Thesis Title Structures and Properties of Aluminum Doped Zinc Oxide Transparent Conductive Thin Films Prepared by Sputtering Technique

Author Miss Thanaporn Tohsophon

Degree Doctor of Philosophy (Materials Science)

Thesis Advisory Committee

Assoc. Prof. Dr. Narin Sirikulrat	Chairperson
Prof. Dr. Tawee Tunkasiri	Member
Assoc. Prof. Dr. Gobwute Rujijanagul	Member

ABSTRACT

In this work, aluminum doped zinc oxide (AZO) films were prepared on a glass substrate by dc magnetron sputtering using the AZO ceramic target with non reactive mode. In the laboratory scale, the AZO films were deposited on the 2.5x2.5 cm^2 glass substrate with static mode. The zinc oxide ceramic target was aluminum doped with the concentration of 0.1, 2 and 10 wt% and was prepared by sintering at the temperature of 1200, 1300 and 1450 °C in cooperation with quenching process, respectively. In the industrial scale, the films were prepared with a dynamic mode on 10x10 cm^2 glass substrate by in-line dc magnetron sputtering. Various types of ceramic targets with aluminum concentration of 0.5 wt% or 1 wt% and different preparation methods were used to prepare the AZO films.

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright © by Chiang Mai University
All rights reserved

Firstly, the influence of target processing, aluminum concentration and sputtering conditions on AZO films were investigated. The resistivity in the range of 3.6-11x10^{-4} Ωcm was obtained, depending on the type of targets and deposition conditions. An increasing resistivity at low deposition pressure was attributed to high energy bombardment, indicating a unique character for dc magnetron sputtering using ceramic target. In addition, highly transmittance of more than 80 % in the visible and near infrared range was achieved for all films. For solar cell application, AZO films were etched in diluted hydrochloric acid to roughen the surface and the resulting surface texture was studied. It was found that the choice of the target and the deposition conditions strongly affect the etching behavior and the light scattering properties of the etched films. In this research, the appropriate films were prepared by high sintering temperature with 0.5 wt% aluminum doping target.

Secondly, the chemical state and vertical heterogeneity of the AZO films prepared by this technique were studied by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and Auger electron spectroscopy (AES). Both of the Al2p and Zn2$p_{3/2}$ photoelectron peaks showed their elements on oxidized state. The binding energy of the O1s components indicated O-Zn bonding, hydroxide and absorbed water state. Auger depth profiling was used to assess the stoichiometry of the film to a depth of 300 nm and a depth resolution of 13 nm was achieved in this profile.

Moreover, the damp heat stability and subsequent vacuum annealing behavior of the sputtered AZO films were investigated. A degradation of resistivity was found for all films after the damp heat treatment. For the compact films with large grain size, a small increase in the electrical resistivity was observed, whereas the less compact films prepared at high deposition pressures or very thin films (< 300 nm)

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright © by Chiang Mai University
All rights reserved

showed an increase in resistivity up to three times of the initial value. It is attributed to the absorbed water occurring in the damp heat treatment process, leading to a capture of free electrons and resulting in an increase of resistivity. However, the degradation of resistivity could be largely reversed by annealing in vacuum with a temperature of at least 150 °C.

Finally, the AZO films with most favorable properties have been successfully applied as transparent electrodes in amorphous and microcrystalline silicon thin film solar cell with the efficiency up to 9.2% and 8.2%, respectively.

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright © by Chiang Mai University
All rights reserved

ชื่อเรื่องวิทยานิพนธ์ โครงสร้างและสมบัติของฟิล์มบางตัวนำโปร่งใสซิงค์ออกไซด์เจือด้วยอะลูมิเนียมเตรียมโดยเทคนิคสปัตเตอร์

ผู้เขียน นางสาวธนภรณ์ โตโสภณ

ปริญญา วิทยาศาสตร์ดุษฎีบัณฑิต (วัสดุศาสตร์)

คณะกรรมการที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์

รองศาสตราจารย์ ดร. นรินทร์ สิริกุลรัตน์	ประธานกรรมการ
ศาสตราจารย์ ดร. ทวี ตันฑศิริ	กรรมการ
รองศาสตราจารย์ ดร.กอบวุฒิ รุจิจนานุกุล	กรรมการ

บทคัดย่อ

ในงานนี้ ได้เตรียมฟิล์มซิงค์ออกไซด์เจือด้วยอะลูมิเนียมบนแผ่นแก้วโดยวิธี ดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอร์ริง ซึ่งใช้เป้าเป็นเซรามิกซิงค์ออกไซด์เจือด้วยอะลูมิเนียมโดยปราศจากก๊าซไวปฏิกิริยาในระดับห้องปฏิบัติการ ฟิล์มซิงค์ออกไซด์เจือด้วยอะลูมิเนียมจะเตรียมบนแผ่นแก้วขนาด 2.5 x 2.5 ตารางเซนติเมตรในรูปแบบที่แผ่นแก้วอยู่นิ่ง และได้เตรียมเป้าซิงค์ออกไซด์เซรามิกเจือด้วยอะลูมิเนียมในปริมาณร้อยละ 0.1 2 และ 10 โดยน้ำหนัก โดยการเผาซินเตอร์ ณ อุณหภูมิ 1200 1300 และ 1450 องศาเซลเซียสตามลำดับจากนั้นทำให้เย็นตัวลงอย่างรวดเร็ว ในระดับอุตสาหกรรมได้เตรียมฟิล์ม

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright © by Chiang Mai University
All rights reserved

ดังกล่าวบนแผ่นแก้วขนาด 10 x 10 ตารางเซนติเมตร โดยวิธี อินไลน์ ดีซี แมกนีตรอนสปัตเตอร์ริง ในรูปแบบที่แผ่นแก้วเคลื่อนที่ส่ายไปมาขณะทำการตกสะสมฟิล์ม และใช้เป้าเซรามิกหลายชนิดซึ่งมีปริมาณอะลูมิเนียมเป็นร้อยละ 0.5 หรือ 1 โดยน้ำหนัก โดยมีวิธีการในเตรียมเป้าต่างกัน

ในขั้นต้น ได้ทำการศึกษาอิทธิพลของกระบวนการเตรียมเป้าเซรามิกโดยมีปริมาณของอะลูมิเนียมในเป้าและเงื่อนไขการสปัตเตอร์ที่แตกต่างกันที่มีต่อฟิล์มซิงค์ออกไซด์เจือด้วยอะลูมิเนียม พบว่าฟิล์มมีสภาพต้านทานไฟฟ้าในช่วง 3.6 – 11 x 10^{-4} โอห์มเซนติเมตร ซึ่งขึ้นกับชนิดของเป้าและเงื่อนไขการตกสะสมฟิล์ม เมื่อทำการตกสะสมฟิล์มที่ความดันต่ำพบว่าสภาพต้านทานไฟฟ้าของฟิล์มสูงขึ้นเนื่องจากการระดมยิงด้วยอนุภาคพลังงานสูงซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอร์ริงเมื่อใช้กับเป้าเซรามิก จากการศึกษาเพิ่มเติมพบว่าฟิล์มทุกชิ้นแสดงสมบัติการส่งผ่านแสงมากกว่าร้อยละ 80 ในช่วงความถี่ที่มองเห็นได้ และช่วงความถี่เข้าใกล้อินฟราเรด สำหรับการประยุกต์ใช้ฟิล์มในเซลสุริยะ ฟิล์มซิงค์ออกไซด์เจือด้วยอะลูมิเนียมจะถูกกัดด้วยกรดไฮโดรคลอริกเจือจางเพื่อทำให้ผิวฟิล์มขรุขระและเมื่อทำการศึกษาพื้นผิวดังกล่าวพบว่าการเลือกชนิดเป้าและเงื่อนไขการตกสะสมฟิล์ม มีอิทธิพลต่อพฤติกรรมการกัดด้วยกรดของฟิล์มและสมบัติการกระเจิงแสงของฟิล์ม ในงานวิจัยนี้ฟิล์มที่มีสมบัติที่ดีสามารถเตรียมได้จากเป้าที่ผ่านการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิสูงและเจือด้วยอะลูมิเนียมร้อยละ 0.5 โดยน้ำหนัก

ในลำดับถัดมา ได้ทำการศึกษาสภาพทางเคมีและองค์ประกอบทางเคมีในภาคตัดขวางของฟิล์มซึ่งเตรียมด้วยวิธีดังกล่าวข้างต้นโดยเอกซ์เรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโคปีและโอเจอิเล็กตรอนสเปกโทรสโคปี พบว่าพีคโฟโตอิเล็กตรอนของทั้ง Al2p และ $Zn2p_{3/2}$ แสดงถึงสถานะออกซิไดซ์ ของธาตุดังกล่าว และพลังงานยึดเหนี่ยวของ O1s แสดงให้เห็นถึงพันธะระหว่าง O-Zn สถานะไฮดรอกไซด์ และ

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright © by Chiang Mai University
All rights reserved

สถานะดูดซับน้ำ เพื่อศึกษาปริมาณสารสัมพันธ์ของฟิล์มในแนวลึกได้ใช้โพรไฟล์แนวลึก ของโอเจในระดับความลึกถึง 300 นาโนเมตร โดยมีปริมาณการแยกชัดในทางลึกเป็น 13 นาโนเมตร

นอกจากนั้น ได้ศึกษาเสถียรภาพทางความร้อนชื้นของฟิล์มที่เตรียมด้วยวิธีสปัตเตอร์ริง และพฤติกรรมการอบอ่อนในสุญญากาศพบว่า ฟิล์มทุกชิ้นแสดงถึงการเสื่อมของสภาพต้านทานไฟฟ้าหลังจากการอบร้อนชื้น สำหรับฟิล์มที่มีเนื้อแน่นและขนาดของเกรนใหญ่พบว่าสภาพต้านทานไฟฟ้ามีค่าเพิ่มขึ้นเล็กน้อย ในขณะเดียวกันฟิล์มที่มีความแน่นน้อยกว่าซึ่งเตรียมโดยการตกสะสมฟิล์มที่ความดันสูง หรือฟิล์มที่มีความบาง (< 300 นาโนเมตร) พบว่าสภาพต้านทานไฟฟ้าเพิ่มสูงขึ้นถึงสามเท่าจากค่าเริ่มแรกของฟิล์ม ซึ่งอาจอ้างเหตุผลได้ว่ามีการดูดซับน้ำของฟิล์มในระหว่างการอบร้อนชื้น ส่งผลให้อิเล็กตรอนอิสระถูกจับและทำให้ฟิล์มมีสภาพนำไฟฟ้าสูงขึ้น อย่างไรก็ตามสภาพต้านทานไฟฟ้าที่สูงขึ้นนี้ สามารถทำให้ผันกลับได้โดยการอบอ่อนในสุญญากาศด้วยอุณหภูมิอย่างน้อย 150 องศาเซลเซียส

ในท้ายสุด ฟิล์มซิงค์ออกไซด์เจือด้วยอะลูมิเนียมที่มีคุณสมบัติตามต้องการได้นำไปประยุกต์เป็นขั้วไฟฟ้าโปร่งใสในเซลล์สุริยะชนิดฟิล์มบางอสัณฐานซิลิคอนและชนิดฟิล์มบางของผลึกซิลิคอนระดับไมโครเมตรได้สำเร็จ โดยมีประสิทธิภาพของเซลล์สุริยะสูงถึงร้อยละ 9.2 และ 8.2 ตามลำดับ

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright © by Chiang Mai University
All rights reserved