

# 行政院國家科學委員會專題研究計畫 期中進度報告

## 子計畫四：磊晶氧化鋅之製程及特性研究(2/3)

計畫類別：整合型計畫

計畫編號：NSC92-2216-E-009-011-

執行期間：92年08月01日至93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

報告類型：精簡報告

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 93 年 5 月 27 日

## 國科會專題計畫期中報告

計畫名稱：光資訊關鍵性材料製程與性質研究-子計畫四：磊晶氧化鋅之製程及特性研究(2/3)

計畫主持人：張立

執行單位：交通大學材料系

執行期限：92/08/01-93/07/31

計畫編號：92-2216-E-009-011-

參與人員：林智偉、吳佳玲

本年度計畫進行 CVD 鍍膜研究，其中一部分在 Au/Si 基材上鍍具有高指向之 ZnO 膜，另外一部分在 Y2O3/Si(111)基材鍍上磊晶 ZnO，分別敘述如下。

### 一、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  $Zn(C_2H_5O_2)_2$  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℃，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℃。通入氧氣於腔體中進行反應，氧氣加熱溫度為 500℃。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)。

#### 結果討論

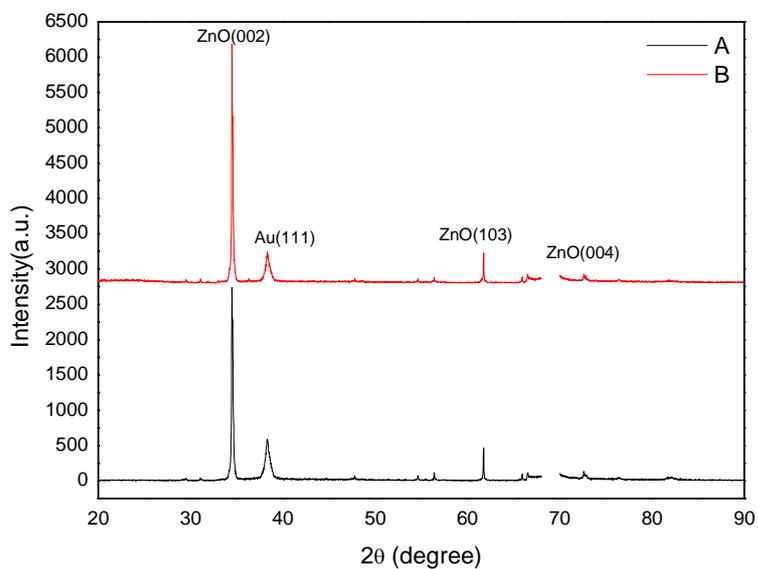
圖一為 X 光繞射( $\theta$ -2 $\theta$  模式)結果，試片 A 成長時間為 60 分鐘，試片 B 成長時間為 120 分鐘。由 XRD 圖中可得知成長之氧化鋅結構具有良好的(0002)優選方向，隨著成長時間增加，峰值強度越大；而金的(111)方向峰值則隨成長時間增加而降低。

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。

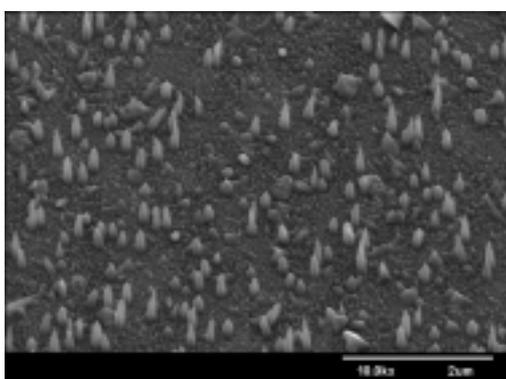
圖三為利用 TEM 觀察成長 60 分鐘試片之界面明視野影像，由圖中可觀察到 Si 基板上有一層金的不連續膜，其上方之氧化鋅部分呈現柱狀結構，即為圖二(c)中所觀察到之界面層氧化鋅。

## 結論

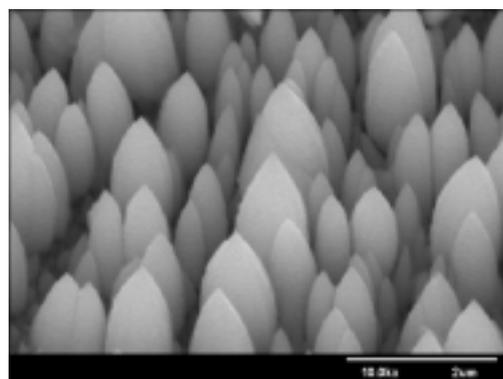
由 XRD、SEM 和 TEM 等儀器量測分析，可知利用 CVD 方式可成長出具有良好(0002)優選方向之氧化鋅柱狀結構。



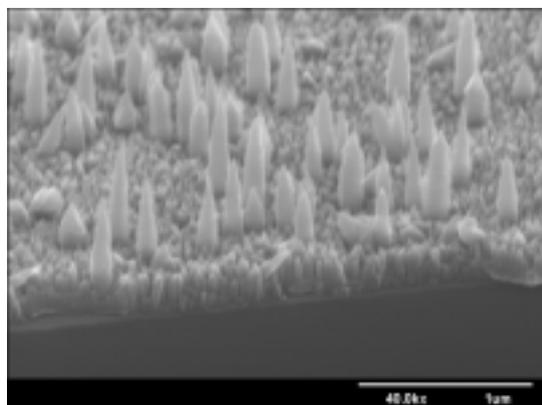
圖一 XRD 量測結果，試片 A 成長 60 分鐘，試片 B 成長 120 分鐘



(a)

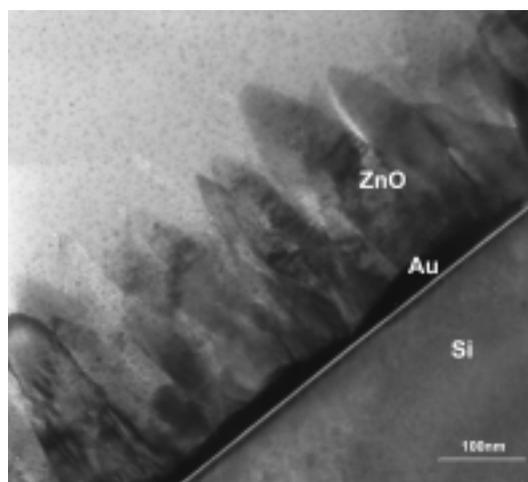


(b)



(c)

圖二 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



圖三 利用 TEM 觀察成長 60 分鐘試片之界面明視野影像

## 二、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Si(111)基材

### 實驗流程

在這個研究計畫當中，我們使用 CVD 和 PLD 方法成長 ZnO 薄膜在 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/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(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> 前驅物之氣體，前驅物加熱溫度範圍控制在 126~134<sup>0</sup>C 之間。氧氣則是另一使用之反應氣體，溫度則控制在 500<sup>0</sup>C，氮氣與氧氣流量控制在 300~500ml/min，基板溫度固定為 500<sup>0</sup>C，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<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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<sup>0</sup>C 而且氧氣的分壓維持在 1 x 10<sup>-3</sup> torr。

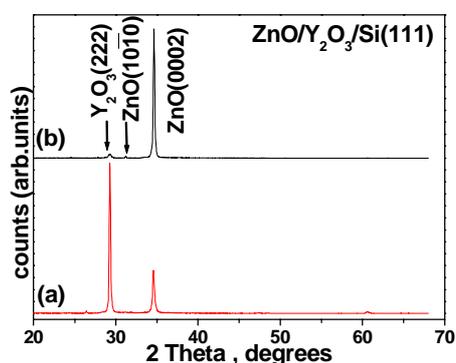
### 結果與討論

圖一為分別使用 CVD 和 PLD 方法成長 ZnO 的 X 光繞射(  $\theta$ -2 $\theta$  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<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/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。

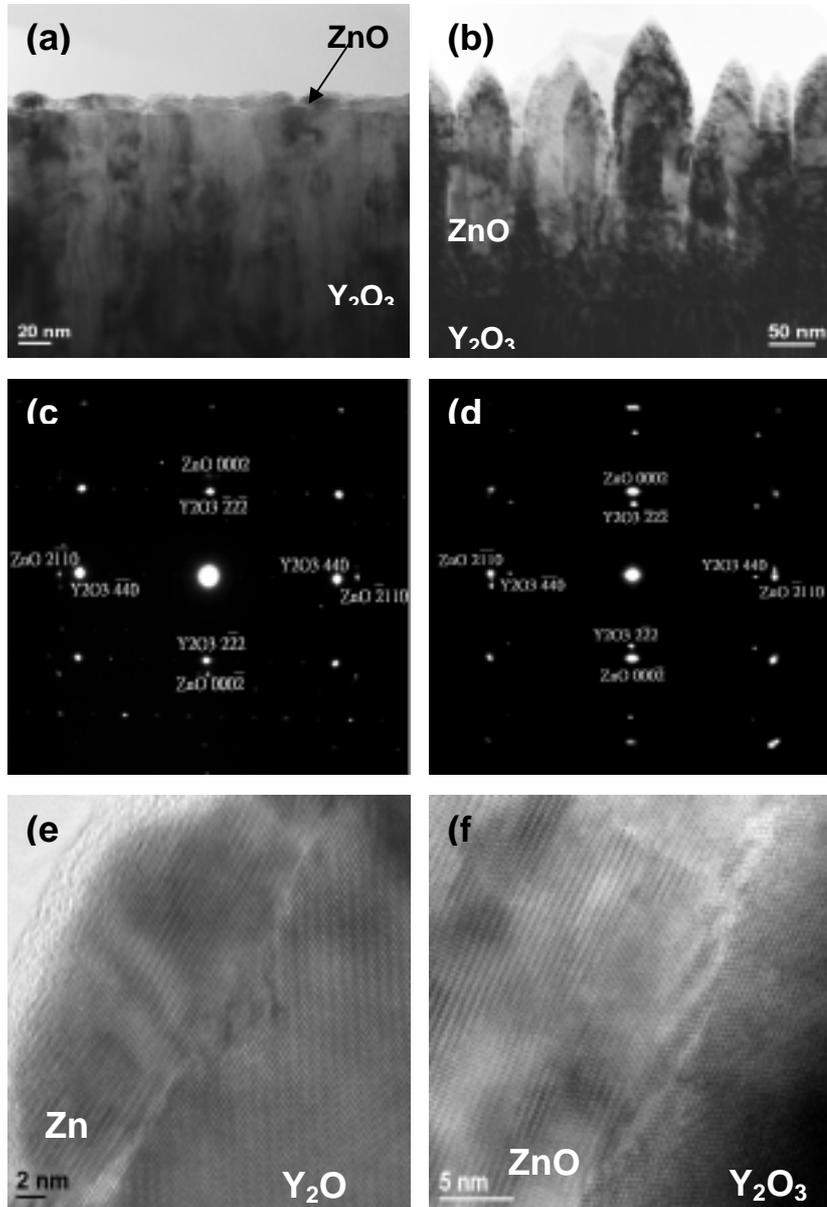
圖二(a)、(b)分別為使用 CVD 方法在 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Si 基材上成長 ZnO 薄膜的 TEM 明視野影像，成長的時間分別為 20 分鐘和 60 分鐘。當成長的時間為 20 分鐘時，其厚度大約為 10nm，而形貌則為扁平的形貌，而側向的尺寸大都為 30nm 左右。

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。圖二(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。圖二(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。

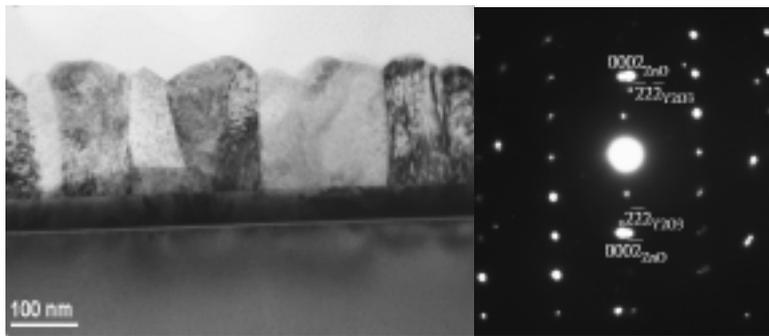
圖三為使用 PLD 方法在  $Y_2O_3/Si$  基材上成長 ZnO 之明視野 TEM 影像，ZnO 薄膜和  $Y_2O_3$  薄膜的厚度分別為 180nm 和 40nm。從擇區繞射的圖譜可以得知大多數的 ZnO 晶粒是沿著 C 軸成長，而且用 PLD 方式成長 ZnO 的晶粒尺寸大於用 CVD 成長 ZnO 的晶粒尺寸。



圖一 ZnO 薄膜成長在  $Y_2O_3/Si$  之  $\theta$ - $2\theta$  scan XRD patterns (a)使用 CVD 方式 (b) 使用 PLD 方式。



圖二 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/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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。



圖三 使用 PLD 方法在  $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Si}(111)$  基材上成長 ZnO 之 (a)TEM 明視野影像 (b) 擇區繞射圖譜。