

2010 TOPCO 崇越論文大賞

論文題目

綠能減碳磊晶薄膜製程以提升  
LED發光效率

報名編號： SC0016

# 摘要

在本研究中我們利用電漿輔助式化學氣相沈積系統(PECVD)，以二乙基鋅(DEZn)及二氧化碳(CO<sub>2</sub>)之混合氣體為成長氧化鋅薄膜的主要來源，在矽基板與玻璃基板上製備出具有 *c* 軸(002)優選方向的氧化鋅薄膜。氧化鋅薄膜變數以改變基板溫度對氧化鋅表面形貌、*c* 軸優選取向、結晶品質與發光效率…等的影響。所沈積的氧化鋅薄膜以 X-ray 繞射晶體結構分析儀 (XRD) 作結晶面向分析、掃描式電子顯微鏡(SEM)作表面形態分析、原子力顯微鏡 (AFM) 作表面粗糙度分析及光致螢光光譜儀 (PL) 做光激發分析。

由實驗結果得知，在400°C下沉積之氧化鋅薄膜具有*c*軸(002)單一優選取向，並在波長380nm左右有最佳的發光效率且穿透率高達90%以上。由此證明電漿輔助式化學氣相沈積系統是可在玻璃基板上磊晶成長理想的氧化鋅薄膜，可取代原有製作LED常用的材料氮化鎵。氮化鎵在製作過程中不僅有毒性且對環境也有重大的傷害。而我們使用的實驗系統可以在製程中降低製程溫度，另一方面也可降低碳排放。從實驗結果中可以了解到，將二乙基鋅檢測激發光所激發出的光波段可媲美氮化鎵且在成本上較製作氮化鎵低，其日後運用領域將更為廣泛。

關鍵詞：氧化鋅、電漿輔助式化學沉積系統、織構。

# 第一章 緒論

## 1.1 前言

光電科技是一項結合光學和電子學的新穎技術，在高效能、輕質量、低成本及高利潤的優點下，它將是一個資金密集的產業；除了在資訊市場上占有一席之地外，也在消費性電子產品的市場中，成為全球注目的焦點。因此，近年來隨著光電產業的蓬勃發展，使得各式各樣光電元件日新月異，其中包括了發光二極體(Light Emitting Diodes, LEDs)、雷射二極體(Laser Diodes, LDs)、薄膜電晶體(Thin Film Transistors, TFTs)……等，全都是目前全彩顯示器及新一代光資訊儲存系統所需之元件；所以，這些光電元件都仍是國內外研究團隊極力發展的項目，也因此投入了大量的人才和經費。

而氮化鎵(GaN)是目前在光電產業上已得到廣泛使用的材料之一，雖然它具有優良的光電特性；但是它同時也存在著一些缺點，例如：以氮化鎵為基礎的光電元件，因原料昂貴導致成本較高，再者氮化鎵的製備需要很高的成長溫度且 p-type 氮化鎵的載子濃度較低，使得導電性不佳，必須在表面鍍上一層 ITO，以改善其發光效率，因此，這些製程上的缺陷都大大限制了氮化鎵的應用。

自從1997年Bagnall[1]和1998年Tang[2]等人發現氧化鋅薄膜的室溫光泵浦激發紫外發光以來，氧化鋅迅速引起了學者與產業界的廣泛的關注，目前仍是半導體材料領域中極為當紅的研究領域。氧化鋅(Zinc Oxide, ZnO)為II-VI族的寬能隙半導體且為直接能隙，因此，在室溫下其能隙(band gap)寬度約為3.37 eV，非常適用於短波長的光電元件。例如：發光二極體、雷射二極體、短波長探測器、短波長光波導及濾波器等，並且氧化鋅具有較大的激子束縛能(exciton binding energy)約60 meV，而與其它寬能隙半導體材料相比(表1-1)，氮化鎵的25 meV、硫化鋅的37 meV，從表中得知氧化鋅的激子束縛能比其它半導體材料高，也因此氧化鋅的激

子在室溫下的發光效率，會比一般寬能隙半導體材料來得好[3]。氧化鋅薄膜對於光的吸收波段位於UV區域(約為380nm)，因此在可見光範圍內具有高穿透率；而這些特點對於許多類型光電元件的開發，擁有相當大的助益。

然而，氧化鋅與氮化鎵其實也擁有許多類似的物理性質[4]。例如：室溫下同樣為寬能隙半導體且兩者都屬於纖鋅礦型的晶體結構，正因如此它們的晶格常數也相當接近。但是，在激子束縛能上卻相差甚遠，正因如此氧化鋅在未來是最有潛力取代氮化鎵而成為製作光電元件的首選材料。

## 1.2 研究動機與目的

現今原油價格飆漲及環保意識抬頭的條件驅使下，高亮度、高品質、省電且環保的新光源是未來照明發展的重點。而LED的使用就是其中關鍵，它是一個具有二極體的電子特性且會發光的半導體元件，雖然它也有整流二極體的功能，但它的應用卻是偏重於利用LED的發光特性而非整流特性。起初LED大部分應用於信號判別或數據顯示，如今在市面上可以看到許多影像處理及螢幕顯示器的產品相關應用。

而LED與一般燈泡的效能相比(表1-2)，其最大優勢為LED壽命要比一般燈泡高出50~100倍，且LED本身耗費的電量約是一般燈泡的20% ~30%。由於LED具有多項優點，可望取代傳統鎢絲燈和水銀燈，成為兼具省電和環保概念的新照明光源。但要使LED可發出白光，所需要的藍光LED仍舊缺乏；而現今工業界大多使用氮化鎵材料製作藍光LED，但一般認為氧化鋅的激子束縛能比氮化鎵高出許多，因此製作出氧化鋅藍光LED其發光效率將會是氮化鎵的2~3倍[5]，此一優勢也使得氧化鋅材料成為近些年來的熱門研究領域。

目前有許多有關製作氧化鋅的方法各有其優缺點，而在半導體製程上，設備便宜、製程簡單、環境條件控制容易、適用於大量的製造及製程溫度較低，都是常被考慮的重點。本實驗室採用電漿輔助式化學氣相沉積系統(PECVD)，其優點為：(1)便宜、製程簡單，(2)可以製作大面積薄膜，(3)薄膜表面平整，(4)薄膜緻密性高。且因使用電漿輔助薄膜沉積，所以其自由基具有不成對的電子，活性極大，容易與其它原子或分子產生反應，藉此降低製程溫度，提高薄膜的成長速率。

Material	Crystal structure	Lattice constants		Band gap energy at RT	Cohesive energy	Melting point	Exciton binding energy	Dielectric constants	
		$a$ (Å)	$c$ (Å)	$E_g$ (eV)	$E_{coh}$ (eV)	$T_m$ (K)	$E_b$ (meV)	$\epsilon(0)$	$\epsilon(\infty)$
ZnO	Wurtzie	3.249	5.207	3.37	1.89	2248	60	8.75	3.75
ZnS	Wurtzie	3.823	6.261	3.8	1.59	2103	39	9.6	5.7
ZnSe	Zinc blende	5.668	...	2.70	1.29	1793	20	9.1	6.3
GaN	Wurtzie	3.189	5.185	3.39	2.24	1973	21	8.9	5.35
6H-SiC	Wurtzie	3.081	15.117	2.86(ind.)	3.17	>2100	...	9.66	6.52

表1-1 氧化鋅與其他寬能隙半導體比較[3]。

	發光二極體	白熾燈燈泡
耗電量	12W~25W	110W~150W
使用壽命	>50000 小時	1000~2000 小時
溫度敏感性	高	低
維修	1. 幾乎免維修 2. 數顆LED 不亮並不會影響號誌運作	每年需更換燈泡約兩次，維修時間不確定
回收使用率	高 (LED 燈組損壞可回收維修後繼續使用)	低 (燈泡損壞不可維修無法繼續使用)
故障率	低	高

表 1-2 LED 與現行照明設備比較[6]。

## 第二章 文獻回顧

### 2.1 氧化鋅薄膜之結構與特性

氧化鋅屬於六方晶系中之六方最密堆積(Hexagonal close-packed, HCP)的結構，也稱為纖鋅礦結構(Wurtzite Structure)，其能隙寬度約為3.37eV，在可見光範圍具有高穿透率，而晶格常數分別為 $a = 3.250 \text{ \AA}$ ， $c = 5.213 \text{ \AA}$ ，space group為P63mc(圖2-1)，此種結構之點群屬於6mm，有六方對稱的特性，但卻沒有對稱中心。在晶體物理學中，若材料不具中心對稱性，才具有壓電特性(除了(432)之外)，所以氧化鋅具有高的壓電特性，也因此可應用於表面聲波元件(surface acoustic wave, SAW)。且氧化鋅因為離子鍵結的關係，其熔點高達2250K，在室溫下粉體為白色，高溫時便成淡黃色，而其物理性質(表2-1)。

氧化鋅在一般無摻雜的情況下，薄膜本質呈現n-type半導體的特性，這是由於化學組成偏差( $\text{ZnO}_x$ )所造成，其中的自由載子是來自於氧空缺以及鋅間隙所造成的淺層施體能階[7]。然而氧化鋅薄膜的電學特性則受到鍍膜方法、熱處理條件及氧原子的吸附(氧空缺)的影響而有所不同[8]。至於氧化鋅的導電機制則與ITO相同，其主要原因是因為缺少氧原子，而產生的氧空缺；這些氧空缺造成了類氫之施體能階(hydrogen-like donor level)，因此對於未摻雜的氧化鋅也有相似的施體能階[9]。

氧化鋅材料當然也具半導體特性(semiconducting)、光電導特性(photoconductive)、壓電特性(piezoelectric)、聲光效應(acousto-electric)以及電光效應(electro-optical)…等，因此，氧化鋅廣泛的應用在光檢測器、表面聲波元件、氣體偵測計以及調變器、紫外光LED以及雷射等元件中[10-15]。

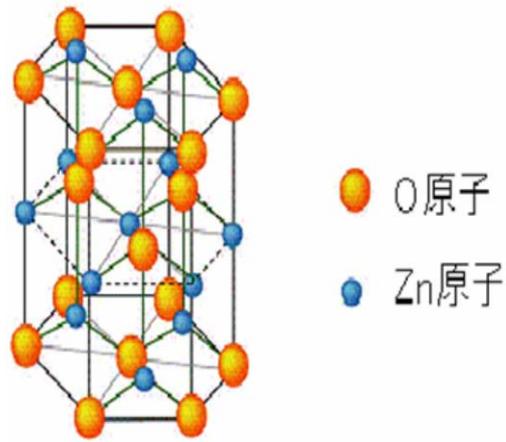


圖 2-1 氧化鋅結構示意圖

表2-1 氧化鋅性質表[7]。

Crystal structure	Wurtzite
Molecular mass	81.389g
Point group	6 mm
Density	5.642 g/cm <sup>3</sup>
Lattice constant	a = 3.250 Å c = 5.205 Å
Mohs hardness	4
Melting point	2250 K
Thermal expansion coefficient	0.46×10 <sup>-6</sup> /°C
Bandgap energy	3.37 eV
Excitation binding energy	60 meV
Thermal conductivity	0.006 cal/cm · K
Dielectric constant	8.75
Electric resistivity	2.5×10 <sup>6</sup> ~10 <sup>7</sup> ohm · m
Piezoelectric coefficient	10.5~11.5 pC/N
Pyroelectric coefficient	9.5×10 <sup>-6</sup> ~1.05×10 <sup>-5</sup> C/m <sup>2</sup> · K

## 2.2 氧化鋅之發光機制

由於氧化鋅主要應用在光電儀器與紫外光雷射上，因此穩定的發射光源是主要的研究目標，而根據文獻的探討[16-17]，氧化鋅有許多不同的發光能帶，如紫外光(UV emission, 3.3 eV)、藍光(Blue emission, 2.6 eV)、綠光(Green emission, 2.34 eV)、橘光(Orange emission, 1.97 eV)、近紅外光(Near IR, 1.62 eV)。

就目前而言，氧化鋅主要被探討的發光特性大多為紫外光和綠光，而一般來說，紫外光區是直接關係到材料本質(intrinsic)的發光特性，至於，綠光區則是受到氧化鋅薄膜結晶品質好壞的影響而有所差異。也因此藉由其發光機制及發光中心的不同便可產生光的變化，而其發光機制分別如下：

1. 紫外光(Ultraviolet, UV)，在紫外光放射中，有二種機制是最常被討論的：

(1) 能帶與能帶的躍遷(band-to-band)：能帶到能帶間的發光機制是價電帶(valence band)的電子被激發到導電帶(conduction band)，然後高能量電子會再掉回價電帶，在這過程中(由導電帶到價電帶)電子會以發光的形式把多餘的能量給釋放出來。

(2) 激子能階(exciton level)與價帶的躍遷：激子的定義是指有一連接在一起的電子電洞對存在於能隙中，假如這些激子可在材料中自由移動的話，也可被稱為自由激子。如果這些激子被庫侖力束縛在缺陷能接的話，則被稱為束縛激子。而激子本身是不帶電的，視為電中性，所以無法幫助導電，但可藉由激發機制與輻射復合來幫助發光[18]。

如氧化鋅能帶與激子能階示意圖所示(圖2-13)[19]，文獻所發表的氧化鋅紫外光放射，為激發態的電子，由激子能階躍遷至價帶的情形。簡單的來說，氧化鋅的紫外光放射即是直接的激子復合能量發光。除了激子會影響激發光外，材料的結晶性質與內部應力均會影響紫外光放射的強度。

## 2. 綠光(Green emission)

又稱為深能階放射(deep-level emission)，其發光原因至今仍有很多不同的解釋方式，歸納所有可能原因多為材料本質的結構缺陷與雜質元素有關，大致受晶格中的氧空缺(Oxygen Vacancy,  $V_O$ )、鋅空缺(Zinc Vacancy,  $V_{Zn}$ )、間隙型氧原子(Interstitial Oxygen,  $Zn_i$ )、間隙型鋅原子(Interstitial Zinc,  $Zn_i$ )等影響，因此各研究團隊的解釋各不相同。

氧化鋅的綠光放射最早是由Vanheusden[20]提出，以單一氧化態的氧缺陷模型( $V_O^*$ , single ionized oxygen defect)為氧化鋅晶格內原本的氧空缺捕捉了一個電子，形成單一負電荷的缺陷，若實驗中以光激發氧化鋅使價帶產生電洞，則 $V_O^*$ 與電洞的再結合(Recombination)即釋放出綠光其能量(2.34 eV)。而實驗方法就是利用一系列的退火過程來觀察氧化鋅粉末中綠光放射的強度與氧缺陷含量隨溫度變化的關係，結果發現綠光放射的強度與 $V_O^*$ 含量有密切關係(圖2-14)，就是綠光放射強度和 $V_O^*$ 含量之關係圖。而(圖2-15)為能帶彎曲與綠光放射原理之間的關係圖[20]，(a)為自由載子濃度較低時氧化鋅晶粒橫斷面之能帶圖，(b)為自由載子濃度較高時氧化鋅晶粒之能帶圖，可用來解釋氧空缺陷中的電子與價帶中的電洞再結合所激發出綠光的情形。近年來一些研究團隊，例如Lin [21]等人提出不同於Vanheusden的論點解釋綠光放射的原因，他們發現在高氧氣的環境中，綠光放射的強度反而增加。也因此實驗結果證實，取代型氧缺陷( $O_{Zn}$ )對於綠光放射是有關的(圖2-17)。另外，一些在氧化鋅中的其它缺陷(圖2-18~2-19)，分別為E. G. Bylander[22]和H. S. Kang[23]文獻中所發表的缺陷能階圖，但這兩篇文獻中所提的能階圖不太一樣，其中缺陷的能階也有所不同。

而事實上，完整與無雜質缺陷之理想材料並不存在，在晶體內部實際上或多或少都有雜質與缺陷。此外，大多光電領域中常用之材料與產品，如積體電路、發光二極體或雷射二極體等，都是靠人為的方式，控制摻雜量而得到其功效；因此，了解雜質與缺陷之性質為研究光電材料所必要條件，其中吸收光譜(absorption

spectrum)與放射光譜(emission spectrum)即為廣泛應用於研究晶體中之雜質與缺陷之有力工具。(圖2-20)為固體中可能產生之光學躍遷的現象，其中

a：表示導電帶與價電帶之間之吸收與放射，其中包含直接躍遷與聲子參與之間接躍遷，即與激子有關之躍遷過程。

b~e：為雜質與缺陷之躍遷，其中c、d為能帶-施子或能帶-受子(band to donor or acceptor)之間可能的兩種躍遷方式，而e為施子-受子對(donor-acceptor pair)之躍遷。

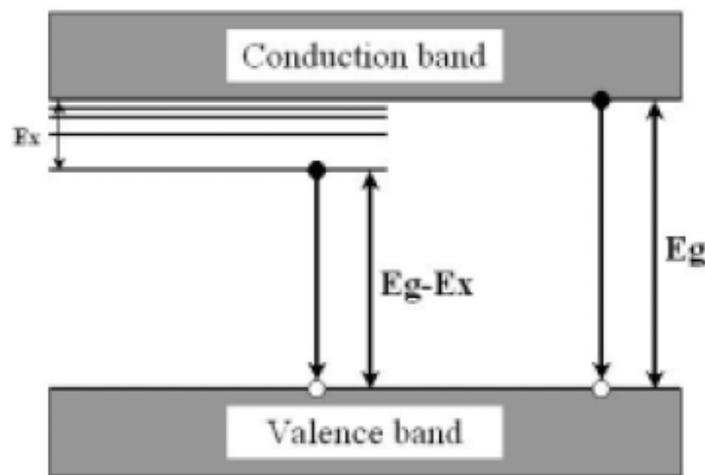


圖2-13 氧化鋅能帶與激子能階示意圖。 $E_g$ 為導帶至價帶的躍遷所釋放的能量， $E_x$ 為激子束縛能， $E_g - E_x$ 為激子能階至價帶的躍遷所釋放的量[24]。

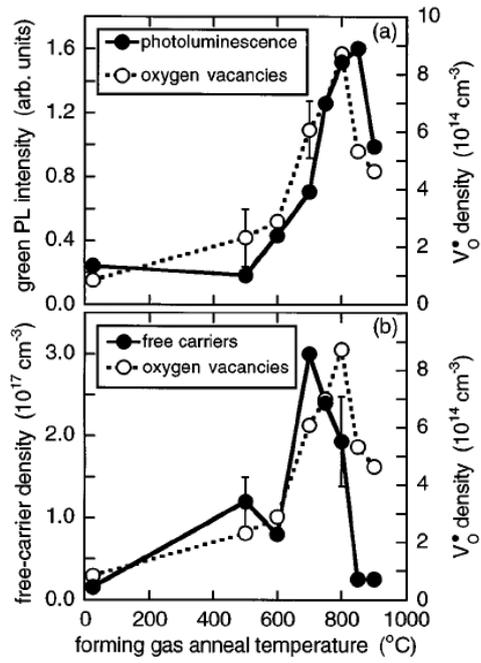


圖2-14 氧化鋅綠光放射強度、 $V_O^*$  的數量和自由載子濃度隨溫度變化關係圖[20]。

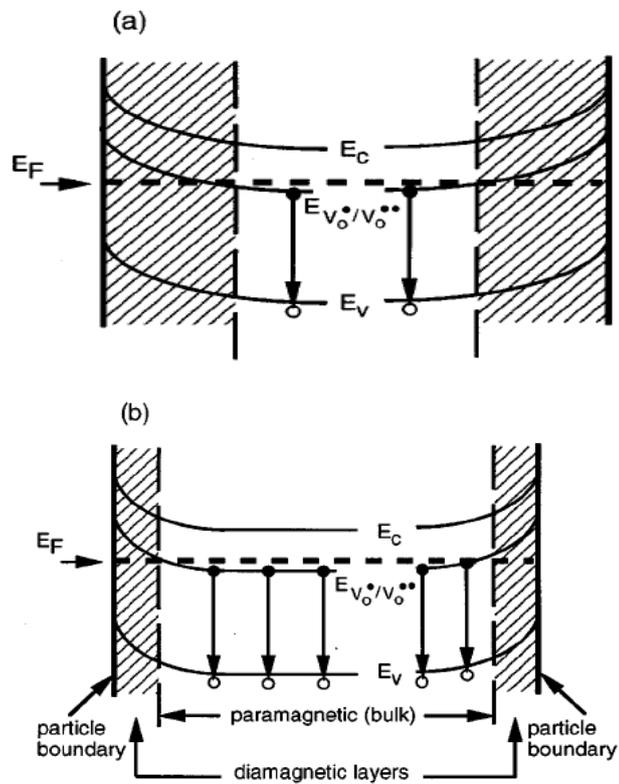


圖2-15 氧化鋅晶粒之能帶橫切面圖(a)低自由載子濃度，(b)高自由載子濃度。圓圈與箭頭的組合代表電子電洞對的中和並放出綠光[20]。

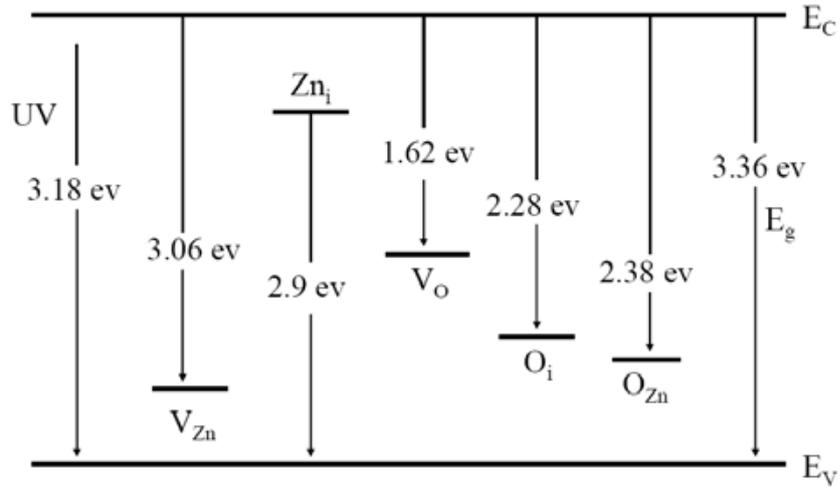


圖2-17 B. Lin所提出氧化鋅之缺陷能階圖[21]。

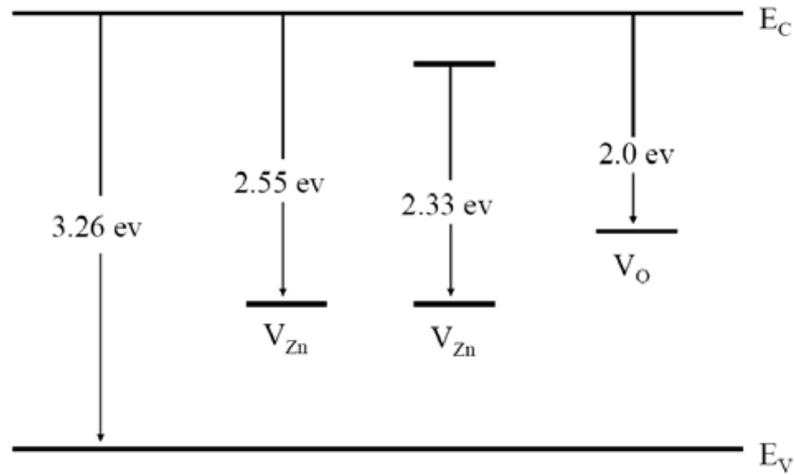


圖 2-18 E. G. Bylandern 所提出氧化鋅之缺陷能階圖[22]。

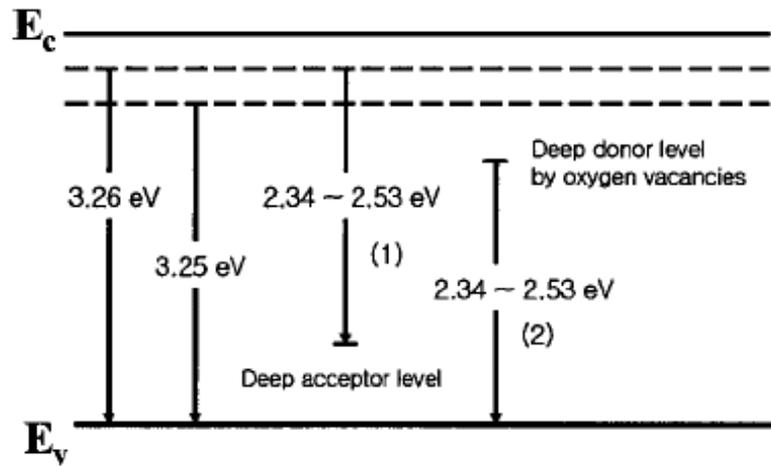


圖 2-19 H. S. Kang 所提出氧化鋅之缺陷能階圖[23]。

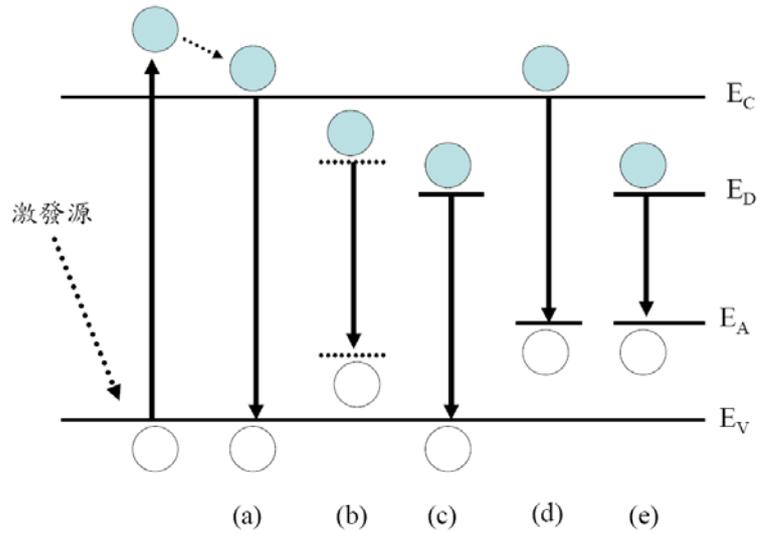


圖 2-20 氧化鋅能帶與激子能階之示意圖[25]。

## 第三章 實驗方法及步驟

### 3.1 實驗設備

本研究中所使用的鍍膜系統為電漿輔助式化學氣相沈積(Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition, PECVD)，又稱為輝光反射(Glow discharge)，它的沈積原理與一般CVD之間並沒有太大的差異，但最大的不同是使用射頻(Radio frequency, RF)電源供應器提供RF電磁波(13.56 MHz)，使其成為輔助能量，將反應腔體中的氣體解離產生電漿，電漿會使氣體分子變成較具活性，讓基材表面的化學反應更加劇烈，產生固相而沉積成薄膜，而電漿中的反應物是化學活性較高的離子或自由基，會急速增加化學反應速率，因此試片表面受到離子的撞擊也會使得化學活性提高。所以這兩項因素都促成試片表面的化學反應速率增加，使得化學沉積之反應溫度得以降低，也就是可以在相對低溫時達到高的沉積速率。

而在腔體內部是以上下兩片極板所構成，此兩片極板通常為鋁製電極，試片則是放置於下方電極基板上。當兩個電極間外加一個射頻電壓時，在二個電極之間的氣體會解離而產生電漿，兩極間會有輝光放電現象。製程氣體則由上方極板通入進入兩極板間的輝光放電區域，而製程所產生的廢氣則由機械幫浦抽至廢氣處理系統。(圖3-1)為實驗儀器之示意圖。而電漿輔助式化學氣相沈積系統之特點如下：

1. 階梯覆蓋性良好
2. 生長磊晶層厚度均勻
3. 可避免因熱循環而造成的缺陷

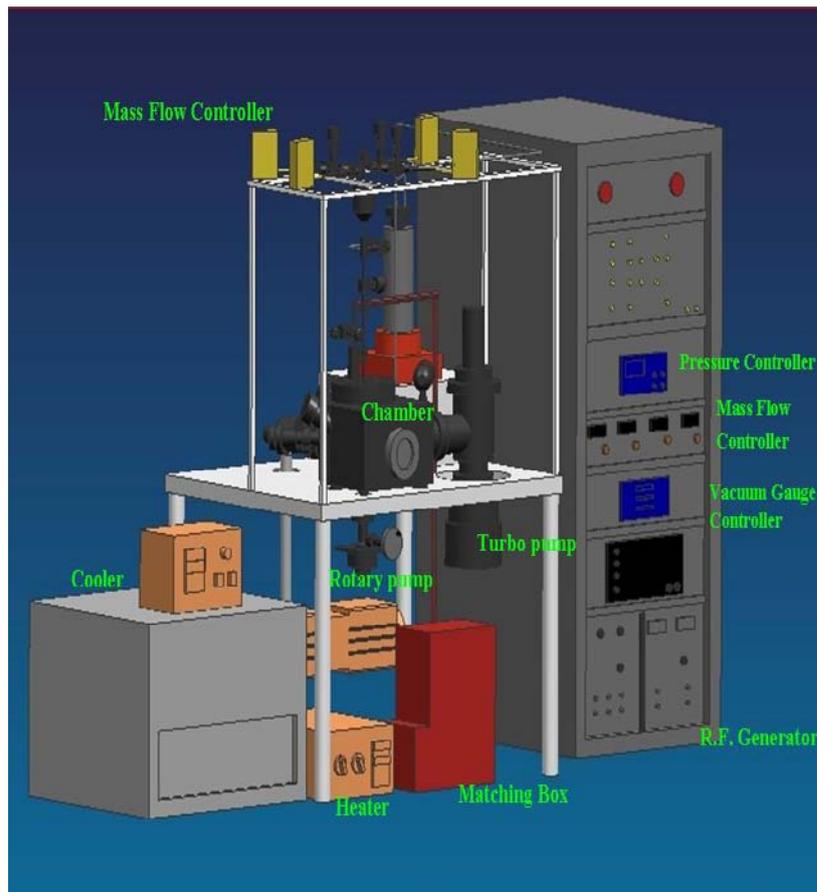


圖3-1 實驗儀器之示意圖。

## 3.2 實驗流程

本實驗所採用電漿輔助式化學氣相沉積系統(PECVD)製備氧化鋅薄膜於 p-type Si(100)與玻璃基板上，因本實驗系統之可變參數為：RF功率、製程壓力、氣體比例及基板溫度等。詳細的製程敘述如下：

### 1. 試片清洗過程

在製作積體電路或微機電元件時，樣品的潔淨度是相當重要的，些許微小的塵粒就會造成元件的損壞，故我們在進行每一製程前，都會先對樣品進行清潔的步驟，過程敘述如下：

- (1) 首先將Si(100)單晶基板與玻璃基板切割成10mm × 10mm 大小。
- (2) 接著再把Si基板浸泡於丙酮(Acetone, ACE)中，並以超音波震洗器(Ultrasonic Cleaner)震盪十五分鐘，以去除表面所吸附的油脂及有機污染物。
- (3) 以甲醇(Methanol)取代丙酮溶液，重複步驟(2)，除去丙酮及可能的殘餘油漬。
- (4) 以氮氣槍將樣品吹乾，完成清洗樣品的步驟。

### 2. 氧化鋅薄膜沉積

我們利用電漿輔助式化學氣相沉積系統沉積氧化鋅薄膜，此系統由電源供應器產生射頻信號(13.56 MHz)傳送至真空系統中，進而解離真空系統中的氬氣(Ar)產生電漿，再利用氬電漿解離二乙基鋅(DEZn)與二氧化碳(CO<sub>2</sub>)氣體，解離後的二乙基鋅(DEZn)、二氧化碳(CO<sub>2</sub>)讓原本的化學反應也更加劇烈與快速，迅速的產生氧化鋅原子沉積在矽基板與玻璃基板表面，而完成鍍膜的動作。在上述製程中牽涉到的參數相當廣，包括氣體流量、混合的氣體比例、系統壓力、射頻功率…等。所以在鍍膜時需對這些參數同時監控，以維持在穩定的條件。製程說明如下：

- (1) 將準備好的樣品放入真空腔體中，先用機械幫浦(rotary pump)將壓力抽至 $10^{-3}$  torr，接著換渦輪式幫浦將壓力(turbo pump)抽至 $10^{-5}$  torr以下。

- (2) 藉由質量流量控制器(mass flow controller, MFC)調整所需氣體，在這實驗中我們固定Ar 流量為20sccm，並設定我們所需的工作壓力，調整與幫浦連接的蝴蝶閥。
- (3) 輸入所需的RF功率，來產生電漿。
- (4) 由質量流量控制器(mass flow controller, MFC)通入氧化鋅所需的反應氣體：二乙基鋅(DEZn)、二氧化碳(CO<sub>2</sub>)。
- (5) 關閉閥門，並破真空，取出樣品，
- (6) 待檢測薄膜製程。

### 3. 薄膜特性分析

接著我們將沉積氧化鋅試片Si(100)與玻璃基板拿去做特性分析，其分析共分成三大部分，分別為表面形貌分析、結構分析、光學分析。在表面分析方面是利用掃瞄式電子顯微鏡(SEM)和原子力顯微鏡(AFM)，藉此觀察薄膜表面形貌與表面粗糙度。而在結構分析方面是使用XRD檢驗，做基本晶格結構鑑定、晶格常數，甚至可利用半高寬 (full width at half maximum, FWHM) 做晶粒尺寸的計算。最後在光學分析上則是使用光致螢光光譜儀(PL)，藉由材料對於光吸收後再激發去分析氧化鋅薄膜，而氧化鋅的本質發光位於波長380nm且屬於紫外光波段。

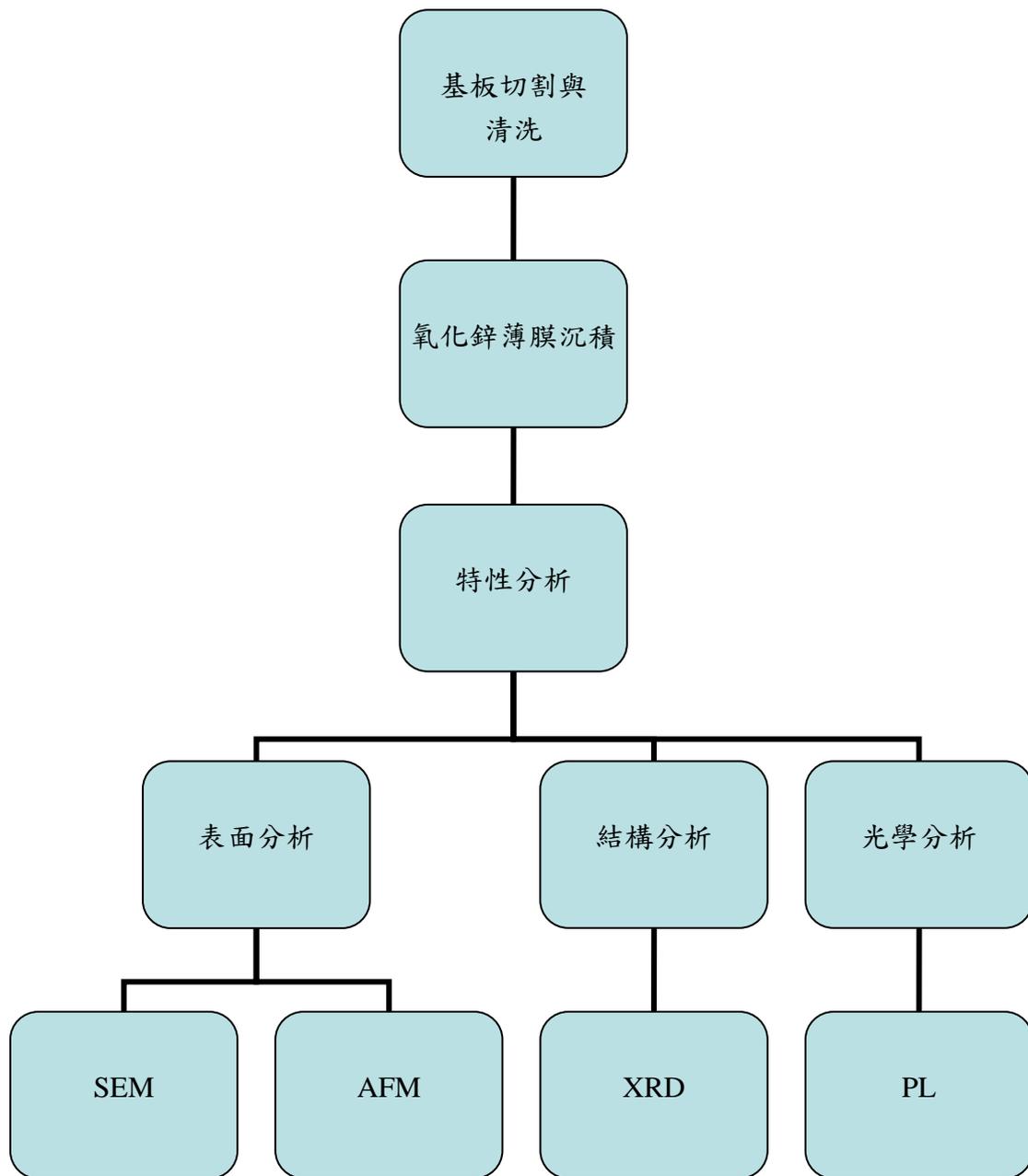


圖3-4 實驗流程圖。

## 第四章 結果與討論

### 4.1 氧化鋅薄膜之合成

將二氧化碳(CO<sub>2</sub>)與二乙基鋅(DEZn)通入腔體內，成長氧化鋅(ZnO)薄膜，並觀察基板溫度對薄膜之結晶性、表面形態和光學品質的影響。

#### 4.1.1 基板溫度的變化

##### 4.1.1.1 晶體結構分析

欲成長結構佳之薄膜，成膜溫度為重要因素，一般而言高溫下有利於晶體結構的有序排列，即結晶較好，因此我們將溫度設定為300°C和350°C，其鍍膜參數如表4-1。從XRD的檢測結果發現(圖4-1)，當溫度為300°C時，其c軸(002)結晶面的訊號相當明顯且出現微弱的(004)特徵峰；而隨著基板溫度的增加到達350°C時，其c軸優選取向則更加明顯且(002)面之半高寬也越趨尖銳，亦即該結晶面之晶粒變大且織構能力愈強，在此溫度下甚至出現較強(004)的特徵峰，顯示出再350°C下其c軸的織構能力最強。另外我們在相同的參數下把矽基板換成玻璃基板去沉積氧化鋅薄膜，從XRD的檢測結果發現(圖4-2)(圖4-3)，不管在300°C或350°C下，其c軸(002)與(004)的特徵峰也同樣會出現且隨著基板溫度的提升有變強的趨勢，這證明在非晶質(amorphous)的玻璃基板上也同樣能成長出具c軸優選取的氧化鋅薄膜。

表4-1 沉積氧化鋅薄膜的製程參數。

距離 (mm)	時間 (mins)	功率 (W)	壓力 (mTorr)	Ar (sccm)	CO <sub>2</sub> (sccm)	DEZn (sccm)	溫度 (°C)
30	60	60	500	20	20	10	300
30	60	60	500	20	20	10	350

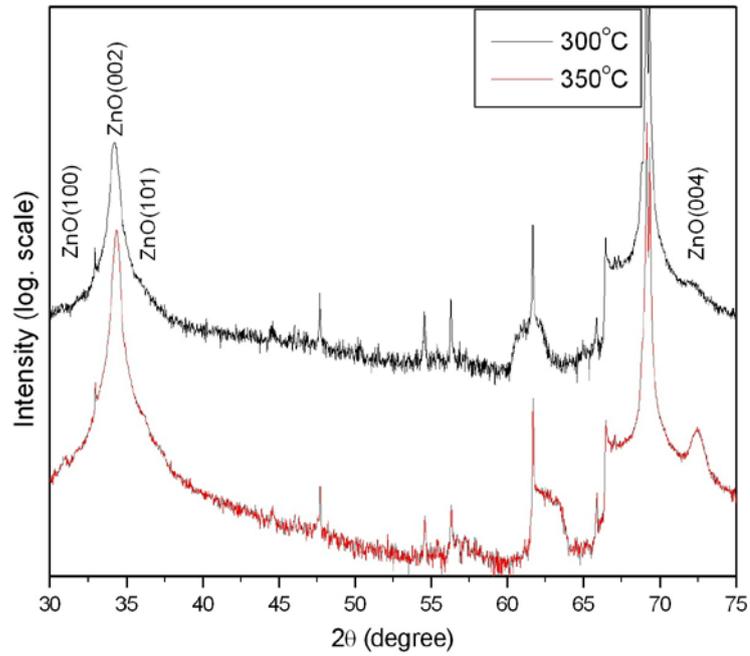


圖4-1 不同矽基板溫度氧沉積化鋅薄膜的X-ray繞射圖譜。

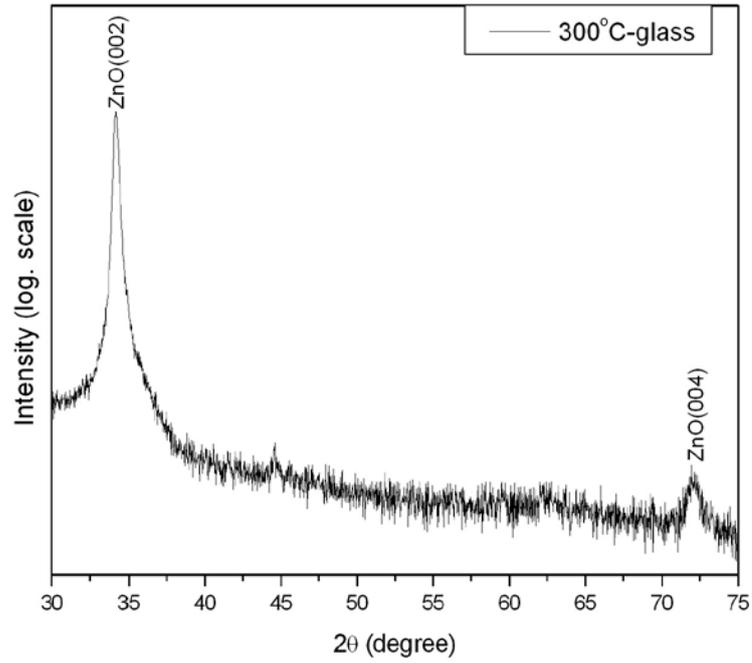


圖4-2 300°C下在玻璃基板沉積氧化鋅薄膜之X-ray繞射圖譜。

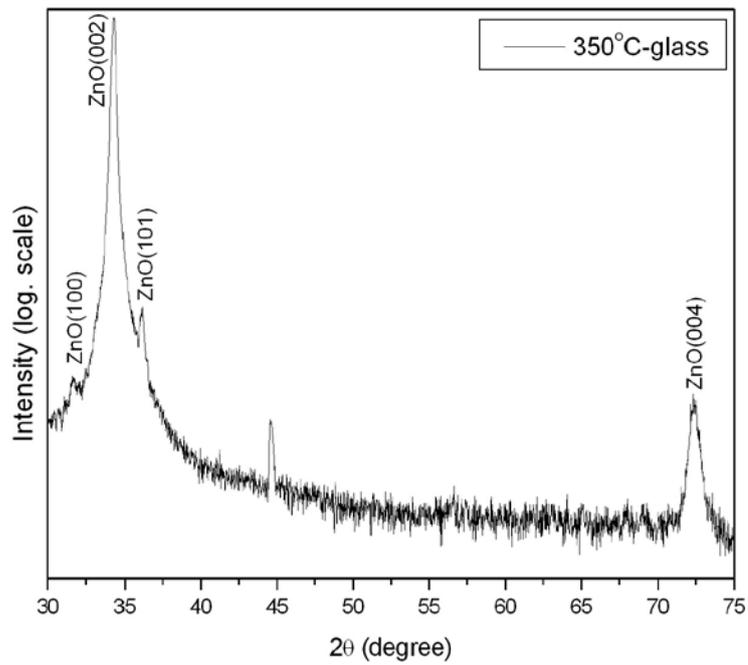


圖4-3 350°C下在玻璃基板沉積氧化鋅薄膜之X-ray繞射圖譜。

#### 4.2.8.2 表面形態分析

由於AFM是可檢測表面形貌與藉由RMS值分析表面粗糙度十分重要的檢測儀器，而且基板溫度對於薄膜表面形態一直是個重要因素。而在AFM分析結果方面(圖4-4~4-5)，隨著基板溫度的增加將使得氧化鋅薄膜表面較為粗糙，這是因為基板溫度增加時，提供鋅原子與氧原子的化合能量，同時也提供沉積顆粒額外的動能，使晶粒成核速率提升，造成晶粒成長之速度變快，所以晶粒尺寸(grain size)才有變大之趨勢，也因此增加了表面粗糙度。

另外從SEM圖上可知(圖4-67~4-71)，隨著基板溫度的增加，晶粒之邊界形貌變的較為明顯，代表著晶粒的變大，因此可看到表面有些許的高低起伏。但整體來說我們能在相對低溫的製成溫度下提供足夠沉積顆粒額外的動能，形成完全的結晶薄膜，使得所沉積之薄膜緻密化且表面較為平整。

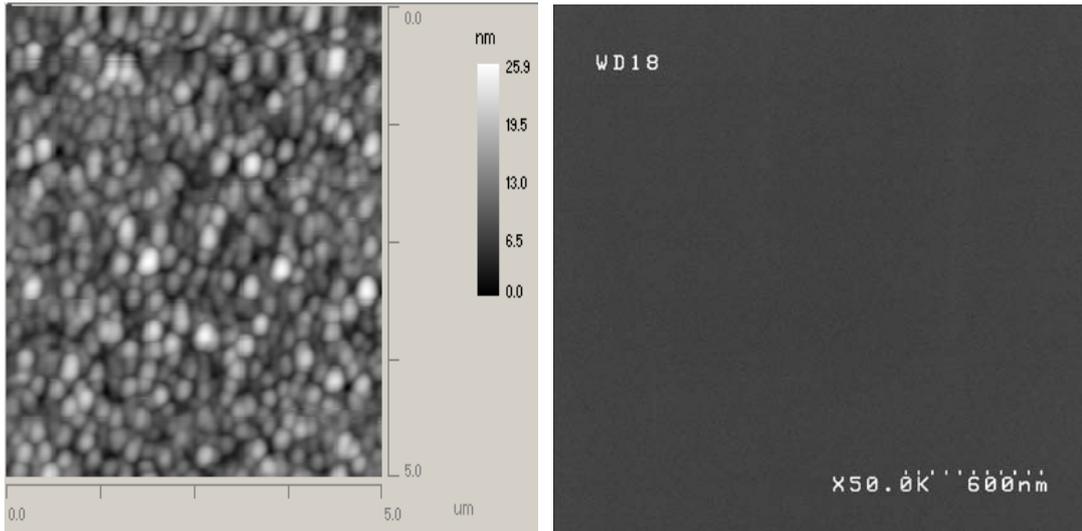


圖4-4 300°C 之AFM及SEM影像圖(RMS : 30.47 nm)

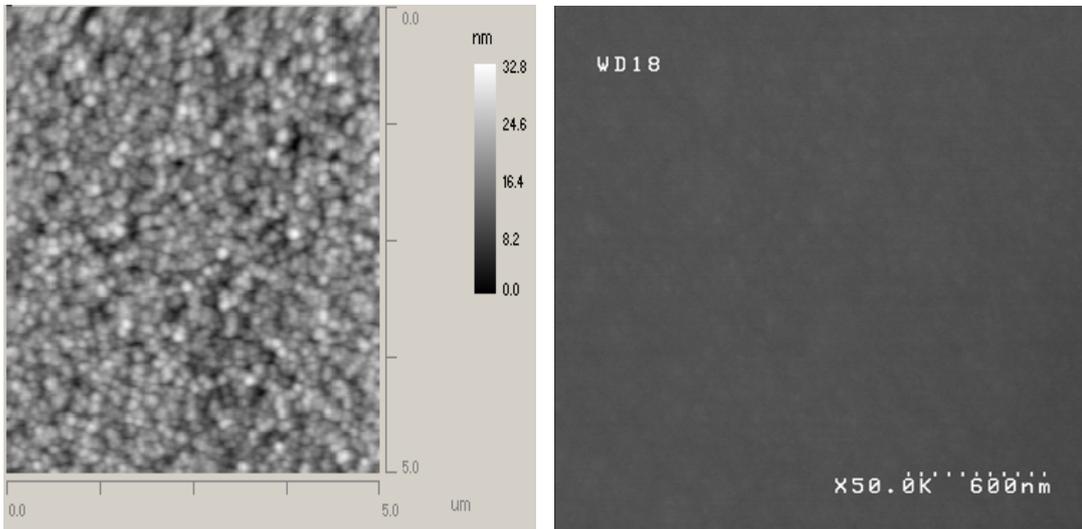


圖4-5 350°C 之AFM及SEM影像圖(RMS : 37.31 nm)

#### 4.2.8.3 光學性質分析

經由前面XRD的結果得知，當提高基板溫度時，(002)面之半高寬有減小趨勢，因此改變基板溫度是否即可讓紫外光波段更加明顯，也是值得去研究與了解的方向。

(圖4-6)(圖4-7)為不同基板溫度下所沉積氧化鋅薄膜做的光致螢光光譜儀(PL)檢測。在基板溫度為300°C時，紫外光波段有一明顯的波峰出現；然而隨著基板溫度增加到350°C時，則紫外光波段的波峰訊號最強。這是因為提供二氧化碳和二乙基鋅足夠的能量，使得氧原子與鋅原子有效反應且提供沉積顆粒額外的動能，使晶粒成核速率提升，造成晶粒成長之速度變快，使得晶粒能有效成核成長，因此在350°C下其紫外光波段才會有最強波峰的出現。

另一方面在300°C和350°C時，其可見光波段則無明顯訊號。因此我們能在相對低溫的製成溫度下提供氧原子與鋅原子有足夠能量反應，使其形成完全的結晶薄膜，減少薄膜內缺陷密度，所以在可見光波段才無訊號出現，藉此得到較為優異光學品質。

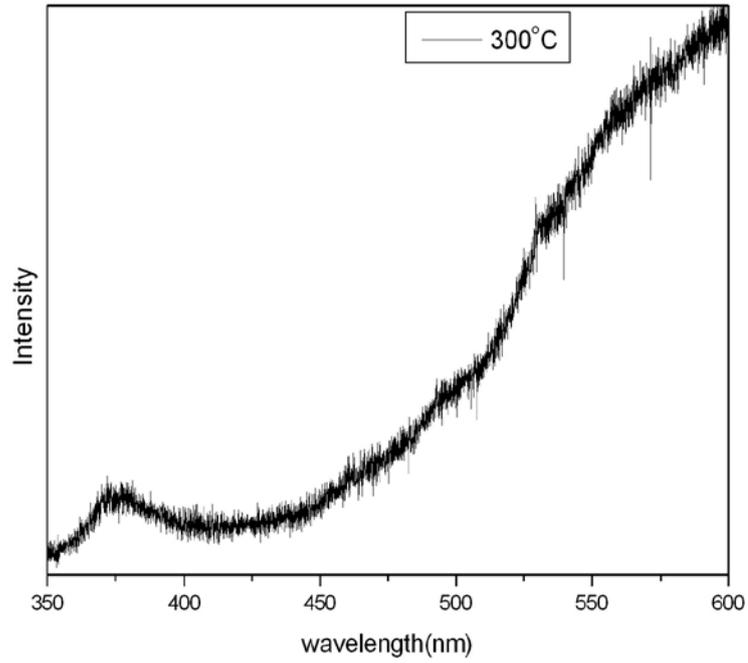


圖4-6 300°C下氧化鋅薄膜的PL光譜圖。

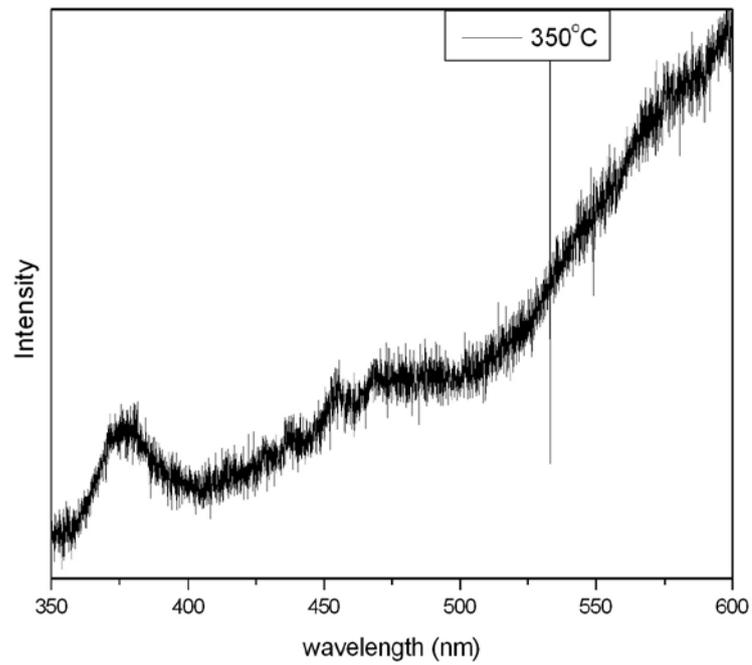


圖4-7 350°C下氧化鋅薄膜的PL光譜圖。

### 4.1.2 表面網格的變化

接著我們利用奈米球微影術(Nanosphere lithography)在矽基板上鋪排100 nm以上的單層奈米球陣列(圖4-8)，並經由離子轟擊(Reactive Ion Etching)後改變奈米球大小與間距，再將轟擊過的試片放入電漿輔助式化學氣相沈積儀(Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition, PECVD)中在300°C的製程溫度下沉積氧化鋅薄膜，取出樣品後浸泡二氯甲烷移除奈米球，即可得到氧化鋅奈米晶體陣列。

經由PL檢測結果得知(圖4-9)，其紫外光波段之波峰明顯變強，甚至強度高於在350°C下所沉積之薄膜，因此證明藉由奈米晶體的陣列結構，能有效地增加其外光波段之波峰強度，大幅提高紫外光的吸收峰。

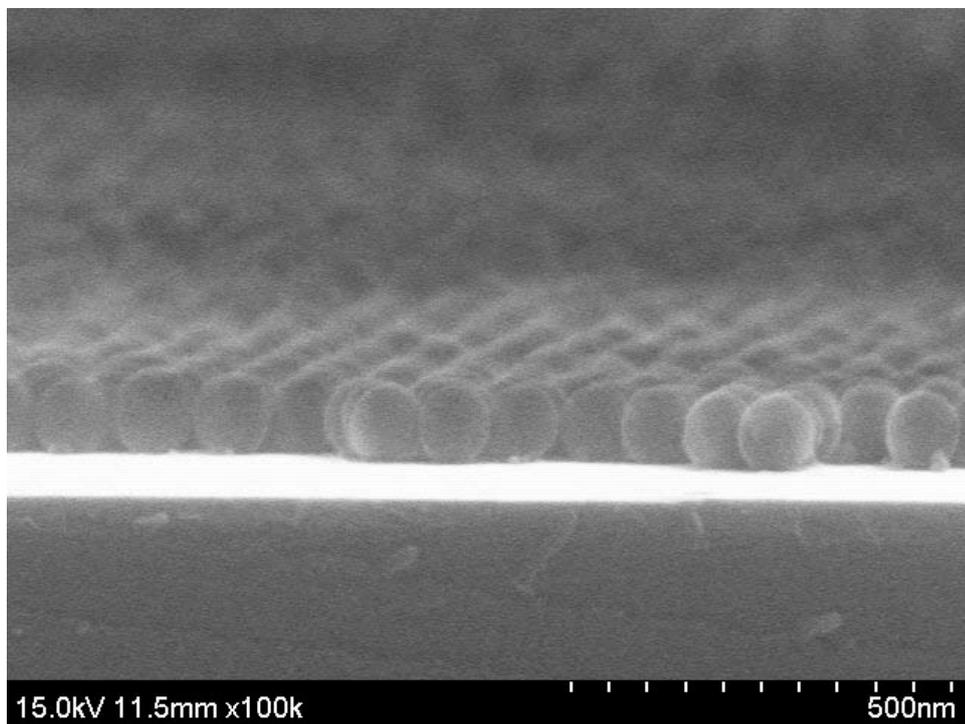


圖4-8 SEM觀察100 nm球側視圖。

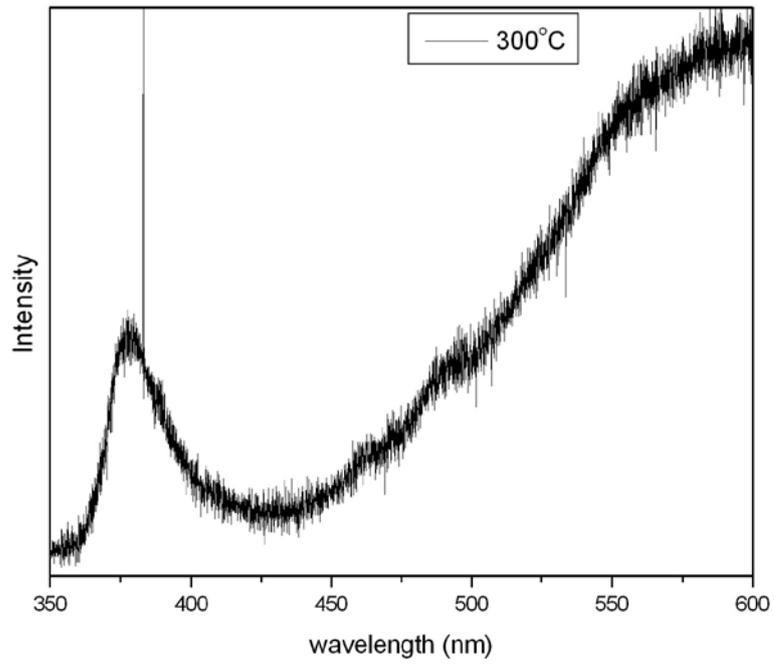


圖4-9 PL檢測氧化鋅奈米晶體陣列發光波段。

## 第五章 結論

在本研究裡我們使用電漿輔助式化學氣相沈積系統磊晶成長氧化鋅薄膜於矽基板和玻璃基板上，藉由調控基板溫度來成長出具c軸(002)優選取向之結構且擁有高強度的發光效率。本論文將研究成果，歸納如下：

1. 隨基板溫度的增加，其c軸優選取向則更加明顯且(002)面之半高寬也越趨尖銳，到達350°C時其c軸的織構能力最強且紫外光段之波峰最為明顯，同時在非晶質(amorphous)的玻璃基板上也同樣能成長出具c軸優選取的氧化鋅薄膜。
2. 若是能運用奈米球微影術在基板上製作出陣列氧化鋅奈米晶體，並搭配上更小尺寸的奈米球或是不同離子轟擊時間，將可以造成多種陣列結構的尺寸變化，進而大幅改善氧化鋅的奈米晶體陣列在紫外光波段之發光效率，都是未來可以加以嘗試的方法。

## 參考文獻

- [1] Bagnall D M, Chen Y F, Zhu Z, Yao T, Koyama S, Shen M Y, Goto T, “Optically pumped lasing of ZnO at room temperature”, Applied Physics Letters, vol.70, 1997, pp.2230.
- [2] Tang Z K, Wong G K L, Yu P, Kawasaki M, Ohtomo A, Koinuma H, Segawa Y. “Room-temperature ultraviolet laser emission from self-assembled ZnO microcrystallite thin film”, Applied Physics Letters, vol.72, 1998, pp.3270.
- [3] Y. Chen, “Plasma assisted molecular beam epitaxy of ZnO on-plane sapphire Growth and characterization”, Journal of Applied Physics, vol.84, 1998, pp.3912.
- [4] Dae-Kue Hwang, Soon-Hyung Kang, Jae-Hong Lim, Eun-Jeong Yang, Jin-Yong Oh, Jin-Ho Yang, Seong-Ju Park, “p-ZnO/n-GaN heterostructure ZnO light-emitting diodes”, Applied Physics Letters, vol.86, 2005, pp.222101.
- [5] 吳慶泰，利用脈衝雷射沉積法製備氧化鋅薄膜及特性研究，碩士論文，國立臺北科技大學，台北，2006。
- [6] 阮世昌，白光 LED 現況介紹，電子時報，2002。
- [7] 蔡來福，以電漿輔助化學氣相沉積法室溫成長氧化鋅薄膜之研究，碩士論文，國立中央大學，桃園，2002。
- [8] 張坤榮，摻雜鋁於氧化鋅透明導電膜之光特性與電特性研究，碩士論文，國立中央大學，桃園，2004。
- [9] D. J. Leary, J. O. Barnes, and A. G. Jordan, J. Electrochem. Soc, vol.29, 1982, pp.1328.
- [10] S. Liang, H. Sheng, Y. Liu, Z. Huo, Y. Lu, and H. Shen, J. Crystal Growth, vol.225, 2001, pp.110.

- [11] F. S. Hickernell, IEEE Trans. Sonics Ultrason, vol.SU-32, 1985, pp.621.
- [12] S. Basu, A. Dutta, Sens. Actuators, vol.B22, 1994, pp.83.
- [13] M. Wwraback, H. Shen, S. Liang, C. R. Gorla, Y. Lu, Applied Physics Letters, vol.74, 1999, pp.507.
- [14] Z. K. Tang, G. K. L. Wong, P. Yu, M. Kawasaki, A. Ohtomo, H. Koinuma, and Y. Segawa, Applied Physics Letters, vol.72, 1998, pp.3270.
- [15] A. Mitra, R. K. Thareja, Journal of Applied Physics, vol.89, 2001, pp.2025.
- [16] H. S. Kang, J. S. Kang, S. S. Pang, E. S. Shim, and S. Y. Lee , “Variation of Light Emitting Properties of ZnO Thin Films Depending on Post-annealing Temperature”, Materials Science and Engineering B, vol.102, 2003, pp.313.
- [17] K. Vanheusden, W. L. Warren, C. H. Seager, D. R. Tallant, J. A. Voigt, B. E. Gnade, “Mechanisms behind green photoluminescence in ZnO phosphor powders”, Journal of Applied Physics, vol.79, 1996, pp.7983.
- [18] 謝嘉民，賴一凡，林永昌，枋志堯，光激發螢光量測的原理、架構及應用，奈米通訊，第十二卷，第二期，2005，第 28-39 頁。
- [19] X. T. Zhang, Y. C. Liu, Z. Z. Zhi, J. Y Zhang, Y. M Lu, D. Z. Shen, W. Xu, X. W. Fan, X. G. Kong, “Temperature dependence of excitonic luminescence from nanocrystalline ZnO films”, J. Lumin., vol.99, 2002, pp.149–154.
- [20] K. Vanheusden, W. L. Warren, C. H. Seager, D. R. Tallant, J. A. Voigt, B. E. Gnade, “Mechanisms behind green photoluminescence in ZnO phosphor powders”, Journal of Applied Physics, vol.79, 1996, pp.7983.
- [21] B. X. Lin, Z.X. Fu, Y. B. Jia, “Green luminescent center in undoped zinc oxide films deposited on silicon substrates” Applied Physics Letters, vol.79, 2001, pp.934.
- [22] E. G. Bylander, “Surface Effect on the Low-energy Cathodoluminescence of Zinc

- Oxide”, *Journal of Applied Physics*, vol.49, 1998, pp.1188.
- [23] H. S. Kang, J. S. Kang, J. W. Kim, and S. Y. Lee, “Annealing Effect on the Property of Ultraviolet and Green Emissions of ZnO Thin Films”, *Journal of Applied Physics*, vol.95, 2004, pp.1246.
- [24] X. T. Zhang, Y. C. Liu, Z. Z. Zhi, J. Y. Zhang, Y. M. Lu, D. Z. Shen, W. Xu, X. W. Fan, X. G. Kong, “Temperature dependence of excitonic luminescence from nanocrystalline ZnO films”, *J. Lumin.*, vol.99, 2002, pp.149–154.
- [25] 陳致宏，利用遠距氧電漿氧化熱蒸鍍鋅層製作氧化鋅之製程與特性研究，碩士論文，義守大學，高雄，2008。