

Study of annealing effect on AZO Thin Films prepared by RF Sputtering and Deicing

Zi-Hsuan Peng^{1,*}, Jia-Xing Shen^{2,*}, Shih-Chang Shei^{3,*}

^{1,2,3} Department of Electrical Engineering, National University of Tainan, Tainan, 70005, Taiwan

^{1*}Email:M11082014@mail.nutn.edu.tw

Abstract

AZO heaters are challenging in terms of cost, electrical, optical properties and application. In this experiment is after diathermy and passing through, mainly discussing the effect and performance of the change after adding electric shock. We plated the SiO₂ protective layer on the L type electrode AZO thin film. In the temperature rise experiment, the thin film temperature rise rate and thin film temperature of the L type electrode AZO thin film coated with the protective layer decreased, but it can be found that the visible transmittance of the thin film is increased by 86.57%, and the temperature rise of the thin film also produces thermal diffusion. It can be seen that the improvement effect 1:1 is the best at the time of L type. Transparent heaters driven by electricity are widely used in many industries, public tools and electronic products, and transparent heaters have high transmittance in the visible light region and high electrical conductivity.

Keywords:Thin films, ZnO, Interdigitated electrodes

* Corresponding author: M11082014@mail.nutn.edu.tw

DOI : 10.53106/222344892024041401006

以射頻磁控濺鍍法製作氧化鋅鋁薄膜之退火效應研究及其除冰應用

許世昌，彭子軒，沈佳興

國立台南大學電機工程系

摘要

本文主要是在討論氧化鋅鋁加熱器，氧化鋅鋁加熱器在成本、電性、光學性質以及應用是具有挑戰性的。本實驗是透過濺鍍後加熱之後，探討增加電極之後改善另外的效果和性能。我們對L型電極的氧化鋅鋁薄膜鍍上二氧化矽保護層，在溫升實驗，鍍上保護層的L型電極的氧化鋅鋁薄膜溫升速率和薄膜溫度有下降的情形，但是可以發現薄膜的可見光穿透率提升86.57%，薄膜的溫升也產生熱擴散，由此可知在L型的時候，指叉電極的改善效過是最好的以電力驅動的透明加熱器廣泛應用在許多工業、公通工具與電子產品，而透明加熱器是在可見光區域有高穿透率，以及高的導電性質。

關鍵詞：薄膜，氧化鋅鋁，L型電極

1. 論述

電子業和光電產業的發展，透明導電膜成為許多光電產品最重要的原件：比如平面顯示器^[1]、太陽能電池^[2]、透明加熱器^[3,4,5]等。尤其是近年來，隨著電動汽車的問世與汽車玻璃用透明加熱器的需求逐漸增長。汽車玻璃加熱器可以應用在低溫環境，所以在除冰方面與除霜方面會具有挑戰性。我們可以在汽車玻璃上使用透明加熱器除冰，就可以確保駕駛汽車時，汽車玻璃的清晰，因為如果使用熱空氣去除冰塊是需要花費很多的時間，所以汽車玻璃上的透明加熱器可以實現除冰、除雪、除霧，駕駛者也更加舒適、方便、安全。這種技術需要一些特定的價格、電性與光學性能，因此，我們在材料方面的選擇是至關重要。透明導電膜是一種氧化物薄膜材料，常被歸類於陶瓷，但能透光，在可見光波長(380~780nm)有平均約 80%以上的穿透率，在電性上它們本質半導體但是導電性很高，其電阻率低於 1×10^{-3} ^[6]。如錫摻雜氧化銦^[7]、氧化銦鎵鋅^[8]、和鋁摻雜氧化鋅^[9,10]，由於優秀的光電性質和化學穩定性，所以成為許多文獻研究的對象與電子產品的應用。如今，透明導電膜的製造材料有分為兩種類型，第一種是金屬薄膜，另一種是金屬氧化物薄膜，分別如下：金屬薄膜^[11,12]早期透明導電薄膜材料是使用金屬薄膜，包含銅、金、鉑、鋁、銀、鉻等金屬，金屬材料本來就是良好的導體，也可反射紅外線以及可見光，當金屬只要夠薄就具有一定的透光性，要增加金屬薄膜的透光性，就要讓厚度低於 10nm，但是大部份的金屬薄膜變成島狀的非連續膜都是厚度小於 10nm 的薄膜，同時薄膜的電阻值也是很高，但是如果降低電阻值還是必須增加薄膜厚度，這時候薄膜島狀結構變大時，會造成入射光散射，並非穿透。目前有很多能夠克服島狀不連續薄膜缺點的方法，來製作出電性較佳的透明導電膜，例如在基材表面與金屬之間鍍上一層結合層，或是在基材的表面加上靜電場，以離子或電子來撞擊基材表面等。雖然可解決島狀不連續膜的缺點，但薄膜表面效應與雜質還是會影響薄膜電性的表現，因

此要製作出透明的金屬導電膜是極其不容易的。金屬氧化物薄膜^[11,12]為了使薄膜在可見光區域有良好的透明性，所以會選用金屬氧化物半導體材料，金屬氧化物材料的能隙寬度必需大於可見光的能量。在可見光的波長範圍(380~760nm)，也就是薄膜的光子能量必須大於 3eV 以上，這樣才符合透明型導電薄膜的條件，目前許多種半導體氧化物材料已被選用並加以研究，其中包括氧化鋅、氧化銦和氧化錫等材料。純半導體在常溫下是絕緣的，為了良好的導電性質，許多研究會在純氧化物半導體摻雜適量雜質並加以熱處理，比如：錫摻雜氧化銦、氟摻雜氧化錫、鋁摻雜氧化鋅皆已被探討研究。在眾多的金屬氧化物半導體材料中，氧化鋅因為在紫外光區有明顯的光吸收，並且具有良好的穿透率，再摻雜鋁、鎳、硼、銦等三價元素的後，其導電性足以達到可以與氧化銦錫抗衡之程度，而且氧化鋅在材料取得上和環境考量皆有明顯之優勢。但是由於氧化鋅具有壓電特性、電性與對氣體吸附的變化性、振動頻率對溫度的改變等，故可應用於低頻元件、感測器等，所以我們可以發現到氧化鋅在許多應用方面具有相當的發展潛能。1.3 透明導電膜的製程在生活當中，透明導電薄膜普遍是作為透明電極材料，不同的薄膜製程方式，所獲得的薄膜性質也會不同，像是結晶結構、性質、表面粗糙度以及電性等，因為這些因素都會影響到薄膜元件的特性與可靠性，所以通常在製備上的考量要素，會依照薄膜所需的特性要求製程的方便性、成本以及量產性。使用現在的技術去製作透明導電膜的方法有很多種，分別為物理製備方法與化學製備方法來製備低電阻、高透明度的導電薄膜。其中物理製備的方式有脈衝雷射鍍膜^[13,14]，磁控濺鍍法^[15]、真空蒸鍍法等；而化學製備方式有化學氣相沉積法(CVD)^[16]、溶膠凝膠法^[17]等。目前溶膠凝膠法、化學氣相沉積法、磁控濺鍍法有在產業上應用。

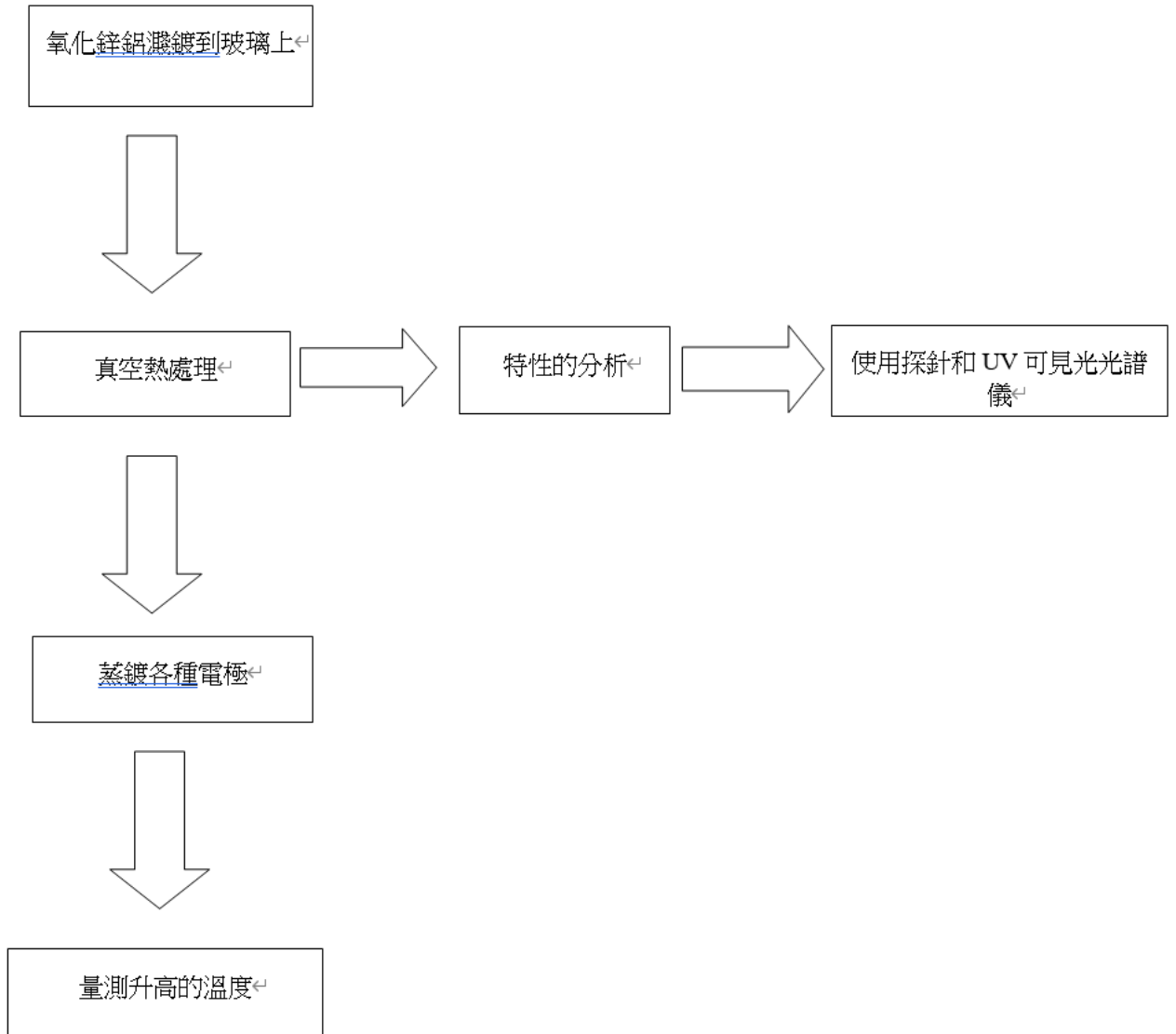
2.研究動機

至今，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材料，例如銦摻雜氧化鋅(IZO)^[18]、鎵摻雜氧化鋅(GZO)^[19] 和鋁摻雜氧化鋅(AZO)^[20,21]，由於鋅礦的豐富性和無毒而且成本低，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、化學以及機械穩定性。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。本篇研究是氧化鋅鋁靶材使用射頻磁控濺鍍的方式製備透明導電薄膜。不同製程參數的氧化鋅鋁薄膜會有所不同，比如薄膜的氧空缺、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，我們還使用不同真空退火溫度與增加退火時間來觀察真空熱退火參數對氧化鋅鋁薄膜的光學以及電學特性。

3. 實驗步驟

本篇研究分為三個部分進行:第一個部分是對氧化鋅鋁薄膜的分析，以及其不同條件在真空退火後的光學量測與電性量測，第二部分將會使用第一部份最好的薄膜條件在(長)2.6cm×(寬)5.0cm 的玻璃試片製作並蒸鍍鋁電極並探討溫升及特性，第三階段是對溫升及特性條件好的試片鍍上保護層薄膜來探討溫升與特性，如圖 1 所示。



大致流程圖 1

玻璃基板的清潔對於後面的所有的製程都有著高度的重要性，因為玻璃基板上的油污或灰塵以及有機物會影響後續我們沉積薄膜或是鋁電極品質，而導致較差的附著性以及均勻性。清洗步驟為下列(A)~(D):

(A)一開始將玻璃基板放置於丙酮溶液燒杯裡，確保丙酮溶液完整覆蓋玻璃，在於超音波震盪清洗器中震動五分鐘，以清除表面油質、灰塵以及有機物，再把清洗後的丙酮廢液回收到丙酮廢液桶，此時只留下玻璃基板。

(B)之後把玻璃基板放置於甲醇溶液燒杯裡，確保甲醇溶液完整覆蓋玻璃，在於超音波震盪清洗器中震動五分鐘，以清除殘留在基板上的丙酮液體，再把清洗後的甲醇廢液回收到甲醇廢液桶，此時只留下玻璃基板。

(C)再把玻璃基板放置於去離子水燒杯裡，在於超音波震盪器中清洗三分鐘，以去除玻璃基板表面的離子與殘留甲醇液體，結束後把廢液倒入水槽，此時只留下玻璃基板。

(D)使用氮氣槍把玻璃基板吹乾，清除表面上的液體與殘留物，並確保沒有水污。

本實驗會使用到熱蒸鍍，首先要先準備好鋁圈，我們使用的鋁圈為 2 顆，以確保鋁蒸發的質量，把準備好的鋁圈拿去清洗，鋁圈的清洗的步驟與清洗玻璃機板有些類似，但是只需要再多兩項步驟，做完上述(A)(B)(C)步驟之後，再把鋁圈放入鹽酸與水比例為五比一的混和溶液中，置於超音波震盪器中震盪五分鐘，以去除外表氧化的鋁，之後將鋁圈放置在去離子水燒杯裡，使用超音波震盪清洗器清洗三分鐘，去除鋁圈表面離子以及殘留的液體。

蒸鍍鋁圈的詳細操作如下：

- (1) 在使用機台前，都必須要先打開空壓機以及冰水機，以及確認空壓機是否正常運作並確認空氣壓力指針達到 $5.7-7.9(\text{kgf}/\text{cm}^2)$ 的綠色區域，而冰水機之冷卻水溫度是否在 26 度內以及水壓計是否在 0.3MPa 綠色指針以上，如果未達到，請勿操作。
- (2) 打開蒸鍍機玻璃腔體前要先破真空，之後將玻璃腔體打開，放置需蒸鍍之試片到機台基板上。
- (3) 將鎢絲固定至電流源的電極上，之後放置清洗後的 2 顆鋁圈至鎢絲上，放置位置必須左右距離電極 1.5 公分，並確保試片是否對應到裝有鋁圈的鎢絲之正上方。
- (4) 檢查 3 次確認沒問題，關閉玻璃腔體，確認真空閥是否關閉，如未關閉，馬上進行關閉，確定完整關閉再進行抽氣，抽約 1 小時始腔體內的壓力達到實驗所需的 $4.5 \times 10^{-4} \text{Pa}$ 的真空值。
- (5) 當真空值達到 $4.5 \times 10^{-4} \text{Pa}$ 或以下時可進行蒸鍍，首先開啟蒸鍍機電極總電源，並開啟旋鈕開關，並操作旋鈕將電流加大至約 70A，並且確保電流大小是否保持在 70A，並等待鎢絲上的鋁蒸發氣化，並等待 1 分鐘。
- (6) 一分鐘後，鎢絲上的鋁蒸發完畢後，操作旋鈕將電流調至 0A(歸零)然後關閉旋鈕開關，再關閉蒸鍍機電極總電源，先抽氣 5 分鐘，5 分鐘後進行停止抽氣，並操作蒸鍍機真空閥進行破真空，即可拿出蒸鍍好鋁圈的試片。
- (7) 蒸鍍完後，腔體內部、檔板以及載台也會蒸鍍上鋁，所以要使用酒精擦拭，並維持腔體內乾淨。
- (8) 當蒸鍍機冷機完成後必須要進行粗抽，在粗抽前確定蒸鍍機的真空閥是否正確關閉，確定關閉後，再進行手動粗抽至 -5 Pa，確定抽氣真空完成再關閉粗抽筏才可以關閉蒸鍍機。
- (9) 最後關閉外面的冰水機以及空壓機(如果有人操作蒸鍍機，請勿關閉)，確定沒人操作後，再進行關閉冰水機及空壓機動作，並排出空壓機內的氣體，避免水分殘留在管線內部。
- (10) 確認所有機台關閉後，再關閉所有機台的總電源。

熱蒸鍍

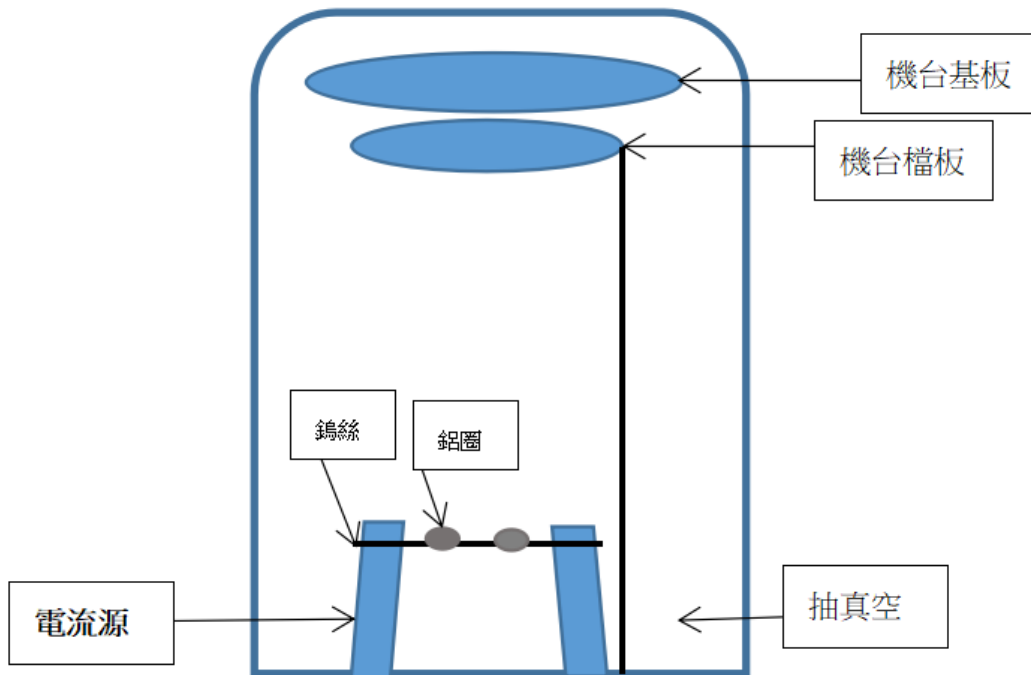


圖 2 熱蒸鍍示意圖

3 氧化鋅鋁薄膜的濺鍍流程

實驗中的氧化鋅鋁薄膜是使用 RF 濺鍍系統來進行沉積，將玻璃基板清洗後，放置於濺鍍腔體中的機台基板上，並利用檔板檔在基板與靶材之間，再來操作濺鍍機的電源供應器產生射頻信號，使通入的氬氣進行解離，此時利用解離出來的陽離子經由負偏壓的加速轟擊靶材，這時候靶材的原子便會濺射出來，沉積薄膜至試片上。在濺鍍過程裡，我們可以控制實驗的變因有很多種，其中包含通入濺鍍腔體的氣體流量或者濺鍍功率，還有腔體內部不同壓力，以及基板加熱等，表 1 是氧化鋅鋁薄膜濺鍍的參數，以下(1)~(13)為其濺鍍過程：

- (1)使用濺鍍機機台前，必定先檢查空壓機以及冰水機有無正常運作，並確認空氣壓力指針達到 $5.7-7.9(\text{kgf}/\text{cm}^2)$ 的綠色區域，而冰水機之冷卻水溫度是否在 26 度內以及水壓計是否在 0.3MPa 綠色指針以上，如果未達到，請勿操作。
- (2)濺鍍機腔體破真空後，先進行清潔腔體，避免異物在腔內導致抽氣時吸入幫浦造成損害，然後將放置試片以及把氧化鋅鋁靶材放置在靶頭上。
- (3)動作再三確認完成後，進行關閉腔體，並開始進行粗抽。
- (4)當真空值降至 3×10^{-2} 托以下時，關閉粗抽閥，然後打開細抽閥進行細抽。
- (5)待腔體內部真空值低於低真空表可測量的範圍後，開啟高真空計，並在壓力低於 1×10^{-5} 托時可開始設置所需之參數準備濺鍍。
- (6)通入工作氣體，本實驗沉積氣體氬氣流量為 20 sccm。
- (7)待氣體穩定後，為了能先將電漿順利打出，將自動壓力控制器(APC)先調整為 50 mtorr，打開檔板並將輸出功率調整為 20w，如果有反射功率產生，則必須將匹配器調整為自動或手動，匹配器可將反射功率降低至零，以避免損壞電源，等電漿打出後，

關閉檔板，此時會先維持低輸出功率 2 分鐘在慢慢調高功率，反覆操作至 100W 為實驗所需的輸出功率，避免靶材受損，並操作自動壓力控制器(APC)至 5 mtorr 等待 2 分鐘，期間確認匹配器是否將反射功率降低至零。

(8)在開始濺鍍前，我們除去靶材表面雜質必須先預鍍三分鐘。三分鐘預鍍完畢後，打開檔板並使載台旋轉，即可開始濺鍍。

(9)濺鍍完成後，關閉檔板，並將 RF 功率歸零並關閉電源供應器和停止通入氣體。

(10)等待約十分鐘，以助於腔體內工作氣體真空抽出，之後操作濺鍍機腔體破真空方式並開起腔體，取出沉積好之試片。

(11)濺鍍機冷機時，必須等到 TP 轉速從 340 降至剩下一個 0 時，即可關閉機台 FV1，並進行粗抽，粗抽完畢後，停止粗抽，並關閉 RP，最後關閉濺鍍機所有總電源。

(12)機台關閉後，將冰水機以及空壓機關閉，並將空壓機之壓力排出以避免管線中殘留水氣在管線內部。

(13)確認所有機台關閉後，再關閉所有機台的總電源。

表 2 氧化鋅鋁射頻濺鍍參數

靶材	氧化鋅鋁
功率	100W
預度時間	3mins
腔體真空值	1×10^{-5} torr
氫氣	20 sccm
工作壓力	5mtorr
基板溫度	常溫
濺鍍時間	40、80、120(min)

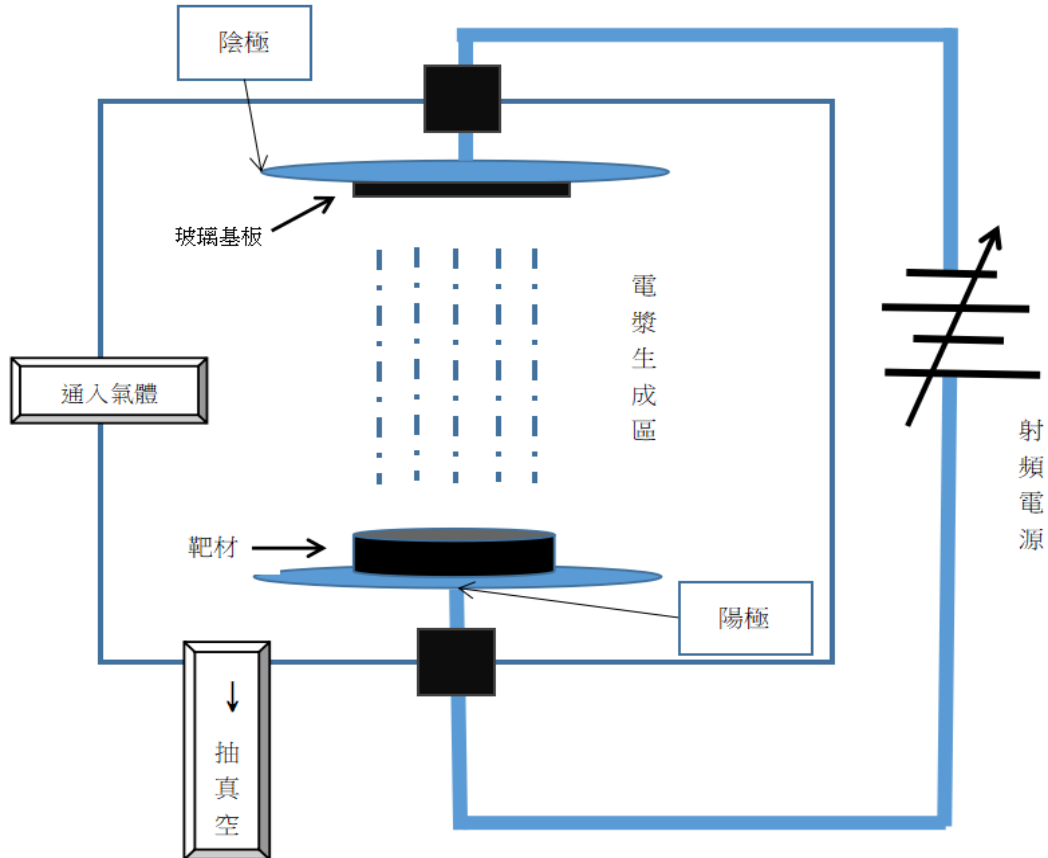


圖 3 射頻濺鍍示意圖

下圖為加熱器實驗架構，本研究中使用電阻式蒸鍍機去蒸鍍鋁在氧化鋅鋁薄膜上，我們使用兩種自製鐵氟龍遮罩，並蒸鍍鋁產生該電極呈現的樣式在氧化鋅鋁薄膜上，之後使用電源供應器接在兩端給予固定電壓，使氧化鋅鋁薄膜發熱，並在樣品電極中間接上 Thermal meter 來量測溫升。

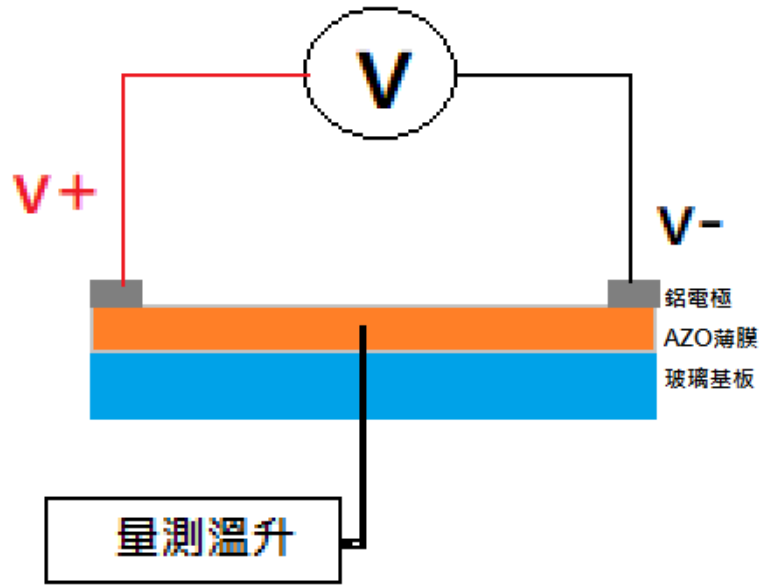


圖 4 加熱器實驗架構示意圖

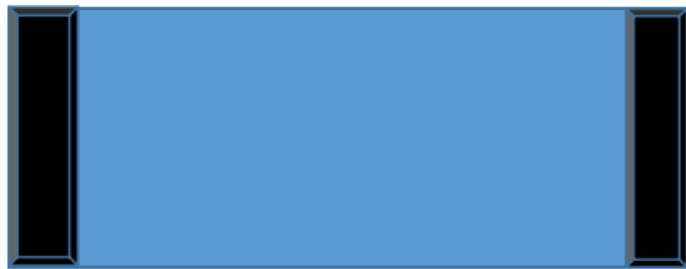


圖 5 左右電極遮罩圖



圖 6 L 型電極遮罩示意圖

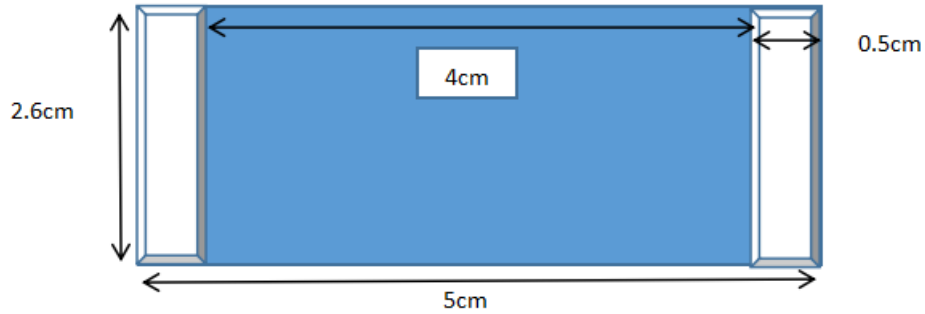


圖 7 左右電極遮罩詳細尺寸設計示意圖

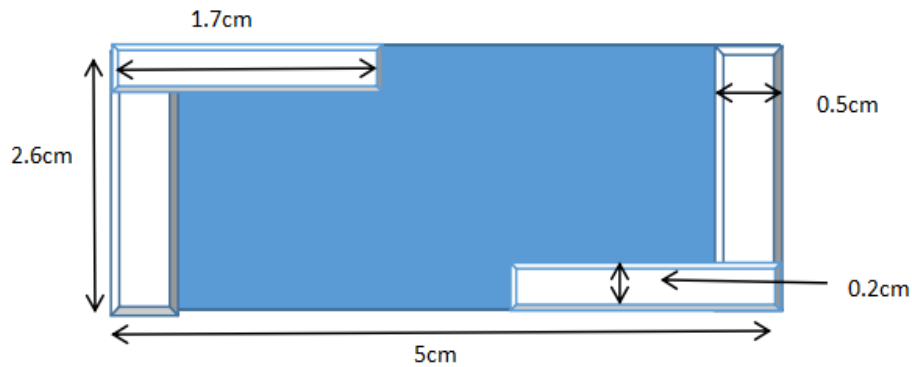


圖 8 L 型電極遮罩詳細尺寸設計示意圖

4. 結果與討論

本節中在討論不同沉積時間對於氧化鋅鋁薄膜分析，氧化鋅鋁薄膜不同沉積時間參數對其結構、光學分析及電性的影響分別來探討，並使用根據探討的結果選擇薄膜性能較佳的沉積參數作為後續薄膜製程的依據。

不同退火溫度對於氧化鋅薄膜分析由於前小節所探討的為在真空下，改變不同沉積時間為變因，因此本小節做的製程為退火(Annealing)，在固定一分鐘的時間，以改變不同退火溫度為變因，探討真空下不同溫度對氧化鋅鋁薄膜的特性影。

X 光分析圖 9 為真空下不同退火溫度條件下所製備的氧化鋅鋁薄膜，經 XRD 繞射分析後的結果。在圖 9 裡，沒有觀察到金屬鋁或氧化鋁的衍射峰，這表明鋁原子的摻雜不會導致纖鋅礦型(六方晶系)ZnO 納米棒的結構和晶體取向發生明顯變化，我們可以發現到氧化鋅鋁薄膜的主要衍射峰波(002)面所產生的波峰位錯，這是因為薄膜在真空退火時，涉及更多動態過程，例如薄膜的晶體尺寸和晶體晶粒密度的變化，以及自由電荷粒子和聲子之間的更多散射。根據過去文獻所提出，氧化鋅鋁薄膜的衍射角為偏離 34.45° 時，可能由於鋁對鋅的摻雜導致 ZnO 晶格的畸變，另外也有文獻提到，氧化鋅鋁薄膜(002)晶格面取向降低，因為替換 ZnO 晶格中不同大小的原子，這會導致一些晶格缺陷和晶格畸變。圖中 9 中顯示，真空下退火溫度 500 度有最好的結晶性。

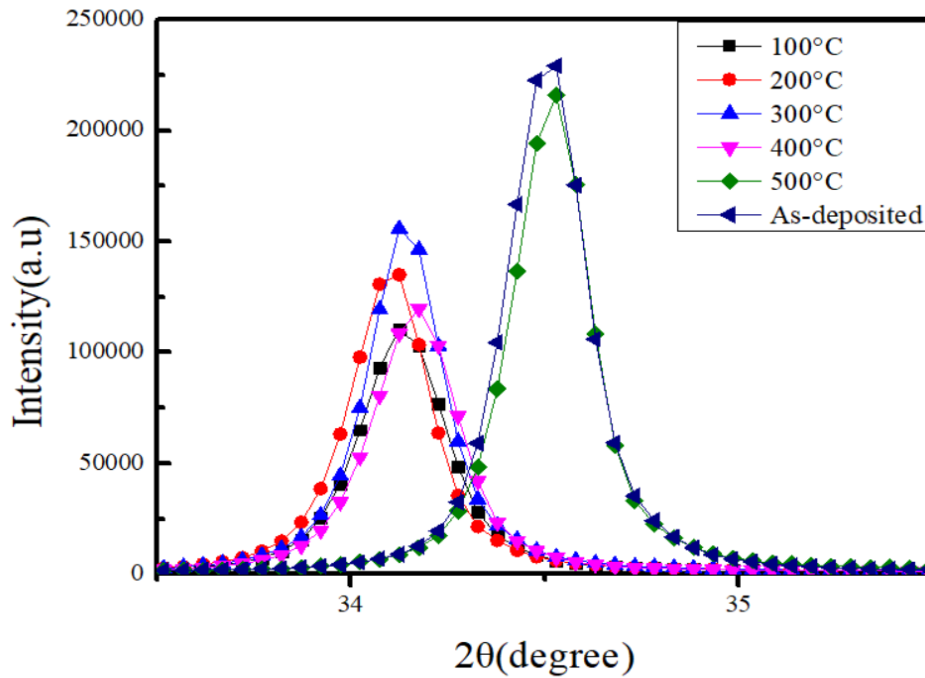


圖 9 在真空下不同溫度退火條件下所製備的氧化鋅鋁薄膜 X 光繞射分析圖

圖 10 為氧化鋅鋁薄膜真空下不同溫度退火條件，半高寬及晶粒大小的分析圖。利用(4.1)式 Scherrer's 方程式，進而計算繞射峰的半高寬與結晶大小，其關係式如下：

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (\text{式 1})$$

其中 D 是晶粒大小， β 是半高寬的徑度， λ 是 1.5406 \AA ， θ 為繞射角度。在圖 10 顯示，氧化鋅鋁薄膜在退火的情況下，各個溫度所產生的半高寬與結晶顆粒完全不規則，有文獻表明，當 ZnO 晶格中替換不同大小原子時，會引起一些晶格缺陷和晶格畸變，此外， ZnO 的離子半徑與摻雜元素之間的差異有關。而圖 4.10 顯示在真空 500 度退火的氧化鋅鋁薄膜有最窄的半高寬峰，同時也有最好的結晶性，我們可以得知增加退火溫度可以讓顆粒變大並且更穩定。

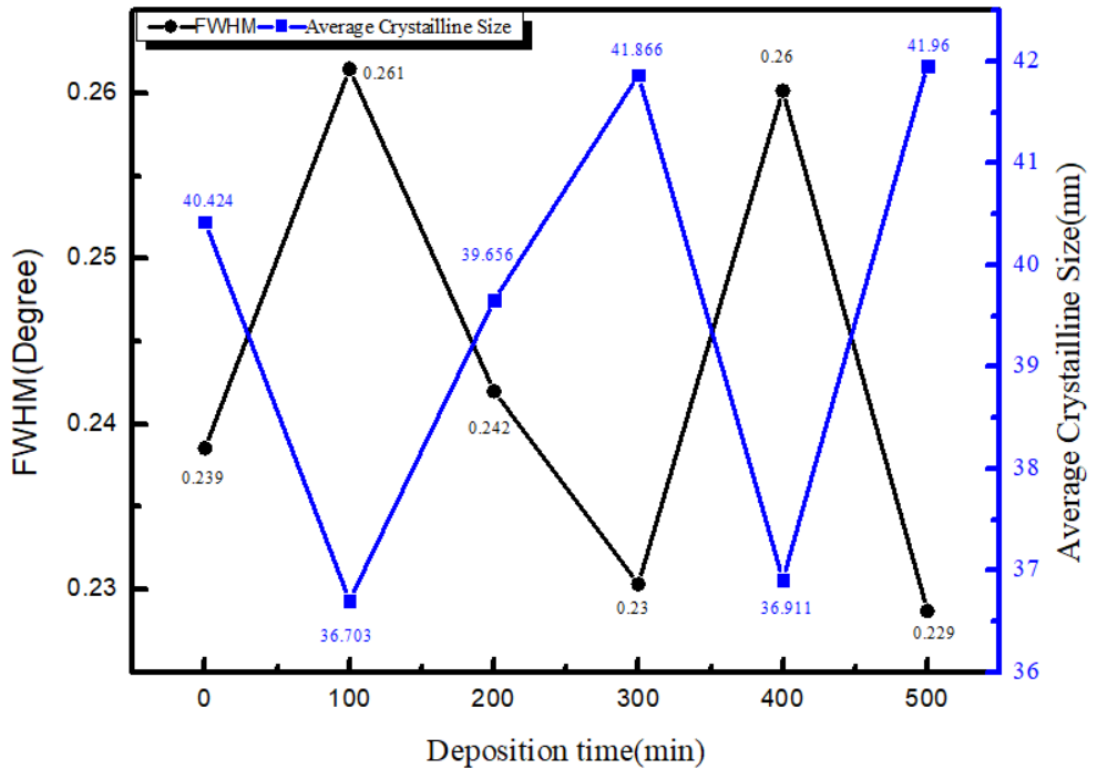


圖 10 氧化鋅鋁薄膜真空下不同溫度退火的半高寬及晶粒大小分析圖

四點探針分析圖 11 為利用四點探針量測在真空不同溫度退火(As-deposition~500 度)的氧化鋅鋁薄膜，氧化鋅鋁薄膜的電阻率、片電阻、導電率的電特性分析圖。在圖 4.11 中四點探針分析，我們可以觀察到隨著真空的退火溫度的上升，氧化鋅鋁薄膜的電阻率與片電阻有下降的情形，電阻率從 $7.42 \times 10^{-3} \Omega\text{-cm}$ (片電阻為 $125 \Omega/\text{sq.}$) 下降至 $2.3 \times 10^{-3} \Omega\text{-cm}$ (片電阻為 $29.85 \Omega/\text{sq.}$)，導電率從 103.92 S-cm 上升至 435.16 S-cm ，根據文獻記載，這是因為載子濃度和霍爾遷移率增加導致氧化鋅鋁薄膜的電阻率降低，即為電導率增加，而且，氧化鋅鋁薄膜的晶界散射會隨著退火溫度的升高而減少，從而導致載子遷移率的增加。此外，退火後的晶格顆粒越大，會導致表面粗糙度增加，而退火後的薄膜粗糙度也會影響到電流流動。

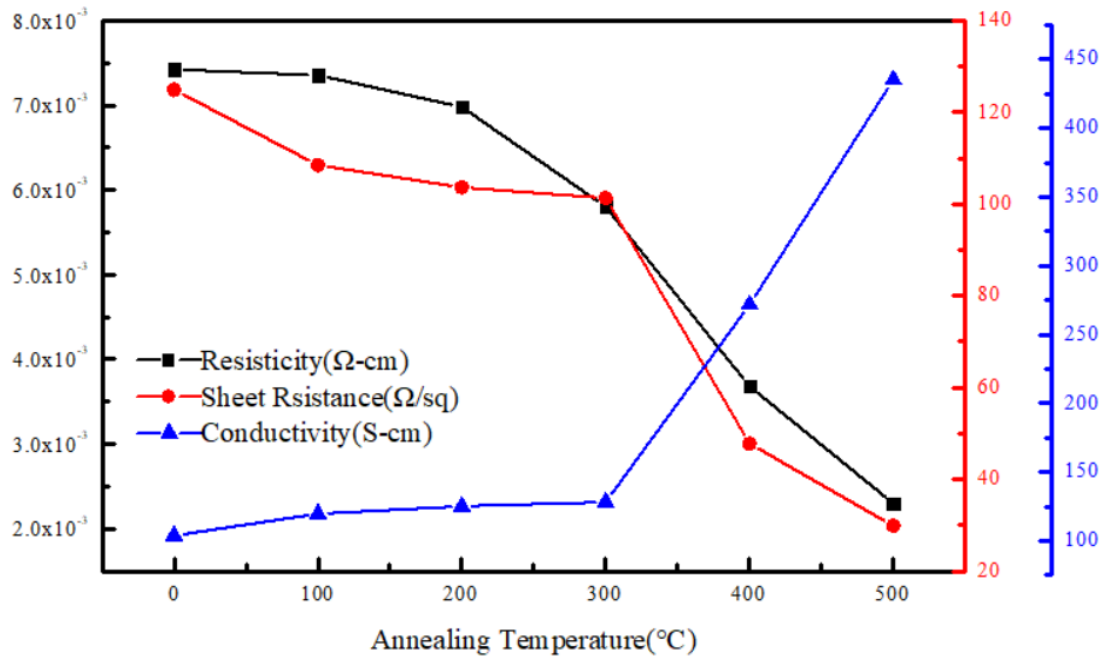
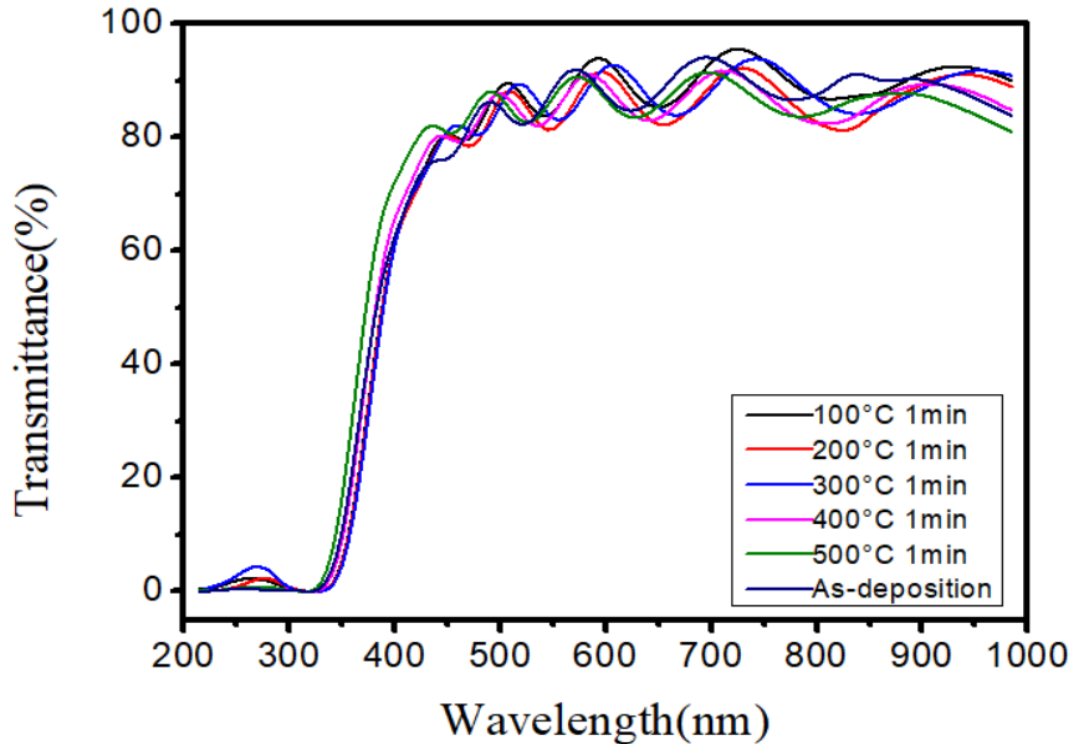


圖 11 在真空退火下不同溫度退火氧化鋅鋁薄膜的四點探針分析圖

UV-可見光光學分析圖 12 為利用 UV-可見光光學分析儀量測在真空下不同溫度退火的氧化鋅鋁薄膜穿透率。不同溫度的氧化鋅鋁薄膜在可見光(380~780nm)的平均光穿透率分別為:沉積後(83.9%)、100 度(84.74%)、200 度(82.48%)、300 度(83.65%)、400 度(83.36%)、500 度(84.59%)。我們可以看到 500 度的真空退火比原本沉積後的氧化鋅鋁薄膜穿透力還要好，這是因為氧化鋅鋁薄膜經過退火製程後，晶體質量的提高，會導致晶界處的光吸收降低，相對地，折射率也會降低。然而 500 度真空退火條件的可見光光穿透率不是裡面最好的，這有可能與薄膜的結晶應力和微晶尺寸的不均勻性有關。但是 XRD 分析顯示真空退火 500 度的退火條件是有較好的晶體質量，同時在四點探針分析是有最好的導電率。



1ul

圖 12 在真空下不同溫度退火的氧化鋅鋁薄膜光穿透率圖

圖 4.13 的薄膜能隙使用利用(2)式薄膜的吸收係數公式計算；公式如下

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{1-R}{T}\right) \quad (\text{式 2})$$

其中 α 是薄膜的吸收係數， R 是反射率， d 是薄膜厚度， T 是透射率。再利用(3)

式 Tauc plot 公式找到氧化鋅鋁的能隙，公式如下：

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g) \quad (\text{式 3})$$

其中 $h\nu$ 是入射光子的能量， A 是材料相關常數， E_g 是通過將曲線的線性區域推到光子能量軸而獲得的帶隙。參考 Burstein Moss 理論，簡併半導體中之載子濃度的增加導致費米能階能級的增加，並導致帶隙變寬，我們可以看到圖 4.13 真空下不同溫度退火氧化鋅鋁薄膜的光學能隙，500 度真空退火 1 分鐘之氧化鋅鋁薄膜的光學能隙值是最高的，在先前 XRD 與四點探針分析可以證明，500 度的真空退火條件有最好的

晶體質量，好的晶體質量可以更有效的提升薄膜的導電率。

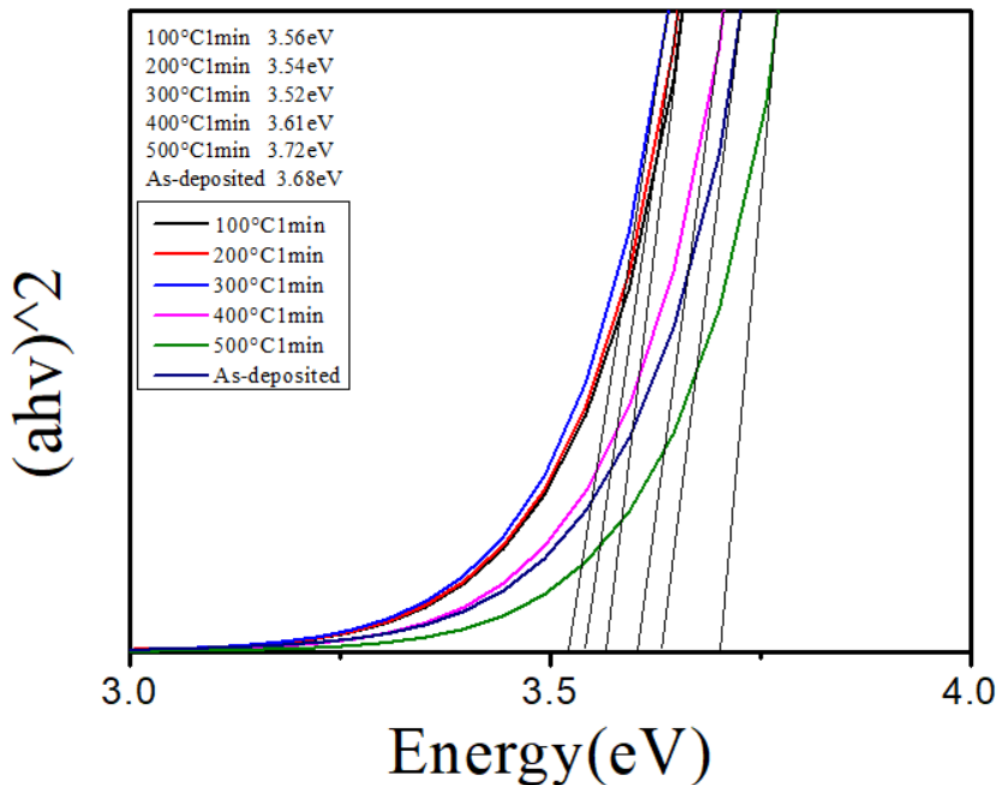


圖 13 在真空下不同溫度退火氧化鋅鋁薄膜的光學能隙圖

表 3 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(4)式

Haacke 公式，公式如下:

$$\Phi_{TC} = \frac{T_{av}^{10}}{Rsh} \quad (式 4)$$

Φ_{TC} 是品質因數， 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。從表 3 可以知道，在真空退火下，500 度的條件是最好的，其光電指標為 $6.2 \times 10^{-3}(\Omega)$ ，比先前沉積 120 分鐘的氧化鋅鋁薄膜有更好的光電指標。

表 3 為在真空下不同溫度退火氧化鋅鋁薄膜的品質因數

Annealing Temperature	As-deposition	100 度	200 度	300 度	400 度	500 度
Avg. Transmittance(%)	83.9%	84.74%	82.48%	83.65%	83.36%	84.59%
Sheet Resistance	124.91 ($\Omega/sq.$)	108.51 ($\Omega/sq.$)	103.68 ($\Omega/sq.$)	101.2 ($\Omega/sq.$)	47.79 ($\Omega/sq.$)	29.84 ($\Omega/sq.$)
Figure of merit	$1.5 \times 10^{-3}(\Omega)$	$1.7 \times 10^{-3}(\Omega)$	$1.4 \times 10^{-3}(\Omega)$	$1.6 \times 10^{-3}(\Omega)$	$3.3 \times 10^{-3}(\Omega)$	$6.2 \times 10^{-3}(\Omega)$

本篇是在說不同電極的影響和電極對薄膜的特性，本研究使用的是最好的光電指標的薄膜製程，我們先在長 5 公分×寬 2.6 公分的玻璃基板上沉積 120 分鐘，再真空 500 度退火 1 分鐘，並蒸鍍兩種鋁電極的樣式在薄膜上進行 9V 固定電壓輸送，如圖 14 顯示，我們只有兩種不同的鋁電極型態，一種是 L 型樣式的鋁電極，另一種是左右兩邊型態的鋁電極，我們可以發現到 L 型電極樣式的升溫速度比左右電極樣式的升溫還要快，參考 Yalei Zhao 等人與 Nur Azmina Mohamed Safian 等人的電容式濕度傳感器研究報導提出，感測器電極間的間距縮短的話，濕度感測器的電容靈敏度會提高，而電極之間的間隙距離的變化，是可以改變電流響應的性能。圖 15 我們可以發現到，在同樣製程參數裡，改變電極型態就像導管一樣可以改變電流的走向，而電流大小和電極間距之間的關係是成反比，電流會往電極間距最短的方向流動，在考慮同樣電壓時，L 型電極的功率比左右電極還要高，表 4 可以知道為電極之間電流路徑長度。圖 16 是兩種電極實際溫升 300 秒的熱影像，我們可以清楚看到左右電極的電流路徑長度是 4 公分，而 L 型電極的電流路徑長度為 2.28 公分，從這邊可以得知 L 型電極的中間是最短的路徑，因此溫度才會比旁邊高，而旁邊的溫度是因為玻璃導熱的關係，才會比原本未輸送電壓的溫度高，從熱影像可以看出實際上電流是只有往中間最短電極間距的地方跑。

表 4 不同電極的電流路徑長度

電極	左右電極	L 型電極
電流的路徑長度	4cm	2.28cm

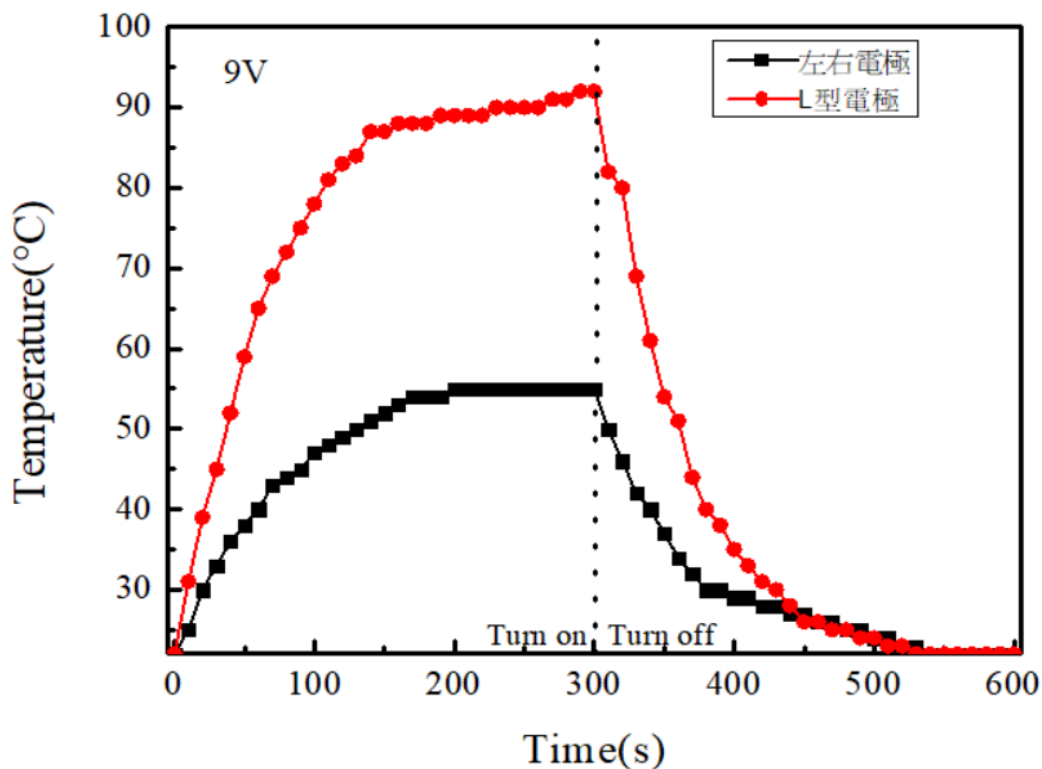


圖 14 左右電極與 L 型電極 9V 升溫冷卻圖

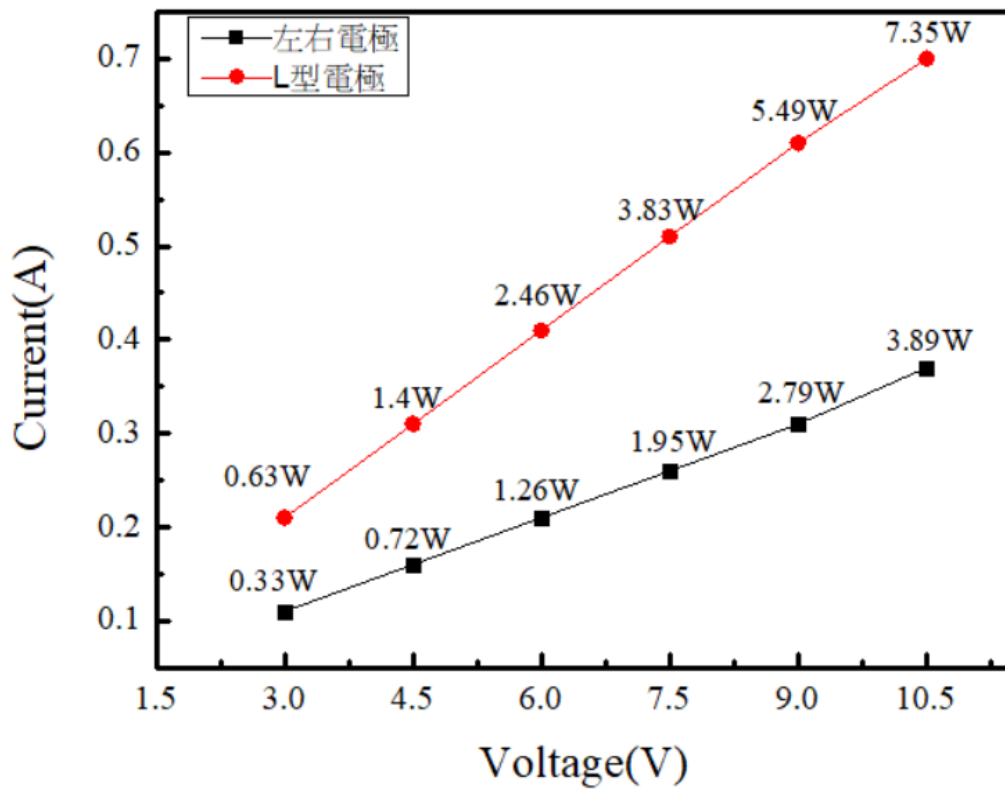


圖 15 左右電極與 L 型電極的電壓電流特性圖

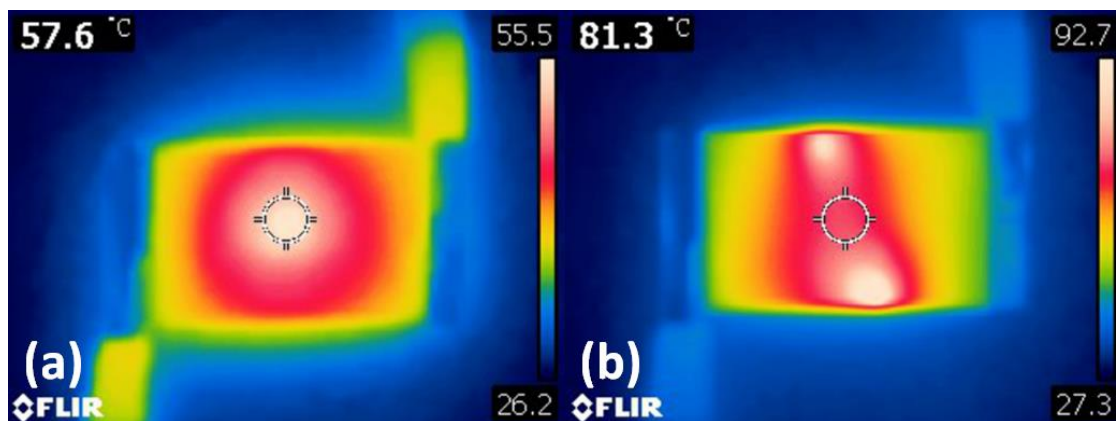


圖 16(a)為左右電極熱像圖(b)為 L 型電極熱像圖

電極對薄膜的升溫效率，本論文研究對兩種電極輸送固定電壓為 9V，使玻璃上的氧化鋅鋁薄膜發熱，在圖 19 我們可以明顯的看到 L 型電極的溫升速度是比左右電極還要快，甚至最高溫度可以達到 92 度，而考慮同樣 200 秒同樣 9V 電壓輸送，左右電極

只能停留在 55 度，並沒有再持續上升，L 型電極卻達到 89 度，仍然持續上升達到最終 92 度，如表 5 顯示不同電極 9V 的溫升平均速率與功率。根據 Hideyoshi Takahashi 等人研究提出，能量消耗大多都是取決於電極之間的寬度，所以我們可以看到左右電極溫升與功率的表現，是劣於 L 型電極，但先前有文獻提出，電極之間產生的熱，是與薄膜電阻有關，其公式如下：

$$q = \frac{V^2}{R_s} \quad (\text{式 5})$$

其中 q 是產生出來的熱， V 是施加在電極的電壓，而 R_s 是電極之間的電阻。

我們以 9V 電壓的與產生的熱來推算，可以從表 6 得知縮短電極間距可以降低電極間的薄膜片電阻。

表 5 不同電極 9V 的溫升平均速率與功率

電極	左右電極	L 型電極
溫升平均速率	0.234°C/s	0.335°C/s
功率	2.79W	5.49W

表 6 不同樣式電極間距的薄膜片電阻

電極	左右電極	L 型電極
電阻值	1.47(Ω/sq.)	0.88(Ω/sq.)

融冰實驗

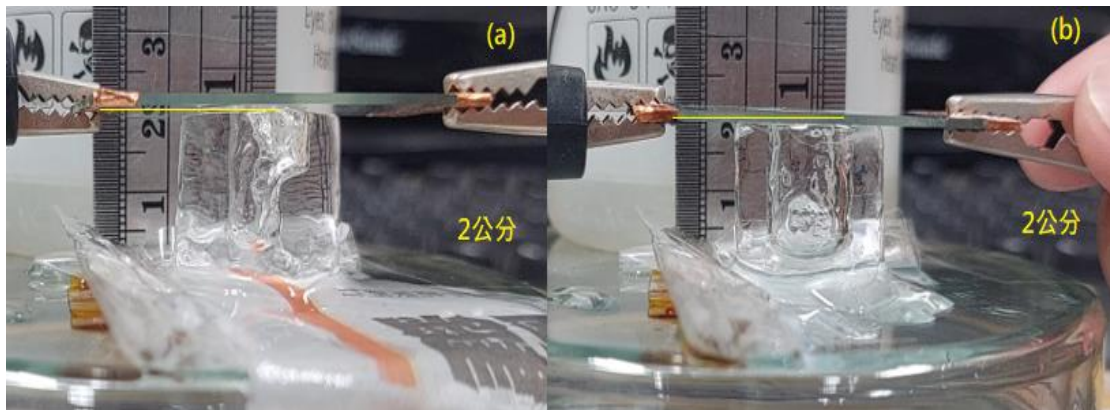


圖 17 左右電極(a)與 L 型電極(b)的 0 秒融冰圖

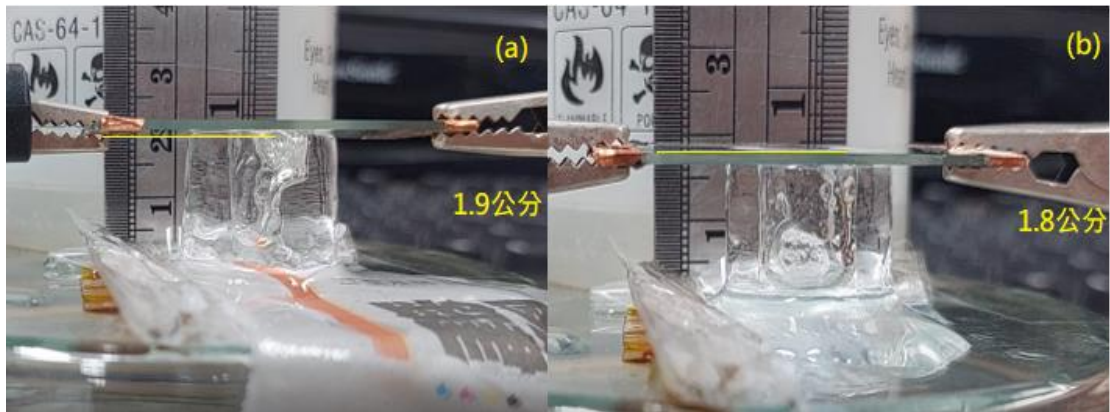


圖 18 左右電極(a)與 L 型電極(b)的 30 秒融冰圖

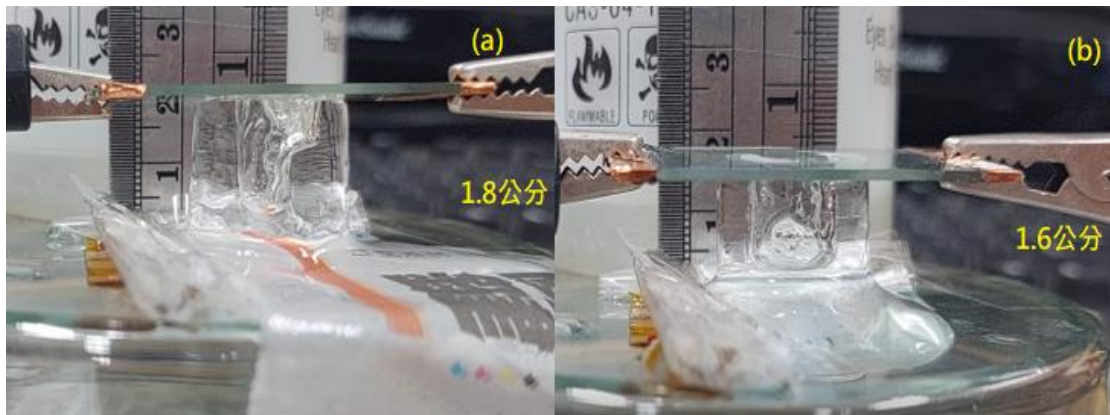


圖 19 左右電極(a)與 L 型電極(b)的 60 秒融冰圖

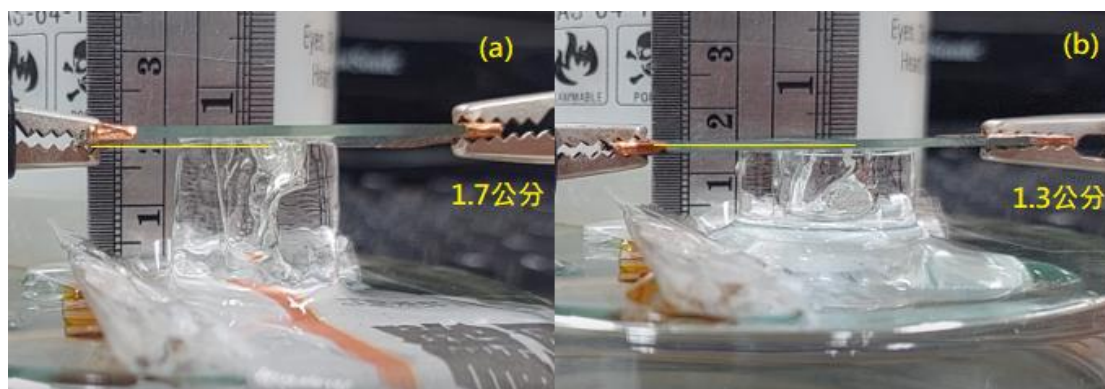


圖 20 左右電極(a)與 L 型電極(b)的 90 秒融冰圖

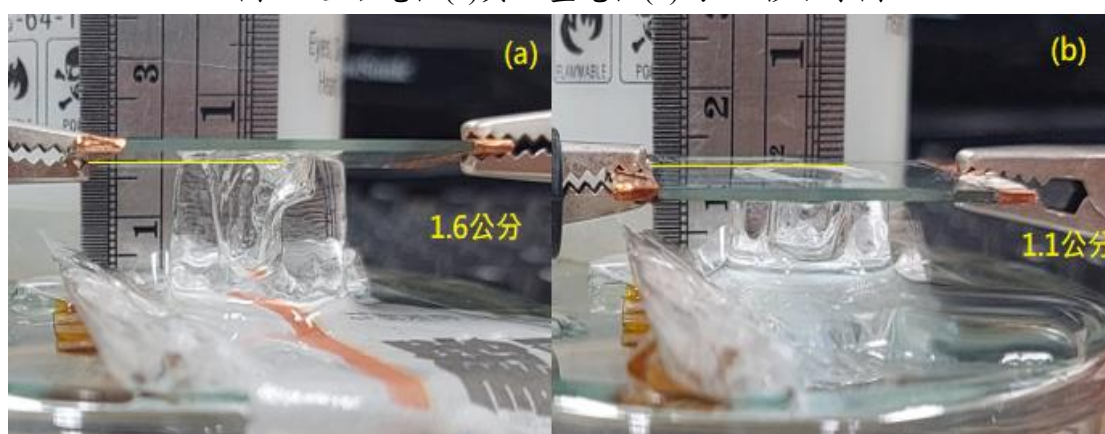


圖 21 左右電極(a)與 L 型電極(b)的 120 秒融冰圖

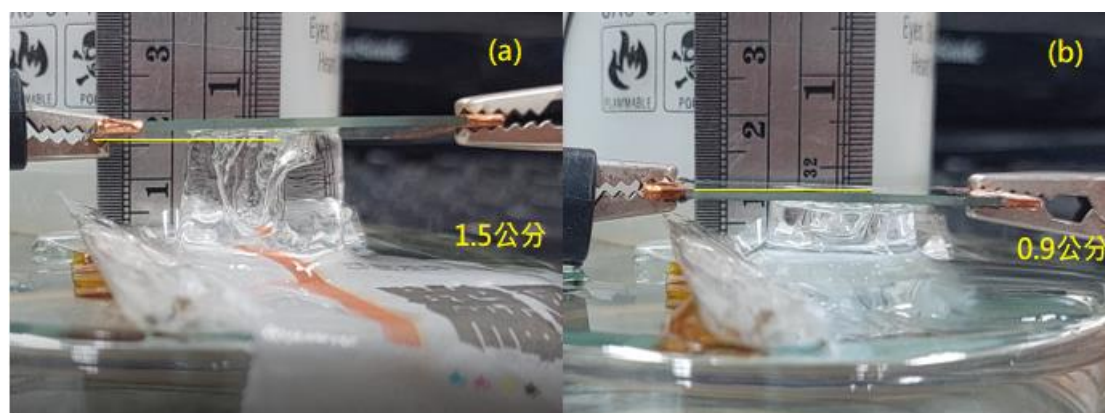


圖 22 左右電極(a)與 L 型電極(b)的 150 秒融冰圖

表 7 為左右電極與 L 型電極加熱器的冰塊厚度比較

融冰時間 (sec)	左右型電極加熱器 (冰塊厚度)	L 型電極加熱器 (冰塊厚度)
0s	2cm	2cm
30s	1.9cm	1.8cm
60s	1.8cm	1.6cm
90s	1.7cm	1.3cm
120s	1.6cm	1.1cm
150s	1.5cm	0.9cm

5. 結論與未來應用

本研究一開始先利用射頻磁控濺鍍法來沉積不同時間(40 分鐘、80 分鐘、120 分鐘)之氧化鋅鋁薄膜在玻璃基板上，藉由光學、電性與材料方面進行分析，我們可以得知退火前沉積 120 分鐘的氧化鋅鋁薄膜有最明顯的薄膜結晶性，其最大的結晶大小約 40.42nm，在四點探針分析有著最低的電阻值 ($7.42 \times 10^{-3} \Omega\text{-cm}$)與片電阻($125 \Omega/\text{sq.}$)，導電率是最高的(103.92 S-cm)，薄膜的可見光(380~780nm)穿透率是最低的，但薄膜的光學能隙(3.68eV)是最高的，也是具有最好的光電指標 $1.5 \times 10^{-3} (\Omega)$ ，所以沉積 120 分鐘的是最適合拿來做後續的爐管退火製程。之後是用兩種電極之樣式來探討對電極之間的薄膜電阻與其升溫的影響，藉由固定輸送 9V 電壓來看，從結果可以發現，改變電極型態，可以改變電流的走向，其中 L 型電極樣式是最好的，電流會往電極之間最短路徑方向走，其溫升速率也是最快的，電極之間的電阻式最小的，溫度也是最高的。最後是以磁控射頻濺鍍法沉積二氧化矽薄膜在 L 型電極樣式氧化鋅鋁電熱薄膜上，我們可以發現到，同樣 L 型電極 9V 電壓輸送，溫升的會劣於原本沒有鍍上保護層，電極之間的片電阻也稍微提升，在先前氧化鋅鋁薄膜的最好的製程參數擁有最好的導電性能，但是並沒有得到更好的可見光(380~780nm)的光穿透率，在這裡可以發現，鍍上二氧化矽保護層可以改善薄膜的穿透率，同時可以保護底層的薄膜不受到氧化等因素，減少因為氧化因素影響電熱薄膜的電性。未來在製作成 L 型指叉電極成為加熱器，由於 L 型指叉電極的改善效過是最好的以電力驅動的透明加熱器，未來在製作成 L 型指叉電極成為加熱器，可以廣泛應用在許多工業、公通工具與電子產品，而透明加熱器是在可見光區域有高穿透率，以及高的導電性質。在實際例上利用除冰顯示加熱氣的效果，應用在國外比較寒冷的地區都可以實際應用到，達到加熱的效果。

6. 致謝

本文特別感謝許世昌老師和佳興學長的協助，還有南大提供良好的實驗室環境讓我能夠做出最後的成果，特此致謝。

7. 參考文獻

- [1] K.L. Chopra, S. Major, D.K. Pandya, "Transparent conductors-A status review," *Thin Solid Films*, Vol.102, pp.1-46, 1983.
- [2] Younghee Jo, Dongryeol Kim, Dae Hyun Jung, Dong Hwan Kim, ChaeHo Shin, Sang-il Kim, Jun-Sik Cho, Jae Ho Yun, Jihye Gwak, TaeWan Kim, Joo Hyung Park, "Performance improvement of semi-transparent ultra-thin CIGSe solar cell by transferring exfoliated WTe₂ multilayered-2D flakes to ITO substrate," *Applied Surface Science*, Vol.578, pp.151988, 2022.
- [3] Shihui Yu, Xiaoyu Liu, Helei Dong, Xiaohu Wang, Lingxia Li, "Flexible high-performance SnO₂/AgNWs bilayer transparent conductors for flexible transparent heater applications," *Ceramics International*, Vol.47, pp.20379-20386, 2021.
- [4] Donghoon Lee, Geumhyuck Bang, Myinghwan Byun, Doocho Choi, "Highly flexible, transparent and conductive ultrathin silver film heaters for wearable electronics applications," *Thin solid Films*, Vol.697, pp.137835, 2020.
- [5] Yaguo Cai, Xianqing Piao, Xuejiao Yao, Er Nie, Zhejuan Zhang, Zhuo Sun, "A facile method to prepare silver nanowire transparent conductive film for heaters," *Materials Letters*, Vol.249, pp.66-69, 2019.
- [6] 楊明輝，2006年，透明導電膜，台北，藝軒圖書出版社，第一頁。
- [7] Dong Chen, Yutong Jiang, Jiang Sun, Yuelong Huang, Jian Yu, Tao Chen, "ITO/Ag/ITO and ITO/Cu/ITO transparent rear contacts for semi-transparent perovskite solar cells," *Thin Solid Films*, Vol.752, pp.139252, 2022.
- [8] Jihye Kang, GaeHun Jo, Jae-Hoon Ji, Jung-Hyuk Koh, "Improved electrical properties of laser annealed In and Ga co-doped ZnO thin films for transparent conducting oxide applications," *Ceramics International*, Vol.45, pp.23934-23940, 2019.
- [9] 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.
- [10] C. Agashe, O. Kluth, J. Hüpkes, U. Zastrow, B. Rech, "Efforts to improve carrier mobility in radio frequency sputtered aluminum doped zinc oxide films," *Journal of Applied Physics*, Vol.95, pp.1911-1917, 2004.
- [11] 余宣毅，2005，以RF磁控濺鍍沉積AZO透明導電膜之研究，碩士論文，大同大學，材料工程學系，台北。
- [12] 於敬鈞，2016，以Ag/ITO/Ag結構製備高穿透的透明導電膜之研究，碩士論文，國立中山大學，材料與光電科學學系，高雄。
- [13] Haridas Kumarakuru, David Cherns, Andrew M. Collins, "The growth and conductivity of nanostructured ZnO films grown on Al-doped ZnO precursor

layers by pulsed laser deposition,"*Ceramics International*, Vol.40, pp.8389-8395,2014.

- [14] Sang-Moo Park, Tomoaki Ikegami, Kenji Ebihara, Paik-Kyun Shin, "Structure and properties of transparent conductive doped ZnO films by pulsed laser deposition," *Applied Surface Science*, Vol.253, pp.1522-1527, 2006.
- [15] Z.L. Pei, X.B. Zhang, G.P. Zhang, J. Gong, C. Sun, R.F. Huang, L.S. Wen, "Transparent conductive ZnO:Al thin films deposited on flexible substrates prepared by direct current magnetron sputtering," *Thin Solid Films*, Vol.497, pp.20-23, 2006.
- [16] T. Terasako, Y. Ogura, S. Fijimoto, H. Song, H. Makino, M. Yagi, S. Shirakata, T. Yamamoto, "Carrier transport and photoluminescence properties of Ga-doped ZnO films grown by ion-plating and by atmospheric-pressure CVD," *Thin Solid Films*, Vol.549, pp.12-17, 2013.
- [17] Zi-Neng Ng, Kah-Yoong Chan, Thanaporn Tohsophon, "Effects of annealing temperature on ZnO and AZO films prepared by sol-gel technique," *Applied Surface Science*, Vol.258, pp.9604-9609, 2012.
- [18] 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.
- [19] Recep Zan, Mehmet 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.
- [20] Gyeong-Beom Lee, Seung Hak Song, Myeong-Woo Lee, Yun-Jae Kim, Byoung-Ho Choi, "Characterization of physical and mechanical properties of Al₂O₃-doped ZnO(AZO) thin films deposited on transparent polyimide supports with various ALD process parameters," *Applied Surface Science*, Vol.535, pp.147731, 2021.
- [21] S H Lee, T S Lee, K S Lee, B Cheong, Y D Kim, W M Kim, "Characteristics of hydrogen co-doped ZnO : Al thin films," *Journal of Physics D: Applied Physics*, Vol.41, pp.095303, 2008.

