

(1)

## 玖、發明說明

### 相關申請案

本發明主張 Richard Ernest Demaray 與 Mukundan Narasimhan 於 2003 年 5 月 23 日提出之美國臨時專利申請案第 60/473,379 號 "Transparent Conductive Oxides from a Metallic Target" 的優先權，該案全文係以提及的方式併入本文中。

### 【發明所屬之技術領域】

本發明有關在基板上沈積氧化物，特別是，沈積透明導電性氧化物。

### 【先前技術】

透明導電性氧化物具有廣泛用途，包括應用於太陽能電池、有機發光二極體 (OLED)、電場裝置、電流裝置 (即，觸控式螢幕)、能量效率窗、導電性抗反射裝置、電磁干擾保護、加熱器、透明電極、陰極射線管 (CRT) 顯示器之塗層，這僅是其中一些。其他重要應用係用於觸碰感應 MEMS 裝置，諸如用於例如指紋感應等應用。在許多情況中，該導電性薄膜的電性質是非常重要的。

更明確地說，就 OLED 應用而言，以現有技術沈積之薄膜通常很粗糙，導致應力增加以及電場集中等問題，其可能會造成漏電。此外，所形成薄膜中之粗糙不平會導致使用期限與最近相鄰薄膜中之瑕疵有依存性，其會縮短裝

(2)

置之使用期限。另外，可能減弱自該 OLED 發出之光的亮度。

已經藉由 RF 磁控管濺鍍作用，自陶瓷靶沈積透明導電性氧化物。不過，所形成薄膜之表面性質經常包括小結或粗糙不平，其會在所形成薄膜中造成電弧、瑕疵、表面粗糙度以及其他不良效果。此外，製造陶瓷靶可能比製造金屬靶更昂貴。

在以金屬靶沈積透明導電性氧化物(例如氧化銦錫(ITO))之先前嘗試中，其已顯示出很多問題，包括小處理窗、處理控制性方面之問題、消失陽極效應，以及該薄膜上之粒子沈積。此等嘗試已被放棄。以陶瓷靶沈積也很困難，包括沈積期間形成粒子、小結及電弧等問題。此二種情況下，已顯示出薄膜光滑度是主要的困難。此外，也很難控制薄膜參數，諸如例如電阻係數與透明度。

因此，需要沈積更光滑之透明導電性氧化物，而且對於層性質(諸如電阻係數與透明度)具有大大控制性之具有成本效益的沈積方法。

#### 【發明內容】

根據本發明，提出一種自金屬靶沈積透明導電性薄膜之方法。根據本發明實例之形成透明導電性氧化物薄膜的方法包括以具有基板偏壓之脈衝 DC 反應性離子法沈積，並控制至少一個處理參數，以使該導電性氧化物薄膜之至少一種特徵係特定數值。

(3)

然後，根據本發明某些實例之在基板上沈積透明導電性氧化物薄膜的方法包括，將該基板置於一反應室、調整與該反應室中之靶耦合的脈衝 DC 電源之功率、調整與該基板耦合之 RF 偏壓功率、調整流入該反應室之氣體流速，以及在該靶提供一磁場，以便以脈衝 DC 反應性離子沈積法在該基板上沈積透明導電性氧化物薄膜，其中該透明導電性氧化物薄膜具有特定特徵。

所形成之透明氧化物薄膜(其可根據本發明某些實例沈積)可為氧化銦錫(ITO)薄膜。視處理參數而定，ITO 薄膜可具有廣泛之材料性質。例如，改變本發明某些實例之處理參數會形成該薄膜之廣泛電阻性質與表面光滑度。

下文茲參考下列圖式進一步討論本發明此等與其他實例。

#### 【實施方式】

以脈衝 DC 偏壓反應性離子沈積法沈積材料係描述 Hongmei Zhang 等人於 2002 年 3 月 16 日提出美國專利申請案第 10/101863 號，其標題為 "Biased Pulse DC Reactive Sputtering of Oxide Films"。靶之製備方法係描述於 Vassiliki Milonopoulou 等人於 2002 年 3 月 16 日提出之美國專利申請案第 10/101,341 號，其標題為 "Rare-Earth Pre-Alloyed PVD Targets for Dielectric Planar Applications"。美國專利申請案第 10/101863 號與美國專利申請案第 10/101,341 號各讓受予本揭示之讓受人，而且其全文係以

(4)

提及的方式併入本文中。此外，材料之沈積作用進一步描述於美國專利 6,506,289 號，其全文係亦以提及的方式併入本文中。透明氧化物薄膜係使用與美國專利 6,506,289 號以及美國專利申請案第 10/101863 號所述相似之方法沈積。

圖 1A 顯示根據本發明用以自靶 12 濺鍍材料之反應器裝置 10 的示意圖。某些實例中，裝置 10 可採用例如得自 Applied Komatsu 之 AKT-1600 PVD (400 X 500 mm 基板大小) 系統或得自 Santa Clara, CA 之 Applied Komatsu 的 AKT-4300 (600 X 720 mm 基板大小)。例如，AKT-1600 反應器具有的個沈積室，其係藉由真空輸送室連接。可以修改此等 Komatsu 反應器，於沈積一種材料薄膜時，將該脈衝 DC 電力供應至該靶，並將 RF 電力供應至該基板。

裝置 10 包括靶 12，其係經由濾波器 15 耦合於脈衝 DC 電源 14。某些實例中，靶 12 係大面積濺鍍源靶，其提供欲沈積在基板 16 上之材料。基板 16 係與靶 12 平行且位於對面定位。當電力供應至靶 12 時，其功用係作為陰極，而且同樣稱為陰極。於靶 12 施加電力會電漿 53。基板 16 係經由絕緣體 54 電容耦合於電極 17。電極 17 可耦合於 RF 電源 18。磁鐵 20 係掃描通過靶 12 上方。

以裝置 10 進行時，就脈衝反應性 DC 磁控管濺鍍法而言，由脈衝 DC 電源 14 供應至靶 12 的電力之極性會在負電位與正電位之間振盪。於正電位期間，靶 12 表面上之絕緣層會放電，並避免電弧作用。為了獲得無電弧沈積，該脈

(5)

衝頻率超過視靶材料、陰極電流與反向時間而定之臨界頻率。使用如裝置 10 所示之反應性脈衝 DC 磁控管濺鍍作用可以製得高品質氧化物薄膜。

脈衝 DC 電源 14 可為任何脈衝 DC 電源，例如 Advanced Energy, Inc. 所製之 AE Pinnacle plus 10K。以此種 DC 電源，可在頻率介於 0 與 350 KHz 下供應至高達 10 kW 之脈衝 DC 電力。該反向電壓可為負靶電壓的 10%。使用其他電源可能導致不同電力特徵、頻率特徵與反向電壓百分比。此電源 14 實例之反向時間可調整至介於 0 與 5  $\mu$ s 間。

濾波器 15 避免來自電源 18 之偏壓電力與脈衝 DC 電源 14 耦合。某些實例中，電源 18 可為 2 MHz RF 電源，例如 ENI, Colorado Springs, Co. 所製之 Nova-25 電源。

某些實例中，濾波器 15 可為 2 MHz 正弦帶拒濾波器。某些實例中，該濾波器之帶寬可為大約 100 KHz。因此，濾波器 15 避免來自該基板 16 偏壓的 2 MHz 電力損壞電源 18。

不過，RF 與脈衝 DC 沈積之薄膜二者均非完全緻密，而且可能具有柱狀結構。此等柱狀結構不利於薄膜應用。於沈積期間藉由對晶圓施加 RF 偏壓，該沈積薄膜會因高能離子撞擊而緻密化，可以實質上消除該柱狀結構。

在 AKT-1600 為基礎系統中，例如靶 12 可具有約 675.70 X 582.48 X 4 mm 之有效尺寸，以將薄膜沈積在約 400 X 500 mm 尺寸之基板 16 上。基板 16 之溫度可保持在

(6)

50 C 與 500 °C 之間。介於靶 12 與基板 16 間之距離可在約 3 與約 9 cm 之間。可以用最高達約 200 sccm 之速率將處理氣體注入裝置 10 之室中，同時裝置 10 該室中之壓力可保持在約 0.7 與 6 微托耳之間。磁鐵 20 提供以靶 12 平面操縱且強度介於約 400 與約 600 高斯之磁場，並以小於約 20-30 秒 / 掃描之速率移動通過靶 12。在使用該 AKT 1600 反應器的某些實例中，磁鐵 20 可為尺寸約 150 mm X 600 mm 之軌道形磁鐵。

圖 2 顯示靶 12 之實例。沈積在與靶 12 之區域 52 正好相對的承載片 17 上之基板上的薄膜具有良好厚度均勻度。區域 52 係圖 1B 所示之區域，其曝於均勻電漿狀態下。在某些進行實務中，載體 17 可與區域 52 共同延伸。圖 2 顯示之區域 24 表示，在其下方之區域可以同時達到物理與化學均勻沈積作用，其中物理與化學均勻度提供折射指數均勻度。圖 2 表示提供厚度均勻度之靶 12 的區域 52 通常大於提供厚度與化學均勻度之靶 12 的區域 24。不過，在最佳方法中，區域 52 與 24 可以共同延伸。

某些實例中，磁鐵 20 在某一方向(例如圖 2 之 Y 方向)延伸超過區域 52，因此必須僅以單一方向(例如 X 方向)掃描，以提供時間平均之均勻磁場。如圖 1A 與 1B 所示，磁鐵 20 可以掃描過整個靶 12 範圍，其大於均勻濺鍍侵蝕之區域 52。磁鐵 20 係以與靶 12 平面平行之平面移動。

均勻靶 12 與靶區域 52 大於基板 16 面積的組合可以提供具有高度均勻厚度的薄膜。此外，也可以使該沈積薄膜的

(7)

材料特徵高度均勻。在大於或等於欲塗覆一均勻薄膜厚度區域之區域中，靶表面之濺鍍條件，諸如侵蝕均勻度、靶表面之電漿平均溫度，以及具有該方法之氣相環境的靶表面均衡都很均勻。此外，均勻薄膜厚度之區域大於或等於該具有高度均勻光學性質(諸如折射指數、密度、透射率或吸收率)之薄膜區域。

靶 12 可由任何材料形成，但是通常為金屬材料，例如包括 In 與 Sn 之組合。因此，在某些實例中，靶 12 包括一種金屬靶材料，其係由光學元素之金屬互化物所形成，諸如 Si、Al、Er 與 Yb。此外，靶 12 可由例如 La、Yt、Ag、Au 與 Eu 等材料形成。為了在基材 16 上形成光學活性薄膜，靶 12 可包括稀土離子。在某些具有稀土離子之靶 12 實例中，該稀土離子可與該金屬主體組份預合金化，以形成金屬互化物。詳見美國專利申請案第 10/101,341 號。代表性陶瓷靶材料包括氧化鋁、氧化矽、矽酸鋁與其他此等材料。

本發明某些實例中，形成材料瓦片。此等材料瓦片可以安裝在底板上，以形成供裝置 10 用之靶。大面積濺鍍陰極靶可由緊密封裝之較小瓦片陣列形成。因此，靶 12 可包括任何數量之瓦片，例如介於 2 至 20 個個別瓦片。可以將瓦片最後加工成某一大小，如此提供瓦片至瓦片的不接觸邊緣，其小於約 0.010" 至約 0.020"，或小於半微米，以消除相鄰瓦片 30 之間可能發生之電漿作用。圖 1B 中，介於靶 12 之瓦片與暗區陽極或接地保護 19 之間的距離可以略大

(9)

電漿 53 中之氧或氬分壓之一。

某些實例中，使用銦-錫金屬 (In/Sn) 靶可以在各種基板上沈積透明導電性氧化物。根據本發明在玻璃上進行之第一組沈積作用係示於表 I。表 I 之方法欄中的參數係為格式 (脈衝 DC 電力 / RF 偏壓 / 脈衝頻率 / 反向時間 / 沈積時間 / Ar 流速 (sccms) / O<sub>2</sub> 流速 (sccms))。使用一種美國專利申請案 10/101,863 號所述之使用銦-錫 (In/Sn: 90 重量 % / 10 重量 %) 靶之反應性脈衝 DC (RPDC) 法。該方法中使用對基板 16 施加 2 MHz RF 偏壓之電源。隨著每個獨立沈積作用之處理參數 (其各由第一欄中之「槽」號碼界定) 亦列出每個沈積作用之靶電壓與靶電流範圍。

表 2 顯示使用表 1 之處理參數所獲得的結果。此等結果包括所形成薄膜之薄膜電阻、厚度、體電阻係數與折射指數。同樣地，第一欄表示該沈積作用的槽號碼。每個槽號碼的處理係於表 2 的第 2 欄中重複。由該沈積作用所形成之薄膜的被選定者薄膜電阻係列於第三欄，而薄膜電阻的均勻度係示於第四欄。該薄膜的厚度和以相同方法沈積之各薄膜的均勻度係示於第五與第六欄。亦表示該等薄膜的被選定者之體電阻  $\rho$ 。此外，表示於 632 nm 處獲得的折射指數以及該指數之薄膜均勻度。表 2 之註解部分表示所形成薄膜係符合透明、半透明或金屬特徵。

圖 3A 顯示表 1 與 2 以槽 #5 表示之方法所製得之 ITO 薄膜的原子力顯微鏡 (AFM) 影像。該具有特別低氧流速 (24 sccm) 之方法產生 Ra 約 70 Å 且 Rms 約 90 Å 之粗糙薄膜。

(10)

以此種特定氧流速，該薄膜亦顯示出其係金屬，而且該薄膜粗糙度高。此種薄膜可應用於顯表面積需求，例如太陽能電池應用。雖然不希望受任何特定理論限制，但是約略感覺到該薄膜之粗糙度反映出該電漿中之氧流速不足導致該薄膜的次化學計量性質。如圖 3B 可看出，當沈積期間之氧流速大幅提高至約 36 sccm 時，該薄膜很光滑。

圖 3B 顯示表 1 與 2 以槽 #9 表示之方法所製得之 ITO 薄膜的原子力顯微鏡 (AFM) 影像。該方法中，氧流速提高至 36 sccm。該薄膜顯示為透明而且具有導電性，表面粗糙度係  $\sim 6 \text{ \AA}$  Ra，而 Rms 約 13  $\text{\AA}$ ，其係 OLED 需求可接受之範圍。由圖 3A 與 3B 可看出，氧分壓之變化 (以流速提高表示) 對於所形成之沈積薄膜的特徵具有重大影響。

該薄膜層之電阻係數與該薄膜層之光滑度可能有關。通常，該薄膜層之電阻係數愈高，則該薄膜層愈光滑。圖 4 顯示 ITO 層的體電阻係數變化，其係作為在真空中以 250  $^{\circ}\text{C}$  退火前後之兩種不同靶功率的氧流速之函數。當氧流速降低時，該薄膜之體電阻係數顯示出驟然向下推移。當該靶表面被氧污染而變成金屬性時，則會發生此種推移現象。用以形成圖 4 所示之圖表的數據係取自表 1 與表 2。

圖 5 顯示 ITO 薄膜的薄膜電阻變化，其係作為在真空中以 250  $^{\circ}\text{C}$  退火前後之兩種不同靶功率的  $\text{O}_2$  流速之函數。如圖 5 所示，該薄膜電阻係依循著薄膜之體電阻係數的趨勢。

圖 6 顯示靶電流與電壓 (最小與最大值)，其係氧流速

(12)

沈積之某些實例方法。體電阻係數、薄膜電阻、電阻、厚度沈積速率與所形成薄膜之折射指數係與該沈積作用所使用之處理參數一同顯示。圖 9A 顯示表 3 批次 #10 之透明導電性氧化物薄膜的 AFM 敘述。圖 9B 顯示表 3 批次 #14 之透明導電性氧化物薄膜的 AFM 敘述。圖 9C 顯示表 3 批次 #16 之透明導電性氧化物薄膜的 AFM 敘述。圖 9D 顯示表 3 批次 #6 之透明導電性氧化物薄膜的 AFM 敘述。

圖 9A 至 9D 顯示使用陶瓷靶所沈積之 ITO 的選擇性沈積之粗糙度。圖 9A 中，顯示最粗糙度表面，該薄膜係使用 3 kW 之 RF 電力、100 W 偏壓、3 sccm O<sub>2</sub> 與 60 sccm Ar，在溫度 280°C 下沈積。該層在 100 秒沈積時間內生成厚度 1200 Å，並顯示薄膜電阻為 51 歐姆/平方。圖 9A 所示之粗糙度特徵係 Ra = 2.3 nm，而 Rms 為 21 nm。

圖 9B 所示之 ITO 薄膜係使用 3 kW 之 RF 電力、300 W 偏壓、3 sccm O<sub>2</sub> 與 60 sccm Ar，在溫度 280°C 下沈積。圖 9B 所示之該層在 100 秒內生成厚度 1199 Å。圖 9B 之層顯示出薄膜電阻為 39 歐姆/平方。圖 9B 所示之粗糙度特徵係 Ra = 1.1 nm，而 Rms 為 13 nm。

圖 9C 所示之 ITO 薄膜係使用 3 kW 之 RF 電力、300 W 偏壓、3 sccm O<sub>2</sub> 與 30 sccm Ar，在溫度 280°C 下沈積。該層在 100 秒沈積時間內生成厚度 1227 Å，並顯示出薄膜電阻為 57 歐姆/平方。圖 9C 所示之粗糙度特徵係 Ra = 0.88 nm，而 Rms 為 19.8 nm。

圖 9D 所示之 ITO 薄膜係使用 1.5 kW 之 RF 電力、300

(13)

W 偏壓、0 sccm O<sub>2</sub>與 30 sccm Ar，在溫度 280°C 下沈積。該層在 100 秒沈積時間內生成厚度 580 Å，並顯示出薄膜電阻為 106 歐姆/平方。圖 9C 所示之粗糙度特徵係  $R_a = 0.45$  nm，而  $R_{ms}$  為 4.6 nm。

使用此處所述之實例沈積作用，可以將透明氧化物薄膜的粗糙度與電阻係數調整用於特定應用。通常，可以獲得特別高之電阻係數，其適用於觸碰感應裝置。如表 3 所示，該薄膜電阻自刻槽 #14 之約 39 Ω/平方至高達刻槽 #1 之 12,284 Ω/平方。因此，小心變化該處理參數可以在極廣泛之範圍內控制薄膜電阻。藉由調整該處理參數可以獲得適用於諸如 OLEDs 與 MEMS 顯示裝置等裝置之低電阻係數。如表 3 所示，可以控制該體電阻係數，使其介於約 2E-4 微歐姆-cm 至約 0.1 微歐姆-cm。此外，可以控制其他參數，諸如該薄膜的折射指數與透明度。

此外，可以使用以稀土離子(例如銲或鈾)摻雜之透明導電性氧化物層(例如 ITO)沈積作用，用以形成色彩轉換層與發光源。某些實例中，可將摻雜稀土之靶製成單一製件，確使其均勻摻雜。以該種靶可以完成共摻雜作用。

亦可以發展用於其他金屬導電性氧化物的相似方法。例如，沈積氧化鋅薄膜。此外，由表 3 所示之實例可看出，可以進行低溫沈積作用。例如，本發明之透明導電性氧化物可在低至約 100°C 之溫度下沈積。此種低溫沈積作用對於在對溫度敏感的材料(諸如塑膠)上之沈積作用而言相當重要。

(14)

表I

槽 #	方法	溅靶电压 (V)		溅靶电流 (Amps)	
		Min	Max	Mix	Max
14	1.5kw/100w/200khz/2.2µs/300s/20Ar/80O <sub>2</sub>	244	252	5.94	6.14
15	1.5kw/100w/200khz/2.2µs/300s/20Ar/40O <sub>2</sub>	254	263	5.7	5.9
17	1.5kw/100w/200khz/2.2µs/300s/20Ar/40O <sub>2</sub>	252	260	5.76	5.96
19	1.5kw/100w/200khz/2.2µs/300s/20Ar/36O <sub>2</sub>	254	263	5.72	5.92
21	1.5kw/100w/200khz/2.2µs/300s/20Ar/30O <sub>2</sub>	255	268	5.76	5.9
1	1kw/100w/200khz/2.2µs/300s/20Ar/ 80O <sub>2</sub>	224	233	4.32	4.5
2	1kw/100w/200khz/2.2µs/300s/20Ar/ 36O <sub>2</sub>	231	243	4.12	4.3
3	1kw/100w/200khz/2.2µs/300s/20Ar/ 32O <sub>2</sub>	232	242	4.12	4.28
4	1kw/100w/200khz/2.2µs/300s/20Ar/ 28O <sub>2</sub>	237	243	4.1	4.22
5	1kw/100w/200khz/2.2µs/300s/20Ar/ 24O <sub>2</sub>	233	243	4.1	4.34
6	1kw/100w/200khz/2.2µs/300s/20Ar/ 28O <sub>2</sub>	231	245	4.12	4.3

(15)

表II

槽 #	方法	Rs (Ohms/ Sq)	Rs unif %	Th (nm)	Th std 1sig	Bulk Rho ( $\mu$ Ohm-cm)	R.I (@632nm)	R.I Unif (%)	註解
14	1.5kw/100w/200khz/2.2 $\mu$ s/ 300s/20Ar/80O2			38.59	0.16		1.980758	0.000005	透明
15	1.5kw/100w/200khz/2.2 $\mu$ s/ 300s/20Ar/40O2	94112	2	57.28	0.51	539073.5	1.951452	0.029342	半透明
17	1.5kw/100w/200khz/2.2 $\mu$ s/ 300s/20Ar/40O2	33927	60.282	58.48	1.37	198405.1	1.936166	0.040957	半透明
19	1.5kw/100w/200khz/2.2 $\mu$ s/ 300s/20Ar/36O2	7335.32	72.49	67.75	1.03	49696.8	1.980746	0.000018	半透明
21	1.5kw/100w/200khz/2.2 $\mu$ s/ 300s/20Ar/30O2	22.3507	2.995	80		178.8			金屬性
1	1kw/100w/200khz/2.2 $\mu$ s/ 300s/20Ar/80O2			26.69	0.32		1.980326	0.00096	透明
2	1kw/100w/200khz/2.2 $\mu$ s/ 300s/20Ar/36O2			36.4	0.13		1.980756	0.000003	透明
3	1kw/100w/200khz/2.2 $\mu$ s/ 300s/20Ar/32O2			39.3	0.15		1.980761	0	透明
4	1kw/100w/200khz/2.2 $\mu$ s/ 300s/20Ar/28O2			44.02	0.24		1.98076	0.000001	透明
5	1kw/100w/200khz/2.2 $\mu$ s/ 300s/20Ar/24O2	58.1031	7.467	50		290.5			金屬性
6	1kw/100w/200khz/2.2 $\mu$ s/ 300s/20Ar/28O2	58.0992	10.566	45		261.4			金屬性

(16)

表III

刻槽	回合 (sec)	濺靶 功率 (kW)	偏壓/ W	O <sub>2</sub>	Ar	T (oC)	R <sub>s</sub> (Ohms/Sq)	R <sub>s</sub> (non- unif)	Bulk Rho ( $\mu$ Ohmcm)	厚度 (Å)	n	DepRa te (A/sec)	濺靶 IV	濺靶 I
14	100	3	300	3	60	280	38.69	4.07%	4.64E-04	1200	1.864	12		
16	100	3	300	3	30	280	56.90	7.94%	6.98E-04	1227	1.888	12.27	288- 308	9.86- 10.42
10	100	3	100	3	60	280	50.98	11.89%	6.25E-04	1225	1.933	12.25	265- 275	10.92- 11.36
4	100	1.5	100	3	30	280	383.62	21.72%	2.09E-03	543.	2.016	5.439	238- 251	5.98-6.32
8	100	1.5	300	3	30	280	504.02	7.23%	2.44E-03	483.	2.082	4.835	239- 250	5.98-6.33
2	100	1.5	100	3	30	280	402.52	26.80%	2.10E-03	520.	2.056	5.207	225- 239	6.46-6.68
6	100	1.5	300	0	30	280	106.21	6.12%	6.17E-04	580.	1.945	5.805	237- 250	5.98-6.38
12	100	3	100	4	30	280	374.34	19.43%	4.18E-03	1116	1.917	11.16	285- 300	9.98- 10.52
15	100	3	300	4	30	100	6264.69	58.18%	6.81E-02	1087	1.897	10.87	282- 304	10.00- 10.62
7	100	1.5	200	4	30	100	7509.45	44.14%	2.95E-02	392.	2.149	3.923	237- 250	6.02-632
1	100	1.5	100	4	30	100	12284.82	112.55%	4.78E-02	389.	2.236	3.891	238- 250	6.04-632
11	100	3	100	3	60	100	631.77	49.40%	7.30E-03	1155	1.958	11.55	266- 273	10.96- 11.38
9	100	3	100	0	30	100	43.78	7.47%	5.55E-04	1268	1.945	12.68	288- 307	9.78- 10.42

(17)

表III(續)

5	100	1.5	200	3	60	100	1293.53	14.82%	5.88E-03	454.8	2.149	4.548	225-235	6.46-6.68
3	100	1.5	100	4	60	100	4154.43	28.25%	1.78E-02	428.8	2.211	4.288	226-235	6.44-6.64
13	100	3	200	0	60	100	49.05	7.24%	6.16E-04	1256	1.913	12.56	264-275	10.96-11.38
18	100	2.25	100	3	30	100	1476.79	21.54%	1.10E-02	744.5	2.044	7.445	263-277	8.08-8.56
17	100	1.5	150	0	60	100	157.23	8.83%	9.91E-04	630.5	1.931	6.305	225-231	6.48-6.74
19	100	2.25	150	3	60	100	526.72	13.01%	4.29E-03	814.2	2.021	8.142	247-255	8.78-9.14

(18)

本發明之其他薄膜層包括沈積其他金屬之氧化物以形成導電性與隱導電性薄膜。根據本發明形成之薄膜可用於許多裝置，包括但不局限於顯示器、光伏打裝置、光感應器、觸控螢幕與 EMI 防護。

本文所揭示之本發明實例僅作為實例，不希望受其限制。此外，熟悉本技術之人士將會體認到本文所述之本發明實例的變化，希望將其包括在本揭示之範圍與精神內。因此，本發明僅由下列主張權項界定範圍。

#### 【圖式簡單說明】

圖 1A 與 1B 表示可用於本發明沈積方法之脈衝 DC 反應性離子沈積裝置。

圖 2 顯示可用於圖 1A 與 1B 所示之反應器的靶實例。

圖 3A 顯示本發明某些實例之氧化銦錫 (ITO) 方法的原子力顯微鏡 (AFM) 影像。

圖 3B 顯示使用本發明某些實例方法沈積之其他 ITO 方法的方法的原子力顯微鏡 (AFM) 影像。

圖 4 顯示根據本發明某些實例之 ITO 層的體電阻係數變化，其係作為在真空中以 250°C 退火前後之兩種不同靶功率的氧流速之函數。

圖 5 顯示根據本發明某些實例之 ITO 層的薄膜電阻變化，其係作為在真空中以 250°C 退火前後之兩種不同靶功率的氧流速之函數。

圖 6 顯示靶電流與電壓 (最小與最大值)，其係氧流速

(19)

之函數。

圖 7 顯示本發明實例中之 ITO 層中的厚度改變，其係氧流速的函數。

圖 8 表示介於氧流速與供金屬靶用之氧分壓之間的關係。

圖 9A-9D 表示以本發明陶瓷靶沈積之透明導電性氧化物的光滑度。

該等圖式中，具有相同命名的元件具有相同或類似功能。

【主要元件符號說明】

10：裝置

12：濺靶

14：脈衝 DC 電源

15：濾波器

16：基板

17：電極

18：RF 電源

19：陽極或接地保護

20：磁鐵

24：區域

51，52：區域

53：電漿

54：絕緣體

## 伍、中文發明摘要

發明之名稱：透明導電性氧化物

本發明提出一種自金屬靶沈積透明導電性薄膜之方法。根據本發明實例之形成透明導電性氧化物薄膜的方法包括使用具有基板偏壓之脈衝 DC 偏壓反應性離子法沈積該透明導電性氧化物薄膜，並控制至少一個處理參數以影響該導電性氧化物薄膜之至少一種特徵。所形成透明氧化物薄膜——其在某些實例中可為氧化銦錫薄膜——可顯示出視處理參數中之變化而定的廣泛範圍材料性質。例如，改變該處理參數可形成具有廣泛範圍之薄膜電阻性質與表面光滑度。

## 陸、英文發明摘要

發明之名稱：

### **Transparent Conductive Oxides**

A method of deposition of a transparent conductive film from a metallic target is presented. A method of forming a transparent conductive oxide film according to embodiments of the present invention include depositing the transparent conductive oxide film in a pulsed DC reactive ion process with substrate bias, and controlling at least one process parameter to affect at least one characteristic of the conductive oxide film. The resulting transparent oxide film, which in some embodiments can be an indium-tin oxide film, can exhibit a wide range of material properties depending on variations in process parameters. For example, varying the process parameters can result in a film with a wide range of resistive properties and surface smoothness of the film.

- 柒、(一)、本案指定代表圖為：第 1A 圖  
(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：
- 10：裝置
  - 12：濺靶
  - 14-18：脈衝 DC 電源
  - 20：磁鐵
  - 53：電漿
  - 54：絕緣體
  - O<sub>2</sub>、Ar、d：流速

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

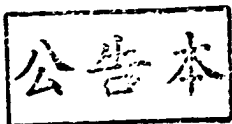
(此處由本局於收  
文時黏貼條碼)

844286

# 發明專利說明書

100年5月31日修正替換頁

民國 100 年 5 月 31 日修正



(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：093114517

※申請日期：93 年 05 月 21 日

※IPC 分類：C03C14/34, G02F1/13

## 一、發明名稱：

(中) 透明導電性氧化物

(英) Transparent conductive oxides

## 二、申請人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 史普林渥克有限責任公司

(英) SPRINGWORKS, LLC

代表人：(中) 1. 凱利 道格拉斯

(英) 1. KELLEY, DOUGLAS A.

地 址：(中) 美國明尼蘇達州明尼亞波利南 7 街 4 3 1 號 2 5 3 0 室村辦公室

(英) c/o Douglas A. Kelley, Receiver, Centre Village Office, 431  
S. 7th St., Ste. 2530, Minneapolis, MN 55415, U.S.A.

國籍：(中英) 美國 U.S.A.

## 三、發明人：(共 2 人)

1. 姓名：(中) 理查 戴馬瑞

(英) DEMARAY, RICHARD E.

地 址：(中) 美國加州波托拉維利風巷一九〇號

(英) 190 Fawn Lane, Portola Valley, CA 94028, U.S.A.

2. 姓名：(中) 穆康丹 那拉辛漢

(英) NARASIMHAN, MUKUNDAN

地 址：(中) 美國加州聖荷西藍田路二九三號

(英) 293 Bluefield Drive, San Jose, CA 95136, U.S.A.

## 四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利  主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

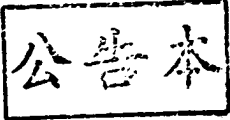
1. 美國 ; 2003/05/23 ; 60/473,379  有主張優先權

(此處由本局於收  
文時黏貼條碼)

844286

# 發明專利說明書

100年5月31日修正替換頁



民國 100 年 5 月 31 日修正

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：093114517

※申請日期：93 年 05 月 21 日

※IPC 分類：C03C14/34, G02F1/13

## 一、發明名稱：

(中) 透明導電性氧化物

(英) Transparent conductive oxides

## 二、申請人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 史普林渥克有限責任公司

(英) SPRINGWORKS, LLC

代表人：(中) 1. 凱利 道格拉斯

(英) 1. KELLEY, DOUGLAS A.

地址：(中) 美國明尼蘇達州明尼亞波利南 7 街 4 3 1 號 2 5 3 0 室村辦公室

(英) c/o Douglas A. Kelley, Receiver, Centre Village Office, 431  
S. 7th St., Ste. 2530, Minneapolis, MN 55415, U.S.A.

國籍：(中英) 美國 U.S.A.

## 三、發明人：(共 2 人)

1. 姓名：(中) 理查 戴馬瑞

(英) DEMARAY, RICHARD E.

地址：(中) 美國加州波托拉維利風巷一九〇號

(英) 190 Fawn Lane, Portola Valley, CA 94028, U.S.A.

2. 姓名：(中) 穆康丹 那拉辛漢

(英) NARASIMHAN, MUKUNDAN

地址：(中) 美國加州聖荷西藍田路二九三號

(英) 293 Bluefield Drive, San Jose, CA 95136, U.S.A.

## 四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利  主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 美國 ; 2003/05/23 ; 60/473,379  有主張優先權

年 月 日修(更)正替換頁  
100. 4. 13

，如此提供非接觸組合體或是在處理、調整反應室或操作期間提供熱膨脹容忍度。

如圖 1B 所示，可以在靶 12 與基板 16 之間的區域當中，在重疊於基板 16 上之區域中產生均勻電漿狀態。電漿 53 可於區域 51 產生，其延伸至整個靶 12 下方。靶 12 的中央區域 52 可以產生均勻濺鍍侵蝕狀態。如下文進一步討論，沈積在置於中央區域 52 下方任何一處之基板上的層之厚度以及其他性質(即，介電、光學指數或材料濃度)都很均勻。此外，進行沈積時可提供沈積薄膜均勻度之區域 52 可大於進行沈積時可提供具有均勻物理或光學性質(諸如化學組成或折射指數)之薄膜的區域。某些實例中，靶 12 實質上呈平坦狀，以提供沈積於基板 16 上之薄膜的均勻度。實際上，靶 12 之平坦度可意謂著區域 52 之靶表面之所有部分均在數微米之平坦表面內，而且通常在 0.5 mm 之平坦表面內。

可以供應提供固定供應離子氧使該靶表面保持氧之反應性氣體，以延伸該處理窗。可用以控制表面氧化狀態之該等氣體某些實例係  $\text{CO}_2$ 、水蒸汽、氫、 $\text{N}_2\text{O}$ 、氟、氮與銻。此外，可結合一種反饋控制系統，以控制該反應室中之氧分壓。因此，可以控制廣泛範圍之氧流速，使所形成電漿中保持穩定之氧分壓。亦可使用其他種類之控制系統(諸如靶電壓控制與光學電漿發射控制系統)控制該靶的表面氧化作用。如圖 1A 所示，可以在電源 14 的反饋迴路中控制供應至靶 12 之電力。此外，氧分壓控制器 22 可以控制

之函數。該靶電壓會隨著氧流速降低而提高。此處可以看出，在 40 sccm 氧流速下，經由重複沈積，該靶電壓不固定。此現象說明調整供應至靶 12 之電力以保持靶電壓固定之靶電壓反饋控制系統的用處。因此，如圖 1A 所示，PDC 電源 14 可包括反饋迴路以控制靶 12 上之電壓。

圖 7 顯示所形成薄膜之厚度變化，其係作為氧流速 sccm 之函數。該薄膜厚度會隨著氧流速降低而增加，但是此作用會造成不透明金屬薄膜，因此可能需要選擇正確的氧流速，並使用氧流速反饋控制系統以控制材料特徵，諸如例如透明度或導電性。

某些實例中，可以在氧分壓控制器 22 內反饋系統(見圖 1A)控制氧分壓代替控制氧流速。控制該氧分壓可以更良好地控制該電漿的氧含量，因此更良好地控制所形成薄膜的氧含量，使得對於薄膜特徵的控制更佳。圖 8 顯示介於流速與分壓間之關係。由圖 8 可以看出，為了達到飽和區域(例如，當靶 12 完全被氧污染時)，不需要提高流速。某些實例中，反應器 10 可以包括氧分壓控制器 22 內的迴路控制，其控制氧流速以便使該電漿中維持所需之氧分壓。此種控制器可為 IRESS 系統，其可購自 Ft. Collins, Colorado 之 Advanced Energy, Inc.。已發現，薄膜參數(諸如電阻係數、光滑度與透明度)與氧分壓的依存度很高，因此可以藉由調整氧分壓控制所形成沈積層之此等特徵。

本發明某些實例可以陶瓷靶沈積。可使用之實例靶之一係 ITO(In/Sn 90/10)陶瓷靶。表 3 顯示本發明使用陶瓷靶

年 月 日 修(更)正 替換  
100. 4. 13

附件 5A：第 093114517 號申請專利範圍修正本

民國 100 年 4 月 13 日修正

## 拾、申請專利範圍

1. 一種形成透明導電性氧化物薄膜之方法，包括：

透過帶拒濾波器將脈衝 DC 電源供應至靶，使得靶電壓在正電壓和負電壓之間交替；

將 RF 偏壓供應至基板，該 RF 偏壓具有帶拒濾波器所拒絕之頻率；

使該透明導電性氧化物薄膜沈積在基板上；以及

控制至少一項處理參數，使該導電性氧化物薄膜之至少一種特徵具有特定數值。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中控制至少一項處理參數包括控制氧分壓。

3. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該透明導電性氧化物薄膜包括氧化銮-錫。

4. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該至少一種特徵包括薄膜電阻。

5. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該至少一種特徵包括薄膜粗糙度。

6. 如申請專利範圍第 5 項之方法，其中該透明導電性氧化物薄膜包括氧化銮-錫薄膜，而且該薄膜粗糙度以  $R_a$  小於約 10 nm，及  $R_{ms}$  小於約 20 nm 為特徵。

7. 如申請專利範圍第 4 項之方法，其中該體電阻可在約  $2 \times 10^{-4}$  微歐姆-公分至約 0.1 微歐姆-公分間變化。

8.如申請專利範圍第1項之方法，其中該至少一項處理參數包括供應至靶之電力。

9.如申請專利範圍第1項之方法，其中該至少一項處理參數包括氧分壓。

10.如申請專利範圍第1項之方法，其中該至少一項處理參數包括偏壓電力。

11.如申請專利範圍第1項之方法，其中該至少一項處理參數包括沈積溫度。

12.如申請專利範圍第1項之方法，其中該至少一項處理參數包括氫分壓。

13.如申請專利範圍第1項之方法，另外包括供應金屬靶。

14.如申請專利範圍第1項之方法，另外包括供應一種陶瓷靶。

15.如申請專利範圍第1項之方法，其中該透明導電性氧化物薄膜係摻雜至少一種稀土離子。

16.如申請專利範圍第15項之方法，其中該至少一種稀土離子包括鈞。

17.如申請專利範圍第15項之方法，其中該至少一種稀土離子包括鈾。

18.一種以脈衝 dc 偏壓反應性離子沈積法使透明導電性氧化物薄膜沈積在基板上之方法，包括：

將該基板置於反應室內；

透過帶拒濾波器以調整供應至與反應室內之靶耦合的

脈衝 DC 電源之電力，使得靶電壓在正電壓和負電壓之間交替；

調整在帶拒濾波器所拒絕之頻率運作且與該基板耦合之 RF 偏壓電力；

調整流入該反應室之氣體流量；以及

在該靶處提供磁場，以便在該基板上直接沈積透明導電性氧化物薄膜，其中該透明導電性氧化物薄膜顯示出至少一種特定性質。

19.如申請專利範圍第18項之方法，其中該透明導電性氧化物薄膜的至少一種特定性質係由該脈衝 DC 偏壓反應性離子沈積法的參數所決定。

20.如申請專利範圍第19項之方法，其中該至少一種特定性質包括該透明導電性氧化物薄膜的電阻係數。

21.如申請專利範圍第19項之方法，其中該透明導電性氧化物薄膜包括一種氧化銮-錫薄膜。

22.如申請專利範圍第19項之方法，其中該參數包括氧分壓。

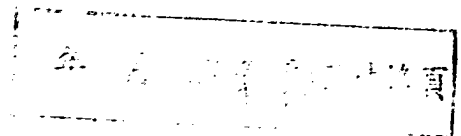
23.如申請專利範圍第19項之方法，其中該參數包括偏壓電力。

24.如申請專利範圍第18項之方法，其中該靶可包括至少一種稀土離子。

25.如申請專利範圍第24項之方法，其中該至少一種稀土離子包括鋇。

26.如申請專利範圍第24項之方法，其中該至少一種

稀土離子包括鈾。



844286

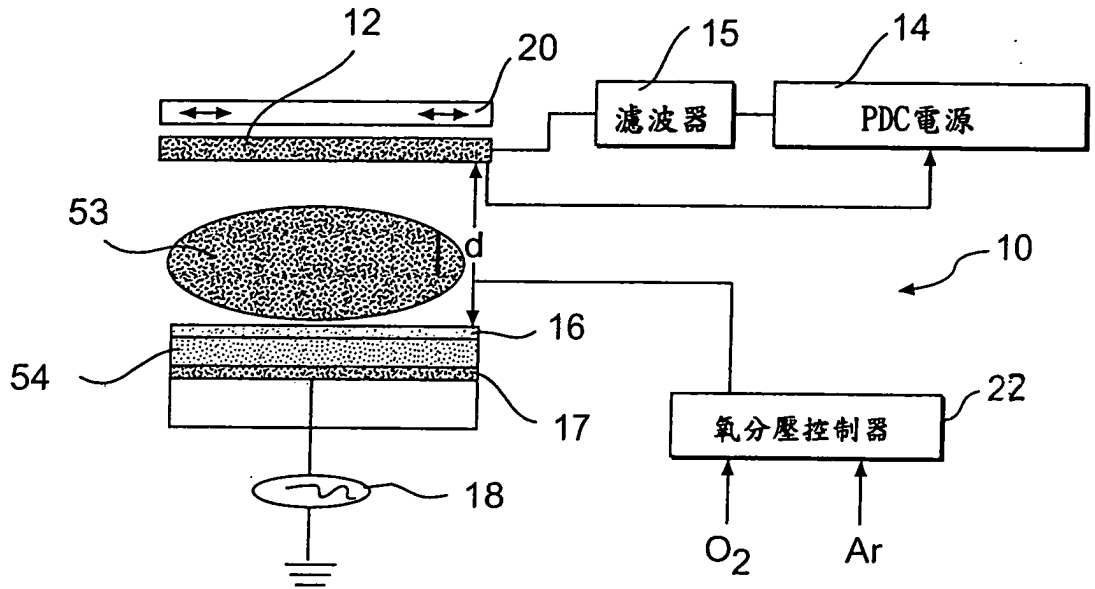


圖 1A

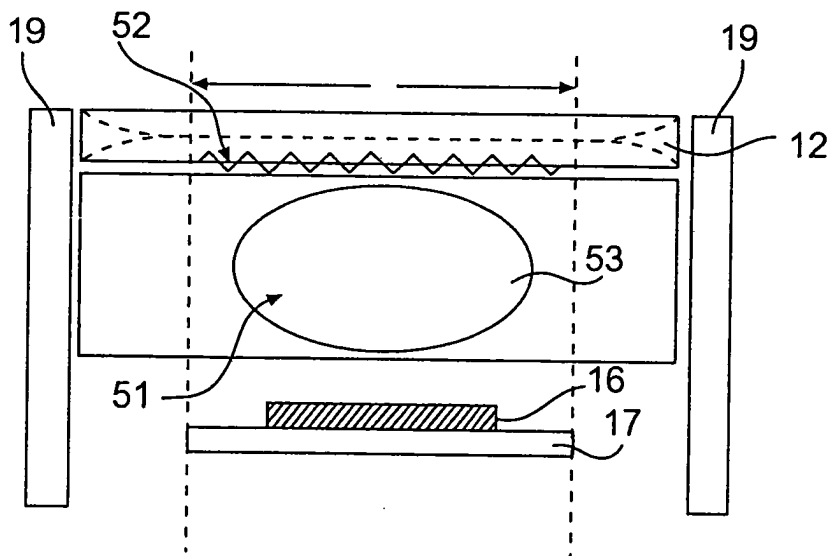


圖 1B

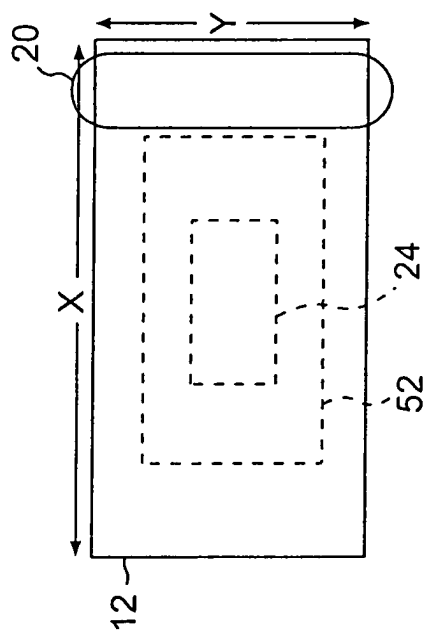


圖2

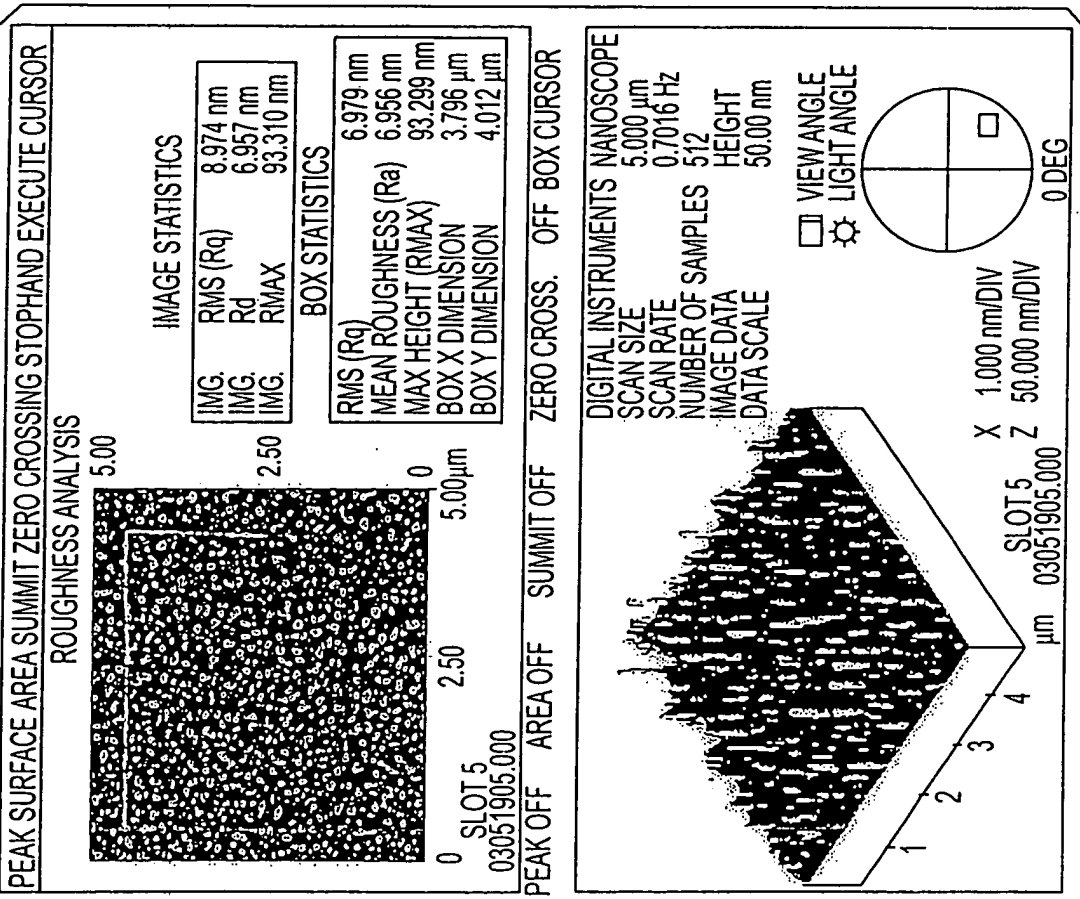


圖 3A

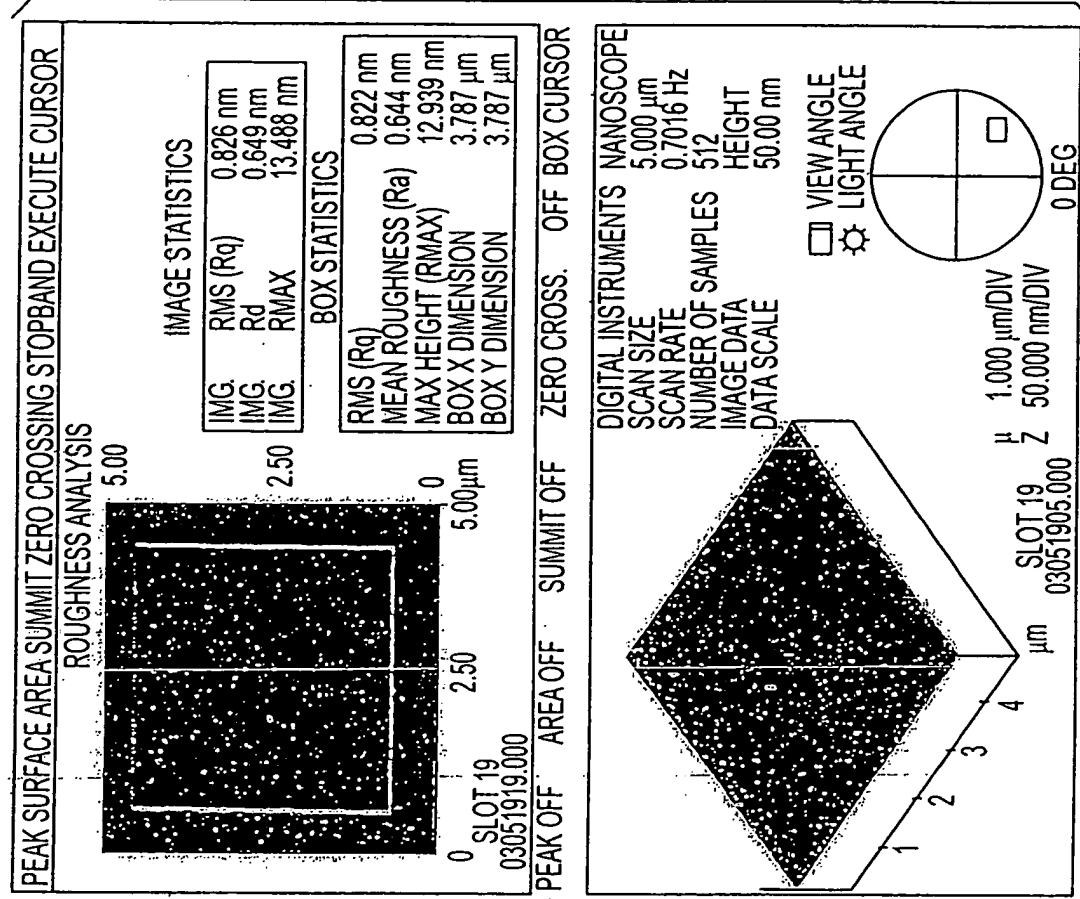


圖 3B

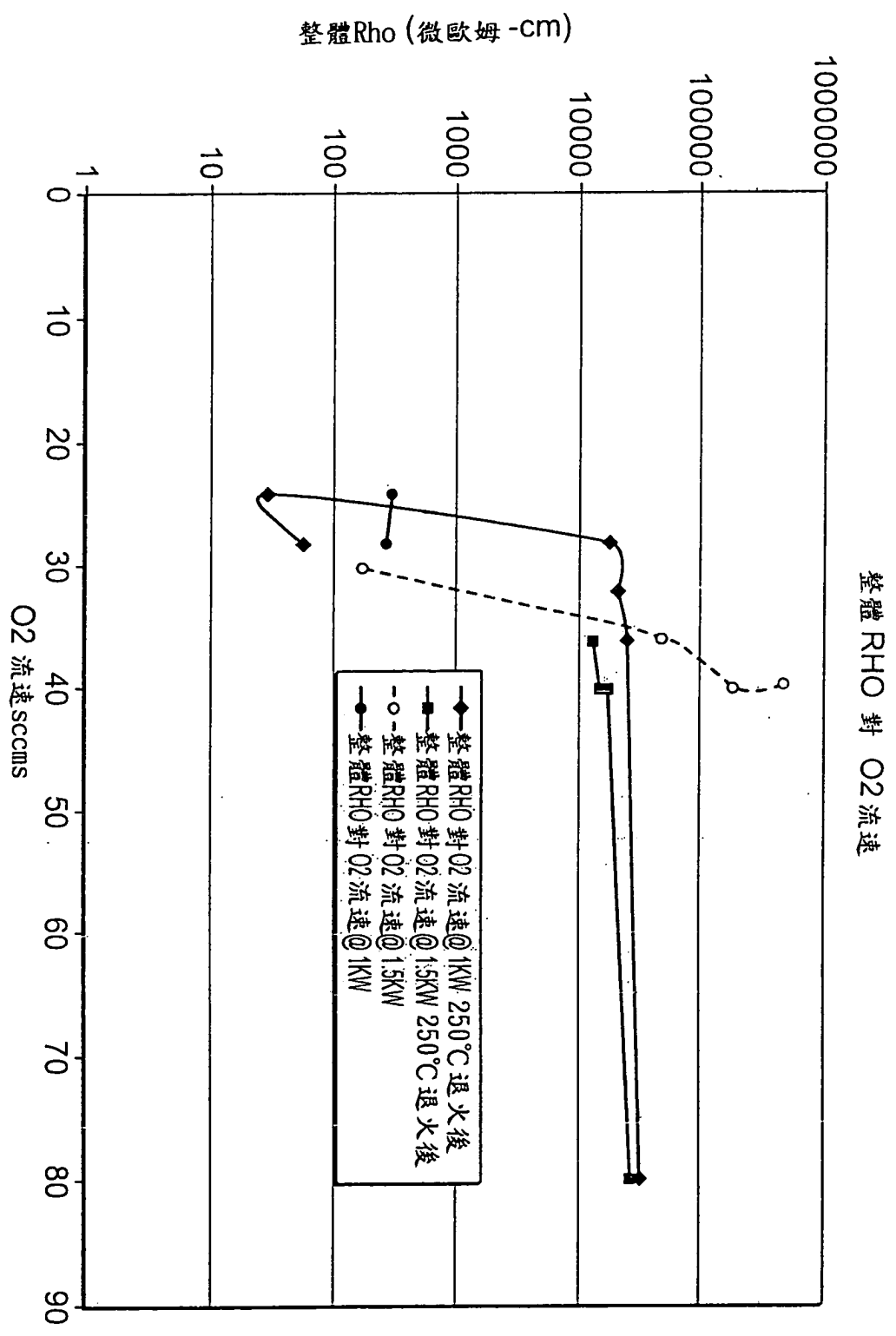


圖 4

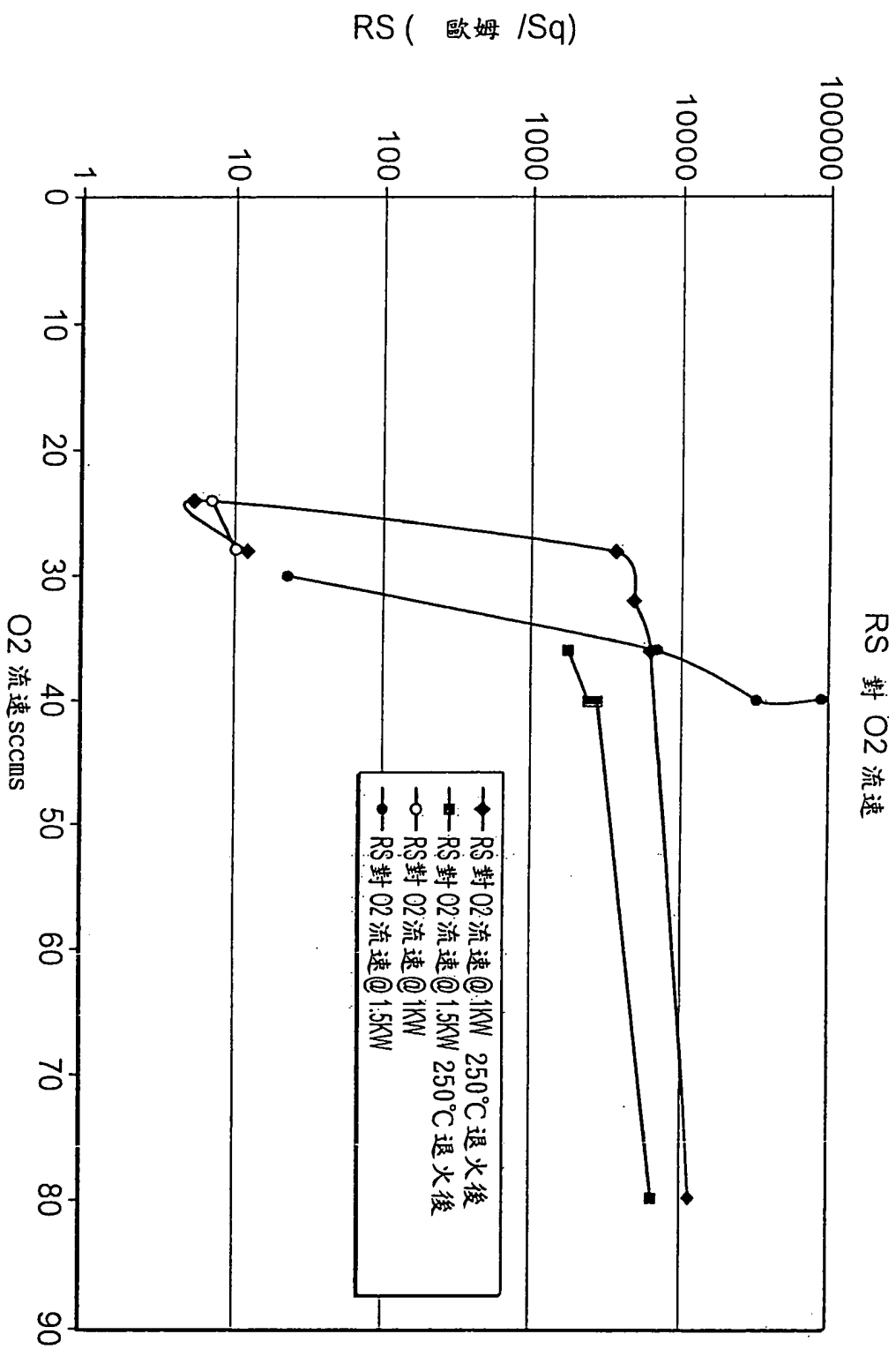


圖 5

滅靶電壓與電流對 O2 流速

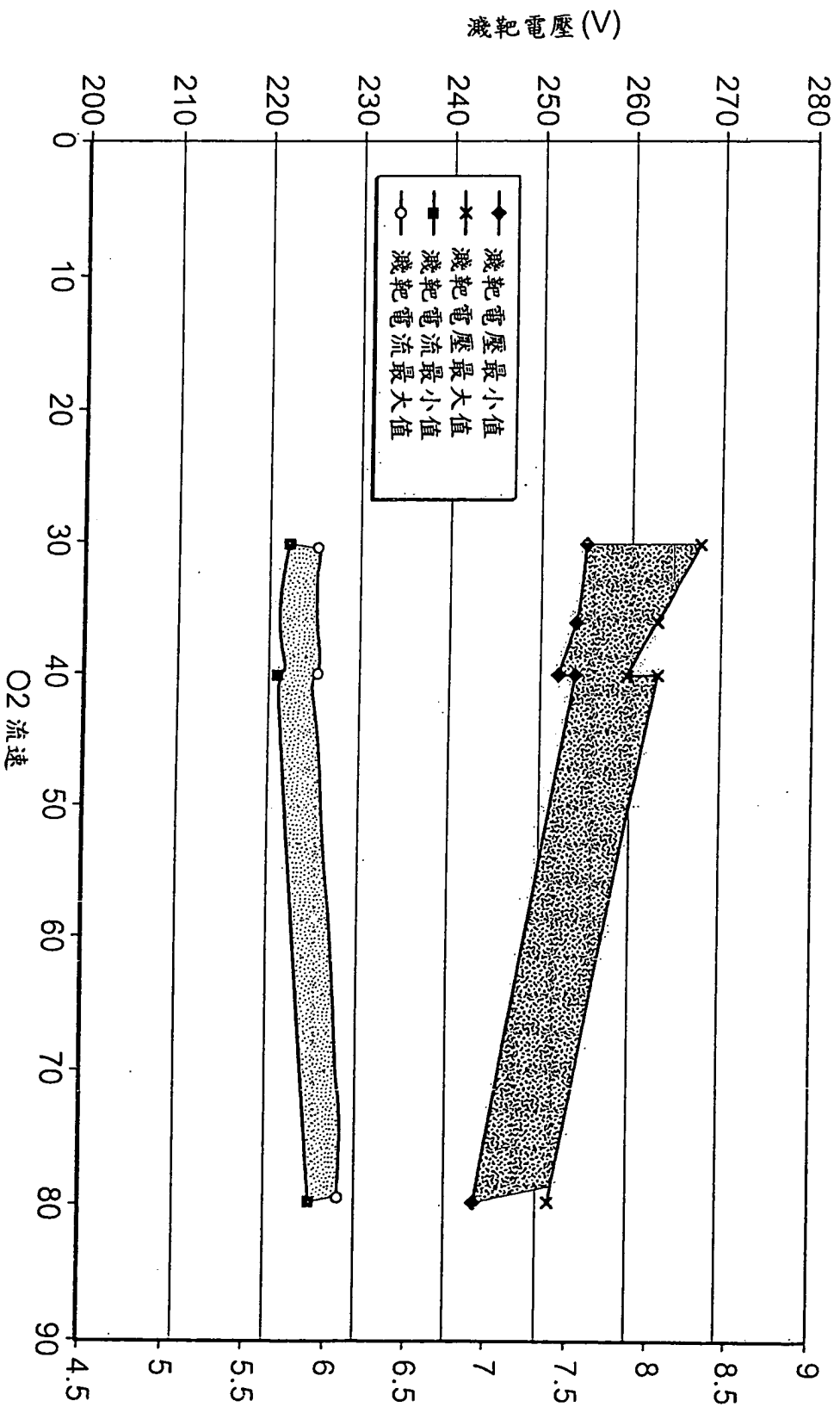


圖 6

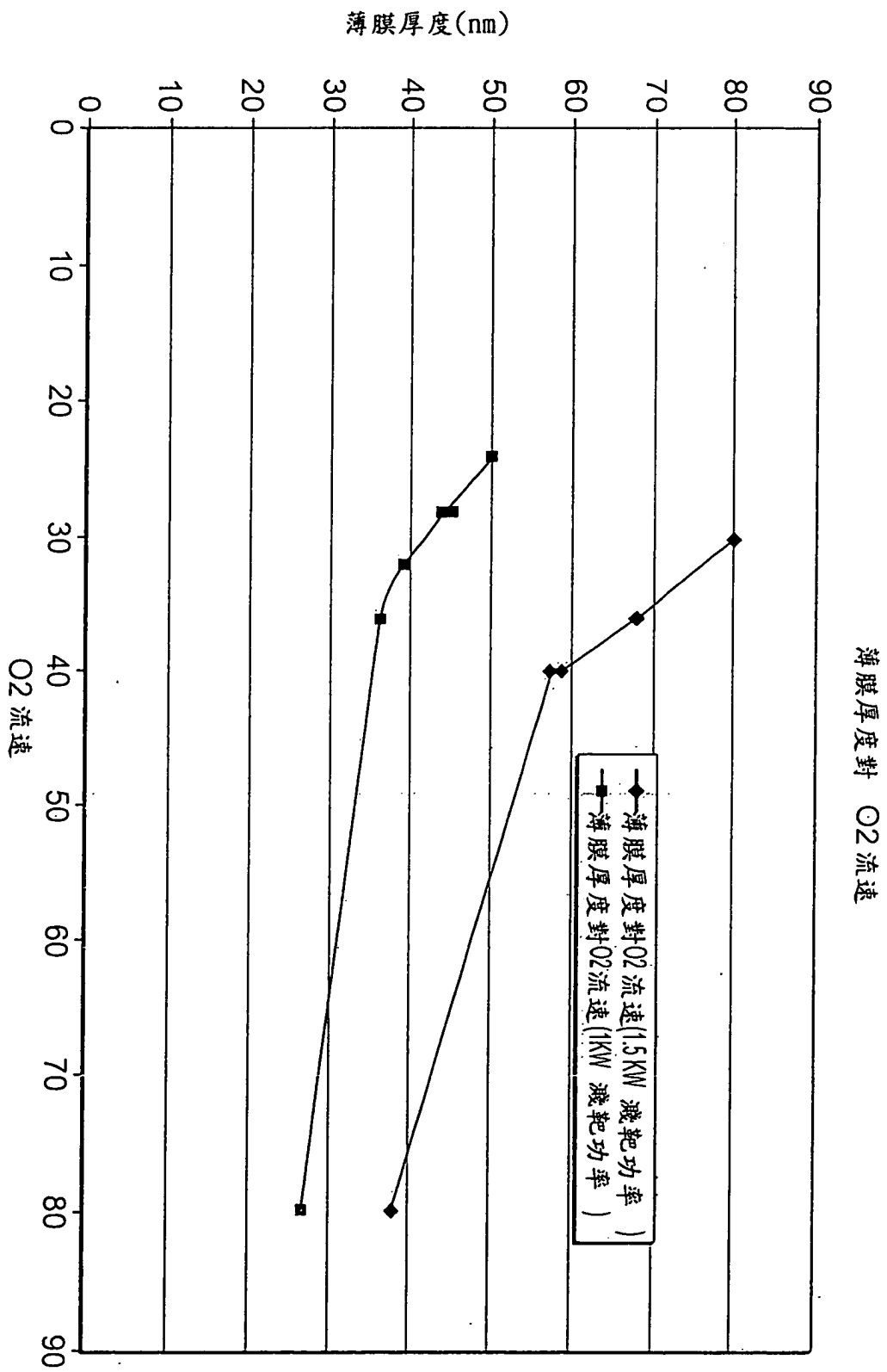


圖 7

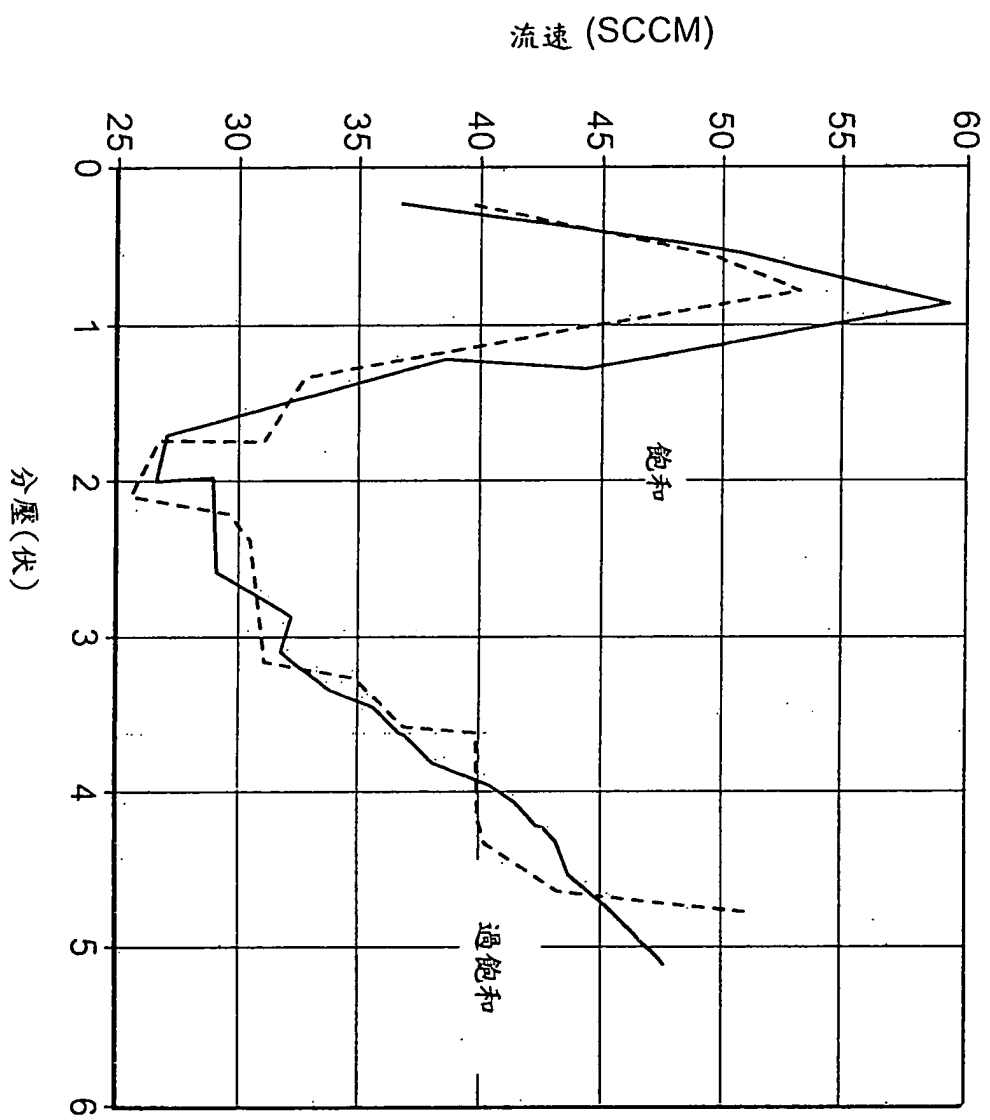


圖 8

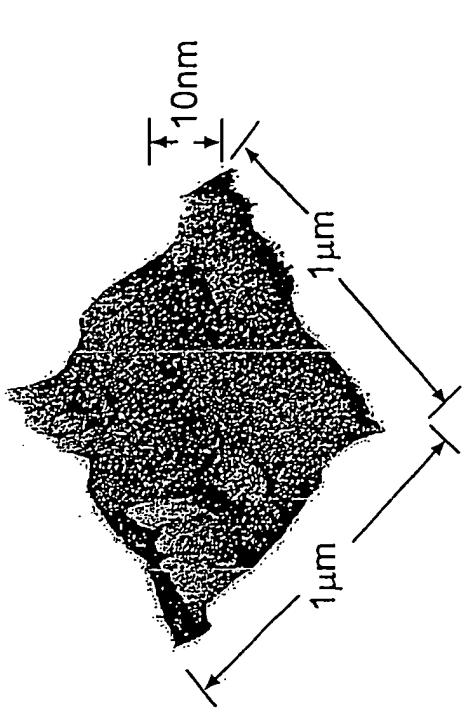


圖 9B

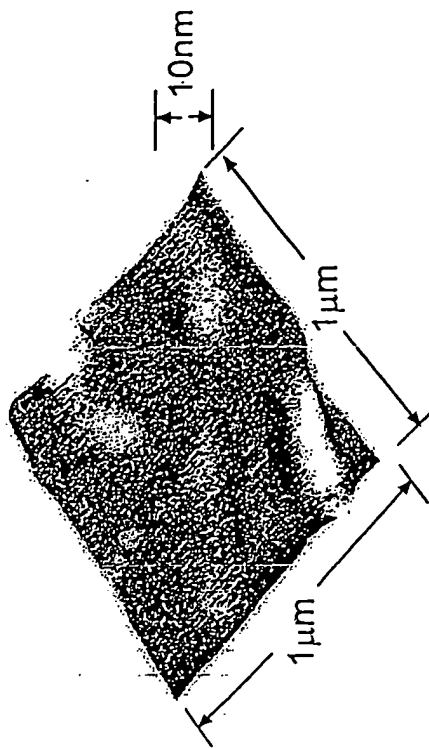


圖 9D

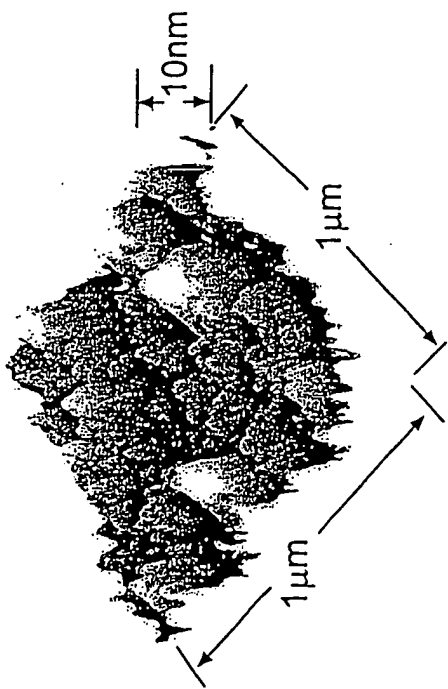


圖 9A

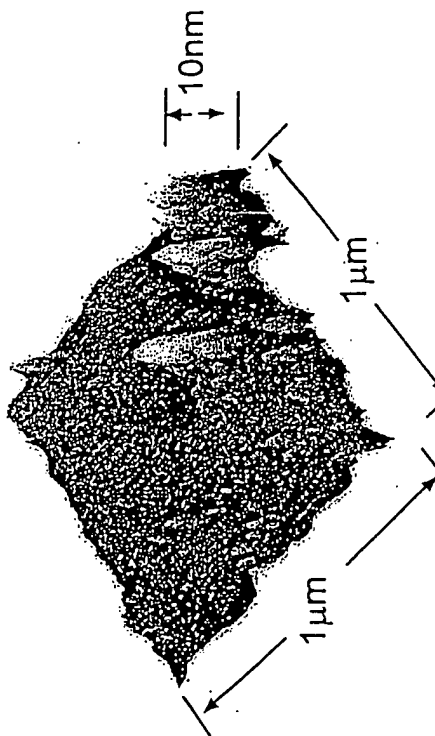


圖 9C