

國立交通大學  
材料科學與工程學系  
碩士論文

射頻濺鍍氧化鋅薄膜於鍺基板之研究

**Growth and characterization of zinc oxide thin films  
on Ge substrate by radio frequency sputtering**



研究生：游家豪

指導教授：張立博士

中華民國九十五年八月

射頻濺鍍氧化鋅薄膜於鍺基板之研究

Growth and characterization of zinc oxide thin films on Ge substrate by  
radio frequency sputtering

研究生：游家豪

Student : Chia-HaO Yu

指導教授：張立

Advisor : Li Chang

國立交通大學

材料科學與工程學系



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

# 射頻濺鍍氧化鋅薄膜於鍺基材之研究

學生：游家豪

指導教授：張立

國立交通大學材料科學與工程學系碩士班

## 中文摘要

本論文主要是研究使用射頻濺鍍法(RF sputtering)製作氧化鋅薄膜。本實驗主要區分為三部分，首先利用 Si 基板探討製程參數對 ZnO 薄膜結晶性質的影響，第二是 ZnO 薄膜沉積在單晶 Ge(111)基板上，第三沉積摻雜 Ga 的 ZnO (ZnO:Ga) 薄膜於單晶 Ge(111)基板上。ZnO 薄膜成長後，以原子力顯微鏡(AFM)觀察表面型態，以掃描式電子顯微鏡(SEM)測量薄膜成長速度，以 X 光繞射儀(XRD)、穿透式電子顯微鏡(TEM)分析晶體結構與晶體品質，二次離子質譜儀(SIMS)分析摻雜 Ga 的分布狀況，四點探針(4-point probe)分析電阻係數。

Si 基板方面，發現濺鍍參數如溫度、Ar/O<sub>2</sub> 比例及工作壓力對於結晶品質影響很大。當氧濃度高於約 23% (氬氧比 20/6)，會造成更好的結晶品質，觀察到 ZnO(0002)半高寬有明顯變窄。當氧濃度高於 33%(氬氧比 20/10)，ZnO (0002)半高寬有明顯變寬，這說明了薄膜的結晶品質在下降。Ge 基板

方面，發現氧化層對於結晶品質影響很大；可以用化學濕處理( $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{HCl}$ 、 $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ )及高溫度  $600\text{ }^\circ\text{C}$  兩小時的熱脫附處理，減少 Ge 氧化物的影響。XRD 分析中有發現  $\text{ZnGeO}$  氧化物出現，顯示  $\text{ZnO}/\text{Ge}$  兩者有反應發生。GZO 系統方面，使用 1% 與 2% Ga 之靶材鍍膜；其中 2% Ga 靶材濺鍍結果，表面較為平整，電阻係數隨著功率的提高而降低至  $1.25 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ 。從 SIMS 縱深分析，Ga 在  $\text{ZnO}$  薄膜中均勻分布。Ge 上濺鍍  $\text{ZnO}$  與  $\text{ZnO}:\text{Ga}$  薄膜，XRD 顯示皆為 C 軸指向之薄膜，晶粒尺寸為 18~38 nm。橫截面 TEM 觀察， $\text{ZnO}$  薄膜為柱狀晶結構，電子繞射只有兩組晶向關係：(1)  $(0002)_{\text{ZnO}} // (111)_{\text{Ge}}$   $[1\bar{1}00]_{\text{ZnO}} // [112]_{\text{Ge}}$ ，(2)  $(0002)_{\text{ZnO}} // (111)_{\text{Ge}}$   $[2\bar{1}\bar{1}0]_{\text{ZnO}} // [112]_{\text{Ge}}$ ，薄膜與基材之界面平整；俯視圖(plan-view)之繞射圖亦證明所有晶粒皆為 C 軸指向。從實驗結果可知，利用 RF 濺鍍法在 Ge 基材上可以成長品質良好且具有高優選方向的  $\text{ZnO}$  薄膜。

# **Growth and characterization of zinc oxide thin films on Ge substrate by radio frequency sputtering**

**student : Chia-Hao Yu**

**Advisors : Dr. Li Chang**

## **ABSTRACT**

In this study, highly oriented crystalline ZnO thin films were deposited by radio-frequency (rf) sputtering. The thesis is divided three parts. In the first part, ZnO films were deposited on Si substrate by rf sputtering at various deposition conditions including different temperature, power, working pressure, and oxygen concentration. Secondly, ZnO films were deposited on Ge(111) substrate. Thirdly, Ga-doped ZnO (ZnO:Ga) films were deposited on Ge(111) substrate. The surface morphology was characterized by scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM); the microstructures of ZnO thin films were characterized by x-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscopy (TEM); the Ga distribution was determined by secondary ion mass spectrometry (SIMS); and the electrical properties were measured by the 4-point probe.

For the ZnO deposited on Si substrate by rf sputtering, it is found that the

sputtering parameters of temperature, Ar/O<sub>2</sub> ratio and working pressure have tremendous influence on crystallinity. With oxygen concentration higher than 23%, the ZnO films have better quality as seen in XRD pattern that the full –width at half maximum of ZnO(0002) peak becomes narrower. However, when oxygen concentration is higher than 33%, the crystallinity is degraded.

For the ZnO deposited on Ge substrate, it is found that the Ge oxide surface layer plays an influential role on the ZnO film quality. To reduce the effect of the Ge oxide layer, we used wet chemical cleaning (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, HCl/H<sub>2</sub>O, NH<sub>4</sub>OH/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O) followed by desorption by heating at 600°C for 2hr. XRD patterns show only ZnO c-plane reflections in addition to reflections of ZnGeO related oxides. For deposition of ZnO:Ga films on Ge substrate , targets of 1% and 2% Ga in ZnO were used. Sputtering of the 2% Ga target on Ge substrate can result in a smooth surface with resistivity of  $1.25 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ . The depth profile of SIMS analysis shows that Ga is distributed evenly in the ZnO film. For deposition of ZnO and ZnO:Ga on Ge, all the films have the c-axis preferred orientation with a grain size in 18~38 nm as shown by XRD. Cross-sectional TEM reveals that ZnO film structure is columnar with the c-axis orientation, and the interface between films and substrate is smooth. As shown by TEM

diffraction pattern, there are two orientation relationships between ZnO and Ge:

(1)  $(0002)_{\text{ZnO}} // (111)_{\text{Ge}}$   $[1\bar{1}00]_{\text{ZnO}} // [112]_{\text{Ge}}$ , and (2)  $(0002)_{\text{ZnO}} // (111)_{\text{Ge}}$

$[2\bar{1}\bar{1}0]_{\text{ZnO}} // [112]_{\text{Ge}}$ . Plan-view diffraction pattern proves that almost all the

grains are grown in the c-axis orientation. From the experimental results, it can

be concluded that rf sputtering of ZnO on Ge substrate can deposit a good

crystalline quality film with strongly c-axis oriented grains.



## 誌謝

算算研究所這兩年來的日子，不算長也不算短。這兩年裡，有快樂的時間，也有遇到困難的時候，很幸運的是，總是有人熱心的指導、幫我打氣。首先感謝我的指導老師 張立老師，在交大這段時間裡的指導。老師總是很有耐心的傾聽跟包容學生的錯誤以及提供我寶貴的意見。謝謝老師的指導。

另外，感謝實驗室的學長及學弟妹以及好朋友們，厚光學長、岳翰學長、致宇學長、俊安學長、志坤學長、智偉學長、東杰，適時給予學業上的意見，謝謝你們。學弟妹們未來的日子也請繼續加油，未來的日子很有趣也充滿了挑戰，請繼續加油。還有謝謝我的朋友們：闕筠霓、黃少農，在我最低潮的時候給我鼓勵。你們讓我的研究所的生活充滿多采多姿，謝謝你們。

最後，我也感謝我的父母，無怨無悔的付出，讓我無後顧之憂的完成研究所學業與論文，我將此論文謹獻給我最愛的父母。

## 目錄

中文摘要.....	i
英文摘要.....	iii
致謝.....	vi
第一章 前言.....	1
第二章 文獻回顧.....	3
2-1-1 氧化鋅基本性質與應用.....	3
2-1-2 氧化鋅的光學性質.....	3
2-1-3 氧化鋅的發光機制.....	4
2-2-1 透明導電薄膜(TCO).....	6
2-2-2 透明導電氧化物薄膜的比較.....	6
2-3 成長氧化鋅的方法.....	7
2-4-1 RF 濺鍍成長氧化鋅薄膜.....	7
2-4-2 濺鍍原理.....	8
2-4-3 薄膜沉積原理.....	9
2-4-4 薄膜結構.....	11
2-5 濺鍍 ZnO 薄膜技術現況.....	12
2-6 研究動機.....	12

第三章 實驗方法.....	25
3-1 實驗流程.....	25
3-2 製程設備.....	25
3-3 實驗步驟.....	25
3-4 實驗分析.....	26
3-4-1 X 光繞射儀 (XRD) .....	27
3-4-2 掃瞄式電子顯微鏡 (SEM) .....	27
3-4-3 原子力顯微鏡 (AFM) .....	28
3-4-4 穿透式電子顯微鏡 (TEM) .....	29
3-4-5 二次離子質譜儀 (SIMS) .....	30
3-4-6 四點探針電性量測.....	30
3-4-7 TEM 試片製備 .....	31
第四章 結果與討論 .....	40
4-1 RF Sputter 製程結果與討論.....	40
4-1-1 Si(111)基板.....	40
4-1-2 ZnO/Si(111)結構分析.....	40
4-2 Ge(111)基板表面處理.....	42
4-3-1 ZnO/Ge 兩階段成長.....	43
4-3-2 ZnO/Ge XRD 結構分析.....	45

4-4-1 GZO/Ge XRD 結構分析.....	46
4-4-2 GZO/Ge SEM 成長速率分析與 AFM 表面分析.....	47
4-4-3 摻雜 Ga 元素分析.....	47
4-4-4 GZO/Ge 四點探針片電阻分析.....	48
4-5 ZnO/Ge TEM 微結構分析.....	48
第五章 結論.....	87
參考文獻.....	91



## 圖目錄

圖 2-1 氧化鋅結構圖.....	15
圖 2-2 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.....	16
圖 2-3 氧化鋅 Green emission 強度、 $V_0^*$ 的數量和自由載子濃度隨時間變化關係圖.....	17
圖 2-4 氧化鋅 green emission 能階躍遷示意圖.....	18
圖 2-5. ZnO 摻雜 In 系統.....	19
圖 2-6 RF 電漿示意圖.....	20
圖 2-7 表面濺射原理示意圖.....	21
圖 2-8 晶粒成長的晶粒大小與相關自由能曲線圖.....	21
圖 2-9 薄膜沉積過程圖.....	22
圖 2-10 薄膜成長模式.....	23
圖 2-11 鍍層微結構圖.....	23
圖 2-12Ge 的晶體結構圖.....	24
圖 3-1 實驗流程圖.....	33
圖 3-2 RF 濺鍍裝置圖.....	34
圖 3-3 XRD 原理圖.....	35
圖 3-4 四點探針原理圖.....	35

圖 3-5 TEM 試片製備.....	36
圖 4-1 Si 250°C(XRD).....	51
圖 4-2 Si 300°C(XRD).....	51
圖 4-3 Si 400°C(XRD).....	51
圖 4-4 Si 500°C(XRD).....	51
圖 4-5 Si 600°C(XRD).....	51
圖 4-6 Si 100W 20/4(XRD).....	52
圖 4-7 Si 100W 20/6(XRD).....	52
圖 4-8 Si 100W 20/8(XRD).....	52
圖 4-9 Si 100W 20/10(XRD).....	52
圖 4-10 Si 50W 10/4(XRD).....	53
圖 4-11 Si 50W 15/6(XRD).....	53
圖 4-12 Si 50W 20/8(XRD).....	53
圖 4-13 Si 50W 25/10(XRD).....	53
圖 4-14 Si 50W 30/12(XRD).....	53
圖 4-15 Si 50W 25/0(XRD).....	53
圖 4-16 Si 基板 50W 氧氫比測試 .....	54
圖 4-17 經過 HF 蝕刻後 Ge(111)基板表面狀況.....	55
圖 4-18 經過熱脫附氧化試片表面.....	56

圖 4-19 氧化層披覆 Pt 分析.....	57
圖 4-20 經過熱脫附氧化層厚度分析.....	57
圖 4-21 ZnO/Ge 兩階段成長.....	58
圖 4-22 Ge(111)基板氧化層測試.....	59
圖 4-23 G4(ZnO/Ge)XRD 分析.....	60
圖 4-24 G4 試片 AFM 圖.....	61
圖 4-25 G5 50W (GZO 1% / Ge) XRD 分析.....	62
圖 4-26 G6 40W (GZO 1% / Ge) XRD 分析.....	63
圖 4-27 G7 30W (GZO 1% / Ge) XRD 分析.....	64
圖 4-28 G8 50W (GZO 2% / Ge) XRD.....	65
圖 4-29 G9 40W (GZO 2% / Ge) XRD.....	66
圖 4-30 G10 30W (GZO 2% / Ge) XRD.....	67
圖 4-31 ZnO/Ga(99/1)界面 SEM 圖.....	70
圖 4-32 ZnO/Ga(98/2)界面 SEM 圖.....	71
圖 4-33 成長厚度與功率圖.....	72
圖 4-34 ZnO/Ga(99/1)表面 AFM 圖.....	73
圖 4-35 ZnO/Ga(98/2)表面 AFM 圖.....	74
圖 4-36 SIMS ZnO/Ga(98/2)縱深分析.....	76
圖 4-37 EDX ZnO/Ga(98/2)成分分析.....	77

圖 4-38 G4 試片(ZnO/Ge)界面明場影像圖.....	78
圖 4-39 G4 試片界面 SAD 繞射 (ZnO+Ge) .....	78
圖 4-40 (a)G4 試片界面 SAD 繞射 (ZnO) .....	79
圖 4-40(b)G4 試片水平翻轉 A- 4.92 B-3.91.....	79
圖 4-40(c)G4 試片水平翻轉 A—14.06 B-5.83.....	80
圖 4-41 G4 試片 plan-view TEM 明場影像圖.....	80
圖 4-42(a) 試片 TOP-VIEW 繞射圖 (b) TOP-VIEW 繞射圖分析晶 粒.....	81
圖 4-43 ZnO 晶體模擬( $0^0$ ).....	82
圖 4-44 ZnO 晶體模擬旋轉( $5^0$ )~( $15^0$ ).....	83
圖 4-45 ZnO 晶體模擬 旋轉( $20^0$ ).....	84
圖 4-46 ZnO 晶體模擬 ( $25^0$ ).....	85
圖 4-47 ZnO 所有的繞射點.....	86

## 表目錄

表 2-1 透明導體的應用.....	14
表 3-1 Si(111)基板溫度測試.....	37
表 3-2 Si(111)基板氫氧比測試.....	37
表 3-3 Si(111)基板功率 50W 氫氧比測試.....	38
表 3-4 Ge(111)基板兩階段成長 ZnO 測試.....	38
表 3-5 Ge(111)基板氧化層測試.....	39
表 3-6 ZnO 摻雜 Ga 測試.....	39
表 4-1 G4 試片繞射峰分析.....	61
表 4-2 GZO 1% / Ge XRD 繞射峰分析.....	68
表 4-3 GZO 2% / Ge XRD 繞射峰分析.....	69
表 4-4 四點探針分析.....	75

## 附錄

附錄 1	ZnGeO <sub>3</sub>	JCPDS Data .....	89
附錄 2	Zn <sub>2</sub> GeO <sub>4</sub>	JCPDS Data.....	90



## 第一章 前言

近年來由於半導體產業的蓬勃發展，進而帶動光電與通訊產業。光電產業也被國內視為未來的明星產業，其中發展內容包括太陽能電池(Solar cell)、發光二極體(Light emitting diode, LED)、雷射發光二極體(Laser diode, LD)、薄膜電晶體液晶顯示器(TFT-LCD)等，都是相當熱門且積極研究的方向。以往光電板的開發重心大多擺在利用可視光發電，不過最近研究發現，寬能隙(Band Gap)的半導體也可以使紫外光轉換成電能，可視光則直接穿透光電板。半導體pn接合的光電板轉換效率，可以從日照能量波長分布與材質能隙( $E_g$ )能量重疊關係概略計算，根據計算結果顯示可以獲得最高光電轉換效率，是具備  $E_g = 1.5$  eV 能隙的砷化鎵(GaAs)材料，此外能隙很大的氧化鋅(ZnO,  $E_g = 3.4$  eV)等透明半導體的光電轉換效率大約3%，認為ZnO也非常適合應用在透明光電板。伴隨著電子產品的進步，透明導電半導體ZnO也是積極研究開發的重點，ZnO可以藉由摻雜不同元素進而擁有光、電、磁的特性，應用層面相當廣泛。也逐漸被認為有取代銦錫金屬氧化物(ITO)最有潛力的透明導電氧化物，主要由於ZnO的原料充足、成本比ITO更便宜、也不具有毒性、在高溫環境下熱穩定性也比ITO來的高、蝕刻來源容易掌握。因此近二十年來，已有許多研究單位投入ZnO的研究。科學家們使用ZnO製造出在可見光波長範圍內，透光率達75%的薄膜電晶體，適合應用在主動式液晶顯示器作個別像素的驅動。由於在材料合成技術上的突破，透明電子元件(transparent electronics)的開發已逐漸受到科學家們的重視。到目前為止，已經被使用且證實可製成元件的材料有CuAlO<sub>2</sub>、ZnO、SnO<sub>2</sub>、以及In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Sn。惠普(Hewlett-Packard)的工程師R. L. Hoffman與奧瑞崗州立大學的科學家們合作，使用ZnO作為透明導電通路(conducting channel)所製成的薄膜電晶體。還有日本東北工業大學利用

ScMgAlO<sub>4</sub> 為基板，利用 MBE 技術製作出氧化鋅 p-i-n 同質接面之藍光 LED。日本東京大學利用脈衝雷射沉積 (PLD) 技術在 YSZ(111) 基板上製作出 InGaO<sub>3</sub>(ZnO)<sub>5</sub> 全透明 TFT，在塑膠基板上製作可撓式全透明 TFT。但也由於這些都是利用 PLD 或是 Laser MBE 技術製作，僅能製作小面積元件，完全不符合工業界現有的製程，無法成為量產產品。本實驗利用 RF 濺鍍製程開發高品質 ZnO 薄膜，此技術的優點為在低溫下即可進行薄膜沉積，薄膜與基材有相當好的附著性，輕易的控制成長速度(最快可達 12μm/min)，薄膜厚度均勻且緻密，也可應用於大面積元件薄膜沉積，花費資源少且便宜，是一種相對低廉且有效的製程。



## 第二章 文獻回顧

### 2-1-1 氧化鋅基本性質與應用

氧化鋅(ZnO)是一種 II-VI 族的寬能隙(3.37 eV, 298K)半導體材料，其本身為六方晶系中的 Wurtzite 結構[1]，晶格常數  $a = 3.25 \text{ \AA}$ ， $c = 5.21 \text{ \AA}$ ，如圖 2-1 所示。相對於其他 II-VI 族半導體，如 ZnSe(22meV)，ZnO 有較高的激子結合能(Exciton binding energy, 60meV)[2]，激子(Exciton)是指一電子-電洞對，相較之下，氧化鋅材料的激子結合能較大，因此其在室溫的發光效率亦較高[3]，適合作為短波長發光材料及紫外光雷射。氧化鋅會由於長晶過程中，伴隨著產生間隙型鋅原子(Zinc interstitials)或氧空缺(Oxygen vacancies)，氧化鋅成為 n 型半導體。氧化鋅是一個同時擁有光、電、磁於一身的半導體材料，利用摻雜不同的元素，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，摻雜鋁(ZnO:Al)與鎵(ZnO:Ga)可置換 Zn 的晶格位置，提高載子濃度，使其具有很高的導電性，電阻係數可達  $\sim 1.5 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ [4,5]，雜錳會具有磁性等等。而且氧化鋅也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(indium-tin-oxide)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。在氣體感測器的應用上，目前以金屬氧化物半導體為主，氧化鋅易與 CO、CO<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub> 氣體產生吸附，且靈敏度極高、操作溫度低[6]。氧化鋅結構是具有六方對稱，且沒有對稱中心，所以具有相當高的壓電特性，藉由此特性，發展表面聲波元件是相當適合的[7]。此外 ZnO 也具有高熔點和熱穩定性的優點，其熔點為 1975 °C。

### 2-1-2 氧化鋅的光學性質

一般來說，電磁波的能量低於材料的能隙時，不會被材料吸收，所以可見光的範圍不會被吸收，隨著波長降低到某一範圍時，電磁波被吸收而使穿透率發生急劇的變化，造成所謂的光學吸收邊界(Optical band gap)[8]，利用此方法可探討出 ZnO 的能隙約為 3.2 eV。薄膜的光學能隙為激發一個電子由價帶進入倒帶所需的最小能量[9]。在高純度未摻雜之結晶材料，光學能隙( $E_{opt}$ )與價帶及傳導帶之間的能隙( $E_g$ )相同，在摻雜 n-type 的薄膜中，由於電子濃度極高，佔據導帶的底端，使得光學能隙產生寬化現象，即為 Burstein-Moss 效應[10]，圖 2-5。其光學能隙變化可以下列表示[11]：

$$E_{opt} = E_g + \Delta E_B$$

其中  $\Delta E_B$  為費米能接到傳導帶底端的距離，對於具拋物線能帶結構之直接躍遷的半導體而言，其光學吸收係數( $a$ )與光學能隙( $E_{opt}$ )有以下的關係



$$a = B(h\nu - E_{opt})^n / h\nu$$

$$ah\nu \propto (h\nu - E_{opt})^n$$

其中  $a=2.303A/d$ 。A 為光吸收度，n、B 為常數，而吸收度與穿透率 T 有對數的關係：

$$A = -\log T$$

對 ZnO 而言，n 常取 1/2[10,12]，利用  $(ah\nu)^2$  與入射光子能量 ( $h\nu$ ) 作圖，取現性部分延伸至與 X 軸交點即為 ZnO 薄膜的光學能隙  $E_{opt}$ 。

### 2-1-3 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[13]，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[14]，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[13]。

## (2) Green emission

最早氧化鋅的Green emission的解釋由Vanheusden[15]提出，他以單一氧化態的氧缺陷 ( $V_0^*$ , Single ionized oxygen defect) 及能帶彎曲 (Band-bending) 之間的作用來說明此現象。一般氧化鋅晶體內的氧空缺會產生三種不同的電荷狀態： $V_\phi$ 為捕獲兩個電子的氧空缺，因此相對晶體而言是中性的； $V_0^*$ 為捕獲一個電子之氧空缺； $V_0^{**}$ 形式之氧空缺沒有帶任何電子，相對晶體而言帶兩價的正電。而大部分氧空缺是以 $V_0^*$ 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 $V_0^*$ 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2-2所示，顯示Green emission強度和 $V_0^*$ 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2-3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[16]提出的最小應變，Fu[17]提出的電子由導帶躍遷至  $O_{Zn}$  的缺陷位置，Mascher[18]及 Carter[19]等人提出的電子由導帶躍遷至 Zn 缺陷位置，圖 2-4 為相關的能階躍遷示意圖。

### 2-2-1 透明導電薄膜 (TCO)

透明導電薄膜最早發現於 1907 年，而在 1940 年後技術上有重大的進步，最先應用於飛行器的擋風玻璃上。近年來，由於半導體技術的進步，導電薄膜的應用層面越來越廣泛。因此在開發導電薄膜也成為產學研究的主軸之一。透明導電薄膜是指具有相當低的電阻值( $<10^{-3} \Omega$ )及在可見光範圍是具有高透光的。其載子濃度大約為  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 。這樣的物質在不同的電磁波頻率範圍內具有光選擇性；它會反射紅外光並吸收紫外光而使可見光穿透。對於大部分的光電元件，比如平面顯示器，透明導電氧化物(TCO)半導體薄膜對於元件都是必須且重要的。儘管，製造透明導體的方法很多，但是利用磁控濺鍍技術製程被普遍應用於製作大部分的透明電極元件，如 ITO。而目前的光電元件市場而言，由於銮的價格及缺乏，造成 ITO 漸漸不足以達到供需平衡。除此之外，目前的光電元件的發展也需要透明薄膜電極具有特殊的特性。而目前解決的方法把目標專注於 ZnO 的摻雜其他的元素或是利用多組成氧化物薄膜以達到所需特性，以取代 ITO。而目前透明電極元件都是利用發展非晶(amorphous)和多晶(polycrystalline)，因此濺鍍技術是具有相當應用層面來製作透明導電氧化物。透明導電氧化物半導體應用如表 2-1[20]。

### 2-2-2 透明導電氧化物薄膜的比較

透明導電薄膜有  $\text{SnO}_2$ ， $\text{In}_2\text{O}_3$ ，以及 ZnO 等等。而目前以 ZnO 和  $\text{SnO}_2$  應

用層面淺力最大。以 ZnO 薄膜摻雜三族元素 Al, Ga 形成的 AZO 和 GZO 與  $\text{In}_2\text{O}_3$  摻雜 Sn 所形成的 ITO 來作比較, AZO 在氫氣氛下有相當好的穩定度且價格花費少。除此之外 AZO 所需的沉積溫度低, 相對於  $\text{SnO}_2$  薄膜, AZO 具有更好的導電性與透明性。而由於 Ga 的離子半徑( $0.62 \text{ \AA}$ )共價半徑( $1.26 \text{ \AA}$ )比 Al( $0.50 \text{ \AA}$  和  $1.26 \text{ \AA}$ )更接近於 Zn 的離子半徑共價半徑( $0.74 \text{ \AA}$  和  $1.31 \text{ \AA}$ ), 由於 Ga-O 的共價鍵長度( $1.92 \text{ \AA}$ )接近於 Zn-O-共價鍵長( $1.97 \text{ \AA}$ )[21], 因此在 ZnO 中 Ga 原子替換 Zn, 只會造成些許的 ZnO 的結構改變, 所以 Ga 會比 Al 更適合作為 ZnO 摻雜的元素。但 Al, Ga 原子在 ZnO 晶格中亦為雜質的散射中心 (ionized impurity scattering center), 同時也有可能佔據晶格結構中之間隙位置而使結晶變形。導致電子移動力下降, 所以摻雜必須適量。目前近幾年來 n-type 摻雜都大多以 Al 為重心與 Ga 摻雜製作 n-type ZnO 薄膜為主, 但仍有許多因子得探討, 諸如缺陷與摻雜濃度的關係, 這也是我們想研究的動力。



## 2-3 成長氧化鋅的方法

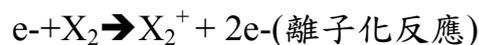
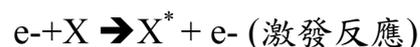
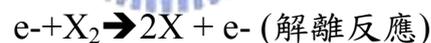
製備 ZnO 薄膜的方法繁多, 包括熱蒸鍍法(thermal evaporation)、熱氧化法(thermal oxidation)、分子束磊晶(Molecular beam epitaxial, MBE)、脈衝雷射沉積(plused laser deposition, PLD)、溶凝膠法(sol-gel)、金屬有機化學氣相沉積(MOCVD)、原子層沉積(ALD)、射頻濺鍍(RF-sputtering)、反應式濺鍍(reaction sputtering)。藉由不同製備方法可以得到不同的型態的氧化鋅, 以一維奈米結構為例, 熱蒸鍍法、濺鍍法、金屬有機化學氣相沉積法為主要製備方法, 若要獲得高品質的 ZnO 薄膜, 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。

### 2-4-1 RF 濺鍍成長氧化鋅薄膜

相對於 MBE 或是 PLD 而言，RF 濺鍍算是一種相對便宜且有效的方式，其優點為可製作大面積元件、成本低廉、量產容易，這些優勢使得 RF 濺鍍成為製作高品質的 ZnO 薄膜很好的選擇。

#### 2-4-2 濺鍍原理[22]

電漿(Plasma)是一種在特殊環境條件影響下所產生的，是一種遭受部分離子化的氣體，藉由兩個相對應的金屬電極板上施加電壓，電極板間的氣體分子達到一個特定的濃度區間，電極板表面由於離子轟擊所產生的二次電子，在電極板所提供的電場，得到足夠的能量，進行解離、離子化、激發使氣體分子分解為原子，再解離成帶電的離子與電子團，且維持電中性，保持電漿內的濃度平衡。除了在極高溫的環境下形成的電漿(約 6000K)之外，亦可在真空低壓環境下產生低溫電漿(Low temperature Plasma)，主要利用直流、交流、射頻電波或微波放電現象，來激發系統內的氣體分子，以產生此電漿。以下為電子撞擊相關的反應式。



由於 DC 電漿的實際應用面有所限制，為了使 DC 電流在電漿內能流通，兩個電極的材質必須是電的導體。如果當電極材質為非導體時，其離子或電子撞擊電極時，電荷會累積於電極表面上，當電極表面電荷到達飽和時，帶電荷粒子往電極移動的靜流動(Net Flow)便停止，而造成 DC 電漿的停止。AC 電漿則是利用電極電性(陰陽)的切換，避免電荷在電極板的累積，所以可運用於非導體材質。其應用層面比起 DC 電漿來的寬廣。

RF 電漿又為 AC 電漿的延伸，當交流電施加於電極時，在較高的頻率

下，電極上的電荷隨時處於不飽和的狀況，使得電極間的主要粒子的撞擊反應得以進行，而得以產生電漿並加以維持。要維持 AC 電漿所需的最低頻率，約為 100Hz，也因為離子質量大於電子質量，交流電壓的轉換頻率，對於離子影響較大，當頻率越高時，離子在電場得到較大的能量，其運動速度也因此下降。當交流頻率往上提升，且高到電場的轉換無法有效對離子作加速時，離子便不在隨正負極轉換而改變其運動方向和動能，此區間的頻率稱為離子過度頻率，大約為 1~3M Hz。目前現在產業界最常使用的交流頻率為 13.56M Hz，此高頻交流電壓頻率剛好介於無線電波波頻(radio frequency,RF)，在此高頻下，電漿電子獲得能量的來源不再是依賴二次電子的方式。而是利用 RF 高頻下的震盪以獲得能量，以進行各種電子撞擊反應。

### 2-4-3 薄膜沉積原理



晶圓表面的沉積，是利用許多氣體分子、原子團、離子佈滿晶片在表面上，可能發生化學反應，而產生固態的粒子，然後沉積在晶片表面之上。在表面上的粒子會經歷表面的擴散運動，進而失去部分的能量，而被晶圓表面所吸附。其機制可分為以下的步驟[23]：

成核(Nucleation)、晶粒成長(Grain Growth)、晶粒聚結(Coalescence)、縫道填補(Filling of Channels)、沉積膜成長(Film Growth)，如圖 2-9。

#### 1. 成核：

氣態粒子可能在晶片表面上失去部分的動能，物理性的被晶面所吸附，吸附原子可能與其他的吸附原子相互作用，將多餘的凝結能放出，而在晶片表面上形成穩定的核團；或是經過一段時間後，經脫附而回到原來的氣相，當脫附與吸附達到平衡時，氣態粒子即會在晶面產生凝結，且當吸附原子吸附大於脫附

時，薄膜的成長將已進行。核團的產生是由於吸附原子處於在非熱平衡的狀態，彼此碰撞所產生的，當核團半徑隨著聚集原子數目的增加而增加時，核團表面能隨之減少，因為球體的表面曲率隨著體積增加而減少，其核團的熱力學的平衡狀態，其尺寸到達一臨界值，此過程稱為孕核。當尺寸大於此臨界值其核團不但能在表面存在而且能吸附更多吸附原子。

## 2. 晶粒成長：

當一個穩定的核團能存在且半徑大於臨界值時，這個核團可以吸收更多的吸附原子而成長。進而推動晶粒成長的驅動力來至晶粒半淨增加所調降的整體自由能， $\Delta G$ ，如圖 2-8 所示，當晶粒成長發生時，其所需的原子來源不在局限於表面吸附原子，可直接從氣相原子與晶粒碰撞而成為晶粒的一部份。

$$\text{總自由能} = \Delta G = 4\pi r^2 \gamma + (4/3)\pi r^3 \Delta G_v$$

$r$ ：核團半徑

$\gamma$ ：核團表面自由能

$\Delta G_v$ ：核團單位體積自由能改變量

## 3. 聚結：

當原本各別且獨立的晶粒，因晶粒的成長所增加，使得開始與附近其他晶粒相接觸時，晶粒開始互相合併，以形成更大的晶粒，以降低晶界能。此階段稱為聚結。

## 4. 縫道填補與薄膜沉積：

晶粒與晶粒之間所形成的縫道的產生是由晶片表面尚未被吸附原子或是晶粒覆蓋的區域。當這些經歷間的縫道被陸續填滿之後，整個完整的薄膜便在晶片

表面完成了。

Venables 將薄膜成長模式主要區分為三種[24]，如圖 2-10，(a)Volmer-Weber growth (b)Frank-van der Merwe growth (c)Stranski-Krastanov mode or mixed growth，第一種的產生是由於原子(分子)間的結合力大於原子(分子)與基板的結合力，造成表面原子聚結而形成島狀的形式。第二種為原子(分子)間的結合力小於原子(分子)與基板的結合力，產生層狀的成長。第三種為在形成單層或數層膜後，由於鍵結能改變，繼而產生島狀結構，此種類型在金屬-金屬、金屬-半導體、氣相-金屬皆有可能出現。

#### 2-4-4 薄膜結構

Thornton[25,26]針對薄膜成長的基板溫度與工作壓力提出四種鍍層結構區模型，如圖 2-11



- (1) Zone 1：此區域有明顯的細小圓柱狀晶粒組織，主要是因為表面原子移動力低所造成的，在低溫及較高的工作壓力狀態下容易得到此結構。
- (2) Zone T：此區域則是介於 Zone1 與 Zone2 之間的過渡區，其結構，緊密排列但不易分出晶粒邊界，呈現纖維狀結構。
- (3) Zone 2：當基板溫度升高，原子獲得較高的能量，提高了沈積原子在基板表面的擴散能力，因此生成緻密且平整的柱狀結構。
- (4) Zone 3：當  $T/T_m$  ( $T_m$ ：鍍層熔點) 大於 0.45，由於固體內部擴散能力曾大及再結晶的因素，形成等軸晶(equiaxed grains)結構。

## 2-5 濺鍍 ZnO 薄膜技術現況

現在已經有很多研究單位投入於 ZnO 的研究，而使用濺鍍技術也不在少數，此技術製作 ZnO 薄膜當製程溫度為 600°C 以上，無論是在 Si, Sapphire, glass 基板，都可以得到良好的 C 軸成長的 ZnO 薄膜。其中以 Sapphire 基板與 ZnO 薄膜的結晶關係可以達到磊晶關係，最為引人注目，現在又以摻雜 Al 與 Ga 系統以達到電性的改良，摻雜 Al 的電性可以達到電阻係數為  $1.5 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ [46]，摻雜 Ga 可達到  $3.9 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ [44]。目前摻雜 Ga 的 ZnO 系統(GZO)已經可以與 Sapphire 達到磊晶的程度，其 XRD 半高寬為 380 arcsec，PL 半高寬為 150 meV(室溫)[47]，無論是電性或是光學性質品質都相當好。

## 2-6 研究動機

由於 Ge 是一種在 IVA 族仲介於 Si 與 Sn 之間的元素，為銀灰色晶體，熔點 937.4°C，沸點 2830°C，密度  $5.35 \text{ g/cm}^3$ ，電子結構為  $(\text{Ar})3d^{10}4s^2 4p^2$ ，氧化態為 +2, +4。Ge 與 Si 有相同的晶體結構，都為 Cubic(Face-center)結構，如圖 2-12，晶格常數為  $5.657 \text{ \AA}$ 。高純度 Ge 單晶的應用方面是製造晶體管和二極管元件的半導體材料。Ge 的電子遷移率和電洞遷移率比矽大，適用於超高速轉換開關電路。且相對於 Si 來說，Ge 是一種具有在直接能隙與非直接能隙微小能量差距( $E_g = 0.12 \text{ eV}$ )的非直接能帶的半導體材料，此材料也具有較小的電子電洞對的有效質量。此特性預期會導致能帶邊界周圍的電子結構更容易改變 [27]。有許多研究發現在 ZnO 摻雜 Ge，有發現紫光與藍光的放射效應 [27,28,29]。因此本實驗研究利用 RF 濺鍍系統，探討 Ge 基板成長 ZnO 薄膜其光、電特性，也希望藉由此研究能促進光電元件的發展與應用。本實驗主要區分為三部分，首先探討製程參數對 ZnO 薄膜性質的影響，利用 Si 基板選擇較佳的濺鍍參數作為 Ge 基板濺鍍的依據，第二是 ZnO 沉積在單晶 Ge(111)基板

上，第三沉積摻雜 Ga 的 ZnO(GZO)薄膜在單晶 Ge(111)基板上，探討其光，電特性。選用 Ge(111)基板原因為(111)面的面間距約為 3.266 Å，相當接近於 ZnO a 軸的晶格常數 3.25 Å，因此期望能製作出好的磊晶薄膜。



表 2-1 透明導體的應用

Application filed	Characteristic quality ( $R_s, T\%$ )	Application	Characteristic
Electron photomicrography、electrostatic copy	$10^2 - 10^7 \Omega/sq$ $\geq 80\%$	Projection slide、filmstrip、microfiche	Large area、flexible、high transparency
Immobile display	$\leq 5 \times 10^2 \Omega/sq$ $\geq 85\%$	EL display Electrophoresis display	Low weight thin、endurable attacking、easy processing
Light storage	$\leq 10^3 \Omega/sq$ $\geq 80\%$	Thermal plastic recorder、rubber-ferroelectric-storage	Large area、flexible、high transparency
Terminal equipment	$\leq 5 \times 10^3 \Omega/sq$ $\geq 80\%$	Transparent plane	Large area flexible
Solar cell	$\leq 5 \times 10^2 \Omega/sq$ $\geq 80\%$	Solar cell	easy processing high transparency
Optoelectronic device	$\leq 5 \times 10^2 \Omega/sq$ $\geq 80\%$	Light amplifier	easy processing high transparency
Parallel heater	$10^0 - 10^2 \Omega/sq$ $\geq 80\%$	Anti-frost window、camera lens、cooking heater board	Large area、 Endurable attacking、high transparency、cheap
Static electricity screen	$10^0 - 10^9 \Omega/sq$ $\geq 85\%$	Appearance indicating window、electron microscope window、integrated circuit package、EMF field shielding	Low weight thin、endurable attacking、easy processing、Large area
Thermal radiation interdicting film、energy saving film	$\leq 10^2 \Omega/sq$ $\geq 80\%$	Building window、observing window、illuminating lamp tube、low voltage sodium tube	endurable attacking、 Large area
Selective optical film	$\leq 5 \times 10^2 \Omega/sq$ $\geq 80\%$	Solar energy collector、parallel glass、spotlight tube	Large area、flexible、high transparency

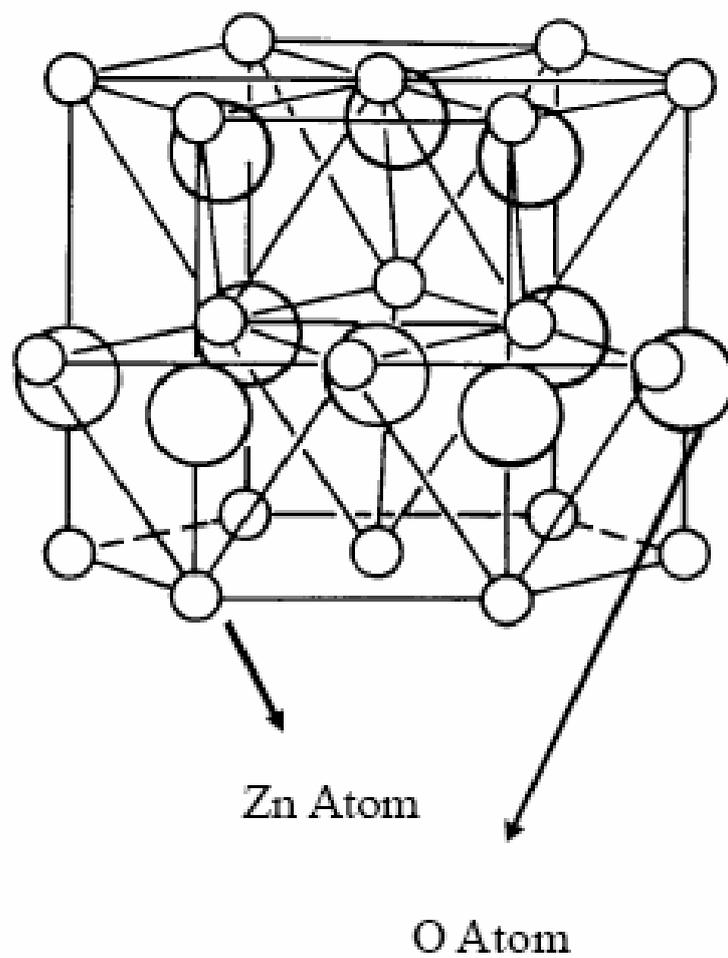


圖 2-1 氧化鋅結構圖[30]

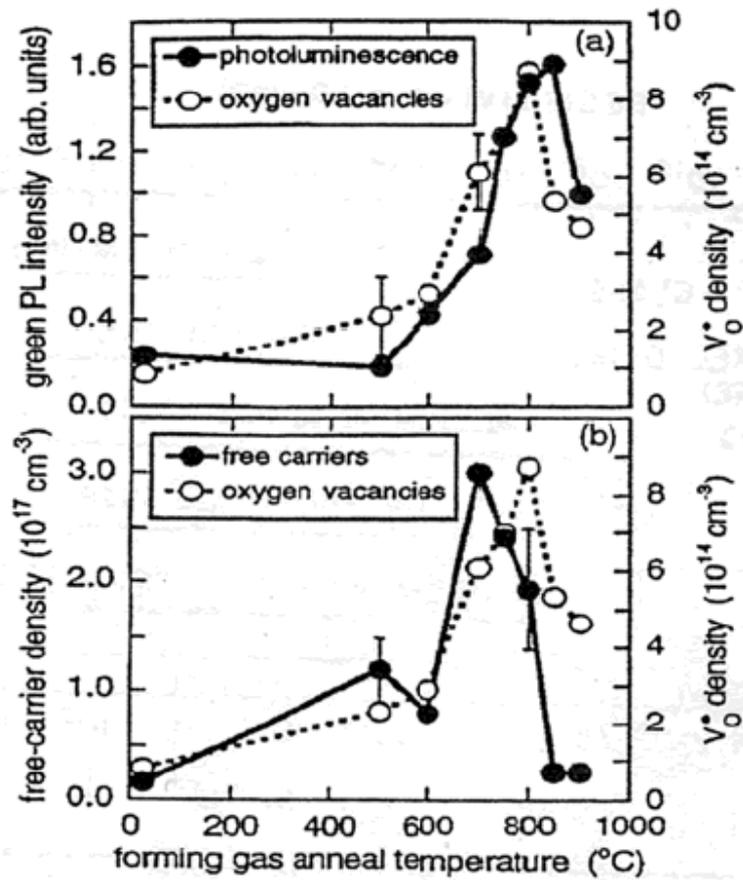


圖 2-2 氧化鋅 green emission 強度。 $V_O^*$  的數量和自由載子濃度隨溫度變化關係 [15]

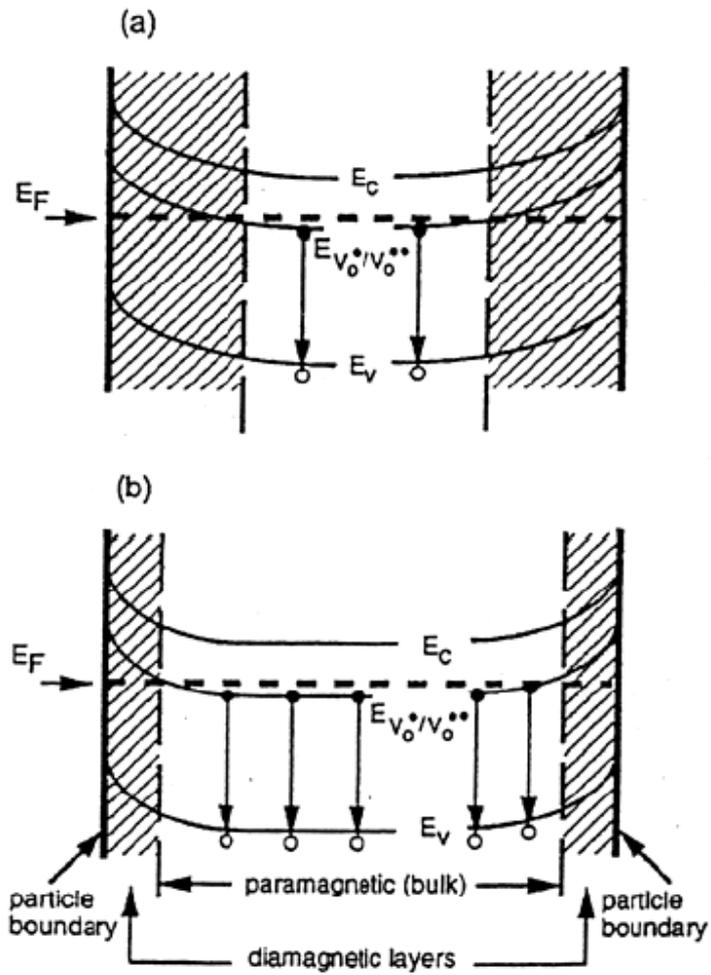


圖 2-3 氧化鋅 Green emission 強度、 $V_0^*$  的數量和自由載子濃度隨時間變化關係圖[15]

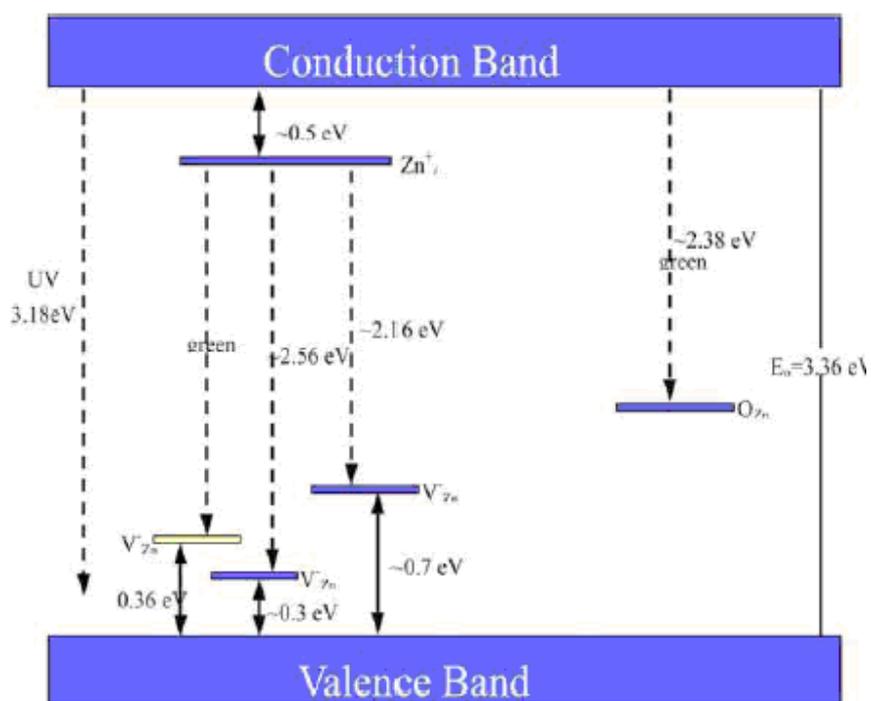


圖 2-4 氧化鋅 green emission 能階躍遷示意圖[40]

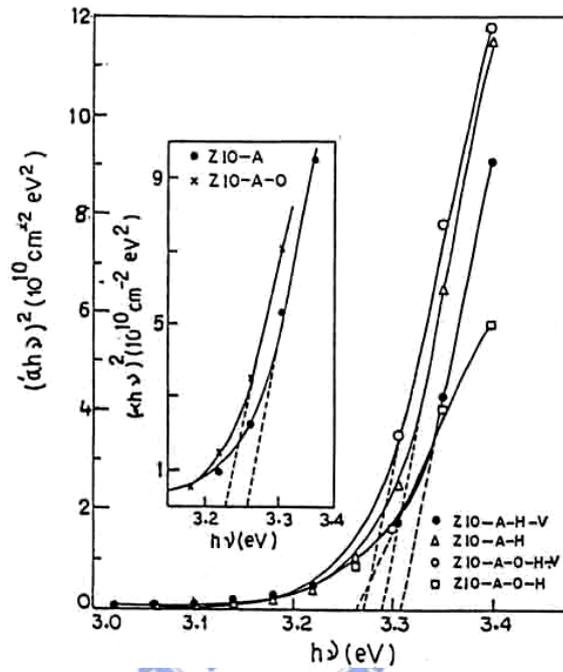


圖 2-5. ZnO 摻雜 In 系統

ZIO-A 濺鍍 ZnO:In 薄膜

ZIO-A-O 濺鍍 ZnO:In 薄膜，退火大氣下 2 分鐘

ZIO-A-O-H 濺鍍 ZnO:In 薄膜，氫氣氛下退火 30 分鐘

ZIO-A-O-H-V 濺鍍 ZnO:In 薄膜，真空下退火 30 分鐘

ZIO-A-H 濺鍍 ZnO:In 薄膜，氫氣氛下 30 分鐘

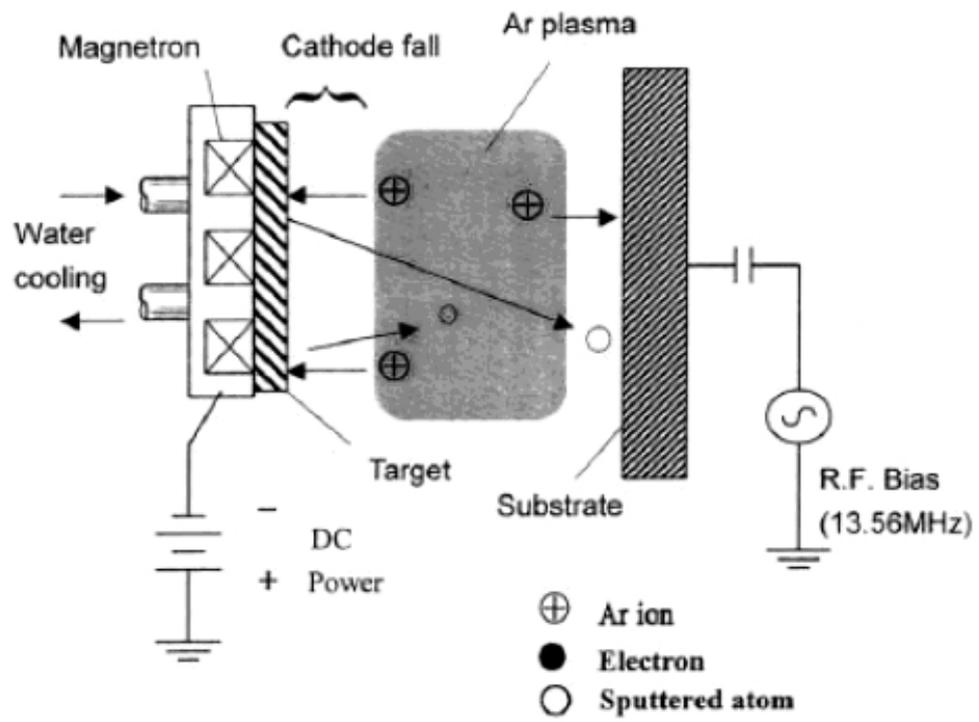


圖 2-6 RF 電漿示意圖[41]

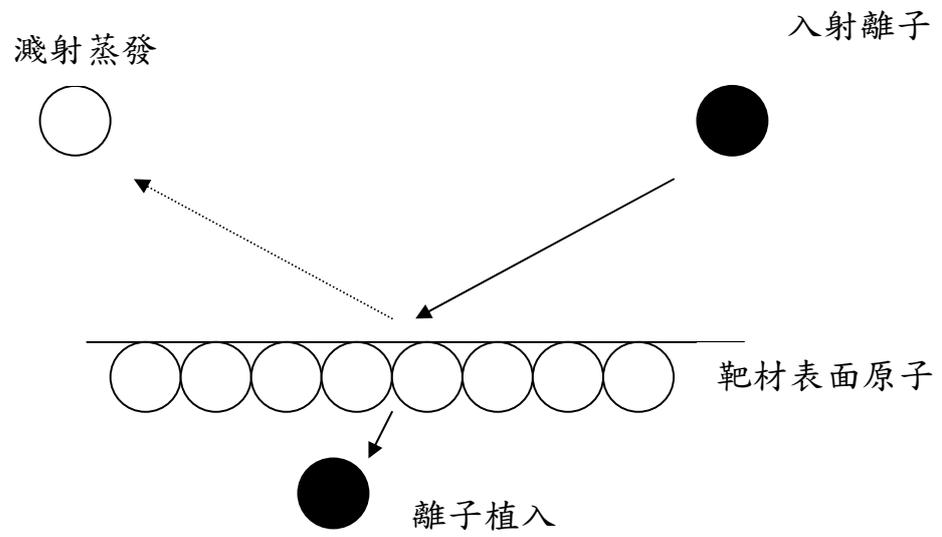


圖 2-7 表面濺射原理示意圖

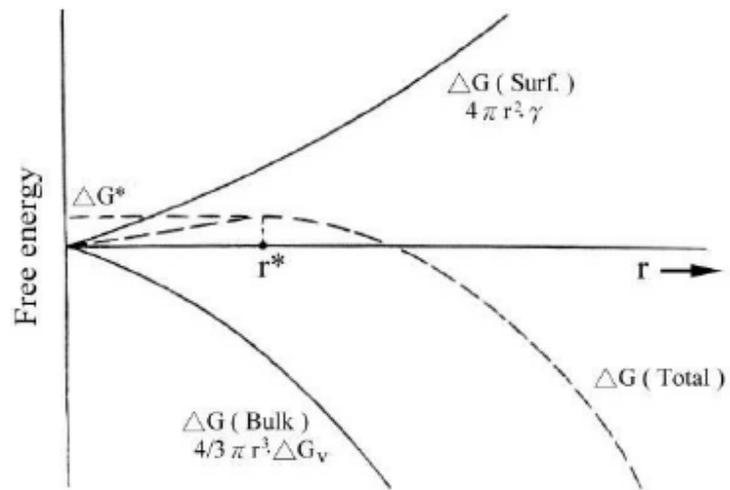


圖 2-8 晶粒成長的晶粒大小與相關自由能曲線圖

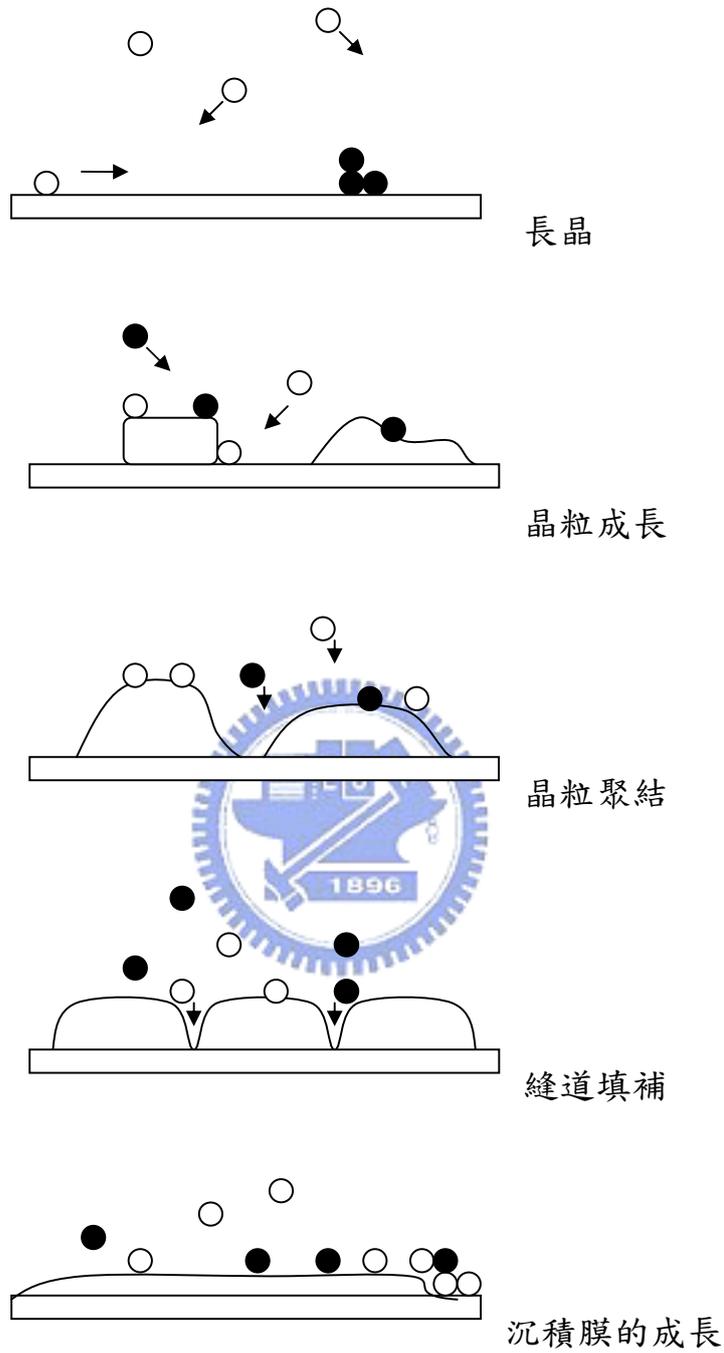
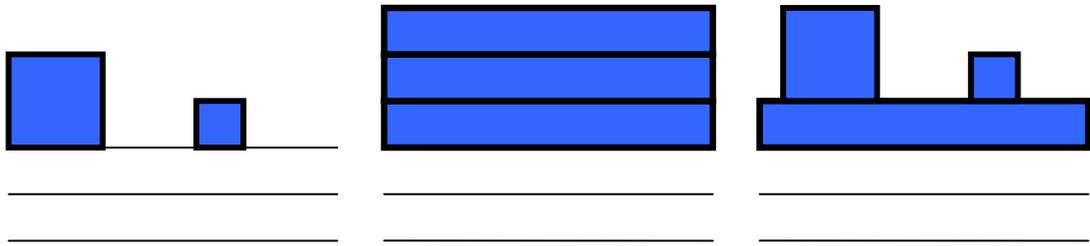


圖 2-9 薄膜沉積過程圖



(a)

(b)

(c)

圖 2-10 薄膜成長模式(a)Volmer-Weber growth(b)Frank-van der Merwe growth(c)Stranski-Krastanov mode or mixed growth

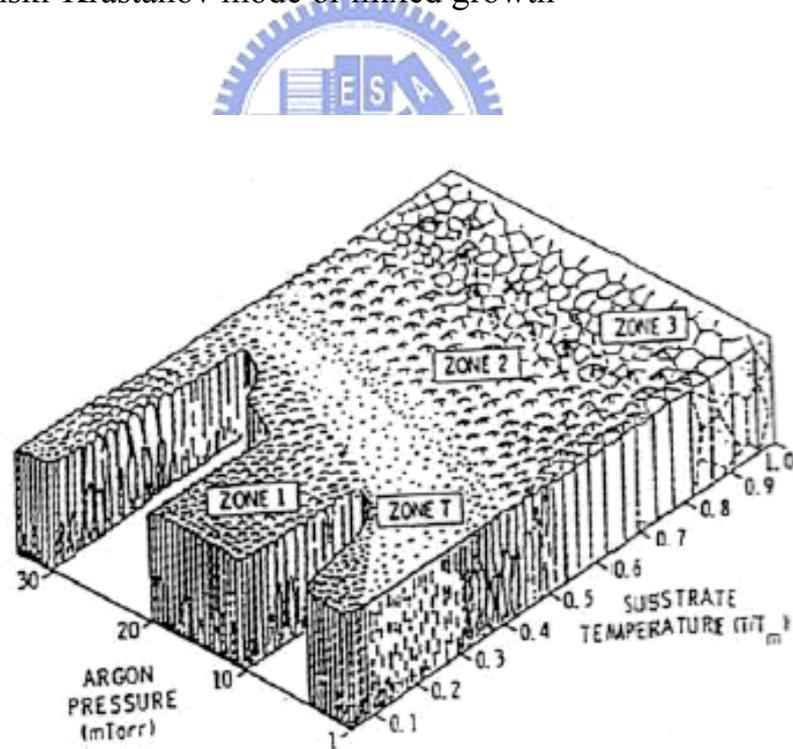


圖 2-11 鍍層微結構圖[26]

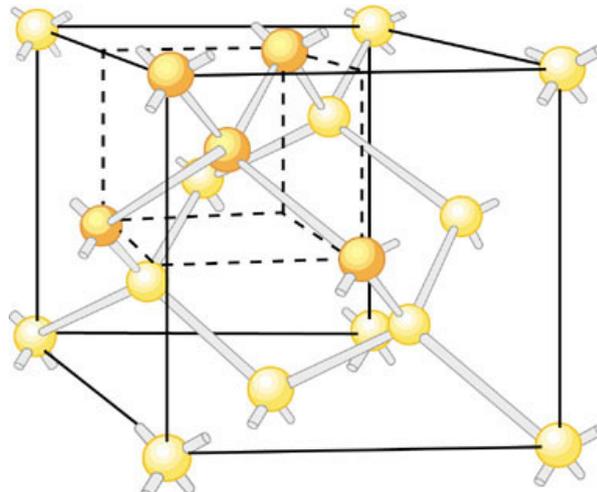


圖 2-12 Ge 的晶體結構圖

$$a_0 = 5.657 \text{ \AA}$$

Space group  $Fd\bar{3}m$

## 第三章 實驗方法

### 3-1 實驗流程

本實驗是以物理氣相沉積(PVD)中的 RF 濺鍍成長 ZnO 薄膜，在實驗過程中使用矽晶圓與 Ge 晶圓做為基板，改變基板溫度、瓦數、氧氣與氫氣的比例作與摻雜 Ga 的比例為實驗參數成長 ZnO 薄膜。探討濺鍍過程中基板對薄膜結晶性的影響。ZnO 薄膜成長後，以原子力顯微鏡(AFM)觀察表面型態，以掃描式電子顯微鏡(SEM)測量薄膜成長速度，以 X 光繞射儀(XRD)、穿透式電子顯微鏡(TEM)分析晶體結構與晶體品質，二次離子質譜儀(SIMS)分析摻雜 Ga 的穩定狀況，四點探針(4-point probe)分析電性。實驗內容以簡單的流程圖如圖 3-1。

### 3-2 製程設備



本實驗所使用的 RF 濺鍍設備，如圖 3-2 所示。真空系統包括機械幫浦 (Mechanical pump) 及渦輪分子幫浦 (Turbo pump)，先用機械幫浦粗抽到  $2 \times 10^{-2}$  torr 以下，再使用渦輪分子幫浦繼續抽氣至背景壓力  $5 \times 10^{-6} \sim 3 \times 10^{-6}$  torr 之間。調控溫度，接著通入氫氣氣體，調整壓力，並點燃電漿，改變製程壓力(氫氣與氧氣)，濺鍍功率。本實驗使用三種不同摻雜比例的 ZnO/Ga 靶材，規格為兩吋靶，厚度為 3 mm，第一種為 ZnO 純靶 99.999%，第二種為 ZnO/Ga(99:1 wt%) 純度 99.999%，第三種為 ZnO/Ga(98:2 wt%) 純度 99.999%。

### 3-3 實驗步驟

本實驗採用 Si(111) 及 Ge(111) 做為基板，皆裁切成  $0.5 \times 0.5 \text{ cm}^2$  的尺寸，Si 的清潔步驟為：1. 置於甲醇中超音波震盪 10 分鐘，2. 氮氣槍吹乾，3. 置於丙酮中超音波震盪 10 分鐘，4. 氮氣槍吹乾，5. 置於氫氟酸中(其濃度比例為 HF:H<sub>2</sub>O

= 1 : 5) , 6. 氮氣槍吹乾。Ge的清潔步驟[31]為：1. 置於甲醇中超音波震盪10分鐘，2. 氮氣槍吹乾，3. 置於丙酮中超音波震盪10分鐘，4. 氮氣槍吹乾，5. 置於過氧化氫中30秒，6. 氮氣槍吹乾，7. 置於氯化氫(其濃度為 $\text{HCl} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 4$ )30秒，8. 氮氣槍吹乾，9. 置於氫氧化銨/過氧化氫/水混和液中(其濃度比例為 $\text{NH}_4\text{OH} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 0.5 : 1 : 10$ )1分鐘，10. 氮氣槍吹乾。分段鍍膜實驗步驟敘述如下，在Si基板方面，1. RF Sputter基台，先通入氮氣VENT，把腔體的門打開，2. 將清潔過後的Si基板放入腔體的基座內，3. 腔體的門關閉，4. 抽真空到達 $5 \times 10^{-6}$  torr，5. 升溫至我們所需的溫度，6. 通入Ar氣體，以點起電漿，7. 調控氫氣與氧氣的比例，8. 調控功率(瓦數)，9. 控制RF Sputter沉積ZnO薄膜時間，10. 鍍膜結束後，降低溫度，降低功率制關閉，關閉氫氣和氧氣閥門。

在Ge基板方面，1. RF Sputter基台，先通入氮氣VENT，把槍體的門打開，2. 將清潔過後的Ge基板放入腔體的基座內，3. 腔體的門關閉，4. 抽真空到達 $5 \times 10^{-6}$  torr，5. 升溫至我們所需的溫度，6. 持塹時間控制，7. 通入Ar氣體，以點起電漿，8. 調控氫氣與氧氣的比例，9. 調控功率(瓦數)，10. 控制RF Sputter沉積ZnO薄膜時間。11. 鍍膜結束後，降低溫度，降低功率制關閉，關閉氫氣和氧氣閥門。

### 3-4 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)。薄膜組成，使用二次離子質譜儀(Secondary ion mass spectrometry, SIMS)。電性分析，使用四點探針(4-point probe)界面分析。

### 3-4-1 X光繞射儀 (XRD)

本實驗所使用XRD為SEIMENS D5000系統與儀器科技中心的Bede D1系統，靶材為Cu靶 (Cu K $\alpha$   $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ )。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分析原理如圖3-3，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 $\theta$ 角 (Bragg's angle)，而此角度符合布拉格繞射條件，也就是 $2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda$ 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 $2\theta$ 之函數記錄起來，將 $2\theta$ 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。

### 3-4-2 掃瞄式電子顯微鏡 (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 (Scanning electron microscope, SEM) 與穿透式電子顯微鏡 (Transmission electron microscope, 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、化學成分和電子分佈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，使電子束聚焦成一點後照射在試片上。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。



### 3-4-3 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。本實驗分析採用敲擊式的方式，以避免過度破壞表面結構也可以得到較高解析度的影像。

#### 3-4-4 穿透式電子顯微鏡 (TEM)

本實驗所使用之TEM分別為Philips TECNAI20熱遊離式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。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。

### 3-4-5 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.質譜掃描，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。

### 3-4-6 四點探針電性量測

本實驗所使用的四點探針(4-point probe)，四點探針是最常用來量測薄片電阻的工具，只要在其中兩個探針間加上固定之電流，並同時量測另外兩個探針間之電壓差值(如圖3-4)，就可以計算出薄片電阻。一般而

言，探針之間隔 $S_1 = S_2 = S_3 = 1 \text{ mm}$ ，假設在薄膜面積無限大之狀況下，若電流 $I$  加在 $P_1$  與 $P_4$  之間，則薄片電阻為 $R_s = 4.53 \text{ V/I}$ ，此處的 $V$  為 $P_2$  與 $P_3$  之間的電壓；若電流加在 $P_1$  與 $P_3$  之間，則薄片電阻 $R_s = 5.75 \text{ V/I}$ ， $V$  為 $P_2$ 與 $P_4$  之間的電壓。通常先進的工具都會進行四次量測，以程式依序進行上述兩種量測組態，並改變每一種組態的電流方向來減少邊緣效應以得到更準確之數值。由於四點探針的量測會造成晶圓表面之缺陷，因此只能用來量測測試晶圓以進行製程發展、鑑定和控制。進行量測時必須要有足夠的力量使探針能穿透較薄之原生氧化層，使探針接觸到基片來進行量測。片電阻(Sheet Resistance)是傳導性材料之重要特性之一，尤其是導電薄膜。片電阻值會受到薄膜厚度、晶粒尺寸、合金比例與雜質濃度等因素影響，因此在製程過程中，常常會仔細的監控片電阻值，以建立片電阻與晶片良率之間的關係。薄片電阻為一定義之參數，一條導線之電阻可以表示成：

$R = \rho(L/A)$  其中  $R$  代表電阻， $\rho$  為導體之電阻係數， $L$  為導線之長度，而 $A$  為該導線之截面積；若導線為一長方形之導線，寬度為 $W$ ，厚度為 $t$ ，長度為 $L$ ，則電線的電阻可寫成：

$$R = (\rho L)/(Wt)$$

若為長寬相等的正方形薄片導線，即 $L=W$ ，則上列之等式可改寫成：

$$R = \rho/t$$

其中摻雜物的電阻率 $\rho$ 主要由摻雜物的濃度來決定，而厚度 $t$  主要由摻雜物的界面深度來決定，由得知的離子能量、離子的種類和基片的材料就能估計界面的深度，因此量測片電阻可以獲得有摻雜物濃度之資料。

### 3-4-7 TEM試片製備

欲觀察試片之介面狀況，TEM試片採橫截面式 (Cross-section) 製作，方

法概述如下，如圖3-5所示：1.以鑽石筆將試片切成約 $2\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ 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 $30\text{ }\mu\text{m}$ 、 $15\text{ }\mu\text{m}$ 、 $6\text{ }\mu\text{m}$ 、 $3\text{ }\mu\text{m}$ 、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 、 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 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 $20\text{ }\mu\text{m}$ 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介面處，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 Polishing System 691；PIPS）將電子束能量控制於 $3.5\text{ eV}$ 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。

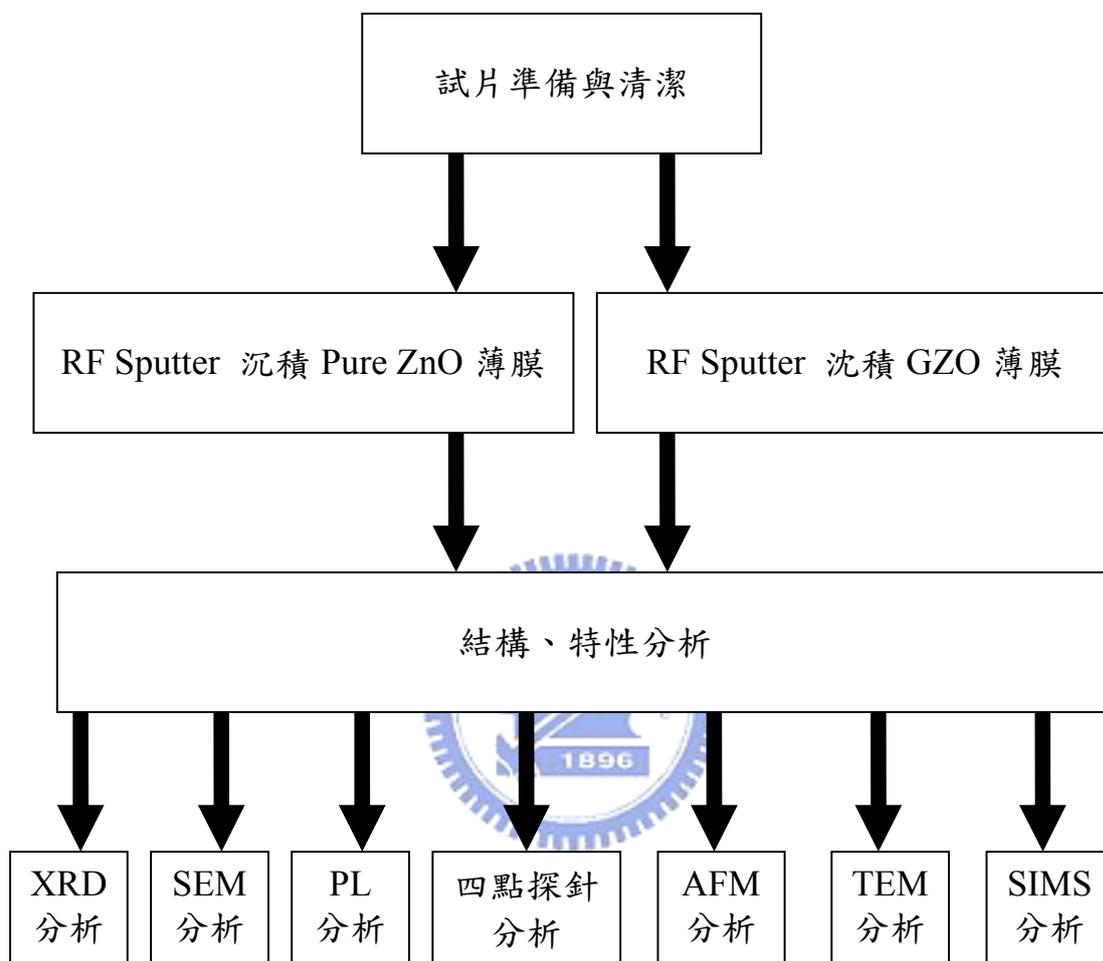


圖 3-1 實驗流程圖

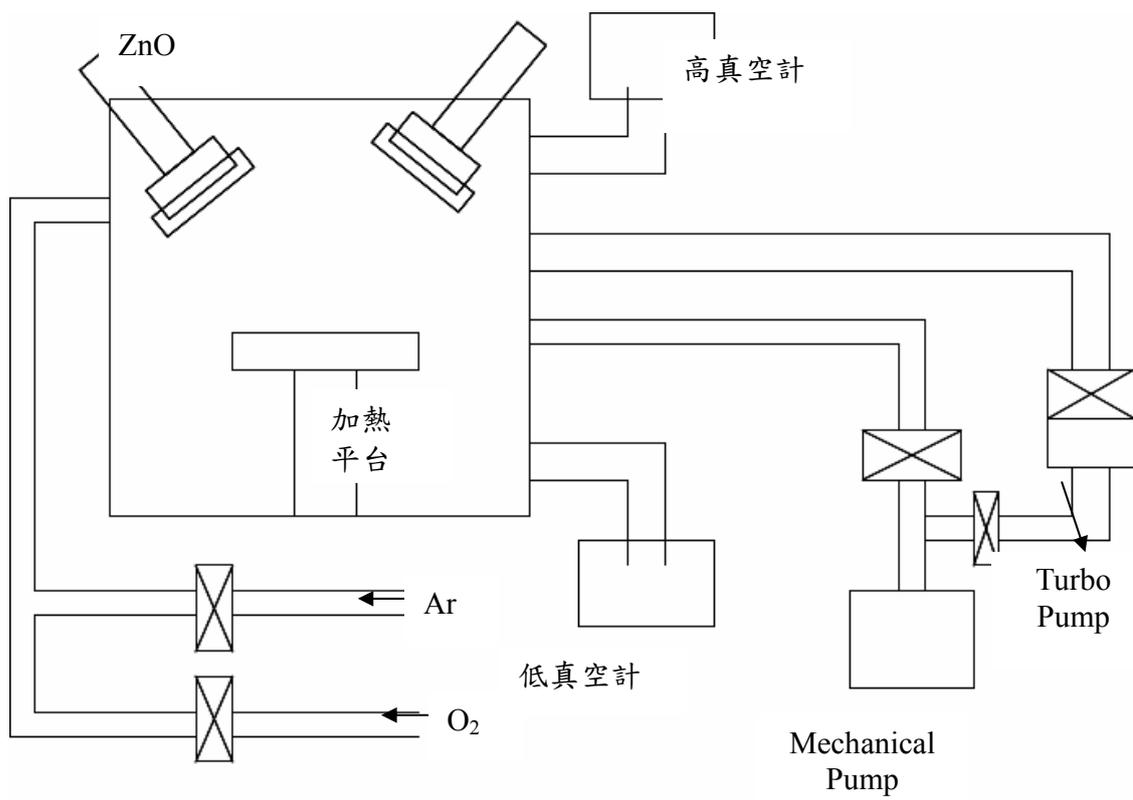


圖 3-2 RF 濺鍍裝置圖

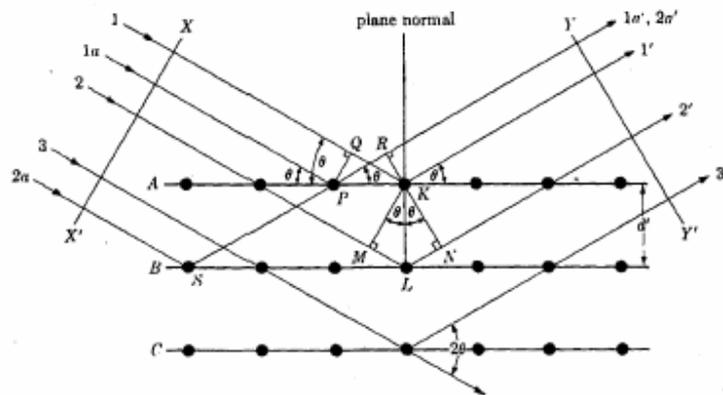


圖 3-3 XRD 原理圖

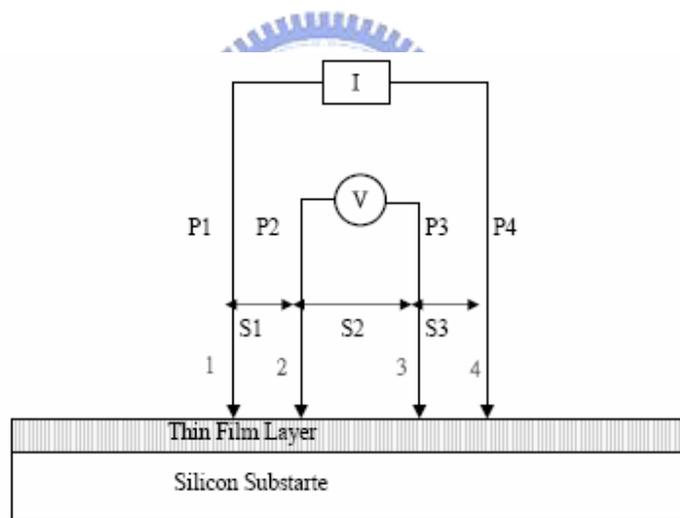
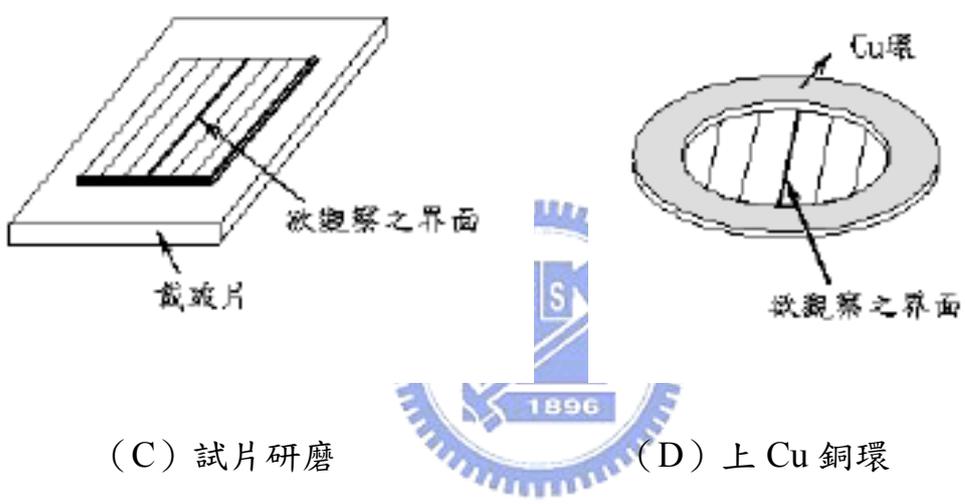


圖 3-4 四點探針原理圖



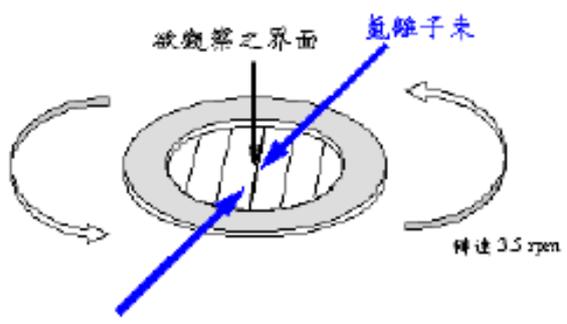
(A) 試片準備

(B) 試片黏合



(C) 試片研磨

(D) 上 Cu 銅環



(E) 離子消薄

圖 3-5 TEM 試片製備[32]

溫度測試(表 3-1)，Si(111)基板，利用控制  $Ar/O_2 = 20/0$ ，100W，成長時間 10 分鐘，工作距離 6 cm

試片編號	溫度(°C)	基礎壓力(torr)	工作壓力(torr)
S1	250	$5 \times 10^{-6}$	$6.3 \times 10^{-3}$
S2	300	$5 \times 10^{-6}$	$6.4 \times 10^{-3}$
S3	400	$5 \times 10^{-6}$	$6.3 \times 10^{-3}$
S4	500	$5.1 \times 10^{-6}$	$6.3 \times 10^{-3}$
S5	600	$4.9 \times 10^{-6}$	$6.3 \times 10^{-3}$



氬氧比測試(表 3-2)，Si(111)基板，利用控制功率 100W，溫度 600°C，成長時間 8 分鐘，工作距離 6 cm

試片編號	Ar/O <sub>2</sub>	基礎壓力(torr)	工作壓力(torr)
S6	20/4	$5.1 \times 10^{-6}$	$7.5 \times 10^{-3}$
S7	20/6	$5.0 \times 10^{-6}$	$8.0 \times 10^{-3}$
S8	20/8	$5.2 \times 10^{-6}$	$8.2 \times 10^{-3}$
S9	20/10	$5.0 \times 10^{-6}$	$8.4 \times 10^{-3}$

功率 50W 氬氧比測試(表 3-3)，Si(111)基板，控制功率 50W，溫度 600°C，成長時間 40 分鐘，工作距離 6 cm

試片編號	Ar/O <sub>2</sub>	基礎壓力(torr)	工作壓力(torr)
S10	10/4	$5.0 \times 10^{-6}$	$4.4 \times 10^{-3}$
S11	15/6	$5.0 \times 10^{-6}$	$6.0 \times 10^{-3}$
S12	20/8	$5.2 \times 10^{-6}$	$8.2 \times 10^{-3}$
S13	25/10	$5.0 \times 10^{-6}$	$1.2 \times 10^{-2}$
S14	30/12	$5.0 \times 10^{-6}$	$2.3 \times 10^{-2}$
S15	25/0	$5.1 \times 10^{-6}$	$6.2 \times 10^{-3}$



Ge(111)基板兩階段成長 ZnO 測試(表 3-4)，控制功率 50W，溫度 600°C，工作距離 6 cm

試片編號	第一階段	第二階段
G1	Ar/O <sub>2</sub> = 15/0 3 分鐘	Ar/O <sub>2</sub> = 10/4 7 分鐘

Ge(111)基板氧化層測試(表 3-5)，控制功率 50W，成長時間 50 分鐘，工作距離 6 cm

試片編號	製程溫度(°C)	持溫條件
G2	650	600°C 30 分鐘
G3	650	500°C 120 分鐘
G4	600	600°C 120 分鐘

ZnO 摻雜 Ga 測試(表 3-6)，利用控制  $Ar/O_2 = 15/0$ ，成長時間 50 分鐘，工作距離 6 cm



試片編號	摻雜比例 ZnO/Ga	功率
G4	100/0	50W
G5	99/1	50W
G6	99/1	40W
G7	99/1	30W
G8	98/2	50W
G9	98/2	40W
G10	98/2	30W

## 第四章 結果與討論

本章將探討 RF 濺射在 Ge 基材上製作 ZnO 薄膜，其溫度，氬氧比，濺鍍功率對於薄膜品質的影響。利用觀察表面型態、晶體品質、發光特性等實驗結果，以便於未來製作出能應用於產業界的 ZnO/Ge 光電元件。

### 4-1 RF 濺射製程結果與討論

由於 Ge 單晶價格較 Si 昂貴，也為了節省資源，所以在 RF Sputter 系統中，先以 Si(111)為測試基板，在不同的溫度下，氬氧比，功率瓦數成長 ZnO 薄膜。在此中找出沉積 ZnO 薄膜最適當的條件後，再利用此參數應用於 Ge(111)基板，僅改變 RF Sputter 功率做為控制變因，固定其他參數，研究在不同功率下 ZnO 薄膜的特性。



#### 4-1-1 Si(111)基板

本節主要以 Si 為基板進行機台之測試。以瞭解在 Si 基板成長 ZnO 薄膜最好條件，進而運用於 Ge(111)基板上。藉由不同的實驗參數，以 XRD  $\theta$ -2 $\theta$  分析其結構組織，瞭解 ZnO 薄膜的結構特性，主要測試的參數為溫度，氬氧比，及濺鍍功率。

#### 4-1-2 ZnO/Si(111)結構分析

藉由表 3-1 的實驗參數，圖 4-1 到圖 4-5 可發現當溫度提升，ZnO 薄膜會由多晶薄膜轉變為具有(0002)優選方向 ZnO 薄膜。ZnO(0002)面的繞射強度有變強且半高寬有變小的趨勢。將半高寬是利用 Scherrer's formula 計算出晶粒尺

寸， $D = \frac{0.9\lambda}{B\cos\theta}$  [33]，其中 D 代表為晶粒大小， $\lambda$  為 Xray 的波長 1.54Å，B 為半高寬(強度)， $\theta$  為 Bragg 繞射角。由此公式也可發現半高寬與晶粒大小成反比。由表一的實驗中濺鍍溫度越高，半高寬越窄，晶粒越大，其越大的原因，是由於加熱板給予 Si 基板上 ZnO 粒子能量，提升吸附 ZnO 粒子的移動力，使 ZnO 粒子有更高的成長趨動力，造成晶粒成長、粗化、並改善 C 軸的優選方向結構。由表 3-2 的參數，可以觀察到改變氬氧比例會造成工作氣壓的改變，因此也影響了晶體結構品質的改變。在氣體碰撞理論中有提到，在一固定壓力且密閉的空間裡，平均自由徑為  $\lambda$  的粒子，不經過任何碰撞距離 X 的機率為  $\exp(-X/\lambda)$ ，機率大小會隨平均自由徑增大而變大。在 RF Sputter 機台中，靶材到基板間的距離固定，因此，濺射粒子從表面移動到基板不經碰撞的機率，與平均自由徑有相當大的關係。然而，粒子的平均自由徑會跟著壓力變化而改變。除此之外，氧的濃度也會對 ZnO 薄膜的結晶品質有很大的影響，因為在濺鍍過程中，有可能會因氧的缺乏，而造成 ZnO 結晶薄膜的氧含量不足，呈現較金屬化，造成結晶的惡化。而氧氣濃度會減少氧空缺，因此會有結晶品質的改變。在許多濺鍍薄膜的研究中[39]也發現當氣壓越高時，由於薄膜會包覆氣體而至使薄膜坑洞會變多且導致結構鬆散，結晶性不良，因此氣體壓力的調配，是一個很重要的研究課題。在表 3-2 的實驗中，當氧濃度高於約 23%，可以觀察到 S8 試片的半高寬( $0.43^\circ$ )比 S7( $0.60^\circ$ )來的窄，因此說明可以提升結晶品質。當氧濃度高於 33%(試片 S9 氬氧比 20/10 圖 4-9)，ZnO (0002)的半高寬有明顯的增加。S9 的半高寬為  $0.55^\circ$ ，這說明了薄膜的結晶品質在下降。而下降的程度也在 Kim et al[34]在 RF 磁控濺鍍實驗中觀察到。因此也證明了氧氣濃度的比例會直接影響到氧空缺的多寡，造成結晶品質的改變。由於本實驗想得到更好薄膜的品質，所以傾向降低成長速率，而在表 3-2 的實驗中發現氬氧

比為 20/8 的氧濃度下，具有較好的薄膜結晶品質，因此固定 20/8 的簡單整數比作為研究對象，所以設計出控制功率 50W，以氫氧比為 10/4、15/6、20/8、25/10、30/12、25/0 的表 3-3 實驗參數，其繞射圖為 4-10 ~ 4-15。在表 3-3 的實驗中，發現以氫氧比為 5/2 為基礎，其薄膜品質都相當良好，以 25/10 為最好，其有對比強烈的(0002)繞射強度且半高寬最小，為  $0.35^\circ$ ，半高寬列表為圖 4-16。這個實驗也說明了工作壓力對於結晶性好壞的重要性。

#### 4-2 Ge(111)基板表面處理

由於 Ge 氧化層是屬於非晶的結構(amorphous)，對於 ZnO 薄膜的品質會有很大的影響，因此 Ge Oxide 的生成是迫切需要解決的問題。對於 Si 基板而言，可以使用氫氟酸加以腐蝕溶解氧化矽，並在 Si 表面上產生一層氫鍵保護層，可在進腔體之前，暴露在大氣中的數分鐘之內得到不被氧化的保護。而對於 Ge 來說，很多研究也是以氫氟酸[35,36]，使界面得到一層保護氫鍵，但是由於本實驗中，並沒法具體確認氫鍵的保護效果，因此選擇利用在 Ge 表面產生均勻的 Ge 氧化層，利用高真空 RF 腔體中基板能均勻受熱的特質來去除 Ge 氧化層，此方法也用於很多 Ge 基材成長金屬薄膜部分，例如在 Ge(111)基材上成長 MnGe 磊晶合金[37]，在他們的研究中，特別在真空系統中利用高能量電子繞射 (RHEED) 觀測 Ge 氧化層在溫度  $400^\circ\text{C}$  的變化情形，其中發現在  $400^\circ\text{C}$  的持溫中，Ge 氧化層有漸漸熱脫附的現象，持溫至三十分鐘，氧化層的訊號已不再發現。因此我們也選用此方式來去除 Ge 氧化層。我們也針對氧化層的部分，做了以下的研究。第一種方法是利用 HF 去除氧化層，以期待能得到表面平整的 Ge(111)單晶基板，在許多測試中，發現其時間的掌控會與氧化層的厚度會有關係，當氧化層越厚，所需的時間也需增加。但是每個試片表面的氧化層厚度並非固定，因此時間的掌控，困難度很高，在 AFM 圖 4-17

中可以很清楚的看出 HF 所蝕刻的影響造成表面的不平整，其表面粗糙度約為 2.6 nm，因此此方法並不實用。因此我們選用第二種方法，利用產生均勻的氧化層，在利用機台試片基座能均勻受熱的特性，使其氧化層均勻的脫附，以達到製作乾淨且平整 Ge 基板。氧化層的生成，主要是利用以下的化學濕處理製程 1.  $\text{H}_2\text{O}_2$  30 秒；2.  $\text{HCl}$  30 秒；3.  $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  1 分鐘；4.  $400^\circ\text{C}$  熱脫附 30 分鐘。利用原子力顯微鏡進行表面分析，可以發現其表面的粗糙度約為 0.296 nm (圖 4-18)，代表在試片製備過程中，試片的表面氧化層均勻與基板受熱均勻，造成表面有相當好的平整度。在氧化層厚度分析部分，是利用化學濕處理處理過後，再利用 Pt 披覆於其上，與經過熱脫附 30 分鐘成長 ZnO 試片做比較。可在圖 4-19 發現在未經過熱脫附前，氧化層相當緻密且均勻，厚度約為 14 nm 左右，在經過熱脫附 30 分鐘且成長 ZnO 薄膜，可以發現在圖 4-20 中氧化層厚度減少至 4 nm，且厚度均勻，更可證明在熱脫附的過程中是很穩定，基板受熱均勻。與 AFM 所證明出來的互相印證。 $400^\circ\text{C}$  的脫附效率為 20 nm/hr，因此估計約需 42 分鐘能把氧化層去除，為了完全避免氧化層的生成，我們選擇更高溫度及更長時間的持溫，以確保得到乾淨且平整的 Ge 單晶表面。

#### 4-3-1 ZnO/Ge 濺鍍兩階段成長

此實驗的目的在於得到更好的結晶，以第一階段所成長的薄膜作為緩衝層，在以 Si 基板所測試出的參數，以功率 50W，氬氧比(5/2)為基礎，以期得到良好的結晶薄膜。在表 3-4 的實驗中進行試片編號 G1 兩階段的 Ge(111)基材成長，運用的參數是以 Si(111)為參考指標。先升溫至  $400^\circ\text{C}$  持溫 30 分鐘，減低氧化層的影響，再提升至製程溫度  $600^\circ\text{C}$ ，第一階段是以避免產生氧化層為考量，所以在濺鍍功率為 50W，只通入氬氣而不通氧氣，以避免氧氣體分子在基材受熱的狀況下，給予氧氣能量與 Ge 基材產生鍵結。第二階段，在同一

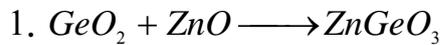
功率 50W，通以氫氧比為 10/4 的製成混和氣體，以成長更好的結晶的 ZnO 薄膜。結果在 TEM 的界面觀察中，圖 4-21 可以看出 Ge(111)基板成長 ZnO 薄膜，成長時間為 3 分鐘，厚度為 60 nm 成長速率約為 20 nm/min，第一階段成長有柱狀成長的現象，而第二階段成長時間為 7 分鐘，厚度為 110 nm，成長速率為 16 nm/min，薄膜品質較第一階段差，其成長方向較為散亂。此原因可能為當第一階段成長時，薄膜為多晶相的纖構，所以造成下一階段的晶體成長排列較無次序。在此實驗中也發現當氧濃度提升，成長速率有降低的現象，解釋的原因，在濺鍍過程中，當沒有氧分壓的情況下，靶材並無與氧產生作用，並產生化合物，因此成長速度較為快速，當氧分壓提升，表面包覆著氧氣，使濺鍍的能力降低，因此造成成長速率的下降，此論點也在 Shinoki[42]的文獻中被提出，另外另一個解釋為氫氣含量降低，因此造成電漿密度降低，所以造成沉積速率的降低。在圖 4-21 中也發現在 400°C 持溫 30 分鐘，對於本 RF Sputter 系統中還無法去除 Ge 氧化層，非晶質的氧化物層的厚度為 4 nm，與上一節的結論相同，因此我們接下來選用的製成條件為氫氧比為 15/0，優點為不會有多餘的氧氣與 Ge 基材作用。Ge 基板去除氧化層的製程持溫測試為表 3-5，控制製程功率 50W，主要測試溫度去除氧化層的效應，可以在 XRD 分析中圖 4-22(a)~圖 4-22(c)，發現在 G3 試片製程溫度 650°C，氧化層去除持溫為 500°C 兩小時與 G4 試片製程溫度 600°C 做比較，發現氧化層去除持溫 600°C 兩小時，其結晶品質以 G4(半高寬 0.24°)較 G3(半高寬 0.32°)好，這可以說明 600°C 兩小時，有較好氧化層熱脫附現象，有效的降低氧化層的影響。而在 G2 試片製程溫度 650°C，持溫條件為 600°C 三十分鐘(半高寬 0.27°)與 G4 試片做比較，可以發現 600°C 兩個小時可以減低氧化層對結晶品質的影響。

因此，接下來的實驗都是以 600°C 為製程溫度，去除氧化物的持溫溫度為 600°C，持溫時間為 2 小時。

#### 4-3-2 ZnO/Ge XRD 結構分析

在試片 G4 結構分析方面進行 XRD 的研究，在圖 4-23 中看到 50W, 600°C 所製作的 ZnO 薄膜的 C 軸結晶品質相當好，其(0002)晶面與(0004)晶面強度相當的強，因此可預測在 Ge 基材所成長的 ZnO 薄膜為高結晶性的織構。(所謂的織構是指多晶集合體中的各晶粒就會沿著某些方向排列，呈現出或多或少的統計不均勻分佈，即出現在某些方向聚集排列，在這些方向上取向幾率增大(優選取向)，具有此的結構即稱之為織構。) G4 試片半高寬為  $0.24^\circ$ ，晶粒尺寸為 38.0 nm，比起試片 G2(半高寬  $0.27^\circ$ ，晶粒尺寸 34.20 nm)與試片 G3(半高寬  $0.32^\circ$ ，晶粒尺寸 28.9 nm)，有較好的結晶品質。其可能的原因為 Ge 氧化層沒有完全清除，而造成的 Ge 氧化物的原子處於不穩定的狀況，有傾向脫附試片表面，因此而造成 ZnO 薄膜在沉積時並沒有辦法穩定的堆疊。直接影響到晶粒成長的過程，而造成結晶性有此改變。但有趣的一點是，在 XRD 繞射圖中有發現細小的且強度不弱的繞射峰，因此進而利用 JCPDS 進行圖表比對分析，確認為並非為 ZnO 的繞射峰。由於在 ZnO(0002)面  $2\theta$  角為  $34.40^\circ$  與(0004)  $72.40^\circ$  並沒有偏離的狀況，因此可以排除小的繞射峰為 ZnO 其他晶向偏離的可能性。其中有  $24.69^\circ$ 、 $41.53^\circ$ 、 $64.30^\circ$  分別對應於附錄一中 JCPDS 的  $\text{ZnGeO}_3(012)$ 、 $\text{ZnGeO}_3(113)$ 、 $\text{ZnGeO}_3(030)$ ， $30.80^\circ$ 、 $56.30^\circ$  而是對應於附錄二中 JCPDS 的  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4(113)$ 、 $\text{Zn}_2\text{GeO}_4(710)$ ，這代表了在 RF Sputter 濺鍍過程中，ZnO 會與 Ge 基材產生作用，進而衍生出  $\text{ZnGeO}_3$  和  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  兩種結晶化合物。 $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  的半高寬為  $1.49^\circ$ ，利用 Scherrer's formula 計算出晶粒大小約為 5.5 nm， $\text{ZnGeO}_3$  的半高寬為  $0.51^\circ$ ，晶粒大小約為 16 nm。這種現象在許多研究中在製作 Ge/ZnO 多層膜也有相似的發現，及在 ZnO 摻雜 Ge 的系統中，隨著摻雜 Ge 的比例提升也會衍生出  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  [38]。鍍膜條件在工作壓力為  $7.5 \times 10^{-2}$

torr，溫度 580°C 以上的製成，XRD 的分析都會發現  $Zn_2GeO_4$  的產生。而 ZnO 與 Ge 表面的作用可能有以下的方程式：



由於電漿是一種遭到部分游離化的氣體，經加速離子轟擊靶材表面，進而擊出原子，而 ZnO 靶材有氧原子的存在，因此有可能轟擊出來的氧原子與 Ge 表面作用，進而產生非結晶的  $GeO_2$ ，在高溫的環境下  $GeO_2$  再與 ZnO 產生作用，再衍生出兩種結晶相。另一種可能為表面試片處理仍有殘留的 Ge 氧化物的存在，因此造成此現象。此兩種結晶相  $ZnGeO_3$  的結構為  $a=5.012 \text{ \AA}$ ， $c=13.021 \text{ \AA}$ ，Rhombohedral， $Zn_2GeO_4$  是同一種結構  $a=14.23 \text{ \AA}$ ， $c=9.53 \text{ \AA}$ ，Rhombohedral。

#### 4-4-1 GZO/Ge XRD 結構分析

在 GZO 的系統中，分別 G5、G6、G7 這組試片是使用摻雜重量百分比為 ZnO/Ga(99/1)的靶材，而 G8、G9、G10 這組試片是使用 ZnO/Ga(99/2)的靶材，製程功率分別為 50W，40W，30W，如表 3-6，在 XRD  $\theta-2\theta$ (圖 4-23 ~ 4-28) 的繞射分析中，可以很清楚看到 ZnO(0002)以及 ZnO(0004)的 C 軸的優選方向，因此可以確認在 ZnO/Ge 和 GZO/Ge 系統中，使用不通氧氣的製成，是可以製備相當好的 ZnO 結晶薄膜，也可以節省氧氣的使用量。由於 Ga 的離子半徑(0.62Å)共價半徑(1.26Å)接近於 Zn 的離子半徑共價半徑(0.74Å 和 1.31Å)，Ga-O 的共價鍵長度(1.92Å)接近於 Zn-O-共價鍵長(1.97Å)，所以在 XRD 中可以很清楚的觀察到，藉由摻雜 Ga 並沒有造成 ZnO(0002)繞射峰的左移，可以確認在 Ga 摻雜過程中沒有內間隙缺陷(interstitial defects)[43]，也沒有晶格應力(lattice strain)的產生。除此之外，也並沒有觀察到有  $Ga_2O_3$  的繞射峰，所以可以指出在六方晶格中，Ga 取代 Zn 的位置。另一個重點為可以很清楚的發現

其他的小繞射峰出現，且出現的位置跟 G4 試片一樣，也是屬於  $Zn_2GeO_4$  和  $ZnGeO_3$  系列的繞射峰，因此在這一系列的研究中，更可以確定此兩種結晶相是存在的。其中特別發現製程功率 50W，ZnO/Ga(98/2)，G4 試片中，只有出現  $27.30^\circ$ 、 $30.70^\circ$ 、 $34.40^\circ$ 、 $72.50^\circ$ ，相對繞射峰為 Ge(111)， $Zn_2GeO_4(113)$ ，ZnO(0002)，ZnO(0004)，是 GZO 系統中製程參數最為單純的，較沒衍生結晶相。表 4-2 與 4-3 分別為 ZnO/Ga (99/1)，(98/2)繞射峰圖表。在此圖表中做了以下的歸納，發現我們的實驗結果並沒有跟以往文獻一樣，當濺鍍功率越高，GZO 薄膜品質結晶性越好[44]。我們的實驗中，30W 到 50W 隨著功率遞增，晶粒大小都約為 18 nm~23 nm，並沒太大的差異，其原因為離子或離子團並沒有得到太高的能量撞擊 Ge 基材表面，因此沒有足夠的能量可以調節濺射離子鍵結方向與鍵結長度，造成沒法與鄰近原子達到最理想的鍵結，直接影響到晶粒成核與成長，因此結晶性並沒太大差異。



#### 4-4-2 GZO/Ge SEM 成長速率分析與 AFM 表面分析

由圖 4-31，4-32，4-33，可以看到濺鍍功率的提升，薄膜成長的速度也跟著提升，由 30W 每分鐘 15.4nm 提升至 50W 每分鐘 20.9 nm，由 AFM 觀察中，摻雜 2%的 Ga 所造成的表面平整度比摻雜 1%的來的平坦，2%在 30W，40W，50W 的表面粗糙度為 2.65 nm，2.35 nm，2.40 nm，1%為 3.47 nm，10.54 nm，8.99 nm，由此可見在 Ge 基板上，GZO 的平整度會隨著 Ga 的含量會有所改變，以我們實驗來說，2%的比 1%來的平整且穩定。此原因可以解釋為由於濺鍍功率能量較低，而使只含有 1% Ga 的 ZnO 靶材，本身濺鍍出的 Zn 離子含量較多，因此當氧不足時，容易造成表面較不均勻的現象。

#### 4-4-3 摻雜 Ga 元素分析

為了確認在 RF Sputter 製程中其 Ga 元素進入 ZnO 的狀況，取摻雜 Ga 2 % 50 W 的 GZO 試片做二次離子質譜儀(SIMS)縱深分析，一次離子使用  $O_2^+$  離子，加速電壓為 25 kV，濺蝕離子使用  $O^{2+}$  離子，加速電壓 1 kV。圖 4-34 為 G4 縱深分析圖譜，在圖譜中可以很清楚的看到穩定且平直的 Ga 及 Zn 訊號，在此可以證明在 RF 濺鍍過程中，Ga 是穩定的摻雜及穩定的取代 Zn 的位置，並無因為產生兩種結晶相而有很大的變異。

#### 4-4-4 GZO/Ge 四點探針片電阻分析

由表 4-4 可以很清楚的看出摻雜 Ga 元素可以提升導電度，且隨著摻雜的量比例的提升而有相當大的改進，就以同製成條件的 50W，600<sup>0</sup>C，50 分鐘的 G4 (ZnO/Ga 100/0)，G5 (ZnO/Ga 99/1)，G8 (ZnO/Ga 98/2)片電阻(電阻係數)分別為 14.6 k $\Omega$  (1.53  $\Omega$  cm)，93.85  $\Omega$  ( $9.82 \times 10^{-3}$   $\Omega$  cm)，12.85 $\Omega$  ( $1.25 \times 10^{-3}$   $\Omega$  cm)，由此可見只有摻雜 1%的 Ga 就有如此大的改進。可見 Ga 會離子化變成  $Ga^{3+}$  並取代  $Zn^{2+}$  的位置，因此造成每一個 Ga 原子會造成多一個自由電子的躍動。促進導電度的改善。在 GZO(99/1)系統中，可以看到電阻率較不穩定，在 50W 電阻率為  $9.82 \times 10^{-3}$   $\Omega$ cm，40W 為 0.145  $\Omega$ cm，30W 為  $6.54 \times 10^{-3}$   $\Omega$ cm，原因是濺鍍功率所提供的能量不足所造成摻雜元素的不穩定且不足，所以造成電性有此劇烈變化，這與我們在 SEM 表面分析所作的假設相印證。由 GZO (98/2) 的系統中，可以看到隨著濺鍍功率的提高而造成電阻率的降低，主要的原因為結晶性的改善，增加替換性 Ga 摻雜減少間隙原子的產生。這也可由 XRD 中互相印證。

#### 4-4-5 GZO(98/2)/Ge EDX 分析

由於 GZO(98/2)系統中，我們所使用的靶材為 ZnO : Ga = 98 : 2 (wt%)，換

算成 Zn : Ga = 97.5 : 2.5，這與我們 EDX 分析結果有互相印證，如圖 4-37，代表我們 GZO(98/2)摻雜系統有符合我們的預期，並沒有在摻雜的過程中有 Ga 的摻雜不均勻現象產生。

#### 4-5 ZnO/Ge TEM 微結構分析

以濺鍍功率 50W，ZnO 成長溫度為 600°C 的 G4 試片做截面 TEM 分析，由擇區繞射 (SAD) 分析 ZnO 與 Ge(111) 基板的結構關係。圖 4-37 為截面 TEM 的明場影像 (bright-field image, BF image) 及圖 4-38 擇區繞射 (selected area diffraction, SAD)，在此條件下成長的 ZnO 薄膜均勻且為柱狀晶結構，膜厚約為 1  $\mu\text{m}$ ，在此 SAD 以 Ge[112] 為 Zone 軸 (電子入射方向)，在圖中可以看到很清楚的三組繞射點，一組為 Ge 基板所貢獻的如圖 4-38 中的 B (晶軸為  $[112]_{\text{Ge}}$ )，另外兩組為 ZnO 薄膜所貢獻的如圖 4-38 中的 A 和 C (晶軸分別為  $[1\bar{1}00]_{\text{ZnO}}$  和  $[2\bar{1}10]_{\text{ZnO}}$ )，A 與 C 型之晶粒皆具有 0002 繞射點，表示 c 面平行於 Ge(111) 面，因此 ZnO 薄膜具有高度的優選方向，也就是所謂的織構。更進一步的證明，可利用 TEM 拍取試片繞射點影像與模擬繞射點的方法來做對照。在模擬之繞射圖形中，做了以下的實驗，模擬試片水平轉動 (圖 4-42~圖 4-45)，利用旋轉軸 [0002] 晶體，將所能貢獻的繞射點整理出來，發現若 ZnO 薄膜與 Ge 基板為孪晶關係，其繞射點會因其轉動試片而有所變動。但事實卻不然，在試片中，利用旋轉 [0002]，圖 4-39(a)~(c)，都會發現一樣的繞射點產生，將模擬軟體發現的所有 ZnO 繞射點圖形做一個疊和 (圖 4-46)，發現試片中 ZnO 所能貢獻的繞射點都可以清楚的在模擬繞射點疊和圖中被發現，且以 C 軸方向的繞射點所產生的亮度最強，因此證明了我們的假設，ZnO 薄膜是具有高優選方向的結構。除此之外，在圖 4-40 的 TOP-VIEW 影像特徵中可以看到有較散亂的晶粒排列，而在圖 4-41 的繞射圖中有幾組環狀的繞射點，其中有  $(10\bar{1}0)$ ， $(10\bar{2}0)$ ，

(20 $\bar{2}$ 0), (21 $\bar{3}$ 0), 在這幾組中並沒有發現有 ZnO(0002)晶面所產生的繞射點，因此這代表了 ZnO 有相當好的 C 軸結晶，因此藉由 TEM 界面繞射圖與 TOP-VIEW 繞射圖證明利用 RF 濺鍍法在 Ge 基材上可以成長品質良好且具有高優選方向的織構的 ZnO 薄膜，ZnO 薄膜與 Ge(111)基板有 ZnO(0002)//Ge(111)的關係。在 TOP-VIEW 繞射圖中雖然是環狀的繞射點所組成，但是還是可以有清楚看到繞射圖形主要由六軸對稱圖形所組成兩組的晶粒，互相之間的夾角為 30 度，這與我們在界面分析繞射點中，所看到的兩組 ZnO 繞射點所夾的夾角是一樣的，

運算兩組夾角方式是利用  $\cos\theta = \frac{g_1 \cdot g_2}{|g_1||g_2|}$ ， $g_1 = [\bar{1}\bar{1}\bar{2}]$ ， $g_2 = [0\bar{1}\bar{1}]$ ，

$\theta = 30^\circ$ ，所以會有 Ge 基材成長 ZnO 會有主要的兩組晶粒排列，其中關係為夾 30 度角。這可能代表 Ge 與 ZnO 之間可以有兩種晶相關係，即(1)  $(0002)_{\text{ZnO}} // (111)_{\text{Ge}} [\bar{1}\bar{1}00]_{\text{ZnO}} // [112]_{\text{Ge}}$ ，(2)  $(0002)_{\text{ZnO}} // (111)_{\text{Ge}} [2\bar{1}\bar{1}0]_{\text{ZnO}} // [112]_{\text{Ge}}$ ，這與跟 ZnO 利用濺鍍技術成長於 Sapphire 有類似的現象[45]，所以相信只要有效解決兩種晶粒的排列的問題還有釐清兩種結晶相的產生原因，是可以在 Ge 基材上得到良好的磊晶薄膜。對於未來的應用相信有很大的潛力。

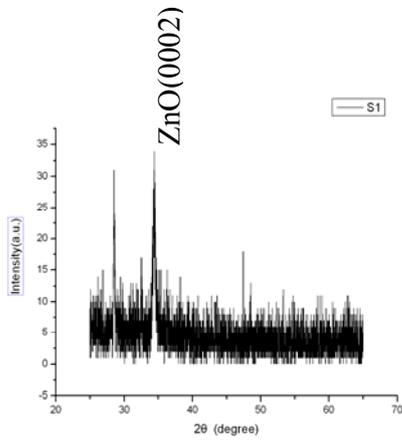


圖 4-1 Si 250°C

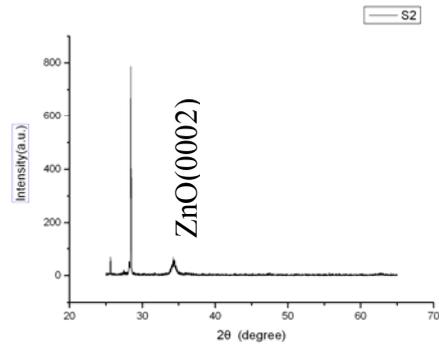


圖 4-2 Si 300°C

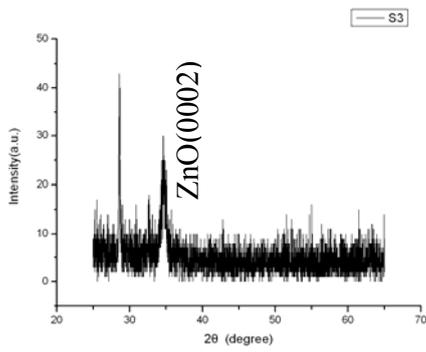


圖 4-3 Si 400°C

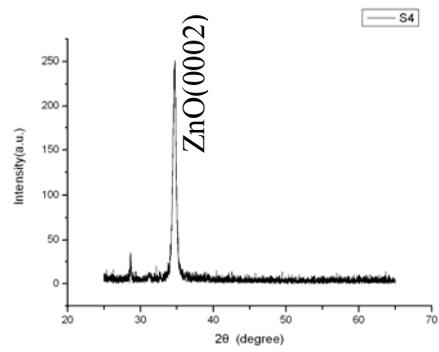


圖 4-4 Si 500°C

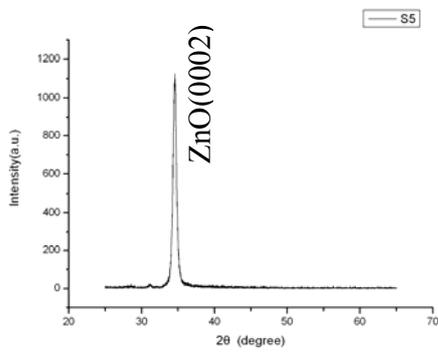


圖 4-5 Si 600°C

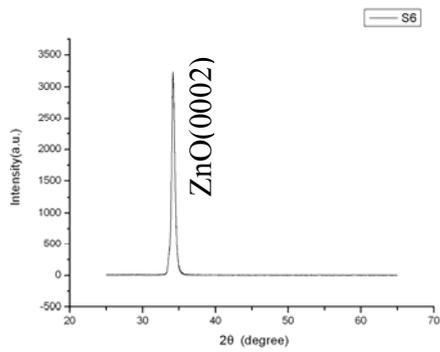


圖 4-6 Si 100W 20/4

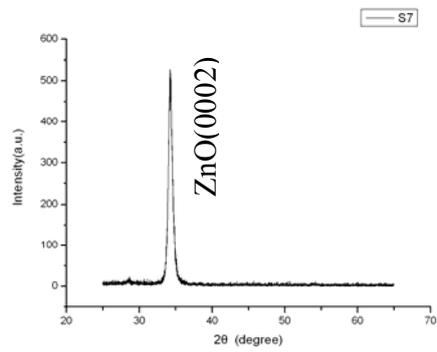


圖 4-7 Si 100W 20/6

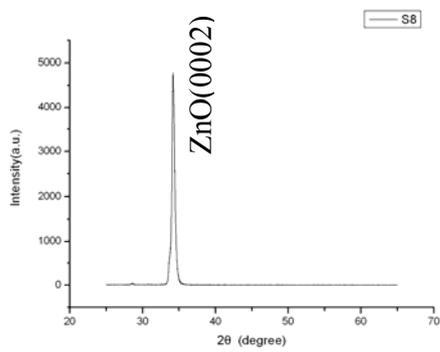


圖 4-8 Si 100W 20/8

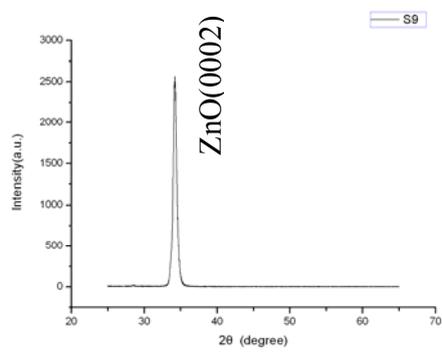


圖 4-9 Si 100W 20/10

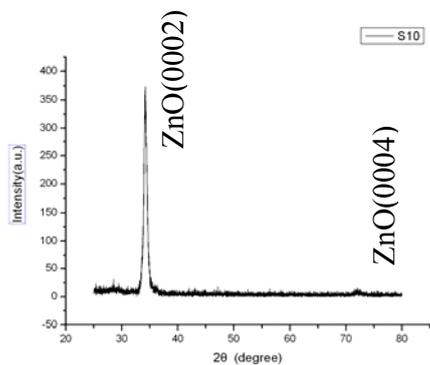


圖 4-10 Si 50W 10/4

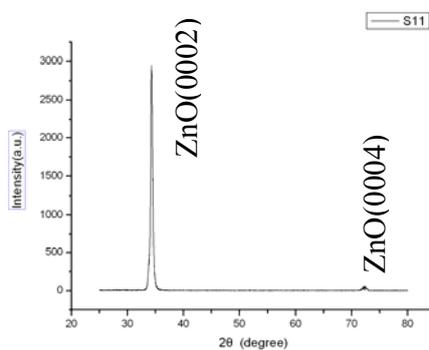


圖 4-11 Si 50W 15/6

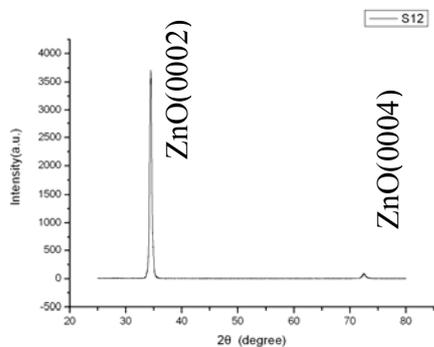


圖 4-12 Si 50W 20/8

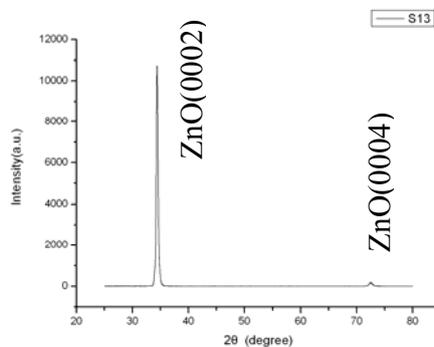


圖 4-13 Si 50W 25/10

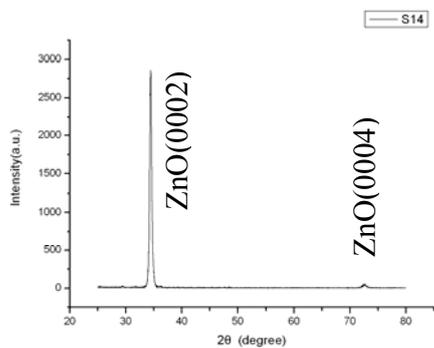


圖 4-14 Si 50W 30/12

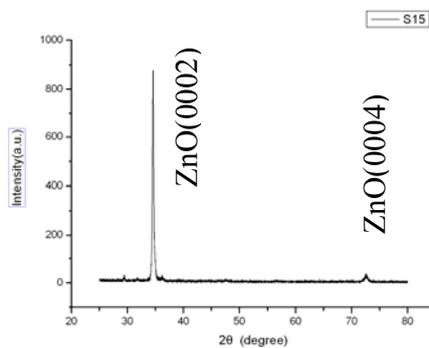


圖 4-15 Si 50W 25/0

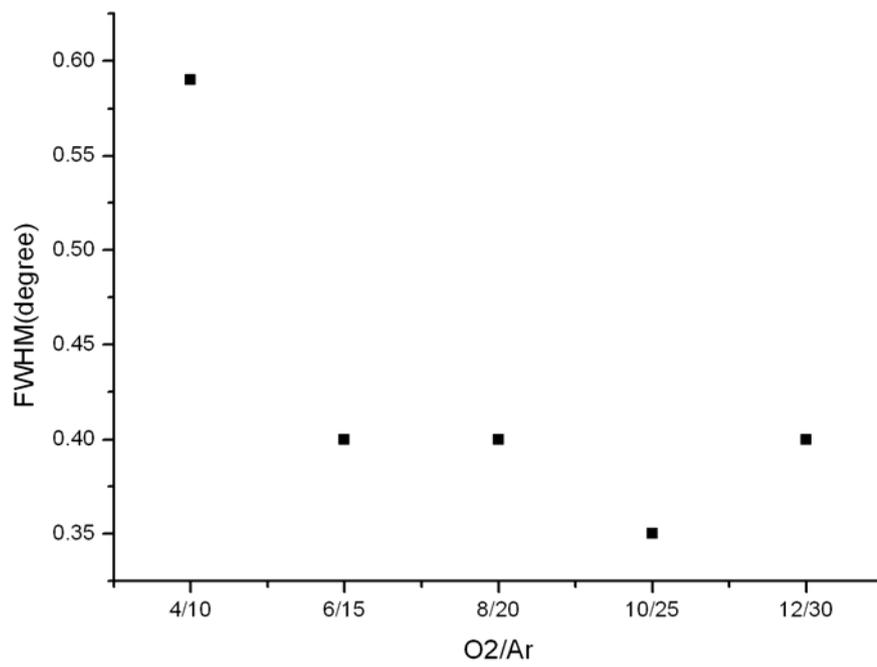
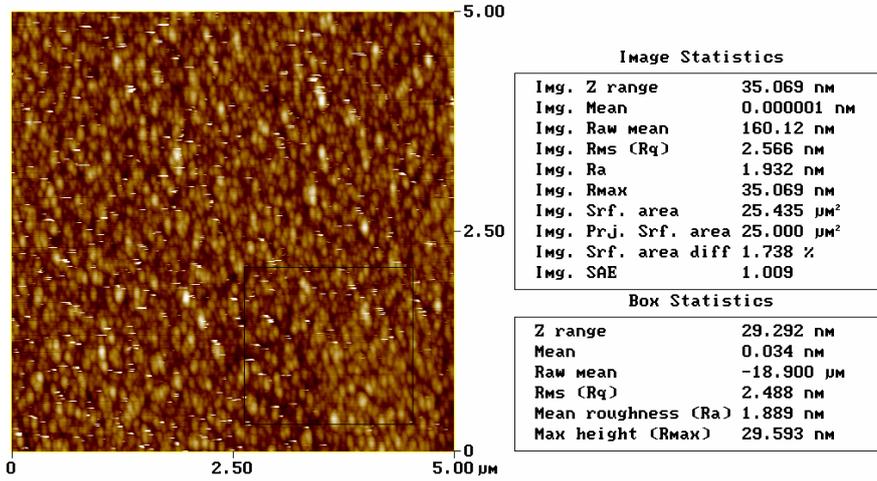


圖 4-16 Si 基板 50W 工作壓力測試

Peak Surface Area Summit Zero Crossing Stopband Execute Cursor

### Roughness Analysis

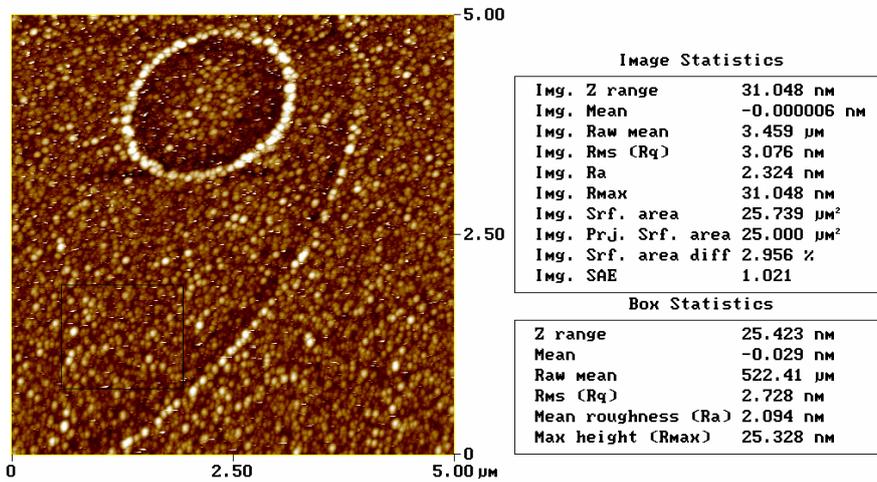


p-gan103.057

Peak On Summit Off Zero Cross. Off Box Cursor

Peak Surface Area Summit Zero Crossing Stopband Execute Cursor

### Roughness Analysis



p-gan103.056

Peak On Summit Off Zero Cross. Off Box Cursor

圖 4-17 經過 HF 蝕刻後 Ge(111)基板表面狀況

Roughness Analysis

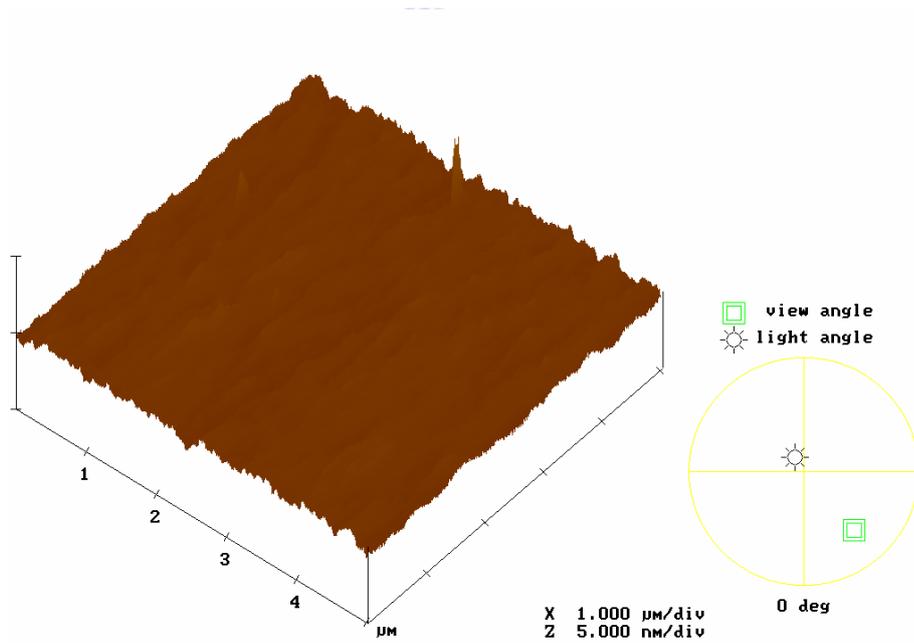
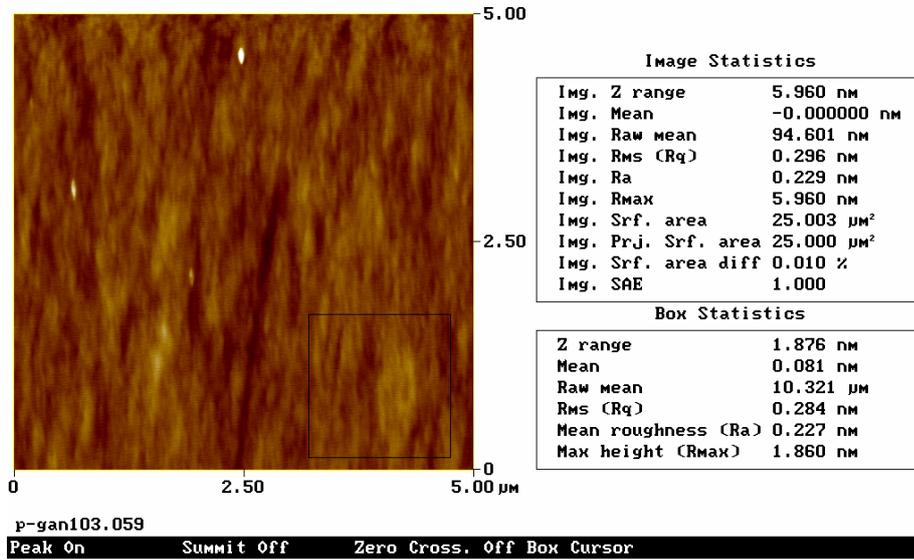


圖 4-18 經過熱脫附氧化試片表面

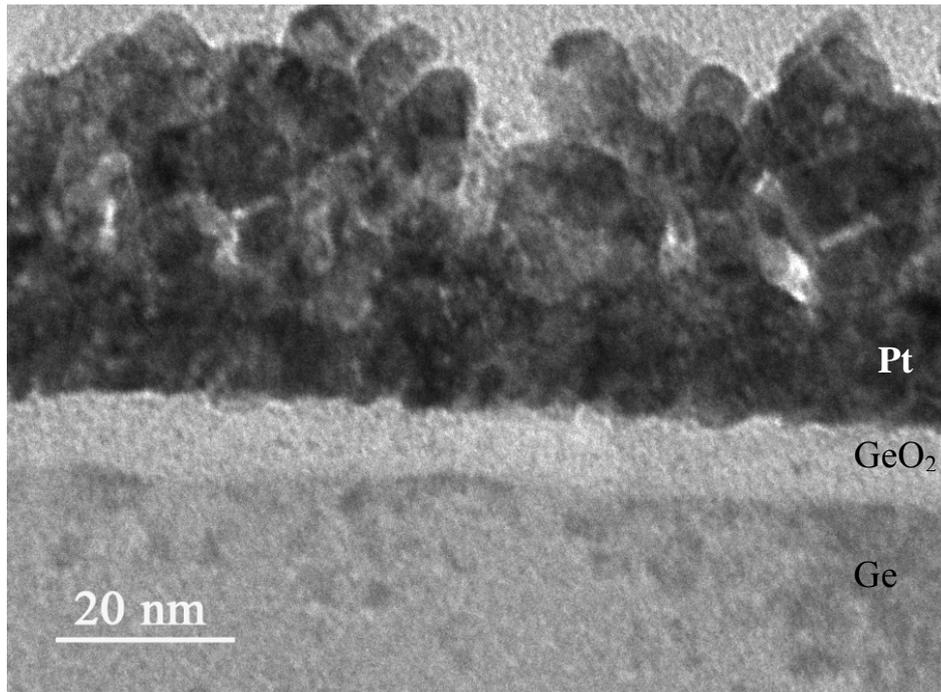


圖 4-19 氧化層披覆 Pt 分析 (濕處理)

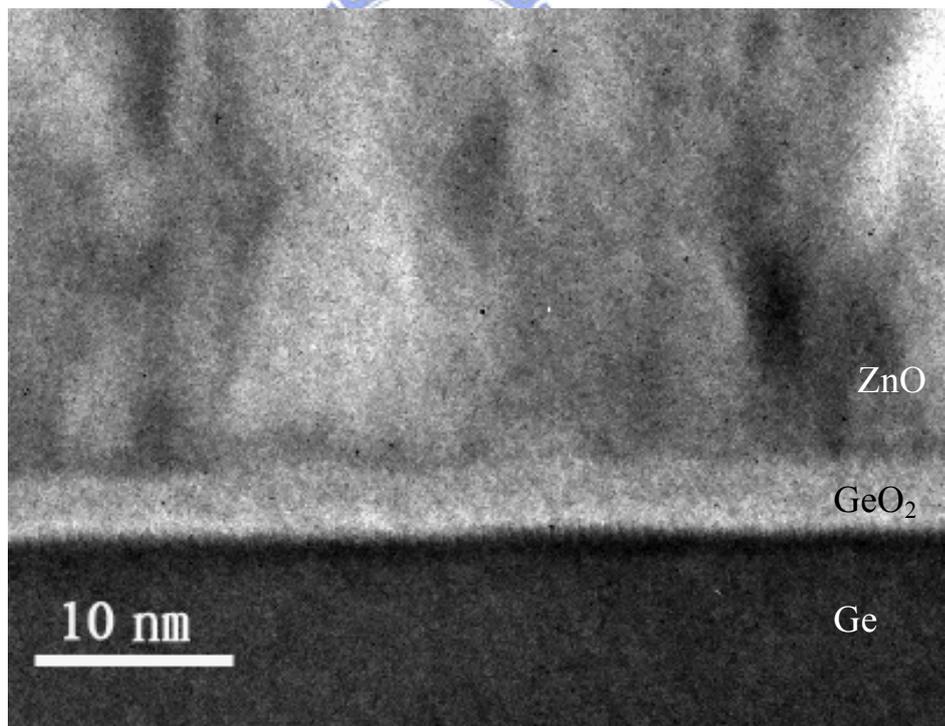


圖 4-20 經過熱脫附氧化層厚度分析(濕處理 + 熱脫附)

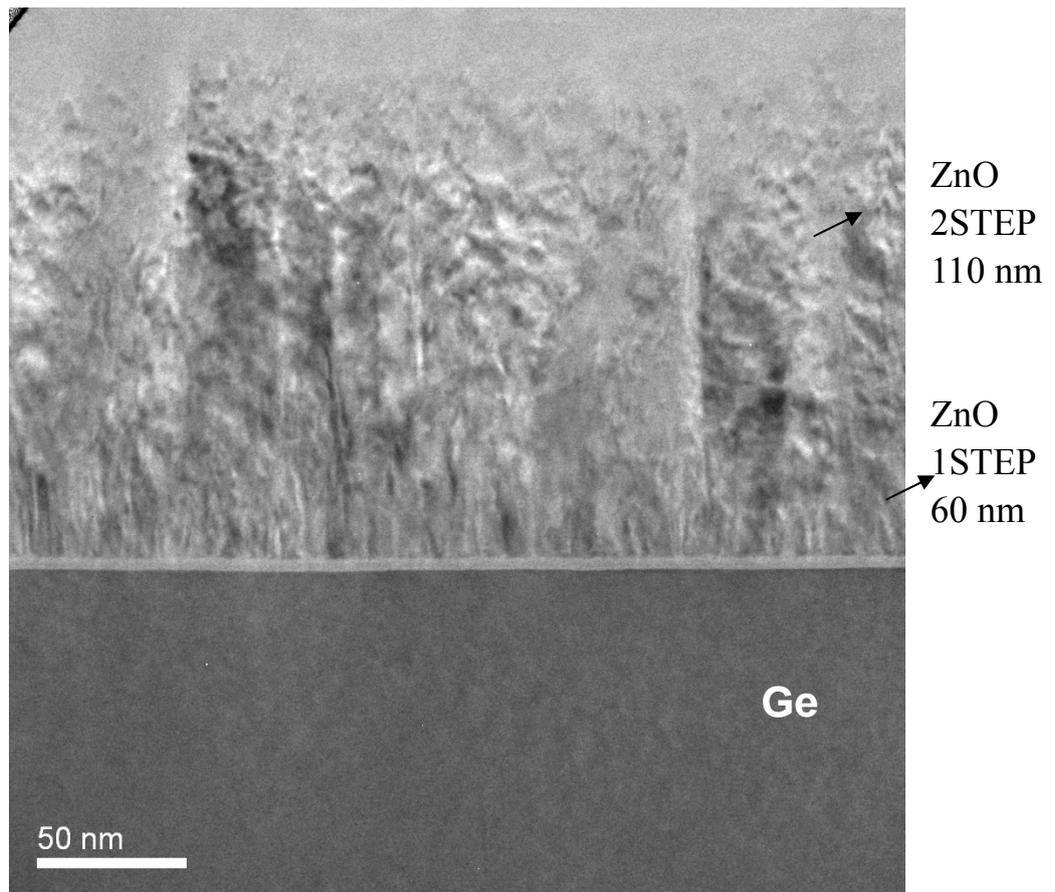
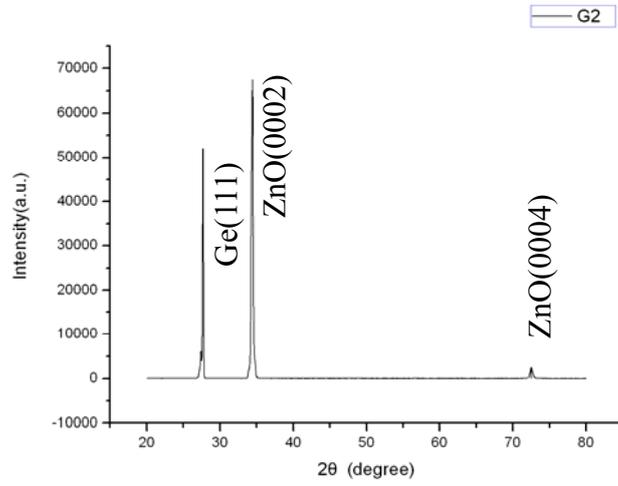
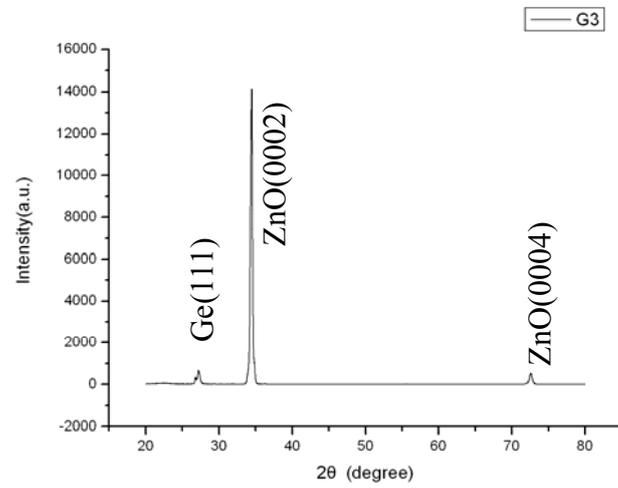


圖 4-21 ZnO/Ge 兩階段成長

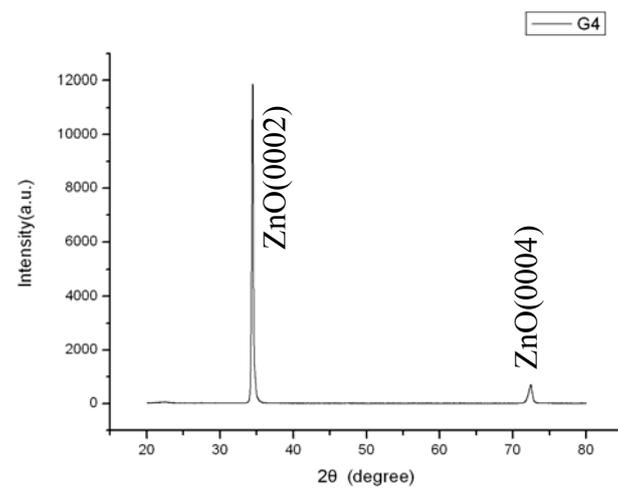




(a)G2



(b)G3



(c)G4

圖 4-22 Ge(111)基板氧化層測試

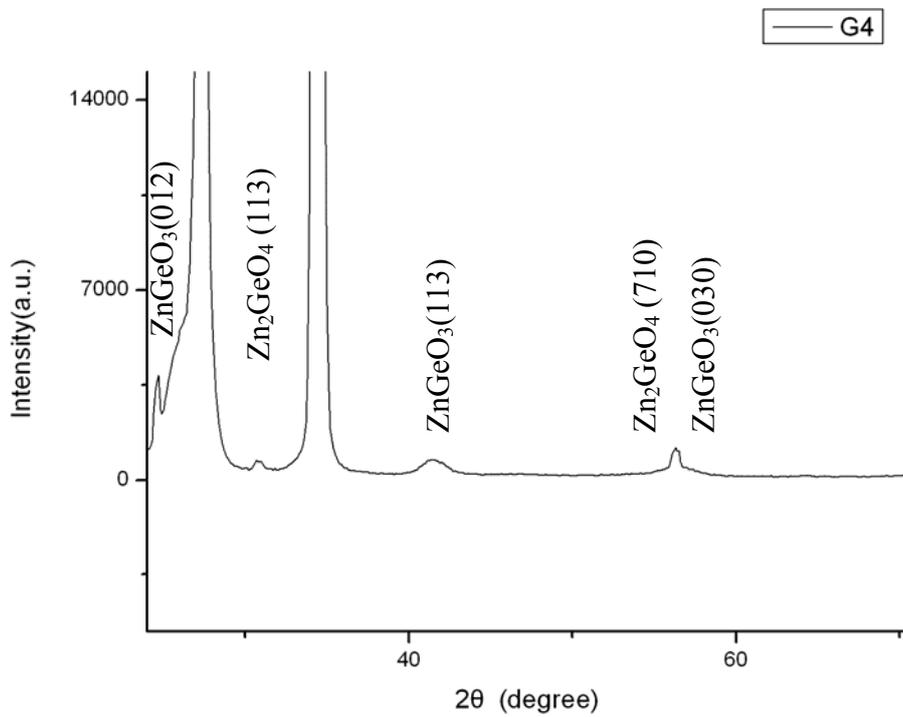
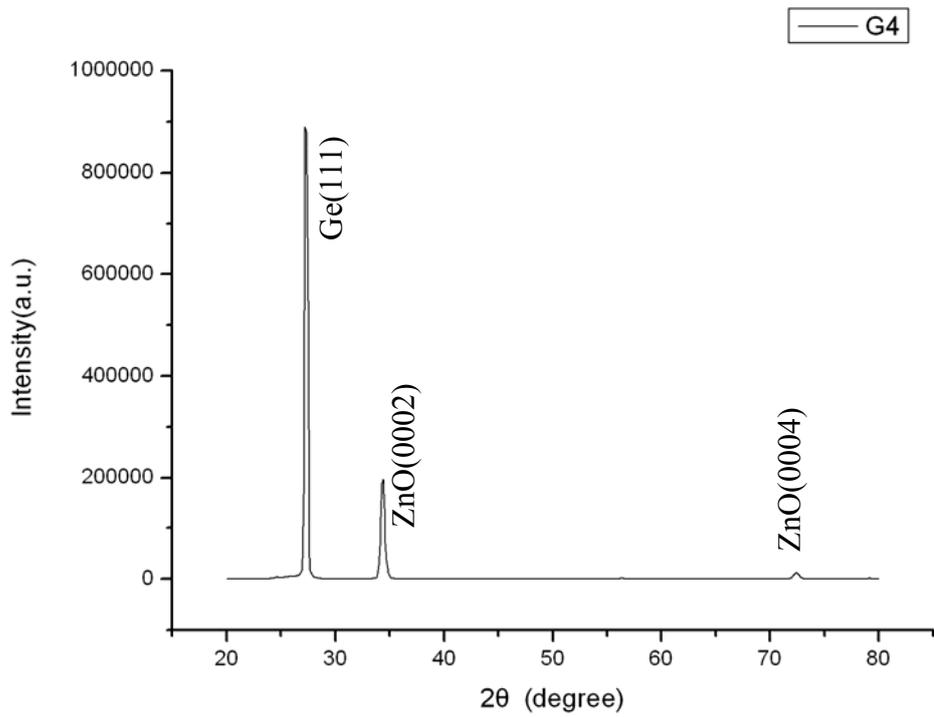


圖 4-23 G4(ZnO/Ge)XRD 分析

(表 4-1)G4 試片繞射峰分析

試片編號	2θ(degree)繞射角度	結晶相
G4 ZnO Grain Size = 38 nm	24.69	ZnGeO <sub>3</sub> (012)
	27.20	Ge(111)
	30.80	Zn <sub>2</sub> GeO <sub>4</sub> (113)
	34.40	ZnO(0002)
	41.53	ZnGeO <sub>3</sub> (113)
	56.30	Zn <sub>2</sub> GeO <sub>4</sub> (710)
	64.30	ZnGeO <sub>3</sub> (030)
	72.40	ZnO(0004)

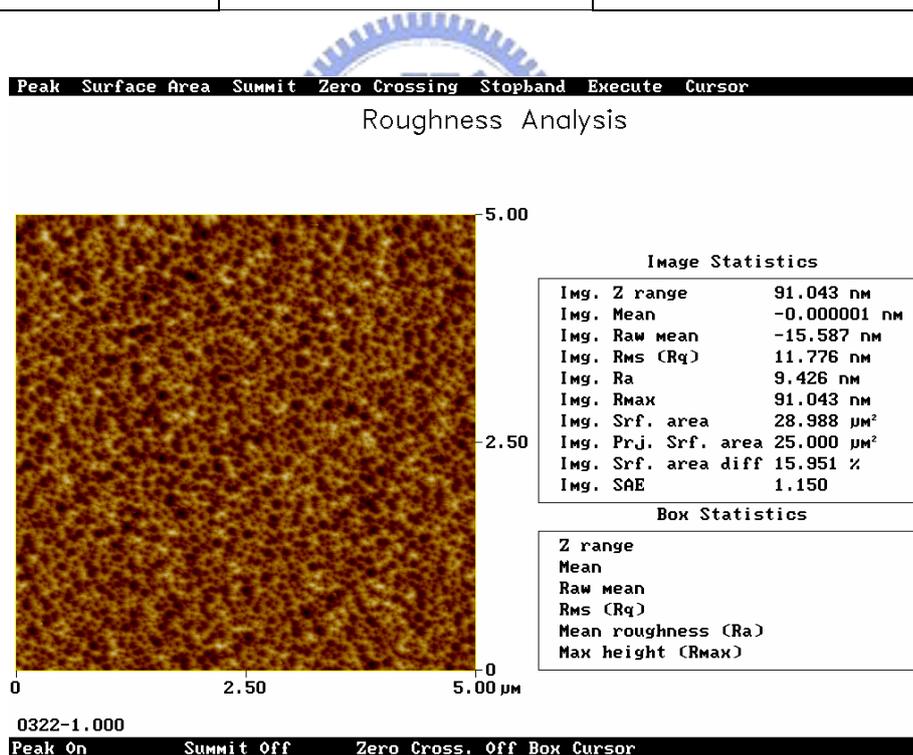


圖 4-24 G4 試片 AFM 圖

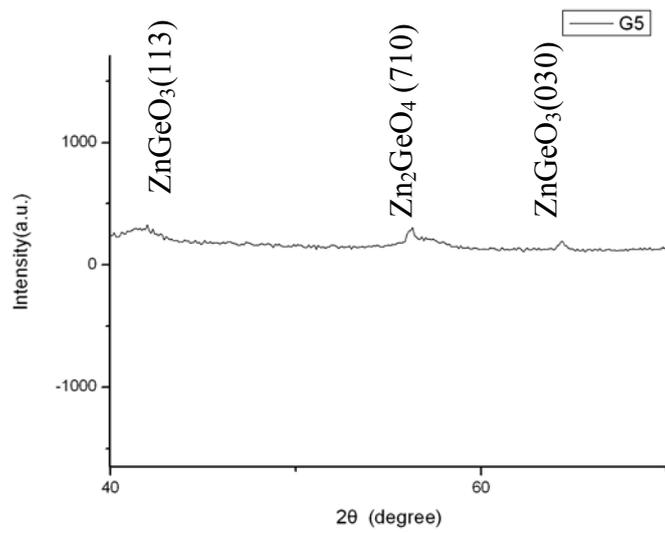
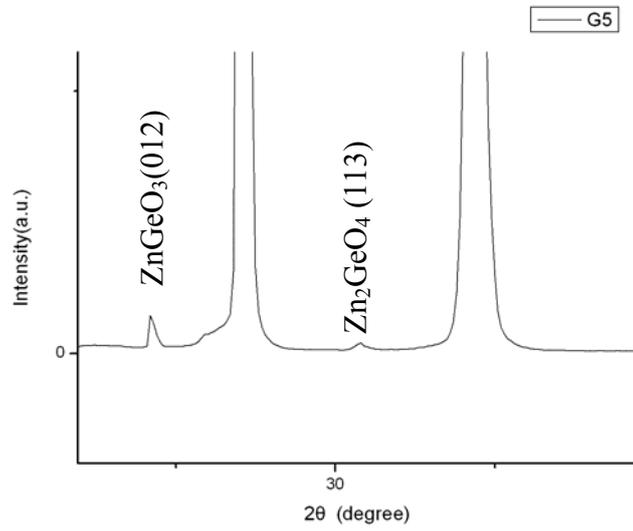
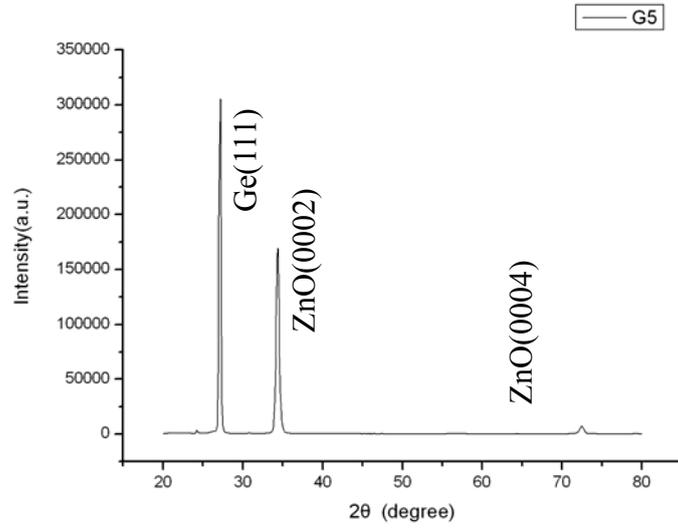


圖 4-25 G5 50W (GZO 1% / Ge) XRD 分析

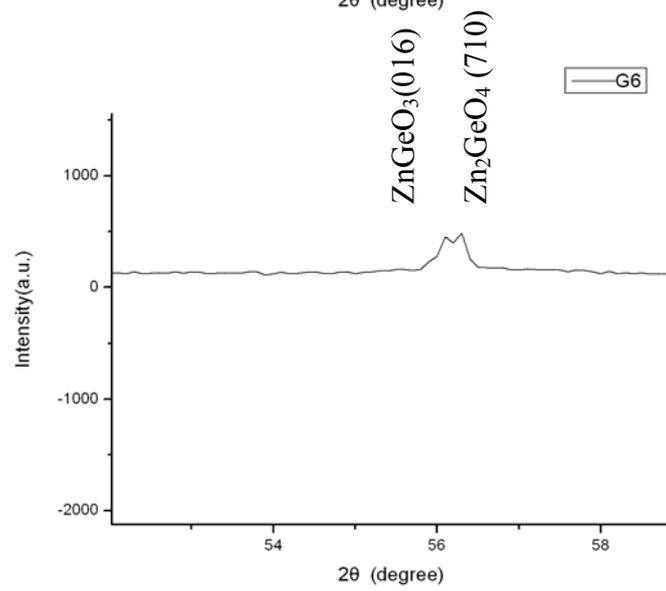
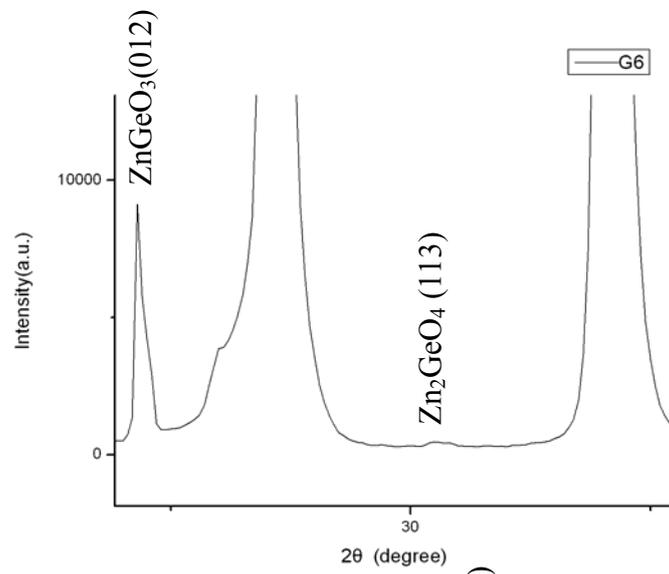
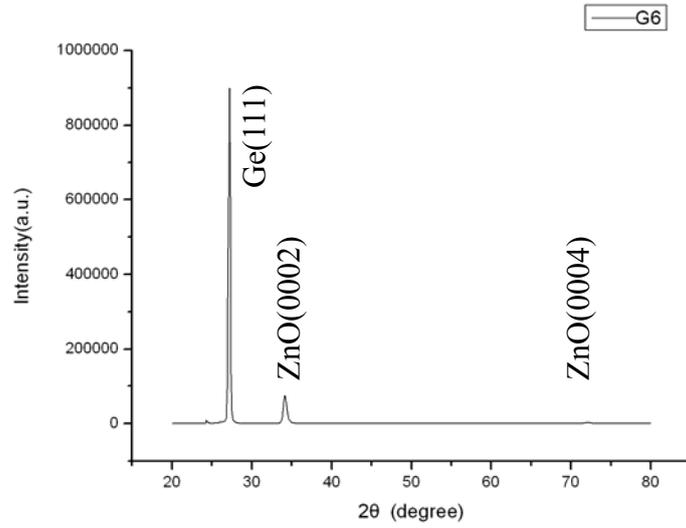


圖 4-26 G6 40W (GZO 1% /Ge) XRD 分析

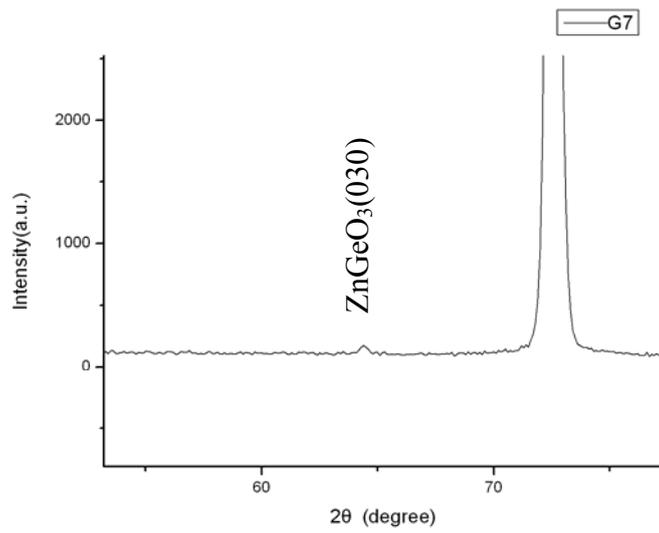
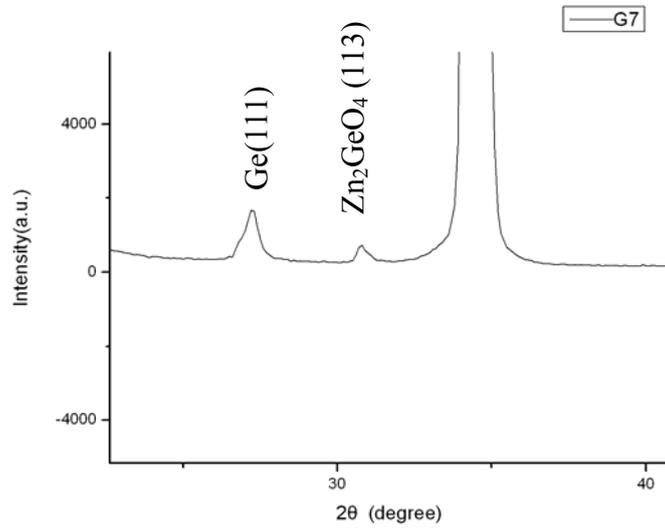
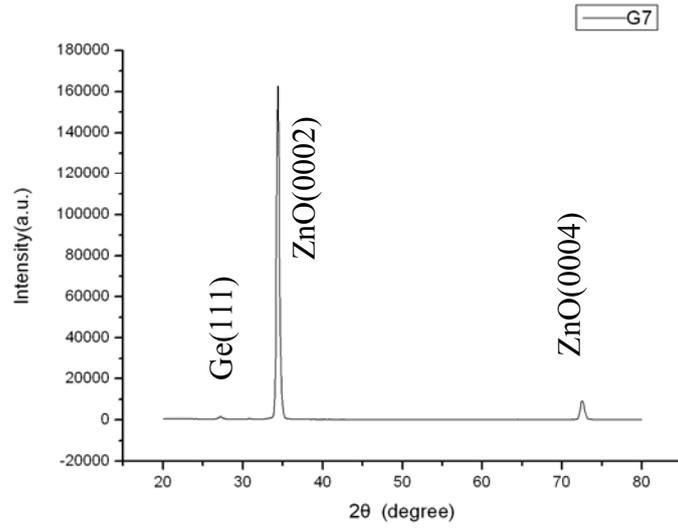


圖 4-27 G7 30W (GZO 1% / Ge) XRD 分析

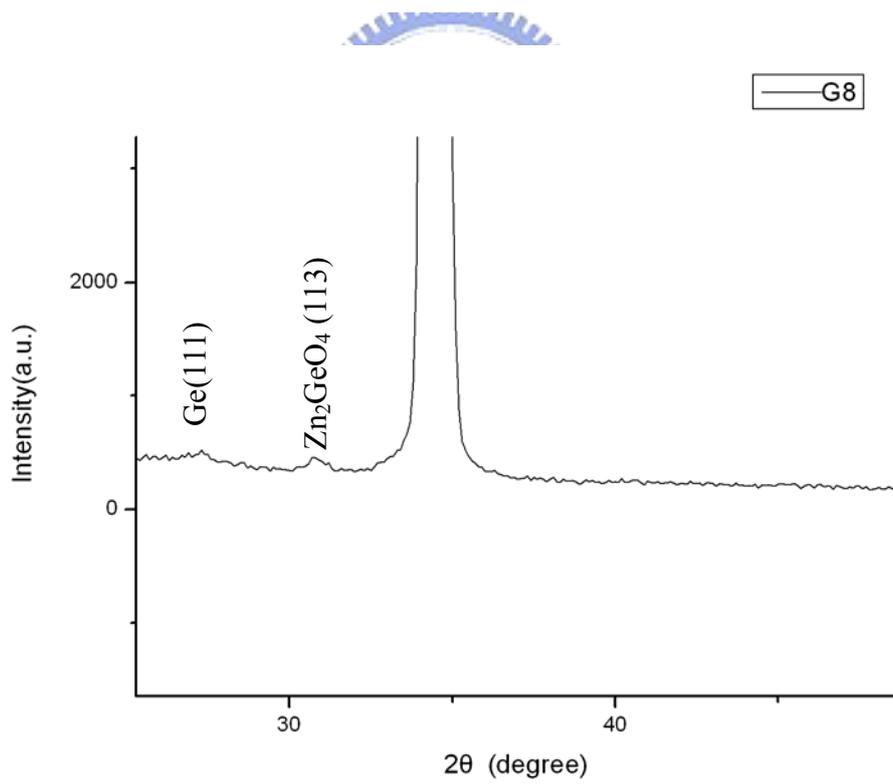
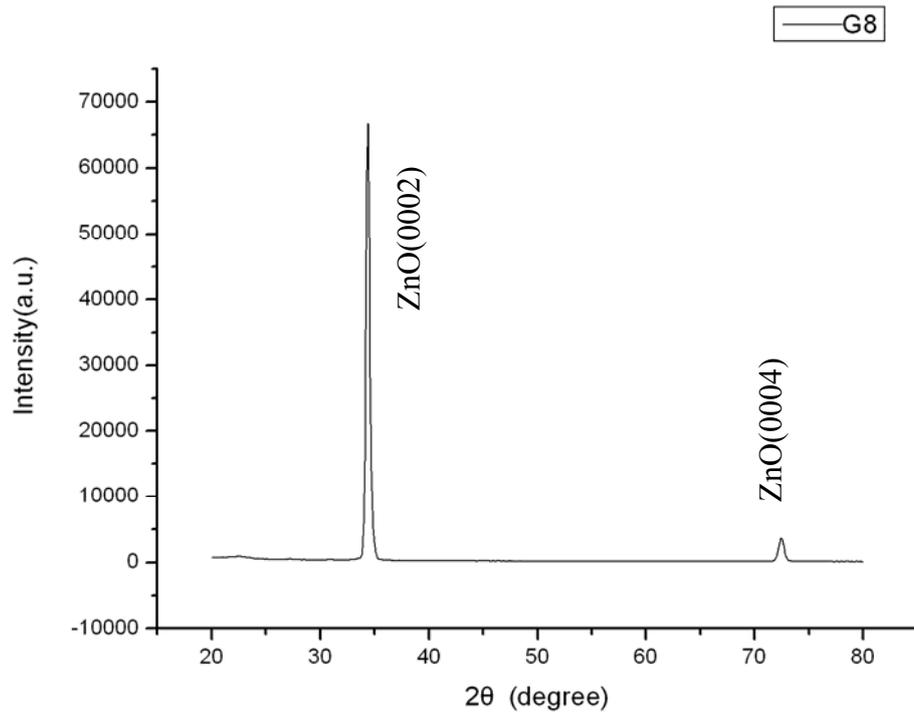


圖 4-28 G8 50W (GZO 2% / Ge) XRD

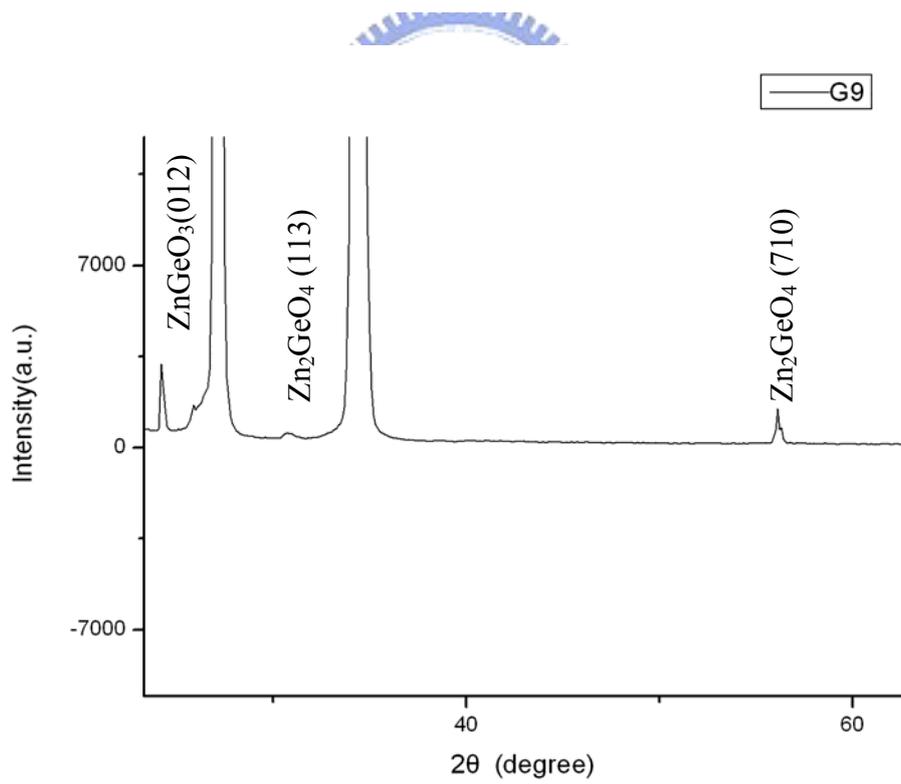
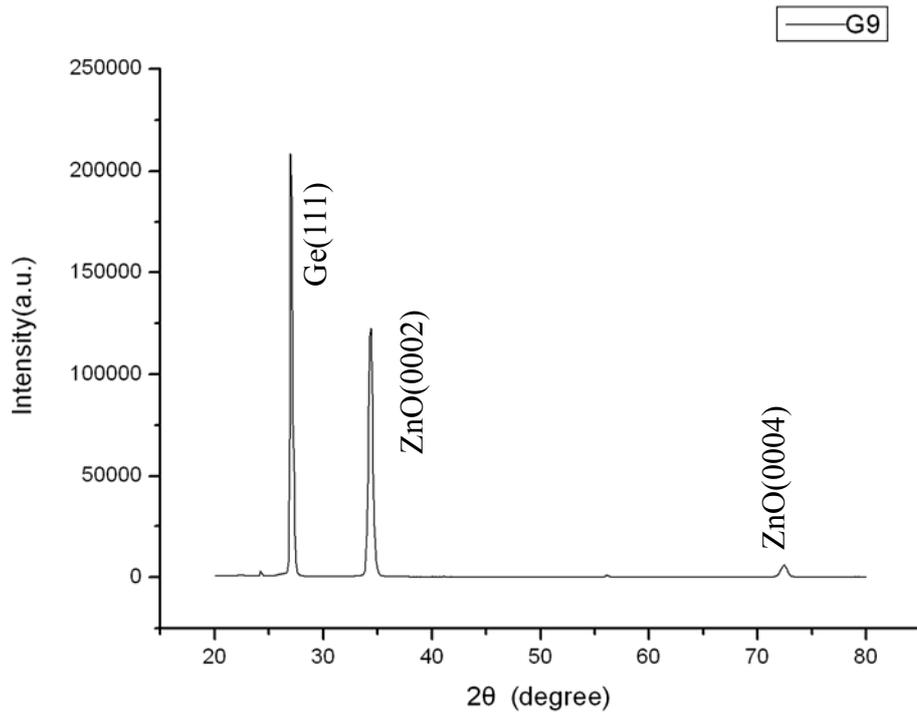


圖 4-29 G9 40W (GZO 2% / Ge) XRD

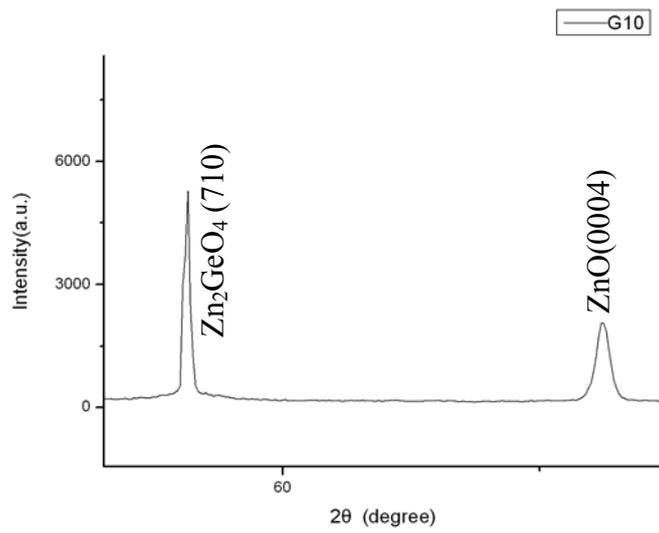
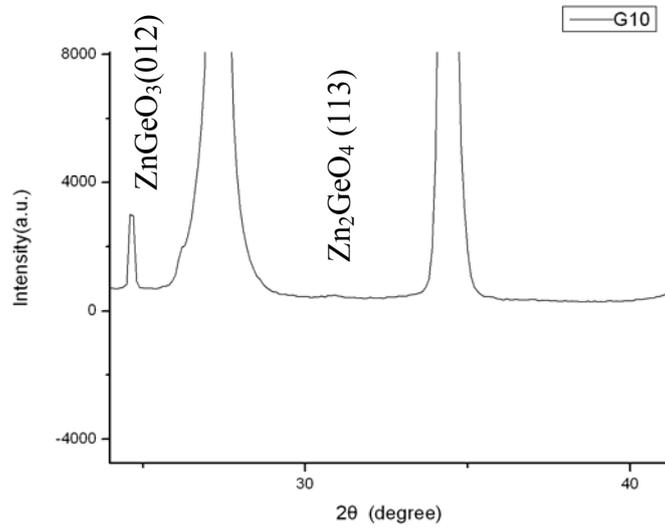
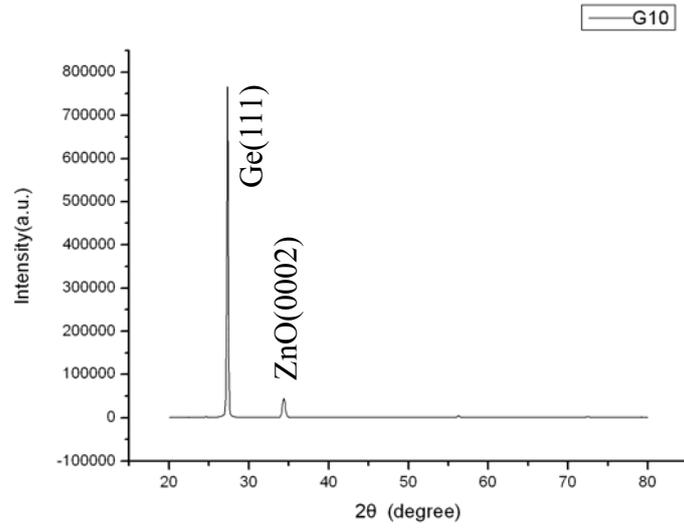


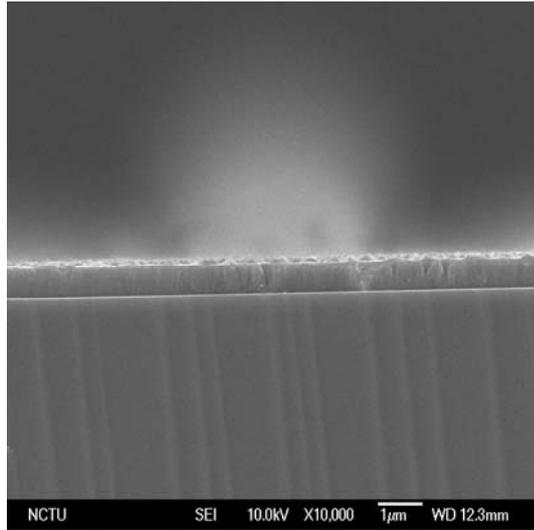
圖 4-30 G10 30W (GZO 2% / Ge) XRD

表 4-2 GZO 1% / Ge XRD 繞射峰分析

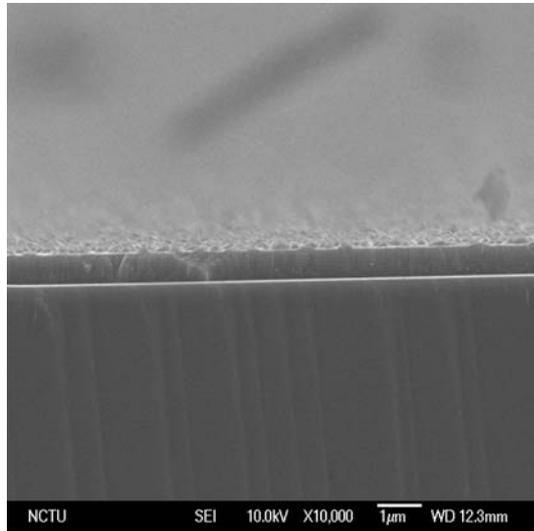
試片編號	2θ 繞射角度(degree)	結晶相
G5 ZnO/Ga(99/1) Grain size = 22.0 nm Power = 50W	24.20	ZnGeO <sub>3</sub> (012)
	27.20	Ge (111)
	30.80	Zn <sub>2</sub> GeO <sub>4</sub> (113)
	34.40	ZnO (0002)
	41.60	ZnGeO <sub>3</sub> (113)
	56.09	ZnGeO <sub>3</sub> (116)
	56.30	Zn <sub>2</sub> GeO <sub>4</sub> (710)
	64.30	ZnGeO <sub>3</sub> (030)
	72.50	ZnO (0004)
G6 ZnO/Ga(99/1) Grain size = 18.6nm Power = 40W	24.30	ZnGeO <sub>3</sub> (012)
	27.20	Ge (111)
	30.50	Zn <sub>2</sub> GeO <sub>4</sub> (113)
	34.20	ZnO (0002)
	41.30	ZnGeO <sub>3</sub> (113)
	56.10	ZnGeO <sub>3</sub> (116)
	56.30	Zn <sub>2</sub> GeO <sub>4</sub> (710)
	72.01	ZnO (0004)
G7 ZnO/Ga(99/1) Grain size = 23.6 nm Power = 30W	27.20	Ge (111)
	30.80	Zn <sub>2</sub> GeO <sub>4</sub> (113)
	34.40	ZnO (0002)
	64.30	ZnGeO <sub>3</sub> (030)
	72.50	ZnO (0004)

表 4-3 GZO 2% / Ge XRD 繞射峰分析

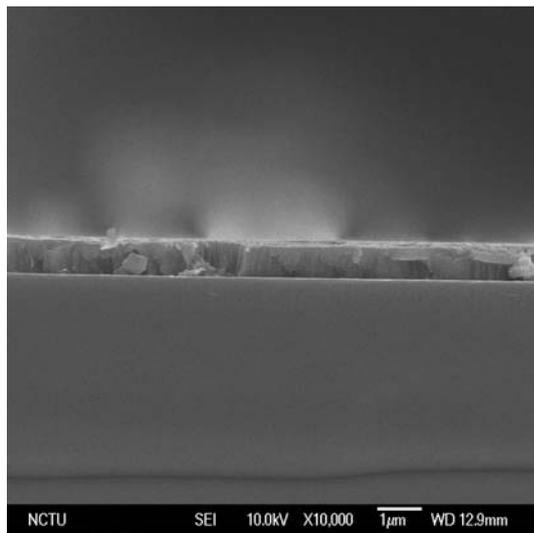
試片編號	2 $\theta$ 繞射角度(degree)	結晶相
G8 ZnO/Ga(98/2) Grain size = 22.9 nm Power = 50 W	27.30	Ge (111)
	30.70	Zn <sub>2</sub> GeO <sub>4</sub> (113)
	34.40	ZnO (0002)
	72.50	ZnO (0004)
G9 ZnO/Ga(98/2) Grain size = 21.4 nm Power = 40 W	24.20	ZnGeO <sub>3</sub> (012)
	27.20	Ge (111)
	30.70	Zn <sub>2</sub> GeO <sub>4</sub> (113)
	34.40	ZnO (0002)
	56.10	ZnGeO <sub>3</sub> (116)
	56.30	Zn <sub>2</sub> GeO <sub>4</sub> (710)
	72.40	ZnO (0004)
G10 ZnO/Ga(98/2) Grain size =23.1 nm Power = 30 W	24.20	ZnGeO <sub>3</sub> (012)
	27.20	Ge (111)
	30.70	Zn <sub>2</sub> GeO <sub>4</sub> (113)
	34.40	ZnO (0002)
	56.10	ZnGeO <sub>3</sub> (116)
	56.30	Zn <sub>2</sub> GeO <sub>4</sub> (710)
	72.40	ZnO (0004)



50W



40W



30W

圖 4-31 ZnO/Ga(99/1)界面 SEM 圖

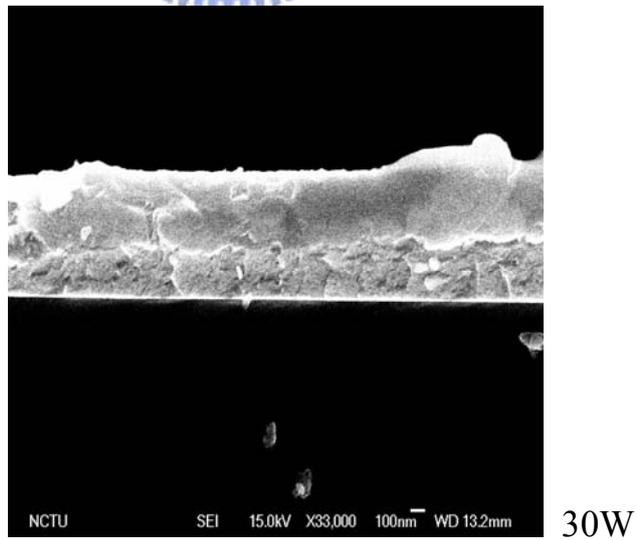
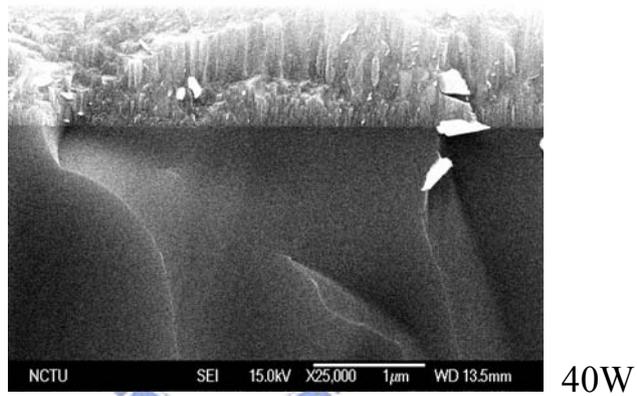
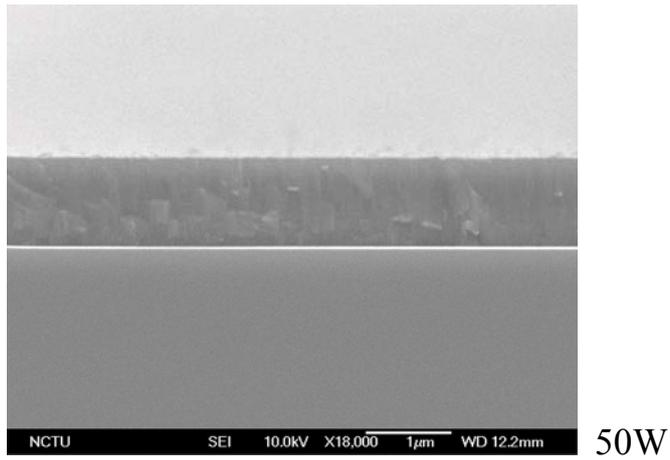


圖 4-32 ZnO/Ga(98/2)界面 SEM 圖

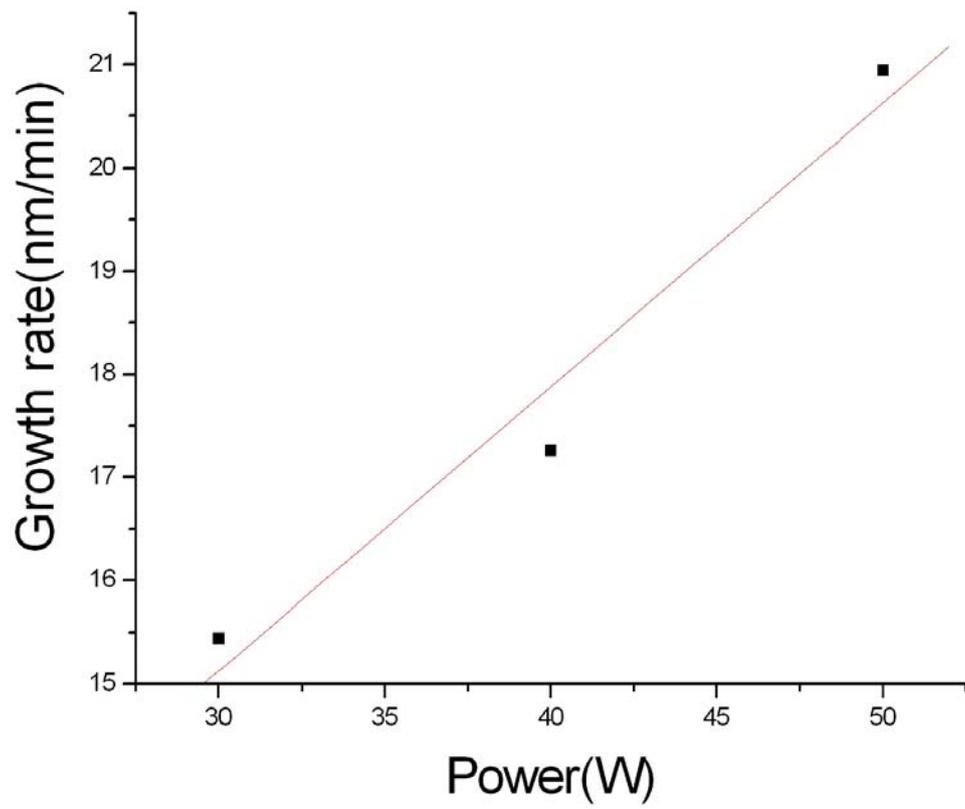
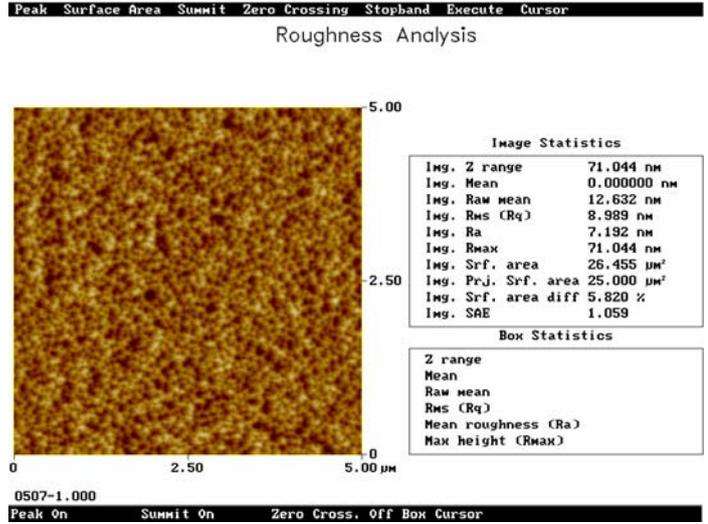
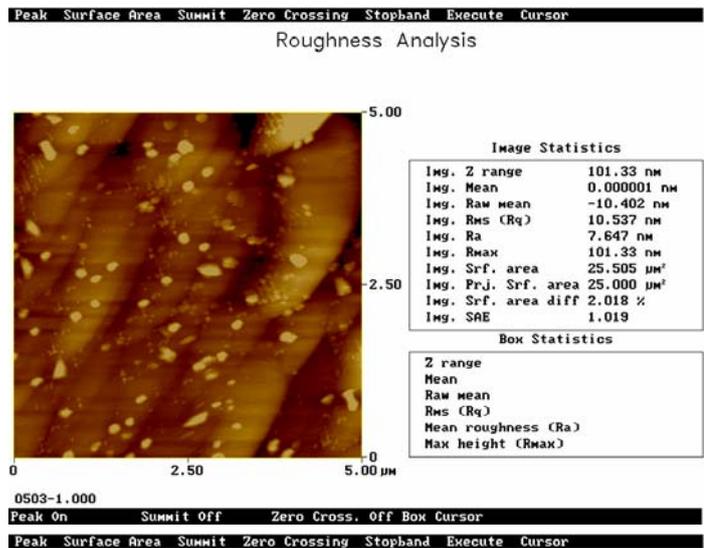


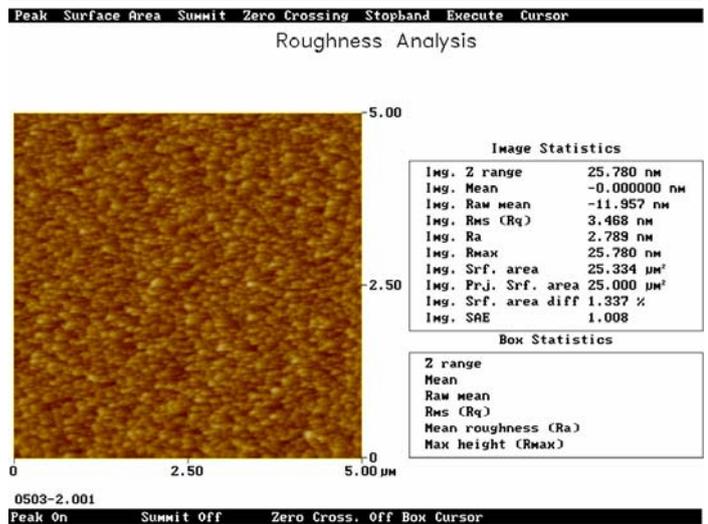
圖 4-33 ZnO : Ga 成長速率與功率關係圖



50W

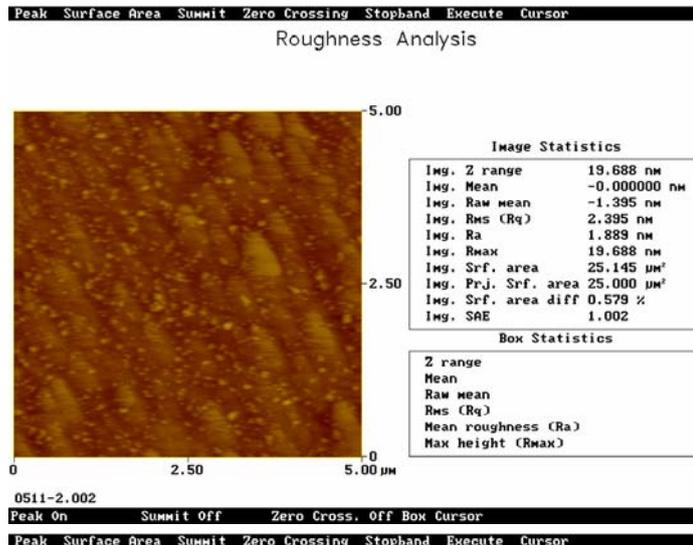


40W

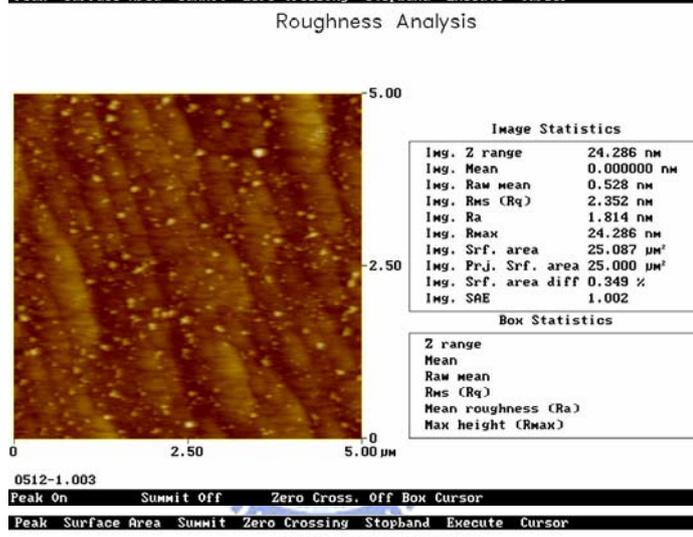


30W

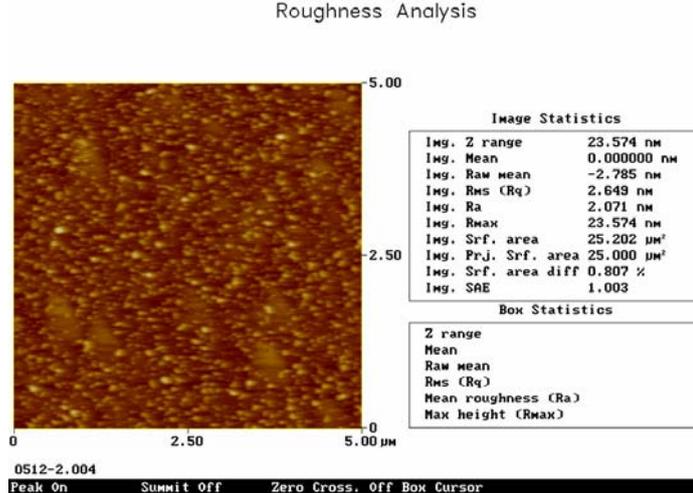
圖 4-34 ZnO/Ga(99/1)表面 AFM 圖



50W



40W



30W

圖 4-35 ZnO/Ga(98/2)表面 AFM 圖

表 4-4 四點探針分析

試片編號	濺鍍功率	ZnO/Ga	片電阻( $\Omega$ )	電阻率( $\Omega$ cm)
G4	50W	100/0	14.6K	1.53
G5	50W	99/1	93.85	$9.82 \times 10^{-3}$
G6	40W	99/1	1.68K	0.145
G7	30W	99/1	84.78	$6.54 \times 10^{-3}$
G8	50W	98/2	12.85	$1.25 \times 10^{-3}$
G9	40W	98/2	25.61	$2.1 \times 10^{-3}$
G10	30W	98/2	53.6	$3.7 \times 10^{-3}$



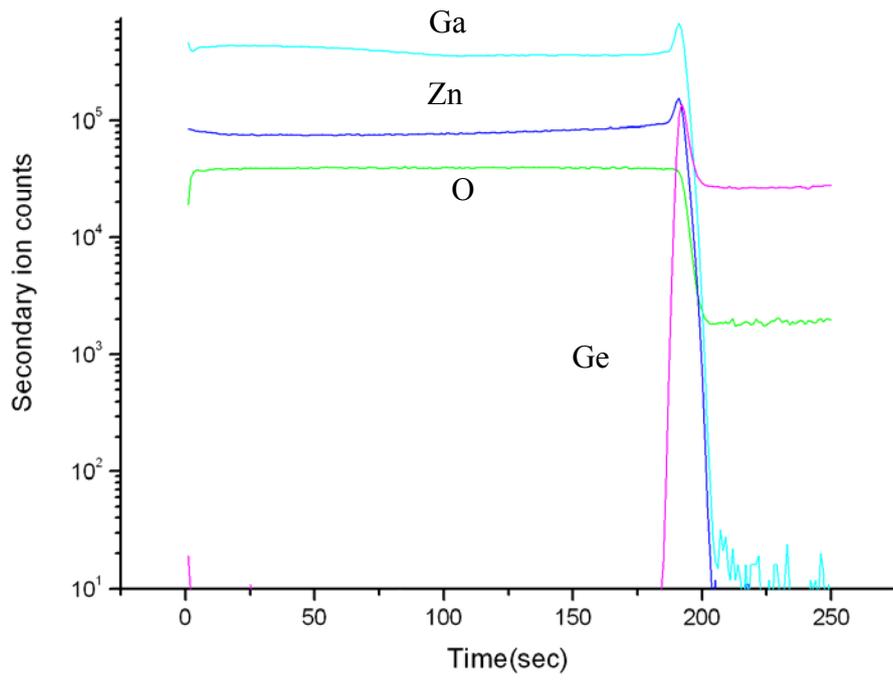
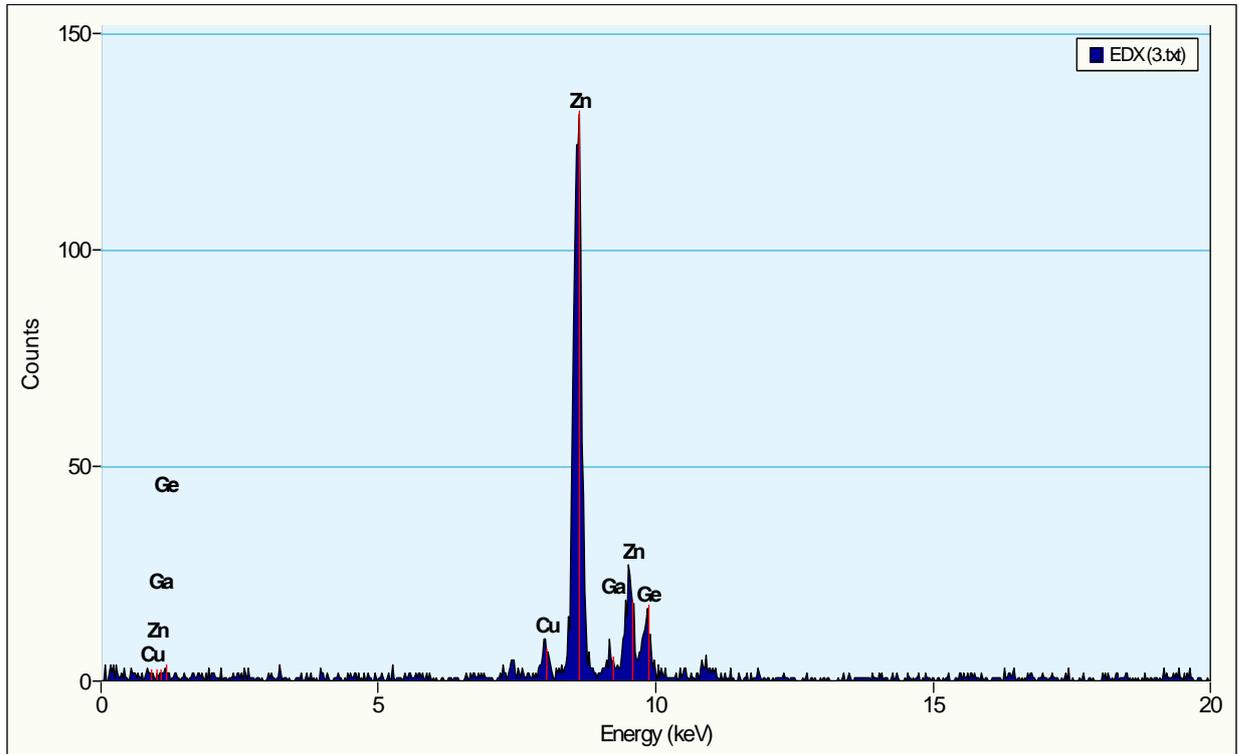


圖 4-36 SIMS 縱深分析--- ZnO/Ga(98/2) 50W



■ Element	Weight %	Atomic %
■ Zn(K)	97.525	97.675
■ Ga(K)	2.474	2.324

圖 4-37 EDX 成分分析---ZnO/Ga(98/2) 50W

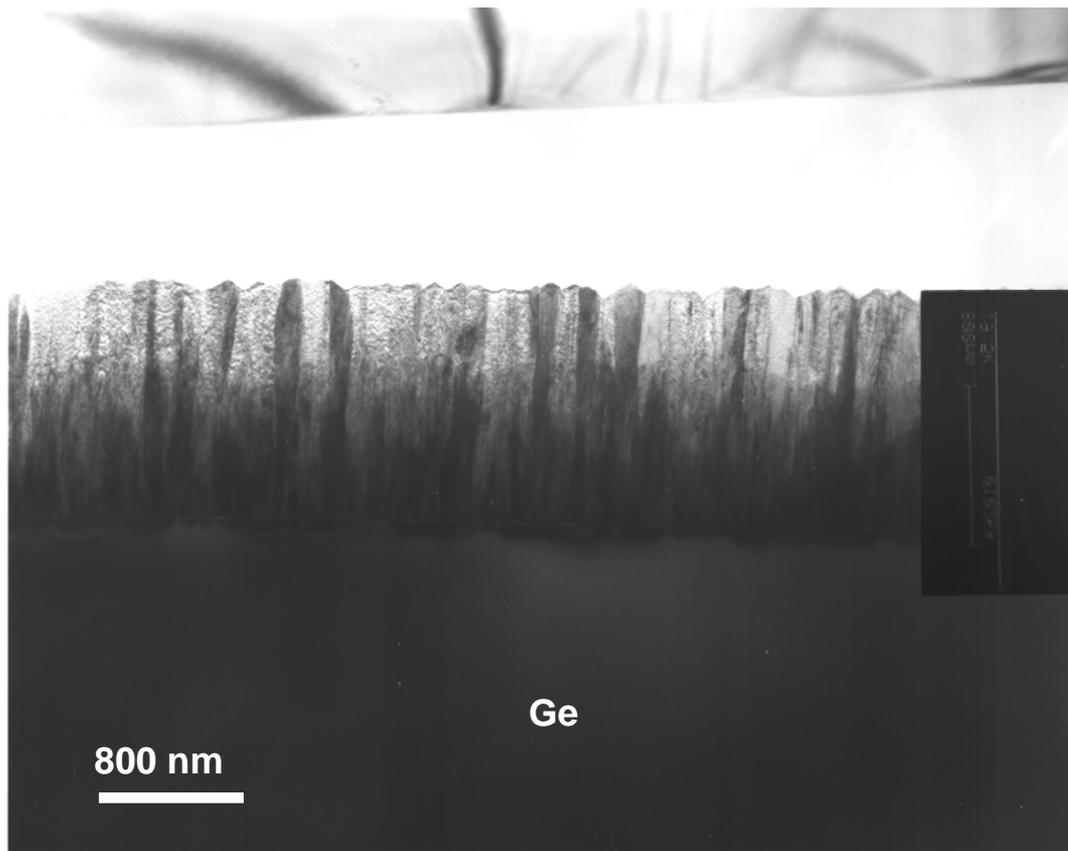


圖 4-38 G4 試片 (ZnO/Ge) 界面明場影像圖

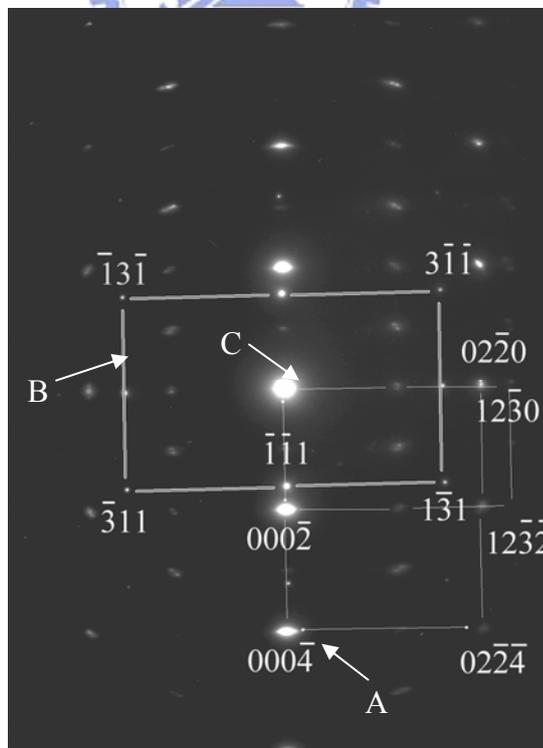


圖 4-39 G4 試片界面 SAD 繞射 (ZnO+Ge)，A 和 C 為 ZnO(晶軸分別為

$[1\bar{1}00]_{\text{ZnO}}$  和  $[2\bar{1}\bar{1}0]_{\text{ZnO}}$ ，B 為 Ge(晶軸為  $[112]_{\text{Ge}}$ )

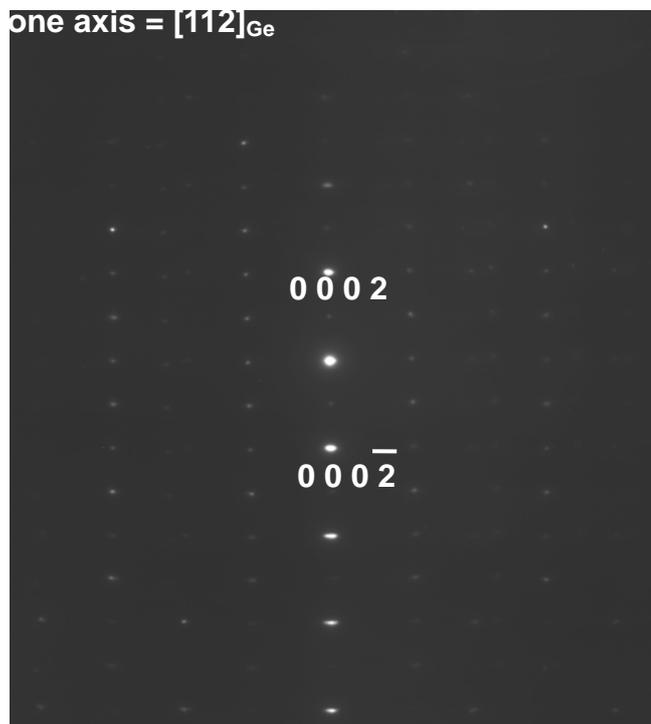


圖 4-40 (a) G4 試片界面 SAD 繞射 (ZnO)

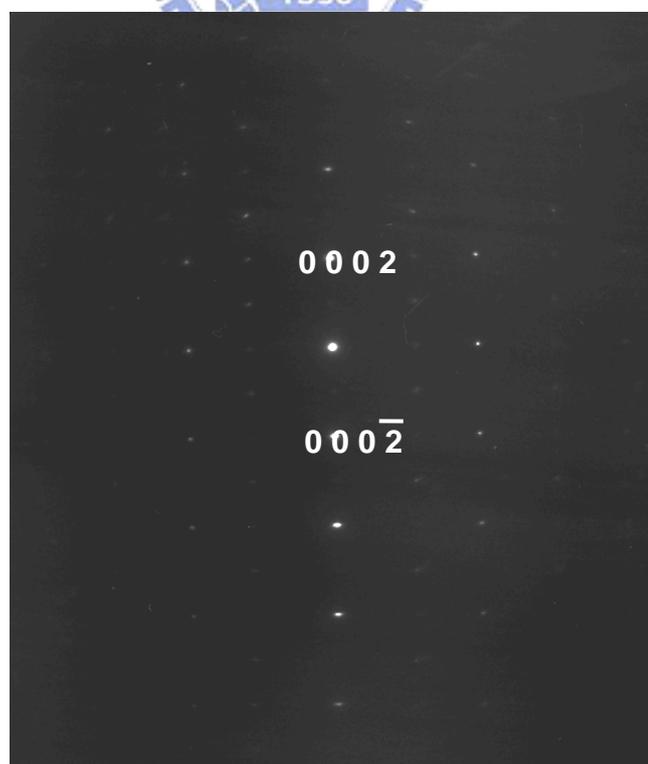


圖 4-40(b) G4 試片水平翻轉 A- 4.92 B-3.91

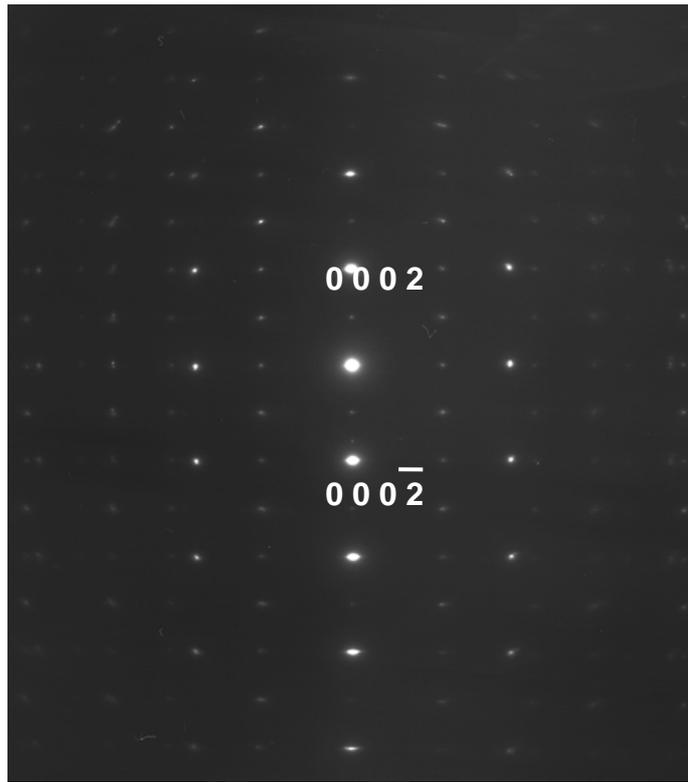


圖 4-40(c)G4 試片水平翻轉 A—14.06 B-5.83

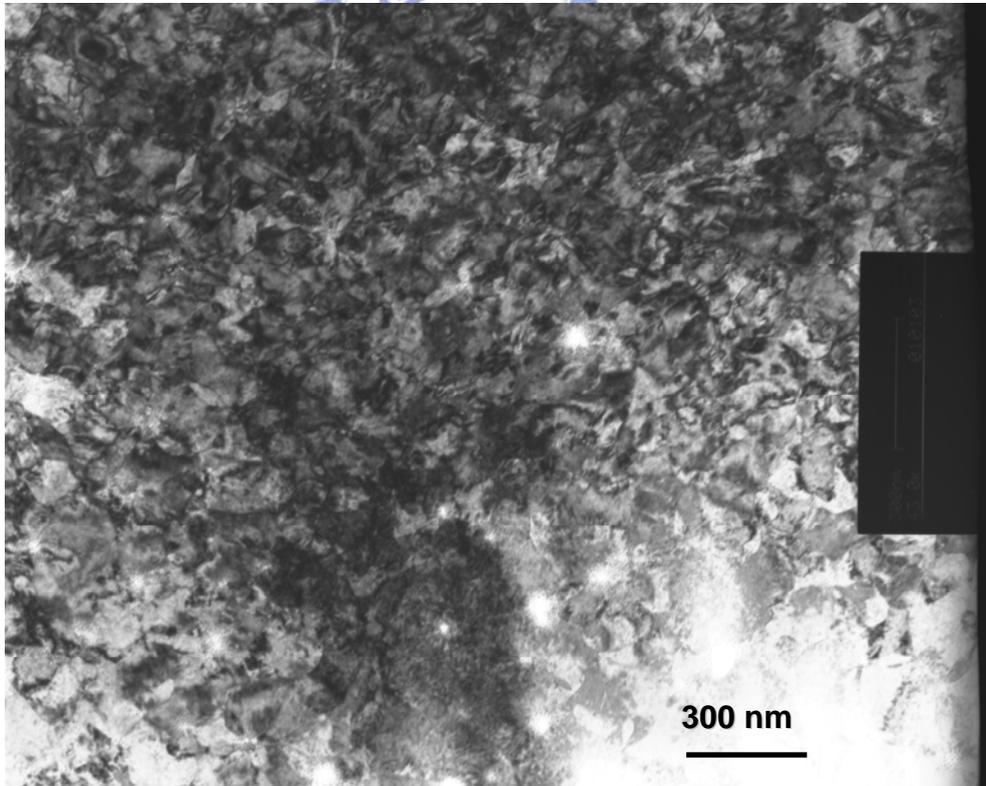
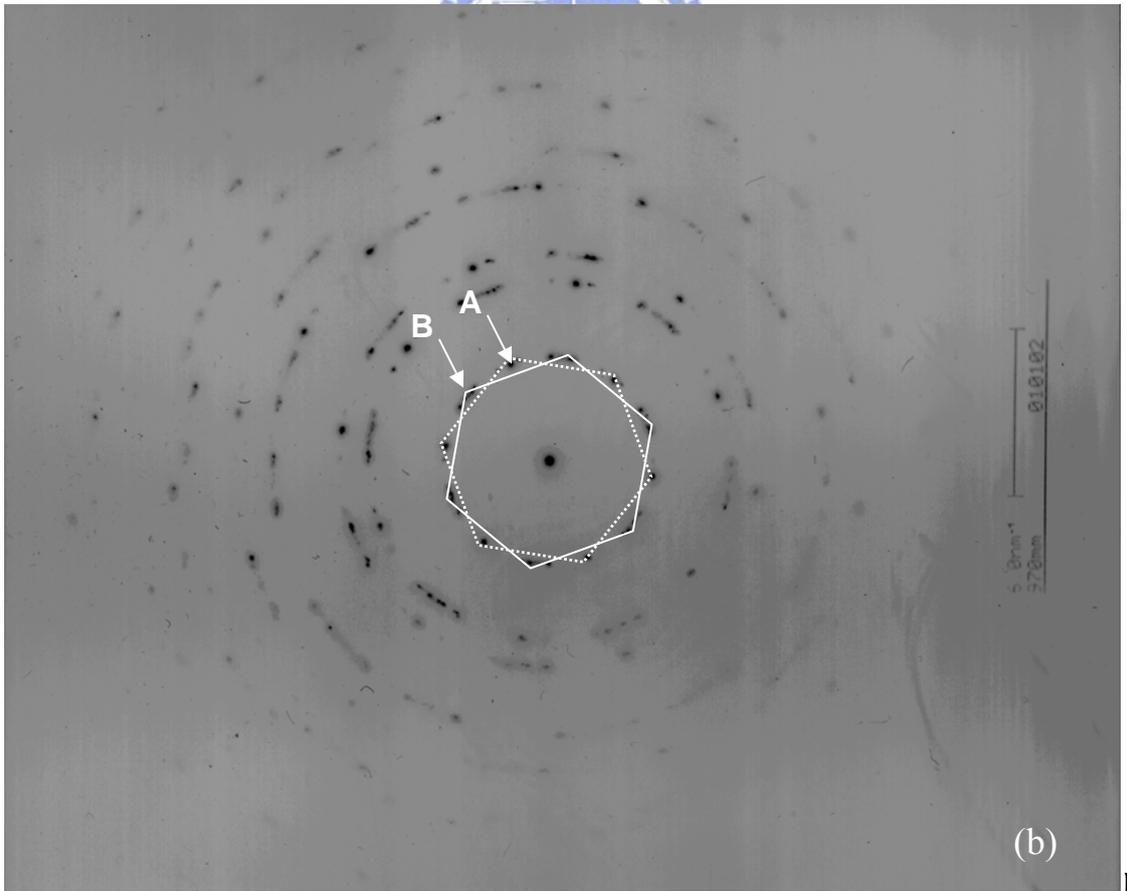
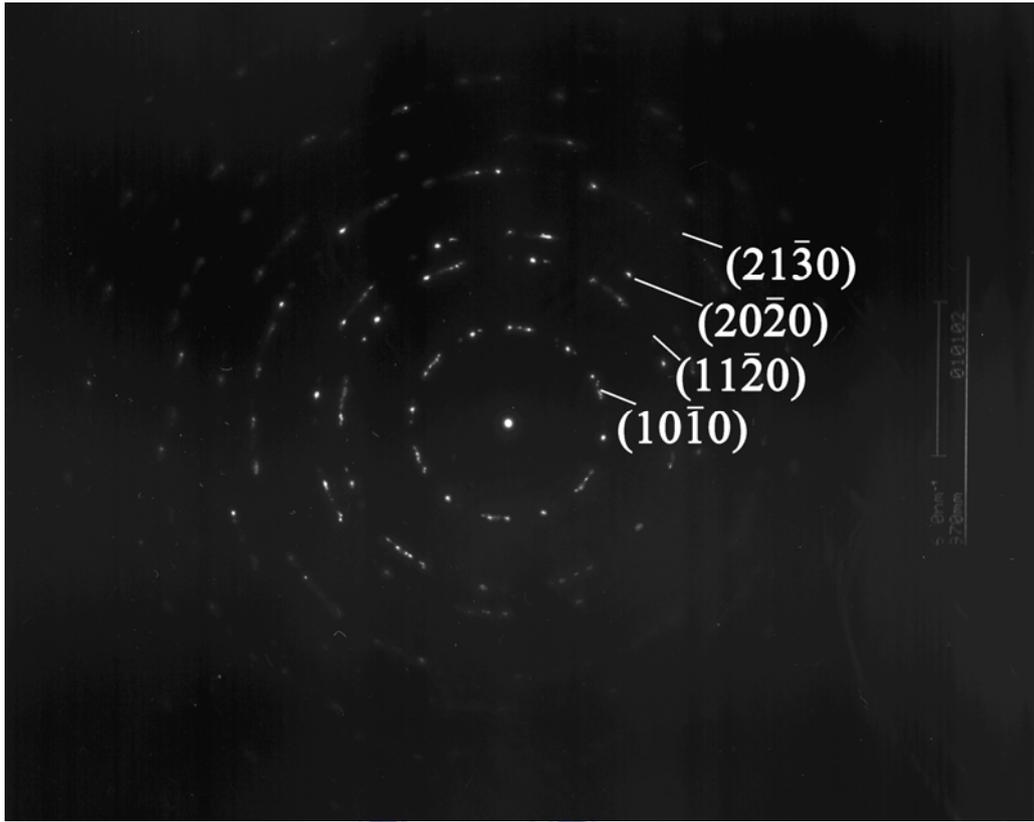


圖 4-41 G4 試片 plan-view TEM 明場影像圖



圖

4-42(a)試片 plan-view 繞射圖 | (b)繞射圖分析 A 型晶粒與 B 型晶粒之夾角

$\sim 30^\circ$

Zone axis =  $[1\ 0\ 0]_{\text{ZnO}}$

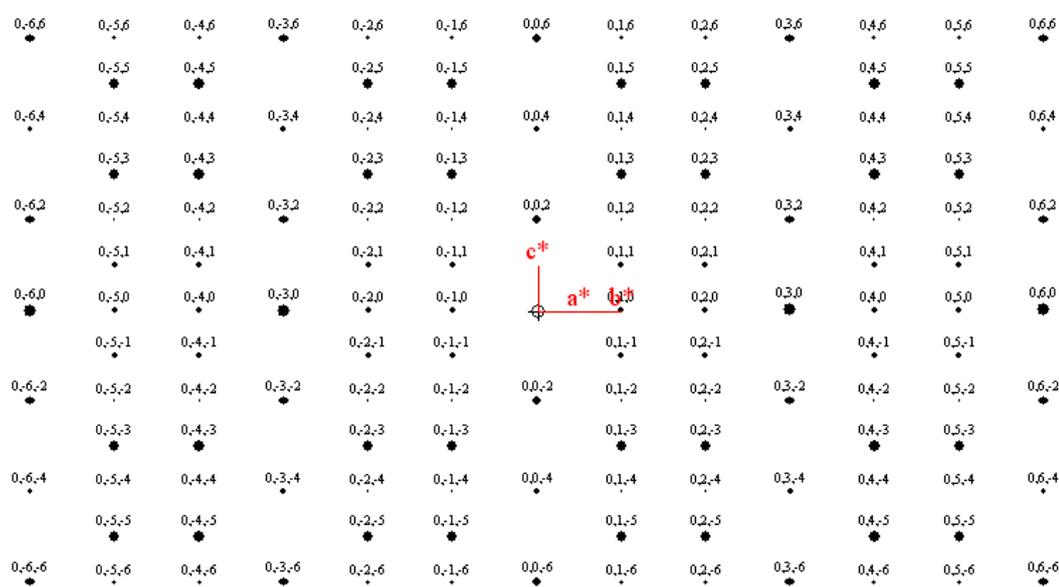


圖 4-43 ZnO 電子繞射圖形模擬( $0^\circ$ )

$$\text{Zone axis} = [1\ 0.106\ 0]_{\text{ZnO}} = [500\ 53\ 0]_{\text{ZnO}} = [10\ 1\ 0]_{\text{ZnO}}$$

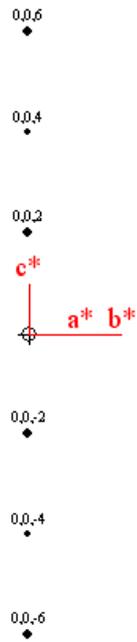


圖 4-44 ZnO 電子繞射圖形模擬旋轉(5°)~(15°)

$$\text{Zone axis} = [1\ 0.532\ 0]_{\text{ZnO}} = [250\ 133\ 0]_{\text{ZnO}} = [2\ 1\ 0]_{\text{ZnO}}$$

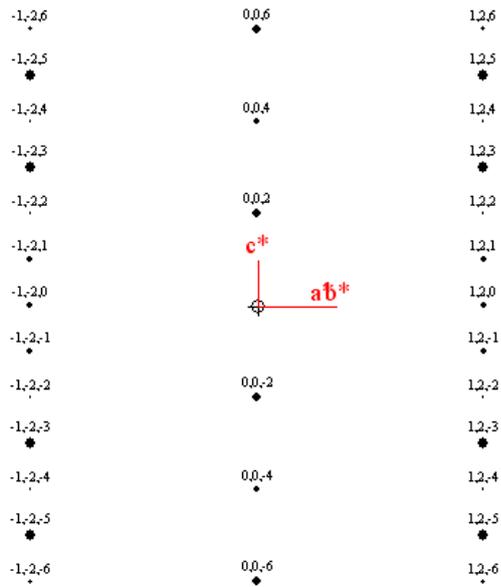


圖 4-45 ZnO 電子繞射圖形模擬 旋轉(20°)

$$\text{Zone axis} = [1\ 0.737\ 0]_{\text{ZnO}} = [1000\ 737\ 0]_{\text{ZnO}} = [3\ 2\ 0]_{\text{ZnO}}$$

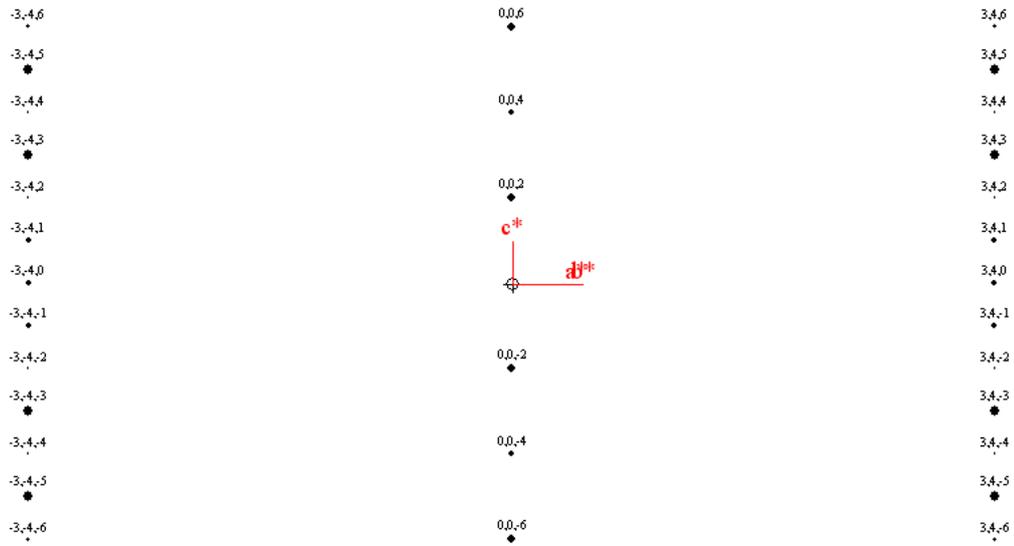


圖 4-46 ZnO 電子繞射圖形模擬 (25°)

### Zone axis 的疊合

$$[100]_{\text{ZnO}} + [10\ 1\ 0]_{\text{ZnO}} + [2\ 1\ 0]_{\text{ZnO}} + [3\ 2\ 0]_{\text{ZnO}}$$

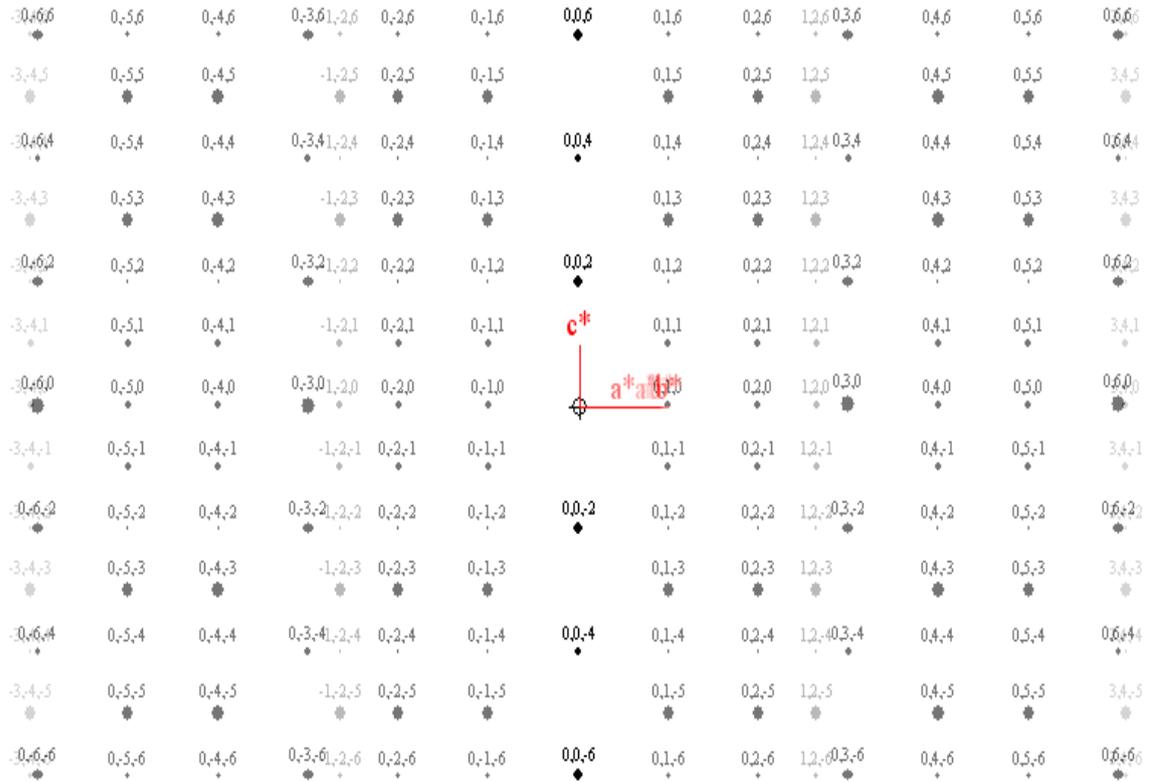


圖 4-47 ZnO 重疊之電子繞射圖形

## 第五章 結論

藉由綜合前一章 RF 濺鍍技術在 Ge 基板成長氧化鋅的實驗結果，可以歸納出幾個結論。

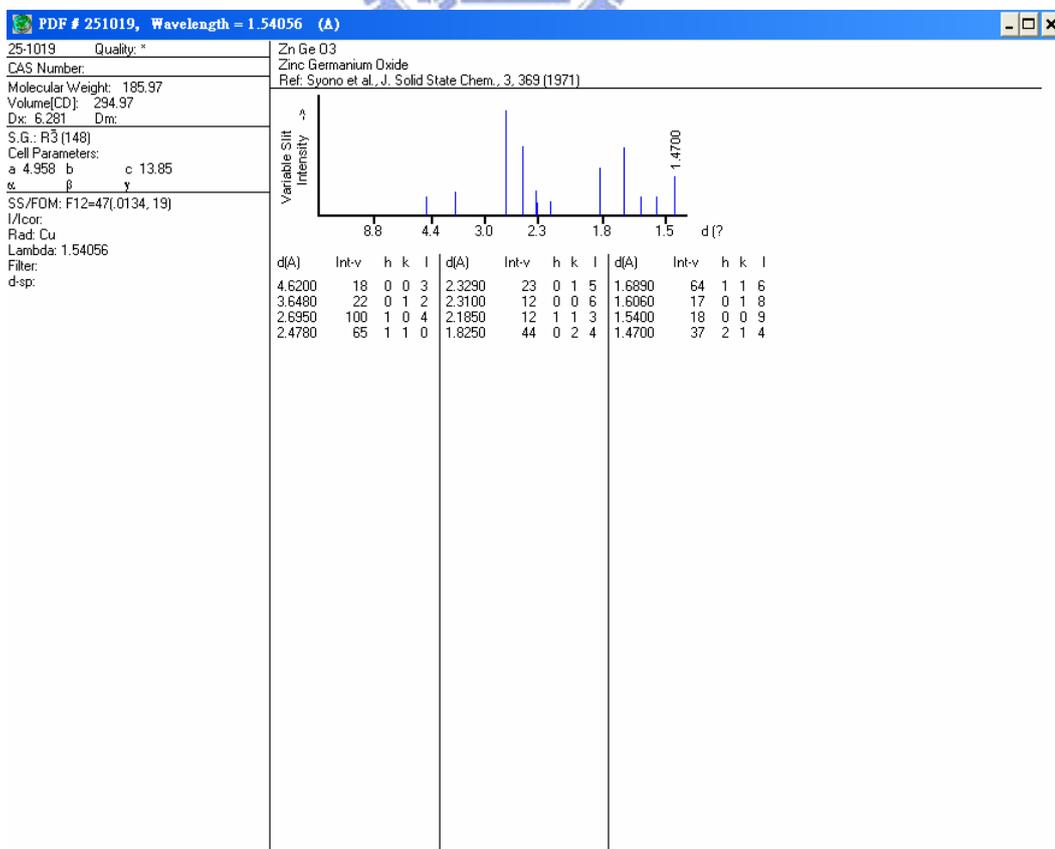
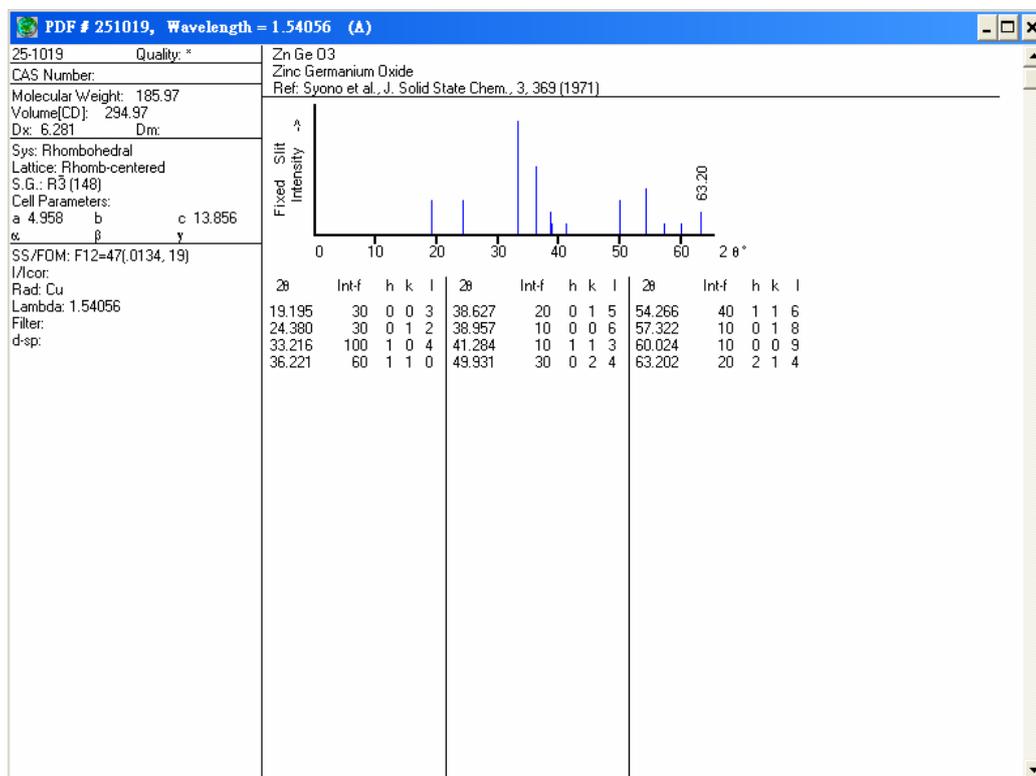
1. 在 Si 基板方面，可以看到溫度，Ar/O<sub>2</sub> 比例及工作壓力的影響結晶品質。當氧濃度高於約 23%(氬氧比 20/6)如圖 4-7，會造成更好的結晶品質，可以觀察到半高寬有明顯的變窄。當氧濃度高於 33%(氬氧比 20/10 圖 4-9)，ZnO (0002)的半高寬有明顯的變寬，這說明瞭薄膜的結晶品質在下降。
2. Ge 表面處理可以運用化學濕處理 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、HCl、NH<sub>4</sub>OH/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O 再利用 400°C 熱脫附，可以減少 Ge 氧化物的影響。
3. 在 Ge 基板上進行兩階段成長，在界面 TEM 明場影像中可以看出 Ge(111) 基板成長 ZnO 薄膜，第一階段成長有序柱狀成長的現象(氬氧比為 15/0)，而第二階段反而較散亂(氬氧比為 15/6)。所以不使用氧氣，ZnO 在 Ge 基板上較好的結晶性。當氧濃度提升，成長速率有降低的現象，解釋的原因，在濺鍍過程中，當沒有氧分壓的情況下，靶材並無與氧產生作用，並產生化合物，因此成長速度較為快速，當氧分壓提升，表面包覆著氧氣，使濺鍍的能力降低，因此造成成長速率的下降
4. 在 600 °C 濺鍍過程中，ZnO 會與 Ge 基材產生作用，進而衍生出 ZnGeO<sub>3</sub> 和 Zn<sub>2</sub>GeO<sub>4</sub> 兩種結晶化合物。
5. 在 GZO 的 XRD 中可以很清楚的觀察到，藉由摻雜 Ga 並沒有造成

ZnO(002)繞射鋒的左移，可以確認在 Ga 摻雜過程中沒有內間隙缺陷 (interstitial defects)，也沒有晶格應力 (lattice strain) 的產生。

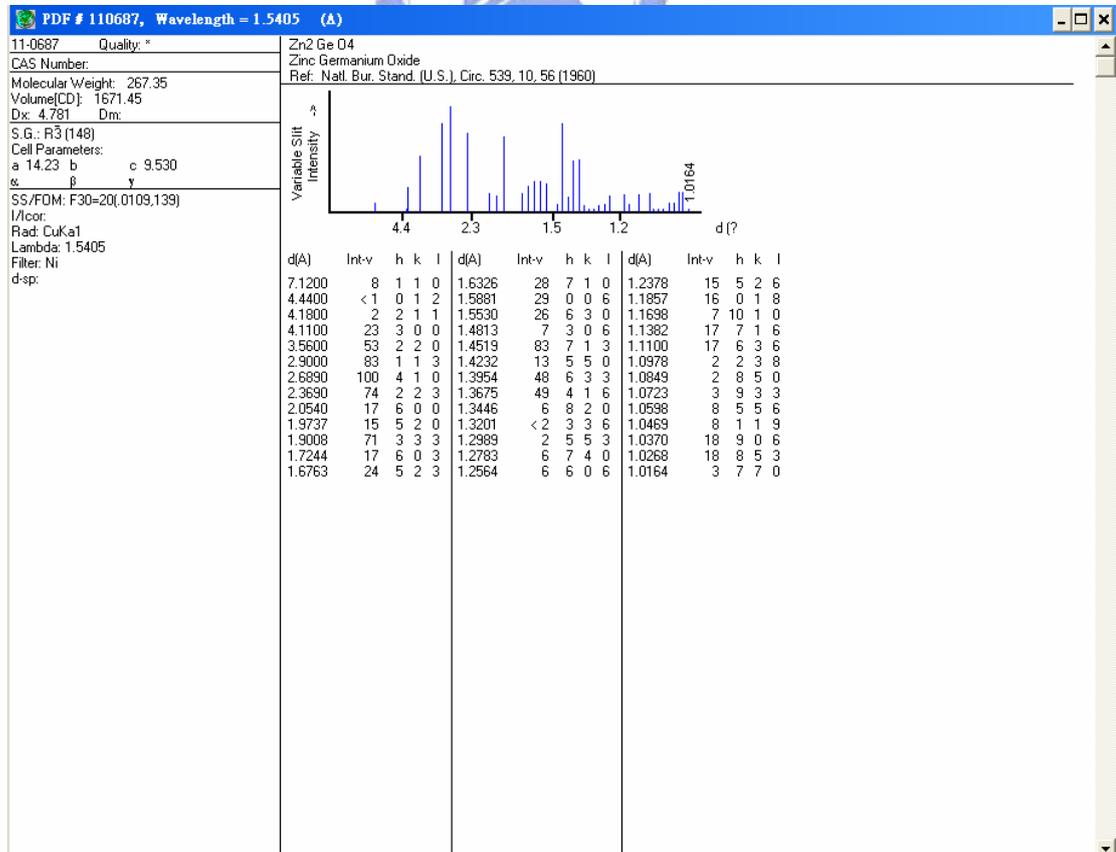
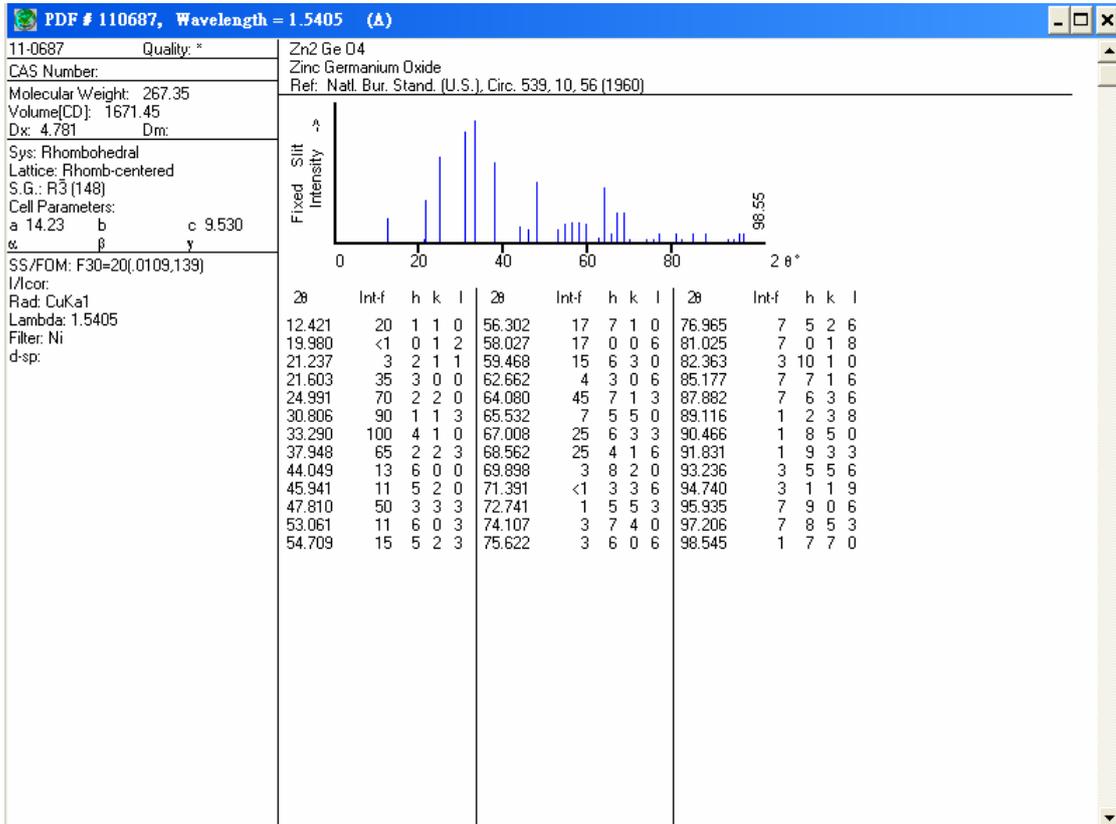
6. GZO 的平整度會隨著 Ga 的含量會有所改變，以我們實驗來說，2 % 的比 1 % 來的平整且穩定。原因為由於濺鍍功率能量較低，而使只含有 1 % Ga 的 ZnO 靶材，本身濺鍍出的 Ga 離子含量較 2 % 的少，因此取代 Zn 離子的量不足且不均勻，所以會造成表面較不均勻的現象。
7. GZO 試片做二次離子質譜儀 (SIMS) 縱深分析，可以很清楚的看到穩定且平直的 Ga 及 Zn 訊號，在此可以證明在 RF 濺鍍過程中，Ga 是穩定的摻雜及穩定的取代 Zn 的位置。
8. 摻雜 Ga 元素可以提升導電度，且隨著摻雜的量比例的提升而有相當大的改進，由 GZO (98/2) 的系統中，可以看到隨著濺鍍功率的提高而造成電阻率的降低，主要的原因為結晶性的改善。
9. 藉由 TEM 界面繞射圖與 plan-view 繞射圖證明利用 RF 濺鍍法在 Ge 基材上可以成長品質良好且具有高優選方向的織構的 ZnO 薄膜。且可能會有以下的關係，(1)  $(0002)_{\text{ZnO}} // (111)_{\text{Ge}} \quad [1\bar{1}00]_{\text{ZnO}} // [112]_{\text{Ge}}$ ，(2)  $(0002)_{\text{ZnO}} // (111)_{\text{Ge}} \quad [2\bar{1}\bar{1}0]_{\text{ZnO}} // [112]_{\text{Ge}}$

。

附錄一



附錄二



## 參考文獻

- [1]. G. Grosso, G.P.Parravicini, Solid State Physics, Cambridge University Press, Cambridge, UK, 2000.
- [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-VIII Compounds. Berlin:/Springer-Verlage,/1987.
- [3]. Y.Chen et al., J.Appl.Phys.,84,3912,1998
- [4]. Jeong et al., Solar Energy Mater. & Solar cell, 65,37,2001
- [5]. B.M.Ataev et al., Thin Solid Films ,260,19,1995
- [6]. 郭旭祥，國立成功大學材料科學與工程學系碩士論文，2000
- [7]. W. S. Hu et al., Appl. Phys. Lett, 71 ,548 ,1997
- [8]. D. Jiles, “Introduction to the Electronic Properties of Materials”,Chapman & Hill,1994
- [9]. B.E. Semelius, Phys. Rev. B ,37, 10244-10248, 1998
- [10]. A.Sarkar, Thin Solid Films, 204, 255-264, 1991
- [11]. D.Jiles, “Introduction to the Electronic Properties of Materials”,Chapman and Hall,1994 ,chap9 ,p180
- [12]. V. Srikant and D.R. Clarke, J. Appl. Phys. 81(9), 6357, 1997
- [13]. D. R. Vij, N. Singh, “Luminescence and Related Properties of II-VI

Semiconductors” Nova Science Publishers, N. Y.,1998

- [14]. X T. Zhang et al., J. Lumin. ,99, 149, 2002
- [15]. K. Vanheusden et al., J. Appl. Phys. , 79, 7983 ,1996
- [16]. S.A.M. Lima et al., Int. J. Inorg. Mater., 3. 749, 2001
- [17]. B. X. Lin, Z.X. Fu, Y. B. Jia, Appl. Phys. Lett., 79, 934, 2001
- [18]. M. Liu, A.H. Kitai, P. Mascher, J. Lumin., 54, 35, 1992
- [19]. M. S. Ramanachalam, A. Rohatgi, W.B. Carter, J. P. Schaffer, K. Gupta, J. Electron. Mater., 24, 4, 413, 1995
- [20]. 曲喜新、楊邦朝、姜節儉、張懷武編著, ”電子薄膜材料”, 北京科學出版社出版, (1996) ,P93
- [21]. C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, Sixth ed., Wiley, New York, 1986, p76
- [22]. 莊達人編著, “VLSI 製造技術”, 高立圖書有限公司出版,2004
- [23]. B. Lewis and J. C. Anderson ,”Nucleation and Growth of Thin Film” ,1978
- [24]. J. Venables, “Nucleation and Growth of Thin Films” ,Rep Phys , 47, 399-459, 1984
- [25]. J.A. Thornton, J. Vac. Sci. Technol., 11, 666, 1974
- [26]. J.A.Thornton, J. Vac. Sci. Technol., 12, 830, 1975
- [27]. D.H. Fan, Z.Y. Ning, M.F. Jiang, Appl. Surf. Sci., 245, 414, 2004

- [28]. Y.S. Yu, G.Y. Kim, B.H. Min, S.C. Kim, J. Eur. Ceram. Soc. 24 (2004)
- [29]. Y.H. Leung, A. B. Djuricic, W.C.H. Choy, M.H. Xie, J. Gao, K.W. Cheah, K.Y. Kitty Man, W.K. Chan, J. Crystal Growth 274, 430, 2005
- [30]. 王明山, 國立清華大學工程與系統科學系碩士論文, “氧化鋅奈米線成長控制及發光性質之研究”, 2003
- [31]. J. Tanaka, H. Okumura, S. Matsumoto, Appl. Surf. Sci., 125, 125~128, 1998
- [32]. 吳佳玲, 國立交通大學材料科學與工程學系碩士論文, “一維氧化鋅奈米結構成長過程之研究”, 2004
- [33]. B.D. Cullity, S.R. Stock, Elements of X-ray Diffraction 3<sup>rd</sup> ed. Prentice Hall, New Jersey, 2001
- [34]. K.S. Kim, H.W. Kim, N.H. Kim, Physica B 334, 343, 2003
- [35]. K. Prabhakarana, T. Ogino, R. Hull, J.C. Bean, and L.J. Peticolas, Surf. Sci., 316, L1031, 1994
- [36]. H. Okumura, T. Akane, and S. Matsumoto, Appl. Surf. Sci., 125, 125, 1998
- [37]. R. Gunnella, L. Morresi, N. Pinto, R. Murri, L. Ottaviano, M. Passacantando, F. D. D'Orazio, F. Lucari, Surf. Sci. 577, 22-30, 2005
- [38]. Y.S. Yu, G.Y. Kim, B.H. Min, S.C. Kim, J. Europ. Ceramic Soc.,

241865-1868, 2004

[39]. J. A. Thornton, J. Vac. Sci. Technol. 11,666-67

[40]. Fushan Wen et al., Solid State Commun., 135, 34-37, 2005

[41].黃琇澤，國立中山大學材料科學與工程學系碩士論文，“以反應濺鍍法製備氧化鋅薄膜與摻雜鋁之研究”，2003

[42]. F. Shinoki and A. Itoh, J. Appl. Phys. 46, 8, 3381-3384, 1975

[43]. M.Miyazaki, K. Stao, A. Mitusi, H. Nishimura, Journal of Non-Crystalline Solid 218, 323-328, 1997

[44]. Xuhu Yu, Jia Ma, Feng Ji, Yuheng Wang, Xijian Zhang, Chuanfu Cheng, Honglei, Honglei Ma, J. Crystal Growth, 274, 474-479, 2005

[45]. I. W. Kim, Y .B. Kwon , Y. M. Yi, J. H. Je, G. Nouet, T. Wojtowicz, P. Ruterana, J. Kioseogleou, J. Vac. Sci. Technol., 22, 5, 2159-2162, 2004

[46].Yasuhiro Igasaki, Hiromi Saito, J. Appl. Phys., 69, 2190-2195, 1991

[47].Byung-Teak Lee, Tae-Hwan Kim, Sang-Hun Jeong, J. Phys. D: Appl. Phys., 956-961,2006