

明新科技大學 校內專題研究計畫成果報告

以溶膠凝膠法製備 ZrO₂/SiO₂/Si 光波導-第 2 年
THE ZrO₂/SiO₂ WAVE GUIDE MADE BY SOL-GEL METHOD

計畫類別： 整合型計畫 個人計畫

計畫編號：MUST-97 光電-06

執行期間：97 年 1 月 1 日至 97 年 9 月 30 日

計畫主持人：謝文靚

共同主持人：吳世全

計畫參與人員：黃建曄

處理方式：公開於校網頁

執行單位：明新科技大學光電系

中 華 民 國 97 年 10 月 30 日

明新科技大學 校內專題研究計畫成果報告

以溶膠凝膠法製備 ZrO₂/SiO₂/Si 光波導-第 2 年 THE ZrO₂/SiO₂ WAVE GUIDE MADE BY SOL-GEL METHOD

計畫編號： MUST-97 光電-06
執行期間： 97 年 1 月 1 日 至 97 年 9 月 30 日
計畫主持人：謝文靚

中文摘要

關鍵詞：ZrO₂/SiO₂/Si、光波導

內文：

本計畫為以溶膠凝膠法製備 ZrO₂/SiO₂/Si 光波導。此光波導可作導光元件，而且是以 Si 為基板；可應用在光通訊，生醫檢測，微機電，奈米光晶，光接受耦合元件等領域。

ZrO₂在可見光區具有高穿透性，高折射率。在紫外光區可被紫外光激發，而且可被紫外光激發出強的藍綠色螢光。ZrO₂成本低廉、沒有毒性、高的化學穩定性、高的介電質特性。Si 砂藏量豐富、能承受較高的操作溫度和較大的雜質摻雜範圍，故適合作基材。

作 ZrO₂/Si 光波導的方法是以 ZrO₂ 薄膜用溶膠凝膠方法製作於 Si 基板上。ZrO₂ 薄膜可用很多種方法製作：CVD 鍍膜、雷射鍍膜、RF 鍍膜等。但以溶膠凝膠方法成本最低，可作成大面積成品，故值得研究。

以溶膠凝膠法製備 ZrO₂/Si 光波導的配製作方法是：用 zirconium propoxide、acetic acid 及 acetylacetone 三種溶液組成的。然後用 spinning-coating 的方法把混合溶液塗佈在 Si 晶片上。

本計畫研究比較 3 種不同 Zirconium (IV) propoxide 濃度樣品的穿透光譜；由此可知 Zirconium (IV) propoxide 的濃度為 0.2~0.4mole 時穿透光譜強度較好。而 3 種不同 Zirconium (IV) propoxide 的濃度的樣品大小厚度均相同，而且照射雷射光源強度也用相同強度的雷射光源。(0.2~0.4mole)ZrO₂/SiO₂/Si 所量測出來的傳輸率高達 60~80%，顯示出 (0.2~0.4mole)ZrO₂/SiO₂/Si 可以做出傳輸率極高的光波導元件。

壹、緣由與目的

近年來光電產業興盛，使具有特殊光電性質的材料應用甚廣。光波導其發光特性可應用在光源或顯示器，而熱發光特性可作非揮發性之光資料記憶體，而感光特性可應用在光感測器、光資訊元件、光攝像元件。

本計畫發展新的陶瓷半導體光波導： ZrO_2/Si 光波導。其具有特殊發光特性、熱發光特性、感光特性。 ZrO_2 正如同 ZnO ，可應用在發光元件、發光雷射、電激發光顯示板。或許有機會作如同其它具有特殊光電性質的材料應用，如光感測器、光資訊元件、光攝像、光觸媒、太陽能電池、非揮發性光資料儲存記憶體等應用。 ZrO_2 成本低廉、沒有毒性、高的化學穩定性、高的介電質特性。 Si 砂藏量豐富、能承受較高的操作溫度和較大的雜質摻雜範圍，故適合作基材。本計劃研究 ZrO_2/Si 發光特性；而此光波導發光特性可應用在光源或顯示器，而熱發光特性可作非揮發性之光資料記憶體，而感光特性可應用在光感測器、光資訊元件、光攝像元件。以 ZnO/Si 作光波導有人研究過，但以 ZrO_2/Si 作光波導沒有人研究過。

本計劃作 ZrO_2/Si 光波導的方法是以 ZrO_2 薄膜用溶膠凝膠方法製作於 Si 基板上。本計劃研究 $ZrO_2/SiO_2/Si$ 光波導。比較 ZrO_2/Si 光電薄膜與 SiO_2/Si 光電薄膜的光學穿透率。結果顯示 ZrO_2 透光譜強度約是 2 倍於 SiO_2 透光譜強度。研究結果顯示 ZrO_2 薄膜導光率比 SiO_2 薄膜導光率好很多。將 $SiO_2//ZrO_2/SiO_2/$ 鋪於 Si wafer 上所量測出來的傳輸率高達 75%，顯示出 $SiO_2//ZrO_2/SiO_2//Si$ 可以做出傳輸率極高的光波導元件。

茲研究本計畫重要性列述如下：發展新的陶瓷半導體光波導，其發光特性可應用在光源或顯示器，而其熱發光特性可作非揮發性之光資料記憶體，而其感光特性可應用在光感測器、光資訊元件、光攝像元件。本計畫發展的 $ZrO_2/SiO_2/Si$ 光波導，其具有特殊發光特性、熱發光特性、感光特性。光顯示系統與光偵測系統於今日高科技產業被廣泛應用且均為非常重要之高科技光電產業；如光源、顯示器、光通訊、光資料處理、光感測器、光攝像元件、光掃描系統、光精密量測系統。以學界力量推展本土光電陶瓷半導體元件製作與量測技術，進而培育陶瓷半導體光波導製作與量測特性分析人才。結合本土半導體產業優勢，發展新的陶瓷半導體光波導製作光顯示系統與光偵測系應用；極具高科技通訊，光資訊處理及量測產業應用與市場價值。

貳、研究方法及過程

本計劃研究比較ZrO₂/Si光波導配方濃度不同時的光學穿透率及SiO₂/Si光波導照射雷射後的雷射穿透光譜. 雷射是用He-Ne雷射 (波長 6328Å). 以溶膠凝膠法製備ZrO₂/Si光波導及用CVD (Chemical Vapor Deposition) 的方式製備SiO₂/Si光波導. 比較照射雷射He-Ne (波長 6328Å) 後的雷射穿透光譜. ZrO₂/Si光波導及SiO₂/Si光波導樣品大小厚度均相同.

ZrO₂配方製作:

一開始利用磁攪拌加熱器的特性, 將 A 溶液倒入燒杯中, 利用其磁性將磁石放入, 使其旋轉達到攪拌作用, 之後設定其轉速、溫度控制於、完成上述動作之後, 再將 B 溶液和 C 溶液同時加入其中, 再將其燒杯放置磁攪拌加熱器上, 設定其轉速、溫度控制於、攪拌時間, 完成上述動作之後, 將其溶液倒入玻璃瓶中, 密封後置入於乾燥箱, 靜置一天。

配方:

	acetic acid	Zirconium (IV) propoxide	acetylacetone
Sample ZrO ₂ (A)	0.1g~1g	0.1 ~1mole	0.01~ 0.1mole
Sample ZrO ₂ (B)	0.1g~1g	0.5 ~1 mole	0.01~ 0.1mole
Sample ZrO ₂ (C)	0.1g~1g	0.8 ~1mole	0.01 ~0.1mole

ZrO₂ Sample製作:

將調配出來的ZrO₂溶液取出之後, 將Si晶片切割至材料旋塗機利用spin coating的方式將ZrO₂滴入, 設其轉速如表(A), 完成上述動作之後, 將其放置加熱板上, 設溫度為墊上wafer放置分鐘, 完成上述動作之後, 在將Sample放置後段退火爐管, 設其溫度如表(B), 完成上述動作取出, 即可進行量測。厚度約10um.

SiO₂ Sample製作:

用PCVD (Chemical Vapor Deposition) 的方式, 厚度同ZrO₂約 10um.

參、主要發現與結論

實驗結果顯示:

(1) 比較 3 種不同Zirconium (IV) propoxide濃度樣品的穿透光譜;由此可知

Zirconium (IV) propoxide的濃度為 0.1~0.4mole時透光譜強度較好。而 3 不同Zirconium (IV) propoxide的濃度的樣品大小厚度均相同,而且照射雷射光源強度也用相同強度的雷射光源。本計劃研究ZrO₂/Si光波導,比較ZrO₂/Si光電薄膜與 SiO₂/Si光電薄膜的光學穿透率。研究結果顯示ZrO₂薄膜導光率比SiO₂薄膜導光率好很多。ZrO₂在可見光區具有高穿透性,將來可取代SiO₂廣泛應用在光波導。而此光波導以Si為基板的特性可應用在以Si為基板的光通訊、生醫檢測、微機電、奈米光晶、光接受元件作耦合等領域。ZrO₂ Band Gap 為 4.9eV。ZrO₂在可見光區具有高穿透性,在紫外光區可被紫外光激發,而且可被紫外光激發出強的藍綠色螢光。ZrO₂成本低廉、沒有毒性、高的化學穩定性。ZrO₂正如同ZnO,可應用在發光元件、UV Laser、LED上。或許有機會如同其它具有特殊光電性質的材料應用,如光感測器、發光二極體、半導體雷射、光觸媒、太陽能電池、高密度儲存媒體等。

肆、達成目標

1. 本計劃研究ZrO₂/SiO₂/Si光波導配方濃度不同時的光學穿透率。結果顯示由此可知Zirconium (IV) propoxide的濃度為 0.2mole時透光譜強度較好。比較ZrO₂/Si光電薄膜與 SiO₂/Si光電薄膜的光學穿透率:ZrO₂透光譜強度約是2倍於SiO₂透光譜強度。研究結果顯示ZrO₂薄膜導光率比SiO₂薄膜導光率好很多。ZrO₂在可見光區具有高穿透性,將來可取代SiO₂廣泛應用在光波導。而此光波導以Si為基板的特性可應用在以Si為基板的光通訊、生醫檢測、微機電、奈米光晶、光接受元件作耦合等領域。
2. 發表文章“以溶膠凝膠法製備製作 ZrO₂ 平面光波導”於 2007 台灣光電研討會 2007-020197
3. 發表文章” OPTICAL PROPERTIES OF ZrO₂/SI FILMS PREPARED BY SOL-GEL METHOD ” 2007 Symposium on Nano Device Technology” (SNDT 2007) T1-17
4. 產生本校電子所研究生畢業論文。

伍、此計畫實驗結果相關學術期刊發表

1. ” 半導體光劑量計非破壞性計讀的研究” 2001 ”OPT” Optics and Photonics Taiwan '01 PROCEEDING II P914
2. ”SONOS 光劑量計非破壞性計讀的研究” 2002 ”OPT” Optics and Photonics Taiwan '02 (P 00832)
3. ” PMOS 光劑量計非破壞性計讀的研究” 2002 ”OPT” Optics and Photonics Taiwan '02 (P 00833)
4. ” SONOS device using Radiation Treatment for Diode Laser Dosimetry with Nondestructive data” 2002 IEDMS international Electron Devices and Materials Symposia (P A-090)
5. ”PMOS device using Radiation Treatment for Diode Laser Dosimetry with Nondestructive data” 2002 IEDMS international Electron Devices and Materials Symposia (P A-091)
6. ” MOS device using Radiation and Optical Treatment for Nonvolatile Memory with Multibit per cell Capability “ 2002 ISOM (submitted)
7. ”PMOS device using Radiation Treatment for Diode Laser Dosimetry with Nondestructive data” IEE (submitted)
8. ” SONOS device using Radiation Treatment for Diode Laser Dosimetry with Nondestructive data” EDL (submitted)
9. ” SONOS device using Radiation Treatment for IR & X-ray Dosimetry with Nondestructive data” submitted to APL
10. The PMOS type IR Laser dosimeter with dose non-destructive & low temperature anneal dosimetry” submitted to APPLIED PHYSICS
11. ‘The study of photo dosimeter with nonvolatile data reading by using Fe doped MOS device’ 2003 IEDMS Proceedings international Electron Devices and Materials Symposia SP05 P197
12. ‘The study of photo dosimeter with nonvolatile data reading by using Cu doped MOS device’ 2003 IEDMS Proceedings international Electron Devices and Materials Symposia S10-3 P157
13. ‘The study of photo dosimeter with nonvolatile data reading by using Fe doped MOS device’ 2003 ”OPT” Optics and Photonics Taiwan '03PROCEEDINGS III PA1-1 P1
14. ‘The study of photo dosimeter with nonvolatile data reading by using Cu doped MOS device’ 2003 ”OPT” Optics and Photonics Taiwan '03PROCEEDING S III PA2-9 P86
15. ‘The study of photo dosimeter with nonvolatile data reading by using Fe doped SNOS device’ IEDMS 2004

16. 'The study of photo dosimeter with nonvolatile data reading by using Fe doped SNOS device' OPT 2004 PA-SA1-87
17. "Cu doped SNOS device using Radiation Treatment for Optical Nonvolatile Memory" SNDDT005" symposium on Nano Device Tchnology 2005 P06 p263 p305
18. 攙有銅雜質之 SONOS 元件作資料非破壞性計讀之光劑量計 2004 "OPT" Optics and Photonics Taiwan '04 PROCEEDINGS PA-SA1-87
19. 攙有銅雜質之 SONOS 元件作資料非破壞性計讀之光劑量計 2005 EDMS Proceedings international Electron Devices and Materials Symposia
20. 攙有鐵雜質之 SONOS 元件作資料非破壞性計讀之光劑量計 2005 OPT Proceedings international Electron Devices and Materials Symposia
21. "SIS 式非破壞性計讀光劑量計" 專利申請中
22. "SONOS Sensor for Measurement of Gamma Ray Irradiation" SPIE paper No.6319A-47(MUST 94-OES-04) 2006 The Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers (SPIE) Optics and Photonics 2006 Symposia
23. GAMMA ray nonvolatile dosimeter by using SONOS nano device" Paper No.: 10020106(MUST 94-OES-04) 2006 INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON NANO SCIENCE AND TECHNOLOGY(2006 ISNST)
23. "以溶膠凝膠法製備製作 ZrO₂ 平面光波導"於 2007 台灣光電研討會 2007-020197
24. "OPTICAL PROPERTIES OF ZrO₂/SI FILMS PREPARED BY SOL-GEL METHOD " 2007 Symposium on Nano Device Technology" (SNDDT 2007) T1-17

陸、參考文獻

- [1] J. F. Verwey. "Nonavalanche injection of hot carriers into SiO₂." J. Appl. Phys., vol. 44, p. 2681, 1973.
- [2] T. H. Ning and H. N. Yu. "Optically induced injection of hot electrons into SiO₂." J. Appl. Phys., vol. 45, p. 5373, 1974.
- [3] A. V. Schwerin, M. M. Heyns, and W. Weber. "Investigation on the oxide field dependence of hole trapping and interface state generation in SiO₂ Layers using homogeneous nonavalanche injection of holes." J. Appl. Phys., vol. 67, p. 7595, 1990.
- [4] S. M. Sze, Physics of semiconductor Devices, 2nd ed., Wiley, New York, 1981.
- [5] B. E. Deal, "Standardized Terminology for Oxide Charge Associated with Thermally Oxidized Silicon," IEEE trans. Electron Devices, ED-27, 606 (1980).
- [6] A.M. COWLEY and S. M. Sze, "Surface State and Barrier Height of Metal

- semiconductor System,” J. appl. Phys., 36, 3212 (1965).
- [8] T. Poorter and P. Zoestberger. “Hot-carrier effects in MOS transistors.” IEDM Tech. Dig., p. 100, 1984.
- [10] U. Cilingiroglu. “A general model for interface trap charge-pumping effects in MOS-devices.” Solid-State Elec., vol. 28, p. 1127, 1985.
- [11] P. Heremans, J. Witters, G. Groeseneken, and H. E. Maes. “Analysis of the charge-pumping technique and its application for the evaluation of MOSFET degradation.” IEEE Trans. Elec. Dev., vol. ED-36, p. 1318, 1989.
- [14] P. Heremans, H. E. Maes, and N. Saks. “Evaluation of hot-carrier degradation of n-channel MOSFET’s with the charge-pumping technique.” Elec. Dev. Lett., vol. EDL-7, p. 428, 1986.
- [15] Lee-Jene Lai, Hsiao-Chi Lua, “Photoluminescence of zirconia films with VUV excitation” Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena 144–147 (2005) 865–868.

柒、圖

Fig1. 是沒有薄膜於 Si wafer 上所量測出來的穿透光譜

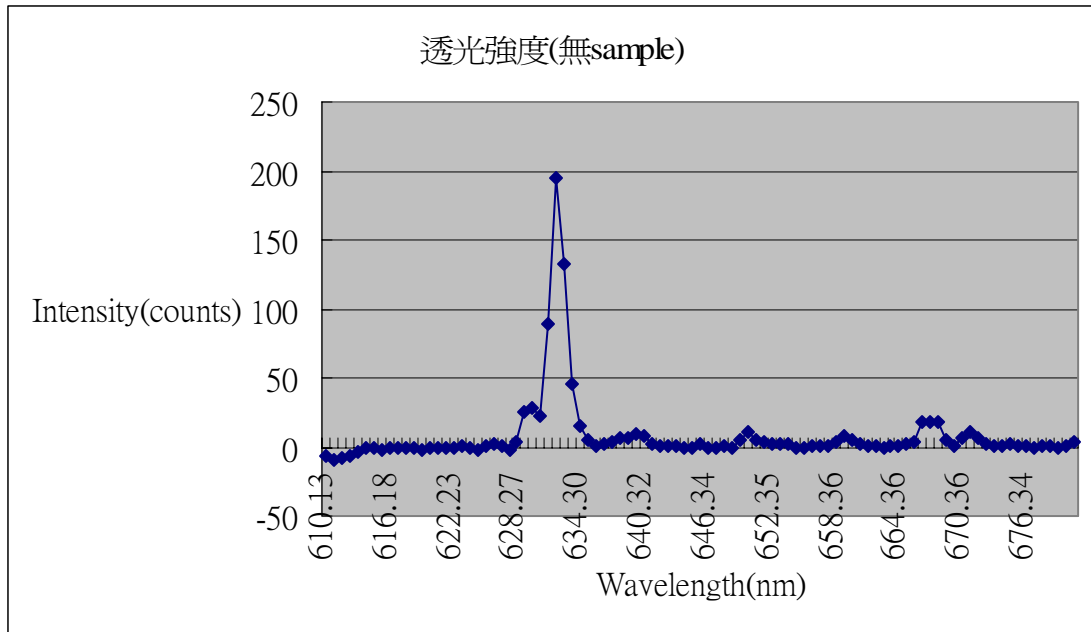


Fig2. 是(0.2mol)ZrO₂/SiO₂/Si 所量測出來的穿透光譜

Fig3. 是(0.3mol)ZrO₂/SiO₂/Si 所量測出來的穿透光譜

Fig4. 是(0.4mol)ZrO₂/SiO₂/Si 所量測出來的穿透光譜

玖、成效與貢獻自評表

明新科技大學 97 年度 研究計畫執行成果自評表

類別：任務導向計畫 整合型計畫 個人計畫
 所屬院(部)：工學院 管理學院 服務學院 通識教育部
 執行系別：光電系
 計畫主持人：謝文靚 職稱：助理教授
 計畫名稱：以溶膠凝膠法製備 ZrO₂/SiO₂/Si 光波導-第一年
 計畫編號：MUST-97 光電-06
 計畫執行時間：97 年 1 月 1 日 至 97 年 9 月 30 日

計畫執行成效	<p>教學方面</p> <p>1. 對於改進教學成果方面之具體成效： 衍生出課程：<u>光電系專題課程及電子所光電組畢業論文及二門高年級實習課程</u></p> <p>2. 對於提昇學生論文/專題研究能力之具體成效： <u>培養出光電系學生畢業專題論文；電子所光電組畢業論文</u></p> <p>3. 其他方面之具體成效：<u>培養就業：友達，來寶，茂矽，幅遠，等多名</u> <u>培養升學：清大研究所，長庚研究所，雲林科大研究所，彰化教育研究所，南台博士班，元智博士班等多名</u></p>
學術研究方面	<p>1. 該計畫是否有衍生出其他計畫案 <input checked="" type="checkbox"/>是 <input type="checkbox"/>否 計畫名稱：<u>國家奈米元件實驗室學界合作計畫</u></p> <p>2. 該計畫是否有產生論文並發表 已發表 <input checked="" type="checkbox"/>投稿/審查中 <input type="checkbox"/>否 研討會名稱：<u>台灣光電科技研討會 2008 OPT</u> 發表期刊(研討會)日期：<u>97 年 12 月 1 日</u></p> <p>3. 該計畫是否有衍生學合作案、專利、技術移轉等，請說明： <u>有衍生學合作案及國家奈米元件實驗室學界合作計畫</u></p>
成果自評	<p>計畫預期目標： 本計劃研究 ZrO₂/Si 薄膜光波導配方濃度不同的光學穿透率。</p> <p>計畫執行結果： 本計劃研究比較 3 種不同 Zirconium (IV) propoxide 濃度樣品的穿透光譜；由此可知 Zirconium (IV) propoxide 的濃度為 0.4mole 時穿透光譜強度較好。而 3 種不同 Zirconium (IV) propoxide 的濃度的樣品大小厚度均相同，而且照射雷射光源強度也用相同強度的雷射光源。(0.4mole)ZrO₂/SiO₂/Si 所量測出來的傳輸率高達 72%。顯示出(0.4mole)ZrO₂/SiO₂/Si 可以做出傳輸率極高的光波導元件。 預期目標達成率：100%</p>

其它具體成效：

衍生出課程：光電系專題課程及電子所光電組畢業論文及二門高年級實習課程

培養出光電系學生畢業專題論文；電子所光電組畢業論文

培養就業：友達，來賓，茂矽等多名

培養升學：清大研究所，長庚研究所，雲林科大研究所，南台博士班等共多名

衍生國家奈米元件實驗室學界合作計劃

研討會論文發表期刊：台灣光電科技研討會2008 OPT