

行政院原子能委員會
委託研究計畫研究報告

開發室溫製程 IZTO 之研究

Development of room-temperature process of IZTO film

計畫編號：1062001INER022

受委託機關(構)：國立交通大學

計畫主持人：曾院介 教授

聯絡電話：03-5731898

E-mail address：yctseng21@mail.nctu.edu.tw

研究期程：中華民國 106 年 3 月至 106 年 12 月

研究經費：新臺幣 49 萬元

核研所聯絡人員：陳柏聞

報告日期：106 年 11 月 13 日

目 錄

中文摘要	1
Abstract	2
壹、計畫緣起與目的	3
貳、研究方法與過程	11
一、濺鍍原理	11
二、濺鍍系統	13
三、製備 IZTO 實驗操作流程	14
四、藉由 IZTO 薄膜當電極基材應用於 Co/Pd 之多層膜感測器 實驗操作流程	16
參、主要發現與結論	22
一、在不同鍍膜參數製程條件下 IZTO 之電阻特性	22
二、在不同鍍膜參數製程條件下 IZTO 之光學特性	23
三、在不同鍍膜參數製程條件下 IZTO 之載子濃度特性	24
四、IZTO 透明薄膜電極基材應用於 Co/Pd 之多層膜感測器	25
肆、結論	29
伍、致謝	30
陸、參考文獻	31

中文摘要

本研究開發可撓式基材(PET)之氧化銦鋅錫(Indium Zinc Tin Oxide, IZTO)透明導電薄膜之低溫磁控濺鍍製程，取代傳統 ITO 製程長晶需要加溫至 150~250°C 之高溫製程，用以克服可撓式基材不能超過 150°C 多層鍍膜應用瓶頸。並將 Co/Pd 氫氣感測器鍍於 IZTO 薄膜基材，藉由量測異常霍爾效應電阻(R_{xy})之變化以感測氫氣壓力，探討氫氣感測器特性。實驗製備 $[\text{Co}(t)/\text{Pd}(t)]_n$ 試片， t 為膜厚(nm)， n 為堆疊層數，分別以 $t=1(\text{Co}(1\text{nm})/\text{Pd}(1\text{nm}))$ 且 $n=10(\text{層}), 13, 17, 20$ 等四種試片，探討試片厚度與不同堆疊數材料磁性異向性對氫氣感測能力之變化，再分別以 $t=1, 2, 4$ ， $n=20, 10, 5$ 等試片，探討單層膜厚與異向性對於氫氣感測之影響。實驗結果發現試片厚度參數最為影響氫氣氣體感測能力，1110 試片(10 層 $\text{Co}(1\text{nm})/\text{Pd}(1\text{nm})$)儘管厚度僅為 1120 試片(20 層 $\text{Co}(1\text{nm})/\text{Pd}(1\text{nm})$)的二分之一，但霍爾電阻變化量為其之 11.787 倍。而在有無外加磁場下異向性對感測能力影響，垂直異向性試片在無磁場下有最大之電阻變化量，水平異向性試片則在外加磁場 2700 Oe 有最大之變化量。而與傳統電阻率(R_{xx})變化氫氣感測器比較， R_{xy} 約大於 R_{xx} 變化量一個級數，可證明以 IZTO 基材取代傳統 ITO 基材用來鍍製 Co/Pd 氫氣感測器有其潛在應用價值。

Abstract

In this study, we developed a low temperature magnetron sputtering process for the transparent conductive film of Indium Zinc Tin Oxide (IZTO) of flexible substrate (PET). Up to the process temperature of 150 °C ~200 °C, the transparent conducting properties of traditional ITO crystal growth process were improved. However, the amorphous IZTO film deposited at low temperature has been widely used in flexible substrate (PET) and replacing the traditional ITO film.

In this research, hydrogen pressure was sensed by measuring anomalous Hall effect resistance (R_{hall} , R_{xy}) using IZTO film as electrode substrate. We deposited $[\text{Co}(t)/\text{Pd}(t)]_n$ in two types: 1. Fixed single layer but different stacks ($t=1$ and $n=10, 13, 17, 20$). 2. Total thickness is 40 nm but the different number of interfaces ($t=1, 2, 4$ when $n=20, 10, 5$, respectively) to observe effects of sample thickness, magnetic anisotropic, the number of stacks in hydrogen sensing. The result showed that sample thickness was the primary factor to sense hydrogen. Though the thickness of sample 1110 is half of sample 1120, the resistance response is 11.787 times bigger. In the aspect of magnetic anisotropic, perpendicular magnetic anisotropic (PMA) sample has the higher response without the magnetic field, while in-plane magnetic anisotropic (IMA) samples get the higher response in the higher magnetic field. And to compare with traditional resistivity-type (R_{xx}) sensor, the R_{xy} sensor has one order higher response. It is proven that replacing the traditional ITO substrate with IZTO substrate has the potential application value for plating Co/Pd hydrogen sensor.

壹、計畫緣起與目的

一般傳統電子材料於可見光穿透度及導電性是互相抵觸的，金屬材料導電但不透明，而氧化物材料透明卻不導電。隨著光電應用及產業需求，兼具高可見光穿透度及可導電性的材料特性就變得相當重要^[1]。透明導電薄膜材料需具有高透光、高導電率特性，基本要求在可見光範圍內（波長 380~780 nm）具有 80% 以上透光率，電阻值低於 $10^{-3}\Omega\cdot\text{cm}$ ，而透明導電薄膜大略可分為純金屬膜及金屬氧化物膜兩種。透明導電氧化物(TCO, Transparent Conductive Oxide) 具有高透光性、接近金屬的導電率及半導體特性。TCO 代表性的材料有氧化錫銦 ITO($\text{In}_2\text{O}_3 + \text{SnO}_2$)、氧化銦 In_2O_3 、氧化錫 SnO_2 、氧化鋅 ZnO 等，高透光、高導電加上高的機械硬度和化學穩定性，使能廣泛地應用於觸控面板、液晶顯示器、太陽電池、智慧窗等應用。

TCO 材料中，以 ITO 材料擁有最佳的導電性，並兼具良好的可見光穿透度、耐候性佳以及製程成熟度高，然而隨著 ITO 透明導電薄膜應用的成長，有價格上的壓力^[2,3]，促使廠商試圖研發其他 TCO 材料以取代 ITO。依照目前業界開發 TCO 材料之製作方式可分為乾式鍍膜及濕式塗佈兩種^[4]，乾式鍍膜即是利用濺鍍或蒸鍍的方式將材料製作於基板上，如氧化鋅 ZnO、氧化鋅鋁 AlZnO (Al Doped ZnO)、氧化鋅鎵 GaZnO (Ga Doped ZnO)、氧化鋅銦 InZnO (In Doped ZnO)、氧化鋅鎵銦 InGaZnO ($\text{In}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$)、金屬網格(Metal Mesh)，以及相當熱門的石墨烯(Graphene)；濕式塗佈則是將材料製作成液體狀，利用塗佈機將材料塗佈於基板上，目前開發中的有奈米銀線、液體 ITO、奈米碳管(CNT, Carbon Nanotube)、導電性高

分子等。

氧化鋅 ZnO 之導電材料有穿透度佳、庫存量高、低毒性、穩定性佳、以及價格便宜可降低成本等優點，但純氧化鋅電阻過高，一般會以摻雜微量元素如 In、Al、Ga 等來降低電阻值。氧化銻鋅錫 InZnSnO 與 ITO 同為無機材料，電阻值、光穿透率表現相近，且價格極具吸引力，係目前最被看好的替代方案^[5]。本計畫研究內容將利用真空電漿濺鍍系統，進行一系列氧化銻鋅錫 InZnSnO 薄膜開發，觀察比較其電阻率(Resistivity)、透光率等特性，評估 InZnSnO 薄膜替代 ITO 之可行性。另外，也可以使用 IZTO 薄膜當感測器薄膜之電極基材應用於環境能源氣體感測器開發。

氣體感測器在能源領域永遠是一塊相當熱門的項目，與能源安全與貯存議題相關。目前氣體感測器可先大略分類為電訊號與非電訊號兩類，如圖 1。而其中以電訊號型較為普遍，因其易於整合於工業系統中。又其中材料種類繁多，感測原理千變萬化，如濕氣、應力變形等等。

氣體感測器的性能指標主要有反應性(response)、靈敏性(sensitivity)、選擇性(selectivity)等，另外還有重複性與壽命等參數。而其中的反應性較有共通的定義為 $R-R_0$ 與 $(R-R_0)/R_0$ 兩種，靈敏性強調單位濃度時的反應性，而選擇性則為與其他氣體反應的比值。

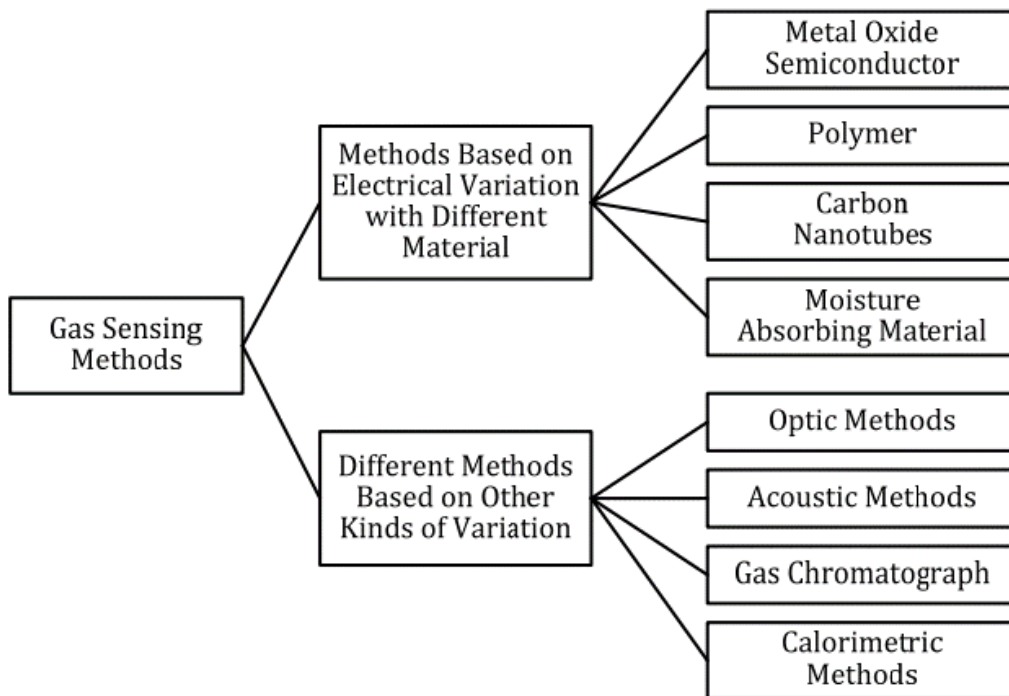


圖 1、氣體感測氣之感測原理分類^[6,7]

感測器材料選擇中，金屬氧化物半導體型感測器為目前主流有商業應用價值，因為製作方法多種、成本較低且有不錯的反應性和敏感性。其中原理為氧化還原反應，氧離子 O^- 與目標氣體作用，使得氧化表面電性產生改變，而量測電阻獲得此電性改變的訊號，藉此得知目標氣體的多寡。

儘管已有廣泛的應用，但金屬氧化物氣體感測器選擇性不佳，且為提高反應性，工作溫度範圍通常為 $200\sim 400^{\circ}C$ ，故低溫感測材料開發與熱電機電整合為熱門之研究^[8,9]。另外氣體感測器的熱門方向還有表面改質^[10]，藉由改變材料表面鍍層或是結構形貌以增加感測反應能力，如圖 2。還有可彎曲式基板為另一熱門，藉由各種不同的製程方式把材料塗佈放置於可彎曲基板上，以期有攜帶式的應

用^[9]。

因金屬氧化物感測器仍有以上諸多限制，故有另一由稀土金屬元素構成之金屬薄膜感測器。以氫氣感測器來說，藉由使用或添加鈀 Pd 稀有金屬元素(α 相)可形成 PdH 相(β 相)，晶格常數由 3.89Å 膨脹 3.7%^[11,12]，且此相會使得電阻率隨之變化^[13]，PdH 相之電阻率與 Pd 和 H 原子的比例關係如圖 3(a)，藉此原理即可得知氫氣之濃度，隨通入氫氣將使電阻上升(圖 3(b))，故 Pd 金屬做為氫氣感測器有良好之氫氣選擇性優勢。

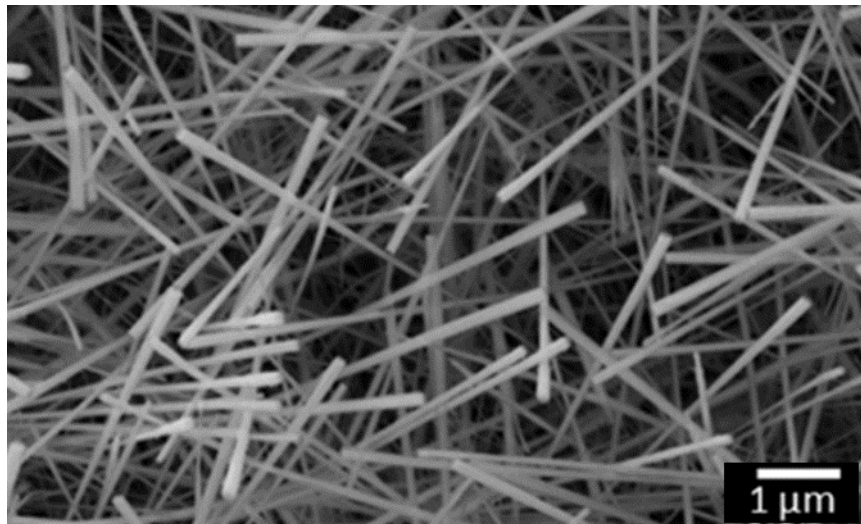


圖 2、表面金屬氧化物感測器 WO_3 之奈米結構^[8]

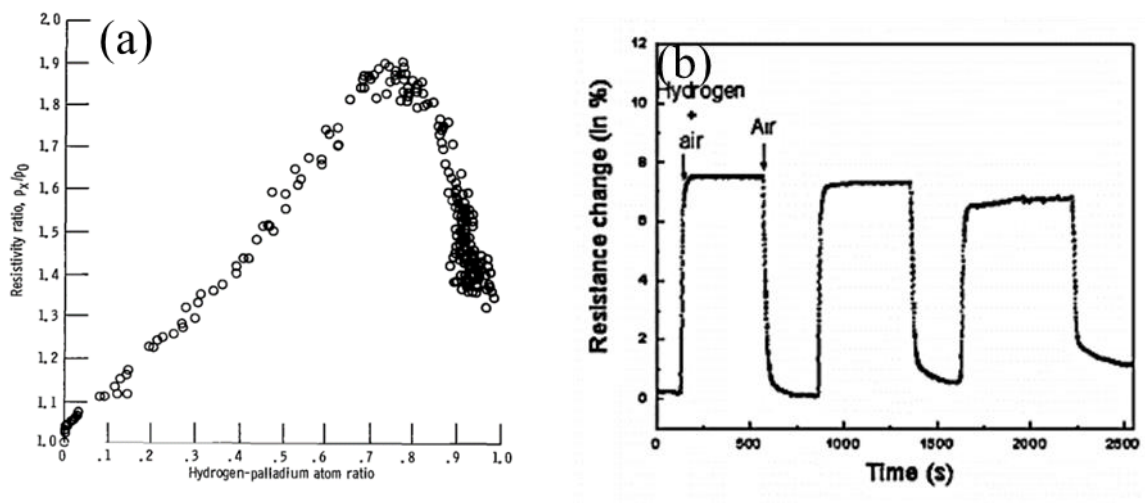


圖 3、PdH 形成之電性變化(a)電阻率比例對 $Pd_{1-x}H_x$ 濃度變化圖

[13]。；(b)200nm Pd 基板退火 $600^{\circ}C$ 隨時間對氫氣之反應[14]

Pd 金屬元素有良好之儲氫能力，且對氫氣有催化性，能使氫氣分子解離為氫離子，進而形成 PdH 相。儘管如此，Pd 元素對氫氣的親和力極強，吸脫附時會有延遲現象，反應時間較長，故在應用上會添加其他元素形成合金，雖然反應性些許降低，但在吸脫附擁有較線性之變化，反應時間也能縮短，以利於穩定氣體偵測[15]。

故本實驗旨在發展新型態感測機制之氫氣感測器，引入磁性元素與 Pd 元素產生 spin-orbital interaction，當氫氣導入即可間接影響而產生磁性變化，故藉由量測自旋散射(spin-scattering)現象即可得知氫氣濃度資訊。

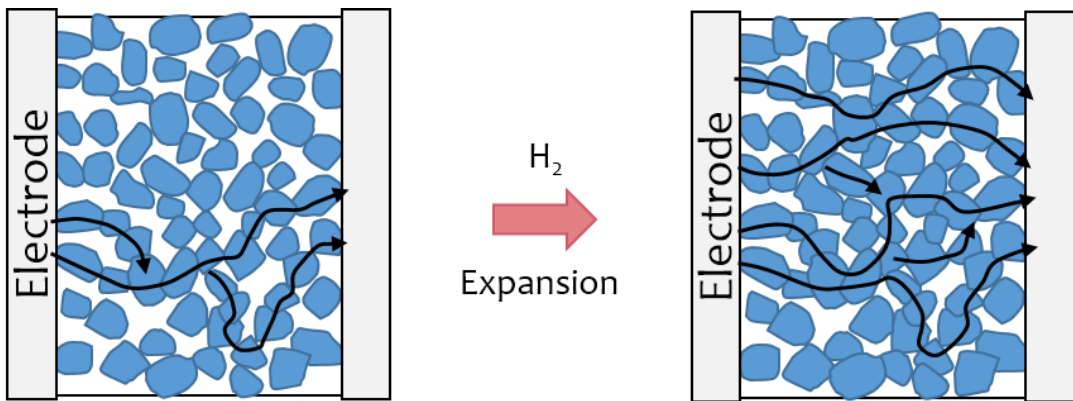


圖 4、Pd 奈米顆粒構成非連續之電流通道示意圖

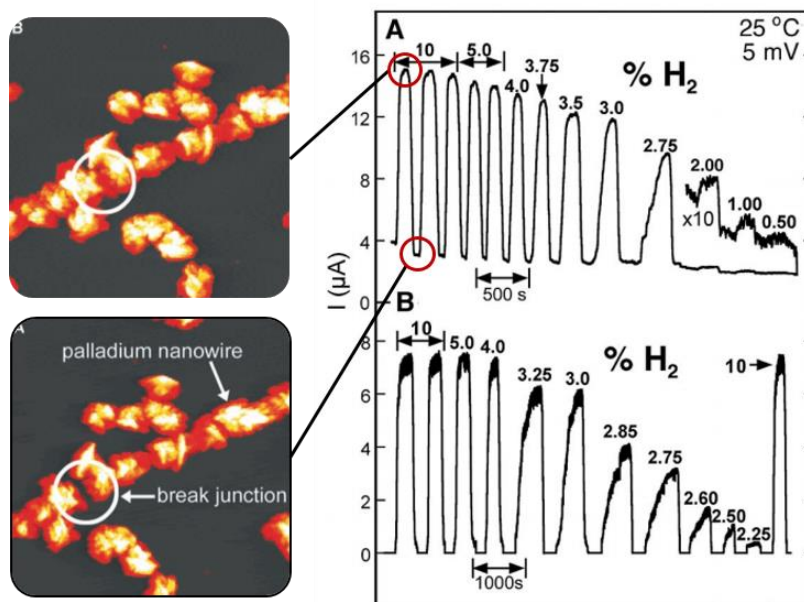
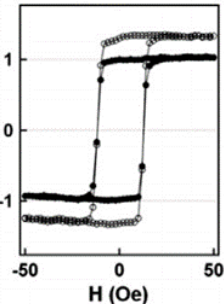
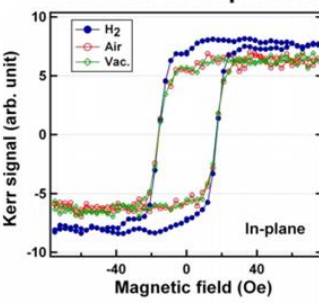
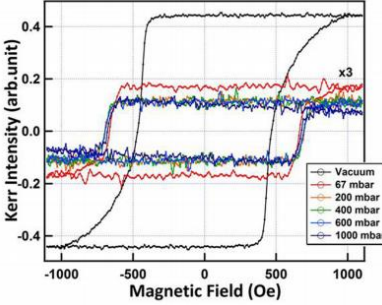
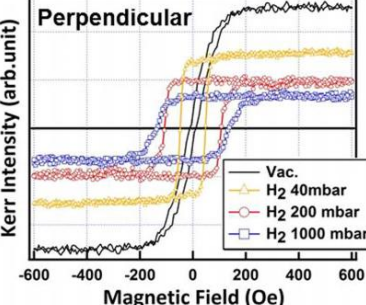
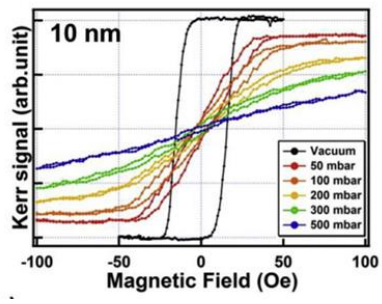
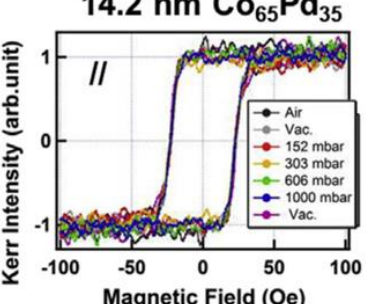


圖 5、Pd 非連續奈米顆粒線感測器實例

鈀(palladium, Pd)長年在能源材料領域受到廣泛的應用，其中，鈀之合金磁性薄膜在氫氣下阻值變化。因其有良好之吸附、催化和貯存能力，可貯存自己百倍體積的氫氣。經由文獻已知，此系統的磁性質會在通入氫氣之後發生變化^[19-24]。薄膜可為合金、雙層、三層和多層，但對氫氣的反應也不盡相同，整理為下表 1。

本實驗材料選用 Co 與 Pd 元素，因 Pd 元素利於催化 H₂ 使之分解為 H 離子，而 Co 與 Pd 間有強的 spin-orbital interaction，希望藉由 H₂ 引入使 Co 電子能帶對稱性受到改變，進而影響其磁性質。薄膜結構選擇 Co/Pd 之多層膜，因 Co 與 Pd 介面可產生垂直之異相性^[16,17,18]，故改變膜厚與堆疊數，即可得知氫氣吸附對不同磁異向性薄膜所造成的影響。

表 1、各類 CoPd 薄膜磁性質對氫氣的反應

<p style="text-align: center;">Pd/Co</p>  <p style="text-align: center;">PdCo 雙層膜^[25]</p> <p style="text-align: center;">Pd(30ML)/Co(30ML)</p>	<p style="text-align: center;">Pd/Co/Pd-as deposited</p>  <p style="text-align: center;">PdCo 三層膜</p> <p style="text-align: center;">Pd (5nm)/Co(4nm)/Pd(5nm)</p>
 <p style="text-align: center;">CoPd 多層膜^[27]</p> <p style="text-align: center;">[Co(0.5nm)/Pd(3nm)]₁₂</p>	<p style="text-align: center;">Perpendicular</p>  <p style="text-align: center;">CoPd 合金^[28]</p> <p style="text-align: center;">Co₁₄Pd₈₆ (14 nm)</p>
<p style="text-align: center;">10 nm</p>  <p style="text-align: center;">CoPd 合金^[29]</p> <p style="text-align: center;">Co₅₀Pd₅₀ (10nm)</p>	<p style="text-align: center;">14.2 nm Co₆₅Pd₃₅</p>  <p style="text-align: center;">CoPd 合金^[30]</p> <p style="text-align: center;">Co₆₅Pd₃₅(14.2nm)</p>

貳、研究方法與過程

一、濺鍍原理^[31]

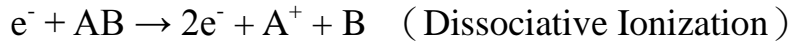
所謂濺鍍，是以高能量之粒子轟擊靶材，使固體原子或分子從表面射出，而沈積在基板表面形成薄膜之現象。常用的直流濺鍍法是在一真空腔體環境下，將靶材接至負電壓使兩電極間產生 1~2kV 電壓差，然後通入惰性氣體(如氬氣 Ar)，在電場的作用下，使氣體游離，而帶有正電的離子經由電場的加速作用去轟擊靶材表面，正離子經由能量轉移將靶材粒子擊出，同時也釋放出二次電子，二次電子受電場作用而與正離子逆向高速進入電漿中，進而使電漿中之中性氣體(如 Ar)電離，此時亦產生輝光放電(Glow Discharge)光。電漿能夠一直持續輝光放電，是因為在腔體內持續進行一連串的反應，如離子化(Ionization)、解離(Dissociation)、激發(Excitation)、復合(Recombination)及電荷轉移(Charge Transfer)等。這些反應必須在適當的氣壓和電壓操作範圍內才能持續發生，如果氣壓太高，也就是氣體過多，粒子間的平均自由路徑縮短，造成粒子碰撞頻率增加，此時電子與離子無法得到足夠的能量，電漿無法產生；如果氣壓太低，單位體積內的電子和離子的數量太少，沒有足夠的帶電粒子，電漿也無法產生。

下列為較常見之電漿反應式：

(1) 離子化 (Ionization)：電子撞擊中性物種產生「離子-電子」對。



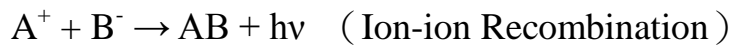
(2) 解離 (Dissociation)：高能電子將分子中的鍵結打斷，形成自由基。



(3) 激發 (Excitation)：中性物種吸收能量，能階由基態上升至激發態。



(4) 結合反應 (Recombination)：正電荷與負電荷中和，並釋放出能量。



(5) 電荷轉移 (Charge Transfer)：電荷之間的交換。



濺鍍有下列幾項優點：1.元素、合金及化合物靶材均可使用；2.可提供大面積濺鍍源；3.可作反應性濺鍍 (Reaction Sputter) 沈積。磁控濺鍍法是目前最普遍採用的濺鍍方式，係在靶材背面安裝磁鐵，使靶材表面中心至邊緣間產生平行的磁場，可將靶材表面擊出之二次電子因磁場作用，讓電子運動軌跡變長，造成氣體解離率提高進而提升電漿密度，因此可在較低壓力下進行輝光放電，濺鍍速率也可大幅提升。

一般的透明導電薄膜沈積方式有射頻磁控濺鍍法 (Radio Frequency Magnetron Sputtering)、直流磁控濺鍍法 (Direct Current Magnetron Sputtering) 等。其中直流磁控濺鍍法具有較高的濺射率，故現在大多數的濺鍍製程以直流磁控濺鍍法為主。然而使用直流磁控濺鍍沈積金屬氧化物，會面臨電漿不穩定、電弧放電 (Arc

Discharge)、高沈積溫度及靶材毒化 (Target Toxication) 等問題，而脈衝電源技術是目前解決此問題最有效的方法。主要是脈衝磁控濺鍍 (Pulsed Magnetron Sputter) 具有以下特點：1. 防止靶材毒化；2.防止電荷累積；3.消除電弧問題；4.可沈積氧化膜和絕緣膜；5. 相同的平均功率輸入下，脈衝磁控濺鍍產生較高電漿密度；6.平均電子溫度低等優點。而本研究之製程係採用具導電性之氧化銦鋅錫 IZTO 等靶材，運用直流磁控濺鍍時沒有靶材毒化等上述問題。

二、濺鍍系統

本實驗所使用之鍍膜裝置，靶材為陰極，腔體為陽極，採用氧化鋅銻 InZnSnO (In_2O_3 wt 5% + ZnO wt 20% + SnO_2 wt 75%)、氧化錫銦 ITO (SnO_2 wt 10% + In_2O_3 wt 90%) 合金靶材，其直徑為 3 英吋。鍍膜的真空腔體為不銹鋼材質，尺寸為直徑 32 cm × 高度 40 cm，腔壁有 2 個觀景窗，供氣管路可充入反應氣體氬氣 Ar、氧氣 O_2 。電阻加熱器在真空爐內可預先加熱玻璃樣品，熱電偶溫度計測量空間溫度。2 片 B270 清玻璃 (30mm × 30mm × 1mm) 樣品放在可旋轉載台上，與靶材距離為 8 公分。其他重要組件如下：

- (1) 電源供應器：AE(ADVANCED ENERGY) MDX-1K，直流 1kW；
- (2) 真空幫浦系統：機械油幫浦及渦輪幫浦 (Turbo Pump 及 PFEIFFER BALZERS TCP380 Power Supply) 組合；
- (3) 真空計：GP(GRANVILLE-PHILLIPS) 307 Vacuum Gauge Controller 及 Convection + GP Ion Gauge 真空計的組合；

- (4) 氣體流量控制器：MKS Multi Gas Controller 647C，調控 Ar、O₂ 進氣量，以控制鍍膜時之真空壓力；
- (5) 冰水機：FIRSTEK CF-50，冷卻靶材用。

三、製備 IZTO 實驗操作流程

濺鍍實驗操作流程及注意事項如下所示：

- (1) 開機前確認壓縮空氣已具備~1Kgf/cm²；鍍膜用 Ar、O₂ 氣體壓力>2Kgf/cm²；
- (2) 開機前確認周邊設備及電源皆備齊；
- (3) 打開鍍膜機台下方 4 個電源開關，由左向右(順序為 1→4)向上撥為 ON。#1:總電源，#2:機械油幫浦及周邊設備電源，#3:加熱器及控制器電源，#4: 搭配渦輪幫浦外加 2 個小散熱風扇電源；
- (4) 升起腔體上蓋，須留意 O-ring 是否突起或掉落腔內→放置鍍膜基材(如清玻璃)→遮板到位(遮住基材)→用三用電錶確認靶材勿與腔體短路→確認 O-ring 清潔度及是否到位(禁止用粗砂紙清潔上蓋板 O-ring 封真空處)→遮蔽內腔體之鋁箔不要太突出以免無法蓋緊上蓋；
- (5) 腔體上蓋下降到位→腔體洩氣閥關閉→抽氣管路閥門黃色旋鈕轉到 OPEN 位置(渦輪幫浦旁邊) →慢慢旋轉黑色大圓盤打開抽氣閥門→真空 < 8x10⁻²torr，渦輪幫浦電源 ON；

- (6) 加熱前確認冰水機已啟動，目前設定 20°C，溫度設定太低水管表面容易產生凝結水。打開旋轉載台下方之散熱風扇電源，腔體上蓋旁散熱風扇及空調出風口下方之導風紙板到位(加熱溫度>150°C 或有需求時，防止 O-ring 過熱)；
- (7) 真空度 $< 1 \times 10^{-4}$ torr 進行加熱，設定加熱器溫度(如 250°C) → 直到基底真空(Base Pressure) $< 1 \times 10^{-5}$ torr 才可以進行鍍膜作業；
- (8) 打開進氣閥門(Ar、O₂)，抽氣體管路→打開氣體流量控制器(MKS)，設定氣體流量；
- (9) 打開鍍膜電源供應器(如定功率 Power)，設定輸出功率(如 100W) →清潔靶材(如 3 分鐘)，記錄電壓、電流→打開載台旋轉按鈕開關(轉速設定如 rpm10)；
- (10) 移開基材上方之遮板，開始鍍膜；
- (11) 鍍完膜→關鍍膜電源→關氣體流量計→關載台旋轉開關→關加熱器(加熱器設為 10°C) →關進氣閥門(Ar、O₂)→關黑色大圓盤抽氣閥門→抽氣管路閥門黃色旋鈕轉到 CLOSE 位置(防止機械油幫浦油倒灌至渦輪幫浦)→等待溫度降至室溫才可開爐取鍍膜樣品，或下次鍍膜前再拿取。是否清爐，視需求而定；

(12) 關鍍膜機台下方 4 個電源開關，由右向左往下撥為 OFF→打開抽氣管路閥門黃色旋鈕旁黑色洩氣閥，將金屬抽氣軟管內氣壓洩至大氣(防止機械幫浦油倒灌至金屬軟管及渦輪幫浦)後再關閉洩氣閥→關冰水機電源。腔體儘量保持負壓，以防水氣進入，可縮短下次鍍膜作業時間。

四、藉由 IZTO 薄膜當電極基材應用於 Co/Pd 之多層膜感測器實驗 操作流程

(1) 實驗流程圖

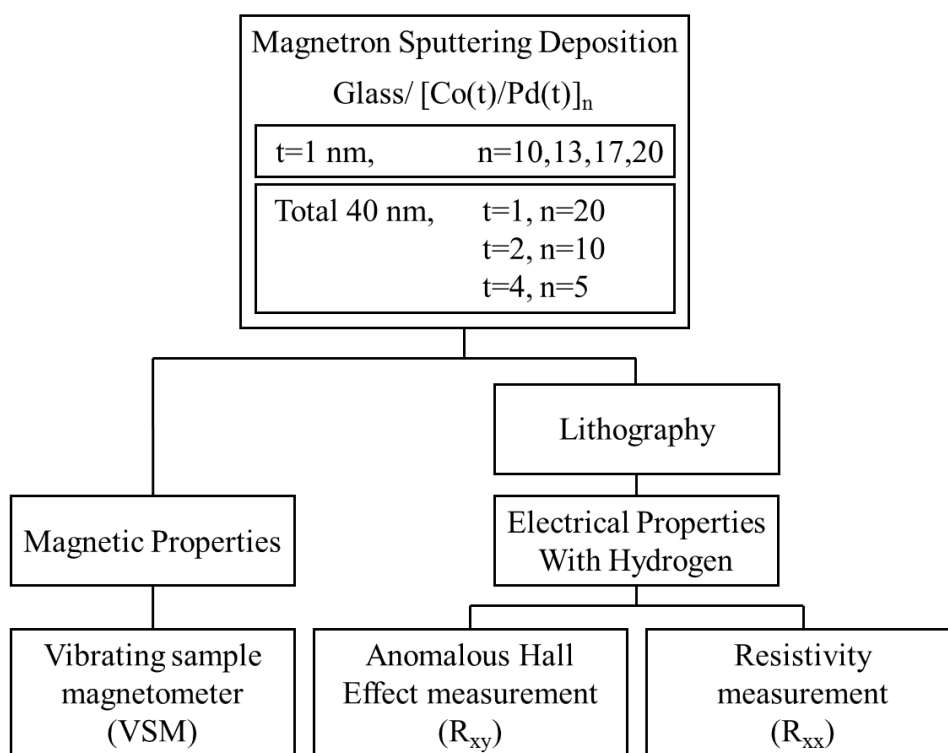


圖 6、實驗流程圖

(2) 實驗流程簡述

本實驗濺鍍系統背壓為 1×10^{-7} Torr，濺鍍距離為 20 cm，試片可經由 Loadlock 進入腔體，故主腔體不需要破大氣。使用質流控制器與蝴蝶閥控制工作之壓力。Co 鍍膜使用 DC 電源供應器，工作功率為 25W；而 Pd 鍍膜使用 RF 電源供應器，工作功率為 20W，工作壓力皆為 5×10^{-3} Torr，工作溫度為常溫。濺鍍後之試片一部分使用 VSM 量測其磁性質，另一部分 Lift off 出 Hall bar 之圖型以進行電性量測。量測環境在一密閉之腔體，背壓為 1×10^{-3} Torr，可外加磁場最高到 4000 Oe，電訊號經由 Feedthrough 連出腔體。本實驗使用真空磁控濺鍍系統製備試片。其為物理氣相沉積(PVD)之一種，原理為在靶材施以負電壓，而試片載台施以正電壓電場，再通以微量氣體(如 Ar)，氣體的價電子會因此電場而游離，形成正電氣體離子與負電子。正電氣體離子因電場加速撞擊靶材，靶材原子受到撞擊獲得能量使得脫離靶材附著於欲鍍試片上，如圖 7(a)。

在靶材下方置入兩組磁極相反之同心圓磁鐵，故靶材之表面會有向心方向之磁力線(圖 7(b))。而當正電氣體離子撞擊靶材同時會擊出二次電子，此電子的行徑方向受到表面磁場作用，而部分電子會受羅倫茲力(Lorentz force)而往靶材撞擊，藉此又產生更多二次電子。此連鎖反應會發生在磁控濺鍍靶材上的一特定半徑的圓上，如圖 7(c)，使撞擊效率提升，進而使濺鍍速率提升。之羅倫茲力而進行特定半徑之圓周運動。

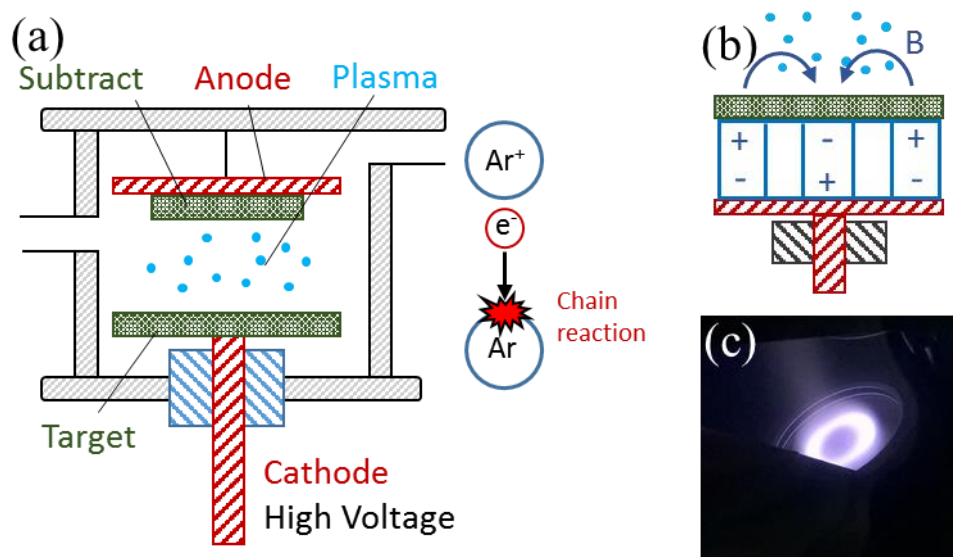


圖 7、濺鍍示意圖(a)濺鍍腔體與原理示意圖，(b)磁控濺鍍槍內部之磁鐵構造示意圖，(c)濺鍍時之電漿輝光，可見電子移動受表面磁場之羅倫茲力而進行特定半徑之圓周運動

(3)黃光微影製程

本實驗試片之圖樣是藉由 Lift off 法製程製得，如示意圖 8。在欲鍍之試片上先用旋轉塗佈法上光阻，光阻型號為 FH6400，接著在 90°C 烘烤 90s 進行軟烤。完成後進行曝光，光源為 1000W 之 NUV (Near Ultraviolet, 300-400nm)，曝光時間 3 秒，間距 80 μ m。曝光後進行顯影，顯影劑為 FHD5，顯影時間 20s，接著浸水進行定影。定影後使用光學顯微鏡確認顯影品質，之後進行 120°C 3min 的硬烤。此時試片上即有光阻之圖案，接著置入進行濺鍍腔體進行濺鍍製程。

鍍膜製程後，使用丙酮(acetone)與異丙醇(IPA)清洗去除試片表面之光阻，同時去除光阻上之鍍膜，留下欲鍍之圖案即完成。

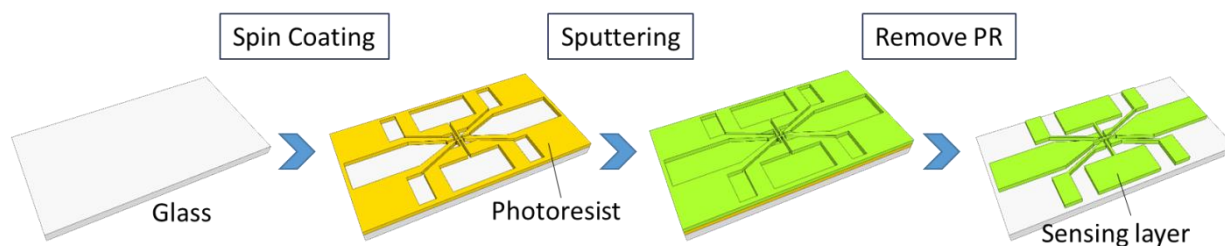


圖 8、Lift off 製程示意圖

(4) 量測及分析儀器

(a) 震動樣品磁力計

我們由 VSM 獲得試片室溫之水平、垂直磁性質。其原理為放置試片於一磁場中，試片周圍擁有感應線圈，並使試片做 z 方向之正弦波運動。試片受磁場磁化而運動使磁力線變化，感應線圈因此產生感應電壓，且此電壓與材料磁矩(Magnetic moment)成正比。因此施加隨時間變化之不同磁場，即可獲得材料之遲滯曲線。

(b) 真空磁場電性量測系統

本實驗電性量測使用實驗室自製腔體系統，圖 9(a)。真空腔體背壓為 1×10^{-3} torr，電磁鐵極限磁場大小為 40000Oe，氣體經由分流管，可經過質流控制器或是直接通入腔體，分別對應不同氣壓做調整。

電訊號施加與量測使用 Keithley 2400 經由 feedthrough 進入腔體，腔體內使用通用型 3.5mm AUX4 極轉接頭(圖 9(b))連接快拆型試片載台，在其焊上導線以量測有圖型之試片的電訊號，之後放入腔體磁鐵中央(圖 9(c))。導線連接前後端為施加電流，電流大小為 5 mA。量測系統由 Labview 軟體自製之操作介面控制，可設定施加試片電流與電磁鐵磁場大小、等待時間與量測間距。

對於試片與導線連接的細節，試片放置於載台上後，導線經由銀膠(TED PELLA, Leitsilber 200 Silver Paint)連接於試片上，垂直立於磁鐵之間使磁場垂直於膜面。導線連接垂直電流方向以量測霍爾電阻(R_{Hall} , R_{xy})；連接平行電流方向則量測電阻率(R_{xx})，如示意圖 10(a)與(b)。如此一來即可在腔體內通入氫氣，同時能夠量測 R_{xy} 與 R_{xx} 為氫氣濃度的變化。而詳細的 Hall bar 圖型規格如圖 10(c)所示。

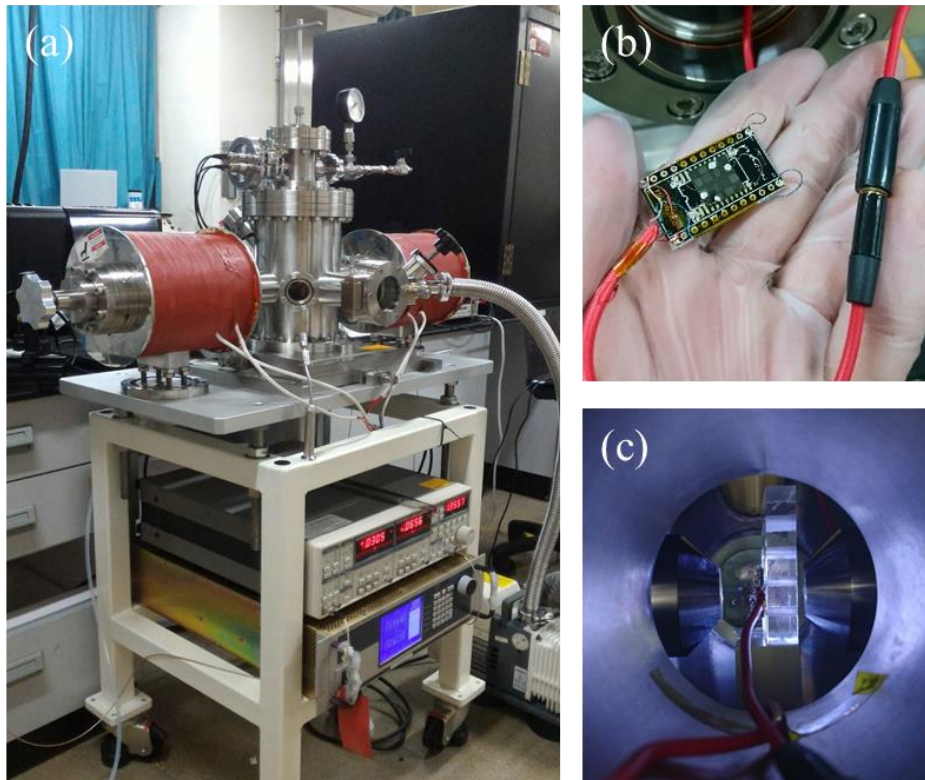


圖 9、量測腔體照片(a)主腔體外觀，(b)試片載台導線的連結，(c)試片於腔體內量測

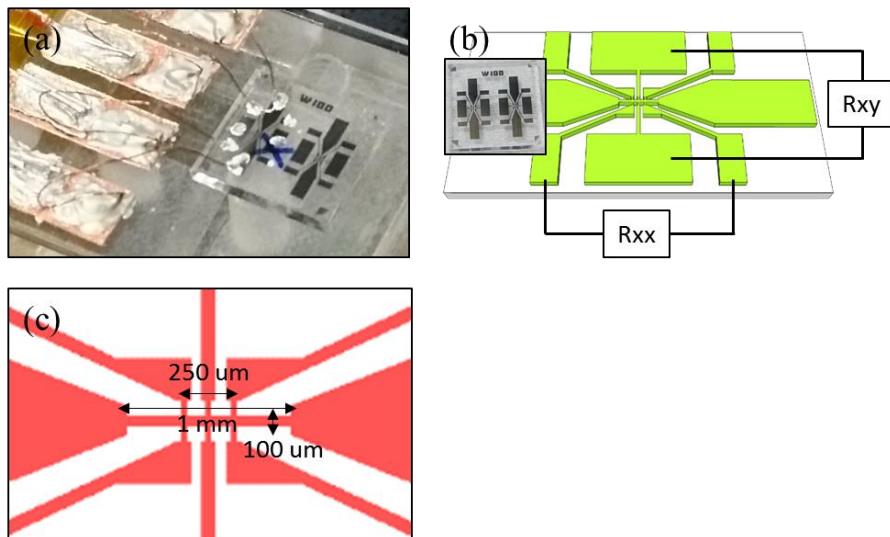


圖 10、試片導線連接配置(a)試片於載台上由銀膠連結試片，(b)量測 R_{xy} 與 R_{xx} 時的線路配置，(c)Hall bar 的尺寸大小

參、主要發現與結論

一、在不同鍍膜參數製程條件下 IZTO 之電阻特性

#	base (10^{-6} torr)	加熱 溫度 ($^{\circ}\text{C}$)	鍍膜 真空 (m torr)	鍍膜 時間 (sec)	鍍膜 功率 (W)	片電阻 (Ω/\square)	電阻率 (10^{-4} $\Omega\text{-cm}$)	鍍率 (nm/sec)
1	3.4	237	2.5	200	150	32.875	11.26	1.71
2	6.2	240	2.5	300	100	30.84	10.38	1.12
3	4.5	229	2.5	400	75	21.82	7.81	0.90
4	3.4	226	2.5	600	50	17.795	6.66	0.62
5	3.9	225	2.5	840	35	16.215	6.51	0.48
6	5.8	240	1.5	400	75	18.585	7.09	0.95
7	3.1	240	2.5	400	75	17.165	5.99	0.87
8	3.7	240	5	400	75	14.705	4.96	0.84
9	3.7	240	7.5	400	75	17.05	5.44	0.80
10	7.5	240	10	400	75	31.185	9.50	0.76
11	6.7	238	5	800	75	5.8875	4.19	0.89
12	7.4	237	5	600	75	8.2205	4.43	0.90
13	4.7	233	5	200	75	39.205	6.32	0.81
14	3.5	200	5	400	75	76.46	23.62	0.77
15	4.6	150	5	400	75	64.325	27.19	1.06
16	8.5	100	5	400	75	144.85	53.88	0.93
17	7.4	24	5	400	75	236.5	100.23	1.06

二、在不同鍍膜參數製程條件下 IZTO 之光學特性

#	base (10^{-6} torr)	加熱 溫度 ($^{\circ}\text{C}$)	鍍膜 真空 (m torr)	鍍膜 時間 (sec)	鍍膜 功率 (W)	電阻率 (10^{-4} $\Omega\text{-cm}$)	薄膜 厚度 (nm)	可見光 穿透率 (%)*
1	3.4	237	2.5	200	150	11.26	342.6	83.71
2	6.2	240	2.5	300	100	10.38	336.6	83.51
3	4.5	229	2.5	400	75	7.81	358.1	84.51
4	3.4	226	2.5	600	50	6.66	374.3	84.81
5	3.9	225	2.5	840	35	6.51	401.6	84.84
6	5.8	240	1.5	400	75	7.09	381.3	84.15
7	3.1	240	2.5	400	75	5.99	348.9	84.72
8	3.7	240	5	400	75	4.96	337.5	83.77
9	3.7	240	7.5	400	75	5.44	319.3	84.73
10	7.5	240	10	400	75	9.50	304.6	84.41
11	6.7	238	5	800	75	4.19	712.1	81.65
12	7.4	237	5	600	75	4.43	539.3	82.97
13	4.7	233	5	200	75	6.32	161.1	86.59
14	3.5	200	5	400	75	23.62	308.9	83.32
15	4.6	150	5	400	75	27.19	422.8	81.05
16	8.5	100	5	400	75	53.88	372.0	82.31
17	7.4	24	5	400	75	100.23	423.8	67.57

*可見光穿透率：380~780nm 穿透率平均值。

三、在不同鍍膜參數製程條件下 IZTO 之載子濃度特性

#	base (10^{-6} torr)	加熱 溫度 ($^{\circ}\text{C}$)	鍍膜 真空 (m torr)	鍍膜 時間 (sec)	鍍膜 功率 (W)	Hall mobility ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)	Concentration ($10^{20}/\text{cm}^3$)	電阻率 (10^{-4} $\Omega\cdot\text{cm}$)
1	3.4	237	2.5	200	150	11.87	6.31	8.52
2	6.2	240	2.5	300	100	12.00	6.13	8.57
3	4.5	229	2.5	400	75	14.65	7.28	5.90
4	3.4	226	2.5	600	50	16.40	6.32	6.04
5	3.9	225	2.5	840	35	15.60	6.12	6.57
6	5.8	240	1.5	400	75	17.15	6.11	5.98
7	3.1	240	2.5	400	75	17.15	7.26	5.07
8	3.7	240	5	400	75	19.95	6.73	4.66
9	3.7	240	7.5	400	75	19.00	6.04	5.45
10	7.5	240	10	400	75	14.15	4.59	9.63
11	6.7	238	5	800	75	23.20	6.37	4.25
12	7.4	237	5	600	75	22.30	6.16	4.56
13	4.7	233	5	200	75	16.95	6.02	6.13
14	3.5	200	5	400	75	7.77	3.78	21.35
15	4.6	150	5	400	75	6.59	3.29	28.89
16	8.5	100	5	400	75	5.38	2.08	55.80
17	7.4	24	5	400	75	2.06	2.79	110.95

四、IZTO 透明薄膜電極基材應用於 Co/Pd 之多層膜感測器

霍爾電阻隨氫氣變化的特性，我們直接使用 Hall bar 圖形做為氫氣感測器試片，有別於傳統電阻式感測器沿電流方向量測之電壓差以得知線電阻(R_{xx})，並量測霍爾電壓以獲得霍爾電阻(R_{Hall} , R_{xy})。試片通以不同壓力之氫氣 5 分鐘並待訊號穩定後，開啟幫浦抽離氫氣，讓試片回復到先前狀態以觀察其重複性，並且觀察施加在垂直方向磁場對於此異常霍爾效應型感測器之影響。圖 11(a-d)為 1120、1117、1113、1110 試片分別通以 60、160、360、560 Torr 壓力氫氣對時間的霍爾電阻變化量，可以看到大體上氫氣壓力越高，電阻變化越多。另外可明顯看出隨著堆疊層數降低，訊噪比(SNR)提高了，其原因可歸功於霍爾電阻的提升，試片厚度與霍爾電阻呈反比關係。分析圖 11(a-d)之數據，如繪製個別試片霍爾電阻變化量對 10 為底對數(Logarithm)之氫氣壓力，可得到線性關係，如分別依不同磁場繪製則得圖 12(a-d)。此線性方程式可由以下表示：

$$\Delta R_{xy} = S \times \log P + K$$

ΔR_{xy} 為霍爾電阻變化量， P 為氣體之壓力， S 定義為敏感度 (Sensitivity)，此即為圖中各線之斜率，意即通以單位壓力氣體時電阻的變化量， S 項越大代表對於氣體反應越好，對於不同氣體壓力

越敏感。而 K 為常數項，在此處與理論極限最低感測壓力有關。

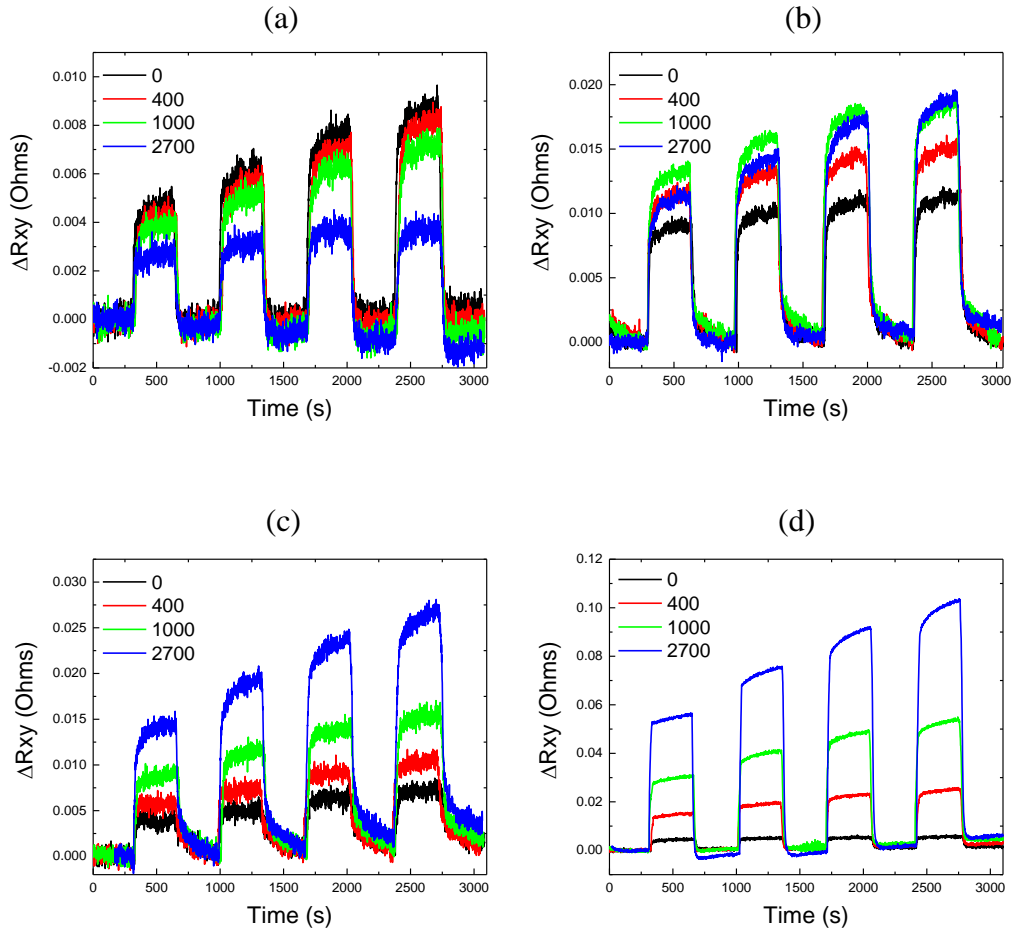


圖 11、相同單層膜厚的霍爾電阻隨時間在不同氫氣壓力之變化

(a)1120, (b)1117, (c)1113, (d)1110 等 4 種試片，壓力分別對

應為 60、160、360 與 560 Torr

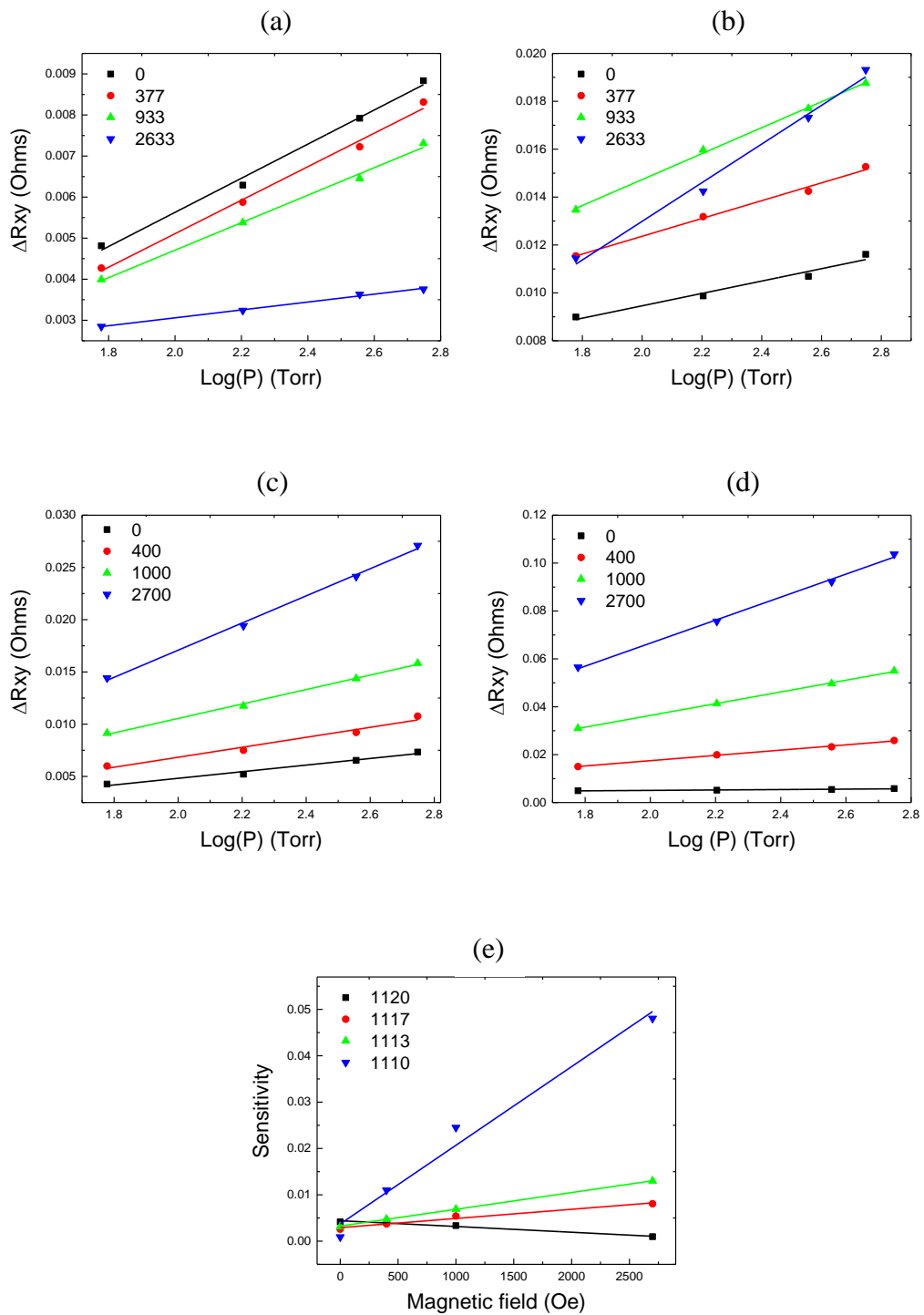


圖 12、相同單層膜厚的霍爾電阻隨不同氫氣壓力之變化(a)1120，
 (b)1117，(c)1113，(d)1110 等 4 種試片，(e)試片在不同磁場下
 的敏感度

由此可知，試片厚度對於電阻變化為最重要的參數，會明顯影響感測器之反應性，而數據顯示最薄的 1110 試片有最好之電阻變化量。另外值得一提為霍爾電阻變化量大小與外加垂直磁場的關係，在 1110 與 1113 水平異向性區域，施加磁場與電阻變化成正比關係，但垂直異向性的 1120 試片則在無磁場時有最大之變化量。此轉變之趨勢得從觀察介於垂直與水平異向性間之 1117 試片而得知，從水平異向性的少推疊數到多堆疊數，2700 Oe 之最高磁場反應量在 $n=17$ 時趨勢改變，60 Torr 反應變化量降低與 400 Oe 相等，而在 560 Torr 與 1000 Oe 相等。推測垂直異向性的出現先讓高磁場下的變化量降低，如垂直異向性持續增高，則依順序中低磁場下的反應變化量隨著降低，而與無磁場之變化量交會。觀察無磁場之變化量隨著垂直異向性的增高而增大，因此可知垂直異向性越大，無磁場之反應量也越大。

故在同單層厚度但不同推疊數的 1120, 1117, 1113, 1110 試片，可以得到兩個結論：1. 試片厚度劇烈影響霍爾電阻反應變化量，試片越薄氣體反應越好；2. 垂直異向性試片在無磁場時表現最好，而水平異向性試片在磁場下表現更好。

肆、結論

使用真空磁控濺鍍 IZTO 薄膜的鍍製，得到薄膜厚度 712.1nm 時，擁有最佳片電阻 $5.89\Omega/\square$ 及電阻率 $4.19 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$ ，其可見光穿透率為 81.65%，並不會因厚度增加一倍而犧牲太多可見光穿透率，對透明導電膜於觸控面板、顯示器等應用有實質幫助。鍍膜溫度 $\leq 200^\circ\text{C}$ 時，隨著溫度下降電阻率隨之增加，於 24°C 時電阻率為最大值 $100.23 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$ ；霍爾遷移率亦隨著鍍膜溫度下降而愈來愈低。在低溫環境下，電阻率及霍爾遷移率有明顯不佳之表面。而在光學特性，調控 O_2/Ar 比例，得之電阻率會隨著 O_2 增加而微量增加，而其可見光穿透率亦會隨之微量上升。

IZTO 透明電極薄膜當電極基材應用於 Co/Pd 之多層膜之感測器。本實驗設計新型態的自旋電子散射氫氣感測器，量測異常霍爾電阻以獲得不同氫氣壓力的感測能力。材料選用 CoPd 多層膜設計，分別為 1. $[\text{Co}(1\text{nm})/\text{Pd}(1\text{nm})]_n$, $n=10, 13, 17, 20$ ，相同單層膜厚但不同堆疊數(1110, 1113, 1117, 1120)，以探討膜厚與異向性參數影響感測的能力。實驗結論如下：此感測器的感測能力受薄膜材料性質的異常霍爾效應影響，霍爾電阻變化量受外加磁場影響：水平異向性試片 1110、1113、1117 皆在磁場下有更好的電阻反應量，而垂直異向性試片 1120 則在無磁場下有最大之電阻變化量。試片厚度劇烈得

影響氫氣感測能力，1110 試片厚度為 1120 試片之 1/2，但電阻變化量在氫氣 60、160、360、560 Torr 下，平均為其之 11.787 倍。

伍、致謝

感謝行政院原子能委員會核能研究所物理組與本實驗室人員合作本研究計畫，且提供許多資源和幫助，讓我們有機會進行相關的研究和技術開發，並訓練實驗室學生獲取對氣體感測器的相關經驗，在此誠摯感謝。

陸、參考文獻

1. 林澤勝，“透明氧化物電子材料之新進展”，工業材料雜誌，279期，112頁，2010/03。
2. 陳俊榮，“透明導電材料技術發展趨勢”，工業材料雜誌，306期，2012/06。
3. <http://www.cnyes.com/futures/html5chart/INDILN.html>
4. 江振豪，“新 TCO 材料應用於觸控面板的初步可行性評估(上)”，工業材料雜誌，299期，2011/11。
5. 黃耀璋，“製程技術就定位 GZO 薄膜取代 ITO 有望”，新電子 Micro-Electronics，2012/09/05，
<http://www.mem.com.tw/arti.php?sn=1209040004>
6. Xiao Liu, Sitian Cheng, Hong Liu et al., Sensors, 12, 9635-9665 (2012).
7. T. Hübert, L. Boon-Brett, G. Black, U. Banach, Sens. Actuators, B, 157, 329-352 (2011).
8. Navas Illyaskutty, Jens Knoblauch, Matthias Schwotzer, Heinz Kohler, Sens. Actuators, B, 217, 2-12 (2015).
9. Rahul Prajesh, Nishit Jain, Ajay Agarwal, Microsyst Technol, 22, 2185-2192 (2016).
10. S. Vallejos, I. Gràcia, E. Figueras et al., Sens. Actuators, A, 219,

- 88-93 (2014).
11. Tarun C. Narayan, Fariah Hayee, Andrea Baldi et al., *Nat. Commun.*, 8, 14020-14028 (2017).
 12. A. Ulvestad, M.J. Welland, S.S.E Collins et al., *Nat. Commun.*, 6, 10092-10100 (2015).
 13. Dumas A., Otterson and Robert J. Smith, NASA technical note, NASA TN D-5441 (1969).
 14. M Krishna Kumar, M S Ramachandra Rao and S Ramaprabhu, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 39, 2791-2795 (2006).
 15. Eunsongyi Lee, Jun Min Lee, Eunyoung Lee et al., *Thin Solid Films*, 519, 880-884 (2010).
 16. Sang-Koog Kim, Jeong-Won Lee, Jong-Ryul Jeong et al., *Appl. Phys. Lett.*, 79, 1652-1654 (2001).
 17. Shunichi HASHIMOTO, Yoshitaka OCHIAI and Koichi ASO, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 28, 1596-1599 (1989).
 18. K. Saravanan, C.-H. Kao, Y.-C. Shao et al., *RSC Adv.*, 5, 19014-19019 (2015).
 19. Wen-Chin Lin, Chiao-Sung Chi, Tsung-Ying Ho, Cheng-Jui Tsai, *Thin Solid Films*, 531, 487-490 (2013).
 20. Wen-Chin Lin, Cheng-Jui Tsai, Bo-Yao Wang et al., *Appl. Phys.*

- Lett., 102, 252404-252408 (2013).
21. Wen-Chin Lin, Cheng-Jui Tsai, Xin-Ming Liu, and Adekunle O. Adeyeye, *Appl. Phys. Lett.*, 116, 073904-073910 (2014).
 22. Wen-Chin Lin, Cheng-Jui Tsai, Han-Yuan Huang et al., *Appl. Phys. Lett.*, 106, 012404-012408 (2015).
 23. Po-Chun Chang, Yu-Chuan Chen, Chuan-Che Hsu et al., *J. Alloys Compd.*, 710, 37-46 (2017).
 24. Wen-Chin Lin, Bo-Yao Wang, Han-Yuan Huang et al., *J. Alloys Compd.*, 661, 20-26 (2016).
 25. Wen-Chin Lin, Chiao-Sung Chi, Tsung-Ying Ho, Cheng-Jui Tsai, *Thin Solid Films*, 531, 487-490 (2013).
 26. Wen-Chin Lin, Cheng-Jui Tsai, Bo-Yao Wang et al., *Appl. Phys. Lett.*, 102, 252404-252408 (2013).
 27. Wen-Chin Lin, Cheng-Jui Tsai, Xin-Ming Liu, and Adekunle O. Adeyeye, *Appl. Phys. Lett.*, 116, 073904-073910 (2014).
 28. Wen-Chin Lin, Cheng-Jui Tsai, Han-Yuan Huang et al., *Appl. Phys. Lett.*, 106, 012404-012408 (2015).
 29. Po-Chun Chang, Yu-Chuan Chen, Chuan-Che Hsu et al., *J. Alloys Compd.*, 710, 37-46 (2017).
 30. Wen-Chin Lin, Bo-Yao Wang, Han-Yuan Huang et al., *J. Alloys*

Compd., 661, 20-26 (2016).

31. 何孟穎， “透明導電膜材料與製程” ，
http://www.google.com.tw/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=6&ved=0ahUKEwjh5M-0jaTVAhXBppQKHWtZAZUQFgg6MAU&url=http%3A%2F%2Fblog.ncue.edu.tw%2Fsys%2Flib%2Fread_attach.php%3Fid%3D17807&usg=AFQjCNEZIVxwpXs81x-cmiBegVkCR232jg