

國立交通大學

材料科學與工程研究所

碩士論文

化學氣相沉積氧化鋅磊晶薄膜於 YSZ 基板之研究



Investigation of Epitaxial Zinc Oxide Thin Film on YSZ by Chemical
Vapor Deposition

研究生：趙彥錚

指導教授：張立 博士

中華民國九十四年七月

化學氣相沉積氧化鋅磊晶薄膜於 YSZ 基板之研究

Investigation of Epitaxial Zinc Oxide Thin Film on YSZ by Chemical
Vapor Deposition

研究生：趙彥錚

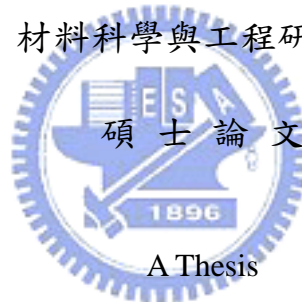
Student : Yen-Cheng Chao

指導教授：張立 博士

Advisor : Dr. Li Chang

國立交通大學

材料科學與工程研究所



A Thesis

Submitted to Department of Materials Science and Engineering

College of Engineering

National Chiao Tung University

in partial Fulfillment of Master of the Requirements

for the Degree of Master of Science

in Materials Science and Engineering

July 2005

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十四年七月

化學氣相沉積氧化鋅磊晶薄膜於 YSZ 基板之研究

學生：趙彥錚

指導教授：張立 博士

國立交通大學材料科學與工程研究所碩士班

摘 要

本論文主要研究方向在使用化學氣相沉積法製作氧化鋅磊晶薄膜，包含金屬有機化學氣相沉積(metalorganic chemical vapor deposition, MOCVD)及原子層化學氣相沉積(atomic layer deposition, ALD)兩部分，並以高溫退火處理，嘗試增進其發光特性。在MOCVD部分以Si及YSZ做為基板在不同溫度成長氧化鋅，並嘗試以兩階段成長改善表面粗糙度。ALD部分以Si、YSZ、康寧玻璃為基板，在 300 °C 成長氧化鋅，測試ALD在磊晶方面之效果。分析部分以SEM、AFM觀察其表面形貌，XRD、TEM分析其結構，PL量測發光特性，SIMS分析鍍膜過程是否有雜質進入薄膜。

MOCVD實驗結果方面，以Si為基板成長溫度由低溫至高溫，氧化鋅由二維方向成長轉變為三維方向成長，發光特性亦由UV emission為主轉變為green emission漸強的趨勢。YSZ基板則皆為氧化鋅磊晶薄膜，磊晶關係 $(0002)_{\text{ZnO}} \parallel (111)_{\text{YSZ}}$ ，在低溫有較佳結晶品質，但出現二次成核成長晶粒，採用兩階段成長則可成功避免二次成核，獲得高度均勻平坦氧化鋅磊晶薄

膜，發光特性與Si基板部分相似在高溫成長時green emission訊號逐漸變強，使用氧氣氬爐管高溫退火則使UV emission減弱、green emission增強，快速升溫退火則有相反趨勢UV emission增強、green emission減弱。SIMS分析結果則顯示氧化鋅內部沒有前驅物分子團殘留，是純度極高的氧化鋅薄膜。

ALD部分僅YSZ基板部分可獲得磊晶薄膜，磊晶關係 $(0002)_{\text{ZnO}} \parallel$

$(111)_{\text{YSZ}}$ ，發光特性部分UV emission與green emission訊號強度幾乎一樣，快速升溫退火對其發光性質略有改善，但效果不大。



Investigation of Epitaxial Zinc Oxide Thin Film on YSZ by Chemical Vapor Deposition

Student : Yen-Cheng Chao

Advisor : Dr. Li Chang

Department of Materials science and Engineering
National Chiao Tung University

ABSTRACT

In this study, epitaxial ZnO thin films were deposited by metalorganic chemical vapor deposition (MOCVD) and atomic layer deposition (ALD). High temperature annealing was used to enhance optical property. ZnO films on Si and YSZ were deposited by MOCVD at various temperatures. Two-step growth was used to improve the surface roughness. Besides, ZnO films on Si, YSZ and glass were deposited by ALD at 300 °C. The structural properties of ZnO thin films were characterized by XRD and TEM, the surface morphology was characterized by SEM and AFM, the optical property was characterized by PL, the impurities were characterized by SIMS.

For the ZnO deposited on Si by MOCVD, as the growth temperature increased, ZnO has been found to be from 2D growth change to 3D growth, and the intensity of green emission were increased. For the ZnO deposited on YSZ by MOCVD, all samples showed the epitaxial relationships between the film and substrate were $(0001)_{\text{ZnO}} \parallel (111)_{\text{YSZ}}$. ZnO grown at lower temperatures had better crystal quality, however, second nucleation grains appeared on the surface. Flat ZnO thin films were deposited by MOCVD in two-step growth. The optical property were similar to the ZnO on Si substrate. After annealing treatment in oxygen ambient, intensity of UV emission decreased while the intensity of green emission increased. However, after RTA treatment in nitrogen ambient, intensity of green emission decreased while the intensity of UV emission increased. The result of SIMS analysis showed that the purity of ZnO was high because of no precursor remained in the film.

For the ZnO deposited by ALD, epitaxial ZnO might grow on YSZ and the epitaxial relationship between the film and substrate was $(0001)_{\text{ZnO}} \parallel (111)_{\text{YSZ}}$. The intensities of UV emission and green emission were almost equal. The

optical property only had a little improvement by RTA treatment, but its effect was not good.



誌謝

兩年研究所的日子一晃眼就過了，從歡樂的碩一時光，到從錯誤中學習並不斷修正方向的碩二日子，一直以來都是有許多貴人的幫忙及親朋好友的支持。終於，這本論文順利的誕生了。

在兩年的日子裡，首先要感謝我的指導教授一張立老師，老師在研究方面不論是研究方向或是理論或是實做，都給予了相當多的指導與建議，此外老師嚴謹、仔細的研究態度亦讓我獲益良多，在此由衷感謝老師。實驗室的學長姐們：德富、俊安、厚光、致宇、智偉、阿坤、岳翰、英皓、佳玲，感謝你們在實驗方面的建議、指導與協助。材料所同學們：克彬、常鉉、鳥人、小芸、小凡、書萍、老皮、AKING 及許許多多的同學們，與你們共同打拼的日子令人難忘。實驗室的學弟：家豪、東杰，辛苦你們啦，常常被我叫去做事。瘋狂的高中友人們：鈞亨、小 P、阿懷、小柯、昆顛、洋基、小猴、靜云、兔子、包子等數不清朋友，有你們一起上山下海過瘋狂日子排解實驗的苦悶真好。許多的學長姐、學弟妹、適時出現的友人們：小莉、阿乾、珍嬋、好馬、舜名、姿潔、小佩、逼啦、松松、博欽、禕文、珮怡，謝謝你們。

最後要感謝我的家人，有你們的支持，才能讓我能專心無憂的完成至今的學業。感謝大家的幫助與照顧，讓我順利完美的完成人生的這一段時光。

目錄

摘要	i
ABSTRACT	iii
誌謝	v
目錄	vi
圖目錄	viii
表目錄	x
第一章 前言	1
第二章 文獻回顧	8
2-1 氧化鋅材料	8
2-1-1 氧化鋅基本性質與應用	8
2-1-2 氧化鋅發光機制	9
2-1-3 氧化鋅製備方法	11
2-2 氧化鋅磊晶薄膜[19]	11
2-3 YSZ材料	12
2-4 MOCVD成長氧化鋅材料	13
2-4-1 CVD原理	13
2-4-2 MOCVD成長氧化鋅	14
2-4 ALD成長氧化鋅材料	16
2-4-1 ALD原理[26]	16
2-4-2 ALD成長氧化鋅	17
2-5 研究動機	18
第三章 實驗方法	28
3-1 實驗流程	28
3-2 金屬有機化學氣相沉積法(MOCVD)	28
3-2-1 實驗裝置	29
3-2-2 實驗步驟	30
3-3 原子層沉積(ALD)	31
3-3-1 實驗裝置	32
3-3-2 實驗步驟	32
3-4 高溫退火	33
3-4-1 實驗裝置	33
3-4-2 實驗步驟	34
3-5 實驗分析	35
3-5-1 X光繞射儀(XRD)	35
3-5-2 掃瞄式電子顯微鏡(SEM)	36
3-5-3 原子力顯微鏡(AFM)	37

3-5-4 光子激發光光譜(PL)	38
3-5-5 穿透式電子顯微鏡(TEM)	38
3-5-6 高解析電子顯微鏡(HRTEM)	39
3-5-7 二次離子質譜儀(SIMS)	40
3-5-8 TEM試片製備	41
第四章 結果與討論	51
4-1 MOCVD製程結果與討論	51
4-1-1 Si (100)基板	51
4-1-2 YSZ (111)基板一次成長	54
4-1-3 YSZ(111)基板兩階段成長	61
4-2 ALD製程結果與討論	66
第五章 結論	94
參考文獻	96



圖目錄

圖 1 日本東工大材料系-細野秀雄教授所製作之幾乎全透明 $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_5$ - TFT [6].....	4
圖 2 日本東工大材料系-細野秀雄教授所製作之UV LED結構示意圖[6].....	5
圖 3 日本東工大材料系-細野秀雄教授所製作之幾乎全透明可撓式 $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_5$ - TFT[7]	6
圖 4 日本東北工業大學所製作氧化鋅p-i-n同質界面LED[8].....	7
圖 5 氧化鋅結構示意圖[30]	20
圖 6 氧化鋅green emission強度、 V_0^* 的數量和自由載子濃度隨溫度變化關係圖[14].....	20
圖 7 (a)為自由載子濃度較低時氧化鋅晶粒橫斷面之能帶圖，(b) 為自由載子濃度較高 時氧化鋅晶粒橫斷面之能帶圖[14]	21
圖 8 氧化鋅green emission能階躍遷示意圖[31]	22
圖 9 ZnO/Sapphire界面關係[32].....	23
圖 10 以PLD成長磊晶氧化鋅薄膜於YSZ (111)[33].....	23
圖 11化學氣相沉積之五個主要機制，(a)導入反應物主氣流，(b)反應物內擴散，(c)原子 吸附，(d)表面化學反應，(e)生成物外擴散及移除。[34]	24
圖 12 MOCVD設備結構示意圖[35].....	25
圖 13 MOCVD設備結構示意圖[36].....	26
圖 14 一般MOCVD成長之氧化鋅表面形貌[35].....	27
圖 15 實驗流程圖	45
圖 16 $\text{Zn}(\text{acac})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 結構[39].....	46
圖 17 MOCVD系統示意圖	46
圖 18 ASM F-120 ALD 系統.....	47
圖 19 ALD 成長氧化鋅反應示意圖	48
圖 20 高溫爐管系統示意圖	49
圖 21 橫截面(cross-section)之TEM試片製作流程[34]	50
圖 22 試片S01 500 °C成長氧化鋅不同倍率之SEM照片	68
圖 23 試片S02 600 °C成長氧化鋅不同倍率之SEM照片	68
圖 24 試片S03 700 °C成長氧化鋅中心不同倍率之SEM照片片	68
圖 25 試片S03 700 °C成長氧化鋅外側不同倍率之SEM照片	69
圖 26 試片S04 800 °C成長氧化鋅不同倍率之SEM照片片	69
圖 27 試片S05 800 °C成長氧化鋅中心不同倍率之SEM照片	69
圖 28 試片S05 800 °C成長氧化鋅外側不同倍率之SEM照片	70
圖 29 試片S01-S05 之XRD分析圖譜.....	71
圖 30 試片S01-S03 之PL分析圖譜.....	72
圖 31 試片S04、S05 之PL分析圖譜	73
圖 32 試片Y01 500 °C成長氧化鋅不同倍率之SEM照片	74
圖 33 試片Y02 600 °C成長氧化鋅不同倍率之SEM照片	74

圖 34 試片Y03 700 °C成長氧化鋅不同倍率之SEM照片	74
圖 35 YSZ (111) AFM影像	75
圖 36 試片Y01 500 °C成長氧化鋅平坦區域之AFM影像.....	75
圖 37 YSZ XRD分析圖譜	76
圖 38 試片Y01-Y03 之XRD分析圖譜.....	76
圖 39 (a)、(b)為試片Y01 500 °C成長氧化鋅不同倍率之TEM BF影像，(c)、(d)為界面之擇區繞射	77
圖 40 (a)、(b)為試片Y02 600 °C成長氧化鋅不同倍率之TEM影像，(c)為界面之擇區繞射	78
圖 41(a)為試片Y03 700 °C成長氧化鋅之TEM影像，(b)、(c)為界面之擇區繞射	79
圖 42 試片Y02 600 °C成長氧化鋅之俯視TEM影像.....	79
圖 43 試片Y01 two-beam DF 影像	80
圖 44 試片Y01 二次成核成長晶粒截面TEM影像.....	81
圖 45 ZnO/YSZ界面關係[24]	81
圖 46 試片Y01 500 °C成長氧化鋅界面HRTEM影像.....	82
圖 47 試片Y03 700 °C成長氧化鋅界面HRTEM影像.....	83
圖 48 YSZ (111) PL分析圖譜.....	84
圖 49 試片Y01-Y03 PL分析圖譜	84
圖 50 試片Y04 500 °C成長氧化鋅緩衝層表面AFM影像.....	85
圖 51 試片Y05 600 °C成長氧化鋅緩衝層表面AFM影像.....	85
圖 52 試片Y06 500 °C兩階段成長氧化鋅表面AFM影像.....	86
圖 53 試片Y07 600 °C兩階段成長氧化鋅表面AFM影像.....	86
圖 54 試片Y04-Y07 XRD分析圖譜.....	87
圖 55 試片Y06-A 900 °C高溫退火後表面AFM影像.....	88
圖 56 試片Y07-A 900 °C高溫退火後表面AFM影像.....	88
圖 57 試片Y04-Y08 PL分析圖譜	89
圖 58 試片Y06、Y07 高溫退火後PL分析圖譜.....	90
圖 59 試片Y06 SIMS一價離子縱深分析圖譜.....	91
圖 60 試片Y09 300 °C ALD成長氧化鋅表面AFM影像.....	92
圖 61 試片Y09 300 °C ALD成長氧化鋅XRD分析圖譜.....	92
圖 62 試片Y09 300 °C ALD成長氧化鋅截面TEM影像.....	93
圖 63 試片Y09 成長後及快速升溫退火後PL分析圖譜.....	93

表目錄

表 1 MOCVD實驗參數	43
表 2 MOCVD兩階段成長實驗參數	43
表 3 ALD實驗參數	43
表 4 高溫退火參數	44



第一章

前言

近年來由於光電、通訊等產業快速發展，使得發光元件的需求愈來愈高，包括發光二極體(light emitting diode, LED)、雷射二極體(laser diode, LD)等都是目前相當熱門的研究項目。自從 1960 年代發光二極體開始商品化以來，由於其具有高耐震性、壽命長，同時耗電量少、發熱度小，所以其應用範圍遍及日常生活中的各項用品，如家電製品及各式儀器之指示燈或光源等。近年來，因多彩色及高亮度化之發展，應用範圍更朝向戶外顯示器發展，如大型戶外顯示看板及交通號誌燈。紅藍綠是全彩的三原色，對於全彩色戶外顯示看板而言，高亮度藍色或綠色發光二極體是不可或缺的。日亞化學公司的中村(Nakamura)博士在 1989 年開始進行氮化鎵(GaN)之研究，1991 年研製出第一顆pn異質接面的發光二極體，1992 年成長出高功率雙異質界面氮化鎵發光二極體，接著是成長單量子井結構及多量子井結構的發光二極體，並在 1995 年成功研製藍光(波長 450 nm)及綠光(波長 520 nm)具高亮度之氮化鎵發光二極體，1998 年底又宣布成功研製可連續操作且壽命長達一萬小時的藍光雷射二極體，在全球光電產業界造成很大的震撼，因此各界無不積極投入經費及人力積極研究發展[1]。另外在雷射二極體(又稱半導體雷射)方面，其原理與發光二極體十分相似，因其具有集中性、高功率等特性，被廣泛應用在資訊、通訊等領域中。而未來關於雷射

二極體最重要之兩項應用，一是短波長的雷射二極體，可應用於資訊儲存系統(讀寫頭)；另一個則是在光纖通訊的領域。目前製作發光二極體與雷射二極體的材料均以 III-V 族半導體為主，不過近年來氧化物半導體也廣泛地應用在光、電、磁、感測器等元件上，其中又以氧化鋅材料最受矚目。氧化鋅是一種n-type直接能隙半導體，具有有寬能隙(3.37 eV, 298 K)與高激子結合能(exciton binding energy, 60 meV) [2]，與其他寬能隙半導體(如：GaN：25 meV)比較，氧化鋅有較大之激子結合能，因此其室溫下之發光效率較一般材料為高[3]，適合作為短波長之發光材料及紫外光雷射。氧化鋅本身為n型半導體，如果氧化鋅摻雜不同的元素，會有不同性質產生，例如：氧化鋅摻雜鋁會具有很高的導電性、摻雜鋰會具有鐵磁的性質、摻雜錳會具有磁性等等。因此氧化鋅摻雜不同的元素會具有不同的獨特性質，氧化鋅是一個同時擁有光、電、磁於一身的半導體材料，其中氧化鋅摻雜鋁(ZnO:Al)與鎵(ZnO:Ga)具有很高的導電性，電阻係數可達 $\sim 1.5 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ [4,5]，而且在可見光範圍有著很高的穿透率，因此逐漸被很多人視為取代ITO最有潛力的透明導電氧化物，其原因如下：氧化鋅原料充足、成本比ITO便宜、氧化鋅不具有毒性、氧化鋅在高溫環境的穩定性比ITO高、氧化鋅的蝕刻來源容易掌握。

近年以氧化鋅實際做出的光電元件有全透明TFT、UV LED、藍光LED，日本東京工業大學的研究團隊以PLD技術在YSZ基板上製作出

InGaO₃(ZnO)₅全透明TFT (圖 1) [6]、UV LED (圖 2) [6]、在塑膠基板上製作之可撓式全透明TFT (圖 3) [7]，日本東北工業大學則選擇以ScMgAlO₄做為基板，製作出氧化鋅p-i-n同質接面之藍光LED (圖 4) [8]。然而這些元件皆以PLD或是Laser-MBE技術製作，僅能製作出小面積元件，甚至需要高達1400 °C之製程，完全不符合工業界現有製程，無法成為量產產品。本實驗將使用MOCVD製程開發高品質氧化鋅薄膜製程，並期望未來能繼續製作完整光電元件，MOCVD不但相容於工業界現有製程設備，且可大面積量產，不需真空環境即可進行反應，是一成本相對低廉但極有效之製程。



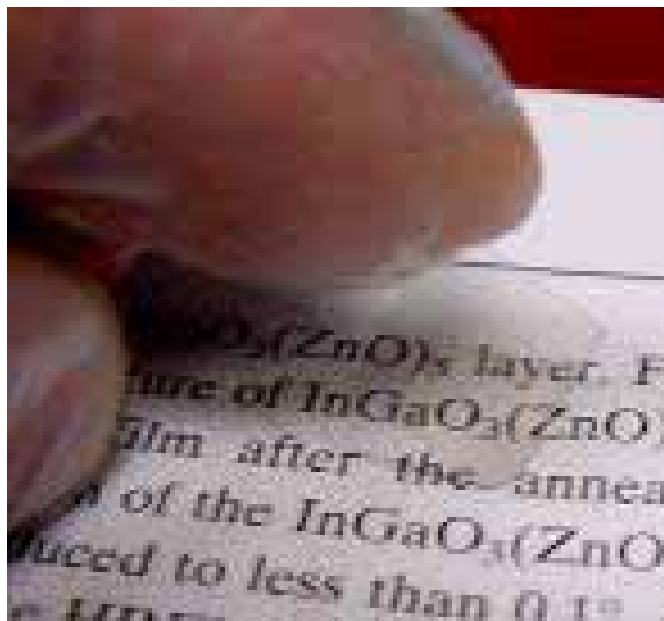
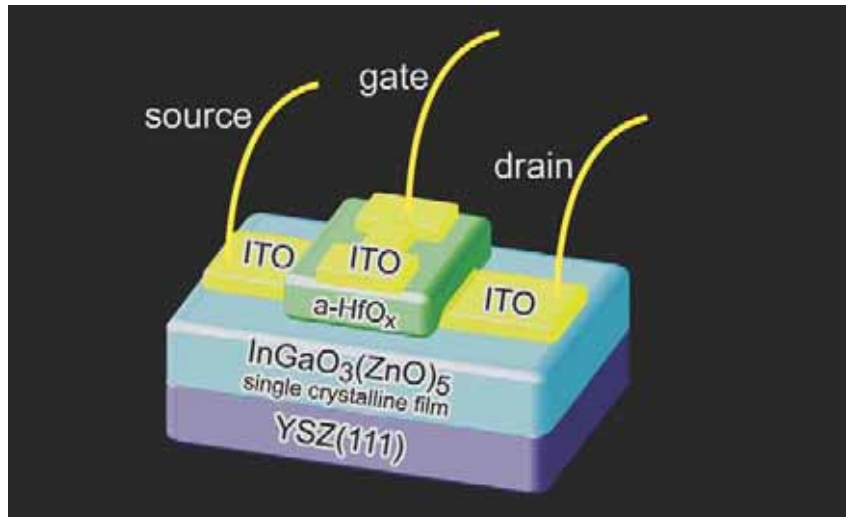


圖 1 日本東工大材料系-細野秀雄教授所製作之幾乎全透明InGaO₃(ZnO)₅-TFT [6]

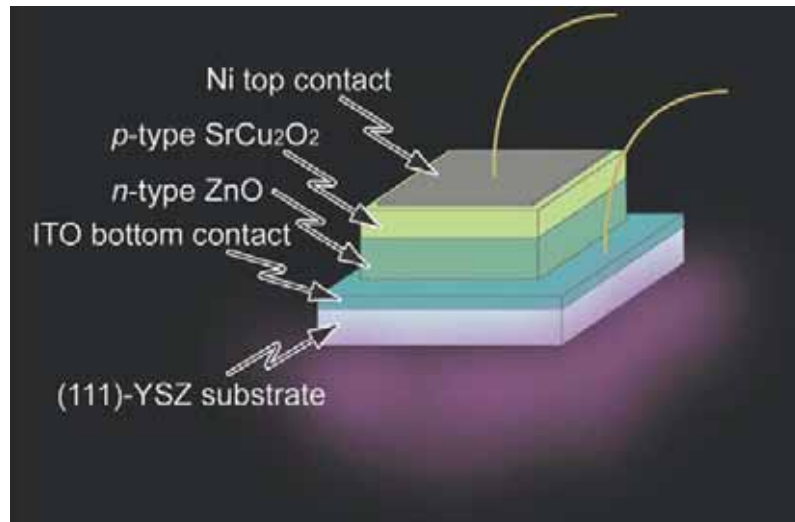
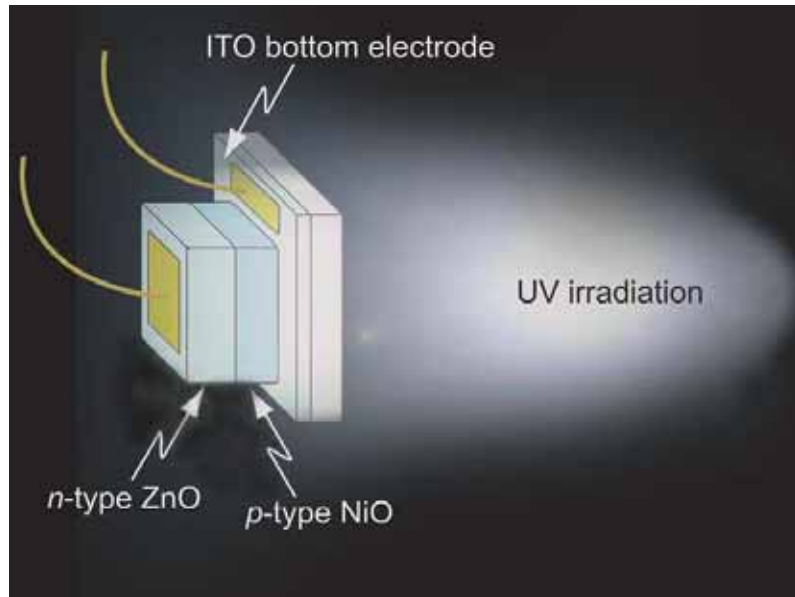
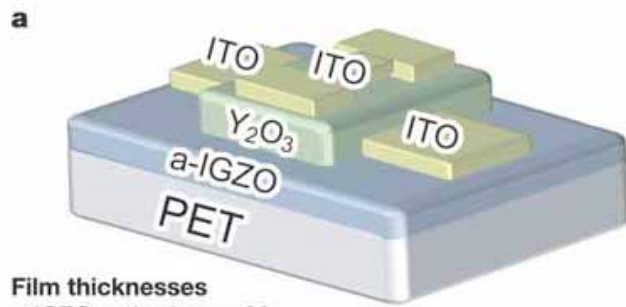


圖 2 日本東工大材料系-細野秀雄教授所製作之 UV LED 結構示意圖[6]



Film thicknesses
 a-IGZO active layer : 30 nm
 Y_2O_3 gate : 140 nm
 ITO electrode : 40 nm

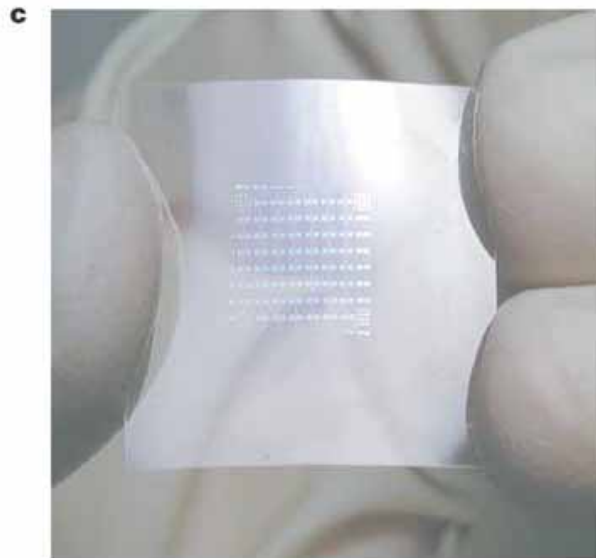
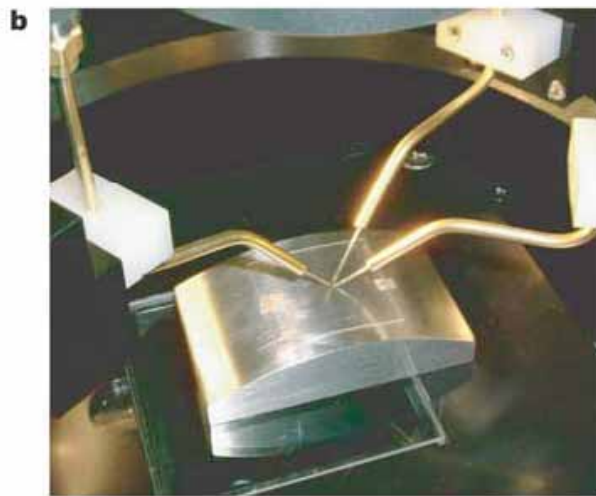


圖 3 日本東工大材料系-細野秀雄教授所製作之幾乎全透明可撓式

$InGaO_3(ZnO)_5$ - TFT[7]

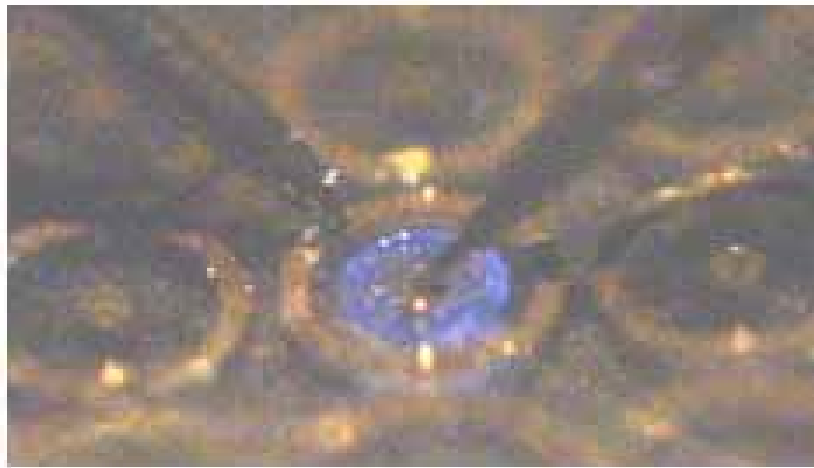
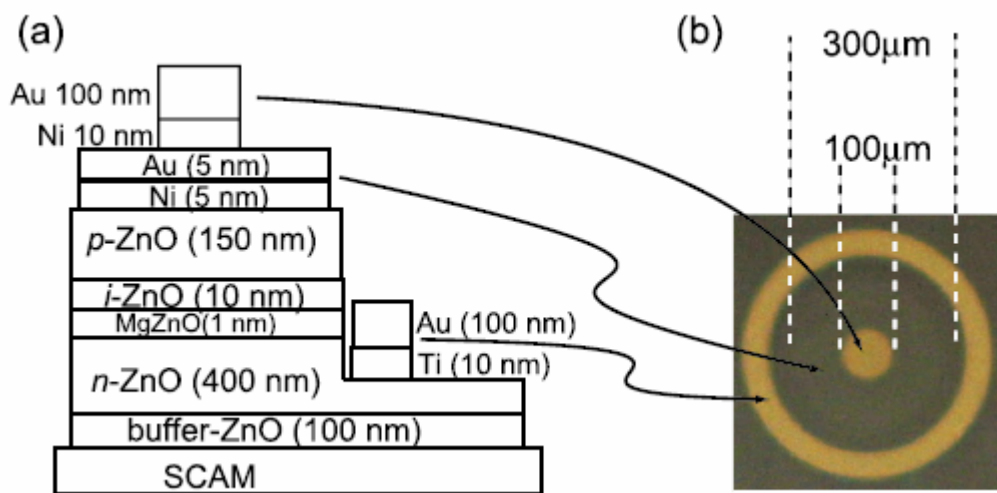


圖 4 日本東北工業大學所製作氧化鋅 p-i-n 同質接面 LED[8]

第二章

文獻回顧

2-1 氧化鋅材料

2-1-1 氧化鋅基本性質與應用

氧化鋅屬II-VI族氧化物半導體，結晶型態為立方晶的zincblende或rocksalt或六方晶的wurtzite，而立方晶屬介穩相，一般環境下ZnO的穩定相是wurtzite。ZnO wurtzite結構如圖 5 所示，晶格常數 $a = 0.325 \text{ nm}$ ， $c = 0.521 \text{ nm}$ ，space group為 $P6_3mc$ ，熔點 1975°C ，室溫下為白色，高溫時變成淡黃色，介電常數 8.656， $\alpha_0: 6.5 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ ， $\alpha_0: 3.0 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ ，熱傳導係數 $0.54 \text{ Wcm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 。ZnO具有高熔點及熱穩定性，並具有寬能隙(3.37 eV，298 K)與高激子結合能(excitone binding energy，60 meV)[2]。與其他寬能隙半導體材料相較，如GaN：25 meV、ZnSe：22 meV，ZnO的激子結合能較大，因此其室溫下的發光效率較高[3]，適合做為短波常發光材料及紫外線雷射。在鋅與氧的氣氛下形成ZnO單晶時，伴隨產生間隙型鋅原子(Zinc interstitials)或氧空缺(Oxygen vacancies)，成為n型半導體，可應用於發光元件上。ZnO在透明導電材料上的應用也受到重視，因其具有高穿透率且可藉由摻雜質獲得高導電率，且鋅的取得容易，尤其ZnO摻雜鋁(Al-doped ZnO，AZO)或鎵(Ga-doped ZnO，GZO)薄膜可獲得與ITO相近的導電率[4,5]，與ITO相比具

較低成本及不具毒性的優勢，亦有研究團隊成功製作GZO於可撓式基板上[7]，極具取代ITO之潛力。在氣體感測器的應用上，目前大多以金屬氧化物半導體材料為主，以ZnO氣體感測器為例，ZnO易與氣體產生吸附作用，造成電性上的變化，可偵測的氣體有CO、CO₂、NH₃等，其優點為靈敏度高、操作溫度低[9]。另外ZnO結構具六方對稱，且沒有對稱中心，所以具有高的壓電特性因此可應用在表面聲波元件(surface acoustic wave, SAW)上[10]。

2-1-2 氧化鋅發光機制

由於氧化鋅主要應用在光電元件與紫外光雷射上，因此穩定的激發光源是目前所需研究的重要課題，而氧化鋅目前已被發現的激發帶(emission band)主要有以下幾種：分別為UV emission (3.3 eV)、green emission (2.34 eV)、near IR emission (1.62 eV) [11]，其中以前兩者較常被討論。其發光機制分別討論如下：

(1) UV emission

氧化鋅的UV emission主要有兩種：一種為band-to-band emission [12]，原理為利用外加能量將價帶中的電子激發至導帶，由於激發態中的電子不穩定，因此電子易由導帶中掉回價帶而藉由光的形式放出能量。另一種則為exciton emission [13]，由於氧化鋅之激子結合能相當高，因此室溫下之激子可穩定存在而較不易被分離，exciton emission是藉由激子的躍遷而達到光的激發。除了激子會影響激發光之強度外，材料的結晶性質與內部的

應力均會影響 UV emission 的強度[12]。

(2) Green emission

氧化鋅的Green emission最早由Vanheusden [14]提出，他以單一氧化態的氧缺陷(V_O^* , single ionized oxygen defect)及能帶彎曲(band-bending)之間的作用來解釋此現象。一般氧化鋅晶體內的氧空穴會產生三種不同的電荷狀態： V_O 為捕獲兩個電子的氧空穴，因此相對晶體而言是中性的； V_O^* 為捕獲一個電子之氧空穴； V_O^{**} 形式之氧空穴沒有帶任何電子，相對晶體而言帶兩價的正電。而大部分氧空穴是以 V_O^* 為主。Vanheusden利用一系列退火溫度觀察氧化鋅粉末中green emission強度與 V_O^* 的數量和自由載子(電子)濃度隨溫度變化之關係，並發現其變化趨勢是一樣的，如圖 6 所示，顯示green emission強度和 V_O^* 的數量有關。另外考慮能帶彎曲方面之影響，Vanheusden提出能帶彎曲會在表面產生一寬度為 W 的電子空乏區(depletion region)之說法，這將影響氧化鋅光激發的性質。圖 7 可看出能帶彎曲與green emission原理間之關係，(a)為自由載子濃度較低時氧化鋅晶粒橫斷面之能帶圖，(b)為自由載子濃度較高時氧化鋅晶粒之能帶圖。而green emission產生原因是由於Vanheusden的電子與價帶中的電洞再結合(recombination)後所激發出來的光。

此外，近年來亦有其他人提出不同於Vanheusden的論點解釋green emission，如Davolos [15]提出的晶格微應變，Fu [16]提出的電子由導帶躍遷至 O_{Zn} 的氧缺陷位置，Mascher [17]及Carter [18]等人提出的電子由導帶躍遷

至 Zn_i 缺陷位置，圖 8 為相關的能階躍遷示意圖。

2-1-3 氧化鋅製備方法

製備氧化鋅方法繁多，包含熱蒸鍍法(thermal evaporation)、熱氧化法(thermal oxidation)、射頻濺鍍(RF-sputtering)、反應式濺鍍(reaction sputtering)、分子束磊晶(Molecular beam epitaxial, MBE)、脈衝雷射沉積(pulsed laser deposition, PLD)、溶凝膠法(sol-gel)、金屬有機化學氣相沉積(MOCVD)、原子層沉積(ALD)等。藉由不同製備方式可獲得不同型態之氧化鋅，近年來氧化鋅一維奈米結構被廣為研究，熱蒸鍍法、濺鍍法、金屬有機化學氣象沉積法為主要製備方法，若要獲得高品質氧化鋅薄膜，則以分子束磊晶、雷射脈衝沉積、射頻濺鍍、金屬有機化學氣相沉積法為主。

2-2 氧化鋅磊晶薄膜[19]

氧化鋅材料做為壓電材料、氧化物半導體、透明導電體等應用已被研究數十年，近年來氧化鋅其發光性質被重視，其 3.37 eV 的能階及 60 meV 的激子結合能做為雷射二極體或其他發光元件極具潛力，然而做為光電元件高品質的磊晶薄膜是必須的，p-type 亦是做為 p-n 接面所必須的，而 p-type 氧化鋅需要品質極高的薄膜，氧化鋅磊晶薄膜於是成為重要的研究課題。氧化鋅磊晶薄膜主要製備方式為 MOCVD、MBE、PLD、RF Sputter 等幾種，在基板的選擇則有 a-sapphire、c-sapphire、r-sapphire、6H-SiC、Si、GaAs、GaP、

GaN、AlN、MgO、ZnO、ScMgAlO₄、YSZ、diamond等材料，其中c-sapphire是最常被使用的材料，在in-plane旋轉 30°後其與氧化鋅容易有磊晶關係 (0001)_{ZnO}|| (0001)_{sapphire}，晶格差異約 18.4%，其界面關係如圖 9。為了去除 in-plane 晶粒之間的旋轉影響磊晶品質，日本Ohtomo [20]等人選用 ScMgAlO₄做為基板，其具有六方晶格與氧化鋅晶格差異僅 0.09%，以 laser-MBE方式成功獲得高品質氧化鋅磊晶薄膜。以PLD方式製備氧化鋅方面，日本Hosono [21]等人以YSZ做為基板亦成功獲得磊晶薄膜，圖 10 為其 AFM影像。

2-3 YSZ 材料



YSZ全名為Yttria stabilized Zirconia，是Y₂O₃及ZrO₂的固溶體，結晶型態為立方晶系，space group Fm3m，晶格常數隨鈮成分變化介於 0.512 nm-0.514 nm，熔點 2680 °C，密度約 5.8g/cm³，介電常數 27，熱膨脹係數 10.8×10⁻⁶/°C，熱傳導係數 0.02 W/K，standard enthalpy -1097.5 kJ/mol，standard entropy 50.4 J/mok K，elastic modulus 222 GPa [22,23]。YSZ (111)與氧化鋅(0001)具有相近結構，其晶格差異約 10% [24]，可做為氧化鋅磊晶基板。YSZ拋光後其表面粗糙度僅 0.1 nm (圖 45)，此外，YSZ與氧化鋅有非常好的熱穩定性，在 1500°C亦不會與氧化鋅反應，非常適合作為基板進行高溫退火。雖然目前已經可以買到氧化鋅單晶做同質磊晶研究，但以氧化鋅做為基板可能較不易分辨磊晶薄膜與基板之界面，影響磊晶薄膜品質之研究，因此YSZ提供一

個適合做為氧化鋅磊晶薄膜研究之基板選擇，此外，其價格亦遠低於氧化鋅單晶。目前以YSZ做為基板製作氧化鋅磊晶薄膜僅有日本Hosono教授實驗室，除此之外僅有一篇文獻提及以濺鍍法製作ZnO:Al薄膜於YSZ (100)基板上[25]。

2-4 MOCVD 成長氧化鋅材料

相較於 MBE 或是 PLD 等容易獲得高品質薄膜的鍍膜方式，MOCVD 是一個相對便宜且有效的方式，其優點為可大面積製作、成本低廉、相容於目前半導體設備、不需要超高真空設備、容易量產，這些優勢使得 MOCVD 成為一個極吸引人的製作磊晶氧化鋅方式。




2-4-1 CVD 原理

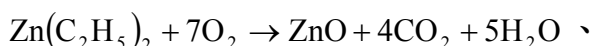
CVD 是將反應源以氣體形式通入反應腔體中，與其他通入之氣體進行化學反應，其生成物藉擴散作用而沉積基板表面上。在半導體製程上，CVD 反應的環境，包括：溫度、壓力、氣體的供給方式、流量、氣體混合比及反應器裝置等等。基本上分為氣體傳輸、熱能傳遞及反應進行三方面，亦即反應氣體被導入反應腔體中，藉由擴散方式經過邊界層(boundary layer)到達試片表面，而由試片表面提供反應所需的能量，反應氣體就在試片表面產生化學變化，生成固體生成物，而沉積在試片表面。圖 11 顯示在化學氣相沉積過程所包含的主要機制，可分為下列五個步驟：(a)首先在反應腔

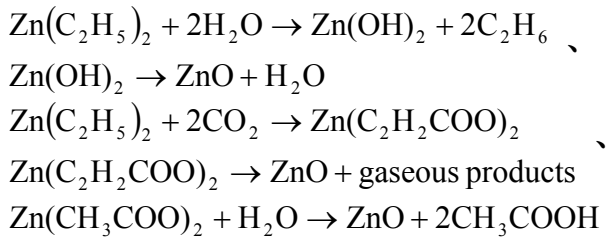
體中導入由氮氣或氫氣所攜帶的反應物氣體所構成的混合氣體，稱為主氣流(mainstream)；(b)主氣流中的反應氣體原子或分子往內擴散移動通過停滯的邊界層(boundary layer)而到達基板表面；(c)反應氣體原子被吸附(adsorbed)在基板上；(d)吸附原子(adatoms)在基板表面遷徙，並且產生薄膜成長所需要的表面化學反應；(e)表面化學反應所產生的氣態生成物被吸解(desorbed)，並且往外擴散通過邊界層而進入主氣流中，並由反應腔體中被排除。而 MOCVD (metalorganic chemical vapor deposition)與一般 CVD 的差異在於 MOCVD 採用金屬有機化合物做為反應氣體。

2-4-2 MOCVD 成長氧化鋅



以MOCVD成長氧化鋅大約可分為兩個時期，在大約 1964-1999 這個期間，氧化鋅主要做為壓電材料、太陽能電池應用、SAW元件，此時期不需要非常高品質氧化鋅。1998 年之後，光電元件的廣泛研究使得高品質氧化鋅成為重要課題，MOCVD相關論文發表數量可以說是突飛猛進，做為鋅來源的前驅物有DEZn ($\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$)、DMZn ($\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$)、zinc propionate ($\text{Zn}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2)_2$)、zinc acetate ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$)、zinc acetylacetonate ($\text{Zn}(\text{AcAc})_2$), $\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ ，做為氧來原則有 O_2 、 CO_2 、 NO_2 、 O_3 、 H_2O 、 H_2O_2 、 NO 、 N_2O 、 $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}$ 、 $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ 等，圖 12、13 為一般MOCVD結構示意圖。在眾多鋅前驅物中又以DEZn最為廣泛使用，以下列舉幾項反應式[19]：





在 1999 之前的文獻中，氧化鋅磊晶薄膜可成長於c-sapphire、r-sapphire，穿透率及電性為文獻主要探討內容，穿透率可達 90%，純氧化鋅電阻率由 10^{-2} 至 $10^8 \Omega \text{cm}$ ，摻雜B、Al、Ga等元素的氧化鋅電阻率可達 2×10^{-4} 至 $6 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ ，載子濃度由 10^{17} - $3.6 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ 、電子遷移率 4 至 $60 \text{cm}^2/\text{Vs}$ 。從 1999 開始，成長於sapphire發光性質方面最好的結果為在 2.1 K量測UV emission 半高寬 1.1 meV，氧化鋅同質磊晶則為在 9 K量測UV emission半高寬 0.5 meV。c-sapphire異質磊晶及氧化鋅同質磊晶其rocking-curve半高寬最佳值分別為 255 及 100 arcsec，載子濃度由 1.8×10^{15} 至 10^{18}cm^{-3} 、電子遷移率 20-100 cm^2/Vs [19]。在製作p-type氧化鋅方面，雖有報導出現，但仍舊屬於急待克服的問題，在p-type氧化鋅中氫含量必須控制在極少的量，然而不論是載氣或是前驅物皆有可能提供氫原子進入氧化鋅內部，因此MOCVD製作p-type氧化鋅的困難度相當高，除氫含量控制之外，極平坦之表面亦為重要因素，但一般MOCVD較難以達成非常平坦之表面，圖 14 為一般MOCVD成長之氧化鋅表面形貌，因此以MOCVD成長出均勻平坦之表面亦為一重要課題。影響MOCVD製程之參數包括製程壓力、氣流狀況、基板溫度、前驅物溫度、前驅物供應速率、前驅物種類等因素。

2-4 ALD 成長氧化鋅材料

2-4-1 ALD 原理[26]

ALD (atomic layer deposition) 是一種交互通入前驅物與低反應性氣體藉由表面化學吸附與表面化學反應的鍍膜技術，依序通入前驅物A、清潔氣體、前驅物B、清潔氣體完成單一反應循環。在適當的條件下，每一循環皆使表面形成飽和狀態，可製作大面積精準控制膜厚且披覆極佳之平坦薄膜，其厚度僅與反應循環次數有關，單一循環成長之厚度為單一原子層厚度，因此近年來逐漸受到半導體產業重視。ALD最早是發展於製作應用於平面顯示之多晶ZnS:Mn發光材料及非晶質 Al_2O_3 絕緣材料。ALD又稱之為ALE (atomic layer epitaxy)被應用於成長磊晶III-V族化合物及II-VI族化合物，但因複雜的表面化學而無太大的突破。近年來IC尺寸越做越小，對超薄薄膜及高深寬比的需求增加，ALD因而引起IC產業的興趣，因所需薄膜僅數奈米厚，ALD的主要缺點反應速率慢不再是缺點，此外低反應溫度(通常低於 $400\text{ }^\circ\text{C}$)，亦符合半導體產業的需求，其主要應用可做氧化物用於介電層、氮化物用於阻絕層、金屬膜用於導線等。電漿輔助ALD近年亦被發展出，提升傳統熱反應式ALD效能。

前驅物在ALD反應中扮演重要角色，可為固體、液體或氣體，但皆必須易揮發具有好的熱穩定性及強反應性，在進入反應腔後能快速與試片表面

形成化學吸附或是與表面原子團快速進行反應，如此才能在短時間內形成表面的飽和狀態並確保單一原子層反應的進行，其強烈的反應性是與傳統CVD不同之處。在眾多前驅物中，大致可將其分為兩類：非金屬前驅物及含金屬前驅物，非金屬前驅物通常為含氫化合物如 H_2O 、 H_2S 、 NH_3 、 AsH_3 等，其在揮發性及穩定性皆沒有問題，反應溫度也可在 500°C 之下，並可形成適合反應的表面原子團如製作氧化物常需要的表面OH基。在含金屬前驅物方面則有相當多變化，金屬鹵化物如 WF_6 、 TaCl_5 等常用於氧化物、氮化物、硫化物的製程中，金屬烷亦為重要的前驅物種類，如Al、Zn等烷化合物在氧化物及硫化物的製程應用，在鹼土族及稀土族金屬則以 β -Diketonates類為常用前驅物，但其做氧化物薄膜時以水及氧氣皆不足以使反應進行，必須使用臭氧或過氧化氫做為氧化劑。

2-4-2 ALD 成長氧化鋅

在ALD成長氧化鋅文獻中， DEZn 為最常見之鋅前驅物，其次為 DMZn ，氧來源原則多採用 H_2O ，除了單純熱反應式ALD之外，亦有人提出UV光照射輔助成長[27]及加電場輔助成長[28]之ALD反應，值得注意的是在 600°C 加電場的反應中其XRD僅出現(0002)繞射峰，但 600°C 已超過一般ALD成長氧化鋅所認定的溫度範圍。在文獻提及的操作溫度範圍皆在 $100\text{-}300^\circ\text{C}$ [29]，隨溫度提升皆有反應速率下降的趨勢，單一循環最高成長速率則依成長方向約略相當於(10 $\bar{1}$ 0)間距 0.28 nm、(0002)間距 0.26 nm、(10 $\bar{1}$ 1)間距 0.25 nm，

隨溫度提升亦伴隨優選方向的改變，由低溫(10 $\bar{1}$ 0)、(10 $\bar{1}$ 1)轉變至高溫(0002)。在電性方面，載子濃度、電子遷移率、電阻係數最佳值分別可達 $5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 、 $57.3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、 $6.9 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ [27]。近年來在ALD相關文獻中大多集中於IC製程之發展，僅少部分為氧化鋅相關研究，磊晶氧化鋅部分則幾乎沒有。

2-5 研究動機

氧化鋅為極具潛力之光電半導體材料，但若要將其量產製作成光電元件，則需高品質磊晶薄膜及 p-type 磊晶薄膜。然而目前在文獻中被報導的氧化鋅光電元件，無論是 n-type 或 p-type 皆為以 Laser-MBE 或 PLD 技術所製作，此類技術需在超高真空環境中進行，設備昂貴且維護複雜，更無法製作大面積產品，無法利用於工業量產產品，僅適合於材料學術研究及前瞻材料開發。在適合工業量產的 MOCVD 技術方面，則有表面平整狀況不易達到元件製作的水準及容易在鍍膜過程中摻雜氫原子進入薄膜，氫原子在氧化鋅內部對其電性有明顯影響，並使 p-type 氧化鋅製作相當困難。

本研究將以YSZ做為基板，以MOCVD製程為主，研究以MOCVD製程製作高度平坦之氧化鋅磊晶薄膜。選用YSZ做為基板的好處為其價格較氧化鋅單晶基板便宜許多，且分析磊晶薄膜的過程可避免薄膜與基板的混淆，此外其(111)面與氧化鋅(0001)具相近的結構，晶格差異僅 10 %，相較-sapphire有較小的晶格差異及沒有in-plane旋轉之問題，且與氧化鋅具良好熱穩定性。在前驅物的選擇方面，DEZn室溫為液態，其反應性過強，在操

作上亦有可能發生工安意外，因此本實驗選用固態前驅物 $Zn(acac)_2$ ，其在室溫環境呈白色粉末，較DEZn為安定，且其價格相對亦比DEZn便宜許多。考慮ALD製作高平坦度薄膜的優勢，亦將其納入實驗範圍，期望在較MOCVD更低溫的條件下製作出高品質氧化鋅磊晶薄膜。

由於本研究所使用之 MOCVD 系統為自行設計組裝之系統，在尋找實驗參數最佳值部分，先以 Si 為基板尋找適合成長氧化鋅之條件，並修正系統設計，在獲得最佳成長條件後再以 YSZ 為基板研究磊晶薄膜特性及其結構分析。



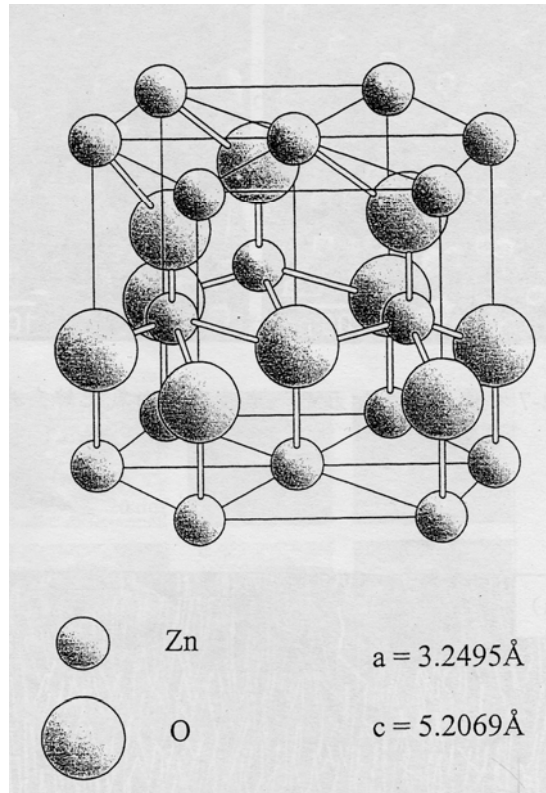


圖 5 氧化鋅結構示意圖[30]

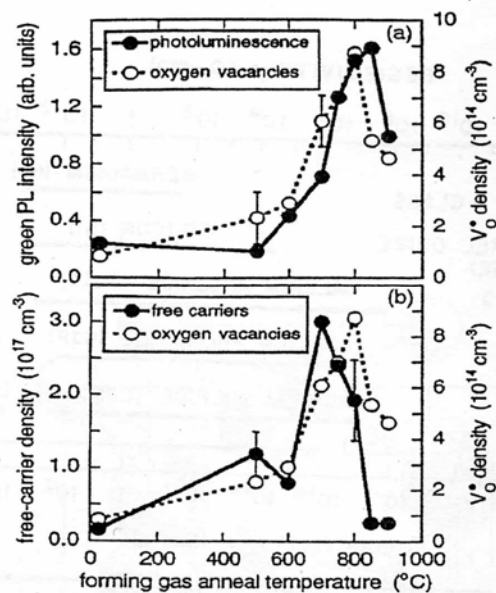


圖 6 氧化鋅green emission強度、 V_0^* 的數量和自由載子濃度隨溫度變化關係

圖[14]

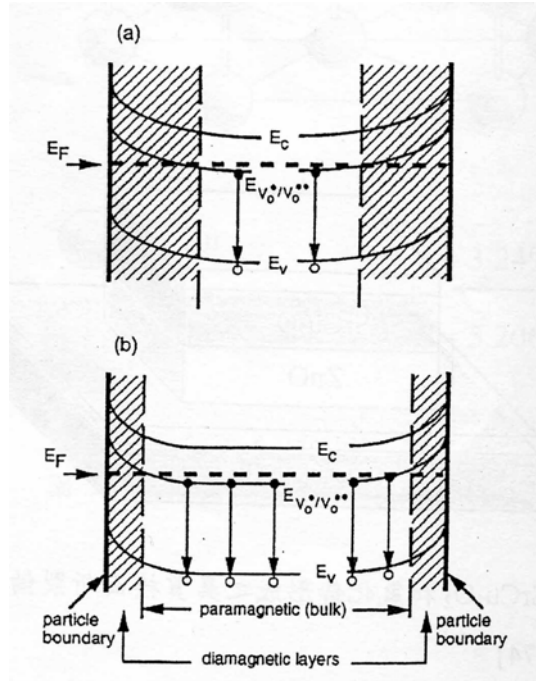


圖 7 (a)為自由載子濃度較低時氧化鋅晶粒橫斷面之能帶圖，(b) 為自由載子濃度較高時氧化鋅晶粒橫斷面之能帶圖[14]

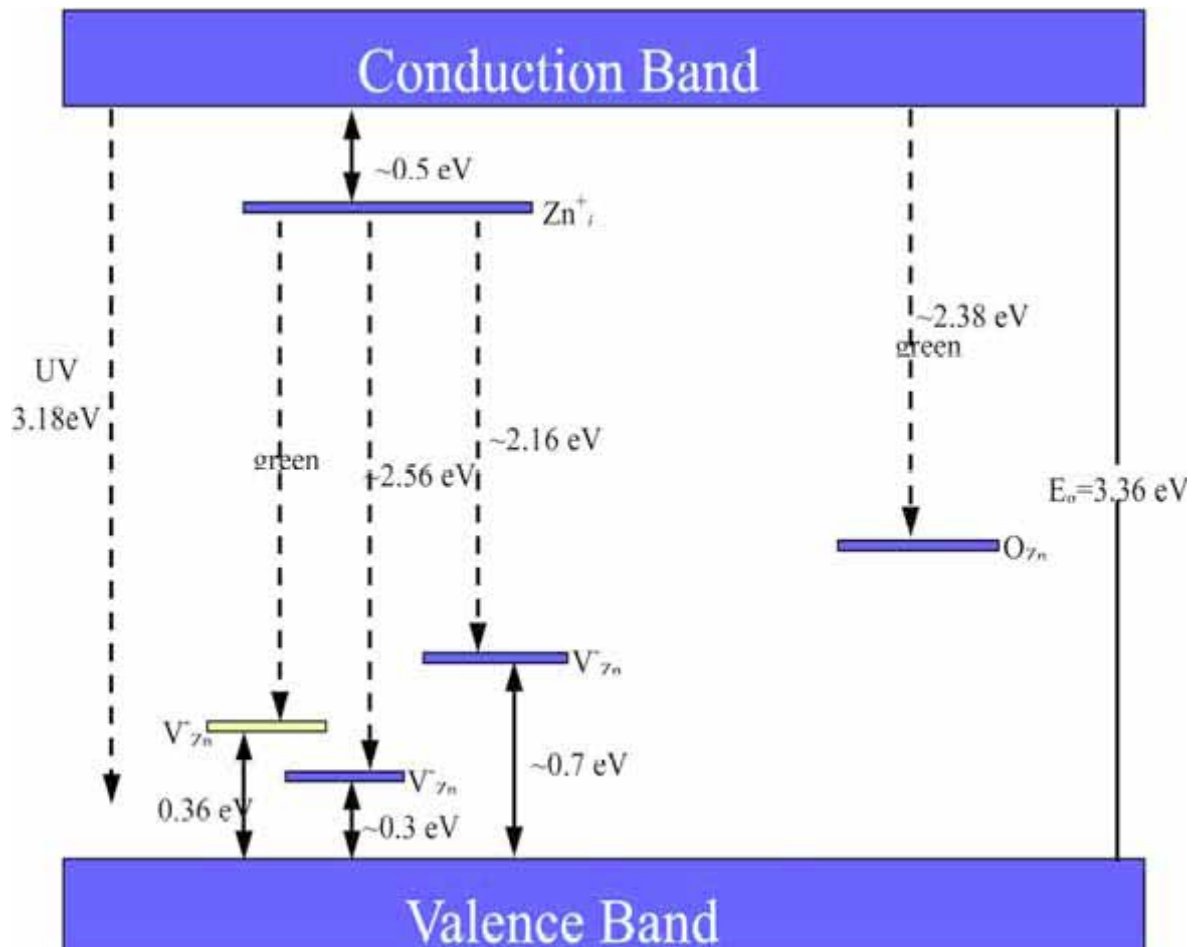


圖 8 氧化鋅 green emission 能階躍遷示意圖[31]

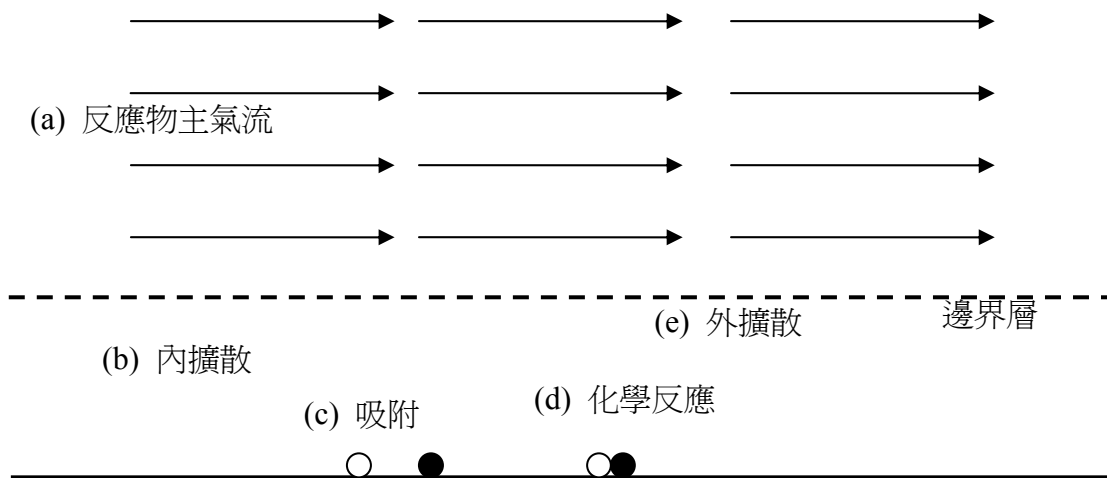


圖 11 化學氣相沉積之五個主要機制，(a)導入反應物主氣流，(b)反應物內擴散，(c)原子吸附，(d)表面化學反應，(e)生成物外擴散及移除。[34]



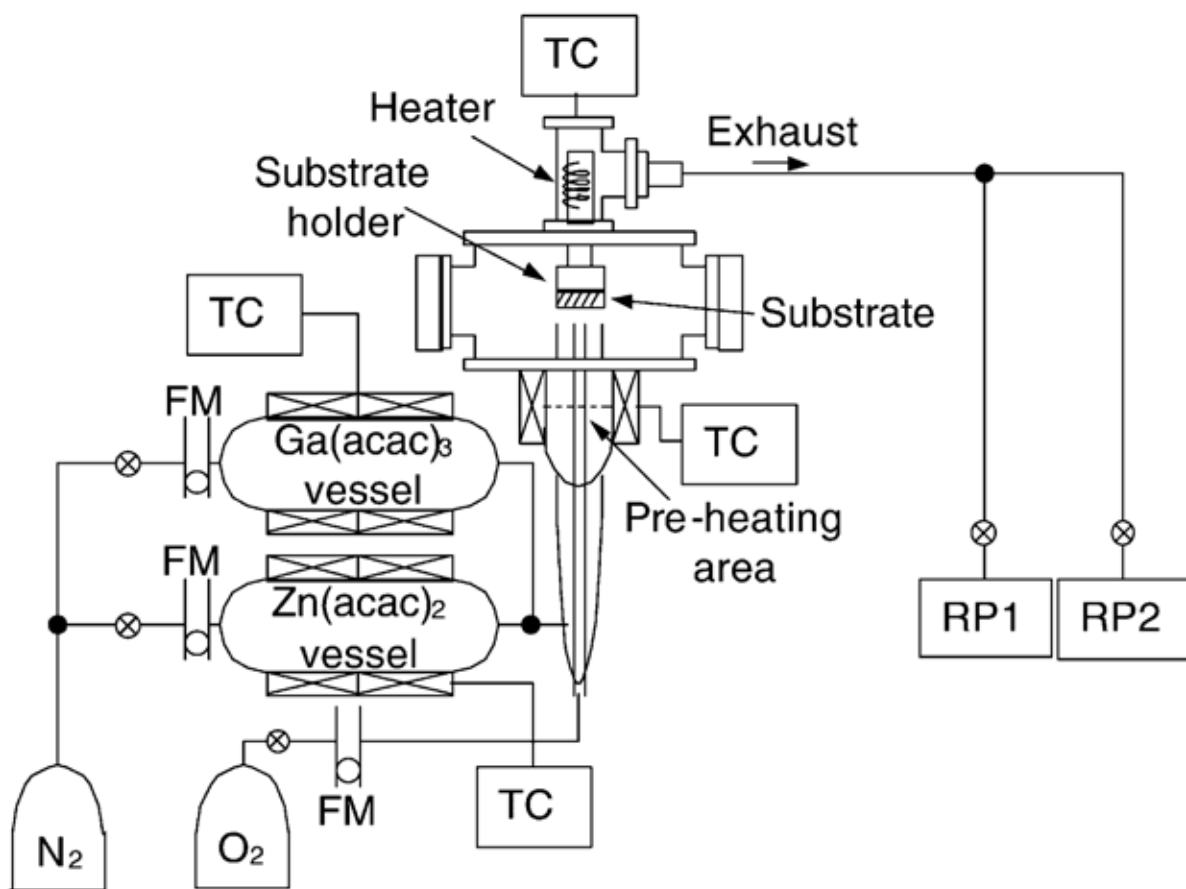


圖 12 MOCVD 設備結構示意圖[35]

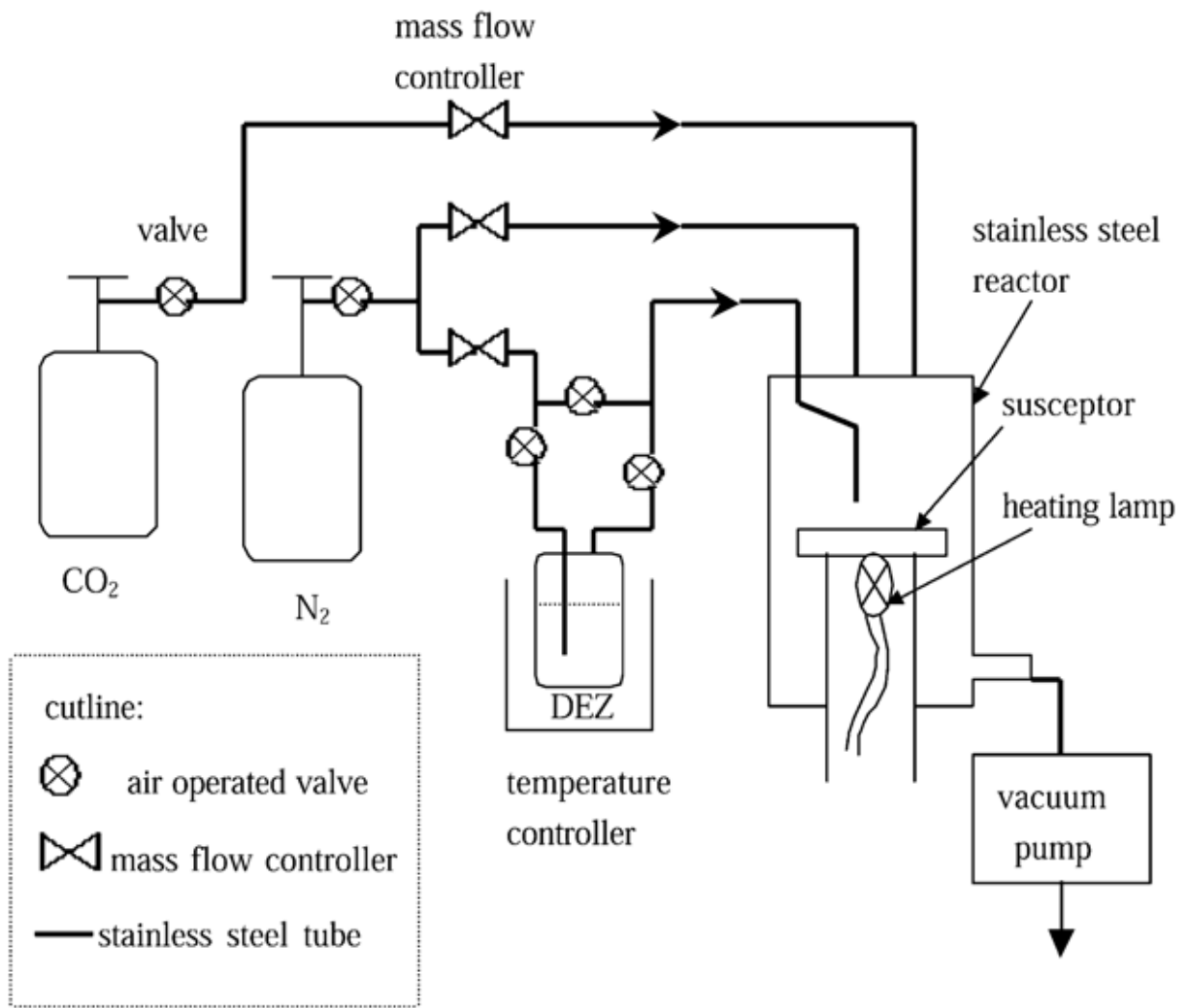


圖 13 MOCVD 設備結構示意圖[36]

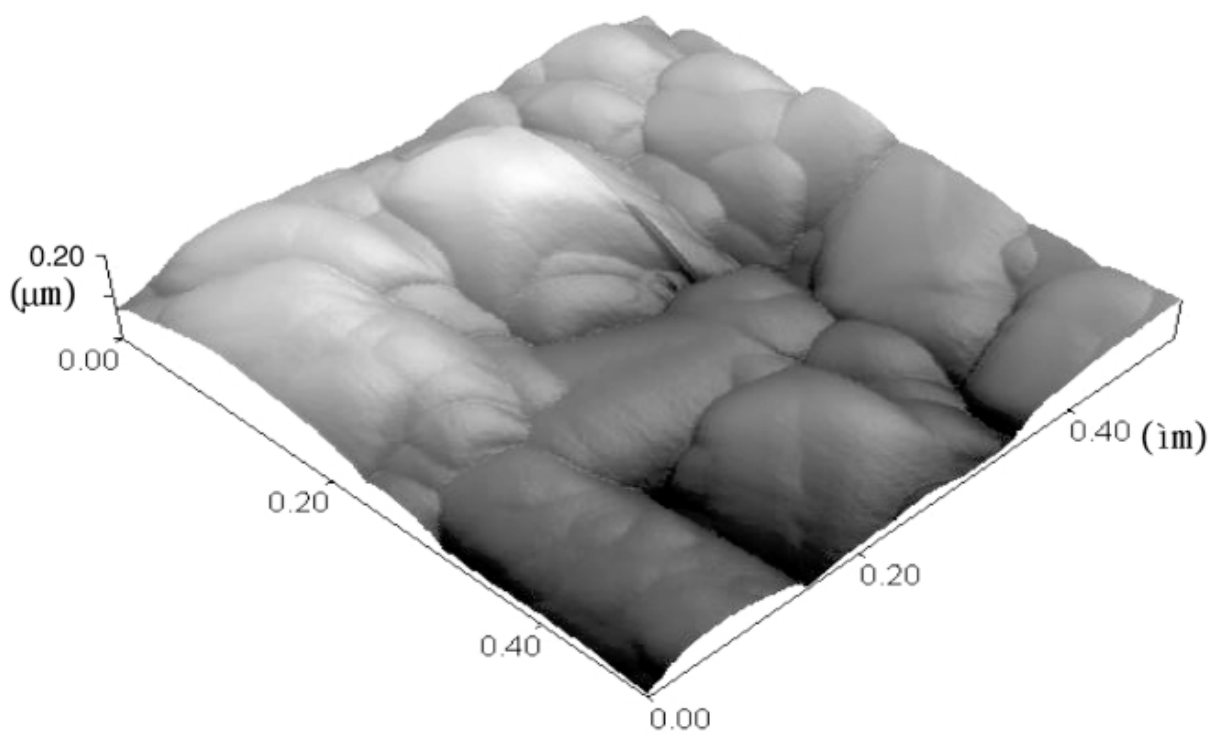


圖 14 一般 MOCVD 成長之氧化鋅表面形貌[35]



第三章

實驗方法

3-1 實驗流程

本實驗以化學氣相沉積法(CVD)成長氧化鋅薄膜，主要以金屬有機化學氣相沉積系統(MOCVD)及原子層化學氣相沉積系統(ALD)成長氧化鋅薄膜。在 MOCVD 部分，選用矽晶圓及 YSZ 作為基板，改變基板溫度及成長時間作為實驗參數成長氧化鋅，並嘗試以兩階段成長及高溫退火增進氧化鋅薄膜品質。在 ALD 部分，選用矽晶圓、YSZ、康寧玻璃作為基板成長氧化鋅薄膜，探討 ALD 中基板對薄膜結晶性的影響。氧化鋅薄膜成長之後以掃描式電子顯微鏡(SEM)、原子力顯微鏡(AFM)觀察表面形貌，以 X 光繞射儀(XRD)、穿透式電子顯微鏡(TEM)、高解析電子顯微鏡(HRTEM)分析晶體結構及晶體品質，以光激發光譜(PL)量測發光性質，二次離子質譜儀(SIMS)分析 CVD 製程中進入薄膜的雜質元素。實驗內容以簡單的流程圖表示，如圖 15 所示。

3-2 金屬有機化學氣相沉積法(MOCVD)

MOCVD 屬於 CVD 的一種，與一般 CVD 差異在於 MOCVD 在沉積過程中使用金屬有機化合物作為反應源。本實驗以氮氣為載氣，採用 Zinc Acetylacetonate Hydrate ($\text{Zn}(\text{acac})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, 99.995%) 為鋅前驅物，外觀為白

色粉末，分子量為 263.61，熔點 136-138 °C，結構式如圖 16 所示。氧來源則是採用超高純度氧氣。MOCVD 依成長環境壓力可分為常壓 (Atmosphere MOCVD AP-MOCVD) 和低壓 (Low pressure MOCVD LP-MOCVD) 兩種，本實驗採用 AP-MOCVD 方式成長，常壓環境進行化學氣相沉積之系統，其優點是具有高沉積速率、良好的薄膜均勻度，且可沉積大面積試片。

3-2-1 實驗裝置

本實驗所使用的 MOCVD 為自行改裝的系統，主體係由垂直式爐管加上自行設計之前驅物加熱及輸送組件構成，系統主要分為：反應爐體、前驅物加熱組件、氣體輸送管路、流量控制系統、基板載台、溫度控制系統，整體結構如圖 17 所示。反應爐體大小為 17" x 35" x 16"，可加熱範圍 24" 以直徑 3 吋之石英管作為反應腔體，兩端以不鏽鋼上、下蓋及橡膠墊圈封口，前驅物及氧氣管路由石英管下方進入，廢氣由石英管上方排出，爐體可分別控制上段、中段、下段溫度，中段溫度為直接量測基板載台溫度，上段、下段溫度則為量測石英管外部溫度，爐體溫度範圍由室溫至 1200 °C。前驅物加熱組件由不鏽鋼管及加熱帶構成，溫度範圍由室溫至 400 °C。前驅物及氧氣輸送管路以加熱帶包覆作為溫度保護，避免前驅物輸送過程凝結於管壁，加熱帶溫度範圍由室溫至 400 °C，此外，管路設計為活動式，可分別調變前驅物及氧氣出口與基板載台距離。基板載台為直徑 1 吋之圓形不銹鋼板，以螺絲及不鏽鋼片固定基板，設計為伸縮活動式可調變基板

在反應腔體中位置及與氣體出口距離。流量控制系統由兩個球閥及兩個兩個浮球式氣體流量計構成，氮氣及氧氣流量控制範圍分別為 0-200 sccm 及 0-500 sccm。

3-2-2 實驗步驟

在MOCVD部分，鍍膜製程分為一次成長及兩階段成長。一次成長部分選用Si (100)及YSZ (111)作為基板，皆裁切成 $1 \times 1 \text{ cm}^2$ 的尺寸，清潔步驟為：

1. 置於甲醇中超音波震盪 5 分鐘，2. 氮氣槍吹乾，3. 置於丙酮中超音波震盪 5 分鐘，4. 氮氣槍吹乾。實驗步驟敘述如下：1. 清潔後之試片以螺絲及不銹鋼片固定於基板載台上置入反應腔體。2. 調整基板載台距爐體上緣約 35 cm 與前驅物及氧氣出氣口距離分別為 3-5 cm 及 8-10 cm，並使前驅物出氣口正對試片。3. 連接排氣管路及基板載台測溫熱電偶。4. 將鉍前驅物置於氧化鋁坩堝中，放入前驅物加熱組件。5. 設定爐體溫度條件、前驅物溫度、前驅物輸送管路保護溫度。6. 待溫度達到製程設定時先通入氧氣，流量穩定後再通入氮氣將前驅物帶入開始反應，反應時間為 30 分鐘。7. 待反應時間結束，依序關閉氮氣、氧氣、前驅物加熱裝置、管路加熱裝置、高溫爐。8. 待爐溫降至室溫取出試片做後續分析。詳細溫度設定參數為：爐體上段溫度設定低於基板 50°C ，爐體中段即為基板溫度，爐體下段 200°C ，管路保護固定於 200°C ，前驅物加熱裝置 130°C ，爐體由室溫到達預定溫度時間設定為 30 分鐘，開啟爐體加熱同時開啟管路加熱，待爐體加熱 20 分鐘後設定前驅

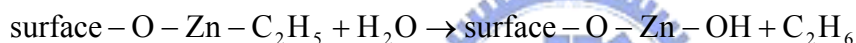
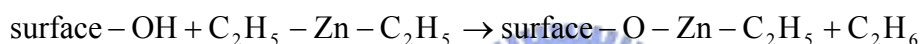
物溫度 128 °C 開始加熱，前驅物加熱約 8 分鐘後再升高至 130 °C，此時爐體亦加熱至預定溫度即可開始鍍膜。鍍膜結束後以爐冷方式冷卻至室溫，冷卻速率約每分鐘 2 °C。

兩階段成長部分，選用 YSZ (111) 做為基板，試片尺寸為 1×1 cm²，清潔步驟與一次成長部分相同。實驗步驟敘述如下：1. 清潔後之試片固定於基板載台上置入反應腔體，調整基板載台與前驅物及氧氣出氣口距離，並使前驅物出氣口正對試片。2. 連接排氣管路及基板載台測溫熱電偶。3. 將鋅前驅物置於氧化鋁坩堝中，放入前驅物加熱組件。4. 設定爐體溫度條件、前驅物溫度、前驅物輸送管路保護溫度。5. 待溫度達到製程設定時先通入氧氣，流量穩定後再通入氮氣將前驅物帶入開始反應，反應時間為 15 分鐘。6. 改變溫度至第二階段成長之條件，保持試片在第二階段溫度氧氣氮持溫 30 分鐘，並停止前驅物輸入，更換新的前驅物。7. 通入氮氣將前驅物帶入，反應時間為 30 分鐘。8. 待反應時間結束，依序關閉氮氣、氧氣、前驅物加熱裝置、管路加熱裝置、高溫爐。9. 待爐溫降至室溫取出試片做後續分析。第一階段成長溫度設定與一次成長相同，第一階段結束後爐體上段、中段加熱至第二階段溫度，時間設定為五分鐘，持溫 25 分鐘後進行第二階段鍍膜。詳細實驗條件列於表 1、表 2。

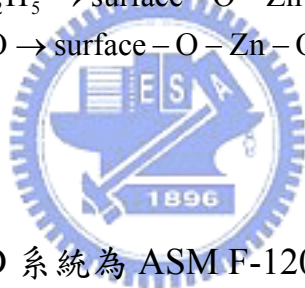
3-3 原子層沉積(ALD)

ALD 或稱為 ALCVD (atomic layer chemical vapor deposition)，亦屬於

CVD的一種，與一般CVD的差異在於反應過程中利用表面吸附，交互通入兩種或兩種以上的前驅物進行反應，使反應限於單一原子層，達到精準的厚度控制及極佳的表面粗糙度。本實驗鋅前驅物採用DEZn，室溫呈液態，氧來源採用純水，以氮氣作為載氣。以DEZn、H₂O兩種前驅物進行反應時，先通入H₂O，使試片表面吸附OH基，接著通入氮氣清除第一層吸附以外的多餘H₂O分子，再通入DEZn與第一層吸附的OH基反應，形成一層ZnO，接著通入氮氣清除多餘的DEZn，如此完成單一原子層的反應產物，反應式如下[28]，反應示意圖為圖 19。



3-3-1 實驗裝置



本實驗所使用的 ALD 系統為 ASM F-120，其結構如圖 18 所示，以電腦控制鍍膜程序，可控制反應區溫度、固態前驅物溫度、液態前驅物溫度、載氣流量、電磁閥開關時間，採用高純度氮氣作為前驅物載氣及 purge 氣體，工作壓力 6-8 torr。

3-3-2 實驗步驟

在ALD部分，採用Si (100)、YSZ (111)、康寧 1737 玻璃等三種材料作為基板，裁切成 1×1 cm²的尺寸，清潔步驟為：1.置於甲醇中超音波震盪 5 分鐘，2.氮氣槍吹乾，3.置於丙酮中超音波震盪 5 分鐘，4.氮氣槍吹乾。完整

實驗步驟敘述如下：1.試片清潔後置於晶舟放入反應腔體，2.設定載氣流量、電磁閥開關時間、反應溫度、沉積次數，3.以機械幫浦將腔體抽至壓力6-8 torr，4.開啟前驅物閥門待反應腔體溫度到達預設值及自動開始鍍膜，5.鍍膜結束待溫度降至室溫後清潔前驅物管路，6.將腔體破真空並取出試片作後續分析。本實驗將調整DEZn及H₂O流量之針閥固定為開啟五圈，pulse/purge時間 0.5 s/1.5 s，氮氣流量 500 sccm。詳細實驗條件列於表 3。

3-4 高溫退火

氧化鋅發光機制主要分為兩種：1.電子於能階之躍遷，能量 3.37 eV，波長 368 nm，2.氧化鋅內部之缺陷在價帶與導帶間形成之能階，能量約 2.5 eV，波長約 500 nm，一般稱之為green emission。結晶性較好之氧化鋅薄膜有助於增強前者之發光效率，而在缺氧環境形成之氧化鋅使得後者明顯。高溫退火有助於增進氧化鋅結晶品質，使晶粒大小成長，但晶粒成長伴隨者表面粗糙度增加[37]，此外，在高溫環境氧化鋅容易喪失其內部氧原子形成氧空缺[38]。本實驗在常壓氧氣氛進行 900 °C之退火熱處理，並在試片上加蓋一片YSZ基板減少氧化鋅揮發[33]，期望不影響薄膜表面形貌狀態並增進MOCVD及ALD製作之氧化鋅薄膜發光特性及結晶品質。

3-4-1 實驗裝置

本實驗所使用爐管系統如圖 20 所示，主體為一高溫爐管，在爐體中放

置氧化鋁管，氧化鋁管兩端以真空套件封口，一端接上針閥及浮球式流量計做流量控制，一端接上壓力計及真空幫浦做壓力控制，真空範圍由常壓至 10^{-1} torr，氣體流量範圍 0-500 sccm，可藉由改變真空套件進行真空環境退火，或通入不同氣體進行低壓或常壓氣氛退火。另外氧化鋁管亦可由外插入熱電偶做爐溫分佈量測。

除以高溫爐管進行退火，亦以快速升溫退火爐(RTA)進行高溫退火，使用設備為交通大學吳耀詮老師實驗室之 RTA 系統。

3-4-2 實驗步驟

高溫爐管退火部分，選擇MOCVD及ALD成長於YSZ基板之試片，裁切 $0.5 \times 0.5 \text{ cm}^2$ 的尺寸。退火參數設定為溫度 900°C 、常壓氧氣氛環境、持溫 30 分鐘。實驗步驟敘述如下：1. 氮氣槍清潔試片，2. 蓋上YSZ並置於自行製作之氧化鋁載具，送入爐管中，3. 以機械真空幫浦將氧化鋁管抽至壓力約 10^{-1} torr，並持續 10 分鐘，4. 設定溫度條件，5. 關閉真空幫浦，通入超高純度氧氣至大氣壓力，流量 500 sccm持續供應氣體，6. 開始升溫進行退火熱處理，7. 爐冷至室溫，關閉氧氣取出試片做後續分析。溫度條件為：15 分鐘由室溫升至 500°C ， 500°C 持溫 5 分鐘，20 分鐘由 500°C 升至 900°C ， 900°C 持溫 30 分鐘，爐冷至室溫冷卻速率約每分鐘 10°C 。詳細實驗條件列於表 4。

RTA部分選擇MOCVD及ALD成長於YSZ基板之試片，裁切 $0.5 \times 0.5 \text{ cm}^2$

的尺寸。，退火參數設定為 900 °C、常壓氮氣氛環境、持溫 3 分鐘，升溫速率每秒 20 °C。完整實驗步驟敘述如下：1.氮氣槍清潔試片，2.設定溫度條件，3.試片放入爐體，4.開始退火處理，5.冷卻至室溫，取出試片作後續分析。

3-5 實驗分析

本實驗主要分析包括數個項目。薄膜品質，使用儀器包括 X 光繞射儀 (X-Ray diffraction, XRD)、穿透式電子顯微鏡(transmission electron microscope, TEM)。表面形貌，使用儀器包括掃瞄式電子顯微鏡(scanning electron microscope, SEM)、原子力顯微鏡(atomic force microscope, AFM)。發光特性，使用光子激發光光譜(photoluminescenc, PL)。薄膜組成，使用二次離子質譜儀(secondary ion mass spectrometry, SIMS)。界面分析，使用高解析電子顯微鏡(high resolution TEM,HRTEM)。

3-5-1 X 光繞射儀(XRD)

本實驗所使用之 XRD 為 SEIMENS D5000 系統，靶材為 Cu 靶(Cu K α $\lambda=0.154050$ nm)。XRD 為一經常使用的晶體結構鑑定技術，其試片製作簡單，且為非破壞性分析。一般 XRD 所使用之 X 光來源分為兩種：1.帶有高能量的電子撞擊靶材，能量產生轉移所放出的 X 光；2.電子加速所產生之光子。前者所產生的 X 光有可分為特徵 X 光及連續 X 光。特徵 X 光其來源

為高能量電子撞擊靶材，入射電子將靶材原子之內層軌域電子激發，外層軌域電子填入內層，電子在兩個軌域間躍遷之能量以 X 光的形式放出，不同原子、不同軌域組合其所放出能量皆不同，故名為特徵 X 光。連續 X 光來源為電子進入靶材後，電子速度快速降低所釋放出能量，因不涉及能階轉換，X 光為連續光譜。XRD 分析原理是使用一特定波長 X 光照射試片，試片中某些晶體之結晶面與入射光夾 θ 角(Bragg's angle)，而此角度符合布拉格繞射條件，也就是 $2d_{h,k,l} \sin \theta = n\lambda$ 時，入射光會被此結晶面所繞射。被晶面所繞射之 X 光會形成中心角不同之圓錐狀，若將計數管沿試片中心旋轉時，X 光之強度會以 2θ 之函數記錄起來，將 2θ 值帶入布拉格繞射公式即可求出繞射晶面的面間距，最後比對晶體資料可鑑定待測物的晶體結構。



3-5-2 掃描式電子顯微鏡(SEM)

電子顯微鏡(electron microscope, EM)，一般是指利用電磁場偏折、聚焦電子及電子與物質作用所產生散射之原理來研究物質構造及微細組織的精密儀器。主要可分為掃描式電子顯微鏡(SEM)與穿透式電子顯微鏡(TEM)兩類。伴隨電子光學理論的快速發展，及結合 X 光能量分散光譜儀(energy dispersive spectroscope, EDS)與能量損失譜儀(electron energy loss spectroscope, EELS)，電子顯微鏡可廣義定義為可鑑定晶體結構、顯微結構、化學成分和電子分布狀況的電子光學裝置。

本實驗所使用之 SEM 為 JEOL JSM-6500F 熱場發射 SEM，主要目的在

觀察氧化鋅表面型貌。掃描式電子顯微鏡主要的工作原理為電子槍外加 0.5~30 kV 的加速電壓使電子槍產生電子束，經過電磁透鏡所組成的電子光學系統，使電子束聚焦成一束後照射在試片上。電子束與試片表面作用後會激發出來各種訊號，包括二次電子、背向散射電子、穿透電子、繞射電子、歐傑電子、非彈性碰撞電子，特徵 X 光、螢光等。一般掃描式電子顯微鏡所偵測的訊號為二次電子與背向散射電子，由於二次電子微弱鍵結電子，因此只有在距離試片表面 50~500 Å 的範圍內的二次電子才有機會逃出表面而被偵測到，所以二次電子的數量會受到材料表面起伏影響，這些電子經偵測器偵測後會將訊號放大處理，然後由螢幕輸出影像，因此透過二次電子影像(secondary electron image, SEI)可觀察到試片表面的表面型態。

3-5-3 原子力顯微鏡(AFM)

本實驗所使用的 AFM 為國家奈米實驗室(NDL)之 Digital Instruments DI 5000，操作模式屬於敲擊式 AFM。AFM 屬於掃描探針顯微鏡(scanning probe microscopy, SPM)的一種，是指具有『掃描機制與動作』及『微細探針機制』的顯微技術，藉由檢測微小的探針與試片表面交互作用之訊號，如穿隧電流、原子力、磁力、近場電磁波等等，獲得試片表面訊息。AFM 具有原子級解像能力，可應用於多種材料表面檢測，並能在真空、氣體或液體環境中操作。儀器構造包括探針、偏移量偵測器、掃描器、迴饋電路及電腦控制系統五大部分。主要原理係藉由針尖與試片間的原子作用力，使懸臂樑

產生微細位移，以測得表面結構形狀。AFM 操作模式可分為三類：1.接觸式，此操作模式探針與試片間的作用力為原子排斥力，由於排斥力對距離非常敏感，較容易獲得原子影像，但探針與試片非常接近，檢測時有可能對試片表面造成傷害。2.非接觸式，此模式探針與試片間的作用力為凡得瓦力，由凡得瓦力對距離較不敏感，一般環境下其解析度較接觸式及敲擊式差，但解決對試片表面傷害的問題，然而在之真空環境下亦可達原子級解析度。3.敲擊式，由非接觸式改良而來，將探針與樣品距離加近，然後增大振幅，使探針在振盪至波谷時接觸樣品，由於樣品的表面高低起伏，使得振幅改變，再利用類似非接觸式的迴饋控制方式，便能取得高度影像。

3-5-4 光子激發光光譜(PL)

本實驗所使用之 PL 為交通大學光電工程研究所架設之儀器，以 He-Cd 雷射(波長 325 nm)作為激發光源，PMT 擷取訊號。PL 原理為利用光子最為能量來源，當入射光子能量大於試片能階，則光子能量被試片吸收並將電子由價帶激發至導帶形成電子電洞對，當電子電洞對結合時能量再以光子放出，透過 PMT 擷取發光訊號即可瞭解試片發光特性。與 PL 相似的分析尚有以電為激發源的 EL、以電子為激發源的 CL。

3-5-5 穿透式電子顯微鏡(TEM)

本實驗所使用之 TEM 分別為 Philips TECNAI20 熱游離式 TEM 及 JEOL

TEM2010F 場發射式 TEM，加速電壓皆為 200 kV。TEM 系統主要可分為四部份：(1)照明系統，(2)成像電磁透鏡系統，(3)試片室，(4)影像訊號偵測紀錄系統。TEM 其原理是利用將高能量的電子束穿透過試片過程，電子束會跟樣品作用。一般而言，在 TEM 中觀察樣品影像的成像主要藉由三種對比方式來成像：第一是質量厚度對比(mass-thickness contrast)，第二是繞射對比(diffraction contrast)，第三是相對比(phase contrast)。在觀察非晶質(amorphous)材料影像的時候，第一種成像將是非常重要的。而在分析晶體材料時，則主要要藉由繞射對比來成像。另外值得一提的是，可以透過擇區繞射技術(selected area diffraction)來分析晶體結構及缺陷。另外 TEM 除了擁有相當高解析度(視所用的電子槍而定)可以用來觀察晶體結構外，也可以如同 SEM 藉由擷取其 X-ray 訊號來得之樣品的成分。

3-5-6 高解析電子顯微鏡(HRTEM)

HRTEM 在空間解析率可達到原子尺度，主要在分析材料之晶體結構及觀察晶格影像。傳統 TEM 的成像主要源自電子繞射所產生的繞射對比(diffraction contrast)，因此其結果分析是依據電子繞射的單次或多次繞射理論，考慮穿透電子束(transmitted electron beam)或是繞射電子束(diffracted electron beam)經過與試片之作用後其波函數的結果。HRTEM 的成像主要是由於穿透電子束與繞射電子束相互之間干涉所產生的結果，其成像原理是來自各電子束間彼此的相位差，因此所產生的對比稱為相位對比(phase

contrast)。由於高解析影像的對比主要是來自相位對比，在螢光板上所呈現的影像倍率不夠其對比往往不易觀察，故而 HRTEM 外接一台與電腦相連的 CCD(Charge-Coupled Device)顯示器將影像放大 10-20 倍，可得到較高品質的影像，並可馬上由電腦直接處理分析。

3-5-7 二次離子質譜儀(SIMS)

本實驗所使用之 SIMS 為清華大學貴儀之 TOF-SIMS。SIMS 原理為利用質量分析器分析二次離子的質量-電荷比(m/e)可判斷試片元素組成，其檢測範圍包含所有元素及同位素，檢測極限可達 ppm-ppb 範圍。SIMS 使用低能量的離子束撞擊固態試片表面，入射離子的動量與能量會轉移到試片內的原子，造成原子的移動，在原子間擠壓的過程中，部分表面原子獲得了足夠能量脫離試片。在這種濺蝕過程中包含一連串複雜的碰撞步驟，包括連續的角度改變及原子間的能量轉移，被濺離試片表面的原子或原子團粒子中，有少於 1% 成離子型態，區別於入射離子束之一次離子(primary ion)，這些源自於試片的離子稱之為二次離子(secondary ion)。SIMS 儀器構造可分為真空腔體、離子源、二次離子聚焦系統、質量分析器、電腦分析系統等。一般 SIMS 系統具三種分析功能：1. 質譜掃瞄，使用低能量、低電流密度的入射離子束，少於 1% 的第一層原子在 SIMS 分析時被濺離試片表面，稱之為靜態 SIMS 分析(static SIMS)。2. 二次離子分佈成像。3. 縱深成分分析，提升離子束能量及電流獲以第二種入射離子濺蝕試片，在短時間內可分析試

片表面至數微米以上的深度，稱之為動態 SIMS 分析(dynamic SIMS)。帶正電荷與帶付電荷的二次離產生量與入射離子種類有相當大關係，一般而言，以負離子(如氧離子)作為入射離子可大幅增加正離子的產生，以正離子(如銫離子)作為入射離子則可大幅增加負子子的產生，故入射離子的選擇對於分析結果具關鍵性影響。

3-5-8 TEM 試片製備

欲觀察試片之界面狀況，TEM 試片採橫截面式(cross-section)製作，方法概述如下，如圖 21 所示：1.以鑽石筆將試片切成約 2 mm×5 mm 之大小。2.採用三明治的夾法，利用樹脂接著劑(G1 epoxy)在試片的正、反面分別貼上三片及兩片相同大小的 Si 試片作為墊片，其目的在保護及平衡中間的試片，以避免在研磨時因磨耗速率太快造成欲觀察的部分脫落。以燕尾夾將對貼後的試片小心夾緊後，放置在加熱盤(hot plate)上加熱約一小時使接著劑能完全凝固。3.待接著劑完全硬化凝固後，將切好的試片置於加熱盤上與載玻片以熱熔膠黏合，黏合面須均勻加壓使膠膜愈薄愈好，待冷卻後依次以 30 μm 、15 μm 、6 μm 、3 μm 、1 μm 、0.5 μm 的鑽石砂紙逐次研磨及拋光至鏡面。接著試片再換另一面，以熱熔膠黏至可調整傾斜角度的研磨輔具，依上述方式研磨至試片厚度約 20 μm 以下，直至可透紅光後拋光至鏡面。4.將銅環用 AB 膠黏著於已磨薄之試片上，銅環之中空部分必須圈住欲觀察之試片界面處，等待約一兩個小時 AB 膠乾後，再將超出銅環

邊緣的試片切除。接下來將將試片浸於丙酮中溶去熱熔膠，讓試片與載玻片分離。5.最後以離子減薄機(Gatan Precision Ion Ploishing System 691;PIPS)將試片修薄，當修薄至試片周圍產生薄區已足使電子束穿透，則試片便可放入 TEM 進行觀察。



表 1 MOCVD 實驗參數

試片編號	基板	基板溫度, °C	前驅物溫度, °C	N ₂ /O ₂ 流量, sccm	成長時間, min	基板/出氣口距離, cm
S01	Si(100)	500	130	200/200	30	5
S02	Si(100)	600	130	200/200	30	5
S03	Si(100)	700	130	200/200	30	5
S04	Si(100)	800	130	200/200	30	5
S05	Si(100)	800	130	200/200	30	3
Y01	YSZ(111)	500	130	200/200	30	5
Y02	YSZ(111)	600	130	200/200	30	5
Y03	YSZ(111)	700	130	200/200	30	5

表 2 MOCVD 兩階段成長實驗參數

試片編號	基板	基板溫度, °C	前驅物溫度, °C	N ₂ /O ₂ 流量, sccm	成長時間, min
Y04	YSZ(111)	500	130	200/200	15
Y05	YSZ(111)	600	130	200/200	15
Y06	YSZ(111)	500/500	130	200/200	15+30
Y07	YSZ(111)	500/600	130	200/200	15+30
Y08	YSZ(111)	500/500	130	200/200	15+30×9

表 3 ALD 實驗參數

試片編號	基板	基板溫度, °C	反應次數	DEZn溫度, °C	H ₂ O溫度, °C	N ₂ 流量, sccm
Y09	YSZ(111)	300	650	22	22	500
S06	Si(100)	300	650	22	22	500
G01	glass	300	650	22	22	500

表 4 高溫退火參數

試片編號	試片來源	退火溫度,°C	退火時間,min	退火氣氛
Y06-A	Y06	900	30	O ₂ 一大氣壓
Y07-A	Y07	900	30	O ₂ 一大氣壓
Y07-RTA	Y07	900	3	N ₂ 一大氣壓
Y09-RTA	Y09	900	3	N ₂ 一大氣壓



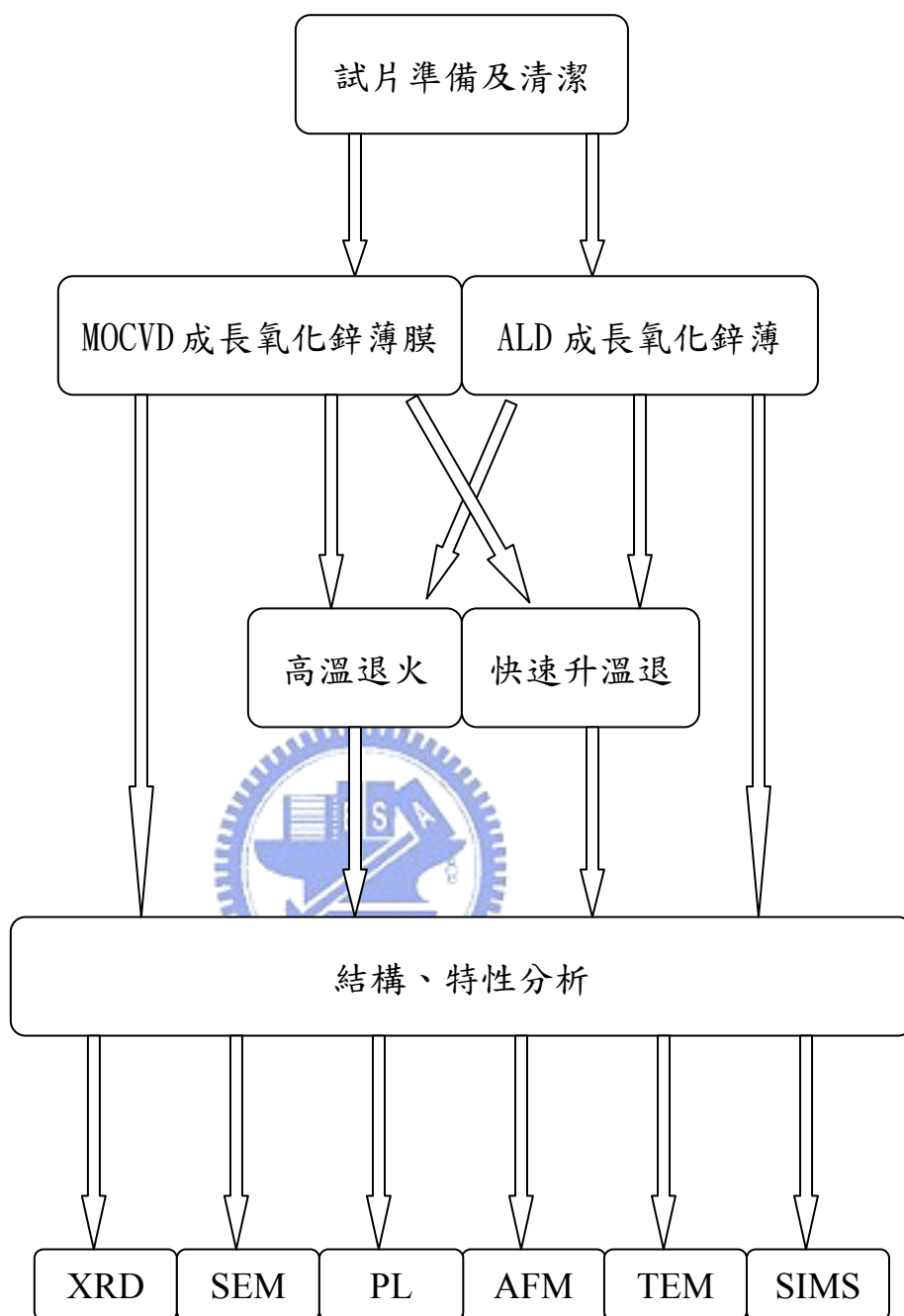


圖 15 實驗流程圖

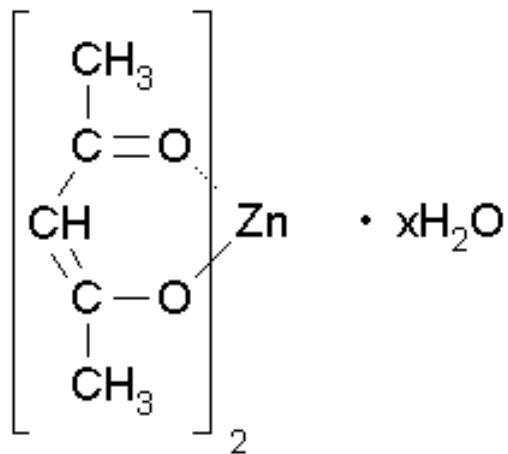


圖 16 $\text{Zn}(\text{acac})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 結構[39]

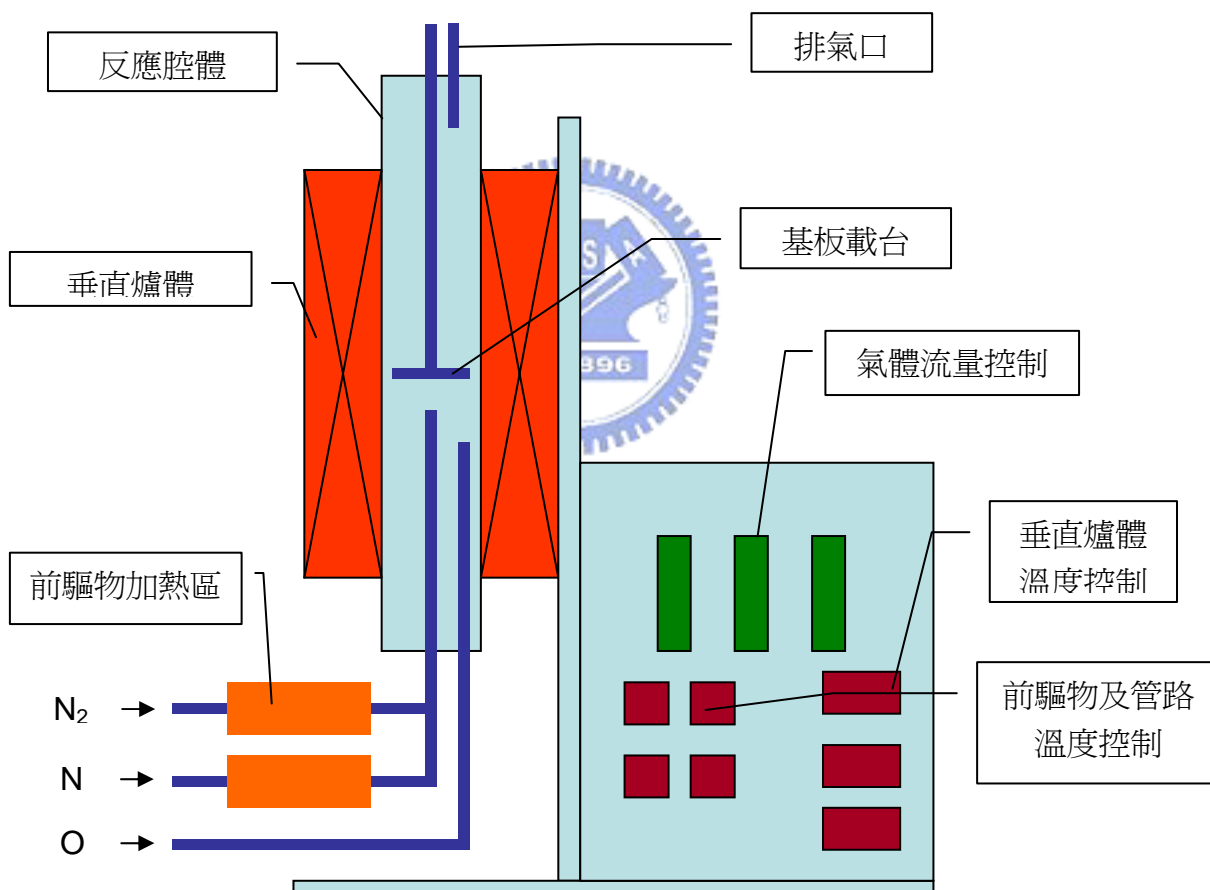


圖 17 MOCVD 系統示意圖

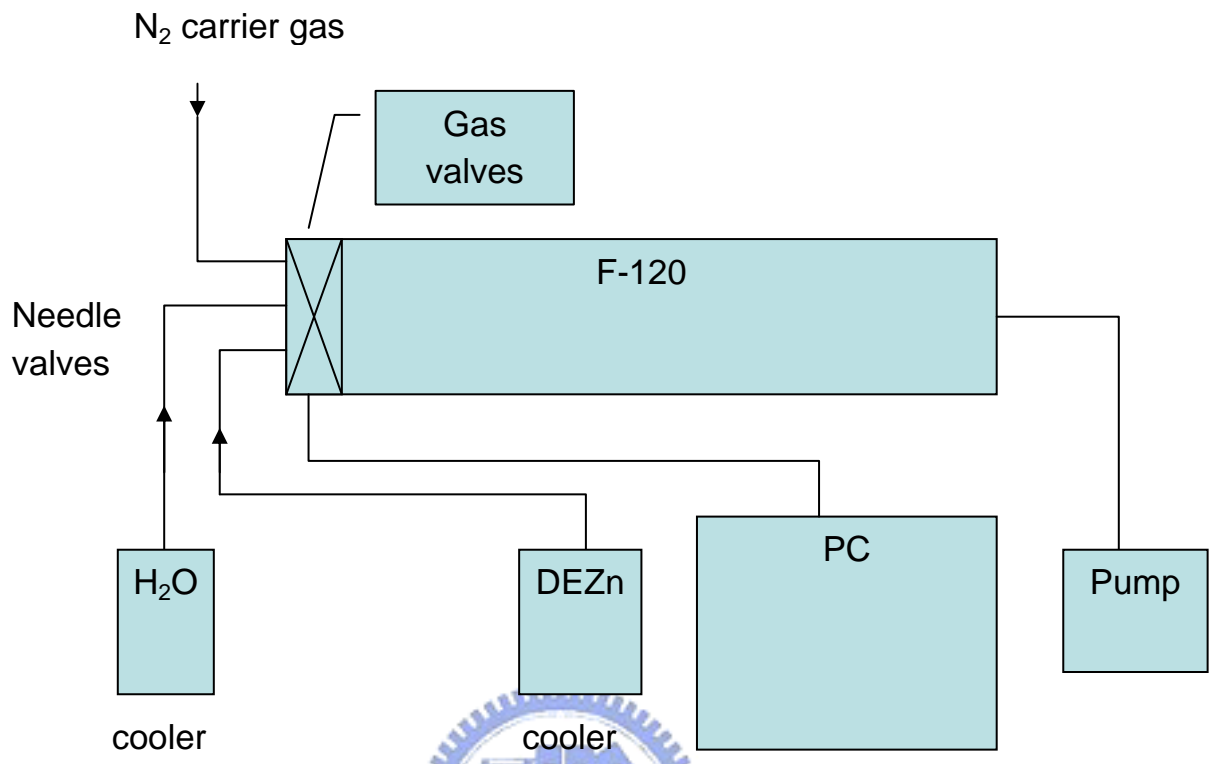
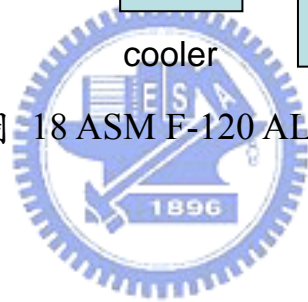


圖 18 ASM F-120 ALD 系統



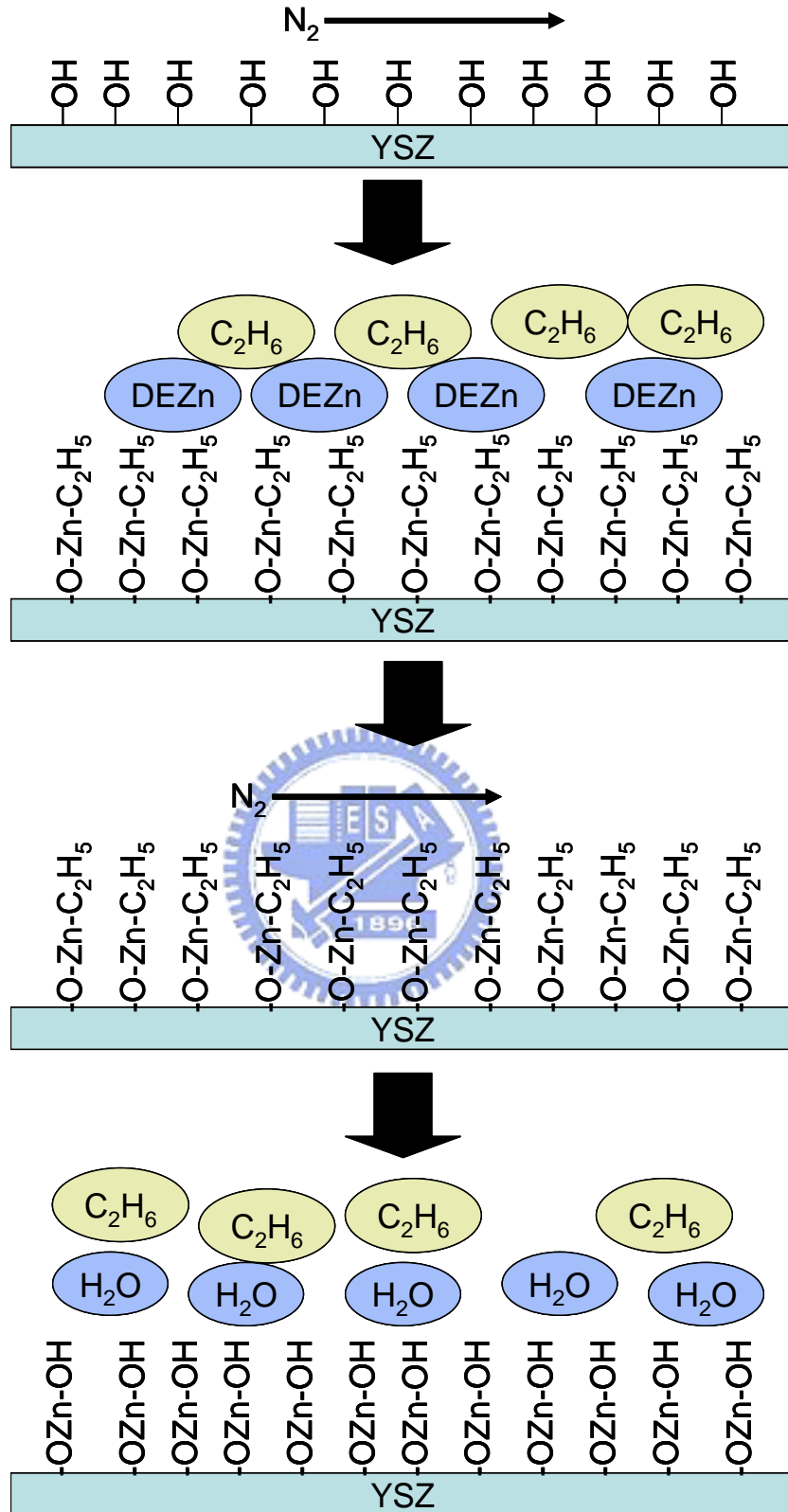


圖 19 ALD 成長氧化鋅反應示意圖

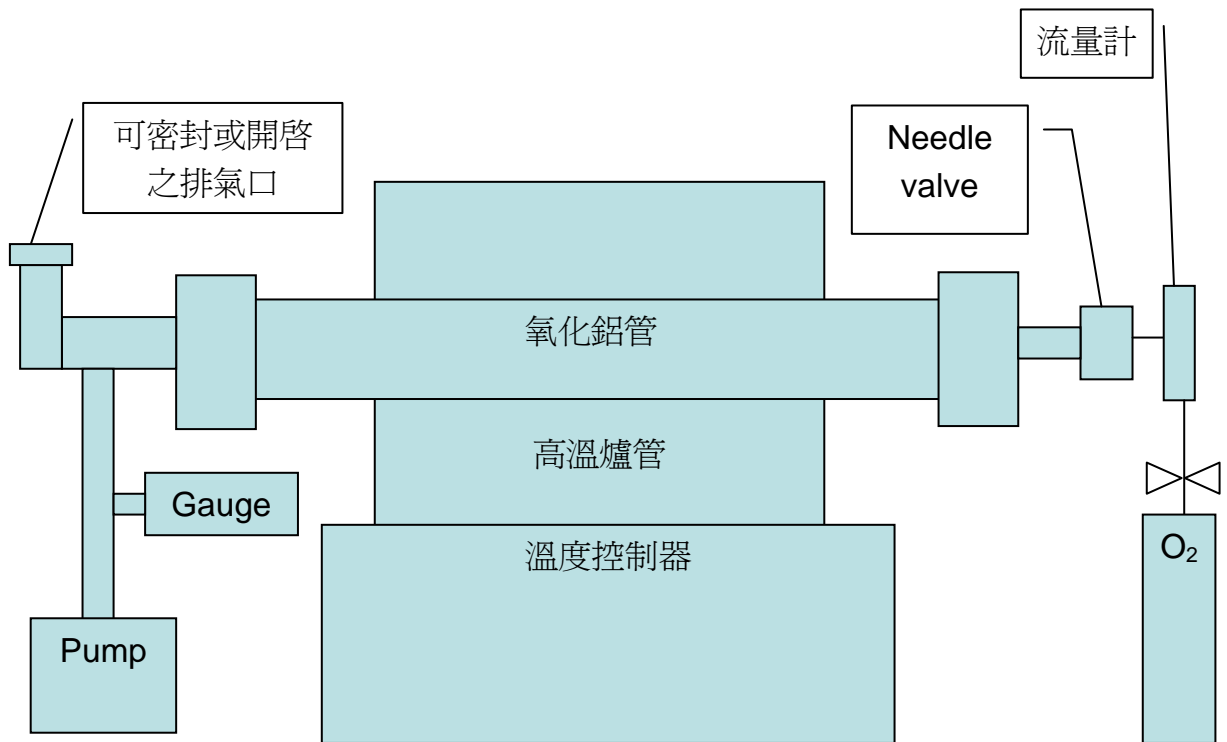


圖 20 高溫爐管系統示意圖



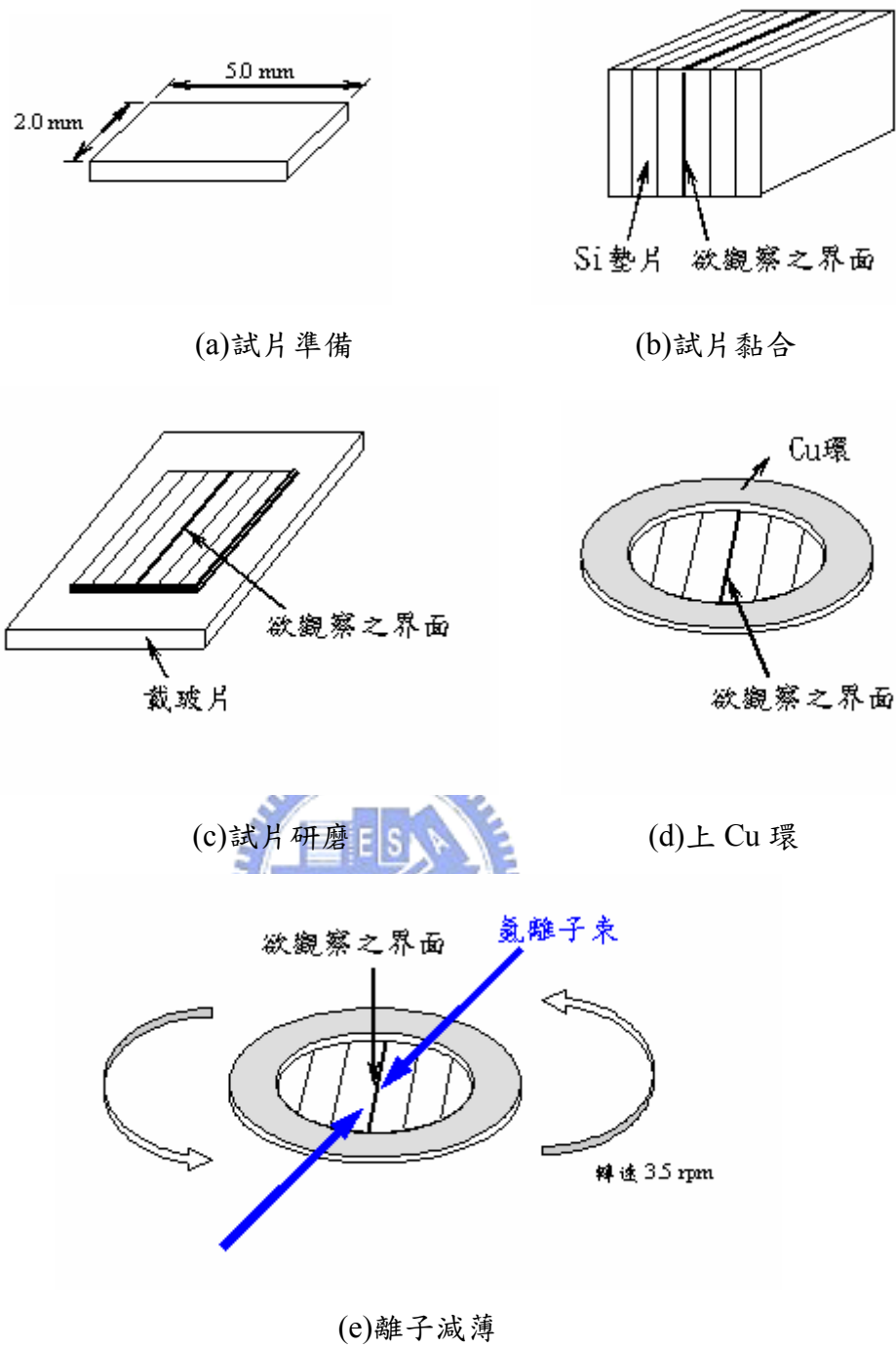


圖 21 橫截面(cross-section)之 TEM 試片製作流程[34]

第四章

結果與討論

本章將分別討論 MOCVD 製程及 ALD 製程所成長之氧化鋅。將討論表面形貌、晶體品質、發光特性等，找出最佳成長氧化鋅之參數。

4-1 MOCVD 製程結果與討論

在 MOCVD 部分，分別以 Si (100)、YSZ (111)為基板、在不同溫度成長氧化鋅。在嘗試許多時實驗參數(基板與氣體管路出口距離、氣體流量、基板在爐體中位置、前驅物加熱溫度、爐體溫度梯度)，找出成長氧化鋅之最適當條件後，僅調變基板溫度作為控制變因，固定其他參數，研究在不同溫度下成長之氧化鋅品質與特性。詳細實驗參數列於第三章表 1。

4-1-1 Si (100)基板

在組裝完本實驗所使用之 MOCVD 系統之後，先以 Si 為基板進行機台之測試，進行機台之細部調校、參數設定。在機台調校部分將基板載台由直徑兩吋修改為直徑一吋，目的為使氣流順暢，爐體中段熱電偶位置由石英管外調整為直接量測基板載台，使控溫更加精準，基板載台位置則定於距離爐頂 35-37 cm，其位置在爐體均溫區之中心位置。參數設定部分則嘗試了前驅物溫度由 130 °C-137 °C，基板溫度 300 °C-800 °C 及不同升溫速率，爐體上段與中段溫差設定 50 °C-100 °C，反應時間 30-60 分鐘，氣體流量 100

sccm-500 sccm。經過一連串測試後將前驅物溫度固定 130 °C，爐體上、中段溫差 50 °C，氣體流量 200 sccm，反應時間 30 分鐘。

以 Si 為基板部分，實驗結果顯示當溫度上升氧化鋅成長行為隨之變化：成長模式由二維方向轉變為三維方向；在高溫時[0002]方向成為優選方向；在氧足夠供應環境下高溫形成之氧化鋅其發光性質較優異。

● 表面形貌分析

編號S01、S02、S03、S04 分別為以Si (100)為基板，在 500 °C、600 °C、700 °C、800 °C成長之試片，所有試片之成長時間皆為 30 分鐘，以氮氣為鋅前驅物載氣，鋅前驅物溫度 130 °C，超高純度氧氣為氧來源，氮氣/氧氣流量為 200/200 sccm。圖 22 為S01 500 °C成長之氧化鋅SEM照片，氧化鋅在Si基板上呈連續薄膜，表面非常粗糙。由較高倍率之SEM影像可發現，500 °C生成之氧化鋅表面具有片狀結構，邊與邊夾角在 120°到 130°之間，非常像六邊形板狀結構。圖 23 為S02 600 °C成長之氧化鋅SEM照片，氧化鋅在Si基板上呈連續薄膜，形貌與S01 相似，不同之處在於具有較大之板狀結構，形狀較不具六邊形結構。圖 24 為S03 700 °C成長之氧化鋅中心SEM照片，氧化鋅表面亦非常粗糙，在晶粒與晶粒間具有相當多空隙，極可能不是連續膜而是由分離的柱狀晶粒佈滿表面。圖 25 為S03 較外側之SEM照片，可見較中心部分稀疏的柱狀氧化鋅晶粒，部分晶粒成六角形錐狀結構，在PL部分其光譜與中心所表現不同。圖 26 為S04 800 °C成長之氧化鋅SEM

照片，在整片基板上氧化鋅皆呈現稀疏且分離的晶粒，晶粒大小差異極大，且形狀不具規則性。圖 27 為 S05 800 °C 成長之氧化鋅中心 SEM 照片，由許多粗大的多邊形晶粒所佈滿基板，在晶粒間的空隙幾乎可見到基板，推測在此條件下形成的氧化鋅成長非常快速且向多方向成長，晶粒間有相當大的空隙。圖 28 為 S05 外側之 SEM 照片，粗大的晶粒分佈較為稀疏，呈柱狀結構成長，底部有許多細小的晶粒分佈，中心及外側之 PL 行為亦不相同。

由一系列 SEM 照片結果，可以說明當溫度提高時氧化鋅生長傾向由二維方向成長轉變為三維方向成長，氧化鋅三個表面能較低的平面(0001)、 $(11\bar{2}0)$ 、 $(10\bar{1}0)$ 其表面能分別為 $0.099 \text{ eV}/\text{\AA}^2$ 、 $0.123 \text{ eV}/\text{\AA}^2$ 、 $0.209 \text{ eV}/\text{\AA}^2$ [37]，成長方向亦符合(0002)面之表面能較小成為優選方向，伴隨著晶粒大小由小變大，較高溫時晶粒形狀傾向於轉變為柱狀。此外，成長環境設計為以氧氣氛包圍基板，鋅前驅物吹向基板中央，在較高溫成長氧化鋅時由於較高的反應速率，使得試片中心與外側有不同行為，在 PL 分析亦可見到其不同處，在試片 S04 表面僅有稀疏的顆粒亦應是反應速率過高，且前驅物出氣口距基板太遠，使得大部分鋅前驅物在到達基板前已經與氧氣反應。縮短基板與出氣口距離之 S05 試片即大幅改善表面狀況。

● 結構分析

圖 29 為 S01-S05 之 XRD θ - 2θ 分析圖譜。所有試片皆是六方晶的 wurtzite 多晶結構，當溫度升高時，成長方向由 $[10\bar{1}0]$ 為主逐漸轉變為 $[0002]$

優選方向，同時成長速率的提高使得訊號強度增強，當溫度超過 600 °C時連續膜逐漸轉變為較為鬆散的柱狀結構，使得訊號強度下降。在試片 S04 800 °C的XRD圖譜，幾乎看不出明顯的繞射峰值，原因是在基板上的氧化鋅量太少。

● 發光特性

圖 30、圖 31 為試片 S01-S05 之 PL 分析圖譜。在 01、S02、03 外側、S04 外側其發光特性皆屬於氧化鋅能階躍遷釋放能量所發出的光，波長 362-364 nm (約 3.4 eV)，其半高寬隨溫度上升而減少，波長 500 nm 能量 2.5 eV 的綠光區訊號幾乎不可見，顯示這些區域氧化鋅結晶性良好且氧缺陷極少。然而在試片 03、S04 中心其綠光區訊號強度隨溫度上升而上升，顯示這些區域氧化鋅含大量的氧空孔，推測原因為氣流設計為氧氣氛包圍鋅前驅物，當反應速率太高時造成試片中心區域氧濃度較低，形成較多氧空孔，綠光區因而明顯表現出。

4-1-2 YSZ (111)基板一次成長

以YSZ為基板部分，在表面形貌及發光特性部分類似Si基板部分，隨著溫度上升由二維方向成長轉變為三維方向成長，UV emission及綠光區訊號皆增強。在XRD及TEM分析則顯示以YSZ為基板可獲得品質相當優良的氧化鋅磊晶薄膜。試片編號Y01、Y02、Y03 分別為以YSZ (111)為基板，在 500 °C、600 °C、700 °C成長之試片，所有試片之成長時間皆為 30 分鐘，以

氮氣為鋅前驅物載氣，鋅前驅物溫度 130 °C，超高純度氧氣為氧來源，氮氣/氧氣流量為 200/200 sccm。

● 表面形貌

圖 32 為 Y01 500 °C 成長之試片，表面可見許多三角形或 V 字形或多個 V 字形組成之二次成核成長之顆粒，在這些顆粒底部為連續薄膜，在截面 TEM (圖 44) 影像可清楚看到這一層連續薄膜與二次成核生成的顆粒。圖 35 為 YSZ (111) 基板之 AFM 影像，表面粗糙度僅 0.1 nm，圖 36 是試片 Y01 連續薄膜部分之 AFM 影像及表面粗糙度分析，在這些區域可視為極為平坦的表面，表面粗糙度僅有 0.7 nm，可見在 500 °C 有機會成長出大面積均勻平坦的氧化鋅薄膜。圖 33 為 Y02 600 °C 成長之試片，表面呈粗糙連續薄膜，不規則形狀較大晶粒分佈於連續膜中，圖 34 為 Y03 700 °C 成長之試片，由較大柱狀晶粒連接成連續薄膜，晶粒尺寸介於 100 nm-250 nm。

忽略 Y01 表面二次成核顆粒，當成長溫度提高時，類似於 Si 基板，氧化鋅由二維成長平坦薄膜逐漸轉變為三維成長柱狀晶粒。採用兩階段成長方式，極有可能在 500 °C 成長出高品質平坦氧化鋅磊晶薄膜。

● 結構分析

在結構分析部分將分幾個部分討論：XRD，由繞射峰值鑑定晶體結構；截面 TEM，由擇區繞射(SAD)分析氧化鋅與 YSZ 磊晶結構關係，膜厚推算成長速率，two-beam 暗場(DF)影像差排分析；平面 TEM，由 SAD 分析晶

粒間方向關係；界面 HRTEM，分析界面原子排列及差排位置。

圖 37 為 YSZ(111) 之 XRD 繞射分析圖譜，YSZ 晶格常數 0.5125 nm。圖 38 為試片 Y01-Y03 之 XRD 繞射分析圖譜，所有試片結構皆屬六方晶的 wurtzite 結構，氧化鋅僅出現 (0002) 及 (0004) 繞射峰，其餘訊號皆由 YSZ 所貢獻，表示在 YSZ 基板上成長之氧化鋅具有強烈 [0001] 成長方向，然而其繞射峰形狀並非對稱，推測其原因為當成長結束降溫時，由於 YSZ 熱膨脹係數大於氧化鋅 a 軸熱膨脹係數，使得試片冷卻至室溫時氧化鋅承受壓縮應力，導致 a 軸方向產生應變而縮短、c 軸方向拉長，較大的 (0002) 平面間距反應到 XRD 圖譜即為繞射峰往低角度平移，分析 Y01-Y03 其 (0002) 繞射峰皆可在低於 (0002) 約 0.32° 分離出一繞射峰，換算其平面間距差異約 0.002 nm。Y01、Y02、Y03 (0002) 繞射峰之半高寬分別為 0.186° 、 0.149° 、 0.144° ，由公式 $t = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta_B}$ [40] 計算出晶粒大小分別為 52 nm、65 nm、67 nm，式中 t 為晶粒大小、 λ 為 X-ray 波長 (Cu K α 0.154 nm)、B 為繞射峰半高寬、 θ_B 為繞射峰角度。

圖 39 為 Y01 之截面 TEM 明場影像 (bright field image, BF image) 及界面部分擇區繞射 (selected area diffraction, SAD)，在此條件下成長的氧化鋅為均勻平坦薄膜，膜厚 120 nm，成長速率約為每分鐘 4 nm，晶粒大小 45 nm，此結果與 XRD 分析結果相近。分析其界面 SAD，係由兩組繞射圖形所構成，除此之外並無其他繞射貢獻，分別為氧化鋅 $[2\bar{1}10]$ zone 軸、YSZ $[011]$ zone

軸；氧化鋅 $[01\bar{1}0]$ zone軸、YSZ $[112]$ zone軸，氧化鋅與YSZ具有磊晶關係
 $(0002)_{\text{ZnO}} \parallel (111)_{\text{YSZ}}$ 、 $(11\bar{2}0)_{\text{ZnO}} \parallel (220)_{\text{YSZ}}$ ，氧化鋅c軸方向平行YSZ $[111]$ 軸
 方向，氧化鋅 $[11\bar{2}0]$ 亦平行YSZ $[110]$ 軸方向。圖 45 為日本Hosono實驗室提
 出的ZnO/YSZ界面關係[24]，由於氧化鋅(0001)面與YSZ (111)面具有相近的
 結構，氧化鋅與YSZ可形成良好的異質界面磊晶，磊晶關係 $(0002)_{\text{ZnO}} \parallel$
 $(111)_{\text{YSZ}}$ 、 $(11\bar{2}0)_{\text{ZnO}} \parallel (220)_{\text{YSZ}}$ ，在YSZ $[110]$ 方向與ZnO $[11\bar{2}0]$ 方向其晶格差
 異約 10%，這個模型與本實驗所觀察到的結果是完全吻合的。在BF image
 中可發現氧化鋅具有類似於柱狀結構晶粒，其晶界可能為差排構成的低角
 度晶界，晶粒間的影像對比可能來自於晶粒與晶粒間存在微小的in-plane角
 度差異。除一般BF image，為了解其差排分布情形，亦對試片傾轉做
 two-beam條件BF、DF影像，在two-beam條件分別選擇 $[11\bar{2}0]$ 及 $[0002]$ 兩組 \bar{g}
 向量，根據文獻[41]氧化鋅內部可能存在三種形式之差排:刃差排
 $\bar{b} = \frac{1}{3} \langle 11\bar{2}0 \rangle$ ，螺旋差排 $\bar{b} = [0001]$ ，混合差排 $\bar{b} = \frac{1}{3} \langle 11\bar{2}3 \rangle$ ，圖 43 為試片Y01
 之two-beam BF及DF，在 $\bar{g} = [11\bar{2}0]$ 差排平均間距 22.2 nm，差排密度約為 $2 \times$
 10^{11} cm^{-2} 、 $\bar{g} = [0002]$ 差排平均間距 30.7 nm，差排密度為 $1.1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ 。圖 45
 為Y01 之HRTEM影像，圖上方為氧化鋅下方為YSZ，界面部分極為平整並
 具有一層約 1 nm厚的界面層，其對比可能為氧化鋅由FCC結構轉換為
 wurtzite結構或是試片製作時界面被離子減薄機離子束破壞，下方之繞射圖
 形為界面部分之傅立葉轉換(FFT)，繞射點由氧化鋅 $[2\bar{1}10]$ zone軸繞射點、

YSZ [011] zone軸繞射點組成，並具有磊晶關係 $(0002)_{\text{ZnO}} \parallel (111)_{\text{YSZ}}$ ，取YSZ (111)及氧化鋅(011 $\bar{1}$)繞射點做反傅立葉轉換(inverse FFT)，可明顯在界面處發現周期性出現之misfit dislocation，周期約 2.45 nm，YSZ (111)平面間距 0.295 nm、氧化鋅(011 $\bar{1}$)平面間距 0.246 nm，將其換算為在表面之間距分別為 0.311 nm及 0.284 nm，由Frank-van der Merwe模型[42]計算其misfit dislocation週期為 2.84 nm與實驗結果相近。若將FFT處理範圍擴大，選擇所有繞射點做inverse FFT，可發現氧化鋅排列非常整齊。此外，圖 44 為試片Y01 中二次成核晶粒截面BF影像，成核位置約在薄膜中心，推測原因為前驅物加熱時間與揮發量並不是線性關係，因此在前驅物加熱一段時間之後揮發量提高時提高了成核速率，形成二次成核成長之晶粒。整體而言，以YSZ (111)為基板 500 °C成長之氧化鋅，具有柱狀結構，沿[0001]方向成長，氧化鋅與YSZ具良好磊晶關係，成長速率每分鐘 4 nm，可達成極平坦之表面，結晶品質良好。

圖 40 為Y02 600 °C成長氧化鋅之截面TEM BF影像及界面部分SAD，在此條件下成長的氧化鋅為表面呈錐形之柱狀結構，平均膜厚 390 nm，成長速率約為每分鐘 13 nm，晶粒大小約 60 nm，其柱狀結構之晶界可能為差排構成之低角度晶界，晶粒間存在極微小的角度差異造成影像中黑白對比略有差異。其界面SAD與試片Y01 相同，係由兩組繞射圖形所構成，除此之外並無其他繞射貢獻，分別為氧化鋅[211 $\bar{0}$] zone軸、YSZ [011] zone軸，氧

化鋅與YSZ具有磊晶關係 $(0002)_{\text{ZnO}} \parallel (111)_{\text{YSZ}}$ 。圖 42 為Y02 之俯視TEM影像，在較低倍率影像可看到些許影像對比較亮之不規則顆粒，SAD圖形主要由氧化鋅[0001] zone軸繞射與數顆其他繞射點所構成，將放大倍率提高選擇有較亮顆粒及無顆粒部分拍攝SAD影像，其SAD範圍約為直徑 $1 \mu\text{m}$ 的圓形範圍，在無顆粒部分SAD為單純的氧化鋅[0001] zone軸繞射點，有顆粒部分則多出氧化鋅 $\{0001\}$ 繞射點，可能為二次成核成長之晶粒，證明在較低倍率影像所取SAD雜點來自於對比較亮之不規則顆粒，相較於 500°C 成長之試片 600°C 成長之試片其二次成核成長之晶粒較少，推測其原因為在較高的成長溫度其成長速率較快，形成較少的二次成核點，因此在表面形貌觀察部分較少發現二次成核成長晶粒，對無顆粒部分再放大，可觀察到氧化鋅晶粒形狀呈三角形或六角形，部分黑白對比可能來自於試片製作時在離子減薄機中試片表面受到污染。整體而言，以YSZ (111)為基板在 600°C 成長之氧化鋅具三角柱狀晶粒，沿[0001]方向成長，氧化鋅與YSZ具有良好的磊晶關係，成長速率約為 500°C 之三倍，但表面無法達到均勻平坦之狀況。

圖 41 為Y03 700°C 成長氧化鋅之截面TEM BF影像及SAD，在此條件下成長的氧化鋅為錐狀晶粒，表面甚為粗糙，平均膜厚 264 nm ，成長速率約為每分鐘 8.8 nm ，晶粒大小平均 163 nm 。其界面SAD，係由兩組繞射點所構成，除此之外並無其他繞射貢獻，分別為氧化鋅zone軸 $[01\bar{1}0]$ 、YSZ zone

軸 $[112]$ ，氧化鋅與YSZ具有磊晶關係 $(0002)_{\text{ZnO}} \parallel (111)_{\text{YSZ}}、(11\bar{2}0)_{\text{ZnO}} \parallel (220)_{\text{YSZ}}$ 。圖 47 為試片 Y03 之 HRTEM 影像，圖上方為氧化鋅下方為 YSZ，界面部分極為平整並具有一層約 1 nm 厚的界面層，下方繞射圖形為界面部分之傅立葉轉換(FFT)，繞射點由氧化鋅 $[2\bar{1}10]$ zone 軸繞射點、YSZ $[011]$ zone 軸繞射點組成，並具有磊晶關係 $(0002)_{\text{ZnO}} \parallel (111)_{\text{YSZ}}$ ，取 YSZ (111) 及氧化鋅 $(0\bar{1}1)$ 繞射點做反傅立葉轉換(inverse FFT)，在界面處存在許多差排，但無明顯週期，將 FFT 處理範圍擴大並以所有繞射點做 inverse FFT，在稍離界面處可發現許多差排及疊差存在，推次其原因為在 700°C 成長其反應速率過快，使得吸附原子來不及移動到最適當的排列位置。整體而言，以 YSZ (111) 為基板 700°C 成長之氧化鋅，表面極為粗糙，由錐狀晶粒佈滿基板，成長方向為 $[0001]$ ，成長速率介於 500°C 及 600°C 之間，晶粒與基板間亦具磊晶關係，但結晶品質較差，晶粒內差排及疊差較 500°C 成長之氧化鋅多。

● 發光特性

圖 48 為 YSZ 基板之 PL 分析圖譜，為分辨氧化鋅在綠光區之發光特性，所有以 YSZ 作為基板之試片其 PL 分析圖譜都經過去除 YSZ 訊號處理，其方法為取波長 600 nm-650 nm 範圍之 PL 圖譜，將 YSZ 基板訊號調整與試片相同，然後將試片之訊號扣除 YSZ 之訊號。圖 49 為 Y01-Y03 PL 分析圖譜，所有試片皆在波長 382-384 nm 出現訊號峰，對應能量 3.22-3.24 eV，低於氧化鋅能階 3.37 eV 約 130-150 meV。在 Y01 500°C 成長氧化鋅 PL 分析圖譜中波

長 384 nm 訊號峰半高寬 21.21 nm，384 nm/500 nm 訊號強度比 10.2；Y02 600 °C 成長氧化鋅其波長 382 nm 訊號峰半高寬 18.05 nm，382 nm/500 nm 訊號強度比 55.6；Y03 700 °C 成長氧化鋅其波長 382.5 nm 訊號峰半高寬 16.54 nm，382.5 nm/500 nm 訊號強度比 1.1。在 500 °C、600 °C 成長之氧化鋅幾乎沒有出現綠光之訊號，而在 700 °C 成長之氧化鋅出現強烈綠光訊號，說明在 600 °C 以下成長之氧化鋅可能具有較少之氧空缺，此結果與以 Si 為基板相似，由結構分析之結果 Y02 600 °C 成長之氧化鋅具有良好結晶性，且具有較大晶粒，故 Y02 在 UV/green emission 強度比有最佳結果，在試片 Y08 500 °C 成長較厚之氧化鋅可明顯發現其 UV/green emission 強度比有顯著提升。由結構分析結果，在高溫成長之氧化鋅具有較大之晶粒，這說明 UV emission 訊號峰之半高寬隨溫度上升而下降。整體而言以 YSZ 為基板，氧化鋅 UV emission 往長波長移動，隨溫度提高 UV 訊號峰半高寬下降反應晶粒尺寸提高，超過 600 °C 則開始出現綠光區訊號，反應高溫成長速率較快可能具有較多缺陷形成氧空缺，綜合以上在 600 °C 成長氧化鋅具有最佳發光特性。

4-1-3 YSZ(111)基板兩階段成長

在 MOCVD 一次成長部分，試片 Y01 500 °C 成長氧化鋅表面大多為均勻平坦區域，再加以調變參數有機會成長表面均勻一致的平坦薄膜。以此為出發點，嘗試以一次成長參數縮短成長時間作為緩衝層，在氧氣氛中維持試片成長溫度，更換新的鋅前驅物，繼續成長半小時氧化鋅薄膜，在此條

件下第二階段成長時氧化鋅可略過成核步驟直接成長於緩衝層上，避免二次成核成長晶粒，試片Y04、Y05 為緩衝層，Y06、Y07、Y08 則為緩衝層加上主要薄膜，詳細實驗條件列於第三章表 2。

● 表面形貌及結構分析

圖 50、圖 51 分別為試片Y04、Y05 之表面AFM影像，以AFM $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ 範圍觀察試片表面數個區域，表面形貌在試片每一處皆為相同狀況，Y04 $500\ ^\circ\text{C}$ 成長 15 分鐘之試片表面形貌與試片Y01 成長 30 分鐘平坦部分之狀況相當，表面均勻平整，高低落差平均在 5 nm之內，表面粗糙度 1.2 nm較試片Y01 略大一點。Y05 $600\ ^\circ\text{C}$ 成長 15 分鐘之試片表面則與Y02 相當，有部分較大晶粒分佈於表面呈三角形，表面狀況遠差於Y04，表面粗糙度約 8 nm。由XRD繞射分析(圖 54)，顯示Y04、Y05 除氧化鋅(0002)、(0004)繞射峰之外，其餘皆來自於YSZ貢獻，其(0002)繞射峰半高寬分別為 0.3° 及 0.2° 換算晶粒大小為 32 nm及 48 nm。由表面形貌及XRD分析兩項分析，決定以試片Y04 之參數作為緩衝層成長參數，進行兩階段氧化鋅薄膜成長。

Y06、Y07 分別為第二階段 $500\ ^\circ\text{C}$ 、 $600\ ^\circ\text{C}$ 成長之試片，以AFM $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ 範圍觀察試片表面數個區域，表面形貌在試片每一處皆為相同狀況，圖 52、圖 53 為其典型表面AFM影像。在緩衝層上 $500\ ^\circ\text{C}$ 成長之氧化鋅，表面均勻平坦，沒有明顯規則出現之晶粒形狀，表面粗糙度僅 0.8 nm，XRD繞射分析(圖 54)除YSZ訊號外，僅出現(0002)、(0004)繞射峰，(0002)

繞射峰半高寬僅 0.191° ，換算晶粒大小為 50 nm，與 500°C 成長 30 分鐘結果相當，為品質極佳之氧化鋅薄膜。相較於 600°C 單次成長之氧化鋅晶粒大小較不一致，第二階段 600°C 成長之氧化鋅表面全部為大小均勻一致之晶粒，說明緩衝層確實有助於成長高品質氧化鋅薄膜，XRD 繞射分析僅出現氧化鋅(0002)、(0004)繞射峰，(0002)繞射峰半高寬 0.238° ，換算晶粒大小為 40 nm，此結果小於 600°C 單次成長，其原因可能為緩衝層較小之晶粒限制第二階段晶粒成長大小。在 500°C 兩階段成長之氧化鋅，在晶體品質、晶粒尺寸部分，皆可達成與單次成長相同水準，在表面形貌部分則大幅優於單次成長，成功避免二次成核，以 MOCVD 製程達成表面平坦之氧化鋅磊晶薄膜。



● 雜質元素分析

為瞭解在 MOCVD 製程中是否有雜質元素進入氧化鋅，取 500°C 兩階段成長之試片 Y06 做二次離子質譜儀 (SIMS) 縱深分析，一次離子使用 Ga^+ 離子加速電壓 25 kV，濺蝕離子使用 O^{2+} 離子，加速電壓 1 kV。圖 59 為 Y06 SIMS 縱深分析圖譜，碳及氮的訊號在氧化鋅及 YSZ 部分幾乎一樣，幾近於沒有，說明在反應過程中鋅前驅物幾乎完全分解，沒有碳氫化合物原子團殘留在氧化鋅內部，做為前驅物載氣的氮亦沒有進入氧化鋅內部。在其他元素方面，鐵在氧化鋅內部中間偏 YSZ 及氧化鋅/YSZ 界面處出現訊號峰，出現在氧化鋅內部之訊號峰則對應到第二階段成長與緩衝層之界面，推測其來源

為做為前驅物管路的不鏽鋼管，在緩衝層鍍膜開始前及第二階段鍍膜開始前皆有 30 分鐘的時間使管路在大氣或氧氣氛中加熱，使得鐵原子有機會進入氧化鋅薄膜。除此之外僅在YSZ部分發現微量Ti、Nb、Tb等金屬元素。證明所使用的MOCVD製程條件可沉積出高純度氧化鋅薄膜。

● 發光特性

圖 57 為試片Y04-Y08 PL分析圖譜。在發光特性方面 500 °C成長之緩衝層在UV emission僅出現微弱訊號。600 °C成長之緩衝層則在 380 nm出現訊號峰，半高寬 20.31 nm略大於 600 °C單次成長 30 分鐘之試片Y02，其UV/green emission強度比為 0.75 遠差於試片Y02。500 °C成長第二階段之試片Y06，其UV emission部分訊號強度較Y04 緩衝層強，但無明顯峰值，綠光部分則幾乎不可見，與所有 500 °C成長試片相同。600 °C成長第二階段之試片Y07 其UV部分與Y05 相當，382.5 nm訊號峰半高寬 18.8 nm，然而其綠光區出現顯著訊號，382.5 nm/500 nm訊號強度比僅 0.47。試片Y08 為 500 °C成長緩衝層後重複 9 次第二階段成長，其UV emission訊號峰 387.5 nm，半高寬 32.31 nm，發光波長明顯往長波長移動，並具有較差之半高寬，387.5 nm/500 nm訊號強度比 22.1。整體而言，兩階段成長確實有助於氧化鋅表面的均勻平整，但對其發光特性並無顯著幫助。為進一步提升其發光性質，在兩階段成長之後嘗試以高溫退火方式增進其UV emission、抑制green emission訊號。

● 高溫退火

氧化鋅其發光性質可藉由退火提升，而退火條件與其效果有很大關係，影響因素包括退火溫度、氣氛、壓力、時間、退火方式等。在文獻中提及，當退火溫度高於 600 °C 時氧化鋅晶粒開始成長[37]，高品質晶粒有助於氧化鋅發光性質提升，故本實驗選擇在氧氣氛進行 600 °C 以上之高溫退火製程。本實驗將 Y06 進行 900 °C 高溫爐管退火，Y07 進行 900 °C 高溫爐管及 900 °C RTA 退火，圖 56、56 為其退火後表面 AFM 影像 Y06-A、Y07-A 其表面粗糙度分別為 0.8 nm 及 8.2 nm，相較於退火前表面狀況幾乎沒有改變。圖 58 為其 PL 分析圖譜，在高溫爐管部分兩者 UV emission 強度皆無顯著提升，甚至反而下降，在綠光區其訊號強度則大幅提昇，Y06-A 其 382 nm/500 nm 訊號強度比為 0.19，Y07-A 其 380 nm/500 nm 訊號強度比為 0.095。本實驗結果與 Hong Seong Kang 等人結果相似，同樣在氧氣氛退火綠光區訊號增強而 UV 訊號減弱[38]，他們認為在越高溫環境退火，氧越容易脫離氧化鋅，因此提高退火溫度綠光區訊號隨之提升。或以 Fu 等人提出的理論來看，在高溫氧氣氛中退火，氧原子可能取代鋅原子的位置形成 O_{Zn} 的氧缺陷，此形式的氧缺陷亦表現在綠光區的訊號產生，其能階躍遷能量為 2.38 eV。然而在其他文獻中較普遍的現象為，在高溫氧氣氛中退火，UV emission 會被增強，而 green emission 則會有效被抑制。RTA 部分結果則與高溫爐管相反，試片 Y07-RTA UV emission 部分訊號增強，綠光區訊號則被抑制，384 nm 訊號峰

半高寬 25.58 nm，略大於退火前，384 nm/500 nm 訊號強度比 16.68，約為退火前 36 倍，推測在退火過程中，其結晶狀態有所改變，但沒有足夠時間使氧原子散逸形成氧空缺。

4-2 ALD 製程結果與討論

ALD 製程特徵主要為可成長平整並精準控制厚度之薄膜，其製程溫度通常較低，在特定溫度範圍內其成長機制為藉由表面吸附進行化學反應，超出此溫度範圍其反應機制則為 MOCVD 之反應機制，而在低溫成長之薄膜通常較差為多晶或非晶質，為達到較佳結晶品質本實驗在 300 °C 進行成長氧化鋅。在這部分實驗所使用的基板，僅 YSZ (111) 可在 300 °C 成長出結晶品質良好的薄膜，Si (100) 及玻璃基板在 300 °C 及低於 300 °C 條件下其結晶型態皆為多晶。

圖 60 為試片 Y09 ALD 300 °C 成長之氧化鋅表面 AFM 影像，表面形貌為大小均勻一致晶粒，表面粗糙度 1.9 nm。圖 61 XRD 繞射分析圖譜除 YSZ 訊號外，氧化鋅僅出現 (0002)、(0004) 繞射峰，(0002) 半高寬 0.25°，換算晶粒大小 39 nm。圖 62 為 Y09 截面 TEM 影像，薄膜內部對比幾乎一致，說明所有晶粒方向皆一致，薄膜厚度 45 nm，換算其成長速率每一循環成長 0.07 nm，約為四分之一 (0002) 間距，其界面 SAD 影像與 MOCVD 成長之氧化鋅相同，氧化鋅與 YSZ 間具有磊晶關係 $(0002)_{\text{ZnO}} \parallel (111)_{\text{YSZ}}$ 。在文獻中提及 ALD 成長氧化鋅最高速率為 0.28 nm/cycle [43] 即單一層 (10 $\bar{1}$ 0) 面，隨成長溫度升

高成長速率會下降，其原因為在高溫時DEZn及H₂O分子除了吸附於基板表面，亦很容易脫離表面因其帶有較高的動能，Seong Keun Kim [44]，Vesa Lujala [45]等人的實驗結果與本實驗結果相符，在 300 °C皆小於 0.1 nm/cycle。在結晶品質方面，並沒有文獻提出以熱反應式ALD在 300 °C以下成長出氧化鋅磊晶薄膜，其結果多為在較高溫可成長出(0002)優選方向，較低溫則為非(0002)優選方向，在有提出其薄膜為高度(0002)優選方向的文獻 [28,44]皆僅有XRD分析並無其他分析說明其是否具磊晶關係，且皆不是單純以DEZn與H₂O反應，其製程為以UV照射輔助或以電場輔助或加入氧氣反應。而本實驗之TEM結果證明以YSZ為基板在 300°C可以ALD達成磊晶薄膜之製作。圖 63 為Y09 成長後及RTA退火後之PL分析圖譜，在沒有退火之試片其 382.5 nm訊號峰半高寬 16.55 nm，UV/green emission強度比為 1.1，此結果顯示在ALD製程中並無完成理想之反應過程，在每一循環並非形成完美之Zn-O鍵結，在薄膜內部含有部分Zn-Zn鍵結[46]，此結果與成長速率計算之每一循環僅四分之一原子層相符。退火後之PL分析其UV訊號峰半高寬略微下降為 15 nm，UV/green emission強度比亦略下降為 1.0，說明RTA對ALD成長之氧化鋅特性具提升作用，但效果有限。

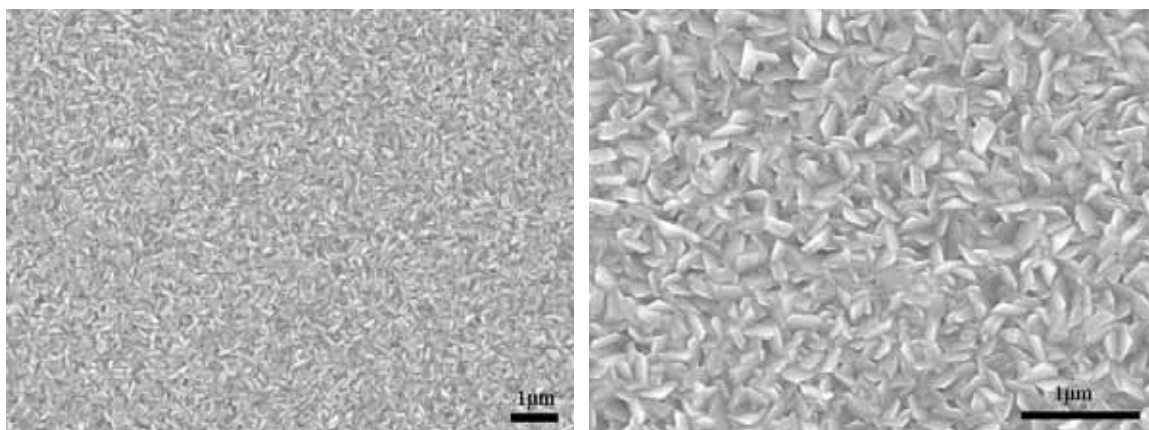


圖 22 試片S01 500 °C成長氧化鋅不同倍率之SEM照片

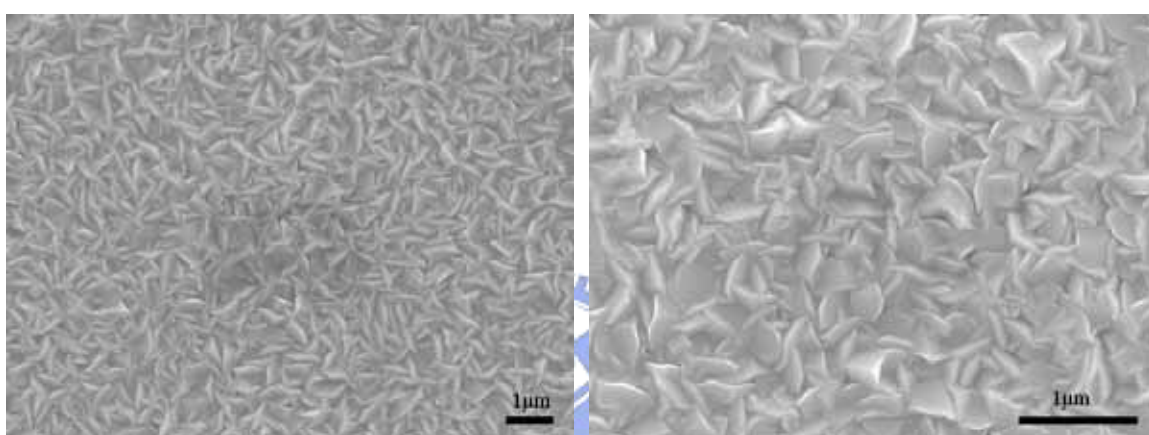


圖 23 試片S02 600 °C成長氧化鋅不同倍率之SEM照片

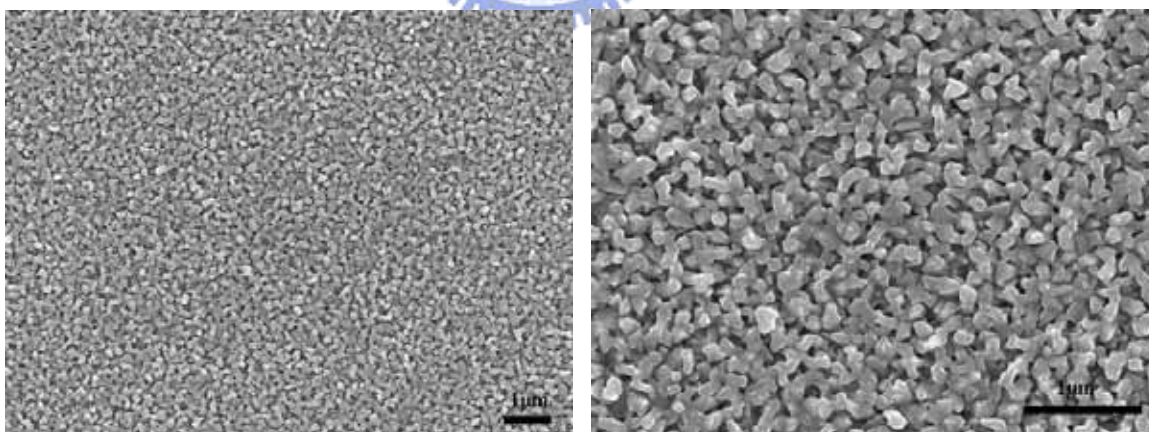


圖 24 試片S03 700 °C成長氧化鋅中心不同倍率之SEM照片片

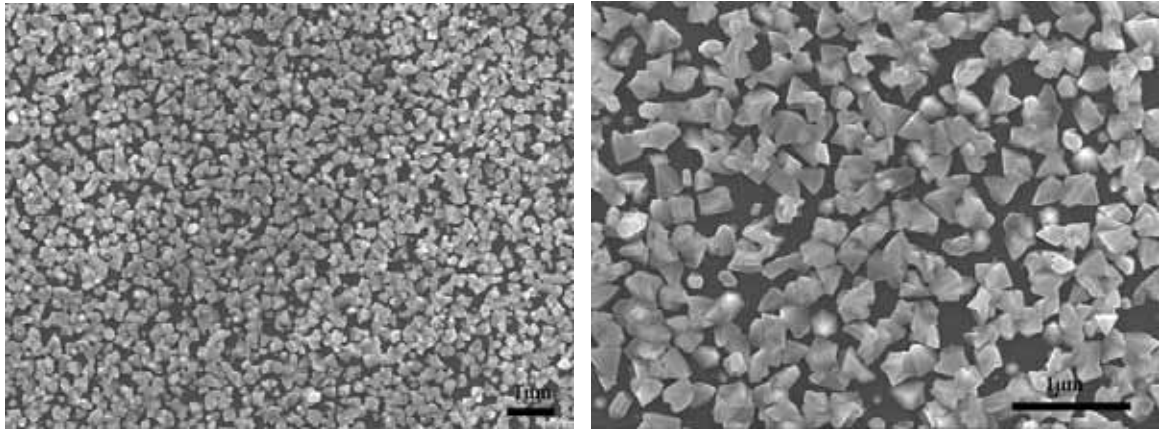


圖 25 試片 S03 700 °C 成長氧化鋅外側不同倍率之 SEM 照片

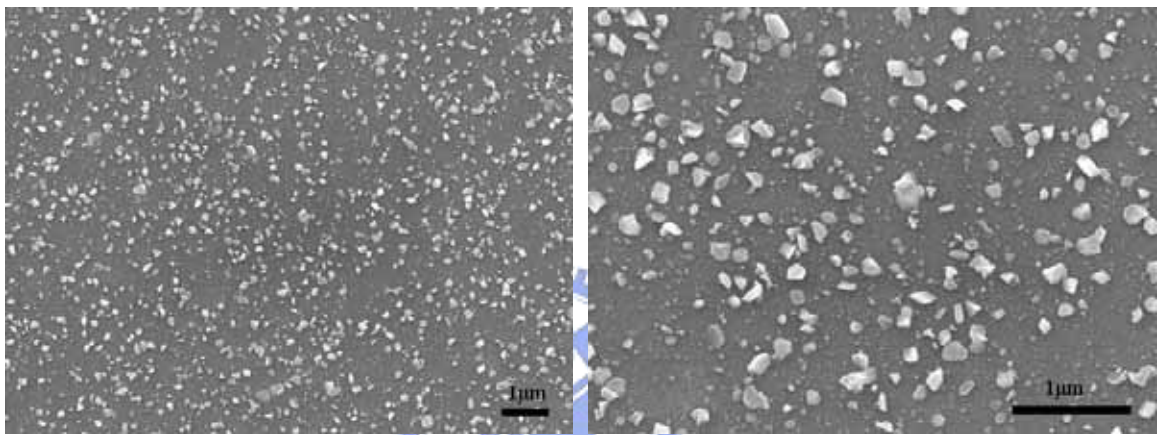


圖 26 試片 S04 800 °C 成長氧化鋅不同倍率之 SEM 照片

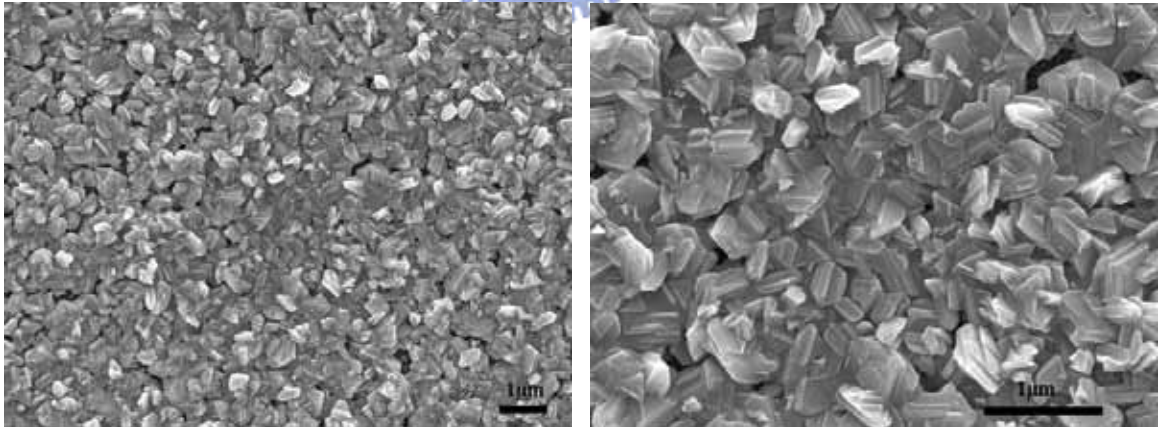


圖 27 試片 S05 800 °C 成長氧化鋅中心不同倍率之 SEM 照片

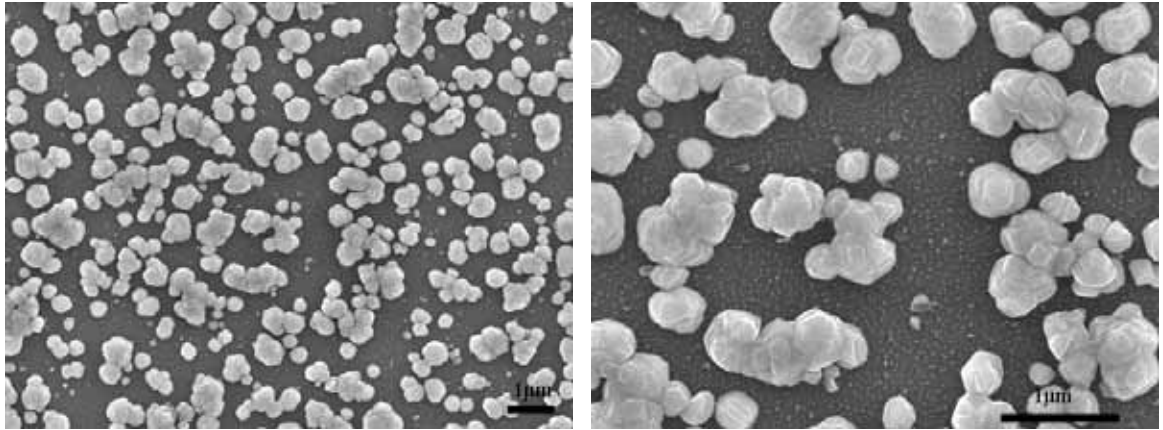


圖 28 試片 S05 800 °C 成長氧化鋅外側不同倍率之 SEM 照片



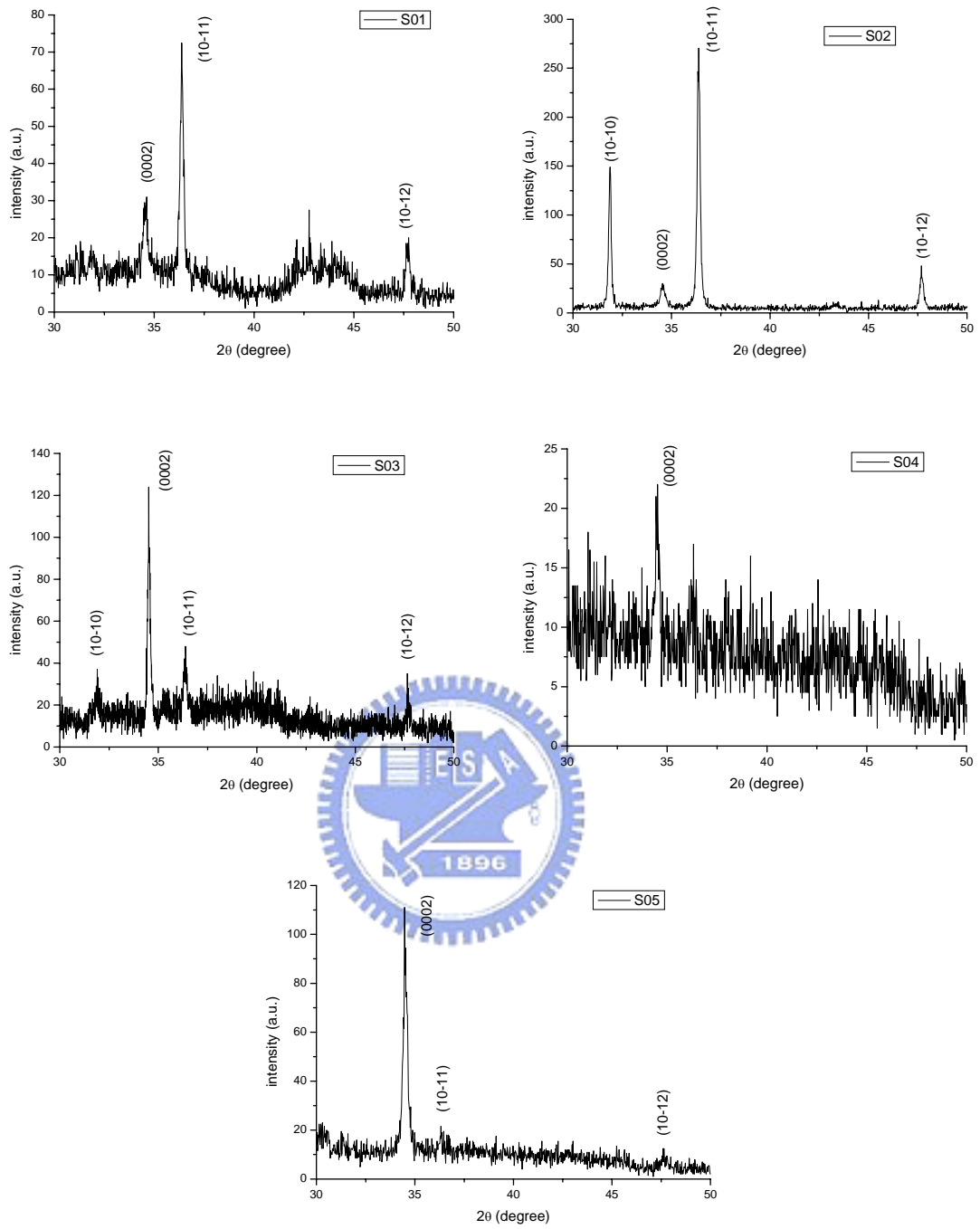


圖 29 試片 S01-S05 之 XRD 分析圖譜

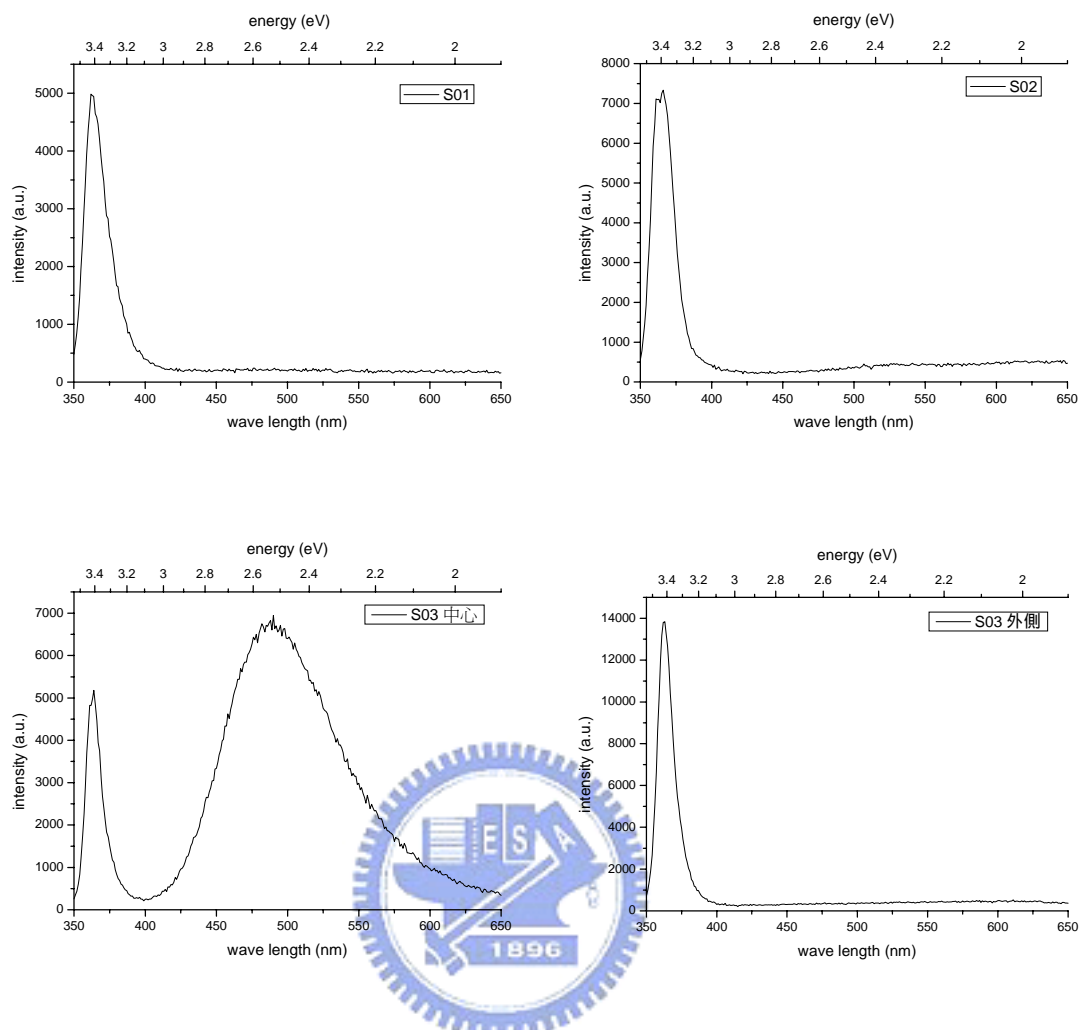


圖 30 試片 S01-S03 之 PL 分析圖譜

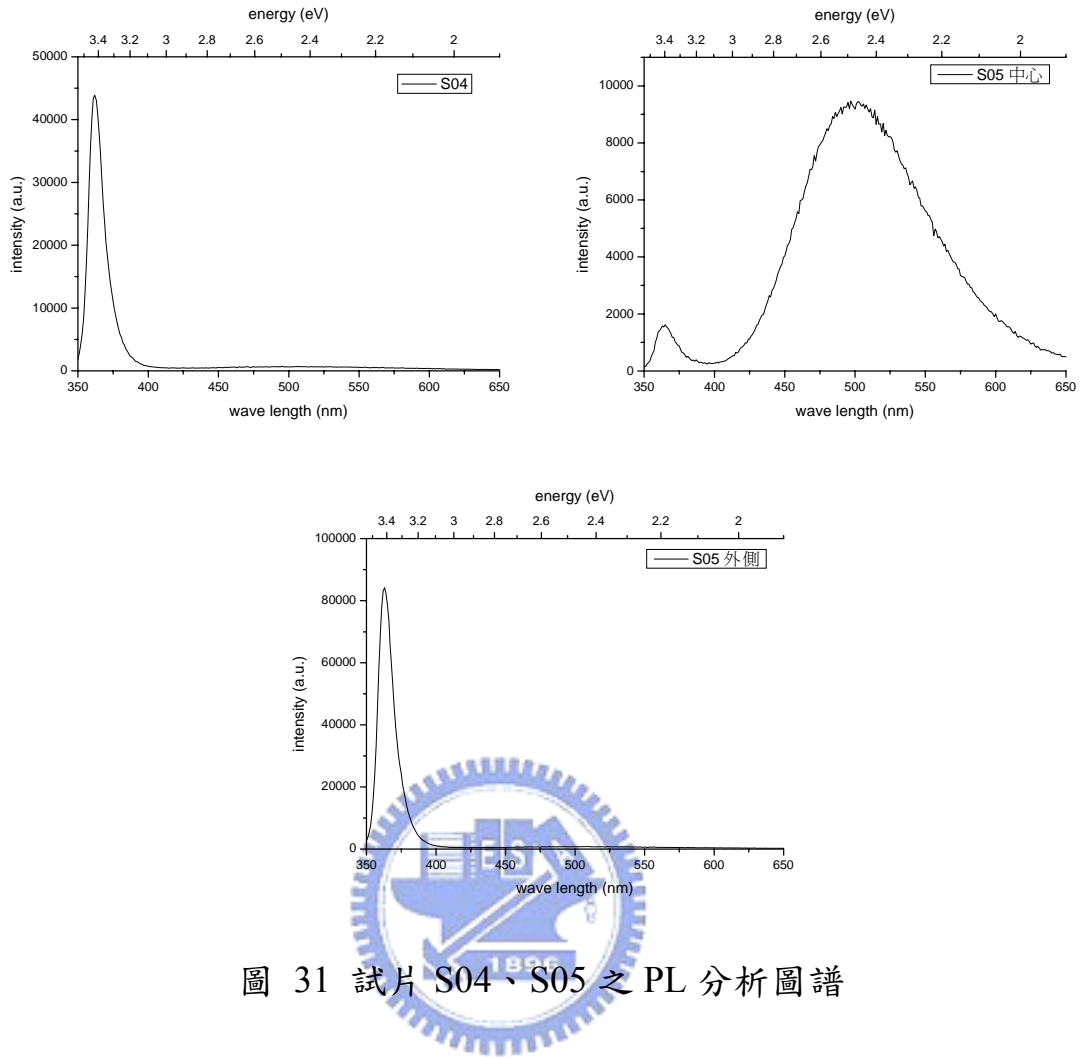


圖 31 試片 S04、S05 之 PL 分析圖譜

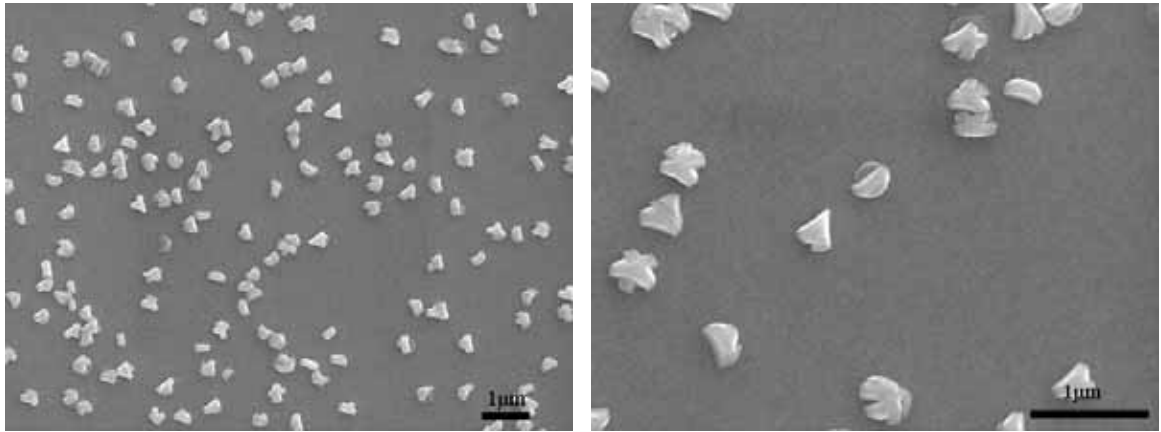


圖 32 試片Y01 500 °C成長氧化鋅不同倍率之SEM照片

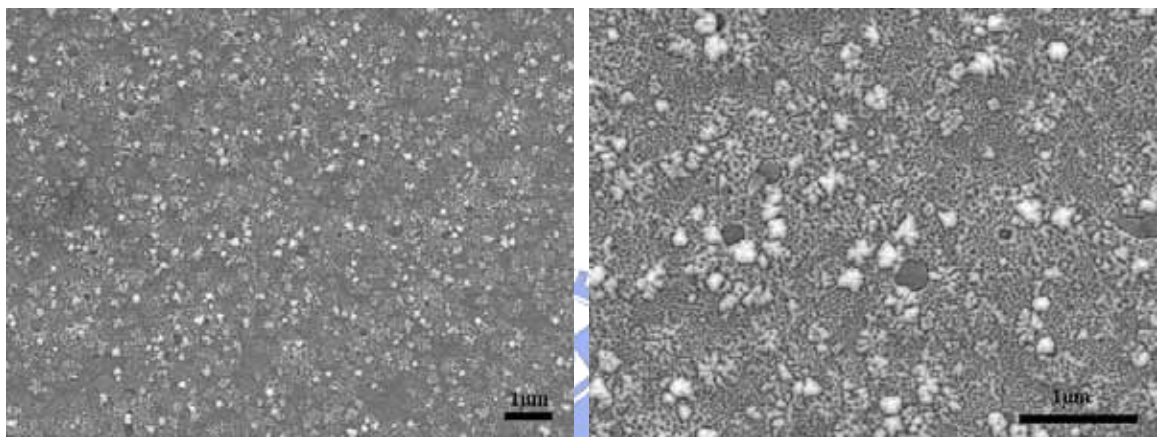


圖 33 試片Y02 600 °C成長氧化鋅不同倍率之SEM照片

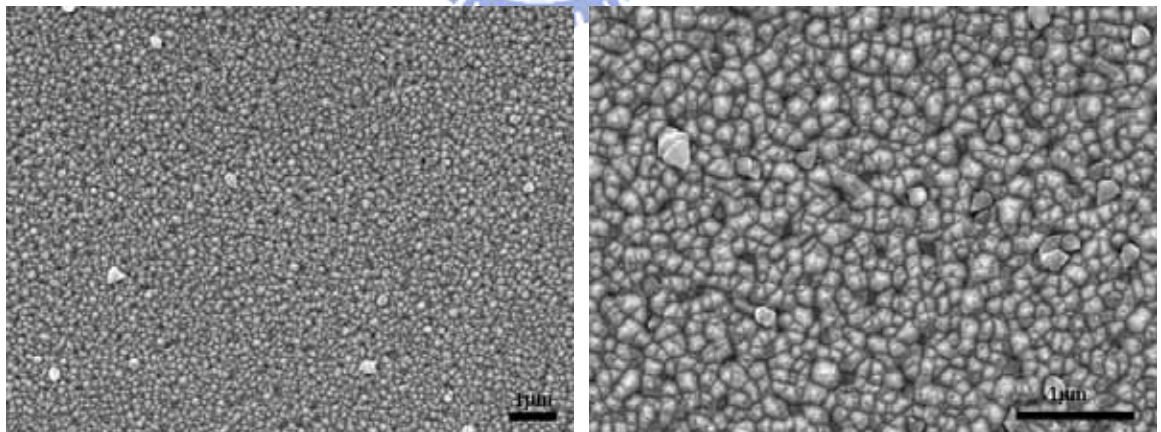


圖 34 試片Y03 700 °C成長氧化鋅不同倍率之SEM照片

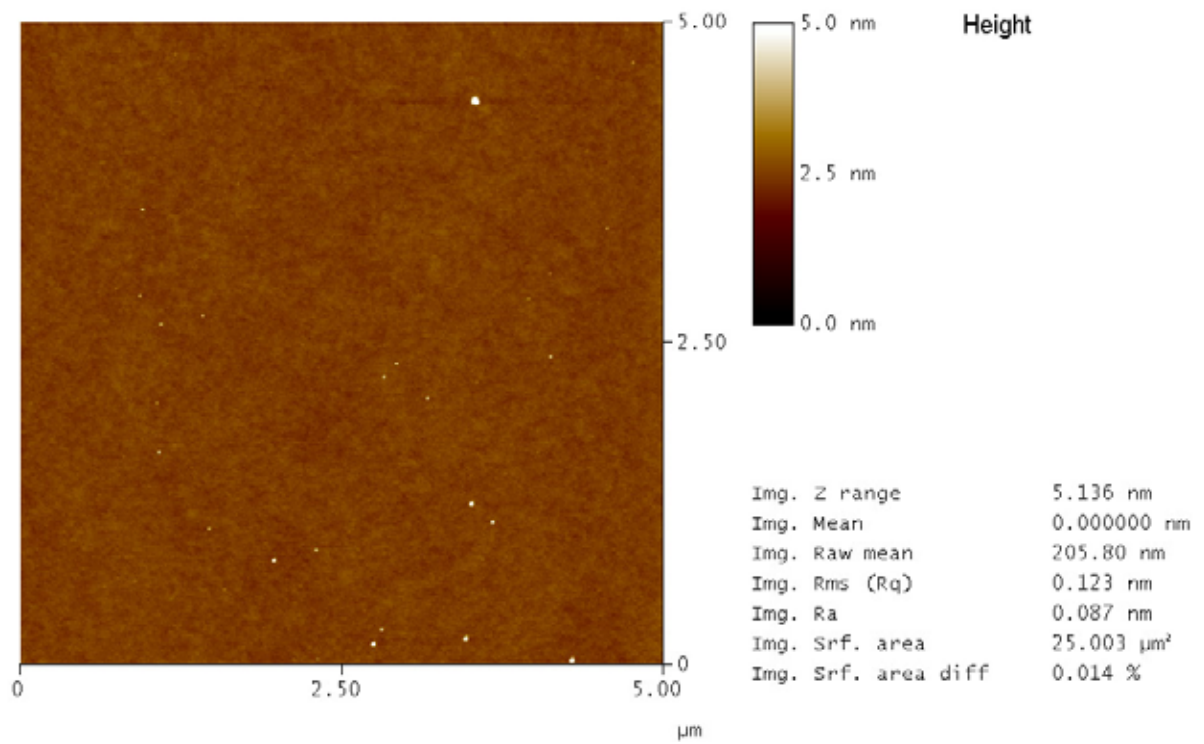


圖 35 YSZ (111) AFM 影像

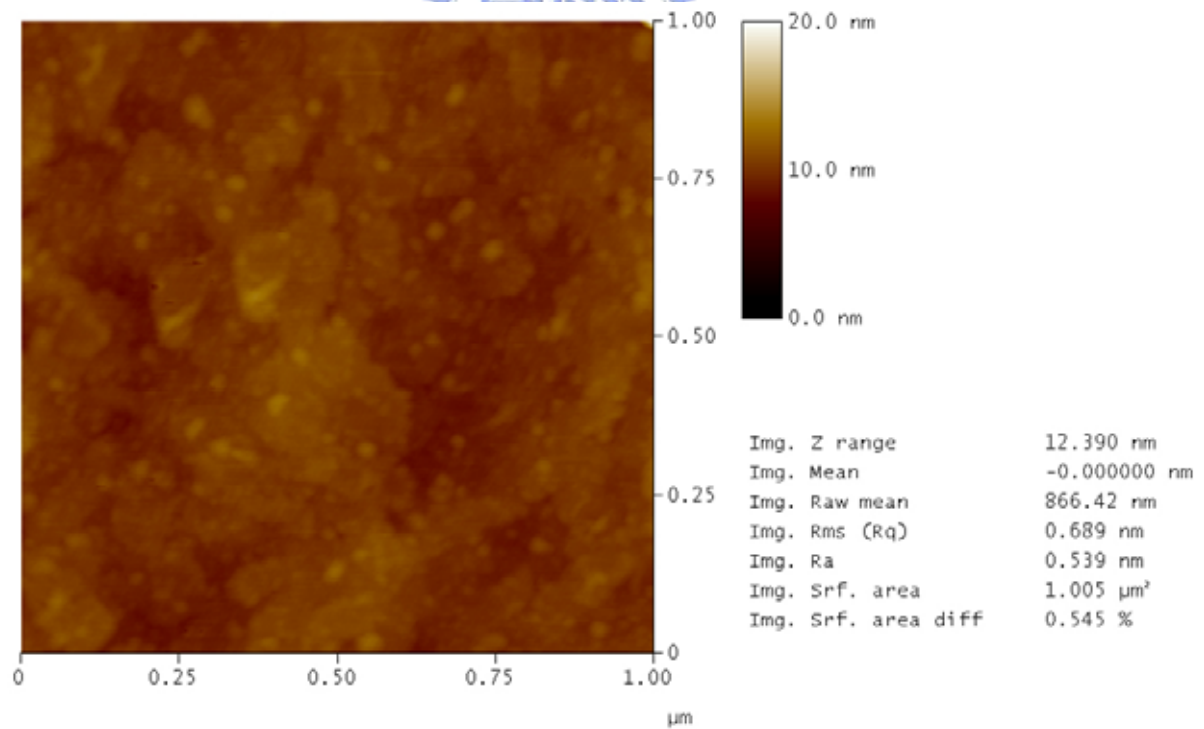


圖 36 試片Y01 500 °C成長氧化鋅平坦區域之AFM影像

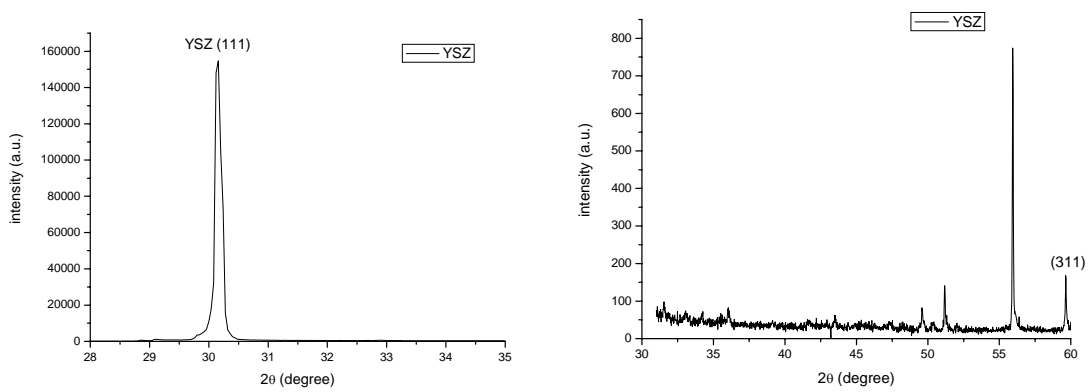


圖 37 YSZ XRD 分析圖譜

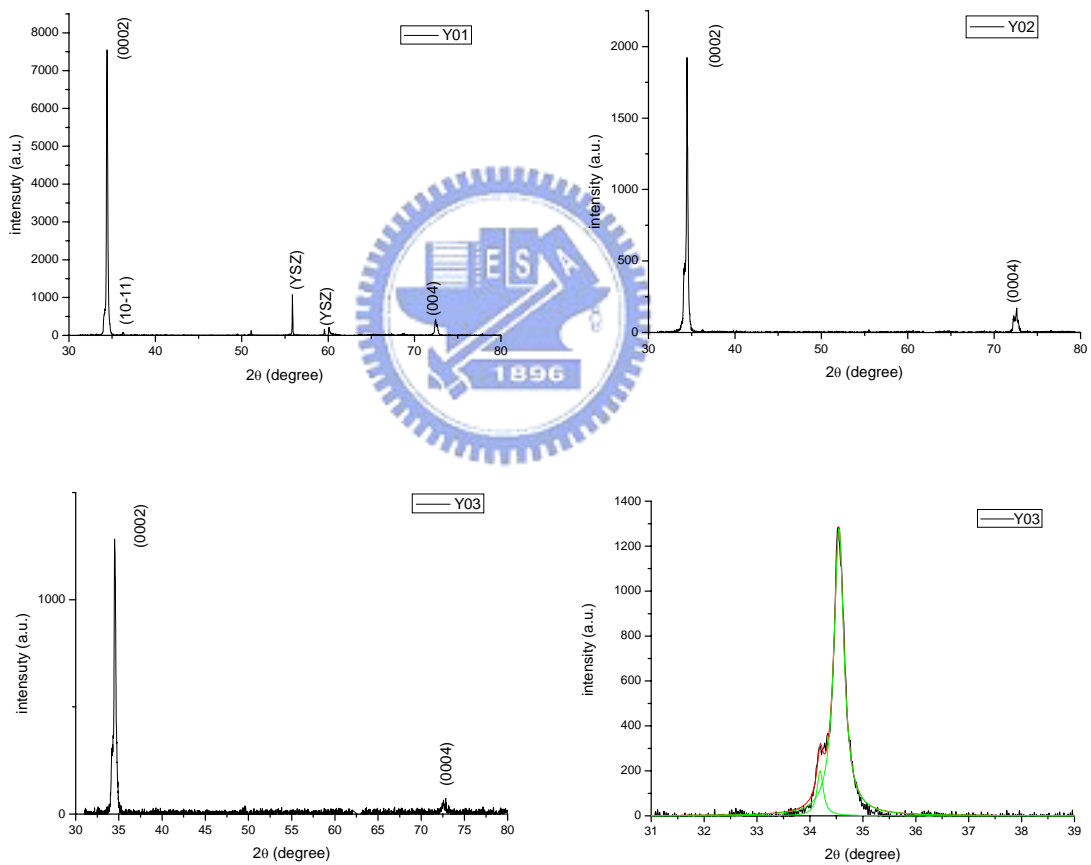


圖 38 試片 Y01-Y03 之 XRD 分析圖譜

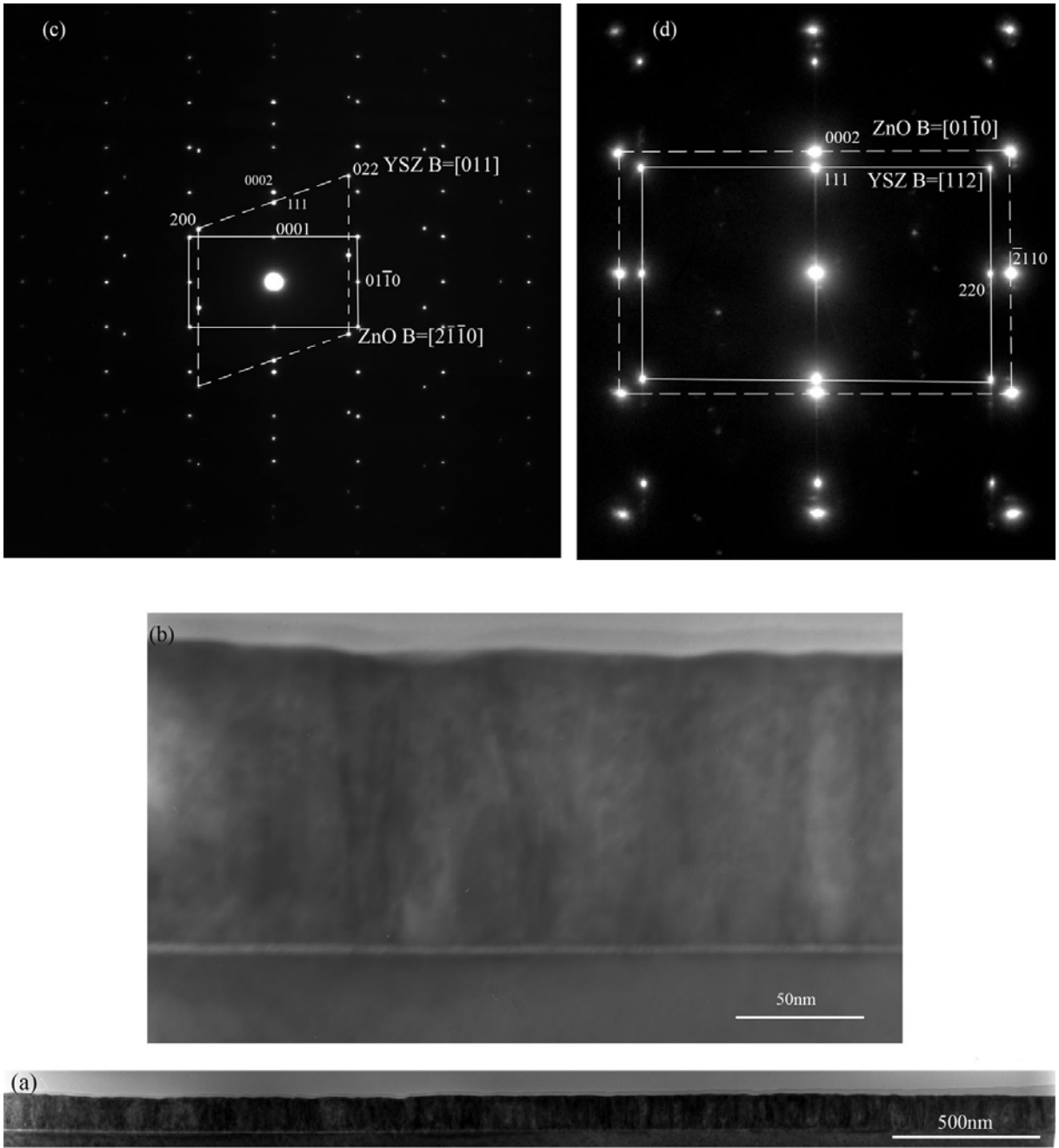


圖 39 (a)、(b)為試片Y01 500 °C成長氧化鋅不同倍率之TEM BF影像，(c)、
(d)為界面之擇區繞射

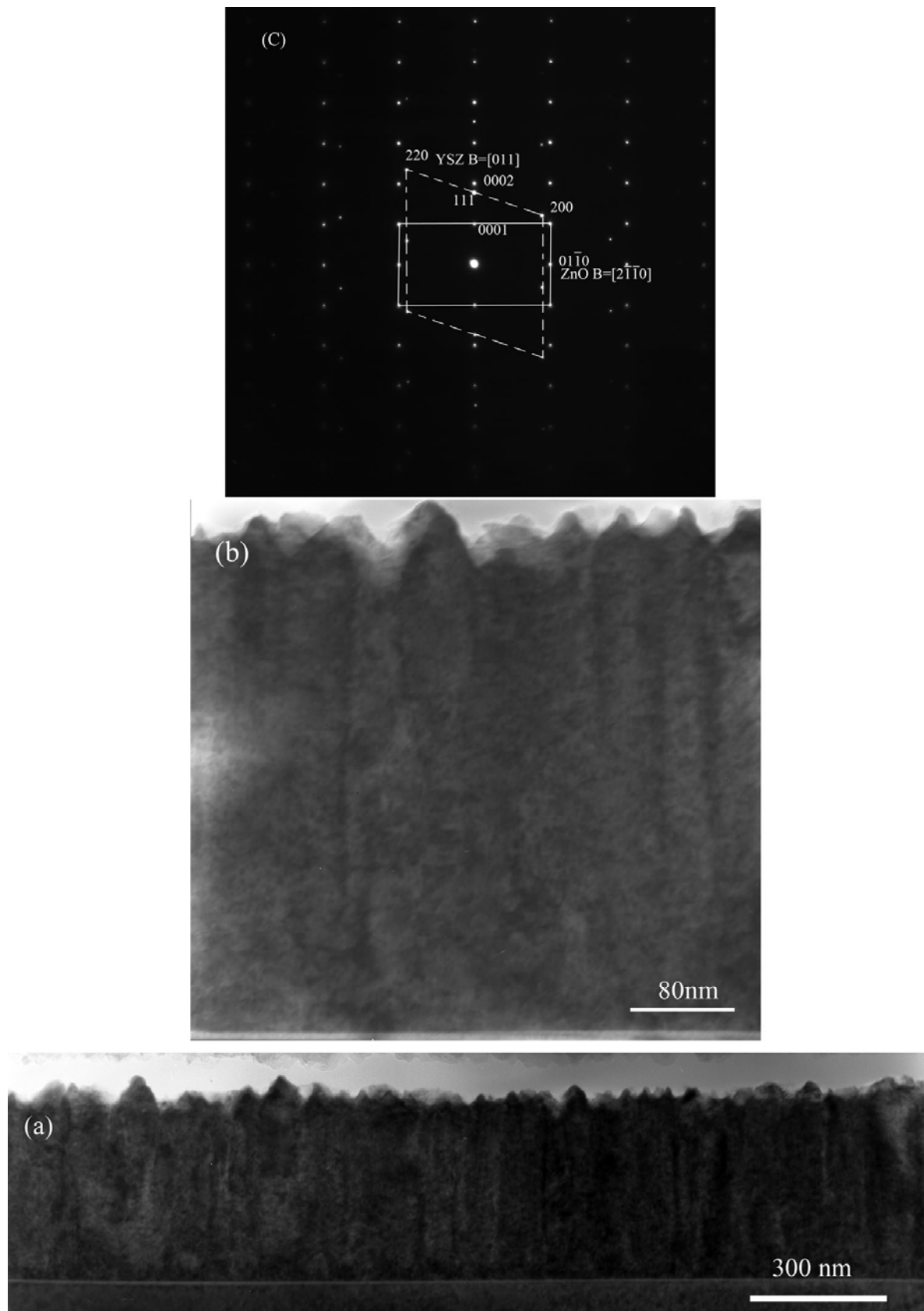


圖 40 (a)、(b)為試片Y02 600 °C成長氧化鋅不同倍率之TEM影像，(c)為界面之擇區繞射

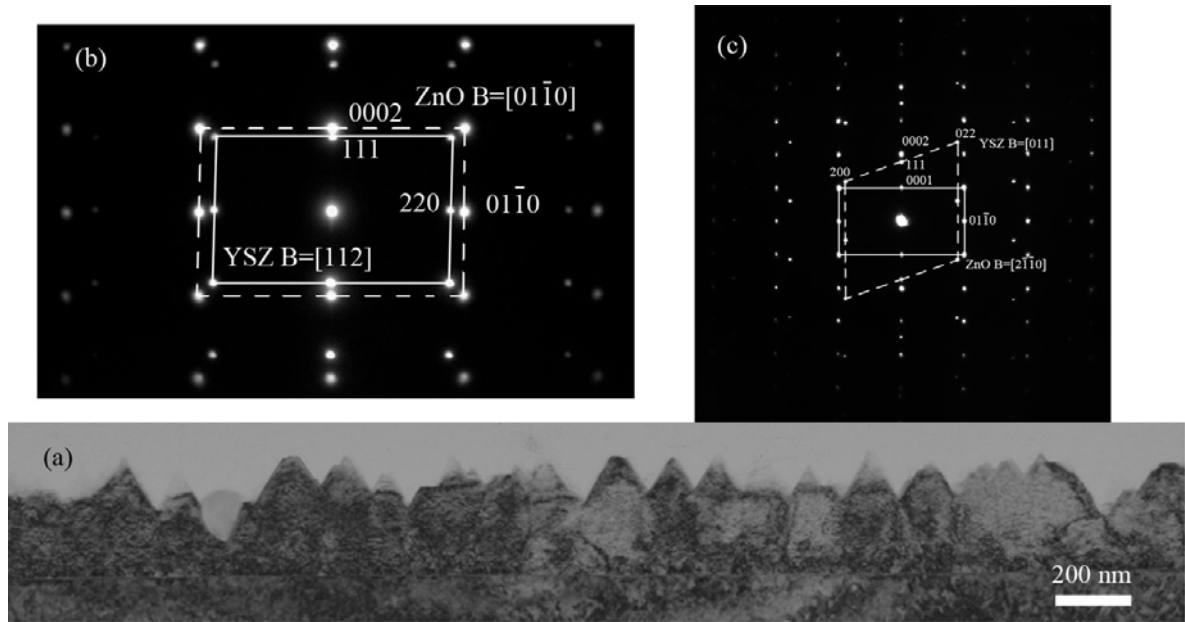


圖 41(a)為試片Y03 700 °C成長氧化鋅之TEM影像，(b)、(c)為界面之擇區繞

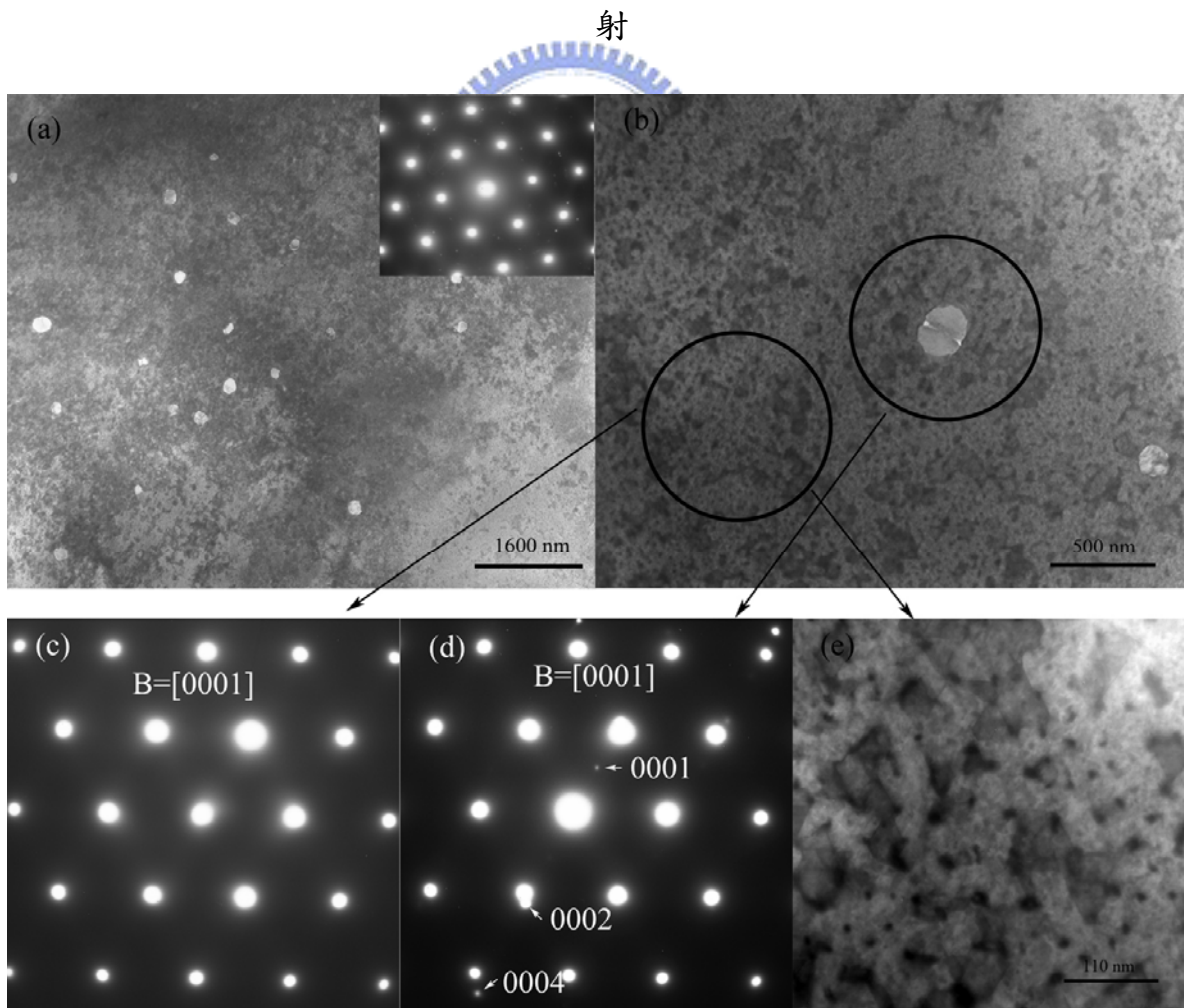


圖 42 試片Y02 600 °C成長氧化鋅之俯視TEM影像

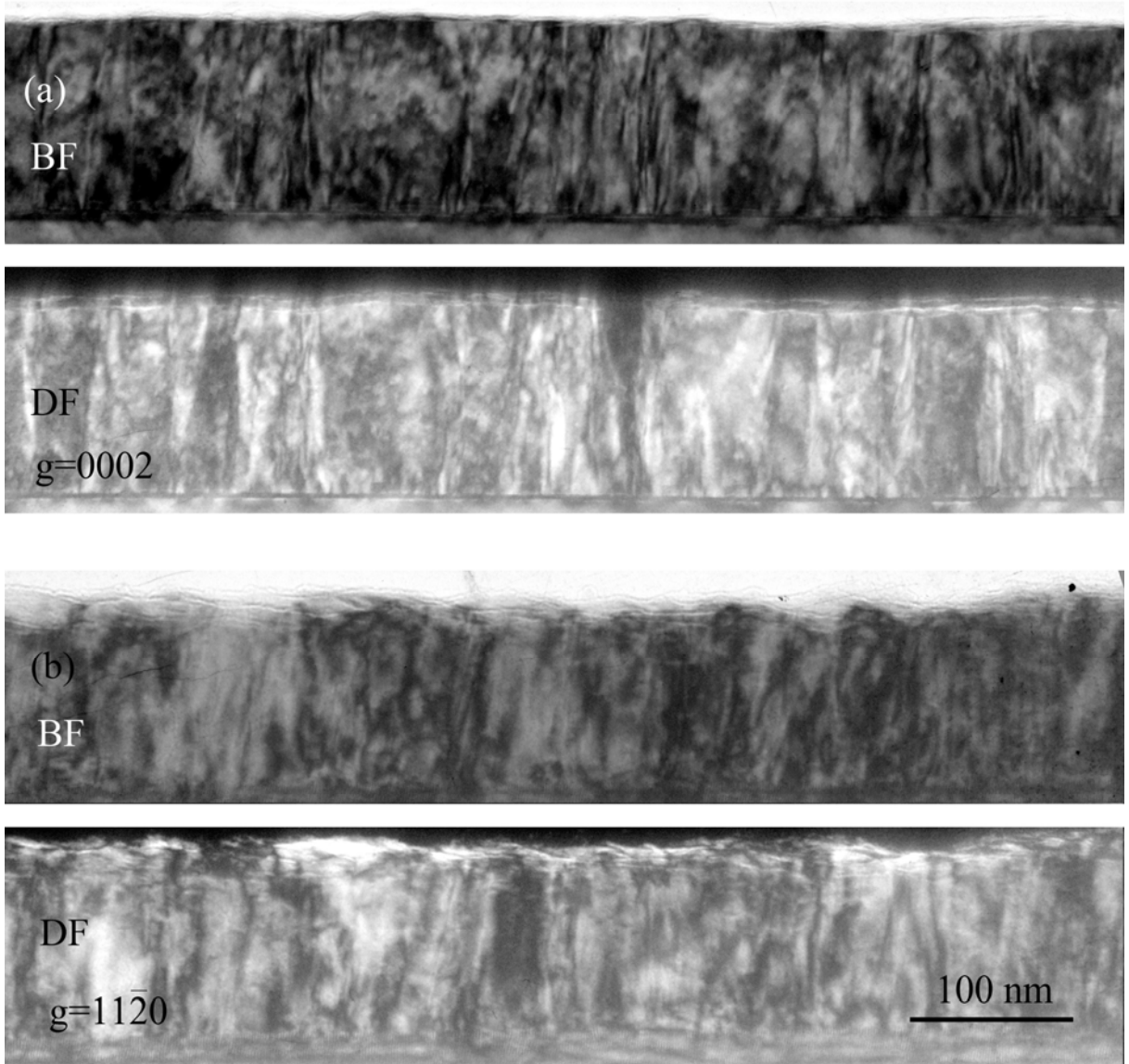


圖 43 試片 Y01 two-beam DF 影像

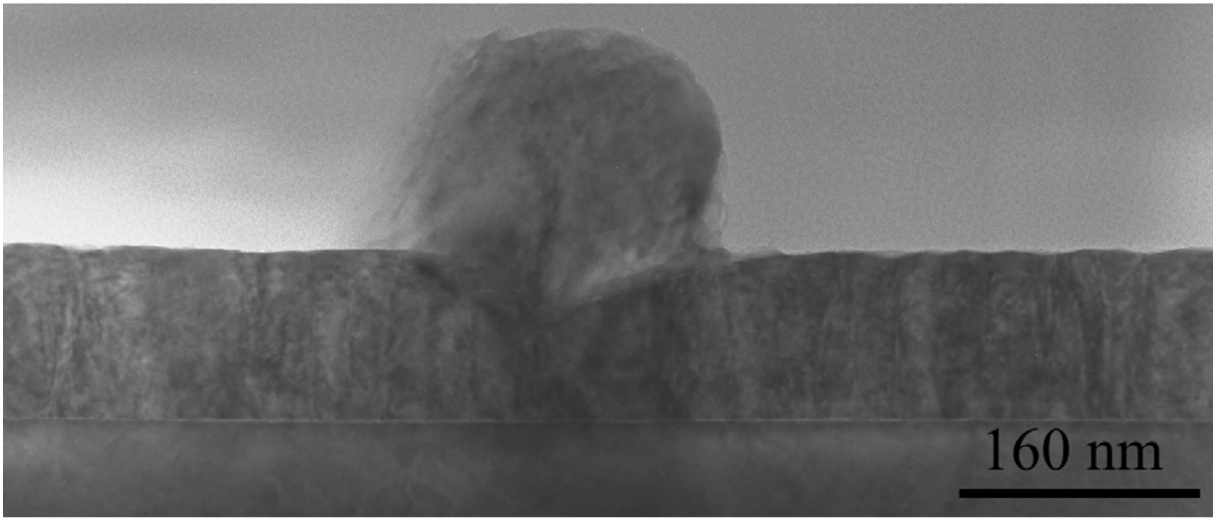


圖 44 試片 Y01 二次成核成長晶粒截面 TEM 影像

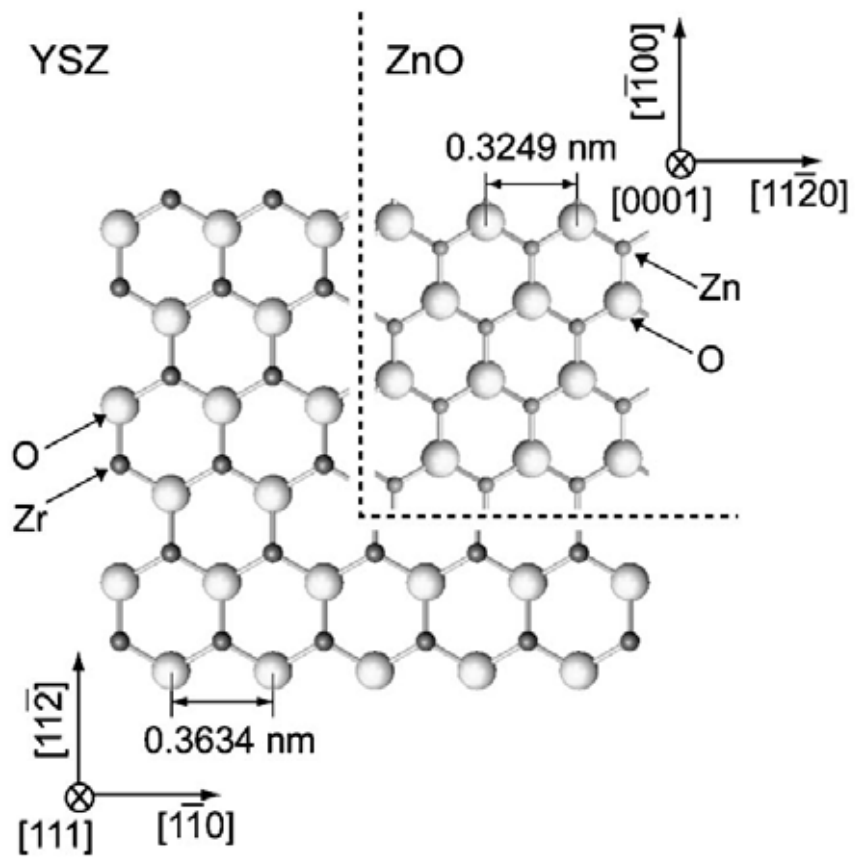


圖 45 ZnO/YSZ 界面關係[24]

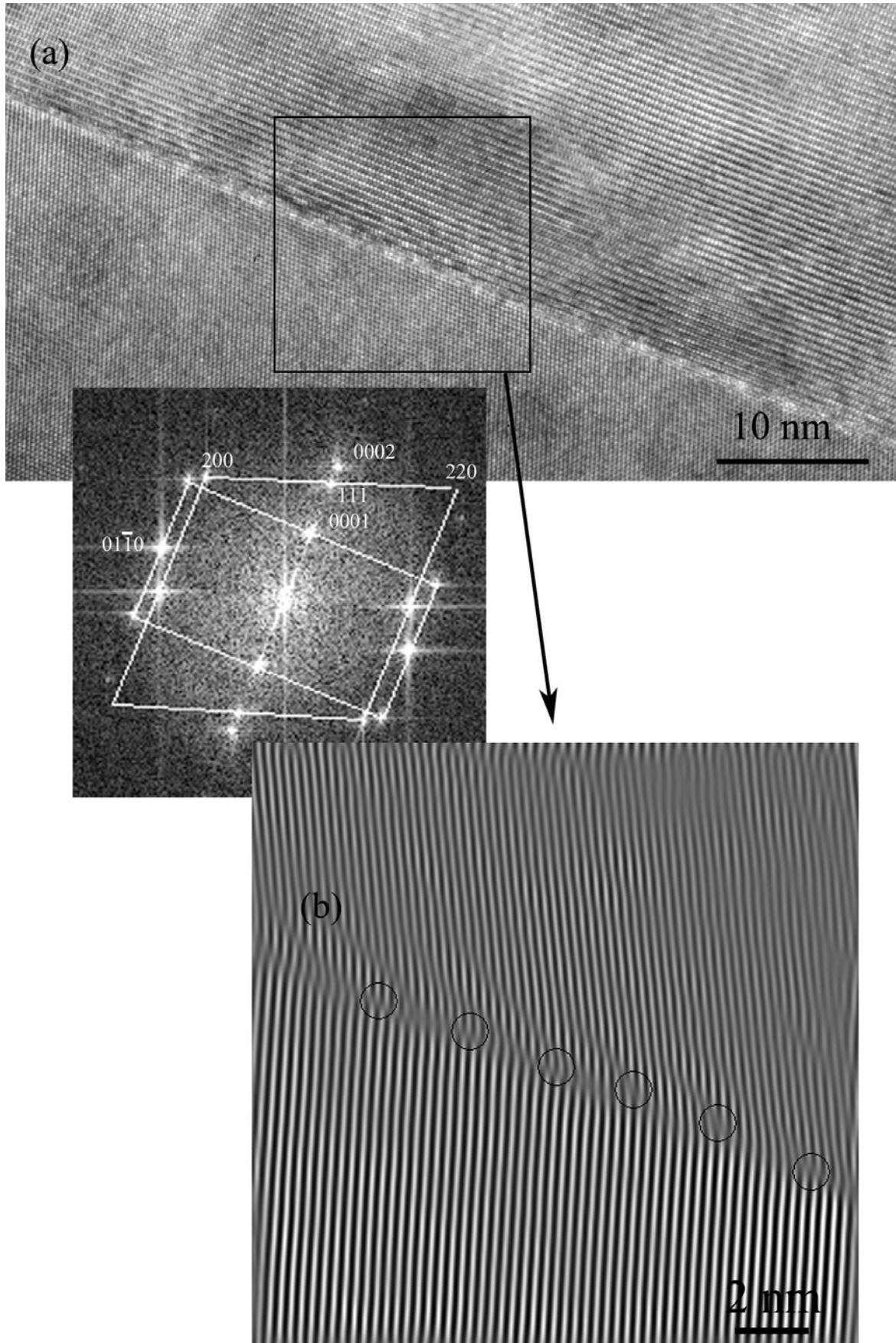


圖 46 試片Y01 500 °C成長氧化鋅界面HRTEM影像

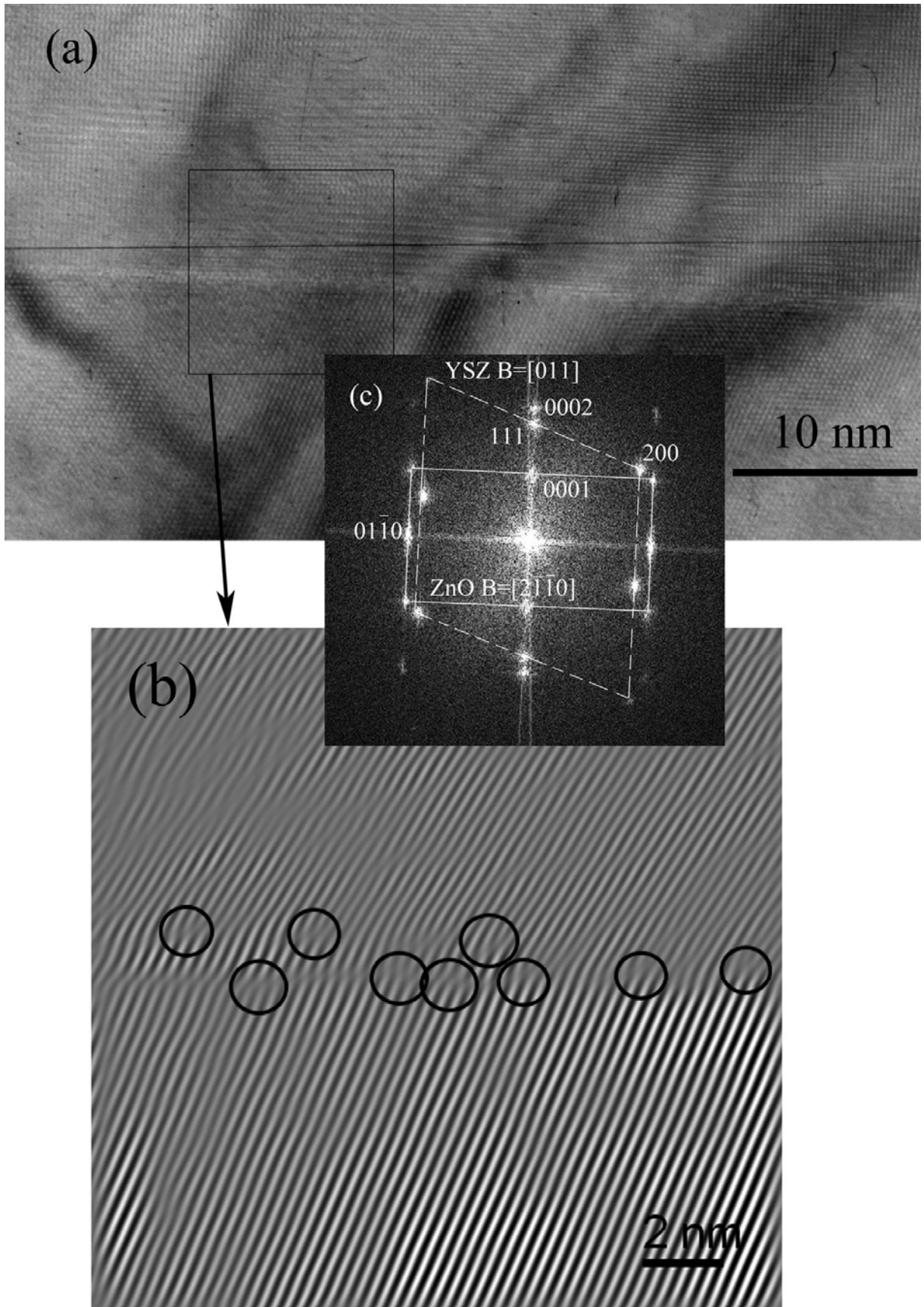


圖 47 試片 Y03 700 °C 成長氧化鋅界面 HRTEM 影像

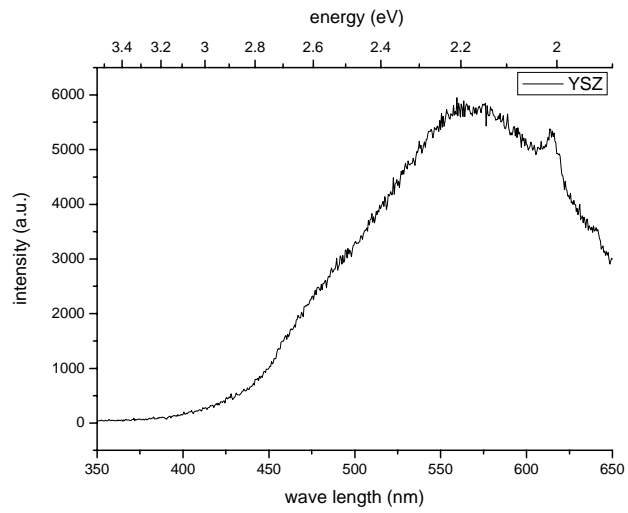


圖 48 YSZ (111) PL 分析圖譜

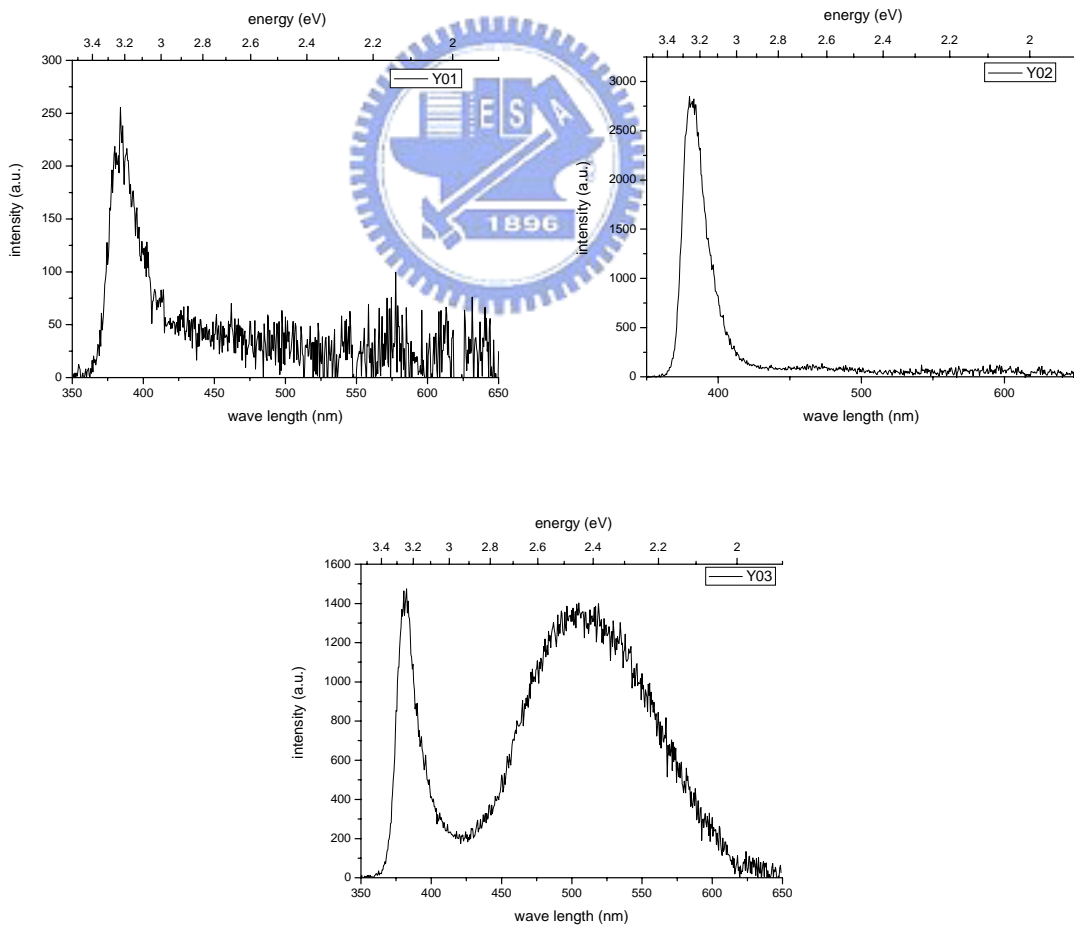


圖 49 試片 Y01-Y03 PL 分析圖譜

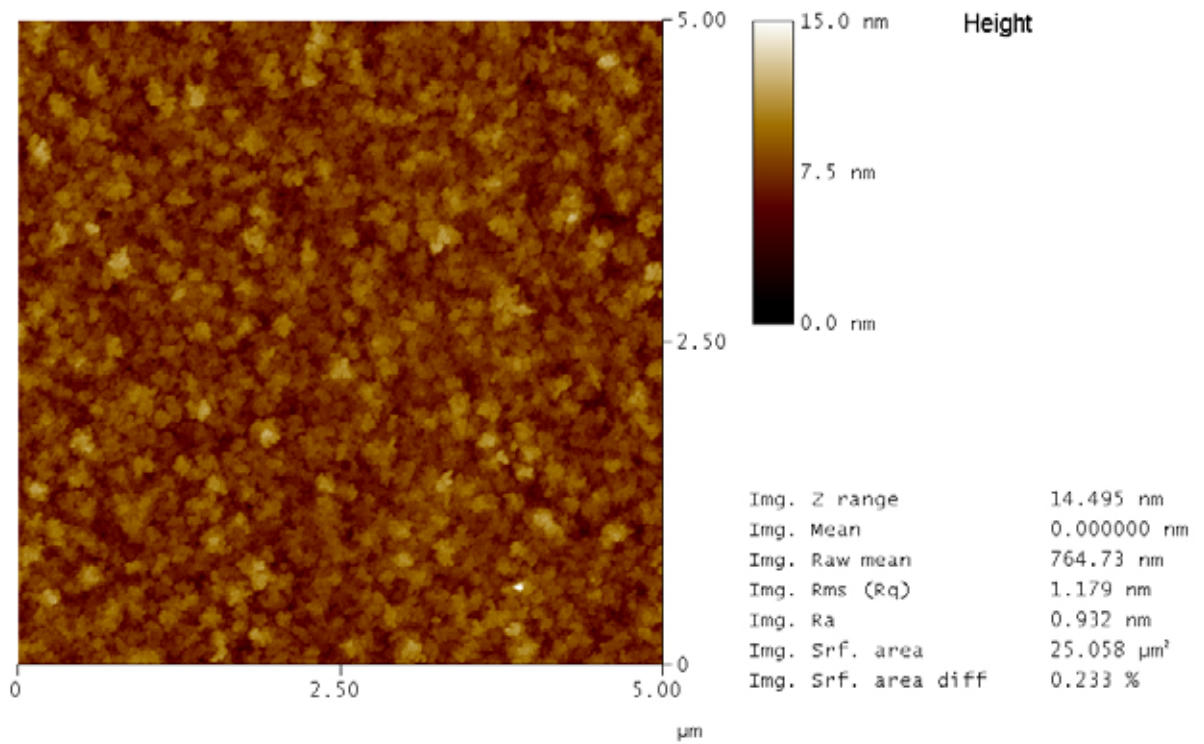


圖 50 試片Y04 500 °C成長氧化鋅緩衝層表面AFM影像

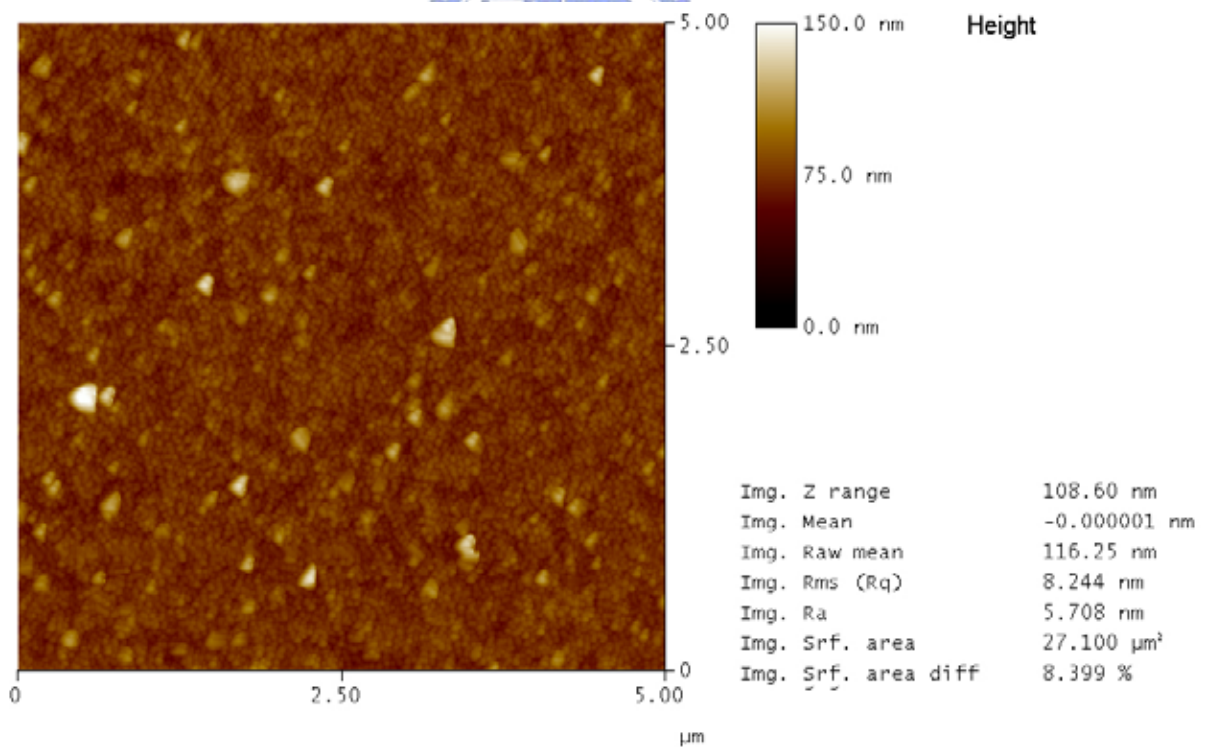


圖 51 試片Y05 600 °C成長氧化鋅緩衝層表面AFM影像

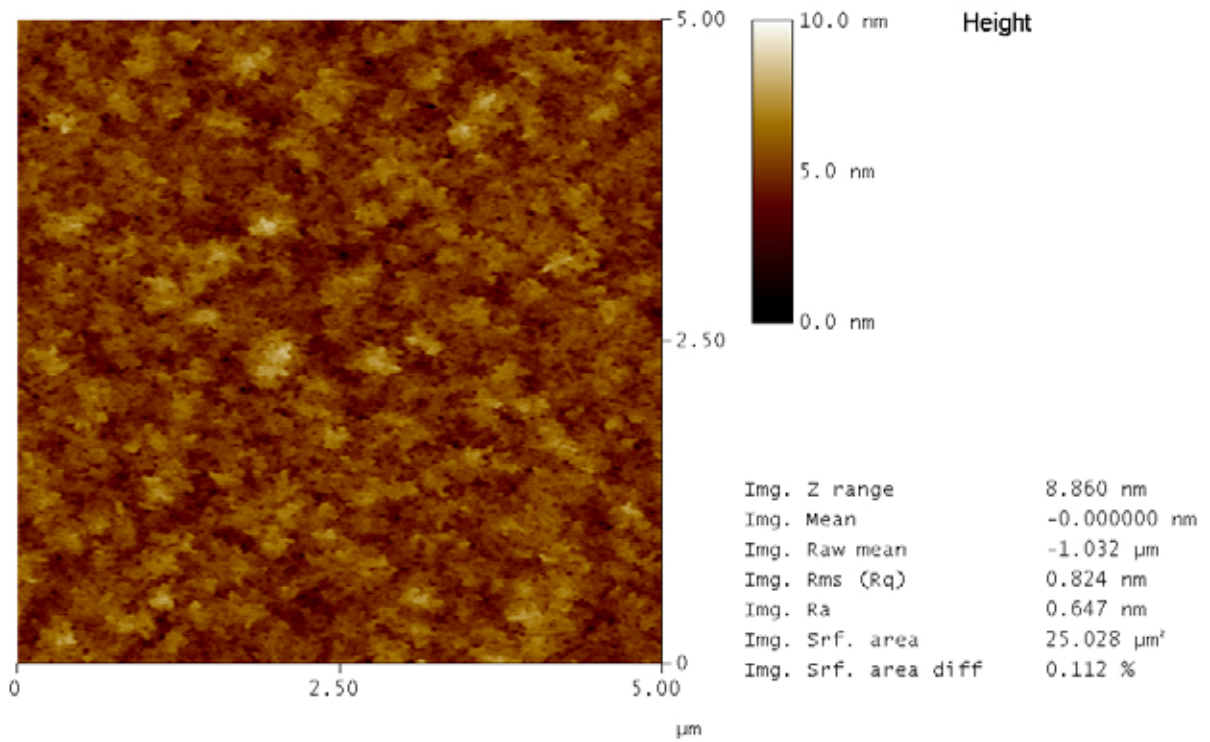


圖 52 試片 Y06 500 °C 兩階段成長氧化鋅表面 AFM 影像

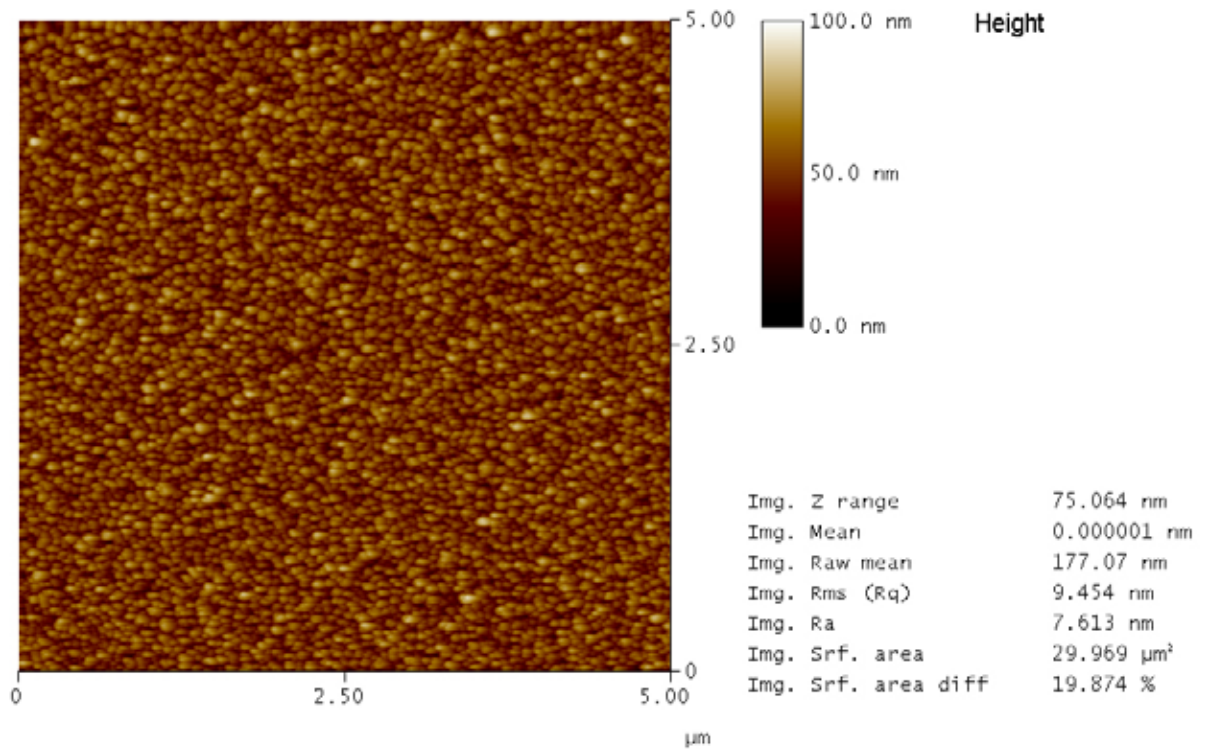


圖 53 試片 Y07 600 °C 兩階段成長氧化鋅表面 AFM 影像

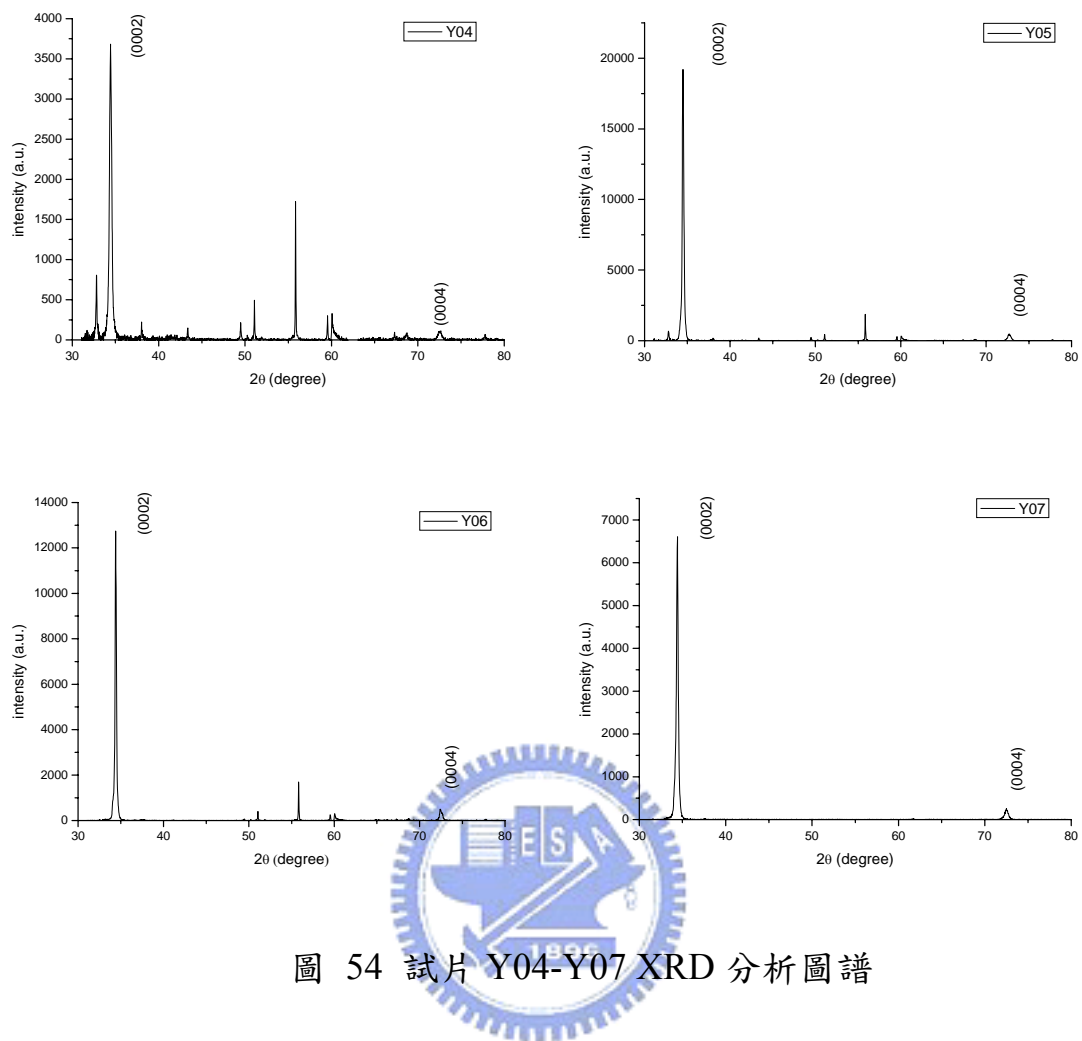


圖 54 試片 Y04-Y07 XRD 分析圖譜

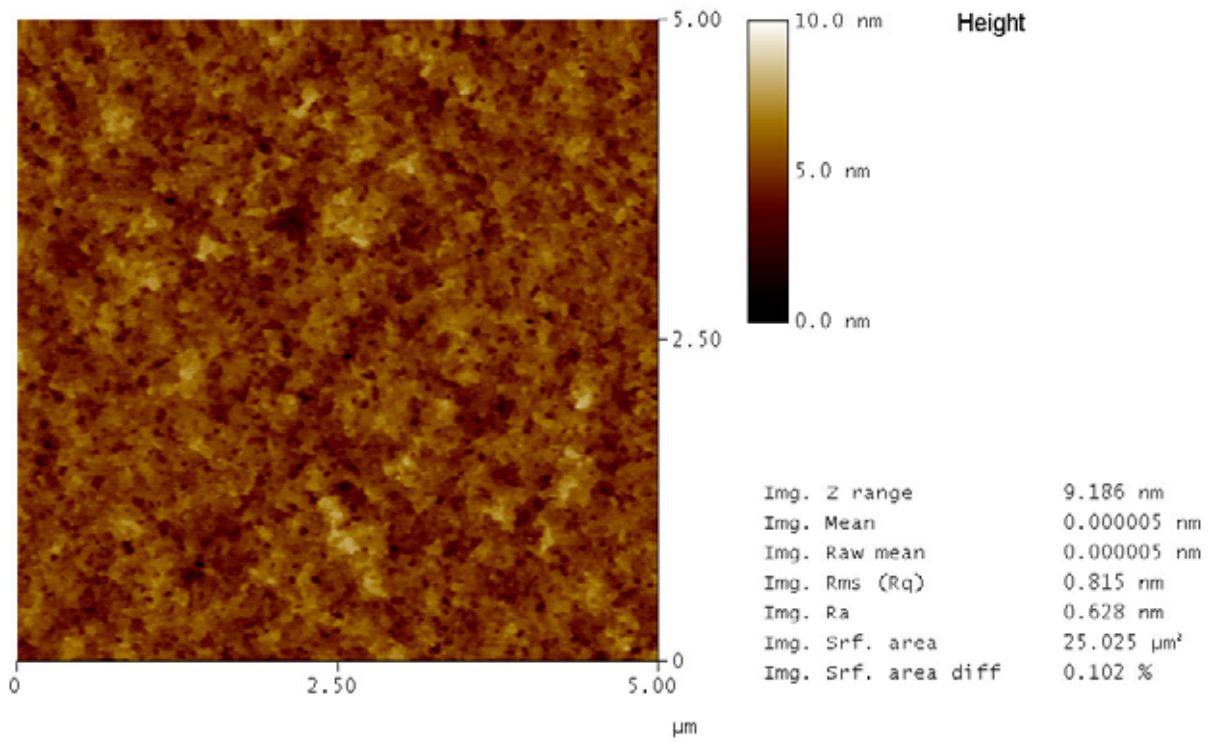


圖 55 試片Y06-A 900 °C 高溫退火後表面AFM影像

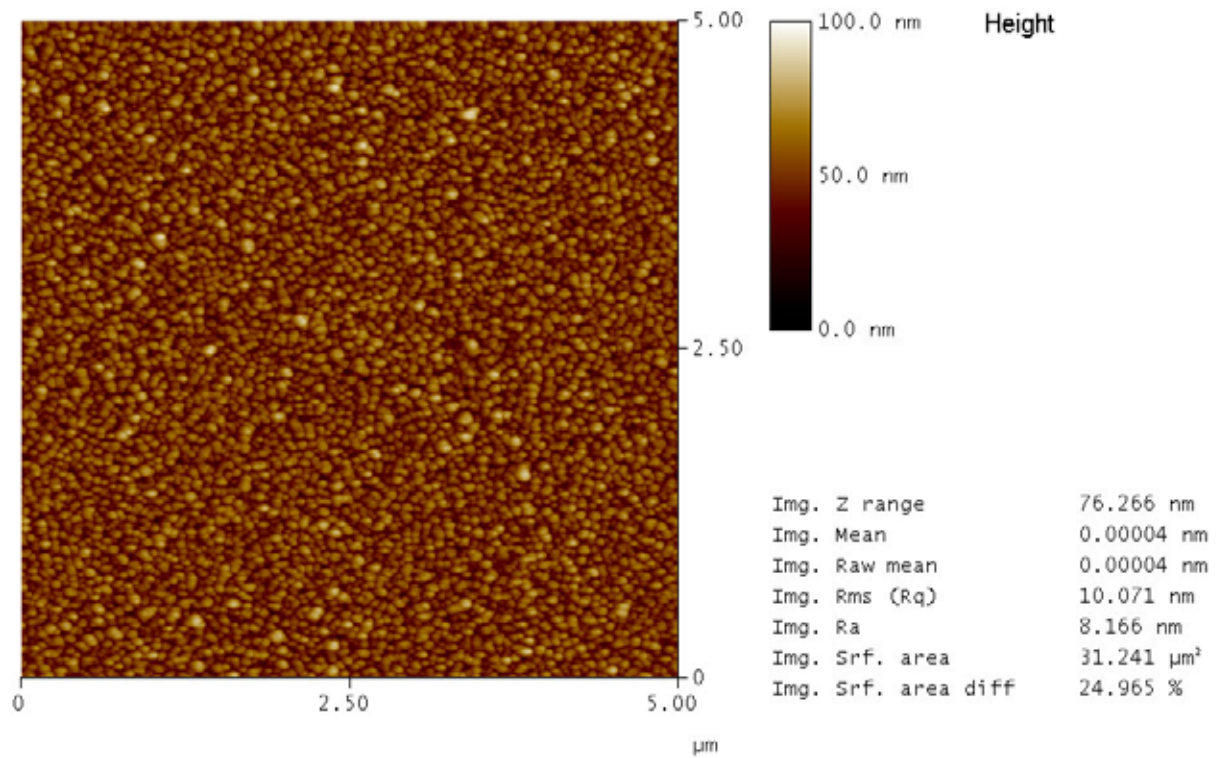


圖 56 試片Y07-A 900 °C 高溫退火後表面AFM影像

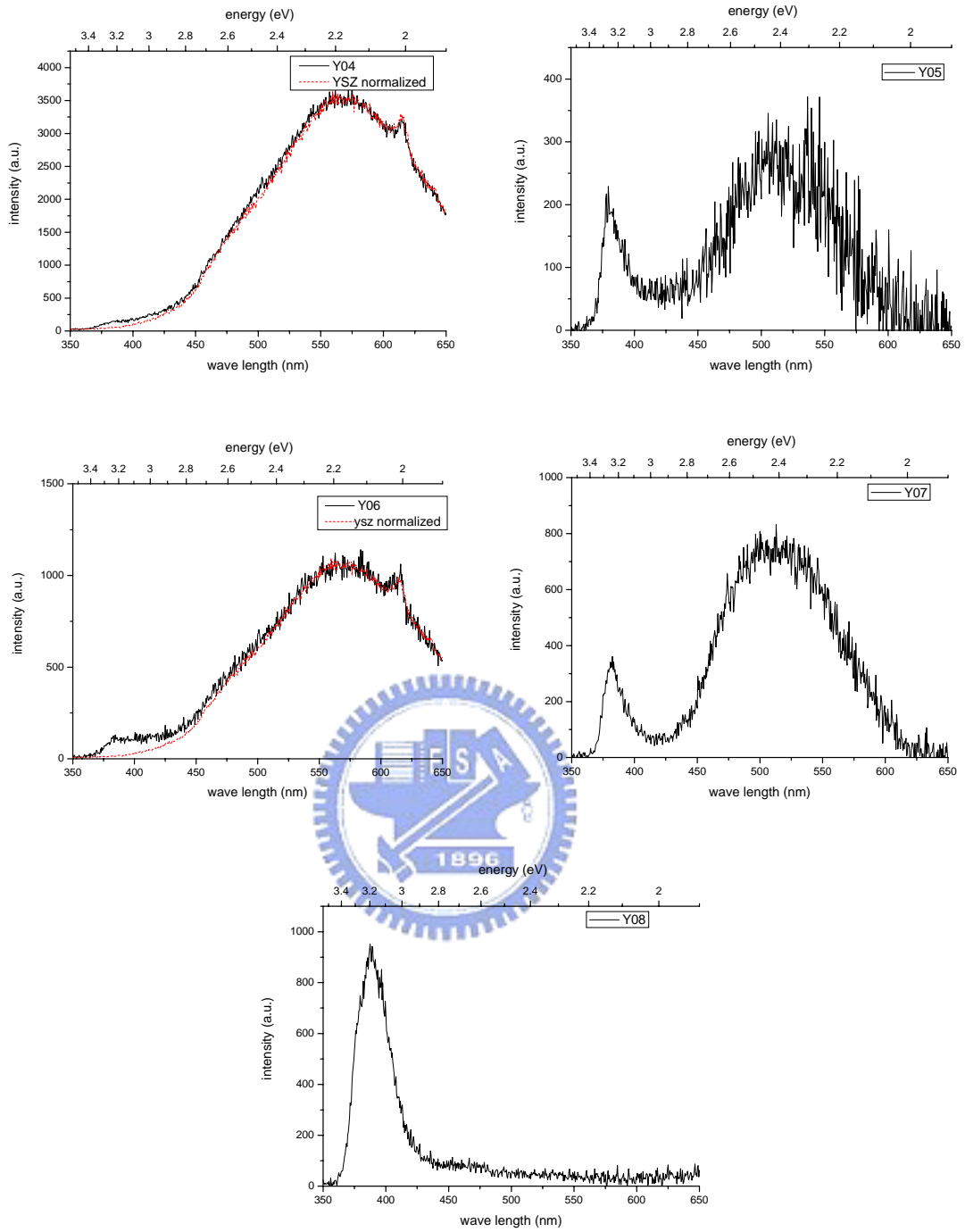


圖 57 試片 Y04-Y08 PL 分析圖譜

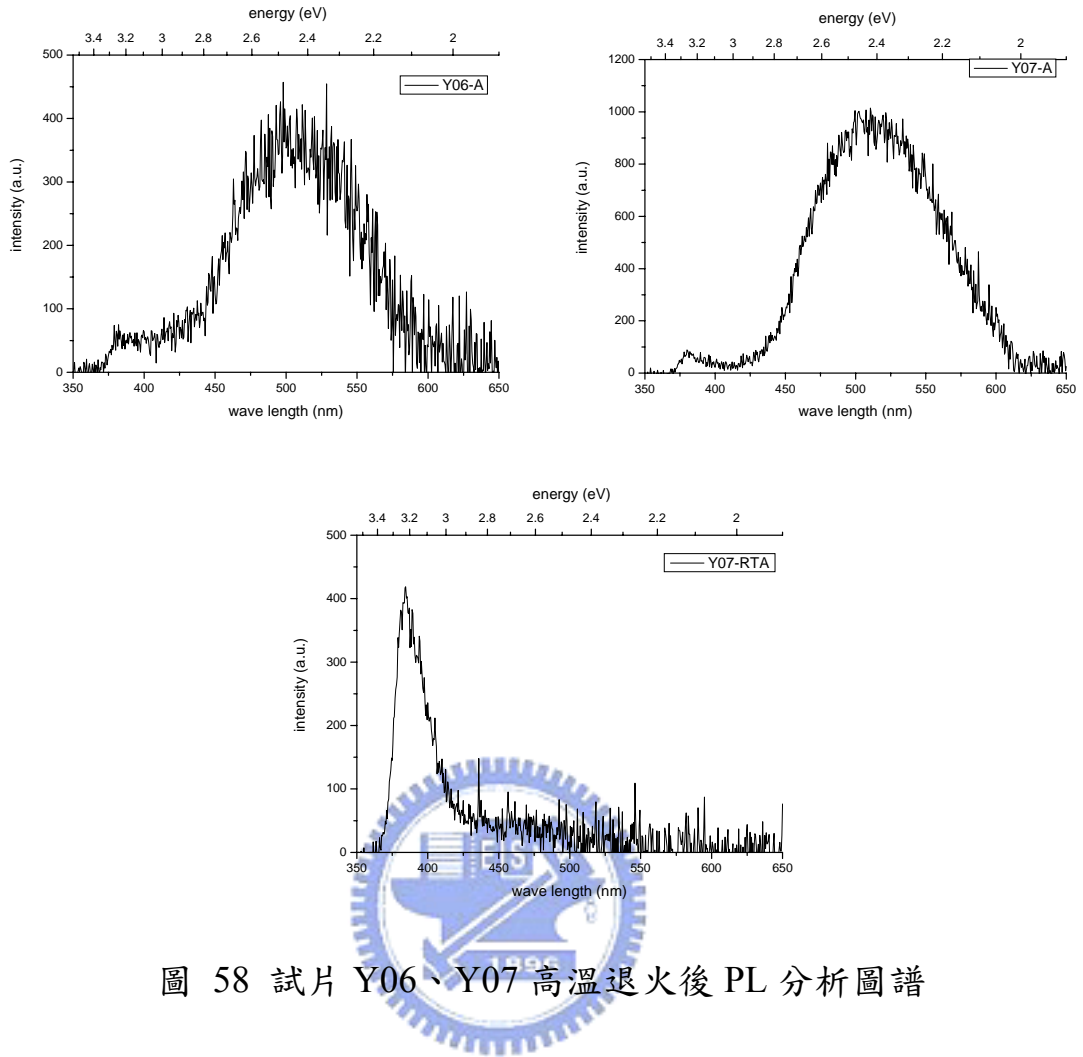


圖 58 試片 Y06、Y07 高溫退火後 PL 分析圖譜

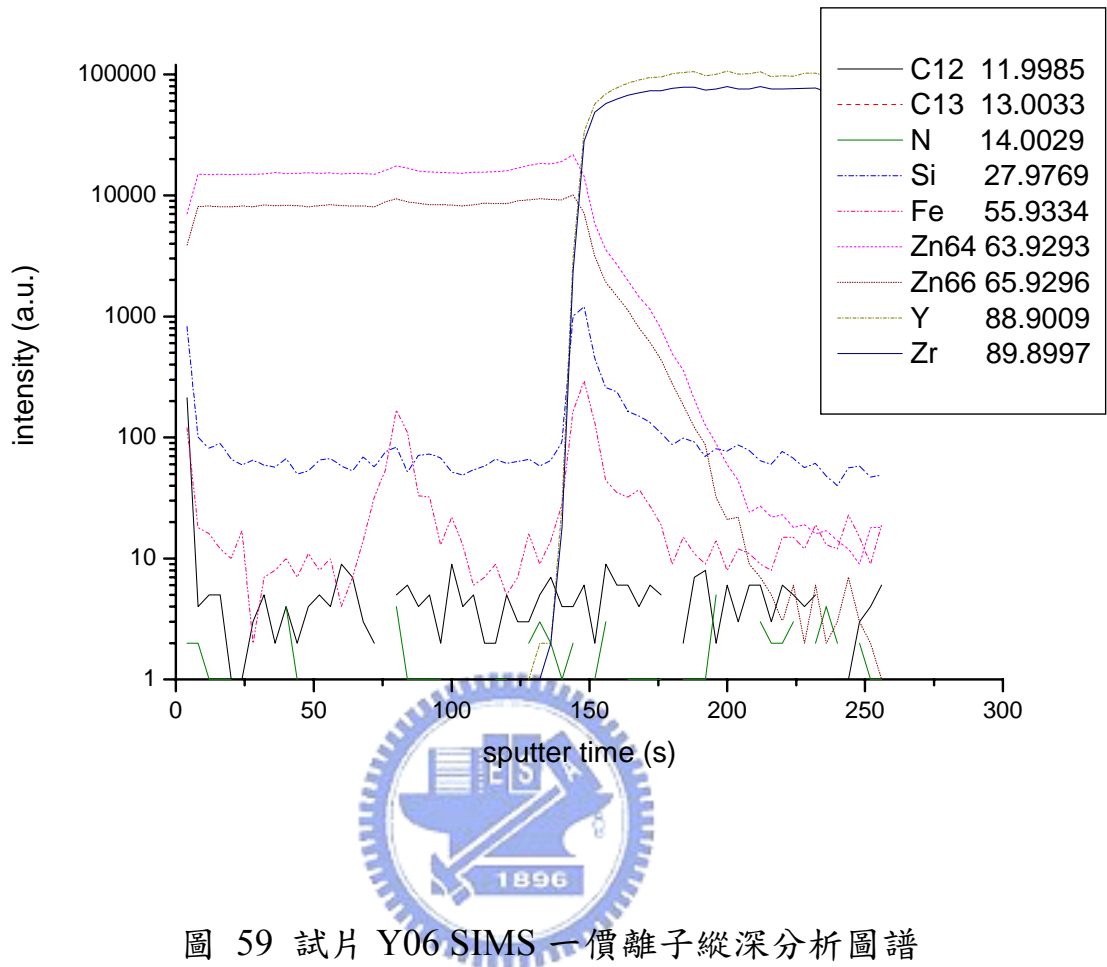


圖 59 試片 Y06 SIMS 一價離子縱深分析圖譜

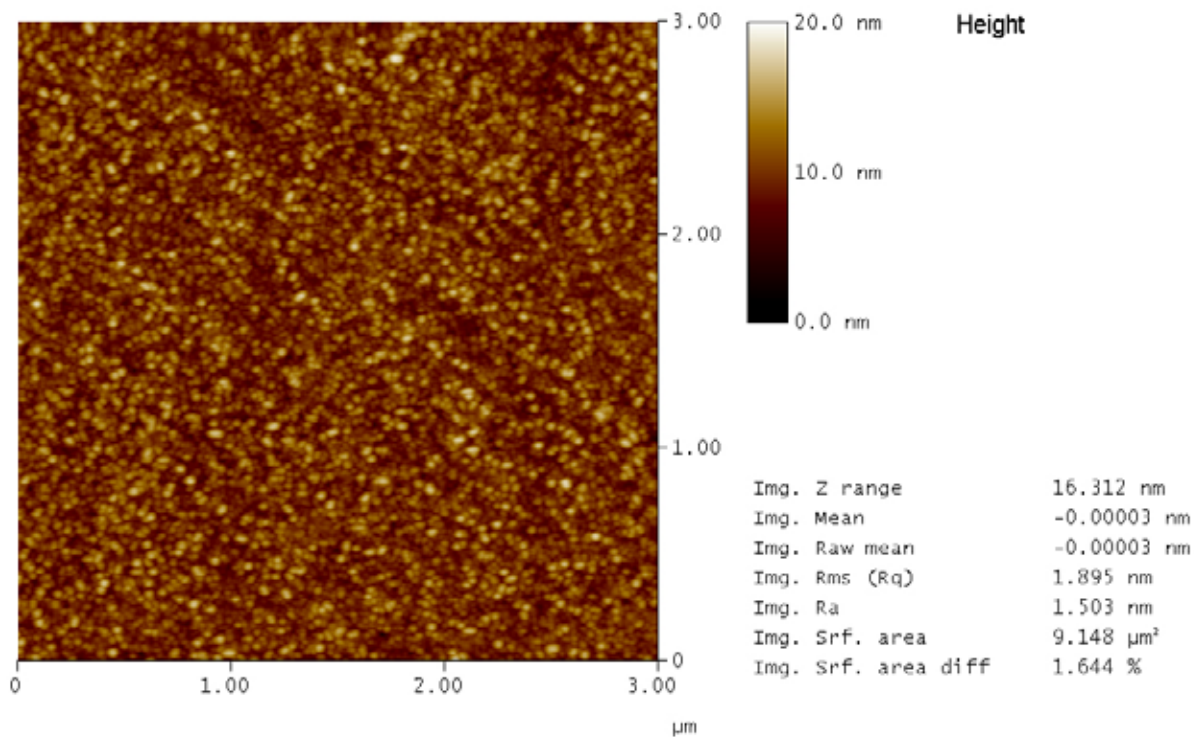


圖 60 試片Y09 300 °C ALD成長氧化鋅表面AFM影像

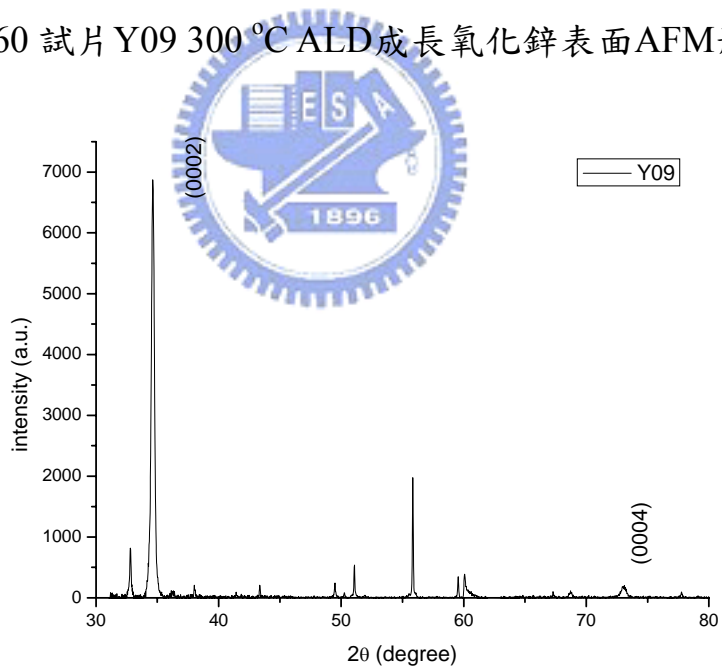


圖 61 試片Y09 300 °C ALD成長氧化鋅XRD分析圖譜

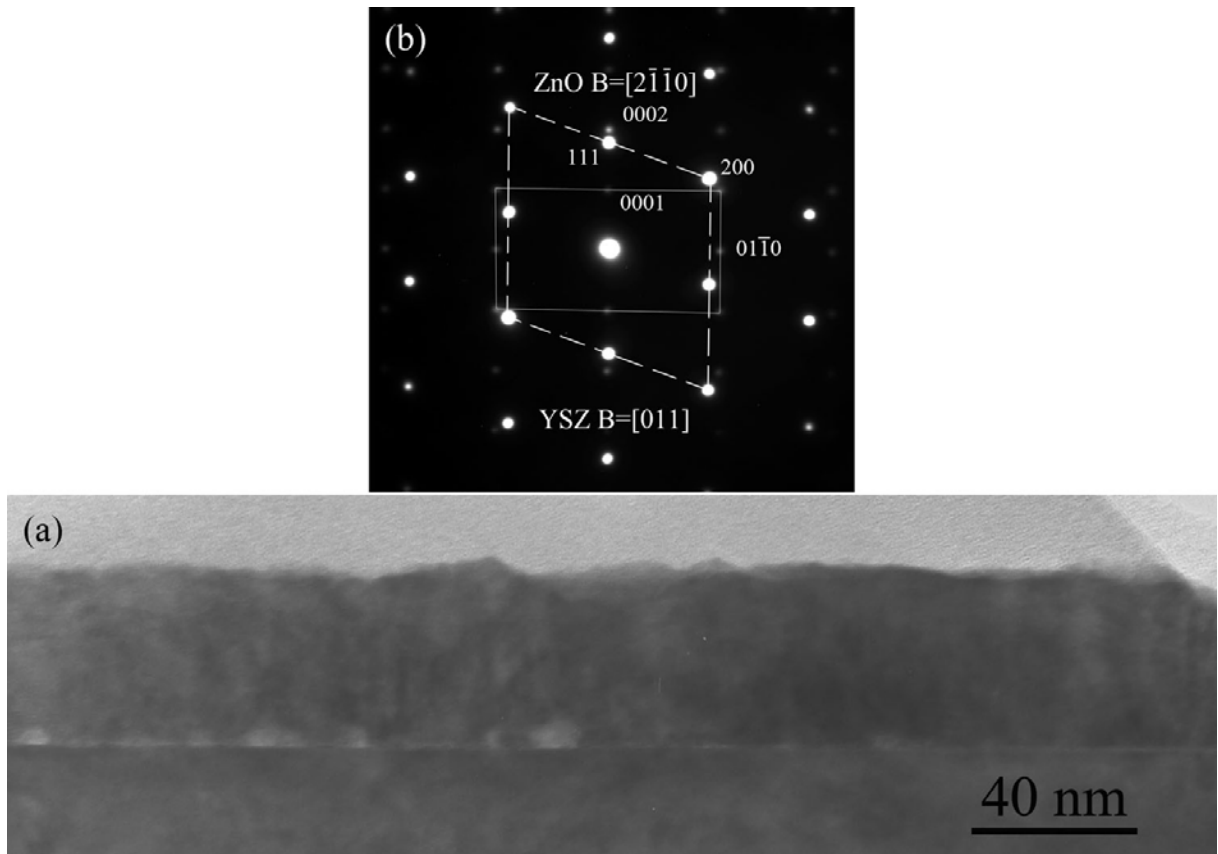


圖 62 試片 Y09 300 °C ALD 成長氧化鋅截面 TEM 影像

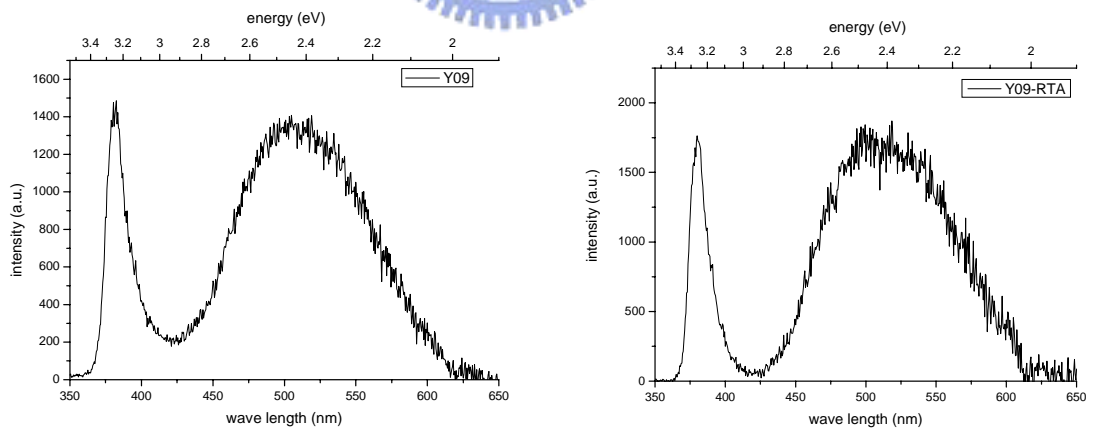


圖 63 試片 Y09 成長後及快速升溫退火後 PL 分析圖譜

第五章

結論

綜合前一章所述之 MOCVD 製程與 ALD 製程實驗觀察與分析結果，可歸納出以下幾點結論。

1. 基板材料影響，Si (100)及玻璃基板和氧化鋅無磊晶關係，但氧化鋅仍主要以(0001)方向延 c 軸成長，而 YSZ (111)與氧化鋅 c 軸有良好磊晶關係，可成長均勻平坦之磊晶薄膜。
2. 成長溫度與表面形貌關係，在 500 °C 溫環境成長之氧化鋅，可達到表面粗糙度 0.7 nm，隨溫度上升，表面粗糙度亦隨之提升。
3. 成長溫度與成長模式關係，在較低溫度成長之氧化鋅具二維方向成長之特性，隨著溫度提升，成長速率提升，成長模式由二維逐漸轉向三維方向成長，晶粒形狀由柱狀轉變為錐狀。
4. 成長溫度與晶體品質關係，在較低溫成長之氧化鋅具有高品質晶體，界面具週期性 misfit dislocation，晶粒內僅少量疊差，差排密度約 10^{11} cm^{-2} 。較高溫成長之氧化鋅，界面 misfit dislocation 較不規則，晶粒內含多量疊差及差排，並含多量氧空缺。
5. 成長溫度與發光特性關係方面，在 600 °C 以下成長之氧化鋅其發光特性主要為 UV emission，而超過 600 °C，綠光區訊號則逐漸增強。
6. 使用兩階段成長方式，先製作均勻平坦之氧化鋅緩衝層，對後續成長之

- 氧化鋅薄膜表面形貌有顯著幫助，可以降低表面粗糙度及提升均勻性。
7. 使用兩階段成長方式對發光特性則無明顯效用。
 8. 900 °C 氧氣氛高溫退火對 UV emission 無明顯增進效果，而 900 °C RTA 對發光特性則有顯著幫助。
 9. 以 $\text{Zn}(\text{acac})_2$ 為前驅物在 500 °C 以上進行之 MOCVD 製程，前驅物完全分解，在氧化鋅內無碳氫化合物雜質存在，是高純度之氧化鋅薄膜。
 10. 以 YSZ(111) 為基板在 300 °C ALD 製程成功製作氧化鋅磊晶薄膜。



參考文獻

- [1] 莊賦祥，科學發展，349，46，2002
- [2] Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology./V.22, Subvolume a. Intrinsic Properties of Group IV Elements and III-V, II-VI and I-VII Compounds., Berlin:/Springer-Verlag,/ 1987.
- [3] Y. Chen et al. , “Plasma assisted molecular beam epitaxy of ZnO on *c* -plane sapphire: Growth and characterization”, J. Appl. Phys., 84, 3912, 1998
- [4] Jeong et al. , “Electrical and optical properties of ZnO thin film as a function of deposition parameters”, Solar Energy Materials & Solar Cells, 65, 37, 2001
- [5] B. M. Ataev et al. , ”Highly conductive and transparent Ga-doped epitaxial ZnO films on sapphire by CVD”, Thin Solid Films, 260, 19, 1995
- [6] H. Ohta, H. Hosono, ”Transparent oxide optoelectronics”, Materials Today, June 2004, p. 42
- [7] Kenji Nomura, et al., “Room-temperature fabrication of transparent flexible thin-film transistors using amorphous oxide semiconductors” Nature, 432, 488, November 2004
- [8] 塚崎 敦, ZnO p-i-n ホモ接合発光ダイオード ～安価な紫外光源の実現を目指して～
- [9] 郭旭祥，國立成功大學材料科學與工程學系碩士論文，2000
- [10] W. S. Hu et al. , “Preparation of piezoelectric-coefficient modulated multilayer film ZnO/Al₂O₃ and its ultrahigh frequency resonance”, Appl. Phys. Lett, 71, 548, 1997
- [11] 陳彥宏，國立清華大學材料科學與工程學系碩士論文，2001
- [12] D. R. Vij, N. Singh, “Luminescence and Related Properties of II-VI Semiconductors” Nova Science Publishers, N. Y., 1998
- [13] X. T. Zhang et al. , ”Temperature dependence of excitonic luminescence from nanocrystalline ZnO films” J. Lumin., 99, 149, 2002
- [14] K. Vanheusden et al. , ”Mechanisms behind green photoluminescence in ZnO phosphor powders”, J. Appl. Phys., 79, 7983, 1996
- [15] S.A.M. Lima et al. , ”Luminescent properties and lattice defects correlation

- on zinc oxide”, *Int. J. Inorg. Mater.*, 3, 749, 2001
- [16] B.X. Lin, Z.X. Fu, Y.B. Jia, ”Green luminescent center in undoped zinc oxide films deposited on silicon substrates” *Appl. Phys. Lett.*, 79, 943, 2001
- [17] M. Liu, A.H. Kitai, P. Mascher, *J. Lumin.*, 54, 35, 1992
- [18] M. S. Ramanachalam, A. Rohatgi, W.B. Carter, J. P. Schaffer, .K. Gupta, *J. Electron. Mater.*, 24, 4, 413, 1995
- [19] R. Triboulet, Jacques Perrie, ”Epitaxial growth of ZnO films”, *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 47, 65-138, 2003
- [20] A. Ohtomo et al. , ”Single crystalline ZnO films grown on lattice-matched ScAlMgO₄(0001) substrates” *Appl. Phys. Lett.* 75, 2635, 1999
- [21] H. Ohta et al. , “Heteroepitaxial growth of zinc oxide single crystal thin films on (111) plane YSZ by pulsed laser deposition” *MRS Proceeding*, vol. 570, 309, 1999
- [22] http://ares.ame.arizona.edu/mip-ogs/ysz_soec.html
- [23] <http://www.ceramics.nist.gov/srd/summary/ZrO2cY.htm>
- [24] Kenji Nomura et al. , ”Growth mechanism for single-crystalline thin film of InGaO₃(ZnO)₅ by reactive solid-phase epitaxy” *J. Appl. Phys.*, 95 (10), 5532-5539, 2004
- [25] Ueno M. et al. , *J. Ceram. Soc. J.*, 112 (1306), 327-331, 2004
- [26] Markku Leskela, Mikko Ritala, “Atomic layer deposition (ALD): from precursors to thin film structures”, *Thin Solid Films*, 409, 138–146, 2002
- [27] Koki Saito et al. , “Photo atomic layer deposition of transparent conductive ZnO films”, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 49, 187-193, 1997
- [28] C.H. Liu et al, “Effect of electric field upon the ZnO growth on sapphire (0001) by atomic layer epitaxy method”, *Chemical Physics Letters*, 355, 43 – 47, 2002
- [29] K. Saito et al. , “Atomic Layer Growth and Characterization of ZnO Thin Films”, *Phys. Stat. Sol. (B)* 229, No. 2, 925 – 929, 2002
- [30] 王明山，國立清華大學工程與系統科學系碩士論文，2003
- [31] Fushan Wen et al. , “Hydrothermal synthesis of ZnO:Zn with green emission at low temperature with reduction process”, *Solid State Communications*, 135, 34–37, 2005
- [32] Ü. Özgür et al. , ”A comprehensive review of ZnO and related devices”, *Prepared for Journal of Applied Physics Reviews*
- [33] H. Ohta et al. , “Single-Crystalline Films of the Homologous Series

InGaO₃(ZnO)_m Grown by Reactive Solid-Phase Epitaxy”, *Adv. Funct. Mater.*, 13, 139, 2003

- [34] 吳佳玲，國立交通大學材料科學與工程學系碩士論文，2004
- [35] Y. Kashiwaba et al. , “Characteristics of c-axis oriented large grain ZnO films prepared by lowpressure MO-CVD method”, *Thin Solid Films*, 411, 87–90, 2002
- [36] Zhuxi Fu et al. , “Photoluminescence and structure of ZnO films deposited on Si substrates by metal-organic chemical vapor deposition”, *Thin Solid Films*, 402, 302–306, 2002
- [37] I.W. Kim et al. , “Effect of evaporation on surface morphology of epitaxial ZnO films during postdeposition annealing”, *Applied Surface Science*, 241, 179–182, 2005
- [38] Hong Seong Kang et al. , “Variation of light emitting properties of ZnO thin films depending on post-annealing temperature”, *Materials Science and Engineering B*, 102, 313-/316, 2003
- [39] <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/search/ProductDetail/ALDRICH/480991>
- [40] B. D. Cullity, S. R. Stock, *Elements of X-Ray Diffraction* 3rd ed. Prentice Hall, New Jersey, 2001
- [41] F. Vigue et al. , “Defect characterization in ZnO layers grown by plasma-enhanced molecular-beam epitaxy on (0001) sapphire substrates”, *Appl. Phys. Lett.*, 79, 194, 2001
- [42] Ivan V. Markov, *Crystal Growth for Beginners: Fundamentals of Nucleation, Crystal Growth and Epitaxy* 2nd ed., World Scientific, Singapore, 2003
- [43] Akira Yamada et al. , “Atomic layer deposition of ZnO transparent conducting oxides”, *Applied Surface Science*, 112, 216-222, 1997
- [44] Seong Keun Kim et al. , “Comparison between ZnO films grown by atomic layer deposition using H₂O or O₃ as oxidant”, *Thin Solid Films*, 478, 103–108, 2005
- [45] Vesa Lujala et al. , ” Atomic layer epitaxy growth of doped zinc oxide thin films from organometals”, *Applied Surface Science*, 82/83, 34-40, 1994
- [46] Jongmin Lim et al. , “Photoluminescence Studies of ZnO thin films grown by atomic layer epitaxy”, *Journal of Luminescence*, 109, 181 – 185, 2004