

使用RF射頻磁控濺鍍氧化鋅鋁透明導電薄膜之研究

盧鴻華

*游裕傑

紀昭宇

葉仲凱

童羿純

hllu@ncut.edu.tw

cutfish124@hotmail.com

karbarose@hotmail.com

ckiveh@hotmail.com

a0910858769@yahoo.com.tw

國立勤益科技大學機械工程系(所)

摘要

本研究以射頻磁控濺鍍法製作氧化鋅鋁(AZOY)透明導電薄膜於玻璃基板上，在室溫下、工作壓力固定為3mTorr、膜厚為500nm時，探討濺鍍功率對於薄膜的微結構、表面型態與光電特性之影響。由實驗結果得知，在不同濺鍍功率下沉積的AZOY薄膜，可以從X-ray繞射分析觀察到具有c軸(002)之優選取向，薄膜穿透率在可見光範圍平均在80%以上；當工作壓力為3mtorr時，薄膜厚度為500nm，濺鍍功率為175W時，可得到較低電阻率為 $6.38 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 。

關鍵詞：氧化鋅鋁、透明導電薄膜、交流磁控濺鍍

1. 前言

近年來，因全球石油能源短缺及二氧化碳排放量過多所造成的溫室效應，所以太陽能等其他再生能源與新能源成為各國開發研究的重要目標。第二代太陽電池技術之薄膜太陽電池(Thin Film Photovoltaic)受到重視，由於薄膜型太陽電池厚度約只有1~10微米。可省下許多材料成本。且其基材選擇多樣性。包括玻璃、塑膠或金屬薄片等，模組封裝也較容易，且可做成半透光型，因而能吸收漫射光源，並可大面積製造。若以塑膠或金屬薄片等為基材，更可製成可撓性太陽電池，應用於消費性電子產品，用途更加廣泛；此外，由於可用連續製造方式生產，因此可利用自動化流程來降低成本，薄膜型太陽電池之商品化發展正備受業界矚目，為替代能源最佳的選項之一，基於上述之原因，太陽能電池元件發展，預估未來將是其市場快速起飛之關鍵期。太陽能電池屬於半導體材料。

製備氧化鋅薄膜的技術及方法相當多，包括濺鍍法(Sputtering)[1]、溶膠-凝膠製程(Sol-gel method)[2]、蒸鍍法(Evaporation)[3]、化學氣相沉積法(CVD)[4]等。本實驗採用磁控濺鍍法，因為以濺鍍法沉積AZO薄膜，不但再現性佳，可在低溫成長，且在較高真空鍍下沉積，可使薄膜附著性及結構特性較佳，因此本實驗使用交流(RF)磁控濺鍍法製作氧化鋅鋁薄膜，並且作為太陽能電池Cu(InGe)Se₂電池的上電極，其構造圖如圖1-1，此層薄膜品質會影響太陽能電池之性能，薄膜的結晶性、表面型態、電阻率、穿透率是此實驗分析的重點。

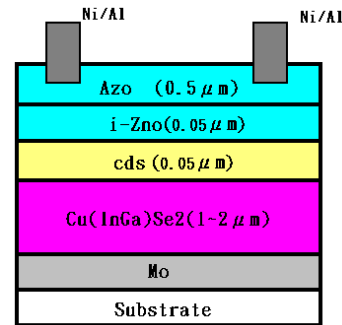


圖1-1 CIGS太陽能電池構造圖

2. 實驗方法

2.1 實驗規劃與流程圖

本研究利用交流磁控濺鍍法(RF Magnetron sputtering)於玻璃基板上沉積氧化鋅鋁(AZOY)薄膜，薄膜的特性通常受製程參數影響，本實驗是在不同濺鍍功率下沉積500nm之AZOY薄膜，探討AZOY薄膜的成份、微結構與光電性質等特性，尋找最佳的製程條件，以利於後續製備薄膜太陽能電池元件之參考。本研究實驗流程及製程參數如圖2-1、表2-1所示。

2.2 實驗材料

(1) 靶材(Target)

AZOY陶瓷靶材(純度 $\geq 99.95\%$, GfE)，直徑為76.2mm，厚度6mm。(ZnO:Al₂O₃=98wt%:2wt%, Y₂O₃)

(2) 基材(Substrate)

玻璃(康寧Eagle 2000)，尺寸為25mm×15mm×0.7mm。

(3) 工作氣體

高純度氬氣(純度99.99%，三元氣體公司製造)。

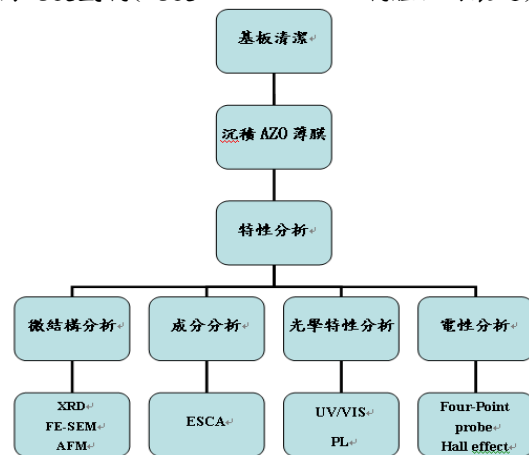


圖2-1 實驗流程圖

表 2-1 製程參數表

工作壓力	功率	基板溫度(°C)	厚度
3 mtorr	75 W	RT	500 nm
3 mtorr	100 W	RT	500 nm
3 mtorr	125 W	RT	500 nm
3 mtorr	150 W	RT	500 nm
3 mtorr	175 W	RT	500 nm
3 mtorr	200 W	RT	500 nm

2.3 實驗儀器

圖 2-2 為本實驗中所使用之濺鍍系統的示意圖。濺鍍系統中包括了真空腔體(Vacuum chamber)、機械迴轉幫浦(Rotary pump, RP)及渦輪分子幫浦(Turbo pump, TP)。腔體內以離子真空計(Ion gauge)測定系統中的真空度，並使用氣體流量計(Mass flow controller)來控制氣體流量。

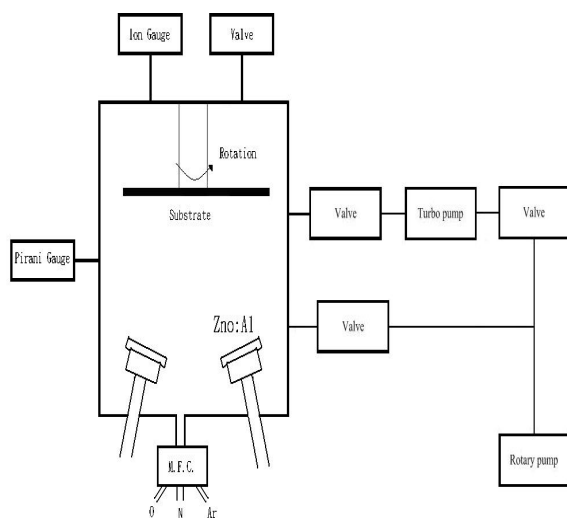


圖 2-2 磁控濺鍍系統裝置示意圖

2.4 基板清洗

本實驗所使用的基材須先將表面所附著的殘餘油脂和雜質去除，而獲得潔淨的基材表面，增加薄膜的附着力，並減少薄膜的剝離與劣化現象發生。其清洗步驟如下：

1. 利用鑽石刀將基板裁製成所需尺寸，大小約 25 mm × 15 mm。
2. 將基材放置裝有丙酮溶液的燒杯中，在超音波震盪器內震洗 15 分鐘，以去除基材表面上所吸附的油脂。
3. 放置於去離子水溶液中以超音波清洗 15 分鐘。
4. 以氮氣槍將試片吹乾，並觀察試片表面有無雜質殘留，若有，需重複 2、3 步驟。

2.5 製備氧化鋅鋁薄膜

製備薄膜步驟：

1. 啟動循環冷卻系統，破真空後開腔門，將洗淨後

之試片置入腔內的試片載台上，並關上腔門。

2. 使用機械迴轉幫浦將腔體的真空度粗抽至 3.5×10^{-2} Torr 以下，接著啟動渦輪分子幫浦，使真空度達到 1×10^{-5} Torr 以下。
3. 通入氬氣 (Ar)，並調整氣體流量計改變壓力至 3×10^{-3} Torr，開啟直流電源，調整直流功率至 30 W，預濺鍍做 3 分鐘 (pre-sputtering)，目的為去除靶材表面雜質及氧化層。另外，在濺鍍的過程中需將基板旋轉速率固定為 20rpm，以增加基板上薄膜之均勻性。
4. 調整至所需的濺鍍製程參數，待電漿趨於穩定後，即移開隔絕在靶材與基板間的擋板 (shutter) 進行濺鍍。
5. 濺鍍完成後，關閉直流電源，在氬氣的氣氛環境下，破真空取出試片，進行薄膜的及性質分析。

2.6 鍍膜分析與量測

2.6-1 膜厚及濺鍍速率之量測

利用表面輪廓儀 (Surface profiler; Kosaka ET4000a) 對薄膜進行厚度的量測。量測所得之厚度除以濺鍍時間即可算出其濺鍍速率。

2.6-2 電性分析

利用 Four-Point Probe 測量電阻值，再經由計算算出其電阻率。

2.6-3 微結構分析

本實驗使用 X-ray 繞射分析儀 (XRD; Rigaku D/MAX-IV) 對試片進行繞射分析，藉由繞射峰的位置判斷出薄膜的結構、結晶取向及結晶性。最後再比對 JCPDS (Joint of Committee on Powder Diffraction Standard) 卡即可求得所沉積之薄膜屬於何種晶體結構。

2.6-4 表面型態分析

本實驗中以原子力顯微鏡 (AFM; NT-MDT Solver P47) 對薄膜的表面形貌進行分析，採用輕敲式來進行薄膜表面型態與粗糙度的分析。

2.6-5 光學性質分析

本實驗利用紫外光/可見光光譜儀來量測薄膜光穿透率，此儀器為雙光路系統，分別為參考源與待測源。掃描範圍波長範圍為 200nm-800nm。

3. 結果與討論

3.1 濺鍍速率

圖 3-1 為工作壓力為 3mtorr 與薄膜厚度 500nm 時不同功率下薄膜的濺鍍速率，由圖中可知當靶材功率越高時，濺鍍速率會提昇；濺鍍速率與濺出率成正比，濺出率指的是靶材原子被入射離子轟擊之

後而跳脫離靶材的數量，如下所示：

$$S = \frac{3\alpha}{4\pi^2} \cdot \frac{4m_i \cdot m_t}{(m_i + m_t)} \cdot \frac{E}{U_0} \quad (1)$$

E：入射離子的能量

mi：入射的質量

mt：改變的質量

Uo：靶材的表面鍵結能

α ：一函數值(monotonic increasing function)， ~ 0.17
for $mt/mi = 0.17 \sim 1.4$ for $mt/mi=10$

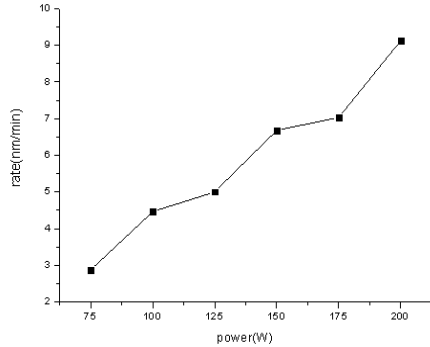


圖 3-1 工作壓力為 3mTorr 與薄膜厚度 500nm 不同濺鍍功率之沉積速率圖

3.2 微結構分析

圖 3-2 為工作壓力為 3mTorr 與薄膜厚度 500nm 時在不同濺鍍功率下的 XRD 繞射圖，在不同功率下沉積 AZOY 薄膜的 XRD 繞射圖。圖中得知，AZOY 薄膜具有顯著(002)優選取向，這意味著薄膜有 C 軸的優選取向垂直於基板，根據 Fujimura 等學者[5]指出，濺鍍所得到的 ZnO 薄膜通常為多晶結構且具 c 軸優先成長取向，其原因是 ZnO (002) 平面的表面自由能最低。根據 W.K. Burton 等學者[6]指出，在平衡狀態時，假如沒有基材效應，薄膜會以平行於表面且具最低表面自由能的平面來成長。當濺鍍功率增加時，XRD 繞射峰強度亦會增加，即表示氧化鋅鋁膜的結晶性變佳這是因為較高的濺鍍功率會使氬 (Ar) 離子有較大的衝擊能，能以較高速的氬離子去轟擊靶材表面的鋅(Zn)原子，令薄膜表面的原子具有相對較佳的流動性。故當濺鍍功率的增加，會有助於鋅膜結晶性的提升。隨著功率提升(002)繞射峰強度明顯的增加，表示隨著功率增加結晶性及優先取向的程度亦提升，當濺鍍功率為 150W 時有最高的峯值，表示薄膜有最佳的結晶。圖中沒有 Al_2O_3 的相與 Kim 等學者[7]類似，原因是 Al^{3+} 取代 Zn^{2+} 在 ZnO 的位置，因為 Al 的離子半徑 0.53\AA 比 Zn 的離子半徑 0.72\AA 小容易取代或 Al 往非晶區域或 Al-O 晶界偏析，因此沒有 Al_2O_3 的相產生。

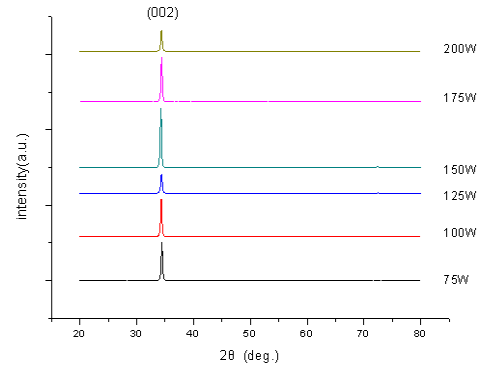


圖 3-2 工作壓力為 3mTorr 與薄膜厚度 500nm 不同濺鍍功率 XRD 繞射圖

圖 3-3 為工作壓力為 3mTorr 與薄膜厚度 500nm 時為半高寬及結晶大小的關係圖，使用 Scherrer's 公式藉由觀察 XRD 繞射峰的半高寬值(Full Width at Half-Maximum, FWHM)，將可以幫助瞭解到薄膜的結晶大小且根據 Scherrer 方程式(1)得知，繞射峰的半高寬(β)、繞射角與晶粒大小(D)有著一定的關係如下[8,9]：

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2)$$

其中 λ 為 X 光入射光波長(1.54\AA)， θ 為布拉格繞射角度(Bragg angle)。薄膜的結晶性與半高寬有關，半高寬角度越小其結晶性較佳，在 150W 時有較小的半高寬推斷薄膜在此有最佳的結晶性。

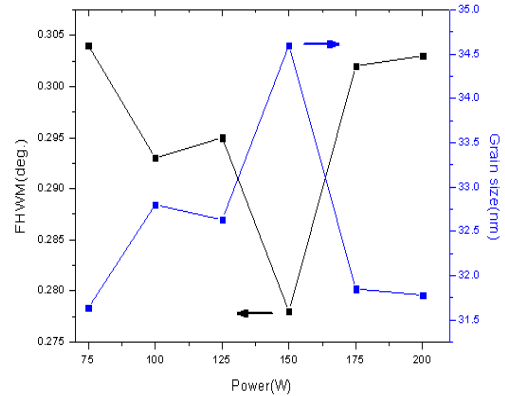


圖 3-3 工作壓力為 3mTorr 與薄膜厚度 500nm 不同濺鍍功率半高寬與晶粒大小關係圖

3.3 表面型態分析

圖 3-4 為工作壓力為 3mTorr 與薄膜厚度 500nm 時在不同濺鍍功率下的 SEM 圖，較低功率表面結構較為鬆散在 150W 時表面變的較為緻密，但過高的功率射頻功率所濺射出的能量較大，使得薄膜表面較多的缺陷。從半高寬得知在 150W 時有較佳的結晶性所以表面便的缺陷較少。

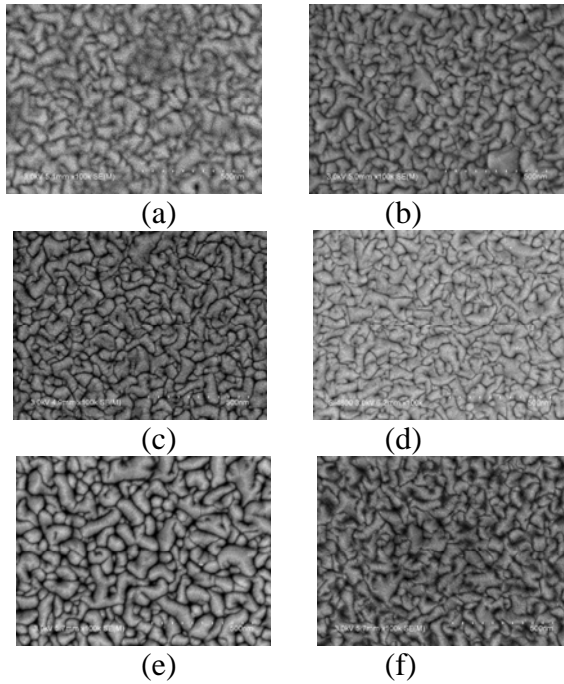


圖 3-4 工作壓力為 3mtorr 與薄膜厚度 500nm 不同濺鍍功率 SEM 圖

3.4 成分分析

圖 3-5 為工作壓力為 3mtorr 與薄膜厚度 500nm 時在不同濺鍍功率下的 O/Zn 比率圖，圖中顯示薄膜中鋅原子的含量皆高於氧原子的含量，根據 Winters 等學者[10]指出 Ar 對 O 及 Zn 的能量轉移因子 (factor of energy transfer) 分別為 $\gamma_{Ar-O} = 0.81$ 和 $\gamma_{Ar-Zn} = 0.94$ ，因為靶材 Zn 原子的能量轉移效率比 O 高，所以薄膜中的 Zn 原子比 O 原子多。根據 Igasaki 等人[11]指出報導指出，導電電子的增加可能來自於施體 (Donor)、間隙原子 (Interstitial atom) 或氧空位 (Vacancy) 的增加，而 O/Zn 原子比例的增加即表示氧空位的減少。可以發現在較低的功率下 O/Zn 原子比例比率較高在 150W 時有最低的 O/Zn 比隨之又升高，表示再 150W 時薄膜有較多的氧空位。

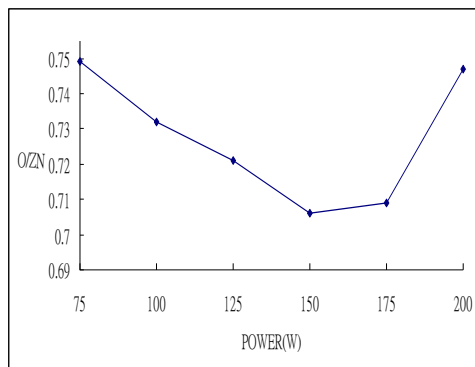


圖 3-5 工作壓力為 3mtorr 與薄膜厚度 500nm 不同濺鍍功率 O/Zn 比率

3.5 電性分析

Zno 導電機制是氧空位產生電子和 Zn 間隙原

子所產生，AZO 薄膜導電性比純 ZnO 的導電性佳原因是 Al^{3+} 離子取代了 Zn^{2+} 離子和 Al 間隙原子，圖 3-6 為工作壓力為 3mtorr 與薄膜厚度 500nm 時在不同濺鍍功率下的載子濃度及遷移率圖，多晶材料的遷移率會受到晶界和散射中心影響，其霍爾遷移率可由下列公式表示：[12]

$$\frac{1}{\mu_H} = \frac{1}{\mu_i} + \frac{1}{\mu_g} \quad (3)$$

在 150W 時有最佳的從半高寬就可得之 150W 時有最佳的結晶性，故遷移率比其他濺鍍功率較佳。

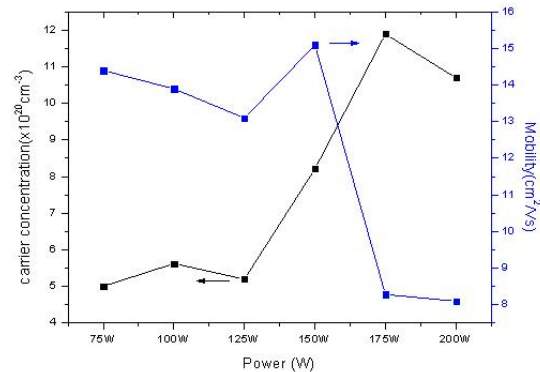


圖 3-6 工作壓力為 3mtorr 與薄膜厚度 500nm 不同濺鍍功率載子濃度及遷移率圖

圖 3-7 為工作壓力為 3mtorr 與薄膜厚度 500nm 時在不同濺鍍功率下的載子濃度及遷移率圖，薄膜的電阻率再 150W 和 175W 時有較佳的電阻率分別為 $6.64 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ 、 $6.38 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ 從 ESCA 分析 O/Zn 比率得知在 150W、175W 時有較低的氧空位所以有較低的電阻率產生。

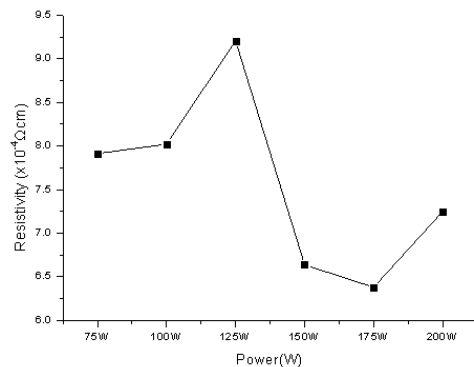


圖 3-7 工作壓力為 3mtorr 與薄膜厚度 500nm 不同濺鍍功率下的電阻率圖

3.6 光學特性分析

圖 3-8 為工作壓力為 3mtorr 與薄膜厚度 500nm 時在不同濺鍍功率下的穿透率圖，可得知 75W 時薄膜有最佳的穿透度 89%，在可見光範圍內 380-780nm 平均穿透 80~89%。在短波長區靠近紫外線光區隨著濺鍍功率降低，根據 Quan-Bao Ma 等[13]學者指出薄膜的光學吸收限 (absorption edge) 往短波長區移動的現象，這是因為當薄膜的導電性提高，佔據導帶底部的電子，須要有更高能

量的入射光光子能量才能將電子激發到導帶，因此薄膜的光學吸收波長往高能量區域移動，這個現象稱為 BM 偏移 (Burstein-Moss shift)，為透明導電薄膜隨著電性變化，薄膜在可見光和部份紫外光範圍呈現透明的原因。

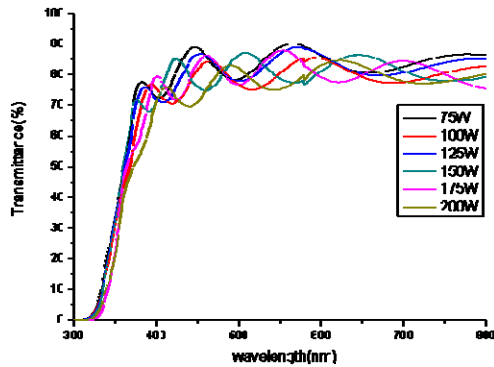


圖 3-8 不同濺鍍功率 O/Zn 比率

4. 結論

由實驗得知使用交流磁控濺鍍法，在室溫下固定壓力 3mTorr 厚度 500nm 沉積氧化鋅鋁薄膜可得到低成本且高品質的薄膜品質，薄膜有明顯的 (002) 優選取向，在 175W 時薄膜有較低的電阻率 $6.38 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ 且平均穿透率達 85% 以上。

5. 參考文獻

- [1] Y.M. Lu, W.S. Hwang, W.Y. Liu and J.S. Yang, Effect of RF power on optical and electrical properties of ZnO thin film by magnetron sputtering, *Mater. Chem. Phys.* **72** (2001), pp. 269–272.
- [2] P. Nunes, E. Fortunato, P. Tonillo, F.B. Fernandes, P. Vilarinho and R. Martins, Effect of different dopant elements on the properties of ZnO thin films, *Vacuum* **64** (2002), pp. 281–285.
- [3] Jin Ma, Feng Ji, Hong-lei Ma and Shu-ying Li *Thin Solid Films* Volume 279, Issues 1-2, June 1996, Pages 213-215.
- [4] T. Terasako, M. Yagi, M. Ishizaki, Y. Senda, H. Matsuura and S. Shirakata, Growth of zinc oxide films and nanowires by atmospheric-pressure chemical vapor deposition using zinc powder and water as source materials, *Surf. Coat. Technol.* **201** (2007), pp. 8924–8930.
- [5] N. Fujimura, T. Nishihara, S. Goto, J. Xu and T. Ito, *J. Cryst. Growth* **130** (1993) 269.
- [6] W.K. Burton, N. Carberra and F.C. Frank, *Phil. Trans. Roy. Soc. London A* **243** (1951) 299.
- [7] K.H. Kim, K.C. Park, D.Y. Ma, *J. Appl. Phys.*
- [8] L. Sagalowicz, G.R. Fox, *J. Mater. Res.* **14** (5) (1999) 1876.
- [9] G. Sanon, R. Rup, A. Mansingh, *Thin Solid Films* **190** (1990) 287
- [10] H. F. Winters, P. Sigmund, *J. Appl. Phys.* **45** (1974) 4760.
- [11] Y. Igasaki and H. Saito, *Thin Solid Films* , **199** (1991) 223.
- [12] S. Ghosh, A. Sarkar, S. Chaudhuri, A.K. Pal, *Thin Solid Films* **205**(1991)64.
- [13] Quan-Bao Ma, Zhi-Zhen Ye, Hai-Ping He, Shao-Hua Hu, Jing-Rui Wang, Li-Ping Zhu, Yin-Zhu.