

以溶膠凝膠法製備鋁摻雜氧化鋅薄膜之結構分析與光電特性探討

林育玄、林志哲；姚品全

E-mail: 9806424@mail.dyu.edu.tw

摘要

本研究以溶膠-凝膠(sol-gel)法，藉由酸鹼值之調整與添加無機鋁鹽，合成穩定之膠態鍍膜液。經旋塗沉積(spin-on-deposition)於玻璃基板上，於適當之熱處理後，形成結晶性的摻鋁氧化鋅薄膜(ZnO:Al, AZO)，當鋅與檸檬酸比3:1、鋁摻雜量為2.25時所合成之AZO薄膜，經過700 °C二次退火後其電阻系數可低至 $9.96 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ ，其XRD繞射圖顯示在 $2\theta = 34^\circ$ 附近具有(002)晶面之優選方向(preferential orientation)，且無金屬態鋅或鋁之結晶存在，其可見光區(400~800nm)之透光率可達88~93%，而利用霍爾量測(Hall effect)顯示遷移率為 $5.03\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 及載子濃度為 $1.25 \times 10^{20}\text{cm}^{-3}$ ，顯示AZO之電性、載子濃度、遷移率及電阻率間之變化可由雜質離子散射及晶界散射來解釋，兩者在不同參數下之透明導電膜內扮演著相互抗衡之角色。

此溶膠凝膠鍍膜液可於常溫下進行操作，相較於傳統的真空成膜系統，更加節省製程的成本而減少特殊溶劑的使用量。本研究主要探討製程參數，包括合成系統之pH值、熱處理溫度與氛圍等條件對AZO薄膜電性及光學性質之影響。熱處理時，僅需通入少量氫氣即可形成透光度較佳之薄膜，光學能隙隨載子濃度之提升而增加，此為藍移的現象(Burstein-Moss effect)，顯示因鋁摻雜後增加之載子佔據原ZnO導帶底部所造成之效應。

關鍵詞：鋁摻雜氧化鋅(AZO)、溶膠-凝膠法(sol-gel)、奈米薄膜、酸鹼度

目錄

封面內頁

簽名頁

授權書 iii

中文摘要 iv

英文摘要 v

誌謝 vii

總目錄 viii

圖目錄 xi

表目錄 xiv

第一章 緒論 1

1.1 奈米科技 1

1.1.1 前言 1

1.1.2 奈米材料之定義 2

1.1.3 奈米薄膜材料定義 4

1.2 透明導電膜 5

1.2.1 透明導電薄膜定義與其應用 5

1.2.2 透明導電薄膜種類 7

1.2.3 透明導電薄膜的製造方法及性能 8

1.3 研究動機與目標 11

第二章 理論基礎 12

2.1 溶膠-凝膠 12

2.1.1 溶膠-凝膠概論 12

2.1.2 溶膠凝膠法特點 13

2.1.3 溶膠-凝膠法製膜技術 14

2.1.4 水解與聚縮合反應機制 17

2.1.5 pH值對溶凝膠結構的影響 19

2.1.6 溶劑的影響 21

2.2 透明導電膜之光學能隙 22

2.3 氧化鋅(ZnO)之性質	23
2.3.1 ZnO	23
2.3.2 ZnO:Al 薄膜之電學性質	26
2.3.3 ZnO : Al 薄膜之光學性質	27
第三章 實驗	31
3.1 實驗藥品、儀器	31
3.1.1 藥品	31
3.1.2 儀器	34
3.2 溶凝膠法製備AZO透明導電膜之實驗	36
3.2.1 醇類系統製備AZO膠體溶液	36
3.2.2 水相系統製備AZO膠體溶液	37
3.2.3 玻璃基板前處理	41
3.2.4 管型爐前處理	42
3.2.5 AZO透明導電膜的製作	43
3.3 AZO薄膜結構與表面特性分析	45
3.3.1 膜厚量測	45
3.3.2 X-Ray 繞射分析	46
3.3.3 場發射掃描式電子顯微鏡(FE-SEM)	47
3.3.4 掃描式電子顯微鏡 (SEM)	49
3.3.5 TGA與DTA 之熱分析	50
3.3.6 表面平坦度量測(AFM)	51
3.3.7 光穿透度分析(UV/VIS)	52
3.3.8 導電性分析	53
3.3.9 霍爾量測(Hall Effect)分析	54
3.3.10 光激發螢光光譜量測系統	55
第四章 結果與討論	57
4.1. AZO溶凝膠組成分析	57
4.1.1 AZO粉末FT-IR分析	57
4.1.2 XRD分析	59
4.1.3 熱重分析	64
4.1.4 AFM 量測分析	66
4.2. AZO透明導電膜光電特性分析	78
4.2.1 溶凝膠調配對AZO 透明導電膜之影響	78
4.2.2 熱處理對AZO 透明導電膜電性之影響	83
4.2.3 熱處理對AZO 透明導電膜透明性之影響	87
4.2.4 熱處理對AZO 透明導電膜載子濃度之影響	89
第五章 結論	93
參考文獻	95

參考文獻

- [1]陳光華, 奈米薄膜技術與應用, 五南圖書出版(2005)[2]馬遠榮, “奈米科技”, 周商出版 (2002)[3]王崇人, “神奇奈米科學”, 科學發展月刊, 354, 49 (2002)[4]盧永坤, 奈米科技概論, 滄海書局(民94)[5]范光照, 奈米工程概論, 普林斯頓出版(民92)[6]馬振基, “奈米材料科技原理與應用”, 全華科技圖書 (2003)[7]K. L. Chopra, S. Magor and D. K. Pandya, Thin Solid Films, 102,1(1983)[8]許國銓, “科技玻璃-高性能透明導電玻璃”, 材料與社會, 84,110-119 (1993)[9]D.S. Ginley and C. Bright, MRS Bull., Aug., 15 (2000)[10]B.G. Lewis and D.C. Paine, MRS Bull., Aug., 22 (2000)[11]T. Minami, H.Sato, H.Imamoto and S.Takata, "Substrate temperature dependence of transparent conducting Al-doped ZnO thin films prepared by magnetron sputtering", Jan.J.Appl.Phys.,31(1992) pp.253.
- [12]H. Kawazoe, H. Yanagi, K. Ueda, and H. Hosono, MRS Bull., Aug.
- [13]R. G. Gordon, MRS Bull., Aug., 52 (2000)[14]T. Minami, MRS Bull., Aug., 38 (2000)[15]A.J. Freeman, K.R. Poeppelmeier, T.O. Mason, R.P.H. Chang, and T.J. Marks, MRS Bull., Aug., 45 (2000).
- [16]R. G. Gordon, MRS Bull., Aug., 52 (2000)[17]T. J. Coutts, D. L. Young, and X. Li, MRS Bull., Aug.,58 (2000)[18]T.O. Mason, R.P.H. Chang, T.J. Mark, and K.R. Poeppelmeier, “Improved Transparent Conducting Oxides for Photovoltaics”, Final Research Report, Northwestern University, Evanston, Illinois, (1 may 1999-31 Dec. 2002)[19]CHEN JianLin, CHEN Ding Sci China Ser E-Tech Sci | Jan.

2009 | vol. 52 | no. 1 | 88-94[20]賴明雄、溫志中，工業材料，179，145 (1999)[21]黃智偉，“銀奈米粒子之製備及其在聚合物微球上之被覆研究”，國立成功大學化學工程研究所碩士論文(2004)[22]Graffet, E., Tchikart, M., Elkedim, O. and Rahouadj, R., Mater Charact., 36, 185 (1996)[23]Amulyavichus, A., Daugvila, A., Davidonis, R. and Sipavichus, C. Fiz. Met. Metalloved., 85, 111 (1998).

[24]T. Minami, H. Nanto, S. Shoji, and S. Takata, Jpn. J. Appl. Phys. Part 2, 23, L280 (1984)[25]J. H. Lee and B. O. Park, Thin Solid Film, 426, 94 (2003)[26]A. J. Freeman, K. R. Poepelmeier, T. O. Mason, R. P. H. Chang, and T. J. Marks, MRS Bull., Aug., 45 (2000).

[27]T. O. Mason, R. P. H. Chang, T. J. Mark, and K. R. Poepelmeier, “Improved Transparent Conducting Oxides for Photovoltaics”, Final Research Report, Northwestern University, Evanston, Illinois, (1 May 1999-31 Dec. 2002)[28]楊明輝，工業材料，179，134 (1999)[29]M.-M. Bagheri-Mohagheghi and M. Shokoh-Saremi, Semicond. Sci. Technol., 18, 97 (2003)[30]D. Song, J. Xia, E.-C. Cho, and A. G. Aberie, Photovoltaics Special Research Centre, University of New South Wales, UNSW Sydney NSW 2052, Australia[31]G. B. Palmer, K. R. Poepelmeier, and T. O. Mason, Chem. Mater, 9, 3121 (1997)[32]A. Wang, J. R. Babcock, N. L. Edleman, A. W. Metz, M. A. Lane, R. Asahi, V. P. Dravid, C. R. Kannewurf, A. J. Freeman, and T. J. Marks, PNAS, 98(13), 7113 (2001)[33]“sol-gel technologies and their products”，<http://www.chemat.com/>, CHEMAT Technology, Inc. 溶膠-凝膠之形成與應用[34]謝坤龍，“鈦銀合金/氧化鋁複合膜之特性研究：以溶膠凝膠法修飾基材孔徑之探討”，國立成功大學化學工程研究所碩士論文(2000)[35]R. W. Jones, Fundamental principles of sol-gel technology, The Institute of Metals (1989)[36]S. Sakka and K. Kamiya, ‘Glasses from metal alcoholates’，J. Non-Cryst. Solid, 42, (1980) 40[37]K. Kamiya, K. Tanimoto and T. Yoko, ‘Preparation of TiO₂ fibers by hydrolysis and polycondensation of Ti(O-i-C₃H₇)₄’，J. Mater. Sci. Lett, 5, (1986) 402[38]K. L. Chopra, S. Magor and D. K. Pandya, Thin Solid Films, 102, 1(1983)[39]H. L. Hartnagel, A. L. Dawar, A. K. Jain, C. Jagadish, “Semiconducting Transparent Thin Films”，Institute of Physics Publishing (1995)[40]李玉華，“透明導電膜及其應用”，科儀新知，12, 94 (1990)[41]H. L. Hartnagel, A. L. Dawar, A. K. Jain, C. Jagadish, “Semiconducting Transparent Thin Films”，Institute of Physics Publishing (1995)[42]M. T. Young and S. D. Keun, Thin Solid Films, vol. 410, pp. 8, 2002.

[43]J. Hu and R. G. Gordon, J. Appl. Phys., vol. 71, pp. 880, 1992.

[44]F. Furusaki, J. Takahashi and K. Kodaira, J. of the Japan Ceramic Society, vol. 102, pp. 200, 1994.

[45]M. S. Wu, A. Azuma, T. Shiosaki and A. Kawabata, IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control, vol. 36, n 4, Jul, p 442-445, 1989.

[46]W. Water and S. Y. Chu, Materials Letters, vol. 55, pp. 67, 2002.

[47]Y. Yoshino, T. Makino, Y. Katayama and T. Hata, Vacuum, vol. 59, pp. 538, 2000.

[48]Y. Igasaki and H. Saito, Thin Solid Films, vol. 199, pp. 223, 1991.

[49]H. S. Randhawa, M. D. Matthews and R. F. Bunshan, Thin Solid Films, vol. 83, pp. 267, 1981.

[50]E. S Shim et al., Appl. Surf. Sci., vol. 186, 474, 2002.

[51]J. L. Vossen, “Transparent Conducting Films”，Physics of Thin Films, 1977[52]J. H. Lee and B. O. Park, Thin Solid Film, 426, 94 (2003)[53]T. Tsuchiya, T. Enomoto, and T. Sei, J. Non-Cryst. Solids, 178, 327 (1994)[54]Y. Ohya, H. Saiki, and Y. Takahashi, J. Mater. Sci., 29, 4099 (1994)[55]W. Tang and D. C. Cameron, Thin Solid Films, 238, 83 (1994)[56]Y. Ohya, H. Saiki, T. Tanaka, and Y. Takahashi, J. Am. Ceram. Soc., 79, 852 (1996)[57]K. L. Chopra, S. Magor and D. K. Pandya, Thin Solid Films, 102, 1 (1983)[58]H. L. Hartnagel, A. L. Dawar, A. K. Jain, C. Jagadish, “Semiconducting Transparent Thin Films”，Institute of Physics Publishing (1995)[59]莊萬發，“超微粒子理論應用”，臺南：復漢 (1995)。

[60]K. Ellmer, J. Phys. D: Appl. Phys., vol. 34 pp. 3097 – 3108, 2001.

[61]D. MONDELAERS G. VANHOYLAND Journal of Sol-Gel Science and Technology 26, 523 – 526, 2003