

國立交通大學

電子物理學系

碩士論文

InGaZnO₄ 非晶透明導電薄膜的物性研究
與以其製備的薄膜電晶體特性



The Physical Properties of Amorphous InGaZnO₄
Transparent Conducting Thin Films and the Fabrication
of Thin Film Transistors Thereof

研究生：陳建利

指導教授：莊振益 教授

中華民國九十四年七月

InGaZnO₄ 非晶透明導電薄膜的物性研究
與以其製備的薄膜電晶體特性

The Physical Properties of Amorphous InGaZnO₄
Transparent Conducting Thin Films and the Fabrication
of Thin Film Transistors Thereof

研究生：陳建利

student：Jian-Li Chen

指導教授：莊振益 教授

Adviser：Jenh-Yih Juang



A Thesis
Submitted to Department of Electrophysics
College of Science
National Chiao Tung University
in partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of
Master
In
Electrophysics

July 2005

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十四年七月

InGaZnO₄ 非晶透明導電薄膜的物性研究

與以其製備的薄膜電晶體特性

學生：陳建利

指導教授：莊振益 教授

國立交通大學電子物理系

摘要

本論文研究的是 InGaZnO₄ 透明半導體薄膜的各種物理性質，並嘗試實際作出以 InGaZnO₄ 為通道的透明薄膜電晶體元件出來；我們發現在所探討的溫度範圍內(室溫~300°C)，以脈衝雷射蒸鍍燒結的純相 InGaZnO₄ 靶材所得的薄膜，均為非晶相。且在可見光範圍內，透光率可達 80% 以上，改變蒸鍍時腔內氧氣壓力時，對所得 InGaZnO₄ 薄膜的電阻率和載子濃度有很大的影響。一般而言，氧壓越大載子濃度越小，而電阻率越大，值得一提的是，在 150°C-300°C 下蒸鍍的薄膜，其載子遷移率均可達 $20 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 以上，此值比非晶矽高出 20 倍以上，而且已達薄膜電晶體應用之要求。最後由光激發光和電阻對溫度變化的分析中，這類非晶薄膜並非典型的半導體；其載子傳輸行為則介於二維至三維的強侷限範圍跳躍的傳導機制。

The Physical Properties of Amorphous InGaZnO₄
Transparent Conducting Thin Films and the Fabrication
of Thin Film Transistors Thereof

Student : J. L. Chen

Adviser : J. Y. Juang

Department of Electrophysics

National Chiao Tung University

Abstract

In this thesis, we study the physical characteristics of amorphous InGaZnO₄ thin film fabricated by pulsed laser deposition. The target used is a sintered stoichiometric InGaZnO₄ bulk disk and the substrates used were glass substrates maintaining at temperature ranging from ambient to 300 °C. All films obtained in the current study are amorphous, as revealed by x-ray diffraction measurements. Nonetheless, all film display a carrier mobility greater than $20\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ and have over 80% of transparency in the visible light range. The oxygen partial pressure present during deposition appears to have significant effects on both film resistivity and carrier concentration. However, it seems that the mobility is immune from variation of deposition temperature and oxygen partial pressure. The photoluminescence and temperature dependent resistance analyses reveal that the amorphous films are probably not semiconductor in nature, instead the carrier transport is more likely governed by two-dimensional to three-dimensional variable range hopping mechanism.

誌謝

很快的兩年過去了，完成了碩士論文。首先要感謝我的指導教授莊振益教授；在這兩年來的耐心教導，使我獲益良多。同時也要感謝固態實驗室的郭義雄教授、溫增明教授、吳光雄教授、林俊源教授的悉心指導。

感謝旭禎學長給了我研究的方向；和我實驗遇到困難時，給我最大的幫助。感謝志昌學長、璨耀學長的鼎力相助；及實驗室的良星學長、維仁學長。



感謝實驗室的同學東漢、政益、裕仁、漢琦的陪伴及實驗上的協助。

最後感謝家人的支持和鼓勵，讓我無後顧之憂的渡過這兩年的學習，完成了學業。

目錄

中文摘要.....	I
英文摘要.....	II
誌謝.....	III
目錄.....	IV
圖目錄.....	VII
第一章 緒論.....	1
1-1 前言.....	1
1-2 TTFT 的歷史發展和研究動機.....	2
1-3 章節概要.....	3
第二章 樣品的製備與前處理.....	5
2-1 鍍膜前的準備.....	5
2-1-1 靶材的製作.....	5
2-1-2 基板的清洗.....	7
2-2 薄膜的製備.....	7
2-2-1 PLD 系統.....	7
2-2-2 鍍膜步驟.....	9
2-3 元件的製備.....	10

2-3-1 製作元件所需的薄膜.....	10
2-3-2 顯影曝光.....	10
2-3-2 製作元件的步驟.....	12
2-3-4 元件的外觀.....	15
第三章 薄膜特性的量測方法及原理.....	26
3-1 電阻溫度量測(R-T).....	26
3-2 X-ray 繞射儀(x-ray Diffractometer, XRD).....	27
3-3 van der Pauw 方法.....	28
3-3-1 電阻率量測.....	29
3-3-2 霍爾效應量測.....	31
3-4 PL(photoluminescence)量測.....	34
3-5 橢圓儀量測穿透率.....	35
3-6 SEM 和 AFM 量測.....	35
3-6-1 掃描式電子顯微鏡.....	35
3-6-2 原子力顯微鏡.....	36
第四章 量測的結果與討論.....	40
4-1 靶材和薄膜結構分析：X-ray 繞射.....	40
4-2 電阻溫度(R-T)量測的結果.....	45
4-3 氧壓對電阻率與載子遷移率的影響.....	48

4-4 PL 量測的結果.....	54
4-5 穿透率量測的結果.....	55
4-6 SEM 和 AFM 量測結果.....	58
4-6-1 SEM 量測.....	58
4-6-2 AFM 量測.....	60
4-7 元件電性的量測.....	63
第五章 總結與未來展望.....	66
5-1 總結.....	66
5-2 未來工作展望.....	67
參考文獻.....	68



圖目錄

圖 1-1(a) 非晶的 InGaZnO_4 結構圖.....	4
圖 1-1(b) 單晶的 InGaZnO_4 結構圖.....	4
圖 2-1 真空腔的構造圖.....	16
圖 2-2 Lift-off 流程圖.....	17
圖 2-3(a-1) 光罩一.....	18
圖 2-3(a-2) 光罩一的圖形規格.....	18
圖 2-3(b-1) 光罩二.....	19
圖 2-3(b-2) 光罩二的圖形規格.....	19
圖 2-3(c-1) 光罩三.....	20
圖 2-3(c-2) 光罩三的圖形規格.....	20
圖 2-3(d-1) 光罩四.....	21
圖 2-3(d-2) 光罩四的圖形規格.....	21
圖 2-3(e-1) 光罩五.....	22
圖 2-3(e-2) 光罩五的圖形規格.....	22
圖 2-4 每片玻璃基板上 pattern 示意圖.....	23
圖 2-5 元件的示意圖.....	24
圖 2-6 製作出透明的 TFT 元件的實際情形.....	25
圖 3-1 低溫量測系統.....	37

圖 3-2	電阻率的測量方法.....	29
圖 3-3	霍爾效應的原理.....	31
圖 3-4	測量霍爾效應的接圖方式.....	32
圖 3-5	PL 量測系統.....	38
圖 3-6	橢圓儀示意圖.....	39
圖 4-1(a)	InGaZnO ₄ 靶的 XRD 的圖.....	40
圖 4-1(b)	文獻中 InGaZnO ₄ 靶的 XRD 的圖.....	41
圖 4-2(a)	室溫下，氧壓 20 mtorr 成長的 InGaZnO ₄ 薄膜的 XRD 圖	42
圖 4-2(b)	在 150°C 氧壓 10 mtorr 成長的 InGaZnO ₄ 薄膜之 XRD 圖	43
圖 4-2(c)	在 150°C 氧壓 30 mtorr 成長的 InGaZnO ₄ 薄膜之 XRD 圖	43
圖 4-2(d)	在 150°C 氧壓 50 mtorr 成長的 InGaZnO ₄ 膜之 XRD 圖	43
圖 4-3(a)	在 300°C 氧壓 10 mtorr 成長的 InGaZnO ₄ 薄膜的 XRD 圖	44
圖 4-3 (b)	在 300°C 氧壓 20 mtorr 成長的 InGaZnO ₄ 薄膜的 XRD 圖	44

圖 4-3 (c) 在 300°C 氧壓 30 mtorr 成長的 InGaZnO ₄ 薄膜的 XRD 圖	44
圖 4-4 電阻率取自然對數對 T ^{-1/4} 次方做圖.....	46
圖 4-5 電阻率取自然對數對 T ^{-1/3} 次方做圖.....	46
圖 4-6 改變氧壓對電阻率的影響.....	49
圖 4-7 改變氧壓對載子濃度影響的圖.....	50
圖 4-8 載子濃度和對阻率的關係.....	51
圖 4-9 改變氧壓對 mobility 影響的圖.....	52
圖 4-10 載子濃度對 mobility 的影響.....	53
圖 4-11 PL 量測的圖形.....	55
圖 4-12(a) 在室溫、不同氧壓所鍍的薄膜的穿透率.....	56
圖 4-12(b) 在 150°C 下、不同氧壓所鍍的薄膜的穿透率.....	57
圖 4-12(c) 在 300°C 下、不同氧壓所鍍的薄膜的穿透率.....	57
圖 4-13(a) 室溫下鍍膜的 SEM 圖.....	59
圖 4-13(b) 100°C 下鍍膜的 SEM 圖.....	59
圖 4-13(c) 150°C 下鍍膜的 SEM 圖.....	59
圖 4-13(d) 225°C 下鍍膜的 SEM 圖.....	59
圖 4-13(e) 300°C 下鍍膜的 SEM 圖.....	59
圖 4-14(a) 室溫下、20 mtorr 薄膜 的 AFM 圖.....	60

圖 4-14(b) 室溫下、1 mtorr 薄膜 的 AFM 圖..... 60

圖 4-14(c) 150°C、10 mtorr 薄膜 的 AFM 圖..... 61

圖 4-14(d) 150°C、40 mtorr 薄膜 的 AFM 圖..... 61

圖 4-14(e) 300°C、10 mtorr 薄膜 的 AFM 圖..... 62

圖 4-14(f) 300°C、30 mtorr 薄膜 的 AFM 圖..... 62

圖 4-15 元件的電壓電流圖..... 64



第一章 緒論

1-1 前言

近年來平面顯示器的技術蓬勃發展，除了在追求顯示器朝更大面積發展之外；也開始朝更輕、更薄、且可撓曲的目標前進。而在可撓曲顯示面板的研究裡，除了開發各種軟式的基板與合用的顯示材料之外(如有機發光二極體)，可撓曲的薄膜電晶體也是必要的。而現在已經商品化的 LCD；多以低溫多晶矽(Low Temperature poly-silicon, LTPS)和氫化非晶矽(a-Si:H)，作為 TFT 的主動通道層，而以上兩者，在玻璃基板上面的製程溫度都要高達攝氏好幾百度，這對要利用可撓曲的塑膠來取代玻璃當基板，是不被允許的高溫。

但隨著技術的發展，a-TFT 製程可以降至 150°C，只是載子遷移率(carrier mobility)仍在 $1\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 以下。

而另一種有機薄膜電晶體(Organic Thin Film Transistors, OTFT)，因為可搭配 roll-to-roll 製程，同時採用較低成本的塗佈技術來製作，其製作溫度較低。但有機的材料容易受環境中的水氣氧氣而劣化；且同時，OTFT 的載子遷移率也不是很高，目前最好的僅做到和 a-TFT 相同而已。

而除了上述三種 TFT 外，近年來透明薄膜電晶體(Transparent Thin Film Transistors, TTFT)也受到重視，由於 a-TFT 和 LTPS TFT

都是不透光，如此一來會佔據每個畫素的部分面積，降低了每個畫素的出光面積，且為了讓面板有一定的亮度，就必須增加背光源的輸出功率，以達到相同的亮度，如此一來就會增加耗電量；且每個畫素為了要為此一定的亮度，所以也不能做的太小，如此一來和面板的解析度要求越高是相衝突的，但 TFT 則沒此困擾，所以是很有發展潛力的。

1-2 TFT 的歷史發展和研究動機

ZnO 所製成的透明薄膜電晶體已被廣為研究[1][2]，但其需要高溫製程提高結晶度，才能得到理想的性能。Hideo Hosono 的研究團體，他們一開始也是從事以 ZnO 作透明電晶體的研究；而後慢慢加入各種元素摻雜，所以 InGaZnO_4 中的銦(In)和鎵(Ga)是被試出來的；而對銦鎵鋅氧化物來說，他們也從事過 $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_5$ [3][4][5][6][7] 單晶[8]的研究，但此製程需要在高溫下進行。而後 Hideo Hosono 他們嘗試出以非晶的 InGaZnO_4 薄膜來做成透明電晶體[9][10]，(非晶的 InGaZnO_4 結構圖 1-1(a)所示；而單晶的 InGaZnO_4 結構圖 1-1(b)所示)[11]；他們的基板是以軟性之聚乙烯對苯二甲酯(polyethylene terephthalate, PET)，然後在室溫下以脈衝雷射蒸鍍(Pulsed Laser Deposition, PLD)蒸鍍非晶態的 InGaZnO_4 薄膜作為主動通道層

(active layer)，並以 ITO 來作為元件的源極(source)、汲極(drain)、閘極(gate)；及以 Y_2O_3 [12] 來做為絕緣層。且其所報導的 TFT 元件的載子遷移率可達 $10\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ；on-to-off 電流比可達 10^3 ；漏電流(leak current)約 10^{-10} A 。而其中較令人意外的是 InGaZnO_4 在非晶態就具有如此高的載子遷移率。雖然 Hosono 等人認為是 s-軌域金屬離子因鍵結不具方向性，而可能扮演重要的角色，但進一步的研究顯然是必需的。更有趣的是在室溫，塑膠基板就可以製作一特性不錯的可撓曲 TFT 元件。但是有關材料特性的研究仍付之如闕；所以我們的研究方向以對 InGaZnO_4 材料的物理特性加以深入研究，以期補足這一方面的不足，並試著去做出一個透明薄膜電晶體出來。

1-3 章節概要

在本論文中，第二專章將描述樣品的製作過程，包含薄膜和元件的詳細製作過程；第三章將介紹用來分析薄膜的各種儀器，及儀器的工作原理；其中包含：

X-ray 繞射量測、電阻-溫度量測、van der Pauw 方法測電阻率、霍爾效應、光激發光量測、利用橢圓儀測透光度、SEM 和 AFM 來看薄膜表面形貌。藉此來對材料做進一步的分析。

而第四章我們將介紹實驗的結果和討論；第五章做總結。

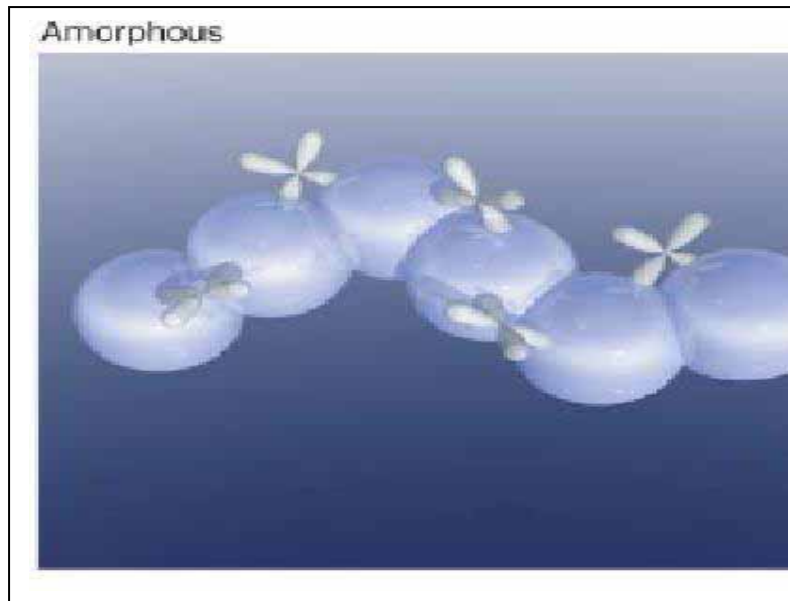


圖 1-1(a) 非晶的 InGaZnO_4 結構圖
H. Hosono et al.
Nature 432, 488 (2004)

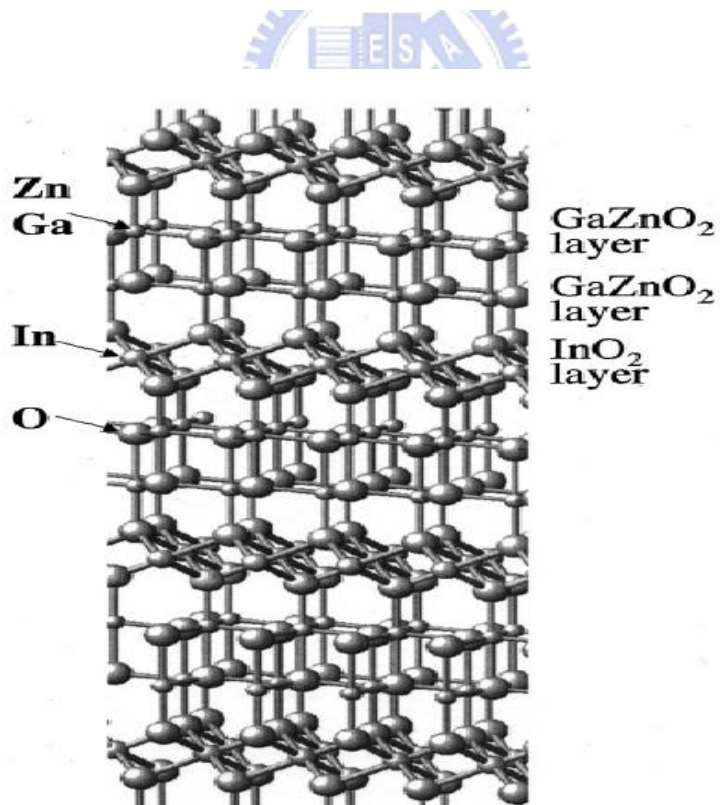


圖 1-1(b) 單晶的 InGaZnO_4 結構圖
ORITA et al.
PR B. 61, 1811 (2000)

第二章 樣品的製備與前處理

本章節將介紹 InGaZnO_4 靶材、薄膜以及元件的製作過程。因為，實驗室也是今年才開始做有關這方面的研究，一切都是從無到有，所以一個靶材的製作極為關鍵，所以本章將詳述靶材的製作過程，然後描述利用此靶材來鍍膜及製備元件。

2-1 鍍膜前的準備

2-2-1 靶材的製作

1. 先將 In_2O_3 、 Ga_2O_3 、 ZnO 三種藥粉依照所需的莫耳比率調配好，本實驗用的比例是 1:1:1；且藥粉都需預烤，預烤的條件為 800°C ，6 小時。所以在初次調配粉末時，需比實際所要的量再多一點，以防原本藥粉中的水氣被烤乾之後，所剩下的粉末莫耳數不足。預燒完成之後，依序配出三種藥粉之重量放入研鉢中，小心研磨並攪拌均勻，約磨 30~40 分鐘即可。
2. 將磨好的混合粉末小心的放在氧化鋁板上，且注意在初次研磨完畢要把粉末放在氧化鋁板上時，一定要盡量把研鉢上的粉

末刮取乾淨，避免因最先放的粉末特別會附著在研鉢上；假若沒有完全刮乾淨，則粉末間的莫耳數比例會改變；然後再放入高溫爐中燒烤；燒烤條件為 1000°C ，5 個小時。

3. 將燒好的粉末取出並倒入研鉢中研磨，約 30~40 分鐘之後，將磨好的粉末小心的放置在氧化鋁板上，而此時也應盡量把研鉢上的粉末刮取乾淨。後再放入高溫爐中燒烤，燒烤條件為 1000°C ，5 個小時。

4. 將燒好的粉末從高溫爐取出後，放入研鉢中繼續研磨，約磨 30~40 分鐘，後將磨好的粉末均勻的放入壓靶的模具中，將模具放在壓靶機上，然後加壓使壓力在 $120\text{kg}/\text{cm}^2$ 左右，加壓時間約一分鐘，後洩壓並小心的取出壓好的靶材。很小心的將靶材放在氧化鋁板上，放入高溫爐中，燒烤條件約為， 1350°C ，18 小時。

5. 最後，刮取已燒結好的靶材，取下一些粉末，然後把粉再用研鉢磨細；以 XRD 量測燒結所形成的相，確定我們做出的靶材是正確的相和組成。

2-1-2 基板的清洗

我們使用的基板為可耐溫度達 890°C 的玻璃基板，為了要確保鍍膜的品質，鍍膜前我們必須要將玻璃基板清洗乾淨，以除去基板上的有機物和灰塵。清潔基板的程序如下：

1. 將玻璃基板，放入裝有丙酮的燒杯中，以超音波震盪器，震盪 10 分鐘，以去除基板上的有機物。
2. 取出玻璃基板，用去離子水(D. I water)先稍稍沖洗，再用氮氣槍吹乾。
3. 將玻璃基板，放入裝有甲醇的燒杯中，以超音波震盪器，震盪 10 分鐘，以去除基板殘留的丙酮。
3. 將吹乾的玻璃基板，再放入裝有 D. I. water 的燒杯中，再用超音波震盪器震盪 10 分鐘，之後，用氮氣槍將玻璃基板吹乾。
4. 使用光學顯微鏡檢查玻璃基板表面是否乾淨，若還有殘餘的顆粒，則重覆第 3 步驟，直到基板乾淨為止。

2-2 薄膜的製備

2-2-1 PLD 系統

薄膜是以實驗室的脈衝雷射蒸鍍系統(PLD)製備。脈衝雷射具有很快的蒸鍍速率，且好處是鍍出來的膜和靶材的組成很相近，

鍍膜品質很好;而雷射蒸鍍系統所使用的脈衝雷射光源，為 KrF 準分子雷射，雷射波長為 248nm 的紫外光，脈衝寬度為 12ns。由於輸出波長屬於紫外光波段，無法以肉眼直接看出，所以我們必須採用一肉眼可見的光源來作為校準用;我們使用的校準光系統為 Nd-YAG 雷射，產生一綠色可見光來作為校準用，使 KrF 準分子雷射能確實打在基板上面。而雷射射出後，因為其能量不是均勻分佈的，所以會先利用一個長方形的限光器，以擷取中央較均勻的部分;之後再將光源經過一個反射鏡，將光源引向真空腔的方向。

雷射蒸鍍的原理為;當脈衝雷射射至靶材表面時，其能量會被靶材吸收，且把雷射的能量轉成熱能;然後靶材表面會因為熱的關係而被氣化，此時體積會瞬間膨脹，將表面的物質以電漿的形式噴出靶材，這就是我們鍍膜時所看到的火焰。

在蒸鍍薄膜時，我們會以馬達轉動靶材，且要避免雷射光源通過靶材的中心，如此可避免雷射打在靶材的同一點上，否則靶材使用數次之後就會被打出凹痕來，到時又要進行靶材表面拋光的工作;且鍍膜時要把靶材稍稍傾斜，讓靶材和入射的雷射光有一個小夾角，如此可得一面積較大且均勻薄膜。

2-2-2 鍍膜步驟

1. 對光：先用 Nd-YAG 雷射對光，以確定雷射的光徑可以確實打到靶材上面。
2. 放入欲蒸鍍的靶材，且將清洗乾淨的玻璃基板，用碳膠黏在鋼板上，放入真空腔中，真空腔的構造如圖 2-1 所示。
3. 輕輕蓋上真空腔的蓋子，但有時 O-ring 會翹起來，所以蓋上蓋子之前要注意 O-ring 是否平整，確定之後才可蓋上蓋子。先以機械幫浦進行初抽，待真空腔壓力降到 20 mtorr 後，關掉機械幫浦和真空腔相連接的閥門。
4. 開高真空計，把渦輪幫浦和真空腔之間的閥門慢慢的轉到最大；打開渦輪幫浦的手動電磁閥，並打開渦輪幫浦的電源；待真空腔壓力降到 4 μ torr 以下，即可進行鍍膜。
5. 鍍膜時，渦輪幫浦和真空腔的閥門開半轉，若為在高氧下鍍膜時，要關掉高真空計和真空腔之間的閥門，以保護高真空計。
6. 在鍍膜時要注意轉靶的速度和雷射的重複率(repetition rate)的搭配，盡量使兩者互相配合到所噴出來的電漿，能夠均勻的分佈在樣品的四周，而鍍膜時靶材和基板的距離約 4 公分。
7. 因為我們是在室溫下鍍膜的，所以膜厚會比較不均勻，解決方法為：先直接在鋼板上鍍上薄膜，然後破真空取出鋼板；接著

把玻璃基板貼在鋼板上顏色最均勻的中間部分，如此一來可得一較均勻的薄膜。

2-3 元件的製備

2-3-1 製作元件所需鍍的薄膜

1. 因為要做透明薄膜電晶體的元件，所以總共需要用到三種薄膜：

a. InGaZnO_4 薄膜是用來作為元件主動區

b. Y_2O_3 薄膜是用來作為元件的絕緣層，

c. ITO 薄膜是用來作為元件的源極(source)、汲極(drain)和閘極(gate)的電極。

而各層薄膜的鍍膜條件為：

a. $\text{InGaZnO}_4 \rightarrow$ 氧壓: 20 mtorr

b. $\text{Y}_2\text{O}_3 \rightarrow$ 氧壓: 40 mtorr

c. $\text{ITO} \rightarrow$ 氧壓: 25 mtorr

2-3-2 曝光顯影

其詳細的步驟如下：

1. 清洗玻璃基板：先將玻璃基板以 D. I. water 和丙酮做清洗。

2. 上光阻：將清洗好的基板放在光阻塗佈機(spinner)的旋轉軸上，盡量置中，以避免光阻厚度不均，然後按下 VACUUM 鍵抽真空，再均勻的滴上光阻液(AZ5214E)，開始旋轉轉軸，而旋轉軸轉速條件為 1000rpm，旋轉 10 秒，再以 4000rpm，旋轉 40 秒，如此一來光阻可均勻的塗佈在玻璃基板上。
3. 背面殘留光阻的去除：關掉 VACUUM 鍵，小心的取下上好光阻的玻璃基板，並用丙酮將玻璃基板背面所殘留的光阻擦掉，避免背面的光阻在對準時會形成干擾。
4. 軟烤：將上好光阻的玻璃基板放入烤箱中，烘烤條件為:80°C、10 分鐘，如此一來可使光阻內的有機溶液揮發，且可以增加光阻的附著性。
5. 曝光：取出玻璃基板，將其放在光罩對準機上，一開始先以牙籤移動樣品做初步的對準，待差不多對準時；再以光罩對準機上的 X 軸 Y 軸 Z 軸及 ϕ 方向的微調做修正；藉此可以對準樣品和光罩上的圖形，帶完全對準之後，將基座上升，此時儀表板上的 contact 燈會亮，即可進行曝光，曝光條件為:汞燈能量 350mJ，曝光時間 90 秒。
6. 顯影：將樣品放入已配好的顯影液中(配置顯影液條件為：顯影液:D. I. water = 1:3)顯影時間:約 40 秒，待顯影 40 秒後，

立刻夾起樣品，放入 DI water 中，目的為把附著在樣品上面的顯影液沖洗掉，避免過度顯影，隨後把樣品拿至光學顯微鏡下，觀察是否有徹底把已曝光的光阻移除，若還有殘留已曝光的光阻，則再放入顯影液中繼續顯影，直到在顯微鏡下看不到已曝光的光阻為止。

2-3-3 製作元件的步驟

因為薄膜蒸鍍條件皆為室溫下蒸鍍，所以我們可以採用掀離(lift-off)的方法，來圖案化此一多層薄膜結構。Lift-off 製作流程圖如 2-2。

元件的製作詳細步驟如下；

1. 曝光顯影：重複 2-3-2 的第 1 到第 6 步驟，且此時以光罩(一)，如圖 2-3(a-1)作為曝光時的光罩。
2. 鍍膜：把顯影完的樣品，用 sputter 鍍上一層金，作為對準用(因為所鍍的薄膜都是透明的，塗佈上光阻後，在顯微鏡下幾乎看不到薄膜了，所以必須有一個為對準用的標的)。
3. 掀離：將已鍍上金的樣品拿去泡丙酮約數分鐘，且在浸泡過程，以注射針筒吸取丙酮，沖刷樣品表面，以加速 lift-off 的速度，後用 D. I. water 稍稍沖洗樣品。

4. 曝光顯影：重複 2-3-2 的第 2 到第 6 步驟，且此時以光罩(二)，
如圖 2-3(b-1)作為曝光時的光罩，此道光罩的目的是
要做元件的主動層。
5. 鍍膜：將顯影完的樣品，置入 PLD 系統中蒸鍍 InGaZnO_4 ；且注
意，在運送樣品的過程中，一定要盡可能的小心，絕對避
免顯影完的樣品的正面和樣品盒摩擦到，否則光阻恐有被
刮傷之虞。
6. 掀離：將已鍍上 InGaZnO_4 的樣品拿去泡丙酮約數分鐘，且在浸
泡過程，以注射針筒吸取丙酮，沖刷樣品表面，以加速
lift-off 的速度，後用 D. I. water 稍稍沖洗樣品。
7. 曝光顯影：重複 2-3-2 的第 2 到第 6 步驟，且此時以光罩(三)，
如圖 2-3(c-1)作為曝光時的光罩，此道光罩的目的是
要做元件的源極和汲極。
8. 鍍膜：將顯影完的樣品，置入 PLD 系統中鍍 ITO；且注意，在運
送樣品的過程中，一定要盡可能的小心，絕對避免顯影完
的樣品的正面和樣品盒摩擦到。
9. 掀離：將已鍍上 ITO 的樣品拿去泡丙酮約數分鐘，且在浸泡過
程，以注射針筒吸取丙酮，沖刷樣品表面，以加速
lift-off 的速度，後用 D. I. water 稍稍沖洗樣品。

10. 曝光顯影：重複 2-3-3 的第 2 到第 6 步驟，且此時以光罩(四)，
如圖 2-4(d-1)作為曝光時的光罩，此道光罩的目的
是要做元件的絕緣層。
11. 鍍膜：將顯影完的樣品，置入 PLD 系統中鍍 Y_2O_3 ；且注意，在
運送樣品的過程中，一定要盡可能的小心，絕對避免顯
影完的樣品的正面和樣品盒摩擦到。
12. 掀離：將已鍍上 Y_2O_3 的樣品拿去泡丙酮約數分鐘，且在浸泡過
程，注射針筒吸取丙酮，沖刷樣品表面，以加速
lift-off 的速度，後用 D. I. water 稍稍沖洗樣品。
13. 曝光顯影：重複 2-3-2 的第 2 到第 6 步驟，且此時以光罩(五)，
如圖 2-3(e-1)作為曝光時的光罩，此道光罩的目
的是要做元件閘極。
14. 鍍膜：將顯影完的樣品，置入 PLD 系統中鍍 ITO，且注意，在
運送樣品的過程中，一定要盡可能的小心，絕對避免顯
影完的樣品的正面和樣品盒摩擦到。
15. 掀離：將已鍍上 ITO 的樣品拿去泡丙酮約數分鐘，且在浸泡
過程，以注射針筒吸取丙酮，沖刷樣品表面，以加速
lift-off 的速度。後拿起做好的樣品，用 D. I. water 沖
洗，再用氮氣吹乾。

16. 最後，透明的 TFT 元件製作完成。

2-3-4 元件的外觀

最後，圖 2-4 為每片玻璃基板上 pattern 示意圖；圖 2-5 為元件示意圖；圖 2-6 為製作出透明的 TFT 元件的實際情形。



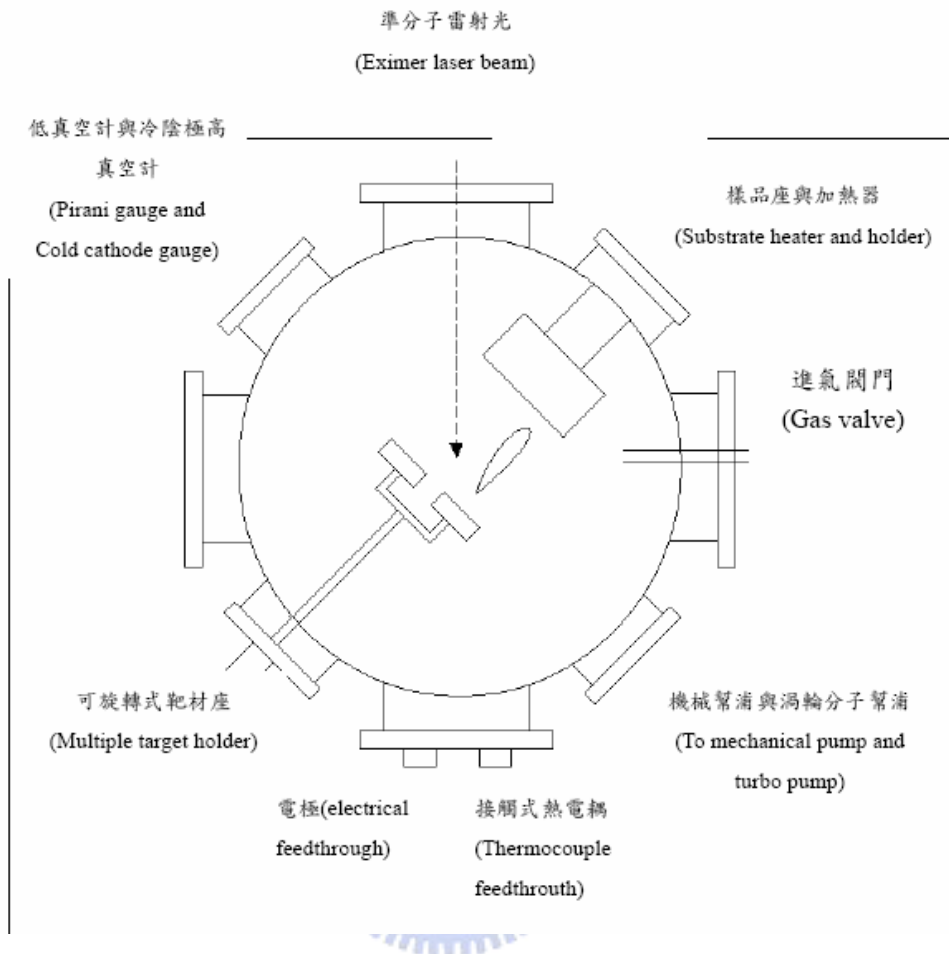
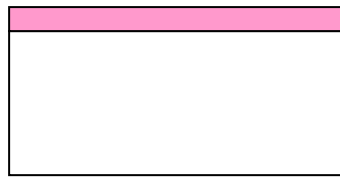
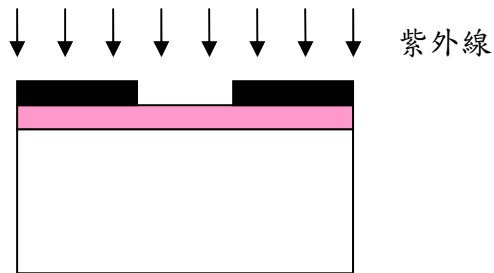


圖 2-1 真空腔的構造圖

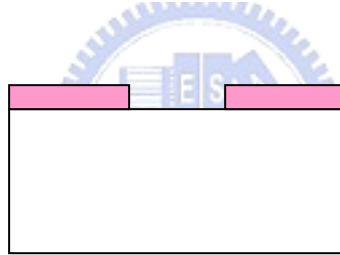
圖 2-2 Lift-off 流程圖



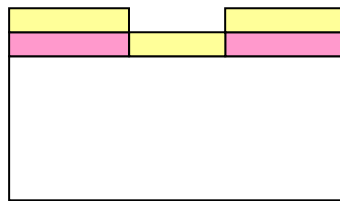
1. 塗佈正光阻



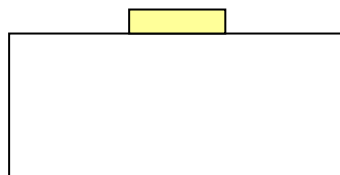
2. 透過光罩曝光



3. 顯影後成像



4. 鍍上薄膜



5. 用丙酮把光阻去掉後的情形

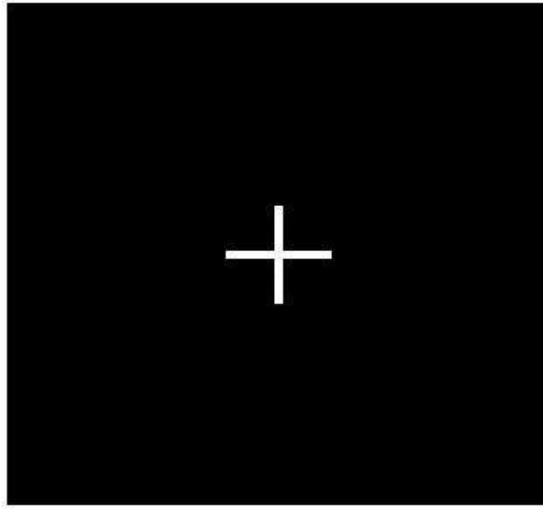


圖 2-3(a-1) 光罩一

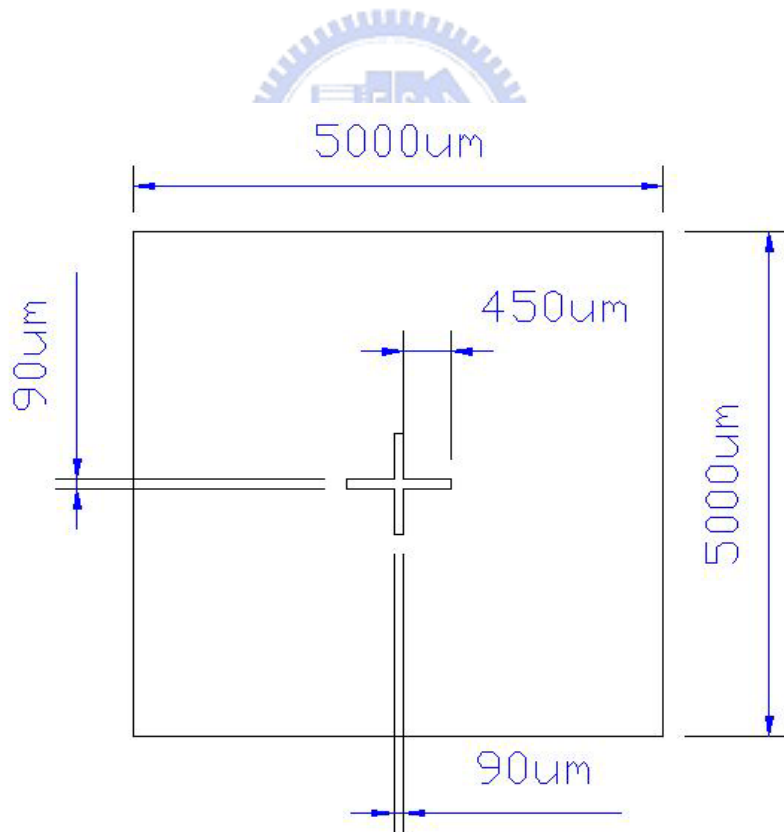


圖 2-3(a-2) 光罩一的規格

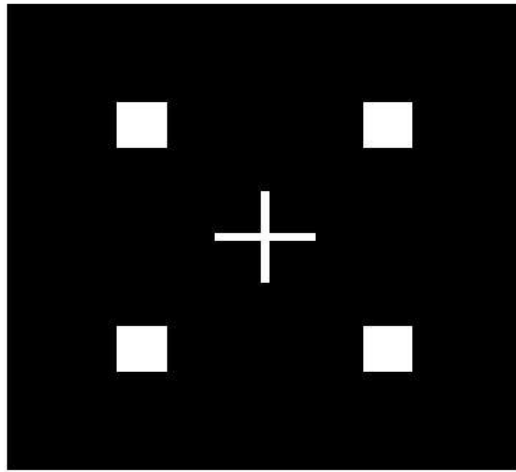


圖 2-3(b-1) 光罩二

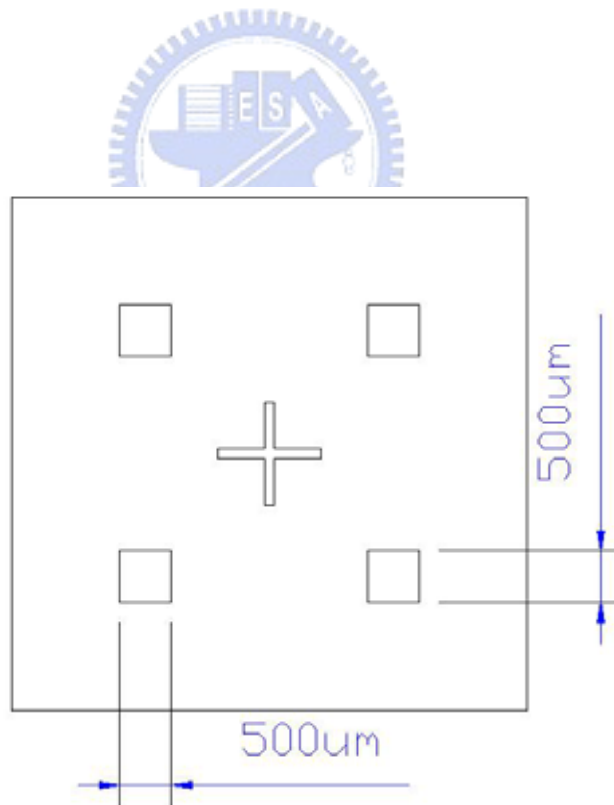


圖 2-3(b-2) 光罩二的規格

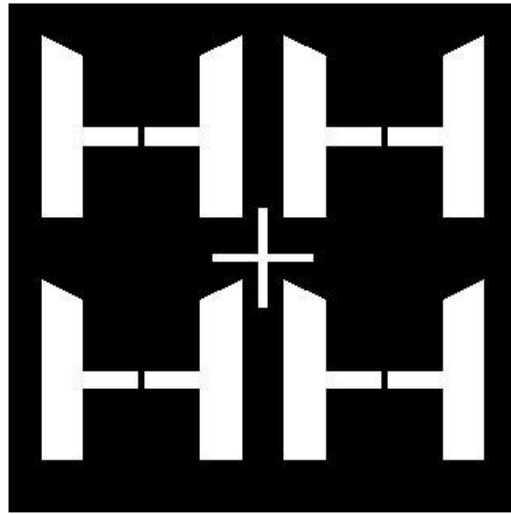


圖 2-3(c-1) 光罩三

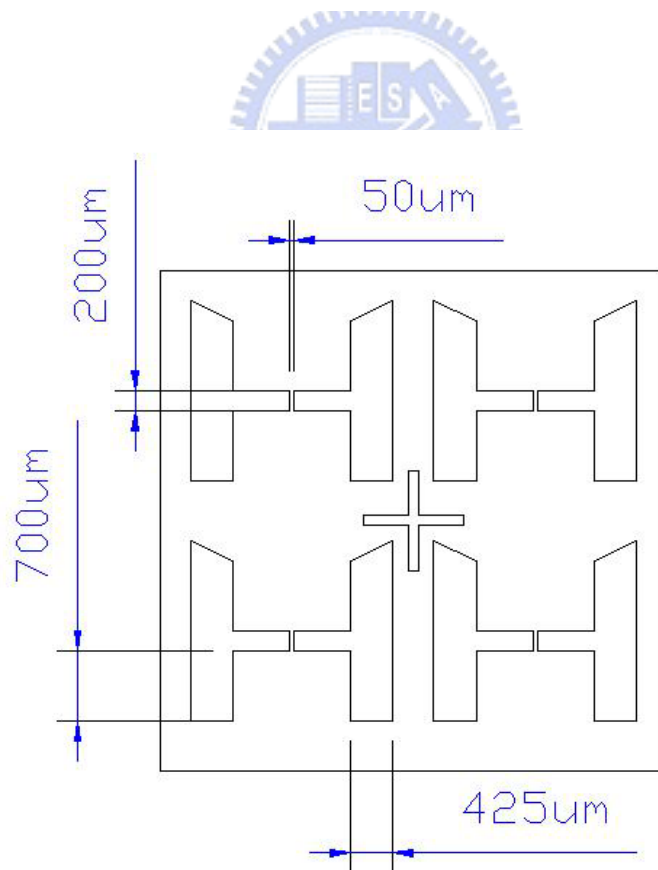


圖 2-3(c-2) 光罩三的規格

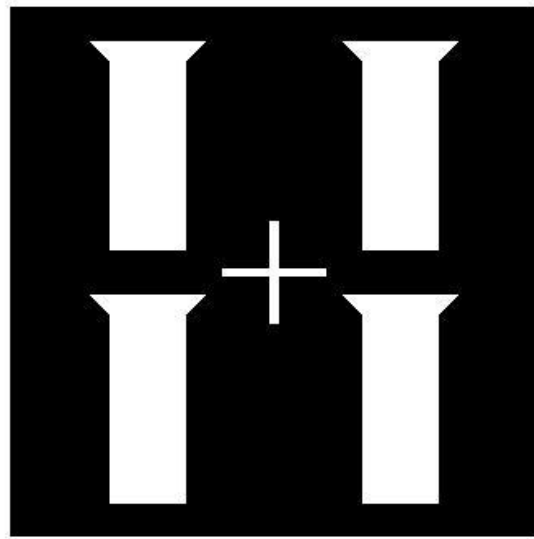


圖 2-3(d-1) 光罩四

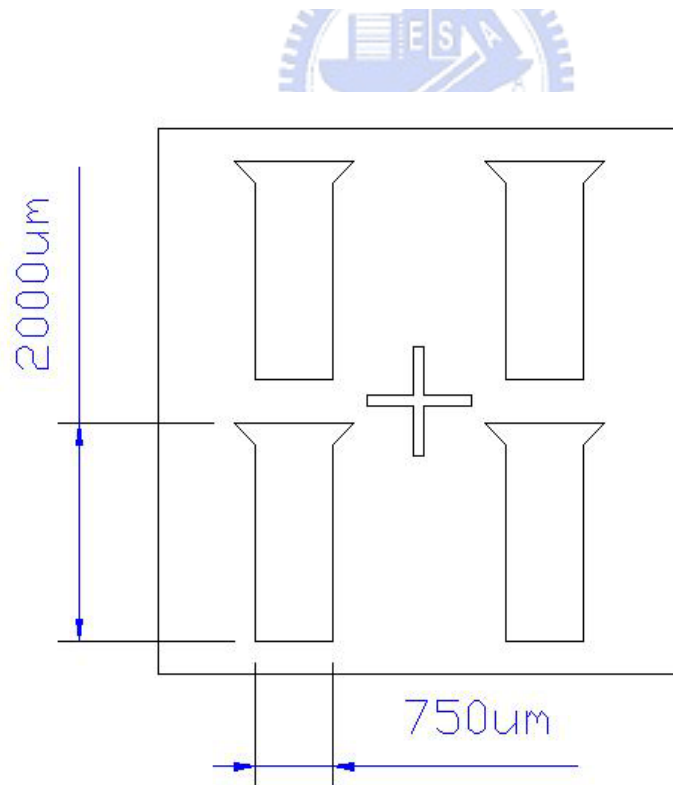


圖 2-3(d-2) 光罩四的規格

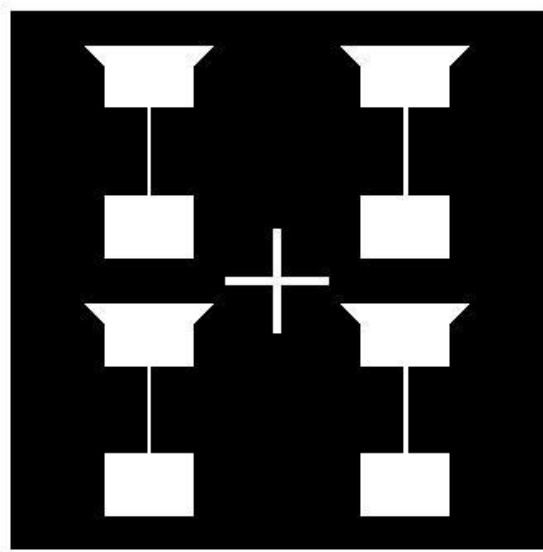


圖 2-3(e-1) 光罩五

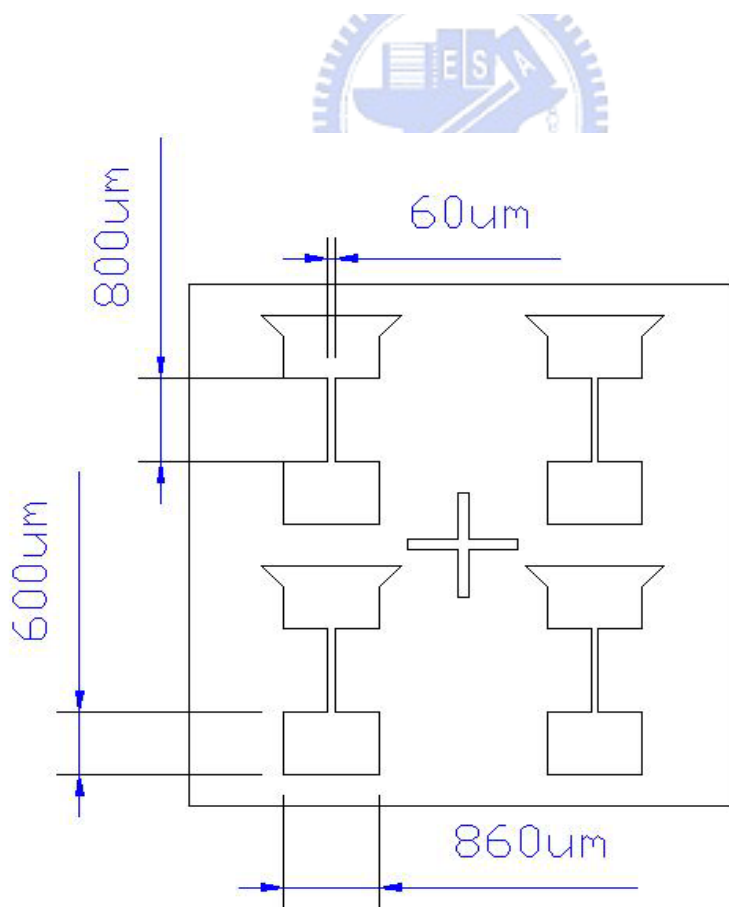


圖 2-3(e-2) 光罩五的規格

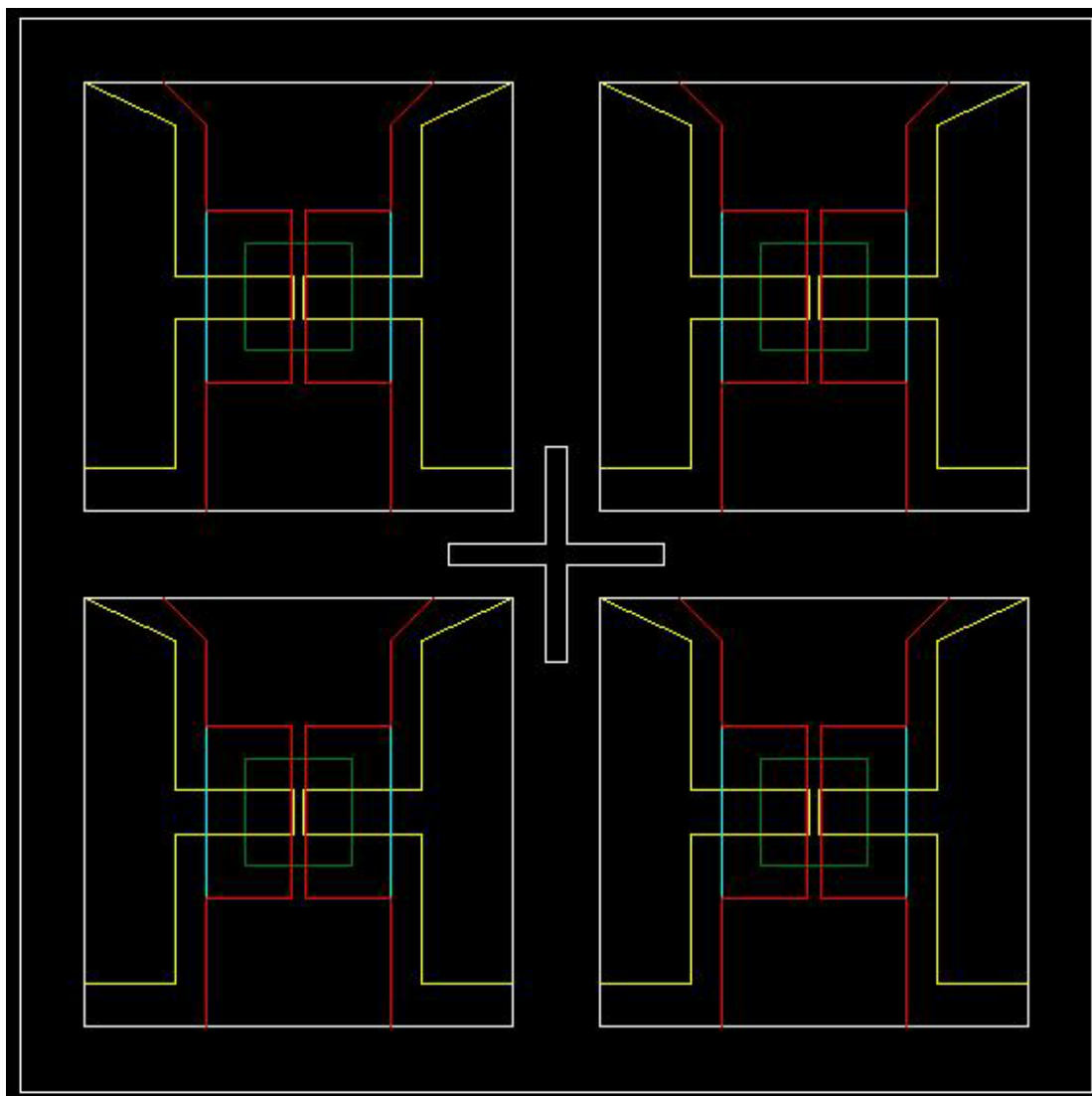


圖 2-4 每片玻璃基板上 pattern 示意圖

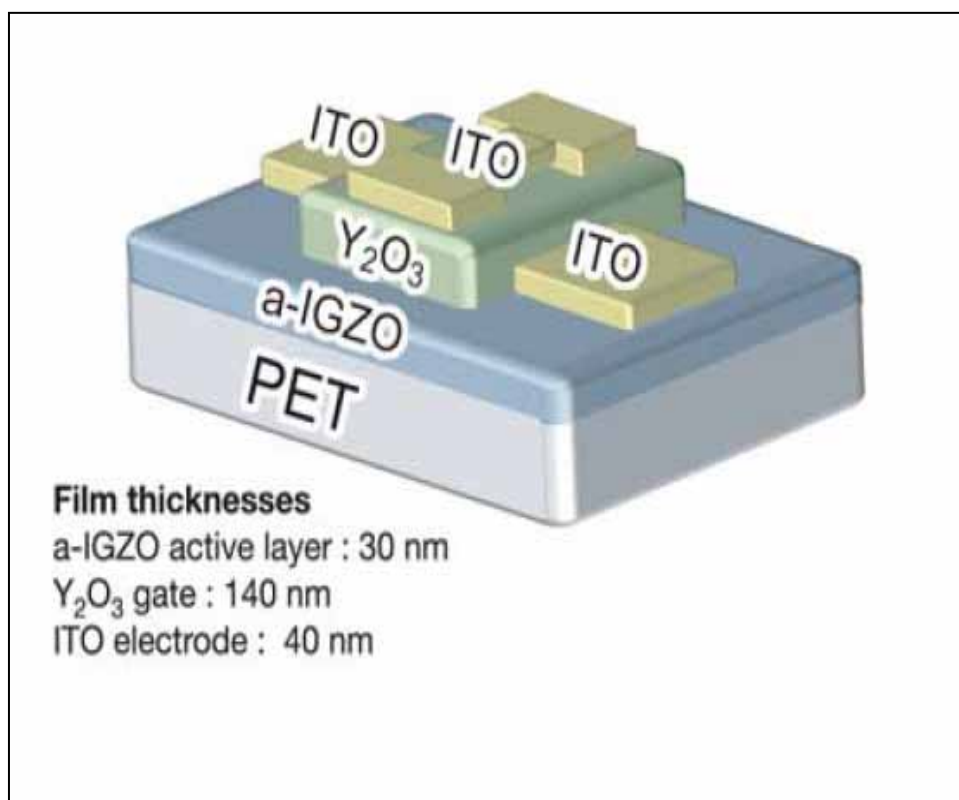


圖 2-5 元件的示意圖
H. Hosono et al.
Nature 432, 488 (2004)

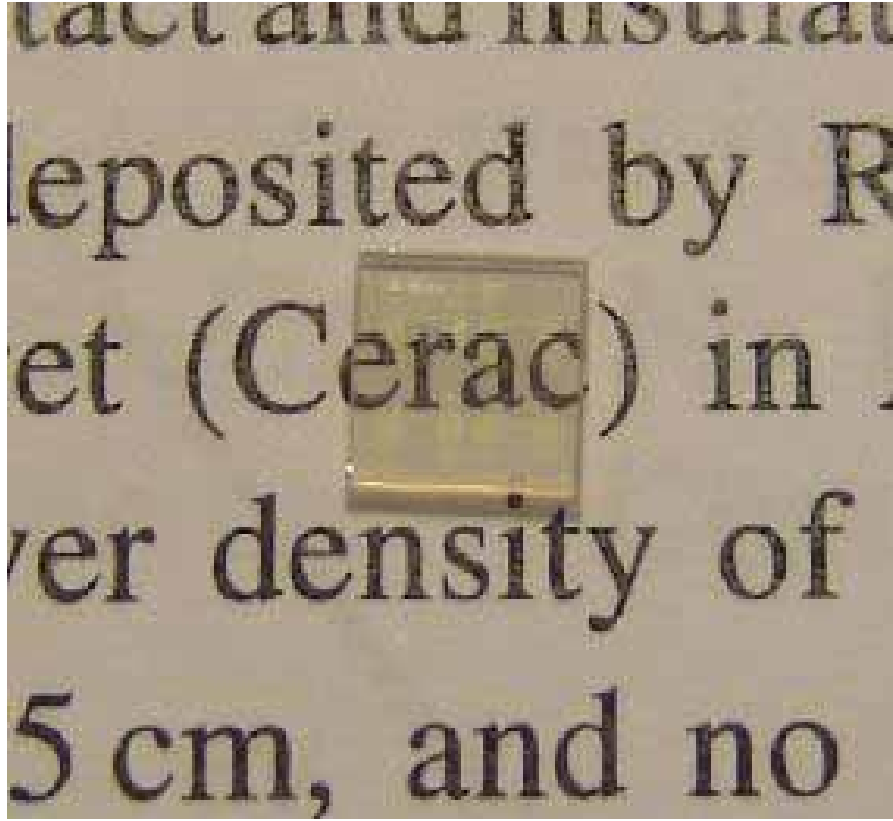


圖 2-6 製作出透明的 TFT 元件的實際情形

第三章 薄膜特性的量測方法及原理

本章節將介紹用來量測薄膜特性的方法及儀器；包括用 X-ray 繞射儀量測薄膜結構、四點量測法量測電阻與溫度的變化關係、用 van der Pauw 方法測電阻率和霍爾效應、光激發光 (photoluminescence, PL) 量測、藉由橢圓儀來測透光度、以及掃描式電子顯微鏡 (scanning electron microscope, SEM) 和原子力顯微鏡 (Atomic Force Microscope, AFM) 來看薄膜表面形貌。

3-1 電阻溫度量測(R-T)

本實驗室電阻-溫度量測系統可以用來量測電阻值隨溫度變化的情形；量測系統如圖 3-1 所示。

而儀器的構造為：

低溫系統：氦氣壓縮閉路冷卻系統

真空系統：機械幫浦和一真空室

電性量測系統：電源供應器 (KEITHLEY 220 PROGRAMMABLE CURRENT SOURCE)

多功能電表 (HEWLTTT PACKARD 34401A MULTIMETER)

溫控系統：二極體溫度計 (Silicon Diode Thermometer)、溫控器

(LAKE SHORE DRC-91CA CONTROLLER)

電腦系統:LabVIEW 軟體及電腦

在量測時，此系統會由電源供應器提供一電流，然後用多功能電表量試片的電壓差，並將換算得來的電阻和當時由二極體溫度計量測的溫度，紀錄下來，即可得一 R-T 圖。

R-T 量測的實際步驟如下：

1. 剪裁四條長度相同的漆包線，後用鉚槍加熱鉚錫，利用加熱的鉚錫把漆包線兩端的漆熔掉，再將銅線一端用銀膠黏在樣品上，然後依序將四條漆包線平行的黏在樣品上，後加熱將銀膠烤乾。
2. 用雙面膠將樣品固定在銅座上，接著再把 4 條漆包線的另一端用鉚槍焊接於銅座的四個接點上。
3. 蓋上真空腔，並以機械幫浦抽真空。
4. 降溫，進行量測。

3-2 X-ray 繞射(X-ray Diffraction, XRD)

利用 X-ray 繞射儀我們可以知道薄膜的晶格及其軸向，實驗室的 X-ray 繞射儀是 REGAKU 二環式薄膜繞射儀；在使用繞射儀時，藉由黏土來使樣品附著在基座上，並用載玻片隔一紙均勻施

壓，使樣品平整的放置，後將其放進測試座，開啟直流馬達，讓基板緩慢旋轉；後打開 X-ray 的遮光片，讓 X-ray 照射到要量測的樣品上，入射光與放置樣品的垂直軸方向的夾角 θ 是可以改變的，且偵測器也會隨著 θ 角的改變，相對的做出 2θ 的改變。當 X-ray 入射至樣品時，會產生繞射，由布拉格繞射條件：

$$2d\sin\theta=n\lambda \quad (3-1)$$

其中 d 為某一晶格平面的距離； θ 為入射光和樣品的夾角； λ 為入射光的波長(我們實驗室的入射光源為 $\text{CuK}\alpha$ ；波長約為 1.38\AA)； n 為一正整數；一般而言我們取 $n=1$ 。又我們知，當入射光方向不變，反射平面轉動 θ 時，偵測器必須要轉動 2θ ；若分佈於空間中的繞射亮點與偵測器相交，才可以量到建設性干涉的峰值，然後偵測器會將此亮點的強度訊號做處理，而以光電流的數量顯示。

3-3 van der Pauw 方法

在半導體中，材料的電阻率(resistivity)、載子濃度(carrier concentration)和遷移率(mobility)，是量測電性的重要參數；底下將用 van der Pauw 方法，來測得上述三項重要參數。

3-3-1 電阻率量測

van der Pauw 的好處是，利用此方法可以量出任意形狀樣品的電阻率，而先決條件只要求所量測的樣品其接點要遠小於薄膜表面積，且膜厚是均勻的。但為了之後要把同樣的樣品也做霍爾效應的量測，所以都將樣品做成正方形的，首先準備一片 5x5mm 的樣品，用銀膠連接導線在樣品的四個角落，且注意，接點要盡量做小，如圖 3-2 所示

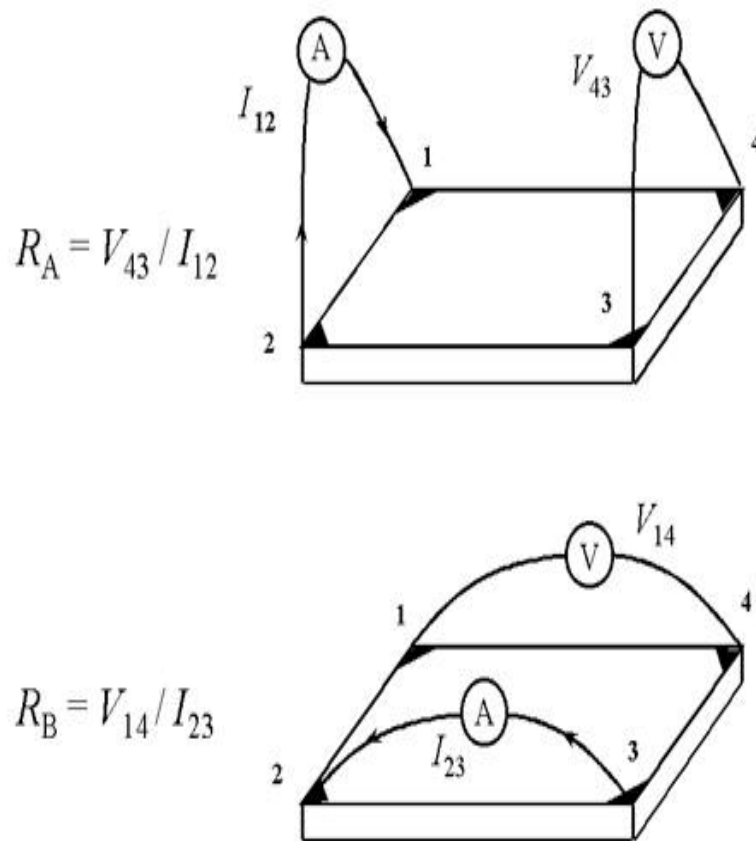


圖 3-2 電阻率的測量方法

並且把每個角落的接點依序取做接點 1、接點 2、接點 3、接點 4；
 然後在接點 1、2 輸入一電流 I_{12} ，在接點 4、3 量得一電壓 V_{43} ，然後
 令 $R_A = V_{43} / I_{12}$ ；接著在接點 2、3 輸入一電流 I_{23} ，1、4 量得一電壓 V_{14} ，
 然後令 $R_B = V_{14} / I_{23}$ ；當得到 R_A 、 R_B 時，即可將 R_A 、 R_B 代入 van der Pauw
 equation：

$$\exp(-\pi R_A / R_s) + \exp(-\pi R_B / R_s) = 1 \quad (3-2)$$

解此方程式，即可得到面電阻(sheet resistance) R_s ；

再由 $\rho = R_s d$ ，

可得電阻率 ρ (The bulk electrical resistivity)；其中 d 為
 薄膜厚度。



又為了怕薄膜厚度不是很均勻，所以 R_A 、 R_B 的取得是經由以下
 的量測，然後再取平均值；其詳細流程如下：

首先先定義 $R_{21,34} = V_{34} / I_{21}$ ；然後依此定義依序求得， $R_{21,34}$ 、 $R_{12,43}$ 、
 $R_{43,12}$ 、 $R_{34,21}$ ；再取以上四個值的平均值，此平均值即為 R_A 。同理；依
 序可得 $R_{41,32}$ 、 $R_{23,14}$ 、 $R_{14,23}$ 、 $R_{41,32}$ ；一樣，取這四個數的平均值，此即
 為 R_B ，如此一來可避免應為膜厚不均所帶來的誤差。

3-3-2 霍爾效應量測

由電磁學知，當通一電流(X 方向)流經一有外加磁場(Z 方向)的物體時，帶電的粒子會因受到一與粒子移動方向垂直的勞倫茲力作用，而會在 Y 方向累積；累積的電子會形成一 Y 方向的電場，而此電場對帶電粒子會形成一和勞倫茲力剛好反向的庫倫力；隨著電子累積的數目增加，此庫倫力也隨著變大，直到兩力互相平衡為止；此時在物體的 Y 方向產生一壓降，此壓降我們稱為霍爾電壓(V_H)，原理如圖 3-3 所示：

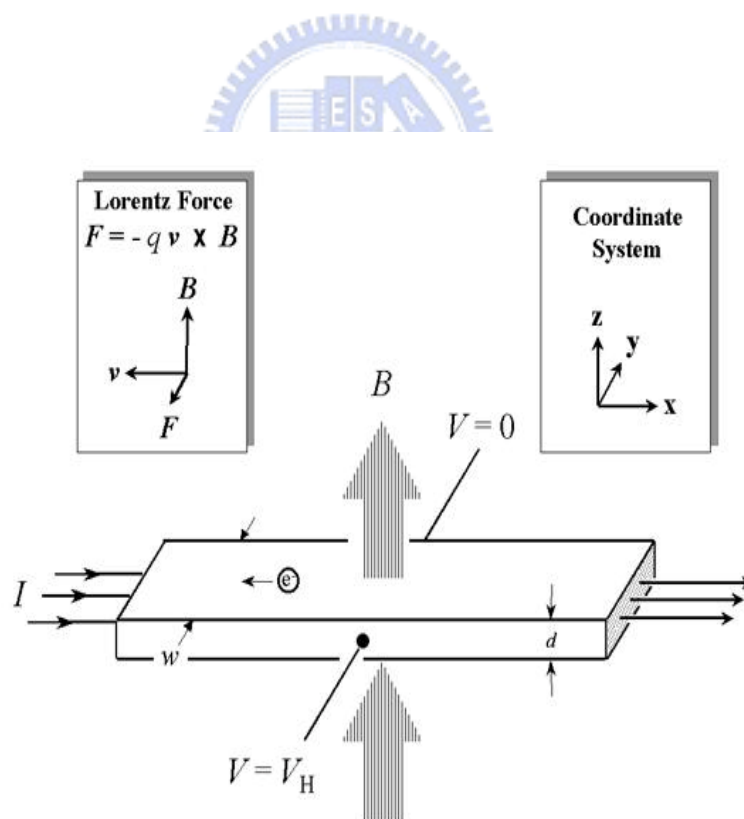


圖 3-3 霍爾效應的原理

且後經推導可得公式 3-3：

$$n = \frac{IB}{dqV_H} \quad (3-3)$$

其中， n 為樣品的載子濃度； I 為流經的電流， B 為外加的磁場， d 為樣品的厚度， q 為電子的帶電量， V_H 為所量到的霍爾電壓，其中 I 、 B 、 d 、 q 為已知；且 V_H 可量得，在帶入上述公式，即可得到物體的載子濃度。

因為 V_H 是在電流的垂直方向量測，所以我們的樣品會是一 $5 \times 5 \text{mm}$ 的正方形，在一對角通電流，另一對角量電壓，所量得的值即為 V_H ；實驗的接線如圖 3-4 所示：

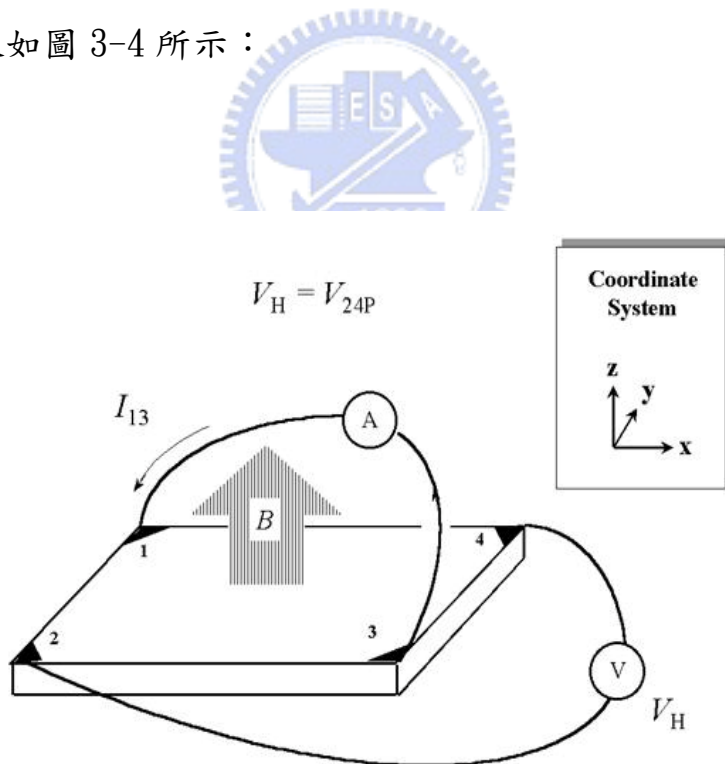


圖 3-4 測量霍爾效應的接圖方式

而詳細的測量步驟如下：

依序在樣品的四個角落，接上接線，且此四個接腳依序為 1、2、3、4；首先我們先提供一個與樣品垂直的磁場，然後在接點 1、3 通電流，接點 2、4 量電壓；且把流通接點 1、3 的電流取做 I_{13} ，在接點 2、4 所量得的電壓取做 V_{24} ，則此 V_{24} 即為 V_H ；但同樣的，為了怕樣品厚度不均，會有太大的誤差，所以我們總共量了八組的 V_H ，然後在取平均，這八組依序為：

a: 磁場向上時

取了 I_{13} 、 V_{24} ； I_{42} 、 V_{13} ； I_{42} 、 V_{31} ； I_{24} 、 V_{31} ，這四組接線方法的所量得的電壓。



b: 磁場向下時

同樣取了 I_{13} 、 V_{24} ； I_{42} 、 V_{13} ； I_{42} 、 V_{31} ； I_{24} 、 V_{31} 這四組接線方法的所量得的電壓。

然後以上八組電壓全部取絕對值相加在除以 8，所得的值即較為準確的 V_H 。

再將所得到的 V_H 代入 3-3 式中，即可得到樣品的載子濃度。

有了 n 之後，再加上用 van der Pauw 所得到的 ρ 帶入公式 3-4 式中

$$\mu = 1 / qn\rho \quad (3-4 \text{ 式})$$

如此可得樣品之遷移率 (mobility)。

3-4 PL(photoluminescence)量測

原理為利用能量大於半導體能隙的光子，照射到半導體的樣品上，將電子從半導體的價帶(valence band)激發到傳導帶(conduction band)。而在非常短的時間內，大部份的高能階電子會藉由釋放聲子或其他的過程，蛻化到傳導帶的最低能階；之後再藉由電子-電洞對的再結合而放出螢光，而此時釋出的光子能量約等於能帶間隙的能量。且對於半導體而言，室溫下量測到的 PL 光譜的波峰會較寬且能量會比其能隙略小，而在低溫下，則光譜的波峰較窄。而我們的實驗的儀器設備如圖 3-5，且所使用的雷射為氦鎘雷射(He-Cd Laser)，輸出的波長為：325nm；雷射功率為：32mW。

前述再結合的過程可能經由下列三種不同的方式：

1. 形成自由激子(free exciton)，即電子-電洞對只藉由庫倫作用力束縛在一起。
2. 電子-電洞對與中性受子(acceptor)或帶電的受子(acceptor)形成束縛激子(bound exciton)。
3. 電子-電洞對與中性施子(donor)或帶電的施子(donor)形成束縛激子(bound exciton)。

其釋出的光子能量可能因來自不同的結合過程而有不同。

3-5 橢圓儀量測穿透率

所使用的橢圓儀機型為 ETA-SL，圖 3-6 為 ETA-SL 的示意圖；它原本是拿來做薄膜厚度量測的；實務上量測前要先建立一個資料庫，把各種厚度的穿透率都先建好檔；以後欲知同一種材料的待測物厚度時，即可把量到的穿透率和資料庫中的值做比較，即得知樣品的厚度。我們則是利用此機器來直接量測樣品的穿透率；而此機器最重要的是由兩個高解析的光譜光子儀所組成，而這兩個光子儀一是量測穿透率，一是測反射率；量測的波長範圍為 380nm~1070nm；而其光源為鹵素燈泡所提供。量測時入射一白光，當入射光波長等於某兩能階差時，電子將會吸收此能量而躍遷至較高能階。

而實驗中所用鹵素燈的光，包含許多不同的頻率，當光穿透半導體樣品的過程中，那些光子的能量等於或大於能隙時，會被半導體所吸收，只有能量小於能隙的光子能通過，所以當穿透率大幅往下掉時所處的波長，其對應的能量即為樣品的能隙。

3-6 SEM 和 AFM 量測

3-6-1 掃描式電子顯微鏡(scanning electron microscope, SEM)

由一高壓產生電子束，照射至試片表面(可用掃描線圈來偏折

電子束，以控制電子束落在樣品的位置)，激發出二次電子和反射電子、吸收電子、歐傑電子等等。當試片原子受到電子撞擊，所釋放出來的弱鍵結電子，稱為二次電子，因為能量低，所以要接近表面所產生的二次電子才有機會逃出試片表面被偵測到，因此二次電子產生的數量會受到試片表面起伏的影響，所以可以藉此觀察出試片之表面的形貌特徵；試片若為金屬或導電性良好，則不需要任何處理；若導電性較差，則需鍍上碳膜或金膜，以避免電荷的累積；所以在 SEM 旁常常擺著一台 sputter 來鍍上金在物體表面。

3-6-2 原子力顯微鏡(Atomic Force Microscope, AFM)

是一種量測樣品表面型貌的儀器，利用 XY 壓電材料移動平臺，使探針可以在 XY 平面做移動；在掃描時，探針與樣品表面的作用力會引起探針旋臂的彎曲，並且利用回饋電壓控制探針在 Z 軸的位置，使作用力的大小保持一定；最後匯集探針在 XYZ 軸的位置，即可得到樣品表面的形貌；因探針的頂端為原子級的數量級，所以藉由量測探針與樣品之間的作用力，理論上可以得到原子級的解析度。

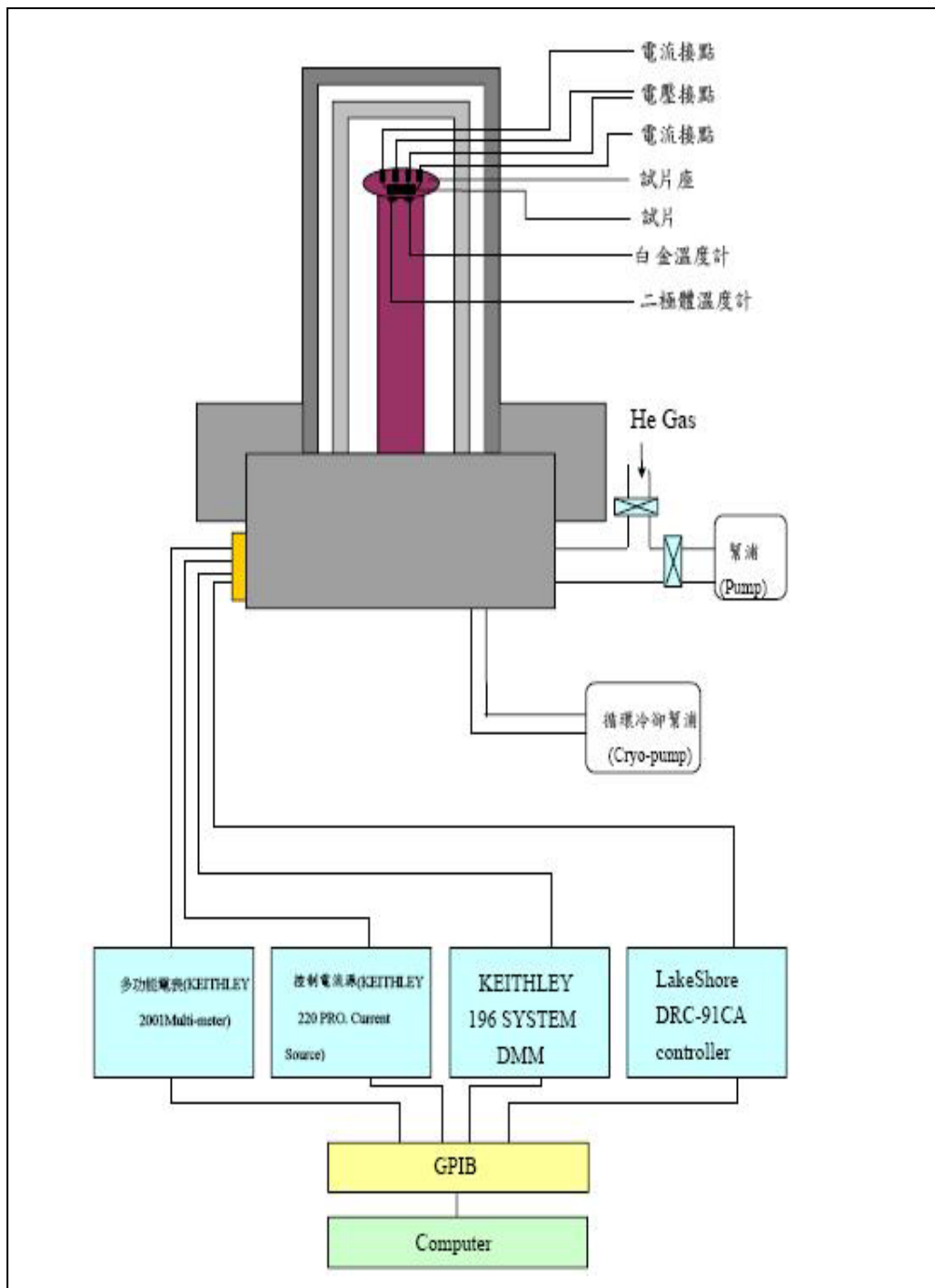


圖 3-1 低溫量測系統

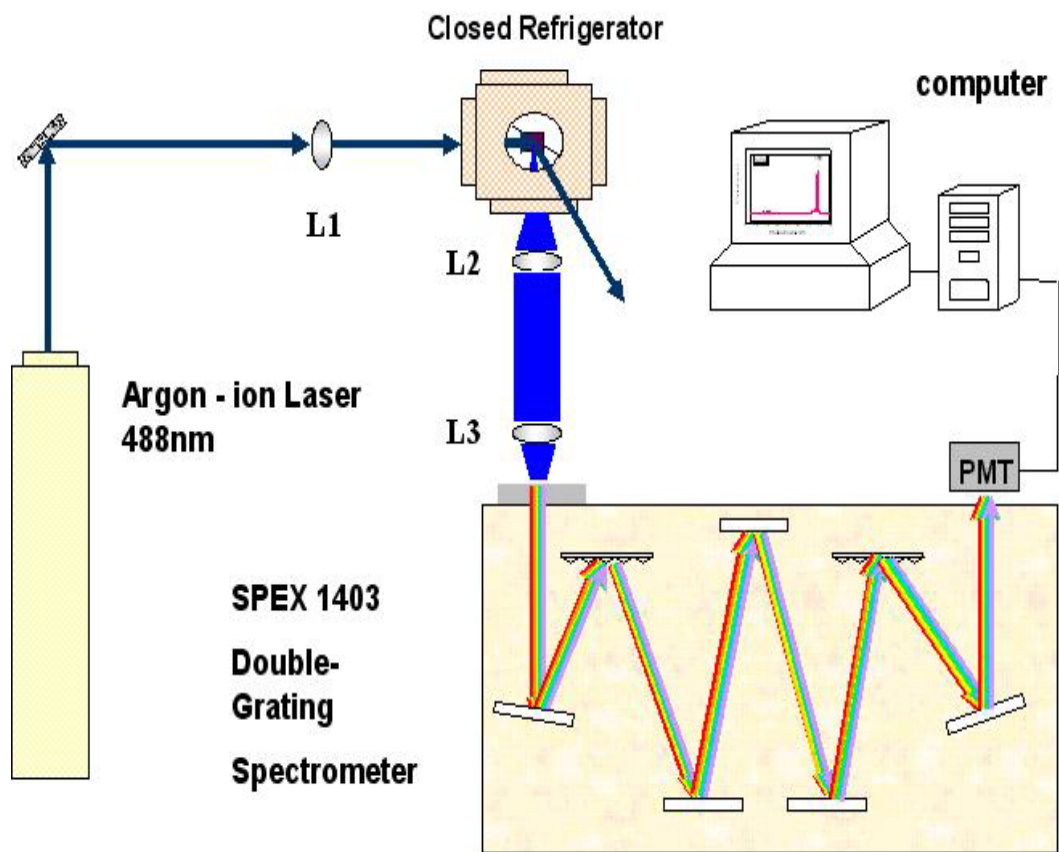


圖 3-5 PL 量測系統

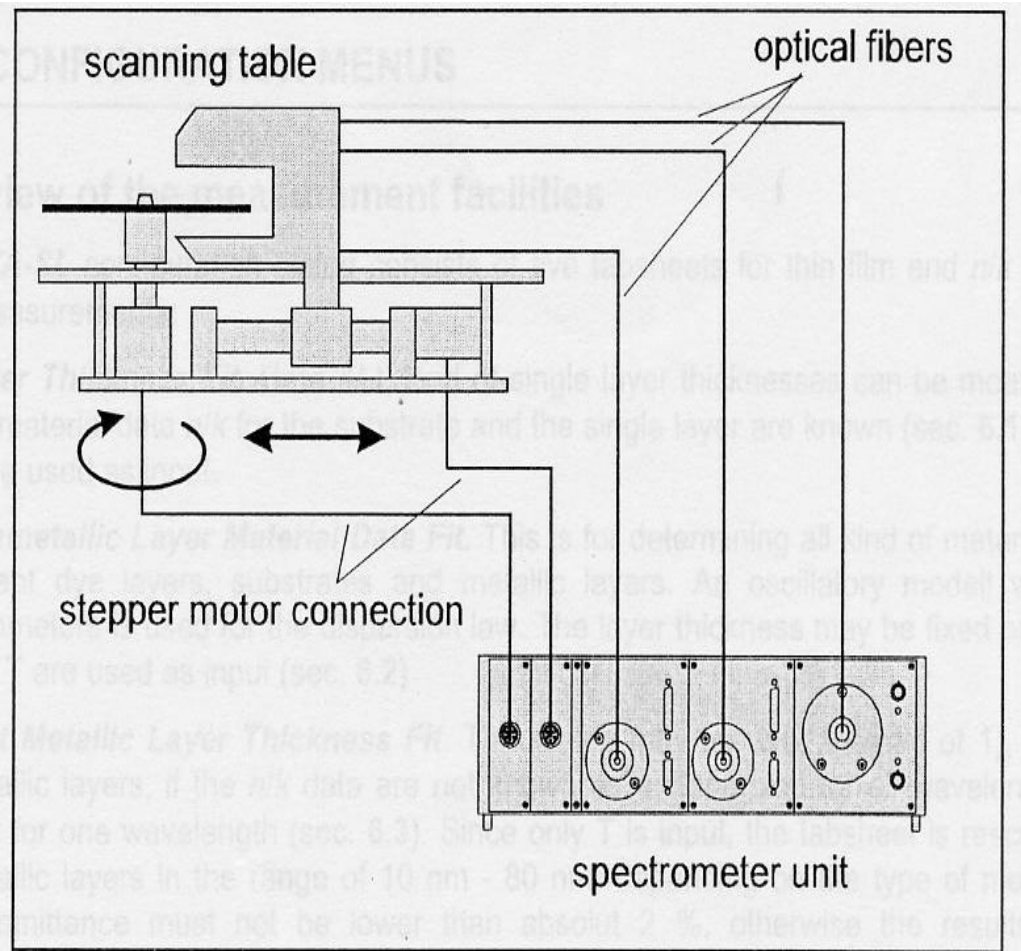


圖 3-6 橢圓儀示意圖

第四章 量測的結果與討論

4-1 靶材和薄膜結構分析：X-ray 繞射(X-ray diffraction) 的量測結果

1. 圖 4-1(a)為靶材的 XRD 圖形。這是在前述的製程中，把燒結好的靶材刮下一些粉末，再將此粉末用研鉢磨後，所做 XRD 的分析。對照 Masahiro Orita 等人所發表的 InGaZnO_4 的結構[13][14]，如圖 4-1(b)；可以發現我們的靶材組成和成晶相均和文獻的結果一致。

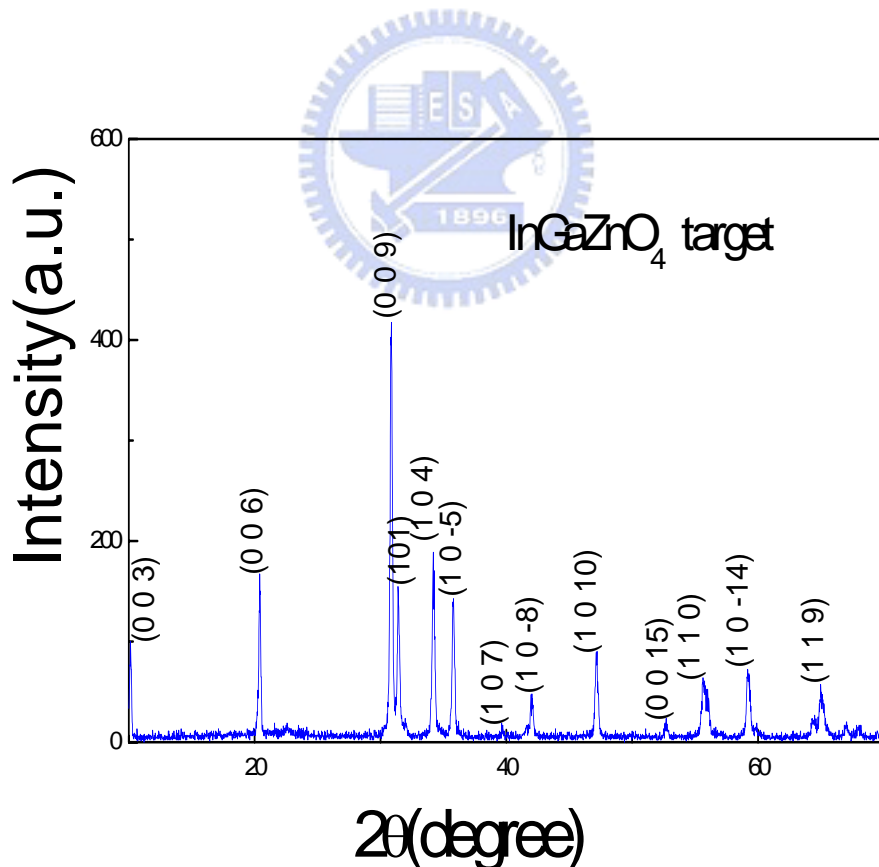


圖 4-1(a) InGaZnO_4 靶的 XRD 的圖

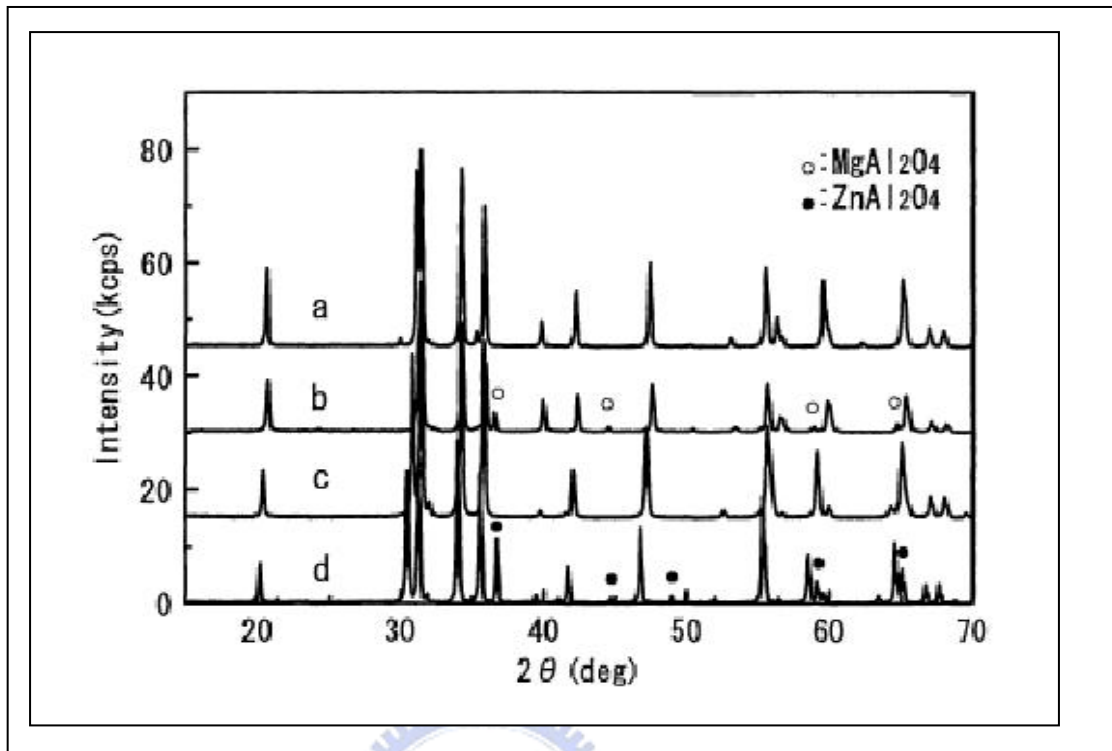


圖 4-1(b) b 為文獻中 InGaZnO_4 靶的 XRD 的圖

2. 薄膜的 XRD 分析

圖 4-2(a) 為在室溫下、20 mtorr 所鍍的薄膜的 XRD 圖形，其插圖為所用玻璃基板的 XRD 圖形，二者雖然在定性上均顯現出非晶形材料的基本特徵，即在 $2\theta \sim 20^\circ - 30^\circ$ 之間有一寬廣的波峰；但在鍍上 InGaZnO_4 後，波峰的位置則有偏移(或甚至雙峰)的情形產生。因為在 $2\theta \sim 30^\circ$ 時， InGaZnO_4 有一極強的繞射峰，我們推論圖 4-2(a) 中，在 $2\theta \cong 30^\circ$ 左右出現的波峰，應是未完全結晶化的 InGaZnO_4 顆粒所造成。

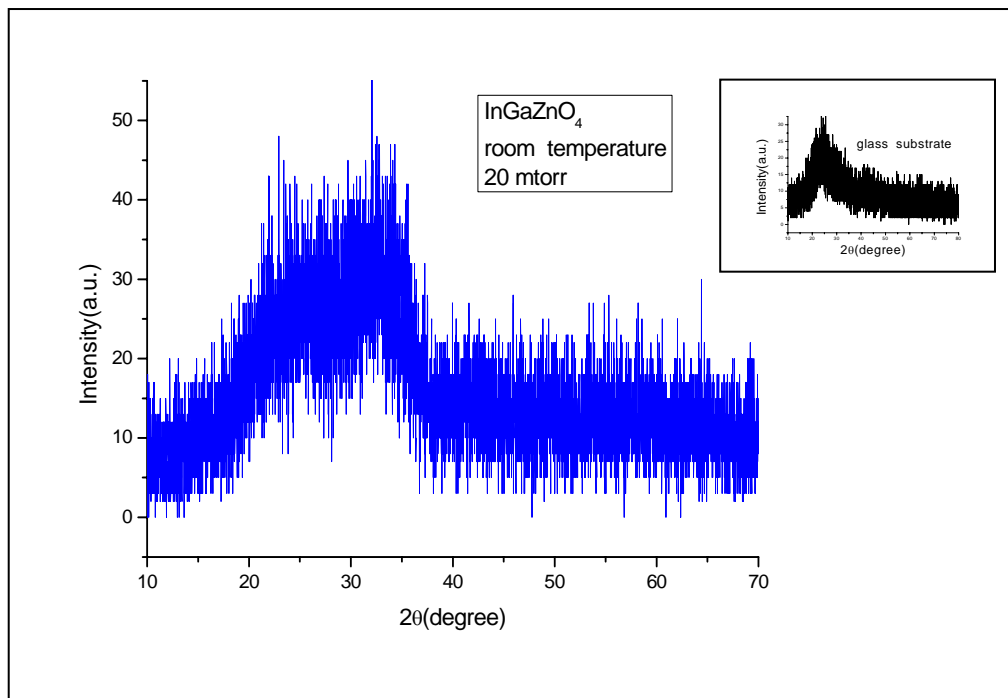


圖 4-2(a) 室溫下， 氧壓 20 mtorr 成長的 InGaZnO_4 薄膜的 XRD 圖
而其中的小圖為玻璃基板的 XRD 圖

圖 4-2(b)~(d)則分別顯示基板溫度在 150°C ， 氧壓分別為 10 mtorr、30 mtorr、50 mtorr 所形成 InGaZnO_4 薄膜。其特徵和圖 4-2(a) 極為類似。不過在 $2\theta \cong 30^\circ$ 的繞射峰則有略為平緩的趨勢，雖然目前不了解其原因，但推測與鍍著物在基板表面的移動能力有關；為了進一步觀察基板溫度對成長薄膜非晶化的程度，我們將基板溫度調升到 300°C ，並在不同氧壓下蒸鍍 InGaZnO_4 ，其結果如圖 4-3(a)~(c)

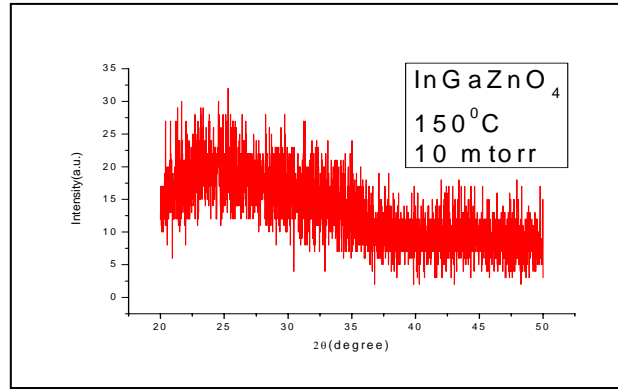


圖 4-2(b) 在 150°C 氧壓 10 mtorr 成長的 InGaZnO₄ 薄膜之 XRD 圖

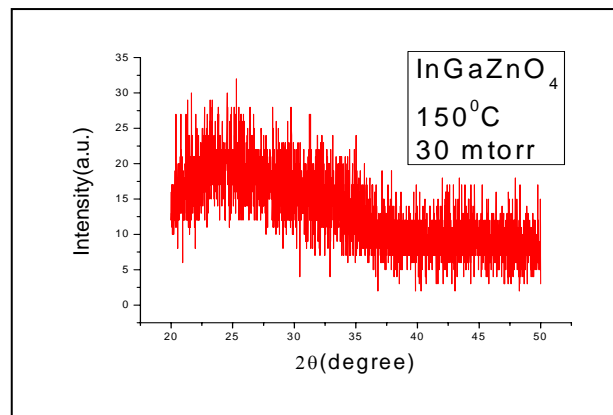


圖 4-2(c) 在 150°C 氧壓 30 mtorr 成長的 InGaZnO₄ 薄膜之 XRD 圖

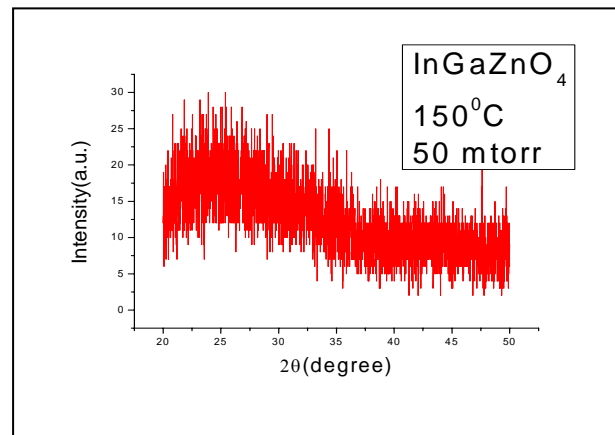


圖 4-2(d) 在 150°C 氧壓 50 mtorr 成長的 InGaZnO₄ 膜之 XRD 圖

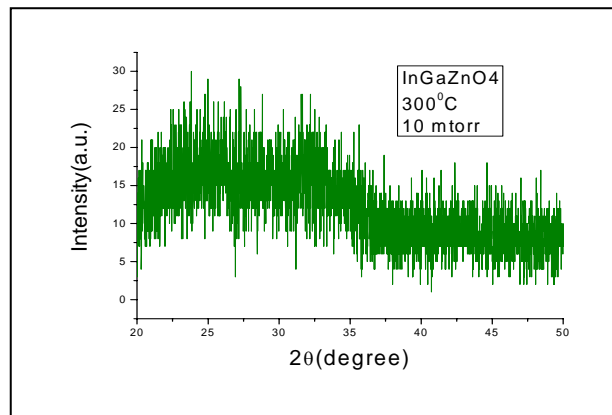


圖 4-3 (a) 在 300°C 氧壓 10 mtorr 成長的 InGaZnO_4 薄膜的 XRD 圖

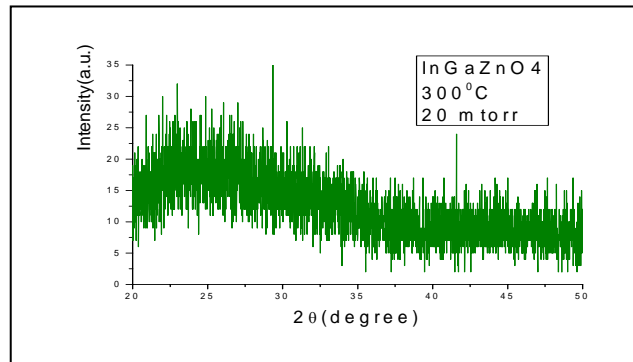


圖 4-3 (b) 在 300°C 氧壓 20 mtorr 成長的 InGaZnO_4 薄膜的 XRD 圖

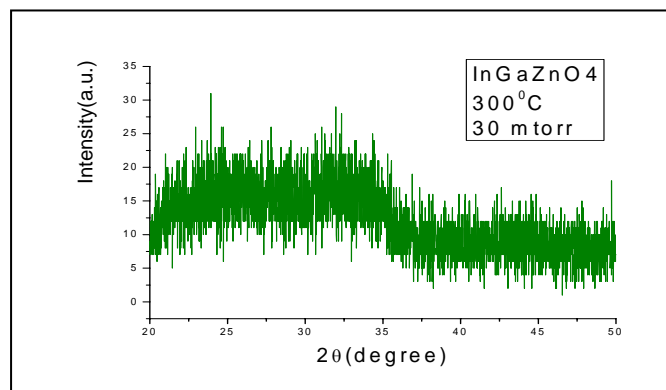


圖 4-3 (c) 在 300°C 氧壓 30 mtorr 成長的 InGaZnO_4 薄膜的 XRD 圖

由圖 4-3 可以看出雖然非晶型繞射峰的角度分佈範圍與基板為 150°C 時略似，均和氧壓的改變有些變化，但因改變並非顯著，故除了可以明確知道所有 InGaZnO_4 薄膜均為非晶薄膜之外；造成其他細微變化的原因，則有待進一步的研究。

4-2 電阻溫度(R-T)量測的結果

一般而言，一半導體材料，其電阻取自然對數和溫度的倒數作圖；結果會是一線性關係。主要原因是其載子濃度係受單一能隙主宰之故。為了測試我們所製備的 InGaZnO_4 薄膜是否為一單純的半導體材料，我們一開始先試著把 R-T 量測的結果，對電阻率取自然對數，然後和溫度的倒數作圖。結果如圖 4-4 插圖所示，並沒有呈現線性關係；相反地若我們試著把在室溫下，且氧壓為 20 mtorr 鍍的薄膜的電阻率取自然對數，和溫度的-0.25 次方作圖，如圖 4-4 所示；或者試著把室溫下，且氧壓為 8 mtorr 鍍的薄膜電阻率取自然對數，和溫度的-0.33 次方作圖，如圖 4-5 所示；

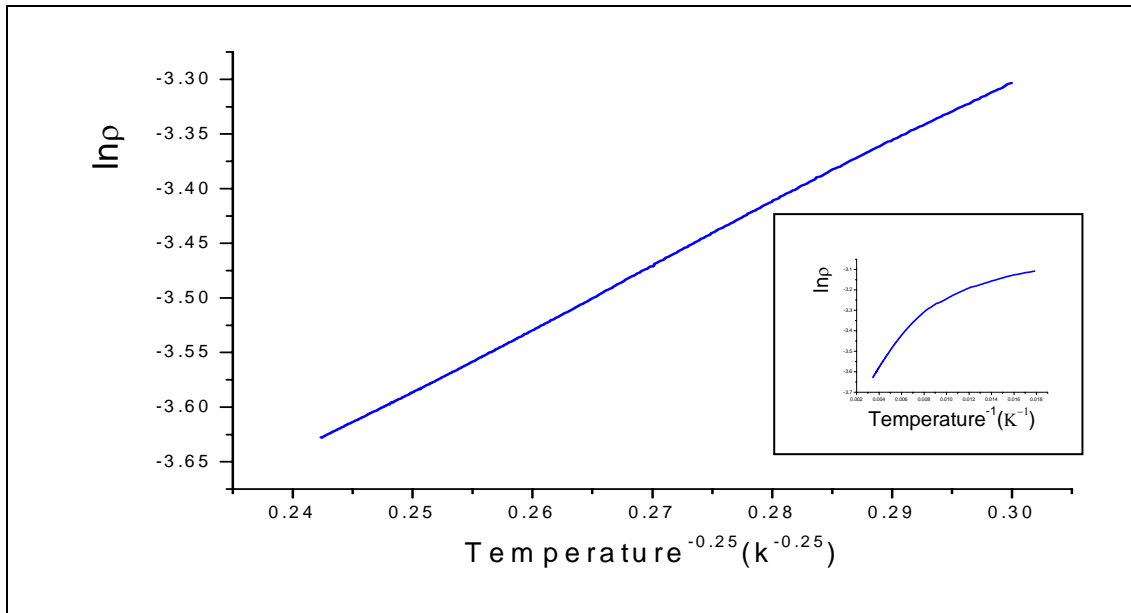


圖 4-4 電阻率取自然對數對 $T^{-1/4}$ 次方做圖
 右下角小圖則為電阻率取自然對數對溫度的倒
 數做圖的結果

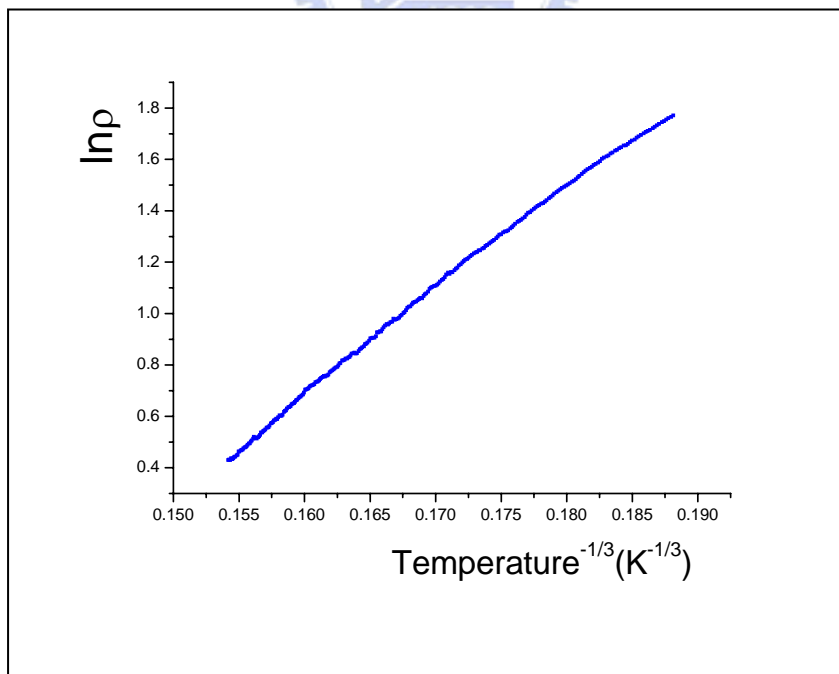


圖 4-5 電阻率取自然對數對 $T^{-1/3}$ 次方做圖

可以發現二者在一定溫度範圍內(125~290K)，對 20 mtorr 和 8 mtorr 為鍍膜條件的薄膜而言，軸所得到的圖形均為一直線；此一行為極為符合強侷限效應(strong localization)的載子傳輸行為。所謂的強侷限效應是發生在雜質濃度太高，或是晶格缺陷嚴重無序時；載子的傳輸主要是靠聲子的熱能幫助載子做穿遂或跳躍過能障，而如果此時電子所具備的能量不夠大，只能在附近試著找其可穿越的能障，做可變範圍跳躍(variable range hopping, VRH)；較廣為接受的跳躍理論是由 Mott, Davis[15]和 Shklovski, Efros[16]提出的；在這兩個理論中，溫度和電阻的關係式如公式 4-1 所示：

$$\rho(T) = \rho_0 \exp[(T_0/T)]^\nu \quad (\text{公式 4-1})$$

$$\text{且 } \nu = \frac{n+1}{n+d+1}$$

$$T_0 = \frac{13.8}{\kappa_B N(E_F) r_{loc}^2}$$

其中 d 為跳躍的維度；n 為接近費米能量的能量狀態密度 g(E)

和能量的關係； r_{loc} = 侷限半徑

所以假若能量和能量密度沒有相關的話(n=0)則 ν 可為 1/3(二維)；或 1/4(三維)

由於我們所鍍的薄膜，都是非晶態的，所以符合無序的條件。由前述分析可知，在我們改變相當大範圍的氧壓時，薄膜的載子傳輸行

為基本上可由二維至三維的可變範圍跳躍理論所描述而非單純的半導體行為。這也顯示我們樣品的非晶(Amorphous)特性，且沒有一明確的半導體能隙存在。

4-3 氧壓對電阻率與載子遷移率的影響

雖然在鍍膜時把溫度視為一個參數，但因為低溫製程是我們所想要的，所以我們以較低溫的部分為主要的探討條件；我們總共在鍍膜時改變了三種溫度，各為：室溫、150°C、300°C；然後在每一個溫度下，而鍍膜時的氧壓為另一調變參數，以探討溫度和氧壓對材料的電阻率(resistivity)、載子濃度(carrier concentration)和遷移率(mobility)的影響。

圖 4-6 是在三種不同的鍍膜溫度下改變鍍膜時的氧壓所得到的電阻率結果。且電阻率的量測是以前述 van der Pauw 的方法進行。

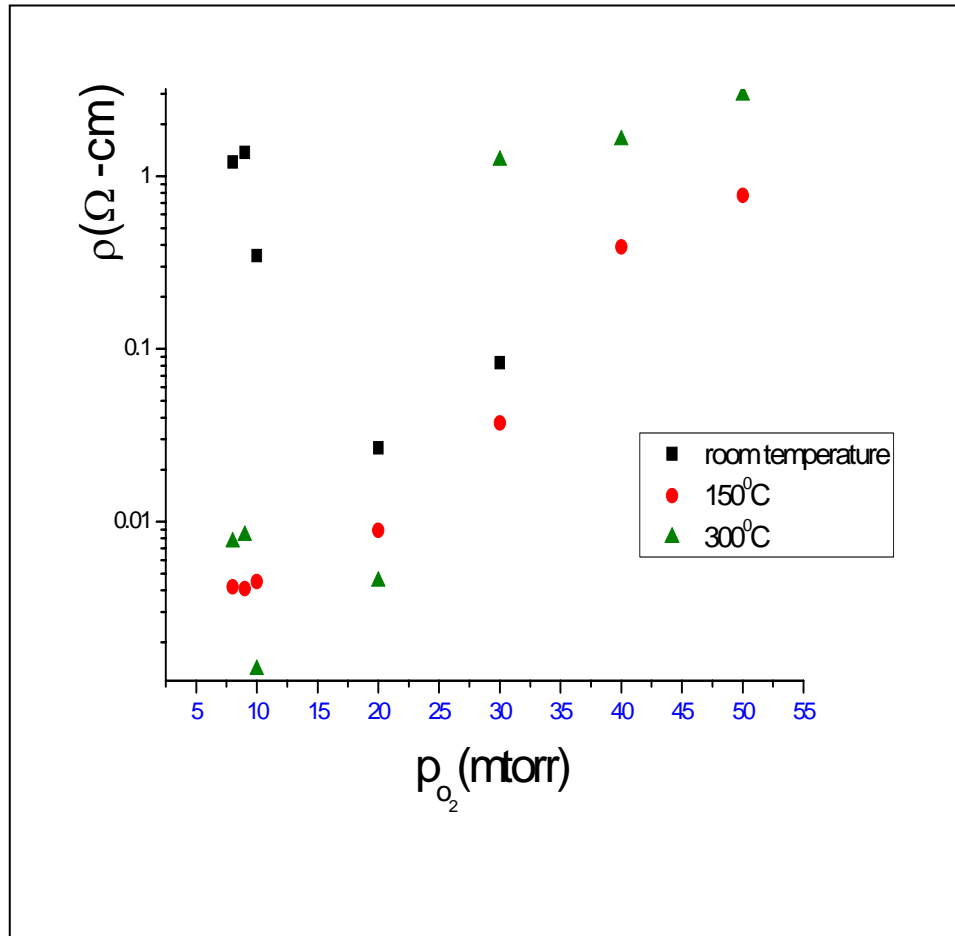


圖 4-6 改變氧壓對電阻率的影響

我們發現在室溫下所鍍的膜，氧壓在 20 mtorr 時有最低的電阻率 (~30 m Ω -cm)，較高或較低的氧壓，均會使電阻率有增加的趨勢，且當氧壓高於 40 mtorr 以上時，此時的電阻已經大到我們實驗室可以量測的範圍之外了；當鍍膜溫度為 150°C 時，電阻率有隨氧壓遞增的趨勢；在氧壓小於 10 mtorr 以下時電阻率約在 5 m Ω -cm 左右。鍍膜溫度為 300°C 時，在氧壓小於 20 mtorr 時，薄膜電阻率均在 10 m Ω -cm 以下，但是氧壓升至 30 mtorr 時，電阻率有非常急劇的變化。(其與 20 mtorr 情況比較，相差兩個數量級以上)。且我們亦曾將鍍

膜溫度升到 450°C 和 600°C，發覺在此溫度下蒸鍍的薄膜，其電阻均大到實驗室儀器可以量測的範圍之外。

由於影響電阻率的因素除了各種載子散射機制外，載子濃度也是一項重要的參數，因此首先討論氧壓及成長溫度對所得樣品中載子濃度的影響。圖 4-7 為在三種基板溫度下，改變氧壓對載子濃度影響的示意圖。

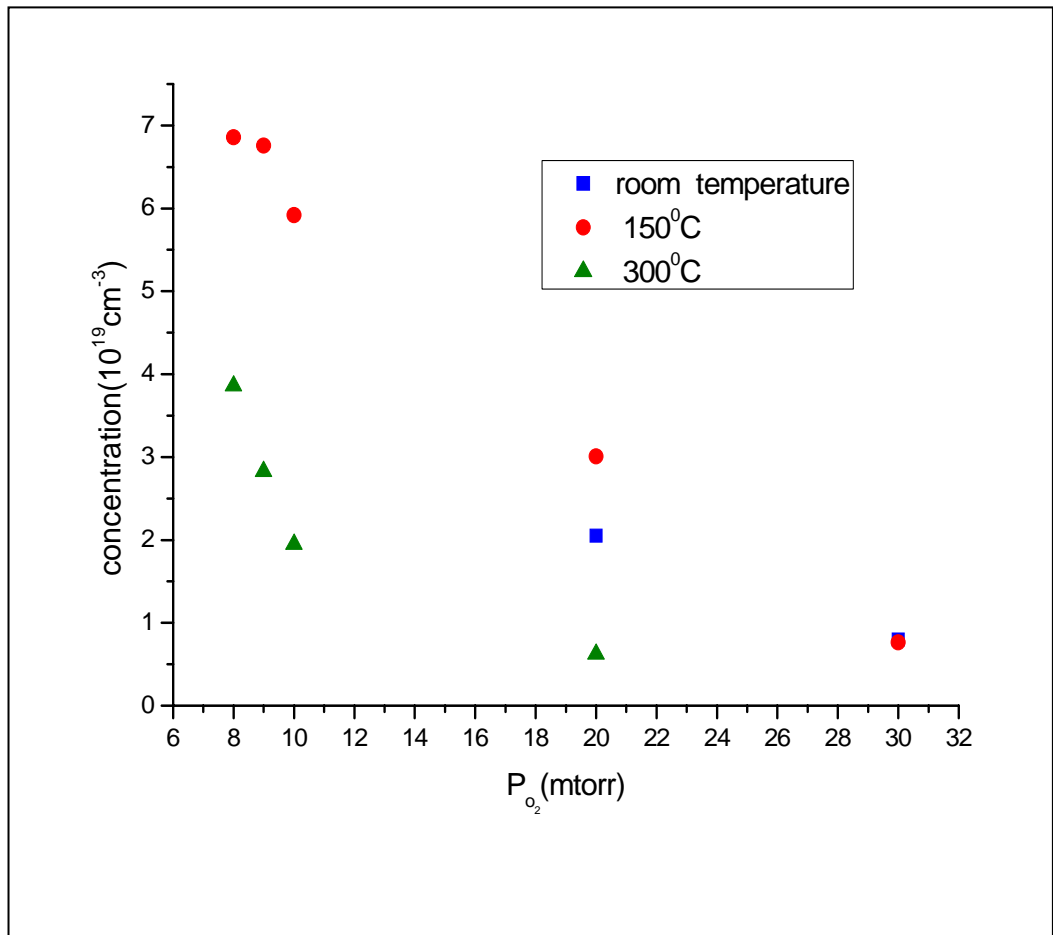


圖 4-7 改變氧壓對載子濃度影響的圖

由 4-7 圖中，可以發現在不同溫度下成長的薄膜，其載子濃度隨氧壓的增加均有遞減的趨勢，此情形和 Hideo Hosono 等人所報導

的研究結果相同。其原因為當氧壓降低時， InGaZnO_4 薄膜中的 O 原子會因為環境中所供給的氧原子減少，導致薄膜中的氧原子含量減少；而缺氧在 ZnO 相關的半導體中，一般被認為是造成其 n-型自摻雜 (self-doping) 的主要原因，我們相信，在 InGaZnO_4 中，類似的情形也可能發生。

若我們把前面的結果，改以載子濃度和電阻率做圖，結果如圖 4-8 所示：

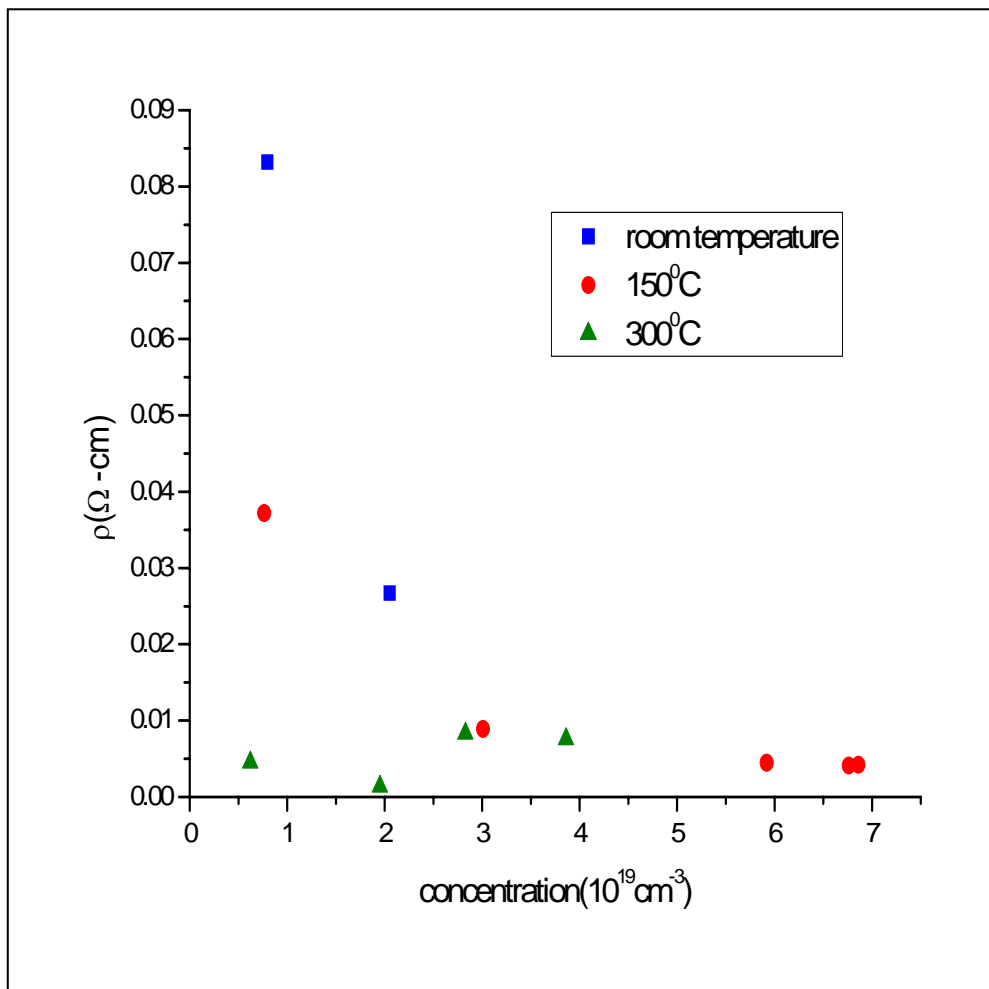


圖 4-8 載子濃度和對阻率的關係

可以發現除了在 300°C 成長的薄膜顯示電阻率和載子濃度沒有明顯關係之外；在較低溫度成長的薄膜，如室溫和 150°C 時，載子濃度和電阻率呈現成負相關 $n = \frac{1}{q\mu_n\rho}$ 的行為；當然，在上面的式子中，變數 μ_n (電子遷移率) 仍有可能扮演相當重要的角色。

圖 4-9 顯示：在室溫、150°C、300°C 這三種溫度下，氧壓的改變對載子遷移率的影響；

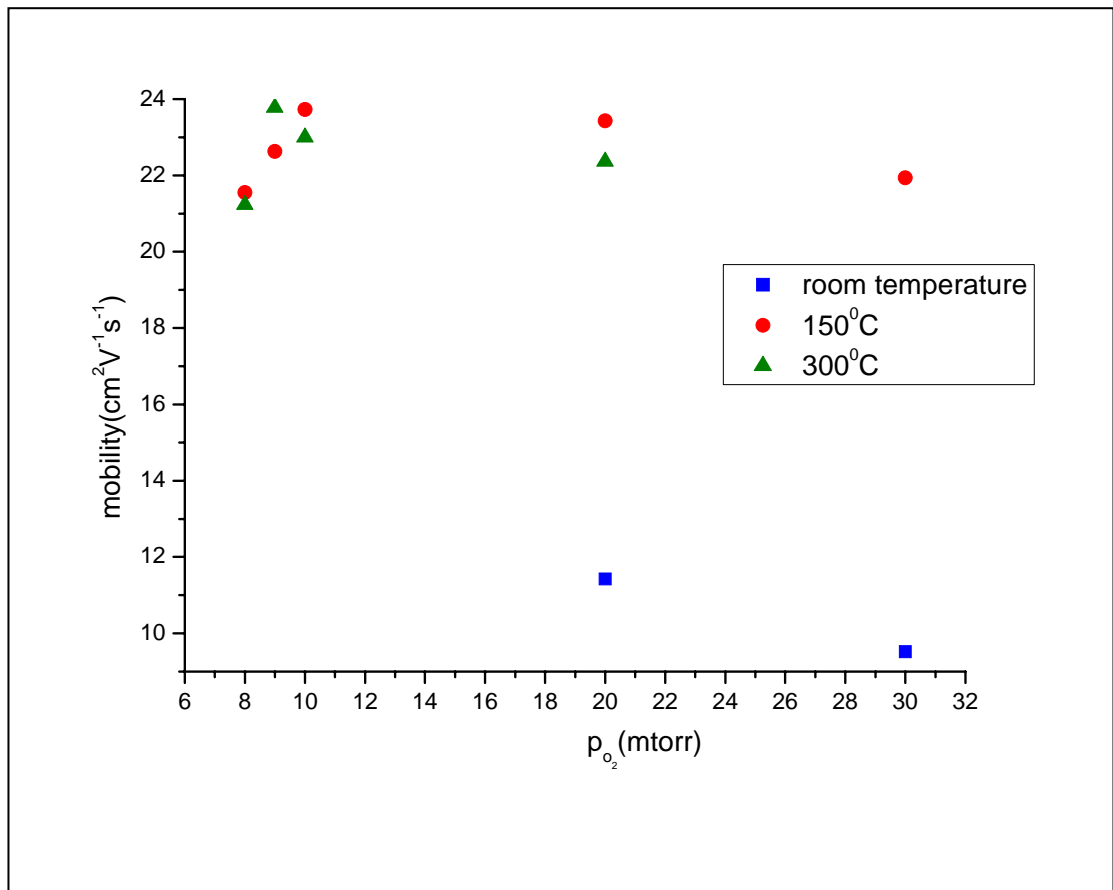


圖 4-9 改變氧壓對 mobility 影響的圖

由圖 4-9 可以發現，對 mobility 而言，除了室溫高氧壓的樣品

之外，氧壓對載子遷移率的影響不大。更令人驚訝的是，我們製備的薄膜，雖然在載子濃度和電阻率上隨成長條件的改變，均有很大的變化，但載子遷移率均可達到 $20 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 以上，這個值已經和目前發表的多種透明半導體的特性相當，可符合 TFT 的應用標準。

如圖 4-10 顯示載子濃度與遷移率的關係，同樣地，除了低溫高氧壓的樣品之外，遷移率和載子濃度並無明顯的變化關係。

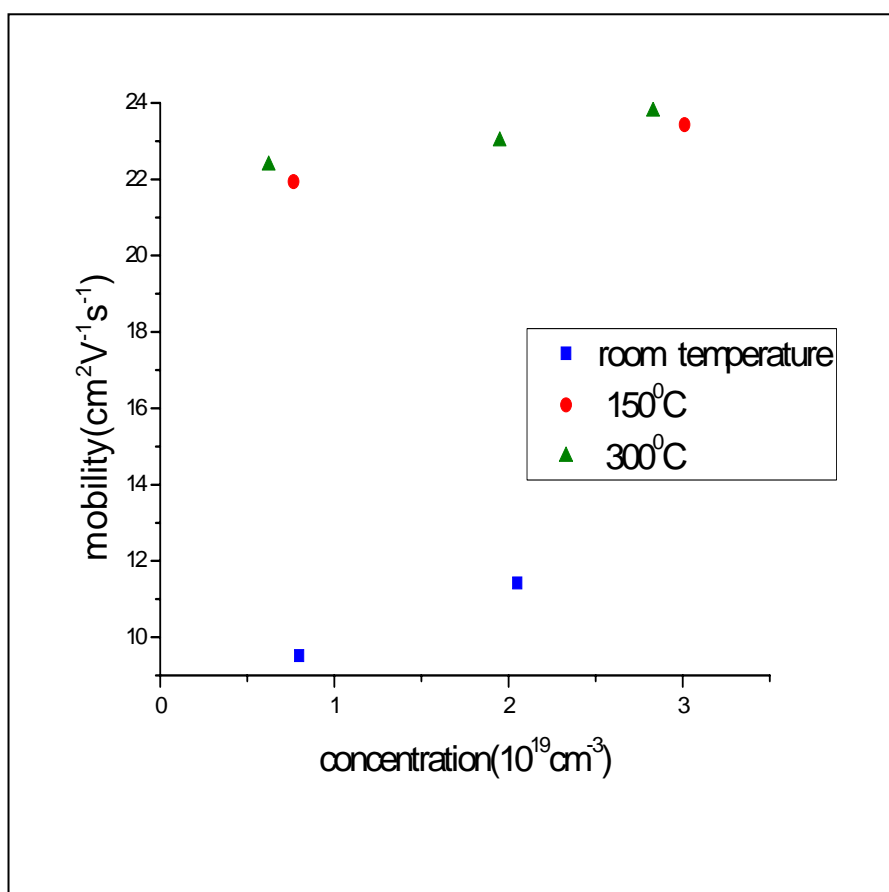


圖 4-10 載子濃度對 mobility 的影響

4-4 PL(photoluminescence)量測

為了對本實驗所製備的 InGaZnO_4 薄膜作進一步的瞭解，所以也進行了光激發光(photoluminescence, PL)的量測；圖 4-11 為典型的 PL 光譜結果(圖中顯示的是室溫 20 mtorr 下蒸鍍薄膜的結果)。可以明顯看到，這些薄膜並未顯現典型的半導體 PL 行為；亦即沒有特定發光譜峰，但是我們注意到這樣的行為和 Jeong 等人的實驗結果類似[17]，在他們的實驗中， InGaZnO_4 中的 In 離子變比例的被 Ga 離子取代；他們發覺當薄膜中的 In 離子，100%被 Ga 取代時，會有一個非常明顯的發光譜峰，而且這種行為是可逆的；亦即把 Ga 的比例逐漸減少時，該發光譜峰的強度逐漸變小。完全又變回 InGaZnO_4 時，該譜峰便幾乎消失不見。一般而言，沒有明顯的發光譜峰，可能是材料間接能隙，或者是樣品中有太多的缺陷，會使被激發的載子陷入其中，而大幅衰減了再結合的效率。由於我們的 InGaZnO_4 是非晶薄膜，前述的兩種可能均有可能產生，也無法觀測到 PL 譜峰。

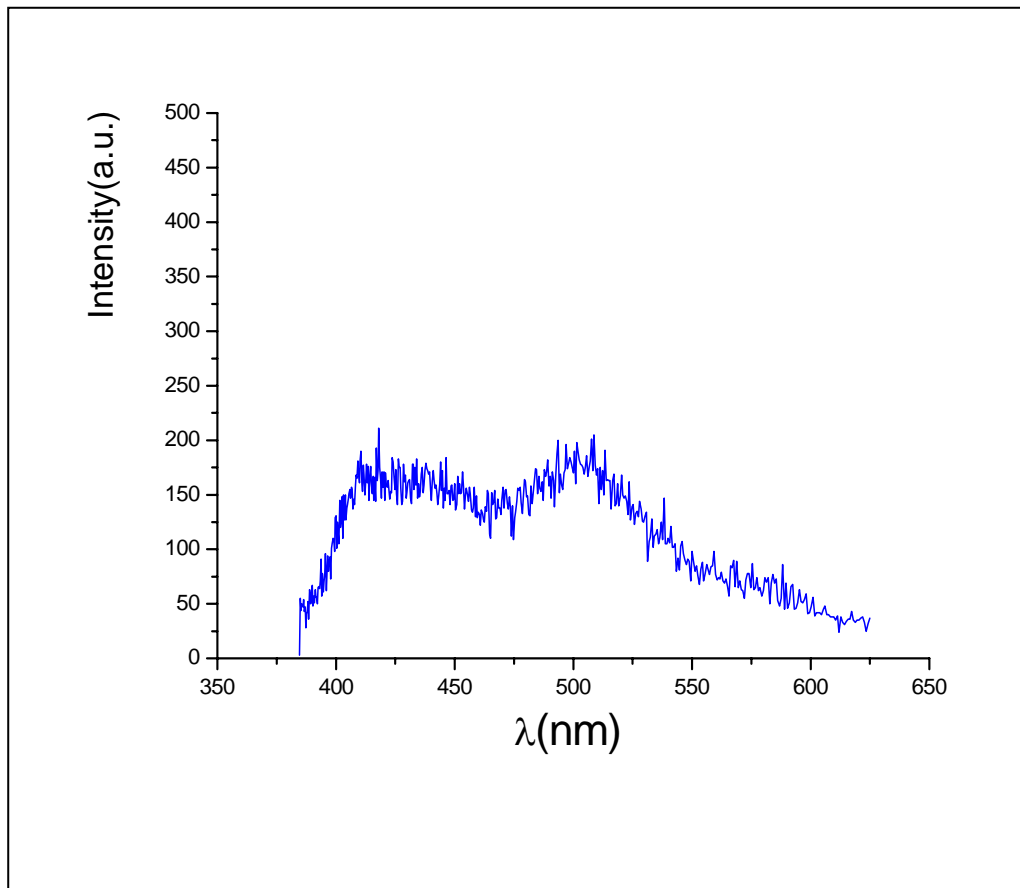


圖 4-11 PL 量測的圖形

4-5 穿透率量測的結果

我們實際觀察到薄膜的顏色，會隨著氧壓改變而變化；就觀察到的結果而言 8 mtorr 和 9 mtorr 即 10 mtorr 其薄膜的顏色是黃色到黃褐色的；即表示在此氧壓下藍色光的波段是被吸收的；另外由薄膜的穿透率量測，發現薄膜在較低氧壓時，其穿透率會在 400nm 左右時，會大幅下降至僅剩 0.6 左右，這表示藍光會被吸收無法穿透，和

我們實際觀察到的結果相符合；圖 4-12(a)-(c)顯示，不同溫度不同氧壓下，所鍍的薄膜的穿透率量測結果。由穿透強度對波長變化的情形，可以看出這些薄膜中除了接近 InGaZnO_4 本質能隙(藍光附近)有較強的吸收(但因為非晶，故無明顯的吸收邊緣)之外，在長波長亦有因各種不同缺陷所造成的吸收。但整體而言，其穿透率均比作為透明電極的銻錫氧化物(ITO)佳；故仍具有應用的潛力。

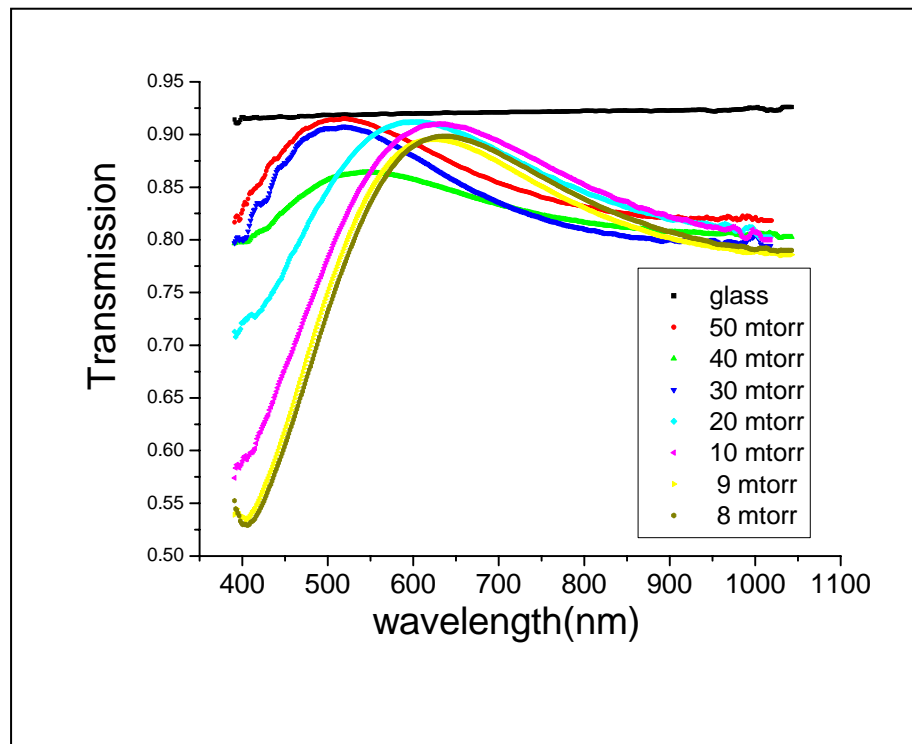


圖 4-12(a) 在室溫、不同氧壓所鍍的薄膜的穿透率

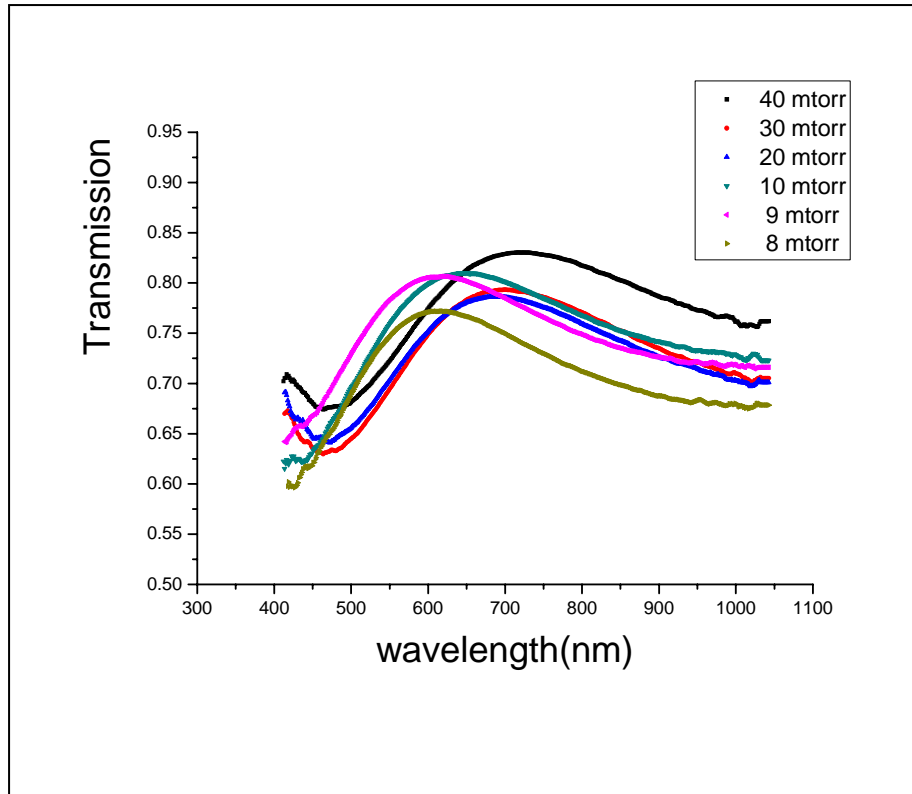


圖 4-12(b) 在 150°C 下、不同氧壓所鍍的薄膜的穿透率

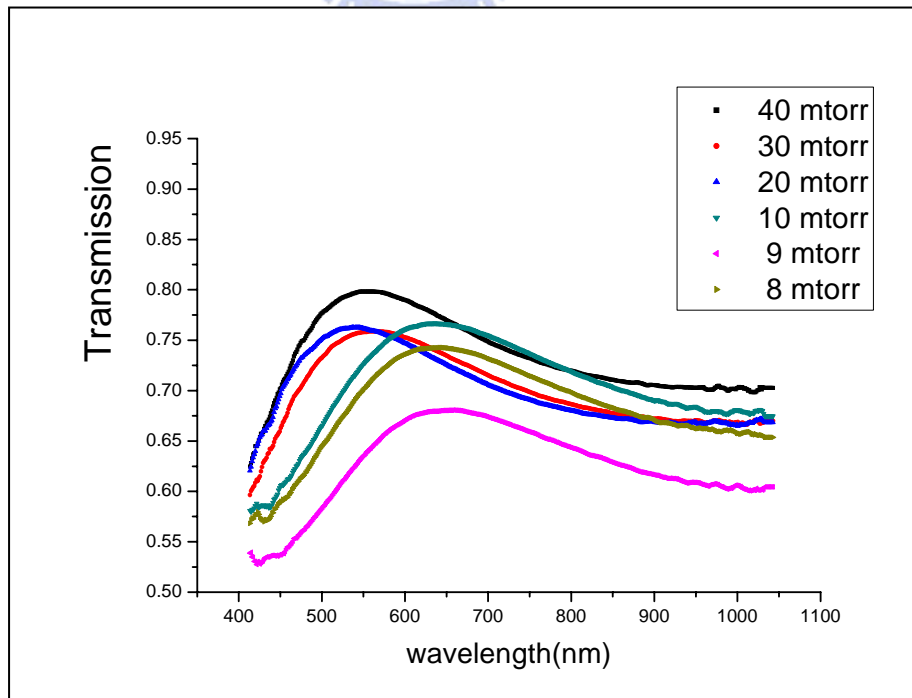


圖 4-12(c) 在 300°C 下、不同氧壓所鍍的薄膜的穿透率

4-6 SEM 和 AFM 量測結果

4-6-1 SEM 量測

我們發覺表面的形貌看不出有什麼明顯的變化，推測原因可是因為薄膜的導電度並不是很好，所以在掃 SEM 之前會先鍍上一層薄的金箔；但假如我們表面的起伏本來就不大，再鍍上這層金箔之後，整個表面的形貌會就會看不清楚了，所以我們還需用 AFM 來看我們的薄膜表面形貌；而圖 4-12(a)(b)(c)(d)(e)是我們在相同氧壓下，改變鍍膜溫度的 SEM 圖，



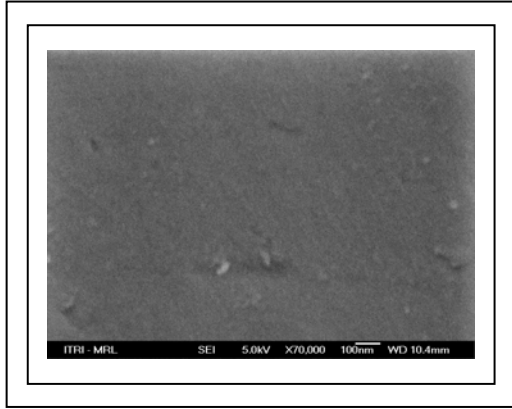


圖 4-13(a) 室溫下鍍膜的 SEM 圖

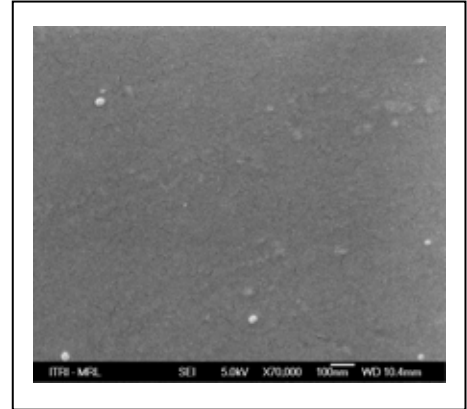


圖 4-13(b) 100°C 下鍍膜的 SEM 圖

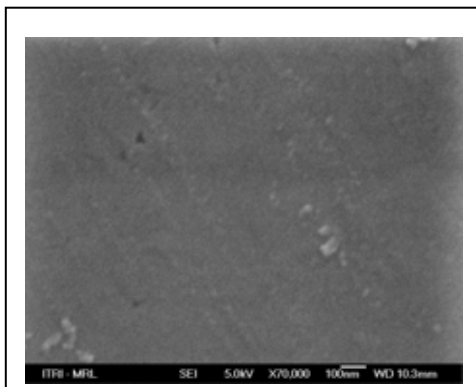


圖 4-13(c) 150°C 下鍍膜的 SEM 圖

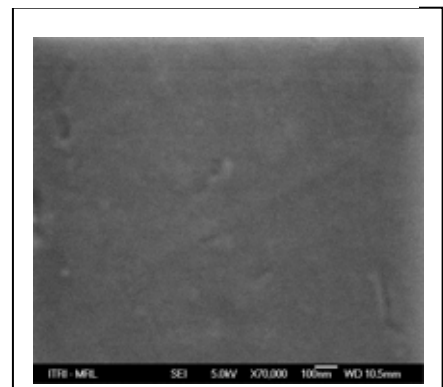


圖 4-13(d) 225°C 下鍍膜的 SEM 圖

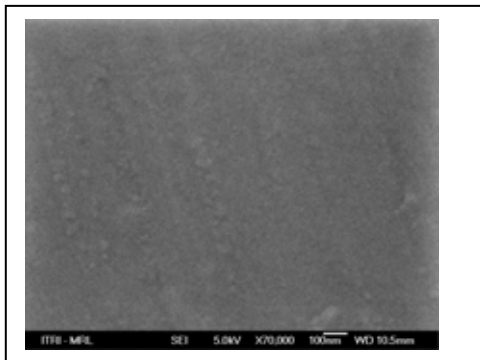


圖 4-13(e) 300°C 下鍍膜的 SEM 圖



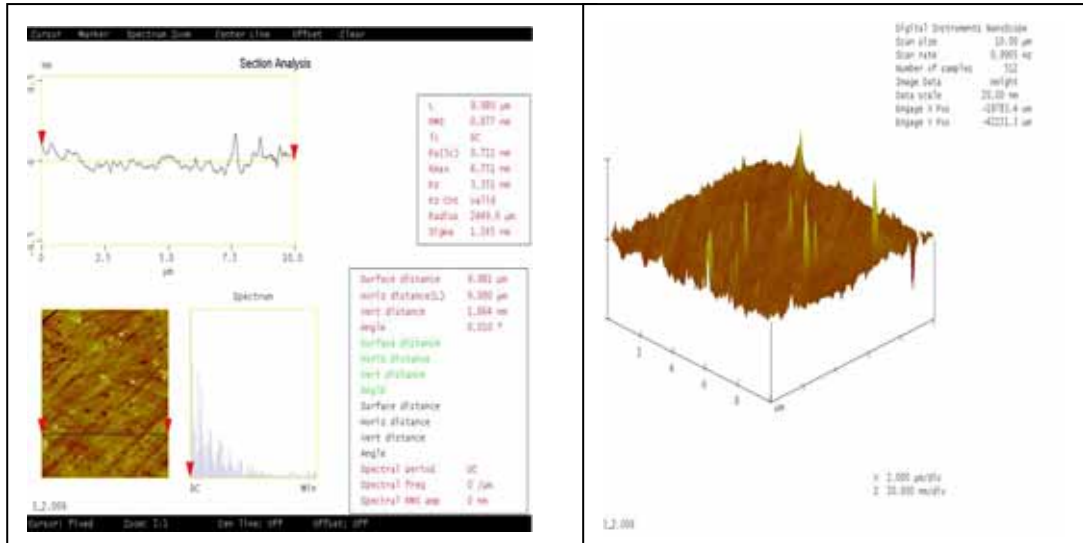


圖 4-14(c) 150°C、10 mtorr 薄膜 的 AFM 圖

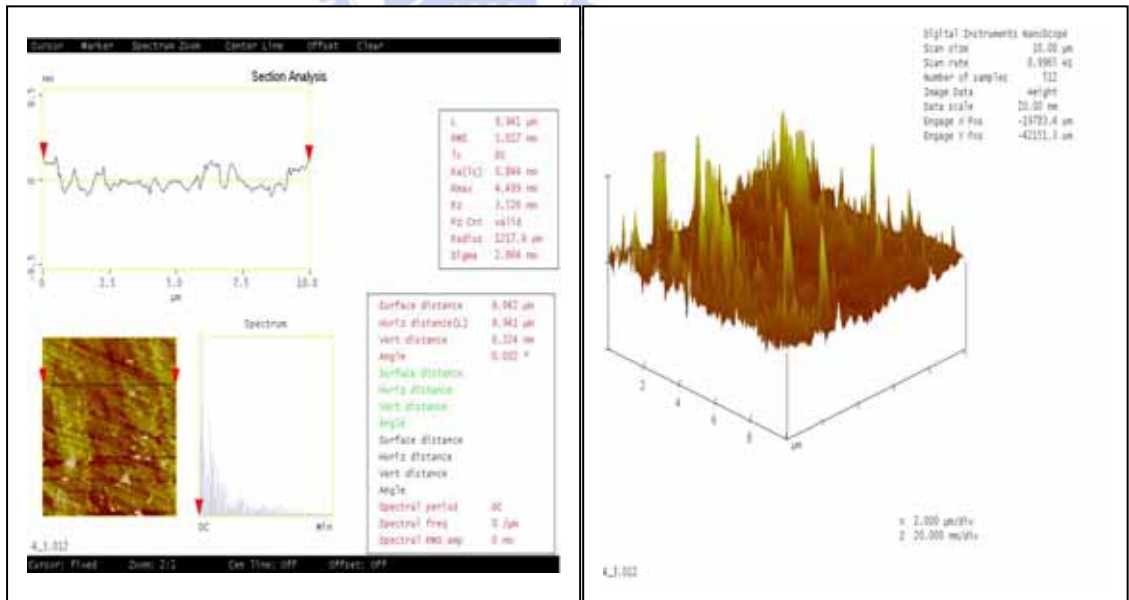


圖 4-14(d) 150°C、40 mtorr 薄膜 的 AFM 圖

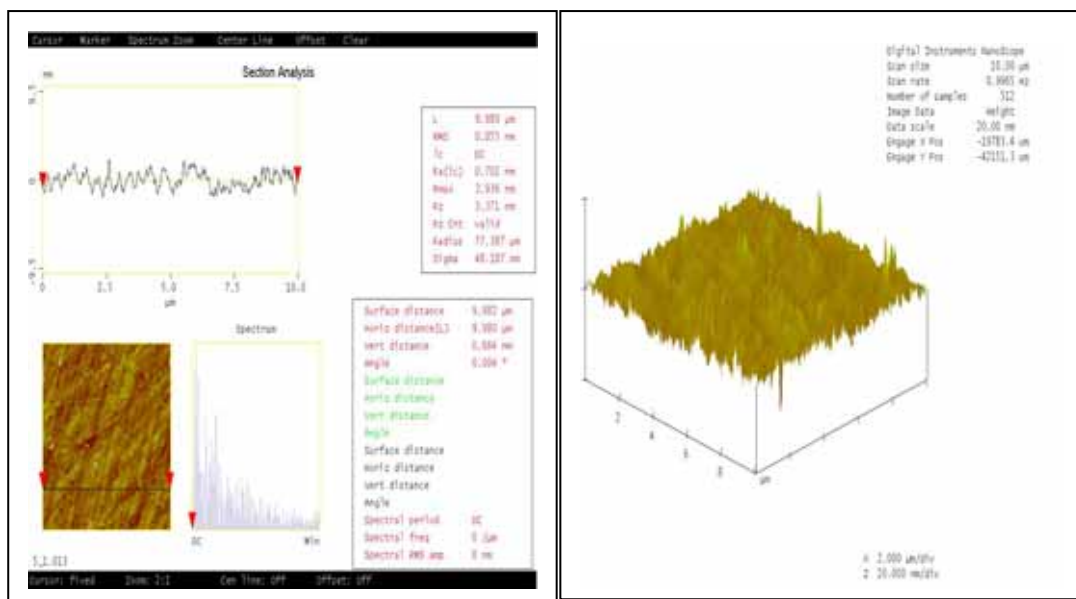


圖 4-14(e) 300°C、10 mtorr 薄膜 的 AFM 圖

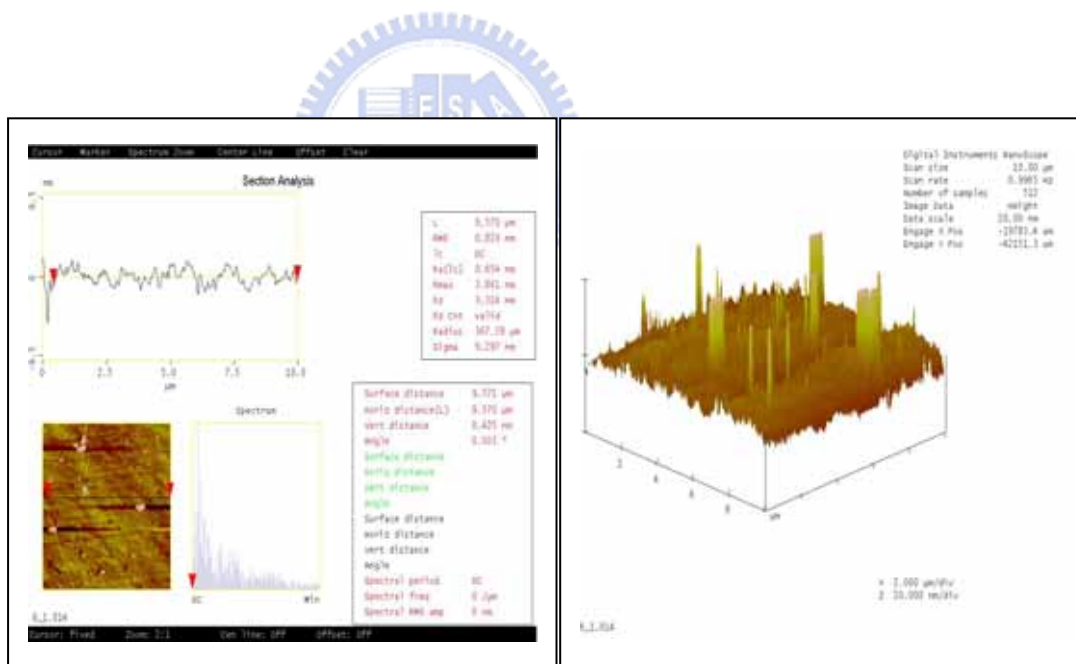


圖 4-14(f) 300°C、30 mtorr 薄膜 的 AFM 圖

4-7 元件電性的量測

由電子學知一電晶體的電流-電壓的公式為：

1. 非飽和區，又稱三極區(triode region)；理想的電流-電壓

公式為：

$$I_{DS} = \frac{w\mu_n C_{ox}}{2L} [2(V_{GS} - V_T)V_{DS} - V_{DS}^2] \quad (\text{公式 4-1})$$

2. 飽和區，又稱夾止區(pinch-off region)；理想的電流-電壓

公式為：


$$I_{DS} = \frac{w\mu_n C_{ox}}{2L} (V_{GS} - V_T)^2 \quad (\text{公式 4-2})$$

其中 I_{DS} 為流經汲極和源極之間的的電流、 w 為元件通道的寬度、 μ_n 為電子的 mobility、 C_{ox} 為單位面積氧化層電容(且 $C_{ox} = \epsilon_{ox} / t_{ox}$ ，其中 ϵ_{ox} 為氧化層介電常數、 t_{ox} 為氧化層厚度)、 L 為元件通道長度、 V_{GS} 為閘即和源極之間的電壓、 V_{DS} 為汲極和源極之間的電壓、 V_T 為元件的起始電壓。

我們元件的各層薄膜條件為

通道區 \rightarrow InGaZnO₄ : 膜厚 : 30nm

載子濃度 : $2.05 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$

電阻率 : $2.7 \times 10^{-2} \Omega\text{-cm}$

閘極、汲極、源極電極 \rightarrow ITO : 膜厚 : 40nm

載子濃度 : $2.2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$

電阻率 $5.8 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$; 同[18]

氧化層 \rightarrow Y₂O₃ : 膜厚 140 nm

而我們量測到元件的電流電壓為圖 4-12

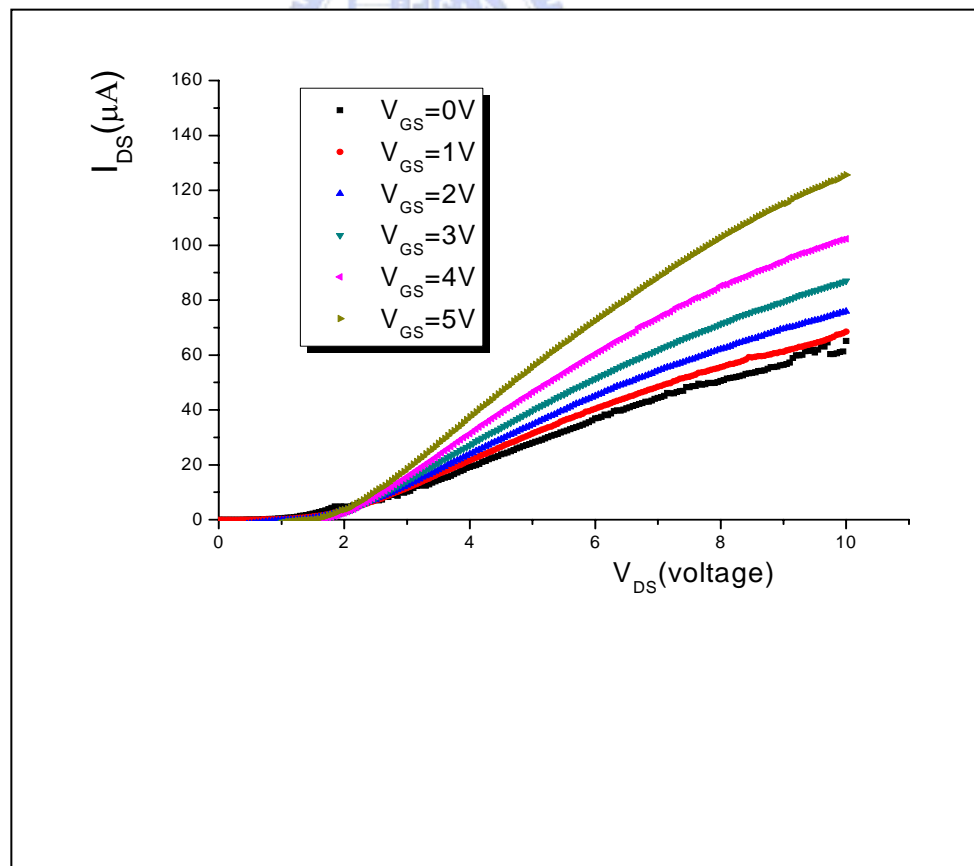


圖 4-15 為元件的電壓電流圖

由上面結果可以發現，我們所做的元件並沒有很明顯的 V_T ；推測原因可能為實驗室的潔淨度並不是很好，有顆粒掉在元件上，而導致元件不能正常工作。另外 I_{DS} 會隨著 V_{GS} 增加而增大，可能的原因為：

1. 我們所選用的 Y_2O_3 薄膜，膜上有形成孔洞，所測到的電流有可能是由閘極端經過絕緣層流到源極的電流。
2. 其實通道是有存在的，電流會隨著 V_{GS} 加大而增大；唯在我們量測的區間內還看不到飽和區(pinch-off)；即 V_T 太大，在我們可以量測的範圍之外。



第五章 總結與未來展望

5-1 總結

1. InGaZnO₄ 薄膜的載子傳輸效應屬於強侷限效應，對其電阻率取自然對數和 $T^{-1/4}$ (或 $T^{-1/3}$) 作圖，其圖形會是一直線。
2. 對電阻率的變化來講，氧壓的改變比基板溫度的改變重要；顯示載子濃度的變化應為主要原因。
3. 薄膜的載子濃度隨氧壓減少而增大，此結果類似在缺氧中 ZnO，會造成其 n-型的自摻雜。
4. 在 150°C 所鍍的膜，mobility 會是在室溫下鍍的兩倍；可達 $20\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 以上。
5. InGaZnO₄ PL 光譜並沒有一明顯的發光譜峰；推測原因可能是，薄膜為間接能隙或者是約缺陷太多，會捕捉被激發後的電子，使其再結合的情形減少了。
6. InGaZnO₄ 在厚度為 150nm 時，穿透率仍可達 0.8；其值比 ITO 大。
7. 非晶的 InGaZnO₄ 薄膜表面的平整度很好。

5-2 未來工作展望

由於我們已經知道當鍍膜溫度升到 150°C 時, mobility 即會達到 20 幾 $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$; 而 150°C 對可撓曲的透明基板是可以承受的 ; 所以希望將來可以克服潔淨度的不足 ; 以期做出 mobility 更高的可撓曲 TTFT 出來。



参考文献

1. Y. Ohya, H. Saiki, Y. Takahashi, Journal Of Materials Science, 29, 4099-4103(1994).
2. R. L. Hoffman, J. Appl. Phys. , 95, 5813(2004).
3. M. Orita, O. Ohta, M. Hirano, S. Narushima, H. HOSONO, Philosophical MAGAZINE B, 81, 501-515(2001).
4. Kenji Nomura, Toshio Kamiya, Hiromichi Ohta, Kazushige Ueda APPLIED PHYSICS LETTERS , 85, 1993-1995(2004).
5. Kenji Nomura, Hiromichi Ohta, Kazushige Ueda, Toshio Kamiya, Masahiro Hirano, Hideo Hosono, SCIENCE, 300, 1296-1272(2003).
6. Kenji Nomura, Toshio Kamiya, Hiromichi Ohta, Kazushige Ueda, Masahiro Hirano, Hideo Hosono, APPLIED PHYSICS LETTERS, 85, 1993-1995(2004).
7. Hiromichi Ohta, Kenji Nomura, Hidenori Hiramatsu, Kazushige Ueda, Toshio Kamiya, Masahiro Hirano, Hideo Hosono, Solid-State Electronics, 47, 2261-2267(2003).
8. Hiromichi Ohta, Hideo Hosono, Materialstoday , June

- 2004, 43-51.
9. Kenji Nomura, Hiromichi Ohta, Akihiro Takagi,
Masahiro Hirano, Hideo Hosono, *Nature*, 432, 488-491(2004).
10. Satoru Narushima, Hiroshi Mizoguchi, Ken-ichi Shimizu,
Kazushige Ueda, Hiromichi Ohta, Masahiro Hirano,
Toshio Kamiya, Hideo Hosono, *Advanced Materials*,
15, 1409-1413(2003).
11. Masahiro Orita, Hiroaki Tanji, Masataka Mizuno,
Hirohiko Adachi, Isao Tanaka, *Physical Review B*, 61,
1811-1816(2000).
12. J.kwo et. al. *Journal Of Applied Physics*, 89,
3920-3927(2001).
13. Masahiro Orita, Megumi Takeuchi, Hiroyuki Sakai,
Hiroaki Tanji, *Jpn. J. Appl. Phys*, 34, L1550-L1552(1995).
14. M. Nespolo, A. Sato, T. Osawa, H. Ohashi,
Cryst. Res. Technol, 35, 151-165(2000).
15. N.F.Mott and E.A. Davis, *Electronic Processes in
Noncrystalline Materials*(Clarendon, Oxford, 1979), and
reference therein.

16. B. I. Shklovskii and A. L. Efros, *Electronic Properties of Doped Semiconductors*, edited by M. Caddona, P. Fulde, and H. J. Queisser, Springer series in Solid-state Sciences, and References therein.
17. In-Keun Jeong, Hong-Lee Park, Sun-il Mho
Solid State Communications 1, 108, 823-826 (1998).
18. Hideo Hosono, Masaaki Kurita, Hiroshi Kawazon,
Jpn. J. Appl. Phys. , 37, L1110-L1121 (1998).

