

東海大學物理學系
碩士論文

指導教授：蕭錫鍊 博士

氧化鋅包覆矽奈米線異質結構合成之研究

Coaxial ZnO/Si Heterostructure Nanowires

研究生：張祖齊

中華民國一〇二年七月二十九日

誌謝

本論文完成首先要感謝我的指導老師蕭錫鍊教授這三年多來的教導，這些一千多天的日子中多半是在挫折的陪伴中度過，老師總希望我可以更加進步所以總是多一分的要求，很慶幸老師願意給我磨練的機會，也謝謝老師包容我既使我耍脾氣且未達到老師的要求，您總給了我多一分的耐心。英儒學長謝謝您願意指導我這勸不聽的小孩，我知道您的責備是因為對我有期望，雖然到最後我還是沒辦法達到您的要求甚至讓您不開心，我會繼續努力進步與改進的。正庸學長您一直是我努力的目標，並不是追隨你的體重而是你對事情的態度，在您身旁總有學不完的事情，很慶幸在學習的路上能夠遇見你，接下來我將履行我們當初的約定並朝著各自的目標努力。此外對於剛進實驗室的我很謝謝傑倫、冠瑜、紀羽、銘慶、宗益以及尚耘學長與嘉琪學姐實驗上的耐心指導與不時提供我協助。另外也感謝奕松與維棟學長在實驗上與實驗以外的地方不時給我協助與幫忙，使得我能夠順利畢業；而怡健學長、卓利學姐與佩玟學姐謝謝妳們除了在實驗室提供我協助，也在課業上幫助我使得我可以就學的路途可以如此順利，特別是卓利學姐，在我上新竹準備博班的事情時，妳總是不吝抽空出來幫我。再來要謝謝彥升與義閔幫我看TEM，也謝謝書維幫我量測XRD，特別謝謝紹唐在我丟大量樣品請你看SEM時你的義不容辭，要感謝坤昇、玟傑、宇志、盛吉以及偉綸於實驗上的協助，此外要特別感謝玟傑協助我一起完成load-lock chamber，而坤昇與偉綸謝謝你們經常陪我奮鬥到天亮，新進來的學弟俊傑、育佐、仕傑、佑元謝謝你們在口試時幫忙整理試場與採買東西。最後要謝謝我的家人在被後無條件的支持我並尊重我的選擇。

摘要

目前實驗室新架設電漿化學氣相沉積系統，此系統會因為製程產生的粉塵堆積於氣導流板造成短路導致電漿狀態不穩定的情況，而在我們設計並改良後為了瞭解此系統合成矽奈米線之影響因素，因此針對電漿功率、製程壓力與觸媒厚度進行測試，結果顯示矽奈米線長度會隨著壓力或者電漿功率提高而增加，但是也會造成側向沉積使得矽奈米線直徑增加；而觸媒厚度增加雖然會使直徑增加，但並非側向沉積所造成，此外觸媒厚度與矽奈米線長度沒有直接關係。

為了增加製程效率與減少大氣對樣品所造成的汙染，並且解決矽奈米在進行不同結構堆疊所遇到薄膜沉積不均勻的問題，因此我們設計並建構樣品傳輸裝置與原子層沉積系統，並與電漿化學氣相沉積系統結合，希望透過臨場製程解決此問題。

我們最後成功利用原子層沉積系統於矽奈米線表面沉積等向均勻的氧化鋅薄膜，形成氧化鋅包覆矽奈米線異質結構。

關鍵字：奈米線、射頻電漿輔助化學氣相沉機、氧化鋅、異質結構、原子層沉積

Abstract

The results of setting up new plasma chemical vapor deposition system (PECVD) in our laboratory (LAMPS), this system would produce powder dust in synthesizing silicon nanowires process, and powder was piled up the shower hat. It wasn't only caused short circuit but let plasma instable. Thus, we must to what is the influence factors of grew up the silicon nanowires in the new system after improving the problem. We were aimed at RF-power, pressure, and the thickness of catalyst for the measurement. The length of silicon nanowires would increase as the high synthesis pressure or high power, and the diameter of silicon nanowire increased in lateral deposition. Although the thickness of catalyst increased would caused diameter of silicon nanowire be raising, it doesn't cause in lateral deposition. Therefore, the thickness of catalyst wasn't the direct relation.

For synthesizing the efficiency and decreasing the pollution of sample which be caused in air, we construct and design a new set of atomic layer deposition (ALD) and load-lock system that to integrate the PECVD system, and to solve the problem of thickness of thin film wasn't uniform in atom structure different stacking. Finally we succeeded of previous ALD system to the coaxial ZnO/Si heterostructure nanowires.

Keywords: nanowire, plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD), ZnO, Atomic Layer Deposition

目錄

誌謝.....	I
摘要.....	II
Abstract.....	III
目錄.....	IV
圖目錄.....	VI
表目錄.....	VIII
第一章 緒論.....	1
1-1 文獻回顧.....	1
1-2 本實驗室合成之矽奈米線介紹.....	2
第二章 研究動機.....	6
第三章 研究目的.....	7
第四章 研究方法.....	8
4-1 電漿化學氣相沉積系統設計與改良.....	8
4-2 原子層沉積系統建構.....	13
4-3 儀器介紹.....	18
第五章 研究結果與討論.....	26
5-1 以掃描式電子顯微鏡觀察不同製程條件對矽奈米線之影響.....	26
5-2 系統測試氧化鋅包覆矽奈米線異質結構.....	30
第六章 結論.....	36
參考文獻.....	

圖目錄

圖1-1	原子層沉積溫度對於每一個合成循環所造成的影響.....	2
圖1-2	筆直直立於基板之矽奈米線剖面圖與上視圖.....	3
圖1-3	冷壁式電漿化學氣相沉積系統示意圖	3
圖1-4	以電漿輔助化學氣相沉積系統合成之比直直立矽奈米柱	4
圖1-5	電漿化學氣相沉積系統構造示意圖	5
圖1-6	電漿輔助化學氣相沉積合成之矽奈米線上視圖與剖面圖	5
圖4-1	尚未加裝樣品傳輸裝置之電漿化學氣相沉積系統.....	8
圖4-2	尚未改良之氣導流板示意圖	9
圖4-3	氣導流板外部框架	9
圖4-4	改良氣導流板之上視圖與側視圖	9
圖4-5	製程後粉塵堆積於氣導流板示意圖	9
圖4-6	尚未降低氣導流板外罩(左)；下降10mm氣導流板外罩(右).	10
圖4-7	樣品傳輸載台承接樣品座示意圖	11
圖4-8	樣品傳輸腔與樣品座承接傳輸示意圖	11
圖4-9	主腔體傳輸樣品至夾具示意圖	11
圖4-10	尚未修改系統合成矽奈米線之形貌(左)；系統修改後合成之矽奈米線形貌(右) 製程條件：功率50W、壓力30torr、溫度600度.....	12
圖4-11	時間、溫度與壓力將對關係之實驗流程圖.....	13
圖4-12	電漿化學氣相沉積系統示意圖	14
圖4-13	本實驗室以電漿化學氣相沉積合成筆直直立矽奈米柱	16
圖4-14	六面體(facet)矽奈米錐之掃描電子顯微鏡影像圖	16
圖4-15	單晶的矽奈米錐之穿透電子顯微鏡影像圖.....	17

圖4-16	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	18
圖4-17	元素對矽材料摻雜於禁止能帶中的能量分佈	20
圖4-18	實驗流程圖	20
圖4-19	合成奈米線之歷程圖	21
圖4-20	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	21
圖4-21	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	22
圖4-22	電容耦合式射頻電漿電源系統示意圖，其中C為阻斷電容， Va 為射頻電位，Vb則為阻斷電容表面電位	23
圖4-23	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。	23
圖5-1	電漿功率改變對矽奈米線影響之SEM影像圖	27
圖5-2	電漿功率改變與直徑長度之關係圖	27
圖5-3	不同壓力合成之矽奈米線SEM影像圖	28
圖5-4	壓力改變與直徑變化之關係(左)；壓力改變與長度變化之關 係(右).....	28
圖5-5	不同觸媒厚度合成之矽奈米線SEM影像圖	29
圖5-6	不同觸媒厚度合成之矽奈米線統計表	29
圖5-7	不同觸媒厚度合成之矽奈米線對直徑合成之關係(左)；不同觸 媒厚度合成之矽奈米線對長度合成之關係(右)	29
圖5-8	在開啟渦輪分子幫並有攜帶氣體的情況下於矽奈米線表面沉 積氧化鋅之SEM影像圖，沉積速率：3.75(Å/cycle)	31

圖5-9 使用渦輪分子幫浦情況下氧化鋅沉積於玻璃基板之XRD能譜	31
圖5-10 使用渦輪分子幫浦情況下沉積氧化鋅沉積於玻璃基板之穿透 光譜圖	32
圖5-11 使用渦輪分子幫浦情況下氧化鋅包覆矽奈米線之TEM影像圖	32
圖5-12 使用機械幫浦抽氣情況下沉積氧化鋅薄膜於矽奈米線表面之 SEM影像圖，沉積速率：1735(Å/cycle)	33
圖5-13 使用機械幫浦情況下沉積氧化鋅薄膜於玻璃基板透光譜圖	33
圖5-14 使用機械幫浦情況下氧化鋅沉積於玻璃基板之XRD能譜	33
圖5-15 改變水氣carry gas合成氧化鋅包覆矽奈米線SEM影像圖	34
圖5-16 改變水氣carry gas與矽奈米線直徑變化趨勢圖	35

表目錄

表5-1	電漿功率對矽奈米線合成之影響實驗參數.....	26
表5-2	改變製程壓力對矽奈米線合成之製程參數表.....	27
表5-3	觸媒厚度改變對矽奈米線合成之製程參數表.....	28
表5-4	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	30
表5-5	提高製程壓力	34

第一章 緒論

1-1 文獻回顧

自1960年Treuting與Arnold發表關於矽晶鬚研究以來，對於矽晶鬚研究逐年增加¹；到了1990年隨著製程與觀測技術的提升²，對於材料奈米尺度研究逐年增加，而材料隨著尺度縮小至奈米尺度下，其光電...等特性也會有所不同，此時一維矽奈米線研究再度受到矚目，關於矽奈米線應用也不斷的被提出³。

對於矽奈米線的應用可分為軸向與徑向此兩種結構，在徑向結構的矽奈米線在元件結構上有單層結構的光電二極體⁴、為了解決漏電流問題而製作成環狀閘極場效電晶體⁵、或者是以氧化鋅包覆之場發射裝置⁶；又或者是雙層結構太陽能電池⁷；甚至多層結構的元件裝置⁸。上述之徑向結構矽奈米線應用，主要建立在等向均勻沉積的基礎上，接著依照元件需求沉積不同特性薄膜，如：絕緣體、半導體或是導電薄膜進行包覆，此外在導電薄膜方面還要兼顧透明的特性^{9、10、11、12}。

因此我們希望尋找一項材料能夠涵蓋以上特點已使用來包覆矽奈米線。而氧化鋅本身是寬能隙($\sim 3.37\text{eV}$)半導體材料且可做為絕緣層之外，可以藉由不同摻雜的濃度使其形成n型半導體，如果再提高摻雜濃度可以進一步形成GZO透明導電薄膜，而原子層沉積的薄膜品質主要受到兩大因素所影響(如圖1-1)，每一個循環薄膜沉積速率與製程溫度。一般氧化鋅利用原子層沉積系統合成最佳溫度範圍介於100~180度之間，溫度過高或是過低氧化鋅成長速率皆會下降；而隨著製程溫度增加電子濃度成現正相關性，而點子濃度增加其電阻率也隨之下降，這可能是因為鋅取代了氧原本位置所造成的缺陷所致^{13、14、15、16、17}。而有研究團隊真對供給氧原子來源做改變以臭氧取代去離子

水，隨著溫度提高以臭氧所合成氧化鋅薄膜電阻值有下降的趨勢¹⁸。

未來在一維結構的材料應用朝向多層結構發展，所以如果能有效控制氧化鋅不同特性，並結合原子層沉積技術，矽奈米線上沉積等向均勻氧化鋅薄膜，在未來應用上有非常大的發展潛力。

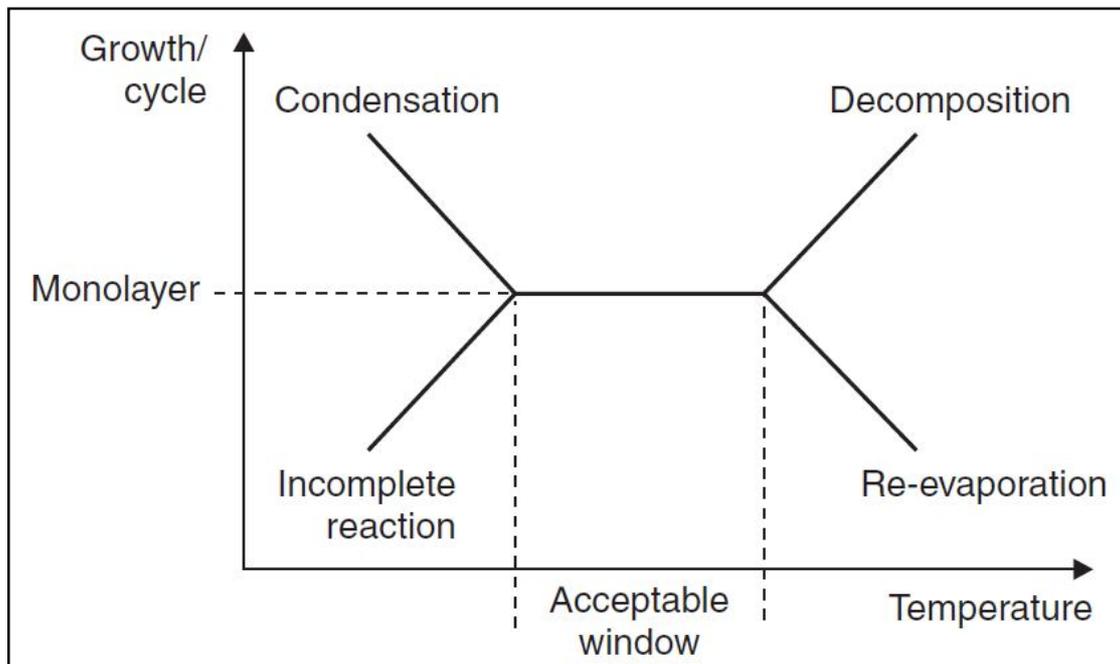


圖1-1、原子層沉積溫度對於每一個合成循環所造成的影響

1-2 本實驗室合成之矽奈米線介紹

1-2-1 熱燈絲輔助低壓化學氣相沉積合成矽奈米線於非晶基板

本實驗室陳勤傑學長¹⁹成功於熱壁式熱燈絲輔助低壓化學氣相沉積系統中合成筆直直立的矽奈米線於非晶基板上，但是所使用得熱燈絲隨著製程次數增加其表面覆蓋薄膜厚度也隨之提高，此時矽奈米線成長的狀況也會因此而受影響（如圖1-2）。

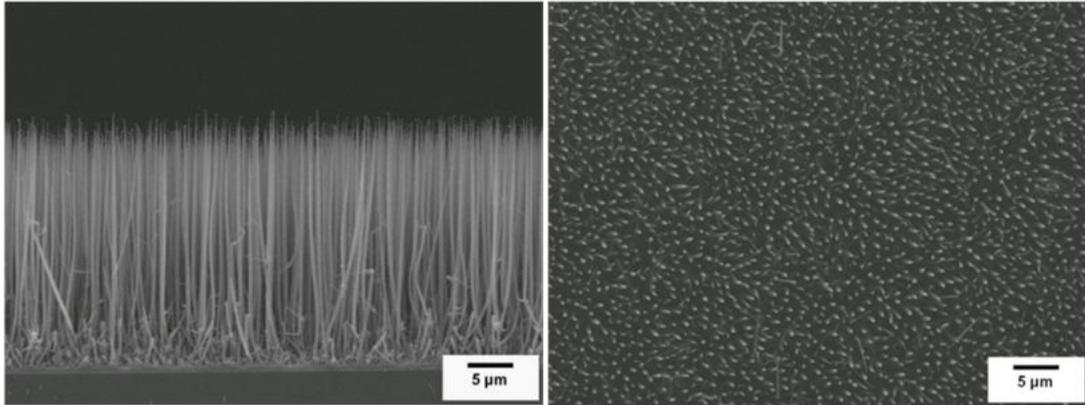


圖1-2、筆直直立於基板之矽奈米線剖面圖與上視圖。

1-2-2 冷壁式電漿輔助化學氣相沉積合成比直直立矽奈米柱

使用熱燈絲輔助化學氣相沉積會因為製程次數的限制而影響矽奈米線成長狀態，為了解決此問題，因此王英儒學長²⁰使用電漿輔助化學氣相沉積法(Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition)來合成矽奈米線，期望藉由此方式解決重複製程的問題。首先學長於冷壁式腔體中設計了一個以石英爐管罩住氣導流板的上電極與兩吋的加熱盤，主要目的是為了仿照低壓化學氣相沉積系統的氣流特性，此外希望藉由石英爐管侷限電漿分佈使得管內有較高的電漿密度(圖1-3)。並且成功利用電漿輔助化學氣相沉積系統合成比直直立矽奈米柱(圖1-4)。

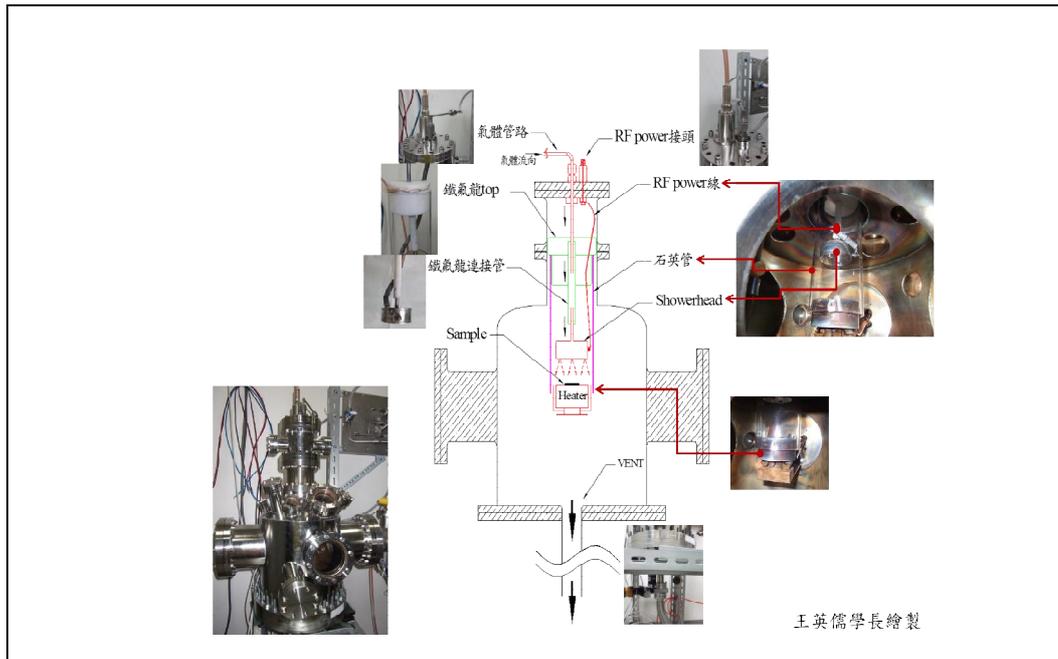


圖1-3、冷壁式電漿化學氣相沉積系統示意圖。

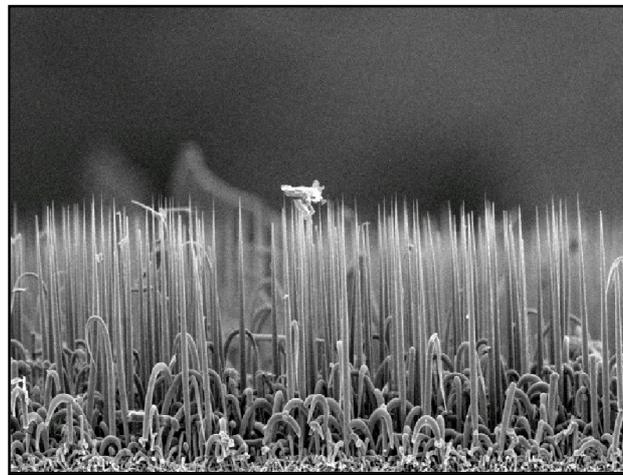


圖1-4、以電漿輔助化學氣相沉積系統合成之比直直立矽奈米柱。

1-2-3 電漿輔助化學氣相沉積合成矽奈米線

電漿化學氣相沉積系統雖然可以解決重複製程的問題，但是還有著許多瓶頸需要解決，如；因加熱器太小使得樣品大小受限，容易導致邊界效應影響而使得樣品合成不均勻、在製程中會產生許多粉塵掉落於樣品上而破壞矽奈米線形貌…等問題，因此陳正庸學長²¹設計並架設另一組電漿輔助化學氣相沉積系統，除了加熱器與氣導流板加大以解決邊界效應的問題之外，氣導流板與加熱器相對位置互相對調以解決粉塵掉落的情形，在氣導流板的外圍一樣加上石英爐管，希望藉此達到侷限電漿以達增加電漿密的目的(圖1-5)。圖1-6為學長於此系統合成之矽奈米線形貌。

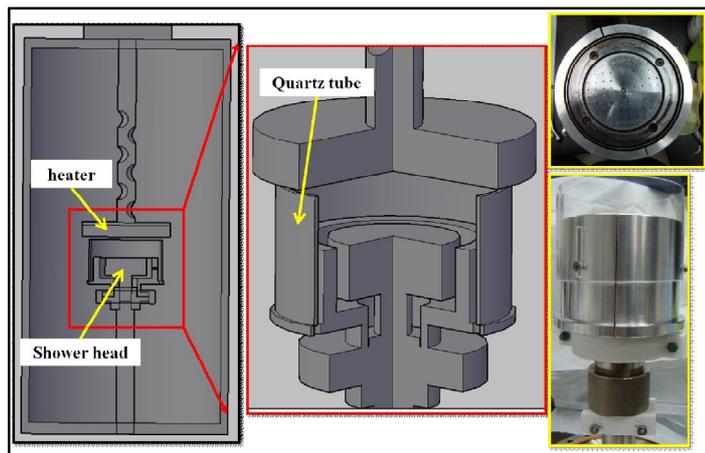


圖1-5、電漿化學氣相沉積系統構造示意圖

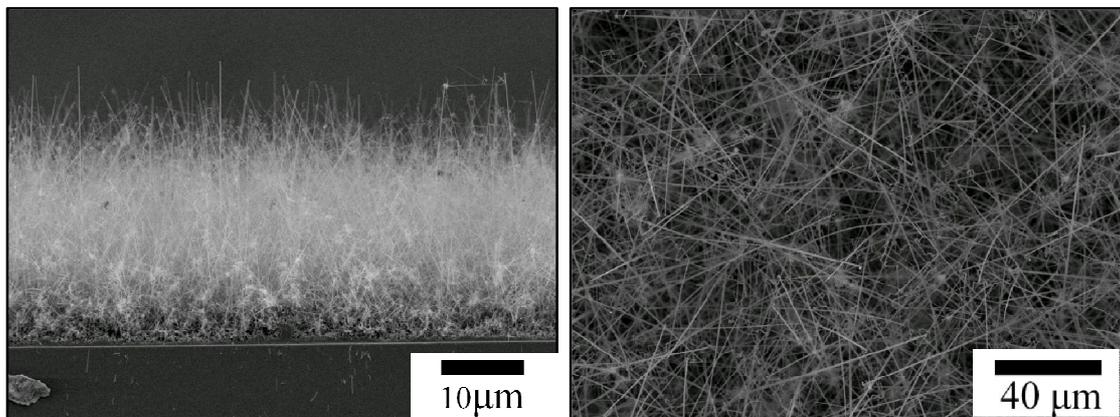


圖1-6、電漿輔助化學氣相沉積合成之矽奈米線上視圖與剖面圖

第二章 研究動機

目前新架設的系統雖然可以合成出矽奈米線，但是系統本身還有一些問題尚待解決，如下；

- (1) 多次製程後氣導流板與外部框架產生短路問題
- (2) 為了取出樣品須等加熱器降溫，但加熱器降溫時間太久導致實驗總耗費時間太長，使得實驗沒有效率
- (3) 矽奈米線表面覆蓋的氧化層

所以，解決上述系統問題，並了解在解決問題後不同實驗調件對矽奈米線合成之情況，為此研究的一項重點。此外，矽奈米線表面所覆蓋的氧化層以及如何在矽奈米線表面包覆等向均勻的薄膜，都影響矽奈米線在應用方面的潛力；因此我們希望建構一套原子層沉積系統結合樣品傳輸裝置，並尋找一項材料可以具有絕緣且可以由不同摻雜濃度達到特性改變的效果，最後希望藉由臨場製程達到我們的目的。

第三章 研究目的

結合電漿輔助化學系統與原子層沉積系統，臨場合成氧化鋅包覆矽奈米線異質結構，並希望找出具有成長良好絕緣性或導電性或半導體特性之氧化鋅條件。

第四章 研究方法

4-1 電漿化學氣相沉積系統設計與改良

本研究使用電漿化學氣相沉積系統(PECVD)如圖4-1，利用既有之真空元件及裝置針對電漿化學氣相沉積系統目前的問題進行改良，並設計組裝樣品傳輸裝置與原子層沉積系統。



圖4-1、尚未加裝樣品傳輸裝置之電漿化學氣相沉積系統

4-1-1 電漿化學氣相沉積系統改良

我們目前可以利用新架設電漿化學氣相沉積系統(PECVD)合成出矽奈米線，在系統中我們以氣導流板(shower head)做為電漿電極(如圖4-2)，但是我們發現實驗過程所產生粉塵會堵塞在氣導流板造成與外部框架(圖4-3)短路而使得電漿狀態不穩定。為了解決此問題我們將氣導流板框架改變成陶瓷，此外為了確保氣體的均勻性因此增大了氣導流板(如圖4-4)；接著經過實驗測試之後雖然解決氣導流板與框架的問題，但是電漿不穩定的情況還是存在，原因是製程產生過多粉塵，使得氣導流板與外罩產生短路的情形(如圖4-5)。所以我們又進行了部分裝置的改良，這次修改重點主要是將外罩高度降低，避免了氣導流板與外罩之間既使有粉塵沉積而導通的狀況(如圖4-6)。



圖4-2、尚未改良之氣導流板示意圖



圖4-3、氣導流板外部框架

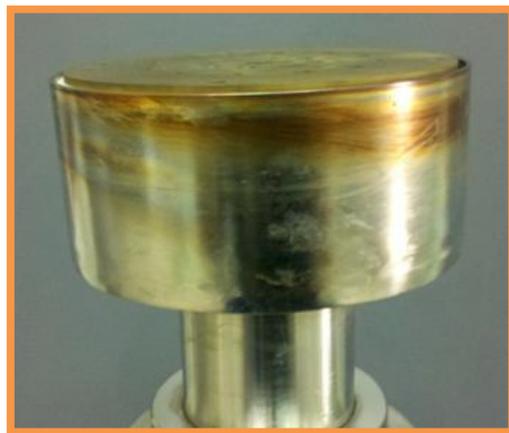


圖4-4、改良氣導流板之上視圖與側視圖



圖4-5、製程後粉塵堆積於氣導流板示意圖

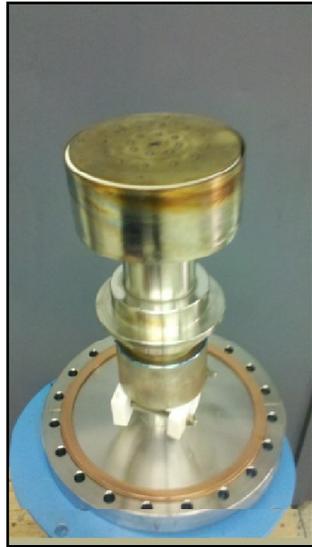


圖4-6、尚未降低氣導流板外罩(左)；下降10mm氣導流板外罩(右)

4-1-2 樣品傳輸裝置架設

除了改良氣導流板的問題之外，因為先前學長所合成矽奈米線製程時間過長，為了提超實驗效率與維持腔體潔淨度，並且達到臨場製程的目標，因此架設樣品傳輸裝置實為重要。我們樣品傳輸裝置室以實驗室現有的腔體為基礎，再以加熱器(heater)為出發點加以設計，一開始我們決定樣品傳輸的窗口(ports)，因為窗口大小限制間接決定了樣品座的尺寸，接著從加熱器上螺絲孔的分佈來建構夾具，當夾具有了初步構想也使得傳輸樣品支撐架之承接樣品方式受到了侷限。當初對於樣品支撐架設計是與樣品座以螺絲與螺帽的方式來固定傳輸，但是考慮到長期使用下來機械性質是否穩定性可能影響傳輸精確度；因此將傳輸方式改成以撐托架構來傳輸樣品(如圖4-7)，最後才完成樣品傳輸腔(load-lock chamber)與樣品做承接台的製作(如圖4-8、4-9)。

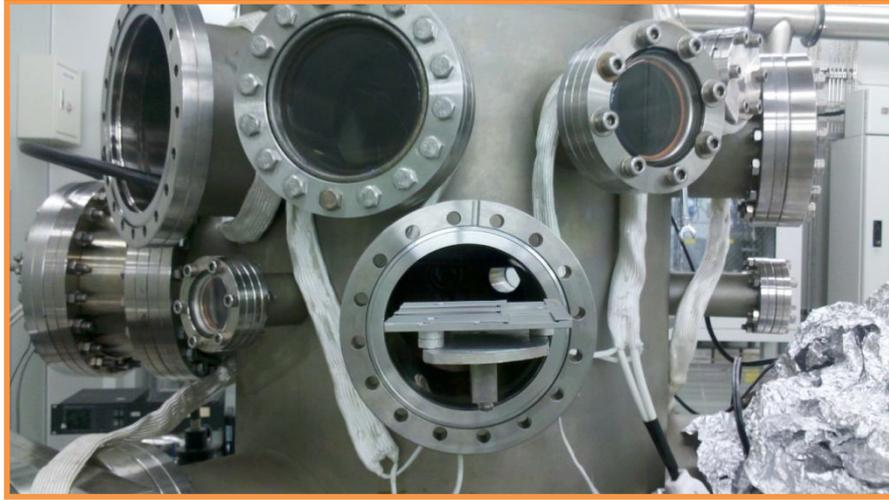


圖4-7、樣品傳輸載台承接樣品座示意圖

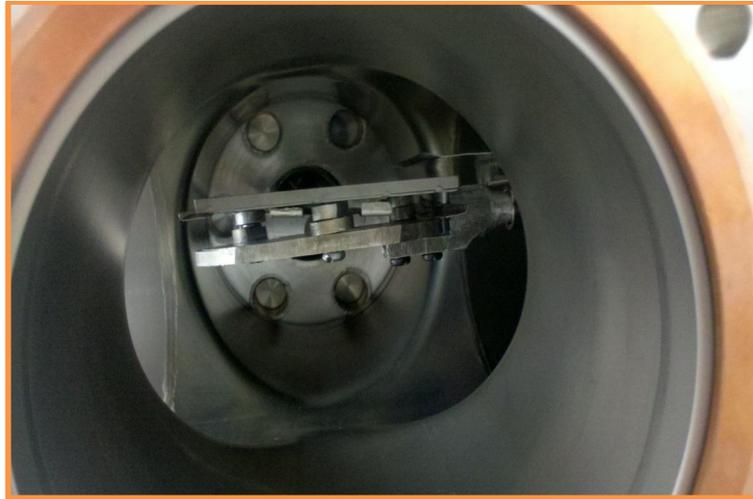


圖4-8、樣品傳輸腔與樣品座承接傳輸示意圖

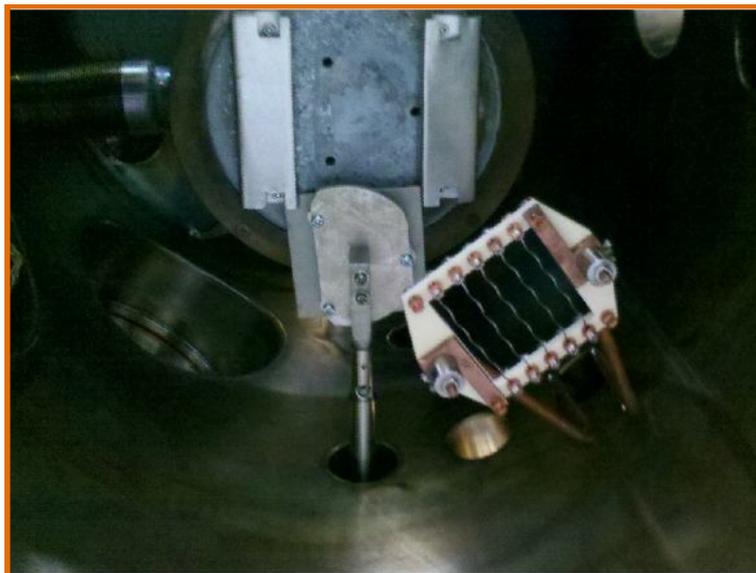


圖4-9、主腔體傳輸樣品至夾具示意圖

4-1-3 實驗方向

解決了電漿不穩定問題與樣品傳輸腔的建構，我們比較了改良前後在相同實驗條件下合程之矽奈米線合形貌(如圖4-10)，在進行系統改良後合成之矽奈米線程長速率與表面形貌皆有明顯改變，依據學長合成矽奈米線的實驗結果為基礎，我們主要想了解因為系統改良後矽奈米線合成的情況，因此接下來的實驗設計規劃調變射頻功率、製程壓力與觸媒厚度，藉由這幾項實驗調件改變整理歸納出此系統合成矽奈米線變化趨勢。因為此研究主要是想利用氧化鋅絕緣、半導體與導電此三種特性，而在尚未摻雜的情況下合成高電阻的氧化鋅薄膜為目前研究主要重點，由文獻指出因為隨溫度提高，鋅取帶氧位子機率隨之增加導致電阻率下降，所以我們希望藉由增加氧濃度以減少鋅取帶氧位子的可能性，藉此提高電阻率。

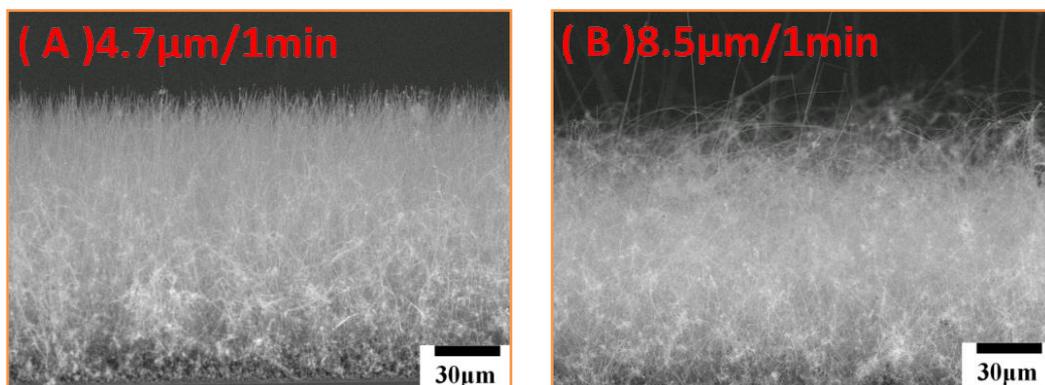


圖4-10、尚未修改系統合成矽奈米線之形貌(左)；系統修改後合成之矽奈米線形貌(右) 製程條件：功率50W、壓力30torr、溫度600度

4-1-4 實驗步驟與流程

先使用矽基板、氧化矽基板與鋁基板分別置於丙酮、異丙醇以及去離子水分中，於超音波震盪器中各清洗十分鐘，接著在直流濺鍍系統上分別度上15、10與5奈米厚度金當作觸媒即完成樣品製備。接著將樣品至於我們所設計放置樣品的基板中(如圖4-11)，然後利用樣品

傳輸裝置將樣品座傳至主腔體，完成樣品座傳輸的工作後隨即開始實驗流程。首先於室溫開始升溫至600°C，待溫度達600°C時並穩定時通入我們所需之流量的氫氣以及氫氣，接著初步調整壓力，待壓力達到我們所設定值通入矽甲烷並同時開啟射頻電漿產生器，此時再進一步微調壓力達我們實驗值，最後製程結束關閉射頻電漿產生器以及所有氣體，並利用樣品傳輸裝置進行抽換樣品座以接續下一個實驗。

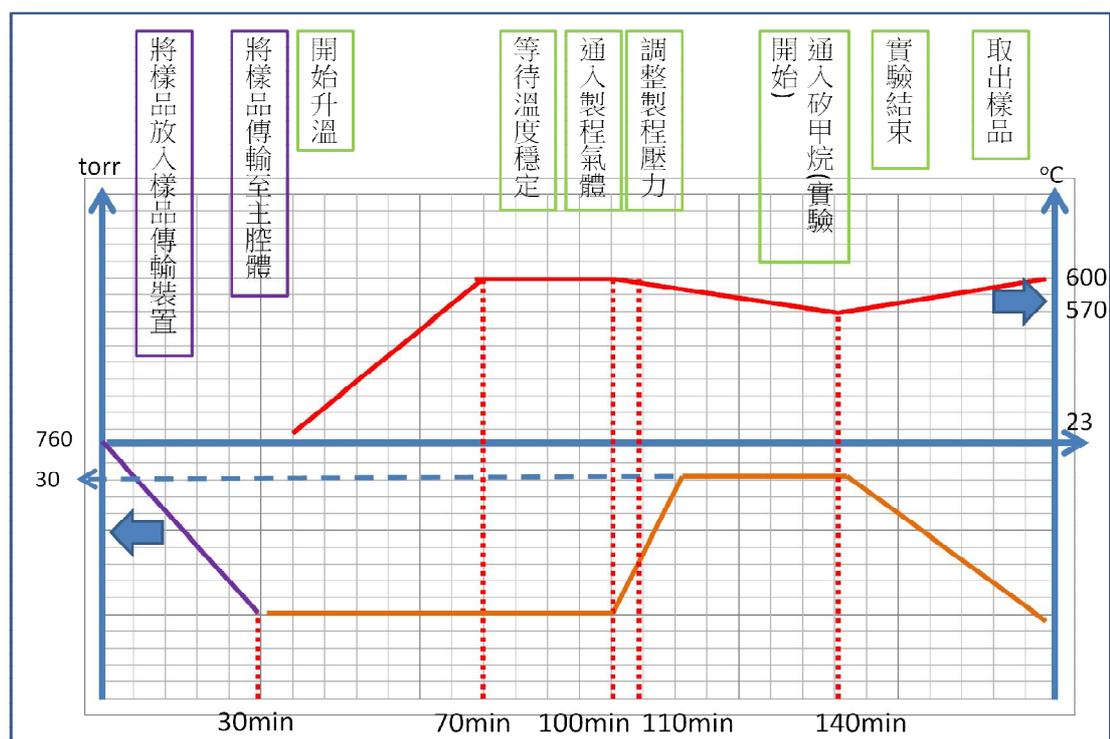


圖4-11、時間、溫度與壓力將對關係之實驗流程圖

4-2 原子層沉積(Atomic Layer Deposition)系統建構

矽奈米線的應用有一個問題就是如何在表面沉積均勻薄膜，近年來原子層沉積技術因為其沉積薄膜擁有優異的深寬比使得在薄膜製程上越來越受到重視，有文獻成功利用原子層沉積技術於矽奈米線表面沉積等向均勻的薄膜，但是鑒於一套完整的原子層沉積系統價格過於昂貴，因此我們利用實驗室現有之真空原件在使用最少資源的情況下建構一套原子層沉積系統。

4-2-1 原子層沉積原理

原子層沉積法於1970年被提出，隨著奈米科技的發展與積體電路精密度要求越來越嚴苛，使得此技術在近幾年越來越受到重視。ALD主要是利用氣體前驅物在基板上進行選擇性鍵結直到基板表面達飽和，接著將過剩的反應氣體抽出系統中，接著將另一種反應物通入系統中與前驅物進行反應，最後再由抽氣系統與惰性氣體清除剩餘的反應物與過剩的副產物(如圖4-12)。此即為沉積單層原子層的流程，而接下來重覆此流程就可以達到所謂原子層沉積。原子層沉積系統大至上分成熱壁式與冷壁式此兩種系統，這兩種系統又因為使用者需求不同對於供氣系統、抽氣系統...等架構都有所差異。

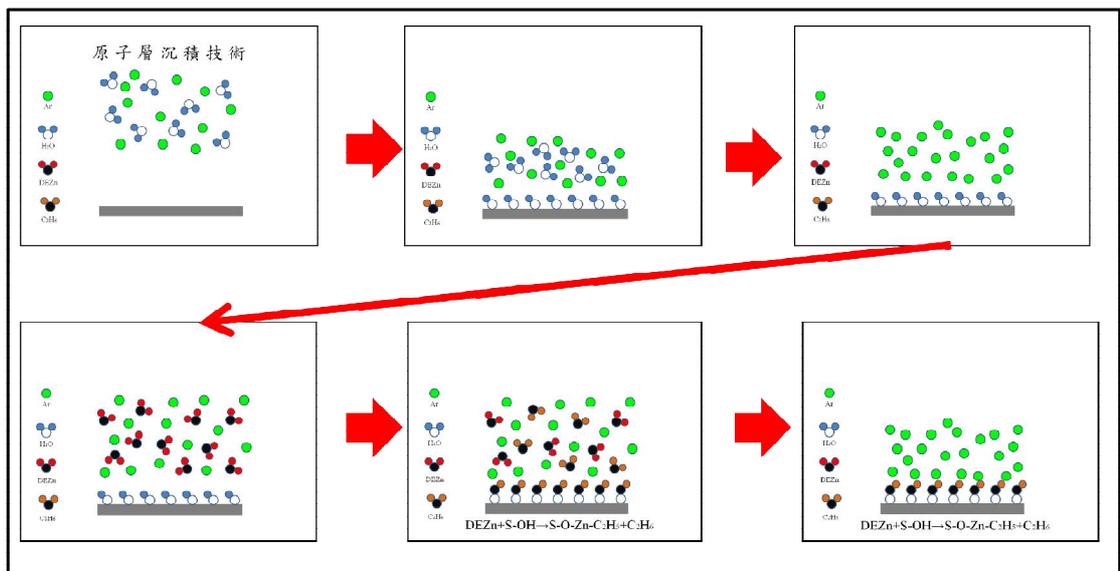


圖4-12、原子層沉積系統實驗流程圖

4-2-2 架設原子層沉積系統

架設原子層沉積系統最主要目的是結合電漿化學氣相沉積系統進行臨場製程，而系統是以樣品傳輸腔做為連接之中心，由於電漿化學氣相沉積系統與樣品傳輸腔已經建構完成，因此原子層沉積系統將會以先前建構完成系統樣品傳輸方式為基礎進行系統設計與組裝。

在選定腔體後必須了解腔體上各窗口相對位子、尺寸與固定方式，因為傳輸方式以被固定，所以我們要確定加熱器需要何種設計與改裝才能達到固定樣品的目的，首先，加熱器的方向非常重要，經過多方測試之後其方向與固定方式，仿照電漿化學氣相沉積系統樣品固定方式為目前系統設計最佳的選擇，確定了加熱器方向之後氣導流板之方向也隨之固定，當建構出樣品的雛形我們裝設樣品傳輸桿(load-lock rod)測試各個機械裝置活動的極限，除了確定樣品夾具設計的可能性之外，也必須了解整個系統在架設拆解與樣品傳輸過程的可能發生的問題與解決方案。

最後是設計並建構供氣與抽氣系統也就是原子層沉積技術的關鍵。首先必須先了解供氣系統的設計架構與概念，此外並了解其設計要點，如：1.間歇性的氣體切換、2.供氣系統與腔體越接近使氣體管路越短越好、3.氣動閥氣源與控制器如何設置...等問題，接著考量目前系統可運用之空間並進行綜合性的評估。抽氣速率對於薄膜沉積均勻性與特性有很關鍵的影響，由於系統設計我們抽氣方向與進氣方向相反，因此我們特別在氣導流板端加上爐管，希望可以藉此方式使氣體均勻覆蓋於樣品上以達到等向均勻沉積的效果(圖4-13、14)。

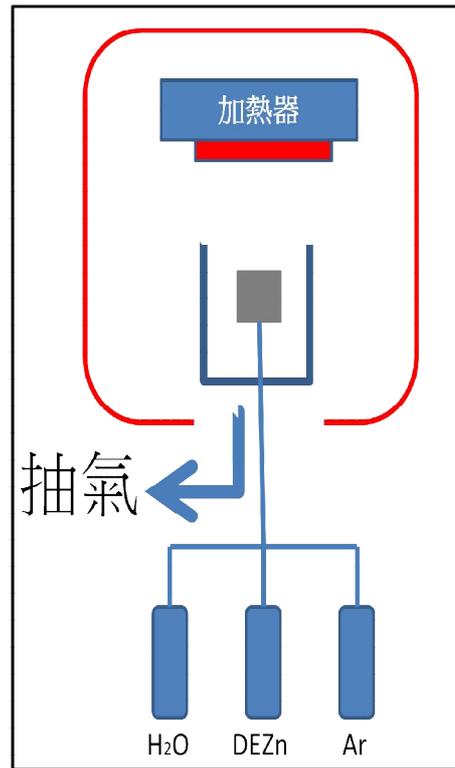


圖4-13、原子層沉積系統主腔體(左)、氣導流板與加熱器相對位置示意圖(右)

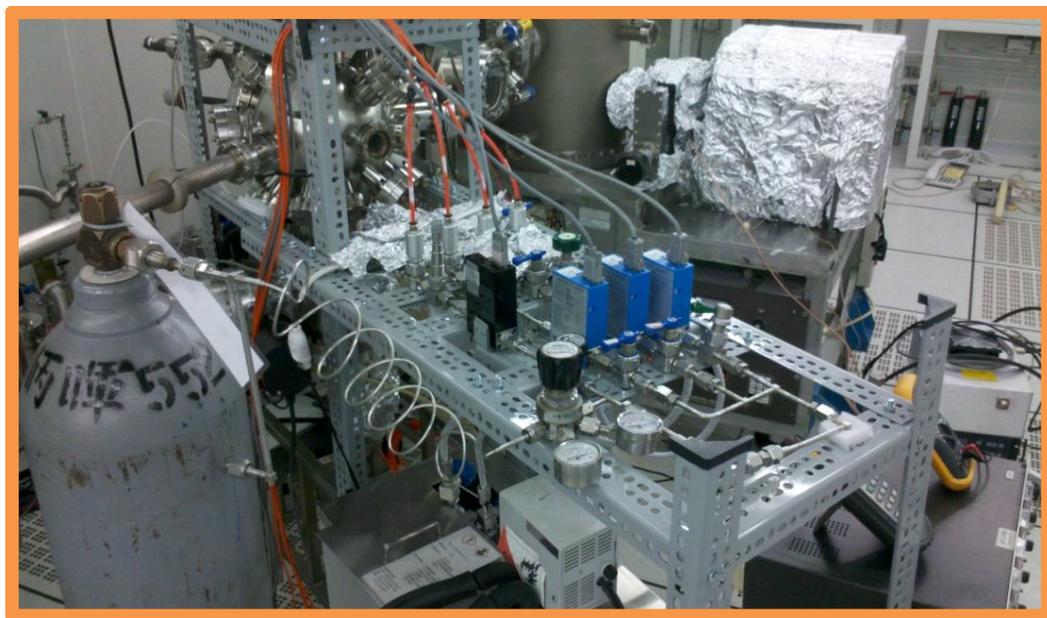


圖4-14、供氣系統示意圖

4-2-3 實驗方向

架設完系統除了測試腔體真空度之外，因為原子層沉積在系統上有許多不同的合成方式，如：不同的抽氣系統、氣閥與留量的控制... 等原因，而我們目前最主要的工作就是測試最適合此系統的合成方式，藉由改變進氣方式與抽氣方式觀測合成薄膜的變化，並了解不同環境參數對氧化鋅合成的影響。

4-2-4 實驗流程與步驟

開起將使用之二乙基鋅(DEZn)與去離子水(DI water)並維持管路加熱約50~70度，然後將我們已經成長奈米線樣品與玻璃基板、矽基板放置於樣品座，接著利用樣品傳輸裝置將樣品座送至原子層沉積系統並使用加熱器至製程溫度，當達製程溫度後持續加熱30分鐘維持溫度穩定即開始進行實驗，實驗流程如圖4-15。

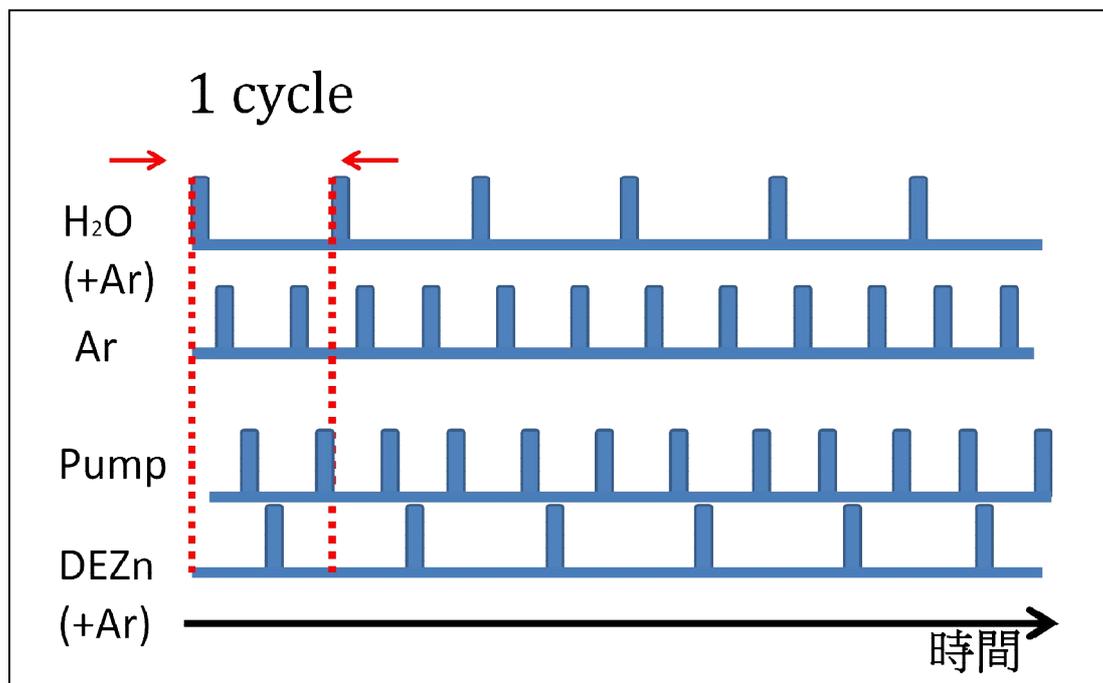


圖4-15、原子層沉積實驗流程圖

4-3 儀器介紹

4-3-1 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(圖4-16)。

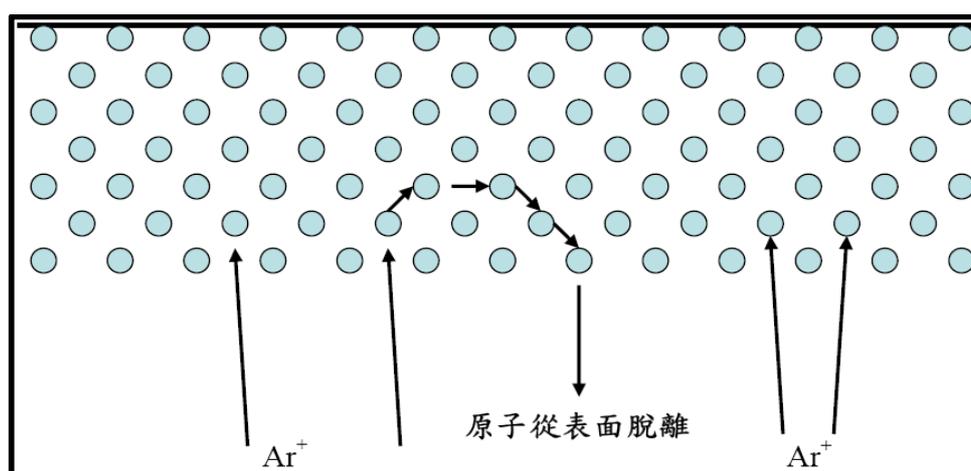


圖4-16、濺鍍製程示意圖

4-3-2 電容式耦合射頻電漿源

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將產生系統，其基本結構如圖4-17，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)，同時電子向槍體四處擴散，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4-18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，即此電位稱之自生偏壓 (self bias)。

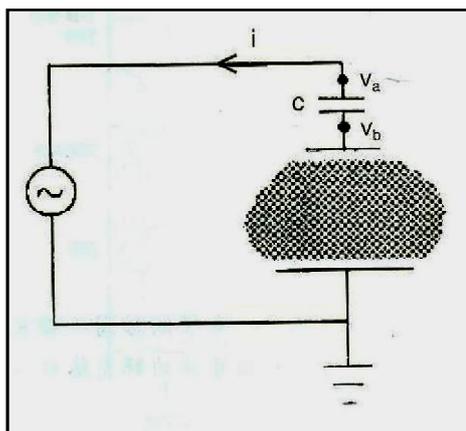


圖4-17 電容耦合式射頻電漿電源系統示意圖，其中C為阻斷電容， V_a 為射頻電位， V_b 則為阻斷電容表面電位。

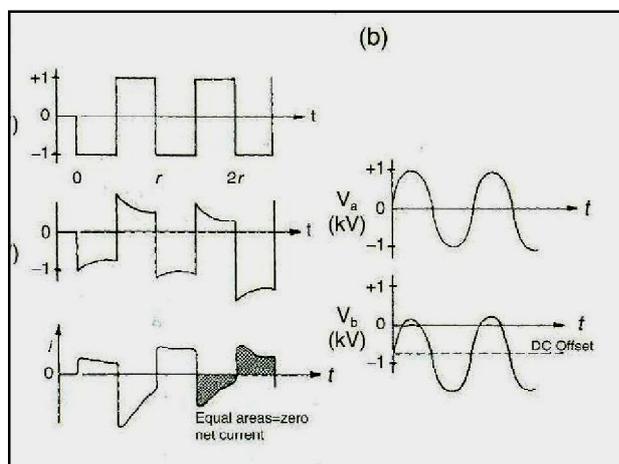


圖4-18 自生偏壓的形成。(a) 當圖6-5輸出為方波功率時，輸出電位及電極板電位、電流波形。(b) 當圖6-5輸出微弦波功率時，輸出電位及電極板電位。

4-3-4 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(4-19)。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4-20，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小，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 (LaB₆)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(圖4-21)。

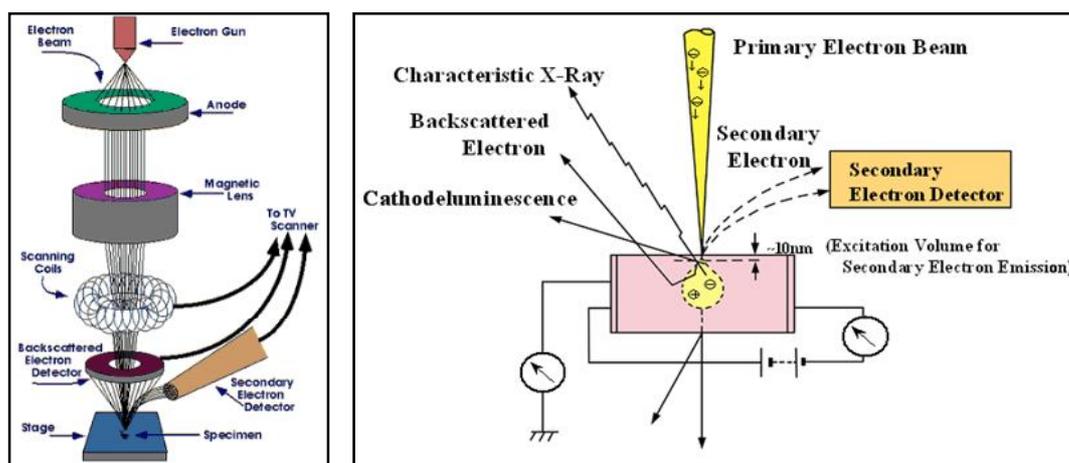


圖4-19、SEM電磁透鏡構造示意圖(左)；

圖4-20、電子束與試片作用後所發生之情形(右)



圖4-21、熱場發射掃描式電子顯微鏡

4-3-5 穿透式電子顯微鏡(Transmission electron microscope)

穿透式顯微鏡的工作原理類似掃描式電子顯微鏡都是以高能電子束對樣品產生交互作用後所得到的訊號加以分析，而穿透式電子顯微鏡對於樣品的要求較為嚴苛因為電子束必須穿透樣品產生繞射，所以在樣品本身的厚度需低於100nm以下。而TEM與SEM在觀察上也有不同點；SEM在觀察時是照射於試片上的電子所成像，而TEM所觀察到則是照射在試片上電子投影所成的影像，TEM放大的影像基本原理是以電子束打在樣品然後以電磁透鏡將該處訊號放大觀察該處的原子的結構，與傳統的光學顯微鏡類似。

根據電子與樣品產生的訊號來說明，TEM主要是分析訊號為：擷取直射電子(Transmitted electron)或是彈性散射電子(Elastic scattering electron)成像、電子繞射(Diffraction pattern DP)圖作為原子結構與晶體結構分析。TEM的解析度主要與電子的加速電壓大小及電磁透鏡的

像差有關；當加速電壓越大則電子波長越短，穿透能力也會越強相對解析度也會提高。

目前穿透式電子顯微鏡在材料科學領域中已經佔有一份重要地位目前主要歸類功能可分為下列幾項：

1. 在表面觀察上有敏銳的分辨力。
2. 可以觀察到原子晶格排列影像。
3. 藉由電子繞射圖形可以判斷計算出成長方向與晶格間距。

搭配不同的試片基座可以做不同的結構分析，例如基座可以傾斜還可以觀察材料結構的缺陷；或是可以加熱基座，可以直接觀察原子結構的變化。

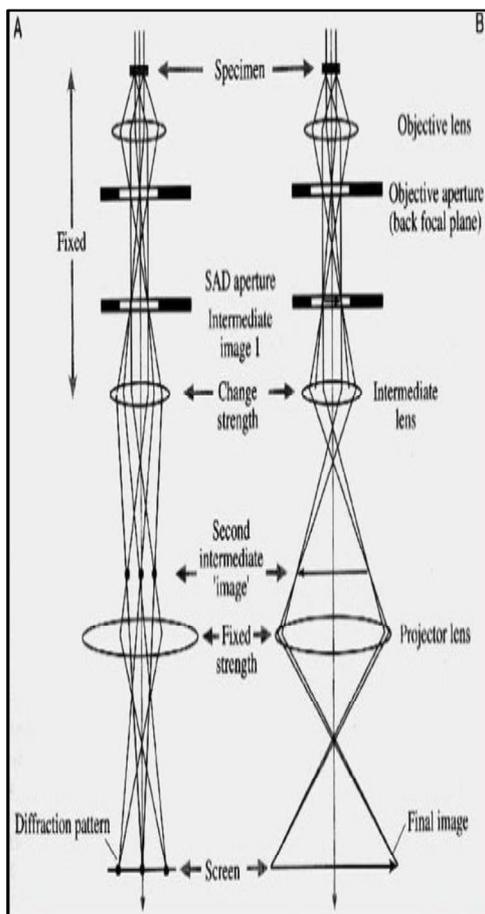


圖4-22、電子束經由不同操作模式透鏡工作之示意圖(左)

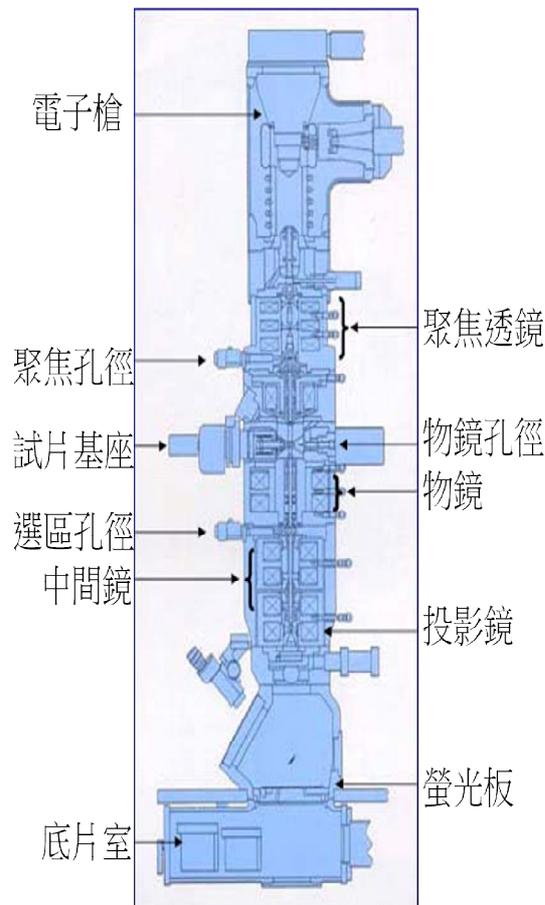


圖4-23、TEM結構示意圖(右)

4-3-6 X-ray 繞射

在晶體分析實驗中，繞射現象來自於入射光被晶面反射。在某些散射角下，相鄰晶面散射之波彼此相位相同，光程差為波長的整數倍，因而產生建設性干涉，滿足此條件便可產生繞射，稱為布拉格定律，方程式為 $2d\sin\theta=n\lambda$ ，其中 d 為晶面間距， θ 為X光入射樣品的角度， λ 則為X光之波長。繞射的發生除了必須滿足布拉格定律，也會受到晶體對稱性的影響，當晶胞內的原子數目不只一個時，由於這些原子彼此對稱性的關係，而限制了某些繞射的發生，此稱為消光條件。當晶胞內組成原子不同時，由於各原子對X光散射能力相異，即使是相同的結構也會產生不同的繞射強度。X光繞射實驗主要提供兩項重要的訊息，即繞射峰的位置 2θ 和繞射峰的強度 I ，由 2θ 可以得知晶胞的形狀大小(即晶格常數)，繞射峰強度 I 提供了晶體內部組成原子種類及位置的資料，隨著材料的組成與結構的變化，不同的晶體所提供的訊息互異，就如同人類的指紋一樣。因此可以利用X光繞射實驗分析材料屬於哪一種礦物晶體或結晶材料，材料在X光繞射之下，不同的結晶化合物會產生不同的 $\{2\theta_{hkl}, I_{hkl}\}$ 組合，稱為繞射圖譜(Diffraction Patterns)。

1895年，德國物理學家倫琴(W. C. Roentgen)發現每次自射線管中會發出陰極射線後，距離一段長度以外的氯化鋇晶體幕板上，總是會有螢光出現，他認為此螢光應該是由一可直接穿過玻璃紙板及空氣的不知名射線所引起的，而此不知名射線則是由陰極射線撞擊在陽極靶所引起的，於是倫琴將此神秘射線命名為X-ray。而X-ray的特性又繼續在勞厄(Laue)、布拉格父子(W. H. Bragg and W.L. Bragg)...等學者的努力下，奠立起重要基礎，不僅成為醫學及工業上重要的檢驗工具，

更擔當起結晶學及固態物理學上不可或缺的研究利器。我們從電磁學原理可以得知當帶電粒子在加速或減速的過程中，會釋放出電磁波，而在巨大加速過程中所放出之電磁波具有高能量，當其波長在 $10E-12\sim 10E-8m$ 則成X-ray。所以當以高電壓加速的電子束撞擊靶材石，高速電子受到靶材原子的阻擋急劇停止下來，電子在非彈性碰撞過程中能量損失部分轉變成x-ray的能量，由於電子連續數次碰撞靶材，分次傳遞能量，故會形成連續X光帶亦稱為連續光譜(Continuous X-ray Spectrum)。此外，電子束與靶材之原子碰撞時，原子內層電子被打出，當內層電子射出時，原子外層之電子立即會掉入內層電子的空位，伴隨射出特徵X-ray，而此光所形成之光譜則稱為特性光譜(Characteristic Spectrum)。

接下來以x-ray去照射晶體，一般x-ray波長約為 $10E-10m$ ，正好接近晶體原子與原子間的距離。對於一個排列整齊的結構，恰好可被視為一種光柵。由光學中的繞射實驗可知當一同步光源通過一雙狹縫時，若該雙狹縫的間距非常接近光波的波長時，將會發生繞射現象。因此我們可以從繞射後所得之強度的變化反推狹縫的寬度。換句話說就是我們可以利用X光照射晶體而從其繞射後x-ray繞射強度的變化求出品體的晶格大小。英國科學家W. H. Bragg用簡單的數學式即導出x-ray的繞射條件： $\lambda\theta nd=\sin 2\theta$ 其中d為平面與平面間之距離，而n為整數，此式也就是所謂的Bragg's Law。因此可以利用三參數的變化來設計儀器，而通常我們固定x-ray波長，改變 θ 角，用來求得面距、倒晶格向量的儀器即為 X-ray 繞射儀(X-ray Diffractometer, XRD)。

第五章 研究結果與討論

5-1 以掃描式電子顯微鏡觀察不同製程條件矽奈米線變化

研究首先我們想了解在改善氣導流板與加裝樣品傳輸裝置後系統已經可以穩定並連續的製程，接下來我們想了解在不同參數調件改變下合成矽奈米的程長趨勢，為了之後對於不同矽奈米線形貌要求而進行分析，因為舊的電漿化學氣相沉積系統所合成筆直直立矽奈米柱調件範圍非常窄，這也利於我們之後尋找合成筆直直立矽奈米柱會更有效率。我們實驗參數以學長合成矽奈米線的條件為基礎，在4-1-1節因改善系統造成矽奈米線成長速率提高與傾倒的情況，我們推測可能是因為電漿狀態改電，因此我們實驗首先改變電漿功率觀察對矽奈米線合成之影響。

5-1-1 電漿功率對矽奈米線合成之影響

此實驗我們設計以下幾項條件變化(表5-1)，我們由電漿功率0瓦以等間距10W逐步提高，我們可由圖5-1中可以明顯看出降低電漿功率後矽奈米沒有彎曲的情況，此外隨著電漿功率提高奈米線的長度隨之增加；但是我們也發現隨電漿功率增加矽奈米直徑也呈現正相關的情況，我們推測矽奈米線直徑增加可能受到側向沉積所致，為了減少側向沉積，因此接下來的的實驗設計皆以電漿功率為10W為出發點。

樣品	Ar (sccm)	H ₂ (sccm)	SiH ₄ (sccm)	觸媒厚度 (nm)	電極距離 (cm)	壓力 (torr)	溫度 (°C)	功率 (W)	製程時間 (min)
W0	200	200	50	10	5.5	30	600	0	30
W10	200	200	50	10	5.5	30	600	10	30
W20	200	200	50	10	5.5	30	600	20	30
W30	200	200	50	10	5.5	30	600	30	30

表5-1、電漿功率對矽奈米線合成之影響實驗參數

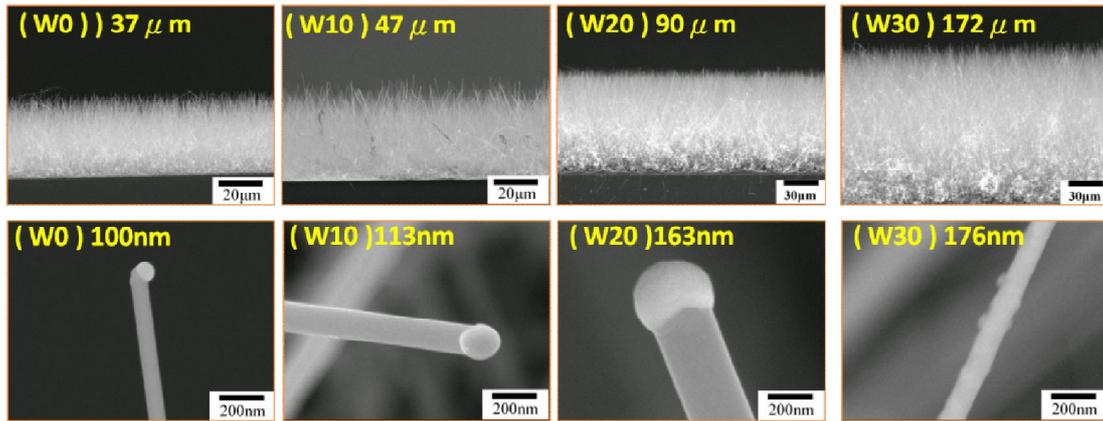


圖5-1、電漿功率改變對矽奈米線影響之SEM影像圖

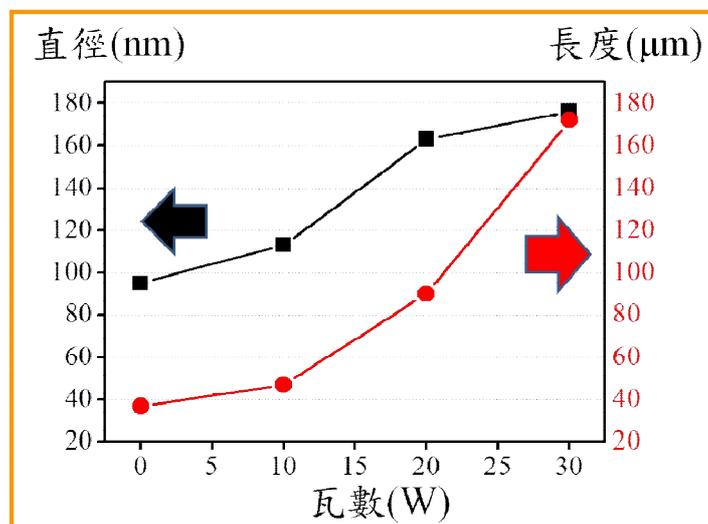


圖5-2、電漿功率改變與直徑長度之關係圖

5-1-2 製程壓力對矽奈米線合成之影響

此部份我們藉由改變製程壓力觀察不同壓力的情況下合成矽奈米線其形貌的變化(表5-2)，隨著壓力增加直徑與長度皆呈現正相關。

樣品	Ar (sccm)	H ₂ (sccm)	SiH ₄ (sccm)	觸媒厚度 (nm)	電極距離 (cm)	壓力 (torr)	溫度 (°C)	功率 (W)	製程時間 (min)
P1	200	200	50	10	5.5	10	600	10	30
P2	200	200	50	10	5.5	30	600	10	30
P3	200	200	50	10	5.5	50	600	10	30

表5-2、改變製程壓力對矽奈米線合成之製程參數表

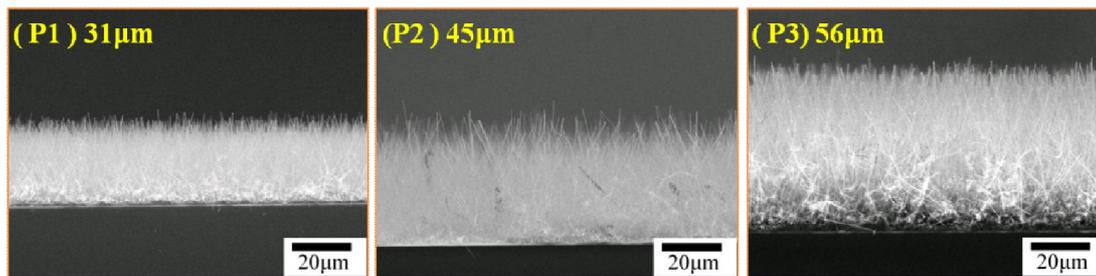


圖 5-3、不同壓力合成之矽奈米線 SEM 影像圖

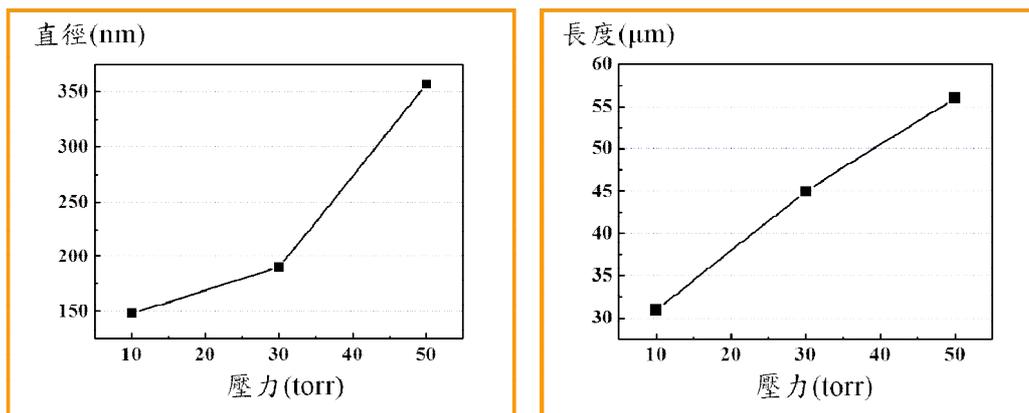


圖 5-4、壓力改變與直徑變化之關係(左)；

壓力改變與長度變化之關係(右)

5-1-3 金觸媒厚度對矽奈米線之影響

觸媒厚度的改變對矽奈米線有著最直接的影響，因此我們想知道在不同觸媒厚度變化下矽奈米線合成會有甚麼樣的變化。由實驗結果們發現隨著觸媒厚度與矽奈米線直徑呈現正相關，而觸媒厚度改變對於長度在我們這次實驗其相對關係不明顯。

樣品	Ar (sccm)	H ₂ (sccm)	SiH ₄ (sccm)	觸媒厚度 (nm)	電極距離 (cm)	壓力 (torr)	溫度 (°C)	功率 (W)	製程時間 (min)
C1	200	200	50	1.25	6.5	30	~600	10	30
C2	200	200	50	2.5	6.5	30	~600	10	30
C3	200	200	50	5	6.5	30	~600	10	30
C4	200	200	50	10	6.5	30	~600	10	30
C5	200	200	50	15	6.5	30	~600	10	30

表5-3、觸媒厚度改變對矽奈米線合成之製程參數表

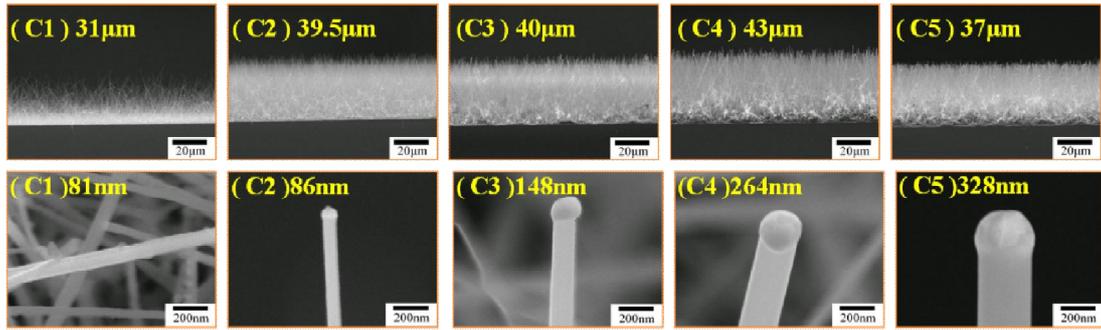


圖 5-5、不同觸媒厚度合成之矽奈米線 SEM 影像圖

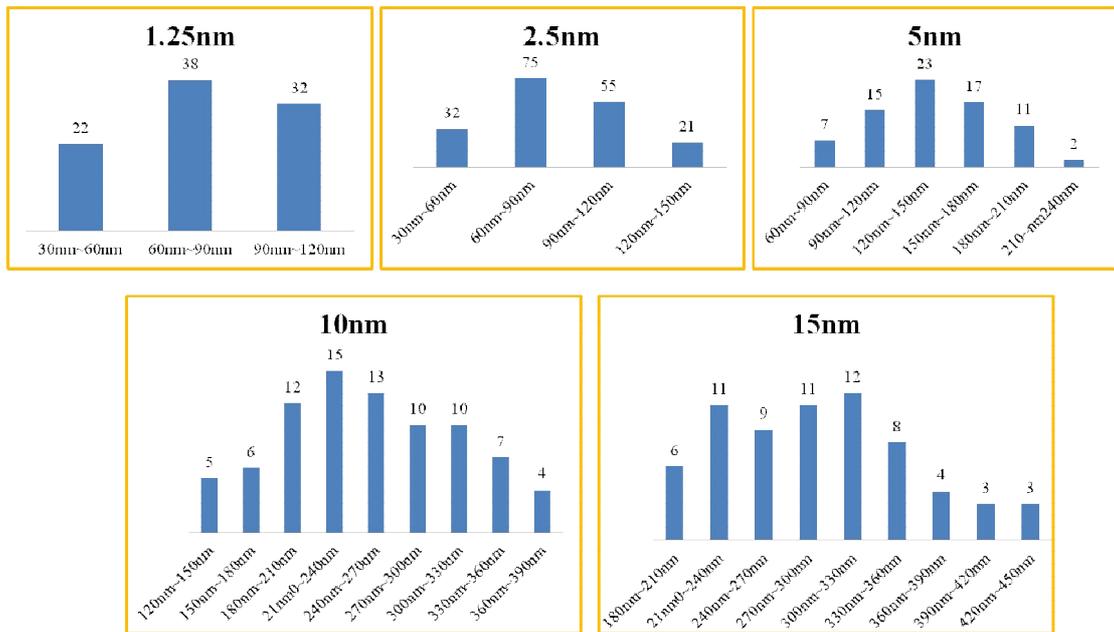


圖5-6、不同觸媒厚度合成之矽奈米線統計表

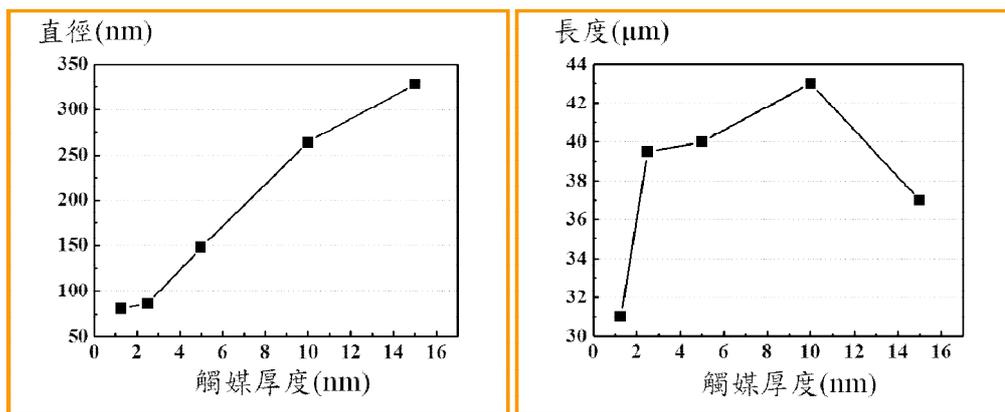


圖5-7、不同觸媒厚度合成之矽奈米線對直徑合成之關係(左)；

不同觸媒厚度合成之矽奈米線對長度合成之關係(右)

5-2 系統測試氧化鋅包覆矽奈米線異質結構

我們在架設好原子層沉積系統之後，因為原子層沉積系統有許多不同製程方法，而我們想要知道在此系統最適合什麼樣的製程方式，因此在接下來的實驗我們做了不同進氣方式與抽氣方式的測驗。

5-2-1 不同製程方式對於氧化鋅包覆效果之影響

我們測試製程中使否使用渦輪分子幫浦(Turbo)抽氣與攜帶氣體(carry gas)之相對關係(表5-4)，在未使用carry gas的情況下在此系統未有氧化鋅包覆矽奈米線的情形。接著我們在開啟渦輪分子幫浦並且有攜帶氣體的情況下進行製程，雖然矽奈米線表面有優異的覆蓋(圖5-8)並做了包覆薄膜的分析(圖5-9、10、11)，但是製程中渦輪分子幫浦會有減速的情況發生，我們推測可能是渦輪分子幫浦的負載過大所造成，因此我們實驗目前決定不開啟渦輪分子幫浦進行製程以保護系統。

系統測試我們想嘗試未控制攜帶氣體流的量情況下合成氧化鋅，此策是我們想了解機械幫浦的抽氣效果，由合成結果氧化鋅雖然有均勻等向性的包覆於矽奈米線表面但是沉積速率過快(圖5-12)，針對此情況我們也進行了分析如圖5-12、13，我們由TEM繞射圖知道所合成矽奈米線表面沉積為多晶結構的氧化鋅薄膜，因此在之後的實驗我們將攜帶氣體流量控制設定在最低流量(5sccm)。

	A	B	C	D
是否成長	X	X	O	O
Turbo	O	X	O	X
Carry Gas	X	X	O	O

表5-4、渦輪分子幫浦與Carry Gas對於氧化鋅沉積之影響

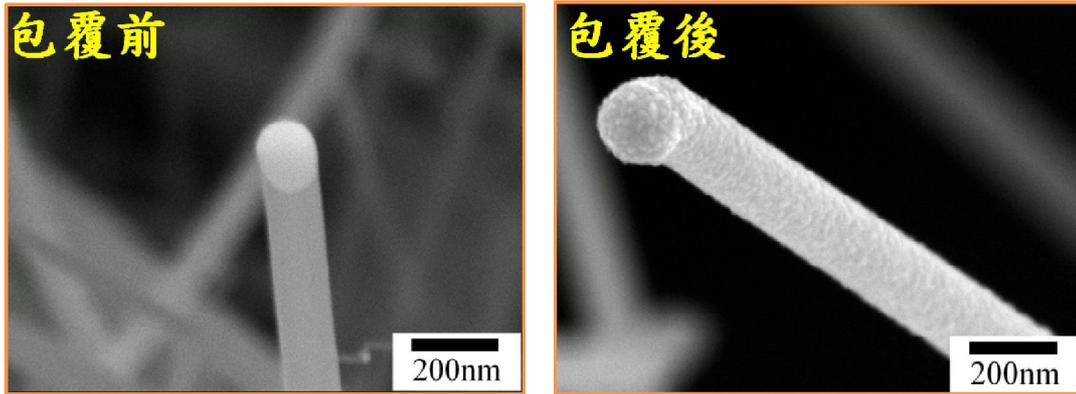


圖5-8、在開啟渦輪分子幫並有攜帶氣體的情況下於矽奈米線表面沉積氧化鋅之SEM影像圖，沉積速率： $3.75(\text{\AA}/\text{cycle})$

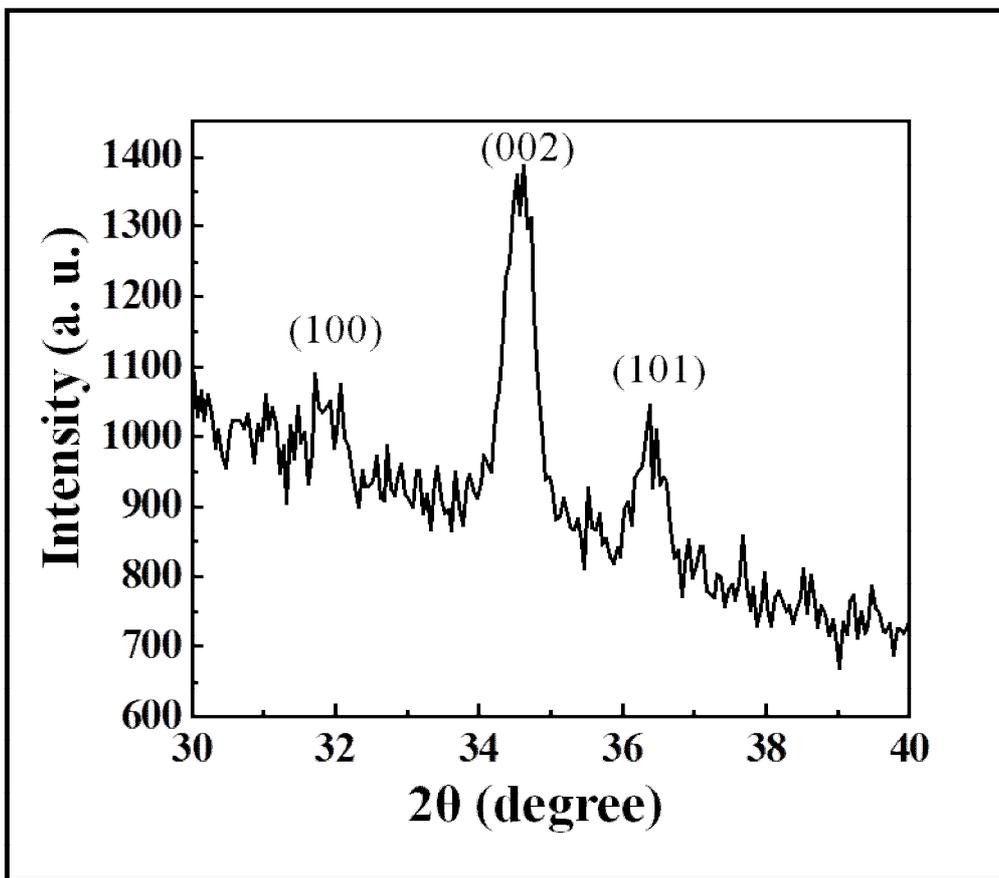


圖5-9、使用渦輪分子幫浦情況下氧化鋅沉積於玻璃基板之XRD能譜

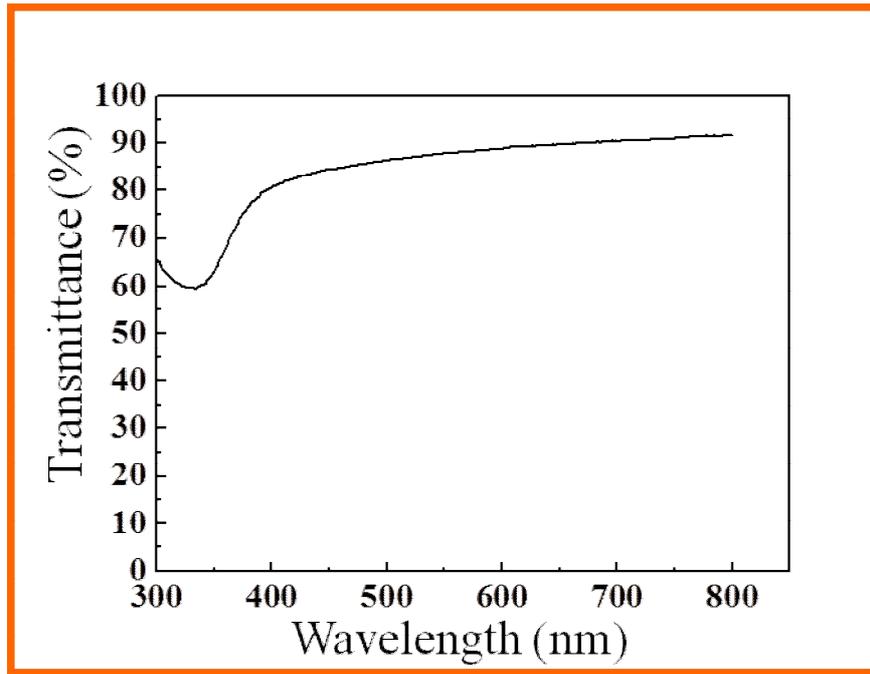


圖5-10、使用渦輪分子幫浦情況下沉積氧化鋅沉積於玻璃基板之穿透光譜圖

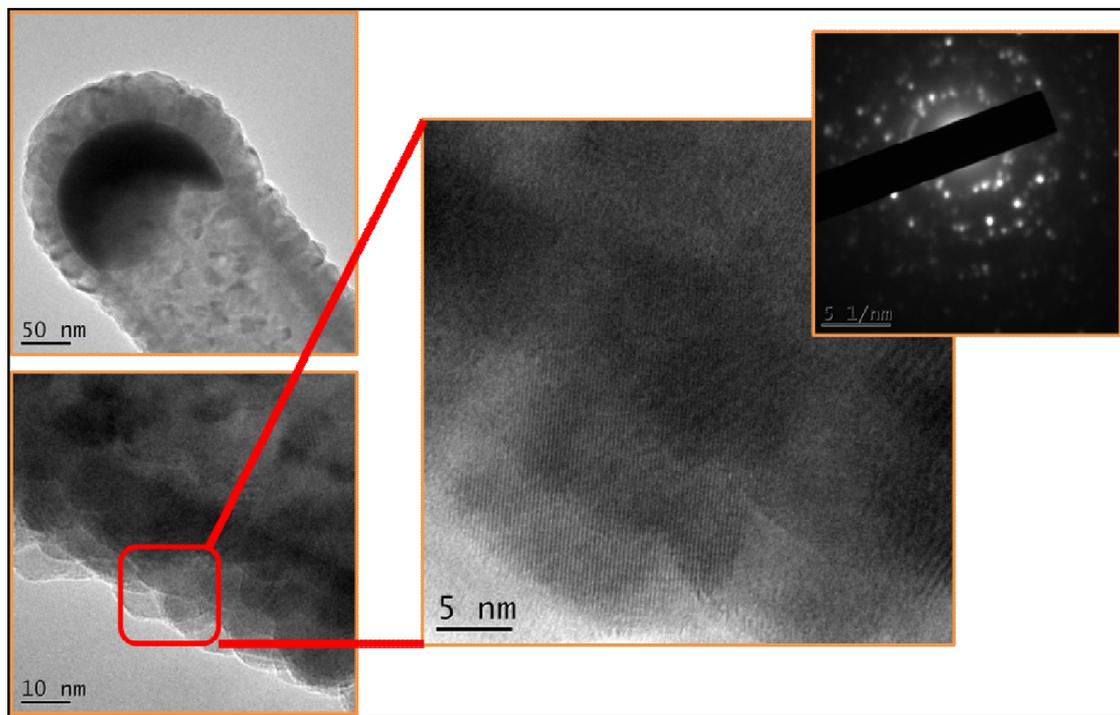


圖5-11、使用渦輪分子幫浦情況下氧化鋅包覆矽奈米線之TEM影像圖

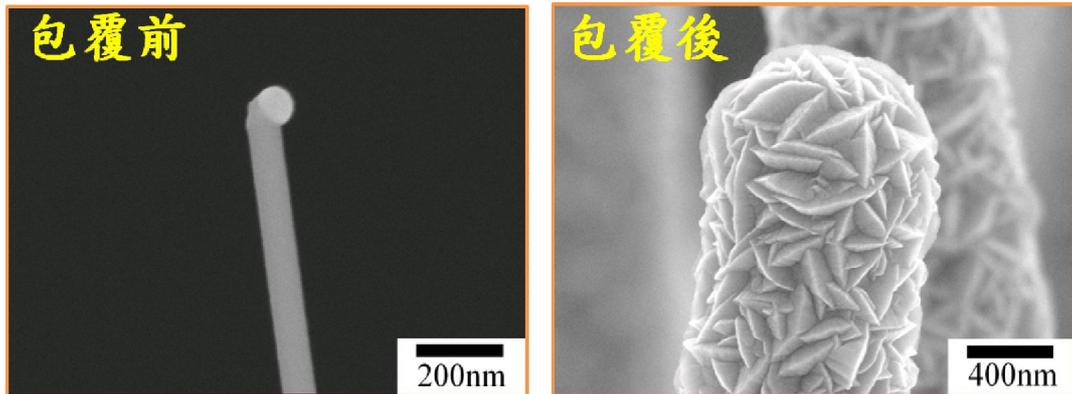


圖 5-12、使用機械幫浦抽氣情況下沉積氧化鋅薄膜於矽奈米線表面之 SEM 影像圖，沉積速率：1735(Å/cycle)

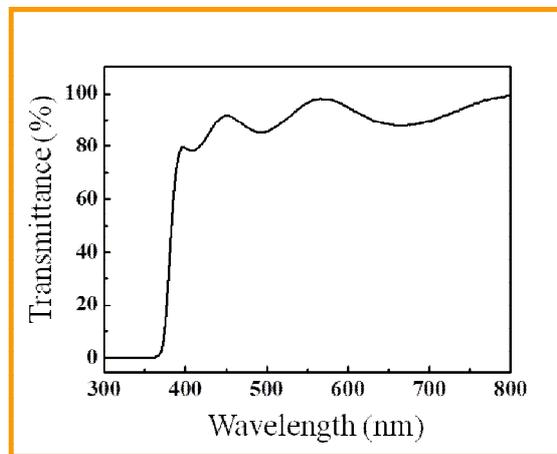


圖 5-13、使用機械幫浦情況下沉積氧化鋅薄膜於玻璃基板穿透光譜圖

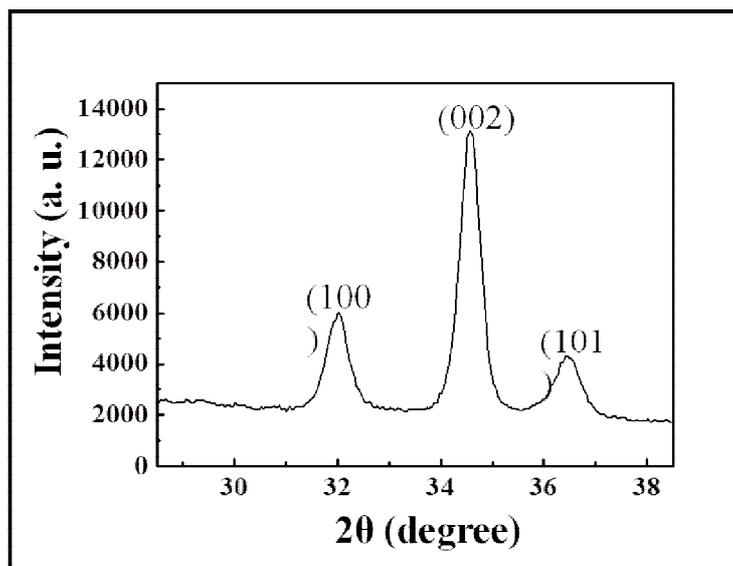


圖 5-14、使用機械幫浦情況下沉積於玻璃基板之 XRD 能譜

5-2-2 不同水氣濃度對氧化鋅薄膜合成之影響

我們知道利用原子層沉積法所沉積的氧化鋅薄膜電阻率與溫度呈現負相關的情況，而電阻率下降可能是因為鋅原子取代了氧原子的位置造成缺陷，因此我們參考文獻提及之氧化鋅最佳成長溫度選取其最低製程溫度(100度)，此外在實驗設計方面希望藉由水氣增加以減少缺陷的產生(表5-5)。目前由實驗結果隨著水氣濃度改變，氧化鋅沉積速率並沒有呈現線性關係。

	溫度 (°C)	carry gas (水氣) sccm	carry gas (DEZn) sccm	水氣 (sec)	DEZn (sec)
WT5	100	5	5	4	2
WT15	100	15	5	4	2
WT25	100	25	5	4	2

表5-5、不同水氣沉積氧化鋅薄膜之實驗參數

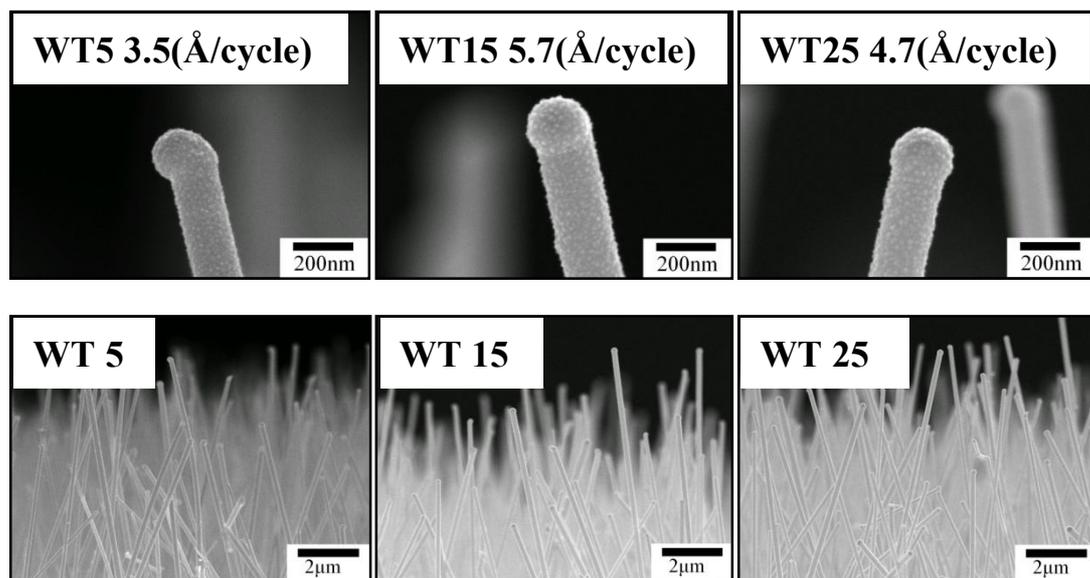


圖5-15、改變水氣carry gas合成氧化鋅包覆矽奈米線SEM影像圖

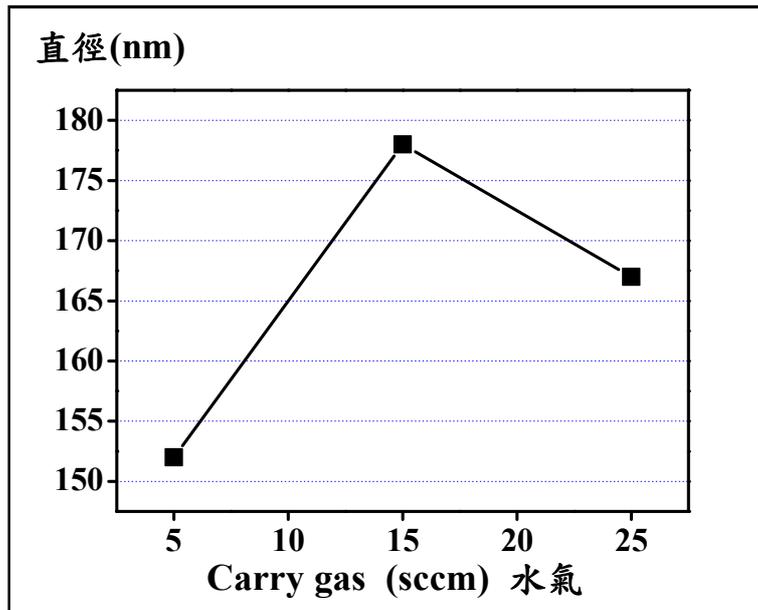


圖5-16、改變水氣carry gas與矽奈米線直徑變化趨勢圖

第六章 結論

首先我們成功的改良了氣導流板因為粉塵堆積產生短路造成電漿狀態改變的問題，此外樣品傳裝置建構完成也大幅度的提高實驗效率。在電漿化學氣相沉積系統中我們歸納出矽奈米線的直徑與電漿功率、壓力與觸媒厚度皆呈現正相關的情形，但是電漿功率與壓力造成直徑增加的原因可能是矽奈米線側向沉積所造成。長度與電漿功率與壓力呈現正相關的情況，但是矽奈米線長度與觸媒厚度並沒有很明顯的變化趨勢。

我們成功架構原子層沉積系統，並與樣品傳輸裝置和電漿化學氣相沉積系統進行結合，而我們順利使用此系統合成出氧化鋅等向均勻包覆矽奈米線異質結構。

參考文獻

1. R. G. Treuting, S. M. Arnold, *Acta Met.* 1957, 5, 598.
2. A. M. Morales, C. M. Liber, *Science* 1998, 279, 208.
3. Volker Schmidt, Joerg V. Wittemann, Stephan Senz, and Ulrich Gösele. *Adv. Mater.* 2009, 21, 2681-2702
4. Hyemin Kang, Jusang Park, Taejin Choi, Hanearl Jung, Kwang H. Lee, *Appl. Phys. Lett.* 2012, 100, 041117
5. Volker Schmidt, Heike Riel, Stephan Senz, Siegfried Karg, Walter Riess, and Ulrich Gösele, *Small* 2006, 2, No.1, 85-88
6. Vinayak S. Kale, Rajiv Ramanujam Prabhakar, Stevin S. Pramana, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2012, 14, 4614-4619
7. Bozhi Tian, Xiaolin Zheng, Thomas J. Kempa, Ying Fang, Naurte. *Lett.* 2007, Vol 449
8. Kristian Storm, Gustay Nylund, Lars Samuelson, and Adam P. Micolich, *Nano Lett.* 2012, 12, 1-6
9. Yuan-Ming Chang, Sheng=Rui Jian, Hsin-Ti Lee, *Nanotechnology* 2010, 21, 385705
10. Luwei Sun, Haping He, Chao Liu, *CrystEngComm*, 2011, 13, 1439-2444
11. Han-Don Um, Syed Abdul Moiz, Kwang- Tae Park, *Appl. Phys. Lett.* 2011, 98, 033102
12. Hyemin Kang, Jusang Park, Taejin Choi, *Appl. Phys. Lett.* 2012, 100, 041117
13. E. Guziewicz, M. Godlewski, T. Krajewski, *Appl. Phys. Lett.* 2009,

105, 122413

14.T. Krajewski, E. Guziewicz, M. Godlewski, Elsevire Microelectronics Journal, 2009, 40, 293-295

15.Hisao Makino, Aki Miyake, Takahiro Yamada, Elsevier, Thin solid Films, 2009, 517, 3138-3142

16.Yo- Sep Min, Cheng Jin An, Seong Keum Kim, Bull. Korean Chem. Soc. 2010, Vol. 31, No. 9

17.E Guziewicz, M Godlewski, Lwachnicki, Semicond. Sci. Technol, 2012, 27, 074011

18.Seong Keun Kim, Cheol Seong Hwang, Elsevier Thin Solid film 2005, 478, 103-108

19.陳勤傑 東海大學物理學系碩士論文 2009

20.王英儒 東海大學物理學系碩士論文 2011

21.陳正庸 東海大學物理學系碩士論文 2012