

國立交通大學

機械工程學系

碩士論文

氧化鋅薄膜之微結構與奈米機械特性研究

**The Microstructure and Nanomechanical Properties
of ZnO Thin Films**

研究生：張家豪

指導教授：周長彬 教授

吳文發 博士

中華民國九十七年六月

氧化鋅薄膜之微結構與奈米機械特性研究
The Microstructure and Nanomechanical Properties of ZnO
Thin Films

研究生：張家豪

Student : Liang-Yen Lin

指導教授：周長彬

Advisor : Chang-Ping Chou

國立交通大學
機械工程學系
碩士論文



Submitted to Department of Mechanical Engineering
College of Engineering

National Chiao Tung University

in partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Master

in

Mechanical Engineering

June 2008

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十七年六月

氧化鋅薄膜之微結構與奈米機械特性研究

國立交通大學機械工程學系

學生：張家豪 指導教授：周長彬 教授、吳文發 博士

摘要

本研究利用射頻磁控式濺鍍(RF-sputtering)法於矽(100)基材上沉積高品質氧化鋅薄膜，在實驗中改變濺鍍功率(50、100、150、200、以及300 W)來觀察其對氧化鋅薄膜表面形貌、晶格結構、及奈米機械性質的影響。實驗中以掃描式電子顯微鏡(SEM)、原子力顯微鏡(AFM)來觀察薄膜之表面形貌與表面粗糙度，再以X光繞射儀(XRD)以及穿透式電子顯微鏡(TEM)分別觀察氧化鋅薄膜之結晶結構與微區結構。最後於不同沉積功率參數的氧化鋅薄膜應用奈米壓痕系統測試其機械性質，目的在於瞭解氧化鋅薄膜之硬度與楊式係數等機械特性的表現。

從SEM與AFM所得到的實驗結果可以發現沉積於矽基材上之氧化鋅薄膜，其表面形貌會隨著濺鍍功率的提升而趨於平坦化。觀察X-Ray的分析結果，氧化鋅薄膜在34度附近有較明顯之散射峰值，此為氧化鋅(002)晶面。在奈米機械特性方面，是利用奈米壓痕技術得

到薄膜的硬度與楊氏係數，從實驗結果可以得知，薄膜之機械特性除了受到濺鍍功率大小的影響外，還會受到基材效應的影響而有所變化。

關鍵字：射頻磁控式濺鍍、氧化鋅薄膜、奈米機械特性、奈米壓痕



The Microstructure and Nanomechanical Properties of ZnO Thin Films

Department of Mechanical Engineering, National Chiao Tung University

Student : Chia-Hao Chang Advisor : Professor Chang-Pin Chou

Dr. Wen-Fa Wu

Abstract

In this study, the ZnO thin films were deposited onto Si (100) substrate by radio frequency sputtering with various RF power at 50, 100, 150, 200, and 300 W and the surface morphologies, crystalline structural, and nanomechanical properties of ZnO thin films were examined. Surface roughness and surface morphologies of ZnO thin films were observed by scanning electronic microscope (SEM) and atomic force microscope (AFM). Characteristics of crystallization and microstructure were analyzed by X-Ray diffractometer (XRD) and transmission electron microscope (TEM) respectively. Eventually, the nanomechanical properties of ZnO thin films like hardness and Young's modulus were explored by nanoindentation technique.

The patterns of SEM and AFM revealed that the surface became

smoother as the RF power increased. The deposited film featured a polycrystalline nature, with only (002) peaks of hexagonal ZnO at 34° . In nanomechanical property aspect, the hardness and Young's modulus could be obtained by nanoindentation technique. Experimental result demonstrated that the nanomechanical properties influenced by not only RF power but also substrate effect.

Keywords : ratio frequency sputtering 、 ZnO thin films 、 nanomechanical property 、 nanoindentation



誌 謝

本論文承蒙恩師 周長彬教授與共同指導教授 吳文發博士於學生在交通大學碩士班兩年就學期間的耐心指導與匡正，並給予學生實驗理論以及論文寫作方面的細心教導，在此致上由衷的敬意及感謝，學生會將恩情永遠牢記在心。

在研究所的實驗期間內，學生首先要感謝交通大學溫華強博士，對於學弟妹在實驗時不遺餘力的指導與付出，不光是在學業，甚至是做人處事的道理，學生都從您那學習到很多。感謝交通大學機械所學長冠廷、哲緯、振祐、俊榮、衿良從旁協助及指導，感謝勤益機械所同學孟泓，學妹綸媛，交大機械所同窗好友柏青、良諺、碩宇、正中、柏年、志嘉、昶志、育宗共同成長與相互關懷，因為有你們在實驗上協助以及生活上的調劑，本論文才得以順利的進行與完成。

最後感謝無怨無悔，把我一路拉拔到大的父母親以及對我寄予厚望的家人們，在我求學的路上不斷的付出與支持，讓我在就學時可以無後顧之憂地專心投入在研究中，給予本論文寫作時背後最大的動力來源，願你們與我同享此論文完成之喜悅與成就。

家豪 2008年6月

目 錄

中文摘要	i
英文摘要	iii
誌 謝	v
目 錄	vi
表目錄	ix
圖目錄	x
一、緒論	1
1.1 研究背景與動機	1
1.2 研究方法與目的	3
二、基礎理論與文獻回顧	5
2.1 氧化鋅之結構	5
2.2 氧化鋅之特性	7
2.3 氧化鋅之相圖	8
2.4 薄膜沉積原理	9
2.5 氧化鋅薄膜之沉積方法	13
2.5.1 化學氣相沉積法	13
2.5.2 電漿化學氣相沉積系統	13
2.5.3 射頻磁控式濺鍍法	15

2.6	氧化鋅薄膜應用之介紹-----	17
2.6.1	透明導電薄膜(TCO)-----	17
2.6.2	平面顯示器(FPD)-----	17
2.6.3	表面聲能元件(SAW)-----	19
2.7	奈米壓痕量測介紹-----	21
2.7.1	奈米壓痕量測原理-----	21
2.7.2	硬度與彈性模數量測原理-----	21
2.7.3	影響奈米壓痕量測之因素-----	24
2.8	奈米刮痕量測介紹-----	32
三、	實驗儀器與流程-----	35
3.1	實驗儀器-----	35
3.1.1	掃瞄式電子顯微鏡(SEM)-----	35
3.1.2	原子力顯微鏡(AFM)-----	38
3.1.3	X光繞射儀(XRD)-----	41
3.1.4	穿透式電子顯微鏡(TEM)-----	44
3.1.5	奈米壓痕機(Nanoindenter)-----	48
3.2	實驗方法與流程-----	50
3.2.1	實驗方法-----	50
3.2.2	實驗流程-----	51

四、實驗結果與討論-----	55
4.1 氧化鋅薄膜表面形貌之討論-----	57
4.1.1 掃瞄式電子顯微鏡之分析-----	58
4.1.2 原子力電子顯微鏡之分析-----	59
4.2 氧化鋅薄膜結晶結構之討論-----	71
4.3 氧化鋅薄膜微區結構之討論-----	74
4.4 氧化鋅薄膜機械性質之討論-----	76
4.4.1 奈米壓痕之分析-----	76
4.4.2 奈米刮痕之分析-----	83
五、結論-----	92
六、參考文獻-----	94

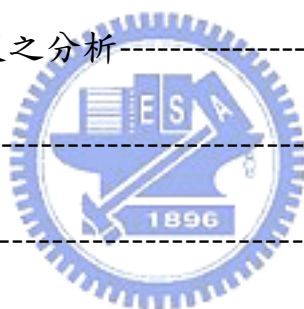


表 目 錄

表 2.1 氧化鋅之特性-----	7
表 4.1 實驗製程參數-----	56
表 4.2 不同濺鍍功率下，氧化鋅薄膜之表面粗糙度(RMS)-----	68
表 4.3 不同濺鍍功率下氧化鋅薄膜之晶粒尺寸大小、半寬高、及(002) 優選取向峰值強度-----	73
表 4.4 不同濺鍍功率下，氧化鋅薄膜之硬度與彈性模數-----	82
表 4.5 標準負載形式下，探針所受之側向力與摩擦係數大小-----	88
表 4.6 漸增負載形式下，探針所受之側向力與摩擦係數大小-----	91



圖 目 錄

圖 2.1 氧化鋅(ZnO)結構圖-----	6
圖 2.2 Zn-O 二元系統相圖-----	8
圖 2.3 薄膜沉積步驟：(a)成核、(b)晶粒成長、(c)晶粒聚結、(d)縫道 填滿、(e)薄膜沉積-----	11
圖 2.4 Sputter-Zone Model-----	12
圖 2.5 電漿化學氣相沉積系統-----	14
圖 2.6 射頻磁控濺鍍系統構造圖-----	16
圖 2.7 奈米壓痕之荷重與位移關係圖-----	23
圖 2.8 鑽石三角錐壓痕器(Berkovich)幾何示意圖-----	24
圖 2.9 表面粗糙度對壓痕量測影響示意圖-----	28
圖 2.10 表面粗糙度和壓痕深度示意圖-----	28
圖 2.11 軟薄硬材的擠出(pile-up)現象-----	29
圖 2.12 硬膜軟材的沉陷(sink-in)現象-----	29
圖 2.13 奈米壓痕探針磨損後計算面積之影響-----	30
圖 2.14 經壓痕負載卸載後之深度示意圖-----	31
圖 2.15 2D Transducer 架構圖-----	34
圖 2.16 奈米壓痕探針幾何示意圖-----	34
圖 3.1 掃瞄式電子顯微鏡(SEM)結構示意圖-----	36

圖 3.2 掃描式電子顯微鏡(HITACHI S-4000)外觀圖-----	37
圖 3.3 原子力顯微鏡(AFM)結構示意圖-----	39
圖 3.4 原子力顯微鏡(D5000)外觀圖-----	40
圖 3.5 X 光繞射儀(PANalytical X'Pert Pro)外觀圖-----	43
圖 3.6 穿透式電子顯微鏡(TEM)結構示意圖-----	46
圖 3.7 穿透式電子顯微鏡(JEM-2010F)外觀圖-----	47
圖 3.8 奈米壓痕系統(Nano Indenter XP System)外觀圖-----	49
圖 3.9 實驗流程圖-----	54
圖 4.1 過低與過高濺鍍功率對薄膜所產生之影響-----	57
圖 4.2 不同濺鍍功率下，氧化鋅薄膜表面形貌分析圖(SEM-30k)--	61
圖 4.3 不同濺鍍功率下，氧化鋅薄膜表面形貌分析圖(SEM-70k)--	62
圖 4.4 濺鍍功率為 50 W 時，氧化鋅薄膜之表面形貌圖-----	63
圖 4.5 濺鍍功率為 100 W 時，氧化鋅薄膜之表面形貌圖-----	64
圖 4.6 濺鍍功率為 150 W 時，氧化鋅薄膜之表面形貌圖-----	65
圖 4.7 濺鍍功率為 200 W 時，氧化鋅薄膜之表面形貌圖-----	66
圖 4.8 濺鍍功率為 300 W 時，氧化鋅薄膜之表面形貌圖-----	67
圖 4.9 不同濺鍍功率下，氧化鋅薄膜之表面粗糙度比較圖-----	68
圖 4.10 不同濺鍍功率下，氧化鋅薄膜之表面形貌圖(3 μ m)-----	69
圖 4.11 不同濺鍍功率下，氧化鋅薄膜之表面形貌圖(1 μ m)-----	70

圖 4.12	不同濺鍍功率下，氧化鋅薄膜微結構之 X 光繞射圖-----	72
圖 4.13	氧化鋅薄膜截面之 TEM 明視野圖像。右上角為氧化鋅(ZnO)薄膜與矽(Si)基材鍵結面之放大圖-----	75
圖 4.14	不同濺鍍功率下，透過奈米壓痕技術所得到氧化鋅薄膜之彈性模數-----	79
圖 4.15	利用奈米壓痕技術所得到不同濺鍍功率下沉積出氧化鋅薄膜之平均彈性模數-----	79
圖 4.16	不同濺鍍功率下，透過奈米壓痕技術所得到氧化鋅薄膜之硬度-----	80
圖 4.17	利用奈米壓痕技術所得到不同濺鍍功率下沉積出氧化鋅薄膜之平均硬度-----	80
圖 4.18	奈米壓痕儀在壓痕過程中的負載曲線圖，(a)0~200 nm，(b)0~50 nm-----	81
圖 4.19	標準負載形式之時間與正向力關係圖-----	86
圖 4.20	標準負載形式之時間與側向力關係圖-----	86
圖 4.21	氧化鋅薄膜表面受奈米刮痕之表面形貌圖(Normal load)---	87
圖 4.22	標準負載形式之時間與摩擦係數大小關係圖-----	88
圖 4.23	漸增負載形式之時間與正向力關係圖-----	89
圖 4.24	漸增負載形式之時間與側向力關係圖-----	89
圖 4.25	氧化鋅薄膜表面受奈米刮痕之表面形貌圖(Ramp load)-----	90
圖 4.26	標準負載形式之時間與摩擦係數大小關係圖-----	91

第一章 緒論

1.1 研究背景與動機

近年來隨著科技快速的成長與發展，材料微小化的需求以及應用受到高科技產業日益的重視，然而，當材料進入微奈米尺寸時，其所表現出來的機械性質與內部結構會和塊材有著極大的不同，因此若以傳統塊材研究之觀點與結果來描述微奈米尺寸下的機械行為是不適當的。以往對於塊材之機械性質的測試，最常使用的是硬度實驗，此方法主要目的是瞭解材料表面在受到塑性變形(Plastic deformation)時的抵抗能力，而塊材的硬度測試方法有好幾種，例如壓痕硬度、反跳硬度、劃痕硬度、磨耗硬度、切削硬度等，而以上幾種硬度測試方法各自皆有其適用之處，其中最常見的為壓痕硬度測試法，分為勃氏(Brinell)、洛氏(Rockwell)、及維氏(Vickers)等硬度實驗，是以靜力或動力之荷重作用，使材料產生永久變形，但是勃氏、洛氏、維氏之施加荷重分別在 500、60、5 公斤以上，這些對 100nm~100 μ m 的薄膜而言是無法承受的荷重^[1]，而一般材料因為會受到表面晶粒、組成成分以及空孔缺陷的影響，使得材料的機械性質在塊材與薄膜的微小尺寸下有明顯的不同，所以近年來許多薄膜材料在微奈米尺寸下之機械性質的測試與研究便特別受到重視，奈米壓痕科技和相關硬度測試技術也陸續的被探討與開發。

為了滿足現今科技的多樣化，許多不同的薄膜材料也相繼被測試及探討，其中，氧化鋅薄膜(ZnO thin film)可藉由摻雜不同元素進而擁有光、電、磁等特性，所以應用的層面相當廣泛，而且由於氧化鋅薄膜具有原料充足、成本便宜、不具有毒性、具有高透明性、且在高溫環境下熱穩定性高等特性，所以氧化鋅(ZnO)在近年來便取代銦錫氧化物(ITO; Indium Tin Oxide)成為最具潛力的透明導電氧化物材料。

因此，本實驗利用射頻磁控式濺鍍製程來成長高品質氧化鋅薄膜，磁控式濺鍍法的好處為可在低溫下進行薄膜沉積、薄膜與基材間有相當好的附著性、成長速度易掌握、以及可應用於大面積元件薄膜沉積之製程。



而由於近年來在薄膜IC製程技術製作微機電元件中，經常會利用到厚度僅有10~100nm的薄膜元件，因此即使是只有數奈米的磨耗量，對元件的壽命也會產生很大的影響，所以去評估微機電元件的硬度、表面粗度、元件間的結合力、摩擦力、以及元件在工作過後的磨耗量等方面就變得非常重要。因此本實驗以奈米壓痕技術，去探討在微結構中，材料的變形對氧化鋅薄膜機械性質之影響，針對其表面形貌、彈性模數，硬度等方面，去做詳盡的探討，以期能替未來的高科技產業提供適合且可靠度高的薄膜材料。

奈米壓痕技術的發展，除了被應用在表面和材料科學之外，還會

用來做薄膜材料科學的研究。在過去，大部分對於薄膜材料比較著重的研究，都是在其光電特性^[2]和電致遷移特性方面。然而，當薄膜材料進入微奈米尺寸時，機械特性和微結構也是相當重要且有其應用價值的。

1.2 研究方法與目的

本研究是以射頻磁控式濺鍍法，選擇在矽(Si)基材上沉積出高品質氧化鋅薄膜來做為研究的薄膜材料，選擇 Si 來做為研究基材是因為矽材料在半導體工業上具有相當廣泛以及大量的應用，而且矽又細分為單晶矽、多晶矽、以及非晶矽等多種結晶結構，對於薄膜的長晶方向提供了相當多的選擇性。

實驗第一部分是對濺鍍環境中的製程參數做調整，所改變的參數為濺鍍時功率的大小，觀察在不同的濺鍍功率下因為造成不同沉積速率及給予粒子不同的動能而對於沉積品質的影響，目的是為了找出在製程時所能沉積出最好氧化鋅薄膜品質的濺鍍功率。

第二部分以掃描式電子顯微鏡(SEM)、原子力顯微鏡(AFM)、以及 X-光繞射儀(XRD)來觀察氧化鋅薄膜之表面結構、表面粗度、晶格參數、以及晶體缺陷，目的在於瞭解不同環境下沉積出氧化鋅薄膜之晶體微結構，為日後聲波元件、生化邏輯感測器^[3]、以及內連線科技

[4-6] 材料的選擇，增加了更多不同的參考與研究方向。

第三部分是對沉積完成的氧化鋅薄膜做奈米壓痕及奈米刮痕的試驗，利用奈米壓痕技術，來量測氧化鋅薄膜受到不同作用力及摩擦力時所反應出之硬度、彈性模數、以及摩擦係數的大小，目的在於測試薄膜受到應力時的情況，以及瞭解不同環境下沉積出氧化鋅薄膜的機械性質。



第二章 基礎理論與文獻回顧

2.1 氧化鋅之結構

氧化鋅 (ZnO) 為六方晶系黃銅礦結構 (Hexagonal wurtzite structure)，a軸 = 3.249 Å；c軸 = 5.2057 Å，為寬能帶(3.4 eV)的II-VI族半導體^[7-8]，鋅原子位於四面體位置，和四個氧原子鍵結，而鋅原子的d層電子則和氧的p層電子結合成為氧化鋅的結構，如圖2.1，此結構具有六方對稱，沒有對稱中心，所以具有高的壓電特性^[9]。在沒有摻雜進其它元素的情況下，氧化鋅的導電行為是利用間隙位置的鋅原子與氧原子空缺的本質缺陷^[10]，所以無摻雜之氧化鋅為電子型半導體。



氧化鋅近年來備受光電材料研究方面之重視，原因在於氧化鋅和氮化鎵(GaN)比較起來較容易形成塊狀(Bulk)與單晶結構(Single crystal structure)，可提供薄膜較穩定之長晶方向的選擇，再加上氧化鋅的激發鍵結能(Exciton binding energy；又稱激子結合能)為60 meV，比氮化鎵和硒化鋅的25 meV和19 meV都還要來得高，因此氧化鋅在室溫下的發光效率也較高，適合作為紫外光雷射及短波長發光材料。而且氧化鋅薄膜在長晶過程中，會伴隨著間隙型鋅原子(Zinc interstitials)或氧空缺(Oxygen vacancies)的產生，使氧化鋅成為n型半導體，具有很好的光電與壓電特性，像是會有高的光折射率(約為2.0

左右)，且當波長在 $0.4 \sim 2 \mu\text{m}$ 間具有光學穿透效應，可被應用在很多光電元件上，如太陽能電池元件 (Solar energy cells)、LED(Light-Emitting Diode)、表面聲波原件(SAW；Surface Acoustic Wave devices)^[11]等等，而因為氧化鋅具有如此優點，所以氧化鋅成為近年來發展快速的光電薄膜材料，對於其機械性質的研究也就日益重要。

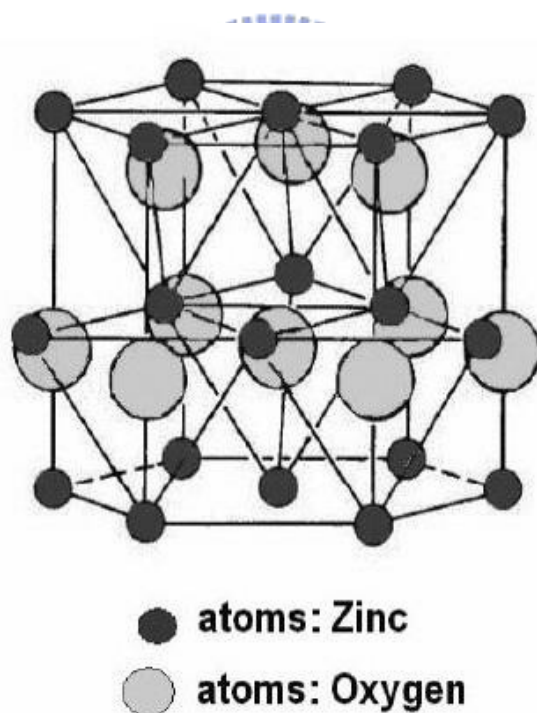


圖 2.1 氧化鋅(ZnO)結構圖^[12]

2.2 氧化鋅之特性

氧化鋅的俗名為鋅氧粉或鋅白，白色六晶角體，密度 5.606 熔點 1975°C，是一種兩性氧化物，溶於酸、氫氧化鈉和氯化銨溶液，不溶於水或乙醇，高溫時呈黃色，冷卻後恢復白色，加熱至 1800°C 可昇華，其它氧化鋅的特性如表 2.1 所示。

表 2.1 氧化鋅之特性^[12]

Property	Value
Lattice parameters at 300K	
a_0	0.32495 nm
c_0	0.52069 nm
a_0/c_0	1.602(ideal hexagonal structure shows 1.633)
u	0.345
Density	5.606 g/cm ³
Stable phase at 300 K	Wurtzite
Melting point	1975 °C
Thermal conductivity	0.6, 1-1.2
Linear expansion coefficient (/°C)	a_0 : 6.5×10^{-6} c_0 : 3.0×10^{-6}
Static dielectric constant	8.656
Refractive index	2.008, 2.029
Energy gap	3.4 eV, direct
Intrinsic carrier concentration	$<10^6 \text{ cm}^{-3}$ (max n-type doping) $>10^{20} \text{ cm}^{-3}$ electrons; max p-type doping $<10^{17} \text{ cm}^{-3}$ holes)
Exciton binding energy	60meV
Electron effective mass	0.24
Electron Hall mobility at 300 K for low n-type conductivity	200 cm ² /V s
Hole effective mass	0.59
Hole Hall mobility at 300 K for low p-type conductivity	5-50 cm ² /V s

2.3 氧化鋅之相圖

從氧化鋅相圖(圖2.2)可以觀察出氧在鋅中的溶解度是很小的，而且鋅在常壓下會形成氧化鋅(ZnO)和二氧化鋅(ZnO_2)二種化合物，然而二氧化鋅會隨著溫度不同而產生相變化，所以二氧化鋅沒有固定的熔點，反觀氧化鋅則不會有這種現象，而是有固定的熔點($1972 \pm 25^\circ\text{C}$)。另外，從圖中還可看出氧化鋅在相圖中的範圍很小，因為氧化鋅本身會有富鋅或富氧的現象，富鋅界線為49.999 at%，富氧界線並不清楚，而這二種本質缺陷使得氧化鋅易於進行摻雜。

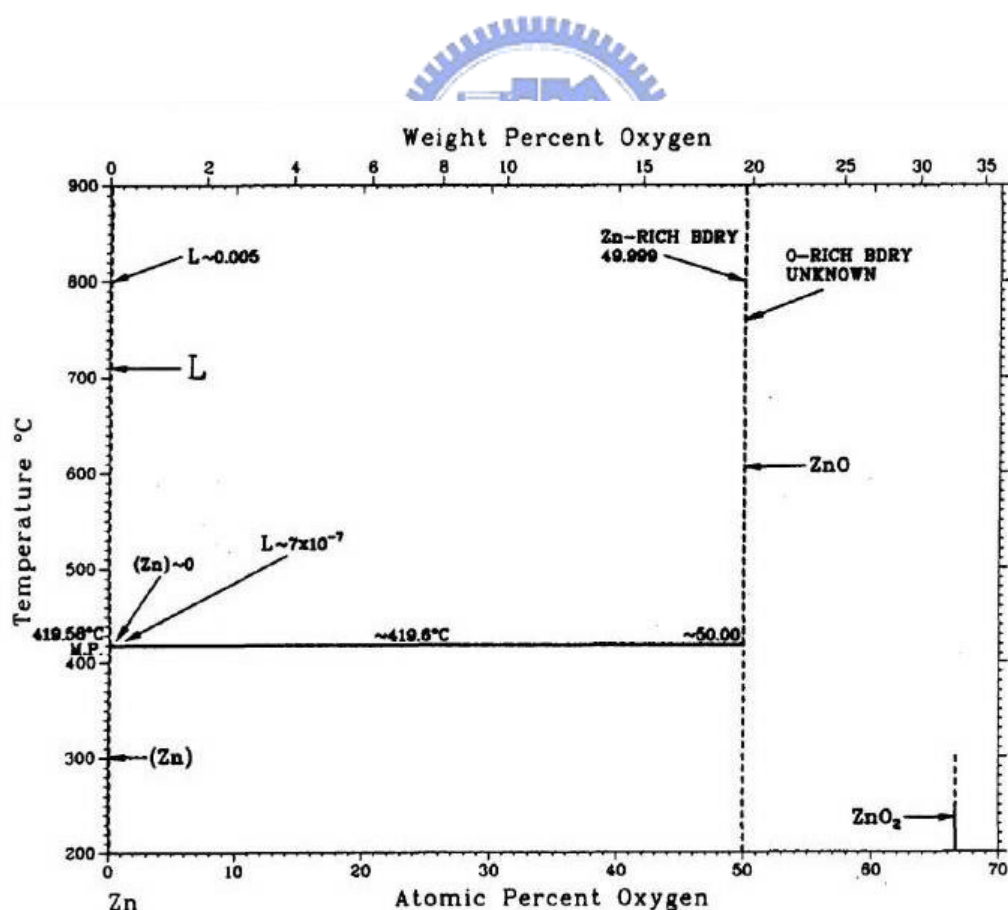


圖 2.2 Zn-O 二元系統相圖^[12]

2.4 薄膜沉積原理

能在基材上沉積出薄膜，是由於一開始分佈在基材表面上的許多原子、原子團、離子、以及粒子等等，經過化學反應後，會生成許多固態粒子沉積在基材表面上，或者是粒子在擴散運動中失去部分動能後，被吸附於基材表面上。薄膜的沉積步驟如圖2.3所示，可分為以下五大步驟：

(a)成核：通過邊界層到達基材表面附近的氣體粒子，失去部分的動能後，會被基材表面物理性地吸附，而被吸附的原子會和其它已吸附之原子相互作用而在基材表面上聚集成更大的粒子及核團，此現象稱之為成核。



(b)晶粒成長：但當這些更大的粒子及核團處於穩定狀態時，這個核團可以吸附更多的原子而成長，而當晶粒成長時，並不只有從表面吸附原子，也有可能是氣相中的原子與晶粒碰撞進而成為晶粒的一部分。

(c)晶粒聚結：當原本個別獨立的晶粒，因晶粒的成長而使半徑增加，晶粒便會大到與附近其它晶粒相接觸而產生相互合併，形成更大的晶粒，以降低晶界能，此現象稱為晶粒聚結。

(d)縫道填補：晶粒與晶粒產生聚結時，聚結處會留有縫道，經過所吸附原子不斷的沉積後，可將縫道填滿，此步驟稱為縫道填補。

(e) 薄膜沉積：當晶粒與晶粒之間的縫道填滿後，薄膜初步在表面沉積完成。

物理氣相沉積法所沉積出之薄膜，其微觀結構是由Thornton^[13]所提出之SZM(Sputter-Zone Model)所決定，如圖2.4所示。Sputter-Zone Model是根據濺鍍時不同的基板溫度、濺鍍功率、濺鍍壓力而形成不同的微觀結構來分類。

(a) Zone 1：結合性較差的細小柱狀顆粒結構，且截面上有空隙的組織，此結構易在低溫高壓下形成，是由於表面原子移動力低所造成。

(b) Zone 2：當基板溫度高時，原子會有較高的能量來做擴散的動作，進而形成針狀結構和明顯的圓柱組織。

(c) Zone T：此結構是一種介於Zone 1和Zone 2間緊密排列不易分出晶粒邊界的纖維狀過渡組織。

(d) Zone 3：由擴散和再結晶現象所形成之等軸晶(equiaxed grains)結構。



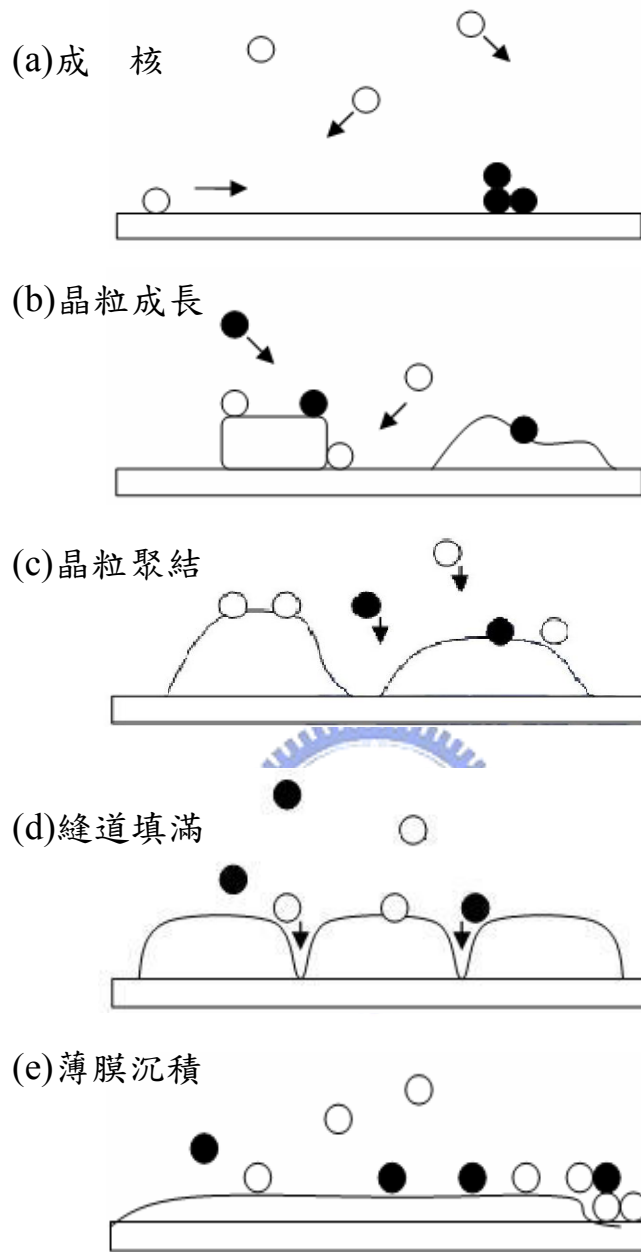


圖 2.3 薄膜沉積步驟：(a)成核、(b)晶粒成長、(c)晶粒聚結、
(d)縫道填滿、(e)薄膜沉積^[14]

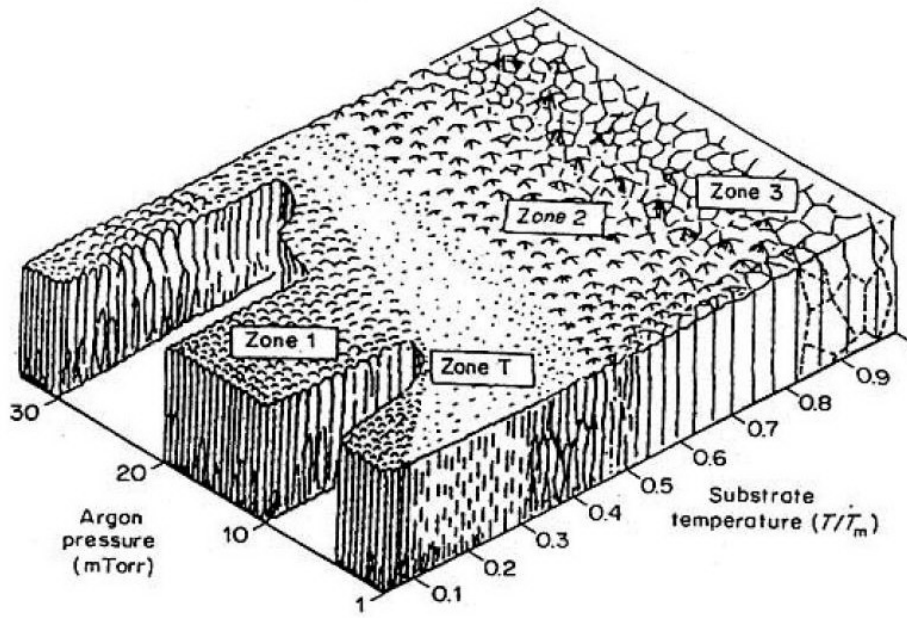



圖 2.4 Sputter-Zone Model^[14]

2.5 氧化鋅薄膜之沉積方法

2.5.1 化學氣相沉積法

近幾年來化學氣相沉積(CVD; Chemical Vapor Deposition)一直是半導體製程當中，最重要且主要的薄膜沉積方式。不只是局限在金屬薄膜的沉積上，舉凡所有半導體元件所需要的薄膜，不論是導體、半導體、或是介電材料，都可以藉由化學氣相沉積法來進行配製。因為化學氣相沉積法是藉由反應氣體間的化學反應來產生所需要的薄膜，因此，以此法所製作的薄膜材料，其結晶性(Crystallinity)和理想配比(Stoichiometry)等材料性質都相當的不錯。



化學氣相沉積法的原理為將反應氣體導入反應器中，藉由擴散方式經過邊界層(Boundary layer)到達晶片表面，而由晶片表面提供反應所需之能量，反應氣體就在晶片表面產生化學變化，生成固體生成物而沉積在晶片表面。而CVD的沉積機制分成五個主要的步驟，分別為(a)導入反應物主氣流、(b)反應物內擴散、(c)原子吸附、(d)表面化學反應、(e)生成物擴散及排除。

2.5.2 電漿化學氣相沉積系統

電漿輔助化學氣相沉積系統(Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition 簡稱，PECVD)主要是在化學氣相沉積法中，加入電漿的輔助，其目的為降低反應所需的溫度，以達到調降製程的熱預算

(Thermal Budget), 尤其在後段的薄膜製程中更顯得重要, 所以PECVD
在化學氣相沉積製程裡, 已成為主要的薄膜沉積方法之一。

電漿輔助化學氣相沉積是利用化學反應的方式, 在反應器內, 將
反應物(通常為氣體)生成固態的生成物, 沉積在基材表面的一種薄膜
沉積技術, 如圖2.5。製程上使用單一晶片式的設計, 以確保晶片表
面沉積的均勻性。

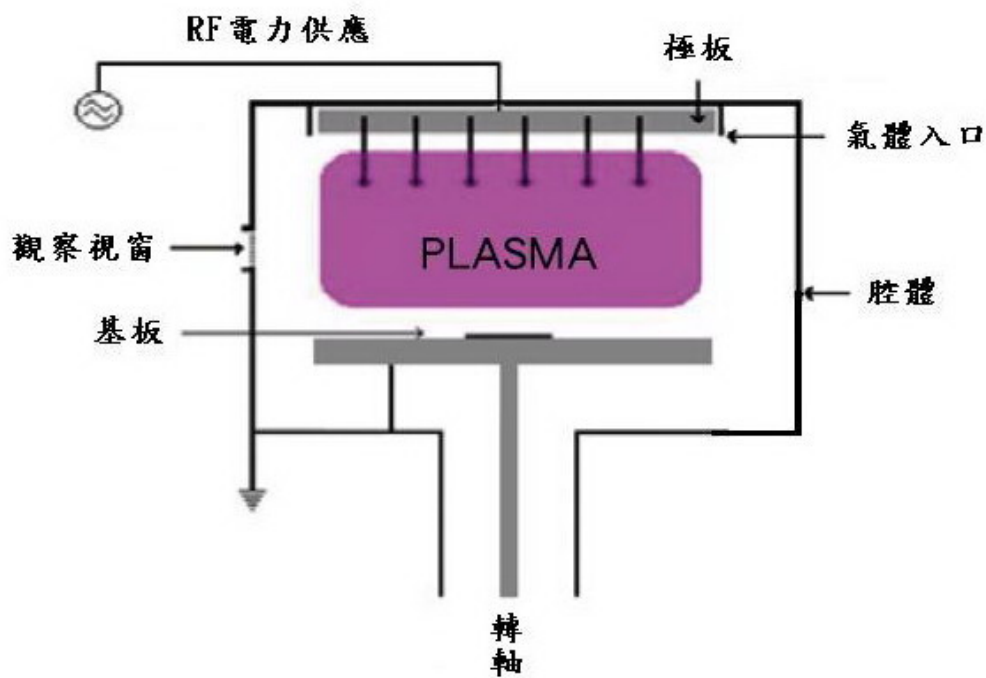



圖 2.5 電漿化學氣相沉積系統

2.5.3 射頻磁控式濺鍍法

射頻磁控濺鍍裝置如圖2.6所示，在射頻磁控式濺鍍法中，是將兩個電極接上射頻(RF；Radio frequency)電源，接著在兩極間施以高頻(13.56 MHz)之正負切換，使氣體中的電子受到交變電場而發生震盪，氣體原子受到震盪電子的碰撞而產生電離，並獲得等離子體。射頻電源下的陰極電位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，此疊加之負電位，使得離子加速而轟擊靶面，並產生濺射效應。



射頻磁控濺鍍系統是利用自然輻射所產生的電子在射頻電場中獲得能量後，與中性粒子碰撞以產生更多的帶電粒子，氣體放電不再靠離子撞擊靶材後產生的二次電子來維持，所以就算靶材為非導體，也不會有電荷累積的問題。

射頻磁控濺鍍法具有較易做高活性金屬濺鍍、可應用於介電材料濺鍍、可在較低氣壓下濺鍍、濺鍍原子能量高、薄膜附著性較佳、以及可用於介電陶瓷材料濺鍍等相當多的優點，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。

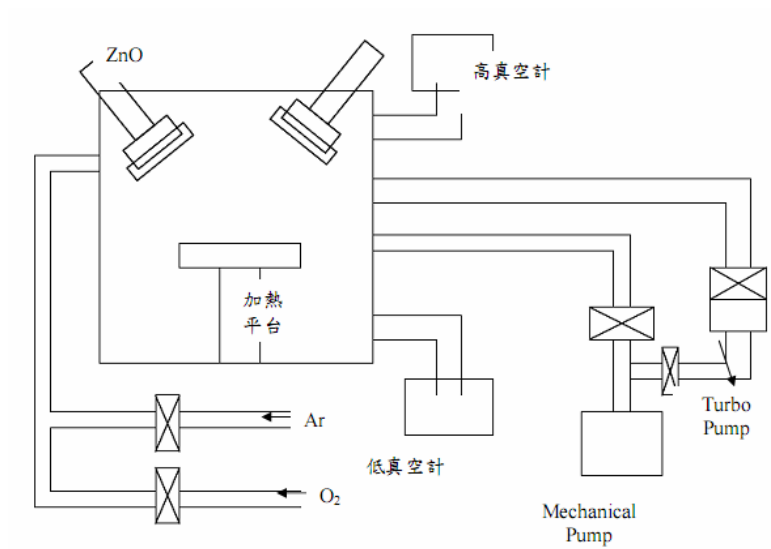


圖 2.6 射頻磁控濺鍍系統構造圖^[14]



2.6 氧化鋅薄膜應用之介紹

2.6.1 透明導電薄膜(TCO)^[15]

透明導電薄膜(TCO；Transparent conductive oxide thin film)具有高可見光穿透率、極佳導電特性(電阻值 $< 10^{-3}\Omega$)，所以被廣泛應用於各種光電元件，是重要的透明導電電極之一。目前，透明導電薄膜主要應用於平板顯示器以及建築兩大領域中。而在光電元件市場中，因為銦的價格較高以及材料的缺乏，使得銦錫氧化物(ITO；Indium Tin Oxide)逐漸的無法達到市場要求，再加上光電元件的發展對於透明導電薄膜電極的需求日益增加，所以能替代銦錫氧化物的氧化鋅(ZnO)材料便成為近年薄膜科技的新寵兒。與其他類型的導電薄膜相比，氧化鋅透明導電薄膜不僅導電性好，而且還像玻璃一樣具有高透明性，另外氧化鋅薄膜具有原料充足、成本便宜、不具毒性、且在高溫環境下熱穩定性高等特性，所以可以把它看作一種用途十分廣泛的薄膜材料。主要用途有：防靜電、防電磁屏蔽層、太陽能電池反射膜、薄膜電阻器、觸控式面板、可撓可摺疊式顯示幕等等。

2.6.2 平面顯示器(FPD)

顯示器開發與改良的腳步從來沒有停過，許多先進國家均朝著輕薄短小的趨勢努力，顯示器的開發也朝著平面化、攜帶方便、不佔空間及省電的方向積極研究，各式各樣的平面顯示器(FPD；Flat Panel

Display)因而快速的取代傳統的陰極射線管(CRT；Cathode Ray Tube)，成為未來顯示器的主流。而發展中的平面顯示器技術包含了液晶顯示器(LCD；Liquid Crystal Display)、電漿顯示器(PDP；Plasma Display Panel)、以及場發射顯示器(FED；Field Emission Display)等。

其中場發射顯示器具有陰極射線管在畫質上的優點，且視角廣，從任何方向看都幾乎可以達到 180° ，且場發射顯示器因為是自發光，所以不需要背光源，耗電低，又輕薄，使用溫度範圍很廣，從 $-20^\circ\text{C}\sim 80^\circ\text{C}$ ，和液晶顯示器比較起來，有較低的製造成本及複雜性。所以近年來的發展相當快速，前景也令人期待。

雖然場發射顯示器具有相當好的顯示特性與應用前景，但仍有一些關鍵性的技術需要克服，像是研發低電壓高效率的彩色螢光粉材料、螢光料之薄膜化、大面積製造及改善場發射電流的均勻與穩定性、大面積的空間支撐器製程等等，因此螢光材料的開發在場發射顯示器的研發上扮演相當重要的角色。而氧化鋅薄膜便是一種可以在低電壓下有高激發光效率的材料，而其所激發出之螢光，具有遠高於其它螢光體的亮度。另外，在光儲存媒介上，因儲存容量的需求增加，下一個世代將以紫外光雷射來當作雷射光源，在研究中也發現氧化鋅在室溫下，可發被激發出紫外光，因此也被運用來製作紫外光雷射或紫外光液晶顯示器。

近年來氧化鋅在低電壓發光方面的研究非常的廣泛，而其所產生不同顏色的光是由於氧化鋅在試片上不同缺陷的不同能階所造成，所以氧化鋅的發光機制一直都在不斷地開發及研究，而氧化鋅薄膜的物性與光性也是研究的重點。由於顯示器市場需求日漸增加，如何提昇品質、效率和穩定性成為熱門的研究課題。

2.6.3 表面聲能元件(SAW)

近幾年來，由於通訊科技的發達，表面聲能元件(SAW；Surface Acoustic Wave)的研究越來越受到重視，到目前為止，單晶結構的材料，像是 LiNbO_3 、 LiTaO_3 等已被廣泛應用在表面聲能元件的電極基板上。然而因為需要在高頻下操作，表面聲能元件的微小輕薄化、便宜化的趨勢是越來越明顯，所以基材和壓電薄膜材料的選擇也就更顯得重要，基材方面像是矽、玻璃、鑽石、藍寶石等材料，因具有較高的聲波傳導速度，近幾年也逐漸為表面聲能元件研究所重視；而壓電薄膜材料方面，氧化鋅薄膜因其具有高壓電特性及高機電耦合係數等特點，所以便被視為表面聲能元件之重要壓電薄膜材料。

表面聲波元件是在壓電基板或壓電薄膜上製作指叉換能器(IDT；Interdigital transducer)電極，當在指叉換能器的輸入端加上交流信號後，在兩電極之間會產生交變電場，電場下方的壓電體因逆電壓電效應而產生應變，進而激發出表面聲波，經由壓電材料表面傳

遞，再由輸出端指叉換能器的正壓電效應將聲波信號轉為電信號輸出。整體而言，表面聲波元件具有元件體積小、重量輕且可模組化、以及使用時不需外加偏壓且功率消耗少等特點。而另一方面，表面聲波元件的特性深受壓電材料的影響，對於操作在微波頻段的元件而言，所使用的材料通常需具備下列特點：高聲波波速、光滑的表面、高機電耦合係數、傳輸損失小且特性不易受溫度變化影響，氧化鋅便是具有以上特點而成為壓電薄膜最佳選擇的材料之一。



2.7 奈米壓痕量測介紹

2.7.1 奈米壓痕量測原理

隨著材料微小化的趨勢，科技應用尺寸也來到了微奈米等級，而在微奈米等級的材料研究上，傳統針對塊材之量測技術因為荷重過重、壓痕過深，已不再適用於微奈米等級材料的量測，於是奈米壓痕科技便開始被研究且快速的發展，其技術可用微小的力，產生微小的壓痕，主要是用來探測材料或薄膜受微小力時之硬度(H；Hardness)與彈性模數(E；Elastic modulus)的表現，硬度是指對塑性變形的抵抗能力，彈性模數則是指對彈性變形的抵抗能力，而其中彈性模數也就是一般所謂的楊氏係數(Young's modulus)。

奈米壓痕技術主要分為力量模式(FM；Force Mode)以及連續剛性量測模式(CSM；Continuous Stiffness Measurement)，是記錄壓痕時負載和卸載>Loading and unloading)的週期，然後藉由偵測連續的荷重及位移曲線(Load-displacement curve)，如圖2.7所示，從回饋的荷重及位移訊號中，來求得材料的硬度及楊氏係數。

2.7.2 硬度與彈性模數量測原理

在奈米壓痕量測硬度的實驗中，是利用奈米探針，將微小的荷重施加在欲量測試片表面，然後藉由深度感測方式，量測得到真實的壓痕深度，進而計算出材料受到壓痕後彈性與塑性變形的投影面積，便

可得到材料之硬度^[16-18]，其計算公式如下列(2.1)式：

$$H = \frac{P_{\max}}{A} \quad (2.1)$$

其中 P_{\max} 為最大荷重，可由負載與位移關係曲線(load-displacement curve)中得到； A 為最大荷重時的實際接觸投影面積，可由下列(2.2)~(2.5)式求得：

$$\frac{h}{l} = \frac{1}{2} \cot 76.9^\circ = \frac{1}{8.59} \quad (2.2)$$



$$l = 0.866a \quad (2.3)$$

$$\frac{h}{a} = \frac{1}{7.407} \quad (2.4)$$

$$A = 0.433a^2 = 23.76h^2 \quad (2.5)$$

其中 h 、 l 分別為中壓痕器的高度及深度，如圖2.8所示。

另一方面，在奈米壓痕量測彈性模數的實驗中，是利用奈米壓痕時load-displacement關係圖中卸載(unloading)曲線的切線斜率，再配合下列(2.6)~(2.7)式，來求得材料之彈性模數。

$$E_r = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{A}} \times S \quad (2.6)$$

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1-\nu_f^2)}{E_f} + \frac{(1-\nu_i^2)}{E_i} \quad (2.7)$$

其中 E_r 稱為減化模數(Reduced modulus)， $S = \frac{dP}{dh}$ 為卸載時的剛性(Stiffness)，見圖2.7， $\nu_i = 0.07$ 為Berkovich壓痕器之波松比， $E_i = 1140GPa$ 為Berkovich壓痕器之彈性模數， ν_f 為欲測試片之波松比，而 E_f 則為最後欲求得之試片彈性模數。

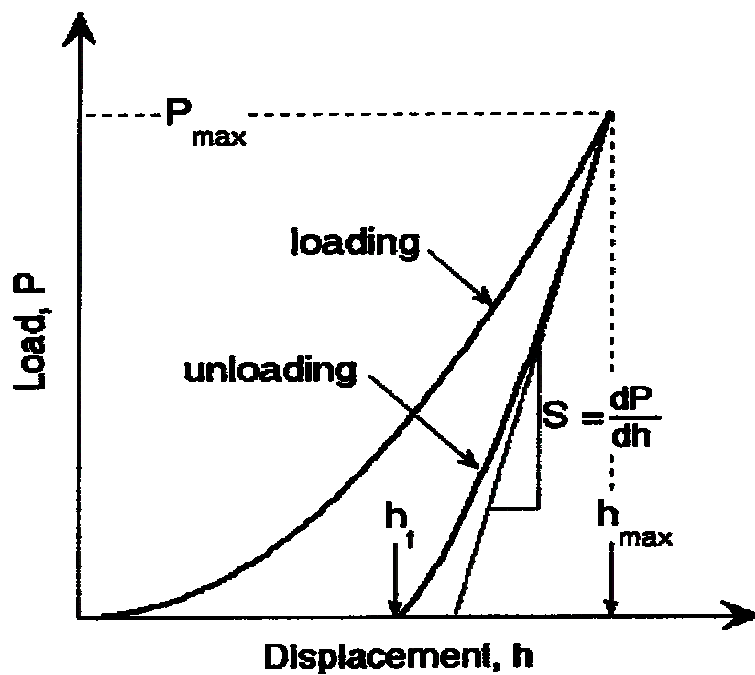


圖 2.7 奈米壓痕之荷重與位移關係圖^[19]

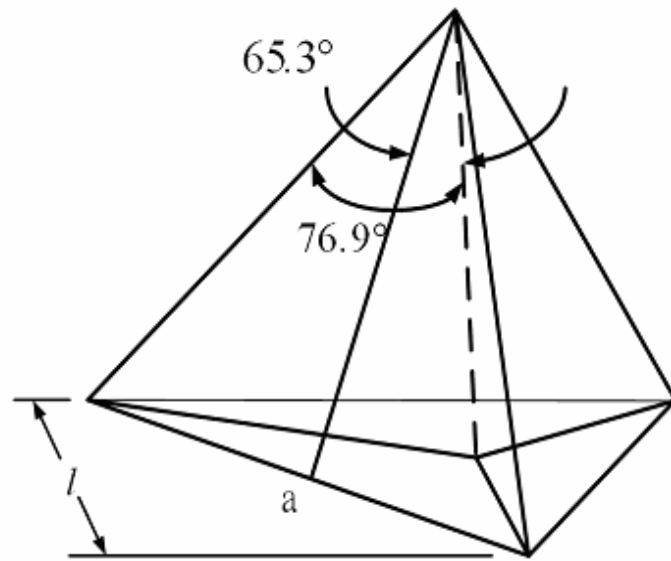


圖 2.8 鑽石三角錐壓痕器(Berkovich)幾何示意圖^[20]

2.7.3 影響奈米壓痕量測之因素

在奈米壓痕實驗進行量測的同時，有許多的因素會造成實驗的誤差與結果的不同，包含(a)壓痕尺寸效應、(b)表面粗糙度的影響、(c)基材效應的影響、(d)熱漂移效應的影響、(e)接觸面積的誤差等等。

(a) 壓痕尺寸效應^[20]：對均勻等向性材料做奈米壓痕探測時，預估施以不同荷重或是壓入不同深度會得到相同的硬度值，但實際上因為有壓痕尺寸效應，會使得探測所得結果不如預期^[21-25]。而引起壓痕尺寸效應之原因包含了接觸面的不確定性、表面氧化層的影響、以及接觸面積函數的誤差。先前的研究中，Burnett和Page以

圖2.7導出硬度與壓痕對角線之關係，其公式如下：

$$H = cd^{m-2} \quad (2.8)$$

其中 H 為硬度值， d 為壓痕對角線長度， c 、 m 皆為常數。利用同一材料作多組壓痕數據，將其整理成壓痕與對角線之關係圖，並以(2.8)式為數學模型，對數據作曲線擬合，當 $m > 2$ ：硬度隨著荷重增加而增大到一定值；當 $m = 2$ ：硬度與荷重無關；當 $m < 2$ ：硬度隨荷重增加而減小到一定值。

(b) 表面粗糙度的影響^[20]：奈米壓痕探針下壓時，若待測物的表面粗糙度過高時，會造成探針尖端與試片表面的接觸形成多點接觸^[26]而並非單一接觸，如圖2.9，因為多點接觸的面積較小，所以經由荷重而產生的位移所造成的誤差會比單一接觸時還來得明顯^[27]，而這些誤差也會影響到壓痕實驗探測出之硬度與彈性模數值^[28]。欲降低奈米壓痕實驗時表面粗糙度所造成的誤差，除了改變製程參數條件來使試片表面更加平坦外，壓痕深度若相對於表面粗糙度值大很多時，也能減小表面粗糙度所造成的影響。根據粗糙度理論，粗糙度若小於壓痕深度的20%，如圖2.10，便可有效的降低表面粗糙度對材料機械性質的影響，而平均粗糙度(Average roughness, R_{ave})、均方根粗糙度(Root-mean-squared roughness, R_{rms})、以及表面最高與最低距離(Peak-to-valley distance, R_{p-v})之計

算式分別如以下(2.9)、(2.10)、以及(2.11)式所示：

$$R_{ave} = \sum_{n=1}^N \frac{|Z_n - \bar{Z}|}{N} \quad (2.9)$$

$$R_{rms} = \sqrt{\frac{\sum_{n=1}^N (Z_n - \bar{Z})^2}{N-1}} \quad (2.10)$$

$$R_{p-v} = Z_{max} - Z_{min} \quad (2.11)$$

其中 N 為所取線段內的點數， Z 為表面之高度，高度 \bar{Z} 為所取線段之平均高度， Z_{max} 為所取線段內之高度最大值， Z_{min} 為所取線段內之高度最小值。

(c) 基材效應的影響：在量測薄膜的機械性質時，由於基材與薄膜接觸面間相互鍵結的關係，使得薄膜所得到的硬度很容易受到基材硬度的影響而造成量測到的硬度值並非薄膜本身之硬度，當薄膜越薄時，受到基材效應的影響越為顯著。薄膜與基材硬度間的關係可分為軟膜硬材和硬膜軟材二種形式，其中軟膜硬材在受力產生塑性變形時，塑性變形範圍會被局限在薄膜內部而較易造成擠出(Pile-up)現象，如圖2.11所示；而硬膜軟材在受力產生塑性變形時，因為被下壓硬膜會直接的陷入軟材中，造成沉陷(Sink-in)現象，如圖2.12所示。

(d) 熱漂移效應的影響：在奈米壓痕量測系統中，會造成熱漂移 (Thermal drift) 的原因有材料塑性流動造成的潛變效應、環境溫度、以及奈米壓痕儀器本身操作時所產生的熱。這些溫度熱量的改變，都有可能使壓痕系統產生熱膨脹，造成微小實驗系統中明顯的位移而產生量測誤差，所以在使用奈米壓痕量測儀器時，要避免儀器周遭不必要的震動與環境溫度的恆定，來減低熱漂移效應對實驗所造成的影響。

(e) 接觸面積誤差的影響：奈米壓痕探針經過多次的使用後，難免會產生磨耗，而使得實際接觸投影面積和理想投影面積有所差異，如圖2.13所示，此時可以使用 Oliver 和 Pharr 所提出的壓痕器校正法，以 Fused quartz 為參考標準之試片，假設其彈性模數為 72 GPa、減化模數 69.6 GPa、硬度 10 GPa、波松比 0.17。對 Berkovich 壓痕器來說，接觸面積投影和接觸面積深度的關係如(2.12)式：

$$A(h_c) = C_0 h_c^2 + C_1 h_c + C_2 h_c^{\frac{1}{2}} + C_3 h_c^{\frac{1}{4}} + C_4 h_c^{\frac{1}{8}} + C_5 h_c^{\frac{1}{16}} \quad (2.12)$$

其中 A 為接觸投影面積， h_c 為接觸面積深度(圖2.14)， C_0 值為 24.5， $C_1 \sim C_5$ 用來修正壓頭之尖端誤差，使得計算出的實際投影面積能更加接近理想投影面積。

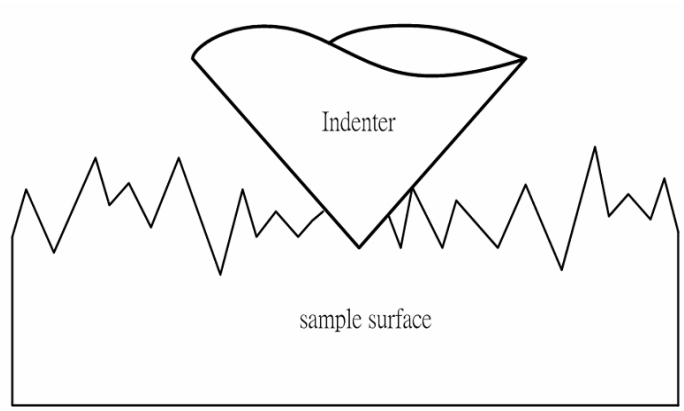


圖 2.9 表面粗糙度對壓痕量測影響示意圖^[20]

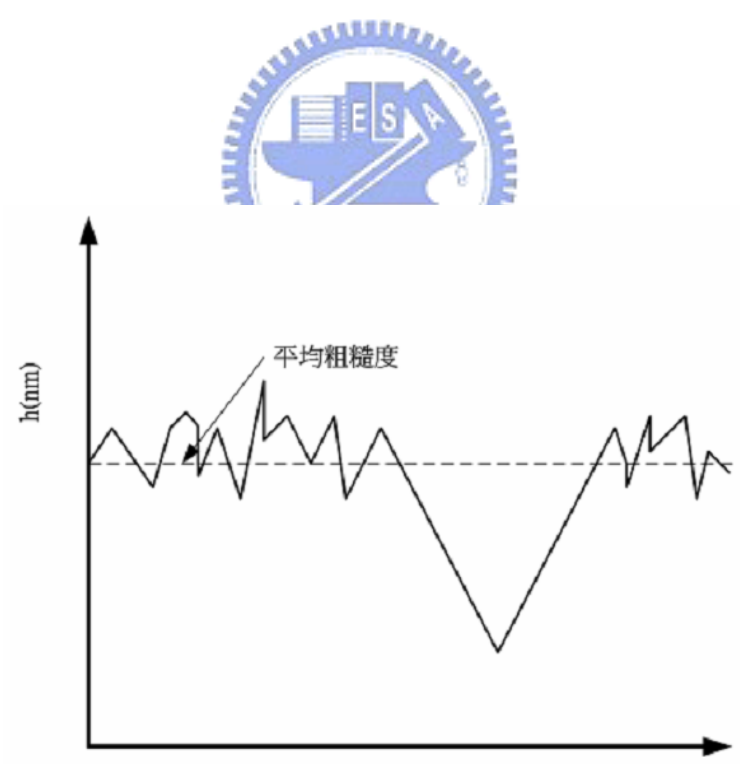


圖 2.10 表面粗糙度和壓痕深度示意圖^[20]

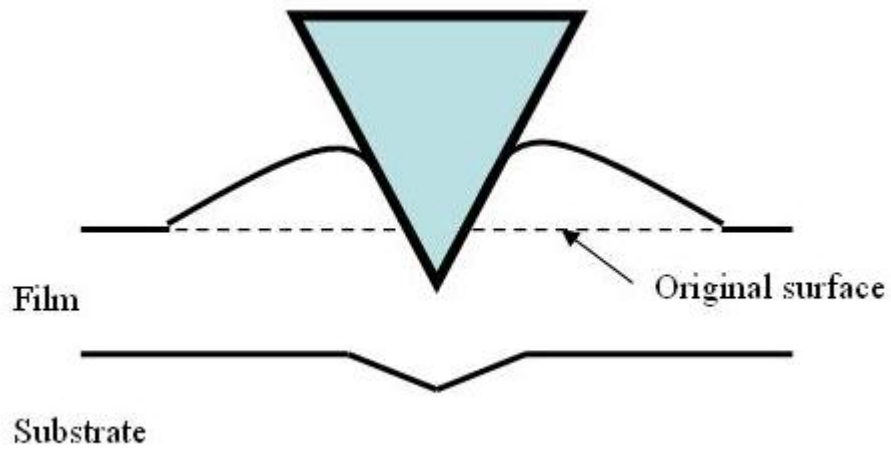


圖 2.11 軟薄硬材的擠出(pile-up)現象

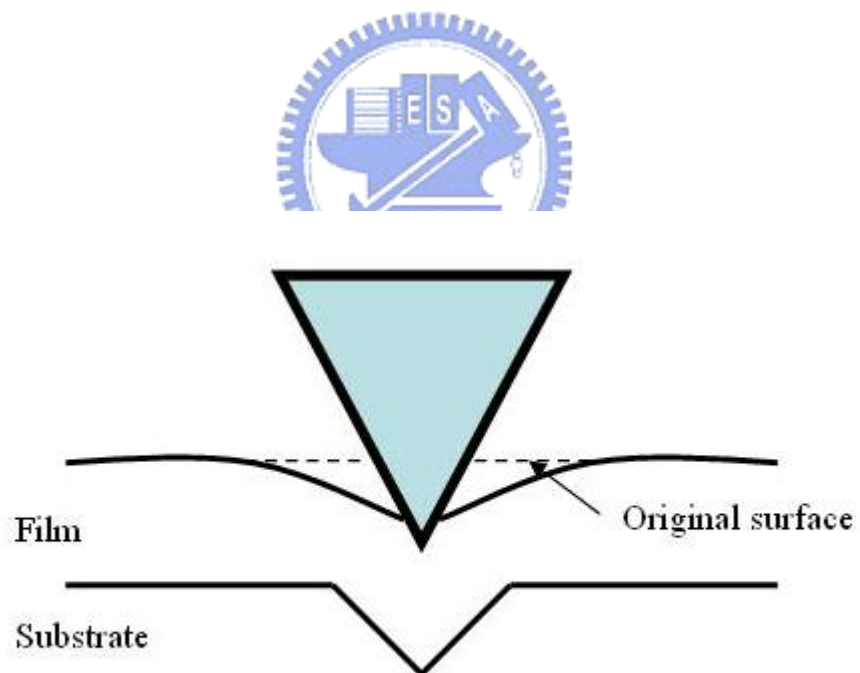


圖 2.12 硬膜軟材的沉陷(sink-in)現象

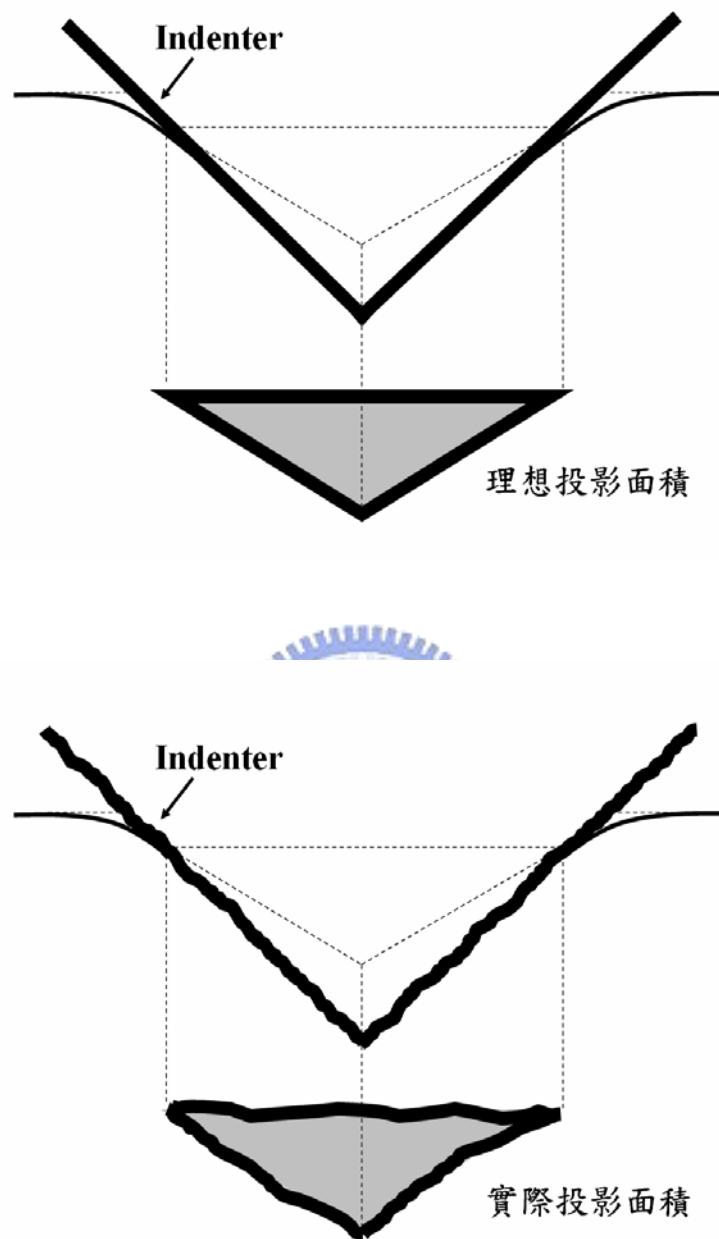


圖 2.13 奈米壓痕探針磨損後計算面積之影響

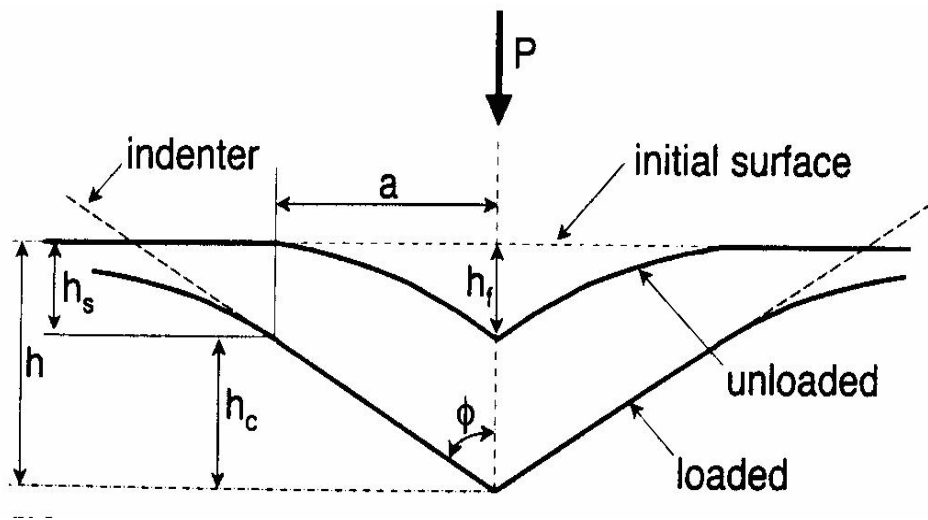


圖 2.14 經壓痕負載卸載後之深度示意圖^[19]



2.7 奈米刮痕量測介紹

奈米刮痕量測技術是薄膜機械性質分析中相當重要且有用的方法之一，特別是對多層薄膜的界面強度分析。奈米刮痕所使用之儀器為在奈米壓痕儀上架設2D雙軸向Transducer電能轉換頭，如圖2.15所示，它可以控制X軸及Z軸雙軸向的微小負載，先在Z軸方向產生微小的垂直負載，再經由X軸向的位移來測得水平負載，藉此偵測得連續的正向力(P_z ; Normal force)及側向力(P_x ; Lateral force)關係，從所得到的數據計算得到摩擦係數，進而可以分析研究磨耗係數。而側向力的偵測系統和壓痕系統原理相同，是在側向設定位移，利用側向所受阻力的回饋訊號來得到計算摩擦係數所需之數據，摩擦係數計算公式如下列(2.13)式：



$$f = \frac{P_x}{P_z} \quad (2.13)$$

本實驗在做奈米刮痕量測時，所使用的探針和壓痕量測時的探針同樣都是屬於Berkovich三角錐鑽石探針，其幾何形狀如圖2.16所示，在進行刮痕量測實驗時，是以探針之錐線方向來做為刮痕時的前進方向，刮痕模式分成二種，分別是標準負載形式(Normal load)、以及漸增負載形式(Ramp load)，而根據壓痕及刮痕實驗所得數據，可計算出材料的磨耗係數 k 和抗磨耗強度 R ，其公式如下(2.14)、(2.15)式：

$$k = \frac{A_s}{fA_n} \quad (2.14)$$

$$R = \frac{P_x}{kfA_n} \quad (2.15)$$

其中 A_s 為刮痕投影面積， A_n 為壓痕投影面積，求法如下(2.16)、(2.17)

$$A_s = \frac{h^2}{2 \cos 30^\circ} (\tan \theta_1 + \tan \theta_2) \quad (2.16)$$

$$A_n = \frac{h^2}{2 \cos 30^\circ} (\tan \theta_1 + \tan \theta_2)^2 \quad (2.17)$$



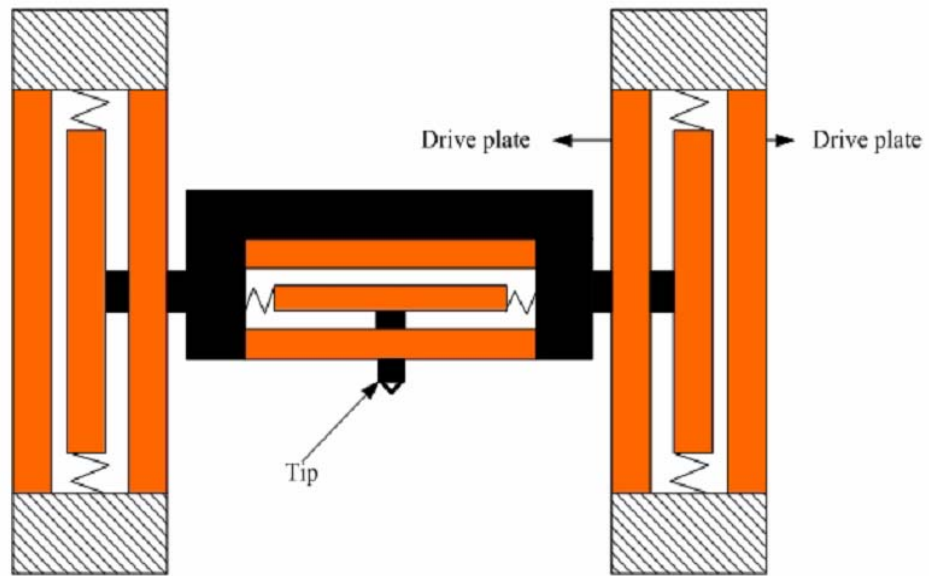


圖 2.15 2D Transducer 架構圖 [20]

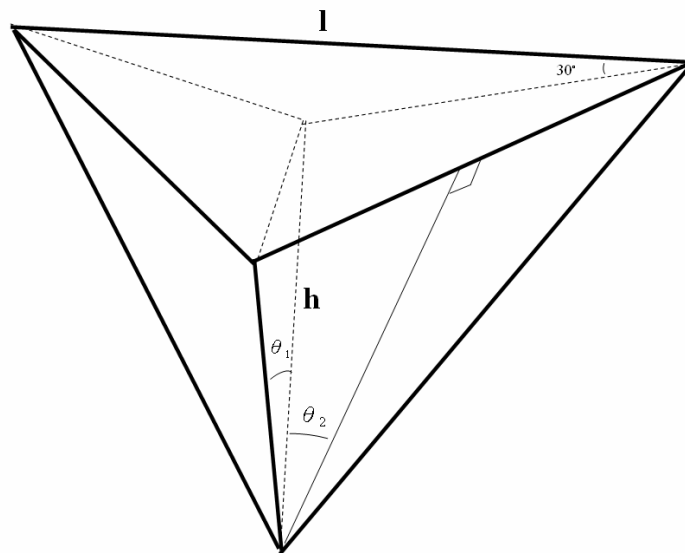


圖 2.16 奈米壓痕探針幾何示意圖

第三章 實驗儀器與流程

3.1 實驗儀器

3.1.1 掃瞄式電子顯微鏡(SEM)

電子顯微鏡主要是將經過高壓加速的電子束照射在待測試片的表面，藉由偵測所產生的二次訊號來分析及觀察各種特性，其中，直射電子、散射電子、背向散射電子、二次電子、和歐傑電子等，都算是二次訊號。在電子顯微鏡中最常見的就是掃瞄式電子顯微鏡(SEM；Scanning Electronic Microscope)，其內部結構如圖 3.1 所示，掃瞄式電子顯微鏡景深大，在觀察材料試片之表面結構具有良好的功效，例如試片斷面、磨損面、以及多層結構等，都可利用掃瞄式電子顯微鏡來進行分析及觀察。本實驗所使用之掃瞄式電子顯微鏡為 HITACHI S-4000 機型，如圖 3.2，其系統規格如下：

— 電子槍：冷場發射式電子源

— 電壓：Vacc (Accelerating voltage)：0.5 ~ 30 kV

Vext (Emission extracting voltage)：0 ~ 6.5 kV

— 解析度：1.5 nm at 25 keV

— 放大倍率：20 ~ 300,000 倍

— 可觀察範圍：x：0 ~ 25 mm；y：0 ~ 25 mm；z：5 ~ 30 mm

— 傾斜：-5 ~ 45 度；旋轉：360 度

— 超高真空系統： $\sim 10^{-7}$ Pa

— 可偵測訊號：二次電子影像

掃描式電子顯微鏡的原理及操作流程如下：首先把試片經過清潔並保持乾燥，接著鍍上導電性原子(通常是金)，使試片較能夠吸引電子束的轟擊，當電子束經由光學系統集中並照射在試片表面後，電子束會和試片的電子雲交互作用進而釋出低能量的二次電子，這些二次電子再被偵測器所分析，最後經由陰極射線管接收電子強弱的訊號後便可得到試片表面的影像。

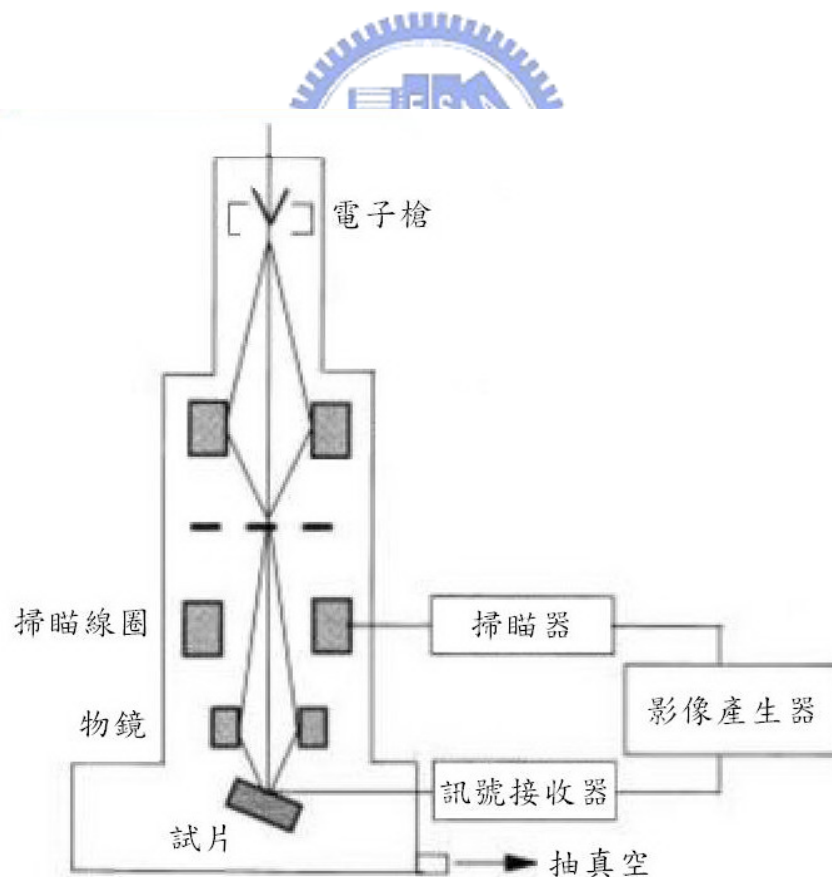


圖 3.1 掃描式電子顯微鏡(SEM)結構示意圖^[29]



圖 3.2 掃描式電子顯微鏡(HITACHI S-4000)外觀圖



3.1.2 原子力顯微鏡(AFM)

探針顯微技術(SPM; Scanning Probe Microscope)是一種利用微小探針與試片表面之間交互作用關係來得到表面形貌的一種技術，原子力顯微鏡(AFM; Atomic Force Microscope)便是屬於探針顯微技術的範圍，其結構示意圖如圖3.3所示，它是利用偵測探針與試片間作用力的變化，來觀察試片表面起伏的情形，當探針慢慢接近試片時，探針與試片間會有凡得瓦爾力(Van Der Waal's force)產生，那是一種相吸的力量，但當探針再更接近試片表面時，會因為探針針尖的電子雲和試片表面電子雲的影響，而使得吸引力逐漸轉換成排斥力。利用探針與試片間作用力的影響會使得懸臂樑彎曲或偏斜，然後使用一個具有三軸位移的壓電掃瞄器在試片表面做左右前後掃瞄記錄這些彎曲及偏斜量，並將訊號傳至感測器，再經由電腦產生表面形貌圖形。

本實驗所使用之原子力電子顯微鏡為Veeco Dimension 5000 Scanning Probe Microscope (D5000)機型，如圖3.4，其規格如下：

- 最大平面掃瞄範圍：150 × 150 μm
- 最大高度掃瞄範圍：~ 6 μm
- 最小解析度：~ 1.5 nm in X-Y，~ Å in Z direction
- 雜訊：RMS ~ 0.5 Å
- 最大試片尺寸：250 mm × 250 mm，厚度 < 12 mm

- OM最高分辨率： $\sim 2 \mu\text{m}$
- 操作環境：大氣 1 atm
- 探針規格：Nanosensors PointProbePlus-RT-NCHR，
(tip curvature radius $< 7 \text{ nm}$)；
Nanosensors SuperSharpSilicon-NCHR，
(tip curvature radius $< 2 \text{ nm}$)；
 μ -masch NSC15，
(tip curvature radius $< 7 \text{ nm}$)。

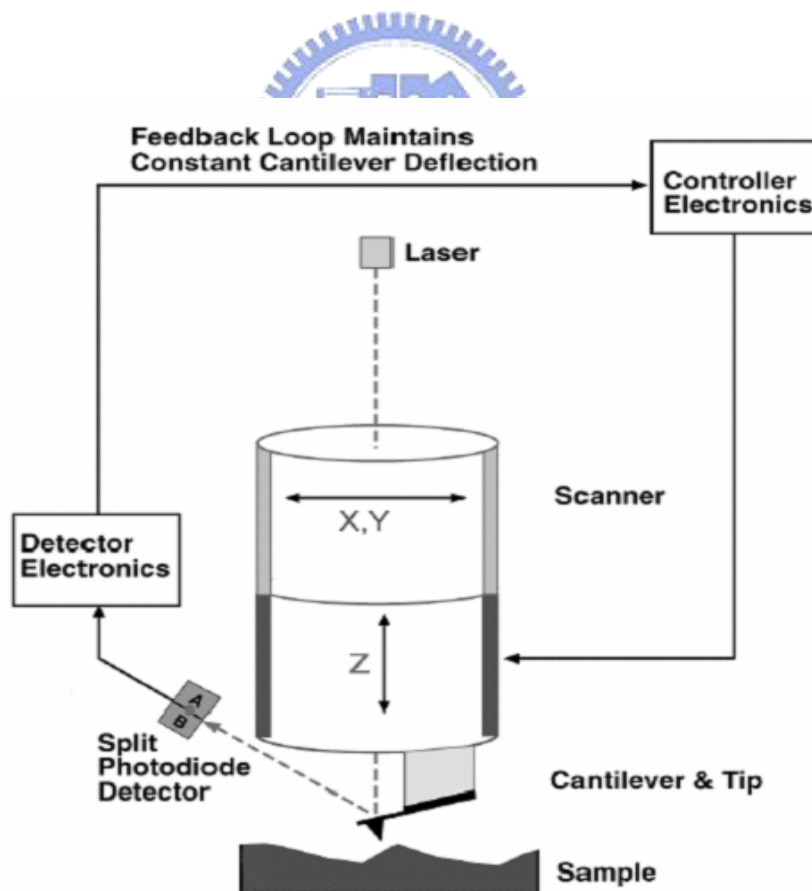


圖 3.3 原子力顯微鏡(AFM)結構示意圖

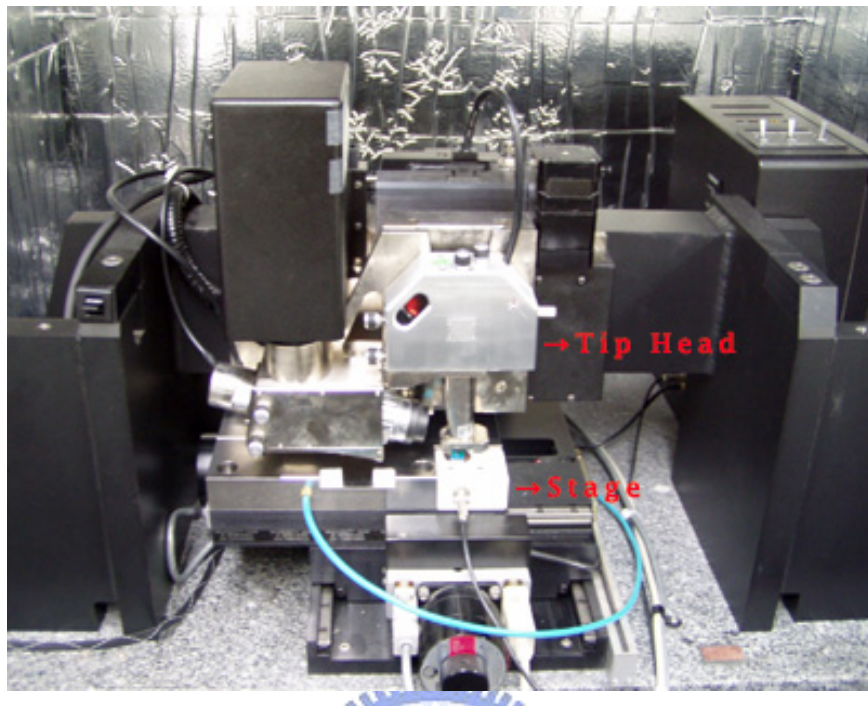


圖 3.4 原子力顯微鏡(D5000)外觀圖



3.1.3 X光繞射儀(XRD)

材料科學的研究領域裡，較常用來分析材料結晶及構造的方法有兩種，其一是利用電子顯微鏡，另一種即為X光繞射(XRD；X-Ray Diffractometer)分析法。

電子顯微鏡是利用一道經過高壓電場加速的電子束，再經過一系列的電磁透鏡後，將電子束聚焦在極小的面積上，接著便可分析材料上微小區域結晶構造，但是考慮到電子的運動和電子的穿透能力，此方法必須在高真空環境下才能進行，而且試片的厚度也必須要研磨到非常薄才行，如此一來，在使用電子顯微鏡觀察材料結晶構造時，試片的備製便是一個較為困難的問題，但X光繞射法卻沒有此一問題，X光繞射分析法是使用X光射線，X光是一種短波長的電磁輻射，波長約為 1\AA 左右，無法以透鏡聚焦，所以只能用來分析較大區域，然後得到一整體的平均結果，X光繞射分析法是一種非破壞性的分析方式，能在不同的環境下進行分析工作，不但試片製作容易，比起利用電子顯微鏡分析方法也比較能獲得接近其原製造環境及使用狀況下的結果。

X光繞射分析法的原理是使用一特定波長的X光照射試片，在材料晶體中，各結晶面的距離與X光波長的數量級相當，所以當X光照射到一組平行結晶面，又加上二鄰近面在入射及繞射光之光程差為波

長的整數倍時，會呈現加乘效應而符合下列(3.1)式：

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (3.1)$$

(3.1)式稱為布拉格公式(Bragg's law)，其中 d 為兩平行結晶面間的距離， θ 為入射光與平面的夾角， λ 為X光的波長， n 為任意整數。

本實驗所使用之X光繞射儀為PANalytical X'Pert Pro (MRD)機型，分成5個部分：(1)X光管，(2)第一光學模組，(3)Sample Cradle，(4)第二光學模組，(5)偵測器，如圖3.5所示，其規格如下：

- X-ray光源：銅靶($K\alpha$ ； $\lambda = 0.154 \text{ nm}$)
- Detector：正比計數器(Proportional Counter)
- Beam Size：20 mm (high) \times 3 mm (width)
- 試片尺寸：0.5 cm \times 0.5 cm 到8吋晶片
- 操作環境：大氣1 atm
- 第一光學模組：X-ray Mirrors，The Hybrid Monochromator，Cross Slit Collimator (X-ray lens)
- 第二光學模組：Parallel Plate Collimator (PPC)，The Triple Axis

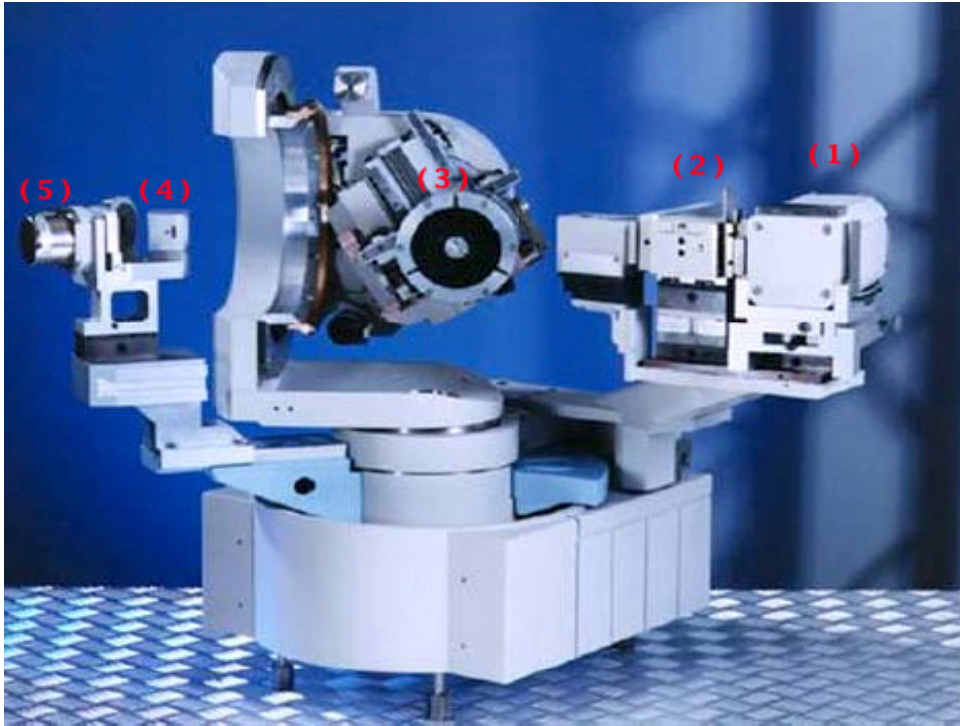


圖 3.5 X 光繞射儀(PANalytical X'Pert Pro)外觀圖

3.1.4 穿透式電子顯微鏡(TEM)

穿透式電子顯微鏡(TEM; Transmission Electron Microscope)在表面分析上，具有極高的穿透能力以及很高的解析度，其系統如圖3.6所示，主要可以分為四個部份：(1)電子槍；(2)電磁透鏡系統—包含聚光鏡、物鏡、中間鏡、和投影鏡；(3)試片室；(4)影像偵測及記錄系統。

另外穿透式電子顯微鏡根據電子與物質作用所產生的訊號分析主要可分為三種：(1)擷取穿透物質的直射電子(Transmitted Electron)或彈性散射電子(Elastic Scattering Electron)成像；(2)作成電子繞射圖樣(DP; Diffraction Pattern)，來作微細組織和晶體結構的研究；(3)搭配X-光能譜分析儀(EDS)或電子能量散失分析儀(EELS)作化學成份分析。

而在進行分析時，穿透式電子顯微鏡是利用電子成像的繞射對比圖樣，配合明視野及暗視野影像來進行分析及觀察。而其解析度主要是和電子的加速電壓和像差有關，提高加速電壓，會使波長越短，解析度越高，同時也會增加電子的動能，電子的動能增加會使得電子對試片的穿透力也增加，能觀察的厚度也相對的增加。

穿透式電子顯微鏡分析方法在材料科學研究領域中，被廣泛而充分地利用，像是用來分析金屬材料、陶瓷材料、電磁材料及複合材料

等。穿透式電子顯微鏡的主要功用有(1) 在形貌(Morphology)觀察方面，對材料結構有敏銳的分辨力；(2)可做微結構及晶格影像的觀察；(3)可進行結構性缺陷特性分析；(4)由電子繞射圖樣的分析，在觀察試片時方向好掌控。雖然穿透式電子顯微鏡在進行材料分析時有以上優點，但穿透式電子顯微鏡在使用時也有其限制：(1)試片製備所需的時間較長，且為破壞性分析；(2)基於電子束有限的穿透力，通常最理想的觀察厚度在500-1000Å之間；(3)試片製備非常困難，成功率相對降低。

本實驗所使用之穿透式電子顯微鏡為JEM-2010F機型，包含了(1)穿透式電子顯微鏡主機，(2)電子能量損失譜儀(EELS)，(3)掃描穿透式電子顯微鏡(STEM)，(4)X射線能量散佈分析儀(EDS)，四個部份，結構如圖3.7，其規格如下：

- 加速電壓：200 kV
- 電子槍：場發射電子槍
- 點分辨率：0.19 nm
- 線分辨率：0.1 nm
- 放大倍率：2,000倍 ~ 1,500,000倍
- 最大試片尺寸：2 × 2 mm
- 可觀察範圍：2 × 1 mm

—可偵測訊號：明暗視野穿透電子影像、繞射圖像、選區成像、EDS

光譜

—真空度：10 Pa(電子源)

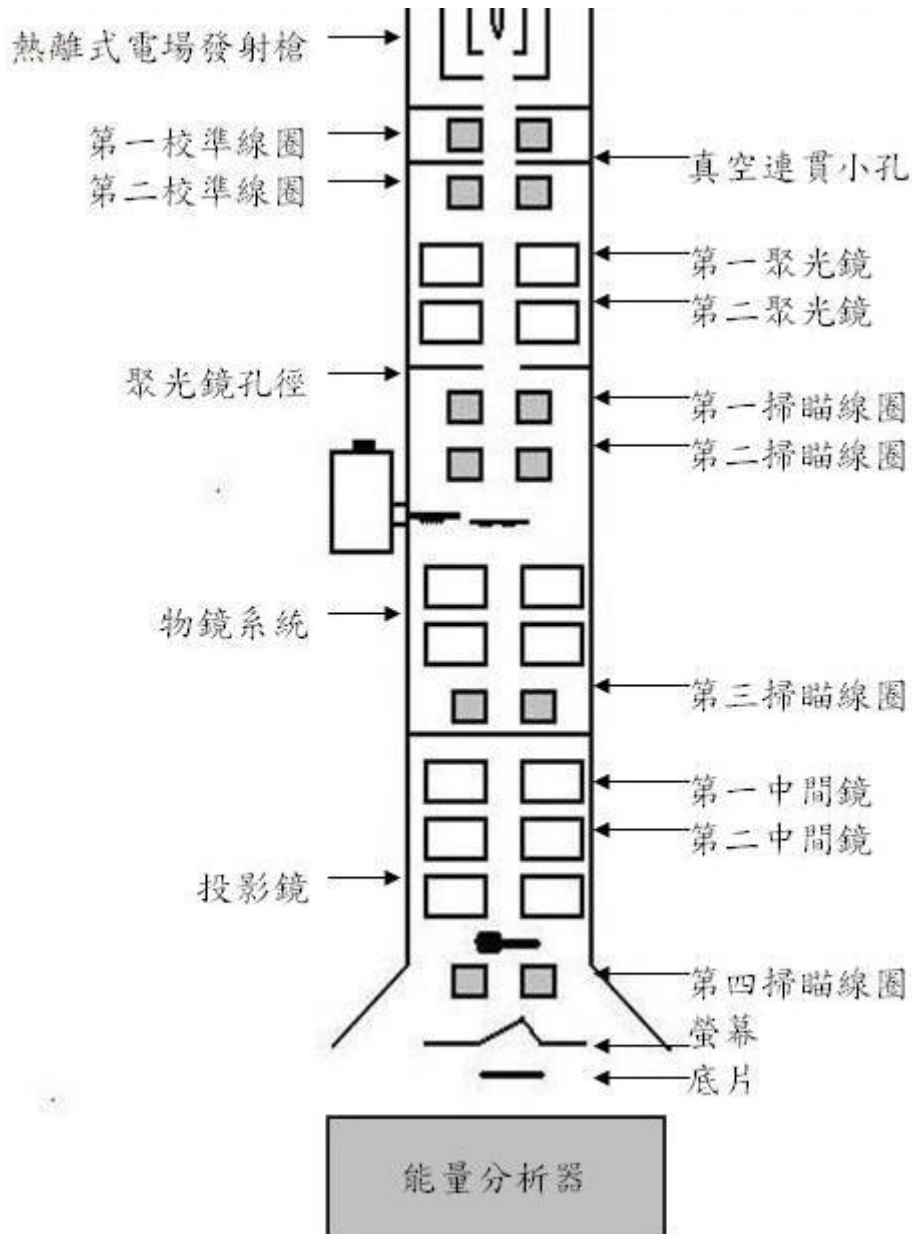


圖 3.6 穿透式電子顯微鏡(TEM)結構示意圖



圖 3.7 穿透式電子顯微鏡(JEM-2010F)外觀圖

3.1.5 奈米壓痕機(Nanoindenter)

奈米壓痕技術是近年來分析材料微小區機械性質相當重要的科技，其利用不同種類的探針、不同的壓痕深度、不同的作用力大小，來探測材料之機械性質。奈米壓痕的模式大致可分為力量模式(FM)以及連續剛性量測模式(CSM)，利用記錄壓痕時負載和卸載的週期，然後藉由偵測連續的荷重及位移曲線(load-displacement curve)，從回饋的荷重及位移訊號中，來求得材料的硬度(H; Hardness)及彈性模數(E; Elastic modulus)，其詳盡計算方法於2.7.1節已介紹過。

本實驗所使用之Indenter為Nano Indenter XP System機型，如圖3.8

所示，其規格如下：

- 壓痕器位移解析度：0.1 nm
- 壓痕器總行進距離：2 mm
- 壓痕深度範圍：25 nm ~ 500,000 nm
- 壓痕作用力： $\geq 0.5\text{N}$
- 可用平台面積：75 mm × 100 mm
- 平台移動距離：X, Y ≥ 100 mm
- 平台定位精度：X, Y ≤ 1.5 μm
- 試片規格：5 × 5 mm ~ 10 × 10 mm





圖 3.8 奈米壓痕系統(Nano Indenter XP System)外觀圖

3.2 實驗方法與流程

3.2.1 實驗方法

本實驗選擇在矽基材上沉積氧化鋅薄膜，而沉積氧化鋅薄膜的方法有化學氣相沉積法(CVD)^[30-31]、電漿化學氣相沉積法(PECVD)^[32]、金屬有機化學氣相沉積(MOCVD)^[33]、噴濺熱分解法(Spray pyrolysis method)^[34]、溶膠凝化法(Sol-gel method)^[35]、脈衝雷射沉積法(Pulse laser deposition method)^[36-37]、以及射頻磁控式濺鍍法(RF-sputtering)^[38-39]等。而本實驗是選用射頻磁控式濺鍍法來備製氧化鋅薄膜，其優點為儀器操作簡單、成本低廉、具有較高沉積速率、以及可用於大面積製程，這些優勢讓射頻磁控式濺鍍法成為了高品質氧化鋅薄膜備製時很好的一個選擇。

備製氧化鋅薄膜時，本實驗改變製程時的濺鍍功率來沉積不同品質之氧化鋅薄膜，接著使用掃瞄式電子顯微鏡(SEM)以及原子力顯微鏡(AFM)來觀察不同的濺鍍功率沉積出氧化鋅薄膜之表面形貌與表面粗糙度，再以 X 光繞射儀(XRD)和穿透式電子顯微鏡(TEM)分別分析氧化鋅薄膜之結晶結構與微區結構。

最後是使用奈米壓痕及刮痕技術，對氧化鋅薄膜做探測，研究當氧化鋅薄膜受到正向力及側向力時的機械性質，再觀察其表現和先前分析出來之表面形貌、表面粗糙度、與結晶結構有無相互的關聯性。

3.2.2 實驗流程

本實驗是選用矽基材(100)來備製氧化鋅薄膜，如 3.2.1 所提及，因為射頻磁控式濺鍍法具有較高沉積速率與可以用於大面積製程之優點，所以本實驗是使用 RF-sputtering 系統在矽基材(100)上沉積氧化鋅薄膜，製程時沉積的時間控制在 60 分鐘，靶材材料為鋅靶(99.999%)，靶材與矽基板之間的距離為 9 公分，工作壓力控制在 10 mtorr，溫度保持在室溫，製程空間為氬氣和氧氣的混合環境，而氬氣和氧氣的流量皆為 2.5 sccm，而實驗時所改變的是濺鍍時的功率，分別使用 50、100、150、200、以及 300 W 在矽基材(100)上濺鍍氧化鋅薄膜，比較不同的射頻磁控式濺鍍功率條件對沉積在矽基材上氧化鋅薄膜成長的效應。



備製完氧化鋅薄膜後，再使用掃描式電子顯微鏡(SEM)以及原子力顯微鏡(AFM)來觀察沉積出之氧化鋅薄膜的表面型態與表面粗糙度，掃描式電子顯微鏡是將表面放大三萬倍及七萬倍來觀察其表面形貌，原子力顯微鏡則是對單位長度分別為 1、3、5 μm 的面積去做探測，來計算出氧化鋅薄膜的平均表面粗糙度。而 X 光繞射儀(XRD)和穿透式電子顯微鏡(TEM)則是可以用來分析氧化鋅薄膜的結晶結構與微區結構。

本實驗最後再利用奈米壓痕及刮痕技術，對氧化鋅薄膜的機械性

質做進一步的瞭解，壓痕測試是使用 Berkovich 探針，控制下壓的深度在 200 nm，來觀察不同濺鍍功率下沉積出之氧化鋅薄膜其硬度與其楊氏模數的差異；奈米刮痕實驗所使用的也是 Berkovich 三角錐探針，利用連續的正向力和側向力以及分成標準負載(Normal load)和漸增負載(Ramp load)二種形式，從所得的數據來計算出摩擦係數。在 Normal load 中，將探針所受到之正向力(P_z)分別控制在 1000、2500、5000、以及 10000 μN ，刮痕過程共花了 54 秒，分成以下七個區段：

- 區段一：0 ~ 4 秒，探針位置從 0 μm 移到 -5 μm ， $P_z = 0 \mu\text{N}$ 。
- 區段二：4 ~ 9 秒，探針停在 -5 μm 的位置 5 秒， P_z 從 0 μN 開始增加至預定值(1000、2500、5000、或 10000 μN)。
- 區段三：9 ~ 12 秒，探針停在 -5 μm 的位置 3 秒， P_z 維持在預定值。
- 區段四：12 ~ 42 秒，探針從 -5 μm 移到 +5 μm ， P_z 維持在預定值。
- 區段五：42 ~ 45 秒，探針停在 +5 μm 位置 3 秒， P_z 維持在預定值。
- 區段六：45 ~ 50 秒，探針停在 +5 μm 的位置 5 秒， P_z 從預定值回到 0 μN 。

- 區段七：50 ~ 54 秒，探針從 +5 μm 回到 0 μm 的位置， $P_z = 0 \mu\text{N}$ 。

在 Ramp load 中，將探針所受到之正向力(P_z)分別控制在 1000、2500、5000、以及 10000 μN ，刮痕過程共花了 45 秒，分成以下五個區段：

- 區段一：0 ~ 5 秒，探針位置從 0 μm 移到 -5 μm ， $P_z = 0 \mu\text{N}$ 。

- 區段二：5 ~ 8 秒，探針停在 $-5 \mu\text{m}$ 的位置 3 秒， $P_z = 0 \mu\text{N}$ 。
- 區段三：8 ~ 38 秒，探針從 $-5 \mu\text{m}$ 移到 $+5 \mu\text{m}$ ， P_z 從 $0 \mu\text{N}$ 開始增加至預定值(1000、2500、5000、或 10000 μN)。
- 區段四：38 ~ 40 秒，探針停在 $+5 \mu\text{m}$ 的位置 2 秒， P_z 從預定值回到 $0 \mu\text{N}$ 。
- 區段五：40 ~ 45 秒，探針從 $+5 \mu\text{m}$ 回到 $0 \mu\text{m}$ 的位置， $P_z = 0 \mu\text{N}$ 。



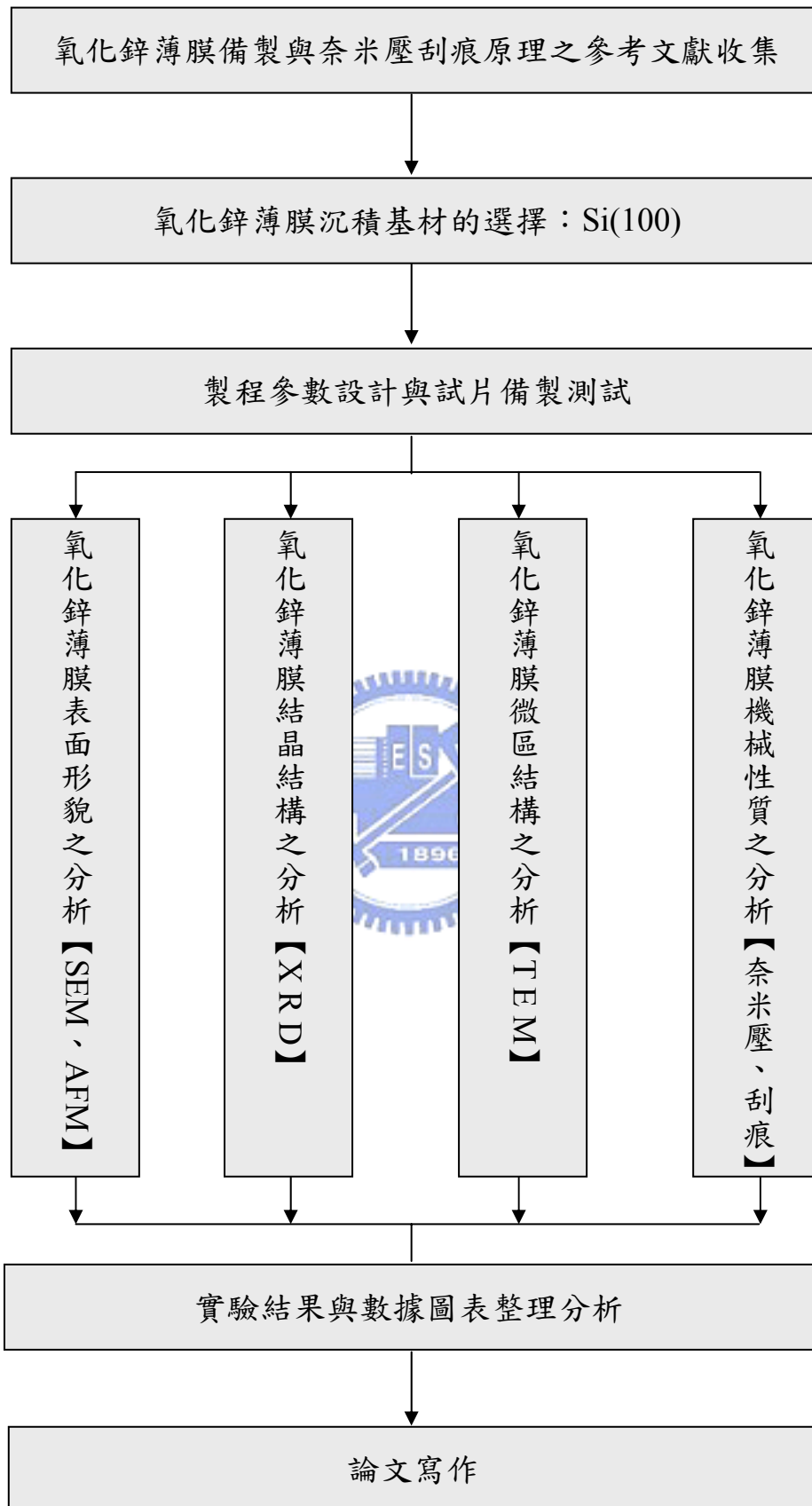


圖 3.9 實驗流程圖

第四章 實驗結果與討論

根據先前的研究及文獻得知，氧化鋅薄膜在光電元件的使用上相當廣泛，而隨著材料微小化的趨勢，薄膜的沉積品質與機械性質的重要性也就與日俱增。

本實驗運用射頻磁控式濺鍍法，在矽基材(100)上沉積氧化鋅薄膜，在濺鍍過程中，分別通入氫氣和氧氣各2.5 sccm，並改變實驗時的濺鍍功率(50、100、150、200、以及300 W)，探討不同濺鍍功率所沉積之氧化鋅薄膜其表面形貌與機械性質的改變。首先利用掃描式電子顯微鏡(SEM)、原子力顯微鏡(AFM)、以及X光繞射儀(XRD)、以及穿透式電子顯微鏡(TEM)量測氧化鋅薄膜的表面形貌及其內部結晶結構，其後使用奈米壓痕量測系統(Nanoindentation system)以及奈米刮痕系統(Nanoscratch system)量測氧化鋅薄膜之奈米機械特性與磨潤特性，探討在不同濺鍍功率下所製作之氧化鋅薄膜的硬度與彈性模數的變化，最後將得到的結果於下列討論。[表4.1](#)為此實驗於濺鍍時的製程參數。

表 4.1 實驗製程參數

基材	Si (100)
靶材	鋅 (99.999%)
濺鍍功率	50、100、150、200、300 W
濺鍍時間	60 min
靶材與基材間距離	9 cm
氬氣/氧氣流量	2.5/2.5 sccm
製程壓力	10 mtorr
溫度	室溫



4.1 氧化鋅薄膜表面形貌之討論

在濺鍍過程中，隨著濺鍍功率的改變，將會提高粒子所擁有之移動能並改變氫離子的解離濃度。因此，濺鍍功率的上升，使得氫離子解離量增加，也使得濺鍍空間中電漿密度提高，而電漿密度的提高進而加快濺鍍速率。換言之，在相同的濺鍍時間下，越高的濺鍍功率，所沉積出來的氧化鋅薄膜也就越厚。而在粒子所擁有之移動能方面，濺鍍功率低時，沉積在基材上的粒子會沒有足夠的能量去移動以尋找附近的最佳鍵結位置；反之，當濺鍍功率過高時，雖然粒子能夠擁有足夠的能量來做移動，但由於濺鍍速率太快，會使得沉積在基材表面之粒子沒有足夠的時間去做擴散的動作，造成內部結晶的不均勻，除了會影響到結晶品質之外，動能過大的粒子會對薄膜轟擊而產生反濺鍍現象，此現象可能會導致已沉積之薄膜受到損傷，如圖 4.1 所示。

因此得知，射頻濺鍍功率的提高有助於薄膜沉積，但會有一個臨界範圍，超過了此臨界範圍，將會對薄膜品質造成負面的影響。

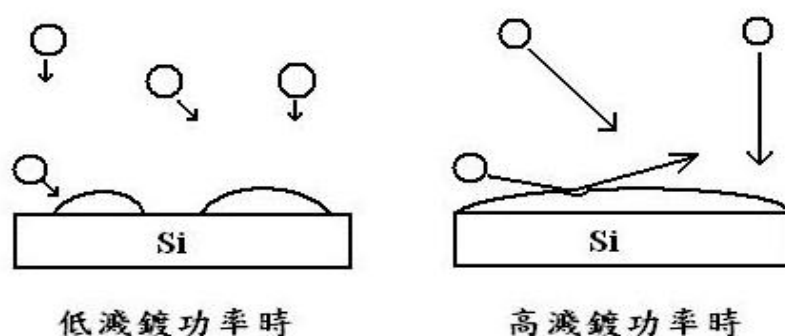


圖 4.1 過低與過高濺鍍功率對薄膜所產生之影響

4.1.1 掃瞄式電子顯微鏡之分析

在不同的濺鍍功率下，所沉積出氧化鋅薄膜的表面形貌、內部晶格結構、以及其機械性質都會有所不同，其中氧化鋅薄膜之表面形貌可利用掃瞄式電子顯微鏡(SEM)以及原子力顯微鏡(AFM)來觀察。來觀察。

圖 4.2 和圖 4.3 分別為利用掃瞄式電子顯微鏡放大三萬及七萬倍來觀察在不同濺鍍功率下所沉積出氧化鋅薄膜之表面形貌。從實驗結果可以發現在濺鍍功率較低時(50、100W)，所沉積出來的氧化鋅薄膜表面會呈現出尺寸顆粒大小較不一致的情形，且結晶顆粒較大以及表面看起來較為不平坦，造成此結果的原因可能是因為在濺鍍功率較低時，粒子所擁有之動能較小，而當其沉積在氧化鋅薄膜表面時，會沒有足夠的能量去做移動來找尋附近的最佳鍵結，如此一來，便容易在同一地區堆積成核，而形成表面較為不平坦的氧化鋅薄膜。

而當濺鍍功率提高到 150 W，所沉積出之氧化鋅薄膜表面顆粒有變小的趨勢，表面也比 50、100 W 要來得平坦，這是因為提高濺鍍功率，也提供了沉積的粒子較高的動能去移動以致於沉積出的氧化鋅薄膜看起來較為平坦。但是過高的濺鍍功率，也會增快濺鍍速率，雖然從掃瞄式電子顯微鏡的結果看來，表面形貌的確是隨著濺鍍功率的上升而有所改善，但氧化鋅薄膜內部的結晶品質及其強度，卻沒辦法

直接從掃瞄式電子顯微鏡得知。

4.1.2 原子力顯微鏡之分析

根據掃瞄式電子顯微鏡的分析，只能粗略看出不同濺鍍功率下沉積出氧化鋅薄膜的表面形貌，無法以實際的數據來證明薄膜表面粗糙或平坦的相對關係。所以除了掃瞄式電子顯微鏡的觀察外，此實驗還利用了原子力顯微鏡(AFM)來對氧化鋅薄膜表面做探測，以求得實際的表面粗糙度數值。

本實驗利用原子力顯微鏡探測單位長度分別為 1、3、5 μm 的區域，觀察不同濺鍍功率下沉積出氧化鋅薄膜表面粗糙度大小以及較大和較小範圍裡的表面粗糙度有何差異。



圖 4.4 ~ 圖 4.8 分別為濺鍍功率 50、100、150、200、和 300 W 的表面形貌圖，其單位長度為 5 μm ，觀察這五張圖以及參考表 4.2 和圖 4.9 的整理，可以從實驗結果看出，表面粗糙度會隨著濺鍍功率增加而下降，也就是較高的功率，可以提供沉積粒子較大的動能來移動，使得氧化鋅薄膜的表面較為平坦。但是其中要注意的是，濺鍍功率並不是越高就越好，雖然濺鍍功率到達 300 W 可使平均表面粗糙度下降到 2.4 nm，比濺鍍功率為 150 W 的 2.6 nm 還來得低，但是從圖 4.8 和圖 4.6 的比較可以觀察出，圖 4.8 的表面有幾處顏色較深的

區域存在，這是因為過高的濺鍍功率，會使得粒子擁有太大的動能，當粒子在空間中移動而轟擊到薄膜表面時，便會使得薄膜表面留下缺陷，所以濺鍍功率的大小有其一定的適當範圍，越大的濺鍍功率雖然能使平均表面粗糙度下降，但卻也會對表面造成缺陷的影響。

圖 4.10 和 4.11 兩組圖分別是將探測範圍縮小至單位長度為 $3\ \mu\text{m}$ 和 $1\ \mu\text{m}$ 來觀察其較小範圍之表面粗糙度，其實驗結果和探測範圍單位長度為 $5\ \mu\text{m}$ 的實驗結果相似，氧化鋅薄膜的表面形貌也是隨著濺鍍功率的上升而越趨於平坦，此結果可在圖 4.9 中明顯的觀察到，此外，從圖 4.9 還可以看出在濺鍍功率為 100 和 150W 時，不論原子力顯微鏡探測範圍的大小為何，氧化鋅薄膜之平均表面粗糙度幾乎沒什麼變化，此實驗結果說明在濺鍍功率為 100 及 150W 時，所沉積出的氧化鋅薄膜表面較為均勻。

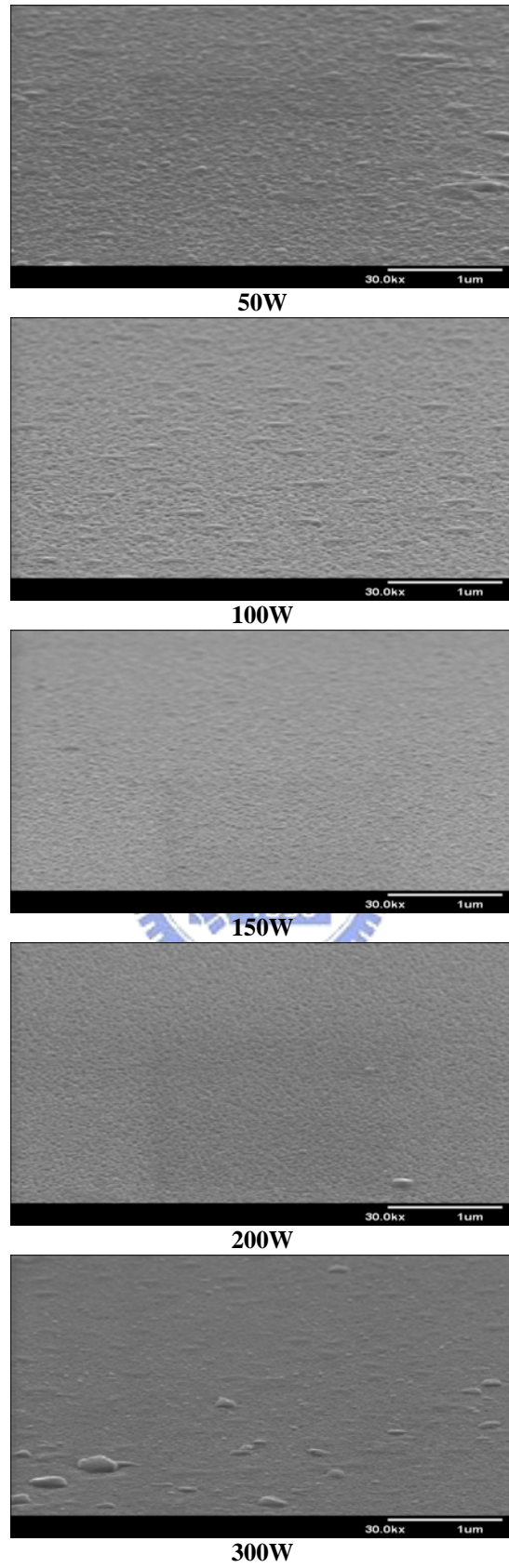


圖 4.2 不同濺鍍功率下，氧化鋅薄膜表面形貌分析圖(SEM-30k)

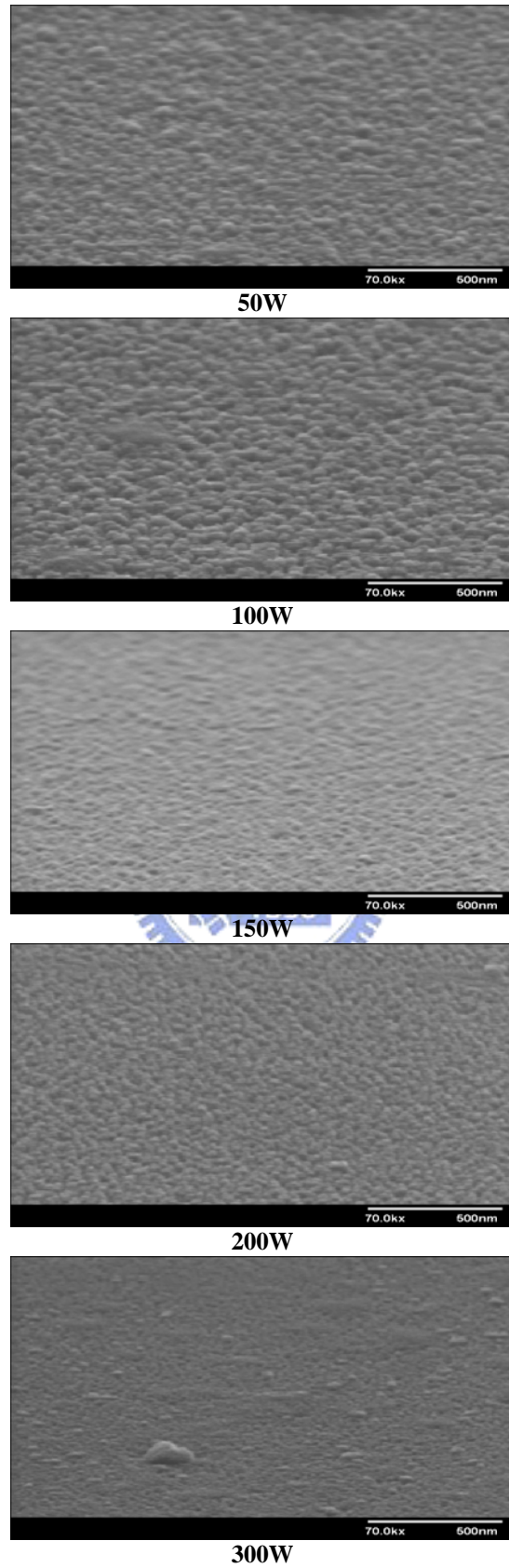
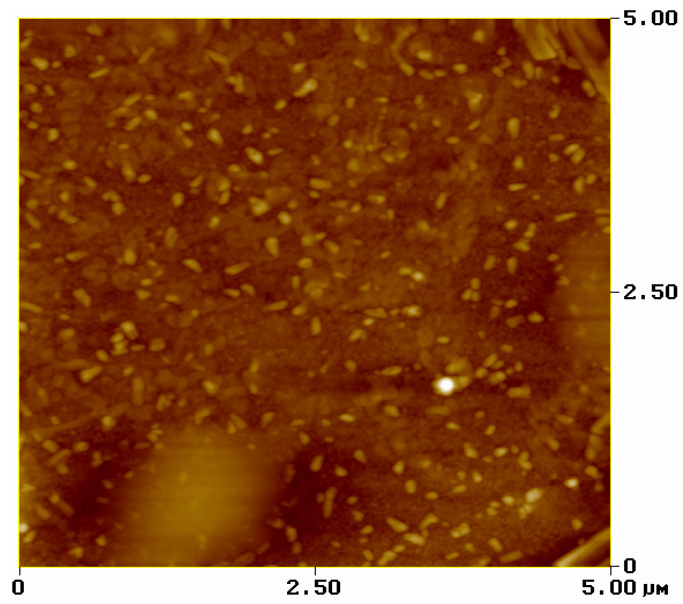


圖 4.3 不同濺鍍功率下，氧化鋅薄膜表面形貌分析圖(SEM-70k)



RMS = 5.8 nm

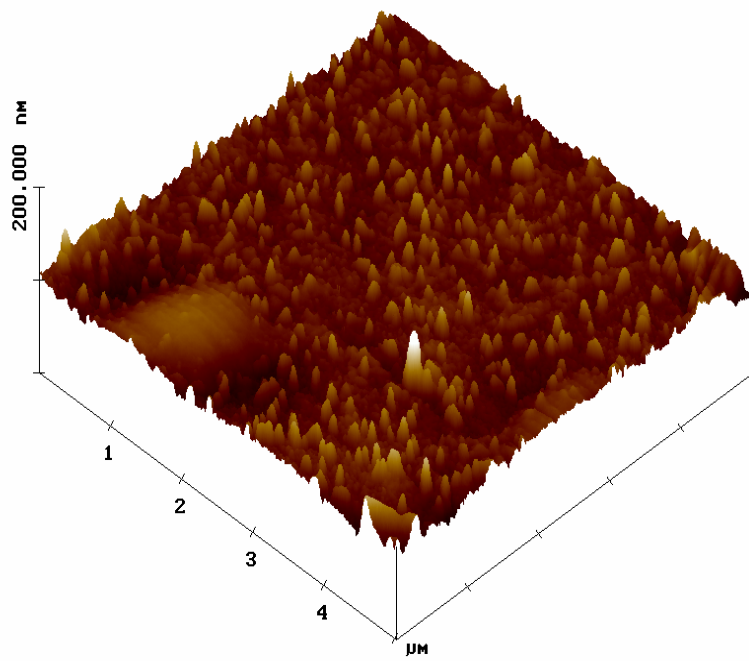
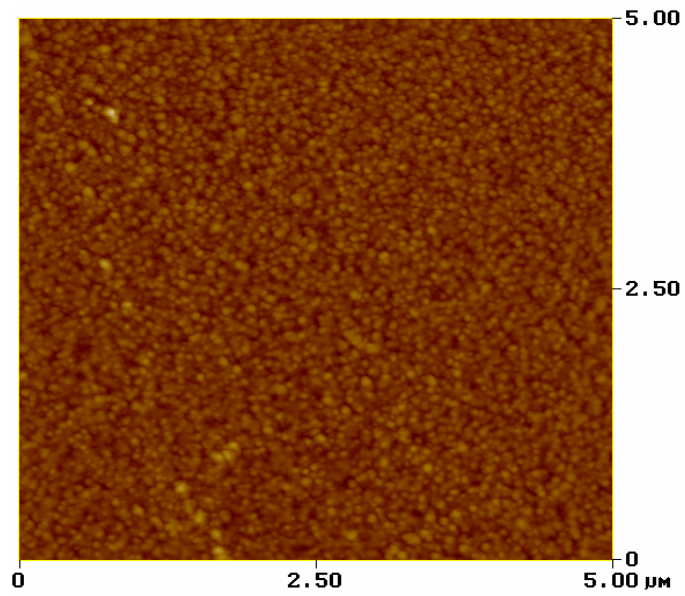


圖 4.4 濺鍍功率為 50 W 時，氧化鋅薄膜之表面形貌圖



RMS = 4.4 nm

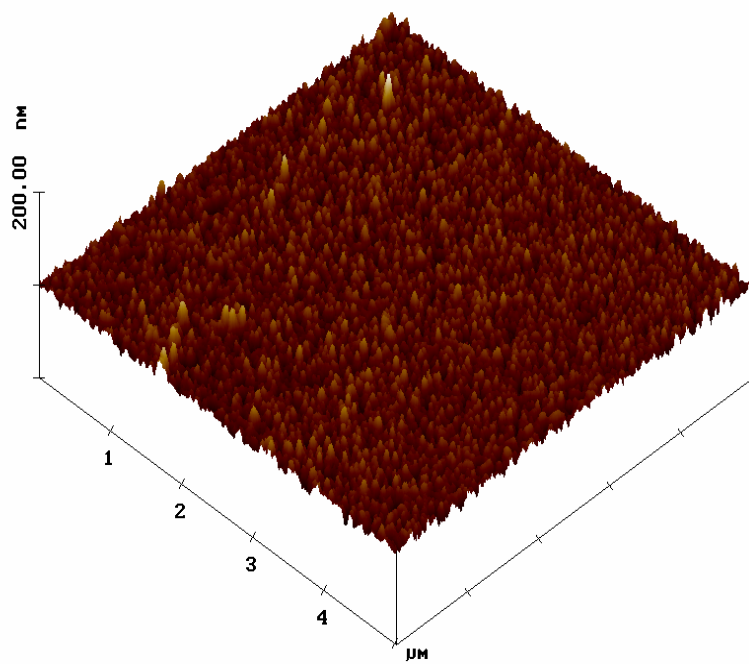
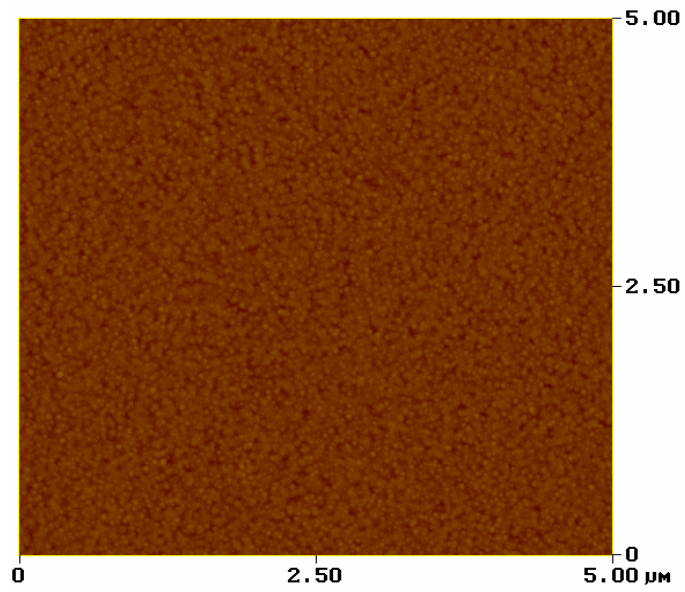


圖 4.5 濺鍍功率為 100 W 時，氧化鋅薄膜之表面形貌圖



RMS = 2.6 nm

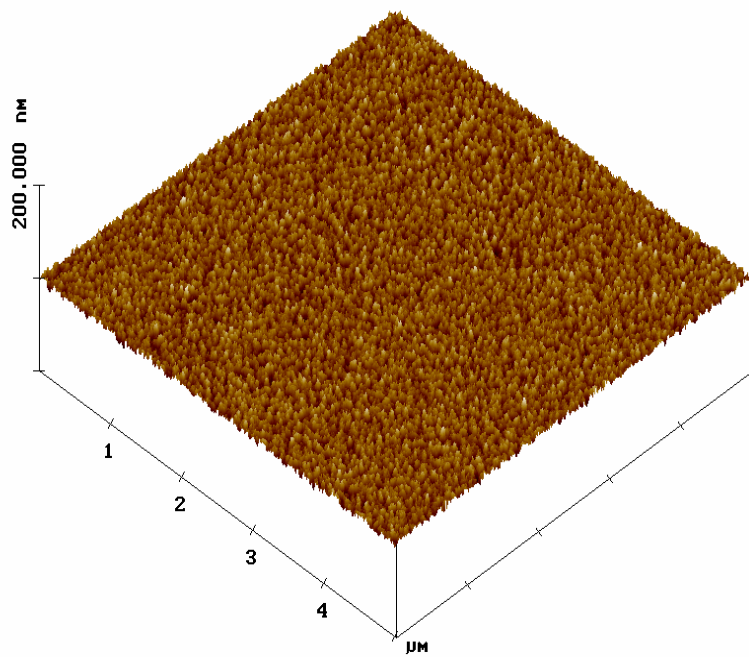
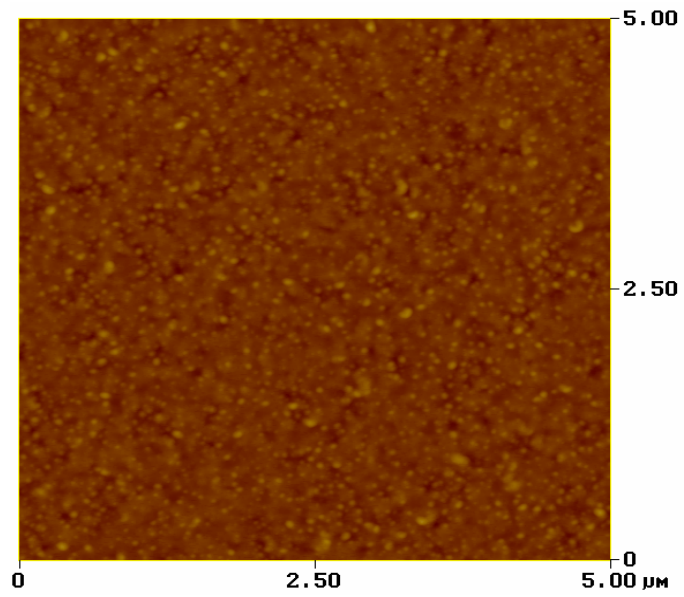


圖 4.6 濺鍍功率為 150 W 時，氧化鋅薄膜之表面形貌圖



RMS = 3.0 nm

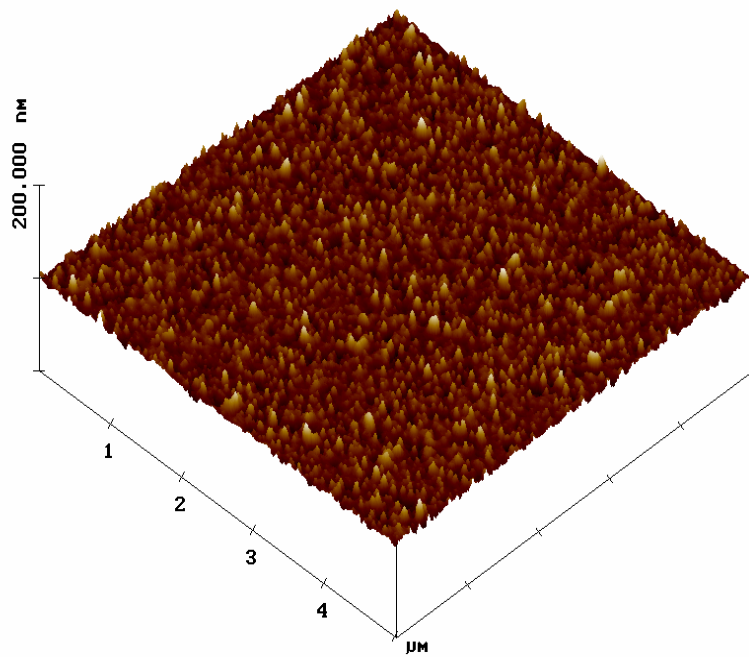
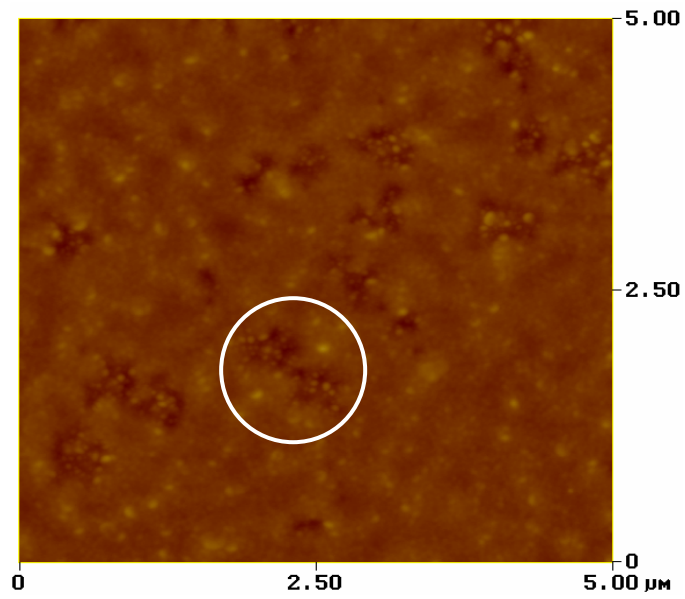


圖 4.7 濺鍍功率為 200 W 時，氧化鋅薄膜之表面形貌圖



RMS = 2.4 nm

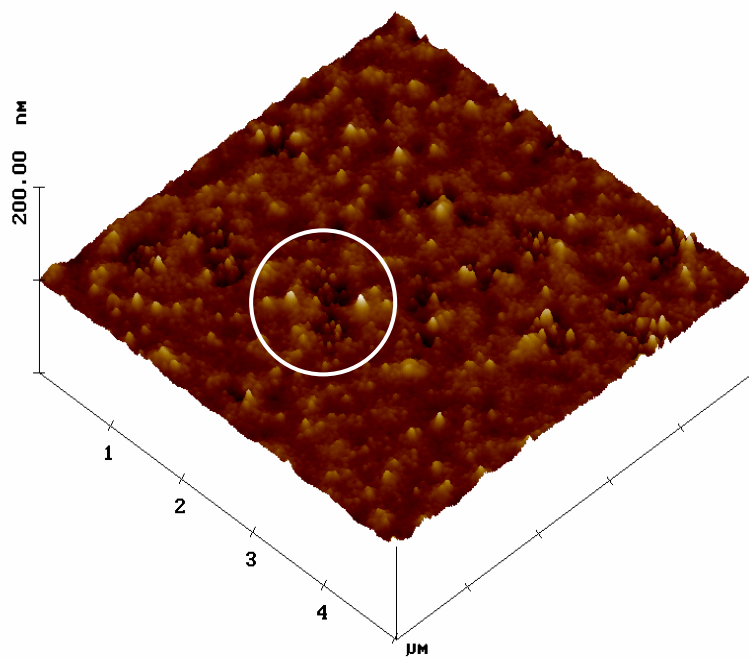


圖 4.8 濺鍍功率為 300 W 時，氧化鋅薄膜之表面形貌圖

表 4.2 不同濺鍍功率下，氧化鋅薄膜之表面粗糙度

濺鍍功率 (W)	50	100	150	200	300
1 μ m-RMS (nm)	4.2	4.4	2.3	1.9	1.6
3 μ m-RMS (nm)	4.7	4.2	2.5	2.9	2.4
5 μ m-RMS (nm)	5.8	4.4	2.6	3.0	2.4

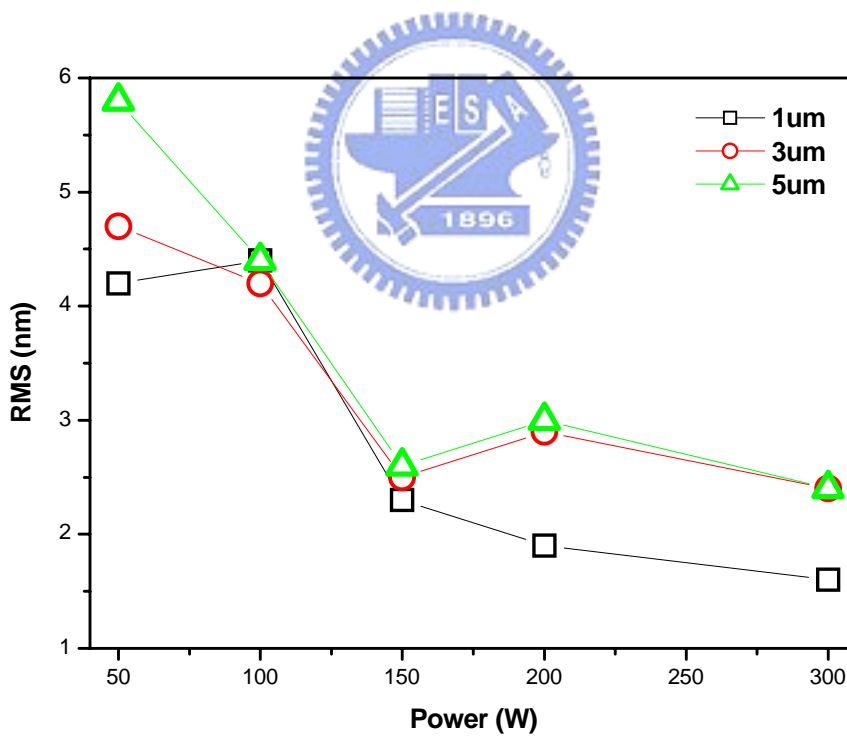
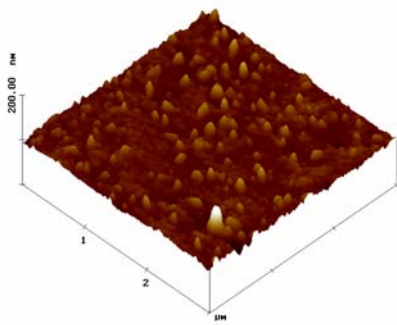
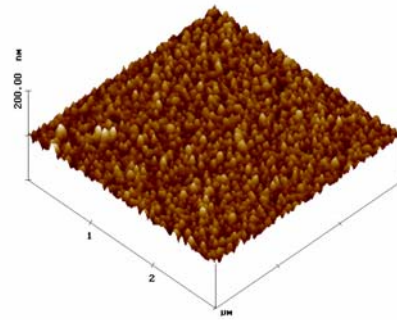


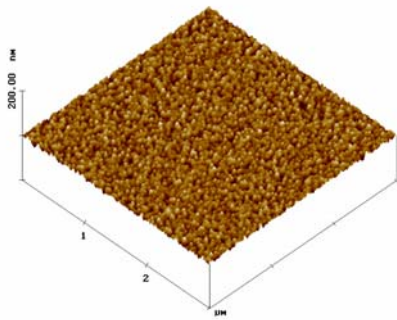
圖 4.9 不同濺鍍功率下，氧化鋅薄膜之表面粗糙度比較圖



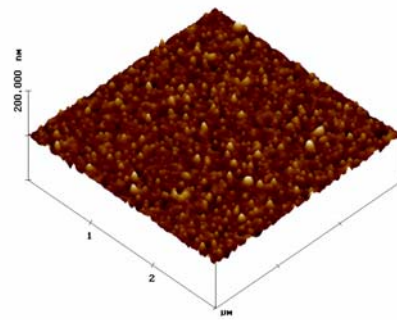
50W ; RMS = 4.7 nm



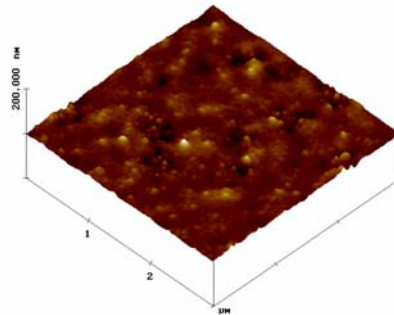
100W ; RMS = 4.2 nm



150W ; RMS = 2.5 nm

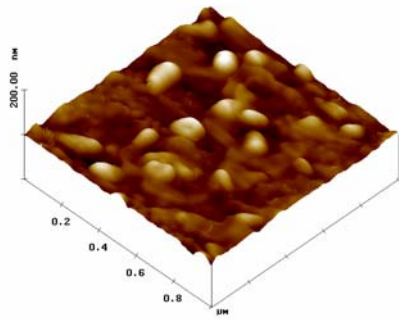


200W ; RMS = 2.9 nm

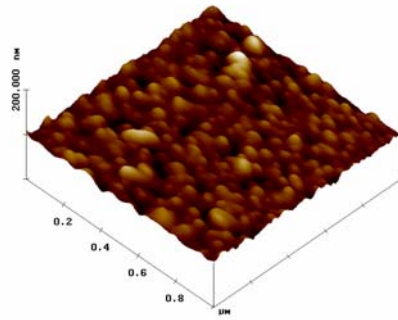


300W ; RMS = 2.4 nm

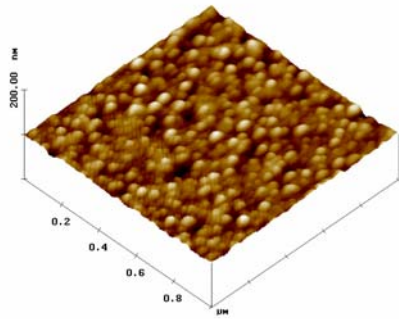
圖 4.10 不同濺鍍功率下，氧化鋅薄膜之表面形貌圖 (3 μm)



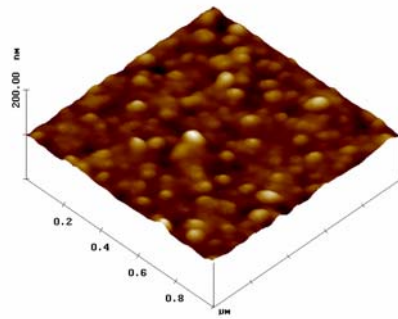
50W ; RMS = 4.2 nm



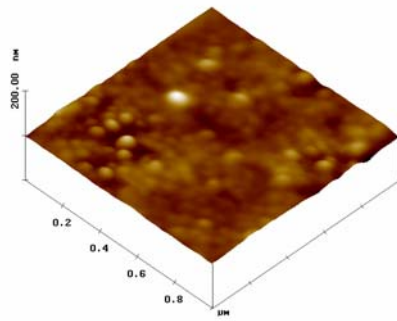
100W ; RMS = 4.4 nm



150W ; RMS = 2.3 nm



200W ; RMS = 1.9 nm



300W ; RMS = 1.6 nm

圖 4.11 不同濺鍍功率下，氧化鋅薄膜之表面形貌圖 (1 μm)

4.2 氧化鋅薄膜結晶結構之討論

由圖4.12可以初步觀察出，氧化鋅薄膜主要是沿著(002)平面成長，從圖中可以看出，(002)繞射峰值的強度一開始會隨著濺鍍功率的增加而變強，但當濺鍍功率大過於150 W時，(002)繞射峰值強度卻會開始明顯的下降，根據之前表面形貌的觀察與比較，可以發現，氧化鋅薄膜的表面形貌和表面粗糙度，會隨著濺鍍功率的上升而變得更為平坦，但在利用X-ray對薄膜內部晶格結構的分析下，可以觀察到當濺鍍功率超過150 W時，雖然薄膜表面趨於平坦，但其內部晶格排列已不再處於最佳的鍵結處，造成(002)繞射峰值的下降，此現象是因為當濺鍍功率過高時，沉積速率也會跟著提升，但過快的沉積速率，會使得已沉積的粒子沒有足夠的時間去做擴散來尋求最佳之鍵結，造成了(002)優選取向的繞射峰強度下降。

另外，在 X-ray 的分析中，可以由圖形裡(002)方向散射峰形之半寬高(FWHM; full width at half maxima)來求得所沉積氧化鋅薄膜之晶粒大小。此方法是根據 Scherrer's formula 來計算出晶粒尺寸大小，公式如下：

$$D = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta}$$

公式中， λ 為 X 光波長(1.54 Å)， θ 為 Bragg 繞射角(度)，B 為半寬高

(γ), 而晶粒尺寸大小 D 則可由以上參數求得。由 Scherrer's formula 可以看出, 晶粒尺寸大小是和半寬高成反比的, 當半寬高越大, 晶粒尺寸大小也就越小。從 X 光繞射實驗結果及表 4.3 可以觀察出, 濺鍍功率為 150 W 時, (002) 優選取向的繞射強度最強, 半寬高最大, 而根據 Scherrer's formula 也可算出晶粒尺寸大小。

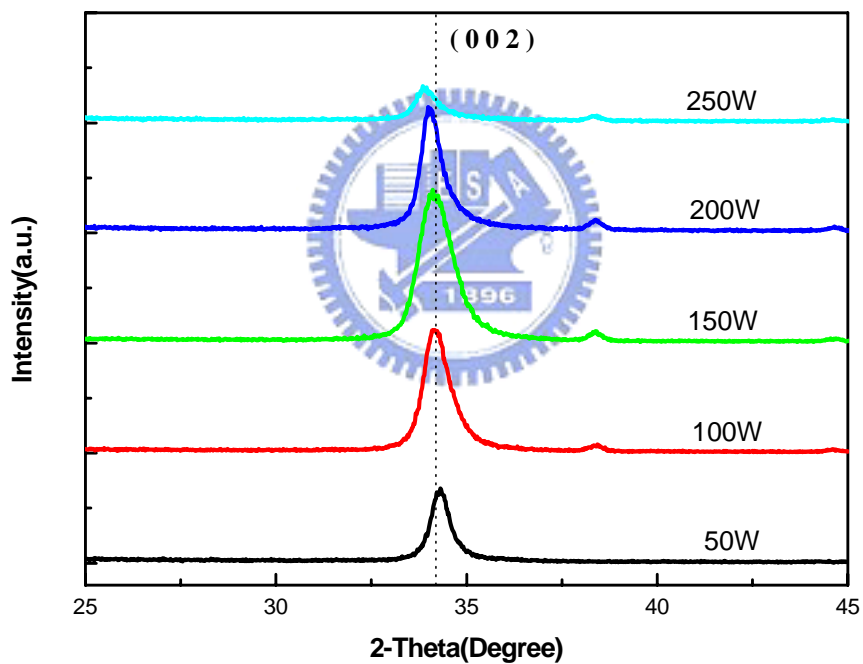


圖 4.12 不同濺鍍功率下, 氧化鋅薄膜微結構之 X 光繞射圖

表 4.3 不同濺鍍功率下氧化鋅薄膜之晶粒尺寸大小、半寬高、及(002)優選取向峰值強度

濺鍍功率 (W)	50	100	150	200	300
Peak Intensity(counts/s)	880	1520	1883	1462	373
FWHM	0.54	0.73	0.90	0.60	0.63
Grain Size (Å)	154	115	93	139	132



4.3 氧化鋅薄膜微區結構之討論

圖 4.13 為氧化鋅薄膜截面之 TEM 明視野圖像(BF image ; Bright-Field image)，是以濺鍍功率 150W 之氧化鋅薄膜試片做截面 (Cross-section)微區結構分析，從圖中可以明顯的看出氧化鋅薄膜成長均勻且為柱狀晶結構，此柱狀晶結構具有六方對稱，且無對稱中心，沿著(002)平面成長，(002)優選取向也使得氧化鋅薄膜具有高壓電特性^[8]。從圖 4.13 右上角之氧化鋅(ZnO)薄膜與矽(Si)基材鍵結面之放大圖可以觀察出，在基材矽和氧化鋅薄膜間有明顯的氧化層形成，氧化層的存在，對薄膜與基材間的附著以及薄膜的機械性質都會具有其一定之影響性，所以氧化層的生成及研究也成為日後薄膜科技裡重要的議題。



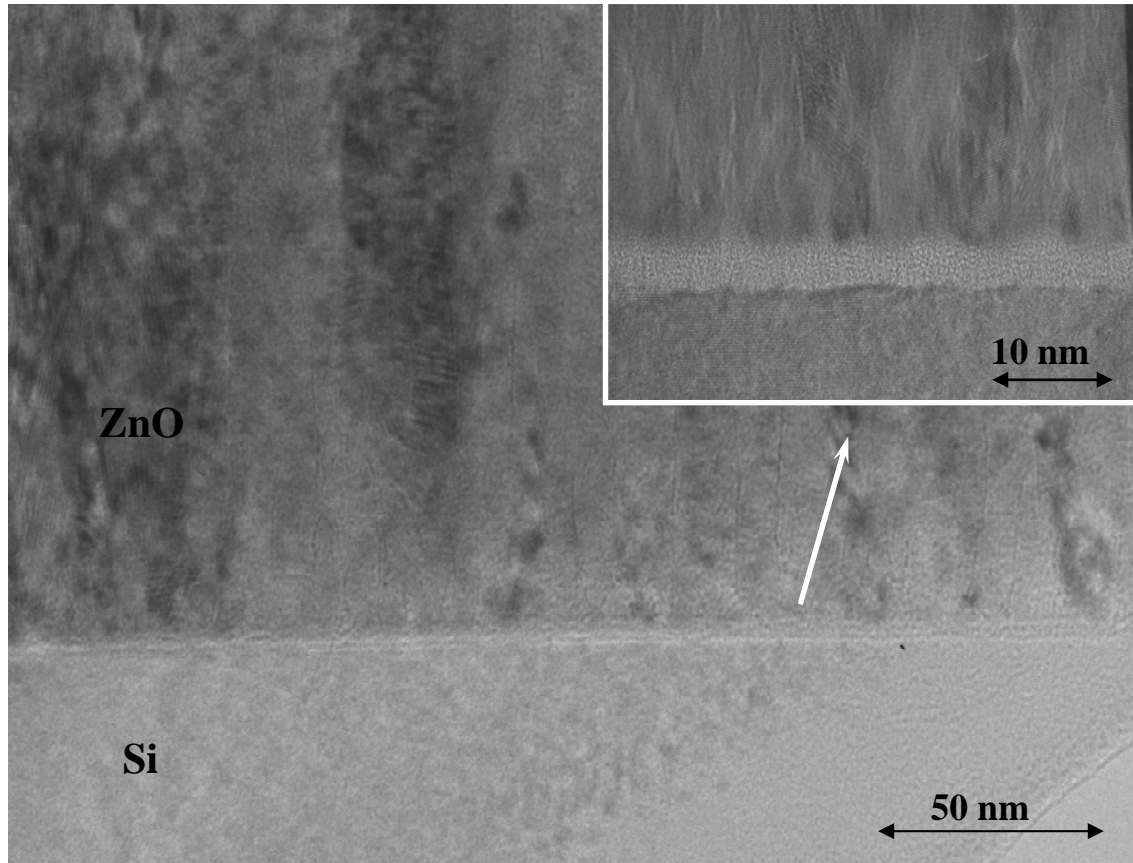


圖 4.13 氧化鋅薄膜截面之 TEM 明視野圖像。右上角為氧化鋅 (ZnO) 薄膜與矽(Si) 基材鍵結面之放大圖

4.4 氧化鋅薄膜機械性質之討論

在不同的濺鍍功率下，所沉積出之氧化鋅薄膜除了表面形貌與內部晶格結構會產生變化外，薄膜本身機械性質也會直接受到不同濺鍍功率的影響而有所改變，所以接著此實驗便利用奈米壓痕技術，來探測氧化鋅薄膜的機械性質，實驗中所使用的探針為鑽石三角錐壓痕探針(Berkovich)，使用連續剛性量測(CSM)模式，固定下壓深度為 200 nm。

在奈米壓痕實驗的過程中，因為是處於微奈米級尺寸，有一些因素會影響其量測的準確性，包括鑽石壓痕探針(Berkovich)長時間使用後的磨損、環境所造成熱漂移現象、壓痕尺寸效應、表面粗糙度效應、以及基底效應等等，這些會造成誤差的理論都於 2.7.2 節中有詳盡的探討。

4.4.1 奈米壓痕之分析

根據先前一些利用奈米壓痕技術探測氧化鋅薄膜機械性質的文獻記述^[40-43]可以知道，對相同厚度的氧化鋅薄膜做相同深度的壓痕測試，所得到的硬度和彈性模數會和氧化鋅薄膜晶格結構(002)的優選取向有相對的關係，當(002)優選取向的峰值越強，所探測到的硬度和彈性模數也就越高，這是由於較好的沉積品質以及均勻的結晶方向所造成。

本實驗並非固定薄膜之沉積厚度，而是將濺鍍薄膜的時間控制在 60 分鐘，以不同濺鍍功率造成不同的濺鍍速率，藉由不同的薄膜厚度，來觀察基材效應(Substrate effect)對薄膜硬度及彈性模數的影響。

從前述 X 光繞射圖(圖 4.12)的分析趨勢，氧化鋅薄膜在濺鍍功率為 150 W 時，所得到的(002)優選取向峰值最強，結晶品質較高，在彈性模數的表現理論上要優於結晶品質較低的薄膜試片，但從圖 4.14 與圖 4.15 的壓痕實驗結果來看，50、100 W 所沉積出氧化鋅薄膜的彈性模數反而都高於優選取向最為明顯的 150 W，推論此結果是因為當濺鍍功率在 50、100 W 時，因濺鍍功率較低，導致濺鍍速率較慢，所沉積出之氧化鋅薄膜較薄，因此在探針下壓時，受到基材效應(理論於 2.7.3 節有詳盡之討論)的影響，而使得量測出來薄膜的彈性模數較原本估計值還要來得高。

另一方面，使用奈米壓痕探測硬度的結果也和彈性模數是類似的情況，從圖 4.16 與圖 4.17 的實驗結果來觀察，硬度也是隨著濺鍍功率的提升而下降。

圖 4.18 為奈米壓痕儀在壓痕過程時所得到的負載曲線圖，從負載曲線可以觀察出，硬度與楊氏係數和曲線斜率有關，當曲線斜率越大，所得到的硬度與楊氏係數值也越高。比較圖 4.18(a)與圖 4.18(b)兩張圖，可以觀察到在壓痕深度尚未超過 50 nm 時，斜率較高的曲線

是 150 W 所沉積出(002)優選取向最為明顯之氧化鋅薄膜，但當壓痕深度逐漸加深，因為受到基材效應所影響，硬度與楊氏係數也就會有所變化，因為是軟膜硬材，厚度越薄的氧化鋅薄膜所受到的影響也就越大，所以從圖 4.18 可以看出，當壓痕深度超過 50 nm 時，50 W 所沉積出的氧化鋅薄膜其斜率快速的上升，此結果清楚的顯示了基材效應對薄膜所造成的影響。

表 4.4 是取壓痕深度 50 nm 到 200 nm 時較為穩定的數據來做硬度及彈性模數的平均，從表中可以看出來，硬度和彈性模數皆隨著濺鍍功率的增加而下降，但從負載曲線圖的對照可以得知由 50、100 W 所測得的硬度和彈性模數之所以會高於 150 W 所沉積出的氧化鋅薄膜，是因為受到基材效應影響所產生的結果。

薄膜材料的沉積品質與機械特性表現，不只是會受到濺鍍功率的影響，例如濺鍍環境中氧氫氣濃度比例、基板溫度、工作壓力等等^[38]，都會對氧化鋅薄膜品質造成影響，本實驗的核心目的，便是針對不同濺鍍功率沉積出的氧化鋅薄膜去探討其機械特性的改變。而日後的研究，可以更加深入的探討與比較除了濺鍍功率外，其它製程參數對氧化鋅或其它不同材料薄膜機械性質所造成的影響。

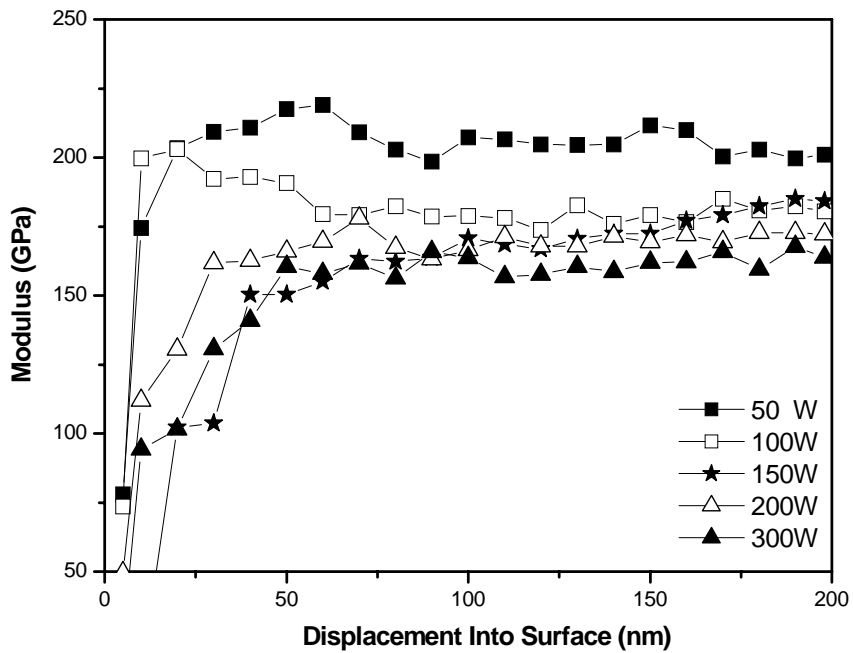


圖 4.14 不同濺鍍功率下，透過奈米壓痕技術所得到氧化鋅薄膜之彈性模數

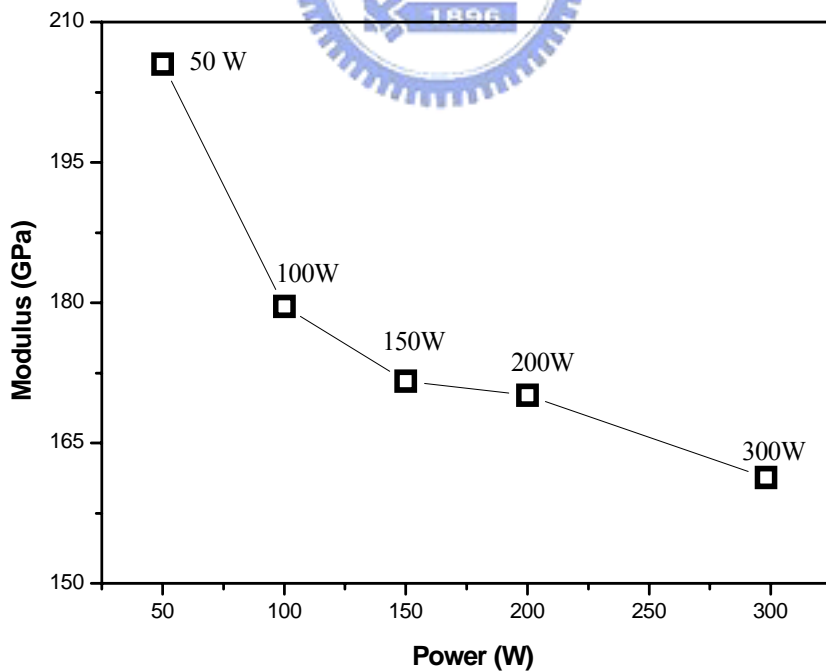


圖 4.15 利用奈米壓痕技術所得到不同濺鍍功率下沉積出氧化鋅薄膜之平均彈性模數

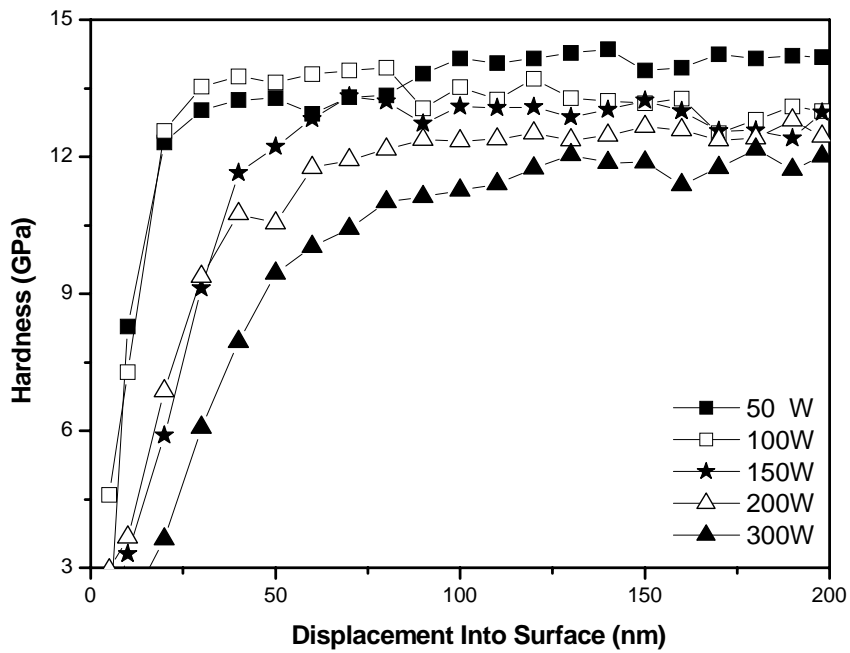


圖 4.16 不同濺鍍功率下，透過奈米壓痕技術所得到氧化鋅薄膜之硬度

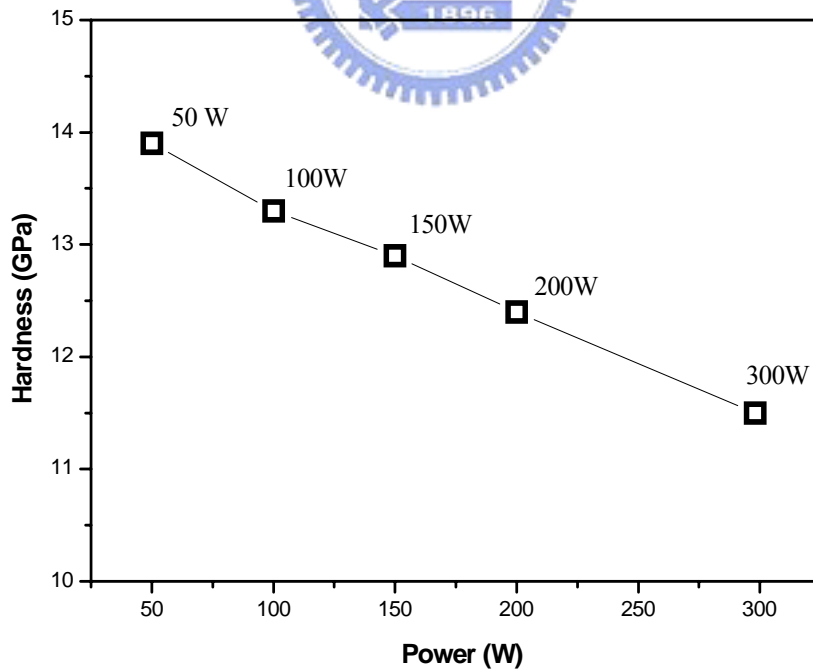


圖 4.17 利用奈米壓痕技術所得到不同濺鍍功率下沉積出氧化鋅薄膜之平均硬度

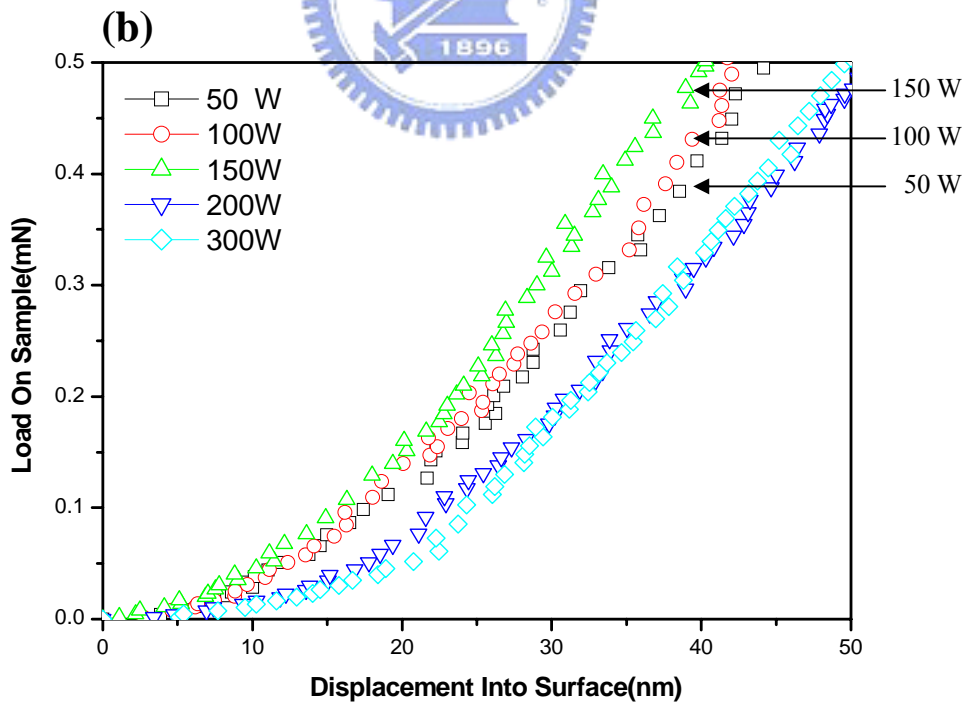
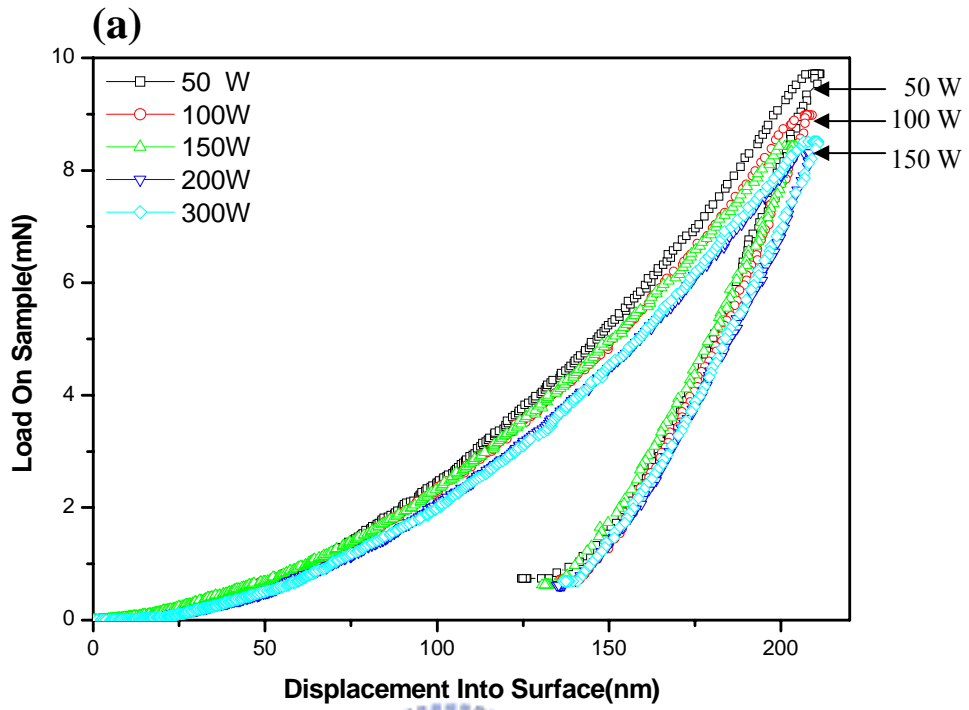


圖 4.18 奈米壓痕儀在壓痕過程中的負載曲線圖，
(a)0 ~ 200 nm，(b)0 ~ 50 nm

表 4.4 不同濺鍍功率下，氧化鋅薄膜之硬度與彈性模數

Sample	Power (W)	Hardness (GPa)	Modulus (GPa)
ZnO	50W	13.9 ±3.86	205.5 ±45.3
ZnO	100W	13.3 ±1.03	179.6 ±12.5
ZnO	150W	12.9 ±0.62	171.6 ± 9.6
ZnO	200W	12.4 ±4.15	170.1 ±48.8
ZnO	300W	11.5 ±4.15	161.3 ±48.8



4.4.2 奈米刮痕之分析

奈米刮痕實驗中，是藉由偵測到的連續正向力與側向力來計算出摩擦係數，並且根據刮痕力量增加的形式不同，區分成標準負載和漸增負載二種形式。用來做為刮痕實驗的試片為濺鍍功率 150 W 時，所沉積出之氧化鋅薄膜。

在 Normal load 中，將探針所受到之正向力(P_z)分別控制在 1000、2500、5000、以及 10000 μN ，其時間與應力之相對關係，如圖 4.19 所示，此刮痕形式過程共花了 54 秒，分成七個區段(區段時間與反施加正向力之關係於 3.2.2 節有詳細流程)，而在刮痕試驗 Normal load 形式中的七個區域，氧化鋅薄膜實際受到刮痕影響是在區域四(12 ~ 42 秒)，所以在選取側向力數據做圖時，主要是以 12 ~ 42 秒為主，如圖 4.20 所示，從圖中以及表 4.5 可以觀察出，隨著正向力的增大，所偵測到的側向力也跟著明顯的變大，其中值得注意的是，當正向力為 10000 μN 時，量測曲線呈現較大的震盪，其原因為當探針所施加之負載大於臨界負載時，橫向移動的探針會造成薄膜的剝離，之後再逐漸累積應力應變，直到再次產生薄膜的剝離。而因為氧化鋅為六方晶系黃銅礦結構，這種循環破壞機制伴隨著柱狀晶結構的不規則碎裂 [44]，才使得量測曲線在 10000 μN 時呈現出較大的震盪。

在刮痕標準負載模式中，一開始就將正向力提高到預設值，並使

其固定來進行側向刮痕移動，主要是用來觀察薄膜受到固定刮痕力時表面形貌及摩擦係數的變化，從圖 4.21 氧化鋅薄膜受奈米刮痕之 AFM 圖(Normal load 模式)可以觀察出，刮痕深度會隨著正向力預設值的提高而加寬加深，但在同一固定之正向力中，固定刮痕力在刮痕過程中所產生的堆積現象為均勻一致的。

圖 4.22 是時間與探針所受到摩擦係數大小之關係圖，摩擦係數的大小主要是由壓痕器與接觸面之間的黏滯力所決定，從圖中可看出當正向力較小時，摩擦係數會隨著時間而增加，這是因為在做刮痕試驗時，刮痕周圍所產生的堆積現象，會使得壓痕器和接觸面之間的黏滯力增加進而使摩擦係數上升，而當正向力及側向力增加時，因為力量較大，周圍堆積現象對摩擦係數大小所產生的影響就減小了，圖中曲線的斜率也就越趨於水平。

在 Ramp load 中，將探針所受到之正向力(P_z)分別控制在 1000、2500、5000、以及 10000 μN ，其時間與應力之相對關係，如圖 4.23 所示，此刮痕形式過程共花了 45 秒，分成以下五個區段(區段時間與反施加正向力之關係於 3.2.2 節有詳細流程)，在 Ramp load 形式中，氧化鋅薄膜實際受到刮痕影響是在區域三(8 ~ 38 秒)，所以在選取側向力數據做圖時，主要是以 8 ~ 38 秒為主，如圖 4.24 所示，從圖中以及表 4.6 可以觀察出，正向力的增加，會使得側向力也上升。

在刮痕漸增負載模式中，正向力是隨著側向刮痕移動而逐漸提高到預設值，主要是用來觀察薄膜受到漸增刮痕力時表面形貌及摩擦係數的變化情形，從圖 4.25 氧化鋅薄膜受奈米刮痕之 AFM 圖(Ramp load 模式)可以觀察出，刮痕深度會隨著正向力在刮痕行進時的漸增加寬加深，而刮痕過程中隨著痕力的變大，所產生在刮痕痕跡兩旁的堆積現象也越來越明顯。

和 Normal load 形式不同的是，因為側向力是漸增式的增加，所以刮痕過程中並未達到臨界負載，氧化鋅薄膜之柱狀晶結構^[44]也就沒有產生突然碎裂和薄膜剝離的情況，因此並沒有震盪的情況發生。而摩擦係數雖然在刮痕過程中也會隨著時間與側向力的增加而變大，如圖 4.26 所示，但是最後的平均值從表 4.6 可以觀察出並沒有受到太大的影響。所以可以從實驗結果得知，正向力的增加會使得側向力增加，但側向力的變化對摩擦係數的影響卻不明顯。

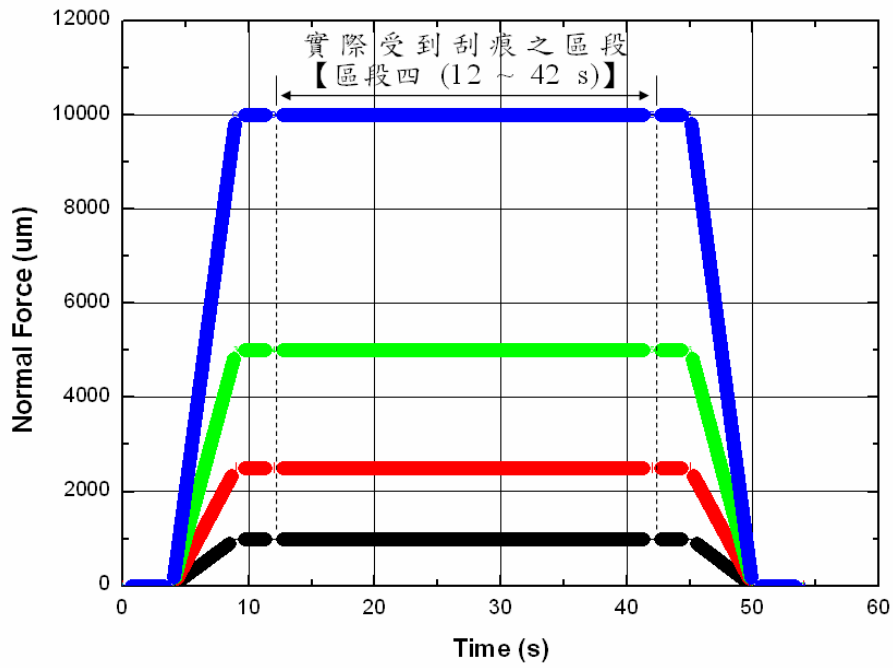


圖 4.19 標準負載形式之時間與正向力關係圖

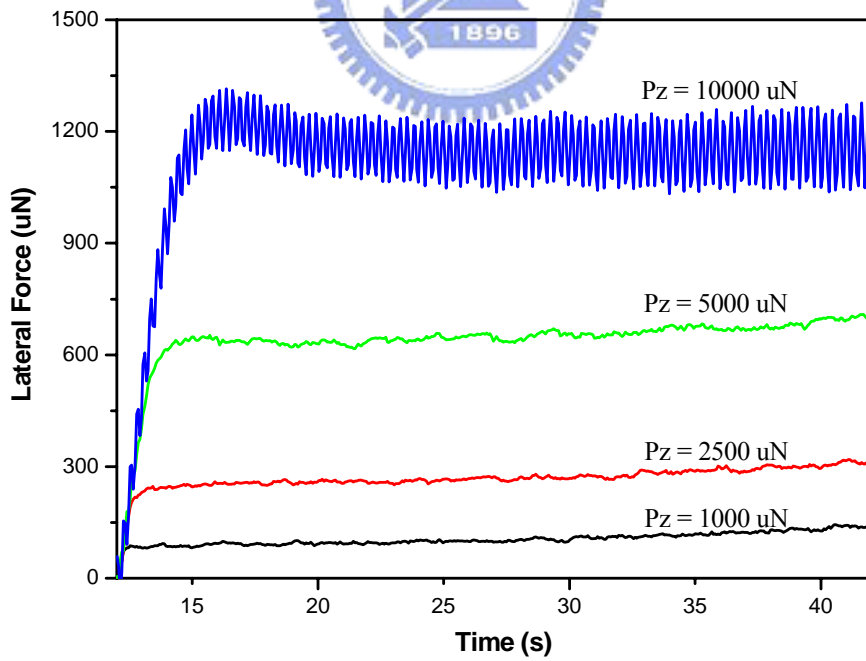


圖 4.20 標準負載形式之時間與側向力關係圖

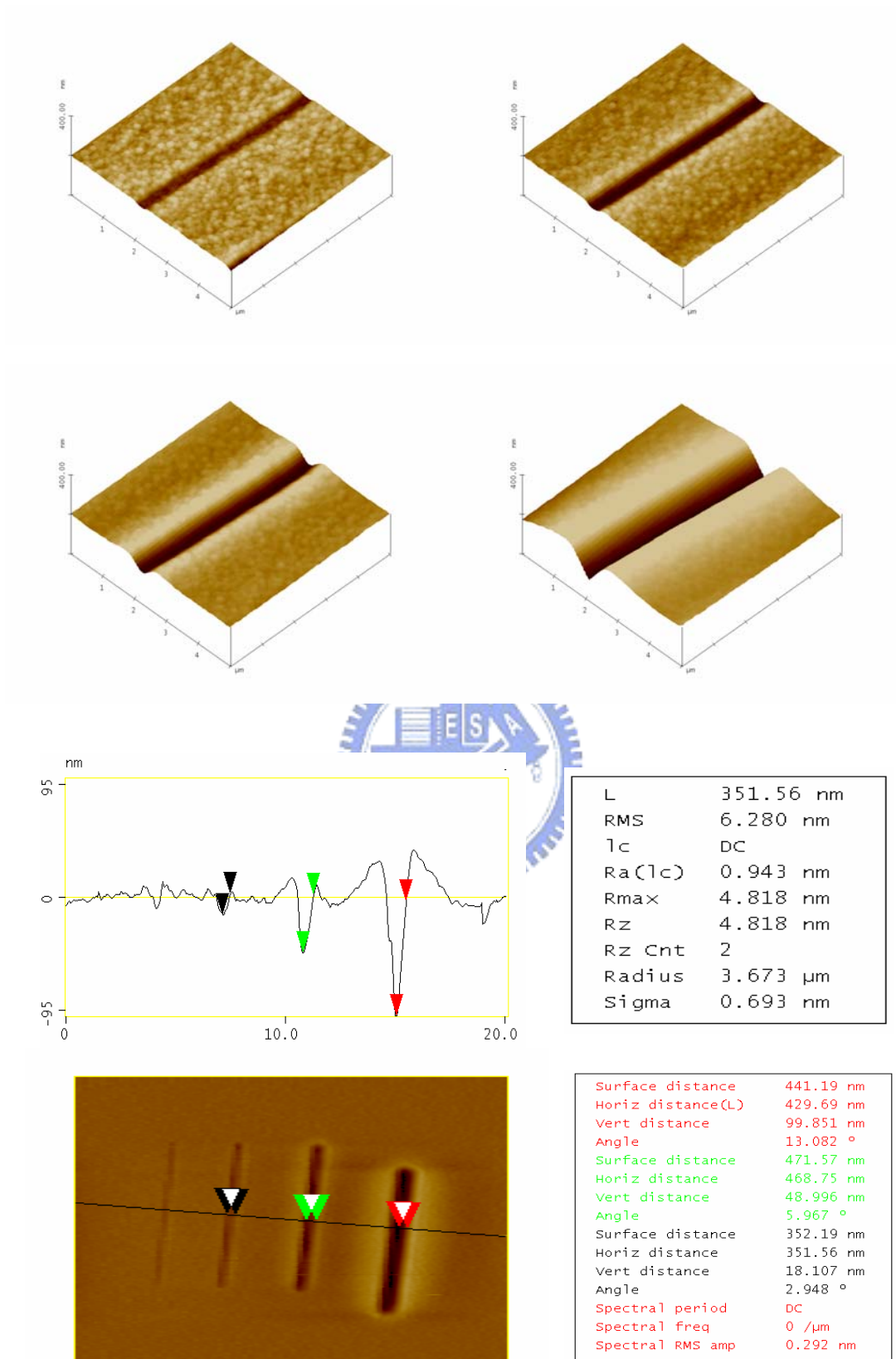


圖 4.21 氧化鋅薄膜表面受奈米刮痕之表面形貌圖(Normal load)

表 4.5 標準負載形式下，探針所受之側向力與摩擦係數大小

Sample	Normal load (μN)	Lateral force (μN)	Coefficient of friction
ZnO	1000	106.2	0.11
ZnO	2500	272.3	0.11
ZnO	5000	653.0	0.13
ZnO	10000	1159.0	0.12

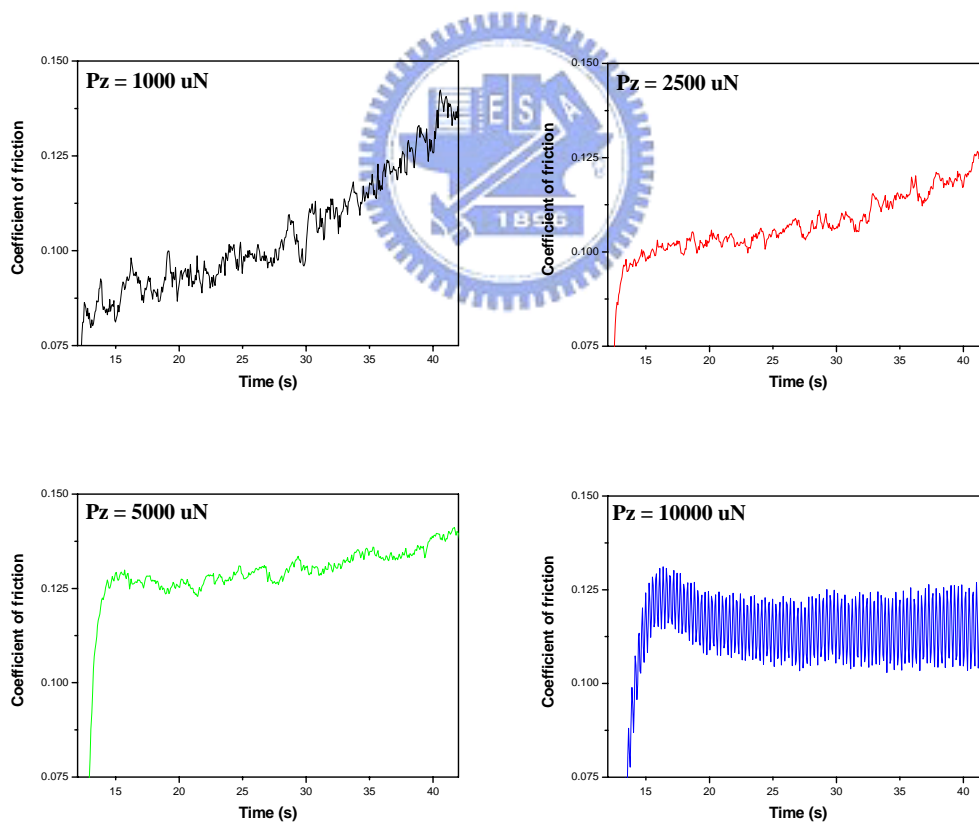


圖 4.22 標準負載形式之時間與摩擦係數大小關係圖

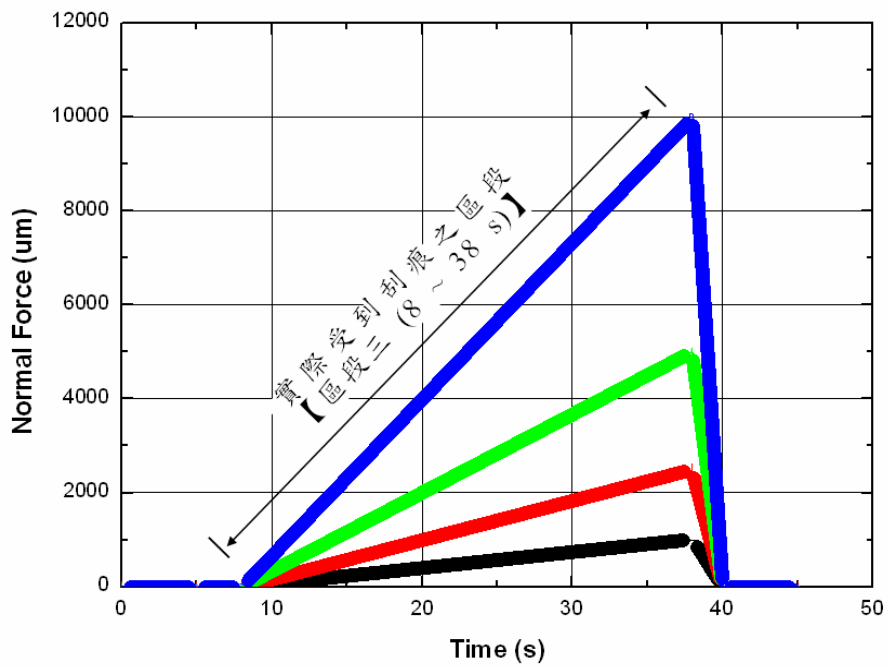


圖 4.23 漸增負載形式之時間與正向力關係圖

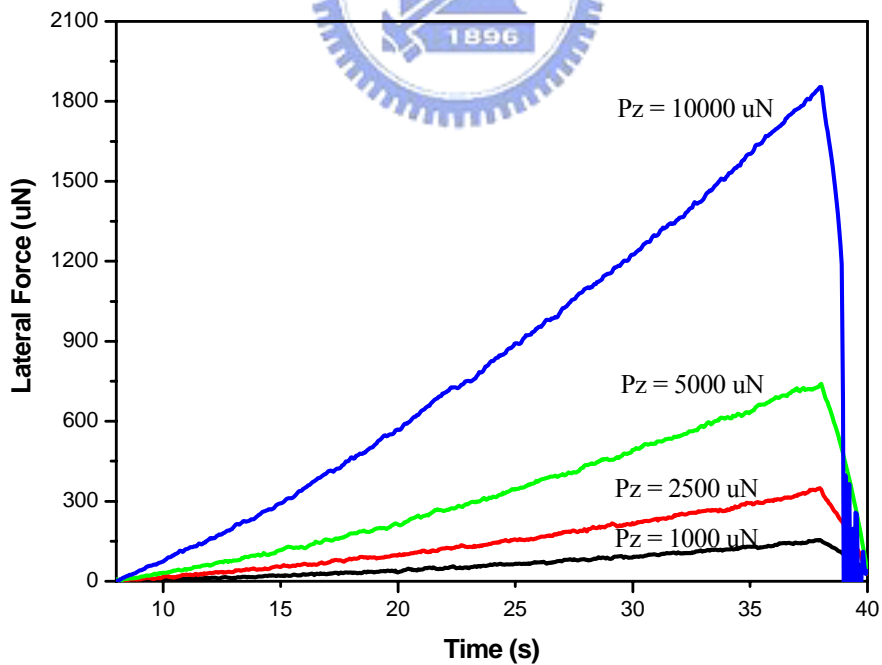


圖 4.24 漸增負載形式之時間與側向力關係圖

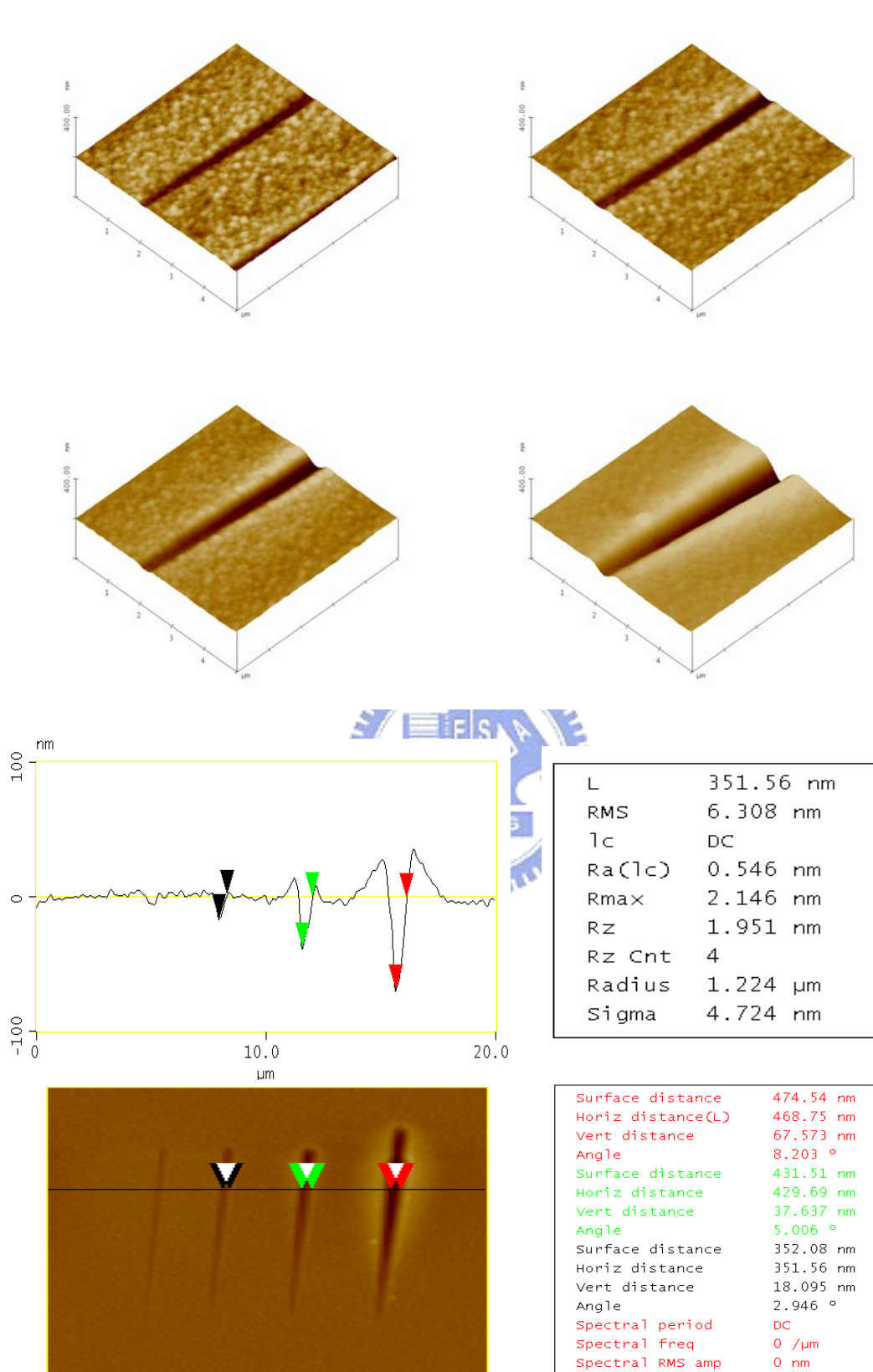


圖 4.25 氧化鋅薄膜表面受奈米刮痕之表面形貌圖(Ramp load)

表 4.6 漸增負載形式下，探針所受之側向力與摩擦係數大小

Sample	Normal load (μN)	Lateral force (μN)	Coefficient of friction
ZnO	1000	60.6	0.11
ZnO	2500	142.6	0.11
ZnO	5000	316.1	0.12
ZnO	10000	800.9	0.15

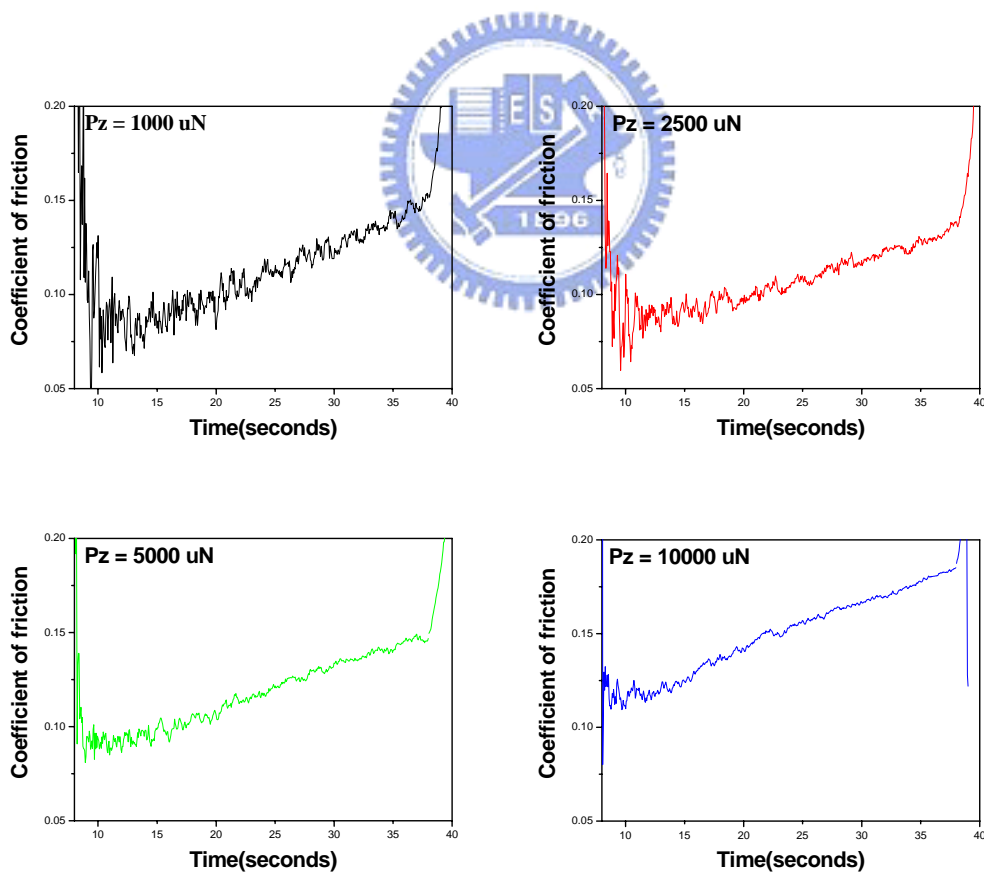



圖 4.26 標準負載形式之時間與摩擦係數大小關係圖

第五章 結論

本實驗於 Si(100)上使用射頻磁控式濺鍍法並改變其濺鍍功率(50、100、150、200、300 W)來沉積高品質氧化鋅薄膜，實驗成果及結論如下：

1. 利用掃描式電子顯微鏡(SEM)以及原子力顯微鏡(AFM)，來觀察氧化鋅薄膜之表面形貌，從實驗結果可以發現，濺鍍功率的提高，有助於氧化鋅薄膜表面的平坦化，但是過高的濺鍍功率，卻會提供粒子過大的動能而使其對薄膜表面造成轟擊的現象，此一現象的發生會使得氧化鋅薄膜產生缺陷。
2. 對不同濺鍍功率備製出的氧化鋅薄膜做 X-Ray 的繞射來觀察其內部結晶結構，可以發現氧化鋅薄膜主要是沿著(002)平面成長，而(002)之散射峰值最大值是出現在濺鍍功率 150 W 時所沉積出的氧化鋅薄膜，和表面形貌做比較可得知雖然濺鍍功率的提升會使得表面越來越平坦，但隨著濺鍍功率提高而增加的沉積速率會導致已沉積在表面之粒子沒有足夠的時間做擴散的動作，如此一來便會降低氧化鋅薄膜之結晶品質。
3. 從 TEM 明視野圖像中可以看出矽基材與氧化鋅薄膜間氧化層的形

4. 本實驗使用奈米壓痕技術，對氧化鋅薄膜施予一正向應力，來探

測氧化鋅薄膜之硬度與楊氏係數，實驗結果顯示氧化鋅薄膜之硬度和楊氏係數除了受到結晶結構的影響外，基材效應對機械性質也是有其重要性。

5. 最後使用奈米刮痕技術，來觀察其探針與薄膜間摩擦係數的大小，實驗結果顯示，當正向力較小時，摩擦係數會隨著時間而增加，這是因為在做刮痕試驗時，刮痕周圍所產生的堆積現象，會使得壓痕器和接觸面之間的黏滯力增加進而使摩擦係數上升，而當正向力及側向力增加時，因為力量較大，周圍堆積現象對摩擦係數大小所產生的影響就減小了。



第六章 參考文獻

- [1] 丁志華, 管正平, 黃新言, 戴寶通; 奈米通訊; 第九卷第三期, 民國九十一年。
- [2] U. Pal, J.G. Serrano, P. Santiago, G. Xiong, K.B. Ucer, R.T. Williams; Optical Materials; 29, 65, 2006.
- [3] Z. Yan, X.Y. Zhou, G.K.H. Pang, T. Zhang, W.L. Liu, G. Cheng; Applied Physics Letters; 90, 143503, 2007.
- [4] Z.K. Tang, G.K.L. Wong, P. Yu, M. Kawasaki, A. Ohtomo, H. Koinuma, Y. Segawa; Applied Physics Letters; 72, 3270, 1998.
- [5] T. Aoki, Y. Hatanaka, D.C. Look; Applied Physics Letters; 76, 3257, 2000.
- [6] Q. Wan, Q.H. Li, Y.J. Chen, T.H. Wang, X.L. He, J.P. Li, C.L. Lin; Applied Physics Letters; 84, 3654, 2004.
- [7] R.O. Ndong, F.P. Delannoy, A. Boyer, A. Giani, A. Foucaran; Materials Science and Engineering; B97, 68, 2003.
- [8] T. Inukai, M. Matsuoka, K. Ono; Thin Solid Films; 257, 22, 1995.
- [9] I. Novotny, P. Sutta, F. Mika, V. Tvarozek; IEEE; 65, 1, 1995.
- [10] 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, 博士論文, 民國九十二年。
- [11] S. Krishnamoorthy, A.A. Iliadis; Solid-State Electronics; 50, 1113, 2006.
- [12] 黃淑綺, 「以反應式濺鍍製備氧化鋅薄膜及其摻雜之研究」, 國立中山大學, 碩士論文, 民國九十五年。
- [13] H. Kashani; Materials Science Letters; 18, 1043, 1999.
- [14] 游家豪, 「射頻濺鍍氧化鋅薄膜於鍍基板之研究」, 國立交通大學, 碩士論文, 民國九十四年。
- [15] 陳文華, 「以射頻磁控濺鍍法成長氧化鋅透明導電薄膜」, 國立成功大學, 碩

士論文，民國九十四年。

- [16]J. Thurn, R.F. Cook ; Materials Research Society ; 17, 5, 2002.
- [17]J. Gong, H. Miao, Z. Peng ; Acta Materialia ; 52, 785, 2004.
- [18]O. Uzun, U. Kolemen, S. Celebi, N. Guclu ; European Ceramic Society ; 25, 969, 2005.
- [19]王一民，「電漿輔助化學氣相沉積成長類鑽石薄膜之奈米磨潤性能與機械性質探討」，國立中正大學，碩士論文，民國九十四年。
- [20]孫長恩，「以奈米壓痕法及刮痕法探討蒸鍍薄膜之機械性質」，聖約翰技術學院，碩士論文，民國九十四年。
- [21]A.A. Elmustafa, D.S. Stone ; Acta Materialia ; 50, 3641, 2002.
- [22]Y.T. Cheng, C.M. Cheng ; Surface and Coatings Technology ; 113, 417, 2000.
- [23]W.W. Gerberich, N.I. Tymiak, J.C. Grunlan, M.F. Horstemeyer, M.I. Baskes ; Applied Mechanics ; 69, 433, 2002.
- [24]J.G. Swadener, E.P. George, G.M. Pharr ; Mechanics and Physics of Solids ; 50, 681, 2002.
- [25]Q. Wang, J. Jin, S.T. Quek ; Applied Mechanics ; 69, 391, 2002.
- [26]S.P. Baker ; Thin Solid Films ; 308, 289, 1997.
- [27]M.S. Bobji, S.K. Biswas ; Materials Research ; 13, 3227, 1998.
- [28]C.M. Lepienski, G.M. Pharr, Y.J. Park, T.R. Watkins, A. Misra, X. Zhang ; Thin Solid Films ; 447, 251, 2004.
- [29]黃裕銘，「氧化鋅薄膜使用射頻磁控濺鍍法成長之參數研究與探討」，南台科技大學，碩士論文，民國九十四年。
- [30]H. Takikawa, K. Kimura, R. Miyano, T. Sakakibara ; Thin Solid Films ; 377, 74, 2000.
- [31]S. Roy, S. Basu ; Indian Academy of Sciences ; 25, 513, 2002.
- [32]B.S. Li, Y.C. Liu, D.Z. Shen, J.Y. Zhang, Y.M. Lu, X.W. Fan ; Crystal Growth ; 249,

179, 2003.

[33]S. Muthukumar, C.R. Gorla, N.W. Emanetoglu, S. Liang, Y. Lu ; Crystal Growth ; 225, 197, 2001.

[34]S.A. Studenikin, N. Golego, M. Cocivera ; Applied Physic ; 84, 2287, 1998.

[35]D. Bao, H. Gu, A. Kuang ; Thin Solid Films ; 312, 37, 1998.

[36]B. Kotlyarchuk, V. Savchuk, M. Oszwaldowski ; Crystal Research Technology ; 40, 1118, 2005.

[37]S. Krishnamoorthy, A.A. Iliadis ; Solid-State Electronics ; 50, 1113, 2006.

[38]W. Water, S.Y. Chu ; Materials Letters ; 55, 67, 2002.

[39]D.J. Kang, J.S. Kim, S.W. Jeong, Y. Roh, S.H. Jeong, J.H. Boo ; Thin Solid Films ; 475, 160, 2005.

[40]T.H. Fang, W.J. Chang, C.M. Lin ; Materials Science and Engineering ; 452, 715, 2007.

[41]M.J. Mayo, R.W. Siegel, Y. X. Liao, W. D. Nix ; Material Research Society ; 7, 973, 1992.

[42]S.R. Jian, T.H. Fang, D.S. Chuu ; Applied Surface Science ; 252, 3033, 2006.

[43]S.Y. Chang, Y.C. Huang ; Microelectronic Engineering ; 83, 1940, 2006.

[44]C. Klingshirn ; Physic State Solid ; 244, 3027, 2007.