

# 102 年度透明導電膜製程開發成果報告

張慎周

崑山科技大學電機工程研究所

Department of Electrical Engineering, Kun Shan University

## 摘要

為了增加入射光線進入太陽能電池吸收層內的含量，本實驗分別使用 HCl 與 KOH 兩種溶液對在太陽能電池中當透明電極使用的氧化鋅摻鋁薄膜進行濕式蝕刻製程，希望入射光線在經過濕蝕刻後所產生粗糙化結構的氧化鋅摻鋁薄膜時，可減低薄膜光反射率而使光穿透率增加。而在蝕刻過程中發現，薄膜經蝕刻的形貌變化為由未蝕刻前的平坦表面形成粗糙面，再由粗糙面形成平坦表面，接著又再度產生粗糙的表面，此種現象反覆出現。且薄膜經適度蝕刻可清除表面缺陷，且能使表面產生孔洞，而使得薄膜穿透率提升。而試片製程時基板溫度為 350°C 經 33wt% 的 KOH 溶液蝕刻 5 秒後可將平均平均光穿透率由 87.23% 增加至 90.01%。

關鍵詞：濕蝕刻、氧化鋅摻鋁薄膜

## 一、前言

隨科技不斷的進步，各種科技產品不斷的產生，而為了因應製作上的需求，許多半導體材料也不斷被開發與應用。尤其在光電產業中，透明導電膜的發展更為快速，顯然已成為一項不可或缺的材料，而且隨著製程技術的精進，透明導電薄膜已被廣泛應用在液晶顯示器 (liquid crystal display, LCD)、電漿顯示器 (plasma display panel, PDP)、LED、OLED、光偵測器、太陽能電池等各類相關產品上所使用 [1-5]。

雖然目前最常使用的透明導電膜為 ITO 薄膜，但由於元素銦在地球上的含量不斷減少，且銦本身也具有毒性，因此市場上積極尋找可以替代的材料，其中以 ZnO 為最有潛力的替代者，因為 ZnO 具有：(一)、鋅的原料豐富，價格低廉遠優於銦。(二)、隨摻雜物的不同，ZnO 可以是 N 型也可以是 P 型。(三)、除了做為透明電極之外，ZnO 也是很有潛力的 UV 光發射器材料。(四)、高品質、大面積的 ZnO 基板可在

便宜的基板上低溫成膜。其中氧化鋅摻鋁薄膜 (ZnO:Al, AZO) 具有與氧化銦錫物 (ITO) 在可見光區接近的光穿透率與低電阻，尤其原料皆為一般金屬且無毒性替代潛力大。

然而一般學術界採用的薄膜濺鍍方式為 batch 式，業界一般則是採用連續式濺鍍機台，兩者最大的差別在於 batch 式在濺鍍時基板是在同一位置，連續式機台基板則是處於移動狀態，且連續式濺鍍機台製程腔體一直都維持在高真空狀態，比起一般 batch 式可以減少抽真空時間，這對業界增加產量是個重要關鍵。因此為了配合消費市場上的特點，本實驗利用連續式濺鍍機台所濺鍍的氧化鋅摻鋁薄膜作為蝕刻時所用的試片。

目前氧化鋅摻鋁薄膜常使用於薄膜太陽能電池中當透明電極使用，為了可以有效提升太陽能電池的轉換效率，使更多入射光能在太陽能電池結構內的吸收層增加光吸收率，本實驗利用濕式蝕刻法使氧化鋅摻鋁薄膜產生粗

糙化的結構，使入射光通過多平面的粗糙化結構後能降低薄膜的光反射率，讓更多入射光能通過元件表面而進入吸收層內，進而增加薄膜太陽能電池的光吸收率，提升轉換效率。

## 二、實驗步驟

本實驗中所要蝕刻的試片為利用連續式濺鍍機台製作所得的 AZO 薄膜。濺鍍時靶材為氧化鋅摻鋁( $\text{ZnO}:\text{Al}_2\text{O}_3 = 98:2 \text{ wt}\%$ )的陶瓷靶，製程通入氣體為氬氣，氣體流量為 200 sccm，鍍膜時製程壓力為  $3 \times 10^{-3}$  torr，放電功率為 3 kW，基板加熱溫度為  $150^\circ\text{C}$ 、 $350^\circ\text{C}$ 。而蝕刻製程中，一般在蝕刻氧化鋅薄膜中經常使用酸性溶液[6]與鹼性溶液[7]作為蝕刻製程中的蝕刻液，而本實驗中所使用的蝕刻液則是選擇了含酸性的 HCl 溶液與含鹼性的 KOH 兩種溶液作為蝕刻製程中的蝕刻液，其中 HCl 溶液濃度為 0.5wt%，蝕刻時間為 0~15 秒，KOH 溶液濃度為 33wt%，蝕刻時間為 0~50 秒。試片蝕刻後經由光譜儀量測分析蝕刻後光學特性變化，並利用掃描式電子顯微鏡(scanning electron microscope:SEM)觀察表面形貌變化。

## 三、結果與討論

### 3-1 薄膜製程時基板溫度 $150^\circ\text{C}$ 蝕刻後分析

圖 1 中為薄膜製程時基板溫度為  $150^\circ\text{C}$  經 HCl 溶液蝕刻後的表面形貌變化。由圖中可發現薄膜在未經蝕刻前表面還算平坦，而經蝕刻後，由於在薄膜中缺陷處因結合力相對於其他區域薄弱，故蝕刻速率也較其他區域快，造成未蝕刻前平坦表面的薄膜經過 5 秒蝕刻後，由於蝕刻速率的不同，而在垂直基板方向薄膜形成高低不等的形貌。若再將蝕刻時間持續增長為 10 秒，由於原本薄膜蝕刻速率較低的部分，經 5 秒蝕刻後在平行基板的方向有更多表面積與蝕刻液接觸，使其蝕刻速率比在剛開始蝕刻 0~5 秒時蝕刻速率快的位置還快，而此行為使得薄膜在經過 10 秒蝕刻後對垂直基板方

向高度又再度彼此接近而變的平坦，當蝕刻時間再增加為 15 秒時，相同情況再度產生，故使得此時薄膜在垂直基板方向形成高低不等的形貌。因此，薄膜在經蝕刻過程中的表面形貌變化會由最初未蝕刻前的平坦表面形成粗糙面，再由粗糙面形成平坦的表面，接著又再度形成粗糙的表面，而此現象會反覆形成，直至薄膜遭受蝕刻完全為止。而表 1 則為蝕刻後薄膜平均光穿透率(400nm~1100nm)的變化，經蝕刻後的平均光穿透率並未能如預期有所增加，主要原因為蝕刻速率過快，造成未能蝕刻出均勻粗糙度，且蝕刻後的薄膜嚴重遭破壞，故使得蝕刻後薄膜平均穿透率下降。

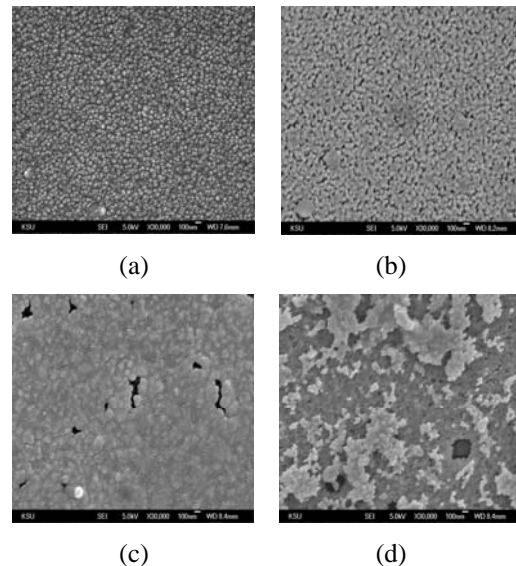


圖 1 薄膜製程時基板溫度  $150^\circ\text{C}$  經 0.5wt% 的 HCl 溶液(a)蝕刻前 與蝕刻(b)5 秒 (c)10 秒 (d)15 秒 後表面形貌圖。

表 1 薄膜製程時基板溫度  $150^\circ\text{C}$  經 0.5wt% 的 HCl 溶液蝕刻後平均光穿透率

	未蝕刻	蝕刻 5 秒	蝕刻 10 秒	蝕刻 15 秒
平均穿透率% (400nm~1100nm)	81.98	81.07	61.5	65.51

圖 2 則為薄膜經 KOH 溶液蝕刻 0~50 秒後的表面形貌圖。由圖中可發現，經蝕刻 10

秒過程後，薄膜表面開始產生少量的微小孔洞，而這些孔洞則隨著蝕刻時間增加至 30 秒時有變大變多的趨勢，當蝕刻時間到達 50 秒時，薄膜明顯可看出已遭蝕刻液嚴重侵蝕，且已有部份區域出現被蝕刻至底部情形產生。而由表 2 中可得知經蝕刻後的平均光穿透率只在蝕刻時間為 30 秒時有些微提升，推測造成原因為此時薄膜蝕刻後出現明顯孔洞，且薄膜其他區域也沒有遭受嚴重破壞，故使得薄膜反射率降低進而導致平均光穿透率有些微提升的現象。

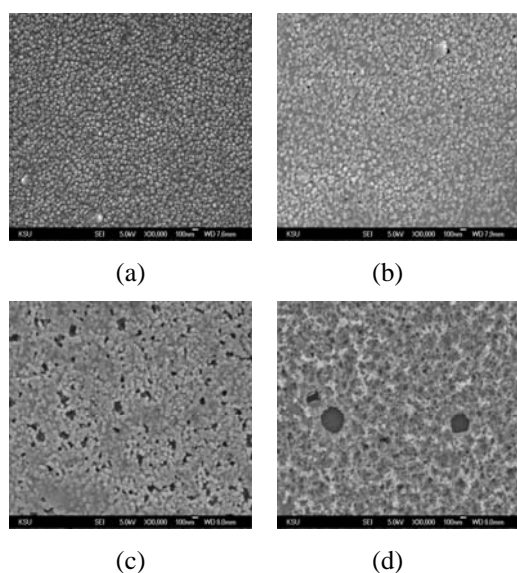


圖 2 薄膜製程時基板溫度 150°C 經 33wt% 的 KOH 溶液(a)蝕刻前 與蝕刻(b)10 秒 (c)30 秒 (d)50 秒 後表面形貌圖。

表 2 薄膜製程時基板溫度 150°C 經 33wt% 的 KOH 溶液蝕刻後平均光穿透率

	未蝕刻	蝕刻 5 秒	蝕刻 10 秒	蝕刻 15 秒
平均穿透率% (400nm~1100nm)	81.98	81.79	83.15	73.43

### 3-2 薄膜製程時基板溫度 350°C 蝕刻後分析

由圖 3 與圖 1 中可明顯比較出薄膜在製程

時基板溫度為 350°C 時比基板溫度為 150°C 時更容易被蝕刻。一般而言，理論上應當隨基板溫度增加，薄膜結晶性變好，薄膜不易被蝕刻，但在此卻剛好相反，而造成此現象原因推測為濺鍍時基板是來回移動中，因此濺鍍時與沉積薄膜拉扯在平行移動的 X 方向有應力，Y 方向則無應力產生，所以造成非等向性應力存在[8]，且連續式濺鍍時由於基板平行靶材移動，造成斜向沉積及成膜時粒子在平行基板移動方向拉扯，造成平行基板的 X 方向有應力 Y 方向則無，為連續性濺鍍所產生非等向介面應力比較不同的特性。

在基板溫度為 150°C 時，因為基板介面一開始所沉積薄膜由於材料成份不同，結晶構造、晶格常數與熱膨脹係數均不同，於基板薄膜比後來沉積於相同材料薄膜上的薄膜介面應力來的大，所以當熱能不足時，無法釋放介面應力，且氧化鋅在低溫就容易結晶，因此結晶性較佳。但在基板溫度為 350°C 時，由於在高溫度環境下，薄膜基板介面應力會在濺鍍過程中釋放，因此造成薄膜內的應力梯度[9]，且由於介面應力為非等向性，影響結構行為更為複雜，造成不均勻應變，使晶格扭曲、結晶性變差，結晶性因而變差。故造成薄膜在製程時基板溫度為 350°C 時比基板溫度為 150°C 時更容易被蝕刻。且由於薄膜蝕刻後已嚴重遭受破壞，甚至在蝕刻時間為 15 時，薄膜已全部遭侵蝕，因此薄膜在蝕刻後的平均光穿透率都呈現下降(如表 3 中所示)的現象。

表 3 薄膜製程時基板溫度 350°C 經 0.5wt% 的 HCl 溶液蝕刻後平均光穿透率

	未蝕刻	蝕刻 5 秒	蝕刻 10 秒	蝕刻 15 秒
平均穿透率% (400nm~1100nm)	87.23	73.47	69.92	蝕刻完全

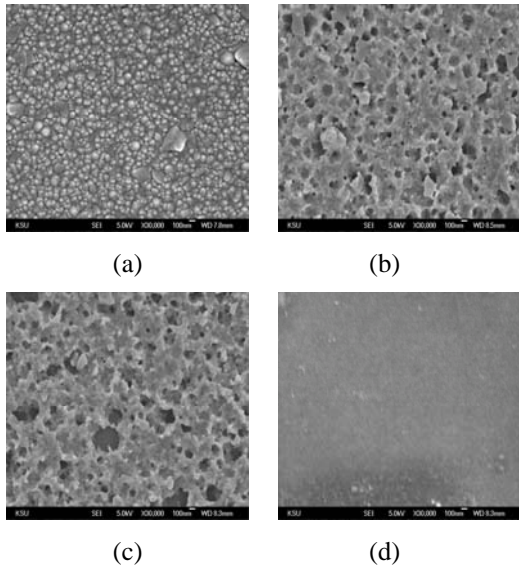


圖 3 薄膜製程時基板溫度 350°C 經 0.5wt% 的 HCl 溶液(a)蝕刻前 與蝕刻(b)5 秒 (c)10 秒 (d)15 秒 後表面形貌圖。

下列圖 4 為薄膜經 KOH 溶液蝕刻後的表面形貌變化，薄膜在未經過蝕刻前，表面存在明顯的島狀物，但經 10 秒的蝕刻過程後，島狀物因此被大量清除，使得薄膜表面呈現光滑平坦的樣貌，同時薄膜表面也產生少量的微小孔洞，而隨著蝕刻時間增加，孔洞有逐漸擴張的現象，而在蝕刻時間為 50 秒時，薄膜表面明顯變的粗糙。然而薄膜在經過蝕刻後，不僅具有清除表面缺陷的作用，同時也使得薄膜形成粗糙的表面，造成入射光線在經過蝕刻後所產生粗糙化結構的薄膜時，減低薄膜的反射率，使得薄膜在蝕刻後的平均光穿透率都有增加的現象，如表 4 中所示。

表 4 薄膜製程時基板溫度 350°C 經 33wt% 的 KOH 溶液蝕刻後平均光穿透率

	未蝕刻	蝕刻 5 秒	蝕刻 10 秒	蝕刻 15 秒
平均穿透率% (400nm~1100nm)	87.23	90.01	88.66	87.41

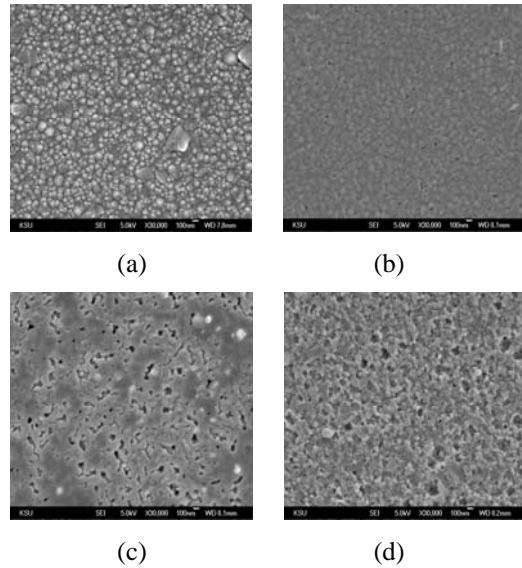


圖 4 薄膜製程時基板溫度 350°C 經 33wt% 的 KOH 溶液(a)蝕刻前 與蝕刻(b)10 秒 (c)30 秒 (d)50 秒 後表面形貌圖。

#### 四、結論

薄膜在蝕刻過程中並無依照特定方向蝕刻，而是由最頂端的薄膜表面往底層逐步蝕刻，薄膜經蝕刻過程中的形貌變化為由最初未蝕刻前的平坦表面形成粗糙面，再由粗糙面形成平坦表面，接著又再度產生粗糙的表面，此種現象反覆出現，直至薄膜全部遭受蝕刻完全為止。而適度蝕刻有助於清除表面缺陷的作用，且薄膜在經過適當蝕刻後能使表面產生孔洞，而使得薄膜穿透率提升，其中以試片製程時基板溫度為 350°C 時經 33wt% 的 KOH 溶液蝕刻 5 秒後可得 90.01% 的平均光穿透率。

#### 參考文獻

- [1] H. Sheng, N. W. Emanetoglu, S. Muthukumar, B.V. Yakshinskiy, S. Feng, and Y.Lu, "Ta/Au Ohmic Contacts to n-Type ZnO", Journal of Electronic Materials, 32 (2003) 935-938.
- [2] Han-Ki Kim, Sang-Heon Han, and Tae-Yeon Seong, "Low-resistance Ti/Au ohmic contacts to Al-doped ZnO layers", Applied

- Physics Letters, 77 (2000) 1647-1649.
- [3] Han-Ki Kim, Kyoung-Kook Kim, Seong-Ju Park, and Tae-Yeon Seong, "Formation of low resistance nonalloyed Al/Pt ohmic contacts on n-type ZnO epitaxial layer", Journal of Applied Physics, 94 (2003) 4225-4227.
- [4] Y.G. Wang, S.P. Lau, X.H. Zhang, H.H. Hngc, H.W. Lee, S.F. Yua, B.K. Taya, "Enhancement of near-band-edge photoluminescence from ZnO films by face-to-face annealing", Journal of Crystal Growth, 259 (2003) 335-342.
- [5] Y.R. Ryu, S. Zhu, D.C. Look, J.M. Wrobel, H.M. Jeong, H.W. White, "Synthesis of p-type ZnO films", Journal of Crystal Growth, 216 (2000) 330-334.
- [6] F.C.M. van de Pol, F.R. Blom, T.J.A. Popma, "R.f. planar magnetron sputtered ZnO films I: Structural properties", Thin Solid Films, 204 (1991) 349-364.
- [7] A.N. Mariano, R.E. Hanneman, "Crystallographic Polarity of ZnO Crystals", Journal of Applied Physics, 34 (1963) 384-388.
- [8] S.Suzuki, "Internal stress and adhesion of thin films sputtered onto glass by an in-line sputtering system", Thin Solid Films 351(1999)194-197
- [9] P.Sutta, "Lattice Stress Gradients in Thin Films Deposited by Reactive Sputtering", ASDAM 2000. The Third International EumConference on Advanced Semiconductor Devices and Microsystems , Smolenice Castle. Slovakia. 16-18 October 2000 , Supported by the European Commission. DGXII , Human Potential Programme High-Level Scientific

Conferences , Contract  
No.HPCF-CT-2000-00017