

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(2/3)

A Study of Optical Recording Media, Properties and Their Applications to Increase the Storage Capacity of Optical Disks (2/3)

計畫編號：NSC92-2216-E009-013

執行期限：92/08/01 – 93/07/31

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) GeInSbTe (GIST) 光碟資料傳輸速度之提升與(2) ZnO-SiO₂ 微晶玻璃(Semiconductor-doped Glass, SDG)材料之開發。在光碟資料傳輸速度之提升部分，氮氣摻雜被應用於提昇非晶相-晶相的相變化速度。以氮氣摻雜來產生許多均勻分佈於記錄層的微小氮化物，而這些氮化物的存在則提供許多有利於非晶相-晶相間相變化的優選位子。當摻雜的氮氣/氬氣比率為3%時，GeInSbTe 相變化記錄光碟在無嚴重損害訊號抖動(Jitter)值的情況下，其再結晶速率增加約1.6倍。微晶玻璃(SDG)部分，本計畫以貼靶濺鍍法在SiO₂中長成5至10 nm 奈米分佈之ZnO微粒，PL量測顯示貼靶面積增加至20%、30%時，發光峰值約為560至580 nm，符合ZnO的綠光轉換特性(Green Band Transition)，此能階主要為ZnO自身缺陷所形成；當低貼靶面積時的發光峰值則偏移至470 nm。造成ZnO量子點的光譜峰值向短波長呈現不連續偏移的原因尚未明瞭，有待後續之研究探討ZnO量子點的量子侷限效應(Quantum Confinement)與結構缺陷對發光特性的影響。

關鍵詞：GeInSbTe 光碟、資料傳輸速度、ZnO-SiO₂ 微晶玻璃。

Abstract : This project of this year studies the enhancement of data transfer rate of GeInSbTe optical disk and the preparation of ZnO-SiO₂ SDG thin film. Nitrogen doping was applied to enhance the velocity of amorphous-crystalline phase transformation. The N₂ doping produced tiny nitride precipitates uniformly distributed in the recording layer and provided numerous preferential sites for phase transition. At the doping N₂/Ar ratio = 3%, the recrystallization velocity of GIST phase change recording media was increased up to 1.6 times without severely damaging the signal jitter values. In the part related to ZnO-SiO₂ SDG films, the emission peak measured by PL was about 560 ~ 580 nm (yellow) with the chip area coverage ratio of 20% and 30%. The emission was caused by the recombination of the carrier at the deep trap levels that are induced by the intrinsic defects of ZnO. However, the emission peak shifted to about 470 nm (blue) with low chip area ratio. The reason causing the un-continuous shift of the emission peak to shorter wavelength is unclear and future study is required.

Keyword: GeInSbTe optical disk, data transfer rate, ZnO-SiO₂ SDG thin film.

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之一為提高資料傳輸速率，故相變化光記錄材料必須擁有更高的非晶相-晶相相變化速度。共晶系統的銻-碲(Sb-Te)合金亦或稱為快速成長型相變化合金最為大家所注目，因為此材料在短波長雷射及高數值孔徑的透鏡系統下擁有良好的訊號特性及較高的再結晶速率。本實驗以氮氣摻雜於相變化光碟的GeInSbTe記錄層中，並以動態測試機對其訊號特性及資料傳輸速率加以研究，而穿透式電子顯微鏡(TEM)則是被用來觀察氮氣摻雜對微結構所造成的影響，並且更進一步對微結構的變化與再結晶速率(或資料傳輸速率)做探討。

光碟的另一重要研究方向為提升紀錄密度，使用短波長、藍光雷射的讀寫頭為改善之方法之一[1]。目前所量產的藍光LED主要以GaInN做為活性發光區，然而由於GaInN缺乏良好晶格匹配的基板，加上氮化物的強化學穩定性使得微影蝕刻製程需以RIE進行，在形成Ti/Al歐姆接觸

時容易形成 TiN 或 Al₂O₃ 而造成電阻值的增加,加上 p-GaN 成長不易,因此造成了 GaN 藍光 LED 在製程上的困難度[2-4]。ZnO 於近年來被視為最具有發展藍光 LED 潛力的材料之一,為直接能隙的半導體 $E_g \sim 3.34$ eV (與 GaN 相近, $E_g \sim 3.32$ eV), 熔點則高達 1975 °C, 可提高元件操作壽命及可靠度, 本身亦可形成良好導電薄膜有利於歐姆接觸的製程, 並可與一般酸反應進行濕式蝕刻, 與 GaN 相比具有更有利的元件設計與製程彈性空間。ZnO 與 GaN 同樣具有壓電特性, 且激子鍵結能(Exciton Binding Energy)高達 60 meV, 具所謂的 Green Band Transition 特性(GaN 則為 Yellow Band Transition), 已有研究指出其發光特性機制與 GaN 極為相似, 因此可望成為未來藍光 LED 新趨勢材料。

三、實驗方法

(1) 光碟資料傳輸速度研究部分: 光碟試片在真空壓力低於 1×10^{-6} torr 的濺鍍系統製成, 結構為 PC 基板/ZnS-SiO₂ (55 nm)/GIST-(N)_x (16 nm)/ZnS-SiO₂ (11 nm)/Al-Cr (133 nm), 濺鍍記錄層時, 不同氮氣摻雜的試片以氮氣/氬氣流量比例分別為 0%、0.5%、1%、3%、5% 及 10% 之條件製成, 表 1 為各膜層的濺鍍條件及試片編號。光碟試片經初始化後, 隨即以動態測試機進行訊號特性量測。TEM 的試片製作係先將 PC 基板研磨減薄, 再以 3M 膠帶剝除反射層, 最後再以二氯甲烷溶除剩餘的 PC 基板, 並將試片置於銅網上後進行光碟 TEM 的微結構觀察。

(2) ZnO-SiO₂ 微晶玻璃部分: 以貼靶濺鍍法沉積 ZnO/SiO₂ 於 Si 晶片上, 並改變貼靶面積, 真空腔壓力約為 $1 \sim 2 \times 10^{-7}$ torr, 氬氣流量 20 sccm, 工作氣壓為 5×10^{-3} torr。並進行 ESCA、XANES、PL 量測與 TEM 觀察。

四、結果與討論

(1) 光碟資料傳輸速度研究: 表 2 為各試片之 8T 訊號的擦拭率與光碟線速度及其所對應之資料傳輸速率的關係圖。GIST 相變化碟片的擦拭率必須大於 25dB, 才不致於在直接覆寫(DOW)的過程中發生問題。從表 2 中可發現, 沒有氮氣摻雜的試片(N000)僅能通過低於線速度 5.3 m/sec 的擦拭率測試; 有氮氣摻雜的試片(N030)則能通過線速度 8.8 m/sec 的擦拭率測試, 故 N030 試片的再結晶速率大約為 N000 的 1.6 倍, 故適量的氮氣摻雜有利於相變化光碟之再結晶速率(或資料傳輸速率)的提昇。圖 1 為試片 N000 與 N030 之訊號抖動值與直接覆寫次數的關係圖。由圖 1 可知, N000 與 N030 試片的訊號抖動值並無隨直接覆寫次數的增加而有明顯的差異, 故少量的氮氣摻雜不會對光碟的訊號特性產生負面的影響。圖 2(a)及 2(b)分別顯示 N000 及 N030 試片於線速度 7 m/sec 與 10.5 m/sec 寫入之 8T 訊號的顯微結構。圖 2(a)及 2(b)中皆可發現常見於共晶合金系統的薄板狀結構, 此外圖 2(b)中亦可觀察到許多微小的顆粒均勻分佈於試片 N030 的記錄層中, 這些尺寸小於 10 nm 的微小顆粒可能為 Ge、Sb、Te 或 In 之氮化物, 這些氮化物經雷射照射後亦能穩定存在。圖 2(c)及 2(d)分別為 N000 及 N030 試片的 8T 訊號於線速度 7 m/sec 與 10.5 m/sec 下進行擦拭後的顯微結構, 其顯示沒有氮氣摻雜的試片(N000)經擦拭後仍存有殘餘記號, 而經氮氣摻雜的試片(N030)則無殘餘的記號。

(2) ZnO-SiO₂ 微晶玻璃之研究: 圖 3 為不同貼靶面積對濺鍍成分的 ESCA 分析結果。圖 4 則為 XANES 分析。ZnO 含量隨貼靶面積增加而有達到飽和現象, XANES 分析則得知以貼靶法濺鍍可成長以化合物態存在的 ZnO 顆粒。圖 5(a)、5(b)與 5(c)分別為貼靶面積 10%、20%、30% 的 ZnO-SiO₂ 薄膜的 TEM 影像。當貼靶面積為 20% 時, ZnO 顆粒的大小分布變得較不均勻, 而貼靶面積為 30% 時可見 ZnO 顆粒有明顯疊合現象。圖 6 為 PL 量測結果。650 nm 的高峰值為 He-Cd 325 nm 雷射的共振模態, 其餘較銳利的高峰值為未完全過濾的雷射側模所造成的訊號, 而較寬的才為 ZnO 的發光光譜。如此寬的發光波長與 ZnO 的 Deep Trap 發光機制有關, 明顯可見低貼靶面積的發光波峰約為 470 nm (近藍光)較高貼靶面積的峰值 550 ~ 580 nm (近黃光)偏移了近 100 nm, 相對於其發光能階應有近 0.5 eV 的能量差。造成如此的發光機制原因尚不明確, 但應與 ZnO 顆粒所形成的量子效應或與形成量子點結構而造成的 Defect Level 有關。

五、計畫成果自評

本年度計畫共完成光碟資料傳輸速度之提升研究與 ZnO-SiO₂ 微晶玻璃之製備與光學性質量測研究。光碟資料傳輸速度之研究部分我們發現適量的氮氣摻雜可以將 GIST 光碟的資料傳輸

速度提升 1.6 倍，此部分成果除發表於 2004 年 ODS Conference，亦已投稿於 *Jap. J. Appl. Phys.*。ZnO-SiO₂ 微晶玻璃則成功地在 SiO₂ 薄膜中製成奈米尺度的 ZnO 顆粒，PL 光譜測發現其似有在藍光波長範圍發光之可能，目前正加緊研究，如能成功，對能提升光碟紀錄密度之藍光 LED 關鍵元件將有所貢獻。

六、參考文獻

- [1] A.B. Marchant, "Optical Recording – A Technical Review", Addison-Wesley, (1990).
 [2] D. C. Reynolds, *et al.*, *J. Solid State Communications*, **101**(1997), No. 9, p.643.
 [3] A. van Dijken, *et al.*, *J. Lumi.*, **87-89**(2000), p.454; *ibid*, **90**(2000), p.123; *ibid*, **92**(2001), p.323.
 [4] X. T. Zhang, *et al*, *J. Lumi.*, **99**(2002), p.149.

表 1、光碟膜層的濺鍍條件及試片編號。

試片編號	N ₂ /Ar 流量比	靶材種類	濺鍍壓力 (m Torr)	濺鍍功率(W)
	0	ZnS-SiO ₂	3	250 (RF)
	0	Al-Cr	3	400 (DC)
N000	0	GeInSbTe	3	50 (RF)
N005	0.5%	GeInSbTe	3	50 (RF)
N010	1.0%	GeInSbTe	3	50 (RF)
N030	3.0%	GeInSbTe	3	50 (RF)
N050	5.0%	GeInSbTe	3	50 (RF)
N100	10.0%	GeInSbTe	3	50 (RF)

表 2、光碟試片於不同線速度下的擦拭率。

傳輸速率 (Mbps)	11.08	16.62	22.16	27.70	33.24
線速度(m/sec)	3.5	5.3	7.0	8.8	10.5
試片	DC 擦拭率				
N000	39.89	28.03	12.38*	---	---
N005	48.59	43.86	34.36	16.58*	---
N010	37.17	48.81	42.00	17.28*	---
N030	36.75	40.36	42.34	26.00	16.91*
N050	×	×	×	×	×
N100	×	×	×	×	×

*不能擦拭 ×不通過動態試驗

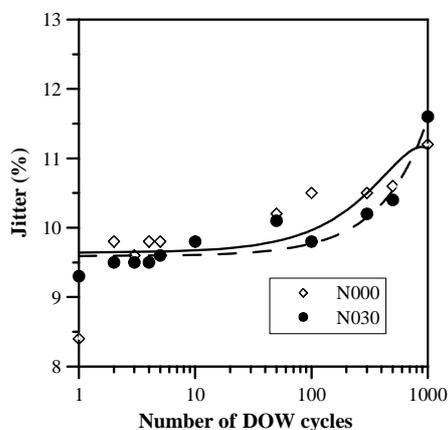


圖 1、N000 與 N030 試片之訊號抖動值與直接覆寫次數的關係圖。

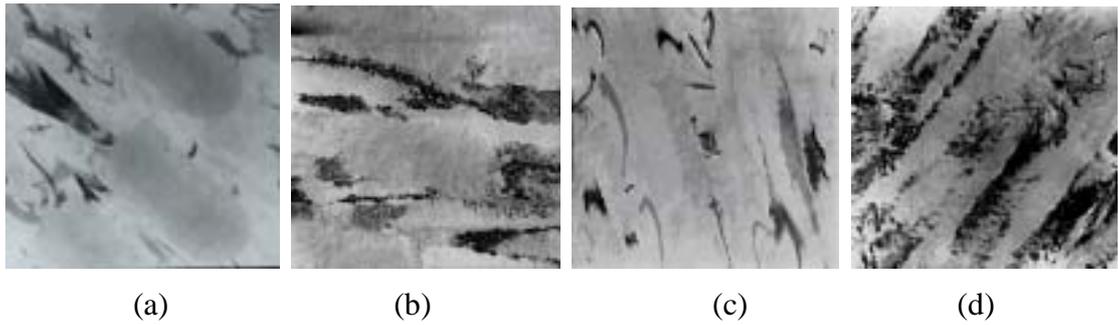


圖 2、(a)N000 及(b)N030 試片分別於線速度 7 m/sec 與 10.5 m/sec 所寫入之 8T 訊號。(c)N000 及 (d)N030 試片分別於線速度 7 m/sec 與 10.5 m/sec 下進行 8T 訊號擦拭後的顯微結構。

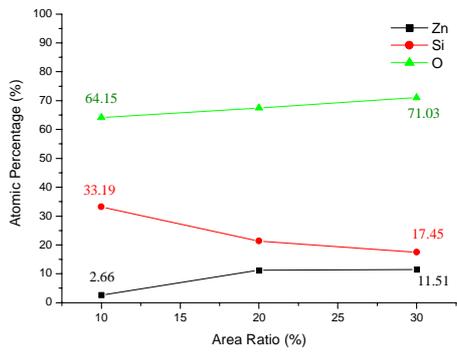


圖 3、試片成分對貼靶面積的 ESCA 分析。

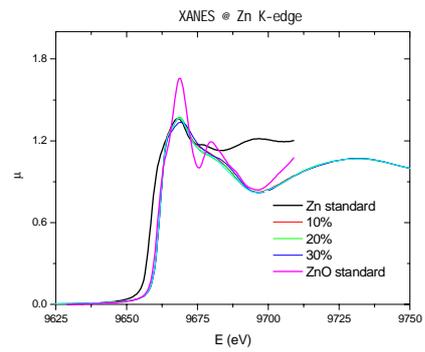


圖 4、XANES 分析。

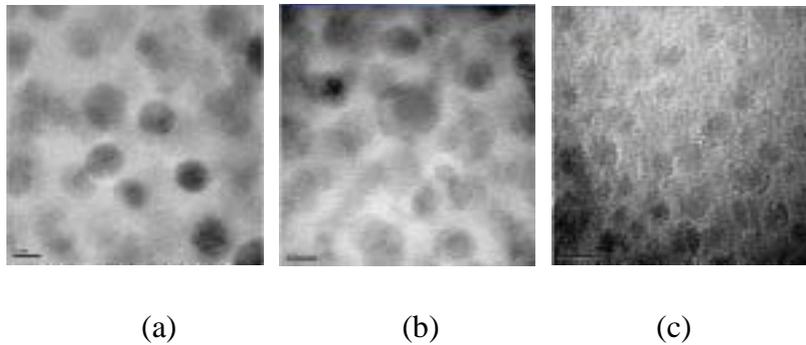


圖 5、ZnO-SiO₂ 薄膜的 TEM 影像，貼靶面積分別為(a) 10% (b)20% (c) 30%。

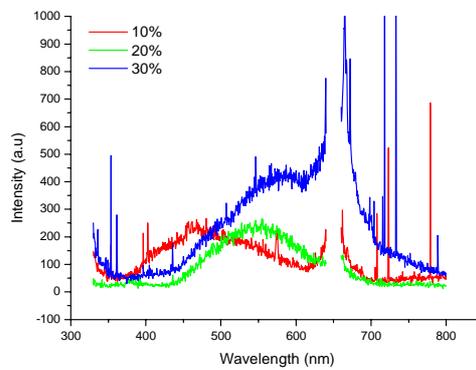


圖 6、PL 量測結果。