

## **Study of AZO heater by RF Magnetron Sputtering**

*Jia-Xing Shen<sup>\*</sup>, Shih-Chang Shei,*

*Department of Electrical Engineering, National University of  
Tainan, Tainan, Taiwan*

*Email: M10982006@mail.nutn.edu.tw<sup>\*</sup>*

### **Abstract**

**In this study, The aluminum doped zinc oxide thin films with low resistance and high conductivity is deposited on a glass substrate by radio frequency magnetron sputtering and vacuum annealing. We study the electrical, optical and thermal properties of the zinc-aluminum oxide thin films. It can be found that the annealed AZO thin films in vacuum at 500 degrees for 1 minute has average transmittance of 84.58% in visible light (380~780nm), and the thin films has the lowest sheet resistance (29.84Ω/sq.). The power supply is connected to both ends to give a fixed voltage of 9V, so that the AZO thin films is heated. The AZO thin films temperature before the temperature rise is 22 °C, and the temperature rise of the thin films reaches about 55 °C in 200 seconds. The thin films heat is distributed evenly.**

**Keywords:** transparent thin films, ZnO, Annealing

## 以射頻磁控濺鍍製作氧化鋅鋁加熱器之研究

沈佳興\*、許世昌

國立台南大學電機工程系

### 摘要

通過射頻磁控濺鍍在玻璃基板上沉積並透過真空熱退火製作出低電阻和高導電率的氧化鋅鋁薄膜，我們研究氧化鋅鋁薄膜的電學、光學和熱性能，可以發現到真空 500 度 1 分鐘的熱退火氧化鋅鋁薄膜在可見光(380~780nm)平均穿透率為 84.58%，該薄膜有最低的片電阻(29.84 $\Omega$ /sq.)。通過電源供應器接在兩端給予固定 9V 電壓，使氧化鋅鋁薄膜發熱，溫升前的薄膜溫度為 22°C，在 200 秒時薄膜的溫升達到約 55°C，此外該氧化鋅鋁薄膜的熱量分布均勻。

**關鍵詞：**透明薄膜，氧化鋅鋁，退火

## 1. 前言

透明導電膜相當廣泛的應用，例如：平面顯示器、太陽能電池和透明加熱器。透明加熱器廣泛應用於面板顯示器、汽車擋風玻璃除霜器或除霧器的加熱等。尤其是近年來，隨著電動汽車的問世及汽車玻璃用透明加熱器的需求逐漸增長。在實際應用中，汽車的透明加熱器用於低溫環境，除冰方面比除霜更具挑戰性。如圖 1 顯示，通過使用透明加熱器除冰，可以確保汽車擋風玻璃的清晰可見性。因為用熱空氣可以吹除冰塊需要很長時間，智能窗戶使用發動機產生的熱量，最常用的除冰方法是用矽膠或塑料工具手動刮除冰凍或積雪的窗戶。在汽車玻璃上的透明加熱器可實現更有效的除冰除雪，駕駛者也更加舒適方便。這種技術需要一些特定的電氣和光學性能；因此，在材料方面的選擇是至關重要的[1]。

迄今為止，氧化銦錫薄膜已廣泛用於透明膜加熱器，因為它們的低電阻率和高透明度。然而，氧化銦錫薄膜加熱器存在一些挑戰與它們的高成本（由於銦的供應有限）及其導致薄膜易碎的陶瓷性質有關。其他可替代氧化銦錫的候選透明導電氧化物是雜質摻雜氧化鋅(ZnO)材料，例如 In 摻雜 ZnO (IZO)[2]、Ga 摻雜 ZnO (GZO)[3] 和 Al 摻雜 ZnO (AZO)[4]，由於鋅的豐富性和無毒的成本低而受到了廣泛的關注。在這些透明薄膜材料中，氧化鋅鋁薄膜具有吸引人的成本低、無毒、高透光性、高導電性以及熱、化學和機械穩定性。氧化鋅鋁薄膜是透明薄膜材料之一有利於取代氧化銦錫薄膜作為透明導體。在另一方面，我們採用退火製程處理薄膜的導電性質。

本篇研究則是希望以氧化鋅鋁靶材使用磁控濺鍍的方式來製備我們所需的氧化鋅鋁透明導電薄膜。而使用不同的製備參數獲得的氧化鋅鋁薄膜也會有所不同，當參數不同會使得薄膜的氧空缺、載子濃度、電特性等有所不同，我們在實驗中通過改變沉積時間來討論光學和電學性質的變化。為了得到更好的氧化鋅鋁薄膜以及了解特性上的變化，我們使用 500°C 的真空不同退火時間來對氧化鋅鋁薄膜進行熱處理，並觀察不同熱退火時間對氧化鋅鋁薄膜的光學以及電學特性。



圖 1 使用透明加熱器為汽車車窗除冰[1]

## 2. 研究方法

本研究的實驗架構如圖 2 所示，我們選擇氧化鋅鋁靶材進行濺射。在製作加熱器以前，基板是玻璃，基板通過順序處理，將玻璃置於超音波清洗機中，清洗基板首先以丙酮和甲醇清洗 5 分鐘之後，最後再用去離子水去除有機雜質。將 2cm×2cm 玻璃基板置於濺鍍機基板上，以射頻磁控濺鍍沉積 40 分鐘、80 分鐘、120 分鐘的氧化鋅鋁至玻璃基板上，隨後進行 500°C 爐管真空退火 1 分鐘、3 分鐘、5 分鐘、7 分鐘。之後，將熱退火後的氧化鋅鋁薄膜使用四點探針與 UV-可見光光譜儀進行量測。

在本研究中，因為製作加熱器需要有良好的導電率同時電阻率也要低，所以我們選擇所有製程裡最低電阻率與最高導電率氧化鋅鋁薄膜製程製作在 2.6cm×5cm 的玻璃基板並進行真空熱蒸鍍鋁電極。熱蒸鍍鋁電極我們使用 2.6cm×4cm 自製鐵氟龍遮罩，在試片的寬 0.5 公分處進行薄膜遮擋，如圖 3 所示。鋁電極的製作是使用兩顆鋁圈，在真空  $4.7 \times 10^{-4}$  Pa 以下進行蒸鍍，使用 70A 的電流大小進行鋁圈蒸鍍 1 分鐘，蒸鍍後的鋁電極厚度為 92nm，最後在 0.5cm 鋁電極處貼上導電銅箔膠帶再進行 9V 電壓輸送，並觀察該薄膜加熱器的溫升，在溫升量測使用熱電偶工業電子溫度計置於電極的正中間觀察，如圖 4 所示。

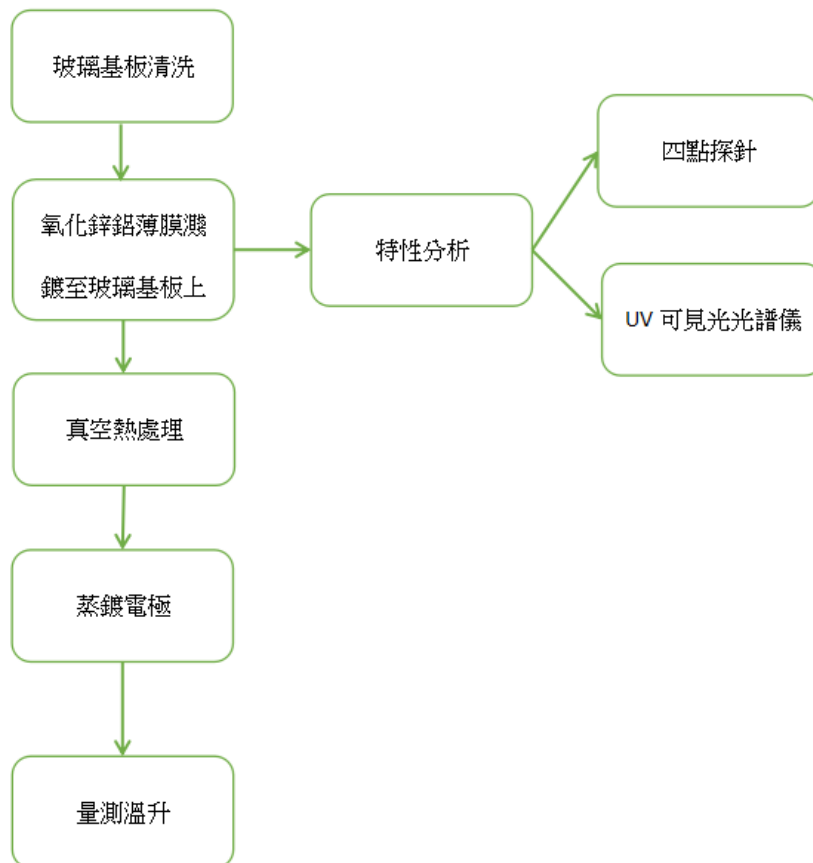


圖 2 氧化鋅鋁電熱膜實驗流程圖

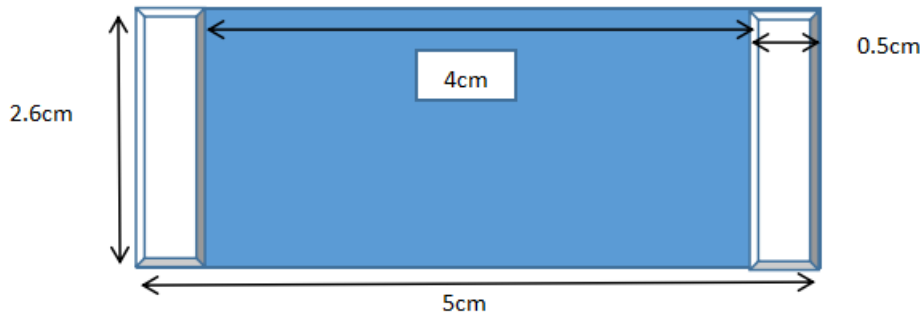


圖 3 電極遮罩詳細尺寸設計示意圖

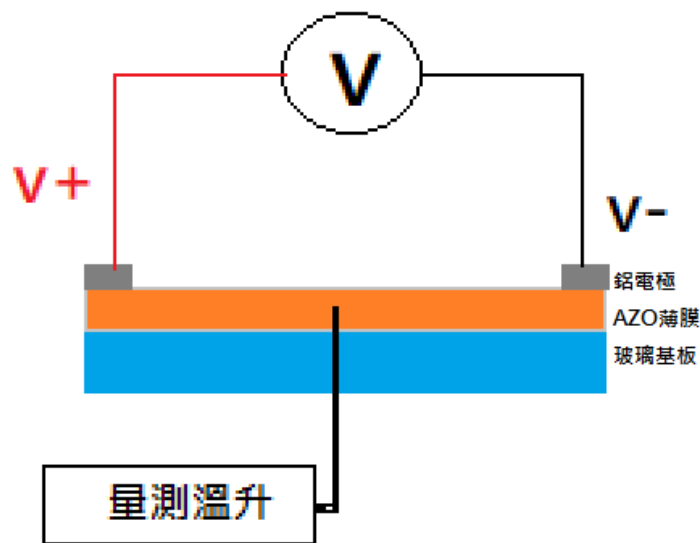


圖 4 加熱器實驗架構示意圖

### 3. 結果與討論

#### 3.1 不同沉積時間的四點探針分析

圖 4 為不同沉積時間(40~120 分鐘)的氧化鋅鋁薄膜利用四點探針量測其電阻率、片電阻與導電率的電性分析圖。

我們可以看到沉積 40 分鐘的電阻率為  $4.37 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$  (片電阻為  $1685 \Omega / \text{sq.}$ )，沉積 80 分鐘的電阻率為  $7.55 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$  (片電阻為  $159.125 \Omega / \text{sq.}$ )，沉積 120 分鐘的電阻率為  $7.42 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$  (片電阻為  $125 \Omega / \text{sq.}$ )。沉積 40 分鐘的薄膜導電率為  $22.88 \text{ S} \cdot \text{cm}$ ，沉積 80 分鐘的薄膜導電率為  $82.53 \text{ S} \cdot \text{cm}$ ，沉積 120 分鐘的薄膜導電率為  $103.92 \text{ S} \cdot \text{cm}$ 。我們可以發現到膜厚的增加，可以有效降低片電阻和電阻率，一般來說，電阻率可以取決於薄膜的載子濃度和載子遷移率，增加沉積時間可以降低電阻率[5]。然而，在圖 3 顯示，沉積 80 分鐘和 120 分鐘的氧化鋅鋁薄膜，雖然沉積 120 分鐘的導電係數優於沉積 80 分鐘，但是片電阻和電阻率並沒有很明顯的下降，導電係數明顯上升

趨緩，根據文獻解釋[6, 7]，這是因為過量的鋁含量摻雜會在薄膜中形成不導電的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  簇，從而導致晶體無序並產生充當載子陷阱而並非電子供體的缺陷。

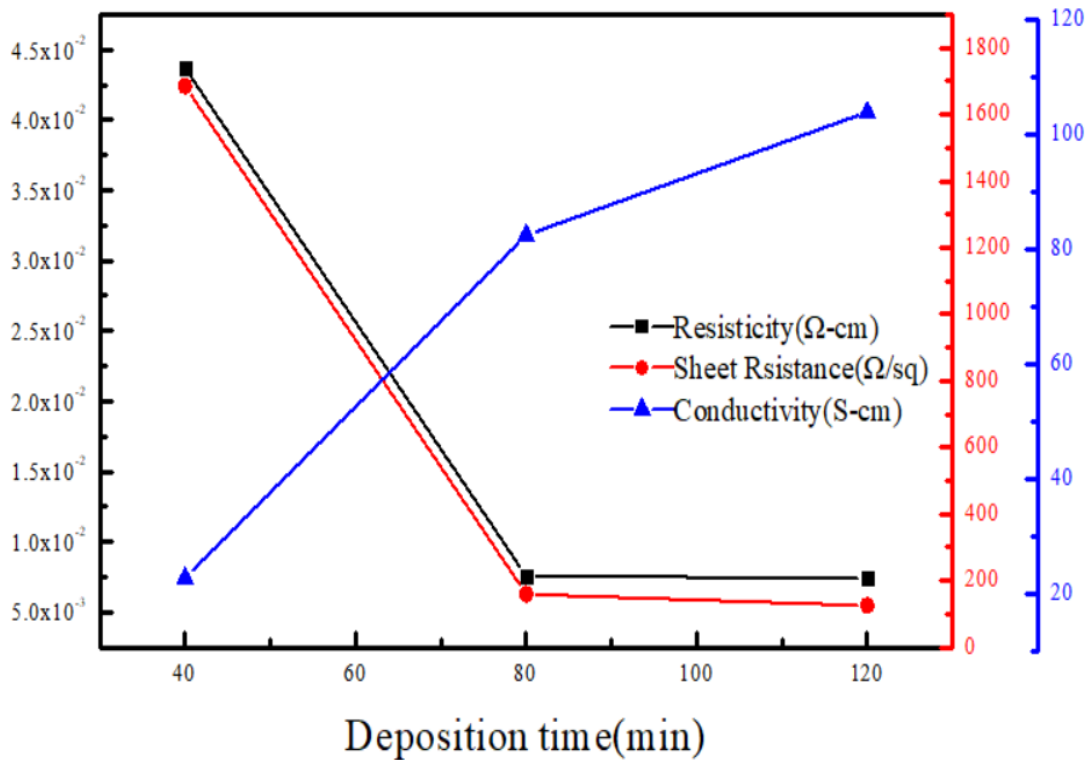


圖 4 氧化鋅鋁薄膜不同沉積時間的薄膜電性分析圖

### 3.2 不同沉積時間的 UV-可見光光學分析

圖 5 為利用 UV-可見光量測沉積不同沉積時間的氧化鋅鋁薄膜穿透率，不同沉積時間在可見光(380~780nm)的平均穿透率分為 40 分鐘(88.94%)、80 分鐘(85.7%)、120 分鐘(83.9%)。我們可以發現，隨著沉積時間增加，膜厚也會增加，而隨著膜厚的增加，薄膜的光穿透也會隨之下降。其原因可能是膜厚會影響表面粗糙度，因為膜厚越少，表面粗糙度越低[8]，因此可以知道，隨著膜厚的增加，光反射率和表面粗糙度也會增加，導致入射光的更多散射和光穿透率的降低。

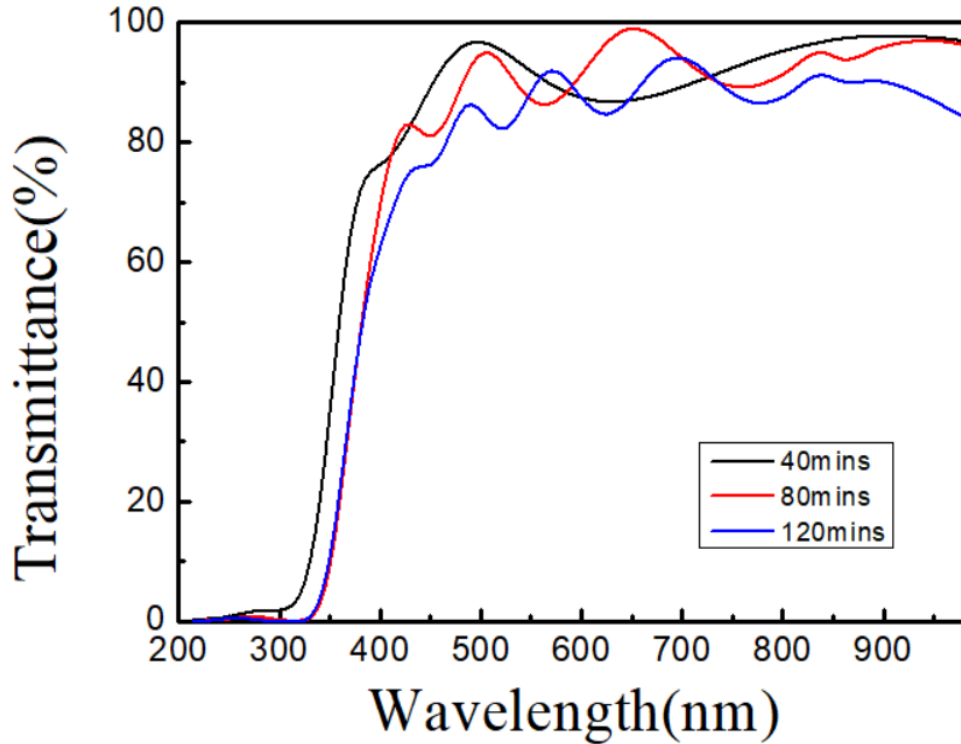


圖 5 為不同沉積時間氧化鋅鋁的薄膜光穿透率

表 1 顯示不同沉積時間氧化鋅鋁薄膜的不同光電指標(Figure of merit, FOM)，利用 (3.1) 式 Haacke 公式，公式如下：

$$\phi_{TC} = \frac{T_{av}^{10}}{R_{sh}} \quad (\text{式 4.4})$$

$T_{av}$  表示可見光範圍內(380-780nm)的薄膜平均光穿透率，而  $R_{sh}$  表示薄膜的片電阻[9]。從表 1 我們可以知道，沉積 120 分鐘的薄膜有最好的光電指標，其光電指標為  $1.5 \times 10^{-3} (\Omega)$ 。因為製作加熱器需要有良好的導電率同時電阻率也要低所以我們選用沉積 120 分鐘的氧化鋅鋁薄膜作為 500 度真空退火製程進行改善其薄膜特性。

表 1 為不同沉積時間氧化鋅鋁薄膜的品質因數

Deposition Time(min)	40	80	120
Avg. Transmittance (%)	88.94%	85.7%	83.9%
Sheet Resistance ( $\Omega / \text{sq.}$ )	1685	159.13	124.91
Figure of merit ( $\Omega$ )	$0.3 \times 10^{-3}$	$1.3 \times 10^{-3}$	$1.5 \times 10^{-3}$

### 3.3 不同真空 500 度退火時間的四點探針分析

圖 6 為利用四點探針量測在沉積後與 500 度真空退火下改變不同時間(沉積後、500 度, 1 分鐘-7 分鐘)玻璃基板上氧化鋅鋁薄膜, 氧化鋅鋁沉積後與真空退火電阻率、片電阻、導電率的電特性分析圖。

在圖 5 中四點探針分析, 可以觀察到隨著 500 度退火時間的拉長, 氧化鋅鋁薄膜的電阻率與片電阻逐漸上升, 沉積後的電阻率  $7.42 \times 10^{-3} \Omega\text{-cm}$ (片電阻為  $125 \Omega/\text{sq.}$ )、與真空退火 500 度 1 分鐘的電阻率  $2.3 \times 10^{-3} \Omega\text{-cm}$ (片電阻為  $29.85 \Omega/\text{sq.}$ )、3 分鐘的電阻率  $4.1 \times 10^{-3} \Omega\text{-cm}$ (片電阻為  $54.32 \Omega/\text{sq.}$ )、5 分鐘的電阻率  $4.3 \times 10^{-2} \Omega\text{-cm}$ (片電阻為  $561.12 \Omega/\text{sq.}$ )、7 分鐘的電阻率  $5 \times 10^{-1} \Omega\text{-cm}$ (片電阻為  $6474.76 \Omega/\text{sq.}$ )。沉積後的導電率( $103.92 \text{ S-cm}$ )、真空退火 500 度 1 分鐘( $435.16 \text{ S-cm}$ )、真空退火 500 度 3 分鐘( $239.05 \text{ S-cm}$ )、真空退火 500 度 5 分鐘( $23.15 \text{ S-cm}$ )、真空退火 500 度 7 分鐘( $2.01 \text{ S-cm}$ )，我們可以清楚的觀察到, 真空 500 度退火 1 分鐘有最低的電阻率和最高的導電率, 與先前沉積後的氧化鋅鋁薄膜相比, 可以得到更好的改善。但是隨著之後的真空退火時間拉長, 我們可以看到氧化鋅鋁薄膜電阻率會上升, 同時, 氧化鋅鋁薄膜的導電率也會下降, 這與過去文獻有一樣的情形[10], 參考 Jorj Owen[11]等人的研究提出, 這是因為氧化鋅鋁薄膜的晶粒之間所連接路徑數量有限, 而晶界相對開放的結構和晶粒之間的不完美結合使得晶界暴露在各種大氣氣體中, 使其更容易發生化學反應, 因此我們的氧化鋅鋁薄膜的電阻率上升, 導電率會逐漸下降。

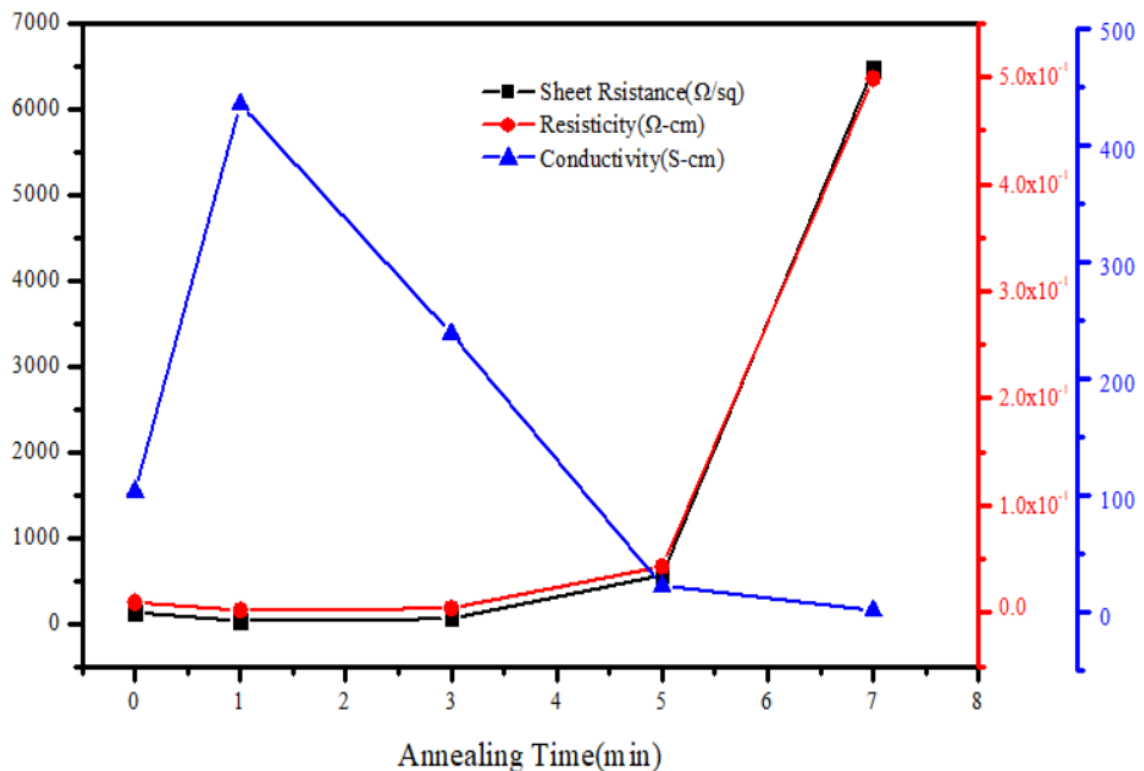


圖 6 為沉積後與真空退火 500 度的不同時間四點探針分析

### 3.4 不同真空 500 度退火時間的可見光光學分析

圖 7 為利用 UV-可見光光譜儀量測，在真空 500 度退火下，不同退火時間的氧化鋅鋁薄膜。真空 500 度退火不同時間的氧化鋅鋁薄膜在可見光(380~780nm)的平均穿透率分別為：沉積後(83.9%)、真空 500 度退火的 1 分鐘(84.59%)、3 分鐘(89.39%)、5 分鐘(89.72%)、7 分鐘(89.64%)。我們可以發現到，隨著真空 500 度的退火時間的拉長，穿透率也隨之增加。根據過去文獻表達[10,12]，氧化鋅鋁薄膜的光學質量提高可以歸因於通過原子的局部重排，以改善薄膜的化學劑量，但是因為先前氧化鋅鋁薄膜的電阻率有上升，同時導電率大幅下降的情形，所以我們不只要考慮薄膜的穿透率，也要考慮到氧化鋅鋁薄膜的電阻率與導電率，因為這會影響加熱器的溫升情形。

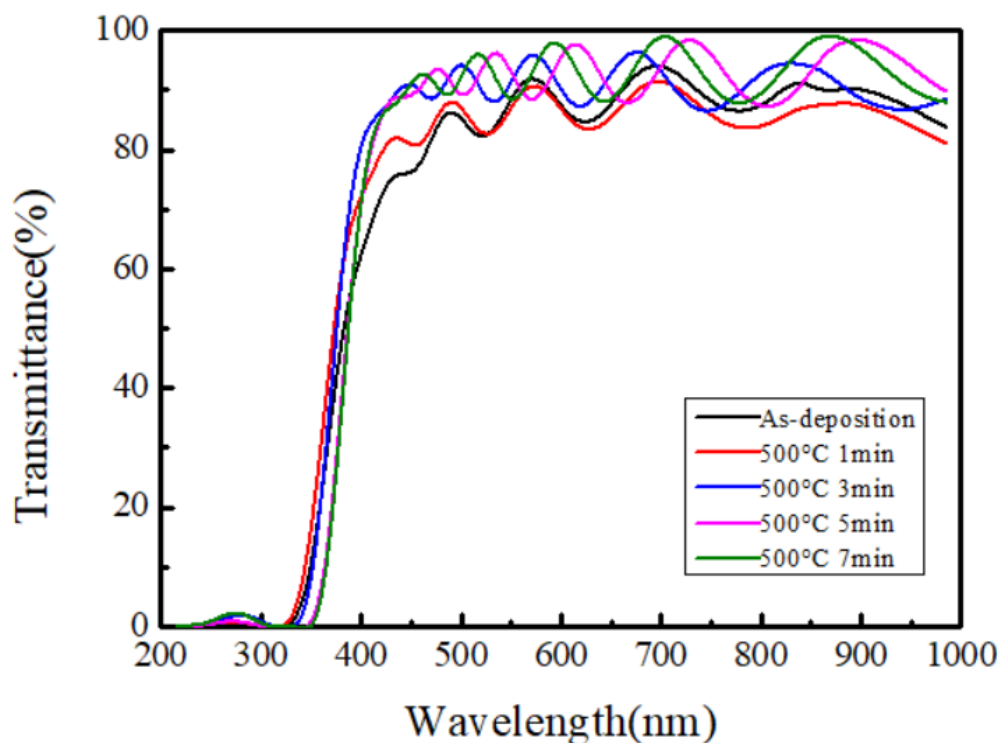


圖 7 為不同真空 500 度的退火時間與原有沉積後的光學透射率

表 2 顯示不同沉積時間氧化鋅鋁薄膜的不同光電指標(Figure of merit,FOM)，利用(3.1)式 Haacke 公式，公式如下：

$$\Phi_{TC} = \frac{T_{av}^{10}}{Rsh} \quad (\text{式 4.4})$$

$T_{av}$  表示可見光範圍內(380-780nm)的薄膜平均光穿透率，而  $Rsh$  表示薄膜的片電阻[9]。從表 4 我們可以知道，真空退火 500 度 1 分鐘的氧化鋅鋁薄膜製程有最好的光電指標，其光電指標為  $6.3 \times 10^{-3}(\Omega)$ ，所以我們選用該的氧化鋅鋁薄膜製程製作在  $2.6\text{cm} \times 5\text{cm}$  的玻璃基板上。

表 2 為在真空下 500 度退火不同時間的氧化鋅鋁薄膜的品質因數

Annealing Temperature	As-deposition	500°C 1min	500°C 3mins	500°C 5mins	500°C 7mins
Avg. Transmittance (%)	83.9%	84.59%	89.38%	89.72%	89.64%
Sheet Resistance	124.91 ( $\Omega$ /sq.)	29.84 ( $\Omega$ /sq.)	54.33 ( $\Omega$ /sq.)	561.12 ( $\Omega$ /sq.)	6474.76 ( $\Omega$ /sq.)
Figure of merit	$1.5 \times 10^{-3}$ ( $\Omega$ )	$6.2 \times 10^{-3}$ ( $\Omega$ )	$6.1 \times 10^{-3}$ ( $\Omega$ )	$6 \times 10^{-3}$ ( $\Omega$ )	$5.2 \times 10^{-3}$ ( $\Omega$ )

### 3.5 氧化鋅鋁薄膜的 9V 升溫

因為前面我們都得知真空 500 度退火 1 分鐘的氧化鋅鋁膜的品質因數是所有製程參數最好的，所以我們在 2.6cmx5cm 玻璃基板進行該製程，並蒸鍍鋁電極在該試片上並貼上導電銅箔膠帶進行薄膜溫升測試。

圖 8 可以看到退火後的氧化鋅鋁薄膜，送電測量前室溫約 22 度，輸送電壓 300 秒，停止送電 300 秒測試，我們可以發現到輸送電壓時，玻璃基板的溫度從 22 度上升至 55 度，在溫升 200 至 300 秒時，55 度是該薄膜的最高溫度，之後再也沒有持續溫升的情形，平均升溫為 1.65°C/s，輸送 9V，電源供應器電流顯示 0.32，功耗為 2.88W，同時，圖 9 我們可以看到實際的氧化鋅鋁薄膜最高且穩定溫度的熱像圖。

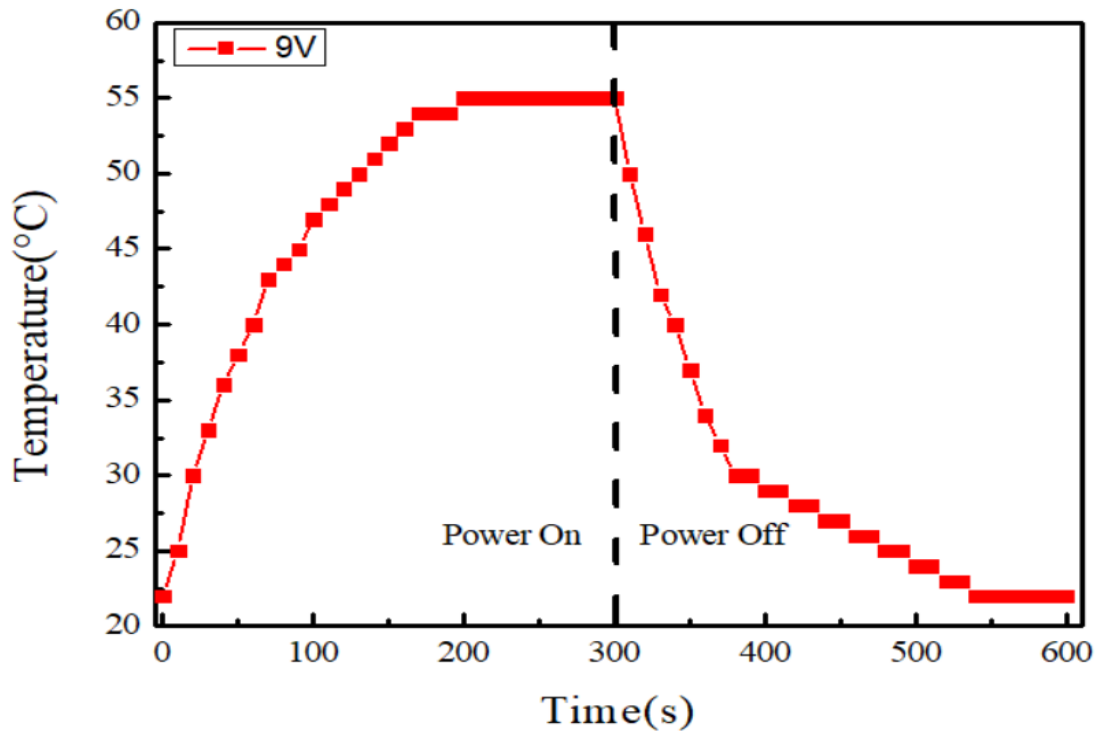


圖 8 氧化鋅鋁薄膜的輸送與停止輸送電壓情形

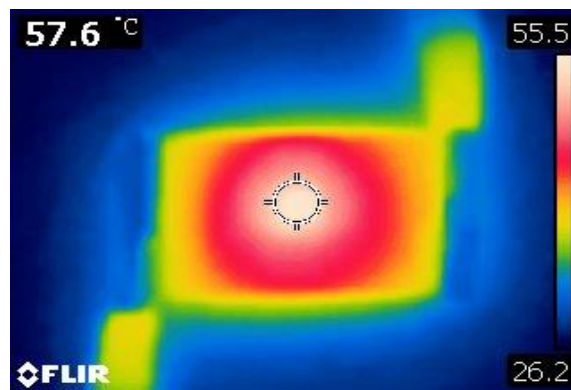


圖 9 退火製程後的氧化鋅鋁薄膜最高穩定溫度

#### 4. 結論

本實驗的研究是射頻濺射在玻璃基板上沉積氧化鋅鋁薄膜並經過真空 500 度熱退火製程，我們可以看到 500°C 真空退火 1 分鐘的氧化鋅鋁薄膜的電阻率為  $2.3 \times 10^{-3} \Omega\text{-cm}$  (片電阻為  $29.85 \Omega/\text{sq.}$ )，導電率為  $435.16 \text{S-cm}$ ，是所有氧化鋅鋁薄膜製程參數最好的，雖然該氧化鋅鋁薄膜的可見光穿透率不是最高的 (約為 84.58%)，但是比起原本沉積 120 分鐘的氧化鋅鋁薄膜的電性與可見光穿透率有更好的表現。而製作在  $2.6 \text{cm} \times 5 \text{cm}$  玻璃基板的氧化鋅鋁薄膜，施加 9V 電壓 5 分鐘，在溫升 200 秒時，該薄膜達到最高且穩定的 55°C，並且，薄膜的溫度分布非常平均，而本實驗的氧化鋅鋁加熱器的性能表明，低成本，可以透過簡單的製程獲得高導電率，而且可見光穿透率表現良好，非常適合大量應用在交通工具玻璃的除冰與除霧。

#### 5. 參考文獻

- [1]Gayoung Kim,Jung Wook Lim,Changbong Yeon,Taeyoon Kim,Hee Chul Lee,Sun Jin Yun,“Effective deicing of vehicle window and thermal response of asymmetric multilayered transparent-film heaters,”*Journal of Alloys and Compounds*,Vol.774,pp.1092-1101,2019.
- [2]Pin Zhao,Seohan Kim,Seonghwan Yoon,Pungkeun Song,“Characteristics of indium zinc oxide/silver/indium zinc oxide multilayer thin films prepared by magnetron sputtering as flexible transparent film heater,”*Thin Solid Films*,Vol.665,pp.137-142,2018.
- [3]Recep Zan,Mehet Ali Olgar,Ali Altuntepe,Ayşe Seyhan,Raşit Turan,“Integration of graphene with GZO as TCO layer and its impact on solar cell performance,”*Renewable Energy*,Vol.181,pp.1317-1324,2022.
- [4]Eithan Ritz,Yui Lun Wu,Jungmi Hong,Daniel Andruczyk,Tae S. Cho,D.N. Ruzic,“Atmospheric pressure dielectric barrier discharge(DBD) for post-annealing of aluminum doped zinc oxide(AZO)films,”*Surface & Coating Technology*,Vol.251,pp.64-68,2014.
- [5]Hayk Khachatryan,Moojin Kim,Hae-Jun Seok,Han-Ki Kim,“Fabrication of InZnSiO/Ag/InZnSiO transparence flexible heater on polymer substrate by continuous roll-to-roll sputtering advanced technology,”*Materials Science in Semiconductor Processing*,Vol.99,pp.1-7,2019.
- [6]A. El Manouni,F.J. Manjón,M. Mollar,B. Mari,R. Gópez,M.C. López,J.R. Ramos-Barrado,“Effect of aluminium doping on zinc oxide thin films grown by spray pyrolysis,”*Superlattices and Microstructures*,Vol.39,pp.185-192,2006.
- [7]A.F.Aktaruzzaman,G.L. Sharma,L.K. Malhotra,“Electrical,optical and annealing characteristics of ZnO:Al films prepared by spray pyrolysis,”*Thin Solid Films*,Vol.198,pp.67-74,1991.
- [8]Ningyu Ren,Pengfei Shi,Zilun Sheng,Ke Zhong,Hao Du,Qi Shan,Jun Zhu,Tiantian Li,Shiliang ban, “Up to 98.2% super transmittance and precise modification of wavelength band in Vein-like Ag in ITO/Ag/ITO sandwich structure,”*Solar Energy*,Vol.203,pp.240-246,2020.
- [9]Sang Yeol Lee,“Optimization of transparent amorphous oxide-metal-amorphous oxide multilayer with high figure of merit for high transmittance and low resistivity,”*Optical Materials*,Vol.112,pp.110820,2021.
- [10]Boubakeur Ayachi,Thomas Aviles,Jean-Pierre Vilcot,Cathy Sion,“Rapid thermal annealing effect on the spatial resistivity distribution of AZO thin films deposited by pulsed-direct-current sputtering for solar cells applications,”*Applied Surface Science*,Vol.366,pp.53-58,2016.

[11]Jorj Owen,Jürgen Hüpkes,Lars Nießen,Uwe Zastrow,Wolfhard Beyer,“DAMP-HEAT TREMENT EFFECT ON SPTTERED AL-DOPED ZNO FILMS,”European Photovoltaic Solar Energy Conference,Vol.21-25,pp.2774-2778,2009.

[12]C.Lennon,R.B.Tapia,R.Kodama,Y.chang,S.Sivananthan,M.Deshpande,“Effect of annealing in a partially reducing atmosphere on sputtered Al-doped ZnO thin films,”Journal of Electronic Materials,Vol.38,pp.1568-1573,2009.