄膜製鍍方法,以及在濺鍍法中調整不同摻雜量、基板溫度、濺 鍍功率與氧氫氣比例等參數變化時其電性和光性的影響,同時介紹各種薄膜分析方法,考量 薄膜電性、元件特性、薄膜製程與材料改質,了解薄膜性質與製程參數之關係,以獲得最佳 電光特性之透明導電薄膜。

> Transparent conductive oxide (TCO) thin films have been extensively used in the optoelectronic application that requires high transmittance in the visible region combined with reasonable conductivity. Moreover, excellent surface smoothness and high etching rate for TCO thin films are also discussed by the researchers. Due to their good properties, higher luminescence optoelectronic device was continuously developed to employ the modified TCO thin films. This paper is to describe a detailed investigation of various deposition method of TCO thin films and the influence of sputtering parameters including impurity doping content, deposition temperature, sputtering power and oxygen partial pressure, on the optical, electrical and structural properties of TCO thin films. To do so, several analytical methods such as X-ray diffractometer, atomic force microscopy, Hall effect measurement, four-point probe measurement and spectrometer were discussed for the characterization of the TCO thin films.

一、前言

今日人們在生活中對於顯示器需求已越顯重 要,這些包括了使用桌面或筆記型電腦顯示器、液 晶/電漿電視、數位相機、個人數位助理和車用資 訊系統等,均是透過顯示器取得資訊、控制或是達 成訊息的傳遞,因此對於顯示器的功能特性要求也 隨之日益增加。平面顯示器具有體積小、質量輕、 厚度小、不閃爍和無輻射污染等優點,成為目前顯 示中最受矚目的產品。液晶顯示器銷售增長主要原 因是桌上型電腦、筆記型電腦和液晶電視機需求的 增長,同時也帶動寬螢幕液晶顯示器、數位相機與 手機的成長,引發了顯示器產業對於元件和材料需 求增加,並擴大應用領域。

透明導電薄膜材料 (transparent conductive oxide, TCO) 應用於液晶顯示器是重要且熱門的研究題目之一,隨著半導體技術不斷地進步,透明導 電薄膜的應用性與發展也更加廣泛。良好的透明導 電薄膜必須在可見光範圍具有高穿透率 (高於 80% 可見光穿透率),且兼具良好的導電性質 (電阻率低 於 1 × 10⁻³ Ω·cm)。對於薄膜的表面粗糙度、化學 穩定性和蝕刻速率也將是透明導電薄膜在元件應用 上品質要求的重點。

導電氧化物薄膜在可見光範圍中能夠具有高穿 透率,則其能隙寬度就必須大於可見光能隙寬度 (約 3.1 eV),藉由摻雜不同雜質元素和控制含量 時,在特定的摻雜量可以有效地增加薄膜的穿透率 同時提高導電性。例如摻雜元素較基地化合物 (matrix)中陽離子更高或更低價數的金屬離子,使 得摻雜元素可以佔據原來基地材料金屬原子的晶格 點 (sites),使得化合物產生化學缺陷 (deficiency), 而化合物內可以產生提供導電的載子越多,自然可 以達到增加導電性的效果。以目前最常見的透明氧 化物材料為例,即是在氧化銦 (In₂O₃)基地摻入約 10 wt% 含量的氧化錫 (SnO₂)形成銦錫氧化物 (indium tin oxide, ITO),而影響這類材料的導電性



圖 1. 氧化銦 (In2O3) 的晶體結構。

和透明度的因素,主要包括掺雜的元素種類與摻雜 量。所選擇的掺雜元素要能夠形成穩定的化合物, 在材料內部不產生二次相影響導電性,另外也可以 適當改變鍍膜的氧氣分壓,調整薄膜的氧化狀態, 使得薄膜偏離原來的化學計量比(stoichmetry),呈 現缺氧狀態產生氧空缺作為導電載子,因此可以獲 得良好的導電率。

二、銦錫氧化物的晶體結構

圖 1 所示為氧化銦 (In₂O₃) 的晶體結構,氧化 銦為 bixbyite 晶體結構, 屬於 c-type 稀土族類具有 缺陷的氧化物。隨著氧化銦的 MO。八面體堆疊其 單位晶胞中共有 80 個原子,晶格常數約為 1 nm, 其空間群為 L3。在晶格中,氧化銦類似於螢石結 構 (fluorite),其陽離子 (In³⁺) 佔據四面體的空隙位 置 (tetrahedral interstitials), 陰離子 (O²⁺) 則位於面 心立方晶格點上。Bixbyite 晶體相似於 MO。結構 (在晶格中氧離子和陽離子分別佔據立方晶胞的角 落和中央位置),其中在晶格和晶格面的對角線方 向上各有氧離子的消失。氧離子的消失使得 MO。 結構退化為 MO。八面體,並造成了陽離子的偏 移。因此,陽離子位於因為氧消失所造成扭曲的氧 八面體中央 1/4 處的兩個不平衡的位置上。然而氧 消失將造成在 3/4 位置上產生扭曲更大且不對稱的 氧八面體,所以在螢石結構中 MO。八面體沿著 1/4 位置氧原消失處 {100} 平面上堆疊。

三、銦錫氧化物的光學性質

圖 2 所示為一個典型的 ITO 薄膜全光譜,可 以分為三個區域討論,分別為 (1) 遠紅外光區:高 反射和低穿透,(2) 近紅外和可見光區:高穿透和 低反射,(3) 紫外光區:高吸收和低穿透。

在遠紅外線區域中,當入射光波長大於 ITO 薄膜的電漿吸收限 (plasma absorption edge) 時,因 為 ITO 薄膜具有相當高的自由載子濃度 (> 1 × 10¹⁹ cm⁻³),其載子處於一種電漿狀態,和光之間的作 用性強,因此將入射光反射,而隨著載子濃度提 高,薄膜的反射率也隨之提高。



圖 2. 典型的 ITO 薄膜穿透光譜。

在紫外光區中,由於 ITO 薄膜具有半導體能 隙,當入射光的能量大於薄膜的能隙寬度時,位於 價帶上的電子會吸收入射光子 (photon) 的能量,並 被激發躍遷至高能階的導帶,因此薄膜材料吸收了 入射光的光子能量,使得薄膜在此區域內穿透率急 遽下降。

可見光區域中,影響 ITO 薄膜穿透率的因素則 在於光行進至薄膜表面與空氣以及基板與空氣兩個 不同介面所造成的反射現象。另外,入射光行進至 薄膜材料內部與不純物 (impurities)、缺陷 (defects) 和電子結構 (electronic structure) 交互作用,亦會影 響薄膜的穿透率。由於在可見光範圍,光子並未被 材料吸收,入射光可以穿透 ITO 薄膜材料,因此 ITO 薄膜呈現透明的狀態。在適當的薄膜厚度 (約 100 nm),ITO 薄膜在可見光範圍的穿透率可高於 80%,然而不同的薄膜鍍製條件下,也將造成薄膜 光學性質的改變,因此對於一個具有良好光學性質 的薄膜,有效且穩定地控制鍍膜參數便是製程的重 點。

四、銦錫氧化物的導電機制

ITO 薄膜的導電機制主要有二。ITO 薄膜發生 缺氧,由原本處於化學計量比的 In₂Sn₂O₅ 轉成為發 生氧空缺的 In₂Sn₂O₃₊₃ 氧化物,其中氧空缺的發生 產生一個導電電子。另外,添加雜質使得四價的錫 原子 (Sn⁴⁺) 佔據三價銦原子 (In³⁺) 晶格位置,而貢 獻出導電電子,由於導電的載子為電子,所以 ITO 薄膜材料屬於 *n* 型半導體。這個現象可由 Kröger-Vink 缺陷化學來表示:

$$O_o \rightarrow V_o^{\bullet \bullet} + e' + \frac{1}{2}O_2(g)$$

其中:上標符號•和'分別為正電荷和負電荷, V_0^{\bullet} 為帶有兩個正電荷的氧空缺、 $2Sn_{ln}^{\bullet}$ 為四價 Sn^{4+} 原子佔據三價 In^{3+} 原子晶格位置產生的兩價缺陷。

由導電率 (conductivity, σ) 的公式解釋: σ = neµ [其中: n 為載子濃度 (carrier concentration)、e 為電荷量、 μ 為載子的移動率 (hall mobility)],由 公式中可以了解,若需要獲得較高導電率的 ITO 薄膜,必須要有足夠多而可以提供導電的載子數 曰,這和材料中雜質種類和摻雜量相關。由圖3中 可觀察,ITO 薄膜中,隨著 SnO,的摻雜量增加, 薄膜材料內部因為發生四價 Sn⁴⁺ 原子佔據三價 In³⁺ 原子晶格位置而貢獻出可以參與導電的載子,而使 得薄膜材料的電阻率下降,因此同時可以量測到薄 膜內載子濃度的增加。當到達 5 wt% SnO,的添加 時,有最低的電阻率,隨後因為過多的 SnO2 摻 雜,過渡元素 Sn 原子可能在 ITO 薄膜材料内形成 了 Sn₂O、Sn₂O, 或 SnO 等氧化物,而在材料内做為 載子的捕獲中心 (carrier traps),所以薄膜在此摻雜 量下呈現出載子濃度降低日電阳率升高的現象。

另外,載子在材料內部移動時能夠減少影響載 子移動率的因素,也可以相對降低薄膜材料的電阻 率,例如雜質或晶格缺陷的散射 (scattering) 等也會 影響 ITO 薄膜材料的導電率。圖 4 為以脈衝雷射 鍍膜法 (pulsed laser deposition) 製備 ITO 薄膜時, 其電性隨著不同鍍膜基板溫度變化的關係圖。圖中 電阻率明顯隨著基板溫度的提高而增加,其成因可 能為基板溫度的提高使得薄膜內四價 Sn⁴⁺ 原子獲 得足夠的能量,由間隙位置或晶界擴散至三價 In³⁺ 原子的晶格位置。此時,SnO₂ 摻雜在 ITO 薄膜材 料中扮演著施體 (donor) 的角色,貢獻出更多參與 導電的載子,使得電阻率下降。此外,這個現象也 可以由提高基板溫度使得薄膜的晶粒成長做解釋,



圖 3. 薄膜電性與 SnO 的掺雜量的關係圖⁽¹⁾。

因為較大的晶粒尺寸有著相對較少的晶界 (grain boundary)數目,減少了載子在材料內移動受制於 晶界所造成的散射作用,因此載子移動率相對提高,電阻率因此降低。

五、銦錫氧化物薄膜的製備方法

ITO 透明導電薄膜在實際應用上多作為電極材 料,當薄膜元件製作的尺寸由微米、次微米逐漸發 展至奈米等級,此時不同的薄膜製備方法所得 ITO 薄膜的結晶性、結構、電性、成分和表面粗糙度, 將影響到元件的特性和可靠度。因此,可以依據薄 膜特性的要求、量產或學術研究、元件製程的相容 性和方便性等考量而作不同鍍膜方法的選擇。一般 常見成長 ITO 薄膜的方法可以概分為:(1)物理 法,包括:脈衝雷射鍍膜、電子束蒸鍍和濺鍍等。 (2) 化學法,包括:溶膠-凝膠法和化學氣相沉積 法。

其中在商業量產上,溶膠-凝膠法^(2,3)其成分 容易控制與調整,配合旋鍍 (spin coating)或浸鍍 (dipping) 製程可以達到大面積鍍膜,是一種較具有 經濟規模的量產製程。鍍膜所使用的前驅物主要成 分為丙烷氧化銦 (In(OC₂H₇)₃)和丙烷氧化錫 (Sn(OC₃H₇)₄),依成分比例將丙烷氧化銦和丙烷氧 化錫溶解於異丙醇 (CH₃CH₂CH₂OH, PrOH)或是乙 醇 (CH₃CH₂OH, EtOH)溶液中,隨後將混合好的溶 液經過回流 (reflux) 和蒸餾 (distill) 等混合純化過程後,溶液即可以進行旋鍍或浸鍍製程。

化學氣相沉積法(4.5)常見於半導體製程中,目 前已成功地應用此法製備 ITO 薄膜。化學氣相沉 積法在真空系統下,氣相前趨反應物流經過一加熱 基板,可以藉由調整基板的表面狀況,促進基板與 氣相反應物的化學反應。一般化學反應的產物多具 有揮發性,且容易吸附於基材表面形成所需成分的 薄膜。常用的化學氣相沉積製作法是將前趨物氯化 銦 (InCl₃:3.5H₂O, indium (III) chloride) 和氯化錫 (SnCl₂·2H₂O, tin (II) chloride) 溶入乙醇,再以超音 波噴霧 (ultrasonic spraying) 均匀混合反應溶液,且 由氧氣或乾燥空氣做為輸送氣體,將前趨物引入真 空腔體進行反應。此方法的特點為在各項化學法中 可獲得最低的電阻率,並且薄膜成長速率快,可以 降低生產成本,然而在調整製程參數時,前趨物對 於基板的吸附性和反應性不同,造成薄膜成分控制 不易。

脈衝雷射鍍膜法^(1.6) 也常用於鍍製透明導電薄 膜材料。脈衝雷射鍍膜法的架構為:在真空腔體中 有一靶材及試片座,高能量的準分子雷射經過光學 系統聚焦於靶材,靶材吸收雷射能量融熔而揮發, 帶有高能量的靶材揮發物再飛行至基板上形成薄 膜。因為真空腔體、雷射源與光學系統各為獨立系統,因此可增加脈衝雷射鍍膜法使用上的彈性,例 如可以分光鏡將高能雷射光源分成兩道雷射光束;



圖 4. 薄膜電性與鍍膜基板溫度關係圖(1)。



圖 5. 薄膜電阻率與濺鍍功率關係圖(10)。

一道雷射光用於濺鍍靶材,另一道光束則可以引導 至基板,用於鍍膜前的基板清潔 (laser cleaning) 或 基材改質。另外在薄膜成長的同時,雷射光也可以 提供薄膜成長的動能,使得薄膜可以在低溫成長, 並獲得較良好的結晶性質,達到低溫雷射退火 (laser annealing) 處理。脈衝雷射鍍膜法中,靶材與 雷射間作用為不平衡高能量吸收,所成長的氧化物 薄膜可以獲得精確的成分控制且該製程具簡單性, 因此特別適用於新型薄膜材料的前導研究,例如對 於改變透明導電薄膜材料中摻雜量對於電性、光性 的影響等研究。然而該製程在薄膜表面常發生尺寸 小於 0.1 µm 的微粒和不容易達成大面積鍍膜,並 不適用商業量產。

隨著真空設備的進步, 濺鍍法^(7.8) 鍍製透明導 電薄膜逐漸普及化, 其製程參數容易精確控制, 且 薄膜物理性質均匀, 因此一直是應用於商業量產的 量產機型。一般而言, 濺鍍過程中各成分元素有著 不同的產率 (yielding rate), 使得濺鍍法較難精確控 制多成分薄膜的元素比例,可以應用臨場 (*in situ*) 質譜儀或是物質電漿發光光譜進行成分的觀察⁽⁹⁾ 和 檢測,以便得到精確的薄膜成分控制。

在濺鍍過程中,有幾項重要參數的控制將影響 所濺鍍的薄膜物理或化學性質,包括電漿的工作電 壓、濺鍍壓力、反應氣體、基板溫度和靶材-基材 間距離等。濺鍍出的物種(species)由靶材飛行至基 板,在這個飛行距離間物種和高能量電漿相互作 用,改變物種的物性和化性,因此靶材-基材間距 離是一項重要的實驗參數。另外基板的種類與溫度 在控制薄膜特性時扮演著重要的角色,因為基材和 薄膜材料間晶格參數和熱膨脹係數不同,對於所沉 積薄膜的結晶類型也有顯著的相關性。

因為濺鍍法在薄膜特性有極高的再現性,且該 製程也相容於現今光電和半導體製程,已成為商業 量產主力。濺鍍製程參數對於薄膜的光與電性質影 響討論介紹如後。圖 5⁽¹⁰⁾ 顯示改變不同濺鍍功率對 電阻率的影響,在濺鍍功率為 100 W 時,薄膜的 電阻率為 2.5×10⁻⁴ Ω·cm,隨著濺鍍功率的增加其 電阻率隨之降低,當濺鍍功率達到 250 W 時,薄 膜的電阻率可以到達 2.1×10⁻⁴ Ω·cm。這是因為當 濺鍍功率提高,離子撞擊靶材的頻率越高,濺射出 更多且具高動能的原子,使得薄膜結構更完整,而 較佳的結晶性使得薄膜內部缺陷減少,當載子傳導 時減少散射的影響,因此使得薄膜導電性增高。

圖 6 顯示不同濺鍍功率對於透明導電薄膜穿透 率的影響,在波長為 400 nm 接近紫外線區域,隨 著濺鍍功率的增加,薄膜的光學吸收限 (absorption edge) 有往短波長區移動的現象。這個現象是因為 當薄膜的導電性提高,佔據於導帶底部的電子,需 要有更高能量的入射光光子能量才能將電子激發到 導帶,因此光學吸收波長往高能量區域 (短波長方 向) 移動。這個現象稱為 B-M (Burstein-Moss) 偏 移,為透明導電薄膜隨著電性變化,薄膜在可見光



圖 6. 薄膜穿透光譜與濺鍍功率關係圖⁽¹⁰⁾。



圖 7. 薄膜在不同濺鍍氧/氫氣比例其能隙值變化 圖⁽¹⁰⁾。

和部分紫外光範圍呈現透明的原因。

在圖 6 中,穿透光譜線在較長波長區域部分因 為薄膜厚度較厚,使得入射光在薄膜內產生干涉, 所以在光譜中顯示上下振盪的現象。藉由光譜中最 高和最低穿透率可以繪製薄膜光譜圖之包絡線⁽¹¹⁾ 而計算出薄膜的能隙值(圖 7 內插圖所示)。圖 7 顯 示在調整不同濺鍍氧/氫氣比例的透明導電薄膜的 能隙值變化。實驗結果中,增加氧/氫氣比例使得 透明導電薄膜電阻率明顯增高,這是因為在較高氧 氣分量時,薄膜組成更接近化學計量比,形成更穩 定的氧化物薄膜。由透明導電薄膜導電的機制可 知:薄膜在缺氧的情況下產生的氧空缺提供為載 子,而在鍍膜時增加的氧氣補償了氧空缺,薄膜內 載子濃度降低,顯示其能隙值減小的趨勢。

六、銦錫氧化物薄膜的檢測技術

在材料科學的領域中,材料製程改良與創新、 微觀結構分析與控制、材料特性改良與利用,三者 之間有著密不可分的關係,而且有其重要性。從微 觀組織分析材料內部微觀的變化情形,並配合電性 和光性的分析結果,可以了解各種現象的起源和材 料特性的表現。因此這些分析與薄膜材料性質的掌 握及應用有重要的關係,下列以透明導電薄膜常見 的分析方法做說明討論。

1. 結晶結構分析

在薄膜製程參數的調整中,以溫度對於薄膜結 晶類型影響最甚,而隨著溫度的調整,薄膜呈現非 結晶、多晶或是磊晶等型態,由圖 8 中改變基板溫 度使得薄膜結晶變化的現象可知,薄膜結晶性隨著 鍍膜溫度增加而提升,如同圖 4 說明較佳的結晶性 可以提高薄膜內部載子移動速度和減少晶界的散 射,因此可以獲得較高的薄膜導電性。由於玻璃基 板中常有鈉-鉀-鈣等鹼金屬,在某些過高的鍍膜 溫度條件,將造成薄膜與基板中各成份元素交互擴 散,改變薄膜原有的 Sn/In 或 O/In 化學計量比,使 薄膜失去所預期的穿透率或導電性等。

2. 電性量測

常見的薄膜電性量測包括量測薄膜整體性電阻率的四點探針儀 (four-point probe measurement)和可以進一步分析薄膜導電機制的霍爾效應量測儀(Hall effect measurement)。圖 9 為四點探針量測薄膜電阻示意圖 (*s* 為探針與探針間之距離),其工作原理係利用四根探針接觸到薄膜表面,施加電壓/ 電流而量測電流或電壓的改變值。通常四點探針排列在同一直線上,並利用直流電流(*I*)施加在外測兩根探針,來誘發內部兩根探針之間產生電壓降(*V*),薄膜電阻率(*p*)則可以由下列公式獲得:



圖 8.X-ray 繞射圖顯示在不同基板溫度條件薄膜結 晶變化情形⁽¹⁾。

圖 9. 四點探針量測儀示意圖。

$$\rho = R_s \times T_f = \left[\text{C.F.} \times \frac{V}{I} \right] \times T_f \qquad (\Omega \cdot \text{cm})$$

其中, R_s 為片電阻 (Ω/\Box), T_f 為薄膜厚度,V為通 過電壓探針之直流電壓 (V),I 為通過電流探針所 施加的直流電流 (A), C.F. 為探針的修正因子, ρ 為薄膜電阻率 (Ω ·cm)。

霍爾效應量測儀其原理在於量測時同時施加磁場,使得薄膜中載子隨著外加磁場移動產生電流, 而測得薄膜電阻、霍爾移動率和載子濃度等性質。 如同圖3與圖4說明,藉由霍爾效應的量測結果, 可以清楚了解因為製程參數調整,使得薄膜在結晶 或微觀的變化與電性之間的關係。

3. 光學性質

使用波長範圍在 300-900 nm 的入射光量測透 明導電薄膜的可見光穿透率 (visible transmittance), 其工作原理為將一光源分光為兩能量相等的光束, 其中一通過已有鍍膜的待測試片,另一道光束的通 過路徑則不置放試片作為參考,經由接收器接收 後,比較兩道光束的強度變化而測得薄膜的穿透 率。如同圖 6 所示,可以藉由所測得的穿透率進一 步分析透明導電薄膜的光學性質。

4. 成分分析

為了增加透明導電薄膜的光電性質,常對於材 料做不同程度的元素摻雜,因此對於材料成分的掌

握明顯重要。圖 10 為應用化學分析影像能譜儀 (electron spectroscopy for chemical analysis system, ESCA) 分析透明導電薄膜⁽¹²⁾,其原理係應用 X-ray 與試片作用,應用光電效應,量測試片的光電子訊 號。圖 10(a) 顯示以銦鋅透明導電氧化物 (indium zinc oxide, In₂Zn₂O₃₄₃) 為例, IZO 薄膜成分中 In、 Zn 與 O 元素的縱深分布圖 (elemental depth profiles),藉由實驗結果可以了解薄膜成分均匀 性,同時了解試片是否因為在薄膜鍍製或元件高溫 製程中發生元素擴散等。圖 10(b) 顯示 IZO 薄膜中 氧原子的化學組態,其中有趣的現象是原有的氧原 子 O 1s 的化學鍵結能位於 530.6 eV,藉由化學組 態分析可以在更高能階 (higher level) 532.3 eV 處發 現多一個能階峰值,這個現象可以解釋為當透明導 雷薄膜試片在純氯氣條件濺鍍時,薄膜因為缺氧所 貢獻的能階峰。

圖 10. (a) IZO 薄膜中 In、Zn 與 O 元素的縱深分布 圖,(b) 薄膜中氧原子的化學組態⁽¹⁰⁾。

5. 奈米表面組織

透明導電薄膜應用於電極材料時,薄膜表面的 可應用導電原子力顯微鏡 (conductive atomic force microscopy, CAFM),藉由維持探針和試片表面間 之作用力大小,使得探針在試片表面垂直方向起伏 運動,探針做二維掃描而繪製出表面型態。量測時 對於試片施加偏壓,可以同時量測試片表面的電流 分布,因此可同時獲得薄膜表面高解析影像和電性 分析,提供重要電性評估。圖 11 顯示透明導電薄 膜薄膜在氧/ 氟氣比例為 0% 與 3% 的條件下濺鍍 所得的原子力顯微影像與相對應的電流分布圖。結 果顯示薄膜的表面平整且表面粗糙度分別為:rms = 0.416 nm 和 rms = 0.403 nm,因為試片在室溫條 件下鍍製,X-ray 繞射分析薄膜為非晶質,因此圖 中為未成相薄膜的微觀組織。影像中的明暗對比代 表著薄膜導電性差異,對薄膜表面施加3V偏壓以 取得電流分布影像,由於 CAFM 所測得的訊號是 轉換成電壓輸出,單位為 A/V,因此須將圖中電壓 大小各別乘上所測得的結果 100 nA/V 和 5 nA/V,

O₂/Ar: 0% AFM 0 3 μm 0 3 μm

圖 11. 薄膜 AFM 影像與對應電流影像圖⁽¹⁰⁾。

所測得的結果和電阻率的量測結果互相符合,表示 薄膜組成更接近化學計量比,在鍍膜時增加的氧氣 補償了氧空缺,氧空缺減少,因此電阻率增加。

七、透明導電薄膜的改質

對於製鍍完成的透明導電薄膜,在元件製作 時,會使得薄膜表面直接暴露於不同氣體電漿、高 溫氧化或真空中進行各種元件製程(13.14),部分的製程 將使得薄膜光電性質退化,同時也可以應用這些製 程達到薄膜改質以提升光電特性。其中為了除去薄 膜表面污染物,使用雙氧水/氫氧化銨/去離子水 (H₂O₂/ NH₂OH/de-ionized water) 混合溶液⁽¹⁵⁾, 將可 以增加薄膜表面功函數,使得 ITO 透明導電薄膜 在製作 OLED 元件時可以改善薄膜與發光層 (organic emitting layer) 介面條件,有效提昇發光效率,同時 使得薄膜表面形成更穩定的氧化物,增加元件在長 期使用下的可靠度 (long-term durability)。另外,薄 膜在使用有機溶液清洗後,表面會殘存一些碳污染 物,可以藉由氧氣電漿 (oxygen plasma/asher) 或是 紫外光臭氧 (UV-ozone) 處理,應用產生具有高能 量的氧離子將碳污染物燒除 (burn away), 並藉由 氦氣吹離再由真空系統抽掉,這些方法可以有效提 升透明導電薄膜應用於顯示器元件時的使用壽命和 可靠度。

圖 12 顯示透明導電薄膜與經過真空和氧氣退 火處理的薄膜電阻率變化,圖中顯示在真空和氧氣 退火後薄膜電阻率分別呈現明顯地降低或升高,電 阻率的降低 (增加)主要因為薄膜內載子濃度的增加

圖 12. 退火處理與薄膜電性關係圖(16)。

(降低)所致。圖中可以發現退火處理對較薄的薄膜 厚度才有顯著的電性影響,當薄膜厚度到達 1700 nm時,薄膜的電阻率幾乎不隨著退火處理而變化, 這個現象是因為在退火過程中試片表面對於氧氣的 吸附或脫離在厚度較薄的試片有較大的反應性。

八、新穎透明導電氧化物材料發展

透明導電薄膜雖已廣泛的應用於各類光電元件 中,然而為了配合日新月異的新型電子裝置,以氧 化銦 (In₂O₃) 為主的透明導電薄膜,應用摻雜不同元 素或調整摻雜量,進行不斷地的改良開發,例如在 可撓性有機電激發光顯示器 (flexible OLED) 的應用 上,其應用要求導電薄膜具有良好的熱穩定性,主 要在於元件製作過程中所經過的熱處理不會引起薄 膜光電性質的衰退或在薄膜內部產生殘留熱應力。 同時良好的表面粗糙度可以使得可撓性元件不會在 彎曲的操作狀況下發生放電 (spikes) 或是短路等現 象,這類應用以氧化鋅 (ZnO) 摻雜的 IZO 薄膜最適 合於可撓性 OLED。非晶質純 In,O, 氧化物的結晶 溫度約在 150-160 ℃, 而摻雜 Sn₂O₂ 氧化物的 ITO 薄膜其結晶溫度則較純 In₂O₃ 氧化物稍高 30 °C, 其結晶溫度範圍約為 180-190 ℃,這個成相溫度 的差異性主要在於,結晶過程中為提供適當能量使 得四價的 Sn⁴⁺ 原子置換三價 In³⁺ 原子,最後非晶質 薄膜轉變為形成結晶相 ITO 薄膜。而對於 ZnO 摻 雜的 IZO 薄膜其成相溫度達到 400 ℃,即是 Zn 原 子在薄膜內增加了原子擴散時所需的能量,因此 IZO 薄膜需要更高的成相溫度,才使得材料克服成 相所需的能障。

目前 ITO 雖為透明導電材料應用上的主流, 但在自然環境中銦礦藏量稀少,這使得 ITO 靶材 成本價格提高。因此,以節省原料成本的觀點,相 同具有高導電性和高穿透率的新型 ZnO 氧化物薄 膜逐漸成為研究與商業開發的重點,剛成長的純 ZnO 氧化物薄膜和 ITO 薄膜一樣具有氧空缺,而 本身為 *n*-型透明導電薄膜。為了提高純 ZnO 薄膜 的導電性,通常多以三價 Al 原子或四價的 Zr 原子 摻雜,而形成 AZO 或 ZZO 等類的透明薄膜材料。 各種透明導電薄膜不斷地依著產品元件的性質要求 而持續開發。

九、結論

隨著國內光電產業的蓬勃發展,對於具有高可 見光穿透率和低電阻率的透明導電薄膜應用於平面 顯示器也日益重要。本文旨在介紹透明導電材料光 電性質的基本原理與薄膜成長方法,並討論薄膜製 程參數對於透明導電薄膜光電特性的影響,藉由相 關的檢測方法了解製程參數與薄膜特性之間的關 係,以了解薄膜特性變化的發生機制,藉由此以達 到精確控制薄膜成分,並獲得高結晶性、良好的化 學穩定性、高穿透率和高導電性的高品質且具有商 業價值的透明導電薄膜。

參考文獻

- H. Kim, C. M. Gilmore, A. Pique, J. S. Horwitz, H. Mattoussi, H. Murata, Z. H. Kafafi, and D. B. Chrisey, *J. Appl. Phys.*, 86, 6451 (2001).
- T. F. Stoica, M. Gartner, T. A. Stoica, and M. Zaharescus, *Proc.* of 1999 Intl. Semi. Conf., 381 (1999).
- T. F. Stoica, V. S. Teodorescu, M. G. Blanchin, T. A. Stoica, M. Gartner, and M. Zaharescu, *Proc. of 2001 Intl. Semi. Conf.*, 63 (2001).
- Z. B. Zhou, R. Q. Cui, Q. J. Pang, Y. D. Wang, F. Y. Meng, T. T. Sun, Z. M. Ding, and X. B. Yu, *Appl. Surf. Sci.*, **172**, 245 (2001).
- 5. Y. Sawada, C. Kobayashi, S. Seki, and H. FunaKubo, *Thin Solid Films*, **409**, 46 (2002).
- M. A. Morales-Paliza, R. F. Haglund, Jr., and L. C. Feldman, *Appl. Phys. Lett.*, 80, 3757 (2002).
- Y. S. Jung, J. Y. Seo, D. W. Lee, and D. Y. Jeon, *Thin Solid Films*, 445, 63 (2003).
- H. Hulff, M. Quaas, and H. Steffen, *Thin Solid Films*, **355**, 395 (1999).
- S. K. Wu, Y. S. Chen, and J. Z. Chen, *Thin Solid Films*, 365, 61 (2000).
- 10. 潘漢昌, 精儀中心簡訊, 63, 8 (2004).
- H. N. Cui, V. Teixeira, and A. Monteiro, *Vacuum*, 67, 589 (2002).
- 12. K. H. Lee, H. W. Jang, K. B. Kim, Y. H. Tak, and J. L. Lee, *J. Appl. Phys.*, **95**, 586 (2004).
- S. Major, S. Kumar, M. Bhatnagar, and K. L. Chopra, *Appl. Phys. Lett.*, **49** 394 (1986).
- D. C. Paine, T. Whitson, D. Janic, R. Beresford, C. O. Yang, and B. Lewis, *J. Appl. Phys.*, 85, 8845 (1999).
- H. N. Lin, S. H. Chen, G. Y. Perng, and S. A. Chen, J. Appl. Phys., 89, 3976 (2001).
- J. K. Lee, H. M. Kim, S. H. Park, J. J. Kim, and S. H. Sohn, J. Appl. Phys., 92, 5761 (2002).

- · 潘漢昌先生為國立台灣科技大學機械工程博士,現任 國科會精密儀器發展中心副研究員。
- 蕭銘華先生為國立中與大學材料科學博士,現任國科 會精密儀器發展中心副研究員。
- 蘇健穎先生為國立中正大學物理碩士,現任國科會精 密儀器發展中心助理研究員。
- · 蕭健男先生為國立台灣大學材料科學博士,現任國科 會精密儀器發展中心工程師。
- Han-Chang Pan received his Ph.D. in mechanical engineering from National Taiwan University of Science and Technology. He is currently an associate researcher at Precision Instrument Development Center, National

Science Council.

- Ming-Hua Shiao received his Ph.D. in material science from National Chung Hsing University. He is currently an associate researcher at Precision Instrument Development Center, National Science Council.
- Chien-Ying Su received his M.S. in physics from National Chung Cheng University. He is currently an assistant researcher at Precision Instrument Development Center, National Science Council.
- Chien-Nan Hsiao received his Ph.D. in material science from National Taiwan University. He is currently an engineer at Precision Instrument Development Center, National Science Council.