

國立交通大學

材料科學與工程學系

碩士論文

濺鍍鈀與氧化鈀薄膜應用於奈米裂隙電極製作
研究

Studies of Sputter Deposition of Pd and PdO thin films for
Nanogap electrode fabrication

研究生：曾泰銓

指導教授：潘扶民 博士

中華民國九十六年七月

濺鍍鈀與氧化鈀薄膜應用於奈米裂隙電極製作研究
Studies of Sputter Deposition of Pd and PdO thin films for
Nanogap electrode fabrication

研究生：曾泰銓

Student: Tai-Chung Tzeng

指導教授：潘扶民

Adviser: Fu-Ming Pan

國立交通大學

材料科學與工程學系

碩士論文

A Thesis

Submitted to Department of Materials Science and Engineering

College of Engineering

National Chiao Tung University

in partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Master

in

Materials Science and Engineering

July 2007

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十六年七月

濺鍍鈮與氧化鈮薄膜應用於奈米裂隙電極製作研究

研究生：曾泰銓

指導教授：潘扶民 博士

國立交通大學材料科學與工程研究所

摘要

奈米級裂隙電極元件廣泛的運用於不同的領域上，其中做為場發射源的應用亦不在少數。本論文區分成兩個部份來進行奈米級裂隙電極元件場發射源的研究，其一為以磁控濺鍍的方式沉積金屬鈮與氧化鈮，探討濺鍍參數與薄膜特性的關聯，並量測其場發射特性。其二為設計奈米級裂隙電極元件製程以應用於場發射源，並以微影蝕刻等積體電路製程技術，製作奈米級裂隙電極元件。研究結果顯示，在不同的濺鍍壓力以及氫氣/氧氣流量比的條件下，所沉積的氧化鈮膜皆呈現薄片狀的結構，且其隨著參數的不同可獲致不同的薄膜表面型貌、薄膜表面粗糙度、薄片狀尺寸、以及薄片密度。此外，該等場發射的特性優於單以氫氣電漿沉積的金屬鈮。在本研究中，以反應性濺鍍所得具有最佳場發射特性的氧化鈮膜濺鍍參數包括：50 W的射頻功率、 3×10^{-2} Torr的濺鍍壓力、20/20 sccm的氫氣/氧氣流量比。此外，場發射的臨界電壓為42 Volt。

Studies of Sputter Deposition of Pd and PdO thin films for Nanogap electrode fabrication

Student : Tai-Chung Tzeng

Advisors : Fu-Ming Pan

Department of Materials Science and Engineering
National Chiao Tung University

Abstract

Nanogap-electrode devices have many potential applications in a wide range of technology realms, and application on field emission devices has received much attention. This study is basically divided into two major parts. First, palladium and palladium oxide films were deposited by radio-frequency magnetron sputter deposition on Si substrates, film properties, sputter deposition parameter, and field emission characteristics were studied. Second, conventional integrated circuit processes, such as lithography and reactive ion etch were employed to fabricate nanogap-electrode devices for field emission devices. The results revealed that the palladium oxide films possessed a flake-shaped structure, of which the film properties varied as a function of sputter deposition conditions, such as, the deposition pressure and the Ar/O₂ flow rate. The surface morphology and the size and density of the palladium oxide flake were strongly dependent on sputter deposition parameters. Field emission properties of the flake-like PdO thin film were superior to that of the palladium thin film. The deposition parameters for the palladium oxide thin film with the optimal field emission characteristics are as follows: RF power: 50

Watt, sputter pressure: 3×10^{-2} Torr, and Ar/O₂ flow rate: 20/20 sccm. The lowest field emission turn-on voltage of the PdO thin film was 42 Volt. The Pd and PdO thin film strips were prepared in the study as the nanogap-electrodes of field emission devices.

誌謝

承蒙潘扶民教授兩年來悉心的教導與督促，口試委員許鈺宗教授、呂志鵬教授、吳耀全教授以及戴寶通博士給與寶貴的意見，以及建融學長的協助與建議，使我能夠順利的完成本篇論文，同時也很榮幸有機會能夠參與華映交大的學術合作計畫，使我能將所學貢獻於此計畫。感謝實驗室志豪、智傑、德銘、重守學長、貞君學姊以及學弟妹們如靜雯、全雯、子中、培維等人在實驗與課業上給予關心及指導。感謝三位碩二的朋友冠榮、宜芳與瑞易在這兩年的時間一起成長與蛻變，於儀器的操作及實驗方法上有著相當大的進步。感謝材料所張立教授實驗室的彭峻彥學長以及許鈺宗教授實驗室的劉皓恆學長在實驗上給予相當大的指導與支援，才可使我順利將此論文完成，而昶龍、騏廷、泰瑞以及奈米中心的技術員阿姨們給予關心與鼓勵，亦是催生此論文的重要角色。最後感謝一路支持我的家人，給予我各方面的資助與鼓勵，成為完成這篇論文背後最重要的支柱。

目錄

中文摘要.....	i
英文摘要.....	ii
誌謝.....	iv
文章目錄.....	v
表目錄.....	vii
圖目錄.....	viii

文章目錄

第一章 前言、研究動機與目的.....	1
第二章 文獻回顧.....	4
2-1 場發射理論.....	4
2-1-1 電子場發射.....	4
2-1-2 Fowler-Nordheim 方程式.....	6
2-2 裂隙型電極製程與應用.....	9
2-2-1 聚焦離子束法製作奈米級裂隙.....	9
2-2-2 熱應力破壞法製作奈米級裂隙.....	11
2-2-3 側壁氧化犧牲層製作奈米級裂隙.....	12
2-2-4 通電成型法製作奈米級裂隙電極.....	15
2-2-5 氫脆成形法製作奈米級裂隙電極.....	17
2-3 電漿濺鍍.....	19
2-3-1 射頻濺鍍.....	19
2-3-2 磁控濺鍍.....	21
2-3-3 反應性濺鍍.....	23
第三章 實驗步驟.....	24
3-1 實驗介紹.....	24
3-2 磁控電漿濺鍍薄膜特性與電子場發射特性研究.....	25
3-3 奈米級裂隙電極元件製備流程.....	27
3-4 製程儀器.....	28
3-4-1 薄膜成長機台.....	28
3-4-2 活性離子蝕刻系統.....	29
3-4-3 真空電漿濺鍍系統.....	30
3-5 分析儀器.....	32
3-5-1 掃描式電子顯微鏡.....	32
3-5-2 原子力顯微鏡.....	33
3-5-3 低略角 X 光繞射儀.....	34
3-5-4 化學分析電子儀.....	35

3-5-5 真空電性量測機台	36
第四章 磁控電漿濺鍍薄膜特性與電子場發射.....	37
4-1 鈮金屬磁控濺鍍.....	37
4-1-1 沉積時間與沉積速率	37
4-1-2 表面形貌與退火處理	40
4-1-3 晶體結構與退火處理	43
4-1-4 裂隙型電極元件電子場發射量測系統建立.....	45
4-1-5 電子場發射與退火處理	46
4-2 氧化鈮薄膜反應性濺鍍	48
4-2-1 氧化鈮沉積速率與靶毒化	48
4-2-2 氧氣流量與氧化鈮表面型貌	52
4-2-3 氧氣流量與電子場發射特性	56
4-2-4 濺鍍壓力與氧化鈮表面型貌	58
4-2-5 濺鍍壓力與電子場發射特性	60
4-2-6 退火處理與晶體結構及成分分析	62
4-2-7 退火處理與電子場發射特性	64
4-3 結語.....	67
第五章 奈米級裂隙電極元件	68
5-1 奈米級裂隙電極元件製程	68
5-2 奈米級裂隙電極元件第一電極成型	71
5-3 側壁氧化矽犧牲層成長	74
5-4 奈米級裂隙電極元件第二電極成型	75
5-5 結語.....	78
第六章 總結與未來工作.....	79
6-1 總結.....	79
6-2 未來工作.....	81
參考文獻.....	82

表目錄

表 4-1.金屬鈮膜沉積參數表	38
表 4-2.反應性濺鍍氧化鈮初始設計之參數	50
表 4-3.去除靶毒化的影響後所使用之實驗參數	51
表 4-4.氧化鈮參數 A 至 D 退火前後各項參數比較表	66
表 5-1.ICHDP-RIE 蝕刻參數.....	72

圖目錄

圖 1-1.奈米級裂隙電極元件應用於分子電晶體結構.....	3
圖 2-1.電子場發射理論示意圖.....	5
圖 2-2.聚焦離子束製作寬度為 12 nm 奈米級裂隙電極 SEM 影像.....	10
圖 2-3.熱應力破壞法製作奈米級裂縫之楔形結構示意圖.....	11
圖 2-4.氧化鈦為側壁氧化層製作奈米級裂縫電極元件.....	14
圖 2-5.氧化鋁為側壁犧牲層製作奈米級裂縫電極元件.....	14
圖 2-6.SED 公司所製作之電子場發射源.....	16
圖 2-7.SED 場發射顯示器作用示意圖.....	16
圖 2-8.氬脆法製奈米級裂隙電極元件結構示意圖.....	18
圖 2-9.氬脆法製作 25 nm 奈米級裂隙電極元件所量測之場發射電性.....	18
圖 2-10.射頻濺鍍時所產生自我偏壓現象.....	20
圖 2-11.磁控濺鍍原理圖.....	22
圖 2-12.不同材料對 Ar 離子的濺射率.....	23
圖 3-1.電漿濺鍍 320 nm 裂隙結構製程圖.....	26
圖 3-2.真空電漿濺鍍系統示意圖.....	31
圖 3-3.真空電性場發射量測機台.....	36
圖 4-1.金屬鈀膜沉積速率與厚度.....	38
圖 4-2.不同沉積時間下所得把金屬膜之截面 SEM 影像.....	39
圖 4-3.金屬鈀膜退火前後 SEM 影像.....	41
圖 4-4.退火後鈀金屬經過 25 sec 蝕刻後之 auger 圖譜.....	42
圖 4-5.金屬鈀膜 AFM 影像.....	42
圖 4-6.金屬鈀膜 XRD 圖譜.....	44
圖 4-7.裂隙型電極元件場發射量測接線圖.....	45
圖 4-8.鈀金屬膜電子場發射 I-V 與 F-N 曲線.....	47
圖 4-9.直流電漿反應性濺鍍靶毒化曲線.....	50
圖 4-10.改變不同氧氣流量所得氧化鈀俯視與截面 SEM 影像.....	54
圖 4-11.氧化鈀參數 B，氧氣流量為 20 sccm，長時間沉積之 SEM 影像..	55
圖 4-12.氧化鈀參數 D，氧氣流量為 10 sccm，長時間沉積之 SEM 影像..	55
圖 4-13.改變氧氣流量所沉積之氧化鈀膜場發射特性.....	57
圖 4-14.改變不同壓力值所得之 SEM 及 AFM 影像.....	59
圖 4-15.改變不同壓力所得氧化鈀膜電子場發射特性.....	61
圖 4-16.參數 A、B、C、D 退火前後所得之 XRD 圖譜.....	63
圖 4-17.退火前後的 ESCA 圖譜.....	63
圖 4-18.氧化鈀退火前後電子場發射的 I-V 與 F-N 曲線.....	65
圖 4-19.氧化鈀退火後參數 A 至 D 試片表面型貌 SEM 影像.....	65
圖 4-20.氧化鈀參數 A 至 D 經過退火後的 AFM 影像.....	66
圖 5-1.本實驗所設計之奈米級裂隙元件製程流程圖.....	70

圖 5-2.以 ICHDP-RIE 蝕刻後所得之第一電極 SEM 影像	73
圖 5-3.以 TEL-5000 與 TCP-9400SE 蝕刻後所得之第一電極側面型貌	73
圖 5-4.乾式氧化矽於 850 °C 時成長速率曲線.....	74
圖 5-5.鈮膜濺鍍後之元件影像	77
圖 5-6.金屬鈮膜撥離實驗	77

第一章 前言、研究動機與目的

奈米技術為現代科技界中最廣泛使用的技術，舉凡生活日常用品至高科技的電腦產品等，無一不是利用奈米級的技術來製造品質更佳、耐用性更好且具有更低廉價格的產品。其中奈米級裂隙電極元件為一種廣泛利用的技術，國內對於將此結構應用有交通大學許鈺宗教授^[1]所設計兩側分別為多晶矽與金的 80 nm 裂隙電極元件，可作為生物分子的偵測器用途。國外則有 Y. Naitoh 將此技術應用在分子電晶體上^[2]，製作出兩側電極皆為金的 10 nm 裂隙電極元件如圖 1-1 所見。近來日本 SED 公司更將奈米級裂隙電極元件應用於場發射平面顯示器上，冀望可以成為下一世代的新型平面顯示器。



探究 SED 公司製作奈米級裂隙電極元件技術，裂隙電極製程是以網版印刷以及噴墨印刷的方式搭配通電成型法，利用三角波以及方型波使氧化鈇經由高熱過程還原成鈇原子製作裂隙，並通入氫氣與甲烷使其能於裂隙電極上沉積碳膜達到縮小裂隙寬度至數奈米，以達到電子場發射的目的。由 SED 公司所發表的專利及論文中可得知，當奈米級裂隙電極經由碳膜沉積的步驟將裂隙寬度縮小至 4 至 6 奈米時，元件的臨界電壓可低至 22 V，如此低的驅動電壓可使此結構成為平面場發射顯示器的優良場發射源。由於通電成型所得之裂隙寬度約在數十微米間，故需要第二階段的碳膜沉積來縮小裂隙寬度以達到以 22 V 即可產生場發射，如欲達到簡化的電子場發

射源製作的目標，除了尋找一種可直接製作較小裂隙寬度的方式外，即是尋找一種功函數低於金屬鈮且熱穩定性佳的材料做為電子場發射源材料，如此便可於較寬的裂隙寬度下達到低驅動電壓的目的。由文獻中得知氧化鈮功函數低於金屬鈮^[3]，且氧化鈮可忍受高溫至 800 °C 才還原成鈮金屬^[4]，故本研究將著重氧化鈮與金屬鈮應用於裂隙型電子場發射源時，兩者的場發射電特性比較。

由於鈮金屬乃是一種難以氧化的金屬，文獻中得知如欲氧化鈮金屬則需達到 600 至 800 K 的高溫環境下，且通入大量的氧氣於長時間才可得到厚度為數奈米的氧化鈮^[5]，故本實驗製備氧化鈮的方式將不採用熱氧化的方式，而改以鈮金屬靶材於射頻磁控濺鍍時通入氧氣成為氬氣/氧氣混合電漿以進行鈮金屬反應性濺鍍來濺鍍氧化鈮薄膜，並調控不同濺鍍參數以沉積表面性貌、結晶性以及電性不同的氧化鈮，並尋求最佳的濺鍍參數以達到最佳的電子場發射源材料。

奈米級裂隙電極元件可經由各種不同的製程來調控不同寬度的裂隙以應用於不同的用途中，最為直接的方式則是以聚焦離子束濺擊的方式在試片表面製造出不同寬度的裂隙，或是以微影蝕刻的方式搭配各式各樣的沉積機台來製作奈米級裂隙電極元件，其中最常見的是以半導體技術中將側壁氧化層作為犧牲層來製作奈米級裂隙電極元件的方式，可視為一種成熟且可精確控制側壁氧化層厚度的技術。故本研究將設計製作以氧化矽做為

側壁氧化層做為控制奈米級裂隙電極元件裂隙寬度之元件，並將前述所研究磁控濺鍍所得最佳條件的氧化鈮薄膜沉積於此元件中來製作電子場發射特性良好的裂隙型電極元件。

整理前述研究動機將本研究目的列舉如下：

- 1.以射頻磁控濺鍍金屬鈮與氧化鈮，探討濺鍍參數與薄膜特性的關聯性。
- 2.探討金屬鈮與氧化鈮的電子場發射特性與濺鍍參數之關聯性。
- 3.設計並製作奈米級裂隙電極，將金屬鈮與氧化鈮沉積於此元件中以獲得良好的電子場發射特性。

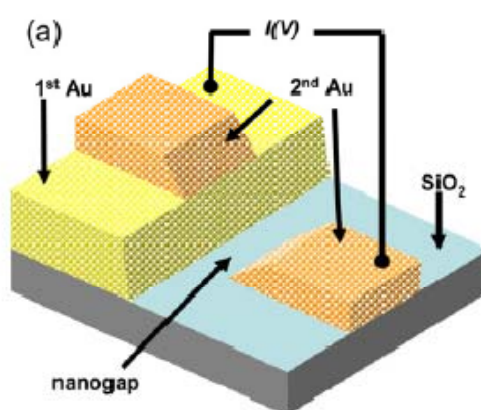


圖 1-1. 奈米級裂隙電極元件應用於分子電晶體結構

第二章 文獻回顧

2-1 電子場發射理論

2-1-1 電子場發射

電子場發射的機制是一種量子穿隧效應(quantum tunneling effect)。圖 2-1(a)為金屬和真空態間的電子位能圖。金屬內的電子要達到真空態時必須跨過能障，才能跑到真空中成為自由電子，一般稱此能障為功函數(Φ)。但是當金屬表面外加足夠大的電場時，物質表面的真空能帶分布會改變，使表面能障產生彎曲，而此現象除了會使其有效功函數下降低於材料原始功函數，亦會使得位能障壁寬度(d)大幅減小如圖 2-1(b)所示。當外加的電場越大，能障彎曲的程度則越傾斜，有效功函數亦會被壓得越低如圖 2-1(c)，如此一來位能障壁也隨電場增加而有減小的趨勢，如圖中 line 1 為電場較小時候的電子能障；line 2 為電場較大的電子能障。當此位能障壁低至臨界值時，電子將從金屬內部直接穿隧到真空或介電質中成為自由電子，而不用跨過有效功函數的能障，此現象稱為穿隧效應^[6]。於點尖端的位置，在強電場的作用下，曲率大的地方等位線更為密集，使得該區的電場強度劇增，稱為電場集中效應，故於尖端的位置更易產生穿隧效應，此即為尖端放電的原理，如圖 2-1 (d)^[7]。

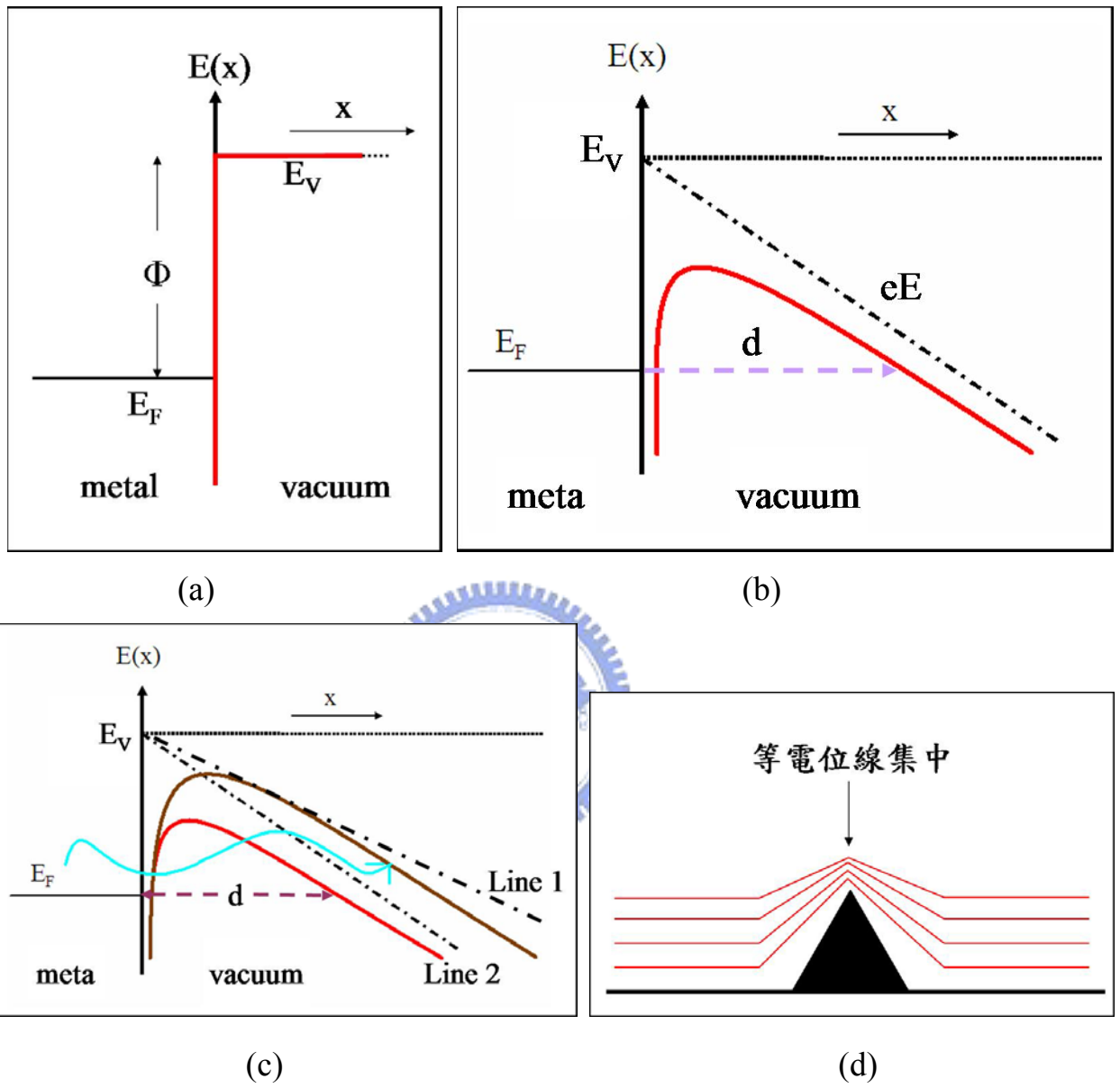


圖 2-1. 電子場發射理論示意圖

(a)金屬和真空態間的電子位能圖

(b)外加電場使位能障壁縮小示意圖

(c)不同的電場強度使位能障壁減小示意圖

(d)尖端處等電位線集中之示意圖

2-1-2 Fowler-Nordheim 方程式

電子場發射理論最初是由 Fowler 與 Nordheim 兩人於 1928 年提出，其電子發射過程可用 Fowler-Nordheim 方程式來描述。此方程式乃是從金屬表面的場發射以量子力學的穿隧機率的觀點出發，由物質表面場發射而出的電流可由場發射的電子個數乘以電子的帶電量(e)所得，如公式(2-1)所示：

$$J(E,T)=e\int_0^{\infty} N(W,T)D(W)dW \quad (2-1)$$

$J(E,T)$ 代表場發射電流密度，而 $N(W,T) dW$ 代表當溫度在 T 時，能量介於 W 到 $W+ dW$ 之間的電子數； $D(W)$ 代表電子具有 W 的能量時所能穿透表面能障的機率； E 代表外加電場而 T 則為溫度。將公式(2-1)積分後可得公式

(2-2)：

$$J(E,T) = \frac{e^3 E^2}{16\pi^2 \phi t^2(y_0)} \frac{\pi c_0 k_B T}{\sin(\pi c_0 k_B T)} \exp\left[-\frac{4}{3e} \left(\frac{2m}{\eta^2}\right)^{1/2} v(y_0) \frac{\phi^{3/2}}{E}\right] \quad (2-2)$$

其中的 e 為電子帶電量， ϕ 為材料的功函數， m 為電子質量， η 為蒲朗克常數， k_B 為波茲曼常數， c_0 為常數， $t^2(y_0)$ 及 $v(y_0)$ 則為函數變數，在場發射的狀況下則 $t^2(y_0)$ 趨近於 1.1，而 $v(y_0)$ 則趨近於 $0.95 - y_0^2$ ，

$$y_0 = \frac{3.79E^{1/2}}{\phi}$$

當溫度很低的時候則可以將公式(2-2)簡化而得到公式(2-3)

$$J(E) = A' E^2 \exp\left[-\frac{B' \phi^{3/2}}{E}\right] \quad (2-3)$$

其中的 A' 及 B' 則分別為一特殊定義之數值

$$A' \equiv \frac{e^3}{16\pi^2 \eta \phi t^2(y_0)}$$

$$B' \equiv \frac{4}{3e} \left(\frac{2m}{\eta^2} \right)^{1/2} v(y_0)$$

而後將幾何效應導入此一公式，考慮局部電場(local electric field)效應將電場強化因子(β)的概念導入公式(2-3)後將 $E = \beta V$ 取代 $E = V/d_0$ 。並由於量測電子場發射時乃是施加一電壓(V)，量測電子場發射電流(I)，故將 F-N 方程式當中之外加電場(E)及電流密度(J)利用 $J = I/V$ 、 $E = \beta V$ 以及 $V(y)$ ， $t(y)$ 的趨近值帶入公式(2-3)可將 F-N 方程式改寫成

$$I = aV^2 \exp\left(-\frac{b}{V}\right) \quad (2-4)$$

而其中

$$a = \frac{A\beta^2}{1.1\phi} \exp\left[\frac{B(1.44 \times 10^{-7})}{\phi^{1/2}}\right]$$

$$b = \frac{0.95B\phi^{3/2}}{\beta}$$

$$A = 1.54 \times 10^{-6}, B = 6.87 \times 10^7$$

把方程式(2-4)兩邊同除以電壓 V 的平方，再取其 ln 值後可得到公式(2-5)

$$\ln\left(\frac{I}{V^2}\right) = \ln(a) + (-b) \frac{1}{V} \quad (2-5)$$

並以 $1/V$ 與 $\log(I/V^2)$ 作圖即可求得 FN-plot，可由此 FN-plot 觀察量測之數據是否符合 FN 電子場發射行為，並可由其斜率為 $-b$ 算出結構之電場強化因子 β 值。

由 F-N equation 得知，穿隧電流密度與場發射材料本身的功函數及電場強化因子(β)有關。功函數視乎材料結構的不同而改變；場強因子是視乎材料表面的形態而決定的，但場強因子並不是單純的為表面形態所影響，除此之外，場強因子同時可反應出材料的內部結構，如化學鍵結，晶界結構

等。所以可以於實驗中改變材料的表面形態或幾何形狀，使場強因子變大，亦或是使其功函數降低可進一步使得發生穿隧效應的臨界電場(threshold electric field)變小，讓場發射的現象更容易發生。



2-2 裂隙型電極製程與應用

裂隙型電極製程可分成(1)聚焦離子束、(2)熱應力破壞法、(3)側壁氧化層犧牲法、(4)通電成型法與(5)氫脆成形法等四種方式，於本章節中將就此四種方式詳述其製程與應用。

2-2-1 聚焦離子束法製作奈米級裂隙

聚焦離子束(focused ion beam, FIB)乃是將元素離子化後經過電場加速，利用靜電透鏡聚焦將高能量離子束擊打於試片表面的技術，常用於IC電路修正以及製備TEM試片上。由於靜電透鏡可將離子束聚焦至極小區域故此技術廣泛應用於奈米級的製程上^[8,9]，其元件製作方式極為直接，乃是利用黃光微影的技術在基板上製作出兩個距離較寬的大電極，兩電極間有一條寬度約為數微米之連接線，而後利用高電壓聚焦離子束將其連接線切斷，其SEM影像如圖2-2所示，圖中顯示FIB濺蝕出寬度為12 nm裂縫，而此寬度依照離子束不同能量、時間、氣體與基板材料之不同而有所改變，可從數奈米至幾微米。將此奈米級裂隙電極結構應用於場發射源結構時^[10,11]，於兩側施加正負電壓則兩端則兩電極間產生電子場穿隧效應，而其臨界電壓從數十伏特至數百伏特不同，最主要之影響條件乃是FIB所濺蝕之裂縫具有不同寬度及型貌。

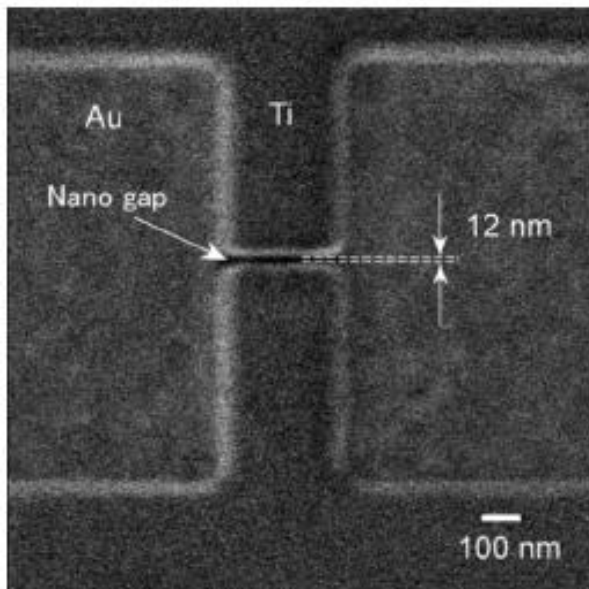


圖 2-2. 聚焦離子束製作寬度為 12 nm 奈米級裂隙電極 SEM 影像

2-2-2 熱應力破壞法製作奈米級裂隙

西元2000年前後，利用材料熱應力不同以製作奈米級裂隙的方式被提出，H.I. Lee^[12]、W.J. Zang^[13]等人利用微影蝕刻方式在矽晶圓上製作出兩方型電極，並且以一個左寬右窄之楔形如圖2-3所示做為兩電極當中連結的部分，該結構由上而下為 Si_3N_4 、 SiO_2 、Silicon，而後於氮氣環境下進行600-1100 $^{\circ}\text{C}$ 之退火，由於加熱時間以及溫度不同使薄膜之間產生不均勻應力，進而造成在特定區域產生破裂以製作奈米級裂縫。將此結構進行場發射的量測可得臨界電壓分別可低至11 Volt及25 Volt，並且於35 Volt時場發射電流則分別可高達6 $\mu\text{A}/\text{tip}$ 及12 $\mu\text{A}/\text{tip}$ 。

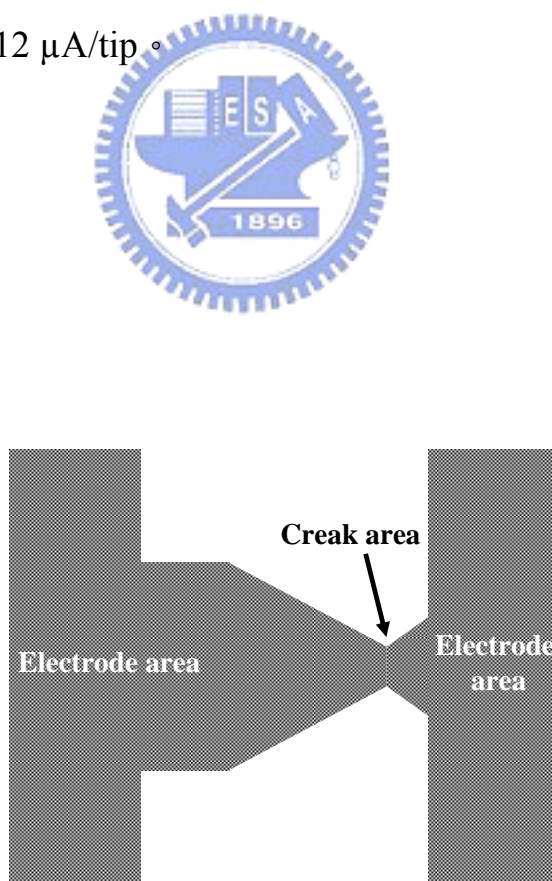


圖 2-3. 熱應力破壞法製作奈米級裂縫之楔形結構示意圖，箭頭所指處為所欲產生奈米級裂縫處

2-2-3 側壁氧化犧牲層製作奈米級裂隙

西元2003年日本S. Hashioka^[14]等人提出製作Ti電極奈米級裂隙的新方式，S. Hashioka稱此結構為MNGD (metal nanogap devices)乃是以奈米級裂隙電極作為偵測DNA用途。利用經過蝕刻之Ti使其在濃度與溫度分別為20.2 wt %與24 °C環境下之ethylene glycol dissolved ammonium tetraborate溶液將Ti氧化成TiO_x，而後再次沉積Ti並利用光阻撥離(lift-off)技術去除光阻，中間TiO_x則利用硫酸及雙氧水溶液去除，即可得到兩側皆為Ti金屬的奈米級裂隙，亦或於第二次沉積Ti時改變使用Au則可得到兩側電極分別為Ti與Au奈米級裂隙，其製程如圖2-4(a)，而改變不同厚度的TiO_x則可得到寬度由數奈米至數十奈米裂隙如圖2-4(b)所示。西元2004年Jaewon Choi^[15]等人也提出類似結構，差別在於Hashioka的犧牲層蝕刻成垂直型貌，而J. Choi則是利用蝕刻時產生略為傾斜的犧牲層蒸鍍Au後將犧牲層撥離而得到奈米級裂隙。

西元2004年韓國C. W. Park^[16,17]等人，也發表利用類似上述方式製作奈米裂隙技術。將多晶矽沉積於氮化矽絕緣層上並經過蝕刻處理產生階梯形狀，使用原子層沉積系統沉積氧化鋁稱為犧牲層，而後利用微影技術將PMMA混合高分子做為阻擋層製作出凹槽於先前所製作的階梯上，經過電子束蒸鍍系統將Au/Ti沉積於表面，而後使用光阻撥離技術將PMMA高分子混和層及犧牲層撥離如圖2-5(a)所示，則產生如圖2-5(b)SEM影像所見兩側分別為多晶矽及金屬，寬度為10 nm的裂隙，而原子層沉積厚度則為控制兩

側電極間奈米級裂縫寬度。C.W. Park使用正負3 Volt量測裂隙間電極場發射特性，可得到為 10^{-12} 次方等級的微小場發射電流。假設能使原子層沉積之厚度控制到更薄且均勻^[18]，則可將奈米級裂縫寬度降至1-2奈米之寬度，則可預見其場發射電流可能會大於數個pA等級。

國內交通大學許証宗教授於2006年所提出利用半導體製程製作奈米級裂縫用以作為生物分子偵測器研究^[1]。其製程步驟為在氮化矽絕緣層上沉積非晶矽並於其上使用低壓化學氣相沉積系統沉積TEOS氧化矽層，經過活性離子蝕刻步驟製作出階梯形狀。側壁氧化層利用低壓化學氣相沉積，控制厚度做為奈米級裂縫寬度，而後利用光阻作為阻擋層於階梯位置沉積Ti為附著層、Au為電極層，經過撥離技術去除TEOS氧化矽層的部分，同時利用二氧化矽蝕刻液將Si及Au中間的氧化層去除，則可得到兩電極間寬度為80 nm的奈米級裂隙電極元件。此方式是優點乃是利用成熟的半導體元件製作技術來製作奈米級裂縫，故元件製作條件均為可精確控制調變的因素，則所製作奈米級裂縫的一致性為其最大優點。

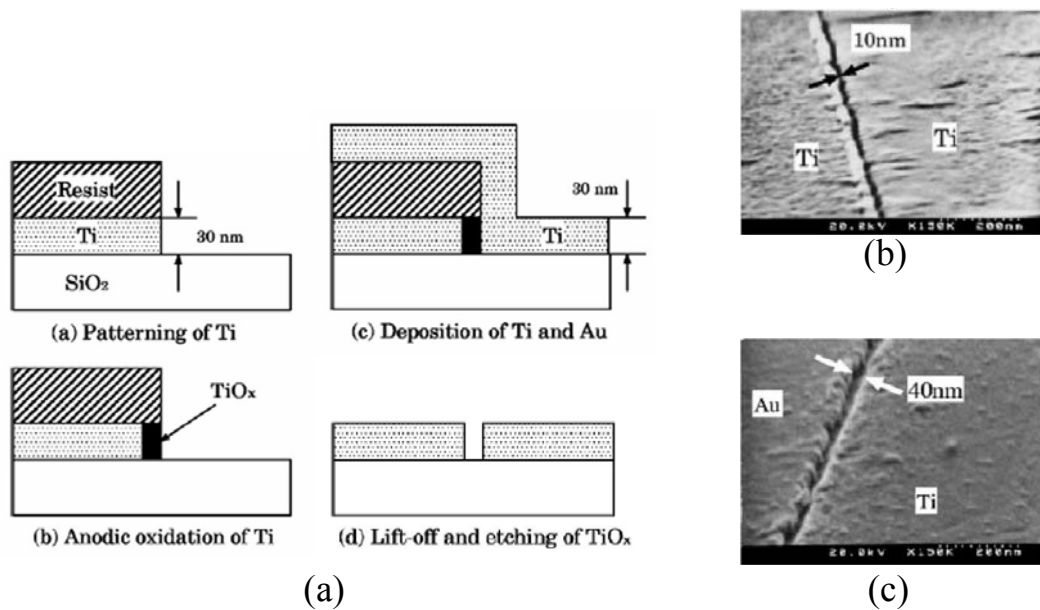


圖 2-4. 氧化鈦做為側壁氧化層製作奈米級裂隙電極元件

(a) Hashioka 以氧化鈦做為側壁氧化層製作奈米級裂縫流程圖

(b) Hashioka 製作的 10 nm 及 40 nm 裂縫

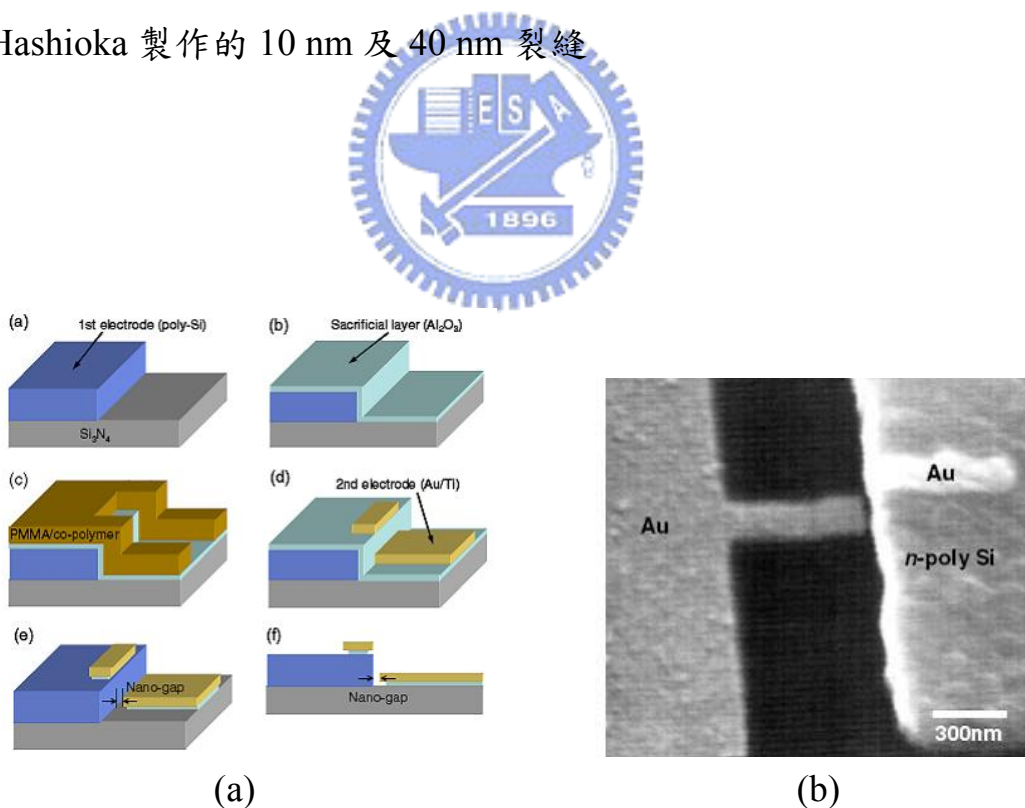


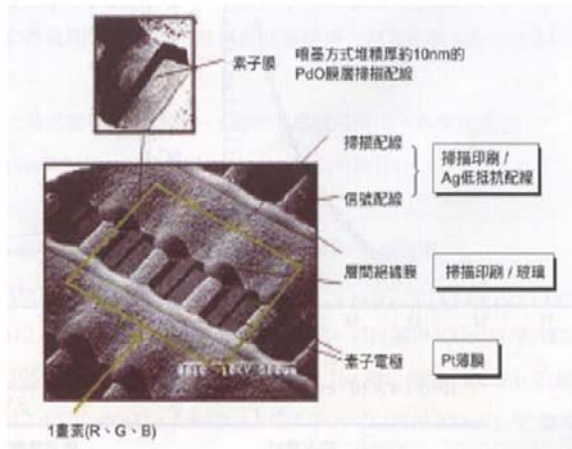
圖 2-5. 氧化鋁為側壁犧牲層製作奈米級裂縫電極元件

(a) Park 以氧化鋁為犧牲層製作奈米級裂縫流程圖

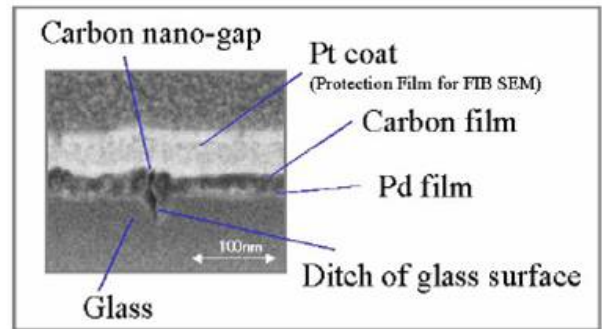
(b) Park 所製作奈米級裂縫 SEM 影像

2-2-4 通電成型法製作奈米級裂隙電極

奈米級裂隙電極應用於電子場發射元件可製作成顯示器之應用，日本 SED 公司於國際顯示器技術學會暨展覽會(society for information display, SID)當中展示該公司開發的大型表面傳導電子場發射顯示器原型機種。該公司奈米級裂縫製作方式^[19]乃是施加三角波及方型波高電壓於利用噴墨技術所沉積氧化鈮膜上，使兩電極間氧化鈮產生次微米級裂縫，而後再將碳膜沉積於裂縫上，使裂縫寬能縮小至奈米尺度，如圖 2-6(a)所示^[20]為 SED 元件陰極，圖 2-6(b)為利用聚焦離子束製作其切面影像，可得知其經過碳膜沉積後裂縫寬度為 4-6 nm。於兩電極上施加電壓後即產生水平式場發射，於此場發射源上方以螢光板施加高正偏壓即可將場發射源所產生場發射電子抽引至螢光板形成亮點，圖 2-7(a)則為 SED 公司設計場發射顯示器運作示意圖。



(a)



(b)

圖 2-6. SED 公司所製作之電子場發射源

(a)SED 場發射源示意圖

(b)SED 場發射源 FIB 截面圖

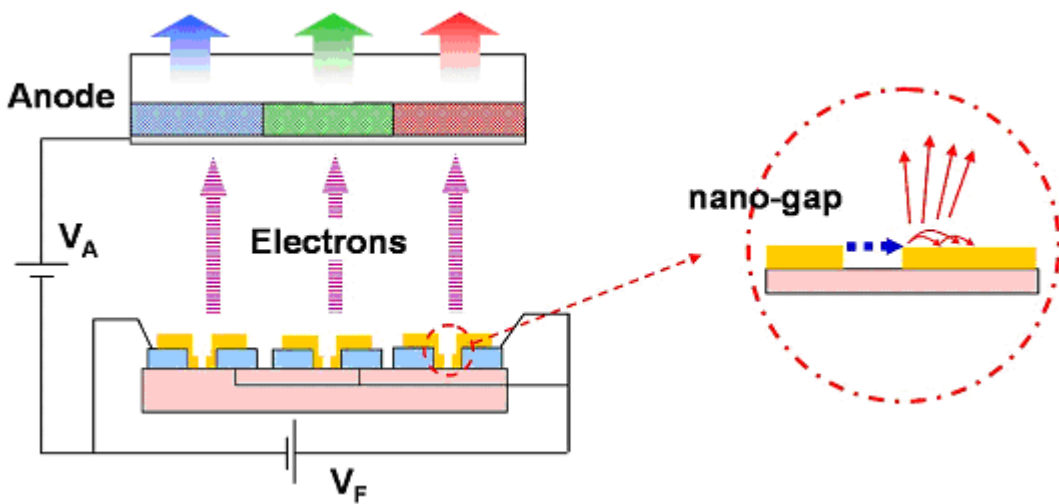


圖 2-7. SED 場發射顯示器作用示意圖

2-2-5 氫脆成形法製作奈米級裂隙電極

當氫氣分子與金屬材料接觸時，由於氫氣分子體積較小故可進入金屬內部使金屬晶格膨脹。若重複進行氫氣吸放的循環則可造成金屬材料晶格不斷的膨脹與收縮而產生斷裂的結果，利用此方式製作奈米級裂隙電極元件的方式於西元 2007 年潘扶民教授發表於 APL 的文章中被提出^[21]。該製程乃是利用白金電極與鈮金屬製作高低電極如圖 2-8 所示，此時以 25 °C 與 300 °C 的吸放氫循環使原子經由應力集中的效應於圖中虛線所圈起的地方產生鈮金屬的斷裂，斷裂的寬度可經由不同的吸放氫次數、壓力、溫度以及時間來做調控，可至座寬度為 30 nm 至 90 nm 且兩側皆為鈮金屬的奈米級裂隙電極元件。將裂隙寬度為 25 nm 的電極元件兩側施加電壓可產生場發射電流如圖 2-9 所示，其臨界電壓為 41 Volt。於此場發射元件上方 500 μm 處放置螢光板並施加 2.5 KV 的高正電壓做為抽引電子的電壓，圖 2-9 場發射電流電壓曲線旁的亮點圖片為電子經此高電壓抽引後擊打螢光板所產生的亮點，表示此元件為可應用於電子場發射顯示器的用途。

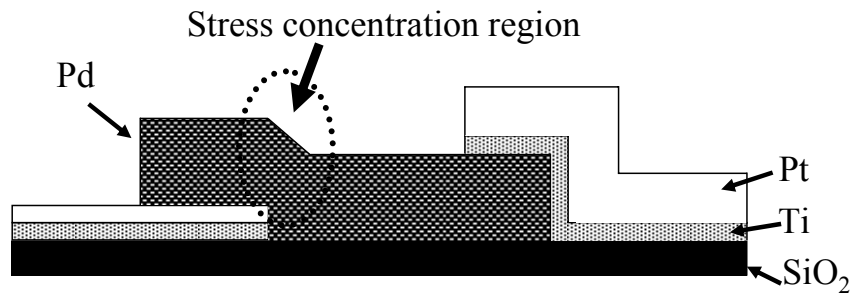


圖 2-8. 氬脆法製奈米級裂隙電極元件結構示意圖

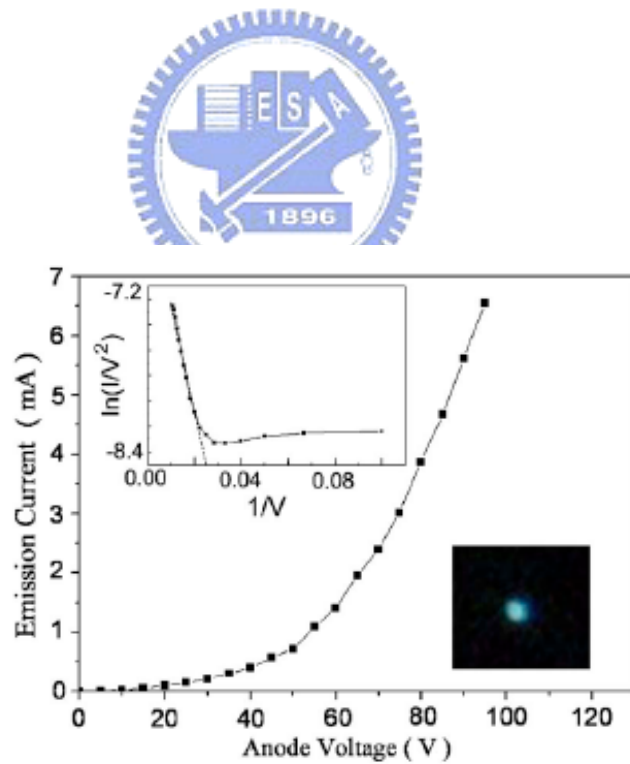


圖 2-9. 氬脆法製作 25 nm 奈米級裂隙電極元件所量測之場發射電性

2-3 電漿濺鍍

由於本實驗將以射頻磁控反應性磁控濺鍍沉積鈮或氧化鈮做為奈米級裂隙電極中第二電極的部份，故本章節中將就(1)射頻濺鍍、(2)磁控濺鍍以及(3)反應性濺鍍等三部份做文獻回顧。

2-3-1 射頻濺鍍^[22,23,24]

由於利用直流電產生電場來點電漿的方式會在兩電極上產生大量的電子及離子電荷累積，假若使用金屬電極時，此電荷會經由電極傳導離開而不至於累積在電極上。若使用非導體電極，亦即欲濺鍍非導體靶材時，在靶材的表面將會累積數量相當可觀的正電荷，使得電場減弱進而造成電漿態的消失。此時可改用交流電壓來產生電漿態，當交流電施加於電極時，在較高的頻率下，電極將隨時處於非飽和的狀態，使得電極間的電場不至於因為電荷累積而消失，粒子的撞擊反應得以持續進行，電漿便因此產生並維持。詳細探究其原因可分為兩部分來討論：

其一是因為離子的質量遠大於電子，交流電頻率對離子的影響大於電子，當施加的交流電壓頻率大於 1~3 MHz 時，由於其頻率高於離子之過渡頻率，故電場的切換已無法對離子產生有效作用，離子便不會因為電場正負極切換而改變其運動方向和動能。故施加高頻交流電壓時，電子在電極的高頻切換下振盪而獲得能量，而當這些電子被加速時與直流電漿相同的情形會發生，電子會與氣體分子或原子碰撞而產生激發或離子化，而離子

化過程則產生離子及更多的電子，而產生的電子再經過電場加速，便有足夠能量引發其它離子化造成雪崩反應，在低壓氣氛內產生大量的離子及電子，而形成了電漿態。

其二乃是由於施加交流電壓時，靶面產生自我偏壓現象。所謂的自我偏壓是由於電子於電場內速度遠大於離子，故於交流電壓周期內，抵達靶材的電子數量無法被中和，而於靶面形成負電壓，隨著通入交流電壓的時間增加則此負電壓也同步增加，相對的氬離子則會被此負電壓吸引而產生大量轟擊靶材效應，待其氬離子於一個交流電周期抵達靶材的數量等同於電子時，其負電壓即不再增加，此時靶材呈現如圖 2-10 所示為穩定且低於整體電漿電位，可吸引氬離子濺擊靶材並將靶材原子濺擊出靶材表面。由於目前最常使用的高頻交流電壓頻率為 13.56 MHz，剛好介於無線電波波頻間，所以我們通常將頻率為 13.56 MHz 的交流電漿稱為 RF 射頻電漿。

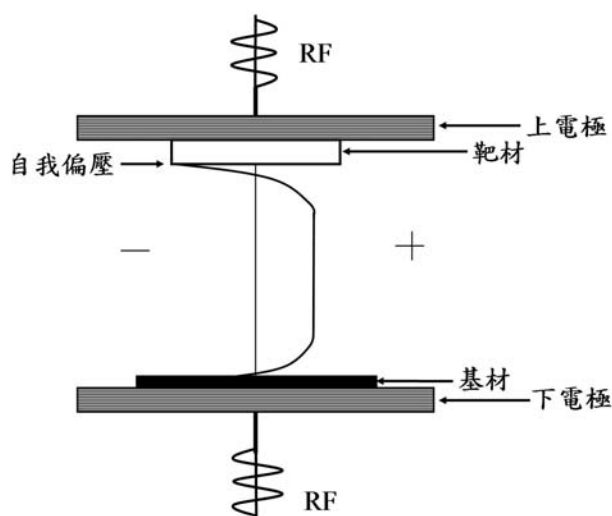


圖 2-10. 射頻濺鍍時所產生自我偏壓現象

2-3-2 磁控濺鍍^[25]

使用電漿濺鍍系統進行鍍膜時，通常處於真空系統中，而當其真空度較高時，腔體內氣體分子及電子平均自由徑均提高使氣體分子較不易與電子碰撞產生解離，而使得電漿濃度無法提高；而提高壓力時，則由於腔體內氣體分子增多，電子碰撞機率提高造成電子無法順利於兩電極間獲得解離氣體所需能量，而無法順利點燃電漿。當使用直流濺鍍及射頻濺鍍進行薄膜沉積時，不論是提高壓力或是降低壓力，皆無法有效增加電漿濃度來增進薄膜沉積速率，為了提高電子及氣體分子碰撞機率且不降低所具有的能量，磁控濺鍍法乃應運而生。

磁控濺鍍法是於靶材表面上外加磁場，由於磁場可改變帶電粒子行進方向，以電子為例其方程式為

$$\frac{dV}{dt} = \left(\frac{e}{m}\right) (E + V \times B) \quad (2-6)$$

V 為電子速度、t 為時間、e 為電子帶電量、m 為電子質量、E 為電場而 B 為外加磁場。由此方程式可得知，當電子在電漿中受到 B 磁場時，會產生垂直其運動方向之力改變運動軌跡，此垂直之力使得電子由垂直方向前進改變成為螺旋狀前進，如圖 2-11(a)、(b)所示，由於腔體真空度並沒有改變，電子平均自由徑仍舊維持，而電子能量亦沒有減少，故與氣體分子碰撞為有效碰撞的機率不變；而螺旋狀軌跡則可增長電子由電漿至靶材所行走路徑，以增加電子與氣體分子碰撞機率，故可順利將電漿濃度提高，以增進

薄膜沉積速率。同時由於電子碰撞氣體分子造成解離現象，可將電子能量轉移至正離子或是二次電子上，故電子最終撞擊靶材時不至於急遽升高靶材溫度，此乃磁控濺鍍除了提高電漿濃度之外的另一優點。

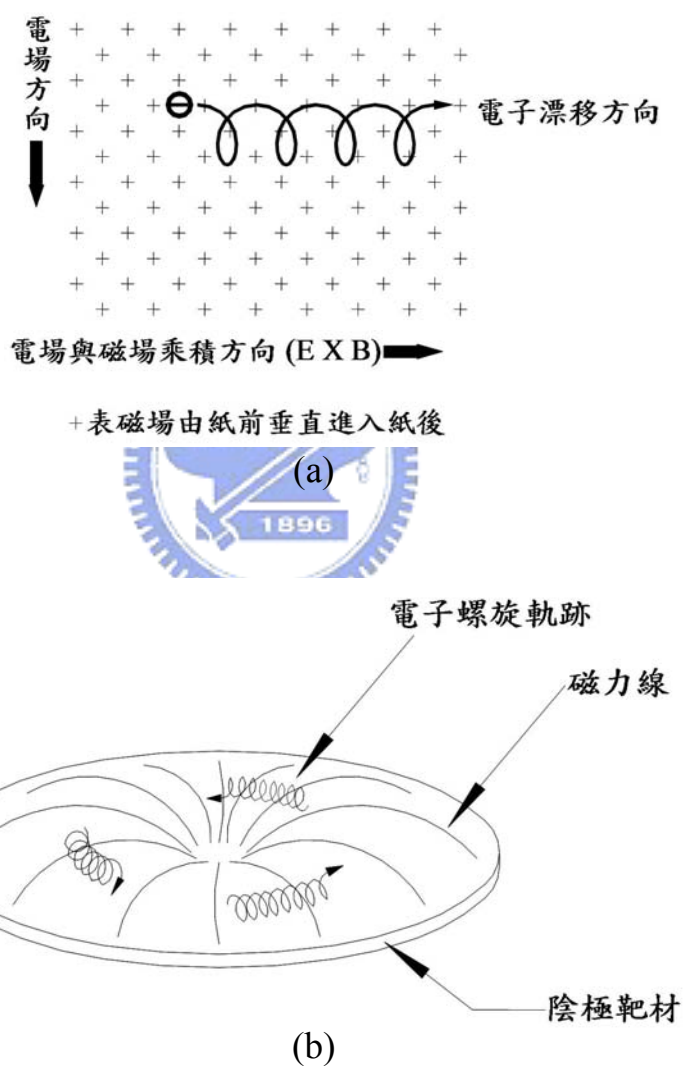


圖 2-11. 磁控濺鍍原理圖

(a) 電子受磁場影響所產生之路徑改變示意圖

(b) 磁控濺鍍靶材表面磁場分布與電子軌跡

2-3-3 反應性濺鍍^[25,26,27,28]

氧化物濺鍍可將欲濺鍍化合物製作成靶材，利用射頻濺鍍方式將化合物薄膜沉積於基材上，但此種方式卻容易造成所沉積薄膜中，由於不同物質對於離子濺擊率有所不同，如圖 2-12 為 Ar 離子對於不同靶材的濺擊率，故所形成薄膜通常會有氧成分不足的情況發生。故氧化物靶材濺鍍時，通常會通入氧氣與原本濺鍍氣體(氬氣)形成混合電漿，以彌補氧化物薄膜氧原子之不足。另一種方式則是改用金屬靶材並於濺鍍時通入氧氣/氬氣混合氣體，形成混合電漿後，當氬離子將靶材金屬濺擊出金屬表面進入電漿時，其金屬原子會於電漿中與氧化合，形成氧化物沉積於基材上；或是當金屬原子沉積於基材後，與氣體當中之氧離子化合形成氧化物。此種將少量氧氣通入氬氣以形成混合電漿，藉由調控濺鍍電漿瓦數、濺擊氣體流量、反應氣體流量、基板溫度以及工作壓力而將金屬於濺鍍時產生反應以沉積金屬化合物的方式稱為反應性濺鍍。

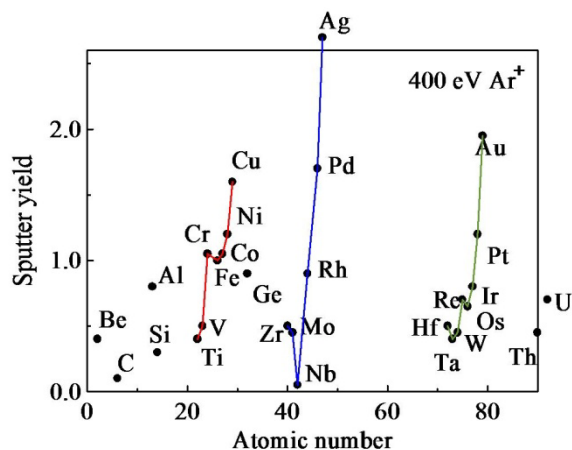


圖 2-12. 不同材料對 Ar 離子的濺射率

第三章 實驗步驟

3-1 實驗介紹

本研究的實驗內容分成兩個主軸，其一是以射頻磁控濺鍍鈮以及氧化鈮薄膜製備裂隙型電極。其二是以側壁氧化層犧牲法製作奈米級裂隙，以將低功函數的氧化鈮^[3]應用於此電極結構。

第一部份係以 320 nm 微影製程配合濺鍍探討不同沉積參數所得濺鍍薄膜對於場發射特性之影響，並改變靶材距離、沉積溫度、沉積時間……等參數，沉積表面結晶性或是粗造度及化性物性不同的鈮金屬電極，並改變不同電漿氣氛以期得到功函數較小之氧化鈮以利電子穿隧效應形成。

第二部份乃是開發側壁氧化層犧牲法製作奈米級裂隙電極結構，可區分為三大步驟，第一步驟為於矽單晶基材上成長氧化矽、多晶矽及氮化矽多層膜，經過黃光微影及活性離子蝕刻機台製作出單側電極；第二步驟為製作側壁氧化層，做為控制兩電極間奈米級裂縫寬度；第三步驟為沉積第二電極材料與成型。

3-2 磁控電漿濺鍍薄膜特性與電子場發射特性研究

本實驗流程以圖 3-1 所示，其基材係以六吋矽單晶晶圓，經過標準 RCA clean 後利用垂直爐管進行 100 nm 氧化矽成長，續以國家奈米元件實驗室 (National Nano Device Laboratories, NDL) 所屬 I-Line 光學步進機進行電極區域定義，而後以交通大學奈米中心之 E-gun 進行電極部份之沉積，所沉積電極以 10 nm 的 Ti 當作附著層，由於白金活性較低不易氧化且不易與其他元素產生化合物，故於 Ti 上沉積 40 nm 的白金當作電極，將光阻利用光阻去除液撥的同時，一併撥離光阻上方之金屬層，即可定義出電極區域，如圖 3-1(b) 所示。

將已經定義出電極區域的六吋晶圓再次進行 I-Line 製程，利用其曝光光源波長較短的優點可於左右兩電極間定義出長約 500 μm 、寬約為 3 μm 之長方形空白區域，並於此長方形中間具有一個寬度為 320 nm 的次微米裂縫如圖 3-1(c)，圖中長方形空白區域乃是進行後續鍍膜所沉積的區域，而兩電極間的 320 nm 裂隙即為電子產生穿隧效應之區域。

將前兩步驟完成後之晶圓使用真空電漿濺鍍系統進行鍍膜，經由 1 小時的抽氣過程達到初始壓力 4×10^{-6} Torr，通入氬氣後調控抽氣速率將壓力調整至 3×10^{-3} Torr 後，開啟射頻電漿至 100 W 進行兩分鐘的預打過程，目的是去除靶材表面附著之氧化物與其他污染物，而後調整抽氣速率至腔體達到實驗所設定壓力值後，開啟射頻產生器進行射頻磁控濺鍍金屬鈹膜。如

欲濺鍍氧化鈀膜時，則於預打後將氬氣及氧氣通入腔體產生混合氣體，調控不同壓力及氬氣/氧氣流量比藉以調控於其腔體氧分壓，並以射頻產生器進行反應性濺鍍。將濺鍍完成的試片放入 I-line 專用光阻去除液中以超音波震盪，利用撥離光阻的方式完成所需場發射源結構如圖 3-1(d)。

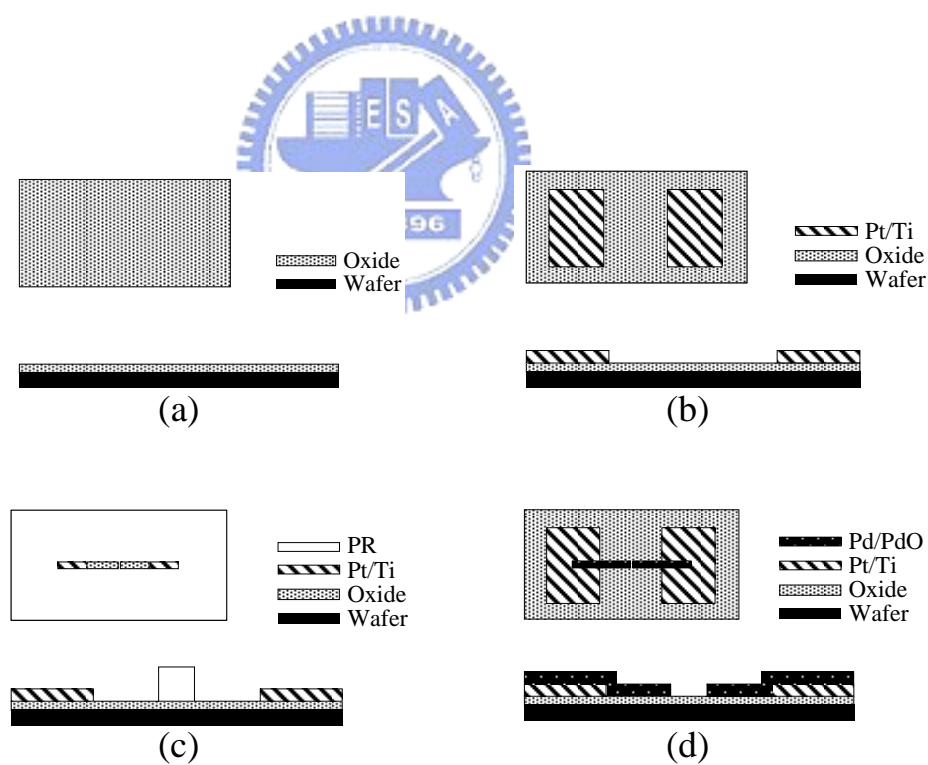
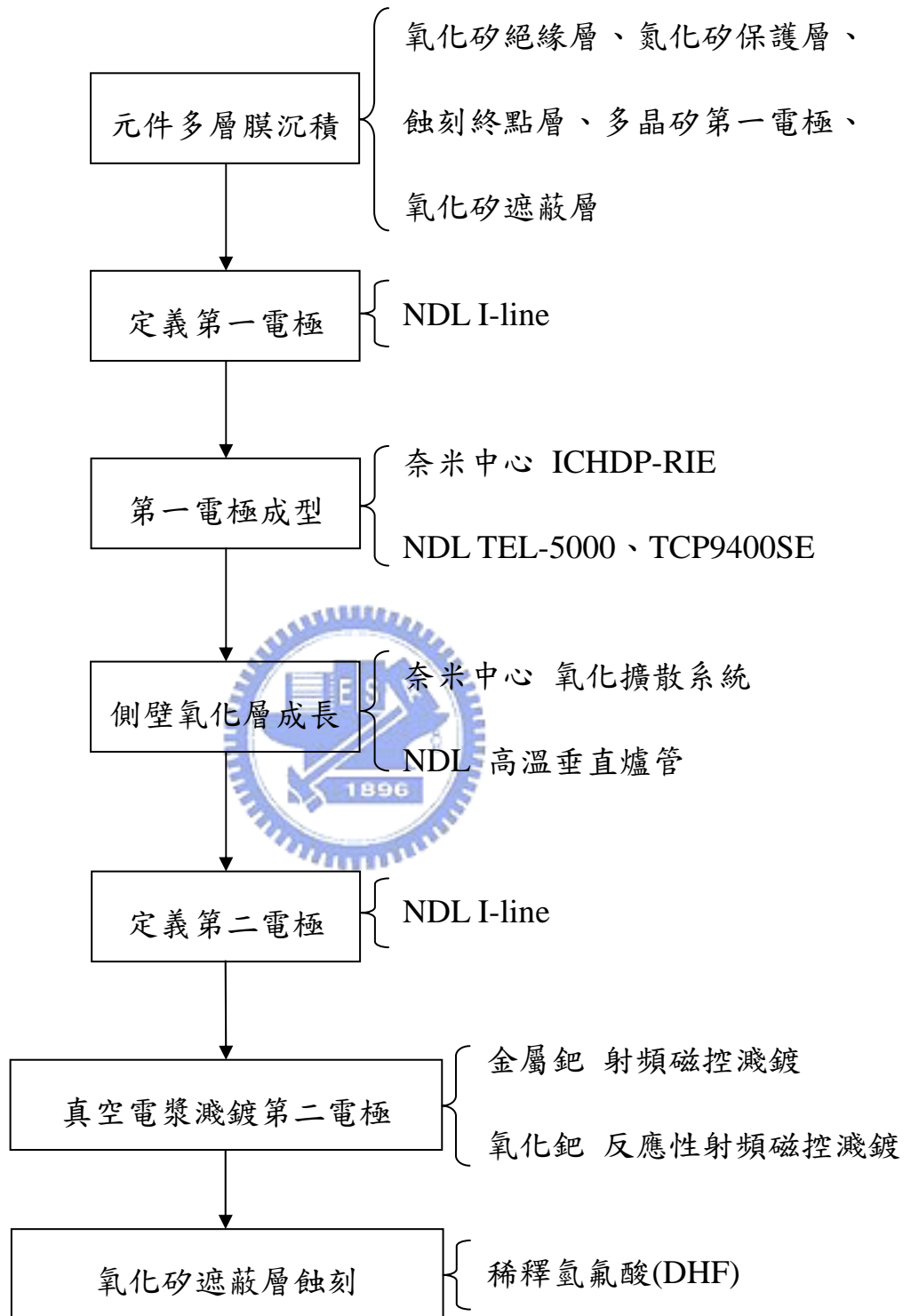


圖 3-1. 電漿濺鍍 320 nm 裂隙結構製程圖

3-3 奈米級裂隙電極元件製備流程



3-4 製程儀器

3-4-1 薄膜成長機台

本實驗使用國家奈米元件實驗室的化學氣相沉積系統進行薄膜製程，機台分別為高溫及低壓水平爐管(ASM/LB45 Furnace system)、垂直爐管(ASM Vertical Furnace system)用以進行製程中 TEOS oxide、Nitride 以及 N⁺Polysilicon 薄膜成長。其薄膜成長原理為利用熱阻絲將爐管分成三段加熱，以確保爐管內部溫度均勻性，並控制溫度、壓力及通入氣體流量進行薄膜沉積製程。薄膜成長步驟為晶粒成核、晶粒成長、晶粒聚集、縫道填補後形成膜結構。



氧化矽製程乃是利用通入加熱至 40 °C 的四氧乙基矽酯 (tetra-ethyl-ortho-silicate, TEOS) 氣體於低壓化學氣相沉積系統(LPCVD)內進行溫度為 700 °C、壓力為 300 mTorr 所得。此製程所得到氧化矽具有極佳絕緣性，於半導體產業界中廣泛應用於各種介電質層。

3-4-2 活性離子蝕刻系統

本實驗使用交通大學奈米中心所屬感應耦合式高密度電漿活性離子蝕刻機台(inductively coupled high density plasma reactive etching, ICHDP-RIE)進行四吋晶圓多層膜蝕刻，六吋晶圓氧化矽的蝕刻是利用 NDL 的 TE-5000(Tokyo electron Limited, 漢民科技代理)進行蝕刻，多晶矽的蝕刻則是以 TCP-9400SE(LAM RESEARCH CO., LTD. 科林研發代理)進行。活性離子蝕刻乃是一種物理、化學複合性的蝕刻法，利用通入 Ar、O₂、CF₄ 及 CHF₃ 等氣體，使其氣體電漿化後進行濺擊蝕刻(sputter etching)及電漿蝕刻(plasma etching)。濺擊蝕刻乃是將惰性的氣體分子如氬氣施以電壓，利用衍生的二次電子將氣體分子解離或激發成各種不同的粒子，包括分子、原子團、電子、正離子……等，正離子被電極板間的電場加速後濺擊基板，對於被蝕刻物具有非常好的方向性，可呈現較為準直的形貌，但濺擊蝕刻對於材料的選擇性較差，故無法對單一材料進行濺擊蝕刻。電漿蝕刻則是利用電漿將蝕刻氣體解離產生帶電離子、分子、電子以及反應性強、高活性之原子團，此原子團與薄膜表面反應形成揮發性產物，經由真空幫浦抽離腔體以進行蝕刻。電漿蝕刻的性質類似濕蝕刻，利用化學反應產生等向性蝕刻，由於電漿離子和晶片表面的有效接觸面積較濕蝕刻溶液分子大，因此蝕刻效率較佳。

3-4-3 真空電漿濺鍍系統

本實驗使用聚昌科技代理型號為 Psur-100HC 雙靶材磁控濺鍍系統進行金屬及金屬氧化物電漿濺鍍，其機台簡圖如圖 3-2 所示，可分成真空系統及濺鍍系統兩部分。真空系統包括低真空壓力計與熱燈絲高真空壓力計分別測量腔體真空度，腔體真空則是採用機械幫浦將腔體粗抽至 5×10^{-2} Torr 後，利用分子渦輪幫浦將腔體抽至高真空(10^{-6} Torr)，並以此為實驗所定義的初始壓力值。進行濺鍍時主抽氣閥門關閉，而通入純度為 99.999 % 的氬氣(Ar)及氧氣(O₂)進入腔體內，分別以兩個質量流量控制器(mass flow controller)控制導入腔體的氣體流量。此時利用較小口徑管路連通腔體及分子渦輪幫浦，並於其中具有手動閥門(HvB)可調控抽氣速率來控制腔體內壓力，通常將壓力調控於 10^{-2} 至 10^{-3} Torr 環境下以進行不同的濺鍍製程。濺鍍系統包括兩個磁控濺鍍源，分別為直流及射頻電壓(13.56 MHz)使氣體解離成電漿態後進行濺鍍製程，並分別於靶材後方放置磁鐵以施加磁場於靶材表面，以增加電漿密度。此時濺鍍槍周圍氣體解離成電漿態，需導入冷卻水避免磁鐵及靶材過熱，以免造成系統的損傷。

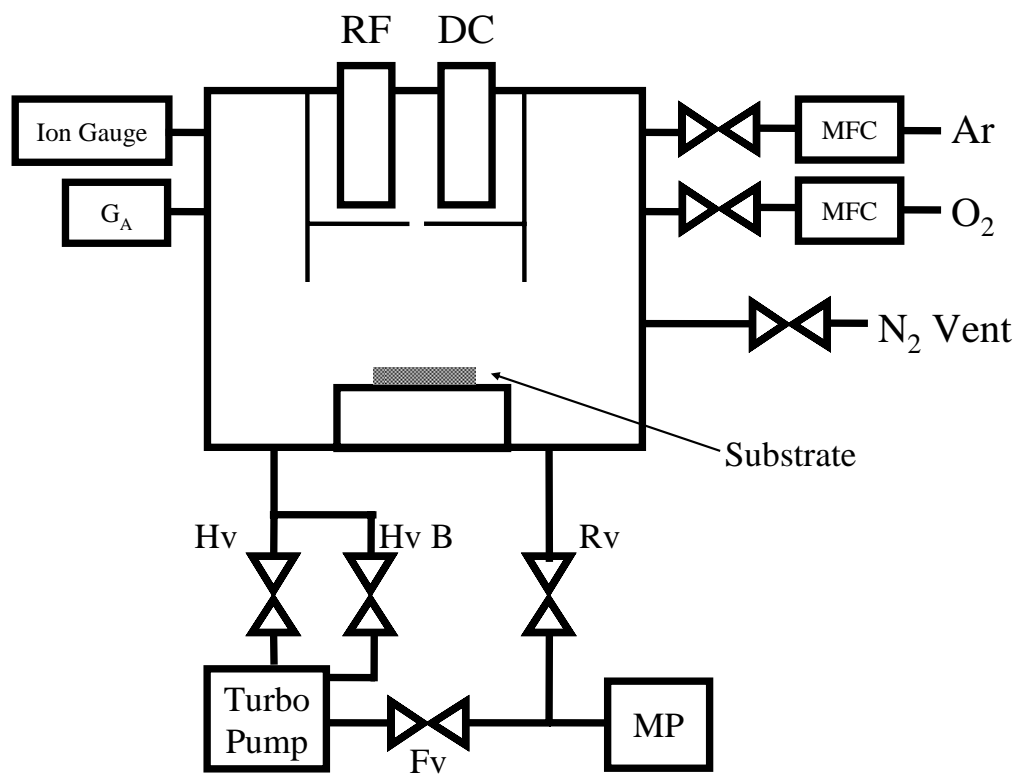


圖 3-2. 真空電漿濺鍍系統示意圖

3-5 分析儀器

3-5-1 掃描式電子顯微鏡(scanning electron microscope, SEM)

使用型號為JOEL JSM 6500-F掃描式電子顯微鏡。掃描式電子顯微鏡是利用電子槍產生電子束，經過電磁透鏡光學系統使電子束聚焦於試片表面而激發二次電子，利用偵測器偵測此二次電子透過訊號處理放大後，即可觀察試片表面形貌。因此，SEM主要用來觀察物體的表面狀態，特點為影像解析度極高，放大倍率可達一萬倍以上，並且具有較長的景深，可以清晰觀察如破斷面這類起伏程度較大的物體。

本機台所使用的電子槍系統是熱場發射式，其操作溫度為1800 K，可避免大部份氣體分子吸附在電子槍表面，所以不需要flashing的步驟(短暫加熱至2500 K)以去除所吸附的氣體分子。因此其電子槍壽命長、發射電流穩定以及可於較差之真空度下使用。

3-5-2 原子力顯微鏡(atomic force microscopy, AFM)

使用交通大學奈米所許鈺宗教授實驗室型號為 JEOL JSPM 5200 的 AFM 系統。AFM 可分為接觸式、非接觸式與輕敲式三種量測方式，接觸式 AFM 運作原理為利用探針貼近試片表面，探針與試片表面間將會具有凡德瓦爾作用力，固定此反德瓦爾作用力來調整 Z 軸壓電材料的伸縮來控制探針與懸臂樑在垂直方向的移動，此時藉由導入雷射光束探測懸臂形變量，將訊號傳送至回饋控制電路處理並輸出到 Z 軸掃描器，可得等作用力之高度輪廓，並且加以 X-Y 兩軸掃描器數據做探針與試片間之平面位移，即可描繪出試片微區的表面形貌，做為紀錄試片表面型貌起伏的數據，由於凡德瓦爾作用力為極小的力量(10^{-6} 至 10^{-10} N) 故可達到原子級的解析力。非接觸式與輕敲式則是固定懸臂樑上下振動的頻率，當試片突起亦即探針與試片表面距離縮短時，頻率會有所改變，藉由固定此頻率來量測試片表面高低起伏，此為非接觸式與輕敲式的量測原理。借由 AFM 的分析可得到試片表面型貌以及表面粗糙度、粒徑大小等參數。

3-5-3 低略角 X 光繞射儀(grazing incident angle X-ray diffraction, XRD)

使用交通大學奈米科技中心的高解析度 X 光繞射儀(Bede, D1)進行薄膜結晶結構分析，其光源為 Cu 靶的 $K\alpha$ 輻射線，光波長為 1.5418 \AA 。X 光繞射儀的原理是利用 X 光進入晶體後會被原子晶面反射而在某些特定角度產生繞射行為，利用這個繞射出來的峰值及峰值半高寬可解析出晶體的原子結構以及其成分。採用入射 X 光為低略角的優點乃是當沉積薄膜厚度較薄時，由於 X 光入射角較小使其穿透薄膜的距離增長可獲得較明顯的 X 光繞射訊號。

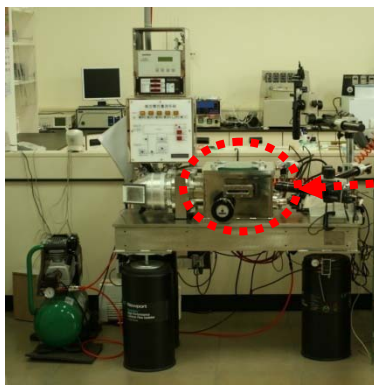


3-5-4 化學分析電子儀(electron spectroscopy for chemical analysis, ESCA)

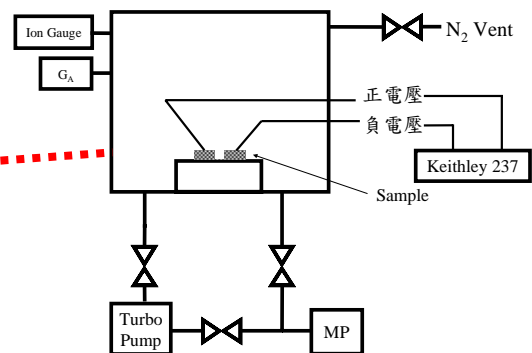
本實驗使用交通大學貴重儀器中心所屬化學元素分析電子儀進行鈮與氧化鈮之鑑定，化學分析電子儀的原理乃是利用 Mg 靶所產生的 X 光與原子產生反應，假若 X 光的能量(1253.6 eV)大於該原子內電子束縛能時，X 光會激發該電子脫離原子而成為自由電子，經由電子能量分析器檢測出具有不同動能電子之數量，則可分析出該試片中元素的成分以及濃度，故可稱為 X 光光電子能譜儀(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)。假若試片中元素乃是以化合物方式存在，則該元素對電子束縛能則會有改變，而於 ESCA 能譜中則會有束縛能位移的現象發生，稱為化學位移，經由化學位移的能量多寡亦可判斷呈現何種化合物的型態，一般來說具有較強陰電性的原子則具有較強的束縛能，此時化學位移的方向將會朝向高能量的位置產生位移，反之陰電性較弱的原子則會朝向低能量的位置位移。

3-5-5 真空電性量測機台(field emission measurement system)

電子場發射量測乃是利用本實驗是自行架設的真空電性量測機台，其機台示意圖如圖 3-3(a)而其機台實圖為圖 3-3(b)，可將之區分成真空系統以及場發射量測系統。真空系統包括機械幫浦、分子渦輪幫浦以及高低真空壓力計，其運作流程乃是透過機械幫浦將腔體粗抽壓力至 10^{-2} Torr 後以渦輪分子幫浦將腔體內壓力抽至 8×10^{-6} Torr 後進行電子場發射量測。場發射量測系統則是包括兩台電源供應器分別為 Keithley 237 High Voltage Source Measure Unit 1000 V 高壓電源供應器以及德元代理日本 Matsusada 公司 10 KV 超高壓電源供應器以及量測用針座。



(a)



(b)

圖 3-3. 真空電性場發射量測機台

(a)機台實圖、(b)機台示意圖

第四章 磁控電漿濺鍍薄膜特性與電子場發射

4-1 鈮金屬電漿濺鍍

本章節中將就電漿濺鍍鈮薄膜探討濺鍍參數與鈮薄膜性質及微結構間的關聯，並量測金屬鈮膜的電子場發射特性。

4-1-1 沉積時間與沉積速率

真空電漿濺鍍金屬靶膜時，其濺鍍參數及薄膜厚度如表 4-1 所示，初始壓力為 4×10^{-6} Torr，通入流量為 20 sccm 的 Ar，將工作壓力調至 9×10^{-3} Torr 後設定其射頻功率為 50 Watt，分別進行 10、15、30、60 min 薄膜濺鍍沉積，將沉積時間與厚度做圖如圖 4-1(a)，X 與 Y 軸分別代表濺鍍鈮薄膜時間及沉積薄膜的厚度，單位則分別為分鐘及奈米。圖 4-1(b) 則為不同沉積時間的平均沉積速率曲線。由圖 4-1(a) 當中可發現薄膜沉積厚度在 10 min 到 60 min 區間內會隨沉積時間增加而呈現線性的增加，而平均沉積速率亦為水平的曲線，經由厚度對時間曲線的一次回歸線可求得其斜率為 10.28，得知金屬鈮薄膜沉積時其沉積速率不會隨時間增加而改變，成長速率固定約為 10.28 nm/min。圖 4-2 (a) 至 (d) 分別為 10、15、30、60 min 以表 4-2 的參數所沉積鈮金屬膜的 SEM 截面影像，圖中可見鈮金屬膜皆呈現柱狀結構，並不會因為時間增長而產生結構上的變化。

表 4-1. 金屬鈮膜沉積參數表

功率 (W)	溫度 (°C)	時間 (min)	Ar流量 (sccm)	壓力 (torr)	厚度 (nm)	沉積速率 (nm/min)
50	25	10	20	3×10^{-3}	95.6	9.56
50	25	15	20	3×10^{-3}	155.7	10.38
50	25	30	20	3×10^{-3}	309.35	10.31
50	25	60	20	3×10^{-3}	613.10	10.22

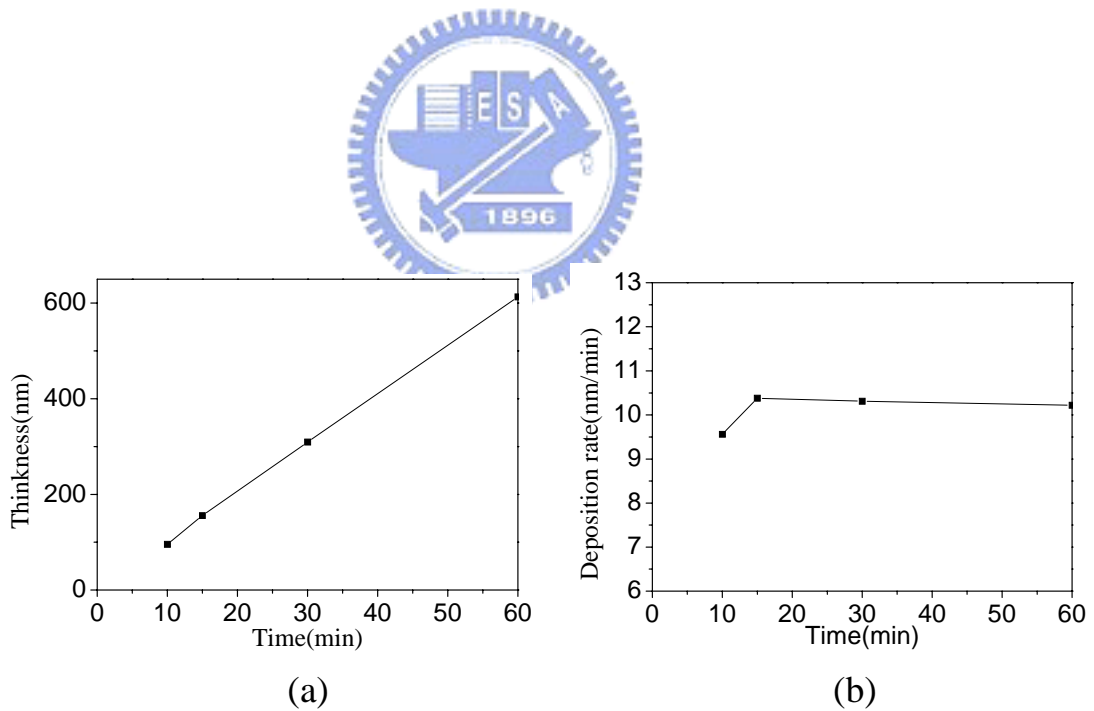


圖 4-1. 金屬鈮膜沉積速率與厚度

(a)不同沉積時間所得之金屬鈮膜厚度

(b)不同沉積時間所得平均沉積速率

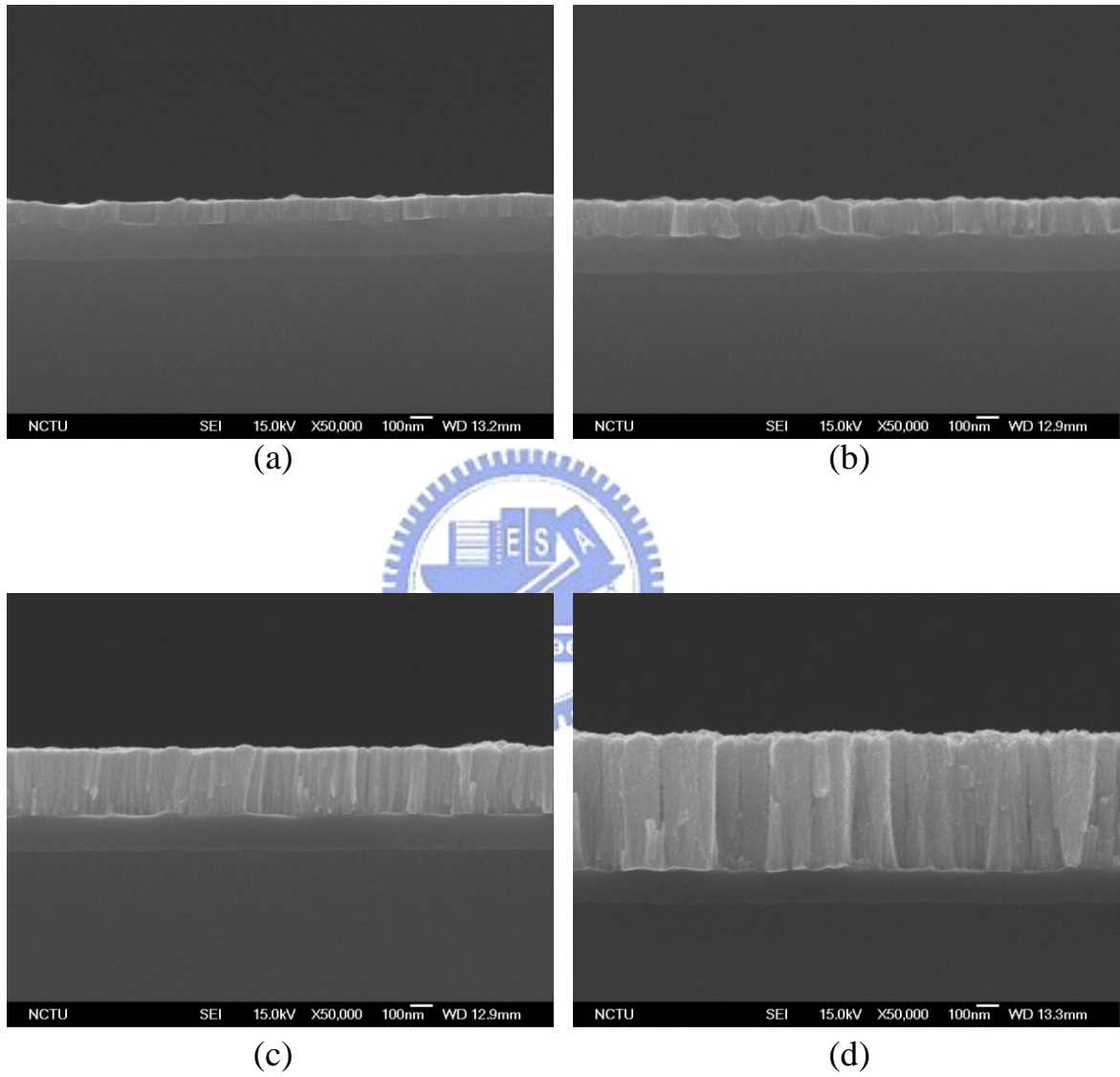


圖 4-2. 不同沉積時間下所得把金屬膜之截面 SEM 影像

(a)10 min、(b)15 min、(c)30 min、(d)60 min

4-1-2 表面形貌與退火處理

經由電漿濺鍍製備金屬鈇膜其表面形貌 SEM 影像如圖 4-3 所示，圖 4-3(a)為沉積金屬鈇膜後未經過任何處理的俯視影像，而圖 4-3(b)則為截面影像。由 E. H. Voogt 的研究中得知鈇金屬乃是一種難以氧化的金屬，如欲由鈇金屬氧化成氧化鈇溫度需高達 800 K 的環境[29]，且將鈇金屬經由 400 °C、30 min 於大氣下退火處理後的試片以 Ar 離子蝕刻 25 sec 後，進行 Auger 分析如圖 4-4 所示，由圖中可發現 Pd 訊號(330 ev)遠大於 O 的訊號(506 ev)，由於兩者的強度比值大於 10，故視為濺鍍時腔體內部所殘存的氧氣體所造成，可得知鈇金屬經過退火後不會氧化成氧化鈇，仍舊維持金屬鈇。退火後的 SEM 影像則為圖 4-3(c)與(d)，由圖 4-3(a)與(c)可以發現退火前金屬鈇膜表面具有較多寬度較大的裂縫且表面有許多細小顆粒，經過退火處理後發現除了顆粒有增大的現象外，表面形貌則由數條寬大的裂縫轉變成為數量較多但其寬度較窄的裂縫。經由圖 4-3(b)與(d)的截面 SEM 影像則可發現退火後原本柱狀結構消失變成類似球狀結構，此時可發現其截面具有較多數量之界面結構，對於後續量測電子場發射時具有相當大之影響^[29]。

將退火前後的金屬鈇膜以 AFM 分析分別可得圖 4-5(a)與(b)，所呈現的趨勢與 SEM 結果相吻合，經由退火處理後之試片表面所呈現之均方根粗糙度由 1.75 nm 略為增加至 1.95 nm，而其最高點與最低點之差則由 10.1 nm 增加為 11.4 nm，此數值乃是由 AFM 影像旁兩點間連線所得之線剖面影像

所量測，而粗糙度增加將對量測場發射時臨界電壓有所影響。

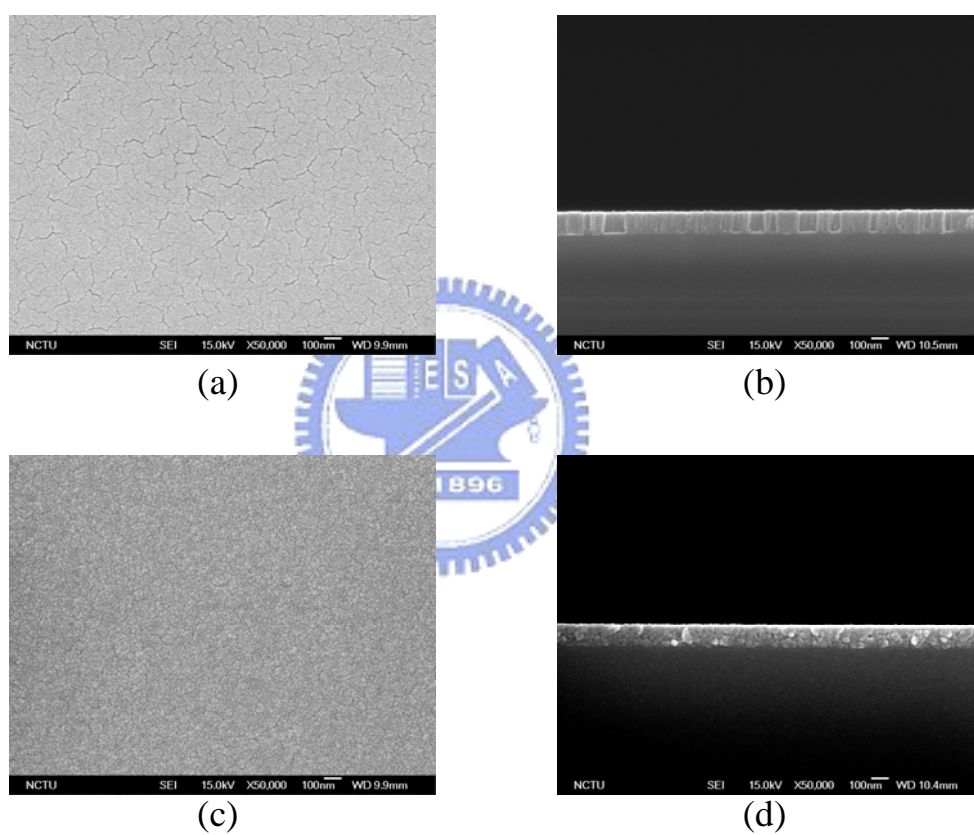


圖 4-3. 金屬鈹膜退火前後 SEM 影像

(a)退火前俯視 SEM 影像、(b)退火前截面 SEM 影像、

(c)退火後俯視 SEM 影像、(d)退火後截面 SEM 影像

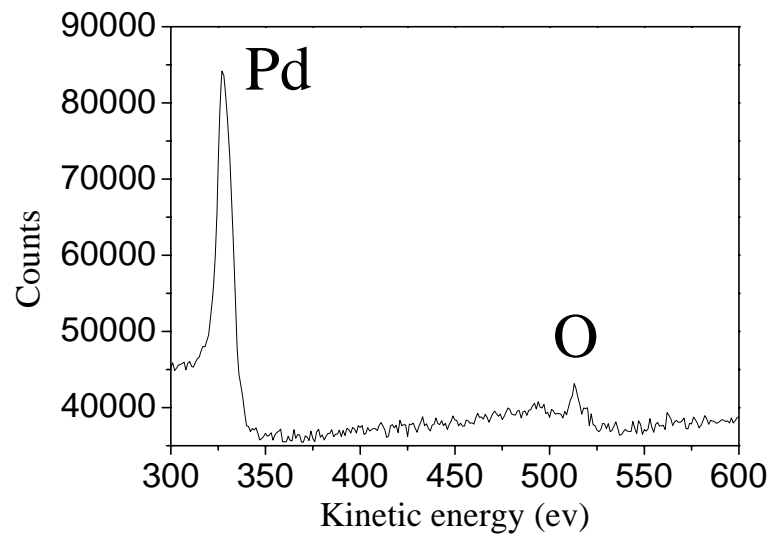


圖 4-4. 退火後鈀金屬經過 25 sec 蝕刻後之 auger 圖譜

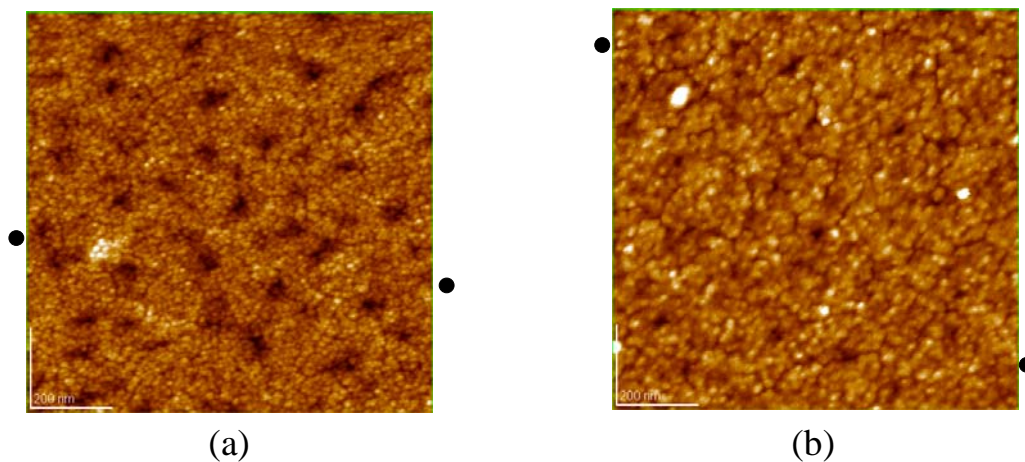


圖 4-5. 金屬鈀膜 AFM 影像，(a)、(b)分別為退火前與退火後的 AFM 影像

4-1-3 晶體結構與退火處理

本實驗乃是於室溫下進行鈮金屬膜沉積，故沉積所得之鈮金屬膜由結構區域膜型(structure zone model, SZM)^[30,31]可得知呈現非晶的組成，該理論表示如需沉積柱狀晶結構，於濺鍍同時需將基板加熱至欲鍍金屬熔點的 0.3 倍以上，由於鈮金屬的熔點約為 1500 °C，需將基板加熱至 450 °C 才可得到柱狀晶的結構。嘗試將於室溫下沉積所得非晶的鈮金屬膜以 400 °C 以及 600 °C 於大氣下進行 30 min 退火的步驟，觀察是否能經由退火後處理得到具有晶型之鈮金屬。圖 4-6 為退火後 XRD 圖譜，曲線 1、2 分別為 400 °C 與 600 °C 退火的 XRD 圖譜，由 JCPDS 資料庫得知鈮金屬具有結晶結構時，強度最強的 XRD 峰值應出現在 2θ 為 40° 的 <111> 晶面，經由退火後 XRD 圖譜可發現並不具有此峰值的晶面，後續 46° 的 <200>、67° 的 <220> 與 80° 的 <311> 晶面亦沒有出現，表示其組成仍舊呈現非晶的組成。由此結果可得知沉積後進行退火的步驟並無法等同於沉積時基板加熱的情形，即使退火溫度大於 Zone 2 所需溫度仍舊無法得到具有晶型的鈮金屬膜。

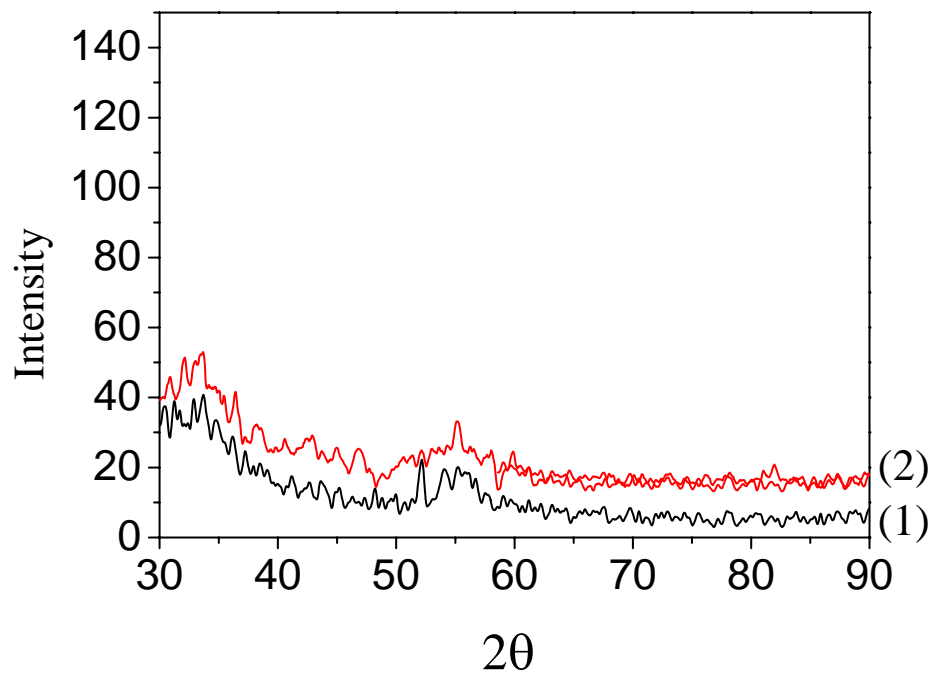


圖 4-6. 金屬鈮膜 XRD 圖譜，曲線 1、2 分別為金屬鈮膜退火前後所得之 XRD 曲線

4-1-4 裂隙型電極元件電子場發射量測系統建立

實驗中利用真空電子場發射電性量測系統量測電子場發射，由於試片為裂隙型電子場發射，故使用 Keithley 237 電源供應器將其輸出之正電壓透過 BNC 接頭由針座施加電壓於一側電極，而負極接地端則連接另一針座且透過直徑為 500 μm 之針尖連接於試片另一側電極上，其接線方式如圖 4-7 所示。其量測原理乃是隨輸出電壓增加時，介於兩水平電極間電場(E)亦隨之增大，

$$E = V/d \quad (4-1)$$

E 為兩電極板間電場、V 為施加電壓而 d 為電極間距離，以本實驗試片而言，d 為 320 nm。當電極間的電場高至足以迫使電子由試片表面產生穿隧效應時即可量測到場發射電流值，由於 Keithley 237 偵測電流的靈敏度可達 10^{-12} A，故可用於量測極微小的電子場發射電流，可準確判斷結構及材料的電子場發射臨界電壓及電場。

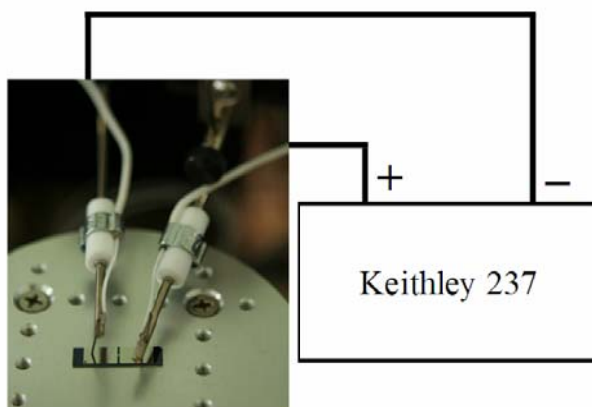
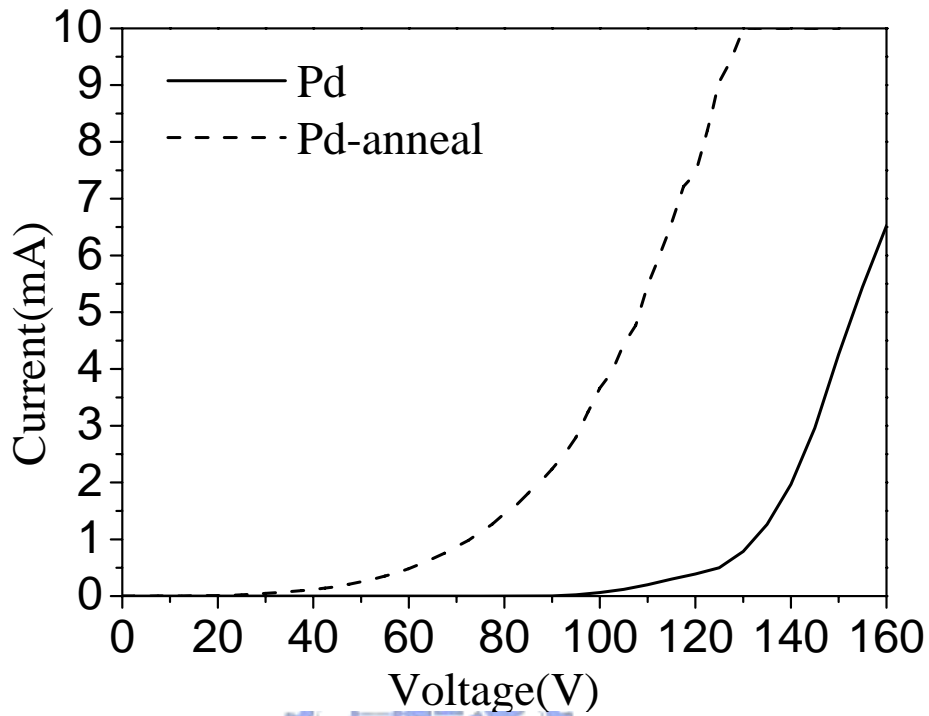


圖 4-7. 裂隙型電極元件場發射量測接線圖

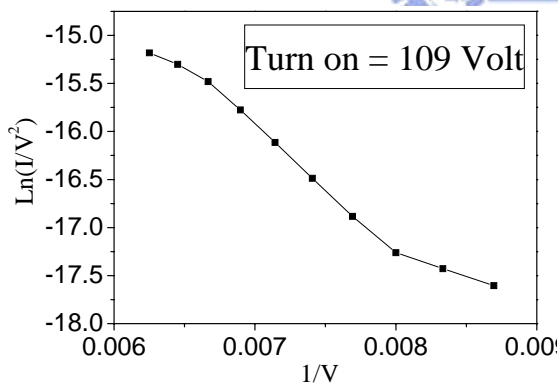
4-1-5 電子場發射與退火處理

將鈦薄膜沉積成兩電極間寬度為 320 nm 電子場發射量測元件結構後，分別量測未退火與經過 30 min 大氣下 400 °C 退火處理後的電子場發射特性可得其 I-V 與 F-N 曲線如圖 4-8 所示，圖 4-8(a)中實線為鈦金屬膜未退火所得之 I-V 曲線，虛線則為經過退火步驟後所得之 I-V 曲線，可發現經過退火後其場發射臨界電壓有顯著的降低。圖 4-8(b)與(c)則分別呈現兩者的 F-N 曲線，表示臨界電壓從 109 Volt 經由退火的步驟後降低至 80 Volt。以電流值來比較也可發現退火後鈦薄膜可於外加電壓為 130 Volt 時達到 10 mA 的電流值，而此時未退火處理的鈦薄膜電流值則小於 2 mA，顯示退火後處理可提升金屬鈦薄膜的電子場發射特性。

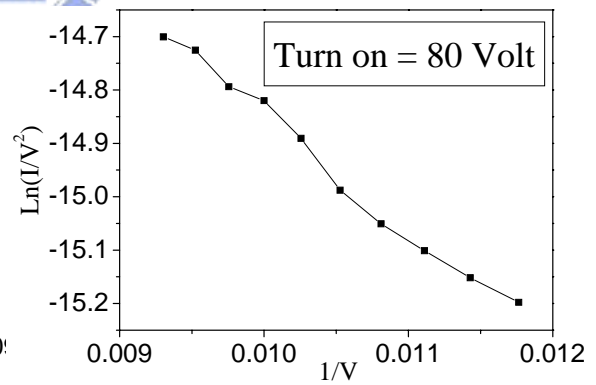




(a)



(b)



(c)

圖 4-8. 鈦金屬膜電子場發射 I-V 與 F-N 曲線

(a)鈦金屬膜退火前後的 I-V 曲線、

(b)鈦金屬膜退火前 F-N 曲線、(c)鈦金屬膜退火後 F-N 曲線

4-2 氧化鈮薄膜反應性濺鍍

本章節將就進行氧化鈮膜反應性濺鍍沉積時，改變濺鍍參數如壓力、氣體流量等，探討濺鍍參數對所沉積氧化鈮薄膜特性影響與電子場發射間的關連。

4-2-1 氧化鈮沉積速率與靶毒化

當利用反應性濺鍍沉積氧化鈮膜時，氧氣流量對於濺鍍速率及所沉積薄膜性質具有決定性的影響。由 Arai^[4]所做研究中得知，氧氣比例由 25 % 至 75 % 時對所沉積氧化鈮膜之光學、熱穩定性質並無影響，故本實驗初期規劃以 Ar 及 O₂ 流量分別為 5 sccm 及 15 sccm 進行氧化鈮反應性濺鍍，所使用的參數及其濺鍍所得膜厚及沉積速率如表 4-2 所示。由表中可得知以此流量比進行反應性濺鍍時，氧化鈮的沉積速率十分不穩定，即使調控不同濺鍍壓力進行氧化鈮反應性濺鍍，於相同濺鍍壓力下所得氧化鈮薄膜沉積速率並不為固定值，而其膜厚亦不具有隨時間增加而增加之趨勢，甚至多次出現 SEM 截面影像由於濺鍍氧化鈮膜厚過薄而無法量測的現象。

濺鍍速率不穩定的現象推測為濺鍍時造成鈮靶材毒化所致，並於多篇文獻中提到靶毒化機制乃是由於通入氧氣進行氬氣/氧氣混合氣體反應性濺鍍時氧離子與金屬靶材形成金屬氧化物^[32,33,34]，當反應性濺鍍時間拉長或是通入氧氣分壓增加時，靶材表面被氧化物所覆蓋面積增加，當靶材表面氧化物完全覆蓋金屬靶面時，該靶材表面完全毒化。由於氧化物濺鍍速率遠

小於金屬靶材，導致其濺鍍速率如圖 4-9 中之 ABCD 路徑所示，由於圖 4-9 是利用直流電壓做為濺鍍源，於氧氣分壓達到 0.1 Pa 時其濺鍍速率降低至趨近於零的狀態，雖然使用交流電壓做為濺鍍源時可些微改善此現象，但仍就會有相似的靶毒化現象。圖 4-9 當中顯示當靶毒化後，即使降低其氧分壓也不能迅速解決其靶毒化現象，必須達到圖 4-9 中的 E 點，亦即腔體氧分壓小於靶毒化時的氧分壓，此時由於氬離子濺擊靶材表面將金屬氧化物去除，得到乾淨的靶材表面而解除靶毒化現象，使反應性濺鍍速率回歸至正常狀態。文獻中亦指出不同金屬靶材以及通入反應性氣體種類對於靶毒化臨界分壓具有決定性的影響，如 Snyders^[35] 等人於文獻中提到 Sn、Ag、Ti 等三種金屬於反應性濺鍍時靶毒化氧分壓分別為 2、4、0.4 mTorr，而通入的反應性氣體活性不同亦可影響其靶毒化特性。

由上述實驗及文獻中得知原本實驗使用的氬氣/氧氣流量比迫使鈮靶材產生毒化現象，故提高氬氣流量至 20 sccm 以增加濺蝕靶材表面氧化物能力並同時降低氧分壓以減緩靶材表面形成氧化物速率，後續以反應性濺鍍沉積氧化鈮膜所使用的濺鍍參數與膜厚及沉積速率列於表 4-3。

表 4-2. 反應性濺鍍氧化鈮初始設計之參數

功率 (W)	溫度 (C)	時間 (min)	Ar:O ₂ (sccm)	壓力 (torr)	厚度 (nm)	沉積速率 (nm/min)
50	25	10	5:15	3x10 ⁻³	57.05	5.71
50	25	30	5:15	3x10 ⁻³	144.4	4.81
50	25	12	5:15	3x10 ⁻³	0	0
50	25	15	5:15	3x10 ⁻³	148.05	9.87
50	25	20	5:15	3x10 ⁻³	232.5	11.63
50	25	25	5:15	9x10 ⁻³	77.8	3.11
50	25	25	5:15	9x10 ⁻³	0	0
50	25	25	5:15	9x10 ⁻³	252.1	10.08

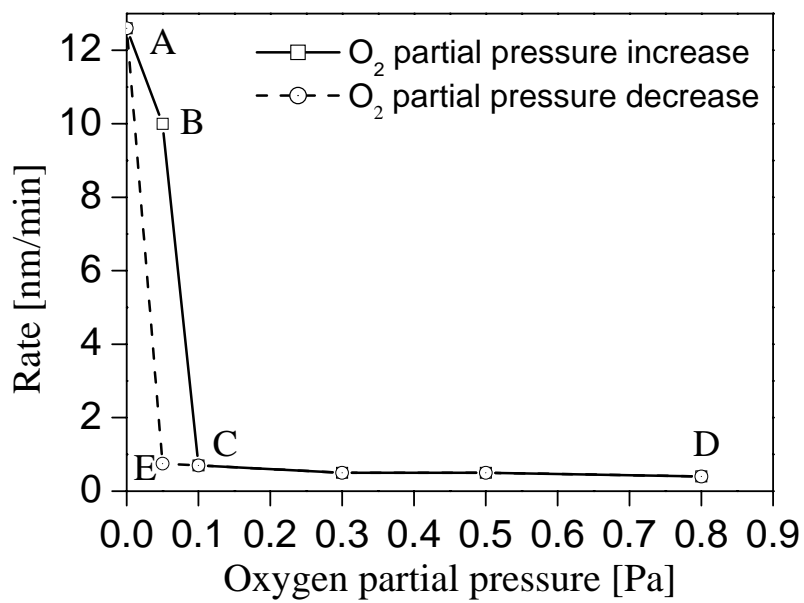


圖 4-9. 直流電漿反應性濺鍍靶毒化曲線^[34]

表 4-3. 去除靶毒化的影響後所使用之實驗參數

No	功率 (W)	溫度 (°C)	時間 (min)	Ar:O ₂ (sccm)	壓力 (torr)	厚度(nm)	沉積速率 (nm/min)
A	50	25	10	20:20	3×10^{-3}	106.9	10.69
B	50	25	10	20:20	9×10^{-3}	104.6	10.46
C	50	25	10	20:20	3×10^{-2}	45	4.5
D	50	25	10	20:10	9×10^{-3}	96.7	9.67

4-2-2 氧氣流量與氧化鈮表面形貌

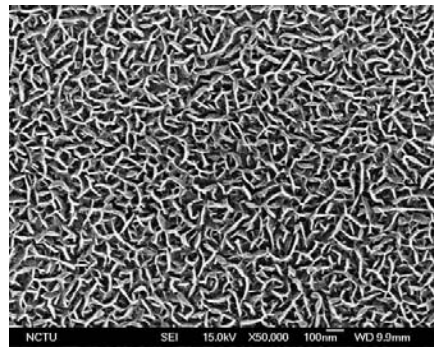
圖 4-10 為室溫下固定壓力為 9×10^{-3} Torr 時改變氧氣流量進行反應性濺鍍所沉積氧化鈮薄膜 SEM 影像，其中(a)、(b)氧氣流量為 20 sccm、(c)、(d)為 10 sccm、(e)、(f)為 5 sccm。由(a)、(c)、(e)平面 SEM 影像中可見所沉積薄膜並非呈現平坦層狀結構而是呈現不規則片狀結構，並由(b)、(d)、(f)的截面 SEM 影像中發現氧化鈮均呈現島狀結構，可得知氧化鈮乃是以 Frank-van der Merwe 島狀成長模式沉積^[35]。搜尋期刊發現與實驗中沉積所得氧化鈮薄片狀結構較為相似型貌有 T. Qiu^[36]所製作的片狀氧化鎂、R. K. Gupta^[37]成長的氧化鋅膜、W. Ho^[38]所提出之二氧化鈦的 nanoflake 與使用化學氣相沉積法製備的奈米級碳薄片結構(carbon nanoflake, CNF)^[39,40,41]。由於本實驗乃是使用物理氣相沉積法搭配氧電漿形成反應性濺鍍，故可以 N. G. Shang^[41]所提出的雙軸成長模式來解釋氧化鈮薄片狀結構的成長，文中提到當薄膜沉積的時候，原子以垂直基板方向成長為柱狀結構，同時水平基板方向成長以形成薄片狀，故稱為雙軸成長模式。文中並提到此薄片狀結構由於具有較薄之邊角且垂直於基板成長，故應用於場發射時可為良好場發射源材料，而本實驗中所製備的氧化鈮亦具有此特性，故做為場發射材料時可預期具有良好的場發射特性。

由圖 4-10 中可見當氧氣流量由 20 sccm 降低至 10 sccm 時，其片狀結構密度有稍微減少的趨勢，但當氧氣流量降低至 5 sccm 時可明顯發現片狀

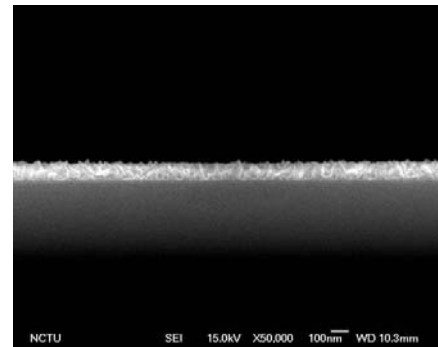
結構十分稀疏，甚至無法成為完整薄膜結構，故氧氣流量為 5 sccm 時雖然可降低氧分壓以確保不會產生靶毒化現象，卻無法具有良好的薄膜性質，故不選用此參數進行氧化鈮薄膜場發射電性量測。

為了能夠明顯的觀察氧氣流量為 20 sccm 以及 10 sccm 對於氧化鈮薄膜的影響，分別以 30 min 及 60 min 長時間沉積氧化鈮膜觀察時間及流量對其薄片狀結構之影響。圖 4-11 與圖 4-12 分別為參數 B 與 D 代表氧氣流量在 20 sccm 與 10 sccm 時經過長時間沉積之 SEM 影像，(a)、(b)為沉積時間 30 min；(c)、(d)為沉積時間 60 min。由俯視 SEM 影像中可發現當時間增加，不論氧氣流量為 20 sccm 或是 10 sccm，其表面薄片狀結構密度皆減少，而薄片狀結構中片狀尺寸則有增大的趨勢，且仍舊不呈現薄膜結構成長模式，可印證氧化鈮膜薄為前述島狀成長模式。

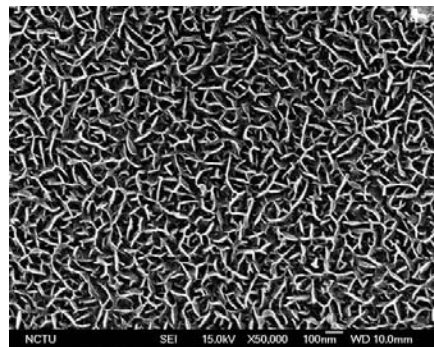
由此兩組圖比較可發現沉積 30 min 的氧化鈮膜時，圖 4-11(a)所呈現氧氣流量為 20 sccm 條件下薄片狀結構密度明顯大於圖 4-12(a)所呈現的氧氣流量為 10 sccm 條件下所沉積的薄膜，而由截面 SEM 影像可見當氧氣流量減小時所沉積氧化鈮表面的島狀結構呈現更加不連續的現象。當沉積時間為 60 min 時其截面 SEM 影像中可看見於薄片狀結構的邊緣出現小的顆粒狀結構，由平面 SEM 影像中則可發現較大片的片狀結構周圍出現較小的片狀結構依附存在。



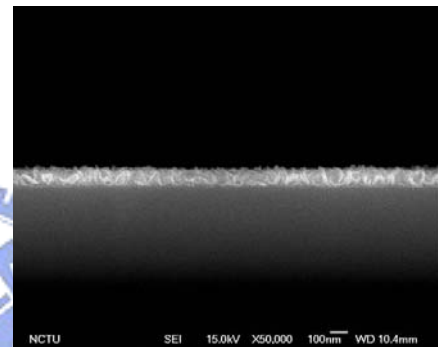
(a)



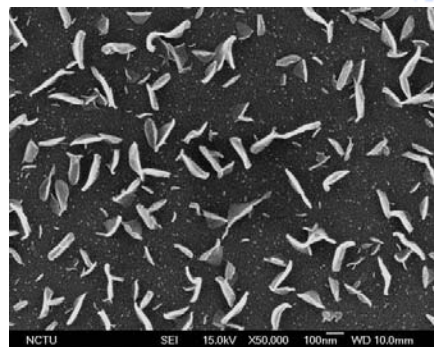
(b)



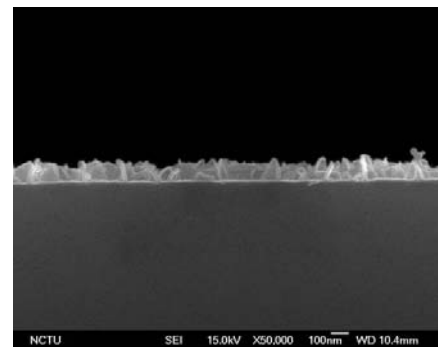
(c)



(d)



(e)

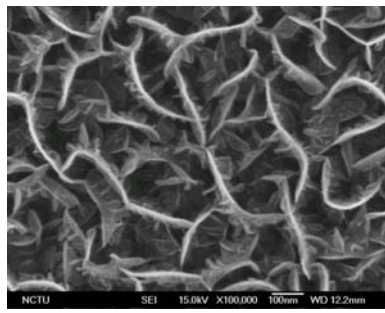


(f)

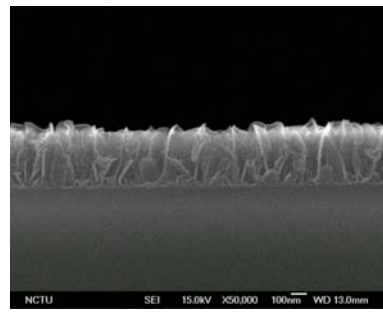
圖 4-10. 改變不同氧氣流量所得氧化鈮俯視與截面 SEM 影像

(a)、(b)氧氣流量為 20 sccm，(c)、(d)氧氣流量為 10 sccm，

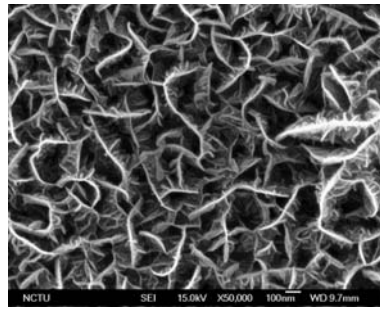
(e)、(f)氧氣流量為 5 sccm



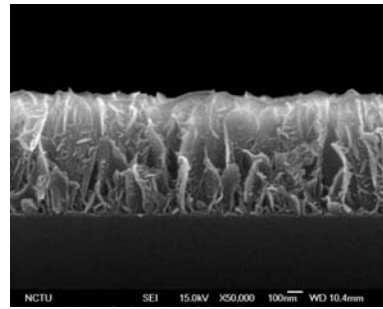
(a)



(b)



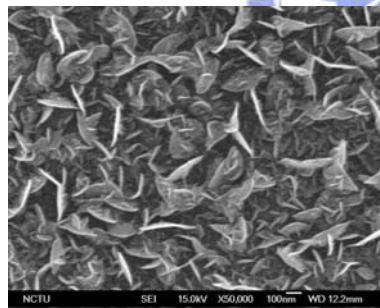
(c)



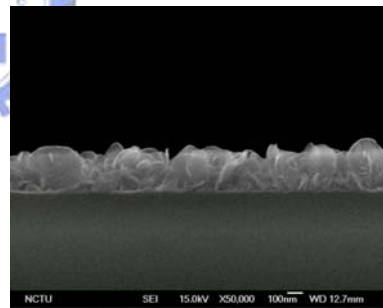
(d)

圖 4-11. 氧化鈮參數 B，氧氣流量為 20 sccm，長時間沉積之 SEM 影像

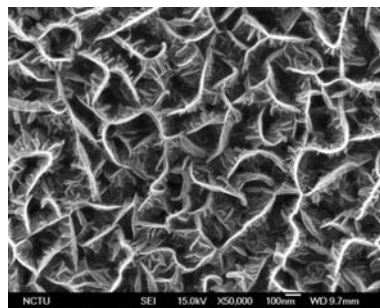
(a)與(b)為 30 min、(c)與(d)為 60 min



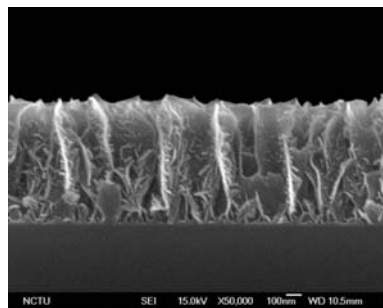
(a)



(b)



(c)



(d)

圖 4-12. 氧化鈮參數 D，氧氣流量為 10 sccm，長時間沉積之 SEM 影像

(a)與(b)為 30 min、(c)與(d)為 60 min

4-2-3 氧氣流量與電子場發射特性

將表 4-4 中參數 B、D 沉積氧化鈮薄膜量測電子場發射，並與金屬鈮薄膜所得電子場發射 I-V 曲線做比較可得圖 4-13(a)，圖中曲線 1、2、3 分別代表氧氣流量分別為 0、10、20 sccm，亦即曲線 1 為金屬鈮、曲線 2 為參數 D、曲線 3 為參數 B。由圖中可清楚發現氧化鈮電子場發射臨界電壓遠小於金屬鈮，分別將氧化鈮 D、B 的 F-N 曲線如繪製圖 4-13(b)、(c)所示，可得到場發射臨界電壓分別為 60 與 81 Volt，皆小於金屬鈮需 109 Volt 才達臨界電壓。此結果可由兩方面作為解釋，其一為氧化鈮的功函數為 3.9 eV，比起金屬鈮功函數為 5.12 eV 為小，較容易有電子場發射產生；其二為相較於金屬鈮呈現較平坦的平面型貌，氧化鈮呈現薄片狀結構具有更多尖端可造成更強的電場集中效應，故可得到較低的電子場發射臨界電壓。

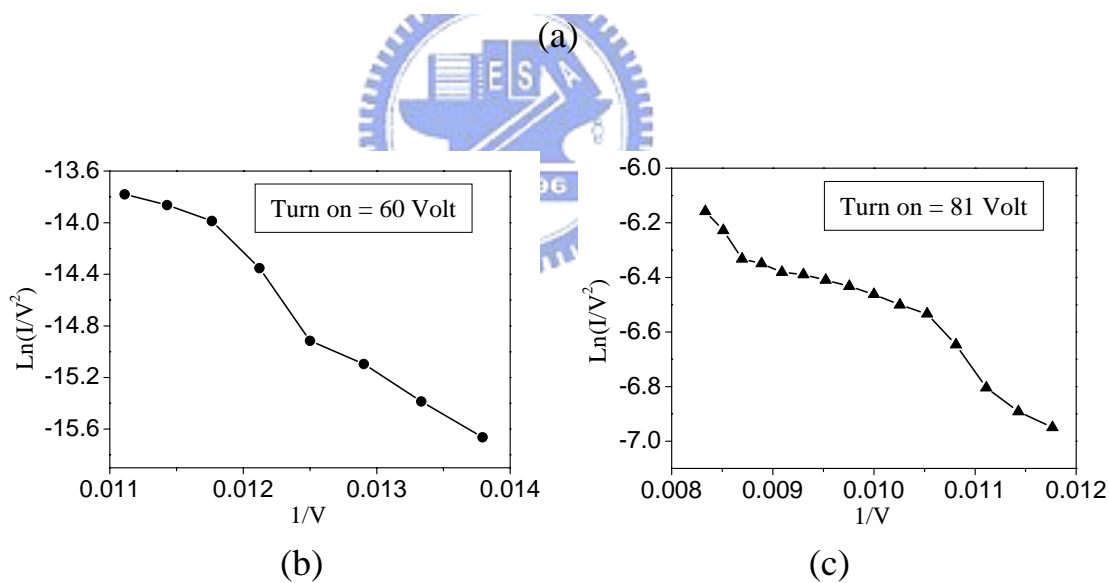
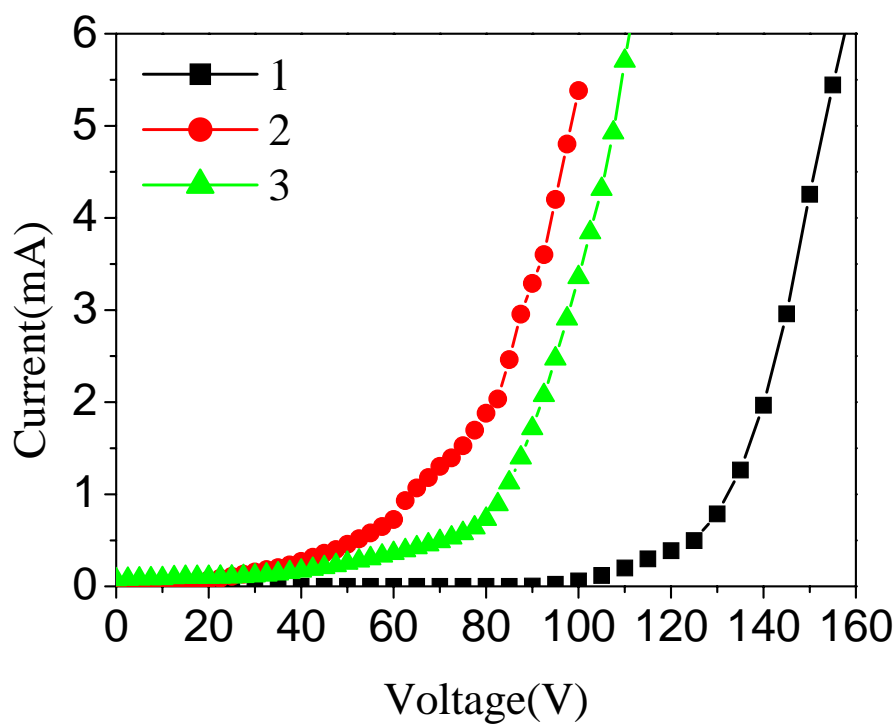


圖 4-13. 改變氧氣流量所沉積之氧化鈮膜場發射特性

(a) 氧氣流量分別為 0、10、20 sccm 時所得之 I-V 曲線

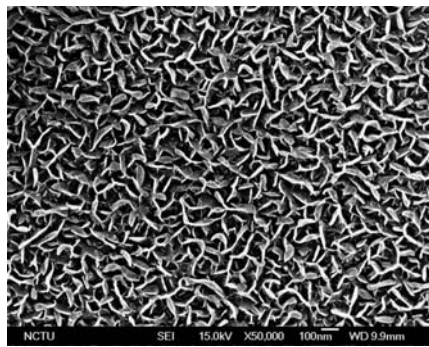
(b) 氧氣流量為 10 sccm 時所得之 F-N 曲線

(c) 氧氣流量為 20 sccm 時所得之 F-N 曲線

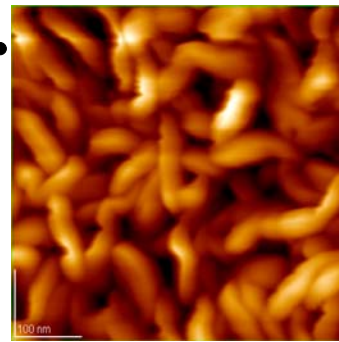
4-2-4 濺鍍壓力與氧化鈮表面形貌

當固定氫氣與氧氣流量同為 20 sccm，改變反應性濺鍍時的濺鍍壓力為 3×10^{-3} 、 9×10^{-3} 、 3×10^{-2} Torr，且調控不同沉積時間將薄膜沉積固定為 100 nm 的厚度時可得到氧化鈮表面形貌如圖 4-14 (a)、(c)、(e)。由圖中可發現當壓力增加時表面薄片狀結構密度有增加的趨勢，但其薄片結構尺寸則明顯有縮小的現象。圖 4-14 (b)、(d)、(f)則分別呈現壓力為 3×10^{-3} 、 9×10^{-3} 、 3×10^{-2} Torr 時 AFM 影像，由 AFM 分析可得均方根粗糙度依序分別為 22.2 nm、14.3 nm 以及 12.9 nm，而薄片狀結構高低最大差值則分別為 110 nm、81.9 nm 以及 70.7 nm。

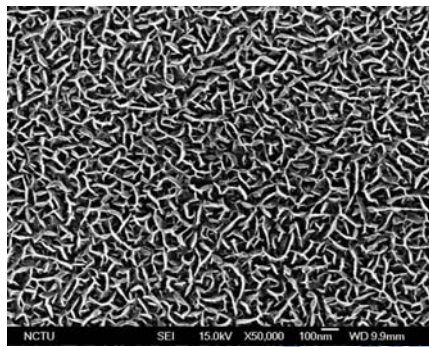




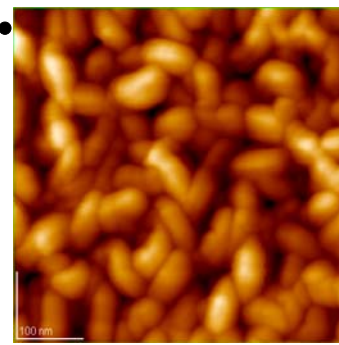
(a)



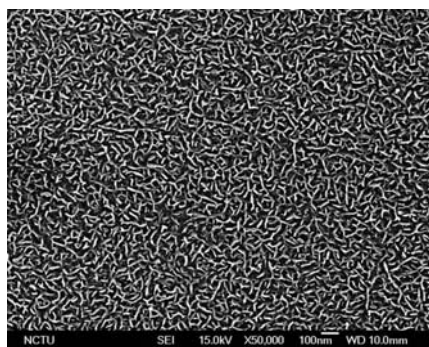
(b)



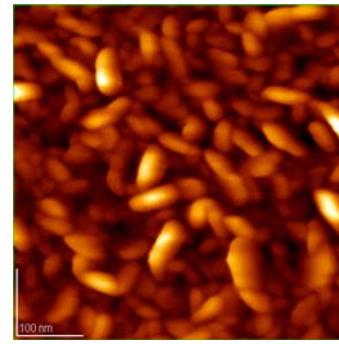
(c)



(d)



(e)



(f)

圖 4-14. 氧氣流量為 20 sccm，改變不同壓力值所得之 SEM 及 AFM 影像
(a)與(b)為 3×10^{-3} Torr、(c)與(d)為 9×10^{-3} Torr、(e)與(f)為 3×10^{-2} Torr

4-2-5 濺鍍壓力與電子場發射特性

固定氫氣與氧氣流量皆為 20 sccm 時，改變濺鍍時腔體壓力值沉積不同性質的氧化鈮膜進行電子場發射特性量測，發現電子場發射臨界電壓會隨濺鍍壓力的變化而有所改變。圖 4-15(a) 曲線 1、2、3 依序為壓力 3×10^{-3} 、 9×10^{-3} 、 3×10^{-2} Torr 時所量測的 I-V 曲線，而圖 4-15(b)、(c)、(d) 則分別為不同濺鍍壓力時的 F-N 曲線，由圖中可求得其臨界電壓則依序為 62、81、42 Volt。由此數據可發現臨界電壓雖會因為濺鍍時壓力值不同而有所改變，但並不隨壓力持續增加而有持續增加或是持續減少的現象，而是於 3×10^{-2} Torr 的濺鍍壓力時具有最低的臨界電壓值。



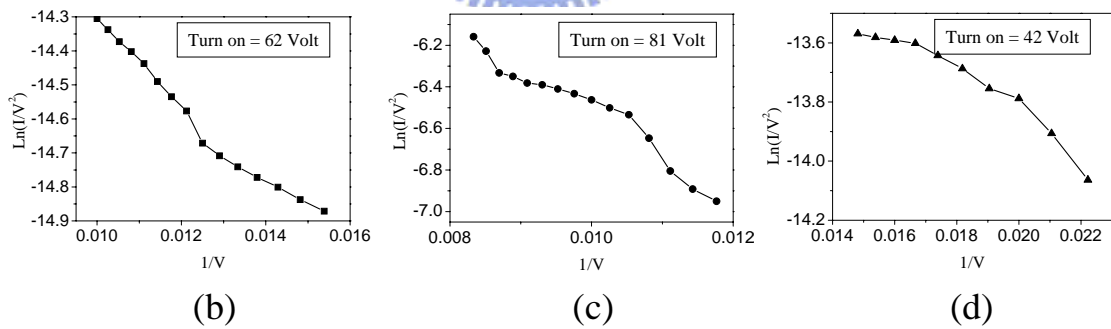
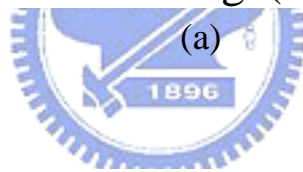
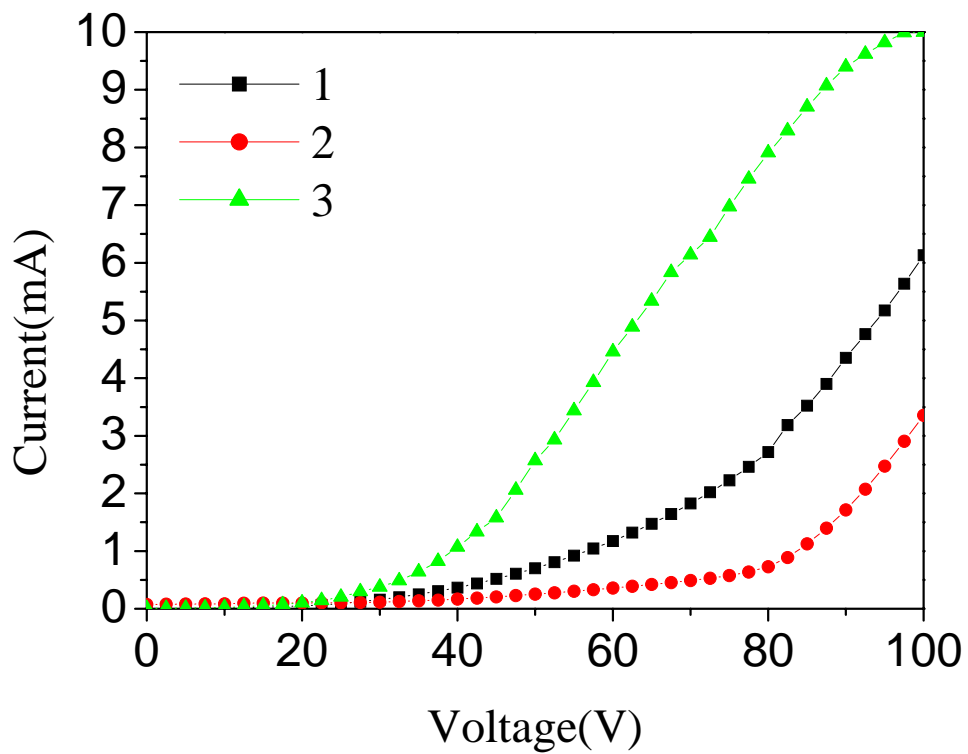


圖 4-15. 改變不同壓力所得氧化鈇膜電子場發射特性

(a)I-V 曲線，曲線 1、2、3 分別為 3×10^{-3} 、 9×10^{-3} 、 3×10^{-2} Torr

(b)曲線 1 的 F-N 曲線、(c)曲線 2 的 F-N 曲線、(d)曲線 3 的 F-N 曲線

4-2-6 退火處理與晶體結構及成分分析

本實驗乃是利用反應性濺鍍來沉積氧化鈮膜，故以 XRD 來鑑定於室溫下沉積的氧化鈮膜是否仍呈現非晶型態，且退火步驟是否仍無法對沉積的氧化鈮膜結晶結構有所改變。將表 4-3 中 A、B、C、D 參數所得氧化鈮膜與進行退火步驟後氧化鈮膜以 XRD 進行晶體結構分析，結果表示於圖 4-16。圖中曲線 1 為氧化鈮退火前所得到之 XRD 圖譜，而曲線 2 至 5 則分別為參數 A、B、C、D 所顯示退火前後所呈現的 XRD 圖譜。退火前的 XRD 圖譜不具有任何明顯的峰值，表示於室溫下進行反應性濺鍍所得到氧化鈮膜為非晶的晶體結構，退火後發現有明顯的峰值出現在 2θ 為 34° 、 42° 、 55° 、 72° 的位置，分別為 PdO 的 $\langle 101 \rangle$ 、 $\langle 110 \rangle$ 、 $\langle 112 \rangle$ 、 $\langle 211 \rangle$ 晶面，代表原本經過反應性濺鍍沉積得到非晶型態的氧化鈮經過退火程序後轉變成為多晶組成的氧化鈮。

將 A、B、C、D 參數退火前後之試片以 ESCA 做成分分析可得圖 4-17(a)、(b)、(c)、(d)，圖中曲線 1 皆為退火前的 ESCA 圖譜而曲線 2 則為經過退火後試片所得的 ESCA 曲線。由資料庫中可得知金屬鈮與氧化鈮的 $\text{Pd}3d_{5/2}$ 峰值則分別出現在束縛能為 335.1 與 336.3 eV 的位置。不論是改變濺鍍壓力的 A、B、C 參數或是改變氧氣流量的 B、D 參數，以及退火後的四個參數 ESCA 圖譜中皆可發現其 Pd 的 $3d_{5/2}$ 束縛能峰值皆為 336.9 eV 左右，可得知經由反應性濺鍍與其退火後，膜成分皆為氧化鈮。

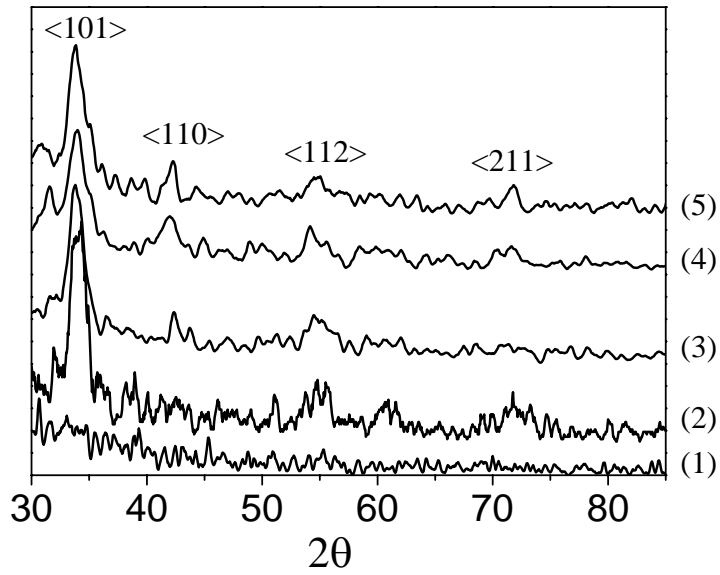


圖 4-16. 參數 A、B、C、D 退火前後所得之 XRD 圖譜，曲線 1 為退火前 XRD 曲線，曲線 2 至 5 分別為參數 A 至 D 退火後 XRD 曲線

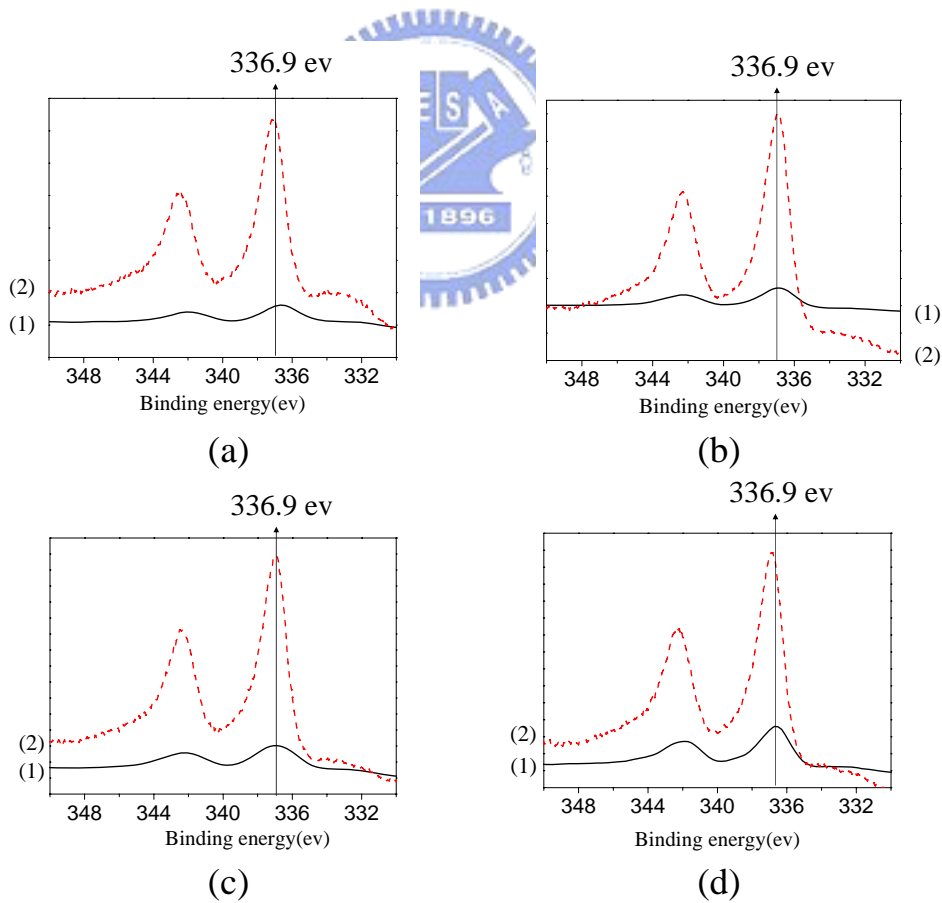


圖 4-17. 退火前後的 ESCA 圖譜，(a)至(d)依序為參數 A 至 D，曲線 1 代表退火前，曲線 2 代表退火後

4-2-7 退火處理與電子場發射特性

將表 4-4 中 A、B、C、D 參數所得氧化鈮薄膜與其退火後的試片進行電子場發射量測，分別可得圖 4-18(a)至(d)所呈現的 I-V 曲線與其 F-N 曲線表示於 I-V 曲線旁。相較於曲線 1(實線)為退火前的 I-V 曲線，退火後曲線 2(虛線)所呈現的電子場發射臨界電壓均有升高的趨勢，由 F-N 曲線分別得知參數 A 由 62 Volt 升高至 95 Volt、B 由 81 Volt 升高至 96 Volt、C 由 42 Volt 升高至 58 Volt 而 D 則從 60 Volt 升高至 77 Volt。將退火後的試片以 SEM 分析可得圖 4-19(a)至(d)，可發現相較於退火前所呈現的薄片狀結構有所不同，其中圖 4-19(c)所呈現的 C 參數更可發現氧化鈮由薄片狀變成類似條狀結構，進一步以 AFM 分析其表面型貌可得圖 4-20(a)至(d)，且將均方根粗糙度及最大高低差與濺鍍參數及臨界電壓整理於表 4-4，可發現退火後均方根粗糙度與高低最大差值均有減小的趨勢，而臨界電壓則有增加的現象。

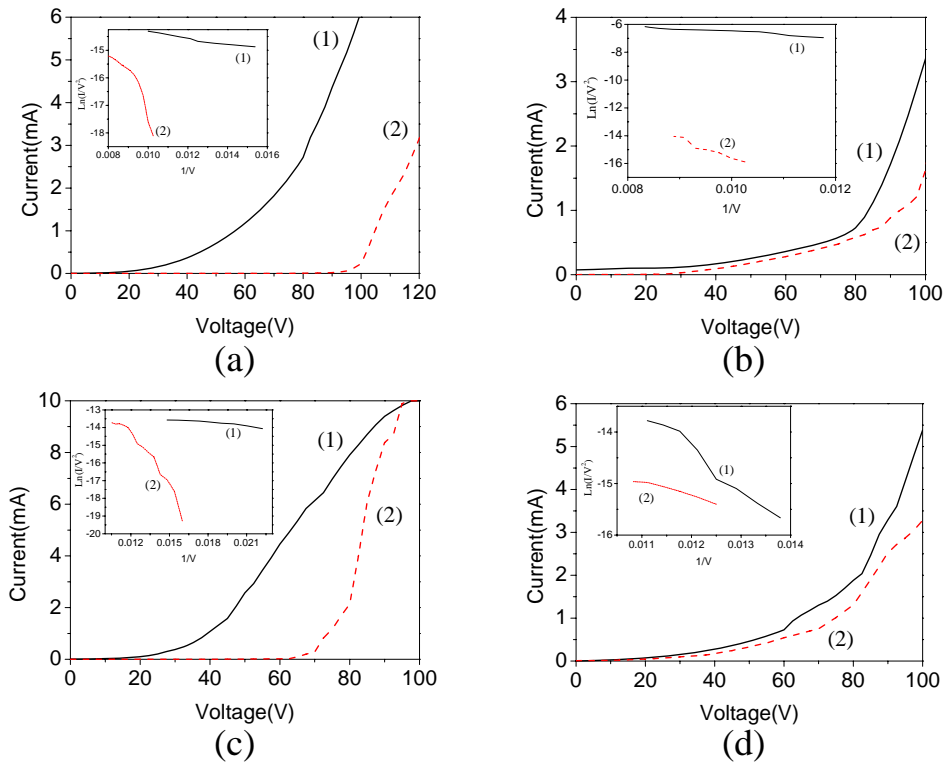


圖 4-18. 氧化鈇退火前後電子場發射的 I-V 與 F-N 曲線，(a)至(d)圖分別為參數 A 至 D，曲線 1、2 則分別為退火前後

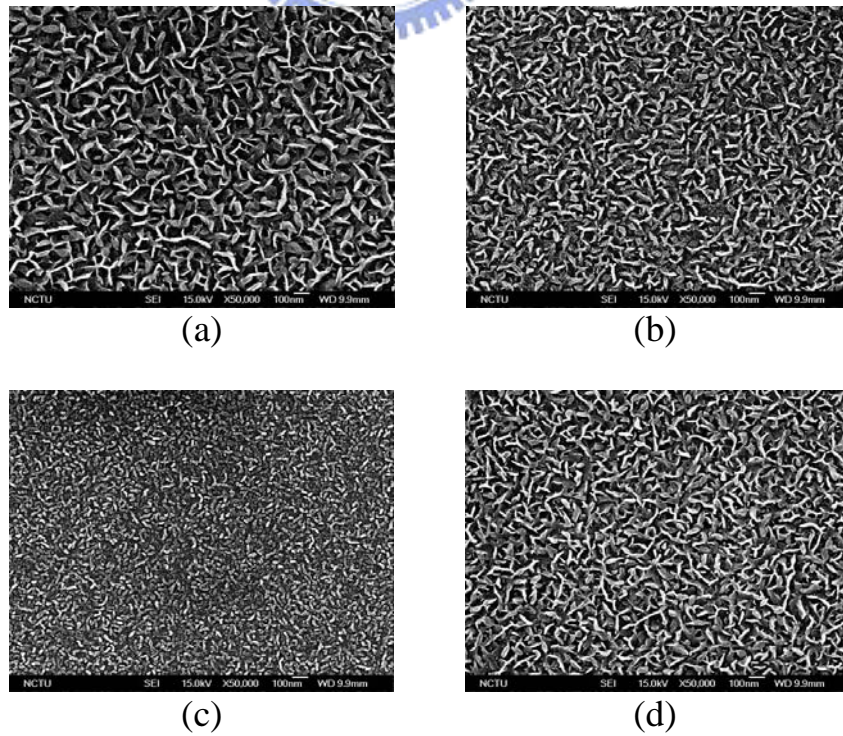


圖 4-19. 氧化鈇退火後參數 A 至 D 試片表面型貌 SEM 影像

表 4-4. 氧化鈮參數 A 至 D 退火前後各項參數比較表

PdO	Ar:O2 (sccm)	Pressure (Torr)	Turn-on Voltage (V)	RMS roughness (nm)	H _{max} -H _{min} (nm)
A	20:20	3x10 ⁻³	62	22.2	110
A-anneal			95	21.3	95.3
B	20:20	9x10 ⁻³	81	14.3	81.9
B-anneal			96	14.4	77.4
C	20:20	3x10 ⁻²	42	12.9	70.7
C-anneal			58	21	74.8
D	20:10	9x10 ⁻³	60	20.1	105
D-anneal			77	16.2	84.3

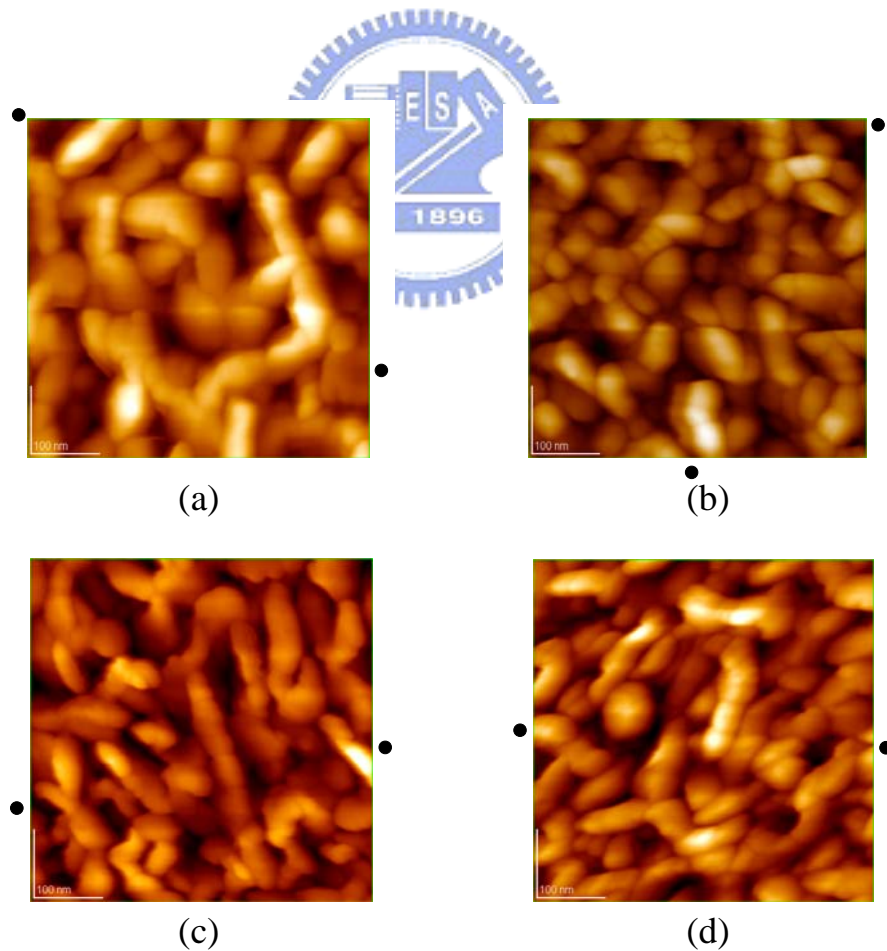


圖 4-20. 氧化鈮參數 A 至 D 經過退火後的 AFM 影像

4-3 結語

由金屬鈮靶材通入氬氣做為濺鍍氣體時，可沉積非晶結構且表面粗糙度為 1.75 nm 的平坦金屬鈮膜。經由不同沉積時間可發現鈮膜的沉積速率並不隨時間改變而改變，亦即當時間拉長的時候所得薄膜厚度呈現線性的增加，且退火後亦不具有結晶性。量測金屬鈮的場發射特性可得知其臨界電壓與退火處理有相當大的關聯，退火前的臨界電壓為 109 Volt，退火後則大幅降低至 80 Volt。

若於濺鍍時通入氬氣/氧氣混合氣體而以氬氣/氧氣混合電漿進行濺鍍製程時，不論改變氧氣流量或是濺鍍壓力所沉積之薄膜皆為非結晶性且表面型貌呈現薄片狀的氧化鈮膜。當維持固定的濺鍍壓力時，氧氣流量由 10 sccm 改變增加至 20 sccm 時，表面粗糙度與薄片狀的密度皆呈現增加的趨勢，而薄片狀尺寸則有縮小的現象。若固定氧氣流量改變不同的濺鍍壓力時，則發現濺鍍壓力增加時表面粗糙度與薄片狀尺寸縮小，而密度則有增加的趨勢。量測場發射特型則發現氧化鈮的場發射臨界電壓皆小於高功函數、表面較為平坦的金屬鈮所呈現的臨界電壓，當濺鍍壓力為 3×10^{-2} 時具有最低的臨界電壓為 42 Volt。退火後的氧化鈮經由 XRD 可發現由非晶轉化成多晶的結構，且表面粗糙度降低，場發射臨界電壓有升高的趨勢。

第五章 奈米級裂隙電極元件

本章乃是希望運用成熟且再現性佳的半導體製程，設計一個新穎奈米級裂隙電極元件製作流程，並期望能夠將前述鈇及氧化鈇薄膜濺鍍於此奈米級裂隙電極元件上，使應用於場發射時成為可精確控制電子場發射特性元件。

5-1 奈米級裂隙電極元件製程

本研究提出奈米級裂隙電極元件製程如圖 5-1 所示，且以文字敘述各步驟目的及製程如下：

(a)成長絕緣層：將六吋矽晶圓經過 RCA 標準清洗程序後，使用爐管以乾式氧化的方式成長厚度為 100 nm 氧化矽層，做為晶圓與元件間絕緣層。

(b)絕緣層之保護層：元件後續製程需以 DHF 進行蝕刻，為了保護絕緣層以避免後續沉積之薄膜剝離，故於絕緣層上方成長對於氟離子較不易反應之氮化矽層，以保護下方絕緣層不會於 DHF 蝕刻時造成損害。

(c)蝕刻終點層：由於以活性離子蝕刻機台蝕刻多晶矽層時，多晶矽與下方氮化矽之選擇比較差，故須沉積氧化矽蝕刻終點層，以避免下方氮化矽被蝕刻。

(d)多層膜成長：於高溫及低壓爐管內沉積 100 nm 的 N⁺-type 多晶矽層做為第一電極層，並於其上沉積 400 nm 氧化矽層做為後續濺鍍薄膜時的墊高層，其目的乃是造成圖形較高之深寬比，能夠於後續撥離製程中順利去除多餘

部分的多晶矽層，以得到裂隙電極元件。

(e)第一電極成型：以微影製程進行第一電極區域微影，並以活性離子蝕刻機台進行氧化矽與多晶矽蝕刻，並去除光阻製作出第一電極，且由於沉積蝕刻終點層，故其蝕刻多晶矽層時可控制蝕刻時間以達到準直之性貌以利後續濺鍍薄膜及撥離之製程。

(f)側壁犧牲氧化層成長：以 NDL 高溫及低壓爐管進行 50 nm 多晶矽側壁氧化層成長。由於氧化矽層內矽原子已經與氧原子鍵結，故無多餘電子可與氧氣鍵結，而多晶矽層則可順利與氧原子鍵結而形成氧化矽層。經由改變氧化時間可精準控制氧化層厚度，做為後續奈米級裂隙元件的裂隙寬度。

(g)第二電極成型：以微影製程定義出所需濺鍍薄膜區域，將曝光完成的晶圓以真空濺鍍系統通入氫氣濺鍍鈮薄膜或是通入氫氣/氧氣混合氣體以進行氧化鈮反應性濺鍍，並將光阻去除同時撥離所需區塊外的鈮/氧化鈮薄膜，完成第二電極。

(h)裂隙蝕刻成型：以 DHF 蝕刻側壁氧化層，同時蝕刻於第一電極層上的氧化層，此時處於氧化矽層上方之濺鍍薄膜亦會由於 DHF 蝕刻氧化矽層造成濺鍍薄膜撥離而裸露出奈米級裂縫區域，完成奈米級裂隙電極元件製備。

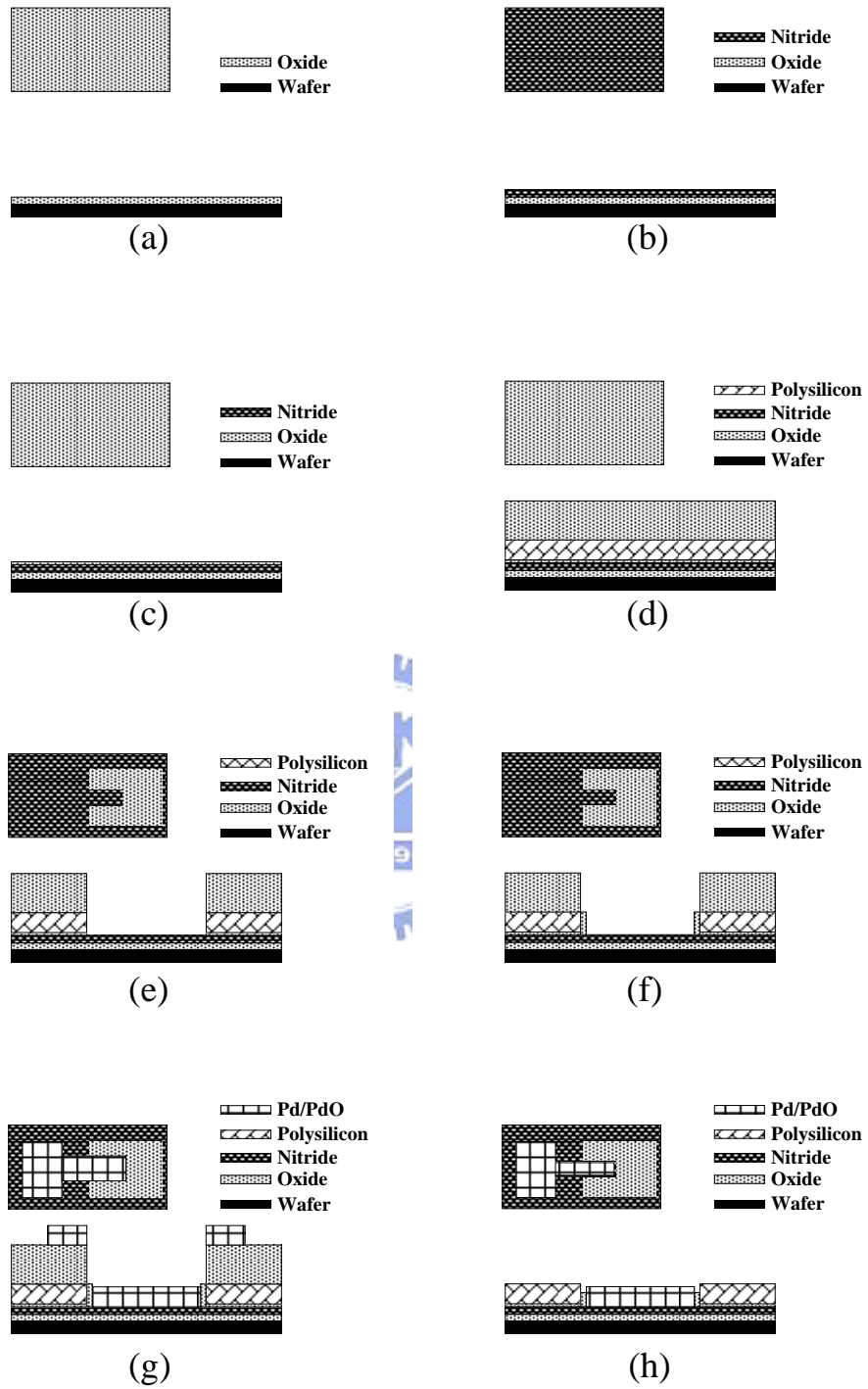


圖 5-1. 本實驗所設計奈米級裂隙電極元件製程流程圖

5-2 奈米級裂隙電極元件第一電極成型

奈米級裂隙電極元件係以氧化擴散系統於矽晶圓上成長厚度為 100 nm 氧化矽做為絕緣層，並於其上以 LPCVD 沉積厚度為 400 nm 多晶矽層做為第一電極層，並於此多晶矽層上堆疊氧化矽，經過黃光微影過程定義出單側電極圖型，並利用感應耦合高密度電漿活性離子蝕刻機台(inductive coupling high density plasma reactive ion etching, ICHDP-RIE)以表 5-1 的參數進行第一電極上方氧化矽、氮化矽及多晶矽蝕刻。圖 5-2 (a)為經由此方式成功製作出所定義圖形的 SEM 影像。雖可成功將所欲製備之電極蝕刻成型，但由圖 5-2(b)中則可見其蝕刻氮化矽及氧化矽截面無法呈現準直之型貌，此種情況將會影響後續蝕刻多晶矽層線寬極側面型貌造成製作無法成功製備裂隙電極元件。故嘗試調控不同蝕刻時間及施加於基板處瓦數欲得到較準直之截面形貌。圖 5-2(b)、(c)為不同基板處瓦數所得到之 SEM 影像，由圖 5-2(b)的 120 W 降低至圖 5-2(c)的 60 W 時，其蝕刻速率由 3.8 nm/sec 大幅降低至 1 nm/sec，原因是由於當減低施加於基材處瓦數時，電漿中離子被吸引至基材處進行濺擊的數量減少，故其物理性蝕刻的能力降低；而氣體中可蝕刻氮化矽、氧化矽之氣體離子亦同時減少與基材接觸，故其化學性蝕刻能力亦降低。

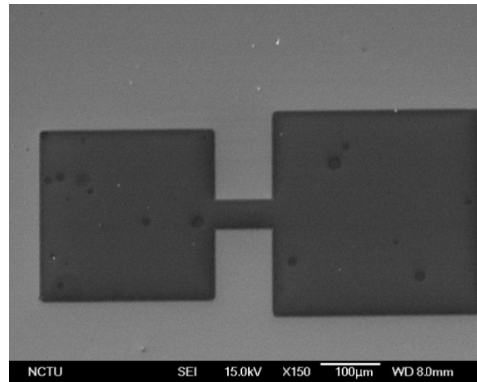
由於交大奈米中心 ICHDP-RIE 無法達到本實驗之需求，故改用國家奈米元件實驗室 TEL-5000 與 TCP-9400SE 進行氧化矽與多晶矽的蝕刻，其

SEM 影像如圖 5-3 所示，由截面 SEM 影像中可見電極側面呈現較為準直之型貌，故可進行後續側壁氧化犧牲層以及第二電極製程。

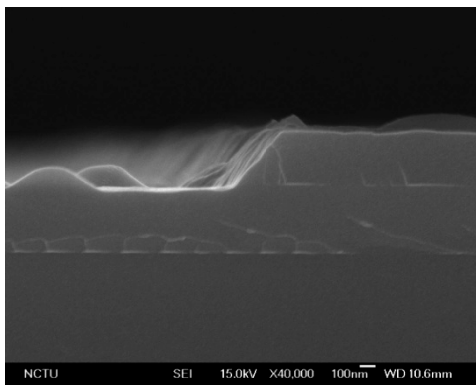


表 5-1. ICHDP-RIE 蝕刻參數

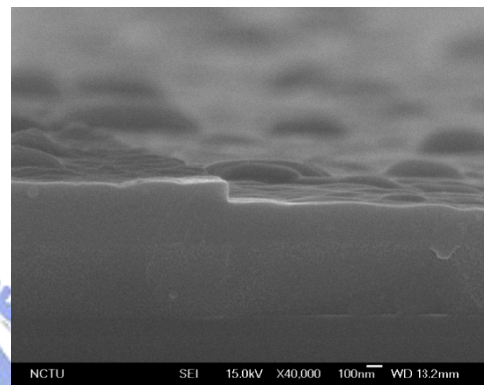
	ICP	Bias	Etching gas	pressure
Nitride and Oxide	750 w	120 w	CHF₃ : 40 sccm Ar : 40 sccm	10 mtorr
Poly-Si	400 w	120 w	Cl₂ : 40 sccm O₂ : 5 sccm SF₆ : 10 sccm	10 mtorr



(a)



(b)



(c)

圖 5-2. 以 ICHDP-RIE 蝕刻後所得之第一電極 SEM 影像

(a)SEM 俯視影像、(b)Bias 為 120 W、(c)Bias 為 60 W

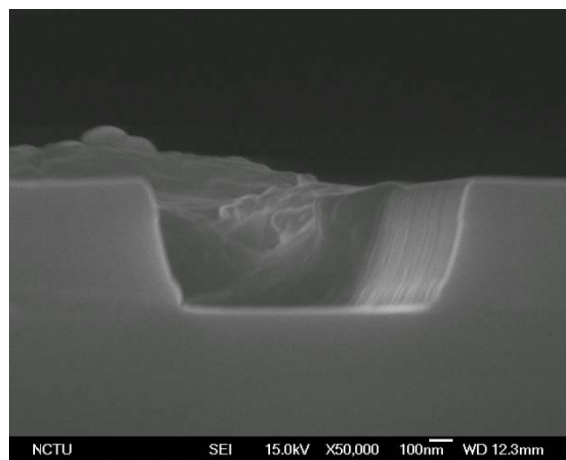


圖 5-3. 以 TEL-5000 與 TCP-9400SE 蝕刻後所得之第一電極側面型貌

5-3 側壁氧化矽犧牲層成長

本實驗是利用高溫爐管進行乾式氧化的步驟於多晶矽第一電極側壁成長氧化矽犧牲層，做為奈米級裂隙電極元件寬度的控制條件，並可利用此氧化層覆蓋於第一電極周圍，使沉積第二電極時避免兩電極間有接觸產生漏電流，以製備奈米級裂隙電極元件。氧化矽層成長速率依據奈米中心氧化擴散系統氧氣流量為 2.5 c.c.時厚度與時間對氧化矽成長厚度曲線如圖 5-4 所示，設定氧化矽厚度為 50 nm 作為奈米級裂隙電極元件寬度。

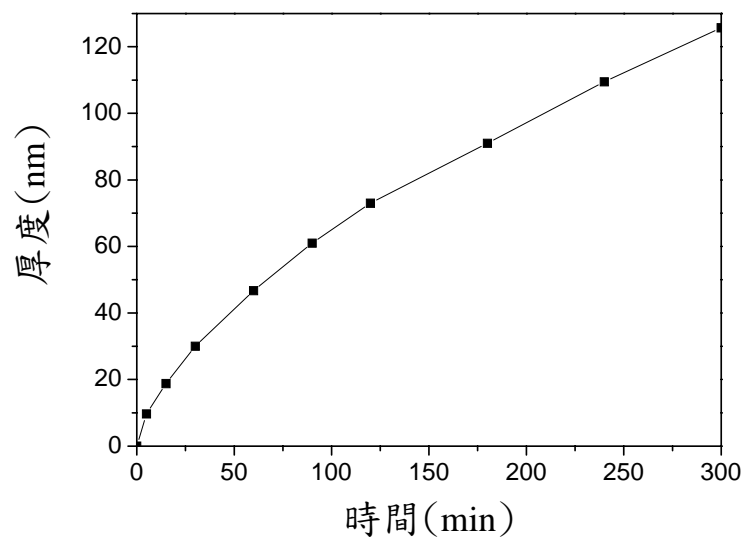


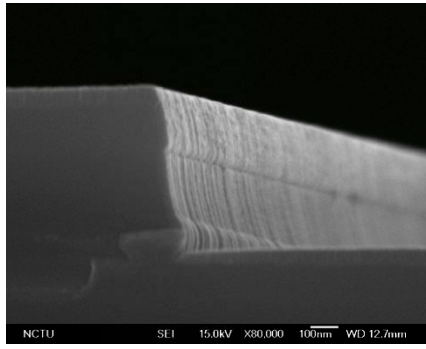
圖 5-4. 乾式氧化矽於 850 °C 時成長速率曲線

5-4 奈米級裂隙電極元件第二電極成型

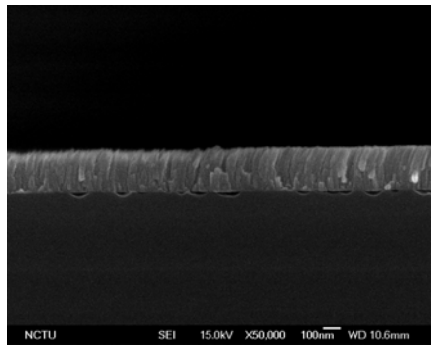
奈米級裂隙電極元件第二電極乃是利用 I-line 製程定義出第二電極區域後將第四章所得特性良好之鈮以及氧化鈮薄膜沉積於此元件中，獲得兩側材料分別為多晶矽及鈮/氧化鈮的奈米級裂隙電極元件。經過電漿濺鍍後，第一電極與凹槽處截面 SEM 影像如圖 5-5(a)所示，可發現於左側第一電極上方有遮蔽層的存在，並於遮蔽層上方與右方凹槽第二電極處皆有 60 nm 的金屬鈮膜沉積，且於凹槽側壁處並無鈮金屬膜的存在造成第二電極與遮蔽層上方欲去除的部份有連結，故於後續進行撥離製程時不會造成第一電極上方有金屬膜殘留的現象。將此元件以 DHF 蝕刻沉積於第一電極上方氧化層，由於氟離子對於金屬鈮膜不具有高蝕刻速率，故預期只有於第一電極上氧化層被 DHF 蝕刻，而裸露出第一電極區域，但結果發現經由濺鍍沉積之鈮膜皆發生撥離的現象。圖 5-5(b)與(c)的 SEM 影像可發現經由 DHF 溶液蝕刻後，鈮金屬膜下方氧化矽絕緣呈現凹凸不平的孔洞型貌，且不論上方是否存在金屬膜皆有此現象，可推測原因並非金屬鈮膜與 DHF 產生反應，而是金屬鈮膜下方氧化矽層與 DHF 反應，因而造成第二電極層金屬鈮膜撥離。觀察於電極中間區域如圖 5-5(b)亦或是如圖 5-5(c)處於電極邊緣區域的氧化矽絕緣層皆有此現象。經由此觀察推測絕緣層的被蝕刻非由側壁氧化層處氧化矽被 DHF 蝕刻後，DHF 溶液經此孔道造成第二電極層金屬鈮膜下方的氧化矽層被蝕刻，而是 DHF 經由金屬鈮膜的結構滲入造成氧化矽絕緣

層蝕刻。為了證實此推論的正確性與否，將金屬鈮膜沉積於平整無圖形的氧化層上，利用塑膠滴管吸取 DHF，小心滴於金屬鈮膜上方並確保不會經由晶片側邊造成氧化矽層被 DHF 蝕刻，圖 5-6(a)為此實驗示意圖，而圖 5-6(b)、(c)則為實驗前後金屬鈮膜的照片，可發現於 DHF 溶液處金屬鈮膜仍有撥離的現象，故可證實 DHF 是經由金屬鈮膜中的孔道擴散，進而造成氧化矽絕緣層蝕刻，產生金屬鈮膜撥離，故於最初始多層膜成長時沉積氮化矽層做為氧化矽絕緣層之保護層。

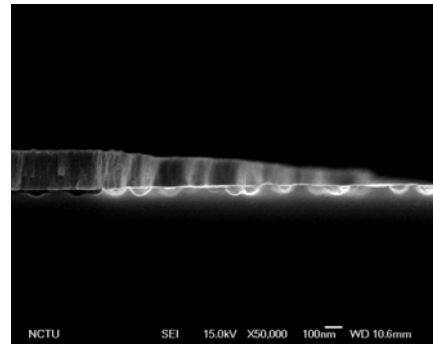




(a)



(b)



(c)

圖 5-5. 鈀膜濺鍍後之元件影像

(a)濺鍍後源濺截面 SEM 影像、(b)與(c)金屬鈀膜以 DHF 蝕刻後 SEM 影像

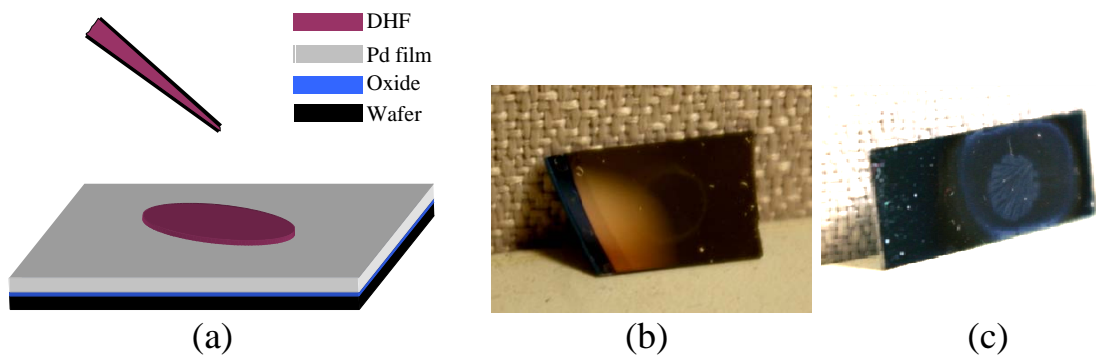


圖 5-6. 金屬鈀膜撥離實驗

(a)實驗示意圖、(b)實驗前、(c)實驗後

5-5 結語

本實驗欲製作奈米級裂隙電極元件搭配磁控濺鍍，使其成為電子場發射源，或是應用於各種裂隙電極可應用之處。裂隙兩側分別以 N 型多晶矽與磁控濺鍍金屬鈹/氧化鈹做為電極材料，並使用氧化矽做為疊高遮蔽層，並運用稀釋之氫氟酸蝕刻撥離法做為製備此元件的方式。製程依序為絕緣層與多層膜沉積、第一電極微影與蝕刻、側壁犧牲氧化層成長、第二電極沉積與成型、裂隙蝕刻成型。由於之前並未沉積絕緣層之保護層，故第二電極運用撥離法成型時，絕緣層遭受氫氟酸的蝕刻造成所沉積之鈹膜無法與氧化矽絕緣層有良好的附著而失敗，故增加氮化矽做為氧化矽絕緣層之保護層，而重新進行奈米級裂隙電極元件製程，希望能製作裂隙寬度均勻且具有良好的場發射特性之裂隙電極元件。

第六章 總結與未來工作

6-1 總結

由前述研究結果可將鈇與氧化鈇薄膜磁控濺鍍特性與奈米級裂隙電極元件製程應用於場發射源歸納出幾個結論：

1. 利用反應性濺鍍所沉積的薄片狀氧化鈇膜具有優於金屬鈇膜的場發射特性，當濺鍍時的工作壓力同為 9×10^{-3} Torr 時，兩者的場發射臨界電壓分別為 109 Volt 與 80 Volt。此乃由於氧化鈇的功函數為 3.9 eV 遠小於功函數為 5.12 eV 的金屬鈇，且呈現薄片狀的氧化鈇膜具有尖銳的邊緣可產生較強的電場集中效應導致場發射較容易發生。

2. 利用反應性濺鍍沉積氧化鈇膜時，改變不同的氧氣流量可以得到密度不同的薄片狀氧化鈇膜，氧氣流量為 5 sccm 時得到的氧化鈇膜密度最為稀疏，無法成為良好的薄膜結構。氧氣流量增為 10 sccm 時氧化鈇薄片狀結構密度增加，且呈現島狀成長模式的氧化鈇可成為連續性的膜狀結構，當氧氣流量增為 20 sccm 時薄片狀密度則更高。

3. 利用反應性濺鍍沉積氧化鈇膜時，沉積時間增加會造成薄片狀結構密度減小但尺寸則會增大且於邊緣出現尺寸較小的顆粒狀結構。

4. 利用反應性濺鍍沉積氧化鈇膜時，改變濺鍍壓力時所得到的氧化鈇膜密度會隨壓力的提高而增加，但薄片狀尺寸則隨壓力的提高而減小。而電子

場發射特性會因為反應性濺鍍所使用的壓力而有所改變，於 3×10^{-2} Torr 時具有最低的場發射臨界電壓(42 Volt)。


5. 金屬鈮膜與氧化鈮膜在未退火的情況下皆呈現非晶狀態。金屬鈮膜於 400 及 600 °C 退火處理後以 XRD 分析仍不具有結晶結構的繞射峰。氧化鈮膜於 400 °C 退火處理後則具有 <101>、<110>、<112>、<211> 晶面的繞射峰出現。

6. 氧化鈮退火處理造成薄片狀結構變化，表面均方根粗糙度與氧化鈮薄片結構高低最大差值均有減小的趨勢，且場發射臨界電壓皆有升高的現象。

7. 利用反應性濺鍍氧化鈮膜用於場發射時所得到最佳場發射特性的濺鍍條件乃是以氬氣與氧氣流量同為 20 sccm、濺鍍壓力為 3×10^{-2} Torr、濺鍍瓦數為 50 W 時所沉積之氧化鈮膜。其臨界電壓可低至 42 Volt，且於 100 Volt 時可達到場發射電流值為 10 mA。

8. 奈米級裂隙電極元件應用於場發射源，結構製程依序為 100 nm 氧化矽為絕緣層、5 nm 氮化矽為氧化矽的蝕刻保護層、極薄的氧化矽為蝕刻終點層、100 nm 的 N⁺-type 多晶矽為第一電極層、400 nm 氧化矽為遮蔽層、微影與第一電極蝕刻成型、30 nm 側壁氧化矽成長、微影與第二電極沉積、遮蔽層蝕刻與奈米級裂隙成型。

6-2 未來工作

1. 建立濺鍍氧化鈮薄片狀結構的成長機制，並探討各項濺鍍參數對氧化鈮薄膜的特性與薄片狀結構之影響。
2. 調整濺鍍參數沉積不同結構的氧化鈮薄膜，使其具有更佳的場發射特性，且探討薄片狀氧化鈮的熱穩定性，以應用於本實驗所製作之奈米級裂隙電極元件中。
3. 完成增加氮化矽層做為絕緣層之保護層的奈米級裂隙電極元件結構，濺鍍金屬鈮膜以及氧化鈮膜做為裂隙電極材料以量測場發射特性，並嘗試應用於其他方面，如分子偵測器。
4. 將奈米級裂隙電極元件以三極結構方式，嘗試以高電壓抽引裂隙電極間場發射的電子至上方螢光板處，做為點亮螢光板的電子場發射源，以應用於場發射顯示器上。

參考文獻

- [1] C. C. Chen, J. T. Sheu, S. H. Chiang, K. L. Sheu, "A novel nanofabrication technique for the array of nanogap electrodes", *Jap. J. Appl. Phys.*, Vol. 45 (2006) pp. 5531-5534.
- [2] Y. Naitoh, M. Horikawa, H. Abe, T. Shimizu, "Resistance switch employing a simple metal nanogap junction, *Nanotechnology*", Vol. 17 (2006) pp. 5669-5674.
- [3] S. Aggarwal, A. P. Monga, S. R. Perusse, R. Ramesh, V. Ballarotto, E. D. Williams, B. R. Chalamala, Y. Wei, R. H. Reuss, "Spontaneous ordering of oxide nanostructures", *Science*, Vol. 287 (2000) pp. 2235-2237.
- [4] T. Arai, T. Shima, T. Nakano, J. Tominaga, "Thermally-induced optical property changes of sputtered PdOx films", *Thin Solid Films*, Vol. 515 (2007) pp. 4774-4777.
- [5] E. H. Voogt, A. J. M. Mens, O. L. J. Gijzeman, J. W. Geus, "XPS analysis of palladium oxide layers and particles", *Surf. Sci.*, Vol. 350 (1996) pp. 21-31.
- [6] Neamen, *Fundamentals of Semiconductor Physics and Devices*, First Edition, PP. 333-334.
- [7] 黃紹禮, 破六十薄膜成長及其場發射量測碩士學位論文, 私立中原大學應用物理研究所, 民國九十二年七月.
- [8] R. L. Seliger, R. L. Kubena, R. D. Olney, J. W. Ward, V. Wang, "High-resolution ion-beam processes for microstructure fabrication", *J. Vac. Sci. Technol.*, Vol. 16 (1979) pp. 1897.
- [9] R. L. Kubena, F. P. Stratton, J. W. Ward, G. M. Atkinson, R. J. Joyce, "Sub-20-nm-wide line fabrication in poly(methylmethacrylate) using a Ga⁺ microprobe", *J. Vac. Sci. Technol. B*, Vol. 7 (1989) pp. 1798-1801.
- [10] T. Nagase, T. Kubota, S. Mashiko, "Fabrication of nano-gap electrodes for measuring electrical properties of organic molecules using a focused ion beam", *Thin Solid Films*, Vol. 438-439 (2003) pp. 374-377.
- [11] Y. Gotoh, K. Inoue, T. Ohtake, H. Ueda, Y. Hishida, H. Tsuji, J. Ishikawa, "Application of Focused Ion Beam Techniques to the Fabrication of Lateral-Type Thin-Film Edge Field Emitters", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 33 (1994) pp. L63-L66.
- [12] H. I. Lee, "Nanometer-scale gap control for low voltage and high current operation of field emission array", *J. Vac. Sci. Technol. B*, Vol. 16 (1998) pp. 762-764.
- [13] W. J. Zang, J. H. Lee, J. H. Lee, Y. H. Bae, C. A. Choi, S. H. Hahm, "Lateral field emission diode with wedge-type tip and nanogap on separation by implantation of oxygen silicon", *J. Vac. Sci. Technol. B*, Vol. 8 (2000) pp. 1006-1008.
- [14] S. Hashioka, M. Saito, E. Tamiya, H. Matsumura, "Metal nanogap devices fabricated by conventional photolithography and their application to deoxyribose nucleic acid analysis", *J. Vac. Sci. Technol. B*, 2003 (Vol. 21) pp. 2937-2940.
- [15] J. Choi, K. Lee, D. B. Janes, "Nanometer Scale Gap Made by Conventional Microscale Fabrication: Step Junction", *Nano Lett.*, Vol. 4 (2004) pp. 1699-1703.

- [16] C. W. Park, J. W. Lim, H. Y. Yu, U. H. Pi, M. K. Ryu, S. Y. Choi, "Fabrication of Nano-Gap Electrode Pairs Using Atomic-Layer-Deposited Sacrificial Layer and Shadow Deposition", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 45 (2006) pp. 4293-4295.
- [17] C. W. Park, H. Y. Yu, U. H. Pi, S. Y. Choi, "Fabrication of poly-Si/Au nano-gaps using atomic-layer-deposited Al₂O₃ as a sacrificial layer", *Nanotechnology*, Vol. 16 (2005) pp. 361-364.
- [18] O. Sneh, R. B. C. Phelps, A. R. Londergan, J. Winkler, T. E. Seidel, "Thin film atomic layer deposition equipment for semiconductor processing", *Thin Solid Films*, Vol. 402 (2002) pp. 248-261.
- [19] K. Yamamoto, I. Nomura, K. Yamazaki, and S. Uzawa, K. Hatanaka, "Fabrication and Characterization of Surface Conduction Electron Emitters", *SID 05 DIGEST*, pp.1933-1935.
- [20] 王毅, SED的電子源結構探索, 光電科技, 2005, July.
- [21] C. H. Tasi, F. M. Pan, K. J. Chen, C. Y. Wei, "Nanogap formation by palladium hydrogenation for surface conduction electron emitters fabrication", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 90 (2007) 163115.
- [22] K. Wasa, *Hand Book of Sputter Deposition Technology*, chap3-4, Noyes Publications 1992.
- [23] D. L. Smith, *Thin-film deposition: principles and practice*, chap4, 1995.
- [24] S. M. Rosnagel, *Handbook of Plasma Processing Technology*, William Andrew, 1990.
- [25] 何主亮, 真空技術課程講義.
- [26] W. D. Westwood, *Reactive Sputter Deposition Handbook of Plasma Processing Technology*, Springer - Verlag Berlin Heidelberg, U. S. A, 1992, Chap.9.
- [27] F. Shinoki, "Mechanism of RF reactive sputtering", *J. Appl. Phys.*, Vol. 46 (1975) pp. 3381.
- [28] E. Janczak-Bienk, H. Jensen, G. Sorensen, "The influence of the Reactive Gas Flow on the Properties of AlN Sputter-Deposited Films", *Mater. Sci. and Eng. A*, Vol. 140 (1991) pp. 696-701.
- [29] D. Y. Li, "Electron work function at grain boundary and the corrosion behavior of nanocrystalline metallic materials", *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol. 887 (2006) Q05-03.
- [30] J. A. Thornton, "Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings", *J. Vac. Sci. Technol.*, Vol. 11 (1974) pp. 666-670.
- [31] J. A. Thornton, V. L. Hedgcoth, "Tubular hollow cathode sputtering onto substrates of complex shape", *J. Vac. Sci. Technol.*, Vol. 12 (1975) pp. 93-97.
- [32] W. D. Sproul, D. J. Christie, D. C. Carter, "Control of reactive sputtering processes", *Thin Solid Films*, Vol. 491 (2005) pp. 1-17.

- [33] D. Noguchi, Y. Kawamata, T. Nagatomo, "Relationship between the Photocatalytic Characteristics and the Oxygen Partial Pressure of TiO₂ Thin Films Prepared by a DC Reactive Sputtering Method", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 43 (2004) pp. 1581-1585.
- [34] R. Snyders, R. Gouttebaron, J. P. Dauchot, M. Hecq, "Increasing the deposition rate of oxide films by increasing the plasma reactivity", *Surf. Coat. Technol.*, Vol. 200 (2005) pp. 448-452.
- [35] J. A. Venables, G. D. T. Spillert, M. Hanbucken, "Nucleation and Growth of Thin Film", *Rep. Prog. Phys.*, Vol. 47 (1978) pp. 359-459.
- [36] T. Qiu, X. L. Wu, F. Y. Jin, A. P. Huang, P. K. Chu, "Self-assembled growth of MgO nanosheet arrays via a micro-arc oxidation technique", *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 253 (2007) pp. 3987-3990.
- [37] R. K. Gupta, N. Shridhar, M. Katiyar, "Structure of ZnO films prepared by oxidation of metallic Zinc", *Mater. Sci. Semicond. Process.*, Vol. 5 (2002) pp. 11-15.
- [38] W. Ho, J. C. Yu, J. Yu, "Photocatalytic TiO₂/Glass Nanoflake Array Films", *Langmuir*, Vol. 21 (2005) pp. 3486-3492.
- [39] N. G. Shang, F. C. K. Au, X. M. Meng, C. S. Lee, I. Bello, S. T. Lee, "Uniform carbon nanoflake films and their field emissions", *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 358 (2002) pp. 187-191.
- [40] J. Wang, M. Zhu, X. Zhao, R. A. Outlaw, D. M. Manos, C. Park, T. Anderson, V. P. Mammana, "Synthesis and field-emission testing of carbon nanoflake edge emitters", *J. Vac. Sci. Technol. B*, Vol. 22 (2004) pp. 1269-1272.
- [41] X. Zhao, R. A. Outlaw, J. J. Wang, M. Y. Zhu, G. D. Smith, B. C. Holloway, "Thermal desorption of hydrogen from carbon nanosheets", *J. Chem. Phys.*, Vol. 124 (2006) 194704.