

# 行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

## 寬能隙氧化物薄膜製備與檢測技術之研發(I) 研究成果報告(精簡版)

計畫類別：個別型  
計畫編號：NSC 96-2221-E-218-054-  
執行期間：96年08月01日至97年07月31日  
執行單位：南臺科技大學機械工程系暨研究所

計畫主持人：林克默

計畫參與人員：碩士班研究生-兼任助理人員：周耿裕  
碩士班研究生-兼任助理人員：賴致全  
碩士班研究生-兼任助理人員：莊佳洋  
碩士班研究生-兼任助理人員：陳育裕  
碩士班研究生-兼任助理人員：吳明家

報告附件：出席國際會議研究心得報告及發表論文

處理方式：本計畫涉及專利或其他智慧財產權，2年後可公開查詢

中華民國 97年08月05日

## 1. 前言

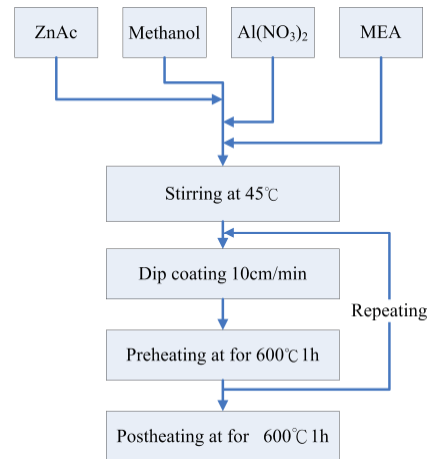
透明導電膜指的是在可見光範圍內(波長 380-760nm)具有 80% 以上的透光率，其電阻率低於  $10^{-3}\Omega\text{cm}$ ，則可稱為透明導電薄膜[1]。根據文獻記載[1-5]，氧化鋅摻雜鋁(ZnO:Al, AZO)可得到較低的電阻率( $1\sim 2\times 10^{-4}\Omega\text{cm}$ )，渴望能取代 ITO 薄膜成為新一代的 TCO 薄膜，廣泛地運用在平面顯示器及太陽能電池之透明電極上。由於溶膠凝膠法不只成本低廉且化學成分易控制，故本實驗使用此法製作氧化鋅薄膜，並以 SE、XRD 及霍爾效應儀等多項量測設備來測量氧化鋅薄膜之光電特性與微結構。

## 2. 實驗方法

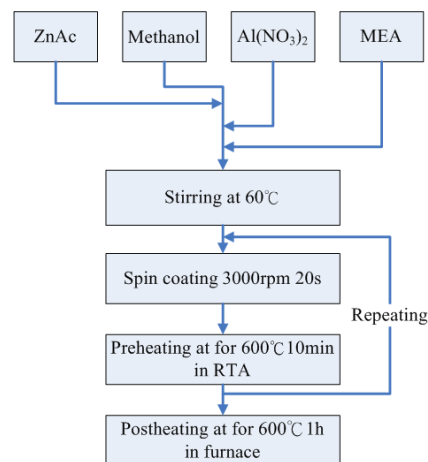
樣品製備之步驟如圖一、二所示。先將甲醇以室溫攪拌，加入醋酸鋅攪拌約 15 分鐘使其以小顆粒完全分散直到溶液完全清澈透明，配製成 0.3M 與 0.5M 溶液。以硝酸鋁做為鋁摻雜來源使 Al/Zn 原子數比為 1 at.%，最後再加 MEA 而調製成所需溶液，若調製成無添加 MEA，pH 值為 6.3；若耳數比(MEA: ZnAc)為 1:1，pH 值為 7.4；若耳數比皆為 4:1，則 pH 值為 10.5。攪拌溶解後完成預備覆膜之溶液。

將矽晶圓與玻璃基板進行酸洗，酸洗溶液為硫酸+磷酸，比例為 1:3、加熱 75°C、10 分鐘，清洗完畢後使用去離子水沖洗最後使用高壓氮氣將試片表面的水分吹乾。我們使用浸漬塗佈與旋轉塗佈的方式於 corning 1737 玻璃與 Si 晶圓上製備 ZnO:Al 透明導電薄膜，拉昇速率為 10cm/min、轉速為 3000rpm 20s。藉由聚合反應得到的凝膠是晶態的，含有  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{-R-OH}$  剩餘物及  $\text{-OR}$ 、 $\text{-OH}$  基團。充分乾燥的凝膠經熱處理，去掉這些剩

餘物及有機基團。即可得到所需要的結晶形的薄膜。熱處理分為前熱處理與後熱處理兩部分。前熱處理與晶體成長有關，於大氣中加熱，如需多次覆膜則重複上述步驟。後熱處理於真空的條件下熱處理。第一種方法：製程一，成膜後先預烤 50°C、5 分鐘、前後熱處理為 600°C、1h，重覆此步驟 5 次後在真空狀態下( $\sim 1$  mtorr)進行後熱處理，即可得到 AZO 薄膜。第二種方法：製程二，成膜後放置快速升溫爐，加熱至 600°C、恆溫 10min，重覆此步驟 10-15 次後在真空狀態下( $\sim 1$  mtorr)進行後熱處理 600°C、1h，如圖一、二所示即可得到 AZO 薄膜。



圖一 浸漬法與高溫爐加熱之成膜技術，製程一[6]。



圖二 旋轉塗佈法與快速升溫爐之成膜技術，製成二。

### 3. 結果與討論

本研究針對不同溶液與加熱方式製作氧化鋅薄膜，以探討薄膜結晶晶粒成長狀況之影響。本實驗所採用的機型為 Rigaku D/MAX2500 薄膜繞射儀，可進行多晶薄膜低掠角繞射，使用銅靶所激發的  $K\alpha$  射線當作入射光源 ( $\lambda=1.5418\text{\AA}$ )，入射角為  $1^\circ$ ，掃描範圍為  $30^\circ\sim 65^\circ$ 。X 光繞射寬化效應與晶粒大小的關係可以用 Scherrer 方程式來表示，其中  $D$  為晶粒大小， $\lambda$  為 X 光波長， $\beta$  為繞射峰半高寬， $\theta$  為繞射角， $K$  是常數約為 0.9。由 JCPDS 已知氧化鋅多晶其主要結晶面為 (100)、(002) 及 (101)，為了比較 (002) 強度差異，我們定義以下公式作為強度判斷之依據：

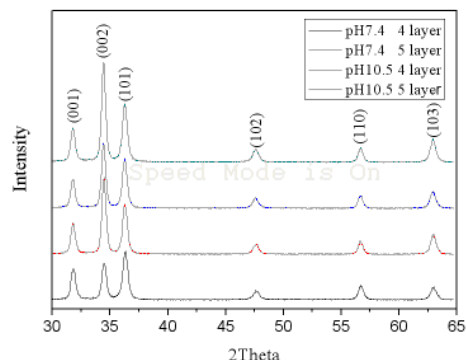
$$i_{(002)} = \frac{I_{(002)}}{I_{(001)} + I_{(002)} + I_{(101)}} \quad (1)$$

$$D = K\lambda / \beta \cos \theta \quad (2)$$

基材為矽晶圓，使用製程一可由圖三可知不同 pH 值溶液之 X 光繞射圖，其 (002) 繞射峰值會隨著溶液 pH 值增加而有所上升趨勢，溶液之酸鹼值會影響 AZO(002) 方向之峰值大小，較高的 PH 值有助於晶粒在 (002) 方向的成長。從 X 光繞射圖形可以算出 AZO(002) peak 的相對強度。由表 1 可得知。

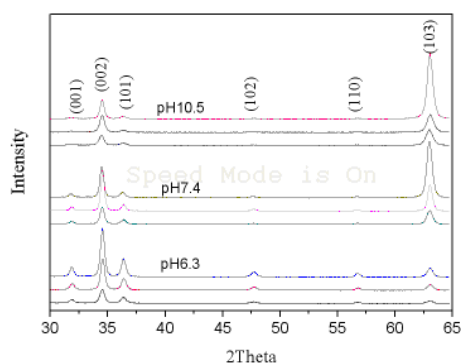
表 1 基材為矽晶圓，製程一，不同溶液與層數之晶粒大小、(002) peak 強度與薄膜厚度。

Dip coating	Grain size [nm]	$I_{002}/(I_{001}+I_{002}+I_{101})$	Film thickness [nm]
1-4	18.4	0.31	265
1-5	19.5	0.48	413
4-4	19.6	0.45	450
4-5	19.9	0.51	618

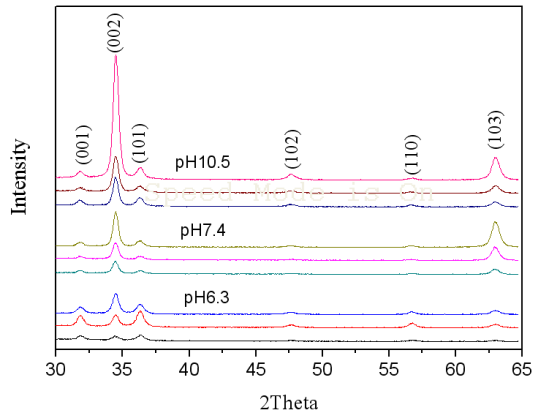


圖三 基材為矽晶圓，pH 值 7.4、10.5，製程一，四、五層薄膜之 X 光繞射圖。

基材為矽晶圓，使用製程二之不同 pH 值溶液 (6.3、7.4、10.5) 之 X 光繞射圖可由圖四所示，添加 MEA 除了讓 (002) 方向更佳優選之外 (表 2)，也讓 (103) 方向強度遠大於 (002) 方向強度，其 (002) 繞射峰值會隨著溶液 pH 值增加而有所上升趨勢，若與製程一相互比較，製程二之 (002) peak 的相對強度遠大於製程一，及因製程二是將紅外線照射在基材上，使基材快速升溫，在薄膜成長過程中因  $c$  軸成長優選取向之生長特性而得。基材為康寧玻璃 1737，使用製程二和不同 pH 值溶液 (6.3、7.4、10.5) 之 X 光繞射圖可由圖五所示，若與此方法鍍在矽晶圓上做比較，鍍在康寧玻璃 1737 與矽晶圓都可得到較佳優選取向，pH 值為 10.5 鍍在康寧玻璃 1737 甚至可得到 0.84 之 (002) peak 相對強度。



圖四 基材為矽晶圓，pH 值 6.3、7.4、10.5，製程二，六、十、十五層薄膜之 X 光繞射圖。



圖五：基材為康寧玻璃 1737，pH 值 6.3、7.4、10.5，製程二，6、10、15 層薄膜之 X 光繞射圖。

表 2 基材為矽晶圓，製程二，不同溶液與層數之晶粒大小、(002)peak 強度與薄膜厚度。

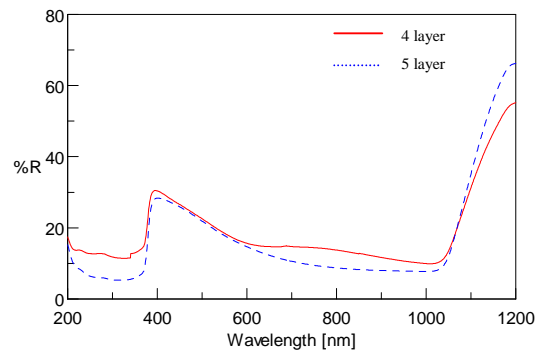
Si	Grain size [nm]	$I_{002}/(I_{001}+I_{002}+I_{101})$	Film thickness [nm]
0-6	18.6	0.6	110
0-10	21.1	0.62	175
0-15	21.3	0.63	240
1-6	20.1	0.72	145
1-10	23.9	0.77	230
1-15	22.3	0.73	350
4-6	17.4	0.78	170
4-10	17.4	0.79	260
4-15	20.4	0.79	370

表 3 基材為康寧玻璃 1737，製程二，不同溶液與層數之晶粒大小、(002)peak 強度。

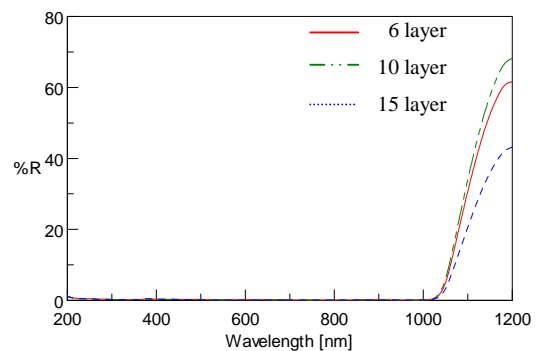
Corning 1737	Grain size [nm]	$I_{002}/I_{001}+I_{002}+I_{101}$
0-6	17.3	0.32
0-10	16.8	0.31
0-15	17.1	0.52
1-6	18	0.59
1-10	17.7	0.63
1-15	18.6	0.73
4-6	18.6	0.62
4-10	18	0.7
4-15	18.1	0.84

本研究使用 UV-Vis-NIR 光譜儀 (Jasco, V670) 進行薄膜的光穿透率之量

測，探討以不同加熱方式製作薄膜之反射透率。由實驗結果得知，使用製程一製作氧化鋅薄膜可以發現波長 1000nm 以下會有 10~30% 之反射率，特別是在波長 400nm 時，反射率最大，如圖六所示。使用製程二製作氧化鋅 6、10、15 層薄膜，溶液 pH 分別為 6.3、7.4 與 10.5。如圖七所示，可以發現波長 1000nm 以下只有約為 1-2% 的反射率，由此可分析製程一與製程二之沉積薄膜差別，因製程一加熱方式為 10°C/min，鍍多層膜之後造成其晶粒分佈較雜亂而有較大反射率產生，使透明度降低；在製程二方面，加熱方式為 12°C/s 且由基板往上加熱，可快速除去有機物質等溶劑組成，使得晶粒排列較一致而有較佳的穿透率，由此可知利用快速升溫爐成長氧化鋅薄膜可以得到較佳的薄膜品質。

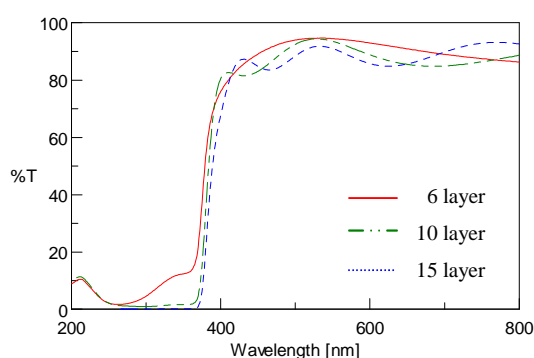


圖六 使用製程一之 4、5 層薄膜反射率。



圖七 使用製程二之 4、5 層薄膜反射率。使用快速升溫爐製作氧化鋅摻雜鋁

薄膜鍍在康寧玻璃 1737，如圖六所示，pH 值為 6.3、7.4 與 10.5 所有薄膜樣品在可見光波段皆可呈現透明的特性(波長為 550nm 處穿透率可達 90%)，並隨著入射光波長降至某一範圍時，薄膜穿透率發生陡降，此即為光學吸收限(波長約為 380nm)。在光吸收限方面，隨著覆膜層數的增加，近紫外光光吸收限有向長波長移動的趨勢(箭頭方向)，但隨著覆膜層數的增加越趨近於波長 380nm 處越呈現抖降，這個現象並未拓展至可見光範圍。

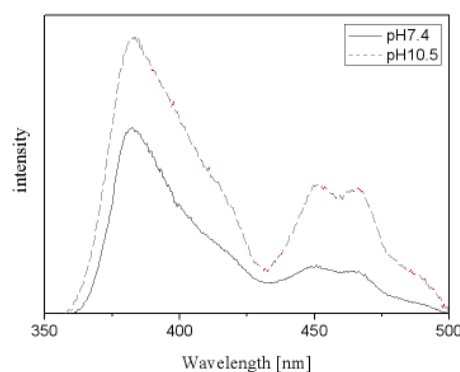


圖八 添加(MEA:ZnAc)=1:1, pH 為 7.4 之 6、10、15 層薄膜穿透率。

螢光光譜可顯示薄膜晶體與晶格缺陷之特性。在發光中心吸收能量使電子提升到激態後釋放能量過程有兩種情形，可能是發光的，或是不發光的，前者藉著放出光子而發光，後者發出聲子藉著震動晶格產生熱量。大部分的晶格缺陷如間隙原子、空洞，差排，晶界通常為無發光之再結合中心，這些缺陷會造成發光效率的消滅。本實驗採用 Xe 燈源，激發波長為 325nm，在實驗中掃描波段為 350nm-550nm。

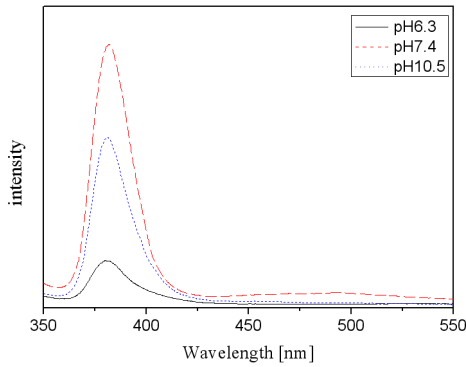
由實驗結果得知，在不同 pH 值條件下經退火處理後薄膜內部晶體微結構有不同的變化；氧化鋅薄膜的光致光特

性會受到薄膜內部晶體微結構影響而得到不同波段之特性發光。如圖九為光致螢光光譜儀圖，可以發現氧化鋅發光波段約為 380nm 左右。在激發峰值強度方面，製程一所製作氧化鋅薄膜之螢光光譜儀量測，它的峰值強度遠大於製程二所製作氧化鋅薄膜，但峰值半高寬並沒有隨著強度增加而變窄(表 4)，而在波長 450-500nm 間有較明顯的峰值產生，即為薄膜缺陷所引起。基材為矽晶圓，製程二製作氧化鋅薄膜之螢光光譜儀量測，在 pH 值 7.4 與 10.5 峰值強度相近與峰值半高寬大小相似；而 pH 值 6.3 峰值強度與半高寬都比其餘 pH 值小，如表十一所示。所以薄膜品質 pH 值 7.4 與 10.5 優於 pH 值 6.3，如圖十所示。圖十一所示，基材為康寧玻璃 1737，製程二製作氧化鋅薄膜之螢光光譜儀量測，pH 值 7.4 峰值半高寬較小且峰值強度較強，如表 5 所示。所以使用 pH 值 7.4 製作氧化鋅有較佳的薄膜品質，波長 450-500nm 有較明顯的峰值出現，顯示出此薄膜試片有較多的晶格缺陷，如鋅離子間隙或氧空缺造成，也可以從電性來判別。

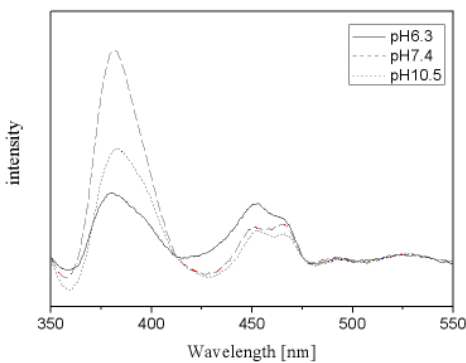


圖九 基材為矽晶圓，溶液 pH 值為 7.4、10.5，螢光光譜圖，製程一。





圖十 基材為矽晶圓，溶液 pH 值為 6.3、7.4、10.5，螢光光譜圖，製程二。



圖十一 基材為康寧玻璃 1737，溶液 pH 值為 6.3、7.4、10.5，螢光光譜圖，製程二。

表 4 製程一 380nm 激發波半高寬與峰值強度。

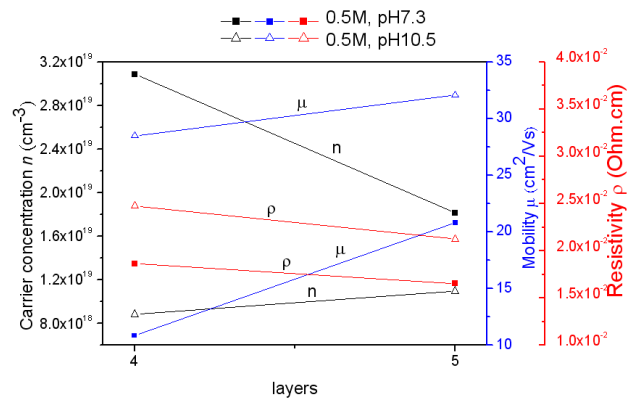
	製程一	
	pH7.4	pH10.5
溶液		
半高寬	0.488	0.65
峰值強度	1288	1907

表 5 製程二 380nm 激發波半高寬與峰值強度。

	溶液	半高寬	峰值強度
製程二 Si	pH6.3	0.35	108
	pH7.4	0.378	605
	pH10.5	0.373	383
製程二 glass	pH6.3	0.52	129
	pH7.4	0.47	414
	pH10.5	0.52	223

本實驗所使用的是 Ecopia HMS-3000 霍爾效應量測儀。霍爾效應的基本原理是建立在勞倫茲力上，主要

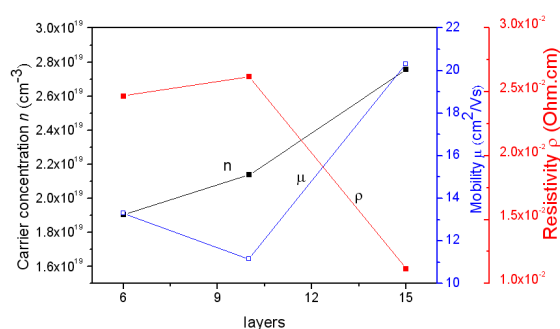
目的是為了分析薄膜之載子濃度及載子移動率。為了增加薄膜的導電性，本實驗摻雜 1at.% 鋁並以添加 MEA 來調節 pH 值大小，以了解 pH 值對薄膜成長與電性之影響。實驗結果顯示(圖十二)，分別使用溶液 pH 值為 7.4 與 10.5，基材為矽晶圓，製程一製作氧化鋅薄膜，結果顯示，可藉由載子遷移率來辨別 pH 值與電性之相互關係，因溶液 pH 值為 10.5 載子遷移率大於溶液 pH 值為 7.4，但電阻值無明顯降低，可明白 pH 值為 10.5 之薄膜有較多散射使得電子傳遞時受到阻礙，以致於電阻率無法降低。至於使用製程一方式製作氧化鋅薄膜，因拉伸速度過快(10cm/min)與高溫爐加熱方式造成薄膜在可見光與紫外光範圍內有 20-30% 之反射率(圖六)，使得薄膜品質與相對密度變差而無法降低電阻率。



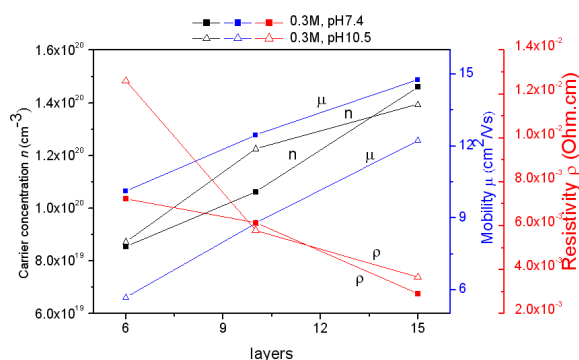
圖十二 0.5M，基材為矽晶圓，溶液為 pH 值 7.4 與 10.5，樣品之載子濃度、載子遷移率與電阻率，製程一。

從製程二實驗結果得知，在不同基材上鍍上 AZO 會得到不一樣的結果，由圖十三、十四所顯示，鍍在康寧玻璃 1737 會有較低的電阻率，原因可由載子濃度得知。鍍在矽晶圓載子濃度只有  $2.7 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  而鍍在康寧玻璃 1737 載子

濃度  $1.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ，以致於電阻率大幅下降，片電阻從  $318 \Omega/\square$  下降至  $64 \Omega/\square$ 。比較 pH7.4 與 pH10.5 之電性可由圖十四得知，pH7.4 電阻率較 pH10.5 佳；但從 X 光繞射圖得知，pH10.5 優選取向較 pH7.4 佳，但是為何電阻率並沒有較好？從螢光光譜儀、霍爾量測與 X 光繞射圖結果分析，pH10.5 試片在微結構上產生了變化，雖然有較佳的優選取向但是沒有較佳的電阻率及薄膜品質。



圖十三 0.3M，基材為矽晶圓，溶液 pH 值為 7.4，樣品之載子濃度、載子遷移率與電阻率，製程二。



圖十四 0.3M，基材為康寧玻璃 1737，溶液 pH 值為 7.4、10.5，樣品之載子濃度、載子遷移率與電阻率，製程二。

#### 4. 結論

(1) 本研究開發新建立一套藉由溶膠-凝膠法製備透明導電薄膜之製程技

術，相較於濺鍍或其他方法，更有低設備成本與低材料成本之優點。

- (2) 本研究發現製程二比製程一有較好的薄膜品質而使用康寧玻璃 1737 片電阻值遠低於矽晶圓基板。
- (3) 本實驗至目前為止最佳試片以 15 層覆膜，溶液濃度為 0.3M，Al/Zn=1at.%，pH 值 7.4，600°C 大氣中熱處理，600°C 真空熱處理，可得片電阻為  $64 \Omega/\text{sq}$ ，電阻率為  $2.89 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ ，穿透率大於 85% 之透明導電玻璃，已達可製作太陽能晶片透明電極之利用價值。
- (4) 本研究部分結果已發表於[7]。

#### 參考文獻

- [1] 楊明輝，“透明導電膜”，藝軒出版社 (2004).
- [2] S. Bandyopadhyay, G.K. Paul, R. Roy, S.K. Sen, S. Sen, *Materials Chemistry and Physics* 74 (2002) 83.
- [3] J.-H. Lee, K.-H. Ko, B.-O. Park, *Journal of Crystal Growth* 247 (2003) 119.
- [4] H. Li, J. Wang, H. Liu, C. Yang, H. Xu, X. Li, Hongmei Cui, *Vacuum* 77 (2004) 57.
- [5] A. Sagar, P.K. Shishodia, R.M. Mehra, *Applied Surface Science* 253 (2007) 5419.
- [6] K. Lin, P.-J. Tsai, *Thin Solid Films* 515 (2007) 8601.
- [7] K. Lin, Keng-yu Chou, Po-ming Chen, *Phys. Status Solidi C* 5 (2008) 3128.

## 出席國際學術會議心得報告

計畫編號	NSC 96-2221-E-218-054
計畫名稱	寬能隙氧化物薄膜製備與檢測技術之研發(I)
出國人員姓名	周耿裕
服務機關及職稱	南台科技大學奈米科技研究所 碩士班
會議時間地點	Kyoto, Japan, October 15-18, 2007
會議名稱	The 34th International Symposium on Compound Semiconductors
發表論文題目	Spectroscopic ellipsometry study of ZnO films grown on silicon substrate

### 一、參加會議經過

The 34th International Symposium on Compound Semiconductors (ThE-P9)於 2007.10.15~18 在日本京都的京都大學舉行。此次在大會中發表論文涵蓋的應用領域包括：

- Growth and nanostructure formation
- Transport devices
- Photonic devices
- Physics
- Spintronics
- Characterization, nanoprobe and nanomechanics
- GaN and related semiconductors
- Oxide semiconductors
- SiGe and related semiconductors
- Carbon related materials
- Organic semiconductors and other soft materials



所使用的 TCO 製程技術以 sputtering 方法為主，sol-gel 法和噴霧法等為輔。ISCS2007 國際研討會已經是第三十四屆，為期四天研討會有許多國內外學者參加，以大會發表論文水準而言，十分值得參加此一年一度盛會。

此次研討會節目除了論文宣讀和論文海報(poster)外，由大會邀請學者針對砷化鎵與氧化物半導體研究現況進行主題演講 (plenary lectures)。本次研討會發表之論文概分為五個主軸，分別為 1. GaN Growth；2. Oxide Semiconductors 等部分。

GaN Growth 的部份包含了分子束磊晶 (MBE) 或有機金屬氣相磊晶 (MOVPE)，在 GaAs 上輕易地形成異質的結構利用在光電元件等等的介紹。

Oxide Semiconductors 主要討論 ZnO 摻雜 Ga、Mg、Al、Li 對於光電性質的影響，應用與檢測技術新發展、共摻雜效應、以及臨場檢測技術和各式材料性質之檢驗。

## 二、與會心得

此次前往日本為本人第一次參加國際研討會，尤其此會議為定期大型的國際會議讓本人對於此行更為重視，不論是服裝儀容與外語能力，都在出發前多做準備，本人到會場報到時感受到會議人員的專業與大會的用心，所有的資料都用個人的方式包裝，會議人員也都親切相待。

參與完國際會議之後，對我來說最大的心得就是國際學界連結的重要性，因為在那種場合當中，Oxide Semiconductors 議題幾乎都可以找到相關論文或討論，甚至可與了解最頂尖的研究學者研究成果，將是一個尋找 idea，尋找研究對策的重要場域。此次參與日本 2007 年 ISCS 研討會之氧化物半導體研究是一門繼續成長的領域，研究者經常會發現重要的問題有待解決。此外，新的製程及檢測技術也正不斷被發展出來，並且在許多領域中有重要的應用。