

國立交通大學
材料科學與工程學系
碩士論文

以奈米氧化鋅靶材製備高平坦度透明導電薄膜之研究

**Preparation of Highly Flat Transparent Conductive Thin
Film by RF Magnetron Sputtering Using Al-doped ZnO**



學生姓名：謝宜峰 (Y.F. Hsieh)

指導教授：謝宗雍 博士 (Dr. T.-E. Hsieh)

中華民國94年9月

以奈米氧化鋅靶材製備高平坦度透明導電薄膜之研究

**Preparation of Highly Flat Transparent Conductive Thin Film by RF
Magnetron Sputtering Using Al-doped ZnO Nanotargets**

學 生：謝宜峰
指導教授：謝宗雍 博士

Student: Y.F. Hsieh
Advisor: Dr. T.-E. Hsieh

國立交通大學

材料科學與工程學系



A Thesis

Submitted to Department of Materials Science and Engineering
College of Engineering
National Chiao Tung University
in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science
in
Materials Science and Engineering

September 2005

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國 94 年 9 月

以奈米氧化鋅靶材製備高平坦度透明導電薄膜之研究

學生：謝宜峰

指導教授：謝宗雍 博士

國立交通大學 材料科學與工程學系

摘 要

本實驗利用摻雜鋁之奈米氧化鋅 (Al-doped ZnO, AZO) 靶材以射頻磁控濺鍍法成長透明導電 AZO 薄膜，實驗項目共包括：(1) 奈米氧化鋅 (ZnO) 與氧化鋁 (Al₂O₃) 粉末混合與分散方法；(2) 奈米 AZO 靶材燒結研究與 (3) 以不同粒徑靶材濺鍍製備之 AZO 薄膜的性質分析與探討。

在 ZnO 與 Al₂O₃ 粉末混合與分散部份，經添加不同含量 PMAA-Na 分散劑且經濕式球磨後，以黏度測試、沉降測試、吸附量分析、表面電位分析、粒徑分佈分析與顯微結構觀察比較粉體分散效果；實驗結果顯示，添加 3 wt.% 之 PMAA-Na 分散劑可有效地使漿料黏度從 420 pa·s 降為 13 pa·s，表面電位從 -2 mV 降至 -60 mV，平均粒徑分佈由 300nm 減至 70 nm。靶材燒結研究部分係將分散完成之粉體以常壓燒結及兩階段燒結兩種方法進行燒結，實驗結果顯示經 700°C，6 小時常壓燒結之 ZnO:Al 燒結體相對理論密度為 76%，平均粒徑約為 80 nm，當燒結溫度提升至 1300°C 後，燒結體之相對理論密度可提升至 94%，但平均粒徑增為約 4.2 μm；在經 700°C 熱壓 8 小時及 700°C 常壓燒結 16 小時兩階段燒結後，AZO 燒結體的相對理論密度為 90%，平均粒徑約為 90 nm。在薄膜的性質分析部份，本實驗以商用與自製之 AZO 微米靶材、ZnO 微米靶材與自製之 AZO 奈米靶材，在基板不加熱、不通氧氣與射頻功率 70 W 之條件下製備 300 至 400 nm 厚的透明導電薄膜，其並在氬氣氛 (Ar) 下進行後續之退火處理，實驗結果顯示未經退火處理之 AZO 薄膜，以商用靶所製備之薄膜具有最低之電阻率，約為 $1.8 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ ；奈米靶材所製備之 AZO 薄膜具有最佳之表面平整度，其方均根

粗糙度 (R_{rms}) 為 2.2 nm，遠低於微米靶材所製備之 AZO 薄膜的方均根粗糙度 7.7 nm；所有 AZO 薄膜在可見光波段的穿透率均在 80%以上；經退火處理後，在電性方面，除奈米靶濺鍍薄膜隨熱處理溫度增加電性有改善之外，其餘薄膜之電性均有劣化之趨勢；在表面平整度方面，奈米靶濺鍍薄膜之方均根粗糙度可進一步提降低至 1.6 nm；在光學性質方面，所有 AZO 薄膜的可見光穿透率均無重大改變。



Preparation of Highly Flat Transparent Conductive Thin Film by RF Magnetron Sputtering Using Al-doped ZnO Nanotargets

Student: Y.F. Hsieh

Advisor: Dr. T.-E. Hsieh

Department of Materials Science and Engineering

National Chiao-Tung University

Abstract

This work consists of three parts: (1) the mixing and dispersion method of nano-sized ZnO and Al₂O₃ powders; (2) the sintering process of sputtering target utilizing Al-doped ZnO (AZO) nano-sized powders; and (3) the property analysis of transparent conductive thin films prepared by commercial and self-prepared AZO targets of various grain sizes.

In 1st part of study, the AZO slurries containing different weight ratios of PMAA-Na dispersant were ball milled and then their dispersion behaviors were evaluated by viscosity test, sedimentation measurement, adsorption analysis, electropotential titration analysis, particle size distribution analysis and microstructure characterization. It was found that for the AZO slurry containing 3 wt.% of PMAA-Na dispersant exhibits the best dispersion behavior. Its viscosity decreases from 420 pa·s to 13 pa·s, zeta potential decreases from -2 mV to -60 mV, and particle size reduces from 300 to 70 nm. In 2nd part of study, we sintered the previously prepared nano-sized AZO powders by either pressureless sintering or two-step sintering process. It was found that a 700°C, 6-hr pressureless sintering implies an AZO sintering body with the relative theoretical density equals to 76% and average grain size equals to

about 80 nm. When the sintering was increased to 1300°C, the relative theoretical density of AZO sintering body raised to 94% and its average grain size increased to about 4.2 μm. As to the two-step sintering process, the average grain size of sintering body of AZO is about 90 nm and the relative theoretical density might reach to 90% *via* a 700°C, 8-hr hot pressing plus a 700°C, 16-hr pressureless sintering. In the 3rd part of study, the transparent conductive AZO thin films of 300-400 nm thick were prepared *via* the RF sputtering deposition of various targets: the commercial AZO microtarget, the self-prepared AZO microtarget, the ZnO microtarget and the self-prepared AZO nanotarget. The deposition was carried out at sputtering power of 70 W without substrate heating and the introduction of oxygen flow. A post-annealing treatment in argon (Ar) ambient was also performed in order to examine the improvement of physical properties. It was found that the as-deposited film prepared by commercial target exhibits the lowest electrical resistivity of $1.8 \times 10^{-3} \Omega\text{-cm}$ and the film prepared by nanotarget possesses the lowest root-mean-square roughness (R_{rms}) about 2.2 nm. The transmittance of all thin films was above 80% in the visible-light range. The post annealing further reduced the electrical resistivity and R_{rms} to 1.6 nm for the film prepared by using AZO nanotarget. The transmittance remained the same for all AZO thin films subjected to the post annealing.

誌 謝

首先感謝 謝宗雍教授的諄諄教誨，您的做事態度、思考邏輯以及論文寫作技巧，均讓學生獲益匪淺，此外，特別感謝聯合大學許志雄教授不辭辛勞的給予學生實驗上的幫助與建議，使學生的研究得以順利進行。

感謝小葉、國良、重伊以及實驗室其他學長姐與學弟妹的鼎力相助，讓我得以解決各方面的難題；另外也感謝七人小組、材料所、光電所及電物所的好朋友，陪我度過充實的研究所時光。

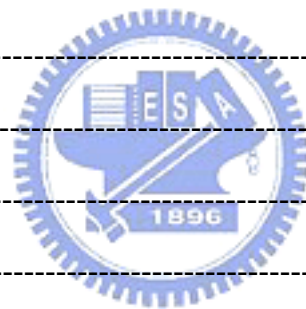
最後要感謝我的父母與惠珊，無論在生活上、經濟上都給我很大的幫助，讓我能夠無憂無慮地專心攻讀研究所，在精神上也給我無比的支持與鼓勵。再次感謝所有朋友無論是在生活上或是學業上的幫助，讓我得以順利完成研究所學業。願將此榮耀與我的家人及所有關心我的朋友們共同分享。



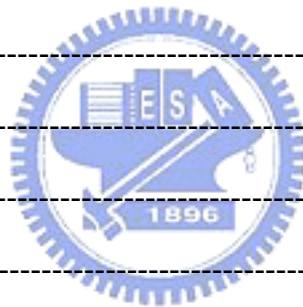
目 錄

中文摘要	i
Abstract	iii
誌 謝	v
目 錄	vi
圖 目 錄	x
表 目 錄	xiii
符 號 表	xiv
第一章 緒論	1
第二章 文獻回顧	3
2.1. 研究緣起	3
2.1.1. ZnO 簡介	5
2.1.2. ZnO 之摻雜與製備方式	6
2.2. TCO的導電與透光原理	8
2.2.1. TCO的導電原理	8
2.2.2. TCO的透光原理	10
2.3. 濺鍍機構	11
2.3.1. 濺鍍原理	11
2.3.2. 濺鍍系統	12
2.4. 薄膜成核與成長理論	14
2.5. 固相燒結原理	15
2.6. 研究動機	17
第三章 實驗方法	19
3.1. 奈米AZO氧化鋅粉末分散研究	19
3.1.1. 實驗流程	19

3.1.2. 溼式研磨與漿料性質分析-----	20
3.1.2.1. 粒徑分佈量測-----	21
3.1.2.2. 沉降測試-----	21
3.1.2.3. 表面電位分析-----	21
3.1.2.4. 吸附量分析-----	21
3.1.2.5. 黏度量測-----	21
3.1.2.6. 顯微結構觀察-----	22
3.2. AZO靶材燒結研究-----	22
3.2.1. 實驗流程-----	22
3.2.2. 粉末成型與燒結-----	23
3.2.2.1. 粉末成型-----	23
3.2.2.2. 粉末燒結-----	23
3.2.3. 性質分析-----	24
3.2.3.1. 密度量測-----	24
3.2.3.2. X光繞射分析-----	25
3.2.3.3. 顯微結構觀察-----	25
3.2.3.4. 成分分析-----	25
3.3. AZO薄膜性質分析-----	25
3.3.1. 實驗流程-----	25
3.3.2. 薄膜製備-----	25
3.3.3. 薄膜熱處理-----	26
3.3.4. 性質分析-----	27
3.3.4.1. 膜厚與鍍率量測-----	27
3.3.4.2. 薄膜片電阻量測-----	28
3.3.4.3. 薄膜載子濃度及遷移率量測-----	28
3.3.4.4. 光學性質量測-----	29



3.3.4.5. X光繞射分析	29
3.3.4.6. 顯微結構觀察	29
3.3.4.7. 表面粗糙度量測	29
3.3.4.8. 成分分析	29
第四章 結果與討論	30
4.1. 奈米AZO粉末分散研究	30
4.1.1. 黏度分析	30
4.1.2. 粒徑分析	31
4.1.3. 沉降分析	32
4.1.4. 吸附量分析	33
4.1.5. 表面電位分析	34
4.1.6. 顯微結構分析	36
4.2. AZO靶材燒結研究	37
4.2.1. 常壓燒結	37
4.2.1.1. 顯微結構觀察	37
4.2.1.2. 密度分析	40
4.2.1.3. XRD結構分析	41
4.2.1.4. 成分分析	42
4.2.2. 兩階段燒結	45
4.2.2.1. 顯微結構分析	44
4.3. AZO薄膜性質分析	45
4.3.1. XRD結構分析	45
4.3.2. 顯微結構分析	49
4.3.3. 表面粗糙度分析	54
4.3.4. 薄膜成分分析	58
4.3.5. 薄膜電性分析	59



4.3.6. 光學性質分析-----	61
第五章 結論-----	65
參考文獻-----	66
未來研究與展望-----	71



圖目錄

圖 2-1. 可實際運用的透明導電薄膜系統-----	3
圖 2-2. 1972-2004 年雜質摻雜二元化合物電性發展趨勢圖-----	4
圖 2-3. ZnO 之結晶結構-----	5
圖 2-4. 未摻雜 In_2O_3 與 SnO_2 摻雜 In_2O_3 之能階變化圖-----	11
圖 2-5. 高能離子撞擊靶材表面時可能發生之反應-----	12
圖2-6. 磁控濺鍍時帶電粒子沿濺鍍靶材表面運動之示意圖-----	13
圖 2-7. 直流與射頻濺鍍系統構造示意圖-----	14
圖2-8. 薄膜成核與成長機制示意圖-----	15
圖2-9. 在固態燒結中晶粒及孔隙在各燒結階段的變化情形-----	17
圖2-10. 固態燒結過程中物質傳輸的六種路徑-----	18
圖 3-1. AZO 粉末分散實驗流程圖-----	19
圖3-2. MiniZeta 03 濕式球磨機結構圖-----	20
圖3-3. AZO靶材燒結研究實驗流程圖-----	22
圖3-4. 常壓燒結曲線圖-----	23
圖3-5. 單軸熱壓成型機-----	24
圖3-6. AZO薄膜製備與分析流程圖-----	26
圖3-7. SFI 濺鍍系統構造圖-----	27
圖3-8. HEM-2000霍爾量測系統示意圖-----	28
圖4-1. 漿料黏度與分散劑添加量之關係圖-----	31
圖4-2. 添加3 wt.% 分散劑之漿料之黏度與剪切速率關係圖-----	31
圖4-3. 不同分散劑添加量對漿料中顆粒粒徑分佈之影響-----	32
圖4-4. 添加不同含量分散劑之漿料沉降情形-----	33
圖4-5. 添加不同含量分散劑對吸附量之影響-----	34

圖4-6. 未添加分散劑之AZO漿料在不同pH值時之表面電位圖-----	35
圖4-7. 分散劑含量對AZO漿料表面電位之影響-----	35
圖 4-8. 未添加分散劑與添加 3 wt.%分散劑之漿料粉粒之 TEM 影像-----	36
圖4-9. AZO塊材燒結收縮曲線圖-----	37
圖 4-10. 在不同溫度持溫燒結 6 小時之 AZO 燒結體顯微結構-----	39
圖4-11. 不同燒結溫度之燒結體的密度變化情形-----	41
圖4-12. 在不同溫度下AZO燒結體之XRD繞射圖-----	42
圖4-13. 二次相析出物之EDS分析結果-----	43
圖4-14. 經兩階段燒結後之AZO燒結體之表面顯微結構-----	44
圖4-15. 未經退火處理之薄膜XRD繞射圖-----	46
圖4-16. 經退火處理後AZOc薄膜之XRD分析圖譜-----	47
圖4-17. 經退火處理後AZOm薄膜之XRD分析圖譜-----	47
圖4-18. 經退火處理後AZOn薄膜之XRD分析圖譜-----	48
圖4-19. 經退火處理後ZnO薄膜之XRD分析圖譜-----	48
圖 4-20. 經退火處理之 AZOc 薄膜表面形貌-----	50
圖 4-21. 經退火處理之 AZOm 薄膜表面形貌-----	51
圖 4-22. 經退火處理之 AZOn 薄膜表面形貌-----	52
圖 4-23. 經退火處理之 ZnO 薄膜表面形貌-----	53
圖4-24. 退火處理後各薄膜的表面粗糙度分析結果-----	54
圖4-25. 經退火處理之AZOc薄膜AFM表面立體影像-----	55
圖4-26. 經退火處理之AZOm薄膜AFM表面立體影像-----	56
圖4-27. 經退火處理之AZOn薄膜AFM表面立體影像-----	57
圖 4-28. 經退火處理之 ZnO 薄膜 AFM 表面立體影像-----	58
圖4-29. 未經退火處理的AZO薄膜穿透率變化-----	62
圖4-30. 經100°C退火處理的AZO薄膜穿透率變化-----	62
圖4-31. 經200 °C退火處理的AZO薄膜穿透率變-----	63

圖4-32. 經300 °C退火處理的AZO薄膜穿透率變化-----63

圖 4-33. 經 400 °C 退火處理的 AZO 薄膜穿透率變化-----64



表目錄

表 2-1. ZnO 之基本物理性質-----	6
表 2-2. 不同 TCO 間的基本性質比較-----	6
表 2-3. 已發表摻雜於 ZnO 之不同摻雜元素-----	7
表 2-4. 燒結過程之各階段及其可能產生現象-----	16
表 2-5. 燒結過程中原子的不同傳送途徑-----	18
表3-1. AZO薄膜濺鍍參數-----	27
表 4-1. 經不同溫度燒結後 AZO 燒結體之成分-----	43
表 4-2. 各薄膜之 AES 成分分析結果-----	59
表 4-3. 經退火處理後 AZOc 薄膜的電性量測結果-----	61
表 4-4. 經退火處理後 AZOm 薄膜的電性量測結果-----	61
表4-5. 經退火處理後AZOn薄膜的電性量測結果-----	61



符號表

ρ	: 電阻率
σ	: 導電率
n	: 載子濃度
μ	: 載子遷移率
e	: 電子電荷
τ	: 緩和時間
m^*	: 載子有效質量
E_g	: 光學能帶
E_{g0}	: 載子濃度為零時的本質能帶
E_g^{BM}	: Burstein-Moss Shift 能帶
ϵ_0	: 真空中的介電係數
ϵ_∞	: 高頻介電係數
m_∞	: 傳導有效質量
D_b	: 體密度
D_l	: 去離子水密度
V_b	: 試片體積
W_a	: 試片之飽和含水重
W_s	: 試片在空氣中乾重
S	: 試片飽和含水後於水中之懸浮重
D	: 晶粒尺寸
β	: 繞射峰半高寬
L	: 平均粒徑尺寸
E_b	: 晶界位能障高度

第一章

緒 論

透明導電膜泛指在可見光波長範圍內（380 至 760 nm）具有高透光率（80% 以上）、低電阻率（Resistivity, $\rho < 1 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ ）之薄膜材料[1]，包含薄金屬膜與透明導電氧化物（Transparent Conducting Oxide, TCO）薄膜兩種[2]；薄金屬膜通常由具化學穩定性高且不易氧化的純金屬所沉積，如金（Au）、鉑（Pt）、鋁（Al）等，此種薄膜具有極優良的導電性，但如要兼顧其透光性時，則其膜厚需低於 10 nm，在此厚度條件下，薄金屬膜易形成不連續的島狀薄膜，使其導電性大為降低；此外，其硬度低、化學穩定性差；因此 TCO 便成為透明導電膜之主流；其依性質差異分別運用於平面顯示器、太陽能電池、觸控面板、抗靜電玻璃、熱反射玻璃等[3]。

TCO 主要由氧化銦（ In_2O_3 ）、氧化鋅（ZnO）與氧化錫（ SnO_2 ）三種金屬氧化物構成，其可能為二元化合物系統，如錫（Sn）摻雜 In_2O_3 （氧化銦錫，Indium Tin Oxide, ITO），或三元化合物系統，如 $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ ，或多元化合物系統，如 $\text{Zn}_m\text{In}_2\text{O}_{3+m}$ （ $m = 2 \sim 7$ ）等系統[4]，其中二元化合物系統因組成單純，故具有性質較易控制之優點，而成為主要的發展系統，尤其又以 ITO 因具備極佳的化學穩定性、光電特性與蝕刻性，成為目前商業化產品中最成熟且實用性最高之透明電極材料，但由於 ITO 中之銦元素屬稀有金屬，具毒性且價格非常昂貴，因此，在原料取得及成本考量下，發展具備與 ITO 性質相近的替代材料，變成為近年來透明導電薄膜的主要研究方向。在眾多的替代材料中，又以摻雜的 ZnO 薄膜最具潛力，因其光電性質與 ITO 相近，且具備價格便宜、原料取得容易、不具毒性、靶材易於製備等優點而被廣泛研究[5]。

在眾多的相關研究中，主要可分為二個研究方向：（1）摻雜元素，如：鋁、鎵（Ga）、銦（In）、鈦（Ti）...等；（2）沉積方式，如：濺鍍法（Sputtering）、

化學氣相沉積法 (Chemical Vapor Deposition, CVD)、脈衝式雷射沉積法 (Pulse Laser Deposition, PLD)、電弧放電離子被覆 (Arc Discharge Ion Plating, ADIP)、噴霧熱解法 (Spray Pyrolysis)、溶膠凝膠法 (Sol-gel) 等，在此兩種研究方向中，又以濺鍍法製備鋁摻雜氧化鋅 (Al-doped ZnO, AZO) 為最主流的製備方式，然而，國內外研究大部分著重於製程參數對薄膜光電性質影響的探討，但對AZO薄膜表面平整度與薄膜均勻性的改善卻少有著墨，而此卻是影響最近頗受矚目之有機發光二極體 (Organic Light-Emitting Devices, OLED) 顯示器性質的重要因素之一，此外濺鍍靶材對於AZO成膜品質的影響相當大，亦鮮少有人從事AZO濺鍍靶材特性對薄膜性質的影響之相關研究。

本研究將利用粉體製備技術與燒結製程製作奈米 (nm) 與微米 (μm) AZO 靶材，經射頻磁控式濺鍍沉積後，來觀察不同粒徑之靶材對薄膜性質之影響，並期能以奈米靶材製備具更微小晶粒與表面更平坦且均勻之AZO薄膜，使其可在更低溫下完成退火，以做為OLED透明電極之最佳材料。此外，在室溫下利用AZO奈米靶材藉射頻磁控濺鍍製備高穿透、高導電性、高平坦度及低溫退火之AZO透明導電膜亦為本研究之主要目標。

第二章

文獻回顧

2.1. 研究緣起

透明導電材料緣起於 1907 年由 Badeker 所發表鎘金屬經濺射熱氧化所沉積之氧化鎘薄膜，由於此一薄膜同時具有透明與導電性質，從此開始透明導電薄膜就開始被廣為研究與應用[6]。現今的透明導電材料大致可分為兩類，其一為薄金屬膜，另一類為透明導電氧化物薄膜（以下簡稱 TCO），TCO 由於具有製程控制容易、穩定性及機械性質佳等優點，因此為目前應用的主流。TCO 通常是由具有寬能隙的化合物半導體所構成，一般能隙要求為 3 eV 以上，主要以氧化銦（ In_2O_3 ）、氧化鋅（ ZnO ）與氧化錫（ SnO_2 ）等三種氧化物半導體最具代表性；隨著科技的發展，元件對 TCO 的電性要求也越來越高，因此，由上述三種氧化物半導體為基礎衍生出多種 TCO 系統，包含二元化合物、三元化合物與多元化合物等系統，目前已可實際應用的系統如圖 2-1 所示。

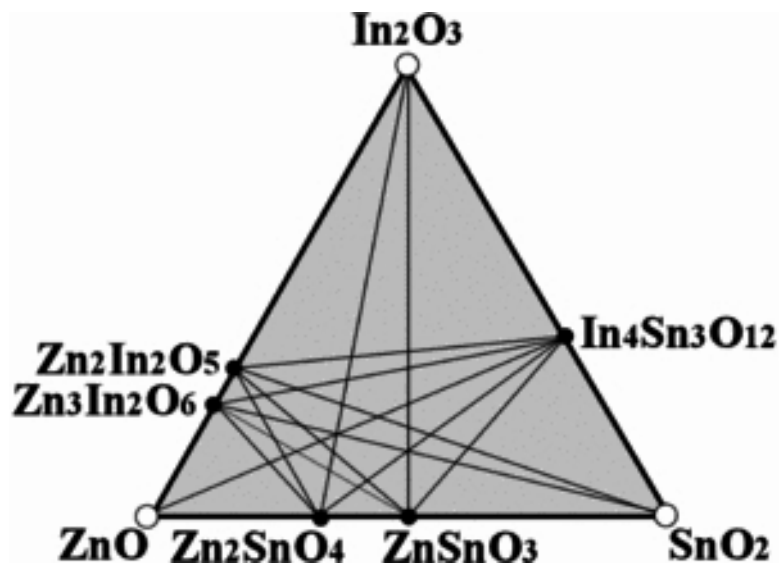


圖 2-1. 可實際應用的透明導電薄膜系統[5]。

其中 ITO 因各項性質均相當優異，故為所有 TCO 系統中最被重視且廣為運用的材料，尤其是現今最熱門的平面面板顯示器與太陽能電池產業，而隨著上述兩種產業的蓬勃發展，對於 ITO 的需求量也愈來愈高[7]，但由於 ITO 中的 In 屬於稀有金屬，在地殼中的含量約為 $10^{-5}\%$ ，且其多以微量的形式分散在其他礦物中，所以其含量雖與銀 (Ag) 相差不多，但產量卻只有 Ag 的 1%，因此未來 ITO 必然會有原物料缺乏的問題[4]，除此之外 ITO 尚有 In 金屬具毒性、在高溫與氬電漿環境中穩定性不佳與靶材難製備等缺點；另外，如圖 2-2 所示的 TCO 電性發展趨勢可知 ITO 的電性在過去幾年已經達到發展的瓶頸[5]，綜上所述，可知發展可替代 ITO 的 TCO 材料已經是刻不容緩的課題。

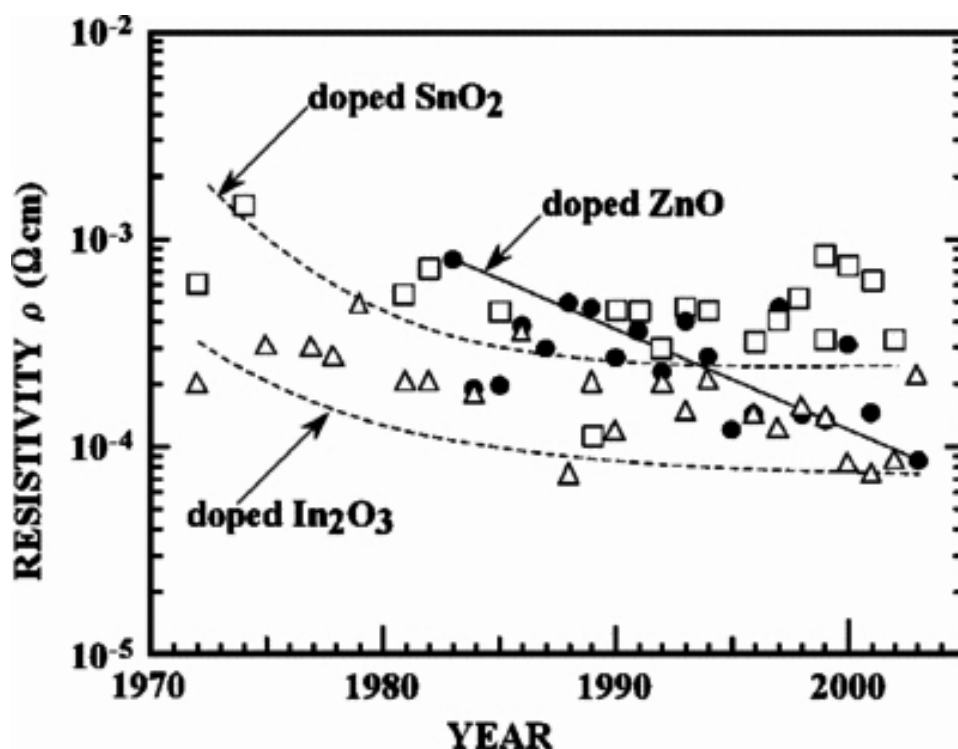


圖 2-2. 1972-2004 年雜質摻雜二元化合物電性發展趨勢圖（雜質摻雜氧化錫 (□)；氧化銦 (△)；氧化鋅 (●)）[5]。

2.1.1. ZnO 簡介

氧化鋅 (ZnO) 薄膜屬於 n 型 II-VI 族半導體，其結構為纖鋅礦 (Wurzite) 結構，屬於六方最密堆積，如圖 2-3 所示[8]，未經摻雜的 ZnO 薄膜其帶電的自

由載子主要由化學計量比偏離所產生的氧空缺與間隙型鋅原子提供，因此其主要性質受到氧原子的化學吸附與脫附能力的影響，其電學性質不佳且熱穩定性差 [9]，並不適宜 TCO 材料的運用，其基本物理性質列於表 2-1[10]；但經摻雜後的 ZnO 薄膜其導電性與熱穩定性大為提升[11]，除在物性與化性方面與 ITO 相近，且具有下列幾項優勢[12-13]：地殼中含量豐富且生產成本低、不具毒性、在高溫及氬電漿環境下相當穩定、靶材製備容易及導電性與可見光吸收係數的比值大等。不同 TCO 間的性質比較如表 2-2 所示[13]，因此在目前已被發展出的材料中，以雜質摻雜 ZnO 被公認為最具有潛力成為 ITO 的替代材料，

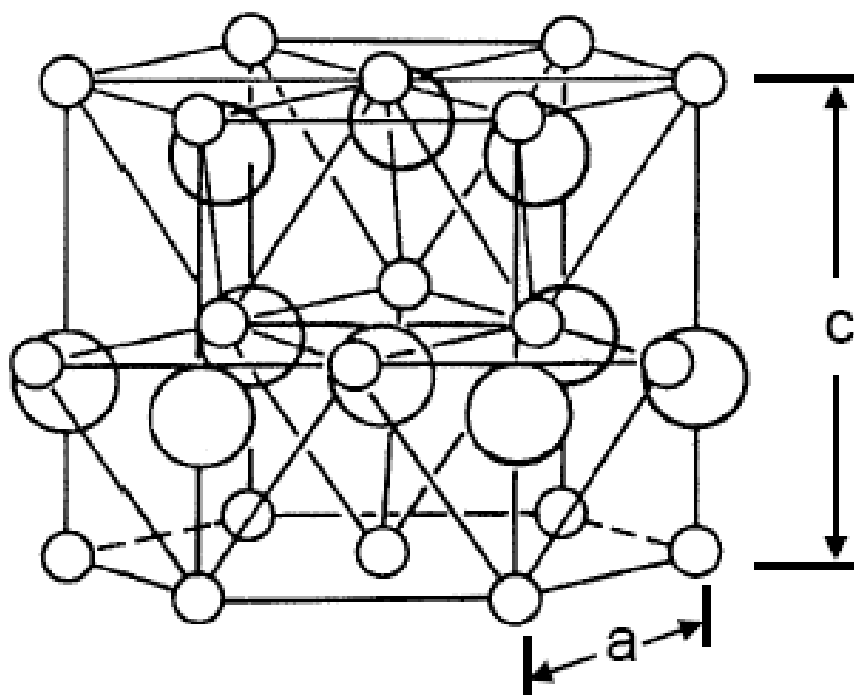


圖 2-3. ZnO 之結晶結構（氧原子（ \bigcirc ）；鋅原子（ \circ ）） [8]。

2.1.2. ZnO 之摻雜與製備方式

以 ZnO 為基礎的 TCO 材料研究目標仍以改善其電性表現為主，主要的研究方向包含摻雜不同元素與不同沉積方式兩種；在元素摻雜方面，可選擇摻入比原

表 2-1. ZnO 之基本物理性質[10]。

晶體結構	纖鋅礦 (Wurzite)
空間群	P6₃/mc
晶格常數 (nm)	$a = 0.3249, c = 0.5206$
密度 (g/cm ³)	5.6
熔點 (°C)	1975
熱膨脹係數 (ppm/°C)	$a_{11} = 4.0; a_{33} = 2.1$
折射係數 ($\lambda = 632.8 \text{ nm}$)	$n_o = 1.9985; n_e = 2.0147$
能隙 (eV, at 300°K)	3.4
等效電子質量	0.24
霍爾電子遷移速度 (cm ² /V·s, at 300°K)	180
光學透明度 (μm)	0.4 – 2.5

表 2-2. 不同 TCO 的基本性質比較[13]。

性質	比較
導電性	ZnO:F < SnO ₂ :F < ZnO:Al < ITO
功函數	ZnO:F < ZnO:Al < ITO < SnO ₂ :F
最低成膜溫度	ITO < ZnO < SnO ₂
蝕刻難度	ZnO < ITO < SnO ₂
毒性	Zn < Sn < In
生產成本	Zn < Sn < In

化合物的陽離子價數多的金屬離子或比其陰離子價數少的陰離子，而被選用雜質元素的離子半徑應小於且接近原化合物的被取代元素之離子半徑，且不與原化合物起反應生成次化合物[2]，可用來取代鋅 (Zn) 位置的摻雜元素包含 III B 族的鋁 (Al)、鎵 (Ga)、銦 (In) 與硼 (B)；III A 族的鐳 (Sc) 與釷 (Y)；IV B 族的矽 (Si)、鍺 (Ge)、鈦 (Ti) 與鋯 (Zr)；可用來取代氧 (O) 位置的元素如 VII B 族的氟 (F)，在上述摻雜元素之中，以摻雜 Al 的 AZO 具有最佳性質，因此，目前有關二元化合物 TCO 系統之 ZnO 摻雜之研究多以 AZO 為主。現今已發表 ZnO 摻雜的相關資料，如表 2-3 所示，

表 2-3. 已發表摻雜於 ZnO 之不同摻雜元素。

摻雜元素	摻雜量	電阻率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	穿透率 (%)	參考文獻
鋁 (Al)	0.5 ~ 4 (wt.%)	$0.85 \sim 5 \times 10^{-4}$	80 ~ 92	[14-17]
鎵 (Ga)	2 ~ 5 (wt.%)	$2.6 \sim 7.5 \times 10^{-4}$	80 ~ 90	[18-20]
銦 (In)	3 (wt.%)	3.4×10^{-4}	88	[21]
硼 (B)	0.8 (wt.%)	6.5×10^{-3}	90	[22]
銻 (Sb)	2 (wt.%)	3.1×10^{-4}	85	[23]
矽 (Si)	2 (wt.%)	3.8×10^{-4}	85	[24]
釩 (V)	1 (at.%)	5.3×10^{-4}	90	[25]
鈦 (Ti)	2.5 (at.%)	3.7×10^{-2}	70	[26]
銩 (Zr)	5 (wt.%)	5.4×10^{-4}	90	[27]
釔 (Y)	3 (wt.%)	3.5×10^{-2}	86	[28]
氟 (F)	0.5 (at.%)	5.5×10^{-2}	85	[29]

常見製備AZO透明導電薄膜的方法計有濺鍍法 (Sputtering) [1,9,12,15-17]、脈衝式雷射沉積法 (Pulse Laser Deposition) [14]、化學氣相沉積法 (Chemical Vapor Deposition) [30]、噴霧熱分解法 (Spray Pyrolysis) [31]、溶膠凝膠法 (Sol-gel) [32]等，其中以濺鍍法與脈衝式雷射沉積法所沉積的AZO薄膜具有最佳的光電性質，相較於其他製程，濺鍍法因具有薄膜純度、均勻性與附著力佳、薄膜成分與膜厚易控制且薄膜成膜速率高等優點，故最被廣泛採用；在眾多以濺鍍法製備AZO薄膜的研究當中，主要是以改變製程參數來改善AZO的薄膜性質，例如基板溫度、退火溫度、氬與氧分壓、濺鍍功率、濺鍍壓力與摻雜濃度等；根據Guojia Fang等人指出AZO薄膜的載子濃度與遷移率會隨著濺鍍時基板溫度的增加而增加，因此在基板溫度為320°C時可獲得最佳電性電阻率為 $2.67 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 的AZO薄膜[12]；J.F. Chang等人指出經退火過後AZO薄膜的結晶性及氧原子在晶界中的化學吸附與脫附狀態與晶粒大小有關，其在氬氣氛下以500°C進行退火後可有效改善AZO薄膜之電性；亦發現薄膜的結晶性會隨著濺鍍功率的增加而增加，使得載子遷移率變大，但功率的作用有一臨界值[33-34]；Y. Igasaki指出當濺鍍時所

通入的氧分壓增加時會使得電阻率急遽增加，並會降低成膜速率與晶粒粒徑，而表面平整度則會隨著氬分壓的增加而增加，晶粒粒徑則隨之減小，其在通入0.13 Pa氬氣時可達到最低電阻率 $2.5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ [17]；C. Agashe發現在低溫下（150°C）進行射頻濺鍍時，當濺鍍壓力高於 $2.66 \times 10^{-6} \text{ bar}$ 時，則薄膜的載子濃度與遷移率隨之下降，使得電阻率大幅增加，另外在摻雜濃度方面，其發現薄膜中的載子濃度會隨著摻雜濃度的增加而增加，而使得導電性增加，但當添加量超過4 wt.%時，則會因離子散射中心的增加，使得載子遷移率下降，導致導電性下降[35]。

2.2. TCO的導電與透光原理

2.2.1. TCO的導電原理

材料如要具備導電性，則材料內部必須要有足夠的載子（Carrier）及提供載子移動的路徑，電阻率、導電率、載子濃度與載子遷移率間的關係式如式(2-1)所示：

$$\frac{1}{\rho} = \sigma = n \times e \times \mu \quad (2-1)$$

其中 ρ 為電阻率（ $\Omega \cdot \text{cm}$ ）， σ 為導電率， n 為載子濃度（單位體積的載子數目）， μ 為載子遷移率（ $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ ）， e 為電子之電量。TCO材料均是由具有 d^{10} 電子組態的陽離子所構成，因此，當金屬原子與氧原子鍵結時，傾向於失去電子而成為陽離子，而在金屬氧化物中，具有 $(n-1)d^{10}ns^0$ （ $n \geq 4$ ， n 為主量子數）電子組態的金屬陽離子，其 s 軌域會做等向性的擴展，如果晶體中有某種鎖狀結構能讓這些陽離子相當接近，使其 s 軌域重疊，便可形成傳導路徑，再加上材料本身具有之載子或由摻雜物而來的載子，便可使TCO具有導電性[36]。由上述可知，載子生成及其濃度為影響TCO導電性的因素之一，TCO中的載子主要是由缺陷所提供，包含本質雜質如間隙型離子、空缺與摻雜雜質等，在氧化物中的缺陷產生載子的反

應式，主要是利用Kröger-Vink提出的表示法來表示，以ITO為例，其載子生成的表示法如下所示：



由式(2-2)可知當四價的錫原子置換了三價的銦原子的位置，則可以生成一個載子，但並非所有的摻雜物都可以形成此種置換型固溶物，其亦有可能以中性原子存在於晶格間或偏析於晶界，因此，摻雜物要置入正確的位置，方可達到增加載子生成的目的。另一項影響TCO導電性的因素為載子遷移率，載子遷移率可由Drude理論來表示，如式(2-4)所示

$$\mu = \frac{e\tau}{m^*} \quad (2-4)$$



其中 τ 為載子移動時，由某一次散射到下一次散射的平均時間， m^* 為載子的有效質量。其中 m^* 為材料本身所具備的物理性質，改變程度有限[37]，因此，增加TCO電子遷移率的主要因素為降低散射發生的機會，一般而言，載子的散射機制包含游離雜質散射、晶界散射、中性雜質散射、晶格震動散射與差排散射等五種，其中中性雜質的含量與散射截面遠小於游離雜質，所以中性雜質散射可被忽略，而晶格震動及差排散射主要受溫度的影響，只有在高溫時對TCO之載子遷移率才有影響，故亦可被忽略，因此，TCO之載子遷移率主要受游離雜質散射與晶界散射所影響；晶界散射乃因在TCO晶界上常有化學吸附的氧原子，其會捕捉導電帶中的電子，而在微晶晶界上形成位能障，而增加載子的散射機會。當TCO中的載子濃度小於 10^{20} cm^{-3} 時，晶界散射為影響載子遷移率的主要機構；當TCO中的載子濃度大於 10^{20} cm^{-3} 時，因TCO內部存在大量的點缺陷，如氧空缺、多餘的金

屬原子與摻雜雜質，這些缺陷通常會被游離，形成離子態的游離雜質，故在此載子濃度區間，游離雜質散射為主要的散射機構。

2.2.2. TCO的透光原理

所謂透光即為入射光在可見光波長範圍內（380-760 nm）不會被反射或吸收，當材料能隙（Energy Gap）大於3.26 eV時，則入射之可見光只會造成電子於能階中遷移，並不會跳離原子束縛，光也就不會耗損而穿透；另外，當載子濃度增加時，載子會堆積至導電帶的底部，如圖2-4所示，使得光學能隙產生寬化現象，如式（2-5）所示，故需要更高能量才能將載子由價帶激發至導電帶的空位，這種吸收端界線往短波長移動的現象稱為Burstein-Moss Shift效應[36]：

$$E_g = E_{g0} + E_g^{BM} \quad (2-5)$$



其中， E_g 為光學能帶， E_{g0} 為當TCO載子濃度為零時的本質能帶， E_g^{BM} 為Burstein-Moss Shift能帶；材料在長波長的吸收界線則由電漿頻率決定，當載子濃度增加時，材料中電子的電漿頻率亦隨之增加，如式（2-6）所示：

$$\omega = \sqrt{\frac{ne^2}{\epsilon_0 \epsilon_\infty m_\infty}} \quad (2-6)$$

其中 n 為載子濃度， e 為電子電荷， ϵ_0 為真空中的介電係數， ϵ_∞ 為高頻介電係數， m_∞ 為傳導有效質量；而電子會吸收震動頻率比其電漿頻率低的光，使得光吸收範圍亦會往短波長移動；一般的TCO材料其能隙均大於3.26 eV，故由能階決定的吸收端落在紫外光區；而由電漿頻率決定的吸收端落在紅外光區，因此，TCO恰好能讓可見光穿透而呈現透明。

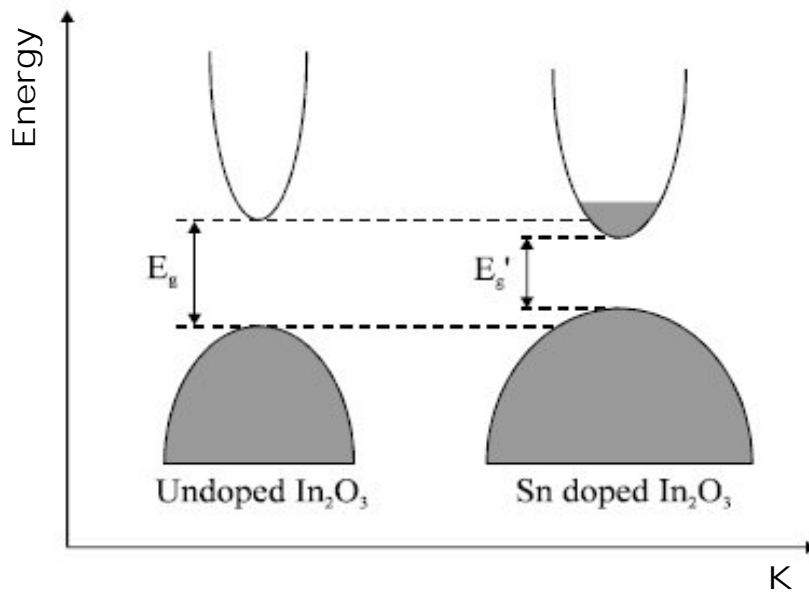


圖2-4. 未摻雜 In_2O_3 與 SnO_2 摻雜 In_2O_3 之能階變化圖[36]。

2.3. 濺鍍機構

2.3.1. 濺鍍原理[38]

在真空腔中，以靶材為陰極、基板為陽極，通入惰性氣體（通常為氬氣），並接上直流（DC）或射頻（RF）電源供應器以施加一高壓電場於兩極之間，兩電極間的氣體原子或分子中的少數游離電子受到高壓電場的加速而碰撞氣體原子或分子，使得受到碰撞的氣體分子發生激發或離子化的現象，因而形成電漿（Plasma）；電漿指的是一團含有中性氣體分子、帶正電荷氣體離子與電子的準中性氣體。因為高壓電場加速，而使電漿中具高能量的帶正電荷氣體離子撞擊帶負偏壓的靶材表面，進而產生如圖2-5所示的各種反應；當靶材表面的原子或分子與這些高能量入射離子進行動能交換後，從靶材表面游離出來，並沉積於基材表面的過程稱之為濺鍍。

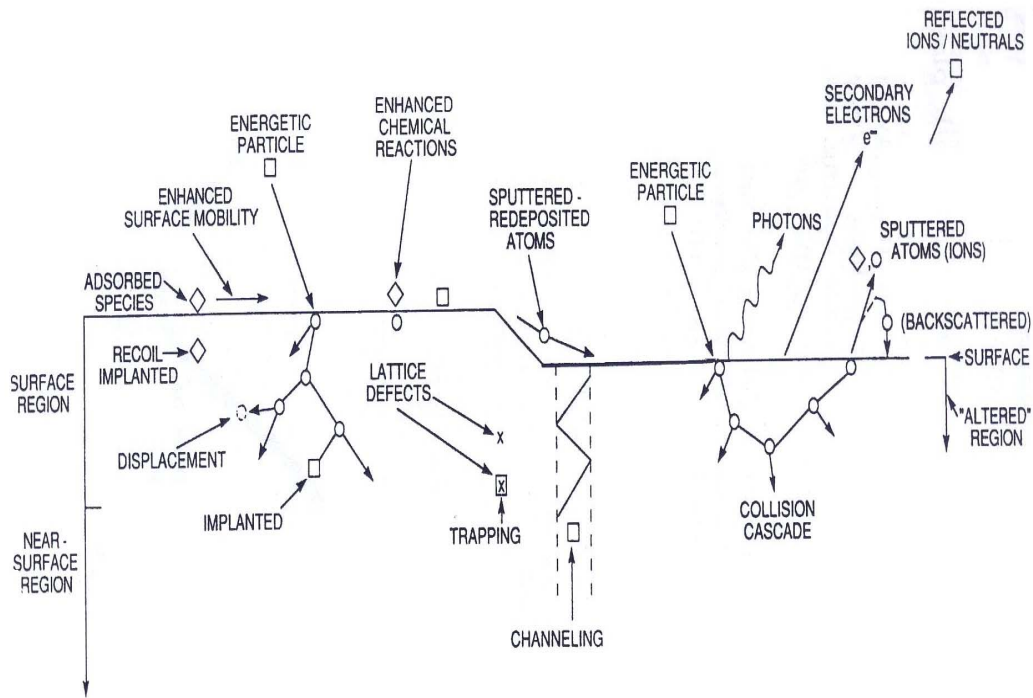


圖2-5. 高能離子撞擊靶材表面時可能發生之反應[38]。

2.3.2. 濺鍍系統[39]

濺鍍系統依所使用的電源供應器而區分成DC或RF濺鍍，但其具有兩個缺點：(1) 濺鍍薄膜之沉積速率較低；(2) 濺鍍時所需之氣體工作壓力較高，在氣體壓力較高的情形下，氣體之平均自由徑較小，濺射原子在離開靶材表面後在到達基板前與氣體分子碰撞的機率提高，使得沉積原子的能量減小。因此，發展出磁控濺鍍（Magnetron Sputtering）來改善傳統濺鍍系統的缺點。其中的差異在於磁控濺鍍會在靶材的下方添加一組磁鐵，而在部分靶材上方產生磁場，使磁場與電場的方向相垂直，當電子同時受到電場與磁場的作用之下，其會如圖2-6所示的路徑沿著濺鍍靶材表面呈現跳躍式的方式前進，並將電子的運動軌跡限制在靶材表面，提高電子碰撞與氣體離子化的程度；當氣體游離程度提高，相對的便有更多的離子撞擊靶材，因而提高薄膜沉積速率；另一方面，因為氣體離子化的程度提高，故在濺鍍過程中可使用較低的氣體工作壓力，使得被濺射粒子與氣體分子發生碰撞散射的機率降低，因而提高被濺射粒子入射至基板之能量，故可改善薄膜之品質。

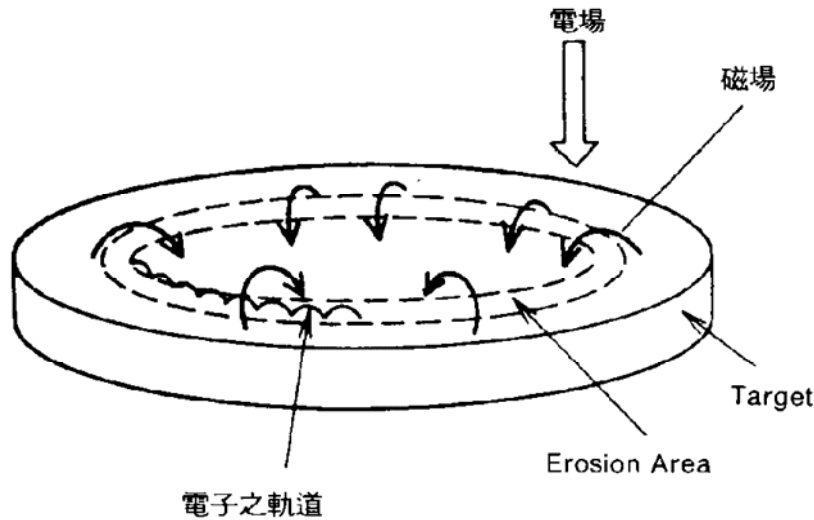


圖2-6. 磁控濺鍍時帶電粒子沿濺鍍靶材表面運動之示意圖[39]。

DC磁控濺鍍與RF磁控濺鍍在功能上大同小異，但直流磁控濺鍍系統僅能使用導體靶材進行濺鍍，而射頻磁控濺鍍則不論絕緣或導體靶材均可使用，其原因在於直流磁控濺鍍若應用於絕緣靶材之鍍著，帶正電荷的氣體離子將無法中和而累積在靶材上，產生的反電場會阻止電漿中的電荷持續往靶材的撞擊，濺鍍因此無法進行，而射頻磁控濺鍍系統使用13.56 MHz交流電源，當正負電壓切換使靶材為正偏壓時，電子會受其吸引往靶材方向移動而中和帶正電荷的氣體離子，從而解決正電荷累積在絕緣靶材上的問題；另外，由圖2-7 (b) 可知在射頻磁控濺鍍系統中須另加裝阻隔電容與匹配網路 (Matching Network) 電路兩項設備，其中阻隔電容的作用為隔絕直流電壓成分，因為交流電源的頻率為13.56 MHz，使得絕緣靶材上會因自我偏壓效應形成直流補償負電位，吸引電漿中的正離子轟擊靶材，進行薄膜濺鍍工作，但靶材如為導體材料時，將因為導體特性無法在靶材上形成自我偏壓效應，在加裝隔絕電容後，可隔絕直流電壓成分，使導體靶材亦能產生自我偏壓效應，故射頻磁控濺鍍系統也可進行導體靶材的濺鍍 (但鍍率較慢)。另外，裝設在射頻電源產生器與鍍膜電極板間的匹配網路電路，其主要目的乃在鍍膜系統電極板間的鍍膜機制上增加輸入射頻功率，可保護射頻電電源產生器；一般可將阻隔電容設計於匹配網路電路內[38]。

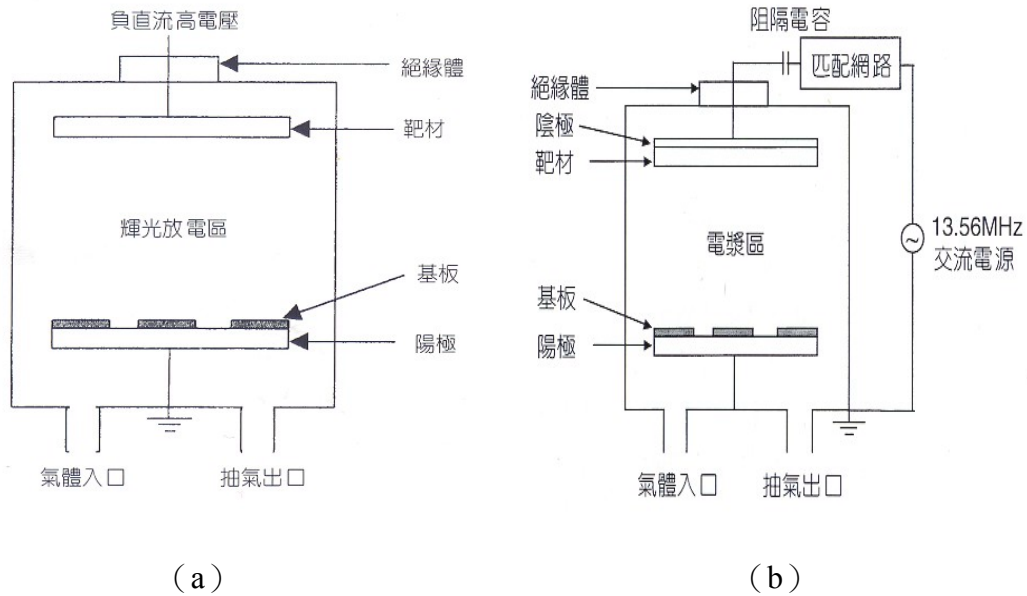


圖2-7. (a) 直流與 (b) 射頻濺鍍系統構造示意圖[38]。

2.4. 薄膜成核與成長理論[40]

薄膜的成長是一連串複雜的過程所構成的，如圖 2-8 所示，首先到達基板的原子必須損失足夠的縱向能量，原子才能吸附在基板上，這些原子會在基板表面發生形成薄膜所須要的化學反應，所並藉由釋放動能及基板所提供的熱能，在克服表面擴散能及脫附能後，吸附於具有較高的脫附能障的位置，如基板上的梯階 (Steps)、扭結 (Kinks) 及空位 (Vacancies) 等缺陷處，這些位置便成為吸附原子的優選位置 (Preferential Sites)，且在基板經由表面擴散過程，使吸附原子相互結合形成更大的原子團 (Embyro)，當原子團的尺寸超過一臨界大小後，即可克服形成臨界核 (Critical Nucleus) 的能障，達到熱力學的平衡階段，此過程稱為成核 (Nucleation)。一旦核形成後，為降低表面能，小原子團會傾向彼此聚集形成一較大的原子團，當原子團的不斷成長後將形成島狀 (Island) 結構，此後的薄膜成長模式有三種可能，第一種為 Frank-Van Der Merwe 模式，第二種為 Volmer-Weber 模式，第三種為 Stranski-Krastanov 模式；此三種不同模式乃由於原子與基板間的結合力不同，導致不同的成長方式。在此階段島狀結構會持續成長，最後並因接觸合併 (Coalescence) 形成連續的薄膜。

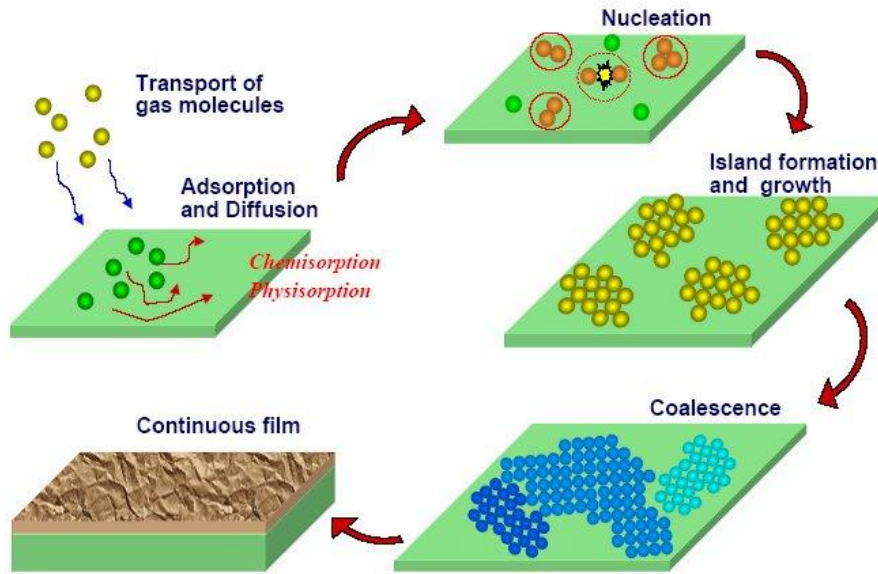


圖2-8. 薄膜成核與成長機制示意圖[40]。

2.5. 固相燒結原理[41-42]

固態燒結可被分為三個階段，分別為起始階段（Initial Stage）、中間階段（Intermediate Stage）及後期階段（Final Stage）。燒結的各階段代表粒子幾何形狀的改變及其物質輸送的結果，如表2-4所示。在生坯（Green Tape，未燒結的坯體）狀態下，粒子間的接觸與其成型方法有關，粒子間大部分呈點接觸，其粒子接觸的部分可能有變形的情況出現。在起始階段時，粒子接觸面積快速成長，並失去其表面積，如圖2-9所示。當坯體內的孔隙變成圓化及粒子接觸面變多後，燒結的中間階段即開始，在此階段坯體內的圓形孔隙仍藉由粒子間的空隙相互連接且直通表面，孔隙內的氣體及由此管道排放出坯體，在此階段坯體緻密化的程度最為明顯，其密度可達90至95%的理論密度。當坯體內孔隙收縮成獨立孔隙而不與表面接通後，坯體即進入後段燒結作用，藉由獨立孔隙的進一步圓化，坯體密度持續增加，然後陷入封閉孔隙的氣體將難以移除。開放孔隙具有阻止晶粒成長的效應，在後段燒結過程中阻止晶界移動的力量減少，因此造成晶粒快速成長。當坯體達到緻密化後，其晶粒持續的成長，在最後燒結階段中，獨立的封閉孔隙常位於由四個晶粒所形成的交界點。原則上，位於四個晶粒所形成交界點的

獨立封閉孔隙可繼續地被移除。當所有四個晶粒交界點的孔隙皆被移除後，燒結工作及可視為完成。在後段燒結過程中，獨立的封閉孔隙亦可能因為異常晶粒成長（Exaggerated Grain Growth）的現象而被包入晶粒中或位於二晶粒的交界面。孔隙被包入晶粒中或位於二晶粒的交界面時即甚難被移除而殘留於燒結體中。雖然在燒結的過程中有許多因素將影響燒結的結果，但由上述的三個階段仍可描述在燒結過程中坯體的結構變化。坯體緻密化的機構為晶粒間物質傳輸（擴散）所造成晶粒重新排列、變形與成長，此過程亦可造成晶粒表面能的降低。二晶粒間物質的傳輸有六種不同得擴散路徑，如圖2-10所示。其傳輸路徑及物質傳送的起始與目的位置則詳列於表2-5。在燒結初期，由於壓力差造成物質從凸出部位擴散至凹陷部位。所有路徑只有4、5及6可產生收縮而造成緻密化，路徑1、2及3只造成粒子間的頸部成長而不造成粒子相互靠近（即無收縮現象生成）。

表 2-4. 燒結過程之各階段及其可能產生現象[41]。

階段	程序	表面積損失	緻密化	晶粒成長
黏著（坯體）	形成接觸點	非常小，除非以高壓成形	無	無
起始	頸部成長	非常大，可高至 50%	小	非常小
中間	孔隙圓化及長條化	開放式孔隙幾乎完全失去	非常大，主要的作 用階段	晶粒及孔隙皆成長
後期	孔隙封閉，進行最後緻密 化作用	可忽略	緩慢且非常小	快速的晶粒及孔隙 成長

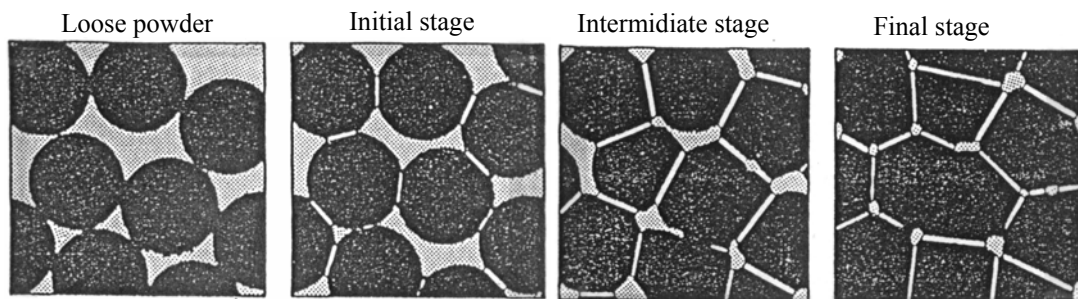


圖 2-9. 在固態燒結中晶粒及孔隙在各燒結階段的變化情形[42]。

2.6. 研究動機

TCO薄膜已被充分運用於影像顯示技術上，如液晶顯示器、電漿顯示面板及OLED顯示器等系統，其中OLED顯示器被譽為下一世代的顯示系統，因此TCO薄膜在OLED顯示器的應用即成爲一個重要的課題。OLED顯示器對於TCO薄膜的性質要求，包含：良好的導電性（電阻率需小於 $2 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ ）、高的功函數（大於5.3 eV）與良好的表面平整度（小於2 nm）等。目前應用在OLED顯示器的透明電極仍以ITO爲主，因其性質可符合上述要求；在已被發展的TCO系統中，以AZO最有可能取代ITO運用在OLED顯示技術上，因在功函數方面，ITO爲4.8 eV，而AZO爲4.6 eV，相差不遠，AZO在電性方面的性質，在前人努力研究改善後，亦與ITO差異不大，然而，在表面平整度的改善方面，卻鮮少有人研究，目前已知可改善TCO表面平整度的方法有：以不同方法鍍製TCO薄膜；如負濺鍍離子束（Negative Sputter Ion Beam, NSIB）或氧自由基輔助脈衝雷射濺鍍沈積法(Oxygen Radical Assisted PLD)[43-44]；但上述的改善方法所需成本過高，仍不適合商業化。因此，本實驗期望藉靶材晶粒的奈米化以獲得具有良好平整度與均勻性的AZO薄膜，同時觀察不同粒徑的靶材對AZO薄膜性質的影響。本實驗採用射頻濺鍍的方式製備AZO薄膜，實驗中我們分別使用粒徑爲微米級的商用AZO靶、自製AZO靶與ZnO靶及奈米級的AZO靶來製備AZO薄膜，並分析薄膜之物理性質以了解靶材晶粒大小之影響。

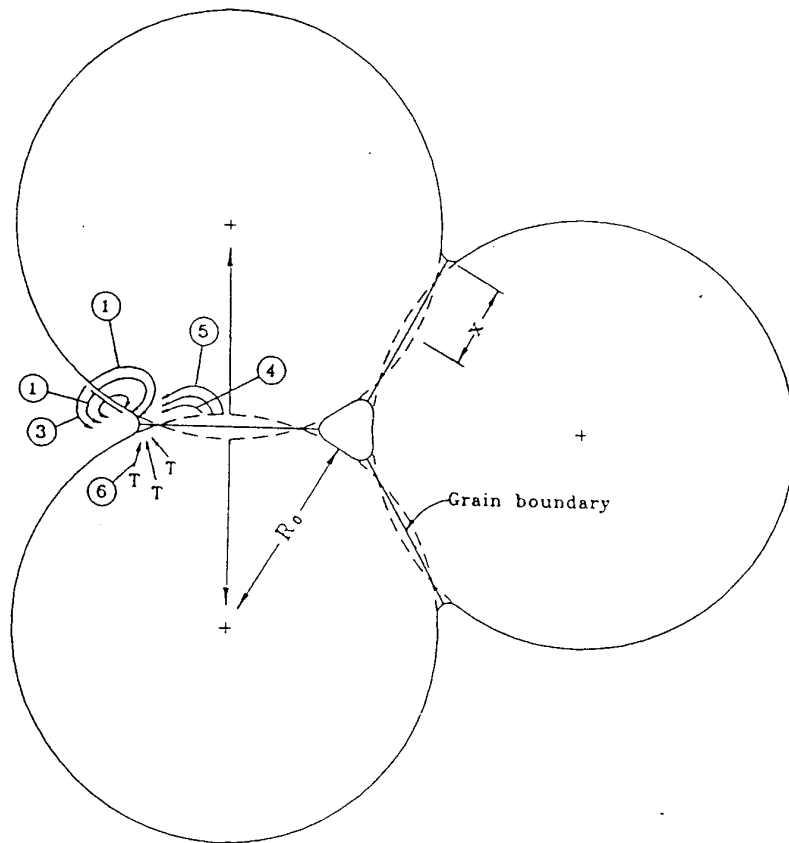


圖 2-10. 固態燒結過程中物質傳輸的六種路徑[42]。

表 2-5. 燒結過程中原子的不同傳送途徑[42]。

機構號碼	傳送路徑	物質傳送起點	物質傳送終點
1	表面擴散	表面	頸部
2	晶格擴散	表面	頸部
3	氣相傳送	表面	頸部
4	晶界擴散	晶界	頸部
5	晶格擴散	晶界	頸部
6	晶格擴散	差排	頸部

第三章

實驗方法

本實驗共分成三部分，第一部分為奈米氧化鋅（ZnO）與氧化鋁（Al₂O₃）粉末混合與分散方法，第二部分為奈米AZO靶材燒結研究，與第三部分為以不同粒徑靶材濺鍍製備之AZO薄膜的性質分析與探討，以下為實驗方法之概述。

3.1. 奈米AZO氧化鋅粉末分散研究

3.1.1. 實驗流程

首先將ZnO（純度 = 99.5%，粒徑 = 20 nm，供應商為Seedchem）與Al₂O₃（純度 = 99.5%，粒徑 = 40 nm，供應商為Seedchem）以98 wt.%：2 wt.%之比例混合，加入去離子水（DI Water）配置成重量百分比濃度為15 wt.%的漿料，再加入佔粉末重量分別為0 wt.%、1 wt.%、2 wt.%、3 wt.%、5 wt.%與7 wt.%的PMAA-Na（Poly(Methacrylic Acid, Sodium Salt)）分散劑混合後完成漿料配置，本部分實驗流程圖如圖3-1所示。

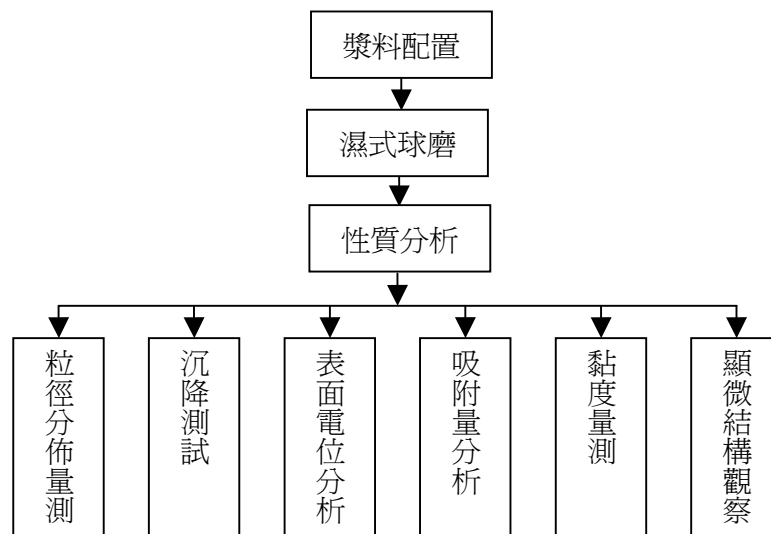


圖3-1. AZO粉末分散實驗流程圖。

3.1.2. 溼式研磨與漿料性質分析

將配置完成的漿料置入球磨機，利用 Al_2O_3 磨球以2400 rpm進行研磨15分鐘，本實驗所使用的球磨機為NETZSCH所製造的MiniZeta 03，如圖3-2所示。以研磨過後的漿料進行粒徑分佈量測、沉降測試、表面電位分析、吸附量分析、黏度量測、顯微結構觀察等性質分析，以確保AZO粉體之分散穩定。

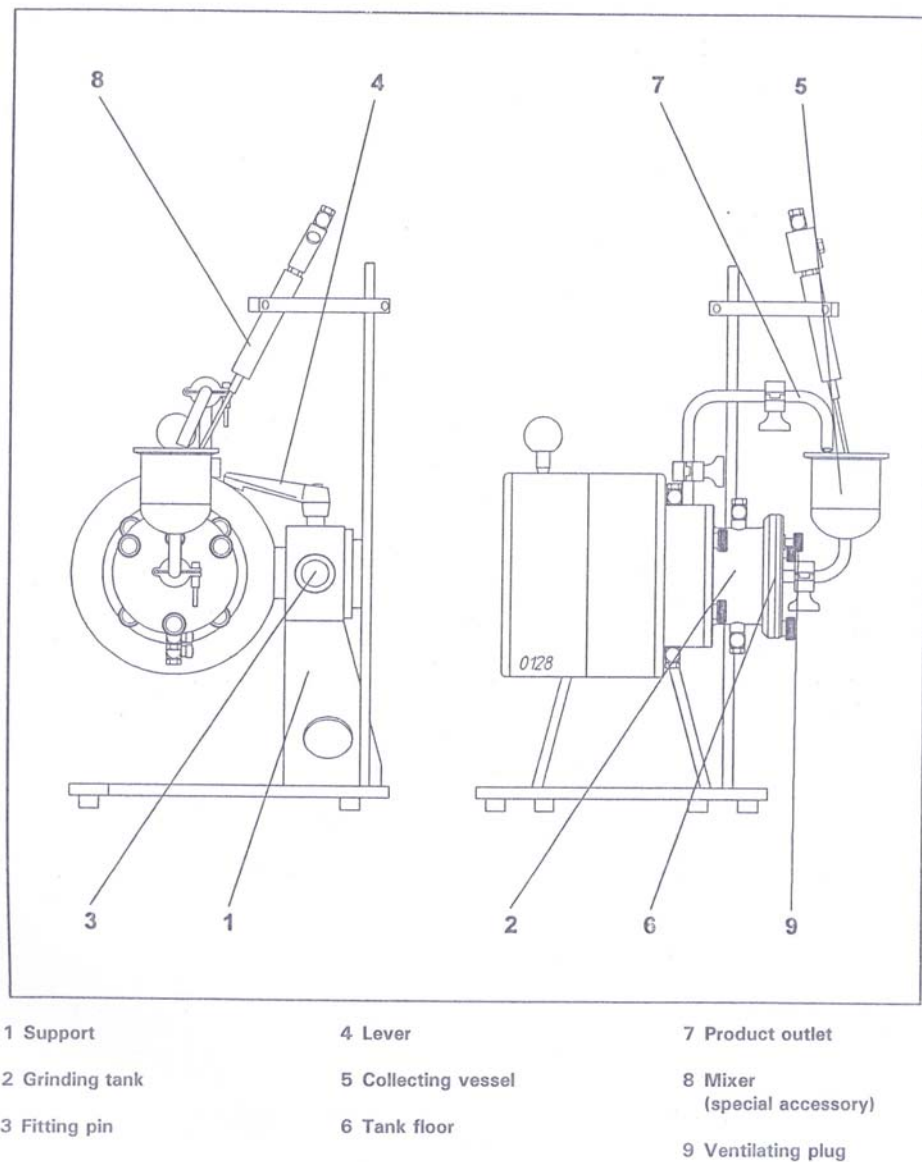


圖3-2. MiniZeta 03濕式球磨機結構圖。

3.1.2.1. 粒徑分佈量測

吸取少量之漿料加入雷射粒徑分析儀（Honeywell，UP150）測量槽中，以純水為溶劑（折射率為1.33），當粒子經雷射光照射後，利用繞射之原理，由偵測器偵測繞射強度和角度，再換算成粒徑分佈，偵測範圍3 nm至6 μm 。

3.1.2.2. 沉降測試

以添加不同比例之 PMAA-Na 的 15 wt.% 漿料，經球磨 15 分鐘後，倒入 50 ml 量筒中密封靜置，並在不同時間觀察其沉降情形。

3.1.2.3. 表面電位分析

漿料以離心機經 3000 rpm 離心轉動 10 分鐘後，取其上層澄清液，再利用界達電位儀（PEN KEN，INC 501）量測粒子表面所帶之電荷。其原理為偵測粒子在一固定電壓下的移動速率，進而推算粒子表面的帶電量。



3.1.2.4. 吸附量分析

漿料以離心機經 3000 rpm 離心轉動 10 分鐘後，取其上層澄清液，再利用電位滴定法，測量分散劑在澄清液中的濃度改變，利用質量守恆原理即可估算得分散劑在漿料粒子上之吸附量。

3.1.2.5. 黏度量測

將添加不同比例之 PMAA-Na 的 15 wt.% 漿料經研磨後，使用應變控制之同軸黏度計（Brookfield DV III）和感測轉子（RV Spindle Set #1 或 #4），以不同剪切速率，分別為 $\gamma = 10 \text{ S}^{-1}$ 與 $\gamma = 100 \text{ S}^{-1}$ ，量測其黏度值，並尋找最佳分散劑之含量，以確保漿料之分散性，在固定轉速（60 rpm）下量測黏度與剪切速率（Shear Rate， γ ）之相對關係，以觀察漿料之流體行為。

3.1.2.6. 顯微結構觀察

將為添加分散劑與分散性質最佳之漿料以銅網撈起，置入恆溫烘箱烘乾，再利用Phillips TECNAI F20穿透式電子顯微鏡（Transmission Electron Microscope，TEM）進行觀察。

3.2. AZO靶材燒結研究

3.2.1. 實驗流程

將添加3 wt.% PMAA-Na之重量百分比15 wt.%的漿料置入球磨機，利用 Al_2O_3 磨球以2400 rpm進行研磨15分鐘，置入恆溫烘箱以110°C烘乾，再將已乾燥之AZO粉體以 Al_2O_3 研鉢磨細，並利用200 網目（Mesh）之篩網過篩，完成粉末製備，後續處理流程如圖 3-3 所示。

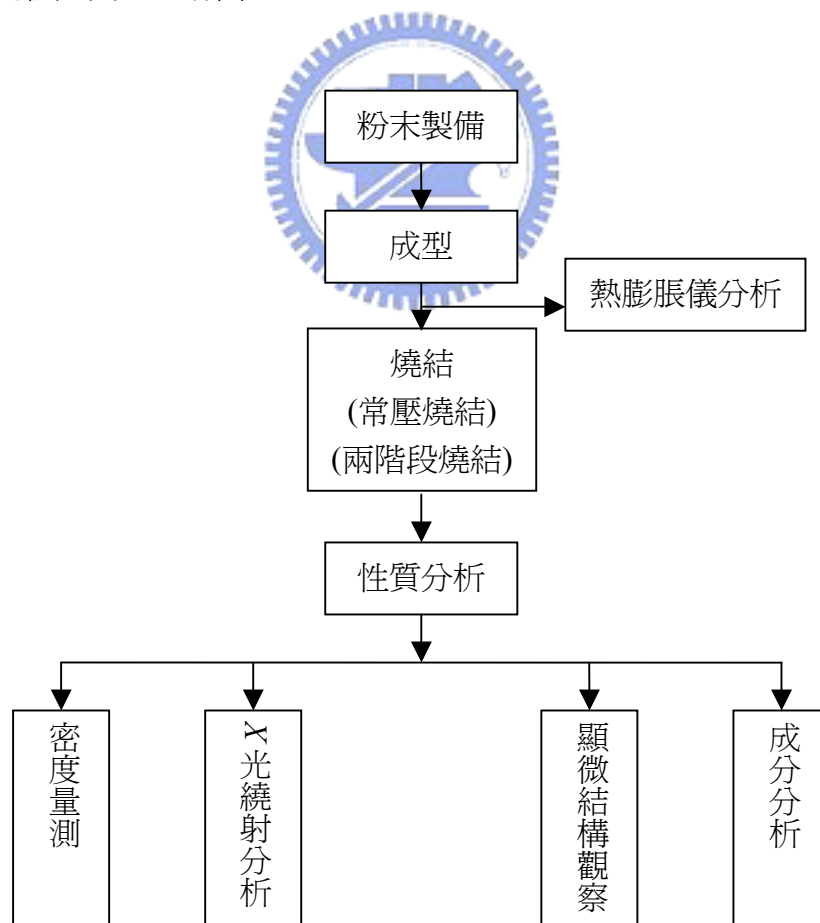


圖3-3. AZO靶材燒結研究實驗流程圖。

3.2.2. 粉末成型與燒結

3.2.2.1. 粉末成型

取適當重量粉末置入直徑為1英吋之不鏽鋼模具中，再施以15 kpsi之壓力，以乾壓成型之方法製成直徑1英吋、厚度約5 mm之圓錠，完成生坯製備。

3.2.2.2. 粉末燒結

本實驗採用兩種燒結方式進行研究，分別為常壓燒結法與兩階段燒結法；燒結的溫度區間，乃經由自組之熱膨脹儀（義守大學熱分析實驗室提供）分析後決定。

- (1) 常壓燒結法：將製備完成之生坯圓錠置於加蓋之 Al_2O_3 坩堝中，再放入高溫爐中進行燒結，升溫速率為每分鐘 5°C ，持溫溫度分別為 700°C 、 800°C 、 900°C 、 1000°C 、 1100°C 、 1200°C 與 1300°C ，持溫時間為6小時，最後以爐冷之方式進行冷卻，此部分之燒結曲線如圖3-4所示。

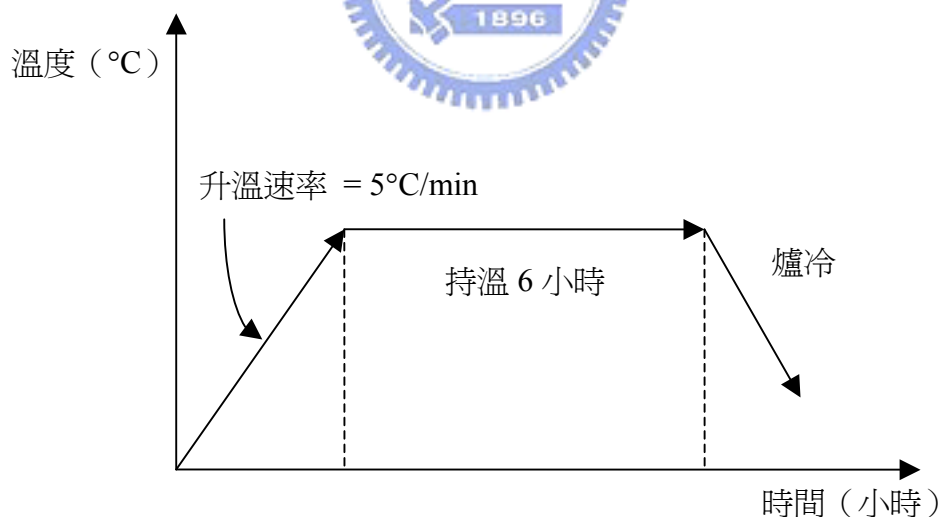


圖 3-4. 常壓燒結曲線圖。

- (2) 兩階段燒結法：第一階段取適當重量粉末置入直徑為2英吋之石墨模具中，再施以11 kpsi之壓力，進行熱壓燒結；首先以每分鐘 5°C 的升溫速率升溫至 150°C ，持溫半小時以去除水氣，再以相同的升溫速率升溫至

700°C，並持溫8小時後，將模具取出後空冷至室溫；第二階段將熱壓完成的圓錠置於加蓋之Al₂O₃坩堝中，放入管狀爐中進行常壓燒結，升溫速率為每分鐘5°C，分別以700°C與800°C持溫16小時，最後以爐冷之方式進行冷卻。本實驗使用的熱壓設備如圖3-5所示。



圖3-5. 單軸熱壓成型機。

3.2.3. 性質分析

3.2.3.1. 密度量測

本實驗以阿基米德式液體媒介法進行燒結體體密度量測。首先量測燒結體在空氣中的乾重，再將待測燒結體放入去離子水中煮沸10分鐘，待其冷卻至室溫量測其在水中之懸浮重，最後拭去燒結體表面水分，量測其飽和含水重；燒結體體密度的計算公式如式(3-1)所示：

$$D_b = \frac{W_a}{V_b} = \frac{W_a \times D_l}{W_s - S} \quad (3-1)$$

其中 D_b 為體密度 (g/cm^3)， W_a 為試片在空氣中乾重 (g)， V_b 為試片體積 (cm^3)， D_l 為去離子水密度 (g/cm^3)， W_s 為試片之飽和含水重 (g)， S 為試片飽和含水後於水中之懸浮重 (g)；將燒結體之體密度除以其理論密度即可得相對理論密度。

3.2.3.2. X光繞射分析

將燒結過後之試片以SRA M18XHF X光繞射儀 (X-ray Diffractometer, XRD) 進行分析，X光來源為Cu-K α 靶，波長為0.154 nm，電流與電壓分別為200 mA及50 kV，掃描角度為30至70度，掃描速率為每分鐘4度。

3.2.3.3. 顯微結構觀察

利用鍍金機以電流 10 mA、鍍膜時間 100 秒，在燒結體表面及橫截面處鍍上一層白金，再以 JSM-6500F 場發射式電子顯微鏡 (Field Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM) 觀察燒結體表面與橫截面顯微結構型態。



3.2.3.4. 成分分析

以 Oxford INCA ENERGY 能量分散光譜儀 (Energy Dispersive Spectrometer, EDS) 進行元素定性及半定量分析，以點與面掃描的方式觀察其化學組成變化。

3.3. AZO薄膜性質分析

3.3.1. 實驗流程

第三部分之實驗流程如圖3-6所示。第一步驟為基板清洗，本實驗以1英吋正上方之Soda-Lime玻璃做為基板，其清洗程序如下所述。將玻璃基板依序置入下列三種溶液：(1) 丙酮溶液；(2) 異丙醇溶液；(3) 去離子水，均以超音波震盪20分鐘，再以高壓氮氣吹乾後置入真空腔中。

3.3.2. 薄膜製備

本實驗使用SFI濺鍍系統，如圖3-7所示，此系統為Surface Interface Corp所製造；濺鍍靶材使用粒徑為微米級的商用AZO靶、自製AZO靶與ZnO靶及奈米級的AZO靶等四種，其製成條件如上所述，四種靶材中除商用AZO靶直徑為3英吋，其餘三種靶材之直徑皆為2英吋；本實驗AZO薄膜的濺鍍參數如表3-1所示。

3.3.3. 薄膜熱處理

本實驗薄膜退火處理於氬氣氛下進行，實驗方法如下所述：先通入氬氣於石英爐管中10分鐘，再將試片置入石英爐管內並將管口蓋上，以每分鐘10°C之速率分別升溫至100°C、200°C、300°C與400°C後持溫2小時，此間仍持續通入氬氣直到爐冷至室溫。

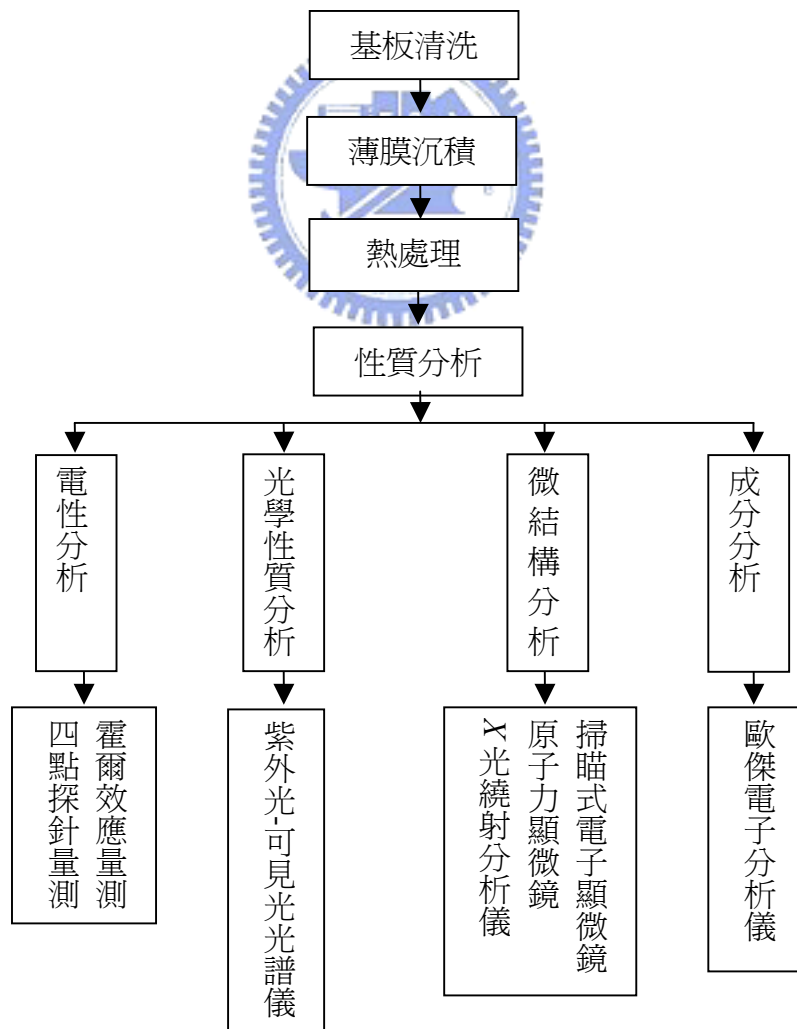


圖3-6. AZO薄膜製備與分析流程圖。

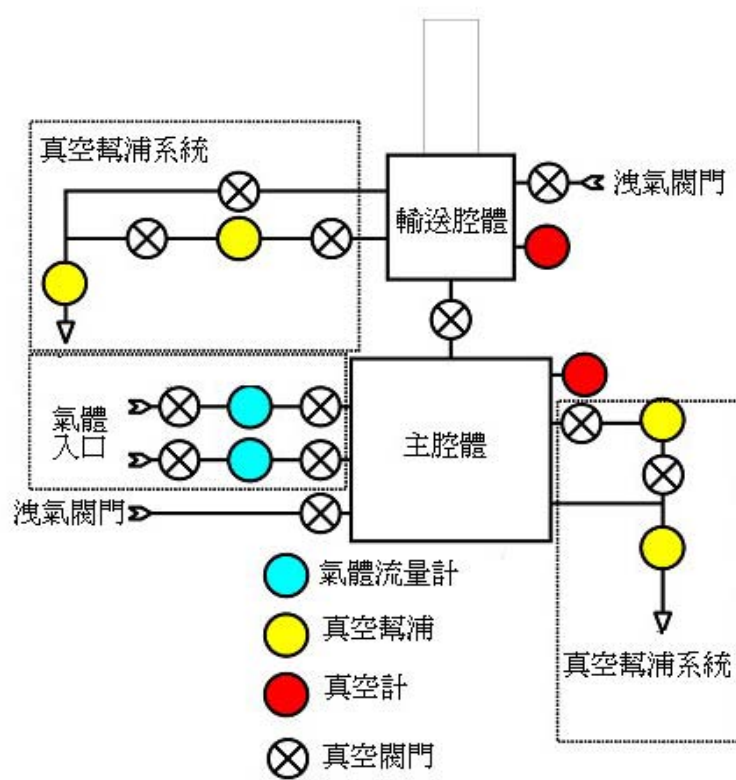


圖3-7. SFI濺鍍系統構造圖。

表3-1. AZO薄膜濺鍍參數。

濺鍍功率	射頻濺鍍，70 W
背景壓力	1×10^{-6} torr
工作壓力	3×10^{-3} torr
基板溫度	不加熱
基板與靶材距離	11 cm
濺鍍氣體	氬氣
氣體 (Ar) 流量	10 sccm

3.3.4. 性質分析

3.3.4.1. 膜厚與鍍率量測

在經清洗處理之玻璃基板上，以奇異筆在基板中央畫一條直線，在濺鍍完成

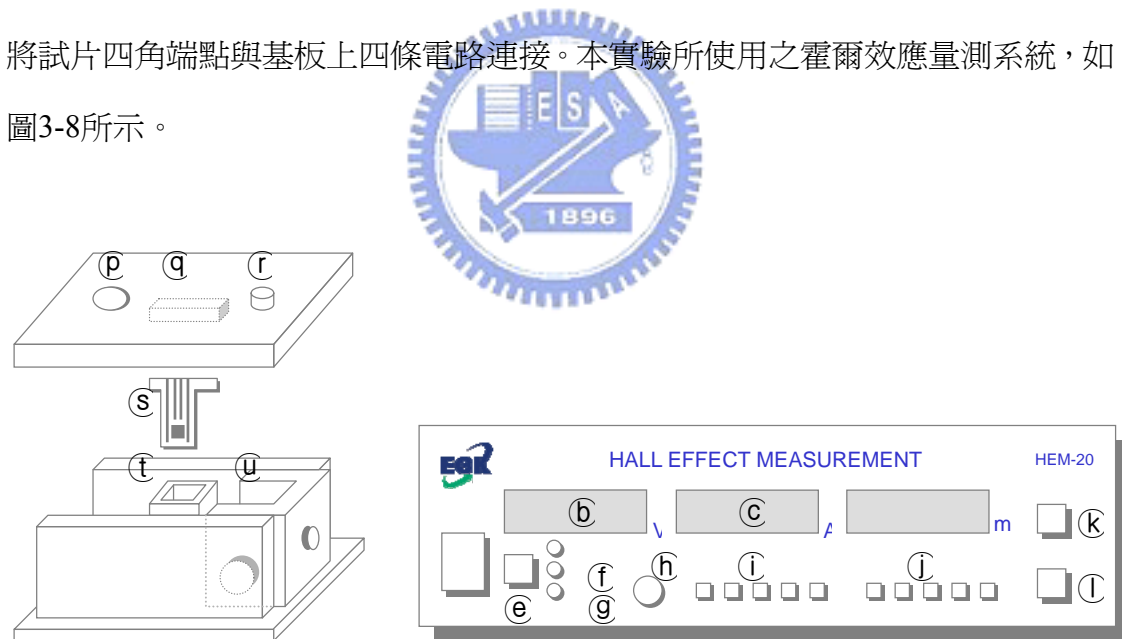
後，把基板至於丙酮溶液中以超音波震盪，將奇異筆筆跡去除，即可獲得基板與薄膜表面之落差，再以Nano Scope Dimension 3100原子力顯微鏡（Atomic Force Microscope，AFM）量測此高低落差值，所量得之值即為膜厚；將膜厚除以濺鍍時間即可得鍍率。

3.3.4.2. 薄膜片電阻量測

以CMT-SR 2000N四點探針儀（Four-point Prober）量測薄膜片電阻。

3.3.4.3. 薄膜載子濃度及遷移率量測

將試片切割成適當大小，在將其固定在EGK HEM-2000霍爾效應量測系統（Hall Effect Measurement System）所使用的基板上，再以細銅線利用鉚球銲接，將試片四角端點與基板上四條電路連接。本實驗所使用之霍爾效應量測系統，如圖3-8所示。



- | | | |
|--------------------------|----------------------------|----------------------------|
| (a) Power s/w | (g) Contact Failure (lamp) | (p) Liquid Nitrogen Inlet |
| (b) Input Voltage | (h) Current Adj | (q) Sample Board connector |
| (c) Input Current | (i) Current Range | (r) Main Body connector |
| (d) Hall Voltage | (j) Tap Select | (s) Sample Board |
| (e) Reset Button | (k) Start/Stop Button | (t) Magnet set Case |
| (f) Auto / Manual (lamp) | (l) I-Direction Button | (u) Permanent Magnet |

圖3-8. HEM-2000霍爾量測系統示意圖。

3.3.4.4. 光學性質量測

以 Shimadzu UV2101-PC 紫外光 - 可見光吸收光譜儀 (UV-Visible Spectrometer) 進行薄膜可見光穿透率量測，實驗條件為掃描波長範圍為300至1000 nm，掃描速率為每分鐘120度。

3.3.4.5. X光繞射分析

將試片以SRA M18XHF X光繞射儀進行結晶相鑑定，X光來源為Cu-K α 靶，波長為0.154 nm，電流與電壓分別為200 mA及50 kV，以2 θ Scan模式掃描30至70度範圍，掃描速率為每分鐘4度。

3.3.4.6. 顯微結構觀察

利用鍍金機以電流 10 mA、鍍膜時間 90 秒，在試片表面及橫截面處鍍上一層白金，再以 JSM-6500F 場發射式電子顯微鏡 (FE-SEM) 觀察薄膜表面與橫截面顯微結構型態。



3.3.4.7. 表面粗糙度量測

以 Nano Scope Dimension 3100 原子力顯微鏡 (AFM) 觀察薄膜表面二維與三維空間之表面形貌，再利用 AFM 影像分析量測薄膜表面方均根粗糙度 (R_{rms})。

3.3.4.8. 成分分析

以 Thermo VG MICROLAB 350 歐傑電子分析儀 (Auger Electron Spectrometer, AES) 進行元素定性與定量分析，以瞭解薄膜組成成分與含量。