

## 利用射頻磁控濺鍍法於低溫下沉積非晶型 In-Ga-Zn-O 薄膜

吳家慶\*

國立臺東大學應用科學系

### 摘要

在本研究中，利用射頻磁控濺鍍系統用於康寧玻璃基板上沉積非晶型銦鎵鋅氧化物 (a-IGZO) 薄膜。並利用場發射掃描電子顯微鏡、X 光繞射分析、紫外-可見光譜和霍爾效應分析了 a-IGZO 薄膜的結構、光學和電學特性。由 XRD 分析結果觀察到 a-IGZO 薄膜在不同沉積時間下只存在非晶結構。隨著 a-IGZO 薄膜的沉積時間增加到 8 分鐘，其晶粒尺寸增加到 28 nm，且載子移動率增加到  $13.17 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ，也發現其穿透率隨著 a-IGZO 薄膜厚度的增加而略有下降。最後，本研究中所開發的 a-IGZO 薄膜在光電元件上具有潛在的應用價值。

**關鍵字：**非晶型、銦鎵鋅氧化物、透明導電氧化物、載子移動率。

## The Amorphous IGZO Thin Film Deposited at Room Temperature by Sputtering Method

Chia-Ching Wu\*

Department of Applied Science, National University of Taitung, Taitung, Taiwan.

### Abstract

In this study, the radio frequency magnetron sputtering was used to deposit amorphous indium-gallium-zinc oxide (a-IGZO) thin films with different deposition time on Corning Eagle XG glass substrates. The structural, optical, and resistivity properties of the a-IGZO thin films were investigated with field emission scanning electron microscope, X-ray diffraction patterns, UV-visible spectroscopy, and Hall-effect analysis. The XRD analysis showed that only the a-IGZO thin films were observable. As the deposition time of the a-IGZO films increased to 8 min, the grain size increased to 28 nm, and the mobility increased to  $13.17 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ . The transmittance was found to slightly decrease with the increasing thickness of the a-IGZO thin films. Finally, the a-IGZO thin films have potential applications on optoelectronic devices.

**Keyword:** Amorphous structure, Indium-gallium-zinc oxide, Transparent conducting oxide, mobility.

---

吳家慶 (通訊作者)，國立臺東大學應用科學系副教授。E-mail: ccwu@nttu.edu.tw

## 壹、前言

透明導電膜(Transparent Conducting Thin Films)在目前光電產業中扮演重要的角色，如薄膜式電晶體液晶顯示器(Thin Film Transistor Liquid Crystal Display, TFT-LCD) (Chung, R., Kim, C. J., Kang, D., Lee, E., Lee, J. C., Lim, H., Park, J. C., Kim, S., Park, Y. Song, I., 2006)、觸控螢幕(Touch panel) (Wu, C.C., 2020)、發光二極體(Light Emitting Device) (Fons, P., H., Yamada, Takasu, H., Iwata, K., Matsubara, K., Nakahara, K., Nakagawa, D., Sonobe, M., Sakai, M., Tampo, A., Niki, S., Tamurra, K., 2004)、太陽能電池(Solar cell) (Becker, C., Berginski, M., Conrad, E., Dogan, F., Fenske, F., Gorka, B., Gall, S., Ha'nel, T., Hupkes, J., Lee, K.Y., Rau, B., Ruske, T., Rech, B., Webe, P., 2009)、氣體偵測器(Gas Sensor) (Chang, S. J., Chen, I. C., Hsueh, T. J., Hsu, C. L., 2007)與光波導元件(Waveguide Devices) (Ansari, Z. A., Karekar, R. N., Aiyer, R. C., 1997)等。傳統的金屬氧化物半導體(Metal-Oxide-Semiconductor)即使在室溫下多數以多晶結構呈現，例如氧化鋅(ZnO)等，金屬氧化物其晶界為可能會影響元件的性能。非晶型透明導電氧化物(Amorphous transparent conductive oxide, a-TCO)有望用於大面積的光電元件，因為能夠在低溫下進行大面積、均勻的沉積 (Ow-Yang, C.W., Paine, D. Spinner, D., Shigesato, Y., 1998)(van Breemen, A.J.J.M., Cantatore, E., Gelinck, G.H., Huitema, H.E.A., Hart, C.M., Herwig, P.T., Kuijk, K.E., de Leeuw, D.M., van der Putten, J.B.P.H., 2001)(Huang, J.T., Lu, S.K., Lee, T.H., Liu, D.S., Wang, J.J., 2014)。此外，非晶型透明導電氧化物並不存在晶界的問題。非晶型透明導電氧化物沒有長程原子序，所以它們在可見光區域不僅是透明的，並且顯示出高度的導電性 (Wager, J.F., 2003)。TCO 有獨特的載流子傳輸特性，例如霍爾遷移率大於  $15 \text{ cm}^2 (\text{V}\cdot\text{s})^{-1}$  (Hosono, H., Kikuchi, N., Kawazoe, H., Ueda, N., 1995)(Hosono, H., Kawazoe, H., Shimizu, K., Ueda, N., Yamashita, Y., 1996)。

非晶型透明導電氧化物以非晶銦鎵鋅氧(Amorphous In-Ga-Zn-O, a-IGZO)作為代表，a-IGZO 是一種 N 型半導體，a-IGZO 在可見光中具有非常高的透射率範圍和大電子遷移率，特別是應用在薄膜電晶體(Thin Film Transistor, TFT)上使得 TFT 表現出高性能，若製作成 TFT 仍然有大於  $10 \text{ cm}^2 (\text{V}\cdot\text{s})^{-1}$  的遷移率，且 TFT 因為遷移率高，故 TFT 配線變細，在光穿透率不變下，代表單位面積可以放進更多 TFT，故顯示器解析度可以高於使用傳統材料(a-Si:H)所製作的 TFT。

根據文獻得知(Hosono, H., 2006)， $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$  及 ZnO 三種化合物各有優缺點，如  $\text{In}_2\text{O}_3$  的載子移動率最高，但載子濃度高於  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ，易導致高漏電流。而  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  由於 Ga-O 鍵結能比  $\text{In}_2\text{O}_3$  強，很難被打斷產生氧空缺，也不容易控制載子濃度。ZnO 載子移動率約為  $20 \text{ cm}^2 (\text{V}\cdot\text{s})^{-1}$ ，但載子濃度也是高於  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ，易導致高漏電流。因此，以 ZnO 為基底摻雜不同的 In 和 Ga 含量，可以克服上述單一化合物所遇到的問題，如圖 1 左圖。由圖 1 右圖得知，大部分的 IGZO 薄膜都呈現非晶狀態，只有極少部分情況才會有結晶產生。

製備透明導電氧化物薄膜的方法目前主要有：化學氣相沉積法(Chemical Vapor Deposition) (Chang, C.H., Chang, K.M., Hsu, C.J., Wu, C.C., 2017)、噴霧熱解法(Spray Pyrolysis) (Amador, M. de la luz O., Jayaraman, V.K., MaldonadoÁlvarez, A., 2017)、脈衝雷射沉積法(Pulsed Laser Deposition) (Chen, J., Su, X., Wang, L., 2012)、溶膠凝膠法(Sol-gel) (Ahn, J.H., Cho, B., Jeong, T.G., Kim, T.H., Kim, J., Kim, J.H., Lee, S.W., Lee, E., 2019)與磁控濺鍍法(Magnetron Sputtering) (Chu, Y.M., Huang, C.L., Hsu, C.H., Liu, W.S., Lin, Y.H. 2020)等。其中最普遍運用的技術為反應式射頻磁控濺鍍法，其原因在於透過此

方法可在相對較低溫度下得到良好的均勻薄膜，相較於其餘沉積薄膜的方式，部分沉積方法必須在高溫下進行，限制了基板材料的選擇，故此，利用反應式射頻磁控濺鍍法可在不同基板材料中(如玻璃與塑膠基板)進行選擇，擴展了薄膜的應用性。

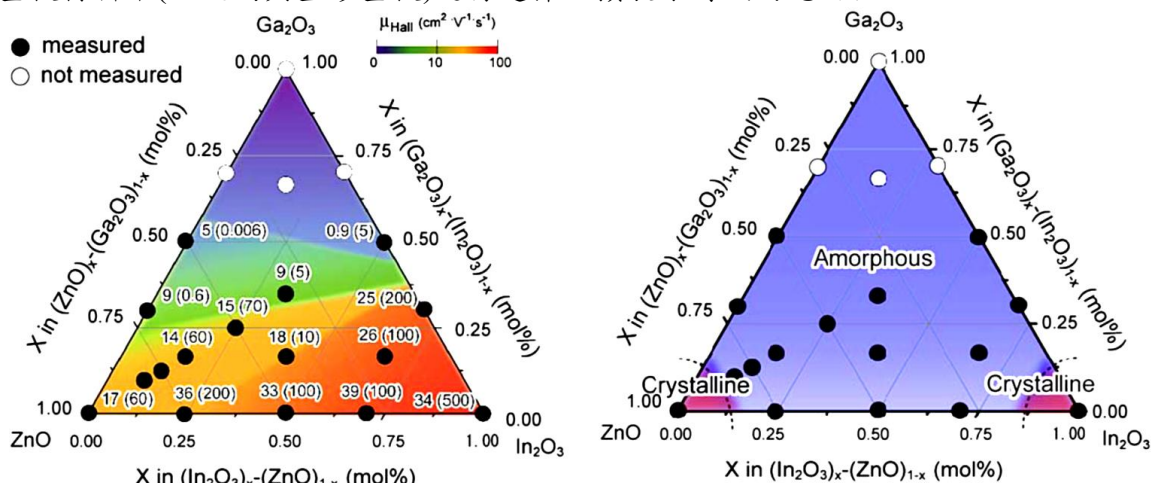


圖 1、不同比例之  $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$  及  $\text{ZnO}$  組成 IGZO 薄膜其電性與結構關係圖 (Hosono, H., 2006)。

在本研究中，將利用固態燒結法(Solid state reaction method)合成 IGZO 靶材，並利用射頻磁控濺射法(Radio-frequency magnetron sputter method)沉積 a-IGZO 薄膜，並利用 X 射線衍射儀(X-ray diffractometer, XRD)、發射掃描電子顯微鏡(Field emission scanning electron microscope, FE-SEM)、霍爾量測(Hall effect)及光穿透率(Transmittance)進行 a-IGZO 薄膜其結構特性、電特性和光學特性的分析。

## 貳、實驗材料與步驟

### 2.1 IGZO陶瓷靶材的製作

IGZO陶瓷靶材是利用固態反應法(Solid state reaction method)合成。首先，將高純原料  $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 和 $\text{ZnO}$ 依據組成公式配置成 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{ZnO}=1:1:2$  mol%，加入酒精後球磨24小時。烘乾後將乾燥的粉末進行研磨，接著將 IGZO 粉末在  $1100^\circ\text{C}$  下煅燒 2 小時。完成後，利用鋼製模具搭配油壓機將IGZO粉末壓製成直徑為2英吋的圓盤狀陶瓷。最後，圓盤狀IGZO陶瓷在空氣中以 $1350^\circ\text{C}$ 下燒結 6 小時，完成IGZO陶瓷靶材的製作。

### 2.2 a-IGZO薄膜的製作

本研究通過射頻磁控濺射法(Radio-frequency magnetron sputter method)在 Corning Eagle XG玻璃上沉積非晶銦鎵鋅氧化物(Amorphous indium gallium zinc oxide, a-IGZO)薄膜。玻璃基板( $2\times 2$  cm)在放入濺射腔體之前，先使用丙酮、異丙醇和去離子水在超音波震洗機中清洗，每種溶劑清洗15分鐘，完成後利用 $\text{N}_2$ 氣體將殘留的水分利用氣流乾燥。在沉積a-IGZO薄膜之前，a-IGZO靶會先預濺射5分鐘以去除表面不純物。a-IGZO薄膜沉積的條件為：(1)玻璃基板與目標之間的工作距離固定在5公分；(2)R.F.功率100W；(3)沉積時間為2-8分鐘；(4)背景壓力為  $3\times 10^{-6}$  torr；(5)工作壓力為  $5\times 10^{-3}$  torr；(6)氣體流量為30 sccm和(7)沉積溫度為室溫。

### 2.3 a-IGZO薄膜的分析

a-IGZO薄膜的晶體結構利用X射線衍射儀(X-ray diffractometer, XRD, Duker)測定。IGZO的表面形貌和厚度利用發射掃描電子顯微鏡(Field emission scanning electron

microscope, FE-SEM, Hitachi S-4800)。電阻率( $\rho$ )、載流子濃度( $n$ ) 和載流子遷移率( $\mu$ )利用霍爾量測 (HMS-3000, Ecopia, Anyang-si, South Korea)進行測量。光穿透率則是使用 UV/Vis/IR 分光光度計(V-570, JASCO Inc., Easton, MD, USA)進行量測, 量測範圍為250–2500 nm波長範圍。

### 參、結果與討論

圖 2 是不同沉積時間 a-IGZO 薄膜之 SEM 截面型態圖。可以明顯看到 a-IGZO 薄膜隨著沉積時間的增加(2、4、6、8 分鐘)其厚度有變厚的趨勢, a-IGZO 薄膜厚度約為 45 nm、75 nm、120 nm 和 165 nm。導致此結果的原因為隨著沉積時間的增加, 沉積在基板表面的材料原子數目增加, 因而導致薄膜厚度增加。圖 3 是不同沉積時間下 a-IGZO 薄膜其 SEM 表面圖。由結果發現隨著沉積時間的增加 a-IGZO 薄膜表面的緻密晶粒有稍微變大的趨勢, 但在 8 分鐘的沉積時間的 SEM 表面圖中發現有大晶粒的聚集現象產生, 粒徑約為 28 nm。因為沉積時間的增加, 會導致基板累積熱能, 原子能獲得較足夠的能量, 因此促使晶粒有所成長。

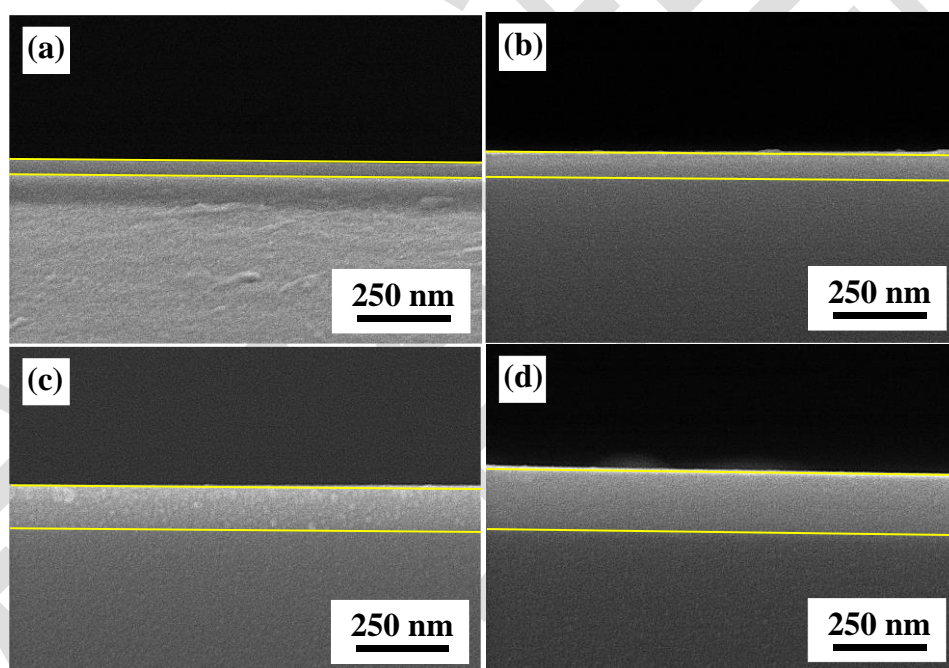
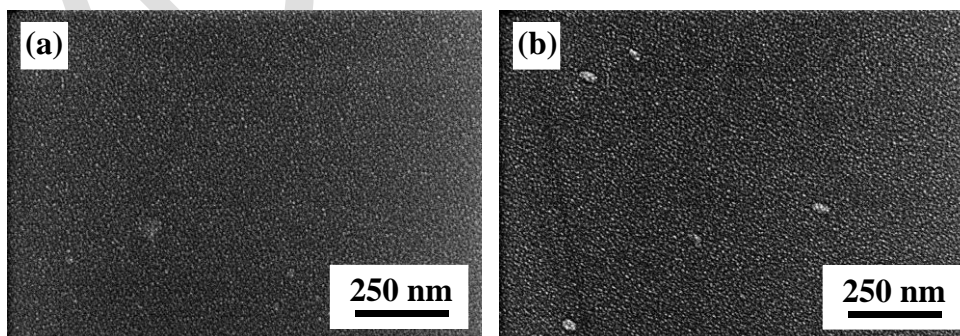


圖 2、不同沉積時間下 a-IGZO 薄膜其 SEM 截面圖。(a) 2 分鐘、(b) 4 分鐘、(c) 6 分鐘、(d) 8 分鐘。



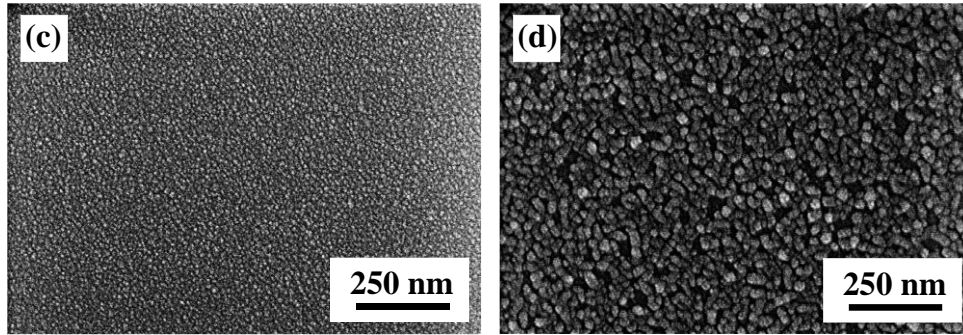


圖 3、不同沉積時間下 a-IGZO 薄膜其 SEM 表面圖。(a) 2 分鐘、(b) 4 分鐘、(c) 6 分鐘、(d) 8 分鐘。

圖 4 為不同沉積時間之 a-IGZO 薄膜 XRD 圖。由 XRD 分析圖中發現無論在哪一種沉積時間下其 a-IGZO 薄膜都呈現非結晶狀態，而且 In 和 Ga 的離子半徑與 Zn 不會相差太多，只有小幅度的晶格扭曲現象產生。此外，在  $\theta=20^{\circ}$ - $30^{\circ}$  之間的寬峰值強度有隨著沉積時間的增加而稍微下降，這結果代表 a-IGZO 薄膜其非結晶的程度有隨著沉積時間的增加稍微漸少，但整體還是屬於非結晶的結構。

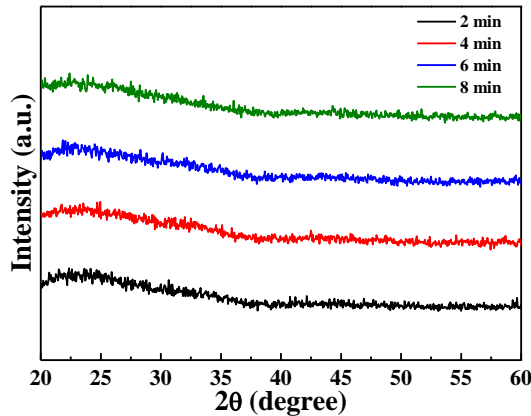


圖 4、不同沉積時間下 a-IGZO 薄膜其 XRD 圖。

圖 5 為不同沉積時間下 a-IGZO 薄膜其穿透率結果圖。a-IGZO 薄膜在沉積時間為 2 分時其平均透光率約為 90%，隨著薄膜沉積時間增加到 8 分鐘，a-IGZO 薄膜其平均透光率會稍微下降到 76%，導致穿透率下降的原因為 a-IGZO 薄膜的厚度增加所致，由圖 2 可發現 a-IGZO 薄膜厚度會隨時間而增加。此外，在短波長區(波長為 400 nm 靠近紫外線光區)，隨著沉積時間的增加，薄膜的光學吸收邊緣(Absorption edge) 有往長波長區移動的現象(紅位移)。

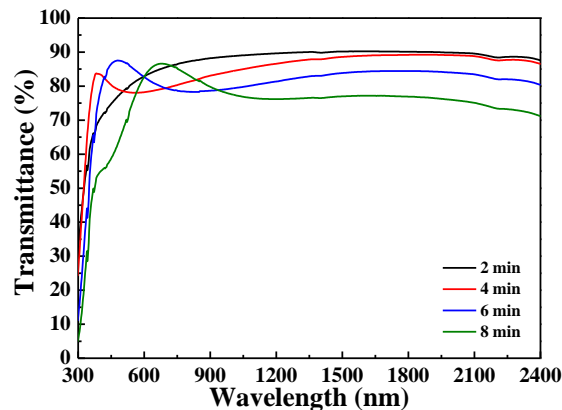


圖 5、不同沉積時間下 a-IGZO 薄膜其 UV 圖。

圖 6 為不同沉積時間之 a-IGZO 薄膜光學能隙(Energy gap, Eg)圖。此 Eg 圖是由 Tauc、Davis 和 Mott 模型所計算出，其公式如下(Hsu, C.M., Liou, Y.J., Tzou, W.C., Yang, C.F., 2015):

$$(\alpha hv)^2 = c(hv - E_g) \quad (1)$$

其中  $\alpha$  是吸收係數、 $c$  是光速、 $h$  是 Planck's 常數、和  $v$  光振動頻率。由圖 6 中發現沉積時間為 2 分鐘時，a-IGZO 薄膜的 Eg 值為 3.81，當沉積時間增加為 8 分鐘時，IGZO 薄膜的 Eg 值會為 3.86。根據 Burstein-Moss shift 現象得知，

$$\Delta E_g^{BM} = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2} \left( \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m_{vc}^*} \quad (2)$$

其中  $k_F = (3\pi^2 n_e)^{1/3}$ 、 $m_e$  為導電帶(Conduction band)中電子的有效質量(Effective mass)、 $m_h$  為價帶(Valence band)中電子的有效質量，因此公式(2)又可以重寫成公式(3):

$$\Delta E_g^{BM} = \frac{\hbar^2}{2m_{vc}^*} (3\pi^2 n_e)^{2/3} \quad (3)$$

其中  $n_e$  為載子濃度(Carrier concentration)。由公式(2)中可以知道當 a-IGZO 薄膜的 Eg 值隨著沉積時間的增加而增加，此時載子濃度會增加。與圖 7 之 Hall 分析結果相比較，其載子濃度確實隨著沉積時間的增加而增加。

圖 7 是不同沉積時間 a-IGZO 薄膜之霍爾分析。由圖中發現隨著沉積時間的增加，a-IGZO 薄膜的電阻值(Resistivity)有獲得明顯的改善，電阻率由 0.0123  $\Omega$ -cm 下降至 0.00332  $\Omega$ -cm。a-IGZO 薄膜的遷移率(Mobility)方面，則隨著沉積時間的增加而由 4.36 增加到 13.17  $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ，導致這結果的主要原因是由 SEM 圖可以知道隨著沉積時間的增加 a-IGZO 薄膜表面晶粒也隨之增大，a-IGZO 薄膜晶粒變大，相對的其晶界減少，因此而導致 a-IGZO 薄膜的遷移率增加。a-IGZO 薄膜的載子濃度(Carrier concentration)會隨著沉積時間的增加而稍微增加，由  $1.16 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  增加到  $1.9 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 。

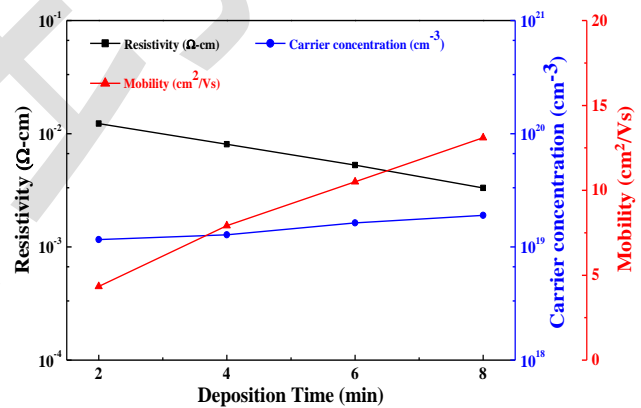
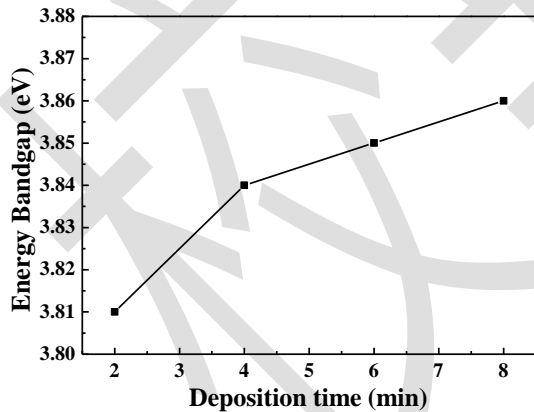


圖 6、不同沉積時間下 a-IGZO 薄膜其能隙圖。 圖 7、不同沉積時間下 a-IGZO 薄膜其 Hall 分析圖。

## 肆、結論

本研究以射頻磁控濺鍍法探討不同沉積時間的 a-IGZO 薄膜之結構、電特性和光學特性之影響。從 XRD 繞射分析來看，在所有沉積時間下 a-IGZO 薄膜皆呈現非晶狀態。且隨著沉積時間的增加，由 SEM 可以發現 IGZO 薄膜晶粒有逐漸變大的趨勢，此結果將導致 a-IGZO 薄膜遷移率(Mobility)則由 4.36 增加到 13.17  $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ，且 a-IGZO 薄膜其電阻率也隨著沉積時間的增加由 0.0123  $\Omega$ -cm 下降至 0.00332  $\Omega$ -cm。本研究中所開發的 a-IGZO 薄膜未來可應用於光電元件的製作。

## 伍、參考文獻

- [1] Chung, R., Kim, C. J., Kang, D., Lee, E., Lee, J. C., Lim, H., Park, J. C., Kim, S., Park, Y., Song, I. (2006), Highly stable  $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$  TFT for active-matrix organic light-emitting diode display application. International Electron Devices Meeting. IEDM 06.
- [2] Wu, C.C. (2020), Ultra-high transparent sandwich structure with a silicon dioxide passivation layer prepared on a colorless polyimide substrate for a flexible capacitive touch screen panel, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 207, 110350.
- [3] Fons, P., H., Yamada, Takasu, H., Iwata, K., Matsubara, K., Nakahara, K., Nakagawa, D., Sonobe, M., Sakai, M., Tampo, A., Niki, S., Tamurra, K. (2004), Improved External Efficiency InGaN-Based Light-Emitting Diodes with Transparent Conductive Ga-Doped ZnO as p-Electrodes. *Japanese Journal of Applied Physics*, 43, 180–182.
- [4] Becker, C., Berginski, M., Conrad, E., Dogan, F., Fenske, F., Gorka, B., Gall, S., Hañnel, T., Hupkes, J., Lee, K.Y., Rau, B., Ruske, T., Rech, B., Webe, P. (2009) Solid-phase crystallization of amorphous silicon on ZnO:Al for thin-film solar cells. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 93, 855–858.
- [5] Chang, S. J., Chen, I. C., Hsueh, T. J., Hsu, C. L. (2007) Laterally grown ZnO nanowire ethanol gas sensors. *Sensors and Actuators B*, 126, 473–477.
- [6] Ansari, Z. A., Karekar, R. N., Aiyer, R. C. (1997) Humidity sensor using planar optical waveguides with claddings of various oxide materials. *Thin Solid Films*, 305, 330-335.
- [7] Ow-Yang, C.W., Paine, D. Spinner, D., Shigesato, Y. (1998) A time-resolved reflectivity study of the amorphous-to-crystalline transformation kinetics in dc-magnetron sputtered indium tin oxide. *Journal of Applied Physics*, 83, 145–154.
- [8] van Breemen, A.J.J.M., Cantatore, E., Gelinck, G.H., Huitema, H.E.A., Hart, C.M., Herwig, P.T., Kuijk, K.E., de Leeuw, D.M., van der Putten, J.B.P.H. (2001) Plastic transistors in active-matrix displays—The handling of grey levels by these large displays paves the way for electronic paper. *Nature*, 424, 599.
- [9] Huang, J.T., Lu, S.K., Lee, T.H., Liu, D.S., Wang, J.J. (2014) Flexibility of the Indium Tin Oxide Transparent Conductive Film Deposited onto the Plastic Substrate. *Smart Science*, 2, 7–12.
- [10] Wager, J.F. (2003) Transparent electronics. *Science*, 300, 1245–1246.
- [11] Hosono, H., Kikuchi, N., Kawazoe, H., Ueda, N. (1995) Amorphous transparent electroconductor  $2\text{CdO}\cdot\text{GeO}_2$ : Conversion of amorphous insulating cadmium germanate by ion implantation. *Applied Physics Letters*, 67, 2663–2665.
- [12] Hosono, H., Kawazoe, H., Shimizu, K., Ueda, N., Yamashita, Y. (1996) New amorphous semiconductor:  $2\text{CdO}\cdot\text{PbO}_x$ . *Applied Physics Letters*, 68, 661–663.
- [13] Hosono, H. (2006) Ionic amorphous oxide semiconductor: Material design, carrier transport, and device application, *Journal of non-crystalline solids*, 352, 851-858.
- [14] Chang, C.H., Chang, K.M., Hsu, C.J., Wu, C.C. (2017) Amorphous indium–gallium–zinc–oxide thin-film transistors using organic–inorganic hybrid films deposited by low-temperature plasma-enhanced chemical vapor deposition for all dielectric layers, *Japanese Journal of Applied Physics*, 56, 010301.
- [15] Amador, M. de la luz O., Jayaraman, V.K., MaldonadoÁlvarez, A. (2017) Effect of substrate temperature on structural, morphological, optical and electrical properties of IGZO thin films, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 86, 164-167.
- [16] Chen, J., Su, X., Wang, L. (2012) InGaZnO thin films grown by pulsed laser deposition, *Vacuum*, 86,1313-1317.
- [17] Ahn, J.H., Cho, B., Jeong, T.G., Kim, T.H., Kim, J., Kim, J.H., Lee, S.W., Lee, E. (2019) Improved electrical performance of a sol–gel IGZO transistor with high-k  $\text{Al}_2\text{O}_3$  gate dielectric achieved by post annealing. *Nano Convergence*, 6, 24.
- [18] Chu, Y.M., Huang, C.L., Hsu, C.H., Liu, W.S., Lin, Y.H. (2020) Improving device characteristics of IGZO thin-film transistors by using pulsed DC magnetron sputtering deposition. *Semiconductor Science and Technology*, 35 025004.
- [19] Hsu, C.M., Liou, Y.J., Tzou, W.C., Yang, C.F. (2015) Investigation of the High Mobility IGZO Thin Films by Using Co-Sputtering Method, *Materials*, 8, 2769-2781.