

透明導電膜材料與製程

1. 透明導電膜材料

薄膜材料在可見光範圍內 (波長 380-780 nm) 具有 80% 以上的透光率，電阻值低於 $1 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ ，則可稱為透明導電薄膜[16]。隨著時代的進步，各種電子產品不斷推陳出新，因應製程上的需要，許多半導體材料不斷被開發與應用，尤其在光電產業中，透明導電膜由於兼具透明與導電兩種特性，近年來的應用領域及需求量不斷地擴大。

製備透明導電膜的材料大致上可歸納為兩類[16,17]，一類是薄金屬膜，另一類是金屬氧化物膜，茲分述如下：

(一) 薄金屬膜

金屬材料本來就可導電，是良好的紅外線反射體，同時也會反射可見光，其自由載子的濃度約為 $10^{23}/\text{cm}^3$ ，使得金屬的電漿頻率落在紫外光區，在可見光區是不透明的，但只要金屬膜夠薄也會有某種程度的透光性，即薄金屬膜 (如金、銀、銅、鉑等薄膜)，如果要增加可見光區的透明度，同時又維持紅外光區的強反射性，必須將金屬製成薄膜，厚度須低於 10nm。理論上，薄金屬膜可以成為良好的透明導電膜，但實際上極大部份的金屬在製成厚度低於 10nm 的薄膜時，都會變成島狀 (Island-like) 不連續膜。而使薄膜的電阻值升高。而且當島狀結構變大時，會散射入射光而非穿透。若使其它條件都相同，要得到足夠的導電度需增加膜厚，則會造成光吸收。目前已有許多不同的方法可以克服島狀不連續膜的缺點，而得到導電率較高的薄膜[18]，例如：在基材表面加靜電場、以電子或離子撞擊基材表面，或在基材表面與金屬膜間鍍上一層結合層等。雖然如此可製得連續的金屬膜，但薄膜的導電率仍受到表面效應 (Surface effect) 及雜質影響。而所謂的表面效應是指傳導電子受薄膜表面散射，因此基板表面和薄膜的平整性都將會影響到薄膜的導電率。在理論上，可以預估薄膜的平整性與薄膜厚度對導電性的影響；當薄膜厚度低於電子的平均自由路徑 (Mean free path) 時，電阻隨薄膜表面平整度的降低而急遽增加[19]。此外，尚還必須克服的問題來自雜質濃度，若金屬膜內含金屬性的雜質，電阻率將升高 5 至 10 倍；至於若含有如氧化物等的絕緣體或半導體雜質，則電阻率將會升高好幾個數量級。綜合上述可知：金屬的透明導電膜較不易被製備。

(二) 金屬氧化物半導體膜

透明導電氧化物 (Transparent conducting oxide, TCO) 首見於 1907 年 Badeker 發現金屬鎘 (Cd) 的薄膜在氧化後具有透明又導電的性質。而為了獲得可見光區的透明性，所選用材料之能隙寬度必須大於可見光的能量，即須大於 3.0eV 以上。此種純材料在室溫下是絕緣的，為了增加它的導電性，常會藉由摻入一些雜質來改善其電性，而摻雜的方式有下列兩種：(1) 摻入比原化合物的陽離子多一價的金屬離子，如在氧化銦中摻錫的 ITO ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{SnO}_2$) [7] 膜、在氧化錫中摻銻的 ATO ($\text{Sb}_2\text{O}_3:\text{SnO}_2$) 膜[20]，或摻入比其陰離子少一價的非金屬離子，如氧化錫中氟氣的 FTO ($\text{F}_2:\text{SnO}_2$) 膜[21]。(2) 製造非化學計量 (Nonstoichiometric) 的半導體化合物；即半導體內含有陰離子空缺。上述兩種摻雜方式都能有效提高膜的導電度，對此類的透明導電膜而言，它的性質和摻雜離子有密切的關係。意味著，要得到良好的透明導電膜必須要控制薄膜的氧化狀態及雜質離子摻入的質和量。

代表性的 TCO 材料有氧化銦 (In_2O_3)、氧化錫 (SnO_2)、氧化鋅 (ZnO)、氧化鎘 (CdO)、氧化銦鎘 (CdIn_2O_4)、氧化錫鎘 (Cd_2SnO_4)、氧化錫鋅 (Zn_2SnO_4) 和氧化銦摻雜 (doped) 氧化鋅 ($\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$) 等[22]。這些氧化物半導體的能隙都在 3.0eV 以上，所以可見光 (約 1.6-3.3eV) 的能量不足以將價帶 (Valence band) 的電子激發到導帶 (Conduction band)，只有在波長 350-400nm (紫外線) 以下的光方可。因此，由電子在能帶間遷移而產生的光吸收，在可見光範圍中不會發生；所以透明導電膜在可見光區域為透明。 In_2O_3 、 SnO_2 與 ZnO 是目前三種最為人所注意的透明導電膜材料，其中 ITO 薄膜常被用於平面顯示器 (Flat panel display, FPD) 中當透明電極材料，近

年來隨著 FPD 的普及成為非常重要的透明導電膜材料。然而 ZnO 也是備受矚目的透明導電膜材料，尤其是摻雜鋁的氧化鋅 (ZnO:Al, AZO) 被認為最具有為取代 ITO 的潛力[16]，以下將對 AZO 透明導電膜作簡略介紹：

2. AZO 透明導電薄膜

ZnO 薄膜其晶體屬於六方晶系中的纖鋅礦結構 (Hexagonal wurtzite structure)，如圖 1 所示。ZnO 晶體的晶格常數 $a = 3.24 \text{ \AA}$ ， $c = 5.19 \text{ \AA}$ 。每一個 Zn 原子的排列位置為六方最密堆積 (Hexagonal close-packed, HCP) 結構，O 原子的位置則位於由四個 Zn 原子所組成的四面體中。

另外 ZnO 本身便是一種透明導電金屬氧化物材料，在 Raimondi (1970) [23] 的研究中指出，ZnO 薄膜因為氧空缺少，因此具有較高的電阻率 (1-100 Ω cm)。通常藉由鋁[24]、鎵[25]、銦[26]等元素的摻雜來增進 ZnO 薄膜的電子濃度及電子遷移率，進而提升其導電性[25]。氧化鋅摻雜三價鋁離子的薄膜 (AZO) 因為具有良好的導電性及透明性[27]，所以常被應用於光電元件上[28]。ZnO 當摻入 Al 原子後，部分的 Al 原子將會取代 ZnO 中 Zn 原子的位置，使得原來的 ZnO 晶格結構發生些微的改變，因 Al^{3+} 的離子半徑為 0.054nm，較 Zn^{2+} 的 0.074nm 略小，因此 AZO 的晶格常數略小於 ZnO [29]。

ZnO 薄膜的光學能隙約為 3.2eV [30]，於可見光 380 ~ 780 nm 的可見光波長範圍內具有良好的光穿透率。Hao (2001) [31] 等人指出經過摻雜的薄膜，如氧化鋅薄膜富含鋅原子 (Zinc rich) 而形成 n 型半導體，由於電子的濃度提高，高濃度的電子將佔據傳導帶底端；此時若激發一電子由基帶至激發帶時，必將提高激發能量才足以將電子激發，而產生 Burstein-Moss 偏移 (Burstein-Moss shift)，使得光學能隙產生寬化的效果，稱為 Burstein-Moss 效應 [32]。

於 ZnO 中摻雜入 Al 原子的 ZnO:Al 薄膜，具有陡峭的紫外光區切斷 (Cut off)、高度紅外光區反射，以及高度的可見光區透光性，使得此種具低電阻率與優異光學特性的半導體透明導電薄膜已逐漸受到廣泛的研究與重視。

未摻雜的氧化鋅薄膜，其電傳導是由化學劑量比的偏差產生的，其中的自由載子是來自於氧空缺 (Oxygen vacancies) 以及 Zn 原子佔據晶格間隙所造成的淺層施體能階。除此之外，為了提升氧化鋅薄膜的導電率，通常摻入異價元素如鋁、鎵、銦等，其導電率會大大提升。在鋁的摻雜方面，一部份摻雜的鋁原子取代鋅原子的位置，由於 Al^{3+} 取代 Zn^{2+} 的晶格位置可多出一個未鍵結電子，或是佔據氧化鋅晶格中的間隙位置，提高了載子濃度，提供傳導電子，可降低電阻率，但由於鋁原子在氧化鋅晶格中為離子化散射中心 (Ionized impurity scattering centers)，同時也有可能佔據晶格結構中之間隙位置而使結晶變形，導致電子遷移率下降，因此摻雜鋁需要有適當的含量。

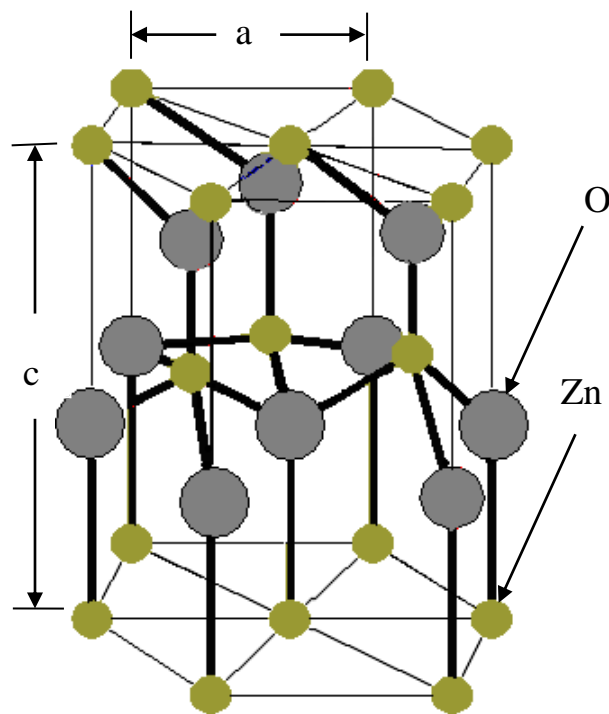


圖 1 ZnO 晶格結構示意圖

3. 透明導電膜摻雜

3.1 鈮 (Vanadium) 的基本性質

一種化學元素，化學符號 V，原子序數 23，原子量 50.9415，屬週期表 VB 族。存在鈮在地殼中的含量在 0.02% ~ 0.03% 之間，佔第 22 位，鈮廣泛分布於許多種礦藏中。物理性質：金屬鈮有淡灰色光澤，不易變暗，有韌性；熔點 $2163 \pm 10\text{K}$ ，沸點 3653K ，在真空中加熱能恢復韌性，密度 $5.96\text{g}/\text{cm}^3$ 。化學性質：鈮的電子構型為 $[\text{Ar}]3\text{d}^34\text{s}^2$ ，氧化態有 +2、+3、+4、+5、0、±1 價。常溫下，金屬鈮對鹽水、空、稀硫酸、鹽酸和鹼溶液都有較好的抗蝕性 [12,13]。

3.2 鉻 (Chromium) 的基本性質

一種化學元素，化學符號 Cr，原子序數 24，原子量 51.9961，屬週期表 VIB 族。存在鉻在地殼中的含量為 $1.0 \times 10^{-2}\%$ ，居第 17 位，自然界不存在游離狀態的鉻，最重要的含鉻礦石是鉻鐵礦 $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ ，物理性質：鉻為鋼灰色有光澤的立方晶體，有延展性，含氧、氫、碳和氮雜質時硬而脆；熔點 2130K ，沸點 2945K ； 293K 時的密度：單晶為 $7.22\text{g}/\text{cm}^3$ ；多晶為 $7.14\text{g}/\text{cm}^3$ 。化學性質：鉻的電子構型為 $[\text{Ar}]3\text{d}^54\text{s}^1$ ，氧化態 0 ± 1 、±2、+3、+4、+5、+6 價。金屬鉻經硝酸、鉻酸、氯酸或磷酸等氧化劑鈍化後，表面形成保護性氧化膜，不再與酸反應，連王水也不能溶解它。金屬鉻及其合金具有強抗腐蝕能力。鉻能與許多金屬生成合金，與鐵和鎳組成的合金，稱不鏽鋼。鉻的主要氧化態是 +2、+3 和 +6。以鉻的氧化物為例，有氧化亞鉻 CrO 、氧化鉻 Cr_2O_3 和三氧化鉻 CrO_3 ，氧化鉻是高溫陶瓷和綠色顏料的材料，具有良好的耐高溫性質 [12,14]。

3.3 摻雜對透明導電膜光電性質之影響

Jiang (2007) [33] 論文中指出，在功率 150W ，工作壓力 0.4Pa 、週期性時間為 $33\mu\text{s}$ 、能率循環為 95% 時，

AZO 薄膜的載子濃度與載子移動率皆隨著 Cr 與 V 的添加量而下降，而在摻雜濃度比達 V=0.27wt.%、Cr=0.74wt.% 時，電阻率會有較大幅度的上升，如圖 2 所示。而從 XRD 分析之，隨 Cr 及 V 摻雜量的上升繞射強度在較低的摻雜量下並不明顯影響 AZO 薄膜結晶性，但在摻雜量較多時會使薄膜結晶性變差，如圖 3 所示。

Minami (2001) [9] 研究指出在 AZO 薄膜中摻雜不同比例的 Cr 會使薄膜的載子濃度及載子遷移率下降，且 Cr₂O₃ 添加達 3wt.% 時，電阻率極大幅度的上升，可知 Cr 無法產生多餘載子增加導電性；而 AZO 薄膜結晶性隨摻雜量上升變差；過多的 Cr 在可見光區有光學吸收使穿透率下降。見圖 4、5、6。

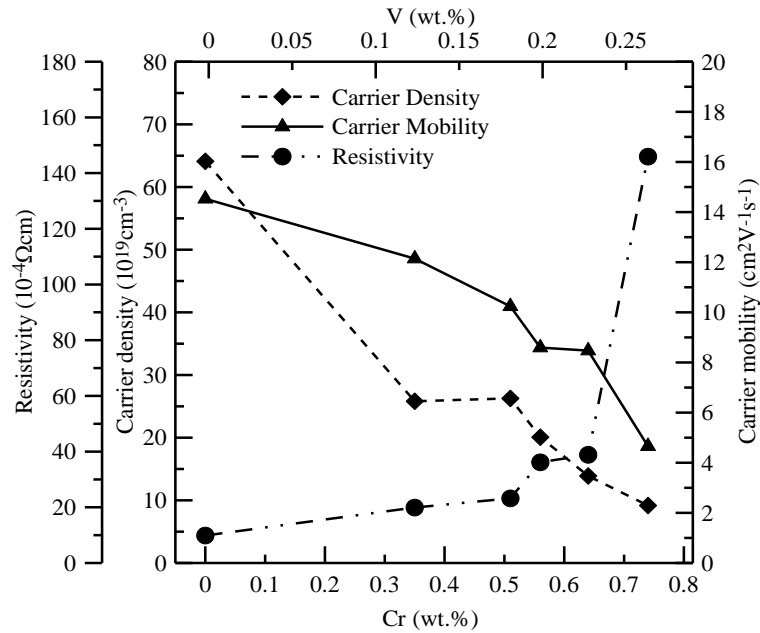


圖 2 不同鉻及釩摻雜量對薄膜電性的影響[33]

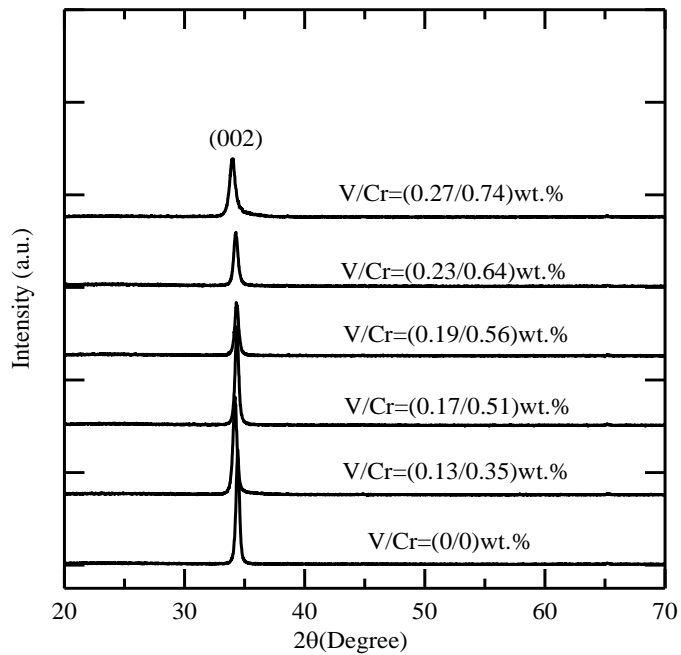


圖 3 不同鉻及釩摻雜比例對薄膜 XRD 繞射圖[33]

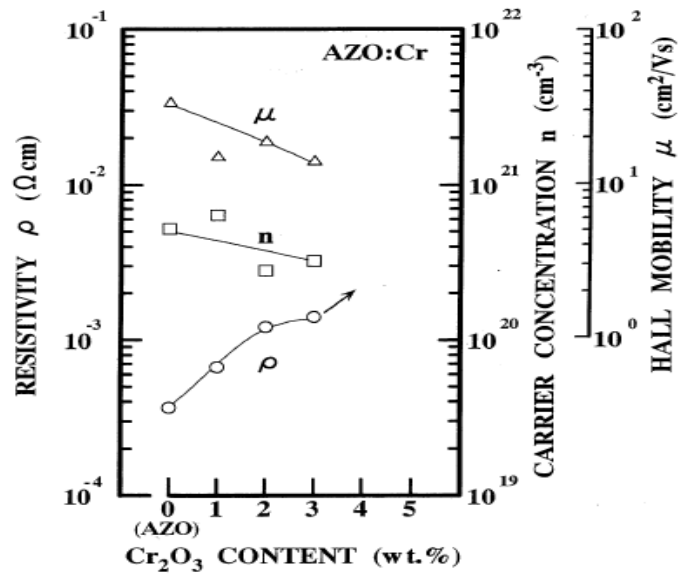


圖 4 不同鉻摻雜比例對薄膜電性的影響[9]

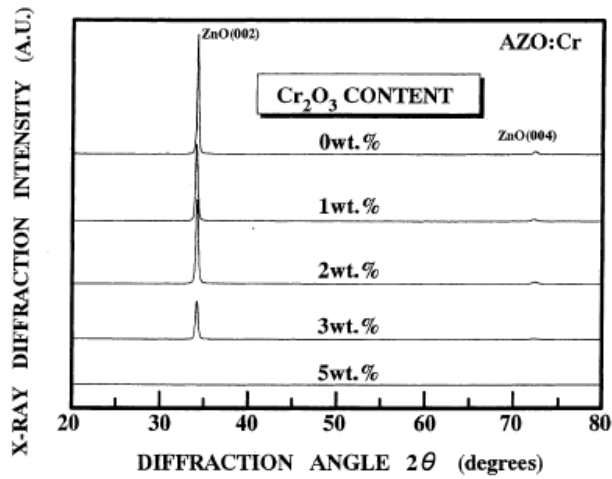


圖 5 不同鉻摻雜比例對薄膜 XRD 繞射圖[9]

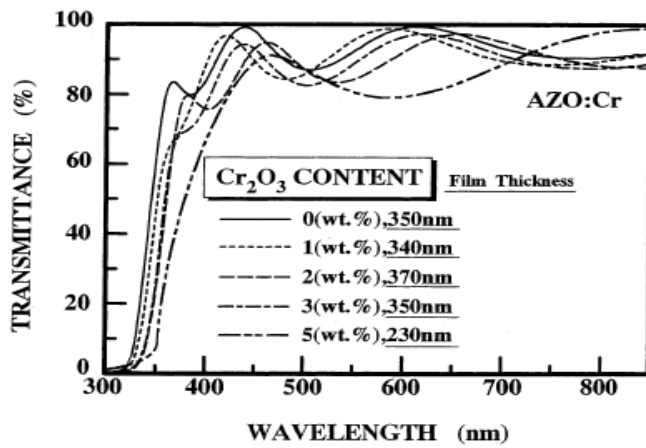


圖 6 不同鉻摻雜比例對薄膜穿透率的影響[9]

Suzuki (2003) [34] 研究指出在 AZO 薄膜中摻雜不同比例鈮可增加載子濃度，但使載子遷移率下降，於 V_2O_5 添加比為 1 wt.% 有最低電阻率，且鈮摻雜量增加有助於 AZO 薄膜之結晶性提升。見圖 7、8。

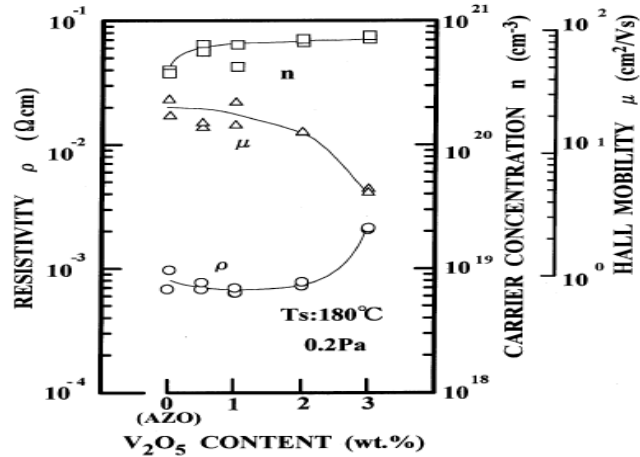


圖 7 不同鈮摻雜比例對薄膜電性的影響[34]

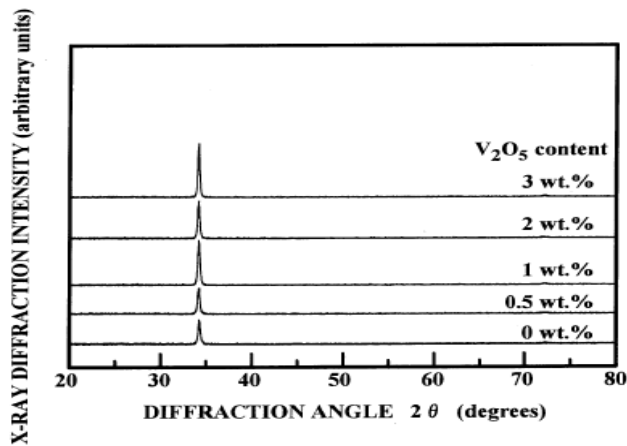


圖 8 不同鈮摻雜比例對薄膜 XRD 繞射圖[34]

Miyata (2002) [35] 研究將 ZnO 以 RF 和 DC 濺射方式，濺鍍自製 ZnO:V 靶材，在基板溫度 453K，鈮原子比 1at.% 靶材，以 DC 磁控濺鍍方式成膜可得最低電阻率 $5.3 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ 。鈮雜質原子可有效產生載子使薄膜中的載子濃度大幅提高，但亦使薄膜的載子遷移率下降。如圖 9 為基板溫度 453K，不同原子比例薄膜的電性變化圖。

Tominaga (2002) [36] 將鈷、錳及鉻金屬片置放於 Zn 靶材上與另一 AZO 靶以共濺鍍的方式沈積摻雜薄膜；研究發現增加額外的鋅可以降低薄膜電阻率，而所添加的雜質元素則會抵銷這樣的效應，但在氧氣暴露環境下可以有穩定的電阻率，鉻摻雜在溫度至 673K 以下有非常穩定的性質。圖 10 為摻雜鈷、錳及鉻後的電性變化圖。

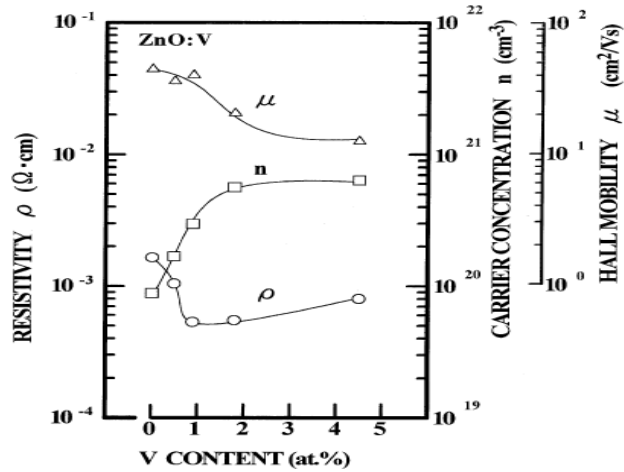


圖 9 不同鈮原子摻雜比例對薄膜電性的影響[35]

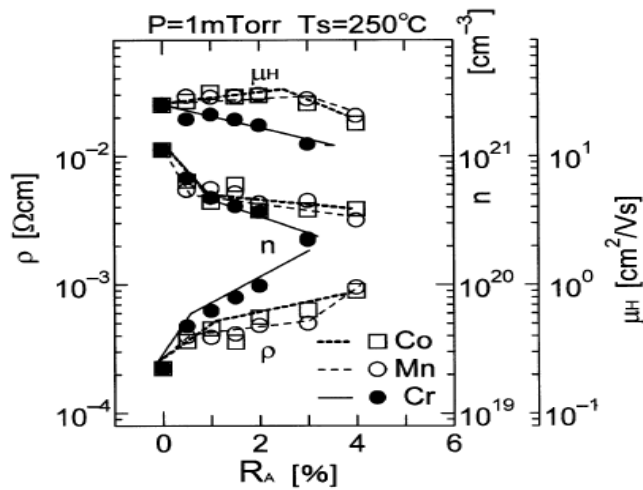


圖 10 摻雜鈷、錳及鉻後的電性變化圖[36]

3.4 摻雜對透明導電膜化學穩定性之影響

Olvera(2000)[37]利用噴霧熱解法將 Al、Cr、F、Ga、In、Zr 等元素摻雜入 ZnO 薄膜中，以 HCl 溶液蝕刻速率，觀察加入元素對薄膜化學穩定性的影響，結果顯示 Zr 及 Cr 可增加化學穩定性，尤以 Cr 效果顯著，其蝕刻速率如圖 11 所示。

Maldonado(2000)[38]研究以噴霧熱解方式製備 ZnO:Cr 薄膜，並浸泡於 HCl 溶液中與 ZnO 比較蝕刻速率，蝕刻速率由 1080 降至 240 nm/min，由於鉻氧化物相存在於晶界處，可以形成保護層的效果，有效提升抗腐蝕能力。

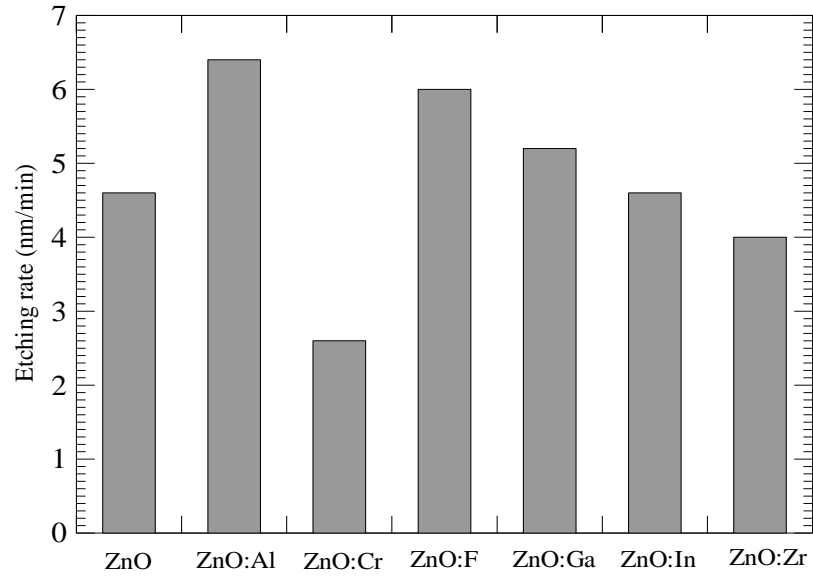


圖 11 不同摻雜元素蝕刻速率比較圖[37]

Minami(2001)[9]指出，ZnO雖然比ITO便宜，但是在抗酸及抗鹼之能力卻比不上ITO，圖12為AZO藉由摻雜Cr方式，隨著摻雜量越多，蝕刻速率也變慢，其抗酸及抗鹼之能力也越好。

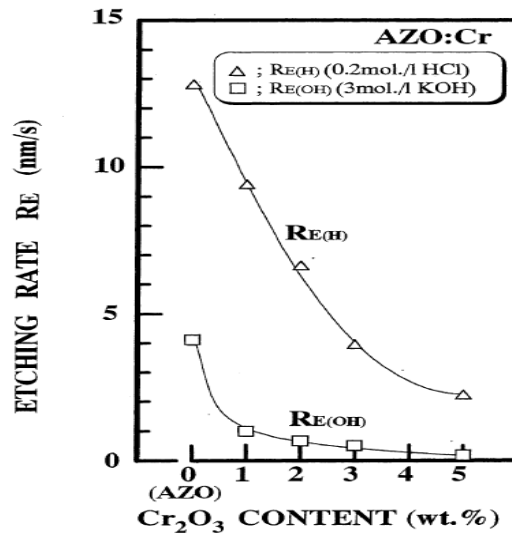


圖12 AZO薄膜摻雜鉻對蝕刻速率之影響[9]

4. 濺鍍 (Sputtering) 原理

所謂濺鍍，是以高能量之粒子轟擊固體（即為靶材），使固體原子或分子從表面射出，而沈積在基板表面形成薄膜之現象。濺鍍之高能量粒子通常能量在 100eV 以上入射靶材時，將與靶面之原子產生物理性彈性或非彈性碰撞，而將一部份動能釋出給靶材原子，使靶材原子在內部不斷連鎖碰撞，直至表面之原子獲得動能超越其原子結合能，則靶材原子將由靶面釋出，而擴散之基板而沈積形成薄膜。一般簡易之直流濺鍍法，是利用兩平行平板電極，在一真空腔體環境下，將靶材接至負電壓使電極間產生 1~2kV，通入惰性氣體，在電場的作用下，使氣體游離化，即帶有正電的離子，經由電場的加速作用去轟擊靶材表面的原子。此狀態下，兩平板間陰極與陽極間充滿混合電子與正離子之

電漿，陽極附近為電子與正離子共存之電性良導體，此區域幾乎無電位差。而陰極平板吸引正離子，電子則受電場排斥，巨觀而言，陰極前只形成正離子之空間電荷，稱之為陰極離子鞘層 (Cathode ion sheath)。電漿所負載的電壓幾乎都落在此區域間，由於電子不在此區域，因此外觀黯淡而稱為陰極暗區。

到達離子層之正離子受電場而加速獲得動能，而撞擊陰極靶面。離子經過動量轉移使靶材粒子擊出，同時也與釋放出二次電子，二次電子受電場作用而與正離子逆向加速高速擊入電漿中，進而使電漿中之中性氣體 (一般為 Ar 氣體原子) 原子電離，此時亦產生負輝光放電 (Glow discharge) 之光。電漿能夠一直持續輝光放電，就是因為這些混合物在腔體內進行一連串的反应，如：離子化 (Ionization)、解離 (Dissociation)、激發 (Excitation)、復合 (Recombination) 及電荷轉移 (Charge transfer) [39]。如圖 13 所示。這些反應必須在適當的氣壓和電壓操作範圍內才能持續發生，如果壓力太高，粒子間的平均自由直徑縮短，也就是殘餘氣體過多，造成粒子碰撞頻率增加，此時電子與離子無法得到足夠的能量，電漿便無法產生，如果壓力太低，單位體積內的電子和離子的數量減少，沒有足夠的帶電粒子，電漿也無法產生。離子衝擊陰極所釋放的粒子，含有靶材之中性原子或部分離子化之正離子之外，尚有二次電子、光子、X 光等電磁波。這些能量粒子可能使基板溫度升高，亦可能使所沈積之薄膜受照射而損傷。一般直流濺鍍皆以沈積金屬薄膜為主。其優點具有薄膜附著强度高，且易於大面積均一鍍膜。以下為電漿的反应過程和反应式[40]。

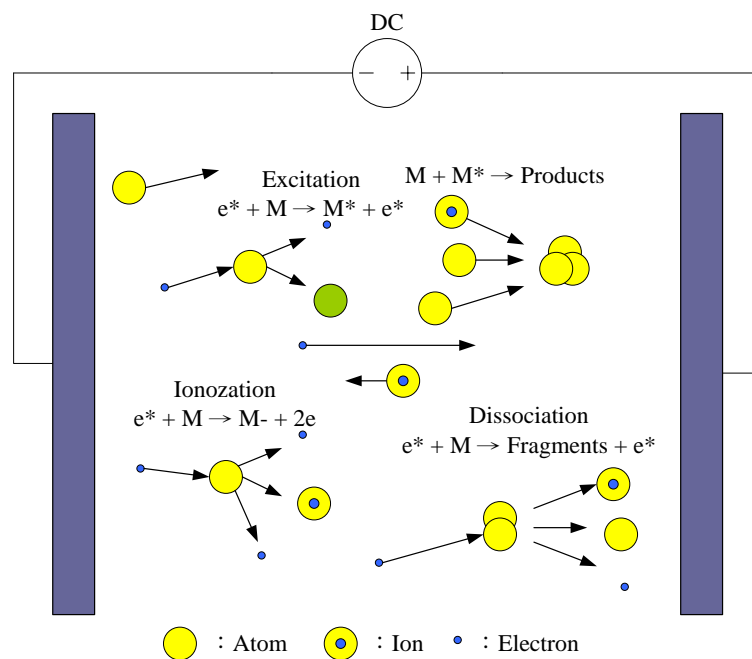


圖 13 電漿在腔體的各種反应示意圖[39]

下列為電漿反应式：

- (1) 離子化 (Ionization)：電子撞擊中性物種產生「離子-電子」對。

$$e^- + A \rightarrow e^- + A^+ + e^- \quad (\text{Electron-impact ionization})$$
- (2) 解離 (Dissociation)：高能電子將分子中的鍵結打斷，形成自由基。

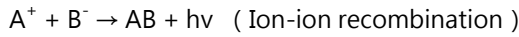
$$e^- + AB \rightarrow A + B + e^- \quad (\text{Electron-impact dissociation})$$

$$e^- + AB \rightarrow 2e^- + A^+ + B \quad (\text{Dissociative ionization})$$
- (3) 激發 (Excitation)：中性物種吸收能量，能階由基本態上升至激發

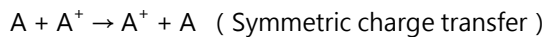
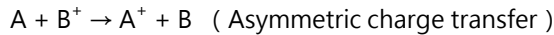
態，而激發現象依其能階差由低至高有轉動 (Rotational) 激發、振動 (Vibrational) 激發和電子 (Electronic) 激發三種。



(4) 結合反應 (Recombination) : 正電荷與負電荷中和，並釋放出能量。



(5) 電荷轉移 (Charge transfer) : 電荷之間的交換。



4.1 磁控濺鍍法

一般的透明導電薄膜沈積之方式有射頻磁控濺射法 (Radio frequency magnetron sputtering) [41]、直流磁控濺射法 (Direct current magnetron sputtering) [42]，由於濺射的方式有下列幾項優點：1.元素、合金及化合物均可濺射；2.濺射靶材可提供一穩定及長壽命之濺射源；3.濺射靶可提供一大面積之濺射源；4.可作反應性濺射 (Reaction sputter) 沈積；其中直流磁控濺射法具有較高的濺射率，故現在大多數的濺射製程仍然以直流磁控濺射法為主。然而使用直流磁控濺鍍沈積金屬氧化物，卻面臨電漿不穩定、電弧放電 (Arc discharge)、高沈積溫度及靶中毒等問題，而脈衝電源技術是目前解決此問題最有效的方法[43]。主要是脈衝磁控濺鍍 (Pulsed magnetron sputter, PMS) 具有以下特點：1.防止靶中毒 (Target toxication)；2.防止電荷累積；3.消除電弧問題；4.可沈積氧化膜和絕緣膜；5.相同的平均功率輸入下，脈衝磁控濺鍍產生電漿密度較高；6.平均電子溫度低；7.成本低 (和RF比較)；8.新的電漿調控方式[43,44]。

實際上磁控濺鍍法在濺鍍設備上的應用最普遍，在靶材背面安裝磁石，使靶材表面中心至邊緣間產生平行的洩極磁場，此為將靶材表面擊出之二次電子受磁場作用，而沿 Lorentz 力方向所形成之封閉軌跡偏移運動，使電子壽命變長，氣體解離率提高進而提高電漿電流密度，因此可在較低壓力環境下進行輝光放電，濺鍍速率也可大幅提升。此外，因抑制二次電子受電場加速而衝擊基板，使基板溫度上升，因此可獲得低溫、高沈積率的鍍膜環境。然而其缺點為靶材利用率降低至30%左右。

4.2 反應性濺鍍法

反應性濺鍍法指濺鍍過程中伴隨化學反應，一般反應性濺鍍場合有兩種：(1) 使用陶瓷靶材而堆積相同成分組合之薄膜，因薄膜內氣體元素成分之缺乏，而在濺鍍過程中添加活性氣體來補償成分之偏差。(2) 使用金屬靶材與濺鍍氣體所添加之反應性氣體產生化學反應，而堆積成化合物、混和物之薄膜。

4.3 脈衝濺鍍

脈衝電源供應器早在於 1970 年即被發展研究[39]。近年來，由於高功率脈衝式電源供應器的技術逐漸成熟，才被應用來表面清潔 (Cleaning)、蝕刻 (Etching)、擴散 (Diffusion) 及鍍膜的表面工程。脈衝電源供應器提供五種電壓輸出模式，如圖 14 所示。分為正直流 (Positive current)、負直流 (Negative current)、正單極脈衝 (Positive

unipolar pulse)、負單極脈衝 (Negative unipolar pulse)、及雙極脈衝 (Bipolar pulse)。可依不同的製程需求而採用不同的電壓輸出模式，且脈衝電源供應器更可進一步透過脈衝頻率、脈衝寬度及工作週期的調整，進行薄膜工程的需求，來達到製程最佳化。

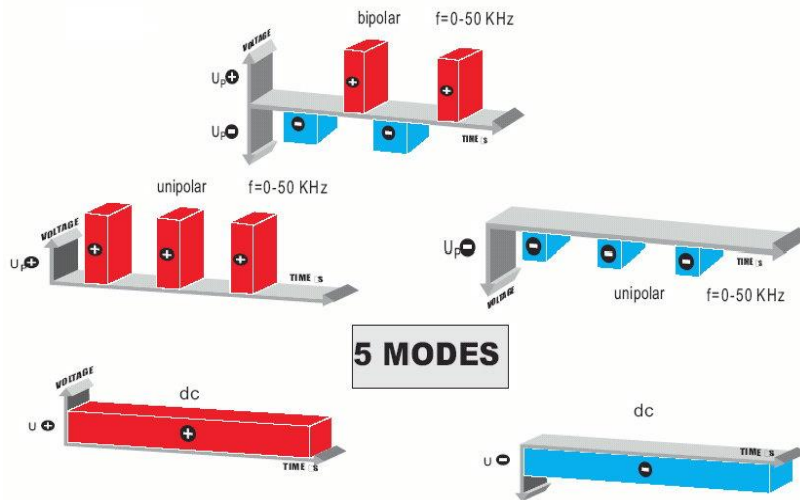


圖 14 脈衝電源供應器提供五種電壓輸出模式示意圖[39]

而脈衝電源其智慧型的設計更可避免濺鍍過程的異常放電現象使之無法持續，此設計讓許多常因異常放電造成薄膜品質不佳而獲得改善[39]。其設計原理如下：如圖 13 所示，圖中電壓電流輸出屬非對稱雙極脈衝直流，故兼具正及負的輸出電壓， t_{off+} 即表示中斷放電時間， t_{on+} 表示正放電時間及 t_{on-} 表示負放電時間， I_{max} 則為脈衝電源供應器的最大輸出電流，而 Arc-level 即表示當電流值超過此範圍則進入電弧放電區。若於表面及薄膜製程中產生異常放電則會使得系統中之電流值出現劇增現象，如圖 15 中之圈選所示，此時脈衝電源供應器將延遲電源輸出，以抑製異常放電現象持續進行，即圖中的 Arc avoidance。若異常放電現象不再發生時，則電壓及電流又將恢復正常供應。

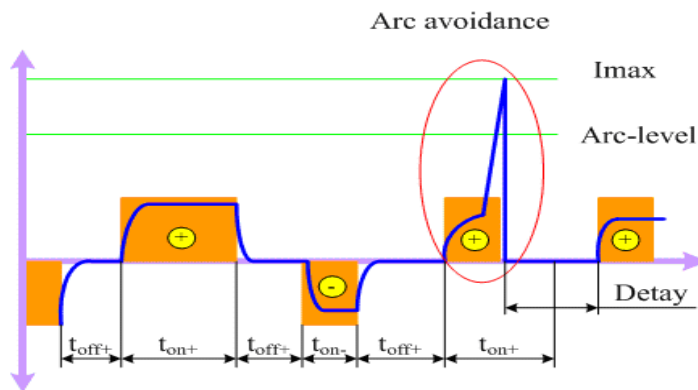


圖 15 脈衝電源供應器避免異常放電之原理示意圖[39]

2.4 濺鍍製程參數對於 AZO 薄膜性質的影響

薄膜的性質與材料結構極為相關，而薄膜的結構又取決於製程參數的選擇。對濺鍍法而言，其須調控的製程參數有很多，以下僅對通氧量 (Oxygen flow rate) 及基板偏壓 (Substrate bias) 兩項參數進行討論，以了解其對於 AZO

薄膜微結構、電性與光性等性質的影響。

2.4.1 通氧比例量對 AZO 薄膜性質之影響

一般在脈衝直流濺鍍法上對於通氧量的探討很少，大部分研究都以 RF 為主。Zhang (2002) [45] 等人以 RF 磁控濺鍍法將 ZnO 沈積在單晶矽基板上的研究得知，通氧比例由 0.5 增加為 0.66 及 0.75，會使得 ZnO 薄膜 (002) 優選取向的 2 θ 強度值增加。Chang (2003) [46] 等人以 RF 磁控濺鍍法將 AZO 沈積在康寧玻璃 1737 基板上的研究得知，通氧比例由 8% 增加為 10%、12% 及 15%，在 12% 時 AZO 薄膜 (002) 優選取向有最大的 2 θ 強度值。

使用 RF 磁控濺鍍法在通氧量的改變會產生以上的現象，原因在於使用氧化物陶瓷靶材在濺鍍過程當中，可能因衝擊靶材之 Ar⁺ 離子與靶內之氧原子產生動量交換而釋出 O⁻、O²⁻ 離子，受陰極鞘層之電場加速注入電漿，而與氣體分子交換電荷成為高速中性 O、O₂ 粒子，藉以高動能衝擊基板之薄膜，而使薄膜產生再濺擊 (Re-sputter) 使膜厚變薄，或造成薄膜成份偏移，由於靶材氧成份的偏移，因此在氧化物或陶瓷靶場合的濺鍍中，往往需要添加氧氣進行反應性濺鍍。然而在射頻濺鍍中所產生的高速中性 O、O₂ 粒子，在直流濺鍍中粒子數則非常少，因此一般在直流濺鍍中通氧都會使薄膜的電性變差，但可改善薄膜的光穿透度[47]。

2.4.2 基板偏壓對 AZO 薄膜性質之影響

在濺鍍時對基板施加負偏壓，會使得電漿中的正離子受到偏壓的效應往基板進行轟擊的動作，這現象會在不同的濺鍍過程中產生不同的效果。在鍍膜前對基板進行離子轟擊能夠清除吸附在基板表面的分子，達到清潔基板的效果。而在薄膜成長的階段，適度的離子轟擊則有助於改善薄膜的結晶性，並使得薄膜結構的排列更加緻密。但若施加過高的負偏壓將會造成離子以高速撞擊基板，也會使薄膜產生 Re-sputter 的現象，不利於薄膜生長[48]。Lee (2005) [49] 等人以直流磁控濺鍍法在不同基板上沈積 ITO 薄膜，並外加基板負偏壓 20V-80V，得知薄膜的沈積率會隨著外加基板負偏壓升高而降低，如圖 16 所示，薄膜的粗糙度則會隨著外加基板負偏壓升高而升高，如圖 17 所示，而在外加基板負偏壓 60V 時有最佳電阻率 $5.5 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ ，如圖 18 所示。

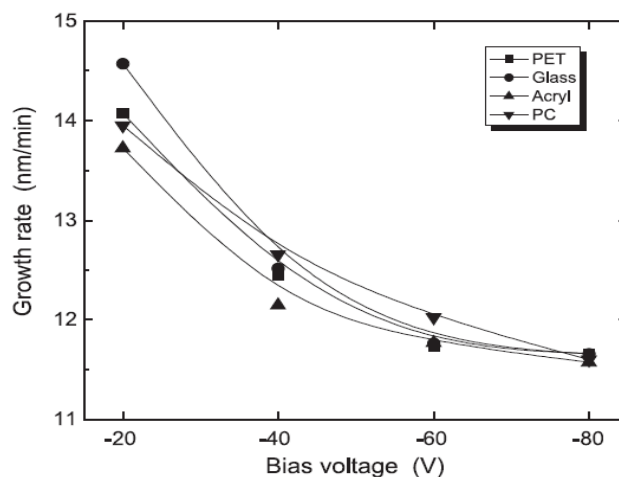


圖 16 外加基板偏壓對薄膜沈積率影響[49]

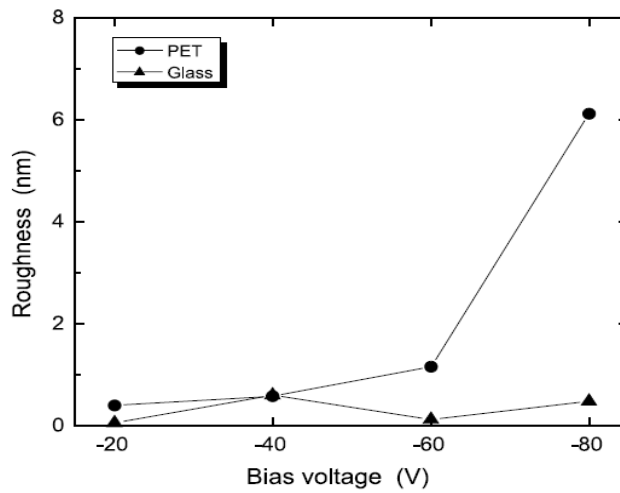


圖 17 外加基板偏壓對薄膜粗糙度影響[49]

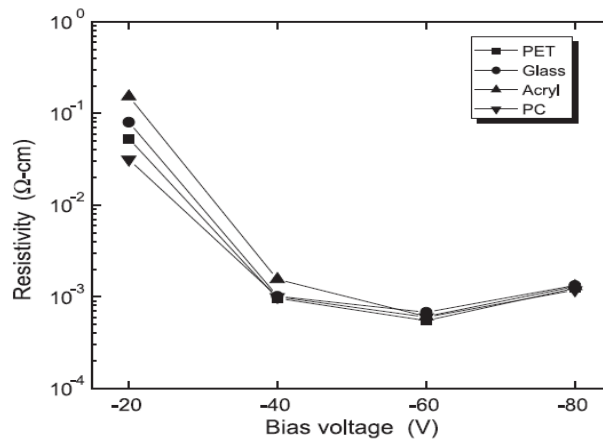


圖 18 外加基板偏壓對薄膜電阻率影響[49]

Reference

- [9] T. Minami, S. Suzuki, T. Miyata, "Transparent conducting impurity co doped ZnO:Al thin films prepared by magnetron sputtering" , Thin Solid Films, 398-399, 2001, pp.53-58.
- [10] T. Kawashima, T. Ezure, K Okada, H. Matsui, K. Goto, N. Tanabe, "FTO/ITO double-layered transparent conductive oxide for dye-sensitized solar cells" , Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2004, 164, pp.199-202
- [11] M. Grätzel, "Solar Energy Conversion by Dye-Sensitized Photovoltaic Cell" , Inorganic Chemistry, 2005, 44, pp.6841-6851.
- [12] 蔡丕椿·蔡明雄·陳文照·廖金喜 編譯·"材料科學與工程" ·1994·3-29 - 3-32。
- [13] <http://203.72.198.245/web/Content.asp?ID=45834&Query=1>
- [14] <http://203.72.198.245/web/Content.asp?ID=46126>

- [15] B. Yoo, K. Kim, S. H. Lee, W. M. Kim, N. Park, "ITO/ATO/TiO₂ triple-layered transparent conducting substrates for dye-sensitized solar cells" , *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2008, 92, pp.873-877.
- [16] 楊明輝 · " 透明導電膜材料與成膜技術的新發展" · 工業材料 · 第189期 · 2000 · pp.161~174 ·
- [17] J. L. Vossen, "Transparent Conducting Films" , *Physics of Thin Film*, 9, 1977, pp.1-64.
- [18] 王家俊 · " 以射頻磁控濺鍍法成長摻雜氫之氧化鋅薄膜" · 國立成功大學化學工程研究所碩士論文 · 2003
- [19] E. G. Fu, D. M. Zhuang, G. Zhang, W. F. Yang, M. Zhao, "Substrate temperature dependence of the properties of ZAO thin films deposited by magnetron sputtering," *Applied Surface Science*, 217,2003,pp.88-94.
- [20] H. W. Lehmann and R. Widmer, "Properties and Properties of Reactively Co-sputtered Transparent Conducting Films" , *Thin Solid Films*, 27, 1975, pp.359-368.
- [21] E. Shanthi, A. Banerjee, V. Dutta and K. L. Chopra, "Electrical and
- [22] Optical Properties of Tin Oxide Films Doped with F and (Sb+F) " , *Journal of Applied Physics*, 53, 1982, pp.1615-1621.
- [23] T. Minami, "Transparent conducting oxide semiconductors for transparent electrodes" , *Semiconductor Science and Technology*, 20, 2005, pp.35-44
- [24] D. L. Raimondi and E. Kay, "High Resistivity Transparent ZnO Thin Films" , *Journal of Vacuum Science Technology*, 7, 1, 1970, pp.96-99.
- [25] G. A. Hirata, J. Mckittrik, T. Cheeks, J. M. Siqueiros, J. A. Diaz, O. Contreras, O. A. Lopez, "Synthesis and optoelectronic characterization of gallium doped zinc oxide transparent electrodes" , *Thin Solid Films*, 288, 1996, pp.29-31.
- [26] B. H. Choi and H. B. Im, "Optical and electrical properties of Ga₂O₃-doped ZnO films prepared by r.f. sputtering" , *Thin Solid Films*, 193-194, 1990, pp.712-720.
- [27] T. Minami, H. Sato, H. Nanto, and S. Takata, "Highly Conductive and Transparent Silicon Doped Zinc Oxide Thin Films Prepared by RF Magnetron Sputtering" , *Japanese Journal of Applied Physics*, 25, 1986, pp.776-779.
- [28] K. Tominaga, M. Kataoka, "Transparent ZnO:Al films prepared by co-sputtering of ZnO:Al with either a Zn or an Al target" , *Thin Solid Films*, 290-291, 1996, pp.84-87.
- [29] Y. Igasaki and H. Saito, "The effects of zinc diffusion on the electrical and optical properties of ZnO:Al films prepared by r.f. reactive sputtering" , *Thin Solid Films*, 199, 1991, pp.223-230.
- [30] K. C. Park, D. Y. Ma, K. H. Kim, "The physical properties of Al-doped zinc oxide films prepared by RF magnetron sputtering" *Thin Solid Films*, 305, 1997, pp.201-209.
- [31] W. J. Jeong and G. C. Park, "Electrical and optical properties of ZnO thin film as a function of deposition parameters" , *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 65, 2001, pp. 37-45.
- [32] X. Hao, J. Ma, D. Zhang, T. Yang, H. Ma, Y. Yang, C. Cheng and J. Huang, "Thickness dependence of structural, optical and electrical properties of ZnO:Al films prepared on flexible substrates" , *Applied Surface Science*, 183, 1-2, 2001, pp.137-142.
- [33] L. R. Cruz, C. Legnani, I. G. Matoso, C. L. Ferreira, H. R. Moutinho, "Influence of pressure and annealing on the microstructure and electro optical properties of RF magnetron sputtered ITO thin film" , *Materials Research Bulletin*, 39, 2004, pp.993-1003.

- [34] 江健輝 · “摻雜 Cr 及 V 對 AZO 透明導電膜抗化性之研究” · 國立彰化師範大學碩士論文 · 2007。
- [35] S. Suzuki, T. Miyata, M. Ishii, T. Minami, “Transparent conducting V-co-doped AZO thin films prepared by magnetron sputtering” , *Thin Solid Films*, 434, 2003, pp.14–19.
- [36] T. Miyata, S. Suzuki, M. Ishii, T. Minami, “New transparent conducting thin films using multicomponent oxides composed of ZnO and V₂O₅ prepared by magnetron sputtering” , *Thin Solid Films*, 411, 2002, pp.76–81.
- [37] K. Tominaga, T. Takao, A. Fukushima, T. Moriga, I. Nakabayashi, “Film properties of ZnO:Al contaminated Zn targets with Co, Mn and Cr” , *VACUUM*, 66, 2002, pp.511-515.
- [38] M. D. O, A. Maldonado, R. Asomoza, M. Melendez-lira, “Chemical stability of doped ZnO thin films” , *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 11, 2000, pp.1-5.
- [39] A. Maldonado, M. delaL. Olvera, R. Asomoza, S. tirado-Guerra, “Characteristics of ZnO:Cr thin films deposited by spray pyrolysis” , *The Journal of Vacuum Science and Technology A*, 18, No. 5, 2000, pp.2098-2101.
- [40] 葉通迪 · “純直流及非對稱雙極脈衝直流離子氮化鈦之研究” · 私立逢甲大學碩士論文 · 2001。
- [41] T. Hata, S. Nakano, Y. Masuda, K. Sasaki, Y. Haneda and K. Wasa, “Heteroepitaxial growth of YSZ films on Si(100) substrate by using new metallic mode of reactive sputtering” , *Vacuum*, 51, No.4, 1998, pp.583-590.