

以磁控射頻濺鍍成長摻氮氧化鋅薄膜在矽及玻璃基板上之特性研究

王建欣¹ 張文福¹ 宋皇輝^{1,2}

¹大葉大電機工程學系

²大葉大學材料科學工程學系

彰化縣大村鄉學府路168號

摘要

本實驗中，以射頻功率100 W濺射氧化鋅靶材並通入反應氣體氮，磊晶成長摻氮氧化鋅薄膜在矽(0 0 1)及玻璃基板上。鍍膜時背景壓力小於 2×10^{-5} torr，分別通入不同比例的氮氣後，再引入工作氣體氬氣使總壓力固定於40 mtorr。改變不同薄膜成長溫度(室溫、200 °C、300 °C)，製備摻氮氧化鋅(ZnO:N)薄膜。透過粉末X光繞射儀量測量發現ZnO:N薄膜的成長方向垂直矽(0 0 1)基板表面。藉由霍爾量測系統測量薄膜之電阻率、載子濃度及載子遷移率等特性，探討以在矽(0 0 1)及玻璃基板上改變摻氮濃度成長氮氧化鋅薄膜所呈現之特性。其中高溫成長的ZnO:N薄膜之霍爾係數顯示為正，表明呈現p型導電性。

關鍵詞：磁控射頻濺鍍，摻氮氧化鋅薄膜，霍爾量測，電阻率，載子濃度，載子遷移率，p型導電性

Characteristics of ZnO:N thin films on silicon and glass substrates deposited by rf magnetron sputtering

Chien-Shin Wang¹, Wen-Fu Chang¹, Huang-Huei Sung^{1,2}

¹ Department of Electrical Engineering, Da-Yeh University,

² Department of Materials Science and Engineering, Da-Yeh University,

Dacun, Changhua 51591, Taiwan

Abstract

In this study, the nitrogen doped ZnO (ZnO:N) thin films were fabricated on Si (0 0 1) and glass substrates by the rf magnetron sputtering system with various nitrogen volume percentage at different temperature (room temperature, 200 °C, and 300 °C). During the growth of the films, the reactive gas nitrogen was firstly introduced to the chamber with different pressure, and then the working gas argon flew in to keep the total pressure at 40 mTorr. The X-ray diffraction data showed the [0 0 1] direction of the ZnO:N films is perpendicular to the substrate surface. To characterize the deposited thin films, resistivity, carrier concentration, and carrier mobility were measured by the Hall measurement system. The ZnO:N thin films grown at high-temperature show a positive sign of the Hall coefficient confirmed that the p-type conductivity.

Key words: rf magnetron sputtering, ZnO:N thin film, Hall measurement, resistivity, carrier concentration, carrier mobility, p-type conductivity

一. 前言

氧化鋅(ZnO)是一種六角纖鋅礦晶體結構的II-VI族半導體材料，其光學薄膜是一種透明且導電的氧化物(TCO)，TCO薄膜在可見光區具有良好的透光性、紫外光吸收性能和低電阻率的特性，被廣泛的應用在平面顯示器、抗靜電塗料、觸控面板等器件上具有良好的發展前景，氧化鋅是一種寬能隙的半導體材料，室溫下能帶隙約為3.3 eV，激子束縛能高達60 meV，這與氮化鎵(GaN)相比在激子束縛能、介電常數以及化學穩定性都更具優勢，且氧化鋅的原料充足、低成本、不具毒性的特點是成為新一代製作發光器件和紫外光電元件的材料，在光電子領域發展的應用極具遠景。

目前成長氧化鋅(ZnO)薄膜有化學氣相沉積(CVD)、溶膠凝膠法、熱氧化法、磁控濺鍍法等方式，在這些沉積方法中，有些必須在300 °C ~500 °C不等的高溫環境下成長，使得基板選擇上受到限制，但是透過磁控濺鍍法沉積具有在低溫下成長、高速且均勻的優勢；磁控濺鍍法是利用外加的高壓直流電產生輝光放電(glow discharge)所產生的電子激發惰性氣體，產生等離子體(Plasma)，藉由等離子體轟擊靶材將原子噴濺出產生沉積方式，磁控濺鍍法不僅具有大面積沉積、快速且均勻的特性，還有低成本和易操作的特點，故本實驗採用磁控濺鍍法進行實驗。

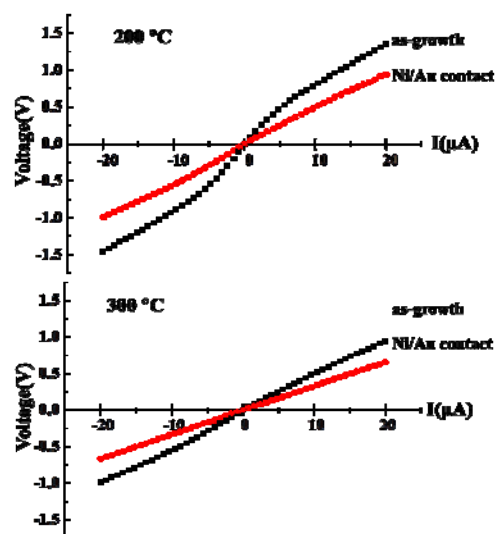
一般未經摻雜的ZnO，當化學組成略有偏離時，容易使其產生低能量的本質缺陷，如：氧空缺(O vacancies, V_O)、鋅間隙(Zn interstitials, Zn_i)，而呈現 n 型導電性。如同半導體元件的製作中，可使用不同離子佈植控制ZnO的 p/n 導電特性。要製作 p 型ZnO，基於第一原理計算(first-principles calculation)方式，可利用摻雜I族元素，如Li[1]、Na[2]、K[3]，已被證實可以形成 p 型ZnO。藉由第一原理計算法估計也有人提出摻雜IB族元素，例如：Cu[4]、Ag[5]、Au，具有很低的躍遷能量，可以抑制 V_O 和 Zn_i 的形成。此外摻雜V族元素，例如：N、P、As、Sb，也被證實可以形成 p 型導電性ZnO。然而離子佈植的時候可能產生的非本質的缺陷，會妨礙 p 型載子的形成，此可望藉由選擇與氧離子半徑較接近的佈植離子降低此影響。因此離子半徑與氧很接近的氮，不具毒性且在室溫下即為氣體，容易引入。因此本實驗透過濺鍍時在工作氣體中加入氮氣，將氮離子摻雜至ZnO薄膜，探討通入不同比例的氮氣下，最佳的成長條件，藉此製備 p 型ZnO薄膜。

二. 實驗方法

本實驗中採用單靶磁控射頻濺鍍法磊晶成長氧化鋅薄膜在矽及玻璃基板上，靶材採用氧化鋅粉體(99.99%)壓錠燒結製成。薄膜成長條件為在背景壓力小於 2×10^{-5} torr，分別通入不同比例的反應氣體-氮氣後，再通入工作氣體-氬氣，固定工作壓力至40 mtorr，以射頻功率100 W濺射氧化鋅靶材，濺鍍時間為2小時，過程中透過XRD量測找出最佳摻氮成長條件後，改變不同薄膜成長溫度(200 °C、300 °C)，製備氮氧化鋅(ZnO:N)薄膜。

實驗中透過粉末X光繞射分析儀(X-ray diffractometer, SHIMADZU LabX XRD-6000)分析薄膜磊晶方向及結晶性，找出最佳的成長薄膜成長條件在矽(0 0 1)及玻璃基板上，依此條件改變成長溫度，嘗試製備低電阻率的 p 型ZnO薄膜，再透過霍爾量測系統(Hall effect measurement systems, ECOPIA HMS-5000)測量薄膜之電阻率、載子濃度及載子遷移率等特性，探討以在矽(0 0 1)及玻璃基板上改變摻氮濃度成長氮氧化鋅薄膜所呈現之特性。

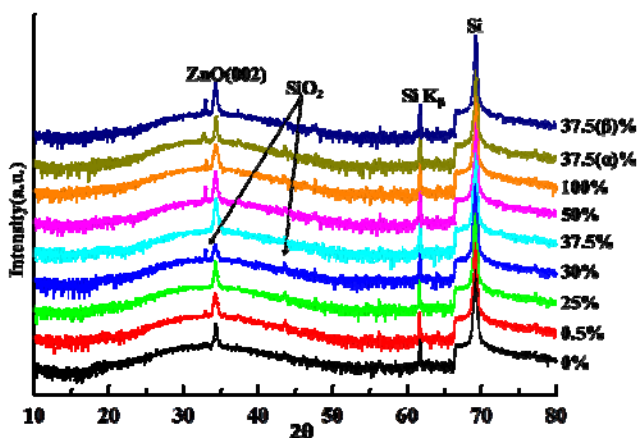
半導體薄膜在量測時會受到蕭特基界面(Schottky barriers)的影響，在霍爾量測上會產生極大的誤差，為了消除蕭特基能障，本實驗採用真空蒸鍍法進行合金接點製作。由Leonard J.Brillson[7]等人研究得知，在 p 型ZnO薄膜鍍上Ni-Au接點， n 型ZnO薄膜鍍上Al-Pt接點，可造成歐姆接觸(ohmic contacts)，本實驗先在膜上以蒸鍍鍍上Ni或Al後，再利用直流濺鍍機濺鍍上Au或Pt，製作好接點再進行霍爾量測。製作Ni-Au或Al-Pt接點前後，電流-電壓曲線變化如圖一所示。



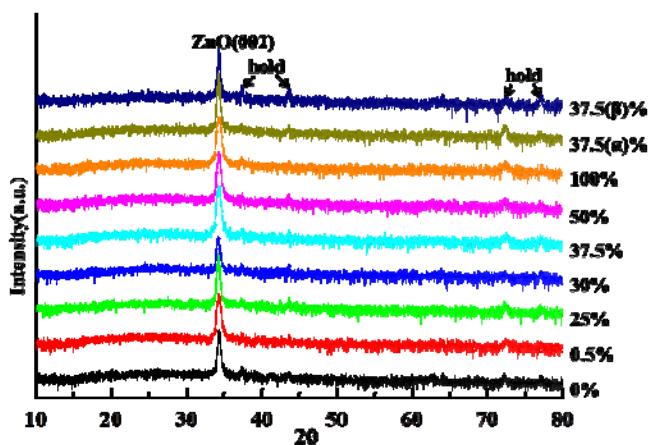
圖一. ZnO:N薄膜成長於200 °C、300 °C的矽(0 0 1)基板之I-V曲線圖

三. 結果與討論

為了瞭解分別通入不同比例的反應氣體-氮氣後，對 ZnO 薄膜的電性影響，第一步我們透過粉末 X 光繞射儀量 (XRD) 觀察其結晶特性與磊晶方向。測量結果發現，無論成長於矽 (0 0 1) 基板或是玻璃基板，ZnO:N 薄膜 (0 0 2) 的成長方皆平行於基板表面，顯示 ZnO:N 薄膜沿 *c* 軸有擇優成長取向。比較成長於矽 (0 0 1) 基板之薄膜，發現在摻氮 15 mtorr (37.5%) 下，相對於 Si (0 0 4) K_{β} 有最大的相對強度 (6.7)，顯示在此氣氛下 ZnO:N 薄膜成長在矽基板上具有最佳的結晶性；相較下，成長在玻璃基板上的 ZnO:N 薄膜之 XRD 繞射強度對於通入不同氮氣比例的變化較不明顯，其中通入氮氣 10 mtorr (25%) 下有絕對強度 (1306)，如圖二、圖三所示。



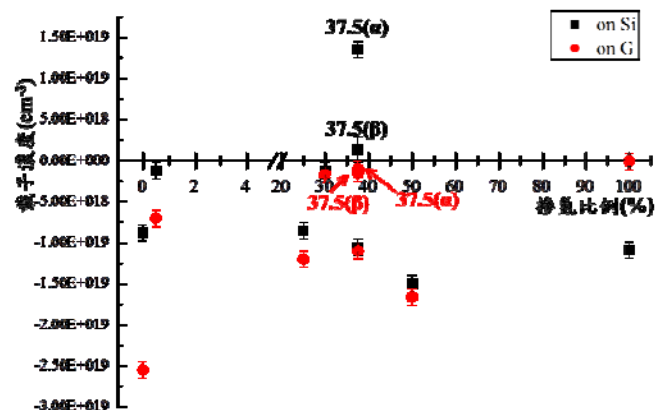
圖二. 不同摻氮比例下 ZnO:N 成長於矽基板上之 XRD 數據



圖三. 不同摻氮比例下 ZnO:N 成長於玻璃基板上 XRD 數據

我們利用霍爾量測系統量測 ZnO:N 薄膜分別成長於矽 (0 0 1) 與玻璃基板上之電阻率、載子濃度以及載子遷移

率的變化，結果如表一及表二所示，從表中得知，在室溫下成長溫度，所製備的樣品都呈現 *n* 型導電性，其中成長於矽 (0 0 1) 基板上，隨著通入氮氣比例增加，載子濃度先降後升，在通入氮氣氣氛為 15 mtorr (37.5%) 時，其 XRD 相對強度最大，且有最小電阻率為 0.370 Ω -cm，此樣品載子濃度為 $1.05 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ；相較長成於玻璃基板之薄膜，隨著通入氮氣，載子濃度均有下降趨勢，在通入氮氣比例在 25% ~ 50% 中電阻率隨著氮氣濃度增加而下降，在摻氮氣氛比例為 37.5%，薄膜的電阻率為 0.267 Ω -cm，雖然其 XRD 絕對強度不是最大，但相差不多，此時載子濃度為 $1.1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 。由以上結果發現，ZnO:N 薄膜以氮氣比例為 30%~40% 間氮氣成長，樣品有較小電阻率及較低 *n* 型載子濃度。據此改變成長溫度 (200 $^{\circ}\text{C}$ 與 300 $^{\circ}\text{C}$) 比較其導電特性。發現在通氮比例 37.5%，高溫成長於矽 (0 0 1) 基板所製備出來的樣品均呈現 *p* 型導電性，其中以成長溫度為 200 $^{\circ}\text{C}$ ，薄膜有最小電阻率 1.28 Ω -cm，此時載子濃度為 $1.35 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 亦明顯比在 300 $^{\circ}\text{C}$ 成長薄膜大一個數量級 ($1.32 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$)。但在此相同條件下，成長在玻璃基板上之薄膜，其載子濃度降低為 $1.52 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ，但仍呈現 *n* 型導電性。在改變薄膜成長溫度條件下，在矽 (0 0 1) 基板上具有明顯的電性改變，可成功製備出 *p* 型 ZnO 薄膜。如圖四所示。



圖四. ZnO 薄膜摻氮比例與載子濃度關係圖，在此載子濃度正值為 *p* 型，負值為 *n* 型，其中樣品成長溫度除 37.5(α) 為 200 $^{\circ}\text{C}$ 、37.5(β) 為 300 $^{\circ}\text{C}$ 外，其餘皆為室溫

基板溫度	摻氮 (%)	ZnO(002) XRD相對強度	電性	電阻率 ($\Omega\text{-cm}$)	載子濃度 ($\times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$)	載子遷移率 ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)
Ambient	0	3.4	N	0.362	-8.79	0.842
Ambient	0.5	2.5	N	3.880	-1.26	1.30
Ambient	25	4.5	N	0.435	-8.53	1.71
Ambient	30	2.0	N	1.810	-1.27	2.77
Ambient	37.5	6.7	N	0.370	-10.5	2.00
200°C	37.5(α)	5.4	P	1.280	13.5	0.368
300°C	37.5(β)	6.4	P	1.680	1.32	3.21
Ambient	50	5.1	N	0.425	-15.0	1.87
Ambient	100	4.7	N	1.730	-10.9	0.975

表一. 不同條件下ZnO:N薄膜成長於矽基板上的特性表(XRD相對強度為ZnO(0 0 2)/Si(0 0 4) K_{β}) (其中樣品成長溫度除37.5(α)為200 °C、37.5(β)為300 °C外，其餘皆為室溫)

基板溫度	摻氮 (%)	ZnO(002) XRD強度	電性	電阻率 ($\Omega\text{-cm}$)	載子濃度 ($\times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$)	載子遷移率 ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)
Ambient	0	896	N	0.505	-25.5	0.669
Ambient	0.5	946	N	1.360	-7.03	0.665
Ambient	25	1306	N	0.452	-12.0	1.22
Ambient	30	420	N	9.040	-1.75	0.396
Ambient	37.5	1226	N	0.267	-11.0	2.15
200°C	37.5(α)	1894	N	5.650	-1.52	0.727
300°C	37.5(β)	942	N	4.570	-1.03	1.34
Ambient	50	1168	N	0.126	-16.6	3.09
Ambient	100	1118	N	6.820	-0.0873	0.632

表二. 不同條件下ZnO:N薄膜成長於玻璃基板上的特性 (其中樣品成長溫度除37.5(α)為200 °C、37.5(β)為300 °C外，其餘皆為室溫)

四. 結論

在實驗中藉由改變氮氫比，探究最適合成長ZnO:N薄膜的條件，藉由XRD觀察其結晶特性與磊晶方向，得到ZnO:N薄膜沿c軸有擇優成長取向，從實驗結果發現在摻氮15 mtorr(37.5%)下，在矽基板上最大的相對強度，顯示在此氣氛下ZnO:N薄膜成長在矽基板上最佳的結晶性，透過霍爾量測分析發現，在此條件下，薄膜有最小的電阻率0.37 $\Omega\text{-cm}$ ，載子濃度為 $1.05 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ；相對在玻璃基板上，在

摻氮氣氛為比例為37.5%時，薄膜的電阻率為0.267 $\Omega\text{-cm}$ ，載子濃度為 $1.10 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 。利用此條件，改變成長溫度(200 °C、300 °C)，在矽基板上可成功製備出p型ZnO薄膜，其中以成長溫度為200 °C，ZnO有較小電阻率及較高的載子濃度，在此氣氛條件下，載子遷移率為 $1.35 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ，但在此條件下，成長在玻璃基板上之薄膜仍呈現n型，載子濃度為 $1.52 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 。

五.參考文獻

1. Schirmer, O. F., and D. Zwingel, (1970) The yellow luminescence of zinc oxide, *Solid State Communications* **8**, 1559.
2. Schirmer, O. F., (1968) The structure of the paramagnetic lithium center in zinc oxide and beryllium oxide, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **29**, 1407.
3. Valentini, A. , Quaranta, F., Rossi, M. and Battaglin, G. (1991) Preparation and characterization of Li-doped ZnO films, *Journal of Vacuum Science & Technology A Vacuum Surfaces and Films* **9**, 286.
4. Kanai, Y. (1991) Admittance Spectroscopy of Cu-Doped ZnO Crystals, *Japanese Journal of Applied Physics, Part1*, **30**, 703.
5. Kanai, Y. (1991) Admittance Spectroscopy of ZnO Crystals Containing Ag, *Japanese Journal of Applied Physics, Part1*, 30, 2021.