

國立交通大學

材料科學與工程學系所

碩士論文

以水熱法在異質基板上成長氧化鋅之研究

Study of Hydrothermal Growth of ZnO on Heterogeneous Substrates

研究生：曾心如

指導教授：張立 教授

中華民國一〇二年八月

以水熱法在異質基板上成長氧化鋅之研究

Study of Hydrothermal Growth of ZnO on Heterogeneous Substrates

研究生：曾心如  
指導教授：張立

Student: Hsin-Ju Tseng  
Advisor: Li Chang

國立交通大學  
材料科學與工程學系  
碩士論文

A Thesis

Submitted to Department of Materials Science and Engineering

College of Engineering

National Chiao Tung University

in partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Master

In

Materials Science and Engineering

August 2013

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國一〇二年八月

# 以水熱法在異質基板上成長氧化鋅之研究

研究生：曾心如

指導教授：張立 教授

國立交通大學

材料科學與工程學系所

## 摘要

水熱法(hydrothermal method)是一簡易而有效在低溫製作氧化鋅(ZnO)的方法，特別是奈米晶柱或微米晶柱。本研究主要利用 X 光繞射與掃描式電子顯微鏡觀察並探討水熱法在不同的基板上成長出的 ZnO 特徵；所使用的水熱法，溶液以硝酸鋅六結晶水( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )當作鋅離子源，六亞甲基四胺(HMT,  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ )作為酸鹼緩衝劑；此外，在溶液加入檸檬酸鈉( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ )改質劑，改變 ZnO 形貌。選用的基板分為三種：(1) 鍍有 ZnO 晶種層之矽基板及圖案化矽基板、(2)鍍有鉑(Pt)晶層之矽基板、(3)氮化鎵(GaN)單晶基板。

水熱法 ZnO 晶柱成長製程中，溶液溫度為 85 °C，探討改變其他溶液參數對 ZnO 的影響，其中改變前驅物濃度（硝酸鋅和 HMT），則影響晶柱密度、方向性及成長速度等；檸檬酸鈉濃度則影響晶柱面的直徑大小；晶柱長度與水平方向聚合程度與製程時間有關。

觀察與分析不同基板上之 ZnO 晶柱成長，發現在 Si(100)基板上直接成長之 ZnO 無特定方向而密度較低，而於 Si 基板上鍍上一層 ZnO 薄膜做為晶種層，則所成長的 ZnO 晶柱具有  $c$  軸方向性；另使用溝槽形貌的圖案化 Si 基板，以 ZnO 晶層輔助水熱法成長，因溝槽的水平及垂直面而得到不同方向的 ZnO 柱分佈，在平台上具極性面 ZnO、在側壁則有非極性面 ZnO，而轉角處呈現半極性面 ZnO。

將室溫鍍膜的 20 nm 和 54 nm Pt 層退火成具 Pt(111)方向的晶面可成長柱狀 ZnO 結構，Pt 退火溫度對 ZnO 晶柱直徑與準直性有重大的影響，而在(111)面結晶性差的 Pt 層上，則促成 ZnO 形成片狀形貌。

GaN(0001)基板因晶格與 ZnO 匹配度高，晶柱在形貌上的準直性好且有磊晶關係，可成長出結晶性佳之 ZnO 磊晶連續膜，(0004) X 光搖擺曲線(X-ray rocking curve)之半高寬約 345 arcsec；此外，在 GaN 基板的 N 面及 Ga 面上成長之 ZnO，晶柱密度因表面粗糙度等因素的不同而有所差異。

# Study of Hydrothermal Growth of ZnO on Heterogeneous Substrates

Student: Hsin-Ju Tseng

Advisor: Prof. Li Chang

Department of Materials Science and Engineering

National Chiao Tung University

## ABSTRACT

Hydrothermal method is a simple and effective way for low temperature synthesis of ZnO with nano- or micro-scale rod morphologies. This thesis studies the characteristics of ZnO rods grown on different substrates based on x-ray diffraction (XRD) analysis and scanning electron microscope (SEM) observations. The ZnO rods were grown by using hexahydrate zinc nitrate as the ionic-zinc source, hexamethylenetetramine (HMT,  $C_6H_{12}N_4$ ) as pH buffer and sodium citrate ( $Na_3C_6H_5O_7$ ) as capping agent. The substrates used are of three types: (1) ZnO seeded Si(100) wafer and patterned Si(100) substrate, (2) annealed platinum (Pt) layer on Si(100) wafer, (3) *c*-plane gallium nitride (GaN) wafer.

Hydrothermal growth parameters that affected ZnO morphologies were varied while maintaining the growth temperature at 85 °C. Precursor concentration (hexahydrate zinc nitrate and HMT) has an influence on rod density, alignment and growth rate. Adding sodium citrate in the solution causes changes in rod-diameter. It is also observed that the length and lateral-coalescence size of ZnO rods increase with growth time.

The relations between substrate materials and rod growth morphology

were also investigated. ZnO rods grown directly on the Si(100) substrate do not align in any specific directions, but hydrothermal growth after depositing a ZnO thin film on the substrate results in *c*-axis alignment of ZnO rods. ZnO seeded Si (100) substrates patterned with stripe shape are also applied for the hydrothermal growth of ZnO rods. The ZnO rods grown on the patterned substrate are commonly distributed perpendicular to the substrate surface, resulting in the formation of polar plane oriented ZnO on the mesa, non-polar plane oriented ZnO on the sidewalls, and semi-polar planes around the corners. After annealing of Pt sputtered on Si (100) substrate at room temperature, vertically aligned ZnO rods along *c*-axis can be grown on the Pt/Si substrate with Pt (111) preferred orientation. For growth on *c*-plane GaN, directly grown ZnO rods exhibit good alignment with each other and are in epitaxy with GaN due to the small lattice mismatch. Further growth of ZnO on GaN can form a continuous film after coalescence of the rods. Also, comparison of different ZnO growth on N-face and Ga-face GaN substrates has been made.

# 目錄

目錄 .....	V
圖目錄 .....	IX
表目錄 .....	XIV
第一章 緒論 .....	1
第二章 文獻回顧 .....	3
2-1 氧化鋅基本性質與應用 .....	3
2-2 奈米結構成長機制 .....	6
2-2-1 氣相-液相-固相(VLS)機制 .....	6
2-2-2 氣相-固相(VS)機制 .....	7
2-2-3 溶液-液相-固相(SLS)機制 .....	9
2-3 氧化鋅奈米結構製程 .....	10
2-3-1 化學氣相傳輸(chemical vapor transport).....	10
2-3-2 濺鍍(sputtering).....	10
2-3-3 金屬有機化學氣相沉積(metal organic chemical vapor deposition, MOCVD).....	11
2-3-4 脈衝雷射沉積(Pulsed laser deposition, PLD).....	12
2-3-5 水熱法(hydrothermal method).....	14
2-3-5-1 改質劑(capping agent)控制結晶形貌 .....	18
2-3-5-2 以氧化鋅晶種層輔助成長 .....	19

2-3-5-3 氧化鋅磊晶成長 (epitaxial growth).....	20
第三章 實驗流程與設備 .....	22
3-1 基板準備 .....	22
3-1-1 矽基板圖案製備 .....	22
3-1-1-1 黃光製程 .....	23
3-1-1-2 反應性離子蝕刻機(Reactive Ion Etching, RIE) .....	23
3-1-2 氮化鎵基板製備 .....	24
3-2 晶種層鍍製 .....	24
3-2-1 氧化鋅晶種層 .....	25
3-2-2 鉑晶層 .....	25
3-3 氧化鋅晶柱成長 .....	25
3-4 材料分析設備及技術 .....	26
3-4-1 掃描式電子顯微鏡(SEM) .....	27
3-4-2 原子力顯微鏡(AFM).....	27
3-4-3 X 光繞射分析儀(XRD) .....	28
3-4-4 聚焦離子束顯微系統製程(FIB) .....	30
3-4-5 穿透式電子顯微鏡(TEM).....	31
第四章 實驗結果與討論 .....	32
4-1. 在矽基板上成長氧化鋅柱 .....	32



4-1-1.	實驗流程與主要參數 .....	32
4-1-2.	氧化鋅晶種層鍍膜 .....	34
4-1-3.	前驅物濃度對氧化鋅成長影響 .....	35
4-1-4.	檸檬酸鈉改質劑對於氧化鋅形貌影響 .....	37
4-1-4-1.	檸檬酸鈉濃度影響 .....	37
4-1-4-2.	前驅物與檸檬酸鈉相對濃度影響 .....	39
4-1-5.	圖案化基板成長氧化鋅 .....	42
4-1-5-1.	前驅物與檸檬酸鈉濃度影響 .....	43
4-1-5-2.	兩段式製程成長 .....	48
4-2.	使用鉑(Pt)晶種層成長氧化鋅柱 .....	52
4-2-1.	金屬薄膜輔助成長氧化鋅 .....	53
4-2-2.	實驗流程與主要參數 .....	54
4-2-3.	鉑薄膜退火性質 .....	55
4-2-4.	鉑退火溫度對氧化鋅成長影響 .....	58
4-3.	在氮化鎵基板成長氧化鋅晶柱 .....	63
4-3-1.	氮化鎵作為磊晶基板 .....	63
4-3-2.	實驗流程與主要參數 .....	64
4-3-3.	前驅物濃度對鎵面及氮面氮化鎵基板上成長氧化鋅晶柱 影響 .....	65

4-3-4. 在氮面成長氧化鋅連續膜 .....	71
4-3-5. 氮化鎵基板與氧化鋅晶柱的磊晶關聯 .....	73
4-4. 各基板上成長氧化鋅之比較 .....	77
第五章 結論 .....	82
參考資料 .....	85



## 圖目錄

圖 2- 1. 氧化鋅的 wurtzite 結構 .....	4
圖 2- 2. VLS 機制成長矽鬚晶示意圖。(a) 成長前基板上的催化液滴，(b) 成長中的矽鬚晶與頂部液滴。 .....	7
圖 2- 3. VS 機制成長 MgO 奈米柱過程。 .....	8
圖 2- 4. 以 VS 機制成長氧化鋅奈米結構的爐管裝置。 .....	8
圖 2- 5. SLS 成長奈米結構的機制，M、E 分別代表三族、五族元素。 .	9
圖 2- 6. MOCVD 以 400 - 500 °C 製程溫度成長氧化鋅奈米柱之 SEM 影像。 .....	12
圖 2- 7. PLD 系統構造。 .....	13
圖 2- 8. PLD 成長之氧化鋅維米柱結構 SEM 影像(傾角 45°)。 .....	13
圖 2- 9. HMT 分子結構。 .....	15
圖 2- 10. 溶液過飽和程度與成長模式關聯。 .....	16
圖 2- 11. 25 °C 溶液(a) ZnO(s)-H <sub>2</sub> O 和(b) Zn(OH) <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O 相穩定圖。 ....	17
圖 2- 12. 不同 pH 值造成的氧化鋅結晶形貌。 .....	18
圖 2- 13. 晶種層上成核的兩種模式: (a) 晶界成核 (b) 表面成核。 .....	20
圖 2- 14. ZnO(0001)和 Au(111)的晶格關係。 .....	21
圖 3- 1. 圖案化基板製作流程。 .....	23
圖 3- 2. 硝酸鋅及 HMT 溶液在各酸鹼值下的離子分佈。 .....	26

圖 4-1. 矽基板上成長氧化鋅柱的實驗流程。 .....	33
圖 4-2. (a)最上層為 RF 20 W 鍍 1 小時之氧化鋅層，(b)氧化鋅濺鍍層可見 c 軸向晶柱。 .....	35
圖 4-3. (a) 20k 倍、(b) 80k 倍以 0.05 M (H1)成長氧化鋅形貌。(c) 20k 倍、(d) 90k 倍、(e) 20k 倍橫截面以 0.075 M (H2)成長氧化鋅形貌。 36	
圖 4-4. 在晶種層 S2 以 0.075 M 前驅物(a) 40k 倍、(b) 20k 倍橫截面無檸檬酸鈉(H2)、(c)(d) 0.0001 M 檸檬酸鈉(H6)、(e)(f) 0.0002M 檸檬酸鈉(H4)的氧化鋅成長。 .....	38
圖 4-5. 使用無晶種層矽(100)基板，在 0.0002 M 檸檬酸鈉及前驅物濃度 (a)(b) 0.025 M (H3)、(c)(d) 0.05 M、(e)(f) 0.075 M 的氧化鋅晶柱沉積。 .....	40
圖 4-6. 使用 S1 晶種層，在 0.0002 M 檸檬酸鈉及前驅物濃度(a)(b) 0.025 M (H3)、(c)(d) 0.05 M、(e)(f) 0.075 M 的氧化鋅成長。 .....	41
圖 4-7. 使用 S1 晶種層，在 0.0002 M 檸檬酸鈉及不同前驅物濃度情況的氧化鋅成長 XRD $\theta$ -2 $\theta$ 結果。 .....	42
圖 4-8. 圖案化基板(a) P1、(b) P2、(c) P3、(d) P4。 .....	43
圖 4-9. 以圖案化基板 P1 成長 H2 製程之氧化鋅。 .....	44
圖 4-10. 以圖案化基板 P2 成長 H2 製程之氧化鋅。 .....	45
圖 4-11. 使用 S1 晶種的圖案化基板 P3，加入 0.0002 M 檸檬酸鈉，在前	

驅物濃度(a)(b) 0.025 M (H3)、(c)(d) 0.05 M (H4)、(e)(f) 0.075 M (H5)的氧化鋅成長。	46
<b>圖 4-12.</b> 使用 S1 晶種的圖案化基板 P4，加入 0.0002 M 檸檬酸鈉，在前驅物濃度(a)(b) 0.025 M (H3)、(c)(d) 0.05 M (H4)、(e)(f) 0.075 M (H5)的氧化鋅成長。	47
<b>圖 4-13.</b> 以 P2 圖案化基板做兩段式成長(a)(b)為第一段 H1 製程 2 小時形貌，接著以兩種第二段製程參數(c)(d) H6、(e)(f) H4 成長三小時。	48
<b>圖 4-14.</b> 第一段(H1)及第二段製程(H6)的氧化鋅 XRD $\theta$ -2 $\theta$ 結果。	49
<b>圖 4-15.</b> 使用 Crystal maker 計算出的氧化鋅粉末繞射圖形。	50
<b>圖 4-16.</b> 兩段式製程的氧化鋅形貌，(a)具檸檬酸鈉的第一段製程 H6 兩小時，(b)第二段製程 H2 成長 1 小時後的試片結果，(c)為(b)橫截面。	51
<b>圖 4-17.</b> 鉑(111)面與氧化鋅(0002)面晶格重疊示意圖。	52
<b>圖 4-18.</b> 氧化鋅在鍍金的矽基板上成長機制。	53
<b>圖 4-19.</b> 鉑層輔助成長氧化鋅流程。	54
<b>圖 4-20.</b> 20 nm(L1)鉑層在退火前後的 XRD $\theta$ -2 $\theta$ 量測結果。	56
<b>圖 4-21.</b> 20 nm (L1)鉑層在(a) 200 °C、(b) 500 °C、(c)為(b)截面、(d) 80056	
<b>圖 4-22.</b> 54 nm (L2)鉑層在退火前後的 XRD $\theta$ -2 $\theta$ 量測結果。	57
<b>圖 4-23.</b> 54 nm (L2)鉑層在退火(a) 500 °C、(b) 800 °C 後的 SEM 影像。	57

圖 4-24. 退火前後的 L1 鉑層在水溶液成長氧化鋅 XRD $\theta$ -2 $\theta$ 量測結果。	58
圖 4-25. L1 鉑層在(a)(b)未退火基板在 P1 水溶液製程,(c)(d) 500 °C 退火、 (e)(f) 800 °C 退火基板在 P2 製程成長氧化鋅的形貌。	59
圖 4-26. L1 退火 500 °C 鉑層成長氧化鋅晶柱，量測底部鉑層裂開處的 EDS 訊號。(a)SEM 影像、(b)鉑訊號、(c)鋅訊號、(d)氧訊號。	60
圖 4-27. 退火前後的 L1 鉑層在水溶液成長氧化鋅的拉曼量測。	60
圖 4-28. L2 基板在(a) 500 °C 退火、(b)(c) 800 °C 退火基板在 P2 製程成 長氧化鋅的形貌。	61
圖 4-29. L2 基板在 500、800 °C 退火基板在 P2 製程氧化鋅的 XRD $\theta$ -2 $\theta$ 圖。	62
圖 4-30. 氮化鎵基板成長氧化鋅柱流程。	65
圖 4-31 氮面在(a)(b)0.05 M(E1)製程、(c)(d)(e)(f)0.075 M(E2)製程成長氧 化鋅形貌。	67
圖 4-32. SEM 影像顯示成長在 Ga 面 GaN 之 ZnO 形貌，溶液條件(a) 0.05 M (E1)、(b) 0.075 M (E2)氧化鋅，(c)為(b)之 5k 倍影像、(d)為(b) 橫截面。	68
圖 4-33. (a)鎵面在 E1、E2 製程成長氧化鋅的 XRD $\theta$ -2 $\theta$ 量測結果，(b) (0004)繞射峰	69
圖 4-34. 氧化鋅(a)鋅面被 0.5% HCl 蝕刻(b)氧面被 1% HCl 蝕刻形貌。	70

圖 4-35. (a)鎵面成長的氧化鋅及(b)其蝕刻後形貌。(c)則為氮面的氧化鋅及(d)其蝕刻後形貌，(e)為(d)影像標上六角錐邊方向的輔助線。	71
圖 4-36. 氮面基板成長 E3 製程氧化鋅 SEM 影像。	72
圖 4-37. 氮面上 E2 製程的 XRD(a) $\Phi$ -scan、(b) $\theta$ -2 $\theta$ ，以及 E3 製程的(c) $\Phi$ -scan、(d) $\theta$ -2 $\theta$ 量測結果。	73
圖 4-38. 氮面上 E3 製程以 $a$ 軸為入射方向的 ZnO(0004)面的 XRD rocking curve。	74
圖 4-39. 在藍寶石基板基板上以 MBE 成長磊晶氧化鋅 X 光 rocking curve 呈現兩種半高寬。	75
圖 4-40. 氮面 E2 製程的氧化鋅 (a) BF-TEM 影像、(b)氧化鋅 HRTEM、(c)氮化鎵與氧化鋅界面 HRTEM、(d)氮化鎵與氧化鋅界面 SAD 圖。	76
圖 4-41. 以 0.075M 前驅物在(a)與(b)氧化鋅晶種矽基板、(c)與(d)鉑晶層矽基板、(e)與(f)氮化鎵基板上成長氧化鋅之 SEM 影像。	78
圖 4-42. 在不同基板上成長氧化鋅 XRD $\theta$ -2 $\theta$ 量測。	79
圖 4-43. (a)在圖案化 200 °C 退火鉑晶層/矽基板和(b)在圖案化氧化鋅晶種層/矽基板上成長氧化鋅的 SEM 影像。	80
圖 4-44. SEM 影像顯示中央矽基板不具氧化鋅晶種層而使其區域不易成長水熱法氧化鋅。	81

# 表目錄

表 2- 1. ZnO 基本性質 .....	3
表 3- 1. 氧化鋅、矽、鉑、氮化鎵的 2 $\theta$ 訊號位置。 .....	29
表 4- 1. 氧化鋅晶種層濺鍍參數 .....	33
表 4- 2. 水熱法成長參數 .....	34
表 4- 3. 圖案化基板規格 .....	43
表 4- 4. 在兩段式成長後晶面優選係數(TC) .....	50
表 4- 5. 鉑鍍膜參數及厚度 .....	55
表 4- 6. 鉑層退火參數 .....	55
表 4- 7. 鉑晶層水熱法製程參數 .....	55
表 4- 8. 氮化鎵基板使用水熱法參數 .....	65
表 4- 9. 在氮面與鎵面成長氧化鋅，其前驅物濃度與晶柱密度關係。 ..	70
表 4- 10. 各基板成長氧化鋅晶柱形貌與成長速率比較 .....	79



# 第一章 緒論

## 1-1 前言

奈米維度的材料性質由於表面積、微結構及電子結構等性質與塊材的差異，導致表面效應(surface effect)、量子侷限效應(quantum confinement effect)、穿隧效應(tunneling effect)等現象出現，對於光、電、磁、熱、催化及機械性質造成改變而具應用優勢。另一方面，產業界半導體與光電元件的系統化製程也趨向使用奈米尺寸的材料結構，更顯其在產品的輕薄短小、節省能源、低價與高能量密度的貢獻。

氧化鋅結構為六方堆積的纖鋅礦(wurtzite)，無對稱中心而因此具自發極性及壓電特性，其寬能隙(3.37 eV)、高激子束縛能(60 meV)以及電光方面的優勢使氧化鋅材料應用範圍廣泛，尤以發光二極體(LED)、雷射二極體(LD)的發光層為重。現有許多氧化鋅奈米結構合成方法，主要包含化學氣相傳輸(chemical vapor transport)、濺鍍(sputtering)、金屬有機化學氣相沉積(MOCVD)、脈衝雷射沉積(PLD)及水熱法(hydrothermal method)。

## 1-2 研究動機

氧化鋅奈米結構製程方法中，化學氣相傳輸(chemical vapor transport)、濺鍍、金屬有機化學氣相沉積、脈衝雷射沉積需要在真空設備中進行及加溫，在基板的尺寸及耐熱性皆有限制。本研究的製程方法使用水熱法，具有低成本、低溫(可小於 100 °C)、低危險性、可大面積成長、能在軟性基板上成長的優點，可製作多樣化成長形貌。實驗藉由調整基板及製程的參數改變氧化鋅晶柱形貌，探討各參數對於成長模式的影響。其中鉑和氮化鎵兩種異質基板的使用，可探討不需晶種層的水熱法氧化鋅柱成長，並帶出異質基板的表面能、晶格差異、表面極性的影響，以期將氧化鋅成長成連續膜形貌，並對成長機制有進一步的了解。

## 第二章 文獻回顧

### 2-1 氧化鋅基本性質與應用

氧化鋅材料在室溫下具寬能隙(3.37 eV)、高電子飽和速率( $3.2 \times 10^7$  cm/s)、高崩潰電壓和高激子束縛能(60 meV)等特性，在光電元件如 LED、LD、感測器、高密度儲存媒體固態照明及生醫方面的應用有非常大的潛力，其基本性質如表 2-1 所列 [1]。

表 2-1. ZnO 基本性質 [1]

Properties	ZnO
<b>Lattice parameters at 300K</b>	
- $a_0$ (nm)	0.32495
- $c_0$ (nm)	0.52069
- $c_0/a_0$	1.602
<b>Density (g/cm<sup>3</sup>)</b>	5.606
<b>Stable phase at 300K</b>	Wurtzite
<b>Melting point (°C)</b>	1975
<b>Thermal conductivity (W/cm-K)</b>	0.6-1
<b>Linear expansion coefficient (/K)</b>	$a_0$ : $6.5 \times 10^{-6}$ $c_0$ : $3.0 \times 10^{-6}$
<b>Static dielectric constant</b>	8.656
<b>Refractive index</b>	2.008
<b>Band gap at RT (eV)</b>	3.370
<b>Band gap at 4K(eV)</b>	3.437
<b>Exciton binding energy (meV)</b>	60
<b>Electron effective mass (<math>m_0</math>)</b>	0.24
<b>Electron hall mobility at 300K (cm<sup>2</sup>/Vs)</b>	~200
<b>Hole Hall mobility at 300K (cm<sup>2</sup>/Vs)</b>	35

常溫常壓下的氧化鋅晶體是六方堆積的纖鋅礦(wurtzite)結構如圖 2-1 所示，屬於  $P6_3mc$  空間群，晶格常數  $a = 3.249 \text{ \AA}$ 、 $c = 5.207 \text{ \AA}$ 。結構是以鋅離子與氧離子個別組成的六方次晶格(sublattice)沿三軸對稱的  $c$  軸交錯疊合而成。氧離子與鋅離子彼此以四面體配位(tetrahedral coordination)的形式鍵結，使氧化鋅結構沒有反轉對稱 (inversion symmetry)，此特性造成氧化鋅的壓電性質，並使  $c$  軸兩端的終止面為全氧離子或全鋅離子組成的極性面。當沿著  $c$  方向的鍵結是從鋅離子到氧離子則為 O 極性，反之則為 Zn 極性，氧化鋅材料的自發極性及壓電性質即來自此種極性面，而極性面在晶體成長、缺陷形成、塑性及蝕刻方面也有很大影響。除極性面之外，氧化鋅也有鋅離子與氧離子比例相同的非極性面如  $(2\bar{1}\bar{1}0)$  和  $(01\bar{1}0)$ 。

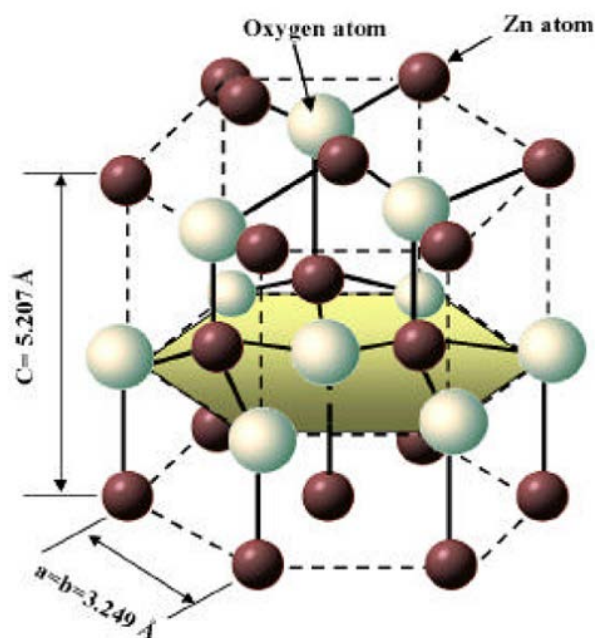


圖 2-1. 氧化鋅的 wurtzite 結構。

氧化鋅成長時，在熱力學平衡的情況下，高表面能的  $c$  面比例應該較小，而低表面能的  $a$  面、 $m$  面的面積比例應該較大，因此造成各面的成長速率不一。而藉由調控氧化鋅各晶面成長速度的差異性，可以使氧化鋅晶體有多樣的形貌。由靜電學角度來看，極性面必須有自發性極化以及偶極距以增加本身的安定性，否則較不穩定，通常結構會傾向於降低總體能量，即減少極性面在總體所佔的比例，以形成能量較為穩定的形貌。目前已發現的形貌包含奈米線(nanowire)、奈米柱(nanorod)、奈米管(nanotube)、奈米殼(hollow nano-sphere)、奈米帶(nanobelt)、奈米環(nanoring)、星狀及花狀奈米結構(star and flower shaped nanostructures)等 [2]。



## 2-2 奈米結構成長機制

### 2-2-1 氣相-液相-固相(VLS)機制

氣相-液相-固相(VLS)機制利用金屬奈米粒子當作一維奈米結構的成核點，是一種藉催化輔助的成長方式。作為催化的金屬要能在製程溫度下與反應物互溶形成合金液滴，並且與生成物的固態溶解度低，另外也需考慮固-液-氣相界面能和熱力學的分配係數(distribution coefficient)。在成長過程中，首先氣相反應物溶進金屬催化物粒子形成液滴狀合金，當反應物在合金液滴中過飽和之後就會開始析出成長奈米線，液滴在奈米線端點持續催化反應，而長出的奈米線徑也受液滴大小的限制。直到反應物耗盡或是溫度低於反應物與金屬催化劑的共晶(eutectic)溫度就會停止成長。此種成長偏好沿著液相(液滴)-固相(生成物)界面能量最低的方向進行，因而成長為奈米線或鬚晶等一維結構。

VLS 機制首次用於一維奈米結構成長，出現在 1964 年由 Wagner 和 Ellis 成長矽(Si)鬚晶的研究。如圖 2-2 所示，他們用氫氣( $H_2$ )與四氯化矽( $SiCl_4$ )的氧化還原反應，並以金(Au)、鉑(Pt)、銀(Ag)、鈀(Pd)、銅(Cu)、鎳(Ni)等金屬作為催化層，合成直徑微米尺寸的矽鬚晶 [3]。之後許多材料的 VLS 機制成長亦被開發，如氧化鋅( $ZnO$ ) [4]、二氧化矽( $SiO_2$ ) [5,6]、三氧化二鎵( $Ga_2O_3$ ) [7]。

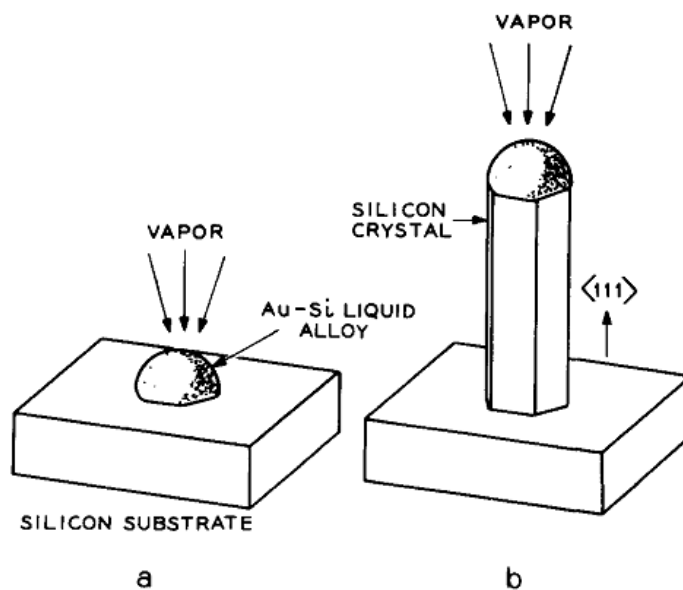


圖 2-2. VLS 機制成長矽鬚晶示意圖。(a)成長前基板上的催化液滴，  
(b)成長中的矽鬚晶與頂部液滴。〔3〕

### 2-2-2 氣相-固相(VS)機制

在 VS 機制之下，錠狀或粉末狀材料源被升溫揮發，經由載氣傳輸至相對低溫的基板上面凝結反應為生成物，最初在基板上凝結的生成物作為晶種層促使後續奈米結構的成長。 Peidong Yang 和 Charles M. Lieber 在 1997 年使用 VS 機制成長鎂(Mg)奈米線，如圖 2-3，實驗中將氧化鎂(MgO)粉末加熱至 1200°C 揮發成 Mg 蒸氣，並以氬氣(Ar)作為載氣傳送至已做過蝕刻具成核點(nucleation site)的 MgO(001)基板成長〔8〕。其後 Zhong Lin Wang 的實驗室使用 VS 機制，如圖 2-4。在水平爐管中調整製程溫度、壓力、氣體氛圍成長各式氧化鋅型貌如奈米環、奈米帶、奈米線等〔9〕。與

VLS 機制相比，VS 機制是以氣態分子凝結成為固態生成物，為一種自我催化(self-catalyzed)反應 [ 10 ]，不需要額外的金屬催化物。

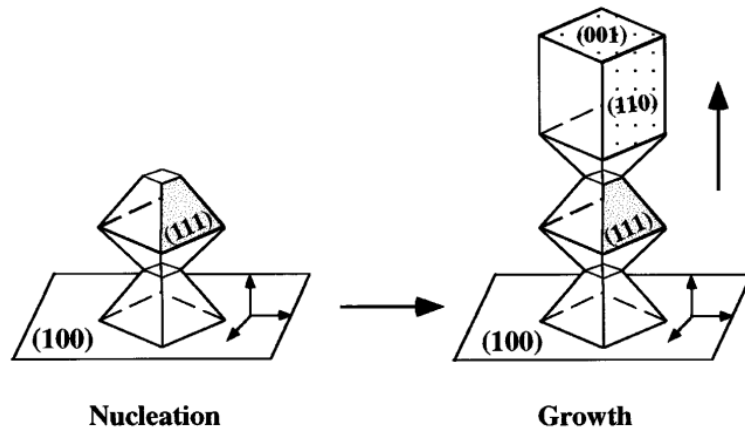


圖 2-3. VS 機制成長 MgO 奈米柱過程。[ 8 ]

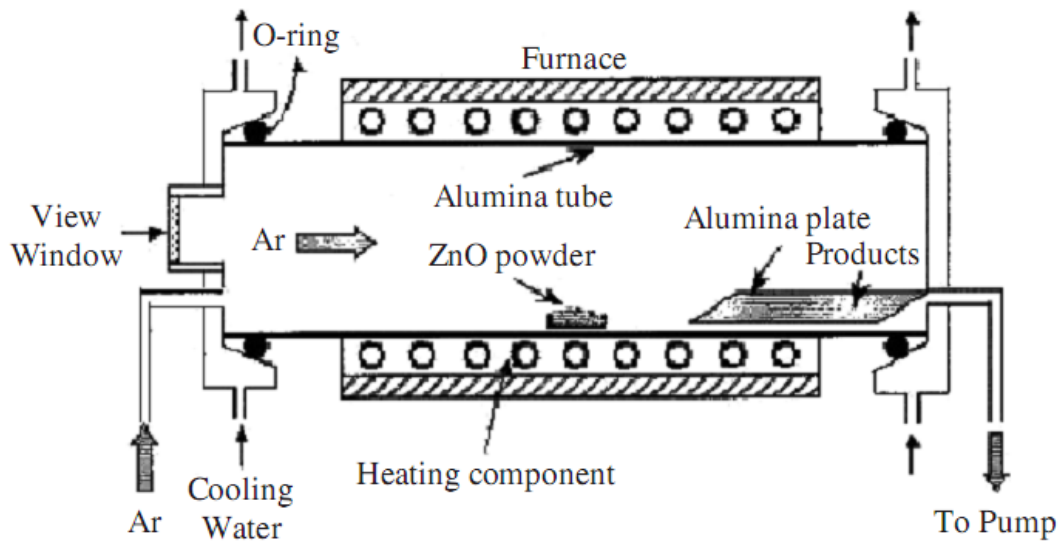


圖 2-4. 以 VS 機制成長氧化鋅奈米結構的爐管裝置。[ 9 ]



### 2-2-3 溶液-液相-固相(SLS)機制

SLS 機制與 VLS 機制同為一維成長模式，而生成奈米線的頂部有液滴存在；但反應在溶液中進行，且所需溫度相對較低。Buhro 等人在 1995 年使用 SLS 機制在相對低溫( $< 203\text{ }^{\circ}\text{C}$ )合成磷化銦(InP)、砷化銦(InAs)與砷化鎵(GaAs)多晶纖維或接近單晶的鬚晶 [ 11 ]。如圖 2-5 以 InP 奈米線的成長為例，三族和五族元素溶入 In 液滴中，並在液相-固相界面端析出三五族化合物。SLS 機制降低合成金屬氧化物奈米結構的溫度，為一種成本低且可應用在可撓曲基板上的成長模式。

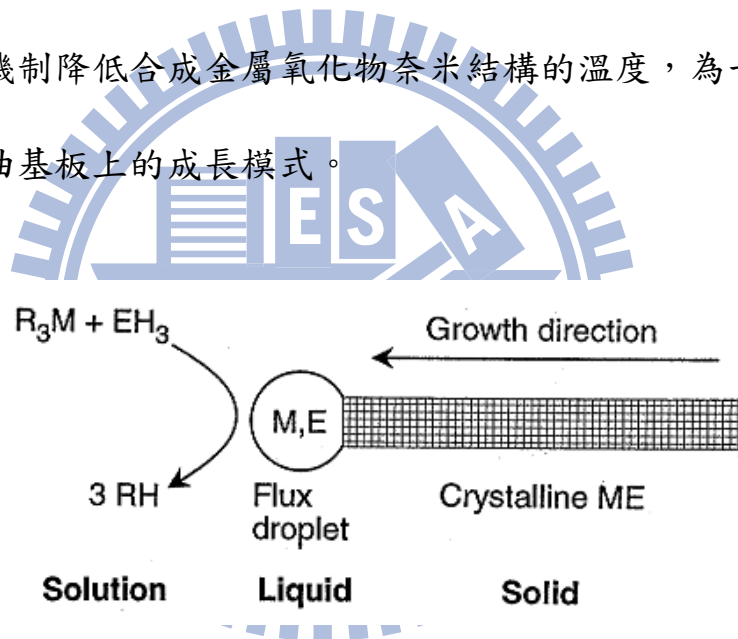


圖 2-5. SLS 成長奈米結構的機制，M、E 分別代表三族、五族元素。[ 11 ]

## 2-3 氧化鋅奈米結構製程

氧化鋅有許多製程方法可用來成長奈米結構，常見的製程有化學氣相傳輸(chemical vapor transport)、濺鍍(sputtering)、金屬有機化學氣相沉積(MOCVD)、脈衝雷射沉積(PLD)、水熱法(hydrothermal method)。

### 2-3-1 化學氣相傳輸(chemical vapor transport)

化學氣相傳輸(chemical vapor transport)製程通常在爐管中進行，先將粉末狀或錠狀反應前驅物加熱揮發，再由載氣傳送至較低溫處的基板沉積。主要製程參數包含製程溫度、壓力、氣氛、基板種類。氧化鋅前驅物常為鋅粉或是氧化鋅粉，當使用氧化鋅粉時則會加入碳粉做為還原劑將氧化鋅還原成鋅蒸氣。製程以 VLS 或 VS 機制成長氧化鋅奈米結構，在不同的溫度區間產生不同形貌如奈米針、奈米帶及奈米線 [12]。

### 2-3-2 濺鍍(sputtering)

濺鍍方法是氧化鋅常用的製程之一，在高真空腔體進行，具有過程簡單和低製程溫度的優點。方法可分為兩種，其一為使用高純度氧化鋅靶材以射頻濺鍍(RF sputtering)鍍膜，使用氬氣(Ar)當電漿氣體，並通入不同比例的氧氣(O<sub>2</sub>)作為反應氣體；另一種方法則是用金屬鋅靶材以直流(DC)濺鍍系統在 Ar 和 O<sub>2</sub>電漿環境下沉積氧化鋅。在鍍膜之前，靶材會經過數分

鐘的預鍍(pre-sputter)程序，目的是使電漿清除靶材表面的汙染並讓電漿穩定。氧化鋅濺鍍的基板包含藍寶石基板(sapphire) [ 13 ]、鑽石(111)面 [ 14 ]、矽(Si)基板 [ 15,16 ] 與玻璃 [ 17,18 ] 等，製程溫度範圍從室溫至 400 °C，濺鍍的氧化鋅膜具(0002)晶面。提高製程溫度有助於增進膜層品質 [ 13 ]，退火除可以釋放應力外亦可提升晶體結構性和光學性質 [ 19 ]。

### 2-3-3 金屬有機化學氣相沉積(metal organic chemical vapor deposition, MOCVD)

化學氣相沉積(CVD)是在真空腔體中通入氣態前驅物與反應氣體，升溫產生化學反應沉積於基板上；金屬有機化學氣相沉積(MOCVD)則是使用烷基金屬化合物作為前驅物的 CVD 製程。調整製程參數可以改變氧化鋅成長模式，在較低溫或高二六族比(II/VI ratio)的條件下可促使奈米結構趨向三維成長，因而產生奈米柱形貌 [ 20 ]。MOCVD 製程的優勢在於可大面積鍍膜、可成長高品質膜層，並能在無催化層的情況下成長氧化鋅奈米針 [ 21 ] 及奈米柱 [ 20,22 ] (圖 2-6)。

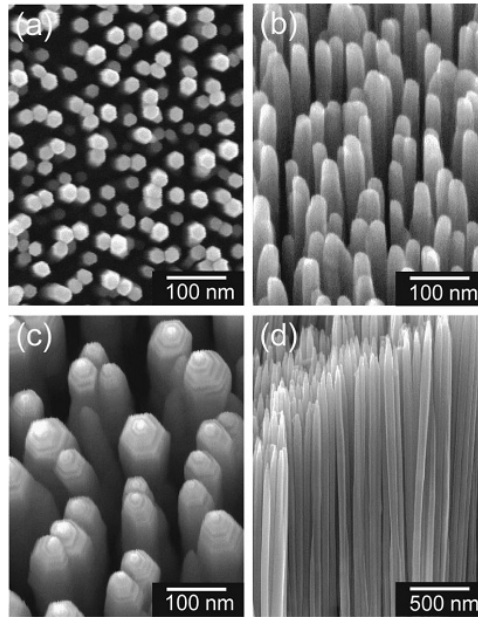


圖 2-6. MOCVD 以 400 - 500 °C 製程溫度成長氧化鋅奈米柱之 SEM 影像。〔22〕

#### 2-3-4 脈衝雷射沉積(Pulsed laser deposition, PLD)

脈衝雷射沉積(PLD)製程用高能量脈衝雷射轟擊靶材使表面汽化，產生與靶材化學劑量比(stoichiometry)相同的羽焰(plume)，其行進方向垂直靶材，至位置與靶材相對的基板上沉積。氧化鋅來源通常是高純度氧化鋅粉末，主要影響參數有基板溫度、氧壓及雷射強度，機台構造如圖 2-7 所示。PLD 製程能在低溫環境下產生高能量的材料源粒子，因此可於 200 至 800 °C 的溫度區間沉積高品質薄膜，步驟簡單，且能在較低真空環境運作( $10^{-5}$  至  $10^{-1}$  torr)。PLD 製程除成長高品質膜之外，亦可成長形貌為六角奈米柱〔23〕及微米柱〔24〕的氧化鋅結構(圖 2-8)。

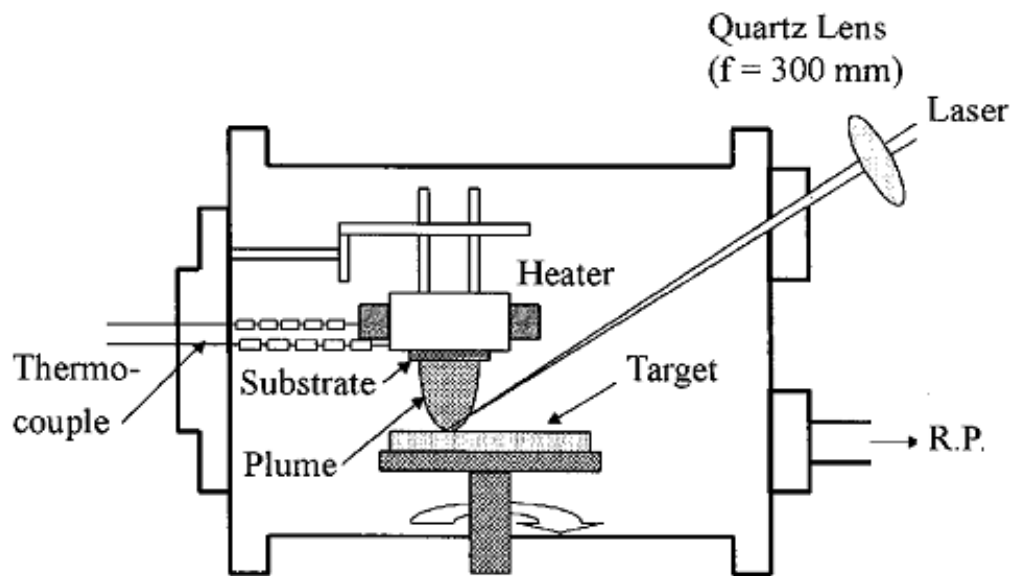


圖 2-7. PLD 系統構造。〔25〕

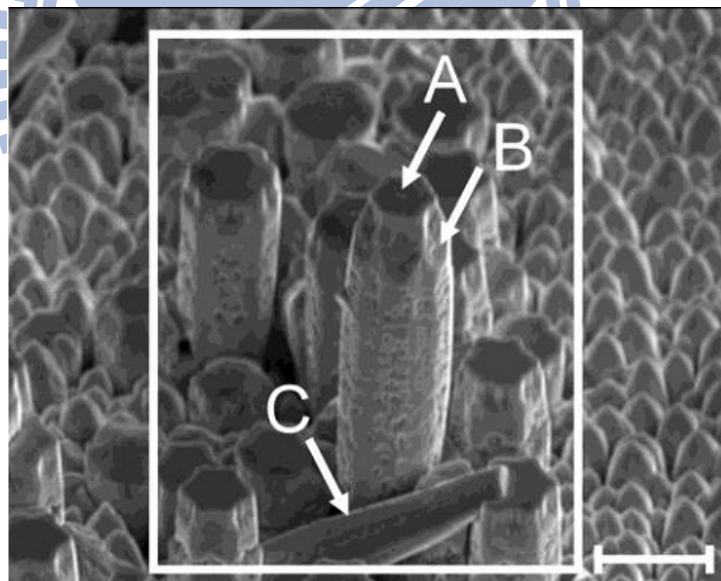
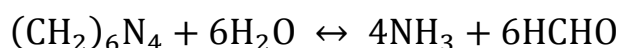


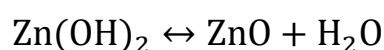
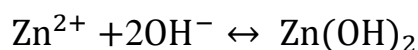
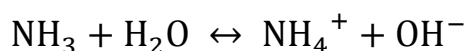
圖 2-8. PLD 成長之氧化鋅維米柱結構 SEM 影像(傾角  $45^\circ$ )。〔24〕

### 2-3-5 水熱法(hydrothermal method)

水熱法(hydrothermal method)，又被稱作化學浴沉積法或化學溶液法(chemical bath deposition, CBD)、濕式化學製程(wet chemical route)，製程具有低成本、低溫(可小於 100 °C)、低危險性、可大面積成長、能在軟性基板上成長、無需金屬催化層的優點，水熱法的成長以溶液中的錯離子作為基礎，並且可以藉由調整溶液的酸鹼值、溫度、前驅物種類與過飽和度等條件產生不同成長形貌。此種液相製程在 1960 年由 Laudise 和 Ballman 發表運用在氧化鋅粉末結晶的合成 [26]，而後 Li 等人進一步提出模型解釋水溶液中氧化鋅的成長方法 [27]。製程使用含鋅離子的鹽類當作前驅物溶入偏鹼性水溶液中，鋅離子在水溶液中會根據酸鹼度及溫度有不同的錯合物存在，氧化鋅結晶的成長即是這些錯合物脫水形成的。水溶液中的化學反應通常被視為可逆反應，反應的驅動力在於使整個熱力學系統的自由能趨向最小值；由於氧化鋅的六方晶系結構沿 c 軸方向的±(0001)極性面具較高能量，當氧化鋅成核成長時會優先在極性面上吸附，造成 c 軸方向的成長較快而形成一維奈米結構。

水熱法成長氧化鋅最常見的前驅物組合是硝酸鋅( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ )和六亞甲基四胺(HMT,  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ )(圖 2-9)，在製程中的化學反應如下：





其中硝酸鋅在水溶液中解離出鋅離子( $\text{Zn}^{2+}$ )，帶弱鹼性的 HMT 會釋放出氫氧根離子( $\text{OH}^-$ )，兩者形成的錯合物 $[\text{Zn}(\text{OH})_n]^{(n-2)-}$ 即為氧化鋅的成長單位。HMT 在非極性面的吸附也促進[0001]方向的異向性成長，並且可作為溶液中的酸鹼緩衝劑。在溶液中 HMT 逐漸水解為 HCHO 和  $\text{NH}_3$ ，穩定釋出  $\text{OH}^-$  使製程和緩進行，避免  $\text{ZnO}$  析出過快導致結晶品質下降。HMT 水解的速率與 pH 值和溫度有關，pH = 5.8 時反應半衰期 13.8 小時，pH = 2.0 時則減為 1.6 小時。氨( $\text{NH}_3$ )在反應中的功用在於增加  $\text{OH}^-$  而促使  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  的析出，並且可以與溶液中的  $\text{Zn}^{2+}$  產生互相平衡。

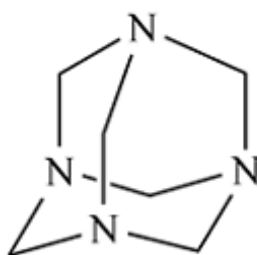


圖 2-9. HMT 分子結構。〔28〕

除了最常見的硝酸鋅加 HMT 前驅物之外，也有使用  $\text{ZnCl}_2$ 、 $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 、

Zn(OH)<sub>2</sub> [ 29 ] 當鋅前驅物，調整溶液酸鹼度則常見 NaOH、NH<sub>4</sub>OH、HNO<sub>3</sub>，en、TEA [ 30 ] 等化合物則用來調節析出結晶形貌。

以水熱法製程的各參數來看，溶液過飽和程度、鋅前驅物種類、pH 值皆會影響成長結果。由於溶液在過飽和的情況才會開始析出結晶，過飽和的程度將會影響氧化鋅成長的形貌，成長模式可用過飽和程度分成三個區間，如圖 2-10 所示。在低過飽和情況下 ( $SS < SS^*$ ) 成長由異質成核主導，結晶面成長從晶面中央的螺旋狀差排面延伸，可長成頂端為多面體的晶柱；中等過飽和度的濃度下 ( $SS^* < SS < SS^{**}$ ) 成長模式是螺旋狀成長和二維成長的混合，但由溶液中分子團吸附於晶面的二維成長主導，由於二維成長較常在晶面角落或邊緣發生，形貌會成為中空的管狀；高過飽和濃度時 ( $SS > SS^{**}$ )，溶液中的同質成核主導，晶面會較粗糙且有連續的直線成長，結晶形貌會趨向樹枝狀 [ 30 ]。

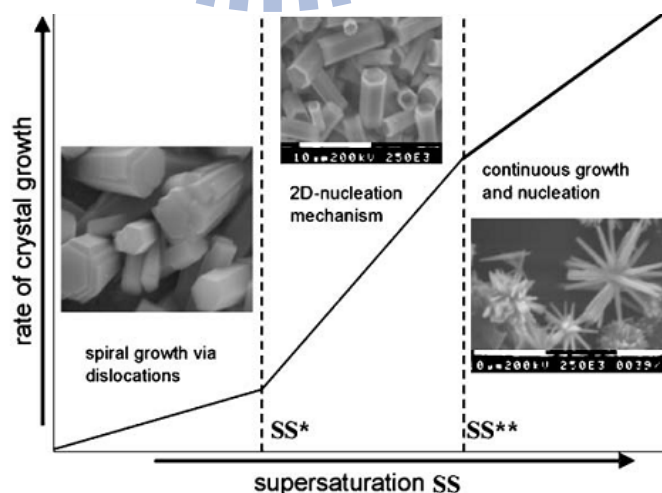


圖 2-10. 溶液過飽和程度與成長模式之關係。[ 30 ]



作為鋅前驅物的鹽類在水溶液中解離之後，其陰離子團也會對成長有所影響，若離子團吸附於氧化鋅晶體的極性或非極性面，將會抑制特定晶面成長，不同的鹽類在溶液中也會影響 $[\text{Zn}(\text{OH})_n]^{(n-2)-}$ 複合物和氧化鋅的飽和濃度，進而影響晶體形貌。

溶液 pH 值會影響鋅離子在溶液中的穩定態[ 31 ]，如圖 2-11 顯示 25 °C 的溶液各 pH 值的鋅穩定相，也因此影響沉積氧化鋅的主要化學式。pH 值的不同亦會改變氧化鋅結晶的形貌，氧化鋅在 pH = 7.0 至 pH = 12 的溶液成長形貌從六角柱逐漸變成角錐狀以及花形(圖 2-12)[ 32 ]，代表在不同酸鹼度的情況主導的成長模式不同。

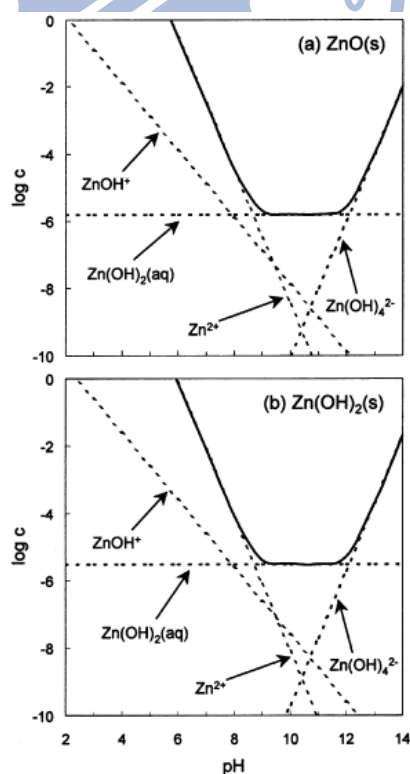


圖 2-11. 25°C 溶液(a) ZnO(s)-H<sub>2</sub>O 和(b) Zn(OH)<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 相穩定圖。[ 31 ]

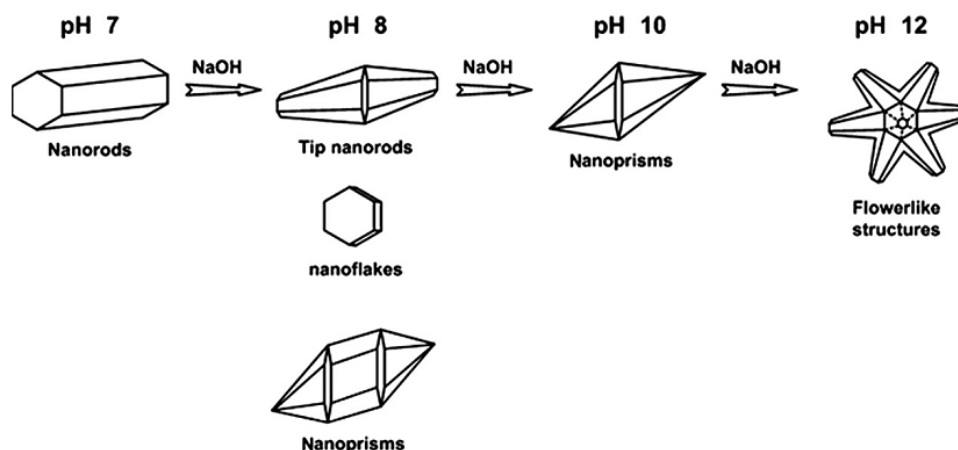


圖 2-12. 不同 pH 值造成的氧化鋅結晶形貌。〔32〕

### 2-3-5-1 改質劑(capping agent)控制結晶形貌

在溶液中加入改質劑(capping agent)抑制氧化鋅特定面的成長，是調整形貌的一種方法。改質劑主要分為兩種，一為吸附於氧化鋅六角柱側壁上來促進 c 軸垂直向成長，例如(polyethylenimine, PEI)〔33〕。PEI 是具大量胺基(-NH<sub>2</sub>)的非極性高分子，在 pH=3 至 pH=11 的範圍內可質子化而帶正電，趨向吸附於帶負電的六角柱側壁，氧化鋅側向成長會因為 PEI 覆蓋而受抑制，形成細長的奈米線。另一種為吸附於氧化鋅的(0001)極性面上以促進側壁成長的氯離子(Cl<sup>-</sup>)〔34,35〕或檸檬酸離子(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>(COO)<sub>3</sub><sup>3-</sup>)〔36〕，此種帶負電離子則趨向吸附於氧化鋅極性面，抑制 c 軸方向成長，使氧化鋅形貌成為六角柱面較大或是六邊形片狀堆疊的結構。

### 2-3-5-2 以氧化鋅晶種層輔助成長

藉由奈米粒子或薄膜形式的氧化鋅晶種輔助，可在更為廣泛的基板材質上使用水熱法成長氧化鋅，例如矽基板〔37〕、聚二甲基矽氧烷(PDMS)〔38〕、碳纖維〔39〕等。常見的氧化鋅晶種層鍍膜方法有兩種，使用濺鍍薄膜〔40〕或是旋轉塗佈〔41,42〕奈米粒子。在晶種層上水熱法成長的氧化鋅明顯沿 c 軸方向成長〔31〕，線徑通常在 100 nm 以內，此現象是因為晶種層的多晶顆粒的粒徑限制。

在溶液中，均質成核與非均質成核兩種機制互相競爭，當結晶-基板之間的界面能小於結晶與溶液間的界面能時，作為晶種的錯合物在基板上析出會降低表面能，使非均質成核的反應能障(activation barrier)降低，造成晶種層上的非均質成長所需要的過飽和濃度也比在均質成核成長來的低，所以有晶種層的區域成長氧化鋅的密度相對於無晶種層的試片相比來得高。

氧化鋅在晶種層基板上成核的方式有兩種：(1)晶界成核和(2)表面成核，如圖 2-13 所示〔43〕。當晶種層的晶粒尺寸小、表面粗糙度低，成核位置主要在晶界上，成長出的奈米柱也會有相對基板傾斜的情況。當此種成核主導成長時，晶種的晶粒越大，晶界比例越小，氧化鋅奈米柱的密度越低。當晶粒大小較大，且表面粗糙度高時，成核位置轉變為晶粒表面。在晶粒

表面成核成長的奈米柱會有較好的準直性，也因此較易產生奈米柱互相聚合成膜的現象。

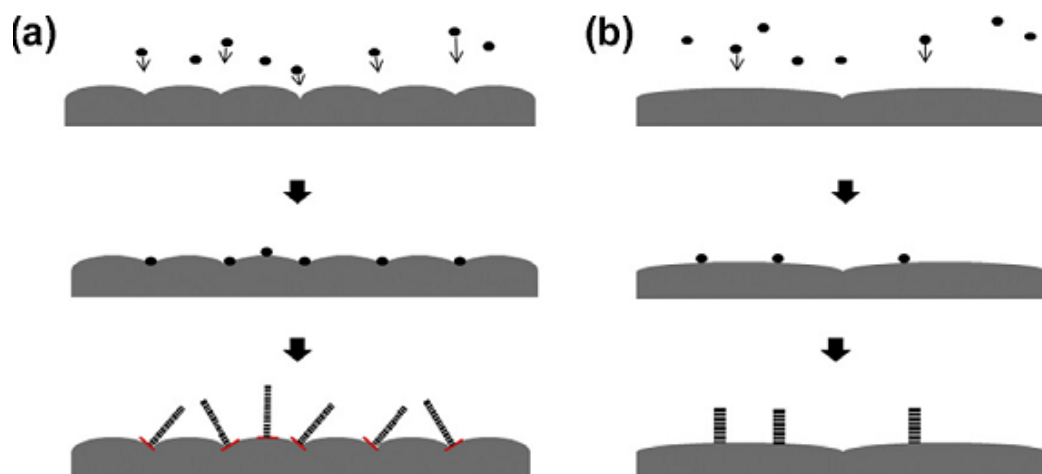


圖 2-13. 晶種層上成核的兩種模式:(a)晶界成核 (b)表面成核 [ 43 ]。

### 2-3-5-3 氧化鋅磊晶成長 (epitaxial growth)

磊晶成長同樣為一種異質成核與成長方法，由於磊晶成長選用晶格差異小的材料作為基板，成長的驅動力在於氧化鋅與基板的成核鍵結可以減少基板界面的懸鍵(dangling bond)，使整體能量降低。不同基板有不同的等電點(isoelectric point)，因此成長時的 pH 值可能影響基板表面的極性以及結晶品質。金(Au)和氧化鋅晶格不匹配度(lattice mismatch)為 12.7 %，具  $\text{ZnO}(0001)[11\bar{2}0] // \text{Au}(111)[\bar{1}10]$  關係如圖 2-14，，因此在多晶 Au 層上即可長出磊晶的氧化鋅 [ 44,45 ]。藍寶石基板(sapphire)和氧化鋅有  $\text{ZnO}(0001)[10\bar{1}0] // \text{Al}_2\text{O}_3(0001)[11\bar{2}0]$  磊晶面，氧化鋅可在 sapphire 基板

上成(0001)面磊晶膜 [ 46 ]。氮化鎵(GaN)與氧化鋅晶格關係為  $\text{ZnO}(0001)[11\bar{2}0] // \text{GaN}(0001)[11\bar{2}0]$ ，晶格不匹配度只有 2%，故氧化鋅在氮化鎵基板上也可以長良好的磊晶膜 [ 47,48 ]。

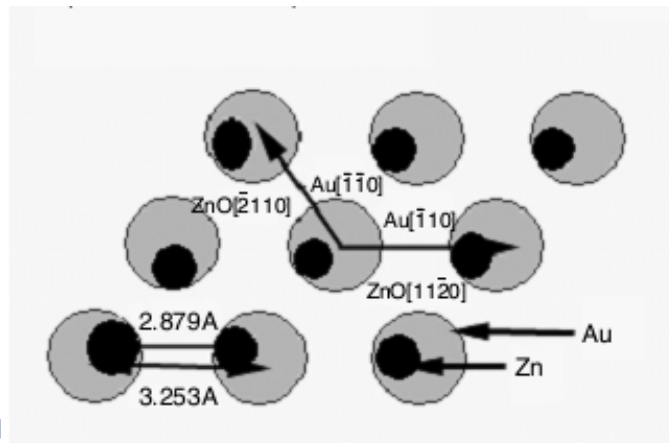


圖 2-14. ZnO(0001)和 Au(111)的晶格關係 [ 44 ]。

## 第三章 實驗流程與設備

本實驗係以水熱法成長氧化鋅奈米結構，利用不同的基板、晶種層與水熱法製程條件改變形貌，並加以分析其結構性質。實驗步驟分為三部分：基板準備、晶種層鍍膜與水熱法成長。試片分析使用掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscope, SEM)、原子力顯微鏡(Atomic Force Microscope)、X光繞射分析儀(X-ray Diffraction, XRD)及穿透式電子顯微鏡(Transmission Electron Microscope, TEM)。

本章依序介紹基板準備、晶種層鍍膜與水熱法成長三部分的實驗流程與設備，並在本章最後介紹分析儀器與分析技術。

### 3-1 基板準備

實驗的基板除選用矽(100)基板，也使用黃光製程來製作圖案化的矽基板，另外使用氫化物氣相磊晶反應腔體(HVPE)成長的氮化鎵基板。各種基板製作細節於本節敘述。

#### 3-1-1 矽基板圖案製備

基板上的圖案製備主要是蝕刻出具規律性的溝槽形貌，以觀察後續氧化鋅柱在溝槽內的成長情況以及空間分佈。

### 3-1-1-1 黃光製程

圖案化基板製備流程如圖 3-1，所使用的基材是鍍上 500 nm  $\text{SiO}_2$  的  $\text{Si}(100)$  基板，其是以 RCA 濕式清洗後的矽晶圓用電漿輔助化學氣相沉積系統(PECVD)沉積而成；接著用半導體黃光製程程序，選擇各種線寬的光柵型光罩，使用光阻塗佈機、雙面對準曝光機在基板上面塗佈正光阻並曝出線性光阻。

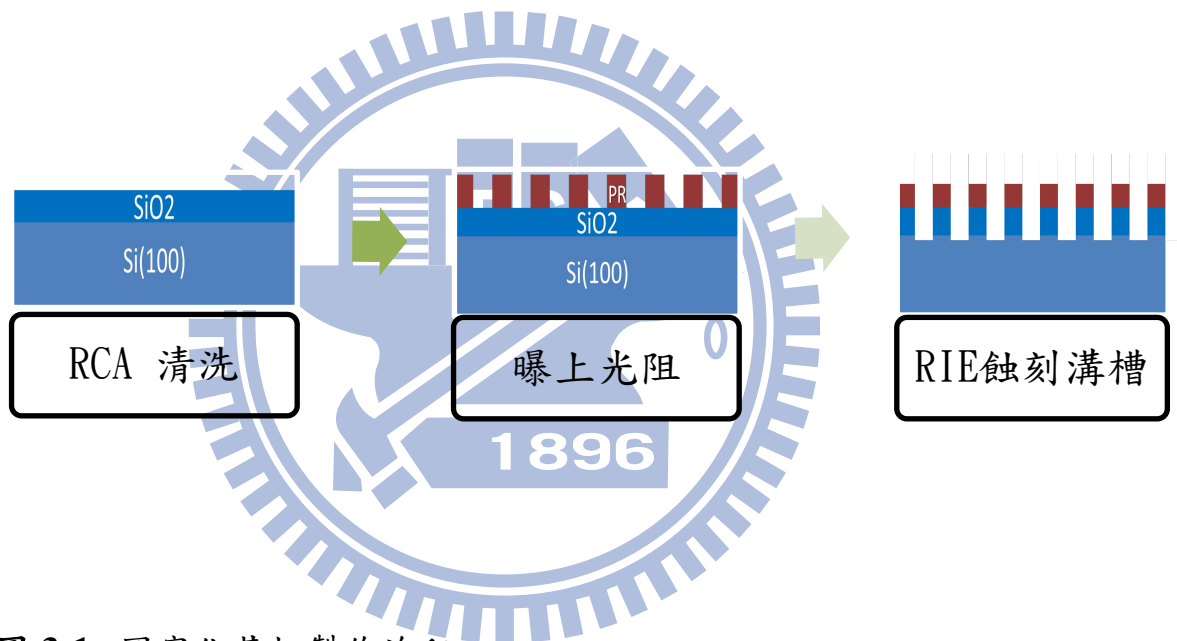


圖 3-1. 圖案化基板製作流程。

### 3-1-1-2 反應性離子蝕刻(Reactive Ion Etching, RIE)

以反應性離子蝕刻(RIE)為兼具物理性及化學性的蝕刻方式，製程在真空腔內通入化學性蝕刻氣體如  $\text{CHF}_4$ ，並在基板處設置高頻電極，加速活性基往基板處碰撞產生蝕刻反應。以 RIE 蝕刻曝上光阻的矽基板，光阻覆蓋的線性區域保護底下的矽基板部分不受到蝕刻，沒有光阻的區域被蝕刻

得到有規律溝槽的基板形貌。

### 3-1-2 氮化鎵基板製備

氮化鎵基板使用氮化物氣相磊晶反應腔體沉積至約 200  $\mu\text{m}$  之後，氮化鎵跟藍寶石基板用雷射分離而成，再經研磨拋光而成。在使用氮化鎵基板的實驗主要以氮化鎵基板的氮面進行氧化鋅柱成長。

氮化物氣相磊晶反應腔體(HVPE)是一種可用較快成長速度成長三五族單晶的方法，因此應用在三五族單晶基板的製作。HVPE 使用氮化物當作三族前驅物，在過飽和狀態反應，成長機制是以表面動力學情況主導，反應物在基板表面吸附行程並擴散成膜。本實驗用的氮化鎵基板是由交大電子物理系李威儀教授實驗室提供，所用的 HVPE 鍍膜系統使用水平式爐管在 950 和 1100  $^{\circ}\text{C}$  之間進行成長，先在(0001)藍寶石基板上以 MOCVD 成長 GaN 作晶種層，然後以 HVPE 長成厚度超過 200  $\mu\text{m}$  的單晶 GaN 層後，再用雷射將單晶層剝離掉藍寶石，再經過化學機械研磨拋光後，成為 GaN 基板。

### 3-2 晶種層鍍製

在表面晶格不相匹配的基板(例如(100)矽基板、玻璃基板)先鍍上一層晶種層將會輔助後續水熱法氧化鋅晶柱之成長，使氧化鋅柱密度增加並提



高準直性。本研究使用氧化鋅及鉑兩種材料當作品種層。

### 3-2-1 氧化鋅晶種層

實驗使用射頻磁控濺鍍系統(RF sputter)鍍膜，靶材使用氧化鋅燒結陶瓷靶，電漿氣體使用 Ar，基板加熱是使用試片基座下的熱阻絲加熱。腔體的背景真空值抽至  $1 \times 10^{-5}$  torr 以下，開始鍍膜，待電漿顏色從代表有雜質的桃紅色轉成藍紫色之後，靶材會經過數分鐘的預鍍之後再移開基板與靶材之間的檔板，開始鍍膜。

### 3-2-2 鉑晶層

鉑晶層使用鍍鉑機 DC 濺鍍，在抽至一定真空值後以電漿轟擊鉑靶材沉積鉑層於基板上，基板溫度為室溫。鉑層會用高溫爐退火以提高結晶的品質，退火所使用的高溫爐腔體為大氣環境，以保溫磚維持腔體溫度，加熱管在腔體左右兩側以雙面加熱，升溫可達  $1200^{\circ}\text{C}$ 。

### 3-3 氧化鋅晶柱成長

製程溶液中鋅離子來源為硝酸鋅六結晶水( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )或醋酸鋅二結晶水( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )，氫氧根離子來源則是六亞甲基四氮( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ )；鋅離子來源以及氫氧根離子來源藥品以 1:1 比例溶解於去離子水；部分製程溶液加入檸檬酸鈉( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ) 以調整氧化鋅柱的寬高比。

水熱法製程是先將配置好的溶液(50-100 mL)倒入血清瓶並以攪拌子混合均勻，接著將 1 cm x 1 cm 基板以超音波震盪做表面清洗並用氮氣槍吹乾，正面朝下置於溶液中，再將蓋子拴緊，整瓶浸入以加熱板持溫的油浴中升溫進行反應，升溫速率約為 3 °C /分鐘，溫度的穩定度約為 ±2°C。反應完之後，將試片取出，用去離子水沖去雜質，並自然風乾。溶液的酸鹼值為 6，在反應前後變動不大，約有±0.2 的誤差。溶液中的離子在此酸鹼值的分佈如圖 3-2 所示 [49]，主要為  $Zn^{2+}$  和  $Zn(NO_3)^+$  離子。

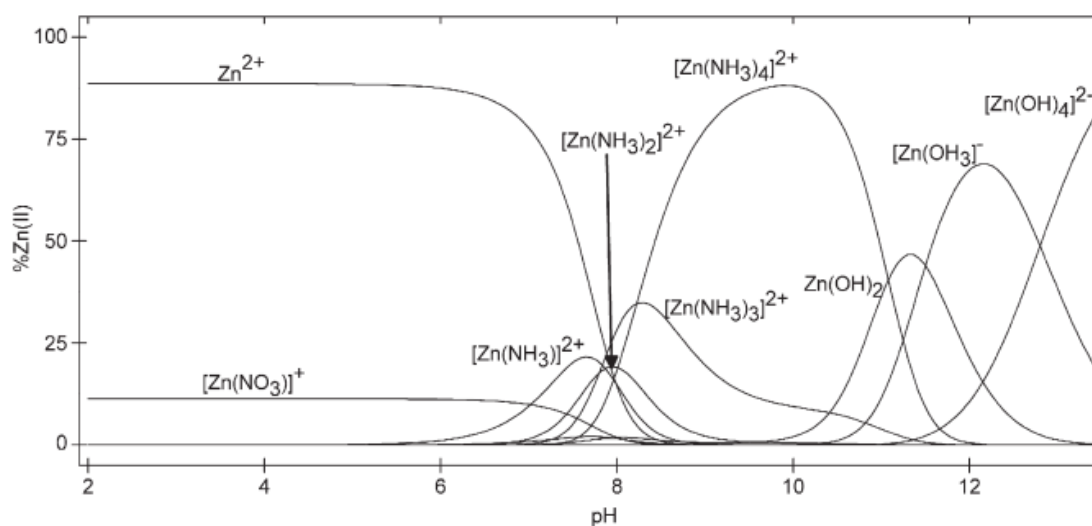


圖 3-2. 硝酸鋅及 HMT 溶液在各酸鹼值下的離子濃度分佈。[49]

### 3-4 材料分析設備及技術

試片形貌分析主要以掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscope, SEM)，輔以原子力顯微鏡(Atomic Force Microscopy)，晶體結構判斷則以 X 光繞射分析儀(X-ray Diffraction, XRD)為主、輔以穿透式電子顯微鏡

(Transmission Electron Microscope, TEM)。

### 3-4-1 掃描式電子顯微鏡(SEM)

掃描式電子顯微鏡 (SEM)利用外加電壓加速電子束，並透過電磁透鏡聚焦至試片表面，從試片表面被激發出的二次電子與背向散射電子由偵測器捕捉，經訊號處理後成為二次電子影像。SEM可用於觀察試片表面樣貌、測量顆粒尺寸或試片各膜層厚度、或是計算形貌密度，便於對試片做不同尺寸範圍的觀察以判斷各區的形貌一致性。實驗使用的 SEM 為 JEOL JSM-6500F 熱場發射 SEM 和 JEOL JSM-6700F 冷場發射 SEM，工作距離分別為 10 mm、8 mm，工作電壓 15 kV。

### 3-4-2 原子力顯微鏡(AFM)

原子力顯微鏡(AFM)是將微細的探針尖端與要量測的試片表面交互作用，產生的凡德瓦力使探針懸臂產生偏折，量測時會將一雷射光聚焦在懸臂上並反射到相位偵測器端，當懸臂偏折時偵測器便可以計算探針與待測物之相對位置，然後回饋至掃描裝置上。AFM的測量模式依照探針與試片表面作用的不同可分三類：(1)接觸式(contact mode)；(2)非接觸式(non-contact mode)；(3)敲擊式(tapping mode)。使用AFM可量測試片表面的起伏形貌，並計算表面的均方根粗糙度( $R_{rms}$ )。 $R_{rms}$ 的量測是將一個影像以

一水平基準面切割，將基準面上下兩平面體積相同之處設其為Z軸原點 $Z_0$ ，探針敲擊試片表面所得各點之Z軸高度皆相對於此 $Z_0$ 得出，進而將 $R_{rms}$ 定義為：

$$\frac{\sum_{i=1}^n \sqrt{(Z_i - Z_{ave})^2}}{n}$$

其中  $n$  為探針敲擊表面的總次數，即取樣總數， $Z_i$  為第  $i$  點取樣所得之相對 Z 軸高度， $Z_{ave}$  為平均高度 ( $Z_{ave}$  = 探針所取各點之 Z 軸高度總合/取點數)。本實驗的機台為 Veeco diInnova™ AFM，通常使用 tapping mode 以避免對試片的磨傷，所使用之探針型號為 Tap300Al-G，為矽材質的探針，並鍍上厚度 30 nm 的鋁層以增加反射，探針長度為 17  $\mu\text{m}$ ，曲率半徑 < 10 nm。

### 3-4-3 X 光繞射分析儀(XRD)

XRD 的分析將一特定波長 X 光在試片結構中繞射，當試片中晶體的某些結晶面與入射光夾角  $\theta$  符合布拉格定律 ( $2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda$ ， $n$  為整數， $\lambda$  為 X 光波長， $d$  為結晶面間距)，使 X 光產生建設性干涉，此繞射 X 光強度以  $2\theta$  之函數記錄，比對晶體資料庫 JCPDS card 或 American Mineral Database [50] 鑑定受測物的晶體結構，將  $\theta$  值帶入布拉格繞射公式，可求出產生繞射之晶面的平面間距  $d_{hkl}$ ，研究中使用之材料  $2\theta$  繞射峰位置列

於表 3- 1。

表 3- 1. 氧化鋅、矽、鉑、氮化鎵的 2 $\theta$  訊號位置 [ 50 ]。

ZnO	h	k	l	2- $\theta$ , °	Intensity, %	d-spacing, Å
CELL PARAMETERS: 3.2494 3.2494 5.2038 (Å) 90.000 90.000 120.000 (°)	1	0	0	31.80	52.55	2.81
	0	0	2	34.47	39.77	2.60
	1	0	1	36.29	100.00	2.48
	1	0	2	47.60	21.60	1.91
	1	1	0	56.65	31.17	1.62
	1	0	3	62.94	28.09	1.48
	0	0	4	72.68	1.99	1.30
Si	h	k	l	2- $\theta$ , °	Intensity, %	d-spacing, Å
CELL PARAMETERS: 5.4307 5.4307 5.4307 (Å) 90.000 90.000 90.000 (°)	1	1	1	28.47	100.00	3.14
	2	2	0	47.35	64.31	1.92
	3	1	1	56.17	37.32	1.64
	4	0	0	69.20	9.58	1.36
	3	3	1	76.45	14.14	1.25
	4	2	2	88.12	19.38	1.11
Pt	h	k	l	2- $\theta$ , °	Intensity, %	d-spacing, Å
CELL PARAMETERS: 3.9231 3.9231 3.9231 (Å) 90.000 90.000 90.000 (°)	1	1	1	39.80	100.00	2.27
	2	0	0	46.28	47.55	1.96
	2	2	0	67.53	27.67	1.39
	3	1	1	81.35	30.79	1.18
	2	2	2	85.80	8.87	1.13
GaN	h	k	l	2- $\theta$ , °	Intensity, %	d-spacing, Å
CELL PARAMETERS: 3.1800 3.1800 5.1660 (Å) 90.000 90.000 120.00 (°)	1	0	0	32.51	44.71	2.75
	0	0	2	34.73	37.84	2.58
	1	0	1	36.99	100.00	2.43
	1	0	2	48.31	20.93	1.88
	1	1	0	58.01	28.42	1.59
	1	0	3	63.74	27.67	1.46
	0	0	4	73.30	2.44	1.29

XRD 的 $\omega$ -scan 或稱為 rocking curve 是一種測量磊晶品質的方法，其針對特定晶面，固定入射及繞射訊號接收的  $\theta$  角度，轉動  $\omega$  角以偵測各  $\omega$  角偏移度數所接收到的繞射訊號而構成一繞射峰，當結晶品質越好，晶面排列整齊無相對偏移，此繞射峰的半高寬越窄。

XRD  $\Phi$ -scan 則可以測量試片特定晶面的軸向對稱情況，測量時將入射 X 光與待側晶面夾角符合布拉格定律，並轉  $\Phi$  角偵測繞射訊號以得到晶面對稱狀況。此量測可進一步判斷基板與磊晶膜層之間的晶面關係。

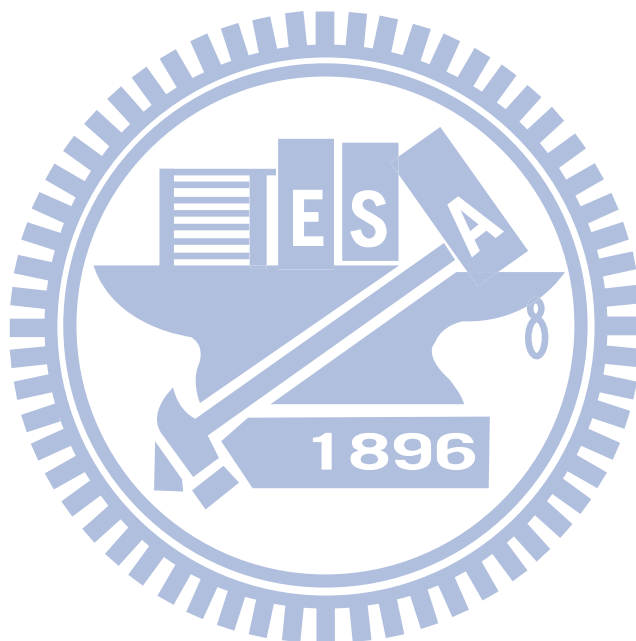
本實驗中用於  $\theta$ - $2\theta$  scan 的 XRD 機台為 Bruker AXS D2 PHASER，靶材為銅靶( $K\alpha$  平均波長為 1.54184 Å， $K\beta$  波長為 1.39225 Å)，掃描範圍為 25°-125°。 $\omega$ -scan 以及  $\Phi$ -scan 是以 Bruker AXS D8 Discover 進行。

#### 3-4-4 聚焦離子束顯微系統製程(FIB)

聚焦離子束(Focused Ion Beam, FIB)系統將鎵液態金屬源加上電壓而形成鎵離子，經由電場加速和靜電透鏡聚焦至試片上，並可用離子束轟擊試片表面以製備 TEM 試片樣本，製備試片的電壓為 15 kV，切完的樣品置於覆蓋碳膜的銅網上。

### 3-4-5 穿透式電子顯微鏡(TEM)

穿透式電子顯微鏡(TEM)利用高能量電子束在穿透試片薄膜的過程中與其發生作用，產生的訊號可提供晶格缺陷資訊、薄膜界面構成、原子組成判斷、高解析度原子影像(HRTEM)等。本實驗中的 TEM 觀察使用 JEOL ARM2000F 球面像差修正掃描穿透式電子顯微鏡(Cs-corrected STEM)、以及 JEOL 2010F 場發式穿透式電子顯微鏡(Field Emission TEM)，加速電壓為 200 kV。



## 第四章 實驗結果與討論

### 4-1. 在矽基板上成長氧化鋅柱

矽與氧化鋅之間的晶格常數差異大，若直接用矽基板在水熱法條件成長，氧化鋅不易成核成長，故需要晶種層輔助氧化鋅的成長與準直性。本節實驗使用濺鍍氧化鋅晶種層，有效促進非均質成核成長。

#### 4-1-1. 實驗流程與主要參數

流程如圖 4-1 所示，基板選用矽(100)面基板，在浸入酒精超音波清洗及氮氣槍吹乾後，使用 RF 濺鍍氧化鋅晶種層。再次用酒精超音波清洗後，以水熱法在鉑晶種層上長氧化鋅柱，主要比較前驅物濃度與檸檬酸鈉的加入對氧化鋅晶柱形貌影響，以及使用圖案化基板對氧化鋅成長影響。晶種層鍍膜參數如表 4-1 所列，使用不同鍍膜時間或厚度；水溶液各製程條件於表 4-2，調整不同濃度與時間成長。



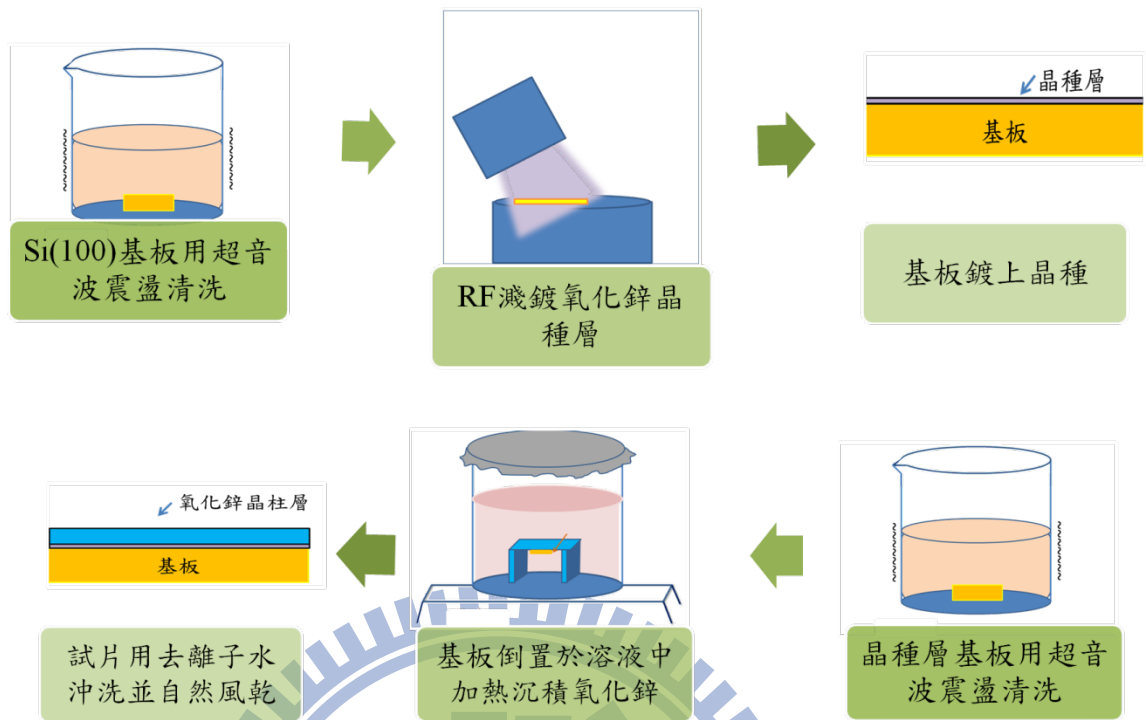


圖 4-1. 矽基板上成長氧化鋅柱的實驗流程。

表 4-1. 氧化鋅晶種層濺鍍參數

晶種層濺鍍編號	鍍膜時間(min)
S1	10
S2	20
S3	30

製程壓力:  $5 \times 10^{-3}$  torr, 氬氣流量: 25 sccm, RF 功率: 25 W。

表 4-2. 水熱法成長參數

製程編號	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O (M)	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> (M)	Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> (M)	溶液量 (mL)	製程時間 (h)
H1	0.05	0.05	0	100	1-2
H2	0.075	0.075	0	100	1-3
H3	0.025	0.025	0.0002	50	3
H4	0.075	0.075	0.0002	50	3
H5	0.125	0.125	0.0002	50	3
H6	0.075	0.075	0.0001	100	2-3

製程溫度: 85 °C

#### 4-1-2. 氧化鋅晶種層鍍膜

在 She 和 Xu 的研究中，小於 1.5 nm 的晶種層無法幫助氧化鋅成長，1.5 nm 和 3.5 nm 之間的厚度區間則後續成長氧化鋅密度與晶種厚度正相關，大於 3.5 nm 後晶種層厚度即對氧化鋅密度無密切相關 [51]，晶種層表面的粗糙度較有影響。本實驗中的晶種層鍍膜使用 RF 濺鍍氧化鋅層，鍍膜時間從 10 到 30 分鐘，使用之參數鍍率約為 48 nm/h，所以晶種層厚度皆大於 3.5 nm，切面形貌為密合的氧化鋅晶柱層，濺鍍層形貌如圖 4-2 切面 SEM 所見。

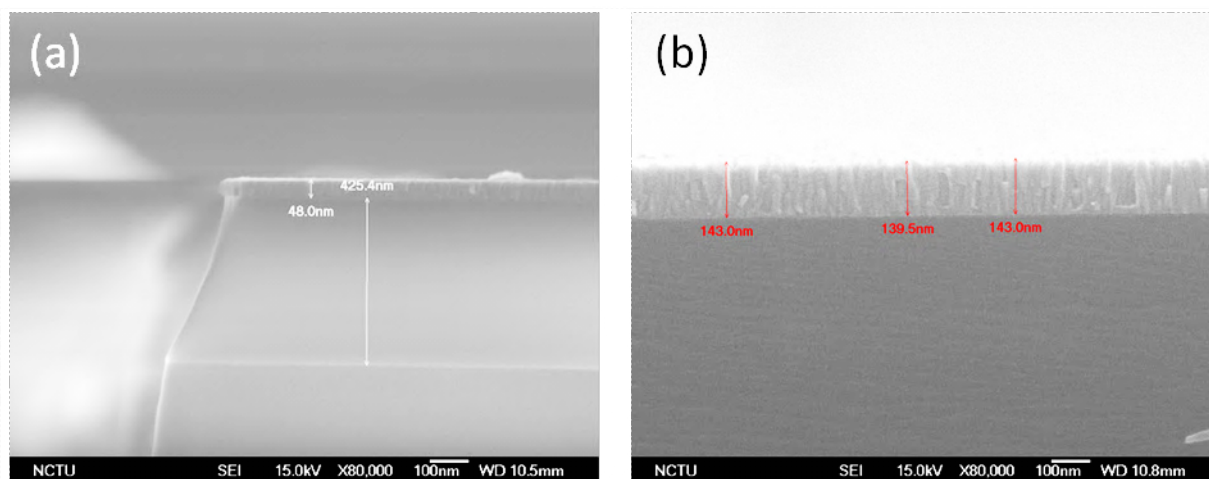


圖 4-2. (a)最上層為 RF 20 W 鍍 1 小時之氧化鋅層，(b)氧化鋅濺鍍層可見  $c$  軸向晶柱。

#### 4-1-3. 前驅物濃度對氧化鋅成長影響

將 S1 製程鍍上氧化鋅晶種層的 Si(100)基板以前驅物 0.05 M (H1)水熱法製程做二小時的氧化鋅柱成長，由圖 4-3 的 SEM 影像觀察可得 70 nm 直徑的均勻氧化鋅柱分佈。以 S3 晶種層的基板用前驅物 0.075 M (H2)成長氧化鋅，晶柱直徑為 120 nm，且氧化鋅柱之間孔隙較小。S3 晶種層長三小時的 H2 製程可得 990 nm 高的氧化鋅柱層。前驅物濃度較高的氧化鋅奈米柱成長由於成核密度較高，奈米柱的成長密度較高且準直性也因此較好；另外，也因反應物濃度較高而奈米柱直徑較大。

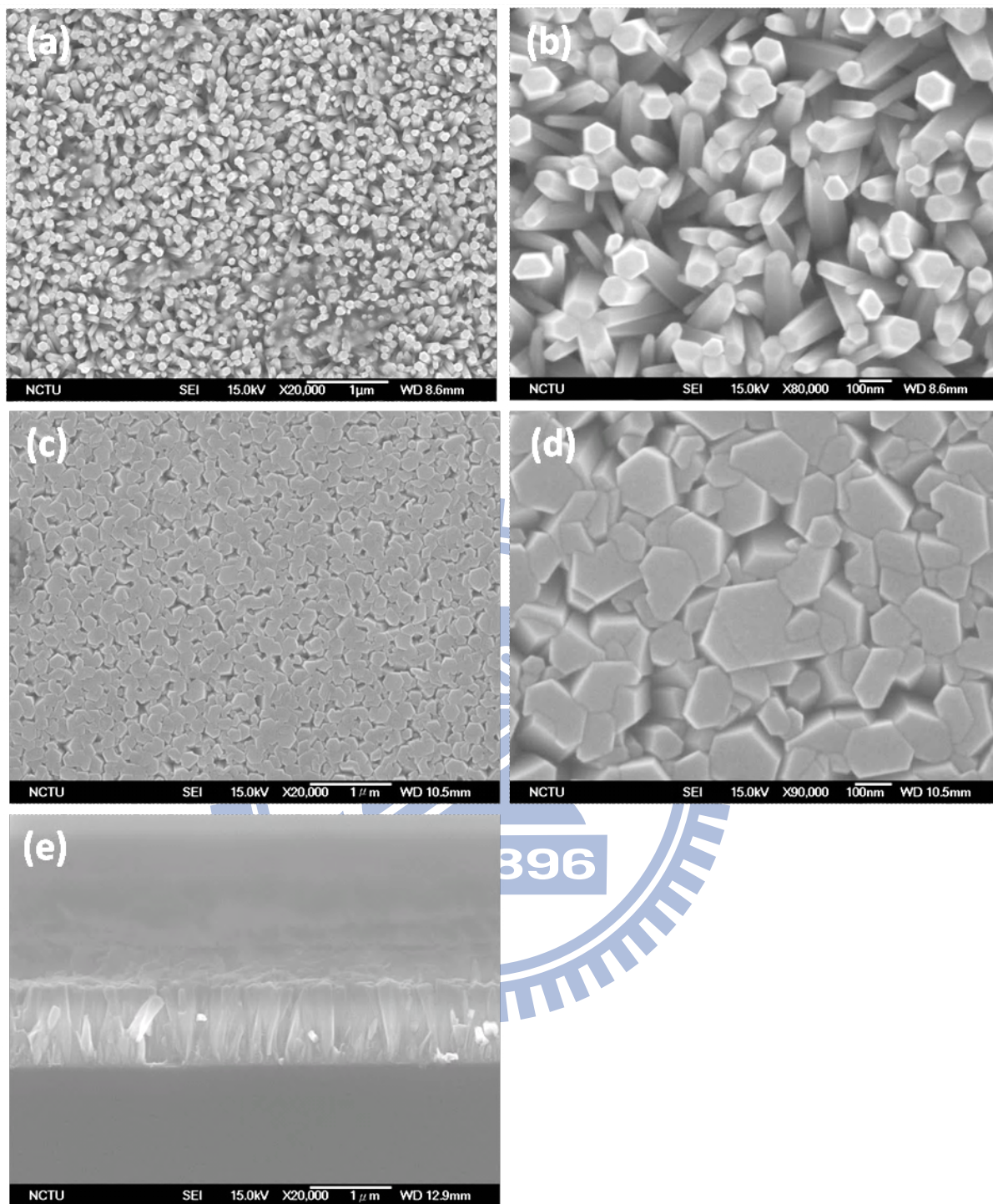


圖 4-3. (a) 20k 倍、(b) 80k 倍以 0.05 M (H1)成長氧化鋅形貌。(c) 20k 倍、(d) 90k 倍、(e) 20k 倍橫截面以 0.075 M (H2)成長氧化鋅形貌。

#### 4-1-4. 檸檬酸鈉改質劑對於氧化鋅形貌影響

在水熱法溶液中加入檸檬酸鈉( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ )改質劑，由於其在水溶液解離成  $\text{C}_3\text{H}_5(\text{COO})_3^{3-}$ ，易吸附於氧化鋅的(0001)極性面，因此可抑制氧化鋅  $c$  軸方向成長，改變氧化鋅柱的形貌。

##### 4-1-4-1. 檸檬酸鈉濃度影響

使用 S2 鍍氧化鋅晶種層的 Si(100)基板，固定水溶液中前驅物濃度為 0.075 M，調整檸檬酸鈉濃度為  $1 \times 10^{-4}$  M (H6)、 $2 \times 10^{-4}$  M (H4)，並與無檸檬酸鈉(H2)的溶液成長氧化鋅，氧化鋅柱皆密合形成連續膜。圖 4-4 為試片表面及切面 SEM 影像。H2 長出的氧化鋅約 120 nm 寬，H6 則接近 300 nm 寬、H4 的氧化鋅直徑則有 600 nm。膜厚隨檸檬酸鈉濃度提高而增加，H6、H4 長成的膜厚為 1  $\mu\text{m}$  及 1.8  $\mu\text{m}$ 。

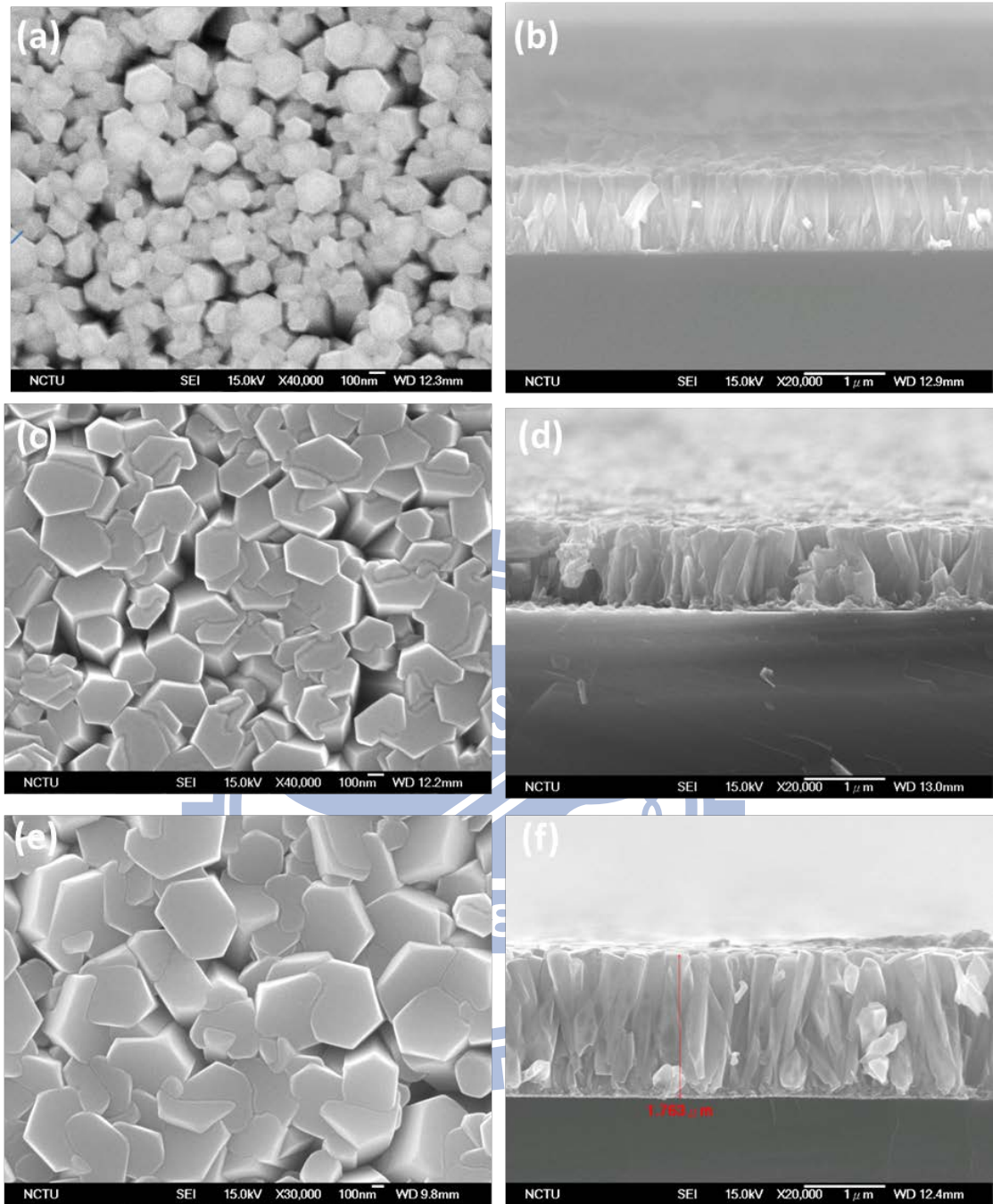


圖 4-4. 在晶種層 S2 以 0.075 M 前驅物(a) 40k 倍、(b) 20k 倍橫截面無檸檬酸鈉(H2)、(c)(d) 0.0001 M 檸檬酸鈉(H6)、(e)(f) 0.0002M 檸檬酸鈉(H4)的氧化鋅成長。

#### 4-1-4-2. 前驅物與檸檬酸鈉相對濃度影響

固定檸檬酸鈉  $2 \times 10^{-4} \text{ M}$ ，調整氧化鋅前驅物濃度自  $0.025 \text{ M}$  至  $0.075 \text{ M}$  (H3-H5) 做比較。形貌如圖 4-5 所見。在無晶種層上的矽(100)基板上沉積的氧化鋅柱並無特定方向性，直徑達  $2.4 \mu\text{m}$  寬，密度隨前驅物濃度增加而變大，H3 與 H5 的氧化鋅柱密度相差約一倍。H3 氧化鋅柱長度為  $2 \mu\text{m}$ ，提高前驅物濃度的 H4、H5 則為  $5.2 \mu\text{m}$ 、 $4.2 \mu\text{m}$ 。在 S1 製程鍍上氧化鋅晶種層的 Si(100)基板上，氧化鋅柱互相密合形成氧化鋅連續膜，SEM 影像於圖 4-6，而 XRD 量測如圖 4-7，柱面直徑隨前驅物濃度增加而變大，分別為  $220 \text{ nm}$ 、 $400 \text{ nm}$ 、 $520 \text{ nm}$ ，晶柱層大致以  $c$  軸垂直基板方向成長，可能因成長時六角柱截面逐漸增加而受到水平方向的應力，所以晶柱表面有些微傾斜，而膜層厚度也隨濃度增加而變厚，H3、H4、H5 的膜層厚度為  $1.1 \mu\text{m}$ 、 $1.2 \mu\text{m}$ 、 $1.6 \mu\text{m}$ 。隨前驅物濃度增加，氧化鋅成長成趨向板狀晶，並有二次成長現象。

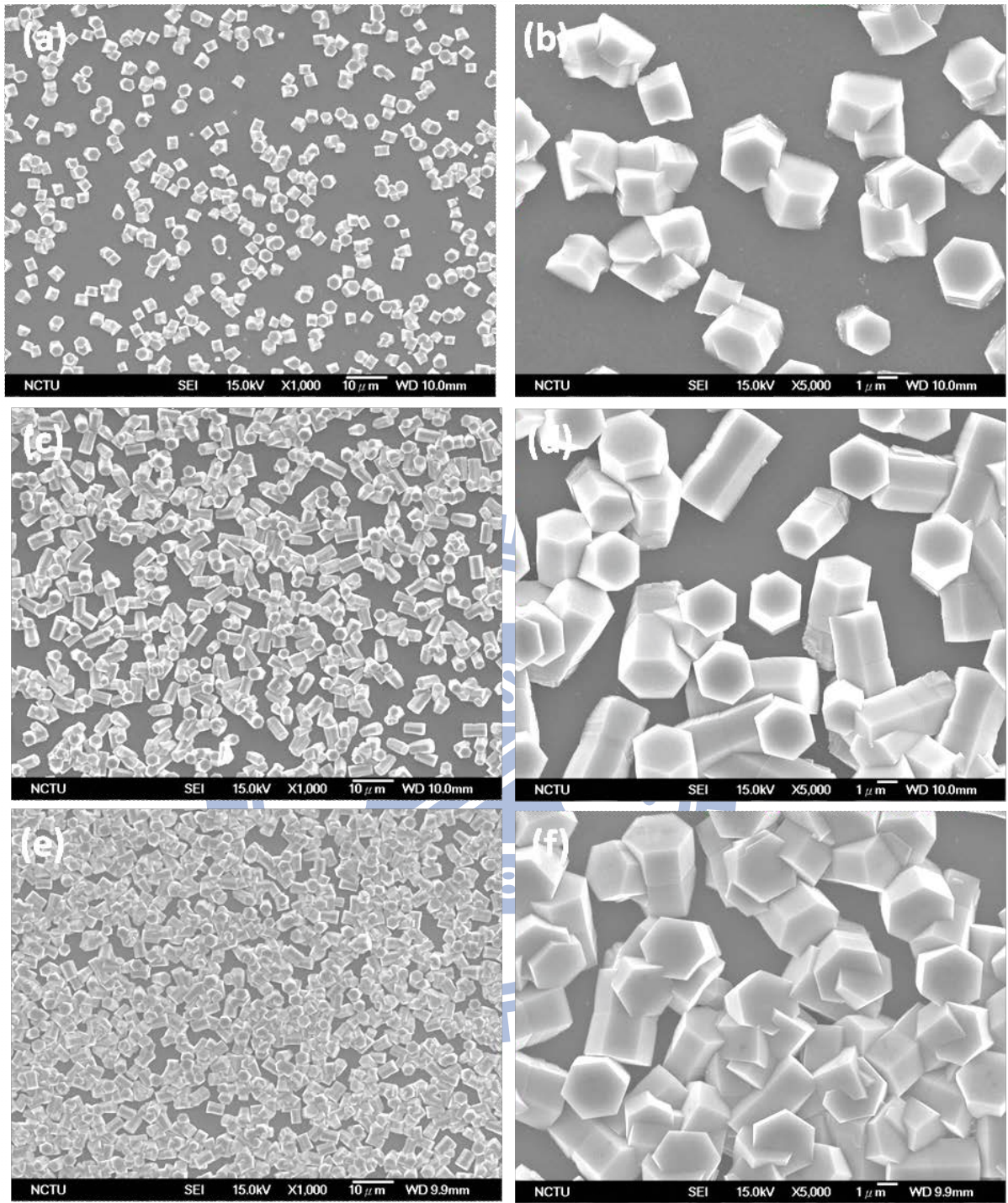


圖 4-5. 使用無晶種層矽(100)基板，在 0.0002 M 檸檬酸鈉及前驅物濃度

(a)(b) 0.025 M (H3)、(c)(d) 0.05 M、(e)(f) 0.075 M 的氧化鋅晶柱沉積。



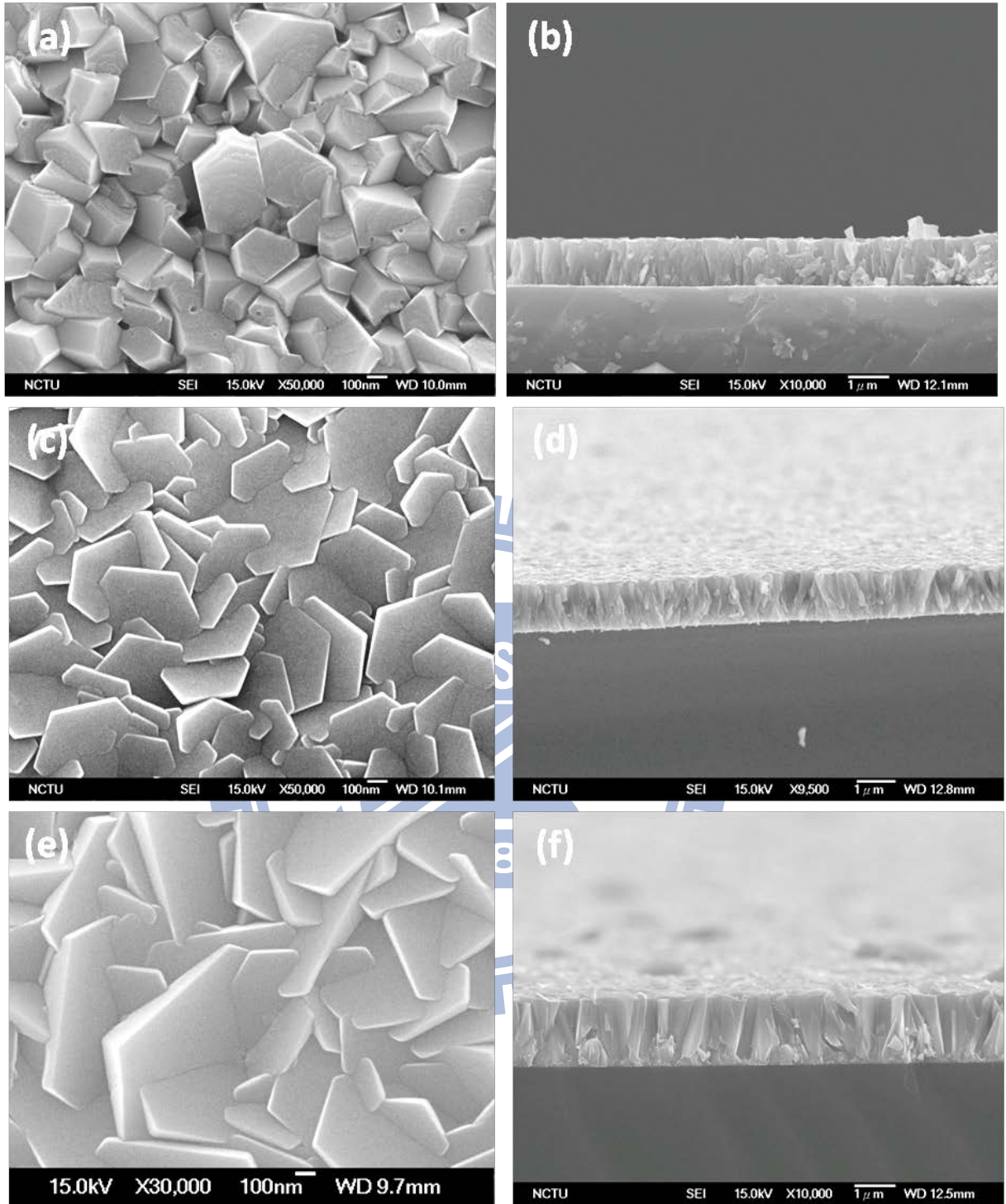


圖 4-6. 使用 S1 晶種層，在 0.0002 M 檸檬酸鈉及前驅物濃度(a)(b) 0.025 M (H3)、(c)(d) 0.05 M、(e)(f) 0.075 M 的氧化鋅成長。

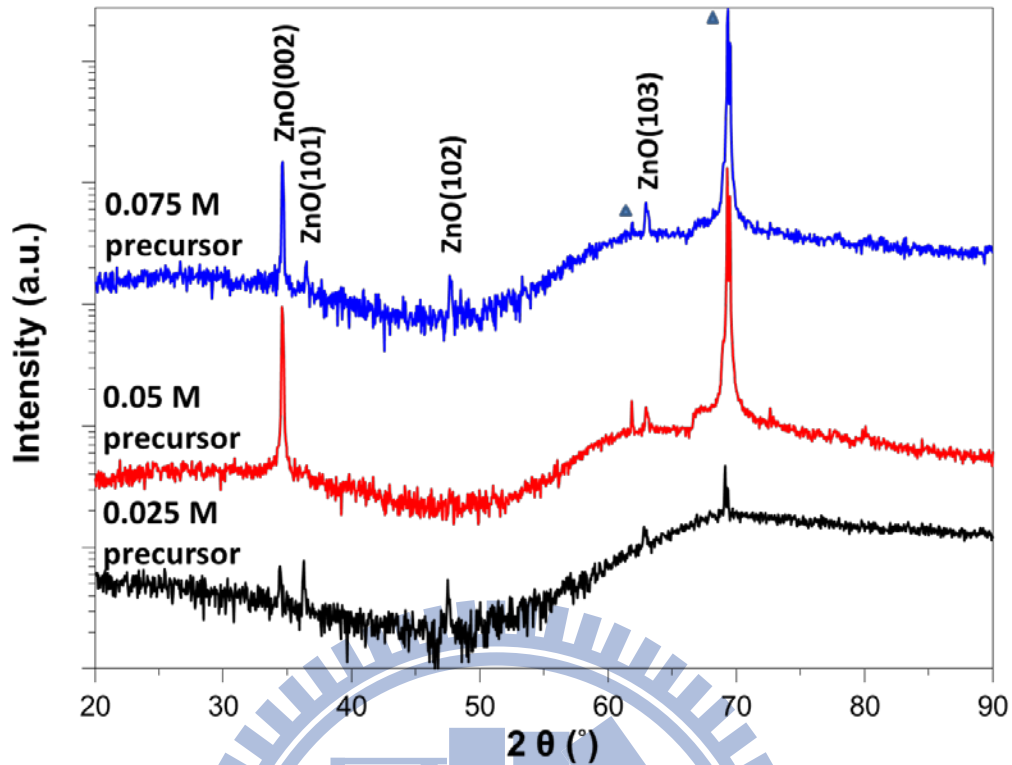


圖 4-7. 使用 S1 晶種層，在 0.0002 M 檸檬酸鈉及不同前驅物濃度情況的氧化鋅成長 XRD  $\theta$ - $2\theta$  結果。▲代表矽(100)基板繞射峰。

#### 4-1-5. 圖案化基板成長氧化鋅

本節以圖案化的矽(100)基板鍍上晶種層，並以不同濃度前驅物做氧化鋅成長，觀察氧化鋅晶柱在形貌不同的基板上的成長影響。基板形貌為規律的線狀溝槽，線寬 1-3  $\mu\text{m}$ ，溝槽深度 1-3  $\mu\text{m}$ ，尺寸於表 4-3 所列，切面的 SEM 影像如圖 4-8。圖案化基板的晶種層亦用濺鍍鍍膜，濺鍍薄膜在溝槽各方向的面上皆有覆蓋，部分試片在保留光阻濺鍍的情況下濺鍍，氧化鋅亦在光阻上覆蓋。

表 4-3. 圖案化基板規格

圖案化基板編號	線寬( $\mu\text{m}$ )	線距( $\mu\text{m}$ )	深度( $\mu\text{m}$ )
P1	2.0	2.0	0.16
P2	2.0	2.0	1.50
P3	2.5	9.5	1.40
P4	3.0	13.0	3.00

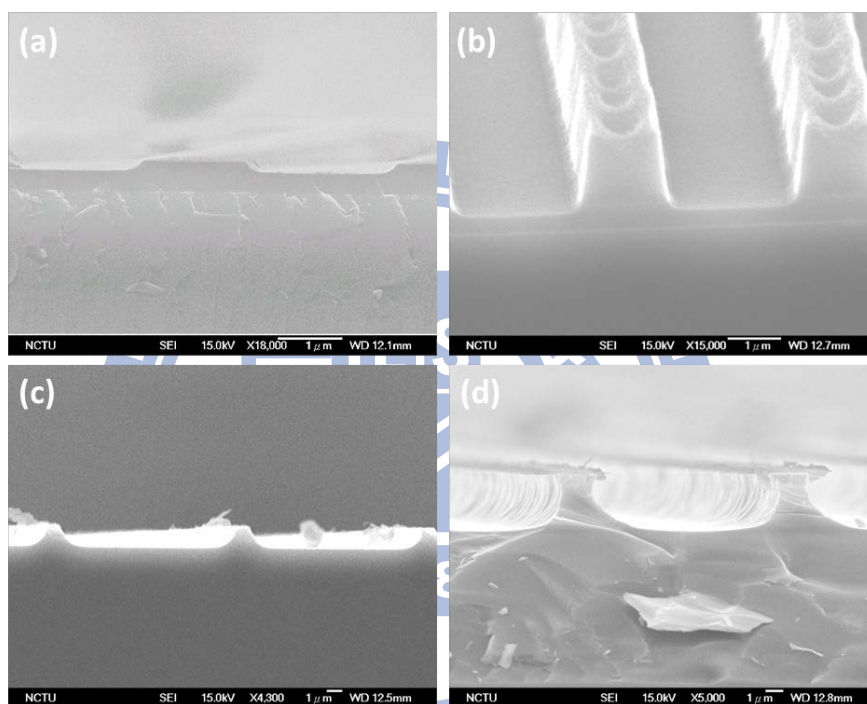


圖 4-8. 圖案化基板(a) P1、(b) P2、(c) P3、(d) P4。

#### 4-1-5-1. 前驅物與檸檬酸鈉濃度影響

將圖案化的矽基板 P1 鍍上氧化鋅晶種層 S3 之後，以前驅物 0.075 M (H2)製程長一小時於圖 4-9 所見可得到直徑 150 nm、高 350 nm 氧化鋅柱覆蓋於圖案化基板的各面上。將圖案化矽基板上光阻留下(P2)，在鍍上 80nm 氧化鋅晶種層之後再去光阻，形貌使用 SEM 觀察(圖 4-10)，用 H2

製程成長之氧化鋅亦從晶種層成長，高 330 nm。由於濺鍍反應成長的晶種層是從垂直各溝槽面的方向成長趨向(0002)面的氧化鋅，因此在水熱法製程時溶液中鋅錯合物在濺鍍層析出時亦沿著原本的 *c* 軸方向成核成長，形成氧化鋅柱以各垂直溝槽方向延伸的形貌，而各方向的氧化鋅晶柱成長速率相同。

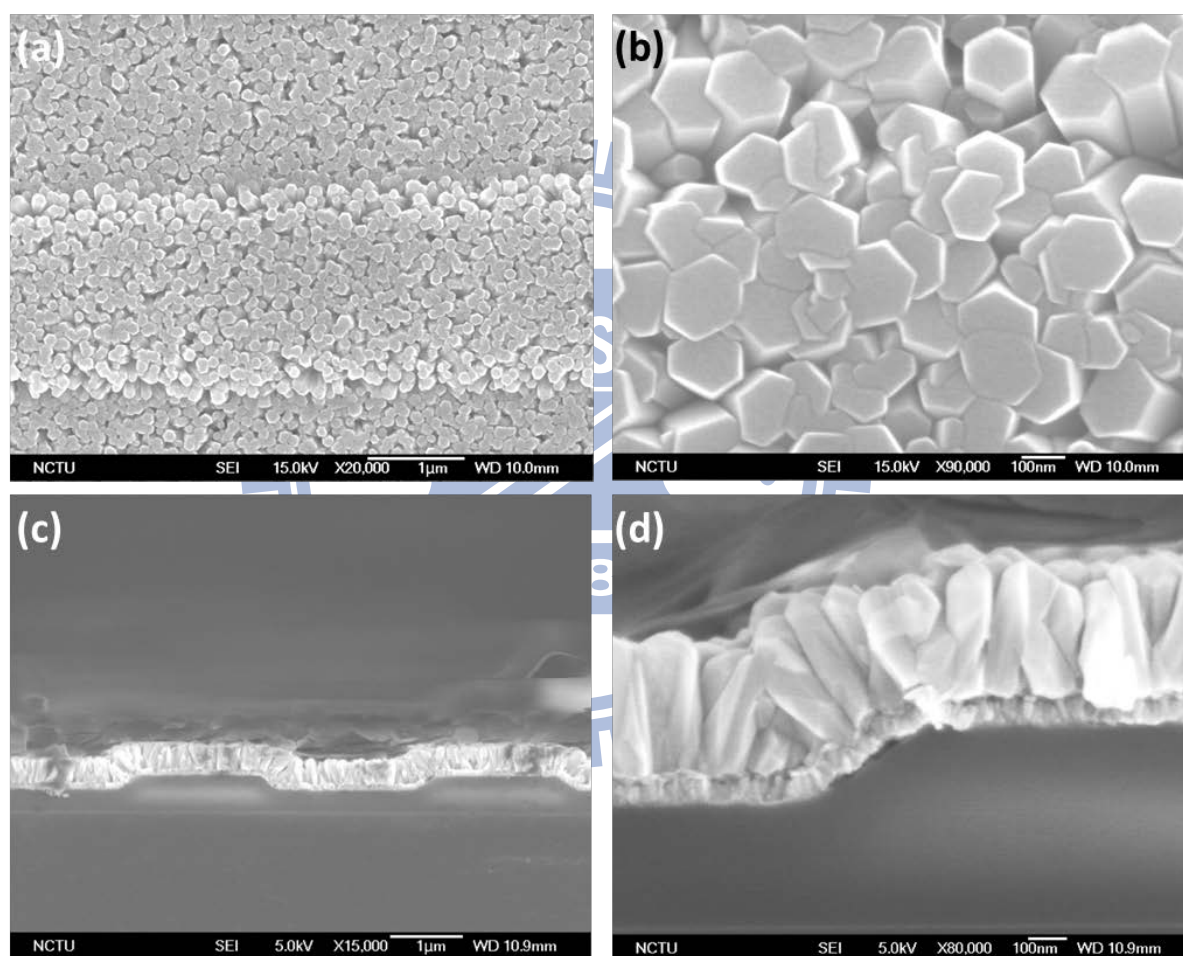


圖 4-9. 以圖案化基板 P1 成長 H2 製程之氧化鋅。

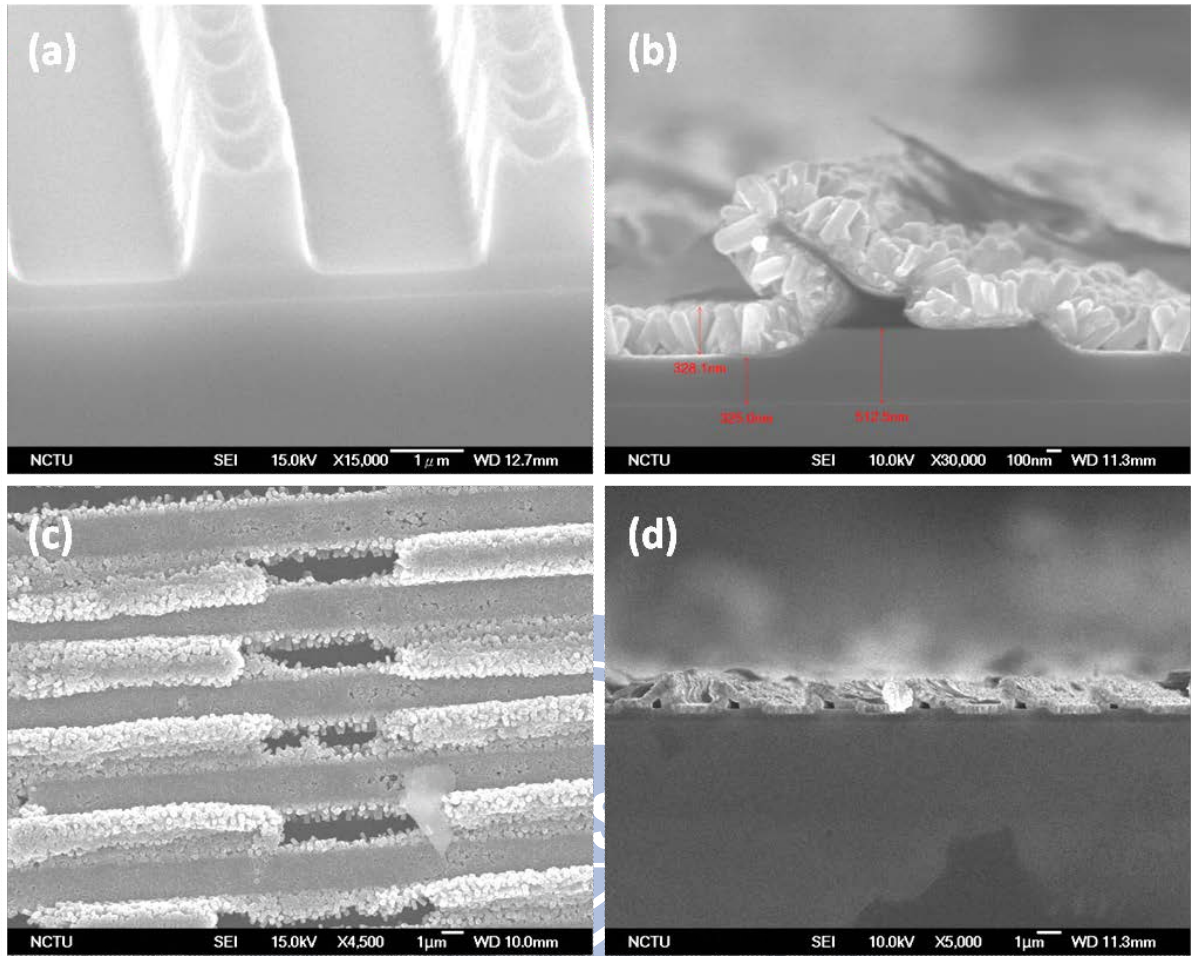


圖 4-10. 以圖案化基板 P2 成長 H2 製程之氧化鋅。

同樣以 H3-H5 的製程，在具 S1 氧化鋅晶種層的圖案化的矽基板 P3、P4 可長成均勻的氧化鋅連續膜，檸檬酸鈉的加入使晶柱直徑較大，亦隨前驅物濃度增加而變大，H3 的氧化鋅柱直徑為 220 nm，H5 的直徑則有 1  $\mu\text{m}$  左右。膜厚亦隨濃度增加而增加，H3 和 H5 的膜厚分別為 660 nm 及 1500 nm，影像於圖 4-11、圖 4-12 所列。

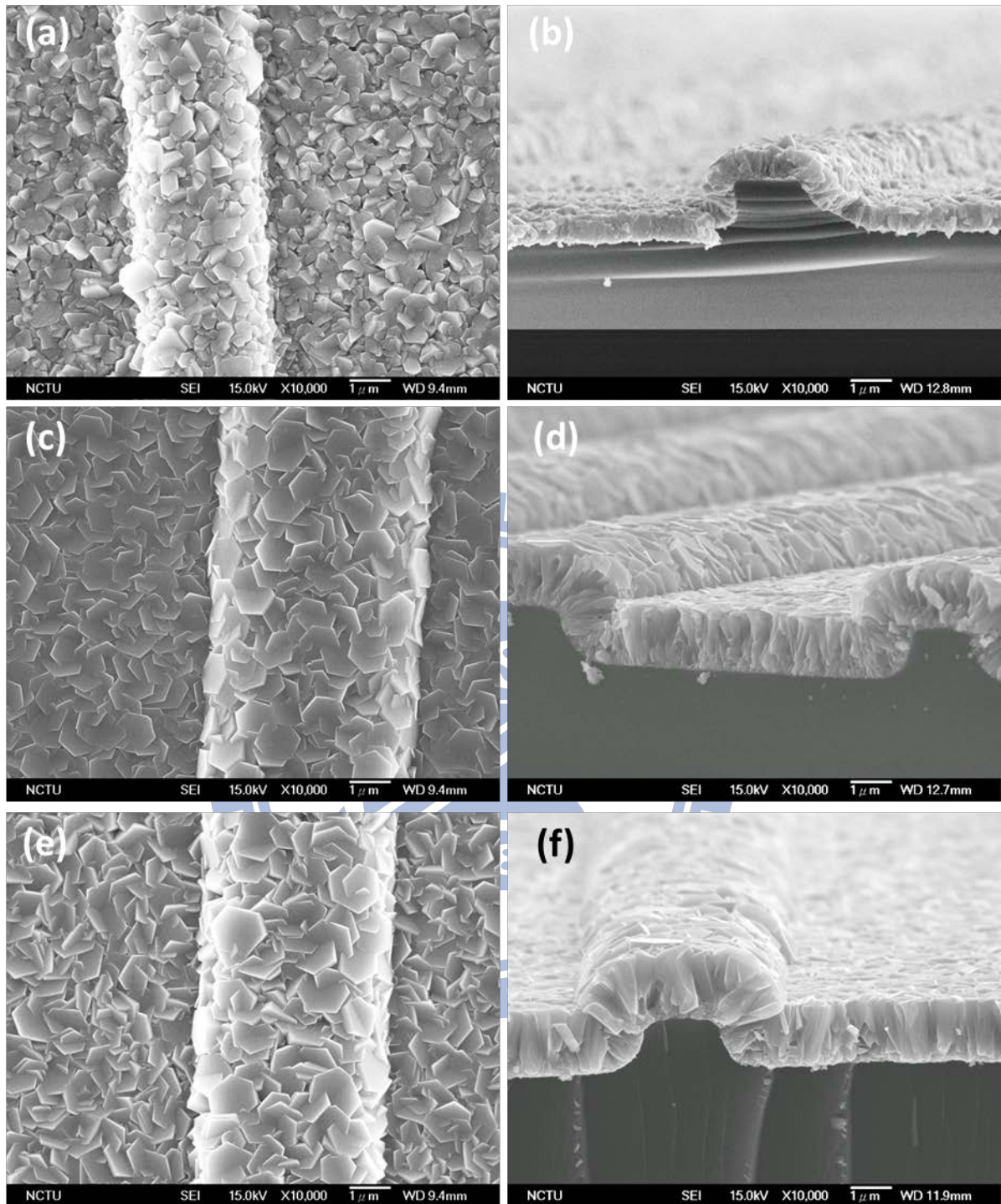


圖 4-11. 使用 S1 晶種的圖案化基板 P3，加入 0.0002 M 檸檬酸鈉，在前驅物濃度(a)(b) 0.025 M (H3)、(c)(d) 0.05 M (H4)、(e)(f) 0.075 M (H5) 的氧化鋅成長。

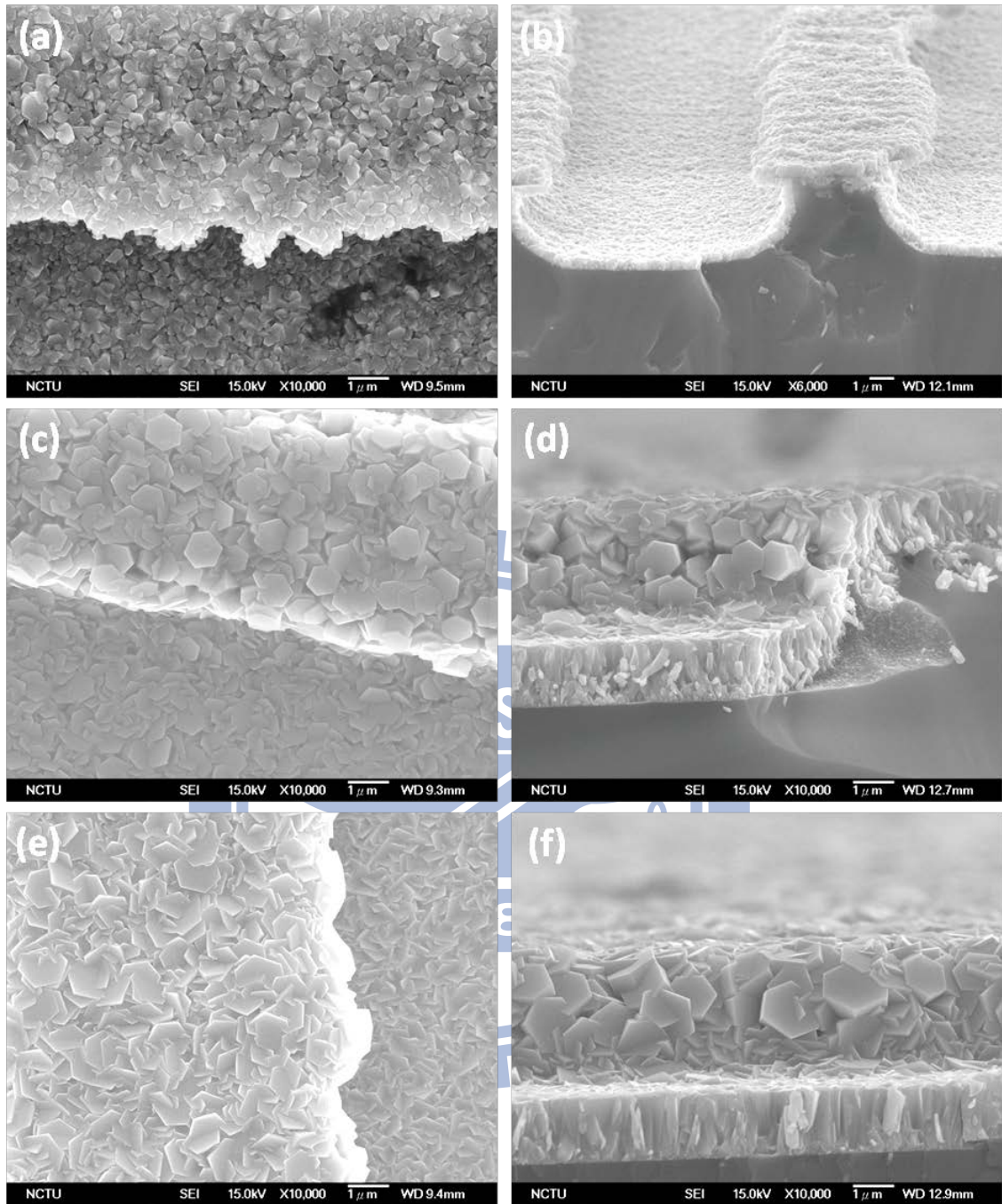


圖 4- 12. 使用 S1 晶種的圖案化基板 P4，加入 0.0002 M 檸檬酸鈉，在前驅物濃度(a)(b) 0.025 M (H3)、(c)(d) 0.05 M (H4)、(e)(f) 0.075 M (H5) 的氧化鋅成長。

#### 4-1-5-2. 兩段式製程成長

將圖案化的矽基板鍍上氧化鋅晶種層 S1 之後作兩段式水熱法成長，第一段以 H1 製程長兩小時，第二段以具檸檬酸鈉水溶液  $1 \times 10^{-4} \text{ M}$  (H6) 、 $2 \times 10^{-4} \text{ M}$  (H4) 成長三小時，所得形貌在圖 4-13 所見。第一段製程後的氧化鋅柱約 80 nm 寬、高 430 nm，均勻長在基板的各表面上；在第二段製程之中，氧化鋅柱繼續成長至約 1.7  $\mu\text{m}$  高，側壁兩邊的氧化鋅柱接合，並阻擋底部的氧化鋅成長。

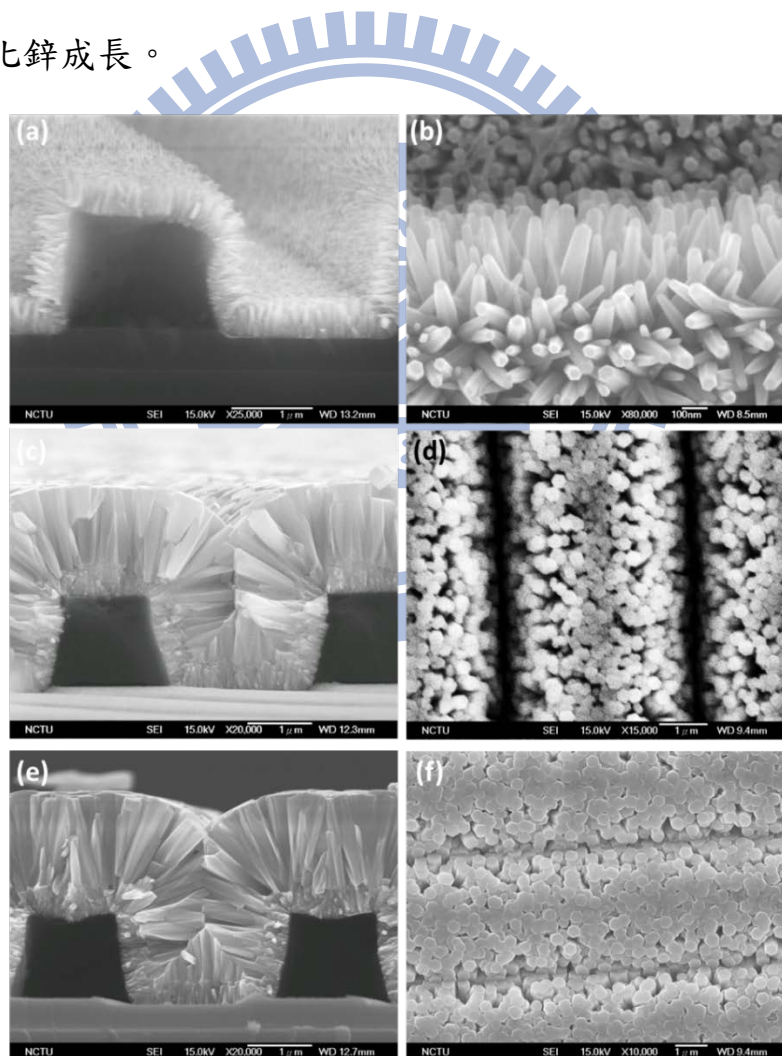


圖 4-13. 以 P2 圖案化基板做兩段式成長(a)(b)為第一段 H1 製程 2 小時形貌，接著以兩種第二段製程參數(c)(d) H6、(e)(f) H4 成長三小時。



H6 成長的氧化鋅柱寬度約 230 nm，H4 則是 360 nm。XRD 量測(圖 4-14)顯示第一段製程後有 ZnO(0002)晶面，在第二段製程後氧化鋅柱因基板型貌而有不同方向成長，出現 ZnO(11̄100)、ZnO(0002)非極性面與 ZnO(11̄20)、ZnO(10̄12)半極性面的晶面訊號。跟 CrystalMaker 程式計算的粉末繞射圖形相比圖 4-15，無(11̄22)、(022̄1)等繞射峰，且從晶面優選係數(TC)(表 4-4)可知與粉末繞射相比，氧化鋅晶柱主要以 *c* 方向為主， $\langle 01\bar{1}0 \rangle$  及  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  非極性方向可能是側壁成長之晶柱，而半極性面之繞射峰可能來自於斜方向成長的氧化鋅晶柱。

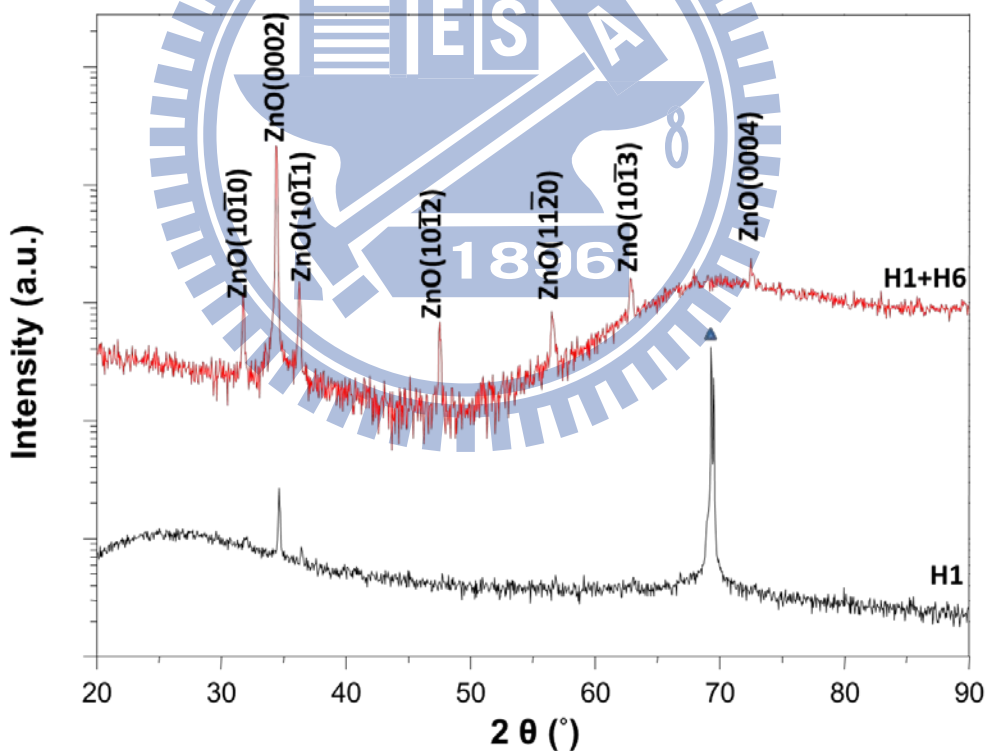


圖 4-14. 第一段(H1)及第二段製程(H6)的氧化鋅 XRD  $\theta$ - $2\theta$  結果。▲代表表矽(100)基板繞射峰。

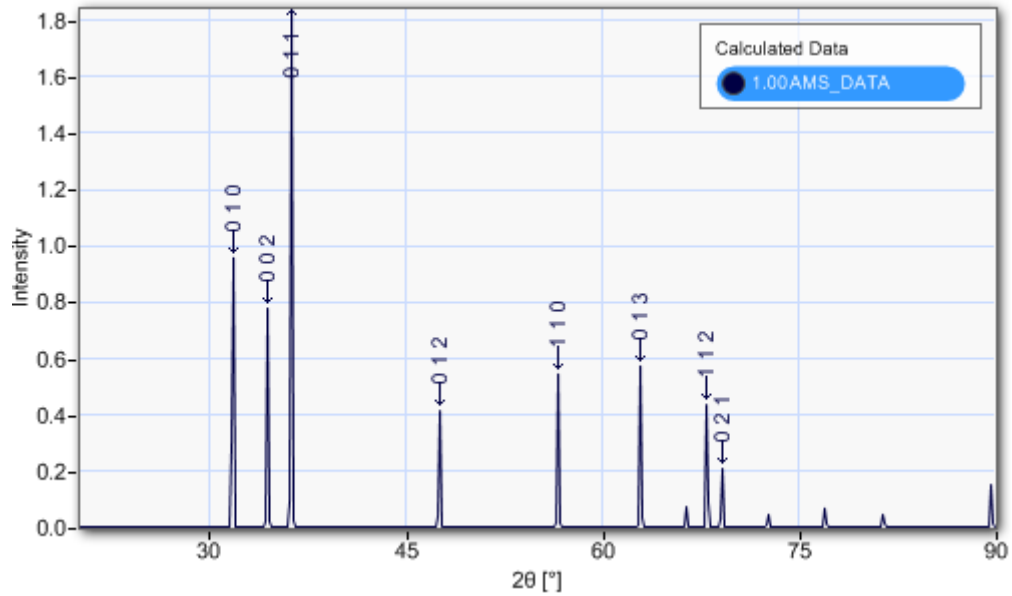


圖 4-15. 使用 Crystal maker 計算出的氧化鋅粉末繞射圖形。

表 4-4. 在兩段式成長後晶面優選係數(TC)

晶面	(100)	(002)	(101)	(102)	(110)	(103)
TC	0.06	2.05	0.06	0.12	0.10	0.15

使

用具 S3 晶種層的圖案化 Si(100)基板作 H6 製程成長兩小時後，再接著使用 H2 成長一小時，SEM 影像如圖 4-16。兩段製程的氧化鋅柱直徑皆維持在約 280 nm，第二次製程後的氧化鋅膜厚為 2.1  $\mu\text{m}$ 。由結果推測若先以檸檬酸鈉配方成長較大直徑的氧化鋅柱，在第二段製程不加入檸檬酸鈉，後續氧化鋅晶柱成長即維持第一段製程的直徑繼續沿  $c$  軸向延伸。

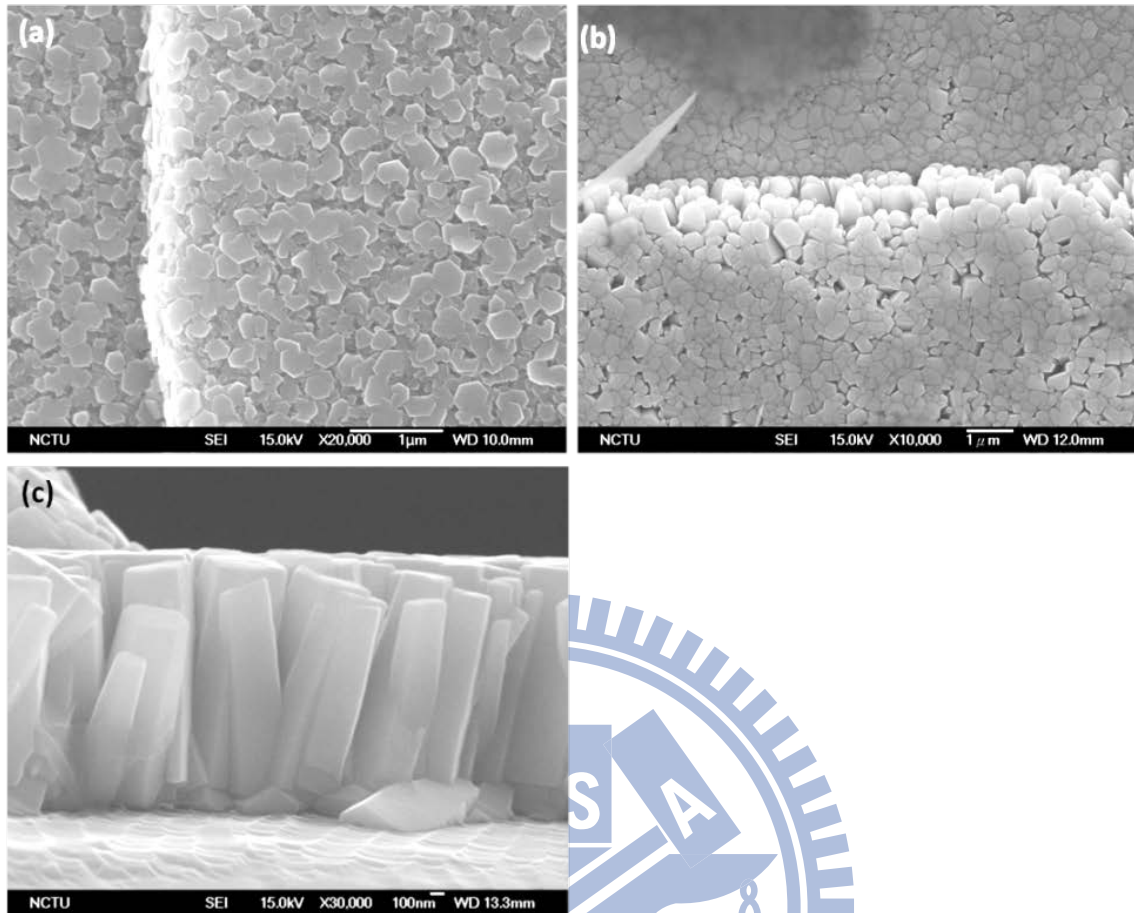


圖 4-16. 兩段式製程的氧化鋅形貌，(a)具檸檬酸鈉的第一段製程 H6 兩小時，(b)第二段製程 H2 成長 1 小時後的試片結果，(c)為(b)橫截面。

#### 4-2. 使用鉑(Pt)晶層成長氧化鋅柱

鉑(111)面與氧化鋅(0002)面皆為六軸對稱排列，晶格差異為 17% (圖 4-17)，而鉑(111)面的表面能為  $2.299 \text{ J/m}^2$ ，高於氧化鋅(0002)面的  $2.15 \text{ J/m}^2$ ，代表氧化鋅在鉑上的析出會降低整體的表面能。過去曾有研究使用各種製程在鉑層上成長氧化鋅。基板主要選用矽(100)基板或玻璃基板，在其上塗佈鉑奈米粒子或用物理性鍍膜法鍍鉑層；製程方法包含熱裂解 [52]、化學氣相傳輸 [53]、電鍍 [54] 及水熱法 [55,56]，可長出數百奈米直徑的氧化鋅柱。本節實驗改變前面 4-1 節使用濺鍍氧化鋅薄膜當作品種層的做法，改為使用鉑層輔助矽基板上成長氧化鋅，使用水熱法成長出  $c$  軸準直性好的氧化鋅晶柱，並針對鉑層的厚度以及退火溫度的影響作探討。

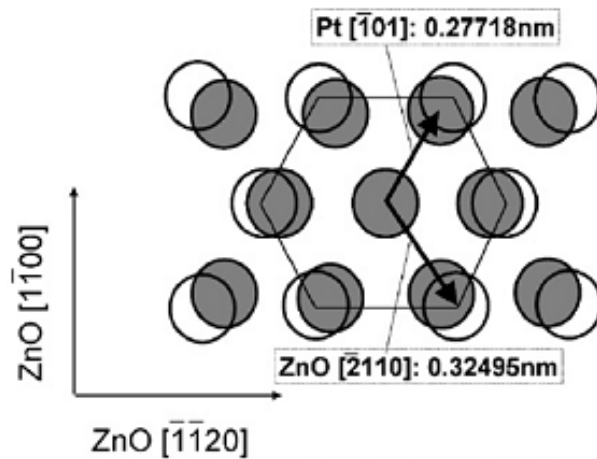


圖 4-17. 鉑(111)面與氧化鋅(0002)面晶格重疊示意圖 [52]。

#### 4-2-1. 金屬薄膜輔助成長氧化鋅

選擇以金屬薄膜輔助氧化鋅成長的概念是當金屬-結晶界面能相較於金屬-溶液低，可使溶液中以異質成核主導，使氧化鋅趨向在金屬層上析出。而當金屬層表面晶面與氧化鋅相近時，便可以促進特定方向的氧化鋅成長。過去之研究，有在金、銀、錫等金屬上以水熱法成長氧化鋅奈米柱；其中金在製程中常被做為催化層使用，對於其成長機制也有較多研究。雖然水熱法製程溫度較低使得金的作用顯然與 VLS 機制不同，但由於金(111)與氧化鋅(0002)面原子排列相同、晶格差異為 12%，如圖 4-18 所示 [57]，推測基板上的金會促進溶液中鋅錯合物的吸附而降低表面能，金與氧化鋅的界面能相對低於矽與氧化鋅的界面能，趨向在金層上非均向成核，晶格的匹配使成核成長時的原子堆疊較易以  $c$  軸向垂直基板成長，同時氧化鋅的成長又以  $c$  軸向較快，因而得到排列整齊的氧化鋅柱形貌。亦有研究使用圖案化的金(111)層成長(0002)面氧化鋅層 [58]。

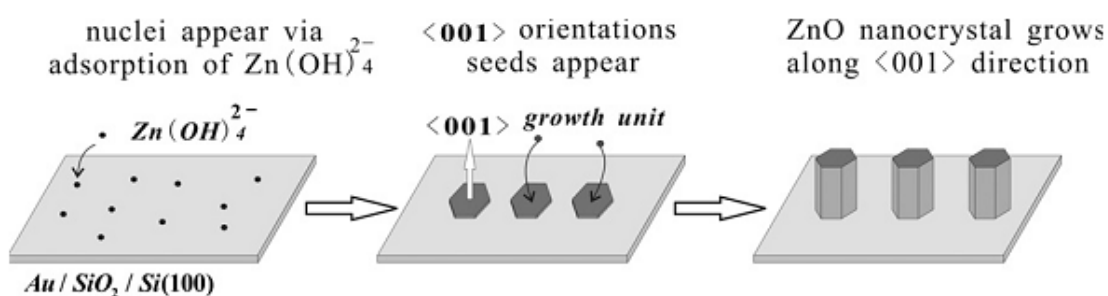


圖 4-18. 氧化鋅在鍍金的矽基板上成長機制 [57]。

#### 4-2-2. 實驗流程與主要參數

實驗流程如圖 4-19 所示，基板選用鍍上 500 nm 二氧化矽層的矽(100)面基板，在浸入酒精超音波清洗及氮氣槍吹乾後，鍍上不同厚度的鉑層(表 4-5)。放入高溫爐中做大氣環境下 200 至 800 °C 退火，最後再次用酒精超音波清洗後，以水熱法在鉑晶層上長氧化鋅柱，比較退火前後試片成長氧化鋅的形貌。鍍鉑參數列於表 4-5，退火參數為表 4-6，以水溶液成長氧化鋅柱的製程參數如表 4-7 所示。

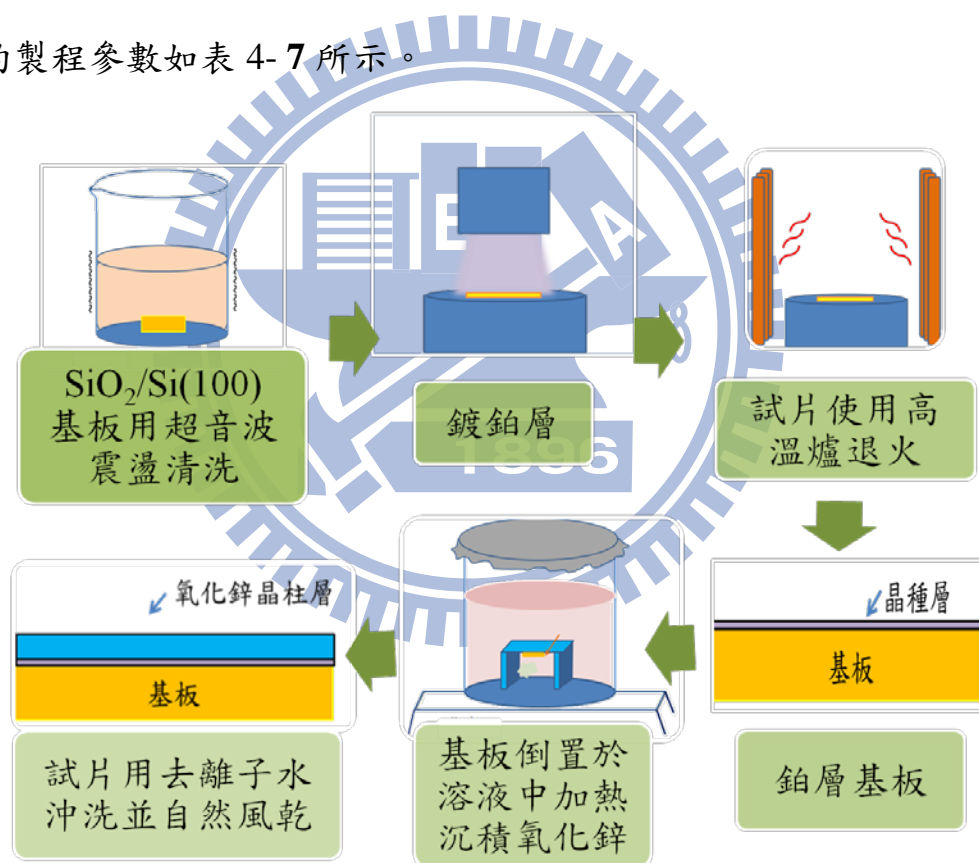


圖 4-19. 鉑層輔助成長氧化鋅流程。

**表 4-5. 鉑鍍膜參數及厚度**

鍍鉑製程編號	鍍膜電流(mA)	時間(second)	膜厚(nm)
L1	30	120	20
L2	40	300	54

**表 4-6. 鉑層退火參數**

退火製程編號	退火溫度(°C)	升溫時間(h)	持溫時間(h)
A1	200	1	1
A2	500	2.5	1
A3	800	2.5	1

**表 4-7. 鉑晶層水熱法製程參數**

製程編號	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O (M)	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> (M)	溶液量 (mL)	製程溫度 (°C)	製程時間 (h)
P1	0.075	0.075	50	85	2.5-3
P2	0.05	0.05	50	85	1-2

#### 4-2-3. 鉑薄膜退火性質

鉑層鍍膜厚度有兩組，第一組(L1)膜厚約 20 nm，第二組(L2)膜厚 54 nm。鍍完膜之後，L1 用 200 °C (A1)、500 °C (A2)及 800 °C (A3)三種溫度持溫 1 小時退火，L2 用 500 °C (A2)及 800 °C (A3)兩種溫度退火。

基板鍍 20 nm 鉑之後以 XRD  $\theta$ -2 $\theta$  量測(圖 4-20)，在退火後出現鉑(111)訊號，顯示鉑原子以退火提供的能量漸趨向(111)優選方向晶格重組。圖 4-21 SEM 影像顯示 500 °C 退火的鉑晶種層聚合成為寬 200 nm 以上、高

75-100 nm 的島狀形貌，退火至 800 °C 則形成具孔洞的連續膜。

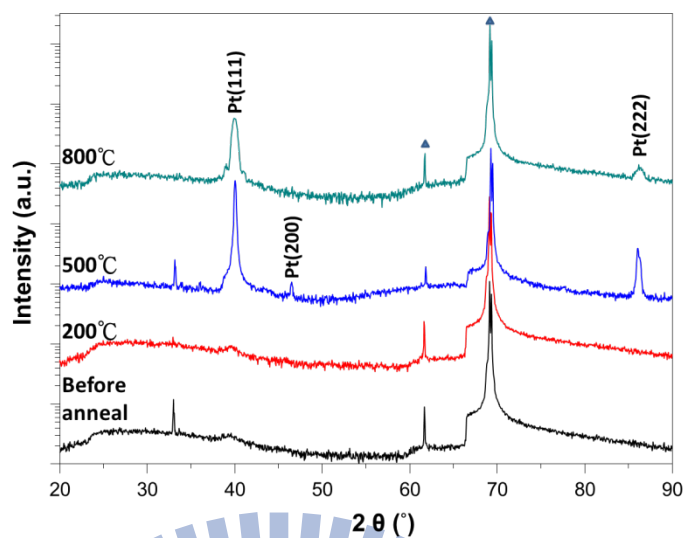


圖 4-20. 20 nm(L1)鉑層在退火前後的 XRD  $\theta$ - $2\theta$  量測結果。▲標示為矽基板繞射峰。

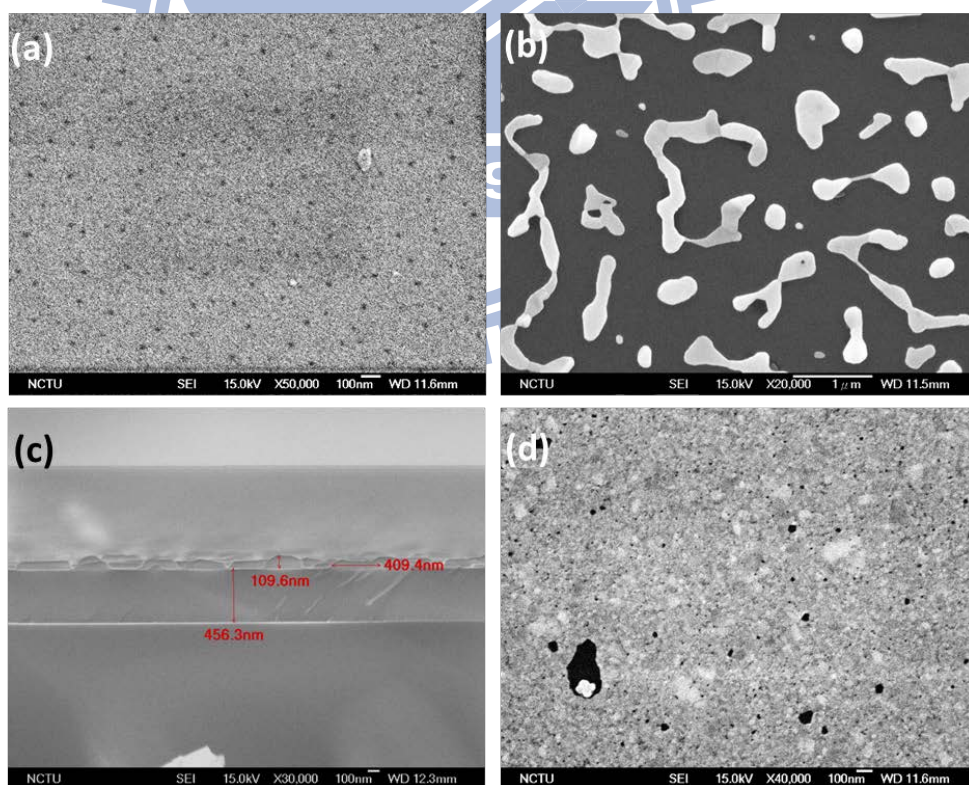


圖 4-21. 20 nm (L1)鉑層在(a) 200 °C、(b) 500 °C、(c)為(b)截面、(d) 800 °C 退火表面 SEM 影像。



基板鍍上 54 nm 鉑層之後做 500、800 °C 退火，可看到 XRD(圖 4-22) 的 Pt(111)繞射峰與矽(100)基板訊號的相對強度隨退火溫度增加，在 800 °C 退火試片亦出現 Pt(222)峰值和些微的 Pt(200)峰。由於膜層較厚，在退火之後形貌皆為具孔洞的連續膜，如 SEM 影像(圖 4-23)，孔洞直徑在 80 nm 以內。

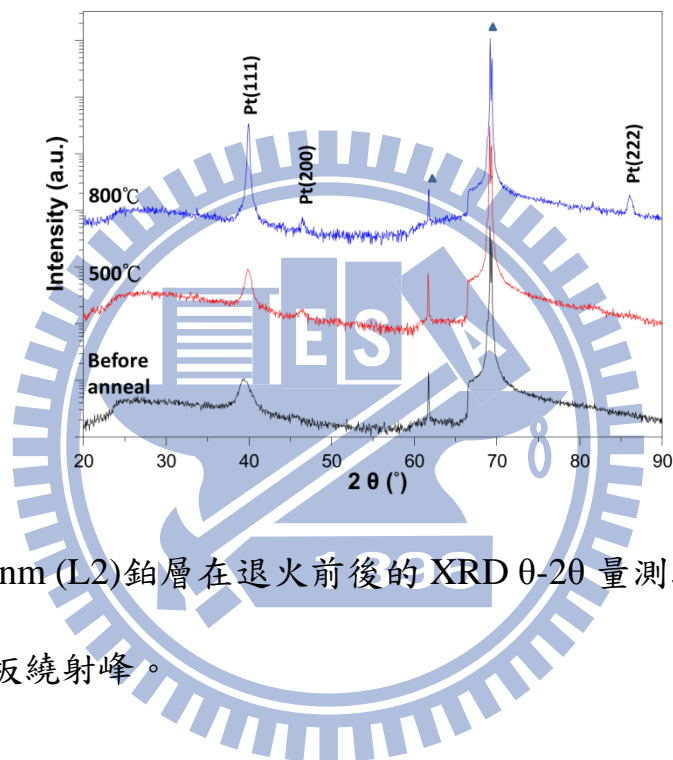


圖 4-22. 54 nm (L2)鉑層在退火前後的 XRD  $\theta$ - $2\theta$  量測結果。▲標示為矽基板繞射峰。

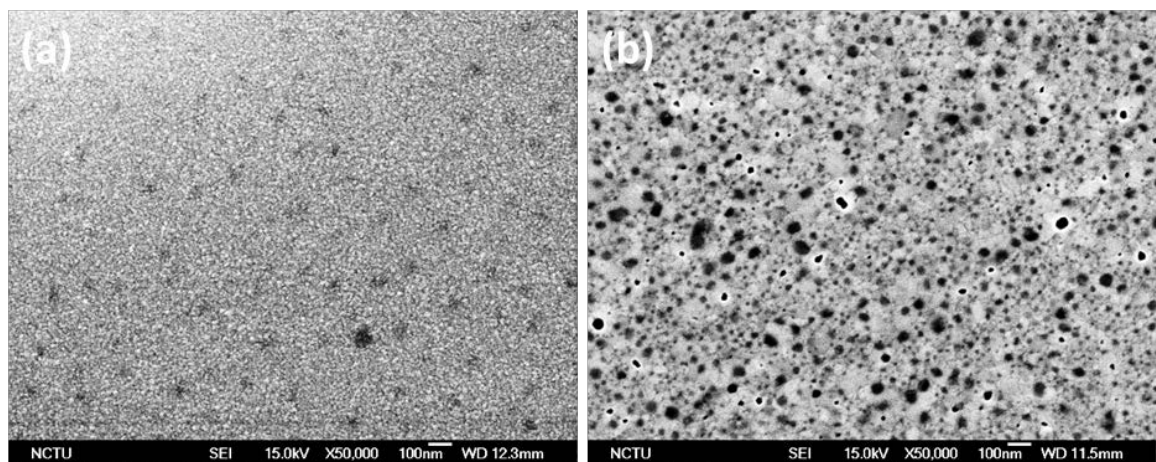


圖 4-23. 54 nm (L2)鉑層在退火(a) 500 °C、(b) 800 °C 後的 SEM 影像。

#### 4-2-4. 鉑退火溫度對氧化鋅成長影響

將 L1 經過退火的試片成長氧化鋅並做比較，其中未經過退火處理的鉑層作為晶層，以 P1 製程成長 2.5 小時的氧化鋅型貌為薄片狀結構如圖 4-22(a)和(b)所示，多孔隙、表面積比例大，XRD 量測結果(圖 4-24)沒有氧化鋅特定晶面的訊號。200 °C 退火的試片上氧化鋅為片狀沉積物。用 P2 製程在 500 及 800 °C 退火之試片上則觀察到 *c* 軸氧化鋅晶柱形貌，SEM 於圖 4-25(c)-(f)所示。500 及 800 °C 退火後的成長為 130 nm 和 60 nm，高為 1.8  $\mu\text{m}$  左右。用 EDS 觀察試片邊緣因鉑層裂開而有氧化鋅區域分布的部分(圖 4-26)，鉑訊號和鋅訊號的分布區域相似。而圖 4-27 的拉曼量測結果顯示退火前後成長出的片狀及柱狀結構皆為氧化鋅組成。

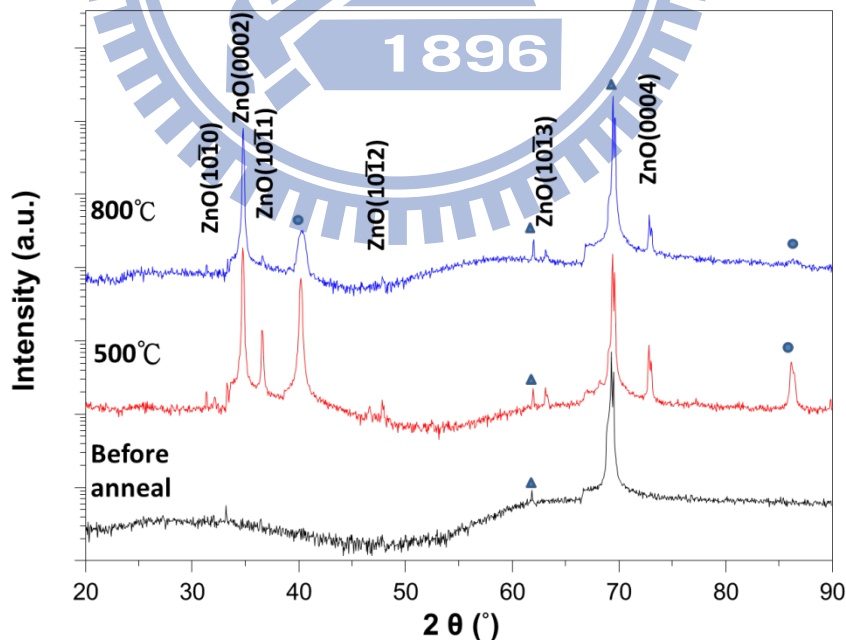


圖 4-24. 退火前後的 L1 鉑層在水溶液成長氧化鋅 XRD  $\theta$ -2 $\theta$  量測

結果。▲標示為矽基板繞射峰，●標示為鉑繞射峰。

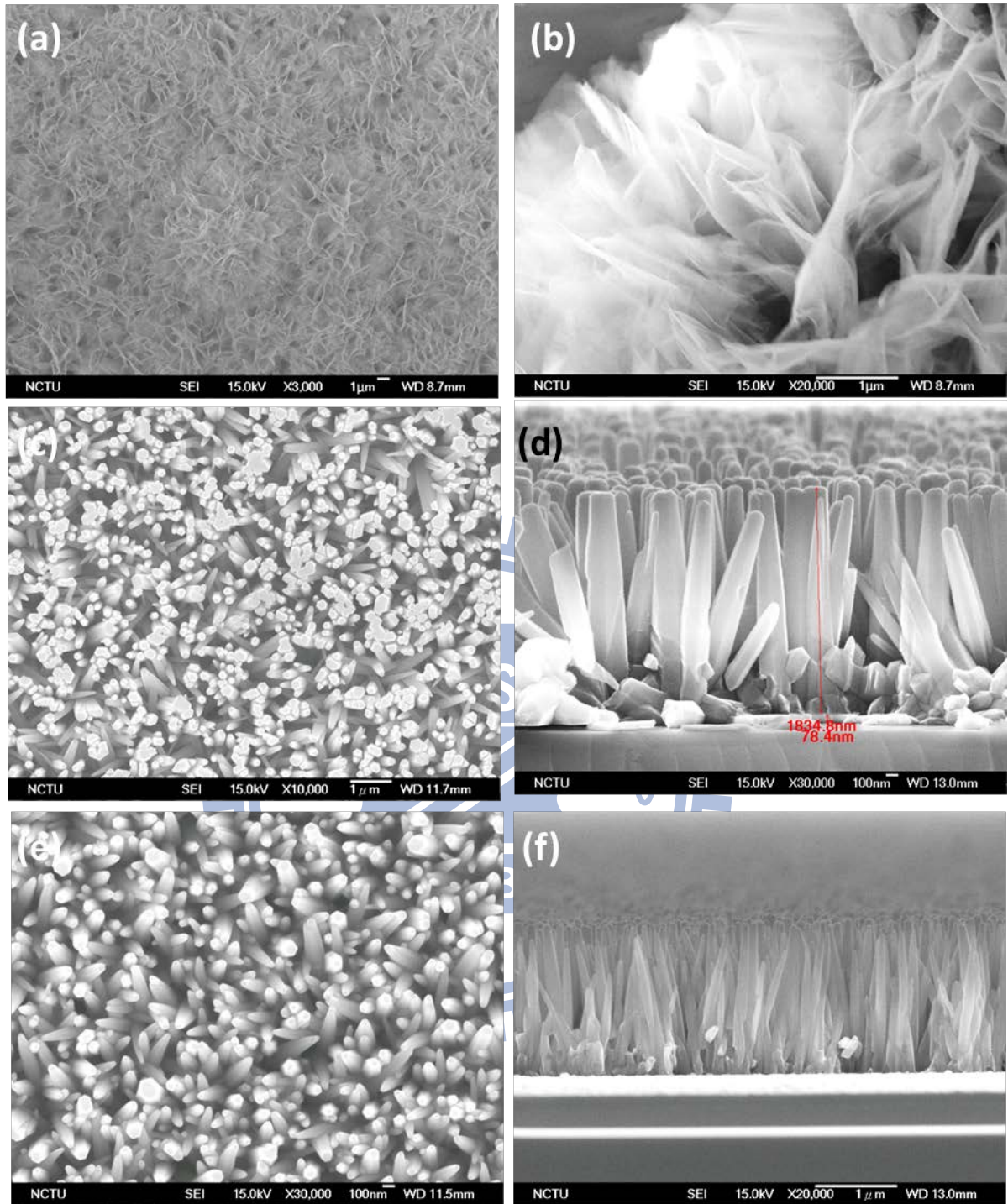


圖 4-25. L1 鉑層在(a)(b)未退火基板在 P1 水溶液製程，(c)(d) 500 °C

退火、(e)(f) 800 °C 退火基板在 P2 製程成長氧化鋅的形貌。

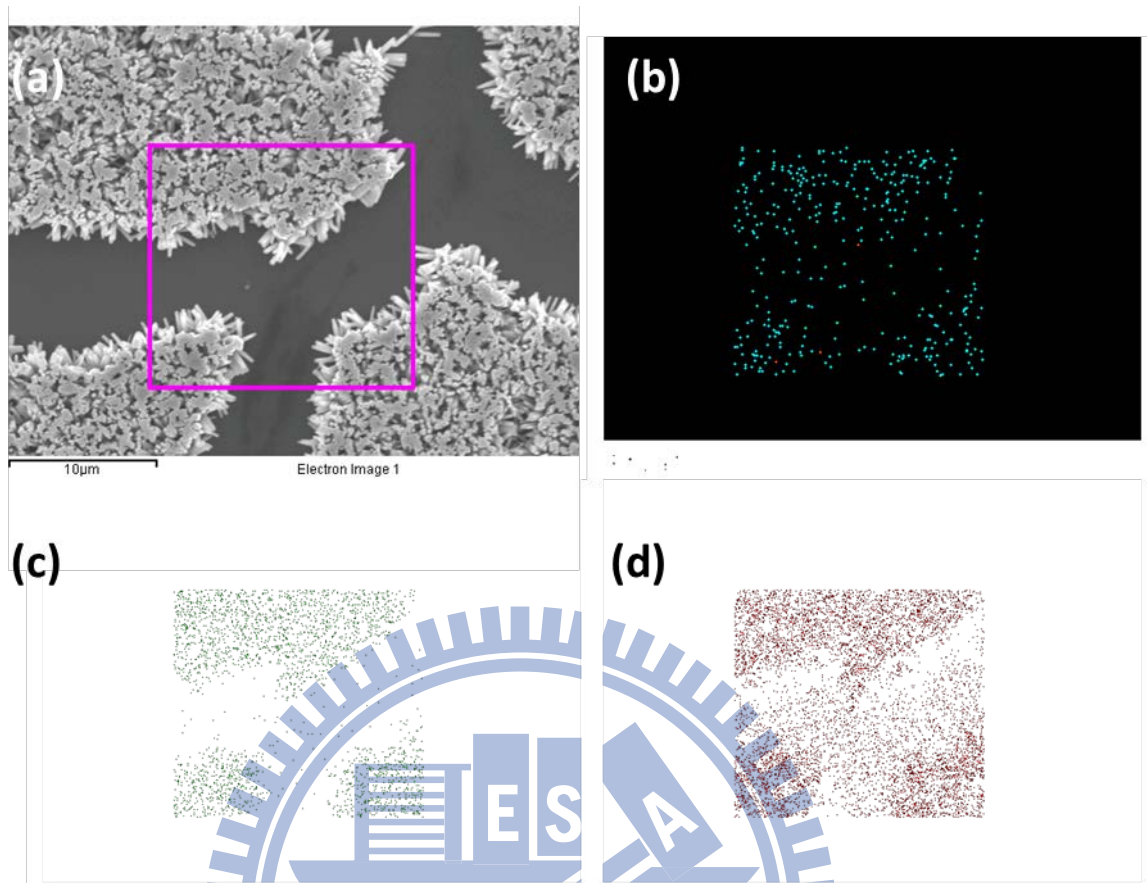


圖 4-26. L1 退火 500 °C 鉑層成長氧化鋅晶柱，量測底部鉑層裂開處的 EDS 訊號。(a)SEM 影像、(b)鉑訊號、(c)鋅訊號、(d)氧訊號。

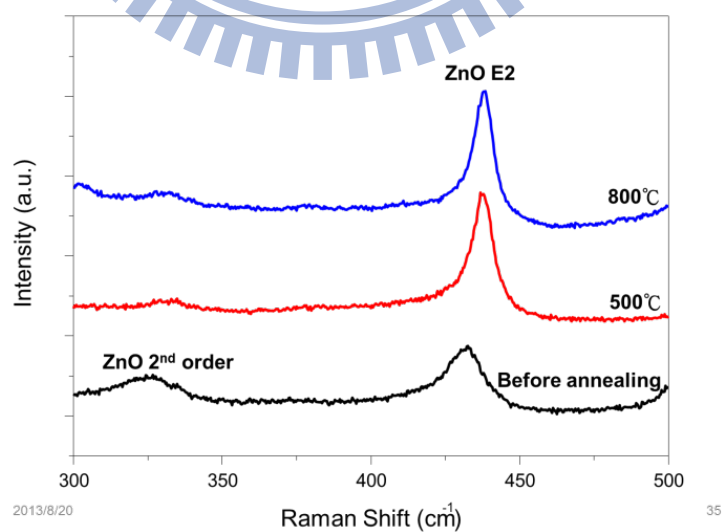


圖 4-27. 退火前後的 L1 鉑層在水溶液成長氧化鋅的拉曼量測。

以 L2 經退火之後的試片作 P2 氧化鋅成長之後，SEM 影像如圖 4- 28 ，  
XRD 量測於圖 4-29 。 500 °C 退火試片上氧化鋅為直徑約 100 nm 的柱狀結  
構， 800 °C 退火試片上氧化鋅柱直徑約 40-60 nm 。

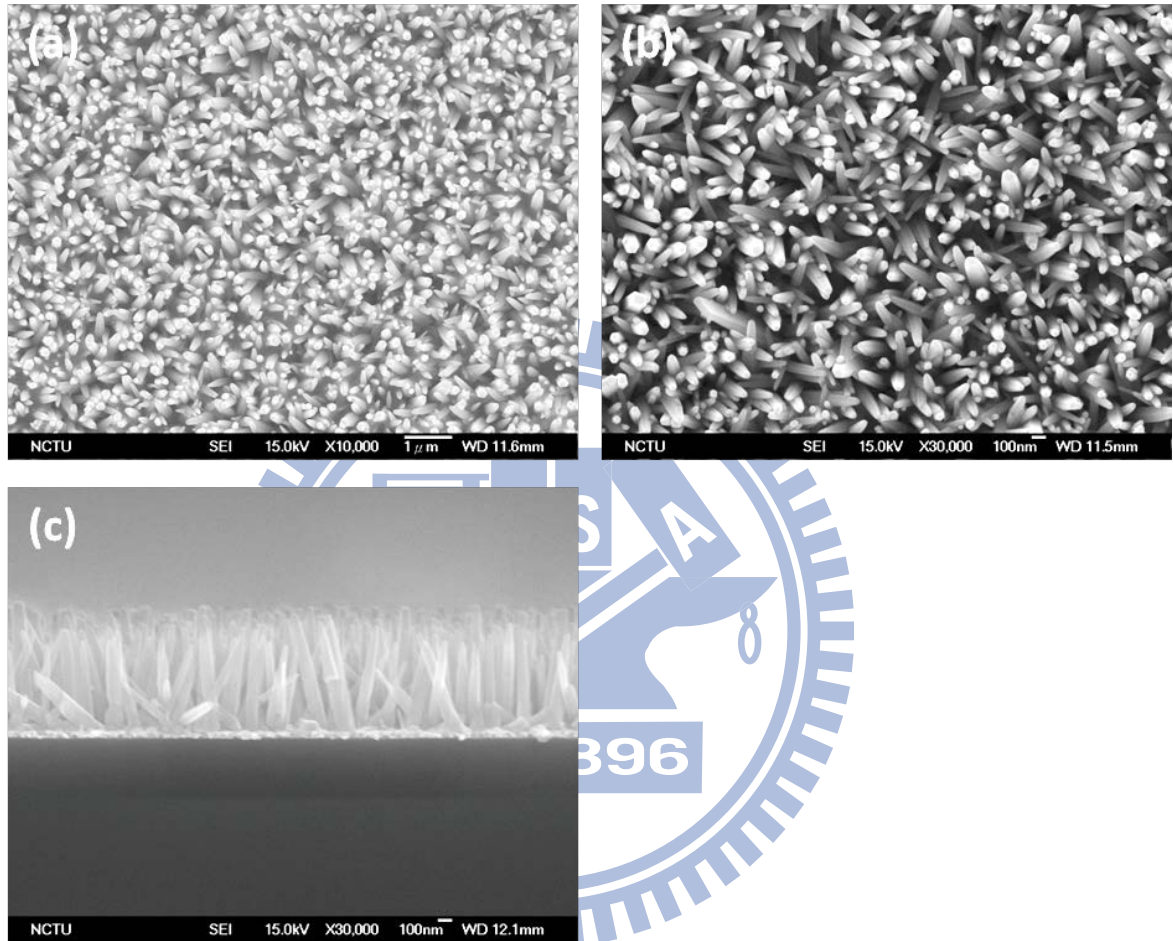


圖 4- 28. L2 基板在(a) 500 °C 退火、(b)(c) 800 °C 退火基板在 P2  
製程成長氧化鋅的形貌。

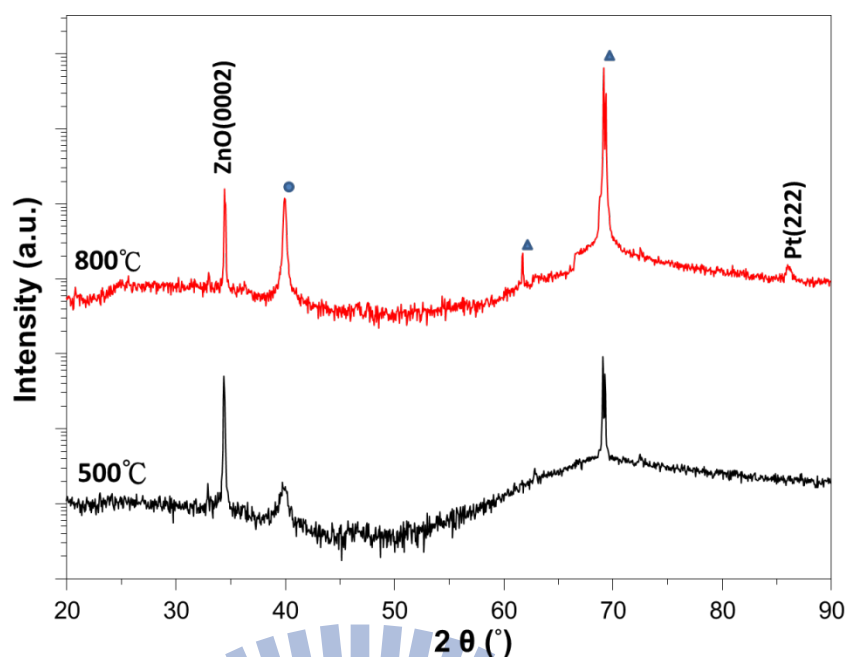


圖 4-29. L2 基板在 500、800 °C 退火基板在 P2 製程氧化鋅的 XRD  $\theta$ -2 $\theta$  圖。▲標示為矽基板繞射峰，●標示為鉑繞射峰。

在上述實驗中， $c$  軸向氧化鋅晶柱的成長與鉑層的(111)面關係密切。未退火及退火 200 °C 的鉑層其(111)面訊號弱，氧化鋅成長型貌為花形，亦沒有特定晶面方向；在退火 500 °C 以上的鉑層具有(111)優選方向，在其上成長的氧化鋅則呈現準直性良好的  $c$  軸向氧化鋅柱。而 800 °C 退火鉑層的氧化鋅柱直徑小於 500 °C 鉑層成長的晶柱。推測鉑金屬層具鋅錯合物吸附的作用，促進異質成核而析出成長氧化鋅，但在與氧化鋅(0002)較為匹配的鉑(111)面結構不佳時，吸附而析出的氧化鋅亦不具特定成長方向而呈片狀形貌，在鉑經退火後有(111)面排列之後，析出成核的氧化鋅較易沿著鉑(111)面原子排列成氧化鋅(0002)面，其後沿  $c$  軸向成長為氧化鋅柱。

### 4-3. 在氮化鎵基板成長氧化鋅晶柱

氮化鎵材料與氧化鋅同為六方晶系結構，室溫下氧化鋅  $a = 0.325 \text{ nm}$ 、 $c = 0.521 \text{ nm}$ ，氮化鎵  $a = 0.319 \text{ nm}$ 、 $c = 0.519 \text{ nm}$ ，晶格差約 2%。因基板與氧化鋅本身有較佳的匹配性，不需要鍍晶種層即可以單次成長準直性佳且均勻分佈的氧化鋅晶柱，實驗流程相對單純。氮化鎵(0002)面的表面能為  $1.97 \text{ J/m}^2$ ，氧化鋅則為  $2.15 \text{ J/m}^2$ ，略高於基板的表面能。

本組實驗使用的氮化鎵基板，其來源是在  $c$  面藍寶石基板上先以 MOCVD 成長氮化鎵薄膜，再用 HVPE 成長成基板所需厚度，再以 He-Cd 雷射將氮化鎵層與藍寶石基板剝離。與藍寶石基板銜接的氮面氮化鎵表面較不平整，上表面為鎵面且有做過化學機械研磨(CMP)拋光處理，所以鎵面的結晶品質較佳。

#### 4-3-1. 氮化鎵作為磊晶基板

氮化鎵由於氮化鎵與氧化鋅的晶格特性相似，過去亦有研究水熱法成長氧化鋅晶柱在氮化鎵晶層上。氮化鎵的表面形貌會影響其上氧化鋅的成長，在島狀氮化鎵晶層上，由於表面太粗糙，氧化鋅晶柱的準直性差；在顆粒狀及薄膜狀氮化鎵晶層則可以長出準直性好的氧化鋅。〔59〕另有研究使用醋酸鋅( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COOH})_2$ )做為前驅物，以氨水調整溶液  $\text{pH} = 10$ ，調整鋅離子的相對濃度、溫度成長氧化鋅柱；並基於反應平衡、質量守恆和電

中性公式建立模型加以印證〔48,60〕。

並有研究使用氮化鎵為底層，以兩階段的水熱法成長氧化鋅；第一階段溶液以硝酸鋅及硝酸胺當作前驅物，第二階段以硝酸鋅和檸檬酸鈉溶液成長氧化鋅，使氧化鋅晶柱聚合成一層連續膜〔47〕。

#### 4-3-2. 實驗流程與主要參數

本節實驗參數如表 4-8 所列，先用兩種水溶液前驅物濃度，分別在氮面及鎵面氮化鎵上成長氧化鋅，以比較不同極性面的水熱法成長情況。接著使用加入檸檬酸鈉的溶液，以調整並觀察氮面基板上氧化鋅柱成長的寬高比，以單次製程長成氧化鋅連續膜。

實驗流程圖 4-30 中最初的基板前處理為先將切割好的氮化鎵基板浸入酒精做超音波震盪，以清洗試片表面，再用氮氣槍吹乾。接著將基板面朝下置於配好的前驅物溶液中，將溶液加熱至 85 °C 開始氧化鋅沉積。製程結束後，將長好氧化鋅結構的試片取出，以去離子水沖洗並自然風乾。



表 4-8. 氮化鎵基板使用水熱法參數

製程編號	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O (M)	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> (M)	Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> (M)	製程時間 (h)
E1 (H12-2)	0.05	0.05	0	2
E2 (H14)	0.075	0.075	0	2
E3 (H2201)	0.075	0.075	0.0002	3

製程溶液體積: 100 mL。製程溫度: 85 °C。

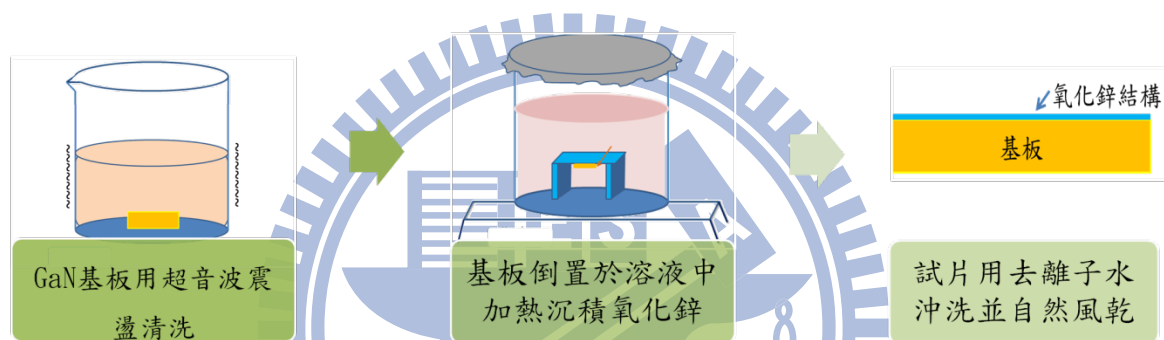


圖 4-30. 氮化鎵基板成長氧化鋅柱流程。

#### 4-3-3. 前驅物濃度對鎵面及氮面氮化鎵基板上成長氧化鋅晶柱影響

本組實驗使用前驅物濃度 0.05 M (E1)和 0.075 M (E2)製程，在氮面和鎵面的氮化鎵基板做水熱法成長，觀察溶液濃度對於成長形貌的影響。

氮面基板在 0.05 M (E1)和 0.075 M (E2)製程之 SEM 影像如圖 4- 31。

在 E1 製程可均勻成長出密度  $1.8 \times 10^6 / \text{mm}^2$  的氧化鋅六方晶柱，頂部的六角邊平整且以  $120^\circ$  相交，c 軸方向垂直基板成長，基板上具有剛成長的氧化鋅柱，也有部分晶柱互相聚合，使得晶柱大小範圍為 100~600 nm，同時也

可觀察到氧化鋅柱頂部的直徑較底部小，為前驅物濃度隨著成長時間逐漸下降所致。在提高前驅物濃度的 E2 製程中，由於化學式平衡會使前驅物濃度較高的溶液具有較多的氧化鋅的錯合物，進而促進氧化鋅晶柱成長，使晶柱之間更快聚合成為連續面，因此氮面晶柱密度提高，並有明顯的聚合現象，形成面積較大的 *c* 面氧化鋅，頂部呈平坦的六角面，切面觀察出晶柱高度約為 1.2  $\mu\text{m}$ 。且晶柱底部與頂部截面積無變化，顯示製程中反應物濃度應為穩定。

相對於氮面在 E1、E2 製程的形貌皆是 *c* 軸向垂直基板的氧化鋅晶柱，鎳面基板的形貌不同，可於圖 4-32 看出，在 0.05 M (E1) 製程中氧化鋅成長不限於單一方向，形貌種類也較散亂，部分長為約 10  $\mu\text{m}$  的平躺氧化鋅柱，部分則為柱長 5~10  $\mu\text{m}$  的花形，*c* 軸方向的氧化鋅柱密度  $1.6 \times 10^4/\text{mm}^2$ 。鎳面的基板經過拋光處理，表面粗糙度較小，在 E1 的前驅物濃度其非均質成核密度較低，氧化鋅錯合物可能在基板表面上有缺陷處及殘留污染物的地方以非均質成核，無方向性成核之後，在各(0001)面繼續長成放射狀奈米柱叢集。

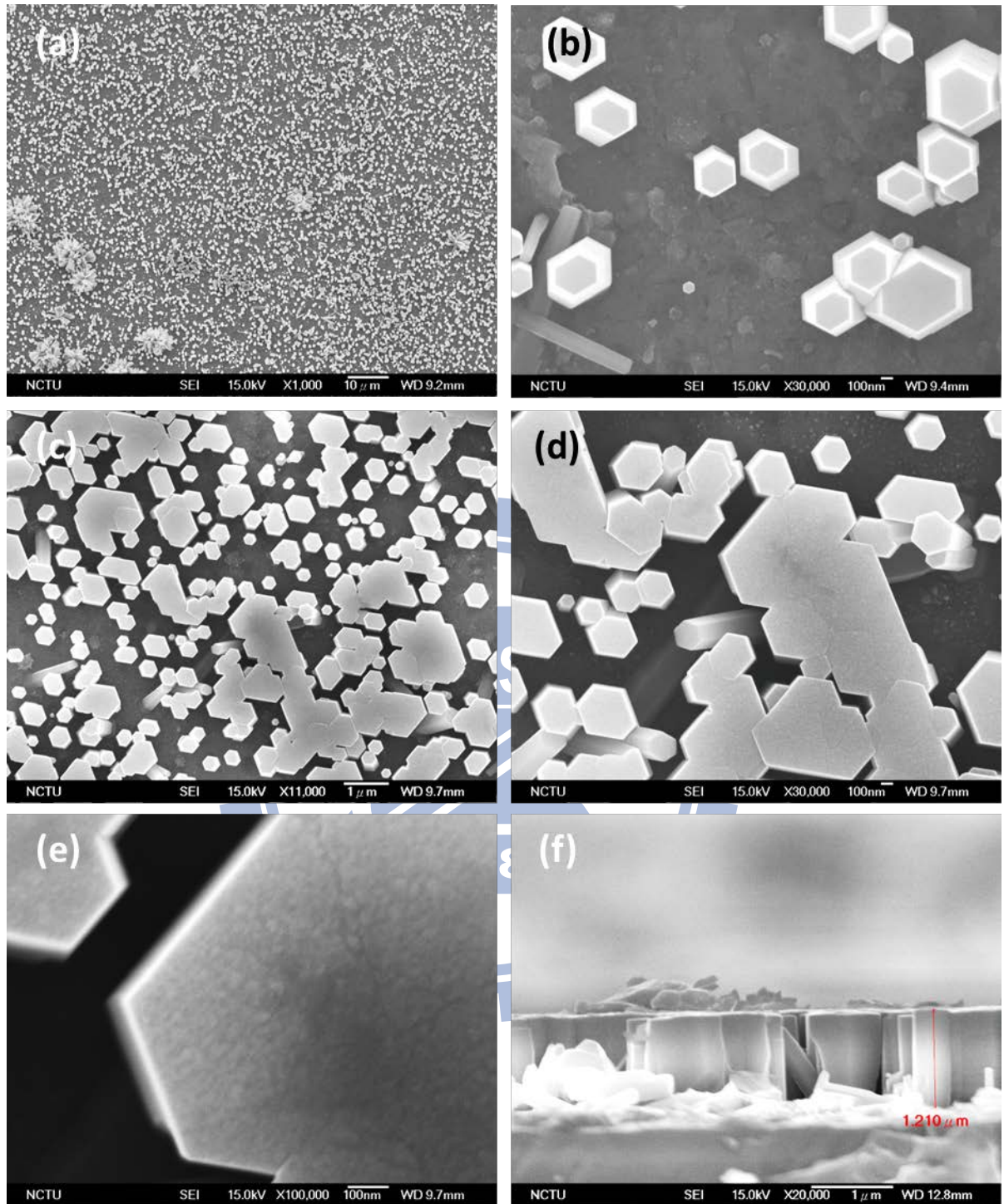


圖 4-31 氮面在(a)(b)0.05 M(E1)製程、(c)(d)(e)(f)0.075 M(E2)製程成長氧化鋅形貌。

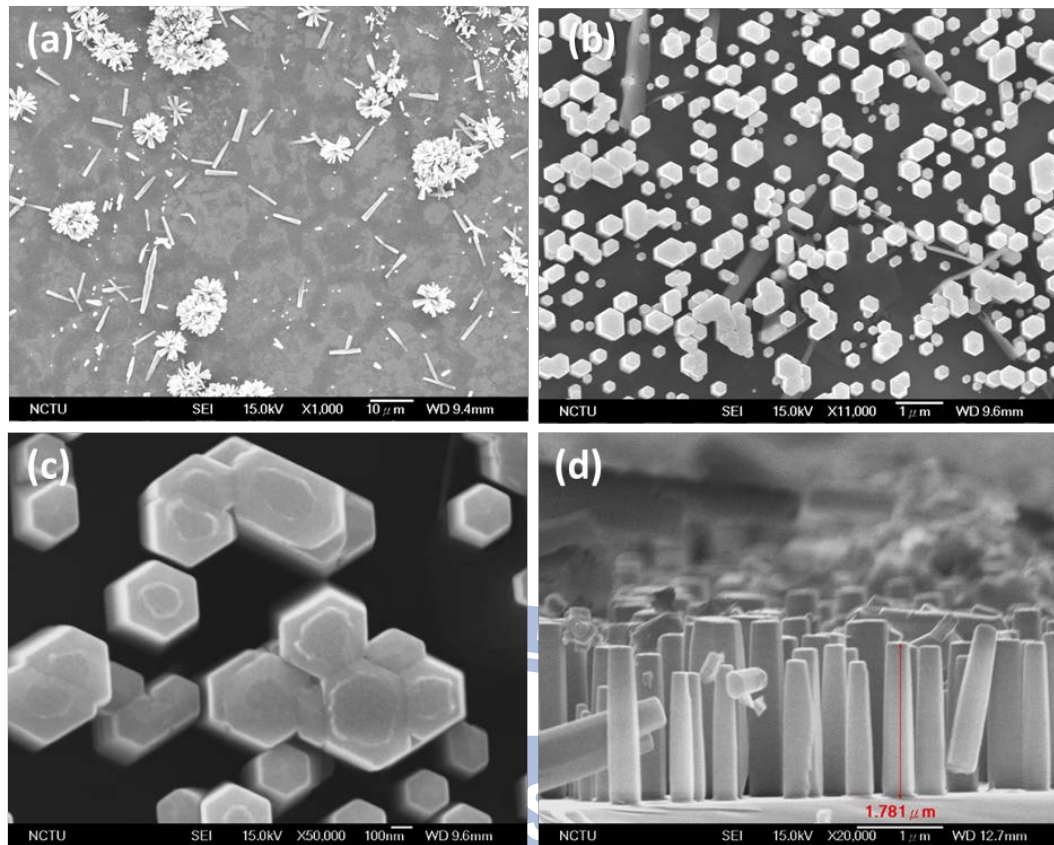


圖 4-32. SEM 影像顯示成長在 Ga 面 GaN 之 ZnO 形貌，溶液條件 (a) 0.05 M (E1)、(b) 0.075 M (E2) 氧化鋅，(c) 為 (b) 之 5k 倍影像、(d) 為 (b) 橫截面。

將前驅物濃度提高至 0.075 M (E2)，氧化鋅明顯改為以 *c* 軸向垂直基板成長，此濃度成長的鎵面晶柱密度與氮面在同一個級數，並有聚合現象；成長的模式為 2D 成核成長，晶柱頂部有明顯的層狀堆積現象，與氮面成長之氧化鋅平整的六角面相異，顯示鎵面氧化鋅柱的成長模式為島狀成長，錯合物先在晶柱接近中央處形成，其島狀結構經由後續的析出逐漸往邊緣擴張，直到形成完整的六角柱面為止。切面的 SEM 所測晶柱高度約為 1.8

$\mu\text{m}$ ，較氮面來的高，推測因鎵面晶種密度較氮面低，成長總表面積較小，前驅物局部濃度消耗較慢，導致晶柱高度較高。

由 XRD 結果(圖 4-33)也可觀察到兩種濃度下鎵面氧化鋅結構的不同，E1 氧化鋅具(11 $\bar{1}$ 00)、(10 $\bar{1}$ 2)、(0004)面峰值，對應方向性不佳的形貌，而 E2 成長的(11 $\bar{1}$ 00)、(10 $\bar{1}$ 2)面峰值消失，而(0004)面峰較 E1 的試片明顯，代表其  $c$  軸垂直基板成長的比例較高。

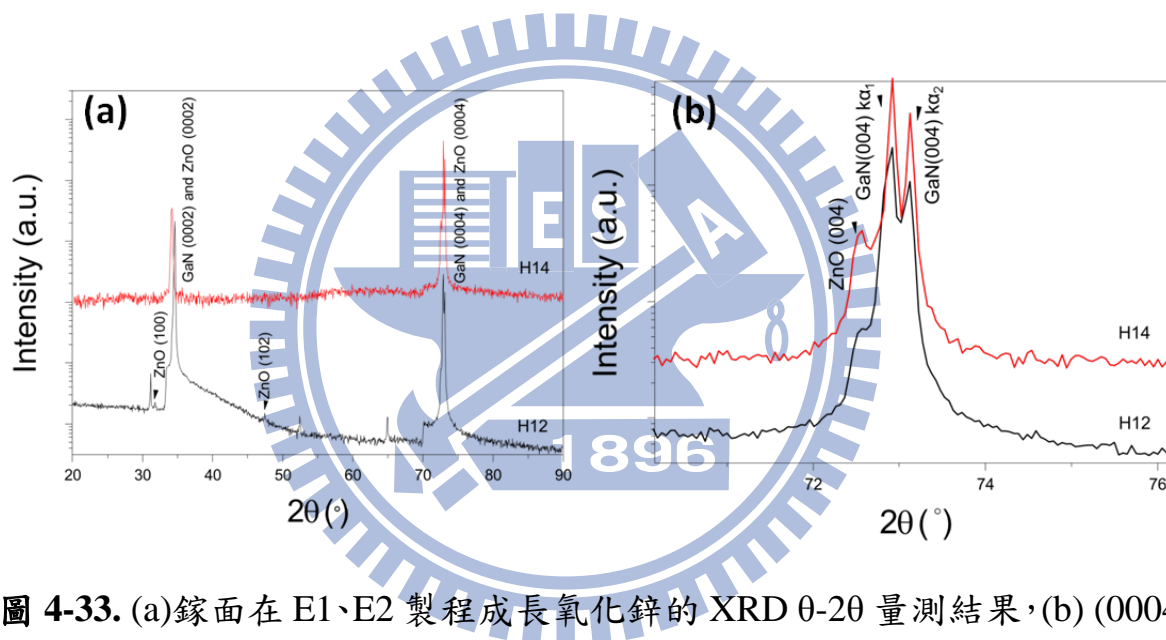


圖 4-33. (a)鎵面在 E1、E2 製程成長氧化鋅的 XRD  $\theta$ - $2\theta$  量測結果，(b) (0004) 繞射峰

在氮面與鎵面上氧化鋅晶柱的成長密度如表 4-9 所列，除顯示前驅物濃度提升對兩個面的晶柱密度皆有幫助之外，在 0.05 M (E1)製程之氮面晶柱密度較鎵面高，0.075 M (E2)製程氮面晶柱密度雖較鎵面低，但原因來自晶柱聚合造成的個別晶柱數量減少，氧化鋅所覆蓋得基板比例仍比鎵面高。此數據顯示氮面基板的粗糙度高可能導致氧化鋅非勻相成核密度較高，晶

柱也因此較密而容易聚合。而在方向性的影響上，0.05 M 前驅物濃度因過飽和濃度較低，無法在 *c* 面形成 2D 成核，而較無方向性，0.075 M 相對之下則較有 2D 成核成長現象。

表 4-9. 在氮面與鎳面成長氧化鋅，其前驅物濃度與晶柱密度關係。

	0.05M (E1) (1/mm <sup>2</sup> )
Ga 面	$1.6 \times 10^4$
N 面	$1.8 \times 10^6$

由於氮面及鎳面所帶極性不同，氧化鋅晶體成長時若要維持極性平衡，推測氮面上的氧化鋅表面應為氧面，鎳面上則為鋅面。為判斷成長的氧化鋅晶柱表面極性，將試片浸入 1% 的鹽酸 30 秒進行蝕刻，由於  $\{10\bar{1}1\}$  面蝕刻速度最慢，在蝕刻完後的鋅面氧化鋅會有六邊形的凹錐，氧面氧化鋅則有六角錐狀形貌，如圖 4-34 所見 [61,62]，在圖 4-35 列出蝕刻前後的 SEM 形貌，顯示氮面上趨向氧面氧化鋅，鎳面上趨向氧面氧化鋅。

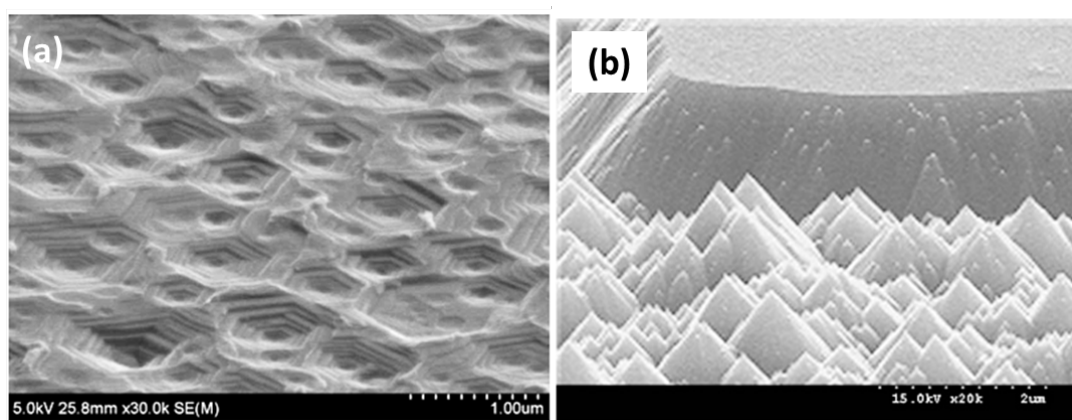


圖 4-34. 氧化鋅(a)鋅面被 0.5% HCl 蝕刻(b)氧面被 1% HCl 蝕刻形貌。

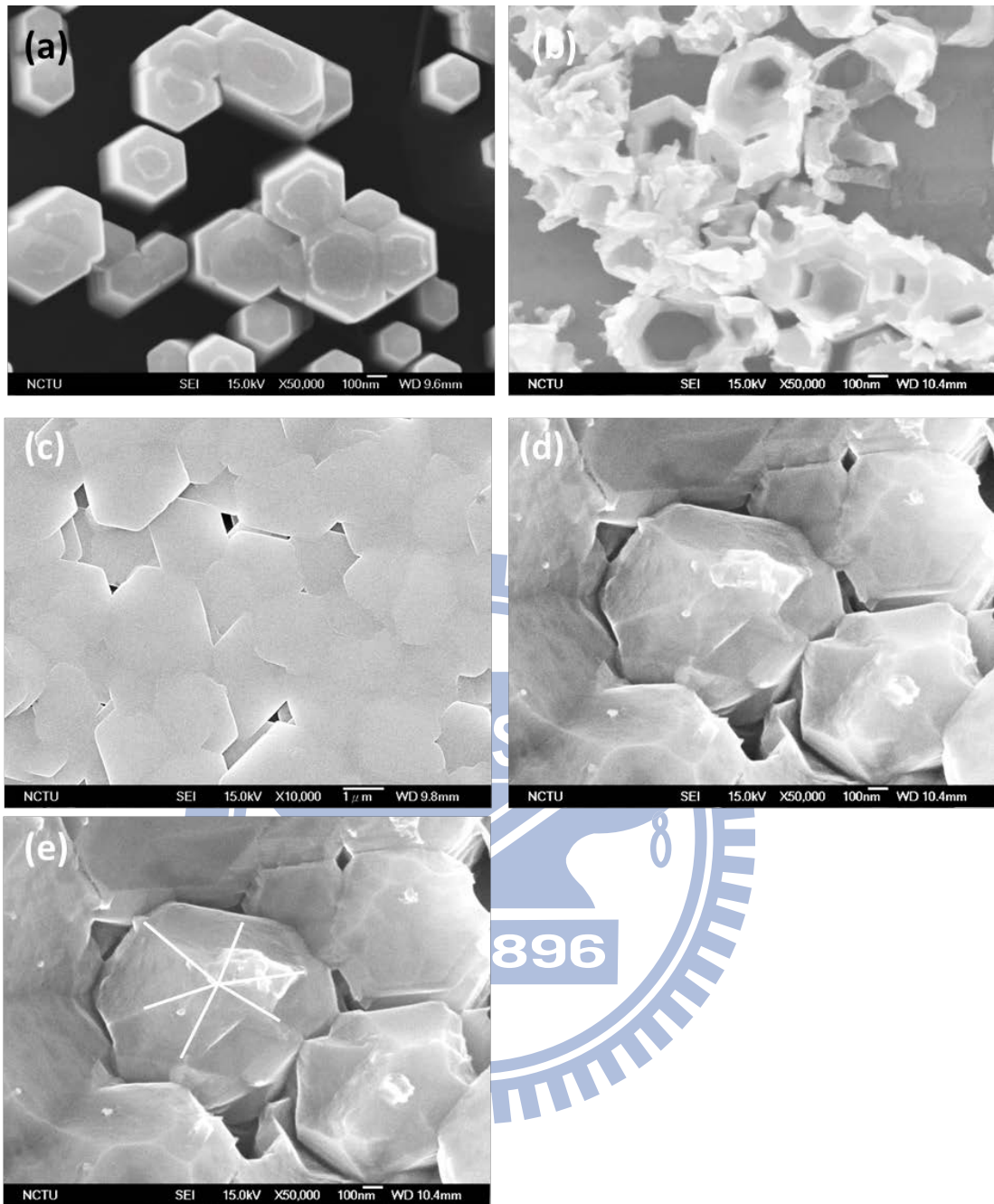


圖 4-35. (a)鎢面成長的氧化鋅及(b)其蝕刻後形貌。(c)則為氮面的氧化鋅及(d)其蝕刻後形貌，(e)為(d)影像標上六角錐邊方向的輔助線。

#### 4-3-4. 在氮面成長氧化鋅連續膜

根據上面實驗結果判斷氮面基板較適合成長平坦的氧化鋅膜，便使用

0.075 M 前驅物濃度並加 0.0002 M 檸檬酸鈉的製程參數(E3)，選擇氮面的基板做較長時間的成長，檸檬酸鈉抑制氧化鋅 c 軸方向的成長，以更快長成氧化鋅連續膜。

E3 在氮面所長的氧化鋅膜厚 1.3  $\mu\text{m}$ ，由於檸檬酸鈉抑制 c 軸成長的效果，製程的成長率是 300 nm/h，前驅物濃度相同但無檸檬酸鈉的 E2 的氮面氧化鋅成長率為 700 nm/h，成長相對較快。經過三小時的成長之後，如圖 4-36 所見，氧化鋅晶柱彼此聚合，呈平整的連續膜形貌，使用 AFM 分析出的表面粗糙度為 6.07 nm。

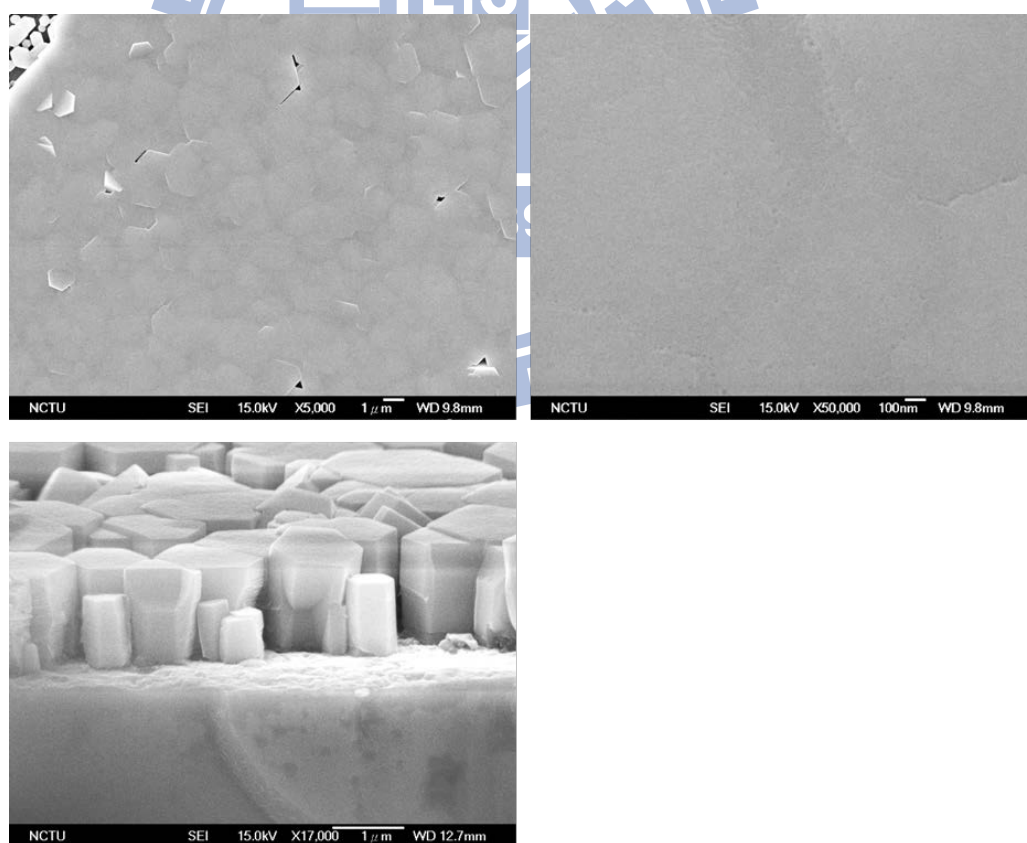


圖 4-36. 氮面基板成長 E3 製程氧化鋅 SEM 影像。



#### 4-3-5. 氮化鎵基板與氧化鋅晶柱的磊晶關聯

調整適當的水熱法溶液濃度之下，在氮化鎵基板上成長的氧化鋅晶柱形貌為準直性良好的六角柱，由 E2、E3 氮面氧化鋅 XRD  $\theta$ -2 $\theta$  scan(圖 4-37(b)、(d))可看出氧化鋅只有 c 面繞射峰， $\Phi$ -scan(4-37(a)、(c))可得知氧化鋅的 $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ 方向呈六軸對稱，且與氮化鎵基板的 $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ 方向平行，因此晶柱的(0001)面與氮化鎵基板的(0001)平行；對於氮面氮化鎵上所成長的氧化鋅形貌，E3 因為已接合成連續膜，所以  $\Phi$ -scan 的訊號較為完整。E2 氮面氧化鋅(0004)面的 XRC 半高寬為 576 arcsec，略高於氮化鎵基板的 235 arcsec。

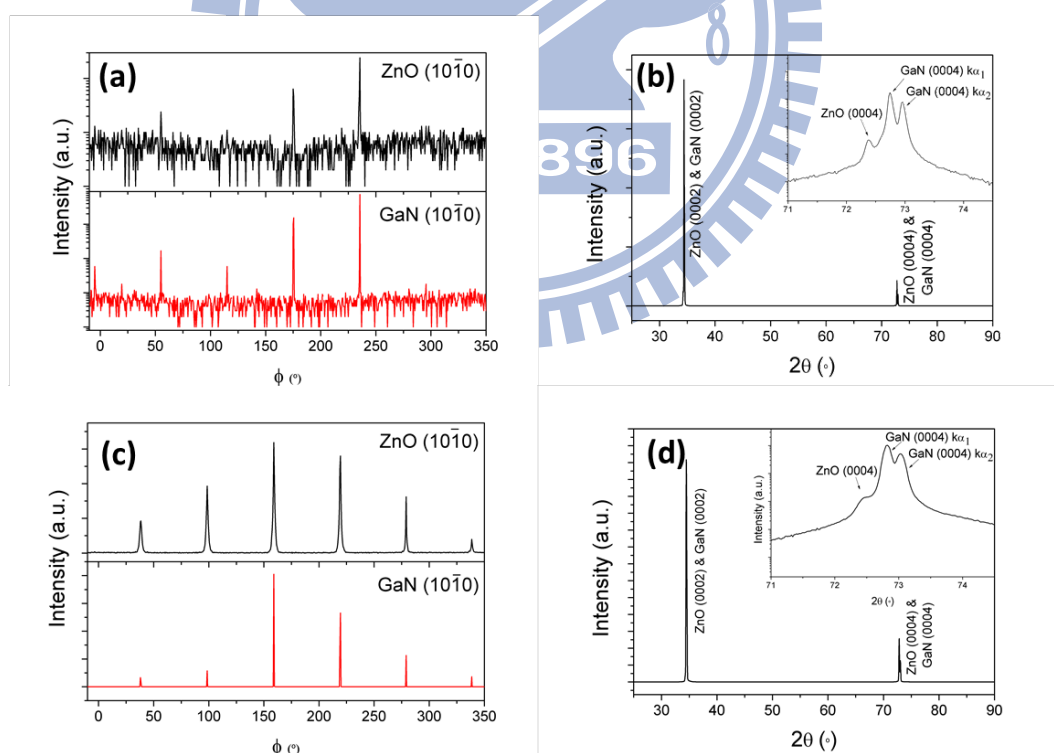


圖 4-37. 氮面上 E2 製程的 XRD(a)  $\Phi$ -scan、(b)  $\theta$ -2 $\theta$ ，以及 E3 製程的(c)  $\Phi$ -scan、(d)  $\theta$ -2 $\theta$  量測結果。

將 E3 製程的 ZnO(0004)面做 XRD  $\omega$ -scan (rocking curve)分析(圖 4-38), 其波峰形狀分為中央半高寬較窄(345 arcsec)的部分, 及半高寬較寬往兩邊拖曳共  $1.5^\circ$ 的部分。推測是由於氧化鋅膜層在成長初期的時候, 氧化鋅與氮化鎵基板的晶格差異導致氧化鋅晶柱在靠近基板側具一類似緩衝層、結晶性較差的膜層, 造成了 XRD 波峰半高寬的延長。在緩衝層上成長的氧化鋅結構較接近單晶結構, 因而貢獻 XRD rocking curve 中央半高寬有較窄的峰值。此種在異質磊晶基板上成長氧化鋅層的效應有在研究出現過(圖 4-39), 其氧化鋅層是使用分子束磊晶(molecular beam epitax, MBE)成長在藍寶石基板上 [63]。

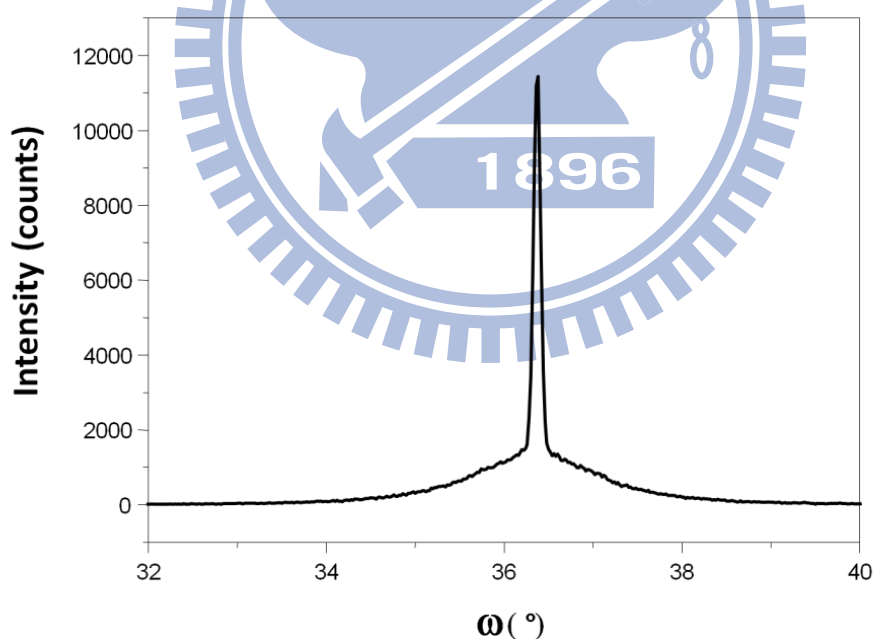


圖 4-38. 氮面上 E3 製程以  $a$  軸為入射方向的 ZnO(0004)面的 XRD rocking curve。

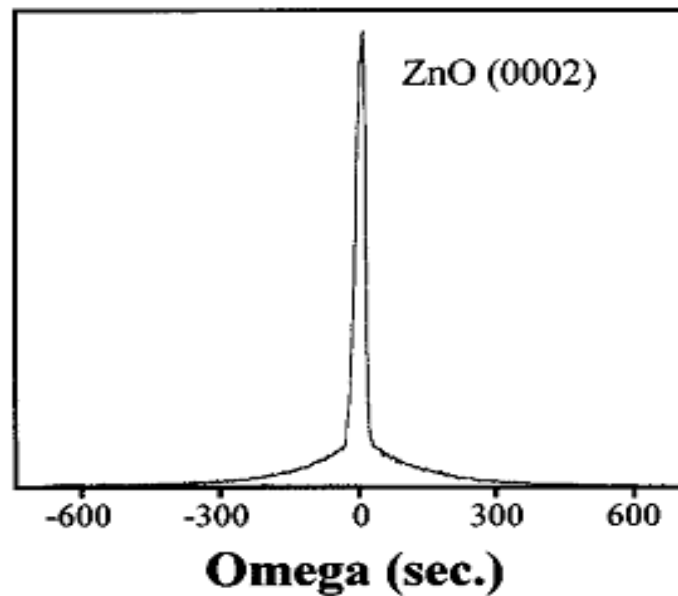


圖 4-39. 在藍寶石基板基板上以 MBE 成長磊晶氧化鋅 X 光 rocking curve 呈現兩種半高寬 [63]。

對 E2 氮面成長的氧化鋅柱做 TEM 分析(圖 4-40)，由 HRTEM 得到氧化鋅柱的晶格影像可看出晶柱為單晶型態，缺陷密度低；在氮化鎵基板與氧化鋅界面的繞射圖形(diffraction pattern)在低指數面的繞射點幾乎呈現重疊，唯有在高指數面的繞射點有稍微分離的現象，顯示基板與氧化鋅晶柱之間有良好的磊晶關係。

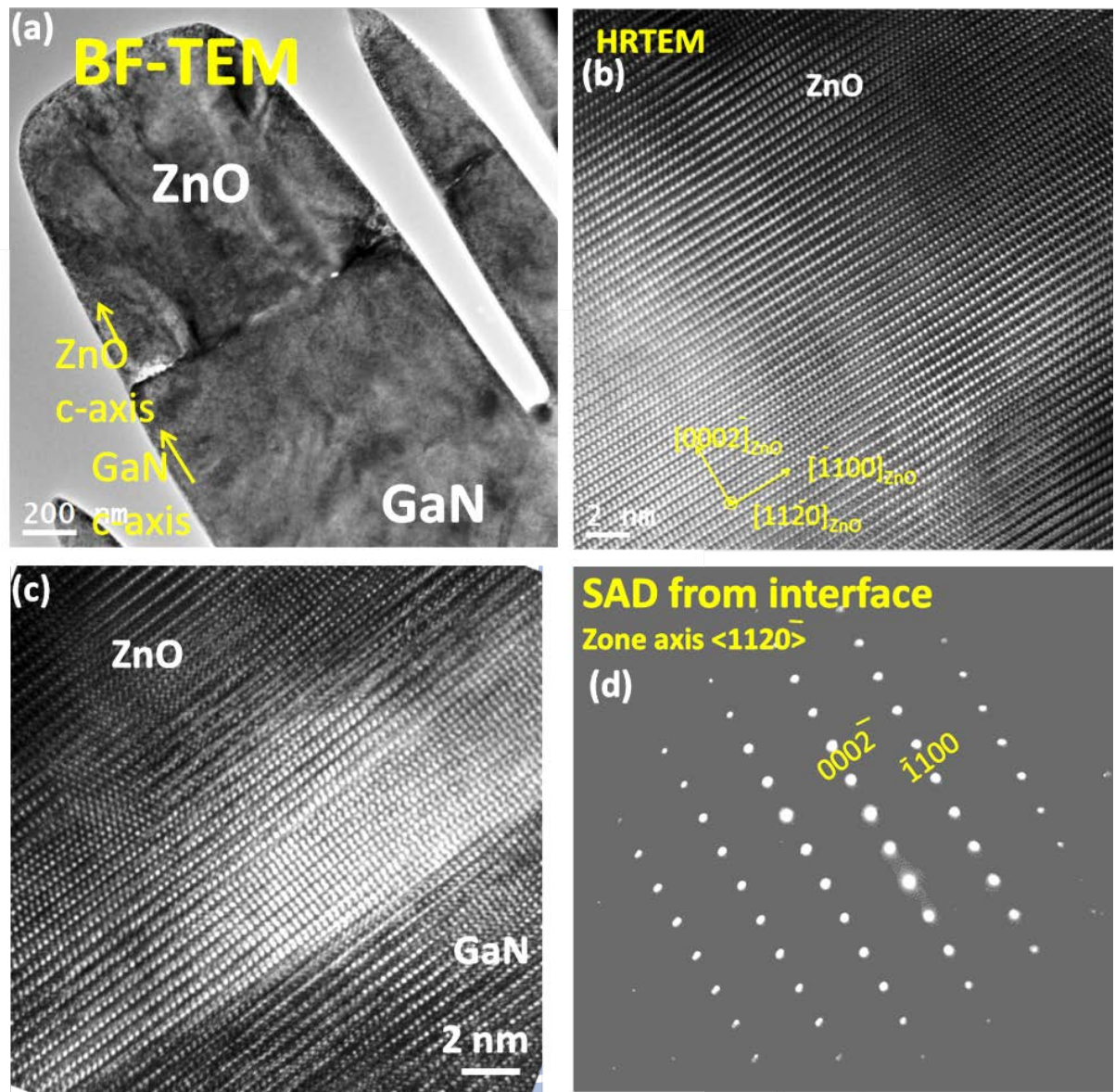


圖 4-40. 氮面 E2 製程的氧化鋅 (a) BF-TEM 影像、(b) 氧化鋅 HRTEM、(c) 氮化鎵與氧化鋅界面 HRTEM、(d) 氮化鎵與氧化鋅界面 SAD 圖。

#### 4-4. 各基板上成長氧化鋅之比較

上述氧化鋅晶種層矽基板、鉑晶層基板、氮化鎵基板皆可以成長高密度、分布均勻且準直性好的氧化鋅晶柱，且具有  $c$  軸垂直於基板的方向性，氧化鋅晶柱呈六角柱形貌，截面積直徑在數十至數百奈米。而在圖案化基板上亦會在各水平及垂直面上成長  $c$  軸氧化鋅。

在水熱法的參數變化中，增加前驅物濃度會使過飽和程度上升而促進在基板上的成核，氧化鋅晶柱密度上升，晶柱成長速率也會增高。在溶液中加入檸檬酸鈉改質劑會抑制  $c$  軸方向成長，以加強氧化鋅六角柱的側向成長，晶柱直徑增加。

將三種基板上以 0.075 M 前驅物濃度成長氧化鋅的結果比較如圖 4-41，而形貌數據列於表 4-10。在各基板上皆可得到準直性好的  $c$  軸氧化鋅，如 XRD  $\theta$ -2 $\theta$  所見(圖 4-42)。在 SEM 影像可得知晶柱成長密度增加，晶柱直徑則減小。在鉑晶層上的氧化鋅晶柱直徑最小，密度也最高；氧化鋅晶種層上的晶柱直徑增加而密度降低，氮化鎵基板上氧化鋅的密度則最低，除部分基板區域無氧化鋅晶柱成長之外，其餘基板區域氧化鋅晶柱直徑達 400 nm 且有聚合現象。基板對於水熱法氧化鋅的成長影響在於在基板上提供的成核情況不一，基板在製程初期具密度高的成核點，則氧化鋅晶柱的密度就會較高，相對的側向成長空間就較有限。將三種基板的成長速率、晶柱密度與晶柱直徑三個數據相乘，可得到在各情況下每小時每平方公分

上成長的氧化鋅總體積。發現三種基板上的成長體積相差只有 2.9%，推測溶液中能夠在基板上析出成長的量沒有太大變動，形貌的差異主要來自基板上成核的密度，也影響晶柱的寬高比。

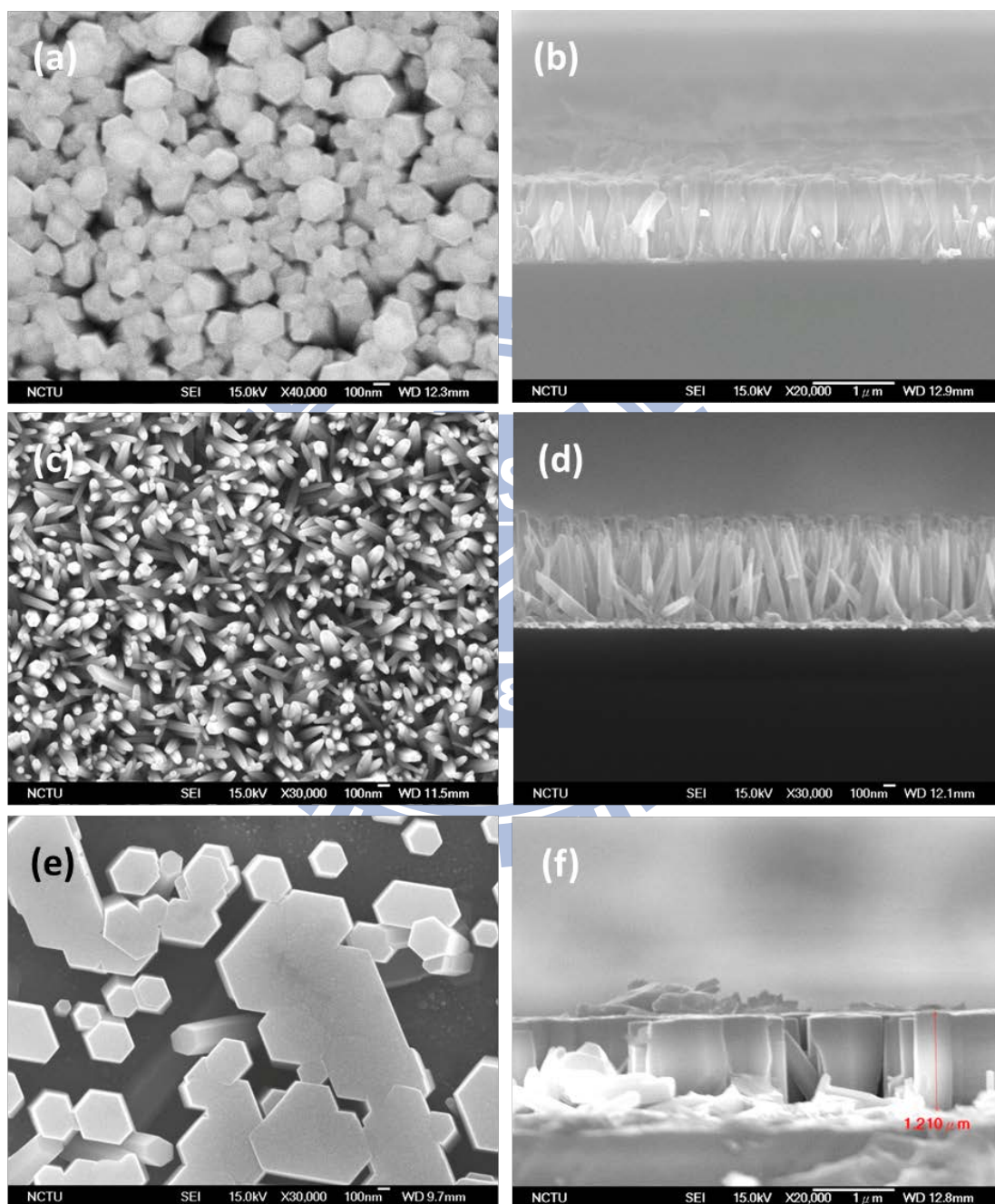


圖 4-41. 以 0.075M 前驅物在(a)與(b)氧化鋅晶種矽基板、(c)與(d)鉑晶層矽基板、(e)與(f)氮化鎵基板上成長氧化鋅之 SEM 影像。

表 4-10. 各基板成長氧化鋅晶柱形貌與成長速率比較

基板種類	條件	成長速率 (nm/h)	晶柱密度 (1/mm <sup>2</sup> )	晶柱直徑 (nm)
氧化鋅/矽 (100)	濺鍍 10 分鐘 氧化鋅層	330	$2.4 \times 10^7$	120
鉑晶層/矽 (100)	54 nm 鉑晶 層退火 800	400	$4.9 \times 10^7$	50
氮化鎵	氮面	700	$3.6 \times 10^6$	400

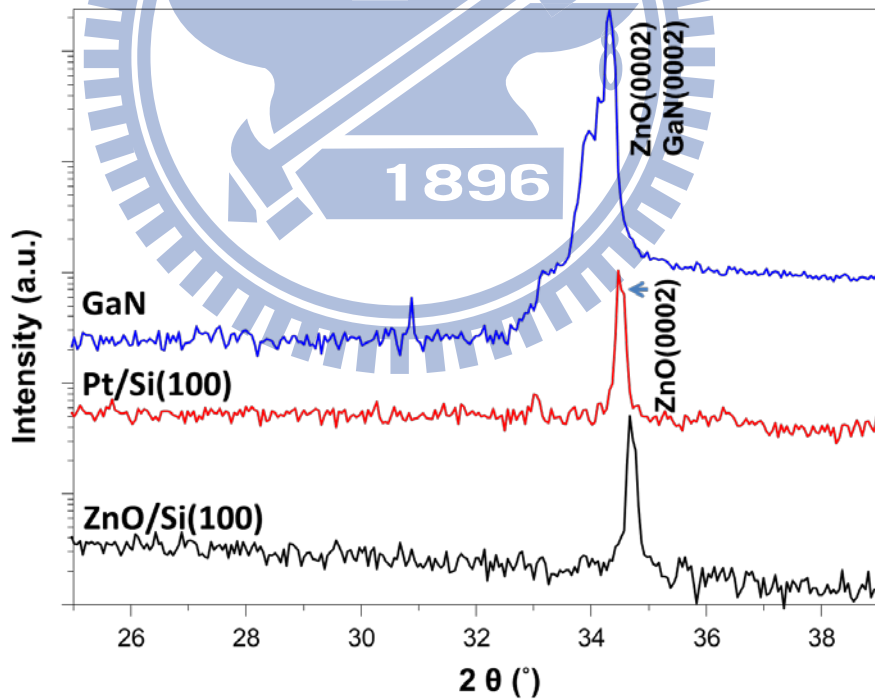


圖 4-42. 在不同基板上成長氧化鋅 XRD  $\theta$ - $2\theta$  量測。

本研究使用的三種基板皆可以成長良好排列的氧化鋅晶柱。濺鍍氧化鋅或退火鉑晶層只需 20-30 nm 薄膜即可有效輔助成長氧化鋅，與純粹矽基板表面對於水熱法氧化鋅的成長密度有顯著差異，因此在基板鍍上圖案化氧化鋅或鉑層可區域性成長氧化鋅晶柱，如圖 4-43 所示。可將種類廣泛的材質當作基底成長  $c$  軸準直性佳的氧化鋅晶柱陣列。

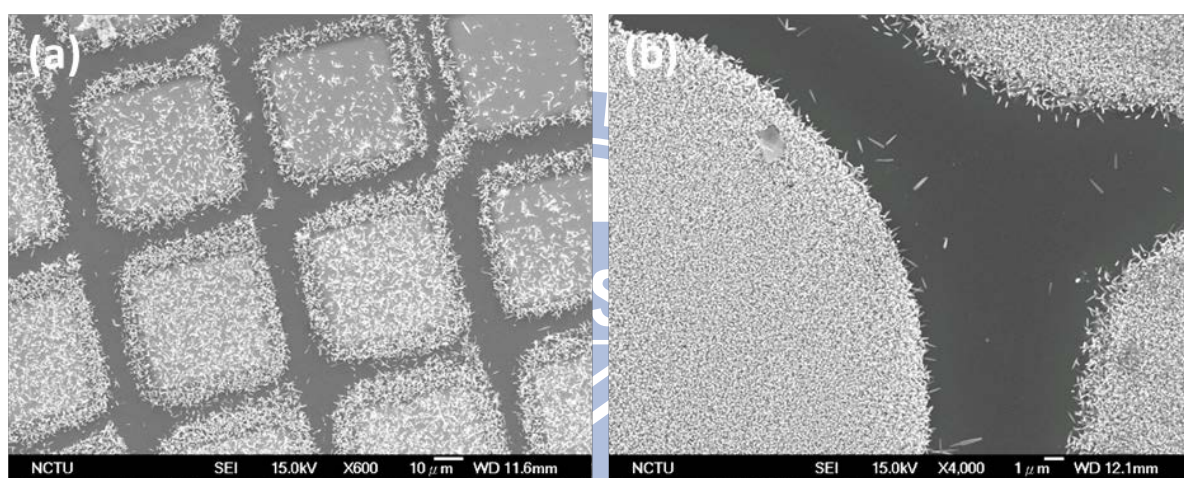


圖 4-43. (a)在圖案化 200 °C 退火鉑晶層/矽基板和(b)在圖案化氧化鋅晶種層/矽基板上成長氧化鋅的 SEM 影像。

使用溝槽狀的圖案化矽基板成長氧化鋅晶柱，經由改變溝槽的尺寸比例，可以調整各方向成長的氧化鋅晶柱比例。在溝槽部份面上鍍上氧化鋅晶種層，其餘區域維持氧化鋅不易成長的矽基板面，氧化鋅將會選擇性成長於晶種層區域，如圖 4-44 所見，亦可望調整長出的氧化鋅柱方向與綜觀的晶面方向。



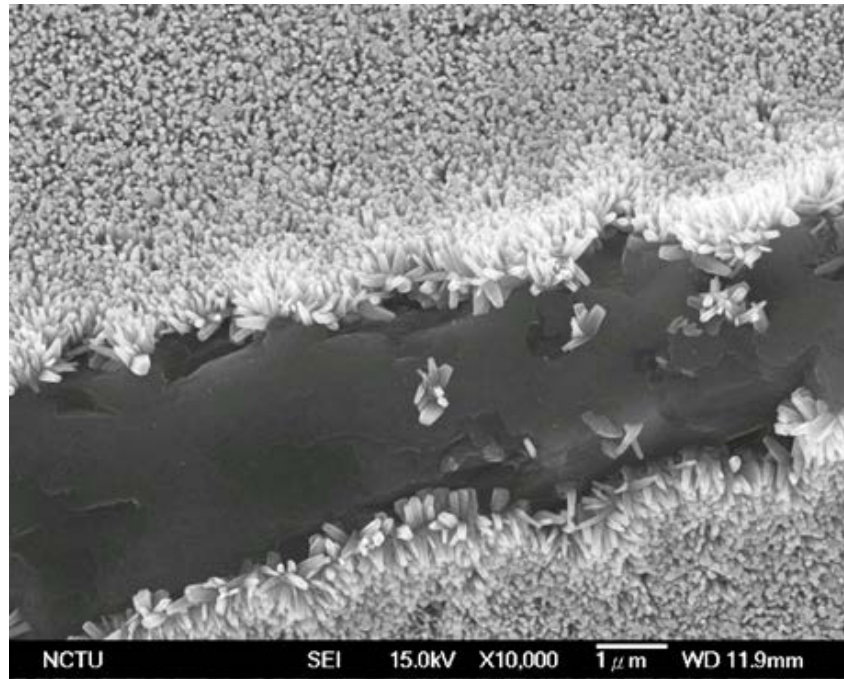


圖 4-44. SEM 影像顯示中央矽基板不具氧化鋅晶種層而使其區域不易成長水熱法氧化鋅。



## 第五章 結論

本論文主要探討以硝酸鋅及 HMT 溶液之水熱法成長氧化鋅在不同的異質基板上，並比較水熱法的溶液參數對氧化鋅成長的影響。根據 X 光繞射與電子顯微鏡觀察、測量與分析在不同基板上成長之 ZnO 特徵，所獲得之結論如下：

### 矽基板成長氧化鋅

- (1) 在濺鍍 ZnO 薄膜於 Si 基板上做為晶種層，並使用水熱法之製程條件：硝酸鋅及 HMT 濃度為 0.025 M 至 0.075 M 的區間且溫度為 85/矽基板，成長之 ZnO 形貌為六角柱狀，其  $c$  軸方向與基板垂直。
- (2) 溶液中前驅物硝酸鋅濃度增加，可使 ZnO 晶柱密度增加而趨向聚合成連續膜形貌。溶液中若加入檸檬酸鈉離子，可使側向成長速度相對較快，會使 ZnO 晶柱的直徑增加 2.5 至 5 倍(高寬比降低)。當前驅物與檸檬酸鈉濃度的比值增加，會使晶柱密度與晶柱直徑增加。
- (3) 利用溝槽狀的圖案化基板及 ZnO 晶種層，可長成垂直於溝槽各面的 ZnO 晶柱分佈，調整溶液參數做兩段式成長得到整體具極性、半極性及非極性晶面組合的 ZnO 膜層。

## 鉑晶層成長氧化鋅

- (1) 水熱法成長 ZnO 在室溫濺鍍的 Pt 層上，形貌為片狀或花形結構，並無特定晶面排列。
- (2) Pt 層經 500 及 800 °C 退火後，具有(111)面優選方向性，以水熱法前驅物濃度 0.05 M 成長的 ZnO 會在 Pt 層上成長，呈現六角柱狀形貌，並有強(0002)方向性。800 °C 退火 Pt 層成長之 ZnO 柱直徑較 500 °C 小。

## 氮化鎵基板成長氧化鋅

- (1) GaN 基板上可直接以水熱法成長六角柱狀 ZnO 結構，具磊晶關係： $\text{ZnO}\langle 10\bar{1}0\rangle // \text{GaN}\langle 10\bar{1}00\rangle$ ， $\text{ZnO}(0001) // \text{GaN}(0001)$ 。
- (2) 以 0.075 M 前驅物濃度可在 GaN 基板上成長柱狀 ZnO 結構，經拋光的 Ga 面成長的 ZnO 晶柱密度較未拋光 N 面低，高寬比較高，六角柱面上有二維成長的跡象；而 N 面基板六角柱面平坦，且因為晶柱密度較高而聚合成不連續 ZnO 膜。
- (3) 將 N 面及 Ga 面成長的 ZnO 蝕刻，SEM 觀察表面形貌發現 N 面上的 ZnO 呈現錐狀結構，具有 O 面 ZnO 特徵；而 Ga 面的 ZnO 則呈現 Zn

面的六角凹槽形貌。因此，水熱法成長之 ZnO 極性是依照 GaN 基板之極性而定。

- (4) 使用檸檬酸鈉做為改質劑減低  $c$  軸向成長速度，促進側向成長可促使 ZnO 晶柱聚合成連續膜，其連續膜結晶品質佳，經測量(0004) XRC 之半高寬為 345 arcsec。



## 參考資料

1. Y.-B. H. Ahmad Umar, *Metal Oxide Nanostructures and Their Applications*. American Scientific Editors: 2010
2. Y. B. Hahn, "Zinc oxide nanostructures and their applications", *Korean J. Chem. Eng.* **28** (9), 1797-1813 (2011)
3. R. S. Wagner, and W. C. Ellis, "VAPOR-LIQUID-SOLID MECHANISM OF SINGLE CRYSTAL GROWTH", *Applied Physics Letters* **4** (5), 89-90 (1964)
4. M. H. Huang, S. Mao, H. Feick, H. Q. Yan, Y. Y. Wu, H. Kind, E. Weber, R. Russo, P. D. Yang, "Room-temperature ultraviolet nanowire nanolasers", *Science* **292** (5523), 1897-1899 (2001)
5. Y. Q. Zhu, W. K. Hsu, M. Terrones, N. Grobert, H. Terrones, J. P. Hare, H. W. Kroto, D. R. M. Walton, "3D silicon oxide nanostructures: from nanoflowers to radiolaria", *Journal of Materials Chemistry* **8** (8), 1859-1864 (1998)
6. Z. Q. Liu, S. S. Xie, L. F. Sun, D. S. Tang, W. Y. Zhou, C. Y. Wang, W. Liu, Y. B. Li, X. P. Zou, G. Wang, "Synthesis of alpha-SiO<sub>2</sub> nanowires using Au nanoparticle catalysts on a silicon substrate", *J. Mater. Res.* **16** (3), 683-686 (2001)
7. Y. C. Choi, W. S. Kim, Y. S. Park, S. M. Lee, D. J. Bae, Y. H. Lee, G. S. Park, W. B. Choi, N. S. Lee, J. M. Kim, "Catalytic growth of beta-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanowires by arc discharge", *Adv. Mater.* **12** (10), 746-+ (2000)
8. P. D. Yang, and C. M. Lieber, "Nanostructured high-temperature superconductors: Creation of strong-pinning columnar defects in nanorod/superconductor composites", *J. Mater. Res.* **12** (11), 2981-2996 (1997)
9. W. Zhong Lin, "Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications", *Journal of Physics: Condensed Matter* **16** (25), R829 (2004)
10. Z. L. Wang, X. Y. Kong, J. M. Zuo, "Induced Growth of Asymmetric Nanocantilever Arrays on Polar Surfaces", *Physical Review Letters* **91** (18), 185502 (2003)
11. T. J. Trentler, K. M. Hickman, S. C. Goel, A. M. Viano, P. C. Gibbons, W. E. Buhro, "Solution-Liquid-Solid Growth of Crystalline III-V Semiconductors: An Analogy to Vapor-Liquid-Solid Growth", *Science* **270** (5243), 1791-1794 (1995)
12. B. D. Yao, Y. F. Chan, N. Wang, "Formation of ZnO nanostructures by a simple way of thermal evaporation", *Applied Physics Letters* **81** (4), 757-759 (2002)
13. K.-K. Kim, J.-H. Song, H.-J. Jung, W.-K. Choi, S.-J. Park, J.-H. Song, "The grain size effects on the photoluminescence of ZnO/alpha-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> grown by radio-frequency magnetron sputtering", *Journal of Applied Physics* **87** (7), 3573-3575 (2000)
14. A. Hachigo, H. Nakahata, K. Higaki, S. Fujii, S.-i. Shikata, "Heteroepitaxial growth of ZnO films on diamond (111) plane by magnetron sputtering", *Applied Physics Letters*

- 65** (20), 2556-2558 (1994)
15. R. J. Lad, P. D. Funkenbusch, C. R. Aita, "Postdeposition annealing behavior of rf sputtered ZnO films", *Journal of Vacuum Science and Technology* **17** (4), 808-811 (1980)
  16. S.-H. Jeong, B.-S. Kim, B.-T. Lee, "Photoluminescence dependence of ZnO films grown on Si(100) by radio-frequency magnetron sputtering on the growth ambient", *Applied Physics Letters* **82** (16), 2625-2627 (2003)
  17. Y. M. Lu, W. S. Hwang, W. Y. Liu, J. S. Yang, "Effect of RF power on optical and electrical properties of ZnO thin film by magnetron sputtering", *Materials Chemistry and Physics* **72** (2), 269-272 (2001)
  18. Z. Y. Xue, D. H. Zhang, Q. P. Wang, J. H. Wang, "The blue photoluminescence emitted from ZnO films deposited on glass substrate by rf magnetron sputtering", *Applied Surface Science* **195** (1-4), 126-129 (2002)
  19. Y. Chen, D. Bagnall, T. Yao, "ZnO as a novel photonic material for the UV region", *Materials Science and Engineering: B* **75** (2-3), 190-198 (2000)
  20. K. Ogata, K. Maejima, S. Fujita, S. Fujita, "Growth mode control of ZnO toward nanorod structures or high-quality layered structures by metal-organic vapor phase epitaxy", *Journal of Crystal Growth* **248** (0), 25-30 (2003)
  21. W. I. Park, G. C. Yi, M. Y. Kim, S. J. Pennycook, "ZnO nanoneedles grown vertically on Si substrates by non-catalytic vapor-phase epitaxy", *Adv. Mater.* **14** (24), 1841-1843 (2002)
  22. W. I. Park, D. H. Kim, S. W. Jung, G. C. Yi, "Metalorganic vapor-phase epitaxial growth of vertically well-aligned ZnO nanorods", *Applied Physics Letters* **80** (22), 4232-4234 (2002)
  23. Y. Sun, G. M. Fuge, M. N. R. Ashfold, "Growth of aligned ZnO nanorod arrays by catalyst-free pulsed laser deposition methods", *Chemical Physics Letters* **396** (1-3), 21-26 (2004)
  24. T. Nobis, E. M. Kaidashev, A. Rahm, M. Lorenz, J. Lenzner, M. Grundmann, "Spatially inhomogeneous impurity distribution in ZnO micropillars", *Nano Letters* **4** (5), 797-800 (2004)
  25. A. V. Singh, R. M. Mehra, N. Buthrath, A. Wakahara, A. Yoshida, "Highly conductive and transparent aluminum-doped zinc oxide thin films prepared by pulsed laser deposition in oxygen ambient", *Journal of Applied Physics* **90** (11), 5661-5665 (2001)
  26. A. A. B. R. A. Laudise, "Hydrothermal Synthesis of Zinc Oxide and Zinc Sulfide", *The Journal of Physical Chemistry* **64**, 688-691 (1960)
  27. W. J. Li, E. W. Shi, W. Z. Zhong, Z. W. Yin, "Growth mechanism and growth habit of oxide crystals", *Journal of Crystal Growth* **203** (1-2), 186-196 (1999)
  28. S. Xu, and Z. L. Wang, "One-dimensional ZnO nanostructures: Solution growth and functional properties", *Nano Res.* **4** (11), 1013-1098 (2011)

29. Y. Ming, P. Guangsheng, J. Linfeng, F. Shouhua, "Hydrothermal synthesis of one-dimensional zinc oxides with different precursors", *Nanotechnology* **17** (1), 206 (2006)
30. K. Govender, D. S. Boyle, P. B. Kenway, P. O'Brien, "Understanding the factors that govern the deposition and morphology of thin films of ZnO from aqueous solution", *Journal of Materials Chemistry* **14** (16), 2575-2591 (2004)
31. S. Yamabi, and H. Imai, "Growth conditions for wurtzite zinc oxide films in aqueous solutions", *Journal of Materials Chemistry* **12** (12), 3773-3778 (2002)
32. D. Vernardou, G. Kenanakis, S. Couris, E. Koudoumas, E. Kymakis, N. Katsarakis, "PH effect on the morphology of ZnO nanostructures grown with aqueous chemical growth", *Thin Solid Films* **515** (24), 8764-8767 (2007)
33. W. B. Wu, G. D. Hu, S. G. Cui, Y. Zhou, H. T. Wu, "Epitaxy of Vertical ZnO Nanorod Arrays on Highly (001)-Oriented ZnO Seed Monolayer by a Hydrothermal Route", *Crystal Growth & Design* **8** (11), 4014-4020 (2008)
34. R. H. Zhang, E. B. Slamovich, C. A. Handwerker, "Controlling growth rate anisotropy for formation of continuous ZnO thin films from seeded substrates", *Nanotechnology* **24** (19), 195603 (2013)
35. L. F. Xu, Y. Guo, Q. Liao, J. P. Zhang, D. S. Xu, "Morphological control of ZnO nanostructures by electrodeposition", *Journal of Physical Chemistry B* **109** (28), 13519-13522 (2005)
36. S. P. Garcia, and S. Semancik, "Controlling the morphology of zinc oxide nanorods crystallized from aqueous solutions: The effect of crystal growth modifiers on aspect ratio", *Chem. Mat.* **19** (16), 4016-4022 (2007)
37. L. Vayssieres, "Growth of arrayed nanorods and nanowires of ZnO from aqueous solutions", *Adv. Mater.* **15** (5), 464-466 (2003)
38. L. E. Greene, M. Law, J. Goldberger, F. Kim, J. C. Johnson, Y. F. Zhang, R. J. Saykally, P. D. Yang, "Low-temperature wafer-scale production of ZnO nanowire arrays", *Angewandte Chemie-International Edition* **42** (26), 3031-3034 (2003)
39. J. S. Na, B. Gong, G. Scarel, G. N. Parsons, "Surface Polarity Shielding and Hierarchical ZnO Nano-Architectures Produced Using Sequential Hydrothermal Crystal Synthesis and Thin Film Atomic Layer Deposition", *Acs Nano* **3** (10), 3191-3199 (2009)
40. S. Xu, Y. G. Wei, J. Liu, R. Yang, Z. L. Wang, "Integrated Multilayer Nanogenerator Fabricated Using Paired Nanotip-to-Nanowire Brushes", *Nano Letters* **8** (11), 4027-4032 (2008)
41. T. Ma, M. Guo, M. Zhang, Y. J. Zhang, X. D. Wang, "Density-controlled hydrothermal growth of well-aligned ZnO nanorod arrays", *Nanotechnology* **18** (3)(2007)
42. H. K. Sun, M. Luo, W. J. Weng, K. Cheng, P. Du, G. Shen, G. R. Han, "Position and density control in hydrothermal growth of ZnO nanorod arrays through pre-formed

- micro/nanodots", *Nanotechnology* **19** (39)(2008)
43. S. W. Chen, and J. M. Wu, "Nucleation mechanisms and their influences on characteristics of ZnO nanorod arrays prepared by a hydrothermal method", *Acta Mater.* **59** (2), 841-847 (2011)
  44. B. Q. Cao, W. P. Cai, G. T. Duan, Y. Li, Q. Zhao, D. P. Yu, "A template-free electrochemical deposition route to ZnO nanoneedle arrays and their optical and field emission properties", *Nanotechnology* **16** (11), 2567-2574 (2005)
  45. S. Xu, N. Adiga, S. Ba, T. Dasgupta, C. F. J. Wu, Z. L. Wang, "Optimizing and Improving the Growth Quality of ZnO Nanowire Arrays Guided by Statistical Design of Experiments", *Acs Nano* **3** (7), 1803-1812 (2009)
  46. H.-Y. Shan, J. Li, S. Li, Q.-Y. Zhang, "Epitaxial ZnO films grown on ZnO-buffered c-plane sapphire substrates by hydrothermal method", *Applied Surface Science* **256** (22), 6743-6747 (2010)
  47. J. H. Kim, E. M. Kim, D. Andeen, D. Thomson, S. P. DenBaars, F. F. Lange, "Growth of heteroepitaxial ZnO thin films on GaN-Buffered Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) substrates by low-temperature hydrothermal synthesis at 90 degrees C", *Advanced Functional Materials* **17** (3), 463-471 (2007)
  48. H. Q. Le, S. J. Chua, K. P. Loh, E. A. Fitzgerald, Y. W. Koh, "Synthesis and optical properties of well aligned ZnO nanorods on GaN by hydrothermal synthesis", *Nanotechnology* **17** (2), 483 (2006)
  49. M. N. R. Ashfold, R. P. Doherty, N. G. Ndifor-Angwafor, D. J. Riley, Y. Sun, "The kinetics of the hydrothermal growth of ZnO nanostructures", *Thin Solid Films* **515** (24), 8679-8683 (2007)
  50. R. T. Downs, Hall-Wallace, M., "The American Mineralogist Crystal Structure Database", *American Mineralogist* **88**, 3 (2003)
  51. J. Liu, J. C. She, S. Z. Deng, J. Chen, N. S. Xu, "Ultrathin seed-layer for tuning density of ZnO nanowire arrays and their field emission characteristics", *Journal of Physical Chemistry C* **112** (31), 11685-11690 (2008)
  52. S. H. Yoon, and D.-J. Kim, "Effect of substrate on the preferred orientation of ZnO films by chemical solution deposition", *Journal of Crystal Growth* **303** (2), 568-573 (2007)
  53. L. Chih-Cheng, L. Wang-Hua, H. Chun-Yen, L. Kuo-Min, L. Yuan-Yao, "Synthesis of one-dimensional ZnO nanostructures and their field emission properties", *Journal of Physics D: Applied Physics* **41** (4), 045301 (2008)
  54. S.-J. Lee, S. K. Park, C. R. Park, J. Y. Lee, J. Park, Y. R. Do, "Spatially Separated ZnO Nanopillar Arrays on Pt/Si Substrates Prepared by Electrochemical Deposition", *The Journal of Physical Chemistry C* **111** (32), 11793-11801 (2007)
  55. Y. Seo, and J. H. Kim, "Surface potential driven dissolution phenomena of oriented ZnO nanorods grown from ZnO and Pt seed layers", *Applied Surface Science* **257** (17),



- 7659-7664 (2011)
56. Y. Sun, D. J. Riley, M. N. R. Ashfold, "Mechanism of ZnO Nanotube Growth by Hydrothermal Methods on ZnO Film-Coated Si Substrates", *The Journal of Physical Chemistry B* **110** (31), 15186-15192 (2006)
  57. G.-n. He, B. Huang, H. Shen, "Decisive role of Au layer on the oriented growth of ZnO nanorod arrays via a simple aqueous solution method", *Journal of Crystal Growth* **312** (24), 3619-3624 (2010)
  58. J. H. Joo, K. J. Greenberg, M. Baram, D. R. Clarke, E. L. Hu, "Aqueous Epitaxial Growth of ZnO on Single Crystalline Au Microplates", *Crystal Growth & Design* **13** (3), 986-991 (2013)
  59. C.-H. Chao, W.-H. Lin, C.-H. Chen, C.-H. Changjean, C.-F. Lin, "Controlled growth of well-aligned ZnO micro/nanorod arrays on GaN substrates using a novel solution method", 776605-776605 (2010)
  60. C. B. Tay, H. Q. Le, S. J. Chua, K. P. Loh, "Empirical model for density and length prediction of ZnO nanorods on GaN using hydrothermal synthesis", *Journal of the Electrochemical Society* **154** (9), K45-K50 (2007)
  61. S.-C. Han, J.-K. Kim, J. Y. Kim, K.-K. Kim, H. Tampo, S. Niki, J.-M. Lee, "Formation of Hexagonal Pyramids and Pits on V-/VI-Polar and III-/II-Polar GaN/ZnO Surfaces by Wet Etching", *Journal of the Electrochemical Society* **157** (1), D60-D64 (2010)
  62. M. Mehta, and C. Meier, "Controlled Etching Behavior of O-Polar and Zn-Polar ZnO Single Crystals", *Journal of the Electrochemical Society* **158** (2), H119-H123 (2011)
  63. Y. Chen, D. M. Bagnall, H.-j. Koh, K.-t. Park, K. Hiraga, Z. Zhu, T. Yao, "Plasma assisted molecular beam epitaxy of ZnO on c-plane sapphire: Growth and characterization", *Journal of Applied Physics* **84** (7), 3912-3918 (1998)