

บรรณานุกรม

1. W-J Jeong, G-C Park, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 65(2001) 37.
2. S.Ghosh, A.Sarkar, S.Chaudhuri, A.K.Pal, Thin Solid Films 205(1991)64.
3. A.Sarkar, S.Ghosh, S.Chaudhuri, A.K.Pal, Thin Solid Films 204(1993)255.
4. K.Tabuchi, W.Wenas, A.Yamada, Jpn. J. Appl. Phys 32(1993)3764.
5. F.S. Hickernell, Proc. IEEE Ultrasonic Symp (1980)785.
6. M.Chen, X.Wang, Y.H.Yu, Z.L. Pai, X.D. Bai, C.Sun, R.F. Huang, L.S.Wen, Appl. Surf. Sci.158(2000)134.
7. B.J Lokhande, M.D. Uplane, Appl. Surf. Sci. 167(2000)243.
8. P.Nunes, E.Fortunato, P.Vilarinho, R.Martins , Inter. J. Inorg. Mater 3(2001)1211.
9. P.Nunes, E.Fortunato, R.Martins , Inter. J. Inorg. Mater 3(2001)1125.
10. S.A.Studenikin, N.Golego, M. Cocivera, J. Appl. Phys 87(2000)2413.
11. J.N. Zeng, J.K. Low, Z.M. Ren, T. Liew, Y.F Lu, Appl. Surf. Sci. 8087(2002)1.
12. X.L. Xu, S.P.Lau, J.S.Chen, Z.Sun, B.K.Tay, J.W.Chai, Mater.Semi.Conduc.Process. 4(2001)617.
13. F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z H. Gu, TZ Fahidy, J.Phys.D:Appl.Phys. 31(1998)L71.
14. Y.Igasaki, T.Naito, K.Murakami, W.Tomoda, Appl. Surf. Sci.169-170(2002)512.
15. J.B.Lee, H.J.Kim, S.G.Kim, C.S.Hwang, S-H. Hong, Y.H. Shin, N.H.Lee, Thin Solid Films 435(2003)179.
16. K-K. Kim, J-H.Song, H-J.Jung, W-K.Choi, S-J Park,J-H Song, J. Appl. Phys 87(2000)3573.
17. K-K. Kim, J-H.Song, H-J.Jung, S-J Park, J-H Song, J-Y. Lee, J. Vac.Sci. Technol. A18(6)(2000)2864.
18. S.H. Jeong, J.W. Lee, S.B. Lee, J.H. Boo, Thin Solid Films 435(2003)78.
19. G.J. Fang, D. Li, B-L Yao, Thin Solid Films 418(2002)156.
20. D.Song, P.Widenborg, W. chin, A.G. Aberle, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 73(2002)1.
21. O. Kluth, A. Löffl, S.Wieder, C. Beneking, W. Appenzeller, L.Houben, B.Rech, H. Wagner,. Presented at the 26th IEEE PVSC, Anaheim (1997).

22. B.Rech, G.Schoepe, O. Kluth, T. Repmann, T. Roschek, J. Mueller, J. Huepkes, H. Stiebig.
Presented at 3rd World conference on Photovoltaic Energy Conversion WCPEC-3,
Osaka, Japan (2003).
23. T. Tohsophon, J. Hüpkas, H. Siekmann, B. Rech, M. Schultheis, N. Sirikulrat, Thin Solid
Films 516(2008) 4628.
24. T. Tohsophon , N. Sirikulrat, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 90 (2006) 3444.
25. J.A. Anna Selvan, A.E. Delahoy, S.Guo, Y-M. Li, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 90(2006)
3371.
26. M. Berginski, J. Hüpkas, M. Schulte, G. Schöpe, H. Stiebig, B. Rech, M. Wuttig, J. of
Applied Physics 101 (2007) 074903.
27. M.Kemell, F.Dartigues, M.Ritala, M.Leskelae, Thin Solid Films 434(2003)20.
28. T. Minami, S.Suzuki, T.Miyata, Thin Solid Films 398-399(2001)53.
29. H. Enoki, T. Nakayama, J. Echigiya, Phys. Status Solid A 129(1992)181.
30. T. Minami, H.Sonohara, S.Takata, H.Sato, Jpn. J. Appl. Phys 33(1994)L1693.
31. H.Un'no, N.Hikuma, T.Omata, N.Ueda, T.Hashimoto, H.Kwazoe, Jpn. J. Appl. Phys
32(1993) L1260.
32. T.Minami, H.Sonohara, T.Kakumu, S.Takata, Jpn. J. Appl. Phys 34(1995) L971.
33. T.Minami, Y.Takeda, S.Takeda, T.Kakumu, Thin Solid Films 308-309 (1997)13.
34. T.Minami, T.Miyata, T.Yamamoto, J.Vac.Sci.Technol. A17(4)(1999)1822.
35. K.Tominaga, H.Fukumoto, K.Kondou, Y.Hayashi, K.Murai, T.Moriga, I.Nakabayashi, Vacuum
74(2004)683.
36. H. L. Hartnagel, D.L Dawar, A.K. Jain, C. Jagadish. (1996). *Semiconducting Transparent
Thin Films*. Institute of Physics Publishing Bristol and Philadelphia.
37. A.J.Moulson, J.M.Herbert. (2003). *Electroceramics : Material properties applications*.
2 nd edition, Chapman&Hall.
38. D.R. Asklund. (1996). *The Science and Engineering of Materials*. 3 rd SI edition,
Chapman&Hall.
39. A.J.Moulson, J.M.Herbert. (1990). *Electroceramics : Material properties applications*.
Chapman&Hall.

40. B.G. Streetman. (1995). *Solid state Electronic Devices*. New jersey: Prentice-Hall international.
41. D.L.Smith. (1995). *Thinfilm Deposition: Principle and Practice*. McGraw-Hill, NewYork.
42. R.F. Bunshah. (1982). *Hand Book of Deposition Technologies for Films and Coatings*. New Jersey, Noyes Publications.
43. สุพัฒน์พงศ์ ดำรงค์รัตน์ , พิเชษฐ ลิ้มสุวรรณ และพิษณุ เจริญสมศักดิ์ “การวิจัยและพัฒนาการเคลือบฟิล์มบางด้วยวิธีสเป็คเตอรริง” รายงานการวิจัยประจำปี 2529 ของสำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ.
44. สุรสิงห์ ไชยคุณ ,นิรันดร์ วิทิตอนันต์ , สกุล ศรีญาณลักษณ์ และจักรพันธ์ ถาวรธีรา “การศึกษาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับเคลือบสารต่างๆด้วยวิธีสเป็คเตอรริง” รายงานการวิจัยประจำปี 2541 ของมหาวิทยาลัยบูรพา.
45. O.Kluth, B.Rech, H.Wagner, presented at 17th European Photovol. Solar Energy Conference (2001).
46. อุทัย ดิยะวิสุทธิศรี “เทคนิค Glow Discharge สำหรับงานเคมีวิเคราะห์ในปัจจุบัน” วารสารศูนย์เครื่องมือวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี ปีที่ 6 ฉบับที่ 2 ธันวาคม 2540.
47. สมพงศ์ ัฒตราภรณ์ , ขวยศ อยู่ดี และ ธนุสิทธิ์ บุรินทร์ประโคน “การเคลือบฟิล์มบางโมลิบดีนัมโดยวิธีดีซีแมกนีตรอนสเป็คเตอรริง” วารสารโลหะ วัสดุและแร่ ปีที่ 4 ฉบับที่ 2 มิถุนายน 2537.
48. B.Chapman.(1980). *Glow Discharge Process*, New York, John Wiley & Sons.
49. J.L. Vossen, W. Kerns. (1978). *Thin Film Processes*. New York: Academie Press.
50. M. Ohring. (1997). *The Materials Science of Thin Films*. Thin Film Technology Handbook: McGraw-Hill Companies international.
51. M.R. Robert (1966). *The Structure and Properties of Materials*. New York: John Wiley & Son.
52. แม้น อมรสิทธิ์ และ สมชัย อัครทิวา. (2529). *วัสดุวิศวกรรม*. กรุงเทพฯ: ท้อป.
53. เกษรรัตน์ อักษรรัตน์. (2545). *ฟิล์มบางโปร่งใสไฟฟ้า ZnO(Al) เตรียมโดยอาร์เอฟและดีซีแมกนีตรอนสเป็คเตอรริงแบบตามลำดับ*. ปรินูญณิพนธ์ วท.ม. (ฟิสิกส์). กรุงเทพฯ: บัณฑิตวิทยาลัยมหาวิทยาลัยจุฬาลงกรณ์.
54. F. Abeles. (1972). *Optical Properties of Solids*. Natherland: North-Holland.
55. E.J. Johnson. (1967). *Semiconductor and Semimetal*. USA: Academic Press.

56. Ian J. McColm. (1994). *Dictionary of Ceramic Science and Engineering*. New York: Plenum Press.
57. N. Senoussaoui, T. Repmann, T. Brammer, H. Stiebig, H. Wagne, Rev. Energ. Ren. Vol.3 (2000) 49.
58. Images scientific instruments. (2007). *The four point electrical probe*. Retrieved February 12, 2010, from <http://www.imagesco.com/articles/superconductors/four-point-electrical-probe.html>
59. พรณทิพย์ ตั้งปรียารักษ์. (2551). *เครื่องตรวจวัดสารด้วยการดูดกลืนแสง*. สืบค้นเมื่อ 12 กุมภาพันธ์ 2553, จาก <http://www.mwit.ac.th/~sarawoot/chem40235.htm>
60. O. Madelung. (1992). *Semiconductor Group IV Element and III-V Compound*. n.p. :Springer-Verlag.

Out put

1. ผลงานวิจัยนี้ได้เสนอเพื่อตีพิมพ์ในวารสาร Thin Solid Films ในเรื่อง *Effect of Aluminum and Indium co-doping on Zinc oxide transparent conductive films prepared by dc magnetron sputtering using ceramic target* ตั้งแต่เดือนพฤศจิกายน 2553 ขณะนี้อยู่ระหว่างรอการตอบรับ
2. -การนำผลงานวิจัยไปใช้ประโยชน์ในเชิงนโยบาย โดยจากผลงานวิจัยในครั้งนี้ หากมีการนำฟิล์ม AIZO ไปประยุกต์ใช้เป็นฟิล์มโปร่งใสไฟฟ้า (TCO) ในเซลล์แสงอาทิตย์ จะเป็นการลดขั้นตอนการผลิตและต้นทุนการผลิตได้อย่างมาก กล่าวคือ
 1. ลดขั้นตอนในการให้ความร้อนแก่แผ่นรองรับ เนื่องจากฟิล์ม AIZO มีค่าสภาพต้านทานไฟฟ้า ความโปร่งใสสูง เมื่อเตรียมที่อุณหภูมิห้องโดยไม่จำเป็นต้องให้ความร้อนกับแผ่นรองรับเหมือนฟิล์ม TCO โดยทั่วไป
 2. ลดขั้นตอนการกัดฟิล์มด้วยกรดเพื่อเพิ่มความขรุขระของฟิล์ม ซึ่งมีผลต่อโลโก้ แทรป-ปิ้งในเซลล์แสงอาทิตย์ เนื่องด้วยฟิล์ม AIZO มีความขรุขระและมีค่าเสถียรสูงแม้จะไม่ถูกกัดด้วยกรดก็ตาม

-การนำผลงานวิจัยไปใช้ประโยชน์ในเชิงสาธารณะ โดยมีความร่วมมือในการทำวิจัยกับนักวิจัยต่างประเทศ (Dr. Kah-Yoong Chan ประเทศมาเลเซีย) ซึ่งมีความสนใจในการพัฒนาฟิล์มตระกูลซิงค์ออกไซด์ โดยมีเป้าหมายในการลดต้นทุนการผลิตเหมือนกัน

-การนำผลงานวิจัยไปใช้ประโยชน์ในเชิงวิชาการ โดยเป็นการพัฒนาการเรียนการสอนในวิชา ฟส 362 ฟิสิกส์และเทคโนโลยีสุญญากาศและวิชา ฟส 466 ผลิตวิทยาวัสดุอิเล็กทรอนิกส์ ซึ่งผู้วิจัยเป็นผู้สอนวิชาดังกล่าว อีกทั้งเป็นการปูทางให้กับนักวิจัยรุ่นใหม่โดยส่วนหนึ่งของงานวิจัยได้เป็นหัวข้อวิทยานิพนธ์ของนักศึกษาระดับปริญญาโทด้วย
3. -ผลงานส่วนหนึ่งของงานวิจัยนี้ได้ยอมรับให้ตีพิมพ์ในวารสารวิทยาศาสตร์ มศว. ปีที่ 26 ฉบับที่ 2 เดือนมกราคม 2554 ในหัวข้อเรื่อง การเตรียมฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์เจือด้วยอลูมิเนียมและอินเดียมด้วยเทคนิคดีซี แมกนีตรอน สเปดเตอริง โดยใช้เป้าเซรามิกส์ เพื่อเป็นการเผยแพร่ความรู้สู่สาธารณชน

-เสนอผลงานวิชาการในการประชุมวิชาการระดับนานาชาติเรื่อง 18th International Vacuum Congress (IVC-18) ณ เมือง ปักกิ่ง ประเทศจีน ระหว่างวันที่ 23-27 สิงหาคม 2553 ในหัวข้อ Thin Films โดยได้เสนอผลงานวิชาการในรูปแบบโปสเตอร์ในวันที่ 26 สิงหาคม 2553 เวลา 12.00-14.00 น.

ภาคผนวก

1. Manuscript เรื่อง Effect of aluminum and indium co-doping on zinc oxide transparent conductive thin films prepared by dc magnetron sputtering using ceramic target
เสนอเพื่อตีพิมพ์ในวารสาร Thin Solid Films
2. Manuscript เรื่อง การเตรียมฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์เจือด้วยอลูมิเนียมและอินเดียมด้วยเทคนิค ดีซี แมกนีตรอน สเปตเตอริง โดยใช้เป้าเซรามิกส์ ยอมรับให้ตีพิมพ์ในวารสารวิทยาศาสตร์ มศว. ปีที่ 26 ฉบับที่ 2 เดือนมกราคม 2554

Elsevier Editorial System(tm) for Thin Solid Films
Manuscript Draft

Manuscript Number:

Title: Effect of Aluminum and Indium co-doping on Zinc oxide transparent conductive films prepared by dc magnetron sputtering using ceramic target

Article Type: IVC-18 2010

Keywords: dc magnetron sputtering; ceramic target; TCO films; zinc oxide films

Corresponding Author: Dr Thanaporn Tohsophon, Ph.D

Corresponding Author's Institution: Srinakharinwirot University

First Author: Thanaporn Tohsophon, Ph.D

Order of Authors: Thanaporn Tohsophon, Ph.D; Nuntanut Wattanasupinyo, Master; Buncha Silskulsuk, Master; Narin Sirikulrat, Ph.D

Abstract: Aluminum and Indium co-doped Zinc Oxide (AlZO) thin films were prepared by direct current (dc) magnetron sputtering on glass substrate in pure argon atmosphere. Three inches of zinc oxide ceramic with 0.5 wt% of aluminum and indium doping was used as a target in static mode. The influence of sputtering conditions i.e. substrate-target distance, pressure and power on AlZO films were studied. The microstructure and electrical resistivity of thin films were investigated by scanning electron microscope and Hall effect measurement. The optical transmittance of AlZO films was measured by UV visible spectrophotometer in the wavelength of 300-1100 nm. Depending on the deposited conditions, highly transparent films up to 80% with lowest resistivity of $2.6 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ was achieved at room temperature. Possible mechanism will be discussed.

EFFECT OF ALUMINUM AND INDIUM CO-DOPING ON ZINC OXIDE TRANSPARENT CONDUCTIVE FILMS PREPARED BY DC MAGNETRON SPUTTERING USING CERAMIC TARGET

T.Tohsophon¹, N. Wattanasupinyo¹, B. Silskulsuk¹ and N. Sirikulrat²

¹Physics department, Faculty of Science, Srinakharinwirot University, Bangkok 10110, Thailand

²Physics department, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand

Abstract

Aluminum and Indium co-doped Zinc Oxide (AIZO) thin films were prepared by direct current (dc) magnetron sputtering on glass substrate in pure argon atmosphere. Three inches of zinc oxide ceramic with 0.5 wt% of aluminum and indium doping was used as a target in static mode. The influence of sputtering conditions i.e. substrate-target distance, pressure and power on AIZO films were studied. The microstructure and electrical resistivity of thin films were investigated by scanning electron microscope and Hall effect measurement. The optical transmittance of AIZO films was measured by UV visible spectrophotometer in the wavelength of 300-1100 nm. Depending on the deposited conditions, highly transparent films up to 80% with low resistivity in the range of $2.6 - 7.9 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ were achieved at room temperature. Possible mechanism will be discussed.

Keywords: dc magnetron sputtering, ceramic target, TCO films, zinc oxide films



1. Introduction

The transparent conductive oxide (TCO) layer plays an important role for silicon solar cells which is used as front electrode and part of back side reflector. The quality of solar cells strongly depends on the quality of TCO films. Most widespread TCO materials for photovoltaic applications are tin oxide (SnO_2) and indium tin oxide (ITO) films. However, an alternative with high potential is aluminum doped zinc oxide (AZO) films because of abundant and inexpensive materials, its simple fabrication and the high stability against hydrogen plasmas. Due to these unique properties, AZO films have been applied as transparent conducting electrodes in silicon thin film solar cells [1-3].

The physical properties of AZO films are generally dependent on deposition parameter and technique. Sputtering technique with high substrate temperature leads to highly conductive and transparent films but smooth surface. Therefore, wet chemical etching of as deposited films is applied to texture the films surface in order to enhance light trapping in the solar cells [4]. In addition, the transparent conductive indium doped zinc oxide films (IZO) has also been studied [5]. It was expected to yield the films transmittance and conductivity due to their low resistivity ($3 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$) with high carrier concentrations of $5 \times 10^{20} - 1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$. Furthermore, it was reported that lowest resistivity in $1.5-2 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ was achieved by simultaneous sputtering of Zn:Al and In_2O_3 targets [6]. However, heated substrate is still necessary. Although excellent AZO films are achieved with radio frequency (rf) sputtering [7-9], however, low deposition rate, high equipment costs and high ceramic targets expense of this technique lead to the development of alternative processes. The high investment costs can be overcome by direct current (dc) sputtering, leading to distinctly higher deposition rates.

The present work focuses on aluminum and indium co-doped zinc oxide films (AlZO) prepared by dc magnetron sputtering using ceramic targets. The influence of sputtering conditions, i.e. substrate- target distance, deposited pressure and power, on AlZO films properties have been investigated. In view of the application as front contact/back reflector in silicon thin film solar cells, the low manufacture temperature for TCO films is required. Therefore, high conductive as well as good transparent films grown at room temperature have been reported in this study.

2. Experimental details

AIZO films were prepared by static dc magnetron sputtering on corning 2947 glass. Three inches zinc oxide ceramic doped with 0.5 wt% of Al_2O_3 and In_2O_3 prepared by conventional mixed oxide method was used as a target. The mixtures were ground in ethanol by ball milling for over 24 h, then dried, pressed in the mold and sintered at 1320°C for 8 h in air. The three inches ceramic target with thickness of 1 cm showed good conductive characteristic. In order to prepare thin films with good adhesion, the substrates were cleaned in an ultra-sonic bath with de-ionized water, acetone, isopropyl alcohol (IPA) and then dried. Corning 2947 glass was placed parallel to the target with different distances from 7-16 cm. AIZO films were deposited for 30 min at room temperature with various deposited conditions, i.e. pressure and power. Before sputtering, the chamber was evacuated at a base pressure of 6×10^{-3} Pa. Pre-sputtering process was done for 10 min on the shutter to clean the target surface. The argon flow rate was controlled by a needle valve.

The electrical properties of the films were investigated by four point probe technique (JANDEL, RM3) and Hall effect measurement (ECOPIA, HMS-3000). The optical properties of AIZO films were analyzed by a UV visible spectrophotometer (Perkins Elmer, Version 2.85.04) in the wavelength of 300-1100 nm. The surface morphology was studied by scanning electron microscopy (Hitachi, S4700). The film thickness was measured by using Step profile (Veeco, Dektak 150).

3. Results and Discussions

3.1 Electrical properties

Figure 1 presents resistivity, carrier concentration and electron mobility of AIZO films as a function of the deposited pressure. AIZO films were deposited at 40 W with different substrate-target distance from 7 to 16 cm. Depending on the sputtering condition, resistivity of the films in the range of $1 \times 10^0 - 7.9 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ with the carrier concentration of $2 \times 10^{15} - 5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ and electron mobility of $1 \times 10^{-1} - 4 \times 10^3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ were obtained. Moreover, AIZO films prepared at substrate-target distance of 7 cm give raise to electron mobility up to $1000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ for all pressures, while the other conditions give less. With an increase of the deposited pressure, the resistivity of AIZO films deposited at substrate-target distance of 7 cm tend to decrease (Fig 1a), while the films prepared at the distance of more than 7 cm show inverse trend (Figs. 1b,1c,1d). This result can be explained by the energy of sputtered AIZO atom when deposited on the substrate. As the short substrate-target distance, high energy of sputtered AIZO atom can deposited on the substrate without energy loss due to ion hitting in the plasma.

On increasing the pressure, the number of argon ions in plasma is increased, resulting in an increase of the sputtered AIZO atoms. Therefore, plenty of energy loss-free AIZO atom deposit on the substrate. This leads to dense and thick films with low resistivity. On increasing the substrate-target distance, sputtered AIZO atom lose the energy by colliding the plasma. The higher the pressure, the lower the energy of the deposited atom is obtained. This sputter process leads to low compact and thin films ($<400 \text{ nm}$) with high resistivity. These arguments are confirmed by film thickness and film morphology as shown in Fig. 2 and Fig. 5, respectively. Furthermore, on increasing the power of 50 W the lowest resistivity of $2.6 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ is achieved

(not shown here). The higher the power, the higher the energy of the sputtered AIZO atom is deposited, resulting in higher compact films with lower resistivity.

3. 2 Optical transmittance

Figure 3 shows the optical transmittance spectra of AIZO films prepared at the power of 40 W and substrate–target distance of 10 cm with various deposited pressure as a function of the wavelength. Sharply increasing of films transmittance is observed in the wavelength of 350-400 nm. All films exhibit the average transmission of more than 80% throughout the visible region (400-800 nm) and then slightly drop in the NIR region (800-1100 nm). There are two main optical absorption mechanisms causing transparency of AIZO films, the absorption at the band edge and the absorption of the free charge carriers. When the energy of the light incident on the AIZO is greater than the band gap energy (E_g), it will be absorbed by electrons which will undergo inter-band transitions. Above the critical wavelength (λ_g) corresponding to E_g , the absorption falls drastically with a simultaneous rise in transmittance, as there is not enough energy to excite the electrons from their stable state. However, as the wavelength increases beyond approximately 800 nm, the free carrier electrons in the AIZO will begin to absorb the light. The more the free carriers, the more absorption is obtained. Thus the transmission in NIR region slightly decreases as the carrier concentration increases.

Figure 4 presents the average transmission of AIZO films in the wavelength of 400-1100 nm prepared at various deposited condition. It can be seen that at the short distance of 7 cm, low average transmission is demonstrated throughout the deposited pressure, particularly at the pressure lower than 5 Pa. On the other hand, the optical transmittance of the films show over 80% in visible and NIR region for the other deposited conditions.

The above mentioned optical band gap depends on the absorption coefficient (α) as:

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g)$$

where h is the Plank's constant, ν the frequency and A a constant.

The optical band gap energy, E_g , has been estimated by extrapolating the linear portion of the curve between $(\alpha h\nu)^2$ and $h\nu$ to the $h\nu$ axis. The band gap energy is found oscillating between 3.29-3.65 eV for various deposited conditions. Therefore, the absorption edge is shift to UV region. In comparison, the band gap energy of AIZO is in between that of AZO (3.42eV) reported by X.Q. Meng [10] and IZO (3.37-3.95 eV) reported by Gupta et al.[11]. It is expected that the increase of AIZO band gap compared to AZO is caused by the increase in carrier concentration as a result of the doping with indium.

Figure 5 shows the cross section and surface morphology of AIZO sputtered at power 50 W with deposited pressure of 3, 7 and 10 Pa. It is clearly seen that the deposited pressure of 3 Pa give columnar structure and uniform film with grain size of 50-300 nm (Figs. 5a and 5b). While film prepared at higher pressure of 10 Pa, granular surface with average grain size of 30 nm is obtained, as shown in Figs. 5e and 5f. This phenomenon can be described by the energy of deposited atom as above mentioned. The higher the pressure, the more energy-loss sputtered atom are produced, resulting in lower compact films and thickness. This agrees well with the results of the electrical properties.

4. Conclusions

In this work, AIZO thin films have been deposited on glass substrates by dc magnetron sputtering from ceramic target at room temperature. It has been found that the sputtering conditions have a significant effect on the electrical resistivity, optical transmittance and microstructure of AIZO films. On increasing the deposited pressure, the resistivity of the films grown at short target-substrate distance of 7 cm tends to decrease, whereas at distances longer than 7 cm, the films resistivity shows inverse tendency. In additions, an average optical transmittance of over than 80% in visible and NIR region with the band gap energy of 3.29-3.65 eV are achieved in the films grown at target-substrate distance of more than 7 cm. High transparent (>80%) and conductive AIZO films ($2.6 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$) is fabricated without heated substrate process. These results demonstrate that AIZO films grown at room temperature can be used as TCO thin films for solar cells.

Acknowledgements

The authors thank NECTEC, Thailand for sample measurements. We acknowledge T. Nilkamjon and S. Rengrat at Department of Physics, Faculty of Science, Srinakharinwirot University for extensive technical assistance and A. Sangjakrawan for ceramic target preparation. This project is supported by Thailand Research Fund.

References

- [1] O. Kluth, B. Rech, L. Houben, S. Wieder, G. Schöpe, C. Beneking, H. Wagner, A. Löffl, H. W. Schock, *Thin Solid Films* 351 (1999) 247.
- [2] T. Tohsophon, J. Huepkens, H. Siekmann, B. Rech, M. Schultheis, N. Sirikulrat, *Thin Solid Films* 516 (2008) 4628.
- [3] B. Rech, T. Repmann, M.N. van den Donker, M. Berginski, T. Kilper, J. Hüpkens, S. Calnan, H. Stiebig, S. Wieder, *Thin Solid Films* 511-512 (2006) 548.
- [4] J. Müller, B. Rech, J. Springer, M. Vanecek, *Solar Energy* 77 (2004) 917.
- [5] K. Tominaga, T. Murayama, I. Mori, T. Okamoto, K. Hiruta, T. Moriga, I. Nakabayashi, *Vacuum* 59 (2000) 546.
- [6] K. Tominaga, H. Fukumoto, K. Kondou, Y. Hayashi, K. Murai, T. Moriga, I. Nakabayashi, *Vacuum* 74 (2004) 683.
- [7] R. Das, T. Jana, S. Ray, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 86 (2005) 207.
- [8] G. Fang, D. Li, B.-L. Yao, *Thin Solid Films* 418 (2002) 156.
- [9] S.H. Jeong, J.W. Lee, S.B. Lee, J.H. Boo, *Thin Solid Films* 435 (2003) 78.
- [10] X.Q. Meng, W. Zhen, J.P. Guo, X.J. Fan, *Appl. Phys. A* 70 (2000) 421.
- [11] R.K. Gupta, K. Ghosh, R. Patel, S.R. Mishra, P.K. Kahol, *J. Cryst. Growth* 310 (2008) 3019.

Figure captions

Fig.1 Resistivity, carrier concentration and mobility of AIZO films prepared at room temperature with substrate-target distance of (a) 7 cm (b) 10 cm (c) 13 cm and (d) 16 cm.

Fig.2 Thickness of AIZO films prepared at room temperature and power of 40 W with various substrate-target distance (■ 7cm ● 10cm ▲ 13 cm ★ 16 cm).

Fig.3 Transmittance spectra and carrier concentration of AIZO films prepared at various deposited pressures.

Fig.4 Average transmittance (400-1100 nm) of AIZO films grown at different substrate-target distance and power.

Fig.5 Cross section and surface morphology of AIZO films prepared at 50 W and the substrate-target distance of 10 cm with pressure of (a) (b) 3 Pa (c) (d) 7 Pa and (e) (f) 10 Pa, respectively.

Figure 1a
Click here to download Figures (if any): fig.1a.pdf

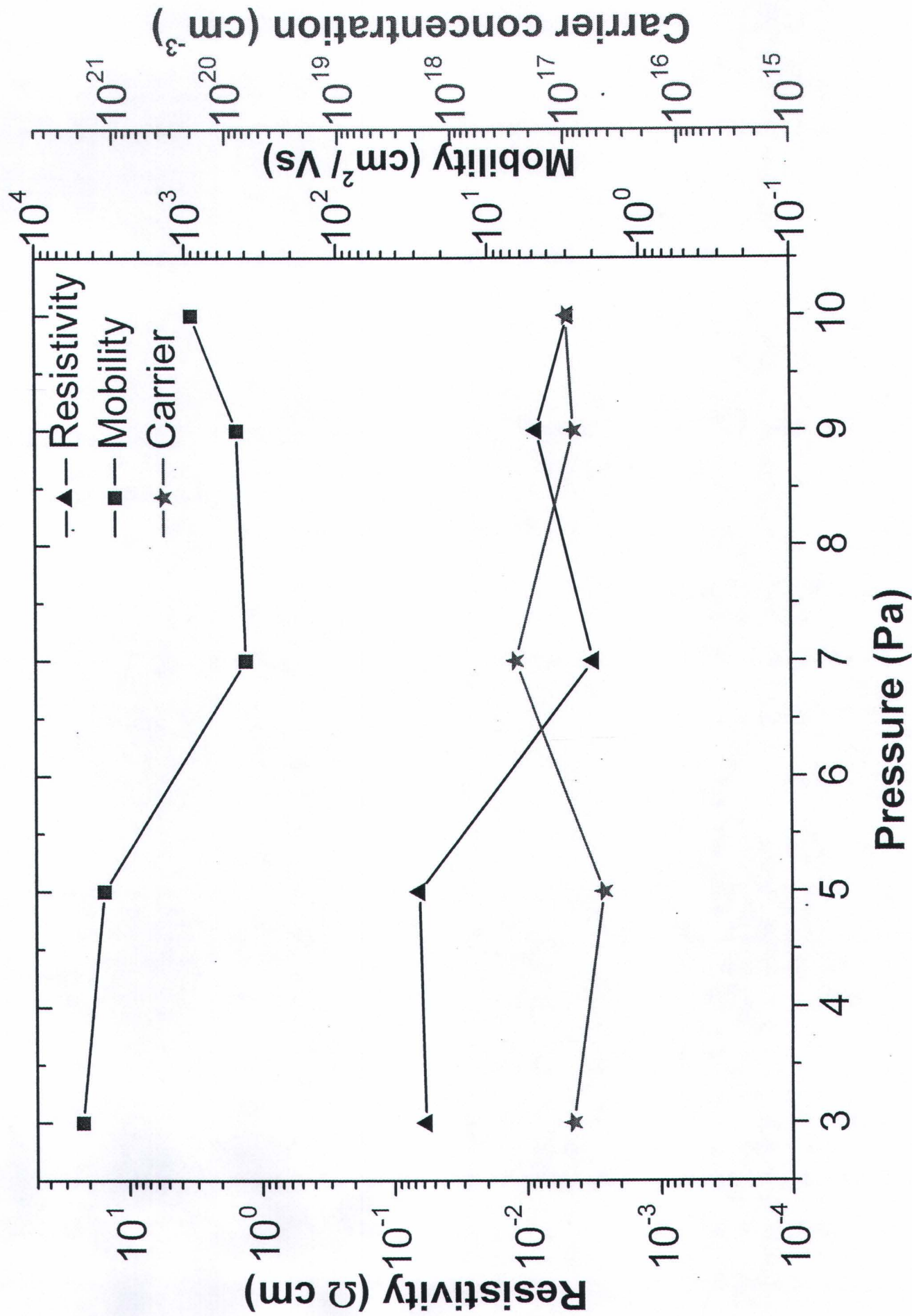


Figure 1b
Click here to download Figures (if any): fig.1b.pdf

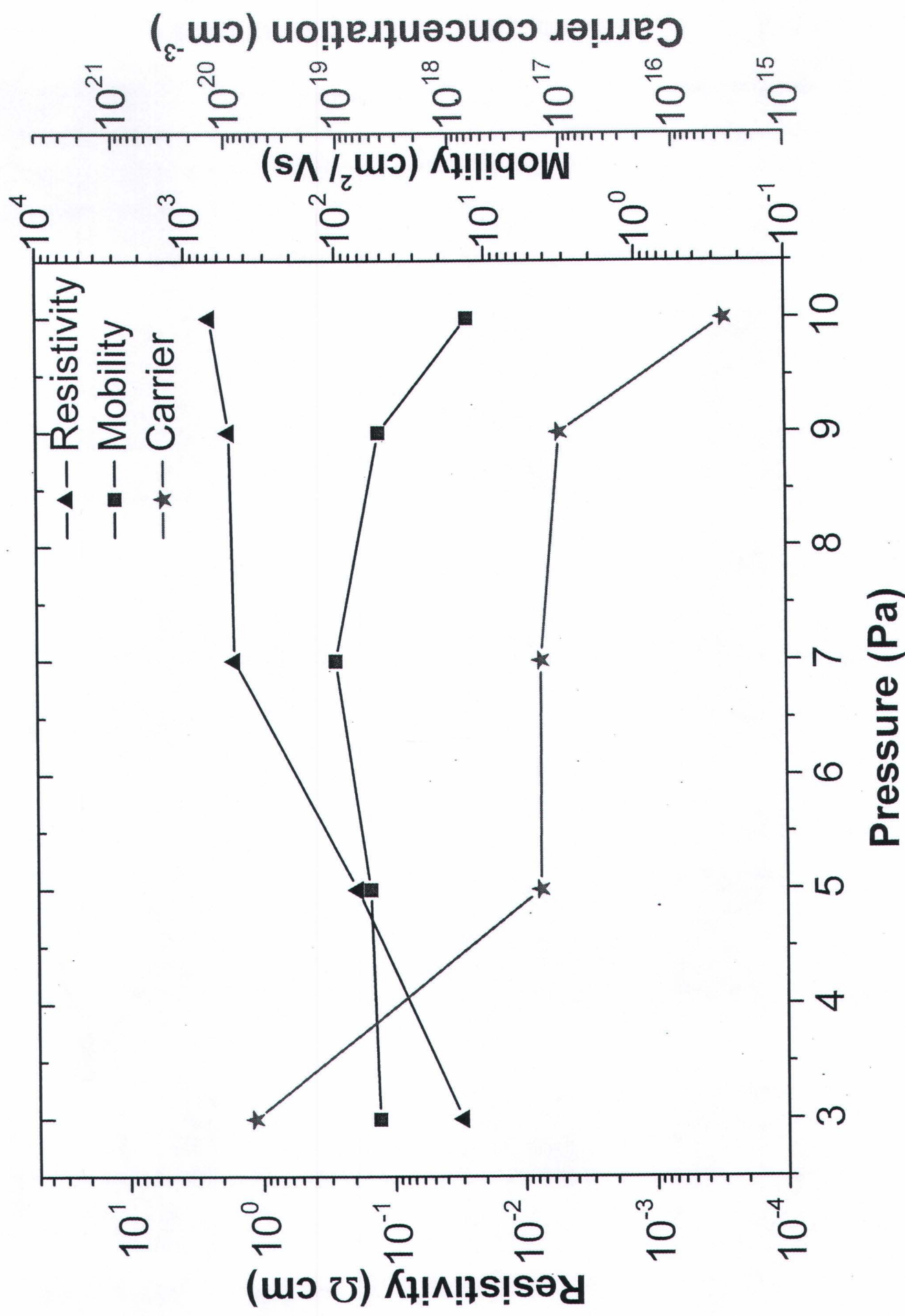


Figure 1c
Click here to download Figures (if any): fig.1c.pdf

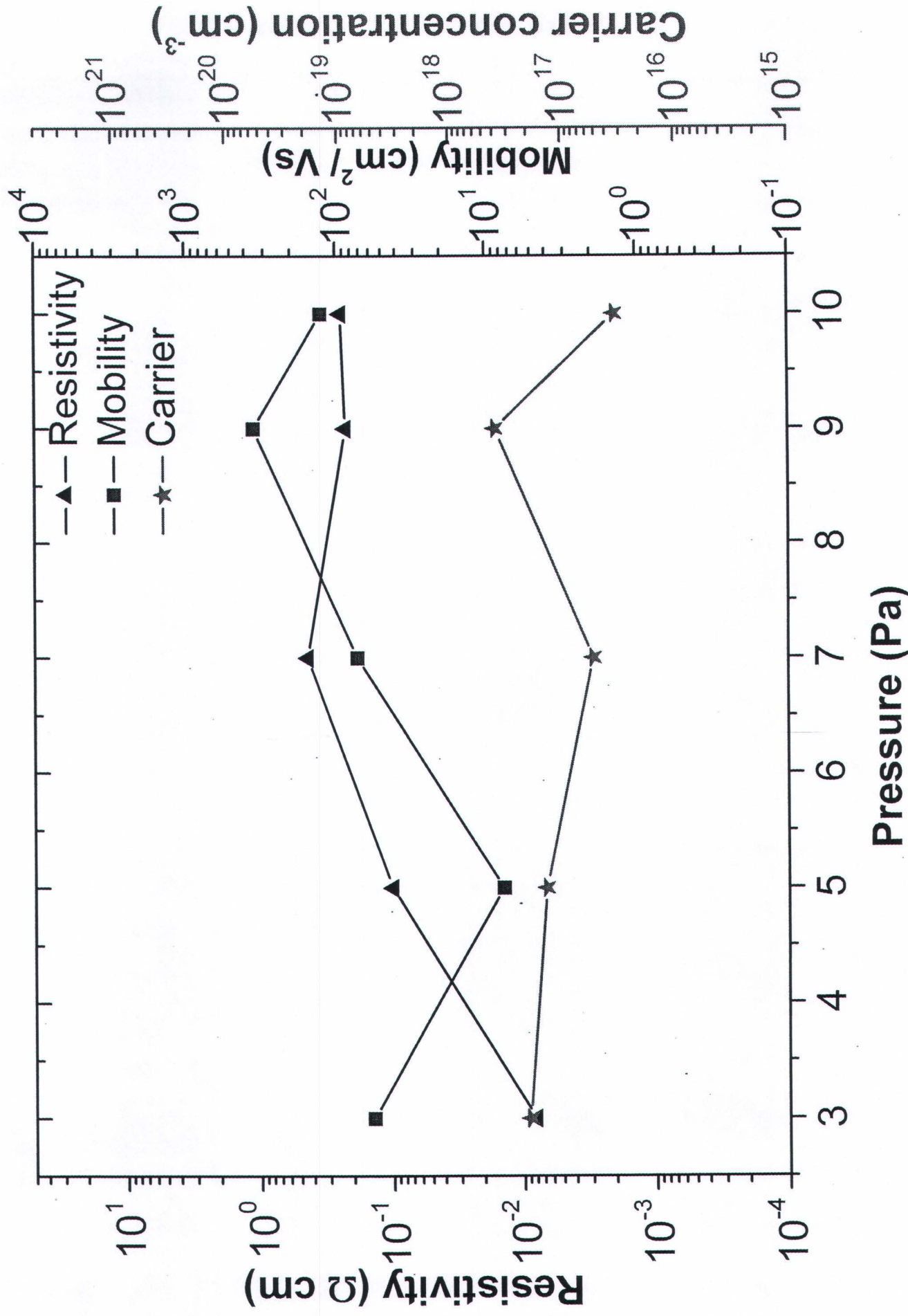


Figure 1d
Click here to download Figures (if any): fig.1d.pdf

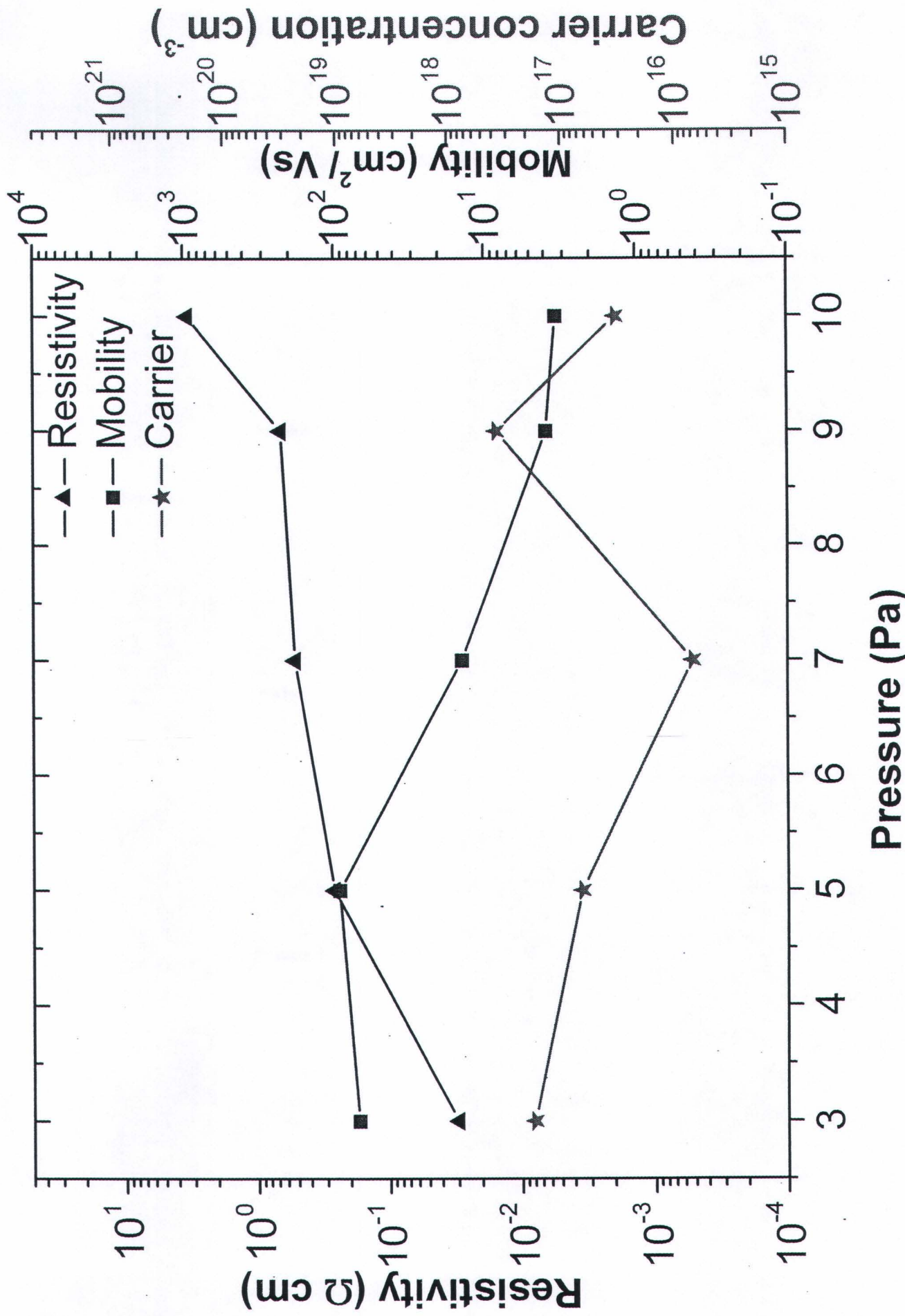


Figure 2
Click here to download Figures (if any): fig.2.pdf

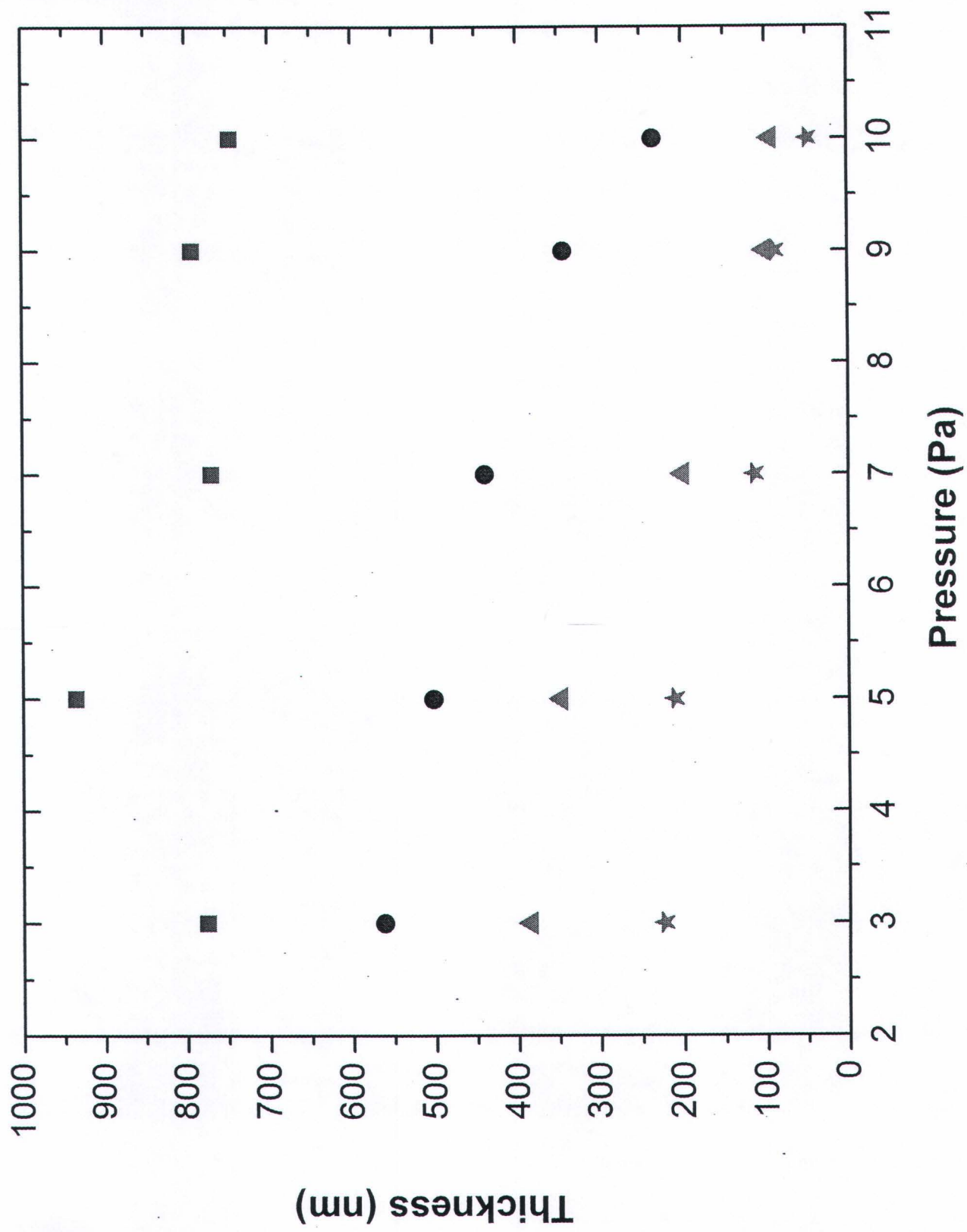


Figure 3
Click here to download Figures (if any): fig.3.pdf

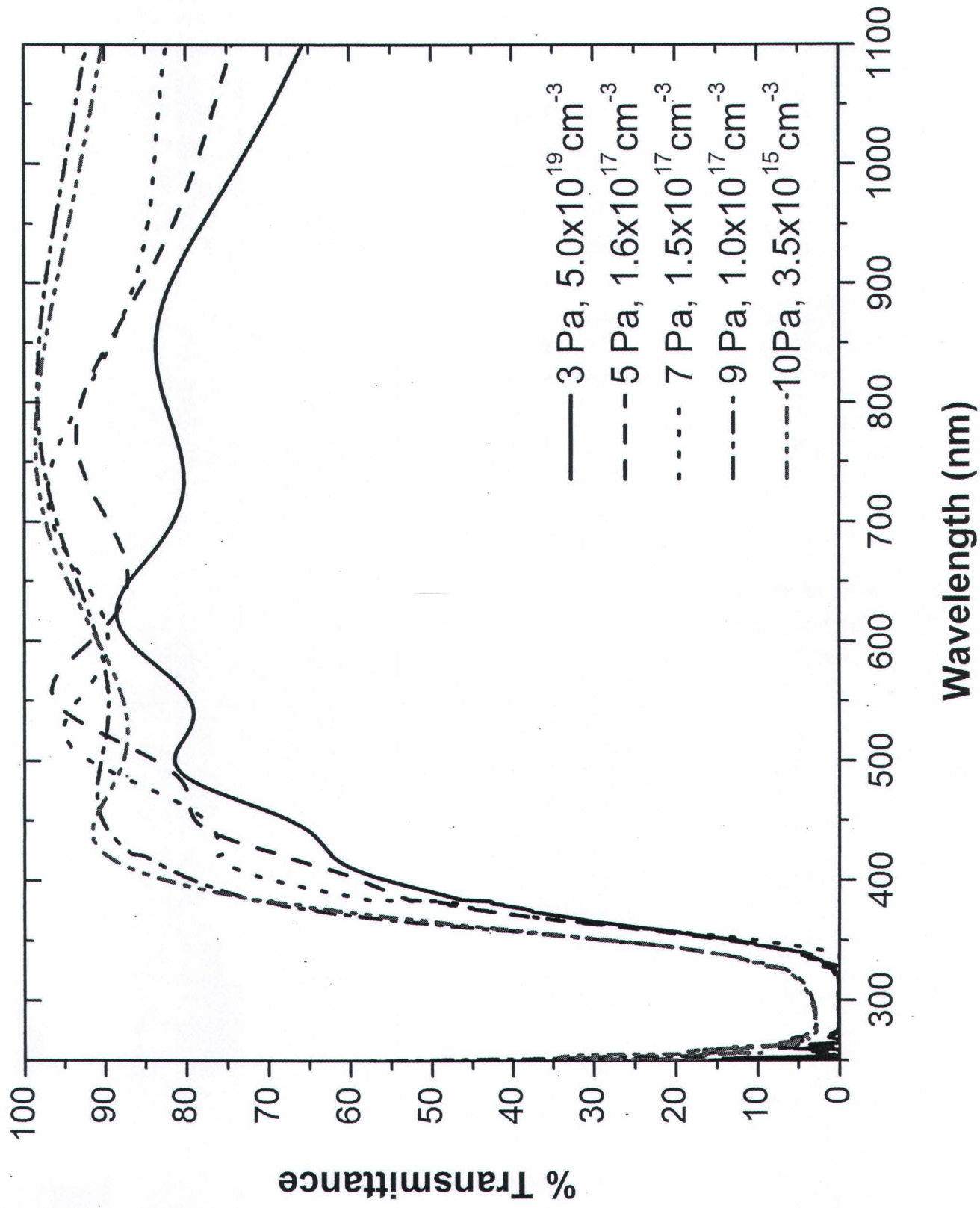


Figure 4
Click here to download Figures (if any): fig.4.pdf

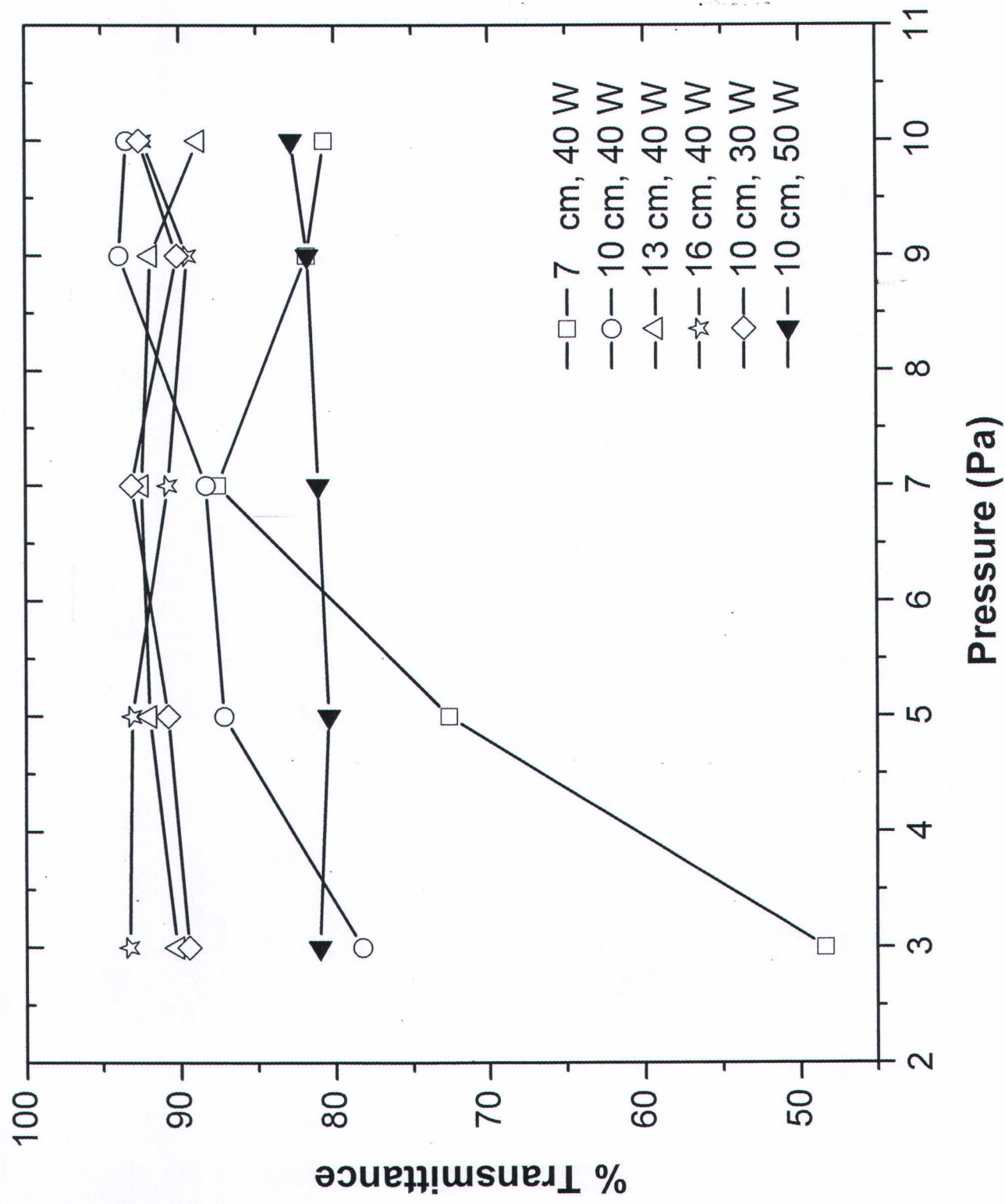
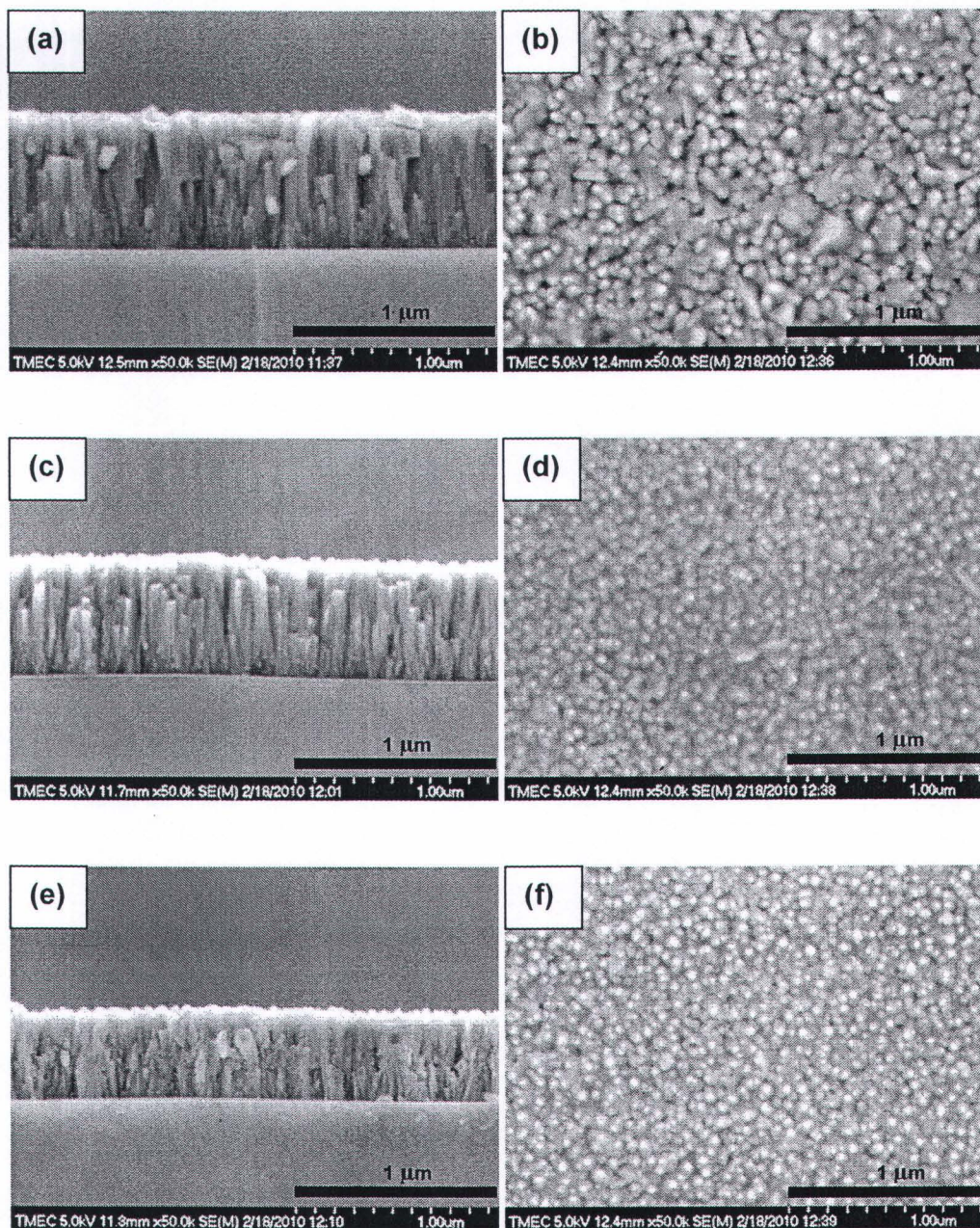


Figure 5
[Click here to download Figures \(if any\): fig. 5.pdf](#)



บทความวิจัย

การเตรียมฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์เจือด้วยอลูมิเนียมและอินเดียมด้วยเทคนิค ดีซี แมกนีตรอน สปีดเตอริง โดยใช้เป้าเซรามิกส์

न्हนัทธ วัฒนสุภิญญา¹ อ้อมตะวัน แสงจักรวาล² บัญชา ศิลป์สกุลสุข¹
ณสรณ์ ผลโคก¹ และ ธนภรณ์ โตโสภณ^{1*}

บทคัดย่อ

ได้ประสบความสำเร็จในเตรียมฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์เจือด้วยอลูมิเนียมและอินเดียม (AIZO) โดยเทคนิค ดีซี แมกนีตรอน สปีดเตอริง บนแผ่นรองรับที่เป็นกระจกในบรรยากาศอาร์กอนบริสุทธิ์ ณ อุณหภูมิห้อง โดยใช้เซรามิกส์ซิงค์ออกไซด์เจือด้วยอลูมิเนียมและอินเดียมในปริมาณ 0.5 wt% ขนาด 3 นิ้วที่เตรียมเองในห้องปฏิบัติการเป็นเป้า ศึกษาอิทธิพลของเงื่อนไขของการสปีดเตอริงได้แก่ ระยะห่างระหว่างเป้ากับแผ่นรองรับ ความดัน และกำลังไฟฟ้า ที่มีต่อการทับถมของฟิล์ม โดยตรวจสอบจากความหนาและภาพตัดขวางของฟิล์มด้วยเครื่องวัดความหนาของฟิล์มและกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope : SEM) ตามลำดับ พบว่าเงื่อนไขการเตรียมฟิล์มที่ระยะห่างระหว่างเป้ากับแผ่นรองรับเป็น 7 cm จะให้ฟิล์มที่มีอัตราการทับถมดีที่สุด (25-32 nm/min) มีความหนาสูงสุดในช่วง 750-950 nm โดยไม่ขึ้นกับความดันขณะสปีดเตอริง ขณะที่ระยะห่างระหว่างเป้ากับแผ่นรองรับที่เพิ่มขึ้น อัตราการทับถมของฟิล์มจะลดลงและขึ้นกับความดันอย่างชัดเจน โดยการเตรียมฟิล์มที่ความดันต่ำจะให้อัตราการทับถมของฟิล์มสูงกว่าและมีความหนาแน่นมากกว่าที่ความดันสูง และการเพิ่มกำลังไฟฟ้าจะทำให้ฟิล์มมีอัตราการทับถมสูงขึ้น โดยฟิล์มเตรียมที่ระยะห่างระหว่างเป้ากับแผ่นรองรับมากถึง 16 cm ความดันสูงที่ 0.1 mbar จะมีอัตราการทับถมต่ำสุด (1.7 nm/min) และมีความหนาเป็น 50 nm โดยจะอภิปรายกลไกที่เป็นไปได้ในงานวิจัยนี้

คำสำคัญ: ฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ ดีซี แมกนีตรอน สปีดเตอริง เป้าเซรามิกส์

¹ ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ

² หมวดวิทยาศาสตร์ โรงเรียนไผ่ทุตม์ศึกษา กรุงเทพมหานคร

* ผู้นิพนธ์ประสานงาน, email: thanapor@swu.ac.th

Preparation of Aluminium and Indium Doped Zinc Oxide Thin Films Prepared by DC Magnetron Sputtering Using Ceramic Target

Nuntanut Wattanasupinyo¹ Aomtawan Sangjakrawan² Buncha Silskulsuk¹

Nason Phonphok¹ and Thanaporn Tohsophon^{1*}

ABSTRACT

We succeed to fabricate Aluminum and Indium doped Zinc oxide (AlZO) thin films by direct current (dc) magnetron sputtering on glass substrate in pure argon atmosphere at room temperature. Three inches home made of zinc oxide ceramic with 0.5 wt% of aluminum and indium doping was used as a target. The influence of sputtering conditions -- target-substrate distance, pressure and power -- on AlZO deposition were studied. Films thickness and cross sections were investigated by surface profiler and scanning electron microscope (SEM), respectively. At the target-substrate distance of 7 cm, the films show optimum deposition rate (25-32 nm/min) with the thickness of 750-950 nm throughout the deposited pressure, indicating that the deposited rate not depend on the pressure. While at the higher target-substrate distance, the lower deposited rate depending on the pressure is obtained. The lower pressure, the higher deposited rate with dense films are grown. In addition, as increasing the power, the deposited rate is increased. It was found that at the target-substrate distance of 16 cm and the deposited pressure of 0.1 mbar give the lowest deposited rate (1.7 nm/min) with the films thickness of 50 nm. Mechanism possibility will be discussed.

Keywords: ZnO thin films, dc magnetron sputtering, ceramic target

¹ Department of Physics, Faculty of Science, Srinakharinwirot University

² Science Division, Patai Udom Suksa School, Bangkok

* Corresponding author, email: thanapor@swu.ac.th

บทนำ

ในปัจจุบันมีการประยุกต์ใช้งานฟิล์มออกไซด์โปร่งใสไฟฟ้า (Transparent Conductive Oxide films : TCO) อย่างแพร่หลายเช่นในอุปกรณ์ออปโต – อิเล็กทรอนิกส์ (opto-electronic devices) อุปกรณ์ออร์แกนิกไลต์ – อิมิตติง (organic light – emitting devices) และอิเล็กโทรดโปร่งใสในเซลล์แสงอาทิตย์ เป็นต้น เนื่องจากฟิล์มออกไซด์โปร่งใสไฟฟ้ามีสภาพต้านทานไฟฟ้าต่ำ ความโปร่งใสสูงในช่วงความถี่แสงและช่วงความถี่ใกล้อินฟราเรด [1] โดยในเชิงพาณิชย์ฟิล์มออกไซด์โปร่งใสไฟฟ้าส่วนใหญ่ทำจากฟิล์มอินเดียมทินออกไซด์ (ITO) และฟิล์มทินออกไซด์ (SnO_2) ซึ่งมีราคาแพง

อย่างไรก็ตามในช่วง 10 ปีที่ผ่านมา มีการพัฒนาฟิล์มออกไซด์โปร่งใสไฟฟ้าที่มีส่วนประกอบเป็นซิงค์ออกไซด์ (ZnO) เพื่อใช้ทดแทนฟิล์มอินเดียมทินออกไซด์และฟิล์มทินออกไซด์ โดยฟิล์มซิงค์ออกไซด์มีข้อได้เปรียบกว่าฟิล์มดังกล่าว โดยสามารถใช้เป็นฟิล์มออกไซด์โปร่งใสไฟฟ้าที่มีราคาถูกเพราะมีวัตถุดิบจำนวนมาก สามารถเตรียมได้ที่อุณหภูมิต่ำประมาณ $100 - 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ และทนทานต่อสิ่งแวดล้อมที่เป็นพลาสมาของไฮโดรเจน (Hydrogen plasma) ซึ่งใช้ในการผลิตเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดอะมอร์ฟัสซิลิกอน แม้สภาพต้านทานไฟฟ้าของฟิล์มซิงค์ออกไซด์ซึ่งอยู่ในช่วง $6 \times 10^{-3} - 5 \times 10^{-4}\text{ }\Omega\text{cm}$ ต่ำกว่าฟิล์มอินเดียมทินออกไซด์อยู่ก็ตาม แต่สภาพต้านทานไฟฟ้าของฟิล์มซิงค์ออกไซด์มีค่าคงที่ไม่เปลี่ยนแปลงตลอดระยะเวลา 1 ปีในอุณหภูมิห้อง ดังนั้นฟิล์มซิงค์ออกไซด์จึงเหมาะสมที่จะนำมาใช้แทนฟิล์มอินเดียมทินออกไซด์และฟิล์มทินออกไซด์

โดยทั่วไปสมบัติของฟิล์มซิงค์ออกไซด์ขึ้นกับเงื่อนไขในการเตรียมฟิล์ม โดยมีรายงานว่าสามารถทำให้สภาพต้านทานไฟฟ้าของฟิล์มซิงค์ออกไซด์ลดลงได้จากการเติมสารเจือเช่นอลูมิเนียม ฟลูออไรด์ แกลเลียมและอินเดียม [2-5] และมีรายงานว่าอุณหภูมิของแผ่นรองรับที่เพิ่มขึ้นส่งผลต่อคุณสมบัติของฟิล์มที่ได้โดยการเป็นผลึกของฟิล์มดีขึ้น ขนาดเกรนเพิ่มขึ้น สภาพต้านทานไฟฟ้าลดลง [6-8] โดยในการเตรียมฟิล์มซิงค์ออกไซด์โปร่งใสไฟฟ้านี้สามารถเตรียมได้หลายวิธีเช่นวิธีสเปรย์ไพโรไลซิส (spray pyrolysis) วิธีพัลส์ เลเซอร์ เดโพสิชัน (pulsed laser deposition) วิธีคาโทดิก เดโพสิชัน (cathodic deposition) และวิธีสปัตเตอริง (sputtering)

สำหรับวิธีสปัตเตอริงนั้นงานวิจัยส่วนใหญ่มุ่งเน้นเตรียมฟิล์มบางโดยใช้เทคนิค อาร์เอฟ แมกนีตรอน สปัตเตอริง (rf magnetron sputtering) ซึ่งใช้แหล่งกำเนิดไฟฟ้าความถี่สูงในย่านความถี่วิทยุ โดยใช้เป้าที่เป็นตัวนำไฟฟ้าหรือฉนวน จึงมีนักวิจัยหลายกลุ่มใช้เป้าที่เป็นฉนวนเช่นเซรามิกส์ซิงค์ออกไซด์เจือด้วยอลูมิเนียมที่ผ่านการเผาผนึก [9-11] โดยเทคนิคนี้มีอัตราการทับถมฟิล์มต่ำและราคาแพง สำหรับการเตรียมฟิล์มบางด้วยเทคนิค ดีซี แมกนีตรอน สปัตเตอริง (dc magnetron sputtering) ใช้แหล่งกำเนิดไฟฟ้ากระแสตรง โดยเป้าที่ใช้ต้องเป็นตัวนำไฟฟ้าเท่านั้น ดังนั้นหากต้องการเตรียมฟิล์มซิงค์ออกไซด์จึงต้องใช้โลหะซิงค์เป็นเป้าและเพิ่มก๊าซไวปฏิกิริยาเช่นออกซิเจนเข้าไปในระบบสปัตเตอริง ซึ่งฟิล์มที่ได้ไม่เสถียรขึ้นกับเงื่อนไขของการเตรียมฟิล์มโดยอาจเป็นฟิล์มทึบแสงหากใส่ปริมาณของก๊าซออกซิเจนในระบบสปัตเตอริงน้อยไปและฟิล์มอาจไม่นำไฟฟ้าหากใส่ปริมาณของก๊าซออกซิเจนมากเกินไป โดยองค์ประกอบทางเคมีของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์สามารถเปลี่ยนได้ง่ายโดยการออกซิไดซ์ของโลหะซิงค์บนผิวหน้าเป้า [12] อย่างไรก็ตามระบบดีซี แมกนีตรอน สปัตเตอริงนี้มีข้อได้เปรียบคือมีอัตราการทับถมสูง มีราคาถูกและเป็นเทคนิคที่ง่ายไม่สลับซับซ้อน สำหรับการเตรียมฟิล์มโดยใช้เป้าเป็นเซรามิกส์ในระบบ ดีซี แมกนีตรอน สปัตเตอริงนั้น มีเงื่อนไขค่อนข้างจำกัด โดยจะต้องเตรียมเป้าเซรามิกส์ให้นำไฟฟ้าเพื่อให้เหมาะสมในการใช้งานในระบบ ดีซี แมกนีตรอน สปัตเตอริง ไม่เช่นนั้นจะไม่เกิดการโกลว์ ดิสชาร์จ (Glow Discharge) และไม่เกิดการทับถมของฟิล์ม หรือเกิดการอาร์คทำให้ฟิล์มมีคุณสมบัติที่ไม่พึงปรารถนา จากการศึกษาที่ผ่านมา [13] พบว่าการเตรียมฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยอลูมิเนียมโดยใช้เป้าเซรามิกส์โดยเทคนิค ดีซี แมกนีตรอน สปัตเตอริง จะให้ฟิล์มที่มีองค์ประกอบทางเคมีใกล้เคียงกันและใกล้เคียงกับเป้าแม้จะเตรียมด้วยเงื่อนไขต่างกัน โดยการศึกษาจากเทคนิคเอ็กซ์เรย์ โฟโตอิเล็กตรอน สเปกโตรสโคปี (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) และมีความบริสุทธิ์สูงเนื่องจากเตรียมในสุญญากาศ โดยจากงานวิจัยที่ผ่านมา [14] พบว่าวิธีการเตรียมเซรามิกส์เพื่อใช้เป็นเป้าก็เป็นปัจจัยที่สำคัญอย่างมากที่จะทำให้เกิดการโกลว์ดิสชาร์จที่ดี

ในระบบสปีดเตอริง มีอัตราการทับถมของฟิล์มดีและได้ฟิล์มที่มีคุณภาพสูง โดยการเตรียมเซรามิกสในเชิงพาณิชย์นั้นมีหลายวิธีเช่นวิธีการเผาผนึกแบบปกติ (normal sintered) วิธีการเผาผนึกแบบอ่อน (soft sintered) และวิธีการอัดด้วยความร้อน (Hot pressed)

ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงสนใจศึกษาการเตรียมฟิล์มบางซึ่งคือออกไซด์เจือด้วยอลูมิเนียมและอินเดียม (Aluminum and Indium doped Zinc oxide film : AIZO) ด้วยเทคนิค ดีซี แมกนีตรอน สปีดเตอริง โดยใช้เป้าเซรามิกส์นำไฟฟ้าที่เตรียมเองในห้องปฏิบัติการซึ่งเป็นการลดต้นทุนการผลิตและลดการนำเข้าจากต่างประเทศ โดยมีจุดประสงค์เพื่อตรวจสอบเป้าว่ามีความเหมาะสมใช้งานในระบบ ดีซี แมกนีตรอน สปีดเตอริงอย่างไร โดยศึกษาจากการสปีดเตอริงในเงื่อนไขต่างๆที่ทำให้เกิดฟิล์ม อัตราการทับถมและลักษณะของฟิล์มที่ได้และหาเงื่อนไขการสปีดเตอริงที่ดีที่สุดที่ให้ฟิล์มที่มีลักษณะพึงประสงค์เช่นมีความหนาตั้งแต่ 700 nm มีอัตราการทับถมดีและมีลักษณะโปร่งใส เพื่อใช้สำหรับการวิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้าและสมบัติทางแสงของฟิล์มในงานวิจัยต่อไป

วิธีการทดลอง

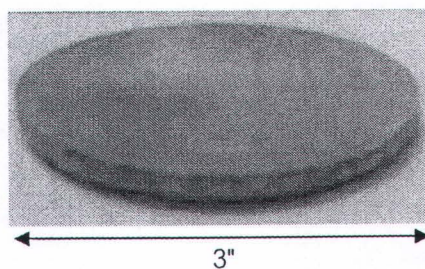
1. การเตรียมเซรามิกส์ AIZO เพื่อใช้เป็นเป้าในระบบดีซี แมกนีตรอน สปีดเตอริง

เพื่อให้เซรามิกส์ซึ่งคือออกไซด์และฟิล์มที่ได้สามารถนำไฟฟ้าได้ดีจึงเจือด้วยอลูมิเนียมและอินเดียมในปริมาณ 0.5 wt% โดยงานวิจัยนี้ได้เลือกเตรียมเซรามิกส์แบบวิธีการเผาผนึกแบบปกติ ซึ่งมีขั้นตอนการเตรียมเป้าเพื่อนำไฟฟ้าดังนี้

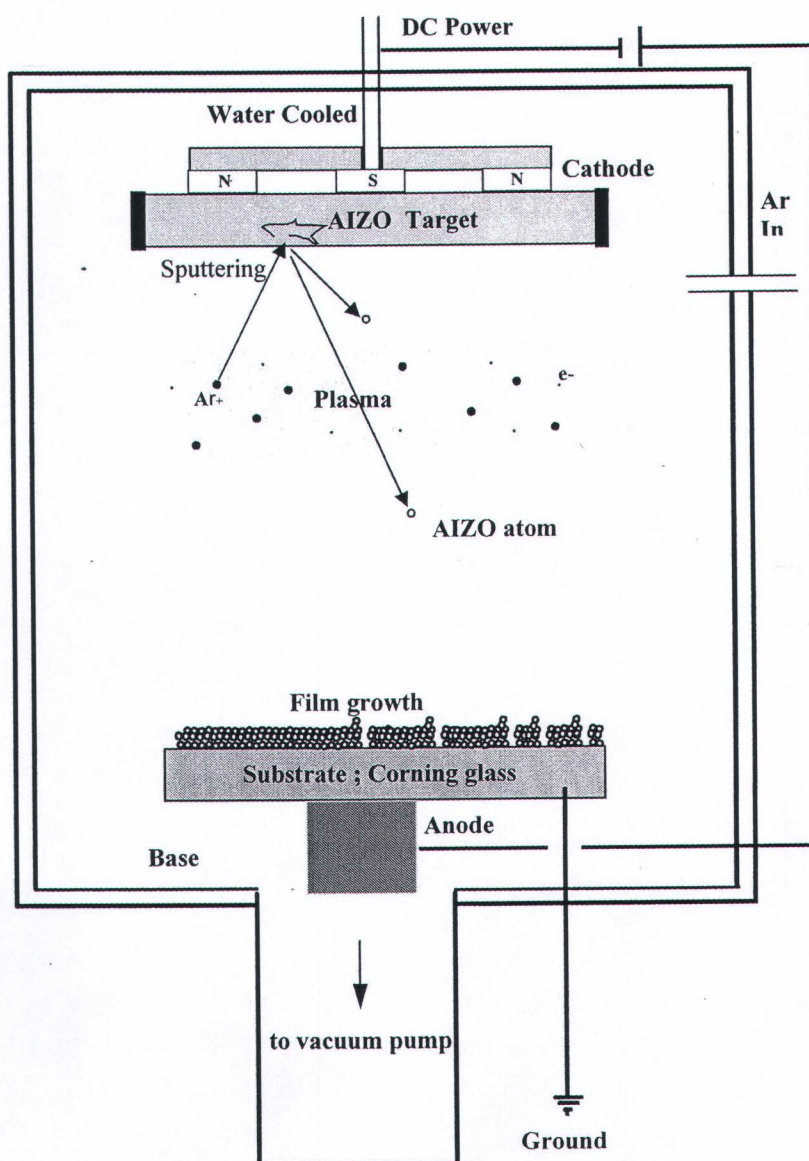
- 1) ชั่งซึ่งคือออกไซด์ (ZnO) ความบริสุทธิ์ 99.99 % ในปริมาณ 148.5 g อลูมิเนียมออกไซด์ (Al_2O_3) ความบริสุทธิ์ 99.99 % ในปริมาณ 0.75 g และอินเดียมออกไซด์ (In_2O_3) ความบริสุทธิ์ 99.99 % ในปริมาณ 0.75 g
- 2) ผสมสารทั้งหมดลงในกระป๋องพลาสติก ใส่เม็ดบดเซอร์โคเนีย และเติมเอทานอลลงไป ปิดฝาภาชนะให้สนิท แล้วนำไปหมุนบดเป็นเวลา 24 ชั่วโมง
- 3) นำสารที่หมุนบดครบตามเวลาแล้วมาทำการระเหยเอทานอลออกโดยใช้เตาแผ่นความร้อน (hot plate) และแห้งแม่เหล็กจนขณะให้ความร้อนจนสารผสมแห้งสนิท
- 4) นำสารผสมมาบดด้วยครกบดให้ละเอียด
- 5) นำสารผสมที่ได้มาอัดขึ้นรูปในโมล (mold) ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 3.8 นิ้วด้วยแรงอัด 1 ตัน ใช้เวลาอัด 30 นาที
- 6) นำสารผสมที่อัดขึ้นรูปไปเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1,320 °C เป็นเวลา 8 ชั่วโมง เพื่อให้ผนึกตัวเป็นเซรามิกส์ หลังจากกระบวนการเผาเสร็จสิ้นเซรามิกส์จะหลุดตัวเหลือเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 3 นิ้ว
- 7) ขัดผิวด้านหนึ่งของเซรามิกส์เพื่อให้ได้ระนาบด้วยกระดาษทรายน้ำ จากนั้นจึงนำเซรามิกส์ไปอบไล่ความชื้นที่อุณหภูมิ 150 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง
- 8) ทากาวเงิน (silver paint) ที่เซรามิกส์ด้านที่ถูกขัดให้ได้ระนาบ เพื่อให้เซรามิกส์นำไฟฟ้าได้ดีขึ้นเมื่อนำไปใช้งานเป็นขั้วคาโทดในระบบ ดีซี แมกนีตรอน สปีดเตอริง จากนั้นจึงนำไปเผาที่อุณหภูมิ 600 °C เป็นเวลา 15 นาที ก็เป็นการสิ้นสุดขั้นตอนการเตรียมเป้าเซรามิกส์

2. การใช้เซรามิกส์ AIZO เป็นเป้าเพื่อเตรียมฟิล์มบาง AIZO ด้วยเทคนิค ดีซี แมกนีตรอน สปีดเตอริง

เซรามิกส์ AIZO ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 3 นิ้วที่เตรียมจากการทดลอง 1 มีสภาพต้านทานไฟฟ้าเป็น 905 Ωcm ลักษณะเป็นแผ่นกลม หนา 0.7 cm (ดังรูปที่ 1) ใช้เซรามิกส์ AIZO เป็นเป้าในระบบดีซี แมกนีตรอนสปีดเตอริง เพื่อให้เกิดฟิล์มเคลือบบนแผ่นรองรับซึ่งเป็นกระจกคอร์นนิ่ง (corning glass) ขนาด 7.5 x 2.5 cm ผลิตโดยบริษัท คอร์นนิ่ง ประเทศสหรัฐอเมริกา ก่อนการเคลือบฟิล์มนำกระจกคอร์นนิ่งมาทำความสะอาดสิ่งสกปรกได้แก่ คราบฝุ่น ไขมัน



รูปที่ 1 เป้าเซรามิกส่นำไฟฟ้าซึ่งค่ออกไซด์เจือด้วยอลูมิเนียมและอินเดียม



รูปที่ 2 แผนผังระบบ ดีซี แมกนีตรอน สปีดเตอร์ริง โดยใช้เป้าเซรามิกส์ AIZO เป็นขั้วคาโทดและแผ่นรองรับซึ่งเป็นกระจกคอร์นนิ่งเป็นขั้วอโนด

สารอินทรีย์ต่างๆ เพื่อให้ได้ฟิล์มที่เคลือบยึดติดแน่นบนผิวกระจก ซึ่งมีขั้นตอนการทำความสะอาด โดยเริ่มจากนำกระจกคอร์นนิ่งล้างด้วยน้ำยาล้างจานเพื่อขจัดฝุ่น และคราบไขมันแล้วล้างออกด้วยน้ำเปล่าตามด้วยน้ำกลั่น (distilled water : DI) จากนั้นนำชิ้นงานไปทำความสะอาดด้วยอัลตราโซนิกโดยใช้น้ำกลั่น อะซิโตน และไอโซโพรพิลแอลกอฮอล์ (IPA) ชนิดละ 30 นาที และเช็ดให้แห้งด้วยกระดาษเช็ดเลนส์แล้วจึงนำกระจกคอร์นนิ่งใส่ในภาชนะสุญญากาศ (chamber) เพื่อใช้เป็นแผ่นรองรับในการสปีดเตอริงต่อไป

สำหรับการเตรียมฟิล์มด้วยเทคนิค ดีซี แมกนีตรอน สปีดเตอริง โดยให้เป้าเซรามิกส์นำไฟฟ้าต่อกับขั้วคาโทด และให้กระจกคอร์นนิ่งซึ่งเป็นแผ่นรองรับต่อกับขั้วแอโนด (ดังรูปที่ 2) โดยให้เงื่อนไขการสปีดเตอริงต่างๆ เช่นระยะห่างระหว่างเป้ากับแผ่นรองรับตั้งแต่ 7-16 cm กำลังไฟฟ้า 30 – 50 W และความดันขณะสปีดเตอริงต่างๆ ทำการสปีดเตอริงที่อุณหภูมิห้อง โดยมีความดันในภาชนะสุญญากาศก่อนการสปีดเตอริง (base pressure) เป็น 6×10^{-5} mbar ใช้ก๊าซอาร์กอนบริสุทธิ์เป็นไอออนที่ระดมยิงเป้าและใช้เวลาในการสปีดเตอริง 30 นาที ทำการสปีดเตอริงผิวหน้าเป้าทิ้งก่อน (pre-sputtering) เป็นเวลา 10 นาทีโดยใช้ชุดเตอริงปิดหน้าแผ่นรองรับไว้

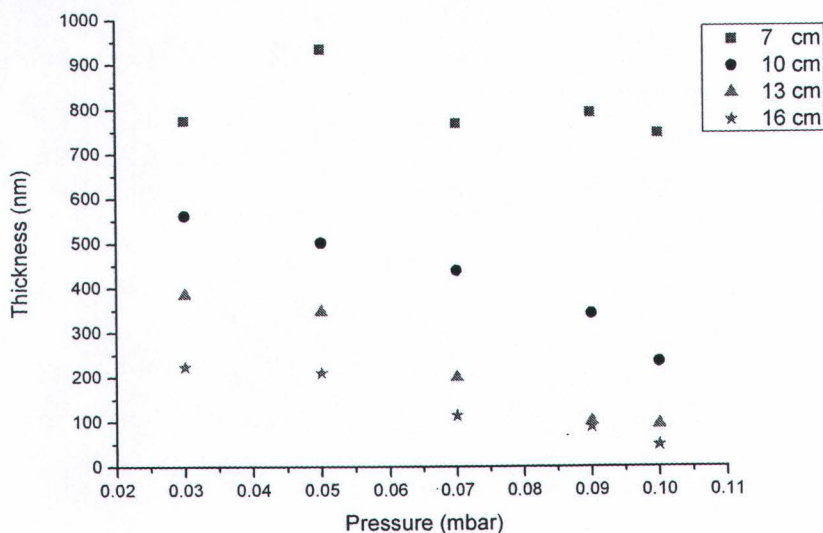
ตรวจสอบการเกิดโกลว์ ดิสชาร์จ ขณะเริ่มสปีดเตอริง และเงื่อนไขการสปีดเตอริงต่างๆที่ทำให้เกิดฟิล์ม ตรวจสอบลักษณะกายภาพเช่นความโปร่งใสของฟิล์มด้วยสายตา จากนั้นจึงวัดความหนาของฟิล์มบนแผ่นรองรับด้วยเครื่องวัดความหนาของฟิล์ม (Surface profiler) ผลิตโดยบริษัทวีโก้ (Veeco) รุ่น Dektak 150 และศึกษาภาคตัดขวางของฟิล์มด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscopy : SEM) ผลิตโดยบริษัทฮิตาชิ (Hitachi) รุ่น S4700

ผลการทดลอง

จากการใช้เซรามิกส์นำไฟฟ้า AIZO ที่เตรียมเองในห้องปฏิบัติการเป็นเป้าในระบบ ดีซี แมกนีตรอน สปีดเตอริง นั้นพบว่าการโกลว์ ดิสชาร์จจะเกิดที่ความดันตั้งแต่ 3×10^{-2} mbar เป็นต้นไป โดยระยะห่างระหว่างเป้ากับแผ่นรองรับที่สั้นที่สุดที่เกิดการโกลว์ ดิสชาร์จคือ 7 cm แต่ที่ระยะนี้การโกลว์ ดิสชาร์จ ณ ความดันต่ำๆ มีข้อจำกัดคือไม่สามารถเกิดต่อเนื่องเป็นเวลานานได้ และกำลังไฟฟ้าต่ำสุดที่เกิดการโกลว์ ดิสชาร์จคือ 30 W โดยทุกเงื่อนไขการสปีดเตอริงจะได้ฟิล์มบางโปร่งใสบนแผ่นรองรับ โดยมีความหนาต่างกันซึ่งขึ้นกับเงื่อนไขการเตรียมฟิล์มดังนี้

1. ผลของระยะห่างระหว่างเป้ากับแผ่นรองรับและความดันที่มีต่อความหนาของฟิล์ม

อันดับแรกวิเคราะห์ถึงปัจจัยที่มีอิทธิพลต่อคุณสมบัติและการทับถมของฟิล์ม จากรูปที่ 3 แสดงถึงอิทธิพลของระยะห่างระหว่างเป้ากับแผ่นรองรับและความดันขณะสปีดเตอริงที่ส่งผลต่อการทับถมของฟิล์ม พบว่าเมื่อความดันเพิ่มขึ้น ความหนาของฟิล์มมีแนวโน้มลดลง โดยเห็นได้ชัดเจนเมื่อระยะห่างระหว่างเป้ากับแผ่นรองรับเป็น 10 13 และ 16 cm ตามลำดับ ซึ่งอธิบายได้จากเมื่อให้ศักย์ไฟฟ้าระหว่างแอโนดและคาโทดจนถึงแรงดันพังทลาย พลังงานของประจุถูกเร่งภายใต้สนามไฟฟ้าจะมีค่าสูงขึ้น สามารถชนกับโมเลกุลของก๊าซอาร์กอนซึ่งเป็นก๊าซเฉื่อยในภาชนะสุญญากาศทำให้โมเลกุลของก๊าซอาร์กอนเกิดการแตกตัวเป็นอิเล็กตรอนและไอออนบวก เกิดการไอออไนซ์ก๊าซอย่างต่อเนื่องและมีปริมาณมาก ไอออนบวกจะเข้าไปชนกับเป้าซึ่งอยู่ที่ขั้วคาโทด เกิดการถ่ายเทโมเมนตัมทำให้อะตอมของเป้าถูกสปีดเตอริงออกมาและตกลงบนแผ่นรองรับ เมื่อความดันเพิ่มขึ้นทำให้มีไอออนของอาร์กอนในพลาสมาเพิ่มขึ้น จึงทำให้อะตอมของเป้าที่ถูกสปีดเตอริงออกมาชนกับไอออนของอาร์กอนในพลาสมาและสูญเสียพลังงานเนื่องจากการชนและมีพลังงานไม่พอที่จะตกลงบนแผ่นรองรับ ทำให้อัตราการทับถมลดลง ความหนาของฟิล์มจึงลดลงตามลำดับ ขณะที่ระยะห่างระหว่างเป้ากับแผ่นรองรับเป็น 7 cm ความดันที่เพิ่มขึ้นจาก 0.03 ถึง 0.1 mbar กลับไม่ส่งผลต่อการทับถมของฟิล์ม โดยฟิล์มมีความหนาระหว่าง 750-950 nm และมีอัตราการทับถมดีที่สุด (25-32 nm/min) ทั้งนี้เนื่องจากระยะห่างระหว่างเป้ากับแผ่นรองรับที่ใกล้กันมาก ทำให้อะตอมของเป้าที่ถูกสปีดเตอริงออกมาตกลงบนแผ่น



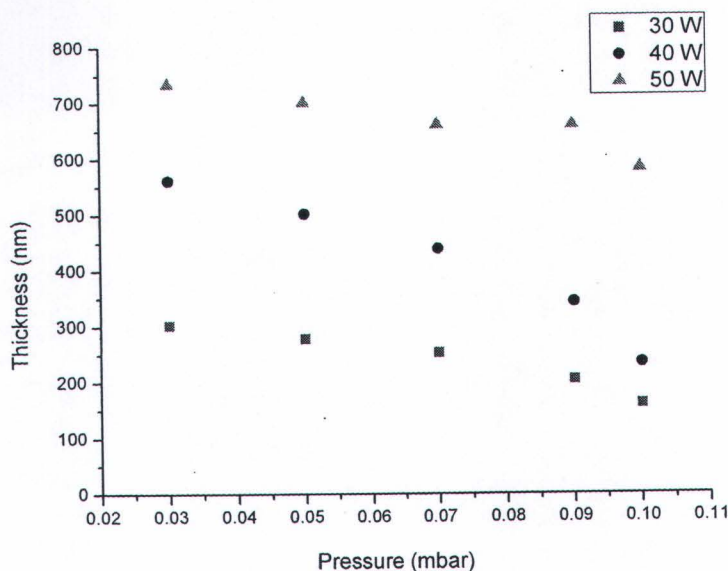
รูปที่ 3 ความสัมพันธ์ระหว่างความดันขณะสเปตเตอร์ที่มีต่อความหนาของฟิล์ม AIZO เตรียมที่กำลังไฟฟ้า 40 W โดยมีระยะห่างระหว่างเป้ากับแผ่นรองรับเป็น 7 10 13 และ 16 cm ตามลำดับ

รองรับทันทีโดยไม่สูญเสียพลังงานเนื่องจากการชนกับไอออนของอาร์กอนแม้ที่ความดันสูง จึงมีการทับถมของอะตอมที่ถูกลบเตอร้ออกมามาก ส่งผลให้ได้ฟิล์มหนา

จากการทดลองยังพบว่าระยะห่างระหว่างเป้ากับแผ่นรองรับที่ต่างกันยังส่งผลต่อความหนาของฟิล์ม โดยระยะห่างมาก ความหนาของฟิล์มลดลง โดยฟิล์มเตรียมที่ระยะห่างระหว่างเป้ากับแผ่นรองรับมากถึง 16 cm ความดัน 0.1 mbar จะมีอัตราการทับถมต่ำสุด (1.7 nm/min) และมีความหนาเป็น 50 nm ซึ่งอธิบายได้จากที่ระยะห่างระหว่างเป้ากับแผ่นรองรับมาก อะตอมของเป้าที่ถูกสเปตเตอร์ออกมามีโอกาสสูญเสียพลังงานจากการชนกับไอออนของอาร์กอนในพลาสมามากกว่าที่ระยะใกล้ทำให้อัตราการทับถมลดลง ความหนาของฟิล์มจึงลดลง

จากผลที่ได้แสดงให้เห็นถึงระยะห่างระหว่างเป้ากับแผ่นรองรับและความดันขณะสเปตเตอร์นั้นมีผลต่ออัตราการทับถมของฟิล์มซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ S.H. Jeong และคณะ [15]

2. ผลของกำลังไฟฟ้าที่มีต่อความหนาของฟิล์ม

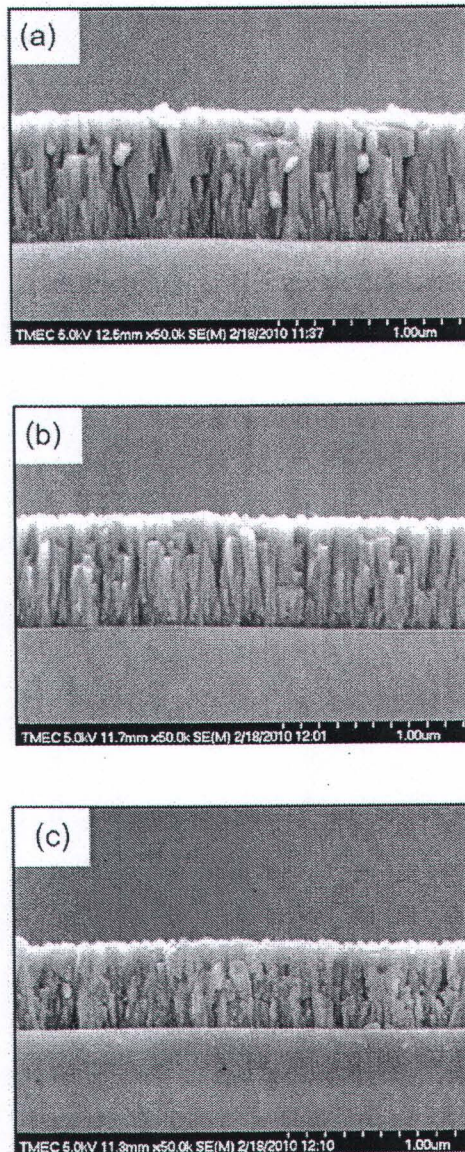


รูปที่ 4 ความสัมพันธ์ระหว่างความดันขณะสเป็คเตอรืงที่มีต่อความหนาของฟิล์ม AIZO เตรียมที่กําลังไฟฟ้า 30 40 และ 50 W โดยมีระยะห่างระหว่างเป้ากับแผ่นรองรับเป็น 10 cm

จากรูปที่ 4 แสดงถึงอิทธิพลของกําลังไฟฟ้าและความดันที่มีต่อการทับถมของฟิล์ม โดยเตรียมฟิล์มที่ระยะห่างระหว่างเป้ากับแผ่นรองรับเป็น 10 cm ด้วยกําลังไฟฟ้า 30 40 และ 50 W ที่ความดันต่างๆ พบว่าตัวอย่างที่เตรียมด้วยกําลังไฟฟ้า 30 W เมื่อเพิ่มความดันความหนาของฟิล์มจะลดลงตามลำดับ โดยมีผลการทดลองที่สอดคล้องกันทั้งหมดไม่ว่าจะเป็นการเตรียมด้วยกําลังไฟฟ้า 40 หรือ 50 W และสอดคล้องกับผลการทดลองที่ 1 แต่เป็นที่น่าสนใจที่ว่าที่กําลังไฟฟ้าสูงถึง 50 W ความดันที่สูงขึ้นมีผลต่อการทับถมของฟิล์มน้อยมาก

จากการทดลองกําลังไฟฟ้าส่งผลต่อความหนาของฟิล์มเช่นกัน โดยฟิล์มที่เตรียมด้วยกําลังไฟฟ้าสูงกว่าจะมีความหนาเพิ่มขึ้นตามลำดับในทุกตัวอย่างที่เตรียมด้วยความดันเดียวกัน เนื่องจากกําลังไฟฟ้าที่เพิ่มขึ้นจะช่วยเร่งไอออนให้เคลื่อนที่ด้วยพลังงานสูงเมื่อเกิดการชนและถ่ายเทโมเมนตัมกับอะตอมผิวหน้าเป้าจะส่งผลให้อะตอมผิวหน้าเป้ามียพลังงานการเคลื่อนที่ที่สูงขณะตกเคลือบบนแผ่นรองรับ [16] จึงทำให้ได้ฟิล์มที่มีความหนากว่าตัวอย่างที่เตรียมด้วยกําลังไฟฟ้าต่ำ โดยเงื่อนไขการสเป็คเตอรืงที่ดีที่สุดคือที่กําลังไฟฟ้า 50 W ในช่วงความดัน 0.03-0.10 mbar โดยมีอัตราการทับถมสูงสุด (21-24 nm/min) และให้ความหนาของฟิล์มในช่วง 630-730 nm/min

3. โครงสร้างจุลภาคของฟิล์ม



รูปที่ 5 ภาพตัดขวางของฟิล์มบาง Al₂O₃ ที่เตรียมด้วยกำลังไฟฟ้า 50 W ระยะห่างระหว่างเป้ากับแผ่นรองรับ 10 cm โดยมีความดันเป็น (a) 3×10^{-2} (b) 7×10^{-2} และ (c) 1×10^{-1} mbar ตามลำดับ

จากรูปที่ 5 ซึ่งแสดงภาพตัดขวางของฟิล์มบาง Al₂O₃ ที่เตรียมด้วยความดัน 3×10^{-2} 7×10^{-2} และ 1×10^{-1} mbar ตามลำดับ พบว่าฟิล์ม Al₂O₃ ที่เตรียมด้วยความดัน 3×10^{-2} mbar มีลักษณะการก่อตัวของฟิล์มเป็นแท่งเรียวยาวที่หนาแน่นและสม่ำเสมอโดยมีความหนา 730 nm ตัวอย่างที่เตรียมด้วยความดัน 7×10^{-2} mbar การก่อตัวของฟิล์มมีลักษณะเป็นแท่งเรียวยาวไม่สม่ำเสมอ โดยมีความหนาเป็น 660 nm และตัวอย่างที่เตรียมด้วยความดัน 1×10^{-1} mbar เนื้อฟิล์มที่ก่อตัวขึ้นมีลักษณะไม่เป็นแท่งเรียวยาวชัดเจนและไม่หนาแน่น โดยเกาะกันอย่างหลวมๆ มีช่องว่างเล็กๆแทรกในเนื้อฟิล์มจำนวนมากและมีความหนาเป็น 580 nm

ภาพจาก SEM แสดงให้เห็นว่าความดันส่งผลต่อการเติบโตของฟิล์ม สำหรับฟิล์มที่เตรียมด้วยความดันสูงซึ่งมีปริมาณไอออนบวกในพลาสมามาก เมื่อเกิดการสปัตเตอร์จะตอมที่หลุดจากผิวหน้าเป้าจึงมีโอกาสสูญเสียพลังงานจากการชนกับไอออนก่อนตกเคลือบบนแผ่นรองรับ พลังงานจลน์ของอะตอมสารเคลือบลดลง มีสัมประสิทธิ์การแพร่ต่ำ ทำให้เกิดการเกาะกันเป็นกลุ่มกระจกระยะสั้น ส่งผลให้มีอัตราการทับถมต่ำและมีความหนาแน่นน้อย ขณะที่ฟิล์มที่เตรียมด้วยความดันต่ำซึ่งอะตอมที่หลุดออกจากผิวหน้าเป้ามีพลังงานสูงกว่า จึงทำให้ได้ฟิล์มที่มีความหนาแน่นมากกว่าฟิล์มที่เตรียมด้วยความดันต่ำ โดยผลที่ได้สอดคล้องกับการวัดความหนาของฟิล์มดังได้กล่าวไว้ด้านบน

สรุปและอภิปรายผลการทดลอง

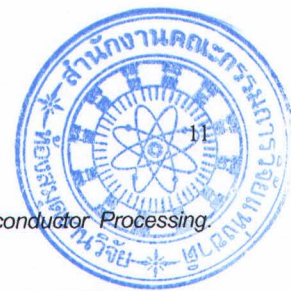
ได้ประสบความสำเร็จในการใช้เป้าเซรามิกส์ที่เตรียมเองในห้องปฏิบัติการเพื่อใช้ในระบบดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอร์ โดยสามารถเตรียมฟิล์มบาง AIZO บนกระจกคอร์นนิ่งได้ จากการทดลองพบว่าเงื่อนไขการเตรียมฟิล์มเช่น ความดัน กำลังไฟฟ้าและระยะห่างระหว่างเป้ากับแผ่นรองรับเป็นปัจจัยสำคัญที่ทำให้เกิดการทับถมเป็นฟิล์มต่างกัน โดยที่ระยะห่างระหว่างเป้ากับแผ่นรองรับและความดันที่มากขึ้น จะทำให้อะตอมที่หลุดออกจากผิวหน้าเป้าสูญเสียพลังงานเนื่องจากการชนกับไอออนในพลาสมาระหว่างทางมายังแผ่นรองรับ ทำให้การทับถมของฟิล์มน้อยลง ความหนาลดลง ในขณะที่ระยะห่างระหว่างเป้ากับแผ่นรองรับสั้น ความดันต่ำและกำลังไฟฟ้าที่สูงจะให้ฟิล์มที่มีความหนาเพิ่มขึ้น โดยเงื่อนไขที่ดีที่สุดที่ให้ฟิล์มที่มีอัตราการทับถมสูง (21-24 nm/min) เกิดการไกลโร ดิสซาจได้อย่างต่อเนื่อง คือ ระยะห่างระหว่างเป้ากับแผ่นรองรับเป็น 10 cm ที่ความดันระหว่าง 0.03-0.09 mbar และกำลังไฟฟ้า 50 W

กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอขอบคุณศูนย์เทคโนโลยีอิเล็กทรอนิกส์และคอมพิวเตอร์แห่งชาติ (NECTEC) และสถาบันพัฒนาเทคโนโลยีพลังงานแสงอาทิตย์ (SOLARTEC) ที่ให้ความอนุเคราะห์ในการใช้เครื่องวัดความหนาของฟิล์ม ขอขอบคุณคุณณัฐนพ นิลกำจร และคุณเสริมสุข เร่งรัด ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ ที่ให้ความช่วยเหลือด้านเทคนิค งานวิจัยนี้ได้รับเงินทุนสนับสนุนการทำให้ปัญญานิพนธ์สำหรับนิสิตในระดับบัณฑิตศึกษาจากงบประมาณเงินรายได้ของคณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ ประจำปี 2553

เอกสารอ้างอิง

1. Jeong, W.J. and Park, G.C. 2001. Electrical and Optical Properties of ZnO Thin Film as a Function of Deposition Parameters. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 65: 37.
2. Nunes, P., Fortunato, E., Vilarinho, P. and Martins, R. 2001. Effect of Different Dopants on the Properties of ZnO Thin Films. *International Journal of Inorganic Materials*. 3: 1211.
3. Tsai, Y.Z., Wang, N.F. and Tsai, C.L. 2009. Formation of F-Doped ZnO Transparent Conductive Films by Sputtering of ZnF₂. *Materials Letters*. 63: 1621.
4. Song, P.K., Watanabe, M., Kon, M., Mitsui, A. and Shigesato, Y. 2002. Electrical and Optical Properties of Gallium-Doped Zinc Oxide Films Deposited by DC Magnetron Sputtering. *Thin Solid Films*. 411: 82.
5. Lee, C., Lim, K. and Song, J. 1996. Highly Textured ZnO Thin Films Doped with Indium Prepared by the Pyrosol Method. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 43: 37.
6. Zeng, J.N., Low, J.K., Ren, Z.M., Liew, T. and Lu, Y.F. 2002. Effect of Deposition on Optical and Electrical Properties of ZnO Films Prepared by Pulsed Laser Deposition. *Applied Surface Science*. 197-198: 362.
7. Xu, X.L., Lau, S.P., Chen, J.S., Sun, Z., Tay, B.K. and Chai, J.W. 2001. Dependence of Electrical and



- Optical Properties of ZnO Films on Substrate Temperature. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 4: 617.
8. Igasaki, Y., Naito, T., Murakami, K. and Tomoda, W. 2001. The Effects of Deposition Conditions on the Structural Properties of ZnO Sputtered Films on Sapphire Substrates. *Applied Surface Science*. 169-170: 512.
 9. Fang, G.J., Li, D. and Yao, B.L. 2002. Influence of Post-Deposition Annealing on the Properties of Transparent Conductive Nanocrystalline ZAO Thin Films Prepared by RF Magnetron Sputtering with Highly Conductive Ceramic Target. *Thin Solid Films*. 418: 156.
 10. Jeong, S.H., Lee, J.W., Lee, S.B. and Boo, J.H. 2003. Deposition of Aluminum-Doped Zinc oxide films by RF Magnetron Sputtering and Study of their Structural, Electrical and Optical Properties. *Thin Solid Films*. 435: 78.
 11. Kluth, O., Schöpe, G., Hüpkes, J., Agashe, C., Müller, J. and Rech, B. 2003. Modified Thornton Model for Magnetron Sputtered Zinc Oxide: Film Structure and Etching Behavior. *Thin Solid Films*. 442: 80.
 12. Fang, G., Li, D. and Yao, B.L. 2003. Fabrication and Vacuum Annealing of Transparent Conductive AZO Thin Films Prepared by DC Magnetron Sputtering. *Vacuum*. 68: 363.
 13. Tohsophon, T. 2006. Structure and Properties of Aluminum Dopes Zinc Oxide Transparent Conductive Thin Films Prepared by Sputtering Technique. Dissertation (Materials Science). ChiangMai University.
 14. Tohsophon, T., Hüpkes, J., Siekmann, H., Rech, B., Schultheis, M. and Sirikulrat, N. 2008. High Rate Direct Current Magnetron Sputtered and Texture-Etched Zinc Oxide Films for Silicon Thin Film Solar Cells. *Thin Solid Films*. 516: 4628.

ได้รับบทความวันที่ 14 กรกฎาคม 2553
ยอมรับตีพิมพ์วันที่ 30 กันยายน 2553

