



國立中山大學電機工程學系

碩士論文

室溫濺鍍氧化鋅薄膜之發光特性研究

The Luminescence Properties of ZnO Thin Films Prepared by
Room Temperature Sputtering Process

研究生：胡竣傑 撰

指導教授：陳英忠 博士

中華民國 九十四 年 六 月

誌 謝

本論文得以完成，承蒙指導教授 陳英忠教授兩年來殷切的指導、照顧與教誨，並逐字斧正使臻於成，浩蕩師恩，永銘於心。

並感謝口試委員王永和老師、洪茂峰老師、蔡有仁老師與李茂順老師懇切的指正。

在學期間，感謝蔡有仁老師與謝伯宗學長提供觀念上的啟迪與關鍵性的建議以及郭益男學長的經驗傳授，實驗才得以順利完成，對於學長的敬意與感謝，永銘於心，莫敢忘懷。

感謝中山大學貴儀中心李秀月小姐，中山大學奈米中心黃維政先生，成功大學貴儀中心吳福長先生與李瑞欽先生，在實驗過程的鼎力相助，及電子陶瓷實驗室高國陞、高銘政、賈維國、鄭建民、陳開煌、鍾崇仁、林瑞欽、吳家慶學長，與魏清梁、陳聯祥、蕭義鴻同學在學術研究及日常生活中的提攜及幫助，以及學弟劉吉卿、徐茂協、張評款、蔡政宏的全心幫助。同時亦感謝成功大學宋人豪學長；高雄應用科技大學李建蒼同學與孫銘琨學弟；正修科技大學王志明、林士淵學長與郭泰照、翁商智學弟在實驗上的幫助，在此一併感謝。

真摯地感謝家人及朋友們在生活上的照顧、關懷與鼓勵，您們成為我個人莫大的精神支柱。最後僅以此論文獻給我最敬愛的父母、家人，衷心的感謝你們多年來栽培、支持與關懷。

室溫濺鍍氧化鋅薄膜之發光特性研究

國立中山大學電機工程學系

胡竣傑* 陳英忠**

摘要

本論文利用反應性射頻磁控濺鍍法在室溫下於 SiO_2/Si 基板上製備氧化鋅(ZnO)薄膜，並藉由熱退火處理來改善其發光特性。在薄膜物性研究方面，藉由 SEM 及 XRD 分析，探討氧化鋅薄膜於不同熱退火處理後微結構之變化，並利用化學分析電子光譜儀(ESCA)分析薄膜化學組態。在光學性質方面，藉由光致螢光光譜儀(PL)，分析在不同熱退火條件處理後所得薄膜之光激發光特性。

由實驗結果得知，在不同熱退火處理後薄膜內部化學組態有不同的變化；氧化鋅薄膜的光激發光特性會受到薄膜內部化學組態影響而得到不同波段之特性發光。在空氣 900°C 下退火，薄膜內部氧空缺比例最高，其綠光特性最佳，而在氧氣 900°C 下退火其 O-Zn 鍵結比例最高，薄膜的紫外光特性為最佳。

*研究生 **指導教授

The Luminescence Properties of ZnO Thin Films Prepared by Room Temperature Sputtering Process

Department of Electrical Engineering, National Sun Yat-Sen
University

*Chun-Chieh Hu **Ying-Chung Chen

ABSTRACT

In this study, the reactive rf magnetron sputtering was used to deposit zinc oxide (ZnO) thin films on SiO₂/Si substrate at room temperature. The thermal treatment procedure was carried out to improve the luminescence characteristics of ZnO thin films. The physical characteristics of ZnO thin films with different post annealing process were obtained by the analyses of XRD and SEM. The electron spectroscopy for chemical analysis (ESCA) was used to analyze the chemical states of ZnO thin films. In optical properties, the photoluminescence spectrometer was used to measure the photoluminescence characteristics (PL).

According to the results of experiments, the chemical states of ZnO thin films were changed after different post annealing. The photoluminescence characteristics were obtained at different wavelength, and the results indicated that they were affected by the chemical states of ZnO thin films. With 900 annealing, the strongest green emission and UV emission intensity can be obtained under the air ambient and the oxygen ambient, respectively. The reason was due to the variation of the proportion of oxygen vacancies and O-Zn bond within the ZnO thin films.

* student ** advisor

目錄

摘要	I
目錄	III
圖表目錄	VI
第一章 前言	1
第二章 理論分析	6
2.1 電致發光元件	6
2.1-1 電致發光元件之結構與動作原理	7
2.1-2 雙絕緣層 EL 元件結構與各層材料的需求	8
2.2 發光	11
2.2-1 發光之簡介	11
2.2-2 發光中心之種類與原理	13
2.3 螢光材料	14
2.3-1 螢光材料之簡介	14
2.3-2 螢光材料的種類與應用	15
2.4 氧化鋅薄膜	18
2.4-1 氧化鋅之簡介	18
2.4-2 氧化鋅薄膜的發光機制	19
2.4-3 氧化鋅薄膜的光學性質	22
2.5 薄膜沈積原理	22
2.5-1 沈積現象	22
2.5-2 薄膜表面及截面結構	23

2.6 反應性射頻磁控濺鍍原理	23
2.6-1 直流輝光放電	24
2.6-2 磁控濺射	24
2.6-3 射頻濺射	25
2.6-4 反應性濺射	25
第三章 實驗	27
3.1 薄膜的製作	27
3.1-1 基板的清洗步驟	27
3.1-2 濺鍍系統與薄膜沈積	28
3.2 热處理製程	29
3.3 薄膜特性分析	29
3.3-1 X 光繞射(X-Ray Diffraction, XRD)分析	29
3.3-2 掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscopy, SEM)分析	30
3.3-3 原子力顯微鏡(Atomic Force Microscopy, AFM)分析	30
3.3-4 化學分析電子光譜儀(Electron Spectroscopy for Chemical Analysis , ESCA)分析	31
3.3-5 光致螢光光譜儀(Photoluminescence Spectrometer, PL)分析	31
第四章 結果與討論	33
4.1 室溫沈積之氧化鋅薄膜	33
4.1-1 沈積速率	33
4.1-2 薄膜表面結構與粗糙度	34

4.1-3 薄膜結晶性分析	34
4.1-4 PL 量測	35
4.2 不同溫度熱退火處理之影響	36
4.2-1 薄膜表面結構與粗糙度	36
4.2-2 薄膜結晶性分析	37
4.2-3 薄膜化學組態分析	38
4.2-4 PL 量測	39
4.3 不同氣氛熱退火處理之影響	40
4.3-1 薄膜表面結構	41
4.3-2 薄膜結晶性分析	41
4.3-3 薄膜化學組態分析	42
4.3-4 PL 量測	42
4.4 不同持溫時間熱退火處理之影響	43
4.4-1 薄膜表面結構	43
4.4-2 薄膜結晶性分析	43
4.4-3 PL 量測	44
第五章 結論	45
參考文獻	46

圖表目錄

圖 1-1 平面顯示器種類	53
圖 1-2 EL 元件的種類及特性	54
圖 2-1 薄膜型 EL 元件的基本構造圖	55
圖 2-2 EL 元件的發光原理	55
圖 2-3 EL 元件加偏壓時電子撞擊激發之能帶圖	56
圖 2-4 雙絕緣層 EL 元件之等效電路	56
圖 2-5 以矽做為基板之 EL 元件	57
圖 2-6 由紫外光區至紅外光區的電磁光譜	57
圖 2-7 激發能在發光材料中的吸收與轉換	58
圖 2-8 氧化鋅(ZnO)結構	58
圖 2-9 在固定壓力 350mtoorr 下，以脈衝雷射沉積在兩種不同基板上的 ZnO 所量測到的 PL 光譜，(a) (001) 之 sapphire， (b) (100) 之 p-type 的 Si	59
圖 2-10 自由載子濃度、氧空缺及綠光 PL 隨著不同退火溫度的變化情形	60
圖 2-11 E. G. Bylandern 所提出氧化鋅之缺陷能階圖	61
圖 2-12 B. Lin 所提出氧化鋅之缺陷能階圖	61
圖 2-13 薄膜沈積步驟，(a)成核、(b)晶粒成長、(c)晶粒聚結、(d) 縫道填補、(e)薄膜的沉積	62
圖 2-14 滅鍍參數對沈積薄膜之影響	62
圖 2-15 直流輝光放電結構與電位分佈圖	63
圖 2-16 平面型圓形磁控之結構圖	64
圖 2-17 平面磁控結構及電子運動路徑	64
圖 2-18 反應性濺射之模型	65

圖 3-1 射頻磁控濺鍍系統構造圖	66
圖 3-2 射頻磁控濺鍍系統操作之流程圖	67
圖 3-3 光致螢光光譜實驗系統	68
圖 4-1 室溫下沈積氧化鋅一小時之 SEM 剖面圖	69
圖 4-2 室溫下沈積氧化鋅一小時之 SEM 表面圖	69
圖 4-3 室溫下沈積氧化鋅薄膜之 AFM 之 3D 圖	70
圖 4-4 室溫下沈積氧化鋅薄膜之 XRD 圖	70
圖 4-5 室溫下沈積氧化鋅薄膜之 PL 圖	71
圖 4-6 不同溫度(200~500°C)空氣熱退火處理後之氧化鋅薄膜 之 SEM 表面圖	72
圖 4-7 不同溫度(600~900°C)空氣熱退火處理後之氧化鋅薄膜 之 SEM 表面圖	73
圖 4-8 不同溫度(600~900°C)空氣熱退火處理後氧化鋅薄膜之 AFM 量測之 3D 圖	74
圖 4-9 不同溫度(RT~500°C)空氣熱退火處理後氧化鋅薄膜之 XRD 圖	75
圖 4-10 不同溫度(600~900°C)空氣熱退火處理後氧化鋅薄膜之 XRD 圖	76
圖 4-11 不同溫度(200~900°C)空氣熱退火處理後氧化鋅薄膜之 XRD-ZnO(002)繞射峰強度統計圖	77
圖 4-12 氧化鋅薄膜經 RTA600°C 空氣退火後之 ESCA 分析的 Survey 圖	77
圖 4-13 氧化鋅薄膜經 RTA600°C 空氣退火處理後之 ESCA 分析 的 Multiplex 圖	78
圖 4-14 氧化鋅薄膜經 RTA600°C 空氣退火後之 ESCA 分析的	

Multiplex 圖使用 Gaussian fit 後的 O 1s peak 結果	78
圖 4-15 不同溫度(600°C~900°C)空氣熱退火處理的氧化鋅薄膜其 O 1s 的相對面積關係圖	79
圖 4-16 不同溫度(RT~500°C)空氣熱退火處理後氧化鋅薄膜之 PL 圖	80
圖 4-17 不同溫度(600~900°C)空氣熱退火處理後氧化鋅薄膜之 PL 圖	81
圖 4-18 不同氣氛 900°C 热退火處理後氧化鋅薄膜之 SEM 圖	82
圖 4-19 不同溫度(600~900°C)氧氣氣熱退火處理後氧化鋅薄膜 之 SEM 表面圖	83
圖 4-20 不同溫度(600~900°C)真空氣氛熱退火處理後氧化鋅薄 膜之 SEM 表面圖	84
圖 4-21 不同氣氛 900°C 热退火處理後氧化鋅薄膜之 XRD 圖	85
圖 4-22 不同氣氛 900°C 热退火處理後氧化鋅薄膜 O 1s 的相對面 積關係圖	86
圖 4-23 不同氣氛 900°C 热退火處理後氧化鋅薄膜之 PL 圖	87
圖 4-24 不同持溫時間(15-90mins)空氣氣氛熱退火處理後氧化鋅 薄膜之 SEM 表面圖	88
圖 4-25 不同持溫時間(15-90mins)空氣氣氛熱退火處理後氧化鋅 薄膜之 XRD 圖	89
圖 4-26 不同持溫時間(15-90mins)空氣氣氛熱退火處理後氧化鋅 薄膜之 PL 圖	90
表一 交流電薄膜電致發光元件之優缺點(ACTFEL).....	91
表二 低電壓彩色螢光粉的特性.....	91
表三 二六族化合半導體能隙表	92

表四	氧化鋅(ZnO)基本特性表	93
表五	反應性射頻濺鍍系統沈積 ZnO 薄膜之系統參數	94
表六	氧化鋅(ZnO)的 JCPDS Data.....	95
表七	鋅(Zn)的 JCPDS Data.....	95

第一章 前言

在邁入資訊發達的新世紀，隨著多媒體之電腦、通訊與網路急速的發展，人們對於顯示技術的要求也越來越高，在擁有方便快捷的通訊同時也希望具備即時、便利、可視性好的顯示終端。在傳統陰極射線管(Cathode Ray Tube, CRT)顯示器方面，其技術雖然不斷精進且朝平面直角映像管等創新方向發展，但仍擺脫不了其大體積之先天限制。相較於此，近年來許多先進國家均將顯示器的開發朝著平面化、高攜帶性、不佔空間及省電等方向積極研究；各式各樣的平面顯示器(Flat Panel Display, FPD)因而迅速的發展取代傳統的陰極射線管，成為未來顯示器的主流；光電產業亦成為目前之熱門產業。

新一代平面顯示器發展技術包含了目前當紅的液晶顯示器(Liquid Crystal Display, LCD)、電漿顯示器(Plasma Display Panel, PDP)、場發射顯示器(Field Emission Display, FED)與本論文提到的電致發光顯示器(Electroluminescence Display, ELD)等，如圖1-1 所示；各種發展著重的項目與市場也不盡相同，不過主要的目標還是不離輕薄、省電與大尺寸。傳統顯示器雖然普遍且價格低廉，但隨著電腦顯示器技術朝向高清晰、低電磁輻射、低耗電及小體積等方向發展的結果，大體積與輻射問題使得 CRT 面臨被淘汰的命運；PDP 雖然具有色彩表現接近 CRT 顯示器、全平面、可視角廣及可在較亮環境顯示等優點，然而由於製程良率不高與價格太貴等因素，因此目前仍無法普及；LCD 是目前廣為業界生產及應用的平面顯示器，其優勢在於輕薄、低耗電與無輻射等優點，但依然存在著一些尚待改進的問題，如反應時間和操

作溫度等；FED 具有視角廣、耗電低與反應速度快等優點，但是仍有一些關鍵性的技術尚待克服，如場發射電流的均勻性與穩定性、大面積的空間支撐器製程與大面積的封和技術等[1]。

電致發光(Electroluminescence, EL)，為一施加高電壓於螢光體兩側電極，使螢光體受激發光的一種發光現象，其將電能轉換成光能，發光而不發熱，故又稱為「冷光」。廣義來說 EL 應包含兩類：(1)發光二極體(Light Emitter Diodes, LED)：由 p-n 介面附近的電子-電洞對產生再結合，並以發光的型態釋放出能量。(2)EL 元件：藉由高能量電子撞擊活化體(Activator)或發光中心(Luminescent center)而激發並釋放出能量而發光。而根據驅動電壓的種類與螢光體的類型又可將 EL 元件分為四種類型：直流電粉體 EL(DCPEL)、直流電薄膜 EL(DCTFEL)、交流電粉體 EL(ACPEL)及交流電薄膜 EL(ACTFEL)，其主要特徵如圖 1-2 所示[2]。EL 是一種均勻整體的面發光，相較於一般傳統的點或線發光，不會伴隨著強烈的熱輻射光源，因此不會對視覺造成刺激。近年來 EL 根據其主動發光、視角大、平面化、全固化、響應速度快、環境適應強、壽命長、光線柔和均勻、低耗電量與重量輕薄等特點[3]，已在許多領域上被廣泛使用，目前商業上較廣泛使用交流電 EL 元件當作液晶顯示器的背光板以及筆記型電腦的平面螢幕，尤其是交流電薄膜電致發光元件(AC Thin Films EL Device, ACTFEL)更是因其多樣的優異特性而有可能成為下一代光源及顯示器之主流。

交流電薄膜型 EL 元件應用在平面顯示器有諸多優點恰好是現有平面顯示器所缺乏的，如表一所示。而其與現有平面顯示器比較的優點包括：

- (1) 與液晶顯示器相比，由於液晶顯示器屬於被動發光，因此需要背光板、液晶層和彩色濾光片等元件配合，而薄膜 EL 元件屬於主動發光機制，故其結構較簡易。
- (2) 薄膜 EL 元件不受溫度、視角(View Angle)和發光面積等條件的限制。故應用薄膜 EL 元件於製造大面積的發光元件將可降低製造成本。
- (3) 具高解析度、高亮度與壽命長等特點，適合於製作平面顯示器。

薄膜 EL 雖具有優異的顯示特性與應用前景，但仍有一些關鍵性技術尚待克服，包括：

- (1) 薄膜 EL 元件操作時必須能承受強大的電場($1\sim 3 \times 10^8 \text{V/m}$)，若螢光薄膜材料的穩定性不足，強大的電場將使元件發生崩潰(Breakdown)而毀壞。
- (2) 操作時由於高電流密度產生的高溫，易使螢光薄膜被破壞。
- (3) 操作之驅動電壓(Driving voltage)過高(150~200V)。
- (4) 缺乏穩定紅色及藍色的螢光材料。

以上這些缺點限制了相關電路的發展，也使得 EL 元件的設計變的更加複雜。而螢光材料的開發在 EL 的研發上，扮演舉足輕重的角色。螢光材料較為矚目的是技術已臻成熟的硫化物系及稀土氧硫化物系螢光體，目前開發的低電壓彩色螢光粉材料中，效率較高者有 $\text{ZnO} : \text{Zn}$ ， $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S} : \text{Tb}$ ， $\text{ZnCdS} : (\text{Cu}, \text{Al})$ 等備受矚目，如表二所示。其中 ZnO 螢光體在 500~560nm 之間具有一寬廣的放射中心[4-6]，其皆由於在試片上不同的本質缺陷能階所造成[7]，而不同的發光機制一直都成為被研究的對象，但至今其

發光機制仍尚未有定論。一般相信這些缺陷能階是由氧空缺或鋅間隙所造成[8]。本研究便是針對目前已知的低電壓激發且效率較高的低電壓螢光粉材料 ZnO : Zn 進行探討，並將此材料薄膜化。氧化鋅為 II - VI 族半導體，其結構為纖鋅礦結構(Wurzite hexagonal structure)，屬於六方最密堆積，為一直接能隙半導體(GaN)，氧化鋅具有較高的量子效率及激發子(exciton)束縛能約為 60meV(GaN 約為 21-25meV)，故近年來受到相當廣泛的研究。且為了避免傳統以電泳沈積或厚膜印刷所產生的雜質污染與殘氣的釋氣問題，造成螢光材料的發光亮度與使用壽命的降低，本論文乃採用反應射頻磁控濺鍍法在室溫下成長薄膜型螢光材料，並藉由改變熱退火處理條件，探討 ZnO : Zn 微結構對其發光特性之影響。

目前沈積氧化鋅薄膜的方式有，噴霧熱解法(Spray Pyrolysis)[9]、有機金屬化學氣相沈積法(Metal Organic Chemical Vapor Deposition, MOCVD)[10-11]、電子槍蒸鍍法(Electron Beam Evaporation, EBE)[12]、交直流射頻磁控濺鍍法(RF DC Magnetron Sputtering)[13-14]、脈衝雷射沈積法(Pulsed Laser Deposition, PLD)[15]、熱氧化法(Thermal Oxidation)[16]、分子束磊晶法(Molecular Beam Epitaxy, MBE)[17]、溶膠-凝膠法(sol-gel)[18]等。在這些沈積薄膜的方式中，有些沈積方法的沈積溫度太高，使得基板材料受限，如：玻璃基板等。因反應性射頻磁控濺鍍法，具有沈積速率快與製程溫度低等優勢，亦可利用其製程條件的調整，獲得較緻密與高品質的薄膜，故本實驗採用此法來沈積 ZnO 薄膜。

本論文的架構，第二章將針對 EL 元件原理、發光特性及螢光材料作介紹，並介紹 ZnO 薄膜特性與反應性射頻磁控濺鍍法的基本原理與特性；第三章說明薄膜沈積實驗過程及量測薄膜特性所使用的儀器設備；第四章利用快速熱退火爐（Rapid Thermal Annealing，RTA）將 ZnO 薄膜加熱進行不同溫度、氣氛與時間下之熱處理，並量測薄膜之物性與光性，最後將實驗結果作一敘述與討論；第五章則就實驗結果與未來研究方向作一結語。

第二章 理論分析

2.1 電致發光元件

電致發光(EL)早在 1936 年首度由 G. Destriau 博士發現[2]，發光現象是由一根硫化鋅(ZnS)棒浸在水銀電極中產生，但是當時沒有透明電極的發現，所以直到 1950 年 SnO_2 透明電極的發現，才間接促進 EL 作為平面光源之設計，但由於電極直接接觸發光層而使發光層的電流過大，導致元件易老化、擊穿等缺點，EL 仍無法實際應用。1954 年 Halsted 和 Koller 提出交流驅動薄膜型(ACTFEL)元件結構，但其壽命僅有數小時。往後 1960~1970 年間，則致力於改善元件的結構與螢光層材料，以延長其壽命與發光效率。1967 年 Russ 和 Kennedy 提出具有雙絕緣層結構的薄膜 EL，對於元件的使用壽命有很大的提升。到 1974 年日本 Sharp 公司的 Inoguchi[19]等人發表運用具有雙絕緣層的 ACTFEL 元件，製作出高發光效率的單色元件，解決發光強度與及壽命的問題，開啟了新的研究領域。其後有日本的 Sharp 與美國的 Planar Systems 等公司致力於 EL 的開發研究，Sharp 在 1983 年首先推出單色 EL 顯示器，第一代的攜帶型電腦就是使用這種顯示器。美國 Planar System 公司則在 1988 年推出全色 ACTFEL 平面顯示器，引起顯示器業者相當大的注意力。至今 Planar systems 已完成多色 EL 顯示器商品化，並於 1993 年推出第一個全彩色 EL 原型樣品。現今相關研究團隊仍致力於開發與研究性能更佳的 EL 元件以期 EL 顯示器在未來佔有重要的市場。

2.1-1 電致發光元件之結構與動作原理

圖 2-1 是薄膜型 EL 元件的基本構造，主要包含透明電極、絕緣層、發光層(螢光體)與基板四大部份。其發光原理截至目前為止尚未完全的被瞭解，以下所歸納的為較被大家所接受的理論[20]。EL 發光需要施加 10^8V/cm 以上的高電場，如圖 2-2 所示為其發光的形成原理，以一雙絕緣層 EL 元件為例，係電子自電極經由穿遂(tunneling)作用進入絕緣層，使得電子聚集於絕緣層與螢光層的介面，當所施加的偏壓大至臨界電場(threshold field)時，聚集於介面處之電子將穿遂進入螢光層，此電子受到高電場加速而成為熱電子(hot electron)，並在螢光層中被加速，而螢光層內的活化體(Activator)或發光中心(Luminescent center)的外層電子受到此加速電子衝擊，產生電子遷移造成外層電子被提升至母體(host)結晶導帶的能階形成自由電子，同時活化體或發光中心還會發生離子化現象，當自由電子與離子化的發光中心再結合時，就以光的形式釋放能階差。圖 2-3 為 EL 元件加偏壓時電子撞擊激發之能帶圖[21]，由能帶圖觀察電致發光的物理過程可簡述如下：(1)在電場作用下，發光層與絕緣層介面處束縛的電子穿遂發射至發光層；(2)同時，發光層中雜質和缺陷也解離出一部分電子，這些電子在電場作用下被加速；(3)當其能量增到足夠大時，碰撞激發發光中心，從而造成發光；(4)電子在穿過發光層後，被另一側的介面俘獲。薄膜電致發光元件大多採用交流電源驅動，當外加電壓反轉時，上述 4 個步驟重複進行，從而實現連續發光。另外尚有其他不同發光機制，例如硫化鋅(ZnS)添加錳離子(Mn^{+2})的發光。因為錳離子(Mn^{+2})在硫化鋅內部猶如擔任自由電子的角色，一旦激發起錳離子內部的電子再返回原子核的電

子軌道時，便從高能階遷移往低能階而產生發光[20]。而如前述 EL 的發光是施加電場瞬間產生，如此反覆從基底狀態激發發光再回復至基底狀態，也就是說電場與頻率愈高，EL 的發光也愈明亮。

2.1.2 雙絕緣層 EL 元件結構與各層材料的需求[22]

自從 Inoguchi[19]等人發表運用具有雙絕緣層的 ACTFEL 元件製作出高發光效率的單色元件，解決發光強度與及壽命的問題引發了 EL 元件廣泛的探討與研究。由於直接加高電場於薄膜螢光層兩側，若螢光層內存有缺陷，強大的電場將易使元件發生短路，造成能量的耗損與元件的破壞，絕緣層在此扮演著限制電流的角色。雙絕緣層的優點包括如下：

- (1) 在強電場下(10^8 V/cm)作為電流限制層，避免電流直接穿過螢光層，而造成元件毀壞，增加元件壽命。
- (2) 一般螢光層容易受潮影響發光效率，絕緣層在此能防止濕氣或金屬離子進入螢光層內，保護螢光層不受外在環境影響，以確保其穩定性。
- (3) 可提供螢光層與絕緣層之間的介面狀態(interface state)。當電場施加於兩側造成絕緣層兩端產生極化，螢光層與絕緣層之間的介面狀態極化現象有助於提升元件的內部電場，可增加其發光效率。

綜合上述，絕緣層決定了元件之安定性及電氣特性。對於雙絕緣層 EL 元件結構之各層材料需求分述如下：

- (1) 透明電極：

高導電率與良好的可見光穿透率對 EL 元件之透明電極是

必須的，目前運用最多的是氧化銻錫(ITO:In₂O₃-SnO₂)。且 ITO 薄膜能藉由一般的微影技術被蝕刻來定義出圖形，適合應用於各式需要細微圖案的發光元件。

(2) 絝緣層：

絝緣層最重要的目的是保護螢光層不受崩潰電流的穿透而毀壞，因此絝緣層不能有明顯的缺陷，此外對溫度需有一定的穩定性，避免在製程過程中溫度對其絝緣特性產生影響或造成各層之相互擴散。以下列舉絝緣層所需具備之特性：

- (a)高極化電荷密度，通常為 $3 \mu C/cm^2$ 以上。
- (b)高介電係數 $\varepsilon_0 \varepsilon_r$ ，以增加絝緣層電容，降低元件之操作偏壓。雙絝緣層結構之 EL 元件可等效成三個電容器串聯，如圖 2-4 所示。若使用上下相同之絝緣層，又可簡化為兩個電容器串聯。假設 E_I 、 E_P 分別為絝緣層和螢光層之電場強度； d_I 、 d_P 分別為絝緣層和螢光層之厚度； ε_I 、 ε_P 分別為絝緣層和螢光層之介電係數。則當施外加偏壓為 V_{app} 於元件上時，其電壓與電場之分佈如下式：

$$V_{app} = V_p + V_I = E_I d_I + E_P d_P$$

$$\varepsilon_0 \varepsilon_I E_I = \varepsilon_0 \varepsilon_P E_P = Q \dots \text{靜電連續(electrostatic continuity)}$$

由上兩式可得螢光層分壓為：

$$V_p = E_P d_P = \frac{\frac{\varepsilon_I}{d_I}}{\frac{\varepsilon_I}{d_I} + \frac{\varepsilon_P}{d_P}} \times V_{app}$$

故當絝緣層之介電係數提高時能減少絝緣層之壓降，確保較多的電壓降在螢光層上，以降低所需之偏壓。

(c)高崩潰電場 E_{BD} (dielectric breakdown electric field)。

(d)具高附著力(adhesiveness)。

(e)高抗濕能力，以減少濕度之影響。

(f)針孔(pin-hole)及缺陷少。

(g)低介電損失(loss tangent)。

(3) 螢光層：

螢光層大部分是由一母體材料(host)與微量的摻雜物或稱活化體(Activator)組合而成。一般 EL 元件的螢光層需求為要能承受高電場作用，且當電壓值低於臨界電壓(threshold voltage)時，仍能保持其絕緣性。

(4) 基板：

基板的性質與表面型態，對於 EL 元件的特性與可靠度有很大的影響。在 EL 元件的製程中經常需要高溫退火處理及酸鹼液的蝕刻定義圖形。因此基板需要有良好的耐熱性與能抗酸鹼液的腐蝕，一般選擇 ITO 玻璃做為基板，但 ITO 玻璃不耐高溫，而氧化物通常需要在高溫熱處理後才有較佳的結晶性，因此並不適合使用 ITO 玻璃來作氧化物螢光層之基板。W. Tang 等人[23]提出使用矽(Si)做為基板，其結構如圖 2-5 所示，在其上以溶膠-凝膠法(Sol-Gel)沈積絕緣層、螢光層與上透明電極，最後在矽基板背部沈積下部鋁電極，而得到高亮度需求的 EL 元件，因為矽基板具有耐高溫且便宜的特點，因此本實驗選擇以矽來做為基板。

(5) 金屬電極：

背部一般選用鋁(Al)來做為金屬電極，其具有導電良好、附著性佳、製程方便等優點。

2.2 發光

光依人類視覺來定義可區分為可見光與不可見光，人類肉眼所能檢視的可見光波長區域為 $0.39\mu m$ - $0.77\mu m$ ，圖 2-6 為電磁光譜圖[24]，定義出光的特性。紫外光區涵蓋的波長範圍，從 $0.01\mu m$ 到 $0.39\mu m$ ，而紅外光區涵蓋的波長範圍，則是從 $0.7\mu m$ 到 $1000\mu m$ ，本篇論文所要探討的範圍從 $0.3\mu m$ - $0.6\mu m$ 的區域；圖 2-6 並在另一橫座標上標出了光子能量。可利用以下關係式將波長轉換成所對應的光子能量：

$$\lambda = \frac{c}{v} = \frac{hc}{hv} = \frac{1.24}{hv(eV)} \mu m$$

其中 c 是光在真空中速度， v 是光的頻率， h 是普朗克常數，而 hv 則是一個光子的能量，單位是電子伏特(eV)。

2.2-1 發光之簡介

對於某些可吸收光再放出可見光(波長為 $390nm$ 至 $770nm$)的物質，我們稱之為螢光體(phosphors)或是螢光材料。舉凡電視螢幕、日光燈、漂白劑等日常生活用品都有發光物質的存在。

發光是發光物體依靠溫度以外的原因產生可見光的現象之總稱。發光就是其他任何種類能量變換成光能的過程，通常通過激發過程來完成，如圖 2-7 所示，所以又稱激發發光，由於物質的種類和激發的種類不同，所發出光的波長範圍也不同。按激發的方式不同可分為以下幾類：

(1) 光致發光(photoluminescence，簡稱 PL)

經由光、紫外線、X 射線等激發而引起的發光。其物質吸

收電磁輻射而放光。目前普遍使用於白光 LED 之螢光粉所產生之螢光即屬於此類。

(2) 陰極射線發光(cathodoluminescence，簡稱 CL)

由具有能量 100 KV 的電子束所激發，物質受電子束的撞擊而放光，電視和陰極射線(CRT)顯示器之螢光體即屬於此類。

(3) 電致發光(electroluminescence，簡稱 EL)

由加電壓所形成的電場所激發，應用於熱門的發光二極體(LEDs)、電致發光顯示器(EL displays)等。

(4) 热發光(thermoluminescence)

由熱而生的色光，在天文學上常利用此方式判斷星體的溫度。

(5) 摩擦發光(triboluminescence)

因機械力作用而放光。

(6) 化學發光(chemiluminescence)

在化學反應進行的過程中，伴隨之能量變化係以光的形式呈現；物質的燃燒屬於化學反應，由這種反應引起的發光是熱輻射，如黃磷氧化時所產生的發光現象就是這種例子。

(7) 生物發光(bioluminescence)

生化反應所產生的光，如螢火蟲等，也可作為分析之用。

(8) 超音波發光(sonoluminescence)

在液體中的超音波放射也可以產生光，若於水中就屬於一 310 nm 左右的連續波。

2.2-2 發光中心之種類與原理

一般的發光材料依其發光機制與原理約可細分成下列八種，其中前四種為發光中心發光，而後四種為螢光主體發光，簡介如下[25]：

(1) 離子型發光中心

以鹼土鹵化物之單晶為主體，添加基態為 ns^2 ，激發態為 ns^1np^1 電子組態之活化劑離子所形成。例如： $KCl:Tl^+$ 、 $KBr:Ag^+$ 。

(2) 過渡金屬離子發光中心

以在 3d 外層軌域中具有三或五個電子等活化劑金屬離子為發光中心，利用軌域間相互作用的能階產生變化而發光。例如： $ZnS:Mn^{2+}$ 。

(3) 稀土類離子發光中心

以基態為 nf ，激發態為 $(n+1)s(n+1)d$ 電子組態之稀土離子活化劑發生 $d \rightarrow f$ 能階電荷遷移，而形成發光中心。例如：電子組態為 $4f^n$ 之稀土離子。

(4) 錯離子型發光中心

利用氧之 2p 軌域與陽離子之 3d 軌域間電荷轉移，形成錯離子發光中心，具有特殊之電荷轉移型的發光光譜。例如： $CaWO_4$ 與 YVO_4 中之 WO_4^{2-} 與 VO_4^{3-} 之錯離子均是。

(5) 二七族鹼土鹵化物半導態主體

具有直接遷移型之能帶結構，因陰陽離子之能階差，使電子在導帶與價帶間移動，晶體內受到外力之一次電子衝擊而產生自由電子與電洞後，發生兩者再結合之發光現象。另外若添加 ns^2 離子發光中心活化劑，使其產生 s^2 至

sp 之吸收，則將產生發光遷移。例如： CaCl_2 、 SrCl_2 、 BaCl_2 。

(6) 二六族鹼土硫化物

主體晶格可以添加一種或多種活化劑，發光效率極高且可配出各種不同顏色的光，是一類具有高發光效率及實用價值之重要螢光體。例如： $\text{CaS}:\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{CaS}:\text{Eu}^{2+}$ 。

(7) 二六族 ZnS 系化合物半導體

為直接遷移型半導體，如表三所示，其傳導帶(conduction band)具有陽離子 s 軌域特性而價電帶(valence band)具有陰離子 p 軌域之特性，電子藉由活化劑如 Ag、Al、Cu 等，於能階中遷移，同時可吸收能量而形成電子、電洞對，經兩者結合而發出螢光。例如： ZnO 、 ZnS 、 ZnSe 、 ZnTe 、 CdS 等。

(8) 三五族化合物半導體

主要應用於發光二極體、雷射二極體及場效電晶體(field effect transistor)，本類螢光材料大多為直接遷移型之能階構造，利用價電帶與傳導帶間之遷移產生光吸收與放射，且可以摻雜對電子具親和力之雜質，以形成電子陷阱，提高電子、電洞再結合發光效率。例如 GaAs 、 InP 。

2.3 螢光材料

2.3-1 螢光材料之簡介

螢光材料是指能放射高效能光子的材料。特別是發光波長在可見光區者，稱之為螢光體或發光材料(luminescence materials)。螢光體由一母體材料(host)與微量的摻雜物或稱活化體(activator)

組合而成，這些材料大多為二至六族的離子化合物。常用之母體材料由二族的鈣、鋯、鋇、鋅或鎘、汞搭配六族的硫、硒等製備而成，添加物則多為錳、銅、銀和鑭系元素鈽、釤、铽等過渡金屬，摻雜物通常是以置換(substitutional)或間隙(interstitial)方式進入晶格中，來調整主體結構之發光波長，所以又可稱為發光中心(luminescence center)，我們可以透過摻雜物的材料選擇來決定發光顏色。近期也有學者發現稀土元素(rare-earth elements)也是不錯的摻雜物，由於具有特殊的電子結構，使其具備許多很好的發光性質。稀土發光材料大多是利用稀土元素吸收高能量的短波輻射，發射出低能量的長波輻射。

2.3-2 螢光材料的種類與應用

在自然界中有許多物質或多或少可以發光，其中包括無機化合物及有機化合物。目前應用之發光材料以無機化合物為主，其中多數為固體材料，氣體或液體則為少數。在固體材料中，又以絕緣體為主，其中用途最廣的發光材料是多晶粉末，其次是薄膜和單晶。

螢光材料若依材料本質大致可分為下列三種：

- (1) 有機螢光材料，如：日常生活用有機增白劑及螢光染料。
- (2) 無機螢光材料，如：II 至 VI 鹼土族及稀土族，應用於照明、影像管、顯示器領域之電子元件。
- (3) 半導體螢光材料，如：三五族或二六族化合物、發光二極體、雷射二極體，此類材料常用於 LED 顯示器、傳真機、印表機等。

雖然螢光粉的種類非常繁多，但大體上可區分為：有機螢光

粉、螢光顏料、無機螢光粉及放射性元素。有機螢光粉是利用有機化合物來製造的，隨置換基的數目、位置及活化體的效果而影響其螢光性的大小。至於螢光顏料是指顏料除了本身的色澤外，亦可以發射螢光。而無機螢光粉是利用電子躍遷來產生螢光，因為光線殘留的時間較長，故可作為蓄光性夜光塗料。再者，混合放射性元素及硫化物螢光粉則可激發出螢光，即使在沒有光線照射時也可以發光，這種自發光顏料大多應用於航空儀器及鐘錶上。

目前螢光粉應用範圍可整理如下[25,26]：

(1) 白光發光二極體：

近幾年來，白光發光二極體是最被看好且最受全球矚目的新興產品。它具有體積小、無熱幅射、耗電量低、壽命長和反應速度佳等優點。目前技術則有二種，一為二波長混合光，另一種為三波長混合光，其成本低，量產容易，且光色均勻不會有偏色現象，因此是未來最被看好的一種製作趨勢。

(2) 日光燈：

簡單地說日光燈就是個密閉的氣體放電管，燈管內壁塗佈螢光粉，並充入惰性氣體及少量水銀。日光燈所使用的螢光粉主要有氧化鈦摻雜銷、磷酸化鑭鈔摻雜鋅及氧化鋇鎂鋁摻雜銷。

(3) 霓虹燈：

霓虹燈是一種冷陰極發光元件，採用的是紫外線激發螢光粉，如鎢酸鹽、硼酸鹽、矽酸鹽、磷酸鹽等。它由低壓水銀放電產生紫外光，再由紫外光激發各類不同的螢光粉。

霓虹燈管內部必須充入適量的惰氣，大部份是加入氬氣或氖氣。不同的螢光粉、惰氣與加水銀與否，皆會產生不同的顏色變化。

(4) 陰極射線管(Cathode Ray Tube, CRT)：

CRT 的工作原理是利用電子槍產生電子束撞擊塗佈螢光粉的螢光幕而發光。隨用途不同，所使用的螢光粉也跟著不同，如矽酸鋅摻雜錳可使用在陰極射線管上，而硫化鋅系列的螢光粉常使用於雷達、電視及示波器上。陰極射線管具有畫質優良和價格低廉的特點，因此長久以來一直用作電視和電腦的顯示器。

(5) 場發射顯示器(Field Emission Display, FED)：

FED 其結構是由前板(陽極)及基板(陰極)所組成，中間包含了空間支撐物(隔離器)，且兩片平板間為真空狀態($\sim 10^{-8}$ torr)。前板為 ITO 基板，其上塗有螢光粉，而基板是由場發射陣列所組成。

(6) 真空螢光顯示器(Vacuum Fluorescent Display, VFD)：

VFD 為由真空管發展而來的顯示元件，其基本構造與真空管非常類似，然而發光原理卻與陰極射線管類似；真空螢光顯示器為自體發光的顯示元件。它所使用的螢光粉如氧化鋅、乙鋁石榴石等。目前它雖仍是單色系顯示器，但正逐漸朝向全彩化發展，未來發展潛力不容忽視。

(7) 電致發光顯示器(Electron luminescent Display, ELD)：

其基本構造，主要包含絕緣層、電極、玻璃基板及螢光層。電致發光顯示器一般可區分為有機和無機二種螢光層材料，再者，有機電致發光顯示器可區分為主動型和被動型

兩種，被動型主要用在車子、行動電話等；主動型則是擁有寬視角、高輝度、低應答時間的優點。至於無機電致發光顯示器，主要應用於飛機、汽機車上的儀表面板、個人數位助理、手機等上。由於它本身擁有高亮度、高發光效率與高實用性等優點，未來將以家庭用電視螢幕及筆記型電腦為主要開發對象。

(8) 電漿顯示器(Plasma Display Panel, PDP)：

依結構及放電方式可分成直流型與交流型。電漿顯示器為利用氣體放電發光的顯示器，工作原理類似於日光燈，為屬於自體發光的元件。其結構是在兩片分別印有行列互相垂直的透明電極玻璃基板內封入氦、氖等惰性氣體而形成。電漿顯示器因為具有畫面聚焦精確、發光效果良好、無幾何失真、視角廣大、體積輕小、無輻射及無磁場干擾等特色，因此電漿顯示器未來的發展將是不容忽視的。

2.4 氧化鋅薄膜

2.4-1 氧化鋅之簡介

氧化鋅(Zinc Oxide, ZnO)薄膜，為 N 型 II-VI 族半導體，其結構為纖鋅礦結構(Wurzite hexagonal structure)，屬於六方最密堆積，如圖 2-8。而且氧化鋅具有高熔點(1975°C)和熱穩定性，溶於酸鹼，但不溶於水、酒精，為一種金屬氧化物半導體膜，其光學能隙(optical band gap)寬度約為 3.3eV ，大於可見光的能量，使得 ZnO 膜對於可見光區具有高透光度，其特性如表四所示。氧化鋅屬於直接能隙半導體，在高能量如紫外線、X-ray 的激發之

下，能釋放出特殊波長(藍、綠)的螢光，更有良好的發光效率($\approx 10\%$)。

氧化鋅薄膜之應用面很廣，如壓電材料[14,27]、感測器[28]、光電材料[18,29]、半導體材料[30]等。未摻雜的純氧化鋅薄膜，其電子傳導是由化學計量比的偏差所產生，由本質缺陷(native defect)、氧空缺(oxygen vacancies, V_o)及間隙型鋅原子(interstitial zinc, Zn_i)之淺層受體能階(shallow donor levels)提供；其電阻值相當高，具壓電效應，傳統上多應用於壓電材料方面，如表面聲波元件(surface acoustic wave device, SAW)[14,27,28]及體聲波共振器(bulk acoustic resonators, BAR)。

光電材料方面，在透明導電膜的應用上，為了改善它的導電率，一般摻雜鋁、鎵、銦等雜質，其導電性會大大的提升[29,31,32]。文獻上記載，氧化鋅摻雜鋁($ZnO:Al$, AZO)或鎵($ZnO:Ga$, GZO)可得到較低的電阻率，因而逐漸取代氧化錫中摻銦的 ITO 膜[33,34]的地位，廣泛地應用在平面顯示器(flat panel displays)及太陽能電池(solar cell)上。另外，在光儲存媒介上，目前的主流是藍光雷射，但是隨著儲存容量的增加，下一個世代的雷射光源是紫外光(Ultraviolet, UV)雷射，且在文獻中也提到氧化鋅可發出 UV，因此也被運用來製作 UV 雷射[35-37]。

2.4-2 氧化鋅薄膜的發光機制

從發現 ZnO 的發光性質以來，在 ZnO 中有多種不同的發光能帶被發表，如紫外光(UV)-3.3eV、綠光(green)-2.4eV、橘光(orange)-1.97eV、近紅外光(Near IR)-1.62eV。而且根據發表的文獻[37]，除了 UV 屬於本質發光外，其他都和電子藉由雜質能階

躍遷有關。因此，了解這些缺陷的形成原因及其發光機制對於發展螢光材料就變得非常重要。目前 ZnO 的發光特性被研究的大部份為紫外光和綠光，也因其發光機制及發光中心的不同，因而產生了光的變化。氧空缺(oxygen vacancies, V_o)[38,39]及間隙型鋅原子(interstitial zinc, Zn_i)最常在氧化鋅薄膜中被討論，而各種不同的機制也一直被討論著。如下所述：

一、紫外光(Ultraviolet, UV)：

在關於 UV 發射的討論中，有二種機制是最常被討論的：能帶與能帶的躍遷(band-to-band)及激發子(exciton)。能帶到能帶間的發光機制是利用高能量的雷射光把價電帶的電子激發到導電帶，然後高能量電子會再掉回價電帶，在這過程中(由導電帶到價電帶)電子會以發光的形式把多餘的能量釋放出來。而激發子的定義是指有一連接在一起的電子電洞對存在於能帶(band gap)中，在 ZnO 中有兩種激發子：自由激發子(free exciton)和束縛激發子(bound exciton)。而 ZnO 的激發子束縛能是 60meV，遠大於 ZnSe(20meV)和 GaN(21meV)。所謂的激發子束縛能是指室溫中可以把束縛激發子破壞成自由電子電洞所需的能量。所以確定 ZnO 的激發子可以在室溫下存在，而且其激發子能階(exciton level)是 3.2eV 左右，所以 ZnO 有潛力成為藍光或紫外光的發光材料。在 S. H. Bae[40]的研究中，其以脈衝雷射沈積(Pulse Laser Deposition, PLD)在矽(Si)和藍寶石(sapphire)基板製備 ZnO 薄膜，並且做了 PL 的相關研究，如圖 2-9 所示；在 sapphire 上結構較好的 ZnO 中可以得到較強的 UV 強度，此乃因在 sapphire 上的 ZnO 缺陷較少而 exciton 較多所致。在 Si 上成長的 ZnO 則

有比較強的可見光，因為成長在 Si 上的 ZnO 會有較多的缺陷，所以會有比較強的可見光出現。

二、綠光(Green)：

在關於綠光的討論中，有一種機制是最常被討論的，即 V_o^* (singly ionized oxygen defect)，這個機制是由 K. Vanheusden[41]所提出，其發光的主要來源是 V_o^* 和光所激發的電洞兩者復合(recombination)所致。一般來說，在氧化物中的氧缺陷有三種形式：(1) V_ψ ：這種氧缺陷捉住了兩個電子，相對於晶格來說是中性的；(2) V_o^* ：單一氧化態的氧缺陷，此缺陷是順磁性的 (paramagnetic)，所以可由電子順磁共振 (Electron Paramagnetic Resonance, EPR) 得知；(3) V_o^{**} ：並沒有帶任何的電子，帶兩價的正電。圖 2-10 為其自由載子濃度，氧缺陷(V_o^*)以及綠光 PL 的強度對退火溫度的關係圖，我們發現氧缺陷的數量與綠光 PL 的強度對退火溫度改變的趨勢是一致的。W. Li[42]亦發現經退火後的 ZnO 薄膜，過剩的鋅(Zn)也會對發光性質有所影響。從他的數據中，低溫的退火回復會有一個明顯的光強度變化，而在更高溫退火後，Zn 會擴散到 ZnO 的晶粒中，且 Zn 可以形成一種施體(donor)並釋出自由電子，而上面所提到的 V_o^* 便可以接受電子而轉變成 V_o^{**} ，所以其發光強度反而會變弱。

另外一些在 ZnO 中的其他缺陷，如圖 2-11 和圖 2-12 所示，分別為 E. G. Bylander[43]和 B. Lin[39] 文獻中所發表的缺陷能階圖，其中 B. Lin 提出的主張是其影響發光的缺陷和氧取代鋅的位置(O_{Zn})有關，但是兩篇文獻中所提的能階圖不一樣，其中缺陷的能階也不同。

2.4-3 氧化鋅薄膜的光學性質

所有的光學性質[44]皆是電磁波與材料中電子的交互作用所造成。ZnO 薄膜為直接能隙(direct band gap)，能隙值約為 3.1eV ~ 3.3eV。其光學穿透率受到其內部自由電子密度較強的影響，此現象出現在紫外光區為 Burstein 效應[45,46]，出現在紅外光區則被稱為自由電子吸收效應。所謂 Burstein 效應就是當自由電子濃度變高時，從導電帶底部疊積成層的電子，使得由價帶進入導電帶的電子，必須飛越導電帶底層電子，因此被激起的電子必須具有更高的能量。隨著電子濃度的增加，能帶邊緣(band edge)會往紫外區(高能量)的方向移動，即產生 Moss-Burstein shift，又因為同時橫跨藍色、紫外光區，故薄膜呈透明性[45,46]。

2.5 薄膜沈積原理

2.5-1 沈積現象

晶片(Wafer)上之所以產生薄膜，初始於分佈在晶片表面上的許多粒子，如原子、原子團和離子等。經由化學反應之後，產生許多固態的粒子，並沈積在晶片表面上；或是經由表面擴散運動而失去部分的動能後，被晶片表面所吸附，進而沈積於晶片表面上[47]。薄膜沈積的機構如圖 2-13 所示；依發生的前後順序，可分為下列幾個步驟：

- (1) 成核：通過邊界層到達 wafer 表面的氣體粒子，在表面失去部分的動能之後，物理性地被 wafer 表面所吸附。
- (2) 晶粒成長：當薄膜的沈積進入個別晶粒成長後，可以直接將從氣相中傳來的粒子，經由碰撞之後，而成為晶粒的一

部份。

- (3) 晶粒聚結：當原本個別獨立的晶粒，因晶粒的成長而增加半徑，使得晶粒大到開始與附近的其他晶粒相接觸。
- (4) 縫道填補：晶粒與晶粒之間所形成的縫道，經所吸附的原子不斷的沈積下而將此縫道填滿。
- (5) 沈積膜成長：當晶粒與晶粒之間的縫道填滿後，完整的薄膜初步在表面形成，接著便往增加薄膜厚度的方向進行。

2.5-2 薄膜表面及截面結構

針對以物理氣相沈積法(Physical Vapor Deposition, PVD)製成之薄膜，其微觀結構是由 Thornton[48] 所提出之 SZM(Sputter-Zone Model)所決定，如圖 2-14 所示。隨著濺鍍功率、基板溫度、氣體濃度、濺鍍壓力的改變，會有不同的吸附原子在表面擴散，即在適當的階梯或頸結位置下聚結，進而形成不同的微觀結構。其中 Zone 1 是顯示結合性較差的柱狀顆粒結構，且截面上有空隙的組織。Zone 2 是顯示針狀結構，其截面上有明顯的圓柱組織。Zone T 是介於 Zone 1 和 Zone 2 之間的過渡組織，是一種有著緊密排列的纖維狀組織。Zone 3 上面的結晶是由於整個擴散現象和再結晶所形成的結果。

2.6 反應性射頻磁控濺鍍原理

濺射(Sputtering)現象是利用電位梯度將離子(通常選用鈍氣離子)加速並撞擊靶材(陰極)，經由動量及能量轉移，使原子從靶材表面移開，使其具揮發性而飛向基板(陽極)的一種物理現象。

2.6-1 直流輝光放電

輝光放電的發生是在一定的腔室真空間(小於 70mTorr)下，當兩個電極之間加上直流高電壓時所產生的放電現象，此時可觀察到放電區域內的不均勻現象，如圖 2-15 所示為低壓輝光放電的結構與電位分佈圖[49]。在這些區域中除了陰極暗區以外，其他各區都是含有大量自由電子的等離子區或近似等離子區，而此等離子區或近似等離子區為一種電的良導體，所以有極大的電壓跨在負輝光區和陰極之間；因此存在負輝光區的離子，一旦由於熱運動而進入陰極暗區，就全被跨於負輝光區的電場加速而飛向陰極，造成陰極表面物質的濺射和所謂「二次電子」的產生。二次電子又會受電場加速而飛離陰極，再與氣體原子碰撞游離再產生新的電子和離子，如此就可維持等離子體區的離子濃度，使輝光放電持續不斷。利用上述原理，我們便可在真空系統中的兩個電極間(陰極加在靶材，陽極加在基板)加上高壓直流電源、冷卻系統並通入氣體將薄膜鍍在基板上。

2.6-2 磁控濺射

傳統的直流二極濺射系統雖然構造簡單，但濺鍍時基板溫度往往會上升至幾百度，且濺鍍薄膜的速度太慢；為了解決上述問題，於是發展出一種高速低溫的濺射方法稱為磁控濺射。如圖 2-16 與圖 2-17 所示，當磁控濺射產生時，由於陰極靶面上有一個封閉的環狀磁場，每個電子的能量幾乎全部用於電離，這對提高等離子體密度非常有利，在不利於氣體電離的條件下，仍然可以獲得很高的靶面電流密度。整體而言，磁控濺射不僅擁有鍍膜

速度快與基板溫度低等優點外，同時具有大量生產、分段鍍膜與低輻射損傷等特點，所以非常適合於薄膜工程、半導體與光電元件等方面的應用。

2.6-3 射頻濺射

在濺射系統中，當兩個電極之間接上射頻(Radio frequency, RF)電源，則形成射頻濺射裝置。在射頻電源(13.56MHz)的交變電場作用下，氣體中的電子隨之發生震盪；氣體原子受到這些震盪電子的碰撞而電離，並獲得等離子體。射頻電源下的陰極電位等效為一恆定負電位加上隨頻率而變的弦波電位，當靶面處於脈動電位的正半週時，脈動電位與恆定負向電位相互抵消；處於負半週時，則相互疊加，這疊加之負電位，使得離子加速而轟擊靶面，並產生濺射效應。射頻濺射最大優點就是可用於介電陶瓷材料的濺鍍及可在較低壓下作濺鍍，缺點是大功率的射頻波對人體有害，且射頻電源供應器比直流電源複雜很多。

2.6-4 反應性濺射

於濺鍍化合物薄膜時，若以化合物做為靶材，通常濺鍍出來的薄膜成份會與靶材成份有所偏差；故一般在濺鍍化合物薄膜時，通常將反應氣體混合於放電氣體中，以控制化合物薄膜的組成與性質，此種濺射方法稱為反應性濺射法。在 F.Shinoki[50]所提出的模型中，特別強調在濺鍍過程中被濺射原子與反應氣體吸附作用的重要性，如圖 2-18 所示。如果濺射反應系統中的反應氣體在濺射過程中足夠被濺射原子所吸附，使靶材表面因為系統中存在微量的反應氣體而難以產生化合物時，有利於反應性濺射

進行。相反的，如果不能完全地被濺射原子吸附，殘餘的反應氣體將撞擊靶面而在靶面發生反應形成化合物。所以，在低反應氣體壓力下有較高的沈積速率，因此，適當的控制反應氣體分壓可得到沈積條件的最佳化。

第三章 實驗

本實驗主要是在室溫下以射頻磁控濺鍍法在 Si(100) p-type 基板上沈積氧化鋅(ZnO)薄膜，藉由改變退火條件來探討其結構、組成成分對發光特性之影響。本章將探討實驗相關的步驟與方法，包含基板的清洗、反應性射頻磁控濺鍍 ZnO 薄膜、熱處理製程與相關之材料分析。

3.1 薄膜的製作

3.1-1 基板的清洗步驟

本實驗所使用的矽基板為 Si-Tech SDIC 公司生產的四吋晶圓，P-type(摻雜硼)、阻抗 $5\sim8 \Omega\text{-cm}$ 、方向(100)，其上以爐管進行二氧化矽(SiO_2)成長，厚度為 $1000\text{\AA}\pm5\%$ 。再將四吋晶圓以鑽石刀工整地切成數塊 $2\times2\text{cm}^2$ 的基板，以符合濺鍍的尺寸。在實驗開始之前，必須使用固定的步驟來清洗基板，去除基板表面所附著的殘餘油脂與雜質等，以獲得乾淨的基板表面，增加濺鍍薄膜的附著力，減少薄膜的剝離與裂化現象。基板表面的清潔程度，將會嚴重影響所製作出的材料與元件的特性，尤其製作多層結構時，其每一層間介面的影響更是重要，所以實驗前的每一個清洗的步驟，將會關係到實驗後的結果。其清洗步驟如下：

- (1) 將基板置入裝有丙酮(Acetone, ACE)的燒杯中，在超音波震洗器(Ultrasonic cleaner)內震洗 20 分鐘，以除去基板上的油性物質。
- (2) 基板置入異丙醇(Iso-propanol, IPA)內震洗 20 分鐘，除去

ACE 及可能的殘餘油漬。

- (3) 再以去離子水(De-ionized water)震洗 20 分鐘。
- (4) 觀察試片表面有無水漬及油漬殘留，若有，則重覆步驟 1-3。
- (5) 以氮氣槍將基板吹乾後，置入烤箱中以溫度 100°C 烘烤半小時。

3.1-2 滅鍍系統與薄膜沈積

本研究是採用正軸式(On-Axis)反應性射頻磁控滅鍍法成長 ZnO 薄膜，滅鍍系統的裝置如圖 3-1 所示，其操作流程則如圖 3-2 所示。滅鍍靶材是採用純度為 99.99% 的鋅(Zn)靶，並與內含有冷卻水迴路的圓形磁控裝置緊密接觸，以確保磁控裝置與鋅(Zn)靶不致因高熱而退磁和熔化變形；同時利用高純度的氧氣(O₂)和氬氣(Ar)作為反應氣體。首先，將洗淨的基板置於腔室內的基板座上，腔室的壓力經由油迴轉幫浦(Rotary Pump, RP)的粗抽和油分子擴散幫浦(Diffusion Pump, DP)的細抽後，至高真空離子真空計(Ionic gauge)指示到達基準壓力(Base pressure) 2×10^{-6} Torr 後，經由流量控制器(Mass flow controller, MFC)的設定將所需要的氧氣(O₂)和氬氣(Ar)分別先做預通，目的是在避免氣管中的殘餘氣體會影響製程，然後再單獨通氬氣，在滅鍍腔室充滿氬氣氣氛下，藉由控制主閥門(Main Valve)來調整滅鍍壓力，待低真空計(Convection Vacuum Gauge)顯示的壓力值穩定在所需要的滅鍍壓力後，調整射頻功率作 20 分鐘的預滅鍍(Pre-sputtering)，目的是要除去鋅(Zn)靶材表面的氧化物和污染物。預滅鍍完畢後，再將氧氣經由流量控制器控制流量與氬氣混和並導入腔室中，並讓電

漿穩定一段時間才打開擋板(Shutter)開始沈積薄膜。表五所示為本實驗完成之濺鍍參數，藉由適當地控制濺鍍功率(Power)、氧氣濃度($O_2/Ar+O_2$)、濺鍍壓力(Pressure)與基板溫度(Substrate Temperature)，以確保氧化鋅(ZnO)薄膜的成長。選擇氮氣做為濺鍍時通入氣體的緣故是因為惰性氣體不會和其他材料反應且取得容易；而濺鍍時由於基座受電漿離子轟擊，溫度會略微提升至 $50\sim 70^\circ C$ 。

3.2 热處理製程

利用快速熱退火爐（Rapid Thermal Annealing，RTA）以 $6^\circ C/sec$ 的升溫速率，加熱作不同溫度、氣氛與時間之熱處理，然後使其降溫。特別注意，絕對不可以將正處於高溫之薄膜直接從爐中取出，因為薄膜可能會因熱膨脹係數與基板不同，產生裂痕與剝落之情形。

3.3 薄膜特性分析

3.3-1 X 光繞射(X-Ray Diffraction, XRD)分析

X光繞射法為一種簡單、直接與非破壞性的分析方式，可用在新材料開發的初期階段，藉以用來分析薄膜之晶向排列與排向，以決定薄膜沈積的最佳參數。本實驗使用德國西門子(SIEMENS)公司生產的D5000型X光繞射分析儀分析ZnO薄膜的晶格排向，掃描的繞射角度 2θ 由 30° 到 60° ，每秒掃描 0.05° 。使用的X光源為銅靶($CuK\alpha, \lambda=1.5418\text{\AA}$)。

根據 JCPDS(Joint of Committee on Powder Diffraction Standards)卡的資料，與 ZnO 粉末的 XRD 繞射分析，其 2θ 值及相對應的晶格平面間距，如表六所示。其中 ZnO 的主繞射角 C 軸排向的(002)繞射角度出現在 $2\theta = 34.421^\circ$ 。其它較常出現之繞射峰，如(100)排向的繞射角出現在 $2\theta = 31.769^\circ$ ；(101)的繞射角出現在 $2\theta = 36.252^\circ$ ；(102)的繞射角出現在 $2\theta = 47.538^\circ$ ；(110)的繞射角出現在 $2\theta = 56.602^\circ$ ，皆在 30° 到 60° 的範圍內，所以 2θ 值掃描範圍只取在此範圍內。

3.3-2 掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscopy, SEM)分析

利用掃描式電子顯微鏡可以觀察各種濺鍍條件下薄膜的表面結構與剖面結構，使用的機型為國科會台南貴儀中心：飛利浦 XL-40FEG 場放射型之掃描式電子顯微鏡，操作時加速電壓為 15kV，成像方式為二次電子顯像(Secondary Electron Images, SEI)，經由二次電子的偵測可以觀察到薄膜表面的晶粒大小及結構。因為氧化鋅是不良導體，因此表面必須先鍍一層金膜以幫助導電，防止電荷累積在樣品表面，進而影響影像的解析度。

3.3-3 原子力顯微鏡(Atomic Force Microscopy, AFM)分析

原子力顯微鏡係利用一探針感測來自試片表面的排斥力或吸引力，探針與試片表面之間垂直距離的調整視兩者間相互物理作用力的大小而定，有一反饋電路可控制這垂直距離以促使探針與試片表面的相互作用力保持固定，AFM 的最大功能乃是粗糙

度分析、平均粒徑大小分析、二維與三維空間影像擷取，其可探測極細緻的結構，靈敏度很高，其範圍可以小至原子解析度，而微電子製程技術上普遍地需要這方面的檢測資料。使用的機型為中山大學物理所：TopoMetrix S/N:EX139710 型之原子力顯微鏡。

3.3-4 化學分析電子光譜儀(Electron Spectroscopy for Chemical Analysis, ESCA)分析

化學分析電子光譜儀(ESCA) 是一種分析材料表面組織形態及化學結構的儀器，ESCA 的原理，簡單地說就是光電效應，當其有足夠能量的電磁波(X-Ray)照射在材料表面上，原子內的電子吸收了電磁波的能量，將可自原子內游離出來，稱為光電子，其動能為入射電磁波的能量，減去該電子在原子內的束縛能，不同元素的光電子，具有特定的動能，因而可以判定材料表面的元素成份。而其中元素成分，經常以多種形式的鍵結出現，造成束縛能曲線有重疊(overlap)的情形。使用機型為國家科學委員會台南貴儀中心之 VG.ESCA210 Electron Spectroscopy for Chemical Analysis，使用 Mg 靶來當 X-ray 發光源，掃描的 binding energy 範圍是 0~1200eV，這樣就可以得到薄膜的化學組態。

3.3-5 光致螢光光譜儀(Photoluminescence Spectrometer, PL)分析

利用光致螢光光譜儀可以量測各種濺鍍條件下螢光薄膜的發光特性，其原理是利用雷射光束(laser beam)或其他光源照射在材料上，可能的反應是材料溫度提高，或發射出比入射雷射光之波長為長的光子。此發射出的光子，由於是藉由光子之激發，所

以又稱為光致發光(簡稱 PL)。使用的機型為中山大學奈米科技中心：OLYMPUS T64000 The Untimate Raman Spectrograph。光致螢光光譜儀系統如圖 3-3 所示，光致螢光實驗是將雷射光以 0° 的入射角，透過顯微鏡聚焦在樣品上，再收集被樣品散射的雷射光，形成與入射方向成 180° 的散射光路，雷射光聚焦在樣品上的光點大小約為 $1\mu\text{m}$ 。光致螢光實驗儀器可分為三大部分：(1)雷射光源系統、(2)光致螢光光譜儀系統、(3)低溫系統，分述如下：

(1) 雷射光源系統

- 氣冷式氦鎘雷射(He-Cd laser)，其輸出的雷射光波長為 325 nm 。

(2) 光致螢光光譜儀系統

- 光譜儀為 T64000 The Ultimate Raman System，可以測量的光譜有 Micro-Triple 光譜、Macro-Triple 光譜、Micro-Single 光譜及 Macro-Single 光譜。本論文的實驗數據測量所使用的為 Micro-Triple 光譜量測方式。
- 電荷耦合元件 CCD (Charge-Coupled Device)光譜偵測器，由二極體(diode)組成，工作溫度是 140K ，採用液態氮冷卻。
- 顯微鏡(Microscope)，可以在樣品上選定一平整的表面，進行散射實驗，物鏡(可見光)倍率為 10 倍、50 倍與 100 倍，物鏡(UV 光)倍率為 40 倍，依據實驗所需作選擇。
- 照像機(Camera)，可以協助對焦、替代肉眼觀察樣品表面，並檢查散射的雷射光。
- 螢光幕(Monitor)，可以顯示樣品表面的情況。
- 電腦(Computer)，記錄並儲存光譜數據。

(3) 低溫系統

第四章 結果與討論

本研究採用反應式射頻磁控濺鍍法在室溫下沈積 ZnO 薄膜於 SiO₂/Si 基板上，濺鍍參數如表五所示。先探討室溫下沈積 ZnO 薄膜之狀況；再藉由改變不同熱退火處理條件如：溫度、氣氛與持溫時間，探討 ZnO 薄膜之微結構、表面粗糙度與組成成分對其發光特性之影響。其結果與討論分述如下：

4.1 室溫沈積之氧化鋅薄膜

如前述，ZnO 屬於直接能隙半導體，光學能隙(optical band gap)寬度約為 3.3eV。目前 ZnO 較廣為討論的發光特性為紫外光和綠光，因其發光機制及發光中心的不同，而產生發光波段之改變。根據發表的文獻[37]，除了 UV 屬於本質發光外，其他都和電子藉由雜質或缺陷能階躍遷有關，其缺陷一般是由化學計量比的偏差所產生，由氧空缺(oxygen vacancies, V_o)及間隙型鋅原子(interstitial zinc, Zn_i)之淺層受體能階(shallow donor levels)提供。本實驗在室溫下沈積氧化鋅薄膜，在室溫下基板提供表面原子團的能量低，鋅氧鍵結弱，藉此產生化學計量比的偏差。以下對室溫沈積之 ZnO 薄膜作特性探討：

4.1-1 沈積速率(deposition rate)

本實驗為在室溫下製備 ZnO 薄膜，固定濺鍍壓力、濺鍍功率與氧氣濃度等參數，沈積時間為一小時。沈積速率的計算是以所得到的薄膜厚度除以沈積時間而得到，薄膜厚度是以 SEM 觀

測試片剖面量測而得到。圖 4-1 為沈積 60 分鐘之薄膜剖面圖，薄膜厚度為 $4.012 \mu\text{m}$ ，得到本實驗之沈積速率大約為 65nm/min 。Sundaram 與 Garside[51]等人曾指出，基板溫度與沈積速率成反比，也就是當基板溫度越高沈積速率會下降，是由於基板溫度的上升使得鋅的蒸汽壓提高，增加了鋅原子在氧化前被再次蒸發(re-evaporation)而脫離基板的機率。由於本實驗是在室溫下沈積，所以其沈積速率相當的快。

4.1-2 薄膜表面結構與粗糙度

圖 4-2 為 ZnO 薄膜剛沈積完之表面 SEM 圖，由圖中可以發現 ZnO 薄膜的表面呈小圓石(pebble)狀的組織，由於沈積速率相當快，其原子在基板表面的成核點多，但基板並沒有提供足夠的能量使其晶粒能夠再成長聚集，其結晶狀況類似 Thornton[48]所提出之 SZM(Sputter-Zone Model)之 Zone 1 區，見圖 2-14 所示，顯示結合性較差的圓錐狀晶粒組織，且在晶粒間易有孔洞存在。圖 4-3 為 AFM 量測之 3D 圖，其表面粗糙度均方根值(rms.)為 8.321nm 。

4.1-3 薄膜結晶性分析

本研究以 XRD 來進行結晶性的分析，氧化鋅的運用已有多年歷史，從濺鍍手冊中[52]得知，使用直流或射頻磁控濺鍍系統來沈積，通常會得到具有 c-axis 優選排向的氧化鋅薄膜，其原因可以從氧化鋅本身的結構得到了了解，因為垂直 c-axis 的平面是氧化鋅晶體的最緊密堆積平面(the densest packed plane)，濺鍍製程的氧化鋅薄膜之晶體成長將由 Bravais 經驗法則(Bravais'

empirical law)主導。然而在某些濺鍍參數，有時候並不會遵循 Bravias' empirical law，因而沒有呈現 c 軸優選排向[52]，例如：在較低基板溫度，沈積速率過快；或是在較高溫度，沈積速率過慢的情形下成長出的 ZnO 薄膜將出現混和 c 軸與 a 軸(mixed orientation)的晶粒。圖 4-4 為氧化鋅室溫鍍膜之 XRD 分析圖，由圖中可知，在繞射角度 2θ 從 30~60 度的範圍中，薄膜出現數個繞射峰值，經比對 JCPDS 卡後得知，其繞射峰分別為 ZnO 之 (100)、(002)、(101)與(102)排向，其中以(002)排向為最強，這表示 ZnO 薄膜(002)平面的表面自由能最小，所以導致薄膜傾向於沿(002)平面成長。由於本實驗在室溫下沈積 ZnO 薄膜，其沈積速率相當快，且基板沒有提供足夠的能量使其晶粒能夠再成長聚集，所以還伴隨其他 ZnO 的排向出現。而從 XRD 繞射圖中並沒有發現金屬鋅之繞射峰(表七)，推測薄膜內部偏離化學計量多餘之鋅原子可能是以間隙原子之形態存在氧化鋅薄膜中，而由於基板溫度低使其不足以形成單一之金屬鋅結晶相。根據 Bachari 等人[50]的研究，氧缺乏會導致具較多結晶缺陷的非均質薄膜成長，而且薄膜裡的長程有序性也會減少，故非計量比的薄膜通常具較差的結晶性，因此在氧氣濃度為 21% 時，(002)晶相的繞射峰值較低。

4.1-4 PL 量測

本實驗以光致螢光光譜儀量測 ZnO 之激發光譜，探討 ZnO 薄膜發光的現象與機制。如第二章所討論，缺陷與結構的好壞是主要影響發光的因素。氧化鋅室溫鍍膜之光致激發光譜如圖 4-5 所示，在剛沈積完之薄膜只有一接近 375nm 波長之特性光出現，

但是並無其他明顯的可見光訊號，此 375nm 波長之波段屬於紫外光區，氧化鋅的能隙寬度(bandgap)約為 3.3eV 左右($\approx 374\text{nm}$)，故此特性光應為氧化鋅之電子從導電帶落回價電帶所造成(Band-edge emission)。

4.2 不同溫度熱退火處理之影響

本文藉由快速熱退火爐，以 $6^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升溫速率，分別作不同溫度($200^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$)在空氣下持溫一小時之熱退火處理，藉以改善薄膜的發光特性，並觀察薄膜結構與組成成分對發光特性之影響。

4.2-1 薄膜表面結構與粗糙度

快速熱退火處理後，薄膜表面形貌如圖 4-6($200^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$)與圖 4-7($600^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$)所示。由圖中得知在較低溫度($200 \sim 400^\circ\text{C}$)下退火，薄膜表面結晶顆粒會隨著溫度上升而有增大的趨勢，而隨著退火溫度的再提升($500 \sim 700^\circ\text{C}$)，氧化鋅薄膜表面會出現熔融狀態，爾後溫度再提升，則會出現再結晶的現象，至 900°C 時有較完整的結晶。觀測此熔融狀態開始出現於 400°C 下退火，而溫度再提升時，熔融狀態更加明顯，推測由於鋅的熔點(melting point)約為 420°C ，所以大於此溫度時，薄膜內部多餘的鋅與在室溫下沈積之部分鍵結較弱的金屬鋅會熔化，且由於在空氣中進行退火處理，這些鋅可能會因高溫而散逸或與空氣中的氧再鍵結進而再結晶使其晶粒成長。由於氧化鋅薄膜有熔融再結晶的現象，其表面粗糙度相當的大，AFM 量測表面粗糙度的結果

如圖 4-8 所示($600\sim900^{\circ}\text{C}$)，其粗糙度隨著溫度的上升而增加，這是由於越高的溫度晶粒成長速度越快導致表面越粗糙，且隨著晶粒增大，晶粒與晶粒間的晶界也會越來越大，使得在空氣中 900°C 下退火後有最大的表面粗糙度約為 70nm 。

4.2-2 薄膜結晶性分析

改變不同溫度熱退火處理後，所得之 XRD 繞射圖如圖 4-9($\text{RT}\sim500^{\circ}\text{C}$)與圖 4-10($600\sim900^{\circ}\text{C}$)所示，退火後雖然薄膜有熔融而後再結晶的情況，氧化鋅仍具有(002)的優選排向。由圖觀察得知，在剛沈積完的薄膜 XRD 繞射圖中並沒有金屬鋅之繞射峰，而在 $200\sim500^{\circ}\text{C}$ 較低溫度下退火會有 $\text{Zn}(101)$ 相出現；我們將其相對強度放大觀察，隨著退火溫度上升， $\text{Zn}(101)$ 繞射峰強度會隨之增強，而在 400°C 時達到最強，至 500°C 時會變弱，而 600°C 後就消失了，這是由於在溫度高於鋅的熔點(420°C)後，鋅可能因高溫散逸或和空氣中的氧再鍵結而不足以形成單一之金屬鋅結晶相。另外我們針對 $\text{ZnO}(002)$ 的繞射峰強度作了統計，如圖 4-11 所示，可以發現隨著退火溫度的增加， $\text{ZnO}(002)$ 繞射峰強度會隨之增強；在較低溫度下($200\sim400^{\circ}\text{C}$)退火後的薄膜，由於應力的釋放與材料內的原子進行晶格位置的重新排列，得以提升薄膜的結晶性；而在 $500\sim700^{\circ}\text{C}$ 時氧化鋅薄膜處於熔融狀態所以其(002)繞射峰強度並沒有明顯的上升或下降；而到了 800°C 與 900°C 由於退火溫度較高，提供薄膜足夠的能量，使其得以再結晶，而有較好的結晶性。

4.2-3 薄膜化學組態分析

根據第二章的 ZnO 發光理論，為了探討 ZnO 薄膜的發光特性與成分間彼此鍵結之關係，因而利用 ESCA(XPS)對試片的化學組態進行分析。所採用的量測方式有兩種：Survey 和 Multiplex[37]。Survey 是以較快的掃描速率來擷取一個大範圍 Binding Energy 中的元素，其含有的各殼層特徵訊號，我們可以由 XPS Handbook 上的資訊，來判斷出試片中所擁有的元素種類與其各殼層電子的化學狀態。圖 4-12 為 ZnO 薄膜經 RTA600°C 退火之鍵結能與訊號相對強度之化學電子能階全譜圖，主要量測之 binding energy 範圍為 0~1200eV，我們可以發現幾個 Zn 主要的訊號($Zn\ 2p^{1/2}$ 、 $Zn\ 2p^{3/2}$ 、 $Zn\ 3s$ 、 $Zn\ 3d$ 、 $Zn\ LMM$)，還有氧的主要訊號($O\ 1s$ 、 $O\ LMM$)，表示氧與鋅為薄膜主要成分，而其他溫度退火的 Survey 圖也有類似的結果。而 Multiplex 則是針對特定元素的特定殼層以較慢的掃描速率來進行掃描，而其中的 peak 可以用來計算出內含元素之比例，如圖 4-13 所示，是 ZnO 薄膜經 RTA600°C 退火後的 Multiplex 圖。本研究針對 $O\ 1s$ 的 Multiplex 圖來計算出內含元素之比例，由於氧本身具有多種形式之鍵結，因而其鍵結能也較複雜。在氧化鋅薄膜內，氧 $O\ 1s$ 主要有三種鍵結能位置組成，包含：

- (1) $O\ 1s$ (530.15 ± 0.15 eV)，歸因於 O^{2-} 離子與 Zn^{2+} 在六方晶排列上以閃鋅礦(wurtzite structure)鍵結的形式[54]。
- (2) $O\ 1s$ (531.25 ± 0.2 eV)，歸因於在氧化鋅基質(matrix)內由氧離子(O^{2-} ions)在氧不足區域(氧空孔缺陷， V_o)所造成的鍵結能[54、55]，或氧離子(O^{2-} ions)與鋁 Al^{3+} 形成的鍵結能。由於本實驗並未摻雜鋁，所以此鍵結能應是由氧空缺所形

成。

(3) O 1s (532.40 ± 0.15 eV)，歸因於在薄膜表面的氧斷鍵(loosely bound oxygen)與其他特定化合物進行鍵結(包含 -CO_3 ，吸附的水氣 H_2O 或吸附的氧氣 O_2)所造成的鍵結能[54]。

本文針對 ZnO 薄膜經 RTA600°C 退火後的 Multiplex 圖，進行 Gaussian fit，其結果如圖 4-14 所示。我們將不同溫度熱退火處理後的氧化鋅薄膜 O 1s 中的三種鍵結能之相對面積比例關係做成統計圖，如圖 4-15 所示。由圖可知，由氧空缺 V_o (O 1s 531.25 ± 0.2 eV)所造成的鍵結，在 O 1s 的 Multiplex 圖中所佔的相對面積比例，隨著熱退火處理溫度的增加從 15.969% 上升至 21.54%，而 O-Zn 所造成的鍵結則從 75.705% 下降至 69.441%。我們推論由於經過退火後的薄膜，有熔融再結晶的現象，在越高的溫度下其結晶鍵結反應越劇烈，所造成的空缺也就越多[56]；而其表面的鍵結能則沒有太大的變化。

4.2-4 PL 量測

我們藉由不同溫度($200^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$)在空氣下持溫一小時之熱退火處理，改善薄膜的發光特性，並探討其變化。改變不同溫度熱退火處理後，所得之 PL 量測如圖 4-16(RT $\sim 500^\circ\text{C}$)與圖 4-17($600 \sim 900^\circ\text{C}$)所示，從圖中可以發現在較低溫度下退火時($200 \sim 500^\circ\text{C}$)，隨著退火溫度上升其紫外光(375nm)特性光強度會隨之增強，到 500°C 時有最強之紫外光強度與些微綠光(460nm~600nm)的訊號；爾後隨著退火溫度($600 \sim 900^\circ\text{C}$)再上升，紫外光強度會下降，綠光強度則是隨之增加，至退火溫度達 900°C 時，紫外光訊號強度已相當微弱，而綠光強度則為最強。

此與 Y. G. Wang[57]等人以純鋅膜在空氣不同溫度下熱退火處理，有類似之結果，其研究結果顯示，在 410°C 下退火有最佳之紫外光強度，而隨著退火溫度再提高，紫外光強度會下降，可見光強度則是會上升，他們認為在超過鋅熔點 420°C 的溫度下退火，薄膜處於不穩定的液態(unstable liquid state)下進行熱氧化，因而產生較多的缺陷所導致。而在本實驗由於薄膜有熔融再結晶的現象發生，以 500°C 為分界點，在此溫度下退火，紫外光強度會增加，超過 500°C 時，薄膜開始出現熔融狀態，且隨著溫度上升會再結晶。根據前面 ESCA 的分析，在越高的溫度下其結晶鍵結反應越劇烈，所造成的空缺也就越多；與文獻上 K. Vanheusden[41]等人提出，綠光的發光中心與氧空缺(Oxygen vacancy)有關係，由其實驗結果得到，隨著退火溫度上升，氧空缺變多，綠光的強度則越強。本實驗的結果與此有相同的趨勢，因此推測氧化鋅的綠光特性光是受氧空缺所造成的發光中心所影響。而氧化鋅的紫外光特性光是由能帶與能帶的躍遷(band-to-band)所造成，與薄膜的 O-Zn 鍵結有關，因此當 O-Zn 鍵結比例下降，其強度也會隨之下降。

4.3 不同氣氛熱退火處理之影響

本文亦針對不同氣氛下進行熱退火處理，以探討不同氣氛退火下薄膜結構與組成成分變化對發光特性之影響。我們以上一節所得可見光最強之溫度 900°C，分別作氧氣氛(氧氣流量 30sccm/min)與真空氣氛(75mtorr)下熱退火處理，並與空氣作一比較。

4.3-1 薄膜表面結構

以 RTA900 作不同氣氛熱退火後其薄膜表面形貌如圖 4-18 所示，由圖中可知在含氧的氣氛下，有多餘的氧與鋅化合反應，晶粒成長較大，而氧氣氣氛下其含氧量又比空氣多，所以其晶粒成長最大。為了更進一步探討氧化鋅薄膜在不同氣氛下晶粒的成長機制，我們也作了氧氣氣與真空不同溫度(600~900)的退火處理，其表面形貌分別如圖 4-19(氧氣氣，600~900)與 4-20(真空，600~900)所示，發現在氧氣下退火與空氣下退火的情形類似，薄膜會有熔融再結晶的情況，而在真空下退火則無此一情況；因此推論在有含氧的氣氛下，薄膜內部的鋅原子會與氧再鍵結結晶，而真空下雖然薄膜表面也有熔融狀(真空 600)，但是在退火溫度超過鋅熔點後，因沒有多餘的氧與之再鍵結，故鋅可能因高溫而散逸，而由抽氣系統排出，而不會留在薄膜中，所以其晶粒的成長受到限制，晶粒成長緩慢。

4.3-2 薄膜結晶性分析

圖 4-21 為氧化鋅薄膜在 900°C 下作不同退火氣氛處理的 XRD 圖，退火氣氛分別為氧氣、空氣與真空。比較其 ZnO(002) 的繞射峰強度，強度依序是氧氣最強、空氣次之、真空最差，根據 Bachari 等人[50]的研究，氧缺乏會導致具較多結晶缺陷的非均質薄膜成長，而且薄膜裡的長程有序性也會減少，故在氧氣氣下退火，因為所含的氧濃度較高，使得氧跟鋅的結晶較佳，(002) 排向的繞射峰值也較高。而在真空中退火幾乎沒有含氧，造成沒有足夠的氧原子來跟鋅原子化合，所以結晶性差；空氣中退火的結晶性則居中，因空氣中退火還是有氧原子與鋅原子化合，但是

氧含量比氧氣中少卻比真空中多，結晶性亦在兩者之間。

4.3-3 薄膜化學組態分析

我們沿用上一節的方式針對 ZnO 薄膜經 RTA900°C 不同氣氛退火後的 O 1s Multiplex 圖作 Gaussian fit，並將其結果之相對面積比例關係做成統計圖，如圖 4-22 所示。圖中顯示，由氧空缺 V_o ($O\ 1s\ 531.25 \pm 0.2\text{eV}$) 所造成的鍵結，在 O 1s 的 Multiplex 圖中所佔的相對面積比例，以空氣最高、氧氣次之、真空最低；因為在有含氧的氣氛下退火，薄膜有熔融再結晶的現象，在高溫下其結晶鍵結反應越劇烈，容易造成空缺。而在氧氣氛下退火，雖然其薄膜也有熔融再結晶的現象，但因其氧含量較多，有較多的氧原子與鋅原子再化合，所以其空缺形成的情形較空氣少。在真空中氧含量極少，幾乎沒有氧原子與鋅原子化合，由其 SEM 表面觀測得知雖然薄膜表面也有熔融狀(真空 600°C)，因其沒有多餘的氧與鋅再鍵結，我們推測薄膜內部偏離化學計量多餘之鋅原子可能會因高溫而散逸，而由抽氣系統排出，而薄膜內部缺陷經由高溫退火而減少，因此其空缺比例也較少且 O-Zn 鍵結比例較高。

4.3-4 PL 量測

藉由不同退火氣氛來探討薄膜結構與組成成分變化對發光特性之影響，圖 4-23 所示為不同氣氛 900 热退火處理後氧化鋅薄膜之 PL 圖，可發現在氧氣下其紫外光特性光強度為最強，而在空氣中則有較佳之綠光強度。此一趨勢亦符合 ESCA 分析的狀況，再一次證實了發光特性受薄膜內部缺陷的影響。在氧氣下因為其氧含量較多，有較多的氧原子與鋅原子再化合，所以其空缺

形成的情形較空氣少，而 O-Zn 鍵結比例比空氣與真空高，所以有較佳的紫外光強度。而空氣如 ESCA 所討論，其空缺產生的情形較為嚴重，所以有較佳之綠光強度。而真空下退火其薄膜內部缺陷經由高溫退火而減少，只觀察到微弱的綠光訊號，而相對的 O-Zn 比例提高，所以紫外光強度比未退火薄膜的紫外光強度強。

4.4 不同持溫時間熱退火處理之影響

由於在空氣下 900°C 退火有最佳之綠光強度，且薄膜的表面結晶較完整，我們針對此退火條件改變不同退火時間，以觀察薄膜結晶晶粒成長狀況，及其對發光強度的影響。

4.4-1 薄膜表面結構

不同持溫時間(15-90mins)空氣氣氛熱退火處理後氧化鋅薄膜之 SEM 表面如圖 4-24 所示，我們觀察到薄膜表面結晶在退火 15 分鐘時就已相當的完整，不像 800 下退火一小時還有孔洞(見圖 4-7)，表示在 900 時才有較佳的結晶性，因此氧化鋅薄膜熔融後再結晶，其再結晶與溫度有較大的關係。而隨著退火的時間增加，能量的持續提供，其晶粒也會越大，表示其晶粒仍持續再成長，而到 60 分鐘時晶粒成長趨近於飽和。

4.4-2 薄膜結晶性分析

圖 4-25 為不同持溫時間(15-90mins)空氣氣氛熱退火處理後氧化鋅薄膜之 XRD 圖，其(002)繞射峰值會隨著退火時間的增加而有上升的趨勢，至 60 分鐘時達到最強，與 SEM 薄膜表面狀況

有相同的趨勢，退火時間增加其晶粒會持續成長，因此結晶性會提高。但是到了 90 分鐘時(002)繞射峰值反而下降，可能在高溫長時間下退火氧化鋅薄膜會有相轉變發生，但觀測 XRD 的分析，並沒有其他 ZnO 的晶相增強或新的氧化鋅相出現，故造成此現象的真正原因仍有待釐清。

4.4-3 PL 量測

不同持溫時間對發光特性之影響如圖 4-26 所示，由圖中可知隨著退火時間的提升其紫外光會下降，而綠光會上升，而到 45 分鐘時有最佳之綠光強度，而後再增長持溫時間，綠光強度反而會下降。其可能原因為在 15~45 分鐘下退火晶粒持續成長，而其內部空缺比例也就相對的增加，而到 60 分鐘時晶粒成長達到一飽和狀態，此後再持續的退火處理，其能量會使得薄膜內部的原子產生進一步之結晶排列，退火氣氛中的氧會填補氧空缺，使得氧空缺比例下降，因而綠光強度會下降，紫外光強度上升。

第五章 結論

本研究採用反應性射頻磁控濺鍍法在室溫下沈積 ZnO 薄膜於 SiO_2/Si 基板上，藉由改變不同熱退火處理條件如：溫度、氣氛與持溫時間，探討 ZnO 薄膜微結構、表面粗糙度與組成成分對其發光特性之影響。本研究結果歸納如下：

1. 使用反應性射頻濺鍍法來沈積氧化鋅薄膜，其初鍍膜即具有(002)優選排向。經過退火處理後，(002)之繞射峰值會增強，而在氧氣 900°C 下退火具有最佳的(002)優選排向。
2. 當退火溫度高於鋅的熔點，薄膜會有熔融而再結晶的情況發生，且隨著退火溫度的提升，氧與鋅的鍵結反應越劇烈，造成較多的空缺。
3. 在不同氣氛下退火，薄膜晶粒會有不同的成長機制，在含有氧的氣氛下，薄膜會有熔融再結晶的情況，在劇烈的鍵結反應下造成薄膜內部易有缺陷的形成；而在不含氧的氣氛下退火，鋅原子則會散逸。
4. 由 PL 與 ESCA 分析得知，氧化鋅薄膜之綠光特性與薄膜內部的氧空缺有關，因此推測氧化鋅的綠光特性光是受氧空缺所造成的發光中心所影響；而在空氣 900°C 下退火，具有最佳之綠光特性。
5. 持溫時間長短也會對氧化鋅薄膜發光特性造成影響，在空氣 900°C 持溫 45mins 下退火具有最佳之綠光強度。

而在未來本研究相關之研究方向，可嘗試摻雜其他活化劑使其發光效率增強或形成不同之特性光。此外，更可朝向將氧化鋅薄膜製作成 EL 等元件方面進行研究，使其實用性更廣。

參考文獻

- [1] 林高照、陳國基、鄭晃忠，“場發射顯示器技術介紹”，電子月刊，2002 年 8 月，頁 134-144。
- [2] Yoshimasa A.Ono, “Electroluminescent displays: Chap. 5 Materials Requirements”, (1995) 61-69, 121-139.
- [3] 鄧朝勇、王永生、楊勝，”新材料月刊”，2002 年九月。
- [4] W. A.Barrow, R. C. Cooyert, C. N. King, SID'84 Digest (1984) 249.W
- [5] W. A. Barrow, R. C. Coover, E Dickey, C. N. King, C. Laakso, S. S. Sun, R. T. Tuenge, R. Wentross, J Kane, SID'93 Digest (1993) 761.
- [6] S. S. Sun, “A new blue emitting TFEL phosphor: SrS:Cu”, Display 19 (1999) 145.
- [7] B. Andress, Z. Phys. 170 (1962) 1.
- [8] J. Wang, G. Du, Y. Zhang, B. Zhao, X. Yang and D. Liu, “Luminescence properties of ZnO films annealed in growth ambient and oxygen”, J. Crystal Growth, 263 (2004) 269-272.
- [9] K. H. Yoon and J. Y. Cho, “Photoluminescence characteristics of zinc oxide thin films prepared by spray pyrolysis technique,” Mater. Res. Bull., vol. 35, pp. 39-46, 2000.
- [10] Z. Fu, B. Lin and J. Zu, “Photoluminescence and structure of ZnO films deposited on Si substrates by metal-organic chemical vapor deposition,” Thin Solid Films, vol. 402, pp. 302-306, 2002.
- [11] J. Ye, S. Gu, S. Zhu, T. Chen, L. Hu, F. Qin, R. Zhang, Y. Shi

- and Y. Zheng, “The growth and annealing of single crystalline ZnO films by low-pressure MOCVD,” J. Crystal Growth, vol. 243, pp. 151-156, 2002.
- [12] Y. Nakanishi, A. Miyake, H. Kominami, T. Aoki, Y. Hatanaka and G. Shimaoka, “Preparation of ZnO thin films for high-resolution field emission display by electron beam evaporation,” Appl. Surf. Sci., vol. 142, pp. 233-236, 1999.
- [13] X. H. Li, A. P. Huang, M. K. Zhu, Sh. L. Xu, J. Chen, H. Wang, B. Wang, B. Wang and H. Yan, “Influence of substrate temperature on the orientation and optical properties of sputtered ZnO films,” Mater. Lett., vol. 75, pp. 4655-4659, 2003.
- [14] W. Water and S. Y. Chu, “Physical and structural properties of ZnO sputtered films,” Mater. Lett., vol. 55, pp. 67-72, 2002.
- [15] S. H. Bae, S. Y. Lee, H. Y. Kim and S. Im, “Effects of post-annealing treatment on the light emission properties of ZnO thin films on Si,” Opt. Mater., vol. 17, pp. 327-330, 2001.
- [16] Y. G. Wang, S. P. Lau, X. H. Zhang, H. W. Lee, S. F. Yu, B. K. Tay and H. H. Hng, “Evolution of visible luminescence in ZnO by thermal oxidation of zinc films,” Chem. Phys. Lett., vol. 375, pp. 113-118, 2003.
- [17] K. Sakurai, M. Kanehiro, K. Nakahara, T. Tanabe and S. Fujita, “Effects of oxygen plasma condition on MBE growth of ZnO,” J. Crystal Growth, vol. 209, pp. 522-525, 2000.
- [18] D. G. Baik and S. M. Cho, “Application of sol-gel films for ZnO/n-Si junction solar cells,” Thin Solid films, vol. 354, pp. 227-231, 1999.

- [19] T. Inoguchi, M. Takede, Y. Kakihara, Y. Nakata and M. Yoshida, Digest of 1974 SID International Symposium, (1974) 84.
- [20] 趙中興，田志豪(編譯)，“顯示器原理與技術”，全華科技圖書股份有限公司，1998年11月。
- [21] Y. A. Ono, in Encyclopedia of Applied Physics, Vol. 5, ed. G. L. Trigg (VCH Publishers, Inc., American Institute of Physics, Weinheim and New Youk, 1993) p.295.
- [22] 蔡淑卿，“ZnO 與 ZnS 摻錳螢光薄膜之發光性質研究”，國立成功大學材料科學及工程研究所碩士論文，(2004)。
- [23] W. Tang, D. C. Cameron, “Electroluminescent zinc sulphide devices produced by sol-gel processing”, Thin Solid Films 280, (1996) 221-226.
- [24] 施敏(原著)，黃調元(譯)，“半導體元件物理與製作技術”，國立交通大學出版社，2002年9月。
- [25] 黃渝晨，“硫化鋅共摻雜銅、錳之發光特性研究”，逢甲大學化學工程學系碩士論文，(2003)。
- [26] 楊素華，“場放射顯示器之螢光技術”，Displays，2003年八月。
- [27] S. Y. Chu, W. Water and J. T. Liaw, “Influence of postdeposition annealing on the properties of ZnO films prepared by RF magnetron sputtering,” J. Eur. Cera. Soc., vol. 23, pp. 1593-1598, 2003.
- [28] 水瑞鏞，“氧化鋅薄膜特性及其在通訊元件與液體感測器上之應用”，國立成功大學電機工程學系博士論文，(2002)。
- [29] P. Nunes, D. Costa, E. Fortunato and R. Martins, “Performances presented by zinc oxide thin films deposited

- by r.f. magnetron sputtering,” Vacuum, vol. 64, pp. 293-297, 2002.
- [30] S. Tuzemen, G. Xiong, J. Wilkinson, B. Mischuck, K. B. Ucer and R. T. Williams, “Production and properties of p-n junctions in reactively sputtered ZnO,” Physica B, vol. 308-310, pp. 1197-1200, 2001.
- [31] Y. Igasaki and H. Saito, “The effects of Zinc diffusionon the electrical and optical properties of ZnO:Al films prepared by RF reactive sputtering,” Thin Solid Films, vol. 199, pp. 223-230, 1991.
- [32] M.T. Young and S.D. Keun, “Effects of rapid thermal annealing on the morphology and electrical properties of ZnO/In Films,” Thin Solid Films, vol. 410, pp. 8-13, 2002.
- [33] 王敬龍，“以溶膠-凝膠法製備 ITO 薄膜之製程研究”，國立成功大學材料科學及工程研究所碩士論文，(1996)。
- [34] 許國銓，“科技玻璃-高性能透明導電膜玻璃”，材料與社會，1993 年，84 期。
- [35] C. C. Lin, C. S. Hsiao, S. Y. Chen and S. Y. Cheng, “Ultraviolet emission in ZnO films controlled by point defects,” J. Electrochem. Soc., vol. 151(5), pp. G282-G288, 2004.
- [36] Z. Fang, Y. Wang, X. Peng, X. Liu and C. Zhen, “Structural and optical properties of ZnO films grown on the AAO templates,” Mater. Lett., vol. 57, pp. 4187-4190, 2003.
- [37] 甘炯耀，“ZnO 之薄膜製備與發光性質研究”，國立清華大學材料科學工程學系碩士論文，(2001)。
- [38] H. S. Kang, J. S. Kang, S. S. Pang, E. S. Shim and S. Y. Lee, “Variation of light emitting properties of ZnO thin films

- depending on post-annealing temperature," Mater. Sci. Eng. B, vol. 102, pp. 313-316, 2003.
- [39] B. Lin, Z. Fu, Y. Jia and G. Liao, "Defect photoluminescence of undoping ZnO films and its dependence on annealing conditions," J. Electrochem. Soc., vol. 148(3), pp. G110-G113, 2001.
- [40] S. H. Bae, S. Y. Lee, H. Y. Kim and S. Im, "Comparison of the optical properties of ZnO thin films grown on various substrates by pulsed laser deposition," Appl. Surf. Sci., vol. 168, pp. 332-334, 2000.
- [41] K. Vanheusden, W. L. Warren, C. H. Seager, D. R. Tallant and J. A. Voigt, "Mechanisms behind green photoluminescence in ZnO phosphor powders," J. Appl. Phys., vol. 79(10), pp. 7983-7990, 1996.
- [42] W. Li, D. Mao, F. Zhang, X. Wang, X. Liu, S. Zou, Y. Zhu, Q. Li and J. Xu, "Characteristics of ZnO:Zn phosphor thin films by post-deposition annealing," Nucl. Instr. and Meth. B, vol. 169, pp. 59-63, 2000.
- [43] E. G. Bylander, "Surface effects on the low-energy cathodoluminescence of zinc oxide," J. Appl. Phys., vol. 49(3), pp. 1188-1195, 1978.
- [44] 林素霞, “氧化鋅薄膜的特性改良及應用之研究”, 國立成功大學材料科學及工程研究所博士論文, (2003)。
- [45] E. Burstein, "Anomalous optical absorption limit in InSb," Phys. Rev., vol. 93, pp. 632-633, 1954.
- [46] T. S. Moss, "The interpretation of the properties of Indium Antimonide," Phys. Soc. London Sect. B, vol. 67 ,pp. 775-782, 1954.

- [47] 莊達人，“VLSI 製造技術”，高立圖書股份有限公司，1995年。
- [48] J. A. Thornton, “Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings,” *J. Vac. Sci. Technol.*, vol. 11, pp. 666-698, 1974.
- [49] R. W. Berry, P. M. Hall and M. T. Harris, “Thin Film Technology,” 1980, pp.201.
- [50] F. Shinoki and A. Itoh, “Mechanism of rf reactive sputtering,” *J. Appl. Phys.*, vol. 46, pp. 3381, 1975.
- [51] H. L. Hartnagel, A. L. Dawar, A. K. Jain and C. Jagadish, “2.7.3 ZnO sputtering”, *Semiconducting Transparent Thin Films*, Institute of Physics Publishing Bristol and Philadelphoa, 116-122.
- [52] Kiyotaka Wasa and Shigeru Hayakawa, “Handbook of sputter deposition technology : Chap 5 Deposition of Compound thin films”, Noyes, U.S.A. (1992) 123-146.
- [53] E. M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor and M. Jacquet, “Structural and optical properties of sputtered ZnO films”, *Thin Solid Films*, vol. 348, pp. 165, 1999.
- [54] M. Chen et al., “X-ray photoelectron spectroscopy and auger electron spectroscopy studies of Al-doped ZnO films” *Applied Surface Science*, 158 (2000) 134-140.
- [55] S. H. Jeong, J. H Boo, “Influence of target-to-substrate distance on the properties of AZO films grown by RF magnetron sputtering *Thin Solid Films*”, 447-448 (2004) 105-110.
- [56] Donald R. Askeland(原著), 蔡丕椿、蔡明雄、陳文照、廖

金喜(編譯),“材料科學與工程”,全華科技圖書股份有限公司,第三版。

- [57] Y. G. Wang, S. P. Lau, “Photoluminescence study of ZnO films prepared by thermal oxidation of Zn metallic films in air”, J. Appl. Phys. vol. 94, pp. 354-358, 2003

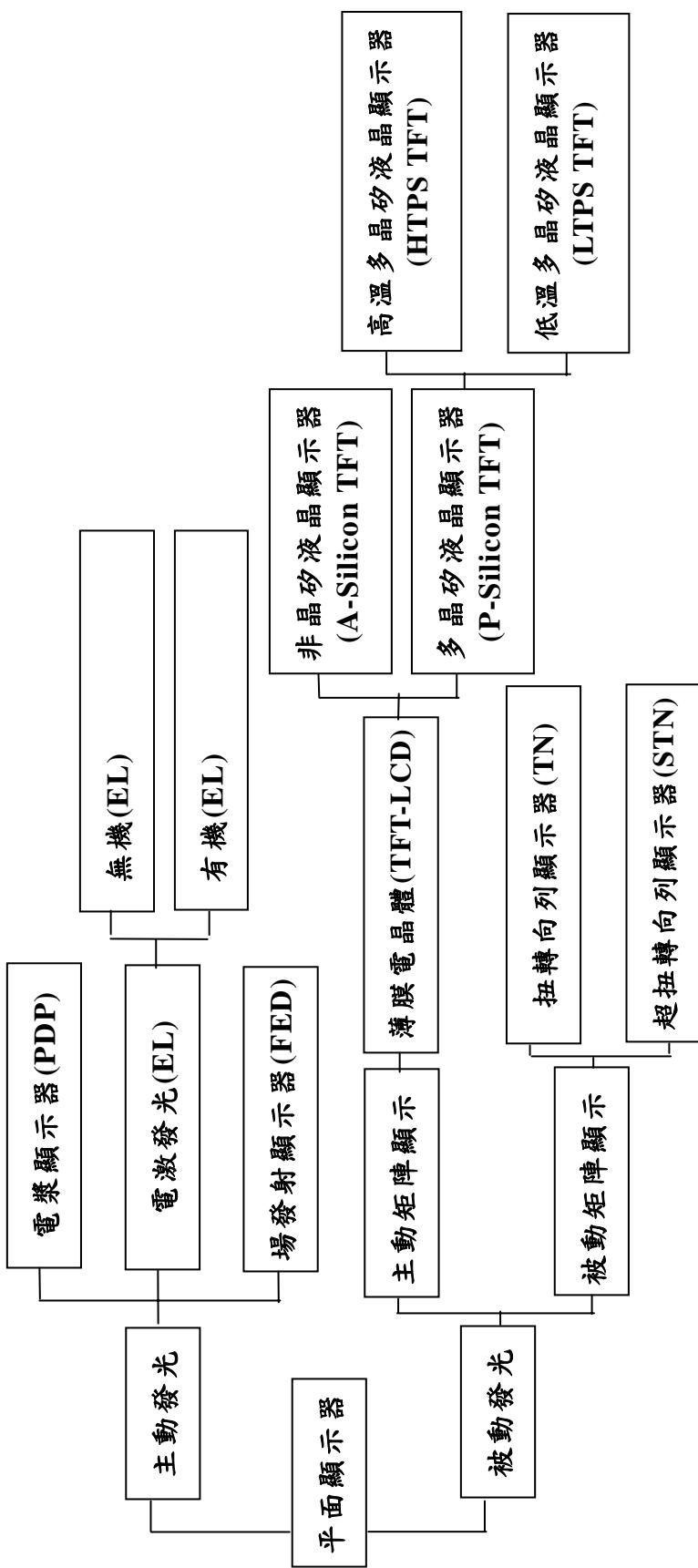


圖 1-1 平面顯示器種類

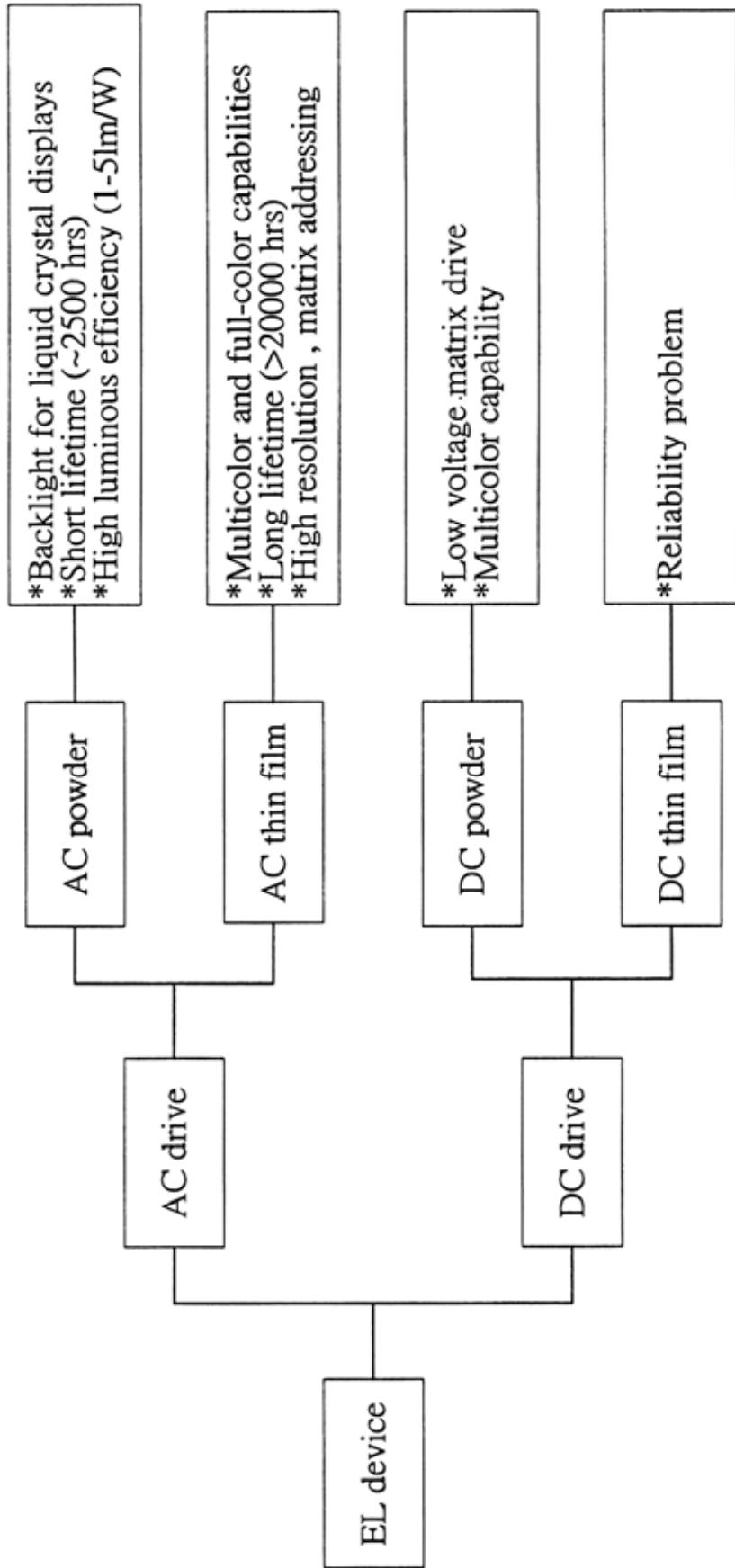


圖 1-2 EL 元件的種類及特性

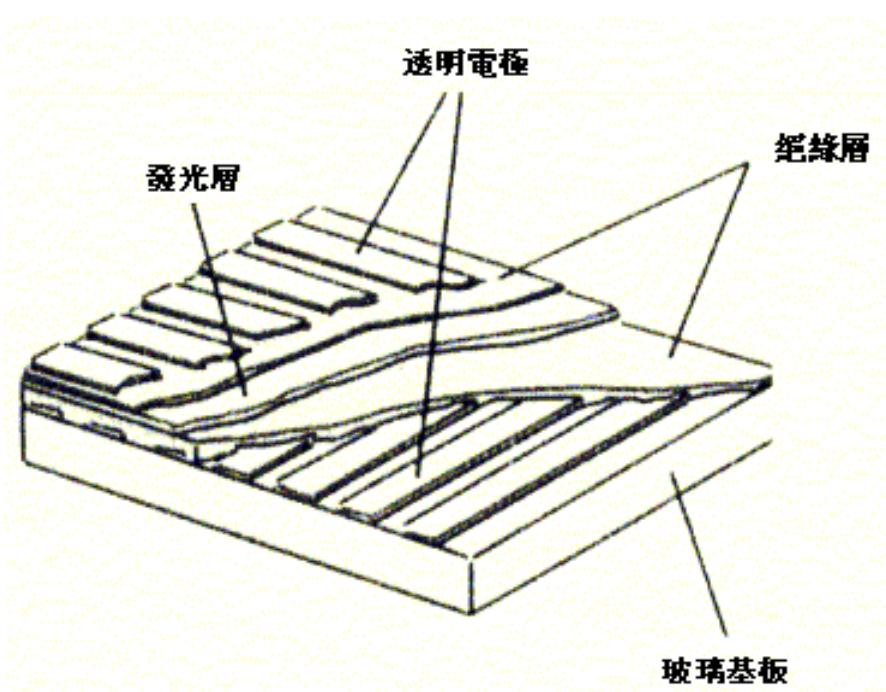


圖 2-1 薄膜型 EL 元件的基本構造圖

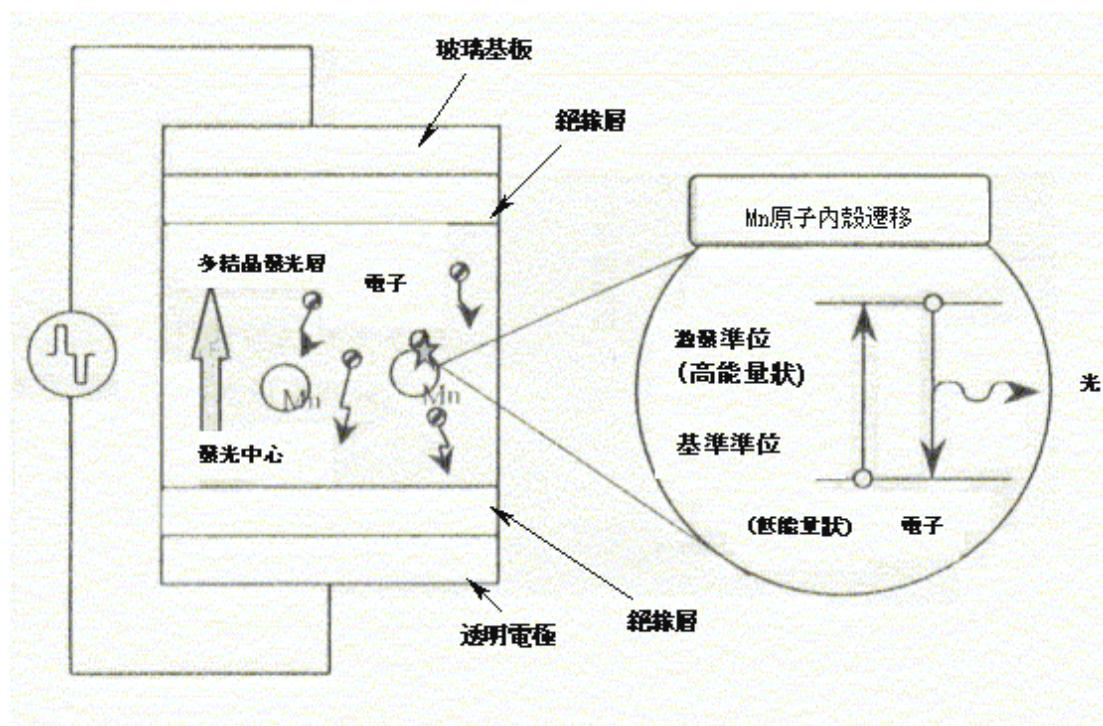


圖 2-2 EL 元件的發光原理

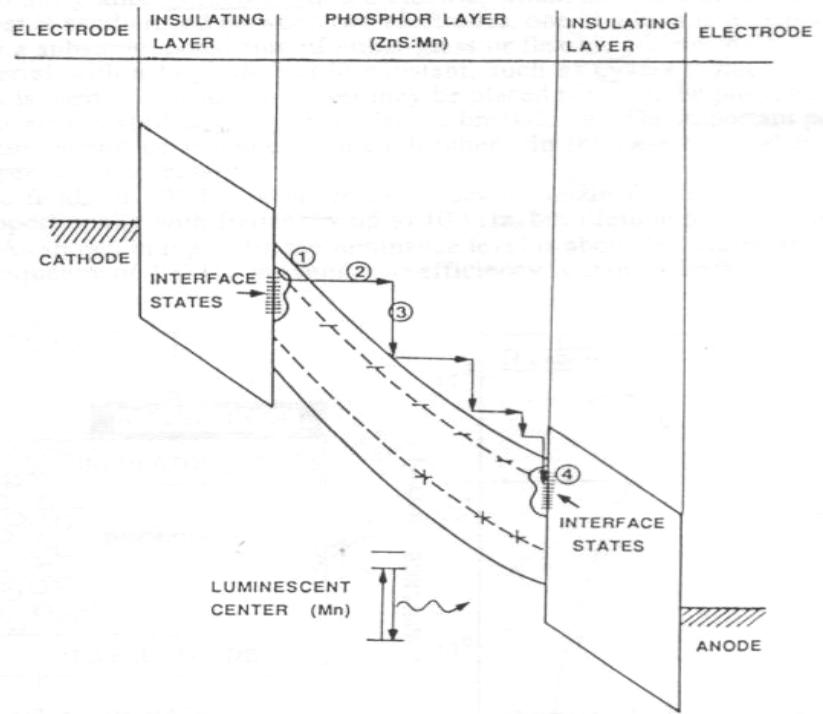


圖 2-3 EL 元件加偏壓時電子撞擊激發之能帶圖

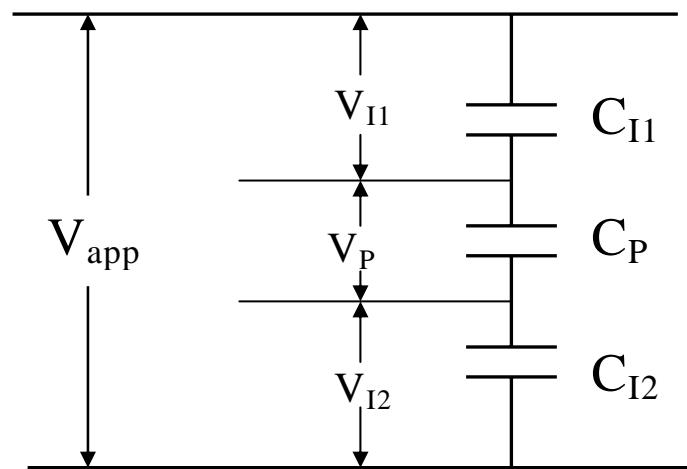


圖 2-4 雙絕緣層 EL 元件之等效電路

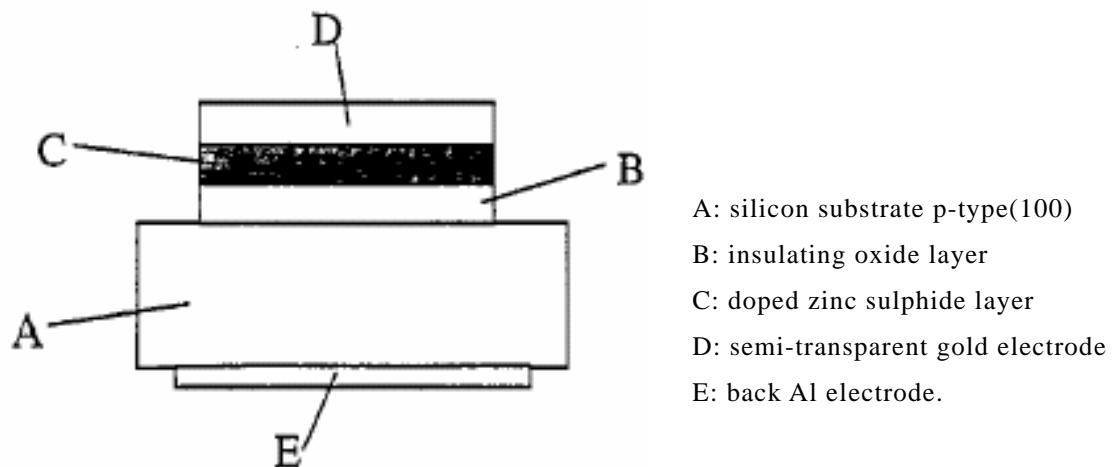


圖 2-5 以矽做為基板之 EL 元件

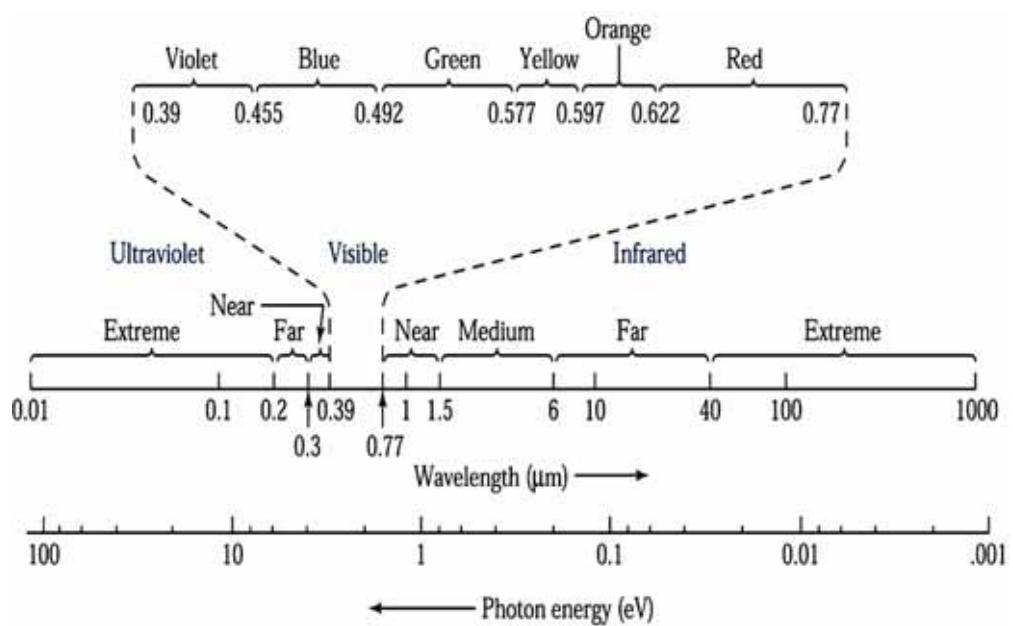


圖 2-6 由紫外光區至紅外光區的電磁光譜

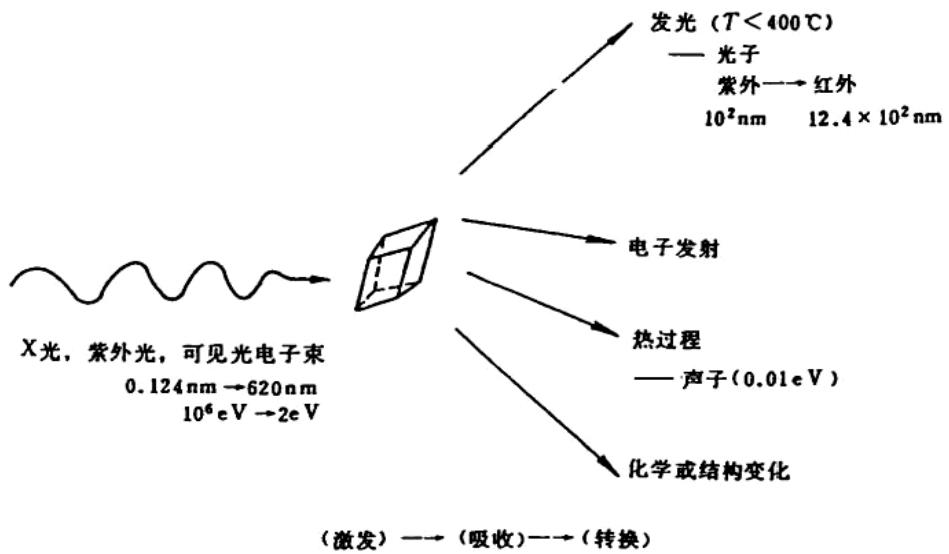


圖 2-7 激發能在發光材料中的吸收與轉換

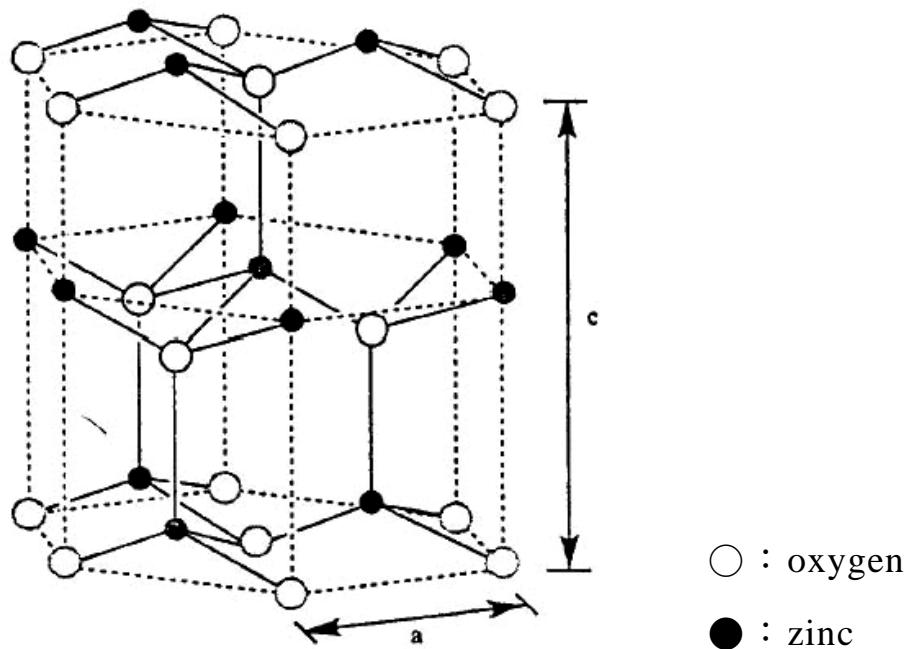


圖 2-8 氧化鋅(ZnO)結構

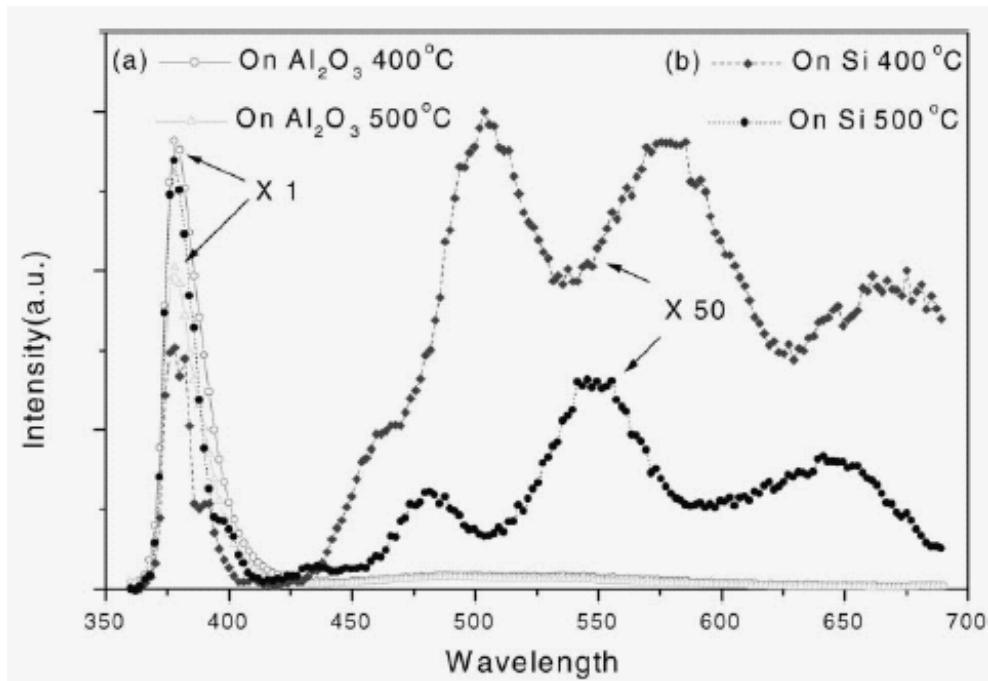


圖 2-9 在固定壓力 350m torr 下，以脈衝雷射沈積在兩種不同基板上的 ZnO 所量測到的 PL 光譜，(a) (001) 之 sapphire，(b) (100) 之 p-type 的 Si[40]

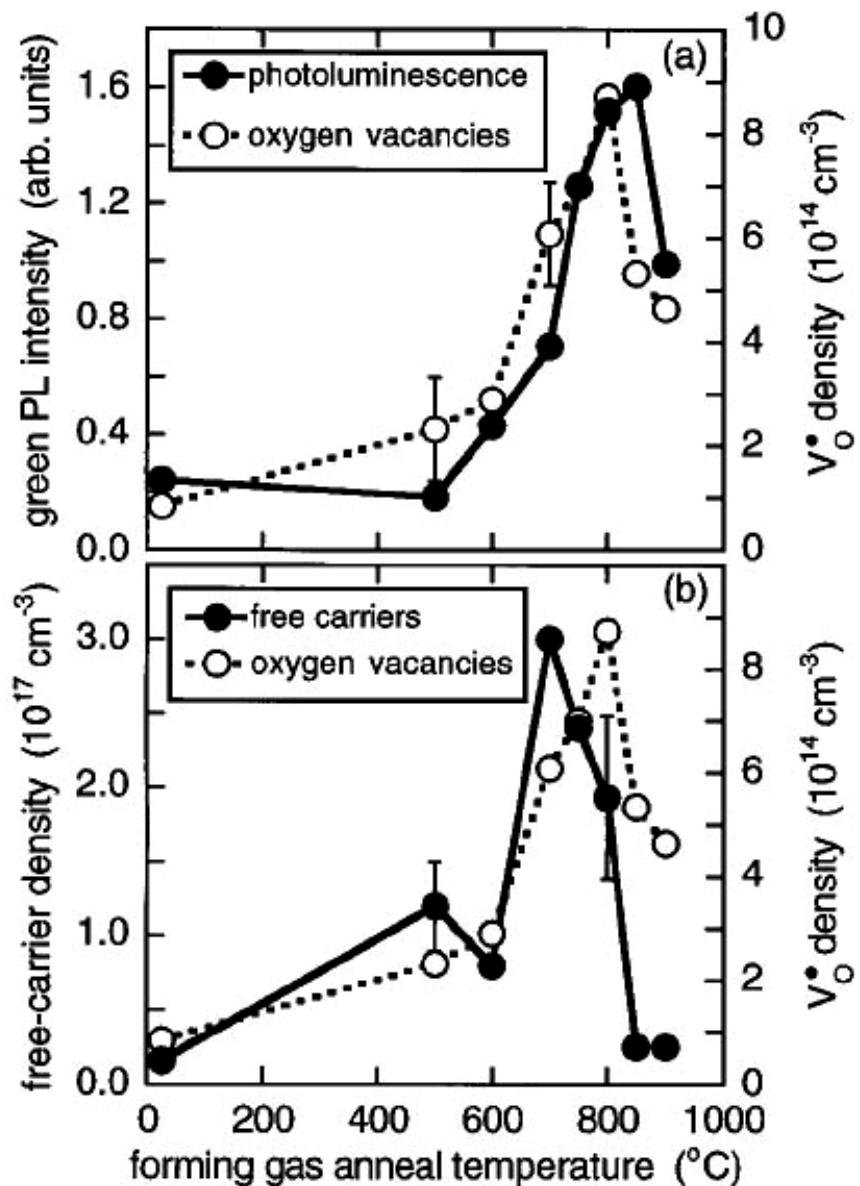


圖 2-10 自由載子濃度、氧空缺及綠光 PL 隨著不同退火溫度的變化情形[41]

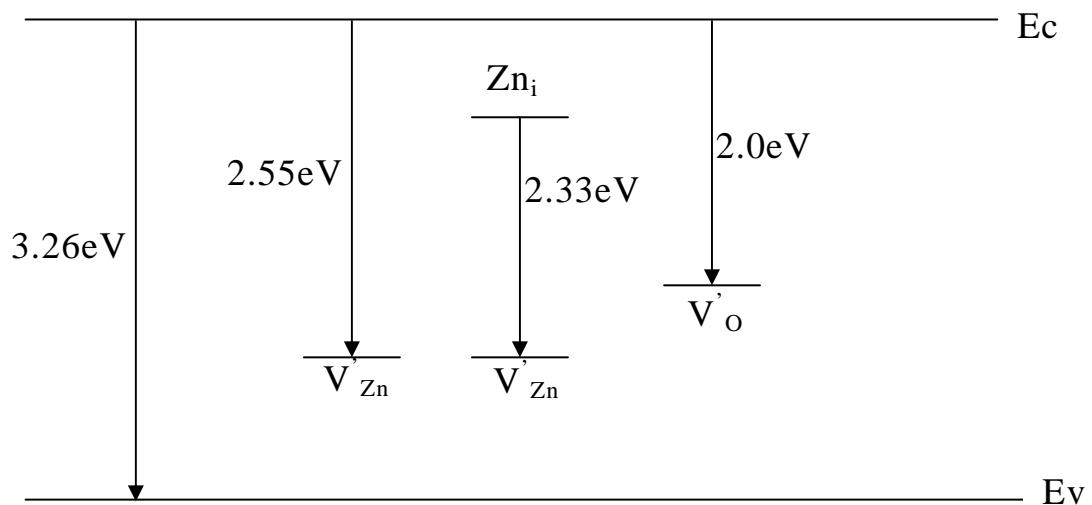


圖 2-11 E. G. Bylandern 所提出氧化鋅之缺陷能階圖[43]

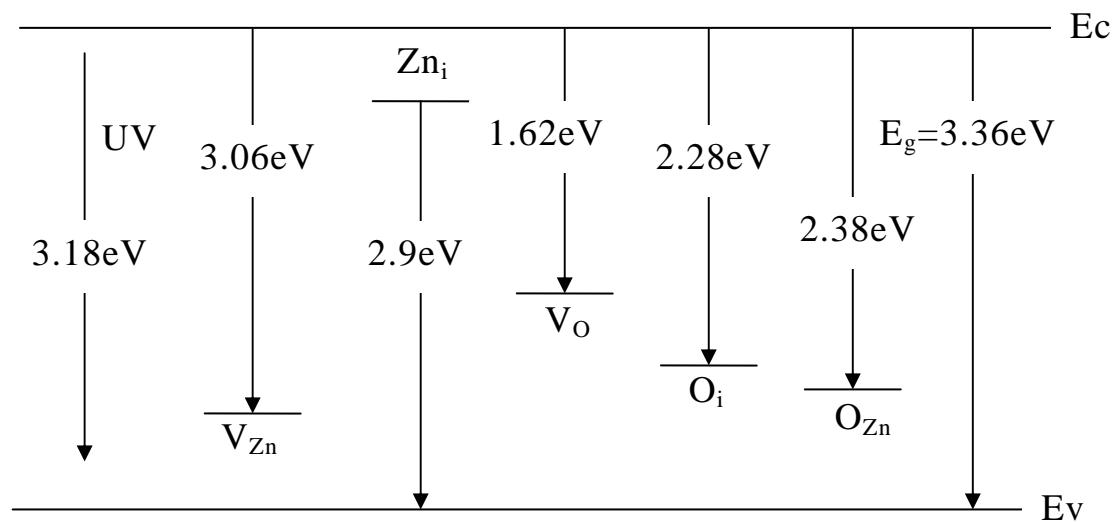


圖 2-12 B. Lin 所提出氧化鋅之缺陷能階圖[39]

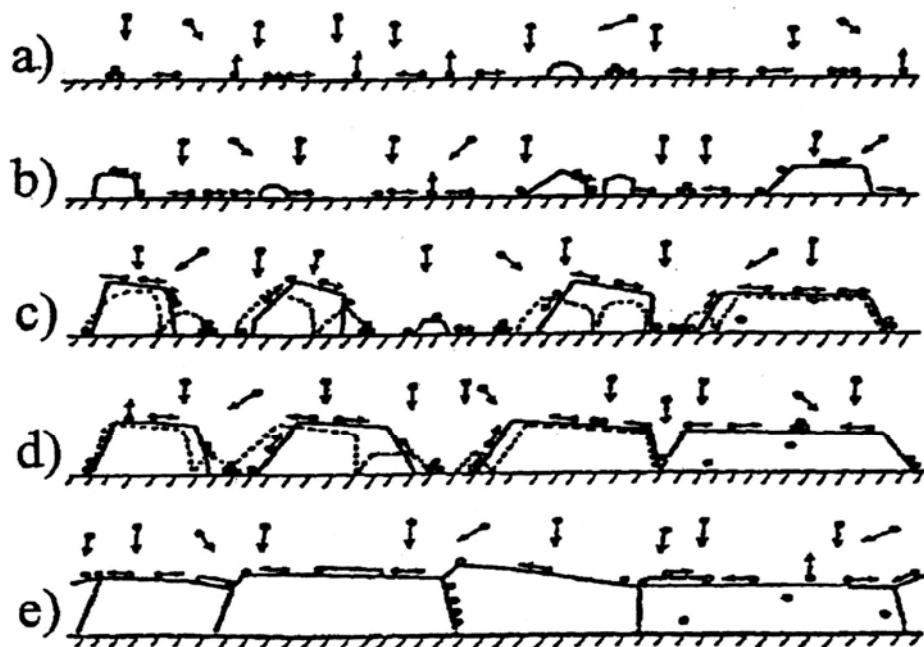


圖 2-13 薄膜沈積步驟，(a)成核、(b)晶粒成長、(c)晶粒聚結、(d)縫道填補、(e)薄膜的沈積

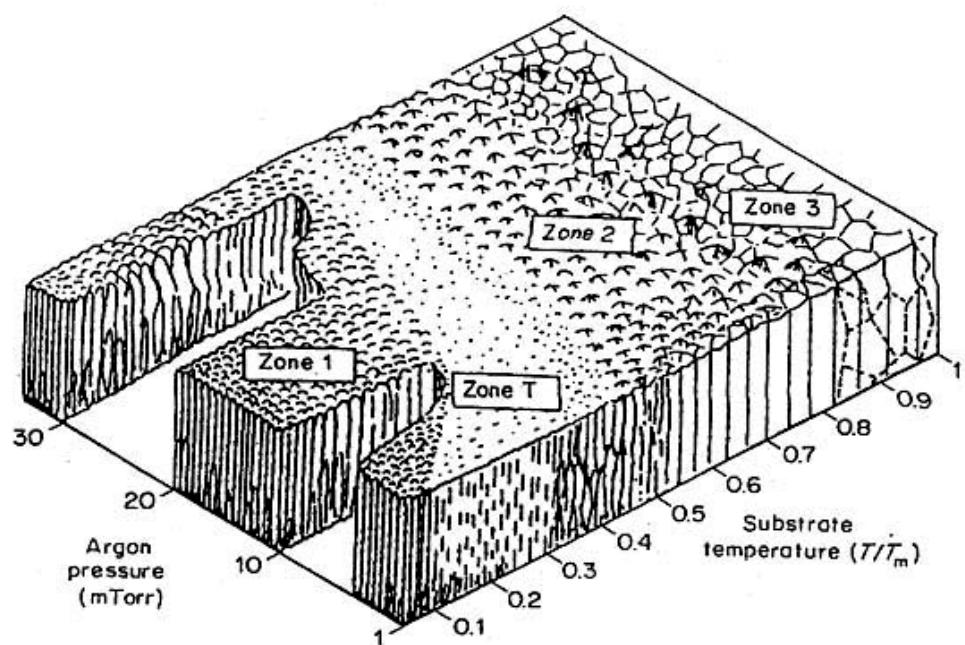


圖 2-14 滅鍍參數對沈積薄膜之影響

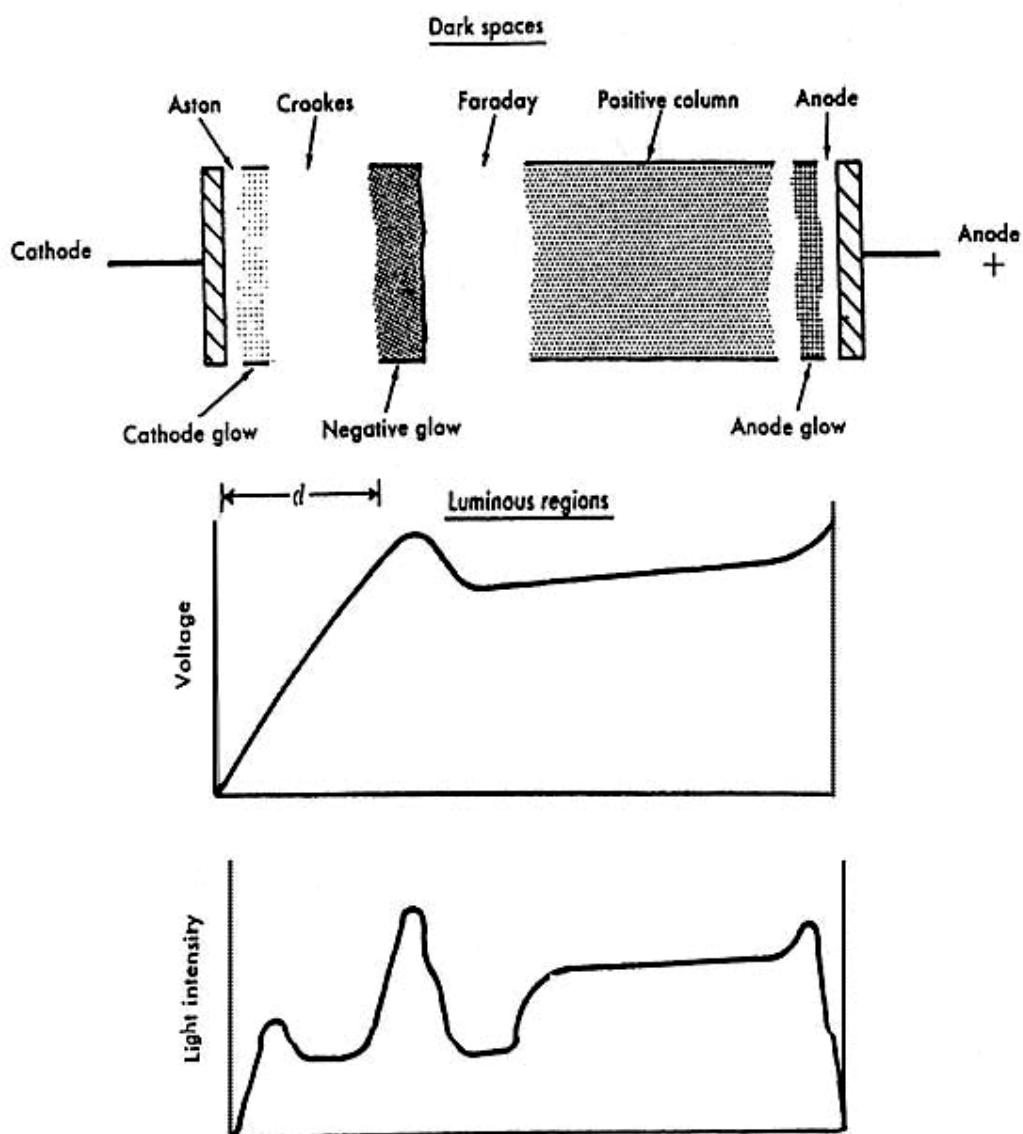


圖 2-15 直流輝光放電結構與電位分佈圖

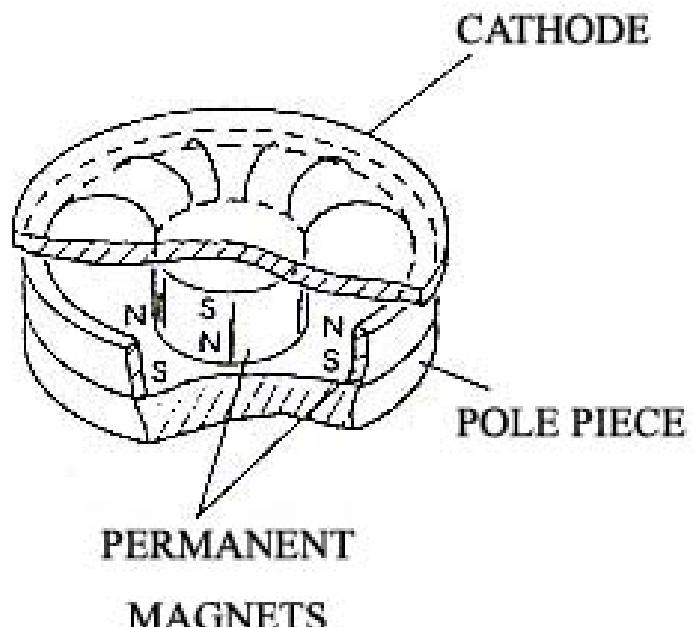


圖 2-16 平面型圓形磁控之結構圖

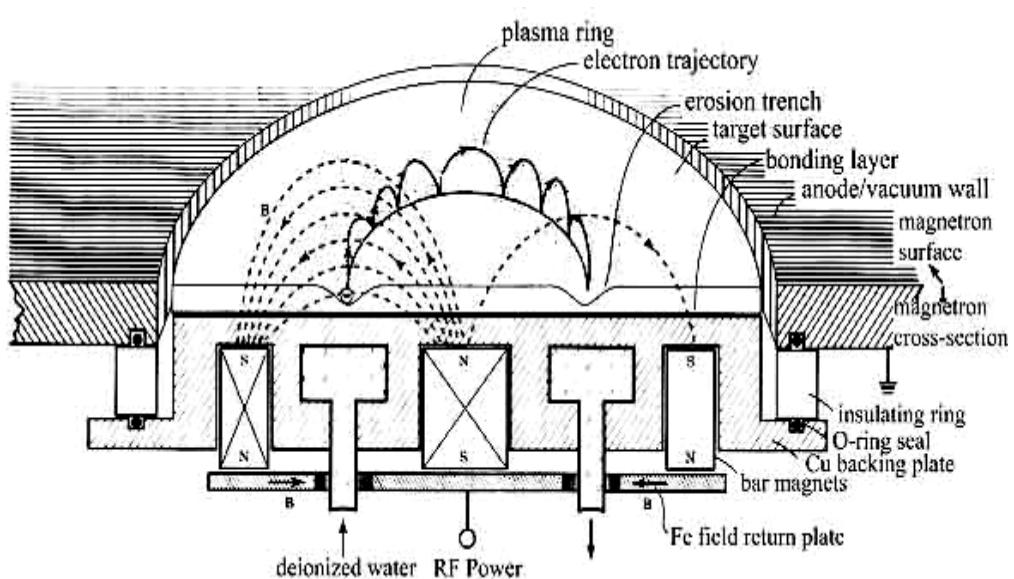


圖 2-17 平面磁控結構及電子運動路徑

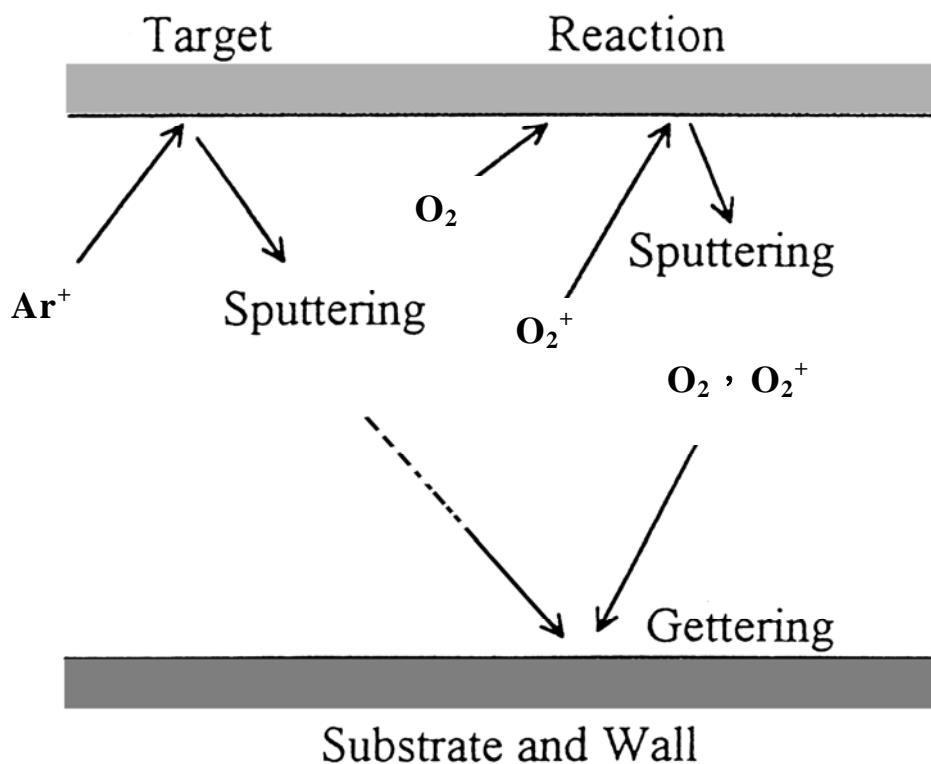


圖 2-18 反應性濺射之模型

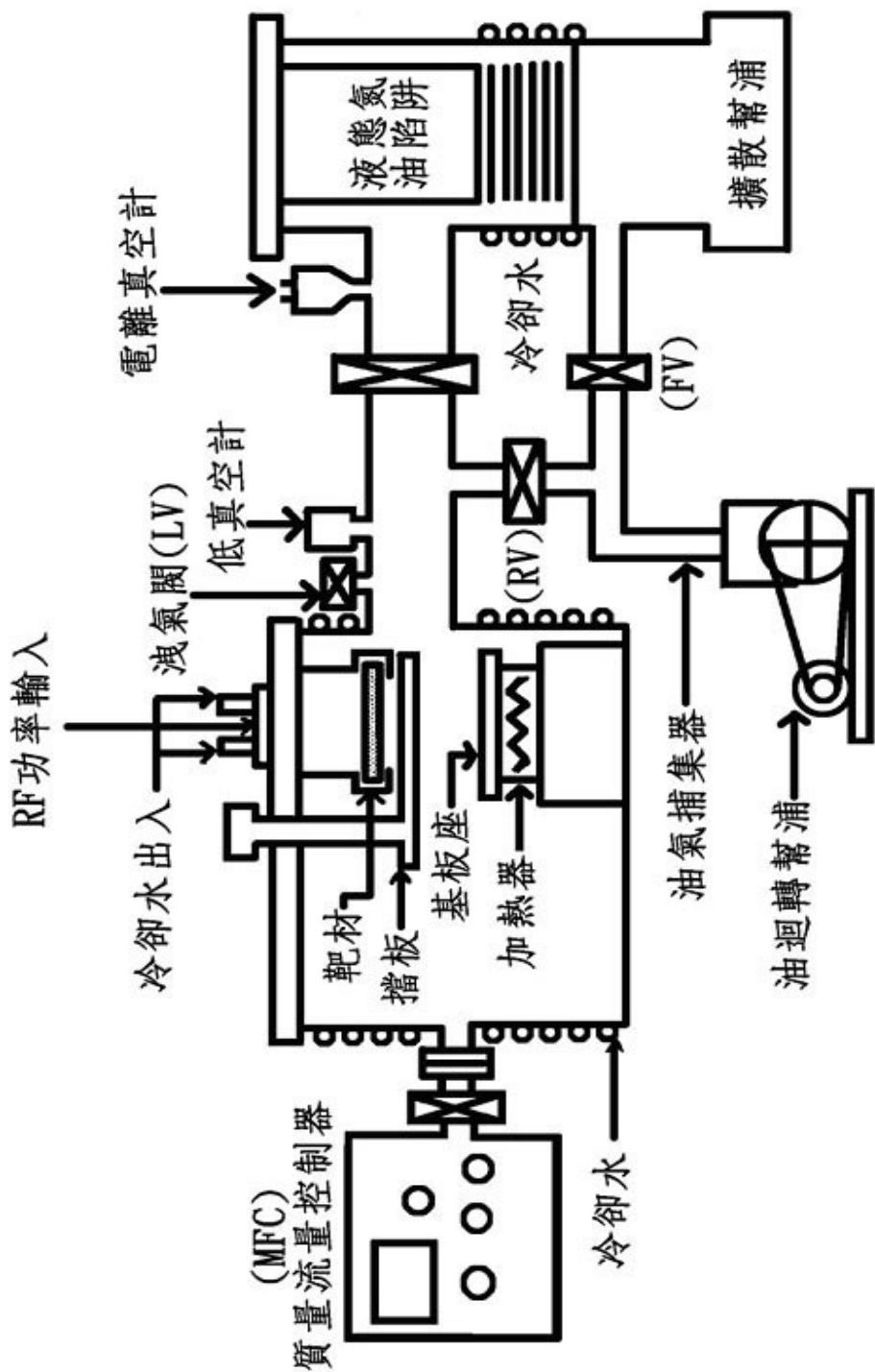


圖 3-1 射頻磁控濺鍍系統構造圖

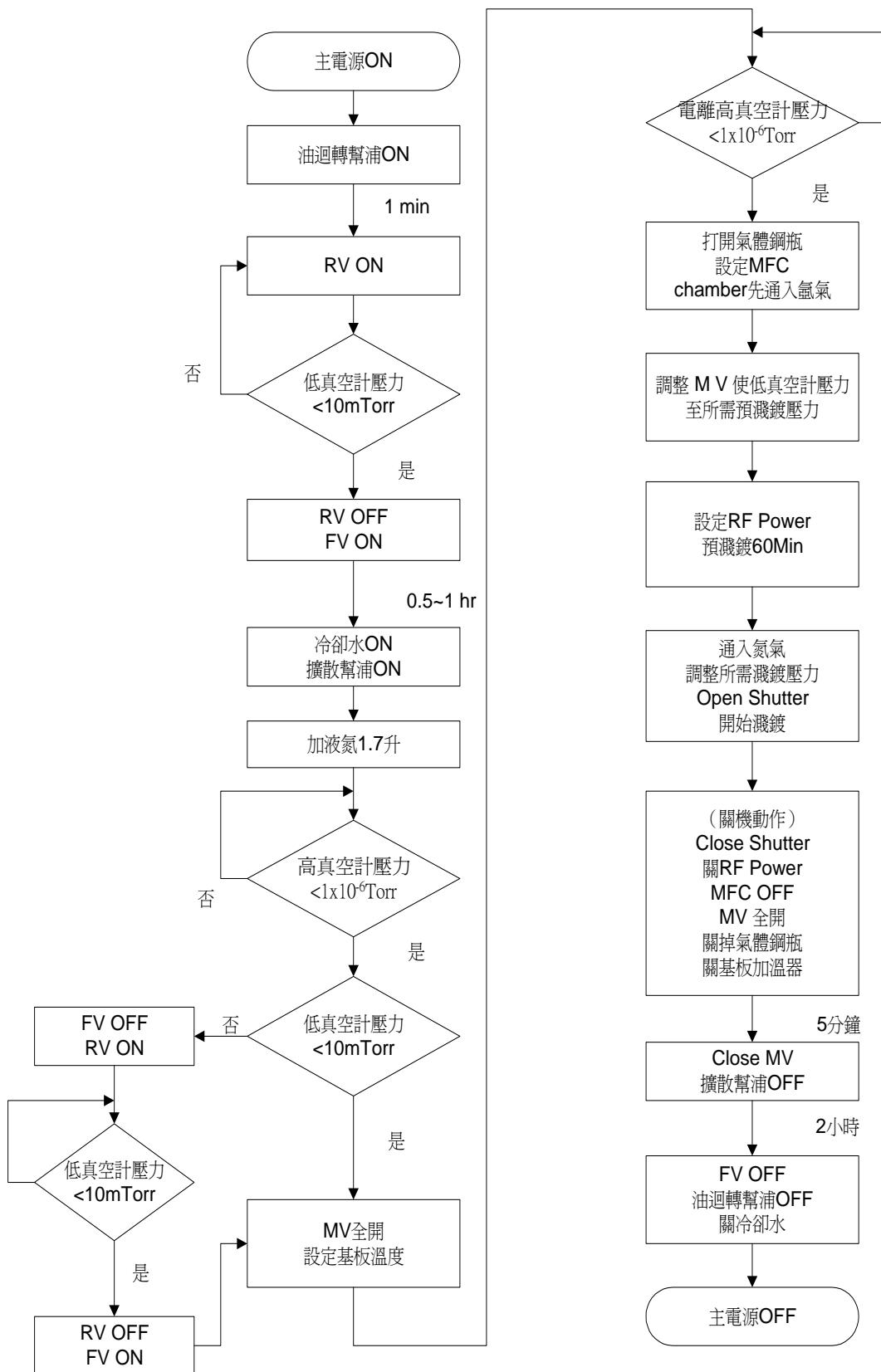


圖 3-2 射頻磁控濺鍍系統操作之流程圖

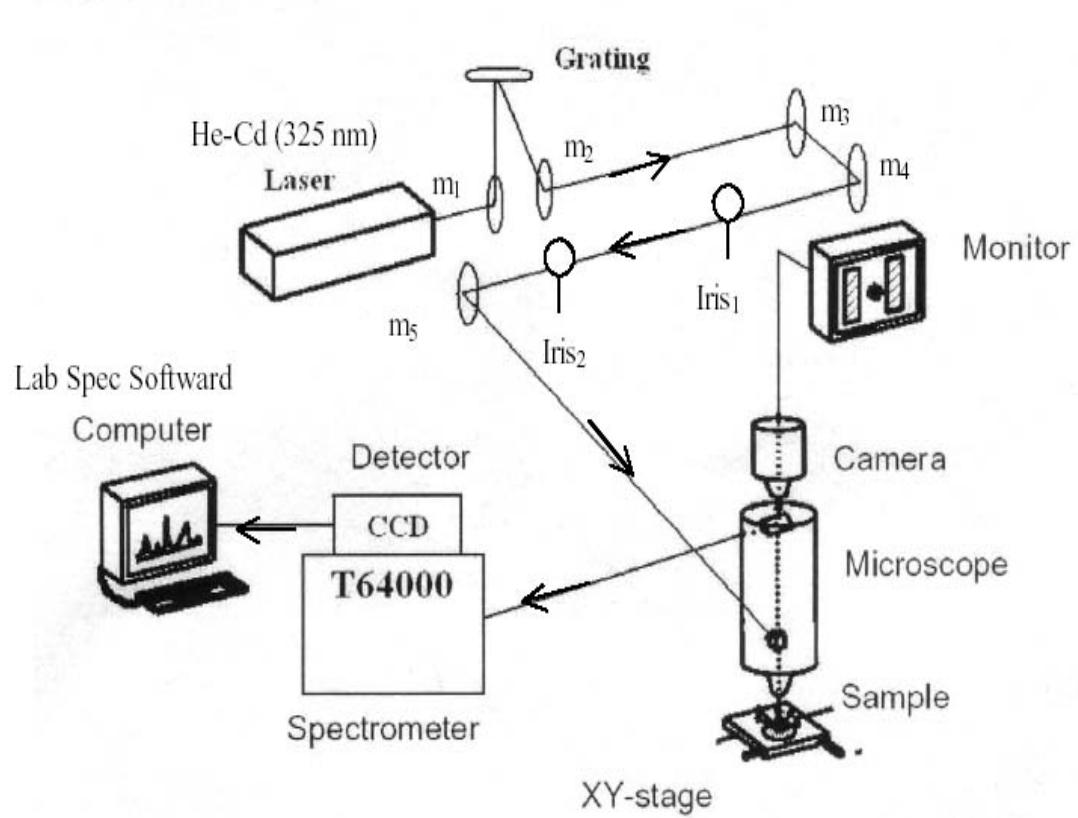


圖 3-3 光致螢光光譜實驗系統

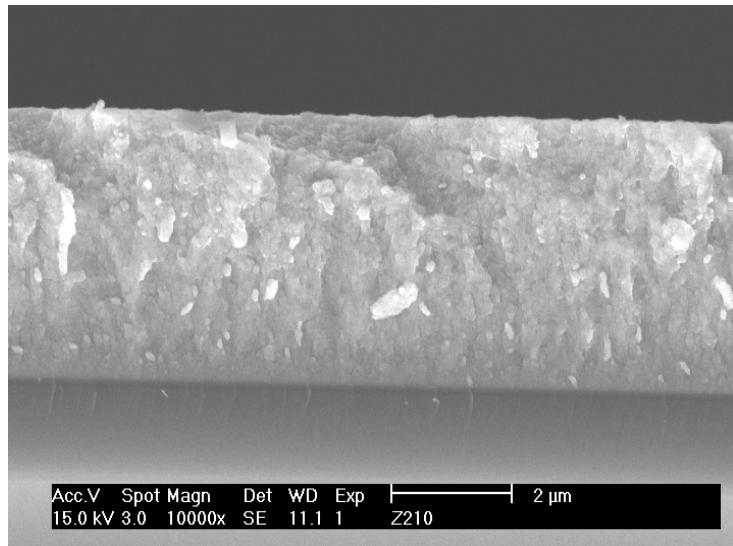


圖 4-1 室溫下沈積氧化鋅一小時之 SEM 剖面圖

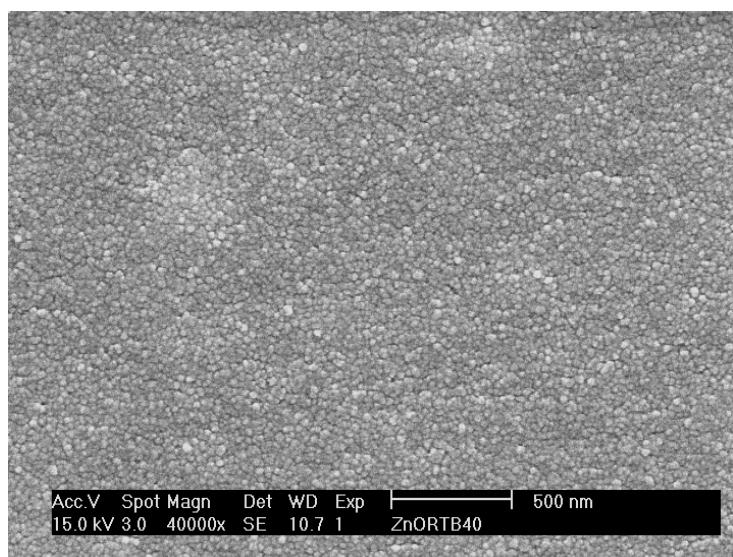
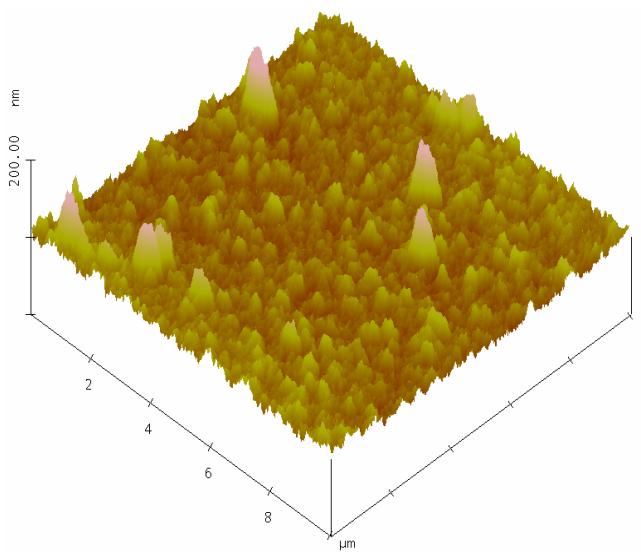


圖 4-2 室溫下沈積氧化鋅一小時之 SEM 表面圖



Roughness=8.321nm

圖 4-3 室溫下沈積氧化鋅薄膜之 AFM 之 3D 圖

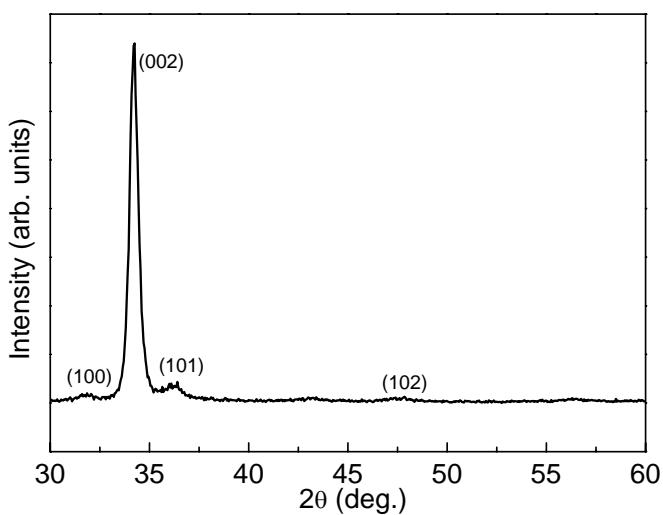


圖 4-4 室溫下沈積氧化鋅薄膜之 XRD 圖

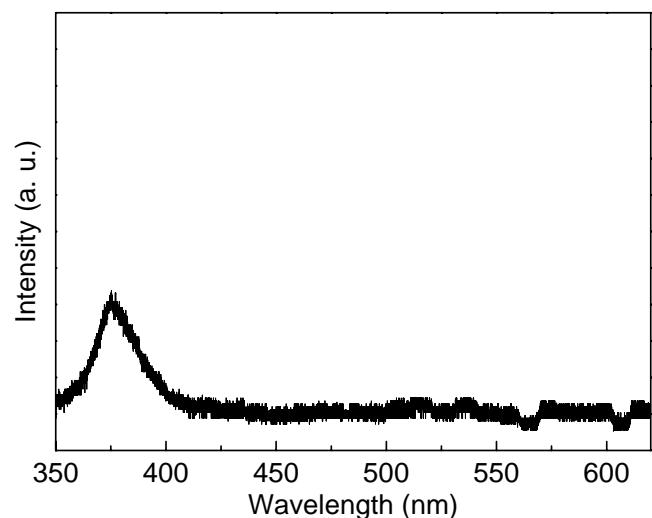


圖 4-5 室溫下沈積氧化鋅薄膜之 PL 圖

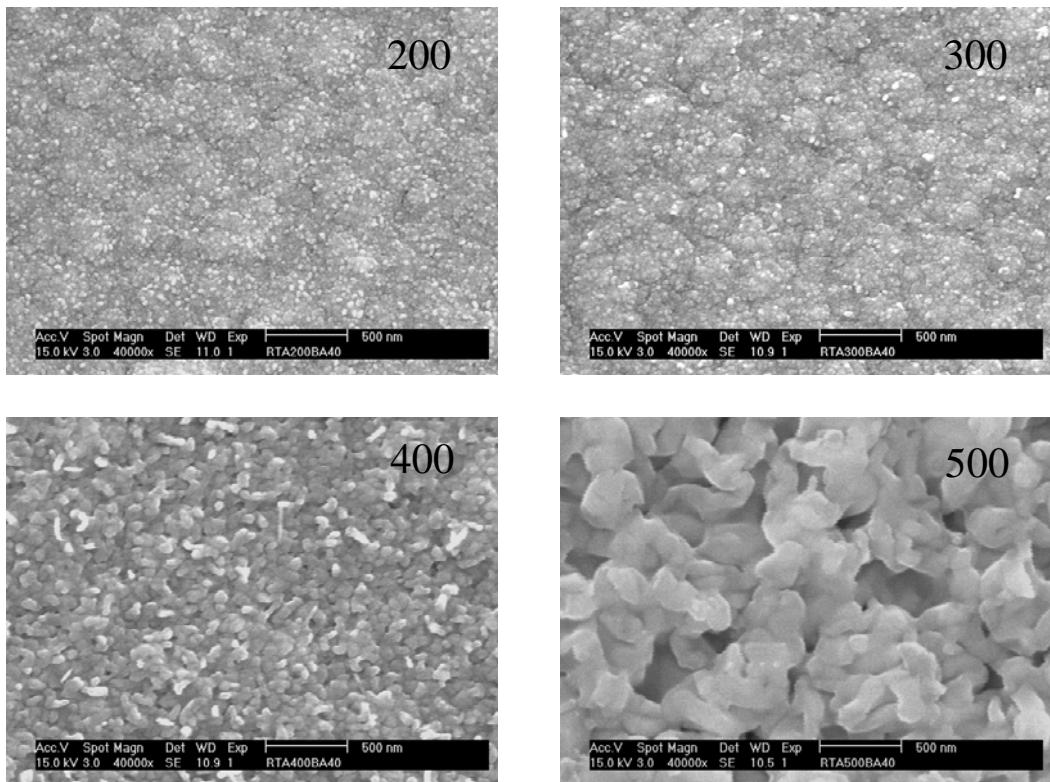


圖 4-6 不同溫度(200~500°C)空氣熱退火處理後之氧化鋅薄
膜之 SEM 表面圖

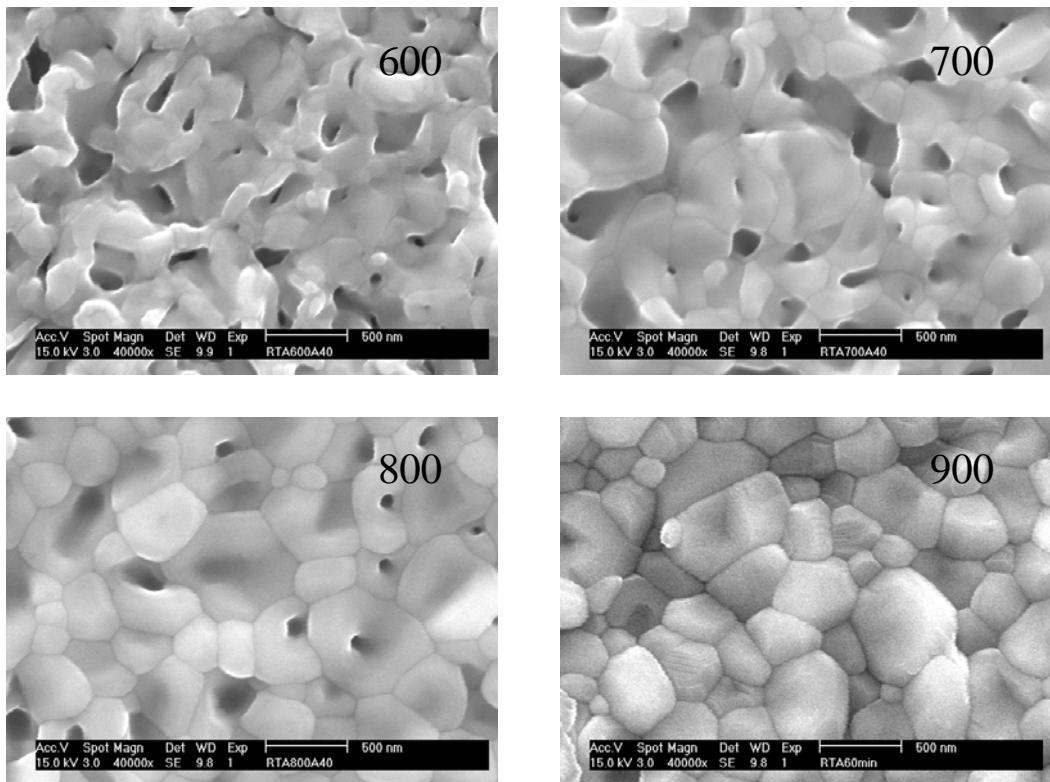


圖 4-7 不同溫度(600~900°C)空氣熱退火處理後之氧化鋅薄
膜之 SEM 表面圖

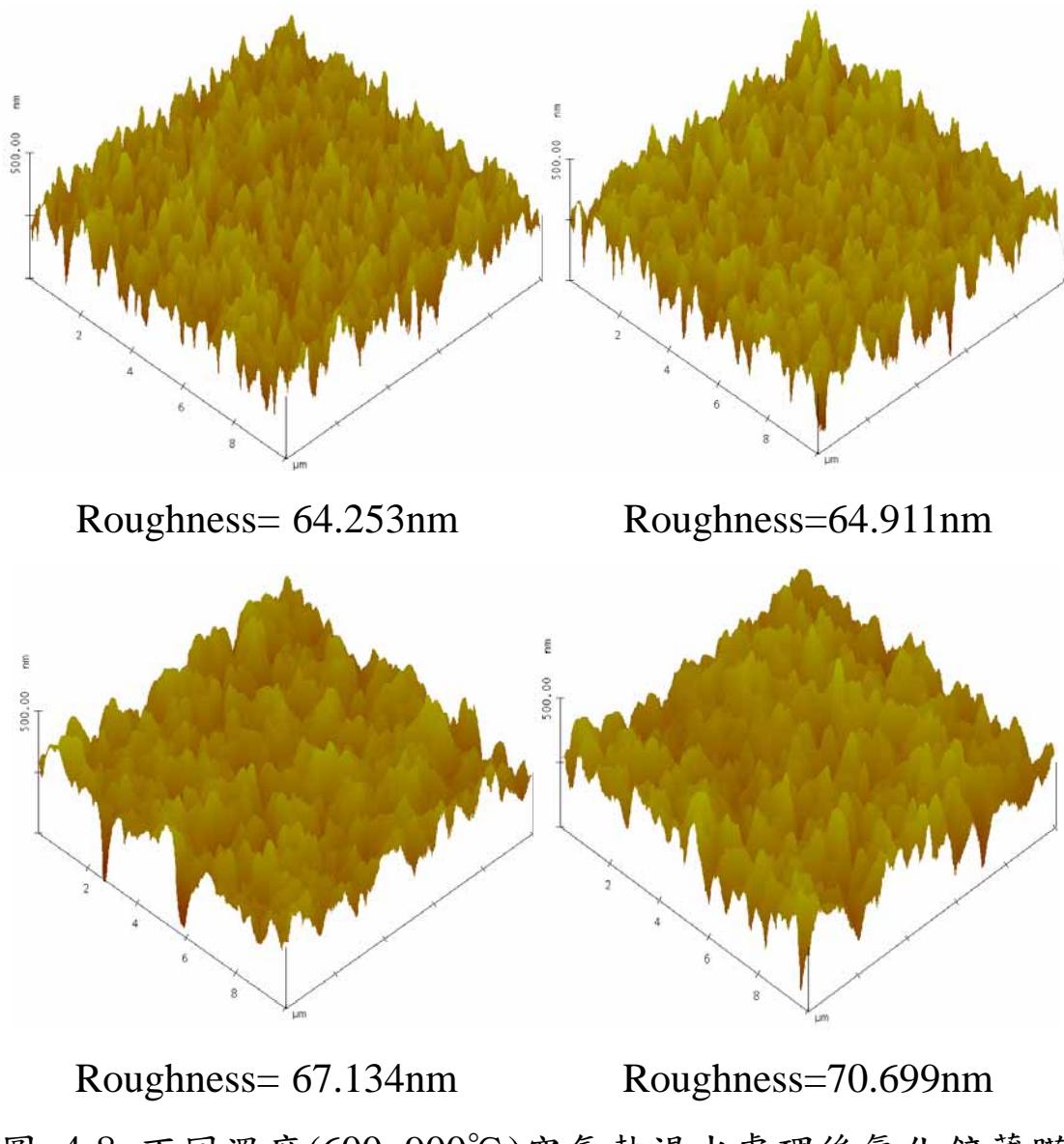


圖 4-8 不同溫度(600~900°C)空氣熱退火處理後氧化鋅薄膜之AFM量測之3D圖

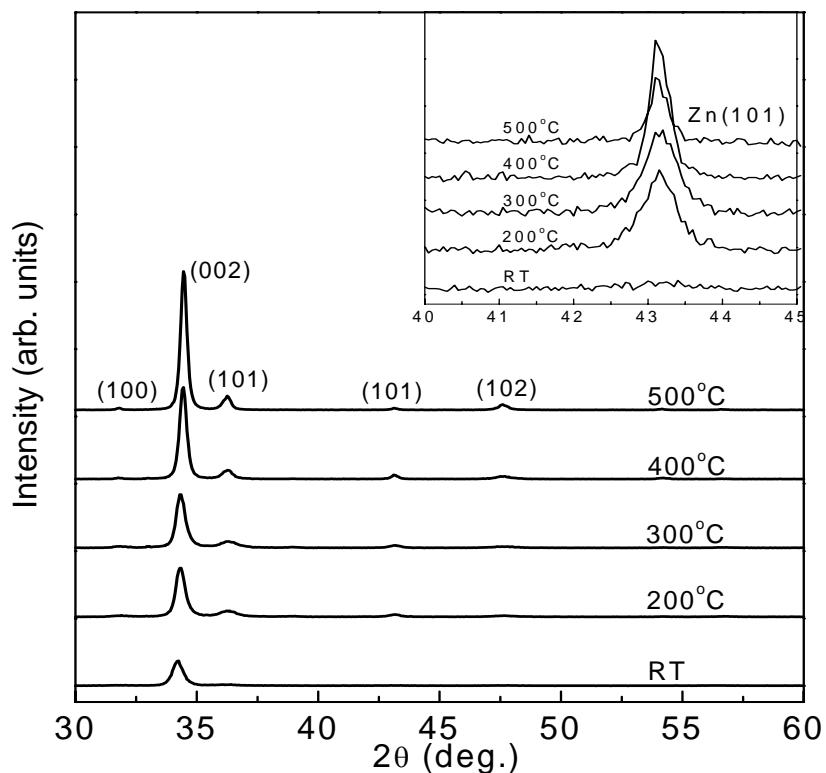


圖 4-9 不同溫度(RT~500°C)空氣熱退火處理後氧化鋅薄膜之XRD 圖

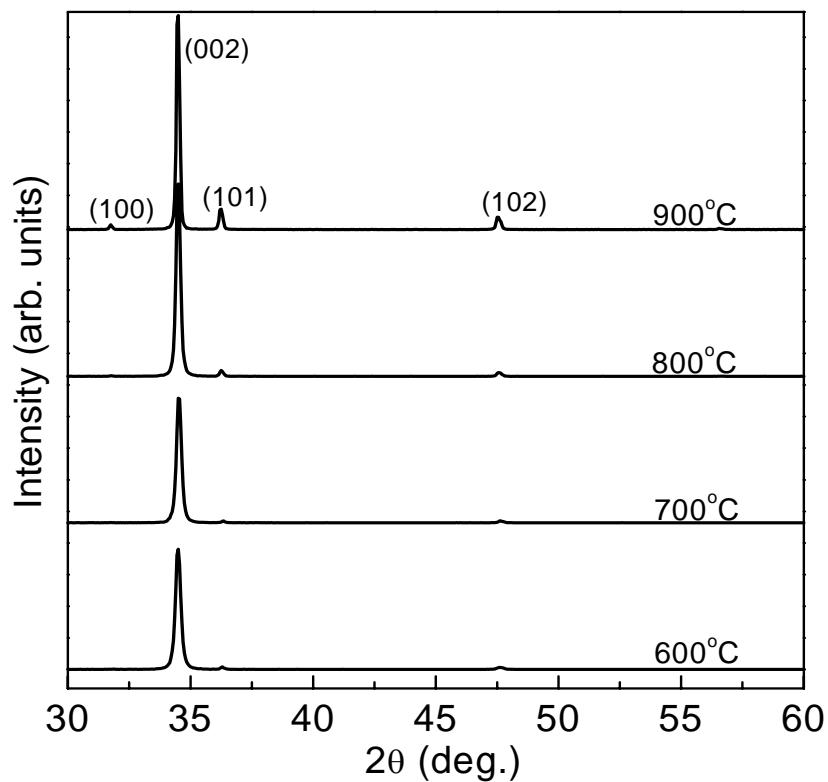


圖 4-10 不同溫度(600~900°C)空氣熱退火處理後氧化鋅薄膜之XRD圖

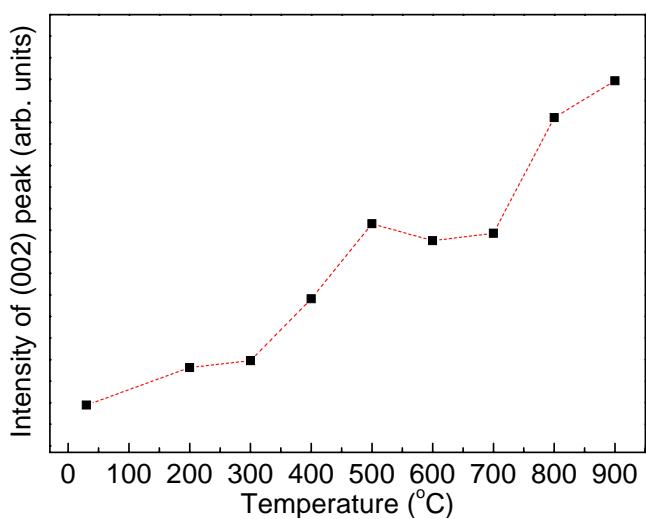


圖 4-11 不同溫度(200~900°C)空氣熱退火處理後氧化鋅薄膜之 XRD-ZnO(002)繞射峰強度統計圖

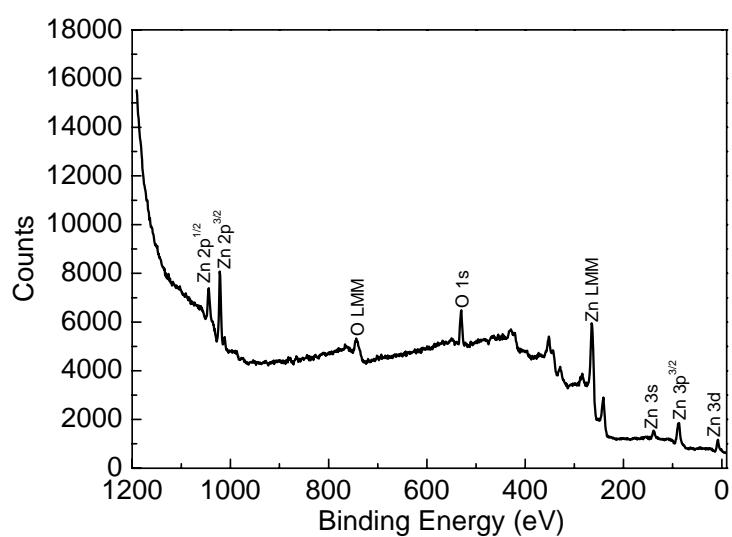


圖 4-12 氧化鋅薄膜經 RTA600°C 空氣熱退火處理後之 ESCA 分析的 Survey 圖

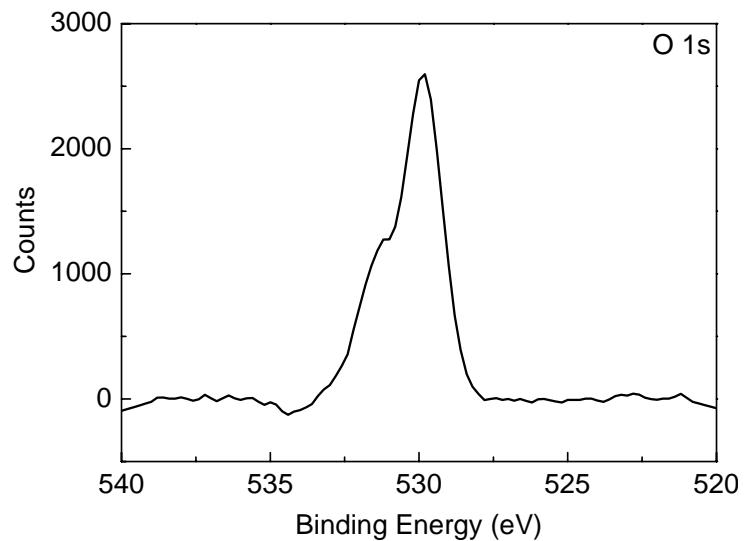


圖 4-13 氧化鋅薄膜經 RTA600°C 空氣熱退火處理後之 ESCA 分析的 Multiplex 圖

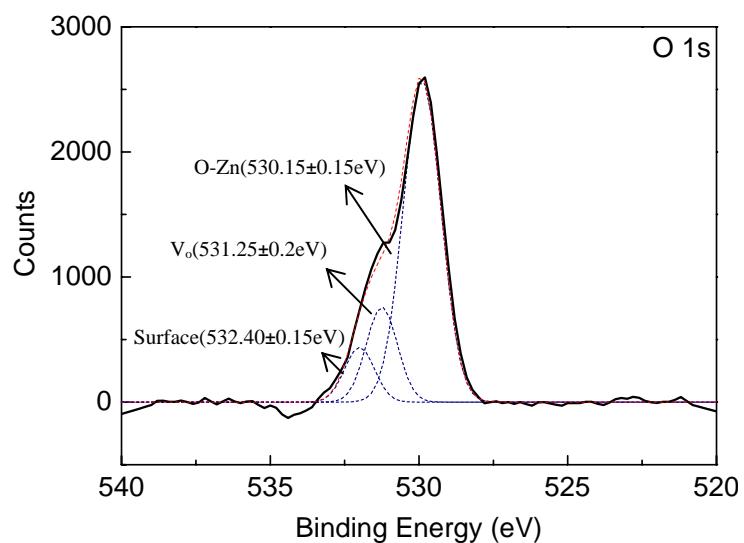


圖 4-14 氧化鋅薄膜經 RTA600°C 空氣退火後之 ESCA 分析的 Multiplex 圖使用 Gaussian fit 後的 O 1s peak 結果

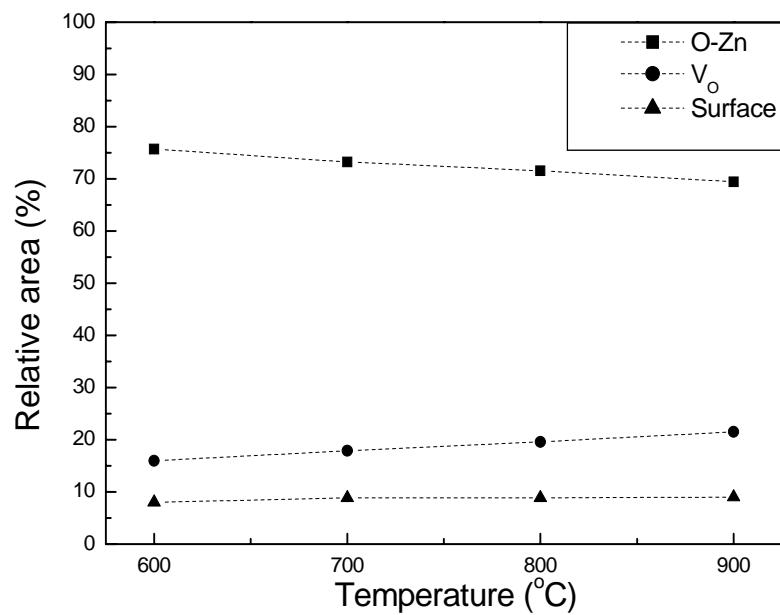


圖 4-15 不同溫度(600°C ~ 900°C)空氣熱退火處理的氧化鋅薄膜其O 1s 的相對面積關係圖

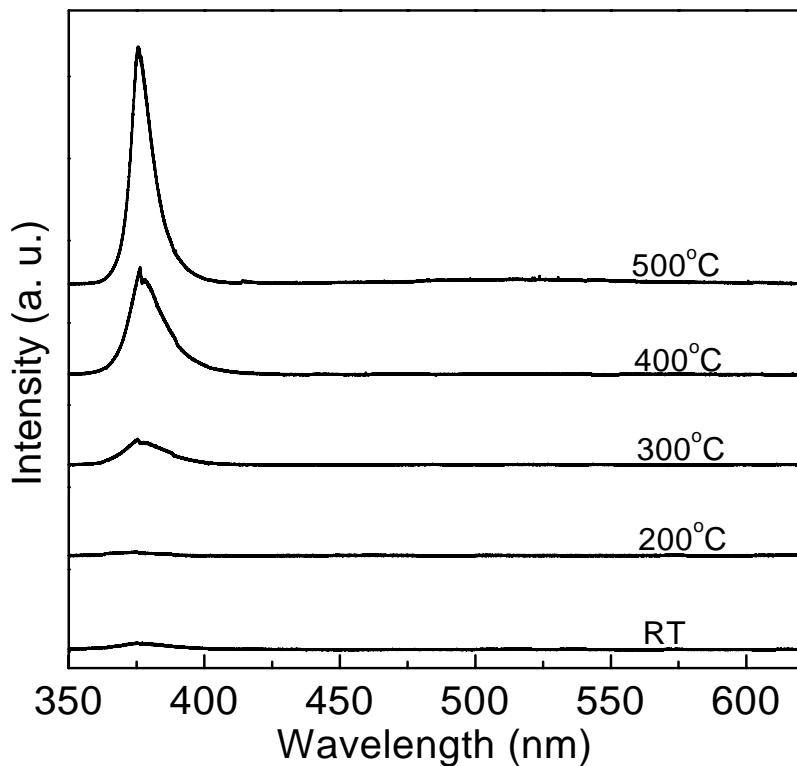


圖 4-16 不同溫度(RT~500°C) 空氣熱退火處理後氧化鋅薄膜之 PL 圖

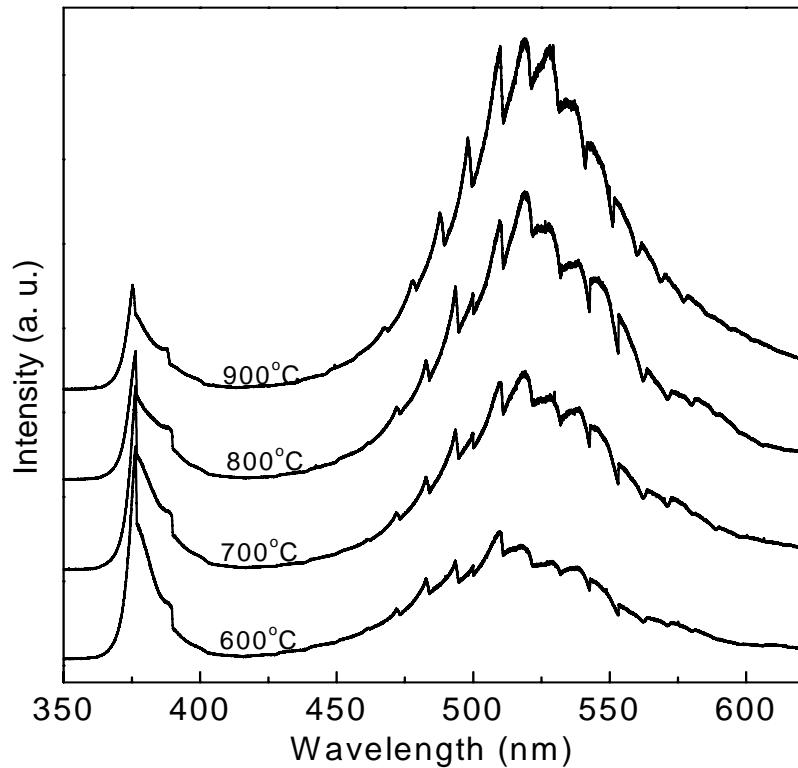


圖 4-17 不同溫度(600~900°C) 空氣熱退火處理後氧化鋅薄
膜之 PL 圖

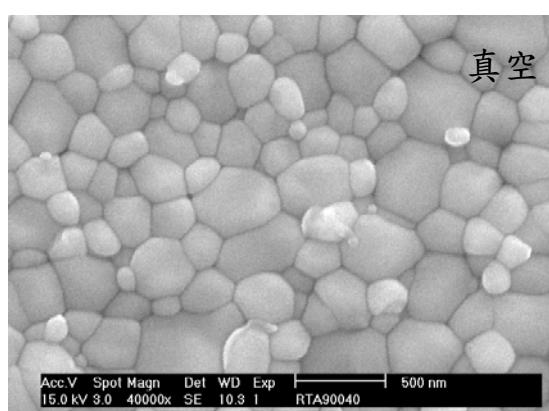
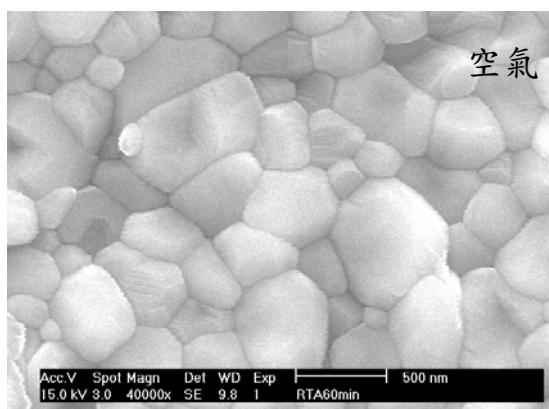
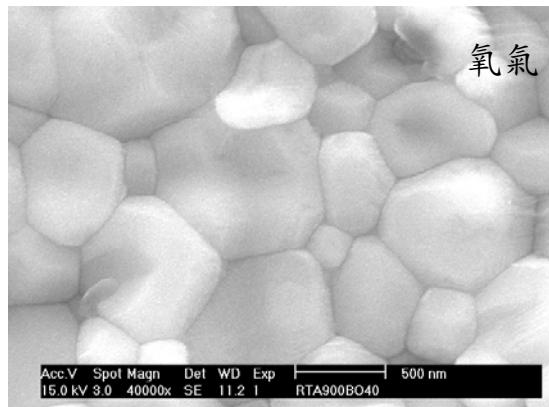


圖 4-18 不同氣氛 900°C 热退火處理後氧化鋅薄膜之 SEM 圖

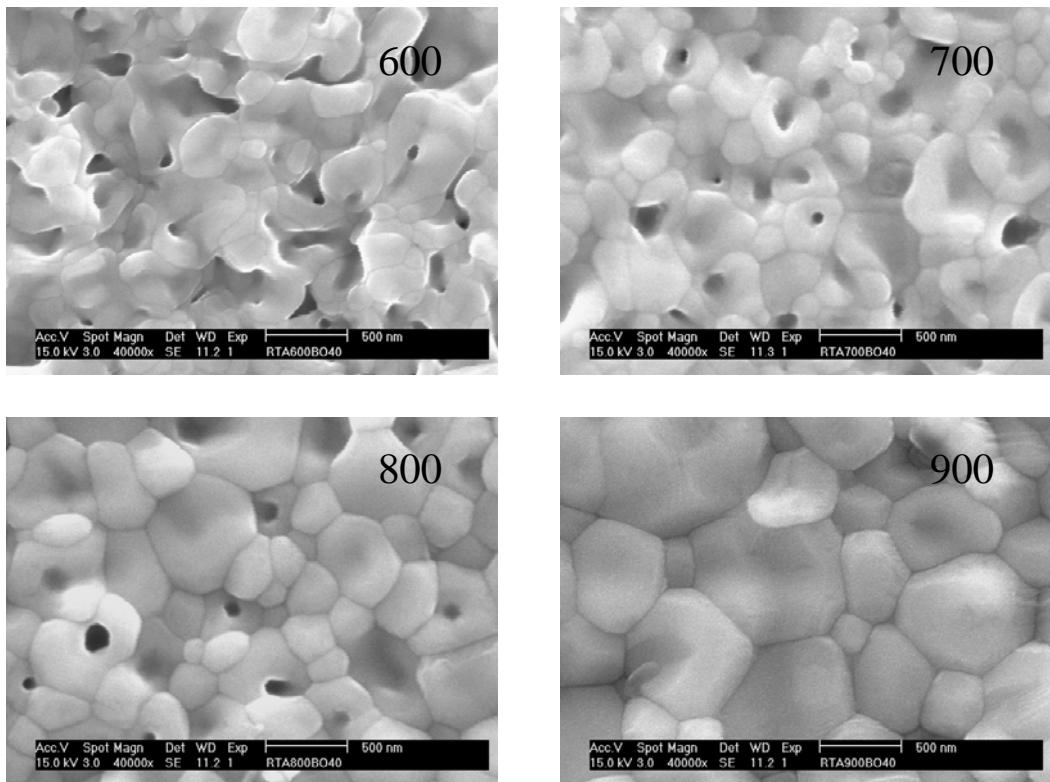


圖 4-19 不同溫度(600~900°C)氧氣氛熱退火處理後氧化鋅薄膜之 SEM 表面圖

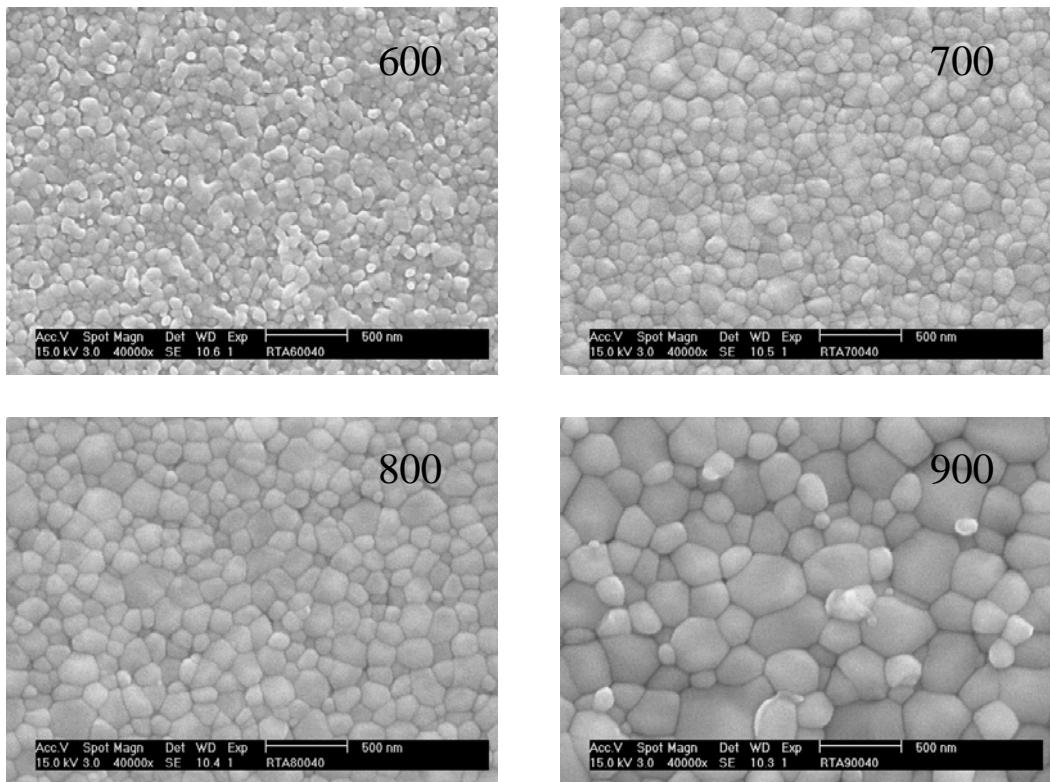


圖 4-20 不同溫度(600~900°C)真空氣氛熱退火處理後氧化鋅
薄膜之 SEM 表面圖

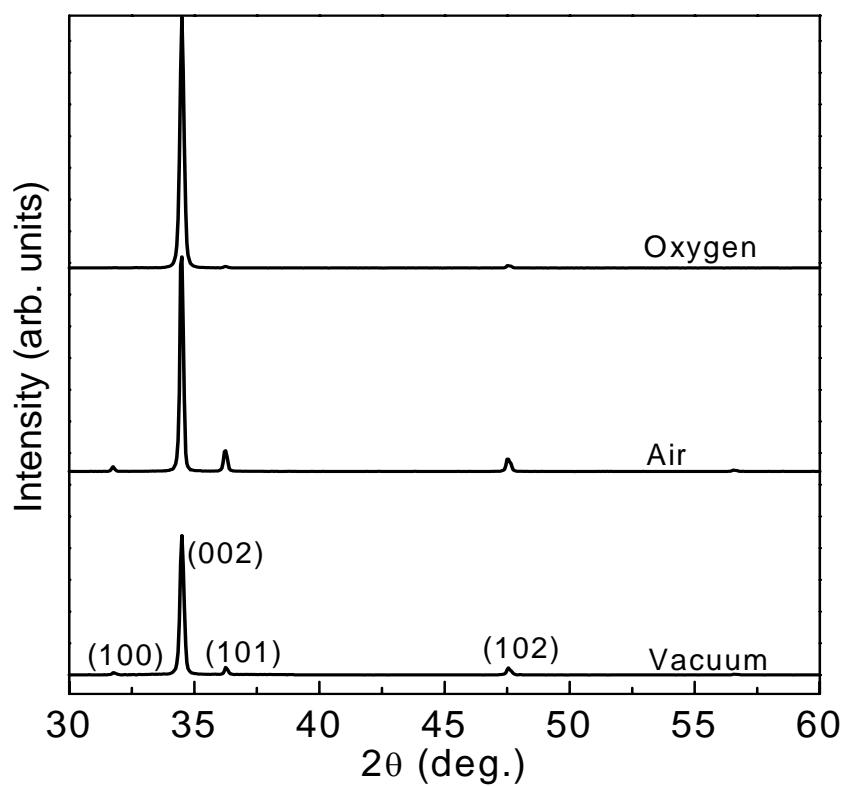


圖 4-21 不同氣氛 900°C 热退火處理後氧化鋅薄膜之 XRD 圖

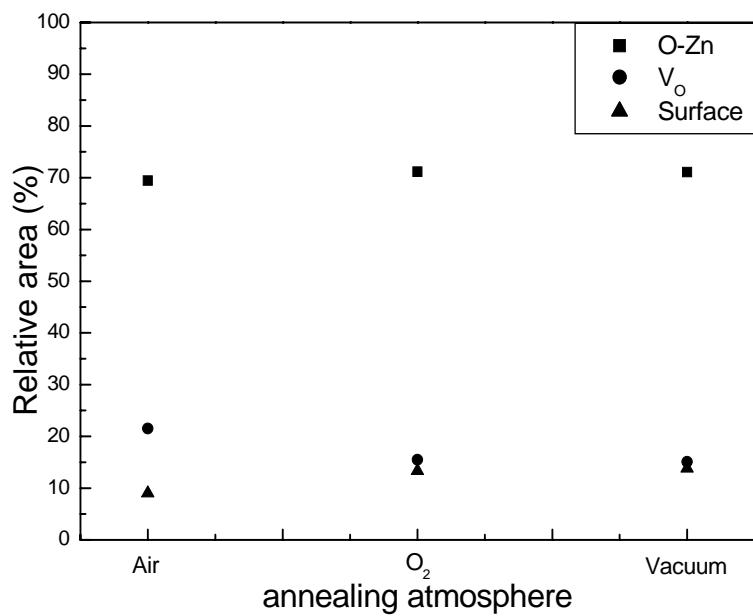


圖 4-22 不同氣氛 900°C 热退火處理後氧化鋅薄膜 O 1s 的相對面積關係圖

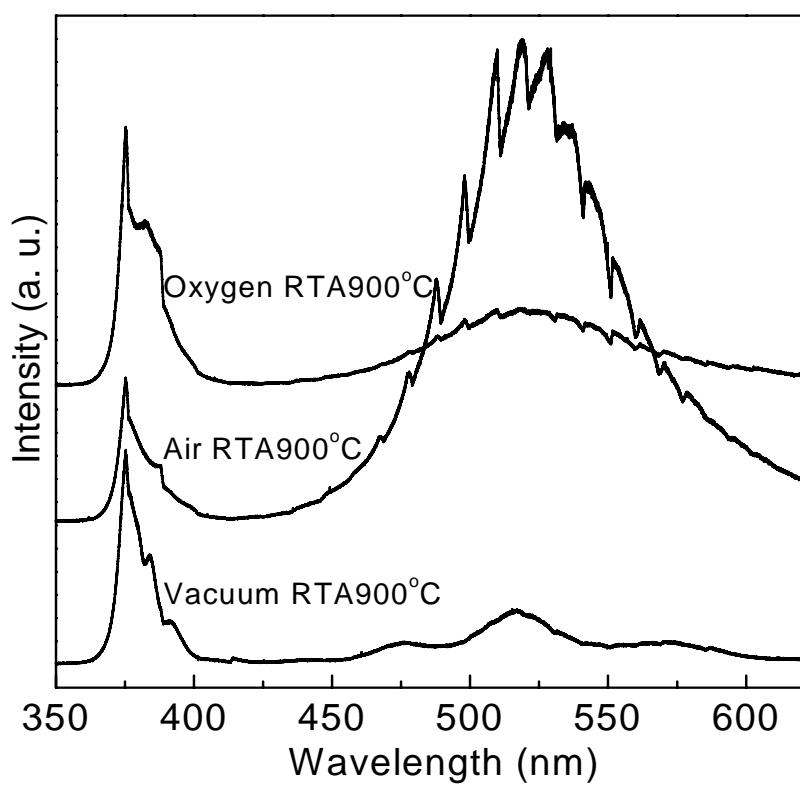


圖 4-23 不同氣氛 900°C 热退火處理後氧化鋅薄膜之 PL 圖

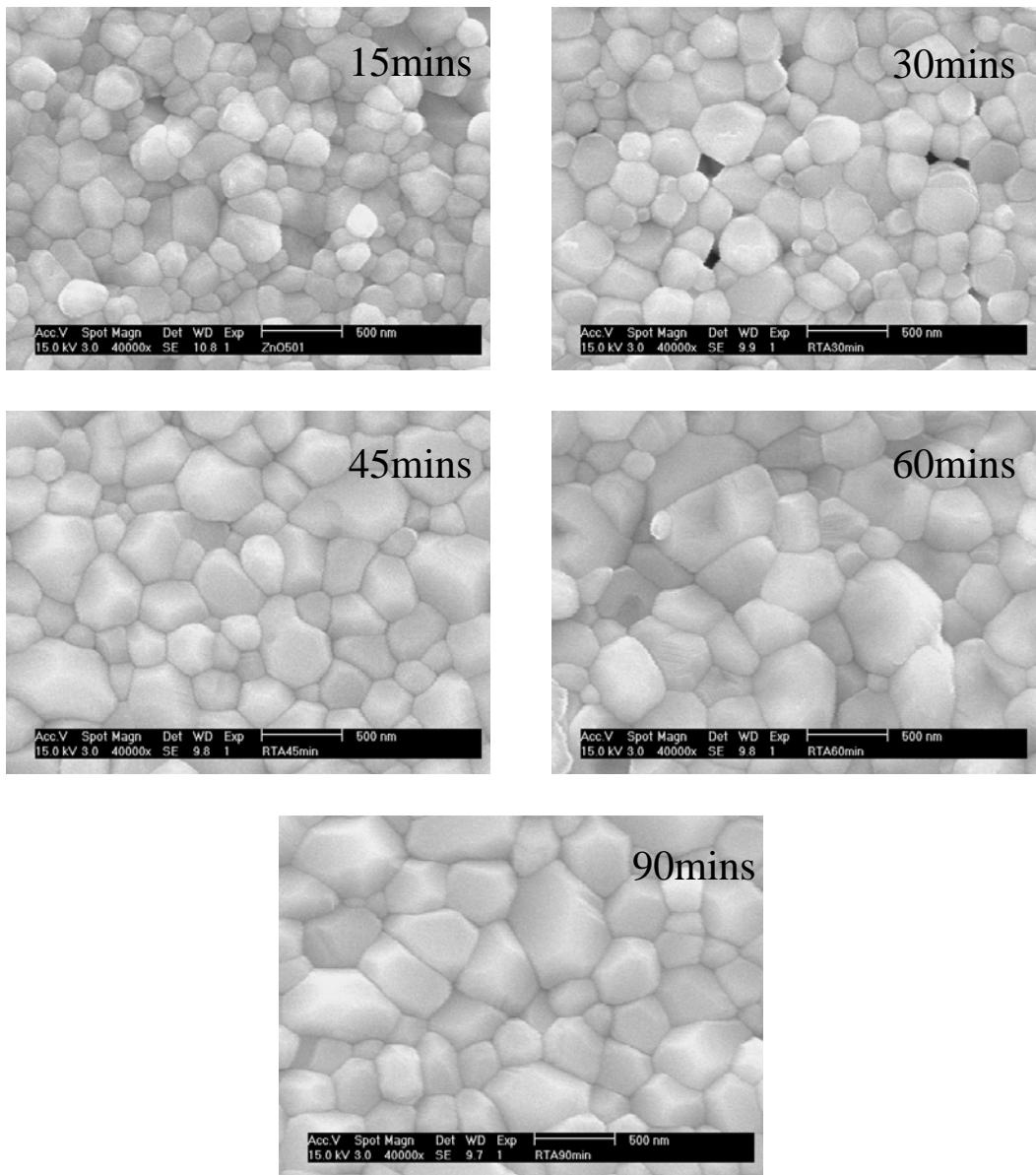


圖 4-24 不同持溫時間(15-90mins)空氣氣氛熱退火處理後氧化鋅薄膜之 SEM 表面圖

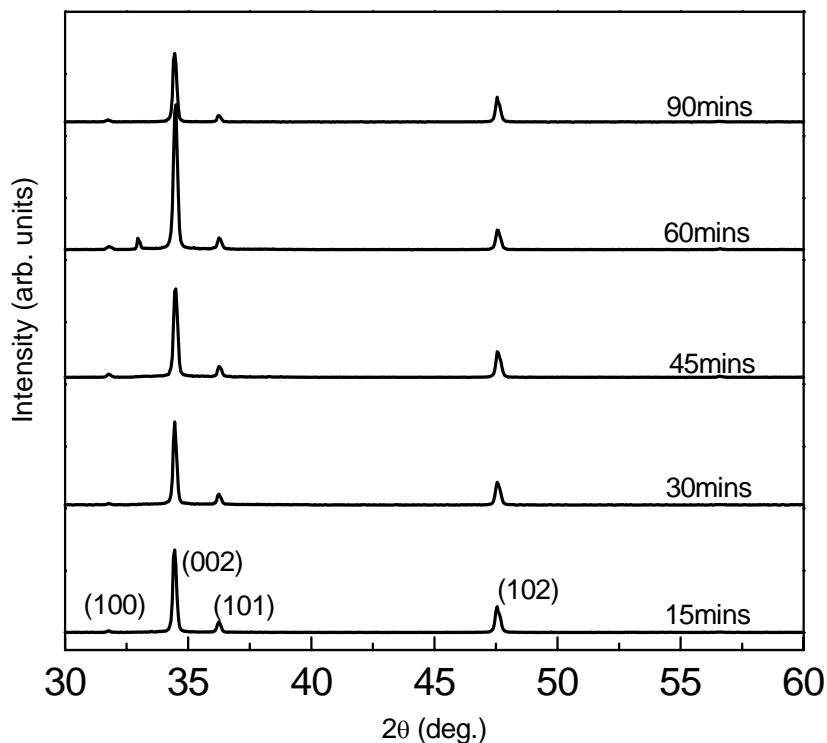


圖 4-25 不同持溫時間(15-90mins)空氣氣氛熱退火處理後氧化鋅薄膜之 XRD 圖

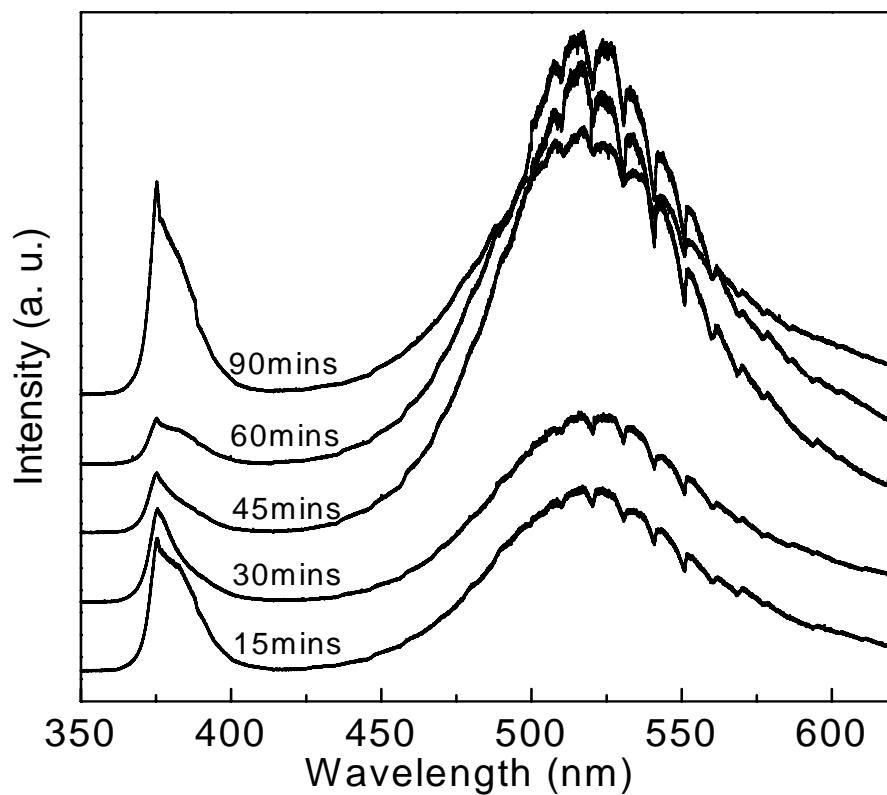


圖 4-26 不同持溫時間(15-90mins)空氣氣氛熱退火處理後氧化鋅薄膜之 PL 圖

表一 交流電薄膜電致發光元件之優缺點(ACTFEL)

Advantages of ACTFEL devices	
1.High brightness	10,000cd/m ² for origin ACTFEF 6,000cd/m ² for green ACTFEL
2.High resolution	
3.Long operating life	More than 10,000 hours
4.Completely	
5.Flat-panel display	
6.Large viewing angle	Great than 120° with no more 25% loss of luminescence
7.Large area	
Disadvantages of ACTFEL devices	
1.High driving voltage	Larger than 150V
2.Lack of stable red and blue ACTFEL devices	

表二 低電壓彩色螢光粉的特性

Phosphor	Color	CIE		Efficiency(lm/w) 500V	Efficiency(lm/w) 1000V
		x	y		
Y ₂ O ₂ S : Eu	Red	0.628	0.337	3.5	5.7
Y ₂ O ₃ : Eu	Red	0.638	0.350	2.2	5.3
ZnO : Zn	Green	0.251	0.421	10.7	13.5
ZnGa ₂ O ₄ : Mn	Green	0.082	0.694	2.1	3.0
Gd ₂ O ₂ S : Tb	Green	0.334	0.555	7.9	13.9
ZnCdS : Cu , Al	Green	0.321	0.613	4.8	8.5
ZnS : Ag	Blue	0.153	0.086	0.8	1.4
ZnGa ₂ O ₄	Blue	0.147	0.137	0.2	0.3

表三 二六族化合物半導體能隙表

Semiconductor	Crystal	D or I	E_{go} (eV)	E_g (eV)	Comment
CdO	NaCl	I		0.55 ; 0.84	
CdS	Wurt.	D	2.58	2.43-2.5	
CdS	ZB	D		2.45-2.5	
CdSe	Wurt.	D	1.84	1.74	
CdTe	ZB	D	1.61	1.44-1.5	
HgTe		D	-0.30		Semimetal (Kittel 1996)
Te	Trig.	D	0.33	0.33	(Madelung 1996)
ZnO	Wurt.	D	3.43	3.2	(Kittel 1996 ; Madelung 1996)
ZnS	ZB	D	3.9	3.6	(Kittel 1996)
ZnS	Wurt.	D		3.7-3.9	(Kittel 1996 ; Madelung 1996)
ZnSe(ZB)	ZB	D	2.85	2.7	RT stable form
ZnTe	ZB	D	2.4	2.25	

附註：

Wurt : wurtzite

ZB : zinc blende

D : Direct energy band gap

I : Indirect energy band gap

E_{go} : Energy band gap at 0 K (eV)

E_g : Energy band gap (eV) at room temperature (296-300 K)

RT : Room temperature

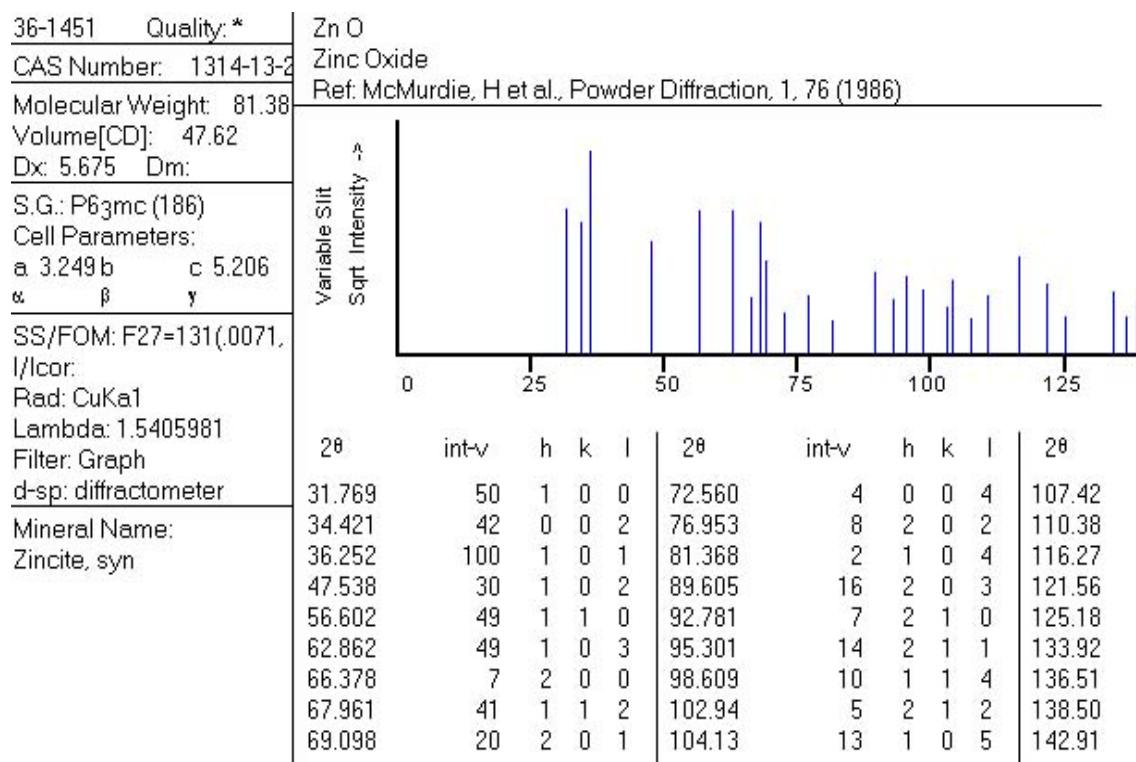
表四 氧化鋅(ZnO)基本特性表

Property		
Mineral name	zincite	
Band gap Eg(eV)	0K : 3.436	300K : 3.2
Melting point (°C)	1975	
Heat of formation (eV)	3.6	
Density (g/cm ³)	5.67	
Relative permittivity	8.1	
Effective electron mass (m [*] /me)	0.28	
Dopants	B, Al, In, Ga, Si, Sn, F	
Crystal structure	hexagonal, wurtzite	
Space group	P63/mc	
Lattice parameters (nm)	a: 0.325	c: 0.5207
Thermal expansion α (300K) (×10 ⁻⁶ K ⁻¹)	//c: 2.92	c: 4.75
Melting point of Zn metal (°C)	420	

表五 反應性射頻濺鍍系統沈積 ZnO 薄膜之系統參數

真空抽氣系統	油迴轉幫浦 Diffusion 幫浦
基本真空度	2×10^{-6} Torr
濺鍍系統	Planar Magnetron Cathode RF 1000 Plasma Generator Rated Power 1KW(13.56MHz)
靶材	Zn 靶，99.99% 直徑兩英吋，厚 1/4 英吋
靶材與基板間距	50mm
氬氣和氧氣流量總和	7.5 sccm
氧氣濃度	21%
濺鍍壓力	5 mtorr
射頻功率	100W
基板溫度	室溫(27°C)
濺鍍時間	20、40、60mins
基板材料	SiO ₂ /Si(100) p-type

表六 氧化鋅(ZnO)的 JCPDS Data



表七 鋅(Zn)的 JCPDS Data

