

氧化銦錫薄膜的奈米表面電性研究

氧化銦錫 (ITO) 是一種具高透明度的導電薄膜，大量被應用於液晶顯示器、觸控面板以及發展中之有機發光顯示器等之電極材料。本實驗將利用導電性原子力顯微術，深入研究與探討其微觀的表面電學特性，以期作為未來改善有機光學元件發光品質有效的參考依據。

陳思翰

一、簡介

「簡化製程」及「降低成本」是光電元件製作上的必要訴求，而有機發光二極體 (organic light emitting diodes, OLEDs) 兼具上述特點，是近年來非常熱門的研究課題^(1,2)。本文所要探討的氧化銦錫 (indium tin oxide, ITO) 薄膜，具有高透明度及高導電性，是 OLED 不可或缺的電極材料。ITO 的主要成分為 In_2O_3 (含量約 90% - 95%)，在摻雜 SnO_2 (含量約 10% - 5%) 後，由於 In_2O_3 的氧原子被 Sn 所吸收而產生自由電子對，這也就是其具有高導電性的源由⁽³⁾。對於 OLED 而言，ITO 薄膜的表面特性，諸如粗糙度 (roughness) 和功函數 (work function, WF) 等，是影響發光品質的重要因素，因此通常利用一些不同的清洗方式，改變這些表面特性，以達到提高 OLED 發光效率的目的⁽⁴⁻⁶⁾。

OLED 結構中有機發光層的厚度約為 100 nm
陳思翰先生為國立中正大學物理碩士，現任國科會精密儀器發展中心助理研究員。

或甚至更小，所以對於 ITO 薄膜表面極區域的電性研究，必定有助於瞭解此一元件的微觀發光特性。本文中，我們利用導電性原子力顯微術 (conducting atomic force microscopy)⁽⁷⁻⁹⁾，來研究各種不同清洗方式之 ITO 薄膜表面的區域電學性質，成果證實表面穩定的氧化物，將使得 OLED 元件操作上具有較高的效率及較好的穩定度。

二、實驗

本實驗是架構於一般商用的原子力顯微鏡 (atomic force microscope, AFM)，於接觸模式 (contact mode) 掃探過程中供給探針直流偏壓，並將 ITO 樣品接地，一方面取得表面形貌影像，同時亦藉由電流放大器 (SR-570, Stanford Research System) 偵測系統接觸電流，送入 AFM 的訊號處理模組，以對比影像的方式顯示其強弱分佈。此處所使用的矽質鍍鉻探針 (CSC17/Cr, NT-MDT, Russia) 彈性係數為 0.15 N/m，須於針尖濺鍍一層

約 15 nm 的金 (Au) 薄膜，使其具導電性；在掃描過程中，為儘量降低導電膜之磨耗，探針與樣品表面的接觸力僅維持在 60 N 左右。此外，機制中需串聯 1 k Ω 的電阻，以避免量測過程中產生過大的電流，導致儀器的毀損。

在樣品的製備方面，一般商用 ITO 薄膜 (SLR, Sanyo Vacuum Industry, Japan) 通常以透明玻璃為基板，厚度大約為 150 nm。本實驗除使用上述標準樣品 (編號 A) 外，亦在超音波池中，對此類標準樣品進行不同的清洗步驟：(1) 經由異丙醇和二氯甲烷清洗 30 分鐘後，再以比例為 1 : 1 : 5 的雙氧水、氨水和去離子水，清洗 60 分鐘，此稱之為濕式處理 (編號 B)；(2) 同 (1) 之處理過程後，再置於

臭氧環境下，用紫外光照射 60 分鐘 (編號 C)，分別觀察其奈米電學性質上的差異。

三、結果

圖 1 由上而下分別為樣品 A、B 和 C，在探針加 -0.5 V 的偏壓下，所掃描而得之表面形貌 (左) 及電流分佈 (右) 影像。經由表面形貌影像分析得知，圖中點狀結構大小約為 30 至 90 nm，表面均方根粗糙度分別為 1.4、2.4 以及 2.3 nm，此結果證明，濕式處理會大幅增加 ITO 樣品表面的粗糙度，而紫外光的照射則對其影響不大。在表面電流影像方面，明亮對比代表其強弱分佈，圖中顯示，導電區域為不規則分佈，大小約 6 到 50 nm 左右。此類表面電流分佈影像解析度，主要是以探針針尖與樣品表面接觸面積來決定，根據簡單的 Hertz 理論模型⁽¹⁰⁾ 計算，其大小約為 7.4 nm，與我們量測之最高解析度 6 nm 差距不大。

圖 2 為三種 ITO 樣品的表面電流分佈百分比矩線圖，若定義電流大小在 $1\mu\text{A}$ 以下為非導電區，則樣品 A 和 B 有 92% 屬於非導電區，而樣品 C 則高達 97%。圖中 A 及 B 樣品的表面電流分佈情況相當類似，但樣品 B 的導電性略佳於 A。根據 ITO 薄膜的電子顯微鏡影像⁽¹¹⁾ 發現，其表面主要存在有氧化銻 (In_2O_3)、氧化錫 (SnO) 和多錫氧化物 ($\text{Sn}_{n+1}\text{O}_n$ 及 $\text{Sn}_{2n}\text{O}_{2n-1}$) 等物質，由於多錫氧化物具有較高的導電性，因此研判圖 1 中導電區所對應的

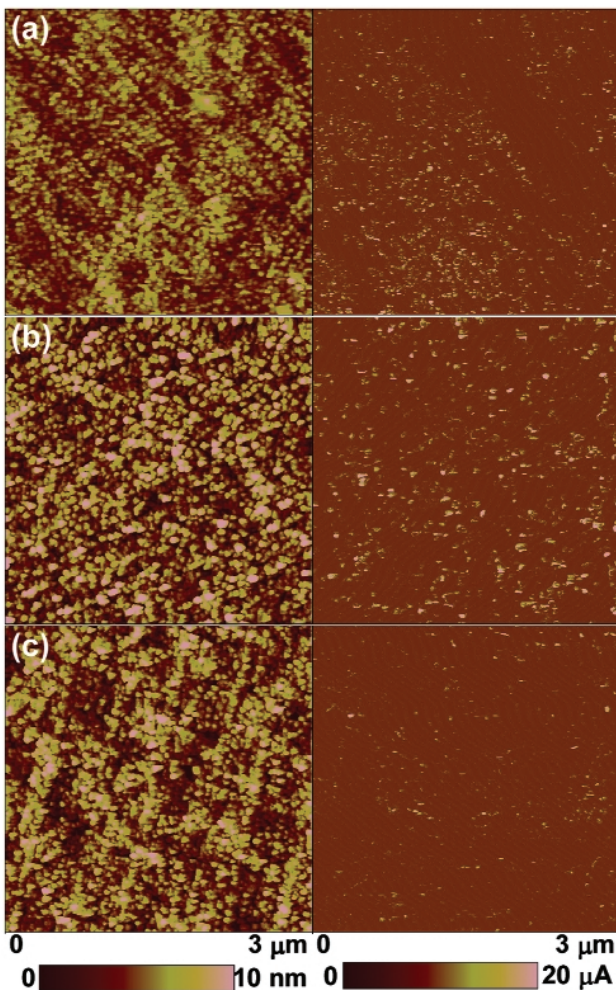


圖 1. (a)、(b)、(c) 分別為樣品 A、B 和 C 之表面形貌 (左) 及電流分佈 (右) 影像圖，此時探針加 -0.5 V 偏壓，ITO 則為接地端。

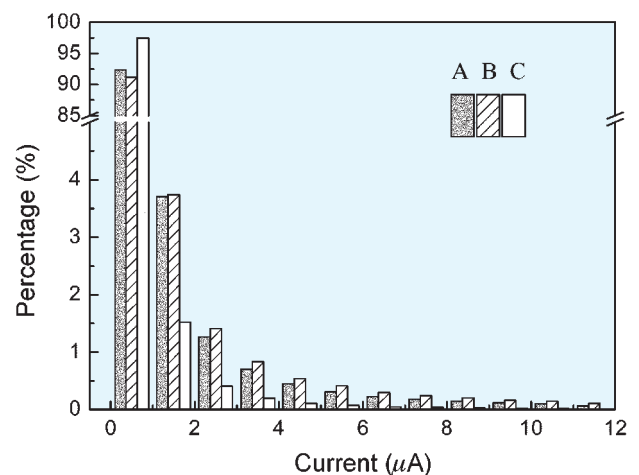


圖 2. 三種 ITO 樣品的表面電流分佈百分比矩線圖。

物質為多錫氧化物，而非導電區則為氧化銻或氧化錫。至於樣品 B 的導電效果略高於樣品 A，其原因在於氧化錫被鹼性溶液中的 H_2O_2 所分解，再經臭氧環境下的紫外光照射後，使得多錫氧化物轉變形成氧化錫，造成樣品 C 非導電區域面積的增加。

為證實上述之推論，我們進行了極區域性的定點電壓 (V) 與電流 (I) 值之量測，圖 3(a) 即是樣品 A、B 和 C 的導電區 $I-V$ 關係圖 (此處當外加偏壓為 0.5 V 時，其對應之電流值遠大於圖 1 中的導電區，這是由於定點的量測時，探針與樣品表面具有較穩定的接觸)，從圖中線性變化情形得知，此乃屬於歐姆接觸 (ohmic contact)，且計算得接觸點的實驗電阻值約為 1.2 k Ω 。以下將利用兩種模型推算理論電阻值 R 。

古典計算公式

$$R = \frac{\rho_1 + \rho_2}{4a} \quad (1)$$

ρ_2 為 Au 的電阻率，遠小於 ITO 的電阻率 ρ_1 (約 $3 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$)⁽³⁾，所以忽略不計，再將接觸面半徑 a 值，約為 3.7 nm⁽¹⁰⁾ 代入 (1) 式，可計算得接觸電阻約為 200 Ω ，遠小於實驗值，此誤差乃因在推算過程中， a 值並不滿足金屬中電子的平均自由路徑 10 nm 所致。

Sharvin^(7,8) 計算公式

$$R = \frac{4\rho\lambda}{3\pi a^2} \quad (2)$$

為降低上述誤差值，我們改採 (2) 式計算，其中 λ 為電子的平均自由路徑 10 nm，雖然此式需在同質性之金屬接觸的條件下才成立，但由推算結果 R 值為 930 Ω 發現，與實驗值有較高的吻合度，因此還是具相當程度的參考價值。

圖 3(b) 則是樣品 C 非導電區的 $I-V$ 關係圖，當外加電壓大於 5 V 後，電流產生急遽增加的情形，由於結果與福勒 - 諾德海姆 (Fowler-Nordheim) 型的電子穿隧理論相符，因此 I 及 V 值

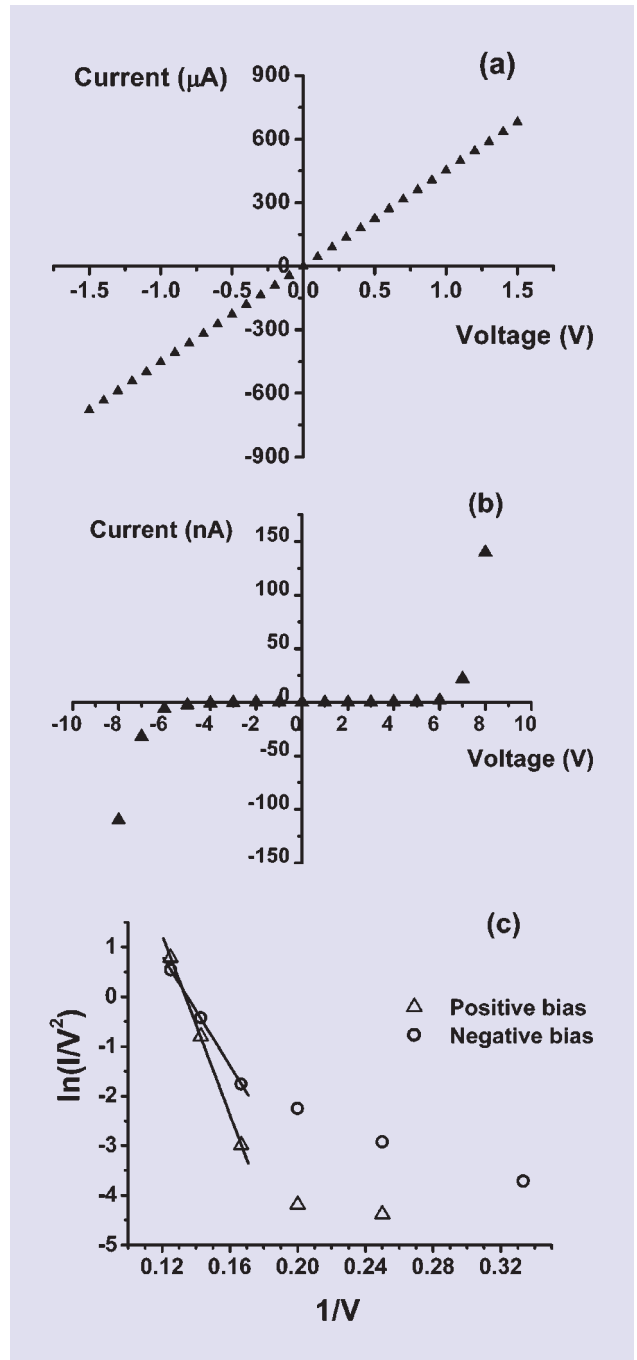


圖 3. (a) 和 (b) 分別為三種 ITO 樣品導電區和樣品 C 非導電區之 $I-V$ 關係圖，(c) 則為數據 (b) 所繪得之福勒 - 諾德海姆關係圖。

應可線性化為下列關係式：

$$\ln\left(\frac{I}{V^2}\right) \propto -\frac{1}{V} + \text{const.}$$

圖 3(c) 所示，是以 $\ln(I/V^2)$ 為縱軸， $1/V$ 為橫軸，繪得之關係圖，圖中高電壓處如預期般呈現線性關係；再從圖 3(b) 中，我們亦發現，若外加負電壓大於 5 V 後，穿遂電流也有迅速遞增的趨勢，這種現象就如同非對稱的二極體⁽¹²⁾ (金屬—絕緣體—金屬) 中金屬夾層間的穿遂效應一般，且樣品 C 和 Au 的功函數分別為 4.7 及 5.1 eV，所以探針在外加負偏壓時產生的穿遂電流，將會高於探針外加正偏壓的情況⁽¹²⁾。接著論及樣品 A 和 B 的非導電區 $I-V$ 關係量測方面，由於每當探針外加偏壓提升到 5 V 以上時，該區往往形成同導電區歐姆接觸的特性，為更進一步探究此現象，我們先將外加偏壓提高到 -8 或 +8 V，在 $500 \times 500 \text{ nm}^2$ 的區域範圍作掃描，然後再將外加偏壓降低至 -0.5 V，掃描區域擴大為 $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ ，取得樣品 B 和 C 的表面形貌和電流分佈影像。結果發現，樣品 C 的表面並無任何結構上的變化，而樣品 B 表面如圖 4 所示，當探針外加偏壓為 -8 或 +8 V 時，其表面分別產生 (a) 深 30 nm 的凹洞或 (b) 高 25 nm 的凸狀物，兩者大小約在 600 nm 左右。圖 4(a) 凹洞形成的原因，推測應與成分中 In_2O_3 或 SnO 在高電場下的分解效應有關，而圖 4(b) 的凸狀物，可能是由於探針材料的場蒸發⁽¹³⁾、表面區域的氧化⁽¹⁴⁾ 或電介質的破壞⁽¹⁵⁾ 所致。其詳細的結構變化過程，並不在本文的研究範圍之內，在此不多作討論。

四、討論

綜合以上的實驗現象發現，存在於樣品 C 表面的氧化物，遠較樣品 A 和 B 來得穩定，換言之，經由紫外光—臭氧的處理過程，會使 ITO 薄膜表面產生更徹底的氧化，這也驗證了何以將之應用於 OLED 的電極材料時，會使其具有較穩定的發光效率。此外，許多的研究發現，採用經紫外光—臭氧處理後的 ITO，對 OLED 元件的發光效率會有提昇的效果⁽⁴⁻⁶⁾，原因在於此種處理方式，會增加 ITO 的功函數^(5,16,17)，亦即降低了 ITO 與有機分子間之能障，使得電洞較容易的注入有機分子，完成電流傳導機制。截至目前為止，這種使 ITO 功函數增加的物理過程並沒有統一的想法^(16,17)，然

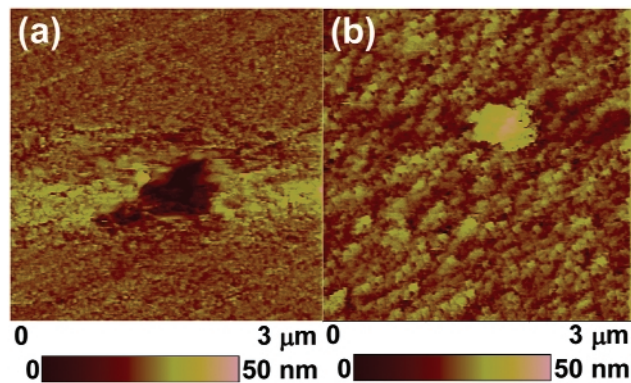


圖 4. 樣品 B 之表面結構影像，圖 (a) 和 (b) 中深 30 nm 之凹洞及高 25 nm 之凸狀物，分別是由探針外加偏壓 -8 和 +8 V，掃描 $500 \times 500 \text{ nm}^2$ 的區域範圍所造成。

而藉由本實驗的探討，可肯定此乃其表面生成較穩定之氧化物所導致。至於這些氧化物的成分，若從參考文獻推斷，可能是 Sn 的氧化物⁽¹⁷⁾ 或處理過程中所生成之 SiO_2 附加物^(18,19)。不過 In_2O_3 是 ITO 表面分佈最廣泛的物質，筆者認為生成較厚一層的 In_2O_3 才是主因。

除上述效率的提升之外，ITO 表面之氧化層為其與有機分子間的電洞傳輸層，對 OLED 壽命亦具有相當的影響^(20,21)。以樣品 A 和 B 來說，表層氧化物易分解出金屬離子，進而與有機分子發生化學反應，破壞了元件發光機制。由圖 1(c) 可明顯看出，經紫外線—臭氧的處理，並無法使 ITO 表面完全氧化，而這些未氧化的導電區，極有可能是 OLED 元件的缺陷所在。

五、結論

本文中利用導電性原子力顯微術，對 ITO 薄膜表面的區域電性作深入的研究與探討。在量測的樣品中，表面主要均為非導電區所構成，尤其經紫外線—臭氧處理後的 ITO 樣品，其非導電的區域具有相當穩定的電流穿遂特性，且表層生成之氧化物，不會因高電壓 ($\pm 8 \text{ V}$) 的作用而造成破壞，這些微觀的量測成果，預期可為未來提升 OLED 發光品質重要的參考指標。

致謝

筆者在此特別感謝林鶴南博士在量測技術上的支援以及陳壽安教授在樣品製作上的協助。

參考文獻

1. J. R. Sheats, H. Antoniadis, M. Hueschen, W. Leonard, J. Miller, R. Moon, D. Roitman, and A. Stocking, *Science*, **273**, 884 (1996).
2. R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes, J. H. Burroughes, R. N. Marks, C. Taliani, D. D. C. Bradley, D. A. Dos Santos, J. L. Bredas, M. Logdlund, and W. R. Salaneck, *Nature*, London, **397**, 121 (1999).
3. H. Kim, C. M. Gilmore, A. Pique, J. S. Horwitz, H. Mattoussi, H. Murata, Z. H. Kafafi, and D. B. Chrisey, *J. Appl. Phys.*, **86**, 6451 (1999).
4. C. C. Wu, C. I. Wu, J. C. Sturm, and A. Kahn, *Appl. Phys. Lett.*, **70**, 1348 (1997).
5. J. S. Kim, M. Granstrom, R. H. Friend, N. Johansson, W. R. Salaneck, R. Daik, W. J. Feast, and F. Cacialli, *J. Appl. Phys.*, **84**, 6859 (1998).
6. S. K. So, W. K. Choi, C. H. Cheng, L. M. Leung, and C. F. Kwong, *Appl. Phys. A*, **68**, 447 (1999).
7. S. J. O'Shea, R. M. Atta, M. P. Murrell, and M. E. Welland, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **13**, 1945 (1995).
8. M. A. Lantz, S. J. O'Shea, and M. E. Welland, *Phys. Rev. B*, **56**, 15345 (1997).
9. A. Bietsch, M. A. Schneider, M. E. Welland, and B. Michel, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **18**, 1160 (2000).
10. Hertz 理論模型： $a^3 = 3Fr/4E^*$ 和 $1/E^* = (1 - \nu_1^2)/E_1 + (1 - \nu_2^2)/E_2$ ，此處 a 為接觸點半徑、 F 為受力大小、 r 是探針針尖曲率半徑、 E 為楊氏係數以及 ν 為帕松比。將參數數值 $F = 60$ nN、 $r = 50$ nm、Au 之 $E_1 = 81$ Gpa 及 $\nu_1 = 0.42$ 、ITO 之 $E_2 = 80$ Gpa 和 $\nu_2 = 0.2$ ，分別代入上式，可求得 $a = 3.7$ nm。
11. T. Nakao, T. Nakada, Y. Nakayama, K. Miyatani, Y. Kimura, Y. Saito, and C. Kaito, *Thin Solid Films*, **370**, 155 (2000).
12. S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, New York: Wiley (1981).
13. H. Koyanagi, S. Hosaka, R. Imura, and M. Shirai, *Appl. Phys. Lett.*, **67**, 2609 (1995).
14. E. S. Snow, G. G. Jernigan, and P. M. Campbell, *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 1782 (2000).
15. N. P. Magtoto, C. Niu, B. M. Ekstrom, S. Addepalli, and J. A. Kelber, *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 2228 (2000).
16. K. Sugiyama, H. Ishii, Y. Ouchi, and K. Seki, *J. Appl. Phys.*, **87**, 295 (2000).
17. D. J. Milliron, I. G. Hill, C. Shen, A. Kahn, and J. Schwartz, *J. Appl. Phys.*, **87**, 572 (2000).
18. Z. B. Deng, X. M. Ding, S. T. Lee, and W. A. Gambling, *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 2227 (1999).
19. X. M. Ding, L. M. Hung, L. F. Cheng, Z. B. Deng, X. Y. Hou, C. S. Lee, and S. T. Lee, *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 2704 (2000).
20. C.-I. Chao, K.-R. Chuang, and S.-A. Chen, *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 2894 (1996).
21. J. Shen, D. Wang, E. Langlois, W. A. Barrow, P. J. Green, C. W. Tang, and J. Shi, *Synth. Met.*, **111-112**, 233 (2000).