



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201119935 A1

(43)公開日：中華民國 100 (2011) 年 06 月 16 日

(21)申請案號：098141560

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 12 月 04 日

(51)Int. Cl. : **B82B3/00 (2006.01)**

(71)申請人：國立交通大學(中華民國) NATIONAL CHIAO TUNG UNIVERSITY (TW)
新竹市大學路 1001 號

(72)發明人：陳健章 CHEN, C. C. (TW)；鄭裕庭 CHENG, YU TING (TW)；許倫豪 HSU, LUN HAO (TW)；任楷 RERN, KAI (TW)

(74)代理人：林火泉

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：4 共 20 頁

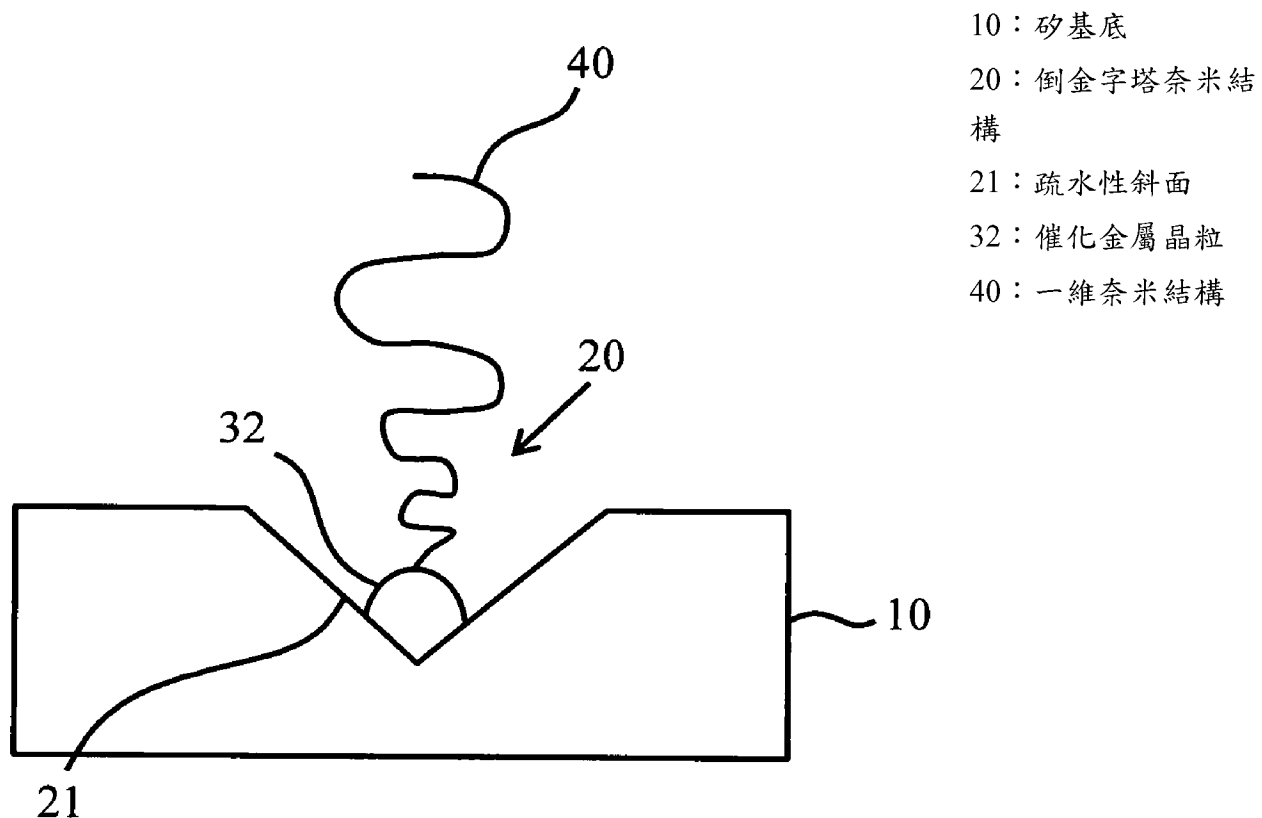
(54)名稱

控制催化金屬晶粒形成之方法

CATALYTIC SEEDING CONTROL METHOD

(57)摘要

一種控制催化金屬晶粒形成之方法，利用催化金屬薄膜在熔融狀態下形成金屬液滴，並於具有疏水特性之斜面上發生滾動，進而聚合形成單一催化金屬晶粒於斜面底部，藉此，可以精確地控制催化金屬晶粒形成的位置，同時，可藉由調整催化金屬薄膜的厚度與斜面之尺寸來形成適當大小的催化金屬晶粒，以成長具有單一與定位特性之一維奈米結構，並藉以運用於半導體積體電路製程。



發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號： 38141566

※申請日： 98.12.4

※IPC 分類： B22B 3/00 (2006.01)

(2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

控制催化金屬晶粒形成之方法

二、中文發明摘要：

一種控制催化金屬晶粒形成之方法，利用催化金屬薄膜在熔融狀態下形成金屬液滴，並於具有疏水特性之斜面上發生滾動，進而聚合形成單一催化金屬晶粒於斜面底部，藉此，可以精確地控制催化金屬晶粒形成的位置，同時，可藉由調整催化金屬薄膜的厚度與斜面之尺寸來形成適當大小的催化金屬晶粒，以成長具有單一與定位特性之一維奈米結構，並藉以運用於半導體積體電路製程。

三、英文發明摘要：

A catalytic seeding control method is disclosed. A catalytic seeding film is deposited on a substrate with a nonwetttable inclined surface. The catalytic seeding film is then molten to form metal droplets. The metal droplets could roll along the nonwetttable inclined surface and aggregate to form a singular catalytic seed on the bottom of the nonwetttable inclined surface. Then, the location of the singular catalytic seed is precisely controlled. Also, the size of the catalytic seed is controlled by adjusting the size of the inclined surface and the thickness of catalytic metal layer to grow a one-dimensional structure with specific localization and single well-aligned manipulated size. Therefore, the structure could be practiced for the integrated microelectronic device fabrication.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1E) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

- 10 矽基底
- 20 倒金字塔奈米結構
- 21 疏水性斜面
- 32 催化金屬晶粒
- 40 一維奈米結構

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關一種簡單且經濟的控制催化金屬晶粒形成之方法，可以精確地控制催化金屬晶粒的尺寸及形成的位置，並且用在一維方向上成長奈米結構。

【先前技術】

一維 (one-dimensional, 1-D) 奈米結構製造技術及其特殊特性正逐漸受到重視。近年來半導體奈米線的製程技術與物理性質分析是個相當熱門的研究主題，並且可提供未來在各式新穎的奈米電子元件上應用之依據，例如氧化鋅 (ZnO) 奈米線因具有負電子親合力 (Negative Electron Affinity)，而被廣泛應用於場發射顯示器；奈米碳管 (CNT) 擁有彈道導電性 (ballistic conductivity)，而被應用於奈米場效應電晶體；以及二氧化錫 (SnO₂) 奈米線具有表面狀態控制導電性，而用作為化學感測器。

到目前為止，成長一維奈米結構的方法主要是使用化學汽相沈積法透過催化金屬晶粒來成長，此催化金屬晶粒的大小、結構與型態對於最終一維奈米結構的微結構和物理特性甚為重要。催化金屬晶粒的大小和位置是影響使用典型「由上而下 (top-down)」積體電路元件製程的重要因素，也就是說，為了在元件製程中在基板上形成各別獨立且具有良好排列的一維奈米結構，必須尋求一種可行的晶粒控制方法，對於日後要應用於積體奈米電子電路製程有很大的幫助。

用來成長一維奈米結構的方法譬如有，將鐵 (Fe) 催化劑定位於矽柱陣列 (Si pillar array) 上、將鎳 (Ni) 催化晶粒設置於非光刻 (non-lithographic)

的陽極氧化鋁(AAO)奈米孔模板 (nanopore template) 孔洞內、以及利用電子束 (electron-beam, EB) 光刻定義出晶粒的尺寸和位置於空白的矽基板上...等等。迄今為止，除了電子束定義之外，大部分的研究仍舊無法有效達到精確控制催化晶粒的尺寸、數量與位置。再者，即使使用電子束方法，還是需要特殊的實驗室設備來製作光阻，才有接近 10% 的催化劑可以被活化來進行後續的 CNT 的成長。而且，使用電子束方法來成長大約 10 奈米 (nm) 的小晶粒相當耗時。

【發明內容】

鑒於以上的問題，本發明的主要目的在於提供一種控制催化金屬晶粒形成之方法，利用熔融催化金屬薄膜形成金屬液滴，由於重力的作用而聚集在疏水性斜面底部，因此可得到良好排列並具有固定尺寸的催化金屬晶粒，對於未來發展一維奈米結構的成長控制以及應用於積體化奈米電子元件製造將會帶來很大的幫助。

因此，為達上述目的，本發明所揭露一種控制催化金屬晶粒形成之方法，包含下列步驟：首先，於基底上製作疏水性斜面，再將催化金屬薄膜沈積於疏水性斜面上，接著，使催化金屬薄膜加熱熔融而生成複數金屬液滴，藉由重力使這些金屬液滴於疏水性斜面上產生滾動，並聚集形成單一催化金屬晶粒且定位於疏水性斜面底部，用以提供成長一維奈米結構。

本發明達成之功效，在於可控制催化金屬晶粒於預先決定的位置生成，同時，還能夠藉由調整催化金屬薄膜之厚度與疏水性斜面之面積來決定催化金屬晶粒的尺寸，能確保單一催化金屬晶粒的生成，也就是說，本發明可有效進行一維奈米結構的成長控制及應用於積體化奈米電子元件製

造。

為使對本發明的目的、特徵及其功能有進一步的了解，茲配合圖式詳細說明如下：

【實施方式】

請參照第 1A-1E 圖，係為本發明之實施例所提供的控制催化金屬晶粒形成之方法，其主要流程包含下列步驟：

首先，在 (100) 矽基底 10 上沉積 500nm 厚的 PECVD 氧化層，然後塗佈 200nm 厚的光阻 (圖中未示)，並利用電子束將光阻進行微影與圖案化，接著，利用 RIE 氧化物蝕刻在矽基底 10 上形成開孔，同時移除光阻，再如第 1A 圖所示，利用氫氧化鉀(KOH)、甲基氫氧化銨 (TMAH) 或鄰苯二酚加乙二銨(EDP)進行非等向性蝕刻，以製作倒金字塔奈米結構 (inverted nano-pyramid) 20，並形成 (111) 之疏水性斜面 21。其中基底的選擇亦可為其他半導體基底、金屬基底或絕緣體基底。而氧化物開孔的大小和倒金字塔奈米結構 20 的底邊長度具有相關性，應該控制在越小越好。

然後，如第 1B 圖，濺鍍一層鈷的催化金屬薄膜 30 在矽基底 10 的疏水性斜面 21 上。

接著，如第 1C 圖，以高溫熱退火持續一段適當時間 (譬如 1050°C、10 分鐘)，使催化金屬薄膜 30 熔融而生成複數奈米大小的鈷液滴 (金屬液滴) 31，利用重力的作用，使鈷液滴 31 沿著疏水性斜面滾動，根據上述原理，鈷液滴 31 會聚集形成至少一個單一鈷晶粒 (催化金屬晶粒) 32 於倒金字塔奈米結構 20 的底部，如第 1D 圖，最後，亦可使用氫氟酸 (HF)、緩衝液型氫氟酸 (BHF) 或其他金屬氧化蝕刻劑，將催化金屬晶粒 32 之尺寸

進一步縮減或移除表面不必要的氧化層，因此，本方法可用來成長一維奈米結構 40，譬如，奈米線、奈米管或奈米柱，如第 1E 圖所示為奈米線。

本發明中，為了讓金屬液滴聚結於倒金字塔奈米結構底部，以形成具有單一與定位特性的催化金屬晶粒，催化金屬晶粒的大小是由催化金屬薄膜的沈積厚度以及倒金字塔奈米結構之疏水性斜面的尺寸所決定。接著，針對本發明之設計的理論基礎予以詳細說明。

奈米尺寸的液滴在斜面上的運動是由表面張力所主導，由於矽基底的表面對於鈷而言是疏水性，當熔融的鈷 (Co) 液滴生成於矽基底的表面時，奈米尺寸鈷液滴的外觀可以被假設為近球形，則鈷液滴對於矽基底表面的接觸長度 l 滿足公式(1)：

$$l \cong \left(\frac{\rho g}{\gamma}\right)^{1/2} R^2 \quad (1)$$

其中， γ 、 R 、 ρ 與 g 分別表示金屬液滴之表面張力、半徑與密度以及重力加速度。

因此，當金屬液滴沿著具有一個傾斜角度 ϕ 之疏水性斜面，基於力平衡，疏水性斜面的傾斜角度 ϕ 只要滿足公式(2)，即會觸發金屬液滴發生滾動：

$$R \leq \frac{1}{3\sqrt{5}} \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}} \sqrt{\frac{\sin 2\theta}{13 + 12 \sin \phi}} \quad (2)$$

其中， θ 為金屬液滴在疏水性斜面上的接觸角。

舉例而言，1514 k 時鈷液滴在矽基板上之表面張力與接觸角的測量值分別為 0.23 N/m 與 121°，而沿著矽(111)平面 ($\phi=54.7^\circ$) 滾動的金屬液滴之最大半徑大約是 0.1mm，遠大於形成於疏水性斜面上的鈷液滴之尺寸，顯示鈷液滴能夠滾到疏水性斜面的底部產生聚合。

同時，鈷液滴沿著疏水性斜面滾動的速度 v 可以由下列公式(3)來計算：

$$v \sim \frac{\gamma^{3/2} \sin \phi}{\mu R (\rho g)^{1/2}} \quad (3)$$

其中， μ 為金屬液滴的黏度，且能夠使用公式(4)來估計：

$$\mu \sim 0.033 \exp\left(\frac{8.2 \times 10^5}{RT}\right) \text{ mPa}\cdot\text{s} \quad (4)$$

因此，可以藉由稍微提高催化金屬薄膜的熱回流溫度（reflowing temperature）一小段時間，讓金屬液滴的滾動速度加快，可以更有效的幫助金屬晶粒往底部聚集。此外，在斜面上的熔融鈷液的表面 Gibbs 自由能變化量 Δg_s ，在成核期間會受到在斜面上鈷液滴之標稱半徑（nominal radius）與變形量所影響，可以進一步由公式（5）來描述：

$$\Delta g_s = \frac{4}{3} \pi R^2 \gamma [f(\theta_a) + f(\theta_r)] \quad (5)$$

函數 θ_r 和 θ_a 之計算如公式（6）：

$$f(\theta_i) = \frac{(2 + \cos \theta_i)(1 - \cos \theta_i)^2}{4} \quad (6)$$

其中， i 代表 a 和 r ，分別是前進角和後退角。藉由成核的臨界 Gibbs 自由能，具有最大自由能的原子簇大小必須大於或至少等於斜面上的金屬液滴之最小成核標稱半徑。因此，綜合公式（2）以及上面的論述，當金屬液滴之半徑範圍滿足公式（7），則可觸發金屬液滴沿著倒金字塔奈米結構發生滾動：

$$\frac{\sqrt{2} g_s}{g_v} \sqrt{f(\theta_a) + f(\theta_r)} \leq R \leq \frac{1}{3\sqrt{5}} \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}} \sqrt{\frac{\sin 2\theta}{13 + 12 \sin \phi}} \quad (7)$$

其中， θ 、 g_s 和 g_v 分別是熔融鈷在矽基板上的接觸角、單位面積的界面能、和單位面積的 Gibbs 自由能。因此，可得知鈷液滴在疏水性斜面上的生成、滾動與聚集，和催化金屬薄膜的沈積厚度以及倒金字塔奈米結構之疏

水性斜面的尺寸具有相關性，因而本發明可藉此控制催化金屬晶粒的大小，即可順利成長一維奈米結構。

為了證明本發明確實有其功效，請參照第 2 圖，顯示根據上述方法之實施例所形成之單一鈷晶粒的俄歇線掃描頻譜圖 (Auger line scanning spectrum)。此單一鈷晶粒是藉由本方法沉積 30nm 鈷的催化金屬薄膜，並經由上述方法，而形成單一鈷晶粒於倒金字塔奈米結構的底部，如頻譜圖中所示，偵測到 774 eV 鈷與 1617 eV 矽的訊號，如同 SEM 插圖一樣，可證明本發明之控制催化金屬晶粒形成之方法確實生成了具有 150nm 直徑大小的單一鈷晶粒，其位於底邊長度 300nm 之倒金字塔奈米結構的底部。

另一方面，第 3 圖顯示本實施例沉積 6nm 鈷的催化金屬薄膜，經由熱回流形成單一鈷晶粒後所成長之單一 CNT 的 SEM 微觀圖。此 CNT 成長於具有氫氣 (250ml/min)、氫氣 (250ml/min) 混合氣體的氣氛下，經過 600°C、10 分鐘的熱處理，然後，通入乙烯 (C₂H₄) 2 分鐘、溫度為 850°C 來合成 CNT。其中氫氣、氫氣與乙烯的流量分別為 375、100 與 25ml/min。而萊曼頻譜圖 (Raman spectrum) 的插圖中，顯示具有 1350cm⁻¹ D mode 和 1598cm⁻¹ G mode 的峰值，表示成長的單一 CNT 係確實具有大尺寸晶粒的多壁碳管 (multi-walled tube)。然而，催化金屬晶粒的尺寸還可進一步利用在純氫氣的氣氛中進行高溫退火，使部份的催化金屬晶粒汽化，而適用於單壁 CNT 的成長。

在本發明之實施例中，使用 KOH 矽蝕刻方法，來製作底邊長度範圍從 100-500nm 的倒金字塔奈米結構在 (100) 矽基底上，然後沈積 6 或 30nm 鈷的催化金屬薄膜於矽基底上，這顯示出鈷晶粒的平均大小、倒金字塔奈

米結構的尺寸與催化金屬薄膜的沉積厚度之間的關係。晶粒大小是由質量守恆定律所估算出來。假設所有在倒金字塔奈米結構表面的鈷催化金屬薄膜都會熔融、熱回流，並聚集形成單一晶粒於倒金字塔奈米結構的底部，則聚集後的晶粒之半徑(R)可以由公式(8)來估算：

$$R = \left[\frac{3\sqrt{3}}{4\pi} \cdot t \cdot L^2 \right]^{\frac{1}{3}} \quad (8)$$

其中， L 與 t 分別為倒金字塔奈米結構的底邊長度與催化金屬薄膜的厚度。

如第 4A-4B 圖所示，提供了倒金字塔奈米結構的底邊長度相對於鈷晶粒的大小之關係，第 4A 圖與第 4b 圖分別為 6nm 與 30nm 厚度的催化金屬薄膜，且基板都經過 900°C、10 分鐘的熱退火。由此可知，晶粒大小係可進一步藉由減少催化金屬薄膜的厚度與倒金字塔奈米結構的底邊長度而縮小。

綜上所述，本發明揭露一種可以成功控制催化金屬晶粒形成之位置與大小之方法，係根據催化金屬薄膜在熔融態下將形成金屬液滴，並於具有疏水特性之斜面上發生滾動行為，進而導致晶粒聚合形成單一晶粒於疏水性斜面底部。金屬液滴沿著斜面滾動的行為是聚合晶粒於疏水性斜面底部的一個重要機制，實驗結果證明，藉由適當的調整催化金屬薄膜的熱處理溫度與時間，催化金屬晶粒的大小將可以由催化金屬薄膜厚度與薄膜下方之斜面尺寸決定，因此一維奈米結構可輕易地藉由適當的晶粒尺寸選擇而形成具有單一與定位特性之材料，並可依據此一維奈米結構製作出元件與電路。

雖然本發明以前述之實施例揭露如上，然其並非用以限定本發明。在不脫離本發明之精神和範圍內，所為之更動與潤飾，均屬本發明之專利保護範圍。關於本發明所界定之保護範圍請參考所附之申請專利範圍。

【圖式簡單說明】

第 1A-1E 圖為本發明之實施例所提供的控制催化金屬晶粒形成之方法之各步驟的結構示意圖。

第 2 圖為本發明之實施例之單一鈷晶粒的俄歇線掃描頻譜圖。

第 3 圖為本發明之實施例所成長之單一 CNT 的 SEM 微觀圖。

第 4A-4B 圖為本發明之實施例中倒金字塔奈米結構的底邊長度相對於鈷晶粒的大小之關係圖。

【主要元件符號說明】

- 10 矽基底
- 20 倒金字塔奈米結構
- 21 疏水性斜面
- 30 催化金屬薄膜
- 31 金屬液滴
- 32 催化金屬晶粒
- 40 一維奈米結構

七、申請專利範圍：

1. 一種控制催化金屬晶粒形成之方法，其步驟包含：

形成一疏水性斜面於一基底上；

沈積一催化金屬薄膜於該疏水性斜面上；及

加熱熔融該催化金屬薄膜而生成複數金屬液滴，藉由重力使該些金屬液滴於該疏水性斜面上產生滾動，並聚集形成單一催化金屬晶粒且定位於該疏水性斜面底部，用以提供成長一維奈米結構，其中該催化金屬晶粒之半徑係隨著該催化金屬薄膜之厚度與該疏水性斜面之面積而改變。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之控制催化金屬晶粒形成之方法，其中該疏水性斜面之傾斜角度 ϕ 係滿足下列公式：

$$R \leq \frac{1}{3\sqrt{5}} \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}} \sqrt{\frac{\sin 2\theta}{13 + 12 \sin \phi}}$$

其中， θ 為該些金屬液滴於該疏水性斜面之接觸角；及

γ , R , ρ 與 g 分別為該些金屬液滴之表面張力、半徑與密度以及重力加速度。

3. 如申請專利範圍第 1 項所述之控制催化金屬晶粒形成之方法，其中該催化金屬薄膜之厚度與該疏水性斜面之面積係滿足下列公式：

$$\frac{\sqrt{2g_s}}{g_v} \sqrt{f(\theta_a) + f(\theta_r)} \leq R \leq \frac{1}{3\sqrt{5}} \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}} \sqrt{\frac{\sin 2\theta}{13 + 12 \sin \phi}}$$

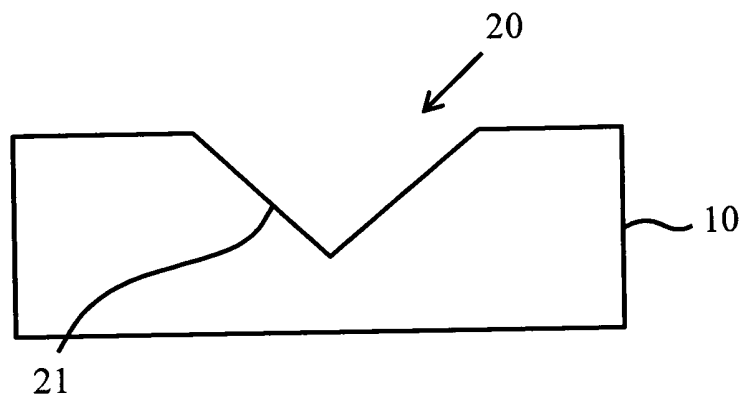
其中， γ , R , ρ 與 g 分別為該些金屬液滴之表面張力、半徑與密度以及重力加速度；

θ , g_s 與 g_v 分別為該些金屬液滴於該疏水性斜面之接觸角、單位面積的界面能以及單位體積的 Gibbs 自由能；及

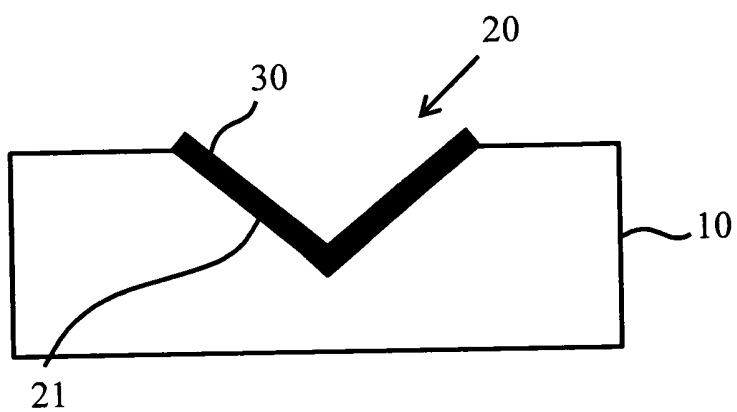
a 與 r 分別為該些金屬液滴之前進角以及後退角。

4. 如申請專利範圍第 1 項所述之控制催化金屬晶粒形成之方法，更包含使用金屬氧化蝕刻劑蝕刻將該催化金屬晶粒之尺寸進一步縮小。
5. 如申請專利範圍第 1 項所述之控制催化金屬晶粒形成之方法，更包含利用高溫退火使部份的該催化金屬晶粒汽化，而將該催化金屬晶粒之尺寸進一步縮小。
6. 如申請專利範圍第 1 項所述之控制催化金屬晶粒形成之方法，其中該基底為半導體基底、金屬基底或絕緣體基底。
7. 如申請專利範圍第 1 項所述之控制催化金屬晶粒形成之方法，其中形成該疏水性斜面之步驟，係製作一倒金字塔奈米結構於該基底而形成該疏水性斜面。
8. 如申請專利範圍第 7 項所述之控制催化金屬晶粒形成之方法，其中該疏水性斜面係 (111) 平面，該基底係 (100) 矽基底。
9. 如申請專利範圍第 7 項所述之控制催化金屬晶粒形成之方法，其中該倒金字塔奈米結構係使用氫氧化鉀 (KOH)、甲基氫氧化銨 (TMAH) 或 EDP 之濕蝕刻方式所形成。
10. 如申請專利範圍第 1 項所述之控制催化金屬晶粒形成之方法，其中該一維奈米結構係為奈米線、奈米管或奈米柱。

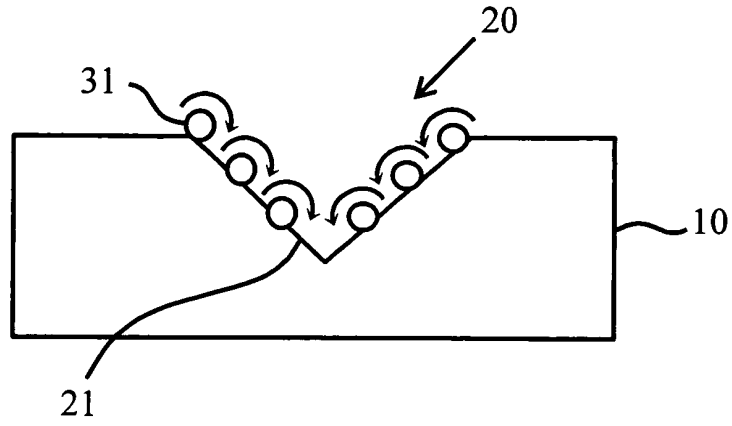
八、圖式：



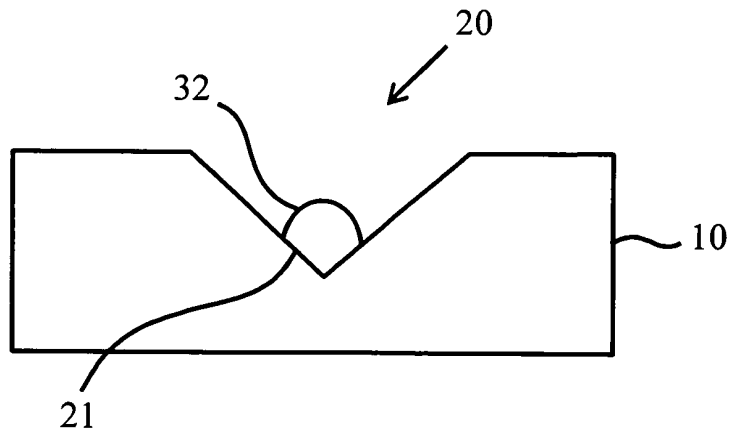
第1A圖



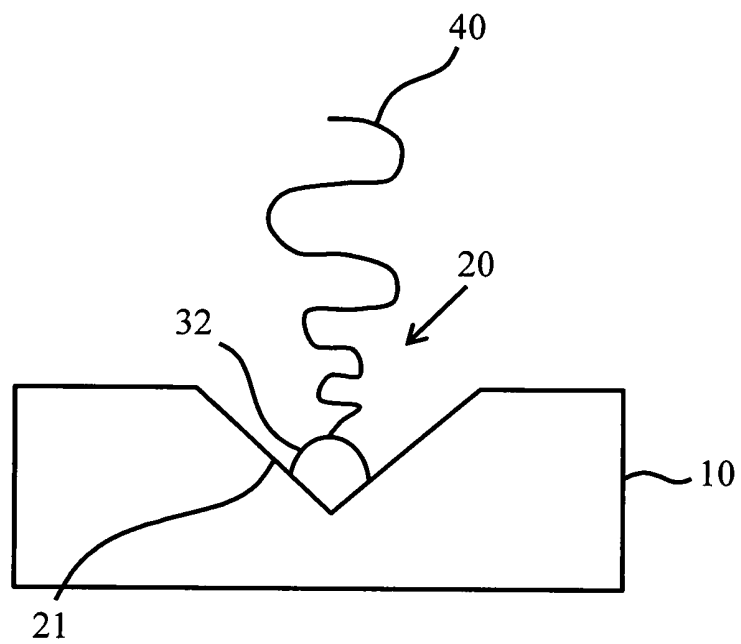
第1B圖



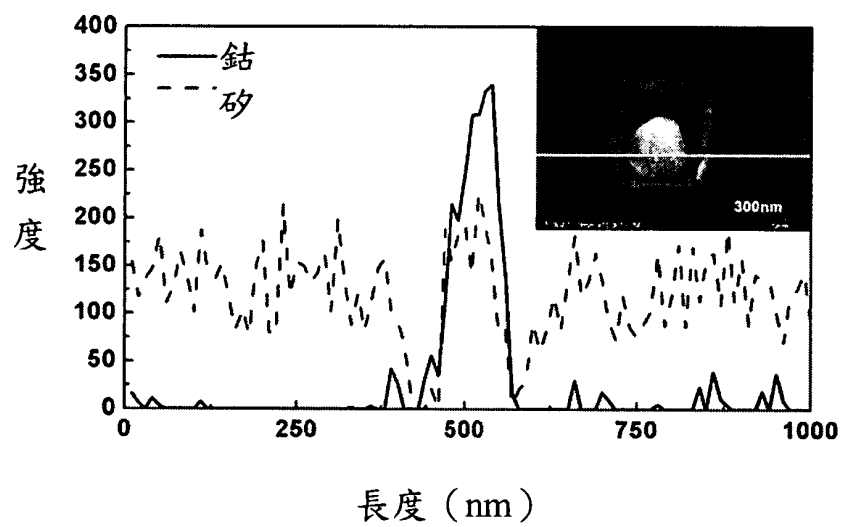
第1C圖



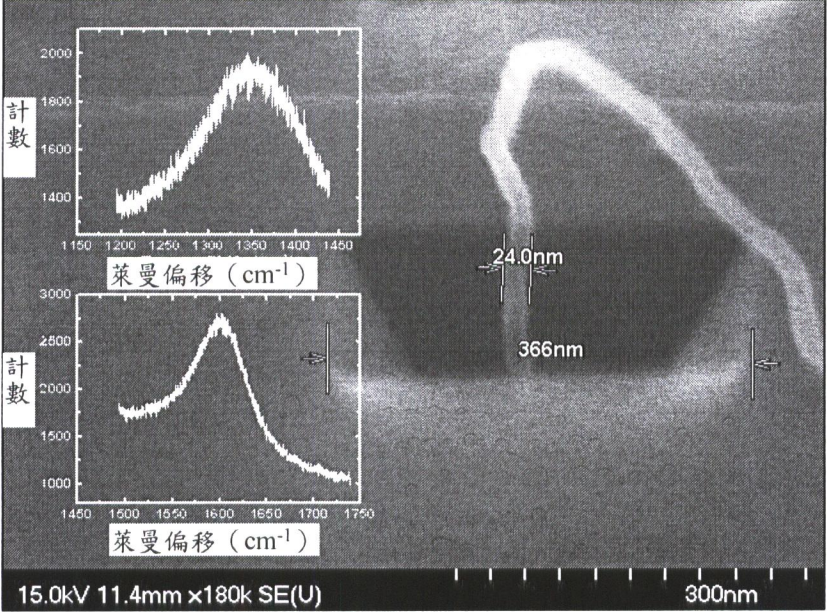
第1D圖



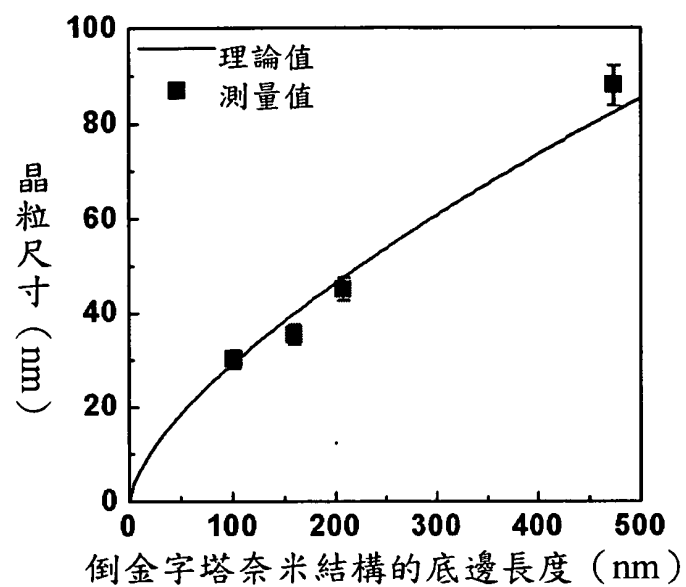
第1E圖



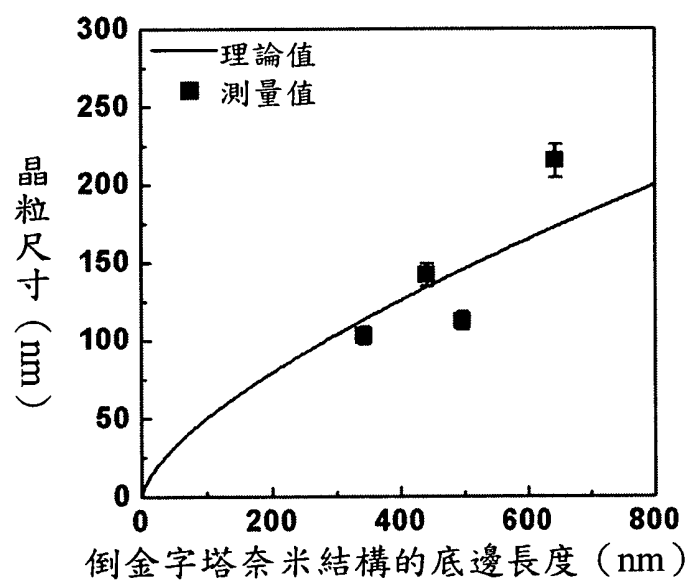
第2圖



第3圖



第4A圖



第4B圖

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：9814156⁰

B2B 3/0 (2006.01)

※申請日：

※IPC 分類：

一、發明名稱：(中文/英文)

控制催化金屬晶粒形成之方法 / Catalytic Seeding Control Method

二、中文發明摘要：

一種控制催化金屬晶粒形成之方法，利用催化金屬薄膜在熔融狀態下形成金屬液滴，並於具有疏水特性之斜面上發生滾動，進而聚合形成單一催化金屬晶粒於斜面底部，藉此，可以精確地控制催化金屬晶粒形成的位置，同時，可藉由調整催化金屬薄膜的厚度與斜面之尺寸來形成適當大小的催化金屬晶粒，以成長具有單一與定位特性之一維奈米結構，並藉以運用於半導體積體電路製程。

三、英文發明摘要：

A catalytic seeding control method is disclosed. A catalytic seeding film is deposited on a substrate with a nonwetttable inclined surface. The catalytic seeding film is then molten to form metal droplets. The metal droplets could roll along the nonwetttable inclined surface and aggregate to form a singular catalytic seed on the bottom of the nonwetttable inclined surface. Then, the location of the singular catalytic seed is precisely controlled. Also, the size of the catalytic seed is controlled by adjusting the size of the inclined surface and the thickness of catalytic metal layer to grow a one-dimensional structure with specific localization and single well-aligned manipulated size. Therefore, the structure could be practiced for the integrated microelectronic device fabrication.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1E) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

- 10 矽基底
- 20 倒金字塔奈米結構
- 21 疏水性斜面
- 32 催化金屬晶粒
- 40 一維奈米結構

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：