

塑膠基板沉積ITO薄膜技術

黃崇傑

工研院工業材料研究所 研究員

摘要

目前台灣的平面顯示器產業正如雨後春筍般迅速發展，LCD相關產品也因這股熱潮價格快速下滑，日本平面顯示器生產廠商感受到這股強大壓力，紛紛朝下一代平面顯示器積極開發，以透明塑膠基材取代玻璃當作顯示器材料更是大家努力的目標，因為它可以使顯示器變得更輕、更薄迎合消費者需求，有見於此時勢之所趨，工業材料研究所也積極從事相關關鍵技術之開發，其中包括塑膠基板沉積ITO薄膜技術開發，期望藉此能使台灣的平面顯示器產業再往前跨出一大步。

關鍵詞

塑膠基材(Plastic Substrate)；平面顯示器(Flat Panel Display)；濺鍍(Sputtering)

前言

近年來由於電子、資訊產品的蓬勃發展，使得透明導電薄膜的需求與日俱增，特別是ITO(Indium Tin Oxide)薄膜，在如此龐大的商機中，各業者無不投消費者之所好，朝更輕、更薄、更炫、功能更強...等方向不斷推陳出新，當然這對透明導電薄膜的要求也就越來越高。以透明塑膠基材當作顯示器材料，不但能夠達到輕、薄的目的，更有耐衝擊

(Impact)的優點，是未來產品發展必然的趨勢，其中如何於塑膠基板沉積高品質的ITO薄膜即是一項相當關鍵技術，本文將就此技術之目前發展現況作簡要介紹。

ITO的特性

ITO是一個很特別的氧化物半導體材料，它不但有高的能隙(Bandgap Eg 2.9eV)讓可見光穿透，更有高濃度的導電

表二 E-beam Evaporation、Laser Deposition、Spray Pyrolysis、Sputtering等方法鍍ITO薄膜的比較

	e-beam	Laser	Spray	Sputtering
穿透率	○	○		○
導電性	○	○		○
成長溫度(°C)	150-350	25-300	200-500	25-300
大面積均勻性	--		--	○

備註：表中符號各代表○：優 ：中 ：劣

表一 ITO的物理特性

晶格常數	10.118Å
理論密度	7.14g/cm ³
折射率	1.7-2.2
能隙	2.9-3.8 eV
載子濃度	10 ²⁰ -10 ²¹ cm ⁻³
移動率	10-50 cm ² /V · sec

載子(Carrier)及不錯的移動率(Mobility)，其導電載子是由兩個機制造成的。

1. 錫摻雜(Doping)：ITO結構的主體是In₂O₃，晶格結構為Cubic，Sn是少量取代物，利用四價的Sn取代三價的In，造成多一個電子可以有機會游離至導電帶(Conduction Band)，提高導電度，實際分析結果，約有1/10的摻雜Sn能夠提供自由電子。

2. 氧空缺(Vacancy)：晶格上氧的空缺也可以增加Carrier的數目，基本上一個氧空缺可以產生兩個導電電子。表一為ITO的一些物理特性

ITO薄膜成長方法

目前已知的ITO薄膜成長方法很多，但多偏向物理氣象沉積方式(PVD)，包括 E-beam Evaporation^[1]、Laser Deposition^[2]、Spray Pyrolysis^[3]、Sputtering^[4] 等方法，表二為這幾種方法的比較。

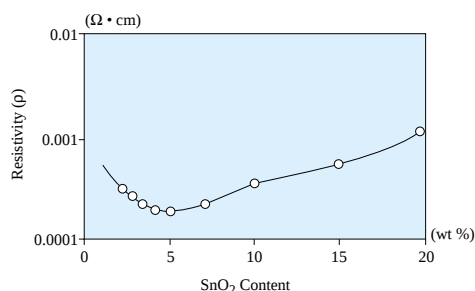
從表中可看出相較其他系統Sputtering（濺鍍）鍍膜有較多的優點，因此已知目前的ITO薄膜量產都是應用此技術，而且都是直接採用ITO靶材，不利用Reactive Sputter的技術。

以往的液晶顯示(LCD)產品都是以玻璃為基材，因此ITO鍍膜也都強調於玻璃基板上的結果，然而由於攜帶用平面顯示器材的需求量大增，使得重量及易碎的問題慢慢浮上台面，塑膠基材的開發已是時勢所趨，然而要實現塑膠基材的實用化，低溫、高品質的ITO鍍膜技術開發，為其中相當重要的一環，本文中將對低溫之濺鍍ITO技術作較完整的介紹。

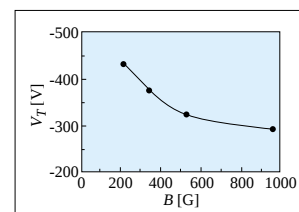
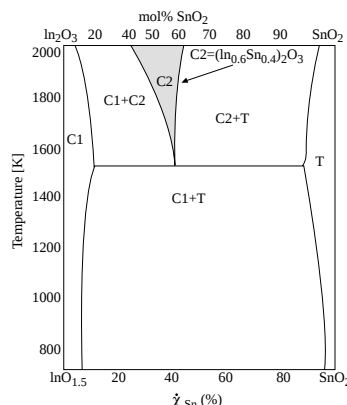
塑膠基板ITO鍍膜之考量

一、靶材

ITO靶材製程大都由In₂O₃及SnO₂兩種粉末混合經鍛燒(Calcine)、高壓、燒結(Sintering)而成，為了得到較佳的導電度，SnO₂比例一般要求在2-15%之間（圖一所示），原因是太低的SnO₂濃度產生的電子數不夠多，太多量又造成晶格變形或有其他雜相生成而不利導電，目前量產使用靶材以SnO₂佔9-10%為最多，純度(Purity)則要求99.99%；另一個影響導電



▲ 圖一 不同SnO₂比例與導電率的關係



▲ 圖三 磁場強度與放電電壓的關係

◀ 圖二 In₂O₃及SnO₂的Phase Diagram

程度的重要因素是靶材的密度，現今ITO靶材的密度都要求達理論密度的95%以上，因為靶材在濺鍍的過程中受到粒子的撞擊會產生沖蝕(Erosion)現象，若是平面磁控濺鍍(Planar Magnetron Sputter)系統靶材更會產生不均勻之沖蝕，這將造成許多不良的影響，包括：放電電壓升高、靶材利用率低、容易產生微粒及成分不均等問題，為改善這些問題提高使用壽命及重複性，高密度靶材的研發也是許多靶材生產廠商努力的方向。

ITO靶材的異相生成物的多寡，也是值得注意的問題，由圖二In₂O₃及SnO₂的Phase Diagram中可發現，一般ITO 靶材需要高溫下燒結，而且很難得到單一(In_{0.9}Sn_{0.1})₂O₃相(C1 phase)，特別當SnO₂超過1.5%以上容易有SnO₂ (T phase)及(In_{0.6}Sn_{0.4})₂O₃(C2 phase)產生，C2 phase基本上不是很好導電相，這些雜相在經長時間的濺鍍過程很容易產生結球(Nodule)現象，造成薄膜品質劣化。

二、磁場強度

在磁控濺鍍的過程，磁場有助於帶電粒子的聚集，特別是電子因質量較小越容易被束縛，因此在高磁場處將產生

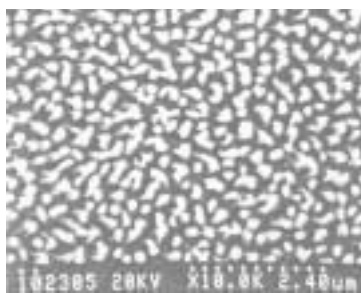
較高密度的電漿，放電電壓也因而下降（圖三顯示典型磁控濺鍍系統其放電電壓與磁場呈負相關的關係）；放電電壓的下降有助於減少電漿中高能量離子數目，降低薄膜表面被高能量離子轟擊(Bombardment)的機率，使得薄膜有較佳的結晶性。現今資料顯示在磁場強度為200-300G的玻璃基板上，基板溫度為200°C，可得到阻值約為 $2.2 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 之ITO薄膜，在相同條件下若將磁場強度增加為1000G，則阻值可降低至 $1.7 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 。

三、鍍膜前基材的處理

ITO為金屬氧化物在某些特性上與陶瓷材料相類似，與塑膠材料無論在延展性、曲折性(Bending Property)、硬度等等機械性質都有很大差異，因此於塑膠基材上鍍ITO薄膜，必須克服更多如附著力、內應力、耐曲折性等等問題，這些問題有很多是可以從塑膠基材表面處理來加以改善，塑膠材料表面的改質依目標（如接合材料）的不同，處理方式也不一樣，對ITO而言，目前已知的改善方法是Reactive Ion Etching (RIE)，利用較高能量且活性較強的粒子或離子，撞擊



▲圖四 未經處理的Acrylic基材SEM圖形



▲圖五 Acrylic基材經RIE處理5min所得到的SEM結果



▲圖六 Acrylic基材經RIE處理15min所得到的SEM結果

表三 有、無RIE處理ITO/Acrylic結構的一些特性

	ITO厚度 (鍍2hr)	表面粗糙度 (rms值)	附著強度
未經處理	2715 Å	22.3 nm	29.65 Kg/cm ²
經RIE處理	4165 Å	28.8 nm	141.03 Kg/cm ²

塑膠基材表面產生反應性或轟擊性蝕刻(Etching)效果。

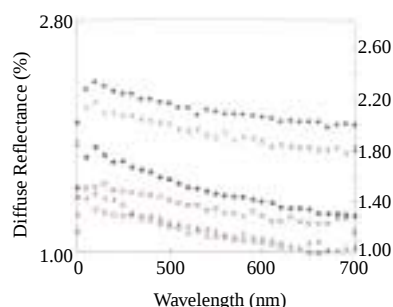
圖四、五、六為SEM圖形，分別針對Acrylic基材做RIE處理，在0min，5min，15min不同時間所得到的結果。處理的條件為：氣體 $O_2/CF_4=1/9$ ，功率25W，反應壓力10mTorr；圖中可發現未經處理的Acrylic基材表面相當平整，而經過5min蝕刻的基材表面則出現一些突出物，經過15min蝕刻的基材表面突出物變小，但數目增加，由SEM的結果可了解，此種RIE的處理，主要是改變塑膠基材表面的粗糙度及接觸面積，如此在鍍ITO可增加接面上機械式互鎖(Mechanical Interlock)的力量，以改善接面上的問題。表三顯示有、無RIE處理ITO/Acrylic結構上的一些特性差異。

從表三中可發現，RIE處理過的基材能夠提高4倍甚至更高的附著強度，薄膜的沉積速率(Deposition Rate)也會提高一些，缺點是粗糙度增加，但增加幅度不會超過30%。事實上，粗糙度增加也會影響材料的反射及透光特性。圖七為不同

RIE處理時間下，Acrylic基材表面散射的反射率(Diffuse Reflectance)與入射光波長之間的關係。所謂散射的反射率，是指固定反射角之外的反射光強度與入射光強度的比值，值越大表示基材表面散射的光越多透光特性越差；圖中也顯示出處理時間越長散射光強度也就越強。

四、氧分壓

在ITO鍍膜中氧是一個很重要卻不易控制的參數，或許也有人認為只要能夠將濺鍍過程中氧氣流量做仔細控制即可，事實上並沒有這麼簡單，氧分壓的來源還至少包括了靶材中氧原子的釋放及chamber壁上釋放出的水分子分解，藉由一些分析儀器（如殘留氣體分析儀、質譜儀等），或許可以約略知道其氧分壓量，但是還是很難加以控制，特別是在低氧壓狀態。目前一些量產上的控制還是靠經驗及氧氣流量的控制。至於氧分壓的影響有多大，從圖八、九、十可以了解，三張圖分別為氧分壓與導電率、

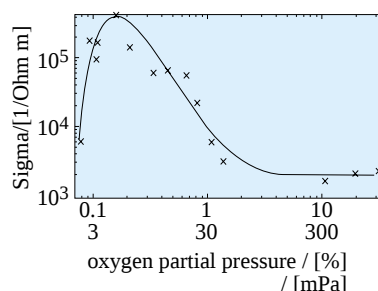


▲ 圖七 Acrylic基材經RIE處理 (○)0, (◇)5, (□)10, (●)15, (X)20, (■)25min表面散射的反射率與入射光波長之間的關係

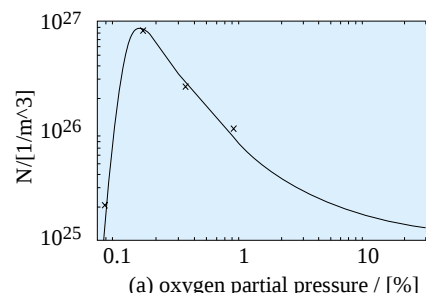
電子濃度及移動率的關係，可發現三者有類似的關係，在氧壓<0.1%時，ITO的電子濃度及移動率都不好，主要歸咎於氧缺陷太多，晶粒或晶格成長不佳所致；高氧壓時因為氧缺陷變少，相對的產生游離導電之電子數也因而減少，因此導電性變差。

除了電性，氧分壓對ITO的光學性質也有影響，圖十一為氧分壓對透光率之關係。由圖中看出，無論是在可見光區或紅外光區，低氧時ITO的透光性質都較差。綜合前面的結果可知，若要得到最佳品質的ITO薄膜，氧分壓應控制在0.1-0.3%之間。

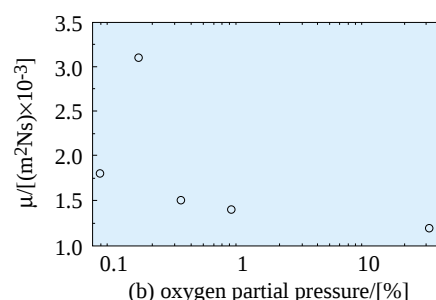
另外，值得一提的是氧分壓會影響ITO的表面型態，圖十二(a)、(b)、(c)、(d)TEM圖形分別是氧壓為0, 9, 15, 30mPa條件下所得到的結果（基板溫度為25°C），圖中可看出氧分壓越高所形成的結晶結構越明顯，從x-ray分析也可以得到相同的結論；但這結晶並不是從界面(Interface)處開始生成，而是離界面一段距離才產生結晶相（如圖十三(a)所示，大約在50nm處產生結晶相），若將此樣品



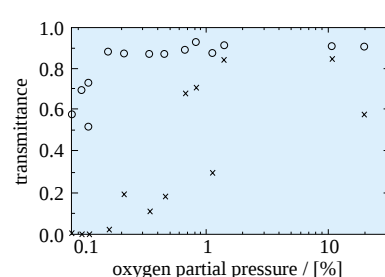
▲ 圖八 氧分壓與ITO導電率的關係



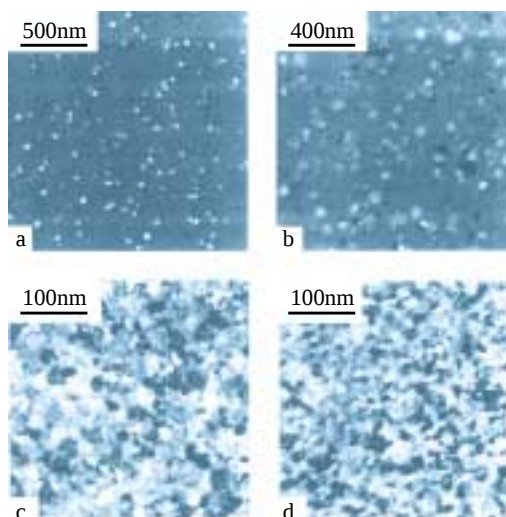
▲ 圖九 氧分壓與ITO電子濃度的關係



▲ 圖十 氧分壓與ITO電子移動率的關係

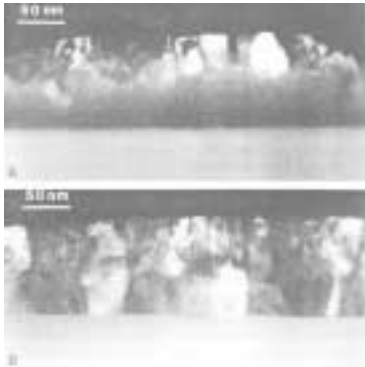


▲ 圖十一 氧分壓與ITO穿透率的關係(o)390-770nm(x) 1500-3200nm



▲ 圖十二 不同氧分壓(a) 0, (b) 9, (c) 15, (d) 30mPa成長的ITO薄膜其TEM圖形

經250°C退火處理，則結晶相會往下延伸至界面（如圖十三(b)所示）。由以上的結果可看出，氧分壓對ITO結構的重要性，但真正的原理為何，還沒有定論，較多



▲ 圖十三 ITO 鍍在玻璃基板的 TEM 圖形(a)濺鍍後的結果(b)樣品再經250°C退火處理的結果

的兩種說法是：

1. 氧量的增加有助於原本排列不好 (Disorder) 及非當量 (Non-stoichiometry) 的組成慢慢規則化，進而形成晶核 (Nuclei)，發展出結晶結構。
2. 氧量會直接影響電漿中粒子的分布，O⁻及O粒子的增加有助於提升撞擊薄膜表面粒子數目，使到達薄膜表面粒子的動能增加，有助於粒子找到合適的位置，形成結晶結構。

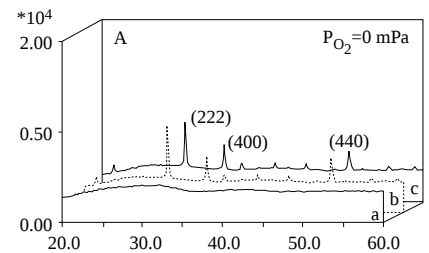
五、基板溫度

基板溫度是絕大多數的鍍膜控制中必須考慮的項目，因為加溫的基板可增加到達薄膜表面粒子的動能，及降低形成鍵結時的位障 (Energy Barrier)，進而形成結構更佳的薄膜，ITO 也是如此。圖十四的 x-ray 圖形分別為 (a) 25°C 成長，(b) 250°C 退火處理，(c) 250°C 成長 ITO 薄膜所得到的結果，在高溫處理的樣品都可發現有較佳的結晶性。

塑膠材料一般而言都無法承受高溫，因此鍍膜溫度必須注意。表四列出一些目前 ITO 研發中較常被使用的基材，其處理的溫度限制，由表四中可看出使用的塑膠基材其容許溫度都遠低於

表四 目前ITO研發中較常見的塑膠基材及其處理的溫度範圍

材料	處理溫度
Acrylic	<80°C
Myler	<140°C
Polycarbonate	<140°C
Polyester	<170°C



▲ 圖十四 於 (a) 25°C 成長再經 (b) 250°C 退火處理，與直接 (c) 250°C 成長之 ITO 薄膜其 x-ray 分析之結果

200°C。

結論

以塑膠取代玻璃基板應用於平面顯示器上是未來必然的趨勢，因此於塑膠基板沉積 ITO 薄膜將是必須要發展的技術，然而如何突破技術的困難，包括更合適塑膠基材的開發，更低溫更高品質 ITO 薄膜的沉積，使得導電性、透光性、機械性質 等都能達到要求，則有賴不同領域的專才共同努力加以克服。

參考資料

1. Y. Shigesato, S. Tasaki and T. Haranoh, J. Appl. Phys., 71(1992) 3356.
2. F.O. Adurodiya, H. Izumi, T. Ishihara, H. Yoshioka, M. Mootoyama and K. Murai, Jpn. J. Appl. Phys., 39(2000)L377
3. J. C. Manifacier, L. Szepersy, J. F. Bresse, M. Perotin, and R. Stuck, Mater. Res. Bull., 11(1978)109
4. B. S. Chiou and S. T. Hsieh, Thin Solid Film, 229(1993)146