

氧化鋅摻雜鈦透明導電膜之光電特性影響

林天財、柯博仁、黃文鋒、王政堯、蘇良慶、王炳聰、張慎周
Tien-Chai Lin、Po-Jen Ko、Wen-Feng Huang、Cheng-Ygo Wang、Qing-Ling Su、
Ping-Tsung Wang、Shang-Chou Chang

崑山科技大學電機工程系
Department of Electrical Engineering
Kun Shan University
Tainan, Taiwan, R.O.C.
E-mail: tienchai@mail.ksu.edu.tw

摘要

本實驗中，摻雜過渡金屬元素之氧化鋅薄膜將以磁控濺鍍法合成，利用RF射頻濺鍍法進行氧化鋅及鈦靶共濺鍍，成長氧化鋅摻雜鈦於玻璃基板上。研究中改變沉積時間，求得最佳光電特性的薄膜。結果發現所有ZnO:Ti薄膜，皆出現ZnO(002)繞射峰，但在沉積時間85~100min下會產生Zn₂TiO₄繞射峰，在實驗量測後得到，改變製程時間的氧化鋅摻雜鈦薄膜，在沉積時間是40min，其電阻率為3.8Ω-cm，平均光穿透率78%，而計算得到的膜厚與實際值有差異，是因為在薄膜內部有Zn₂TiO₄導致計算出的膜厚值誤差較大。

關鍵詞：磁控濺鍍法、氧化鋅、鈦

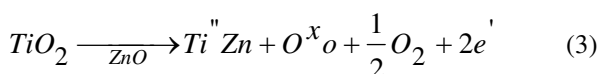
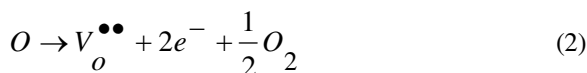
Abstract

In this study, zinc oxide doped with transition metals of titanium atom on glass substrate synthesized by radio frequency magnetron sputtering was developed by two cathodes co-deposition of zinc oxide and titanium target. The deposition time were changed to modify a better film property, carried out to improve the conduction and transmittance. Experimental results showed all ZnO:Ti films were found (002) diffraction peaks and Zn₂TiO₄ phase was on the deposition time at 85~100min, for the change of titanium powers, the process time change, the resistivity of 3.8Ω-cm and average transmittance of 78% was developed on the deposition time at 40min. The calculated film thickness and the actual values are different because of the film within a Zn₂TiO₄ cause the calculated thickness value bias.

Keywords: Magnetron sputtering、ZnO、titanium

I. 簡介

近年來，有許多研究尋求其它材料來取代ITO薄膜 [1] [2] [3] [4]，其中以添加雜質元素的氧化鋅薄膜最具潛力，由於氧化鋅在摻雜微量元素之後，可提高載子濃度進而使電阻率降低。在共濺鍍靶材材料之選擇上，以氧化鋅為主體，添加的元素則選擇鈦(Ti)，Ti⁴⁺的離子半徑為0.068nm，Zn²⁺的離子半徑為0.074nm。Ti⁴⁺比Zn²⁺多二個價電子，進而提高導電性。下式為ZnO:Ti之導電機制如下：



式子(a)與(b)是氧化鋅本質的導電機制，(c)則是外質導電機制，以上三個式子為 TZO(ZnO:Ti)薄膜導電機制 [5]。

氧化鋅添加鈦之文獻報導目前仍然很少 [6][7]，本研究在改變不同製程時間，探討對於氧化鋅摻雜鈦薄膜

的光電性質及結晶結構之影響。

II. 研究方法

本研究是在純氬氣濺鍍氣氛中，利用射頻(RF)濺射氧化鋅靶材及鈦靶材進行混鍍，固定 ZnO:Ti 125:85W 改變不同製程時間，進行摻雜少量鈦於氧化鋅薄膜 (ZnO:Ti)，下表 1 改變製程時間實驗參數。

表 1 改變製程時間實驗參數

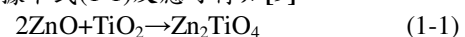
Target	ZnO(99.999%)、 Ti (99.99%)
Ar	3sccm
Pressure (Pa)	0.67
Substrate Temperature (°C)	RT
RF power (W)	ZnO(125W) Ti (85W)
Time (min)	40、55、70、85、100

鍍膜程序如下：(1)清洗2.5cm×2.5cm玻璃試片，先以丙酮去除表面有機物，純水清洗，再以異丙醇去除水痕，最後純水清洗，順序皆為放置在超音波震盪器5分鐘，最後以N₂ 氣體的氣槍吹乾。(2) 將試片置入腔體，經機械幫浦粗抽後，再用擴散幫浦抽至腔體底壓8×10⁻³ pa。(3)當腔體壓力達到底壓力後，通入氬氣3sccm，壓力穩定後開啟 RF Power 點燃電漿，對ZnO、Ti 靶材做預濺鍍五分鐘，用以清除靶材表面雜質與吸附物。(4)預濺鍍完成，開啟擋板進行濺鍍，濺鍍後完成，即可從腔體中取出試片。

取出試片後，去做膜厚量測、X-光繞射、電阻率、SEM、光學穿透光譜。

III. 結果與討論

圖1固定氧化鋅與鈦功率為 125:85W 改變製程時間之XRD繞射分析圖，可知在不同沉積時間下，薄膜皆具有(002)繞射峰，除了沉積時間在85min、100 min時，薄膜有Zn₂TiO₄繞射峰，推測沉積時間長，腔體內部溫度上升Zn₂TiO₄在較低的溫度就會形成。在Jung [8]的研究中提出可能的原因是高活性的ZnO粒子與Ti搶走ZnO的氧所結合出的TiO₂，而這TiO₂再與ZnO結合後產生，根據下式(1-1)反應可得知[9]：



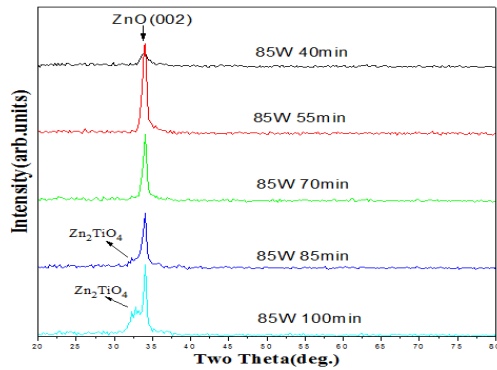


圖 1 固定 ZnO:Ti 125:85W 改變製程時間所量測之 XRD 分析圖

圖2為固定ZnO:Ti 125:85W 改變製程時間之半高寬及晶粒大小分析。理論上繞射峰的半高寬、繞射角度及晶粒大小有一定的關係，由下式(1-2)可得知隨繞射峰之半高寬越小，則晶粒越大;反之，繞射峰半高寬越大，晶粒則越小。

$$D = \frac{n\lambda}{B \cos \theta_B} \quad (1-2)$$

D: 晶粒大小、 λ : 入射光波長、n: 粒子的形狀係數(1)、B: 半高寬(強度)、 θ : 繞射角度

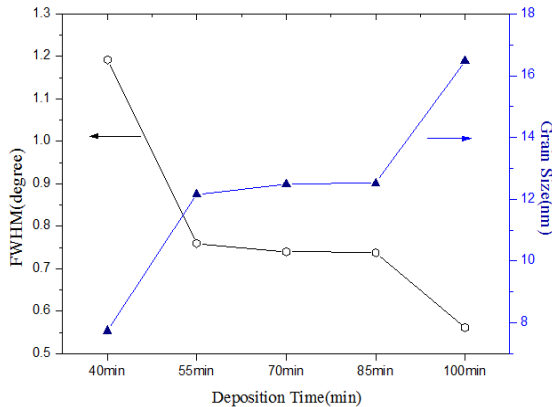


圖 2 固定 ZnO:Ti 125:85W 改變製程時間之半高寬及晶粒大小

隨沉積時間的增加薄膜厚度也增加由圖 3 可知，ZnO(002)的優選成長方向愈明顯，薄膜的繞射峰會隨著提升，原本堆積在基板表面的晶粒有足夠時間累積能量，使晶格成長方向越趨一致、晶粒成長，所以薄膜結晶性上升。

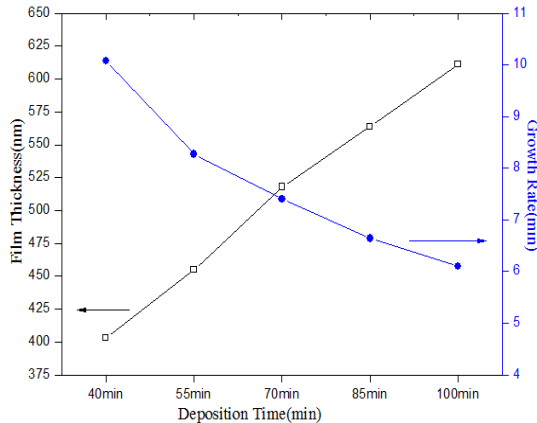


圖 3 改變製程時間對膜厚及生長速率的變化

由圖 2 可發現，隨著沉積時間，晶粒大小由 7.5nm 變成 16.8nm，這是因為沉積時間越長，結晶性變得越好，導致半高寬跟著變窄，所以經由上式計算可得顆粒大小，會隨之變大，故 TZO (ZnO:Ti) 薄膜會隨著沉積時間，結晶性隨之變好，且顆粒也會隨之變大，但是製程時間變長會使腔體內部產生加溫現象而產生出 Zn_2TiO_4 繞射峰，藉由圖 4 為改變製程時間所量測的表面形貌觀察圖，更可驗證，隨著沉積時間增加，圖中的顆粒尺寸也跟著增加，而圖 5 為改變製程時間的薄膜剖面圖，得知是為柱狀晶結構。

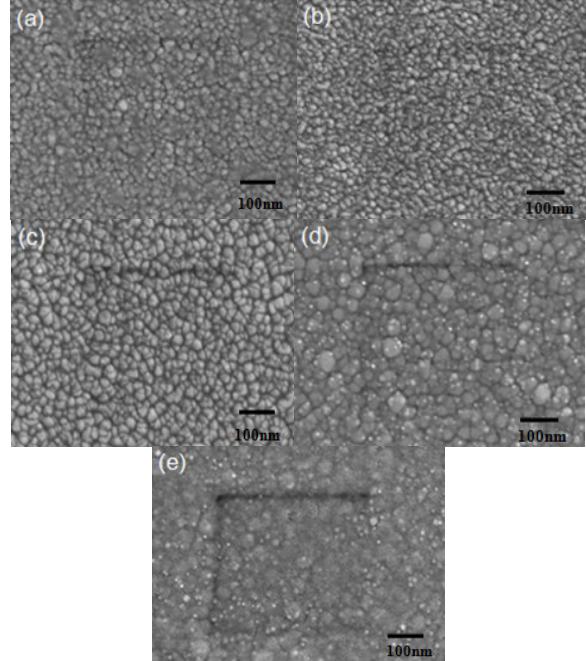


圖 4 改變製程時間的表面形貌觀察圖(a)40min、(b) 55min、(c) 70min、(d) 85min、(e) 100min

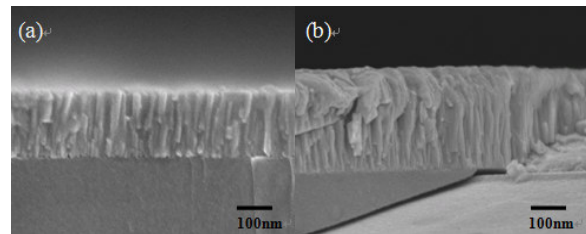


圖 5 改變製程時間的薄膜剖面圖(a)70min(b) 85min

圖 6 為固定 ZnO:Ti 125:85W 改變製程時間之電阻率。在不同製程時間下所量測的電阻率，可知隨薄膜沉積時間增加電阻有上升的情形產生，當沉積時間 40 分鐘時，得到最佳電阻值 $3.8\Omega\text{-cm}$ ，隨著沉積時間的增加，薄膜在 85min、100min 電阻上升，是因為在 XRD 有發現到有 Zn_2TiO_4 的相，由文獻[8]指出 Zn_2TiO_4 物質為非導電的結晶物，所以會使薄膜的電阻值上升。

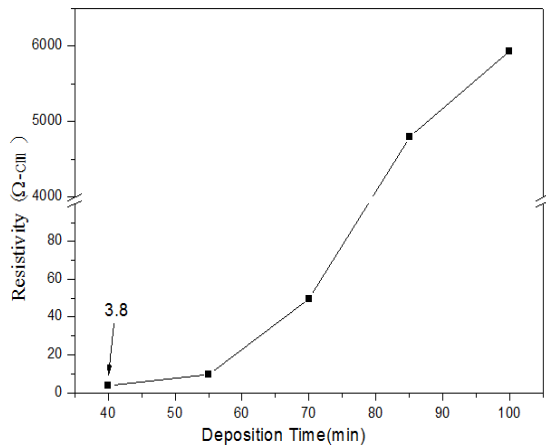


圖 6 固定 ZnO:Ti 125:85W 改變製程時間之電阻率

圖 7 為固定 ZnO:Ti 125:85W 改變製程時間之光譜圖，由圖可知當沉積時間為 40 分鐘時，因為沉積時間短，膜厚相對較薄，但是跟其他的可見光穿透率差異不大，當沉積時間的增加，可見光區的光穿透率也隨之降低，這是因為厚度越厚，越容易吸收或干涉光的透射，所以光穿透率會隨之下降，平均穿透率 (400nm~800nm) 隨著沉積時間由 91.84% 降至 83.07%。

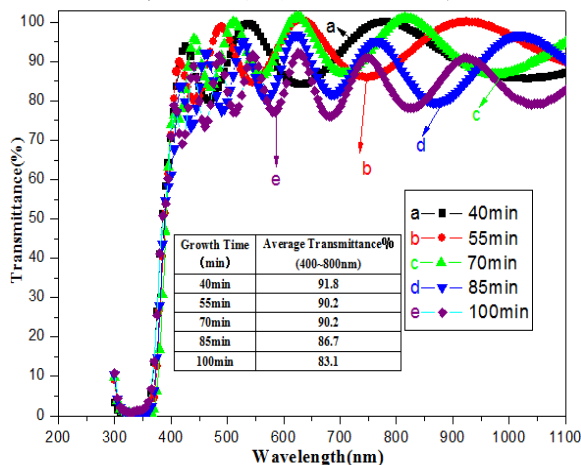


圖 7 固定 ZnO:Ti 125:85W， 改變製程時間之光穿透率曲線圖

圖 7 可知隨薄膜厚度，而光譜形成週期性的振盪，此為不同膜厚的光程差所造成的現象，在可見光區干涉非常嚴重，本實驗利用式 1-3 計算干涉峰波長對膜厚的影響，得到計算值與 α -step 做比較。圖 8 所示為計算所得膜厚與 α -step 所得之比較分析圖來觀察其變化，由圖中發現實際量測值呈線性上升而計算值非直線，且誤差值隨時間增加而變大，推測會有誤差。是因為在下式(1-3)中的純 ZnO 折射率，與 TZO 折射率有差別，所以會有誤差值產生，假若 n 是採用 ZnO 折射率加上 TiO₂ 的折射率，或許計算出來的誤差率可能就差異不大，而在 85min、100min 誤差值大是因為膜中含有 Zn₂TiO₄ 相的其折射率為考慮所以算出來會有誤差值產生，且由圖 5 為改變製程時間的薄膜剖面圖，得知為柱狀晶結構，不過雖有誤差，但還是能證明薄膜膜厚越厚越會有干涉峰產生。

$$nd = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(\lambda_2 - \lambda_1)} \quad (1-3)$$

d= 膜厚(計算值)、 λ =干涉峰波長、n= 1.9(ZnO 折射率)

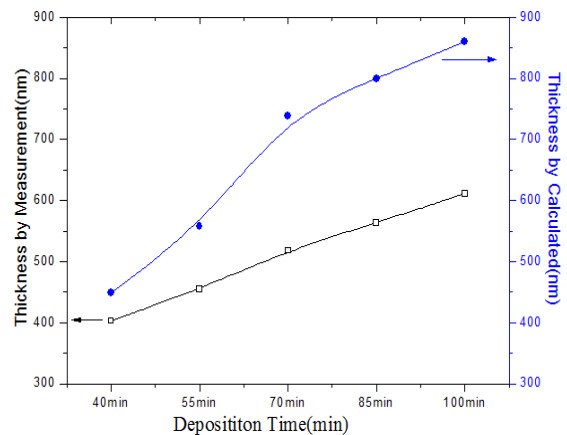


圖 8 藉由計算與 α -step 量測所得之膜厚比較分析

IV. 結論

由實驗發現，改變製程時間的氧化鋅摻鈦薄膜，隨沉積時間增加薄膜厚度也隨之增加，在沉積時間 85~100min 有出現 Zn₂TiO₄，而沉積時間 40 分鐘時，得到最佳電阻值 3.8Ω-cm，得平均光穿透率 78%，而計算得到的膜厚與實際值有差異，是因為在薄膜內部有 Zn₂TiO₄ 導致計算出的膜厚值誤差較大。

V. 參考文獻

- [1] T. Minanmi, "Transparent conducting oxide semiconductors for transparent electrodes", *Semicond. Sci. Technol.* 20 (2005) S35.
- [2] T. Minami, H. Nanto and S. Takata, "High conductive and transparent aluminum doped zinc oxide thin films prepared by RF magnetron sputtering", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 23(1984), L280.
- [3] T. Minami, H. Sato, H. Nanto and S. Takata, "Group III Impurity Doped Zinc Oxide Thin Films Prepared by RF magnetron sputtering", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 24(1985), L781.
- [4] B. Szyszka, S. Jager, "Optical and electrical properties of doped zinc oxide films prepared by ac magnetron sputtering", *Jpn. Non-Cry. Solids.*, 218(1997), p74.
- [5] Su Shia Lin, Jow Lay Huang, P. Sajjalik, "The properties of Ti-doped ZnO films deposited by simultaneous RF and DC magnetron sputtering" *Surface & Coatings Technology* 191 (2005) 286– 292.
- [6] Y. M. Lu, C. M. Chang, S. I. Tsai, T. S. Wey, "Improving the conductance of ZnO thin films by doping with Ti", *Thin Solid Films* 447-448 (2004) 56.
- [7] S. S. Lin, J. L. Huang, D. F. Lii, "Effect of substrate temperature on the properties of Ti-doped ZnO films by simultaneous rf and dc magnetron sputtering", *Mater. Chem. Phys.* 90 (2005) 22.
- [8] T.W. Kim, U.S. Choi, S.W. Jun "Proceedings of the IEEE International Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials 2" IEEE (1997) 847.
- [9] B.L. Zhua, C.S. Xiea,*, W.Y. Wangb, K.J. Huang, J.H. Hua "Improvement in gas sensitivity of ZnO thick film to volatile organic compounds (VOCs) by adding TiO₂" *Materials Letters* 58 (2004) 624– 629.