

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

子計畫四：磊晶氧化鋅之製程及特性研究(3/3)

計畫類別：整合型計畫

計畫編號：NSC93-2216-E-009-006-

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工程研究所

計畫主持人：張立

計畫參與人員：林智偉、吳佳玲、侯文成、趙彥錚、陳厚光

報告類型：完整報告

報告附件：出席國際會議研究心得報告及發表論文

處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 94 年 10 月 28 日

行政院國家科學委員會補助專題研究計畫成果報告

子計畫四:磊晶氧化鋅之製程及特性研究(3/3)

計畫類別： 整合型計畫

計畫編號：NSC 93-2216-E-009-006

執行期間： 93 年 8 月 1 日至 94 年 7 月 31 日

計畫主持人：張 立

共同主持人：

計畫參與人員：林智偉、吳佳玲、侯文成、趙彥錚、陳厚光

成果報告類型(依經費核定清單規定繳交)： 完整報告

本成果報告包括以下應繳交之附件：

出席國際學術會議心得報告及發表之論文各一份

處理方式：除產學合作研究計畫、提升產業技術及人才培育研究計畫、
列管計畫及下列情形者外，得立即公開查詢

涉及專利或其他智慧財產權， 一年 二年後可公開查詢

執行單位：交通大學材料系

中 華 民 國 94 年 10 月 28 日

摘要

本計畫發展磊晶氧化鋅化學氣相沉積(CVD)技術。CVD所採用之前驅物 $Zn(C_5H_7O_2)_2$ 為廉價之固體粉末，在大氣壓力下進行，找出適當之沉積條件，發現在 500-600C 可得較佳之 ZnO 薄膜；基材有 GaN、Si(111)、YSZ (yttria-stabilized zirconia)等單晶，利用 X 光繞射、原子力顯微鏡、電子顯微鏡、光激發光(PL)光譜進行分析。從結果發現磊晶品質良好，X 光 rocking curve 可達約 133 arcsec，PL 以能帶邊緣之發光為主，綠光強度低，基材與 ZnO 界面平整，ZnO 呈[0002]方向。

此外，亦用原子層沉積法(ALD)於低溫成長 ZnO 薄膜，發現亦可得到平整之磊晶。在奈米 ZnO 奈米柱成長方面，發現用金粒輔助成長方式，高溫可得帶狀 ZnO，相對低溫則為奈米柱，而 ZnO 頂部之金顆粒皆為磊晶之關係；在 Au/SiO₂/Si 薄膜基材上成長 ZnO 奈米柱，發現低溫之柱頂呈現錐尖狀，無金顆粒。

Abstract

This project has been trying to develop chemical vapor deposition (CVD) for epitaxial growth of zinc oxide. The CVD method used the low cost solid state precursor of in $Zn(C_5H_7O_2)_2$ white powder form. The deposition was carried out at atmosphere pressure. The optimal conditions for deposition of good quality ZnO films was found to be in the range of 500 – 600 C. The substrates used included GaN, Si(111), and YSZ single crystal wafers. Characterization using x-ray diffraction, atomic force microscopy, electron microscopy, and photoluminescence (PL) shows that the ZnO quality in terms of x-ray rocking curve can be as low as 133 arcsec, and near band edge emission in PL with very low intensity of green emission. The interface between ZnO and substrates is smooth, and the film orientation is along [0002].

In addition, atomic layer deposition of ZnO at low temperature resulted in good-quality epitaxial film. Study of growth of ZnO nanomaterials using Au catalyst assisted growth reveals that ZnO nanorods can be obtained at low temperature, while nanobelts form at high temperature. The gold particle is epitaxially located at the tip of ZnO. On the Au/SiO₂/Si film substrate, ZnO nanorods in cone-like shape grew without gold particles at the tips.

內容

一、前言

近年來氧化物半導體廣泛地使用於在光、電、磁、感測器等元件的應用上，其中又以氧化鋅(ZnO)的研究為最多、最受關注。氧化鋅是一種直接能隙的半導體材料，具有寬能隙(3.37 eV)與高的激子結合能(exciton binding energy, 60 meV)[1,2]，也因為氧化鋅具有此種優越的光電性質，適合用於短波長(UV/blue)光學元件的材料，如發光二極體(LEDs)或雷射二極體(LDs)。而對於光電元件的發展，製作高品質的磊晶薄膜是必須的，然而目前多數成長高品質的氧化鋅磊晶薄膜仍是以分子束磊晶成長法(MBE)和脈衝雷射沉積法(PLD)為主[3-5]，但僅能在實驗室做小面積的試產，無法符合工業界大面積的量產模式，對於做為未來元件所需之材料，則須能夠以工業界量產方式製作出磊晶 ZnO，以目前來說化學氣相沉積法(CVD)是最符合工業界量產的技術，CVD 具有大面積成長、成長速率快的優點，最重要的是可以成長出高品質的磊晶薄膜。

二、實驗方法

本計畫發展磊晶氧化鋅化學氣相沉積(CVD)技術，以 GaN、Si、YSZ 單晶基材為主。CVD 所採用之前驅物 $Zn(C_5H_7O_2)_2$ 為廉價之固體白色粉末，在大氣壓力下進行；為了能夠得到較佳之薄膜，輸送前驅物之揮發物之管路跟氧氣之管路分開，採垂直倒立的方式進行沉積，以確保鋅跟氧在基材表面上反應，可以避免 ZnO 顆粒過早形成。

CVD 儀器是自行組裝的簡易裝置，一般管狀爐做為腔體，兩端加裝一般之流量計與抽氣裝置，反應腔體是直立式爐管形式。在成長 ZnO 薄膜之成長過程中，以氮氣做為 Zinc acetylacetonate ($Zn(C_5H_7O_2)_2$)前驅物之載送氣體，前驅物溫度控制於 130°C 至 134°C，並通入經 500°C 加熱後之氧氣，氮氣及氧氣的流量控制在 200 至 500 ml/min，分別做為成長 ZnO 薄膜之鋅及氧來源。

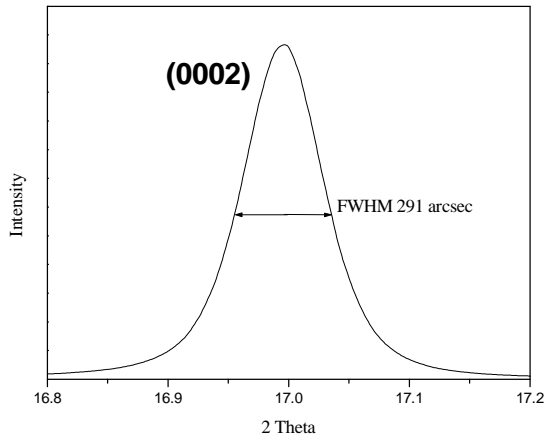
ALD 是以 ASM F-120 之設備進行，前驅物用液態之 DEZn 及並用 H_2O 反應，pulse/purge 時間 0.5s/1.5s，氮氣流量 500sccm。

PLD 是使用交大電物系之設備，雷射源 KrF(248 nm)雷射，高真空環境。

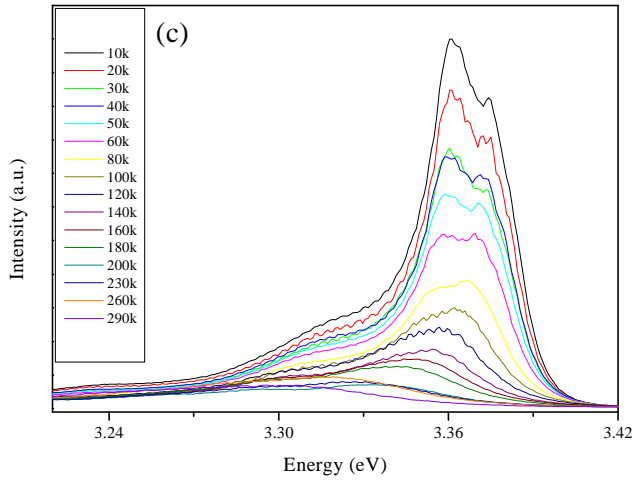
TEM 分析以 Philips Tecnai20(含 GIF 與 EDAX)為主。PL 是以 He-Cd 雷射(325.0 nm，15 mW)為激發源。XRD 使用成大貴儀之 Rigaku 及工研院 Bede 儀器。

三、結果與討論

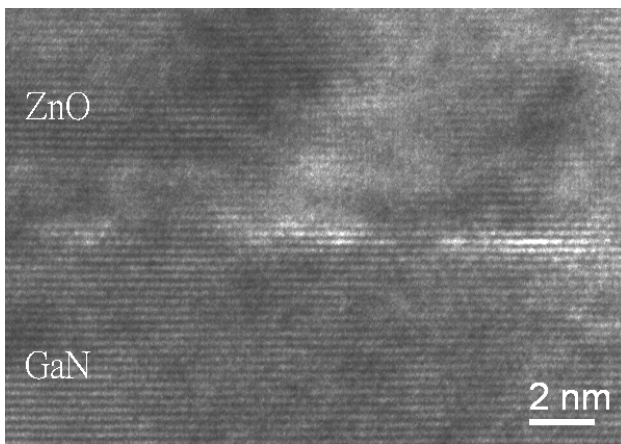
初期沉積於 GaN 基材，因 ZnO 跟 GaN 之晶格差異小(1.8% mismatch)，較易了解沉積條件，發現基材溫度在 450-600 C，可以得到較佳之磊晶，XRD rocking curve 之半高寬約 300 arcsec(如圖一所示)，因受限於 GaN 之品質，故未能更進一步改善。不同溫度之 PL 光譜如圖二所示，峰值接近 3.36eV，表示所鍍之薄膜有不錯的性質。從 high-resolution TEM 發現 ZnO/GaN 之間並無界面氧化層出現，而一般 MBE 法則會出現 Ga_2O_3 界面層。



圖一 ZnO/GaN XRD (0002) rocking curve.



圖二 ZnO on GaN PL 光譜，
測量溫度從事溫至 10K.



圖三 橫截面 HRTEM。

二、Y₂O₃/Si(111)基材

ZnO(wurtzite, $a_0 = 3.25 \text{ \AA}$ and $c_0 = 5.24 \text{ \AA}$)與 Y₂O₃(cubic, $a_0 = 10.6 \text{ \AA}$)的 lattice mismatch 大約為 6.2 % (10.6 \AA 的 1/2 為 5.3 \AA ，{111}-之平面間距= 3.06 \AA)。

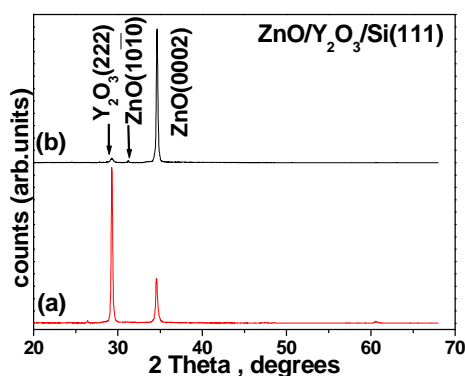
在這個研究計畫當中，我們使用 CVD 和 PLD 方法成長 ZnO 薄膜在 Y₂O₃/Si 基板上。在使用 CVD 成長 ZnO 薄膜的過程中，我們使用氮氣為攜帶 Zn(C₅H₇O₂)₂ 前驅物之氣體，前驅物加熱溫度範圍控制在 126~134⁰C 之間。氧氣則是另一使用之反應氣體，溫度則控制在 500⁰C，氮氣與氧氣流量控制在 300~500ml/min，基板溫度固定為 500⁰C，CVD 腔體內壓力則控制在 1atm。不同的成長時間是我們所要研究的主要目標，成長的時間則控制從 10min 到 60min。在分析方面我們則使用穿透式電子顯微鏡(TEM)來觀察和分析 ZnO 在不同的沈積時間所成長的情況，包括薄膜形貌、界面接合情況等等分析。另外，我們也使用 PLD 方

法沈積 ZnO 薄膜，在使用 PLD 在 Si 基材上成長 Y_2O_3 之後立即使用 PLD 成長 ZnO。用 PLD 沈積 ZnO 薄膜，我們使用 ZnO 的陶瓷靶和氧氣當作反應物。在沈積 ZnO 的時候，基板的溫度維持在 $500^{\circ}C$ 而且氧氣的分壓維持在 1×10^{-3} torr。

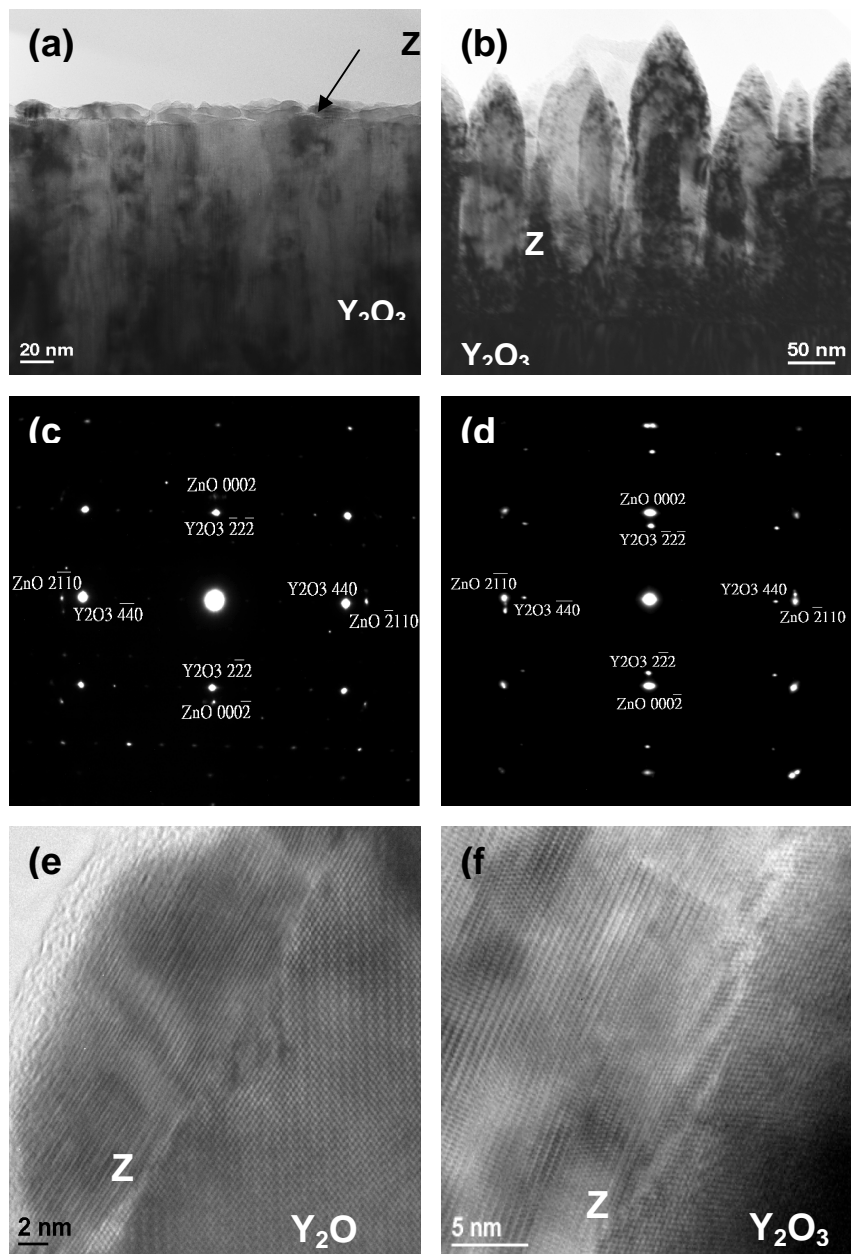
圖四為分別使用 CVD 和 PLD 方法成長 ZnO 的 X 光繞射(θ - 2θ 模式)結果。由 X 光繞射的結果可知 ZnO 薄膜有著很好的(0002)的優選方向，顯示用 CVD 和 PLD 在 Y_2O_3/Si 基材上成長 ZnO 薄膜都可以得到很好的品質。由兩者的 ZnO(0002) peaks 的半高寬值比較，得知兩者方法成長的 ZnO 品質很接近。

圖五 (a)、(b)分別為使用 CVD 方法在 Y_2O_3/Si 基材上成長 ZnO 薄膜的 TEM 明視野影像，成長的時間分別為 20 分鐘和 60 分鐘。當成長的時間為 20 分鐘時，其厚度大約為 10nm，而形貌則為扁平的形貌，而側向的尺寸大都為 30nm 左右。成長的時間增加到 60 分鐘時，則厚度增加到 220~280nm，薄膜的形貌則呈現柱狀的結構。從這裡我們推測隨著成長的時間的增加，成長的速率是越來越快，ZnO 的成長速率與成長時間不是呈現線性的關係，這可能與 Zn 前驅物揮發的程度有關。剛開始成長的時間 Zn 的揮發量還不是很多，但是隨著時間增加則 Zn 開始大量揮發出來，如此就使 ZnO 成長的速率急速增加，造成 ZnO 薄膜沿著 C 軸急速的成長而形成柱狀的形貌。圖五(c)、(d)則分別為成長時間為 20 分鐘和 60 分鐘之擇區繞射的圖譜(SADP)，兩者都顯示出 ZnO 與 Y_2O_3 之間的晶體方向關係(orientation relationship)為 $\{0002\}_{ZnO} // \{111\}_{Y_2O_3}$ ， $\langle 0110 \rangle_{ZnO} // \langle 112 \rangle_{Y_2O_3}$ ， $\{11\bar{2}0\}_{ZnO} // \{440\}_{Y_2O_3}$ 。另外我們也使用高解析度電子顯微鏡(HRTEM)來觀察 ZnO 與 Y_2O_3 的界面接合狀況。圖五(e)、(f)分別為成長時間為 20 分鐘和 60 分鐘之 ZnO 與 Y_2O_3 界面的 HRTEM 影像，結果顯示界面平整而且 ZnO 與 Y_2O_3 界面沒有觀察到任何額外產生的界面層，這表示 ZnO 與 Y_2O_3 界面接合的狀況非常的理想。從 HRTEM 影像可以觀察到 ZnO 的(0002)平面與 Y_2O_3 的(222)平面平行，這與擇區繞射圖譜的結果相符合。

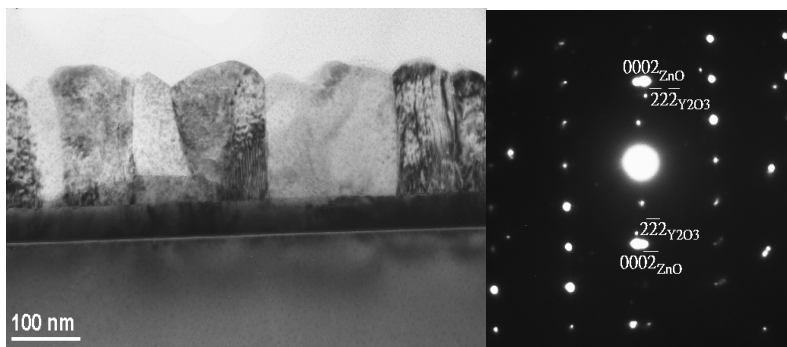
圖六為使用 PLD 方法在 Y_2O_3/Si 基材上成長 ZnO 之明視野 TEM 影像，ZnO 薄膜和 Y_2O_3 薄膜的厚度分別為 180nm 和 40nm。從擇區繞射的圖譜可以得知大多數的 ZnO 晶粒是沿著 C 軸成長，而且用 PLD 方式成長 ZnO 的晶粒尺寸大於用 CVD 成長 ZnO 的晶粒尺寸。



圖四 ZnO 薄膜成長在 Y_2O_3/Si 之 θ - 2θ scan XRD patterns (a)使用 CVD 方式 (b)使用 PLD 方式。



圖五 使用 CVD 成長 ZnO 之 TEM 明視野影像 (a)成長時間 20 分鐘 (b)成長時間 60 分鐘，擇區繞射圖譜 (c)成長時間 20 分鐘 (d)成長時間 60 分鐘，沿著[011] zone axis 之 ZnO/Y₂O₃ 界面的高解析度 TEM 影像 (e)成長時間 20 分鐘 (f)成長時間 60 分鐘。



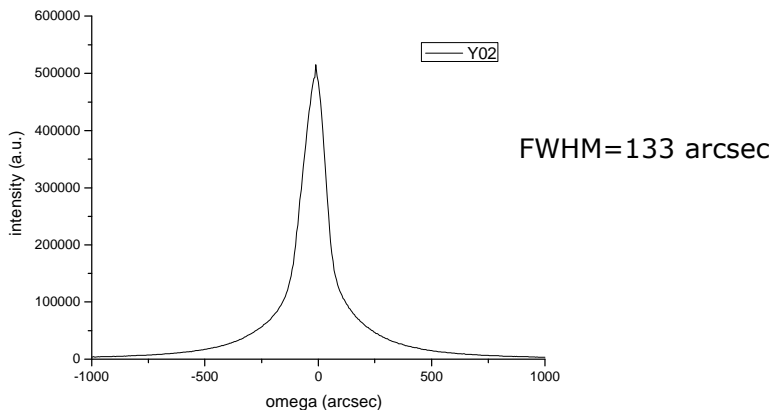
圖六 使用 PLD 方法在 Y₂O₃/Si(111)基材上成長 ZnO 之 (a)TEM 明視野影像 (b)擇區繞射圖譜。

三、ZnO/YSZ 基材

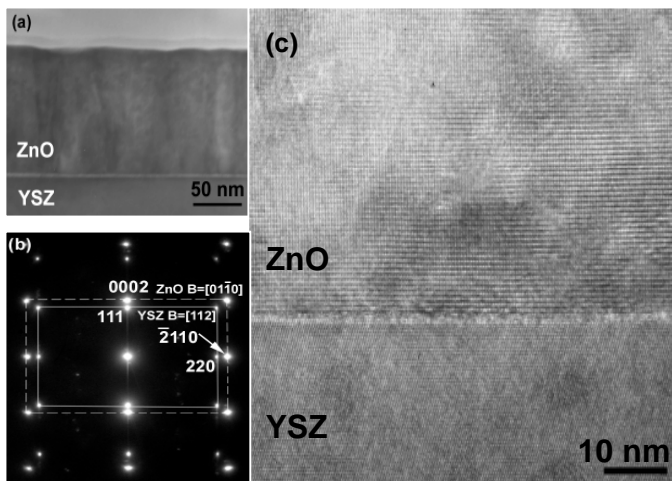
ZnO 與 yttria-stabilized zirconia (YSZ, cubic, $a_0 = 5.12 \text{ \AA}$) 的 lattice mismatch 約為 10%。

在 YSZ 基板方面，使用 $1 \times 1 \text{ cm}^2$ 大小的 YSZ 單面拋光基板，使用甲醇與丙酮，藉由表面處理程序來達到清潔基材表面。CVD 反應腔體是直立式爐管形式。在成長 ZnO 薄膜之成長過程中，以氮氣做為 Zinc acetylacetonate ($\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$) 前驅物之載送氣體，前驅物溫度控制於 130°C 至 134°C ，並通入經 500°C 加熱後之氧氣，氮氣及氧氣的流量控制在 200 至 500 ml/min，分別做為成長 ZnO 薄膜之鋅及氧來源，沉積室內的壓力為一大氣壓，基板溫度則都控制在 500°C ，成長時間控制在 20 分鐘到 60 分鐘。使用 X 光繞射(XRD)鑑定氧化鋅薄膜的晶體結晶性與方向性，使用 He-Cd 雷射(325.0 nm ， 15 mW)為激發源量測薄膜之光激發光譜(PL)，使用穿透式電子顯微鏡(TEM)觀察薄膜微觀結構、薄膜與基材介面之關係。

圖七為 XRD rocking curve 圖，顯示其半高寬值為 133 arcsec，表示磊晶品質佳，相對於一般 MOCVD 之結果，是不錯的結果，也接近 MBE 或 PLD 沉積之數值。圖八(a)、(b) 則為在 YSZ 基板上成長氧化鋅薄膜的 TEM 明場像影像與界面部分之擇區繞射圖譜，成長時間為 30 分鐘。由影像發現氧化鋅薄膜為較為平坦的薄膜，薄膜厚度約為 120 nm。分析其界面繞射圖譜發現，繞射點均由氧化鋅與 YSZ 基板所貢獻，氧化鋅與 YSZ 的晶體方向關係與氧化鋅/ Y_2O_3 的狀況一樣，也是 $\{0002\}_{\text{ZnO}} // \{111\}_{\text{YSZ}}$ ， $\langle 0110 \rangle_{\text{ZnO}} // \langle 112 \rangle_{\text{YSZ}}$ 。圖八(c) 為氧化鋅與 YSZ 界面的 HRTEM 影像，兩者界面極為平整，與氧化鋅/ Y_2O_3 的界面相類似。圖九為 PL 光譜，顯現 3.22 eV ，屬於 D^0X 造成之訊號。圖十為 AFM 影像，顯示 ZnO 薄膜之表面相當平整，其粗糙度約為 1.2 nm 。在 ALD 方面，結果跟 MOCVD 結果非常類似。

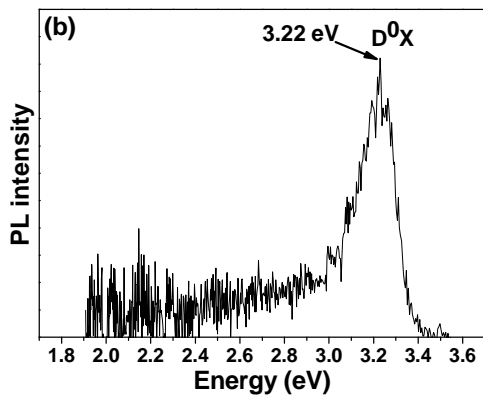


圖七 ZnO/YSZ 之 XRD rockig curve.

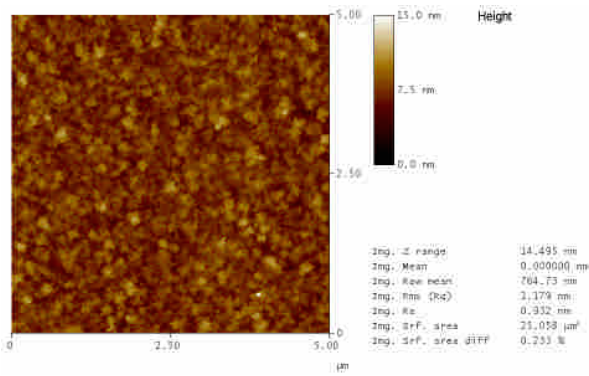


圖八 成長 ZnO 在 YSZ 基板之(a)TEM 明視野影像，(b)擇區繞射圖譜，(c) ZnO/YSZ 界面的

高解析度 TEM 影像。



圖九 ZnO/YSZ 之 PL 光譜。



圖十 ZnO/YSZ 之 AFM 影像。

相對於在 Y2O3/Si 上成長之 ZnO，YSZ 上成長出之 ZnO 磊晶品質較佳的可能原因，猜測是因 YSZ 本身之表面粗糙度較低。未來將改善 Y2O3/Si 表面，期望得到更好的磊晶薄膜。

四、在 Au/Si 基材上鍍具有高指向之 ZnO 膜

實驗步驟

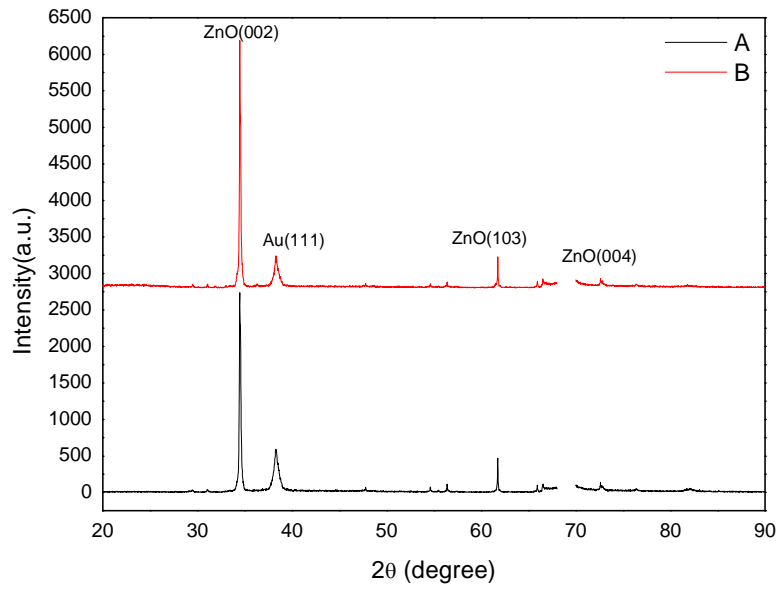
在本實驗中，Si 基板先經 RCA 潔淨處理，利用電子槍蒸鍍系統(E-gun)鍍上金膜，作為催化劑，金膜厚度為 10nm。將前處理的 Si 基板置於化學氣相沉積系統(CVD)腔體內固定，量取適當前驅物 $\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ 於氧化鋁坩堝內並放置系統中。在成長過程中，Si 基板溫度為 500°C ，腔體壓力為一大氣壓。通入氮氣作為攜帶前驅物的氣體，前驅物的加熱溫度控制在 134°C 。通入氧氣於腔體中進行反應，氧氣加熱溫度為 500°C 。氮氣和氧氣流量均為 500ml/min。試片成長時間分別為 60 分鐘(試片 A)與 120 分鐘(試片 B)。

實驗結束後，對兩種成長條件之 Si 基板進行結果分析，使用分析儀器包括 X 光繞射儀(XRD)、掃描式電子顯微鏡(SEM)與穿透式電子顯微鏡(TEM)。

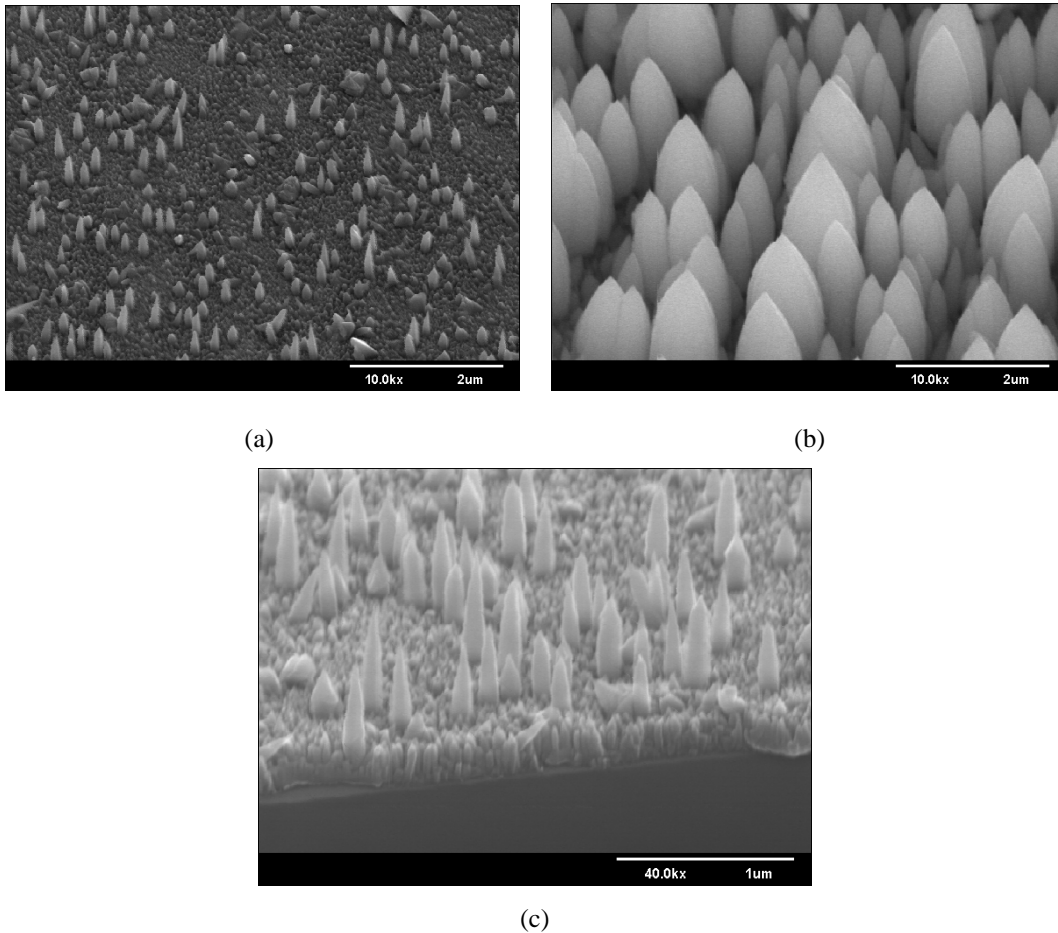
圖十一為 X 光繞射(θ -2 θ 模式)結果，試片 A 成長時間為 60 分鐘，試片 B 成長時間為 120 分鐘。由 XRD 圖中可得知成長之氧化鋅結構具有良好的(0002)優選方向，隨著成長時間增加，峰值強度越大；而金的(111)方向峰值則隨成長時間增加而降低。圖十二為利用 SEM 傾斜 45 度角觀察的照片，(a)為成長時間 60 分鐘之試片，(b)為成長時間 120 分鐘之試片，由此可知隨成長時間增加，氧化鋅柱狀結構之長度及直徑均明顯增加，(c)為觀察成長時間 60 分鐘試片之界面照片，可發現界面處有一層柱狀結構的氧化鋅。圖十三為利用 TEM 觀察成長 60 分鐘試片之界面明視野影像，由圖中可觀察到 Si 基板上有一層金的不連續膜，其上方之氧化鋅部分呈現柱狀結構，即為圖二(c)中所觀察到之界面層氧化鋅。

由 XRD、SEM 和 TEM 等儀器量測分析，可知利用 CVD 方式可成長出具有良好(0002)優選方向之氧化鋅柱狀結構。

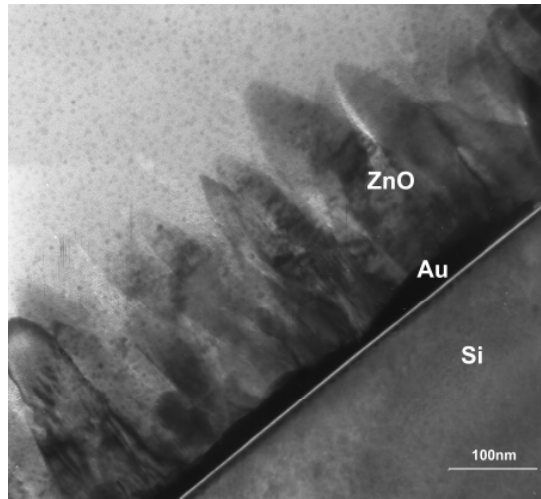
用奈米金粒散佈在 Si 基材上，並用 ZnO 粉末作為來源，在 600-700C 沉積出 ZnO 奈米帶，如圖十四 SEM，厚度小於 30 nm，長度可達數十微米。TEM 與繞射圖形顯示奈米帶有單晶特質，成長方向偏離 c 軸方向，這跟一般所觀察到的奈米帶不同。此外奈米帶之頂端之顆粒為金，亦為單晶。



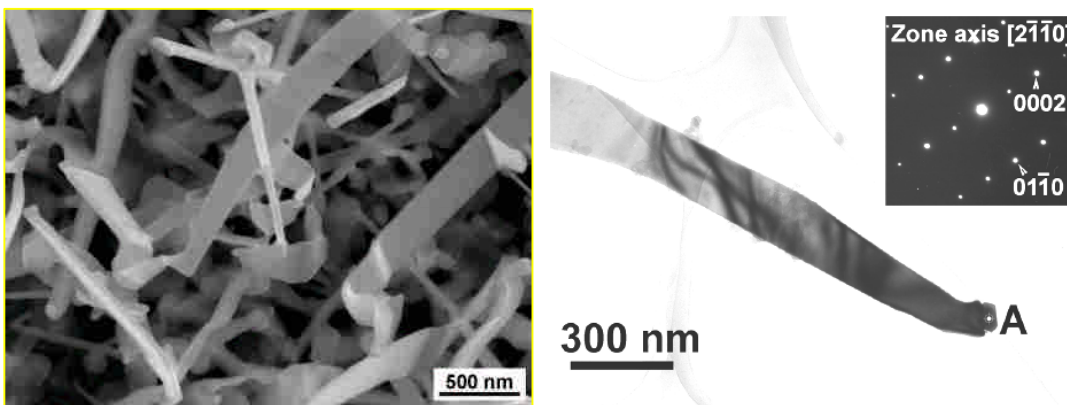
圖十一 XRD 量測結果，試片 A 成長 60 分鐘，試片 B 成長 120 分鐘



圖十二 利用 SEM 傾斜 45 度角觀察之照片，(a)成長時間 60 分鐘之試片(b)成長時間 120 分鐘之試片(c)觀察成長時間 60 分鐘試片之界面照片



圖十三 利用 TEM 觀察成長 60 分鐘試片之界面明視野影像



圖十四 高溫成長之 ZnO 奈米帶，左圖為 SEM 影像，右圖為 TEM 影像及繞射圖形。

五、參考文獻

- [1] Y. Segawa, A. Ohtomo, M. Kawasaki, H. Koinuma, Z. K. Tang, P. Yu, and G. K. L. Wong, Phys. Status Solidi B **202** (1997) 669.
- [2] D. M. Bagnall, Y. F. Chen, Z. Zhu, T. Yao, M. Y. Shen, and T. Goto, Appl. Phys. Lett. **73** (1998) 1038.
- [3] R.D. Vispute, V. Talyansky, Z. Trajanovic, S. Choopun, M. Downes, R.P. Sharma, T. Venkatesan, M.C. Woods, R.T. Laureau, K.A. Jones, A.A. Iliadis, Appl. Phys. Lett. **70** (1997) 2735.
- [4] A. Ohtomo, K. Tamura, K. Saikusa, T. Takahashi, T. Makino, Y. Segawa, H. Koinuma, M. Kawasaki, Appl. Phys. Lett. **75** (1999) 2635.
- [5] P. Fons, K. Iwata, S. Niki, A. Yamada, K. Matsubara, J. Cryst. Growth **201/202** (1999) 627.

六、本計畫相關之論文發表目錄

Chemical vapor deposition of zinc oxide thin films on Y₂O₃/Si substrates
 Cih-Wei Lin, Tsan-Yao Cheng, Li Chang, Jenh-Yih Junag
 Phys. Stat. Sol.(c) **1**, 851-855 (2004).

Chemical vapor deposition of epitaxial zinc oxide thin films on gallium nitrides/sapphire

substrates

Wen-Cheng Hou, Bor-Wen Lin, Li Chang, Tzer-Shen Llin, Chih-Wei Lin
Phys. Stat. Sol.(c) **1**, 856-859 (2004).

Growth of zinc oxide thin films on Y₂O₃/Si substrates by chemical vapor deposition
Chih-Wei Lin, Tsan-Yao Cheng, Li Chang, Jenh-Yih Juang
Journal of Crystal Growth, **275** (2005) e2481-e2485.

Growth and characterization of chemical-vapor-deposited zinc oxide nanorods
Chia Ling Wu, Li Chang, Hou Guang Chen, Chih Wei Lin, Te Fu Chang, Yen Cheng Chao, Jhih
Kun Yan
Thin Solid Films, 2005 to be published. *Available online 24 August 2005*

Microstructural investigation of epitaxial ZnO thin films on Y₂O₃/Si and yttria-stabilized zirconia
Chih-Wei Lin, Yen-Cheng Chao, Li Chang
Journal of Electron Microscopy, (2005) submitted.

趙彥錚, '化學氣相沉積氧化鋅磊晶薄膜於 YSZ 基板之研究', 交大材料 94 年碩士論文。

吳佳玲, '一維氧化鋅奈米結構成長過程之研究', 交大材料 93 年碩士論文。