

國立交通大學

材料科學與工程研究所

碩士論文

高準直性矽奈米尖錐之合成及其特性研究

Synthesis and characterization of well-aligned silicon nanotip

指導教授：陳家富 博士

研究生：陳宜輝

中華民國 九十五年 六月

高準直性矽奈米尖錐之製備及其特性研究
Synthesis and characterization of well-aligned silicon nanotip

研究生：陳宜輝

Student : Yi-Hui Chen

指導教授：陳家富

Advisor : Dr. Chia-Fu Chen

國立交通大學
材料科學與工程研究所
碩士論文

A Thesis

Submitted to Institute of Materials Science and Engineering

College of Engineering

National Chiao Tung University

in partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master of Science

in

Material Science and Engineering

June 2006

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十五年六月

高準直性矽奈米尖錐之合成及其特性研究

研究生：陳宜輝

指導教授：陳家富

國立交通大學

材料科學與工程研究所

摘要

本研究以偏壓輔助微波電漿化學氣相沉積法(Bias assisted microwave plasma enhanced chemical vapor deposition)製備高準直性奈米尖錐結構。本實驗中利用不同的製程參數：針對工作壓力、微波功率、濺鍍金屬、施加偏壓、製程時間的改變來控制奈米尖錐的形狀、大小及密度等性質。並利用掃描式顯微鏡(SEM)及穿透式電子顯微鏡(TEM)來對奈米尖錐進行顯微結構的分析，接著利用能量分佈光譜儀(EDS)及歐傑能譜分析(Auger)對奈米尖錐進行定性分析以了解奈米尖錐的組成。

本研究發現利用電漿式乾蝕刻可製備出的高準直性矽奈米尖錐，首先濺鍍金屬作為奈米遮罩(nano-mask)附著在矽奈米尖錐的頂端，在低的工作壓力(1torr)、高負偏壓(-250V)、高微波功率(300W)下可製備出型態理想的高準直性矽奈米尖錐，更可藉著調整製程時間來控制高準直性矽奈米尖錐的尺寸，並藉由研究結果來提出此矽奈米尖錐可能的形成機制。

Synthesis and Characterization of Well-aligned Silicon Nanotip

Student : Yi-Hui Chen

Advisor : Dr. Chia-Fu Chen

Institute of Material Science and Engineering

National Chiao-Tung University

Abstract

In this thesis, hydrogen and methane gas mixture is introduced to grow well-aligned silicon nanotips with dry etching in bias assisted microwave plasma chemical vapor deposition. As a result, a new structure with high aspect ratio nanotips is demonstrated. Scanning electron microscopy (SEM) images show great uniformity on size and distribution. Unlike the structure of carbon nanotubes, high resolution TEM images show the solid body of silicon nanotips. Various parameters are introduced to understand the growth mechanism of silicon nanotips. It indicates that the growth of silicon nanotips is analogous to that of carbon nanotubes while sufficient negative bias is essential. I use various parameters like negative bias, work pressure, substrate temperature.....to control the shape of silicon nanotips. To width application, I synthesis well-aligned silicon nanotips with different sputtering metal on top.

致謝

碩士班生涯即將結束，而學生生涯也將暫時告一段落。本論文的完成首先要感謝指導教授陳家富博士，承蒙老師兩年來不論是在待人處事或是學業研究上的指導，使我受益匪淺。同時感謝陳建仲學長在實驗上提供許多寶貴的意見以及經驗，也感謝徐振航學長在實驗及論文、鴻鈞學長在場發射量測、張立實驗室志坤學長在 TEM 及美玲學姐在歐傑量測方面的大力幫助。

感謝施士塵學長、羅鴻鈞學長、陳建銘學長、劉厥揚學長、施騰凱學長、洪淙琦學長、王瑞豪學長及方慈在各方面以及生活上的支持與鼓勵。而與小蔡、小偉、慶哥的相處使我這兩年的碩士生涯過得相當充實快樂，謝謝你們陪我走過這段日子並帶給我許多美好的回憶。

最後深深地感謝我的家人，感謝我的父親、母親、姊姊、弟弟。由於你們在背後的支持才能使我致力於學業研究上而能夠無所顧慮。僅將此論文獻給我所愛的家人。

目 錄

中文摘要	I
英文摘要	II
誌謝	III
目錄	IV
表目錄	VII
圖目錄	IX
一、	緒論.....	1
1.1	前言.....	1
1.2	現存之各種顯示器.....	2
1.2.1	陰極射線管.....	2
1.2.2	液晶顯示器.....	3
1.2.3	有機發光二極體.....	3
1.2.4	電漿顯示器.....	4
1.2.5	場發射顯示器.....	4
1.3	研究動機.....	7
二、	文獻回顧.....	11
2.1	概述.....	11
2.2	碳質材料的場發射特性.....	11
2.2.1	奈米鑽石膜.....	12
2.2.2	奈米碳管.....	12
2.2.3	石墨纖維.....	14
2.3	奈米尖錐的合成方法.....	15
2.3.1	奈米尖錐概述.....	15
2.3.2	濕式蝕刻製備奈米尖錐.....	16

2.3.3	乾式蝕刻製備奈米尖錐.....	18
2.4	場發射顯示器的原理與發展.....	21
2.4.1	場發射原理.....	24
2.4.2	Fowler-Nordheim 方程式.....	27
2.4.3	影響場發射的主要因素.....	28
三、	實驗流程.....	30
3.1	實驗概述.....	30
3.2	實驗流程圖.....	31
3.3	實驗步驟.....	32
3.4	實驗裝置.....	33
3.5	分析儀器.....	34
3.5.1	掃描式電子顯微鏡.....	34
3.5.2	聚焦離子束與電子束顯微系統.....	35
3.5.3	歐傑電子能譜儀.....	35
3.5.4	穿透式電子顯微鏡.....	36
四、	實驗結果與討論.....	37
4.1	奈米尖錐的結構與定性分析.....	37
4.1.1	高準直性奈米尖錐 EDS 定性分析.....	37
4.1.2	高準直性奈米尖錐之背向散射電子(BEI)影像.....	37
4.1.3	高準直性奈米尖錐之 TEM 影像.....	39
4.1.4	歐傑能譜分析.....	41
4.2	探討各種製程參數對高準直性矽奈米尖錐形態的影響.....	43
4.2.1	工作壓力對高準直性矽奈米尖錐型態的影響.....	43
4.2.2	偏壓對高準直性矽奈米尖錐型態的影響.....	44
4.2.3	不同微波電漿功率下所成長之矽奈米尖錐型態.....	47

4.2.4	不同時間製備之高準直性矽奈米尖錐橫截面 SEM 圖.....	50
4.3	高準直性矽奈米尖錐合成機制.....	52
4.4	濺鍍不同的金屬來合成高準直性矽奈米尖錐.....	57
五、	結論.....	58
	參考文獻.....	59

圖 目 錄

圖 1.1	應用在原子力顯微鏡之奈米尖錐.....	2
圖 1.2	各種不同的顯示器實體圖.....	9
圖 1.3	傳統陰極射線管與場發射顯示器的結構差異.....	10
圖 2.1	碳的各種同素異形體.....	13
圖 2.2	各種不同碳管型態的微結構圖.....	13
圖 2.3	不同的蝕刻機制示意圖.....	17
圖 2.4	利用 KOH 濕蝕刻所製造出來的矽奈米尖錐.....	17
圖 2.5	利用 ECR 系統在不同基材上蝕刻出奈米尖錐.....	19
圖 2.6	電漿蝕刻中不同的蝕刻機制圖.....	20
圖 2.7	奈米尖錐結構的陣列.....	22
圖 2.8	FED 基本結構示意圖.....	22
圖 2.9	金屬表面位能障與施加電場的關係圖.....	26
圖 2.10	奈米碳管場發射原理示意圖.....	26
圖 2.11	場發射尖端周圍電場示意圖.....	29
圖 3.1	微波電漿化學氣象沈積系統示意圖.....	33
圖 4.1	SEM 圖與 EDS 光譜圖.....	38
圖 4.2	高準直性奈米尖錐之背向散射電子(BEI)影像.....	38
圖 4.3	高準直性奈米尖錐之 TEM 影像.....	40
圖 4.4	高準直性奈米尖錐的歐傑電子微分能譜圖.....	42
圖 4.5	高準直性奈米尖錐歐傑電子縱深分析圖.....	42
圖 4.6	在不同壓力下所合成的高準直性矽奈米尖錐顯微結構 SEM 圖.....	45
圖 4.7	施加的不同負偏壓下所合成的高準直性矽奈米尖錐顯微結 構 SEM 圖.....	46

圖 4.8	不同的微波功率合成的高準直性矽奈米尖錐顯微結構 SEM 圖.....	49
圖 4.9	不同時間所成長之高準直性矽奈米尖錐橫截面 SEM 圖.....	51
圖 4.10	化學性蝕刻示意圖.....	54
圖 4.11	表面濺鍍金屬層再不同時間下氫電漿處理 SEM 圖.....	55
圖 4.12	物理性蝕刻示意圖.....	56
圖 4.13	濺鍍各種不同金屬合成出高準直性奈米尖錐.....	57

表 目 錄

表 1-1	各種不同新世代顯示器與 CRT 的比較.....	6
表 3-1	濺鍍 Au 金屬層製備高準直性奈米尖錐之條件.....	32
表 4-1	高準直性奈米尖錐 EDS 成份元素分析.....	38
表 4-2	各種可能形成之化合物不同晶面晶格常數.....	40
表 4-3	不同微波功率下的基材溫度.....	48
表 4-4	不同製程時間得到之奈米尖錐長度與深寬比.....	50

一、緒論

1.1 前言

奈米科技已被公認是本世紀一個重要的核心技術，它的重要性源自於它是現今許多科學領域的共同基礎，在奈米尺寸下，材料的物理與化學特性有了基本的改變，有機與無機材料也可具有共通性，換言之透過奈米技術，許多原來相關性不深或壁壘分明的不同科學領域間有了共同的平台，其差異與界線也變得模糊，奈米技術的衝擊是絕對可以預期的。因此，如何形成具有特殊功能性的奈米結構，在光學[1]、生醫檢測、電子電路[2]與儲存媒介[3]上都具有不可忽視的重要性，特別是在電子元件方面，奈米化意味著可得達到小的線寬，單位面積上的元件數增多，有著更高的反應速度、更低的成本及較小的能量耗損[4]。近年來奈米科技的迅速發展，奈米級量測技術日顯重要，而尖錐狀奈米探針是觀察奈米元件的重要界面。由於尖錐狀奈米探針之針尖達到奈米等級，可應用於掃描式探針顯微鏡觀察奈米等級之微小結構、奈米物體的搬運等領域。例：原子力顯微鏡(AFM) 如圖1.1、掃描式穿隧顯微鏡(STM) 等...。更由於有著高深寬比之結構，作為場發射元件的應用有著相當大的潛力，在場發射顯示器等方面的應用上引起了相當大的注意與研究。以下將概略的簡述一下各種顯示器與場發射顯示器的異同與優缺點。

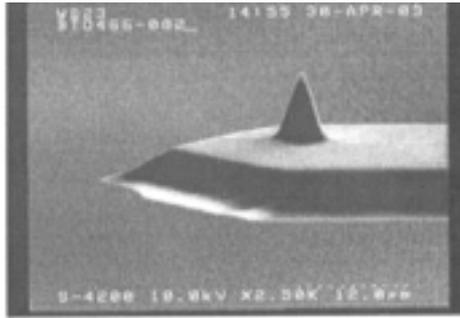


圖1.1 應用在原子力顯微鏡之奈米尖錐

資料來源：<http://memsuserclub.itri.org.tw>

1.2 現存之各種顯示器

1.2.1 陰極射線管

傳統的陰極射線管(Cathode Ray Tube, CRT)顯示器是目前最普及的顯示器之一，如圖1.2(a)。顯示器是做為人機介面一個很重要的元件，它必須能夠很清楚的把機器的所有資訊以及狀態告訴人們，另外在娛樂以及提供各式資訊上，它也佔有舉足輕重的地位，不論是電腦或是電視，都需要顯示器來作為直接的訊息輸出[5]。由於陰極射線管的龐大與笨重，人們開始發展輕型以及薄型的各種顯示器，希望能取代陰極射線管。小型的有有機發光二極體(Organic Light-Emitting Diodes, OLED)，中型的有液晶顯示器(Liquid Crystal Display, LCD)、場發射顯示器(Field Emission Display, FED)，大型的有電漿顯示器(Plasma Display Panel, PDP)等等，利用各種不同的原理來達到輕型、薄型的目標，又希望能盡量達到陰極射線管的高亮度、高對比度、反應時間短的各种優點。以下是各種不同新世代顯示器與陰極射線管的比較，如表1.1：

1.2.2 液晶顯示器

其中液晶顯示器是目前比較成功的薄型顯示器，如圖1.2(b)，在目前的市佔率來說，液晶顯示器已經漸漸有取代陰極射線管的趨勢，液晶顯示器的技術也慢慢成熟。但是仍有一些必須克服的缺點。第一是液晶的反應時間仍然不夠快，液晶顯示器主要是靠液晶旋轉來偏極化背光源，來產生各種不同顏色的光，液晶旋轉需要時間，無論旋轉速度多快還是會有其物理極限；第二是液晶顯示器需要背光源，所以能量的消耗始終居高不下，雖然大家都在研發更省電的液晶顯示器，但是比起有機發光二極體等不需要背光源的顯示器，其耗電量仍然相當可觀，並且在外來光線強烈的地方，就會有看不清楚的情況產生，第三為視角問題，現在市面上的液晶顯示器普遍有著視角狹隘的問題。



1.2.3 有機發光二極體

有機發光二極體與場發射顯示器一樣，是屬於自發光的顯示器，如圖1.2(c)。有機發光二極體的發光原理是利用材料的特性，將電子利用電子傳輸層（Electron Transport Layer, ETL）傳輸與電洞利用電洞傳輸層（Hole Transport Layer, HTL）傳輸於有機發光材料層相結合，而將電子由激發態的形式降回到基態，將多餘的能量以光波的形式釋出，而依不同元件材料所釋放出不同波長的光來達到顯示的效果。它主要的優點是自發光，省電，高視角，而且對比度也高，成本低廉。但是它主要的問題在於壽命不長，

剛開始亮度充足，但是後來因為有機層老化使得亮度遞減。而且它的三原色光頻譜並不是很純，綠光以及橙色光源已順利開發，但是藍色光的開發仍然在發展中。

1.2.4 電漿顯示器

電漿顯示器的原理是利用惰性氣體放電時所產生的紫外線激發彩色螢光粉後，再轉換成人眼可接受的可見光，屬於自發光顯示器，具有視角廣、快速光電反應等特性。電漿顯示器薄型化和高畫質的優點，被視為傳統陰極射線管顯示器的取代性產品之一，但是它需要數量龐大的驅動電路，而且因為它只有放電以及不放電兩種狀態，要顯示中間色調較為困難。



1.2.5 場發射顯示器

場發射顯示器是最類似傳統陰極射線管顯示器之新興平面顯示術，如圖1.2(d)，兩者均是利用在真空中發射電子撞擊螢光面板而發出光線。場發射顯示器的優點很多，最重要的就是它具有陰極射線管大部分的優點，對比度高、反應速度快、螢光粉效率高等等，但卻沒有陰極射線管顯示器的笨重與龐大另外它的製程比陰極射線管顯示器簡單，成本下降，消耗功率也比陰極射線管少，如果商業化的話極具競爭潛力。在構造上傳統陰極射線管顯示器是由三隻電子槍利用熱陰極的方式發射電子束，透過偏向板控制電子束的方向；而場發射顯示器則是由數十萬個微米級的冷陰極發射尖

錐所構成，與陰極射線管顯示器不同的是，場發射顯示器每一像素皆有固定獨立的電子發射尖錐，不需使用偏向板，如圖1.3所示。此外，與現在被廣泛使用的液晶顯示器比較之下，場發射顯示器具有下列幾項優點[6]：自發光的特性，不需背光源，且其電極在低工作電壓下就可產生和陰極射線管相近的高亮度。另外由於其顯示原理近似於陰極射線管，因此沒有視角上的問題且有快速的響應速度。除此之外，場發射顯示器操作溫度範圍在 $-40^{\circ}\text{C}\sim 80^{\circ}\text{C}$ ，與室溫相近，因此場發射顯示器具有較佳的耐環境性。雖然場發射顯示器擁有這麼多的優點，但自從場發射技術發展以來，由於場發射電子元件製作不易，以及長時間操作下穩定度不佳及壽命短等問題，因此一直無法加以實用化。目前應用在場發射顯示器的奈米結構主要有兩種的方法，一種是利用碳質材料成長在不同基版上並應用於場發射上，另一種是利用蝕刻機制來製作出奈米尖錐來應用在場發射上。

表1-1 各種不同新世代顯示器與陰極射線管的比較

	陰極射線管	液晶顯示器	場發射顯示器	有機發光二極體	電漿顯示器
電壓特性					x
發光亮度					
發光效率					
元件壽命					
元件重量	x				
元件厚度	x				
應答速度					
視角					
彩度					
生產性					
成本價格					x

其中 表特優、 表優良、 表普通、x表較差

資料來源：<http://www.eol.itri.org.tw>

1.3 研究動機

蝕刻可分為濕蝕刻及乾蝕刻，濕蝕刻是將試片浸於適當的化學溶液中，或將化學溶液噴灑至試片上，經由溶液與被蝕刻物間的化學反應，來移除薄膜表面的原子，以得到想要的形狀來達到蝕刻的目的，為一種等向性蝕刻。而乾蝕刻，主要為電漿蝕刻，在電漿蝕刻中，電漿是一種部分解離的氣體，氣體分子被解離成電子、離子，以及其它具有高化學活性的各種根種，電漿中離子的物理性離子轟擊(ion bombard)，活性自由基與元件(試片)表面原子內的化學反應，或是應用兩者的複合作用來得到想要的形狀來達到蝕刻的目的，乾蝕刻為一種非等向性蝕刻。電漿蝕刻最大優點即是非等向性蝕刻(anisotropic etching)。由於等向性蝕刻會造成底切，因此濕蝕刻不適合高深寬比(aspect ratio)元件之蝕刻。因此在本研究中我們利用微波電漿系統在矽試片上進行電漿蝕刻來製備出高深寬比高準直性矽奈米尖錐，直接在矽試片上蝕刻出高準直性矽奈米尖錐的方法主要有下列幾個優點：<一>是這個方法所製備出來的高準直性矽奈米尖錐可簡單的與現在已經相當成熟半導體製程結合，可期待其高製作效率及穩定良率。<二>控制其製程參數，我們可得到不同型態的微米級或奈米級的矽尖錐，並控制其型態與密度來得到較佳的場發射性質[7]，然而要製備較尖銳的矽尖錐，無可避免的需要較高的溫度，但低溫製備矽尖錐在元件的實際應用有著相當重大的意義，因此在實驗中試著控制在較低的溫度製備出高準直性矽奈米尖

錐。〈三〉可簡化製程，利用金屬層在電漿處理下成核形成奈米光罩 (nano-mask)，再利用電漿的蝕刻來形成高準直性矽奈米尖錐，可在較簡易的製程下製備出矽奈米尖錐，且直接在矽試片上蝕刻出矽奈米尖錐對試片的附著性比奈米碳結構強。本研究的目的是在於利用微波電漿化學氣相沉積法來製備出高準直性矽奈米尖錐，並藉由建立一個形成機制來控制高準直性矽奈米尖錐的型態與密度。



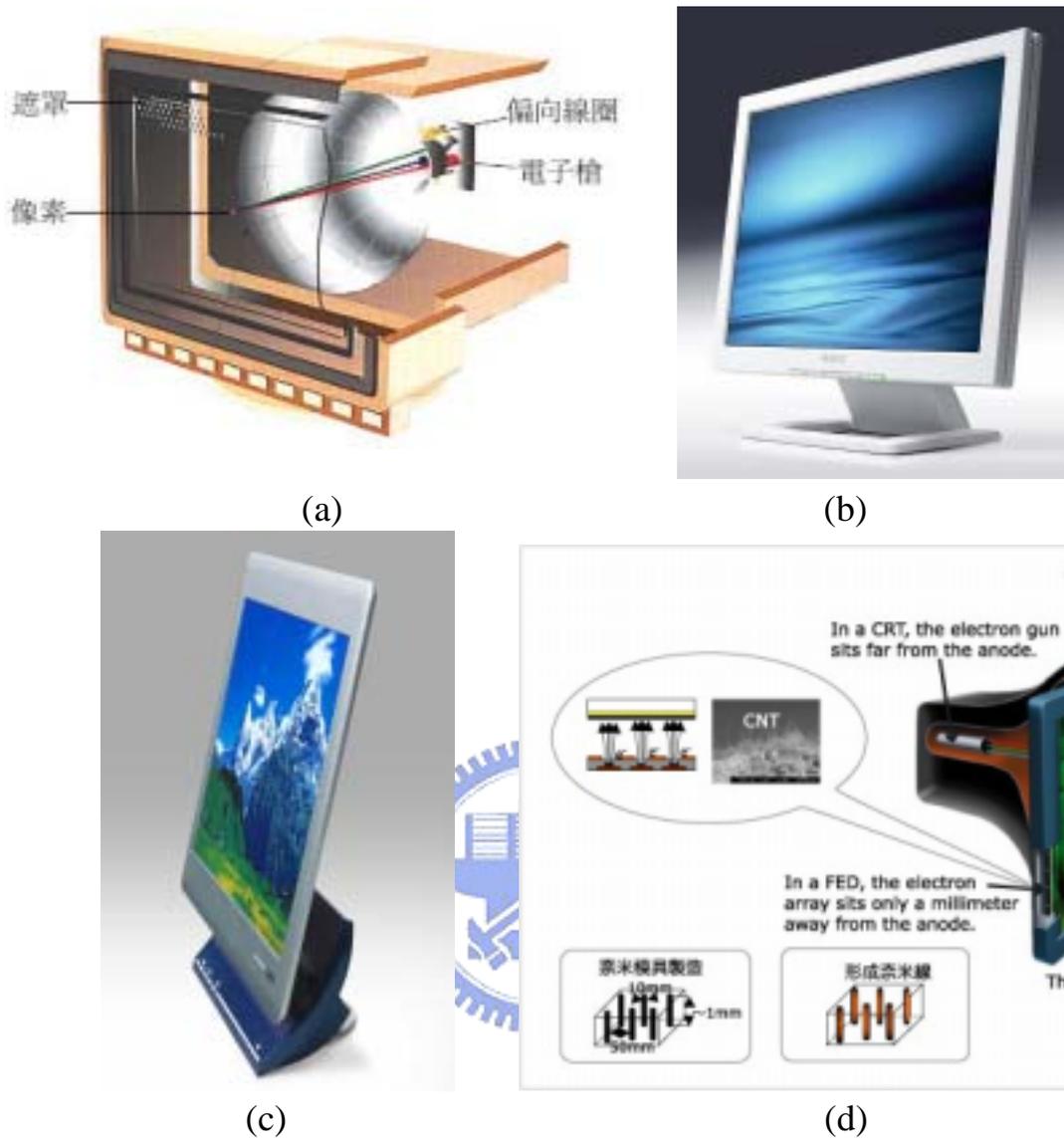


圖1.2 各種不同的顯示器實體圖 (a) 陰極射線管，(b) 液晶顯示器，
(c) 有機發光二極體，(d) 場發射顯示器



圖1.3 傳統陰極射線管與場發射顯示器的結構差異

左邊為陰極射線管，右邊為場發射顯示器

資料來源：<http://memsuserclub.itri.org.tw>

二、文獻回顧

2.1 概述

目前應用在場發射顯示器的奈米結構主要有兩種的方法，一種是利用碳質材料成長在不同基版上並量測其場發射性質，另一種則是利用蝕刻來製作出奈米尖錐來應用在場發射上。以下將討論這兩種方法的特性及優缺點。

2.2 碳質材料的場發射特性

碳質材料的場發射性質研究主要為奈米鑽石膜[8]、碳奈米尖錐[9]、奈米碳管[10]、碳奈米纖維[11]。碳質材料的場致發射(field emission)研究始於鑽石材料，但由於電子的補給及傳輸上的困難，鑽石材料的場致發射特性受到很大的限制。除了鑽石材料，其他碳材料也具有一定的場致發射能力，圖 2.1 為碳的各種同素異形體。但自 20 世紀以來，場致發射材料的焦點都集中到奈米級的發射尖端，有於其具有大的深寬比(aspect ratio)、高強度、高韌性、良好的熱穩定性及導電性可廣泛的應用在工業方面。而碳奈米結構材料的場發特性在超薄平面顯示器(ultra-thin flat-panel display devices)、微波放大器(microwave amplifier and generator)、感測器(microsensor)、顯微探針等之應用潛力最被看好，特別是利用不同觸媒所合成之奈米碳管、碳奈米纖維等等[12-14]。

2.2.1 奈米鑽石膜

奈米鑽石膜的用途很廣，可以強化鍍膜、耐磨、耐腐蝕、延長產品生命週期；混入機油形成「油鑽」的被覆層可用以提高引擎效率；混入鐵氟龍可以用在高級不沾鍋的製作或應用在模具的鍍膜處理；混入橡膠可以用以強化其機械性能。奈米鑽石粉末可製作各種工具、表面塗層，可提高塗層硬度 1.5-3 倍，提高耐磨度 1.5-8 倍，而鑽石材料亦可應用於場發射[15]，但由於電子的補給及傳輸上的困難，鑽石材料的場致發射特性受到很大的限制。

2.2.2 奈米碳管

自從 Iijima[16]博士發現多壁奈米碳管之後[17]如圖 2.2，不同結構的奈米碳管有著不同的幾何特性、特殊電學性能、特殊的物理性質[18]及化學性質[19]，並和其結構密切相關，可應用於儲氫材料[20-22]、製作電晶體等奈米電子元件以及場發射元件[23-24]，利用觸媒(Fe、Co、Ni)在矽晶片表面成長準直性的碳管，或是利用已經成長好的碳管直接塗抹在玻璃基板上，之後製成元件進行場發射量測，圖 2.2 所示為各種不同形態的奈米碳管微結構圖。目前普遍用於合成碳管的方法有下列幾種：電弧放電法(Arc Discharge)[25-26]、雷射剝削法(Laser ablation)[27]、觸媒式化學氣相沈積法[28-29]。



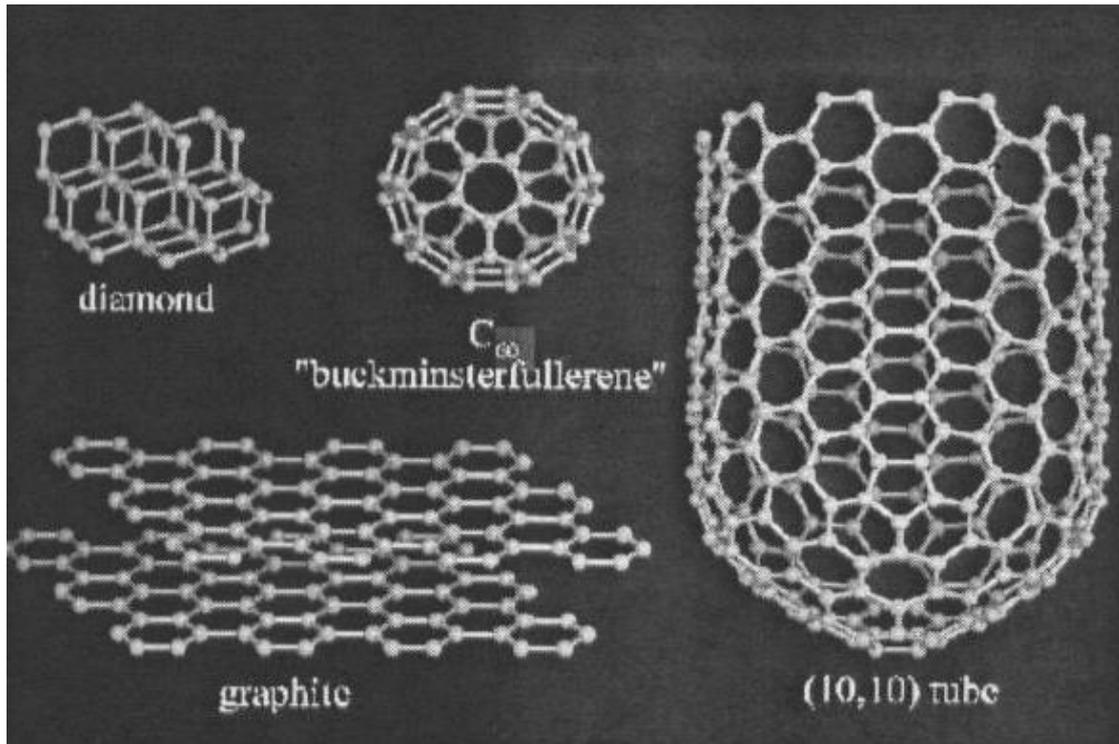


圖 2.1 碳的各種同素異形體

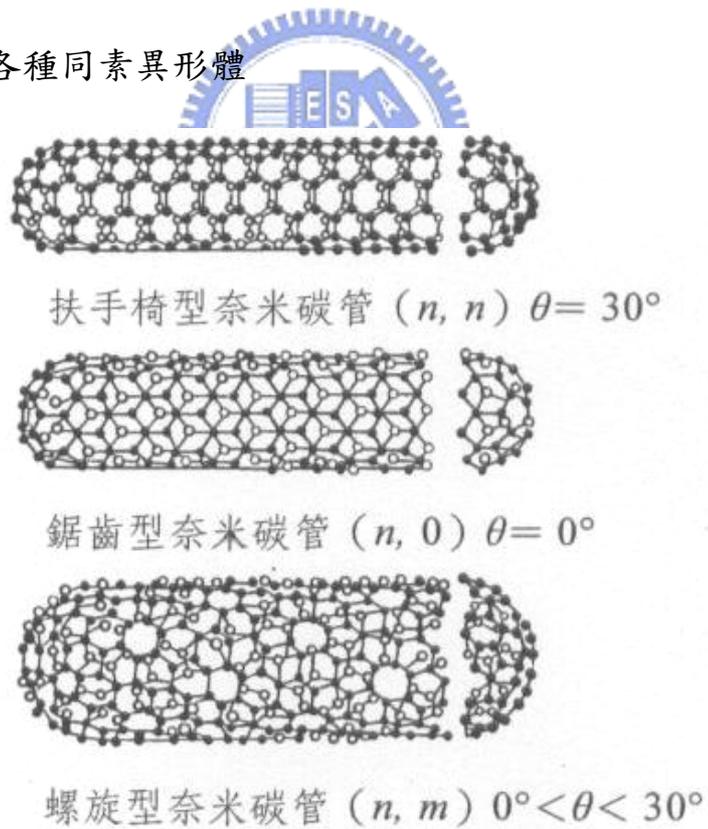


圖 2.2 各種不同碳管型態的微結構圖：(a) 扶手椅型奈米碳管，
(b) 鋸齒型奈米碳管，(c) 螺旋型奈米碳管

2.2.3 石墨纖維

與奈米碳管相比，石墨纖維較近似於實心的棒狀結構，其結構在很大的程度上類似於多壁奈米碳管，石墨纖維場發射性能的研究早在 1970 年就開始了，主要是利用微波電漿化學氣相沉積、熱燈絲、電漿蝕刻等等，提供了大面積製造、定向的時墨纖維場發射材料提供了可能性。觸媒種類在石墨纖維的合成過程中扮演著相當重要的腳色，由於石墨纖維有著相當高的深寬比以及高強度[30]，使石墨纖維在場發射方面的應用也有著相當大的潛力。



2.3 奈米尖錐的合成方法

2.3.1 奈米尖錐概述

奈米尺度檢測及操控，此一領域在策略上對奈米科技的發展十分重要，奈米探針是微米尺度世界觀察奈米元件世界的重要界面，更是影響奈米科技發展的重要關鍵技術。以目前來說，掃描探測技術，如掃描穿隧式顯微鏡(STM)及原子力顯微鏡(AFM)，在奈米檢測及操控對原子的解析中扮演主要的角色。雖然掃描穿隧式顯微鏡已成功的實現了原子操控，但這項技術仍受限於導電的樣品及特製平滑及乾淨的表面。就這點而言，原子力顯微鏡及與其相關的掃描探測顯微鏡在奈米科技中有較大的潛力做普遍的應用。



由於原子力顯微鏡 (Atomic Force Microscope, AFM) 具有原子級的解析度，是各種薄膜粗糙度(roughness)檢測及微觀表面結構研究的重要工具，其核心零件—原子力顯微探針模組則扮演了關鍵性的角色。當尖錐狀探針具有高深寬比之結構且探針針尖達到奈米等級，可應用於掃描式探針顯微鏡觀察奈米等級之微小結構。並可運用於奈米物體的搬運、奈米級微影、奈米資料儲存及平面顯示器[31]等領域，而高深寬比之準直性奈米尖錐作為場發射元件[32-34]亦有著相當大的潛力。

2.3.1 濕式蝕刻製備奈米尖錐

濕蝕刻是將試片浸於適當的化學溶液中，或將化學溶液噴灑至試片上，經由溶液與被蝕刻物間的化學反應，來移除薄膜表面的原子，以得到想要的形狀來達到蝕刻的目的。就濕蝕刻作用而言，對一種特定被蝕刻材料，通常可以找到一種可快速有效蝕刻，而且不致蝕刻其它材料的蝕刻劑(etchant)，因此，通常濕蝕刻對不同材料會具有相當高的選擇性。然而，除了結晶方向可能影響蝕刻速率外，由於化學反應並不會對特定方向有任何的偏好，濕蝕刻本質上乃是一種等向性蝕刻。等向性蝕刻意味著，濕蝕刻不但會在縱向進行蝕刻，而且也會有橫向的蝕刻效果，橫向蝕刻會導致所謂底切(undercut)的現象發生，如圖中 2.3(b)所示。

過去幾年來，研究者們致力於研究各種方法來製備更尖銳及更小的準直性微米尖錐及奈米尖錐。其中一個廣為人知的方法是利用 KOH 在矽試片上進行非等向性的蝕刻，藉此得到矽的奈米尖錐，這是利用 KOH 對不同方向的單晶矽有著不同的蝕刻活化能[35]。不同方向單晶矽有著不同的活化能[36]，其順序如下： $\Delta E_{100} > \Delta E_{111} > \Delta E_{311} > \Delta E_{110}$ 。由這個不同方向的單晶矽有著非等向性蝕刻的法則，可利用 KOH 對矽試片進行蝕刻，進而得到尖銳的奈米尖錐，圖 2.4 所示為一利用 KOH 所蝕刻出來的奈米尖錐 SEM 顯微結構圖。

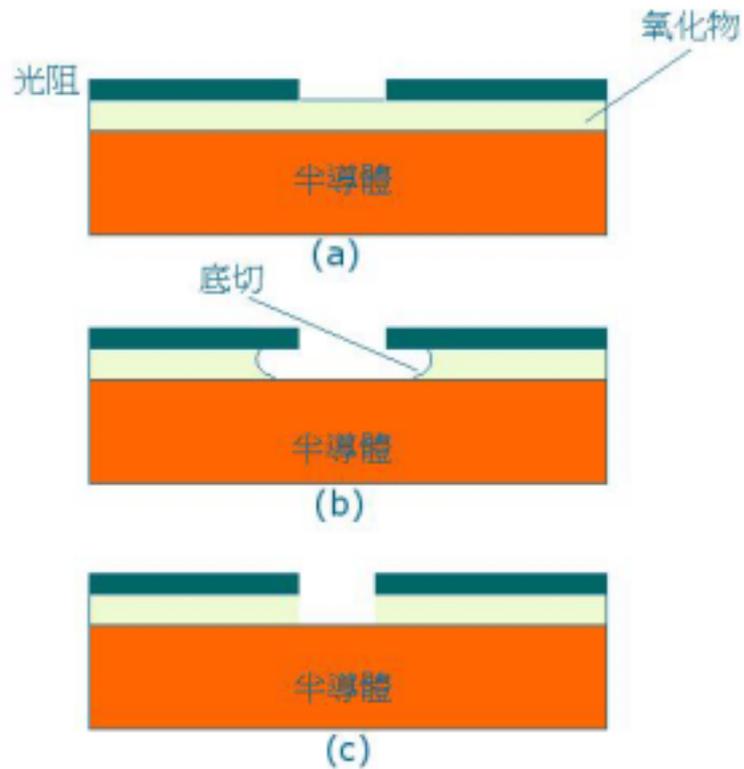


圖 2.3 不同的蝕刻機制示意圖：(a) 蝕刻前

(b) 濕蝕刻(等向性蝕刻)出現底切現象(c) 乾蝕刻(非等向性蝕刻)

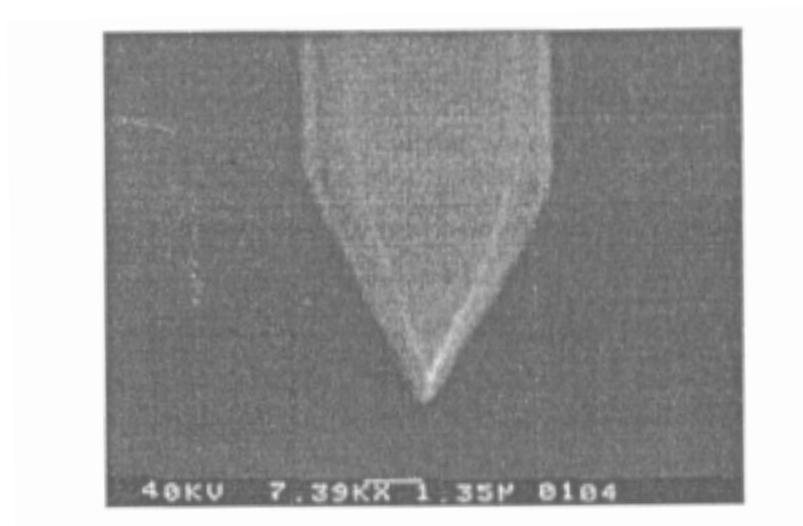


圖 2.4 利用 KOH 濕蝕刻所製造出來的矽奈米尖錐

2.3.2 乾式蝕刻製備奈米尖錐

乾式蝕刻通常是一種電漿蝕刻，電漿蝕刻為用來取代傳統式濕蝕刻的方法，在積體電路元件日益縮小化時，電漿蝕刻的特性達成可非等向性的蝕刻來得到更細微的線寬控制，在電漿蝕刻中，電漿是一種部分解離的氣體，氣體分子被解離成電子、離子，以及其它具有高化學活性的各種根種，由於蝕刻作用的不同，電漿中離子的物理性離子轟擊(ion bombard)，活性自由基與元件(試片)表面原子內的化學反應，或是兩者的複合作用，可分為物理性蝕刻及化學性蝕刻，利用乾式蝕刻所製備出來的大表面積奈米尖錐可應用在太陽能電池[37]及生醫或化學的檢測器方面[38-40]。下圖 2.5 利用 ECR 系統在不同基材上蝕刻出奈米尖錐[41]。以下將說明在電漿蝕刻中物理性蝕刻及化學性蝕刻的機制。

物理性蝕刻：物理性蝕刻是一種純粹的物理作用，由於電漿中的高能量離子轟擊試片表面所構成，物理性蝕刻是一種非等向性的蝕刻，對蝕刻材料的選擇性較低，並會對試片表面造成較大的破壞，如下圖 2.5 (a)。

化學性蝕刻：化學性蝕刻的成因是由於電漿中產生的中性分子與試片表面原子反應，形成揮發性物質而被幫浦抽走，化學性蝕刻是一種等向性的蝕刻，對蝕刻材料的選擇性較高，對試片表面所造成的破壞較小，但會造成底切的現象發生，如下圖 2.5(b)。

下圖 2.5(c)所示為結合物理性蝕刻及化學性蝕刻的示意圖。

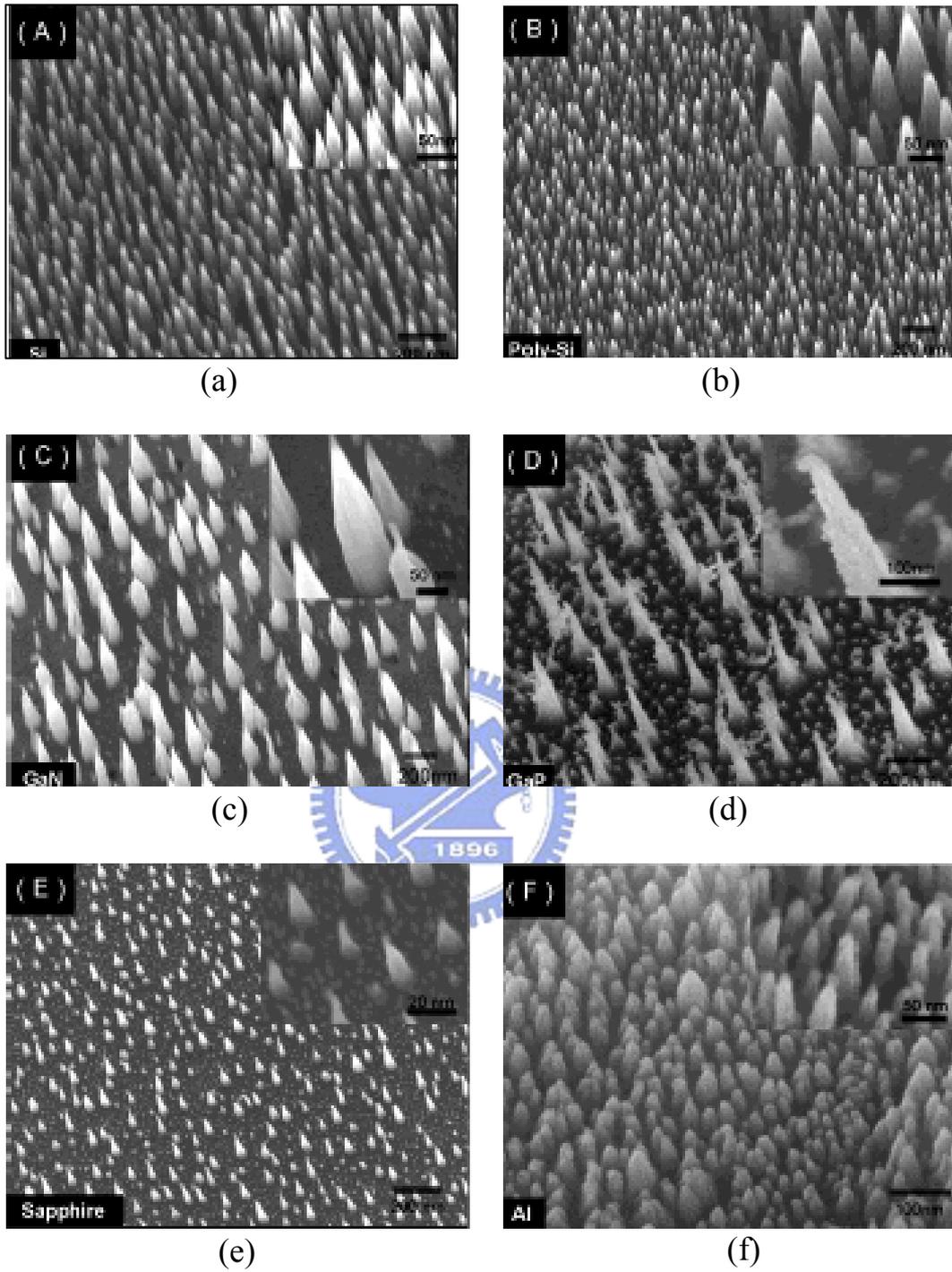


圖 2.5 利用 ECR 系統在不同基材上蝕刻出奈米尖錐：(a)單晶矽，
 (b)多晶矽，(c)氮化鎵，(d)磷化鎵，(e)氧化鋁，(f)鋁

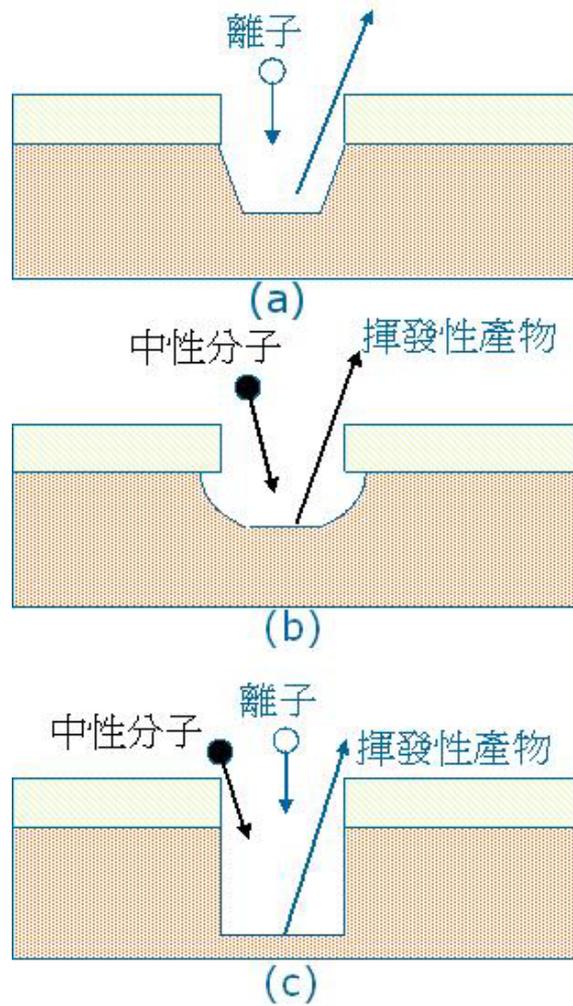


圖 2.6 電漿蝕刻中不同的蝕刻機制圖：(a) 物理性蝕刻，(b) 化學性蝕刻，出現底切現象，(c) 物理性蝕刻與化學性蝕刻的複合作用

2.4 場發射顯示器的原理與發展[5]

場發射顯示器(field emission display)的理論很早以前便形成了，它實現了陰極射線管(CRT)平面化的可能性，它具有傳統顯示器在畫質以及亮度上的優點，但卻沒有龐大的體積。反應速度比液晶顯示器更為快速，而且也沒有液晶顯示器視角上的缺點。加上它的驅動電路比液晶顯示器更為簡單，成本更為降低。其他的優點還有更大的溫度操作範圍、更低的消耗功率等等，使得場發射顯示器成為極有潛力的顯示器技術。

場發射顯示器的結構為雙層的結構，一層是非常微小的準直性奈米尖錐結構，大小依據製作方式的不同而從 50nm-500nm 不等。這些奈米結構將以陣列的方式排列如圖 2.6 所示，之後在接上驅動電路來控制並發射出電子。另外一層是透明的導電玻璃(ITO)，上面鋪滿螢光粉，螢光粉的種類有傳統陰極射線管的螢光粉以及奈米等級的螢光粉，依據電壓高低還有分為高電壓或是低電壓的螢光粉。導電玻璃上的螢光粉也是陣列排列，每一個陣列都有紅綠藍三種顏色，依照不同的需求，電路控制不同的尖端放射出電子，打在不同的螢光粉上激發出不同的顏色。在 ITO 上除了螢光粉陣列以外還有電極，讓電子順利導出。在雙層結構的中間有支撐器，用來支撐兩層板子，中間抽真空並密封。因為電子不能夠撞擊到空氣影響它的發光效率，所以必須要在高度真空的狀態下，大約是在 1.3×10^{-4} Pa 以下的真空度進行場發射。場發射顯示器基本結構如下圖 2.7 所示：

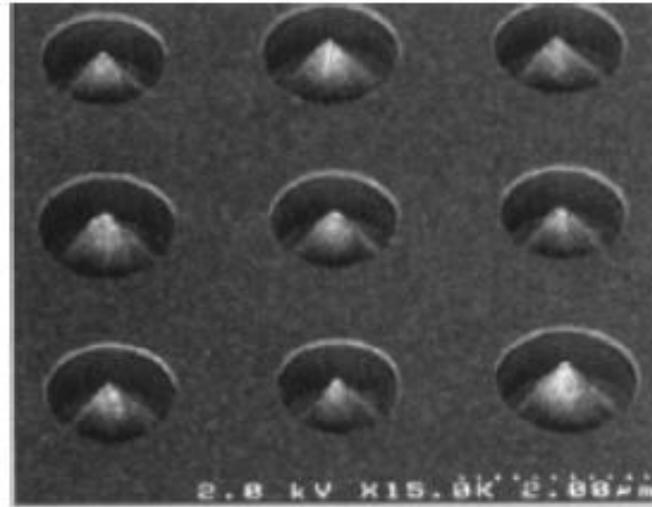


圖 2.7 奈米尖錐結構的陣列

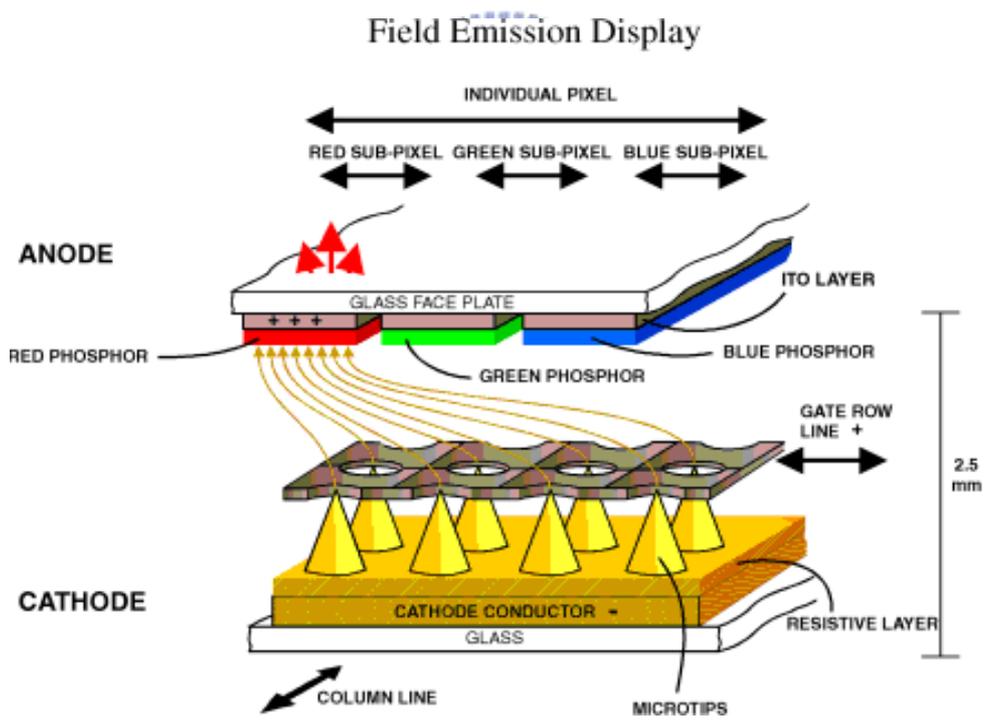


圖 2.8 場發射顯示器基本結構示意圖

其中我們必須要注意的是電場與距離平方成反比的，也是場發射主要的理論依據。在距離越小的地方，其電場會越大。所以在一個物體尖端的部位，由於曲率半徑的急劇縮小，會造成在尖端部位的電場特別大，因此電子會特別容易由尖端的部位放射出來。這也就是我們必須做出形狀完美的尖錐形式奈米結構的主要原因。場發射顯示器的電子發射原理跟陰極射線管截然不同。陰極射線管的原理是以熱電子源聚焦，然後經由磁線圈偏折形成掃描整個螢幕的電子束；而場發射是利用巨大的電場把電子從尖端的表面拉出並加速撞擊在螢光粉上，產生陰極螢光。

在製程方面，目前製造奈米微結構的技術，一般是利用半導體製程技術或是蝕刻技術來製作出場發射陣列，也有另一種方法是使用奈米碳管的材料，利用觸媒在基材上生成準直性的奈米碳管，具有彈性且韌度夠等優點，但缺點就是太軟，與基材附著性不佳而容易倒下。

2.4.1 場發射原理[42]

當一個物體為金屬時，金屬自由電子要由表面逸出就必須克服表面的位能障作用，通常定義在絕對零度(0K)時，金屬內部的自由電子溢出表面進入真空所須給予的最低能量稱為逸出功。根據 Sommerfeld model，再絕對零度下自由電子具有最大的能量，所以實際上使一個自由電子脫離金屬表面所需的最小能量為：

$$\Phi_m = W_a - E_{f0} \quad (3.1)$$

其中， Φ_m 為逸出功； W_a 為表面位能障； E_{f0} 為 0K 時的金屬費米能階

逸出功的函數(Work function)是研究金屬電子發射的重要參數，除了取決於固體的內部構造外，固體表面狀態和不同的晶面都會導致逸出功的變化。在固體內有大量的自由電子，這些電子都被一定的表面位能障所束縛，而在一定的外界能量作用下，可使電子由固體內部通過表面向真空發射，而根據外界作用的性質，可把電子發射大致分為以下四種類型：

(1)熱電子發射：將物體加熱到足夠高的溫度，內部電子獲得了足夠的能量向表面逸出，是目前應用最廣的一種方式。

(2)場發射：而在一個外加強電場的狀況下，能帶結構改變，在固體表面形成隧道效應而把內部電子拉到真空中，而使電子逸出固體表面所需的能量下降，如圖 2.8，是一種實現大功率密度電子流的有效方法，也是我們主要所要討論的方法，圖 2.9 所示為奈米碳管場發射原理示意圖。

(3)二次電子發射：利用高能電子轟擊物體表面，促使其發射電子稱之。

(4)光電子發射：即光電效應(photo electric effect)，為利用光輻射使物體內部電子逸出。



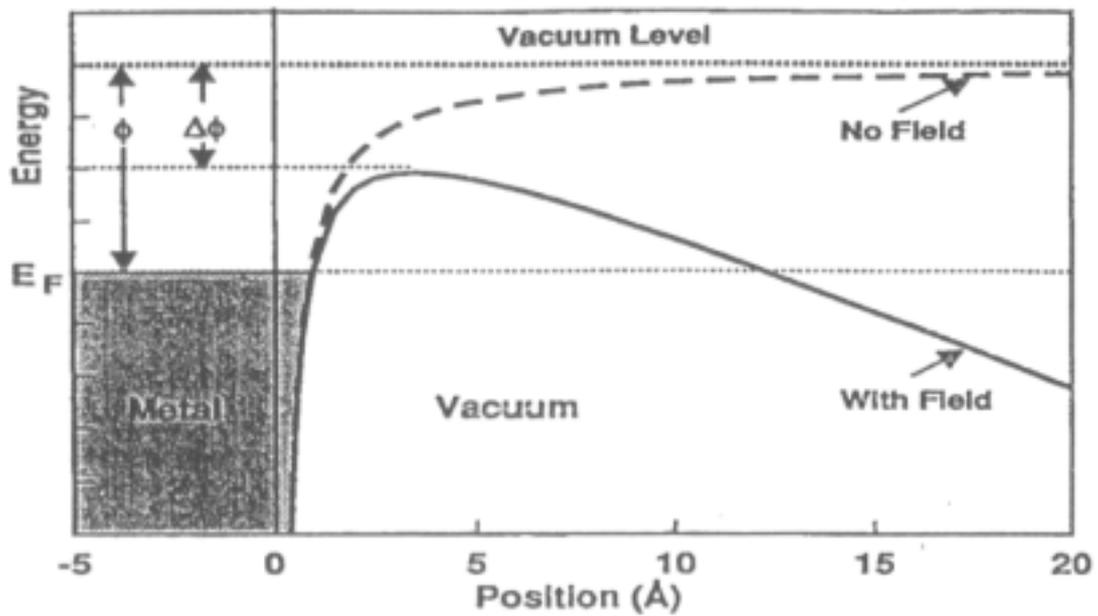


圖 2.9 金屬表面位能障與施加電場的關係圖

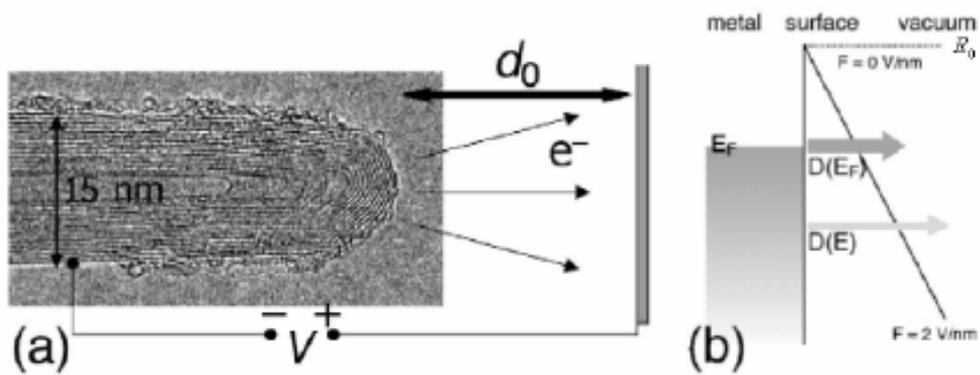


圖 2.10 奈米碳管場發射原理示意圖

2.4.2 Fowler-Nordheim 方程式

在場發射的計算模擬中，Fowler-Nordheim 方程式是被廣為所使用來模擬計算導體場發射施加電場與所收集到電流的關係方程式，簡稱為 F-N 方程式。電子的場發射可看成是在材料表面發生的電子透射行為，電子由表面透射出去的機率是電子能量與表面位能障的函數。根據 Schottky effect，在外電場的作用下，金屬表面位能障降低，逸出功變小，有利於電子的逸出。因此電子透射機率也是電子能量與外加電場強度的函數。考慮到電子表面位能障的形成因素與鏡像力的影響，根據薛丁格方程式求出電子穿透位能障的機率 D 。場發射電流被認為是不同動量、速度的電子再為能障區按照一定機率規律透射而成，由此得到結論，在絕對零度時，場發射電流密度為：

$$J(0) = \frac{1.54 \times 10^{-6} F^2}{\phi} \exp\left(-\frac{6.83 \times 10^7 \phi^{3/2}}{F}\right) \quad (3.2)$$

此為經過簡化的 F-N 方程式。其中 $J(0)$ 代表電流密度，單位是 A/cm^2 ， F 的代表電場，單位是 V/cm ， Φ 的單位是 eV ，由上可看出在絕對零度時，場發射電流密度 J 是金屬表面電場強度 F 位能障和金屬的逸出功 Φ 的函數。

式(3.2)亦可轉換成發射電流 I 與電場強度 F 的關係式：

$$I(0) = \frac{aAF^2}{\phi} \exp\left(-\frac{b\phi^{3/2}}{F}\right) \quad (3.3)$$

式中， A 為物體的發射面積， a 、 b 為相對的常數。

經過適當的變換後，可得到 $\ln(J/F^2)-(I/F)$ 或 $\ln(I/F^2)-(I/F)$ 的關係式。用

函數表示如下：

$$\frac{d \ln(J/F^2)}{d(I/F)} = -6.83 \times 10^7 \phi^{3/2} \quad (3.4)$$

或

$$\frac{d \ln(I/F^2)}{d(I/F)} = -b \phi^{3/2} \quad (3.5)$$

即 $\ln(J/F^2)-(I/F)$ 或 $\ln(I/F^2)-(I/F)$ 呈直線關係，這也是 F-N 場發射模型的一個典型特徵。

2.4.3 影響場發射的主要因素

對於發射尖端影響場發射的因素，可採用圖 2.10 中的簡單模型來說明尖端幾何形狀對場發射增強效應的作用，在圖 2.10(a)中可看到，在導體的發射尖端附近，尤其在其邊緣部分，電力線比其他區域更為密集，及外加電場被明顯增強，此現象稱為場發射增強效應，可以下式表示：

$$E_{\text{eff}} = \beta E = \beta V/d \quad (3.6)$$

式中， E_{eff} 為有效電場； E 為外加電場； V 為外加電壓； d 為電極版間距離； β 為場發射增強效應， β 的大小除取決於材料本身的性質之外，還決定於發射尖端的幾何形狀和外形尺寸。單尖端場發射增強效應 β 可以下式表示之：

$$\beta=h/r \quad (3.7)$$

式中， h 為尖端的高度； r 為尖端的曲率半徑，由上式可知發射尖端的尺寸越小，深寬比越大時，場發射增強效應越明顯。

多尖端發射時，如果發射尖端之間的距離太近，很可能會發生屏蔽作用，導致電場作用無法深入到發射尖端的根部，無法充分發揮發射尖端的場發射增強效應，如圖 2.10(b)。一般認為，發射尖端之間距離應該與其高度大致相同，才能完全保證其場增強效應的發揮。

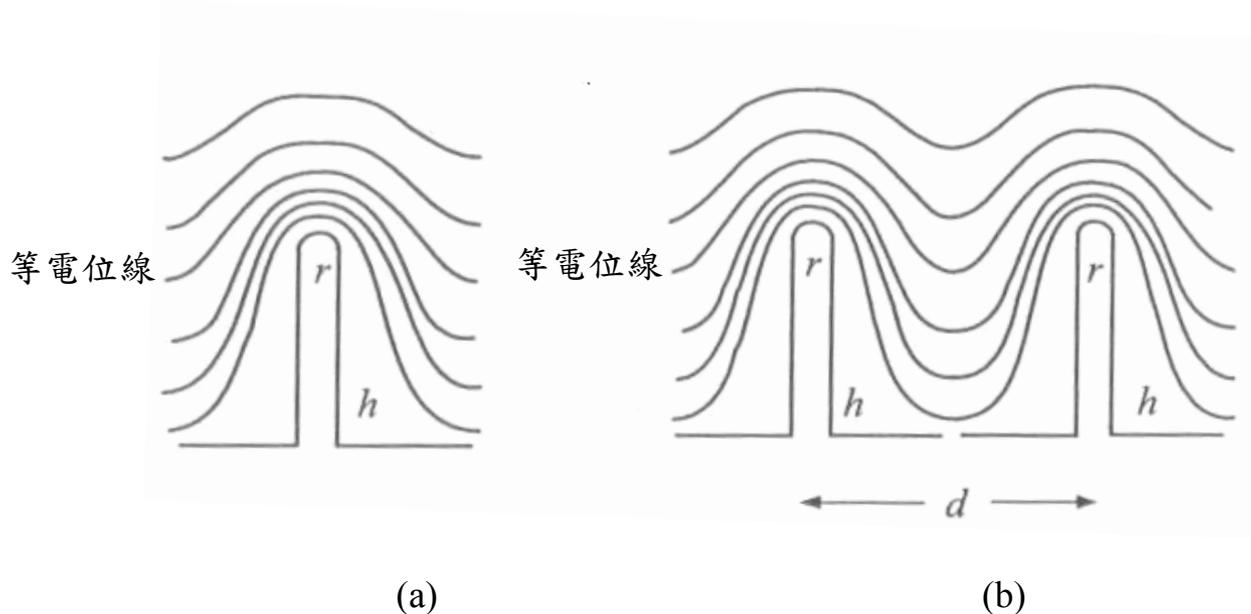


圖 2.11 場發射尖端周圍電場示意圖：(a)單發射尖端幾何形狀對場發射增強效應的作用，(b) 雙發射尖端之間對場發射增強效應的作用

三、實驗流程

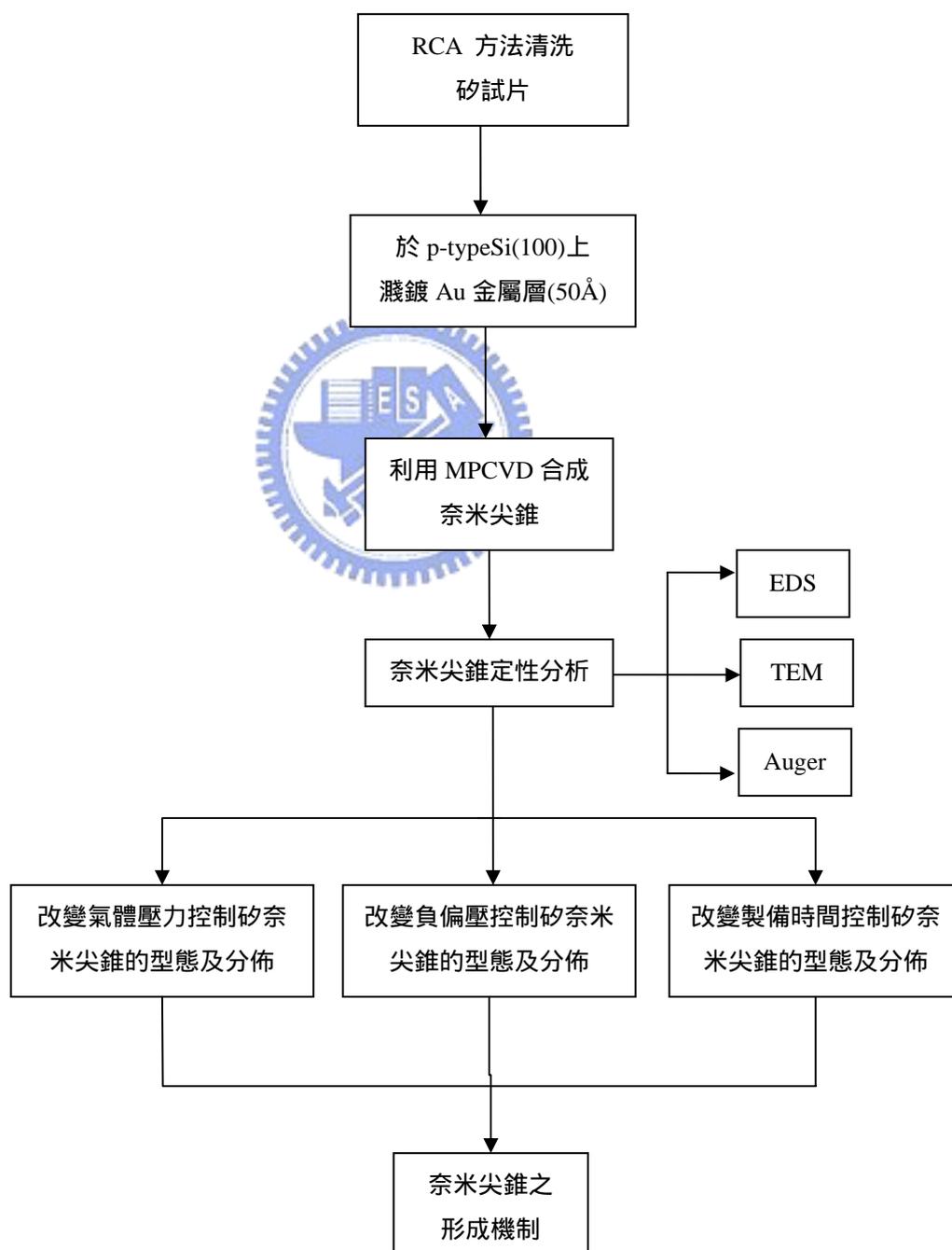
3.1 實驗概述

本實驗以偏壓輔助微波電漿化學氣相沉積法(Bias assisted microwave plasma enhanced chemical vapor deposition)利用濺鍍 50Å 的 Au 金屬層來製備高準直性奈米尖錐，並利用不同參數條件藉以控制高準直性奈米尖錐的型態與分佈。

具高深寬比之準直性微米尖錐或奈米尖錐被認為可用來當作場發射顯示器、陰極射線管、室外顯示器或交通號誌的場電子發射源，但如何控制製程來獲得能符合上述需求的奈米尖錐是相當重要的考量。而其中控制成長密度減低遮蔽效應的產生及製備高深寬比的準直性奈米尖錐是一重要前提。本研究是利用偏壓輔助微波電漿化學氣相沉積系統來製備高準直性矽奈米尖錐。主要在濺鍍有 Au 金屬層之矽基材利用電漿蝕刻製備高準直性矽奈米尖錐。以電子顯微鏡觀察高準直性矽奈米尖錐之顯微結構、並利用 EDS、歐傑能譜儀等儀器來對高準直性矽奈米尖錐做定性分析，接著探討各種製程參數對高準直性矽奈米尖錐型態的影響，最後再由實驗結果，推估其可能之形成機制。

3.2 實驗流程圖

實驗流程方面主要可分為兩部份，第一部份為奈米尖錐的製備與定性分析，而第二部份則為探討不同的製備參數對奈米尖錐型態的影響，實驗的大略流程如下所示：



3.3 實驗步驟

首先利用離子濺鍍法在乾淨的 P-type Si(100)試片上鍍上厚度為 50Å 的 Au 金屬層，開啟冷卻循環系統後將試片放置在 Mo 製成的下電極，上推至與上電極適當的距離，關閉腔體後開啟機械幫浦將腔體壓力抽至 10^{-3} torr 以下，再利用質流控制系統(Mass flow control system)來控制各氣體的分壓，通入氫氣 100sccm，調整腔體壓力，調整微波功率後利用氫電漿做前處理，此步驟的目的為使金屬層成核行成均勻的奈米遮罩(nano-mask)，氫電漿處理過後通入 20sccm 甲烷，控制微波功率及負偏壓製備高準直性矽奈米尖錐。表 3-1 為製備奈米尖錐結構的各種不同製程參數。

表 3-1 濺鍍 Au 金屬層製備高準直性奈米尖錐之條件

樣品編號	工作壓力	施加偏壓	微波功率	製備時間
101-a	10torr	-250V	300W	30mins
101-b	5torr	-250V	300W	30mins
101-c	1torr	-250V	300W	30mins
102-a	1torr	-100V	300W	30mins
102-b	1torr	-150V	300W	30mins
102-c	1torr	-200V	300W	30mins
102-d	1torr	-250V	300W	30mins
103-a	1torr	-250V	200W	30mins
103-b	1torr	-250V	250W	30mins
103-c	1torr	-250V	300W	30mins
104-a	1torr	-250V	300W	15mins
104-b	1torr	-250V	300W	30mins
104-c	1torr	-250V	300W	1hr
104-d	1torr	-250V	300W	2hr

3.4 實驗裝置

本研究利用偏壓輔助微波電漿化學氣相沉積系統 IDX 東京電子(株)來製備出高準直性的矽奈米尖錐，下圖所示為微波電漿化學氣象沈積系統之示意圖。

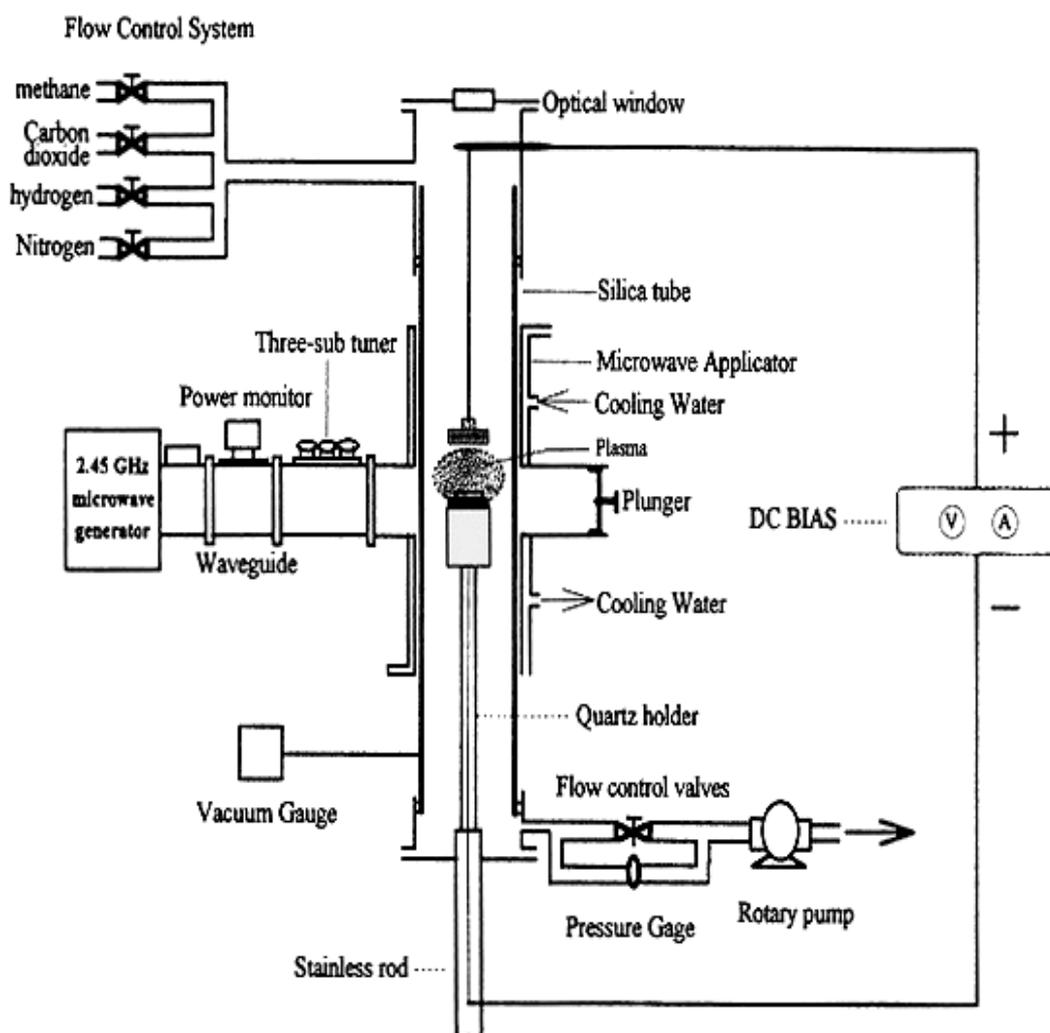


圖 3.1 微波電漿化學氣象沈積系統示意圖

3.5 分析儀器

3.5.1 掃瞄式電子顯微鏡[43]

掃瞄式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscopy)被廣泛的使用於觀察各種物體的表面型貌，SEM 的優點為試片製備簡易，影像解析度高，放大倍率可高達一萬倍以上，並有景深大的特點，可清晰的觀察起伏程度較大的物體。若在 SEM 加裝 X-ray 偵測器，則可做微區的化學成分分析。

掃描式電子顯微鏡的原理是利用電子槍產生電子束，並利用 0.2-40Kv 的電壓加速，使電子束撞擊試片表面，再偵測被激發出來的二次電子及背向散射電子，來形成我們所看到的影像。除了利用 SEM 觀測試片表面形貌之外，我們還利用 SEM 的能量分佈光譜儀(energy dispersive spectrometers ; EDS)來對高準直性奈米尖錐進行定性分析，作為高準直性奈米尖錐組成成分的依據。EDS 是利用 X 光能量激發試片內的電子-電洞對，將所獲得的訊號轉換為能譜圖。

本實驗所使用的電子顯微鏡型號為 JSM-6500F 熱場發式掃描式電子顯微鏡。利用 SEM 觀察於矽試片上所製備之高準直性奈米尖錐的表面形貌、濺鍍金屬位置及在各種不同參數下所製備之高準直性奈米尖錐的形貌差異。

3.5.2 聚焦離子束與電子束顯微系統

Focus ion beam 的影像主要是偵測背向散射電子，背向散射電子是入射電子與試片原子產生彈性碰撞，而逃離試片表面的高能量電子，其動能略小於或等於入射電子的能量。而背向散射電子產生的數量，會因為試片元素種類的不同而有所差異，試片中平均原子序越高的區域，釋放出來的反射電子越多，因此在背向散射電子影像(BEI)上也就越亮。

在本實驗中，我們利用 FIB 來製備 TEM 的試片，並利用 FIB 內建的 BEI 影像來觀察高準直性奈米尖錐的表面形貌，由於濺鍍金屬的原子序較大，在 BEI 影像中濺鍍金屬所在的部份會較亮及矽亮，藉此來判斷在高準直性奈米尖錐中濺鍍金屬所在的位置。



3.5.3 歐傑電子能譜儀

歐傑電子能譜儀是利用一電子束激發試片表面，以造成表面原子發射歐傑電子，歐傑電子具特定動能可顯示原來原子的特定能階。其能量可鑑別元素的種類，其機制如下圖所示，而除了表面元素的鑑定外，分析者亦可由歐傑電子訊號峰的形狀及動能的變化，來判斷元素的化學態，原因是當原子的價電子參與了歐傑電子轉化機制，價電子會因為化學鍵結的改變而發生位能的變化，間接影響歐傑電子的動能造成訊號峰大小及形狀的變化。

3.5.4 穿透式電子顯微鏡

穿透式電子顯微鏡(Transmission Electron Microscopy)為利用100-400kV的加速電壓將電子打入試片內，透過擷取穿透物質的直射電子或彈性散射電子成像來得到材料內部結構及原子結構的訊息，TEM具有極高的穿透力與解析度，故常被用來觀察材料的內部結構及材料的晶體結構。利用TEM 的觀察可得到高準直性奈米尖錐本體的顯微結構及頂端濺鍍金屬的型態。本實驗所使用的電子顯微鏡型號為JEOL JEM-4000。



四、實驗結果與討論

4.1 奈米尖錐的結構與定性分析

本研究成功的利用 MPCVD 系統製備出高準直性的奈米尖錐，而為了更進一步的了解奈米尖錐的成分結構等性質，利用的 EDS、BEI、TEM 及 Auger 等等儀器來分析其特性。

4.1.1 高準直性奈米尖錐 EDS 定性分析

利用 SEM 附屬的 EDS 來對合成出來的高準直性奈米尖錐做定性分析，作為高準直性奈米尖錐組成成分的依據。圖 4.1 為 EDS 的分析圖表，由分析的結果初步發現奈米尖錐的主要成分有碳、氧、矽等。

4.1.2 高準直性奈米尖錐之背向散射電子(BEI)影像

Focus ion beam 的影像主要是偵測背向散射電子，背向散射電子產生的數量，會因為試片元素種類的不同而有所差異，試片中平均原子序越高的區域，釋放出來的反射電子越多，因此在背向散射電子影像(BEI)上也就越亮。由 4.2 圖(a)、(b)分別為高準直性奈米尖錐的二次電子影像及背向散射電子影像，由背向散射電子影像中可明顯的看出尖端部份較亮，據此可判斷出高準直性奈米尖錐頂端的組成元素之原子序較尖錐主體的原子序大，

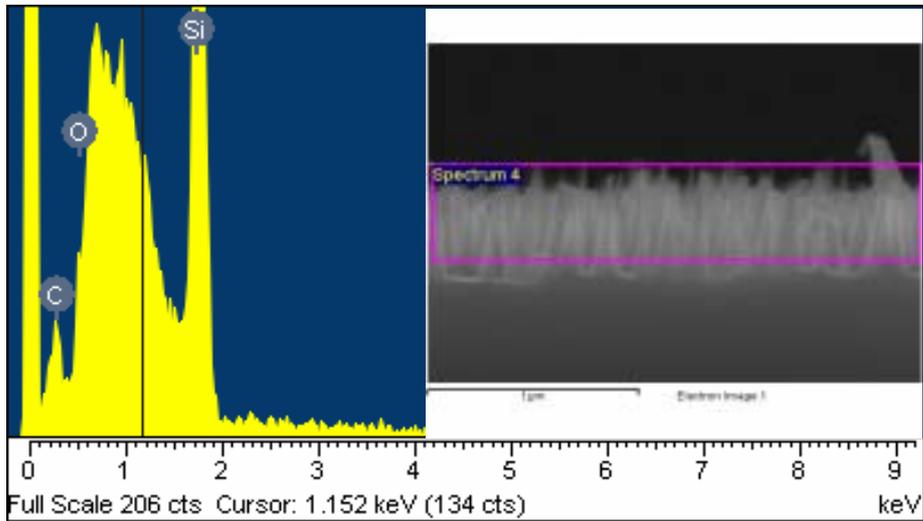
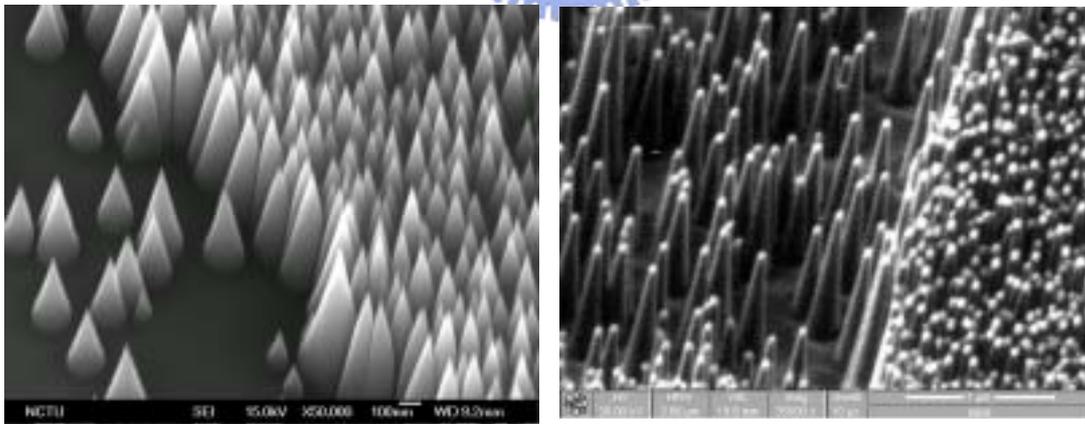


圖 4.1 SEM圖與EDS光譜圖

表 4-1 高準直性奈米尖錐 EDS 成份元素分析

Element	Weight%	Atomic%
C	22.26	38.41
O	7.56	9.8
Si	70.18	51.8
Total	100	100



(a) 二次電子影像

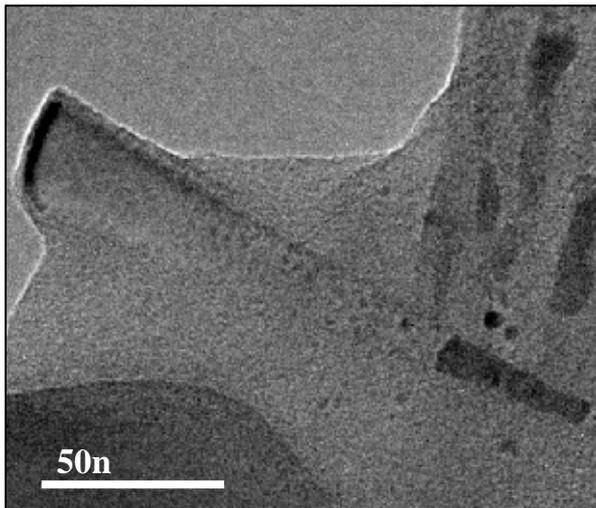
(b) 背向散射電子影像

圖 4.2 高準直性奈米尖錐之背向散射電子(BEI)影像

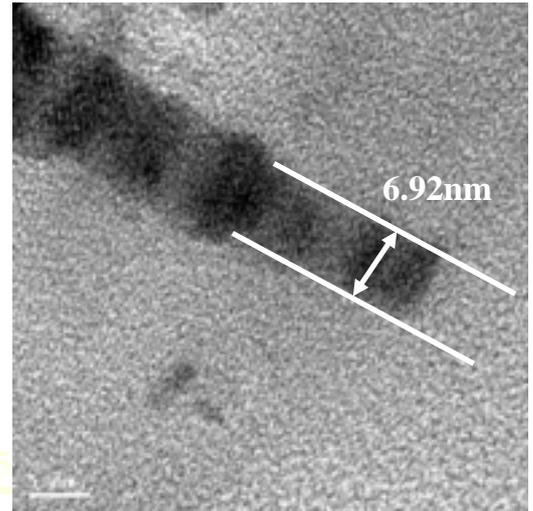
可能為一開始所濺鍍上去的 Au 金屬。

4.1.3 高準直性奈米尖錐之 TEM 影像

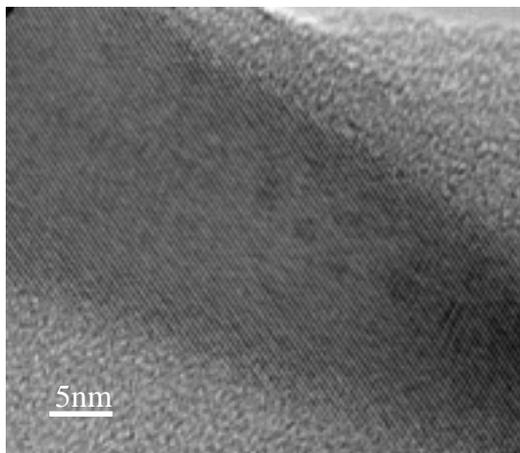
穿透式電子顯微鏡(Transmission Electron Microscopy)為利用 100-400kV 的加速電壓將電子打入試片內，透過擷取穿透物質的直射電子或彈性散射電子成像來得到材料內部結構及原子結構的訊息，TEM 具有極高的穿透力與解析度，故常被用來觀察材料的內部結構及材料的晶體結構。圖 4.3 為高準直性奈米尖錐的 TEM 圖，由小倍率的 TEM 圖可觀察到高準直性奈米尖錐主體與頂端的部份有很明顯的不同，藉由量測奈米尖錐頂部尖端尺寸小於 10nm，為一相當微小的尺寸。進一步由大倍率的奈米尖錐 TEM 圖中可量測到奈米尖錐主體的晶格常數為 3.29\AA ，由於奈米尖錐的組成元素有 Au、Si、C、O 等等，在表 4.2 中列出可能形成的化合物在各種不同晶面的晶格常數，可發現奈米尖錐本體的晶格常數與矽(100)相當的接近，且奈米尖錐本體之晶面平行於基材，由此可判斷出高準直性奈米尖錐主體為矽(100)所組成，而頂端部份則可能為一開始所濺鍍上去的 Au 金屬。



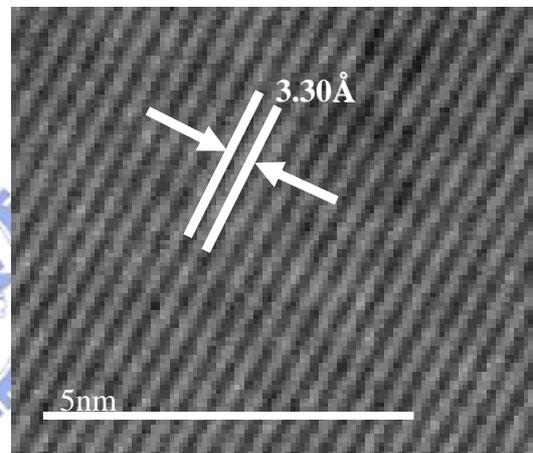
(a) 奈米尖錐之 TEM 影像



(b) 奈米尖錐頂部之 TEM 影像



(c) 奈米尖錐主體之 TEM 影像



(d) 主體 TEM 影像放大圖

圖 4.3 高準直性奈米尖錐之 TEM 影像

表 4-2 各種可能形成之化合物不同晶面晶格常數

	Si	C	SiC	Si ₃ C ₅	SiO ₂
100	3.29Å	2.15Å	---	---	---
101	2.91Å	1.91Å	2.64Å	---	---
110	3.30Å	1.24Å	1.55Å	3.19Å	8.79 Å
111	3.11Å	2.04Å	2.51Å	2.61Å	4.55 Å

4.1.4 歐傑能譜分析

歐傑電子能譜儀是利用一電子束激發試片表面，以造成表面原子發射歐傑電子，歐傑電子具特定動能可顯示原來原子的特定能階，其能量可用來鑑別元素的種類，為了更進一步的了解各種組成元素在奈米尖錐中的分佈情形，我們利用歐傑能譜分析來分析高準直性奈米尖錐。圖 4.4 為高準直性奈米尖錐的歐傑電子電子微分能譜圖，由圖中可看出高準直性奈米尖錐由碳、氧、矽、金等元素所組成。而圖 4.5 為歐傑電子縱深分析圖，分析的結果顯示金與氧的元素只有在奈米尖錐的表面部份存在，金元素為一開始所濺鍍上去的金屬層，而氧元素的存在可能是試片暴露在大氣中奈米尖錐中的矽元素吸附大氣中的氧而形成二氧化矽所造成，碳的元素雖然一直都有存在，但含量卻不高，推測可能是在尖錐的表面有附著一層碳膜，表面碳膜場發射的特性有著正面的影響[44]，而矽的元素成份則是越深的地方存在的量越高。綜合以上各種分析，可以判斷出奈米尖錐的結構為頂端有濺鍍金屬的高準直性矽奈米尖錐。

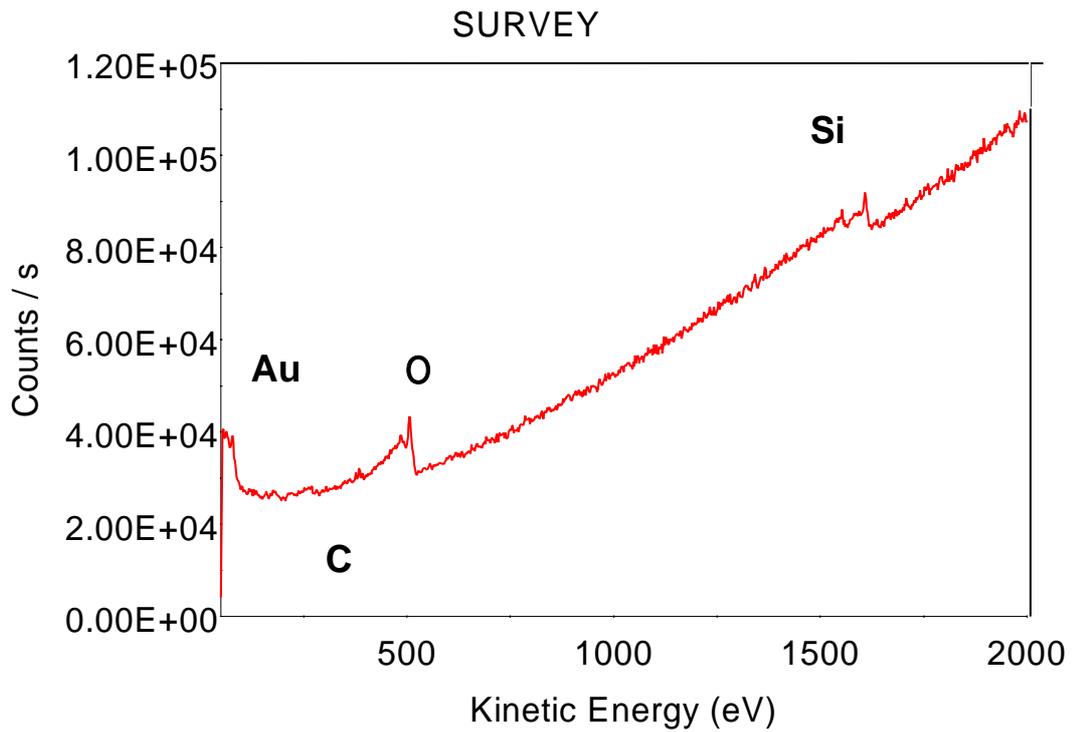


圖 4.4 高準直性奈米尖錐的歐傑電子微分能譜圖

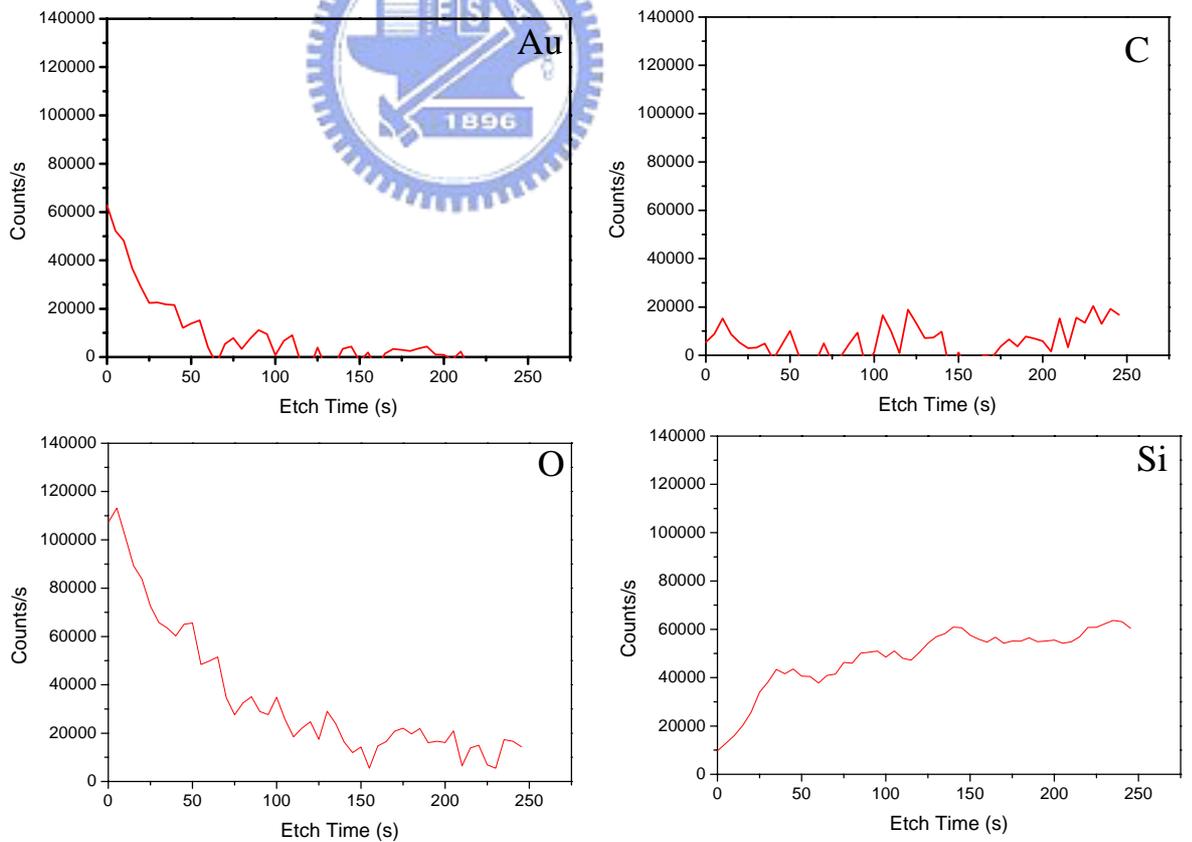


圖 4.5 高準直性奈米尖錐歐傑電子縱深分析圖

4.2 探討各種製程參數對高準直性矽奈米尖錐形態的影響

本研究為利用偏壓輔助微波電漿化學氣相沉積法來合成高準直性矽奈米尖錐，而我們改變多種參數來控制高準直性矽奈米尖錐的型態及密度分佈，期望可以藉由調整參數來控制所製備的高準直性矽奈米尖錐型態。

4.2.1 工作壓力對高準直性矽奈米尖錐型態的影響

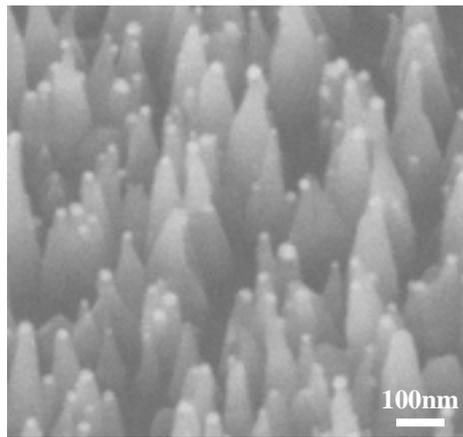
首先，在不同工作壓力下所合成高準直性矽奈米尖錐，如圖 4.6 所示。由圖中可以看出在 10torr 氣體壓力下所合成出的高準直性矽奈米尖錐較為矮小，Au 成核形成球狀附著在頂端。而在 5torr 氣體壓力下所合成出的高準直性矽奈米尖錐明顯的較為高大，在頂端亦可觀察到 Au 的存在。而當成長的壓力降到 1torr 時，這是由於在低工作壓力下操作由於氣體分子的平均自由路徑 eq.(4.1)比在高工作壓力環境中來的大，帶電粒子與分子間的碰撞機率也相對的減低，粒子可以得到較大的能量，這也有助於粒子對試片所造成的蝕刻方向趨近於垂直。圖中可明顯看出在壓力為 1torr 時高準直性矽奈米尖錐的角度變的更小，高準直性矽奈米尖錐頂端的 Au 已經不是球狀，而是被削尖呈現錐狀。由結果顯示在較低的壓力下，所成長之高準直性矽奈米尖錐的型態有較大的深寬比(>10)，而較佳的型態。故接下來的實驗為探討在低壓力下其他因素對矽奈米尖錐型態的影響。

$$\lambda = \frac{\mu}{0.499 p (8M / \pi RT)^{1/2}} \quad \text{eq.(4.1)}$$

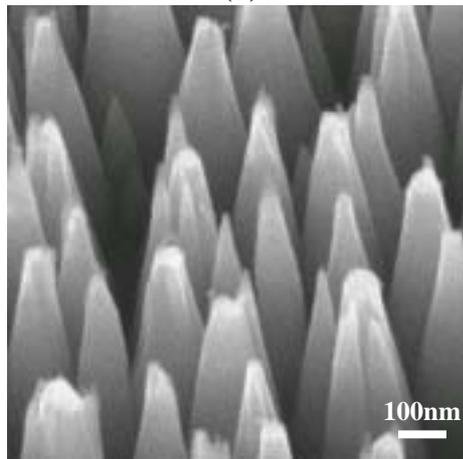
其中， p 為大氣壓力、 μ 為空氣黏滯係數、 λ 為氣體平均自由徑、 R 為氣體常數。

4.2.2 偏壓對高準直性矽奈米尖錐型態的影響

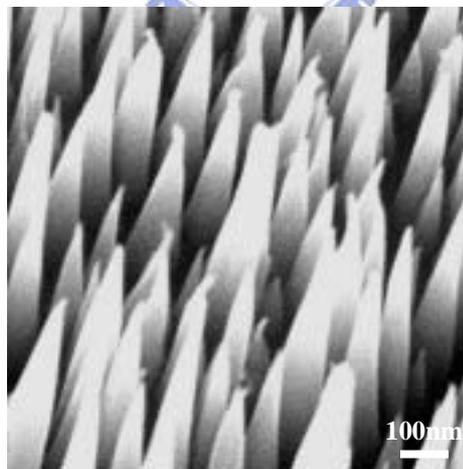
圖 4.7 所示為在 1torr 壓力不同的偏壓條件下所成長之矽奈米尖錐 SEM 圖，施加的偏壓依序由-100V 到-250V，偏壓低於-100V 時無法成長出理想的矽奈米尖錐，由圖(a)可看出在低偏壓時，可清楚的觀察到 Au 形成球狀附在矽奈米尖錐的頂端，當偏壓加大到-150V 以上時，加速電場隨著偏壓增大而增大，離子獲得較大的動能，離子轟擊效應變大，物理性蝕刻速率提高，使頂端的 Au 被削尖，高準直性矽奈米尖錐的密度沒有明顯的改變。而利用紅外線槍來量測基材溫度，可以發現改變偏壓對基材的溫度並沒有太大的影響，因此可排除溫度所造成的影響。因為在偏壓較大的情況下，帶電粒子得到較高的加速度，粒子具有較大的能量，進行以離子轟擊的物理性蝕刻，在偏壓較低時，離子的能量不夠，無法對頂端的金金屬造成有效蝕刻，因此可看到高準直性矽奈米尖錐的頂端的金濺鍍金屬仍然存在而沒有被削尖。由以上可知施加偏壓的大小對高準直性矽奈米尖錐頂端型態有著顯著的影響[45]，當施加的偏壓不夠時，頂端的金屬無法被離子所蝕刻，而在較大的偏壓下所合成之高準直性矽奈米尖錐較為尖銳，由於頂端的金屬已被削尖，跟著下面的矽也跟著被削尖，藉以得到型態較佳的高準直性矽奈米尖錐。



(a)



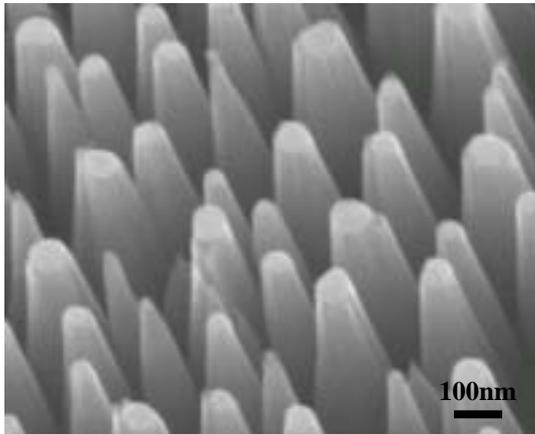
(b)



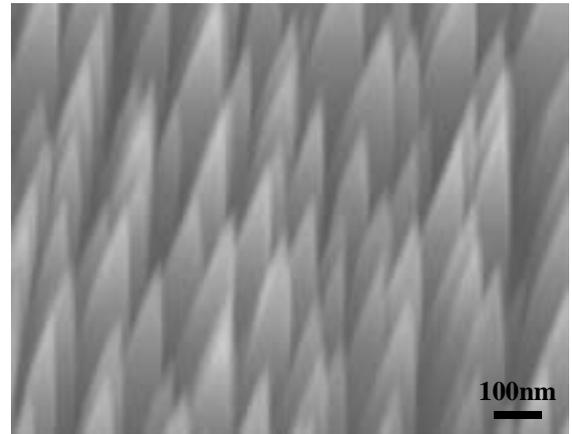
(c)

圖 4.6 在不同壓力下所合成的高準直性矽奈米尖錐顯微結構 SEM 圖

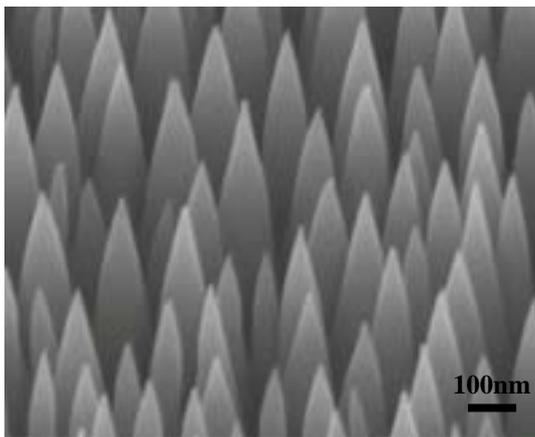
(a)10torr (b)5torr (c)1torr



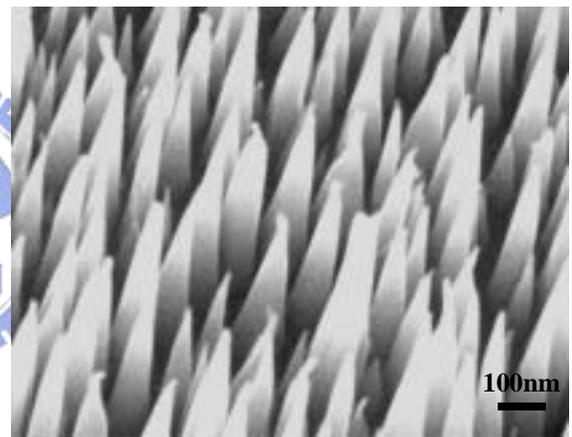
(a)



(b)



(c)



(d)

圖 4.7 施加的不同負偏壓下所合成的高準直性矽奈米尖錐顯微結構 SEM

圖(a)-100V (b)-150V (c)-200V (d)-250V

4.2.3 不同微波電漿功率下所成長之矽奈米尖錐型態

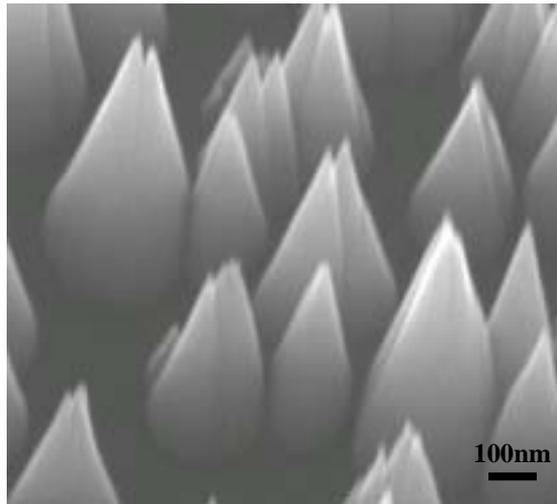
圖 4.8 所示為在不同的微波功率下所成長之高準直性矽奈米尖錐的顯微結構，利用偏壓輔助微波電漿化學氣相沉積法來合成高準直性矽奈米尖錐，在適當的條件下可在 200W 的低微波功率成功的合成出高準直性矽奈米尖錐，這表示著可以在相對的低溫下合成高準直性矽奈米尖錐，低溫合成對於元件的實際應用有著相當重大的意義，且合成出的高準直性矽奈米尖錐可直接的應用在現已成熟之半導體技術，表 4.3 為在不同的微波功率下，利用紅外線槍量測基材溫度，由表中可觀察出微波功率的強度對基材溫度有著相當大的影響。圖 4.8(a)在 200W 功率下所成長之高準直性矽奈米尖錐，尖錐密度較小，且高度較矮，並且有數根尖錐出現不完全分開的情況。圖 4.8(b)-(c)而微波功率增大之後，所合成出的高準直性矽奈米尖錐有密度變大，高度變高，尖錐角度變小的情形。綜合以上所得到的結論是微波功率對高準直性矽奈米尖錐的型態有著很大的影響，而這些影響主要來自於基材溫度的提高，溫度提高後熱能轉換成電漿中離子的動能，使離子有較大的能量來撞擊試片表面，對於純粹以物理性撞擊來達成蝕刻目的而言，電漿之微波功率的增加，使離子所帶的能量跟著增加，而形成具有高能量的離子轟擊試片的表面。在較大微波功率下所合成出之高準直性矽奈米尖錐的形狀較佳。控制微波功率在較低的溫度下來合成我們想要的高準直性矽奈米尖錐型態在各種方面的應用上有著相當重大的意義，特別是在

半導體技術方面的應用。

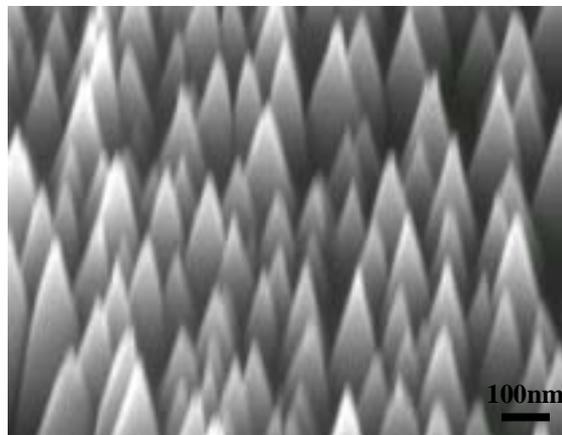
表 4-3 不同微波功率下的基材溫度

微波功率	200W	250W	300W
基材溫度	525°C	558°C	666°C

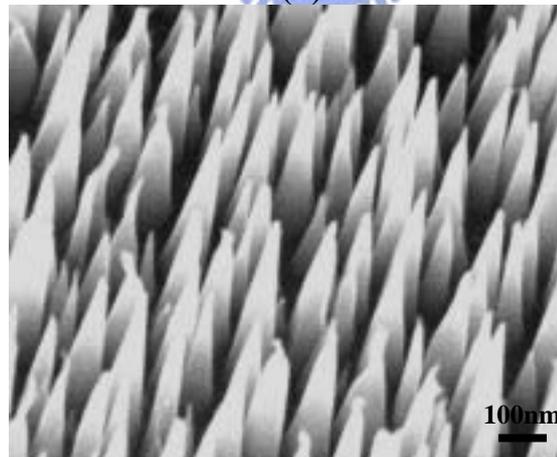




(a)



(b)



(c)

圖 4.8 不同的微波功率合成的高準直性矽奈米尖錐顯微結構 SEM 圖：

(a) 200W (b) 250W (c) 300W

4.2.4 不同時間製備之高準直性矽奈米尖錐橫截面 SEM 圖

圖 4.9(a)-(d)所示為成長時間由 15 分鐘增加到 2 小時，在不同時間下所合成之高準直性矽奈米尖錐的平面圖及截面圖，下表所示為在不同的時間下高準直性矽奈米尖錐的長度、直徑及深寬比，由下表可得知我們可以調整製程時間來控制矽奈米尖錐的高度 (500nm~3000nm) 及直徑 (50nm~300nm)，而相較於直徑變大高準直性矽奈米尖錐的密度卻逐漸的變小，這可由 SEM 的截面圖觀察出。根據這一系列的實驗來判斷，在長時間的作用下，高準直性矽奈米尖錐頂端的長度逐漸增加，但高準直性矽奈米尖錐深寬比及尖錐角度並無太明顯改變表 4-4，但尖錐的單位面積密度卻有所下降，這是因為離子轟擊的效應並沒有隨著時間增長而變小，物理性蝕刻的強度並無太大改變，因此高準直性矽奈米尖錐的長度及直徑也跟著不斷的增加，但隨著高準直性矽奈米尖錐的長度及直徑不斷增加蝕刻速率會逐漸趨緩，其中一些結構不完整，直徑較小的矽奈米尖錐被離子撞斷，這是造成高準直性矽奈米尖錐的密度下降的原因，而結構完整的矽奈米尖錐得以繼續存在。

表 4-4 不同製程時間得到之奈米尖錐長度與深寬比

Time	15mins	30mins	60mins	120mins
Length	544nm	2147nm	2620nm	3206nm
Diameter	51nm	193nm	290nm	350nm
aspect ratio	10.6	11.1	9	9.2

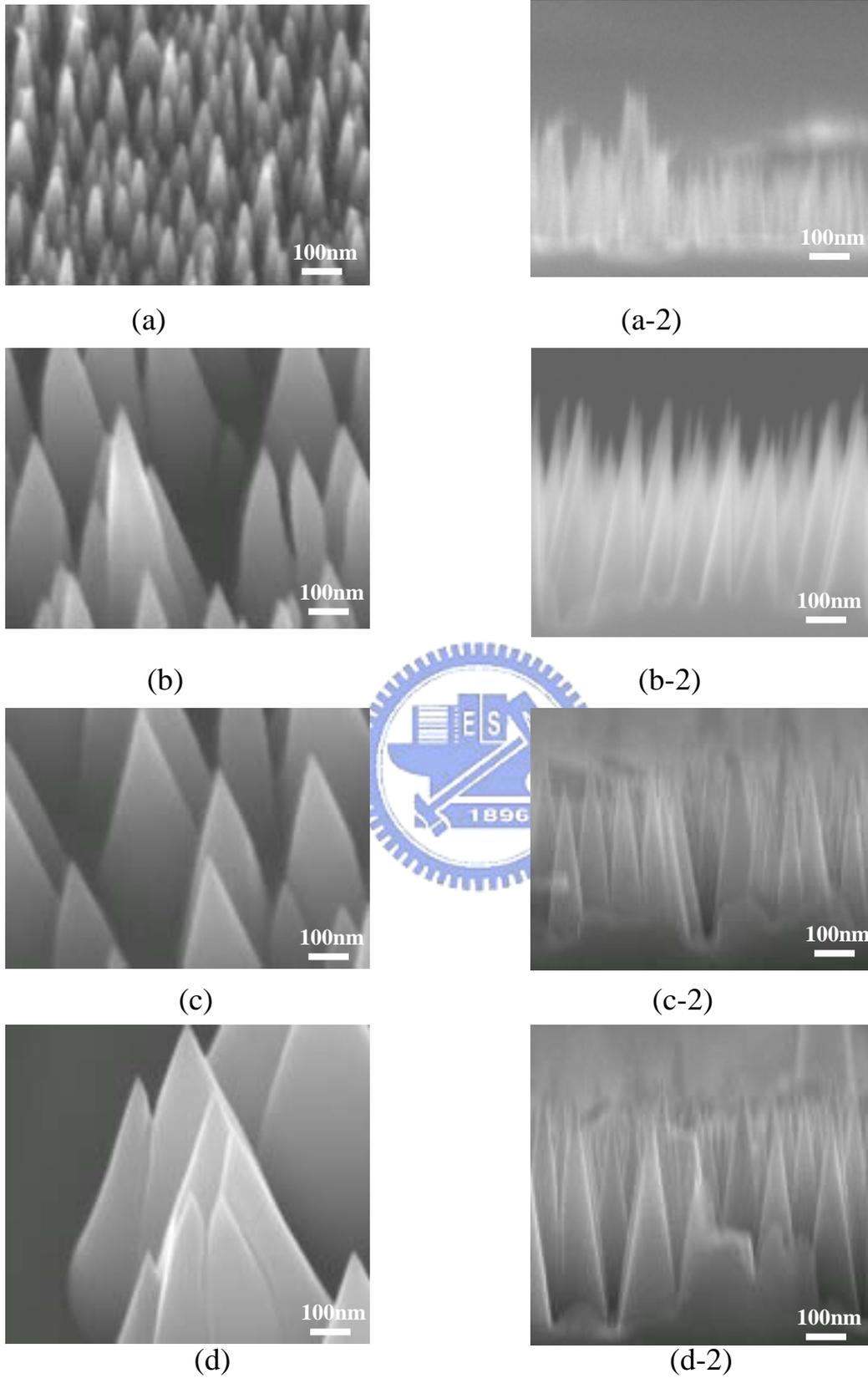


圖 4.9 不同時間所成長之高準直性矽奈米尖錐橫截面 SEM 圖

(a) 15mins (b) 30mins (c) 60mins (d) 120mins

4.3 高準直性矽奈米尖錐合成機制

由以上一系列的實驗可以推斷，高準直性矽奈米尖錐的型態與微波電漿化學氣相沉積系統中的離子能量有著相當大的關係，隨著離子轟擊的能量增大，基材所受到的蝕刻效應越強，高準直性矽奈米尖錐的頂端角度越小而使深寬比變大。

本研究以偏壓輔助微波電漿化學氣相沉積法(Bias assisted microwave plasma enhanced chemical vapor deposition)利用不同的金屬及參數合成高準直性奈米尖錐的機制主要可分為三個步驟來討論：<一>是氫電漿處理時，基材溫度提高造成濺鍍在矽基材上的金屬層成合形成奈米光罩(nano-mask)。<二>是化學性蝕刻如圖 4.10，在表面的 Au 金屬成核之後，由圖 4.11 中可看出在不同時間下的氫電漿處理後表面濺鍍金屬的成核分佈情況，從圖中可量測出成核金屬的尺寸分佈在 15~40nm 間，在經過氫電漿處理過後，有些裸露出來的矽基材與電漿中的氫離子作用，使得矽原子間的鍵結被破壞並與氫離子作用產生揮發性物質後被幫浦抽掉，化學性蝕刻的特徵為對基材的破壞性較小，是一種等向性蝕刻，具有較大的蝕刻選擇性，因此無法破壞在矽試片表面成核的金顆粒而蝕刻出高深寬比的高準直性矽奈米尖錐。<三>是物理性蝕刻如圖 4.12，利用在電漿中形成的各種重離子，經由施加偏壓加速後得到足夠的能量，對基材造成離子轟擊的效應來達成蝕刻的效果，物理性蝕刻的特徵是對基材的破壞性較大，為一種非

等向性的蝕刻，較難以做選擇性的蝕刻，也因此可以合成深寬比大的型態
優良的高準直性矽奈米尖錐。



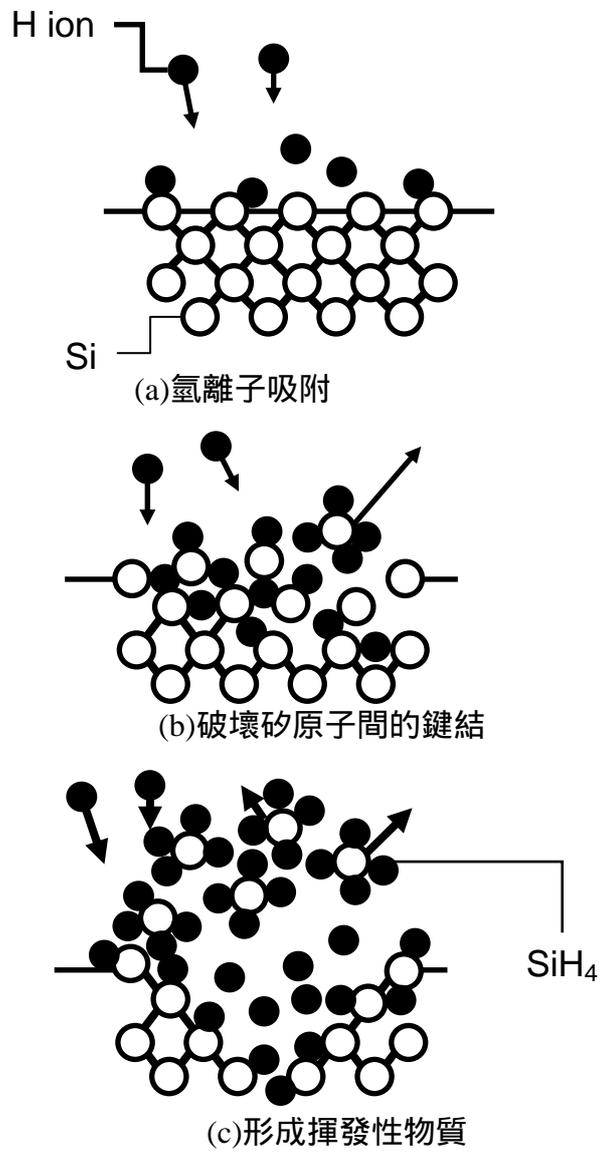
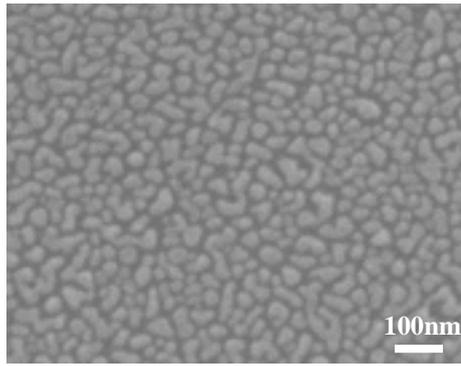
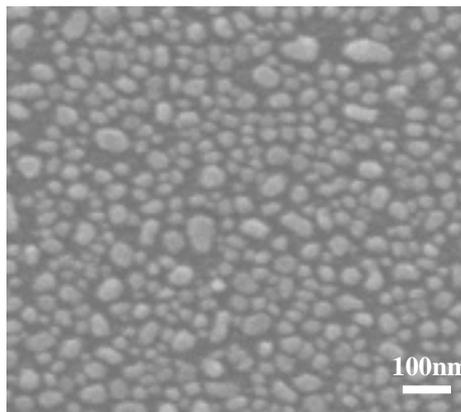


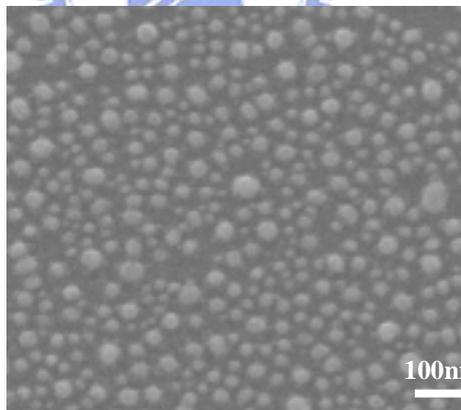
圖 4.10 化學性蝕刻示意圖



(a) 5mins



(b) 10mins



(c) 30mins

圖 4.11 表面濺鍍金屬層在不同時間下氫電漿處理 SEM 圖

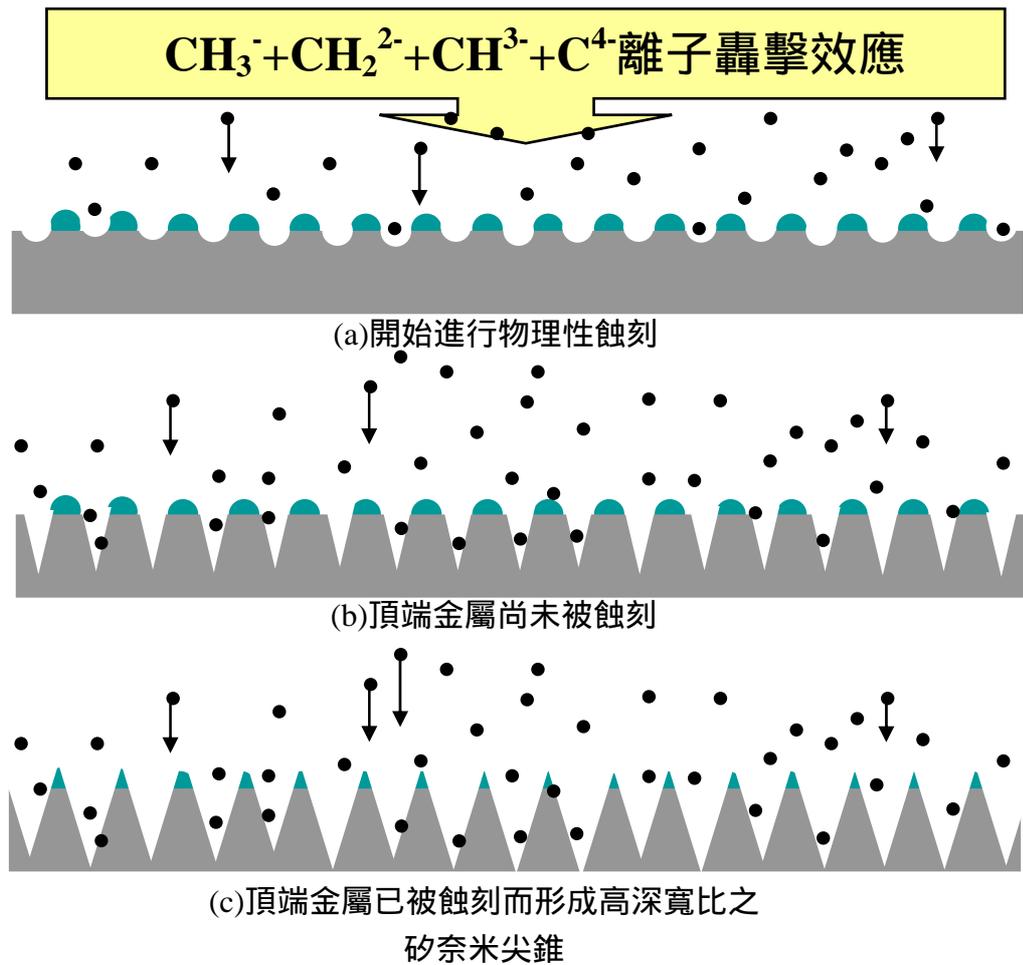


圖 4.12 物理性蝕刻示意圖

4.4 濺鍍不同的金屬來合成高準直性矽奈米尖錐

知道其機制後，我們期望可以濺鍍其他的金屬，以相同的機制合成出型態類似的奈米尖錐，圖 4.13 為在 1torr 工作壓力、微波功率 300W、偏壓 -250V、成長時間 30 分鐘所合成出來的高準直性矽奈米尖錐，分別是濺鍍 Ag Pt Au 金屬在 MPCVD 系統中所製備出來的高準直性矽奈米尖錐的 SEM 圖，圖中可看出奈米尖錐分佈的相當均勻且有相當大的深寬比。

由實驗結果看出在相同的條件下只有比較穩定的金屬可以合成出高準直性奈米尖錐。根據推測，這與濺鍍金屬與碳的共溶點及金屬的溶碳量有關相當大的關係，若能在適當的條件下可以利用各種不同金屬合成出頂端金屬式高準直性奈米尖錐，並控制尖錐的型態及密度，可以大大的提升奈米尖錐在生醫、化學檢測器方面的應用性。

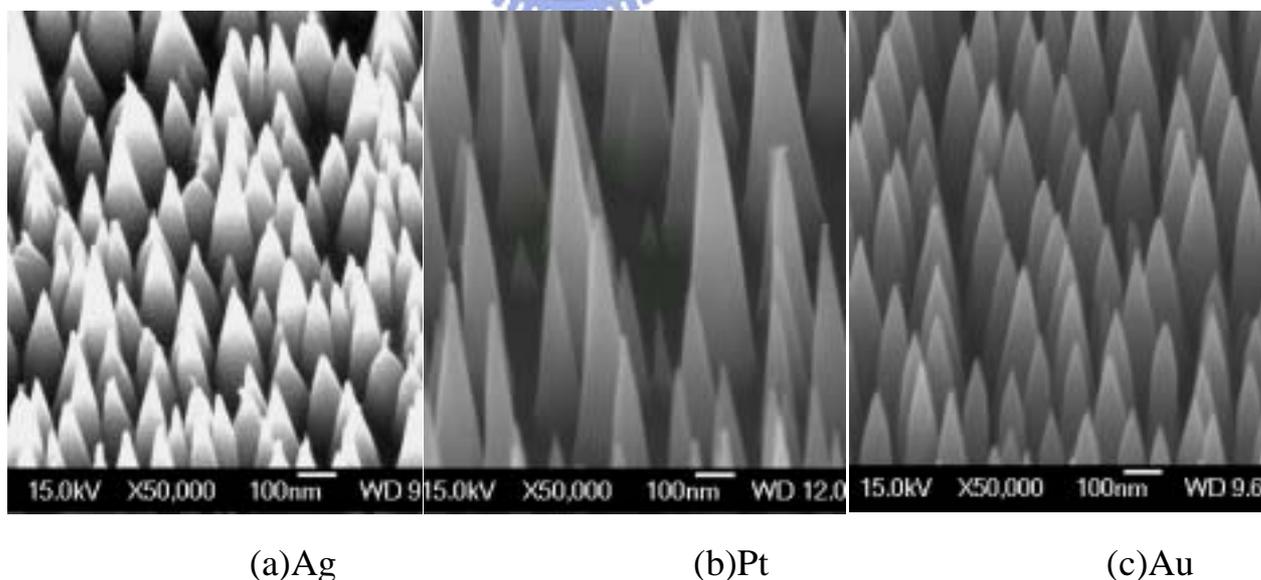


圖 4.13 濺鍍各種不同金屬合成出高準直性奈米尖錐

五、結論

1. 本研究藉由濺鍍金屬在矽試片上，於MP C V D系統中以較簡單的製程製備出均勻性及再現性良好的高準直性奈米尖錐結構。
2. 本研究發現此奈米尖錐結構為電漿式乾蝕刻所製備出來的高準直性矽奈米尖錐，而一開始所濺鍍的金屬作為奈米遮罩(nano-mask)附著在矽奈米尖錐的頂端。
3. 在低工作壓力(1torr)下，氣體有著較大的自由徑，可製備深寬比較大的高準直性奈米尖錐。
4. 在施加高偏壓(-250V)下，氣體離子具有較大的加速度，可製備深寬比較大且頂端尖銳的高準直性奈米尖錐。
5. 在高微波功率(300W)下，基材溫度上升，氣體具有較大的動能，可製備深寬比較大的高準直性奈米尖錐。
6. 實驗中發現可藉著調整製程時間來控制高準直性矽奈米尖錐的高度尺寸(500nm~3000nm)。
7. 本研究藉由提出一個高準直性矽奈米尖錐可能的形成機制，在MP C V D系統中利用不同的濺鍍金屬以相同的機制製備高準直性矽奈米尖錐。

參考文獻

- [1] A. Thess et al. "Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes ",Science, 273, pp. 483~488,1996.
- [2] M.A.Kastner "Artificial atom",Phys. Today,46,24,1993.
- [3] N. M. Rodriguez et al. "Catalytic engineering of carbon nanostructures",Langmuir,11,3862,1995.
- [4] Special issue of Nature,406,1021,2000.
- [5] 趙中興,田志豪,顯示器原理與技術,初版,台北市,全華,民國 86 年.
- [6] T.Holzel"vice president of marketing and sales",Pix Tech. Medical Electronics Manufacturing Fall,1998.
- [7] L. Nisson, " Microscopic characterization of electron field emission",J. Vac. Sci. Technol. Vol. 20,Issue 1,326-337,2002.
- [8] X.L Peng et al." Field-emission characteristics of chemical vapor deposition-diamond films",Thin Soild Film,370,63-69,July 2000.
- [9] S.D Johnson et al.,Microelectric Engineering,61-62,665-670,July 2002.
- [10] Y.Shiratori et al. " Vertically aligned carbon nanotubes produced by radio-frequency plasma-enhanced chemical vapor deposition at low temperature and their growth mechanism",Materials Chemistry and Physics,87,31-38,September 2004.
- [11] An Xia et al. " Formation of carbon nanowires by annealing silicon carbide films deposited by magnetron sputtering",Applied Surface Science,193,87-91,June 2002.
- [12] Z.L.Tsakadze et al. " Self-assembly of uniform carbon nanotip structures in chemically active inductively coupled plasmas ",Diamond and Related Materials,13,1923-1929,October 2004.
- [13] Chun Liu et al. " Synthesis and field emission properties of aluminum nitride nanocones ", Applied Surface Science,251,220-224,September 2005.

- [14] T.Yoshitake ,Physica,B323,124-126,2002.
- [15] W. Zhu et al. "Low-field electron emission from undoped nanostructured diamond",Science,282,1471,1998
- [16] S.Iijima"Helical microtubules of graphitic carbon",Nature,354,56,1991
- [17]R.Andrews et al. ,Phys. Lett.,303,467,1999
- [18] G.Kumaravelu et al. " Damage studies in dry etched textured silicon surfaces ",Current Applied Physics,4,108-110,April 2004.
- [19] Irina Kleps et al. " Study of porous silicon, silicon carbide and DLC coated field emitters for pressure sensor application ",Solid-State Electronics,45,997-1001,June 2001.
- [20]A.C. Dillon, " Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes ",Nature,386,6623,377-380,1997.
- [21]S.M. Lee et al." Hydrogen adsorption and storage in carbon nanotubes "Synth.Met.,113,209-216,June 2000.
- [22]C.Liu et al. " Hydrogen Storage in Single-Walled Carbon Nanotubes at Room Temperature",Science,286,5442,1127-1130,1999.
- [23]K.A.Dean et al. ,Phys.,85,3832,1999.
- [24]P.G.Collins, A.Zettl, ,Phys.Rev.,B55,9391,1997.
- [25] D.S Bethune et al. "Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls",Nature,363,605,1993.
- [26] R. Saito et al. "Physical Properties of carbon Nanotubes",Imperial College Press,Lodon,1998
- [27] C. Niu et al. "High Power Electrochemical Capacitors based on Carbon nanotube Electrodes",Appl. Phys. Lett.,70,1480,1997.
- [28] J. Lu, "Carbon Nanotube – The material for the new Millennium, in the International Conferencw on Novel formation Mechanisms and Physical Properties of Nanostructure",Hsinchu,Taiwan,12-20,1998.

- [29] H.Schmid,Hans-Werner Fink, "Carbon nanotubes are Coherent Electron Sources",Appl.Phys.Lett. ,70,2679,1997.
- [30] Vander Wal et al. ,Phys. Lett.,349,178,2001.
- [31] E. I. Givargizov et. al. " Fabrication of field emission display prototype based on Si field emission arrays with diamond coating "J. Vac. Sci. Technol. B 15,450-453,1997.
- [32] K. L. Jensen et. al. " Photon assisted field emission from a silicon emitter", Solid-State Electron. ,Vol. 45,831-840,2001.
- [33] D. R. Whaley et. al. " Application of field emitter arrays to microwave power amplifiers ", IEEE Trans. Plasma. Sci. ,Vol 28,727-747,2000.
- [34] K. L. Jensen et. al. " Analysis of a photon assisted field emission device ", Appl. Phy. Lett. , Vol. 77,585-587,2000.
- [35] M. Matsuoka et al. "Preparation of Silicon Thin Diaphragms Free from Micropyramids using Anisotropic Etching in KOH Solution",Eng. Jpn.,25,6,735-740,1992.
- [36] J.R.Ligenza et. al. ,J.Phys.Chem.,65,2011,1961.
- [37] C. C. Striemer et. al., "Dynamic etching of silicon for broadband antireflection applications" Appl. Phys. Lett.,Vol 81,2980-2982,2002. "
- [38] V. S. Y. Lin et. al., " A porous silicon-based optical interferometric biosensor. ",Science, Vol. 278,840-843,1997
- [39] J. J. Hickman, et. al. " Molecular self-assembly of two-terminal, voltammetric microsensors with internal references. "Science, Vol. 252, 688-691, 1991.
- [40] D. Kovalev, et al., " Strong Explosive Interaction of Hydrogenated Porous Silicon with Oxygen at Cryogenic Temperatures "Phys. Rev. Lett., Vol. 87,68301,2001.
- [41] Chih-Hsun Hsu et. al. "Generally Applicable Self-Masked Dry Etching Technique for Nanotip Array Fabrication",Nano Lett. ,Vol 4,No 3,471-475,2004.
- [42] 成會明,奈米碳管,初版一刷,台北市,五南圖書,民國 93 年
- [43] 汪建民,材料分析,四版,台北市,民全書局,民國 94 年

[44] A. A. Evtukh et. al. "Silicon tip arrays with nanocomposite film for electron field emission applications " Material Sci. Eng. C, Vol 19 ,401-405,2002.

[45] W. H. Wang et. al. "Nanofabrication and properties of the highly oriented carbon nanocones" Diamond an Related Materials, Vol 14,907-912,2005.