國 立 交 通 大 學 材料科學與工程學系 碩士 論 文

金屬有機化學氣相沉積磊晶氧化鋅薄膜於 氧化物單晶基板之研究

Growth of Epitaxial ZnO Thin Films on Oxide Substrates by Metal-organic Chemical Vapor Deposition

研 究 生:柯東杰

指導教授:張 立 博士

中華民國九十五年八月

金屬有機化學氣相沉積磊晶氧化鋅薄膜於氧化物單晶基板之研究 Growth of Epitaxial ZnO Thin Films on Oxide Substrates by Metal-organic Chemical Vapor Deposition

研究生:柯東杰

指導教授:張 立

Student : Dong-jie Ke

Advisor : Li Chang

國立交通大學



Submitted to Department of Material Science and Engineering

College of Engineer

National Chiao Tung University

in partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Master

in

Material Science and Engineering August 2006 Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十五年八月

金屬有機化學氣相沉積磊晶氧化鋅薄膜於氧化物單晶基板之研究

學生: 柯東杰

指導教授:張立博士

國立交通大學材料科學與工程學系 碩士班

摘要

本論文主要的方向在於利用化學氣相沉積法成長氧化鋅磊晶薄膜於 YSZ(111) (yttria-stabilized zirconia)基板、ScAIMgO₄(0001)基板(簡稱 SCAM) 以及 GaN/c-Al₂O₃基板上,方法包含金屬有機化學氣相沉積法(metalorganic chemical vapor deposition, MOCVD)以及原子層化學沉積法(atomic layer deposition, ALD)。

MOCVD 實驗方面,以YSZ(111)為基板改變成長溫度以及成長時間, 探討在不同溫度下,氧化鋅薄膜的形貌、晶體結構及發光特性的差異;在 不同時間探討成核階段與成長階段薄膜晶體品質的差異,與形貌上的變 化,藉此了解氧化鋅薄膜於YSZ 基板上的成核成長機制;並嘗試以兩階段 方式改善表面粗糙度。以ScAIMgO4為基板成長出幾近同質磊晶氧化鋅薄 膜,改變成長溫度,觀察不同溫度下薄膜形貌上的變化,以及薄膜品質的 差異。ALD 實驗方面,以GaN/c-Al2O3 為基板,在 300°C 下成長出氧化鋅 薄膜。

分析方面,以掃描式電子顯微鏡(scanning electron microscopy, SEM)、 原子力顯微鏡(Atomic force microscopy, AFM)觀察表面形貌,以X光繞射儀 (X-ray diffractometer, XRD)、高解析 X 光繞射儀(High-resolution X-ray diffractometer, HRXRD)、穿透式電子顯微鏡(Transmission electron microscopy, TEM)、高解析電子顯微鏡(High-resolution transmission electron microscopy, HRTEM)鑑定晶體結構,以低溫光子激發光譜 (photoluminescence, PL)分析發光特性。

MOCVD 實驗結果,在YSZ 上沉積 ZnO,基材溫度 500°C 可以成長 出平滑薄膜最小粗糙度 0.37 nm;溫度升高成長模式由二維方式轉向三維方 式成長,薄膜表面可見氧化鋅六角形晶粒。於 500°C 不同成長時間均能獲 得相當好的磊晶薄膜;於 600°C 只能在短時間成長得到較佳磊晶品質,時間 增長磊晶品質有變差的趨勢。薄膜有基材間具有磊晶關係, $(0002)_{ZnO} \parallel (111)_{YSZ} \cdot [\overline{2}110]_{ZnO} \parallel [220]_{YSZ} \circ PL 發光特性,有很強的峰值訊號$ 近能隙邊緣在 3.36 eV 出現,而綠光訊號只在短時間 600°C 成長出現。

在 SCAM 基材上沉積 ZnO,在 400°C 及 500°C 薄膜成長均為 2D(layer-by-layer)型式,薄膜表面均相當平整;當溫度提高至 600°C,成長 模式為多層成長(multilayer growth)。於 600°C 得到極佳品質之磊晶薄膜, XRD (0002) 搖滾曲線(rocking-curve) 之半高寬(full-width at half-maximum. FWHM)約為 60 arcsec;氧化鋅晶粒形狀亦具有六重對稱性。

ALD 方面,在 YSZ 上不容易成長出單晶氧化鋅薄膜,易成長出多晶薄膜。在 GaN 上,於 300℃ 可獲得磊晶氧化鋅薄膜。



Growth of Epitaxial ZnO Thin Films on Oxide substrates by MOCVD

Student : Dong-jie Ke

Advisor : Dr. Li Chang

Department of Materials science and Engineering

National Chiao Tung University

ABSTRACT

In this study, epitaxial ZnO films were grown by metalorganic chemical vapor deposition (MOCVD) and atomic layer deposition (ALD). ZnO films on yttria-stabilized zirconia (YSZ) and ScAlMgO₄ were deposited by MOCVD at various temperatures. Two-step growth were used to improve the surface smoothess. Besides, ZnO films on YSZ, c-sapphire and GaN/c-Al₂O₃ were deposited by ALD at various temperatures.

The structure properties of ZnO thin films were characterized by X-ray diffraction (XRD) < high-resolution X-ray diffraction (HRXRD) < transmission electron microscopy (TEM) < high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM). The surface morphology was characterized by scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM). The optical properties was measured by low temperature photoluminescence (PL). For MOCVD, it is found that ZnO growth mode is switched from 2D growth to 3D growth as the substrate temperature is increased. For the ZnO deposited on YSZ at 500 and 600 °C, all samples show the same epitaxial relationship between the films and substrates : $(0001)_{ZnO}||(111)_{YSZ}$. For ZnO grown on YSZ, the 600°C deposition resulted in the best crystal quality films. The films with the smallest surface roughness were obtained by deposition at about 500 °C. For ZnO thin films on ScAlMgO₄ substrates grown by MOCVD, the smallest surface roughness could be obtained at 400 and 500 °C. When the temperature increased to 600 °C, the surface morphology shows the six-fold symmetry of hexagonal ZnO crystallites and the growth mode is 3D. For two-steps growth, flat ZnO thin films were obtained.

For ZnO deposition by ALD, no epitaxial ZnO films were grown on YSZ substrate. However, epitaxial ZnO films can be formed on GaN/Al_2O_3 substrate at 300 °C.

兩年研究所的時間轉眼即逝,從懵懂摸索的碩一時光,到多方面學習的 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。

在雨年的日子裡,首先要感謝我的指導教授—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:厚光、致宇、智偉、阿坤、岳翰、美惠、彥錚等學長們的 幫助與實驗方面的建議、指導與協助。材料所的同學們:家豪、胖子、黃 崇、洪蔡、小噴、魯咪、機機、漸漸、阿虎及許許多多的同學們。實驗室 的學弟妹:炯朝、欣怡、佩吟、議森,辛苦你們啦。以上許許多多的幫助 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。

vi

摘 妥	.1
ABSTRACTi	v
誌謝	/i
目錄	ii
圖目錄i	X
表目錄xi	ii
表目錄xi	ii
第一章_前言	1
第二章_文獻回顧	6
2-1 氧化鋅材料	6
2-1-1 氧化鋅性質	6
2-1-2 氧化鋅發光機制	6
2-1-3 氧化鋅製備方法	8
2-1-4 氧化鋅的應用	8
2-2 YSZ 材料1	0
2-3 ScAlMgO4 材料1	0
2-4 GaN 材料1	1
2-5 MOCVD 成長氧化鋅1	1
2-5-1 MOCVD 原理1	1
2-5-2 CVD 的種類1	2
2-5-3 MOCVD 的發展與應用1	3
2-6 ALD 成長氧化鋅1	5
2-6-1 ALD 原理1	5
2-6-2 ALD 的發展應用1	6
2-7 研究動機1	7
第三章_實驗方法	8
3-1 實驗流程	8
3-2 金屬有機化學氣相沉積法(MOCVD)2	8
3-2-1 MOCVD 實驗機台配置2	9
3-2-2 MOCVD 之實驗步驟	0
3-2-2-1 試片前處理方法	0
3-2-2-2 實驗步驟	1
3-3 原子層沉積(ALD)	2
3-3-1 ALD 實驗機台配置	2
3-3-2 ALD 實驗步驟	3

3-4 分析方法	
3-4-1 X 光繞射儀 XRD	
3-4-2 高解析 X 光繞射儀 HRXRD	
3-4-3 光子激發光光譜 PL	
3-4-4 掃描式電子顯微鏡 SEM	
3-4-5 原子力顯微鏡 AFM	
3-4-6 穿透式電子顯微鏡 TEM	41
3-4-7 高解析電子顯微鏡 HRTEM	41
3-4-8 聚焦電子槍 FIB	
3-5-9 TEM 試片製備	
第四章_MOCVD 結果與討論—YSZ 篇	
4-1 薄膜形貌	
4-2 XRD 結構分析	
4-2-1 θ-2θ 繞射圖形分析	
4-2-2 氧化鋅(0002)ω-rocking-curve 分析	59
4-2-3 氧化鋅(0002)RSM 圖形分析	61
4-3 TEM 薄膜分析	
4-3-1 500℃成長 TEM 分析	
4-3-2 600℃成長 TEM 分析	
4-3-3 兩階段成長 TEM 分析	
4-4 發光特性	66
4-5 綜合比較	68
4-6 總結 YSZ	69
第五章_MOCVD 製程結果與討論—SCAM 篇	96
5-1 薄膜形貌	96
5-2 XRD 與 TEM 結構分析	97
5-3 發光性質	
5-4 總結 SCAM	
5-5 SCAM 與 YSZ 比較	
第六章_ALD 製程結果與討論	
6-1 ALD 成長氧化鋅於 YSZ 結果討論	
6-2 ALD 成長氧化鋅於 GaN/c-sapphire 結果討論	
6-3 總結 ALD	
第七章_結論	
參考文獻	

圖目錄

圖 1 日本東工大材料系-細野秀雄教授所製以 YSZ(111)為基板所製作之幾乎全透明 InGaO ₃ (ZnO) ₅ -TFT
圖2 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
 圖 3 日本東北大學所製造之以 ScAlMgO4為基板之氧化鋅 p-i-n 同質接面 LED。(a)氧化 鋅 p-i-n 同質接面二極體之橫切圖,半透明金(5nm)錄(5nm)為與 p 型 ZnO 的接觸點, (b)(c)元件通需後在明亮的在累暗中的放大圖,(d)需流需壓裝性圖。
圖 4 氧化鋅結構圖
圖 5 氧化鋅結構(Wurtzite)之橫切圖。左圖為[1120]方向,右圖為[0001]方向側視圖。大
圓為氧原子,小圓為鋅原子。19
圖 6 氧化鋅六重對稱之俯視圖19
圖 7 YSZ (Fluorite)結構示意圖。大圓代表 Zr ⁴⁺ 或 Y ³⁺ ,小圓代表氧20
圖 8 YSZ 與 ZnO 接面關係
圖 9 ScAlMgO4與 ZnO 鍵結切面圖 E S 21
圖 10 (a)ScAlMgO4 結構模型。(b) ScAlMgO4 與 ZnO 關係模型圖。視角[1100]。21
1896
圖 11 氧化鋅晶粒之能帶橫切面圖(a)低自由載子濃度,(b)高自由載子 濃度。圓圈與
圖 11 氧化鋅晶粒之能帶橫切面圖(a)低自由載子濃度,(b)高自由載子 濃度。圓圈與 箭頭的組合代表電子電洞對的中和並放出綠光。
 圖 11 氧化鋅晶粒之能帶橫切面圖(a)低自由載子濃度,(b)高自由載子 濃度。圓圈與 箭頭的組合代表電子電洞對的中和並放出綠光。
 圖 11 氧化鋅晶粒之能帶橫切面圖(a)低自由載子濃度,(b)高自由載子 濃度。圓圈與 箭頭的組合代表電子電洞對的中和並放出綠光。
 圖 11 氧化鋅晶粒之能帶橫切面圖(a)低自由載子濃度,(b)高自由載子 濃度。圓圈與 箭頭的組合代表電子電洞對的中和並放出綠光。
 圖 11 氧化鋅晶粒之能帶橫切面圖(a)低自由載子濃度,(b)高自由載子 濃度。圓圈與 箭頭的組合代表電子電洞對的中和並放出綠光。
 圖 11 氧化鋅晶粒之能帶橫切面圖(a)低自由載子濃度,(b)高自由載子 濃度。圓圈與 箭頭的組合代表電子電洞對的中和並放出綠光。
 圖 11 氧化鋅晶粒之能帶橫切面圖(a)低自由載子濃度,(b)高自由載子 濃度。圓圈與 箭頭的組合代表電子電洞對的中和並放出綠光。 [23] 圖 12 氧化鋅 green emission 強度與單一氧空缺 V₀[*] 的數量和自由載子
圖 11 氧化鋅晶粒之能帶橫切面圖(a)低自由載子濃度,(b)高自由載子 濃度。圓圈與 箭頭的組合代表電子電洞對的中和並放出綠光。 23 圖 12 氧化鋅 green emission 強度與單一氧空缺 V ₀ * * 圖 13 存在於氧化鋅內可能缺陷之能階圖 24 圖 14 Zn(acac) ₂ • xH ₂ O, 結構式 24 圖 15 Zn(acac) ₂ 與 Zn(acac) ₂ • xH ₂ O 之 DTA(Differential thermal analytic) 24 圖 16 常壓 MOCVD 設備結構圖 25 圖 18 化學氣相沉積之五個主要步驟: (a) 導入反應物主氣流,(b) 反應物內擴散,(c) 原
 圖 11 氧化鋅晶粒之能帶橫切面圖(a)低自由載子濃度,(b)高自由載子 濃度。圓圈與 箭頭的組合代表電子電洞對的中和並放出綠光。
 圖 11 氧化鋅晶粒之能帶橫切面圖(a)低自由載子濃度,(b)高自由載子 濃度。圓圈與 箭頭的組合代表電子電洞對的中和並放出線光。 [23] 圖 12 氧化鋅 green emission 強度與單一氧空缺 V₀[*] 的數量和自由載子 [23] 圖 13 存在於氧化鋅內可能缺陷之能階圖 [24] [24] [24] 14 Zn(acac)₂ • xH₂O, 結構式 [24] [25] 15 Zn(acac)₂ 與 Zn(acac)₂ • xH₂O 之 DTA(Differential thermal analytic) [24] [25] 16 常壓 MOCVD 設備結構圖 [25] [25] 17 低壓 MOCVD 設備結構圖 [25] [25] 18 化學氣相沉積之五個主要步驟: (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 [26] [9 Zn(acac)₂ 與 O₂ 反應示意圖 [26] 26
圖 11 氧化鋅晶粒之能帶橫切面圖(a)低自由載子濃度,(b)高自由載子 濃度。圖圖與 箭頭的組合代表電子電洞對的中和並放出綠光。 圖 12 氧化鋅 green emission 強度與單一氧空缺 V_0^* 的數量和自由載子
圖 11 氧化鋅晶粒之能帶橫切面圖(a)低自由載子濃度,(b)高自由載子 濃度。圓圈與 箭頭的組合代表電子電洞對的中和並放出綠光。 圖 12 氧化鋅 green emission 強度與單一氧空缺 V_0^* 的數量和自由載子
圖 11 氧化鋅晶粒之能帶橫切面圖(a)低自由載子濃度,(b)高自由載子 濃度。圓圈與 箭頭的組合代表電子電洞對的中和並放出錄光。 23 圖 12 氧化鋅 green emission 強度與單一氧空缺 V ₀ * 3 圖 13 存在於氧化鋅內可能缺陷之能階圖 24 圖 14 Zn(acac) ₂ • xH ₂ O, 結構式 24 圖 14 Zn(acac) ₂ • xH ₂ O, 結構式 24 圖 15 Zn(acac) ₂ 與 Zn(acac) ₂ • xH ₂ O 之 DTA(Differential thermal analytic) 24 圖 16 常壓 MOCVD 設備結構圖 25 圖 17 低壓 MOCVD 設備結構圖 25 圖 18 化學氣相沉積之五個主要步驟: (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 26 圖 19 Zn(acac) ₂ 與 O ₂ 反應示意圖 26 圖 20 實驗流程圖 47 圖 22 ALD 機台 49
 圖 11 氧化鋅晶粒之能帶橫切面圖(a)低自由載子濃度,(b)高自由載子 濃度。圓圈與 箭頭的組合代表電子電洞對的中和並放出綠光。

	냳	造成 tilt and twist;藍線為 grain size 與 coherence length 的不同;紅線為 mi	crostrain
	걛	き成 d-spacing 的改變。	
啚	25	PL 架構示意圖	51
啚	26	材料發光能帶圖	51
啚	27	YSZ 橫截面(cross-section)TEM 試片製備方法	
啚	28	FIB Lift-out 法製備 TEM 試片步驟之示意圖	53
啚	29	Y29-450°C 成長氧化鋅不同倍率之 SEM 照片	70
啚	30	Y39(N ₂ /O ₂ =200/200)、Y38(N ₂ /O ₂ =250/400) 500 °C/5 分鐘成長氧化鋅	と之 SEM
	照	景片 (左 Y39)(右 38)	70
啚	31	Y35-500 °C/5 分鐘 成長氧化鋅不同倍率之 SEM 照片	70
啚	32	Y32-500 °C/10 分鐘 成長氧化鋅之 SEM 照片	71
啚	33	Y03-500 °C/20 分鐘 成長氧化鋅之 SEM 照片	71
啚	34	Y06-500 ℃ /20 分鐘 成長氧化鋅之 SEM 照片	71
啚	35	Y08-500 °C/30 分鐘 成長氧化鋅不同倍率之 SEM 照片	72
啚	36	Y36-600 ℃ /5 分鐘 成長氧化鋅之 SEM 照片	73
啚	37	Y31-600 °C/10 分鐘 成長氧化鋅不同倍率之 SEM 照片	73
啚	38	Y01-600 °C/60 分鐘 成長氧化鋅不同倍率之 SEM 照片	73
啚	39	Y12-600°C/60分鐘成長氧化鋅區域不同倍率之 SEM 照片	74
啚	40	Y10 500℃/600℃ 兩階段成長之不同倍率 SEM 照片	74
啚	41	Y30 500℃/600℃ 雨階段成長之 SEM 照片	75
啚	42	Y21-500/600 ℃ 兩階段成長之不同倍率 SEM 照片	75
啚	43	Y15-500/600 ℃ 兩階段成長之不同倍率 SEM 照片	75
啚	44	Y15-500/600 °C 兩階段成長之横切面 SEM 照片	75
啚	45	Y29,450 °C/1 小時 成長氧化鋅之 AFM 影像	76
啚	46	Y39、Y35、Y38,500°C/5 分鐘 成長氧化鋅之 AFM 影像	76
啚	47	Y03、Y06,500°C/20分鐘 成長氧化鋅之 AFM 影像	77
啚	48	Y08,500°C/30分鐘 成長氧化鋅之 AFM 影像	77
啚	49	Y36(5 分鐘)、Y31(10 分鐘) 600 °C 成長氧化鋅之 AFM 影像	78
啚	50	Y01、Y12 600 °C/60 分鐘成長氧化鋅之 AFM 影像	78
啚	51	Y10、Y21 500/600 °C 兩階段成長之 AFM 影像	78
啚	52	YSZ(111) XRD 分析圖譜	
啚	53	Y29 450 °C θ-2θ XRD 繞射圖形(Fitting:Split Pearson VII)	80
啚	54	Y35、Y38 500°C/5 分鐘成長 θ-2θXRD 繞射圖形	
啚	55	500°C 成長之 θ-2θXRD 繞射圖形	81
啚	56	600°C 成長之 θ-2θXRD 繞射圖形	
啚	57	Y10、Y30、Y21 兩階段成長之 θ-2θXRD 繞射圖形	
啚	58	Y29 450°C 氧化鋅(0002)ω-rocking-curve	83
啚	59	500°C 氧化鋅(0002)ω-rocking-curve	83

啚	60	600 °C 氧化鋅(0002)ω-rocking-curve	84
啚	61	Y10、Y30、Y21 兩階段成長 氧化鋅(0002)ω-rocking-curve	84
圖	62	Y06-500 °C/20 分鐘成長 ZnO(0002) RSM 圖形	85
圖	63	Y39-500 °C/5 分鐘成長 ZnO(0002) RSM 圖形	85
啚	64	YSZ(111) 低溫 PL(10 °K)分析圖譜	86
圖	65	500°C/20分鐘成長 Y06、Y08 低溫 PL(10°K)	86
圖	66	600℃ 10 分鐘 Y31 低温 PL(10 °K)	87
啚	67	600 °C/60 分鐘 Y01 低溫 PL(10 °K)	87
啚	68	兩階段 Y21、Y10 低溫 PL(10°K)	87
啚	69	Y38 500 °C/5 分鐘成長氧化鋅截面 TEM BF 影像,與界面 SAD。	88
圖	70	Y06 500 °C/20 分鐘成長氧化鋅截面 TEM 影像	89
圖	71	Y06 500℃ 20 分鐘成長氧化鋅界面之 HRTEM 影像	90
圖	72	Y31 600℃ 10 分鐘成長氧化鋅之 TEM BF 影像及介面 SAD	91
圖	73	Y01-600°C/60分鐘成長氧化鋅之 TEM BF 影像,以及界面之擇區繞射	92
圖	74	Y01 600℃ 60 分鐘成長氧化鋅界面之 HRTEM 影像	93
啚	75	Y21 (a)500/600 °C 兩階段成長氧化鋅之 TEM BF 影像,(b) 為界面之擇區繞	射,
	右	為氧化鋅薄膜繞射圖案,(c)Two beam BF,(d)Two beam DF 影像	94
圖	76	Y30 500/600 ℃ 兩階段成長氧化鋅之 TEM 影像:	95
圖	77	S2-400°C/1小時成長氧化鋅不同倍率之 SEM 照片	. 103
圖	78	S1 - 500 °C/30 分鐘成長氧化鋅不同倍率之 SEM 照片	. 103
圖	79	S3-600°C/1小時成長氧化鋅不同倍率之 SEM 照片	. 103
啚	80	ScAlMgO4之 AFM 影像	.104
啚	81	S1、S2、S3 之 20-0XRD 繞射圖形	. 105
啚	82	SCAM(0009)ω-rocking-curve(由廠商提供資料)	. 106
圖	83	不同溫度(S1、S2、S3)之ZnO(0002)ω-rocking-curve (Slit size:0.5mm)	. 106
圖	84	S2-400°C/1小時成長。左:ZnO(1012)ω-rocking-curve、右(1012)phi-scan	.107
圖	85	S1-500°C/30 分鐘成長。左:ZnO(1012)ω-rocking-curve、右(1013)phi-scan	.107
圖	86	S3 - 600 °C/1 小時成長。左 ZnO(1012)ω-rocking-curve、右(1013)phi-scan	. 107
啚	87	S2 400 °C ZnO(0002) RSM 圖形,右圖將(110)軸放大	. 108
啚	88	ScAlMgO ₄ (0001)PL 分析圖譜	. 109
啚	89	S1-500°C/30 分鐘成長 PL 分析圖譜	. 109
圖	90	S2-400°C/1小時成長 截面 TEM BF 影像及界面 SAD	. 110
圖	91	Y18 - 300 °C/ 700cycle ALD 成長 AFM 影像	. 114
圖	92	Y18 θ-2θ XRD 繞射圖形	. 114
啚	93	Y18 ZnO(0002)@-rocking-curve (不同 Slit size)	. 114

4	Y18	8 (0002)RSM 圖形。左圖[110]與[002]軸尺寸一致,右圖[110]115
5		G1 AFM 影像	
6 (G1	θ-2θ XRD 繞射圖形	
7 (G1	ZnO(0002)ω-rocking-curve	
8 (G1	$ZnO(10\overline{1}2)\omega$ -rocking-curve G1	ZnO(1013)phi scan117
9 (G1	截面 TEM (a)BF image,(b)界面 SA	D,(c)界面 HRTEM。117
00	G	1 Two beam TEM 影像:(a)與(b)為 g	g=[1120]之BF與DF;(c)與(d)為 g=
[000	03]	こ BF 與 DF	
	4 5 5 6 (7 (8 (9 (00)	4 Y1 5 6 G1 7 G1 8 G1 9 G1 00 G [0003]	 4 Y18 (0002)RSM 圖形。左圖[110]與[002 5 G1 AFM 影像 6 G1 θ-2θ XRD 繞射圖形 7 G1 ZnO(0002)ω-rocking-curve G1 8 G1 ZnO(1012)ω-rocking-curve G1 9 G1 截面 TEM (a)BF image, (b)界面 SA 00 G1 Two beam TEM 影像: (a)與(b)為 g [0003] 之 BF 與 DF



表目錄

表	1	用於成長氧化鋅的基材性質	23
表	2	氧化鋅與其他寬能帶半導體材料的比較	23
表	3	ALD 的成長特行及優點說明表	28
表	4	MOCVD 成長於 YSZ(111) 之實驗參數	46
表	5	MOCVD 成長於 ScAlMgO4(0001) 之實驗參數	47
表	6	ALD 成長參數	47
表	7	成長於 YSZ(111)基板之氧化鋅薄膜 AFM、2θ-scan、rockimg-curve 之整理	81
表	8	SCAM 系列 XRD 整理	107



第一章

前言

近年來藍光 LED 是眾所矚目的議題,為了製造出高效率的元件,必須 先有足夠的技術成長出高發光效率並具有平坦表面的高品質薄膜磊晶薄 膜。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),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,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、摻雜鋰會具有鐵電(ferroelectric)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~1.5 x 10⁻⁴Ωcm, 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。

自從 1960 年代發光二極體開始商品化以來,由於具有高耐震性、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,因多色彩及高亮 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。因為發光二極體是一種半導體元件,故壽命長;由電轉換為光 的效率高,耗電量少;同時發光二極體元件是一種極小的發光源,所以可 配合各種應用設備的小型化。和一般燈泡比較起來,發光二極體燈泡的壽 命要高出 50-100 倍,二極體本身耗費的電量約是一般燈泡的 1/3-1/5,由於 白色發光二極體燈泡具有多項優點,可望在二十一世紀取代鎬絲燈和水銀 燈,成為兼具省電和環保概念的新照明光源。

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脈衝雷射沉積法(pulsed-lase deposition, PLD)技術在YSZ(yttria-stabilized zirconia)基板上製作出 InGaO₃(ZnO)₅全透 明TFT (圖[1])[19]、在塑膠基板上製作之可撓式全透明TFT (圖[2])[20],日 本東北工業大學則以雷射分子束磊晶(laser molecular beam epitaxy, L-MBE) 在ScMgAlO₄基板做為基板,製作出氧化鋅p-i-n同質接面之藍光LED (圖[3]) [1]。然而這些元件皆以PLD或是L-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,不易成為工業量產製程。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-細野秀雄教授所製以YSZ(111)為基板所製作之幾乎

全透明 InGaO₃(ZnO)₅-TFT[19]



圖 2 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 InGaO₃(ZnO)₅-TFT[20]





第二章

文獻回顧

2-1 氧化鋅材料

2-1-1 氧化鋅性質

ZnO(zinc oxide, zincite),氧化鋅為 Π-VI族氧化物半導體,一般情況下 穩定態為六方纖鋅結構(wurtzite),結構示意圖 4-6。原子層排列方式為交替 的鋅與氧原子平面沿 c 軸方向堆疊,晶格常數 a = 3.249 Å,c = 5.206 Å, space group 為 P6₃m (C_{6v}^4)。具有寬直接能隙(3.27 eV, 298 °K)及高激子結合能 (exciton binding energy, 60 meV)。在室溫下,單晶塊材氧化鋅(未掺雜)其電 子密度及電遷移率為 10¹⁵ cm⁻³, 300 cm²/Vs,電阻約 10 Ω-cm,熔點 1975 °C, 介電常數 8.656,熱傳導導係數 0.54 Wcm¹K⁻¹,熱膨脹係數 6.51 x 10⁻⁶ K⁻¹, 剪應變模數 45.5 GPa,硬度 4 moh,外觀為白色,高溫呈淡黃色[5]。大面 積氧化鋅單晶基材可由水熱法(hydrothermal)成長得到。一般在氧氟氛下製 備出來的氧化鋅都為 n 型半導體,因為存在間隙型鋅原子(interstitial Zn)或 多餘的氧空位(excess oxygen vacancy)。

2-1-2 氧化鋅發光機制

氧化鋅的激發光可分為幾種,紫外光區(UV emission, 3.3 eV)、綠光區 (green emission, 2.34 eV)、紅光區(red emission, 1.62 eV),其中以前兩者較常

見。討論如下: (1) UV emission:可分為兩種,一種為 band-to-band emission, 原理為外加能量將價帶中的電子激發至導帶,而由於激發態中的電子不穩 定,因此電子易由導帶掉回價帶而能量的釋放以光的形式放出。另一種為 exciton emission,由於氧化鋅的激子結合能相當高,因此室溫下的激子可穩 定存在而不易分離, 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外,材料的結晶性質與內部應力均會影響 UV emission 的強度。(2) Green emission:又稱 deep-level emission,其發光因素 之今仍有很多不同的解釋方法;可能的原因為材料本質的缺陷與雜質元 素,例如氧空缺(Vo⁻¹,Vo⁻²)、鋅原子空缺(Vzn)、間隙型鋅缺陷(Zni)、間隙型 氧缺陷(O_i)、取代型缺陷氧缺陷(O_{Zn})。 Vanheusden[17]與 K. Ogsata[18]曾經 提出以單一氧化態的氧缺陷及能帶彎曲之間的作用來解釋,方法是利用一 系列的退火温度來觀察氧化鋅粉末的綠發光強度與氧缺陷含量隨溫度的變 化關係,結果發現兩者具有關係,另外,又提出當能帶彎曲會在表面產生 一寬度 W 的電子空乏區,其與綠發光之間的關係如圖 13-14,可用來解釋 氧空缺中的電子與價帶的電洞結合激發出綠光。而近來一些研究, Fu 等人 [13]發現在高氧氣氛下,綠發光強度反而增加,其實驗結果由兩個方向證實 取代型缺陷氧缺陷(Ozn)對於發光是相關的,其一透過與氧分壓有關的反應 方程式推測可能的因素只有三個,分別為 Vzn、Oi、Ozn。其二由圖 15 得知 與綠發光能量(2.36~2.38eV)相近的為 Ozn(2.38eV)與 Oi(2.28eV),但的氧原子

7

的離子半徑太大,所以產生 Oi 的機率太小,故唯一個可能為 Ozn。

2-1-3 氧化鋅製備方法

氧化鋅的製備方法相當多,主要用於製造磊晶薄膜的方法有脈衝雷射 沉積(pulsed-laser deposition, PLD)、分子束磊晶(molecular beam epitaxy, MBE)、金屬有機化學氣相沉積法(metal organic chemical vapor deposition, MOCVD)、射頻濺鍍法(RF Sputtering)。

2-1-4 氧化鋅的應用

氧化鋅應用層面簡單描述如下: (1)透明導電體(transparent conductive oxide, TCO):藉由掺雜的方式獲得高導 電且高穿透率氧化鋅化合物,目前以氧化鋅掺雜鋁、錫、銦或鎵可以獲得 與 ITO(indium tin oxide)相當的導電率,與 ITO 相較點其優點在於低成本、 不具毒性、易於蝕刻開圖案、成長溫度低,且自然界的蘊含量較多[11]。 (2)表面聲波元件(surface acoustic wave, SAW):氧化鋅晶體在 C 軸的兩端一 端是氧平面、另一端是鋅平面,因此單晶氧化鋅在 c 軸方向具有極性,具 有高壓電效應。應用在濾波器、延遲線路、諧振器、氧氣偵測器等。 (3)短波長半導體雷射:發光二極體(light emitting devices, LEDs)與雷射二極 體(laser diodes, LDs),氧化鋅在室溫下具有相當寬的能隙(band gap, 3.37eV),與其他合金 Mg_xZn_{1-x}O、Zn_{1-x}Cd_xO 做調配其範圍可以拉大到 3-4.5 eV;高激子結合能,利用超晶格技術更可以從 60 meV 提高到 100 meV。相 較於其他材料具有更高的激子能,如:GaN 25 meV、ZnSe 22 meV、ZnS 40 meV,詳細的比較列於圖 12;而且大面積氧化鋅基材可以獲得。除此之外, 因為氧化鋅為金屬氧化物相較於氮化物與硒化物具有較好的熱穩定性與抗 氧化性。GaN(0002)與 ZnO(0002)晶格常數差異為 1.9%,相較於 GaN,氧 化鋅具有幾個優點為:(1)自由激子結合能為 60 meV 較 GaN 為 25 meV 更 大,(2)氧化鋅具有本質氧化鋅基板,(3)可作濕式化學蝕刻製程,(4)對於輻 射損傷更具抵抗力[24]。

(4) p型氧化鋅元件:目前仍在探討的議題,一些研究團隊提出以氮、砷、磷、 鈷、錳參雜入氧化鋅而具有P型性質,進而應用在p-n半導體上。但是目前的 成長技術仍是有待商榷的,可靠的p型氧化鋅仍是個未定數。2002年10月, 在美國召開的ZnO國際學術會議上,各國學者得出一致的結論是:目前國際 上還沒有一個可信的穩定的p型ZnO薄膜材料制備成功。因此,攻克p型ZnO 是目前擺在世界各國科學家的重要課題,是研制電注入p-n結型ZnO器件必 須解決的難點。其原因在於氧化鋅本身的缺陷(native defects)或氫雜質或氧 缺陷會自我中和(self-compenstated)摻雜原子。目前第一個完全以氧化鋅為 基本的p-n元件已由日本東北大學Tsukazaki等人於2004年底成功做出,如圖 3[1],穩定度高。

2-2 YSZ 材料

YSZ(yttria-stabilized zirconia),又稱做Fianite,為Y2O3加入ZrO2所形 成的固溶相,材料性質隨著Y2O3的含量而變,本實驗所使用Y2O3含量為13 %, fluorite結構(CaF₂, C1), space group F3m3, 晶體結構為立方晶,圖7, 晶格常數為5.14Å,熔點2780℃,密度5.9g/cm³,硬度8.7 mohs,介電常數 27, 熱膨脹係數9.2 x 10⁻⁶ K⁻¹, 熱傳導係數1.8 WK⁻¹, 折射係數2.15, 透光範 圍0.4-6.5 μm,外觀無色透明[38],YSZ(111)與氧化鋅(0002)具有相近結構, 晶格差異約10.8%,接面示意圖如圖8。當釔含量介於4-5%為正交晶結構 (tetragonal)與單斜晶(monoclinic)的共存相; 6-6.5%, 晶體結構為正交晶結構 與立方晶體共存; 釔含量高於7%為立方晶[12], 其晶格常數隨著釔含增加 而變大。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。YSZ可以由skull melting法製 造。YSZ能應用於燃料電池、氧氣偵測器、人造鑽石。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。YSZ 單晶品質佳,且表面平整;此外, 其價格亦遠低於氧化鋅單晶。

2-3 ScAIMgO4 材料

ScAlMgO₄(簡稱SCAM)為六方晶體(Hexagonal),晶格常數a = 3.246Å,

c = 25.195Å, space group $R\bar{3}m[33]$, 熱膨脹係數a軸方向為 $6.2 \ge 10^{-6}$ K⁻¹、c 軸方向為 $12.2 \ge 10^{-6}$ K⁻¹, 熔點1900 °C [23]。SCAM與ZnO在a軸的晶格差異 (lattice misfit)0.09%, 其晶格結構由wurtzite (0001)-(Mg,Al)Ox跟 rocksalt(111)-ScOy交替排列所形成的超晶格,為層狀結構晶體如圖9,具有 劈裂面(0001),實際上SCAM(0001)較容易沿垂直表面方向掀裂(flake)而非劈 裂(cleave),因此試片的處理相當不易。高品質ScAlMgO4單晶可由CZ法 (Czochralski technique)成長出。由於四方型堆積層(tetrahedral layer)以氧原子 為共接點,交接處屬於較弱的鍵結,因此基材表面通常為氧原子平面[4]。

2-4 GaN 材料

GaN晶體結構為wurtzite結構,晶格常數為a = 3.189Å,c = 5.2066Å, 熱膨脹係數為 $5.59 \ge 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 。

2-5 MOCVD 成長氧化鋅

MOCVD 亦屬 CVD 的一種,差別在於所使用的反應物為金屬與有機物。MOCVD 較其他成長技術如 MBE、PLD 的優點在於成長方式簡單、成本低、可大面積成長、成長速率快、容易量產。

2-5-1 MOCVD 原理

化學氣相沉積,顧名思義即利用化學的方式將反應物以氣體型式通入反應腔體內進行化學反應,其生成物藉由擴散方式沉積於基板上。典型的

CVD 反應機構可以分解成五個步驟: (a)參與反應的氣體被輸送到反應區 域,反應氣體與載氣的混合氣體稱為主氣流(main stream);(b)主氣流中的反 應氣體原子以擴散方式通過邊界層(boundary layer)到達試片表面;(c)反應氣 體原子吸附(adsorbed)在試片表面;(d)複雜的表面反應過程,包括反應物化 學分解(chemical decomposition)或反應、吸附原子(adatoms)在表面遷移到吸 附位置(attachment site);(e)表面化學反應所產生的氣態生成物從表面分解 (desorbed),並擴散通過邊界層進入主氣流中,再被帶離反應區域之後排出。 反應示意圖如圖 20。

一般情況下,薄膜在低溫成長的表面大都為平滑,成長機制為FK形式 (Frank-van der Merwe mode) 2D 層狀成長(layer-by-layer);當溫度提高,3D 方向的成長速度提高,成長機制為 VW mode 成長(Volmer-Weber mode);溫 度介於其間的為 SK 型式(Stranski-Krastanow mode)成長,即先行成一層 2D 平滑層,此時因為界面晶格常數差異所產生的應力仍存在薄膜內,當厚度 超過某一個臨界值後,為了釋放應力,3D 無缺陷島狀結構開始在 2D 平滑 層上形成;因此當界面的晶格常數差異越大,2D 平滑層能存在的厚度就越 薄。本實驗於不同溫度亦觀察到此趨勢。

2-5-2 CVD 的種類

CVD 的分類方式有很多,以工作壓力區分可分為常壓 CVD

12

(atmospheric CVD, AP-CVD, 見圖 18)與低壓 CVD (low pressure CVD,
LP-CVD, 見圖 19)。以反應器的結構區分則有水平式(horizontal)、直立式
(vertical)、直桶式(barrel)、管狀式(tubular)、烘盤式(pancake)及連續式
(continuous)。以反應器氣壁溫度控制來判斷可分為熱壁式與冷壁式。以能量來源及使用氣體種類可區分為電漿 CVD(plasma-enhanced CVD,
PECVD)、金屬有機 CVD(MOCVD)。[25]

2-5-3 MOCVD 的發展與應用

MOCVD 成長氧化鋅以應用目的來區分可以分成兩個時期,在大約 1964-1999 期間主要應用於太陽能電池透明電極、壓電元件或 SAW 濾波器。 在 1998 之後,光電元件廣泛的應用,使得對於磊晶薄膜品質的要求相對的 提高,以 MOCVD 成長氧化鋅的論文數目在 1998 年後顯著的增加。對於鋅 前驅物的選擇主要以 DEZn ((C_2H_5)₂Zn)、DMZn ($Zn(CH_3)_2$)、zinc propionate ($Zn(CH_3COO)_2$)、zinc acetate ($Zn(CH_3COO)_2$)、zinc acetylacetonate ($Zn(acac)_2$, $Zn(C_5H_7O_2)_2$)。氧來源則有 $O_2 \\CO_2 \\H_2O \\alcohols <math>\zeta$ 應性適中為較好選擇, acetone ζ 應性過慢。以 DEZn 為例與 $O_2 \\H_2O \\CO_2$ 的反應化學式為:

與 O₂[7]:

 $(C_2H_5)Zn + 7O_2 = ZnO + 4CO_2 + 5H_2O \circ$

與 H₂O[8]:

 $(C_2H_5)Zn + 2H_2O = Zn(OH)_2 + 2C_2H_6$

 $Zn(OH)_2 = ZnO + H_2O \circ$

與 CO₂[8]:

 $(C_2H_5)_2Zn + 2CO_2 = (C_2H_5COO)_2Zn$

 $(C_2H_5COO)_2Zn = ZnO + gaseous products \circ$

在第一個時期(1999 年之前)使用的基板主要為康寧玻璃、c-sapphire 及 r-sapphire,穿透率可到達 90%,電阻率 10^{-2} 至 $10^8 \Omega$ -cm,藉由掺雜 B、Al、 Ga 等元素電阻率可達 2×10^{-4} 至 $6 \times 10^{-3} \Omega$ -cm。第二個時期(1998 年之後) 為了成長磊晶薄膜,使用 GaN/c-Al₂O₃、GaN/(111)Si、ZnO、ZnO/Si、 ZnO/a-Al₂O₃、a-sapphire、c-sapphire、r-sapphire等,此階段著重於磊晶的品 質,而 rocking curve 的半高寬(FWHM)大小為最普遍的鑑定方法。1999 年 之後,發光特性開始是被廣為研究,特別是近能帶發光的半高寬(band edge emission, donor bound exciton transition, D^oX)[6]。

就目前所知,2002年, Wagg [50]等人發表於同質磊晶成長於氧化鋅 單晶基材上成長之氧化鋅(0002)rocking curve FWHM 為 100 arcsec,在異質 磊晶部分於 c-sapphire 上 FWHM 為 255 arcsec,於 GaN 上 FWHM = 270 arcsec,以上皆為一次成長方式。2004年, Smith [52]等人於 2 吋單晶氧化 鋅(0001)基材上,表面的 FWHM 分佈從小於 50 arcsec 至大於 1050 arcsec。 2005 年, Wang [51]等人以高溫氧化鋅緩衝層技術於 c-sapphire 能得到 112 arcsec。2005 年, Dai [53]等人以 AP-MOCVD 於 GaN 上能得到 182 arcsec。 而以 MBE 能於 c-sapphire 上能成長出 12-14.4 arcsec[55,56], 於 c-sapphire 上利用 MgO 緩衝層能成長出 FWHM=13 arcsec[60], 於 SCAM(0001)能成長 出 39 arcsec[34]。以上比較可知 MOCVD 在成長氧化鋅薄膜的品質比 MBE 差,主要在於技術上未臻成熟,仍有待研究並改進。

2-6 ALD 成長氧化鋅

2-6-1 ALD 原理

ALD 亦屬 CVD 反應,不同之處在於藉由交替通入前驅物與低反應氣 體,在試片表面吸附並與試片表面產生化學反應,除此之外其前驅物彼此 之間的反應性通常比一般 CVD 來的高,即反應所需活化能較小,故一般製 程較低溫。為避免前驅物的裂解所造成薄膜的雜質量增加,前驅物管路及 反應腔體的溫度不能太高[16]。對於雙元素 AB 化合物的成長,依序通入前 驅物 A、清潔氣體(purging gas)、前驅物 B、清潔氣體這樣即完成一次反應 循環。每次通入前驅物時皆使表面達成飽和狀態,前驅物均勻披覆並且化 學吸附在表面上或者與表面原子反應形成單一層鍵結緊密的原子層,接下 來清潔氣體沖掉多餘的反應分子,當另一種前驅物披覆上時只有單一種原 子層於其反應,如此得到想要的固態產物及氣態副產物。其上所提的成長

積量取決於在飽和情況下能行成單一原子層之前驅物分子的數量。ALD 的 成長特性:1.自我侷限機制,薄膜厚度只與成長循環次數有關,且不需要相 當均質的反流場,可以控制精確的材料成份;2.獨立控制反應氣體,沒有氣 相的反應,足夠的時間去完成每一個反應循環;3.製程溫度的容許範圍 (process window)相當寬,不同的材料可以在相似的製程條件下。ALD 的實 際優點:1.準確的控制薄膜厚度;2.可大面積成長,可一次成長相當多數量, 具有相當好的一致性;3.對於不穩定固態前驅物的蒸發速率也是可以容許 的;4.好的再現性;5.對於高深寬比的凹槽或尖銳的表面可以成長的相當均 匀;6.可在低温下成長高品質的薄膜;7.可以成長多層材料或超晶格。ALD 最大的缺點在於低成長速率,但對於某些 IC 產業而言,薄膜厚度只需要幾 奈米厚這相對是個優點[9],成長特性及優點整理於表3。理論上單一次循 411111 環成長之厚度應為單一原子層厚度,因此可以精確的控制膜厚且可以大面 積披覆平坦薄膜。當 ALD 成長出的薄膜為多晶材料時其表面通常較粗糙, 因為成長過成長過程中包含成核階段類似於一般 CVD 的成長模式,即成長 過程不符合 ALD 機制,因每一個循環成長的厚度不足一個原子層。而當成 長出的薄膜為磊晶或非晶質時,其表面通常為光滑平整[9]。

2-6-2 ALD 的發展應用

ALD 最早是應用於製造平面顯示之多晶 ZnS:Mn 發光材料及非晶質

Al₂O₃絕緣材料。ALD 又稱作 ALE(atomic layer epitaxy)不論是成長磊晶或多 晶甚至非晶質材料,在成長Ⅲ-V族及Ⅱ-VI族磊晶化合物,因為表面的複雜 化學反應而無法突破。前驅物的種類可以區分為兩大類: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 H₂O、H₂S、NH₃、AsH₃ 等,其揮發性及穩定性皆沒問題,反應溫度可以在 500 °C 以下,可以形成 適合反應的表面原子團,如製造氧化物所需要的 OH 基。含金屬前驅物的 種類相當多,金屬鹵化物如 WF₆、TaCl₅等常用於氧化物、氮化物、硫化物 的製程中,金屬烷化物以 Al、Zn 等化合物在氧化物及硫化物的應用,鹼土 族及稀土族金屬則以 β-diletonates 類為常用的前驅物。

2-7 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。然而目前在文獻中所報導的氧 化鋅光電元件,無論是n-type或p-type以Laser-MBE或PLD技術為主,此類技 術需在超高真空環境中進行,設備昂貴且維護複雜,更不易製作大面積產 品,不適合利用於工業量產,較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掺雜氫原子進入薄膜,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。目前MOCVD成長ZnO 未臻成熟,結晶品質比其他方法差,仍有待改進,文獻上的介紹參見2-5-3。

17

本研究將以YSZ及SCAM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10.8 %,相較c-sapphire有較小的晶格差異及沒有in-plane旋轉(twist)之問題,且 與氧化鋅具良好熱穩定性;以SCAM為基板的原因為其與氧化鋅晶格差異甚 小(0.09%),且具有相似之晶體結構,可以成長出相當高品質的磊晶薄膜。 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,期室在較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,獲得最佳成長條件後以YSZ及SCAM為基板研究磊晶薄膜 特性及其結構分析。



圖 4 氧化鋅結構圖[22]



圖 5 氧化鋅結構(Wurtzite)之橫切圖。左圖為[1120]方向,右圖為[0001]方向

側視圖。大圓為氧原子,小圓為鋅原子。[61]



圖 6氧化鋅六重對稱之俯視圖[37]



圖 7

YSZ 與 ZnO 接面關係[21]

0.3634 nm

[110]

圖 8

⊗-[111]



圖 9 ScAlMgO4 與 ZnO 鍵結切面圖。[15]



圖 10 (a)ScAlMgO4 結構模型。(b) ScAlMgO4 與 ZnO 關係模型圖。視角[1100]。

[4]
表1 用於成長氧化鋅的基材性質

Material	Crystal structure	Lattice parameters a (Å) c (Å)	Lattice mismatch (%)	Thermal- expansion coefficient, α (K ⁻¹) α_a (10 ⁻⁶) α_c (10 ⁻⁶)
ZnO	Hexagonal	3.252		2.9
		5.213		4.75
GaN	Hexagonal	3.189	1.8	5.17
		5.185		4.55
AIN	Hexagonal	3.112	4.5	5.3
		4.980		4.2
α -Al ₂ O ₃	Hexagonal	4.757	(18.4% after	7.3
		12.983	30° in-plane	8.1
			rotation)	
6H-SiC	Hexagonal	3.080	3.5	4.2
		15.117		4.68
Si	Cubic	5.430	40.1	3.59
ScAlMgO ₄	Hexagonal	3.246	0.09	
		25.195		
GaAs	Cubic	5.652	42.4	6.0



Ε

表 2 氧化鋅與其他寬能帶半導體材料的比較

В

	Crystal	Lattice constants		Band gap energy at RT	Cohesive energy	Melting point	Exciton binding energy	Dielectric	constants
Material	structure	a (Å)	c (Å)	$E_g~({ m eV})$	$E_{\rm coh}~({\rm eV})$	T_m (K)	$E_b \ ({\rm meV})$	$\epsilon(0)$	$\varepsilon(\infty)$
ZnO	Wurtzie	3.249	5.207	3.37	1.89	2248	60	8.75	3.75
ZnS	Wurtzie	3.823	6.261	3.8	1.59	2103	39	9.6	5.7
ZnSe	Zinc blende	5.668		2.70	1.29	1793	20	9.1	6.3
GaN	Wurtzie	3.189	5.185	3.39	2.24	1973	21	8.9	5.35
6H-SiC	Wurtzie	3.081	15.117	2.86(ind.)	3.17	>2100		9.66	6.52

22



圖 11 氧化鋅晶粒之能帶橫切面圖(a)低自由載子濃度,(b)高自由載子 濃度。圓圈與箭頭的組合代表電子電洞對的中和並放出綠光。[17]



圖 12 氧化鋅 green emission 強度與單一氧空缺 V_0 的數量和自由載子 濃度隨溫度變化關係。[17]



圖 13 存在於氧化鋅內可能缺陷之能階圖[13]



圖 15 Zn(acac)₂與 Zn(acac)₂ • $xH_20 \ge DTA$ (Differential thermal analytic)

與 Tg(thermogravimetric)曲線圖[2]



圖 17 低壓 MOCVD 設備結構圖[45]



圖 18 化學氣相沉積之五個主要步驟: (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[31]



圖 19 Zn(acac)2與 O2反應示意圖[29]

表 3 ALD 的成長特性及優點說明表

ALD 的成長特性	ALD 的優點
1.自我侷限機制,薄膜厚度只	1.準確的控制薄膜厚度。
與成長循環次數有關,且不需	2.可大面積成長,可一次成長相當
要相當均質的反流場,可以控	多數量,具有相當好的一致性。
制精確的材料成份。	3.對於不穩定固態前驅物的蒸發
2.獨立控制反應氣體,沒有氣	速率也是可以容許的。
相的反應,足夠的時間去完成	4.再現性佳。
每一個反應循環。	5.對於高深寬比的凹槽或尖銳的
3. 製程溫度的容許範圍(process	表面可以成長的披覆相當均勻之
window)相當寬,不同的材料可	薄膜。
以在相似的製程條件下。	6.可在低溫下成長高品質的薄膜。
	7.易於控制多層材料或超晶格的
	成長。

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)成長氧化鋅磊晶薄膜,主要為金屬有機 化學氣相沉積法(MOCVD)以及原子層磊晶氣相沉積法(ALD)。首先, MOCVD 方面延續前人的方法試圖成長出更高品質的氧化鋅薄膜,選用 YSZ(111)以及 ScAlMgO₄(0001)為基板,在 400 °C 至 600 °C 之間改變成長 時間,並嘗試兩階段成長方式以增進薄膜品質。其次,ALD 部份選用矽晶 圓、YSZ、GaN/c-Al₂O₃做為基板,改變成長溫度以及 pulse 與 purge 的時間, 試圖成長出氧化鋅磊晶薄膜。實驗參數如表[4,5,6]。

分析部份,表面形貌以掃描式電子顯微鏡(SEM)與原子力顯微鏡(AFM) 觀察之,薄膜晶體品質以X光繞射儀(XRD)、高解析X光繞射儀(HRXRD)、 穿透式電子顯微鏡(TEM)、高解析電子顯微鏡(HRTEM)為分析方法。發光特 性以光激發光譜(PL)量測。流程如圖 22 所示 。

3-2 金屬有機化學氣相沉積法(MOCVD)

MOCVD為CVD的一種,差異在於MOCVD所使用的反應源為金屬有機物,因此稱之金屬有機物化學氣沉積法。本實驗採用Zinc

Acetylacetonate(Zn(acac)₂, 99.995%)為鋅的前驅物,外觀為白色粉末,分子

量為 263.61, 熔點 136-138 ℃, 100 ℃ 結晶水脫離, 370 ℃ Zn(acac)2 裂解, 反應方程式如下[44]:

 $Zn(CH_3COO)_2 \bullet 2H_2O \rightarrow Zn(CH_3COO)_2 + 2H_2O \uparrow , T = 100 \circ C$

 $4Zn(CH_3COO)_2 + H_2O \rightarrow Zn_4O(CH_3COO)_6 + 2CH_3COOH \uparrow , T = 370 \circ C$

結構如圖 16;以超高純度氮氣(99.999%, N₂)為載氣,以超高純氧(99.999%, O₂) 為氧來源。MOCVD 依成長環境壓力的不同可分為低壓 MOCVD(Low pressure MOCVD, LP-MOCVD)以及常壓 MOCVD(Atmosphere MOCVD, AP-MOCVD),本實驗為 AP-MOCVD,其優點在於具有高成長速率及良好 的薄膜均勻度,且成本上較為低廉。

3-2-1 MOCVD 實驗機台配置

使用的 MOCVD 機台為自行改裝的系統,主體為垂直式石英爐管加上 自行設計的前驅物加熱及輸送組件所組成,詳細部份可分為:反應爐體、前 驅物加熱組件、氣體輸送管路、基板載台、流量控制系統及溫度控制系統, 整體結構如圖 23。反應爐體的規格尺寸為 17″×35″×16″,實際加熱高度 為 24″,內部以直徑 3 吋之石英管為反應腔體,兩端以橡膠為墊圈加上不銹 鋼板蓋住;前驅物及氧氣由下端進入,廢氣由上方排出;爐體為三段控溫, 上段、中段、下段,中段溫度為直接量測到基板載台的溫度,而上段及下 段量測到的為石英管外的溫度,爐體所能加熱的最高溫度為 1200℃。前驅 物加熱組件由 2 吋不鏽鋼管及加熱帶所組成,加熱帶外部採用石棉包覆以 減少溢熱,可加熱最高溫度為400°C。前驅物及氧氣輸送管路也以加熱帶 包覆,避免溫度的降低而使前驅物凝結於管壁。基板載台為直徑1吋的圓 形不鏽鋼板,以螺絲及不鏽鋼片固定試片。此外,基板載台與出氣口的距 離是調變的。流量控制系統由兩個球閥及兩組質量流量控制器(mass flow controller, MFC)組成, 氦氣的控制範圍在0-300 sccm, 氧氣控制範圍在0-400 sccm。溫度控制器為5組 PID (proportional-integral-derivative) 溫度控制器, 分別控制爐體的上、中、下溫度,以及前驅物的加熱和輸送管路的溫度。



YSZ 以鑽石筆裁切成 0.5×0.5 cm²的大小; ScAlMgO₄ 為原有尺寸 1×1 cm²,但因為 ScAlMgO₄ 的抛光面非平滑面,不適合做為鍍膜表面,因此 ScAlMgO₄ 試片的準備必須多一道步驟,劈裂(cleaved),因為 ScAlMgO₄ 具 有(0001)方向的劈裂面即垂直試片表面,所以可以製造出與表面同方向的劈 裂面,所得到的劈裂面為相當平滑的平面。劈裂方法為:1.塗上熱熔膠於載 玻片上;2.將 ScAlMgO₄ 平放於熱熔膠上;3. ScAlMgO₄ 背面塗上熱熔膠; 4.再以另一較小載玻片放於 ScAlMgO₄上;5.等約5分鐘直到熱熔膠冷卻; 6.在垂直方向施力將載玻片撥開;7.將載玻片放於丙酮中約30分鐘;8.即 可得到兩個劈裂後的ScAlMgO4。試片的清潔的步驟為:1.置於丙酮中用超音 波震盪10分鐘;2.氮氣槍吹乾;3.置於甲醇中用超音波震盪10分鐘;4.氮 氣槍吹乾。

3-2-2-2 實驗步驟

步驟如下:1.試片以螺絲及不鏽鋼片固定於基板載台置於反應腔體內。 2. 調整載台與爐管上緣距離約35 cm 與前驅物及氧氣出氣口約6 cm 及7 cm, 調整前驅物出氣口位置正對試片。3.連接排氣孔管路及置入基板載台 测温熱電偶。4.將鋅前驅物置於氧化鋁坩堝內,放入前驅物加熱管內 4.5cm。 5.插入前驅物加熱管內部的測溫熱電偶深入距離為 12.5cm。6.設定爐體溫度 條件、前驅物溫度、前驅物輸送保護管路溫度。7.待溫度到達製程溫度後通 411111 入氧氣約20秒,再通入氮氣將前驅物帶入開始反應。8.反應時間結束後, 依序關閉氮氣、氧氣、前驅物加熱裝置、管路加熱裝置、反應爐體。9.待爐 體降至室溫後再取出試片做後續分析。詳細溫度的設定參數:爐體上段溫度 低於中段溫度 50 °C,中段溫度為載台溫度,下段溫度設為 200 °C,管路前 段加熱裝置固定 200 °C,後段設定 150 °C,前驅物加熱裝置在 123 ± 2 °C 範圍作調整使內部實際溫度在 124 ℃。爐體升熱速率約 16.5 ℃ /s,升溫時 間 30-45 分鐘,待爐體溫度低於設定值 200 °C 後,設定前驅物溫度 110 °C 升溫時間 10 分鐘, 再升高溫度至 120 °C 升溫時間 8 分鐘, 最後升至 124 °C

升溫時間3分鐘,此時爐體溫度已達設定溫度即可開始鍍膜。鍍膜結束後 再以降溫速率為3.3℃/min 降至室溫。

兩階段成長操作方法: 在 500 °C/20 分鐘成長出一層緩衝層;接續在 10 分鐘內由 500 °C 直接升溫至 600 °C 此時氣體並沒關閉,仍是流通狀態; 接續 600 °C /40 分鐘成長。待成長結束以降溫速率為 3.3 °C /min 降至室溫。 鋅前驅物在中途並沒更換,結束後鋅前驅物仍為粉狀。

3-3 原子層沉積(ALD)

ALD 亦稱為 ALCVD(atomic layer chemical vapor deposition),與一般 CVD 的差異在於反應過程中利用表面的吸附,交互通入反應氣體進行反 應,使反應限於單一層原子層,因此可以精確的控制鍍膜厚度及獲得平滑 的表面。本實驗採用的鋅前驅物為純度 99.98% DEZn(diethyl zinc, 製造商 Epichem),室溫為液態,氧來源為去離子水,載氣為超高純度氮氣(99.999%, N₂)。基材表面與前驅物反應式如下[46]:

surface $-OH + C_2H_5 - Zn - C_2H_5 \rightarrow surface - O - Zn - C_2H_5 + C_2H_6$,

 $surface - O - Zn - C_2H_5 + H_2O \rightarrow surface - O - Zn - OH + C_2H_6$

3-3-1 ALD 實驗機台配置

實驗機台為商業用 ALD 系統(ASM, F-120)[30]如圖 24。反應爐體為水 平石英管,可以獨立 5 段控溫,最高反應溫度可到 650°C,試片直立於由 小石英晶舟上,最大可放入 4 吋晶圓,反應基材表面正對通入氣體。氣體 的通入時間由電磁閥控制,濃度由針閥開口大小及主氣體流量決定,前驅物的溫度由散熱板調控,流量由 MFC 控制,最大流量 1000 sccm,工作壓力 6-7 torr。

3-3-2 ALD 實驗步驟

ALD部份以Si、YSZ、GaN/c-Al₂O₃為實驗基板,YSZ大小裁切成0.5 ×1 cm²的長方形。試片的清潔的步驟為:1.置於丙酮中用超音波震盪10分 鐘。2.氦氣槍吹乾。3.置於甲醇中用超音波震盪10分鐘。4.氦氣槍吹乾。實 驗步驟如下:1.清潔後的試片垂直立放於石英晶舟上,放入反應腔體內;2. 開始設定參數,載氣流率、反應溫度、沈積次數、電磁閥開關時間;3.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 即自動開始鍍膜,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時間在0.5-4 s作調整,purge時間在1.5-8 s作調整,DEZ 與H₂O的pulse、purge時間為一樣。DEZ及H₂O鋼瓶溫度設為22 °C。氦氣流 量500 sccm。詳細實驗條件列於表[4]。

3-4 分析方法

晶體性質以 XRD、HRXRD、TEM、HRTEM 分析,薄膜形貌以 AFM、 SEM 觀察,發光特性以 PL 分析。

3-4-1 X 光繞射儀 XRD

所使用 X 光繞射儀為 SEIMENS D5000 系統, 靶材為 Cu 靶(Cu Ka, 平 均波長 $\lambda = 1.542$ Å),射源用 Ni 濾除 Cu KB。XRD 為經常使用的晶體結構 鑑定技術,試片製作簡單且為非破壞性分析技術。X 光的產生方法有兩種, 一種為高能量電子撞擊靶材因而突然減速以 X 光型式放出能量;另一種為 電子加速放出光子。前者又可分為兩種,特徵 X 連續 X 光。一般 XRD 使 用的繞射源是屬於特徵 X 光,即入射電子將靶材原子之內層軌域電子激發 後,外層電子回填至內層軌域,電子從不同能階軌域的轉換而放出具有一 定波長的 X 光,不同原子、不同軌域的組合所放出的能量皆不同。連續 X 光是因為入射電子急遽停止所放出的能量,不涉及能轉換因此不具有固定 的波長,其中最短波長取決於撞擊電子的最高能量。基本的繞射原理即為 411111 布拉格定律(Bragg's law),使用具有固定波長的 X 光照射試片,當某些晶面 與入射光夾 θ 角滿足布拉格繞射時,即2dsin $\theta = n\lambda$,此時入射光會被此晶 面繞射。各種化合物或元素的結晶都會有獨特的 X 光繞射光譜,可以藉由 JCPDS 資料庫搜尋。

3-4-2 高解析 X 光繞射儀 HRXRD

本實驗所使用的機台為國立交通大學奈米科技中心Bede D1, HRXRD(High-Resolution X-ray Diffractometer)如圖25,使用CuKa1為X光射 源波長為1.54056 Å,光學系統包含Soller slit、graphite monochromator、double crystal, 光源的分散角為12 arcsec,利用三軸分析儀能得到最小rocking curve 的解析度5 arcsec,另外還有三個可抽插的直立式Slit,開口大小有4個尺寸 0.5 mm、1 mm、2 mm、5 mm,一般使用大小為1 mm,為求更好的解析度 會採用0.5 mm。比對軟體(fitting method)有5種Gaussian、Lorentzian、 Pseudo-Voigt、PearsonVII、Split PearsonVII,比對軟體因原始資料曲線的不 同而異,一般而言對稱性較高的曲線以PS Voigt能得到較好的比對結果,對 稱較差的則以Split Pearson VII為佳。儀器分析功能相當多。

 θ -20掃描,其峰值曲線由Bede內建的Fitting軟體比對,在其中找到比 對結果最符合的曲線即誤差值最小的,如此可得到精確的FWHM(Full Width at Half Maximum),再由Scherrer equation $t = \frac{0.9\lambda}{B\cos\theta_B}$ 換算出C軸方向晶粒大 小,其中t為晶粒大小, λ 為X-ray波長(Cu Ka₁=1.5405 Å), B為繞射峰半高寬 大小單位為弧度, θ_B 為20繞射峰角度一半值。

ω掃描或稱rocking curve,實驗用slit大小為0.5 mm(SCAM部份)及1 mm(YSZ部份),掃描step size:15-20 arcsec。於分析晶體的完美程度是相當 普遍的技術,其圖形FWHM變寬或變窄代表本質結構中的缺陷及殘存的應 力。對Hexagonal結構而言,(0002)面rocking curve(out-of-plane)的半高寬對 於螺旋或混和差排較為敏感,操作方法為20角固定在(0002)面的繞射角轉動 ω角,對於表面方向(0002)的試片而言為對稱性掃描(symmetric scan)。其他 非C軸方向,掃描軸多為[1012]、[1013]與[1015],對FWHM所貢獻的為混和 差排及刃差排含量,為非對稱性掃描(asymmetric scan)。Hexagonal結構材料 主要差排形式有三種,刃差排布格向量為1/3<1120>,螺旋差排布格向量為 <0001>,混和差排布格向量為1/3<1123>。關於不同大小的slit,本實驗過 程中觀察到對於具有多峰值試片的解析能力會不同,當slit為最小(0.5 mm) 峰值的分離較明顯,隨著slit尺寸增大峰值越不能清楚分離,當移除slit峰值 則無法分離而只得一根峰值。參見ALD-YSZ結果討論。

Phi-scan,固定2θ角與ω角轉動phi角,圖形結果用來分析薄膜的晶體對 稱性。

RSM(reciprocal space mapping),用來衡量晶體結構的傾斜程度 (tilting),以及側向晶粒的尺寸,操作RSM過程所使用slit大小均為0.5 mm, 參數部份:ω掃描範圍0.8-1, step size:0.01; ω-20掃描範圍視基材與氧化鋅峰 值差異而定, step size:10-20 arcsec。繞射峰值FWHM寬窄的影響因素有三 個,一般情況貢獻因素多為兩者以上,其分析格外困難,利用RSM技術可 以清楚分析三個個別因素的貢獻:第一為非同向性(misorientation)造成的傾 斜與旋轉(tilt and twist),可由曲線的彎曲程度看出。第二為晶粒尺寸(grain size)與馬賽克結構的晶粒長度(mosaic coherence lengh)的不同,可由水平軸 向曲線的拉長縮短看出。第三為微區應力(microstrain)造成d-spacing的改 變,可由垂直軸向曲線的拉長縮短看出。關係示意如圖26[32]。

3-4-3 光子激發光光譜 PL

所使用 PL 為交大電物所自行架設之設備如圖[27],使用 He-Cd 雷射(λ= 325 nm)為激發源,量測溫度在低溫 10 °K,光閘開口大小 250 μm,解析度 0.2 nm。操作條件為 10 °K 下,波長範圍取 330nm 至 700 nm。一般存在氧 化鋅內的 PL 圖形主要有三個峰值,分別為 UV 近能帶發光峰值在 380 nm 附近,綠光峰值在 510 nm 附近,紅光峰值在 65 0nm 附近。UV 發光強度與 綠發光強度的比值可用來衡量存在氧化鋅內缺陷的含量,比值越高代表薄 腜品質越好[27,35,36]。368.65 nm(3.36 eV)峰值為氧化鋅 D^oX (donor-bound exciton transition)訊號,塊材氧化鋅峰值 FWHM 為 3 meV。3.2-3.349 eV 區 域的峰值為 DAP(donor- acceptor pair emissions)訊號。

光激螢光分析可快速又可靠的得到材料中之能階結構以及載子躍遷行 為,是一個有力又無破壞的分析技術。藉由分析光激發螢光資料,可以由 光譜中的特徵可以得知材料的摻雜雜質種類、能隙大小、化合物中的組成 成分,或是奈米材料中之奈米量子點的尺寸、載子傳輸路徑與生命週期等 重要訊息,同時可以光激發螢光結果為材料結構、成分與品質的判斷依據。 螢光(luminescence) 是物理系統由於過度熱輻射或白熱化後產生電磁輻射 放射的一種現象。對於發光半導體而言,入射光子的能量等於或是超過能 隙時,會激發價帶電子跨過能隙到達導帶,然後當半導體由激發狀態回復 到基態時便會產生輻射放射。吸收的現象同樣會發生在一個電子從中性的

受子能階激發到更高的能態,亦可從價帶,遷至離子化的施子能階或是從 離子化的受子能階躍遷至導帶。這些現象可以很有成效地反映出半導體中 的能帶或是雜質的現象。發光過程典型包含三個步驟:(1)激發,(2)熱平 衡,(3)再復合。入射光產生的電子電洞對(electron-hole pairs),經由熱平衡 分布後會再結合然後產生光子。雜質與缺陷會在能隙之中形成各種能階, 而其對應的能量會由輻射再復合過程產生放射或者是經由非輻射再復合過 程產生吸收。當入射光(電磁輻射)照射在試片上時,導致電子被升高至激 發態,描繪如圖28,所使用的激發光源為連續藍光氦鎘雷射

(Helium-Cadmium laser),其主要波長為325 nm,無特殊極化方向的多模態 雷射,雷射平均輸出功率為30 mW,雷射光經由二面雷射反射鏡的反射後, 以焦距為5公分的聚焦透鏡,正向聚焦到樣品上,經聚焦後的光點直徑約為 0.3 mm,樣品表面的功率密度可達21 W/cm²,樣品被激發出的螢光同樣藉 著此聚焦透鏡收光,與光譜儀入光口前的另一個焦距為15公分的聚焦透 鏡,形成共焦的光學路徑。為避免雷射被透鏡反射後的反射光直接入射到 光譜儀中,並在光譜儀入光口處放置一濾鏡,將波長為360 nm 以下的光 全部濾除,而光譜儀的出光口處採用電荷耦合元件(charge-coupled device, CCD) 來當光偵測器[26]。

3-4-4 掃描式電子顯微鏡 SEM

使用的機台為JEOL JSM-6500F,為熱場發射。電子顯微鏡(Electron

microscope, EM),是指利用電磁場偏折、聚焦電子及電子與物質作用所產 生的散射原理來研究物質結構。電子槍電壓5-20 kV,主要是用來觀察物體 表面形貌(Topography),影像解析度最高可到1.5 nm且具高景深(depth of field)。電子束打在試片上會產生二次電子、反射電子、吸收電子、陰極發 光等,可以額外加裝偵測器做一些特殊的分析。SEM主要是偵測二次電子, 二次電子的數量會受表面的起伏而影響,因此偵測到的影像又稱二次電子 影像 (secondary electron image, SEI)。二次電子為試片遭受入射電子撞擊 後所釋放出弱鍵結的電子,為低能量電子約50 eV,只有在距離試片表面約 50-500 Å深度範圍才能偵測到。

3-4-5 原子力顯微鏡 AFM



本實驗所使用 AFM 機台為國家奈米實驗(NDL)之 Digital Instruments DI 5000,本實驗掃描模式為敲擊模式(Tapping mode),探針材料為矽單晶 (Silicon,製造商 SPMTIPS),電阻率 0.01-0.02 Ω-cm,共振頻率 204-497 kHz, 力常數 10-13 N/m,針尖高度 10-15 μm,針尖曲率小於 10 nm;懸臂為矩形, 表面鍍金,反射率較未鍍金高 3 倍。表面粗糙度為方均根值(root mean square, RMS)。

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,如穿遂電流、原子力、磁力、近磁場電磁波等,可

用於表面形態觀察(3D)、表面原子結構排列觀察、表面改質、表面性質測定, 對於絕緣體或導電材料皆適用。其解析度具有原子級的能力,可應用於多 種材料表面的探測能在真空、氣體或液體中操作。儀器構造包含探針、偏 移量偵測器、掃描器、回饋電路及電腦控制等五大部分。其掃描原理為探 針針尖與試片的原子作用力,使懸臂樑產生細微的位移與彎曲,以此偵測 表面結構形貌,以模式區分可以分成接觸式、非接觸式與敲擊模式等三種: 1.接觸式(contact mode),此模式其探針與試片的作用力為排斥力,而排斥對 於距離非常敏感,因此較容易獲得原子級影像,但探針與試片非常接近, 因此對於試片可能造成傷害。操作原理為探針與試片間的作用力,回饋的 電流再傳送一個信號使得懸臂曲率保持在一定值,因此懸臂與探針之間的 作用保持在一定值。掃描的 XY 位置資料傳回電腦,經過處理後呈現試片 表片的形貌。作用力的計算可由虎克定律 F = -kx (x = 懸臂位移量, k = 彈 性係數)計算。2.非接觸式(no-contact mode),此模式其作用力為凡德瓦力, 由於凡德瓦力對距離較不敏感,一般環境下其解析度較差,但其對於試片 的傷害最小,並且在真空下亦可以達到原子級的解析度。操作原理為探針 在試片表面上方以一定的震盪頻率去偵測與試片之間的作用力。此力回饋 的電流值,經電腦計算後轉換成表面的形貌圖形。3.敲擊模式(tapping) mode),為非接觸式的改良版,探針與試片的距離加近,並且增大振幅,使 探針振盪至做低點時接觸試片,由於試片表面的起伏使得振幅改變,懸臂

的振盪頻率接近其共振頻率其振幅約在 20-100 nm,回饋控制的方式便能取 得奈米級影像。

本論文實驗 AFM 之操作模式採用敲擊模式。

3-4-6 穿透式電子顯微鏡 TEM

TEM(transmission electron microscopy),本實驗使用熱游離式 Phlilps TECNAI20 及場發射式 JEOL TEM2010F,加速電壓均為 200 kV。TEM 係 統可以分成四大部份:1.照明系統,2.成像電磁透鏡系統,3.試片室,4.影像 訊號偵測記錄系統。其原理為電磁場偏折電子與聚焦電子,使高能量電子 撞擊材料產生繞射和散射,以偵測繞射電子,主要是用來判定物質的結構, 解析度極高,可以看到晶格2Å。一般而言,TEM 觀察影像的對比有三種, 第一種為質量厚度對比(mass-thickness contrast)、第二種為繞射對比 (diffraction contrast),第三種為相對比(phase contrast)。在觀察非晶質材料 時,第一種對比將是非常重要,在分析晶體材料時主要藉由繞射對比來成 像。對於分析局部區域的晶體結構或缺陷,可以利用擇區繞射技術(selected area diffraction, SAD)。

3-4-7 高解析電子顯微鏡 HRTEM

HRTEM 在空間解析度可到達原子尺寸,主要分析材料之晶體結構及觀察晶格影像。傳統 TEM 的成像主要來自於電子繞射產生的繞射對比,其結果分析是依據單次或多次的電子繞射,考慮穿透電子束或繞射電子束與試

片作用後其波函數的結果。而 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(interference)的結果,成像原理為電子束之間的相位 差,因此所產生的對比稱為相位對比。由於高解析影像的對比主要是來自 於相對比,在螢光板上所呈現的影像倍率不夠,因此在螢光板上對比不易 觀察,故一般 HRTEM 會外接一台與電腦相連的 CCD 顯示器將影像放大 10-20 倍,可以得到較高品質的影像,並可馬上由電腦直接分析處理。

3-4-8 聚焦電子槍 FIB

FIB(Focused ion beam),聚焦離子束與電子束顯微系統,使用機台為國 立交通大學貴重儀器中心 FEI-Nova 200,使用目的為切割 SCAM 之 TEM 試 片。儀器規格如下:1.電子源為場發射式,2.離子源為 Ga 液態金屬離子 源,3.加速電壓:電子束在 0.5~30kV、離子束在 5~30 kV,4.影像解析度: SEM 為 1.5 nm、FIB 為 7 nm,5.工作範圍為 50 mm,6.基板直徑小於 2 cm。 本實驗操作電壓 30 kV,所鍍 Pt 保護層厚 1 µm。

原理為將 Ga(鎵)元素離子激發成 Ga⁺,利用電場加速並透過靜電透鏡 (electrostatic)聚焦,將高能量的 Ga⁺打到指定的點.基本原理與 SEM 類似,僅是 所使用的粒子不同(電子 vs.一價鎵離子),透鏡型式(磁透鏡 vs.靜電透鏡)位置 不同。劑量的定義為 Ga⁺打到樣品的數目,單位: nC/μm²;即:單位面積所累 積的電量(對等為 Ga 粒子的累積量)。

3-5-9 TEM 試片製備

YSZ TEM試片採橫截面式(cross-section)製作,方法概述如下,如圖29 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(Gl 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 换另一面,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20μm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。

SCAM試片製備部分,其TEM試片因材料特性亦於掀裂其試片製備不 易,在嘗試過一般的製備方法如上所述。以及利用填灌法,方法為:將G1膠 混和氧化鋁粉末加強灌漿強度,填入鋁圓環內,內置對貼Si墊片的試片,在 100度加熱約1小時,冷卻後以鑽石切割機切片,再以上述傳統方法接續步 驟。兩個方法皆無法成功達成,皆在最後步驟發現界面已因研磨步驟而碎 裂。最後以FIB成功切出TEM試片,FIB操作方法為Lift-out法,步驟為:1.選 擇欲切割區域;2.鍍上白金(Pt)保護層約5 µm厚;3.鍥形粗切;4.中央區域細 修;5.底部及兩旁切穿;6.中央區域慢速細修至Pt保護層最薄;7.最後中央 區域拋光,使中央區域厚度減薄至可讓電子束穿過,厚度約120-150 nm;8. 將兩旁剩下區域切穿,9.用熔融後的尖端毛細管,在光學顯微鏡下將切好的 試片置於銅網上。步驟示意如圖30[40]。



方	試片編號	基板溫度,	N ₂ /O ₂ 流	成長時	前驅物	基板與
法		°C	量,sccm	間,mins	溫度, ℃	出氣口
						距離,cm
-	Y26	450	250/250	60		
次	Y29		250/250	60		
成	Y39		200/200	5		
長	Y35		250/250	5		
	Y38		250/400	5		
	Y32	500	250/250	10		
	Y03		250/250	20		
	Y06		250/250	20		
	Y08		250/250	30		
	Y36		200/200	96	123-124	6
	Y31	600	250/250	10		
	Y01		250/250	60		
	Y12		250/250	60		
兩	Y10		250/250	20+10+40		
階	Y30	500-600	250/250	20+10+40		
段	Y21		200/200	20+10+40		
成	Y15		250/250	20+8+60		
長						

表 4 MOCVD 成長於 YSZ(111) 之實驗參數

試片編號	基板溫度,°C	前驅物溫度,	N ₂ /O ₂ 流量,	成長時
		°C	sccm	間, mins
S02	400	124	250/250	60
S01	500	124	250/250	30
S03	600	124	250/250	60

表 5 MOCVD 成長於 ScAlMgO4(0001) 之實驗參數

表 6 ALD 成長參數

試片編	基板 基板温度,		反應次數 Pulse/purge(s)		N2 流
號		°C	(cycle) S		量,sccm
G1	GaN	300	700	0.5/1.5	500
Y18	YSZ	300	700	1.5/1.5	500
Y16	YSZ	300	700	0.5/1.5	500
Y20	YSZ	300	700	1.5/4	500
Y24	YSZ	300	700	4/4	500



圖 20 實驗流程圖



圖 21 本實驗 MOCVD 機台架構圖



本實驗 ALD(F-120)機台架構圖





圖 23 Bede D1 繞射儀架構圖



圖 24 RSM 用於解釋晶體方向性、晶粒尺寸、及應力之示意圖。綠線為 misorientation 造成 tilt and twist; 藍線為 grain size 與 coherence length 的不同; 紅線為 microstrain 造成 d-spacing 的改變。[32]



圖 25 PL 架構示意圖[26]



圖 26 材料發光能帶圖[26]



(a) 試片準備

(b) 試片黏合



(e)離子減薄

圖 27 YSZ 橫截面(cross-section)TEM 試片製備方法[31]





- 1.選擇欲切割區域
- 2. 鍍上白金(Pt)保護層厚 5μm





- 5.底部及雨旁切穿
- 6.中央區域修至 Pt 保護層最薄





7.中央區域抛光至厚度 120-150nm 8.兩旁剩下區域切穿

圖 28 FIB Lift-out 法製備 TEM 試片步驟之示意圖[40]

第四章

MOCVD 結果與討論—YSZ 篇

本章節將針對以 MOCVD 成長於 YSZ(111)基板之氧化鋅薄膜做薄膜形 貌、晶體性質與發光特性的討論。製程方法:改變成長時間與成長溫度, 目的在於了解氧化鋅薄膜於 YSZ 基板上的成長機制,以及不同溫度下薄膜 形貌及晶體品質的差異。由於本機台是自行組裝的,實驗參數並不容易控 制,幾個主要能掌控的參數為爐體均溫區位置,爐體溫度梯度,基板與鋅 來源出氣口距離,氣體流量,前驅物溫度;較不能掌控的參數為鋅與氧反 應的氣場,鋅與氧出氣口相對位置並不能準確的控制這是使實驗再現性低 的最主要的因素。詳細的實驗參數列於表4。

實驗成長溫度在 400℃-600 ℃,結果發現在 400 ℃下並沒有氧化鋅沉 積,所以並無實驗資料呈現,在 450 ℃下雖有氧化鋅薄膜沉積,但由其 XRD 分析可知其晶體品質不佳,因此呈現的資料只有表面形貌及 XRD 的分析並 無 TEM 分析。在 500 及 600 ℃ 均能成長出磊晶氧化鋅薄膜,分析將著重 於此兩個溫度的結果。

在成長過程中偶而會在表面上發現預先反應的氧化鋅。這些沉積物都 只是單純的表面沉積對於薄膜的結晶品質並無明顯的影響。一般 MOCVD 成長氧化鋅,為避免前驅物的先行反應,前驅物管路為個別獨立分離的,

只在反應腔體內靠近基材表面才混合。另外在局部區域可以看到因為表面 污染造成表面薄膜非連續,在試片夾地方因為流場的擾動影響更大。

4-1 薄膜形貌

圖 48 為 450 °C /1 小時成長氧化鋅薄膜 AFM 影像(Y29),薄膜表面規則排列錐狀結構,粗糙度都在 20 nm 以上。圖 32 為同一試片之 SEM 影像,表面形貌跟 AFM 相似。

圖 49 為 500 °C 各個條件成長氧化鋅薄膜 AFM 影像,可以看出薄膜表面都相當平整,平均表面粗糙度約 1-2 nm(rms),最小表面度粗糙度為 0.371 nm(Y08)。

圖 33 左圖為 Y39 5 分鐘(N₂:200/O₂:200sccm)成長之 SEM 影像,看不到 顯著的特徵,對應之 AFM 影像(圖 49)顯示其表面粗糙度為 1.908 nm,表面 可見非常小尺寸之晶粒分布;而不同流速與比所得之形貌如圖 34 (N₂:250/O₂:250sccm)與圖 33 右圖為 (N₂:250/O₂:400sccm)之 SEM 影像所示, 可看到表面多了一些大小不一的顆粒且表面粗糙度明顯增加,可能是流場 偏移使得鋅與氧反應物提早反應而直接沉積於試片上或是富氧環境造成 的,另一可能是沉積速率增加所致。隨著沉積時間增加,表面仍維持平整, 如圖 35- 圖 37 SEM 影像,表面沒有顯著特徵,但在圖 37 某些區域可以看 到表面上有二次成核的氧化鋅呈現六角型島狀,應為下一層成長所需要的 二維成核。AFM 影像亦顯示類似之特徵,值得注意的是 30 min 之 AFM 有 階梯與平台的特徵,代表 ZnO 在 500 °C 可能是以側向成長為主。整體而言, 在適當穩定的流場下短時間成長的薄膜是相當平整的,500 °C 可以成長出 均勻平整的氧化鋅薄膜。

圖 39 為 600 ℃/60 分鐘(Y01)成長氧化鋅 SEM 影像,高倍率 SEM 可以 看出表面形貌具有六角型的規則排列,六角狀平均邊長約 50nm。因為溫度 較高,三維成核速率加快,三維垂直成長速度超越二維側向成長速度;形 成尖錐狀的可能因素為氧化鋅二維成核。圖 42 為另一 60 分鐘成長(Y12)之 SEM 影像,表面仍為六角規則的排列,六角形邊長約為 100 nm,但其形貌 與 Y01 不同,可以看出其在三維方向的成長較 Y01 慢,二維成長較 Y01 快, 推測成長模式為先以二維方式成長出大面積島狀平台,再於六角島狀上再 成核(2D nucleation),可看到六角形島合併的情形。猜測與Y01 成長模式不 同的原因有兩點:其一是 Y12 前驅物溫度較低(約 122 度), 鋅前驅物揮發量 較小,在相同氣體流量下,反應物濃度較低,故反應成長速率較低,反應 物在表面上有較多的時間遷移,有利於側向成長;其二可能流場不同,Y12 的流場使得側向階梯的擴展速度較新階梯的形成速度快,因此可見六角形 島狀平台[43]。

圖 40 為 600 °C /10 分鐘(Y31)成長之 SEM 影像,表面為網狀結構,推 估六角錐狀結構的氧化鋅是由此成核成長,當時間增加每一個中空三角形

轉變成為中空六角柱,之後中央空缺癒合,時間再拉長即成六角柱狀結構, 此種成長模式可參考文獻上以 MOCVD 成長在(1120)Al₂O₃的解釋[47],在 頂端部分存在高密度懸浮鍵(dangling bonds),懸浮鍵會使表面能增加,當繼 續成長時為了降低整體能量則必須減少懸浮鍵的數目,成長方向即朝頂端 方向繼續成長最後形成柱狀結構;類似這種形狀在文獻上於 GaN 上也曾經 觀察到[58],另外以 MOCVD 在氧化單晶(製造方法:seed vapor transport)上 成長也曾觀察到類似情況[48]。圖 39 為 600 °C 成長時間 5 分鐘(Y36)之 SEM 影像,在底部可以看到類似於 Y31 的形貌,而其表面的白色沉積物,猜測 原因與 500 °C 之 Y35、Y38 試片一樣是由於鋅與氧先行反應,但因為溫度 較高反應速率更快,所以沉積的數量更多。整體上,在 600 °C 可知道隨著 成長時間增加膜厚越厚, 柱狀結構越明顯。5

圖 43-47 為兩階段 500℃/600 ℃ 成長之 SEM 影像。圖 43 (Y10)可以看到 在平整的表面上有許多三角錐狀之亮區,而平整表面是由 2D 島狀合併而 成,接近於連續膜。跟 600 ℃ 一次成長的表面形貌有類似之處,其側向成 長速度都較快,不同之處在於兩階段表面有許多規則排列的三角狀成核 點,側向成長(lateral growth)速度較一次成長快,估計寬度約 200 nm,且表 面粗糙度由一次成長的 15 nm 降低至兩階段的 4 nm 左右,可見 500 ℃ 緩衝 層對於成長 600 ℃ 氧化鋅在表面形貌有相當的幫助。圖 44(Y30)跟圖 43 沉 積條件類似,但 SEM 影像之形貌為六角柱狀結構,當第二階段 600 ℃ 之
時間增加,如圖 46 所示表面形貌也呈現六角柱狀結構,然而從側視圖之影像(圖 47)觀察可知薄膜是由柱狀結構的晶粒組成,頂端為锥狀,類似奈米 住。因此,在兩階段成長方法下依舊以三維方式成長。

4-2 XRD 結構分析

θ-2θ XRD繞射圖形由繞射峰位置及峰值FWHM確認薄膜晶體結構及晶 粒大小;HRXRD由(0002)ω-rocking-curve評估磊晶薄膜品質,由氧化鋅 (0002)RSM分析薄膜內的應力、晶粒尺寸的分佈以及薄膜與基材之間的傾斜 (tilt)關係。

4-2-1 0-20 繞射圖形分析



圖 55為 YSZ(111) θ-20XRD 繞射圖形,可知 YSZ 基板只有兩個峰值(111) 及(222)此外並無其他峰值。當所有試片排除掉 YSZ 基板的峰值後,除了氧 化鋅(0002)與(0004)峰值之外再無其他峰值,表示成長出的氧化鋅薄膜除了 C 軸方向之外並無其他晶面方向,為單晶薄膜,圖 57-60。針對(0002)峰值 再做細部掃描,除了 Y10之外其餘試片都只有單獨一根峰值。在兩階段成 長 Y10 發現(0002)峰值可分出兩根角度差異約 0.25°峰值,分別為 34.27°與 34.61°,猜測原因可能是表面成核的小點貢獻或是 500 °C 與 600 °C 不同溫 度下成長出的氧化鋅薄膜 c 軸間距不同。

由 500 與 600 ℃ 的資料顯示,整體而言,在 500 ℃ 的(0002)峰值位置

58

偏高角度方向約 34.6°對應較低之平面間距,而 600 ℃ 峰值位置偏低角度方 向約 34.5°對應較高之平面間距。表示在 500 與 600 ℃ 氧化鋅薄膜有不同程 度之應變釋放,可能原因不明,尚待探討。

晶粒尺寸的換算參見 3-4-2。詳細的資料整理於表 7。大致上在 500 °C 能成長出最大的晶粒尺寸約 40 nm(Y32),隨著成長時間增加 FWHM 有變寬 的趨勢,即晶粒尺寸越小。在 600 °C 能成長出的最大晶粒尺寸約 80 nm(Y31),晶粒尺寸與成長時間看不出明顯的關係,在 10 分鐘之後隨著成 長時間增加晶粒尺寸變小。最大晶粒尺寸在兩個溫度下都為成長時間 10 分 鐘所得到,600 °C 晶粒尺寸為 500 °C 的兩倍。兩階段成長方面,總成長時 間 70 mins,大致上晶粒尺寸明顯比 500、600 °C 下一次成長來的大,可見 利用兩階段方式可使晶粒尺寸增大。

4-2-2 氧化鋅(0002)ω-rocking-curve 分析

圖 61 為 450 °C 氧化鋅(0002)ω-rocking-curve 圖形,峰值半高寬在 2500 arcsec 以上,薄膜晶體性質不佳。

圖 62 為 500 °C 氧化鋅(0002)ω-rocking-curve 圖形。實驗結果得知 500 °C 平均半高寬約 250 arcsec 左右,最佳試片 Y32 成長時間 10 分鐘,其 FWHM = 216 arcsec,由上一節可知其晶粒尺寸是 500 °C 成長系列中最大的(約 40nm),表示晶粒尺寸越大則在垂直平面方向晶粒間的傾斜量越小,磊晶品 質越好。Y35、Y38(0002)ω-rocking-curve 成長時間 5 分鐘,曲線形狀可見 雨種貢獻,其一為較寬的下層部分,與中心較尖銳峰值的部分,出現這種 形狀可能是因為有兩層結構存在氧化鋅薄膜內,一為在界面處存在高密度 差排的區域,而其上為具有較好品質的磊晶層 28;另一個可能因為 YSZ 基 板與氧化鋅基板之間熱膨脹係數(YSZ α=9.2 x 10⁻⁶ K⁻¹, ZnO α=6.51 x 10⁻⁶ K⁻¹)的差異,在沉積結束後的降溫階段在界面處產生熱應力。20分鐘成長 Y06 的(0002) ω-rocking- curve 可以分離出兩根峰值,造成偏移的原因可能 是氧化鋅晶粒彼此之間彼此夾角差異或是傾斜關係,稱為馬賽克(mosaic)微 結構,此種情況在成長六方晶薄膜時經常發生,詳細分析於之後 RSM 解釋。

圖 63 為 600 °C 氧化鋅 (0002)ω-rocking-curve 圖形,其半高寬隨成長時 間而不同,最佳試片為成長時間 10 分鐘 Y31 其 FWHM=172 arcsec,在上 一節討論中可知其晶粒大小是最大的(80 nm)。長時間成長的薄膜 FWHM 都 超過 1000 arcsec,可能原因為長時間成長所出現的柱狀結構,柱狀結構成 長速率並非一致,在某些區域可看到成長方向會有偏差,因此在 (0002)ω-rocking-curve 的掃描模式下,20 角固定,ω 角每轉一點小角度都會 有對應的柱狀結構貢獻,故其 FWHM 因此變寬。

圖 64 為兩階段成長之氧化鋅(0002)ω-rocking-curve 圖形,其 FWHM 介 於 500 與 600 °C 之間,半高寬約 450 arcsec,可知 500 °C 的緩衝層對於之 後 600 °C 的成長在磊晶品質上有正面的幫助。Y10 曲線並非完全的對稱, 推測可能是表面上的小點貢獻。 整體而言,在短時間能得到最好的氧化鋅磊晶薄膜,具較最小的氧化 鋅(0002)ω-rocking-curve 半高寬。在 500 °C 能得到較好的氧化鋅磊晶薄膜; 在 600 °C 在短時間亦能成長出相當高品質氧化鋅薄膜,最佳的試片為 Y31 其 FWHM = 172 arcsec,表示在短時間成長下,薄膜只出現小程度馬賽克情 況,沿 C 軸方向具有相當好的一致性。與文獻上以 PLD 成長在 YSZ(111) 上的最佳值 FWHM = 173 arcsec 相當接近[59]。

4-2-3 氧化鋅(0002)RSM 圖形分析

圖 66 為 500 °C/5 分鐘成長(Y39)氧化鋅(0002)RSM 圖形,氧化鋅訊號 中心與 YSZ 基板訊號中心點連線與水平軸垂直,表示成長的氧化鋅薄膜與 基材間晶體方向一致,沒有發生傾斜(tilt);除此之外,氧化鋅訊號在垂直方 向曲線是拉長的,推測是由於成長時間較短,膜厚較薄,界面層所產生的 應力造成 C 軸方向 d-spacing 的改變,因此對應於(0002)軸向即垂直方向曲 線延伸較長,其他的應力可能為熱膨脹係數不同造成的熱應力。

圖 65 為 500 °C/20 分鐘成長(Y06)氧化鋅(0002)RSM 圖形, 左圖為座標 比例相同, 右圖為[110]軸比例放大約 16.3 倍, 在右圖可清楚看見氧化鋅訊 號部份在水平方向可分離出兩個曲線, 經過計算(計算方法:量測右圖水平軸 向曲線中心與垂直軸偏離長度, 除以 16.3 所得值為相同比例下的偏離長 度,如此可計算出角度偏差), 右邊曲線中心與基板訊號中心點連線與垂直 軸夾角約 0.22°; 左邊曲線中心與基板訊號中心點連線與垂直軸夾角 1.18°, 即薄膜與基材晶體方向間出現傾斜。氧化鋅部分出現兩個訊號曲線可呼應 在圖 62(0002)ω-rocking-curve所觀察到的兩根峰值,其解釋為馬賽克 (mosaic)結構所發生氧化鋅晶粒之間的小角度傾斜關係;除此之外,在垂直 方向並沒出現像 Y39 的拉長趨勢,因為膜厚較厚,應力可能藉由晶粒間的 傾斜釋放。在第三章 39 頁敘述晶體性質與 RSM 圖形變化的關係。

4-3 TEM 薄膜分析

截面 TEM 由亮場影像(bright field image, BF image)觀察薄膜截面形貌 以及膜厚,由界面擇區繞射(SAD)分析薄膜與基板結構的關係,two-beam 暗場(DF)影像分析差排分佈,HRTEM 觀察界面晶格的排列及差排分佈。 4-3-1 500℃成長 TEM 分析

圖72為500°C/5分鐘 (氦氣流率:250 sccm,氧氣流率:400 sccm) (Y38)之橫 截面TEM亮場影像與界面擇區繞射(selected area diffraction, SAD),成長出的 氧化鋅為均勻平坦薄膜,膜厚約37 nm,故成長速率為7.4 nm/min。界面平 整,分析其界面SAD,在氧化鋅[2110] zone軸、YSZ [011] zone軸下除了氧 化鋅與YSZ繞射點外並無其他繞射,氧化鋅與YSZ具有磊晶關係[2110]_{ZnO} || [011]_{YSZ} 和(0002)_{ZnO} || (111)_{YSZ}。

圖73為500°C/20分鐘 (氮氟流率:250 sccm,氧氟流率:250 sccm)(Y06) 之橫截面TEM亮場影像與界面擇區繞射,成長出的氧化鋅為均勻平坦薄 膜,膜厚約10 nm,故成長速率為0.5 nm/min。 分析其界面SAD,在氧化鋅

[2110] zone軸、YSZ [011] zone軸下除了氧化鋅與YSZ繞射點外並無其他繞 射,氧化鋅與YSZ具有跟上述相同之磊晶關係。在BF影像中可發現氧化鋅 薄膜具有類似柱狀的結構(columnar structure),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。為了解其差排分布情形,對試片傾轉做two-beam條件DF影像, two-beam條件為 g = [0002] 向量之DF及g = [2110]向量之DF。圖74為 HRTEM影像,中間為氧化鋅下方為YSZ上方為膠,界面層極為平整,對界 面部分做快速傅立業轉換(FFT), 繞射點由氧化鋅[0110]、YSZ [112]zone軸 繞射點組成,具有磊晶關係,對YSZ(220)及氧化鋅(2110)繞射點做反傅立葉 轉換(inverse FFT),可在界面處發現周期性之misfit dislocation,周期約 1.4nm; 由van der Merwe理論方法計算misfit dislocation的分布[39], $D = a_f / \delta$, $\delta = (a_s - a_f) / a_f$, D: misfit dislocation分布之間距, a_s :基材平面間距, a: 薄膜平面間距, YSZ(220)平面間距0.181 nm, ZnO(2110)平面間距0.162 nm,計算得D=1.42 nm,實驗結果與計算結果接近。

整體而言,在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,成長速率隨氧氣流率而變,可達成極平坦之 表面,具有平整界面,結晶品質良好。

4-3-2 600℃成長 TEM 分析

圖75為600 ℃ /10分鐘 (Y31)成長氧化鋅之橫截面TEM BF影像及界面

區域之SAD,成長的氧化鋅表面呈三角錐形柱狀彼此連結,配合SEM影像 的網狀形貌,可知形貌為三角錐狀與彼此連結的牆面構成的網狀結構,膜 厚約100 nm,成長速率約10 nm/min。界面平整,分析其界面SAD,在氧化 鋅[01ī0] zone軸、YSZ [112] zone軸下除了氧化鋅與YSZ繞射點外並無其他 繞射,氧化鋅與YSZ具有跟上述相同之磊晶關係。

圖76為600 ℃ /60分鐘 (Y01)成長氧化鋅之橫截面TEM BF影像及界面 部分SAD,成長的氧化鋅表面呈錐形柱狀結構,配合SEM圖可知其形貌為 六角錐狀結構。連續層平均膜厚160 nm,柱狀高度約80 nm,寬度約40 nm ,成長速率接近每分鐘3-4 nm,約為500 ℃成長速率6-8倍,晶粒大小約60 nm ,與θ-2θ XRD計算結果相近,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Y06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[2110] zone軸、YSZ [011] zone軸;氧化鋅[0110] zone軸 、YSZ[112]zone軸。氧化鋅與YSZ具有磊晶關係(0002)_{zn0} || (111)_{ysz}、 (2110)₇₁₀ || (220)_{YSZ}, 氧化鋅[0002] 軸方向平行YSZ [111] 軸方向, 氧化鋅[2110] 平行YSZ[110]方向。圖77為試片Y01之HRTEM影像,圖上方為YSZ下方為 氧化鋅,界面極為平整,下方繞射圖形為界面區域之快速傅立業轉換(FFT) , 繞射點由氧化鋅[0110] zone軸繞射點、YSZ [112] zone軸繞射點組成, 並 具有磊晶關係(0002)₇₀₀ || (111)_{VSZ},取YSZ(220)及氧化鋅(2110)繞射點做反傅

64

立葉轉換(inverse FFT),在界面處存在許多差排。整體而言,以YSZ(111) 為基板600°C成長之氧化鋅,表面極為粗糙,由尖錐柱狀佈滿基板,成長方 向為[0001],晶粒與基板間具磊晶關係。初始成長表面已非平整,具有網狀 結構。

4-3-3 兩階段成長 TEM 分析

圖78為兩階段成長Y21 TEM影像,成長時間為500 ℃/20min加上10分鐘 連續升溫以及600 ℃/40min成長,共70分鐘。截面TEM亮場影像及界面 SAD,其形貌與600 ℃一次成長之結果相似都為錐狀結構,柱狀高度約280 nm,寬度約100 nm,連續膜厚度220 nm;推估500 °C成長連續膜厚10 nm, 連續升溫加上600 ℃持溫成長連續膜厚210 nm,對應同時間下連續膜厚成長 速率較600 ℃一次成長來的快。兩階段成長出的柱狀高度明顯高於一次成 長。無法獲得平坦的表面,可能因素參考氧化鋅nanorod的成長機制,推測 在連續升溫階段所成長出的薄膜表面已非平整表面,因此在接續的600 ℃ 成長亦不能獲得平整表面,反而增進其柱狀結構的成長速度[41],以致於成 長出的形貌與600 ℃相同。界面SAD亦與500及600 ℃一次成長之SAD相 同,都只有兩組繞射圖形,氧化鋅與YSZ有兩種磊晶關係。除此之外,可約 略看出柱狀結構成長方向相較於一次成長600 ℃ (Y01)具有較好的一致 性,從(0002)@-rocking-curve FWHM亦可發現兩階段成長(Y21)較一次成長 (Y01)小,表示利用兩階段成長技術可得到較好的薄膜同向性。

圖79為另一兩階段成長(Y30)之橫截面TEM BF影像、界面部分及尖端部 分SAD,成長時間為20分鐘500℃加上10分鐘連續升溫以及40分鐘600℃成 長,BF 影像與Y21相同,柱狀高度約800 nm,寬度約170 nm,連續膜厚度 350 nm,尺寸都較Y21大,因其流量較大反應速率較快。界面部份繞射圖形 經過計算後,c/a比為1.48;尖端部份c/a比為1.6;與塊材氧化鋅c/a=1.6相比 較,可知在界面部份因為氧化鋅(0001)與YSZ(111)晶格常數的差異,使薄膜 在平行界面方向具有拉伸應力即a軸方向拉長,垂直界面方向具有壓縮應力 即c軸方向壓縮。尖端部份c/a比與塊材氧化鋅相同,可知在尖端部份氧化鋅 應力完全釋放,為品質相當好的氧化鋅單晶。

4-4 發光特性

圖67為YSZ(111)基材低溫PL分析圖譜,峰值範圍350-550 nm。圖68為500 °C/20分鐘(Y06)與20分鐘(Y08)成長氧化鋅之低溫PL圖譜,Y06除了YSZ基 板背景訊號外,只有兩根峰值波長分別為370.41 nm、355 nm,對應能量3.347 eV、3.492 eV,此外並沒有綠光訊號;Y08在UV近能帶發光區段出現兩根 波長為368.5 nm (3.36 eV)與374.5 nm (3.31 eV)的峰值,除了基板訊號外並沒 有綠光訊號區,368.5 nm峰值訊號為D⁰X(donor-band excitons),半高寬大小 1.4 nm(14 meV),與塊材氧化鋅D⁰X訊號半高寬3 meV相比較可知薄膜存在 相當多點缺陷;374.5 nm峰值為DAP(donor- acceptor pair emissions)訊號, 半高寬大小1.8 nm(17.9 meV)。 圖 69 為 600 °C /10 分鐘(Y31)成長氧化鋅之 PL 圖譜,經過去 YSZ 背 景值的處理,具有強烈 D°X 訊號 369.2 nm (3.35 eV),FWHM = 2.23nm (20 meV),除此之外在 450 nm 至 550 nm 可看到綠光訊號。圖 70 為 600 °C /60 分鐘(Y01)成長氧化鋅之 PL 圖譜,在 UV 近能帶發光區段只有一根 D°X 訊 號 369.7 nm(3.351 eV),半高寬大小 2.8 nm (25 meV),相較於 500 °C,其 FWHM 較寬,可知其點缺陷數量較 500 °C 多。峰值能量位置與氧化鋅能帶 大小 3.37 eV 差異 19 meV;再者,除了基板訊號之外並無綠光訊號。

圖 71 為兩階段成長氧化鋅(Y21 與 Y10)PL 圖譜, Y21 在 UV 近能帶發 光區段只有一根峰值 D°X 369.2 nm(3.358 eV), 半高寬大小 1.9 nm (18 meV)。峰值位置與 600 °C Y01 相當接近,但 Y21 半高寬比 Y01 小約 7 meV。 Y10 PL 圖譜在 UV 近能帶發光區段出現兩個峰值分別為 D°X 368.5 nm(3.36 eV)與 DAP 374.5 nm(3.31 eV)的峰值, 368.5 nm 峰值 FWHM = 1.24 nm (12.8 meV), 374.5 nm 峰值 FWHM = 1.27 nm (13 meV);峰值出現位置與 500 °C 成長 Y08 相同,但 Y10 峰值半高寬都比 Y08 小。除了基板背景值外都沒有 綠光訊號。以上討論可知兩階段成長對於提升 UV 區段的發光略有幫助。

以 MOCVD 成長氧化鋅其 PL 光譜中之 D°X 訊號峰半高寬相較於以 MBE 或 PLD 等高真空法之結果寬很多,可能原因為 MOCVD 所使用之前 驅物反應裂解出的 C 雜質,或是因為 Si 雜質污染,或不銹鋼管路所造成的 Fe 污染[49]。

4-5 綜合比較

Y35(250/250)、Y38(250/400)、Y39(200/200)為相同溫度 500 °C、相同時間 5 分鐘,調變鋅前驅物與氧氣流量,結果發現在 200/200(Y39)條件下, 所成長出的薄膜表面最平滑。最佳薄膜結晶品質為 Y38(250/400)。推測氧 氣氛流量提高對於結晶品質略有幫助,但對於薄膜表面並沒有正面幫助。

由 500 °C Y38 (250/400)TEM 影像知其薄膜厚度 37 nm,成長速率為 7.4 nm/min,與 Y06 (250/250) 500 °C/20 分鐘成長速率 0.5 nm/min 比較,可知 在高氧氣氛下具有較高沉積速率。與基材都具有磊晶關係。

Y06 500 °C/20 分鐘成長綜合所有分析可知在(0002)ω-rocking- curve 得 到兩根分離的峰值,於(0002)RSM亦可在ω方向得到兩個峰值曲線,可由 晶粒間的傾斜關係解釋。但在 TEM 影像中並沒看只到此種情況,推測可能 是薄膜的均匀性不佳,在局部區域可能無法驗證。

Y03 與Y06 為相同條件 500°C /20 分鐘成長,綜合分析結果相近,皆 具有平整表面,晶粒尺寸差異不大,唯一小差別在於(0002)ω-rocking-curve Y06 可以清楚分離出兩根峰值,Y08 也能看見兩個峰值但並不明顯。表示 在穩定條件下成長具有再現性,但成長出的薄膜均勻性不高。

在 500 °C 隨著成長時間增加,晶粒尺寸有變小的趨勢,表面粗糙度亦 有變小的趨勢。在 600 °C 隨著成長時間增加,晶粒尺寸的變化並無規則, 但其表面粗糙度亦有變小的趨勢。 一般的成長趨勢在較高沉積速率與較低溫度,成長模式趨向二維成長 [39]。相較於之前的實驗結果[49],在 600 °C 其成長薄膜形貌雖也是柱狀結 構,但其針尖高度較小且其連續膜厚度較大,可能原因在於其鋅前驅溫度 較高(130 °C),鋅前驅物揮發速率較快,相對濃度較高反應速率較快,因此 雖是同樣溫度但不同的前驅物濃度亦會影響薄膜成長。在 MOCVD 文獻上 也曾探討過此種因素[57]。

4-6 總結 YSZ

在 500 °C 可以成長出相當平滑且高品質的磊晶薄膜,最小薄膜粗糙度 0.37 nm;隨著溫度升高至 600 °C 成長模式由二維方式轉向三維方式成長, 薄膜表面可見氧化鋅六角形晶粒。

薄膜磊晶品質,於500°C不同成長時間均能獲得出當好的磊晶薄膜 (FWHM約200 arcsec);於600°C只能在短時間成長得到較佳磊晶品質 (FWHM約200 arcsec),當時間增長磊晶品質FWHM均超過1000 arcsec。

氧化鋅薄膜與 YSZ 基材間在不同溫度、不同成長時間下均具有磊晶關 係: (0002)_{ZpO} || (111)_{YSZ}、[2110]_{ZpO} || [220]_{YSZ}。

發光特性,在 500 及 600 °C 氧化鋅薄膜均具有高效率 UV 發光,均可 見 D°X 訊號峰,峰值 FWHM 約 20 meV。兩階段成長能獲得最佳 FWHM 約 13 meV。綠光訊號只在短時間 600 °C/10 分鐘(Y31)成長出現。



圖 29 Y29-450°C 成長氧化鋅不同倍率之 SEM 照片



圖 30 Y39(N₂/O₂=200/200)、Y38(N₂/O₂=250/400) 500°C/5分鐘成長氧

化鋅之 SEM 照片 (左 Y39)(右 38)



圖 31 Y35-500 °C/5 分鐘 成長氧化鋅不同倍率之 SEM 照片



圖 32 Y32-500 °C/10 分鐘 成長氧化鋅之 SEM 照片



圖 33 Y03-500 °C/20 分鐘 成長氧化鋅之 SEM 照片



圖 34 Y06-500 °C /20 分鐘 成長氧化鋅之 SEM 照片



圖 35 Y08-500 °C/30 分鐘 成長氧化鋅不同倍率之 SEM 照片





圖 36 Y36-600 °C /5 分鐘 成長氧化鋅之 SEM 照片



圖 37 Y31-600 °C/10 分鐘 成長氧化鋅不同倍率之 SEM 照片



圖 38 Y01-600 °C/60 分鐘 成長氧化鋅不同倍率之 SEM 照片



圖 39 Y12-600 ℃ /60 分鐘成長氧化鋅區域不同倍率之 SEM 照片





圖 40 Y10 500℃/600℃ 兩階段成長之不同倍率 SEM 照片



圖 41 Y30 500℃/600℃ 兩階段成長之 SEM 照片



圖 42 Y21 - 500/600 °C 兩階段成長之不同倍率 SEM 照片



圖 43 Y15-500/600 °C 兩階段成長之不同倍率 SEM 照片



圖 44 Y15-500/600 °C 雨階段成長之横切面 SEM 照片



圖 45 Y29,450 °C/1 小時 成長氧化鋅之 AFM 影像



Y35



Y38







圖 47 Y03、Y06,500°C/20 分鐘 成長氧化鋅之 AFM 影像



圖 48 Y08,500°C/30 分鐘 成長氧化鋅之 AFM 影像



圖 49 Y36(5 分鐘)、Y31(10 分鐘) 600 ℃ 成長氧化鋅之 AFM 影像

Y01

Y12



圖 50 Y01、Y12 600°C/60 分鐘成長氧化鋅之 AFM 影像



圖 51 Y10、Y21 500/600°C 兩階段成長之 AFM 影像

表7 成長於 YSZ(111)基板之氧化鋅薄膜

方	試片編號	基板溫	成長時	表面粗	θ-2θ	ω-scan
法		度,℃	間,mins	糙度	scanFWHM,deg	FWHM,
				rms,nm	/gain size,nm	arcsec
1	Y26	450	60	21.54		2847
	Y29		60	4.04	0.242/34	3751
入	Y39		5(200/200)	1.91		316
成	Y35		5(250/250)	8.16	0.325/25	324
長	Y38		5(250/400)	4.55	0.223/37	234
	Y32	500	10 💉	4.55	0.210/42	216
	Y03		20	0.714	0.449/18	270
	Y06		20	0.86	0.350/23	298
	Y08		30	0.37	0.659/13	241
	Y36		5	23.81	0.323/25	231
	Y31	600	10	7.48	0.104/80	172
	Y01		60	19.16	0.171/48	1706
	Y12		60	15.2	0.475/17	1032
兩	Y10		20+10+40	4.24		566
階	Y30	500-	20+10+40		0.119/69	1249
段	Y21	600	20+10+40		0.109/73	598
成	Y15		20+8+60			
長						

AFM、2θ-scan、rockimg-curve 之整理



圖 52 YSZ(111) XRD 分析圖譜



圖 53 Y29 450 °C θ-2θ XRD 繞射圖形(Fitting:Split Pearson VII)





(Fitting:Y35: Split Pearson VII , Y38: PS Voigt)



Y32(10mins)
V03(20mins)
V06(20mins)
V08(30mins)

圖 55 500 °C 成長之 θ-2θXRD 繞射圖形



圖 57 Y10、Y30、Y21 兩階段成長之 θ-2θXRD 繞射圖形







 $Y35(5) \cdot Y38(5) \cdot Y32(10) \cdot Y03(20) \cdot Y06(20) \cdot Y08(30)$

圖 59 500 °C 氧化鋅(0002)ω-rocking-curve



圖 61 Y10、Y30、Y21 兩階段成長 氧化鋅(0002)ω-rocking-curve



圖 63 Y39-500 °C/5 分鐘成長 ZnO(0002) RSM 圖形







圖 65 500 °C/20 分鐘成長 Y06、Y08 低溫 PL(10 °K)



圖 66 600℃ 10 分鐘 Y31 低溫 PL(10 °K)



圖 67 600 °C/60 分鐘 Y01 低溫 PL(10 °K)



圖 68 兩階段 Y21、Y10 低溫 PL(10°K)



圖 69 Y38 500 °C/5 分鐘成長氧化鋅截面 TEM BF 影像,與界面 SAD。



界面之擇區繞射



Two beam DF 影像 g 向量=[0002]



Two beam DF 影像 g 向量=[$\overline{2}110$]

圖 70 Y06 500 °C/20 分鐘成長氧化鋅截面 TEM 影像







圖 72 Y31 600℃ 10 分鐘成長氧化鋅之 TEM BF 影像及介面 SAD



圖 73 Y01-600 °C /60 分鐘成長氧化鋅之 TEM BF 影像,以及界面之擇區

繞射




圖 75 Y21 (a)500/600 ℃ 兩階段成長氧化鋅之 TEM BF 影像,(b) 為界面 之擇區繞射,右為氧化鋅薄膜繞射圖案,(c)Two beam BF,(d)Two beam DF 影像



圖 76 Y30 500/600 °C 兩階段成長氧化鋅之 TEM 影像:

(a)(b)不同倍率之 BF,(c)界面之擇區繞射,(d)尖端之擇區繞射

第五章

MOCVD 製程結果與討論—SCAM 篇

於 ScAlMgO₄(0001)基板上,在 400 、500 、600 °C 三個溫度下,探討 在不同溫度下氧化鋅薄膜成長於 SCAM 基材上表面形貌及晶體品質的差 異,實驗參數列於表 5。結果發現在 600 °C 能得到最小氧化鋅(0002) rocking-curve FWHM 約 60 arcsec,與文獻上由 MBE 成長出的結果 FWHM=39arcsec 相去不遠[15]。

5-1 薄膜形貌

圖 83 為 SCAM 抛光面的 AFM 影像,表面不如預期的平整,可看到表面上佈滿許多刮痕,並不利於高品質氧化鋅薄膜的成長。在一般情況下、 1000 °C、1 小時退火後 SCAM 的 AFM 影像,表面刮痕依舊存在沒有減少 的趨勢。左列為劈裂後 SCAM AFM 影像,利用 SCAM 的材料特性類似於 雲母材料,可以藉由劈裂法得到相當平整的劈裂面,雖然每次劈裂出的表 面略有差異,但大致上表面糙度都相當小,相當適合用於成長高品質氧化 鋅薄膜。

圖 80 為 400 °C /1 小時成長(S2)之 SEM 影像,表面上可以看到一些不 規則排列的黑圈,懷疑是薄膜在側向成長時彼此交接的地方。從圖 83 之 AFM 影像知道成長出的薄膜粗糙度為 0.738 nm 非常接近成長前劈裂面的粗 糙度 0.466 nm,為相當平滑的表面。

圖 81 為 500 °C /30 分鐘成長(S1)之 SEM 影像,其表面類似於 400 °C 的情況。在大部份區域看到尚未完全覆蓋的小點,可知其成長模式應為單 層二維成長(layer-by-layer growth)。圖 83 為其 AFM 影像,成長前劈裂面粗 糙度為 0.109 nm,成長後表面粗糙度為 4.182 nm,表面粗糙相較於 400 °C 增加許多。

圖 82 為 600 °C/1 小時成長(S3)之 SEM 影像,在大部分區域可見分佈規 則的六角形島狀,於右圖可看到二維多層成長(multilayer growth)所出現的緊 密排列階梯,即當下層二維島狀(2D island)平台超過某一大小,新的二維成 核(2D nucleation)發生於平台上,基本上仍屬二維成核成長機制。圖 83 為成 長前劈裂面粗糙度為 0.392 nm,成長後 AFM 影像因為高度落差較大,沒有 呈現出其值。

5-2 XRD 與 TEM 結構分析

結構分析將以 0-20 XRD 繞射圖形,峰值 FWHM 分析晶粒大小。氧化 鋅(0002)@-rocking-curve 對稱性掃描以 FWHM 評估螺旋差排以及混和差排 的相對含量;(10ī2)@-rocking-curve 非對稱性掃描以 FWHM 評估混和差排 的含量。(0002)RSM 圖形分析薄膜晶體性質。截面 TEM 分析橫截面影像, 分析薄膜厚度,界面 SAD 分析氧化鋅與 SCAM 間的磊晶關係。

圖 84 為三個溫度下 θ-2θ 繞射圖形,局部細掃氧化鋅(0002)峰值,得到

精確的峰值位置及 FWHM。400 °C 峰值位置 34.48, c = 5.197 Å, FWHM = 0.214°, 對應晶粒大小 39 nm; 500 °C 峰值位置 34.46°, c = 5.2 Å, FWHM = 0.16, 對應晶粒大小 52 nm; 600 °C 峰值位置 34.5°, c = 5.194 Å, FWHM = 0.08, 對應晶粒大小 104 nm。以上可知,在 400 及 500 °C 氧化鋅薄膜 C 軸 向平面間距與塊材氧化鋅(5.206 Å)較接近; 晶粒大小隨著成長溫度提高而增大。

圖85為SCAM(0009) ω -rocking-curve,FWHM = 11 arcsec(資料由廠商提 供)。圖86為三個溫度下氧化鋅(0002) ω -rocking-curve(slit大小為0.5 mm),比 對程式以PS Voigt與Split Pearson VII為主。在400 °C其FWHM = 129 arcsec; 500 °C其FWHM = 113 arcsec;在600 °C大部份區域FWHM = 60 arcsec,能 得到相當小的FWHM,薄膜品質相當好。發現隨著溫度升高FWHM越小, 曲線對稱性都相當好。對應晶粒大小可知,越大的晶粒尺寸具有越好的磊 晶品質,晶粒間的同向性越好。整體而言,在SCAM上成長出的氧化鋅薄膜 其差排含量較少,磊晶品質非常好,能於600 °C得到最佳值60 arcsec。相較 文獻上以L-MBE成長在SCAM上得到最小的FWHM為39 arcsec,膜厚1-2 µm [34]。可知於MOCVD亦能成長出相當高品質的磊晶氧化鋅薄膜。

圖 87-89 為三個溫度下氧化鋅(10ī2)非對稱軸 rocking-curve, 很明顯的 其半高寬大小都比(0002)ω-rocking-curve 半高寬大。可以推估存在氧化鋅薄 膜內的差排多為刃差排型式。能在 600 °C 得到最佳的小的半高寬 122 arcsec °

圖 87 為 400 °C/60 分鐘成長氧化鋅(S2)之(1012)phi-scan,可清楚看到 5 根夾角間距為 60°的峰值,峰值強度不一致及缺少一根的可能原因為操作 上試片並非真正水平放置。圖 88 為 500 °C/30 分鐘成長氧化鋅(S1)之 (10ī3)phi-scan(由工研院材料所 Bede superD1),可清楚得到 6 根夾角 60°的 峰值。圖 89 為 600 °C/60 分鐘成長氧化鋅(S3)之(10ī3)phi-scan,縦軸為 Log 強度值,可清楚看見 6 根夾角 60°的峰值。以上可知薄膜 in-plane 對稱性相 當好。

圖 90 為 400°C/60 分鐘成長氧化鋅(S2)之(0002)RSM 圖形,薄膜訊號 中心與基材中心連線與水平軸垂直,可知薄膜與基材間沒有傾斜。除此之 外在[0001]方向出現所謂的 Pendellö sung fringes 表示薄膜表面相當平滑以 及高品質磊晶薄膜以二維方式成長[54]。氧化鋅曲線在[0001]方向 & 約為 0.004 Å⁻¹,對應 coherence length 為 157 nm(計算方法:2π/み),與 TEM 影像 所得膜厚 168 nm 接近。圖 93 為橫截面 TEM BF 影像,中間層為氧化鋅, 下層為 SCAM 基材,上層為 Pt 保護層。氧化鋅膜厚 168 nm,成長速率為 2.8 nm/min,表面平整,且具有平整界面。分析其界面區之 SAD,在氧化鋅 [IĪ00] zone 軸、 SCAM [IĪ00] zone 軸下除了氧化鋅與 SCAM 繞射點外並 無其他鐃射,氧化鋅與 SCAM 具有磊晶關係

 $\begin{bmatrix} 1\bar{1}00 \end{bmatrix}_{\text{ZnO}} \parallel \begin{bmatrix} 1\bar{1}00 \end{bmatrix}_{\text{SCAM}} \cdot (0001)_{\text{ZnO}} \parallel (0001)_{\text{SCAM}} \circ$

99

5-3 發光性質

圖 91 為 SCAM(0001)基板低溫 PL 分析圖譜,峰值範圍 350-550 nm。 圖 92 為 500 °C/30 分鐘(S1)成長氧化鋅低溫 PL 分析圖譜, SCAM 背景值已 被除去,峰值位置 368.7 nm,對應能量為 3.36 eV,峰值半高寬 5.74 nm, 對應能量 52.3 meV。沒有綠發光區。

5-4 總結 SCAM

在 400 及 500 ℃ 薄膜成長均為 2D(layer-by-layer)型式,薄膜表面均相 當平整;當溫度提高至 600 ℃,成長模式仍屬 2D 型式不過為多層成長 (multilayer growth),薄膜表面可見六角形氧化鋅島狀平台以及多層成長出現 的階梯。

磊晶品質,在3個不同溫度均能獲得相當好的磊晶薄膜,隨著溫度升高能獲得更好的磊晶品質,於600°C得到最好磊晶薄膜,(0002) rocking-curve FWHM = 60 arcsec。

薄膜對稱性由 in-plane phi-scan 可獲得 6 根彼此夾角 60°峰值,可知成 長出的氧化鋅薄膜具有六重對稱性。

5-5 SCAM 與 YSZ 比較

氧化鋅(0002)與YSZ(111)基板晶格常數差異 10.8%,與 SCAM(0001)晶 格常數差異 0.09%。晶格常數上的差異反應出薄膜形貌與晶體品質的不同。

表面形貌,於YSZ 基板上,在450 ℃ 表面上出現大尺寸氧化鋅晶粒,

表面非平滑面。但相對於 SCAM,在 400 ℃ 亦能獲得相當平滑的表面。在 600 ℃,YSZ 表面出現高深寬比柱狀結構,但 SCAM 表面只有出現六角島 狀結構。於 500 ℃ 兩者均能獲得平滑面,但 SCAM 表面粗糙度比在 400 ℃ 大。可知對於晶格常數差異越小的基材,獲得平滑表面的成長溫度範圍較 大,最佳成長溫度較低。對於晶格常數差異越大的基材,獲得平滑表面的 成長溫度範圍較小,最佳成長溫度較高。

晶體品質,於YSZ 基板上,在450°C 晶體品質不好,FWHM 大於1°。 相對於SCAM,在400°C 亦能成長出高磊晶品質 FWHM = 129 arcsec。在 500°C 均能獲得相當好的磊晶薄膜。在600°C,YSZ 部份只能在短時間獲 得高品質磊晶薄膜,SCAM 能在此溫度得到最佳磊晶薄膜 60 arcsec。

在400°C下,YSZ基板上無法成長氧化鋅薄膜,但在SCAM基板上可 以成長出磊晶品質不錯的薄膜,表示在400°C下以MOCVD方法,Zn(acaca)₂ 可與O₂成功在表面上反應成長氧化鋅薄膜;相較於YSZ,在400°C下不 能成長出氧化薄膜,因為晶格常數差異較大,與氧化鋅薄膜間存在的應力 較大,在低溫下無法克服成長的能障,需較高溫度才能克服存在的能障。 由圖 93 400°C/60 分鐘(S2)成長氧化鋅 TEM 影像可知成長的氧化鋅薄膜為 連續成長,表示在400°C下於 SCAM 以 MOCVD 方法可成長出表面平整的 薄膜。

SCAM 在 400 °C 成長速率為 2.8 nm/min, 相較於 YSZ 在 500 °C 下成

101

長速率為 0.5 nm/min,表示在晶格常數差異越小的基板上,能於較低溫下成長,且具有較高成長速率。





圖 77 S2-400 °C /1 小時成長氧化鋅不同倍率之 SEM 照片



圖 78 S1-500°C/30 分鐘成長氧化鋅不同倍率之 SEM 照片



圖 79 S3-600 °C/1 小時成長氧化鋅不同倍率之 SEM 照片



SCAM 抛光面之 AFM 影像

SCAM 1000 °C 退火後之 AFM 影像



S1 500 ℃ 成長前 SCAM 之劈裂面

S1 成長氧化鋅後之表面



S3 600 ℃ 成長前 SCAM 之劈裂面 S3 成長氧化鋅後之表面

圖 80 ScAlMgO4之 AFM 影像

編號	溫度,℃	時間,	2 0 - 0 (0002)	(0002)ω-scan	$(10\overline{1}2)\omega$ -scan
		min	FWHM(deg)/grain	FWHM	FWHM
			size(nm)	(arcsec)	(arcsec)
S2	400	60	0.214/39	129	357
S1	500	30	0.16/52	113	132
S3	600	60	0.08/104	60	122

表 8 SCAM 系列 XRD 整理



圖 81 S1、S2、S3 之 20-0XRD 繞射圖形

(Slit size:1 mm)



圖 82 SCAM(0009)ω-rocking-curve(由廠商提供資料)



S2-400 °C/1 小時成長

S1-500°C/30分鐘成長



S3-600°C/1小時成長

圖 83 不同溫度(S1、S2、S3)之 ZnO(0002)ω-rocking-curve (Slit size:0.5mm)



圖 84 S2-400°C/1小時成長。左:ZnO(1012)ω-rocking-curve、右(1012)phi-scan



圖 86 S3 - 600 °C/1 小時成長。左 ZnO(1012)ω-rocking-curve、右(1013)phi-scan

註:Slit size: 1 mm





圖 89 S1-500 °C/30 分鐘成長 PL 分析圖譜



圖 90 S2-400 °C/1 小時成長 截面 TEM BF 影像及界面 SAD

第六章

ALD 製程結果與討論

ALD 結果主要分成兩個部份, YSZ 基板以及 GaN/c-sapphire 基板上。 分析部份以 AFM 觀察表面形貌。以 XRD 鑑定薄膜品質。以截面 TEM 分析 薄膜與基材之間的關係。

6-1 ALD 成長氧化鋅於 YSZ 結果討論

詳細的實驗參數見 49 頁表 4, 在 300 °C 下改變 pulse 與 purge 時間, 結果發現只能於 pulse 1.5 s/purge 1.5 s 條件下得到單晶氧化鋅薄膜。其餘條 件下成長出的氧化鋅薄膜均為多晶型態,除了(0002)晶面成長外,(1011)面 均會出現,因此其餘試片除了 AFM 與 XRD 量測外沒有再做進一步的分析。 本章節分析只著重於 Y18 分析。

圖 94 為 300 °C /700 cycle/ pulse 1.5 s/purge 1.5 s (Y18)成長氧化鋅表面 AFM 影像,表面粗糙度 5.93 nm,表面針狀排列在 ALD 機制成長氧化鋅經 常看到。圖 95 為θ-20 XRD 繞射圖形,在大範圍掃描後只見一根氧化鋅(0002) 峰值 34.67°,為單晶氧化鋅薄膜,FWHM=0.167°對應晶粒大小為 50 nm。 圖 96 為氧化鋅(0002)ω-rocking- curve,在三個度不同大小 Slit 掃描,0.5 mm 以及 1 mm Slit 大小下均看見清楚分離的兩根峰值,當移除 Slit 則只見一根 不對稱峰值。圖 97 為(0002)RSM 圖形,左圖為一樣比例的座標軸,薄膜曲 線中心與基材曲線中心點連線與水平軸接近垂直,在右圖將[110]軸向比例 放大 9.05 倍,可看出在氧化鋅訊號中心出現兩個訊號,右邊訊號偏離垂直 軸約 0.068° 左邊訊號偏離約 0.37°,表示成長出的氧化鋅薄膜與 YSZ 基板間 晶體方向性有小角度的傾斜發生,除此之外在氧化鋅曲線部分在[110]軸方 向可看到些微彎曲,表示薄膜有些微的傾斜或旋轉。

6-2 ALD 成長氧化鋅於 GaN/c-sapphire 結果討論

圖 98 為氧化鋅表面 AFM 影像,表面粗糙度約 4 nm。圖 99 為 0-20 XRD 繞射圖形,將 34.4°局部區域放大,可以清楚分出兩根峰值,分別為 GaN(0002) 以及氧化鋅(0002)的峰值。圖 100 為氧化鋅(0002)ω-rocking-curve 其半高寬 大小為 324 arcsec;圖 101 為氧化鋅(1012)ω-rocking-curve 其半高寬大小為 719 arcsec,可知存在氧化鋅薄膜內的差排型式以刃差排為主。圖 101 為氧 化鋅(10ī3)phi-scan,清楚看到六根彼此差異 60 度的峰值,可知薄膜對稱性 相當好。

圖 102 為橫截面 TEM BF image 與界面 SAD,成長膜厚約 170nm,每 次循環成長膜厚約 0.25 nm,相當於氧化鋅單位晶胞 c 軸一半高度,符合 ALD 理論成長機制。界面 SAD 只見一組繞射,因為氧化鋅與 GaN 繞射圖 形相當接近,可知其磊晶關係(0002)_{ZnO}//(0002)_{GaN} and $[2110]_{ZnO}/[2110]_{GaN}$ 。 圖 103 為 Two beam 條件下 BF 與 DF 影像,以[1120]與[0003]兩組 g 向量分 析刃差排、螺旋差排與混和差排的分布,在 g = [1120]向量能看到的只有刃 差排與混和差排,而螺旋差排因為布格向量與[1120]垂直內積後為0故看不 到;在g=[0003]向量能看到的只有螺旋差排與混和差排,而刃差排因為布 格向量與[0003]垂直內積後為0,故對比低。因此在相同區域將重複出現的 差排即混和差排扣除後,便能分析刃差排與螺旋差排的相對含量。

6-3 總結 ALD

ALD 成長於不同基材上表現出不同的結果,於YSZ 基板上不易成長出 單晶氧化鋅薄膜,磊晶薄膜更是不容易,於GaN 上可以成長出磊晶氧化鋅 薄膜。推測可能的原因:1.晶格常數差異造成的應力,YSZ 與氧化鋅晶格 常數差異較大。2.所使用前驅物種類的因素,或許H₂O 在 YSZ 基板有其他 可能的反應,以至於無法以 ALD 機制成長。



圖 91 Y18 - 300 °C/ 700 cycle ALD 成長 AFM 影像



圖 93 Y18 ZnO(0002)ω-rocking-curve (不同 Slit size)



圖 94 Y18 (0002) RSM 圖形。左圖[110]與[002] 軸尺寸一致,右圖[110]

軸尺寸放大











圖 97 G1 ZnO(0002)ω-rocking-curve





圖 98 G1 ZnO($10\overline{12}$) ω -rocking-curve

G1 ZnO(1013)phi scan



圖 99 G1 截面 TEM (a)BF image, (b)界面 SAD, (c)界面 HRTEM。



圖 100 G1 Two beam TEM 影像: (a)與(b)為 $g = [11\overline{2}0]$ 之 BF 與 DF; (c)與

(d)為 g = [0003] 之 BF 與 DF

第七章

結論

MOCVD 製程以及 ALD 製程皆可以得到品質良好的氧化鋅薄膜於
YSZ、SCAM 以及 GaN 基板上,根據實驗結果可以歸納出以下幾點結論:
1. YSZ(111)基板上,於 500 ℃ 能成長出表面平坦氧化鋅,表面粗糙度約
0.3 nm。SCAM(0001)基板上,於 400 及 500 ℃ 均能成長出表面平坦薄
膜。

- 氧化鋅(0002)ω-rocking-curve,於YSZ(111)上能成長出的最小FWHM = 172 arcsec;於SCAM(0001)上能成長出的最小FWHM = 60 aecsec,兩者 均在 600°C下獲得。
- 由(0002) ω-rocking-curve 與(1012) ω-rocking-curve FWHM 的大小差異可 知存在氧化鋅內的差排型式多為刃差排。
- 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,三維成長速率提升,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。
- 使用兩階段成長方式,在平坦的氧化鋅緩衝層先成長後,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。
- 6. 氧化鋅薄膜與基材間具有磊晶關係, YSZ(111)基材:

 $(0002)_{ZnO} \parallel (111)_{YSZ}$, [$\overline{2}110$]_{ZnO} $\parallel [220]_{YSZ}$ ° SCAM(0001)基材:

 $(0001)_{_{ZnO}} \parallel (0001)_{_{SCAM}} \text{, } [1\overline{1}00]_{_{ZnO}} \parallel [1\overline{1}00]_{_{SCAM}} \text{ } \circ$

7. ALD成長於YSZ基板上成長範圍不如預期的寬,只能於pulse 1.5 s及 purge 1.5 s下成長出單晶氧化鋅薄膜。於GaN上能成長出磊晶氧化鋅薄 膜。



參考文獻

- [1] A. Tsukazaki et al., "Blue light-emitting diode based on ZnO", Jpn. J Appl. Phys., 21, L643, 2005.
- [2] K. Haga, "Zinc oxide semiconductor material", US. Patent, 6936188, 2005.
- [3] G.L. Mar et al.," Factors influencing the chemical vapor deposition of oriented ZnO films Using zinc acetate", Chem. Mater., 7, 1890, 1995.
- [4] B. Wessler et al., "Epitaxial growth of ZnO thin films on ScAlMgO₄(0001) by chemical solution deposition", J. Crystal Growth, 242, 283, 2002.
- [5] D. C. Look et al., "Residual native shallow donor in ZnO", Phys. Rev. Lett. 82, 2552, 1999.
- [6] R. Triboulet et al., "Epitaxial growth of ZnO films", Prog. Crystal Growth Character.Mater., 47, 65, 2003.
- [7] S.Z. Ghandi et al., "Highly oriented zinc oxide films grown by the oxidation of diethylzinc", Appl. Phys. Lett. ,37, 449, 1980.
- [8] C.K. Lau et al., "Growth of epitaxial ZnO thin films by organmetallic chemical vapor deposition", J. Electrochem. Soc., 127, 1843, 1980.
- [9] Mikko Ritala et al., "Atomic layer epitaxy- a valuable tool for nanotechnology", Nanotechnology, 10, 19, 1999.
- [10] D. Vlachos et al., "The influence of dopant concentration on the oxygen K-edge ELNES and XANES in yttria-stabilized zirconia", J. Phys. Condens. Matter, 13, 10799, 2001.
- [11] W. W. Wenas et al., "High Growth Rate Transparent Conducting Zinc-Oxide Thin Film Prepared by Metalorganic Chemical Vapor Deposition Technique for Device Application", IEEE???, 99, 322, 1999.

[12] F. Parmigiani et al., "An XPS study of yttria-stabilised zirconia single crystals", J. Elec. Spectro. Relat. Phenom., 63, 1, 1993.

[13] Bixia Lin et al., "Green luminescent center in undoped zinc oxide films deposited on silicon substrates", Appl. Phys. Lett., 79, 943, 2001.

- [14] A. Bogicevic et al., "Nature and strength of defect interactions in cubic stabilized zirconia", Physical Rev. B , 67, 024106, 2003.
- [15] A. Ohtomo et al., "Single crystalline ZnO films grown on lattice-matched ScAlMgO4(0001) Substrates", Appl. Phys. Lett., 75, 2635, 1999.
- [16] T. Suntola et al., "Atomic layer epitaxy", Thin Solid Films, 216, 84, 1992.
- [17] <u>K. Vanheusden</u> et al., "Mechanisms behind green photoluminescence in ZnO phosphor powders", J. Appl. Phys., 79, 7983, 1996.
- [18] K. Ogsata et al., "Effects of thermal annealing of ZnO layers grown by MBE", J. Crystal Growth, 214/215, 213, 2000.
- [19] H. Ohta, H. Hosono, "Transparent oxide optoelectronics", Materials Today, June 2004, p. 42.
- [20] Kenji Nomura1,et al., "Room-temperature fabrication of transparent flexible thin-film transistors using amorphous oxide semuconductors" Nature, 432, 488, 2004.
- [21] 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, 2004.
- [22] Pearson's Handbook of Crystallographic Data, 4795.
- [23] E. S. Hellman, et al. "ScAlMgO₄: an Oxide Substrate for GaN Epitaxy", MRS Internet J. Nitride Semicond. Res., 1, 1,1996.
- [24] D. C. Look, Mater. Sci. Eng. B, 80, 383,2001.

- [25] 莊達人, "VLSI 製程技術", 國家圖書館編, 1998。
- [26] 謝嘉民,"光激發螢光量測的原理、架構及應用", 奈米通訊, 12, 28, 2005.
- [27] G. Du. Et al., "Influence of annealing on ZnO thin film grown by plasma-assisted MOCVD", Vacuum, 69, 473, 2003.
- [28] Yefan Chen et al., "Plasma assisted molecular beam epitaxy of ZnO on c -plane sapphire:Growth and characterization", J. Appl. Phys.,84, 3912, 1998.
- [29] S. Higashi, "ZnO film deposition with the laser heating combinatorial CVD process", Reports Res. Lab. Asahi Glass Co., Ltd, 53, 2003.
- [30] T. Suntola et al., "Method for performing growth of compound thin films", US. Patent, 4413022, 1983.
- [31] 吴佳玲,"一維化鋅奈米結構成長過程之研究",國立交通大學材料科 學與工程學系碩士論文,2004.
- [32] M. Vickers et al., "Tilt and twist in GaN as measured by high resolution x-ray diffraction", University of Cambridge, Department of Materials Science and Metallurgy, 2002.
- [33] N. Kimizuka et al., "Structural classification of RAO₃(MO)_n compounds (R =Sc, In, Y, or Lanthanides; A =Fe(III), Ga, Cr, or Al; M =Divalent cation; n = 1–11) ", J. Solid State Chem., 78,98, 1989.
- [34] K. Tamura et al., "Epitaxial growth of ZnO films on lattice-matched ScAlMgO₄(0001) substrates", J. Crytal Growth, 214/215, 59, 2000.
- [35] S. Bethe et al., "Luminescence of heteroepitaxial zinc oxide", Appl. Phys. Lett., 52,138, 1987.

- [36] G. Du et al., "Influence of annealing on ZnO thin film grown by plasma-assisted MOCVD", Vaccum, 69, 473, 2002.
- [37] T. Ohnishi et al., "Coaxial impact-collision ion scattering spectroscopy analysis of ZnO thin films and single crystals", Materials Science and Engineering B, 56, 256, 1998.
- [38] http://www.crystec.de/daten/ysz.pdf
- [39] Ivan V. Maekov, Crystal growth for beginners:Fundamentals of Nucleation,Crystal Growth and Epitaxy, 2nd Edition,World Scientific, Singapore, 2003.
- [40] http://www.fibics.com/MS_FIBTEMLiftout.html
- [41] S.-H. Park et al., "Surface roughness and strain effects on ZnO nanorod growth", Appl. Phys. Lett., 88, 251903, 2006.
- [42] R. A. Laudise et al., J. Phys. Chem., 64, 688, 1960.
- [43] R. C. Wang et al.," ZnO hexagonal arrays of nanowires grown on nanorods", Appl. Phys. Lett., 86, 251104, 2005.
- [44] F. Paraguay D. et al., "Growth, structure and optical characterization of high quality ZnO thin films obtained by spray pyrolysis", Thin Solid Films, 350, 192, 1999.
- [45] Y. Kashiwaba et al.," Characteristics of *c*-axis oriented large grain ZnO films prepared by lowpressure MO-CVD method", Thin Solid Films, 411, 87, 2002.
- [46] C.H. Liu et al, "Effect of electric field upon the ZnO growth on sapphire (0001) by atomic layer epitaxy method", Chem. Phys. Lett., 355, 43–47, 2002.
- [47] N. T. BINH et al., "Structural and optical properties of ZnO epitaxial films grown on Al₂O₃ (1120) substrates by metalorganic chemical vapor

deposition", Japn. J. Appl. Phys., 43, 4110, 2004.

- [48] J.M. Pierce et al., "Homoepitaxial growth of dense ZnO(0001) and ZnO(11-20) films via MOVPE on selected ZnO substrate", J. Crysyal Growth, 283, 147, 2005.
- [49] 趙彥錚,"化學氣相沉積氧化鋅磊晶薄膜於YSZ基板之研究",國立交通大學材料科學與工程學系碩士論文,2005.
- [50] A. Waag et al., "ZnO metal organic vapor phase epitaxy: Present state and prospective application in optoelectronics and spin electronics ", Adv. in Solid State Phys., 42, 81, 2002.
- [51] L. Wang et al., "High-quality ZnO films grown by atmospheric pressure metal– organic chemical vapor deposition", J. Crystal Growth, 283, 87, 2005.
- [52] T.P. Smith et al., "Homoepitaxial growth of (0001)-and (0001)-oriented ZnO thin films via metalorganic vapor-phase epitaxy and their characterization", J. Crystal Growth, 265, 390, 2004.
- [53] J. Dai et al., "Atmospheric pressure MOCVD growth of high-quality ZnO films on GaN/Al₂O₃ templates", J. Crystal Growth, 283, 93, 2005.
- [54] P. Fons et al., "Growth of high-quality epitaxial ZnO films on α-Al₂O₃ ",
 J.Crystal Growth, 201/202, 627, 1999.
- [55] I. Ohkubo et al., "In-plane and polar orientations of ZnO thin films grown on atomically flat sapphire", Surf. Sci., 443, L1043, 1999.
- [56] P. Fons et al., "Uniaxial locked epitaxy of ZnO on the a face of sapphire", Appl. Phys. Lett., 77, 1801, 2000.
- [57] B.P. Zhang et al., "Effects of growth temperature on the characteristics of ZnO epitaxial films deposited by metalorganic chemical vapor deposition",

Thin Solid Films, 449, 12, 2004.

- [58] J. Chen et al., "Influences of reactor pressure of GaN buffer layers on morphological evolution of GaN grown by MOCVD ", J. Crystal Growth, 256, 248, 2003.
- [59] H. Ohta et al., "Heteroepitaxial growth of zinc oxide single crystal thin films on (111) plane YSZ by pulsed laser deposition ", Materials Research Society Symposium Proceedings, 570, 309, 1999.
- [60] Y. F. Chen et al., "Plasma-assisted molecular beam epitaxy of ZnO thin films on sapphire substrates with an MgO buffer", J. Crystal Growth, 227, 917, 2001.
- [61]A. Ohtomo, Doctor of Philosophy Thesis, "Quantum structure and ultraviolet light emitting devices based on ZnO thin films grown by laser molecular-beam epiraxy", Tokyo Institute of technology, 2000.