

N₂ 及 H₂ 氣氛熱處理對氧化鋅摻雜氟化鎂薄膜光電特性之研究

李孟賢, 林天財, 劉定杰, 劉時郡, 張慎周

崑山科技大學 電機工程學系

摘要

利用射頻磁控濺鍍技術成長氧化鋅(Zinc oxide, ZnO)摻雜氟化鎂(Magnesium fluoride, MgF₂)，形成 ZnO:MgF₂ 在載玻片上，經由氮氣及氬氣氣氛退火，探討薄膜光電特性的影響。由結果知在不同氣體退火溫度下，薄膜經由 XRD 量測皆具有(002)從優取向，使用四點探針量測薄膜之電阻率為 $1.027 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ ，薄膜在可見光波段(400~800nm)之穿透率平均約為 90%，經由公式推算其薄膜之光學能隙由未退火時之 3.29eV 提高至退火後的 3.45eV，有明顯藍移的現象。

關鍵字:射頻磁控濺鍍、氧化鋅、氟化鎂、熱處理

一、前言

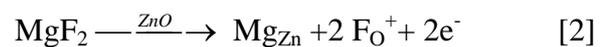
氧化鋅 (ZnO) 因為其原料容易取得、價格便宜且沒有毒性，是一種應用極廣的薄膜材料。對於平面顯示器的透明導電膜而言，ZnO 膜之表面平整是其優點，但要改善 ZnO 的電阻值是一項重要的研究課題。

在改善 ZnO 導電特性的眾多方法中，最常見的方法為摻雜取代，摻雜來改善 ZnO 導電特性。其方法有兩種，第一種是摻雜比原化合物的陽離子多一價數的金屬陽離子，例如在氧化銦錫摻錫的 ITO 膜⁽¹⁾；或是比原化合物的陰離子多一價的非金屬離子，如氧化錫中摻雜氟氣的 FTO 膜⁽²⁾。第二種是製造氧化狀態不完全(non-stoichiometry)的半導體化合物，即形成半導體內有陰離子的空缺。目前製備氧化鋅薄膜的方法有(1)D.C or R.F 濺鍍 (Sputtering)^(3,4)，(2)化學氣相沈積 (Chemical vapor deposition)⁽⁵⁾，(3)旋轉塗佈 (Spin Coating)⁽⁶⁾，(4)脈衝雷射沈積 (Plused laser deposition)，(5)溶膠凝膠法 (Sol-gel method)⁽⁷⁾。

近幾年來有許多研究轉往其他取代的材料，其中 ZnO:F 膜之研究結果顯示具有相當大之發展潛力，因為 F 離子可以有效的取代氧離子而產生多一個電子，可增加載子濃度提高導電性；在光學特性上由於 ZnO:MgO 膜具有明顯的光學吸收限⁽⁸⁾，經不同比例的 MgO 摻雜可讓 ZnO 薄膜之光學能隙大為提升。因為 F 元素並不能單獨存在，因此使用 Mg 及 F 之化合物即氟化鎂(MgF₂)，剛好可增加 ZnO 薄膜之導電性

同時讓光學能隙寬化，故本研究使用 MgF₂ 靶材進行共濺鍍，改變不同氣體退火溫度對 ZnO 薄膜之光電性質影響。

本實驗所成長之 ZnO 薄膜並不導電，但摻雜 MgF₂ 之後變成導體，其導電機制為 F 取代 O²⁻，使薄膜產生一個電子而變成導體^(9,10)，由公式[1]可得知其取代情形，公式(2)為 ZnO:MgF₂ 薄膜導電的表示式。



⁺ 和 ⁻ 分別代表有效正電荷和負電荷；符號 Mg_{Zn} 代表正二價的鎂離子取代正二價的鋅離子進入 ZnO 晶格內；符號 F_O⁻ 代表負一價的氟離子取代負二價的氧離子進入 ZnO 晶格內，由[2]式可知 F 的摻雜總共可以產生 2 個電子，使得 ZnO:MgF₂ 可以成為導體。

二、實驗方法與步驟

本研究採用 ZnO(99.9%)陶瓷靶，均質公司製造，規格為直徑三吋圓形靶，厚度 6mm；MgF₂(99.99%)陶瓷靶，為日本豐島公司製造，規格為直徑三吋圓形靶，厚度 6mm。使用載玻片作為基板材料。首先，將載玻片以鑽石筆裁切成 2.5x2.5cm 大小，以丙酮、異丙醇分別用超音波震盪清洗 5 分鐘，再以純水洗淨試片上之殘餘化學藥劑，最後再用氮氣槍吹乾，之後放入腔體內。將試片放置於腔體中抽真空待其背景壓力到達 1×10^{-5} Torr，通入製程氣體，先將製程壓力維持

在 3mTorr 預濺鍍 10 分鐘，去除靶材表面之污染物後，才開啟擋板進行薄膜沉積。

利用 XRD(Rigaku D-Mas-IV,Japan by $\text{CuK}\alpha$ $\lambda=1.54056\text{\AA}$) 進行薄膜結晶特性之分析，以 UV-Vis(Hitachi U-2001 UV/Visible)進行薄膜之光穿透率量測，使用霍爾效應 (EGK HEM-2000 型) 量測電性，主要目的是為了分析薄膜之載子濃度(Carrier concentration)及載子移動率(Carrier mobility)，再以四點探針量測薄膜之電阻率，利用場發射掃描式電子顯微鏡 (FE-SEM) 之 EDS 來觀察 ZnO:MgF₂ 薄膜內之所含之半定量元素分析，本實驗之濺鍍參數如 Table.1 所示。

Table.1 List of experiment parameters.

靶材	條件
ZnO 靶	100W
MgF ₂ 靶	50~150W
背景壓力	1×10^{-5} Torr
製程壓力	3mTorr
製程氣體	Argon
膜厚	250nm
氬氣與氮氣退火溫度	100、150、200°C

三、結果與討論

Fig.1 為射頻功率 ZnO:MgF₂=100:75W 之薄膜 XRD 繞射圖，經由退火機台於氬氣與氮氣氣氛下，於 100~200°C 真空熱處理(25torr)20 分鐘。不同退火溫度下，薄膜皆具有(002)繞射峰，並有明顯的(002)優選取向。從圖一中可明顯看出，隨著退火溫度的增加，薄膜(002)繞射峰值有增強的趨勢，這是由於退火給予薄膜能量，使得薄膜之結晶性愈佳，因此(002)繞射峰強度也就愈強。

從 Table.2 中可看出，當退火溫度升高時主要摻雜物 MgF₂ 之鎂並沒有因為溫度的升高而有太大的變化，在氮氣退火，氮的成份比值並沒有太大差異，因為氮氣為惰性氣體，並不會與氟離子及氧離子產生反應。在氬氣退火方面，在 200°C 時，氟離子有些微的下降，推論可能為氟離子與氧離子產生反應，將氟離子帶走形成空缺，因此氮的成份比值在氬氣退火有略為下降。

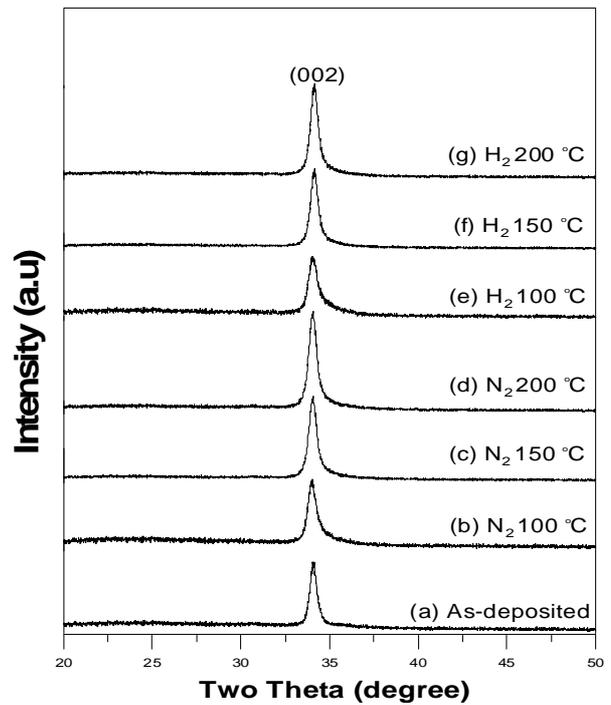


Fig.1 XRD pattern with different annealing temperature and atmosphere deposited at the power of ZnO:MgF₂=100W:75W by RF of (a)As-deposited (b)N₂ 100°C (c)N₂ 150°C (d)N₂ 200°C (e)H₂ 100°C (f)H₂ 150°C (g)H₂ 200°C.

Table.2 Composition analysis of ZnO:MgF₂ thin film depended on different annealing temperature and atmosphere.

(°C)	Zn (at.%)	O (at.%)	Mg (at.%)	F (at.%)
As-deposited	47.53	44.94	3.61	3.92
N ₂ 100°C	48.26	44.21	3.63	3.90
N ₂ 150°C	47.89	44.62	3.60	3.89
N ₂ 200°C	48.12	44.40	3.62	3.86
H ₂ 100°C	48.53	43.97	3.60	3.90
H ₂ 150°C	49.16	43.35	3.61	3.88
H ₂ 200°C	49.30	43.31	3.60	3.79

在未退火之試片，經由四點探針量測到之薄膜電阻率為 $4.516\times 10^{-3}\ \Omega\text{-cm}$ ，霍爾量測之薄膜載子濃度為 $9.68\times 10^{19}\text{cm}^{-3}$ ，遷移率為 $13.8\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 。Fig.2 為真空退火機台，在真空退火通氮氣及氬氣氣氛下所得之不同退火溫度電阻率。從 Fig.2 可看出隨著氮氣退火溫度的上升電阻率逐漸地下降，其電阻率為 $1.07\times 10^{-3}\ \Omega\text{-cm}$ 。Fig.3 隨著氮氣退火溫度上升，載子濃

度與遷移率有些許的增加，薄膜之電阻率因此而往下降；在通氫氣份下，從 Fig.2 中可明顯看出在 100°C 時，氫獲得的熱能並不足以與氧產生作用，因此製造氧空缺的效果並不顯著，在 150°C 時，獲得的能量已經足夠讓氫與氧產生作用，所以電阻率 $1.027 \times 10^{-3} \Omega\text{-cm}$ 為本實驗參數之最低值，從文獻⁽¹¹⁾中可得知，氫原子與薄膜中的氧原子結合將氧帶走形成氧空缺，增加薄膜中之載子濃度，使得電阻率下降；在 200°C 時因獲得的熱能較大，推論不只氫與氧產生了作用，同時氟也跟氫產生了作用，所以在 200°C 時也相對製造了氧空缺及氟空缺，因此由 Fig.4 可看出載子濃度及遷移率也隨之下降。

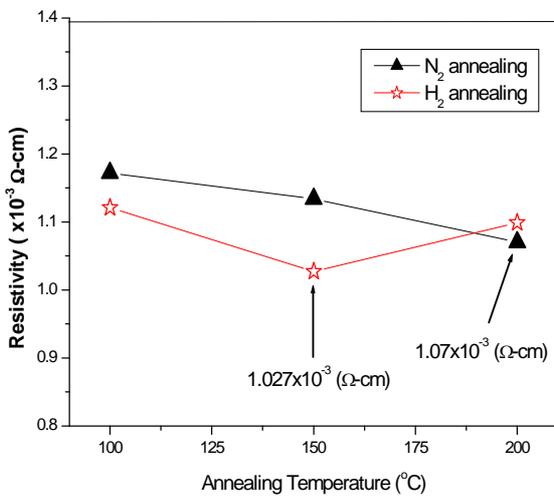


Fig.2 The resistivity depended on different annealing temperature and atmosphere. The film deposited at the power of ZnO:MgF₂=100W:75W by RF.

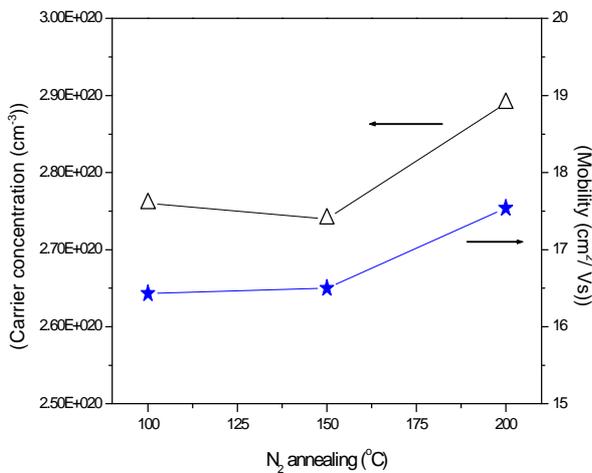


Fig.3 The carrier concentration and mobility depended on different annealing temperature in N₂. The film deposited at the power of ZnO:MgF₂=100W:75W by RF.

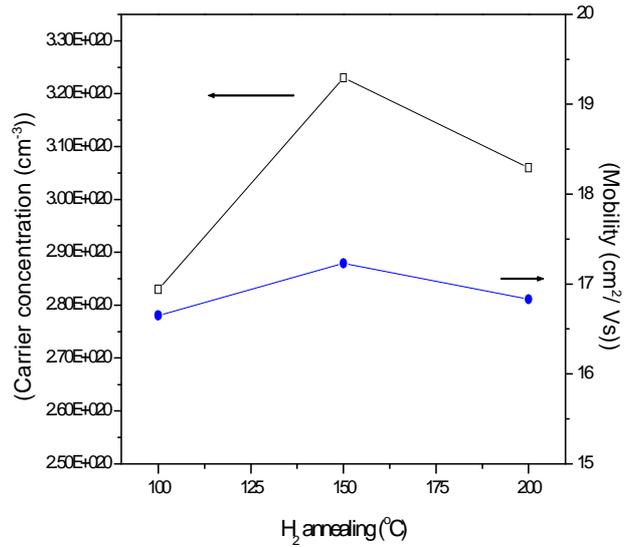


Fig.4 The carrier concentration and mobility depended on different annealing temperature in H₂. The film deposited at the power of ZnO:MgF₂=100W:75W by RF.

Fig.5 為不同氣體退火之光穿透率，在可見光波長範圍 (400-800nm)，透光率並沒有多大的變化，大致上都可達 90%。薄膜光學能隙的變化，使得光學吸收限的位置會有所偏移。經由穿透率量測來計算光學能隙 E_g ，如(3)式所示⁽¹²⁾：

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad [3]$$

根據文獻報導⁽¹²⁾，若為直接躍遷型(direct transition)材料，以 $n=0.5$ 代入；若為間接躍遷型(indirect transition)材料，以 $n=2$ 代入；上式 A 為常數， α 為吸收係數， $h\nu$ 為光子能量。

最後，取 $(\alpha h\nu)^{1/n}$ 對 $h\nu$ 作圖，經由線性回歸計算，當 $(\alpha h\nu)^{1/n}=0$ 時，可得到 E_{g0} 值之大小，即為薄膜的能隙 (Band gap)。薄膜光學能隙可經由式[3]之計算，得到 Fig.6 之結果，由 Fig.7 可得知光學能隙隨退火溫度的增加而上升，當以氫氣退火為 150°C 時，其能隙值從未退火的 3.39eV 提升至 3.45eV，是因為退火能增加載子濃度，使得價帶的電子需要更高的能量才能將電子從價帶激發到導帶，使得光吸收邊緣往短波長移動，此效應稱之為 BM-shift⁽¹³⁾。

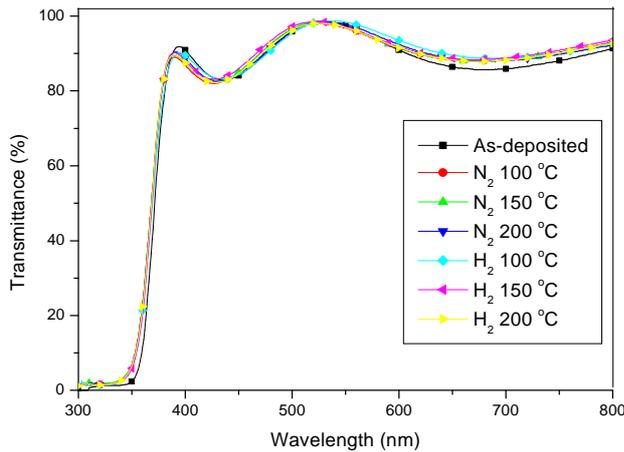


Fig.5 The transparency depended on different annealing temperature and atmosphere.

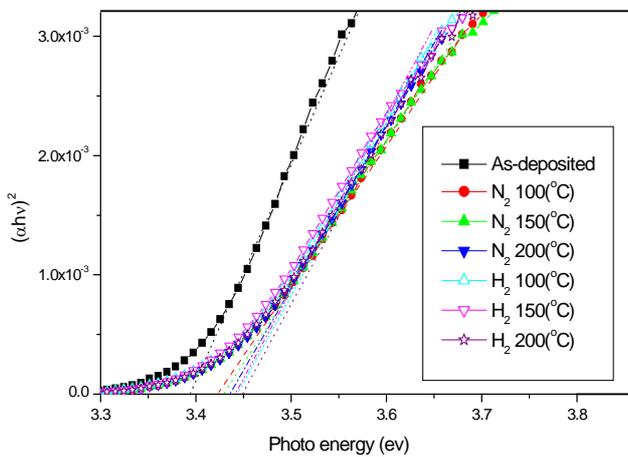


Fig.6 The optical energy gap depended on different annealing temperature and atmosphere.

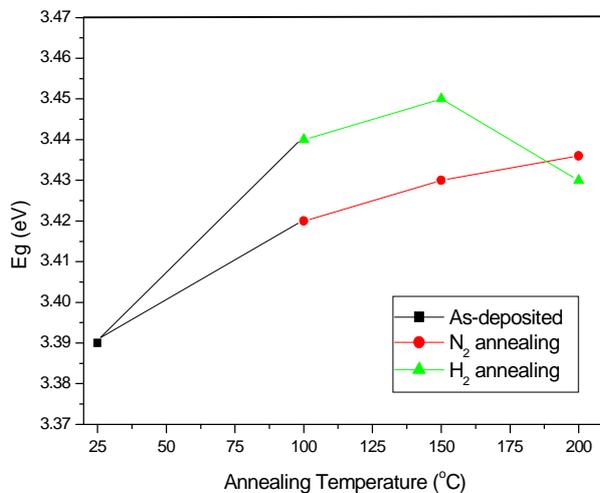


Fig.7 The optical energy gap depended on different annealing temperature in N₂ and H₂ atmosphere.

四、結論

經由射頻磁控濺鍍製備 ZnO:MgF₂ 薄膜，在不同氣體退火後，由 XRD 量測皆有(002)從優取向，本研究在以氫氣退火 150°C 時，由四點探針量測可得 $1.027 \times 10^{-3} \Omega\text{-cm}$ 之電阻率，因為 F 取代了 O²⁻ 而產生多一個電子。在不同氣體退火後，在可見光波段平均有 90% 的光穿透率，薄膜光學能隙於氫氣退火 150°C 時，其薄膜能隙約為 3.45eV，是由於 BM 效應使得光吸收邊緣往短波長移動。

參考文獻

- [1] F.Wu and B. S. Chiou, "Properties of Radio-Frequency Magnetron Sputtered ITO Films without In-Situ Substrate Heating and Post-Deposition Annealing", *Thin Solid Films*, 247(1994) pp.201.
- [2] Takuya kawashima "New transparent conductive films: FTO coated ITO", *thin Solid Films*, Volume: 445, Issue: 2, December 15, 2003, pp. 241-244.
- [3] Takashi, Minemoto, "Preparation of Zn_{1-x}Mg_xO films by radio frequency magnetron sputtering", *Thin Solid Films*, 372 (200) pp.173-176.
- [4] Chul-Hwan Choi, "Effect of post-annealing temperature on structural,optical,and electrical properties of ZnO and Zn1-xOMgxO films by reactive RF magnetron sputtering", *Journal of Crystal Growth*, 283 (2005) pp.170-179.
- [5] M. de la L. Olvera, "Characteristics of ZnO : F thin films obtained by chemical spray effect of the molarity and doped concentration" *Thin Solid Films*, 394 (2001) pp.242-249.
- [6] A. Maldonado, "The role of the fluorine concentration and substrate temperature on the electrical, optical, morphological and structural properties of chemically sprayed ZnO:F thin films", *Materials Letters* 59 (2005) pp.1146– 1151.
- [7] Guang-hui Ning, "Structure and optical properties of Mg_xZn_{1-x}O nanoparticles prepared by sol-gel method", *Optical Materials*, 27 (2004) pp.1-5.
- [8] P. Bhattacharya, "Comparative study of Mg doped ZnO and multilayer ZnO/MgO thin films" *Thin Solid Films*, 447-448 (2004) pp.564-567.
- [9] Toshihiko Maemoto, "Growth of ZnO/Zn_{1-x}Mg_xO films by pulsed laser ablation", *Thin Solid Films*, 486 (2005) pp.174-177.
- [10] P.M. Ratheesh Kumar, "Effect of fluorine doping on structural, electrical and optical properties of ZnO thin films", *Materials Science and Engineering B* 117 (2005) pp.307–312.
- [11] Byeong-yun Oh, "Post-annealing of Al doped ZnO films in hydrogen atmosphere" *Journal of Crystal Growth*, 281 (2005) pp.475-480.
- [12] M. Grätzel, "Heterogeneous photochemical electron transfer", *CRC Press*, (1989), p91.
- [13] 楊明輝, "金屬氧化物透明導電材料的基本原理", *工業材料*, Vol.179,(2001), pp.141-143.