

# 行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

## 子計畫六:光記錄媒體材料、性質及其應用於光碟記錄容量 提升之研究(3/3)

計畫類別：整合型計畫

計畫編號：NSC93-2216-E-009-008-

執行期間：93年08月01日至94年07月31日

執行單位：國立交通大學材料科學與工程學系(所)

計畫主持人：謝宗雍

報告類型：完整報告

處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 94 年 12 月 30 日

# 光資訊關鍵性材料製程與性質研究 – 子計畫六：光記錄媒體材料、性質及其應用於光碟記錄容量提升之研究 (3/3)

A Study of Optical Recording Media, Properties and Their Applications to Increase the Storage Capacity of Optical Disks (3/3)

計畫編號：NSC92-2216-E009-008

執行期限：93/08/01 – 94/07/31

主持人：謝宗雍 國立交通大學 材料科學與工程學系 教授

## 一、中文摘要

本年度之研究包含：(1) 利用第一年完成之 CdSe-SiO<sub>2</sub> 微晶玻璃 (Semiconductor-doped Glass, SDG) 製作光碟之遮罩層 (Mask Layer) 及 (2) ZnO-SiO<sub>2</sub> SDG 薄膜之白光發射性質研究。在光碟之遮罩層部分，將 CdSe-SiO<sub>2</sub> SDG 導入光碟中後，其在  $P_r = 4$  mW 時可解析 69 nm 之記號，且訊號雜訊比 (Carrier-to-Noise Ratio, CNR) 達 13.56 dB；對 100 nm 之解析 CNR 更可達 40 dB；重複讀取試驗 (Cycleability Test) 顯示 CdSe-SiO<sub>2</sub> SDG 遮罩層可耐 10<sup>5</sup> 次以上之讀取。ZnO-SiO<sub>2</sub> SDG 薄膜之白光發射性質研究部分，光激光譜 (Photoluminance, PL) 分析顯示其白光光譜由紫外光 (420 nm)、藍光 (470 - 495 nm) 與黃光 (560 - 585 nm) 組成，藍光發射之性質應肇因於 SDG 膜中眾多之 ZnO/SiO<sub>2</sub> 界面，其使空乏區 (Depletion Layer) 之寬度增加，藍光發射之強度因而增強，其與既有之黃光恰組成白光光譜。

**關鍵詞：**CdSe-SiO<sub>2</sub> 微晶玻璃、遮罩層、ZnO-SiO<sub>2</sub> 微晶玻璃、白光發射性質。

**Abstract :** The research items included in this year are: (1) the application of CdSe-SiO<sub>2</sub> SDG layer as the mask layer material for optical disk and (2) the white-light emission property of ZnO-SiO<sub>2</sub> SDG thin film. In the part related to optical disk recording, it was found that the 69-nm marks could be consistently retrieved at reading power  $P_r = 4$  mW with carrier-to-noise ratio (CNR) = 13.56 dB. The signals were clearly resolved with CNRs nearly equal to 40 dB at  $P_r = 4$  mW when the recorded mark sizes were over 100 nm. The cycleability test indicated that the CdSe-SiO<sub>2</sub> SDG layer might serve as a stable and reliable optical mask layer in 10<sup>5</sup> readout cycles. In the part related to white-light emission property of ZnO-SiO<sub>2</sub> SDG thin film, the PL measurements showed that the ZnO nanoparticles embedded in the SiO<sub>2</sub> matrix emit white-light consisting of violet (420 nm), blue (470 - 495 nm), and yellow (560 - 585 nm) emissions. The presence of the blue emission was attributed to the large amount of ZnO/SiO<sub>2</sub> interfaces, which enlarges the depletion layer width and then enhances the related transition.

**Keyword:** CdSe-SiO<sub>2</sub> SDG Layer, Mask Layer, ZnO-SiO<sub>2</sub> SDG Layer, White-light Emission Property.

## 二、緣由與目的

數據資料之儲存與取用是當今資訊產品使用中的重要部份。現行資料之儲存可分為磁記錄與光記錄兩大類，光記錄通常以雷射光進行資料之記錄，是當今資料儲存最熱門、最重要的產品。

光碟研究的重要方向包括提高資料傳輸速率與提升記錄密度，使用短波長之藍光雷射與高數值孔徑 (Numerical Aperture, NA) 之物鏡的讀寫頭為改善之方法之一[1]，但高功率之藍光雷射二極體目前仍有諸多困難，在光碟中加入適當之遮罩層材料，利用超解析效應 (Super-resolution Effect) 因此成為突破光學繞射極限 (Diffraction Limit) 以提高記錄密度的另一項選擇。超解析效應最早由 Tominaga 等人在光碟中加入 15 nm 的銻 (Sb) 而發現其能解析 90 nm 之訊號[2]；此

一現象並已被應用到磁光與光記錄媒體之中[3-4]。近幾年其它之材料系統，如  $\text{AgO}_x$ [5]與  $\text{PtO}_2$ [6]之奈米微粒、 $\text{ZnO}$ [7]、 $\text{CdSe}$ [8]等亦呈被證實其具備超解析效應之能力；本研究則首度證明  $\text{CdSe-SiO}_2$  SDG 薄膜具備優越之超解析效應能力。

發光二極體 (Light-emitting Diode, LED) 為近年來光電產業中最重要的研究發展重心，最主要的原因為傳統燈泡的發光效率低，且 50% 以上的能源轉換是以熱的型式傳播，不但能源使用效率低且不具環保概念；而 LED 除兼具有輕薄短小、壽命長、省電、高發光效率等的優點之外，還可與半導體、微光機電元件整合，進而提升資訊產品的智慧型功能。白光 LED 則是未來世代最重要且必然的發展趨勢，白光 LED 源起於 1994 年 Nakamura 發表了高功率量子井結構的藍綠光 GaN LED[9]與日亞化學 (Nichia) 於 1996 年 9 月推出第一個以 GaN 藍光激發 YAG (580 nm) 黃光螢光粉的白光 LED[10]。GaN LED 雖可達到高功率的要求，但其無適當晶格常數匹配的基板與  $p$ -GaN 成長困難，仍舊無法簡化製程上的繁複步驟，在顯示器背光源的應用層面亦受到侷限，主要原因在於藍光激發光與黃光螢光粉的混光及亮度均勻性仍有待考量，因此新技術趨勢則傾向以外部量子效應 (External Quantum Efficiency) 超過 20% 的 UV LED 做為激發光源[11-12] 激發三原色螢光體，以期達到最佳的混色效果，而除了採用已成功研發的 GaN 做為活化區 (Active Region) 外， $\text{ZnO}$  則被視為最具發展潛力的發光層材料。

奈米尺度之  $\text{ZnO}$  已知具備異於塊材之光發射性質[13-14]，溶凝膠法 (Sol-gel Process) [15]、分子批覆法 (Molecular Capping) [16]與浸沒法 (Impregnation) [17]等方法曾被應用以在氧化矽或高分子基材內製成奈米尺度之  $\text{ZnO}$  微粒，本實驗則以貼靶濺鍍法製備  $\text{ZnO-SiO}_2$  SDG 薄膜，並研究其白光發射之性質。

### 三、實驗方法

(1) 以  $\text{CdSe-SiO}_2$  SDG 製作光碟之遮罩層部分：利用自組的濺鍍系統在 PC 基板上依序鍍成架構為  $\text{Zns-SiO}_2$  (130 nm)/ $\text{CdSe-SiO}_2$  SDG (60 nm)/ $\text{Zns-SiO}_2$  (25 nm)/ $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  (20 nm)/ $\text{Zns-SiO}_2$  (20 nm) 之光碟結構，以動態測試儀 (DDU-1000, Pulstec Industrial Co.) 定出最佳之寫入 ( $P_w$ ) 與讀取 ( $P_r$ ) 雷射功率，再進行其超解析效應與重覆讀取能力之量測。光碟之微觀結構則以電子顯微鏡 (Transmission Electron Microscopy, Philips Tecnai 20 TEM) 觀察之。

(2)  $\text{ZnO-SiO}_2$  SDG 薄膜之白光發射性質研究部分：將不同面積的  $\text{ZnO}$  圓錠置於石英靶材上，以 RF 濺鍍法製成約 140 nm 厚的薄膜，再分別以電子顯微鏡 (TEM) 分析其微觀結構，以 X 光發射光譜儀 (X-ray Photoemission Spectroscopy, XPS) 分析其成分，PL 光譜儀則用以分析其發光光譜之組成。

### 四、結果與討論

#### (1) 以 $\text{CdSe-SiO}_2$ SDG 製作光碟之遮罩層部分：

圖一所示為不同長度的訊號在  $P_r = 1 \sim 4$  mW 之 CNR 值比較。以  $P_r = 4$  mW 讀取 69 nm 長的訊號時，CNR 可達 13.56 dB；圖一同時顯示對 100 nm 之解析 CNR 更可達 40 dB。因本實驗之讀取系統的雷射光點直徑約為 1  $\mu\text{m}$ ，其解析極限約為 270 nm；依繞射解析之理論分析之，在遠場光學之讀取條件下，其不可能解析四分之一大小以下之訊號，而 69 nm 恰約為 270 nm 之四分之一，而其也為以同一讀取系統利用超解析效應讀取之最小訊號長度。

重複讀取實驗係以  $P_r = 4$  mW 取 96 nm 長之訊號之 CNR 值變化，其結果如圖二所示。除因殘熱效應造成 CNR 略為下降之外，在  $10^5$  次的讀取中，CNR 均維持在 35 dB 以上，故  $\text{CdSe-SiO}_2$

SDG 有潛力成為一可靠且有效之遮罩層材料。

第一年之研究已顯示 CdSe-SiO<sub>2</sub> SDG 薄膜具備高熱吸收之特性，Z-scan 試驗亦證實其具有 40% 之穿透率變化之性質，我們初步歸因於 CdSe-SiO<sub>2</sub> SDG 膜之超解析行為應來自於熱效應 (Thermal Effect)，其藉吸收部份之雷射光能量造成光點之縮小，故可鑑別小於繞射極限之訊號。

## (2) ZnO-SiO<sub>2</sub> SDG 薄膜之白光發射性質研究部分：

圖三為不同 ZnO 含量之 ZnO-SiO<sub>2</sub> SDG 薄膜之微觀結構，表一則為 XPS 之成份分析結果；XPS 結果顯示低 ZnO 含量試片中 Zn 之氧化較為完整。圖四為 PL 光譜圖，其顯示低 ZnO 含量之試片 A ~ D 具備白光發射之性質。Lorentzian 曲線分析顯示白光光譜由紫外光 (420 nm) 藍光 (470 ~ 495 nm) 與黃光 (560 ~ 585 nm) 組成，在 ZnO 含量小於 40 wt.% 以下時，藍光與黃光之發射強度大約相當；大於 40 wt.% 時則以黃光為主。

圖五為 ZnO 之能帶模型。點線代表自淺施體能階 (Shallow Donor Level) 至氧空穴 ( $V_o^{\bullet\bullet}$ ) 之遷移所產生之黃光發射光譜，長斷線則代表傳導帶 (Conduction Band, CB) 至鋅空穴 ( $V_{Zn}'$ ) 所產生之藍光發射光譜，因鋅空穴為 Vanheusden 等人所提出之空乏區效應 (Depletion Effect) 之主要之缺陷[18]，當奈米尺度之 ZnO 被植入 SiO<sub>2</sub> 中時，所產生之眾多界面使空乏區寬度增加，此同時增加 CB →  $V_{Zn}'$  之遷移比率，藍光之發射也因此增強，與既有之黃光光譜恰組成白光發射光譜。

## 五、計畫成果自評

本年度以第一年完成之 CdSe-SiO<sub>2</sub> SDG 薄膜應用於光碟遮罩層之製作，其可解析 69 nm 的記錄訊號，超越目前其它遮罩層材料解析 90 nm 訊號之報導，本研究結果已獲 2005 年於美國夏威夷所舉辦 ISOM'05 會議接受，並將轉載發表於 *Jpn. J. Appl. Phys.*，專利申請亦已提出；(iii) SDG 薄膜之摻雜為 ZnO 奈米顆粒時能發出白光，具備應用於白光 LED 之潛力，此部分之發光機制與試片之發光再現性之分析已大致完成，目前正整理並撰寫期刊論文中。如能以 ZnO-SiO<sub>2</sub> SDG 薄膜為基礎完成白光 LED 之製作，對能源產業將有所貢獻。

## 六、參考文獻

- [1] A.B. Marchant, "Optical Recording – A Technical Review", Addison-Wesley, (1990).
- [2] J. Tominaga, T. Nakano and N. Atoda, *Appl. Phys. Lett.*, **37**, 2078(1998).
- [3] H. Awano, H. Shirai, H. Watanabe, K. Shimazaki, M. Yoshihiro and N. Ohta, *Technical Digest of Joint MORIS/ISOM'97*, Yamagata, Japan, October, 1997, p. 262.
- [4] T. Shintani, K. Moritani, A. Hirotsune, M. Terao, H. Yamamoto and T. Naito, *Technical Digest of Joint MORIS/ISOM'97*, Post-Deadline Papers, Yamagata, Japan, October, 1997, p. 21.
- [5] J. Tominaga, H. Fuji, A. Sato, T. Nakano and N. Atoda, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39**, 957(2000).
- [6] T. Kikukawa, T. Nakano, T. Shima and J. Tominaga, *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 4697(2002).
- [7] T. Kikukawa, A. Tachibana, H. Fuji and J. Tominaga, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **42**, 1038(2003).
- [8] T. Nagase, S. Ashida and K. Ichihara, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**, 1665(1999).
- [9] S. Nakamura and M. Senoh, *Appl. Phys. Lett.*, **67**(13)(1995), p.1868.
- [10] 紀國鐘、蘇炎坤，“光電半導體技術手冊”，民國 91 年 10 月。
- [11] K.H. Kim, Z.Y. Fan, M. Khizar, M.L. Nakarmi, J.Y. Lin and H.X. Jiang, *Appl. Phys. Lett.*, **85**(20)(2004), p.4777.
- [12] C.C. Pan, C.M. Lee, J.W. Liu, G.T. Chen and J.I. Chyi, *Appl. Phys. Lett.*, **84**(25)(2004), p.5249.
- [13] L. Jing, Z. Xu, J. Shang, X. Sun, W. Cai, and H. Guo, *Materials Science and Engineering*, **A332**,

356(2002).

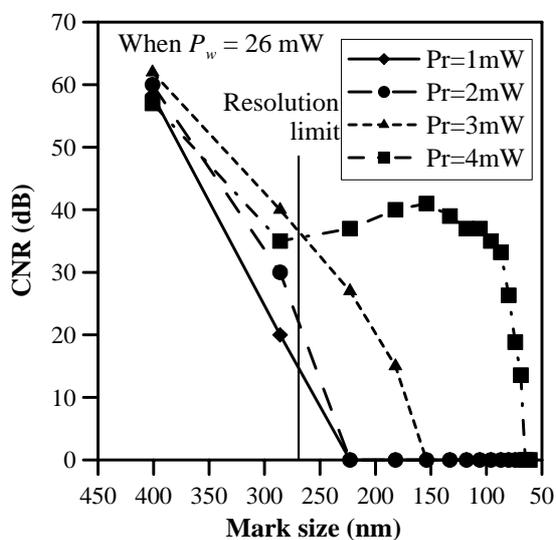
[14] K. Vanheusden, W. L. Warren, C. H. Seager, D. R. Tallant, and J. A. Voigt, *J. Appl. Phys.*, **79**, 7983(1996).

[15] H. He, Y. Wang, and Y. Zou, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **36**, 2972 (2003).

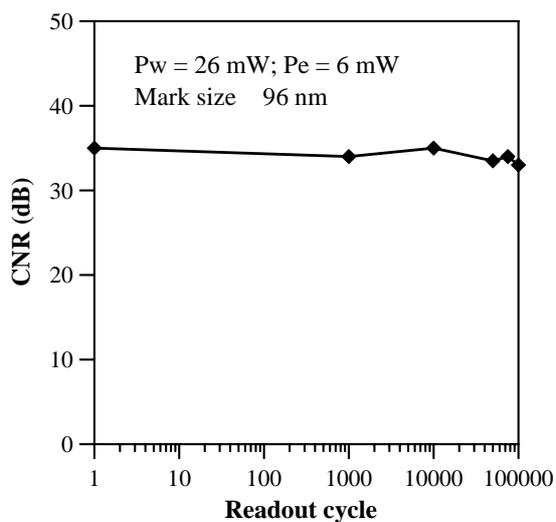
[16] L. Guo, S. Yang, C. Yang, P. Yu, J. Wang, and W. Ge, and G. K. L. Wong, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 2901 (2000).

[17] C. Cannas, M. Mainas, A. Musinu, and G. Piccaluga, *Composites Science and Technology* **63**, 1187 (2003).

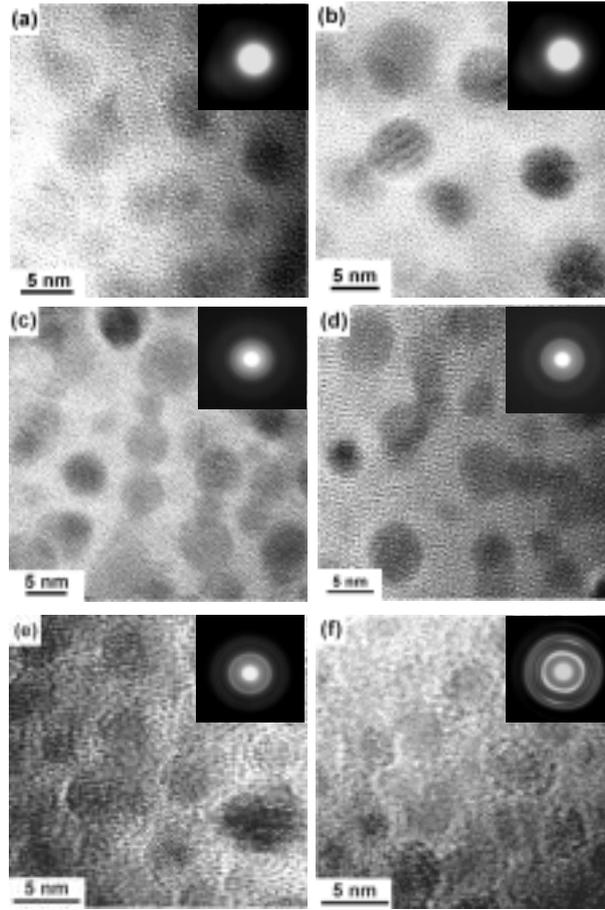
[18] K. Vanheusden, W. L. Warren, C. H. Seager, D. R. Tallant, and J. A. Voigt, *J. Appl. Phys.*, **79**, 7983(1996).



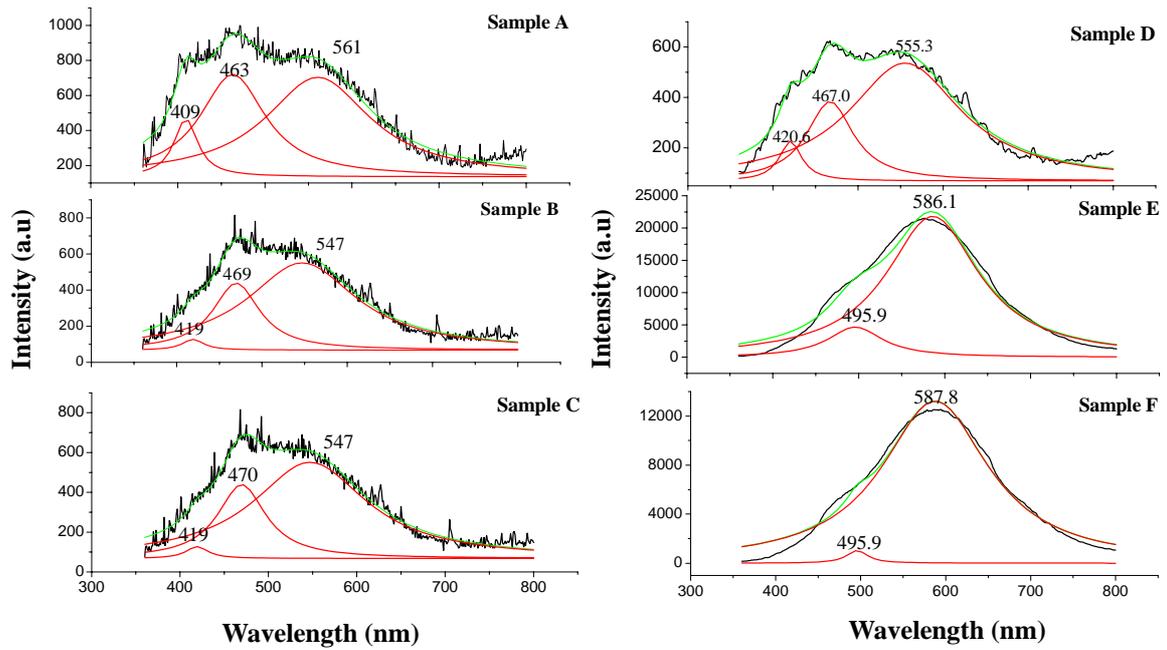
圖一、不同長度的訊號在  $P_r = 1 \sim 4$  mW 之 CNR 值比較。



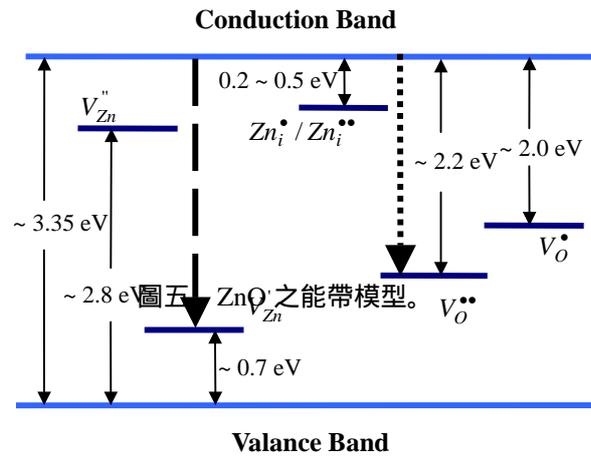
圖二、重複讀取實驗結果。



圖三、不同 ZnO 含量之 ZnO-SiO<sub>2</sub> SDG 薄膜之微觀結構。



圖三、不同 ZnO 含量之 ZnO-SiO<sub>2</sub> SDG 薄膜之 PL 光譜。



表一、ZnO-SiO<sub>2</sub> SDG 薄膜 XPS 分析結果。

Sample	<i>t</i> (nm)	ZnO (wt.%)	Binding energy (eV)			
			Zn <sub>2p1/2</sub>	Zn <sub>2p3/2</sub>	Si <sub>2p</sub>	O <sub>1s</sub>
A	154	4.92	1048.4	1025.4	106.2	535.6
B	132	9.79	1047.4	1024.4	105.2	534.6
C	124	14.84	1047.0	1023.8	104.2	533.6
D	128	41.54	1046.6	1023.6	103.8	533.0
E	136	47.18	1046.4	1023.4	103.0	532.8
F	147	52.63	1046.4	1023.2	102.8	532.8