

反應濺鍍參數對三氧化鎢薄膜電致色變性質之影響

*鄭錫恩, 謝侑融, 謝煜弘
南台科技大學光電工程系暨研究所

本研究使用反應性射頻磁控濺鍍法在 ITO 玻璃基板上沉積三氧化鎢(WO_3)薄膜,藉由改變製程溫度、濺鍍功率、薄膜厚度以及製程壓力等,探討三氧化鎢薄膜之電致色變特性。實驗結果顯示基板溫度升高與濺鍍功率增加皆使得 WO_3 鍍膜緻密度增加而造成著-去色的電致色變特性變差。相反的,製程壓力增加使 WO_3 鍍膜緻密度降低而提高電致色變率。氧氣分壓則對電致色變影響不大。在相同製程條件下電致色變率隨薄膜厚度增加而增加,在 400 nm 以上因著色後之穿透率已趨近於零,因此,電致色變率達一最大值。

關鍵字:三氧化鎢、電致色變、濺鍍

1. 前言

由於溫室效應的影響,造成地球的平均溫度逐漸上升,相對性也帶來空調負荷過重的問題,目前許多科學家及工程師們欲提昇電致色變技術以進入無窗簾時代[1][2](Smart window),亦即使用電致色玻璃取代一般玻璃窗,這項技術的最大優點是在於節省能源;可人為操作以阻擋熱能來源與可見光波長的特性。因此就所處於亞熱帶的台灣而言,可在炎炎夏日為大家擋去陽光的肆虐,而減少冷氣的使用以達到節省能源的效果。

近年來,許多過渡金屬氧化物因其電致變色性質而被廣泛的研究[3],其中氧化鎢薄膜(WO_3)因其具有較佳的可逆性、穩定性、著色效率(Coloration efficiency)和相對價格低且無毒等優點,成為大家廣泛研究的無機電致色變材料[4]。

成長三氧化鎢薄膜的方法有很多,比較常見的方法是用物理氣相沉積(PVD)、化學氣相沉積(CVD)...等。但是由於 CVD 法所成長出薄膜的品質較為不佳,在著色之後的穿透率還是偏大($T=10\%$)[5],因此本研究採用 PVD 法反應性射頻磁控濺鍍系統成長三氧化鎢薄膜在 ITO glass 基板上,改變其製程壓力、濺鍍功率、基板溫度以及薄膜厚度,來找出好的電致色變特性之製程條件。

2. 實驗方法

本實驗採用反應式射頻磁控濺鍍系統,在 ITO 玻璃基板上成長三氧化鎢薄膜,靶材至基板距離為 60 mm,靶材為直徑 3 吋,純度 99.99%之 W 靶,濺鍍氣體為 Ar 、 O_2 ;真空系統採用機械迴轉幫浦(Rotary Pump)及渦輪分子幫浦(Turbo Molecular Pump),真空度可達 15×10^{-9} Pa。基板溫度可加熱至 700。成長三氧化鎢薄膜之製程參數如表一所示。

分析儀器方面,膜厚使用型號 KOSAKA ET-4000 之 Step 機台量測。薄膜表面型態則是使用機台型號飛利浦 XL-40FEG 掃描式電子顯微鏡(SEM)來觀察。而薄膜緻密度是使用機台型號 FiveLab - MARY-102 橢圓儀來量測,其光源是 0.8 mW He-Ne laser(632.8nm)。最後利用機台型號 U-3310 分光計進行著色與去色的穿透率量測,所量測著色與去色的穿透率皆是取波長在

550nm 下所得的值。著色與去色是使用恆電位分析儀(Potentiostat),電壓分別是+1.5V 和-1.5V,著色時間 30 秒、去色時間 300 秒,電解液為 1 N 之 H_3PO_4 (磷酸)。

Table 1 成長三氧化鎢薄膜之製程參數。

Work pressure (μ Pa)	37.5, 75, 225, 375
Ar Flow (sccm)	57
O_2 Flow (sccm)	3
Temperature ($^{\circ}\text{C}$)	25-300
RF power (W)	150, 200, 250
Thickness (nm)	100-800

3. 結果與討論

3.1 薄膜厚度效應

Fig.1 為氧化鎢薄膜厚度對其著-去色穿透率變化值($\Delta T\%$)之影響,從圖中可以看出 ΔT 隨著薄膜厚度的增加而增加,這是因為當薄膜厚度越厚時,離子注入薄膜裡面的量也會變的比較多,因此著色後的穿透率會大大降低,從厚度 100 nm 時的 38%降至厚度 800 nm 時的 0%,而去色穿透率則都差不多為 76%,故整體著-去色的 ΔT 值會隨薄膜厚度增加而達一最大值。

3.2 基板溫度效應

Fig.2 為基板溫度對氧化鎢薄膜著-去色 ΔT 值之影響,從圖可以看出隨著基板溫度的增加,薄膜的著-去色 ΔT 值有下降的趨勢,這可能是因為基板溫度增加使得薄膜的緻密度增加,因而離子要遷入薄膜的困難度增加,造成薄膜著色不容易之故。因為當基板溫度增加時,原子有足夠的能量移動到較穩定的位置,所以會使得薄膜內的原子排列較為規則,由 Fig.3 氧化鎢薄膜折射率隨基板溫度升高而上升可驗證在較高的基板溫度所成長的氧化鎢薄膜較緻密,根據 Lorentz-Lorenz 方程式[6][7](式 1),薄膜的折射率會隨緻密度提高而增大。

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \left(\frac{4\pi}{3} \alpha_0 \frac{N}{M} \right) d \quad (1)$$

其中 M 為薄膜的分子量，d 為薄膜的密度，N 為薄膜每莫耳的分子數，n 為薄膜的折射率， α_0 為薄膜每莫耳的極化 (polarizability)。

3.3 濺鍍功率效應

Fig.4 為不同濺鍍功率對氧化鎢薄膜著色-去色 ΔT 變化的影響，由圖中我們可以得知隨著濺鍍功率增加，薄膜著色-去色 ΔT 值會有下降的趨勢，這是因為濺鍍功率增加使沉積原子獲得足夠的能量而排列得更緻密，因此提高著色時離子進入薄膜內的困難度，而使著色的效果不佳。由 Fig.5 濺鍍功率對氧化鎢薄膜折射率的影響可得知折射率確實隨著濺鍍功率的增加而變大，亦即緻密度提高。

3.4 製程壓力效應

Fig.6 為製程壓力對氧化鎢薄膜著色與去色穿透率變化之影響，可知當製程壓力增加時，薄膜的著色-去色穿透率變化值會有上升的趨勢。Fig.7、8、9 分別為這些薄膜的 X-ray 繞射圖、SEM 表面型態及薄膜折射率。由這些結果分析可知薄膜緻密度的變化與著色-去色的變化較一致，而薄膜優選取向及表面顆粒大小與著色-去色的變化較無關聯，因此可以推論薄膜緻密度對著色-去色的影響最大。

4. 結論

綜合以上製程參數對氧化鎢薄膜穿透率變化值的影響結果可以得知，薄膜的緻密度是影響電致色變穿透率變化的主要因子，當薄膜越緻密的時候，其離子會更不容易遷入薄膜，因此會造成著色之困難度，使電致色變的性質不佳。降低基板溫度與濺鍍功率以及提高製程壓力皆會使 WO_3 鍍膜緻密度下降而使電致色變的性質變好。

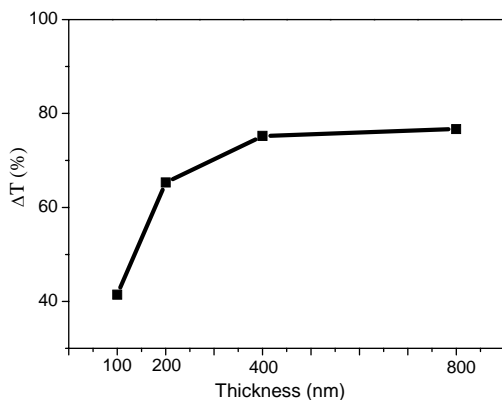


Fig.1 薄膜厚度對氧化鎢薄膜著色-去色穿透率變化值之影響。

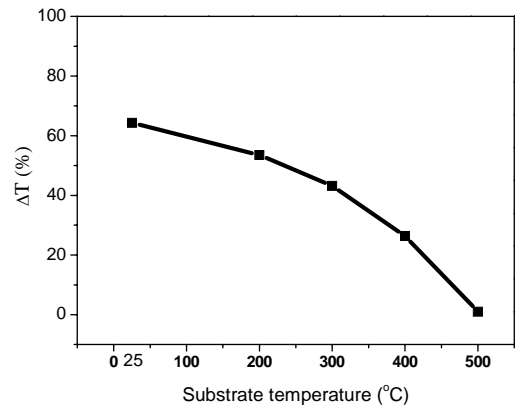


Fig.2 基板溫度對氧化鎢薄膜著色與去色穿透率變化之影響。

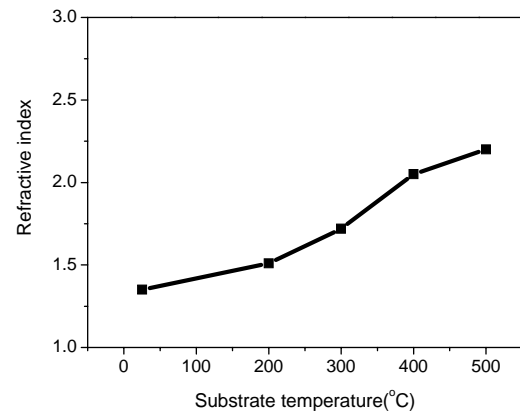


Fig.3 基板溫度對氧化鎢薄膜折射率之影響。

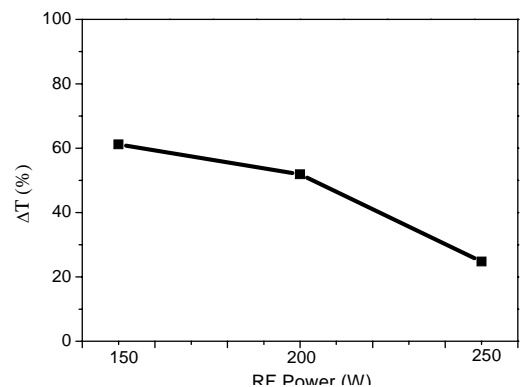


Fig.4 濺鍍功率對氧化鎢薄膜著色與去色穿透率變化之影響。

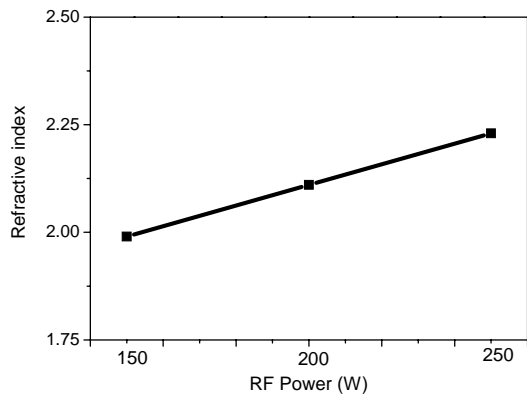


Fig.5 濺鍍功率對氧化鎢薄膜折射率之影響。

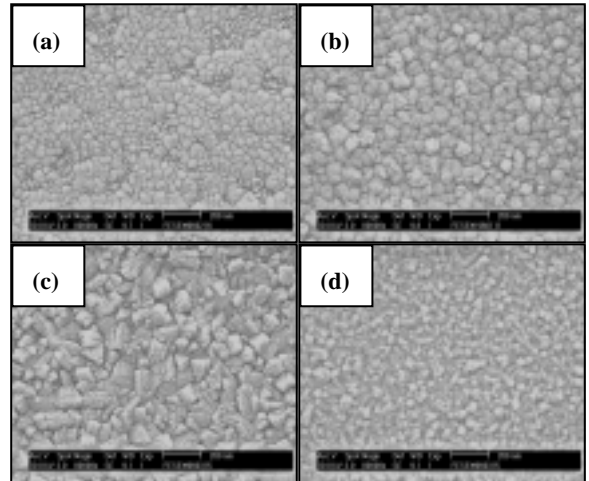


Fig.8 製程壓力對氧化鎢薄膜表面型態之影響, (a)5mtorr, (b)10mtorr, (c)30mtorr, (d)50mtorr。

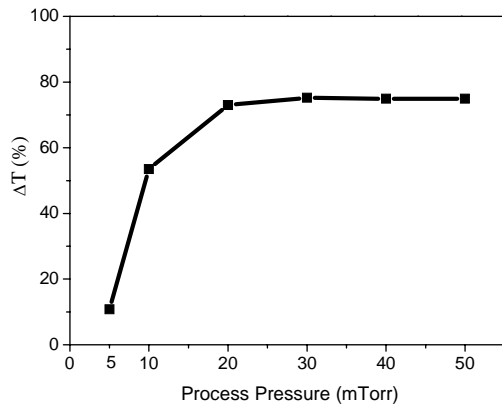


Fig.6 製程壓力對氧化鎢薄膜著色與去色穿透率變化之影響。

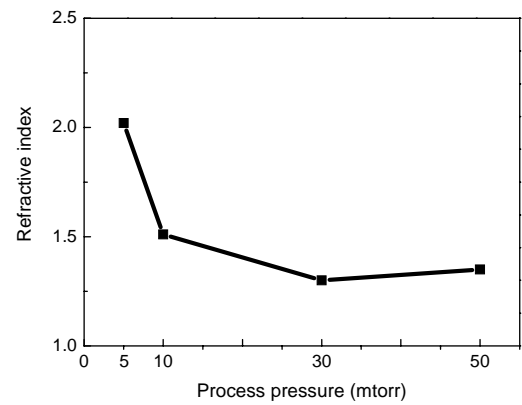


Fig.9 製程壓力對氧化鎢薄膜折射率之影響。

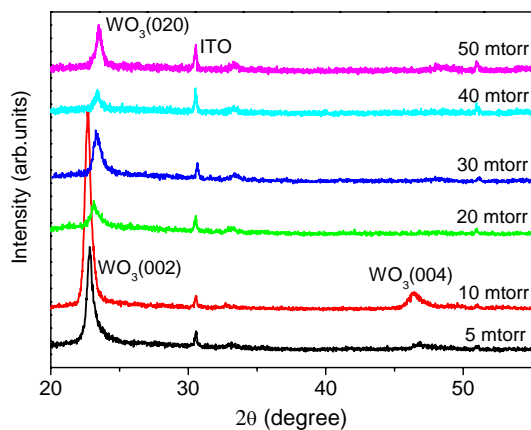


Fig.7 不同製程壓力成長氧化鎢薄膜之 X-ray 繞射圖。

參考文獻

- [1] 何國川, “電化學與無窗時代”, 化工, Vol 37, No 3, p.32-42
- [2] 楊明長, “電致色變系統簡介”, 化工, Vol 40, No 2, (1993), p.64-67
- [3] C. G. Granqvist, A. Azens, A. Hjelm, L. Kullman, G. A. Niklasson, D. Ronnow, M. Stromme Mattsson, M. Veszelei, G. Vaivars, Solar Energy, 163 (1998) 199-216
- [4] Nilgun, Ozer, Thin Solid Films, 304 (1997) 310-314
- [5] D. Gogova, A. Iossifova, T. Ivanova!, Zl. Dimitrova, K. Gesheva, Journal of Crystal Growth, 198-199 (1999) 1230-1234
- [6] C. P. Smyth, “Dielectric: Behaviour and Structure”, McGraw-Hill, New York, (1995), p. 7
- [7] S. Ezhivalavan, Tsenug-Yuen Tseng, Thin Solid Films, 360 (2000) 268.