

# 行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

## 寬能隙 P 型氧化鋅透明導電薄膜電極之研究 研究成果報告(精簡版)

計畫類別：個別型  
計畫編號：NSC 96-2221-E-168-008-  
執行期間：96年08月01日至97年07月31日  
執行單位：崑山科技大學電機工程系

計畫主持人：林天財

計畫參與人員：碩士班研究生-兼任助理人員：劉晉宏

處理方式：本計畫可公開查詢

中華民國 97 年 10 月 30 日

行政院國家科學委員會補助專題研究計畫  成果報告  
 期中進度報告

## 寬能隙 P 型氧化鋅透明導電薄膜電極之研究

計畫類別： 個別型計畫  整合型計畫

計畫編號：NSC-96-2221-E-168-008

執行期間：96 年 8 月 1 日至 97 年 7 月 31 日

計畫主持人：林天財

共同主持人：

計畫參與人員：劉晉宏

成果報告類型(依經費核定清單規定繳交)： 精簡報告  完整報告

本成果報告包括以下應繳交之附件：

- 赴國外出差或研習心得報告一份
- 赴大陸地區出差或研習心得報告一份
- 出席國際學術會議心得報告及發表之論文各一份
- 國際合作研究計畫國外研究報告書一份

處理方式：除產學合作研究計畫、提升產業技術及人才培育研究計畫、列管計畫及下列情形者外，得立即公開查詢

涉及專利或其他智慧財產權， 一年  二年後可公開查詢

執行單位：崑山科技大學 電機工程所

中 華 民 國 97 年 10 月 20 日

## 中文摘要

本研究首先是使用反應性磁控濺鍍法成長  $Zn_3N_2$  薄膜，利用鋅靶(99.99%)及使用氮氣與氫氣當作製程氣體，改變不同基板溫度得到  $Zn_3N_2$ ，再經石英管型爐退火處理，固定退火時間 50 分鐘，不同退火溫度(300°C~500°C)氧化得到 ZnO 薄膜。但此薄膜經退火後表面迅速脆化剝落，得知薄膜附著性及穩定型非常不好，經 XRD 結構分析顯示， $Zn_3N_2$  在室溫下即可成長，其片電阻值為 436 k  $\Omega/\square$ ，將  $Zn_3N_2$  重複量測電阻結果發現，其片電阻隨著時間增加而增加。為了改變  $Zn_3N_2$  薄膜之附著性，故在成長  $Zn_3N_2$  薄膜時，增加 DC 直流偏壓，並利用加熱盤進行退火處理並利用 IV 量測其電阻值，此好處是能隨時觀察薄膜表面變化，動態了解在不同退火溫度與時間對薄膜之影響，經霍爾電性量測分析，得到最佳電阻率為 9.19  $\Omega\text{-cm}$ 、載子濃度為  $1.1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 、載子遷移率為  $5.56 \text{cm}^2/\text{vs}$  的 P 型氧化鋅導電膜。

## Abstract

In this case,  $Zn_3N_2$  thin films were deposited using a RF magnetron sputtering system with zinc (99.99% purity) as a target material and Ar and  $N_2$  as reactive gases. The  $Zn_3N_2$  films were grown with various substrate temperatures, and then were annealed in a tube type quartz furnace at constant annealing time of 50 minutes. The films were oxidized to form ZnO at 300~500 °C. After annealing, the films have been delaminated with substrates, this phenomenon indicates that the films have a bad adhesion and unstability. Growing at room temperature, the  $Zn_3N_2$  structure can be identified by XRD. The sheet resistance of the  $Zn_3N_2$  film was 436 k  $\Omega/\square$  at an initial test, but the value will increase with rising a storing time. In order to improve the property of unstability, DC bias was applied to grow the  $Zn_3N_2$  films. The annealing was also processed by a hot plate and the resistance was directly measured by I-V analyzer. The benefit of this method is able to directly observe the films surface change and dynamically to understand the relationship between film properties and, annealing temperature and time. To detect the electric properties by Hall measurement, we obtain a P type film which show the best resistivity of 9.19  $\Omega\text{-cm}$ , carrier concentration of  $1.1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$  and mobility of  $5.56 \text{cm}^2/\text{vs}$ .

## 報告內容

### 一、前言

氧化鋅薄膜 (zinc oxide thin films, ZnO), II-VI族半導體, 其特性如表二所示, 是具有 6 重對稱之纖鋅礦結構(Wurtzite structure), 屬於六方最密堆積, 且沒有對稱中心, 所以具有高的壓電特性, 氧化鋅為一種寬能係之材料,  $E_g=3.2\text{eV}$  作為藍光到紫光的發光二極體(LED)材料[1], 也可以作為取代 ITO 的透明導電電極, 半導體材料分為 i 型、N 型及 P 型, 若是能夠將各種形式的 ZnO 薄膜成長, 最後將可以完成 LED 之結構, 一般在未摻雜的純氧化鋅薄膜為一種不導電之特性, 顯現出本質之 i 型半導體, 若是要形成 n 型半導體之特性, 其電傳導是由化學計量比的偏差產生的, 由本體缺陷 (Native defect) 氧空缺 (Oxygen vacancies) 及間隙型鋅原子 (Interstitial zinc) 之淺層受體能階 (Shallow donor levels) 提供 [2]。可以藉由添加 In、Al、Ga 等元素取代二價的 Zn 或添加 F 元素取代六價的 O 產生額外的電子以增加載子濃度及製造出氧化狀態不完全的半導體化合物, 可有效的提高其導電度。而 ZnO 具有高的光學折射率 (約 2.0 左右), 能隙寬度 (Optical band gap) 約為 3.3eV, 在波長為 0.4~2 $\mu\text{m}$  間有光學穿透性, 並且在近紫外光區具有相當陡降的穿透率 (UV cut-off), 表現出高的聲光、電光、及非線性光學係數之特性。表一為氧化鋅基本特性。

表 1.1 氧化鋅(ZnO)基本特性表

Property		
Mineral name	zincite	
Band gap $E_g(\text{eV})$	0K: 3.436	300K: 3.2
Melting point ( $^{\circ}\text{C}$ )	1975	
Heat of formation (eV)	3.6	
Density ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	5.67	
Relative permittivity	8.1	
Effective electron mass ( $m^*/m_e$ )	0.28	
Dopants	B, Al, In, Ga, Si, Sn, F	
Crystal structure	hexagonal, wurtzite	
Space group	P63/mc	
Lattice parameters (nm)	a: 0.325	c: 0.5207
Thermal expansion a (300K) ( $\times 10^{-6}\text{K}^{-1}$ )	//c: 2.92	$\perp$ c: 4.75
Melting point of Zn metal ( $^{\circ}\text{C}$ )	420	

N 型氧化鋅薄膜已被發展比較完整, 但是 p 型材料到目前為止尚處於開發階段, 主要是摻雜原子入氧化鋅結構中非常困難, 原因為(1)低 p 型原子溶解度, 在適合的淺層受體原子的濃度 (shallow acceptor) 將遠低於施體原子的濃度 (donor)。(2)受體原子將誘發形成施體之錯誤位置, 例如, 將 I 價的原子加入取代位置, 也會使 I 價原子形成間隙原子成為施體原子, 抵銷電洞之釋出。(3)受體易被低的形成能之缺陷所補償, 尤其是氧空缺 ( $\text{V}_\text{O}$ ) 及間隙鋅 ( $\text{Zn}_\text{i}$ ) 於 ZnO 中。所以在 ZnO 中  $\text{V}_\text{O}$  及  $\text{Zn}_\text{i}$  將是控制形成 p 或 n 型半導體的主要因子。(4)形成 AX 及 DX 複合物中心 (complex center), 受體傾向與  $\text{V}_\text{O}$  及  $\text{Zn}_\text{i}$  形成穩定的化合中心, 類似受體原子之效應。

一般而言 p 型 ZnO 以添加 I 族元素之 Li, Na 與 K, 以及 V 族元素 N, P 與 As 為主, 分別取代 II 族 (Zn) 及 VI 族 (O) 元素 [3-8], 由於價數之差異, 形成受體能階釋放出一個電洞。雖然 I 族元素比 V 族元素有較淺的受體能階, 但是 I 族元素較容易形成間隙型位置, 抵銷受體釋放載子效應, 而 V 族元素當中的氮 (N) 具有最淺的受體能階, 例如 N 為 0.4eV, P 為

0.93eV 與 As 為 1.15eV。另外在 V 族中 N 最不容易形成 AX 複合物，因為，V 族元素的離子半徑 N=1.88Å，P=2.18Å，As=2.23Å 而 Zn-O 鍵長為 1.93Å，所以，N 的取代形成最小的晶格應變，大的晶格應變容易形成 AX 複合物，降低 P 型載子濃度的效果。

## 二、研究目的

P 型的 TCO 氧化物透明電極若能夠開發出來，則可以與 N 型電極形成 PN 界面，可應用之領域極廣，如形成 PN 界面元件如透明電子元件，OLED 電洞注入層之取代(N 型 TCO 改為 P 型 TCO)、太陽能電池之製作等等之應用，在諸多的 P 型 TCO 中，因為 ZnO 薄膜的 Zn 金屬在地球上之產量極為豐富，具安全性，且為寬能隙材料，適合作為藍光與紫光 LED 的薄膜材料，未來之應用可作為白光 LED 之激發光源，本計劃之目的將著重在 ZnO 之摻雜製作，就前所敘，氮之摻雜是目前製作 P 型 ZnO 最有效之受體原子，因此，成長添加氮之 P 型 ZnO 透明導電膜，得到高透光性，高導電性及低電阻係數在  $10\Omega\cdot\text{cm}$  以下之薄膜，作為日後研究與應用 P 型 ZnO 薄膜之基礎。

## 三、文獻探討

近幾年國外已有許多研究人員開始對成長 p 型氧化鋅透明導電膜進行研究，一般是以摻雜元素或金屬化合物以改善電性為主，相關之文獻報導如下：

2003 年 Chao Wang 與 Zhenguo Ji[9]利用 DC 磁控濺鍍法，以純金屬鋅(Zn)作為靶材，使用 Ar 及 N<sub>2</sub> 混合氣體當製程氣體，製程壓力為  $7\times 10^{-1}\text{Pa}$ ，基板溫度在 150°C，退火溫度 350°C~550°C，退火 3 小時。探討改變退火溫度對成長 P 型氧化鋅薄膜的光電特性影響，結果顯示退火溫度 350°C~500°C 皆有形成 P 型 ZnO 薄膜，在退火溫度 400°C 時可得到最佳之電阻率為 83.2  $\Omega\cdot\text{cm}$ 、載子濃度為  $1.22\times 10^{17}\text{cm}^{-3}$ 、遷移率為 1.34  $\text{cm}^2/\text{Vs}$ 。但當退火溫度超過 500°C 時薄膜則成 N 型 ZnO 薄膜，文章推測由於溫度過高使載子濃度減少，ZnO 薄膜中沒有足夠氮原子作受體摻雜去填充氧空缺或鋅間隙。

2006 年 Chao Wang[10]同樣利用 DC 磁控濺鍍法，以純金屬鋅(Zn)作為靶材，固定腔體壓力為  $8\times 10^{-3}\text{Pa}$  與濺鍍時基板溫度為 200°C，濺鍍功率 150W 濺鍍時間為 15min，在玻璃基板上以氮氣(N<sub>2</sub>)及氧氣(O<sub>2</sub>)混合氣氛下成長 ZnO 薄膜，並以 450°C 的大氣氣氛下做熱處理 3 小時，探討改變氮氣及氧氣的比例對成長薄膜的光電特性影響，結果顯示純氮氣氛下會成長出 Zn<sub>3</sub>N<sub>2</sub> 薄膜特性，而在純氧氣氛下則成長出 n-type 的 ZnO 薄膜，表示只有在混合氣氛下才能成長出 p-type 的 ZnO 薄膜，而經過熱處理後會使得 ZnO 薄膜結晶相更明顯，也可得到較佳之光穿透性。同時在氮氣和氧氣的比例為 10:20 的混合氣氛下，可得到最佳之電阻率為 8.43  $\Omega\cdot\text{cm}$ 、載子濃度為  $7.47\times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ 、遷移率為 0.1  $\text{cm}^2/\text{Vs}$  的 p-type ZnO 薄膜。

2008 年 Tianpeng Yang[2]與其團隊利用低壓電漿環境下的金屬有機化學氣相沉積法(MOCVD)直接成長 P 型氧化鋅，使用藍寶石(001)當作基板，N<sub>2</sub>O 當作製程氣體，固定 rf 電漿功率為 200W，改變不同基板溫度(350°C~500°C)，探討在不同基板溫度下對氧化鋅薄膜的光電特性影響，其結果發現在基板溫度為 400°C~460°C 之間薄膜為 P 型氧化鋅，且在基板溫度 430°C 有最佳電阻率 8.7  $\Omega\cdot\text{cm}$ 、載子濃度為  $3.44\times 10^{17}\text{cm}^{-3}$ 、遷移率為 2.09  $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ，當基板溫度低於 400°C 以及高於 460°C 時薄膜皆為 N 型氧化鋅，作者推論(1)溫度扮演了一個很重要的角色，目的為活化氮原子。(2)當基板溫度為 350°C 時，氮原子沒有足夠能量進入薄膜扮演淺層能階摻雜的角色，故薄膜為電子傳導型。(3)當基板溫度 500°C 時，載子濃度過少，也因 ZnO 本身自我補償效應，使薄膜也成為電子傳導型。

綜合以上三篇文獻，顯然磁控濺鍍為多數人採用的方法，本研究也將以此方式，期望能獲得 p-type 的 ZnO 薄膜。同時探討熱處理溫度及施加偏壓對薄膜性質之影響。另外最重要的目標是希望能改善 p-type ZnO 薄膜的高阻抗問題。

#### 四、研究方法

目前已被使用之製程技術有(1)DC or RF 濺鍍 (Sputtering) [11-12](2)化學氣相沈積 (Chemical vapor deposition) [13](3)熱解噴覆 (Spray Pyrolysis) [14](4)脈衝雷射沈積 (Plused laser deposition) [15](5)有機金屬化學氣相沈積 (Metalorganic chemical vapor deposition) [16](6)溶膠凝膠法 (Sol-gel method) [17](7)真空蒸鍍 (Vacuum evaporation) [18]等方法。而常見的鍍膜技術是以射頻磁控濺鍍法來成長薄膜，使用磁控的目的在增加鍍膜之沉積速率。在濺鍍設備的電源方面，採用 RF 磁控濺鍍法沈積薄膜於玻璃基材上，此種方法應用上的最大問題即是當濺鍍功率過高時，粒子能量過大，仍會有濺鍍時產生高溫的缺點存在，因此在濺鍍過程中，再利用基板旋轉的效果，使濺鍍時之工作時間加長，讓薄膜在濺鍍時因基板旋轉之故，有充足的時間進行熱傳遞。採用基板旋轉的方式，雖然會使得濺鍍的時間較直接濺鍍慢好幾倍 (視旋轉速度而異)，在實驗上雖較耗時，但其具有一次可以濺鍍大量試片的優點，以及使得薄膜均勻性更佳等優點。

因此本計畫使用射頻磁控濺鍍系統(RF Magnetron Sputtering System)，以純金屬鋅(Zn)作為靶材，通入氬氣(Ar)及氮氣(N<sub>2</sub>)，固定 RF 功率為 90W、氬氮氣體比率為 1:1、製程時間 30 分鐘，改變濺鍍製程參數如偏壓功率、基板溫度，在玻璃基材上先成長 Zn 擴散幫浦然後利用石英管型爐及加熱盤兩種方式進行熱處理 (Annealing)，讓 Zn<sub>3</sub>N<sub>2</sub> 因熱及氧之反應性比氮強，逐漸氧化使形成 ZnO，可控制氧化之時間、溫度，使得 ZnO 中會殘留部分未氧化之 Zn<sub>3</sub>N<sub>2</sub> 最後形成高導電性及高透光性之 p 型 ZnO:N 薄膜。探討熱處理條件對薄膜電阻率、載子濃度、載子遷移率、光學特性及薄膜結構之影響。圖三為本研究之濺鍍設備示意圖。

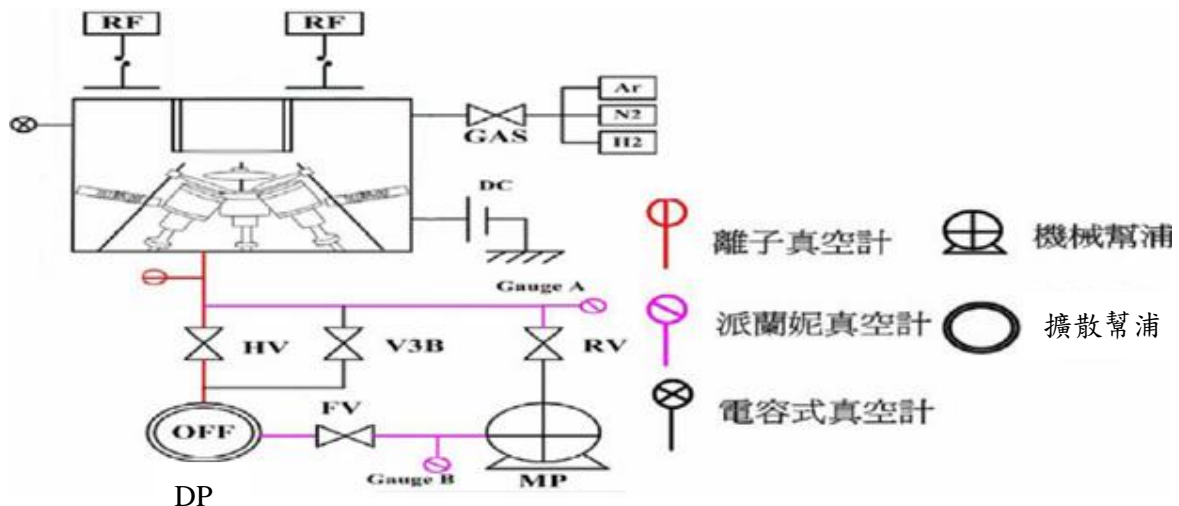


圖 4.1 濺鍍設備示意圖

本設備含有兩組 RF 電源供應器以及一組 DC 電源供應器，可視研究需方便切換及添加

偏壓，並有三只陰極濺鍍槍，可藉由共濺鍍添加 I 族元素如 Li、Na、K 及 V 族元素如 P、As 等，可視研究需方便切換，含有三只進氣管路如 N<sub>2</sub>、Ar、O<sub>2</sub>，可做為通入氮氣之氣體源。

## 五、結果與討論

### 5.1 濺鍍成長氮化鋅(Zn<sub>3</sub>N<sub>2</sub>)薄膜之實驗結果

圖 5.1 為固定 RF 濺鍍功率 90W、濺鍍時間 30 分鐘、氬氣氮氣比 1:1，改變不同基板溫度 RT~250°C，由圖可得知有 Zn<sub>3</sub>N<sub>2</sub>(400)、Zn<sub>3</sub>N<sub>2</sub>(440) 繞射峰產生，在基板溫度 150°C 時 Zn<sub>3</sub>N<sub>2</sub>(400) 最為明顯，基板溫度為 250°C 時，薄膜則呈現非晶結構，且在數日後薄膜表面慢慢呈透明狀，猜測薄膜化學穩定性極低，故改變製程基板溫度達 300°C 時，並增加不同 DC 偏壓，發現也有 Zn<sub>3</sub>N<sub>2</sub>(400)、Zn<sub>3</sub>N<sub>2</sub>(440) 繞射峰產生，在此條件成長的 Zn<sub>3</sub>N<sub>2</sub> 薄膜穩定性佳，在大氣中放置數週，鍍膜依然為黑色的 Zn<sub>3</sub>N<sub>2</sub>，無任何顏色上的變化。

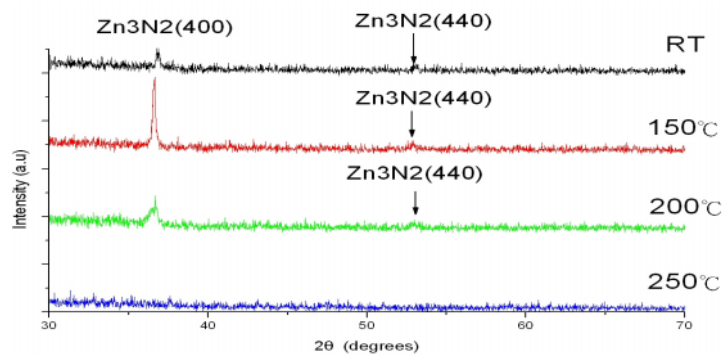


圖 5.1 不同基板溫度所量測的 XRD 分析圖

氮化鋅薄膜成長為固定製程 RF 功率為 90W、時間 30 分鐘，改變製程基板溫度分別為 RT、150°C、200°C、250°C、300°C 及在基板溫度 300°C 施加 DC 偏壓功率為 300V、350V，經分鋅所得厚度及片電阻之結果列於表 5.1。此表為以  $\alpha$ -step 量測薄膜其膜厚，當基板溫度為 150°C 時膜厚約為 430nm，當基板溫度 150°C~250°C 時膜後隨基板溫度升高而降低，推測薄膜粒子得到足夠能量進行擴散行為，使薄膜厚度下降。當基板溫度為 300°C 及 DC 偏壓為 300V 時膜厚約為 390nm，當偏壓增加到 350V，膜厚升高為 435nm，推測因為濺鍍時偏壓的提高，使薄膜更容易在基板上作堆積，使得薄膜厚度再次提高，當基板溫度 300°C 時施加 DC 偏壓時，其片電阻相較於其他未加偏壓製程參數其值較低，推測為鍍膜因偏壓及溫度作用所致，故其結晶性較佳。

表 5.1 不同基板溫度及 DC 偏壓所量測的 Zn<sub>3</sub>N<sub>2</sub> 之膜厚及片電阻值

基板溫度(°C)	RT	150	200	250	300	300
DC 偏壓(V)	0	0	0	0	300	350
膜厚(nm)	384	430	318	277	390	435
片電阻( $\Omega/\square$ )	685k	436k	159	1M	0.17	1.2

### 5.2 以石英管型爐氮化 Zn<sub>3</sub>N<sub>2</sub> 之實驗結果

圖 5.2 為氮化鋅(Zn<sub>3</sub>N<sub>2</sub>)薄膜其濺鍍之製程條件為 RF 濺鍍功率 90W、濺鍍時間 30 分鐘、

固定基板溫度 150°C，以石英管型爐氧化處理，固定退火溫度，不同退火時間之 XRD 繞射圖。發現在不同氣氛、不同時間下原本的 Zn<sub>3</sub>N<sub>2</sub> 相完全氧化成 ZnO，可見此一退火條件下，只要存在有氧氣 Zn<sub>3</sub>N<sub>2</sub> 薄膜極易與氧反應並形成 ZnO，此現象與 Zn<sub>3</sub>N<sub>2</sub> 之穩定性有極密切關係。

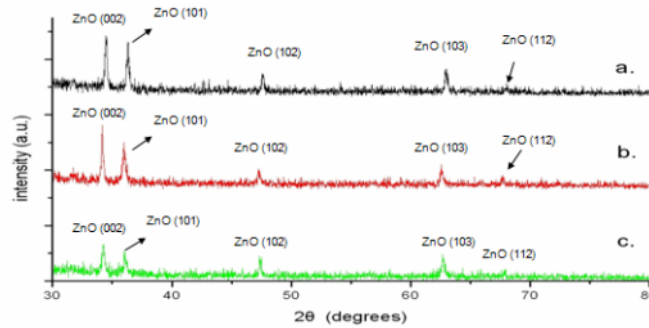


圖 5.2 在 500°C 不同氣氛、不同時間作氧化製程所量測的 XRD 圖 (a) 為 500°C、大氣中、3hrs (b) 為 500°C、氧氣中、3hrs (c) 為 500°C、氧氣中、2hrs

表 5.2~5.4 為 RF 濺鍍功率 90W、濺鍍時間 30 分鐘固定基板溫度 150°C，使用石英管型爐退火處理，在氧氣氛圍下退火溫度 350°C、400°C、450°C、500°C，改變不同退火時間，所得之電性量測顯示(1)在退火溫度 350°C，推測沒有足夠能量使薄膜中氮原子遷移到適當位置故皆為 N 型傳輸型態。(2)在退火溫度 400°C 時，發現在退火 1.5 小時及 2.0 小時薄膜形成 P 型傳輸型態，推測有足夠能量以及時間能讓薄膜中氮原子作表面遷移到適當位置使得薄膜為 P 型傳輸型態(3)在退火溫度 500°C 時，發現薄膜都已成為 N 型傳輸型態，推測因為退火溫度過高及時間過長，使薄膜中氮載子減少又由於氧化鋅本身自我補償效應，故薄膜皆為 N 型傳輸型態。

表 5.2 石英管型爐退火在 350°C 及不同退火時間，薄膜傳輸型態

退火溫度(°C)	時間(hr)	傳輸型態
350	0.5	N
350	1.0	N
350	1.5	N
350	2.0	N
350	2.5	N

表 5.3 石英管型爐退火在 400°C 及不同退火時間，薄膜傳輸型態

退火溫度(°C)	時間(hr)	傳輸型態
400	0.5	N
400	1.0	N
400	1.5	P
400	2.0	p



400	2.5	N
-----	-----	---

表 5.4 石英管型爐退火在 500°C 及不同退火時間，薄膜傳輸型態

退火溫度(°C)	時間(hr)	傳輸型態
500	0.5	N
500	1.0	N
500	1.5	N
500	2.0	N
500	2.5	N

### 5.3 動態加熱氧化 Zn<sub>3</sub>N<sub>2</sub> 實驗結果

氮化鋅經石英爐管退火處理發現大部分薄膜表面脆化產生類似破孔現象，且極容易剝落，且隨著時間增加薄膜逐漸透明，表示薄膜附著力及穩定性非常差，因爐管加熱無法直接觀察薄膜表面顏色變化及電阻值變化，故使用加熱盤方式進行熱處理並利用 IV 量測儀量測在加熱過程中電阻值隨加熱時間不同的動態變化，可直接觀察在不同溫度以及不同時間薄膜所產生的變化，找到一個最佳的處理溫度及時間。

圖 5.3 為基板溫度 300°C 施加 DC 偏壓功率為 350V 的 Zn<sub>3</sub>N<sub>2</sub> 經加熱盤加熱 90 分鐘、加熱溫度 400°C，IV 量測直接得到的電阻值與加熱時間的動態變化關係圖，結果顯示在加熱經十分鐘後電阻值，產生明顯的增加，且隨時間增長，電阻也隨之趨緩的增加，雖然電阻的數值跳動很大，但其隨時間增加，阻值增加的趨勢是可以確定的

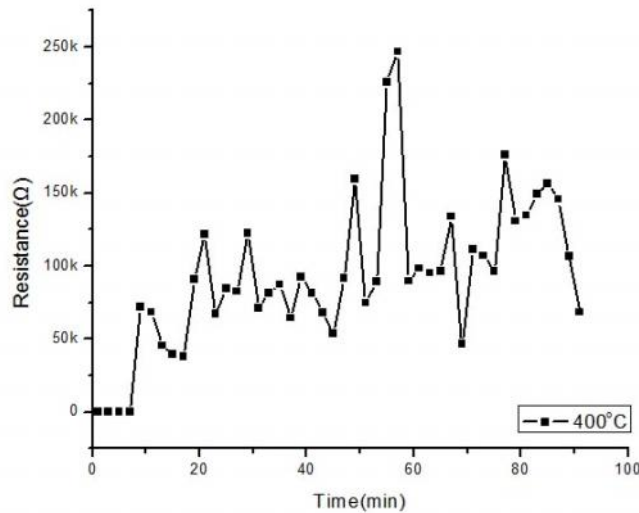


圖 5.3 為經 IV 量測得到電阻值與加熱時間的變化

製作氮化鋅薄膜固定基板溫度，增加基板偏壓，並以加熱盤做動態氧化處理，改變不同退火溫度，利用霍爾量測傳輸型態結果如表 5.5 顯示。結果發現在基板溫度 350°C 之前薄膜皆為 N 型傳輸型態，推測也是能量不夠不足使得氮原子在退火時做表面遷移到適當位

置，故為 N 型傳輸型態並發現在基板溫度 300°C、基板偏壓 350V、退火溫度 400°C 得當最佳電阻率為 9.19  $\Omega\cdot\text{cm}$ 、載子濃度為  $1.1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 、載子遷移率為  $5.56 \text{cm}^2/\text{vs}$  的 P 型氧化鋅導電膜。

表 5.5 固定退火時間 1.5 小時，氧化溫度 350°C、400°C 所量測傳輸型態

退火溫度	基板偏壓(V)	傳輸型態
300°C	300	N
300°C	350	N
350°C	300	P
350°C	350	P
400°C	300	P
400°C	350	P

圖 5.4 為氮化鋅( $\text{Zn}_3\text{N}_2$ )薄膜固定基板溫度 300°C、基板偏壓 300V、350V，以加熱盤動態氧化處理，發現退火溫度提高以及基板偏壓提高，光吸收邊界接往短波長移動。(1)基板偏壓 300V、退火溫度 350 度可見光(400nm~780nm)平均穿透率為 8.76%，薄膜的初始厚度很厚經觀察為完全不透光之薄膜。(2)基板偏壓 300V、退火溫度 400 度可見光(400nm~780nm)平均穿透率為 15.57%。(3)基板偏壓 350V、退火溫度 350 度可見光(400nm~780nm)平均穿透率為 13.57%。(4)基板偏壓 350V、退火溫度 400 度可見光(400nm~780nm)平均穿透率為 24.08%。

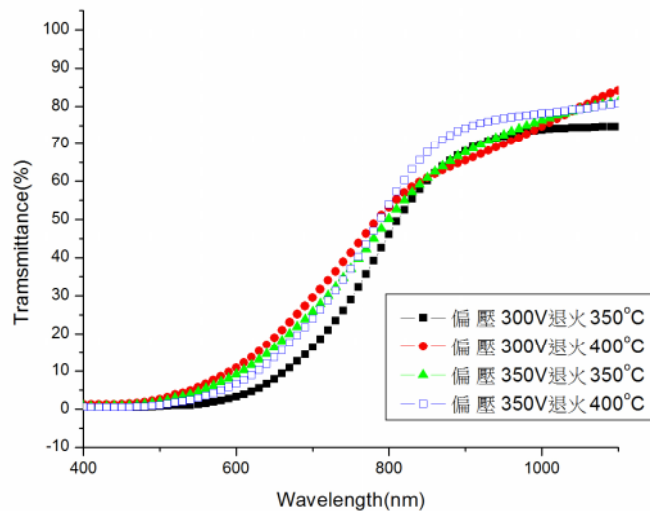


圖 5.4 為氮化鋅( $\text{Zn}_3\text{N}_2$ )固定基板溫度 300°C，以加熱盤退火處理，改變退火溫度之 UV 光譜圖

#### 5.4 結論

使用反應性磁控濺鍍法成長  $\text{Zn}_3\text{N}_2$  薄膜，利用鋅靶(99.99%)及使用氮氣與氫氣當作製程氣體，改變不同基板溫度得到  $\text{Zn}_3\text{N}_2$ ，再經石英管型爐退火處理，氧化得到  $\text{ZnO}$  薄膜。但發現薄膜經退火後表面隨時間增加而脆化剝落，並利用四點探針重複量測  $\text{Zn}_3\text{N}_2$  片電阻結

果發現，最初其片電阻值為  $436 \text{ k} / \square$ ，但其片電阻隨著時間增加而增加。經 XRD 結構分析顯示， $\text{Zn}_3\text{N}_2$  在室溫下即可成長。利用加熱盤進行動態退火處理，此好處是能隨時觀察薄膜表面變化，動態了解在不同退火溫度與時間對薄膜表面之影響，對退火參數更容易掌握以及調整，經霍爾電性量測分析，得到最佳電阻率為  $9.19 \text{ } \Omega/\text{cm}$ 、載子濃度為  $1.1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 、載子遷移率為  $5.56 \text{ cm}^2/\text{vs}$  的 P 型氧化鋅導電膜。

參考文獻：

1. Sung Hoon Lim, *Superlattices and Microstructures* 38 (2005) 377–384
2. Tianpeng Yang, *Journal of Materials Processing Technology* 204 (2008) 481–485
3. Manoj Kumar, *Applied Surface Science* 254 (2008) 6446–6449
4. Valentini, F. Quaranta, M. Rossi, G. Battaglin, *J. Vac. Sci. Technol. A* 9 (1991) 286.
5. Y. Kanai, *Jpn. J. Appl. Phys. Part I* 30 (1991) 703.
6. T. Aoki, Y. Hatanaka, D.C. Look, *Appl. Phys. Lett.* 76 (2000) 3257.
7. D.K. Hwang, M.S. Lim, J.H. Lim, C.G. Kang, S.J. Park, *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007) 021106.
8. Y.R. Ryu, T.S. Lee, H.W. White, *Appl. Phys. Lett.* 83 (2003) 87.
9. Chao Wang, Zhenguo Ji, *Journal of Crystal Growth* 259 (2003) 279–281
10. Chao W, Zhenguo J, *Materials Letters* 60(2006) 912-914
11. F. S. Hickernell, *Appl. Phys.*, 44 (1973) 1061-1071
12. Ki Hyun Yoon, *Thin Solid Films*, 302 (1997) 116-121
13. F. Ogawa, *Journal of Material Science Letters*, 9 (1990) 1351-1353
14. S. Major, *Thin Solid Films*, 108 (1983) 333-340
15. J. Ianno, *Thin Solid Films*, 220 (1992) 92-99
16. J. S. Kim, *Thin Solid Films*, 217 (1992) 133-137
17. T. Okamura, *Appl. Phys.*, v31 (1992) L762-L764
18. W. S. Law and S.J. Fonash, *Electron Mater.*, 16 (1987) 141-149

## 可供推廣之研發成果資料表

 可申請專利 可技術移轉

日期：\_\_年\_\_月\_\_日

國科會補助計畫	計畫名稱：寬能隙 P 型氧化鋅透明導電薄膜電極之研究 計畫主持人：林天財教授 計畫編號：NSC-96-2221-E-168-008 學門領域：材料
技術/創作名稱	寬能隙 P 型氧化鋅導電薄膜
發明人/創作人	林天財教授
技術說明	<p>使用射頻磁控濺鍍系統(RF Magnetron Sputtering System)，以純金屬鋅(Zn)作為靶材，通入氬氣(Ar)及氮氣(N<sub>2</sub>)，氬氮氣體比率為 1:1、製程時間 30 分鐘，改變濺鍍製程參數如偏壓功率、基板溫度，在玻璃基材上先成長 Zn<sub>3</sub>N<sub>2</sub> 薄膜，然後利用加熱盤方式進行熱處理，利用 I-V 曲線直接量測不同溫度與時間電阻值的變化。讓 Zn<sub>3</sub>N<sub>2</sub> 因熱能提供，以及氧之反應性比氮強，逐漸氧化使形成 ZnO，可控制氧化之時間、溫度，使得 ZnO 中會殘留部分未氧化之 Zn<sub>3</sub>N<sub>2</sub> 最後形成高導電性及高透光性之 p 型 ZnO:N 薄膜。</p> <p>The project will use RF sputtering system with pure zinc metal as a target material and with Ar and N<sub>2</sub> as reactive gases. Ar/N<sub>2</sub> ratio is 1:1 and deposition time is 30 min. To change sputtering parameters such as bias voltages, and substrate temperature grow a Zn<sub>3</sub>N<sub>2</sub> film. After deposition, we used a heating plate to process a dynamic heat treatment under atmosphere and simultaneously detected the different resistance on heating time using I-V measurement. Due to thermal effect and oxidation reaction, the Zn<sub>3</sub>N<sub>2</sub> oxidize gradually to form ZnO. To well control the process time and temperature, the p-type ZnO:N film with high conductivity will be produced by partial oxidized Zn<sub>2</sub>N<sub>3</sub>.</p>
可利用之產業及可開發之產品	P 型的 TCO 氧化物透明電極若能夠開發出來，則可以與 N 型電極形成 PN 界面，可應用之領域極廣，如形成 PN 界面元件如透明電子元件，OLED 電洞注入層之取代(N 型 TCO 改為 P 型 TCO)、太陽能電池之製作等等之應用
技術特點	<ol style="list-style-type: none"> <li>1.成長添加氮之 P 型 ZnO 透明導電膜，得到高透光性在 80% 以上，高導電性及低電阻係數在 10Ω-cm 以下之薄膜</li> <li>2.具有一次可以濺鍍大量試片的優點，以及使得薄膜均勻性更佳等優點。</li> </ol>

推廣及運用的價值	期許能發展出一套提升導電性能之機制，作為日後研究與應用 P 型 ZnO 薄膜之基礎。
----------	--

1. 每項研發成果請填寫一式二份，一份隨成果報告送繳本會，一份送 貴單位研發成果推廣單位（如技術移轉中心）。
2. 本項研發成果若尚未申請專利，請勿揭露可申請專利之主要內容。
3. 本表若不敷使用，請自行影印使用。