

第四章

結果與討論

4.1. 奈米AZO粉末分散研究

粉體的分散程度會影響後續製坯與燒結過程，分散不佳之粉體會造成生坯密度分佈不均，而降低燒結密度、晶粒成長程度不均或因內部應力造成燒結體破裂等缺點。故本實驗首先從粉體的分散研究著手，以利後續靶材燒結實驗之進行。

4.1.1 黏度分析

當漿料中顆粒因布朗運動而相互靠近，常藉由顆粒間的凡得瓦力（Van der Waals Force）而形成凝聚體，當漿料中凝聚體含量提高時，則此漿料的黏度值亦隨之提高，因此，漿料中粉末分散性的好與壞可經由黏度測試來判別。通常改善漿料中顆粒凝聚情形有兩種方法，分別為添加分散劑或利用物理力量來減少凝聚體的發生，本實驗融合上述兩種方式，在固定漿料的酸鹼值（ $\text{pH} = 9$ ），以添加不同含量的分散劑之漿料，經研磨後來觀察黏度變化情形。不同剪切速率下的黏度分析結果如圖4-1所示，在未添加分散劑時漿料的黏度值為420 pa·s，隨著分散劑添加量的增加漿料黏度隨之下降，在添加3 wt.%時達到最低黏度值，此結果乃因PMAA-Na分散劑為陰離子介面活性劑型電解質，當其溶解於水中時會解離出 COO^- 附著於AZO顆粒上，使顆粒間產生電荷排斥力，讓顆粒可克服凡得瓦力的吸引，減低團聚現象發生的機會，因此，黏度值隨之降低，但當添加量超出一臨界值時，顆粒間則會因附著過多陰離子而產生架橋效應，使得顆粒間的排斥力失去作用而凝聚，因此，當添加量超過3 wt.%時，漿料黏度值會隨著添加量的增加而增加；圖4-2所示為添加3 wt.%分散劑之漿料，其黏度與剪切速率相對關係圖，由圖中可發現此漿料之黏度會隨剪切速率的增加而降低，屬於不受時間影響之擬塑性流體中的剪薄模式（Shear Thinning Model）。

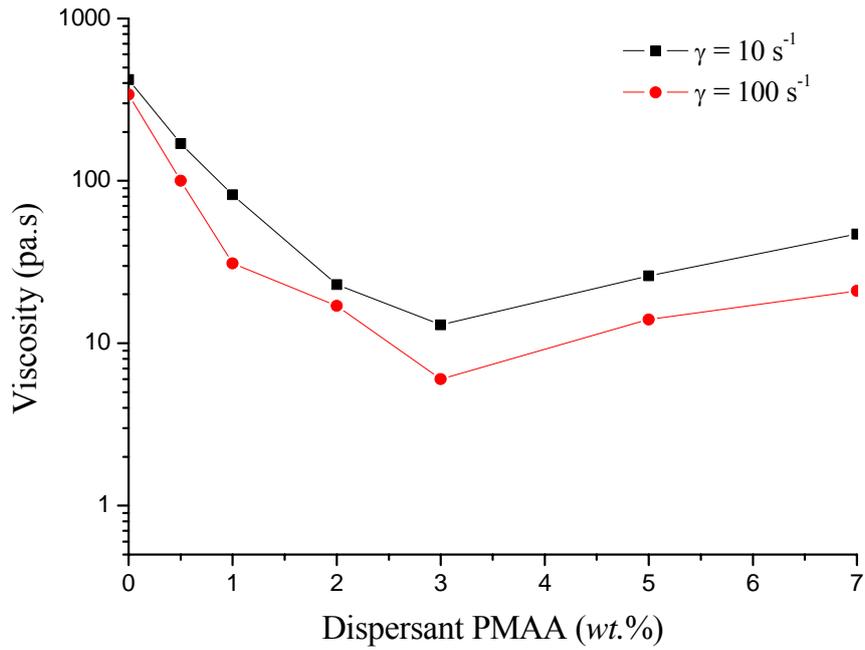


圖4-1. 漿料黏度與分散劑添加量之關係圖（剪切速率 $\gamma = 10 \text{ S}^{-1}$ 與 $\gamma = 100 \text{ S}^{-1}$ ）。

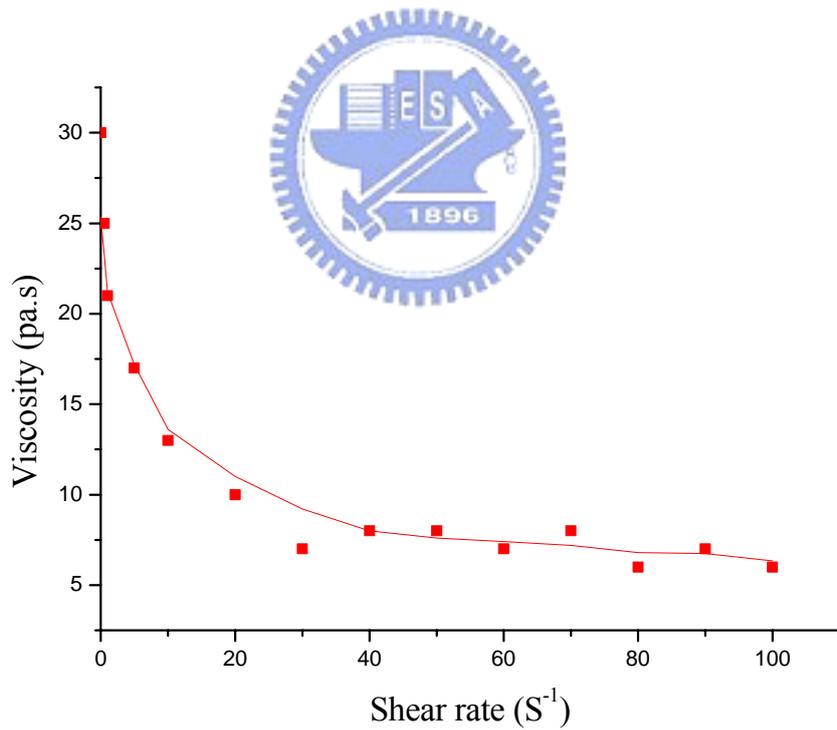


圖4-2. 添加3 wt.% 分散劑之漿料之黏度與剪切速率關係圖。

4.1.2. 粒徑分析

圖4-3所示為不同分散劑添加量，漿料中顆粒平均粒徑大小（ d_{50} ）的分析結

果，在未添加分散劑漿料之顆粒平均粒徑之 d_{50} 值為 $0.3\ \mu\text{m}$ ，隨著分散劑的添加量的增加，平均粒徑 d_{50} 有減小之趨勢，在添加 $3\ \text{wt.}\%$ 分散劑時達到最小的平均粒徑 $70\ \text{nm}$ ，但在添加量超過 $3\ \text{wt.}\%$ 以後， d_{50} 之值則開始增大，造成此現象之原因如黏度分析所述；此外，圖中的粒徑分佈曲線均成單峰，表示在添加分散劑後之漿料粒徑分佈情形良好。

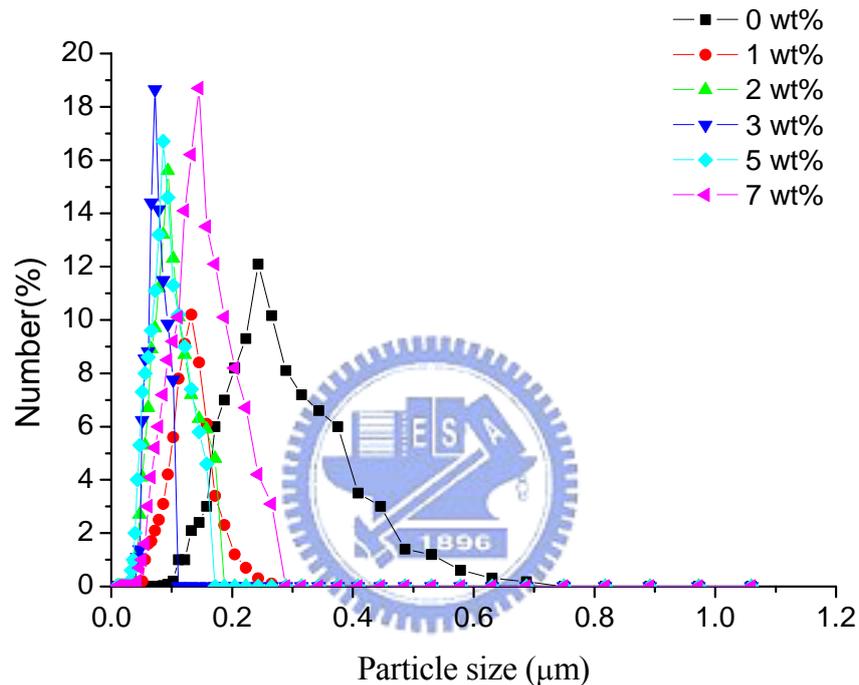
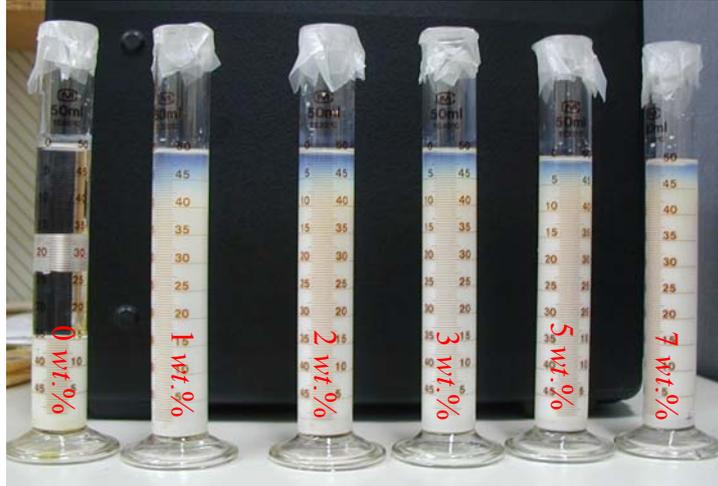


圖4-3. 不同分散劑添加量對漿料中顆粒粒徑分佈之影響。

4.1.3. 沉降分析

分散完成之漿料可由沉降實驗觀察粒子之沉降速率及沉降之最終體積來評估分散狀態之優劣。圖4-4 (a) 與 (b) 為添加不同含量分散劑之漿料經5週及15週之靜置後的沉降情形，未添加分散劑之漿料，由於粒子與粒子間容易凝聚成團聚體，因此受重力影響較大而粒子沉降速度較快，約經過半小時即形成一澄清層與沉積層之明顯界面達完全沉降，從圖中可發現隨著分散劑添加量的增加粒子越不易沉降，當添加量超過 $2\ \text{wt.}\%$ 之後，粒子沉降情形差異不大。由此可知PMAA-Na分散劑可有效且穩定地降低粉體粒子凝聚現象的發生。此外，由於添

加分散劑之漿料尚未達完全沉降狀態，因此，本實驗無法由沉降體積來判斷分散性質。



(a)



(b)

圖4-4. 添加不同含量分散劑之漿料經 (a) 5週與 (b) 15週靜置後的沉降情形。

4.1.4. 吸附量分析

圖4-5為在 $\text{pH} = 9$ 時，不同含量分散劑在AZO粉體上之吸附情形，由圖中可觀察到曲線變化在添加2.7 wt.%的PMAA-Na時可達穩定之飽和吸附量，其飽和吸附量為每公克AZO粉體的吸附0.25 mg之PMAA-Na，因本實驗曲線只出現單一平

坦區段，由此可知分散劑為單層吸附之模式；當添加分散劑含量在2.7 wt.%時，已達飽和吸附量，而此時多添加的分散劑，由於會存在於漿料中而導致其分散性下降，此結果亦可由黏度測試驗證，當PMAA之含量大於3 wt.%後，漿料之黏度有明顯之上升，此為粒子開始凝聚之現象。因此，由前幾節各項分析結果，可推定本實驗粉體之飽和吸附量約在添加2.7 wt.%分散劑左右，此外，由於電位滴定實驗會有當量點的誤差約在5%左右，因此可合理推斷本實驗之飽和吸附量約發生在分散劑添加量為3 wt.%之時。

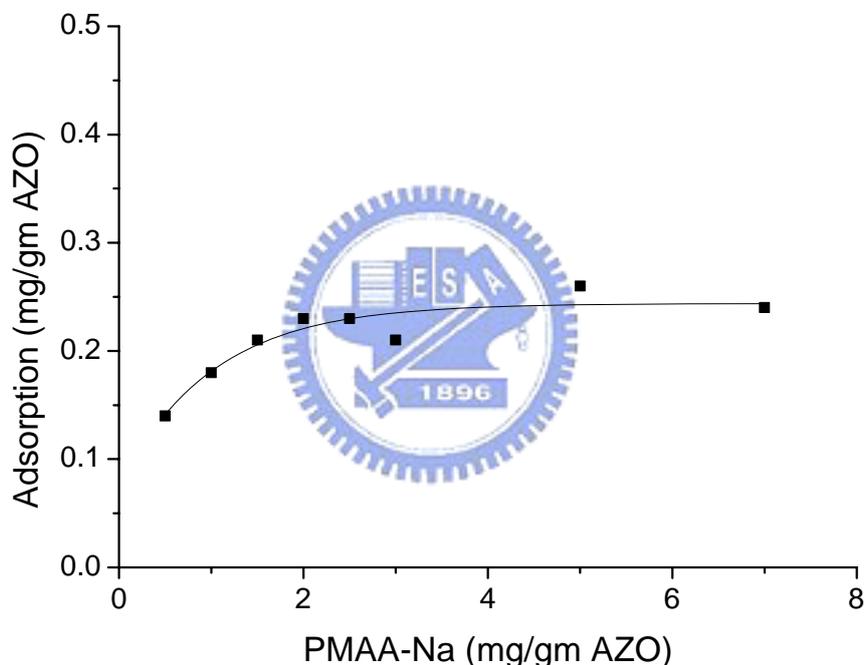


圖4-5. 添加不同含量分散劑對吸附量之影響。

4.1.5. 表面電位分析

圖4-6為未添加分散劑之AZO漿料在不同pH值下之表面電位圖，由圖中可發現當pH值小於8.7時漿料粒子皆帶正電荷，pH值大於8.7時漿料粒子則帶負電荷，故AZO漿料粒子的等電位點約在pH = 8.7左右，此表示在此點漿料粒子表面不帶任何電荷，粉體間聚集情況最嚴重。圖4-7為pH = 9時添加不同含量分散劑之AZO

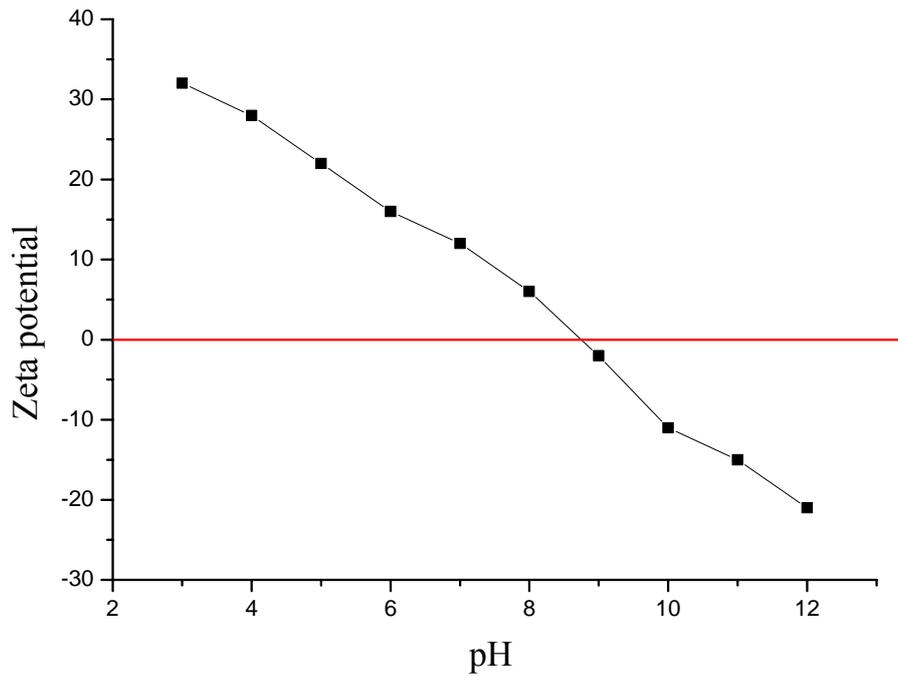


圖4-6. 未添加分散劑之AZO漿料在不同pH值時之表面電位圖。

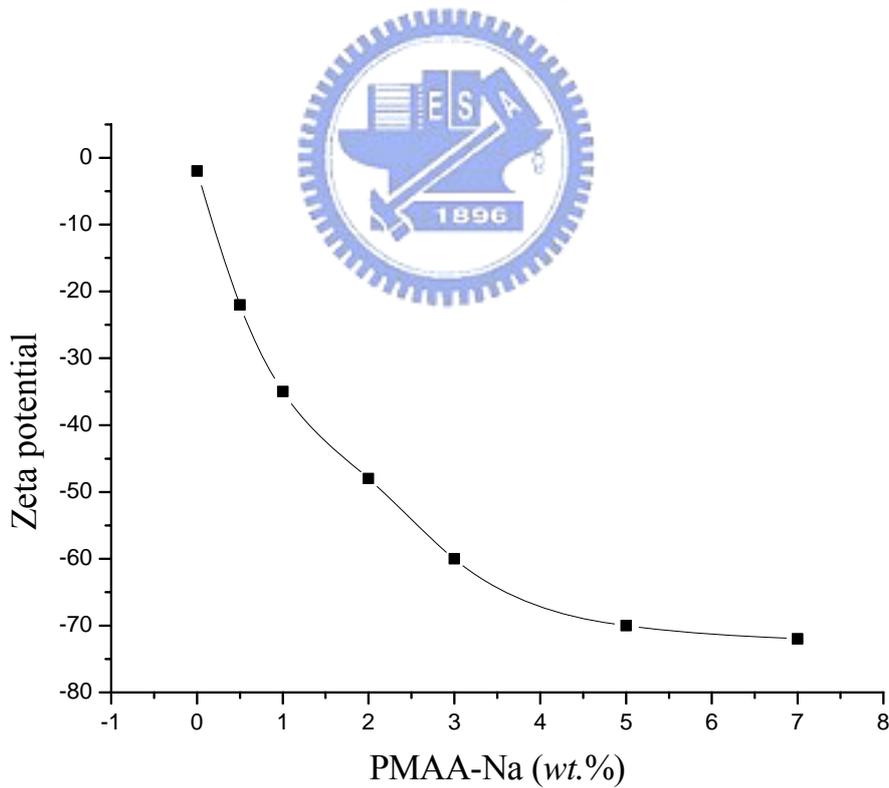


圖4-7. 分散劑含量對AZO漿料表面電位之影響 (pH = 9)。

漿料表面電位圖，由圖可知未添加分散劑之AZO粉體的表面電位為-2 mV，在添加分散劑後，粉體之表面電位隨分散劑含量增加而急速下降，在添加3 wt.%左右

可接近最低表面電位值 -70 mV ，此結果與吸附量分析相符。當PMAA-Na溶於水中時，其將會解離成帶 Na^+ 與 COO^- 兩種官能基，因在 $\text{pH} = 9$ 時AZO粉粒表面帶負電荷，PMAA會因凡得瓦耳力而吸附於粒子表面，並利用 COO^- 端產生電荷排斥力達到粒子分散效果；此外，PMAA-Na具有較長的分子側鏈，亦可利用立體阻障（Steric Hinderance）來加強粒子間的分散效果。由圖4-7表面電位急遽下降的情形來判斷，在添加PMAA-Na後最主要的分散效果來自電荷排斥力。

4.1.6. 顯微結構分析

未添加分散劑與添加PMAA-Na分散劑的TEM顯微觀察，如圖4-8所示。由圖4-8 (a) 中可發現出未添加分散劑之AZO粉體粒子團聚情形嚴重，故呈現黑色凝團；在添加分散劑後漿料中粉粒的團聚情形獲得改散，因此在圖4-8 (b) 中幾乎無黑色凝團的存在，且粉粒粒徑均在 100 nm 以下，故添加PMAA-Na分散劑能有效地分散AZO粉體。

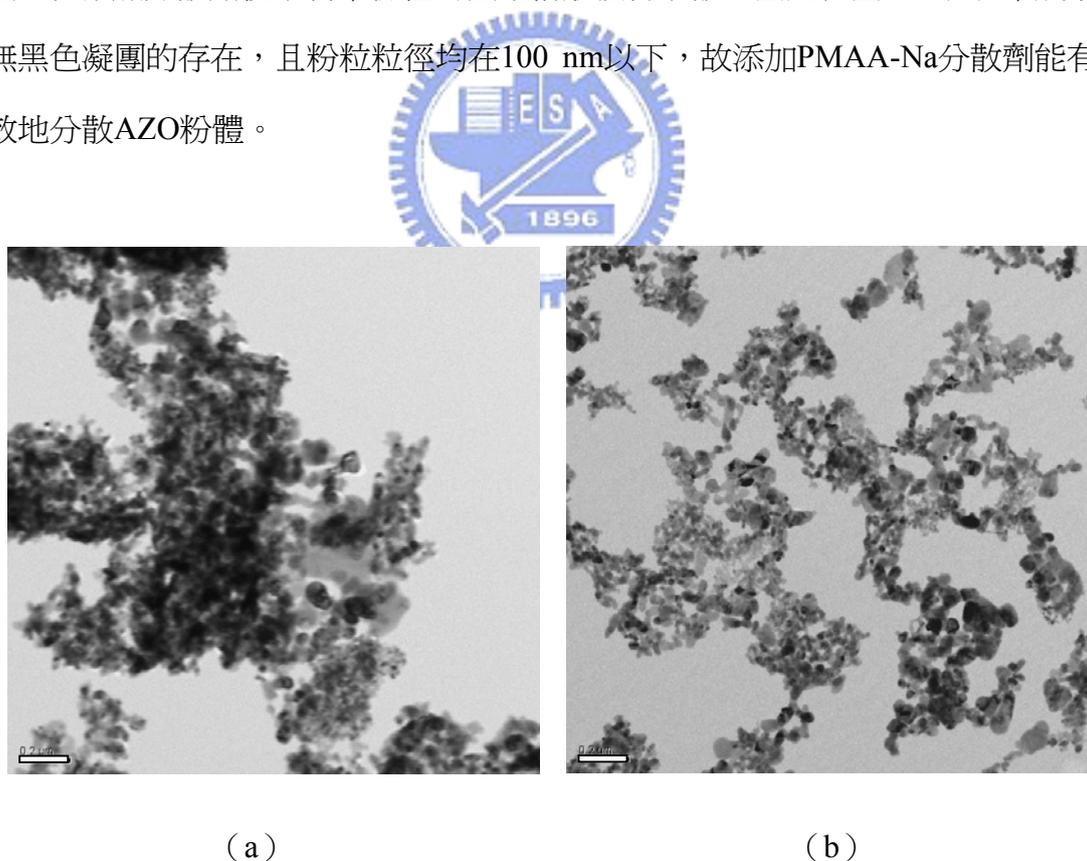


圖4-8. (a) 未添加分散劑與 (b) 添加 $3\text{ wt.}\%$ 分散劑之漿料粉粒之TEM影像。

4.2. AZO靶材燒結研究

為獲得AZO塊材的燒結溫度參數，本實驗利用熱膨脹儀進行收縮率量測，以瞭解本實驗所使用之AZO塊材的燒結溫度區間。實驗之升溫速率分別為3、5與10°C，結果如圖4-9所示。由圖可發現AZO塊材的燒結溫度區間大約發生於800°C至1200°C之間；不同之升溫速率，對於燒結收縮之溫度區間影響不大，由不同升溫速率所量測之收縮曲線的趨勢幾乎相同，其差異只在於隨著升溫速率降低，會使得溫度區間稍微往低溫移動，此乃因升溫速率越低，則在收縮發生溫度停留的時間越久，因此塊材會在較低的溫度進行燒結。由上述結果，本實驗將以升溫速率5°C，在700°C至1300°C之區間進行AZO塊材常壓燒結；以700°C作為兩階段燒結中熱壓燒結階段之持溫溫度。

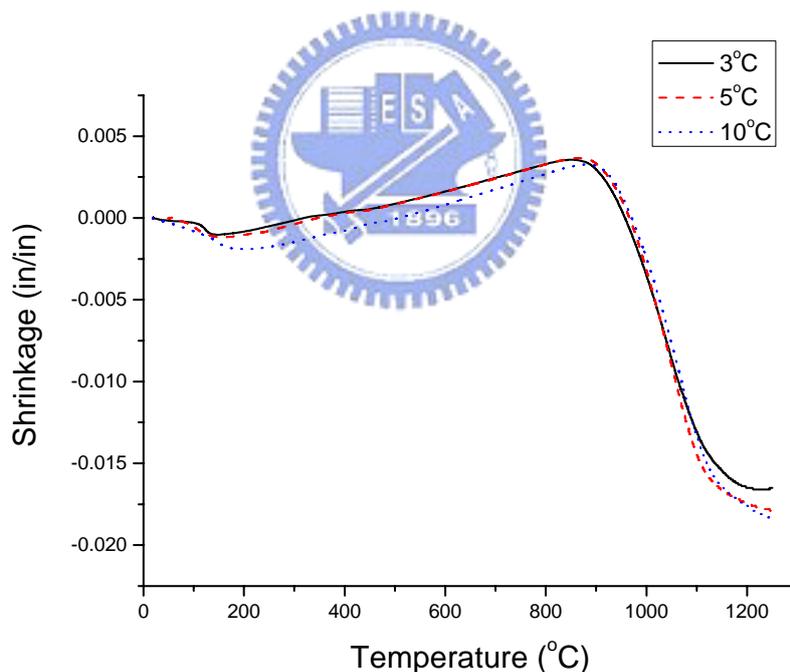


圖4-9. AZO塊材燒結收縮曲線圖。

4.2.1. 常壓燒結

4.2.1.1. 顯微結構觀察

AZO成型後之生坯顯微結構如圖4-10 (a) 所示，在經700至1300°C持溫6小

時後，AZO燒結體顯微結構如圖4-10 (b) 至 (h) 所示。AZO生坯之粒徑大小約為30至50 nm，生坯密度分佈均勻，並無觀察到嚴重的凝團顆粒，粉粒間大部分呈點接觸；在經700°C燒結後，粉粒間的接觸點開始形成頸狀，孔隙變多，粒徑大小約為50至110 nm；將燒結溫度升高至800°C，粉粒間的頸狀成長，亦開始從圓形轉變成鏈狀，粒徑大小約為100至250 nm；在900°C時，粉粒進一步成長，粒徑大小為160至300 nm，當溫度升至1000°C時，粉粒全部從圓形轉變成多面體之鏈狀，燒結體中之孔隙相連形成互通之管狀長形孔隙，粒徑大小約為450至600 nm；在1100°C時，燒結體中大部分的互通之管狀長形孔隙皆被消除，只剩餘獨立的封閉孔隙，粉粒從多面體之鏈形晶粒轉變成具較少面之多面體，粒徑大小約為500 nm至1.2 μm ；在1200°C時，燒結體中的獨立封閉孔隙持續減少，晶粒傾向形成似六邊形之穩定晶粒，粒徑大小約為1.5至3.8 μm ，在晶粒上或晶粒間的界面處有少量之小顆粒之析出物產生；進一步提升溫度至1300°C時，晶粒急速增大，粒徑大小約為3.5至5 μm ，晶粒或晶界上之小顆粒析出物之數量大幅增加。

綜合上述幾何形狀及物質傳送之結果，可歸納出AZO燒結體於固態燒結三階段之溫度範圍，700至900°C為起始階段，900至1100°C為中間階段，1100至1300°C為後期階段。在初始階段因為燒結溫度不足，使得燒結體的燒結動能不足，只能造成物質在粒子表面間的傳遞運動，然而在挖東牆補西牆的情況下，必然無法去除燒結體中孔隙，亦只能使粒子間的接觸面增大；在中間階段因溫度提高，使得粒子具備足夠的動能，從內部擴散至頸部或晶界處，故可形成管狀長形之開放性孔隙，而此開放性孔隙會隨著擴散的持續進行，使得孔隙體積逐漸減小；當開放性孔隙收縮成獨立孔隙後，燒結即進入後期階段，在此階段晶界因缺少開放性孔隙的束縛，因此造成晶粒的快速成長。

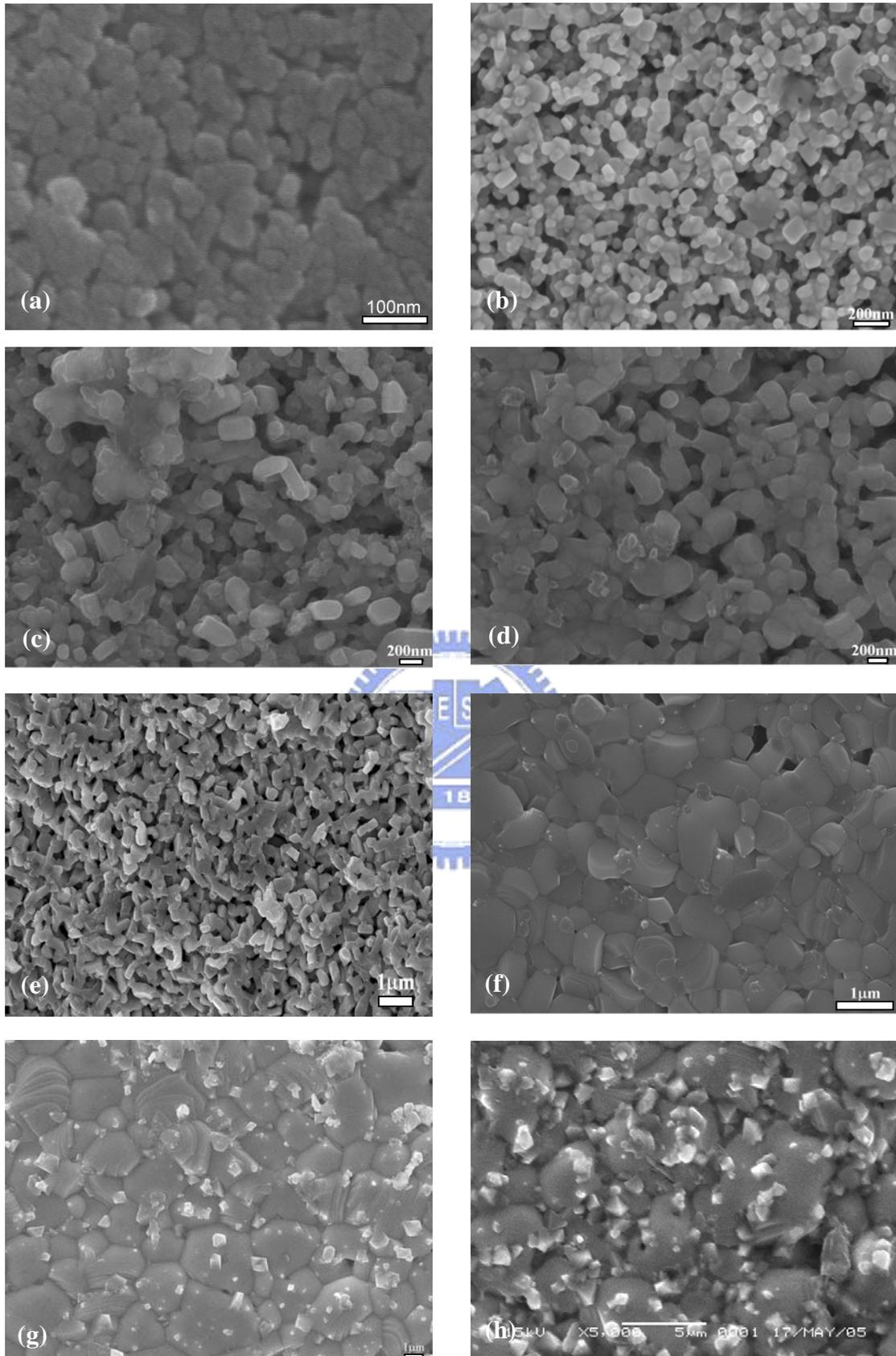


圖4-10. 在不同溫度持溫燒結6小時之AZO燒結體顯微結構：(a) 生坯；(b) 700°C；(c) 800°C；(d) 900°C；(e) 1000°C；(f) 1100°C；(g) 1200°C；(h) 1300°C。

4.2.1.2. 密度分析

燒結進行之驅動力主要為降低過多的表面能，通常藉由（1）增大顆粒尺寸來降低總體之表面積或（2）消除固相與氣相的界面和產生新的晶界，利用此兩種機制來達成降低表面能的目的，其中（1）又稱之為粗化機制，（2）則稱之為緻密化機制，在燒結過程中此兩種機制是處於相互競爭之狀態，依燒結變數來決定主要的燒結主導機制。

本實驗之生坯相對理論密度為53%，經燒結過後之密度分析結果如圖4-11所示。從圖中可知在700至900°C之間相對理論密度值較低且變化不大，相對理論密度值為76至79%，900至1100°C之間相對理論密度迅速提高，相對密度值為79至93%與1100至1300°C之間相對理論密度提升至一臨界值，相對理論密度值為93%至95%。由密度分析結果經參照前人研究結果，可得下列推論，上述（1）與（2）兩種機制皆是因為原子的擴散而發生，而擴散的方式可分為表面擴散（Surface Diffusion）與體擴散（Bulk Diffusion）兩類，由此可知燒結主要由擴散所控制，又由於粒子的擴散與燒結溫度有相當大的關聯性，且通常體擴散的活化能會大於表面擴散的活化能，因此在低溫區表面擴散為主導機制，因此燒結過程以粗化機制為主，燒結體只會發生晶粒間頸部成長，但晶粒間隔距離改變不大，所以在700至900°C溫度區間無法達到相當高的相對理論密度值；在900至1100°C之區間，溫度的提升使晶界擴散（Grain Boundary Diffusion）與晶格擴散相繼成為主導機制，且孔隙與晶界相連範圍大，因晶界可視為孔隙沉積消失之處或孔隙擴散至外界最快之路徑，故在此溫度區間內於晶界擴散與晶格擴散的作用下，可有效消除固相與氣相的界面和產生新的晶界，亦即緻密化機制成為主導機制，因此燒結體之相對理論密度值會急遽的上升；於1100至1300°C之區間，只剩餘少量的孔隙，但幾乎所有的孔隙皆為獨立的封閉孔隙，使得孔隙只能藉由緩慢的晶格擴散移至晶界處，另外，孔隙的平均直徑會因小孔與大孔周圍的空位濃度不同，造成空孔擴散，導致小者愈小、大者愈大之熟化（Oswald Ripening）現象，因此，燒結體的相對理論密度會達到一臨界值，在一般的燒結條件下無法再提升。

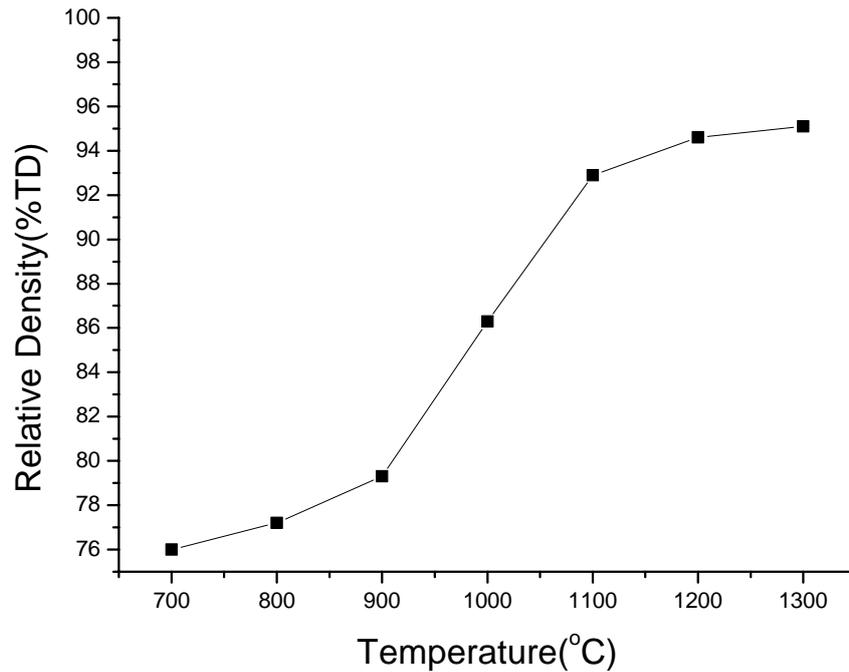


圖4-11. 不同燒結溫度之燒結體的密度變化情形。

4.2.1.3. XRD結構分析

AZO生坯以700至1300°C，持溫6小時燒結後，其晶體結構經XRD分析結果如圖4-12所示，在與JCPDS (Joint Committee of Powder Diffraction Standard) 5-664與5-669資料比對過後，於700至1200°C溫度燒結後之AZO燒結體中，只可觀察到ZnO與Al₂O₃兩種結晶相，並無其他結晶相存在；但在經1300°C燒結過後之AZO燒結體，除了觀察到ZnO與Al₂O₃兩種結晶相外，尚有ZnAl₂O₄尖晶石 (Spinel) 結晶相存在。離子化合物要形成取代型固溶體有下列幾項要求：(1) 離子半徑相異在15%以內；(2) 離子價數相同；(3) 結晶結構相同；(4) 陰電性 (Electronegativity) 相近等，就Zn²⁺與Al³⁺而言，其離子半徑分別為0.072與0.053 nm，差異為27%，且其離子價數不同，雖然因此ZnO與Al₂O₃並無法完全固溶，但仍可能有ZnAl₂O₄之二次相析出，此現象在前人有關AZO靶材之XRD繞射分析中亦有相同結果[12]；就靶材的性質要求而言，一般來說並不希望有二次相的析出物產生，以免造成薄膜化學組成的誤差，導致薄膜性質改變，但就本實驗而言，其影響應當不大，因為有二次相析出表示所摻雜的Al已固溶至ZnO中，且從先前

的研究[4]指出，如果摻雜物佔據尖晶石結構中欠缺陽離子的空位或置換四面體的位置，亦有可能產生載子而達到摻雜的目的。

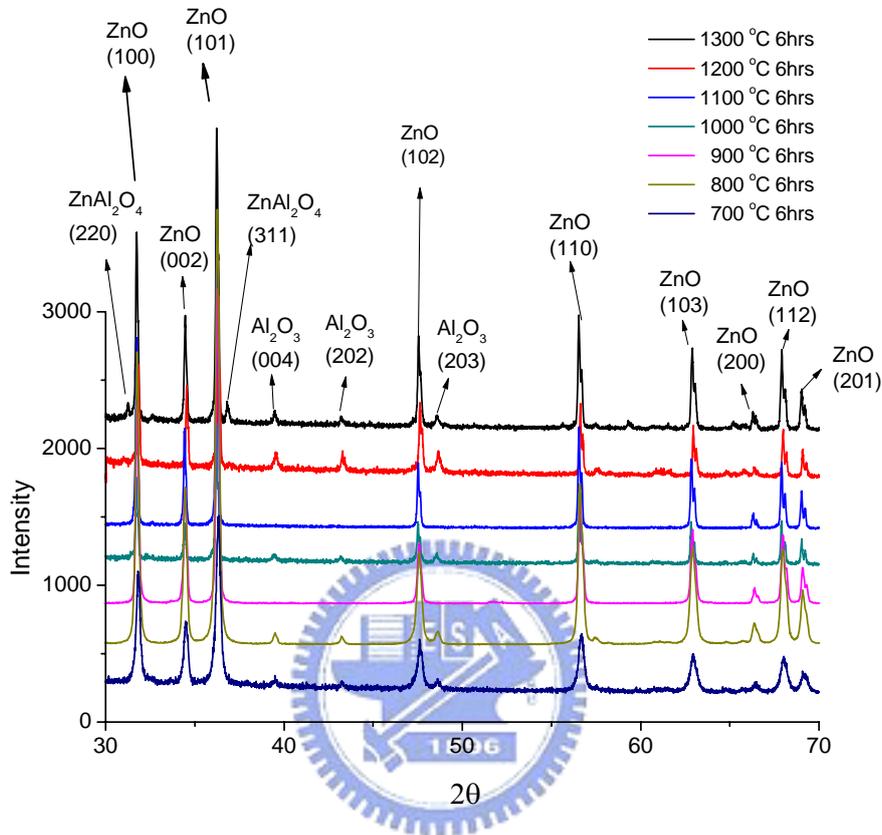


圖4-12. 在不同溫度下AZO燒結體之XRD繞射圖。

4.2.1.4. 成分分析

經不同溫度燒結後，AZO燒結體的表面成分分析結果如表4-1所示，本實驗原始之AZO成分配比為Zn : Al : O = 48.1 : 1.6 : 50.3 (at.%)；因EDS屬於半定量成分分析，在燒結溫度升至1300°C之前所得之結果，應都在合理的範圍之內；但以1300°C燒結之AZO燒結體，因有二次相的析出導致其表面Al含量急遽增加，以EDS對析出物之點分析結果如圖4-13所示，依其化學計量之比例，推斷此析出物應為ZnAl₂O₄相，與上一節XRD之分析結果相同。

表4-1. 經不同溫度燒結後AZO燒結體之成分。

燒結溫度 (°C)	Zn (at.%)	Al (at.%)	O (at.%)
700	47.06	2.35	50.59
800	47	2.39	50.61
900	46.39	2.88	50.73
1000	46.12	3.10	50.98
1100	45.38	3.70	50.92
1200	46.06	3.15	50.79
1200 (橫截面試片)	46.67	2.66	50.67
1300	32.18	14.26	53.56
1300 (橫截面試片)	46.59	3.54	50.68

元素	wt.%	at.%
O-K	38.05	61.02
Al-K	26.27	24.98
Zn-L	35.68	14.00
Totals	100.00	

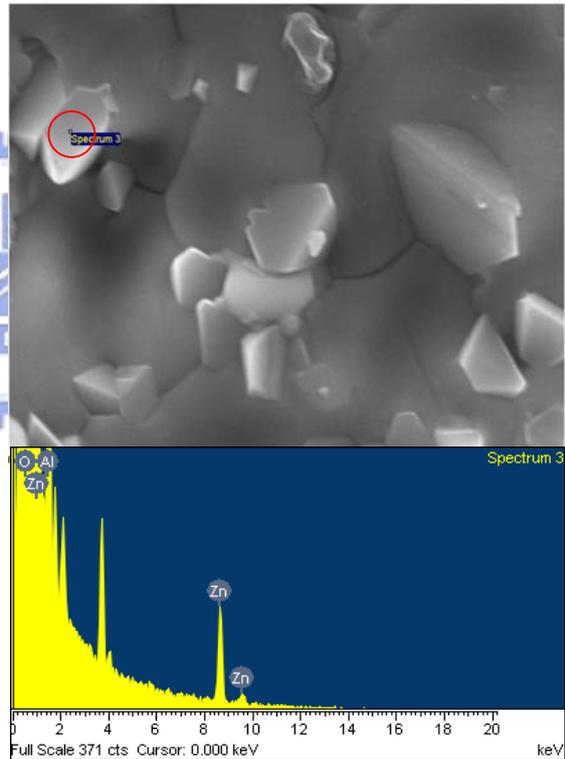


圖4-13. 二次相析出物之EDS分析結果。

4.2.2. 兩階段燒結

4.2.2.1. 顯微結構分析

第一階段為熱壓燒結，利用外加應力與溫度之作用，在低溫下獲得密度較高的燒結體，熱壓燒結後之AZO燒結體如圖4-14 (a) 所示，經熱壓燒結後AZO燒結體之相對理論密度值可達83%以上，且AZO燒結體的晶粒並無明顯成長，仍維持在100 nm以下，但從圖中可發現燒結體密度分佈並不均勻；第二階段燒結則藉由長時間的持溫，利用晶界擴散逐漸將第一階段所殘留處於不穩定狀態之氣孔排出，同時在此溫度下之熱能並不足以使晶粒成長，故可獲得高密度之奈米燒結體，圖4-14 (b) 所示為經700°C常壓燒結後之AZO燒結體，其相對理論密度為90%，且絕大部分之晶粒均在100 nm以下，少部分晶粒因受熱壓過程中所造成的密度梯度影響，而成長超過100 nm，圖4-14 (c) 則為經800°C常壓燒結後之AZO燒結體，其晶粒粒徑均已超出100 nm，表示此溫度已可提供足夠之熱能導致晶界遷移，促使晶粒成長，因此其相對理論密度可提高至93%。

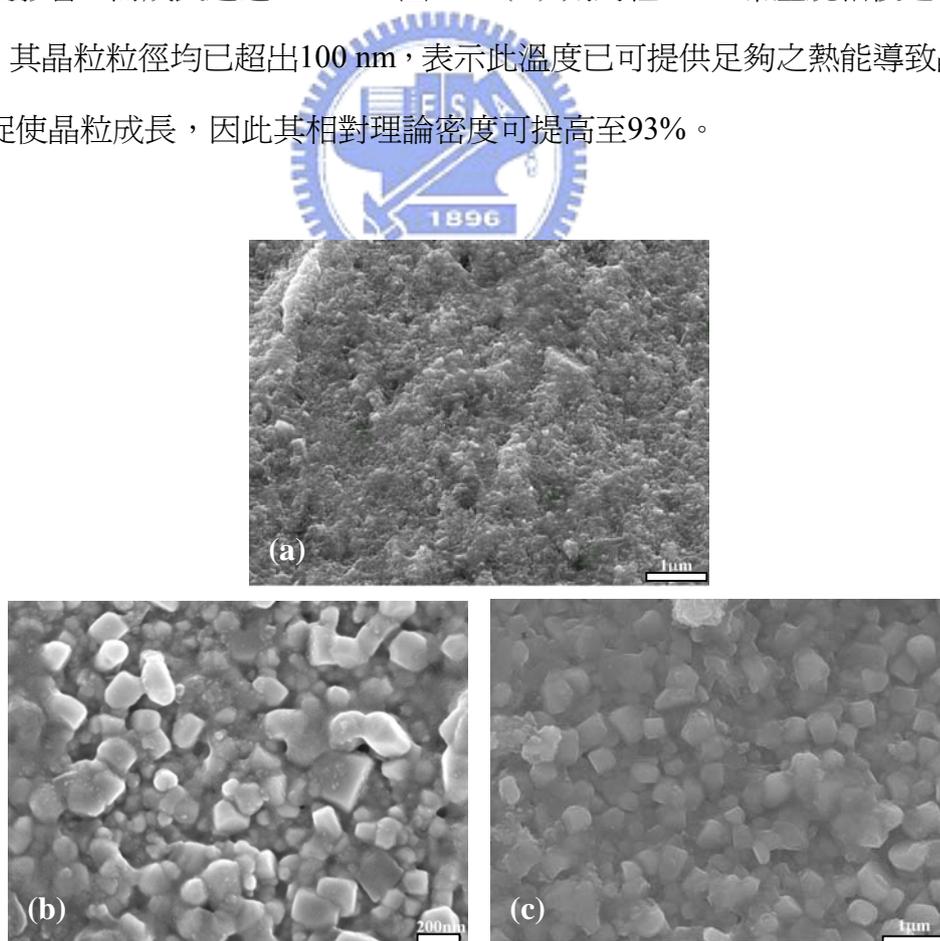


圖4-14. 經兩階段燒結後之AZO燒結體表面顯微結構：(a)未經第二階段燒結；(b)經700°C常壓燒結；(c) 800°C常壓燒結。

4.3. AZO薄膜性質分析

本實驗主要探討靶材粒徑對薄膜性質的影響，除固定濺鍍時之製程參數外，亦固定薄膜厚度，將薄膜厚度控制在300至400 nm之間，以避免其餘變數造成分析上的困難；利用商用靶材濺鍍之薄膜以AZOc代表，自製微米靶材濺鍍之薄膜以AZOm代表，自製奈米靶材濺鍍之薄膜以AZOn代表，自製ZnO靶材濺鍍之薄膜以ZnO代表。

4.3.1. XRD結構分析

退火處理前各薄膜的XRD繞射圖譜如圖4-15所示；從前人的研究可知以濺鍍法所製備之ZnO薄膜成長會以(002)為其優選方向，經與JCPDS資料比對後，除AZOn薄膜外，其餘薄膜繞射峰出現的位置均為ZnO(002)之繞射峰，但AZOc(002)之繞射峰出現位置與ZnO(002)繞射峰有些微差異，根據文獻指出[23]，如在ZnO薄膜中摻雜離子半徑較Zn²⁺離子小之摻雜物，若摻雜物可取代Zn²⁺之位置，如Al³⁺取代Zn²⁺，則會因離子半徑的差異導致晶格扭曲而改變晶面間距，根據布拉格定律 (Bragg's Law)，當晶面間距改變時繞射角位置亦隨之改變，因此造成繞射峰出現位置偏離。此外，根據Scherrer關係式 (見式 (4-1))，當繞射峰的半高寬值越大則晶體中晶粒尺寸越小：

$$D = \frac{0.94\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4-1)$$

其中 D 為晶粒尺寸， β 為繞射峰半高寬 (弧度)。

因此可知AZOn薄膜之晶粒較其他薄膜小，導致薄膜結構鬆散，故具有較大之晶格常數，使得繞射峰往低角度移動，再依據布拉格定律計算可知AZOn與ZnO的晶面間距差異僅為5%，故推斷AZOn薄膜所出現之繞射峰亦為ZnO(002)之繞射峰。

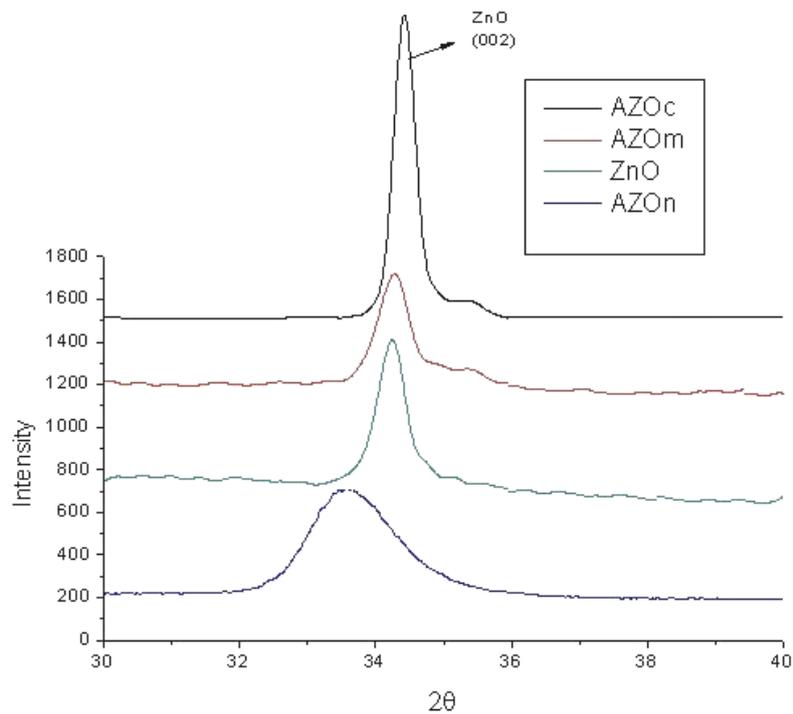


圖4-15. 未經退火處理之薄膜XRD繞射圖。

經退火處理後所測得的XRD繞射圖譜如圖4-16至圖4-19所示，由於無法完全去除晶向因子、重複因子、極化因子、吸收因子、溫度等因素所造成的實驗誤差，因此，無法從繞射峰強度來分析，而需從繞射峰之半高寬值進行比較；除AZOn薄膜外，其餘各薄膜繞射峰之半高寬均無太大改變，由此可知退火處理並無法使晶粒成長，此乃因薄膜具柱狀結構所致；而AZOn的半高寬值則有明顯改變，因AZOn的晶粒最小，故具有最多的晶界區域，再經熱處理後，因提供足夠的能量使原子移動，減少鬆散的晶界區域而促使薄膜緻密化，故可大幅提高AZOn薄膜之結晶性，而使晶格常數減小，故繞射峰往高角度移動。

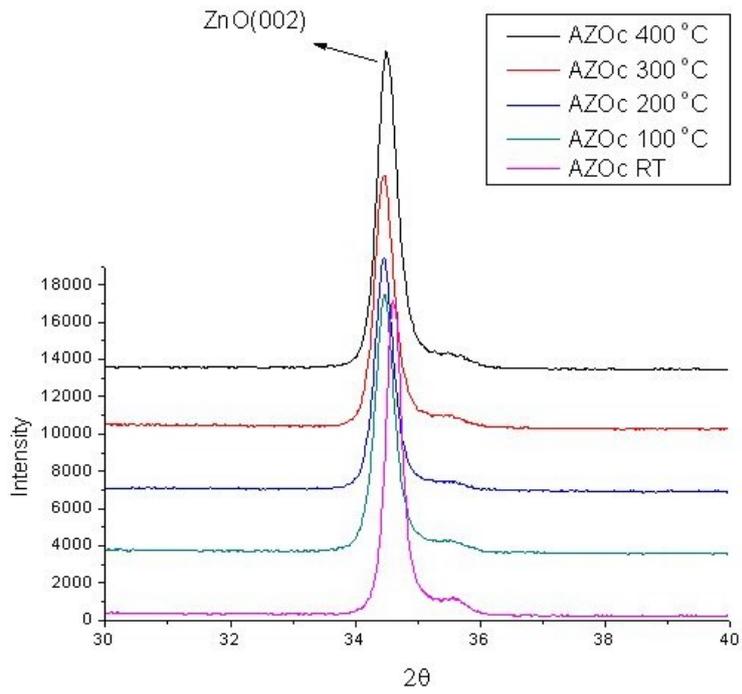


圖4-16. 經退火處理後AZOc薄膜之XRD分析圖譜。

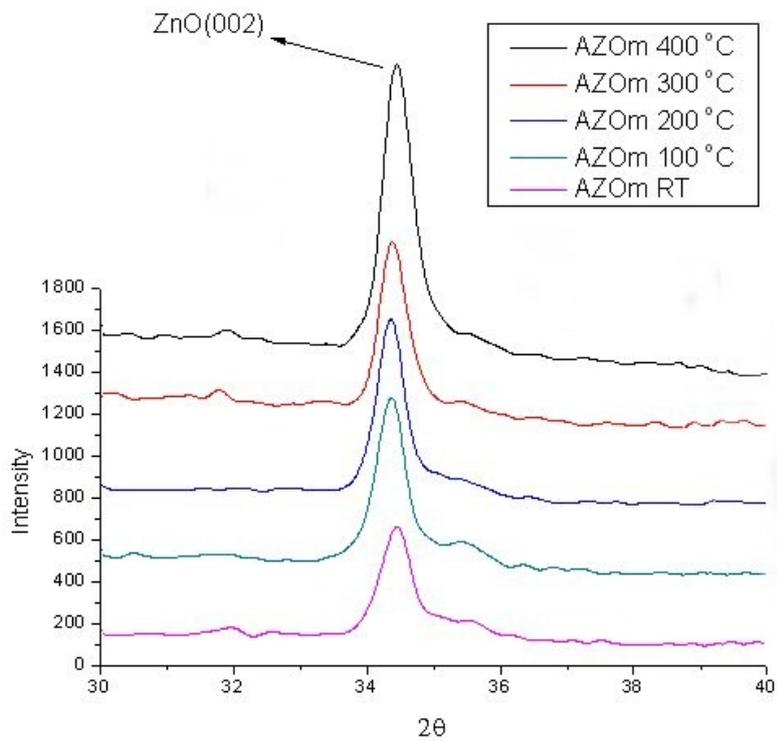


圖4-17. 經退火處理後AZOm薄膜之XRD分析圖譜。

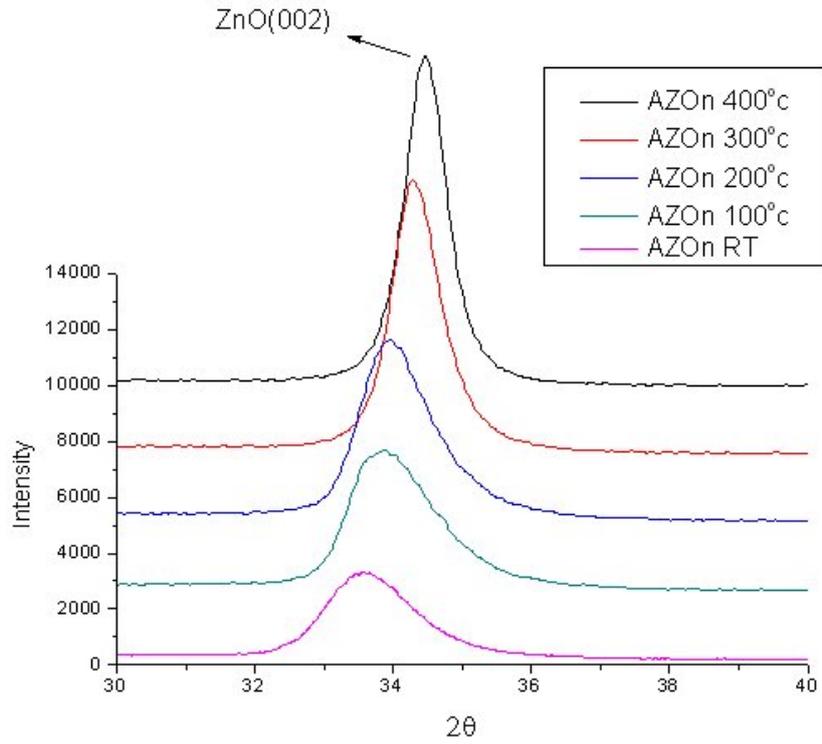


圖4-18. 經退火處理後AZO_n薄膜之XRD分析圖譜。

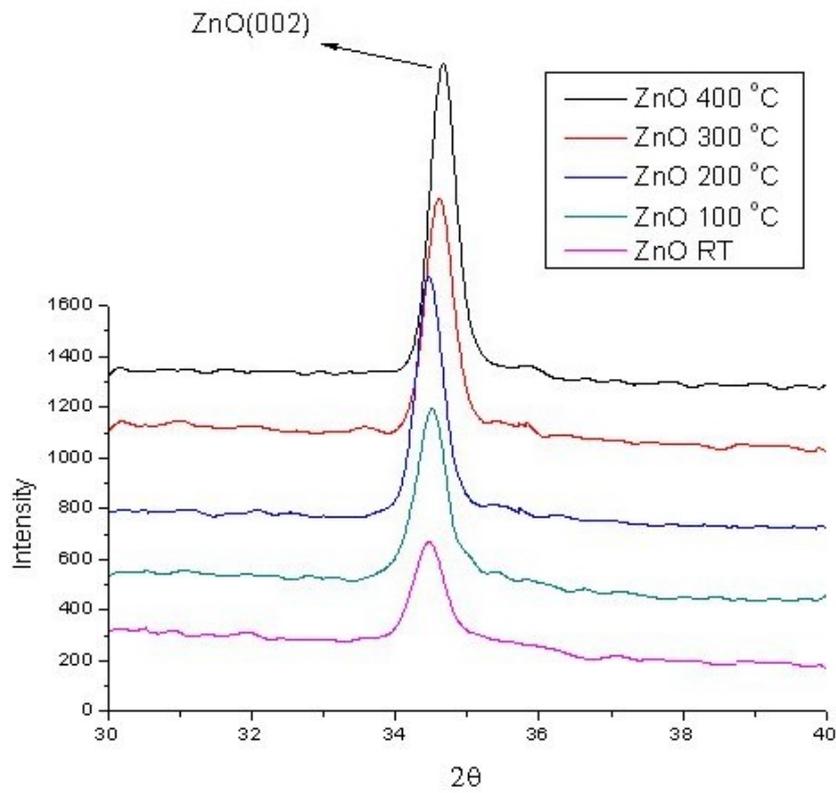


圖4-19. 經退火處理後ZnO薄膜之XRD分析圖譜。

4.3.2. 顯微結構分析

濺鍍薄膜未經退火處理與經100至400°C退火處理後之表面形貌分別如圖4-20至圖4-23所示。在未經退火處理時，各薄膜的粒徑大小與形狀特徵分別為AZOc：30至150 nm、蠕蟲狀；AZOm：40至100 nm、不規則粒狀；AZOn：20至30 nm、不規則粒狀；ZnO：60至100 nm、不規則粒狀。經退火處理後，各薄膜之表面形貌與粒徑尺寸與未經退火處理之薄膜差異不大；而AZOn未經退火處理與經退火處理後其薄膜緻密化程度有隨退火溫度增加而提升之趨勢。

根據前人研究指出ZnO因由 sp^3 混成軌域形成四面體配位，當ZnO形成纖鋅礦結構時，每個頂點的方向皆平行 c 軸（即[002]），因此ZnO薄膜傾向沿[002]方向成長，而形成柱狀結構，導致各薄膜的粒徑尺寸在經退火後亦無太大改變；在表面型態方面，由於AZOn導電性差，因此在製備SEM試片時須增加鍍金時間，因而影響AZOn原本之表面形貌，所以本實驗AZOn之表面型態僅供參考，但參照XRD分析結果，仍可推斷AZOn比其餘薄膜差異較大之原因在於其所使用的濺鍍靶材為奈米靶材，因此在進行濺鍍時，從靶材被濺射出而沉積在基板上之原子團具有較小之尺寸，導致所沉積之薄膜粒徑較小，也因此產生較多之晶界區域，導致其結晶性差且結構較為鬆散。

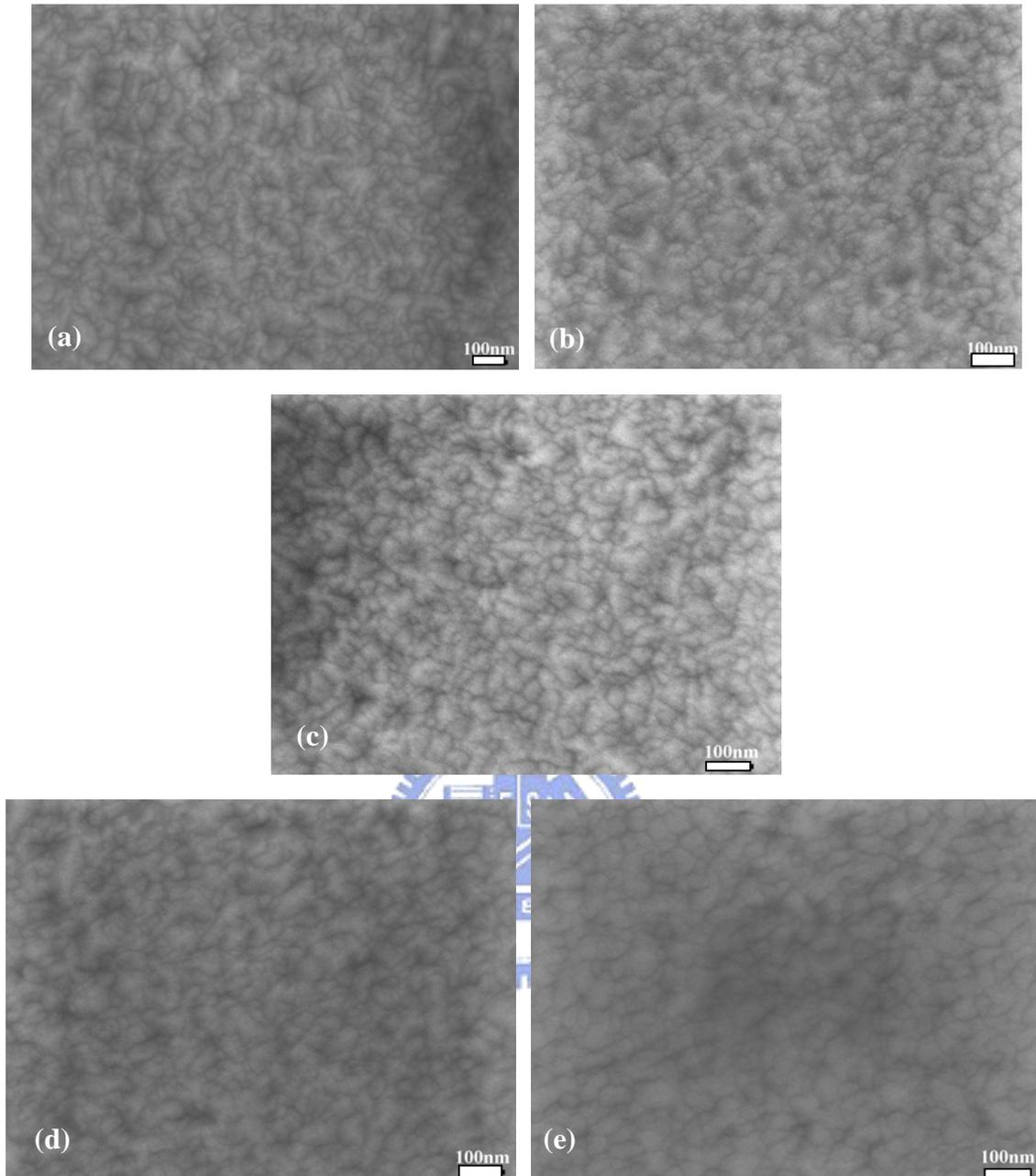


圖4-20. 經退火處理之AZO_c薄膜表面形貌：(a) 未經退火處理；(b) 100°C；(c) 200°C；(d) 300°C；(e) 400°C。

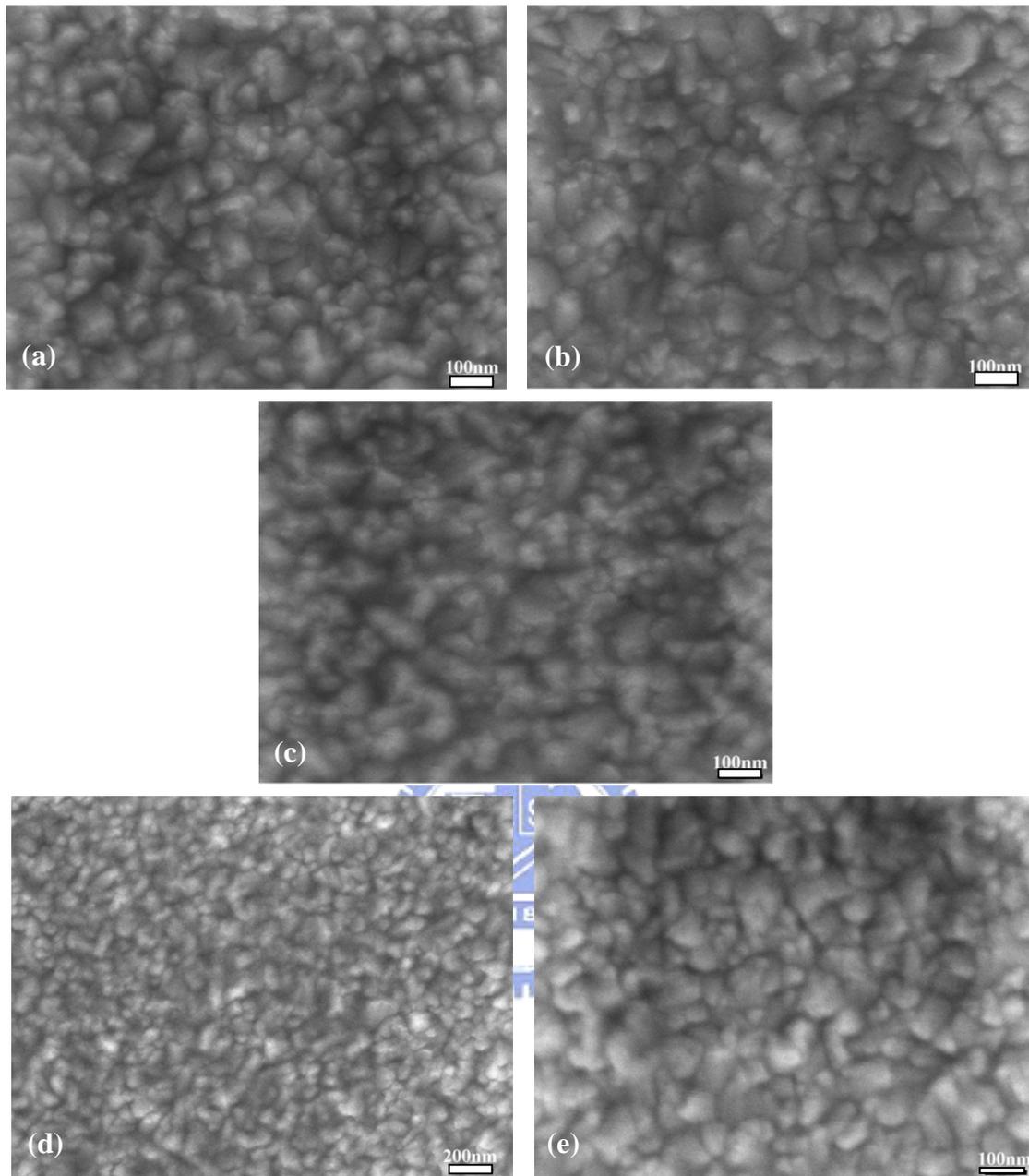


圖4-21. 經退火處理之AZO_m薄膜表面形貌：(a) 未經退火處理；(b) 100°C；(c) 200°C；(d) 300°C；(e) 400°C。

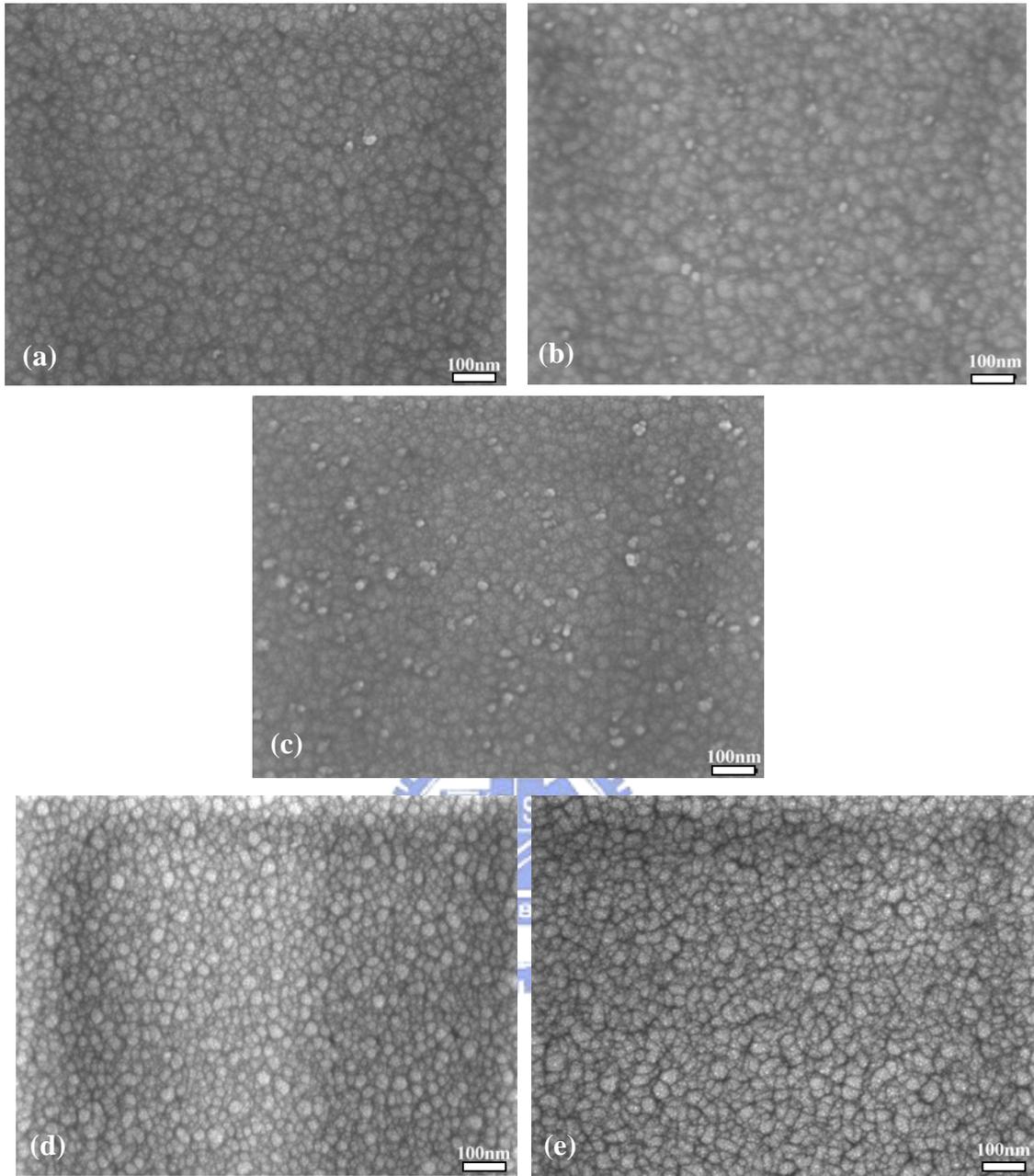


圖4-22. 經退火處理之AZO_n薄膜表面形貌：(a) 未經退火處理；(b) 100°C；(c) 200°C；(d) 300°C；(e) 400°C。

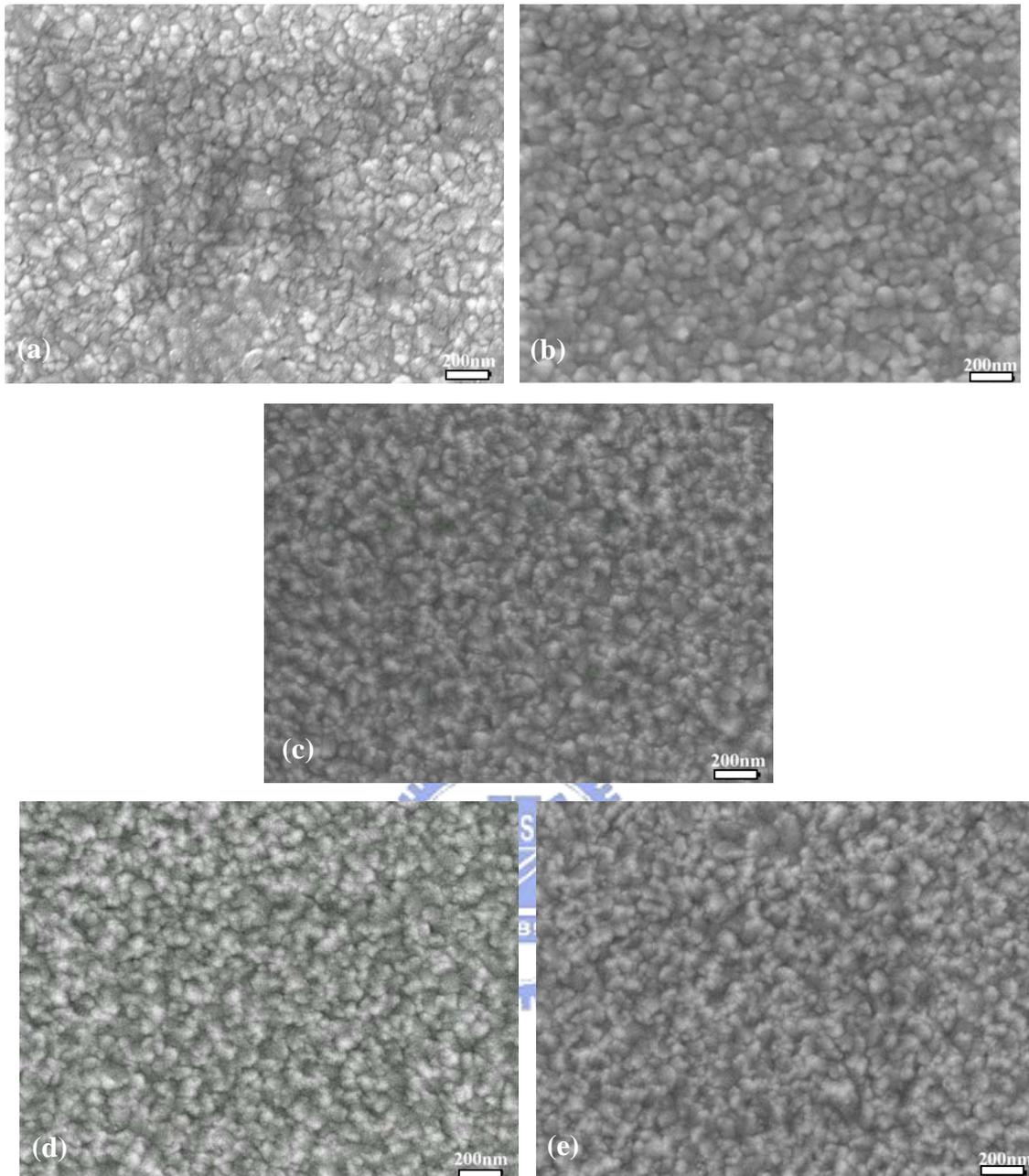


圖4-23. 經退火處理之ZnO薄膜表面形貌：(a) 未經退火處理；(b) 100°C；(c) 200°C；(d) 300°C；(e) 400°C。

4.3.3. 表面粗糙度分析

本實驗所使用基板之表面粗糙度為0.421 nm，各薄膜的表面粗糙度分析結果如圖4-24所示。根據Loren的研究[45]指出影響表面粗糙度的主要因素為薄膜厚度，因為膜厚增加是由原子團不斷沉積的結果，如原子團的尺寸差異大，易形成不均勻結構即有表面高低形貌，因此沉積薄膜的粗糙度會隨著其持續沉積而增大，而利用奈米靶材濺鍍之AZO_n薄膜，因沉積原子團具有較小尺寸，故在相同

厚度條件下，形貌之高低程度差異應較小，因此AZOn薄膜具有最低的表面粗糙度，其 R_{rms} 約為2 nm；至於其它薄膜，AZOc之 R_{rms} 約為4 nm；AZOm之 R_{rms} 約為7 nm；ZnO之 R_{rms} 約為8 nm；此外，經過退火處理後，除ZnO薄膜外，其餘各薄膜之粗糙度有略微下降之趨勢，此乃因薄膜的結晶性變佳，薄膜緻密程度增加，故粗糙度略微下降。各薄膜經退火處理後之AFM表面立體影像如圖4-25至圖4-28所示。

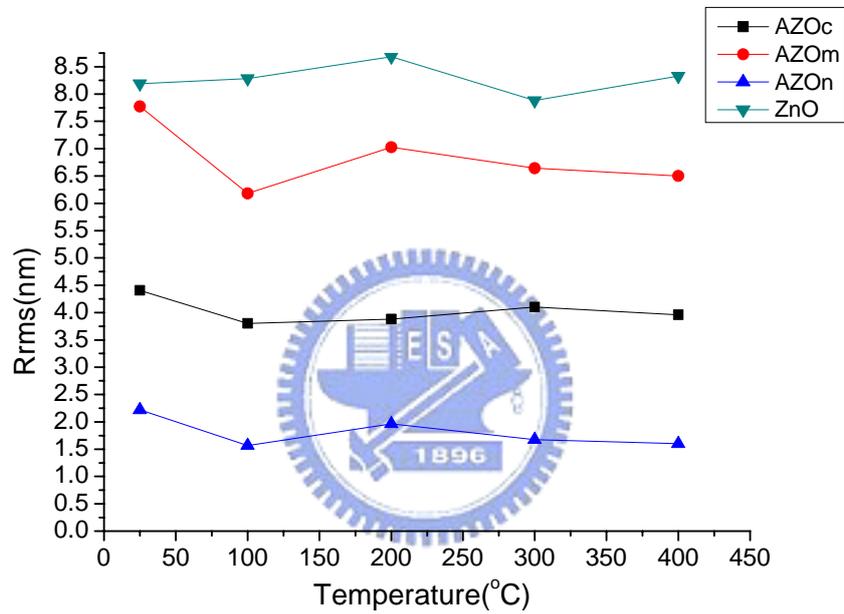


圖4-24. 退火處理後各薄膜的表面粗糙度分析結果。

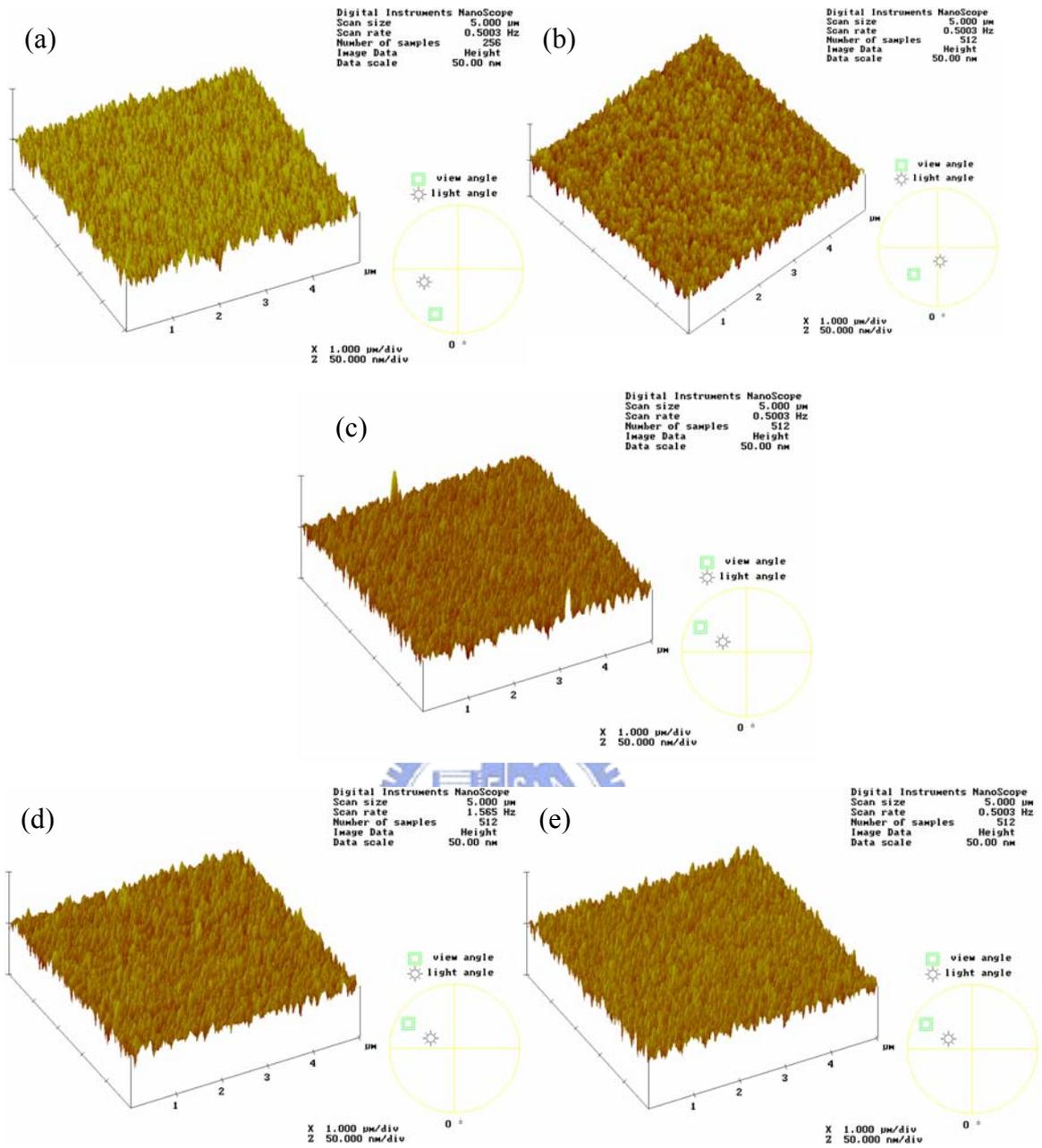


圖4-25. 經退火處理之AZO_c薄膜AFM表面立體影像：(a) 未經退火處理；(b) 100°C；(c) 200°C；(d) 300°C；(e) 400°C。

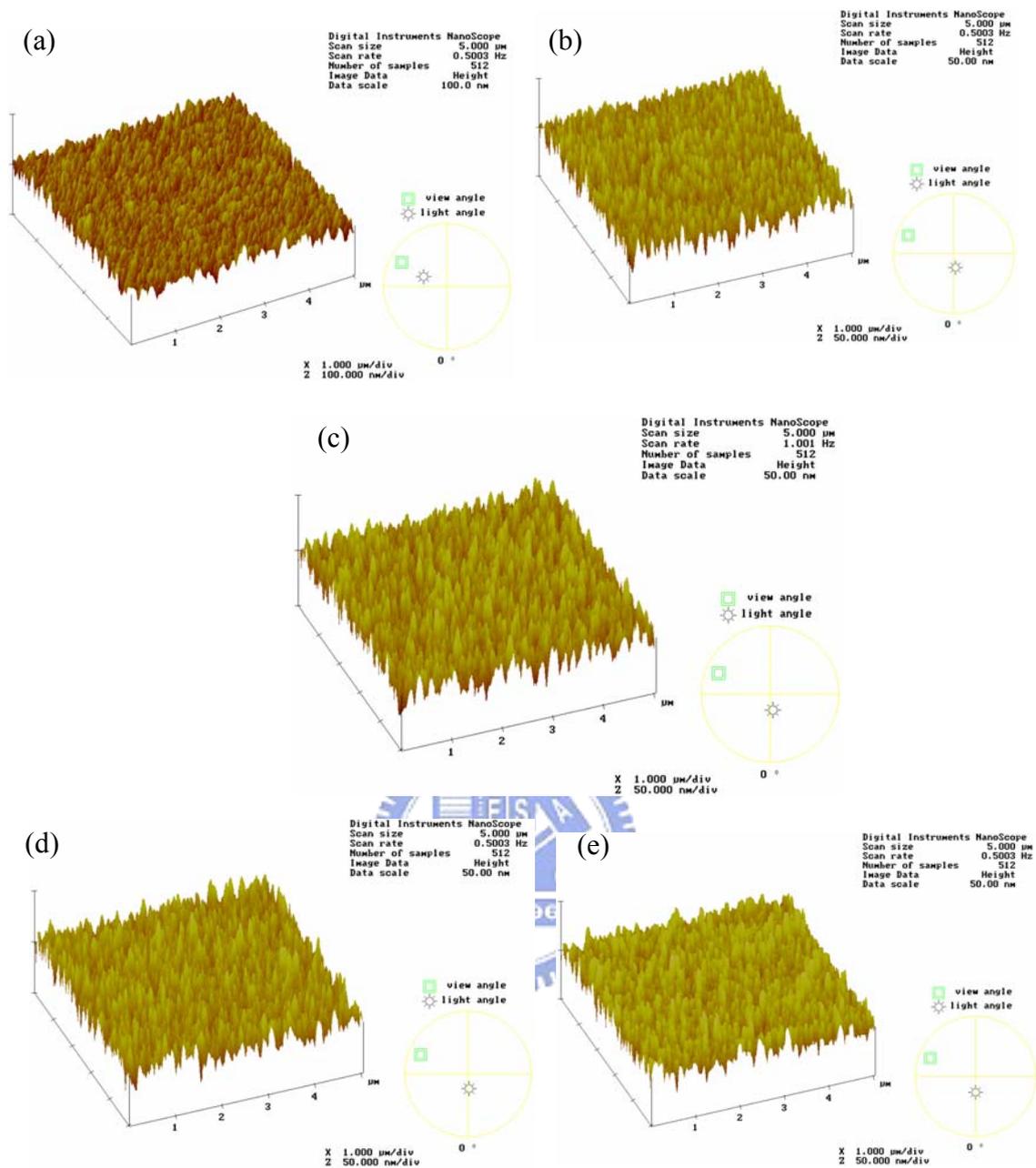


圖4-26. 經退火處理之AZO薄膜AFM表面立體影像：(a) 未經退火處理；(b) 100°C；(c) 200°C；(d) 300°C；(e) 400°C。

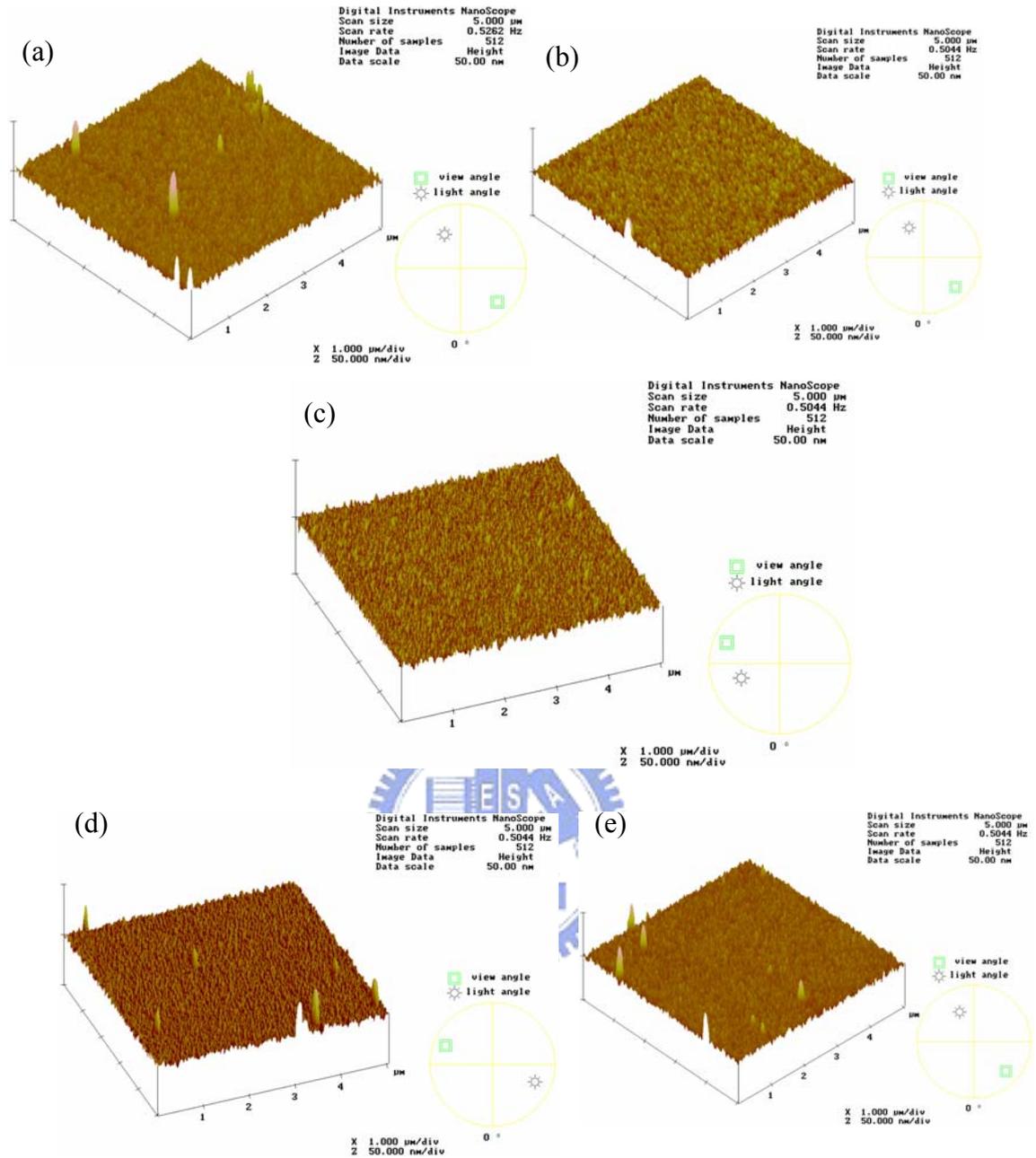


圖4-27. 經退火處理之AZON薄膜AFM表面立體影像：(a) 未經退火處理；(b) 100°C；(c) 200°C；(d) 300°C；(e) 400°C。

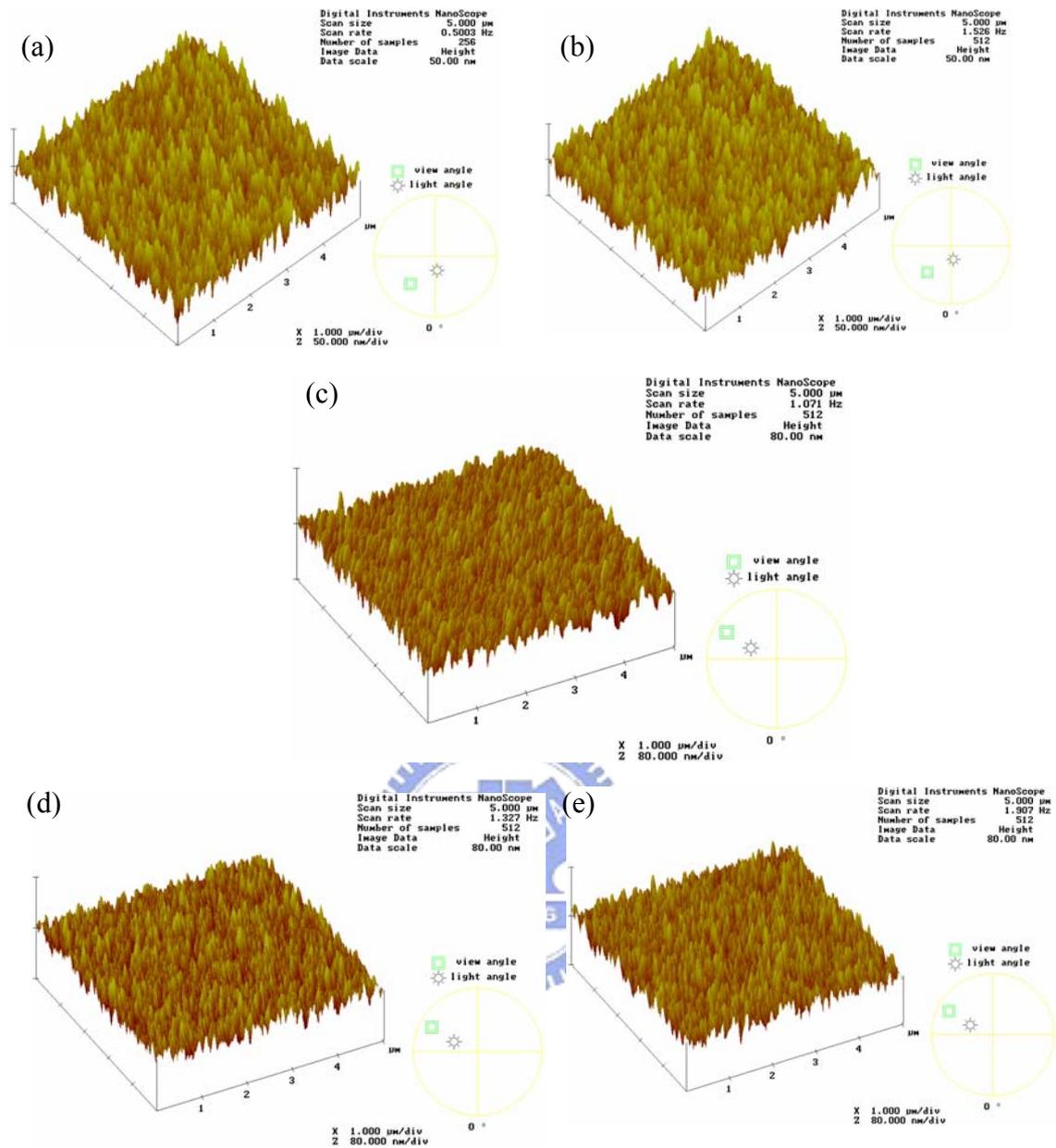


圖4-28. 經退火處理之ZnO薄膜AFM表面立體影像：(a) 未經退火處理；(b) 100°C；(c) 200°C；(d) 300°C；(e) 400°C。

4.3.4 薄膜成分分析

本實驗因無標準片可以對照，故未經退火處理與經400°C退火處理後薄膜內各元素間之含量比僅為相對含量比，並非精確之定量分析結果，但所得之結果仍可供參考，其分析結果如表4-2所列，由表中可發現除未經熱處理的AZO薄膜外，其餘各薄膜表面之Zn、Al及O原子成分比例接近，由成分比例可知本實驗所製備之AZO薄膜屬非化學計量比，此結果與前人研究結果相同，而未經退火處理

之AZO_n薄膜中的氧含量過高的原因，在於AZO_n薄膜的晶粒粒徑較小，因此具有較高比例的晶界區域，根據Chang的研究指出[33]，因晶界處具有較高能量，故氧原子傾向吸附在晶界上，導致AZO_n薄膜中具有較高的氧含量；經過退火處理後，給予吸附在晶界上的氧原子足夠的能量進行脫附，因此薄膜中的氧含量比例降低。

表4-2. 各薄膜之AES成分分析結果。

溫度	試片	Zn (at.%)	O (at.%)	Al (at.%)
室溫	AZOc	63.92	34.45	1.63
	AZO _m	66.24	32.74	1.02
	AZO _n	56.09	42.58	1.33
	ZnO	60.6	39.4	0
400°C	AZOc	70.09	28.24	1.67
	AZO _m	68.19	30.25	1.56
	AZO _n	66.57	32.95	0.48
	ZnO	65.6	34.4	0

4.3.5. 薄膜電性分析

由式(2-1)可知如要改善TCO薄膜的導電率，必須要想辦法提升薄膜中的載子濃度與載子遷移率，就載子濃度而言，因AZO薄膜屬於 n 型簡併型半導體 (Degenerate Semiconductor)，其載子的來源主要由晶體中的缺陷，缺陷種類包括Zn的間隙型原子 $Zn_i^{••}$ 與氧空缺 $V_o^{••}$ 等原生缺陷 (Native Defects) 與如Al的置換型原子 $Al_{Zn}^•$ 或Al的間隙型原子 $Al_i^{•••}$ 等雜質缺陷 (Impurity Defects)；未經摻雜ZnO的缺陷主要是由非化學計量比 (Nonstoichiometry) 效應所造成，而雜質原子則來自摻雜，上述兩種缺陷均為施體 (Donor)，其缺陷方程式如下式所列：





就載子遷移率而言，TCO載子遷移率受限於晶界散射與離子雜質散射兩種散射機制，根據Sato's Relation[46]所提出晶粒尺寸與載子遷移率之關係式如下式所列：

$$\mu = Lq \sqrt{\frac{1}{2\pi m^* kT}} \exp\left(-\frac{E_b}{kT}\right) \quad (4-5)$$

其中 μ 為載子遷移率， L 為平均粒徑尺寸， m^* 為電子有效質量， E_b 為晶界位能障高度；故可知載子遷移率會隨粒徑增加而提升。

各種AZO薄膜電性量測結果分別列於表4-3至表4-5，可發現AZOc具有最佳電性，而AZOm則因薄膜的表面粗糙度大，使得氧原子易吸附在薄膜表面形成懸鍵（Dangling Bonds），導致電子被懸鍵捕捉，使載子濃度下降，故AZOm的導電性較差，與Byeong[47]的研究結果相符；在經400°C退火處理後，AZOc與AZOm薄膜的載子濃度與載子遷移率均大幅下降，T. Minami的研究[48]指出，AZO薄膜在經350°C退火處理後，會造成Al₂O₃析出於薄膜內部，導致載子濃度與遷移率下降；在各種AZO薄膜中，AZOn薄膜的電性表現最差，由AES成分分析結果可知因AZOn薄膜具有最小之晶粒尺寸，導致薄膜擁有過多的晶界，且由於氧原子傾向吸附在晶界上，使薄膜中氧原子的含量增加，造成提供載子的氧空缺減少，導致載子濃度下降，且AZOn薄膜之晶界區域最多，導致載子遷移率降低，故其導電性不佳，但隨著退火溫度增加，使得吸附在晶界上的氧原子具有足夠的能量進行脫附，因此薄膜中的氧含量降低，有可能增加薄膜中的氧空缺，故載子濃度提

高，且因薄膜結晶性改善，而使得載子遷移率獲得提升，因此導電性獲得改善；經由退火處理雖然可以增加AZOn的載子濃度，但其載子濃度值仍無法達到 10^{20} 之量級，因為本實驗所使用之AZOn奈米靶材在 700°C 下燒結，因此Al原子的固容量有限，造成摻雜作用受限所導致之結果。

表4-3. 經退火處理後AZOc薄膜的電性量測結果。

退火溫度($^{\circ}\text{C}$)	電阻率 ($\Omega\cdot\text{cm}$)	載子遷移率 ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)	載子濃度 (cm^{-3})
未經退火	1.8×10^{-3}	12.3	3.8×10^{20}
100	2.0×10^{-3}	9.8	3.1×10^{20}
200	2.1×10^{-3}	7.3	3.9×10^{20}
300	2.8×10^{-3}	8.3	2.8×10^{20}
400	7.3×10^{-2}	5.1	2.6×10^{19}

表4-4. 經退火處理後AZOm薄膜的電性量測結果。

退火溫度($^{\circ}\text{C}$)	電阻率 ($\Omega\cdot\text{cm}$)	載子遷移率 ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)	載子濃度 (cm^{-3})
未經退火	1.9×10^{-2}	12.1	1.7×10^{20}
100	2.5×10^{-2}	9.5	1.8×10^{20}
200	3.4×10^{-2}	8.7	1.6×10^{20}
300	3.9×10^{-2}	7.9	1.2×10^{20}
400	0.22	4.3	7.4×10^{18}

表 4-5 經退火處理後AZOn薄膜的電性量測結果

退火溫度($^{\circ}\text{C}$)	電阻率 ($\Omega\cdot\text{cm}$)	載子遷移率 ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)	載子濃度 (cm^{-3})
未經退火	Out of range	Out of range	Out of range
100	Out of range	Out of range	Out of range
200	Out of range	Out of range	Out of range
300	23.6	0.2	1.3×10^{19}
400	0.8	1.8	3.1×10^{19}

4.3.6. 光學性質分析

各薄膜穿透率之分析結果如圖4-29至圖4-33所示，由結果可知各薄膜在可見

光波長之範圍的穿透率約在80%至90%之間，以不同靶材所濺鍍之薄膜，其穿透率值相近，而經退火處理之薄膜其穿透率並明顯改變，由此可知靶材粒徑與退火溫度並非影響AZO薄膜穿透率之因素；另外，可觀察到各薄膜間的光學吸收限有所差異，此差異主要與載子濃度有關，當薄膜中載子濃度越高則吸收限有往短波長移動之趨勢，此乃Burstein-Moss效應所導致。

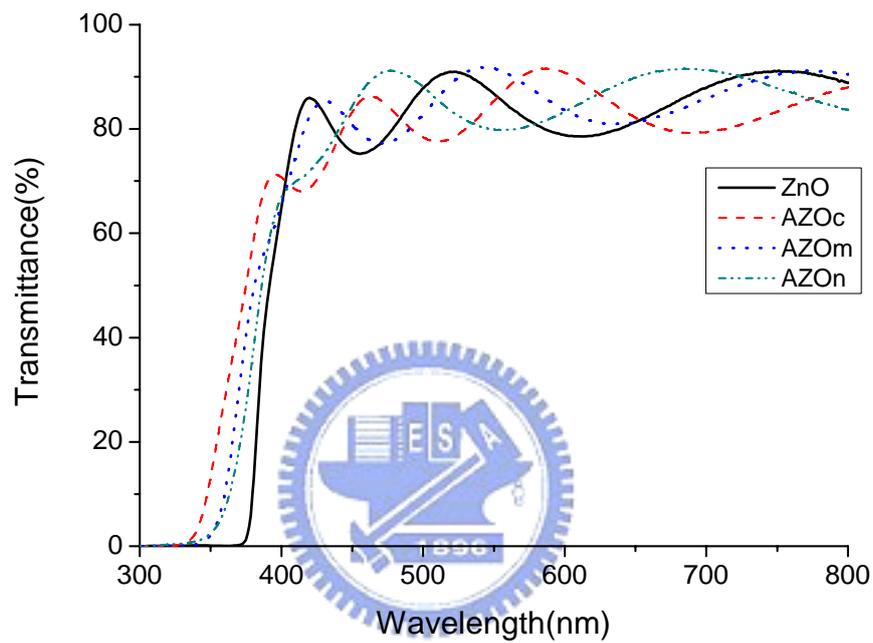


圖4-29. 未經退火處理的AZO薄膜穿透率變化。

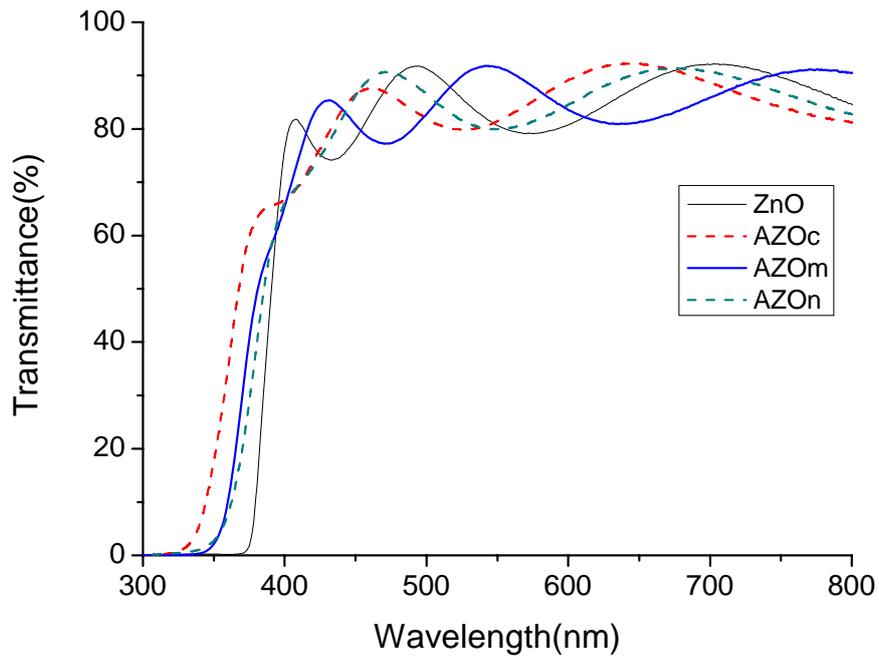


圖4-30. 經100°C退火處理的AZO薄膜穿透率變化。

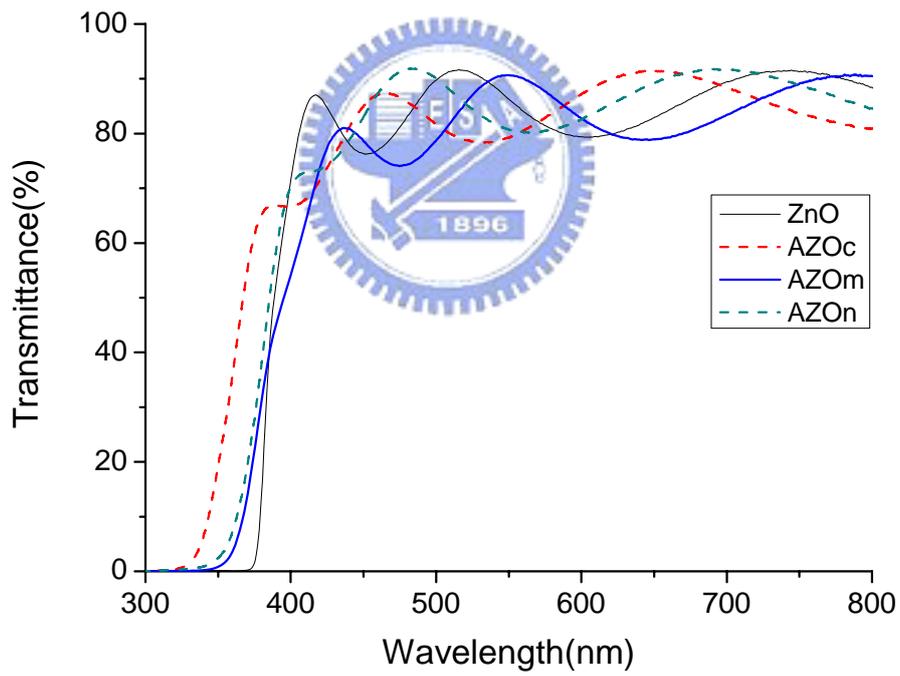


圖4-31. 經200°C退火處理的AZO薄膜穿透率變化。

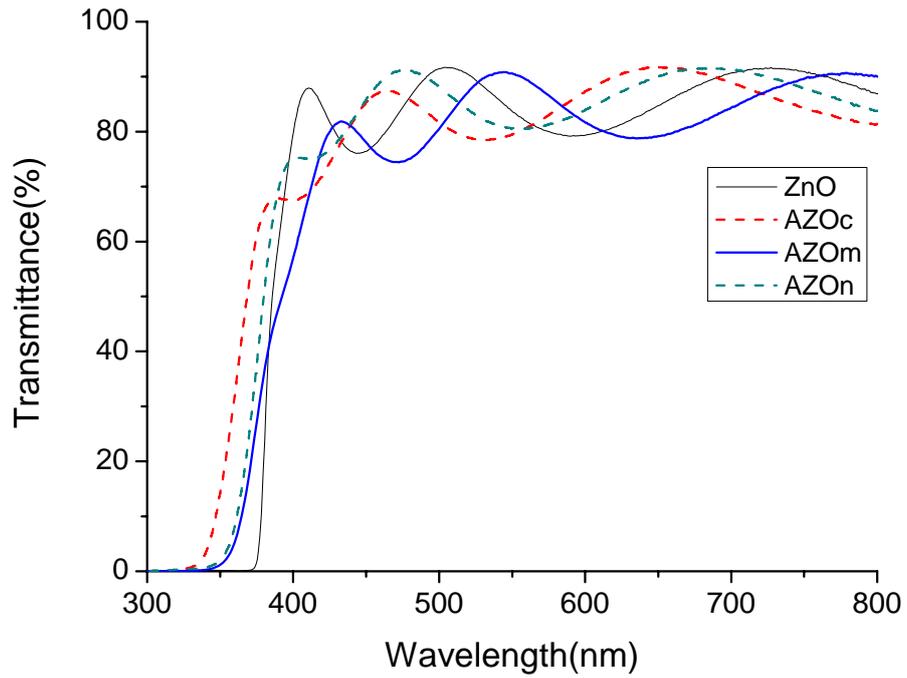


圖4-32. 經300°C退火處理的AZO薄膜穿透率變化。

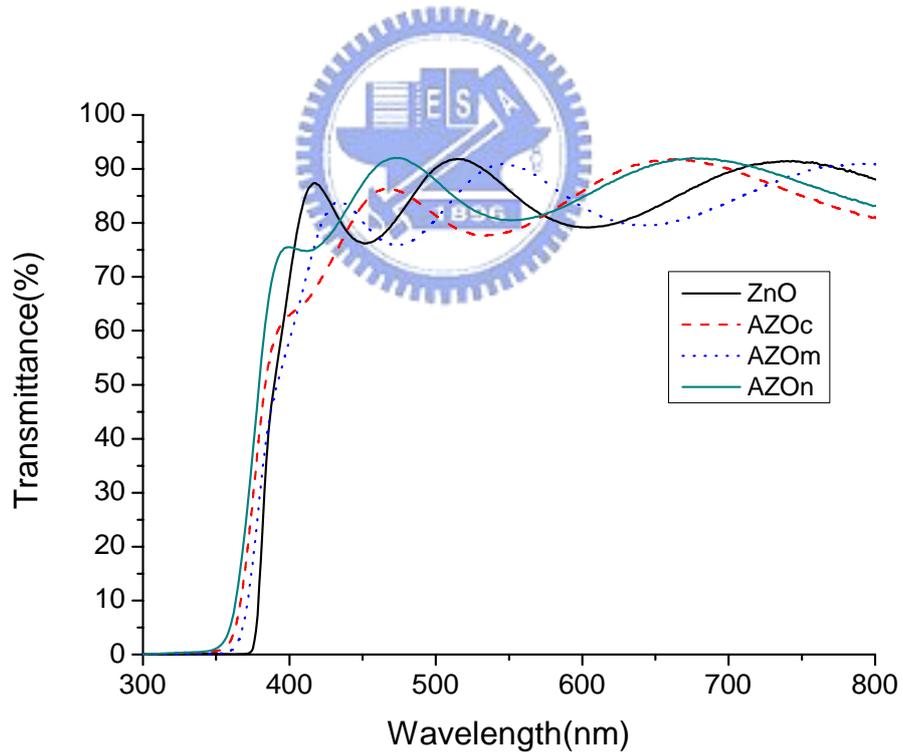


圖4-33. 經400°C退火處理的AZO薄膜穿透率變化。

第五章

結 論

第一部分、奈米 ZnO 與 Al₂O₃ 粉末混合與分散：

- (1) 此部分實驗以 NETZSCH 的 MiniZeta 03 研磨機對 ZnO 與 Al₂O₃ 粉末進行混合與分散，添加不同 PMAA-Na 做為 AZO 漿料之分散劑改善 AZO 粉粒團聚的研究顯示分散劑於粉粒上的吸附量有一臨界值；經黏度、粒徑、表面電位等分析後，分散劑添加量的最佳值為 3 wt.%。
- (2) 添加 3 wt.% 的 PMAA-Na 分散劑之 AZO 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；完成奈米分散的漿料可供後續奈米靶材之製作。

第二部分、奈米AZO靶材燒結製程：

- (1) 燒結體之微觀結構觀察顯示，700至900°C之溫度區間為奈米AZO靶材燒結之起始階段，粒徑約為50至300 nm，相對理論密度值為76至79%；900至1100°C之區間為燒結之中間階段，相對理論密度值可提升至93%，粒徑約300 nm至1.2 μm；1100至1300°C之區間為燒結之後期階段，相對理論密度值約為95%，晶粒粒徑為1.2至4.2 μm；由上述分析結果可知，高密度奈米AZO靶材無法以常壓燒結法製得。
- (2) 由XRD分析之結果可知在700至1200°C之間燒結體含ZnO與Al₂O₃兩種結晶相，ZnAl₂O₄尖晶石相則經1300°C燒結後產生。
- (3) 700°C熱壓燒結8小時與700°C常壓燒結16小時之兩階段燒結法可獲得平均粒徑小於100 nm，相對理論密度值達90%之奈米AZO燒結體。

第三部分：以不同粒徑靶材濺鍍製備之AZO薄膜的性質分析：

- (1) XRD繞射分析顯示不同靶材所濺鍍製備之AZO薄膜均具(002)優選成長取向，故靶材粒徑對以ZnO為基礎之薄膜結構的優選取向特性沒有影響。

- (2) 未經退火之AZO_c薄膜具有最大之載子濃度與遷移率，電性最佳其電阻率 $1.8 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ ；AZO_m則因表面粗糙較大，此可能使得氧原子易吸附在薄膜表面形成懸鍵，導致電子被懸鍵捕捉，使載子濃度下降，故AZO_m的導電性較AZO_c差。
- (3) 以奈米靶材鍍成的AZO_n薄膜晶粒尺寸最小，但較多晶界數目導致載子遷移率低，此外晶界的氧吸附與不完全的鋁摻雜效應使薄膜中含有過多的氧，造成載子濃度亦較低，而導致電性表現不佳；退火處理可改善AZO_n薄膜緻密性與結晶性，薄膜中氧含量降低，載子濃度與遷移率均獲提升，故導電性隨退火溫度增加而改善。
- (4) AFM表面形貌分析顯示未經退火之AZO_n具有最低之表面粗糙度，其 R_{rms} 為2.2 nm，故以奈米靶材進行濺鍍確實可有效改善薄膜之表面粗糙度；經退火處理後，AZO_n之表面粗糙度更可降低至1.6 nm，其它薄膜的表面粗糙度會因結晶性增加而獲得些微改善，但改變量不大。
- (5) 不同靶材所濺鍍製備之薄膜之AZO薄膜的可見光穿透率均大於80%，且未因退火處理而有明顯改變，故可知AZO薄膜的可見光穿透率與靶材粒徑及退火處理溫度無重大關聯。

參考文獻

1. Z.L. Pei, C. Sun, M.H. Tan, J.Q. Xiao, D.H. Guan, R.F. Huang, and L.S. Wen, "Optical and Electrical Properties of Direct-current Magnetron Sputtered ZnO:Al Films", *J. Appl. Phys.*, **90**(2001), p.3432.
2. 李玉華, "透明導電膜及其應用", 科儀新知, **12卷第一期**, (1990), 94頁。
3. B.G. Lewis and D.C. Paine, "Applications and Processing of Transparent Conducting Oxides", *M.R.S. Bulletin*, **25**(2000), p.22.
4. 楊明輝, "透明導電薄膜材料與成膜技術的新發展", *工業材料*, **189期**, (2002), 161頁。
5. T. Minami, "Transparent Conducting Oxide Semiconductors for Transparent Electrodes", *Semicond. Sci. Technol.* **20**(2005), S35.
6. 張榮芳, "反應射頻磁控濺鍍透明導電ZnO:Al膜之成長特性及性質研究", 成功大學, 博士論文, 民國90年。
7. 顧鴻壽等合編, "平面面板顯示器基本概論", 高立圖書有限公司, (2004)。
8. 林素霞, "氧化鋅薄膜的特性改良及應用之研究", 成功大學, 博士論文, 民國92年。
9. R.J. Hong, X. Jiang, G. Heide, B. Szyszka, V. Sittinger, and W. Werner, "Growth Behaviours and Properties of the ZnO:Al Films Prepared by Reactive Mid-frequency Magnetron Sputtering", *J. Cryst. Growth*, **249**(2003), p.461.
10. D.P. Norton, Y.W. Heo, M.P. Ivill, K. Ip, S.J. Pearton, M.F. Chisholm, and T. Steiner, "ZnO Doping and Processing", *Materialstoday*, June(2004), p.34.
11. T. Minami, "New *n*-type Transparent Conducting Oxides", *MRS Bulletin*, **25**(2000), p.22.
12. G. Fang, D. Li, and B.L. Yao, "Fabrication and Characterization of Transparent Conductive ZnO:Al Thin Films Prepared by Direct Current Magnetron Sputtering with Highly Conductive ZnO(ZnAl₂O₄) Ceramic Target", *J. Cryst. Growth*, **247**(2003), p.393.
13. Roy G. Gordon, "Criteria for Choosing Transparent Conductors", *MRS Bulletin*, **25**(2000), p.52.
14. A. Hideaki, S. Akio, M. Tatsuhiko, A. Takanori, and O. Masahiro, "Low Resistivity Transparent Conducting Al-doped ZnO Films Prepared by Pulsed Laser Deposition", *Thin Solid Films*, **445**(2003) p.263.
15. M. Chen, Z.L. Pei, X. Wang, C. Sun and L.S. Wen, "Structural, Electrical, and Optical Properties of Transparent Conductive Oxide ZnO:Al Films Prepared by dc Magnetron Reactive Sputtering", *J. Vac. Sci. Technol. A*, **19(3)**(2001), p.963.
16. C. Agashe, O. Kluth, J. Hüppkes, U. Zastrow, B. Rech, and M. Wuttig, "Efforts to

- Improve Carrier Mobility in Radio Frequency Sputtered Aluminum Doped Zinc Oxide Films”, *J. Appl. Phys.*, **95**(2004), p.1911.
17. Y. Igasaki, and H. Kanma, “Argon Gas Pressure Dependence of the Properties of Transparent Conducting ZnO:Al Films Deposited on Glass Substrates”, *Appl. Surf. Sci.*, **169**(2001), p.508.
 18. E. Fortunato, V. Assunção, A. Marques, I. Ferreira, H. Águas, L. Pereira, and R. Martins, “Characterization of Transparent and Conductive ZnO:Ga Thin Films Produced by rf Sputtering at Room Temperature”, *Mat. Res. Soc. Symp.*, **763**(2003), B5.19.1.
 19. J.J. Robbins, J. Harvey, J. Leaf, C. Fry, and C.A. Wolden, “Transport Phenomena in High Performance Nanocrystalline ZnO:Ga Films Deposited by Plasma-enhanced Chemical Vapor Deposition”, *Thin Solid Films*, **473**(2005) p.35.
 20. H. Kim, J.S. Horwitz, W.H. Kim, A.J. Makinen, Z.H. Kafafi, and D.B. Chrisey, “Doped ZnO Thin Films as Anode Materials for Organic Light-emitting Diodes”, *Thin Solid Films*, **420**(2002), p.539.
 21. J.H. Lim, D.K. Hwang, H.S. Kim, J.Y. Oh, J.H. Yang, R. Navamathavan, and S.J. Park, “Low-resistivity and Transparent Indium-oxide-doped ZnO Ohmic Contact to *p*-type GaN”, *Appl. Phys. Lett.*, **85**(2004), p.6191.
 22. B.J. Lokhande, P.S. Patil, and M.D. Uplane, “Studies on Structural, Optical and Electrical Properties of Boron Doped Zinc Oxide Films Prepared by Spray Pyrolysis Technique”, *Physica B*, **302**(2001) p.59.
 23. T. Minami, T. Yamamoto, and T. Miyata, “Highly Transparent and Conductive Rare Earth-doped ZnO Thin Films Prepared by Magnetron Sputtering”, *Thin Solid Films*, **366**(2000), p.63.
 24. T. Minami, H. Sato, H. Nanto, and S. Takata, “Highly Conductive and Transparent Silicon Doped Zinc Oxide Thin Films Prepared by RF Magnetron Sputtering”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **25**(1986), p.776.
 25. T. Miyata, S. Suzuki, M. Ishii, and T. Minami, “New Transparent Conducting Thin Films Using Multicomponent Oxides Composed of ZnO and V₂O₅ Prepared by Magnetron Sputtering”, *Thin Solid Films*, **411**(2002), p.76.
 26. Y.M. Lu, C.M. Chang, S.I. Tsai, and T.S. Wey, “Improving the Conductance of ZnO Thin Films by Doping with Ti”, *Thin Solid Films*, **447**(2002), p.56.
 27. S.B. Qadri, H. Kim, J.S. Horwitz, and D.B. Chrisey, “Transparent Conducting Films of ZnO–ZrO₂: Structure and Properties”, *J. Appl. Phys.*, **88**(2000), p6564.
 28. R. Kaur, A.V. Singh, and R.M. Mehr, “Structural, Electrical and Optical Properties of Sol-gel Derived Yttrium Doped ZnO Films”, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **202**(2005), p.1053.
 29. M. Olvera, A. Maldonado, R. Asomoza, O. Solorza, and D.R. Acosta,

- “Characteristics of ZnO:F Thin Films Obtained by Chemical Spray:Effect of the Molarity and the Doping Concentration”, *Thin Solid Films*, **394**(2001), p.242.
30. Z. Zhao, M. Vinson, T. Neumuller, J.E. McEntyre, F. Fortunato, A.T. Hunt, and G. Ganguly, “Transparent Conducting ZnO:Al Films *via* CCVD for Amorphous Silicon Solar Cells”, *IEEE*, (2002), p.1282.
31. J.H. Lee, and B.O. Park, “Characteristics of Al-doped ZnO Thin Films Obtained by Ultrasonic Spray Pyrolysis: Effects of Al Doping and an Annealing Treatment”, *Mater.Sci. Eng .B*, **106**(2004) p.242.
32. G.G. Valle, P. Hammer, S.H. Pulcinelli, and C.V. Santilli, “Transparent and Conductive ZnO:Al Thin Films Prepared by Sol-gel Dip-coating”, *J. Euro. Cera. Soci.*, **24**(2004), p.1009.
33. J.F. Chang, W.C. Lin, and M.H. Hon, “Effects of Post-annealing on the Structure and Properties of Al-doped Zinc Oxide Films”, *Appl. Surf. Sci.*, **183**(2001), p.18.
34. J.F. Chang, H.L. wang, and M.H. Hon, “Studying of Transparent Conductive ZnO:Al Thin Films by RF Reactive Magnetron Sputtering”, *J. Cryst. Growth*, **211**(2000), p.93.
35. C. Agashe, O. Kluth, G. Schope, H. Siekmann, J. Hupkes, and B. Rech, “Optimization of the Electrical Properties of Magnetron Sputtered Aluminum-doped Zinc Oxide Films for Opto-electronic Applications”, *Thin Solid Films*, **442**(2003), p.167.
36. 楊明輝, “金屬氧化物透明導電材料的基本原理”, *工業材料*, **189期**, (2002), 161頁。
37. J.J. Robbins and C.A. Wolden, “High Mobility Oxides: Engineered Structures to Overcome Intrinsic Performance Limitations of Transparent Conducting Oxides”, *Appl. Phyi. Lett*, **83**(2003), p.3933.
38. 江政忠, “真空技術與應用”, *精密儀器發展中心*, 民國90年, 369頁。
39. Milton Ohring, “*Materials Science of Thin Films*”, Academic Press, (2002).
40. 潘扶民, “*表面科學講義*”, 交通大學, 民國93年。
41. H.Y. Lu, “Sintering Theory and Praticce”, in *Physical Ceramics*, (1995).
42. Randall M. German, “*Sintering Theory and Praticce*”,_John Wiley and Sons, (1996).
43. M.H. Sohn, D. Kim, S.J. Kim, and N.W. Paik, “Super-smooth Indium-tin Oxide Thin Films by Negative Sputter Ion Beam Technology”, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **21(4)**(2003), p.1347.
44. Daeil Kim, “Influence of the Cs Partial Pressure on the Optical and Electrical Properties of ITO Films Prepared by dc Sputter Type Negative Metal Ion Beam Deposition”, *Optical Materials*, **24**(2003), p.471.
45. Loren W. Rieth and Paul H. Holloway, “Influence of Negative Ion Resputtering

- on ZnO:Al Thin Films”, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **22(1)**(2004), p.20.
46. S. Uthanna, T.K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu and G. Mohan Rao, “Structure-composition-property Dependence in Reactive Magnetron Sputtered ZnO Thin Films” ,*Optical Materials*, **19**(2002), p.461.
47. B.Y. Oh, M.C. Jeong, W. Lee and J.M. Myoung, “Properties of Transparent Conductive ZnO:Al Films Prepared by Co-sputtering”, *J. Cryst. Growth*, **274**(2005), p.453.
48. T. Minami, H. Nanto and S. Takata“Highly Conductive and Transparent Aluminum Doped Zinc oxide Thin Films Prepared by RF Magnetron Sputtering”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **23**(1984), p.280.



未來研究與展望

本實驗發現以奈米AZO靶材濺鍍AZO薄膜可有效改善AZO薄膜之表面平整度，在其亦具有良好之光學穿透性，但在電性方面仍有很大的改善空間；因此，未來應可朝下列幾點方向努力，以期達到改善薄膜電性之目的：

- (1) 靶材方面：因奈米AZO靶材需在低溫下燒結，如能在粉體處理過程中完成固溶處理，則在低溫燒結之靶材即具固溶效果，達到有效摻雜之目的；如以機械合金法製備AZO粉體，應可達成此目標。
- (2) 濺鍍方式：以純奈米ZnO靶材搭配金屬Al靶進行Co-Sputtering，讓Al離子與Zn離子於薄膜沉積過程中發生置換作用，達到有效摻雜目的，則無須顧慮靶材固溶之問題。
- (3) 濺鍍參數：由前人的研究指出不同的濺鍍參數對薄膜電性有莫大的影響，尤其以濺鍍時的基板溫度，最被廣泛探討，故如能以最佳之基板溫度進行濺鍍，亦可達到改善薄膜電性之目的。
- (4) 膜層結構：利用高電子遷移率電晶體（High Electron Mobility Transistor, HEMT）之原理，改變薄膜之膜層結構，應可有效提高以奈米靶材所濺鍍薄膜之載子遷移率。