

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

利用熱脫附譜法探究光電薄膜熱穩定性 研究成果報告(精簡版)

計畫類別：個別型
計畫編號：NSC 96-2221-E-168-006-
執行期間：96年08月01日至97年07月31日
執行單位：崑山科技大學電機工程系

計畫主持人：張慎周

計畫參與人員：碩士班研究生-兼任助理人員：謝文翔
碩士班研究生-兼任助理人員：李鎮緯

處理方式：本計畫可公開查詢

中華民國 97年10月25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

利用熱脫附譜法探究光電薄膜熱穩定性

計畫類別： 個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：NSC 96-2221-E-168 -006 -

執行期間： 96 年 8 月 1 日至 97 年 7 月 31 日

計畫主持人：張慎周

共同主持人：

計畫參與人員： 李鎮緯、謝文翔

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

執行單位： 崑山科技大學電機系

中 華 民 國 97 年 10 月 1 日

利用熱脫附譜法探究光電薄膜熱穩定性

Electro-optical film thermal stability investigated by using thermal desorption spectroscopy

中文摘要

氧化鋅摻雜氟薄膜作一系列熱脫附譜法分析。氧化鋅摻雜氟薄膜利用射頻磁控共濺鍍氧化鋅與氟化鎂靶材在不同功率下製作出。將氧化鋅摻雜氟化鎂薄膜試片利用熱脫附量測系統分析，從室溫線性升溫到500°C。鋅、氧、鎂、氟等四元素都出現明顯的脫附行為。氧化鋅摻雜氟化鎂薄膜加熱100°C就會產生對應低束縛能的脫附，此脫附行為依據保羅尼維格方程式屬於多層膜而非一層接一層的脫附。

從熱脫附譜法分析結果顯示氟在氧化鋅摻雜氟薄膜裡是受熱最不穩定的。光電性質對氧化鋅摻雜氟化鎂薄膜經熱脫附後均變差。電性質的變差應該與氟大量脫附有關，因為氟取代氧原子位置是氧化鋅摻雜氟薄膜的主要導電機制之一。光性質的變差應該與脫附造成薄膜點缺陷有關。本計畫對顯示器及太陽能產業有貢獻若氧化鋅摻雜氟薄膜譜被考慮當作透明電極。

關鍵詞：氧化鋅摻氟、熱脫附、熱穩定性

Abstract

Thermal desorption spectroscopy of fluorine doped zinc oxide (FZO) films has been systematically studied. The FZO films were prepared by co-sputtering zinc oxide and magnesium fluoride targets with different RF powers. The produced FZO films were measured with a thermal desorption system, heated linearly from room temperature to 500°C. All four elements: Zn, O, Mg, F exhibit clear desorption behavior. The FZO films will desorb corresponding to low bound strength even heated at 100°C. Instead of layer by layer desorption, the FZO films show multilayer desorption based on Polany Wigner equation.

The result from thermal desorption spectroscopy of FZO films indicates F is the most thermally unstable among all elements in FZO films. Electrical and optical properties degrade for FZO films after thermal desorption measurement. The change of electrical property may be related with high percentage of F desorption during thermal desorption measurement. The change of optical property can be attributed point defects production for FZO films during thermal desorption measurement. This project contributes to display and solar cell industry if FZO films were considered to be applied as transparent electrodes.

Key words: fluorine doped zinc oxide, thermal desorption, thermal stability

1. 前言

氧化鋅在幾世紀之前就被使用於工業上。本質氧化鋅的導電性主要是由間隙鋅和氧空缺等本質缺陷所產生[1]。摻雜外加雜質可以更增加氧化鋅的導電性。例如週期表中 IIIA 族：鋁、硼、鎵、銦[2, 3]和 VIIA 族：氟[4-8]等有報導提出。氟的離子半徑與氧接近，而且若氟與氧在氧化鋅中，其配位數均同為 4。因此，將氟摻入氧化鋅中使得氟容易取代氧的位置[5]。此氟取代氧的機制將釋放一導電電子，使氧化鋅導電度增加。之前大部分氧化鋅摻氟薄膜均使用化學噴塗製作出[4-8]。有一篇報導指出沉積溫度越高，氟在氧化鋅摻氟薄膜內的濃度將減少[8]。這意味著氟在氧化鋅摻氟薄膜的穩定性可能對環境溫度敏感。我們如果將氧化鋅摻氟薄膜使用於顯示器或太陽能產業當透明電極，其生產製程後續還需遇到高溫環境，氟的熱穩定性就必須加以考慮。因為，如果因高溫造成氟在氧化鋅摻氟薄膜濃度減少，此氧化鋅摻氟薄膜的導電度應該會明顯減低。

氟化鎂由於折射率低，被使用於抗反射光學鍍膜[9]。有報導指出在氫氟為製程氣體，濺鍍氟化鎂靶材時，氟化鎂分子會分解成氟和鎂原子[9, 10]。鎂離子半徑與鋅離子半徑相似[11]。鎂離子與鋅離子電荷量又相同。這表示如果鎂取代氧化鋅中鋅的位置，並不會有晶格常數的大改變以及導電度的改變。本計畫利用射頻磁控共濺鍍氧化鋅與氟化鎂靶材製作氧化鋅摻氟薄膜。

溫度程控熱脫附或是熱脫附譜技術在西元 1948 年首先由 Apker 所描述出[12]。它是將一個試片置放於真空中加熱，利用質譜儀量測從被加熱試片所脫附出的物種。試片中所脫附的物種在特定狀態 i 下的脫附速率通常可由保羅尼維格方程式描述[13]：

$$-dN_i/dt = v_i N_i^{X_i} \exp(-E_i/RT)$$

N_i : 物種的面密度 (每平方公分的原子或分子數)

t : 加熱時間

v_i : 頻率因子

X_i : 反應級數

E_i : 狀態 i 的脫附能

R : 氣體常數

T : 加熱溫度

在早期，熱脫附譜技術用來研究氣體吸附或脫附於金屬表面行為[13]。近年有不同的研究應用：氫儲存[14, 15]、觸媒反應[16]和熱穩定性[16]。在熱脫附譜技術中，假設加熱速率 $k(= dT/dt)$ 是固定的，那麼依據保羅尼維格方程式，某物種在特定溫度的脫附量正比於熱脫附系統質譜儀所量到的訊號(脫附速率)對溫度積分的積分值。本計畫利用比較氟在氧化鋅摻氟薄膜，薄膜內原本與經熱脫測試後脫附量的原子百分比來得知氟在氧化鋅摻氟薄膜的熱穩定性。

2. 實驗過程

利用射頻磁控共濺鍍氧化鋅與氟化鎂靶材製作氧化鋅摻氟薄膜在玻璃上。玻璃基板利用丙酮、異丙醇、去離子水等溶液用超音波清洗，爾後用乾燥氮氣吹乾。濺鍍機台真空腔體壓力先抽到 10^{-4} Pa 或以下為基礎壓力。濺鍍時製程氣體為純氬氣，製程壓力為 0.3Pa，基板載台未加熱，以 24 rpm 轉速自轉。施加於氧化鋅靶材的射頻磁功率固定為 100W；施加於氟化鎂靶材的射頻磁功率則有不同數值：50、75、100、125、150W 預期製作出不同氟濃度的氧化鋅摻氟薄膜。作出約 200nm 膜厚的薄膜將量測其電阻率、光穿透率以及原子百分比。

氧化鋅摻氟薄膜製作完成後進行熱脫附譜量測。量測系統的真空抽至 10^{-5} Pa 範圍或以下。將薄膜試片作線性升溫加熱，升溫速率固定為 $10^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ ，從室溫一直升到 500°C 。從試片熱脫附出的氣體利用一個四極式質譜儀偵測。熱脫附量測後，將試片的熱脫附訊號對溫度作積分，利用積分結果計算熱脫附出物種的原子百分比。熱脫附後的試片也量測其電阻率以及光穿透率。

本計畫中檢測工具如下：電阻率利用四點探針，光穿透率用光譜儀(Hitachi U-2100)，薄膜熱脫附前的原子百分比利用能量分散 X 光分析儀(EDS, JEOL JSM-6700)。

3. 結果與討論

不同濺鍍功率製作出的氧化鋅摻氟薄膜呈現出相似的熱脫附曲線變化，但是彼此間的訊號強度有差異。圖一為濺鍍過程施加功率於氟化鎂靶材為 75W 時所做出的氧化鋅摻氟薄膜其熱脫附譜當作代表。從圖一中可看到 6 個物種：F、 F_2 、O、 O_2 、Zn、Mg，共 4 種元素：F、O、Zn、Mg 有熱脫附訊號。所有物種的熱脫附訊號強度從室溫開始快速增加，直到一低於 100°C 轉折點。轉折點之後，熱脫附訊號剛開始隨溫度增加而降低，然後逐步隨溫度增加一直到 500°C 。依據保羅尼維格方程式中 " $\exp(-E_i/RT)$ " 項次，熱脫附速率或是熱脫附訊號在 " RT " 趨近或超過於 " E_i " 時會隨溫度而增加，" RT " 正比於試片所被加熱的熱能；而 " E_i " 為狀態 i 的脫附能。上述狀態物理意義為當試片上所接受來自加熱系統的熱能接近或超過試片上某一物種在一狀態下的脫附能時，熱脫附行為將會在試片上快速發生。而當脫附速率增加時，越來越多的原子或分子從試片表面離開，因此留在試片表面上的原子或分子比例減少。保羅尼維格方程式中物種的面密度 N_i 就減少，當方程式中反應級數 X_i 大於 0 時，方程式中 $N_i^{X_i}$ 也減少。整合上述保羅尼維格方程式中熱脫附速率增加項次 $\exp(-E_i/RT)$ 與減少項次會產生熱脫附譜中一特定物種的一波峰形狀。然而，圖一的結果顯示熱脫附速率隨溫度增加並未有波峰形狀產生，這意味著保羅尼維格方程式並沒有發生減少項次，要 $N_i^{X_i}$ 不成為減少項次只有當反應級數 X_i 等於 0 (也就是 $N_i^{X_i}$ 等於常數 1)。反應級數 X_i 等於 0 意味著提供脫附的原子或分子數源源不絕。這顯示氧化鋅摻氟薄膜呈現多層膜

而非一層接一層的脫附行為。在結果圖一中低於 100°C 轉折點的熱脫附曲線應是對應低脫附能的零階（多層膜）脫附。這低脫附能應該由薄膜的低束縛力——凡得瓦爾力產生。圖一中熱脫附訊號在過了轉折點，逐步隨溫度增加一直到 500°C 這一部份應該是對應高脫附能的零階（多層膜）脫附。這高脫附能可能由薄膜的高束縛力——化學鍵結產生。

從氧化鋅摻氟薄膜熱脫附出的四元素 F、O、Zn、Mg 原子百分比計算方法如下：首先將熱脫附譜的 6 個物種：F、F₂、O、O₂、Zn、Mg 其熱脫附速率對溫度從室溫到 500°C 作積分。其中元素 O 脫附量計算由物種 O 的積分值加上 2 倍物種 O₂ 的積分值；元素 F 脫附量計算由物種 F 的積分值加上 2 倍物種 F₂ 的積分值。另外元素 Zn 和 Mg 脫附量則分別為物種 Zn 和 Mg 的積分值。將四元素脫附量相加成為薄膜元素總脫附量。薄膜熱脫附任一原子百分比則為此元素脫附量與薄膜元素總脫附量的比值。熱脫附測試前的氧化鋅摻氟薄膜其原子百分比由能量分散 X 光分析儀檢測。不同濺鍍功率所製作的氧化鋅摻氟薄膜，熱脫附出與熱脫附測試前薄膜的四元素 F、O、Zn、Mg 原子百分比整理如表一。從表一中可以看出熱脫附測試前薄膜 Mg 和 F 的原子百分比隨著施加於氟化鎂靶材的射頻磁功率增加而增加。這意味著利用共濺鍍技術，調整施加於氟化鎂靶材的射頻磁功率可以調整氟在氧化鋅摻氟薄膜內的濃度。藉由比較表一同一元素相同施加的射頻磁功率條件下可以發現氟是四元素裡受熱最不穩定的。在表一中對氟元素而言，所有不同射頻磁功率條件都是熱脫附出的原子百分比都大於熱脫附測試前薄膜的原子百分比許多。特別在施加於氟化鎂靶材的射頻磁功率 50W 條件下，兩者比值超過 10 倍。這氟受熱極不穩定性的結果與 L. Castenada et al[8] 報導相呼應：氟在氧化鋅摻氟薄膜的濃度隨著沉積溫度越高而減少。至於表一中 Zn 熱脫附出的原子百分比與熱脫附測試前薄膜的原子百分比少許多，這可能是 F 相對於 Zn 的高脫附比所造成 Zn 在表一中 Zn 熱脫附出的原子百分比相對減少所導致。

不同射頻磁功率條件所製作的氧化鋅摻氟薄膜熱脫附測試前與後的電阻率如圖二。從圖二可以看出，在相同施加於氟化鎂靶材的射頻磁功率條件下，熱脫附測試後的薄膜電阻率比熱脫附測試前至少高出一倍。這可能與氟在氧化鋅摻氟薄膜受熱不穩定性有關。氧化鋅摻氟薄膜的主要導電機制之一為氟取代氧釋放導電電子，從表一結果已顯示氧化鋅摻氟薄膜內的氟在熱脫附測試時大量離開薄膜。推測有部分取代氧的氟在熱脫附測試時離開晶格位置，而氧又填補回原被取代的晶格位置，造成薄膜載子濃度降低，因而電阻率降低。經量測不同射頻磁功率條件所製作的氧化鋅摻氟薄膜熱脫附測試前與後的光學穿透率在可見光 400~700nm 頻譜計算出，熱脫附測試前平均光學穿透率都相近約在 85% 而熱脫附測試後平均光學穿透率也都相近約在 80%。這 5% 的差異可能與薄膜在熱脫附測試時物種脫附離開薄膜造成點缺陷所導致。

4. 成果自評

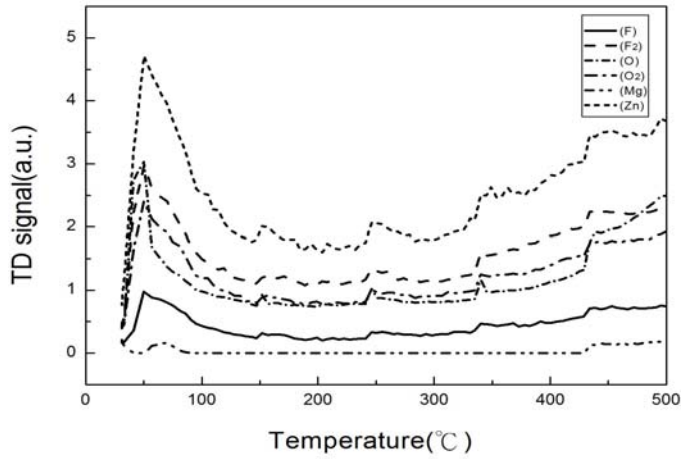
本計畫執行成果與計畫執行目標相符合，利用熱脫附譜法分析出氟在氧化鋅摻氟薄膜受熱的不穩定性，這將連帶影響薄膜受熱後的光電性質。對若要應用氧化鋅摻氟薄膜當透明電極的工業如顯示器、太陽能產業提供參考依據。計畫主持人使用本計畫補助全額或部分補助所得研究成果，目前所發表的文章（文章致謝部分有本計畫編號）如下：

1. **Shang-Chou Chang**, Tien-Chai Lin, To-Sing Li and Tin-Wei Huang, “Fluorine Thermal Stability of ZnO:F Films Investigated by Thermal Desorption Spectroscopy”, The 3rd IMPACT and 10th EMAP Joint Conference 2008, Taipei, Taiwan, October 22-24, 2008. (accepted and to be collected in IEEE Xplore)
2. **張慎周**, 黃廷暉, 謝文翔, 楊振傑, 鄭雯軒, 劉俊賢, “透明導電膜氧化鋅摻雜氟化鎂的熱脫附行為”, 真空科技, 21卷第1, 2期(2008) 22-27.
3. **Shang-Chou Chang**, Bo-You Chen, Tien-Chai Lin and Shang-Chao Hung, “Process Produced Stress Effect on In-Line Sputtered Aluminum Doped Zinc Oxide Films”, OPT2008, Taipei, Dec.5-6, 2008. (submitted)
4. **Shang-Chou Chang**, Tien-Chai Lin, To-Sing Li, Sheng-Han Huang, “Carbon nanotubes grown from nickel catalyst pretreated with H₂/N₂ plasma”, Microelectronics Journal (In Press).

5. 參考文獻

- [1] D. C. Altamirano-Juarez, G. Torres-Delgado, S. Jimenez-Sandoval, O. Jimenez-Sandoval and R. Castanedo-Perez, Solar Energy Materials & Solar Cells 82 (2004) 35–43.
- [2] P. Nunes, E. Fortunato, P. Tonello, F.B. Fernandes, P. Vilarinho, R. Martins, Vacuum 64 (2002) 281–285.
- [3] R.J. Hong, X. Jiang, B. Szyszka, V. Sittinger, A. Pflug, Appl. Surf. Sci. 207 (2003) 341–350
- [4] M. de la L. Olvera, A. Maldonado, R. Asomoza, Solar Energy Mater. Solar Cells 73 (2002) 425–433.
- [5] C.H. Lee, L.Y. Lin, Appl. Surf. Sci. 92 (1996) 163–166.
- [6] J. Rodríguez-Báez, A. Maldonado, L. Castañeda, G. Torres Delgado, R. Castanedo-Pérez and de la L. Olvera, thin Solid Films 515 (2007) 8689–8694
- [7] S.S. Shinde, P.S. Shinde, S.M. Pawar, A.V. Moholkar, C.H. Bhosale and K.Y. Rajpure, Solid State Sci. (2007), doi:10.1016/j.solidstatesciences.2007.11.031.
- [8] L. Castaneda, A. Maldonado, J.C. Cheang-Wong, M. Terrones, M. de la L. Olvera, Physica B 390 (2007) 10–16.
- [9] K. Kawamata, T. Shouzu and N. Mitamura, Vacuum, 51(1998) 559-564.
- [10] L. Martin, H. Biederman, Vacuum 35(1985) 531-535.
- [11] Deuk-Kyu Hwang, Min-Chang Jeong, Jae-Min Myoung, Applied Surface Science 225 (2004) 217–222.

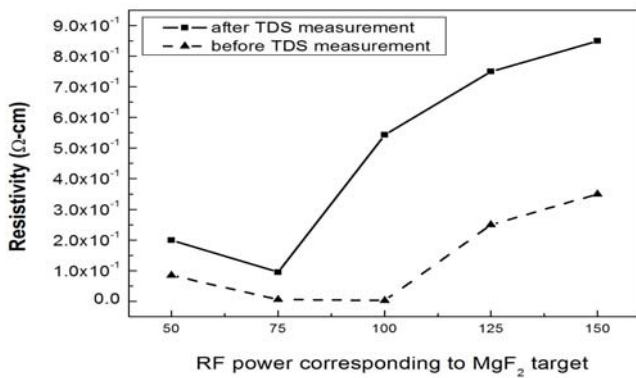
- [12] Le Roy Apker, industrial and engineering chemistry 40(1948)846.
- [13] David A. King, surface sciences 47(1975)384-402.
- [14] K. Higuchia , K. Yamamotob, H. Kajiokaa, K. Toiyamaa, M. Hondaa, S. Orimoc, H. Fujiic, Journal of Alloys and Compounds 330–332 (2002) 526–530.
- [15] N. Patela, A. Kalea, P. Mosanera, R. Checchettoa, A. Miotelloa, G. Dasb, Renewable Energy 33 (2008) 232–236.
- [16] B. Hokkanen, S. Funk, U. Burghaus, A. Ghicov b, P. Schmuki, Surface Science 601 (2007) 4620–4628.
- [17] Ivo Kuritka, Pavel Horvath, Frantisek Schauer, Josef Zemek, Polymer Degradation and Stability 91 (2006) 2901-2910.



圖一. 為濺鍍過程施加功率於氟化鎂靶材為 75W 時所做出的氧化鋅摻氟薄膜其熱脫附譜

表一. 不同濺鍍功率所製作的氧化鋅摻氟薄膜, (A)熱脫附出與(B)熱脫附測試前薄膜的四元素 F, O, Zn, Mg 原子百分比

ZnO/MgF ₂ sputtering power(W)	Zn (at%)		O (at%)		Mg (at%)		F (at%)	
	A	B	A	B	A	B	A	B
100/50	23.3	48.7	39.5	46.8	3.3	1.8	33.9	2.7
100/75	21.9	47.5	40.3	45.3	3.4	3.5	34.4	3.7
100/100	22.8	46.8	41.6	42.7	3.3	4.2	32.3	6.4
100/125	23.7	41.7	39.0	39.9	3.6	5.2	33.7	13.2
100/150	22.8	36.6	40.6	34.7	0.2	7.2	36.4	21.5



圖二. 不同射頻磁功率條件所製作的氧化鋅摻氟薄膜熱脫附測試前與後的電阻率

可供推廣之研發成果資料表

 可申請專利 可技術移轉

日期：97年10月30日

國科會補助計畫	計畫名稱：利用熱脫附譜法探究光電薄膜熱穩定性 計畫主持人：張慎周 計畫編號：NSC 96-2221-E-168 -006 學門領域：光電其他
技術/創作名稱	氧化鋅摻氟薄膜熱穩定性判定
發明人/創作人	張慎周
技術說明	<p>中文：</p> <p>氧化鋅在幾世紀之前就被使用於工業上。目前更應用於顯示器及薄膜太陽能電池當透明電極使用。為增加本質氧化鋅導電度常添加外質雜質來改善。氟的離子半徑與氧接近，而且若氟與氧在氧化鋅中，其配位數均同為4。因此，將氟摻入氧化鋅中使得氟容易取代氧的位置。此氟取代氧的機制將釋放一導電電子，使氧化鋅導電度增加。而氧化鋅摻雜氟薄膜的熱穩定度會直接影響薄膜光電特性，本技術利用熱脫附譜法與能量分散X光分析儀組合可判定氧化鋅摻雜氟薄膜的熱穩定性。</p> <p style="text-align: center;">(100~500字)</p>
	<p>英文：</p> <p>Zinc oxide has been applied in industry for several decades. Recent interesting industry like flat panel display and thin films solar cells applies zinc oxide as transparent electrodes. Extrinsic impurities are often added to intrinsic zinc oxide for improving electrical conductivity. The fluorine ion radius is similar to that of oxygen. The coordination number for both fluorine and oxygen is the same: 4 if either of them existed in zinc oxide lattice. The fluorine substituting oxygen in zinc oxide is favored by above two reasons if fluorine was added into zinc oxide. The substitution behavior will free one conduction electron to increase electrical conductivity of zinc oxide. Thermal stability of fluorine doped zinc oxide films has direct impact on films' electrical and optical properties. The proposed technique uses the combination of calculated results from thermal desorption and energy dispersive spectra to judge thermal stability of fluorine doped zinc oxide films.</p>
可利用之產業及可開發之產品	顯示器、薄膜太陽能電池 透明電極

技術特點	利用既有分析儀器作新組合計算，得到新的實用分析結果。
推廣及運用的價值	有使用透明電極的產品就可能使用。

- ※ 1. 每項研發成果請填寫一式二份，一份隨成果報告送繳本會，一份送 貴單位研發成果推廣單位（如技術移轉中心）。
- ※ 2. 本項研發成果若尚未申請專利，請勿揭露可申請專利之主要內容。
- ※ 3. 本表若不敷使用，請自行影印使用。