

東海大學物理學系
碩士論文

指導教授：蕭錫鍊 博士

合成矽奈米線之電漿化學汽相沉積系統組裝測試

Construction of plasma chemical vapor deposition
system for silicon nanowires

研究生：陳正庸

中華民國一〇一年七月二十九日

誌謝

本論文完成首先要感謝我的指導老師蕭錫鍊教授這五年來的教導，這些日子中雖然遭遇到許多不愉快以及挫折，但是於老師的開導與鼓勵之下讓我更快振作並且繼續朝著目標努力；於進修碩士過程，經歷數次錐心之痛，但是在我的父母，陳奕胤先生、梁寶玲女士以及家姊陳妙宜的支持下，讓我能夠專心的修讀碩士學位；在生活上，謝謝宛芸的幫忙以及體諒，讓我能全心全力的在研究上有所突破。英儒學長一直都是我心靈上的導師，雖然無法再與您爭論，但是我一直都很感激您曾經對我說過的話，真的謝謝您。已畢業的學長兆陞、建翰、家宏於我剛進實驗室時耐心的教導以及傑倫、勤傑、冠瑜、紀羽、銘慶以及宗益學長實驗上的指導，同時再次感謝杰倫以及勤傑於口試當天特定回來鼓勵我們，讓我能夠更安心的完成口試。另外也謝謝學長尚耘、奕松及同學維棟、嘉琪實驗上的禮讓以及幫忙，使得實驗過程更順利；接著，怡健、卓利、佩玟以及士羽雖然你們都畢業，但是當時實驗上以及生活上對我的幫助很大，由其是怡健與卓利，常常回到實驗室關心我們，讓我很窩心；祖齊是目前實驗室最得力的助手，而且常常藉由他的發問讓我注意到重要環節，然後，要感謝坤昇、玟傑、宇志、盛吉以及偉綸於實驗上的協助以及口試時幫忙打理事務。

最後將此榮耀獻給已故父親，希望您在天之靈能夠與我一同分享這份喜悅。

摘要

目前實驗室合成一維奈米結構有兩項突出的結果，分別為：使用金觸媒並利用冷壁式電漿化學氣相沉積系統合成筆直直立的矽奈米柱以及使用金鎳金觸媒並利用熱壁式低壓化學氣相沉積系統合成錐狀形貌的矽奈米柱；

但是，冷壁式電漿化學氣相沉積系統面臨製程上的瓶頸，因此本研究主要建構一組新的電漿化學氣相沉積系統並於新系統中測試合成矽奈米線，未來希望藉由此系統可以結合上述兩項成果已達到單晶而且錐狀形貌的筆直直立矽奈米線；同時，部分相關研究可於原先系統同步進行，因此分為兩個系統進行實驗並得到以下結果：

於先前的電漿化學氣相沉積系統之實驗結果：(1)金鎳金觸媒可以合成具有錐狀的筆直直立矽奈米線以及(2)使用自製的直接式加熱器，於無電漿環境下，利用金鎳金觸媒可以合成具有六面體 (facet) 的矽奈米線。

於新架設的系統中，調變電漿功率以及製程壓力對於合成筆直直立矽奈米線之結果：(1)射頻功率越大，奈米線彎曲的程度越嚴重以及(2)製程壓力越大對於奈米線的成長速率越快，但成長速率亦會受到射頻功率的限制而使長度達到飽和。

關鍵字：奈米線、漸變式折射率、觸媒、電漿化學氣相沉積以及低壓化學氣相沉積

Abstract

The results of synthesizing 1-D nanostructure in the our laboratory (LAMPS) : The vertically oriented nanorods are synthesized using Au as catalyst by cold-wall PECVD system and the taper morphology with single crystal nanorods are synthesized using Au-Ga-Au as catalyst by hot-wall LPCVD system.

However, the previous PECVD system confronts the bottleneck of synthesizing vertically oriented silicon nanowires. Therefore, this study is to construct a new set of PECVD system, and to test the system for synthesizing nanowires. At the same time, the parts of experimental parameters still carry out in the previous PECVD system. In the future, the taper morphology of vertically oriented nanowires with single crystal will be successfully synthesized using Au-Ga-Au as catalysts by this PECVD system. The current results of this study are as follows:

The results of previous PECVD system test : (1) It synthesized successfully the vertically oriented Si nanowire with taper morphology using Au-Ga-Au as catalyst ; (2) It synthesized the Si nanowires with facet using Au-Ga-Au by the design of the direct heating myself

The results of new PECVD system test : (1) Bending of nanowire is becoming serious with increasing RF-power. (2) The growth rate of the nanowires increase with raising the process pressure. But that can be confined to be smaller than 10torr.

Keywords: nanowire, graded index (GRIN), catalyst, low-pressure chemical vapor deposition (LPCVD), plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD)

目錄

誌謝.....	I
摘要.....	II
Abstract.....	III
目錄.....	IV
圖目錄.....	VII
表目錄.....	X
第一章 序論.....	1
1-1 簡介太陽電池發展.....	1
1-2 文獻回顧.....	6
第二章 筆直直立矽奈米錐之介紹.....	13
2-1 矽太陽電池.....	13
2-2 為何製作奈米線.....	16
2-3 徑向pn接面奈米線的特性.....	19
2-4 合成筆直直立奈米線的優勢.....	19
2-5 錐狀結構的光學特性.....	20
第三章 本實驗室合成筆直直立的奈米柱以及單晶矽奈米線之	
介紹.....	22
3-1 電漿輔助化學氣相沉積合成筆直直立矽奈米柱.....	22
3-1-1 電漿化學氣相沉積系統示圖.....	22
3-1-2 電漿鞘產生之原理.....	22
3-1-3 利用電漿鞘合成筆直直立矽奈米柱.....	24
3-2 低壓化學氣相沉積合成單晶奈米錐.....	24
3-3 目前合成奈米線面臨的問題.....	25
3-3-1 影響矽奈米柱成長過程的可能原因.....	25

3-3-2 觸媒對一維奈米結構之影響.....	26
3-3-3 矽奈米線的界面復合效應.....	27
第四章 研究動機.....	29
第五章 研究目的.....	30
第六章 研究方法.....	31
6-1 實驗步驟.....	31
6-2 合成奈米線之歷程圖.....	32
6-3 實驗方向.....	32
6-3-1 原本的電漿化學氣相沉積系統合成矽奈米錐之測試.....	32
6-3-2 新系統之架設構想.....	33
6-3-3 新架設電漿化學氣相沉積系統合成矽奈米線之測試.....	33
6-4 儀器介紹.....	35
6-4-1 直流濺射鍍膜系統.....	35
6-4-2 電容式偶合射頻電漿源.....	36
6-4-3 化學氣相沉積系統.....	38
6-4-4 射頻電漿輔助化學氣相沉積系統.....	39
6-4-5 電子束蒸鍍系統.....	40
6-4-6 掃描電子顯微鏡.....	41
第七章 研究結果與討論.....	42
7-1 於舊電漿化學氣相沉積系統合成矽奈米錐架設新系統.....	42
7-1-1 降低矽甲烷流量對合成奈米線之影響.....	42
7-1-2 增加氫氣流量對合成奈米線之影響.....	44
7-1-3 增加壓力對合成奈米線之影響.....	47
7-1-4 自製直接式加熱器合成奈米線並觀察其形貌差異.....	50
7-1-5 氫氟酸蒸氣蝕刻矽奈米線.....	52

7-2 新架設電漿化學氣相沉積系統合成矽奈米線之測試.....	54
7-2-1 以先前成功合成筆直直立矽奈米線之參數並於新系 統作測試.....	54
7-2-2 功率密度對合成矽奈米線之影響	56
7-2-3 氫氣對合成奈米線之影響.....	57
7-2-4 架設石英爐管對合成奈米線之影響	60
7-2-5 製程壓力對合成矽奈米線之影響	62
第八章 結論	66
參考文獻.....	67

圖目錄

圖1-1	Mauna Loa Observatory 觀察1958至2011大氣中二氧化碳的濃度隨著時間而逐漸增加	3
圖1-2	統計2011年8月的平均溫度與20世紀8月平均溫度比較	3
圖1-2	圖1-3太陽電池之優勢	3
圖1-4	2011年前使用太陽電池發電的前十大國家	4
圖1-5	2011年前太陽發電的發電量隨年份的增加而提升	4
圖1-6	各種類太陽電池的開發年份以及效率比較	5
圖1-7	William Shockley and Hans Queisser 在西元1961年提出使用單層的p-n接面太陽電池的理論最大效率	6
圖1-8	單晶矽利用太陽光譜轉換電能過程之能量消耗	6
圖2-1	能隙與開路電壓之關係	14
圖2-2	能隙與短路電流之關係	15
圖2-3	矽對太陽光譜的吸收範圍	15
圖2-4	半導體材料中，波長與穿透深度之關係	15
圖2-5	不同結晶性矽材料的吸收係數與穿透深度對入射光子的能量與波長的關係	16
圖2-6	表面粗糙化設計對於降低反射率之關係	16
圖2-7	不同維度於能態密度與能量之關係圖	18
圖2-8	奈米線陣列對於遠紅外光有較高的吸收	18
圖2-9	矽材料的折射率隨著波長增加而變化	20
圖2-10	(a)呈現出多層膜的特性及(b)呈現漸變式折射率特性	21
圖3-1	電漿化學氣相沉積系統示意圖	22
圖3-2	本實驗室以電漿化學氣相沉積合成筆直直立矽奈米柱	24

圖3-3	六面體(facet)矽奈米錐之掃描電子顯微鏡影像圖	24
圖3-4	單晶的矽奈米錐之穿透電子顯微鏡影像圖	25
圖3-5	本實驗室利用電漿化學氣相沉積系統合成矽奈米柱之掃描電子顯微鏡影像圖	26
圖3-6	元素對矽材料摻雜於禁止能帶中的能量分佈	27
圖6-1	實驗流程圖	31
圖6-2	合成奈米線之歷程圖	32
圖6-3	具有傳輸樣品功能的電漿化學氣相沉積系統以及原子層沉積系統之示意圖	34
圖6-4	電漿化學氣相沉積系統內部加熱器、電漿槍以及石英爐管架設之示意圖	35
圖6-5	電容耦合式射頻電漿電源系統示意圖，其中C為阻斷電容， V_a 為射頻電位， V_b 則為阻斷電容表面電位.....	37
圖6-6	自生偏壓的形成。(a) 當圖6-5輸出為方波功率時，輸出電位及電極板電位、電流波形。(b) 當圖6-5輸出微弦波功率時，輸出電位及電極板電位。	37
圖6-7	基板表面氣流圖	39
圖6-8	電漿化學氣相沉積之反應機制	40
圖7-1	筆直直立矽奈米柱的掃描電子顯微鏡影像圖	43
圖7-2	降低氣體流量合成奈米線之掃描電子顯微鏡影像圖	44
圖7-3	金觸媒所合成的矽奈米錐之掃描電子顯微鏡影像圖	46
圖7-4	增加氫氣流量使奈米線表面的非晶矽覆蓋程度漸緩	47
圖7-5	金及金鎳金觸媒於0.8torr合成奈米線之掃描電子顯微鏡影像	48
圖7-6	0.4torr以及0.8torr奈米線之長度、底部與頂部直徑之差異 ...	49

圖7-7	樣品靠近加熱盤邊緣的奈米線成長方向之掃描電子顯微鏡影像圖	49
圖7-8	單根奈米線頂端之掃描電子顯微鏡影像圖	50
圖7-9	直接加熱以及間接式加熱器合成奈米線之掃描電子顯微鏡影像	51
圖7-10	使用氫氟酸蒸氣之鐵氟龍裝置圖	52
圖7-11	稀釋氫氟酸蒸氣(DI water : HF=10:1)蝕刻奈米柱兩小時之掃描電子顯微鏡影像圖	53
圖7-12	稀釋氫氟酸蒸氣(DI water : HF=10:1)再蝕刻奈米柱九小時之掃描電子顯微鏡影像圖	53
圖7-13	再使用未稀釋氫氟酸蒸氣蝕刻奈米柱兩小時之掃描電子顯微鏡影像圖	54
圖7-14	觀察60瓦及40瓦樣品之掃描電子顯微鏡側面影.....	55
圖7-15	比較新、舊系統60瓦以及40瓦樣品之掃描電子顯微鏡之側面圖	56
圖7-16	觀察4瓦、5瓦以及6瓦合成奈米線的掃描電子顯微鏡之影...57	
圖7-17	觀察60瓦、5瓦以及4瓦合成奈米線之掃描電子顯微鏡之影像	59
圖7-18	有無氫氣於4瓦、5瓦以及60瓦合成奈米線之形貌差異.....59	
圖7-19	觀察4瓦以及5瓦的頂部以及底部直徑統計圖	60
圖7-20	觀察4瓦所得到之掃描電子顯微鏡影像圖	61
圖7-21	有無石英爐管於4瓦所合成奈米線之差異	62
圖7-22	不同壓力合成矽奈米線之掃描電子顯微鏡影像.....64	
圖7-23	統計不同壓力下，統計奈米線之長度、頂部直徑與底部直徑.....	65

表目錄

表7-1	重覆電漿化學氣相沉積合成筆直直立矽奈米錐之條件.....	42
表7-2	降低氣體流量之參數.....	43
表7-3	增加氫氣蝕刻效果之參數.....	45
表7-4	金以及金鍍金觸媒合成奈米線長度、底部直徑與頂部直 徑之差異.....	46
表7-5	提高製程壓力.....	48
表7-6	金以及金鍍金觸媒合成奈米線長度、底部直徑與頂部直 徑之差異.....	49
表7-7	間接加熱器與自製直接加熱器之條件以及裝置的光學顯 微鏡影像.....	51
表7-8	奈米線於稀釋以及純氫氟酸蝕刻之歷程.....	52
表7-9	60瓦以及40瓦於無爐管架設合成矽奈米線之參數.....	55
表7-10	於無架設石英爐管的6瓦、5瓦以及4瓦 合成奈米線之 參數.....	57
表7-11	無通入氫氣之製程參數.....	58
表7-12	有無氫氣於電漿功率4瓦與5瓦的頂部以及底部直徑之統計	.60
表7-13	架設石英爐管於之參數.....	61
表7-14	測試不同壓力於最低點之起始電漿功率.....	64
表7-15	調變製程壓力之參數.....	65

第一章 序論

1-1 簡介太陽電池發展

工業革命對於科技的發展具有決定性的關鍵，同時伴隨著能源的問題，煤氣、石油及天然氣...等傳統能源不斷的支撐著整體工業的發展；相對的，使用這些傳統能源所排放的廢氣（如二氧化碳、一氧化碳...等）也因工業發達而增加，圖1-1即為Mauna Loa Observatory 觀察1958至2011大氣中二氧化碳的濃度(ppm)，明顯觀察到二氧化碳濃度每年呈線性的增加，而從圖1-2 1880年至2011年9月，統計每年的八月溫度，得到2011年地球八月的溫度較20世紀平均八月的溫度多了0.55°C，這已經造成地球嚴重的破壞。另外，對於目前世界使用能源的趨勢走向，每年的能源使用量有增無減，但是傳統能源的儲存量卻最多只能供應不到兩百年；因此，無論是為了要改善地球空氣品質，使溫度造成大自然生態破壞的趨勢減緩，或是為了給下一代有乾淨且永續的能源使用，繼續享有這充滿科技的文明世界，因此開發下一世代的能源是必然的。近年來為了解決能源的問題，有許多團隊研究是著重於再生能源，包括風力、水力、地熱以及太陽電池...等；在他們之中，太陽電池具有相當多的優點，如圖1-3，於2011年已有相當多的國家正在開發並使用太陽能源，如圖1-4德國為最大宗。

然而，依靠天候以及低的能源密度是太陽電池的劣勢；即使如此，太陽電池仍相當具有潛力，圖1-5可觀察到隨著時間太陽電池的發電量已到達40gigawatts圖1-5是整理至2011年九月以前的各種類的太陽電池與效率的關係圖，可以清楚了解為了解決能源危機的問題，太陽能電池不斷的被開發與創新；目前可以將太陽能電池主要分為三個世代，第一代為矽晶圓型太陽電池、第二代為薄膜型太陽電池以及第三代新穎的太陽電池，而其中第三代開發的目標可分為兩大類：(1)高

效率的太陽電池以及(2)低成本的太陽電池。

於圖1-6中，William Shockley and Hans Queisser 在西元1961年提出使用單層的p-n接面太陽電池的理論最大效率為33%，而對於矽單接面的太陽電池則為30%；而目前商業化的太陽電池效率為23%，但是在實驗室研發的太陽能電池則有25%。因此，可以知道對於半導體太陽電池仍有一大步努力的空間；由理論計算的最大效率只有33%，可以知道有將近七成的能量不被轉換成電能，其中近五成是由於光譜損失，代表對於矽的能隙1.1eV而言，如圖1-7代表的是矽對太陽光譜的吸收範圍，當光子具有大於能隙之能量時 (Thermalization)，產生電子電洞對 (generation) 具有高動能而處於較高能階，因此為了要達到穩定態勢必釋放多餘動能，一般藉由碰撞釋放能量，已達到鬆弛現象，於釋放能量的過程中亦可能使晶格振動而生成熱消耗。另外，即使半導體於空乏區成功吸收光子的能量產生電子電洞對後，也極有可能於半導體本體或界面處發生復合導致兩端電極收集載子的效率降低；最後光子能量小於此能隙時，基本上被材料視為透明。然而，對於矽太陽電池理論計算的最大效率30%目前仍差約7%，未來期望朝著極高效率太陽電池開發，而即將面臨的因素有：(1)如何增加材料對光子的吸收、(2)如何減少材料接面與表面的複合以及(3)不純的雜質摻雜於矽材料...等。



圖1-1 Mauna Loa Observatory 觀察1958至2011大氣中二氧化碳的濃度隨著時間而逐漸增加。

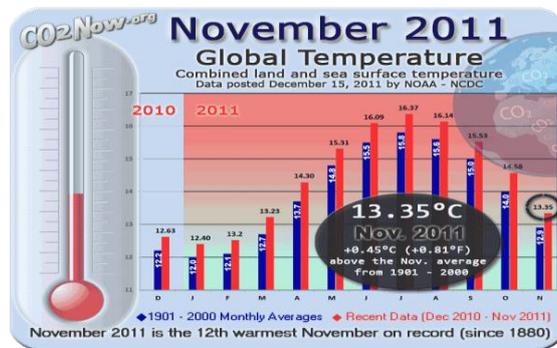


圖1-2 統計2011年8月的平均溫度與20世紀8月平均溫度的比較。

- 對國家而言：
 - ◎各國都能擁有的免費天然能源。
 - ◎大量而且豐富，能夠達到國內自給足。
 - ◎無需購買燃料且無裝置與維修費問題。
- 對高科技工業而言：
 - ◎太陽能電池還是年輕的科技工業，未來發展性甚高。
 - ◎經濟效益大的產業。
 - ◎半導體工業技術純熟。
- 在民生的用途上：
 - ◎光能轉換成電能的過程安靜，沒有嘈音。
 - ◎可攜帶。
 - ◎地點及需求的選擇性高。
 - ◎多的電力可以回傳給電力公司。

圖1-3太陽電池之優勢。

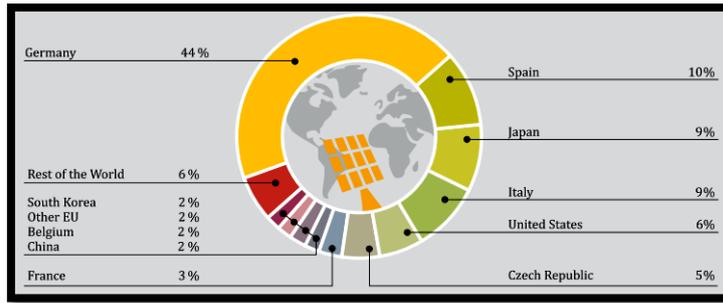


圖1-4 2011年前使用太陽電池發電的前十大國家。

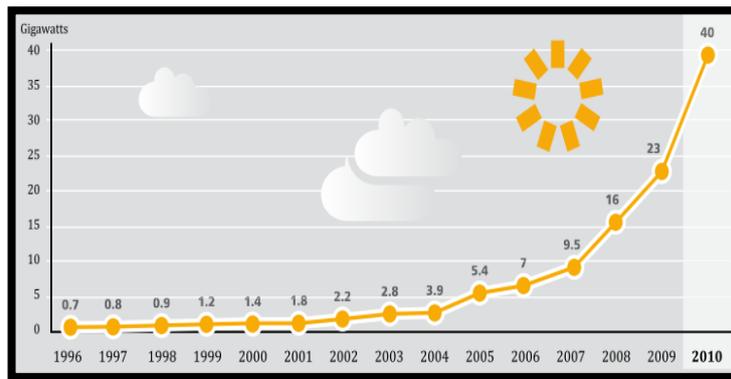


圖1-5 2011年前太陽發電的發電量隨年份的增加而提升。

Best Research-Cell Efficiencies

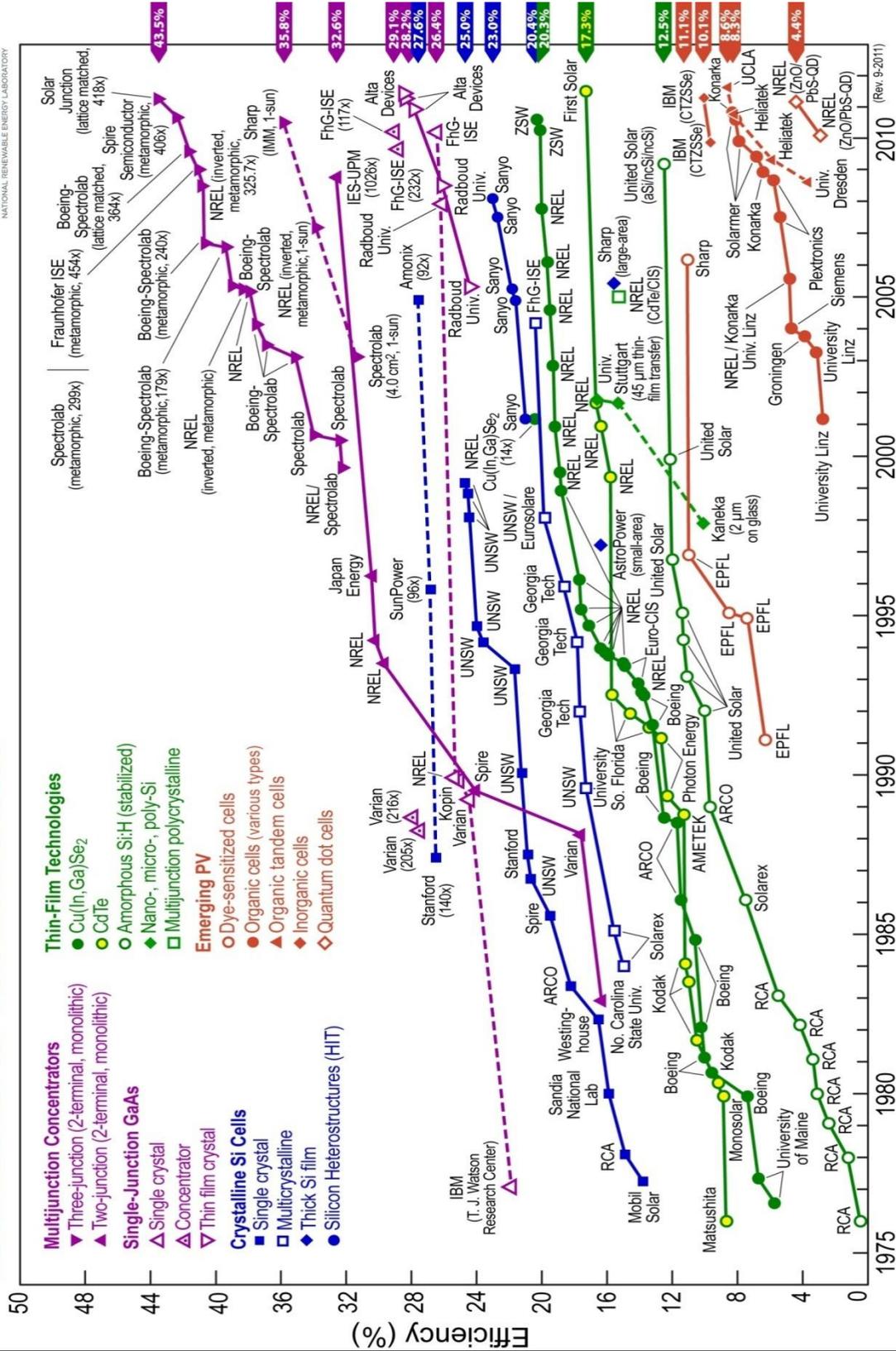


圖1-6 各種類太陽電池的開發年份以及效率比較。

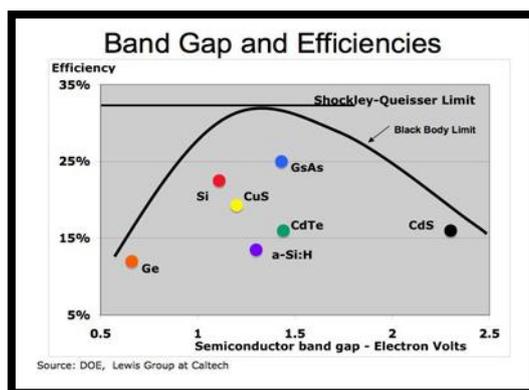


圖1-7 William Shockley and Hans Queisser 在西元1961年提出使用單層的p-n接面太陽電池的理論最大效率。

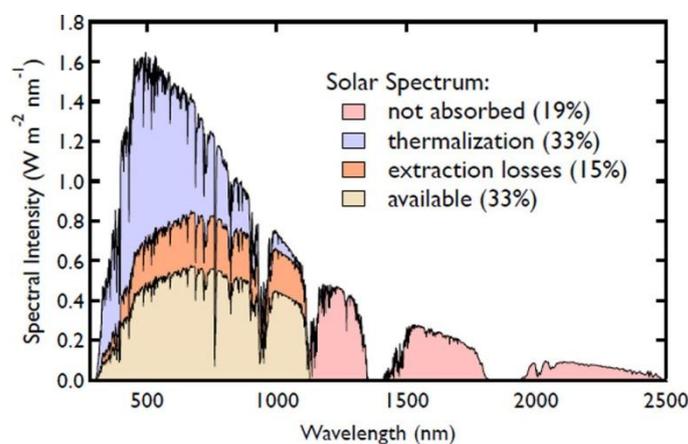


圖1-8 單晶矽利用太陽光譜轉換電能過程之能量消耗。

1-2 文獻回顧

半導體太陽電池是否能商業化主要仍取決於其光電轉換效率以及製作成本；而首先元件遇到的問題就是與光的作用，欲增加轉換效率必須降低元件對光的反射率，目前作法有三種，一種是鍍上抗反射層 (anti-reflection coating)，另一種就是設計光捕捉(light trapping)的結構，最後一種利用多變式折射率的光學特性。於 2001 年澳洲新南威爾斯大學 (University of New South Wales, UNSW)所開發之射極鈍化背面局部擴散 (Passivated-Emitter and Rear-Locally Diffused, PERL) 元件最為著名，其效率可高達 24.7%；該結構是採用逆金字塔(Inverted

Pyramids)表面粗糙化 (Surface Textured)，同時搭配抗反射膜達到增加光子吸收而足以提升光電流。另外，格柵 (Grating)太陽電池、電接觸 (point-contact)太陽電池、OECO (Obliquely Evaporated Contact)太陽電池以及網版印刷 (Screen Printing)太陽電池皆是製作表面粗糙的方式來達到增加光子吸收的目的。

對於第一代晶圓型太陽電池而言，要降低成本必須減少使用晶圓厚度，然而晶圓厚度變薄產生的問題是在製作或運送過程容易破裂而且物理厚度減少將直接影響光子吸收效率，因此對於晶圓型太陽電池主要還是增加效率為主，成本次之。然而矽晶圓成本約佔整個製程的40~60%且加上有晶圓尺寸大小的限制，無法大面積製作，因此許多團隊研究著手於多晶矽太陽電池；多晶矽太陽電池又可分為塊材多晶矽 (Bulk Multicrystalline Silicon) 以及薄膜多晶矽 (Thin-Film Polycrystalline Silicon)兩大類。其主要是降低電池成本以及增大使用面積，但是需付出的代價卻是多晶矽的缺陷 (defect)以及在晶粒邊界 (Grain Boundary)的電位障壁 (Potential Barrier)，造成太陽電池轉換效率下降的原因。然而，表面粗糙化處理亦可適用在多晶矽太陽電池，而製作粗糙化的方式大致上可分為濕式與乾式蝕刻；濕式蝕刻必須使用到鹼性以及酸性的化學溶液如 HF-HNO₃-based 或是 HF-HNO₃-based 等，而乾式蝕刻主要以反應離子蝕刻 (reactive ion etching, RIE) 或電子放電蝕刻。多晶矽或是非晶矽薄膜太陽電池合成方式主要分為兩種，一種是氣相生長法 (Vapor Phase Growth) 以及另一種是固相生長法 (Solid Phase Crystallization) 而且開發著重於(1)採用低溫製程，以便能夠使用低成本基板 (2) 發展大面積技術 (3) 降低薄膜物理厚度，而開發光學增強結構。多晶矽薄膜主要以自然表面粗糙化/背反射層面強化吸收 (Naturally Surface Texture and

Enhanced Absorption with Back Reflector, NSTAR) 以及 p-i-n 堆疊式 (Tandem) 太陽電池兩大電池。日本太陽電池大廠 Kanaka 公司開發 NSTAR 結構已有多年的經驗，且已經研發至第三代具有背反射層、粗糙化設計以及光封存技術，其效率可達 13.5%。而 p-i-n 結構中，由於 a-Si 有明顯的光感應退化現象，必須藉由堆疊結構 (Tandem Structure) 結合窄能隙材料，然而 a-Si/poly-Si 四端堆疊式結構的效率卻可高達 20%。因此，表面粗糙化處理的經驗得知元件對光子的吸收率於此種幾何結構下有提升的作用。

然而，一維奈米結構本身的幾何結構已經呈現出高的深寬比亦屬於粗糙化特性，所以較佳的光子吸收率一直都是一維奈米結構做為太陽電池的優勢^{1,2}。一維奈米結構的形貌種類眾多，其中奈米線、奈米柱、奈米錐由於他們吸引人的幾何結構以及目前技術支援程度，如：微影技術³、陽極氧化鋁模板 (AAO)⁴或電場誘導⁵...等方式控制成長方向及形貌，而且如果製作成一維奈米結構的陣列更使元件對光的吸收更有效率^{6,7}；Bjorn C. P. Sturmberg 於 2011 年發表要提升吸收率不僅僅使一維奈米結構要整齊排列還要加上奈米柱彼此間距的控制也是重要因素之一⁸。

另外，製作筆直直立的奈米線方法可分為 Top-Down^{9,10,11} 以及 Bottom-Up 兩種。Top-Down 由於是從矽晶圓藉由微影以及蝕刻等步驟並藉由結晶矽的結晶方向製作出平行於基板的奈米柱，此方法的優點在於奈米柱與基板的結晶性，因此接面的缺陷可忽略，但缺點在於製作過程繁瑣且矽晶元的價格昂貴；相反的 Bottom-Up 的方法主要藉由氣相、液相、固相或蒸氣 (vapor) 的來源，經由加熱裂解或是給予高能量使其形成游離態等方式，並藉由觸媒的輔助達到合成一維奈米結構。但是，藉由觸媒催化氣相沉積的方法合成的奈米柱目前最急需

突破的問題是對於控制程度，因此最需克服的問題即是奈米柱的筆直直立程度。

雖然利用化學氣相沉積方式合成一維奈米結構的成本大幅低於使用晶圓蝕刻一維奈米結構，但是效率上的差異卻是甚多，因為使用化學合成是利用 button-up 的製程，必須經過基板的清洗、觸媒的沉積以及多重步驟的製作流程，往往製作出一維奈米結構本體以及界面容易產生缺陷，導致效率無法與晶圓比擬¹²。

即使如此，利用化學方式合成一維奈米結構應用於太陽電池領域仍相當引人注目，不僅成本上可大幅降低而且具有天生的表面粗糙化結構加上於不同形貌時擁有不同的抗反射效果，由 Jia Zhu et al. 團隊提出薄膜、奈米柱以及奈米錐對於折射率以及光的吸收率比較，觀察到奈米錐擁有多變式折射率特性，具有極佳的抗反射特性以增加吸收率^{13,14}，而且對於零度至90度入射光以及400至800奈米的波長光子而言，奈米錐展現出對光子的吸收特性也優越於薄膜以及奈米線。

由於 Wagner and Ellis 是最開始使用金當作觸媒合成矽奈米線，但是近年來越來越多團隊研究在奈米線頂端的金觸媒體積會隨著合成的時間減少，其中 J. B. Hannon et al.¹⁵ 與 Habib Hamidinezhad et al.^{16,17} 提出金觸媒減少的可能原因是：(1) 奈米線表面有金的殘留、(2) 金可能融入奈米線或是(3) 金原子被轟極而離開樣品；無論是哪一種現象，數個金原子於矽材料內，如果矽的價電子能感受到其位能場的作用時，將可能於禁止能帶中產生缺陷態，使電子在躍遷的過程中容易被此態捕捉 (Trap State)，而由於金原子於矽材料內的位置離導電帶以及價電帶都超過室溫的熱能 (0.0258 電子伏特)，因此純粹於室溫的環境下無法使被捕捉的電子有效的脫離此態，因而形成深摻雜 (Deep Level)^{13,14,18}，目前有文獻提出使用氫電漿可改善金

原子的深摻雜特性。另外，對於半導體而言，摻雜能改變半導體的物理特性，因此三族或五族的元素可被考慮當作觸媒，但是五族的元素都為氣態，所以三族 (Al、Ga 和 In)^{19,20,21,22,23,24} 開始被研究當作金屬觸媒。儘管如此，雖然鋁能扮演三族摻雜的角色，但是它是極容易氧化的材料，因此如果沒有考慮背景壓力，將可能會使合成出的奈米線存在很多缺陷。相反的，鎘與銦兩種元素是良好的三族摻雜元素，而且他們有低的蒸氣壓與對矽有低的溶解率且熔點低適用於多種 CVD；因此，有些團隊藉由使用鎘 (Gallium) 以及銦 (indium) 觸媒合成矽奈米柱，同樣也觀察到錐狀的形^{35,36}。另外，藉由三族的金屬當作觸媒並且使用電漿輔助的方式合成材料以企圖達到摻雜效果，包括 F Iacopi et al.²⁵、I Zardo ey al.²⁶ 以及 M. Yan et al.²⁷。

由於奈米柱頂端觸媒的減少，在 VLS 的機制下所合成的一維奈米結構卻可能合成錐狀一維奈米結構¹¹，而化學合成錐狀形貌的方法除了金觸媒減少之外，也可以藉由調變製程溫度以及壓力以達到目的，Chang-Beom Jin et al.¹⁰ 已經探討於相同溫度而不同壓力的環境下得到不同形貌的奈米柱，壓力較大的條件得到單根筆直且幾乎等直徑的奈米柱，但是在同溫度下而壓力較小的條件中，卻可觀察到合成出的奈米線呈現錐狀的形貌；另外於相同壓力而不同製程溫度的比較中，溫度較高的條件下亦可得到錐狀形貌的奈米柱。而在 H. Schmid et al.¹¹ 的研究中得到製程溫度、矽甲烷流量以及奈米柱直徑對於成長速率的影響。因此我們可以知道錐狀形貌的生成除了軸向成長外，仍必須要存在徑向成長，而軸向成長大部分都藉由 VLS 機制達到，VLS 機制為通入含有矽的氣源 (如：一般常見的是矽甲烷或四氯化矽) 吸附觸媒表面再藉由濃度差擴散至觸媒內，等飽和及成核時即可析出奈米線

。但是徑向成長卻複雜許多，因為可以知道在很多文獻中雖然可以觀察到錐狀形貌的一維奈米線，但是幾乎都為非晶結構所覆蓋(Coating)，其原因可能是徑向的成長類似於薄膜沉積，而且奈米線底部因時間較久所以所覆蓋的非晶層較厚，相對地越頂部的覆蓋則較薄，因此形成錐狀的形貌。然而非晶矽層 具有相當多缺陷態 (Defect State)，如果應用此類型的錐狀奈米柱製作太陽電池將對其特性造成很大的衝擊。徑向成長的另一個機制可能是 VSS，通入的氣源經過外加的能量 (如熱或粒子碰撞游離)裂解並吸附於觸媒或基板缺陷...等，而直接形成固態矽，並未經過液態合金階段，因此如果奈米柱表面有殘留觸媒，將可直接藉由 VSS 機制達到徑向成長並可望有比非晶矽有更優良的結晶品質。

然而，在本實驗室最先明顯觀察到 VLS 與 VSS 兩種機制同時發生於江忠益學長使用金鎳金當作觸媒並於 LPCVD 系統所合成的矽奈米錐中更明顯觀察到矽奈米線具有六面體 (facet)的形貌。另外，由本研究室王英儒學長利用電漿輔助化學氣相方式所合成的矽奈米柱的形貌具有筆直直立的矽奈米柱，但是有部分奈米柱在成長初期以及中期就已經停止成長，觀察奈米柱與基板的交接處擁有密度極高的奈米柱，但是能成功合成筆直直立的奈米柱數量卻約一半，因此從觸媒相關條件、系統潔淨度以及其他可控制因素著手研究。從 Yi Cui et al.²⁸ 得知金觸媒顆粒大小會直接影響奈米線的直徑與長度，而從我們實驗室的經驗金觸媒大小同時也對奈米線的長度有所影響，然而太陽電池的特性亦受到一維奈米柱長度的影響，如開路電壓以及短路電流²⁹；而且文獻中提到氫電漿對於金觸媒有表面活化以及退火使觸媒聚集的效果，而且氫電漿對合成奈米線過程也有助於鍵結³⁰，加上電漿可降低製程溫度同時降低製程所消耗的成本。

因此，如何不斷的降低成本已達到量產及商業化亦是重要目標，其中非結晶的基板，如玻璃、金屬及可擾式基板的應用是近年來相當被受矚目的研究，但是欲使用非結晶基板首先要考慮的是製程的溫度，因為製程溫度高於基板能承受的溫度時，會有一些組成基板的元素擴散至基板表面並參與反應，這現象將導致材料內的缺陷生成，對原本的材料特性將造成影響。

第二章 筆直直立矽奈米錐之介紹

2-1 矽太陽電池

太陽輻射的光譜圖主要以可見光為中心，其分布範圍從0.3微米之紫外光到數微米之紅外光，將其換算為光子能量，則約為0.4eV到4eV之間。由圖2-1的能隙與開路電壓的關係，代表室溫時能隙越大本質載子濃度躍遷至導電帶的機率越低，而且內建電場的電位越大，可更有效分離電子電洞，使電子電洞受到內建電場方向影響而累積在兩端形成更大的電位降，因此可以得到較高的開路電壓。另外於圖2-2的能隙與短路電流的關係，能隙越大，從太陽光譜得知可被材料吸收的光子數少，導致產生電子電洞對少，因此電流密度會減少。然而，矽的能隙位於1.1eV，大約落於整個太陽光譜的中心位置如圖2-3。對於半導體太陽電池而言，價電帶的電子必須吸收足夠克服能隙的能量才有機會產生電子電洞對 (generation)；而能量大於能隙的光子，由於將價電子激發而使價電子得到高能量，因此使得此價電子處於導電帶的高能階的不穩定態，因此為了達到穩定會藉由散射達到鬆弛現象，另外於過程中也有機會生成熱能；如果能量小於1.1電子伏特的光子基本上不被矽材料所吸收，但仍有機率於價電帶間或導電帶間進行躍遷或散射，即為自由載子躍遷，波長越長自由載子躍遷的機率就越高。

從上述可得知，對於半導體太陽電池而言，材料能隙的大小影響到短路電流以及開路電壓；然而由不同波長入射於半導體材料中，可以得知長波長的光子不容易被半導體材料所吸收，因此穿透深度會較深，如圖2-4所示，而對於矽的塊材能帶結構屬於非直接能隙而言，除了少數的直接躍遷之外，大多仍需藉由聲子輔助達到間接躍遷，因

此在整個吸收至耀遷過程必須考慮到電子跟聲子參與,其吸收係數不僅跟電子佔據的初始狀態 (價電帶)的能態密度及未填滿狀態 (導電帶)的能態密度有關,還決定於能提供所需動量的聲子密度,圖2-5為矽塊材之吸收係數與穿透深度對入射光子的能量與波長的關係,可得知當光子能量大於為1.1電子伏特時,矽對光子的吸收是隨光子能量增加 (或光子波長減少)而提高且光子穿透深度也較低。

為了使半導體太陽電池增加光吸收率,增加其物理厚度可以直接增加光的吸收,另外,設計光捕捉結構也可以使其對光子的吸收增加。然而,直接增加物理厚度使其成本提高,並且對於材料的載子擴散長度的要求必須增加;而圖2-6是矽晶圓、以及擁有雙層以及單層抗反射膜與表面粗糙化設計加上單層抗反射膜於不同波長下對反射率影響。可以得知設計粗糙化結構對於降低光子反射極有幫助。

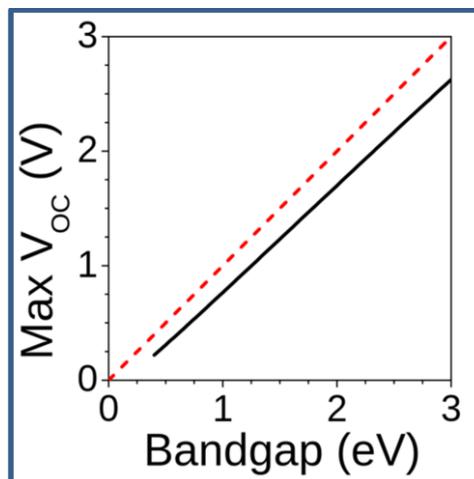


圖2-1 能隙與開路電壓之關係。

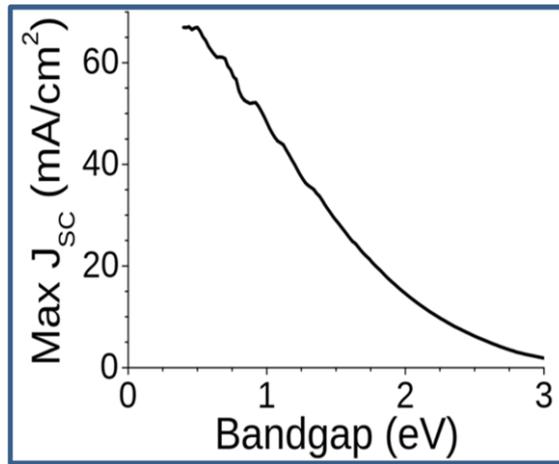


圖2-2能隙與短路電流之關係。

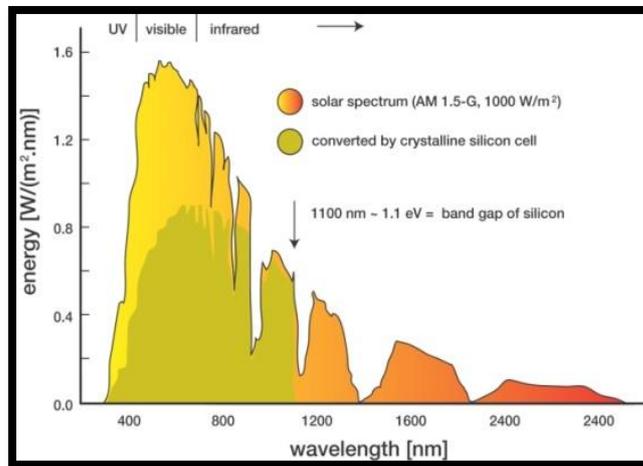


圖2-3 矽對太陽光譜的吸收範圍。

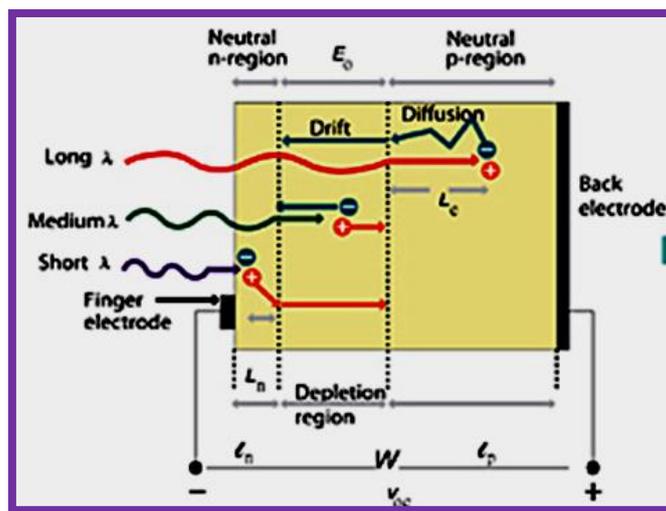


圖2-4 半導體材料中，波長與穿透深度之關係。

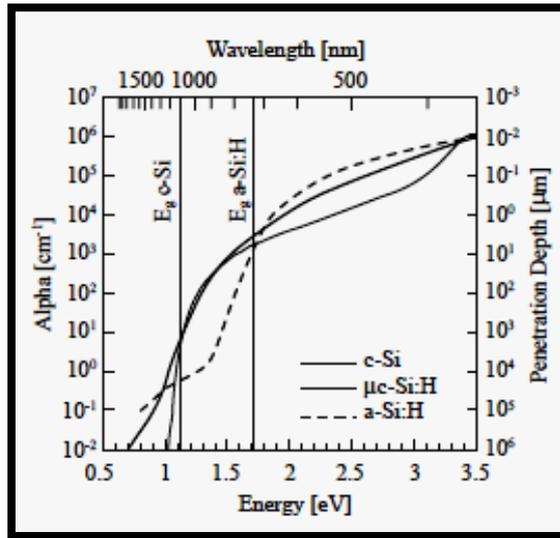


圖2-5 不同結晶性矽材料的吸收係數與穿透深度對入射光子的能量與波長的關係。

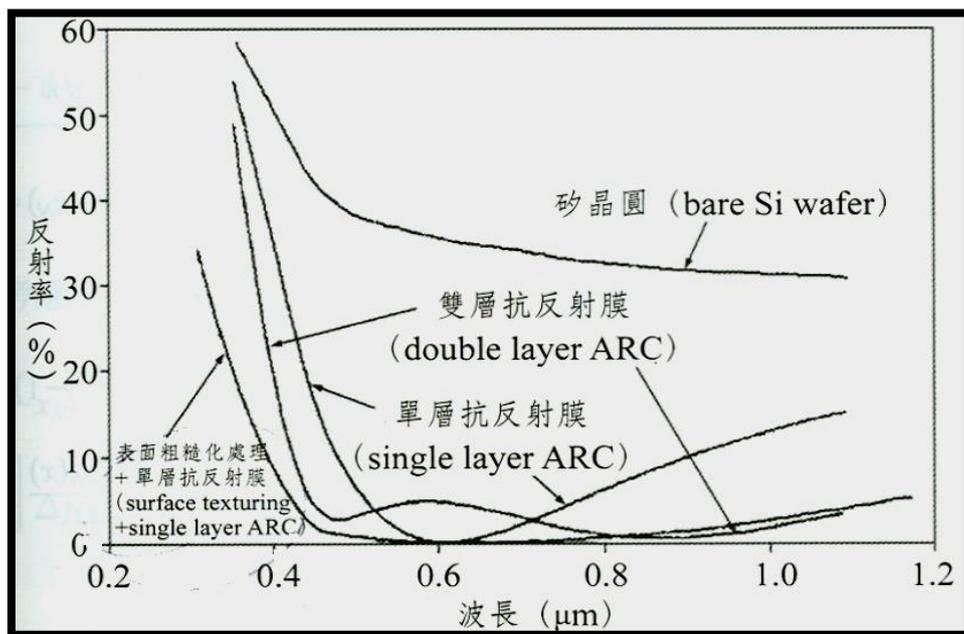


圖2-6 表面粗糙化設計對於降低反射率之關係。

2-2 為何要製作一維材料

研究固態材料必須探討電子在材料中的行為，然而，材料的能帶結構 (band structure) 是最能代表材料的物理特性，如：傳導、移動、穿透以及反射... 等光電磁之特性。能帶結構其代表的物理含意是電子

在固態材料中，能佔據的能量與其動量（波向量）的關係，並且探討電子於四維空間中，無施加任何外在能量之狀態下並不考慮邊界效應與具有週期性的結構。當某個材料的能帶結構被得知之後，此材料的特性已經固定，除非改變原子的成分以及原子堆疊的結構；而改變原子的成份相當於改變元素，會影響能帶結構能隙以及斜率；改變結構如同改變堆疊方式及堆疊長度，會影響能帶結構的複雜度。

圖2-7為不同維度處於態密度與能量的關係圖，可觀察到當此材料的一個維度（或以上）不再具有週期性的結構時，電子所能佔據的狀態也隨著能量量子化而有局部維度被限制，相對於塊材的表面積增加，而表面電子感受材料內部與外部的波函數不再是對稱，因此有可能於能帶結構中的能隙內生成能階，而形成一些局部態，甚至能帶結構可能被改變。一維奈米結構是電子、激子以及電磁波訊號傳輸的最小單元（需兩個電極），他有兩個維度處於被限制，只有一個維度自由的，因此擁有極大的表面積比，且原本的非直接能隙特性極有可能因為表面態的影響而改變，雖然矽的產生量子效應的波爾半徑需要在4奈米，但在達到此尺寸前，表面態所生成的效應仍會對原本塊材假設的週期性結構造成影響，因此對於矽塊材原本的非直接能隙對光電轉換的貧景可能有改善。

另一方面，合成材料時，其基底與上層沉積的材料之晶格常數是否匹配是相當重要，如：基底為非晶，合成出的產物極有可能為非晶，雖能藉由退火等活化的動作施給能量使其重新排列，但效果有限，而且如果兩個材料的晶格常數差異大，即使一開始能依基底的原子排列，但是到達一定厚度時，其應力會釋放造成差排以及錯位等缺陷，因此得到的較差的品質。然而，一維奈米結構卻可以在非結晶的基板（如玻璃、不鏽鋼以及其他可彎曲且具有導電性）合成出單晶的結構，

因此可大幅的降低成本以及增加元件使用的範圍；一維奈米結構由於使用觸媒當作催化劑，且觸媒同時扮演了將兩個晶格常數差異的材料結合，並具有結晶性良好的界面（如矽與鍺mismatch 4%）³¹。

應用於太陽電池時，其高深寬比的幾何形貌具有抗反射的作用，不需要再製作繁瑣的製程達到減少光子反射，因此可以大幅度的減少製程上的成本。另外，圖2-8表示奈米線於波長大於800nm時，其對光子的吸收較傳統的光捕捉設計更容易吸收遠紅外光。

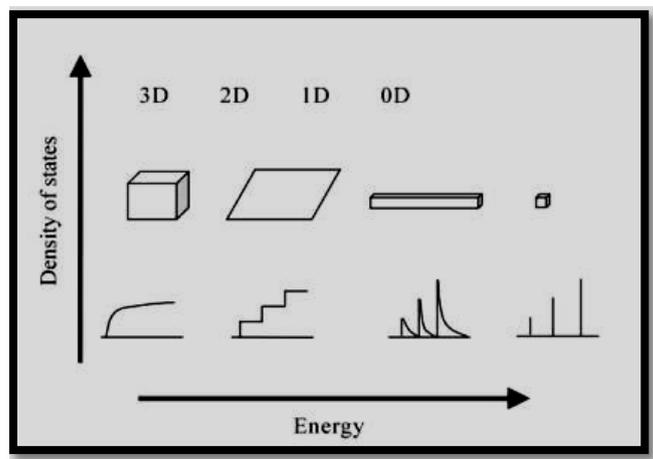


圖2-7 不同維度於能態密度與能量之關係圖。

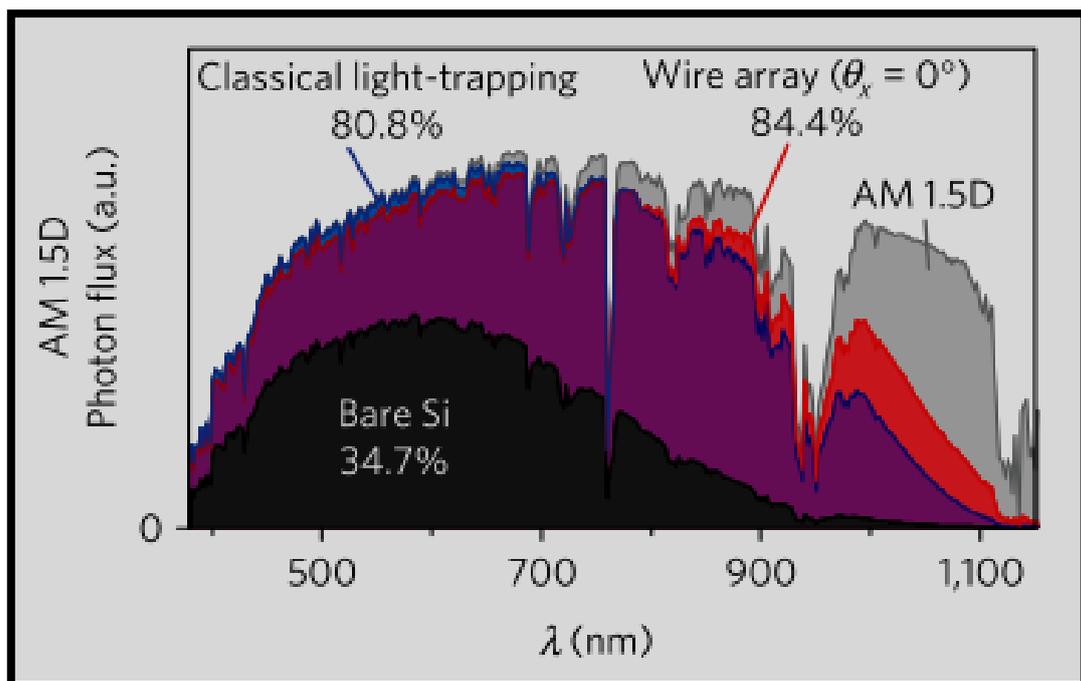


圖2-8 奈米線陣列對於遠紅外光有較高的吸收。

2-3 徑向PN接面之矽奈米線太陽電池

由於奈米線的PN結構可以分為徑向以及軸向堆疊，其其兩種結構的厚度增加皆會提升對光子的吸收，但是差異最大的在於載子受到內建電場分離後所被兩端電極收集的途徑，軸向PN接面的載子傳輸至兩端電極的距離會隨著厚度增加而增長，導致兩端電極收集載子越少；而對於徑向pn接面而言，載子傳輸的方向不與厚度有直接相關，因此徑向的PN接面可以收集到較多的載子，使其得到較高短路電流；但是，由於徑向PN接面的接面面積(junction area)較軸向PN接面面積多，將導致較多的載子於介面處復合，因此其開路電壓較小。

2-4 合成筆直直立矽奈米柱的優點

增加光子的吸收、載子的分離以及載子的收集是改善太陽電池的效率的三項重要指標。但是於製作上往往是困難的，因為對於一個物理厚度大的材料而言，其對光子的吸收具有較佳的效果，但是物理厚度較小的材料卻只需要較短的擴散長度即可使載子往兩端電極傳輸；然而，筆直直立矽奈米柱由於它的高表面積比，使得在軸向能有足夠的光子吸收效率，且在徑向能有效的分離載子以及收集載子。

對於在製作奈米柱的過程中，如果奈米柱的成長方向沒有與基板方向平行時，可以從掃描電子顯微鏡影像明顯觀察到奈米柱類似於雜草形貌，這將會導致後續再製程的問題，例如：如欲合成徑向接面的結構時，由於無法每根奈米柱的方向雜亂無章，導致整根奈米柱的表面會沉積的不均勻，而且如果奈米柱的密度高或不均勻也將導致遮蔽到周圍奈米柱，如此亦會形成不均勻的接面，對光電轉換會有不良的

影響，嚴重的話，會使上下電極直接接觸而造成短路。因此，製作筆直直立的矽奈米柱是製作一維太陽電池首當其衝所要面對的問題。

2-5 錐狀形貌的光學特性

波長是折射率之函數如圖2-9，因此在多層膜的技術中，依照不同折射率的薄膜可以吸收不同波段的光，使減少光的反射；而J. A. Dobrowolski et al.利用數值的研究計算出三層、四十七層以及兩百層的薄膜對折射率的效應³²，顯示兩百層薄膜展現出來的是連續的折射率變化，此結果代表於特定波長範圍的光不會被反射，足以達到抗反射效果，如圖2-10 (a)；然而，Daniel H. Raguin et al.的研究錐狀形貌於次波長的結構下，也可以呈現出折射率隨著材料厚度的增加而增加，因此可以引入一個等效折射率概念，因此對於一連續性的表面結構可以得到連續性的折射率變化，亦稱漸變式折射率，如圖2-10 (b)。而等效折射率為一平均的概念，可藉由下式計算等效折射係數 (Effective Refractive Index, n_{eff})：

$$n_{eff} = V\%_{,air} \times n_{,air} + V\%_{,Si} \times n_{,Si}$$

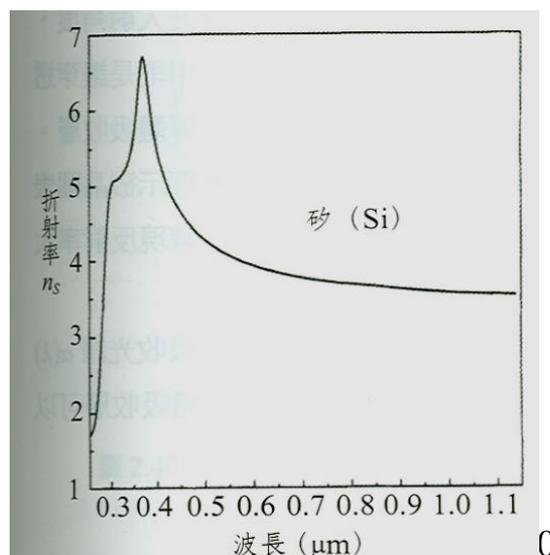


圖2-9 矽材料的折射率隨著波長增加而變化。

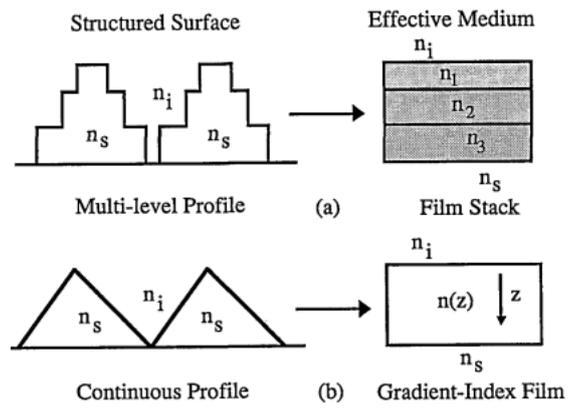


圖2-10 (a)呈現出多層膜的特性及(b)呈現漸變式折射率特性。

第三章 本實驗室合成筆直直立的奈米柱以及單晶的 矽奈米錐之介紹

3-1 電漿輔助化學氣相沉積合成筆直直立矽奈米柱

3-1-1 電漿化學氣相沉積系統示意圖

圖3-1是於冷壁的腔體中，王英儒學長設計一個石英管罩住噴灑式的上電極以及兩吋的加熱盤，主要為了模擬低壓化學氣相沉積系統的氣流特性，另外仍藉由此石英爐管可以侷限電漿分布，使石英爐管內有較高的電漿密度。

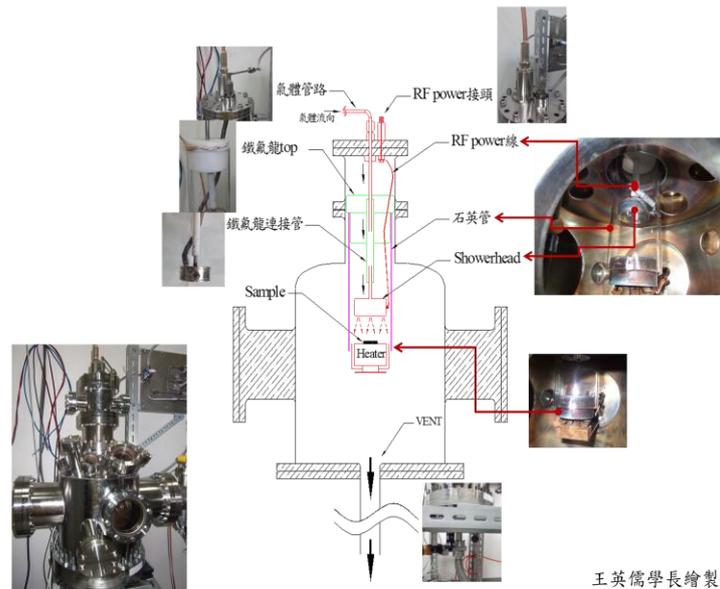


圖3-1 電漿化學氣相沉積系統示意圖。

3-1-2 電漿鞘產生之原理

由於從太陽輻射的高能電磁波不斷的與大氣的氣體分子交互作用而存在微量的游離電子，當外加電場或磁場使帶電粒子被加速並撞擊其他氣體分子使其成為正離子或激發態分子，同時也產生游離電子，經過一連串的連鎖反應之後會產生大量的離子與游離電子，直到分

子游離率與離子復合率相等，此過程才達到平衡，此時的氣體狀態可稱為正離子與游離電子的數量幾乎相等，而這些離子或激發態分子與電子復合發光的過程稱為輝光放電，因此電漿即是異於物質的三態，亦稱為物質的第四態。

通常電漿可以在一個外加電場的低壓密閉容器中產生，由於真空中游離電子與正離子可以四面八方自由擴散，因此兩者皆會撞擊容器壁，又因為正離子較質量較大而游離電子較且於作用於離子與電子的力是相等 ($F=qE$)，因此造成電子的加速度大於離子的加速度 ($a=F/m$)，加上RF電場的快速變換，因為慣性質量小使得電子能快速的背加速而離子相對的反應較慢，另外由於離子的截面積大於電子，因此加速過程中遇其他粒子的碰撞機率大，造成移動速度慢；所以有較多的電子撞擊容器壁且由靜電吸引而附著於容器壁表面，使之帶有負電而電漿因為失去較多電子而帶有正電，於是造成電漿與容器壁表面的電位差，此電位差將阻止更多電子繼續撞擊容器壁，吸引較多正離子撞擊容器壁，當電子撞擊於容器壁的流量 (flux)等於正離子撞擊容器壁的流量，所形成的電位差即為電漿鞘層電位 (sheath potential, V_s)，此時容器壁表面累積較多的電子，因為電子與正離子之間的庫倫力作用

，受到電漿中多出來的離子所屏蔽，此屏蔽效應僅侷限於容器壁表面幾個迪拜長度 (Debye length)，稱之為電漿鞘層 (plasma sheath)，在鞘層中，離子密度大於電子密度。另外由於電子的流失以及離子趨前屏蔽容器壁表面電子，故在前鞘層 (pre-sheath)中，離子密度等於電子密度而小於電漿本體密度，然而在電漿本體中，電子密度，離子密度與電漿密度三者是相等的。

3-1-3 利用電漿鞘合成筆直直立矽奈米柱

圖3-2是本實驗室王英儒學長³³成功的利用電漿化學氣相沉積合成出筆直直立的矽奈米柱。

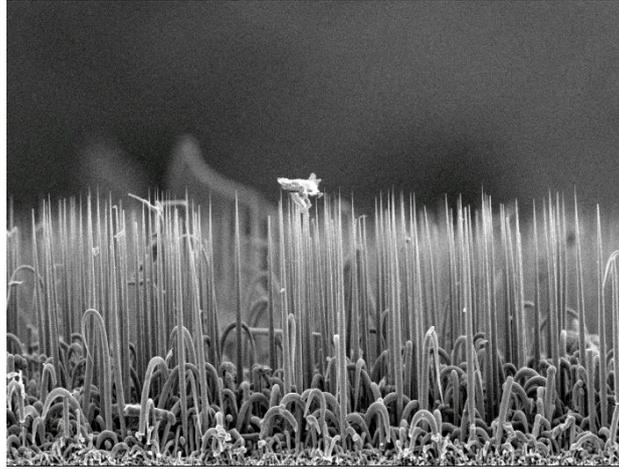


圖3-2 本實驗室以電漿化學氣相沉積合成筆直直立矽奈米柱。

3-2 低壓化學氣相沉積合成單晶矽奈米錐

本實驗室江宗益學長³⁴利用低壓化學氣相沉積系統並使用金鎳金當作觸媒，成功的合成出單晶的奈米錐。圖3-3是利用掃描電子顯微鏡所觀察到的奈米錐形貌，其奈米錐表面有白色顆粒狀的觸媒而部分奈米錐頂端已無觸媒殘留。圖3-4是利用穿透電子顯微鏡觀察到的單晶結構之奈米錐，而其成長長方向為[111]。

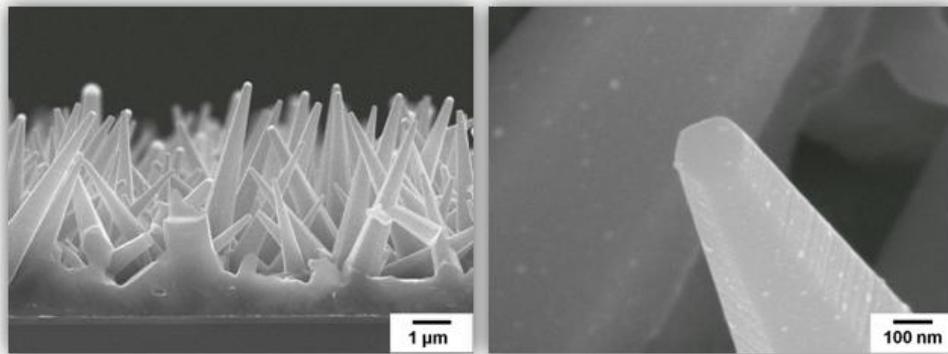


圖3-3 六面體(facet)矽奈米錐之掃描電子顯微鏡影像圖。

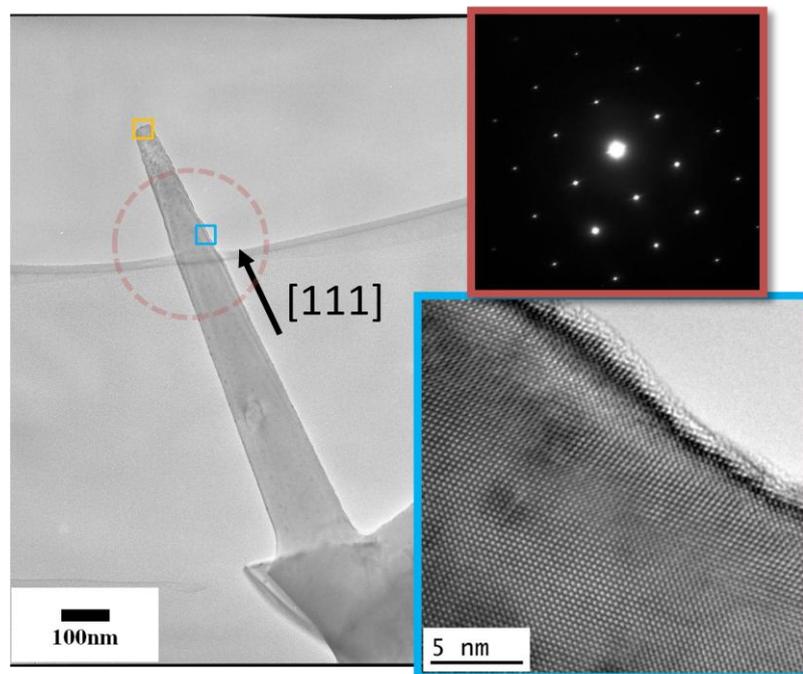


圖3-4 單晶的矽奈米錐之穿透電子顯微鏡影像圖。

3-3 目前合成筆直直立矽奈米錐遇到之困難

3-3-1 影響矽奈米線形貌的可能原因

圖3-5 (a)是本實驗室利用電漿輔助化學氣相系統合成的矽奈米柱之掃描電子顯微鏡影像，明顯可觀察到部分矽奈米柱呈現筆直直立的形貌，但是同時亦存在一些不筆直與成長中途即停止生長的矽奈米柱；對於我們期望合成的筆直直立的矽奈米錐狀形貌仍有待改善。以下列出不合乎我們期望奈米柱的可能原因：

- (1) 軸向成長遠大於徑向成長的原因可能源自於高的矽甲烷的流量以及低溫^{35,36}。因為合成一維奈米結構的過程中，一般是利用觸媒當作催化劑而使矽的氣源藉由吸附、擴散、飽和、成核再析出的過程合成矽一維奈米結構，但是不僅如此，如果溫度過高、外加能量過高加上高流量的矽氣源將可能導致矽的氣源在真空腔體中因為外加能量而裂解，有可能直接吸附於一維奈米結構表面以及基

板上，促使形成一些非結晶的薄膜覆蓋。

- (2) 從圖3-5 (b)俯視可觀察到奈米柱的密度不多，因為除了筆直的矽奈米柱以外，大部分奈米柱在成長中途會彎折且被包覆而導致停止成長可能源自於奈米柱或金觸媒受到電漿的電位所產生的電場影響。
- (3) 有許多粉塵掉落於樣品上。

由以上結果可以推測不僅僅只有成長條件的未達到最佳化，還必須從頭了解整個製作的流程是否有改善的空間，包括而成長初期的金觸媒、腔體及所使用的石英爐管、加熱盤以及氣體噴頭的潔淨度或是其他可控的因素。

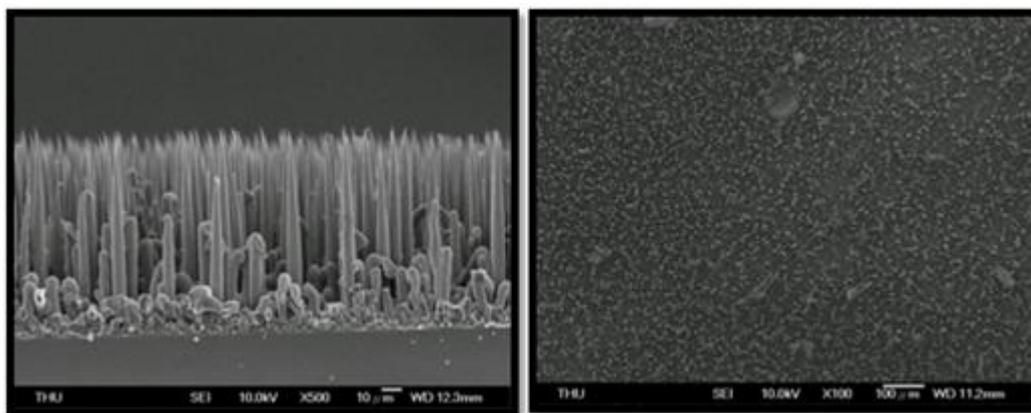


圖3-5 本實驗室利用電漿化學氣相沉積系統合成矽奈米柱之掃描電子顯微鏡影像圖。

3-3-2 觸媒對一維奈米結構特性之影響

自從Wagner and Ellis³⁷成長奈米線的時候已經是選擇使用金當作觸媒，並提出金觸媒距有多項優點，使金觸媒廣泛地被研究團隊使用；不幸的，從圖3-6可觀察到金觸媒存在著一項致命的缺點，如果金原子存在於一維奈米結構中，可能會於原本材料的能隙中生成局部態

，由於金原子屬於深摻雜特性（deep level）^{38,39}，室溫時不容易藉由熱能使此能階上的電子躍遷至導電帶形成導電電子或讓價電帶電子躍遷至此能階，而在價電帶產生一個電洞；不但如此，價帶電子吸收能量躍遷至導電帶的過程中，也會扮演載子的復合中心捕捉電子進而會影響載子的生命期；因此金即使是一個良好的觸媒，但同時具備了對電特性有絕對性的傷害。

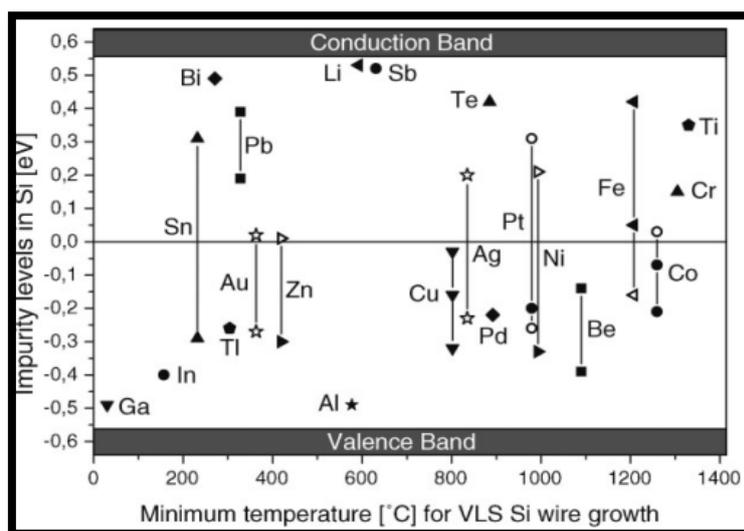


圖 3-6 元素對矽材料摻雜於禁止能帶中的能量分佈。

3-3-3 矽奈米線的界面復合效應

一維半導體奈米結構要合成PN接面的方式不外乎兩種：(1) 軸向 (2) 徑向；然而，對於太陽電池的應用，徑向PN接面對於空乏區少數載子或中性區的少數載子所移動的距離相較軸向結構短，因此有機會增加載子到達兩電極的數量^{40,41}；但是，徑向PN接面太陽電池最大的問題卻是在界面效應，如果在製作元件的過程有離開真空環境，由於大氣中的水氣會容易使矽奈米結構表面氧化而形成數個原子層的氧化物(native oxide)；而且，在合成過程中，如果氣源到達奈米線以前已先被裂解，並附著於奈米線表面，而不經過觸媒催化，奈米線的表面仍有可能形成非晶矽，此兩個現象都將導致徑向接面的一維太陽電

池的PN接面復合效應相當嚴重。實際上，於基板上用金屬觸媒氣相合成的方式往往在奈米柱與基板間會有結晶性極差的薄膜，將會影響載子的傳導。

另一方面，下電極與P型中性區的接面以及N型中性區與正向電極的接面，形成金屬與半導體接面，載子流經此接面會感受到位能障壁，因此對於上下電極與半導體間的接觸仍是有待改善。

總而言之，半導體能帶理論是建立在完美晶體的狀下，因此只要有一點不完美即會產生缺陷；表面效應、摻雜...等破壞完美結構的因素，都有機會於半導體的禁止能帶生成能階，數量龐大的話亦有機會形成能帶，如此將必須考慮這些缺陷所造成的效應，將會更複雜許多。因此目前要改善缺陷必須要做的是：(1) 減少易產生深層態的元素進行參與合成一維奈米柱、(2) 改善一維奈米結構的結晶性以及(3) 盡可能使不同材料的界面處產生歐姆接觸。如此，才有機會將一維奈米結構應用於極高效率的太陽電池上。

第四章 研究動機

於熱壁系統中，雖然目前可以有效的利用金鍍金觸媒合成出單晶的矽奈米錐，而筆直度卻尚未研究；相反的，以電漿化學氣相沉積系統成功合成出筆直直立的矽奈米柱，但奈米柱表面仍會覆蓋非晶矽。

但是，目前冷壁式電漿化學氣相沉積系統中，於製程以及裝置上遇到一些瓶頸，如下：

- (1) 供應氣體系統距離製程腔體太遠，導致真空計無法立即反應。
- (2) 加熱盤以及電極尺寸只有兩吋，使2公分×2公分的樣品容易受到邊界效應影響而不均勻。
- (3) 測溫線會裸露於真空中，當開啟電漿時容易被受到干擾，使得真空計讀值不正確。
- (4) 樣品上許多粉塵，會破壞奈米線之形貌。
- (5) 電極間距是靠人為調整，不易控制精確。

另外，為了使樣品不受到水氣以及氧氣的汙染，減少徑向接面的復合以達到界面的高品質，因此腔體維持於高真空度是必要的；另外，於不降基板溫度取出樣品以增加製程之效率。

第五章 研究目的

於新架設之電漿化學氣相沉積系統，利用金鍍金觸媒合成單晶且錐狀形貌的筆直直立矽奈米線。

第六章 研究方法

6-1 實驗步驟

首先使用矽基板或氧化矽基板利用丙酮、異丙醇以及去離子水於超音波振盪器中各清洗十分鐘，爾後，於直流濺鍍系統鍍上10奈米厚度金當作觸媒，此時金觸媒的樣品以製備完成；接著，再以電子束蒸鍍系統鍍上2.5奈米的鎳觸媒，然後再次藉由直流濺鍍系統鍍上10奈米的金觸媒，此時已完成金鎳金觸媒之樣品。將樣品放置於冷壁式電漿化學氣相沉積系統中合成矽奈米線，最後再藉由掃描電子顯微鏡觀察所合成奈米線之表面形貌；重覆此流程直到我們期望之奈米線被成功合成。

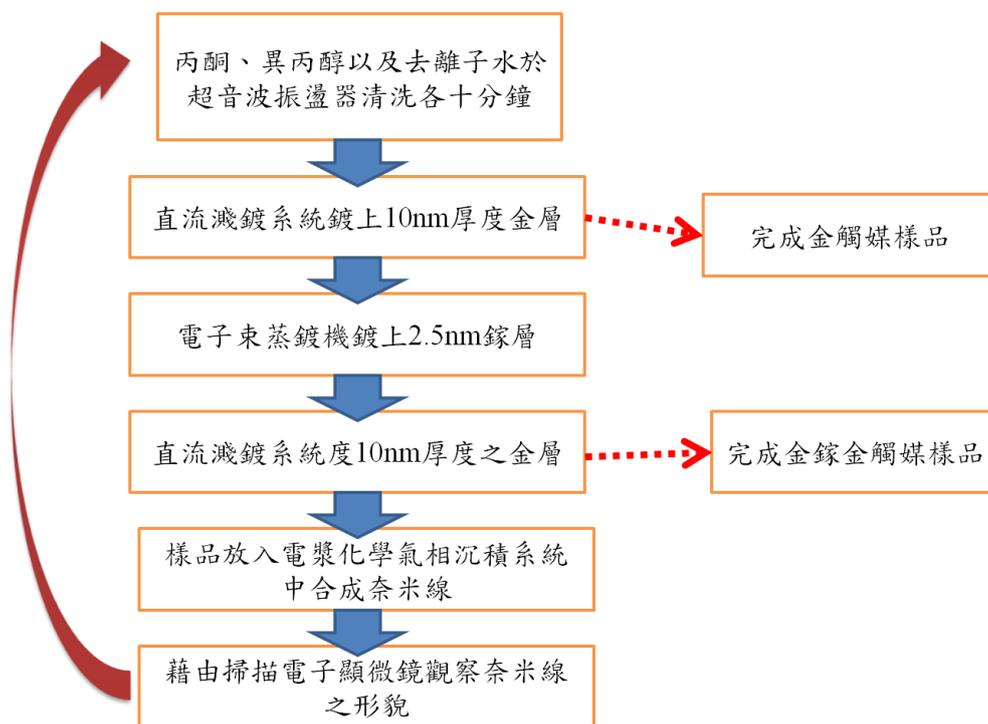


圖6-1 實驗流程圖。

6-2 合成奈米線之歷程圖

於室溫開始升溫至500°C，同時通入氫氣可以帶走腔體內的氧氣以及水氣，待溫度到達500°C時，通入氫氣以及氫氣置所需流量並等待溫度以及壓立穩定後，通入矽甲烷，此時已經開始合成奈米線，接著等待五分鐘之後再開啟電漿（此步驟是為了避免在剛開始製程階段開啟電漿，其氫離子可能將觸媒轟擊而造成觸媒離開樣品），然後直到製程結束關閉電漿控制器、加熱器以及所有氣體，最後等在安全溫度再取出樣品。

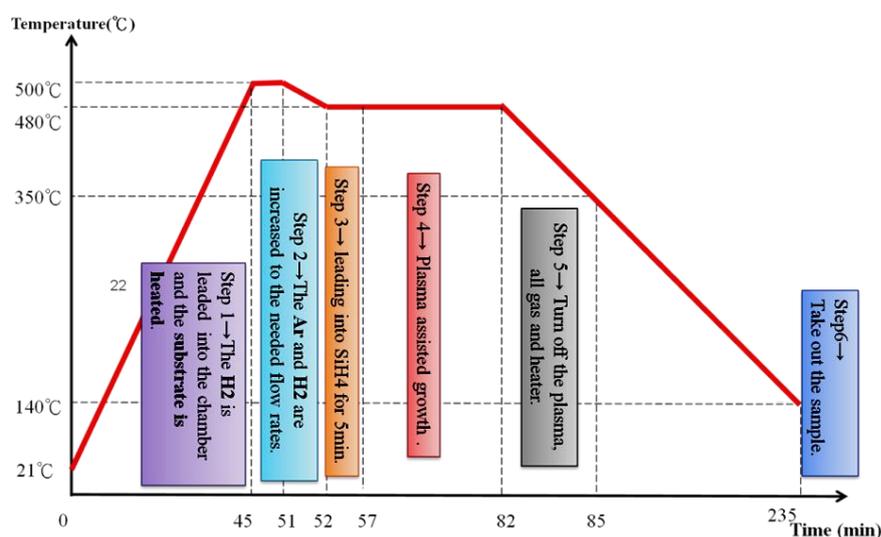


圖6-2 合成奈米線之歷程圖。

6-3 實驗方向

在新系統尚未架設完成之前，於熱壁低壓化學氣相沉積系統利用金鍍金觸媒合成單晶矽奈米錐的條件可以先於舊系統上實踐，因此本章節將分為兩部分，分別是於舊電漿化學氣相沉積系統合成矽奈米錐以及新系統之架設：新系統之主腔體架設完成後即可進行實驗。

6-3-1 原本的電漿化學氣相沉積系統)合成矽奈米錐之測試(圖3-1)

- (1) 以金鎔金當作合成一維奈米線之觸媒。
- (2) 藉由改變氣體流量以及製程壓力，以掃描電子顯微鏡觀察奈米線的形貌。
- (3) 由於製程過程中，金屬加熱器故障，因此嘗試使用自製的直接式加熱器合成奈米線。
- (4) 由於以冷壁式電漿化學氣相沉積系統所合成之奈米其奈米線殼 (shell) 皆有非晶矽覆蓋，因此使用氫氟酸蒸汽 (vapor) 蝕刻。

6-3-2 新系統之架設構想

圖6-3為預計架構的具有傳輸功能 (loadlock) 的電漿化學氣相沉積系統以及原子層沉積系統，而目前的架設進度為主腔體-電漿化學氣相沉積系統，因此已經可以針對合成矽奈米線做測試；圖6-4是主腔體內部的加熱器、電漿槍與石英爐管架設之示意圖以及光學顯微鏡影像。

為了改善原本系統所遇到的瓶頸，因此架設新系統所改良以下幾點：

- (1) 加熱方式：以八吋電阻式加熱盤。
- (2) 電漿槍尺寸：以四吋的噴灑式裝置 (shower head) 取代兩吋。
- (3) 測溫線改良：測溫線使用蛇復管包覆並且處於大氣環境，以達到與真空隔絕目的。
- (4) 氣流設計：使用雙向氣流 (two flow) 設計 (加熱器以及電漿槍皆可通氣體)。
- (5) 粉塵改善：樣品以倒掛方式固定於上方加熱器中心，以

達到樣品無粉塵。

- (6) 系統操作：使用機械方式升降加熱器以及電漿槍的距離(電極間距)。
- (7) 架設緩衝腔體、增加離子幫浦及設計具有傳輸功能(loadlock)的樣品座，希望能使系統維持於真空環境以及增加製程效率。

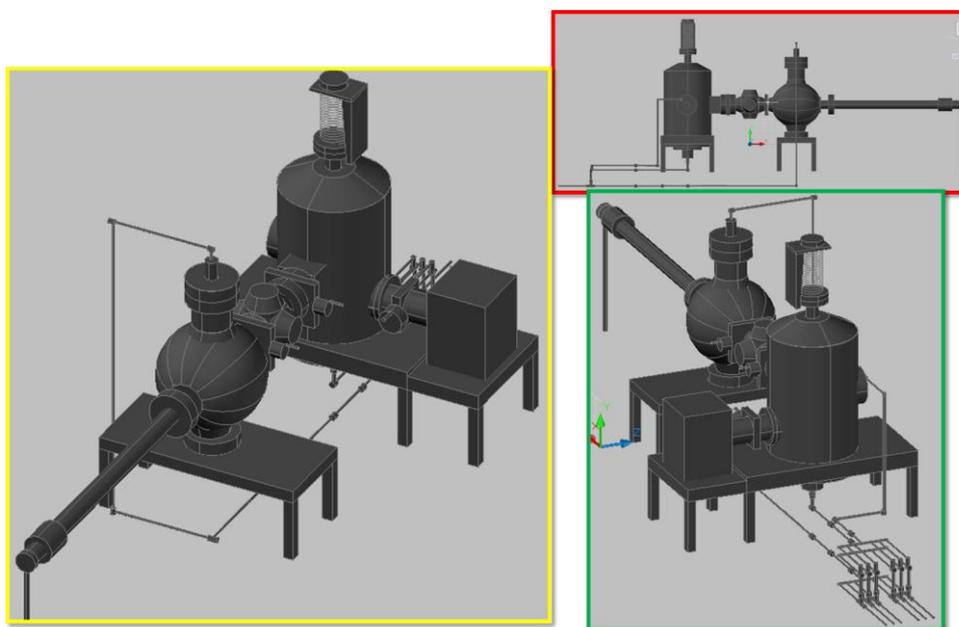


圖6-3 具有傳輸樣品功能的電漿化學氣相沉積系統以及原子層沉積系統之示意圖。

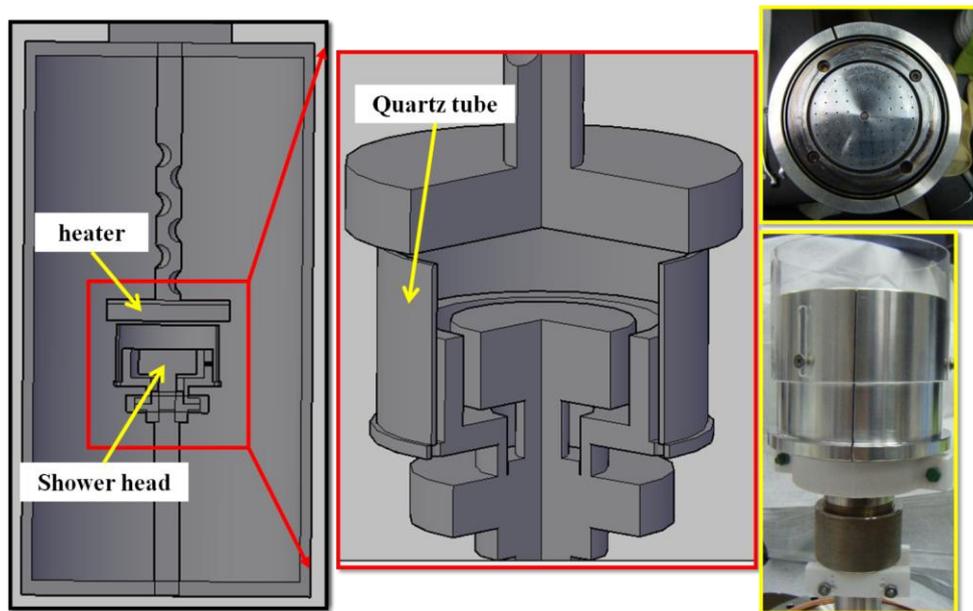


圖6-4 電漿化學氣相沉積系統內部加熱器、電漿槍以及石英爐管架設之示意圖。

6-3-4 新架設電漿化學氣相沉積系統合成矽奈米線

- (1) 使用先前成功合成筆直直立矽奈米柱之參數於新系統測試。
- (2) 調變射頻功率、製程壓力以及氬氣流量以測試合成奈米線。

6-4 儀器介紹

6-4-1 直流濺射鍍膜系統

直流濺射鍍膜系統 (DC sputtering system)基本上是在高真空環境中通入工作氣體 (working gas)，一般是氬氣，藉著兩個相對應的金屬板 (陽極以及陰極)，施加直流電壓產生電漿，電漿中的正離子被陰極板的負電壓吸引而加速，具有高能量而轟擊陰極靶材表面，將離子動量轉移給靶材表面之原子，原子獲得足夠脫離原子間束縛能得動

量後，逸出靶材表面，往四周圍濺射；一般來說濺擊 (sputtering) 原子在靶材上獲得的能量約2至30eV，較傳統的熱蒸鍍 (thermal evaporation) 蒸發原子能量約0.1eV，因此濺鍍所得的薄膜緻密性與附著性較佳。

6-4-2 電容式偶合射頻電漿源^{42,43}

直流電漿源如果覆蓋一層絕緣材料，會因其電荷累積導致表面電位不斷減少，直到電流無法構成通入而停止，因此若使用交流電，於負半波所累積之正電荷可於下個正半波由負電荷中和，然而交流電的周期如果大於絕緣層電荷累積的時間，則電漿系統將有斷斷續續的現象，通常使用13.56MHz或其倍頻之射頻功率。

電容式偶合射頻電漿源是最早利用射頻技術所發展出來的射頻電漿產生系統，其基本結構如圖6-5，主要利用加在兩平行板上之射頻電壓加速電子並游離氣體而產生電漿。由於電漿為良導體，此射頻電場於電漿中其強度成指數下降，當電場強度降至自然指數分之一時(1/e) 稱之趨膚深度 (skin depth)。腔體中電子受到電場加速而獲得能量(離子的慣性質量較電子大，因此對於電場的作用反應較慢)，同時電子向腔體四處擴散，途徑中與各粒子發生碰撞，而高能電子碰撞中性氣體分子時所發生的游離反應，將產生更多得離子-電子對以維持電漿狀態。

自生偏壓之形成主要如圖6-6所示，其中C為阻斷電容， V_a 為射頻電位， V_b 為阻斷電容表面電位，假設考慮射頻電源送出峰值為2000 V的方波，於負半波初時 V_b 感應電位假設-1000 V，由於正電荷得持續累積，使得 V_b 濺濺上升，假設上升至-800 V；然而晶果交流電的13.56MHz後，正半波初時， V_b 隨 V_a 增加了2000 V，即 V_b 為1200 V，

隨著電子的撞擊使 V_b 漸漸下降，而由於電子的質量遠小於離子，受電場作用後其速度遠大於離子，因而 V_b 下降的幅度較負半波時上升幅度來的大，假設降為600 V。經過幾個周期後，當吸引的正負電流達到平衡之後， V_b 平均值將會降至二分之一峰對峰值左右，即此電位稱之為自生偏壓 (self bias)。

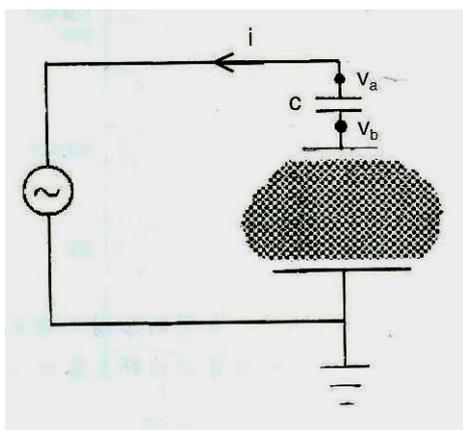


圖6-5 電容耦合式射頻電漿電源系統示意圖，其中C為阻斷電容， V_a 為射頻電位， V_b 則為阻斷電容表面電位。

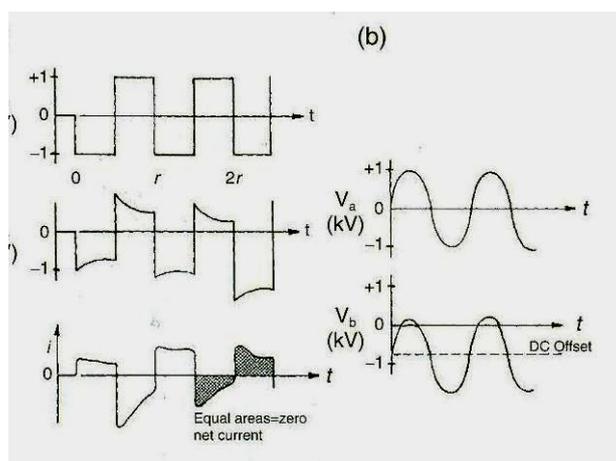


圖6-6 自生偏壓的形成。(a) 當圖6-5輸出為方波功率時，輸出電位及電極板電位、電流波形。(b) 當圖6-5輸出微弦波功率時，輸出電位及電極板電位。

6-4-3 化學氣相沉積

反應源可為氣體、液體或固體，如果是氣態可直接通入反應室，若為液態及固態則需加熱將其生成蒸汽源；於半導體製程，其控制化學氣相沉積反應之參數有溫度、壓力、氣體供給之方式、氣體之流量比以及腔室內之裝置…等。氣體導入於反應室中，藉由外加熱能裂解反應之氣體，藉由反應室的主氣流及基板間的濃度差，由擴散之方式經過邊界層並傳遞到基板表面，再藉由基板所提供的能量使反應氣體於基板表面發生化學反應，而產生的生成物於樣品表面運動以及產生生成物之沉積，反應過程中之副產物以及未參與反應之氣體最後；其反應機制可分為五個主要部分，如圖6-7：

- (a) 首先在反應室中導入反應氣體以及稀釋作用的惰性氣體而構成主氣流 (mainstream)；
- (b) 藉由反應室的主氣流及基板間的濃度差，由擴散之方式經過邊界層 (boundary later) 到達基板表面；
- (c) 反應氣體之原子被吸附 (adsorbed)於基板上；
- (d) 吸附原子 (adatoms)在基板表面遷徙，並且藉由基板所提供的能量使反應氣體於基板表面發生化學反應，而產生的生成物於樣品表面運動並且沉積，最後，表面反應所產生的氣態生成物被吸解 (desorbed)；
- (e) 副產物及未參與反應之氣體，往外擴散通過邊界層而進入主氣流中，最後被抽氣系統抽離反應腔室。

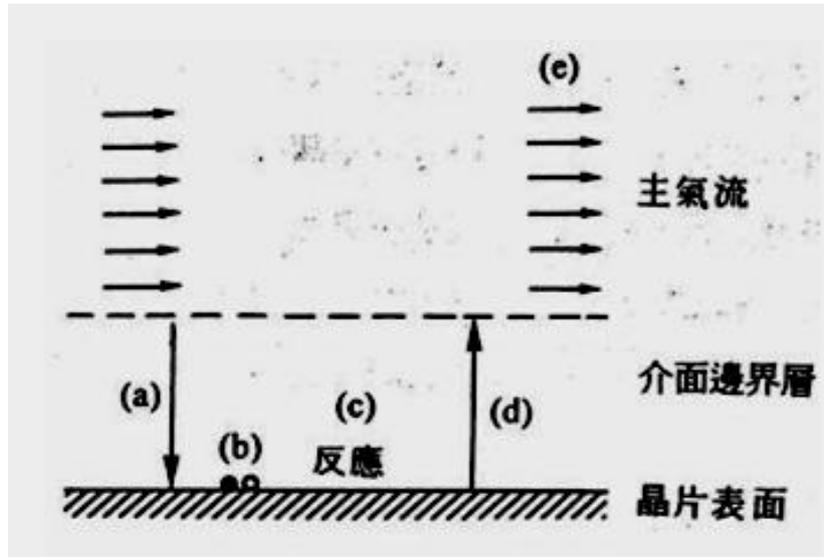


圖6-7 基板表面氣流圖。

6-4-4 電漿輔助化學氣相沉積系統

電漿激發式化學氣相沉積 (Plasma Enhanced CVD, 簡稱PECVD) 是利用電場使電子加速, 讓因電場加速使電子獲得高能量碰撞反應的氣體分子, 使得氣體分子活性化以達成化學反應。

圖6-8 為電漿激發化學氣相沉積的反應機制。圖中電漿鞘 (Sheath) 形成的主因於3-1-2小節已經描述; 因為冷電漿中有自由基、離子的存在, 自由基為中性粒子, 因此藉由擴散的方式到達基板表面, 再經由適當的化學反應而形成薄膜; 而離子因帶電, 可利用電漿與基板之間的電位差而被加速撞擊薄膜, 此即電漿化學氣相沉積法的另一特點是離子轟擊 (Ion Bombardment), 其藉由對電漿功率的調變, 可以控制離子對薄膜的轟擊程度, 以改變薄膜的內應 (Internal Stress), 同時亦可增加薄膜的緻密度。

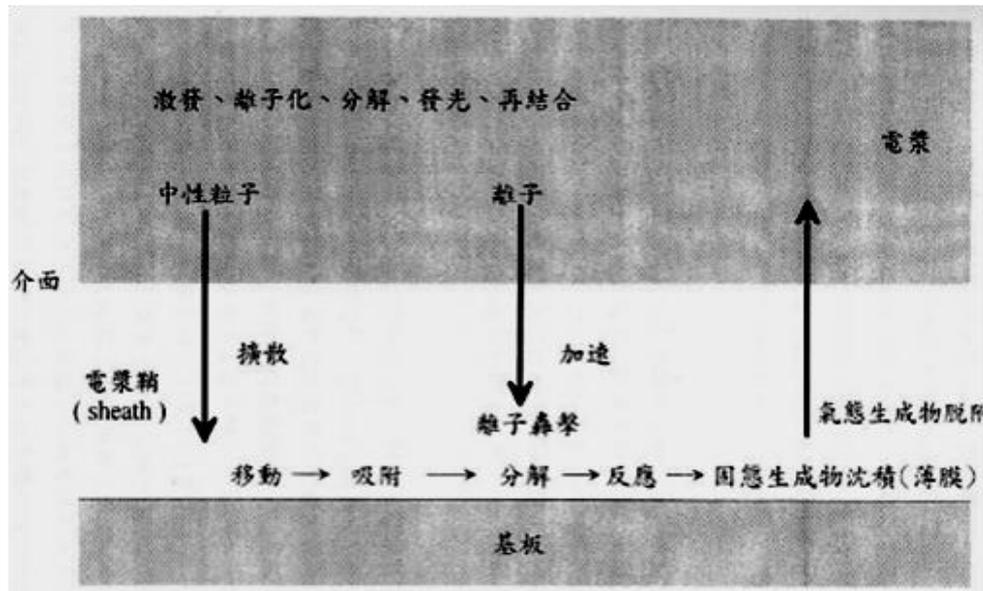


圖6-8 電漿化學氣相沉積之反應機制。

6-4-5 電子束蒸鍍系統

利用電子槍所射出之電子束轟擊待鍍材料，將高能電子射束之動能轉為熔化待鍍材料之熱能，同時可以得到較高的鍍膜速率，而且利用電流大小控制熱電子數目也可精密調控其蒸發速率。當陰極燈絲被施加低電壓電流而達到白熱化時，電子從燈絲表面釋出而四方發射，且隨燈絲溫度提高而增加其釋放能量，此為熱電子。對於非射向正前方得電子則會接受到負電位的燈絲檔板排斥而反彈向前，然後再與原本向前方之電子一起被接地電位的陽極加速。目前多採用e形電子槍，電子束撓曲路徑可分為180度以及270度；其熱電子由高熱之陰極鎢絲表面釋放，利用陰極於前方陽極的高壓電場加速，經聚焦極集聚成束穿過中心孔，磁場線圈所形成之磁場則會撓曲電子束的運動方向，使之彎到待鍍材料表面。此種結構由於有一外加磁場，坩堝與蒸發原材料所產生的二次電子受此磁場作用，會發生偏轉而被導離並吸收，如此可以減少二次電子所造成之影響。電子束的偏轉主要由磁場線圈電流來操控，改變磁場的大小即可移動電子束轟擊材料表面X方向的位

置，若在加上Y方向磁場則可以同時作XY兩方向之平面圖型掃描，避免材料有挖孔現象，而能均勻消耗材料。

6-4-6 掃描電子顯微鏡

一般由電子槍產生電子束，經過若干組電磁透鏡所組成的電子光學系統，將電子數聚焦成一微小電子束，遮蔽孔徑選擇不同尺寸的電子束，接著掃描線圈利用磁場偏折電子束，將電子束在所需要觀察的試品上做二度空間的掃描，並且此掃描動作，與陰極射線管上的掃描動作同步。電子束照射在試片上，會產生二次電子、背向散射電子、特性X光、陰極發光...等如圖2-4，而在SEM上，主要是偵測二次電子及背向散射電子，若加裝EDS或WDS附件，則可以偵測特性X光作試片元素成分分析。電子槍是提供電子的來源，電子束產生的方式會影響解析度的好壞，電子能量分布範圍越窄，解析度也就越好。電子槍是用燈絲做為發射源，最常使用的電子槍分為兩大類：熱游離式及場發射式。熱游離式電子槍又分為鎢絲和六硼化鏷 (LaB_6)兩種。此類的原理是利用加熱燈絲，高溫使電子具有足夠的能量克服電子槍材料的功函數 (Work Function)，逃離材料表面。

另一種類為場發射式，場發射式電子槍可分為三種：冷場發射式、熱場發射式，以及蕭基發射式。原理是將燈絲加上一極細的針尖，在外加電場的作用之下，可以使位能障壁變小，因此電子可以直接穿隧通過能障離開陰極。由於電子是由尖銳的針尖發射出來，因此可以得到極細而又具有高電流密度的電子束。場發射式電子顯微鏡所得到的解析度比熱游離式電子顯微鏡高，但是所需要的真空度也較高。

本實驗室所使用的熱場發射掃描式電子顯微鏡型號是日本製 JEOL JSM-6500F。

第七章 研究結果與討論

7-1 於舊電漿化學氣相沉積系統合成矽奈米錐

首先，必須確認於舊系統中是否仍可以合成筆直直立於基板的奈米柱，因此銜接學長的製程條件（表7-1）重複合成，其結果圖7-1得到擁有平均長度約為100 μm 。

由於本研究的矽奈米線最終將會應用於太陽電池，因此對合成奈米線的長度是被限制的，因為長度越長直接反應表面積比就越大，使的表面缺陷越多將導致復合的機率越大，造成兩端電極收集載子的數量減少進而得到低的開路電壓，因此為了可以有效的生成載子並傳輸到兩端電極輸出，勢必要降低成長速率或縮短製程時間。

Gas Flow H2:200sccm SiH4:50sccm	Electrode gap 4cm	Substrate Temperature 600°C
	Substrate type 200nm silicon oxide on Silicon wafer (111)	Background pressure 4.0E-7torr
		RF power density 60W
Process pressure H2:200sccm + SiH4:50sccm= 3torr		

表7-1 重覆電漿化學氣相沉積合成筆直直立矽奈米錐之條件。

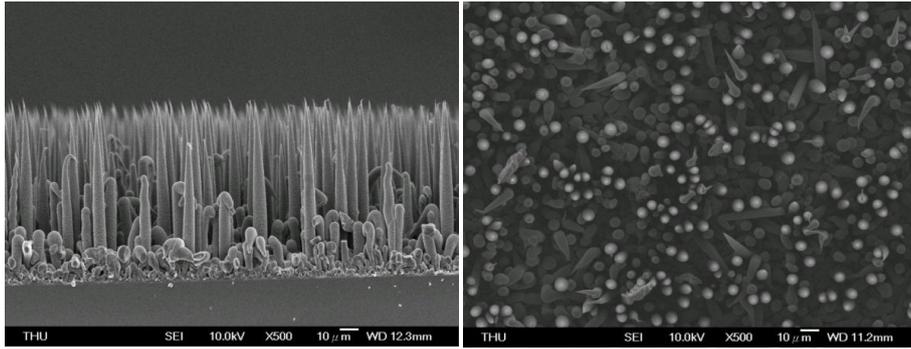


圖7-1 筆直直立矽奈米柱的掃描電子顯微鏡影像圖。

7-1-1 降低矽甲烷流量對合成奈米線之影響

因此將製程氣體矽甲烷流量降低為10sccm、氫氣降低為50sccm且加入氬氣50sccm已增加矽甲烷的裂解以及由於氬氣質量較大，因此於成長奈米線的過程中可以將不完整或較弱的鍵結利用氬離子轟擊而使鍵結的原子獲得能量後藉由振動脫離彼此的束縛，相反地，也有機會給予能量使鍵結更佳，最後於此氣體流量的最低壓力合成奈米線，其餘條件皆不變（表7-2）。圖7-2可明顯觀察到長度減少二十倍以上，但直徑卻減少不到十倍，因此得知降低壓力抑制軸向成長明顯大於徑向成長。

Gas Flow Ar:50sccm H2:50sccm SiH4:10sccm	electrode gap 4cm	Substrate Temperature 600°C
	Substrate type 200nm silicon oxide on Silicon wafer (111)	Background pressure 4.0E-7torr
		RF power density 60W
Process pressure (entirely switch on the manual valve) Ar:50sccm + H2:50sccm = 1.1E-1 torr Ar:50sccm + H2:50sccm + SiH4:10sccm = 1.2E-1 torr		

表7-2 降低氣體流量之參數。

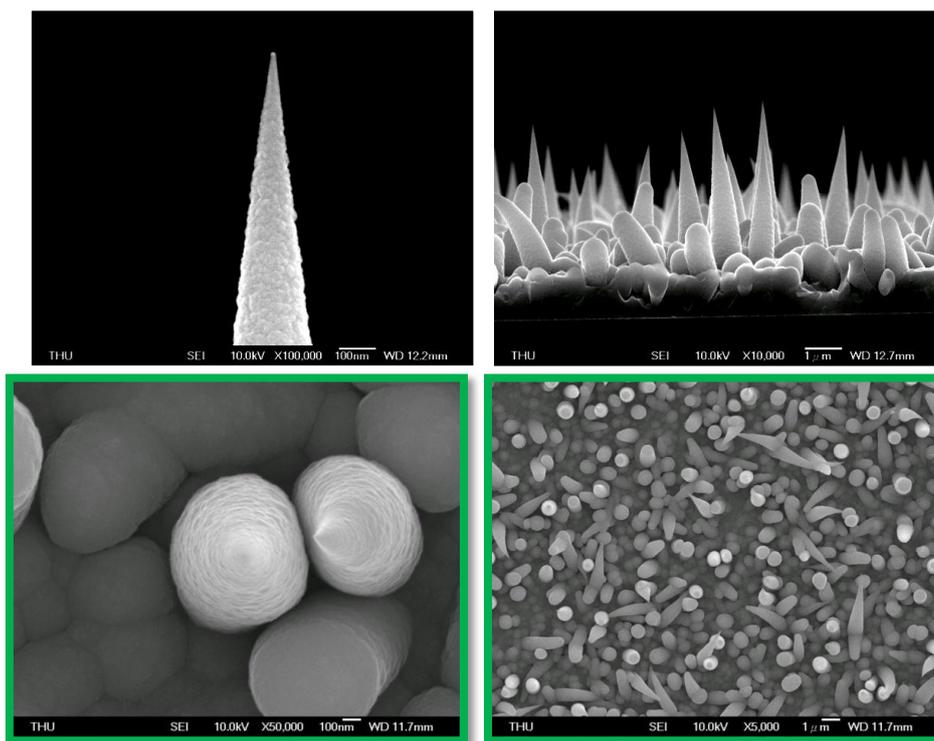


圖7-2 降低氣體流量合成奈米線之掃描電子顯微鏡影像圖。

7-1-2 增加氫氣流量對合成奈米線之影響

但是仍可觀察到奈米線仍有很明顯的非結晶結構覆蓋，因此將氫氣增加流量至系統最高值200sccm，期望可以利用氫電漿蝕刻特性將奈米線外層覆蓋的非結晶結構的鍵結打斷而使矽鍵能夠有效與單晶矽核(core)鍵結，另外，為了測試電漿輔助化學氣相沉積系統對含有鎳觸媒的樣品合成奈米線的影響，觀察是否有發揮等同熱壁式化學氣相沉積系統之單晶奈米錐的效果，因此同時放入三種不同型態觸媒的樣品，分別為金觸媒、鎳觸媒以及金鎳金觸媒 (表7-3)，結果呈現於圖7-3，觀察到金鎳金觸媒所合成出的奈米線之密度明顯較金觸媒的密度高，但是鎳觸媒所合成出的樣品可觀察到鎳觸媒大多數可能因電漿粒子轟擊而離開樣品表面或是聚集成團使觸媒不容易達到飽和而析出，所以於無觸媒催化效果下只沉積矽薄膜，只有少數區域有極少

數的奈米線，從表7-4的長度與直徑的統計得到金鎳金觸媒所合成的矽奈米線擁有較長的直徑以及較小的底部直徑，可能原因是鎳觸媒使金觸媒較不容易聚成團，因此才具有較小的直徑，而且鎳可能同時有輔助金觸媒合成奈米線，進而使得奈米線的密度較金觸媒的奈米線密度高。

圖7-4觀察金樣品的奈米錐外層覆蓋的非晶矽，增加氫氣流量使奈米線外層的非晶矽覆蓋程度漸緩且底部平均直徑亦減少，但仍有非結晶結構覆蓋，但相較於氫氣50sccm改善。

Catalyst kinds Gold :10nm Gold-Gallium-Gold: 10nm-3.6nm-10nm Gallium: 3.6nm		Substrate type 200nm silicon oxide on Silicon wafer (111)	
Gas Flow Ar:50sccm H2:200sccm SiH4:10sccm	electrode gap 4cm	Substrate Temperature 600°C (power supply)	
	Background pressure 2E-7torr	Plasma power density 60W	
Process pressure (entirely switch on the manual valve) Ar:50sccm + H2:200sccm =4.0E-1 torr Ar:50sccm +H2:200sccm + SiH4:10sccm=4.0E-1 torr			DC bias 76~80 V

表7-3 增加氫氣蝕刻效果之參數。

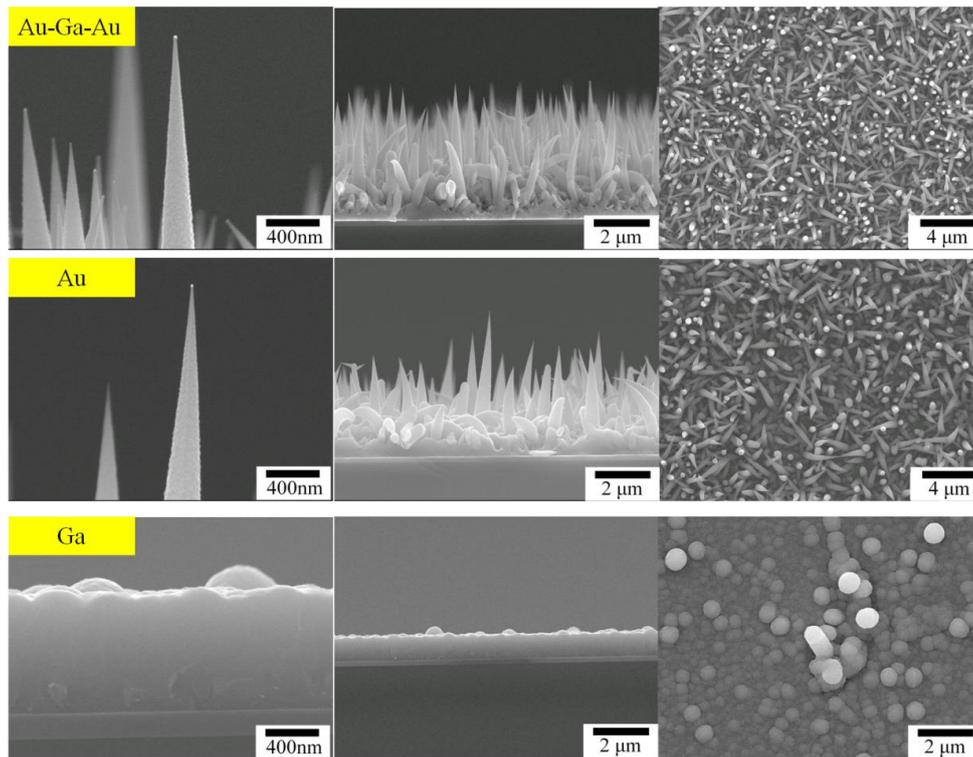


圖7-3 金觸媒所合成的矽奈米錐之掃描電子顯微鏡影像圖。

	長度	底部直徑	頂部直徑
金觸媒樣品	3.3 μm	480nm	20nm
金鎳金觸媒樣品	4.4 μm	340nm	30nm

表7-4 金以及金鎳金觸媒合成奈米線之長度、底部直徑與頂部直徑之差異。

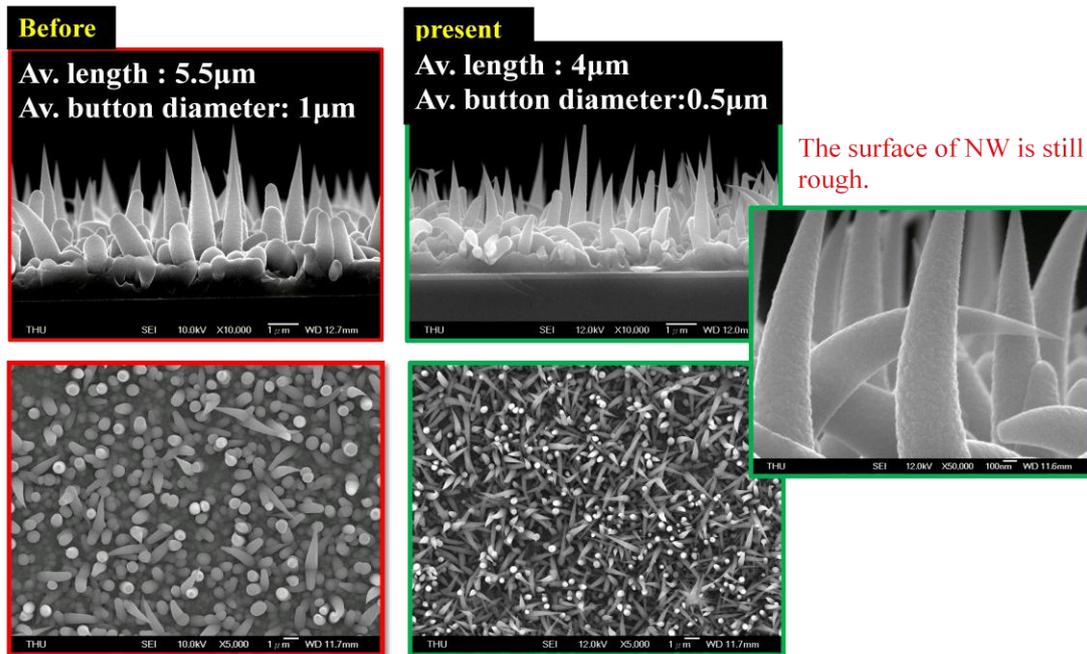


圖7-4 增加氫氣流量使奈米線表面的非晶矽覆蓋程度漸緩。

7-1-3 增加壓力對合成奈米線之影響

由於圖7-3平均長度約4μm對於筆直度已經不明顯，因此增加壓力已提升成長速率，足以更明顯的觀察到筆直程度，製程條件於表7-5；結果顯示於圖7-5，金以及金鎳金觸媒所合成的矽奈米線長度明顯增長（表7-6），可以推斷在相同功率密度的狀態下，製程壓力越高使得裂解矽甲烷的量也越多，造成成長速率也增加；而對於直徑而言（圖7-6），底部直徑卻反而縮小，可能原因在於長度增加會遮蔽氣氛到達底部的濃度，而造成直徑較小。圖7-7可觀察到由於加熱器以及電漿槍只有兩吋，導致凸出邊緣的樣品會不均勻，而由外圍往內側具有不同的成長方向之可能原因也許來自於負電荷累積於基板、觸媒、奈米線本體以及石英爐管所形成的電漿鞘之電場的方向使奈米線往電漿本體 (plasma bulk) 方向成長，進而導致矽奈米線成長方向不均勻；另外，於圖7-8觀察到奈米線的頂端也觀察到多面體 (facet) 的形貌，推測具有結晶的結構存在，從實驗的觀點，由於這次的製程中，在製程

時間結束，只有將溫度以及電漿源關閉，而使氣體仍持續通入，此方法導致奈米柱頂端出現類似結晶結構，其可能原因於電漿中的自由基分子過多且沉積速率可能也過快，導致矽的化合物來不及鍵結又被覆蓋，因此形成非晶矽；然而在製程結束時，如果電漿源關閉後，沉積速率減慢有助於鍵結完整，因此才可觀察到類似結晶的結構。

Catalyst kinds Gold :10nm Gold-Gallium-Gold: 10nm-3.6nm-10nm Gallium: 3.6nm		Substrate type 200nm silicon oxide on Silicon wafer (111)	
Gas Flow Ar:50sccm H2:200sccm SiH4:10sccm		electrode gap 4cm	Substrate Temperature 600°C
		Background pressure 2E-7torr	Plasma power density 60W
Process pressure Ar:50sccm + H2:200sccm =7.5E-1 torr Ar:50sccm +H2:200sccm + SiH4:10sccm=8.0E-1 torr			DC bias 77 V

表7-5提高製程壓力。

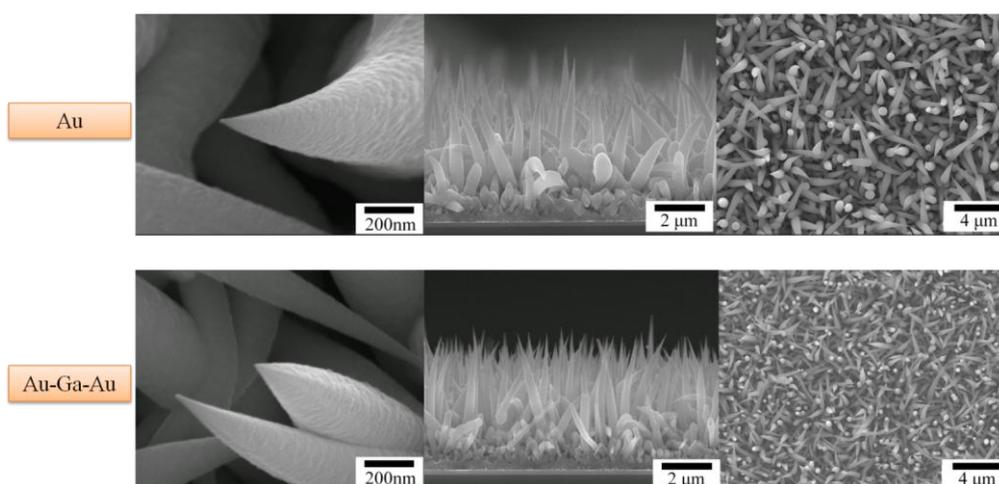


圖7-5 金以及金鎳金觸媒於0.8torr合成奈米線之掃描電子顯微鏡影像。

	長度	底部直徑	頂部直徑
金觸媒樣品	4.5 μm	450nm	25nm
金鎳金觸媒樣品	5.3 μm	320nm	35nm

表7-6 金以及金鎳金觸媒合成奈米線長度、底部直徑與頂部直徑之差異。

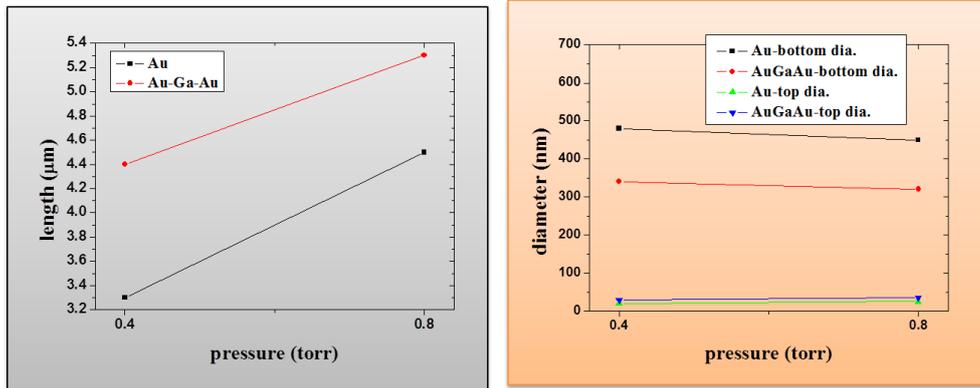


圖7-6 比較0.4torr以及0.8torr奈米線長度、底部與頂部直徑之差異。

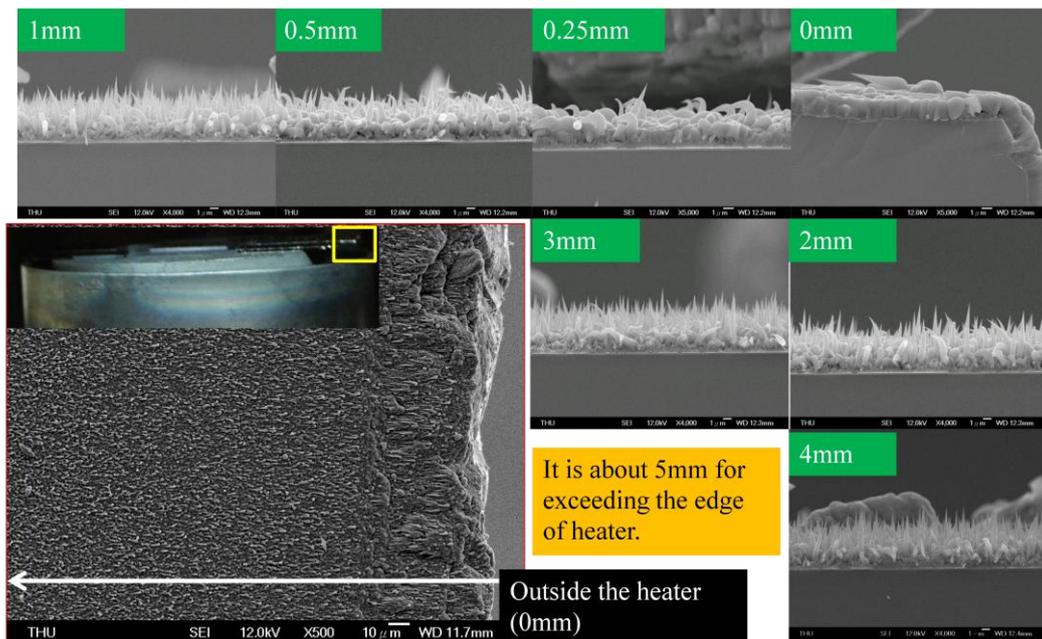


圖7-7 樣品靠近加熱盤邊緣的奈米線成長方向之掃描電子顯微鏡影像圖。

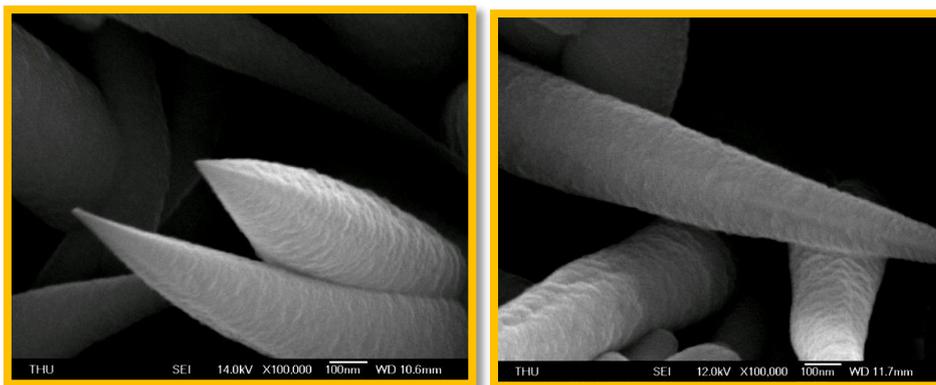


圖7-8 單根奈米線頂端之掃描電子顯微鏡影像圖。

7-1-4 自製直接式加熱器合成奈米線並觀察其形貌差異

由於此時系統的加熱器已經燒壞，因此我們自製了一個直接加熱器的裝置，但是使用此裝置由於其兩電極裸露於真空中，在無法有效使用金屬遮罩保護，當電漿源的功率密度增加至兩電極端間的氣體被離子化之後而生成電漿，而電漿如同導體，造成兩電極短路而無法再施加電壓。此階段合成的條件如表7-7，圖7-9中，Test 1是使用原本的金屬式非直接加熱裝置於600°C所合成的矽奈米線，相較於Test 2-1以及Test 2-2，相同600°C的條件，卻可以觀察到自製直接加熱的加熱器所合成的奈米線具有錐狀的形貌以及多面體 (facet)的形貌，而在相同自製加熱器中，550°C合成的矽奈米線雖然仍有錐狀的形貌，但是已經觀察不出多面體 (facet)的形貌。由於先前於熱壁使用金鍍金觸媒必須於600°C才可以合成單晶錐狀的奈米線，另外，自製的加熱器的測溫線直接接觸於矽基板，因此對溫度較敏感，因此，推斷原本的非直接加熱器的溫度可能不足600°C。

Catalyst Gold-Gallium-Gold: 10nm-3.6nm-2.5nm	Substrate type Silicon oxide (111)
Gas Flow Ar:200sccm H2:200sccm SiH4:50sccm	Process pressure 30torr
Substrate Temperature 600°C/550°C	Electrode gap 4cm
	Power density NO

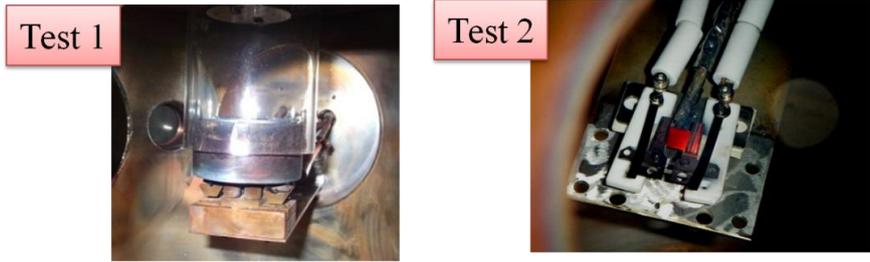


表7-7 間接加熱器與自製直接式加熱器之條件以及裝置的光學顯微鏡影像。

Without plasma

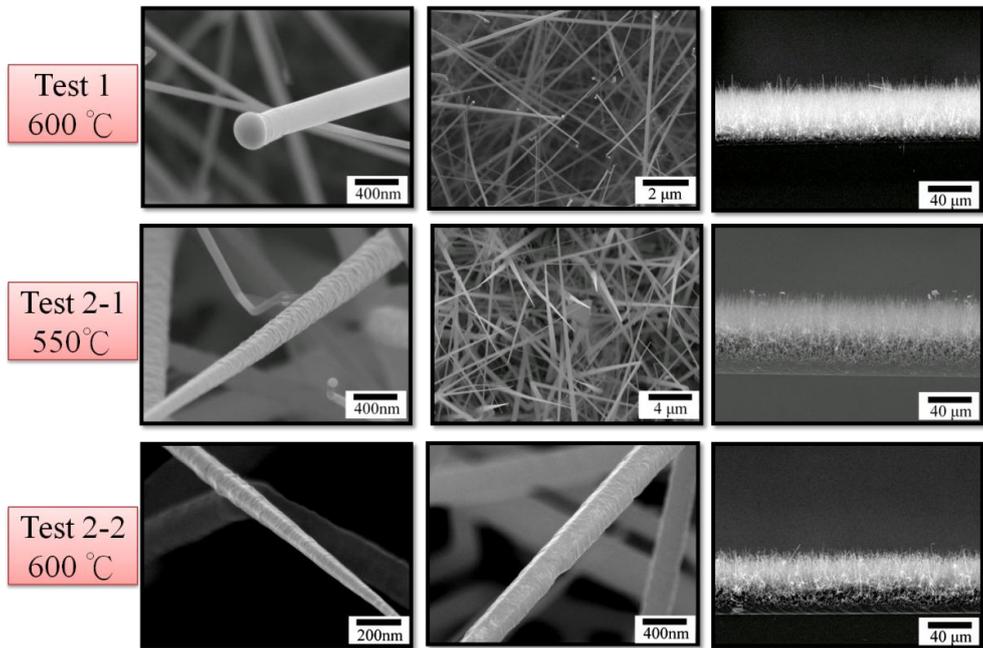


圖7-9 直接式加熱器及間接式加熱器合成奈米線之掃描電子顯微鏡影像。

7-1-5 氫氟酸蒸氣蝕刻矽奈米線

由於合成出的奈米錐表面仍有非晶結構覆蓋，因此嘗試一種方式為使用氫氟酸蒸氣蝕刻，裝置如圖7-10，使用蒸氣的原因是如果將奈米線放置氫氟酸溶液中，會造成奈米線的筆直形貌會被破壞；使用稀釋的氫氟酸 (DI water : HF=10:1)蒸氣兩小時、再蝕刻九小時以及再使用未稀釋的氫氟酸再蝕刻兩小時 (表7-8)結果呈現於圖7-11、圖7-12以及圖7-13，整根奈米線的表面非結晶結構都可以被蝕刻，但仍有部分結晶矽殘留，同時觀察到奈米線的核其錐狀程度並不明顯，代表錐狀形貌的生成大部份來自於非晶矽的覆蓋所致。



圖7-10 使用氫氟酸蒸氣之鐵氟龍裝置圖。

氫氟酸狀態	氫氟酸稀釋蒸氣(DI water : HF=10:1)		純氫氟酸
總蝕刻時間 (hour)	2h	2+9h	2+9+2h

表7-8 奈米線於稀釋以及純氫氟酸蝕刻之歷程。

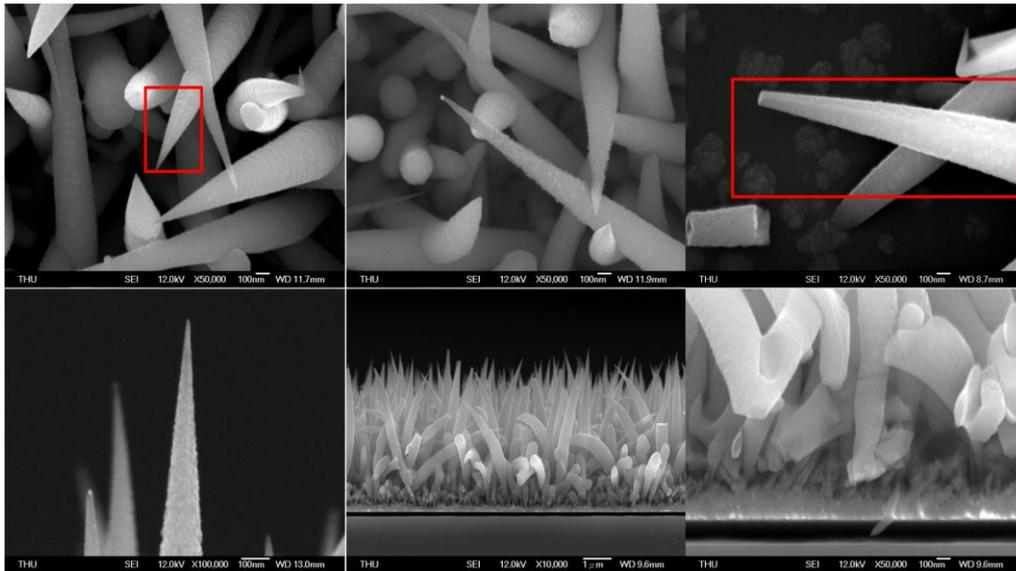


圖7-11 稀釋氫氟酸蒸氣 (DI water : HF=10:1)蝕刻奈米柱兩小時之掃描電子顯微鏡影像圖。

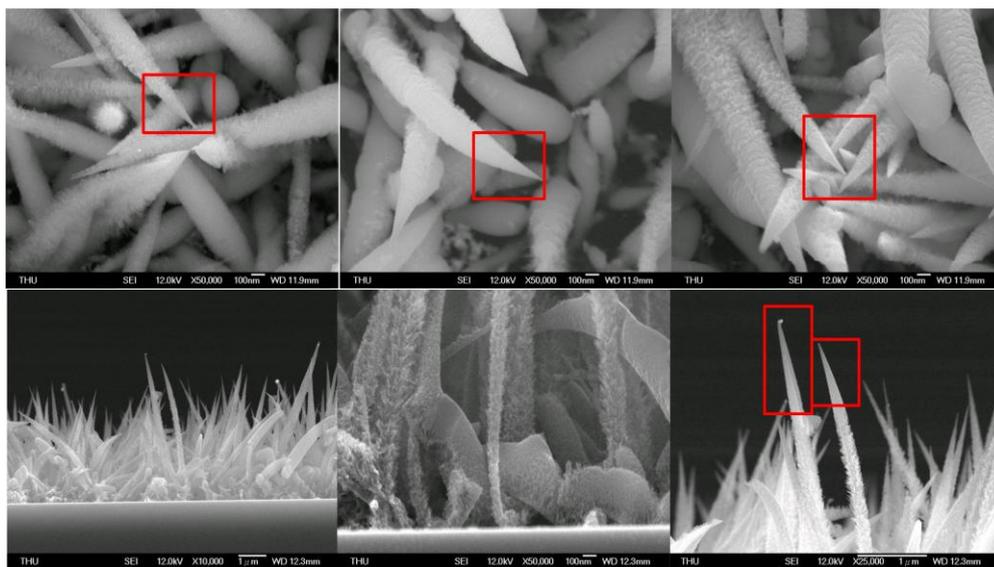


圖7-12 稀釋氫氟酸蒸氣 (DI water : HF=10:1)再蝕刻奈米柱九小時之掃描電子顯微鏡影像圖。

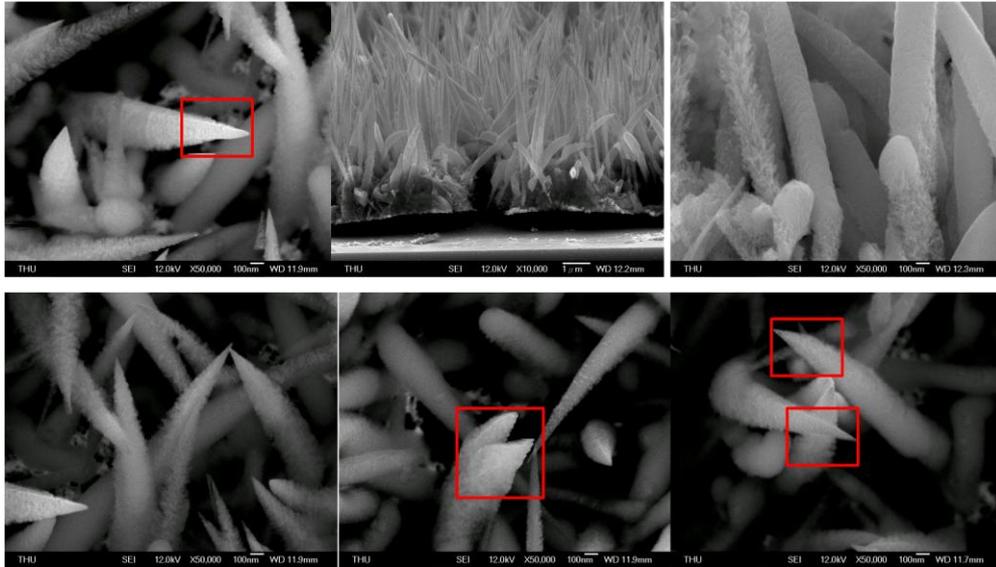


圖7-13 再使用未稀釋氫氟酸蒸氣蝕刻奈米線兩小時之掃描電子顯微鏡影像圖。

7-2 新架設電漿化學氣相沉積系統合成矽奈米線之測試

7-2-1 以先前成功合成筆直直立矽奈米線之參數並於新系統作測試

由於原本系統的測試結果，由於非直接加热的實際溫度會比量測到的溫度低許多，因此於新系統測試首先將測得的溫度提高至 650°C ，期望盡可能接近實際的 600°C ，而其他的參數都採用先前成功合成出筆直直立矽奈米線之參數，並調變電漿功率60瓦以及40瓦（表7-9），其結果於圖7-14所式，明顯觀察到幾乎全部的奈米線都呈現彎曲(bending)的現象，其可能原因是在此壓力下，60瓦以及40瓦的粒子帶有極高的動能，在轟擊奈米線的過程中，由於動量轉移使得奈米線帶有高熱能，再加上矽奈米線的導熱性差，而造成高溫軟化之現象。將其結果與舊系統相同參數的奈米線掃描電子顯微鏡之側面影像比較，其形貌差異甚大，如圖7-15，因此，猜測裝置上的改變所導致，由於從兩吋電漿槍改為四吋的電漿槍，四吋的電漿槍點起電漿時，輝光相

當的集中於兩電極之間，不同於以往兩吋的電漿槍，雖然是兩吋的大小，但是點起電漿時的總電極面積已大於四吋，因此電漿密度可能遠小於四吋。

Catalyst Gold :10nm		Substrate type Silicon wafer (100)
Gas Flow Ar:200sccm H2:200sccm SiH4:50sccm	Electrode gap 4cm	Substrate Temperature 650°C (500°C)
	Process pressure 1.5 torr	4 inches shower head without quartz tube
Plasma power density (13.56 MHz) $60W/324cm^2=0.19W/cm^2$ $40W/324cm^2=0.12W/cm^2$		



表7-9 觀察60瓦以及40瓦於無爐管架設合成矽奈米線之參數。

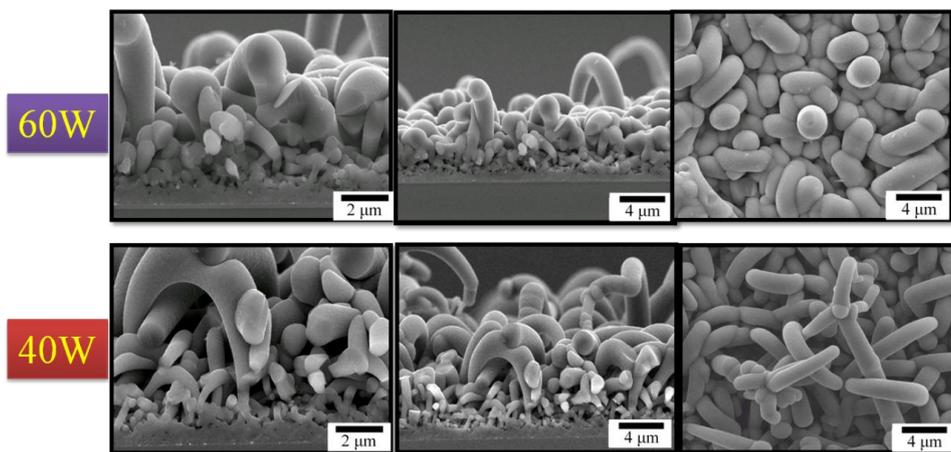


圖7-14 觀察60瓦以及40瓦樣品之掃描電子顯微鏡側面影像圖。

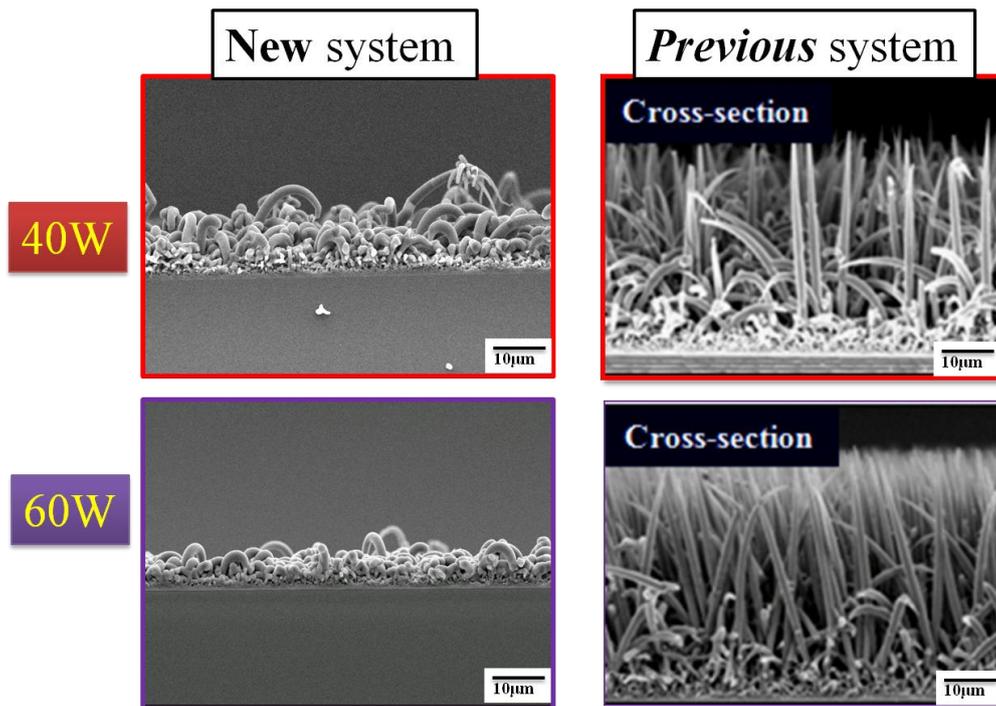


圖7-15新、舊系統60瓦及40瓦樣品之掃描電子顯微鏡側面圖之差異。

7-2-2 功率密度對合成矽奈米線之影響

因此嘗試的降低電漿功率為6瓦、5瓦以及4瓦，其原因是4瓦是此製程壓力以及電極距離所能點起電漿的最小瓦數（表7-10），其結果於圖7-16，瓦數月小得到奈米線彎曲的程度也越減緩，由其於4瓦時，奈米線已經呈現筆直。

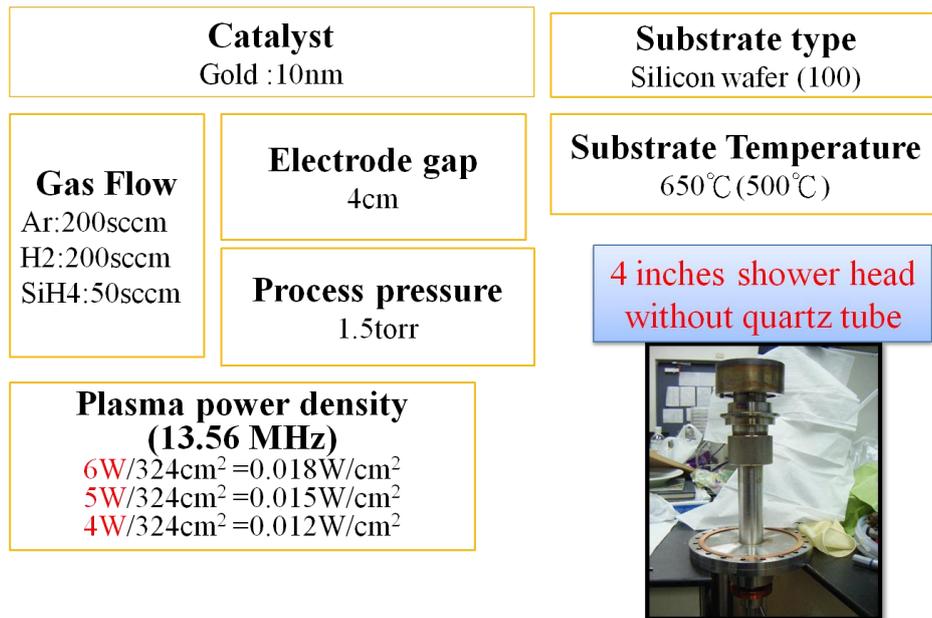


表7-10 於無架設石英爐管的6瓦、5瓦及4瓦合成奈米線之參數。

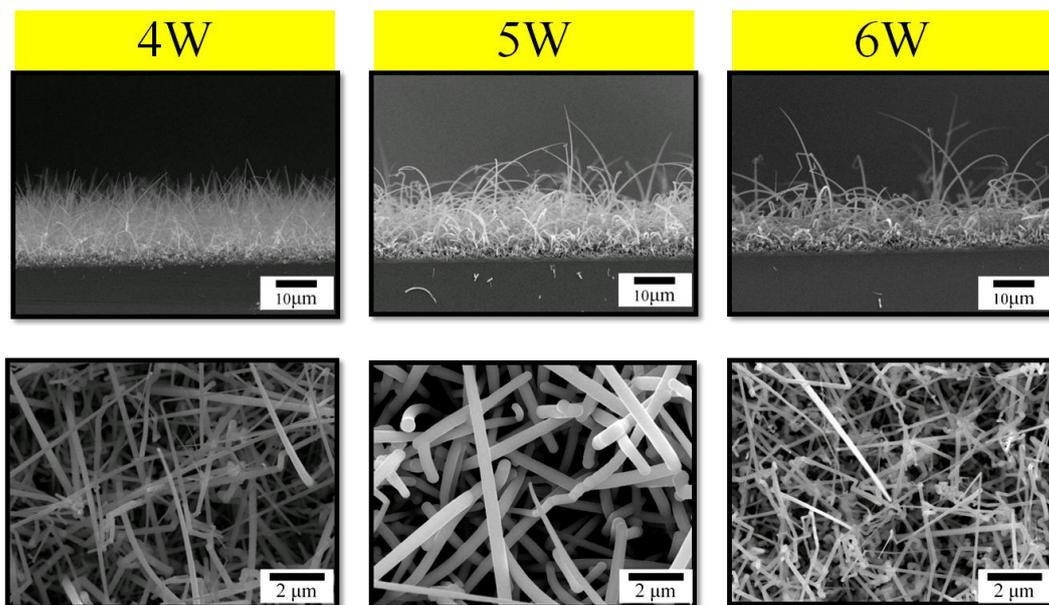


圖7-16 觀察4瓦、5瓦以及6瓦合成奈米線的掃描電子顯微鏡之影像。

7-2-3 氫氣對合成奈米線之影響

由於功率對奈米線的彎曲程度造成嚴重的影響，另外氫氣的轟擊效果也可能是奈米線彎曲的關鍵，因此設計於60瓦不通入氫氣，同時於4瓦以及5瓦測試低瓦數時氫氣對奈米線的影響 (表7-11)，結果如圖

7-17顯示；將其結果與早先的有氫氣之參數對照，得到如圖7-18，於4瓦以及5瓦低功率時氫氣對於奈米線彎曲的程度不明顯，但是其長度卻縮短了約一半，其頂部以及底部直徑統計於表7-12並作圖於圖7-19所示，由此結果可以得知氫氣具有幫助解離氣體以增加成長速率之效果，而高瓦數60瓦由於離子轟擊 (ion bombardment)嚴重導致對奈米線彎曲程度有明顯影響，其直徑由於形貌差異甚大因此無法比較。

Catalyst Gold :10nm		Substrate type Silicon wafer (100)
Gas Flow Ar:0sccm H2:200sccm SiH4:50sccm	Electrode gap 4cm	Substrate Temperature 650°C (500°C)
	Process pressure 1.5torr	4 inches shower head without quartz tube 
Plasma power density (13.56 MHz) 60W/324cm ² =0.19W/cm ² 5W/324cm ² =0.015W/cm ² 4W/324cm ² =0.012W/cm ²		

表7-11 無通入氫氣之製程參數。

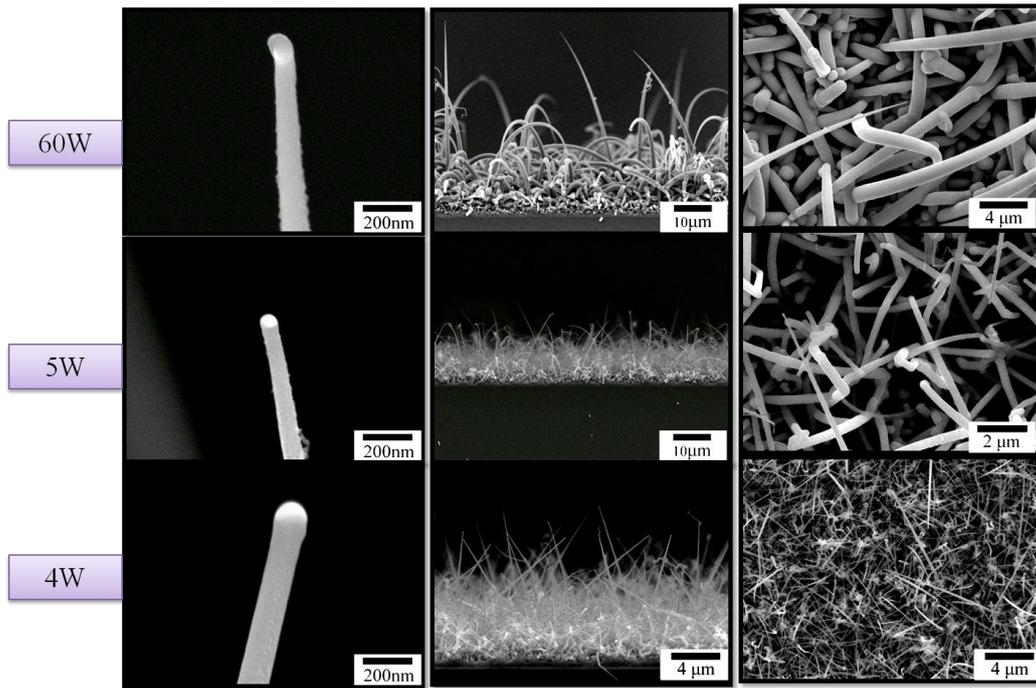


圖7-17 觀察60瓦、5瓦及4瓦合成奈米線之掃描電子顯微鏡之影像。

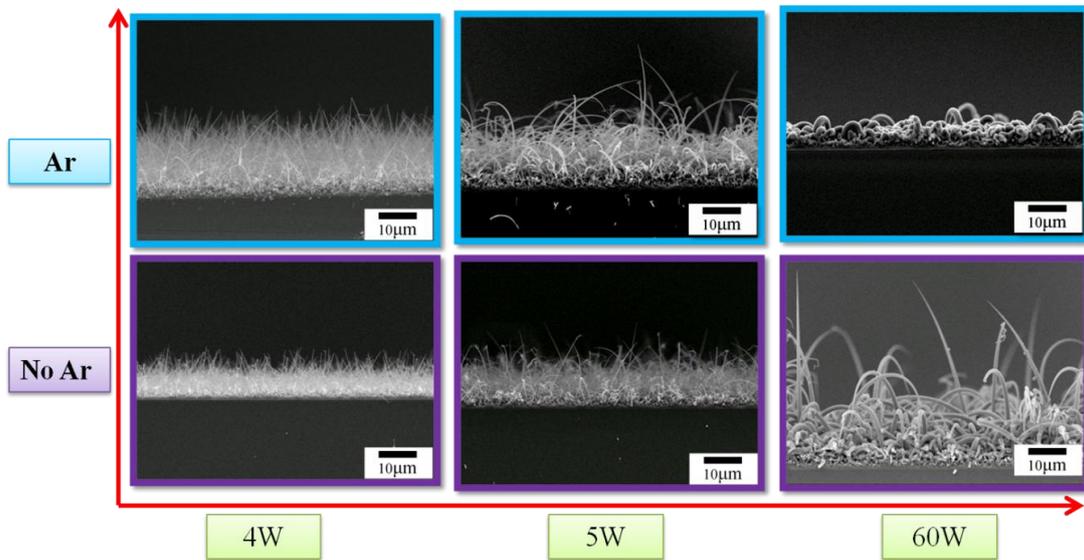


圖7-18 有無氬氣於4瓦、5瓦以及60瓦合成奈米線之形貌差異。

功率	有氬氣		無氬氣	
	頂部直徑	底部直徑	頂部直徑	底部直徑
4W	100nm	150nm	110nm	108nm
5W	100nm	450nm	95nm	280nm

表7-12 有無氬氣於電漿功率4瓦與5瓦的頂部以及底部直徑之統計。

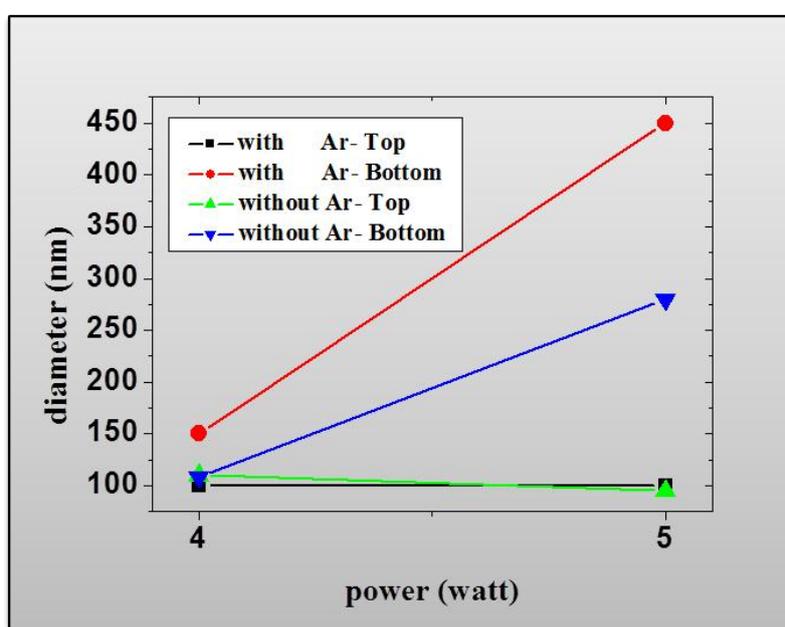


圖7-19 觀察4瓦以及5瓦的頂部以及底部直徑統計圖。

7-2-4 架設石英爐管對合成奈米線之影響

架設石英爐管後，首先測試石英爐管對奈米線的影響，因此從4瓦所合成出筆直奈米線之條件當作起始參數 (表7-13)，圖7-20是合成出奈米線之掃描電子顯微鏡影像，將其結果與無石英爐管比較，於圖7-21所示，有架設石英爐管之奈米線有些微的彎曲現象，此彎曲現象可能是石英爐管侷限了電漿的分佈範圍，使管內的電漿密度增加所導致氬離子轟擊較嚴重。因此將電極距離提升至6公分，以便下階段調

壓之實驗。

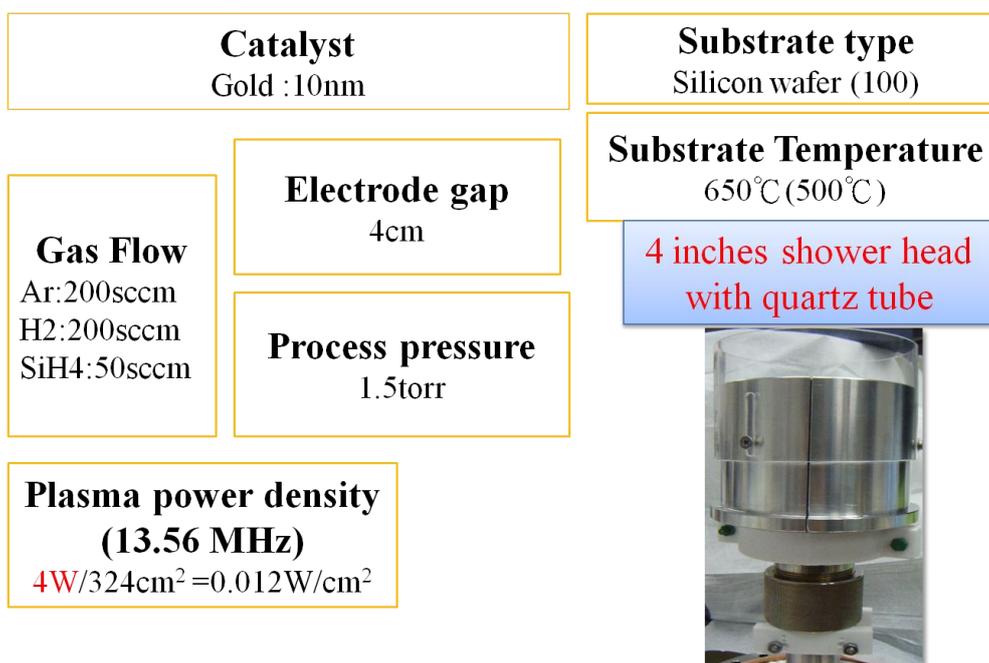


表7-13 架設石英爐管於之參數。

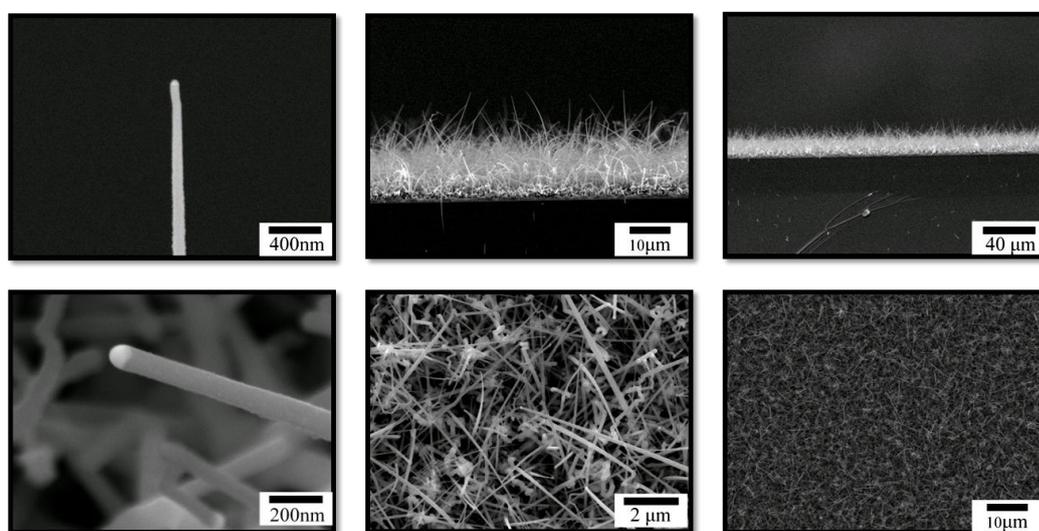


圖7-20 觀察4瓦所得到之掃描電子顯微鏡影像。

4cm-4W

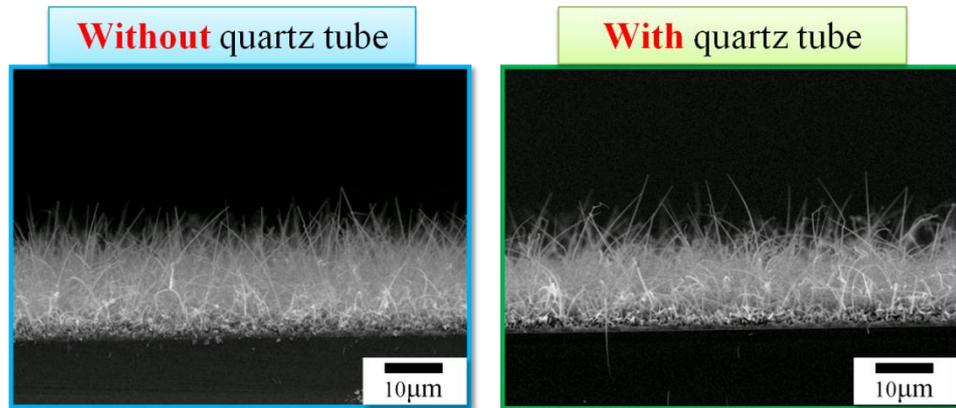


圖7-21 有無石英爐管於4瓦所合成奈米線之差異。

7-2-5 製程壓力對合成矽奈米線之影響

由於7-2-4小節中，架設石英爐管之後，整個新系統的環境較接近於舊系統，包括：石英爐管以及1000 liter turbo；而於舊系統成功合成筆直直立矽奈米線之條件可觀察到系統的粉塵相當多，加上負離子容易聚集形成粉塵的特性，因此如何增加系統粉塵的前提下，嘗試調變製程壓力與電漿功率，因為要形成負離子主導電漿環境必須要讓電子作多次碰撞，使得電子具有較小的動能，因此當電子能量小於氣體分子外層電子之束縛能時，當兩者發生碰撞後，電子只能以吸附的方式附著於分子表面，讓其形成負離子，而不是將分子的外層電子擊出形成正離子。

設計製程壓力1torr、3torr、5torr、10torr、15torr、20torr、25torr以及30torr於最低開啟電漿之功率並加以記錄於，可以得到10torr以上之壓力其開啟電漿功率皆為16瓦，因此為了可以與其他參數作比較，因此選擇20瓦當作此階段實驗的參數，其餘參數列於表7-14；其實驗參數列於表7-15。

不同壓力合成奈米線之掃描電子顯微鏡影像如圖7-22，可以觀察到其長度以及直徑之變化，將其統計於圖7-23，由長度的統計觀察到1torr、5torr以及10torr的長度隨著壓力增加而增長，但是大於10torr時，其長度卻已經達到飽和，其原因可能是壓力越大，粒子碰撞機率越高使得其平均自由時間短 (mean free time)，造成粒子不再只受到電漿鞘電場影響，而是藉由多次散射而往四面八方之機率增加，由實驗過程也得到於高製程壓力的條件下，石英爐管管壁皆有非晶矽覆蓋，而且電漿功率固定造成可以裂解的氣體濃度有限，因此即使在較高的壓力能裂解的氣體會因為電漿功率的固定而飽和。

底部直徑由1torr時的530nm至3torr約210nm，而頂部直徑較無明顯變化，其合理原因可能是由於隨著壓力越大長度越長，且奈米線彼此遮蔽影響造成底部的氣氛越少，才導致底部直徑的縮減，另外，從文獻以及一些經驗得到奈米線的直徑與長度皆與觸媒大小有關係，直徑越大造成長度會越長且奈米線直徑會越粗，從圖7-23可以觀察到1torr、3torr以及5torr之掃描電子顯微鏡側面影像其高度相當一致，因此在頂部直徑做統計時長度越長，其頂部直徑也越大；相較於10torr以及30torr，由於觸媒受到離子轟擊而離開樣品的機率隨著奈米線長度增加可能越高，導致不一致的長度而且頂部平均直徑也較小。

於1torr的奈米線明顯呈現錐狀形貌，其底部直徑與3torr與5torr相比約大兩倍，但是長度約短三倍，推測由於合成奈米線時，軸向成長主要藉由觸媒的催化，但是於壓力較低的狀態下，能夠被催化的矽甲烷減少導致軸向成長速率降低，因此長度較短，然而對於徑向而言，因為長度較短，有較多的氣體分子到達底部，使底部直徑較大，但是因為無觸媒輔助，所以屬於非晶矽薄膜覆蓋 (coating)。

1torr	5torr	10torr	15torr	20torr	25torr	30torr
5W	12W	16W	16W	16W	16W	16W

表7-14 測試不同壓力於最低點之起始電漿功率。

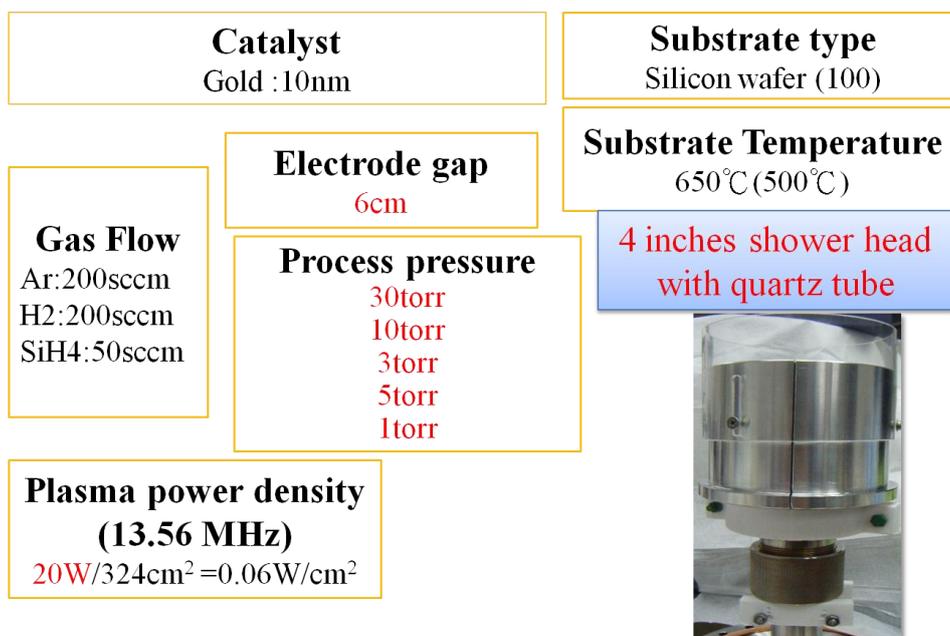


表7-15 調變製程壓力之參數。

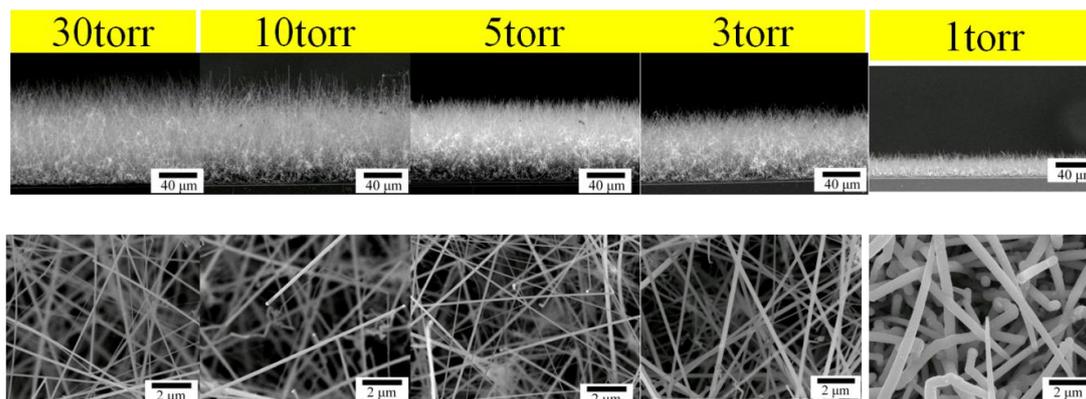


圖7-22 不同壓力合成矽奈米線之掃描電子顯微鏡影像。

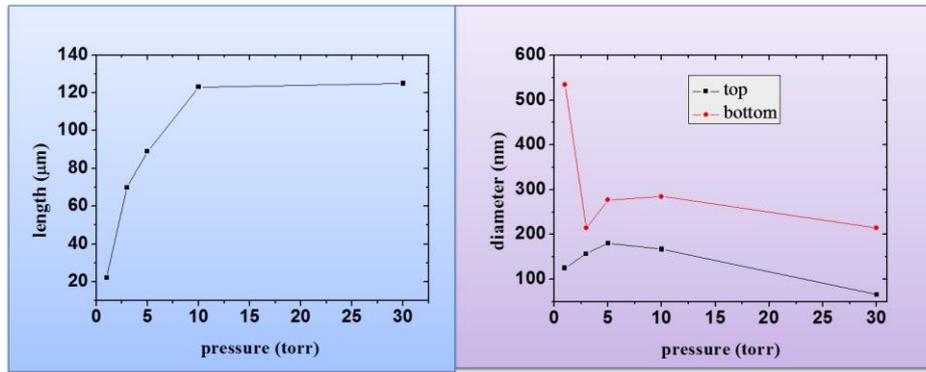


圖7-23 統計不同壓力下，統計奈米線之長度、頂部直徑與底部直徑。

第八章 結論

本研究已經成功於先前的冷壁式電漿化學氣相沉積系統中，使用金鍍金觸媒合成出筆直直立的矽奈米線；另外，在沒有加電漿的狀態下，使用自製的直接式加熱裝置可以合成出具有多面體 (facet) 的奈米線。

然而，於新架設之系統中，使用先前系統合成筆直直立奈米線之的參數無法合成相同形貌的矽奈米線，因此現階段主要調變射頻功率、製程壓力以及氫氣以對此系統合成矽奈米線作測試，其結果得到功率密度提高會導致奈米線的彎曲程度更嚴重以及彎曲的奈米線數量增加；而壓力增加會造成奈米線的成长速率提高，不過會受到射頻功率之限制；最後，氫氣於低射頻功率下只會造成成长速率減緩，而處於高射頻功率會嚴重造成奈米線因離子轟擊而彎曲。

參考文獻

- ¹ T. Stelzner, M. Pietsch, G. Andrä, F. Falk, E. Ose, and S.Christianse, *Nanotechnology* 19,295203 (2008).
- ² Loucas Tsakalacos, Joleyn Balch, Jody Fronheiser, Min-YShih, Steven F. LeBoeuf, Mathew Pietrzykowski, Peter J. Codella, Bas A. Korevaar, Oleg Sulima, Jim Rand, Anilkumar Davuluru, and Umakant Rapol, *Journal of Nanophotonics* 1, 013552 (2007).
- ³ Brendan M. Kayes, Michael A. Filler, Morgan C. Putnam, Michael D. Kelzenberg, Nathan S. Lewis, and Harry A. Atwater, *Applied Physics Letters* 91, 103110 (2007).
- ⁴ Adrian P. Goodey, Sarah M. Eichfeld, Kok-Keong Lew, Joan M.Redwing, and Thomas E. Mallouk, *J. AM. Chem. Soc.* 129, 12344-12345 (2007).
- ⁵ Yuegang Zhang and Hongjie Dai, *Applied Physics Letters* 79, 2258 (2001).
- ⁶ Wei Wang, Shaomin Wu, Kitt Reinhardt, Yalin Lu, and Shaochen Chen, *Nano Lett.* 10, 2012–2018 (2010).
- ⁷ Michael D. Kelzenberg, Shannon W. Boettcher, Jan A. Petykiewicz, Daniel B. Turner-Evans, Morgan C. Putnam, Emily L. Warren, Joshua M. Spurgeon, Ryan M. Briggs, Nathan S. Lewis and Harry A. Atwater, *Nature Materials* 9, 239–244 (2010).
- ⁸ Bjorn C. P. Sturmberg, Kokou B. Dossou, Lindsay C. Botten, Ara A. Asatryan, Christopher G. Poulton, C. Martijn de Sterke, and Ross C. McPhedran, *Optica Express* 19, A1067 (2011).

-
- ⁹ Kuiqing Peng, Aijiang Lu, Ruiqin Zhang, and Shuit-Tong Lee, *Adv. Funct. Mater.* 18, 3026–3035 (2008).
- ¹⁰ Erik Garnett and Peidong Yang, *Nano Lett.* 10, 1082–1087 (2010).
- ¹¹ Ming-Liang Zhang, Kui-Qing Peng, Xia Fan, Jian-Sheng Jie, Rui-Qin Zhang, Shuit-Tong Lee, and Ning-Bew Wong, *J. Phys. Chem. C* 112, 4444–4450 (2008).
- ¹² Guangbi Yuan, Kenneth Aruda, Sa Zhou, Andrew Levine, Jin Xie, and Dunwei Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* 50, 2334–2338 (2011).
- ¹³ Yi-Fan Huang et al., *Nature Nanotechnology* 2, 770 - 774 (2007).
- ¹⁴ Jia Zhu, Zongfu Yu, George F. Burkhard, Ching-Mei Hsu, Stephen T. Connor, Yueqin Xu, Qi Wang, Michael McGehee, Shanhui Fan, and Yi Cui, *Nano Lett.* 9 (1), 279–282 (2009).
- ¹⁵ J. B. Hannon, S. Kodambaka, F. M. Ross & R. M. Tromp, *Nature* 440 , 69–71 (2006).
- ¹⁶ H. Hamidinezhad et al., *Applied Surface Science* 257, 9188 (2011).
- ¹⁷ H. Hamidinezhad et al., *Journal of Crystal Growth* 332, 7–11(2011).
- ¹⁸ J. R. Morante, J. E. Carceller, A. Herms, P. Cartujo, and J. Barbolla, *Appl. Phys. Lett.* 41,656 (1982).
- ¹⁹ YEWU WANG, VOLKER SCHMIDT, STEPHAN SENZ AND ULRICH GO¨SELE, *nature nanotechnology*1, 186–189 (2006).
- ²⁰ Annalisa Convertino, Massimo Cuscuna, Giuseppe Nicotra, Corrado Spinella, Laura Felisari, Guglielmo Fortunato, Faustino Martelli, *Journal of Crystal Growth* 335, 10–16 (2011).

-
- ²¹ Andrea Kramer, Torsten Boeck, Peter Schramm, Roberto Fornari, A. Kramer et al., *Physica E* 40, 2462–2467 (2008).
- ²² A. Lugstein, M. Steinmair, Y.J. Hyun, and E. Bertagnolli, *Applied Physics Letters* 90, 023109 (2007).
- ²³ Joonho Bae, Niraj N. Kulkarni, Ji Ping Zhou, John G. Ekerdt, Chih-Kang Shih, *Journal of Crystal Growth* 310, 4407–4411 (2008).
- ²⁴ Sonia Conesa-Boj, Ilaria Zardo, Sonia Estrade, Li Wei, Pierre Jean Alet, PereRocaiCabarrocas, Joan R. Morante, Francesca Peiro, Anna Fontcuberta i Morral, and Jordi Arbiol, *Crystal Growth & Design* 10, 1534-1543 (2010).
- ²⁵ F Iacopi, P M Vereecken, M Schaekers, M Caymax, N Moelans, B Blanpain, O Richard, C Detavernier and H Griffiths, *Nanotechnology* 18, 505307 (2007).
- ²⁶ I Zardo, L Yu, S Conesa-Boj, S Estrad ´e, Pierre Jean Alet, J R¨ossler, M Frimmer, P Roca i Cabarrocas, F Peir ´o, J Arbiol, J R Morante and A Fontcuberta i Morral, *Nanotechnology* 20, 155602 (2009).
- ²⁷ M. Yan, H. T. Zhang, E. J. Widjaja, and R. P. H. Chang, *Journal of Applied Physics* 94, 5240 (2003).
- ²⁸ Yi Cui, Lincoln J. Lauhon, Mark S. Gudiksen, Jianfang Wang, and Charles M. Lieber, *Applied Physics Letters* 78, 2214-2216 (2001).
- ²⁹ Guangbi Yuan, Huaizhou Zhao, Xiaohua Liu, Zainul S. Hasanali, Yan Zou, Andrew Levine, and Dunwei Wang, *Angew. Chem.* 121, 9860–9864 (2009).

-
- ³⁰ Kevin Raiber, Andreas Terfort, Carsten Benndorf, Norman Krings, Hans-Henning Strehblow, K. Raiber et al., *Surface Science* 595, 56–63 (2005).
- ³¹ Daniel E. Perea, Nan Li, Robert M. Dickerson, Amit Misra, and S. T. Picraux, *Nano Lett.* 11, 3117–3122 (2011).
- ³² J. A. Dobrowolski, Daniel Poitras, Penghui Ma, Himanshu Vakil, and Michael Acree, *Applied Optics* 41, 3075-3083 (2002).
- ³³ 王英儒，東海大學物理系碩士論文，2011。
- ³⁴ 江宗益，東海大學物理系碩士論文，2011。
- ³⁵ Chang-Beom Jin, Jee-Eun Yang, and Moon-Ho Jo, *Applied Physics Letters* 88, 193105 (2006).
- ³⁶ H. Schmid, M. T. Björk, J. Knoch, H. Riel, W. Riess et al., *Journal of Applied Physics* 103, 024304 (2008).
- ³⁷ R. S. Wagner and W. C. Ellis, *Applied Physics Letters* 4, 89 (1964).
- ³⁸ Volker Schmidt,* Joerg V. Wättemann, Stephan Senz, and Ulrich Gosele, *Adv. Mater.* 21, 2681–2702 (2009).
- ³⁹ V. Schmidt, J.V. Wittemann, and U. Gosele, *Chem. Rev.* 110, 361-388 (2010).
- ⁴⁰ Bozhi Tian, Thomas J. Kempa and Charles M. Lieber, *Chem. Soc. Rev.* 38, 16–24 (2009).
- ⁴¹ Brendan M. Kayes and Harry A. Atwater, *Journal of Applied Physics* 97, 114302 (2005).
- ⁴² 柳克強及張家豪,真空技術與應用,國家實驗研究院儀器科技研究中心出版 (2009).

⁴³ Donald L. Smith, Thin-film deposition principles & practice, McGraw-Hill, Inc (1995).

⁴⁴ 汪建民等人,"材料分析",中國材料科學學會 (1998).