

# 電漿氣氛對ZnO:Al透明導電薄膜之光電特性影響

林天財\* 蘇良慶\* 張慎周\*

\*崑山科技大學電機工程學系

## 摘要

成長 AZO 薄膜於塑膠基板上進行 Ar、Ar:H<sub>2</sub>、H<sub>2</sub> 氣氛電漿處理，改變電漿處理製程壓力，藉此來改善 AZO 薄膜之光電特性。研究中發現未經處理的 AZO 薄膜電阻率為  $4.2 \times 10^{-1} \Omega\text{-cm}$  平均光穿透率 89.7%。經過氫氫電漿處理後，電阻率下降，在低壓的氫氫電漿處理，可獲得較佳電性，電阻率為  $4.26 \times 10^{-2} \Omega\text{-cm}$ 、載子濃度為  $1.73 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ 、載子遷移率為  $0.85 \text{cm}^2/\text{Vs}$ ，平均光穿透率為 88%。高壓的氫氫電漿處理，其電阻率為  $1.72 \times 10^{-2} \Omega\text{-cm}$ 、載子濃度為  $8.4 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ 、載子遷移率為  $0.92 \text{cm}^2/\text{Vs}$ ，平均光穿透率為 91%。由上述結果可知經由電漿處理後皆可改善其薄膜性質，尤其是在高壓的純氫電漿處理，其效果最好。

**關鍵字：**ZnO:Al 薄膜、透明導電薄膜、塑膠基板、電漿處理

## 壹、前言

透明導電膜已廣泛應用於光電元件上的電極，目前產業界使用最多的是氧化銦錫(Indium Tin Oxide, ITO)，為減少In的使用量，即在後續電漿製程中的穩定性，氧化鋁鋅(Aluminum Zinc Oxide, AZO)逐漸受到重視，為使元件輕量化，成長透明導電膜於塑膠基板上是一個重要的課題，AZO薄膜成長於塑膠基板上，由於基板耐熱性不佳使得製程時間不可過長，而且受到薄膜與基板之間的熱膨脹係數與晶格不匹配等原因[1]，導致AZO薄膜成長於塑膠基板上[2-4]，其結晶性與電性不佳，一般研究其電阻率只有  $4.2 \times 10^{-1} \Omega\text{-cm}$ ，藉由電漿後處理的方法改善薄膜的結晶性與電性[5-6]。在電漿後處理方面，藉由電漿給予的熱能，使原子能進行再結晶，且氫原子具有還原的效果，當氫離子藉由擴散置入薄膜內形成淺層施體能階[7]增加載子濃度，以改善薄膜導電性。故本研究先於塑膠基板上成長最佳光電特性的AZO薄膜，再藉由改變電漿處理的壓力與不同的氫氫比例的電漿氣氛，觀察於氣氛壓力高壓與低壓時，改變不同氫氫比例的電漿對成長於塑膠基板(Polycarbonate, PC)上AZO薄膜的光電特性之影響。

## 貳、實驗步驟

本研究利用 RF 電源供應器進行電漿處理，在高氣氛壓力 7.5Torr 與低氣氛壓力 3.5mTorr，



於氫電漿、氫氫電漿、氫電漿進行電漿後處理。在電漿後處理中，底壓抽至  $3.5 \times 10^{-5}$  Torr，RF 功率固定為 100w，基板溫度為室溫，電漿處理時間為 20min，電漿氣氛為氫氣、氫氫氣、氫氣，藉由改變不同氣氛壓力與不同電漿氣氛，探討其性質之變化，藉由薄膜 X 光繞射儀了解薄膜結構的情況；電性方面，使用霍爾量測(Hall Measurement)探討薄膜遷移率、載子濃度及電阻率，藉此研究電漿處理對 AZO 薄膜的改善情況；場發射掃描式電子顯微鏡(Field Emission Scanning electron microscope, FE-SEM)觀察薄膜表面型態；光學方面，使用可見光分光光譜儀分析薄膜光穿透率。

### 叁、結果與討論

圖1、圖2為固定RF功率100w，氣氛壓力3.5mTorr的不同電漿氣氛所量測的XRD圖，成長於塑膠基板上之AZO薄膜，膜厚約為150nm，由圖可得知於不同電漿處理皆可使ZnO的繞射峰(002)變佳，其原因為由於電漿處理的壓力低平均自由路徑長，使得氣體分子有足夠的熱能，讓薄膜的晶粒有熱能進行再結晶或擴散至較佳的地方，使得薄膜的結晶性變佳。

圖2為氣氛壓力7.5 Torr的不同電漿氣氛所量測的XRD圖，成長於塑膠基板上之AZO薄膜，膜厚約為150nm，由圖可得知於高氣氛壓力的電漿處理皆可使ZnO的繞射峰(002)變佳，但隨著氫氣的增加，氫電漿處理的薄膜有稍微往低角度偏移的趨勢，根據Bragg's定律 $2\theta$ 角度往低角度偏移則  $d$ 值增加，其原因為隨著氫氣增加，氫原子以插入型原子的方式置入結構中，造成衍射峰(002)的C軸晶格偏移[8]。

低壓與高壓不同氣氛電漿處理對 AZO 薄膜效果明顯不同，於低壓下由於平均自由路徑長，使得電漿給予的熱能效果相較於氣體原子反應的效果佳，但高壓電漿下，由於平均自由路徑短，離子撞擊效果較不明顯，使得氣體原子反應的效果更加的明顯，故可得知電漿處理其氣氛壓力對電漿處理而言相當重要。

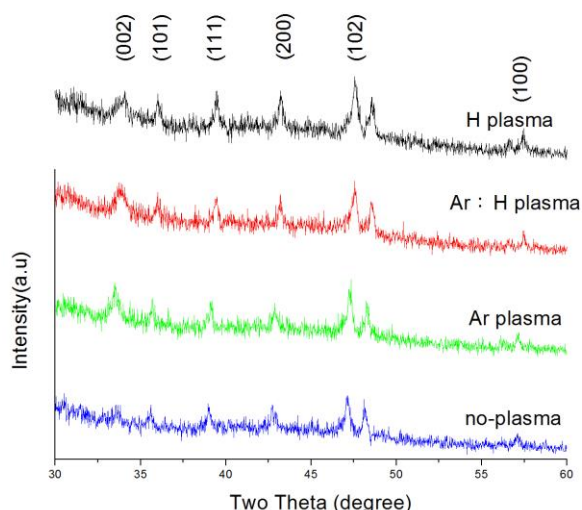


圖 1. 氣氛壓力 3.5m Torr 不同電漿氣氛下所量測之 XRD 圖

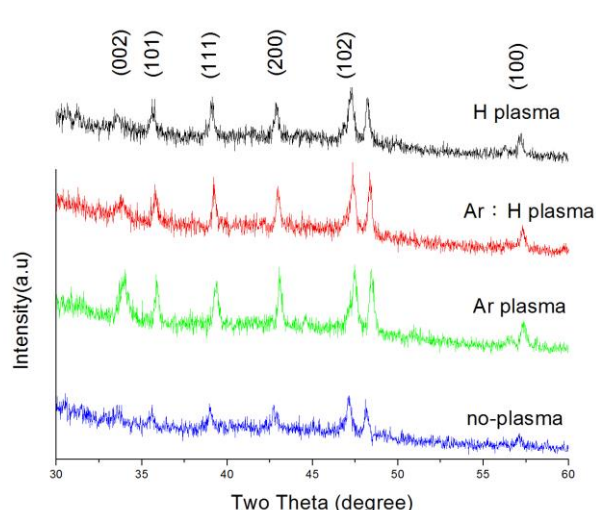


圖 2. 氣氛壓力 7.5 Torr 不同電漿氣氛下所量測之 XRD 圖

圖3為固定RF功率100w，氣氛壓力3.5m Torr的不同電漿氣氛所量測的SEM圖，由圖可得知經過電漿處理後薄膜表面有小顆粒的結晶體，推測為當電漿處理時的熱能，使得薄膜表面的晶粒經由擴散再聚集，有文獻指出[9]於氫電漿下，此現象為氫原子的還原現象，但在此研究中由於電漿處理的壓力低平均自由路徑長，電漿氣體反應較明顯，反而電漿轟擊的熱能作



用更為明顯，故在此推測此為電漿轟擊產生的熱處理所造成。

圖4為固定RF功率100w，改變不同氣氛壓力與電漿氣氛之SEM圖，圖4為氣氛壓力7.5 Torr的不同電漿氣氛所量測的SEM圖，由圖可得知經過電漿處理後，由於高壓電漿下，平均自由路徑短使得氣體原子化學作用效果更佳的明顯，圖中可以觀察到隨著氫氣的含量變多後，使得晶粒尺寸變大顆粒狀的表面形態還存在，其原因推測為無氫氣時為氬電漿進行後處理，但氬氣為惰性氣體並不會對薄膜有還原效果，故無氫氣時電漿效果明顯變差，當加入氫氣後由於氫原子有還原的效果，使得薄膜出現還原再聚集的現象，使晶粒尺寸變大，薄膜表面變平坦，進而使光穿透率上升。

比較低壓與高壓之電漿處理，在較長的平均自由路徑下，原子具有較高的動能，會撞薄膜進而提供更高的能量，改變薄膜的表面型態，而在高壓電漿處理，其平均自由路徑較短，反而使氬電漿的化學作用性較強，所以表面型態改變不明顯，反而還原氧原子的作用效果較為明顯。

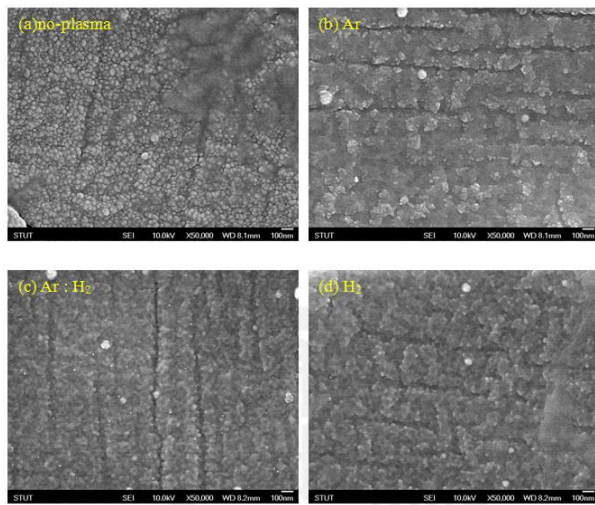


圖3. 氣氛壓力3.5m Torr不同電漿氣氛下所量測之SEM圖

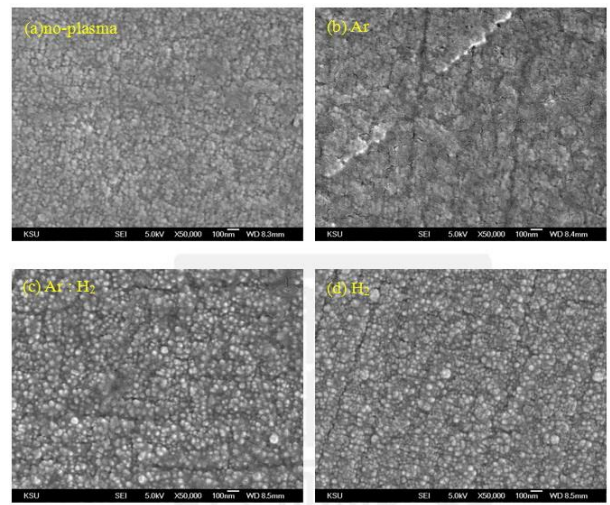


圖4. 氣氛壓力7.5 Torr不同電漿氣氛下所量測之SEM圖

圖5為固定RF功率100w，氣氛壓力3.5m Torr不同電漿氣氛所量測的載子濃度、遷移率及電阻率，由圖可得知經過低壓電漿處理後，電阻率隨之降低，未處理電阻率 $1.08 \times 10^{-1} \Omega\text{-cm}$ ，經過電漿處理後電阻率最低達到 $4.62 \times 10^{-2} \Omega\text{-cm}$ ，表示電漿對薄膜的電性有進一部的改善，其原因為低氣氛壓力的電漿，其平均自由路徑長，使氣體原子給予薄膜足夠的熱能，晶粒有足夠的熱能進行擴散消除缺陷，進而使薄膜電阻率降低，且電漿處理後，結晶性提高使晶粒增大，減少晶界，故使載子通過晶界不需消耗過多能量，因此遷移率才隨之上升，也由於平均自由路徑長的緣故，導致電漿氣氛的效果不明顯，只有電漿熱處理的效果。



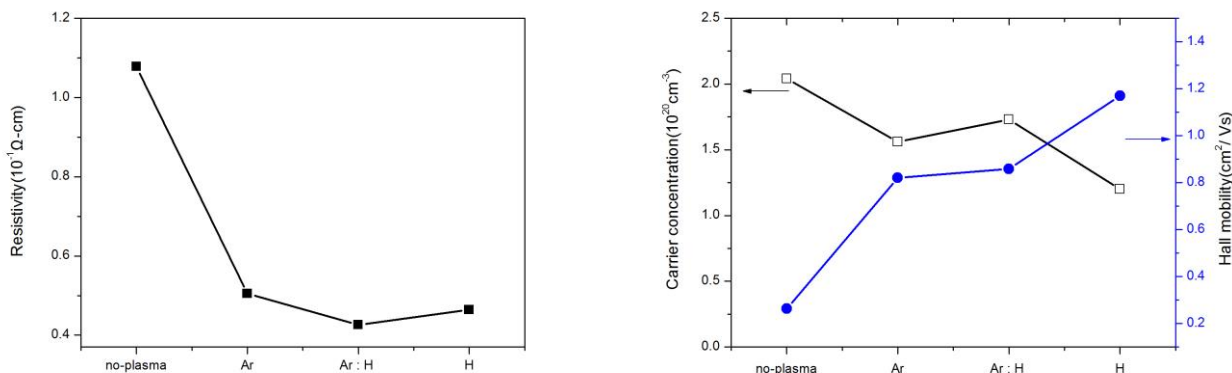


圖5. 氣氛壓力3.5mTorr為不同電漿氣氛所量測之

(a)電阻率(b)載子濃度與遷移率

圖6為固定RF功率100w，氣氛壓力7.5 Torr不同電漿氣氛所量測的載子濃度、遷移率及電阻率，由圖可得知經過高壓電漿處理後，電阻率隨之降低，未處理前電阻率 $1.08 \times 10^{-1} \Omega\text{-cm}$ ，經過增加氫氣的電漿處理後，以純氫氣電漿效果最佳，電阻率最低達到 $1.72 \times 10^{-2} \Omega\text{-cm}$ ，表示於高壓的純氫氣電漿對薄膜的電性有改善的效果，其原因為當氫原子置入氧化鋅結構中時，會以淺層施體能階的方式提高載子濃度，且由於氫原子的還原特性，會還原晶界處吸附的氧，進而使遷移率上升。

這此電性研究結果表示，低壓的電漿氣氛中，由於受到熱能的影響而改善薄膜的電性，但是高壓的電漿氣氛中，反而是受到氣體原子的特性而去改善薄膜的電性，表示在電漿處理中，氣氛壓力對氣體原子的特性影響極大，可知電漿熱處理之製程條件對薄膜特性改善效果極為重要。

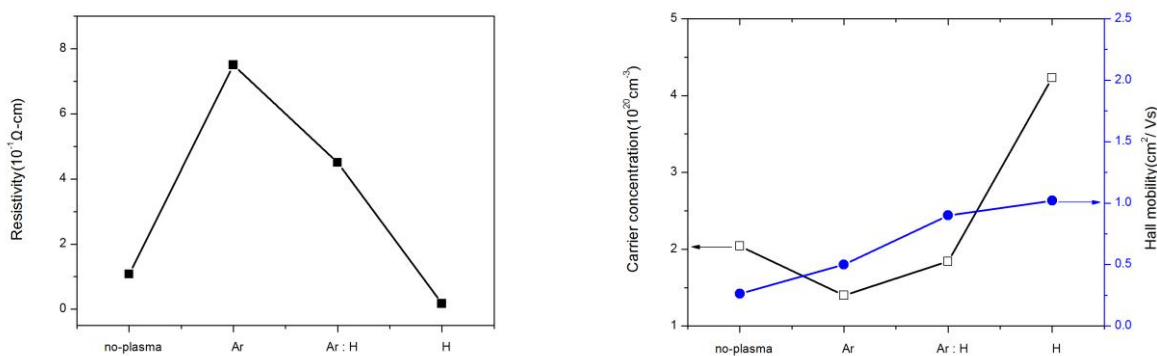


圖6. 氣氛壓力7.5Torr為不同電漿氣氛所量測之

(a)電阻率(b)載子濃度與遷移率

圖7為固定RF功率100w，氣氛壓力3.5m Torr不同電漿氣氛下所量測的光穿透曲線圖，其平均光穿透率經過電漿處理後，其變化不大，且平均光穿透率皆有87%以上。

圖8為固定RF功率100w，氣氛壓力7.5 Torr不同電漿氣氛下所量測的光穿透曲線圖，其平均光穿透率經過電漿處理後，由於氫電漿的還原效果使得薄膜表面粗糙度降低使得平均光穿透率上升到91%，但經過氫電漿由於氫原子撞擊薄膜表面使得薄膜表面粗糙化導致平均光穿透



率降低至84%。

於低氣氛壓力下，對薄膜平均光穿透率影響不大，但於高氣氛壓力下，由於氬原子撞擊薄膜的關係，使得薄膜平均光穿透率降低，而氫原子，則會使平均光穿透率上升，表示其高壓的電漿氣氛中，氣體原子對平均光穿透率有很大的影響。

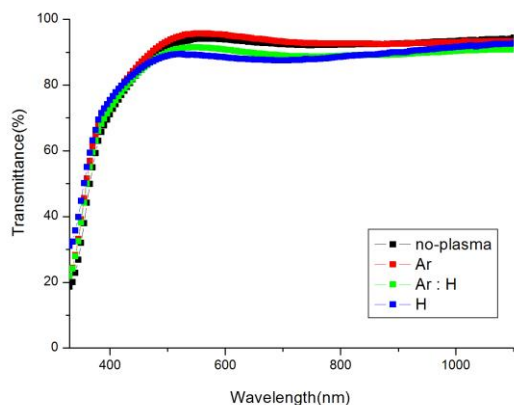


圖7.氣氛壓力3.5mTorr不同電漿氣氛所量測之光穿透率圖

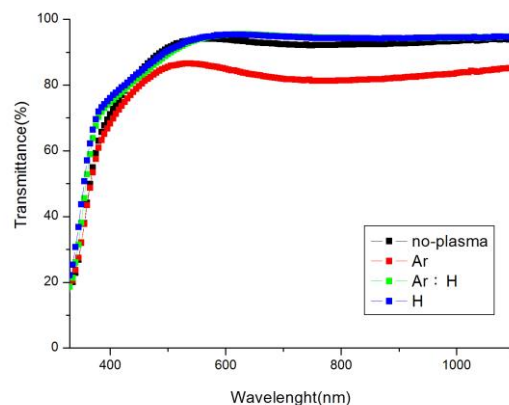


圖8.氣氛壓力7.5 Torr不同電漿氣氛所量測之光穿透率圖

#### 肆、結論

由研究中發現成長於塑膠基板上的 AZO 薄膜，經過電漿處理後，電阻率下降，在低壓電漿下由於平均自由路徑長，使得薄膜受到電漿熱處理的效果比氣體的效果來的明顯，其最佳電性，電阻率  $4.26 \times 10^{-2} \Omega\text{-cm}$ 、載子濃度為  $1.73 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 、載子遷移率為  $0.85 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ，平均光穿透率為 88%。於高壓電漿下由於平均自由路徑短，使得薄膜受到氣體的效果比電漿熱處理的效果來的明顯，使得在不同的氣氛下得到不同的效果，隨著氬氣量的增加，氬氣效果更為明顯，在純氬氣電漿下可得到最電阻率  $1.72 \times 10^{-2} \Omega\text{-cm}$ 、載子濃度為  $8.4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 、載子遷移率為  $0.92 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ，平均光穿透率為 91%。

#### 伍、參考文獻

1. B.G. Choi, I.H. Kim, D.H. Kim, K.S. Lee, T.S. Lee, B. Cheong, Y.-J. Baik, W.M. Kim, "Electrical, optical and structural properties of transparent and conducting ZnO thin films doped with Al and F by rf magnetron sputter", Journal of the European Ceramic Society, 25 (2005) 2161 - 21655. C. Li, M. Furuta, T. Matsuda, T. Hiramatsu, H. Furuta, T. Hirao, "Effects of substrate on the structural, electrical and optical properties of Al-doped ZnO films prepared by radio frequency magnetron sputtering", Thin Solid Films 517 (2009) 3265 - 3268.
2. E. Elangovan et al, "Preliminary studies on molybdenum-doped indium oxide thin films deposited by radio-frequency Magnetron sputtering at room temperature", Thin Solid Films 515 (2007) 5512-5518.
3. Hyung Jun Cho, Sung Uk Lee, Byungyou Hong, Yong Deok Shin, Jin Young Ju, Hee Dong Kim, Mungi Park, Jn Won Seok Choi, "The effect of annealing on Al-doped ZnO films deposited by RF magnetron sputtering method for transparent electrodes", Thin Solid Films 518 (2010) 2941 - 2944
4. S. Mandal, R.K. Singha, A. Dhar, S.K. Ray, "Optical and structural characteristics of ZnO thin



films grown by rf magnetron sputtering”, *Materials Research Bulletin* 43 (2008) 244 – 250.

5. Cao H T, Sun C, Pei Z L, ” The Preparation of ZnO:Al Thin Films Deposited on Glass Substrate by R.F. Magnetron Sputtering and the Characterization of Their Structure and Properties”, Wuhan University (2007)
6. 王鵬, 趙青南, 周祥, 趙修建, ”同質緩衝厚度對磁控濺射法制備玻璃基 AZO 薄膜的結構與光電性能影響”, *稀有金屬材料與工程* Vol36, Suppl.3 (2007)
7. 周彥廷, ”以直流反應性濺鍍法製備二氧化錫薄膜摻雜鉬之結構及光電性質研究”, 國立成功大學 材料科學及工程研究所碩士論文 (2008)
8. Fang-Hsing Wang, Hung-Peng Chang, Chih-Chung Tseng, Chia-Cheng Huang, Han-Wen Liu, ”Influence of hydrogen plasma treatment on Al-doped ZnO thin films for amorphous silicon thin film solar cells”, *Current Applied Physics* 11 (2011) S12 - S16
9. 溫文杰, ”電漿氣氛對射頻磁控濺鍍法沉積 AZO 薄膜特性影響之研究”, 大同大學 材料工程研究所碩士論文 (2007)



# The photoelectric characteristics of ZnO:Al films affected by plasma treatment in various atmosphere

Lin, Tien-Chai\* Liang-Ling Su\* Chang, Shang-Chou\*

\*Department of Electrical Engineering, Kun Shan University

## ABSTRACT

The AZO film deposited on plastic substrate and treated in plasma with various atmosphere of Ar, Ar:H<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>. The optoelectronic properties of AZO are improved by plasma treatment in different pressure. The results show the as-deposited sample has resistivity of  $4.2 \times 10^{-1} \Omega\text{-cm}$  and average transmittance of 89.7%. After plasma treatment at Ar:H<sub>2</sub> and low pressure, the films show lower resistivity of  $4.26 \times 10^{-2} \Omega\text{-cm}$ , carrier concentration of  $1.73 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , mobility of  $0.85 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  and has average transmittance of 88%. The films treated at high H<sub>2</sub> pressure, exhibit resistivity of  $1.72 \times 10^{-2} \Omega\text{-cm}$ , carrier concentration of  $8.4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , mobility of  $0.92 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  and has average transmittance of 0.92  $\text{cm}^2/\text{Vs}$ . According to our results, the properties were improved for whole sample by plasma treatment. The best effect is the condition of H<sub>2</sub> plasma at high pressure.

**Key word:** ZnO:Al films, Transparent conductive films, Plastic substrate, Plasma treatment

