

行政院國家科學委員會專題研究計畫 期中進度報告

總計畫(1/3)

計畫類別：整合型計畫

計畫編號：NSC91-2216-E-009-025-

執行期間：91年08月01日至92年07月31日

執行單位：國立交通大學材料科學與工程學系

計畫主持人：郭正次

共同主持人：吳耀銓，陳三元，張立，陳家富，謝宗雍

報告類型：精簡報告

處理方式：本計畫涉及專利或其他智慧財產權，2年後可公開查詢

中 華 民 國 92 年 6 月 2 日

行政院國家科學委員會專題研究計畫期中進度 報告

光資訊關鍵性材料製程與性質研究—總計畫(1/3)

計畫編號：NSC91-2216-E009-025

執行期限：91年8月1日至92年7月31日

主持人：郭正次 國立交通大學 材料科學與工程學系

共同主持人：張立、謝宗雍、陳三元、吳耀銓、陳家富

一、摘要

此「系所特色群體計畫」乃以多媒體時代三個重要光資訊科技：FED、白光LED、及光儲存等為整合主題，其未來所需之關鍵材料及製程是本計畫研究重點。總計畫下共有8個子計畫，個別支援1~2個主題，子計畫之間藉由主題而互相聯繫。各子計畫大約於第1~3年之間分別研發各個關鍵材料，於第4~5年進入組合階段，共同做成FED、白光LED的原型以及建立高密度光儲存技術，以驗證材料實際性能並作回饋改進。以下是各整合主題所含之子計畫序號及主要工作目標：

FED：(1)研發低溫下在陰極板上選擇性成長垂直且均勻的導電性柵管材料(2)研發低溫下於陰極板上成長陣列式高導電性鑽石及類鑽尖端材料(3)研發高亮度、低電壓電子激發型RGB三色螢光粉(8)研發FED真空封裝/結合製程及可靠性分析。

白光LED：(3)研發高效率、高CRI值光子激發型RGBY四色螢光粉(4)研發n/p型ZnO磊晶材料做成高效率之ZnO UV LED(5)研發以晶圓接合製程達到低缺陷高效率之GaN LED。

光儲存：(4)研發n/p型ZnO磊晶材料做成高效率之ZnO UV光源(5)研發以晶

圓接合製程達到低缺陷高效率之GaN雷射光源(6)研發先進光碟材料與結構，及遮罩層與光開關層材料(7)研發一維及三維ZnO柵米線材做成之UV雷射光源(8)研發低損耗之光傳輸材料與近場光學讀寫頭製程。

關鍵詞：光資訊，FED，白光LED，光儲存

Abstract

In this program project, we will focus on key materials and processes related to important optical information technologies in the multimedia age, FED, white LED and optical storage, as three main themes. There are eight subprojects, each of which involves one or two main themes, and are related to each other through the main themes. Subprojects will investigate independently the critical materials of their interest in the first three years, and work out together prototypes of FED, white LED and optical storage in the 4th and 5th years. The actual properties of the critical materials will be evaluated according to the performance of the prototypes and will be improved through the feedback processes.

The following are the sequence number and aims of the subprojects involving in each main themes:

FED : (1) Selective growth of uniform, vertical, conductive nano-tubes on cathode substrates at low temperature (2) Growth of high conductive diamond or diamond like tip arrays on cathode substrates at low temperature (3) High-brightness and low-voltage RGB phosphors for cathodoluminescence. (8) Vacuum packaging, bonding process, and reliability for FED.

White LED : (3) High-efficiency, high-CRI-value RGBY phosphors for photoluminescence (4) n/p type ZnO epitaxial materials for high-efficiency ZnO UV LED (5) Low-defect density, high-efficiency GaN LED fabricated by wafer bonding technology.

Optical storage : (4) n/p type ZnO epitaxial materials for high-efficiency ZnO UV light source (5) Low-defect density, high-efficiency GaN laser fabricated by wafer bonding technology. (6) Materials and structures for advanced optical disc, mask layer, and photo-switch layer (7) One- and three-dimension ZnO nano wire materials for UV laser (8) Low loss materials for optical transmission, and fabrication process of near-field optical read-write head.

Keywords: optical information technology, FED, White LED, optical storage

二、前言及研究目的

我國電子產業自民國 60 年代以來，在產、官、學、研等積極投入經營下，至今卓然有成。其中尤其以半導體產業（含設計、晶圓代工、封裝）在過去 10 年間發展快速，在 2000 年國內產值達 5000 億台幣。同時帶動相關產業成長，促成國內上一波的經濟發展。光電科技在其帶動之下突飛猛進，產品推陳出新，應用層面涵蓋通訊、資訊、生化、醫療、工業、能源與民生等領域。光電產業因而被視為我國繼半導體之後的另一明星產業。其優異表現具體反映在其產值的快速成長；依光電科技工業協進會之統計資料，我國在 2000 年之光電產值為 3,426 億元，預計到 2004 年可達 7300 億，將與半導體產業媲美相等，甚至超前。吾人可以預期它將帶動國內下一輪經濟的大幅成長。本計畫的具體工作以 FED、白光 LED、及高密度光儲存等為整合主題，研發其關鍵性材料，含製程創新與特性研究。此三個整合主題兼具學術前瞻性與應用價值。

顯示 FED 構想已經逐漸可行。但要達到上述理想品質，在材料及製程方面還有很大空間可以改進，如：

(a). CNT 可在很低的電場下即能發射電子 ($\sim 1 \text{ V}/\mu\text{m}$)，且電流密度甚高 ($\text{mA}/\text{cm}^2 \sim \text{A}/\text{cm}^2$)，耐久性良好，是目前備受注意的尖端材。其他種導電奈米管也有潛力作為尖端材。如何利用催化媒使在低溫下 ($< 500^\circ\text{C}$) 於陰極板上特定陣列微區內，以垂直方向成長出均勻長度且具有導電性之奈米管 (NT)，乃是未來要努力的研發主題。

(b). 以 CVD 方式成長鑽石尖端材比鈿、鎢、或矽更具耐久性，且有相類似的電流密度。如何在低溫下於陰極板上選擇性成長具有高導電性之鑽石及類鑽尖端材是一個重要的研發主題。

(c). 尖端材與螢光粉之間距約為 1 mm，相對跨接電壓為 $\sim 5 \text{ kV}$ ，比 CRT 的電壓 ($15 \text{ kV} \sim 30 \text{ kV}$) 降低甚多。由於傳統用螢光粉均以硫化物為主，在 5000 V 雖然有足夠的亮度，但會釋放含硫氣體，沈積污染附近的尖端材料使其劣化。氧化物螢光粉是可能的替代品，但亮度比硫化物低甚多。若在低壓運作則需要大為增加電流以達到相同亮度。此大電流將使螢光粉快速劣化。因此，RGB 三色高效率的氧化物螢光粉是未來亟需要突破的研發主題。

(d). FED 的真空封裝有不少課題有待研發，包含：基板玻璃與微型 spacer 之間接合（玻璃膠，低溫金屬膠，陽極接合）製程反應及相容性；基板內各種材料在長久真空操作環境下將釋放微量氣體，其與尖端材表面反應而改變 work function 之分析。

高亮度藍光 GaN LED 已於 1993 年日本日亞公司研發成功，接著該公司於 1996 年量產白光 LED ($15 \text{ lm}/\text{W}$, $\text{CRI} \sim 75$) 後，吸引全球 LED 業者注意，紛紛將白光 LED 列為研發重點。如何降低價格及提高發光品質 ($\text{CRI} > 80$) 及效率（未來達到 $\sim 50 \text{ lm}/\text{W}$ ）是未來主要的課題。在材料及製程方面仍有很大的改進空間，略述如下：

(a). 由於 GaN 磊晶與成長基板 Al_2O_3 單晶間的晶格匹配差為 $\sim 13\%$ ，有相當高的錯位

缺陷 (dislocations) 密度出現於磊晶內部，導致發藍光效率降低。如何利用晶圓接合製程以消除 GaN 錯位的研究是一重要的題目。

(b). 目前對 UV LED 的研究較集中於 ZnO 磊晶 ($E_g = 3.37 \text{ eV}$) 的製程開發，其成長用的基板可直接採單晶 ZnO，而可得品質良好的晶格。ZnO 因內部常有氧缺陷而成為 n 型半導體。但是 LED 所必須的另一 p 型 ZnO 截至目前卻是難以成長。如何選擇控制 dopant 以做成 p 型達到高效率的 ZnO UV LED 是一個重要的題目。

(c). 螢光粉受藍光或 UV 光激發後產生螢光的能量轉換效率是影響整體效率的重要一環，此部分受制於 Stokes Shift，材料組成，純度，製程等因素。目前最有效率的藍光轉化為黃光之螢光粉為日亞公司開發的鈮鋁石榴石 YAG 系列 $(\text{YGd})_3(\text{AlGd})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ garnet。研發高效率黃色 (藍光激發) 及 RGB 三色 (UV 光激發) 螢光粉是另一個重要的題目。

目前全球光碟讀寫頭技術與生產被日系廠商所主控，我國光碟機廠商的產量均受制於此關鍵組件，此實為我國光資訊產業亟待掌握之技術。國內雖有宏景，亞洲化學等廠商引進技術，作組裝少量產出，然讀寫頭所需之紅光雷射 LD 仍須進口。國聯光電最近將已可量產紅光雷射，因此短波長雷射及其讀寫頭是未來國內下一步努力之目標。

(a). 藍光或 UV 等短波長雷射是高密度光碟讀寫頭之要件，它們的開發是光儲存的重要研究子題之一。如何在材料製程改進以得到高功率、高可靠度的 GaN 藍光雷射二極體，ZnO UV 光源，以及奈米結構 ZnO UV 雷射光源是本主題的研究重點。

(b). 近場光學記錄技術也是目前提升光記錄密度的熱門技術之一。使用近場光學記錄技術必須儘可能使讀寫頭靠近光碟片，如此才能使光點縮小的效應耦合進入碟片而產生近場光學的效果，在如此微小的工作距離下，光碟機讀寫頭的設計及其與光碟之間的磨潤學 (Tribology) 也就變得極為重要，也是目前近場光學記錄技術實用化最大的困難。此外，若使用光纖在

進行訊號存取，目前最大的困難則是光纖的能量消散效應會損耗雷射光之訊號強度，而使訊號偵測變得極為困難，因此近場光學讀寫頭組件與低損耗光傳輸材料之研發為光儲存另一重要研發題目。

(c). 新型結構的碟片、材料以及能突破現行光繞射極限的資料存取技術亦是重要的研究子題。包含下列工作：遮罩層 (Mask Layer) 材料、光開關層 (Photo-switch Layer) 材料研究，以突破光繞射極限及光碟容積。以及提升光碟之覆寫性質 (Cycleability)，研製高密度光碟母模 (Mastering)。

三、目前研究進度

子計畫：碳基奈米結構材料之製程及其在場效顯示器上之應用

有效的選擇性控制碳奈米管成長的位置對奈米元件的未來應用是一項重要的論點，本研究將提出一個以自我組裝分子層 $\text{N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilane}$ 的技術來控制碳奈米管選區成長的方法。圖 1 為以自我組裝分子層技術成長碳奈米管的實驗流程圖。首先為了達到選區沉積分子層的目標，矽晶片將以低壓化學氣相沉積法與微影蝕刻技術製備出非晶質矽/氮化矽的圖案分佈。由於化學選擇性上的不同，分子層表面活性的前端官能基反應性與非晶質矽作用會大於與氮化矽的作用，因此分子層可達到選區的分佈。形成選區分佈的分子層末端官能基乙二胺會先鉗合住鐵離子，之後鐵離子由化學還原劑還原成奈米粒子。結果，鐵的奈米粒子選擇性沉積在想要的微圖案上。最後，選擇性圖案分佈的碳奈米管將可由微波電漿化學氣相沉積法成長出。

如圖 2 所得接觸角量測儀的資料顯示，此分子層在非晶質矽晶片表層所形成的 2-D 界面具有相很強的親水性質 ($\sim 30^\circ$)。由於分子層末端的乙二胺化學官能基具有較強的親水性的效果，因此在分子層的製備上可很容易作初步的判斷。另外，分子層的表面與固化沉積後的鐵基奈米粒子的化學成分鑑定可由化學分析電子

能譜儀(ESCA)得到確認。由圖 3(a)中的資料顯示氮 1s 的訊號峰值出現在 402ev 左右，而氮的峰值強度隨著自我組裝分子層的沉積時間而增強。另外，圖 3(b)中之 Fe³⁺ 離子固化後的鐵基奈米粒子呈現的 Fe2p_{3/2} 訊號峰值約落於 713 ev，這顯示被固化後的鐵離子並無法達到金屬態而是以氧化態的形式沉積在自我組裝分子層的表面。

圖 4(a)-4(c) 為擇區成長碳奈米管後的掃描式電子顯微鏡圖(SEM)，在圖 4(a)中可看出梳形圖案分布的碳奈米管。在圖 4(b)、4(c)中碳奈米管僅成長在非晶質矽的表面而非氮化矽的表面，這表示以自我組裝分子層之技術來達到碳奈米管擇區成長具有很高的效率。而圖中不規則碳奈米管方向？符合文獻中不加偏壓所成長的碳奈米管形貌。的圖 5 所呈現的是碳奈米管在穿透式電子顯微鏡下(TEM)的碳奈米管的影像，由 TEM 的照片中可清楚看出圖中似竹節狀的碳奈米管之末端包覆著一顆鐵奈米觸媒，因此碳奈米管的成長機制可被確認是由觸媒頂端開始成長的模式。

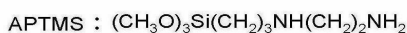
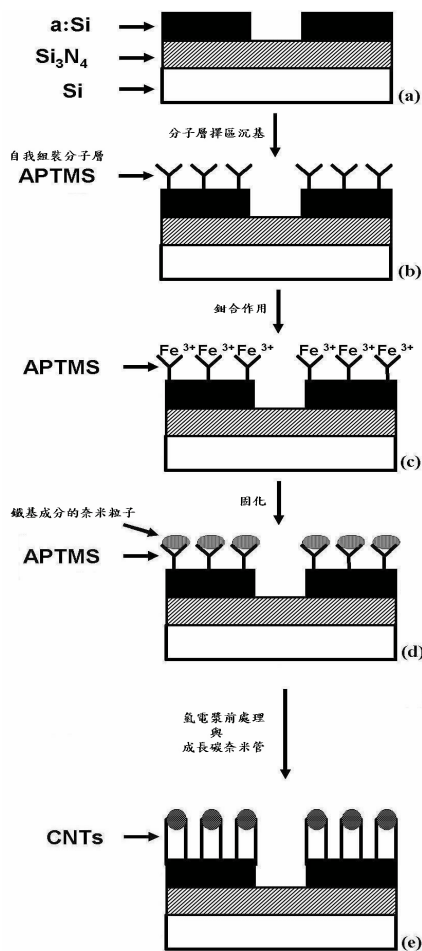
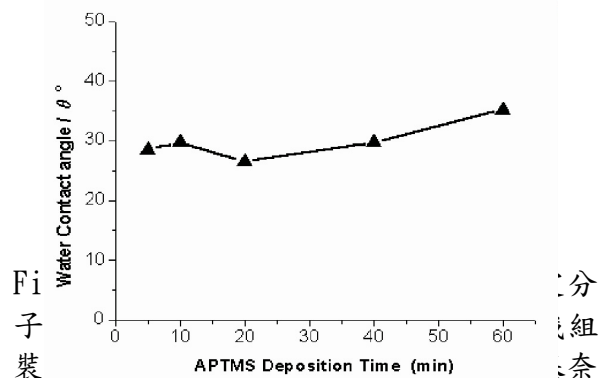
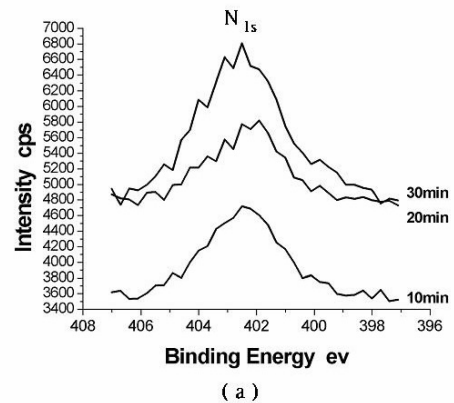


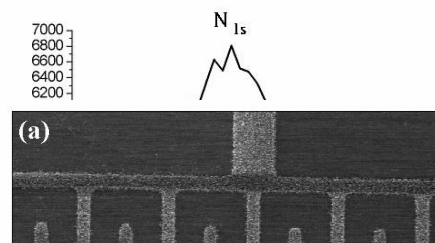
Fig.1 以自我組裝分子層技術成長碳奈米管的實驗流程圖

Fig.2 以接觸角測量儀量測自我組裝分子層 APTMS 沉積在基材表面後的表面親水性之結果



分子裝米粒

分組奈



arcsec，顯示 CVD 可成長結晶及方向性相當高之 ZnO 薄膜。

經 10 K 量測之冷激光光譜結果如圖三所示，於能量 3.37eV 處可得一相當陡峭之 band edge emission 波峰(圖 3a)，量測其半高寬值僅為 18 meV 且其 deep level emission 顯示相當少，表示 CVD 成長之 ZnO 薄膜其內部缺陷或雜質含量相當少。我們也嘗試了解溫度變化對 ZnO 薄膜之發光特性影響，結果顯示於圖 3b，發現隨著溫度增加其 band edge emission 將往低能量移動，主要因素為 donor-bound-excitions 之 thermal dissociation 造成。

圖四為 TEM 影像觀察之結果，典型之 ZnO 成長於 GaN 上之 TEM 明視野影像如圖 4a 所示，可顯示 ZnO 薄膜內存在對比相當明顯之 grain size，我們亦嘗試以繞射圖譜(DF)(4b)探討 ZnO 成長於 GaN 基材上之結晶順向性，結果顯示，CVD 可直接成長磊晶之 ZnO 薄膜於 GaN 基材上，且 ZnO 及 GaN 之介面是相當平坦化。

Fig. 4 擇區成長碳奈米管後的 SEM 照片 (a)10 μ m。(b)2 μ m。(c)0.5 μ m

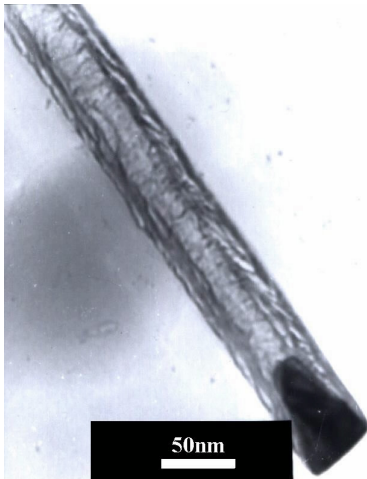
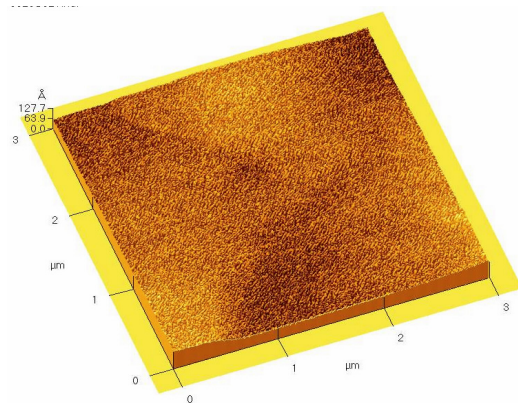


Fig. 5 碳奈米管的 TEM 照片



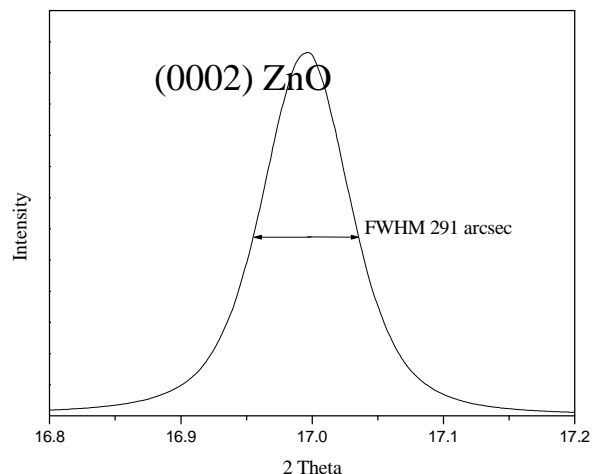
圖一 成長 ZnO 於 GaN 之 AFM 表面影像

子計畫：磊晶氧化鋅之製程及特性研究

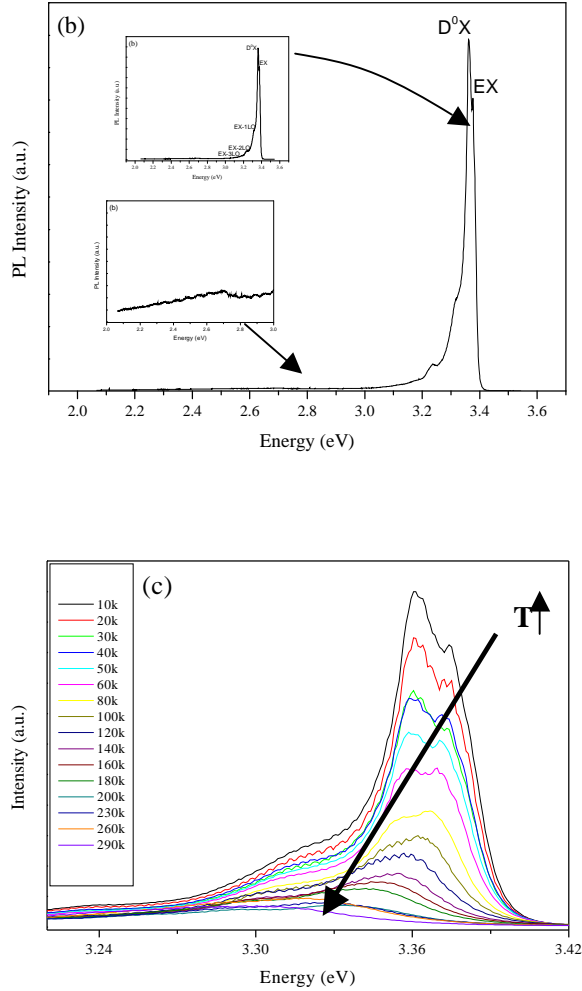
在這個子計畫內容中，成長磊晶之 ZnO 薄膜為主要目標，我們嘗試以 CVD 機台成長 ZnO 在 GaN/ Sapphire 上，主要考量因素為 ZnO 和 GaN 之晶格常數相當皆近，其差異僅約為 2.1%。

圖一為成長 ZnO 薄膜於 GaN 基材上之 AFM 影像，由結果知，CVD 可成長相當平整之 ZnO 薄膜，其表面粗糙度平均為 8 nm。

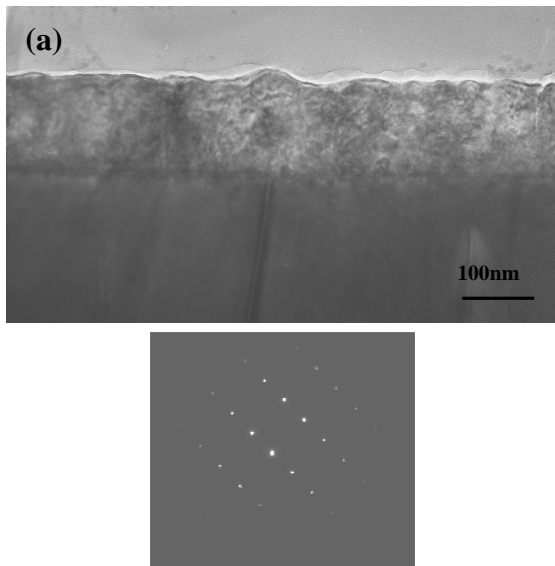
XRD rocking curve 之結果則顯示於圖二，經量測 ZnO(0002)之半高寬量值為 291



圖二 XRD rocking curve 結果



圖三 ZnO 於 GaN 基材上之冷激光光譜 (a)10 K and (b)Temperature Dependence



圖四 TEM 影像觀察結果 (a)TEM Bright Image、(b)Diffraction Pattern

子計畫：用晶圓接合與溼式蝕刻方式來剝離側向覆蓋生長之氮化鎵磊晶層

本子計畫主要的目的在於解決氮化鎵 (GaN) 薄膜異質磊晶 (heteroepitaxial) 於藍寶石 (sapphire) 基材所衍生的許多問題。期望藉由晶圓接合 (wafer bonding) 搭配濕式蝕刻 (wet etching) 於側向覆蓋生長磊晶片 (ELOG GaN) 上，轉移氮化鎵磊晶層於它種基板上。

本實驗室在上一期的計畫中，已利用雷射剝離技術成功的將氮化鎵薄膜轉移到導熱性質良好且具導電性的銅基板上。然而，雷射移除法雖然能成功的轉移氮化鎵磊晶基板，但仍有很多缺點有待改進。其中最難克服的因素是雷射分離法是一種利用物理 (局部加熱氮化鎵) 方式作用於氮化鎵磊晶層上達到分離氮化鎵磊晶層與基板目的的方法。這個分離方法本身即是一種破壞磊晶層的步驟。此外，對於大面積的磊晶層，其也無法大量生產。為了能成功轉移氮化鎵磊晶層，並避免使用物理方式來去除氧化鋁基板，我們利用化學原理，於不損害氮化鎵磊晶層的前提下分離氮化鎵磊晶層與生長基板。利用化學選擇性蝕刻技術 (chemical selective etching) 搭配側向覆蓋生長法生長之氮化鎵磊晶層與晶圓接合技術來轉移氮化鎵磊晶層的新方法。氮化鎵側向覆蓋成長磊晶層的圖示如圖一 (b)，其側向覆蓋成長法有別於傳統磊晶成長方式【圖一 (a)】。

在氮化鎵側向覆蓋成長法當中，會鍍覆數百至一千埃 (Å) 的非晶系薄膜材料，由於該遮罩層 (mask) 通常採條狀方式塗佈，選擇適當化學蝕刻液，將晶圓接合後之試片浸泡於蝕刻遮蔽層，但不蝕刻氮化鎵磊晶層的蝕刻液中。藉由不同的方式促進選擇性濕式蝕刻的進行至遮罩層完全去除。在去除遮罩層之後的試片，其磊晶層與下方緩衝層中即產生條狀的簍空區域，

亦即，氮化鎵磊晶層與下方緩衝層的接觸面積隨之減少。此時即可利用應力集中之物理特性直接藉拉伸的方式將氮化鎵磊晶層與基板分離。

試片依其材質，可分為二組。第一種是尤其他單位提供的 ELO GaN，另一種適用其他材質來模仿晶圓接合及剝離過程。

(1) ELO GaN 之晶圓接合及分離

其中遮罩層是由 SiO₂ 所構成。在長 ELO GaN 前，其原始的厚度為 1000 埃。在與矽晶圓接合後，以這樣的遮罩層厚度，應可藉著化學蝕刻液將 SiO₂ 遮罩層去除掉，並分離 ELO GaN 與 sapphire 基板。如圖二所示，我們是可在局部地區，得到局部剝離的 ELO GaN。可惜的是，這只是局部剝離的 ELO GaN，我們一直都無法有效完整的剝離整個 ELO GaN 層。檢視其原因，主要是因為在長完 ELO GaN 後，1000 埃的 SiO₂ 遮罩層只剩下 300-500 埃 (Å)。大部分的 SiO₂ 層，在長完 ELO GaN 時，都被消耗光了。由於毛細現象，蝕刻液無法有效的進去被挖空 (腐蝕) 的 SiO₂ 層 (通道)，以繼續去除 SiO₂。而只能形成局部的 under cut。所以剝離時，只能得到局部剝離的 ELO GaN。且由於應力的關係，所剝離的 ELO GaN 性質有一點下降。

這部分解決的方法有二。一方面我們正在與合作的單位商談，希望他們可以提供較厚的 SiO₂ 遮罩層之 ELO GaN。一方面，我們也想辦法聯若廠商，SiO₂ 遮罩層之厚度大於 1000 埃之 ELO GaN。

(2) 其他材質來模仿晶圓接合及剝離過程

在未得到夠厚的 SiO₂ 遮罩層之 ELO GaN 前，由於 ELO GaN 不易成長且價格昂貴，我們因此就用其他材質來模仿晶圓接合及剝離過程。藉著一系列的 SiO₂，amorphous Si (α -Si) 與 Glass 模擬試片的製備與實驗流程如圖三所示。

a. 先在 SiO₂/ α -Si/Glass 試片上利用微影製程定義出寬度 500 μ m 的長條形圖案 (圖三 1)，隨後移除第一層暴露的 SiO₂ (圖三 2)。

b. 將上步驟的試片浸入複晶蝕刻液用作除去 α -Si (圖三 3)。

c. 除去最上層光阻 (圖三 4)。再將試片浸入溶液移除殘餘 Poly-Si (圖三 5)。此時試片結構僅剩 Patterned α -Si/Glass 兩層。

d. 利用高分子膠將上述試片與另一玻璃基板接合，完成模擬試片。

其中高分子膠的部份為模擬 ELO GaN 的區域， α -Si 則是用作模擬遮罩層材料，玻璃基板則是模擬氧化鋁基板。

礙於 ELO GaN 之 SiO₂ 遮罩層的厚度甚薄 (500Å)，毛細現象具有很大程度的影響。因此實驗上的首要目的，除了等待較厚的 SiO₂ 遮罩層之 ELO GaN 時，即為移除遮罩層在遭受蝕刻後殘留在 500Å 通道上的產物。這將不易在一般條件下完成，因此必須改變實驗的環境與參數，以下分別為各種不同環境下的實驗：

(a) 單純利用 KOH：

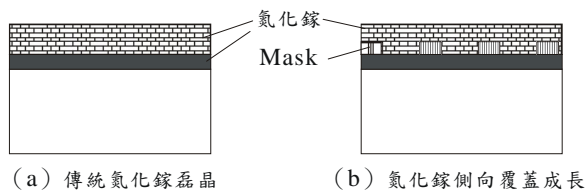
經過 20 小時後的蝕刻， α -Si 通道的清除如圖四所示。雖經過 20 小時的蝕刻，也僅有靠近表面的 α -Si 被蝕刻。主要的原因應是 KOH 蝕刻液與蝕刻產物進出通道的不易。也再次的證明毛細作用是我們蝕刻 α -Si 通道的最大障礙。

(b) 利用超音波震盪器：

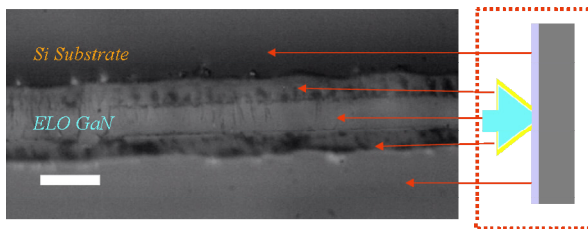
將浸泡在 KOH 蝕刻液的試片，放在超音波的振盪器中。在經過 1.5 小時後，如圖五，我們確實可看到部分 α -Si 通道的清除。但當我們拉長振盪時間，並未發現有更好的效果。也就是說，超音波振盪也有其限制，要更深入 α -Si 通道需要更長的時間。這樣的結果，表示整個 α -Si 的蝕刻，也許已經變成是擴散 control。若是這樣，KOH 蝕刻液與蝕刻產物，要經過擴散分別到達 α -Si 或排到通道外，蝕刻的速度當然很慢。

(c) 利用電場：

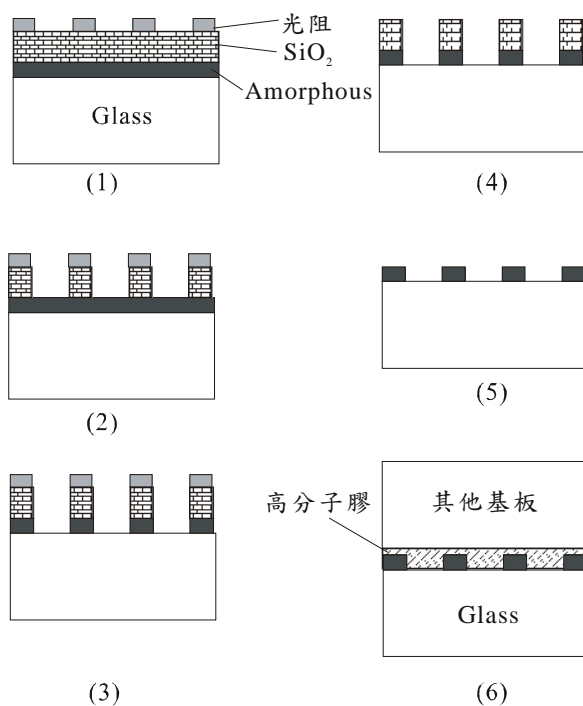
為了加強 KOH 蝕刻液與蝕刻產物在 α -Si 通道上的流通，我們也嘗試用電場來加強其擴散過程。可惜的是，其效果尚未明朗化。試片不容易用 OM 觀察。效果尚未定論。



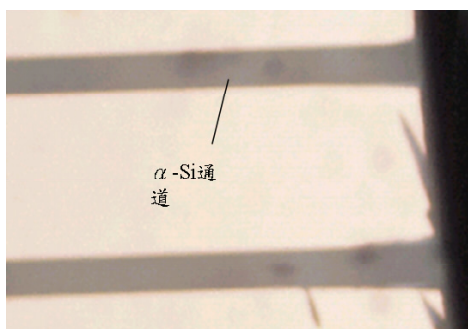
圖一 氮化鎵側向覆蓋成長磊晶層示意



圖二 局部剝離的 ELO GaN



圖三 模擬氮化鎵側向覆蓋成長遮罩層示意



圖四 經過 20 小時的 KOH 蝕刻後， α -Si 通道的蝕刻不多， α -Si 通道的寬度為 $500 \mu\text{m}$



圖五 經過 1.5 小時的 KOH 的超音波的振盪，部分 α -Si 通道清除
子計畫：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

本計畫第一年度之研究包含光碟覆寫性質之提升與光遮罩/光開關層材料之開發。我們以介電層摻雜 N2O 的方法提升其機械性質來增加光碟抗雷射之加熱之能力，目前已建立最佳之摻雜條件，將其植入光碟之製作後即可驗證其對覆寫性質之提升能力。微晶玻璃 (Semiconductor-doped Glass, SDG) 被應用於光遮罩/光開關層材料之製備，本計畫以溶凝膠 (Sol-gel) 與貼靶濺鍍法在 SiO2 中長成奈米分佈之 CdSe 微粒，藉尺寸縮小造成之藍位移效應調整其能階值以符合光遮罩/光開關層之應用。

(一) ZnS 摻雜 N2O 之實驗結果：不同 N2O 摻雜濃度的 ZnS 薄膜表面粗糙度、n&k 值(波長 633 nm)、及其對應之硬度值分別如圖 1 至 3 所示。由圖 1 可知 15% 之摻雜以下，表面粗糙度隨摻雜濃度之變化不大，大於 20% 的摻雜濃度其表面粗糙度增加且有不規則變化；圖 2 顯示除摻雜濃度為 10% 之外，其餘摻雜濃度之 n&k 值大致相同並無變化，其光學特性大致與未摻雜 N2O 之

ZnS 介電層無明顯差異。圖 3 顯示摻雜濃度為 15% 時，其 ZnS 薄膜具有最高的硬度值，圖 1 亦顯示此一條件之薄膜表面粗糙度亦低，故其具有較未摻雜 N₂O 之 ZnS 介電層更強的機械性質，而能提高光碟在覆寫時產生反覆的熱應力。未來擬將此一條件植入光碟製備之過程中，再以動態試驗等驗證其對覆寫能力之提升效果。

(二) CdSe-SiO₂ 微晶玻璃薄膜之製備與性質：圖 4(a) 至 4(d) 分別為不同貼靶面積、不同濺鍍功率的吸收光譜，其結果顯示隨著參雜濃度的減少吸收邊緣會有藍位移的現象，功率的影響則不大。

光激發光光譜(PL)量測試片的能隙大小結果如圖 5(a) 至 5(d) 所示。CdSe 塊材能階為 1.74 eV、配合尺寸縮小所造成之藍位移效應(量子點)可將其能階調整至接近入射雷射光能量 1.9 eV (= 654 nm) 以符合光碟之應用。實驗結果顯示摻雜濃度的降低確實會使能隙擴大。此外，由圖亦可知貼靶組在摻雜濃度大於 12.5% 的樣品其能隙大小適合於量測儀器所使用的雷射波長(654nm)，另一組的能隙皆過大不適用。

EPMA 定量成分分析目前已完成貼靶濺鍍組，其結果如表 1，其顯示隨貼靶面積增加，摻雜濃度隨之提升且 CdSe 的化學計量比偏移甚少。

表 1 CdSe 貼靶面積與試片濃度關係。

貼靶比例	Cd/Se	O/Si	CdSe(Mole%)
5%,center	1.03	2.479	24.30
10%,center	1.046	2.74	46.80
5%	0.92	2.19	18.02
7.5%	1.12	2.44	32.16
12.5%	1.04	2.54	46.85
17.5%	1.06	2.01	55.91
22.5%	1.06	2.207	6.83

圖 6 顯示貼靶濺鍍 7.5% 之微晶玻璃試片中具有直徑介於 4-10 nm 之 CdSe 顆粒，繞射圖顯示其為多晶結構，故證實確實濺鍍法可製成 CdSe 微晶析出的薄膜。

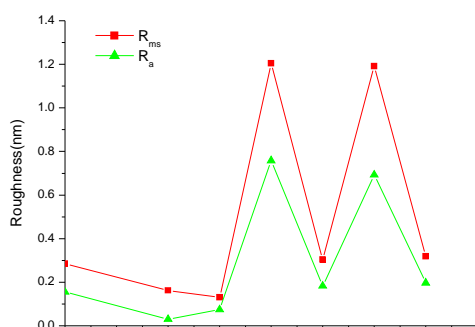


圖 1 不同 N₂O 摻雜之表面粗糙度變化。

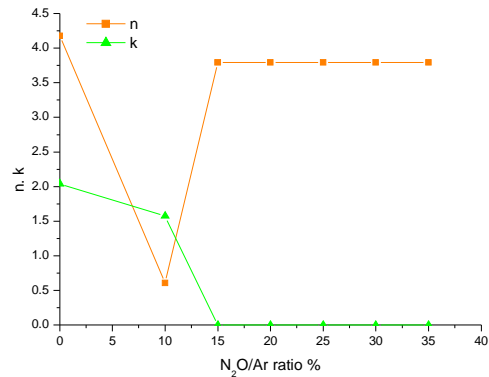


圖 2 不同 N₂O 摻雜之 n&k 曲線。

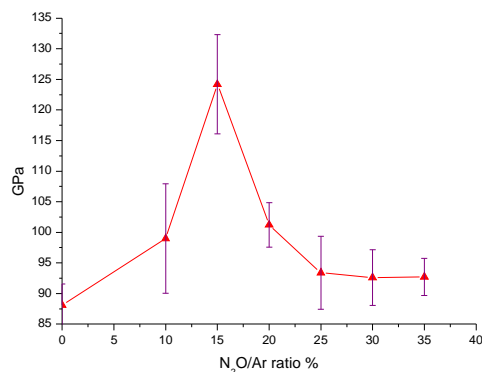


圖 3 不同 N₂O 摻雜之硬度。

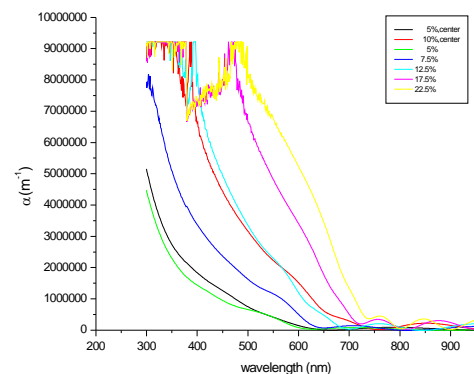


圖 4(a) 不同貼靶面積、位置的吸收光譜(濺鍍功率 150W)。

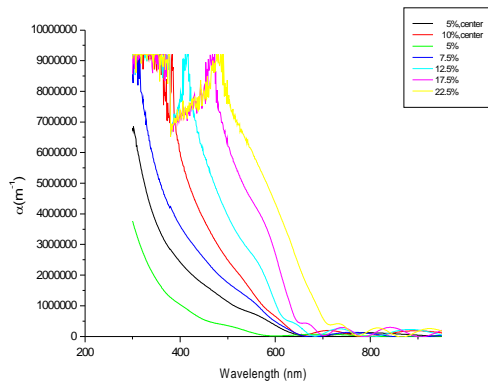


圖 4(b) 不同貼靶面積、位置的吸收光譜(濺鍍功率 200W)。

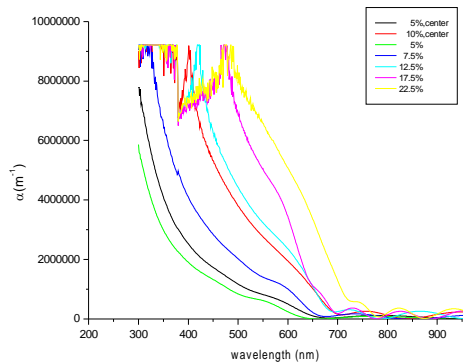


圖 4(c) 不同貼靶面積、位置的吸收光譜(濺鍍功率 250W)。

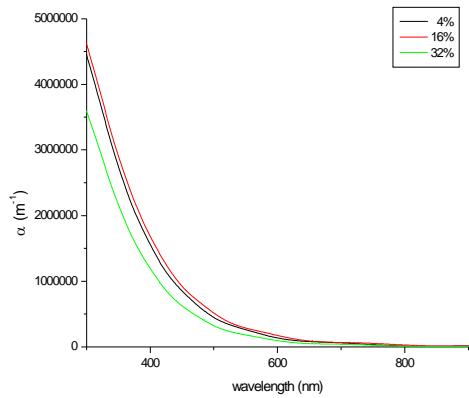


圖 4(d) 不同摻雜量之吸收光譜圖(溶膠-凝膠法製靶)。

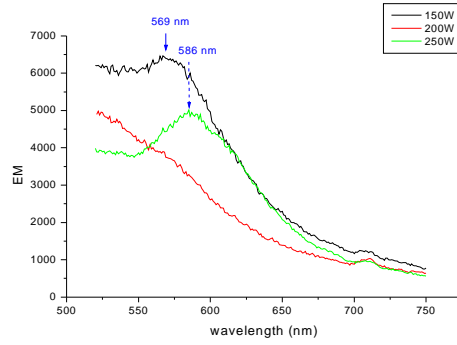


圖 5(a) 貼靶濺鍍 5%之 PL 光譜。

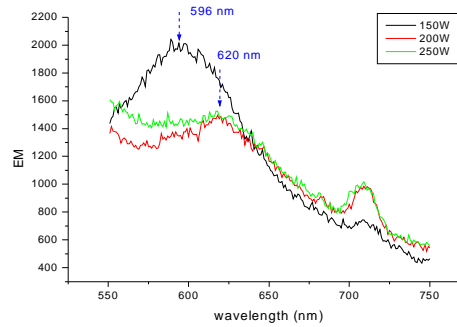


圖 5(b) 貼靶濺鍍 7.5%之 PL 光譜。

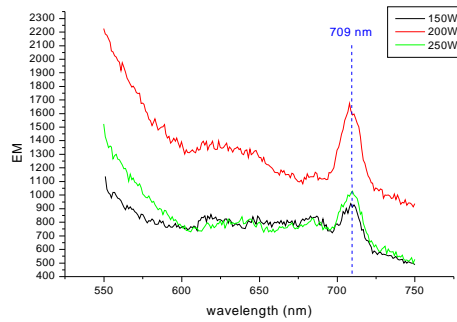


圖 5(c) 貼靶濺鍍 12.5%之 PL 光譜。

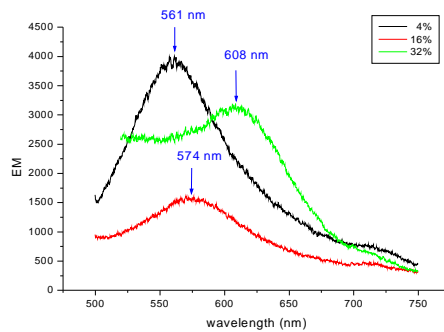


圖 5(d) 不同摻雜量之 PL 光譜(溶膠-凝膠法製靶)。

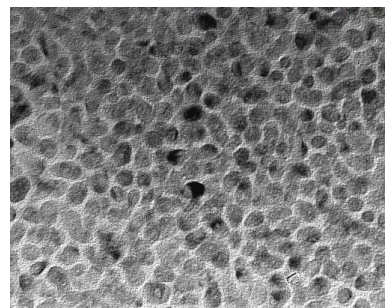


圖 6(a) 貼靶濺鍍 7.5%之微晶玻璃試片之 TEM 影像。

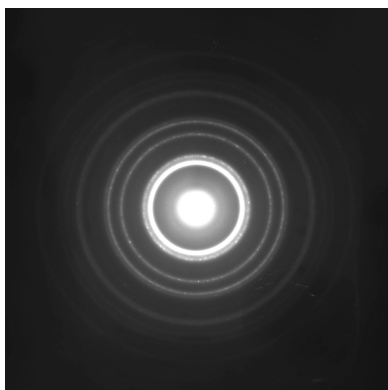


圖 6(b) 貼靶濺鍍 7.5%之微晶玻璃試片之 TEM 繞射影像。

子計畫：奈米結構氧化物光子晶體材料製程與光電特性研究

A novel hierarchical polygon prismatic nano-structure of hexagonal ZnO and Zn has been successfully grown on silicon by thermal vapor transport and condensation method. Thus, in this work, the organic solvent with zinc chemical compound was first coated and used as seeds on the silicon substrate. Subsequently, it was grown by thermal vapor transport with ZnO powder at 250°C (substrate) in Ar atmosphere. The samples were characterized using X-ray diffraction, scanning and transmission electron microscopy, and photoluminescence spectroscopy. The as-synthesized ZnO polygon prismatic nano-structure consisted of hexagonal metallic nuclei (Zn) covered with an oxidation outer thin film (ZnO). Depending on the different annealing temperature and reaction atmosphere, Zn polygon prismatic structure having various morphologies can be developed. The dimension and crystal phase can be controlled by temperature, time, kinetic surface energy, and capping molecules. The possible formation mechanism for the Zn-ZnO polygon prismatic crystal structure is identified and proposed as the Zn-ZnO mineral bridge mechanism. Although the present non-perfect Zn-ZnO polygon prismatic structure shows weakly UV emission and strongly deep-level emission, the PL properties and crystallization of Zn-ZnO prismatic nanocrystals could be improved by suitable post-treatment

Figure 1 shows typical scanning electron microscopy (SEM) and TEM image of the Zn polygon prismatic crystals. The diameter of the crystals can be tuned from 30 nm to 2 μ m by increasing the concentration of the Zn(ClO₄)₂ solution. As the concentration of the Zn(ClO₄)₂ solution increases, the amount of Zn particles would increase. The Zn particles behave as the nucleus sites of the larger Zn crystals. The amount of Zn nucleus sites would be proportional to the concentration of the Zn(ClO₄)₂ solution. In the highly concentration solution, the large and sharp Zn polygon prismatic crystals (~2 μ m) were synthesized on the substrate by thermal vapor process (Fig. 1A). On the contrary, as the amount of nucleus sites decreases, the crystal size of Zn polygon prismatic structure shrinks to ~30 nm scale (Fig. 1C). Figure 2A illustrates the schematic mechanism of such a process. In this case, the initial nucleus sites were prepared by Zn(ClO₄)₂ solution. When Zn sources were transported by thermal evaporation process, these nucleus sites would cap these Zn molecules to develop the nanocrystals. In the following step, some of the fine Zn nanocrystals would get together to form the large crystals. According to above statement, it was found that the concentration of the Zn(ClO₄)₂ solution could determine the nucleus sites. Therefore, the amount of nucleus sites would determine the size of the Zn polygon prismatic crystals. It was found that the initial nuclei of Zn polygon prismatic crystals were emerged into the small Zn polygon prismatic crystals by themselves and its diameter is less than 10 nm, as seen in Fig. 2B. Figure 2C shows the special distribution pattern of Zn polygon prismatic nanocrystals (~30 nm) formed in the initial stage of crystal growth. The spreading region of these distributed Zn nanocrystals has diameter around 150 nm that is close to the composing-crystals obtained in our experiments (Fig. 2D). It suggests that the spatial distribution region of Zn nanocrystals would develop the base for the larger size crystals. After the suitable growth time, the Zn polygon prismatic crystals will be formed on that base (Fig. 2E).

The shape of the Zn polygon prismatic nanocrystals would vary with the growth time. Figure 3 presents the growth of the Zn polygon prismatic nanocrystals as a function of time. The perfect Zn nanocrystals are observed for the growth time of 2 hours. When the growth time exceeds 2 hours, the shape of the Zn polygon prismatic nanocrystals would begin to disintegrate (Fig. 3B). It is well known that metal state will become unstable when the temperature

reaches around its melting point. The apparent melting point (Zn: mp 410°C) would be reduced for nanocrystal with size small enough. The balance between the thermodynamic and kinetics would be influenced by the growth time. It implies that if the growth time exceeds the critical time, the equilibrium status would be destroyed. It could be due to the unstable lattice-site of zinc atom in the Zn polygon prismatic crystals, long time thermal heating will make the crystal structure destructible. To keep the stability of grown crystals, the oxidation treatment to modify the surface status of Zn polygon prismatic crystal is applied. Both Zn and ZnO have the hexagonal (hcp) structure. From the growth kinetics point of view, when ZnO is formed, rearrangement of the sublattices of zinc from hcp (Zn) to hcp (ZnO) has to occur only at Zn reaction front. Therefore, the nucleating ZnO grain has a template to follow the orientation of Zn exactly. Figure 4 shows the surface morphology of Zn polygon prismatic nanocrystals after thermal treatment at 550°C for 3 hours. It is obvious that Zn polygon prismatic crystals with surface treatment could retain the complete crystals structure (Figure 4B). It is due to the ZnO layer formed by surface treatment that prohibits the zinc atoms leaving away lattice and prevents the crystals from being destroyed.

Figure 5 shows the X-ray diffraction (XRD) spectrum of the nanostructures, where the intensity of zinc crystalline phase is different for different treatment. In contrast with crystallization of Zn polygon prismatic nanocrystals, the sample that undergoes the oxidation treatment presents the stronger XRD peak intensity than the other. For the Zn polygon prismatic nanocrystals subjected to oxidation treatment on Zn surface, the ZnO crystalline phase can be developed as identified from the XRD (Fig. 5B). Chemical composition microanalysis by energy-dispersive spectrometry (EDS) reveals that the Zn polygon prismatic nanocrystals with surface oxidation are composed of more content of zinc compared to those without surface treatment (with an atomic ratio of = 15:1). This is in a good agreement with the XRD analysis result.

The photoluminescence (PL) measurements of the synthesized Zn polygon prismatic nanocrystals are performed at room temperature, using a He-Cd laser line of 325 nm as the excitation source. As shown in Figure 6, UV and green emission with peaks at 380 nm and 530 nm are observed for the Zn polygon prismatic nanocrystals with surface treatment. The PL spectrum is different from that of Zn. Zn polygon

prismatic nanocrystals without oxidation treatment. No emission peak is found because the Zn polygon prismatic nanocrystal is only composed by pure zinc metal in this case. On the contrary, as the Zn nanocrystals have undergone oxidation treatment, the surface will form a thin oxide layer. According to the XRD analysis, the oxide layer is basic zinc oxide. ZnO usually displays two major PL peaks, UV (near-band-edge) emission peak and green (or red) emission peak (deep-level). The deep-level emissions are generally associated with defects in ZnO lattice. Besides, the near-band-edge transition could not effectively exist in the non-crystalline ZnO. Although the developed Zn polygon prismatic nanocrystals are well crystalline, the interface between Zn and ZnO surface layer usually results in large lattice mismatch (17%). The kind of interface becomes the defect generator to support the deep-level emissions. In addition to lattice mismatch, the incomplete oxidation of zinc produces the defects inside surface layer and gives deep-level emission too.

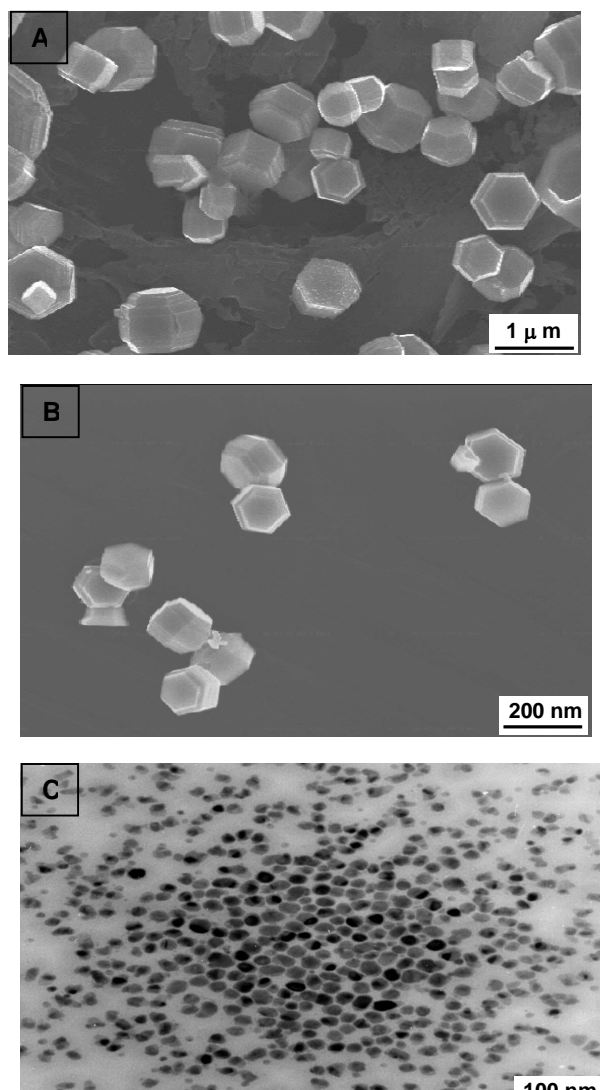


Fig. 1. SEM images of the Zn polygon prismatic crystals synthesized by liquid solution and vapor transport method. A) Zn polygon prismatic crystals of 2- μm diameter. B) Zn polygon prismatic crystals of 300-nm diameter. C) TEM images of the Zn polygon prismatic nanocrystals of 30-nm diameter.

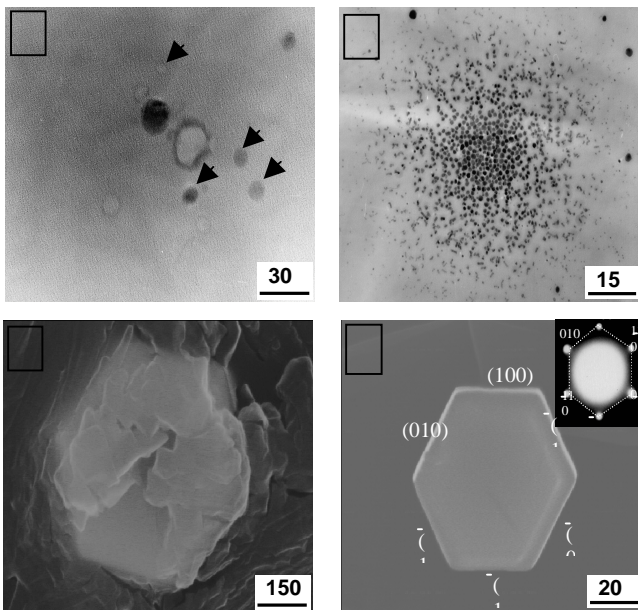
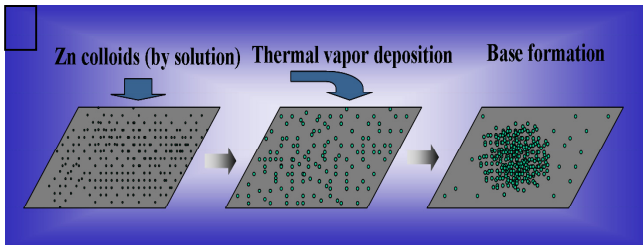
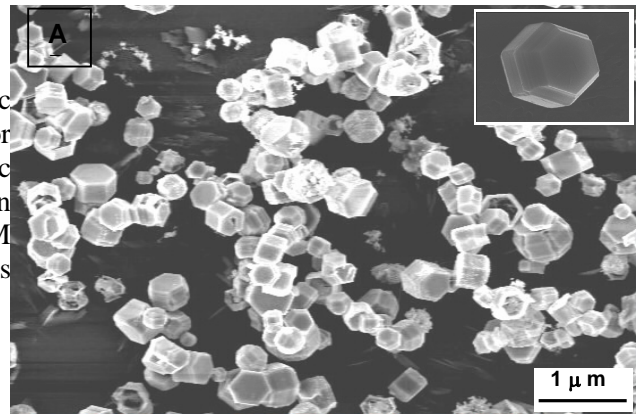


Fig.2. (A) Schematic illustration of growth mechanism of Zn polygon prismatic nanocrystals. (B) TEM image of the nuclei of Zn polygon prismatic nanocrystals (~ 7 nm) (C) TEM image of Zn polygon prismatic nanocrystals (30 nm) formed by thermal vapor process. (D) Growing Zn polygon prismatic nanocrystals (0.6 μm). (E) SEM image of Zn polygon prismatic crystals (0.7 μm) formed by the collection of the ultra-fine Zn nanocrystals.

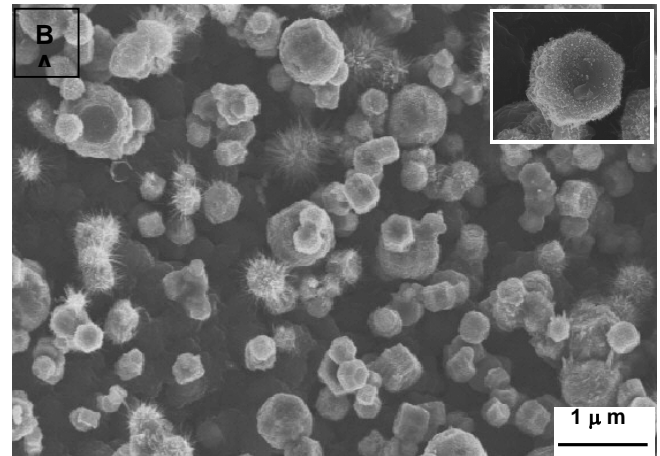


Fig. 3. SEM images of Zn polygon prismatic nanocrystals growing as a function of time. (A) 2 hours. (B) more than 3 hours.

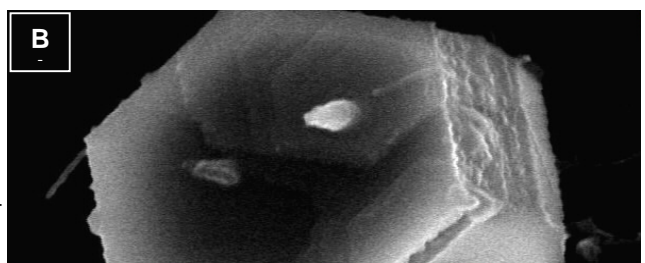
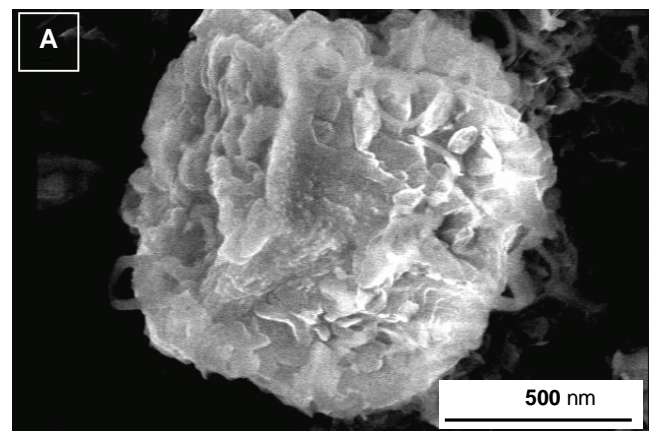


Fig. 4. SEM images of Zn polygon prismatic nanocrystals were thermally heated at 550°C and kept for 3 hours (A) without and (B) with oxidation treatment.

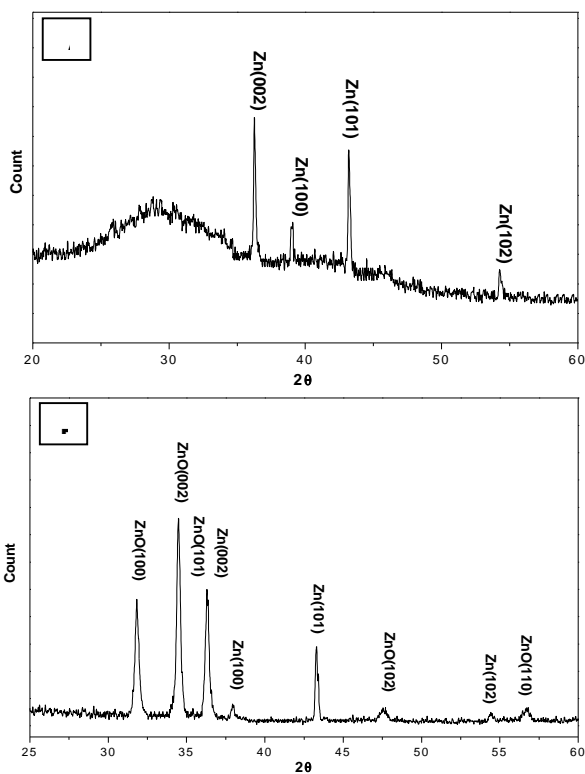


Fig. 5. X-ray diffraction (XRD) spectrum of Zn polygon prismatic nanocrystals were thermally heated at 550°C and kept for 3 hours (A) without and (B) with oxidation treatment.

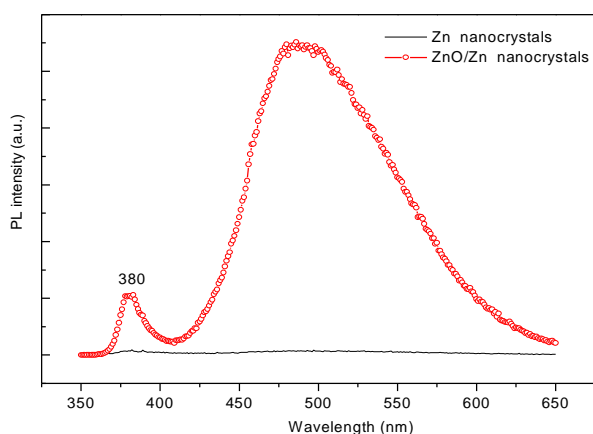


Fig. 6. Room-temperature photoluminescence spectra recorded from Zn polygon prismatic nanocrystals with and without oxidation treatment.

子計畫：各種型態之奈米碳基材料開發及場發射元件之製作

場發射微電子元件在工業上有很重要的應用，可用以製造平面顯示器(包括電腦、電視螢幕、抬頭顯示器)和攜帶式投影機的電子源以取代傳統的陰極射線管，也可做為微波元件如速調管的電子發射源，以及微波頻段信號的電晶體放大器。場發射微三極體做為電子源的優點主要在於功率消耗少、能瞬間啟動、易於控制而且所佔體積很小。場發射顯示器的亮度與解析度有賴於微三極體的設計和製造技術上的改進，才能滿足在低閘極電壓下就有足夠大之發射電流及較小之電子束發散。因此本計畫主要研究目的在於開發各類不同型態之奈米碳基材料及其在場發射、發光元件上之應用。

成果(1)：利用熱燈絲化學氣相沈積法即時成長碳奈米管及碳奈米纖

這個直接式的熱燈絲化學氣相沈積法最重要的特點是，在放大設計及連續生產上幾乎沒有技術上的阻礙。這個簡單的設計有許多優點，例如載氣無爆炸性，使用無毒的酒精，又不需要複雜的真空密封。因此此法有可能低成本且連續地大量合成碳奈米管。

1. 結合化學氣相沈積法與物理氣相沈積法的原理，不需要預先在基材上鍍上觸媒，可即時成長碳奈米管，比其他碳奈米管成長的方法相對簡單。
2. 特別尋找成長時所需用的原料及器材，使其容易取得，同時符合在安全性及環保的要求。
3. 相關文獻調查後已發現此方法為本實驗室所獨創。
4. 此方法已成功長出直徑 10 nm 的實心碳奈米纖，直徑較以往文獻報告更細。

成果(2)：使用甲烷-二氧化碳混合氣體以微波電漿在觸媒上沈積奈米碳管

本實驗使用 $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ 混合氣體，先用氫氣預處理活化觸媒，在適當的調整參數，可在低溫於條件下，成長出高品質奈米碳管，並探討降低溫度對奈米碳管管徑、成長速率，場效發射性之影響。

1. 以甲烷和二氧化碳混合氣體取代一般製備奈米碳管常用之反應氣體，如 氫氣-甲烷，氫氣-乙炔，氫氣-苯...等。結果顯示，以 CO_2 取代氫氣可得品質極佳之奈米碳管，可在低溫的成長條件下得高產率、對直性良好 管徑約 10~20 nm 的多層管壁奈米碳管。
2. 使用電漿放射光譜儀 分析氣相反應中主要的電漿物種，電漿成分明顯影響奈米碳管成長的反應機制，在 $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ 混合系統中包含 CO 電漿成分，CO 成分的存在可增加電漿物種中 C_2 的含量，在含大量 C_2 電漿中， C_2 根種會促進石墨的沉積，而加強奈米碳管在含觸媒基板上的成長與品質，進而探討在觸媒引導以及 $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ 混合氣體環境氣氛下多層管壁奈米碳管之成長模式。
3. 不同的金屬觸媒 Fe, Ti, Fe/Ti 以 $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ 為氣體源來成長奈米碳管，Fe 對 $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ 氣體有極佳之吸附性及脫氫能力、適當的調整參數，以 Fe 為觸媒可成長出品質高產率對直性佳之奈米碳管，而 Ti 則不太適用於成長奈米碳管。
4. 使用 Fe 為主要的觸媒，探討基板先以 H_2 電漿預處理後對奈米碳管成長之影響，經過 H_2 電漿預處理後明顯觸媒產生燒結現象，而使觸媒顆粒變大，而觸媒顆粒大小控制奈米碳管之管徑。隨 H_2 電漿預處理時間增加奈米碳管之管徑變大。而使用 $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ 混合氣體成長之不同管徑奈米碳管均有極佳之場效發射

性。

5. 使用 $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ 混合氣體在適當的控制壓力、功率、以及反應氣體的流量，可在低於 350°C 條件下，成長出高產率且對直性極佳之奈米碳管

成果(3)：新穎碳基奈米材料在場發射應用上的合成與改良

1. 利用磷酸三甲酯 $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ 和硼酸三甲酯 $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ 中的磷和硼作為摻雜源可以顯著的增加材料本身的電性。而奈米矽尖錐在經過碳化處理後，尖錐上方會形成許多微小的類鑽碳顆粒和 β 型態的碳化矽。藉由類鑽碳具有的負電子親和力及其本身奈米尺寸效應的影響下，場發射特性也有明顯的提升。
2. 在外部改質方面則是形成具有垂直基板的新奈米材料，或是在場發射源上方自發性形成一個奈米顆粒。奈米級大小的碳化鉻在場發射量測中提供了較佳的表面電子傳輸與其本身的量子尺寸效應，明顯的也增加了場發射電流。這種自發性對位形成的微小奈米顆粒將可以被應用在許多方面。
3. 實驗中發現，偏壓效應不僅可提升奈米材料的成長速度，也因為在電漿中所形成的電場促使其成長方向一致且又能垂直基板。而且，氫電漿除了用來清潔試片表面外，也在奈米材料合成中扮演一個重要的角色。實驗結果顯示，氫電漿可將試片表面上的金屬薄膜活化並形成微小的奈米金屬顆粒，藉由這些奈米顆粒的尺寸限制，我們可以形成許多種不同的碳基奈米材料。
4. 利用本實驗室的研究專利，甲烷與二氧化碳做為反應氣體來形成碳基奈米材料。並進一步地與傳統的反應氣體所合成的材料來相互做比較。由於在電漿中能夠形成較多的碳離子，我們發現利用這個新的反應氣體可以快速的提升成長速度與改變其特性。但是相對地，由拉慢光譜分析中指出甲烷與二氧化碳形成的碳基奈米材料因成長速度較快而擁有較多的 sp^2 鍵。
5. 本實驗利用半導體技術我們製造了一具有低孔徑（4 微米）和金屬/絕緣體/半導體 (MIS) 的三極場發射元件。藉由這種三極結構，奈米碳材料可以達到具備低的起始電壓與高電流的場發射特性。