

# 行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

## 氧化鋅薄膜之凝核控制成長與特性改良研究及其在太陽電池的應用 研究成果報告(精簡版)

計畫類別：個別型  
計畫編號：NSC 95-2221-E-218-063-  
執行期間：95年08月01日至96年07月31日  
執行單位：南臺科技大學機械工程系暨研究所

計畫主持人：林克默

計畫參與人員：碩士班研究生-兼任助理：賴致全、莊佳洋、張俊男、劉宗志

報告附件：出席國際會議研究心得報告及發表論文

處理方式：本計畫涉及專利或其他智慧財產權，2年後可公開查詢

中華民國 96年08月13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

## 氧化鋅薄膜之凝核控制成長與特性改良研究及其 在太陽電池的應用

計畫類別： 個別型計畫  整合型計畫

計畫編號：NSC 95-2221-E-218 -063 -

執行期間：95 年 8 月 1 日至 96 年 7 月 31 日

計畫主持人：林克默

共同主持人：

計畫參與人員：賴致全、莊佳洋、張俊男、劉宗志

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：南台科技大學機械工程系暨研究所

中 華 民 國 96 年 8 月 12 日

## 1. 介紹

透明導電膜指的是在可見光範圍為透明的，且導電性良好的薄膜，一般定義為在可見光範圍內(波長 380-760nm)具有 80%以上的透光率，其電阻率低於  $10^{-3}\Omega \cdot \text{cm}$ ，則可稱為透明導電薄膜[1]。氧化鋅薄膜為 n 型 II-VI 族半導體，其結構為纖鋅礦結構，屬於六方最密堆積。一般摻雜鋁[2]、鎵[3]、銦[4]等雜質，來增進 ZnO 薄膜的電子濃度及電子遷移率，進而提升其導電性。根據文獻上的記載，氧化鋅摻雜鋁(ZnO:Al, AZO)可得到較低的電阻率( $1\sim 2 \times 10^{-4}\Omega \cdot \text{cm}$ )[2]，渴望能取代 ITO 成為新一代的 TCO，廣泛地運用在平面顯示器及太陽能電池之透明電極上。

目前製造氧化鋅薄膜的方式很多，如：噴霧熱解法[5]、MOCVD[6]、蒸鍍法[7]、溶膠凝膠法[2]、脈衝雷射沈積法[8]、磁控濺鍍法[9]等。

## 2. 實驗

樣品製備之步驟如下：先將 iPrOH 以  $50^\circ\text{C}$  加熱攪拌，加入 zinc acetate (ZnAc, Merck) 攪拌約 1 小時使其以小顆粒完全分散直到溶液完全清澈透明。以硝酸鋁( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , Merck) 做為鋁摻雜來源，攪拌溶解後完成預備覆膜之溶液。

將康寧玻璃以丙酮、甲醇、去離子水之步驟使用超音波震盪機清洗乾淨，再以高壓氮氣吹乾，最後放入烤箱內烘乾至完全乾燥。我們使用浸漬塗佈的方式於 corning 1737 玻璃上製備 ZnO:Al 透明導電薄膜，拉昇速率為  $10\text{cm}/\text{min}$ ，拉昇後應迅速水平放置於空氣中乾燥避免膜厚不均。

熱處理分為前熱處理與後熱處理兩部分。前熱處理與晶體成長有關，於大氣中加熱，如需多次覆膜則重複上述步驟。後熱處理與氧空缺有關，於真空的條件下熱處理。

## 3. 結果與討論

我們以不同濃度之溶液重複進行浸漬塗佈→乾燥→熱處理之步驟可控制薄膜之膜厚，實驗結果顯示膜厚與浸漬層數呈現正比例關係。本實驗以  $10\text{cm}/\text{min}$  為拉昇速率，在  $0.3\text{M}$  的條件下每一浸漬層厚度約為  $45\text{nm}$ ； $0.5\text{M}$  的條件下每一浸漬層厚度約為  $80\text{nm}$ ，因此控制溶液之濃度與覆膜層數確實可達到控制薄膜厚度之目的[10]。

我們之前研究顯示，在前熱處理過程中便已決定了薄膜的結晶度，後續的真空熱處理並沒有對晶體成長方面有實質上的貢獻，不同的後熱處理溫度所顯現出的繞射圖譜幾乎沒有明顯得差異[10]，因此以  $600^\circ\text{C}$  為製程溫度。在電性的量測方面亦顯示最適鋁摻雜約為  $\text{Al}/\text{Zn}=1\text{at.}\%$ ，完全未摻雜( $\text{Al}/\text{Zn}=0\text{at.}\%$ )或過量摻雜( $\text{Al}/\text{Zn}=4\text{at.}\%$ 以上)所得到之片電阻值較偏高，其值皆超過  $2 \times 10^4\Omega/\square$ (Fig. 1)。經由四點探針量測樣品之片電阻(Fig. 6)，證明多層覆膜對於降低片電阻有明顯的效果，隨著覆膜層數的增加，片電阻有降低的趨勢，但片電阻降低的趨勢漸趨平緩至一個極限值。

霍爾效應的量測結果顯示(Fig. 2)，隨著覆膜層數的增加，載子濃度與載子遷移率皆有上升的趨勢。但粒徑變化卻不大顯示晶體成長受到限制。

根據 XRD 公式將  $(002)$  繞射角(Fig. 3)代

入可得到晶體常數 $c$ ，將(100)繞射角代入可得到晶體常數 $a$ 。由此可得不同鋁摻雜濃度對晶格常數變動的差異性大。由Fig. 4推測當摻雜Al/Zn=4at.%時應有過量的現象，過量摻雜時，鋁原子有可能佔據晶格結構中之間隙位置而使結晶變形，導致電子移動率下降。

在穿透率的量測方面，所有樣品在可見光波段皆可呈現透明的特性(波長為550nm處穿透率可達75~90%)，並隨著入射光波長降至某一範圍時，薄膜穿透率發生陡降，此即為光學吸收限(波長約為380nm)。實驗結果發現，隨著覆膜層數的增加(從1~3層)透光率亦稍有降低，但從4~5層開始，由於呈現漸強的[002]結晶趨勢，透光率有逐漸增加的趨勢。不同鋁摻雜濃度5層覆膜之樣品穿透率分布如Fig. 5所示。

#### 4. 結論

1. 本實驗室已建立一套藉由溶膠凝膠法製備AZO透明導電薄膜之技術，相較於濺鍍或其他方法，更有低設備成本與低材料成本之優點。
2. 適度的鋁摻雜可提供更多的自由電子增加導電性，但過量鋁摻雜可能導致晶格變形或成為晶界析出物，造成電子傳輸障礙或散射而降低導電性。根據實驗結果：Al/Zn ~ 1.0 at.%為最適鋁摻雜。
3. 由於晶粒彼此競爭成長的結果，經由多次覆膜後逐漸呈現較強烈沿 $c$ 軸生長的結晶趨勢，隨著晶形的增大可減少晶界而提高導電性。故以溶膠凝膠法製備氧化鋅透明導電薄膜，勢必藉由多層覆膜的動作，才能得到較大的晶粒。
4. 本實驗至目前為止最佳試片以5層覆膜，溶液濃度為0.5M，Al/Zn = 1.0 at.%，

600°C大氣中熱處理，600°C真空熱處理，可得片電阻為182Ω/sq，電阻率為 $7.08 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ ，穿透率大於80%之透明導電玻璃，已達可製作太陽能晶片透明電極之利用價值。

5. 本計畫之詳細報告將發表於Thin solid films [11]。

#### 5. 參考文獻

- [1] 楊明輝, “金屬氧化物透明導電材料的基本原理”, 工業材料 179 (2001) 134.
- [2] W. Tang, D.C. Cameron, “Aluminum-doped zinc oxide transparent conductors deposited by the sol-gel process”, Thin Solid Films 238 (1994) 83.
- [3] G.K. Paul, S.K. Sen, “Sol-gel preparation, characterization and studies on electrical and thermoelectrical properties of gallium doped zinc oxide films”, Materials Letters 57 (2002) 742.
- [4] Seung-Yup Lee, Byung-Ok Park, “Electrical and optical properties of  $\text{In}_2\text{O}_3$ -ZnO thin films prepared by sol-gel method”, Thin Solid Films 484 (2005) 184.
- [5] Jin-Hong Lee, Byung-Ok Park, “Characteristics of Al-doped ZnO thin films obtained by ultrasonic spray pyrolysis: effects of Al doping and an annealing treatment”, Mater. Sci. Eng. B 106 (2004) 242.
- [6] Zhuxi Fu, Bixia Lin, Jie Zu, “Photoluminescence and structure of ZnO films deposited on Si substrates by metal-organic chemical vapor deposition”, Thin Solid Films 402 (2002) 302.

- [7] H.S. Randhawa, M.D. Matthews and R.F. Bunshan, "SnO<sub>2</sub> films prepared by activated reactive evaporation", Thin Solid Films 83 (1981) 267.
- [8] F.K. Shana, G.X. Liua, W.J. Leea, G.H. Leea, I.S. Kima, B.C. Shina, Y.C. Kim, "Transparent conductive ZnO thin films on glass substrates deposited by pulsed laser deposition", Journal of Crystal Growth 277 (2005) 284.
- [9] J. Lee, Z. Li, M. Hodgson, J. Metson, A. Asadov, W. Gao, "Structural, electrical and transparent properties of ZnO thin films prepared by magnetron sputtering", Current Applied Physics 4 (2004) 398.
- [10] K. Lin and P. Tsai, "Parametric Study on Preparation and Characterization of ZnO:Al Films by Sol-Gel Method for Solar Cells", Mater. Sci. Eng. B 139 (2007) 81.
- [11] K. Lin and P. Tsai, "Growth Mechanism and Characterization of ZnO:Al Multi-layered Thin Films by Sol-Gel Technique", Thin Solid Films (accepted for publication).

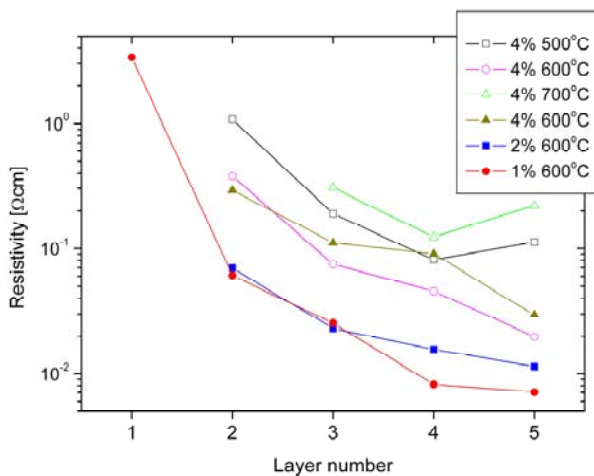


Fig. 1. 0.5M, Al/Zn=1at.%, 5層覆膜之AZO其電阻值最低。

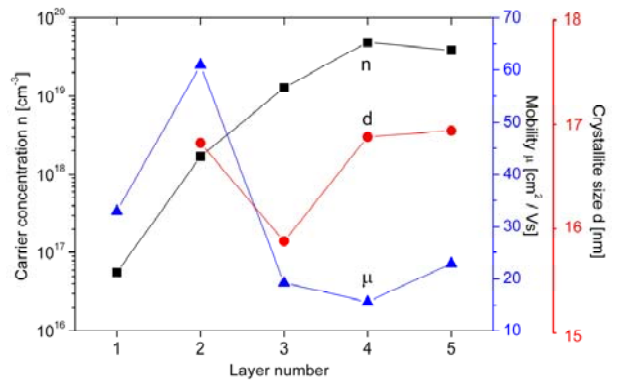


Fig. 2. 0.5M, Al/Zn=1at.%, 載子濃度  $n$ 、遷移率  $\mu$ 、晶粒大小  $d$  隨著覆膜次數增加的變化情形。

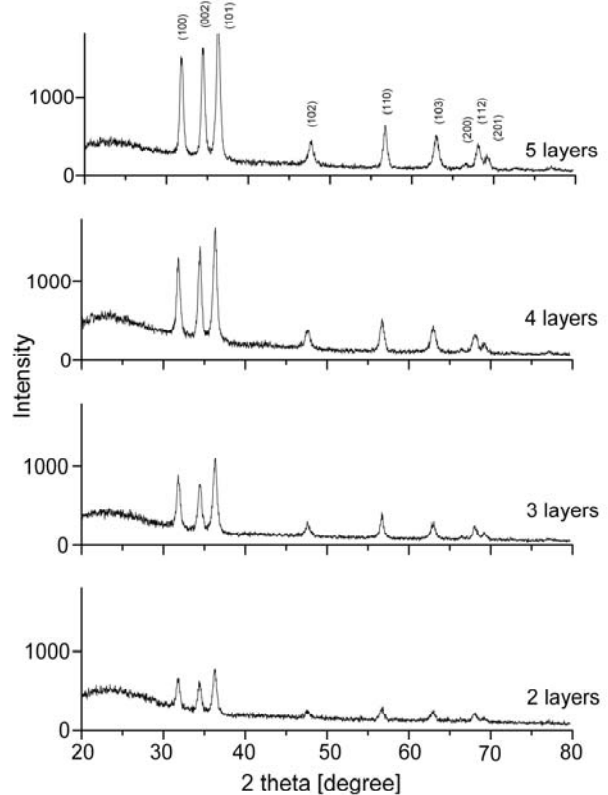


Fig. 3. 樣品之 X 光繞射圖, 0.5M, Al/Zn = 1.0 at.%, 600°C 前熱處理, 600°C 真空熱處理。

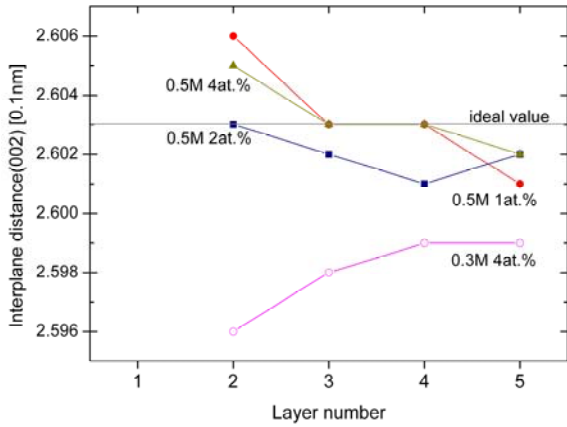


Fig. 4. 0.5M, Al/Zn 比例對(002)晶面距離的影響，600°C前熱處理，600°C真空熱處理。

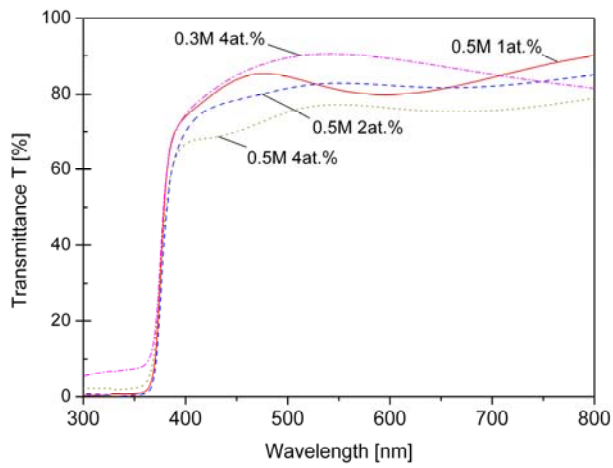


Fig. 5. 不同鋁摻雜濃度5層覆膜之樣品穿透率分布圖，0.5M，600°C前熱處理，600°C真空熱處理。

## 出席國際學術會議心得報告

計畫編號	NSC 95-2221-E-218 -063
計畫名稱	氧化鋅薄膜之凝核控制成長與特性改良研究及其在太陽電池的應用
出國人員姓名	林克默
服務機關及職稱	南台科技大學機械工程系暨研究所 助理教授
會議時間地點	Kanagawa, Japan, May 21-22, 2007
會議名稱	The 5th International Symposium on Transparent Oxide Thin Films for Electronics and Optics
發表論文題目	Characterization of Sol-Gel Derived ZnO:Al Films Using Spectroscopic Ellipsometry

### 一、參加會議經過

The 5th International Symposium on Transparent Oxide Thin Films for Electronics and Optics (TOEO-5)於 2007.5.21~22 在日本神奈川的湘南國際村舉行。在兩天的會議中共有七個場次八十八篇的學術論文被發表，此次在大會中發表論文涵蓋的應用領域包括：

- Synthesis, characterization and applications of transparent conducting oxides
- Material design and development of novel transparent conducting oxides
- Devices using transparent conducting oxides
- Light emitting materials / Photo-refractive materials
- Organic / Inorganic EL materials
- All solid dye-sensitized solar cell
- Other topics related to flat-panel displays, photocatalysts and so on

所使用的 TCO 製程技術以 sputtering 方法為主，sol-gel 法和噴霧法等為輔。TOEO-5 國際研討會雖然已經是第五屆，日本在 TCO 材料方面的重量級學者幾乎都到齊，但其他國家學者不多，參加者多半為受邀來演講，國內前往參加者僅有筆者一人。以大會發表論文水準而言，十分值得參加此一兩年一度盛會。

此次研討會節目除了論文宣讀和論文海報(poster)外，由大會邀請二十位學者針對 TCO 研究現況進行主題演講 (plenary lectures)。本次研討會發表之論文概分為五個主軸，分別為 1.

New TCO & Nanometrials ; 2. ITO alternatives ; 3. TCO's & Other Devices ; 4. Synthesis & Characterization, Photocatalyst ; 5. Transistor & Others 等部分。

New TCO & Nanometrials 的部份包含了對可變色非晶態 TCO 之應用、 $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  的單晶成長、中空式陰極氣流濺鍍技術等等的介紹。

ITO alternatives 主要討論 In 蘊藏量對於 ITO 發展的影響，目前取代 ITO 材料的發展現況，Nb 摻雜的  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZnO}:\text{Al}$  之應用與檢測技術新發展、Ti-、Zr-、與 Sn-摻雜的  $\text{In}_2\text{O}_3$ 、共摻雜效應、以及臨場檢測技術和各式材料性質之檢驗。

TCO's & Other Devices 的部份包含以 Chalcogen 為基底透明導電材料的發展現況，晶界對  $\text{ZnO}$  和  $\text{In}_2\text{O}_3$  導電性的影響，AZO 表面處理技術和 ITO 大面積 RF 濺鍍技術等的發展與應用。

Synthesis & Characterization, Photocatalyst 包含 IZO 在軟性基材的應用探討，低電阻透明電極在聚合物材料的製造技術等議題。

Transistor & Others 在本次研討會研討的內容計有  $\text{ZnO}$  材料在光子晶體、自旋電子學和感應器的應用， $\text{SrTiO}_3$  的熱電性質， $\text{LaZnOPn}$  ( $P=\text{P,As}$ ) 的異質磊晶技術，IZO TFT 的低溫製造技術等。

## 二、與會心得

此次參與日本 2007 年 TOEO-5 研討會之最深感觸是透明氧化物研究是一門繼續成長的領域，研究者經常會發現重要的問題有待解決。此外，新的製程及檢測技術也正不斷被發展出來，並且在許多領域中有重要的應用。在本次 TOEO-5 研討會所有的研究論文中，以  $\text{ZnO}$  材料相關論文所佔篇數最多，原因是因為  $\text{ZnO}$  材料已有能力取代 ITO 成為新一代透明電極材料。

國內從事透明氧化物薄膜研究的人數近年來已略見增加，但仍不足以涵蓋所有重要的基礎與應用研究項目。建議政府相關單位如國科會及學校增加透明氧化物研究經費，藉以提升國內在此領域的研究水準，對於我國科技的升級將有所幫助。此外除了發表論文與了解 TCO 的最新發展現況外，能夠認識國外優秀研究員，建立未來合作的機會，是此行另一大收穫。