

東海大學電機工程學系
碩士論文

以奈米碳管薄膜改善蕭特基二極體逆向偏壓之研究

Study on the effect of reverse bias of Increasing a
carbon nanotubes Thin films on GaN Schottky diode

研究生：李宜哲

指導教授：苗新元 博士

中華民國一〇八年六月

致謝

論文得以完成，首先要感謝我的指導教授苗新元老師，在實驗和專業知識上都細心的指導並指點我研究的正確方向。不僅如此，老師更是教導我們許多待人處事的道理及各種知識，讓我在這兩年中受益良多，同時也感謝龔正老師與劉日新老師，在實驗期間對於專業知識的教導與製程的建議，口試期間給我於論文方面的耐心指正與寶貴意見，讓我受益匪淺，在此致上最誠摯的敬意與謝意。

這一路走來，要感謝的人很多，感謝友達光電的各位學長鼓勵我唸研究所，感謝偉凡學長無私的分享製程的心得與研究方向的建議，在實驗遇到困難時鼓勵我安慰我，感謝信宏，我實驗室的好夥伴，陪伴我一起度過了好多個辛苦做實驗的夜晚，感謝實驗室的其他好戰友們，因為有你們，才讓實驗室有歡樂的氣氛，感謝我的女朋友郁誼，在忙碌的生活之中帶給我歡笑和感動。

最後，謹以此論文獻給我最愛的爸爸媽媽，謝謝你們支持我，讓我無憂慮的完成學業，在我徬徨的時候給我安慰與鼓勵，願你們可以永遠身體健康平安、快樂。

摘要

從 PN 二極體問世後，漏電流一直都是一個受到高度討論的問題，因而改良出許多不同結構的元件如利用場板加長元件終止端的做法，與延伸出 p 型半導體重摻雜的保護環結構到 JTE(Junction Termination Extension)的延伸結構等。

同樣的問題在 MOSFET 上也有類似的狀況發生，MOSFET 在大電壓的使用時，容易在元件中產生極大的電場而擊穿元件，但是在 MOSFET 上製作 PNP 或 NPN 結構不只工序非常繁瑣也所費不貲。隨著科技發展，人們發現在 MOSFET 結構裡加入 PNP 或 NPN 結構的雙極性電晶體，去拉平其電場改善元件被擊穿的問題，因而發展出了 IGBT 這種擁有驅動電流小，導通電阻也很低的元件。

因此我們想到利用蕭基二極體一樣擁有導通電壓低、允許高速切換的特性。在本實驗中以 N 型氮化鎵(n-type GaN，簡稱 n-GaN)為基板，且為了達平坦化擊穿電場的目的，將奈米碳管(CNTs)噴塗於基板上形成薄膜後再蒸鍍鎳(Nickel，Ni)、鈦(Titanium，Ti)、鋁(Aluminium，Al)三種金屬，比較所製作出蕭特基二極體之逆向偏壓與飽和電流，最後利用所量測之電流-電壓(I-V)的特性曲線來研究其元件特性。

在本研究中發現，因奈米碳管是奈米級且零能階的良好導體，

可以在元件施加逆向偏壓，使電場集中於終止邊緣的效應放大(Edge Termination)時，利用其特性將電場拉平，藉以提升逆向偏壓，比起場板(Field plate)、保護環(Guard Ring)等方式，只需要利用黃光微影定義圖型與蒸鍍的方式即可實現結構，縮短繁複的製程與節省成本。

。

關鍵字：氮化鎵、蕭特基二極體、薄膜、奈米碳管



Abstract

Since the advent of the PN diode, leakage current has always been a highly discussed problem, thus improving many different structural components, such as the use of field plate lengthening element termination, and the extension of the p-type semiconductor heavily doped protection ring and structure to a JTE (Junction Termination extension) extending structure. The same problem occurs in MOSFET. When a MOSFET is used for a large voltage, it is easy to generate a large electric field in the device and damage the device. However, fabricating a PNP or NPN structure on a MOSFET is not easy and costly.

With the development of science and technology, it has been found that adding a PNP or NPN structure bipolar transistor to the MOSFET structure to flatten its electric field improves the breakdown of the component, thus developing a IGBT which having a small driving current and a very high on-resistance component.

Therefore, we think that the use of the Schottky Barrier Diode has the characteristics of low turn-on voltage and high-speed switching. In this research, We used N-type GaN as the substrate, carbon nanotubes (CNTs) are sprayed on the substrate to form a thin film in order to achieve the purpose of flattening the electric field and then deposition of nickel, titanium, aluminum three metals,

The reverse bias voltage and saturation current of the Schottky diode were compared. Finally, the characteristic curve of the measured current-voltage (I-V) was used to study the component characteristics. Finally, the characteristic curve of the measured current-voltage (I-V) was used to study the component characteristics.

In this study, it's found that CNTs thin film could flateen the electric field when a reverse bias is appield,and extend the voltage to 1000V max in experiment.

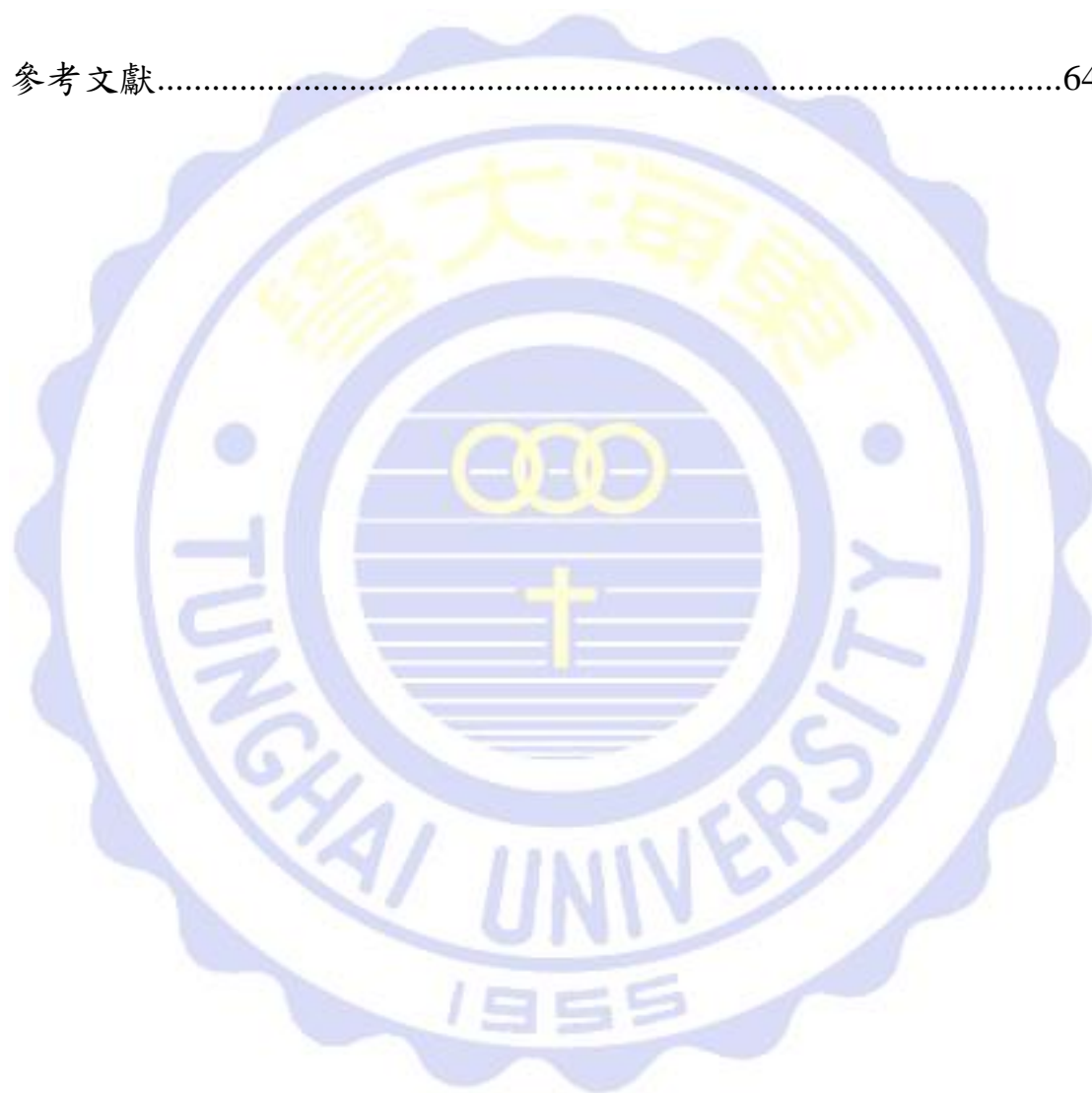
Keywords: Gallium Nitride, Schottky diode, Thin Film, Carbon nanotube

目錄

致謝.....	i
摘要.....	ii
Abstract.....	iv
目錄.....	v
表目錄.....	viii
圖目錄.....	ix
第一章 緒論.....	1
1-1 氮化鎵與碳化矽應用.....	1
1-2 奈米碳管應用.....	1
1-3 研究動機與目的.....	3
第二章 文獻回顧.....	5
2-1 氮化鎵與碳化矽材料特性.....	5
2-2 製程演進.....	6
2-2.1 終端蝕刻(etch termination)結構.....	8
2-2.2 浮動環(Field Ring)結構.....	8
2-2.3 接面邊界延伸(Junction Termination Extension)結構.....	9
2-3 奈米碳管簡介.....	10

2-3.1 奈米碳管的電學特性	12
2-4 電極材料介紹	14
2-4.1 鋁材料特性	14
2-4.2 鎳材料特性	15
2-4.3 鈦材料特性	16
2-4.4 功函數 Work function	16
2-5 半導體特性	17
第三章 研究方法	27
3-1 實驗架構	27
3-1.1 元件製作流程	27
3-1.2 光罩	34
3-1.3 E-Beam 蒸鍍系統	36
3-1.4 熱阻式蒸鍍系統	39
3-2 樣本量測	40
3-2.1 電性量測	40
3-2.2 場發射掃描式電子顯微鏡(FE-SEM)	40
第四章 實驗結果	43
4-1 有無 CNTs 薄膜對元件影響	43
4-2 熱退火	47

4-3 基板加熱	52
4-4 長短奈米碳管對逆偏之影響	55
4-5 蕭基接面與歐姆接面於基板的品質	58
第五章 結論與應用	62
參考文獻.....	64



表目錄

表 1-1 奈米碳管特性	2
表 1-2 碳化矽與其它半導體材料特性比較	6



圖目錄

圖 2-1 終端蝕刻(etch termination)結構	7
圖 2-2 浮動環結構(Field Ring)結構.....	9
圖 2-3 接面邊界延伸(Junction Termination Extension)結構 ...	10
圖 2-4 單壁奈米碳管圖	11
圖 2-5 高倍率電子顯微鏡下多壁奈米碳管圖	12
圖 2-6 不同奈米碳管結構	14
圖 2-7 鎳的塊材晶格效應[12].....	16
圖 2-8 p 型半導體歐姆接觸示意圖	22
圖 2-9 n 型半導體歐姆接觸示意圖	23
圖 2-10 p 型半導體蕭特基接觸示意圖	24
圖 2-11 n 型半導體蕭特基接觸示意圖	25
圖 2-12 三種電流傳導機制	26
圖 3-1 元件結構	28
圖 3-2 元件製作流程圖	28
圖 3-3 旋轉塗佈機	29
圖 3-4 加熱器	29
圖 3-5 曝光機	30
圖 3-6 SiO ₂ 絕緣層	31

圖 3-7	50 μ m CNT 溶液.....	32
圖 3-8	蕭特基接面金屬層薄膜.....	33
圖 3-9	完整元件結構.....	33
圖 3-10	設計元件圖形.....	34
圖 3-11	各尺寸變化樹狀圖.....	35
圖 3-12	E-Beam 示意圖.....	38
圖 3-13	E-Beam 蒸鍍機.....	38
圖 3-14	熱阻式蒸鍍機.....	39
圖 3-15	I-V 量測示意圖.....	40
圖 3-16	JEOL-JSM-6510 之 FE-SEM.....	41
圖 3-17	電子束與試片產生交互作用示意圖.....	42
圖 4-1	元件結構示意圖 without CNTs.....	44
圖 4-2	元件結構示意圖 with CNTs.....	44
圖 4-3	(a)Ni 金屬樣品 without CNTs (b) Ni 金屬樣品 with CNTs.....	44
圖 4-4	(a)Ni 金屬樣品 without CNTs (b) Ni 金屬樣品 with CNTs.....	45
圖 4-5	Ni 樣品 BV 統計.....	46
圖 4-6	Ti 樣品 BV 統計.....	46
圖 4-7	Al 樣品 BV 統計.....	47

圖 4-8 熱退火後元件表面型態	48
圖 4-9 歐姆接面 EDX 成份分析	49
圖 4-10 蕭基接面 EDX 成份分析	50
圖 4-11 Al 金屬表面出現孔洞.....	51
圖 4-12 Ni、Ti 金屬表面出現聚合現象.....	51
圖 4-13 水氣殘留於金屬薄膜	53
圖 4-14 基板加熱 Ti 金屬正偏.....	53
圖 4-15 基板加熱 Ti 金屬樣品逆偏.....	54
圖 4-16 未基板加熱 Ni 金屬正偏	54
圖 4-17 未基板加熱 Ni 金屬樣品逆偏	55
圖 4-18 25~40 μ m CNTs.....	56
圖 4-19 <2 μ m CNTs.....	57
圖 4-20 短 CNTs 樣品正偏.....	57
圖 4-21 短 CNTs 逆偏	58
圖 4-22 歐姆接面 IV 驗證	60
圖 4-23 蕭特基接面 IV 驗證.....	60
圖 4-24 E-beam 蒸鍍機樣品量測結果.....	61

第一章 緒論

1-1 氮化鎵與碳化矽應用

日本 Sanken Electric 公司將強化其化合物半導體事業之發展，積極推動碳化矽(Silicon Carbide；SiC)、氮化鎵(Gallium Nitride；GaN)等功率半導體(Power Semiconductors)的開發。

相較於傳統矽基(Si-based)材料，SiC 與 GaN 材料具有寬能隙特性，且絕緣破壞電介強度在 10 倍以上，且有降低電力傳輸或轉換時的能量損耗、轉換速度快等優點。SiC 功率半導體全球市場穩健成長，以其耐高電壓與承受大電流等高效能利用特性，將可望取代矽基絕緣閘雙極電晶體(Si IGBT)，且 SiC 也快速普及應用於電動車(EV)的馬達和變流器。另一方面，GaN 在高周波、中電力等領域的應用條件更佳，可望取代矽基金屬氧化物半導體場效電晶體(Si MOSFET)。

1-2 奈米碳管應用

奈米碳管擁有許多優異的材料特性，如強度高、可繞性、質量輕、表面積大、導電性佳及高熱傳導等，在一般認為 5 奈米已經超出電晶體材料的物理最小極限的情況下，為了延續摩爾定律

(Moore's law)，進而尋找新型材料。1 奈米約是 2~3 個原子直徑，而最小奈米碳管壁的管徑為 0.33 奈米僅一個原子後。還有絕佳的導熱性可避免散熱不佳產生的問題及絕佳的導電性等優異的特性，相信未來電子元件材料中奈米碳管是一項優秀的材料。

表 1-1 奈米碳管特性

材料	奈米碳管
能隙	金屬性：0 電子伏特(eV) 半導體性：~0.5 電子伏特（隨管徑大小呈反比） 隨機成長，約 $\frac{1}{3}$ 金屬性， $\frac{2}{3}$ 半導體性
熔點	3652~3697 ° C
比重	2.1g·cm ⁻³
管徑	0.33nm(最小單壁奈米碳管)~50nm(多壁奈米碳管)
電阻率	10 ⁻³ ~10 ⁻⁴ Ω·m(類似半導體) 5.1×10 ⁻⁴ Ω·m(類似金屬銅)

熱導率	$2800\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
熱穩定性	550°C (大氣下) 2800°C (真空)

1-3 研究動機與目的

傳統的蕭特基二極體，存在著逆向偏壓較低且逆向電流偏大的問題，像使用矽及金屬為材料的蕭特基二極體，其逆向偏壓額定耐壓最高只到 50V，而逆向漏電流值為正溫度特性，容易隨著溫度升高而急遽變大，實務設計上需注意其熱失控的隱憂。為了避免上述的問題，蕭特基二極體實際使用時的逆向偏壓都會比其額定值小很多。不過目前蕭特基二極體的技術也已有了進步，其逆向偏壓的額定值最大可以到 200V。由前人的研究得知金屬與奈米碳管之間可形成蕭特基接觸，且 CNTs 擁有零能隙(0 eV)，所以我們在設計元件中加入一層奈米碳管薄膜，在元件工作時以 CNTs 來平坦化電場，嘗試加大元件對逆向偏壓的耐壓與正向偏壓的電流提升，所以我們利用黃光微影的製程技術在 GaN 基板上做出特定形狀的奈米碳管薄膜，之後在覆蓋上 Ni/Ti、Au 等金屬，量測並觀察其現象，期望能得到更大的額定崩潰電壓和電流。

本研究具有奈米碳管薄膜層對於蕭特基二極體崩潰電壓極限的影響。論文中將呈現製程與量測的結果。利用黃光微影的方式生產自己設計的蕭特基二極體，對其施加正向與逆向偏壓比較在加入奈米碳管層前後是否能提升其元件性質。



第二章 文獻回顧

2-1 氮化鎵與碳化矽材料特性

碳化矽因為擁有寬能隙(2.4~3.25 eV)、高臨界崩潰電場($2\sim 3\times 10^6$ V/cm, 約為矽的 10 倍)、高的飽和電流(2.5×10^7 A)以及高的熱傳導係數(5 W/cm-K, 約為矽的 3 倍)等優點;如表 1-1 所示,使碳化矽與矽材料相比,在功率元件上的運用佔有相當大的優勢。在眾多的碳化矽多晶型態當中,最常被應用在功率元件上的是 4H-SiC 及 6H-SiC 兩種,而這兩種型態的最大差異是在水平軸(a-axis)方向上的電子遷移率,4H-SiC 約比 6H-SiC 大兩倍,因此相較於 6H-SiC,4H-SiC 更廣泛被運用在功率元件上。

氮化鎵所具有的寬能隙(3.4 eV)材料特性、材料本身的高熱耐性、以及具備高電子飽和電流($1\sim 3\times 10^7$ A)使其可以承受高臨界電場(3MV/cm),於高溫高壓環境中也能有很好的表現,對於高功率元件的應用來說擁有相當程度的優勢,因此近年來以氮化鎵/氮化鎵材料為主的電子元件大量的被關注,然而氮化鎵材料的磊晶並不容易,導致製作成本相當的高,因此以 GaN-on-Silicon 為基板既能夠降低也能保有氮化鎵特點被大量的應用,像是高電子遷移率電晶體(High electron mobility transistor)或是蕭特基二極體(Schottky barrier diode)都是其應用的例子。

表 1-2 碳化矽與其它半導體材料特性比較[1]

特性/材料		Si	3C-SiC	4H-SiC	6H-SiC	GaN
Energy gap	$E_g(\text{eV})$	1.12	2.4	3.25	3.0	3.4
Thermal Conductivity	$k(\text{W/cm-K})$	1.5	5	5	5	1.3
Electron Mobility	$\mu_e (\text{cm}^2/\text{V-s})$	1350	1000	900	500	1350
Saturation Drift Velocity	$V_s(\text{Mcm/s})$	10	25	20	20	15
Breakdown Field	$EB(\text{MV/cm})$	0.3	2	3	3	3.3

2-2 製程演進

功率元件的發展，一直以來皆以兩個方向為目標：(1)高耐壓能力。(2)低導通電阻(On-state resistance)。在設計上要能夠兩者兼顧，往往是一件困難的事情。實際的元件中，因為長度不可能無限大，平行接面一定會被終止在邊界上。而在邊界上的接面將彎曲，圓柱和球形的接面因此產生，這種無法避免的問題只有一種解決方法，即將終端區域的電場盡可能的平坦化，使電位重新分佈，進而使在基板內的電場能分佈到任何可到達的區域。顯而易見地，電位差降在愈大的區域，會有愈小的電場和崩潰電流。一般來說，功率元件終端結構的崩潰電壓會小於其內部。即使元件本身可以承受較高的電壓，終端結構發生崩潰後，整個元件操作的電流仍會持續變大，使操作的功率超過安全值導致元件毀壞。因此已經有許多接面

的終端結構被發展出來，在此簡單介紹幾種現今製程中常見的終端結構:終端蝕刻(etch termination)結構、浮動環(Field Ring)、接面邊界延伸(Junction Termination Extension)。^[2]

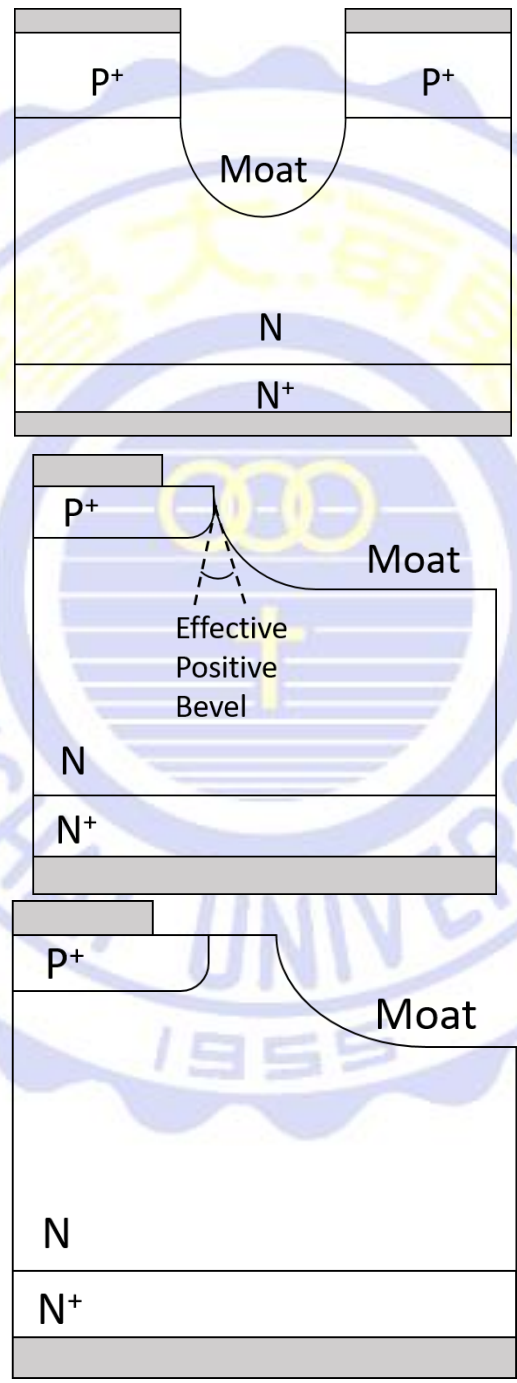


圖 2-1 終端蝕刻(etch termination)結構

2-2.1 終端蝕刻(etch termination)結構

圖2-1的結構為終端蝕刻(etch termination)結構。在高壓操作時，在電極終止邊緣下方時常會有電力線密集的情況，產生很高的表面電場造成元件崩潰，利用溝槽的結構去扭曲邊緣下方的電場梯度，降低此處之高電場，便可提升崩潰電壓，製程上需要經過蝕刻的方式製作溝槽。

2-2.2 浮動環(Field Ring)結構

浮動環結構如圖 2-2，在主要 P/N 接面的附近，藉由多植入 P 的 well 和 EPI 形成額外的空乏區與原有的空乏區產生交互作用，增加 RESURF 效果，使整個漂移區更快完全空乏，大幅提高電晶體的耐壓能力，此技術也因此被稱為 Double RESURF 技術。在技術上，P 形浮動環的離子植入劑量、離子植入深度、光罩圖案位置都必須掌控的非常精確才能夠顯現它的效果，因此有製程不易的缺點。

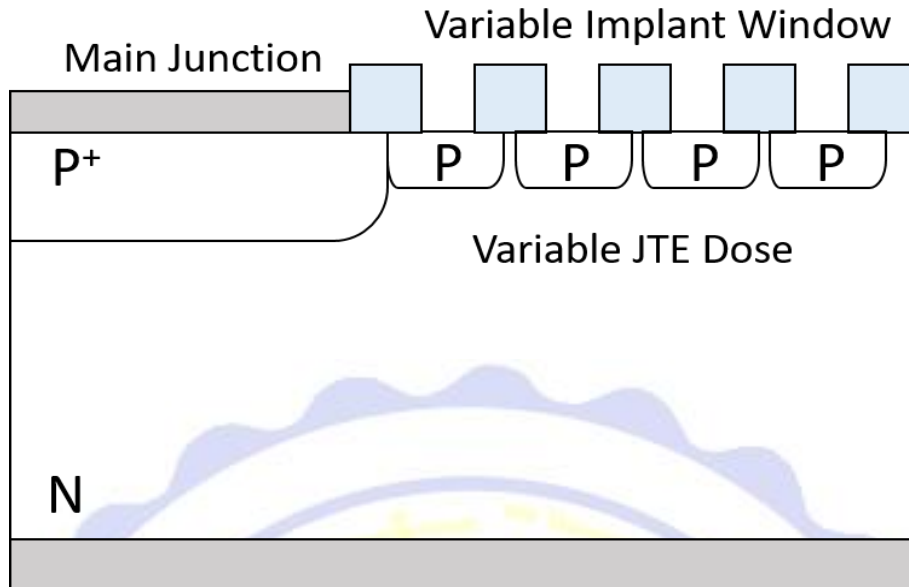


圖 2-2 浮動環結構(Field Ring)結構

2-2.3 接面邊界延伸(Junction Termination Extension)結構

接面邊界延伸如圖 2-3，在主要的 P⁺/N 接面旁邊多植入較淺的 P，因為是和 P⁺ 低電壓端連接著，P⁺/N 接面會逆偏，空乏區由此延伸的接面能再多往外擴張，而此結構最重要的設計參數就是延伸出的 P 濃度，有一最佳的濃度使達到最大的崩潰電壓，如果濃度太淡，很快被完全空乏掉，崩潰點又會回到主接面，使得 P 層無法發揮效用。如果 P 太濃，P 層很難被空乏，使 P 層邊緣的空乏區很小，崩潰電壓反而被此限制。

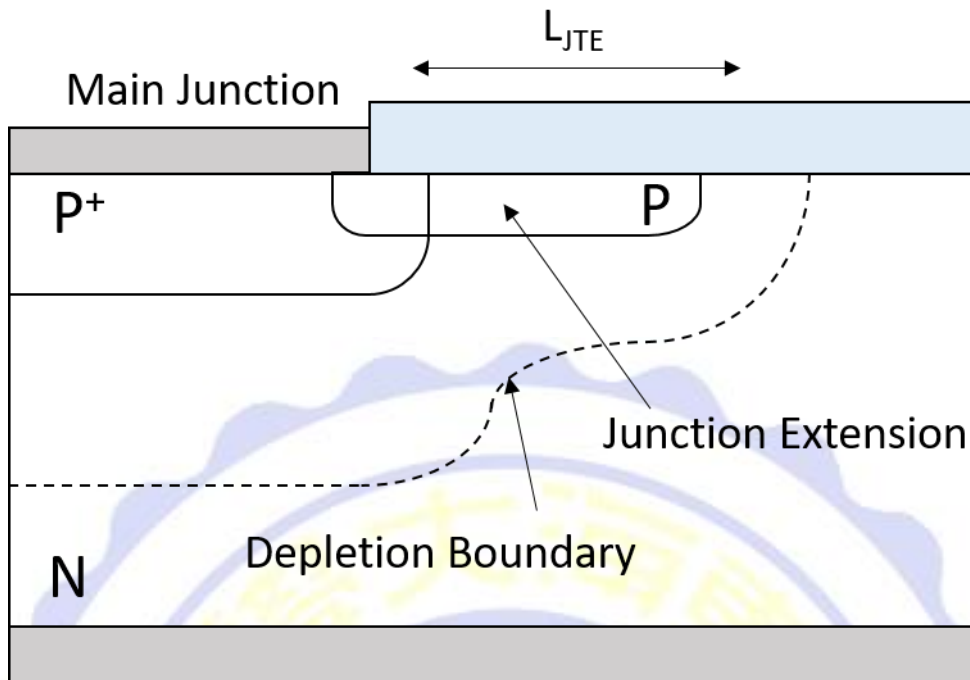


圖 2-3 接面邊界延伸(Junction Termination Extension)結構

2-3 奈米碳管簡介

在奈米材料中，奈米碳管是一種知名的奈米材料。奈米碳管的中空結構是第三種純碳結構，此種中空結構稱之為『碳簇』。第一種純碳結構是石墨結構，第二種是鑽石結構。

1985 年英國化學家哈羅德·沃特爾·克羅托博士和美國科學家李察·斯莫利等人在萊斯大學於氦氣流中以雷射氣化蒸發石墨實驗中首次製得由 60 個碳組成的碳原子簇結構分子「 C_{60} 」。1991 年 1 月，日本 NEC 公司基礎研究實驗室的飯島澄男(S.Iijima)博士用碳電弧放電法合成碳六十分子時，發現一些針狀物，並利用高解析穿透式電子顯

微鏡觀察這些針狀物，發現針狀物為奈米級大小的多層同軸中空的碳管。而奈米碳管的特殊結構及優異性質，引起各國、各個科技領域的研究人員注目。

1992 年由 T. W. Ebbesen 與 P. M. Ajayan[3]使用電弧放電法，過程中通入惰性氣體氬氣，製作出純度較高且數量更多的奈米碳管，進而使奈米碳管開始被大量研究。

1993 年 Iijima[4]和 D.S.Bethune[5]等用電弧法，分別將鐵(Fe)和鈷(Co)摻入石墨電極，首次成功合成出單層片狀石墨烯捲曲單壁奈米碳管(Single walled carbon nanotube, SWCNT)(圖 2-4)；而 1991 年飯島澄男博士使用高解析度穿透式電子顯微鏡從電弧法生產的碳纖維中發現多層同軸中空的碳管為兩層至多層的片狀石墨烯捲曲，被稱為(Multi-walled carbon nanotube, MWCNT)多壁奈米碳管(圖 2-5)。

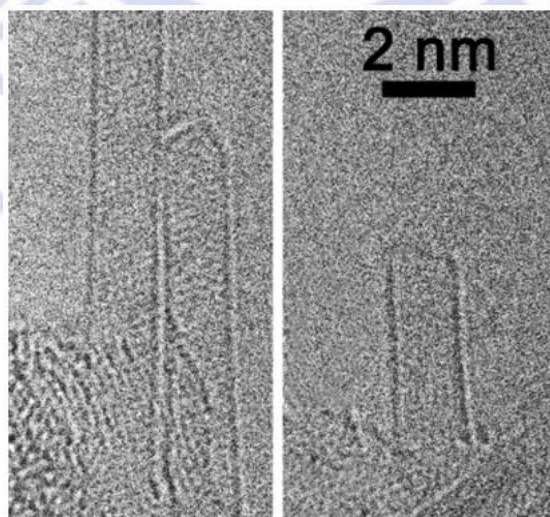


圖 2-4 單壁奈米碳管圖[6]

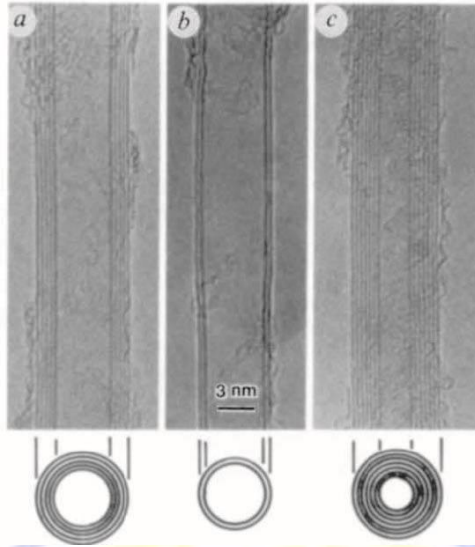


圖 2-5 高倍率電子顯微鏡下多壁奈米碳管圖[7]

目前奈米碳管的合成技術包含弧放電法、電射濺鍍法及化學氣相沈積法等，工廠已經可以大量製造出高純度的奈米碳管，也開始了對於奈米碳管特性的相關研究及應用。

2-3.1 奈米碳管的電學特性

奈米碳管(CNTs) 可視為兩端由半球形的端帽，配上一層至多層捲曲且無縫的二維石墨烯(graphene)中空管狀結構，截面為同心的圓環，並依管軸捲曲角度的不同，可用螺旋向量(chiral vector)[8]表示之。

$$C_h = n \times a_1 + m \times a_2 \text{ (chiral vector)} \quad (\text{式 2-1})$$

其中算式的 a_1 、 a_2 為石墨烯的單位向量，若 C-C 鍵的長度為 a ，則 $|a_1| = |a_2| = \sqrt{3}a$ ，則 $a_1 = (\sqrt{3}, 0)$ ， $a_2 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{3}{2}\right)$ ，可將碳管

半徑長度表示為:

$$R = \frac{c}{2\pi} = \frac{\sqrt{3}a}{2\pi} \sqrt{n^2 + m^2 + nm} \quad (\text{式 2-2})$$

1992 年 Hamada[9]和 Mintmire[10]推測奈米碳管的導電性與其結構息息相關，並依據奈米碳管中碳六邊形沿管軸的偏向(orientation)，可以區分成三種結構:

- (一) $m = n$ ，螺旋角 $\theta = 30^\circ$ ， (n,n) 則稱為扶椅型(armchair)奈米碳管，截面因六角形網格類似扶椅(armchair)故稱之。因扶椅型奈米碳管沒有能隙(energy gap)，故呈現金屬導電性。
- (二) $m = 0$ ，若螺旋角 $\theta = 0^\circ$ 時， $(n,0)$ 則稱為鋸齒型(zigzag)奈米碳管，結構截面外觀六角形網格呈現出鋸齒狀(zigzag)故稱之。
- (三) 其它 (n,m) 的各種組合，則稱之為對掌型(chiral)奈米碳管。當 $0^\circ < \theta < 30^\circ$ 時，在映射過程中石墨六角形網格保持不變，所以石墨六角形網格和奈米碳管軸向之間會產生夾角，而網格會產生螺旋現象，使奈米碳管具有手性(chiral)，依手性分為左螺旋和右螺旋。

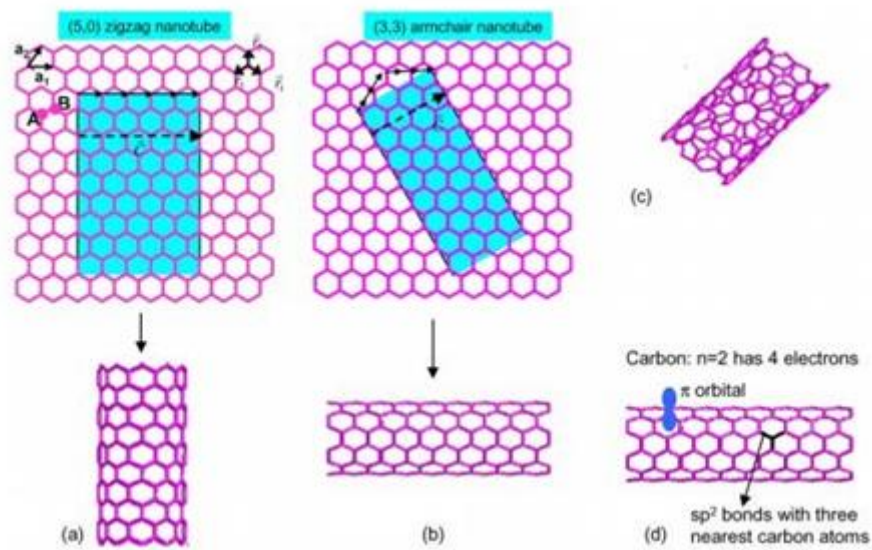


圖 2-6 奈米碳管依其結構(m,n)不同，可分為(a)鋸齒型(zigzag)奈米碳管(b) 扶椅型(armchair)奈米碳管(c)螺旋型奈米碳管(d)碳-碳鍵以 sp^2 軌域鍵結[11]

奈米碳管的許多性質與螺旋向量有關係，若一個(n, m)的奈米碳管符合 $2n + m = 3q$ ($q \in$ 整數)，導電性則呈現金屬性，其餘則呈現半導體性。

2-4 電極材料介紹

2-4.1 鋁材料特性

鋁的化學符號為 Al，原子序數是 13，相對密度為 2.70，屬於硼族元素。鋁是一種較軟且易延展的金屬，在自然界為銀白色，鋁因為它的密度很低且耐腐蝕，而受到了重視，利用鋁和其合金製造的結構件

不僅在航太工業中很關鍵，在交通和結構材料的領域裡也非常的重要。

鋁的密度為鐵的三分之一左右，一般而言，純鋁較軟，在 300 °C 左右時失去抗張強度，熔點約為 660.4°C，鋁原子常以立方晶格排列，鋁有良好的導熱導電性，為銅的 59%，功函數為 4.28eV

2-4.2 鎳材料特性

鎳的化學符號為 Ni，原子序數為 28，相對密度為 8.908，自然界中為一種有光澤的銀白色金屬，質硬且具延展性，為一種過渡金屬元素，在一大氣壓下熔點為 1455°C，塊材鎳為鐵磁性，磁導率約為 $125 \times 10^{-6} \text{ H/m}$ [11]，功函數為 5.15 eV，是在室溫下具有鐵磁性的四種元素之一，其它具有鐵磁性的元素包括鐵和鈷，晶體結構為面心立方，如下圖 2-4。

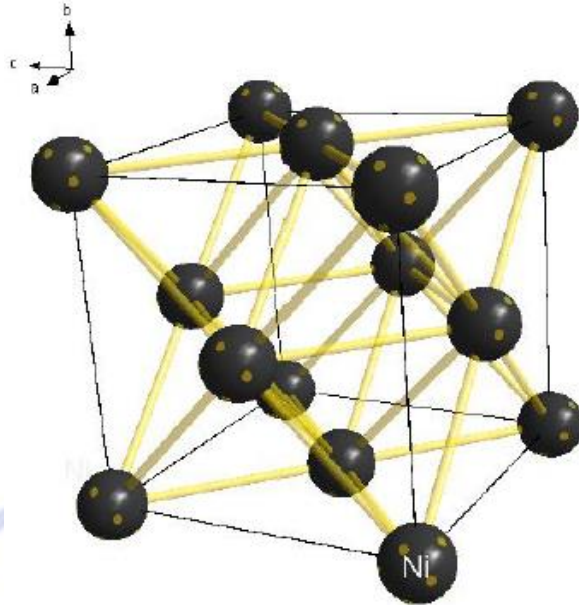


圖 2-7 鎳的塊材晶格效應[12]

2-4.3 鈦材料特性

鈦是化學元素，化學符號 Ti，原子序數 22，相對密度為 4.506，是銀白色過渡金屬，其特徵為重量輕、強度高、具金屬光澤，亦有良好的抗腐蝕能力（包括海水、王水及氯氣）在一大氣壓下熔點為 1668 °C，Work function 為 3.84 eV。由於其穩定的化學性質，良好的耐高溫、耐低溫、抗強酸、抗強鹼，以及高強度、低密度，常用來製造火箭及太空船，因此獲美譽為「太空金屬」。^[13]

2-4.4 功函數 Work function

電子能夠由材料的費米能階脫離而達到完全自由所需之能量稱之為功函數。自由電子所在之位置稱之為真空能階，金屬的費米能階就在材料表面，因此其功函數便是真空能階和費米能階的差，半

導體的功函數與金屬有別，因為其費米能階在導帶 CB 之下，所以其功函數為

$$\Phi_s = \chi + (E_c - E_F)_{FB} \quad (\text{式 2-3})$$

其中 χ 為電子親和力 electron affinity，也就是電子由導帶 CB 表面脫離至費米能階所需之能量，每一半導體有其特定值，至於費米能階與導帶 CB 之差值則決定在半導體雜質的摻入量來決定。[14]

2-5 半導體特性

今天的科技如此發達全拜半導體(semiconductor)所賜，在人們日常生活中電子產品已經是不可缺少的重要角色，而這些半導體我們可以從元素週期表中看出其主要的材料大都為 III 族、IV 族、V 族、在光電產業部分使用到了 III-V 族、II-VI 族，早期主要為 III、IV、V 族而最常見的四族材料其中有，碳(C)、矽(Si)、鍺(Ge)、錫(Sn)以上四種，其中碳是絕緣體，矽、鍺為半導體在導電性質於金屬與絕緣體兩者之間，錫則是金屬。III-V 族則是硼(B)、鋁(Al)、鎵(Ga)、銦(In)；磷(P)、砷(As)、銻(Sb)。II-VI 族是鋅(Zn)、鎘(Cd)、汞(Hg)；硒(Se)、碲(Te)、氧(O)以上都是較為常見的半導體元素，這些元素在半導體中各種領域又需要不同的能階與特性，而出現了利用比例原則製造出新的化合物半導體如：砷化鎵(GaAs)、砷化銦(InAs)、碲化鉍(CdTe)……等。其主要目的就是為了能有更優良的材料

來做出更優質的產品。

在西元1874年，Braun 發現金屬製作於半導體上會有整流 (rectifying) 的現象[15]。到了西元1938年，由Schottky提出合理的理論來解釋這個現象，他認為金屬和半導體界面處有一位障存在，此整流現象可以由電子的遷移、擴散而跨越位障來加以解釋。因此，此位障就稱為蕭特基位障 (Schottky barrier) 。[16]

金屬和半導體接觸有兩種情形，一種是歐姆接觸 (ohmic contact) ，只要稍加偏壓，電子就可以在金屬和半導體間傳導。另一種則是蕭特基接觸 (Schottky contact) ，電子必須先克服蕭特基位障，才能在金屬和半導體間傳導。

當金屬和半導體緊密接觸，在熱平衡狀態下，金屬和半導體會有相等的費米能階 (Fermi level) ，而真空能階 (vacuum level) 則必須連續。圖2-8和圖2-9分別為金屬和 p 型及 n 型半導體歐姆接觸示意圖，而圖2-10和圖2-11則分別為金屬和 p 型及 n 型半導體蕭特基接觸示意圖。在圖2-8和圖2-9中，p 型與 n 型半導體的位障高度 (barrier height) 可表示為：

$$q\phi_{Bp} = (X + E_g) - q\phi_M \quad (\text{p 型半導體}) \quad (\text{式2-4})$$

$$q\phi_{Bn} = q\phi_M - X \quad (\text{n 型半導體}) \quad (\text{式2-5})$$

其中， $q\phi_{Bn}$ 是金屬和 n 型半導體間的位障高度， $q\phi_{Bp}$ 是金屬和 p 型半導體間的位障高度， $q\phi_M$ 是金屬的功函數(workfunction)，其定義為一個電子從費米能階激發至真空能階所需的能量， χ 是半導體的電子親和力(electron affinity)，其定義為導帶邊緣與真空能階的位能差， E_g 為半導體的能隙。

基本上，如果金屬與半導體界面有位障存在，其電流在金屬與半導體界面的傳導有下列三種機制:[17][18]

(1) 熱游子放射 (thermionic emission, 簡稱 TE):如圖 2-12(a)

所示，此機制為載子經由熱激發而越過位障，達成電流的傳導。當載子摻雜濃度小於或等於 10^{17} cm^{-3} 時，由於空乏區(depletion region)較寬，使得載子很難穿過位障，但當位障高度較小時，載子可由熱激發的方式而越過位障，其電流的傳導就受熱游子放射所主導，對於摻雜濃度低或位障高的半導體而言，載子無法穿過位障，所以形成非歐姆接觸的特性。而在串聯電阻(series resistance)很小，不予考慮的情形下，熱游子放射機制的電流關係式為：

$$J = J_{te0} \left[\exp\left(\frac{V}{kT}\right) - 1 \right] \quad (\text{式2-6})$$

$$J_{te0} = A^* T^2 \exp\left[\frac{-q(\phi_B - \Delta\phi)}{kT}\right] \quad (\text{式2-7})$$

$$A^* = 4\pi q k^2 m^* / h^3 \quad (\text{式2-8})$$

其中 ϕ_B 為位障高度， $\Delta\phi$ 為印象力(imageforce)造成的位障衰退 (barrier lowering)， m^* 為有效電子或電洞的質量， A^* 為有效理查遜常數(Richardson constant)， h 為普朗克常數， V 為外加偏壓， q 為電荷， k 為波茲曼常數， T 為絕對溫度。

(2)熱游子場放射(thermionic field emission，簡稱 TFE):如圖2-8(b)所示，當載子摻雜濃度在 10^{17}cm^{-3} 至 10^{18}cm^{-3} 時，載子除了受熱激發而越過位障外，空乏區也因摻雜濃度提高而變窄，所以一部份載子只需被激發至某個特定能量便能以穿隧(tunneling)的方式通過位障。而在熱游子場放射機制下，其電流包含穿隧的成分，必須考慮串聯電阻的影響，所以熱游子場放射的電流關係式為：

$$J = J_0 \left\{ \exp \left[\frac{q(V - IR_S)}{E_0} \right] - 1 \right\} \quad (\text{式2-9})$$

$$J_0 = \frac{A^* T [\pi E_{oo} q (\phi_B - V - \xi)]^{0.5}}{k \cosh(E_{oo}/kT)} \exp \left[-\frac{q\epsilon}{kT} - \frac{q}{E_0} (\phi_B - \xi) \right] \quad (\text{式2-10})$$

$$E_0 = E_{oo} \coth(E_{oo}/kT) \quad (\text{式2-11})$$

$$E_{oo} = \left(\frac{qh}{4\pi} \right) [N/m^* \epsilon]^{0.5} \quad (\text{式2-12})$$

其中 R_S 為串聯電阻， m^* 為有效電子或電洞的質量， ϵ 為半導體的介電常數， A^* 為有效理查遜常數(Richardson constant)， ϕ_B 為位障

高度， h 為普朗克常數， V 為外加偏壓， q 為電荷， N 為摻雜濃度， k 為波茲曼常數， T 為絕對溫度， ξ 為價帶頂(E_v)和費米能階(E_F)之間的能量差。

(3)場放射(field emission, 簡稱 FE):如圖2-8(c)所示,此機制主要發生在高摻雜濃度的半導體上,當載子摻雜濃度大於或等於 10^{18}cm^{-3} 時,空乏區因摻雜濃度大量提高而變得非常窄,載子可以輕易的由半導體或是金屬端以穿隧的方式進入另一端,在一般情形下這是形成歐姆接觸的最佳方式。



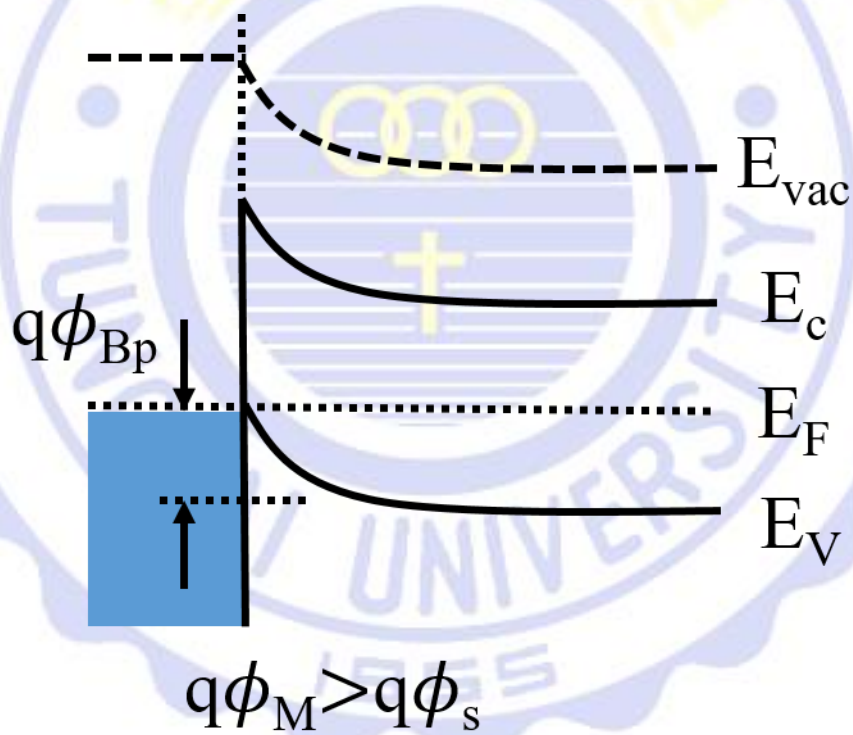
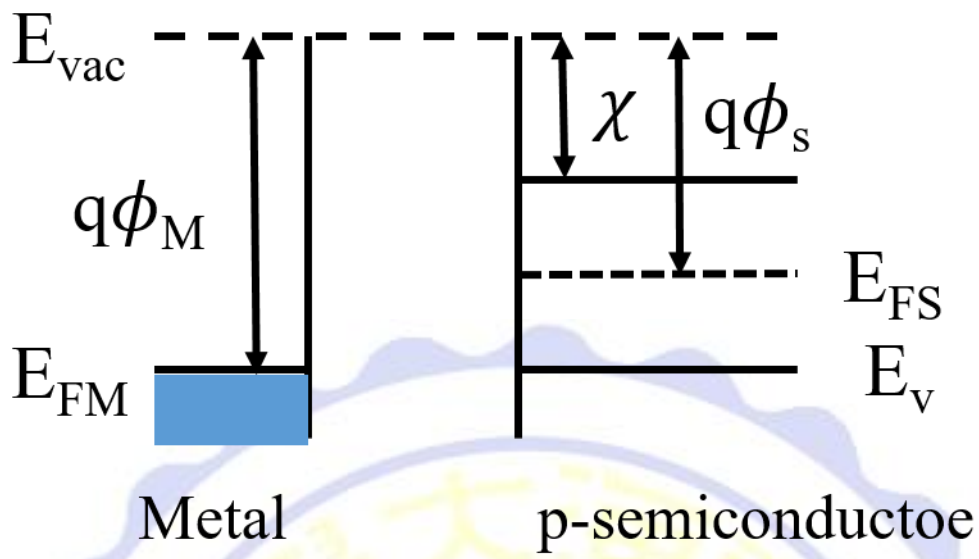


圖 2-8 p 型半導體歐姆接觸示意圖

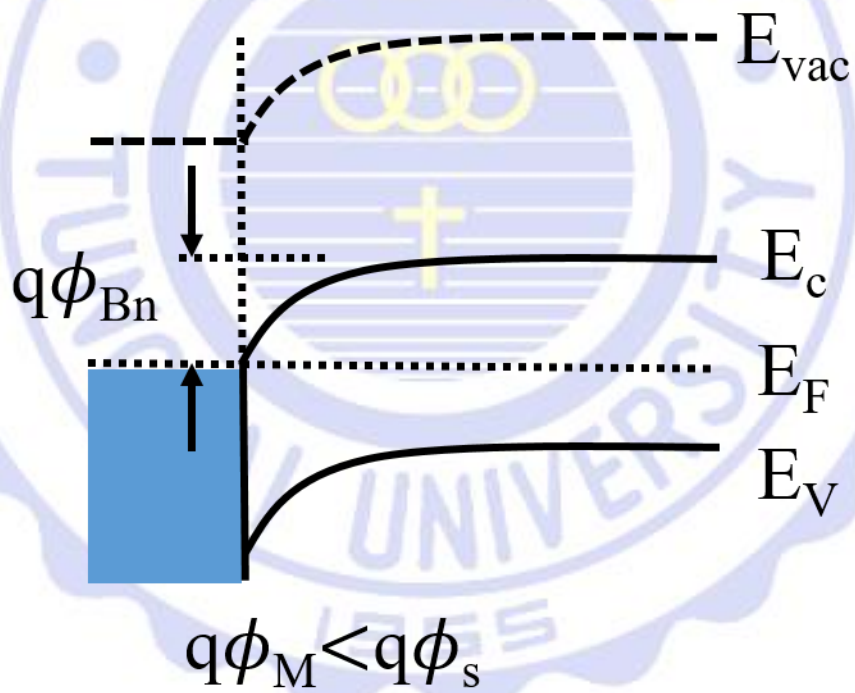
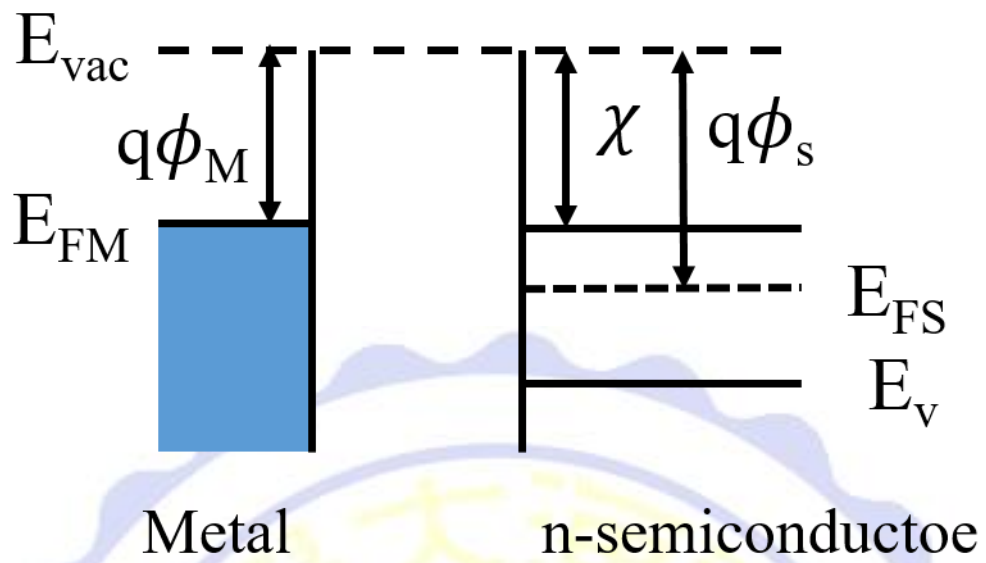


圖 2-9 n 型半導體歐姆接觸示意圖

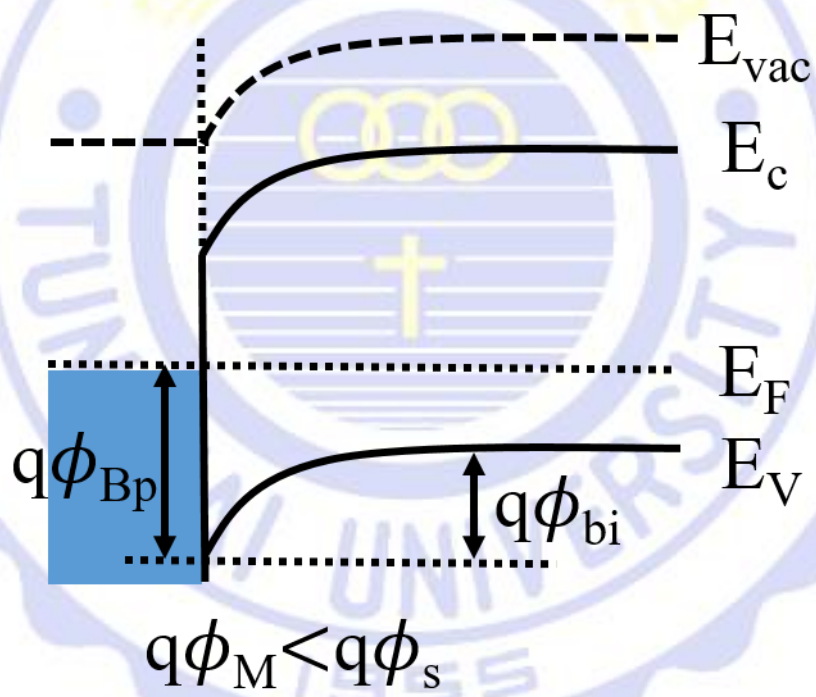
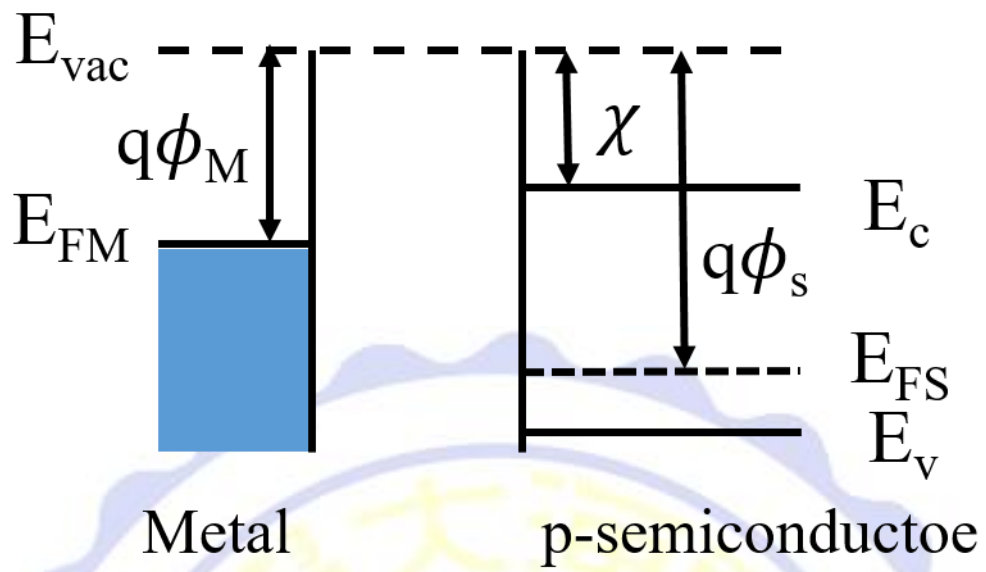


圖 2-10 p 型半導體蕭特基接觸示意圖

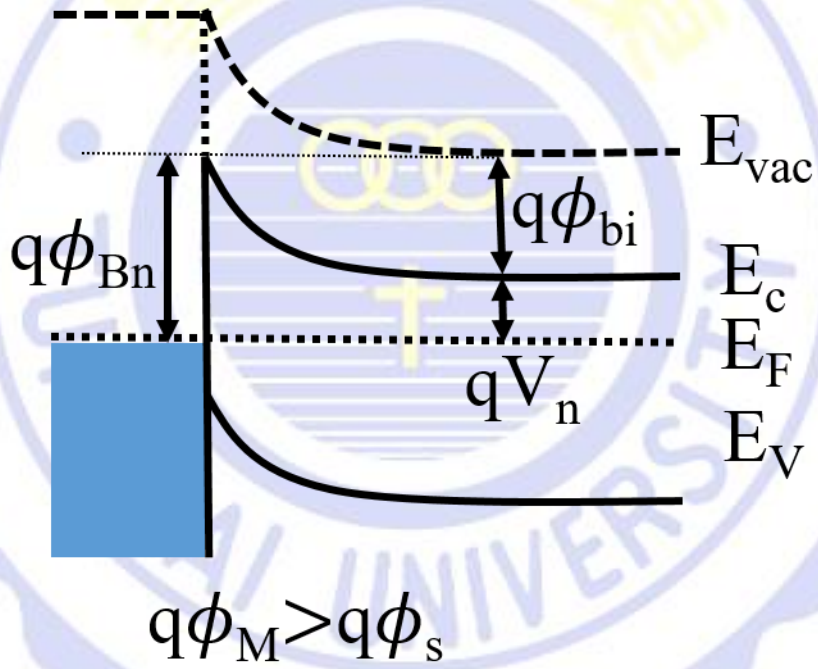
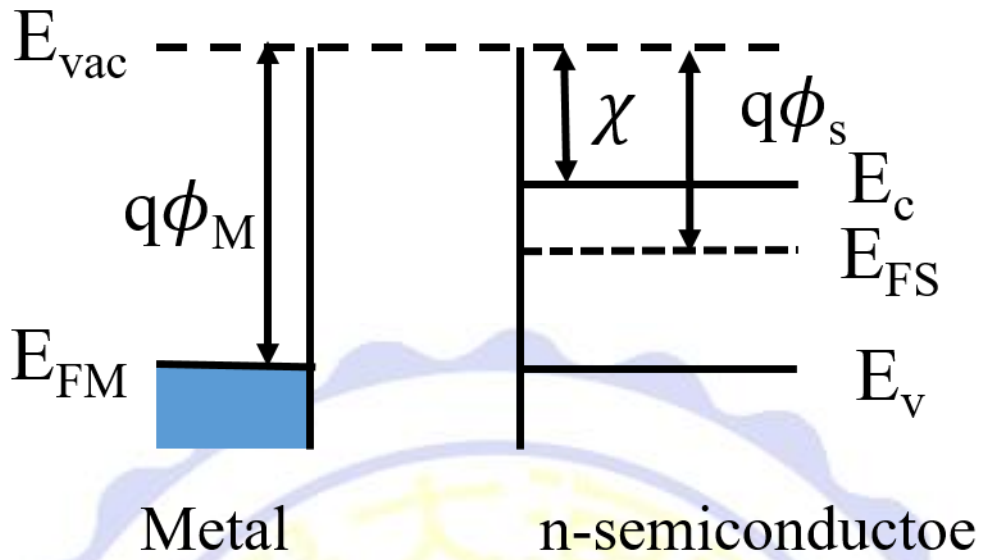
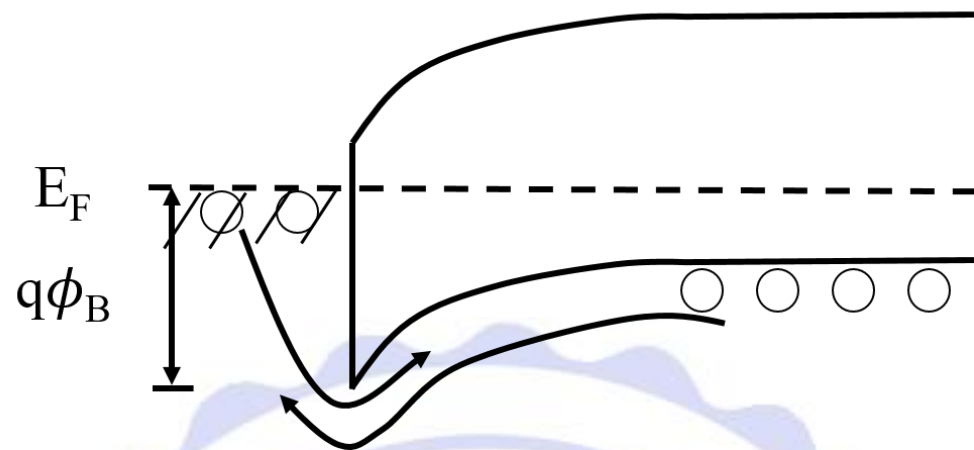
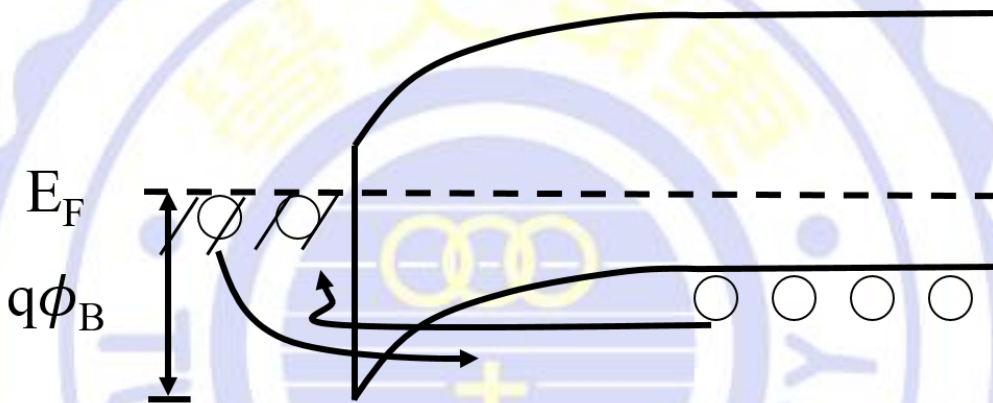


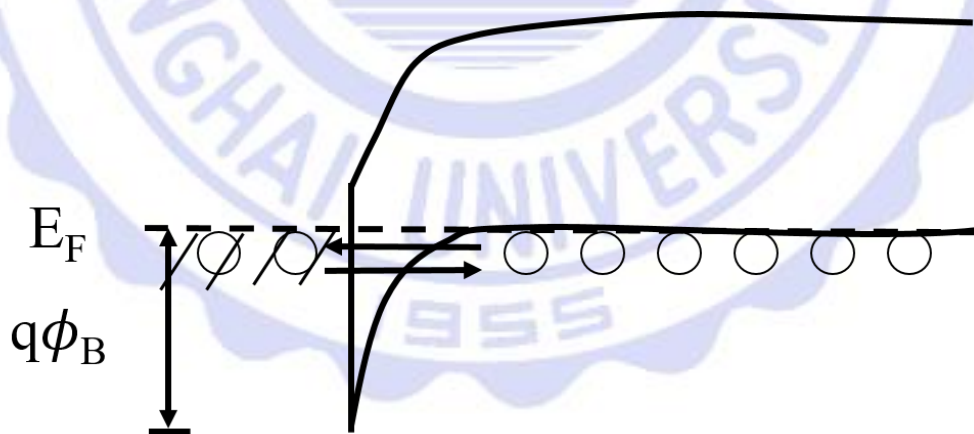
圖 2-11 n 型半導體蕭特基接觸示意圖



(a)



(b)



(c)

圖 2-12 三種電流傳導機制(a)熱游子放射(TE) (b)熱游子場放射(TFE) (c) 場放射(FE)

第三章 研究方法

3-1 實驗架構

一般二極體是利用 PN 接合的方式，而擁有二極體的特性，但蕭特基二極體卻是利用接合金屬和半導體後，所產生的蕭特基屏障的二極體。一般而言，相較於採用 PN 接合的二極體，蕭特基二極體擁有順向電壓低、開關快等特性，但也存在著漏電流(I_R)大的問題。

故在本研究中，以金屬疊層製作蕭特基二極體，以微小電壓電流量測儀分析其電流-電壓特性曲線，之後嘗試以不同方法如熱退火元件，更換不同長度的奈米碳管等方式提升樣品品質。

3-1.1 元件製作流程

本實驗樣品結構是金屬薄膜疊層與 CNT 層與 GaN n-type 為基板模式的蕭特基元件，如圖 3-1，一開始先利用黃光微影的方式定義圖型，再噴塗 CNT 溶液與蒸鍍需求的金屬完成元件結構。製作程序如下圖 3-2。

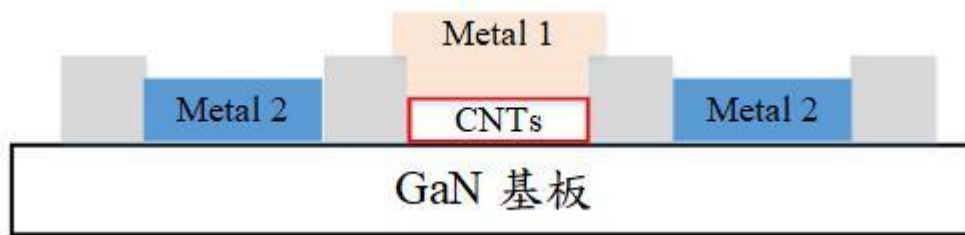


圖 3-1 元件結構

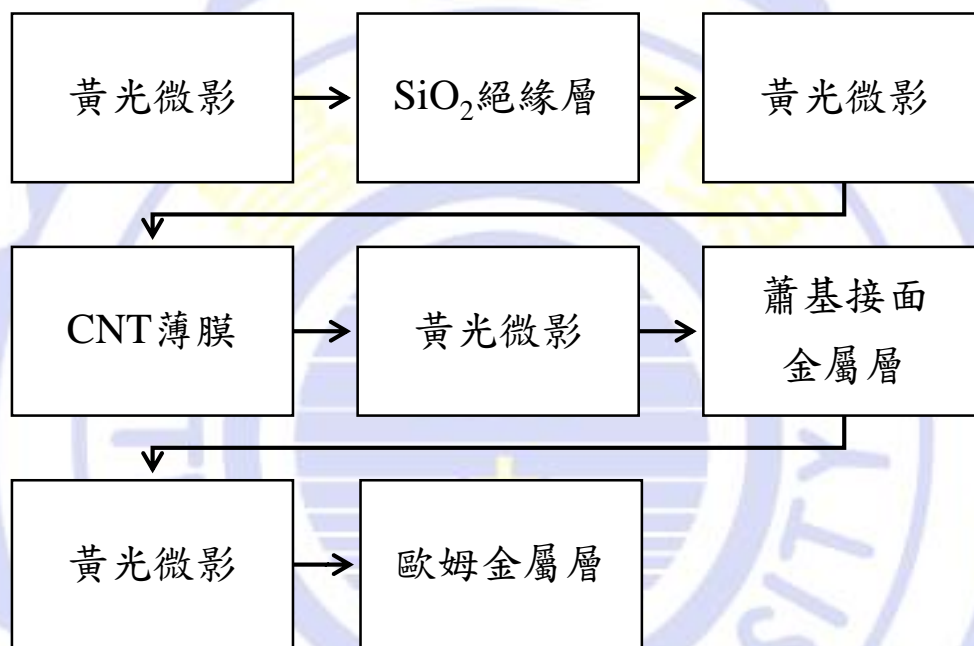


圖 3-2 元件製作流程圖

實驗基板選擇使用 GaN 基板，N-的摻雜濃度為 $5 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 。將其裁切成適當大小 $1.3\text{cm} \times 1.3\text{cm}$ ，使用旋轉塗佈機將樣本均勻地塗上一層負光阻(ENPI 202，永光化學)，如圖 3-3 旋轉塗佈的參數如下：第一轉速為 600 rpm，旋轉時間為 25 sec；第二轉速為 4000 rpm，旋轉時間為 30 sec。把塗佈均勻的基板放到加熱器上進行軟烤，如圖 3-

4。軟烤的目的是為了把光阻層的溶劑移除，讓光阻由原來的液態變成固態的薄膜。



圖 3-3 旋轉塗佈機



圖 3-4 加熱器

將光罩放在曝光機中，如圖 3-5，並將軟烤完後的基板放入曝光機。接著開啟曝光機，使得 UV 光照射在光阻上。

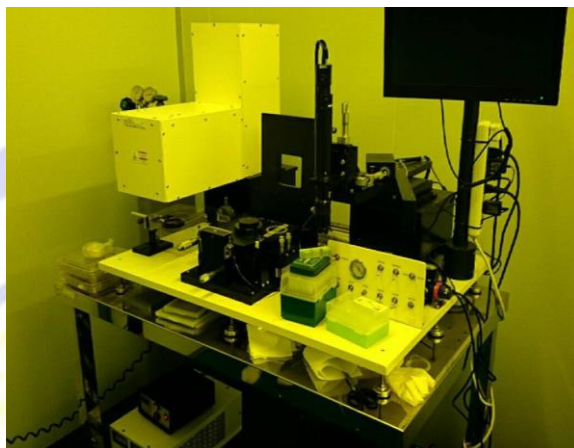


圖 3-5 曝光機

曝光完之後，進行曝後烤。這個步驟非常重要，它能夠消除駐波 (standing wave)。因為曝光進行時，部份沒有被光阻吸收的光，將從光阻劑反射到晶圓表面，造成與入射光產生建設性及破壞性干涉，形成所謂的駐波。這將使得光阻接受曝光的強度不均勻，經顯影後，阻劑側面將形成波紋狀，進而影響到後續製程。解決的方式就是在顯影之前增加一道烘烤的程序，這就是所謂的曝後烤，使曝過光的光阻之結構能重新排列，以降低駐波現象。曝後烤完之後，使用顯影劑 EPD 48:水(1:9)的比例混合後顯影，顯影完後使用去離子水(DI water)定影。這步驟就是讓顯影劑停止反應，洗完去離子水再來就能進入 E-beam

蒸鍍機蒸鍍，鍍製 300 nm SiO_2 絕緣層，如圖。鍍完 SiO_2 絕緣層後準備丙酮，並把樣品放入，丙酮會與光阻產生反應使光阻從基板上 Lift-off 也把不需要的薄膜一起帶走之後使用去離子水(DI water)清洗樣品。

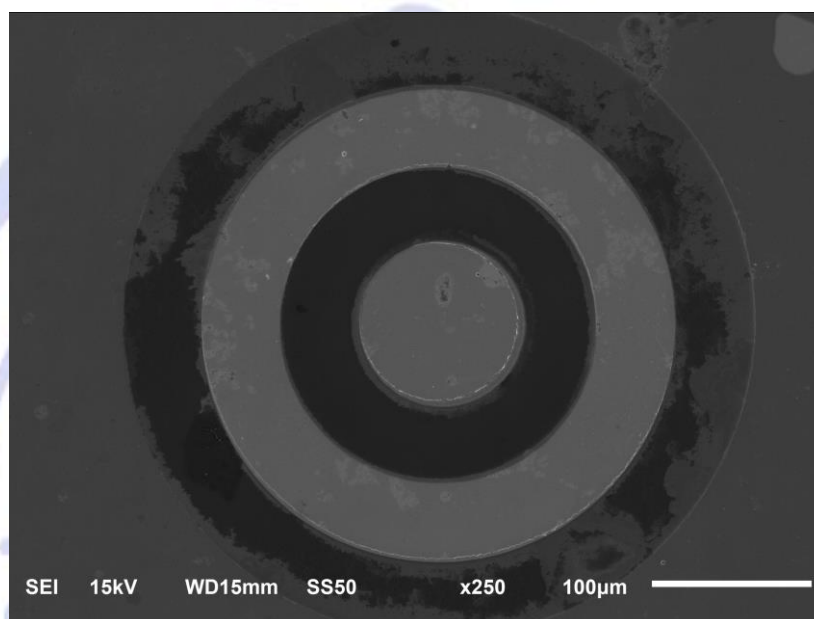


圖 3-6 SiO_2 絕緣層

重複黃光微影步驟定義出 CNT 層薄膜圖樣，用噴霧罐填裝長度 50 μm 的 CNT 溶液，如圖 3-7，把定義完薄膜圖樣的樣品置於鋁塊當成載台，再放到超音波震盪機，再噴塗上 CNT 溶液利用超音波震盪機的震動與加熱把溶液蒸乾也使 CNT 更容易進入圖型中，最後以丙酮 Lift-off。



圖 3-7 50 μ m CNT 溶液

蕭特基界面金屬層薄膜部分，重複黃光微影步驟定義出圖樣後就能進入 E-beam 蒸鍍機蒸鍍 150 nm 金屬層，本實驗選用三種金屬 Ni、Ti 與 Al 三種金屬來比較其差異，接著利用熱蒸鍍機成長 100 nm 金薄膜，如圖 3-8。

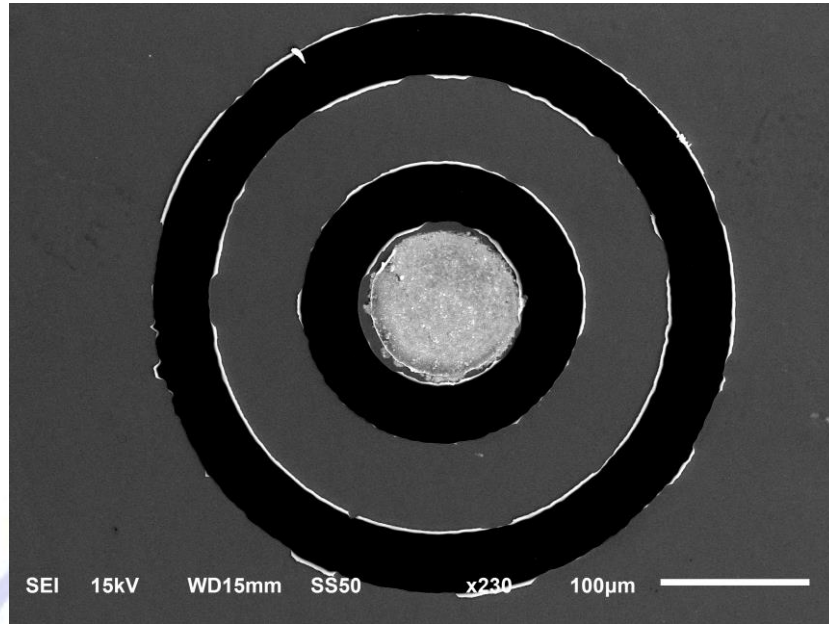


圖 3-8 蕭特基接面金屬層薄膜

歐姆接面金屬層薄膜部分，重複黃光微影步驟定義出圖樣，再利用熱蒸鍍機成長 200 nm 金薄膜，即完成元件結構，如圖 3-9。

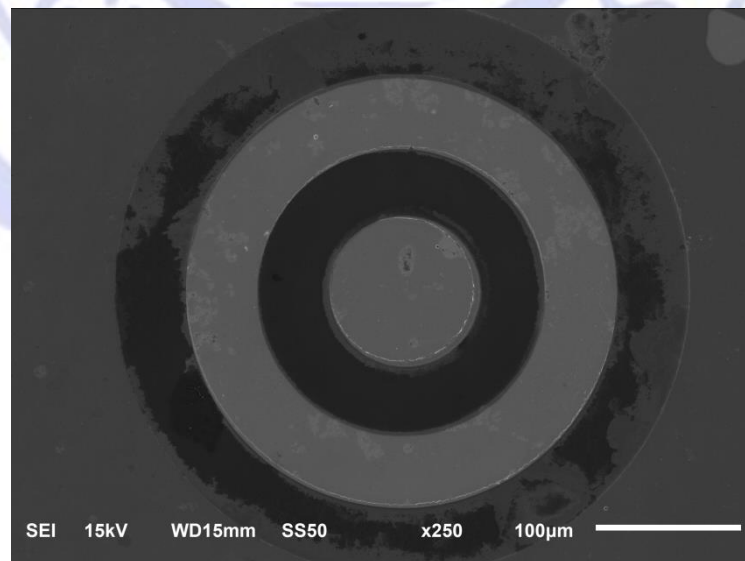


圖 3-9 完整元件結構

3-1.2 光罩

光罩是在積體電路，如 LSI，的製造過程中使用的必要基本設備。它是一片透明的石英玻璃，其主要用途在於將積體電路之各種電路設計圖形轉化為晶圓製造廠大量生產所需的介面模具，並扮演著在電路設計被轉印到晶圓上之重要角色。光罩上的圖案微縮後經由曝光後反印至晶圓上。基於藉由電子束微影技術的電路圖案，光罩圖案在使用的空白基板上形成。本實驗光罩由 Layout 軟體自行設計結構，再送交廠商製作。

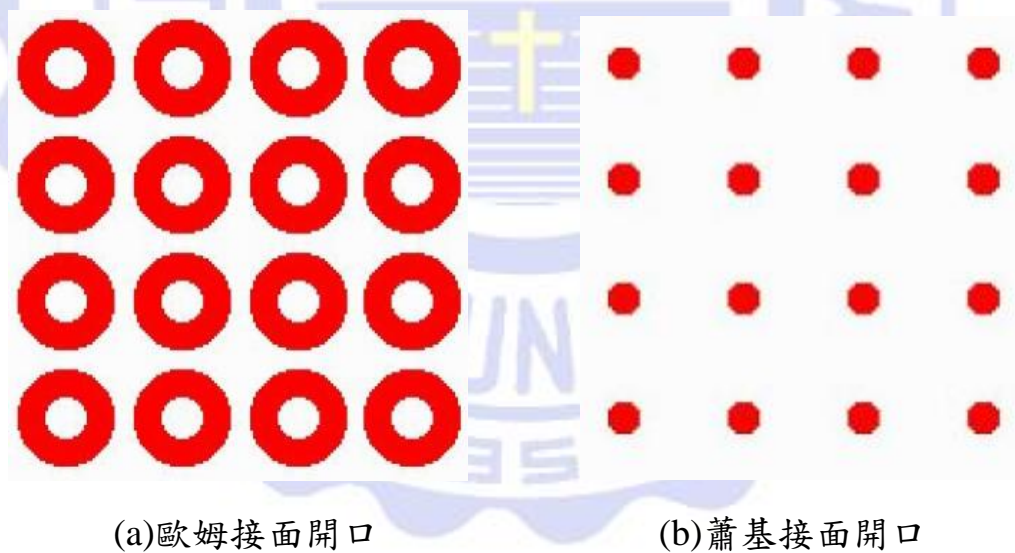


圖 3-10 設計元件圖形

3-1.3 E-Beam 蒸鍍系統

把做完黃光製程的樣品貼在蒸鍍機的載台上，再利用電子束蒸鍍機去蒸鍍不同的金屬層，電子束蒸鍍機是利用電子槍產生的高能電子束，將高能電子束的動能轉換為熔化靶材的熱能，並利用靶材在接近熔點時的飽和蒸汽壓進行鍍膜，蒸鍍機工作示意圖如圖 3-12 和蒸鍍機如圖 3-13，此法除了有很好的熱轉換效率外，蒸鍍速率亦能精準控制，靶材種類選擇的限制較少，除了部分化合物及合金外，多數材料皆能蒸鍍。而蒸鍍不同材料的金屬層上去是為了讓金屬層可以跟磁場產生反應。

電子束蒸鍍(Electron Beam Evaporation)為物理氣相沉積的一種，和一般傳統蒸鍍方式不同，電子束蒸鍍利用與電磁場的配合，所以可以精確的使高能電子束精準的轟擊坩鍋內的靶材，使之融化進而沉積在基板上。

其原理為利用加速電子轟擊鍍膜材料，使電子的動能轉換成熱能使其鍍膜材料加熱蒸發，成膜。其特點為能獲得極高的能量密度，最高可達 109 w/cm^2 ，加熱溫度可達 $3000 \sim 6000^\circ\text{C}$ ，可蒸發難熔的金屬或是化合物，而被蒸發的材料置於水冷的坩鍋之中，可避免坩鍋材料

的汙染，藉以製備高純度薄膜；因為蒸發物加熱面積小，所以熱輻射損失也會跟著減少，熱效率提高。

電子束蒸鍍和一般熱阻式加熱蒸鍍法去做比較，其電子束蒸鍍最大的優點在於可為待蒸發物提供更高的熱量，而電子束的定位準確，因此可避免坩鍋材料的蒸發及汙染，其缺點在於蒸鍍的過程中，需要持續的水冷，對於能量的利用率並不高，且高能電子束可能帶來的二次電子會使殘餘的氣體分子電離，也有可能造成汙染。

真空電子束蒸鍍基蒸鍍參數如下

1. 功率：依照不同材料，功率會有差別。
2. 腔體真空值為 4.5×10^{-5} Pa，蒸鍍時間依照樣品需求厚度也有不同。

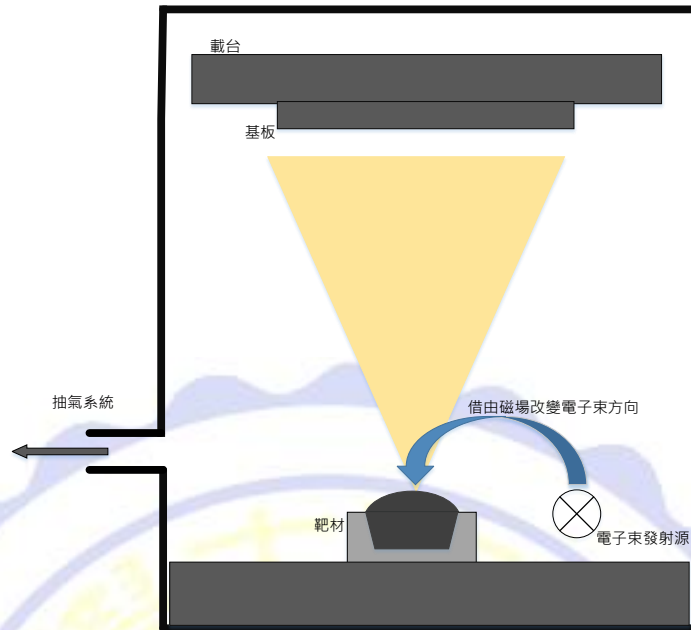


圖 3-12 E-Beam 示意圖



圖 3-13 E-Beam 蒸鍍機

而厚度的控制，本儀器有分兩種監控方式，一種是間接式光學監控膜厚儀，而另一種則是石英震盪式膜厚儀，可以藉由這兩種不同的膜厚儀讓我們在製程上膜厚的控制能夠更加準確。

3-1.4 熱阻式蒸鍍系統

熱阻式蒸鍍系統，圖 3-14，在本實驗中主要用於蒸鍍金，保護蕭特基接面金屬並當作歐姆接面電極，熱阻式蒸鍍是利用電流流經鎢舟產生熱能的原理對薄膜材料間接加熱。

熱阻式蒸鍍機蒸鍍參數如下

1. 靶材：金錠 999.9%
2. 電流：50 A
3. 鍍率： $0.2\text{\AA}/\text{sec}$



圖 3-14 熱阻式蒸鍍機

3-2 樣本量測

3-2.1 電性量測

完成製程後的樣品進行 I-V 電性量測，搭配 KEITHLEY 2410 給電壓與微小電壓電流量測的針座於暗箱中以電腦程式控制，如圖 3-15，量測樣品施加正向偏壓與逆向偏壓，由電流確認其二極體特性並比較不同金屬材料與有無奈米碳管層對其耐壓與導通表現的優劣。

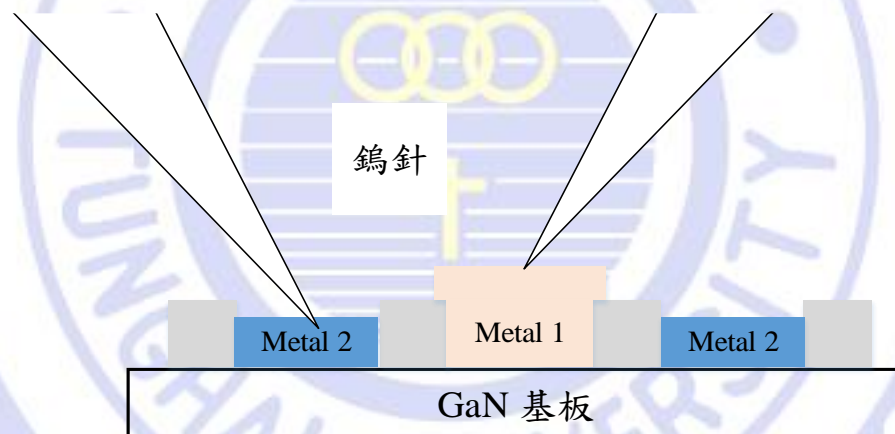


圖 3-15 I-V 量測示意圖

3-2.2 場發射掃描式電子顯微鏡(FE-SEM)

為了瞭解實驗樣本之表面結構，以場發射電子顯微鏡(FE-SEM)去觀察，為觀察表面結構最好的工具。本實驗樣本所使用之 FE-SEM 為本系所擁有的 JEOL-JSM-6510 之機型，如下圖 3-16 所示。



圖 3-16 JEOL-JSM-6510 之 FE-SEM

FE-SEM 基本原理是利用電子槍在高電壓(0.5 ~ 30 kV)之驅動下，來發射出高能量之電子束(electron beam)，經過電磁透鏡所組成的光學系統，匯聚成直徑約 5 nm ~ 10 nm 的電子射束。末端透鏡上的掃描線圈主要作用為偏折電子束，使其能夠在樣本的表面上作二維的掃描動作，而此高能電子束在轟擊樣本的交互作用下，入射電子束將會與樣本表面之原子產生彈性與非彈性碰撞之效果，從下圖 3-17 可以看到電子束和樣本的交互作用下，產生了各種之散射訊號，如二次電子(secondary electron)、背向散射電子(backscattered electrons)、吸收電子(absorbed electrons)、透射電子(transmitted electrons)、X 射線(cathode luminescence)等。

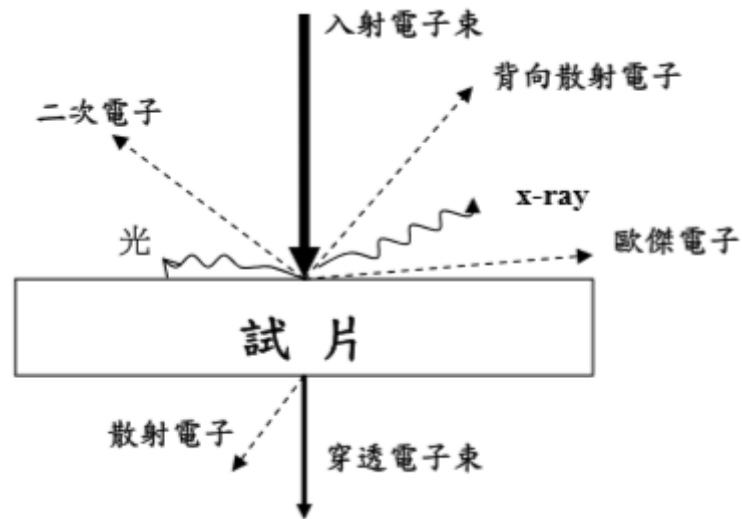


圖 3-17 電子束與試片產生交互作用示意圖

之後經由二次電子偵測器與背向散射電子偵測器去接收散射之訊號，再經過放大處理，輸入同步掃描之陰極射管(CRT)上成像。藉著逐點成像的原理，利用電子束在樣本上掃描，打在樣本上的每一點與螢光屏上出現的每一個亮點相對應，且隨著對應之偵測器所接受訊號的強弱，而有不同的亮度。

第四章 實驗結果

本製程從 CNTs 轉置設計，結構金屬薄膜鍍製的參數到做出完整結構都是經歷許多實驗調整，而設計的光罩經過一次曝光顯影製程都能做出上百個樣品，在本章節中將呈現大略統計樣品結果，而當初也設計了三種不同尺寸，但因本研究的主題需求，製程與儀器的限制導致良率不佳等問題，最後選擇先配合單一尺寸樣品來實作與量測。

之後分為四小節來呈現研究的結果，首先討論加入 CNTs 薄膜對於元件耐壓的影響，之後利用熱退火、不同長度的 CNTs 做替換等方式來比較對於元件的影響，最後驗證所採用的 N-GaN 基板歐姆接面與蕭特基接面特性，是否適合用於製作耐高壓的元件。

4-1 有無 CNTs 薄膜對元件影響

驗證 CNTs 薄膜對元件的影響，利用原始不含 CNTs 層的元件，結構如下示意圖，圖 4-1，左右兩端為 Au 薄膜為元件歐姆接處區，中間為 Ni 薄膜為元件蕭特基接觸區，與有 CNTs 的元件，結構如下示意圖，圖 4-2，與前者不同的部分於中間 Ni 薄膜與基板之間有噴塗上一層 CNTs，量測正偏 0V~10V 與逆偏由 0V~ -120V 結果如下圖 4-3 與 4-4。



圖 4-1 元件結構示意圖 without CNTs

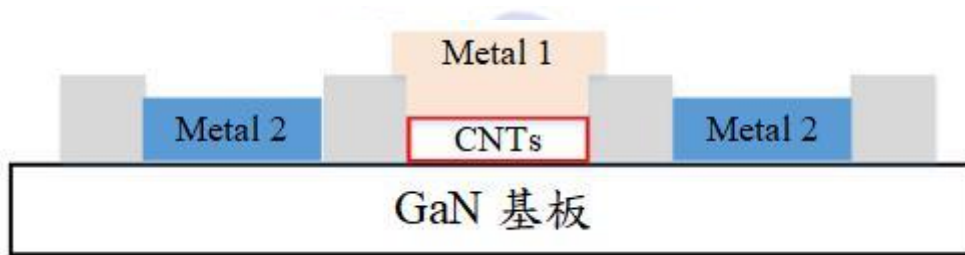


圖 4-2 元件結構示意圖 with CNTs

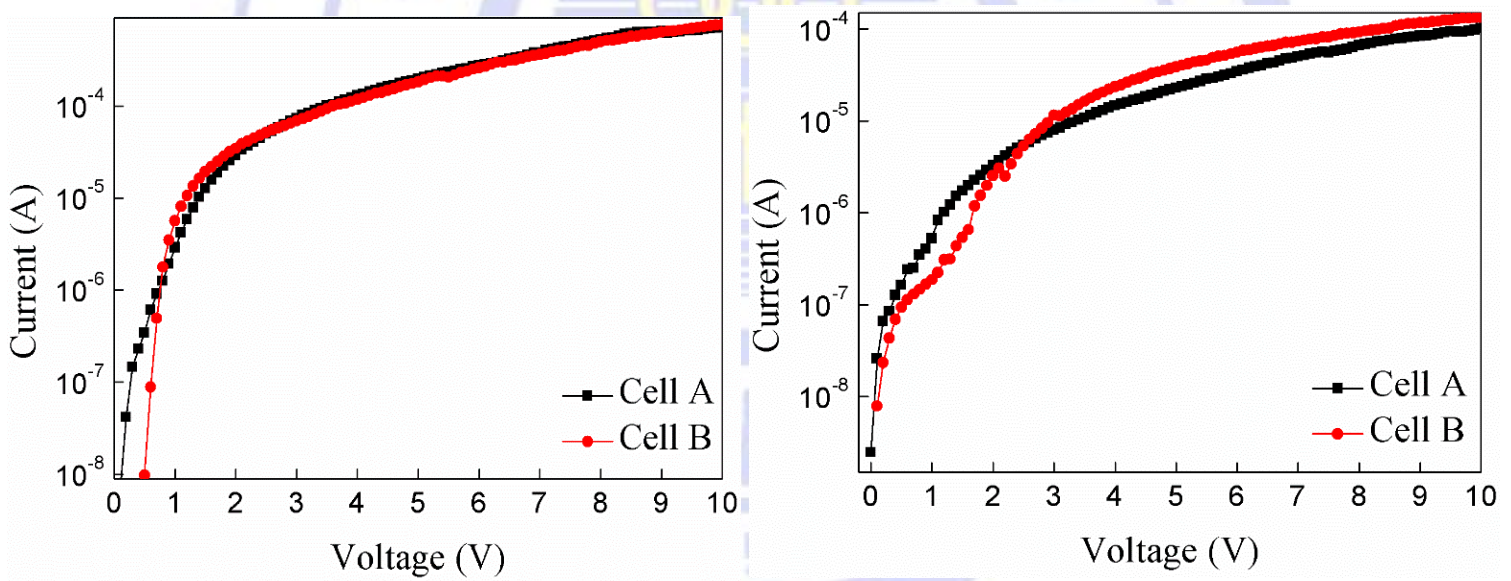


圖 4-3 (a)Ni 金屬樣品 without CNTs (b) Ni 金屬樣品 with CNTs

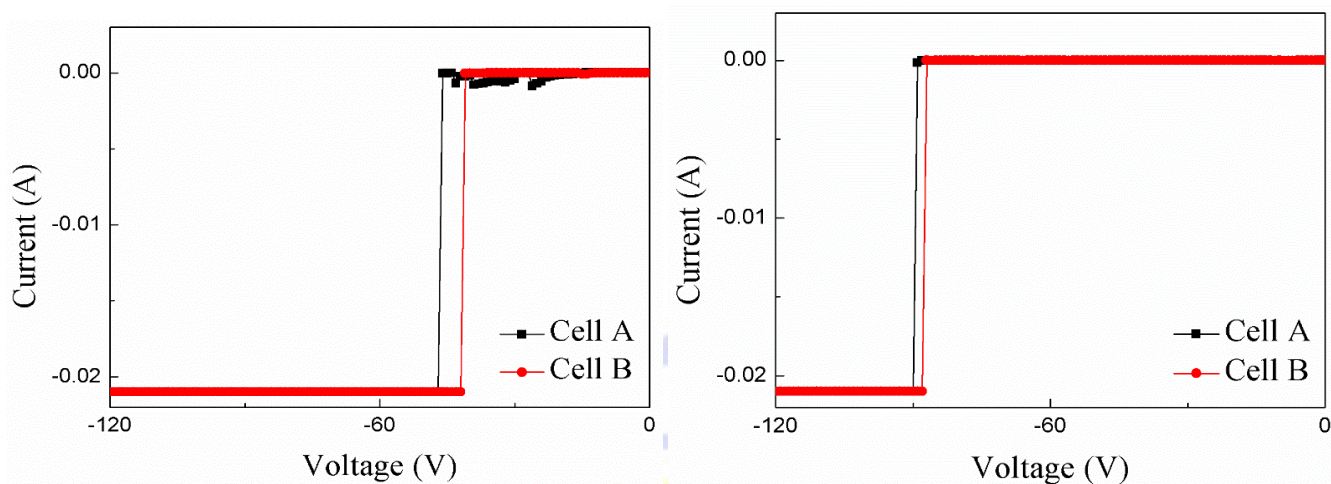


圖 4-4 (a)Ni 金屬樣品 without CNTs (b) Ni 金屬樣品 with CNTs

從圖 4-3 結果可以看到，元件正偏 turn on 電壓皆在 0.5V 以下，而有加入 CNTs 後的樣品崩潰電壓圖 4-4 中看到可從未加入 CNTs 的 -40V 提升至 -100V，圖 4-5、4-6、4-7，Ti 樣品可從 -10V 提升至 -120V、Al 樣品可從 -50V 提升至 -100V，另外統計 Ni、Ti 與 Al 金屬樣品在加入 CNTs 後與未加 CNTs 元件的 BV 統計。

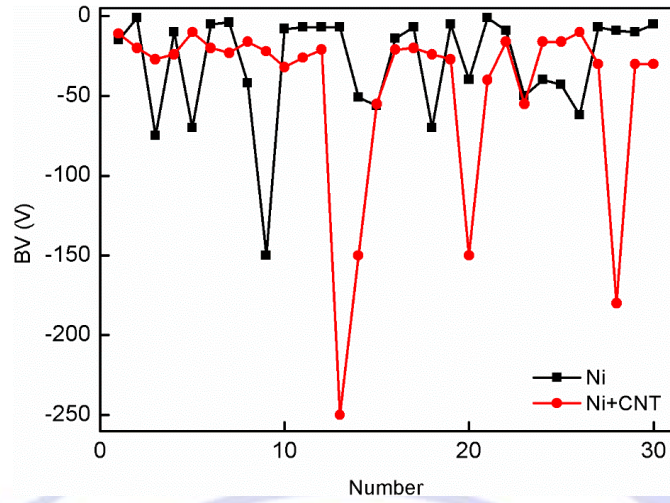


圖 4-5 Ni 樣品 BV 統計

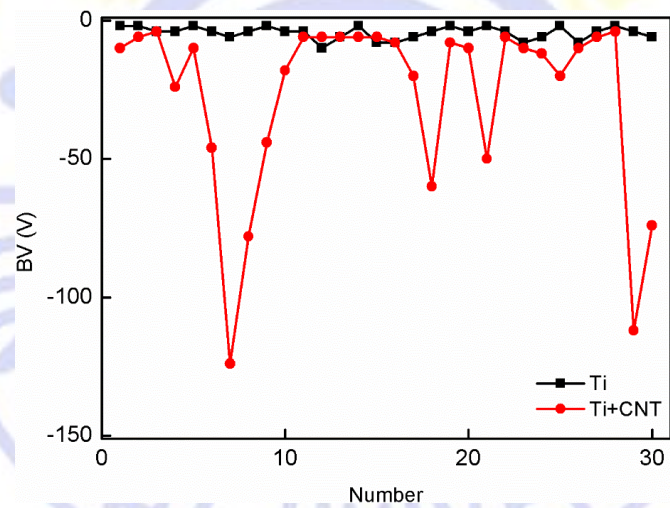


圖 4-6 Ti 樣品 BV 統計

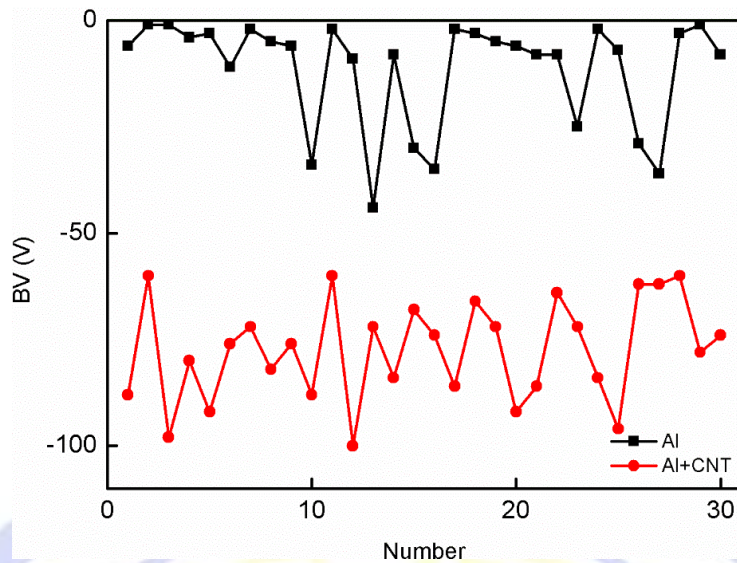


圖 4-7 Al 樣品 BV 統計

圖 4-5 Ni 金屬樣品逆向偏壓從 60V 提升至最大耐壓極限為 250V，圖 4-6 Ti 金屬樣品逆向偏壓從 10V 提升至最大耐壓極限為 130V，圖 4-7 Al 金屬樣品逆向偏壓從 30V 提升至最大耐壓極限為 100V，以三種不同金屬樣品與加入 CNTs 層的樣品比較，可以看到 CNTs 確實可以發揮其平坦電場的功能，使元件的逆向偏壓向上提升，但因製程上有許多可改善的空間，以下將加入其他實驗藉以提升元件品質，使耐壓與元件品質更加優化。

4-2 熱退火

首先我們嘗試的是熱退火，熱退火可以使金屬增加柔軟性、延展性和韌性，並釋放內部殘留應力，而量測時也常發生量測儀器的鎢針在下針時會戳破薄膜的問題，期望藉著熱退火使金屬薄膜更堅

固。做法是將完成的樣品，放到爐管中抽真空以 700°C 加熱 60min，再以 SEM 觀察其表面型態，結果如圖 4-8。

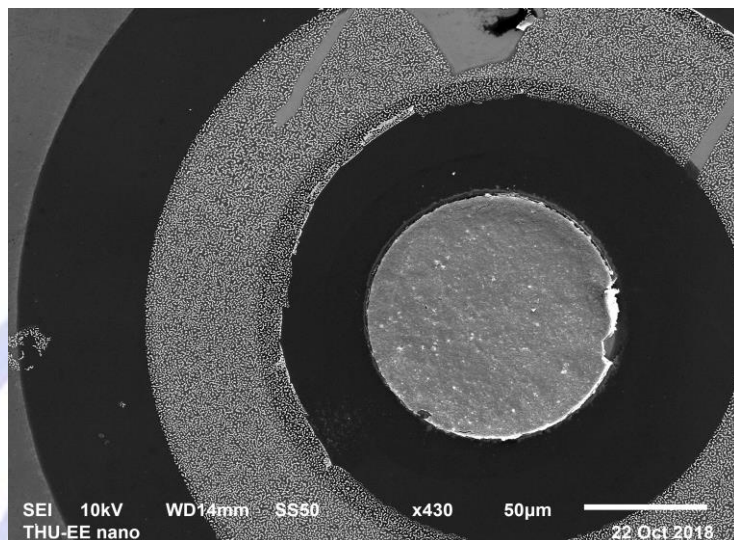


圖 4-8 熱退火後元件表面型態

首次退火發現，因為薄膜膜厚太薄，溫度過高會破壞金屬薄膜，歐姆接面部分的 Au 薄膜匯聚成島狀影響樣品的量測，圖 4-9 以 EDX 成份分析，可以看到顆粒狀物體確實為 Au。

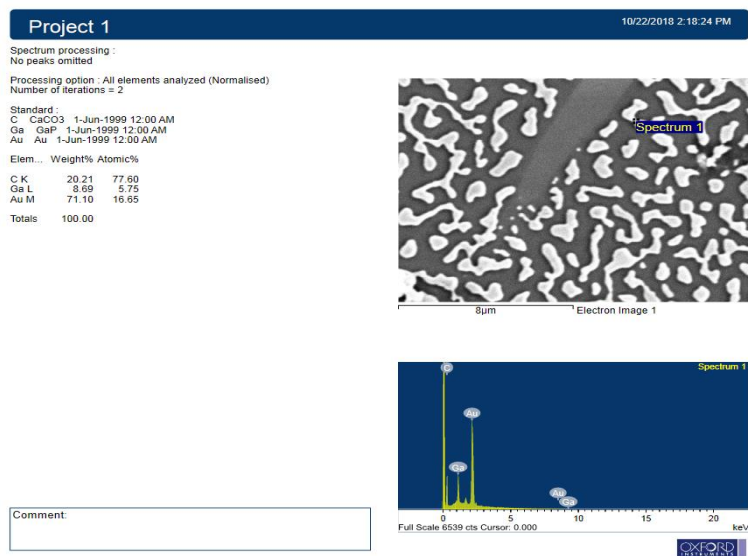


圖 4-9 歐姆接面 EDX 成份分析

而蕭基接面部分則不受影響，在下針量測時也更加堅固，以 EDX 成份分析如圖 4-10，確實有主要構成奈米碳管的碳元素與 Ni、Au 等構成薄膜的主要元素。

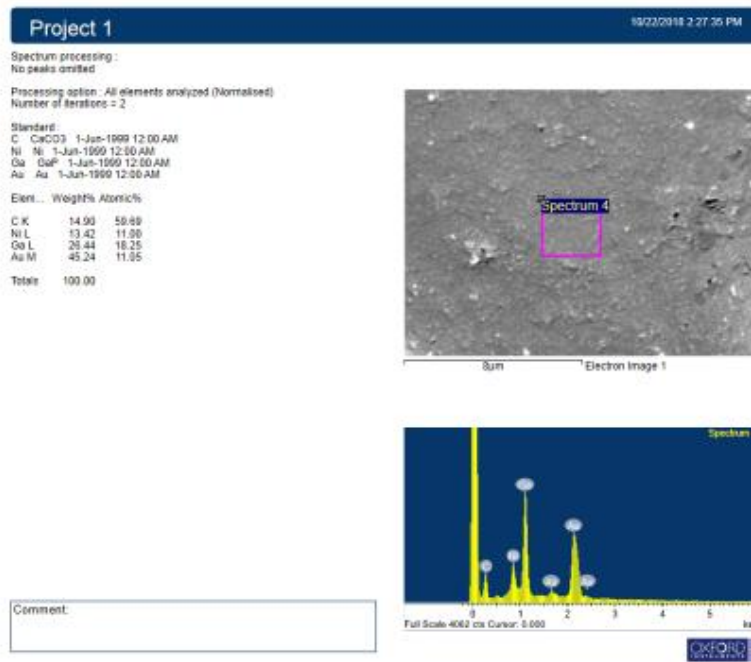


圖 4-10 蕭基界面 EDX 成份分析

為了找到適合 Ni、Ti 與 Al 三種薄膜最佳的退火溫度，以相同製程但不同的三種溫度 300° C、600° C、900° C 再次退火，發現 300° C 退火的 Al 薄膜樣品即會出現孔洞如圖 4-11，Ni 與 Ti 薄膜則在 600° C 才會出現金屬聚合回島狀的現象如圖 4-12，發生這兩種出現孔洞與聚合現象表示退火溫度過高，金屬薄膜熔化產生聚合，由此可知若要將熱退火加入製程，應在蒸鍍完蕭特基界面處的金屬薄膜後製作歐姆界面金屬結構之前，而 Ni 與 Ti 樣品以 500° C，Al 樣品以 200° C 進入爐管中退火，才可使蕭特基接觸的薄膜變得堅固，不易在量測時遭到破壞。

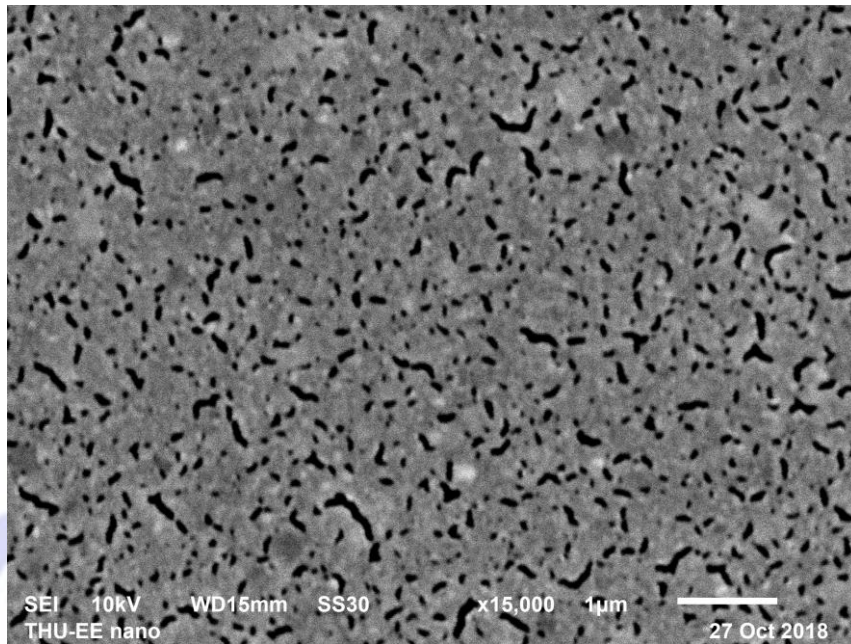


圖 4-11 Al 金屬表面出現孔洞

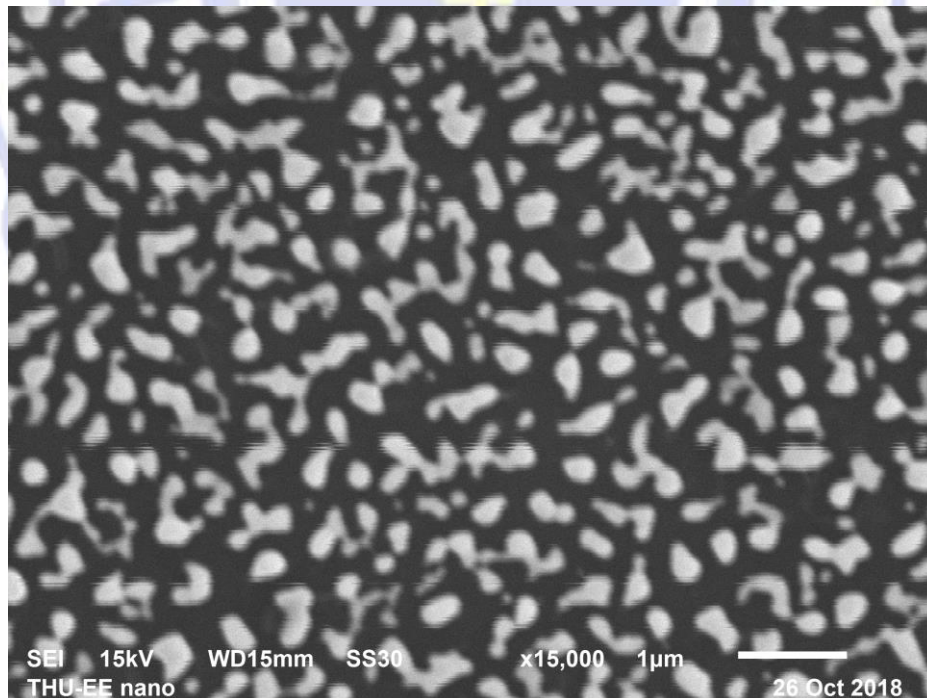


圖 4-12 Ni、Ti 金屬表面出現聚合現象

未來將可把熱退火加入製程中，Al 薄膜設定低於 300° C，Ni 與 Ti 薄膜則低於 600° C 為較佳的退火溫度，且在製作完蕭基接面結構後即可熱退火，再製作歐姆接面處的結構，才不會造成歐姆接面金屬聚合，而影響元件品質。

4-3 基板加熱

因熱退火對於元件有溫度上的限制，同時以 SEM 觀察金屬薄膜發現薄膜浮起還有氣泡的現象，如圖 4-13，判斷有可能是因清洗完基板後並未將基板上的水氣去除，導致水氣殘留於基板表面，而本實驗室的 E-beam 蒸鍍機可在蒸鍍金屬時，同時加熱基板。但在製作樣品時發現，因實驗定義圖形皆是以光阻定義且光對溫度非常敏感，基板加熱的溫度過高會使光阻變質，Lift-off 時會連同金屬一起掀離，所以製作一組 Ti 金屬樣品經基板加熱與一組 Ni 金屬樣品未基板加熱做比較，從圖 4-14 可以看到，經基板加熱的 Ti 樣品有明顯正偏 Turn On 趨勢，但圖 4-15 逆偏則完全未表現出耐壓現象，未基板加熱的 Ni 金屬樣品，從圖 4-16 可以看到正偏雖未表現出 Turn On 趨勢，4-17 逆偏則可到達 160V。

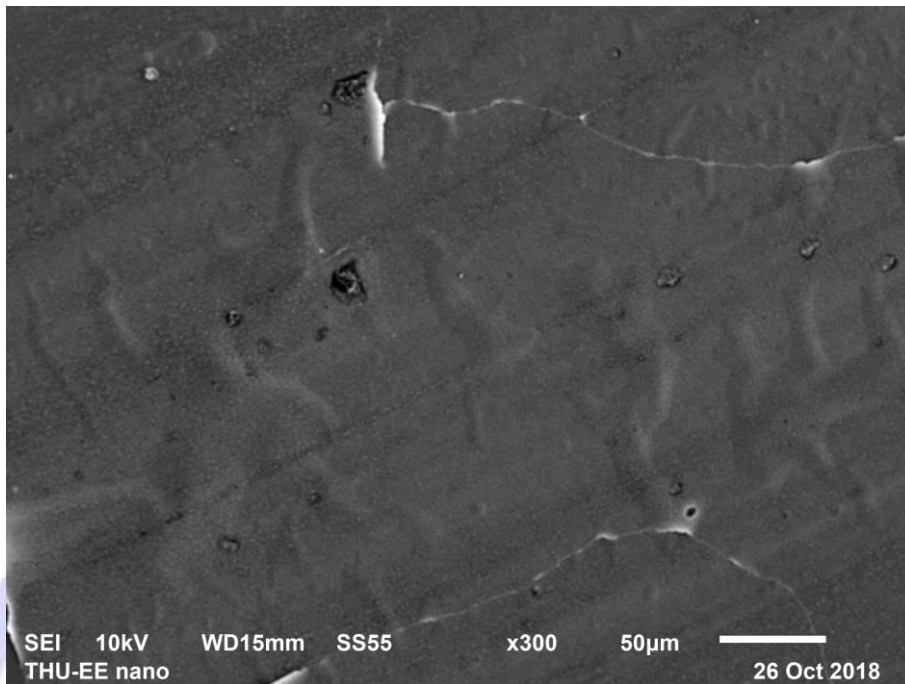


圖 4-13 水氣殘留於金屬薄膜

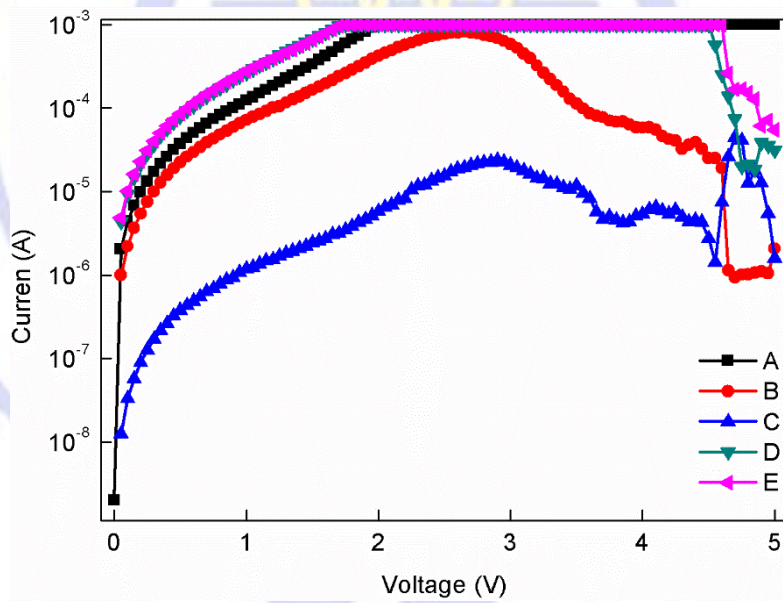


圖 4-14 基板加熱 Ti 金屬正偏

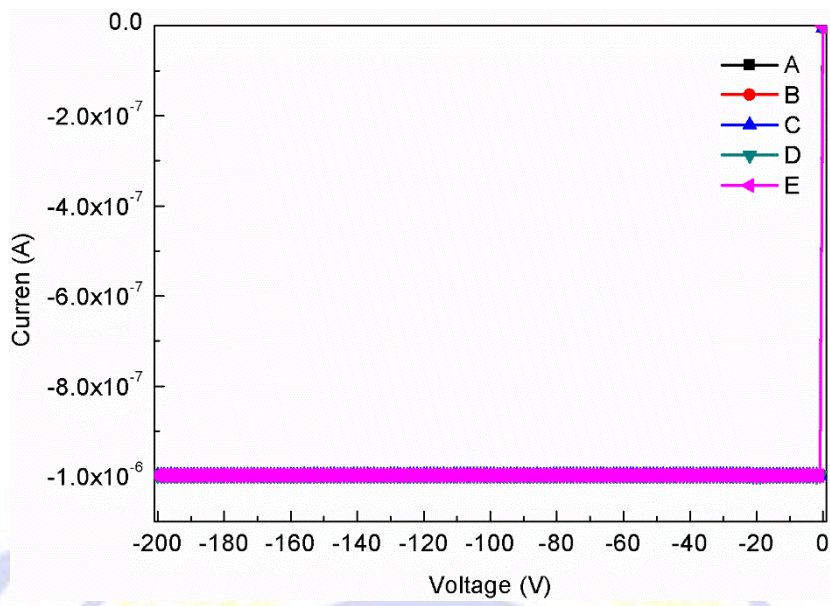


圖 4-15 基板加熱 Ti 金屬樣品逆偏

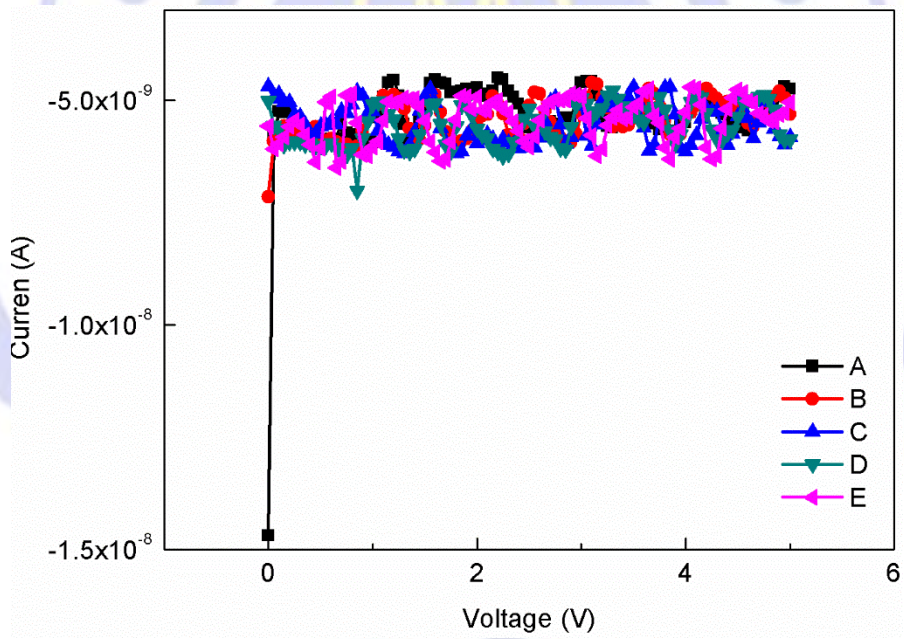


圖 4-16 未基板加熱 Ni 金屬正偏

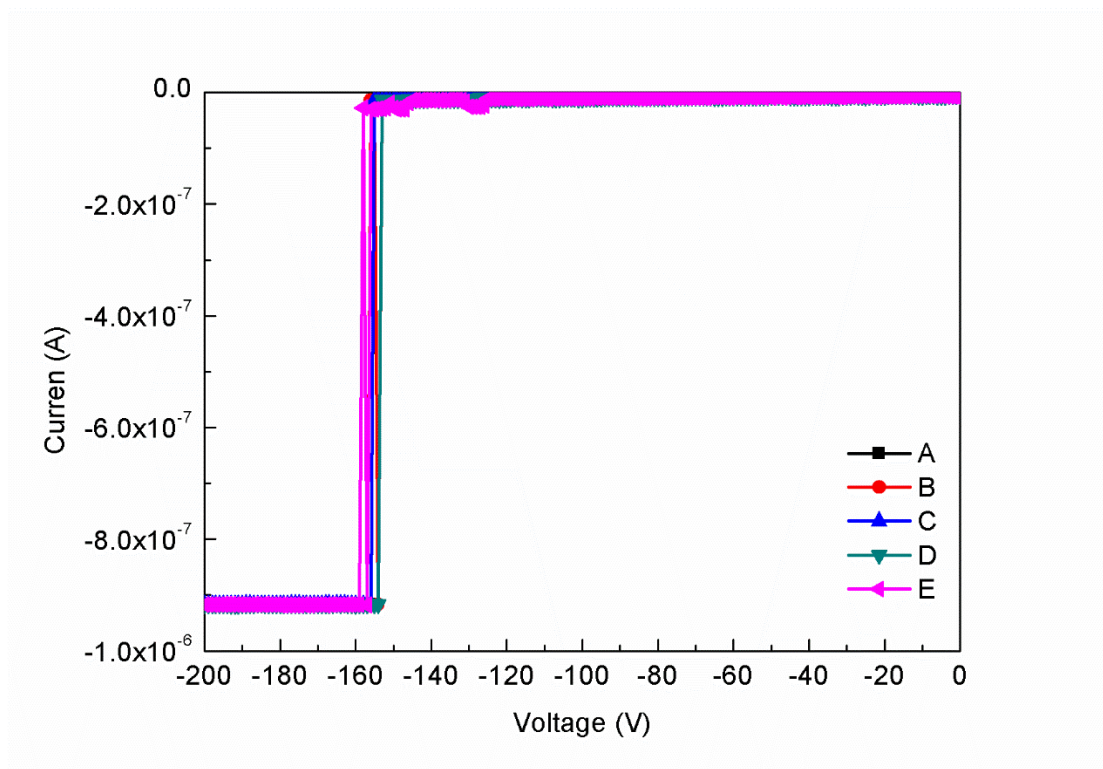


圖 4-17 未基板加熱 Ni 金屬樣品逆偏

因此可以證明，基板加熱不只會因為溫度過高，使光阻變質導致 Lift-off 發生問題，在電性上也未達到更好的改善，所以並不建議將基板加熱加入本製成。

4-4 長短奈米碳管對逆偏之影響

長度較長的奈米碳管容易糾結，在噴塗時迅速的蒸乾容易使碳管未能完全掉進開口，金屬覆蓋上之後會產生孔洞，更嚴重甚是會導致元件短路而燒毀。而初步實驗中所使用的濃度 0.1% 的奈米碳管水溶液，其中奈米碳管為長度 25~40 μm ，圖 4-18，當時設計的元件

蕭特基開口只有 $50\mu\text{m}$ ，容易導致上述產生孔洞，甚是導致元件短路燒毀的問題。

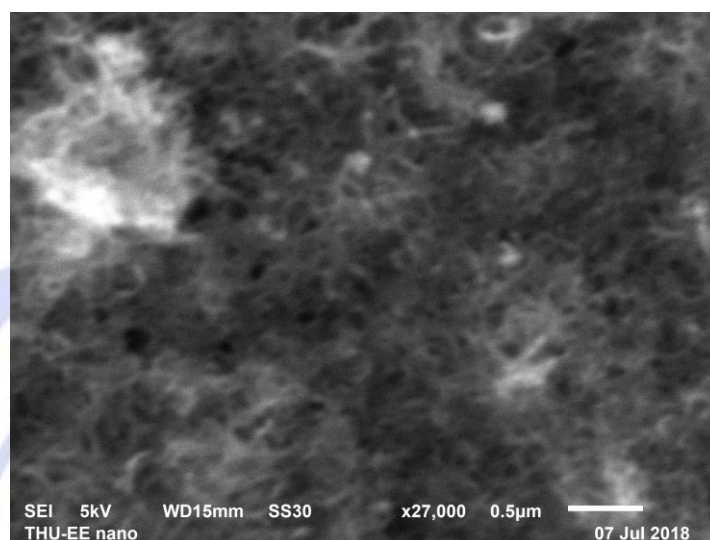


圖 4-18 25~40 μm CNTs

為解決問題，我們將奈米碳管的長度更換成濃度相同但其中奈米碳管長度皆 $<2\mu\text{m}$ ，與長奈米碳管比縮短了 0.04 倍，圖 4-19，長度的縮短即能改善噴塗時，碳管未完全掉進開口與糾結未平躺於基板造成孔隙，使元件有缺陷的問題。

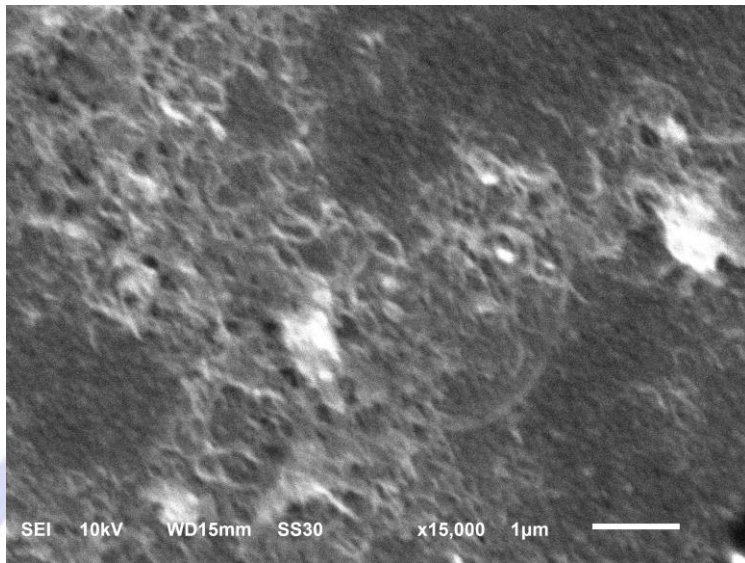


圖 4-19 <2 μ m CNTs

電性量測的從圖 4-20 可以看到有無 CNTs 的樣品都有 Turn On，圖 4-21 逆偏部分則相較於長奈米碳管樣品的 100V 左右提升到 1000V。

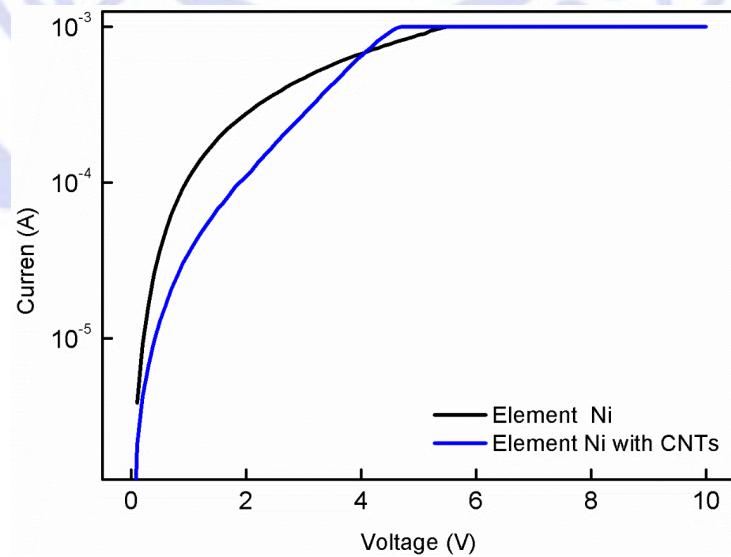


圖 4-20 短 CNTs 樣品正偏

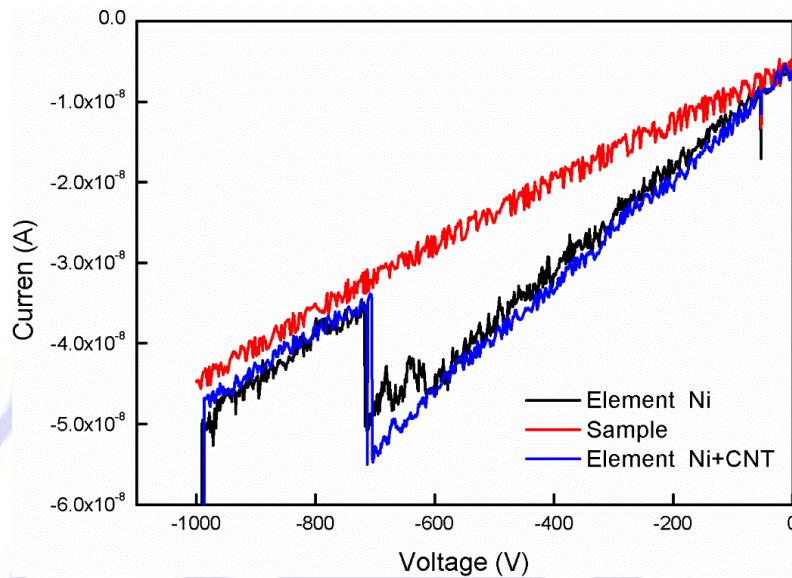


圖 4-21 短 CNTs 逆偏

但在 700V 有出現異常現象，可能是 CNTs 不均勻所造成的影響。而在 350~700V 的地方有無 CNTs 的樣品比較起來，有奈米碳管的曲線比較平穩，可以看到因為奈米碳管於元件電場集中時發揮其特性，拉平了電場讓電流相對穩定。

4-5 蕭基接面與歐姆接面於基板的品質

更換成短 CNTs 後雖然樣品有表現出耐壓現象，但其逆向偏壓漏電流都比現有的元件大，導致漏電流過大有許多原因，推測是本實驗選用的基板摻雜濃度過高不適合用於製作蕭基接面與歐姆接面兩

種接面。

歐姆接觸是半導體設備上具有線性並且對稱的電流-電壓特性曲線 (I-V curve) 的區域。如果電流-電壓特性曲線不是線性的，這種接觸便叫做蕭特基接觸。歐姆接面的驗證方法，將 Ni/Au 薄膜蒸鍍於所選用的基板上，進行 IV 量測得到圖 4-22，可以看到不管正偏或逆偏電流都與電壓成正比，呈現標準的金屬性質。

而蕭特基接面的驗證，則是以蒸鍍實現我們所設計的結構後，進行 IV 量測得到圖 4-23，從圖中可以看到蕭特基 Turn-on 的趨勢非常明顯，但是反向電流取 log 後則有很大的漏電流，這表示基板雖然是 N 但本身摻雜濃度就過高，除在本實驗室中實施量測外，更將樣品至清大電子工程所 Lab 做驗證，我們原本製程完全相同唯一不同的地方只有蒸鍍金屬的方式是使用熱阻式蒸鍍，而原本製程則是使用 E-beam 蒸鍍機，而本實驗是之 E-beam 蒸鍍機為商業等級機台，蒸鍍過程相對於熱阻式蒸鍍機穩定，且蒸鍍過程中儀器搭載離子助鍍的功能，在薄膜形成時同時以氬離子電將轟擊，使薄膜品質更緻密良好。

Agilent

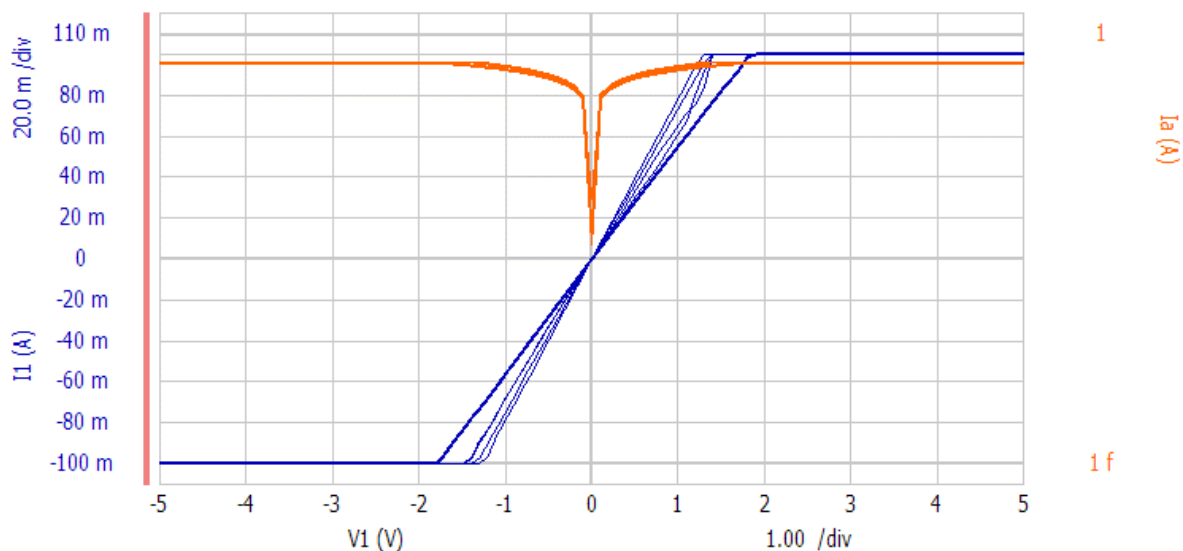


圖 4-22 歐姆接面 IV 驗證

Agilent

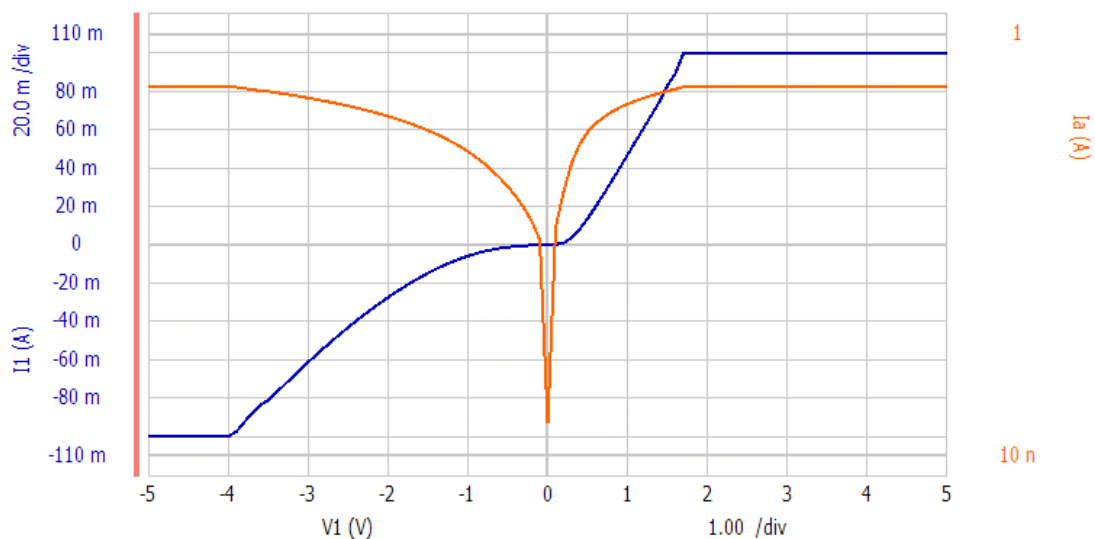


圖 4-23 蕭特基接面 IV 驗證

同時我也製作了一批由本實驗室 E-beam 蒸鍍機製作的樣品，

委託量測的結果如圖 4-24，與圖 4-19 比較可以看到漏電流的部分以熱阻式蒸鍍製作的樣品漏電流在-5V 時就有 110mA，而 E-beam 製作的樣品到-10V 只有 31mA，由此可見 E-beam 蒸鍍的樣品金屬品質相較於熱阻式蒸鍍品質更好，這個結果證明本實驗室的儀器非常適合用於製作金屬薄膜。

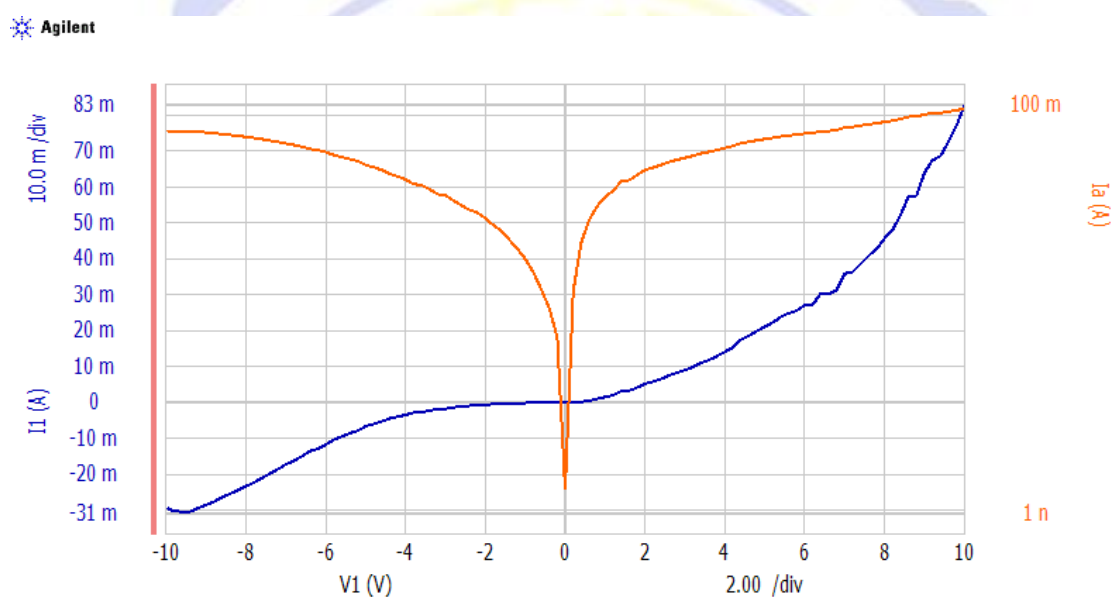


圖 4-24 E-beam 蒸鍍機樣品量測結果

而基板選擇部分，應可選擇摻雜濃度較低的基板，濃度過高的基板雖電壓 Turn-on 電壓正常，但反向漏電流卻很大未來將會選用濃度更低的基板，逆向偏壓應可更向上提升且降低漏電流。

第五章 結論與應用

本論文中主要探討蕭特基二極體逆向偏壓耐壓與漏電流的問題，為了平坦化擊穿電場，我們將薄膜層奈米碳管引入了蕭特基二極體的元件介面結構中。

實驗結果證實，以零能階奈米碳管薄層且為良好導體的特性，可以達到過去以金屬場板拉平電場的目的，與傳統結構相比不需增加光罩製作成本的情況下，只要以簡單的黃光微影定義圖型即可完成。

在長短尺寸的 CNT 原材選擇上，也有不同的結果發現，選用短的奈米碳管與噴灑方式形成奈米碳管薄層，會讓碳管更平坦且均勻的分佈於基板上，常尺寸的 CNT 因為長度較長，比起短奈米碳管更容易糾結，使元件中產生孔隙與缺陷。

另外，製程中還有許多可以改良的部分，嘗試做元件熱退火與基板加熱並未有非常好的改善因為熱處理容易破壞我們的薄層結構，而基板加熱會使光阻變質影響製程，使元件結構不完整，但從最後的 I-V 結果可以看到，此時的元件介面已可達與市售元件非常相近的耐壓 1000V 的規格。

最後我們也到清大電子工程所 Lab 再次確認漏電流，發現選用基板摻雜濃度過高導致漏電流還是過大，目前嘗試更換為濃度更低

或無摻雜的 UGaN 基板，藉此以達到降低逆向漏電流。故本實驗更往基板摻雜濃度與 CNT 薄膜之最佳化進行。

而未來，歐姆接面與蕭特基接面金屬，可以替換成不同的單層或是多層金屬薄膜，或是以噴塗次數調控奈米碳管薄膜的厚度，期望可以達到利用極簡的結構與製程，得到低導通電壓，且可耐更高逆向偏壓的蕭特基二極體。



參考文獻

[1] Willander, M., Friesel, M., Wahab, Q. U., & Straumal, B. 2006. Silicon carbide and diamond for high temperature device applications. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 17(1), 1-25.

[2] Feng, Z. C. 2004. *SiC Power Materials. Devices, and Applications.*, Vol. 77, Edited by: Hull, R., Osgood, R.

M. Jr., Parisi, J. and Warlimont, H. Berlin: Springer Verlag.

[3] T. W. Ebbesen and P. M. Ajayan, "Large-scale synthesis of carbon nanotubes," *Nature*, vol. 358, pp. 220-222, 1992.

[4] Iijima S., Ichihashi T. 1993, "Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter," *Nature*, vol. 363, pp. 603-605.

[5] D. S. Bethune, C. H. Klang, M. S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez and R. Beyers, 1993 "Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls," *Nature*, vol. 363, pp. 605-607.

[6] Andrei Eliseev, Lada Yashina, Marianna Kharlamova and Nikolay Kiselev, 2011. One-Dimensional Crystals inside Single-Walled Carbon Nanotubes: Growth, Structure and Electronic Properties, *Electronic Properties of Carbon Nanotubes*, Prof. Jose Mauricio Marulanda (Ed.), InTech, DOI: 10.5772/19060. Available from: <https://www.intechopen.com/books/electronic-properties-of-carbon-nanotubes/one-dimensional-crystals-inside-single-walled-carbon-nanotubes-growth-structure-and-electronic-prope>

[7] S. Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon," *Nature*, vol. 354, pp. 56, 1991.

[8] T. M. Minea, T. S. Point, A. Gohier, A. Granier, C. Godon, F. Alvarez, 2005, "Single chamber PVD/PECVD process for in situ control of the catalyst activity on carbon nanotubes growth," *Surface & Coatings Technology* 200 , pp. 1101-1105.

[9] N. Hamada, S. Sawada and A. Oshiyama, "New one-dimensional

conductors: graphitic microtubules,” Physical Review Letters, vol.68, pp. 1579-1581, 1992

[10]J. W. Mintmire et al.1992, Physical Review Letters, vol.68, pp. 631-634.

[11]M. P. Anantram and F. Leonard, “Physics of carbon nanotube electronic devices,” Rep. Prog. Phys. 69, pp. 507-561, 2006

[12]陳彥呈，錫/鎳奈米顆粒複合系統之超導逆磁鄰近效應.2012

[13] William L. Masterton; Cecile N. Hurley.,2008.Chemistry: Principles and Reactions 6th. Cengage Learning.p.18.

[14] 許正興 Semiconductor Devices and physics 國立聯合大學電機工程學系

[15]Dieter K. Schroder,1998, Semiconductor Material and Device Characterization 2nd ed. p.133

[16] 李嗣涔,管傑雄,孫台平,半導體元件物理,三民書局,p.61. 1995

[17] Michael Shur,1990, Physics of semiconductor devices (New Jersey, Prntice-Hall international,),pp.204-209.

[18] H. Morkoc,1999, Nitride Semiconductors and Devices(Berlin, Springer), pp.198-200.