

# 水溶液法成長氧化鋅薄膜及其薄膜電晶體製作

研究生：林偉祺

指導教授：張立博士

國立交通大學工學院專班半導體材料與製程設備組

## 中文摘要

本論文主要是研究以新穎且對環境無害的水溶液方法來成長氧化鋅薄膜。本實驗共分氧化鋅、氧化鋅摻雜鎂元素與氧化鋅添加銦元素等三部分，首先是用自行研究的水溶液配方在玻璃基板上沉積ZnO薄膜；第二部分則是在ZnO溶液中摻雜Mg元素，觀察摻雜Mg元素對ZnO薄膜的影響；第三部分則是在ZnO溶液中添加In元素，並觀察添加In元素對ZnO薄膜的影響。ZnO相關薄膜成長後，以原子力顯微鏡與掃描式電子顯微鏡觀察薄膜表面型態；X光繞射儀(XRD)分析薄膜晶體結構；X光能量散射光譜儀分析薄膜組成；四點探針方式分析薄膜電阻係數；紫外光-可見光光譜分析觀察薄膜穿透率情形。最後在將上述三種薄膜以黃光微影製程做成薄膜電晶體(TFT)元件，並分析元件特性。

在ZnO系統方面，首先將醋酸鋅 $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ 溶在去離子水中，然後在此水溶液中加入適量的非離子型界面活性劑，均勻混合後即可得到透明澄清液，然後取適量旋轉塗佈在玻璃基板上，在預烤 $80^\circ C$ 與 $300\sim 500^\circ C$ 溫度退火後，可得到透明且連續的氧化鋅薄膜，經紫外光可-見光之光譜分析後，此薄膜在光波長 $400\sim 800nm$ 的範圍其穿透率大於85%。

在 $Zn_{1-x}Mg_xO$ 系統方面，首先將醋酸鋅 $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ 與醋酸鎂 $Mg(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ 溶在去離子水中，然後在此水溶液中加入適量的非離子

型界面活性劑，均勻混合後即可得到透明澄清液，然後取適量旋轉塗佈在玻璃基板上，在預烤與退火後，可得到透明且連續的氧化鋅摻雜Mg薄膜，且XRD分析所有 $Zn_{1-x}Mg_xO$  (x up to 0.4) 薄膜並沒有MgO出現；經紫外光可-見光之光譜分析後， $Zn_{1-x}Mg_xO$  薄膜在光波長400~800nm的範圍其穿透率大於90%。

在添加In於ZnO(ZIO)系統方面，首先將硝酸鋅 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 與硝酸銦 $In(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ 溶在去離子水中，然後以上述相同於ZnO與 $Zn_{1-x}Mg_xO$ 的製程，可得到透明且近乎連續的氧化鋅添加銦元素薄膜，不過XRD分析顯示在薄膜中除了ZnO外還有 $In_2O_3$ 的相出現。薄膜在光波長400~800nm的範圍其穿透率大於85%。

ZnO、 $Zn_{0.9}Mg_{0.1}O$ 與ZIO所製作在完成所有TFT元件後，皆有元件特性，其中ZIO TFT元件的載子遷移率最高，可達 $0.8 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ，是本實驗所有TFT元件中最高的載子遷移率。



# A Study of Growth of ZnO Thin Films and Thin Film Transistors by Aqueous Method

Student : Wei-Chi Lin

Advisor : Dr. Li Chang

Master Degree Program of Semiconductor Materials and Processing Equipments  
National Chiao Tung University

## Abstract

In this study, we have developed a novel and environment-friendly aqueous method to deposit ZnO-based thin films, including ZnO,  $Zn_{1-x}Mg_xO$ , and  $Zn_{1-x}In_xO$  material systems. For the first part, a new chemical solution has been synthesized for deposition of ZnO thin films on glass substrate by the aqueous method; for the second part of  $Zn_{1-x}Mg_xO$ , Mg-contained chemicals were added into ZnO solution for film deposition; for the third part, we added indium-contained chemicals into ZnO solution. The deposited thin films were characterized by atomic force microscopy and scanning electron microscopy for the film morphology, x-ray diffraction (XRD) for the crystallinity, x-ray energy dispersive spectroscopy for the composition measurement, four-point probe method for the resistivities, and UV-visible spectrum analysis for transparencies. In addition, TFT devices were fabricated and the TFT characteristics were determined.

For ZnO film deposition,  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$  was dissolved in deion -ized (DI) water, followed by addition of some nonionic surfactant into the ZnO aqueous solution. After complete mixing of the solution under stirring, a clear and homogenous solution was obtained. The solution was then spin-coated on glass substrate, followed by pre-baking at 80 °C and annealing at a temperature from 300

to 500 °C. Finally, a continuous ZnO transparent thin film can be obtained.

UV-Visible analysis shows that the transparency of the ZnO thin film in wavelength of 400~800nm is higher than 85%.

For  $Zn_{1-x}Mg_xO$  system, some  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$  and  $Mg(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$  were dissolved in deionized (DI) water. With addition of some nonionic surfactant into the  $Zn_{1-x}Mg_xO$  aqueous solution, a clear and homogenous solution was obtained. After spin-coating on glass substrate, followed by pre-baking and annealing a continuous  $Zn_{1-x}Mg_xO$  transparent thin film was formed. XRD shows that all the films are of single phase without MgO for x up to 0.4. UV-Visible analysis shows that the transparency of the  $Zn_{1-x}Mg_xO$  thin films in wavelength of 400~800nm can be higher than 90%.

For ZnInO (ZIO) system,  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  and  $In(NO_3)_3 \cdot xH_2O$  were used for dissolution in deionized water. Using the same processing as shown above for ZnO and ZnMgO, an almost continuous ZIO transparent thin film was obtained. However, XRD reveals that there is  $In_2O_3$  crystalline phase in addition to ZnO in the films.

TFT devices were fabricated using ZnO,  $Zn_{0.9}Mg_{0.1}O$ , and ZIO. The electrical characterization shows that the ZIO TFT has the highest mobility of  $0.8 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$

## 致 謝

終於，兩年的碩士生活即將結束，在這舟車奔波的兩年，最大的收穫來自指導教授-張立老師在實驗方向的指導與整體規劃上思考邏輯的訓練，使我在實驗流程的規劃與分析能更加縝密；另外，感謝公司主管在資源上與家人在精神上的支持，也感謝工研院太電中心陳榮顯博士與材化所玉琴姐的幫助及實驗室尉霖、峻彥與勝民在實驗分析上的幫忙，使實驗分析的結果更能順利完成。最後，感謝在我身邊一直陪伴我的人--婁怡，如果沒有妳的支持，相信我會很難完成這個學位，也勉勵自己用這兩年所學的經驗與知識，作為開拓未來最大的原動力。



# 目 錄

目錄.....	vi
表目錄.....	ix
圖目錄.....	x
第一章、緒論.....	1
第二章、文獻回顧.....	4
2-1 氧化鋅的基本性質與應用.....	4
2-2 氧化鋅的光學性質.....	7
2-3 氧化鋅發光機制.....	9
2-4 氧化鋅摻雜金屬離子.....	14
2-5 氧化鋅薄膜的沉積方式.....	24
2-6 化學溶液法合成ZnO奈米材料與薄膜相關製程.....	26
2-6-1 溶膠凝膠法原理.....	26
2-6-2 其他化學溶液法成長氧化鋅薄膜.....	28
2-7 旋轉塗佈模型.....	29
2-8 界面活性劑簡介與作用方式.....	31
2-8-1 界面活性劑分子結構.....	31
2-8-2 界面活性劑分類.....	32
2-8-3 微胞與反微胞.....	33
2-9 薄膜電晶體簡介.....	36
2-9-1 薄膜電晶體發展與現況.....	36
2-9-2 薄膜電晶體操作原理.....	37
2-9-3 影響薄膜電晶體操作的特性參數.....	39

2-9-4 透明薄膜電晶體發展與現況.....	41
2-9-5 薄膜電晶體的製作流程.....	44
2-9-6 氧化鋅薄膜電晶體的製作流程.....	45
第三章、水溶液法製備ZnO薄膜.....	50
3-1 實驗流程與步驟.....	50
3-2 實驗分析.....	53
3-2-1 X光繞射儀(XRD).....	53
3-2-2 原子力顯微鏡(AFM).....	55
3-2-3 掃描式電子顯微鏡(SEM).....	56
3-2-4 四點探針電性量測.....	57
3-3 氧化鋅水溶液熱重分析--Thermogravimetry analysis (TGA).....	59
3-4 薄膜表面型態觀察與電阻率分析.....	62
3-5 薄膜晶體結構分析.....	67
3-6 薄膜表面粗糙度分析.....	69
3-7 薄膜光穿透率分析.....	70
3-8 傅立葉紅外光光譜分析(FTIR).....	72
3-9 薄膜電晶體電性量測分析.....	73
第四章、水溶液法製備Zn <sub>1-x</sub> Mg <sub>x</sub> O薄膜.....	78
4-1 實驗流程與步驟.....	78
4-2 氧化鋅摻雜鎂元素水溶液熱重分析(TGA).....	82
4-3 薄膜表面型態觀察與電阻率分析.....	84
4-4 薄膜晶體結構分析.....	90
4-5 薄膜表面粗糙度分析.....	92
4-6 薄膜光穿透率分析.....	93

4-7 薄膜組成分析.....	96
4-8 傅立葉紅外光光譜分析(FTIR).....	98
4-9 薄膜電晶體電性量測分析.....	100
第五章、水溶液法製備ZnO：In薄膜.....	105
5-1 實驗流程與步驟.....	105
5-2 氧化鋅添加銦元素水溶液材料熱重分析(TGA).....	108
5-3 薄膜表面型態觀察與電阻率分析.....	109
5-4 薄膜晶體結構分析.....	112
5-5 薄膜表面粗糙度分析.....	113
5-6 薄膜光穿透率分析.....	114
5-7 傅立葉紅外光光譜分析(FTIR).....	116
5-8 薄膜電晶體電性量測分析.....	117
第六章、實驗結果與討論.....	122
第七章、結論與未來工作.....	125
7-1 結論.....	125
7-2 未來工作.....	126
附錄一、ZnO JCPDS powder pattern.....	127
附錄二、In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 、Zn <sub>2</sub> In <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 、Zn <sub>4</sub> In <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 、Zn <sub>5</sub> In <sub>2</sub> O JCPDS powder patterns.....	128
參考文獻.....	132



## 表目錄

表一、氧化鋅的基本性質.....	5
表二、ZnO摻雜In對晶格常數的變化.....	23
表三、透明氧化物半導體與透明導電氧化物電極材料.....	23
表四、不同方式製作的氧化鋅薄膜電晶體與其特性.....	42
表四、不同方式製作的氧化鋅薄膜電晶體與其特性(續一).....	43
表四、不同方式製作的氧化鋅薄膜電晶體與其特性(續二).....	43
表五、與ZnO為ohmic contact的材料.....	46
表六、與ZnO為schottky contact的材料.....	47



## 圖目錄

圖2-1、氧化鋅(Wurtzite structure)晶體結構圖.....	6
圖2-2、Burstein-Moss效應能階改變示意圖.....	8
圖2-3、氧化鋅green emission與 $V_0^*$ 的數量和自由載子濃度隨溫度變化關係...	11
圖2-4、氧化鋅green emission與 $V_0^*$ 的數量和自由載子濃度隨時間變化關係...	12
圖2-5、氧化鋅green emission躍遷能階示意圖.....	13
圖2-6、ZnO-MgO相圖.....	17
圖2-7、ZnO晶格常數a軸與c軸長度與Mg摻雜量變化圖.....	18
圖2-8、ZnO光能隙與Mg摻雜量變化圖.....	19
圖2-9、以PLD方式成長與ZnO摻雜 $In_2O_3$ 薄膜之相變化關係圖.....	20
圖2-10、以sol-gel方式成長ZnO摻雜 $In_2O_3$ 薄膜之相變化關係圖( $x=Zn/Zn+In$ )...	21
圖2-11、 $In_2O_3$ 的晶體結構圖.....	22
圖2-12、氧化鋅薄膜的沉積方式.....	25
圖2-13、旋轉塗佈模型圖.....	30
圖 2-14、界面活性劑分子結構示意圖.....	31
圖 2-15、界面活性劑水溶液的表面張力與濃度示意圖.....	34
圖2-16、微胞的形變圖.....	35
圖2-17、n型金氧半電晶體結構圖.....	38
圖 2-18、薄膜電晶體汲極電流表現圖.....	40
圖 2-19、薄膜電晶體製作流程圖.....	48
圖2-20、光阻曝光與顯影示意圖.....	49
圖3-1、本實驗ZnO水溶液樣品圖.....	51
圖3-2、ZnO薄膜製作流程圖.....	52

圖3-3、XRD量測示意圖.....	54
圖3-4、四點探針量測原理圖.....	58
圖3-5、ZnO水溶液材料的TGA圖.....	59
圖3-6、ZnO薄膜經300°C退火後的表面型態圖--Tilt View.....	61
圖3-7、ZnO薄膜經300°C退火後的表面型態圖--Cross-section View.....	62
圖3-8、ZnO薄膜經400°C退火後的表面型態圖--Tilt View.....	63
圖3-9、ZnO薄膜經400°C退火後的表面型態圖--Cross-section View.....	64
圖3-10、ZnO薄膜經500°C退火後的表面型態圖--Tilt View.....	65
圖3-11、ZnO薄膜經500°C退火後的表面型態圖--Cross-section View.....	66
圖3-12、300、400、500°C退火後的ZnO薄膜XRD圖.....	68
圖3-13、500°C退火後的ZnO薄膜AFM圖--Tilt View.....	69
圖3-14、500°C退火後的ZnO薄膜穿透率圖.....	70
圖3-15、500°C退火後的ZnO薄膜光能隙圖.....	71
圖3-16、500°C退火後的ZnO薄膜的FTIR圖.....	72
圖3-17、500°C退火後ZnO TFT元件結構SEM圖.....	74
圖3-18、500°C退火後ZnO TFT元件Id-Vd圖.....	75
圖3-19、500°C退火後ZnO TFT元件Id-Vg圖.....	76
圖3-20、500°C退火後ZnO TFT元件結構SEM圖.....	77
圖4-1-1、Zn <sub>0.9</sub> Mg <sub>0.1</sub> O水溶液樣品圖.....	79
圖4-1-2、Zn <sub>0.9</sub> Mg <sub>0.1</sub> O水溶液離子與界面活性劑分子作用示意圖.....	80
圖4-2、Zn <sub>1-x</sub> Mg <sub>x</sub> O薄膜製作流程圖.....	81
圖4-3、Zn <sub>1-x</sub> Mg <sub>x</sub> O摻雜鎂水溶液材料的TGA圖.....	83
圖4-4、500°C退火後Zn <sub>0.9</sub> Mg <sub>0.1</sub> O薄膜的表面型態圖--Tilt View.....	84
圖4-5、500°C退火後Zn <sub>0.9</sub> Mg <sub>0.1</sub> O薄膜的表面型態圖-- Cross-section View.....	85

圖4-6、500°C退火後 $Zn_{0.8}Mg_{0.2}O$ 薄膜的表面型態圖--Tilt View.....	86
圖4-7、500°C退火後 $Zn_{0.8}Mg_{0.2}O$ 薄膜的表面型態圖-- Cross-section View.....	87
圖4-8、500°C退火後 $Zn_{0.6}Mg_{0.4}O$ 薄膜的表面型態圖--Tilt View.....	88
圖4-9、500°C退火後 $Zn_{0.6}Mg_{0.4}O$ 薄膜的表面型態圖-- Cross-section View.....	89
圖4-10、500°C退火後 $Zn_{1-x}Mg_xO$ 薄膜的XRD圖.....	91
圖4-11、500°C退火後 $Zn_{0.9}Mg_{0.1}O$ 薄膜的AFM圖--Tilt View.....	92
圖4-12、500°C退火後 $Zn_{1-x}Mg_xO$ 薄膜的穿透率圖.....	94
圖4-13、500°C退火後 $Zn_{1-x}Mg_xO$ 薄膜的光能隙圖.....	95
圖4-14-1、500°C退火後 $Zn_{0.9}Mg_{0.1}O$ 薄膜的組成分析圖.....	96
圖4-14-2、500°C退火後 $Zn_{0.6}Mg_{0.4}O$ 薄膜的組成分析圖.....	97
圖4-15、500°C退火後 $Zn_{0.9}Mg_{0.1}O$ 薄膜的FTIR圖.....	99
圖4-16、500°C退火後 $Zn_{0.9}Mg_{0.1}O$ TFT元件示意圖.....	101
圖4-17、500°C退火後 $Zn_{0.9}Mg_{0.1}O$ TFT元件Id-Vd圖.....	102
圖4-18、500°C退火後 $Zn_{0.9}Mg_{0.1}O$ TFT元件Id-Vg圖.....	103
圖4-19、500°C退火後 $Zn_{0.9}Mg_{0.1}O$ TFT元件結構SEM圖.....	104
圖5-1、ZIO水溶液樣品比較圖.....	106
圖5-2、ZIO薄膜製作流程圖.....	107
圖5-3、ZIO水溶液材料的TGA圖.....	108
圖5-4、500°C退火後ZIO薄膜的微結構圖--Tilt View.....	109
圖5-5、500°C退火後ZIO薄膜的微結構圖--Top View.....	110
圖5-6、500°C退火後ZIO薄膜的微結構圖-- Cross-section View.....	111
圖5-7、500°C退火後ZIO薄膜的XRD圖.....	112
圖5-8、500°C退火後ZIO薄膜的AFM圖--Tilt View.....	113
圖5-9、500°C退火後ZIO薄膜穿透率圖.....	114

圖5-10、500°C退火後ZIO薄膜光能隙圖.....	115
圖5-11、500°C退火後ZIO薄膜FTIR圖.....	116
圖5-12、500°C退火後ZIO TFT結構示意圖.....	118
圖5-13、500°C退火後ZIO TFT元件Id-Vd圖.....	119
圖5-14、500°C退火後ZIO TFT元件Id-Vg圖.....	120
圖5-15、500°C退火後ZIO TFT元件結構SEM圖.....	121
圖6-1、ZnO相關薄膜成長機制.....	124



# 第一章、緒論

由於光電科技的日新月異，使得現今光電的相關產品也越來越多樣化，從積體電路晶片、顯示器、發光二極體到太陽能電池等都是相當重要的產業。然而，因為各產品規格不同，所以在製程技術上便存在著基本的差異性，唯一共通的地方就是追求一個能達到相對更安全、成本更低、製程更簡便的技術。

以顯示器產業中的TFT-LCD而言，其產品規格與IC有很多的差異，如：導線寬度從幾微米到幾百微米而非IC的奈米等級；TFT-LCD半導體層的載子遷移率以 a-Si:H來說其field effect mobility約 $0.5\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{S}^{-1}$ ，而IC半導體層以單晶Si的field effect mobility至少超過 $100\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{S}^{-1}$ ；但近年來液晶電視的尺寸有越來越大的趨勢，故在顯示器上游面板尺寸也就越做越大，如現今的八代廠的玻璃基板尺寸為 $220\text{cm}\times 250\text{cm}$ ，故若要以CVD或真空鍍膜設備來成長半導體或其他薄膜，在機台設備花費的成本就越來越高，因此目前已有許多研究機構都朝著以溶液法或溶膠-凝膠(sol-gel)的方式來開發新的半導體如氧化鋅、金屬或介電材料，因為溶液法或溶膠-凝膠方式可在大氣環境下、大面積、低成本來成長薄膜材料，故能降低面板產業的整體成本。

氧化鋅是近年來研究相當多的光電材料，其可藉由摻雜不同元素而擁有不同的光、電、磁的特性；此外，ZnO也逐漸被認為有取代銦錫金屬氧化物(ITO)最有潛力的透明導電氧化物，主要在於ZnO的原料充足、成本比ITO更便宜、不具有毒性、在高溫環境下熱穩定性也比ITO高、蝕刻也較容易。另外，ZnO亦可應用在透明薄膜電晶體，不僅可作為主動式液晶顯示器個別像素的驅動，也可應用在透明電子電路。

另外，由文獻上可知以溶膠凝膠法製程來製作ZnO薄膜通常有兩種藥品系

統，一種為醋酸鋅、安定劑-乙醇胺(monoethanolamine)、溶劑-二甲基乙醇(2-methoxyethanol)；另一種則為醋酸鋅、二乙醇胺(diethanolamine)當安定劑與異丙醇(Isopropyl alcohol)溶劑。依環保署公佈的物質安全資料表中可得知乙醇胺會刺激與腐蝕眼睛和呼吸道，可能造成肺部損傷，低濃度蒸氣和霧滴可能會造成暫時性視線模糊，八小時日時量平均容許濃度只有3ppm；二甲基乙醇吞食可能致死，在動物實驗中為疑似致基因突變及致畸胎物質，對水中生物有毒，八小時日時量平均容許濃度對皮膚只有5ppm；二乙醇胺對人體則有刺激性，八小時日時量平均容許濃度只有3ppm；異丙醇輕度刺激眼睛及上呼吸道，液體直接觸及眼睛會造成嚴重刺激。高濃度可能造成頭痛、噁心等症狀，大量的暴露會造成意識喪失及死亡。異丙醇對水中生物有高度毒性，八小時日時量平均容許濃度為400ppm；因此，不管哪一種系統的溶劑與安定劑都是有揮發性的液體，甚至為有毒性的化學物質，故若用溶膠凝膠法製作氧化鋅薄膜，整個製程其實對人體有很大的潛在危險；因此，本實驗主要目的希望開發出與溶膠凝膠法有相同優點的水溶液方式來成長氧化鋅薄膜，看是否有機會可取代以溶膠凝膠法製作氧化鋅薄膜的製程，降低溶膠凝膠法製程的危險性。此外，因本實驗的溶液系統是使用低成本的水與界面活性劑，故亦可降低整體製程成本，為本研究的一項動機。

本論文主要研究以水溶液方法來成長氧化鋅薄膜。以下為本論文章節的概略介紹：第二章文獻回顧部分，除了介紹ZnO基本性質與相關應用外，針對界面活性劑分類與作用原理、TFT元件操作原理與製程有整體回顧，另外對傳統TFT與透明TFT也做一些基本介紹與比較；第三章則介紹氧化鋅實驗部分，包含溶液的熱分析，ZnO薄膜的各項特性分析，最後在利用黃光微影製程製作ZnO TFT元件，了解相關元件特性；第四章則介紹在氧化鋅中摻雜鎂元素的相關實驗，來了解在Mg在ZnO中的影響，並做成TFT元件分析相關元件特性；第五章

則介紹銦元素在氧化鋅薄膜中的影響，並做成TFT元件分析相關元件特性來比較與文獻的差別；第六章則是對前面章節實驗分析的結果做討論與合理的推論，來解釋實驗中所觀察到的現象；第七章為對整體實驗的分析與結果做總結，歸納依本實驗方法可得到哪些結果與結論；最後則是本論文的參考文獻與附錄資料。



## 第二章、文獻回顧

### 2-1、氧化鋅的基本性質與應用

氧化鋅在室溫下是一種II-VI族的寬直接能隙(Direct band gap)氧化物半導體( $E_g \sim 3.3\text{eV}$ )，因其導帶邊緣能階( $E_c$ )與價帶邊緣能階( $E_v$ )的動量相同，故當電子、電洞結合時，不需要額外的動量而較易結合，且因氧化鋅本質上的缺陷，造成氧化鋅在價帶下方有一淺層能階，使氧化鋅有n型半導體的特質[4]；此外，ZnO具有約60meV的激子束縛能(Exciton binding energy)，可放出藍光或紫外光波長的光，故可做為發光材料應用在發光二極體上[1~3]。

在結構部分，氧化鋅是屬於六方晶系(Hexagonal)中具對稱性的纖鋅礦結構(Wurtzite structure)，其晶體結構如圖2-1所示，在常溫下晶格常數a軸的長度為0.3249nm，c軸長度為0.5206nm，熔點為1975°C，電子霍爾遷移率可達 $200\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$ ，故亦可應用在半導體元件[5~9]，但因氧化鋅並非單元素半導體，所以影響氧化鋅載子濃度的因素很多，如：氧缺陷濃度、間隙鋅離子的濃度、摻雜其他離子的濃度等[4]，藉由不同載子的摻雜可將氧化鋅變成n型或p型半導體，而其他有關氧化鋅在常溫下的資料如表一所示[4]；另因氧化鋅具有壓電性質，故常被拿來做壓電材料，如王中林教授便利用氧化鋅的壓電特性將其應用在奈米發電器上[10]。

氧化鋅在奈米化後具有很高的比表面積與活性，故對環境改變很敏感，如當氧氣的含量改變時，氧氣在氧化鋅表面的脫附與吸附會影響氧化鋅電阻的變化，也因此氧化鋅也可以當作氣體感測器[11~13]。此外，ZnO還有很多的優點，如：ZnO容易合成、成本低廉、沒有毒性、高的化學穩定性等，是近年來非常有潛力的光電材料。

表一：氧化鋅的基本性質[4]

Table 1  
Properties of wurtzite ZnO

Property	Value
Lattice parameters at 300 K	
$a_0$	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 <sup>3</sup>
Stable phase at 300 K	Wurtzite
Melting point	1975 °C
Thermal conductivity	0.6, 1–1.2
Linear expansion coefficient(/°C)	$a_0$ : $6.5 \times 10^{-6}$ $C_0$ : $3.0 \times 10^{-6}$
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	60 meV
Electron effective mass	0.24
Electron Hall mobility at 300 K for low n-type conductivity	200 cm <sup>2</sup> /V s
Hole effective mass	0.59
Hole Hall mobility at 300 K for low p-type conductivity	5–50 cm <sup>2</sup> /V s

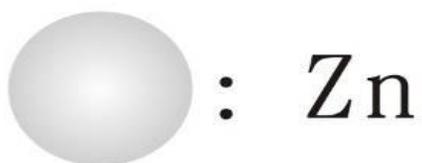
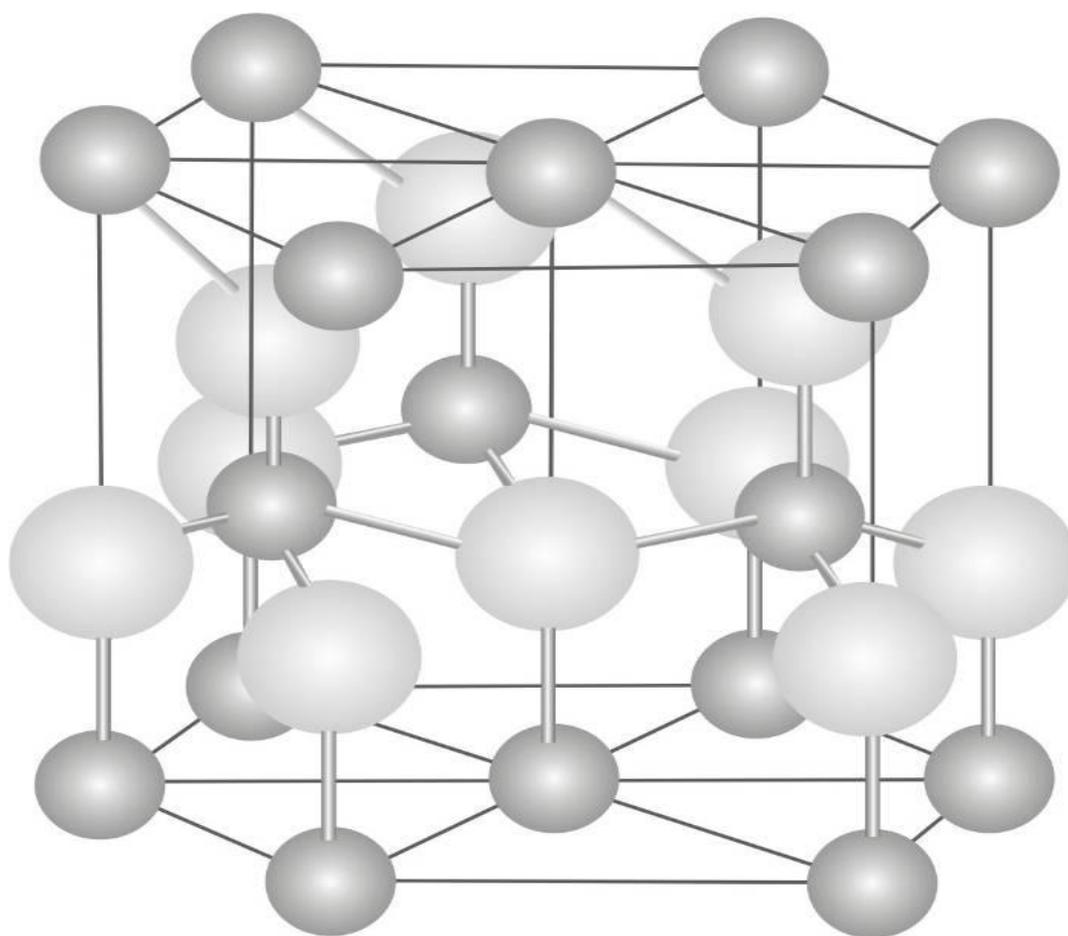


圖2-1：氧化鋅(Wurtzite structure)晶體結構圖

## 2-2、氧化鋅的光學性質

一般而言，當電磁波的能量低於材料的能隙時，此電磁波不會被材料吸收，所以可見光範圍的波長通常不會被材料吸收；但若波長降低到某一範圍時，電磁波開始被吸收而使材料在穿透率上發生急劇變化，造成所謂的光學吸收邊界(Optical absorption edge) [29]，利用此方法可求出ZnO的光能隙(Optical band gap)約為3.3eV。通常薄膜的光學能隙定義為激發一個電子由價帶進入導帶所需的最小能量[30]，而在高純度未摻雜之結晶材料，其光學能隙( $E_g'$ )與價帶及傳導帶之間的能隙( $E_g$ )相同；但在摻雜載子的薄膜中，因會發生Burstein-Moss效應[31]，故會使光學能隙寬化，以 $In_2O_3$ 摻雜n-type載子而言，因電子濃度極高而佔據導帶的底端，而使 $In_2O_3$ 光學能隙產生寬化現象，如圖2-2所示[32]。其光學能隙變化可以下式表示[32]：

$$E_g' = E_g + \Delta E_g^{BM}$$

其中 $\Delta E_g^{BM}$ 為Burstein-Moss shift energy；另外，對於具拋物線能帶結構之直接躍遷的半導體而言，其光學吸收係數( $a$ )與光學能隙( $E_g'$ )通常有以下的關係：

$$a = B(h\nu - E_g')^n / h\nu$$

$$ah\nu \propto (h\nu - E_g')^n$$

其中 $a=2.303A/d$ ，其中 $A$ 為光吸收度， $d$ 為薄膜厚度， $n$ 、 $B$ 為常數；此外吸收度與穿透率 $T$ 有對數的關係：

$$A = -\log T$$

對ZnO而言， $n$ 常取1/2 [31,33]，利用 $(ah\nu)^2$ 與入射光子能量( $h\nu$ )作圖，取線性部分延伸，與X軸交點即為ZnO薄膜的光學能隙。

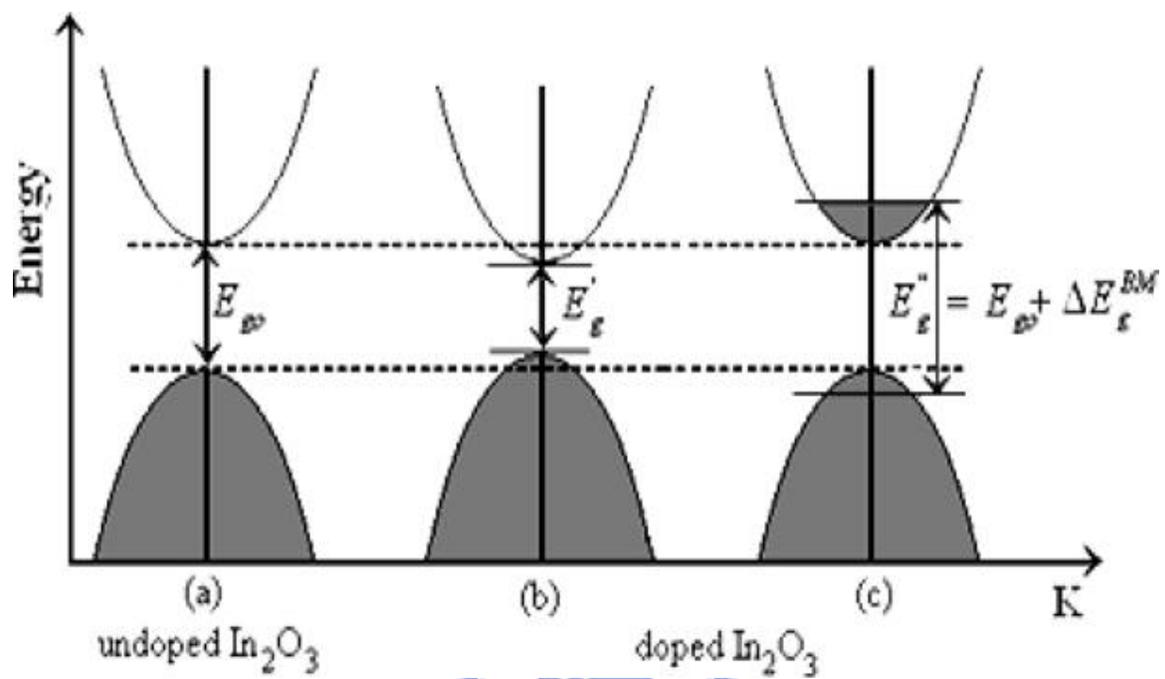


圖2-2：Burstein-Moss效應能階改變示意圖[32]

## 2-3、氧化鋅發光機制

由於氧化鋅可應用在光電元件與紫外光雷射上，因此穩定的激發光源是目前研究的重要課題，而氧化鋅目前已被發現的激發帶 (Emission band) 主要有以下幾種：分別為UV emission (3.3eV)、green emission (2.34 eV)、near IR emission (1.62 eV) [32]，以前兩者較常被討論；氧化鋅的UV emission主要有兩種：一種為band-to-band emission [34]，是利用外加能量將價帶中的電子激發至導帶，由於在激發態的電子並不穩定，因此電子易由導帶掉回價帶，而釋出的能量則以光的形式放出。另一種則為exciton emission [35]，是藉由激子的躍遷而達到光的激發，不過由於氧化鋅之激子結合能相當高，因此室溫下之激子可穩定存在而較不易被分離。除了激子會影響exciton emission激發光之強度外，材料的結晶特性與內部的應力也會影響UV emission的強度[34]。

在green emission部分則由Vanheusden [36]提出最早的解釋，他以單一氧化態的氧缺陷( $V_0^*$ , single ionized oxygen defect)及能帶彎曲(Band-bending)之間的作用來說明此現象。一般氧化鋅晶體內的氧空缺會產生三種不同的電荷狀態：一為捕獲兩個電子的氧空缺的狀態，因此對於晶體而言是中性的；而 $V_0^*$ 為捕獲一個電子之氧空缺，對晶體而言帶一價的正電； $V_0^{**}$ 的形式是氧空缺不帶任何電子，相對晶體而言帶兩價的正電。而大部分氧化鋅的氧空缺是以 $V_0^*$ 為主。

Vanheusden利用一系列退火溫度觀察氧化鋅粉末中green emission強度與 $V_0^*$ 的數量和自由載子(電子)濃度隨溫度變化之關係，並發現有相同的變化趨勢，如圖2-3所示，顯示green emission強度和 $V_0^*$ 的數量有關。另外Vanheusden也提出能帶彎曲會在表面產生一寬度為 $W$ 的電子空乏區(depletion region)之說法，而影響氧化鋅光激發的性質。

由圖2-4可看出能帶彎曲與Green emission間的關係，(a)為自由載子濃度較低

時氧化鋅晶粒橫斷面之能帶圖，(b)為自由載子濃度較高時氧化鋅晶粒之能帶圖。而green emission產生原因是由Vanheusden的電子與價帶中的電洞再結合(recombination)後所激發出來的光。此外，近年來亦有其他人提出不同於Vanheusden的論點解釋green emission，如Davolos [37]提出的最小應變，Fu [38]提出的電子由導帶躍遷至 $O_{Zn}$ 的缺陷位置，Mas -cher [39]及Carter [40]等人提出的電子由導帶躍遷至Zn缺陷位置，圖2-5為相關能階躍遷的示意圖。



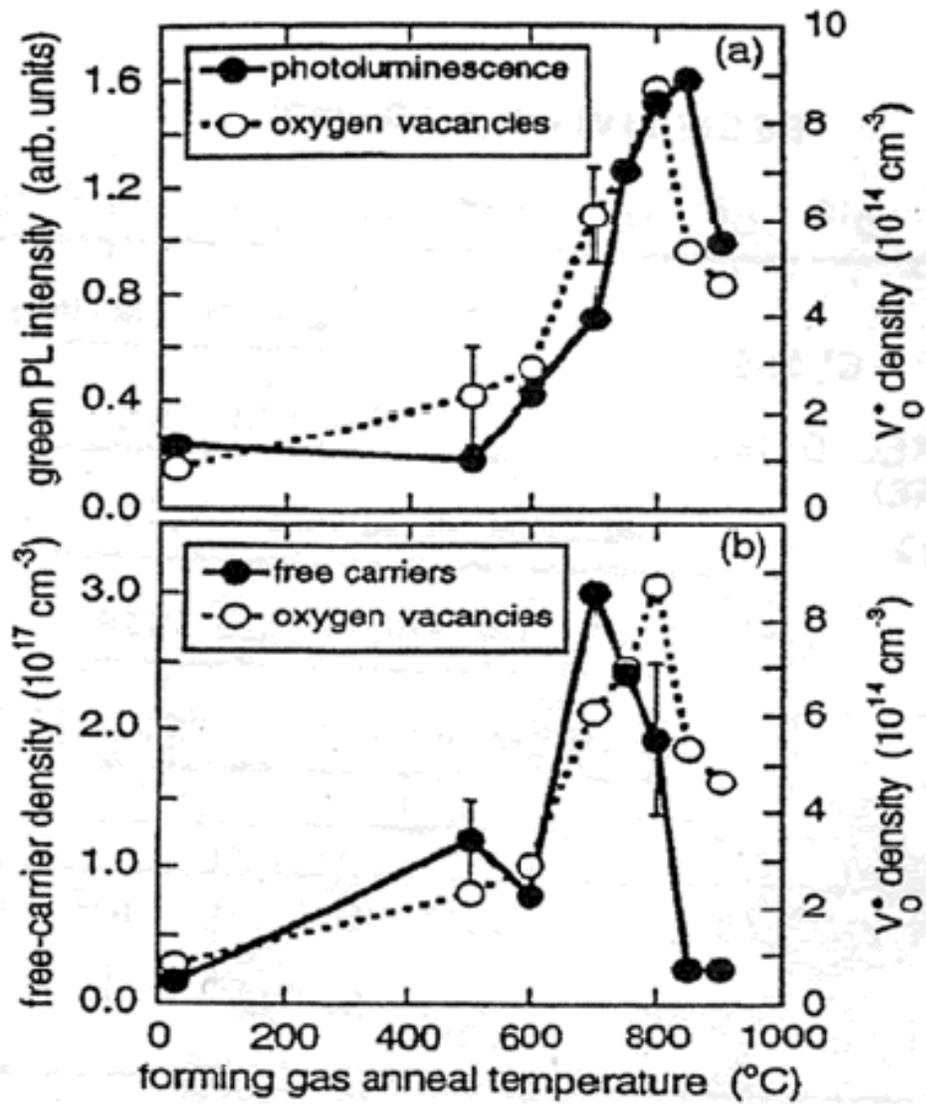


圖2-3：氧化鋅green emission與 $V_O^*$ 的數量和自由載子濃度隨溫度變化關係[36]

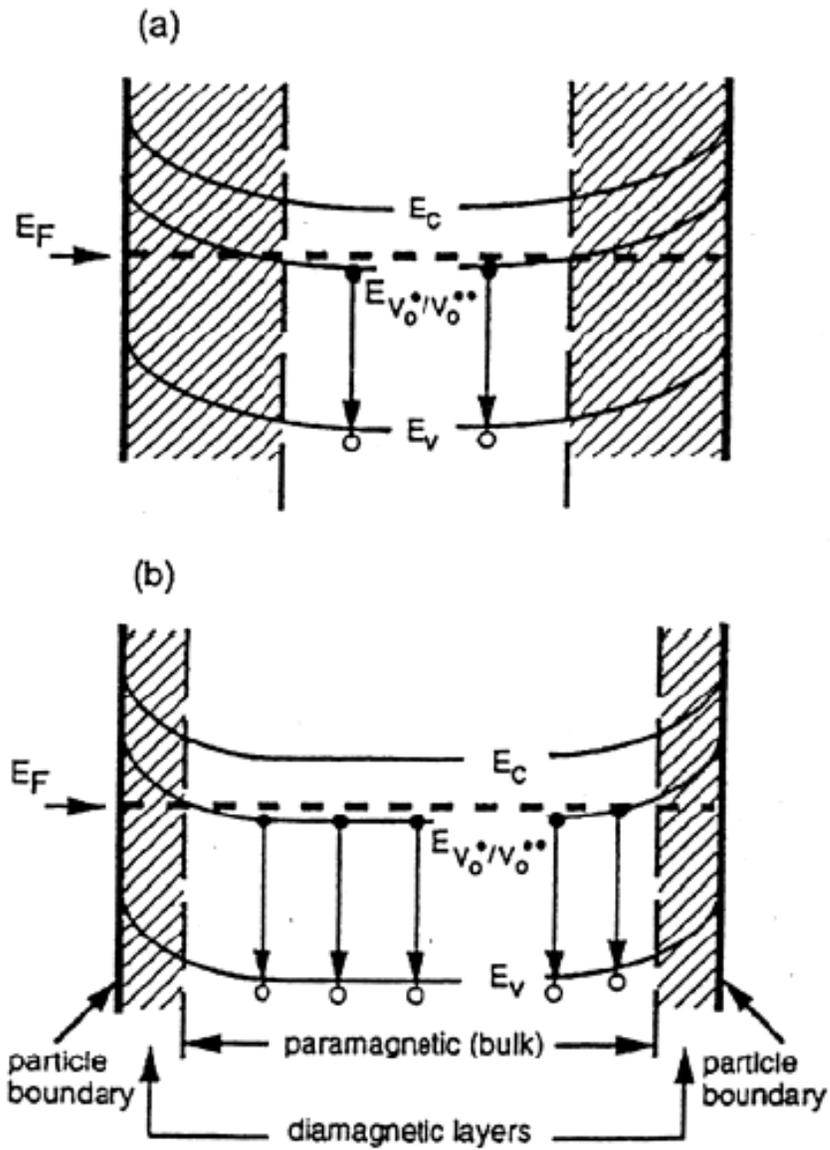


圖2-4：氧化鋅green emission與 $V_0^*$ 的數量和自由載子濃度隨時間變化關係[36]

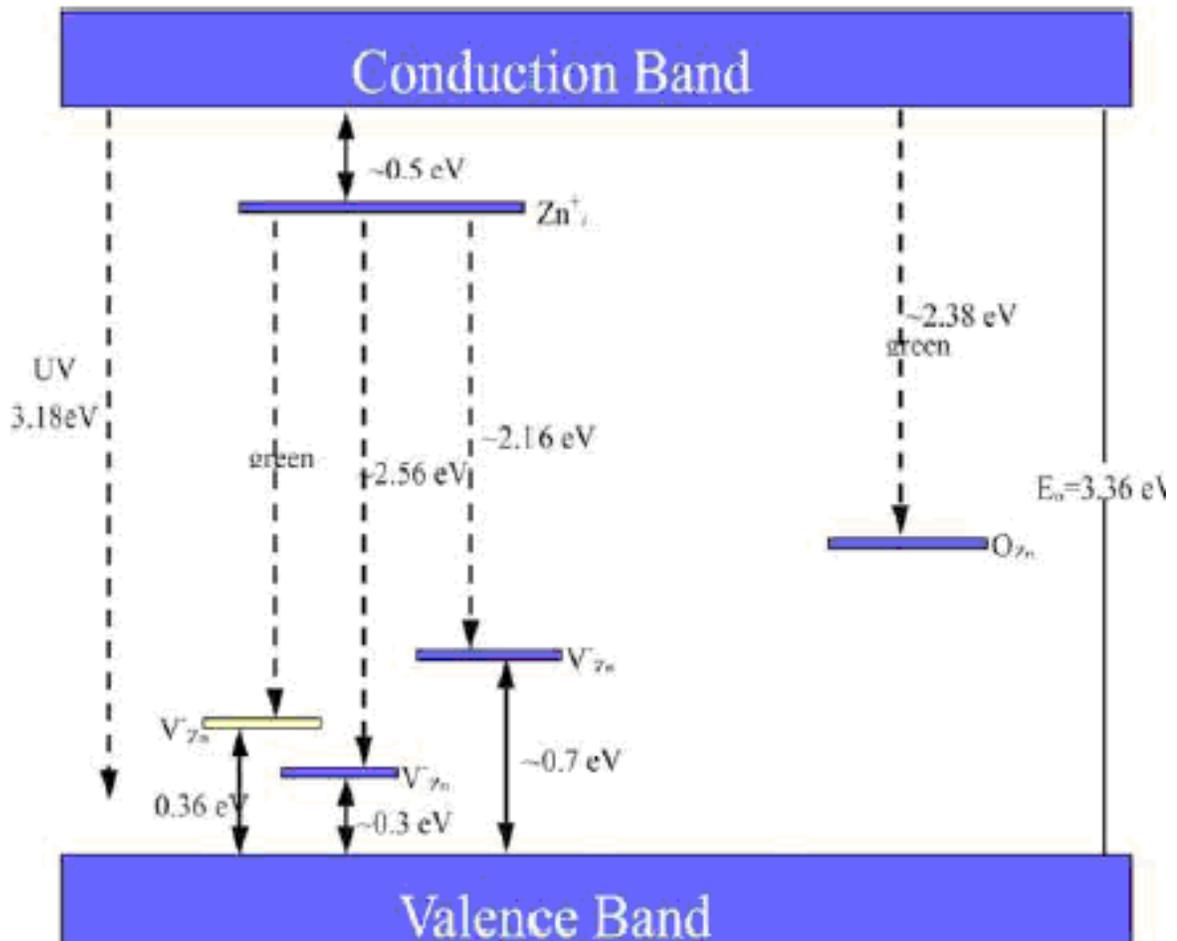


圖2-5：氧化鋅green emission躍遷能階示意圖[41]

## 2-4、氧化鋅摻雜金屬離子

氧化鋅的電導率是由本質缺陷或外質缺陷引起，本質缺陷如氧空缺(Oxygen vacancies)或鋅原子進入鋅原子的間隙而成為鋅間隙原子(Interstitial zinc atom)，使晶體偏離原有的化學成分比例，成為淺層施體能階(Shallow donor levels)提供帶電自由載子，而成為n-type半導體[4]。

而外質缺陷則為摻雜不同的元素(ex: Al、In、Ga、N...等)進入氧化鋅中，形成額外的電子、電洞，來改變自由載子的濃度，使電導率改變，如透明氧化物半導體或透明導電氧化物電極即可利用氧化鋅摻雜不同的金屬元素製備，如表三所示[42]。此外，當氧化鋅摻雜Fe、Co、Ni、Mn、Cr時，由於這些元素在氧化鋅內會產生自旋極化，而使氧化鋅成為稀磁性半導體(Dilute magnetic semiconductor)，在光電磁性元件上有極高的應用價值。

在氧化鋅摻雜Mg元素方面，目前有很多的研究，不過以ZnO/ZnMgO量子井的研究[71]與摻雜Mg來改變ZnO能隙為主[72~73]，藉此來調整ZnO發光波長或發光效率，主要將其應用在發光二極體或雷射二極體方面。在文獻中，Mg在ZnO平衡相下可溶解的百分比並不高，如圖2-6所示[74]，但Mg在ZnO非平衡相下可溶解的量則會隨著沉積設備與方法的改變而不同，如Kavitha等人[44]在2007年發表的文獻中就提到東京工業大學Ohtomo[43]的研究，以PLD機台成長氧化鋅摻雜Mg薄膜在sapphire (0001)的基板上，在非平衡相下的Mg摻雜量極限約33%。而在Ohtomo的實驗過程中，當Mg的摻雜量慢慢增加時，氧化鋅晶格的a軸長度會逐漸變長，而c軸會變短，如當Mg的摻雜量在20%時，ZnO的a軸約變為0.326nm，而c軸則變為0.518nm，如圖2-7所示；在能隙部分，當Mg的摻雜量增加，ZnO的能隙會隨之變寬，如當Mg摻雜量在33%時，氧化鋅的能隙由3.36eV提高至3.87eV，如圖2-8所示。但是Kavitha也提出Park [45]等人利用metal

organic vapor phase epitaxy的方式沉積ZnO摻雜Mg薄膜，不過Mg在ZnO非平衡相下摻雜最大值可達49%，且能隙可提升到4.2eV。

在ZnO摻雜In或In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>方面，大部分是應用在透明導電薄膜與半導體材料，而In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>在ZnO非平衡相薄膜中不改變ZnO晶體結構(Wurtzite structure)的添加量在不同的沉積方式有不同的最大值，由目前的文獻得知約在11~20% [46~47] [75]，如圖2-9與2-10所示，且超過摻雜量時，ZnO與In會形成特定的同相結晶，如Zn<sub>3</sub>In<sub>2</sub>O<sub>6</sub>、Zn<sub>5</sub>In<sub>2</sub>O<sub>8</sub> [46] [75]等，不過隨沉積薄膜的方式不同，在ZnO非平衡相下摻雜In或In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的薄膜特性可能會不同，如Kikkawa [68]以combustion reaction的方式實驗，雖然In的添加量與前述文獻[46~47]不同，但一樣也可得到Zn<sub>3</sub>In<sub>2</sub>O<sub>6</sub>結晶；而In或In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的摻雜對ZnO晶格常數會有影響而改變，如表二所示，是因為立方結構之In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的a軸長度為1.011nm，遠大於原本ZnO的a軸長度，且其晶體結構與ZnO也不相同，是屬於cubic bixbyite structure，如圖2-11所示；在ZIO薄膜能隙部分，目前由文獻得知不同沉積方式的ZIO薄膜與其結晶狀態，對ZIO薄膜的能隙會有影響而產生一些差距，能隙可從2.66~3.5eV [22][76~80]左右。

此外，在Tominaga [46]發表的文獻中提到，在其實驗中當In元素添加量到50%時，整體薄膜會呈現非結晶狀態，且當In元素添加量減少時，載子濃度與載子遷移率會降低，這是因為In比Zn多一個負電載子，故In摻雜入ZnO薄膜為n-type的摻雜行為[4]，所以當In在ZnO薄膜中的量越多時，除了ZnO的結晶會被In破壞而使晶界變少，減少載子被散射外，整體n-type載子濃度會提高使可移動載子增加，進而增加載子遷移率；另外，Seung-Yup Lee [47]發表以sol-gel的方式製作ZIO薄膜，當In元素添加量到34%時會出現Zn<sub>3</sub>In<sub>2</sub>O<sub>6</sub>的晶體結構，但當In元素添加量到50%時卻出現Zn<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>5</sub>的晶體結構，此結果與Tominaga [46]發表的研究不同，並不是非結晶狀態的ZIO薄膜。

除透明導電膜的應用外，ZIO薄膜在TFT元件上當半導體材料的研究文獻在近幾年也有發表，如Choi [23]等人就利用溶膠凝膠法製作ZIO的非晶薄膜當作半導體層，此ZIO薄膜在可見光區的穿透率可大於90%，光能隙(optical band gap)為3.1eV；另外，利用黃光微影製程將此ZIO薄膜做成透明的TFT元件，其載子遷移率可達 $7.3 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ，電流開關比為 $10^7$ ，臨界電壓在2.5V，比一般非晶矽所製成的薄膜電晶體的元件特性更佳。



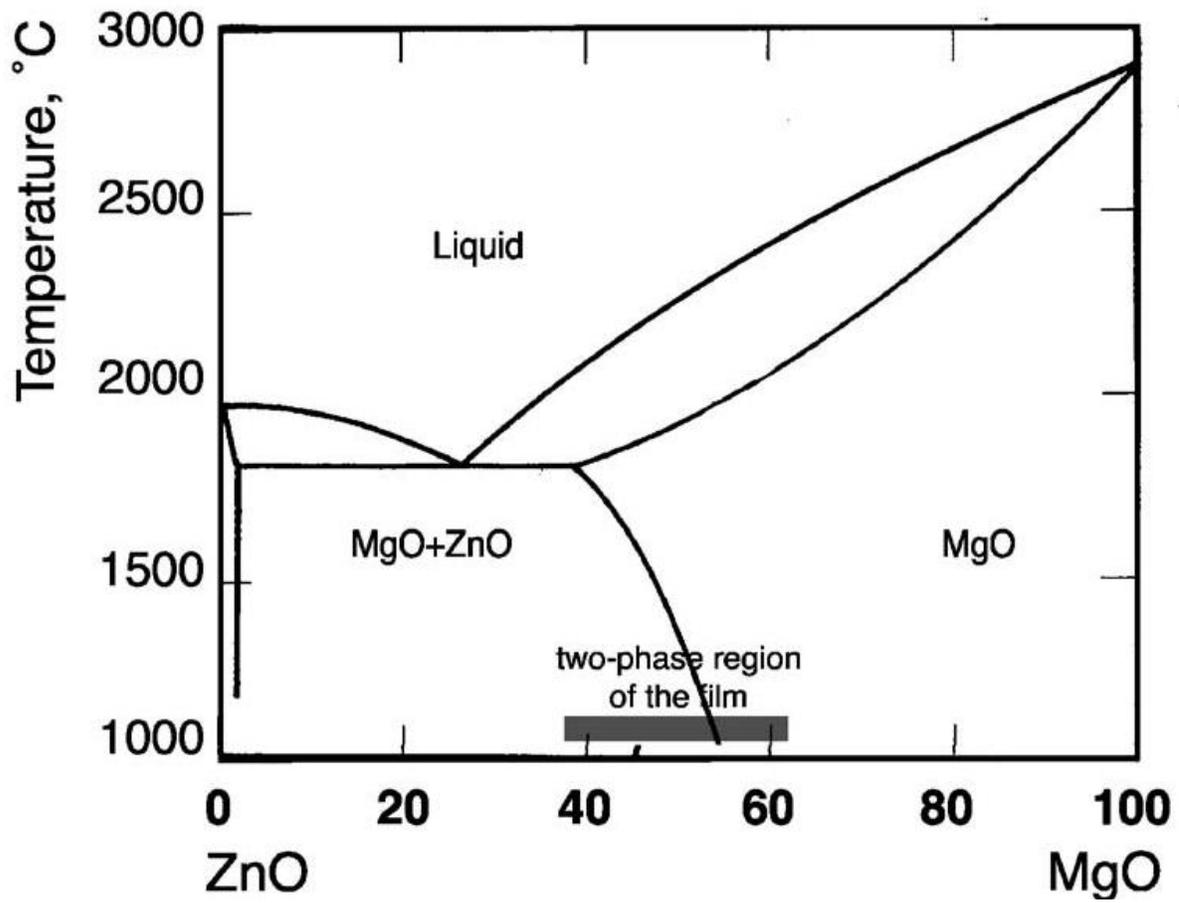


圖2-6：ZnO-MgO相圖[41]

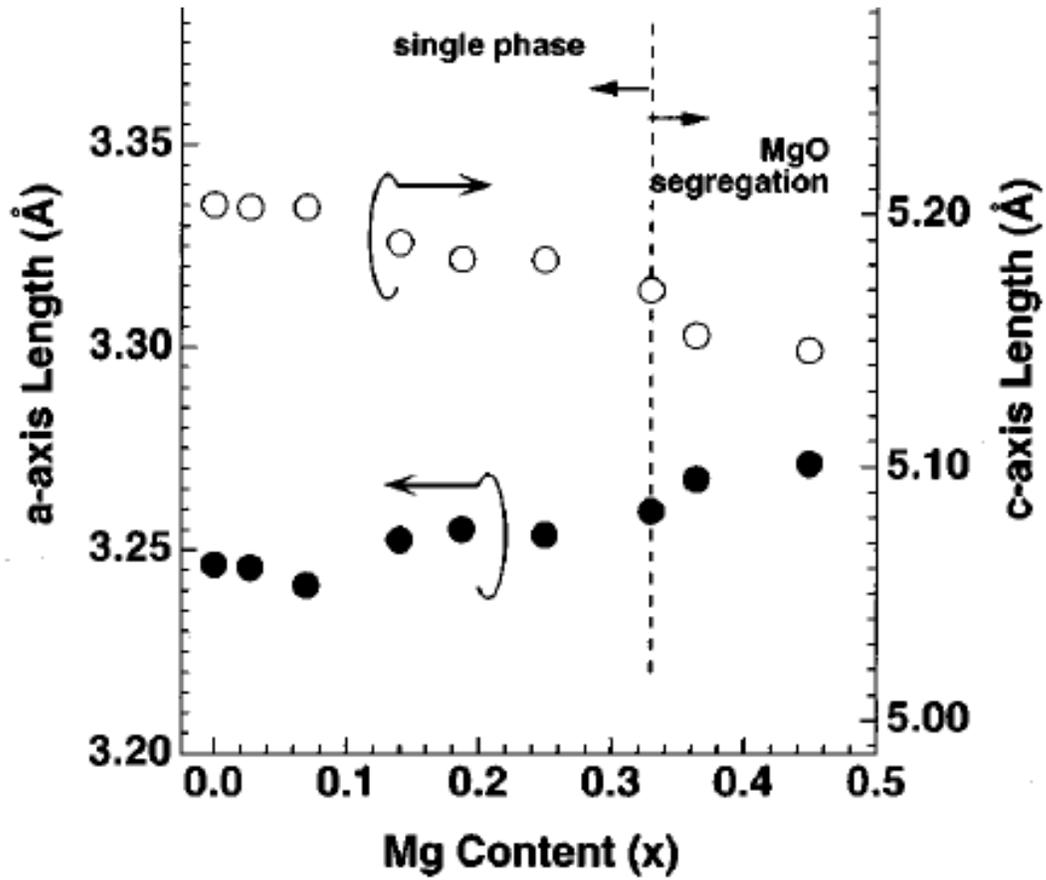


圖2-7：ZnO晶格常數a軸與c軸長度與Mg摻雜量變化圖[43]

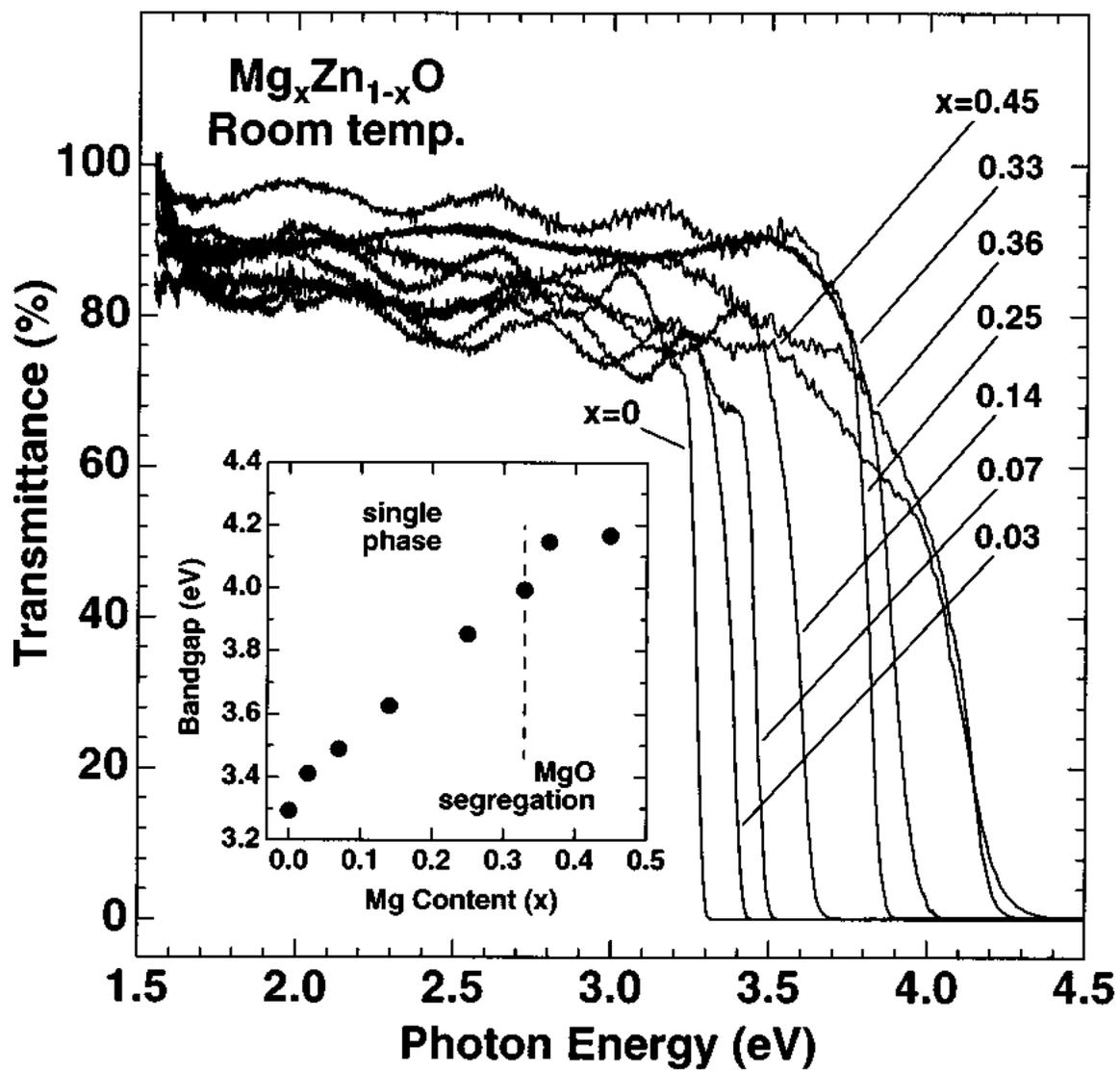


圖2-8：ZnO光能隙與Mg摻雜量變化圖[43]

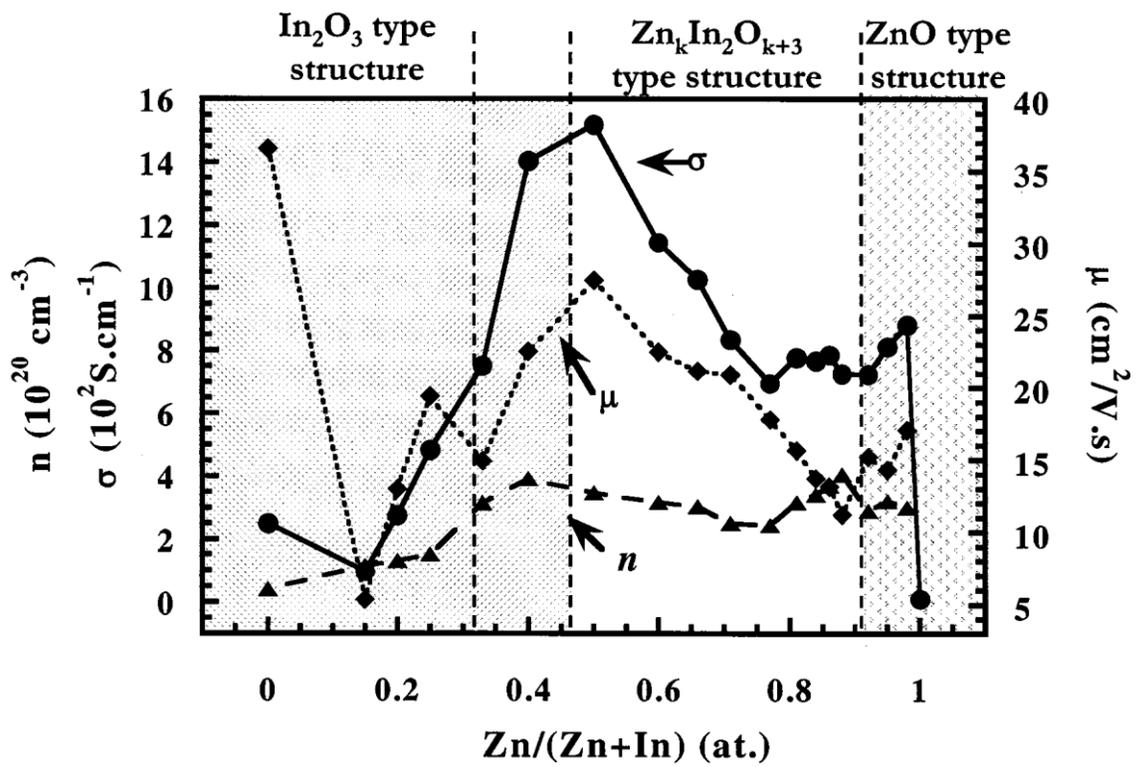


圖2-9：以PLD方式成長與ZnO摻雜 $\text{In}_2\text{O}_3$ 薄膜之相變化關係圖

[75]

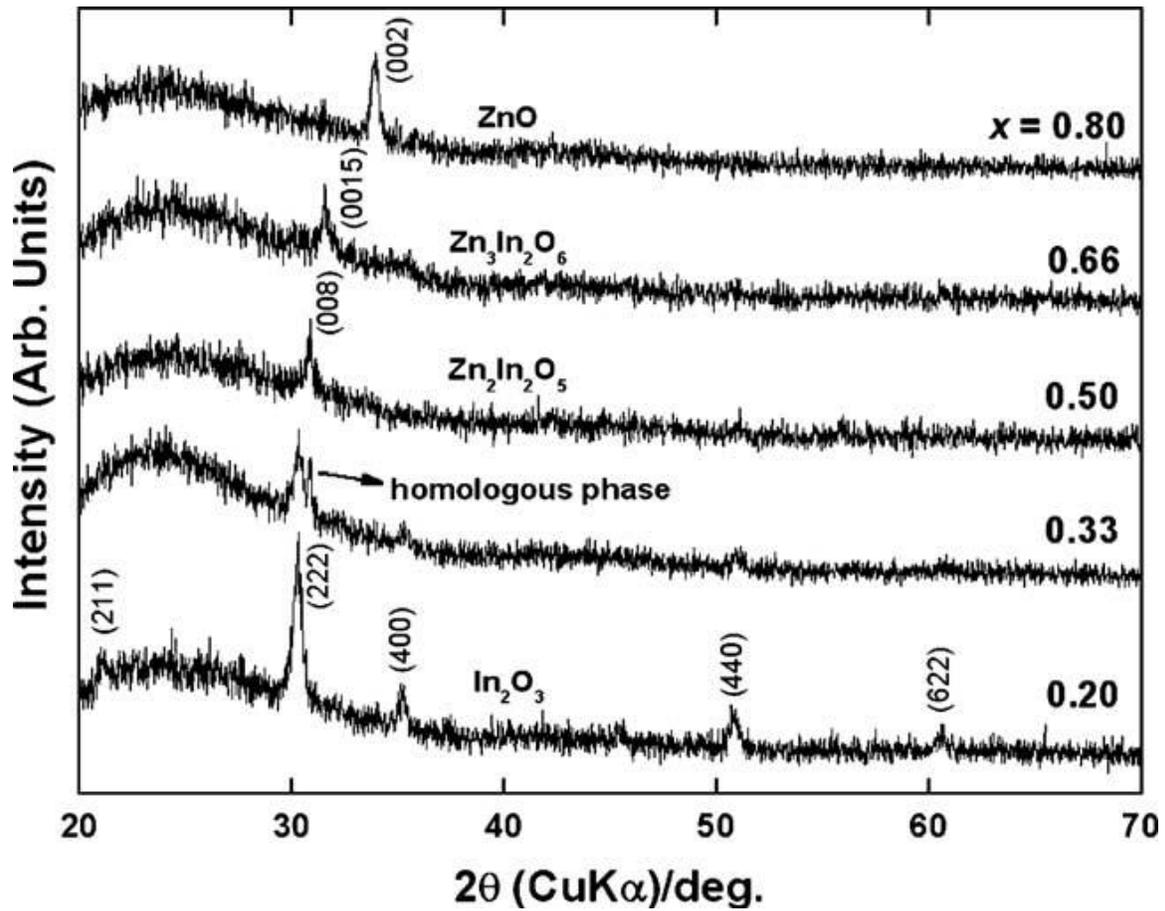


圖2-10: 以sol-gel方式成長ZnO摻雜In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>薄膜之相變化關係圖

$$[x=\text{Zn}/(\text{Zn}+\text{In})][47]$$

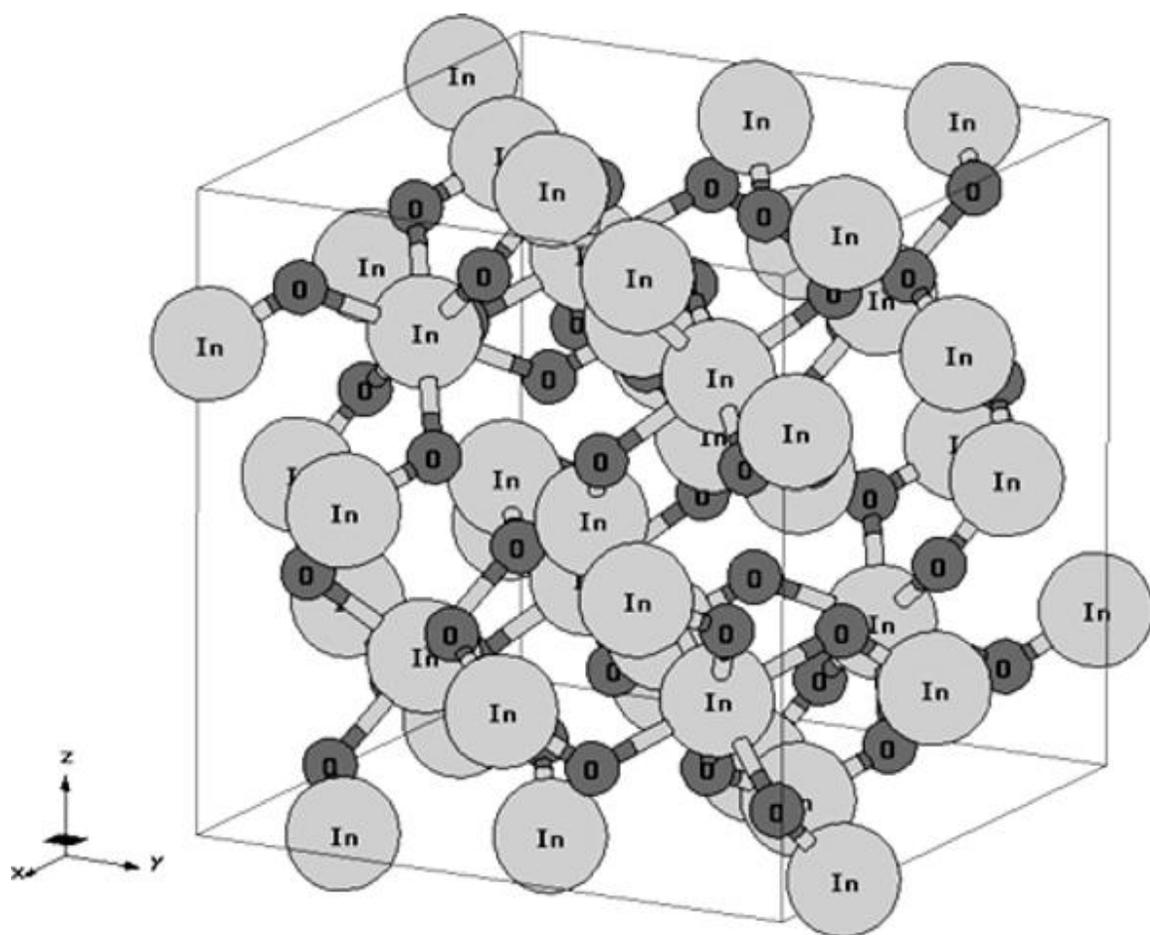


圖2-11：In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的晶體結構圖[32]

表二：ZnO摻雜In對晶格常數的變化[79]

In doping (at%)	TC (101)	Crystallize size (nm)	Lattice constant (Å)		$R_s$ ( $\Omega \square^{-1}$ )	Figure of merit, ( $\phi$ ) $10^{-2}$	$\rho, 10^{-4}$ ( $\Omega \text{cm}$ )	$\sigma, 10^3$ ( $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ )	$\mu,$ ( $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{S}^{-1}$ )	$n, 10^{20}$ ( $\text{cm}^{-3}$ )
			$a$	$c$						
As-deposited IZO										
1	0.73	80	2.8190	5.2082	86	0.24	9.89	1.01	0.56	1.5
2	1.64	48	2.7962	5.1718	57	0.43	6.56	1.53	0.62	2.2
3	2.43	41	2.8194	5.2126	33	0.84	3.80	2.64	0.67	3.5
4	1.34	36	2.8168	5.2120	63	0.35	7.25	1.38	0.46	2.6
Annealed IZO										
1	0.74	43	2.8194	5.2126	19	1.09	2.19	4.58	1.18	2.5
2	2.68	44	2.8112	5.1994	12	1.65	1.38	7.25	1.56	4.3
3	2.93	34	2.8151	5.209	3.5	7.9	0.403	24.8	4.52	6.5
4	2.29	32	2.8134	5.209	18	1.22	2.07	4.83	0.89	3.4

表三：透明氧化物半導體與透明導電氧化物電極材料[42]

TCO semiconductors for thin-film transparent electrodes.	
Material	Dopant or compound
SnO <sub>2</sub>	Sb, F, As, Nb, Ta
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sn, Ge, Mo, F, Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, W, Te
ZnO	Al, Ga, B, In, Y, Sc, F, V, Si, Ge, Ti, Zr, Hf
CdO	In, Sn
ZnO-SnO <sub>2</sub>	Zn <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub> , ZnSnO <sub>3</sub>
ZnO-In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Zn <sub>2</sub> In <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , Zn <sub>3</sub> In <sub>2</sub> O <sub>6</sub>
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SnO <sub>2</sub>	In <sub>4</sub> Sn <sub>3</sub> O <sub>12</sub>
CdO-SnO <sub>2</sub>	Cd <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub> , CdSnO <sub>3</sub>
CdO-In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CdIn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
MgIn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	
GaInO <sub>3</sub> , (Ga, In) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sn, Ge
CdSb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	Y
ZnO-In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SnO <sub>2</sub>	Zn <sub>2</sub> In <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -In <sub>4</sub> Sn <sub>3</sub> O <sub>12</sub>
CdO-In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SnO <sub>2</sub>	CdIn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -Cd <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub>
ZnO-CdO-In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SnO <sub>2</sub>	

## 2-5、氧化鋅薄膜的沉積方式

一般沉積氧化鋅薄膜的方式如圖2-12所示，真空製程包含radio frequency (R.F.) magnetron sputtering [15~17]、ion beam sputtering[18]、pulsed laser deposition (PLD) [19~21]、atomic layer deposition [24]等，而非真空製程則有sol-gel [14]、chemical bath deposition [25]、hydrothermal [26]、spray pyrolysis [27]等方式。

整體而言，在真空製程下沉積的氧化鋅薄膜在結晶品質與薄膜緻密性比非真空製程沉積的氧化鋅薄膜佳，且真空製程下沉積的氧化鋅薄膜有較高的載子遷移率，但真空製程的缺點在於設備成本高、薄膜大面積化較難；相對的，非真空製程沉積的氧化鋅薄膜則不須昂貴的真空設備，可在一般大氣環境下得到大面積的薄膜，雖然非真空製程的薄膜缺陷較真空製程多，但薄膜整體特性表現在顯示器產業可接受的範圍，因此仍受廠商青睞。

在非真空製程中，目前以sol-gel方法來沉積氧化鋅薄膜是較普遍的製程方式，在sol-gel成膜過程會經過水解與縮合、凝膠化、老化、乾燥與緻密化退火等關鍵程序，目前溶膠凝膠方式成長純氧化鋅半導體薄膜並做成TFT元件所量測到的載子遷移率至少可達 $0.2 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [14]，另外也有其他化學溶液方式可成長氧化鋅薄膜。

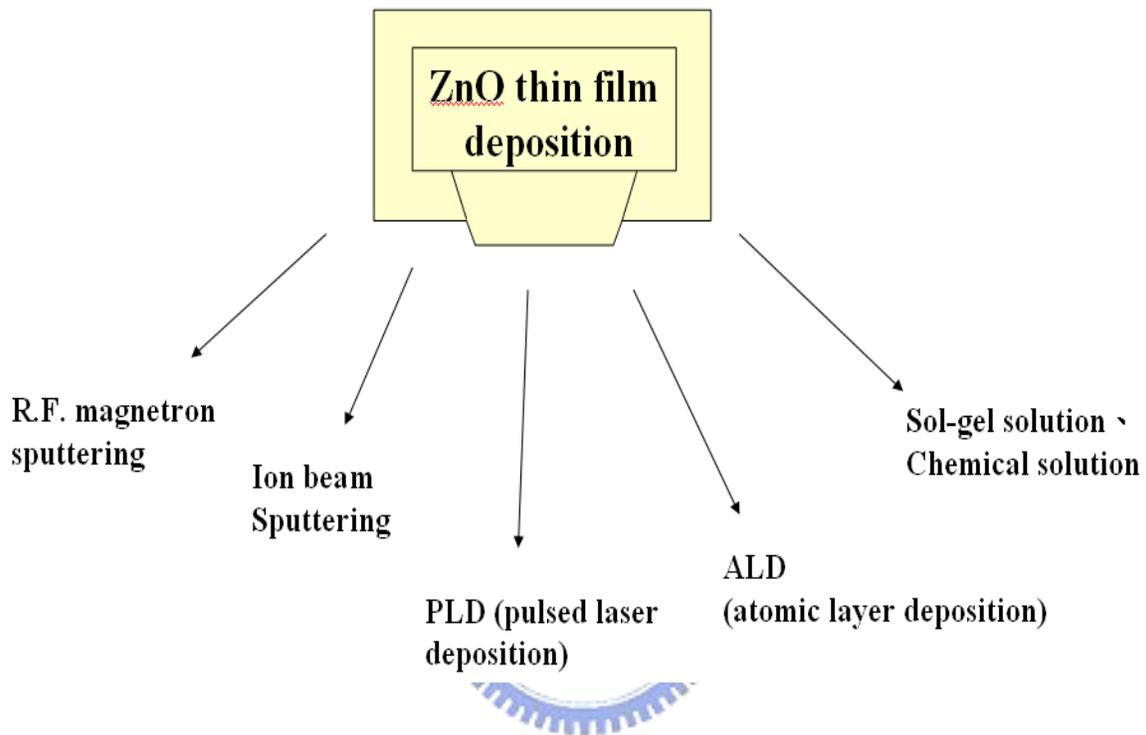


圖2-12：氧化鋅薄膜的沉積方式

## 2-6、化學溶液法合成ZnO奈米材料與薄膜相關製程

以化學溶液法合成ZnO奈米材料除了可利用sol-gel方式成長外，也有其他不同於sol-gel的溶液方式成長ZnO奈米結構或製作ZnO的奈米顆粒[81~85]，如Hari[81]等人利用 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 與hexamethylenetetramine ( $C_6H_{12}N_4$ )混合水溶液在ITO基板上，經3-24小時在溫度 $100^\circ C$ 左右可成長ZnO的奈米柱；另外，Vayssieres[82]等人利用methenamine與zinc nitrate在水溶液裡成長ZnO的奈米線，可應用在鐵磁材料或壓電材料的領域，雖然有許多文獻以化學溶液法應用在ZnO薄膜製程，但以水溶液法成長ZnO薄膜的文獻並不多，故是值得投入研究的新領域。

### 2-6-1、溶膠凝膠法原理



溶膠凝膠法基本上是一種無機的聚合反應，以金屬醇氧化物 $[M(OR)_n]$ ，M：金屬元素，OR：烷氧基]或無基金屬化合物 $[ML]$ ，M：金屬元素，L：陰離子]為前驅物來源，以水為水解劑，醇類為溶劑來製備高分子無機化合物。當前驅物遇到水會進行水解(Hydrolysis)、聚縮合(Polycondensation)反應，形成微小粒子，通常粒徑分布在 $1\sim 100\text{nm}$ ，此時溶液狀態稱為溶膠(sol)。因為溶膠粒子粒徑小，粒子和粒子間易受凡得瓦力和粒子電荷影響而產生電雙層效應，粒子相互碰撞形成布朗運動，使粒子分散在溶液中不易沉降。在部分溶液蒸發後，粒子濃度相對提高，粒子間引力增大並互相連結成二維或三維的網狀結構，即為凝膠(gel)狀態。

溶膠凝膠法主要有(1)水解與縮合、(2)凝膠化、(3)老化、(4)乾燥與(5)緻密

化退火等五個關鍵程序[48]；(1)水解過程主要是把烷氧基(OR)或陰離子(L)取代成羥基(OH)，進而誘發縮合反應。

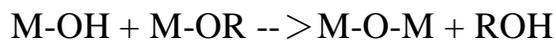
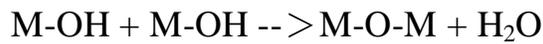
金屬醇氧化物的水解：



金屬鹽類的水解：



縮合反應的功能則是把含有-OH基的金屬醇氧化物與其他醇氧化物的-OH基或-OR基反應形成架橋氧鍵(Bridging Oxygen)，釋出水或醇類。



(M代表金屬，R為烷基-Alkyl group，n表金屬價數)

(2)凝膠化：

凝膠形成的時間從幾小時到幾天都有可能，主要是前驅物的種類決定，而金屬醇氧化物的反應性比金屬鹽類高，易發生水解與縮合反應，再加上有機溶劑與水反應產生的ROH易蒸發，故醇氧化物溶液的膠化只需幾個小時來形成三度空間的網狀結構。此外，凝膠後的膠體會繼續進行聚縮合反應來增加網狀結構的緻密度。

(3)老化：

在凝膠形成後，縮合反應並不會馬上停止，故老化主要的目的是使縮合反應更完全，使網狀結構的強度與緻密度更加完整。

(4)乾燥：

乾燥的功能在去除凝膠化網狀結構上殘留的有機溶劑。通常會以熱重分析先了解溶膠的熱裂解行為後，再決定有效去除溶劑的乾燥溫度。

(5)緻密化熱處理：

乾燥過後的凝膠膜還需一道熱處理程序，即為緻密化熱處理，主要的目的是使凝膠膜轉換成緻密結晶化的氧化物型態。

溶膠凝膠法通常具有原料純度高、薄膜組成易控制、化學均勻性佳、易大面積塗佈等優點，不過文獻上以溶膠凝膠法製程來製作ZnO薄膜的藥品系統，如前所述，其溶劑與安定劑都是有揮發性的液體，甚至為有毒性的化學物質，故若用溶膠凝膠法製作氧化鋅薄膜，整個製程其實對人體有很大的潛在危險；另外，以其他水溶液方式製作氧化鋅薄膜的相關研究文獻較少，因此，本實驗希望能開發出與溶膠凝膠法有相同優點但對人體危害性較少的水溶液方式來成長氧化鋅薄膜，看是否有機會可取代以溶膠凝膠法製作氧化鋅薄膜的製程。

## 2-6-2、其他化學溶液法成長氧化鋅薄膜

ZnO薄膜以非真空製程方式成長除了溶膠凝膠法較常見外，其他化學溶液法成長ZnO薄膜的方式很多，目前並沒有較主流的實驗方式，且各有其優缺點，以下只介紹幾種利用化學溶液法製作ZnO薄膜的製程：

(1)水熱法(Hydrothermal)[26]的方式通常在高溫高壓下(600°C以上-60Kpsi以上)的壓力容器中將反應的藥劑如ZnO powder、 $Zn(NO_3)_2$ 、 $H_2O$ ，NaOH等放入容器中，反應一段時間(24-48hr)後，即可得到品質佳的ZnO薄膜甚至ZnO wafer，但其缺點就在於反應壓力過大且反應時間過久，易有潛在危險與能源成本過高的問題。

(2)電化學(electrodeposition) [69]法是將電極浸泡在含有氯化鋅和氯化鉀水溶液的容器中，經適當的調整溶液PH值後，通入電壓或電流，利用氧化還原電位的高低差，將溶液中的Zn與O在基板上沉積成ZnO薄膜，製程時間在幾分

鐘到數小時之間，薄膜品質還介於真空製程與非真空製程之間，但缺點在於薄膜的厚度與品質易受到溶液PH值與通過電流或電壓的影響，使薄膜的特性不如預期。

(3)其他溶液方式[70]，例如以水或醇類當溶劑，在其中加入醋酸鋅或硝酸鋅，甚至氫氧化銨、尿素或其他反應物質，在溶液配置完成後，將溶液放置在特別的容器與基板上，經微波照射一段時間後，即可成長ZnO薄膜。

由於化學溶液法的文獻各有其優缺點，故本實驗希望能綜合上述溶膠凝膠法與溶液法的優點，研究一種製程簡便且危險性、成本較低的水溶液法來成長並可摻雜其他元素在ZnO薄膜內。

## 2-7、旋轉塗佈模型



本實驗的溶液配置完成後，利用旋轉塗佈的方式將溶液塗在玻璃基板上，而旋轉塗佈理論模型最早是在1987年由Bornside [49]等人發表，將旋轉塗佈過程分成沉積(Deposition)、加速(Spin up)、等速(Spin off)與蒸發(Evaporation)等四個階段，如圖2-13所示；在沉積的階段主要是將過剩溶液從基板中心滴下並覆蓋整個基板，以防在進行旋鍍時，因溶液分佈不足而使薄膜不均勻，此外若溶液中有顆粒存在時，須先將溶液過濾，避免顆粒吸附在基板上，造成薄膜破裂。

加速階段則是利用離心力將過剩溶液從基板中心甩開，而只留可行成薄膜的量在基板上；在等速階段時，由於此轉速會維持一段時間，故溶液會因溶液本身的黏滯力而均勻分佈在基板上，且厚度會隨時間增加而慢慢變薄，直到不再改變為止。蒸發的階段主要是溶劑在旋鍍的過程中會蒸發，使膜厚變薄，故蒸發階段通常與等速階段一併發生，直到旋轉停止。一般而言，利用旋轉塗佈法

製作薄膜時，決定膜厚的因素有：溶液的黏滯係數、溶液的濃度、溶液的表面張力、基座的旋轉速度、基板的表面特性、旋轉時間等，通常厚度會隨溶液黏滯係數越小、轉速與時間的增加而變薄，故要小心控制上述的製程參數才能得到厚度均勻的薄膜。

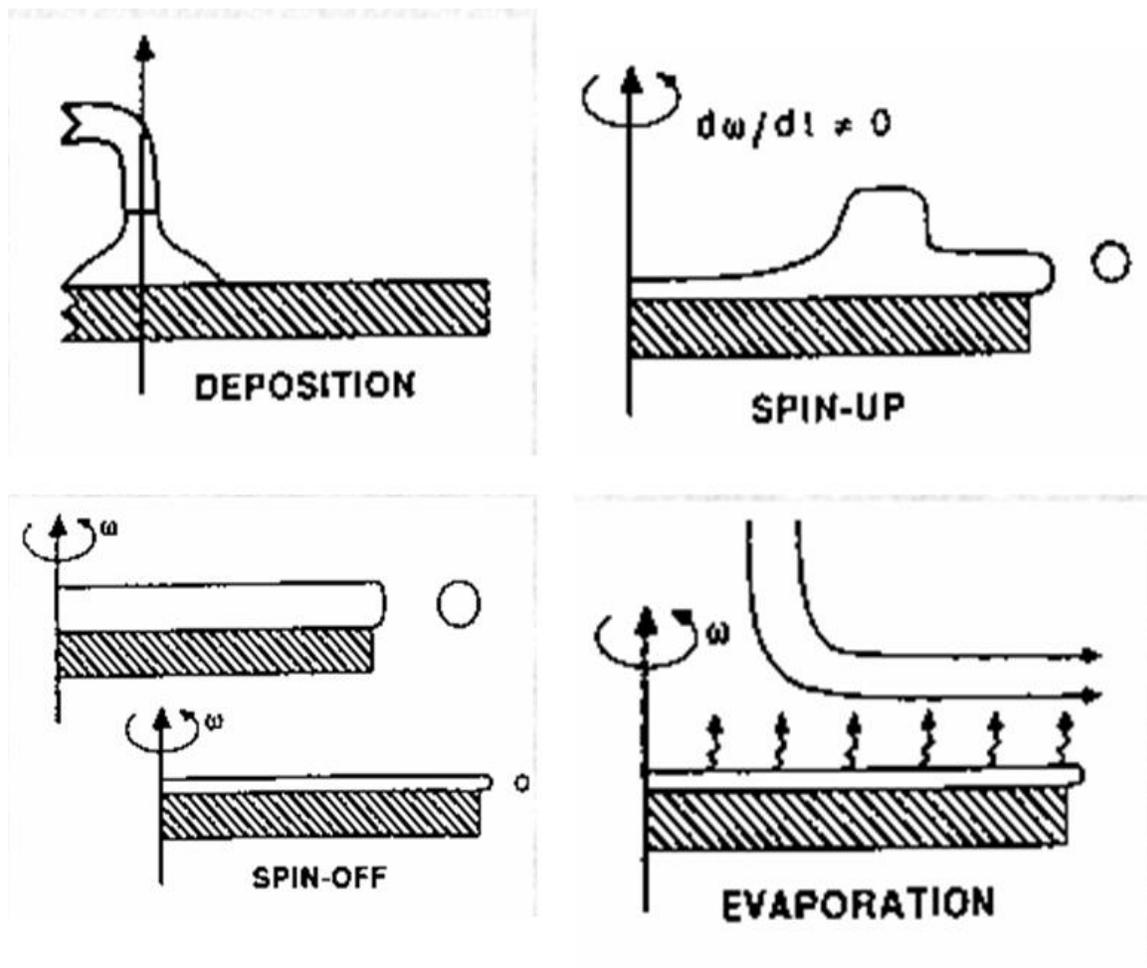


圖2-13：旋轉塗佈模型圖[49]

## 2-8、界面活性劑簡介與作用方式

### 2-8-1、界面活性劑分子結構

界面活性劑 (surface active reagent; surfactant) 其分子結構如圖 2-14 所示，具有一個親水性 (hydrophilic) 的頭部，通常是一個極性或是離子性的原子團，以及由一條 (或數條) 直鏈 (或分支) 的碳氫長鏈所構成的疏水性 (hydrophobic) 尾部[50]。

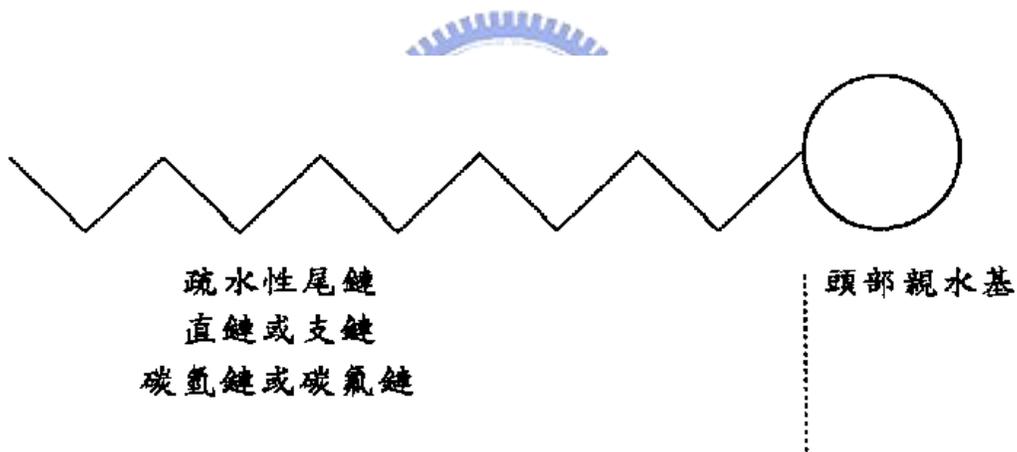


圖 2-14 : 界面活性劑分子結構示意圖 [50]

## 2-8-2、界面活性劑分類

界面活性劑雖然種類繁多，但其尾部通常只是單純的碳氫鏈，所以一般是依其親水性原子團的特性加以分類[50][51]。歸納起來大致可分陽離子型、陰離子型、兩性離子型及非離子型等四種。

### 1. 陽離子型界面活性劑 (Cationic Surfactants)

此類界面活性劑溶於水中時，會解離成界面活性劑陽離子，例如：溴化十六烷三甲基銨-- $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Br}^-$

### 2. 陰離子型界面活性劑 (Anionic Surfactants)

與陽離子型界面活性劑恰好相反，此類界面活性劑溶於水中時，會解離成界面活性劑陰離子。例如：十二烷硫酸鈉 (sodium dodecyl sulfate -SDS)、烷基(R)苯磺酸鈉( $\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-\text{Na}^+$ )、烷基碳酸鈉( $\text{R}-\text{CO}_2^-\text{Na}^+$ )。

### 3. 兩性離子型界面活性劑 (Zwitterionic Surfactants)

此型界面活性劑兼具陽離子型和陰離子型的特性。如：十四烷銨基乙磺酸鈉-- $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{N}^+\text{H}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3^-\text{Na}^+$

### 4. 非離子型界面活性劑 (Nonionic Surfactants)

此類分子的親水性原子團並不解離，而是以極性官能基如羥基 (-OH)、醚基 (-O-)、亞胺基 (-NH-) 等和水分子產生氫鍵，故稱非離子型。如：十二烷八乙二醇基醚-- $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_8\text{OH}$

### 2-8-3、微胞與反微胞

由於界面活性劑是一種兩性分子，當水中界面活性劑濃度很低時，界面活性劑分子會吸附在空氣和水的界面，藉著親水性的頭部和水水合，使表面張力下降，此時在溶液中的界面活性劑分子幾乎均以單體存在，如圖八（a）所示。但當界面活性劑濃度提高至界面吸附量飽和點時，未能吸附在界面的界面活性劑分子，將會以數十至數百個單體的碳氫鏈相互聚集，使親水端朝外與水分子接觸，並將疏水部分包圍以減少水分子和碳氫鏈的接觸面積，這樣子的圓球狀聚集體稱為微胞（micelle），如圖八（b）所示。當微胞形成時，此時的界面活性劑濃度則稱為臨界微胞濃度（critical micelle concentration, CMC）。通常，微胞的形狀趨向球形，但其大小形狀仍會隨界面活性劑濃度、系統溫度等因素不同而改變。如圖 2-15 所示，當微胞剛形成時是小球狀，隨著界面活性劑濃度增加、球狀微胞的半徑會隨之增加，直到其半徑和界面活性劑之碳氫鏈完全伸展時的分子長度約略相等為止。此後，界面活性劑濃度之增加將導致微胞的形變，因大型球狀微胞內部產生一空洞區域，使其不可能穩定存在，並將趨使微胞變形，成為可以穩定存在的形狀，如棍狀（rod-like）、盤狀（disk-like）、星狀（star-like）等（見圖 2-16）。

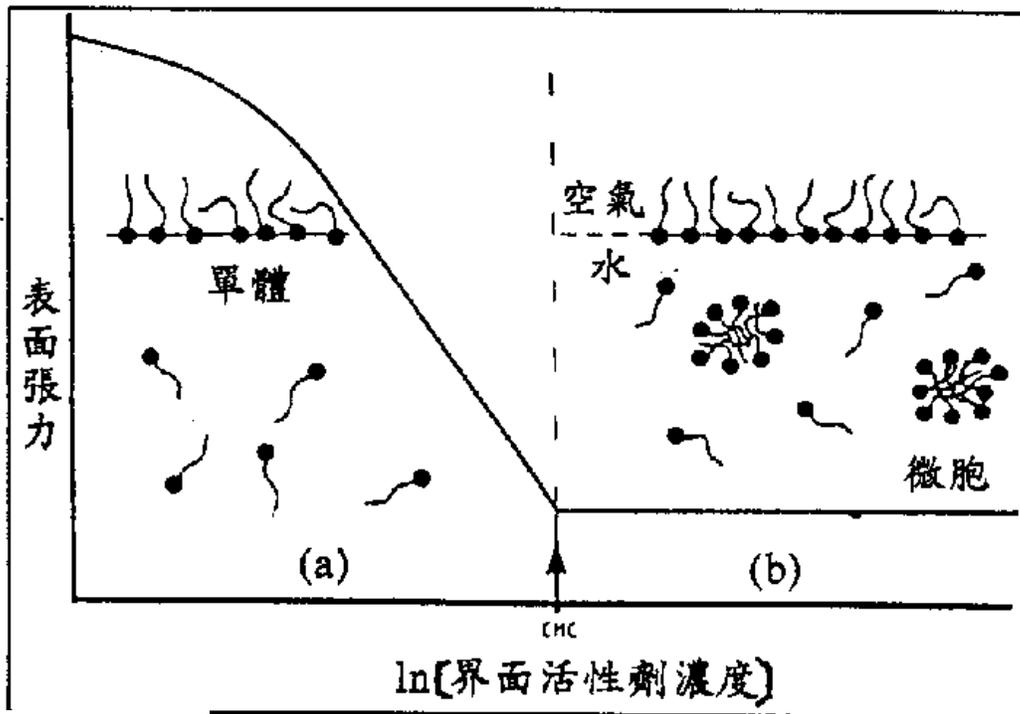


圖 2-15 : 界面活性劑水溶液之表面張力與界面活性劑濃度的關係圖，以及在臨界微胞濃度前後的界面活性劑結構示意圖。 [50][52]

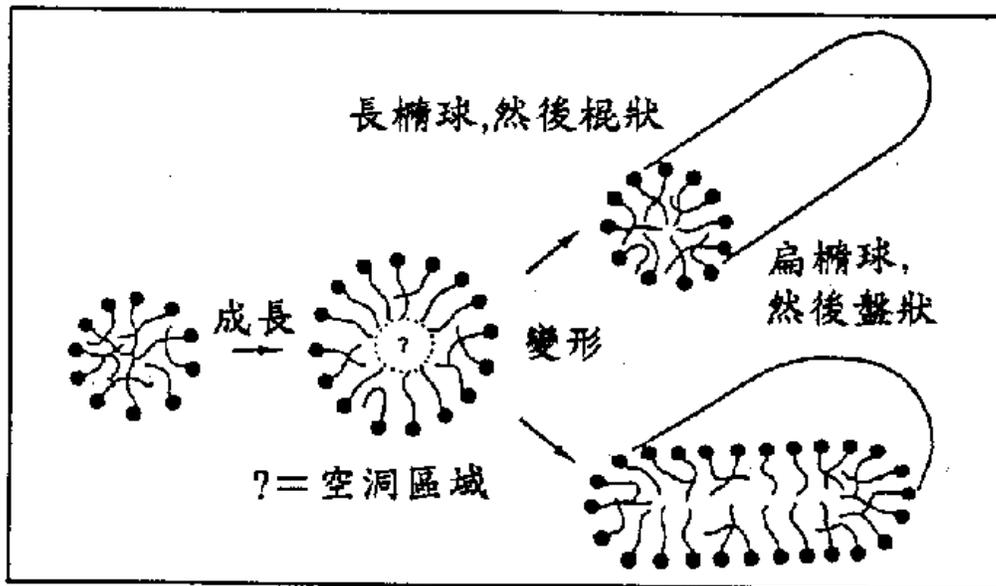


圖 2-16 : 微胞之形變。大型球狀微胞不可能穩定存在，因其內部之空洞區域不穩定，所以會趨使微胞變形成為棍狀或盤狀。[50]

## 2-9、薄膜電晶體簡介

### 2-9-1、薄膜電晶體的發展與現況

歷史上第一個薄膜電晶體(Thin Film Transistor-TFT)是在1961年由Paul Weimer在RCA實驗室中做出來的，是利用CdS作為通道層，金來當源極與汲極的接觸電極[53]。不過在1970年代TFT才應用在主動式液晶顯示器上，且到1983年顯示器才成為商品化的產品，但在1980年代有關TFT的文獻並不多，一直到1990年代在每個畫數導入非晶矽薄膜電晶體而有較亮的LCD後，TFT的研究才又熱絡起來。

雖然TFT的應用層面很廣，不過目前主要應用的領域還是在顯示器，目前薄膜電晶體分為有機與無機薄膜電晶體兩大類，而silicon (Si)是目前TFT使用的主要無機材料，主要是利用真空製程在高溫(1000°C左右)下沉積，其中多晶矽薄膜電晶體的載子遷移率可達 $100\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  [54]，而作在可撓式基板上的非晶矽薄膜電晶體其載子遷移率約 $0.45\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  [55]，不過以Si製作TFT的缺點在於溫度較高，且真空設備昂貴。

在有機半導體材料方面，目前文獻的載子遷移率約在 $10^{-3}\sim 1\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 之間，其優點在於可用低成本的旋轉塗佈或噴墨方式在300°C下成長，故可應用在軟性基板上，不過有機半導體材料的缺點為材料本身易受水氣與氧氣影響，而使有機半導體材料壽命變短；目前大部分的有機半導體材料為p-type半導體，即在半導體中主要的傳輸載子是正載子，目前有關n-type有機半導體材料文獻較少，而n-type有機半導體TFT元件的載子遷移率目前可達 $0.1\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  [56]。

## 2-9-2、薄膜電晶體操作原理

因為薄膜電晶體(TFT)為場效電晶體(FET)的一種，所以元件操作的原理與金氧半場效電晶體(MOSFET)類似，由金屬(Metal)、氧化層(Oxide)、半導體層(Semiconductor)堆疊而成，元件的基本參數如：通道長度 $L$ ，通道寬度 $W$ 、絕緣層厚度 $t$ 、絕緣層電容 $C$ 、臨界電壓 $V_{th}$ 、閘極電壓 $V_g$ 、汲極電壓 $V_d$ 、載子遷移率(Mobility) $\mu$ 、汲極電流 $I_d$ 都與MOSFET一樣，以下便利用MOSFET來說明薄膜電晶體的運作原理。

圖2-17為一基本的n型金氧半場效電晶體的結構[63]，其中金屬層在元件中的主要功用是施加電壓，藉由電壓的改變而影響元件通道的導通與否，包含源極、汲極與閘極。而氧化層則當做絕緣層(Insulator)來產生電容效應，聚集載子使通道形成，另外則避免閘極金屬漏電至半導體層或汲極金屬層，使元件失去效用；而半導體層則是提供載子的主要來源，以N-MOSFET而言，當閘極慢慢加上正電壓時，由於絕緣層兩端會產生電容效應，所以閘極的金屬導體會堆積一些正電荷，而在氧化物絕緣層另一邊，則會吸引等量的負電荷，並在靠近絕緣層的P型半導體內產生空乏區，因在P型半導體內的負電荷被其電洞中和，而此時源極與汲極之間的通道尚未導通。當閘極的正電壓持續增加，到達一特定的臨界電壓 $V_{th}$  (threshold voltage)時，在氧化層與半導體的介面會開始出現導電電子層，即所謂的反轉電子層，此時閘極再施加更多的正電壓也不會改變空乏區的大小，只會增加電子層的電子數目，使通道成形；然後在汲極只要施加一小偏壓，電子就會從源極經由通道流向汲極而形成電流，此時電晶體即處在打開的狀態；反之，若將閘極正電壓關閉或減弱，通道也因而關閉[63]。

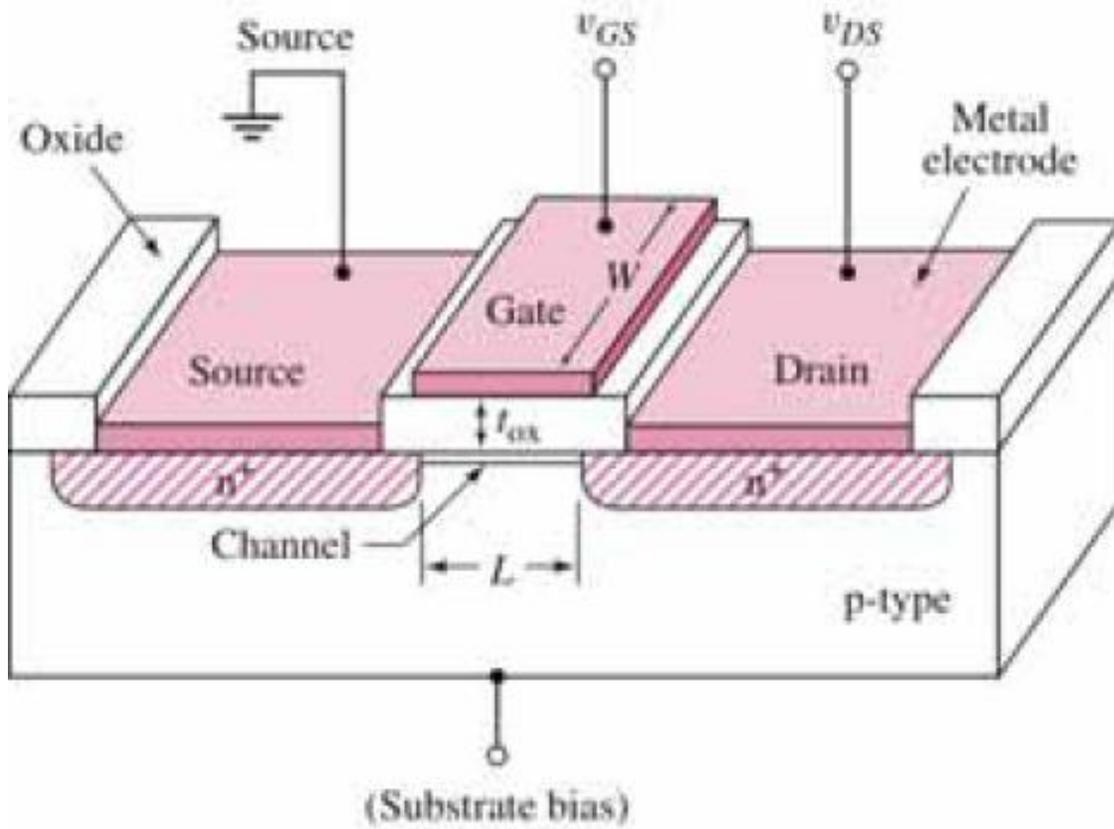


圖2-17：n型金氧半電晶體結構圖[63]

### 2-9-3、影響薄膜電晶體操作的特性參數

當TFT在運作時，如何判斷TFT的優劣與元件的效能，可以下列幾個特性參數作為依據：載子遷移率 $\mu$ 、臨界電壓 $V_{th}$ 、次臨界斜率(Subthreshold slope)與開關電流比( $I_{on/off}$  ratio)。另外，因為TFT的汲極電流會隨著閘極偏壓的不同與源極、汲極之間偏壓差大小而在線性區與飽和區而有不同的表現，如圖2-18所示，(a)點是閘極電壓尚未超過臨界電壓時，故沒有電流產生；(b)點則是閘極電壓已超過臨界電壓，且有汲極偏壓時，故有電流產生，不過是處於線性區域內；(c)點則是閘極電壓已超過臨界電壓，且有汲極偏壓時，故有電流產生，不過(c)點是剛好到達飽和區的位置，也就是源極與汲極之間的偏壓再加大也不會改變所得電流的值；(d)點則是閘極電壓已超過臨界電壓，且有汲極偏壓的飽和區電流；而線性區與飽和區所對應的電流公式[63]如下所示：

$$I_D = \mu C_i \frac{W}{L} \left[ (V_G - V_t) V_D - \frac{V_D^2}{2} \right], \quad V_D \leq V_G - V_t \quad (\text{式 2.1})$$

$$I_D = \mu C_i \frac{W}{L} \frac{(V_G - V_t)^2}{2}, \quad V_D \geq V_G - V_t \quad (\text{式 2.2})$$

其中式2.1與式2.2分別是在線性區與飽和區時汲極電流( $I_D$ )所表現的情形， $\mu$ 為載子遷移率、臨界電壓 $V_{th}$ ， $W$ 、 $L$ 分別為通道的寬度與長度， $C_i$ 為單位面積絕緣層的電容值，而 $V_G$ 是閘極電壓；當在飽和區時，可利用 $(I_{D,sat})^{1/2}$ 對 $V_G$ 做圖，並做線性回歸，而利用此回歸線的斜率可推算出載子遷移率 $\mu$ ，且回歸線與X軸的截距即可決定 $V_{th}$ 。

當閘極電壓小於臨界電壓時( $V_G < V_{th}$ )，且半導體表面只有弱反轉時，所對應的汲極電流稱為次臨界電流(Subthreshold current)，如果將 $I_D$ 取對數後對 $V_G$ 作

圖，可在次臨界區得到一線性關係，再將其取倒數可以得到次臨界斜率 (Subthreshold slope, SS)，其代表的意義為閘極對通道的控制能力，如果SS越小表示閘極對通道的控制能力越好。另外， $I_{on}/I_{off}$ 的比值則為薄膜電晶體在實際應用時一項重要的參數，通常以 $I_D-V_G$ 圖上最大的汲極電流定義為開電流，而最低的汲極電流為關電流；一般開電流要達 $10^{-8}$ 安培以上才算將元件打開，而在TFT-LCD的應用上，為了使液晶顯示器有較好的表現，通常電流開關比 ( $I_{on}/I_{off}$ ) 至少要 $10^6$ 次方以上才符合要求。

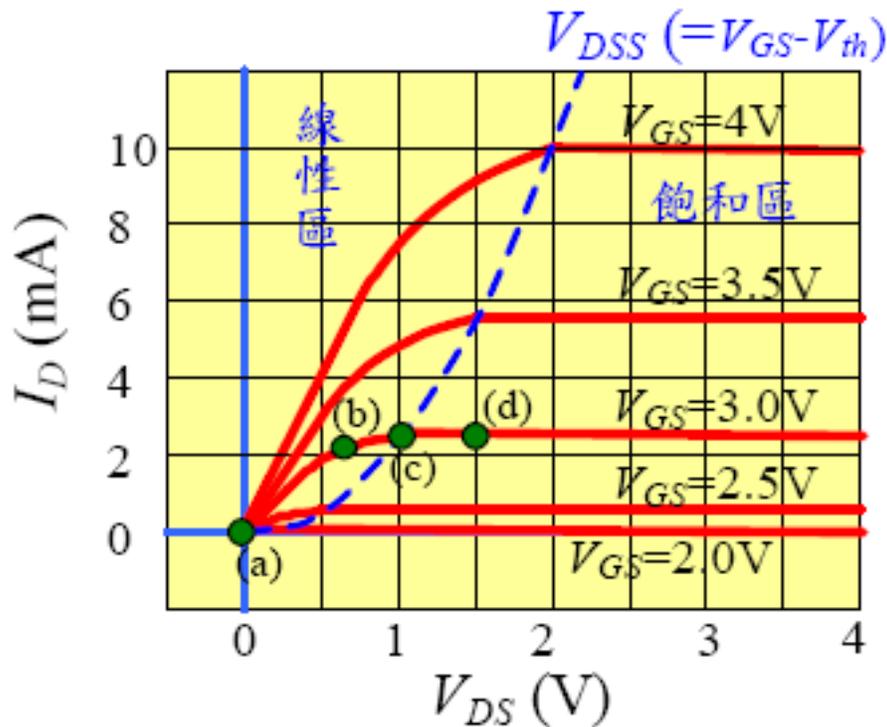


圖2-18：薄膜電晶體汲極電流表現圖[63]

#### 2-9-4、透明薄膜電晶體的發展與現況

薄膜電晶體除了Si與有機薄膜電晶體外，近年來透明薄膜電晶體的發展也格外受人矚目；Hoffman等人在2003年發表第一個全透明的薄膜電晶體(Transparent Thin Film Transistor-TTFT) [18]，此TTFT是利用離子束濺鍍的透明ZnO當半導體層，用透明的銻錫氧化物(Indium Tin Oxide -ITO)當源極、汲極與閘極的電極，而以透明的氧化鈦與氧化鋁來當絕緣層，而完成全透明的TFT。且此元件的載子遷移率(mobility)為 $2.5\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ，臨界電壓約10V，不過製程溫度最高到700°C。

自從第一個全透明薄膜電晶體誕生後，不論是ZnO TFT或TTFT，研究文獻如雨後春筍般的發表[14~19]，如表四所示，研究方向包含在室溫條件、室溫與常壓下、較低的溫度或摻雜其他元素來提高ZnO TFT的載子遷移率。除了ZnO TFT之外，錫化物(Tin oxide)透明薄膜電晶體亦有相關文獻發表[57]，而此元件的載子遷移率約為 $2\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ，臨界電壓約10V。

此外，含有 $(n-1)d^{10}ns^0$  ( $n \geq 4$ ) 電子組態陽離子的非晶態氧化物，近年來有很多應用在高效能透明薄膜電晶體相關文獻發表[58~62]，這些半導體的導電帶是由對稱性的S軌域所組成，有文獻[60]指出這些非晶態氧化物材料並沒有晶界存在，故載子遷移率會比原本多晶狀態下更高，如非晶態的Zinc Tin Oxide (ZTO)與Zinc Indium Oxide (ZIO)透明薄膜電晶體[60~61]，各別的載子遷移率為 $20\sim 50\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 與 $45\sim 55\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ，高於各別在結晶狀態下的載子遷移率；透明薄膜電晶體的優點除了有較高的載子遷移率與穩定性外，若應用在顯示器上，可提高顯示器的開口率，使顯示器的亮度提高。

雖然透明薄膜電晶體優點很多，但目前仍有些問題是必須克服的，如(1)一些透明非晶態氧化物半導體的蝕刻跟傳統Si-TFT不同，需要額外開發新的蝕刻

液；(2)大多數的透明薄膜電晶體中會摻雜In元素，而In元素目前原料有開始短缺的情形，若沒有可其他替代的元素，未來透明TFT的成本必定會升高；(3)一些透明薄膜電晶體經過真空製程或光照射後，其元件特性會受影響而產生飄移，甚至無法回復原本的特性。

表四：不同方式製作的氧化鋅薄膜電晶體與其特性

	Synthesis	T (°C)	G/S,D Insulator	W/L (um)	$\mu$ ( $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ )	On/Off ratio	Behavior
Norris et al. [14]	Sol-gel	700	ITO ATO	8	0.2	$10^7$	N-type, Enhancement
Bae et al. [15]	r.f. m sputtering	350 (RTA)	In/Al SiO <sub>2</sub>	540/90	0.1	$10^6$	N-type, depletion
Fortunato et al. [16]	r.f. m sputtering	RT	ITO/GZO SiO <sub>x</sub> N <sub>y</sub>	200/40	20-70	$5 \times 10^5$	N-type, Enhancement
Carcia et al. [17]	r.f. m sputtering	RT	? / Ti-Au SiO <sub>2</sub>	200/20	1.2 ( $\mu_{\text{H}} = 12 \sim 25$ )	$1.6 \times 10^6$	N-type, Enhancement

ATO  $\rightarrow$  Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + TiO<sub>2</sub>

GZO  $\rightarrow$  ZnO:Ga

IZO  $\rightarrow$  ZnO:In

表四：不同方式製作的氧化鋅薄膜電晶體與其特性--續一

	Synthesis	T (°C)	G/S,D Insulator	W/L (um)	$\mu$ ( $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ )	On/Off ratio	Behavior
Hoffman et al. [18]	Ion beam Sputtering	6-800 (RTA)	ITO ATO	15000/1500	0.3~2.5	$10^7$	N-type, Enhancement
Masuda et al. [19]	PLD	450	ITO/IZO SiO <sub>2</sub> /SiN <sub>x</sub>	2000/50 3500/50	0.03 (ZnO) 0.97 (ZnO:Al) ( $\mu_H = 0.7$ )	$> 10^5$	N-type, Enhancement; depletion
Nomura et al. [20]	PLD	1400	ITO HfO <sub>2</sub>	200/50	80 (InGaO <sub>3</sub> (ZnO) <sub>5</sub> , Single crystalline)	$\sim 10^6$	N-type, Enhancement
Nishii et al. [21]	PLD	150~300	Ta/Al SiN (CaHfO <sub>x</sub> as buffer layer)	25/5	2~2.5 ( $\sim 7$ at high V <sub>ds</sub> and V <sub>g</sub> )	$> 10^6$	N-type, Enhancement



表四：不同方式製作的氧化鋅薄膜電晶體與其特性--續二

	Synthesis	T (°C)	G/S,D Insulator	W/L (um)	$\mu$ ( $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ )	On/Off ratio	Behavior
Doo-Hyoung Lee et al. [22]	Solution (acetonitrile)	600	Au/Al SiO <sub>2</sub>	1400/200	7.4 for ink-jet, 16.1 for spin-coating (ZIO)	$10^4$	N-type, Enhancement
Chaun Gi Choi et al. [23]	Solution (2-ME+DEA)	500	P+-Si/Al SiO <sub>2</sub>	1000/120	7.3 (ZIO)	$10^7$	N-type, Enhancement

## 2-9-5、薄膜電晶體的製作流程

一般TFT的製作流程如圖2-19所示，首先，選擇適當的玻璃基板後，將其送入清洗設備清洗，清洗的目的在於利用不同的清洗方法來去除玻璃基板上的金屬雜質、有機物與微塵；當玻璃基板清洗完後，乾淨的玻璃會送入薄膜設備成長所要的薄膜，通常包含金屬薄膜、介電薄膜、半導體薄膜與透明導電薄膜等，要沉積何種材料與厚度則依每道製程不同而改變，例如TFT製程中的金屬閘極或透明導電膜的製程通常以濺鍍方式成長100nm左右的厚度；而要成長品質良好的薄膜，則必須考慮薄膜成長的速率、薄膜的均勻性、薄膜的致密性與沉積設備腔體的潔淨度。

當薄膜沉積完成後，接下來便要定義元件在不同薄膜所需圖形。而第一個步驟就是在薄膜上塗佈一層具感光性的光阻，經過約90°C的軟烤去除大部分溶劑後，經過特定波長的曝光機曝光，然後將曝光後的試片放入顯影液中進行顯影的程序，該層薄膜要定義的圖形便會在上層的光阻層顯現出來，如圖2-20所示，不過光阻因材料成分不同而有正、負光阻的區別，正光阻被光照到的地方會被顯影液去除；負光阻被光照到的地方則不會被顯影液去除[63]。上述黃光微影製程的重點在於不同元件因解析度不同，所以選擇的光阻型態、轉速與軟考溫度條件，曝光時間與顯影的時間與溫度也就不同。在光阻圖形定義完之後，最後的製程便是蝕刻製程；蝕刻的目的就是把顯影之後沒覆蓋光阻的區域利用乾蝕刻或溼蝕刻製程將光阻下層材料蝕刻乾淨，再利用去光阻液或灰化設備將光阻去除，所需不同層的元件圖形就被定義出來，然後反覆上述從清洗到去光阻的製程，一個完整的TFT元件就大功告成。

## 2-9-6、氧化鋅薄膜電晶體的製作流程

在ZnO TFT元件的製作流程上，與一般的黃光製程一樣，從閘極、絕緣層、半導體層到源極與汲極，每一層都必須經過上光阻、曝光、顯影與蝕刻等步驟來定義每層圖形，由文獻中[14~23]可知一般與ZnO半導體搭配的閘極金屬有Au、In、MoW、ITO與Ta等導電材料，並以真空製程沉積薄膜，由於閘極金屬並未接觸半導體層，所以只要導電良好的金屬或導電材料都可以使用；而源極與汲極的導電材料也是利用真空製程來沉積薄膜，包含ITO、ZnO:Ga、Ti/Au、Al與ZnO:In等，目的是為了要讓ZnO與源極、汲極之間有良好的界面，形成歐姆接觸(ohmic contact)，而非蕭基接觸(schottky contact)，避免影響元件電性，目前與ZnO為ohmic contact的金屬或導電材料如表五所示[89]，而與ZnO為schottky contact的金屬或導電材料如表六所示[89]；在絕緣層的選擇上則包含SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:TiO<sub>2</sub>、SiN<sub>x</sub>與SiO<sub>2</sub>/SiN<sub>x</sub>等，也是利用真空製程來沉積薄膜，目的除了預防TFT元件漏電外，也希望藉由高的介電係數能吸引更多的載子或與ZnO有較好的接觸界面。

因此，本實驗的TFT元件製作流程將仿效文獻所提，閘極利用導電良好的MoW當電極材料，由高介電係數(~7)的SiN<sub>x</sub>當絕緣層材料，因為其漏電流的表現較SiO<sub>2</sub>好，而源極與汲極則是利用與ZnO為ohmic contact的ITO當導電材料，並以黃光微影製程將各層的圖形定義出來，再搭配本實驗所製作的ZnO半導體薄膜，即可完成本實驗相關ZnO TFT，並分析TFT元件電性，來了解本實驗的TFT元件與文獻的差異性。

表五：與ZnO為ohmic contact的材料[89]

Description	Metal	Lowest $\rho_c$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )
(a) <i>n-type</i>		
n-ZnO epi on $\text{Al}_2\text{O}_3$	Ti/Au	$1.5 \times 10^{-5}$
n-ZnO epi on $\text{Al}_2\text{O}_3$	FIB direct write Ga-Pt	$3.1 \times 10^{-4}$
n-ZnO epi on $\text{Al}_2\text{O}_3$	E-beam Ti/Au	$2 \times 10^{-4}$
n-ZnO epi on $\text{Al}_2\text{O}_3$	E-beam Ti/Au	$4.3 \times 10^{-5}$
n-ZnO epi on $\text{Al}_2\text{O}_3$	E-beam Re/Ti/Au	$1.7 \times 10^{-7}$
n-ZnO epi on $\text{Al}_2\text{O}_3$	E-beam Ti/Al	$9.0 \times 10^{-7}$
n-ZnO epi on $\text{Al}_2\text{O}_3$	E-beam Al/Pt	$2 \times 10^{-6}$
n-ZnO epi on $\text{Al}_2\text{O}_3$	E-beam Ru	$2.1 \times 10^{-5}$
n-ZnO epi on $\text{Al}_2\text{O}_3$	E-beam Al	$8 \times 10^{-4}$
n-ZnO bulk	E-beam Ti/Au	$5 \times 10^{-5}$
n-ZnO bulk	E-beam In	$7 \times 10^{-1}$
(b) <i>p-type</i>		
p-ZnO epi on $\text{Al}_2\text{O}_3$	E-beam Ti/Au	$1.72 \times 10^{-4}$
p-ZnO epi on $\text{Al}_2\text{O}_3$	E-beam Pt/ITO	$7.7 \times 10^{-4}$
p-ZnMgO epi on glass	E-beam Ti/Au or Ni/Au	$3 \times 10^{-3}$
p-ZnMgO epi on glass	E-beam Ni/Au	$4 \times 10^{-5}$
p-ZnO on SiC	E-beam In/Au, Ti/Au, or Ni/Au	—

Metals are typically 200–1000 Å thick.

表六：與ZnO為schottky contact的材料[89]

Schottky contacts to ZnO and their respective barrier height and ideality factor from published works

Description	Metal	$\phi_B$ (eV)	$\eta$
<i>(a) n-type</i>			
n-ZnO epi on Si	E-beam Au (Schottky)	0.59	1.5
	E-beam Al (Ohmic)		
n-ZnO epi on Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	E-beam Ag (Schottky)	0.69–0.83	1.33
	E-beam Al (Ohmic)		
n-ZnO epi on GaN/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Evaporated Au (Schottky)	0.37–0.66	1.8–3.2
	In (Ohmic)		
n-ZnO epi on Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> or n-ZnO bulk	Evaporated Pd and Ag (Schottky)	0.59–0.68	1.4–1.95
n-ZnO epix on Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	E-beam Ag or Au (Schottky)	0.84	1.5
n-ZnO bulk	E-beam Au (Schottky)	0.60–0.71	1.03–1.17
	E-beam Ti (Ohmic)		
n-ZnO bulk	Vacuum deposition Au or Ag (Schottky)	0.64–0.69	1.6–1.8
	In (Ohmic)		
n-ZnO bulk	Pt (Schottky)	0.89–0.93	1.15
	Ti/Au (Ohmic)		
n-ZnO bulk	Pt (Schottky)	0.79	1.51
	Ti/Au (Ohmic)		
n-ZnO bulk	Pt	—	—
n-ZnO bulk	Vacuum deposition Ag or Au (Schottky)	0.5–0.6	1.3–1.6
	In (Ohmic)		
n-ZnO bulk	Resistively evaporated Au (Schottky)	—	—
	InGa (Ohmic)		
n-ZnO bulk	Resistively evaporated Au or Pd (Schottky)	0.59–0.67	—
<i>(b) p-type</i>			
p-ZnMgO on glass	E-beam Ti/Au or Pt/Au (Schottky)	0.55–0.56	1.9
	E-beam Ti/Au (Ohmic)		
p-ZnO on glass	Evaporated Au (Schottky)	—	2.7–3.5
	Mn (Ohmic)		

Metals are typically 200–1000 Å thick.

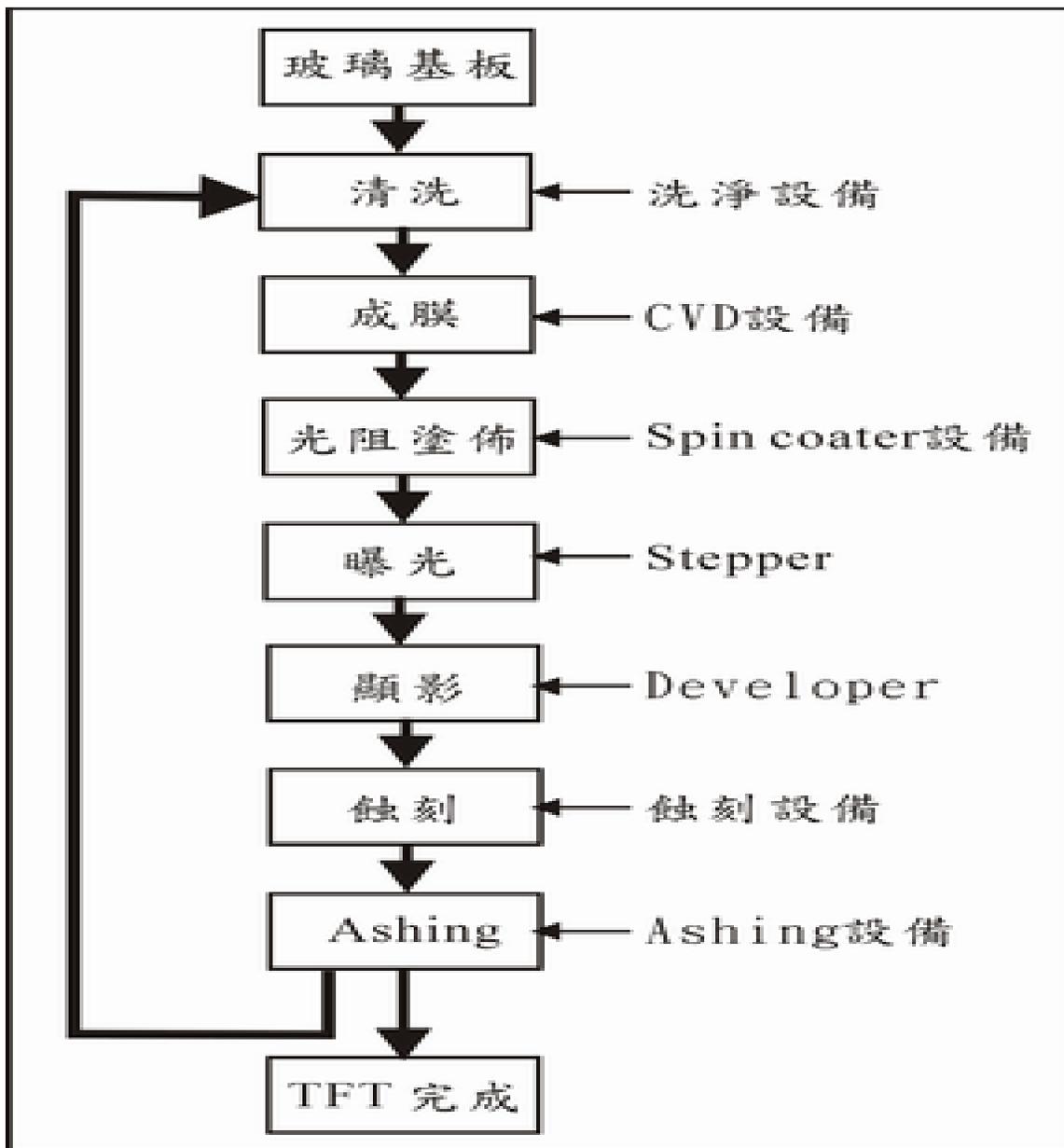


圖2-19：薄膜電晶體製作流程圖

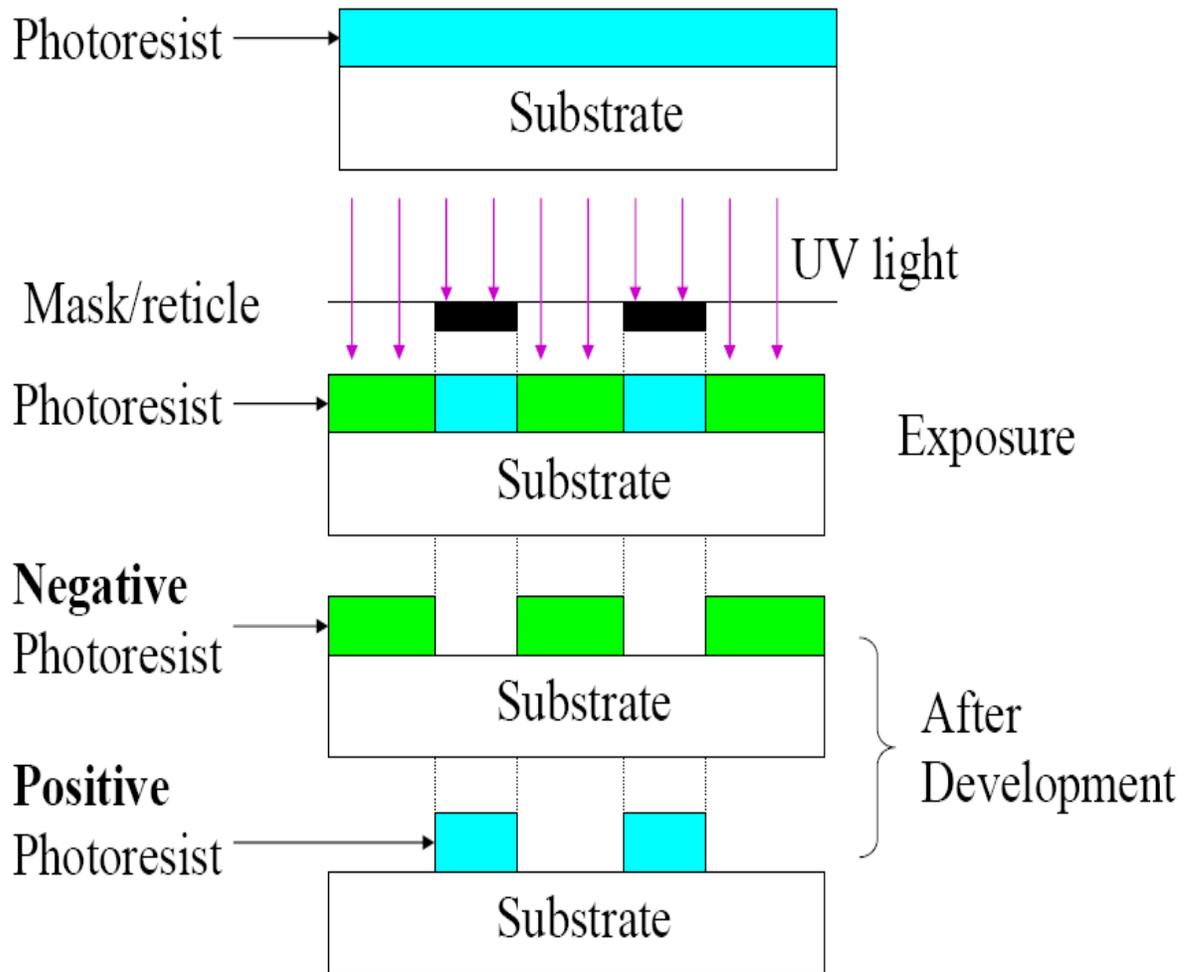


圖2-20：光阻曝光與顯影示意圖

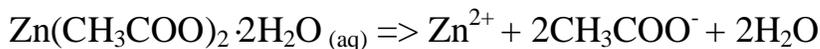
## 第三章、水溶液法製備ZnO薄膜

以溶液法製作ZnO薄膜的方法目前是以sol-gel的方式為主，但因sol-gel製程常用的溶劑與安定劑為有揮發性的液體或化學物質，在環保署的認定可能對人體或環境造成危害，再加上以水溶液法成長ZnO薄膜的文獻並不多，故本實驗希望能研究一種有機會取代sol-gel溶劑與安定劑的水溶液方式來成長ZnO薄膜，以下便是本實驗的實驗流程與分析結果。

### 3-1、實驗流程與步驟

本實驗的實驗流程如圖3-2所示，首先將醋酸鋅 $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$  (Aldrich,99.9%)溶在去離子水中，然後在此水溶液中加入適量的非離子型界面活性劑，均勻混合後即可得到透明澄清液，然後取適量旋轉塗佈在玻璃基板上，在pre-baking與適當溫度退火後，可得到透明且連續的氧化鋅薄膜。

詳細實驗步驟如下：首先，在50ml去離子水中加入適量的醋酸鋅 $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$  (Aldrich,99.999%)，使其形成0.5M的氧化鋅有機金屬鹽水溶液，其溶解的化學方程式如下所示：



待醋酸鋅完全溶解後，在此金屬鹽水溶液中加入0.1ml的非離子型複合界面活性劑(polyethylene glycol trimethylnonyl ether- $C_nH_{2n+1}O(CH_2CH_2O)_nH$ , 97%)，在磁石均勻攪拌混合5分鐘後即可得到透明澄清的氧化鋅水溶液，如圖3-1所示，然後取適量的氧化鋅溶液在每分鐘350轉的轉速下旋轉塗佈在 $5 \times 5 \text{ cm}^2$ 的玻璃

基板上，在溫度80°C的hot plate上pre-baking 10min後，經高溫爐在300~500°C的溫度下通入空氣退火1小時，即可得到透明且連續的氧化鋅薄膜；而本實驗氧化鋅薄膜的特性也利用X-ray diffraction (XRD)來分析氧化鋅薄膜晶相，原子力顯微鏡--atomic force microscopy (AFM)、掃描式電子顯微鏡--scanning electron microscopy (SEM)來觀察氧化鋅薄膜表面形態，利用四點探針方式來量測薄膜電阻係數，紫外光—可見光吸收光譜分析(UV-visible spectrum analysis)來分析薄膜穿透率等，希望了解本實驗方式成長ZnO薄膜的相關特性。

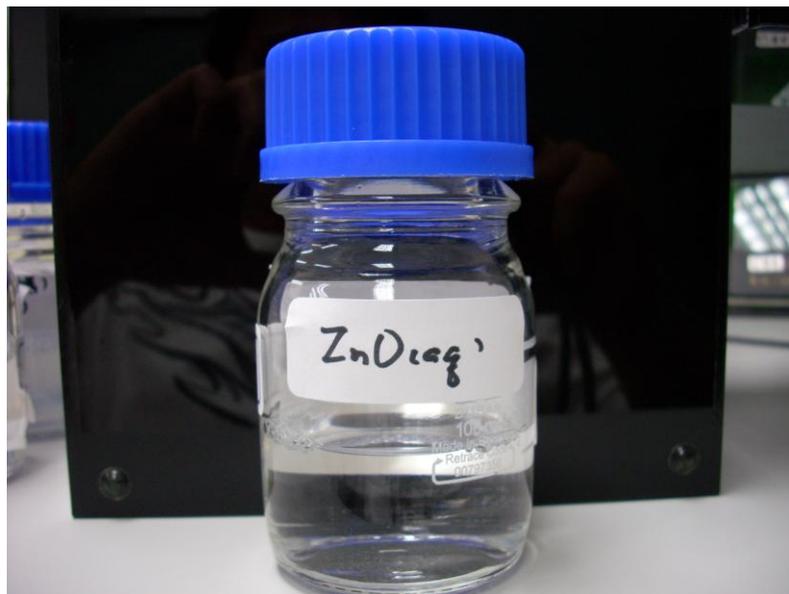


圖 3-1：本實驗均勻混合後 ZnO 水溶液樣品圖

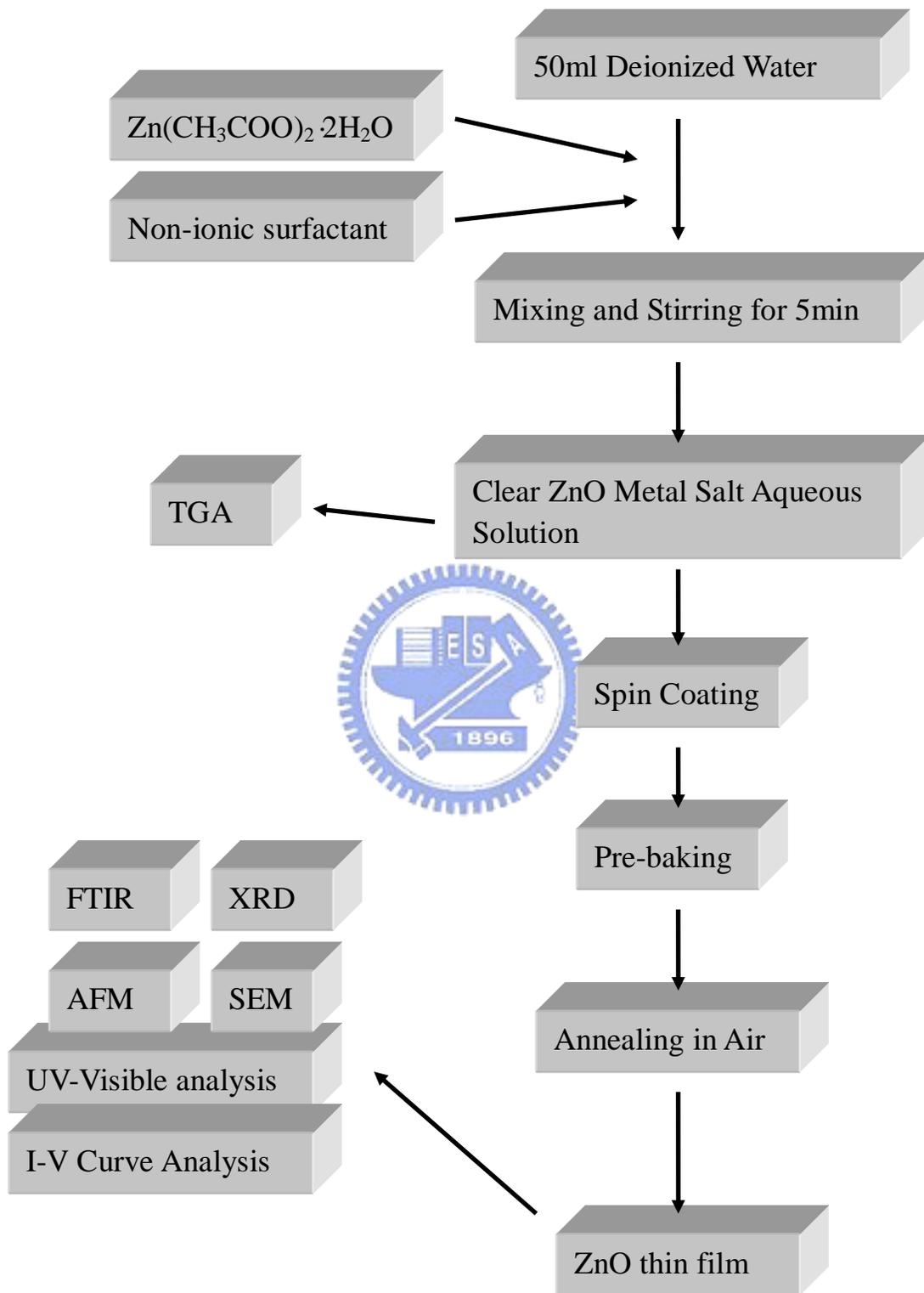


圖 3-2 : ZnO 薄膜製作流程圖

## 3-2、實驗分析

本實驗主要分析包括X-ray diffraction (XRD)、原子力顯微鏡--atomic force microscopy (AFM)、掃描式電子顯微鏡--scanning electron microscopy (SEM)、四點探針方式和穿透式電子顯微鏡--tunneling electron microscopy (TEM)等儀器做詳細的分析。

### 3-2-1、X光繞射儀(XRD)

XRD是一種經常使用的晶體結構鑑定技術，試片製作簡單，且為非破壞性分析。一般XRD所使用之X光來源分為兩種：1.電子加速而產生之光子；2.帶有高能量的電子撞擊靶材，因能量轉移而放出的X光；後者所產生的X光有可分為特徵X光及連續X光。

特徵X光的來源為高能量電子撞擊靶材，入射電子將靶材原子的內層軌域電子激發，隨之外層軌域電子填入內層，而電子在兩個軌域間躍遷之能量以X光的形式放出，因不同原子、不同軌域組合所放出能量皆不同，故稱為特徵X光。連續X光來源為電子進入靶材後，電子速度驟降所釋放出能量，因不涉及能階轉換，為連續X光光譜，本實驗即利用Cu K $\alpha$   $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ 波長X光來分析試片。XRD分析原理如圖3-3，使用一特定波長X光照射試片，試片中某些晶體之結晶面與入射光夾 $\theta$ 角(Bragg's angle)，而此角度符合布拉格繞射條件，也就是當 $2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda$ 時，入射光會被此結晶面所繞射。被晶面所繞射之X光會形成中心角不同之圓錐狀，若將計數器沿試片中心旋轉時，X光之強度會以 $2\theta$ 之函數記錄起來，將 $2\theta$ 值帶入布拉格繞射公式即可求出繞射晶面的面間距，最後比對晶體資料可鑑定待測物的晶體結構[64]。

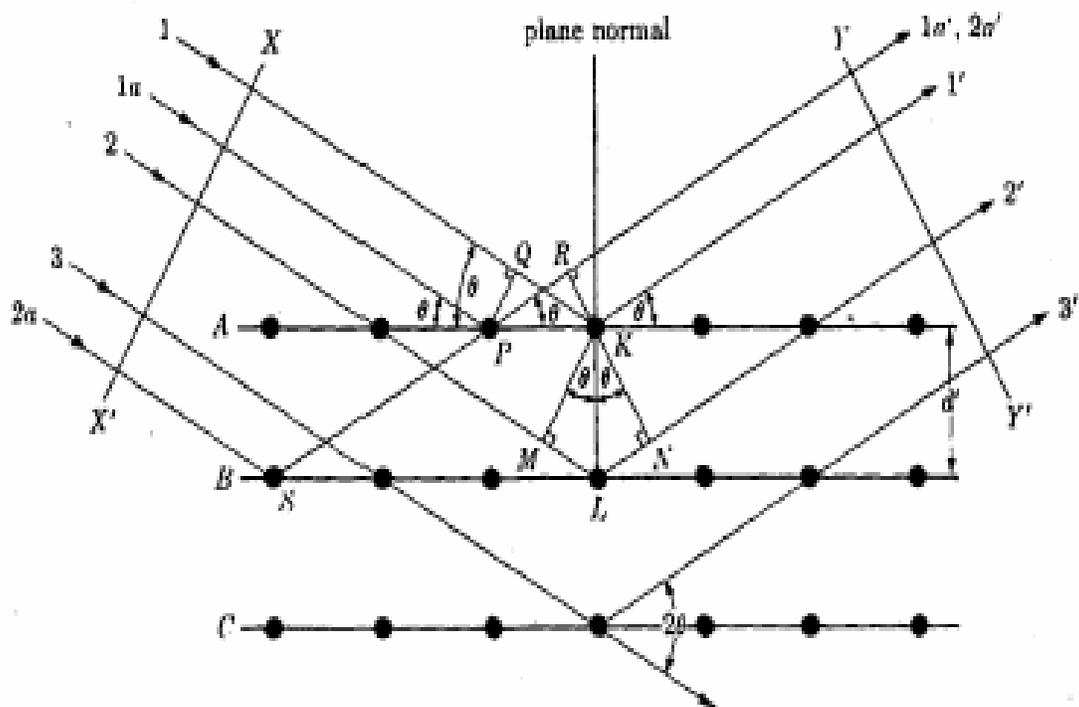


圖 3-3：XRD 量測示意圖[64]

### 3-2-2、原子力顯微鏡(AFM)

AFM是屬於掃瞄式探針顯微鏡（Scanning Probe Microscopy SPM）的一種，指具有『掃描機制與動作』及『微細探針機制』的顯微技術，藉由如原子力、磁力、近場電磁波、穿隧電流等微小的探針與試片表面交互作用之訊號，來獲得試片表面訊息。AFM主要原理係藉由針尖與試片間的原子作用力，使懸臂樑產生微細位移，以測得表面結構形狀，能在真空、氣體或液體環境中操作。AFM儀器構造包括探針、偏移量偵測器、掃描器、迴饋電路及電腦控制系統五大部分，而操作模式可分三類：

1.接觸式：此操作模式在探針與試片間的作用力為原子排斥力，由於排斥力對距離非常敏感，故容易獲得原子影像，不過當探針與試片非常接近時，檢測有可能對試片表面造成傷害。

2.非接觸式：此模式主要利用探針與試片間的凡得瓦力，由於凡得瓦力對距離較不敏感，一般環境下其解析度較接觸式及敲擊式差，但可解決對試片表面傷害的問題，且在之真空環境下亦可達原子級解析度。

3.敲擊式：由非接觸式改良而來，將探針與試片距離加近，增大振幅，使探針在振盪至波谷時接觸樣品，由於樣品的表面高低起伏，使得振幅改變，再利用類似非接觸式的迴饋控制方式，便能取得高度影像[64]。

### 3-2-3、掃描式電子顯微鏡(SEM)

掃描式電子顯微鏡主要工作原理為電子槍外加0.5~30 kV的加速電壓使電子槍產生電子束，經過電磁透鏡所組成的電子光學系統，使電子束聚焦成一點後照射在試片上，主要目的在觀察試片表面型貌。當電子束與試片表面作用後會激發出來各種訊號，包括二次電子、歐傑電子、穿透電子、繞射電子、背向散射電子、非彈性碰撞電子，特徵X光、螢光等。

一般掃描式電子顯微鏡所偵測的訊號為二次電子與背向散射電子，由於二次電子微弱鍵結電子，因此只有在距離試片表面50~500 Å的範圍內的二次電子才有機會逃出表面而被偵測到，此外，二次電子的數量會受到材料表面起伏影響，這些電子經偵測器偵測後會將訊號放大處理，由螢幕輸出影像，因此透過二次電子影像 (Secondary Electron Image, SEI) 可觀察到試片表面的表面型態[64]。



### 3-2-4、四點探針電性量測

四點探針(4-point probe)是常用來量測薄片電阻的工具，只要在其中兩個探針間加上固定之電流，並同時量測另外兩個探針間之電壓差值，如圖3-4所示，就可以計算出片電阻(sheet resistance)。一般探針的間隔 $S_1 = S_2 = S_3 = 1 \text{ mm}$ ，假設薄膜面積無限大之狀況下，若電流 $I$ 加在 $P_1$ 與 $P_4$ 之間，則片電阻 $R_s = 4.53 \text{ V/I}$ ，此處的 $V$ 為 $P_2$ 與 $P_3$ 之間的電壓；若電流加在 $P_1$ 與 $P_3$ 之間，則片電阻 $R_s = 5.75 \text{ V/I}$ ， $V$ 為 $P_2$ 與 $P_4$ 之間的電壓。通常都會進行四次量測，依程式依序進行上述兩種量測組態，並改變每一種組態的電流方向來減少邊緣效應以得到更準確之數值。片電阻是傳導性材料之重要特性之一，通常會受到晶粒尺寸、薄膜厚度、合金比例與雜質濃度等因素影響。

片電阻為一定義之參數，一條導線之電阻可以表示成：

$$R = \rho(L/A)$$

其中 $R$ 代表電阻， $\rho$ 表導體之電阻係數， $L$ 為導線之長度，而 $A$ 為該導線之截面積；若導線為一長方形之導線，寬度為 $W$ ，厚度為 $t$ ，長度為 $L$ ，則電線的電阻可寫成：

$$R = (\rho L)/(Wt)$$

若為長寬相等的正方形薄片導線，即 $L=W$ ，則上列之等式可改寫成：

$$R = \rho/t$$

其中電阻率 $\rho$ 主要由摻雜物的濃度來決定，而厚度 $t$ 主要由摻雜物的接面深度來決定，可由已知的離子能量、離子的種類和基片的材料就能估計接面的深度，因此量測片電阻可以獲得有摻雜物濃度之資料[64]。

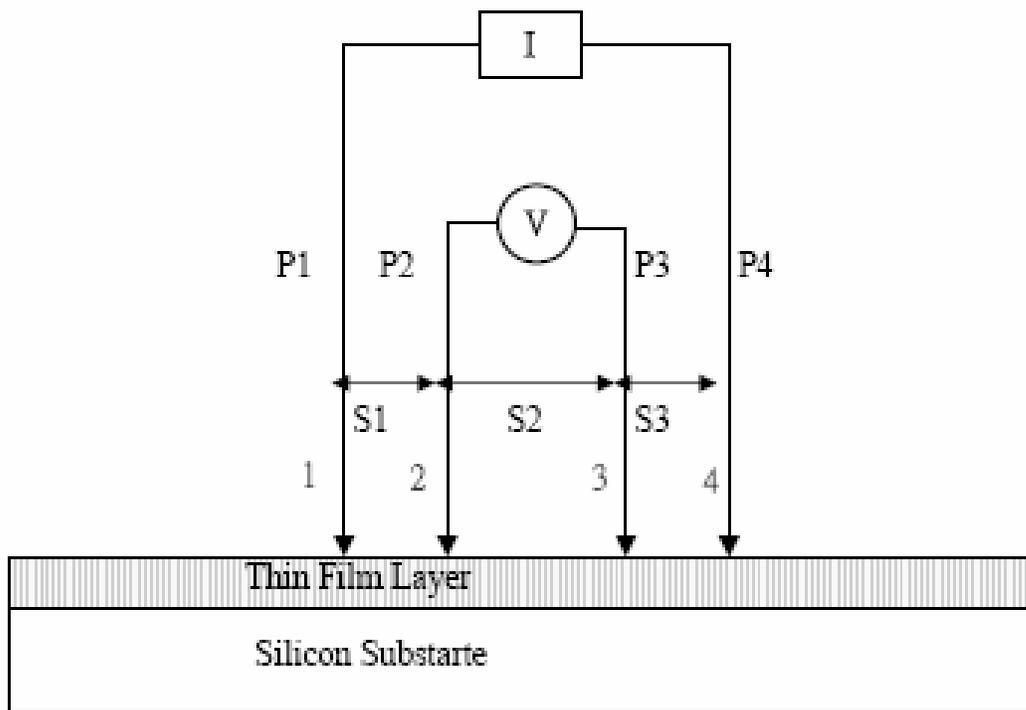


圖 3-4：四點探針量測原理圖[64]

### 3-3、氧化鋅水溶液熱重分析--Thermogravimetry analysis (TGA)

本氧化鋅水溶液的TGA分析以10°C/min的升溫速率在空氣下進行分析，分析結果如圖3-5所示，在100°C~270°C此階段的重量損失是因為水分的蒸發與醋酸鋅的醋酸鍵裂解揮發造成，與文獻[86~ 87]有類似的結果；而280°C~375°C此階段的重量損失則為剩餘醋酸鍵的裂解揮發與界面活性劑的裂解揮發所造成，一直到400°C後整體重量才不在改變而維持在21.83%，由此資料可了解本實驗ZnO溶液的裂解情形，而決定所需要的退火溫度。

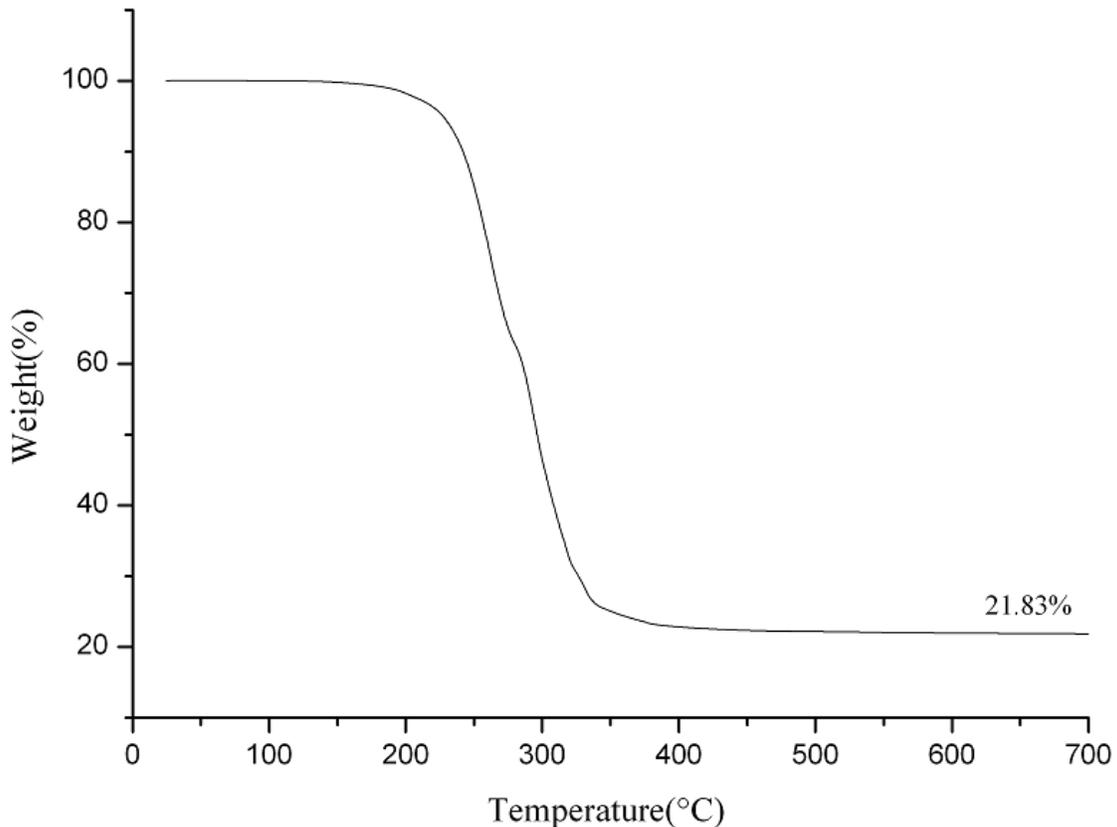


圖 3-5：ZnO 水溶液材料的 TGA 圖

### 3-4、薄膜表面形貌觀察與電阻率分析

本氧化鋅薄膜經300~500°C的退火後，經SEM分析後，其薄膜的表面形貌如圖3-6~3-11所示；由資料可看出本ZnO薄膜在不同溫度的退火後皆為一層連續的結晶薄膜，其厚度約100~130 nm，而晶粒的大小由後面XRD分析與Scherrer equation可計算得知，算式如下所示：

$$L = k\lambda / \beta \cos\theta$$

其中L是晶粒大小，k是常數約0.9， $\beta$ 為以弧度單位的繞射峰寬度， $\theta$ 是繞射峰2 $\theta$ 一半的角度；在計算之後，從300~500°C的晶粒大小依序約21 nm、35nm與57nm，但在300°C的薄膜會出現波浪皺摺，推測是退火溫度不夠造成仍有部分溶劑未完全去除，使薄膜溫度不均，熱應力不同造成薄膜的收縮；而400°C的薄膜仍有些微的波浪皺摺，應該也是上述原因造成；由500°C的資料可看出ZnO薄膜波浪皺摺已經不見，可驗證波浪皺摺與退火的溫度有關係，因此後續其他的實驗、分析與TFT元件製作，以500°C的退火溫度的ZnO薄膜為主，來減少影響分析與元件特性的因素。

此外，ZnO薄膜經過300~500°C的退火後，發現整體的緻密性並不是很好，缺陷很多；以四點探針的方式來量測ZnO薄膜的電阻係數，從300、400、500°C其值分別為 $9.28 \times 10^7 \Omega\text{-cm}$ 、 $3.14 \times 10^6 \Omega\text{-cm}$ 、 $5.6 \times 10^5 \Omega\text{-cm}$ ，雖然電阻係數隨溫度增加有降低的趨勢，不過電阻係數還是很高，可能是因為結構較鬆散所造成的。

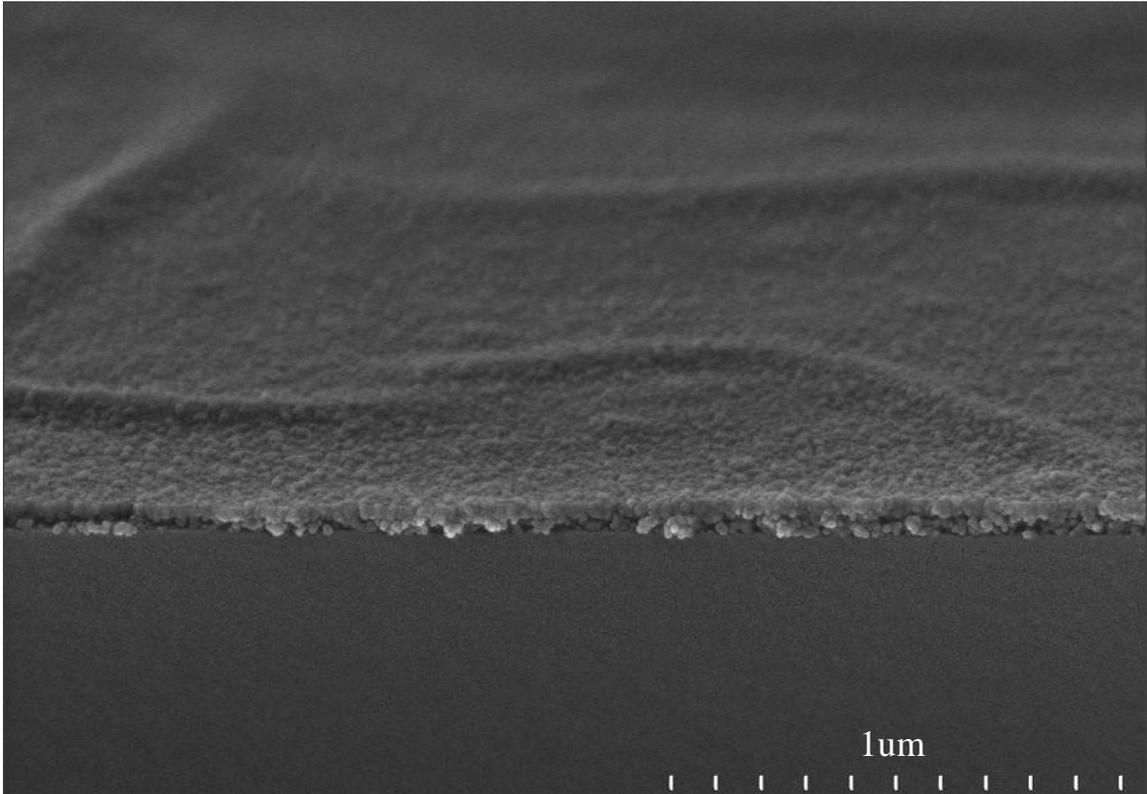


圖 3-6：ZnO 薄膜經 300°C 退火後的表面型態圖--Tilt View

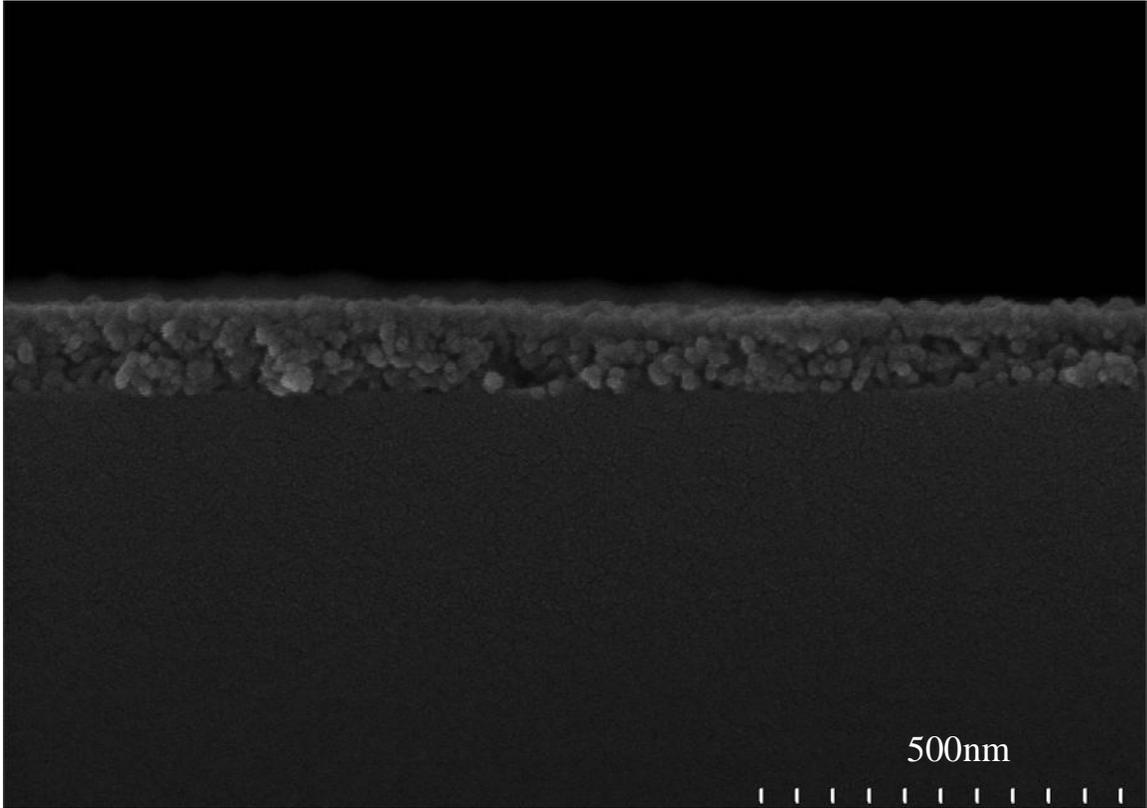


圖 3-7:ZnO 薄膜經 300°C 退火後的表面型態圖--Cross-section

View

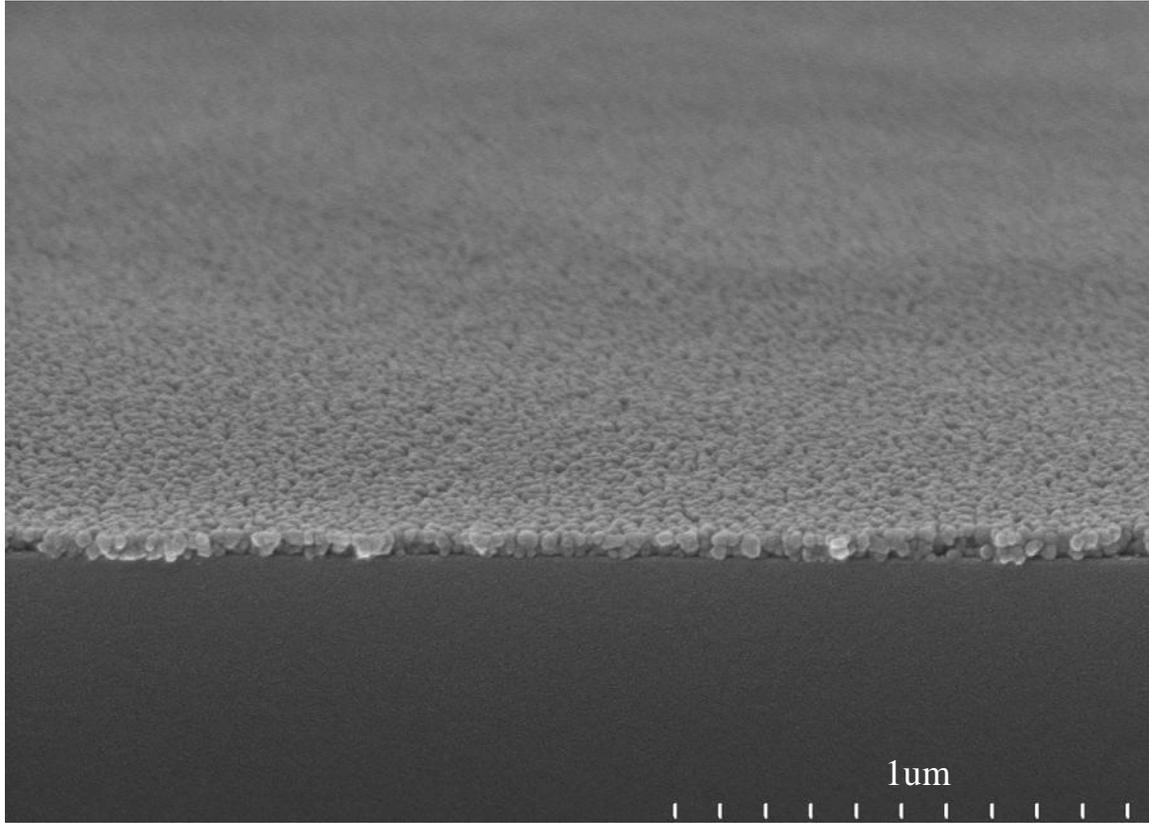


圖 3-8：ZnO 薄膜經 400°C 退火後的表面型態圖--Tilt View

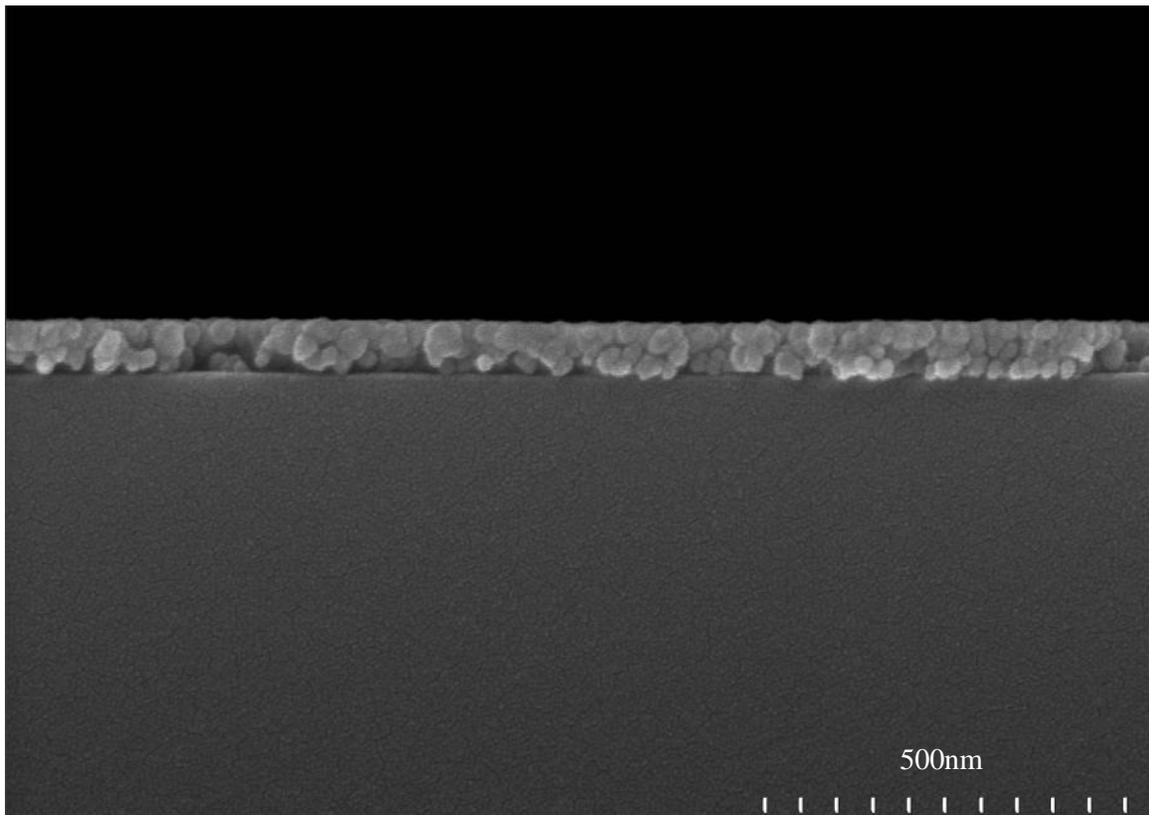


圖 3-9:ZnO 薄膜經 400°C 退火後的表面型態圖--Cross-section

View

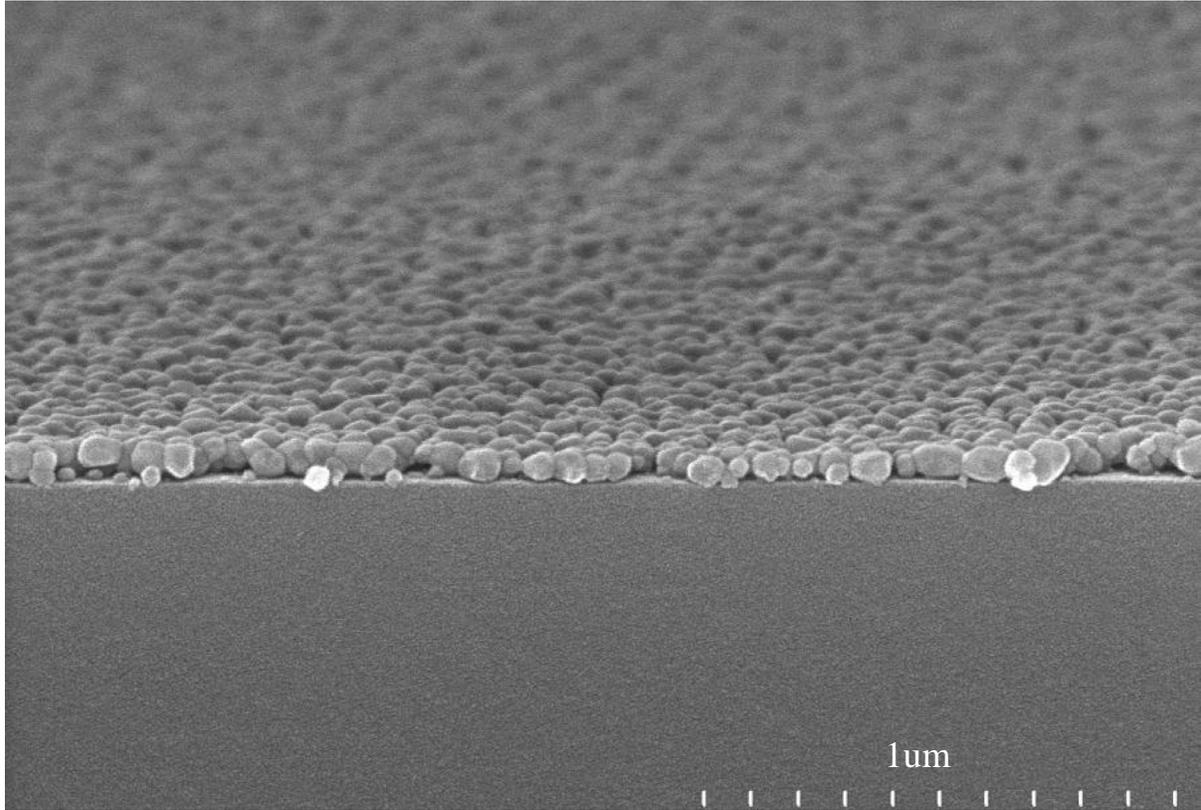


圖 3-10：ZnO 薄膜經 500°C 退火後的表面型態圖--Tilt View

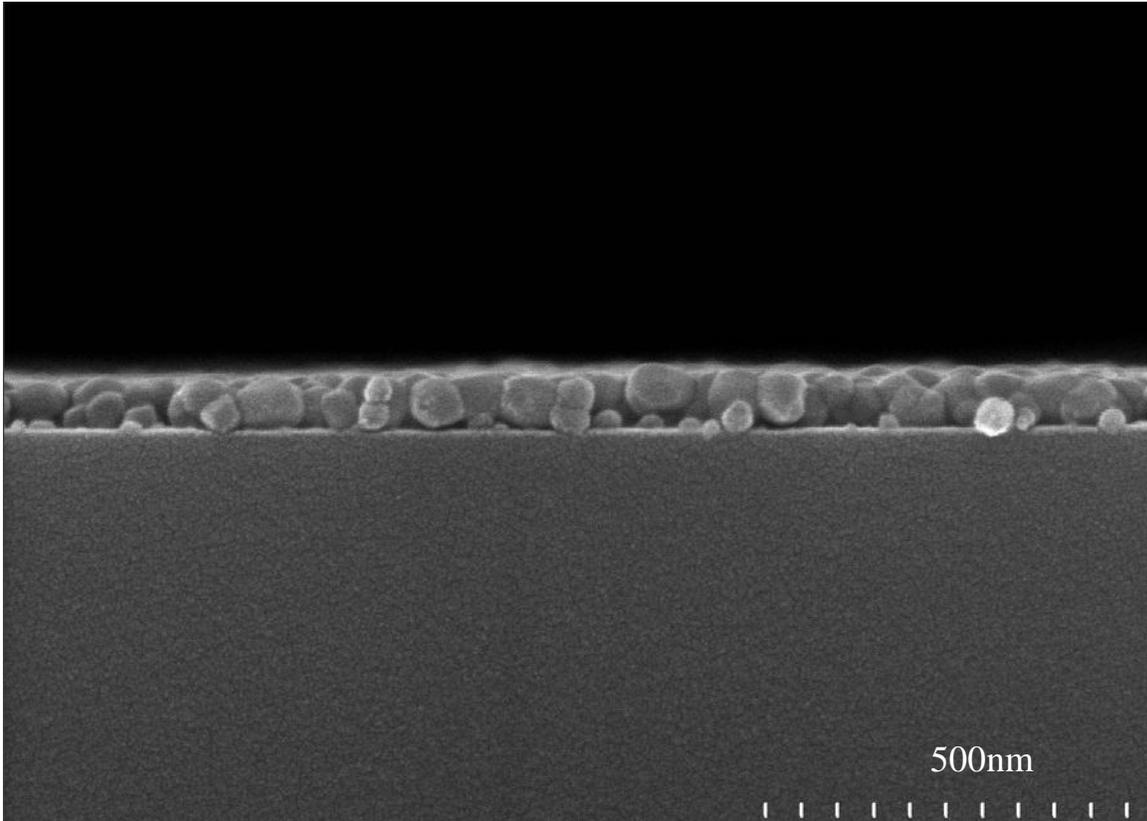
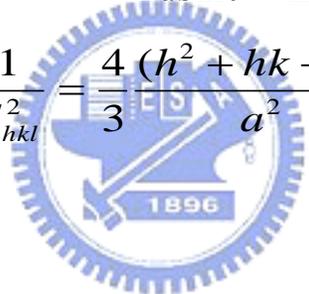


圖 3-11：ZnO 薄膜經 500°C 退火後的表面型態圖

--Cross-section View

### 3-5、薄膜晶體結構分析

圖3-12為ZnO薄膜在300~500°C退火後利用XRD(PANalytical X'Pert Pro-MRD) Cu K<sub>α1</sub>(1.5406Å)的波長以Scan step size=0.02°量測晶相所得到的結果，經比對JCPDS powder file (附錄一)後，可看出由本實驗的ZnO溶液旋轉塗佈在玻璃基板上，經300~500°C退火後，確實可得到ZnO的結晶薄膜。不過本ZnO薄膜並沒有特定的優選方向，推測是因為用非晶態的玻璃基板，造成ZnO在基板上較不易在特定方向結晶，而且測得的結晶訊號也較弱；另外由Bragg's Law與ZnO晶體結構晶格常數算式可計算ZnO的晶格常數，如下所示：

$$2d\sin\theta = n\lambda$$
$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \frac{(h^2 + hk + l^2)}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$


當n=1時，可得下列式子

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4} \left[ \frac{4}{3} \frac{(h^2 + hk + k^2)}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \right]$$

再由ZnO(100)與(002)面去計算出本實驗ZnO在500°C退火後的a軸長度約0.323nm，而c軸長度約為0.519nm，與文獻[4]中所提到ZnO的晶格常數類似。

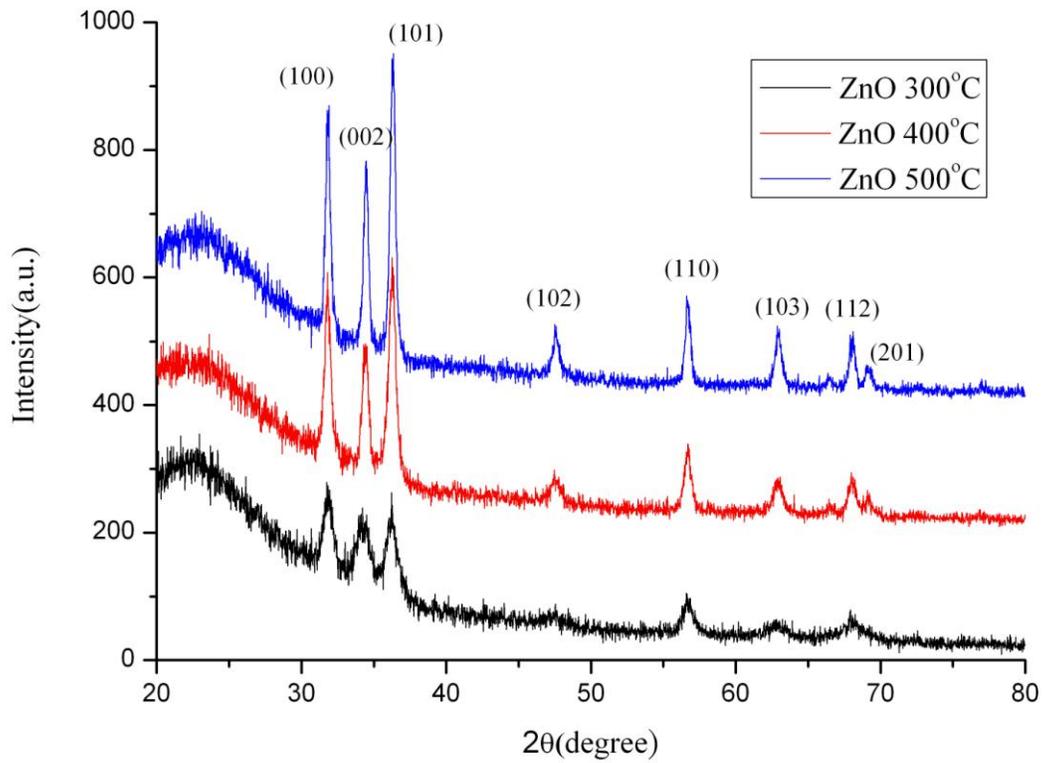


圖 3-12：300、400、500°C 退火後的 ZnO 薄膜 XRD 圖

### 3-6、薄膜表面粗糙度分析

圖3-13為本ZnO薄膜在500°C退火後利用AFM分析ZnO薄膜的表面粗糙程度，分析面積為 $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ ，其rms值為4.28nm，由分析結果可看出本薄膜為連續的薄膜，與SEM的分析對照相符。

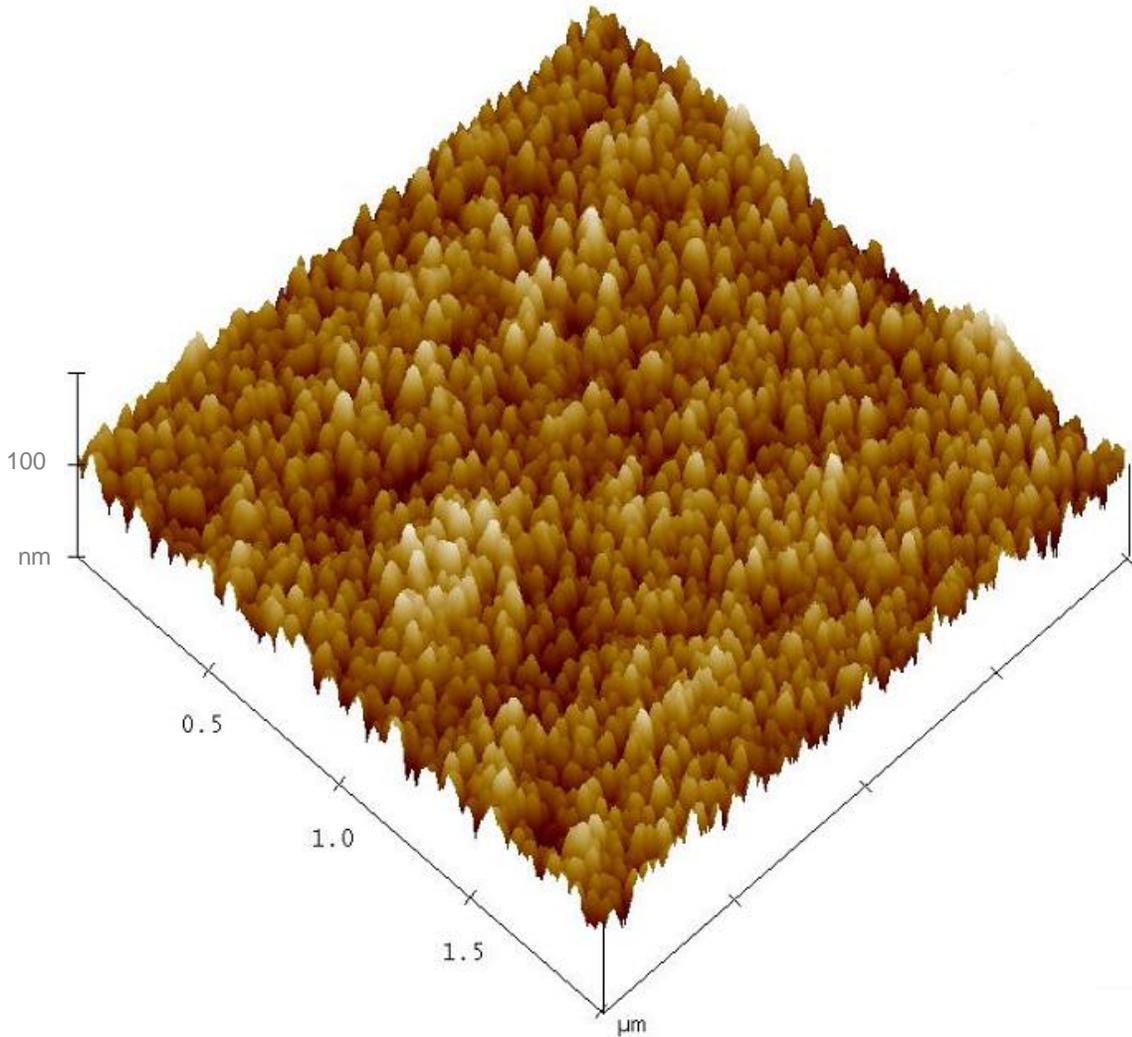


圖 3-13：500°C退火後的 ZnO 薄膜 AFM 圖

### 3-7、薄膜光穿透率分析

圖3-14為UV-Visible吸收光譜分析儀器分析本實驗500°C退火後的ZnO薄膜結果，由分析結果可看到薄膜的穿透率在可見光(400~800nm)範圍內可大於85%；另外，由第二章的資料中可知薄膜的吸收係數(a)與光能量(hv)通常存在一關係式如下所示：

$$a = (hv - E_g)^{1/2} / hv$$

故將圖3-14中的資料帶入換算並作圖，對圖右半部作線性迴歸得到直線方程式後，將其延伸至X軸，而與X軸相交之處即為本ZnO薄膜的光能隙，由圖3-15的結果可知本ZnO薄膜的光能隙約在3.27eV左右。

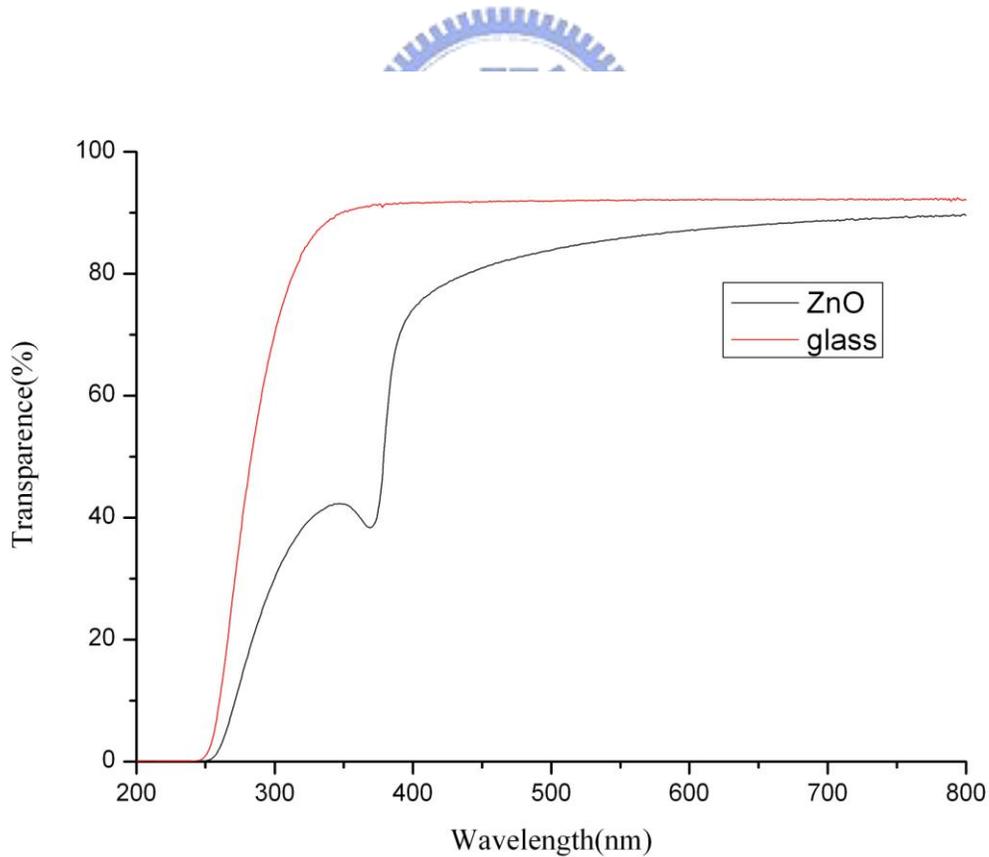


圖 3-14：500°C 退火後的 ZnO 薄膜穿透率圖

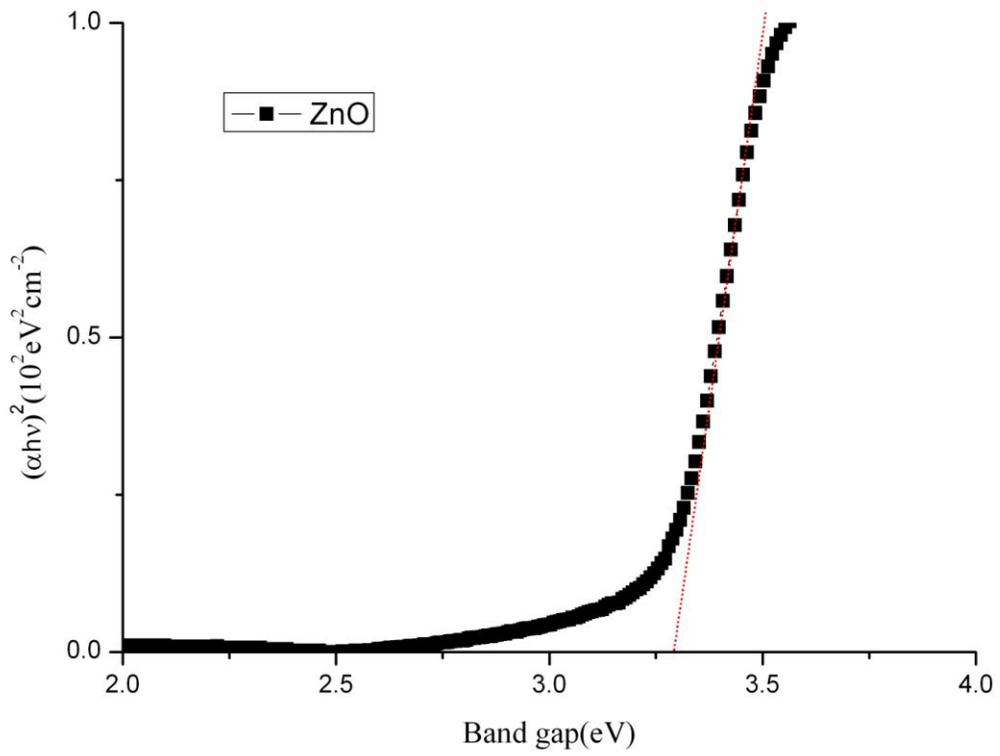


圖 3-15：500°C 退火後的 ZnO 薄膜光能隙圖

### 3-8、傅立葉紅外光光譜分析(FTIR)

為了得到本實驗薄膜在500°C的退火後是否仍有有機鍵結的殘留，故利用FTIR以KBr鹽片法來分析ZnO薄膜在500°C退火後的成分，分析結果如圖3-16所示；圖中可看到本實驗ZnO材料在500°C的退火後，並未發現明顯的有機鍵訊號產生，只有些微的OH鍵訊號，推測是ZnO薄膜在退火後與送樣分析過程中吸附的水氣造成，可利用烘乾程序去除，減少對元件的影響。

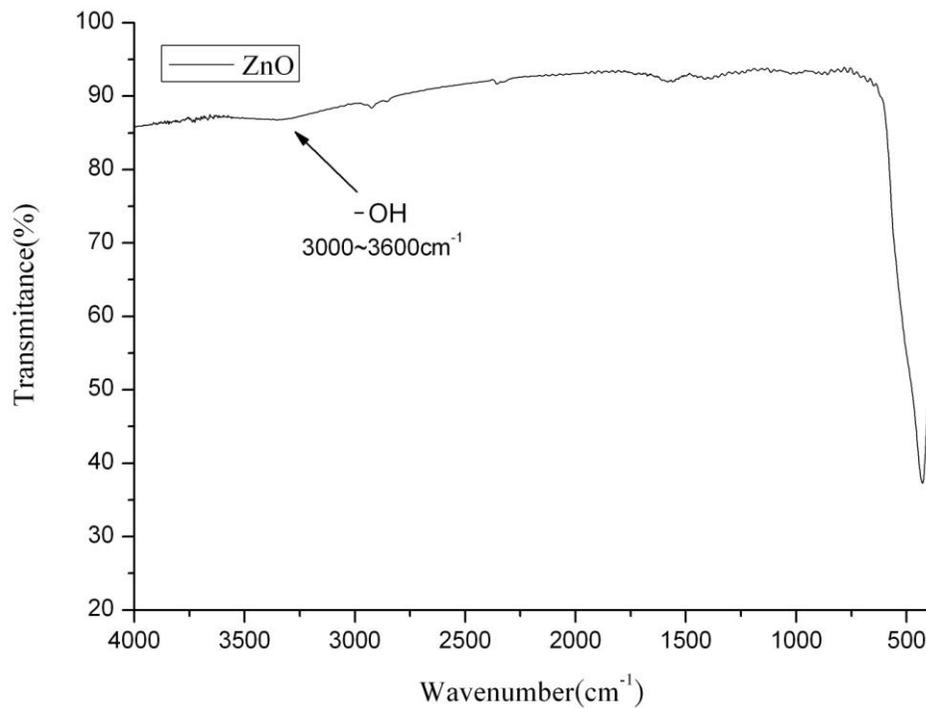


圖 3-16：500°C退火後的 ZnO 薄膜的 FTIR 圖

### 3-9、薄膜電晶體電性量測分析

本實驗利用黃光微影製程來製作的ZnO TFT元件，其元件結構與各層厚度如圖3-17所示，其中閘極是以磁控濺鍍的方式在功率8kW、溫度180°C以MoW: 65% Mo +35% W(at%)的靶材在Ar氣100sccm下沉積100 nm的MoW薄膜在玻璃基板後，利用反應式離子蝕刻在800W、真空度100 mtorr，氣氛為SF<sub>6</sub>、Cl<sub>2</sub>、He與O<sub>2</sub>下定義閘極圖形；而介電材料則以PECVD的方式在功率340W、氣氛為SiH<sub>4</sub>、H<sub>2</sub>與NH<sub>3</sub>混合氣體，在200°C為下沉積厚度300nm的氮化矽來當絕緣層，再利用感應耦合電漿離子蝕刻在功率300W、真空度30mtorr，氣氛為SF<sub>6</sub>與O<sub>2</sub>下定義絕緣層圖形；源極與汲極則是用磁控濺鍍方式在絕緣層上在功率3KW、溫度20°C以ITO: In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 90% + SnO<sub>2</sub> 10%的靶材，在O<sub>2</sub> 6sccm、Ar/H<sub>2</sub> 225sccm下濺鍍100nm的ITO來當接觸電極，利用ITO-06SD草酸蝕刻液(默克)在室溫下濕式蝕刻來定義圖形，最後將本實驗經500°C退火且厚度約100nm的ZnO薄膜以ITO-06SD草酸蝕刻液加水以200:1的比例在室溫下濕式蝕刻30秒，定義ZnO在元件最上面的半導體層圖形；在完成TFT元件後，利用HP 4145B半導體元件特性量測儀器量測元件特性，所得到的特性圖如圖3-18、3-19所示，ZnO TFT元件通道的width versus length ratio (W/L)為500/50，臨界電壓(V<sub>th</sub>)是以V<sub>d</sub>=30V的電流，以(I<sub>D,sat</sub>)<sup>1/2</sup>對V<sub>G</sub>做圖，並做線性回歸，而利用此回歸線的斜率可推算出載子遷移率μ，且回歸線與X軸的截距即可決定V<sub>th</sub>；經上述計算後本ZnO TFT的臨界電壓約3V左右，載子遷移率μ約為0.005cm<sup>2</sup>/Vs，汲極電流約10<sup>-9</sup>安培，電流開關比(I<sub>on/off</sub>)約10<sup>1~2</sup>次方，漏電流I<sub>g</sub>約在10<sup>-10</sup>安培。

一般而言，以可操作顯示器的a-Si TFT元件其特性表現為：臨界電壓約在0~5V左右，載子遷移率μ約為0.5cm<sup>2</sup>/V·s，汲極電流至少10<sup>-8</sup>安培，電流開關比(I<sub>on/off</sub>)約10<sup>5~6</sup>次方，漏電流I<sub>g</sub>約在10<sup>-10~-11</sup>安培；故本元件的TFT特性與其比較



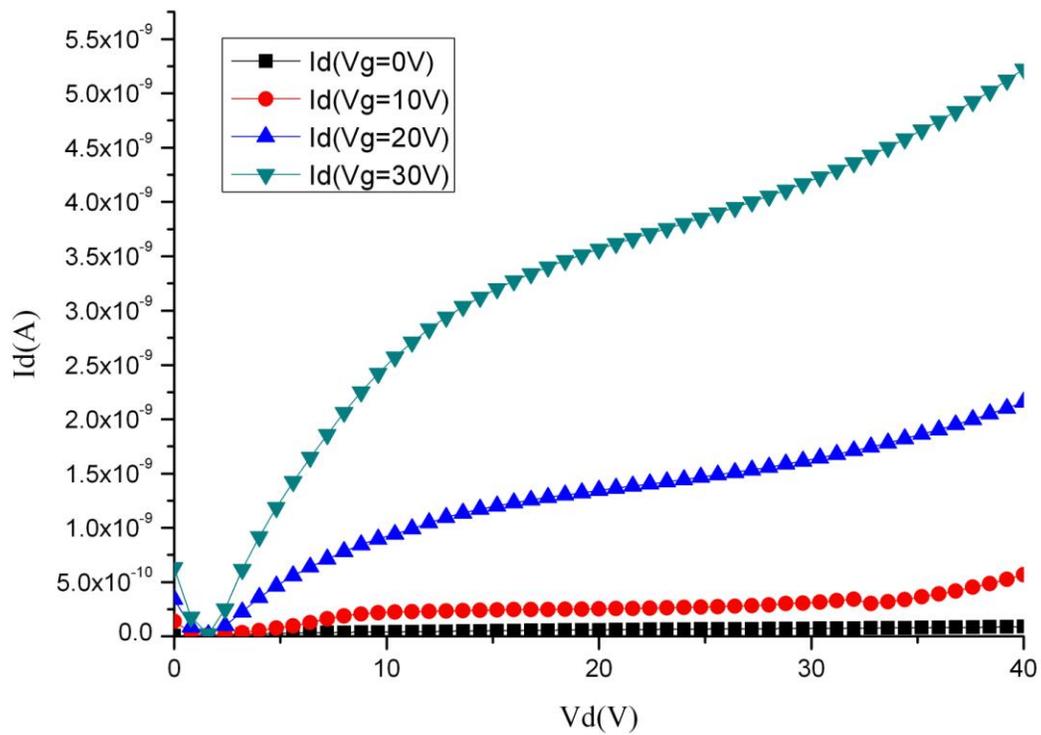


圖 3-18：500°C 退火後 ZnO TFT 元件  $I_d$ - $V_d$  圖

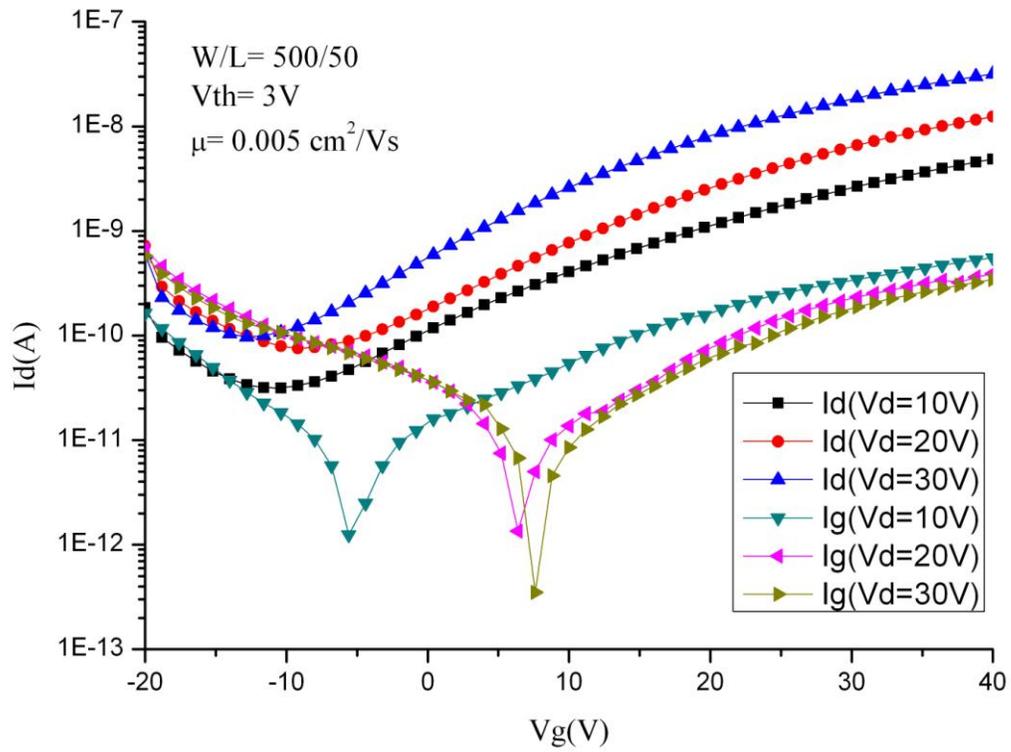


圖 3-19：500°C 退火後 ZnO TFT 元件  $I_d$ - $V_g$  圖

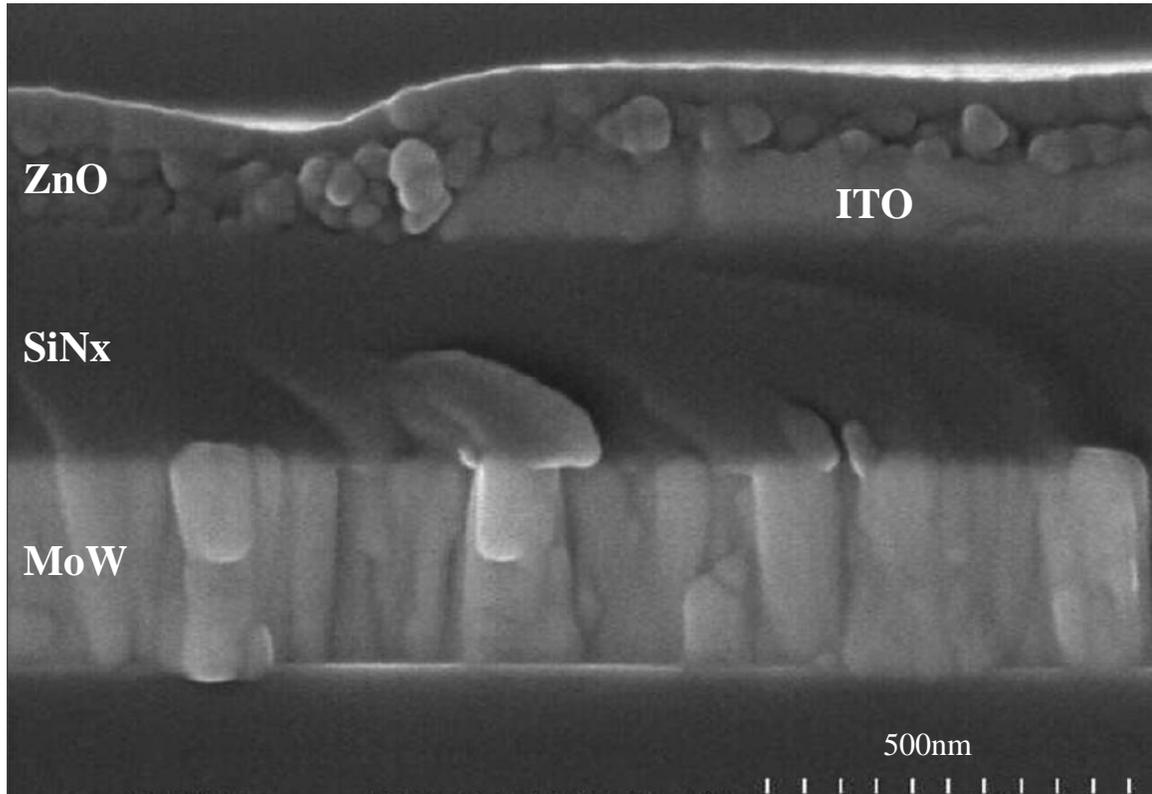


圖3-20：500°C退火後ZnO TFT元件結構SEM圖

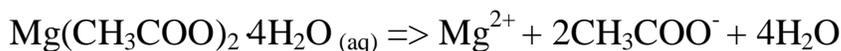
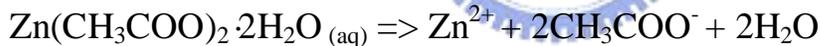
## 第四章、水溶液法製備 $Zn_{1-x}Mg_xO$ 薄膜

依前面章節所做的實驗來看，利用本實驗水溶液方法確實可成長ZnO薄膜，因此本章節主要是討論在ZnO薄膜中摻雜Mg元素，觀察本實驗方法是否可將Mg元素摻雜進入ZnO薄膜，並分析薄膜特性，了解Mg元素的摻雜對ZnO薄膜的影響，以下為本實驗的實驗流程與分析結果。

### 4-1、實驗流程與步驟

本實驗流程如圖4-2所示，主要與第三章相同，不同之處在摻雜鎂元素於氧化鋅薄膜中，探討鎂元素在氧化鋅薄膜中光電相關特性的影響。

本實驗的實驗步驟：首先，在50ml去離子水中加入適量的醋酸鋅 $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ 與 $Mg(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ (Aldrich, 99.999%)使其形成0.5M的 $Zn_{1-x}Mg_xO$  ( $0.1 \leq x \leq 0.5$ )金屬鹽水溶液，其溶解的化學方程式如下所示：



待醋酸鋅與醋酸鎂完全溶解後，再將0.2ml的非離子型複合界面活性劑 (polyethylene glycol trimethylnonyl ether, 97%)加入水溶液中，而比ZnO水溶液多0.1ml的界面活性劑，推測是因為 $Mg(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ 的加入水中形成的 $Mg^{2+}$ 離子會與 $Zn(OH_2)_6^{2+}$ 水合離子或 $Zn^{2+}$ 離子競爭與界面活性劑結合的位置，如圖4-1-2所示，故需增加界面活性劑的量，來與 $Mg^{2+}$ 、 $Zn(OH_2)_6^{2+}$ 水合離子或 $Zn^{2+}$ 離子充分結合；以磁石均勻攪拌混合5分鐘後，即可得到透明澄清的氧化鋅摻雜鎂元素水溶液，如圖4-1-1所示，然後取適量在每分鐘350轉的轉速下旋

轉塗佈在 $5 \times 5 \text{ cm}^2$ 玻璃基板上，不過 $x=0.5$ 條件下無法塗佈成膜，故只有 $0.1 \leq x \leq 0.4$ 的分析資料；在溫度 $80^\circ\text{C}$ 的hot plate上pre-baking 10min後，由於避免有前述波浪皺摺的情形產生，故只做在oven  $500^\circ\text{C}$ 的溫度下通空氣退火1hr，即可得到透明且連續的氧化鋅摻雜鎂薄膜；而本薄膜的特性也利用X-ray diffraction (XRD) 來分析薄膜晶相；掃描式電子顯微鏡--scanning electron microsc -copy (SEM)分析薄膜的微結構；X光能量分佈光譜--X-ray energy dispersive spectrum (EDS) 來分析薄膜的組成；四點探針方式量測薄膜電阻係數和紫外光—可見光吸收光譜分析(UV-visible spectrum analysis)量測薄膜穿透率等。

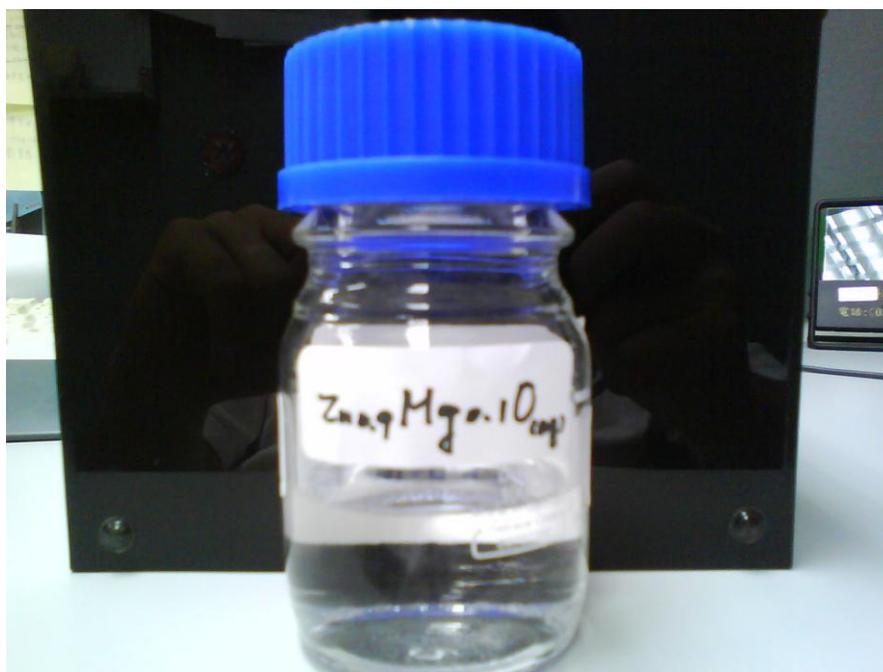


圖 4-1-1： $\text{Zn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}$  均勻混合後水溶液樣品圖

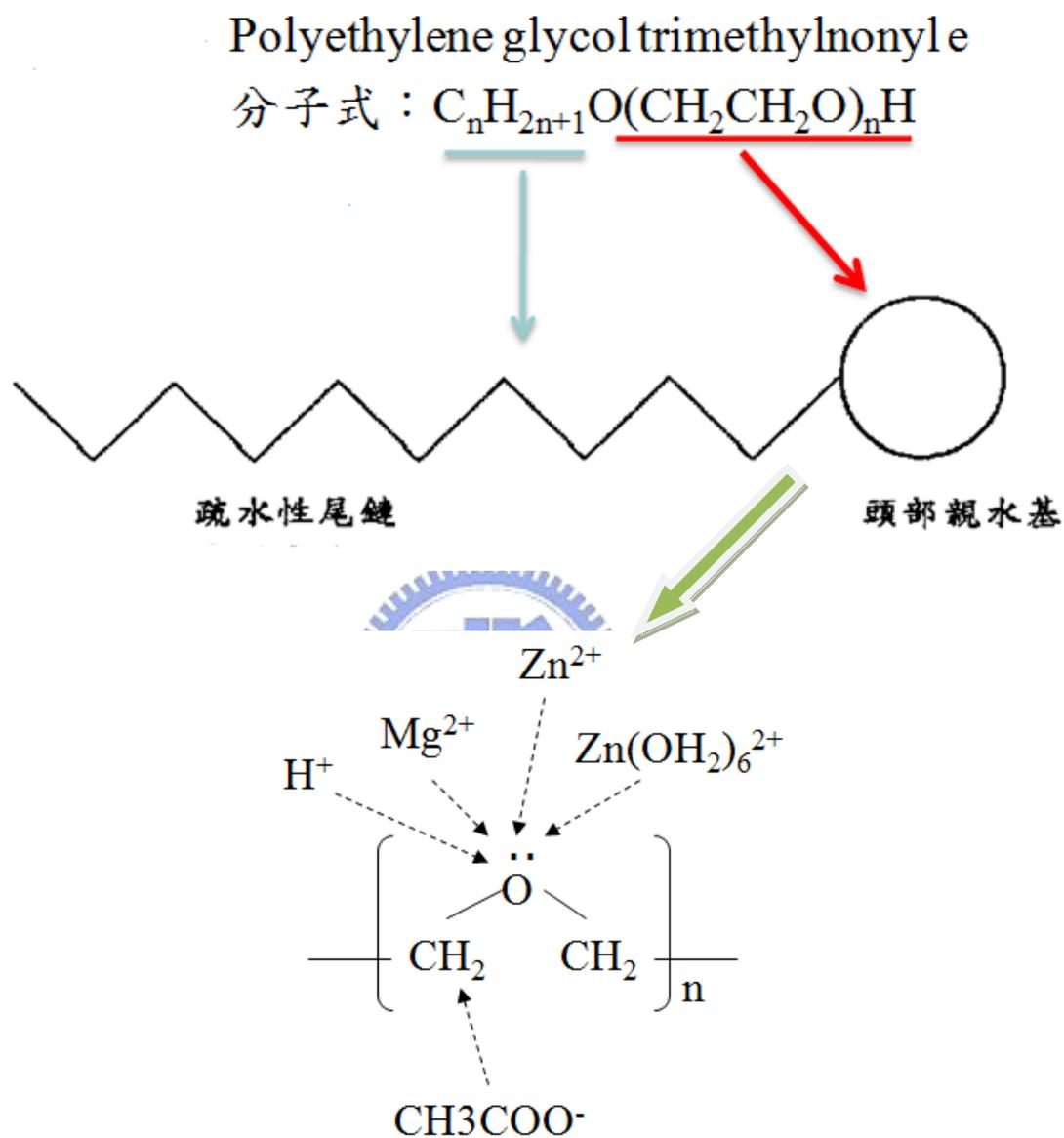


圖 4-1-2： $Zn_{0.9}Mg_{0.1}O$  水溶液離子與界面活性劑分子作用示意圖

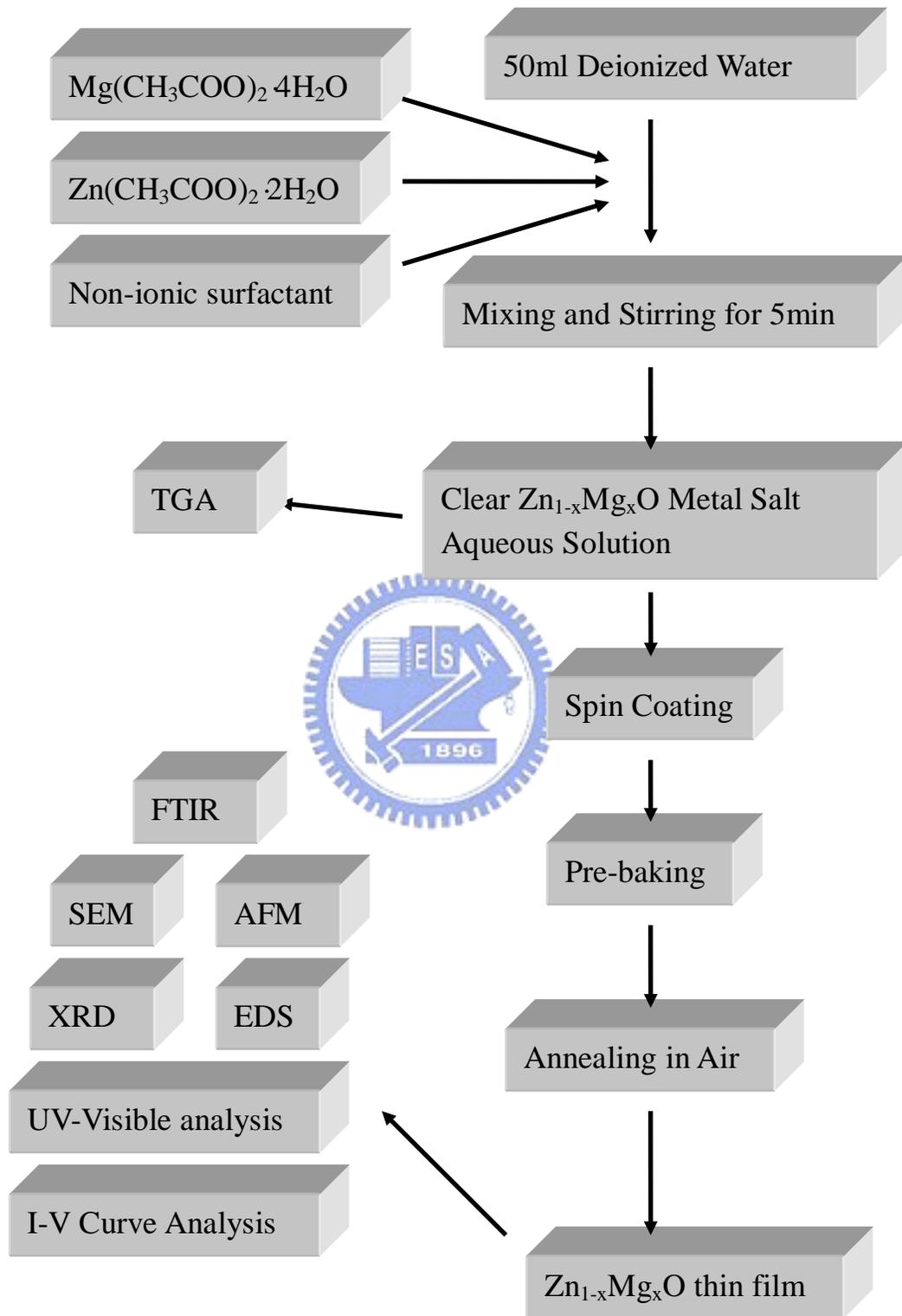


圖 4-2： $Zn_{1-x}Mg_xO$  薄膜製作流程圖

## 4-2、氧化鋅摻雜鎂元素水溶液熱重分析(TGA)

本氧化鋅摻雜鎂元素水溶液的TGA方法如前，分析結果如圖4-3所示，整體而言在100~275°C此階段的重量損失是因為水分的蒸發與醋酸鋅、醋酸鎂的醋酸鍵裂解揮發，但 $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的添加似乎會促進醋酸鍵裂解揮發，原因應是 $\text{Mg}^{2+}$ 離子與界面活性劑中的氧原子結合能量(363.2 kJ/mol)較 $\text{Zn}^{2+}$ 離子與氧原子結合能量高(<270kJ/mol)[90]，且 $\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 水合離子的體積較大，不易與界面活性劑中的氧原子結合，故 $\text{Mg}^{2+}$ 離子較易與界面活性劑中的氧原子結合，當 $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 加入越多時，由於 $\text{Mg}^{2+}$ 離子與界面活性劑分子結合的量會比較多，所以其醋酸根形成的速率會大於 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 在水中形成醋酸根的速率，因此Mg的摻雜量越多，醋酸根形成的量越多，藉由熱裂解揮發損失的重量也就越大；而280~380°C此階段的重量損失則為剩餘醋酸鍵的裂解揮發與界面活性劑的裂解揮發所造成，其中因為 $\text{Mg}^{2+}$ 離子與界面活性劑結合的能量較 $\text{Zn}^{2+}$ 離子高，故Mg的摻雜量越多，界面活性劑的裂解溫度會逐漸提高，不過仍是400°C後整體重量便不再改變；另外，圖中熱裂解曲線剩餘的重量百分比差異應是TGA分析時溶液取樣量有誤差所造成的，不過從資料中可看出摻雜Mg的ZnO溶液與純ZnO溶液有類似的裂解情形，因此所需要的退火溫度也相似。

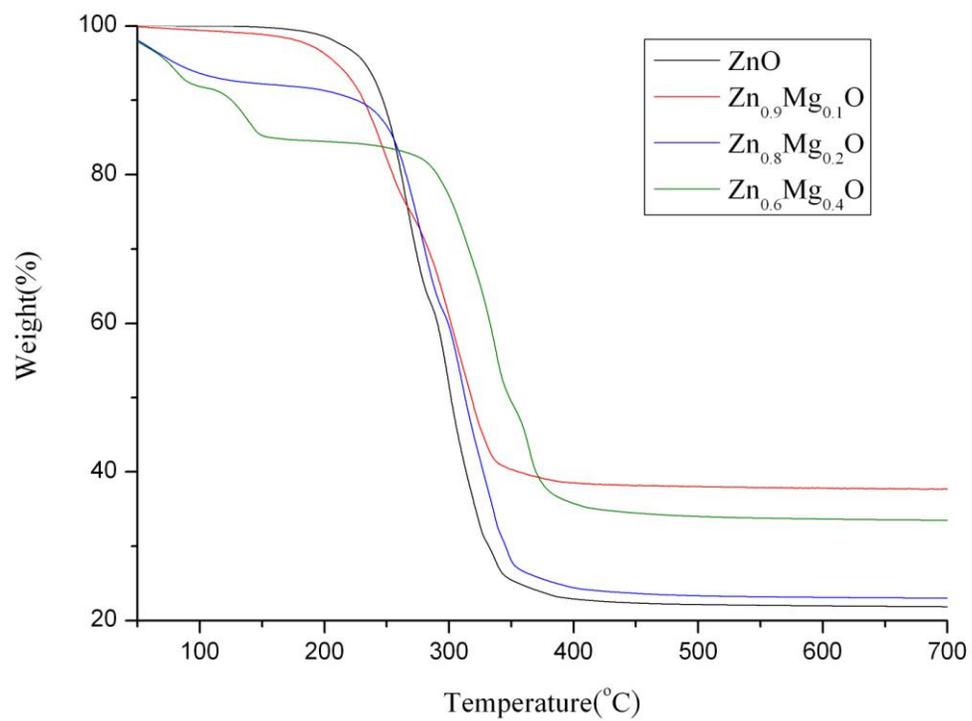


圖 4-3 :  $Zn_{1-x}Mg_xO$  摻雜鎂水溶液材料的 TGA 圖

### 4-3、薄膜表面型態觀察與電阻率分析

本 $Zn_{1-x}Mg_xO$  ( $0.1 \leq x \leq 0.4$ )薄膜經 $500^\circ\text{C}$ 退火後，SEM分析薄膜的表面型態如圖4-4到圖4-9所示，皆為連續薄膜，厚度約在 $95\sim 135\text{ nm}$ ，且與 $500^\circ\text{C}$ 退火的ZnO薄膜比較， $500^\circ\text{C}$ 退火後的 $Zn_{1-x}Mg_xO$ 薄膜似有較緻密的趨勢；以四點探針的方式來量測 $Zn_{1-x}Mg_xO$ 薄膜的電阻係數，從 $Zn_{0.9}Mg_{0.1}O$ 、 $Zn_{0.8}Mg_{0.2}O$ 與 $Zn_{0.6}Mg_{0.4}O$ 其值分別為 $3.40 \times 10^6 \Omega\text{-cm}$ 、 $7.01 \times 10^6 \Omega\text{-cm}$ 、 $1.19 \times 10^7 \Omega\text{-cm}$ ，電阻係數會隨Mg摻雜量增加而變大，不過整體 $Zn_{1-x}Mg_xO$ 薄膜還是屬於較鬆散的薄膜結構。

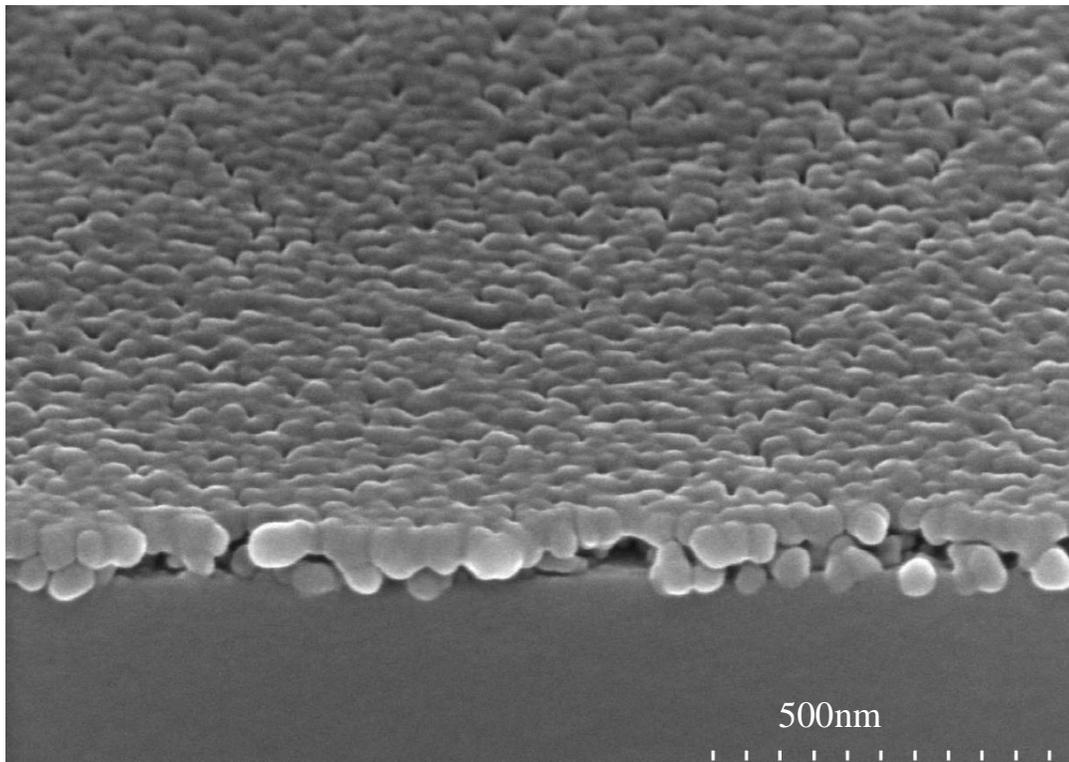


圖 4-4： $500^\circ\text{C}$ 退火後  $Zn_{0.9}Mg_{0.1}O$  薄膜的表面型態圖--Tilt View

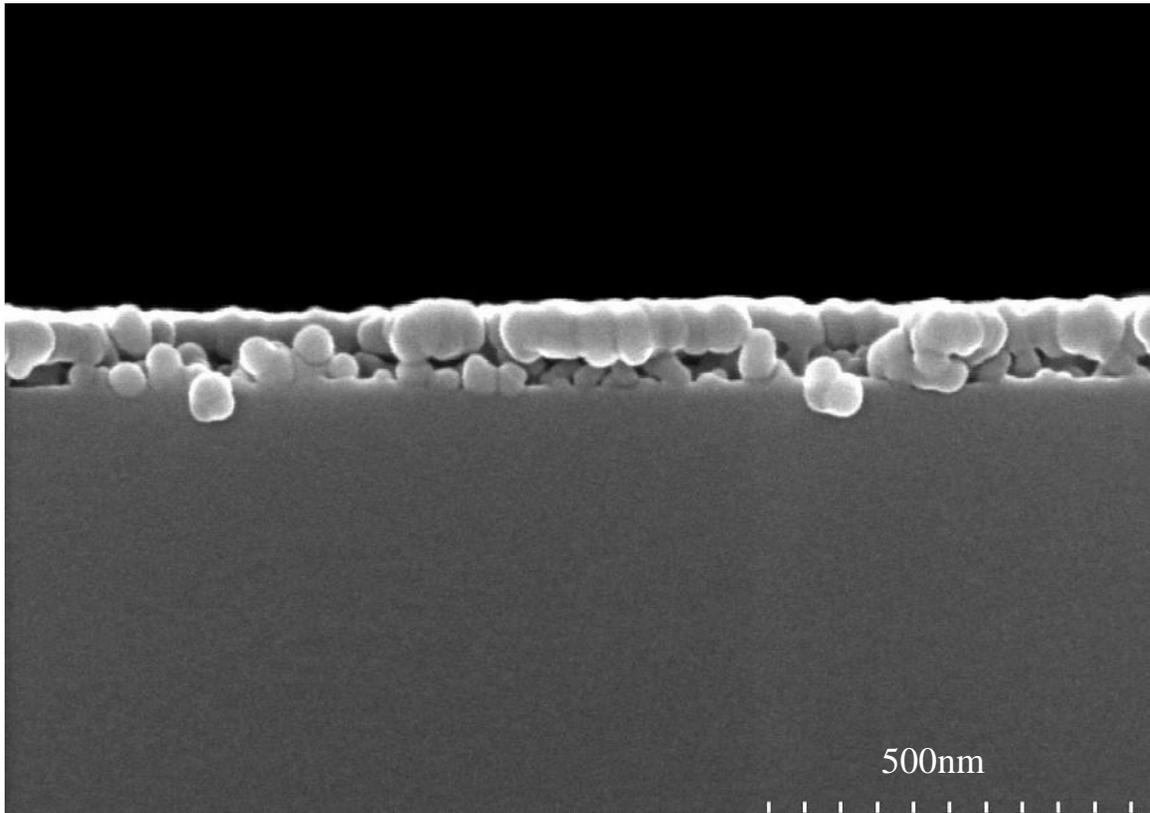


圖 4-5：500°C 退火後  $\text{Zn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}$  薄膜的表面型態圖--

Cross-section View

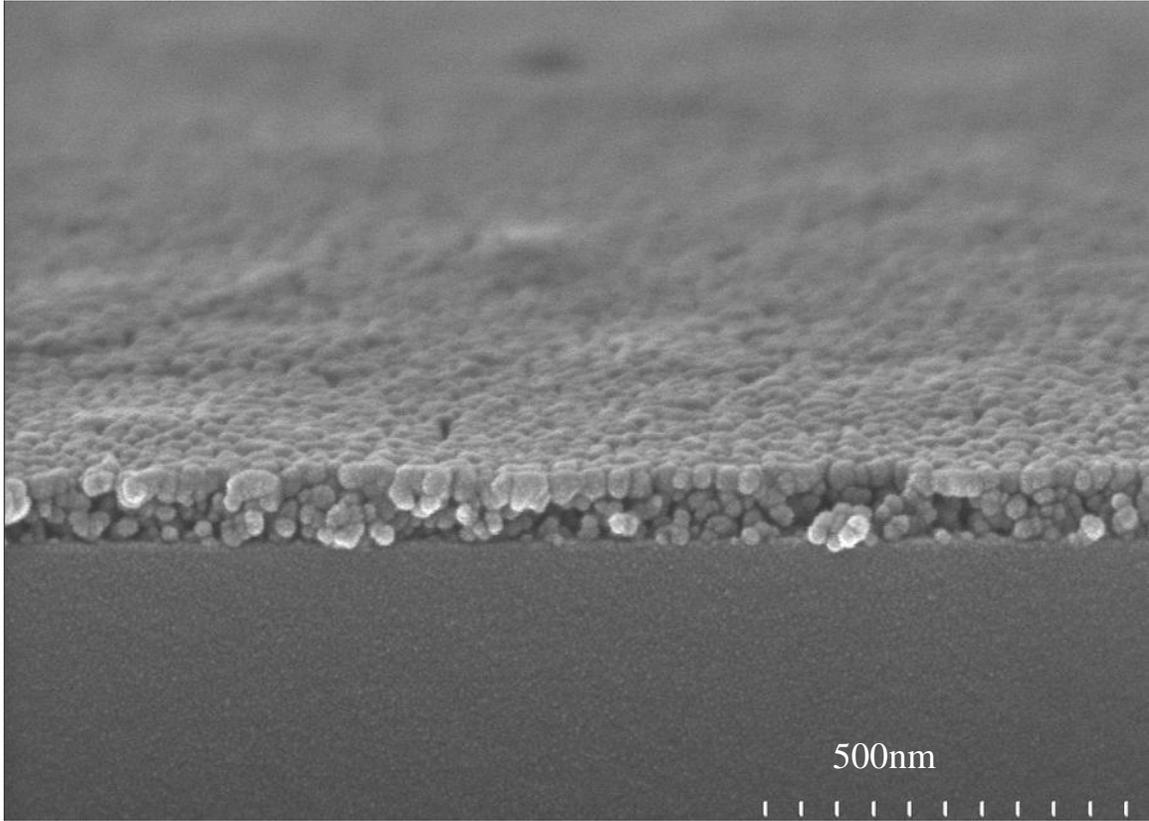


圖 4-6：500°C 退火後  $Zn_{0.8}Mg_{0.2}O$  薄膜的表面型態圖--Tilt View

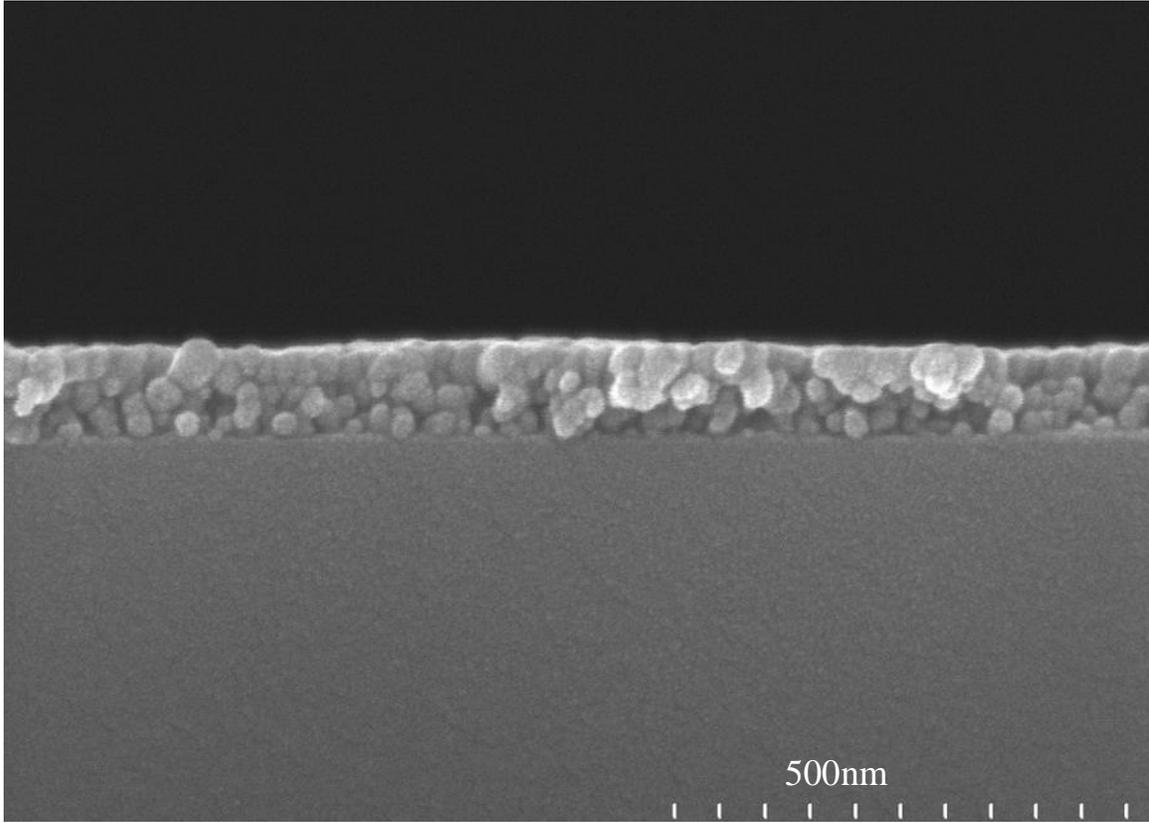


圖 4-7：500°C 退火後  $\text{Zn}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}$  薄膜的表面型態圖--

Cross-section View

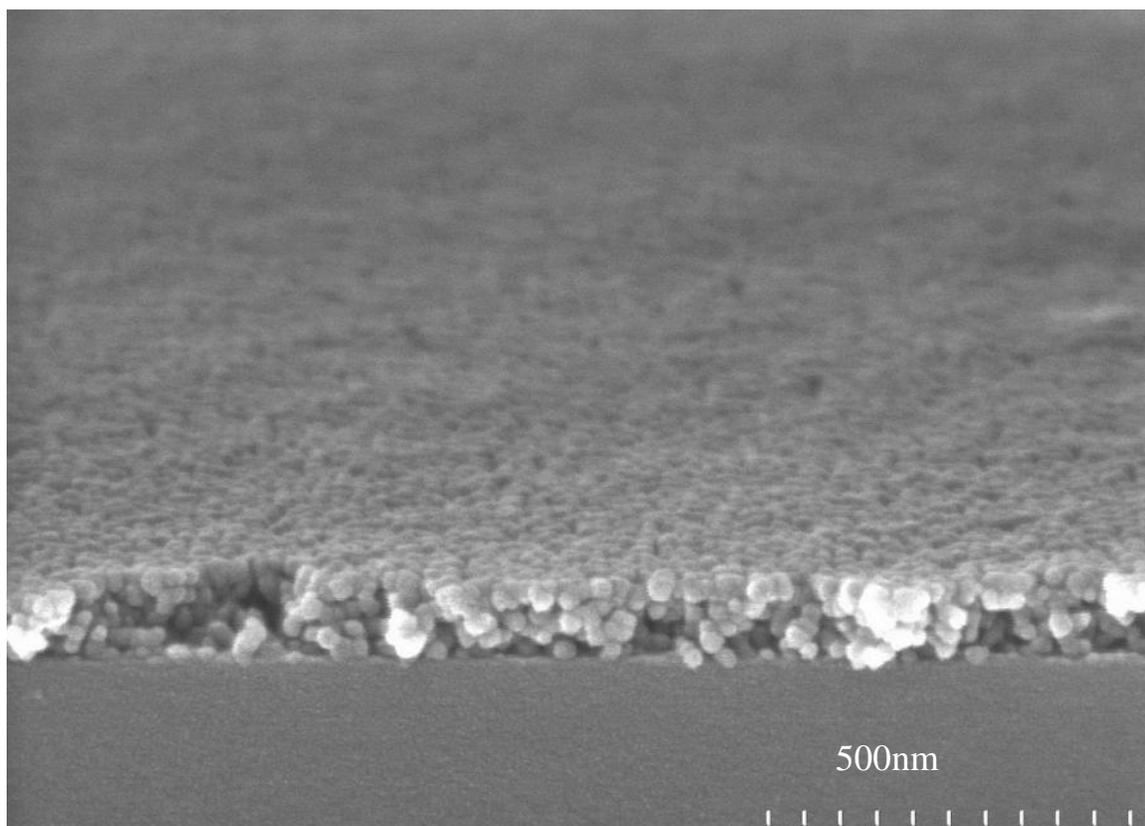


圖 4-8：500°C 退火後  $\text{Zn}_{0.6}\text{Mg}_{0.4}\text{O}$  薄膜的表面型態圖--Tilt View

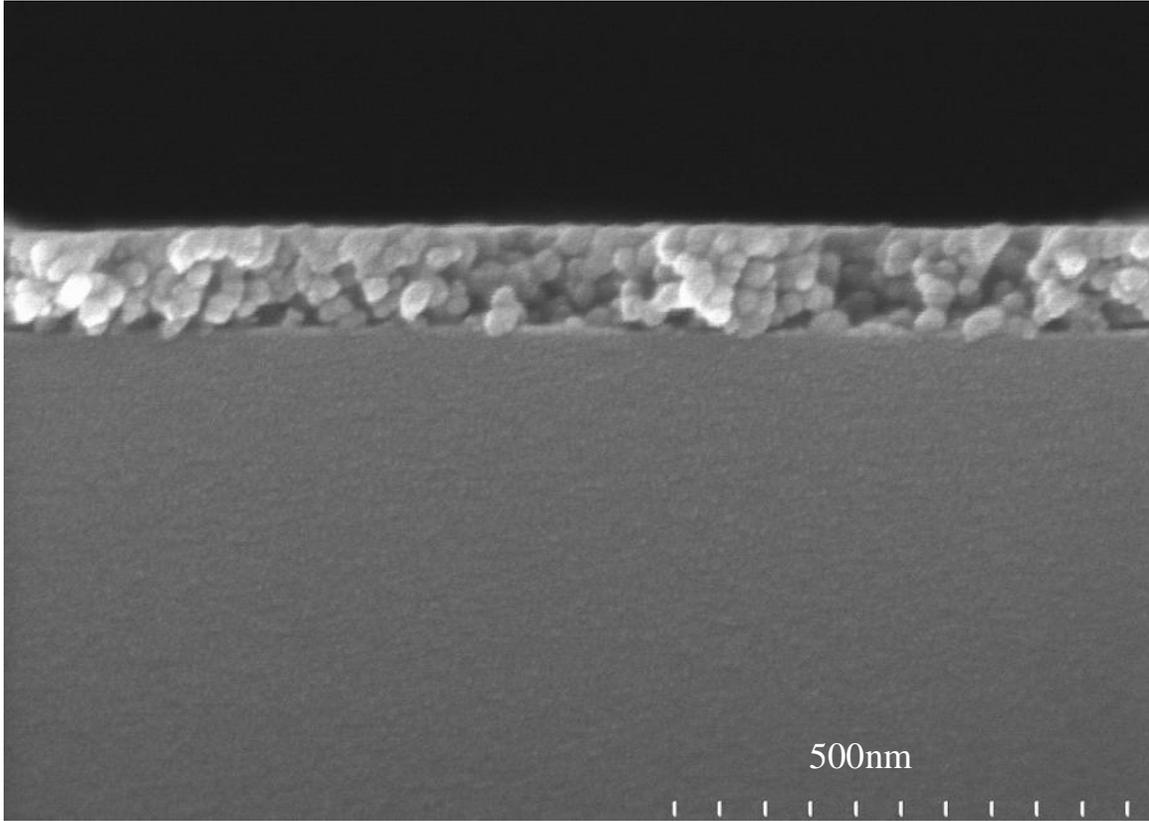
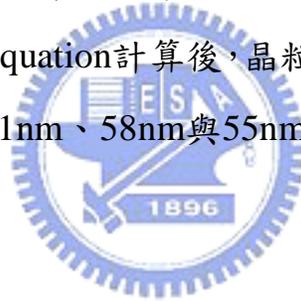


圖 4-9：500°C 退火後  $\text{Zn}_{0.6}\text{Mg}_{0.4}\text{O}$  薄膜的表面型態圖--

Cross-section View

## 4-4、薄膜晶體結構分析

圖4-10為 $Zn_{1-x}Mg_xO$ 薄膜在 $500^\circ C$ 退火後之XRD圖型；所量測晶相與ZnO晶相的比較結果，由結果得知本 $Zn_{1-x}Mg_xO$ 薄膜雖然Mg摻雜量已到40%，但分析資料中卻沒有MgO的晶相，只有ZnO結晶的訊號出現，故推測以本實驗方法在ZnO薄膜非平衡相中可摻雜Mg的量至少可以到40%；而晶格常數由Bragg's Law計算後，c軸的長度由 $Zn_{0.9}Mg_{0.1}O$ 、 $Zn_{0.8}Mg_{0.2}O$ 與 $Zn_{0.6}Mg_{0.4}O$ 其值依序為0.518nm、0.517nm與0.515nm，而a軸的長度依序為0.324nm、0.325nm與0.326nm，此結果的變化趨勢與第二章資料中Ohtomo [43]等人研究結果相近；另外，當Mg的摻雜量到50%時，因為無法以旋轉塗佈成膜，故並沒有摻雜Mg到50%的資料。經Scherrer equation計算後，晶粒大小，從 $Zn_{0.9}Mg_{0.1}O$ 、 $Zn_{0.8}Mg_{0.2}O$ 與 $Zn_{0.6}Mg_{0.4}O$ 其值依序為61nm、58nm與55nm。



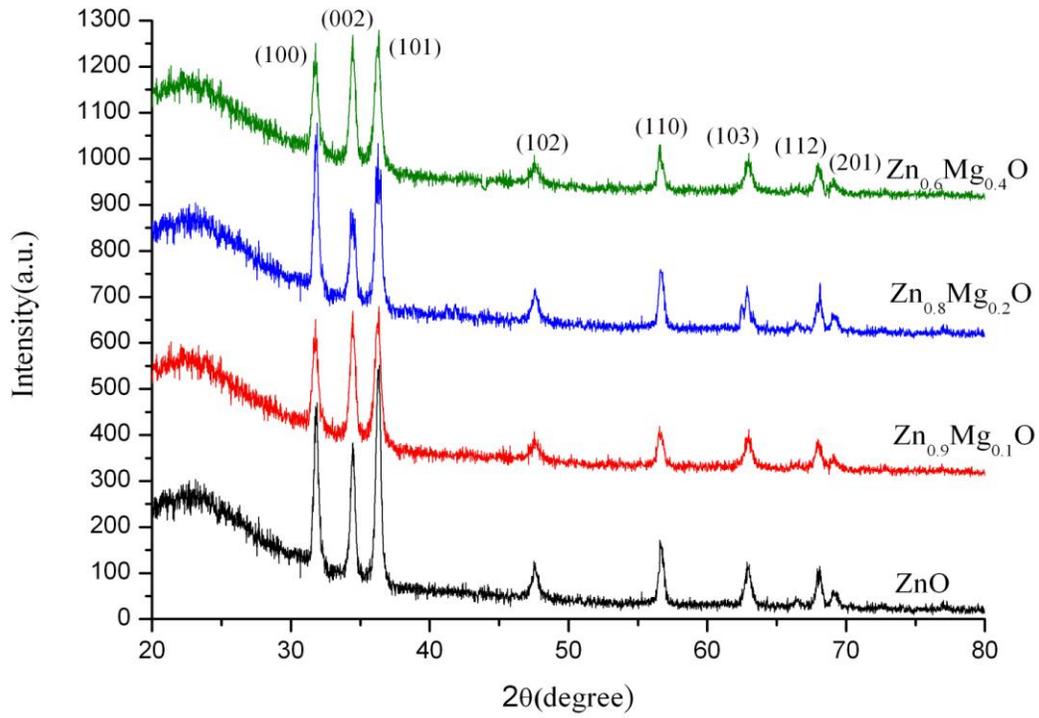


圖 4-10：500°C 退火後  $Zn_{1-x}Mg_xO$  薄膜的 XRD 圖

## 4-5、薄膜表面粗糙度分析

圖4-11的結果為 $Zn_{0.9}Mg_{0.1}O$ 薄膜在 $500^{\circ}C$ 退火後經AFM分析的表面形態，雖然 $Zn_{0.9}Mg_{0.1}O$ 薄膜仍是連續薄膜，與SEM結果相符，然而其rms為 $17.6nm$ ，遠比 $ZnO$ 膜粗糙；推測其他Mg摻雜量的 $ZnMgO$ 薄膜也是類似。

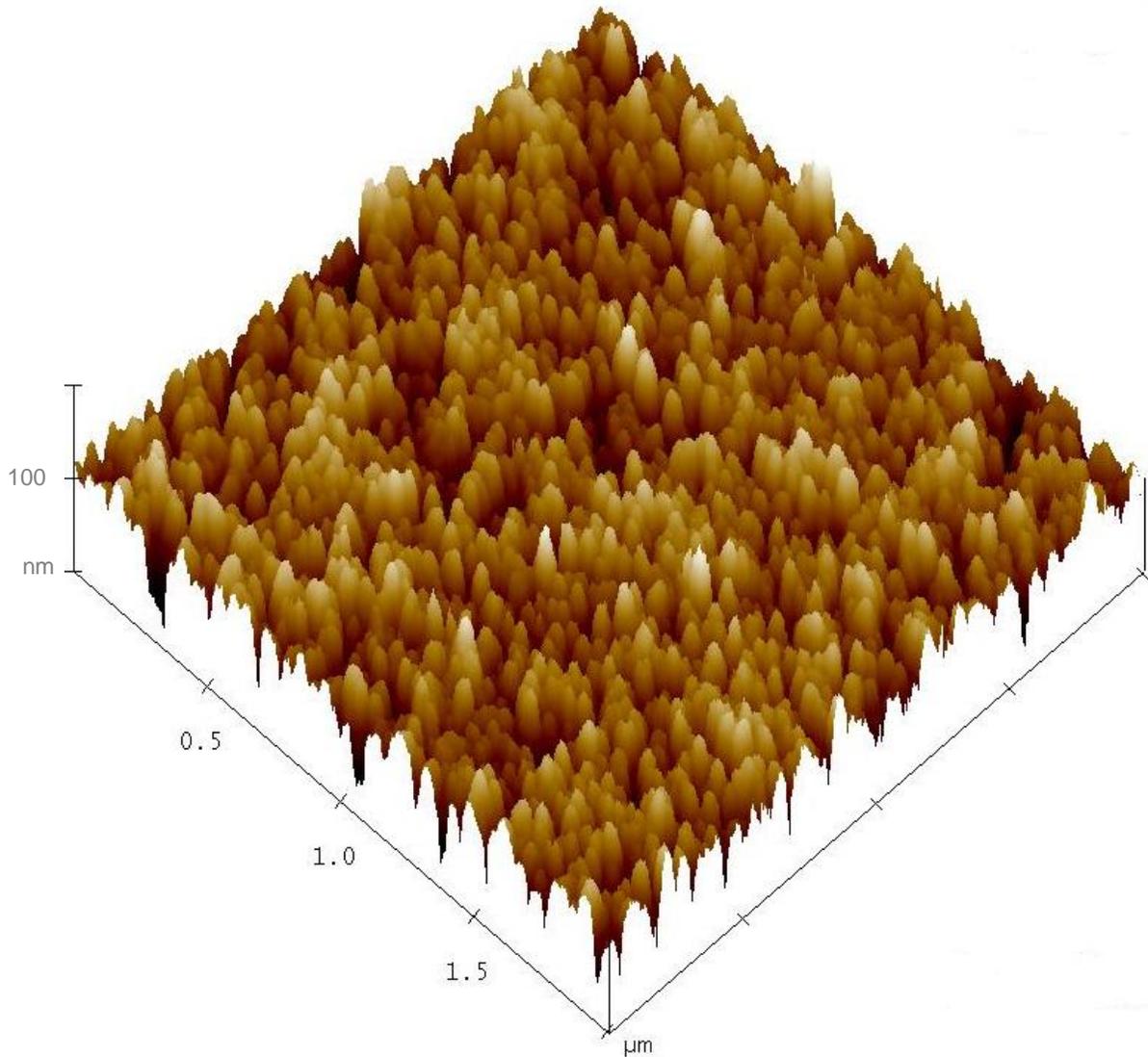


圖 4-11： $500^{\circ}C$ 退火後  $Zn_{0.9}Mg_{0.1}O$  薄膜的 AFM 圖--Tilt View

## 4-6、薄膜光穿透率分析

圖4-12為本實驗 $Zn_{1-x}Mg_xO$ 薄膜的UV-Visible光譜分析圖，由圖中可看出Mg的摻雜會增加ZnO薄膜的透光率，使 $Zn_{1-x}Mg_xO$ 薄膜穿透率在光波長400~800nm範圍內可大於90%，高於ZnO薄膜；另外，依式3.1與第二章ZnO光能隙計算的關係換算 $Zn_{1-x}Mg_xO$ 薄膜資料後，可得 $Zn_{1-x}Mg_xO$ 薄膜的光能隙關係圖，如圖4-13所示。由圖4-13可知當Mg的摻雜量增加時，會提高 $Zn_{1-x}Mg_xO$ 薄膜的光能隙，是因為MgO的能隙較高約7.6eV [65]，故Mg摻雜量越多， $Zn_{1-x}Mg_xO$ 薄膜的光能隙越高，由 $Zn_{0.9}Mg_{0.1}O$ 、 $Zn_{0.8}Mg_{0.2}O$ 與 $Zn_{0.6}Mg_{0.4}O$ 其值分別為3.31eV、3.6eV與3.81eV左右，此結果雖與第二章資料中Ohtomo[43]的研究結果有些微差距，但變化趨勢相似，如文獻中當Mg的摻雜量在33%時，其光能隙為3.87eV，因此本實驗Mg的摻雜量在40%時，光能隙為3.81eV，推測屬合理之數值，在誤差範圍內。



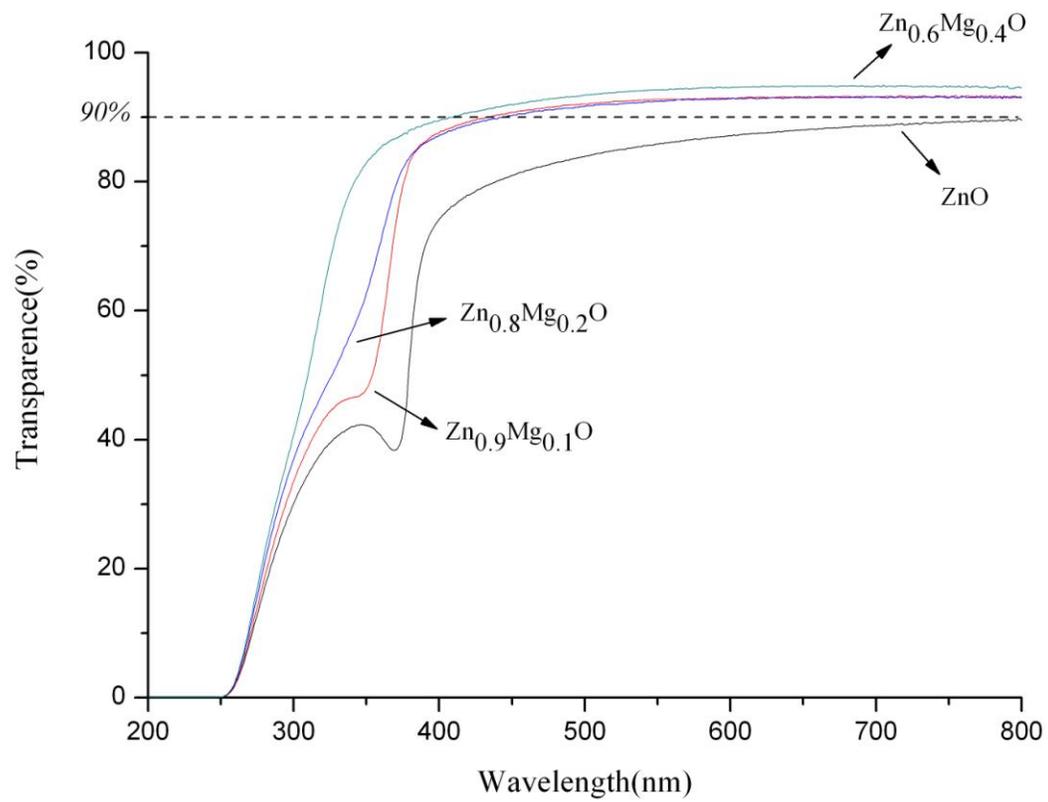


圖 4-12：500°C 退火後  $Zn_{1-x}Mg_xO$  薄膜的穿透率圖

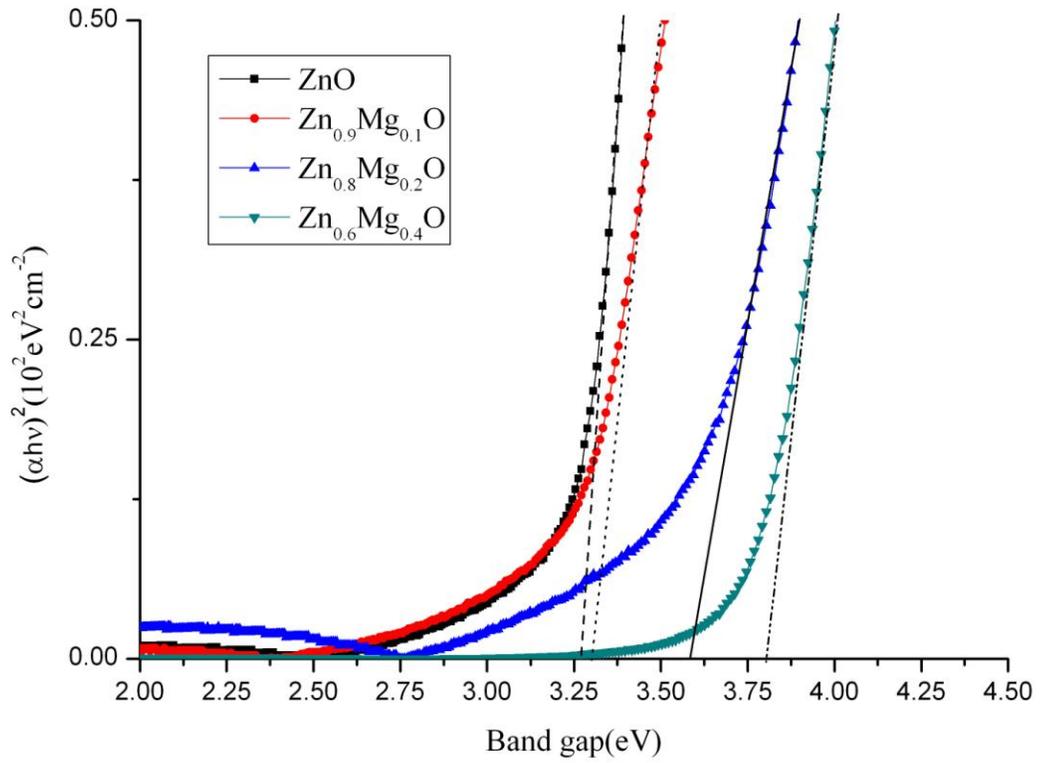


圖 4-13：500°C 退火後  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$  薄膜的光能隙圖

## 4-7、薄膜組成分析

因為需要知道本實驗方法控制薄膜組成的能力如何，因此我們對  $\text{Zn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}$  與  $\text{Zn}_{0.6}\text{Mg}_{0.4}\text{O}$  薄膜在穿透式電子顯微鏡下以 Cross-section 的方式做 X 光能量分佈光譜分析(EDS)與結構分析，分析結果如圖 4-14-1 與 4-14-2 所示，由圖中可看到除了 C、Si、Cu 為背景值外，將分析資料中的 Zn 與 Mg 比例經換算後為  $\text{Zn}_{0.91}\text{Mg}_{0.09}\text{O}$  與  $\text{Zn}_{0.63}\text{Mg}_{0.37}\text{O}$ ，與原始的比例  $\text{Zn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}$  和  $\text{Zn}_{0.6}\text{Mg}_{0.4}\text{O}$  相當接近，因此也驗證本實驗方法薄膜組成，可由原溶液之比例來調配，較易控制。

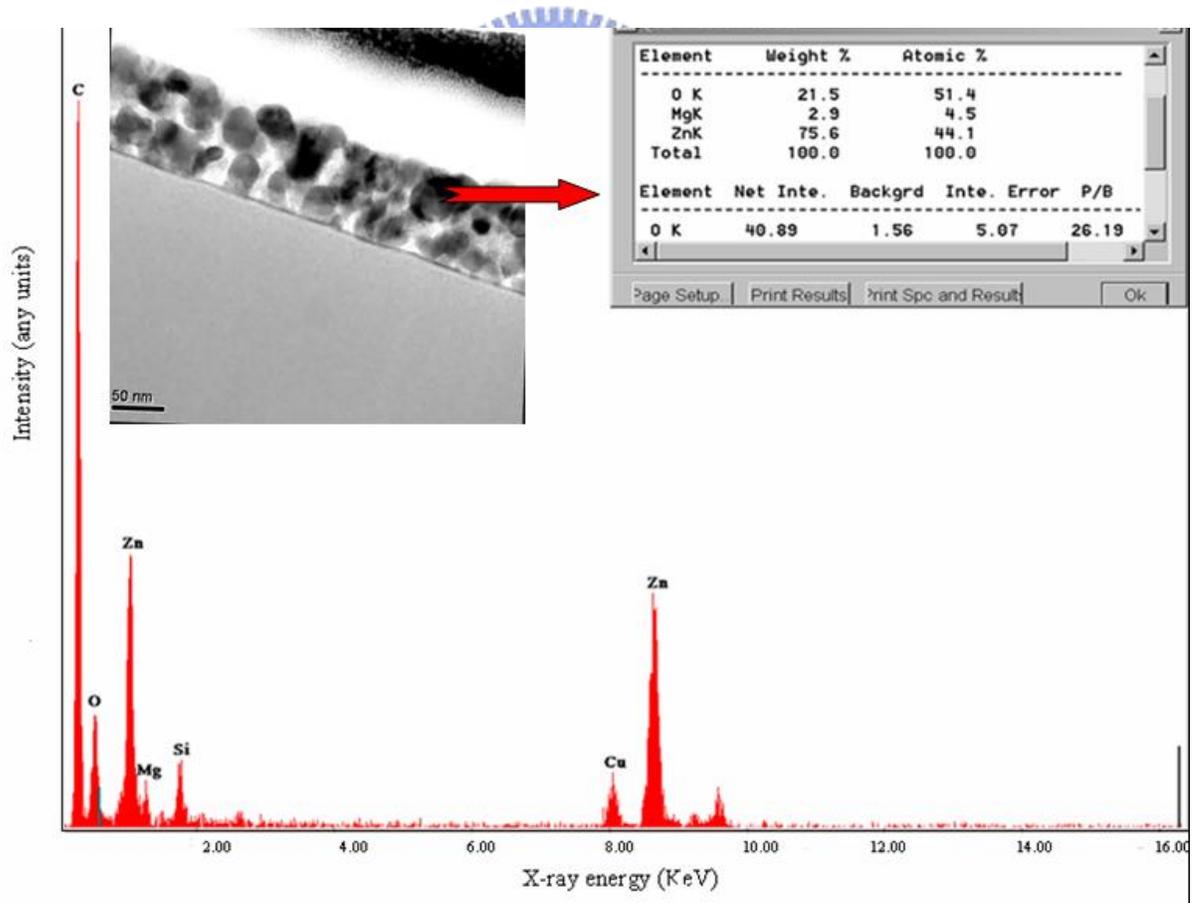


圖 4-14-1：500°C 退火後  $\text{Zn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}$  薄膜的組成分析圖

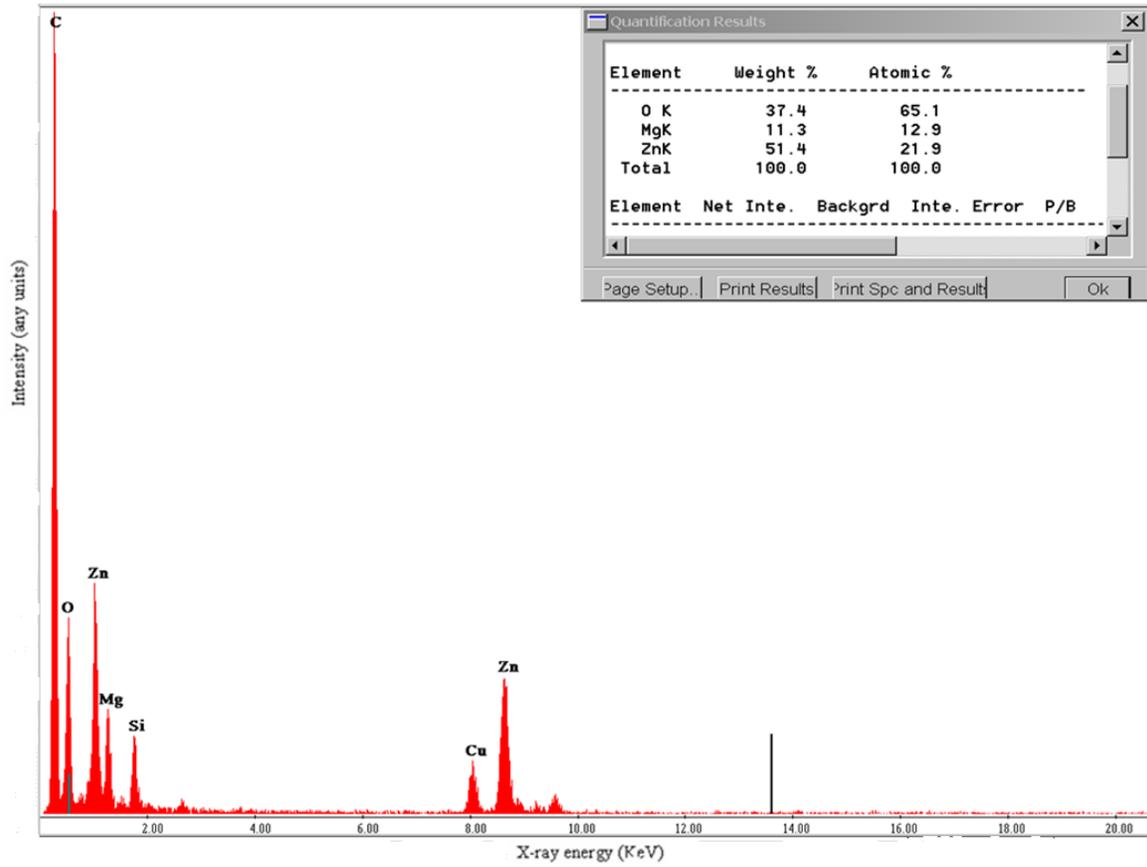


圖4-14-2：500°C退火後 $Zn_{0.6}Mg_{0.4}O$ 薄膜的組成分析圖

## 4-8、傅立葉紅外光光譜分析(FTIR)

因為 $\text{Zn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}$ 薄膜的電阻係數較低，而其餘薄膜的電阻係數已經偏向絕緣體，故將以 $\text{Zn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}$ 薄膜做成TFT元件，也因此只利用FTIR來分析 $\text{Zn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}$ 薄膜，看 $\text{Zn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}$ 薄膜在 $500^\circ\text{C}$ 的退火後是否還有有機物殘留。

FTIR的分析結果如圖4-15所示，由圖中可看到本實驗 $\text{Zn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}$ 薄膜在 $500^\circ\text{C}$ 的退火後，除了OH鍵外，仍有有機鍵殘留，包含 $-\text{CH}_2$ 鍵( $1512\text{cm}^{-1}$ )與 $-\text{CH}_3$ 鍵( $1411\text{cm}^{-1}$ )或 $-\text{CH}$ 鍵( $861\text{cm}^{-1}$ )；OH鍵的殘留，原因應該是水氣的吸附或界面活性劑中OH基殘留所造成的影響，而有機鍵殘留推測應該為界面活性劑的裂解不完全，因為本實驗添加的界面活性劑是高分子聚合的有機化合物，且在摻雜Mg元素進入ZnO的實驗中，界面活性劑添加量是純ZnO溶液添加量的兩倍，因此推測在 $500^\circ\text{C}$ 的退火後，仍有些許的有機物殘留在 $\text{Zn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}$ 薄膜中，不過由TGA分析可知退火溫度在 $400^\circ\text{C}$ 後重量損失不再有大角度的變化，故推測應是退火時間不夠久，使界面活性劑的裂解不夠完全而殘留一些有機物。

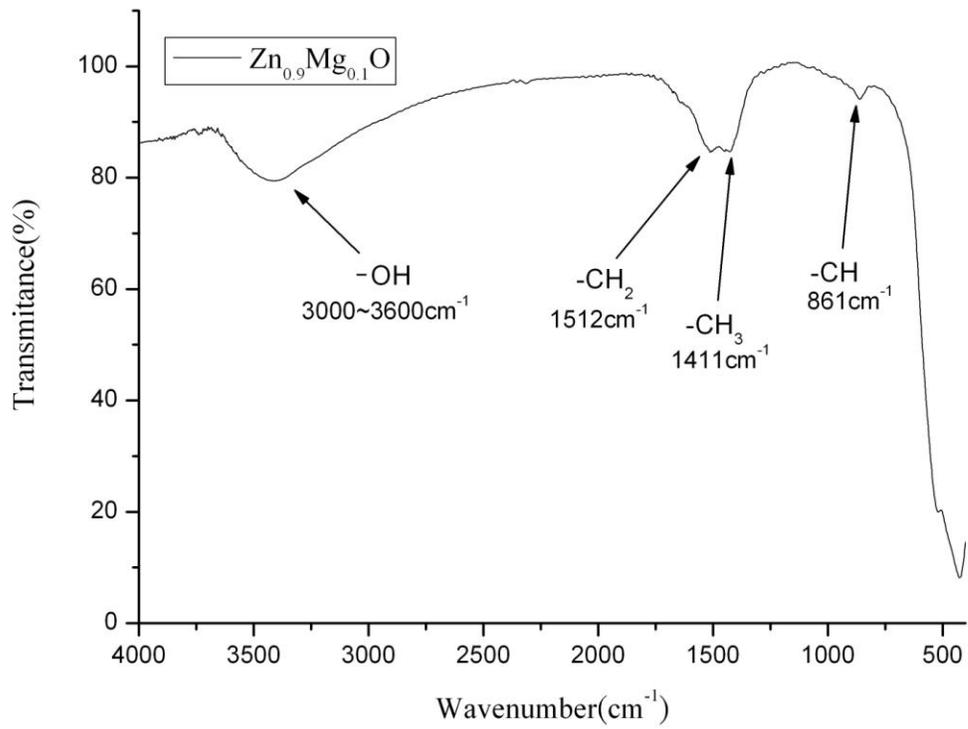


圖 4-15：500°C 退火後 Zn<sub>0.9</sub>Mg<sub>0.1</sub>O 薄膜的 FTIR 圖

## 4-9、薄膜電晶體電性量測分析

由於 $Zn_{1-x}Mg_xO$ 薄膜中只有 $Zn_{0.9}Mg_{0.1}O$ 薄膜的電阻係數較不靠近絕緣體，故本實驗只做 $Zn_{0.9}Mg_{0.1}O$  TFT元件，其製作流程如前所述，不同之處只有將ZnO薄膜換成 $Zn_{0.9}Mg_{0.1}O$ 薄膜當半導體層，再以前述的草酸在室溫蝕刻定義圖形，元件結構與各層厚度示意圖見圖4-16；利用HP 41-45B半導體元件特性量測儀器量測元件特性，所得到的特性圖如圖4-17、4-18所示；TFT元件的W/L為500/50，臨界電壓依據第二章方式求出的值約為15V ( $V_d=30V$ )，載子遷移率 $\mu$ 約為 $0.04 \text{ cm}^2/V\cdot\text{s}$ ，汲極電流約 $10^{-7}$ 安培， $I_{on/off}$ 約 $10^{2\sim3}$ 次方，漏電流 $I_g$ 約在 $10^{-10}$ 安培。

由元件電性圖來看，本 $Zn_{0.9}Mg_{0.1}O$  TFT元件的特性並不好，原因除了 $Zn_{0.9}Mg_{0.1}O$ 薄膜本身結構較鬆散且與源極、汲極與絕緣層的界面不好外，如圖4-19所示，FTIR分析指出的有機鍵殘留推測也會造成載子的散射而降低元件載子的傳輸效率，見圖4-15，導致閘極、源極與汲極在施加電壓後，載子會被捕捉在缺陷內或受到有機鍵干擾，使可移動載子的濃度變低，造成TFT開(On)電流與載子遷移率都不高，電流開關比( $I_{on/off}$ )只有 $10^{2\sim3}$ 次方，且半導體層無法形成完整的空乏區，使電流不能達到完全飽和，而影響元件電性。

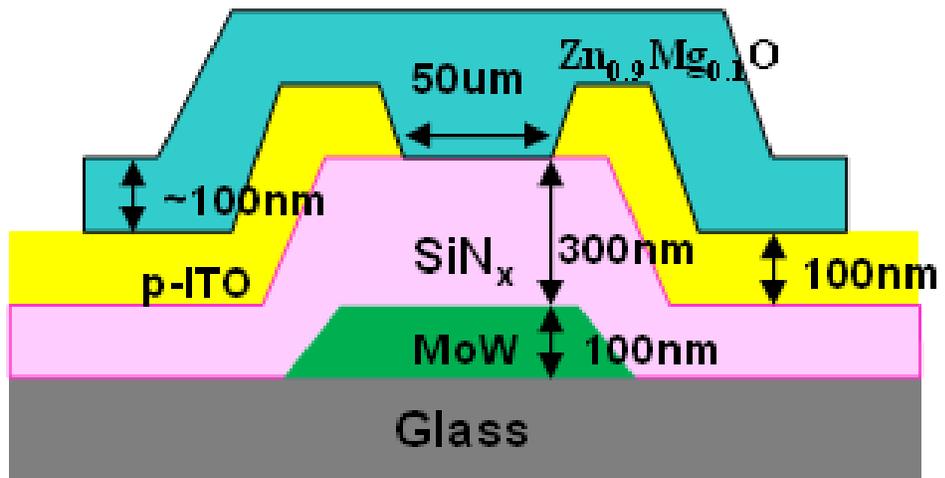


圖 4-16：500°C 退火後 Zn<sub>0.9</sub>Mg<sub>0.1</sub>O TFT 元件示意圖

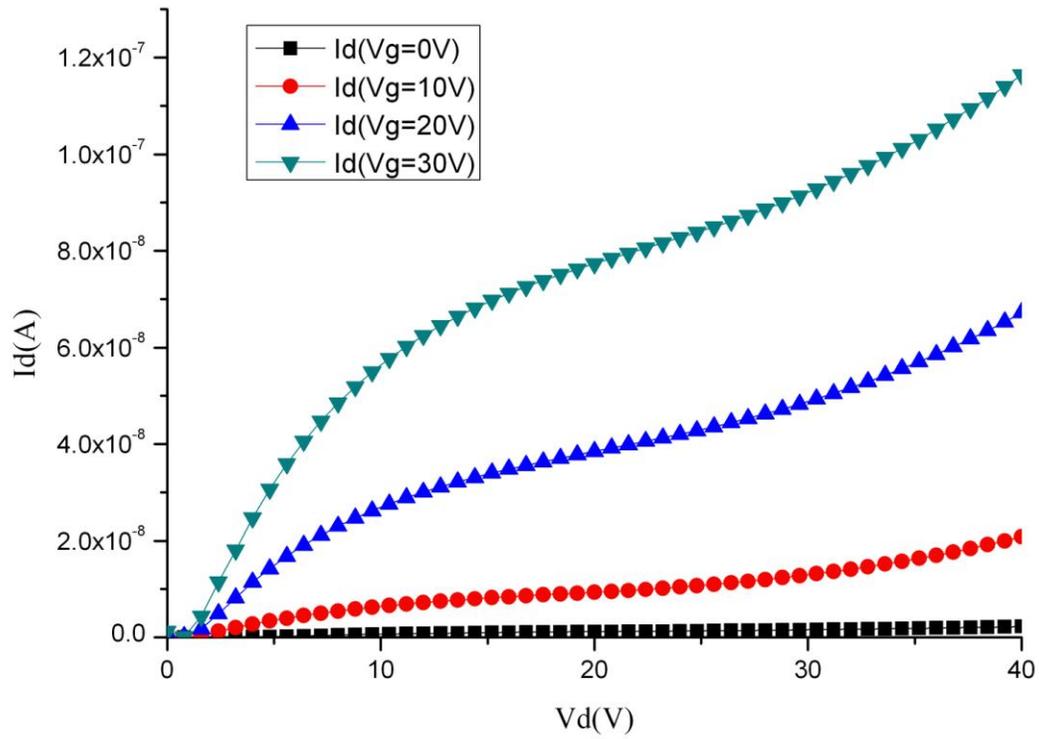


圖 4-17：500°C 退火後  $Zn_{0.9}Mg_{0.1}O$  TFT 元件  $I_d-V_d$  圖

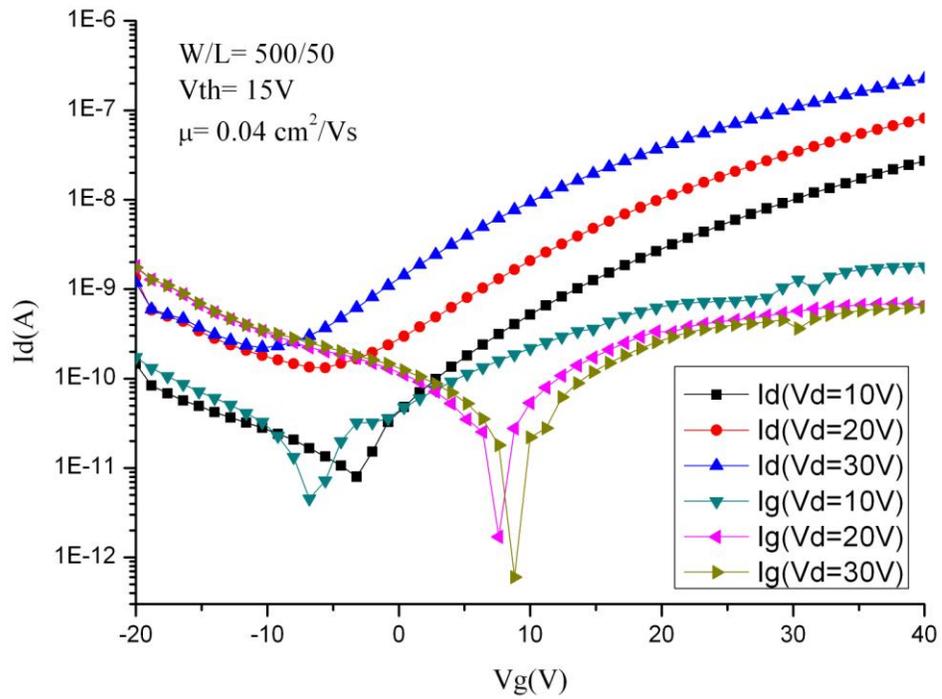


圖 4-18： 500°C 退火後  $Zn_{0.9}Mg_{0.1}O$  TFT 元件  $I_d$ - $V_g$  圖

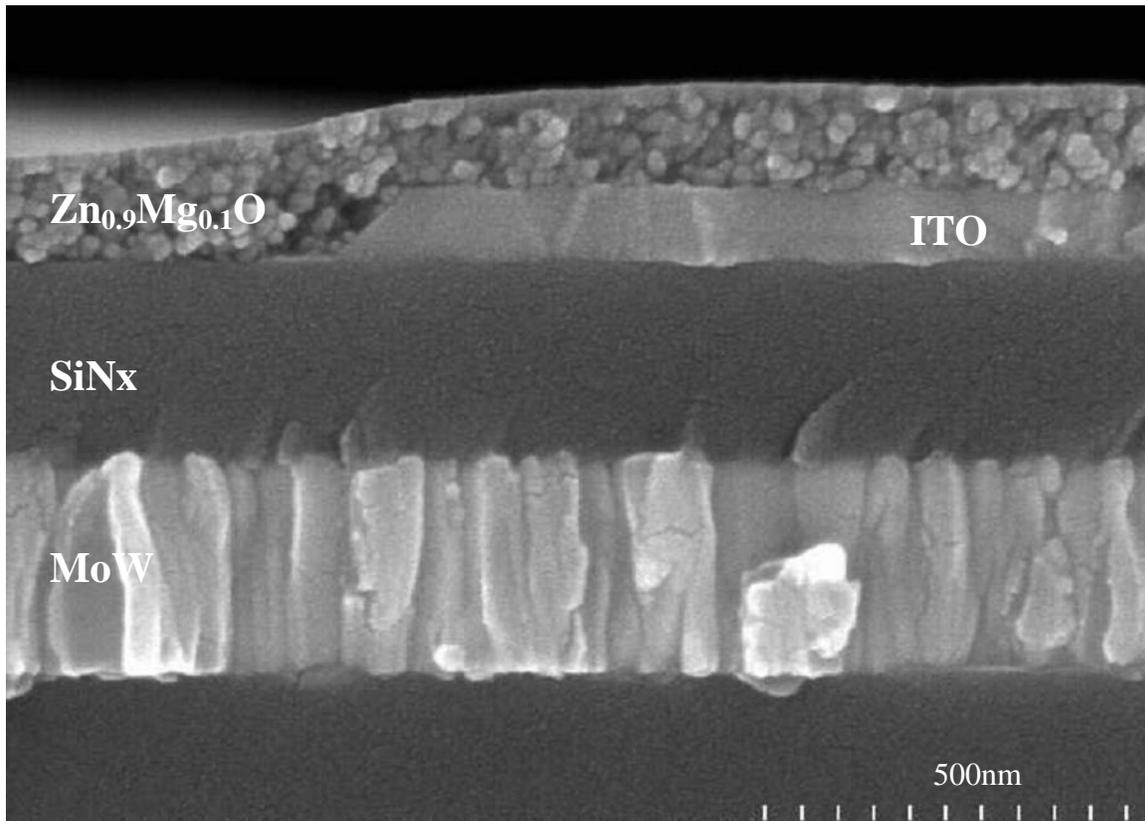


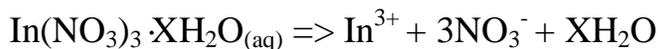
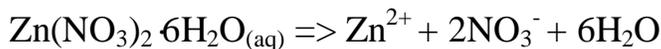
圖 4-19：500°C 退火後  $\text{Zn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}$  TFT 元件結構 SEM 圖

## 第五章、水溶液法製備ZnO：In薄膜

依前面章節所做的實驗來看，利用本實驗水溶液方法確實可摻雜Mg元素進入ZnO薄膜中，而目前文獻[46~47]報導In或In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>在ZnO薄膜(ZIO)中不改變ZnO晶體結構的最大添加量約在11~20%，不過ZIO薄膜有較好的薄膜特性的晶體結構為非晶狀態[23][76~80]，因此本章節在參考Choi [23]的研究後，希望藉由添加等量的In元素進入ZnO薄膜中，能得到非晶狀態的ZIO薄膜，並分析薄膜特性，了解In元素的摻雜對ZnO薄膜的影響，以下為本實驗的實驗流程與分析結果。

### 5-1、實驗流程與步驟

本實驗實驗流程如圖5-2所示，不過本實驗會使用硝酸鋅與硝酸銦水溶液系統主要是因為醋酸銦[In(CH<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>，99.99%]在水中溶解度不佳且與水中的醋酸鋅似乎會產生反應，形成乳白色的沉澱物，如圖5-1 (a)所示，故選擇硝酸鋅與硝酸銦系統；而實驗步驟如下：首先，在50ml去離子水中加入1：1的硝酸鋅Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (Aldrich,98%)與硝酸銦In(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·XH<sub>2</sub>O(Aldrich,99.9%)使其形成0.5M的ZnInO<sub>(aq)</sub> (ZIO)金屬鹽水溶液，其溶解的化學方程式如下所示：



待硝酸鋅與硝酸銦完全溶解後，再加入1ml的非離子型複合界面活性劑 (polyethylene glycol trimethylnonyl ether, 97%)以磁石均勻攪拌混合5分鐘，即可得到透明澄清的氧化鋅摻雜銦元素水溶液，如圖5-1 (b)所示；在此系統中添加的界面活性劑達1ml，推測是因為硝酸鋅是無機的水溶液系統並不如醋酸鋅水

溶液系統有較多可與界面活性劑產生鍵結的醋酸根，故在旋轉塗佈成膜比較困難，所以將界面活性劑提高到可以塗佈成膜的量；然後取適量的ZIO水溶液在每分鐘350轉的轉速下旋轉塗佈在 $5 \times 5 \text{ cm}^2$ 玻璃基板上，在溫度 $80^\circ\text{C}$ 的hot plate上pre-baking 10min後，經oven  $500^\circ\text{C}$ 空氣下1hr的溫度退火後，即可得到透明且連續的ZIO薄膜；而本薄膜的特性也利用X-ray diffraction (XRD)來分析薄膜晶相；掃描式電子顯微鏡--scanning electron microscopy (SEM)分析薄膜的微結構；atomic force microscopy (AFM)來分析薄膜的表面形態；四點探針方式量測薄膜電阻值等。

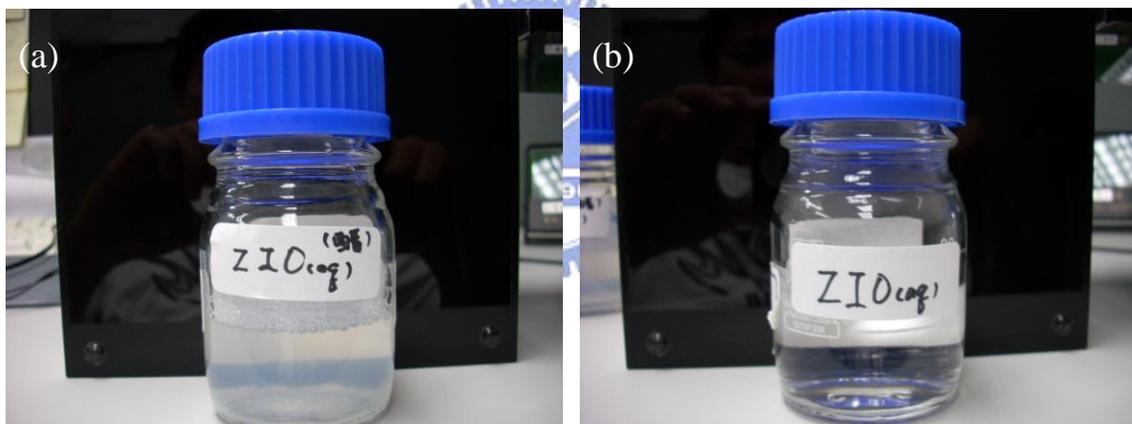


圖 5-1： ZIO 均勻混合後水溶液樣品比較圖

(a：醋酸鈣系統；b：硝酸鈣系統)

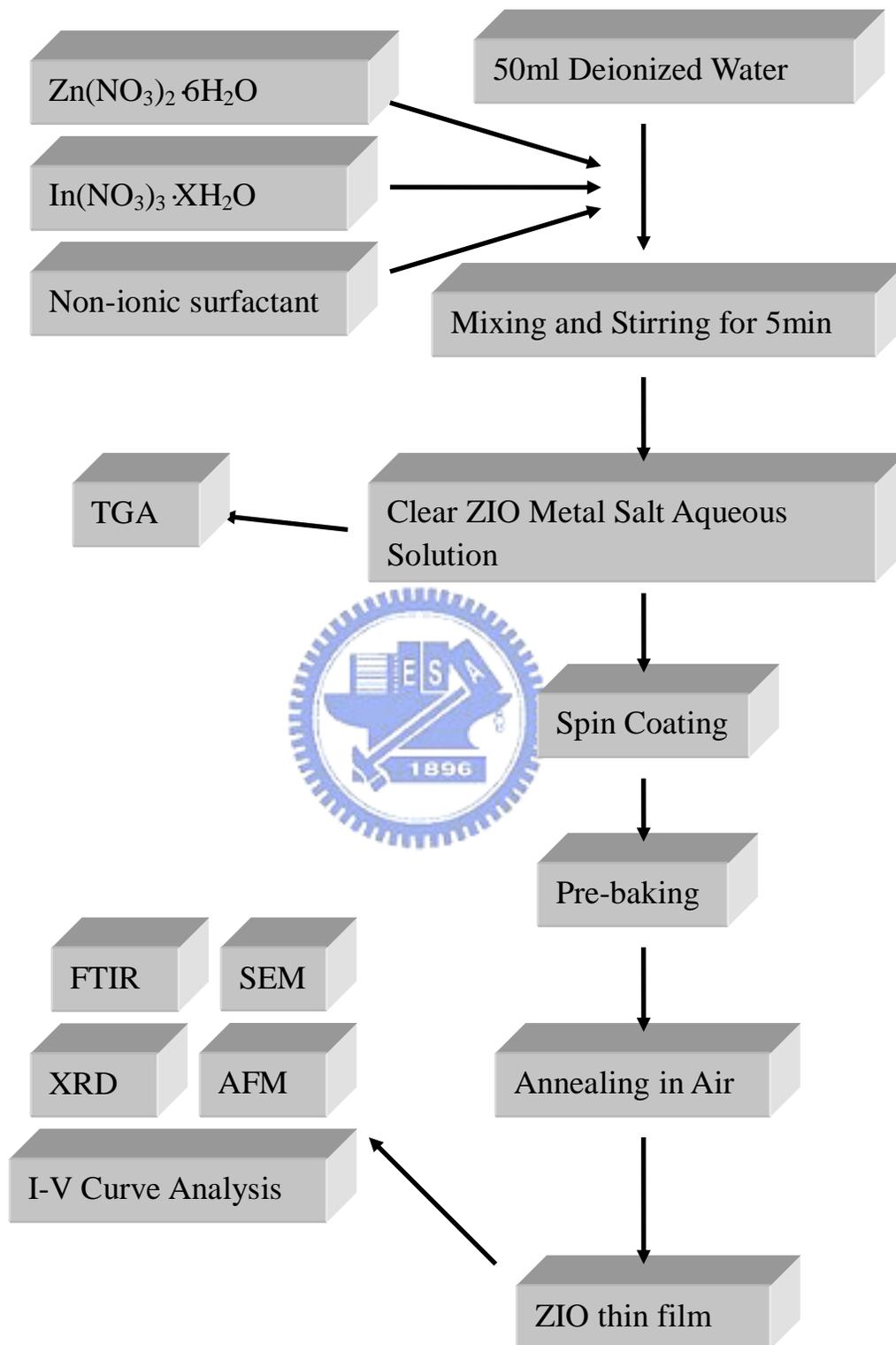


圖 5-2：ZIO 薄膜製作流程圖

## 5-2、氧化鋅添加鈦元素水溶液材料熱重分析(TGA)

本氧化鋅添加鈦元素水溶液的TGA分析如圖5-3所示，由圖中可看到從80~370°C左右呈現連續的重量損失，推測是因為溶液中沒有醋酸鍵的成分，使水分較易蒸發，而且硝酸根與非離子型界面活性劑的裂解揮發也在此溫度範圍內，故呈現連續的重量損失，直到400°C後整體重量才不再改變而維持在25.43%，藉由此分析可了解本實驗ZIO溶液的裂解情形，而決定所需要的退火溫度。

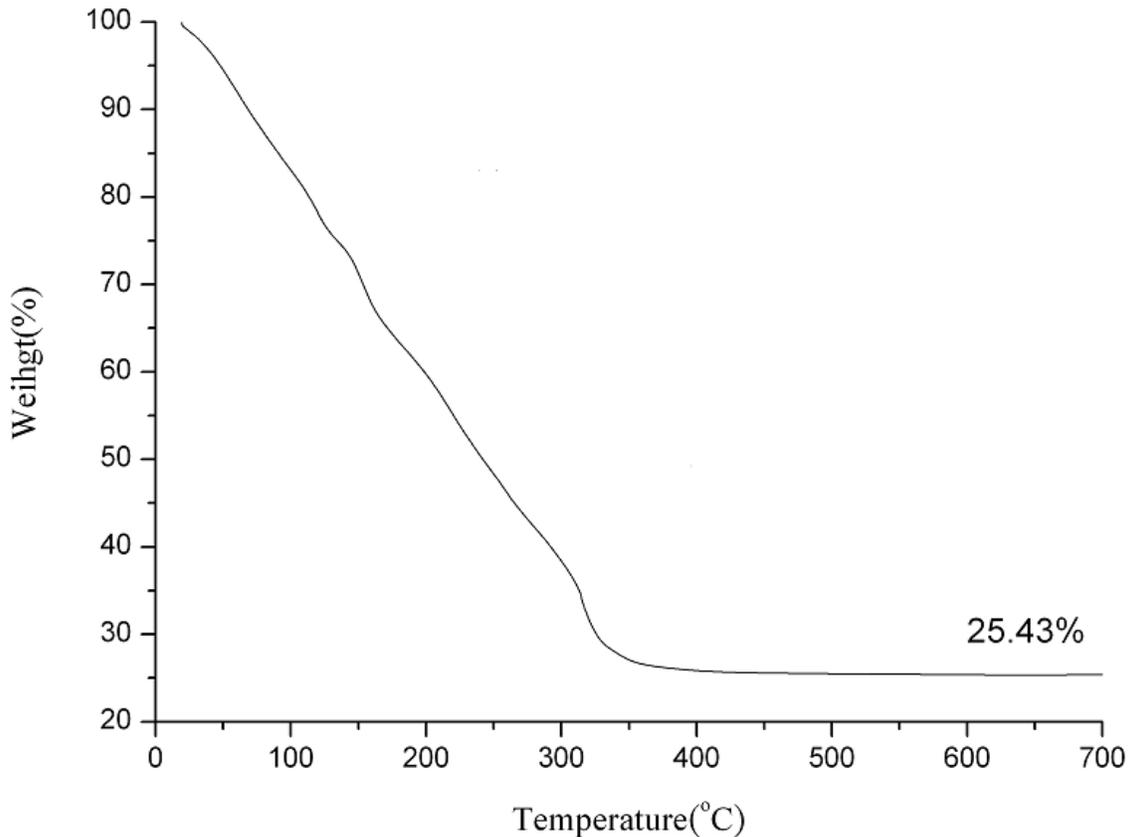


圖 5-3：ZIO 水溶液材料的 TGA 圖

### 5-3、薄膜表面型態觀察與電阻率分析

本ZIO薄膜經500°C退火與SEM分析後，其薄膜的表面型態如圖5-4 ~ 5-6所示，雖為連續薄膜，但可明顯見到有不同結晶的狀態，因此推測用本實驗方式將In元素等比例的加入應會使ZnO的結晶狀態受到影響，且ZIO薄膜厚度約30~40 nm，推測是因為本水溶液系統與前述系統不同而使薄膜厚度變薄，另外由XRD分析結果可見薄膜的結晶狀態並不佳，故較難以Scherrer equation去計算晶粒大小；而以四點探針的方式來量測此ZIO薄膜的電阻係數，其值約為 $2.3 \times 10^4 \Omega\text{-cm}$ ，較ZnO與 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 薄膜的電阻係數低，由XRD分析結果推測是因為ZIO薄膜中有 $\text{In}_2\text{O}_3$ 的存在，而 $\text{In}_2\text{O}_3$ 的電阻係數約 $10^{-5} \sim 10^{-6} \Omega\text{-cm}$  [66]，導致ZIO薄膜電阻係數降低。

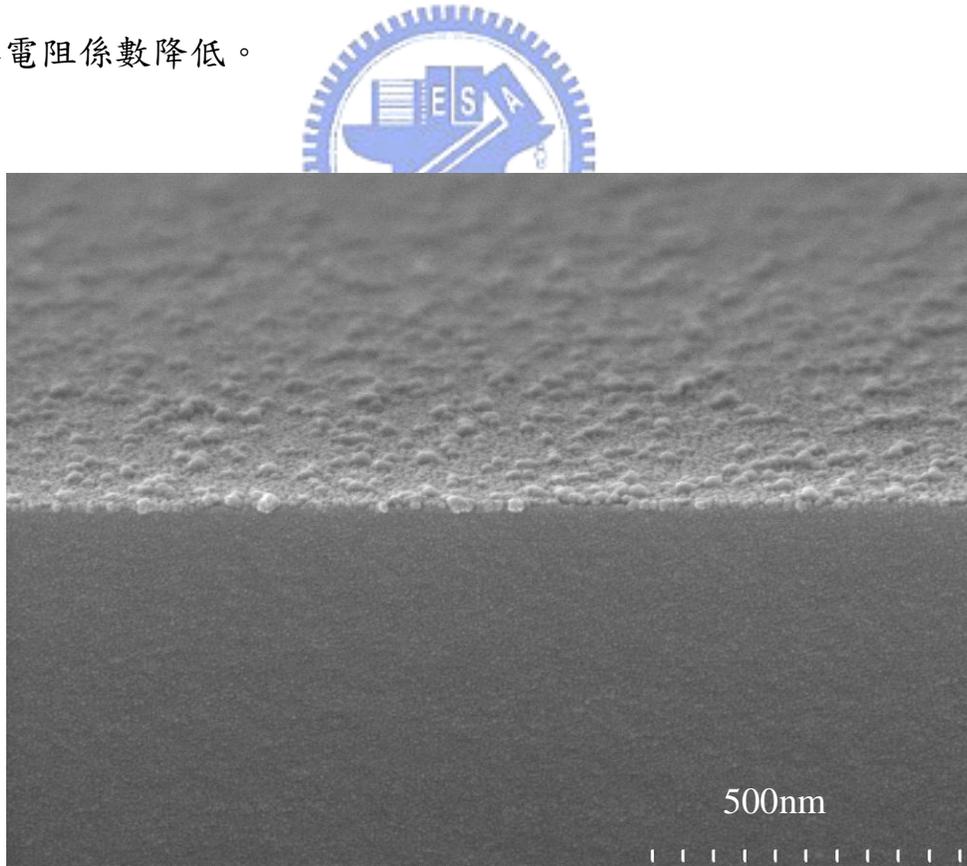


圖 5-4：500°C退火後 ZIO 薄膜的微結構圖--Tilt View

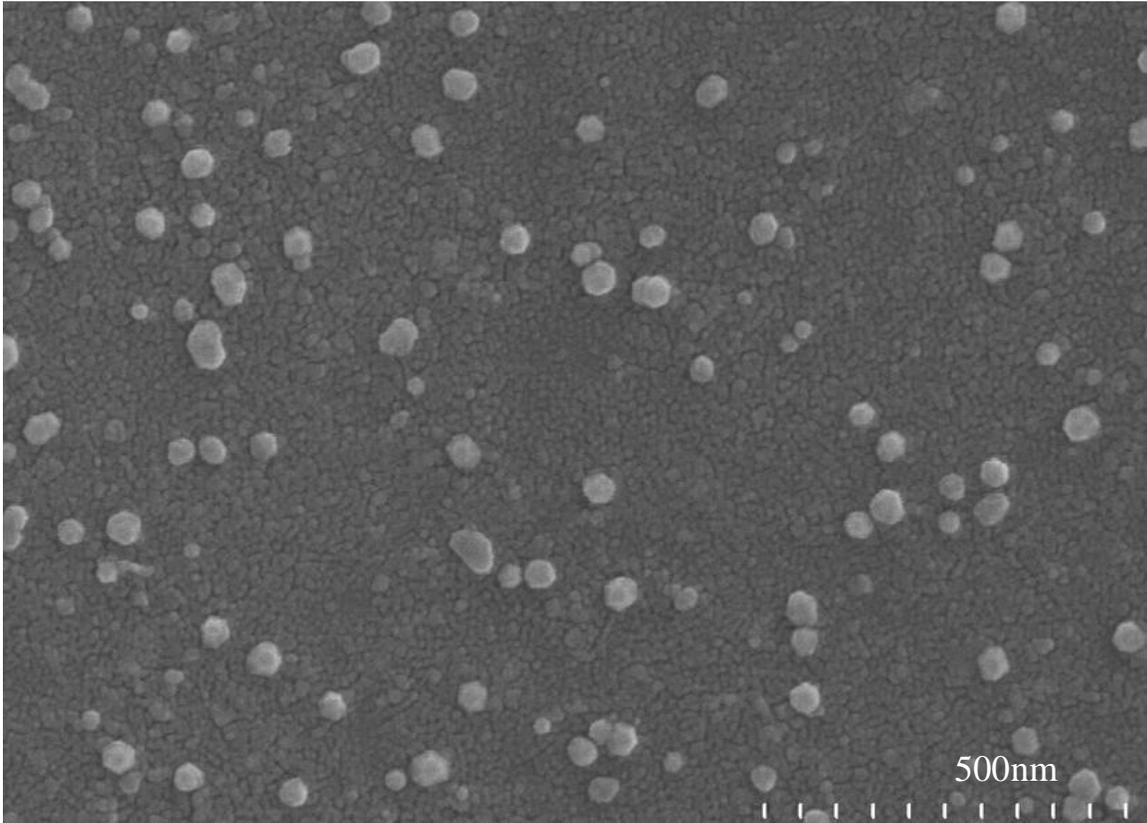


圖 5-5：500°C 退火後 ZIO 薄膜的微結構圖--Top View

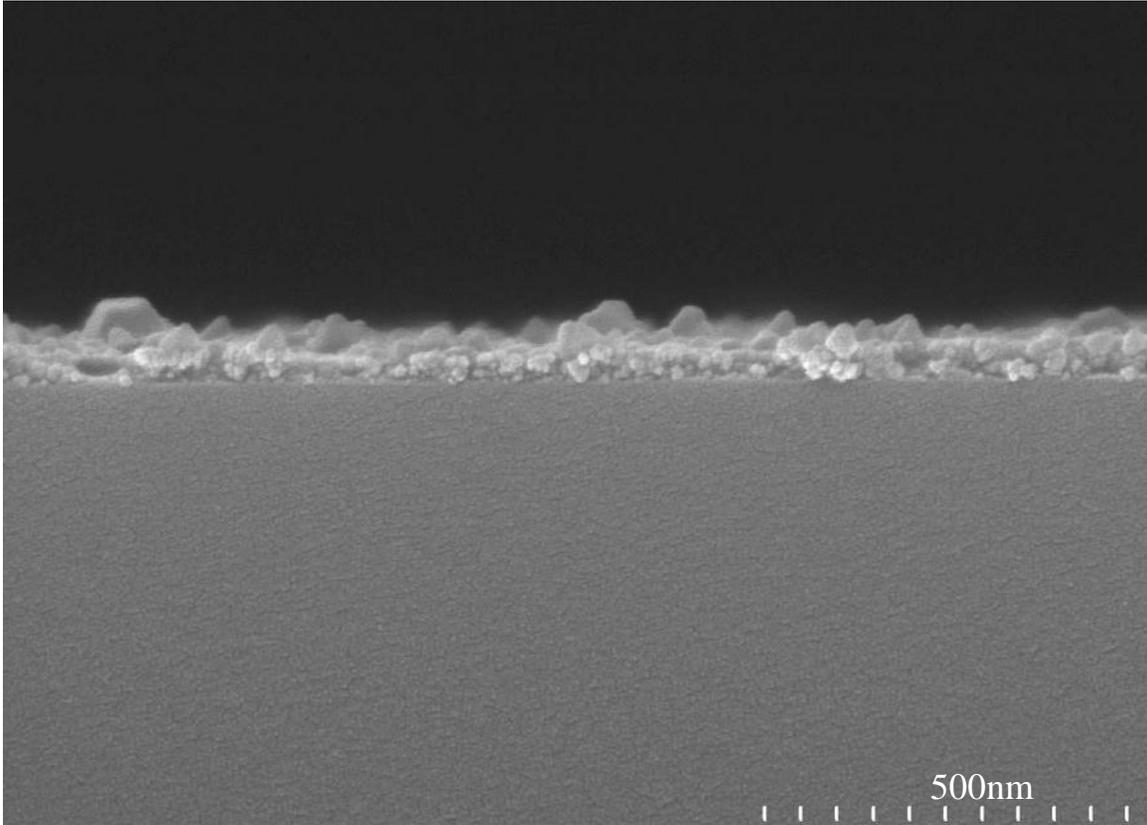


圖 5-6：500°C 退火後 ZIO 薄膜的微結構圖-- Cross-section View

## 5-4、薄膜晶體結構分析

圖5-7為ZIO薄膜在500°C退火後利用XRD所量測的晶相結果，由於ZIO薄膜在玻璃基板上的厚度較薄約30~40nm，且等量In元素的添加會使ZnO的晶體結構受到影響，所以推測ZIO薄膜的結構與XRD的繞射訊號會受到玻璃基板、薄膜厚度與In元素的添加量等三個因素影響，使XRD的繞射訊號改變，不過將分析結果比對JCPDS powder file (附錄一~附錄二)後，可發現圖中黑色箭頭部份為ZnO結晶相，而紅色箭頭表 $\text{In}_2\text{O}_3$ 的結晶，雖然訊號不明顯，但由XRD分析與Bragg's Law計算d-spacing可知本ZIO薄膜應為ZnO與 $\text{In}_2\text{O}_3$ 共存的多晶薄膜。

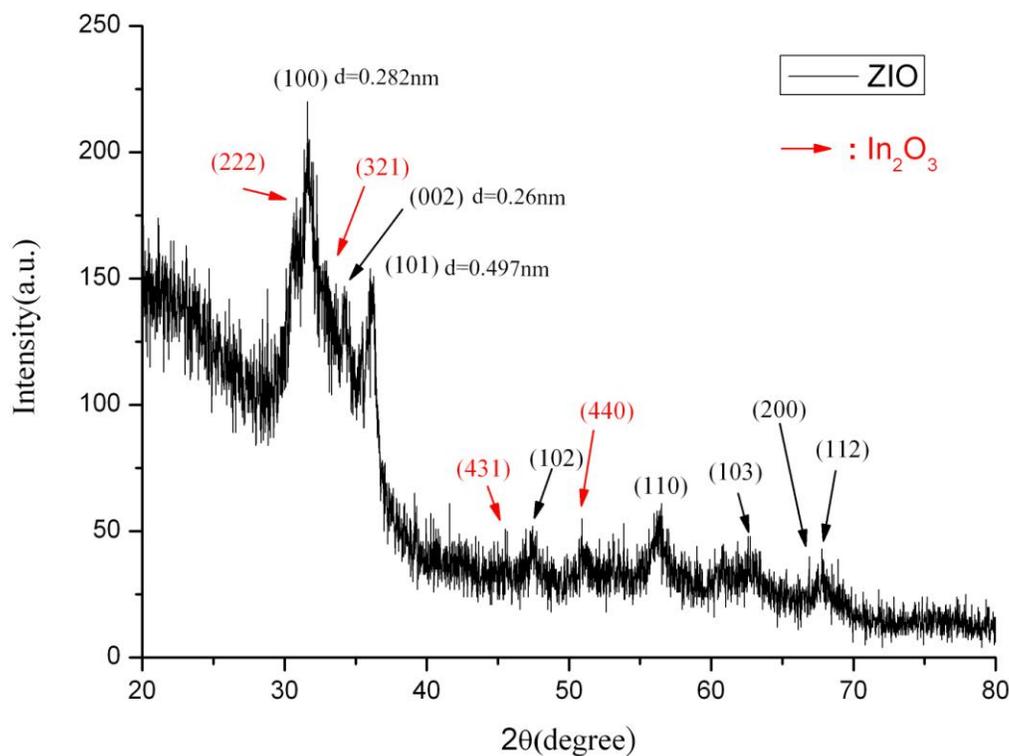


圖 5-7：500°C退火後 ZIO 薄膜的 XRD 圖

## 5-5、薄膜表面粗糙度分析

圖5-8顯示本ZIO薄膜在500°C退火後表面的粗糙程度，其rms值為4.59nm，由AFM分析結果得知本ZIO薄膜也是連續的薄膜，此結果與SEM的分析結果互相吻合。

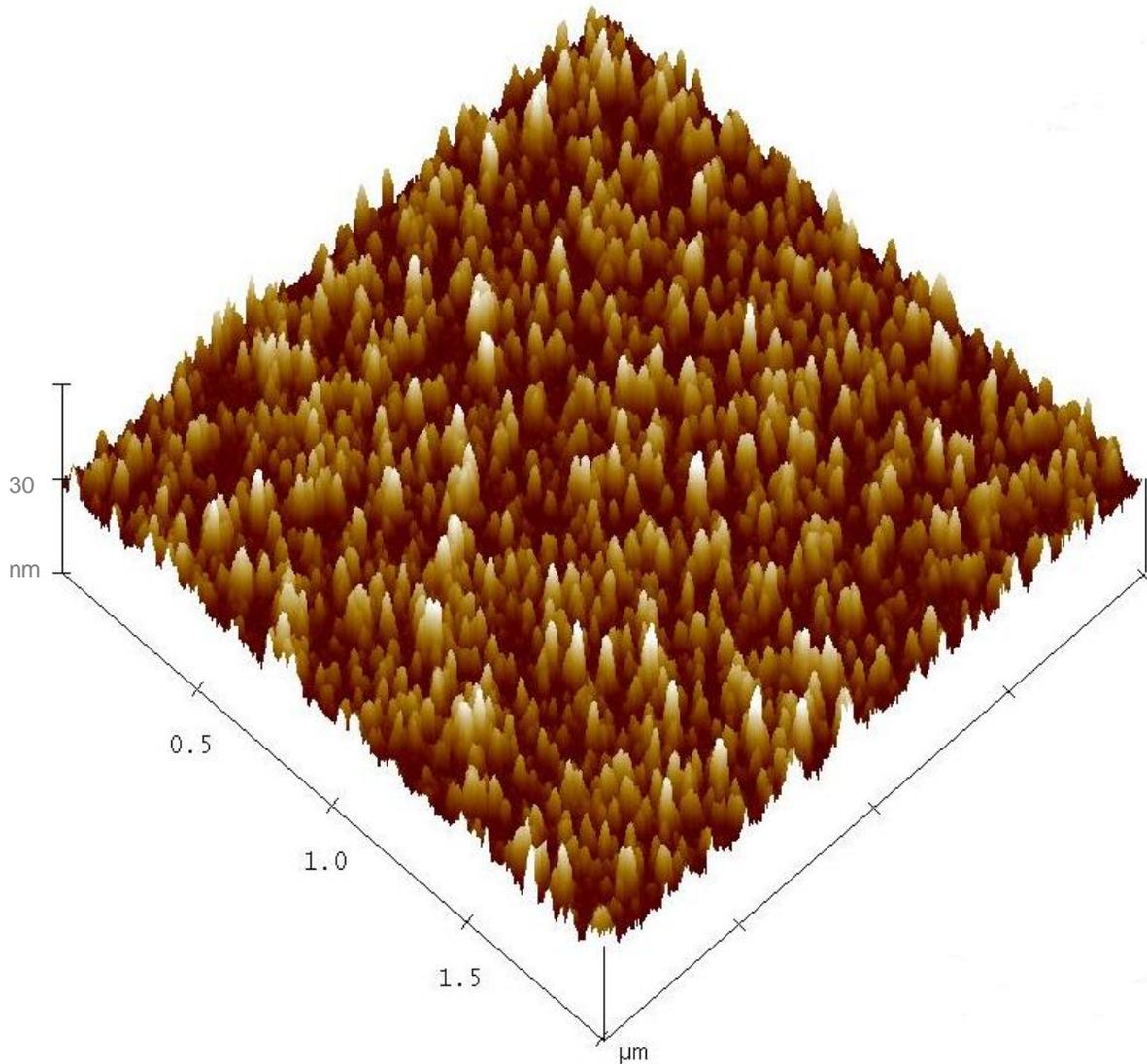


圖 5-8：500°C退火後 ZIO 薄膜的 AFM 圖--Tilt View

## 5-6、薄膜光穿透率分析

圖5-9為本實驗ZIO薄膜的UV-Visible吸收光譜穿透率分析圖，由圖中可看ZIO薄膜穿透率在光波長400~800nm範圍內可大於85%，類似ZnO薄膜；另外，依式3.1與第二章ZnO光能隙計算的關係換算ZIO薄膜資料後，可得本ZIO薄膜的光能隙，如圖5-10所示，本ZIO薄膜的光能隙在3.19~3.28eV範圍內，在文獻[22][76~80]中提到2.66~3.5eV的能隙範圍中，不過在圖5-10中光能隙曲線有轉折的部分推測應該是受到ZIO薄膜中 $\text{In}_2\text{O}_3$ 影響，因為 $\text{In}_2\text{O}_3$ 的能隙約3.6eV[88]，故會使ZIO薄膜的光能隙往右偏移。

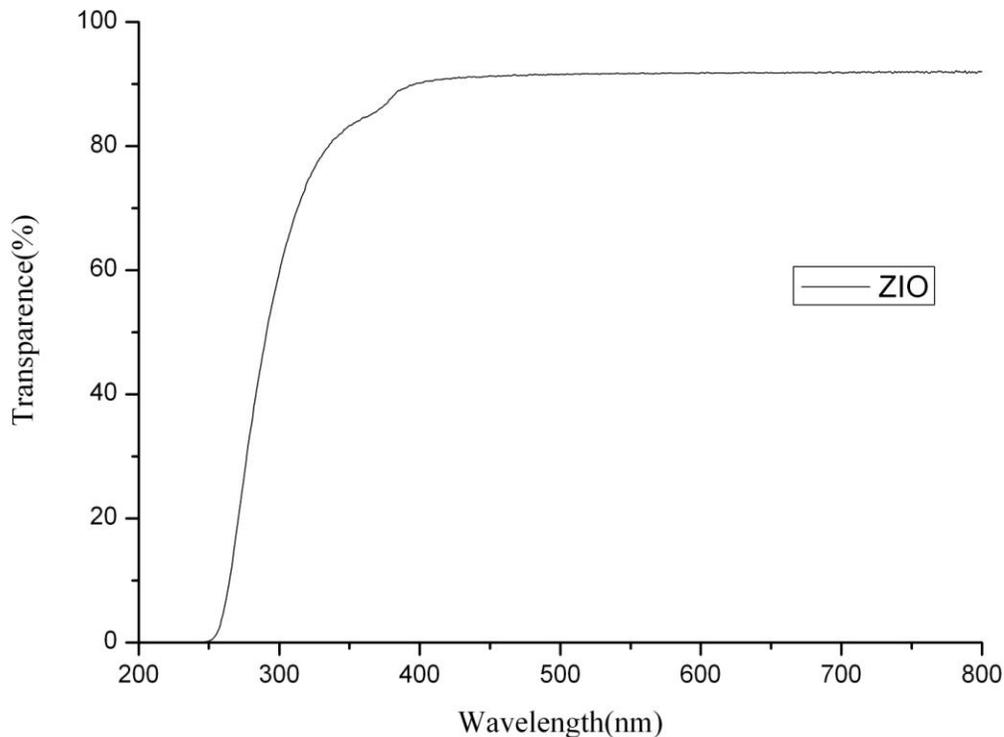


圖 5-9：500°C 退火後 ZIO 薄膜穿透率圖

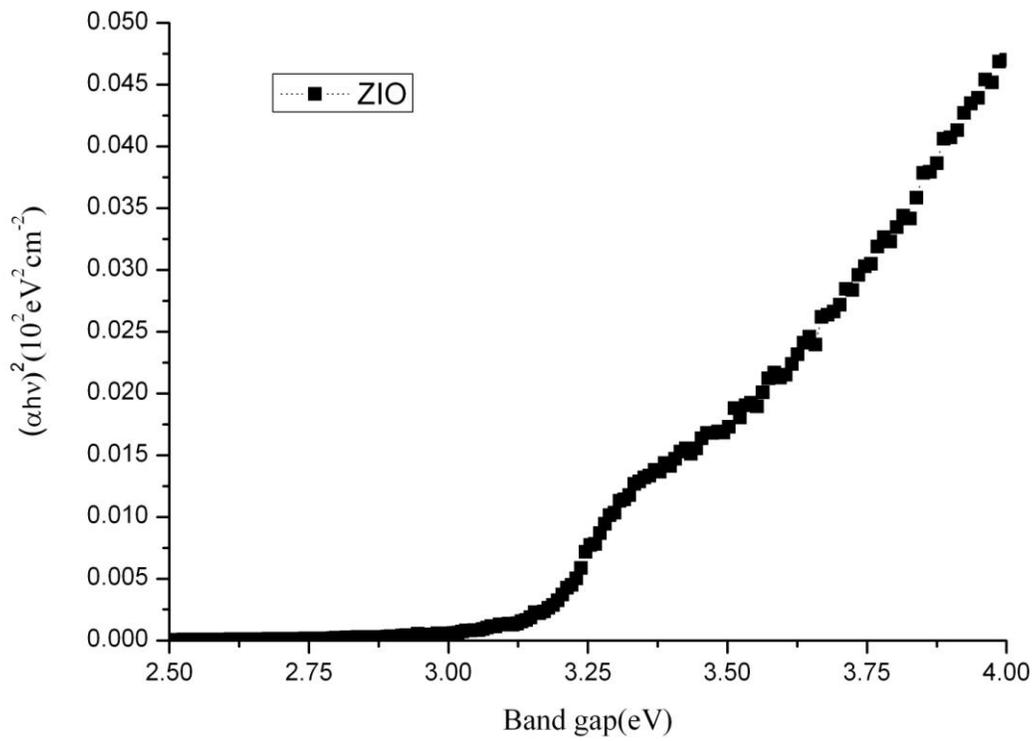


圖 5-10：500°C 退火後 ZIO 薄膜光能隙圖

## 5-7、傅立葉紅外光光譜分析(FTIR)

圖5-11為ZIO材料的FTIR分析結果，由圖中可看到本實驗ZIO薄膜在500°C的退火後，除了OH鍵外，還有一些界面活性劑的有機鍵殘留，包含C=C鍵、-CH<sub>2</sub>鍵與-CH<sub>3</sub>鍵；OH鍵的殘留，原因應該還是水氣的吸附或界面活性劑中的OH基殘留造成，而有機鍵殘留應該還是界面活性劑的裂解不完全，因為本ZIO實驗添加的界面活性劑因溶液系統的不同是前面實驗的10倍左右，因此推測500°C的退火1小時的時間並不夠，仍有未裂解完的有機物殘留在ZIO薄膜中。

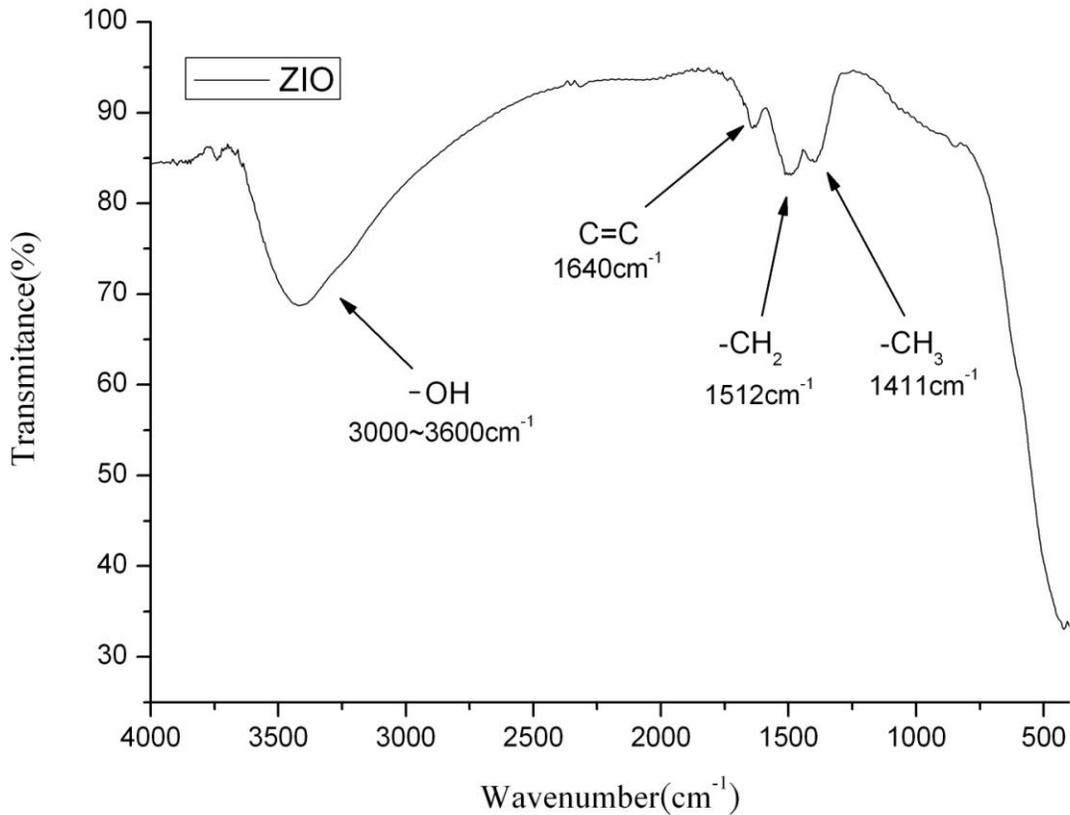


圖 5-11：500°C 退火後 ZIO 薄膜 FTIR 圖

## 5-8、薄膜電晶體電性量測分析

本實驗的ZIO薄膜製作成TFT元件後，其元件結構與各層厚度示意圖如圖5-12，元件製作流程如前所述，只將半導體層改用ZIO薄膜，然後也是以前述草酸不稀釋的情況在40°C下蝕刻90秒定義圖形；利用HP 4145B半導體元件特性量測儀器量測元件特性，所得到的特性圖如圖5-13、5-14所示，TFT元件的W/L為500/50，臨界電壓約為-7V ( $V_d=30V$ )，載子遷移率 $\mu$ 約為0.8cm<sup>2</sup>/V·s， $I_d$ 電流值約10<sup>-6</sup>安培， $I_{on/off}$ 約10<sup>4</sup>次方。

整體來說，ZIO TFT在載子遷移率比前面ZnO與Zn<sub>0.9</sub>Mg<sub>0.1</sub>O TFT來的高，推測是因為本溶液系統與前述醋酸溶液系統不同且In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的出現會使ZIO薄膜的結晶狀態受到影響所致，使載子遷移率與汲極電流增加，所以當閘極、源極與汲極施加電壓時，汲極電流可提高到10<sup>-6</sup>安培。

雖然ZIO TFT的元件特性有比較好，但若與一般a-Si TFT特性(如前所述)比較還是未達標準，原因應是本實驗的ZIO薄膜結構較不完整所致，如圖5-15的元件結構所示，在通道處ZIO薄膜的厚度看起來較厚，應該是裂片時造成膜的剖面不完整；另外，有機物的殘留與本實驗ZIO薄膜是多晶薄膜，非文獻中提到的非晶薄膜，都會影響TFT元件特性，故無法達到文獻所提之非晶態氧化物半導體薄膜的元件電性，雖然如此，但此元件的特性還是證明本實驗方法在不同的溶液系統下仍可成長ZnO:In薄膜，並可應用在TFT元件上。

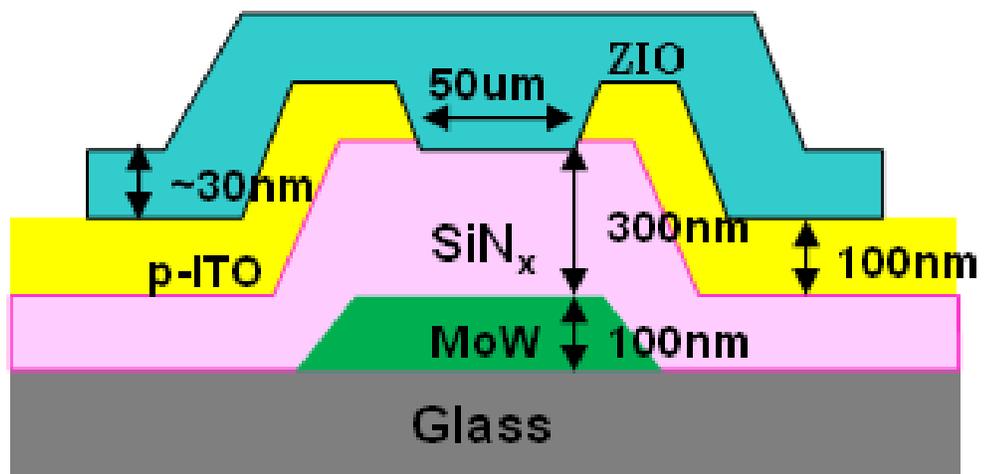


圖 5-12：500°C 退火後 ZIO TFT 結構示意圖

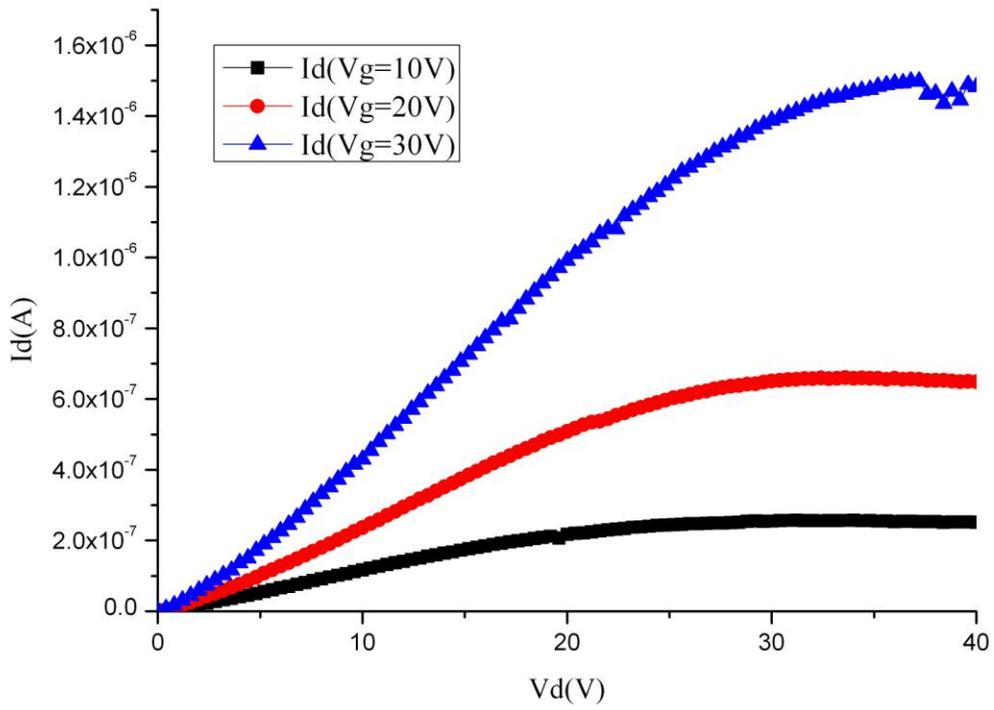


圖 5-13：500°C 退火後 ZIO TFT 元件  $I_d$ - $V_d$  圖

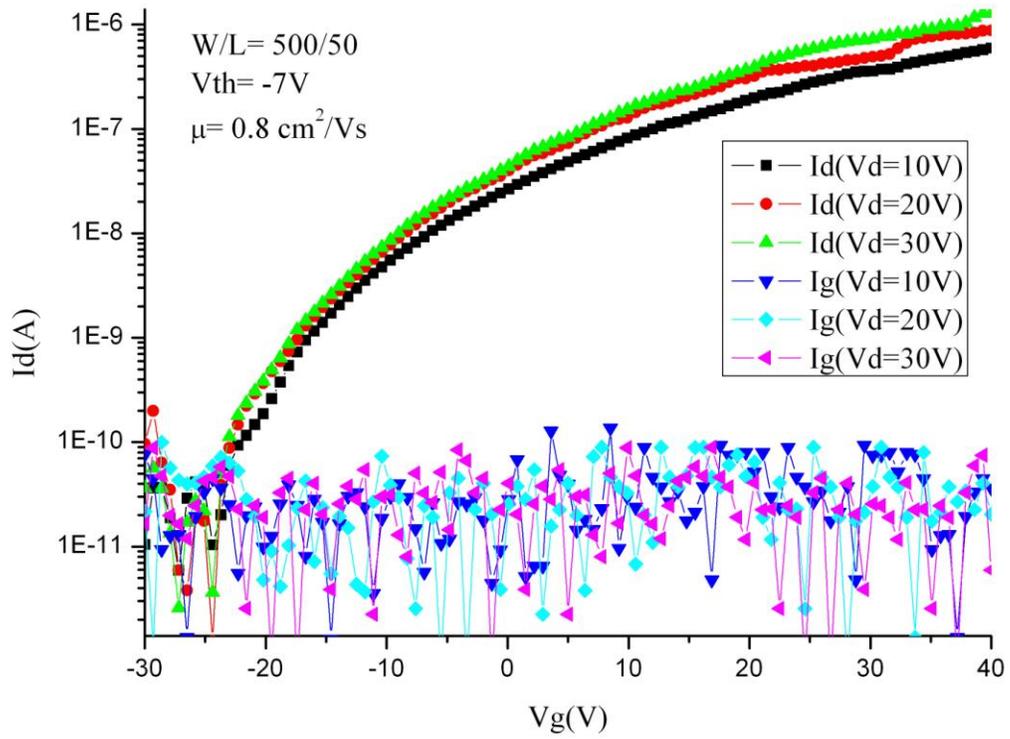


圖 5-14： 500°C 退火後 ZIO TFT 元件  $I_d$ - $V_g$  圖

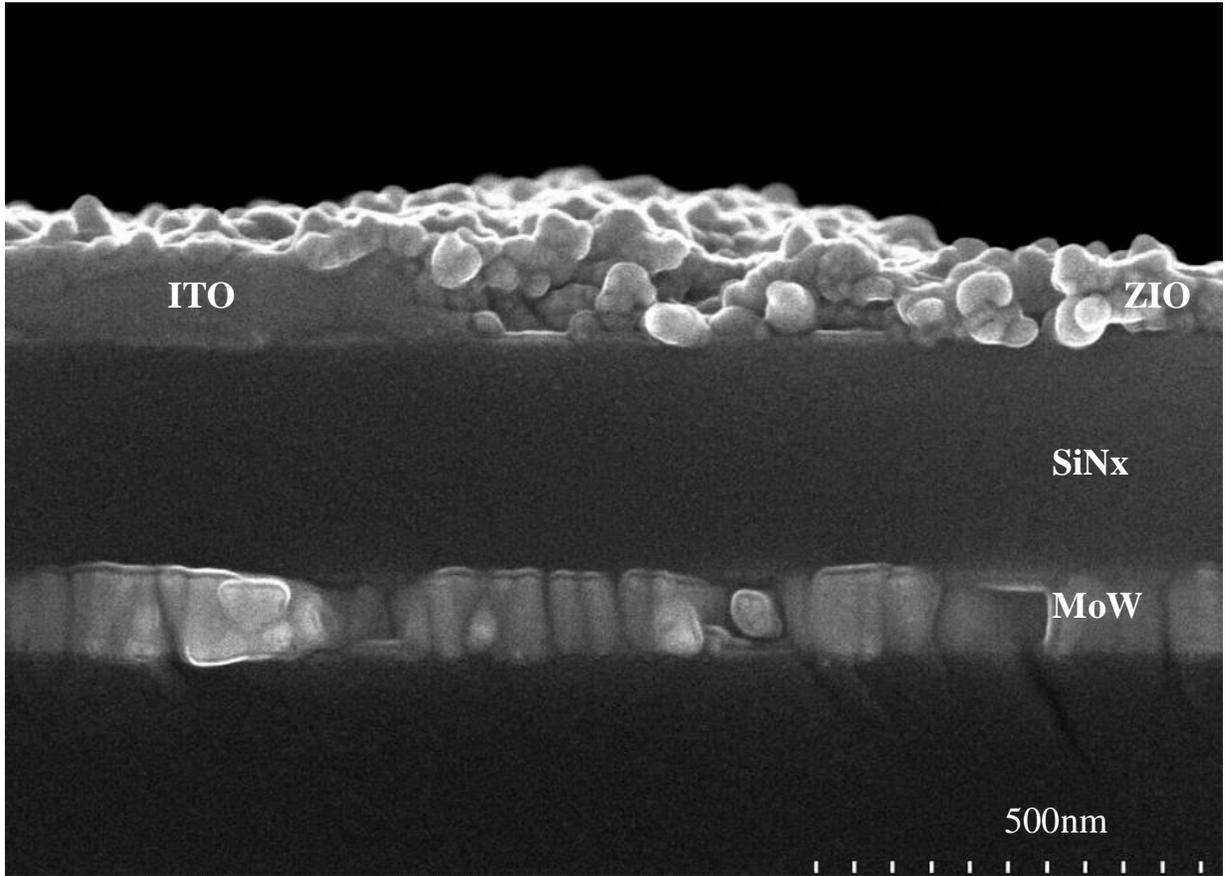


圖 5-15：500°C 退火後 ZIO TFT 元件結構 SEM 圖

## 第六章、實驗結果與討論

本實驗中ZnO相關薄膜生長基本機制如圖6-1所示，當非離子型界面活性劑加入氧化鋅有機金屬鹽水溶液中時，界面活性劑會降低溶液與玻璃基板間的表面張力，使溶液在基板上的濕潤(Wetting)效果增加，讓溶液易於旋塗在玻璃基板上；另外，由於界面活性劑的濃度超過臨界微胞濃度(Critical Micelle Concentration)時，界面活性劑就會因本身的親水基與疏水基的聚集而形成球狀的微胞[50][67]，甚至微胞裡面還有空洞，故當氧化鋅金屬鹽水溶液旋塗在玻璃基板上時，基板上的溶液裡便含有微胞，在pre-baking時，溶液裡的水分会開始蒸發而使薄膜固定；而在退火的製程中，隨著退火的溫度慢慢升高，氧化鋅相關薄膜裡與界面活性劑中的有機成分開始裂解與揮發，當完成500°C的退火製程後，玻璃基板上只剩固態的氧化鋅相關薄膜。

然而由SEM與AFM所觀察到的結果，不論是ZnO、Zn<sub>0.9</sub>Mg<sub>0.1</sub>O或ZIO薄膜，雖然都是連續薄膜，但薄膜缺陷都不少，此現象推測是因為玻璃基板上氧化鋅相關溶液中的微胞，會在薄膜裡佔有一定的體積，故在退火製程時，隨著水分與有機分子慢慢裂解與揮發後，原本微胞所在的位置有可能會留下缺孔，導致在退火後形成有缺陷或孔洞的連續薄膜。

本實驗在ZnO摻雜Mg元素部分，可歸納幾個摻雜Mg對ZnO薄膜的影響：(1) ZnO薄膜在摻雜Mg後，薄膜的緻密性有變好的趨勢，推論是因Mg的添加會使ZnO在玻璃基板上的成核點增加，使結晶數目變多，如SEM分析所示，不過詳細的機制目前尚不清楚；(2) Mg的摻雜會使ZnO薄膜的電阻係數上升，原因在於MgO的電阻係數本來就高於ZnO，故當Mg取代Zn在ZnO中與氧結合成為MgO，ZnO薄膜就會因MgO的存在而使電阻係數上升；(3)在ZnO薄膜摻雜Mg會使ZnO薄膜的光能隙提高，原因在於MgO是屬於高能隙的材料，其值約在

7.6eV [65]，所以添加Mg進入ZnO薄膜中時，Mg會取代Zn原子的位置與O鍵結，因而提高薄膜的能隙，由 $Zn_{1-x}Mg_xO$ 薄膜的光能隙圖可得到驗證。

在ZIO薄膜的研究部分，原本參考Choi [23]等人的研究，希望加入等量的In會得到ZIO的非晶薄膜，但結果卻是形成 $In_2O_3$ 與ZnO分開且結晶性不佳的多晶薄膜，而不是非晶態的ZIO薄膜，推測應是不同的溶液系統造成在非晶態薄膜成長時Zn與In有不同的配比關係。不過以本實驗方式添加In對ZnO薄膜還是有影響，如 $In_2O_3$ 的出現使ZnO結晶狀態受到影響與整體ZIO薄膜的電阻係數會因 $In_2O_3$ 的出現而降低；另外，因 $In_2O_3$ 的出現似乎使ZIO TFT元件載子遷移率提高；也有可能是硝酸鹽的因素。

此外，由 $Zn_{0.9}Mg_{0.1}O$ 與 $Zn_{0.6}Mg_{0.4}O$ 薄膜的EDS分析可看出實際的薄膜組成與需求薄膜組成很接近，因此也驗證利用本實驗方法在薄膜的組成上有良好控制能力；而在TFT元件部分，ZnO與 $Zn_{0.9}Mg_{0.1}O$ 薄膜搭在元件上雖然有TFT的特性表現，但元件特性不好，推測原因應在於ZnO與 $Zn_{0.9}Mg_{0.1}O$ 半導體膜內部缺陷過多，且與源極、汲極與絕緣層之間的界面不夠好，亦即ZnO等之薄膜鍍在SiN上跟鍍在玻璃基板上可能有所差異；再加上界面活性劑的殘留，導致元件載子的濃度與傳輸受到影響，造成元件特性變差；而在ZIO TFT元件部分，雖然元件特性的表現比ZnO與 $Zn_{0.9}Mg_{0.1}O$ 的TFT元件佳，但仍有改善的空間，而改善的方式如：.在界面活性劑添加量的改變，避免微胞的形成；製程溫度的調變，增長退火時間將界面活性劑的殘留物完全去除；調整ZIO薄膜中In與Zn的比例，看能否得到非晶態的ZIO薄膜；推論上述方法應該可以改善薄膜的特性，來提高TFT元件的電性。

由目前的實驗結果可驗證本實驗方法的確有機會可取代以sol-gel方式來成長ZnO薄膜材料，且可應用在TFT元件上，進而降低以sol-gel方式製造ZnO薄膜的過程中，因使用有機溶劑或有毒性安定劑而產生的危險性，另外，因為

本實驗中的界面活性劑與溶劑水的價格低廉，故可以降低製程成本，達到本實驗最初的目的。

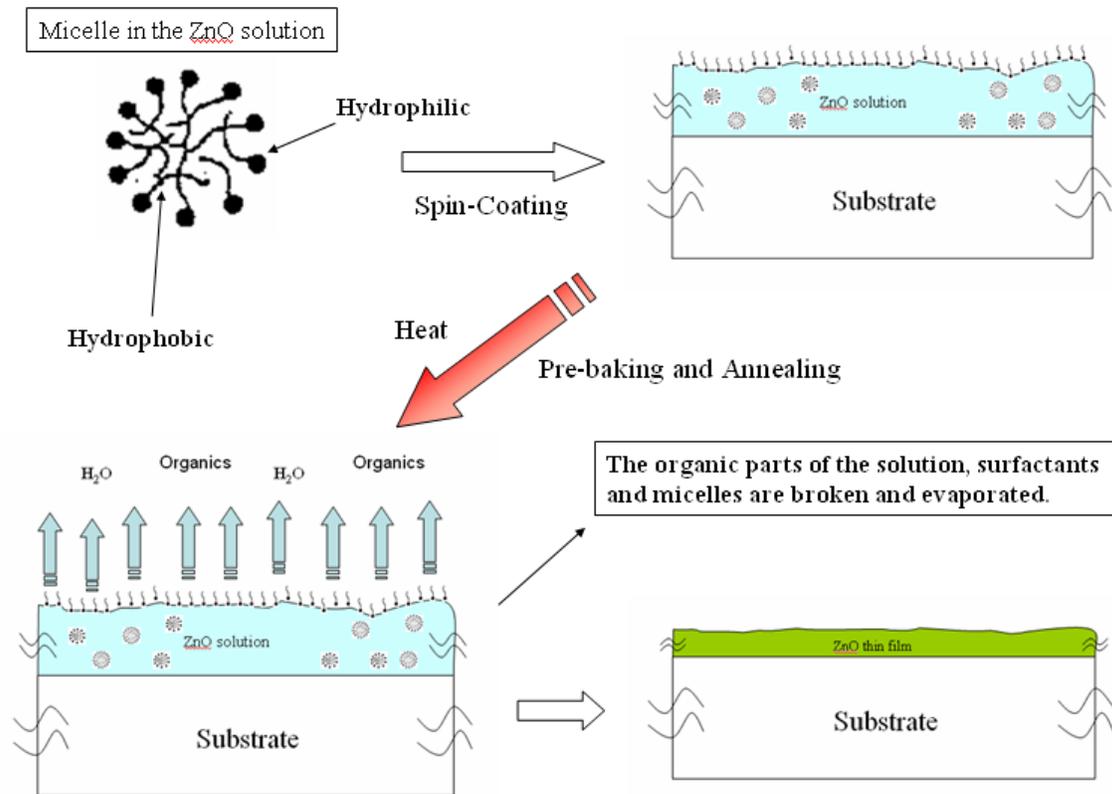


圖 6-1：ZnO 相關薄膜成長機制

## 第七章、結論與未來工作

### 7-1、結論

綜合前面以水溶液法成長ZnO相關薄膜的實驗分析與結果，可以歸納以下幾個結論。

1. 水溶液之製備需添加適量之非離子型複合界面活性劑(polyethylene glycol trimethylnonyl ether) 於醋酸鋅及醋酸鎂中，以旋轉塗布、烘烤及退火之製程，可以在玻璃基板上成功的成長ZnO薄膜與 $Zn_{1-x}Mg_xO$ 薄膜；而界面活性劑於硝酸鋅與硝酸銦中，則可以獲得 $Zn_{1-x}In_xO$ 薄膜。
2. 在ZnO薄膜內摻雜或添加其他元素(Mg、In)進入薄膜內，薄膜元素之濃度跟原始溶液之比例相當，有助於精確的控制薄膜組成。
3. ZnO薄膜經過300-500°C退火後，發現退火溫度在500°C以上時，薄膜的品質較佳且表面平整度較佳，而低溫退火薄膜會有波浪皺摺出現。ZnO薄膜為結晶品質較差的多晶薄膜，且沒有特定的優選方向，而薄膜穿透率在可見光區可大於85%。而在ZnO TFT元件部分，雖然有元件特性，但因為薄膜本身品質缺陷較多，造成元件特性不佳。
4. 在 $Zn_{1-x}Mg_xO$ 薄膜方面，Mg的摻雜使ZnO的薄膜有變得較緻密的趨勢；而 $Zn_{1-x}Mg_xO$ 薄膜在500°C退火後的光穿透率在波長400~800nm的光波長範圍內可大於90%，高於ZnO薄膜。
5. 摻雜Mg進入ZnO薄膜中的最大量約為40%；另外，ZnO薄膜的光能隙會隨

著Mg的摻雜量增加而提高，而且ZnO薄膜的電阻係數也會隨Mg的量增加而提高。

6.  $\text{Zn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}$  TFT元件呈現元件基本特性，但因為薄膜本身結構較鬆散，且有有機物殘留，造成元件特性不佳。
7. ZIO薄膜有ZnO與 $\text{In}_2\text{O}_3$ 兩種結晶相，而ZIO的電阻係數較ZnO與 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 薄膜低，而載子遷移率高於ZnO與 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 薄膜；此外ZIO TFT的元件特性優於ZnO TFT與 $\text{Zn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}$  TFT的特性，當通道的寬度/長度比(W/L)為500/50，所測得之臨界電壓約為-7V ( $V_d=30\text{V}$ )，載子遷移率 $\mu$ 約為 $0.8\text{cm}^2/\text{Vs}$ ， $I_d$ 電流值約 $10^{-6}$  A， $I_{\text{on/off}}$ 約 $10^4$ 。

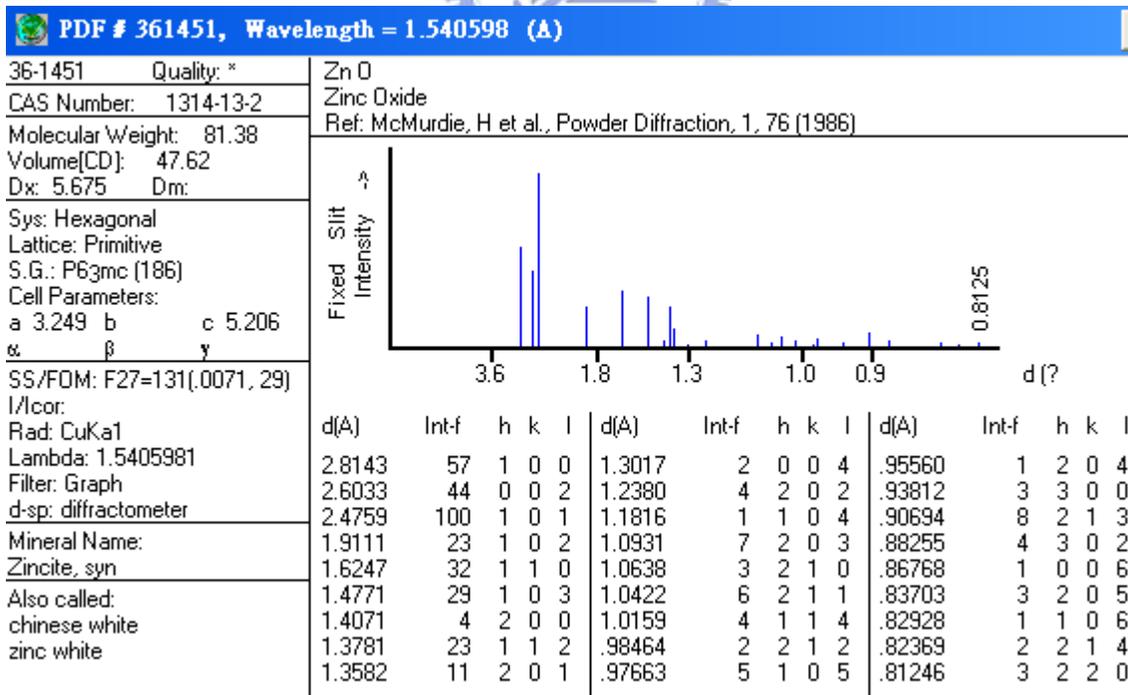
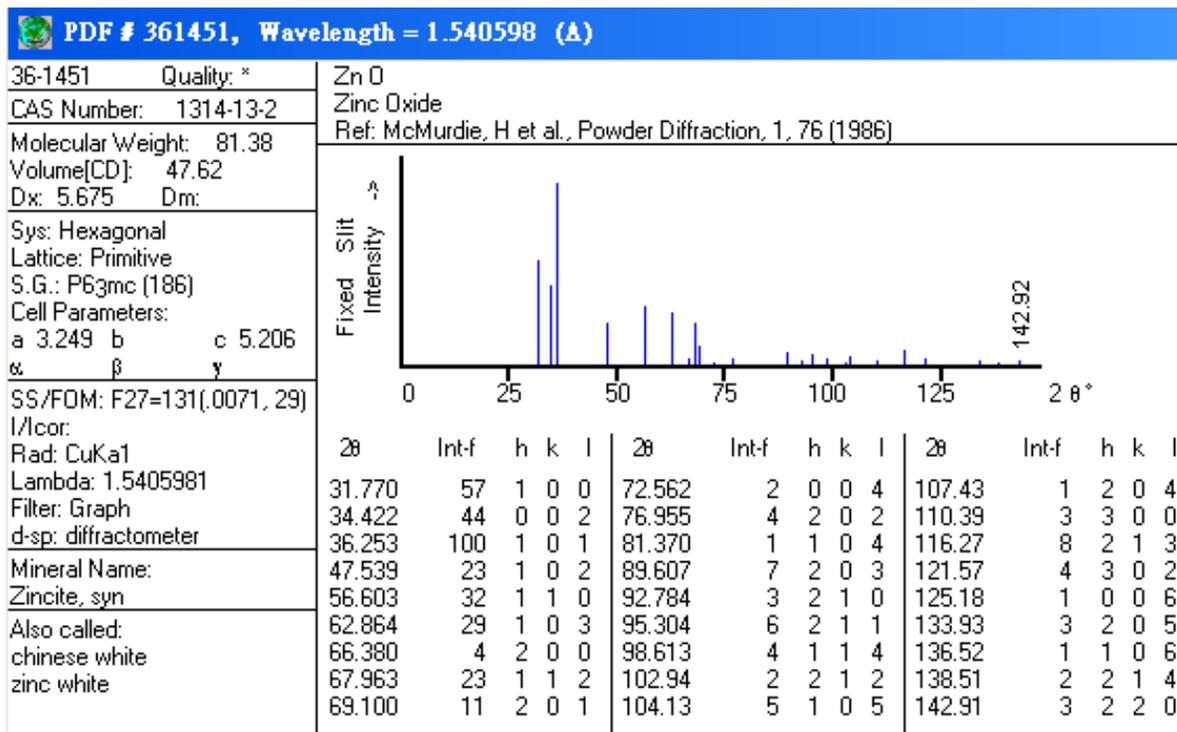


## 7-2、未來工作

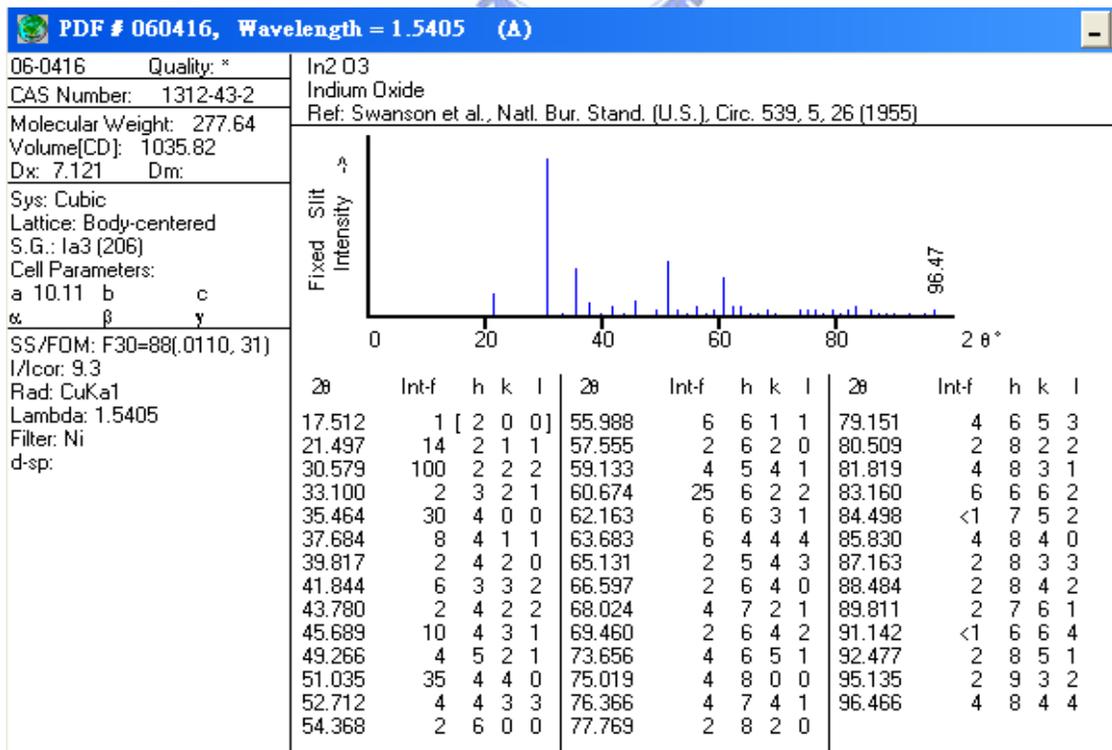
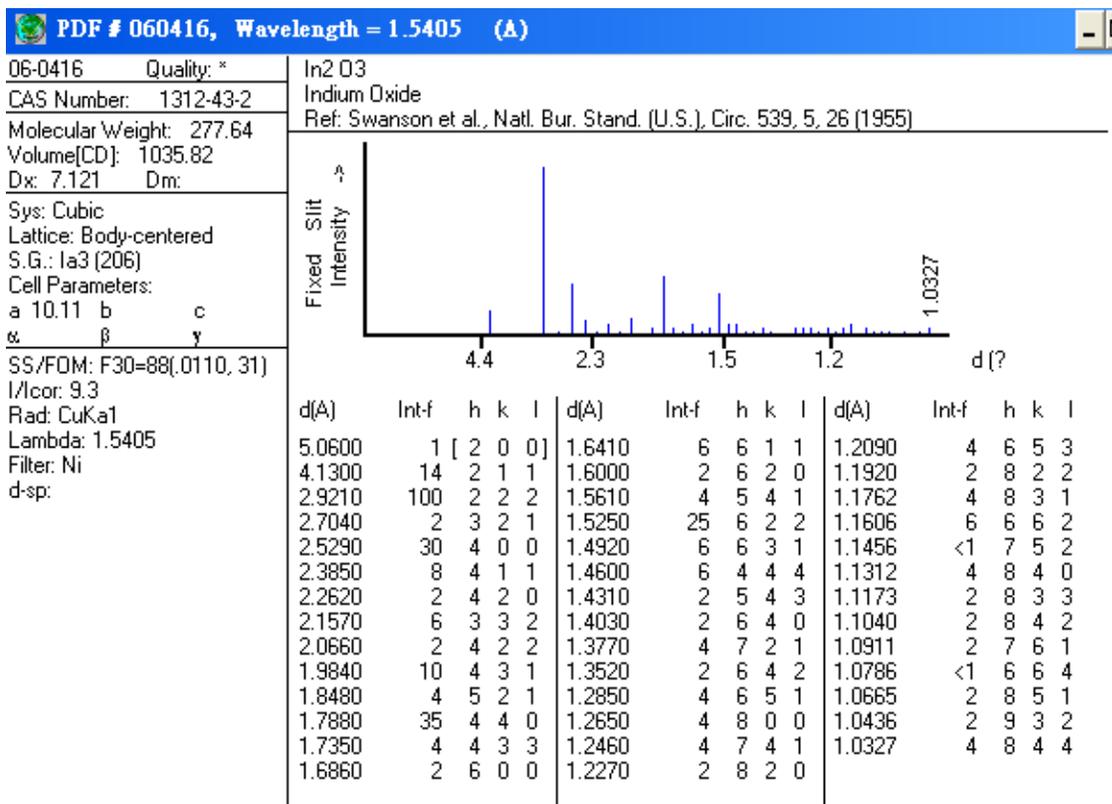
由上述結論可得到依本論文研究的方法確實可成長ZnO薄膜且可摻雜其他元素於其中，並且可利用這些薄膜做成TFT元件，不過由於薄膜特性尚未達到最佳化，導致試做的TFT元件特性仍有很大的進步空間，故未來研究的工作方向除了找出使薄膜特性最佳化的條件外，如：改變界面活性劑添加量，避免微胞的形成；改變薄膜成長的基板，探討不同的基板對薄膜影響的情形；增長退火時間將界面活性劑的殘留物完全去除；調整ZIO薄膜中In與Zn的比例，看能否得到非晶態的ZIO薄膜等。

而在TFT元件特性的研究方向則可改變薄膜的厚度、元件通道的長度、閘極電壓與光照反應等條件，觀察這些條件的變化是否會使TFT元件的特性產生改變。

附錄一、ZnO JCPDS powder pattern. No. 36-1451:

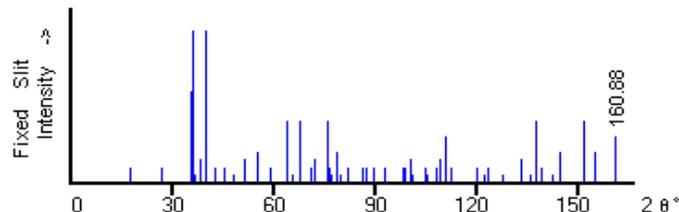


附錄二、 $\text{In}_2\text{O}_3$  (6-0416)、 $\text{Zn}_2\text{In}_2\text{O}_5$  (20-1442)、 $\text{Zn}_4\text{In}_2\text{O}_7$  (20-1438)、 $\text{Zn}_5\text{In}_2\text{O}_7$  (20-1440) JCPDS powder patterns :



20-1442 Quality:  
 CAS Number:  
 Molecular Weight: 440.40  
 Volume[CD]: 228.54  
 Dx: 6.400 Dm:  
 Sys: Hexagonal  
 S.G.:  
 Cell Parameters:  
 a 3.376 b c 23.154  
 α β γ  
 SS/FDM: F30=4(0.108, 65)  
 I/cor:  
 Rad: CoKα  
 Lambda: 1.7902  
 Filter: Fe  
 d-sp:

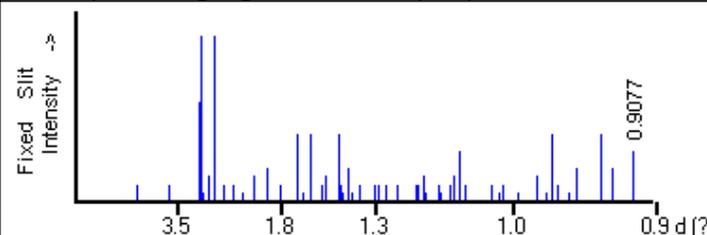
Zn<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>5</sub>  
 Zinc Indium Oxide  
 Ref: Kasper, Z. Anorg. Allg. Chem., 349, 113 (1967)



2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l
17.787	10	0	0	4	72.265	15	1	0	13	108.38	10	2	1	1
26.959	10	0	0	6	75.931	40	1	1	8	109.12	15	1	1	16
35.740	60	1	0	0	76.614	10	0	0	16	111.09	30	2	1	4
36.163	100	0	0	8	77.183	5	2	0	3	112.52	10	1	0	20
36.918	5	1	0	2	78.548	20	1	1	9	120.28	10	2	1	8
38.353	15	1	0	3	80.085	5	2	0	5	122.18	5	1	1	18
40.258	100	1	0	4	82.173	10	0	0	17	123.67	10	2	1	9
42.621	10	1	0	5	86.712	10	2	0	8	127.78	5	2	0	17
45.597	10	0	0	10	87.441	10	1	0	16	133.39	15	3	0	0
48.390	5	1	0	7	89.636	10	1	1	12	136.08	5	0	0	24
51.752	15	1	0	8	92.969	10	1	0	17	137.96	40	2	1	12
55.388	20	0	0	12	98.551	10	1	1	14	139.23	10	1	1	20
59.242	10	1	0	10	98.970	10	1	0	18	142.70	5	3	0	6
64.218	40	1	1	1	100.38	15	2	0	12	144.78	20	2	1	13
65.616	5	0	0	14	101.40	5	0	0	20	151.90	40	1	1	21
67.697	40	1	0	12	104.76	10	2	0	13	155.18	20	1	0	24
70.916	10	0	0	15	105.51	5	1	0	19	160.88	30	2	0	20

20-1442 Quality:  
 CAS Number:  
 Molecular Weight: 440.40  
 Volume[CD]: 228.54  
 Dx: 6.400 Dm:  
 Sys: Hexagonal  
 S.G.:  
 Cell Parameters:  
 a 3.376 b c 23.154  
 α β γ  
 SS/FDM: F30=4(0.108, 65)  
 I/cor:  
 Rad: CoKα  
 Lambda: 1.7902  
 Filter: Fe  
 d-sp:

Zn<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>5</sub>  
 Zinc Indium Oxide  
 Ref: Kasper, Z. Anorg. Allg. Chem., 349, 113 (1967)



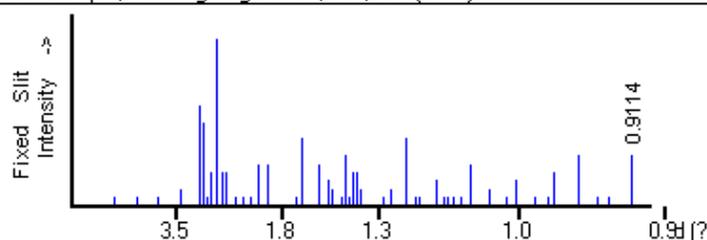
d(Å)	Int-f	h	k	l	d(Å)	Int-f	h	k	l	d(Å)	Int-f	h	k	l
5.7900	10	0	0	4	1.5180	15	1	0	13	1.1037	10	2	1	1
3.8400	10	0	0	6	1.4550	40	1	1	8	1.0986	15	1	1	16
2.9170	60	1	0	0	1.4440	10	0	0	16	1.0855	30	2	1	4
2.8840	100	0	0	8	1.4350	5	2	0	3	1.0764	10	1	0	20
2.8270	5	1	0	2	1.4140	20	1	1	9	1.0321	10	2	1	8
2.7250	15	1	0	3	1.3913	5	2	0	5	1.0225	5	1	1	18
2.6010	100	1	0	4	1.3620	10	0	0	17	1.0153	10	2	1	9
2.4630	10	1	0	5	1.3038	10	2	0	8	.99680	5	2	0	17
2.3100	10	0	0	10	1.2951	10	1	0	16	.97460	15	3	0	0
2.1840	5	1	0	7	1.2699	10	1	1	12	.96510	5	0	0	24
2.0510	15	1	0	8	1.2343	10	1	0	17	.95890	40	2	1	12
1.9260	20	0	0	12	1.1811	10	1	1	14	.95490	10	1	1	20
1.8110	10	1	0	10	1.1774	10	1	0	18	.94470	5	3	0	6
1.6840	40	1	1	1	1.1652	15	2	0	12	.93910	20	2	1	13
1.6520	5	0	0	14	1.1567	5	0	0	20	.92270	40	1	1	21
1.6070	40	1	0	12	1.1300	10	2	0	13	.91650	20	1	0	24
1.5430	10	0	0	15	1.1244	5	1	0	19	.90770	30	2	0	20

20-1438 Quality: I  
 CAS Number:  
 Molecular Weight: 603.16  
 Volume[CD]: 323.64  
 Dx: Dm:

Sys: Hexagonal  
 S.G.:  
 Cell Parameters:  
 a 3.339 b c 33.52  
 α β γ

SS/FOM: F30=7(0.047, 88)  
 I/cor:  
 Rad: CoKα  
 Lambda: 1.7902  
 Filter: Fe  
 d-sp:

Zn4 In2 O7  
 Zinc Indium Oxide  
 Ref: Kasper, Z. Anorg. Allg. Chem., 349, 113 (1967)

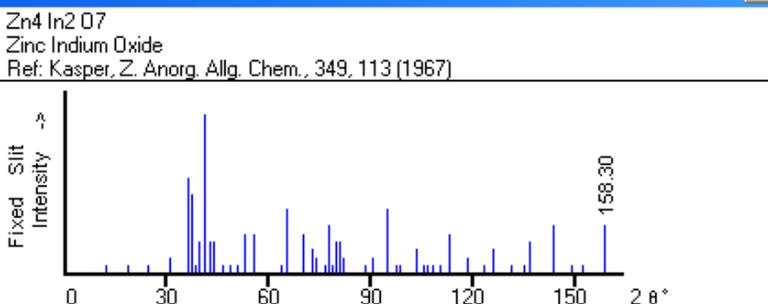


d(Å)	Int-f	h	k	l	d(Å)	Int-f	h	k	l	d(Å)	Int-f	h	k	l
8.3500	5	0	0	4	1.6660	40	1	1	1	1.1257	5	1	1	22
5.5900	5	0	0	6	1.5650	25	1	0	18	1.1180	5	2	0	19
4.1900	5	0	0	8	1.5110	5	1	0	19	1.1061	5	1	0	28
3.3500	10	0	0	10	1.5060	15				1.0924	5	2	1	1
2.8800	60	1	0	1	1.4940	10	1	1	10	1.0728	25	2	1	6
2.7910	50	0	0	12	1.4450	5	2	0	1	1.0421	10	1	0	30
2.7260	5	1	0	4	1.4330	30	1	1	12	1.0179	5	2	1	12
2.6530	20	1	0	5	1.4140	5	2	0	5	1.0061	15	2	1	13
2.5640	100	1	0	6	1.3996	20	2	0	6	.98350	5	2	0	25
2.4730	20	1	0	7	1.3843	20	2	0	7	.96900	5	2	1	16
2.3920	20	0	0	14	1.3696	10	1	1	14	.96390	20	3	0	0
2.2830	5	1	0	9	1.2833	5	2	0	12	.94270	30	2	1	18
2.1880	5	1	0	10	1.2611	10	2	0	13	.92890	5	2	1	19
2.0940	5	0	0	16	1.2148	40	2	0	15	.92230	5	2	0	28
2.0070	25	1	0	12	1.1901	5	2	0	16	.91140	30	3	0	12
1.9220	25	1	0	13	1.1826	5	1	1	20					
1.6940	5	1	0	16	1.1419	15	2	0	18					

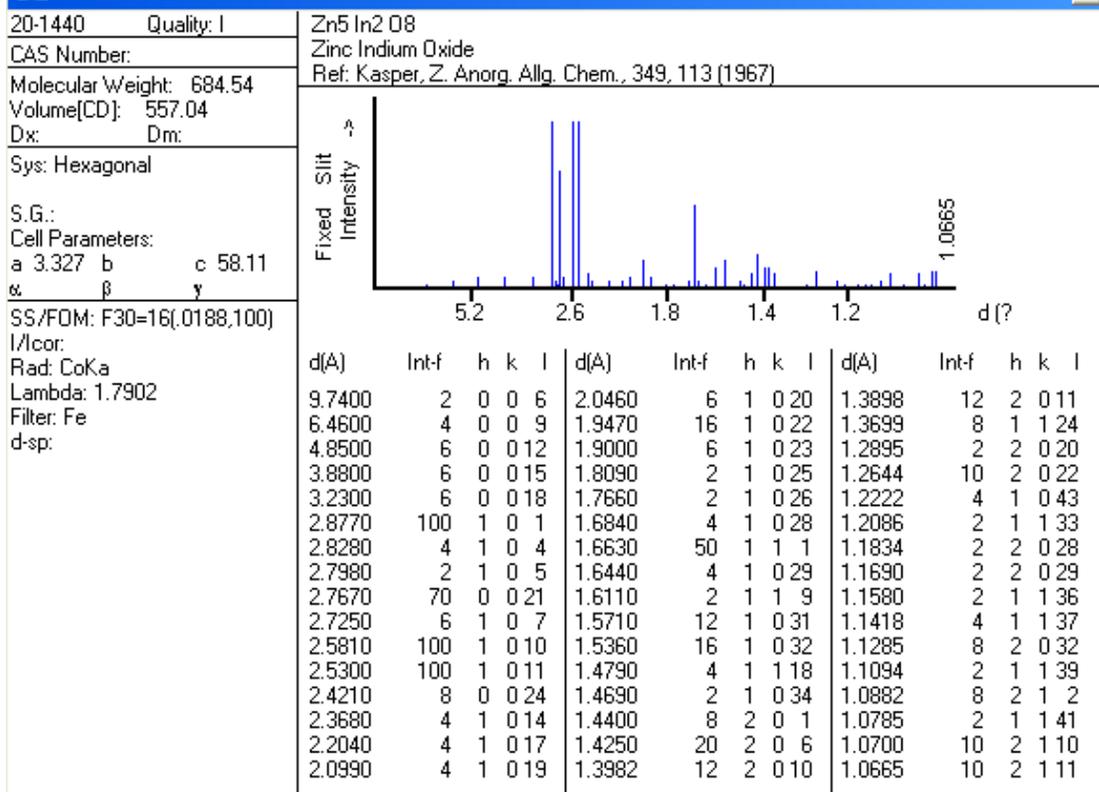
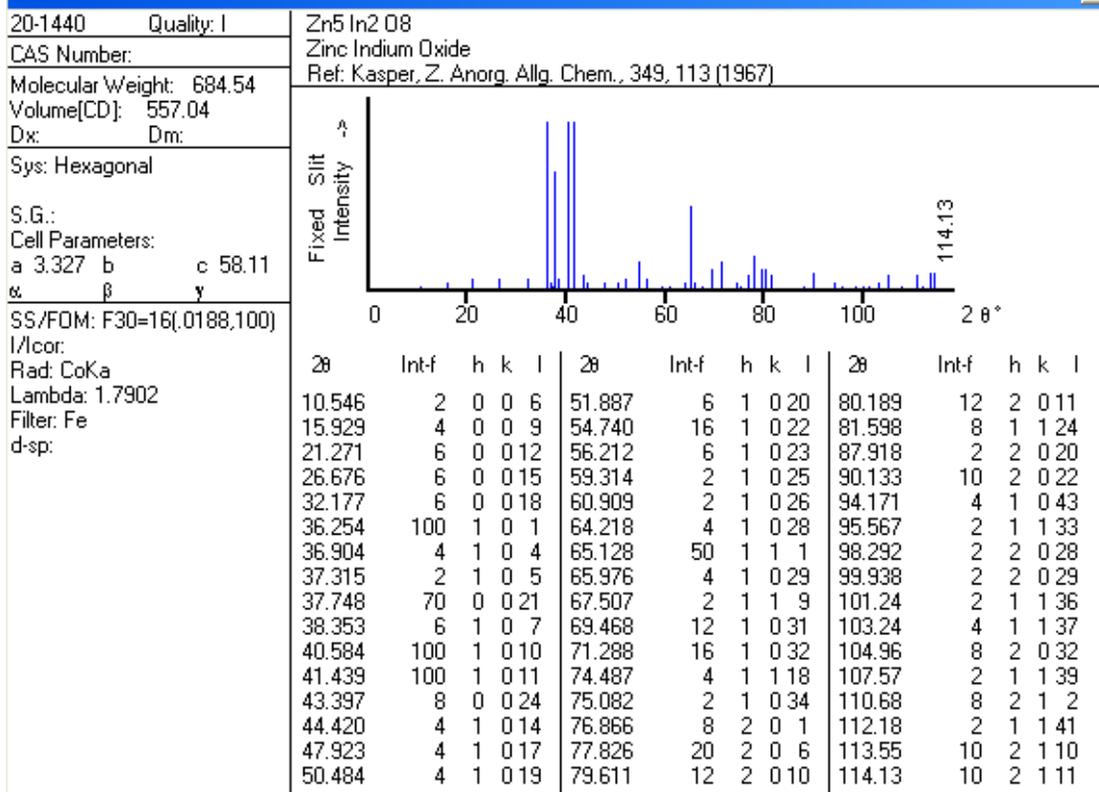
20-1438 Quality: I  
 CAS Number:  
 Molecular Weight: 603.16  
 Volume[CD]: 323.64  
 Dx: Dm:

Sys: Hexagonal  
 S.G.:  
 Cell Parameters:  
 a 3.339 b c 33.52  
 α β γ

SS/FOM: F30=7(0.047, 88)  
 I/cor:  
 Rad: CoKα  
 Lambda: 1.7902  
 Filter: Fe  
 d-sp:



2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l
12.308	5	0	0	4	64.997	40	1	1	1	105.33	5	1	1	22
18.428	5	0	0	6	69.773	25	1	0	18	106.38	5	2	0	19
24.670	5	0	0	8	72.653	5	1	0	19	108.04	5	1	0	28
30.995	10	0	0	10	72.933	15				110.04	5	2	1	1
36.215	60	1	0	1	73.615	10	1	1	10	113.09	25	2	1	6
37.412	50	0	0	12	76.551	5	2	0	1	118.39	10	1	0	30
38.338	5	1	0	4	77.311	30	1	1	12	123.13	5	2	1	12
39.436	20	1	0	5	78.548	5	2	0	5	125.66	15	2	1	13
40.865	100	1	0	6	79.515	20	2	0	6	131.04	5	2	0	25
42.440	20	1	0	7	80.573	20	2	0	7	134.95	5	2	1	16
43.950	20	0	0	14	81.619	10	1	1	14	136.44	20	3	0	0
46.167	5	1	0	9	88.453	5	2	0	12	143.43	30	2	1	18
48.296	5	1	0	10	90.434	10	2	0	13	148.99	5	2	1	19
50.613	5	0	0	16	94.924	40	2	0	15	152.10	5	2	0	28
52.973	25	1	0	12	97.549	5	2	0	16	158.29	30	3	0	12
55.513	25	1	0	13	98.382	5	1	1	20					
63.794	5	1	0	16	103.23	15	2	0	18					



## 參考文獻：

- [1] J.J. Chen, S. Jang, T.J. Anderson, ECS Transactions, “Fabrication process of ZnO-based LEDs”, State-of-the-Art Program on Compound Semiconductors XLIV 2, 153-172, 2006.
- [2] Z.Z. Zhang, Z.P. Wei, Y.M. Lu, “p-Type ZnO on sapphire by using O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> co-activating and fabrication of ZnO LED”, J. Cryst. Growth, 301– 302, 362–365, 2007.
- [3] Y. Ryu, T.S. Lee, “Next generation of oxide photonic devices: ZnO- based ultraviolet light emitting diodes”, Appl. Phys. Lett., 88, 241108, 2006.
- [4] Ü. Ö zgür, “A comprehensive review of ZnO materials and devices”, J. Appl.Phys, 98, 041301, 2005.
- [5] E. Fortunato, A. Pimentel, L. Pereira, “High field-effect mobility zinc oxide thin film transistors produced at room temperature”, J. Non-Cryst. Solids, 338–340, 806–809, 2004.
- [6] S. Masuda, K. Kitamura, Y. Okumura, “Transparent thin film transistors using ZnO as an active channel layer and their electrical properties”, J. Appl. Phys., 93, 3, 2003.
- [7] P.F. Carcia, R.S. McLean, M.H. Reilly, “Transparent ZnO thin-film transistor fabricated by rf magnetron sputtering”, Appl. Phys. Lett. 82, 7, 2003.
- [8] R.L. Hoffman, “ZnO-channel thin-film transistors: Channel mobility”, J. Appl. Phys., 95, 10, 2004.
- [9] E.M.C. Fortunato, P.M.C. Barquinha, A.C.M.B.G. Pimentel, “Wide- bandgap high-mobility ZnO thin-film transistors produced at room temperature”, Appl. Phys. Lett., 85, 13, 2004.
- [10] Z.L. Wang, “Microfibre–nanowire hybrid structure for energy scavenging”,

- Nature, 451, 2008.
- [11] Engineering a Small World: From Atomic Manipulation to Microfabrication, special section of Science, 254, 1300, 1991.
- [12] S. Kandasamy, W. Wlodarski, A. Holland, “Electrical characterization and hydrogen gas sensing properties of a *n*-ZnO/*p*-SiC Pt-gate metal semiconductor field effect transistor”, Appl. Phys. Lett., 90, 064103, 2007.
- [13] A.O. Dikovska, P.A. Atanasov, A.Ts. Andreev, “ZnO thin film on side polished optical fiber for gas sensing applications”, Appl. Sur. Sci., 254, 4, 1087-1090, 2007.
- [14] B.J. Norris, J. Anderson, J.F. Wager, “Spin-coated zinc oxide transparent transistors”, J. Phys. D: Appl. Phys., 36, 20, L105-L107, 2003.
- [15] H.S. Bae, M.H. Yoon, J.H. Kim, “Photodetecting properties of ZnO- based thin-film transistors”, Appl. Phys. Lett., 83, 25, 5313-5315, 2003.
- [16] E. Fortunato, A. Pimentel, L. Pereira, “High field-effect mobility zinc oxide thin film transistors produced at room temperature”, J. Non-Cryst. Solids, 338–340, 806–809, 2004.
- [17] P.F. Carcia, R.S. McLean, M.H. Reilly, “Transparent ZnO thin-film transistor fabricated by rf magnetron sputtering”, Appl. Phys. Lett., 82, 7, 1117-1119, 2003.
- [18] R.L. Hoffman, B.J. Norris, J.F. Wager, “ZnO-based transparent thin-film transistors”, Appl. Phys. Lett., 82, 5, 733-735, 2003.
- [19] S. Masuda, K. Kitamura, Y. Okumura, “Transparent thin film transistors using ZnO as an active channel layer and their electrical properties”, J. Appl. Phys., 93, 3, 2003.
- [20] K. Nomura, H. Ohta, K. Ueda, “Thin-Film Transistor Fabricated in Single-Crystalline Transparent Oxide Semiconductor”, Science, 300, 5623, 1269-1272, 2003.

- [21] J. Nishii, F.M. Hossain, S. Takagi, “High Mobility Thin Film Transistors with Transparent ZnO Channels”, *Jap. J. Appl. Phys., Part 2: Letters*, 42, 4, L347-L349, 2003.
- [22] D.H. Lee, Y.J. Chang, “A General Route to Printable High-Mobility Transparent Amorphous Oxide Semiconductors”, *Adv. Mat.*, 19, 6, 843-847, 2007.
- [23] G. C. Chaun, J. S. Seok, S. B. Byeong, “Solution-Processed Indium-Zinc Oxide Transparent Thin-Film Transistors”, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 11, 1, H7-H9, 2008.
- [24] P. F. Carcia, R.S. McLean, M.H. Reilly, “High-performance ZnO thin-film transistors on gate dielectrics grown by atomic layer deposition”, *Appl. Phys. Lett.*, 88, 123509, 2006.
- [25] S. Tahir, P. O’Brien, “Deposition and characterisation of ZnO thin films grown by chemical bath deposition”, *Thin Solid Films*, 271, 35-38, 1995.
- [26] Buguo Wang, M. J. Callahan, L. O. Bouthillette, “Hydrothermal Growth and Photoluminescence of  $Zn_{1-x}Mg_xO$  Alloy Crystals”, *Crystal Growth & Design*, 6, 6, 2006.
- [27] K.H. Yoon, J.Y. Cho, “Photoluminescence characteristics of zinc oxide thin films prepared by spray pyrolysis technique”, *Mater. Res. Bull.*, 35, 39-46, 2000.
- [28] L. Chensha, L. Yuning, W. Yiliang, “ZnO field-effect transistors prepared by aqueous solution-growth ZnO crystal thin film”, *J. Appl. Phys.*, 102, 076101, 2007.
- [29]. D. Jiles, “Introduction to the Electronic Properties of Materials”, Chapman & Hill, 1994.
- [30]. B.E. Semelius, “Band-gap tailoring of ZnO by means of heavy Al doping”, *Phys. Rev. B*, 37, 10244-10248, 1988.

- [31]. A. Sarkar, “Studies on electron transport properties and the Burstein-Moss shift in indium-doped ZnO films”, *Thin Solid Films*, 204, 255-264, 1991
- [32]. A. Kompany, H. A. Rahnamaye Aliabad, S. M. Hosseini, “Effect of substituted IIIB transition metals on electronic properties of indium oxide by first-principles calculations”, *phys. stat. sol. (b)* 244, 2, 619– 628, 2007.
- [33]. V. Srikant, D.R. Clarke, “Optical absorption edge of ZnO thin films: the effect of substrate”, *J. Appl. Phys.* 81 (9), 6357, 1997
- [34]. D.R. Vij, N. Singh, “Luminescence and Related Properties of II-VI Semiconductors”, Nova Science Publishers, N. Y., 1998
- [35]. X.T. Zhang., *J. Lumin.* ,99, 149, 2002
- [36]. K. Vanheusden et al., “Mechanisms behind green photoluminescence in ZnO phosphor powders”, *J. Appl. Phys.*, 79, 7983 ,1996
- [37]. S.A.M. Lima et al., *Int. J. Inorg. Mater.*, 3. 749, 2001
- [38]. B.X. Lin, Z.X. Fu, Y. B. Jia, *Appl. Phys. Lett.*, 79, 934, 2001
- [39]. M. Liu, A.H. Kitai, P. Mascher, “Point defects and luminescence centres in zinc oxide and zinc oxide doped with manganese”, *J. Lumin.*, 54, 35, 1992
- [40]. M.S. Ramanachalam, A. Rohatgi, W.B. Carter, J. P. Schaffer, K. Gupta, “Photoluminescence study of ZnO varistor stability”, *J. Electron. Mater.*, 24, 4, 413, 1995
- [41]. W. Fushan, “Hydrothermal synthesis of ZnO:Zn with green emission at low temperature with reduction process”, *Solid State Commun.*, 135, 34-37, 2005
- [42] T. Minami, “Transparent conducting oxide semiconductors for transparent electrodes”, *Semicond. Sci. Technol.*, 20, S35–S44, 2005.
- [43] A. Ohtomo, M. Kawasaki, T. Koida, “ $Mg_xZn_{1-x}O$  as a II–VI widegap semiconductor alloy”, *Appl. Phys. Lett.*, 72, 19, 1998.
- [44] R. Kavitha, V. Jayaram, “Band-Gap Engineering in ZnO-MgO Films Prepared by Combustion Flame Pyrolysis of Solution Precursors”, *J. Electron. Mater.*,

- 36, 10, 2007.
- [45] W.I. Park, G.C. Yi, H.M. Yang, “Metalorganic vapor-phase epitaxial growth and photoluminescent properties of  $Zn_{1-x}Mg_xO$  ( $0 \leq x \leq 0.49$ ) thin films”, *Appl. Phys. Lett.*, 79, 2022, 2001.
- [46] K. Tominaga, T. Takao, A. Fukushima, “Amorphous ZnO–In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> transparent conductive films by simultaneous sputtering method of ZnO and In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> targets”, *Vacuum*, 66, 505–509, 2002.
- [47] S.Y. Lee, B. O. Park, “Electrical and optical properties of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO thin films prepared by sol-gel method”, *Thin Solid Films*, 484, 184–187, 2005.
- [48] 陳慧英, 黃定加, 朱晴億, “溶膠凝膠法在薄膜製備上的應用”, *化工技術*, 7, 11, 152-167, 1999.
- [49] D. E. Bornside, C.W. Macosko, L. E. Scriven, “MODELING OF SPIN COATING”, *J. Imag. Tech.*, 13, 4, 122-130, 1987.
- [50] 李潔如、牟中原, “微胞、微乳液的形成”, *科學月刊*, 298, 1994.
- [51] C. Tanford, *The Hydrophobic Effect*, 2nd edn., Wiley, New York, 1980.
- [52] M.E. Huque, "The Hydrophobic Effect", *J. Chem. Edu.*, 66:581 ~ 585, 1989.
- [53] P. K. Weimer, *Proc. IRE*, vol. 50, 1462, 1962.
- [54] L. Pichon, K. Mourgues, F. Raoult, “Thin film transistors fabricated by in situ doped unhydrogenated polysilicon films obtained by solid phase crystallization”, *Sci. and Tech.*, 16, 11, 918-924, 2001.
- [55] H. Gleskova, P. I. Hsu, Z. Xi, *J. Non-Crys.Sol.*, 203, 1996.
- [56] H.E. Katz, A. J. Lovinger, J. Johnson, “A soluble and air-stable organic semiconductor with high electron mobility”, *Nature*, 404, 478, 2000.
- [57] R.E. Presley, C. L. Munsee, C. H. Park, “Tin oxide transparent thin-film transistors”, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 37, 2810, 2004.

- [58] H. Hosono, N. Kikuchi, N. Ueda, and H. Kawazoe, *J. Non-Crys. Sol.*, 165, 198-200, 1996.
- [59] K. Nomura, H. Ohta, A. Takagi, “Room-temperature fabrication of transparent flexible thin-film transistors using amorphous oxide semiconductors”, *Nature*, 432, 488, 2004.
- [60] H. Q. Chiang, R. L. Hoffman, “High mobility transparent thin-film transistors with amorphous zinc tin oxide channel layer”, J. Jeong, *Appl. Phys. Lett.*, 86, 13503, 2005.
- [61] N. L. Dehuff, E. S. Kettenring, D. Hong, “Transparent thin-film transistors with zinc indium oxide channel layer”, *J. Appl. Phys.*, 97, 6, 4505, 2005.
- [62] K. Nomura, H. Ohta, K. Ueda, “Thin-film transistors fabricated in single-crystalline transparent oxide semiconductor”, *Science*, 300, 1269, 2003.
- [63] S. M. Sze, "Semiconductor Devices Physics and Technology", Wiley, 204, 1985.
- [64] 游家豪, 國立交通大學材料科學與工程學系碩士論文, “射頻濺鍍氧化鋅薄膜於鍍基材之研究”, 2006
- [65] D.M. Roessler, W.C. Walker, *Phys. Rev. Lett.* 17, 310, 1966.
- [66] J.R. BELLINGHAM, W. A. PHILLIPS, C. J. ADKINS, “AMORPHOUS INDIUM OXIDE”, *Thin Solid Films*, 195, 23-31, 1991.
- [67] J. W. McBain, *Trans. Faraday Soc.*, 9, 99, 1913.
- [68] S. Kikkawa, H. Sasaki, H. Tamura, ” (ZnO)<sub>3</sub>In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fine powder prepared by combustion reaction of nitrates-glycine mixture” *Materials Research Bulletin* 39, 1821–1827, 2004.
- [69] M. Fahoume, O. Maghfoul, M. Aggour, “Growth and characterization of ZnO thin films prepared by electrodeposition technique”, *Solar energy materials and solar cells*, 90, 10, 2006.

- [70] A.M. Peiro, C. Domingo, J. Peral, “Nanostructured zinc oxide films grown from microwave activated aqueous solutions”, *Thin Solid Films* ,483, 79– 83, 2005.
- [71] H.D. Suna, Y. Segawa, “Phonon replicas in ZnO/ZnMgO multiquantum wells”, *J. Appl. Phys.*, 91, 10, 2002.
- [72] R. Kavitha, V. Jayaram, “Band-Gap Engineering in ZnO-MgO Films Prepared by Combustion Flame Pyrolysis of Solution Precursors”, *J. Electron. Mater.*, 36, 10, 2007.
- [73] D. Zhao, Y. Liu, D. Shen, “Photoluminescence properties of  $Mg_xZn_{1-x}O$  alloy thin films fabricated by the sol-gel deposition method”, *J. Appl. Phys.*, 90, 11, 2001.
- [74] L.A. Bendersky, “Microstructural study of epitaxial  $Zn_{1-x}Mg_xO$  composition spreads”, *J. Appl. Phys.* 98, 083526, 2005.
- [75] N. Naghavi, L. Dupont, C. Marcel, “Systematic study and performance optimization of transparent conducting indium–zinc oxides thin films”, *Electrochimica Acta* 46, 2007–2013, 2001.
- [76] B. Kumar, H. Gong, “High mobility undoped amorphous indium zinc oxide transparent thin films”, *J. Appl. Phys.* 98, 073703, 2005.
- [77] E.L. Kim, “Indium zinc oxide films deposited on PET by LF magnetron sputtering”, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 40, 1784–1788, 2007.
- [78] R. Martins, P. Barquinha, A. Pimentel, “Transport in high mobility amorphous wide band gap indium zinc oxide films”, *Phys. stat. sol. (a)* 202, 9, R95– R97, 2005.
- [79] S.S. Shinde, P.S. Shinde, “Optoelectronic properties of sprayed transparent and conducting indium doped zinc oxide thin films”, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 41, 105109, 2008.
- [80] M.S. Tokumoto, A. Smith, “Structural electrical and optical properties of

- undoped and indium doped ZnO thin films prepared by the pyrosol process at different temperatures”, *Thin Solid Films* 416, 284–293, 2002.
- [81] P. Hari, M. Baumer, W.D. Tennyson, “ZnO nanorod growth by chemical bath method”, *Journal of Non-Crystalline Solids* 354, 2843–2848, 2008.
- [82] L. Vayssieres, “Growth of Arrayed Nanorods and Nanowires of ZnO from Aqueous Method”, *Adv. Mater.* 15, 5, 2003.
- [83] Y. J. Kim, C. H. Lee, “ Controlled selective growth of ZnO nanorod and microrod arrays on Si substrates by a wet chemical method,” *Appl. Phys. Lett.* 89, 163128, 2006.
- [84] Juan Xie, Ping Li, “Synthesis of ZnO whiskers with different aspect ratios by a facile solution route”, *Phys. Stat. Sol. (a)* 205, 7, 1560–1565, 2008.
- [85] X. Sui, Y. Liu, “Structural and photoluminescent properties of ZnO hexagonal nanoprisms synthesized by microemulsion with polyvinyl pyrrolidone served as surfactant and passivant”, *Chem. Phys. Lett.*, 424, 340–344, 2006.
- [86] K.Y. Wu, C. C. Wang, “Preparation and conductivity enhancement of Al-doped zinc oxide thin films containing trace Ag nanoparticles by the sol–gel process”, *Nanotechnology* 18, 305604, 2007.
- [87] S.C. Pillai, John M. Kelly, “The effect of processing conditions on varistors prepared from nanocrystalline ZnO”, *J. Mater. Chem.*, 13, 2586–2590, 2003.
- [88] H. Jia, Ye Zhang, X. Chen, “Efficient field emission from single crystalline indium oxide pyramids”, *Appl. Phys. Lett.*, 82, 23, 2003.
- [89] K. Ip, G.T. Thaler, “Contacts to ZnO”, *J. Crys. Growth* 287, 149–156, 2006.
- [90] CRC Handbook of Chemistry and Physics, F-118, 1987