

# การเคลือบฟิล์มบางโปร่งแสงนำไฟฟ้าซิงค์ออกไซด์เจือโบรอน

## Coating of Boron Doped Zinc Oxide

## Transparent Conducting Thin Film

ศุภชัย สุรพันธ์

ภาควิชาวิศวกรรมอุตสาหการ คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์ ศูนย์รังสิต

99 หมู่ 18 ถนนพหลโยธิน ต.คลองหนึ่ง อ.คลองหลวง จ.ปทุมธานี 12121

ปฏิภาณ กรุดตาด และ พอพนธ์ ลิขณนุกฤษณ์

สถาบันเทคโนโลยีพลังงานแสงอาทิตย์ (SOLARTEC)

สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ (สวทช.)

111 อุทยานวิทยาศาสตร์ประเทศไทย ถนนพหลโยธิน ต.คลองหนึ่ง อ.คลองหลวง จ.ปทุมธานี 12120

### บทคัดย่อ

การเคลือบฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์เจือโบรอน (ZnO:B) ลงบนแผ่นกระจกเพื่อใช้เป็นขั้วโปร่งแสงนำไฟฟ้า ได้ทำการทดลองเตรียมด้วยกรรมวิธี Metal Organic Chemical Vapor Deposition (MOCVD) โดยใช้สารตั้งต้น ไดเอทิลซิงค์ (Diethylzinc, DEZ) กับ น้ำ ( $H_2O$ ) และใช้ก๊าซโบเรน ( $B_2H_6$ ) เป็นสารเจือ ภายใต้สภาวะสุญญากาศ ในการทดลองได้ศึกษาผลกระทบของอุณหภูมิและอัตราการไหลของก๊าซสารเจือต่อสมบัติทางไฟฟ้า คุณสมบัติทางแสง และโครงสร้างผลึกของฟิล์ม ZnO:B โดยทำการทดลองที่อุณหภูมิ  $100^\circ C$ ,  $150^\circ C$ ,  $180^\circ C$  และ  $200^\circ C$  ผลการทดลองพบว่าเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ความต้านทานไฟฟ้าและเปอร์เซ็นต์การส่องผ่านแสงมีค่าลดลง การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกจากภาพถ่ายด้วยเครื่อง SEM ที่อุณหภูมิ  $180^\circ C$  กับ  $200^\circ C$  เกิดผลึกรูปทรงพีระมิด เมื่อวิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRD ความเข้มของสเปกตรัมแสดงระนาบ (100) อย่างชัดเจน โดยที่อุณหภูมิ  $180^\circ C$  มีความเข้มสเปกตรัมของระนาบ (100) มากกว่าที่อุณหภูมิ  $200^\circ C$  ต่อจากนั้นเลือกอุณหภูมิที่  $180^\circ C$  ศึกษาผลของการเติมสารเจือ  $B_2H_6$  ที่ 0 sccm., 5 sccm., 10 sccm., 15 sccm., และ 20 sccm. ผลการทดลองพบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณการเติมสารเจือมากขึ้น ทำให้ค่าความต้านทานไฟฟ้าลดลง และเปอร์เซ็นต์การส่องผ่านแสงเพิ่มขึ้น จากภาพถ่ายด้วยเครื่อง SEM พบว่าการเติมปริมาณสารเจือ  $B_2H_6$  ทำให้ขนาดของเกรนเล็กลง พิจารณาความเข้มสเปกตรัมด้วยเครื่อง XRD พบว่าการเติมสารเจือ  $B_2H_6$  ที่ปริมาณ 10 sccm. แสดงระนาบ (100) อย่างชัดเจน

คำสำคัญ: ฟิล์มบางโปร่งแสงนำไฟฟ้า ซิงค์ออกไซด์ สารเจือโบรอน เซลล์แสงอาทิตย์

## Abstract

The boron doped zinc oxide (ZnO:B) transparent conducting thin film coating on a glass plate was experimentally prepared by Metal Organic Chemical Vapor Deposition (MOCVD) method. Diethyl zinc (DEZ) and water (H<sub>2</sub>O) were used as reactants, and diborane (B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) was used as doping gas in a vacuum system. The effects of temperature and flow rate of diborane gas on electrical and optical properties and crystal structure of the ZnO:B thin film were studied. The experiments were carried out at temperatures of 100°C, 150°C, 180°C and 200°C. The results showed that while the temperature was increased, the electrical resistance and the transmittance decreased. From the surface observation by scanning electron microscope (SEM), pyramid-shape crystals were found at temperatures of 180°C and 200°C. By using x-ray diffraction, the spectrum of (100) plane was shown clearly at the experiment temperature of 180°C, and it was higher than that of 200°C. The temperature of 180°C was selected, and then the effect of B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> doping gas on properties was studied by varying the flow rate at 0 sccm, 5 sccm, 10 sccm, 15 sccm and 20 sccm. The experimental results showed that with increasing the flow rate, the electrical resistance decreases and the transmittance increases. The SEM micrographs showed that the higher flow rate the smaller grain sizes. The XRD spectrum revealed clearly the (100) plane at the B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> flow rate of 10 sccm.

**Keyword:** transparent conducting thin film, zinc oxide, boron doping, solar cell

## 1. บทนำ

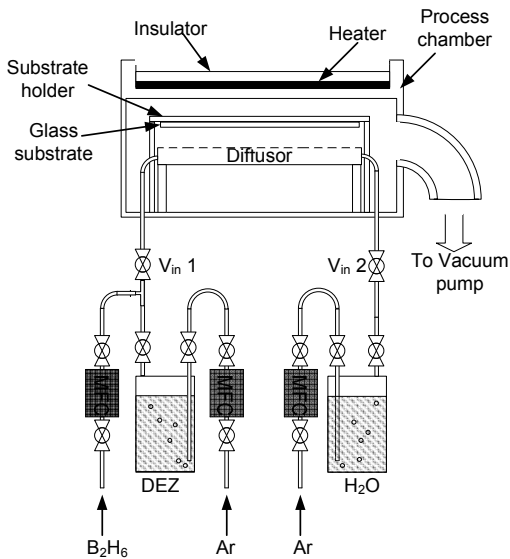
กระจกเคลือบฟิล์มบางโปร่งแสงนำไฟฟ้า เป็นสิ่งประดิษฐ์ที่มีการนำไปใช้งานกันอย่างแพร่หลาย เนื่องจากมีสมบัติเด่น คือ สามารถให้แสงในช่วงที่ตามองเห็น (350-1100 นาโนเมตร) ส่งผ่านได้ และมีสภาพความต้านทานไฟฟ้าต่ำ ทำให้สามารถนำไฟฟ้าได้ จากสมบัติเหล่านี้ทำให้อุปกรณ์เคลือบฟิล์มโปร่งแสงนำไฟฟ้าถูกนำไปใช้ทำจอแสดงผล (liquid crystal display, LCD) จอแบน (flat panel displays) และเซลล์แสงอาทิตย์ (solar cell) [1, 2] ฟิล์มบางโปร่งแสงนำไฟฟ้า สามารถสร้างได้จากสารประกอบหลายชนิด แต่ที่นิยมใช้กันมาก คือ อินเดียม ออกไซด์เจือด้วยดีบุก (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Sn) ดีบุก

ออกไซด์ เจือด้วยฟลูออรีน (SnO<sub>2</sub>: F) และ ซิงค์ ออกไซด์ เจือด้วย โบรอน (ZnO: B) [3, 4] อินเดียม ออกไซด์เจือด้วยดีบุกมีราคาแพงเหมาะกับงานวิจัยเพื่อพัฒนาประสิทธิภาพมากกว่าที่จะนำมาผลิตเป็นเชิงพาณิชย์ ดีบุกออกไซด์ เจือด้วยฟลูออรีนนำไฟฟ้าได้ดีกว่า ซิงค์ ออกไซด์ เจือด้วย โบรอน และในปัจจุบันนี้ นิยมนำมาใช้ในการผลิตเชิงพาณิชย์ แต่มีราคาแพง และต้องนำเข้าจากต่างประเทศ ส่วนซิงค์ ออกไซด์ เจือด้วย โบรอน มีเทคโนโลยีการผลิตไม่ยุ่งยาก มีราคาถูกที่สุดและสามารถเตรียมได้ที่อุณหภูมิต่ำประมาณ 100°C - 200°C นอกจากนี้ ฟิล์มบางซิงค์ ออกไซด์ เจือด้วยโบรอน ยังทนทานต่อสิ่งแวดล้อมที่มี Hydrogen

plasma ซึ่งใช้ในการผลิตเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบาง Amorphous silicon [5, 6, 7]

## 2. วิธีการทดลอง

การสร้างฟิล์ม ZnO:B นั้น ใช้วิธีการสร้างด้วยวิธี MOCVD สารตั้งต้นที่ใช้คือ ไดเอทิลซิงค์ (DEZ) กับ น้ำ(H<sub>2</sub>O) และใช้โบโรน (B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) เป็นสารเจือ โดยพลังงานที่ใช้กระตุ้นให้เกิดปฏิกิริยา คือ ความร้อนอุณหภูมิอยู่ในช่วง 100-200°C ภายใต้สภาวะสุญญากาศ โดยโครงสร้างและ อุปกรณ์ภายในของห้องเคลื่อนสุญญากาศและระบบการจ่ายก๊าซด้วยวิธี Bubbler แสดงในรูปที่ 1



รูปที่ 1 แสดงอุปกรณ์ของระบบ MOCVD

ปฏิกิริยาทางเคมีที่เกิดขึ้นในกระบวนการสร้าง ZnO:B โดยวิธี MOCVD ดังสมการที่ 1 โดยพลังงานที่กระตุ้นให้เกิดปฏิกิริยา คือ ความร้อน  $Zn(C_2H_5)_2 + H_2O + B_2H_6 \rightarrow ZnO:B + C_2H_6 + B_2O_3 \dots(1)$

### 2.1 ศึกษาผลของอุณหภูมิในการเคลือบฟิล์ม ZnO:B

ในการทดลองนี้จะควบคุมปริมาณของ DEZ, H<sub>2</sub>O และ B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> ให้คงที่ที่ 50 sccm, 80 sccm และ 10 sccm ตามลำดับ ทำการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิที่ใช้ในการสร้างฟิล์มเป็น 100°C, 150°C, 180°C และ 200°C ซึ่งทุกตัวอย่างการทดลองใช้เวลาในการสร้าง 15 นาที

### 2.2 ศึกษาผลของปริมาณสารเจือ B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> ในการเคลือบฟิล์ม ZnO:B

ในการทดลองนี้จะควบคุมปริมาณของ DEZ และ H<sub>2</sub>O ให้คงที่ที่ 50 sccm และ 80 sccm และควบคุมอุณหภูมิที่ใช้ในการสร้างฟิล์มไว้ที่ 180°C ทำการเปลี่ยนแปลงปริมาณก๊าซ B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> ซึ่งเป็นก๊าซสารเจือที่ปริมาณ 0 sccm, 10 sccm, 15 sccm และ 20 sccm ตามลำดับ โดยทุกตัวอย่างการทดลองใช้เวลาในการสร้าง 15 นาที

## 3. ผลการทดลองและอภิปราย

### 3.1 ผลของอุณหภูมิในการเคลือบฟิล์ม ZnO:B

#### 3.1.1 คุณสมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์ม ZnO:B

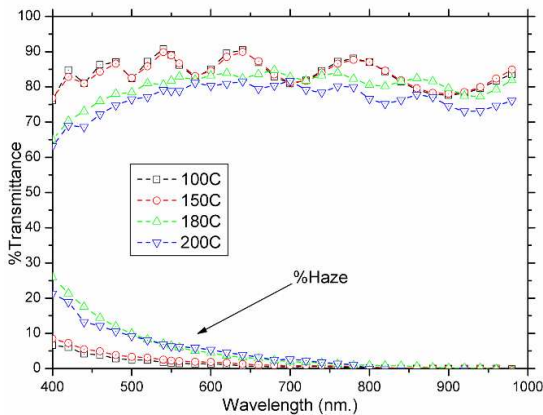
จากผลการทดลอง พบว่าที่อุณหภูมิ 100°C วัดสภาพความต้านทานไฟฟ้าของฟิล์มได้  $35.36 \times 10^{-3}$  ohm.cm เมื่อเพิ่มอุณหภูมิสูงขึ้น ค่าความต้านทานไฟฟ้าของฟิล์มที่ได้ มีแนวโน้มลดลง จนกระทั่งอุณหภูมิที่ 200 °C ค่าความต้านทานไฟฟ้าของฟิล์ม มีค่าต่ำสุดเป็น  $2.19 \times 10^{-3}$  ohm.cm ดังตารางที่ 1

#### 3.1.2 คุณสมบัติทางแสงของฟิล์ม ZnO:B

พิจารณาที่ความยาวคลื่น 550nm. จากผลการทดลองพบว่า ที่อุณหภูมิ 100°C มีค่าการส่องผ่านแสงของฟิล์มสูงสุดเท่ากับ 89% เมื่อเพิ่มอุณหภูมิสูงขึ้น มีผลทำให้ค่าการส่องผ่านแสงของฟิล์ม มีแนวโน้มลดลง (รูปที่ 2) และที่อุณหภูมิ 200°C มีค่าการส่องผ่านแสงของฟิล์มที่ต่ำสุดเท่ากับ 78 %

ตารางที่ 1 ค่าความต้านทานไฟฟ้าที่อุณหภูมิต่างกัน

อุณหภูมิ (°C)	ความหนา (Å)	Sheet resistance (ohm.sq)	Resistivity $\times 10^{-3}$ (ohm.cm)
100°C	6616.80	534.4	35.36
150°C	10782.60	121.08	13.06
180°C	17511.77	17.97	3.15
200°C	15747.50	13.90	2.19

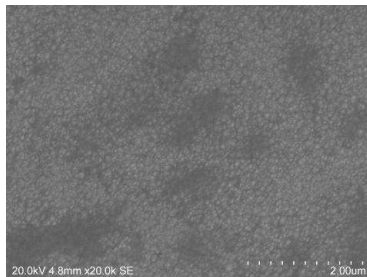


รูปที่ 2 กราฟแสดงค่าการส่องผ่านแสงและความขุ่นมัวที่อุณหภูมิต่างๆ

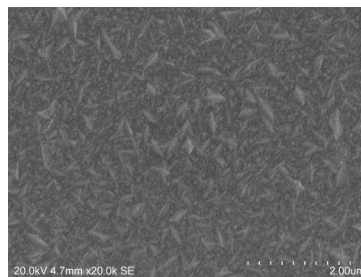
ส่วนค่าความขุ่นมัวของฟิล์ม ZnO:B นั้น จะเปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิเช่นกัน โดยที่อุณหภูมิ 100 °C ค่าความขุ่นมัวของฟิล์มอยู่ที่ 1.5 % และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิ แนวโน้มค่าความขุ่นมัวของฟิล์มจะเพิ่มขึ้นที่อุณหภูมิ 200°C นั้นค่าความขุ่นมัวของฟิล์มมีค่า 6.5%

### 3.1.3 โครงสร้างผลึกของฟิล์ม ZnO:B

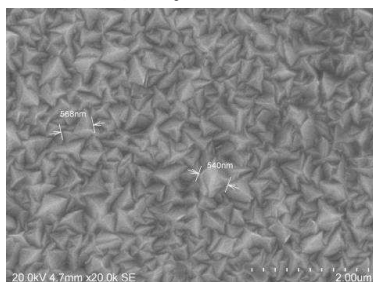
โครงสร้างผลึกจากภาพถ่ายของเครื่อง SEM ที่อุณหภูมิ 180°C กับ 200°C เท่านั้นที่เกิดผลึกรูปทรงพีระมิดสมบูรณ์ชัดเจน แต่ที่อุณหภูมิ 180°C มีขนาดของเกรนใหญ่กว่าที่อุณหภูมิ 200°C การเกิดระนาบของผลึกวัดด้วยเครื่อง XRD ที่อุณหภูมิ 100°C กับ 150°C แสดงระนาบหลายระนาบ ส่วนที่อุณหภูมิ 180°C กับ 200°C นั้นแสดงระนาบ (100) อย่างชัดเจน โดยที่อุณหภูมิ 180°C มีความเข้ม spectrum ของระนาบ (100) มากกว่าที่อุณหภูมิ 200°C



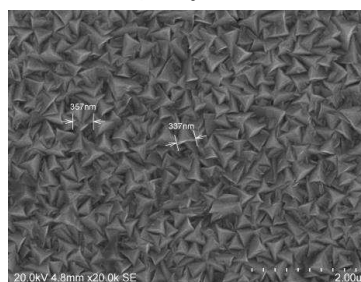
(ก) อุณหภูมิ 100°C



(ข) อุณหภูมิ 150°C

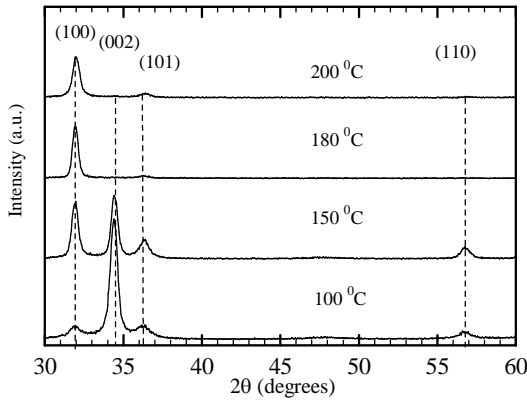


(ค) อุณหภูมิ 180°C



(ง) อุณหภูมิ 200°C

รูปที่ 3 (ก-ง) ภาพถ่าย SEM แสดงผลของอุณหภูมิต่อการเกิดผลึกของฟิล์ม ZnO:B



รูปที่ 4 XRD ของฟิล์ม ZnO:B ที่อุณหภูมิต่างๆ

### 3.2 ผลของปริมาณสารเจือ B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> ในการเคลือบฟิล์ม ZnO:B

#### 3.2.1 คุณสมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์ม ZnO:B

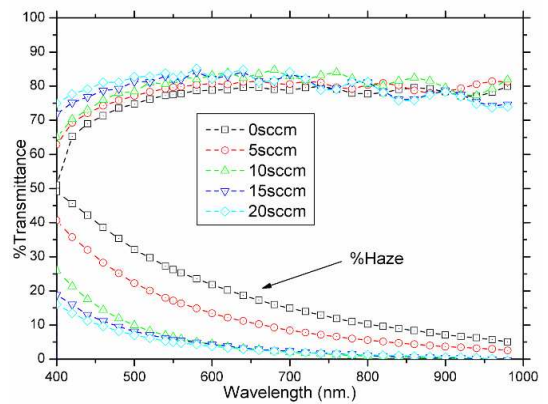
จากผลการทดลอง ค่าความต้านทานไฟฟ้าของฟิล์ม ZnO ที่ไม่เติมสารเจือ B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> มีค่าความต้านทานไฟฟ้าเท่ากับ  $32.4 \times 10^{-3}$  ohm.cm ซึ่งมีค่าสูงสุด เมื่อมีการเติมสารเจือ B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> ปริมาณมากขึ้น ฟิล์ม ZnO เจือด้วยโบรอน จะมีค่าความต้านทานไฟฟ้าลดลงและ การเติมปริมาณสารเจือ 20 sccm. จะมีค่าความต้านทานไฟฟ้า เท่ากับ  $1.46 \times 10^{-3}$  ohm.cm ซึ่งเป็นค่าต่ำสุด

ตารางที่ 2 ค่าความต้านทานไฟฟ้าที่ปริมาณสารเจือต่างกัน

B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (sccm.)	คว าม หนา (A)	Sheet resistance (ohm.sq)	Resistivity $\times 10^{-3}$ (ohm.cm)
0	21027.40	154.08	32.40
5	17988.67	32.18	5.47
10	17511.77	17.97	3.15
15	16091.23	13.19	2.12
20	13421.87	10.88	1.46

#### 3.2.2 คุณสมบัติทางแสงของฟิล์ม ZnO:B

จากผลการทดลองพบว่า เมื่อไม่มีการเติมสารเจือ B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> ค่าการส่องผ่านแสงของฟิล์มที่ความยาวคลื่น 550 nm. มีค่าต่ำสุดเท่ากับ 77.5% เมื่อมีการเติมสารเจือ B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> ที่ปริมาณต่างๆ ปรากฏว่าฟิล์ม ZnO เจือด้วยโบรอน มีผลทำให้ค่าการส่องผ่านแสงของฟิล์ม มีแนวโน้มเพิ่มขึ้น (รูปที่ 5) และฟิล์ม ZnO เจือด้วยโบรอน ที่มีปริมาณ 20 sccm. มีค่าการส่องผ่านแสงของฟิล์มที่สูงสุดเท่ากับ 82.4 %



รูปที่ 5 แสดงค่าการส่องผ่านแสงและความขุ่นมัวที่ B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> ปริมาณต่าง ๆ

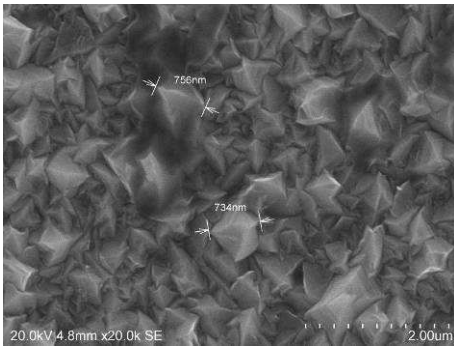
เมื่อไม่มีการเติมสารเจือ B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> ค่าความขุ่นมัวของฟิล์ม ที่ความยาวคลื่น 550 nm. มีค่าสูงสุดเท่ากับ 26.3% เมื่อมีการเติมสารเจือ B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> ที่ปริมาณต่างๆ ปรากฏว่าฟิล์ม ZnO เจือด้วยโบรอน มีผลทำให้ค่าความขุ่นมัวของฟิล์ม มีแนวโน้มลดลง และฟิล์ม ZnO เจือด้วยโบรอน ที่มีปริมาณ 20 sccm. มีค่าความขุ่นมัวของฟิล์มที่ต่ำสุดเท่ากับ 5.07 %

#### 3.2.3 โครงสร้างผลึกของฟิล์ม ZnO:B

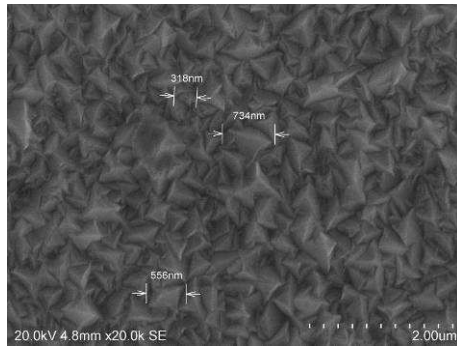
โครงสร้างผลึกจากภาพถ่ายของเครื่อง SEM ที่มีการเติมสารเจือ B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> ปริมาณ 10 sccm. และ 15 sccm. เกิดรูปทรงผลึกพีระมิด สมบูรณ์ชัดเจน และเมื่อพิจารณาขนาดของผลึกด้วยเครื่อง XRD ฟิล์ม

ZnO ที่มีการเติมสารเจือ  $B_2H_6$  ปริมาณ 10 sccm. มีความเข้ม spectrum ของระนาบ (100) มากกว่าฟิล์มที่

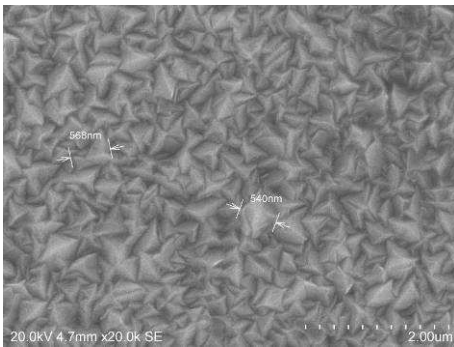
มีการเติมสารเจือ  $B_2H_6$  ปริมาณ 15 sccm.



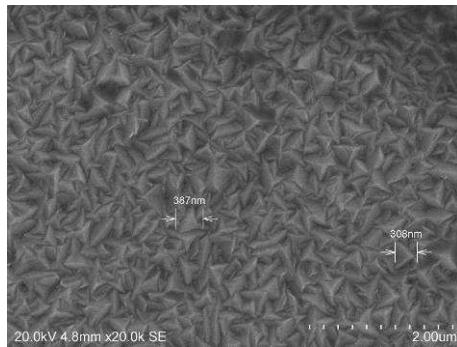
(ก) ไม่เติม  $B_2H_6$



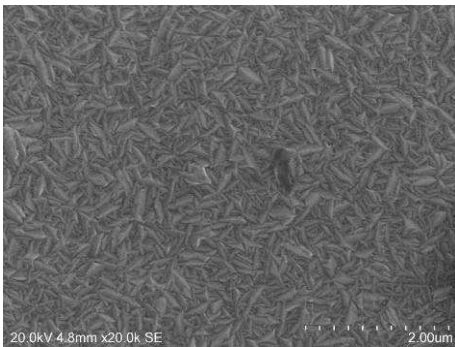
(ข)  $B_2H_6 = 5$  sccm.



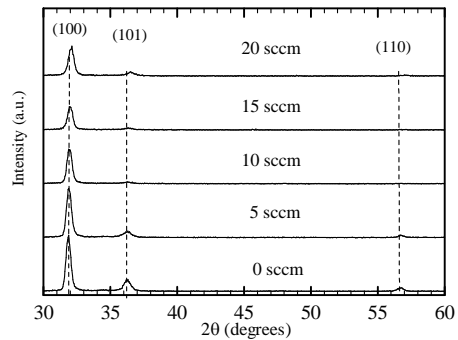
(ค)  $B_2H_6 = 10$  sccm.



(ง)  $B_2H_6 = 15$  sccm



(จ)  $B_2H_6 = 20$  sccm



รูปที่ 6 (ก-จ) ภาพถ่าย SEM แสดงผลของการเติมสารเจือ  $B_2H_6$

รูปที่ 7 XRD ของฟิล์ม ZnO: B ที่  $B_2H_6$  0-20 sccm.

#### 4. บทสรุป

จากการทดลองหาผลของอุณหภูมิ และ ปริมาณสารเจือที่ใช้ในการสร้างฟิล์ม ZnO:B ได้ เจื่อนใจในการสร้างที่เหมาะสม คืออุณหภูมิที่  $180^{\circ}C$

และปริมาณสารเจือ  $B_2H_6$  ที่ 10 sccm. ความต้านทาน ไฟฟ้าของฟิล์มนั้นมีค่าลดลงตามการเพิ่มของอุณหภูมิ และปริมาณการเติมสารเจือ ในส่วนคุณสมบัติทาง แสงของฟิล์ม ZnO นั้น เมื่อมีการเพิ่มอุณหภูมิ ค่าการ

ส่องผ่านแสงมีค่าลดลงแต่ค่าความขุ่นมัวมีค่าเพิ่มขึ้น ส่วนการเพิ่มปริมาณสารเจือทำให้ค่าการส่องผ่านแสงสูงขึ้น และค่าความขุ่นมัวของฟิล์มมีค่าลดลง ลักษณะผลึกมีรูปร่างพีระมิด การวิเคราะห์จากเครื่อง XRD พบว่า ความเข้มของ spectrum แสดงระนาบ (100) จากผลขั้นต้นสามารถนำกระจกเคลือบ ZnO:B ไปใช้ เป็นฐานรองสำหรับการสร้างเซลล์แสงอาทิตย์ได้

## 5. เอกสารอ้างอิง

- [1] Beyer, W., Hupkes, J. and Stiebig, H., Transparent Conducting Oxide Films for Thin Film Silicon Photovoltaic, Journal of Thin Solid Films, Vol. 516, Issue 2-4, pp. 147-154, 2007.
- [2] Chen, X.L., Geng, X.H., Xue, J.M., and Li, L.N., Two-Step Growth of ZnO Films with High Conductivity and High Roughness, Journal of Crystal growth, Vol. 299, Issue 1, pp. 77-81, 2007.
- [3] Chen, X.L., Geng, X.H., Xue, J.M., Zhang, D.K. et al., Temperature-Dependent Growth of Zinc Oxide Thin Films Grown by Metal Organic Chemical Deposition, Journal of Crystal growth, Vol. 306, Issue 1, pp.43-50 2006.
- [4] Wang, Y. G., Lau, S. P., Lee, H. W., Yu, S. F. and Tay, B. K., Journal of Applied Physics, Vol. 94, pp. 1597-1604, 2003.
- [5] Sejoon Lee, Hye Sung Lee, Doo Soo Kim and Deuk Young Kim, Journal of the Korean Physical Society, Vol. 45, No. 5, pp. 1304-1307, 2004.
- [6] Oliver Kluth, Bernd Rech, Heribert Wagner, 17<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Cell Energy Conference, Munich, Germany, 2001.
- [7] Anna Selvan, J.A., ZnO for Thin Film Solar Cells, Thesis, pp. 141-143, 1998.