

# 國立交通大學

分子科學研究所

碩士論文

單根三碲化二銻奈米柱之電性

與其量測方法探討

Electrical properties of a Single  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  Nanorod

And the measurement technique

研究生：柯廷育

指導教授：孫建文 教授

中華民國九十六年八月

單根三碲化二銻奈米柱之電性  
與其量測方法探討

Electrical properties of a Single  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  Nanorod  
And the measurement technique

研究生：柯廷育

Student : Ting-Yu Ko.

指導教授：孫建文

Advisor : Kien-Wen Sun

國立交通大學  
分子科學研究所  
碩士論文



A Thesis  
Submitted to Institute of Molecular Sciences  
College of Science  
National Chiao Tung University  
in partial Fulfillment of the Requirements  
for the Degree of  
Master  
in

Institute of Molecular Sciences

June 2007

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十六年八月

# 單根三硒化二銻奈米柱之電性 與其量測方法探討

Electrical properties of a Single  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  Nanorod  
And the measurement technique

學生：柯廷育

指導教授：孫建文 教授

國立交通大學分子科學研究所碩士班

## 摘要

針對 V-VI 族化合物， $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  奈米柱材料特性鮮少被大家所研究，特別在電性傳導上。而我將藉由電子束微影技術(E-Beam lithography)和聚焦離子顯微鏡(FIB)的交互使用，做出合適於量測電性的電極。由於量測方法又有別於以往，也會支出一部份討論這種量測電極設計對量測數值的影響、好壞。

最後，藉由設計好的三種不同電極，量到單根的  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  奈米柱電阻值，做一材料上的分析。而量測過程中，對  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  奈米柱也疑似發現有趣的階梯狀 I-V 曲線圖，一般稱之庫倫階梯現象(Coulomb staircases)，並可能與載子在  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  奈米柱晶格結構上傳輸有關，電子有穿遂(tunneling)傳導於  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  結構上，形成穿遂界面

(tunneling junction)，最後造成特殊的 I-V 圖。



關鍵字：Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 奈米柱電性、庫倫階梯現象、穿隧接面

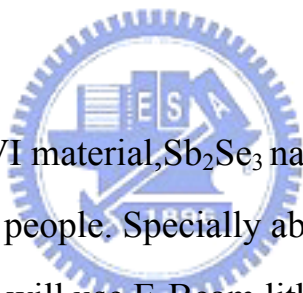
# Electrical properties of a Single $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ Nanorod And the measurement technique

Student : Ting-Yu Ko.

Advisor : Kien-Wen Sun

Institute of Molecular Sciences  
National Chiao Tung University

## Abstract



In the Table of V-VI material,  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  nanorod had been quite less study or understanding by people. Specially about the characteristic of Electrical properties. So, I will use E-Beam lithography and Focus ion Beam systems to product a suitable electrodes, for our  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  nanorode and accomplish the single nanorode Electrical properties measurement. Additional, will also discuss and compare the measurement technique for the three electrodes I design for. Only good electrode design can gets right data.

Finally, by the three type electrode I design, then I can get the resistance of single  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  nanorod. Interesting, in our resistance I-V data, also discover the I-V curve look just like a stair shape, called Coulomb staircases phenomenon, which may relate to the carrier transport in such special  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  binding structure. Electrons tunneling and forming

tunneling junction, then cause the staircases I-V curve we measured.



Key Word :

$\text{Sb}_2\text{Se}_3$  Nanorod 、Electrical properties 、Coulomb staircases 、tunneling junction

## 致謝

兩年真是匆匆就過了！有時想想還真是不可思議。回看過去的我，在研究的路程中更是成長了不少、學到不少，更受到許多人的照顧，幫助，不管是在儀器的操作，課業的學習上。

其中，研究上，就是要先特別感激指導教授，孫老師。打從一開始的入學，印象就是被老師和藹、宏亮的笑聲和那有著一車庫小提琴的氣質所吸引。在生活、研究風格中，都帶給我深深的影響。學習上也總是給了我們很多的自由度與發揮性，並適時會給予正確方向的指導。我很喜歡這樣的學習方式，也感謝老師提供大家這樣般的研究環境去激發獨立思考、解決問題的能力，更能尊重、討論研究上的種種問題。謝謝老師！未來，自己也會更加努力在實驗上，快快樂樂的，為自己的興趣，為實驗室，盡小小的研究成果！

而兩年研究生涯上，再來就屬東華的學長們，克瑜、鏡堯、承翰學長們照顧我不少！每位都是缺一不可，三位學長配合起來總能帶給實驗室大大的歡樂感，又盡心盡責的交付所有儀器或相關的教學，是我所欽佩的！克瑜就像實驗室的大家長，鏡堯、承翰又都是熱心助人的好學長，適時的給予幫助，真的謝謝你們！現在想想真是懷念。

昭凱學長，也是我要特別感謝的，雖然早我一個學期入學校，但所學的儀器，積極認真都是我們佩服的！也非常照顧學弟妹，很有學

長的風範，擔當。相信博班有你的加入，實驗室會更加完善。想想在很多研究的過程中，常常麻煩你帶我做儀器上的操作，真是辛苦你了！

昱麟學長，讓我感覺就是甚麼都能懂，非常的利害。不管是課業上或生活上的小東西都能把玩於鼓掌之間或說出其一番道理，也教我很多重要的東西。感謝你，博班一起努力！

金鈴同學，就是位活潑開朗的好女孩，印象中，你的大笑讓我也好想大笑！總是這麼的開心，好像問題都可以迎刃而解了。

學弟妹們呢，忠義就是和我一起從大學一路唸上來的好伙伴，也常一起聊天，一位很好的聆聽者，是無話不談的好朋友，很有自己的想法，有時成熟的想法讓我好佩服！也祝你未來一切順利。子漢學弟，就是位做事很積極、很有原則。雖然有時感覺酷酷的，但玩起來卻近似瘋狂，讓我印象深刻，能動能靜的人才。建宏學弟，第一印象就是個好人，也確實如此，很多事情喜歡用開心，笑話帶過，不知不覺也帶給大家很多的歡樂。做起事來也是毫不馬虎，真的是個很有實力的人！

再來，要謝謝系上淑鈺幫我一些行政上的處理，人又客氣。還有奈米科技中心的翊筑，很照顧我們的實驗室，感覺就是一整個開朗，無話不談的女孩。常常幸運的話，又能聽到你對生活的種種觀念和想



法，總能讓人思考個一會，真的好利害！

還有，我真的要好好謝謝我的阿姨；明麗阿姨，一直感覺我是個很幸運的人，一路有人大大的幫助，讓我在研究上能順利的完成。記得小時，很少有機會能好好了解阿姨，但也透過這次研究上的幫忙，慢慢知道阿姨真的有顆菩薩般的心臟，對於學習、做人做事，都會給我最正確的想法。人的想法總是最重要的，真的感激我的阿姨！幫我最多。

最後，最大的感謝，要給我的家人。辛苦的老媽，最支持我的，總是以我做最大的驕傲。妳也常常說：“我和妹妹是你一生最後才真實擁有的”。雖然生活上，我常常不善表達自己的感覺和想法，很多的感謝也不是三言兩語能所倒盡。但真的希望往後日子，妳要開開心心、注意健康。不用再操心生活瑣事！媽媽謝謝妳。還有老爸，最多的感觸好想跟你訴說，你的堅強、你的教導觀念，每天都深深印在我的腦中。如果現在你還在的話，我會好好拿本我的論文給你看，好好抱抱你！好抱抱你！……我最親愛的老爸。

# 目 錄

頁次

中文摘要 .....	I
英文摘要 .....	III
致謝 .....	V
目錄 .....	VIII
圖目錄 .....	XI
表目錄 .....	XV

<b>第一章 緒論</b> .....	1
1. 前言-奈米尺度.....	1
1.1 一維奈米材料.....	3
1.1.1 奈米線材與其備製方法.....	3
1.1.2 一維奈米之電性量測技術.....	7
1.1.3 二點式探測(two-point probe)及其量測電阻.....	8
1.1.4 一維奈米的電性特性 .....	13
1.2 $Sb_2Se_3$ 相關特性與奈米柱結構.....	19
1.3 研究動機 .....	22
<b>第二章 研究設備與原理</b>	

2.1	電子束微影系統 (E-Beam Lithography Sysyem)	23
2.1.1	微影技術	23
2.1.2	電子束微影系統	27
2.1.2.1	電子束微影物理機制與現象	27
2.1.2.2	電子光學原件與曝光方式	29
2.1.3	電子束微影流程	37
<b>第三章</b>	<b>研究方法與樣品備製</b>	<b>40</b>
3.1	樣品 $Sb_2Se_3$ 的備製	40
3.2	電極設計與量測目的	44
3.3	電性量測樣品製作	47
3.3.1	電極圖形設計	47
3.3.2	金屬電極的蒸鍍 (E-Gun Evaporator)	48
3.3.3	$Sb_2Se_3$ 奈米柱的分散	49
3.4	電極上單根 $Sb_2Se_3$ 之尋找與量測	55
3.4.1	電極 1、2 上之單根 $Sb_2Se_3$ 尋找	55
3.4.2	聚焦離子顯微鏡(FIB)用於量測單根 $Sb_2Se_3$	55
3.4.3	四點探針電性量測系統(HP-4145)	56
<b>第四章</b>	<b>實驗結果與討論</b>	<b>62</b>
4.1	實驗樣品介紹	62

4.2	Sb <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> 在電極 1、2 .....	69
4.2.1	Sb <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> 在電極 1 之數據分析.....	69
4.2.2	Sample1、2、3 數據之物理解釋.....	70
4.2.3	Sb <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> 在電極 2 之數據分析.....	72
4.3	Sb <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> 在電極 3 .....	79
4.3.1	Sample8 電性量測之數據分析.....	79
4.3.2	綜合分析討論 .....	79
<b>第五章</b>	<b>結論</b> .....	<b>90</b>
參考文獻	.....	92



# 圖 目 錄

圖 1.1	Three Major Topics of Nanoscience.....	2
圖 1.2	VLS 一維奈米線成長法.....	15
圖 1.3	模板輔助成長一維奈米材料示意圖.....	15
圖 1.4	C-AFM 與 STM 電性量測.....	16
圖 1.5	多探針奈米電性量測系統(MPNEM System).....	17
圖 1.6	b)製作電極前之奈米線 c)經微影製程設計出的電極.....	18
圖 1.7	二點式探測架構.....	10
圖 1.8	電導率量子化離散值朗道常數 $G$ .....	18
圖 1.9	$Sb_2Se_3$ 鏈狀構造圖 (a) 在(0 1 0)面 和 (b) 在(0 0 1)面.....	21
圖 1.10	$Sb_2Se_3$ 奈米柱資訊.....	21
圖 2.1	光學微影製程驅式與線寬.....	25
圖 2.2	各微影技術的發展時間與設備成本關係圖.....	26
圖 2.3	受曝阻劑的分子鏈斷裂，減少分子量.....	33
圖 2.4	正光阻電子束曝光前後分子量改變.....	33
圖 2.5	電子束激發之光與粒子.....	34
圖 2.6	蒙地卡羅計算電子曝光軌跡.....	34
圖 2.7	不同原子序之背向散射微影影響.....	35

圖 2.8	電子光學柱內部構造	35
圖 2.9	蕭基場發射電子源示意圖	36
圖 2.10	電子束掃描方式	36
圖 2.11	電子束形狀	36
圖 2.12	Wecas 繪圖程式	39
圖 2.13	微影基本製程步驟	39
圖 3.1	$\text{Sb}[\text{Se}_2\text{P}(\text{OR})_2]_3$ 的結構	42
圖 3.2	熱裂解合成出 $\text{Sb}_2\text{Se}_3$	42
圖 3.3	$\text{Sb}_2\text{Se}_3$ 奈米柱的 FE-SEM 圖	43
圖 3.4	聚焦離子顯微鏡鋪設之電極	46
圖 3.5	電子束微影搭配聚焦離子顯微鏡鋪設之電極	46
圖 3.6	被動法的量測電極設計	51
圖 3.7	Conductive-AFM 電性量測概念	52
圖 3.8	交通大學奈米中心_電子槍蒸鍍系統(E-Gun Evaporator)	52
圖 3.9	蒸鍍、舉離製做電極	53
圖 3.10	喜愛交錯的 $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ 團簇	54
圖 3.11	奈米柱密度高的水痕跡	54
圖 3.12	各式跨接的 $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ 奈米柱於電極 1、2	58

圖 3.13	交大奈米中心聚焦式離子束顯微鏡 .....	59
圖 3.14	聚焦式離子束顯微鏡連接的電極 .....	60
圖 4.1	電極 1、2、3 .....	67
圖 4.2	電極 4、5.....	67
圖 4.3	製程、量測流程表.....	68
圖 4.4	Sample1 大多出現可能電性量測 I-V 曲線 .....	75
圖 4.5	Sample2 電性量測 I-V 曲線 .....	76
圖 4.6	Sample3 電性量測 I-V 曲線 .....	76
圖 4.7	二點式探測在兩探針之間的總電阻.....	77
圖 4.8	探針對探針短路 I-V 曲線.....	77
圖 4.9	電極 4 之 I-V 曲線.....	78
圖 4.10	Sample4~7 不導通 I-V 曲線 .....	78
圖 4.11	FIB 單根 $Sb_2Se_3$ 奈米柱連接.....	82
圖 4.12	第一次 Sample8 量測 之 I-V 特性曲線.....	84
圖 4.13	第二次 Sample8 量測 之 I-V 特性曲線.....	85
圖 4.14	電極 3 的良好接觸 .....	86
圖 4.15	電阻性質表 .....	86
圖 4.16	dI/dV 一階微分表 .....	87
圖 4.17	各種不同的型式探接 .....	88

圖 4.18 A 與 B 型式探接的理論 I-V 圖.....88

圖 4.19 C 與 D 型式探接的理論 I-V 圖.....89





# 表 目 錄

表 2.1 各微影技術比較.....25



# 第一章 緒論

## 1. 前言-奈米尺度

回顧人類自從蒸汽機發明(1765年)的第一次工業革命；電晶體(1948年)、積體電路的二次革命。21世紀現在的我們，在經歷兩次革命後，將會是一個怎樣的新時代？自90年代開始，人類對近代物理上的發展與理解，或許就是我們對下一個革命的答案，它將會大大顛覆我們對世界的感觀、認知。量子力學；一個在小尺度下描述物理現象的語言，描述著在近原子尺度下，將有的特殊物理現象與能量特性。「奈米」(nanometer) = 十億分之1米( $10^{-9}$  meter)；一個量測的長度單位，正是最佳的使用單位。而如何運用科技在結構的大小約為1 ~ 100奈米上做出應用上的元件或特性上的量測、理論上的解釋，就是下一波的革命，「奈米科技」的主要精神。<sup>[1]</sup>

正如諾貝爾物理得主 Prof. Richard P. Feynman 在1959年所說，「…物理學的原理並沒有否決原子層次上製造東西的可能性，……」。如此小的尺度下，古典理論已不敷使用，量子效應(quantum effect)已成為不可忽視的因素，加上表面積所佔的比例大增，物質將會呈現迥異於巨觀尺度下的物理、化學和生物性質。而依其研究奈米在材料、元件應用、特性去區分三大類，為奈米科技目前主要的大

方向，圖1.1。未來，在奈米上物質的操作，也將會漸漸印證了近代量子力學對小尺度的重要性與理論性上的預測性。

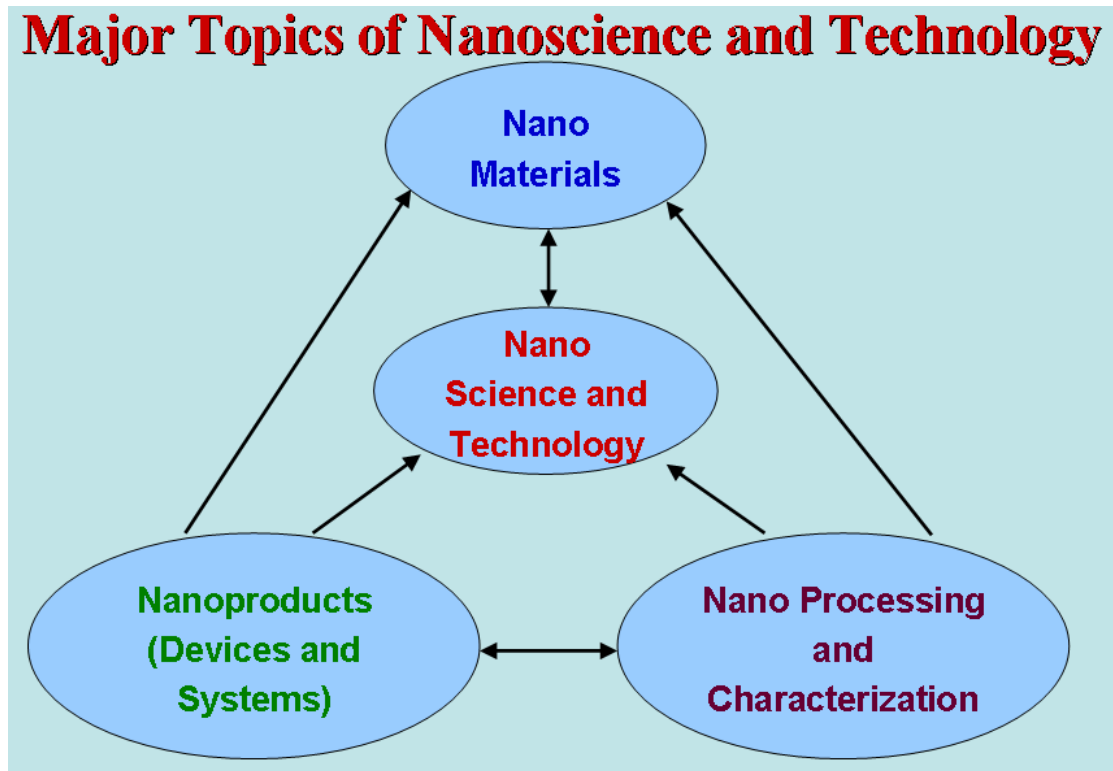


圖 1.1 Three Major Topics of Nanoscience

## 1.1 一維奈米材料

### 1.1.1 奈米線材與其備製方法

科技文明將由微米時代逐步進入所謂的奈米時代。1-100奈米大小奈米級物質，製造與特性的瞭解才剛剛起步。而各種奈米材料中，二維的薄膜與quantum well結構已經在過去有許多發展，零維的quantum dots也在近10年上有實質的發展。一維的奈米結構如奈米纖維(nanofiber)、奈米管(nanotube)、奈米線(nanowires)及奈米柱(nanorods)等衍生形態或名稱，典型的奈米線的縱橫比在1000以上，因此它們通常被稱為一維材料。但一般只要在橫向上被限制在100奈米以下（縱向沒有限制）的一維結構。這種尺度上，量子力學效應很重要，因此也被稱作"量子線"。根據組成材料的不同，量子線可分為不同的類型，包括金屬量子線（如：Ni，Pt，Au等），半導體量子線（如：InP，Si，GaN 等）和絕緣體量子線（如：SiO<sub>2</sub>，TiO<sub>2</sub>等）。分子量子線由重複的分子元組成，可以是有機的（如：DNA）或者是無機的（如：Mo<sub>6</sub>S<sub>9-x</sub>I<sub>x</sub>）。因其結構特殊，製備上多會涉及化學處理的問題，成長方式與控制都是相當不易。在奈米領域算是塊處女地，許多未被發掘的應用和原理，都逐步被開發中。

事實上，早在一維奈米結構受重視之前，大自然中也存在著一種

孕育的天然晶體，有著類似奈米線的微米級晶體材料，天然晶體或人工培養在適當的熱力學(thermodynamics)及動力學(kinetics)條件下，可能展現出細長如鬚般的外貌，稱為鬚晶(whisker crystal or whisker)，對它的發現可追溯到數百年之久遠，是我們對線材研究的最早的開始，眼於它完美的晶體特性，與材料理論鍵結強度(bonding strength)的機械性質<sup>[2]</sup>，成為強化其它材料的第二添加物選項，如陶瓷鬚晶於複合材料中的應用成為八十年代鬚晶材料的主要用途，提高陶瓷在強度，韌度的特性。

由八十年代的微米線鬚晶，進一步 Yazawa 和 Hiruma 等人<sup>[3-5]</sup>藉由特殊的 VLS (Vapor-Liquid-Solid)成長機制，成功成長一維的奈米材料，以有機金屬化學氣相磊晶法(Organometallic Vapor Phase Epitaxy, OM-VPE)生長奈米級的三五族半導體材料 (InAs 和 GaAs) 及其 p-n 接面。由於幾何尺度已接近奈米級，量子效應顯著，未來可以製低耗電的一維奈米線 (one-dimensional quantum wire)、高速場效電晶體 (high-speed field effect transistor)及奈米級發光元件 (light emitting device)。同樣，Yang 等人應用 VLS 機制在簡單的氣相傳輸和凝結過程中，以氧化鋁單晶上成長一維氧化鋅奈米線，巧妙利用氧化鋅 (ZnO) 單晶特性形成的共振腔，研發出室溫下發出紫外光奈米雷射 (nanolaser)<sup>[6]</sup>。而其它類似的一維奈米線，如

氮化鎵 (GaN)、氧化鋅 (ZnO)，現在也都在積極投入研究當中，以其豐富光學、電學等物理化學性質，都是具潛力的奈米材料。

在一維的奈米材料，成長狀況主要是決定在晶體成長速度上的異向性控制。由不同一維在凝核、成長上，我們可以把奈米線成長概分為兩主流類型加以說明<sup>[7]</sup>：(1) 晶體成長時各晶面成長動力學的差異-由下往上(bottom up)製程 (2) 模板輔助成長的空間侷限效應-由上往下(top down)製程。

#### 一. VLS(vapor-liquid-solid)法-(bottom up)：

最早用於作一維結構成的方法，是一種可以藉由觸媒顆粒大小來控制奈米線之直徑分佈，或由觸媒薄膜或顆粒的選擇性沉積，在基板上選擇成長奈米管或奈米線。而 VLS 成長機制中，經常可以發現一般奈米線或鬚晶成長中，頂端有一圓球存在。在上世紀初有關鬚晶研究即普遍地被發現，直到六十年代初，方由 Wagner and Ellis<sup>[8-9]</sup> 提出 VLS 機構以解釋矽鬚晶的成長，並經一系列確認其運作模式和成長特性。

以 Wagner 和 Ellis 作的實驗為例，以金為催化劑，並以  $\text{SiCl}_4$  和  $\text{H}_2$  為反應氣源成長鬚晶，如圖 1.2。先於基板上分散金粉，當升溫超過金矽的共晶 (eutectic) 溫度時，會出現金矽液體合金，提供一較大的吸納係數 (accommodation coefficient) 的有利沉積位置。

由氣體的  $\text{SiCl}_4$  和  $\text{H}_2$  或氣液界面反應生成的矽不斷的沉積於該液體，最後使得液體中矽含量超過成長溫度的平衡濃度，於是析出矽於固液界面造成單晶單方向的成長，形成鬚晶。是最早一維材料的製作方式。


## 二. 模板輔助成長的空間侷限效應-(top down) :

另一普遍應用的成長方式，即模板輔助 (template-mediated) 製程<sup>[10]</sup>。而此方法也可在細分為三種，但以陽極氧化法 (anodic alumina membranes, AAM) 為例，使其具有奈米尺度孔洞的多孔性氧化鋁為模板(或稱成長導向劑，growth-directing agent)，再將反應前驅物導入此模板，經適當處理後，如化學氣相沉積 (chemical vapor deposition, CVD)、溶液化學法、凝膠 (sol-gel)法、電鍍法等，將材料沉積於奈米孔洞中，形成奈米結構，如圖 1.3，最後，再用物理或化學方法將模板剝除，就可得到奈米級的一維線材。

當然！現今奈米線均在實驗室中生產，尚未在自然界中發現。製備方式也不只是侷限在上述兩項。其他如，(i) 氧化物輔助法：利用  $\text{SiO}_2$  與  $\text{Si}$  固態混和物為靶材，以 laser ablation 將之氣化，在無觸媒之成長條件下，可於適當溫度下成長  $\text{Si}$  奈米線。  $\text{Ge}$  奈米線亦可以此氧化物輔助成長法，利用  $\text{GeO}_2$  與  $\text{Ge}$  之混和靶材成功地成長。

(ii) 奈米晶粒輔助成長法：此法是在無觸媒之成長條件下，先於基板上成長一奈米晶粒薄層作為緩衝層，而後於其上成長相同成分的一維奈米結構材料。目前利用此法成長的一維奈米結構材料有SiCN奈米柱<sup>[11]</sup>及GaN奈米線<sup>[12]</sup>等。(iii) 奈米線也可以被懸置，通過粗線的化學刻蝕得來，或用高能粒子(原子或分子)轟擊粗線產生。(iv) 另一種方式產生奈米線是通過STM的尖端來刻處於熔點附近的金屬。這種方法可以形象地比作"用叉子在披薩餅上的乳酪上劃線"。

### 1.1.2 一維奈米之電性量測技術



我們知道，奈米科技的今日，當電性的量測進入奈米尺度後，奈米材料的性質研究是一的問題，量測技術本身上也將會是另一個問題與難題，如何量的好、量的準、和量的方法，都有很多值得去探討。而電性的量測將不在限於以往傳統大尺度塊材的概念，輕輕鬆鬆在任兩端加兩導線，就有電阻、電導率供人計算。

因此，我歸納一下所看過的電性量測技術，做一下簡單的分類與介紹。在電性I-V特性量測裡，電流電壓一直是研究材料性質的一個很重要參數，可以得到很多物理上的了解與解釋，而一般在奈米級的量測方法上可分為：(一)探針式量測法、(二)直接點探法、(三)



微影製程電極法。

(一)探針式量測法：

即使用到掃描穿透式電子顯微鏡(STM)或加裝了導電性針頭的原子力顯微鏡(Conductive-AFM)這類的機台，由於本身就擁有奈米極圖像的解稀能力，搭配都是運用電流來做顯微的技術，會有電流由探針針頭流出，讓我們能做到奈米級的電性量測，圖1.4。

(二)直接點探法：

直接的點探法，顧名思義就是把量測用的電流點探針做到奈米級的針尖大小，並搭配電子顯微鏡去尋找樣品的點探點，再做下針量測的動作。目前國內只有清華大學有相關的儀器—多探針奈米電性量測系統(MPNEM System)，如圖1.5。



(三)微影製程電極法：

此方法便是運用半導體製程技術，對待測奈米材料做事先的觀察與定位校直(alignment)後，再擇性的製作電極，如圖 1.6。而本篇  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  奈米柱量測技術，我就用到類似這類的半導體製程電極法，只是方法上較有別於以往。

### 1.1.3 二點式探測(two-point probe)及接觸電阻

首先，我們要對電阻(resistance)、電阻率(resistivity)、以

及接觸電阻(contact resistance)做一簡單的定義介紹。在歐姆定律中電阻(R)與電壓(V)、電流(I)的關係為 $R=V/I$ 。此外電阻與電阻率( $\rho$ )的關係可表示為 $R=\rho \times L/A$ ，其中L、A分別為載子流經過的長度與截面積。若電阻R、長度L以及截面積A單位分別為 $\Omega$ 、cm、 $\text{cm}^2$ 時，電阻率的單位則為 $\Omega \cdot \text{cm}$ 。

此外，當兩物質接觸時，電流經由接觸的區域從物質1流到物質2時，在界面的電阻即稱之為接觸電阻( $R_c = V/J$ , V是外加電壓、J是電流密度)。

而阻率的量測與幾何有關，亦即可以有許多種不同的幾何組態來量測電阻率，因此我們要得到正確的電阻率值則必須考慮、計算幾何的校正因子(correction factors)。此外，大多數半導體材料的電阻率有較高的溫度係數(temperature coefficients)。因此，如果我們需要精確的測量結果、或是當環境溫度差異很大時，則必須做適當的溫度修正。本節介紹多種量測半導體電阻率的方法，目前較為常用的僅有：四點式探測(four-point probe)、擴展電阻探測(spreading resistance probe)以及非接觸式渦電流(non-contact eddy current)技術等。下面我將特別說明二點式探測(two-point probe)會遭遇的電阻性問題，與我在量測是同樣的探測技巧。

## ●二點式探測(two-point probe)及其量測電阻

二點式探測的架構<sup>[13]</sup>，如圖1.7示。兩個探針皆做為電壓與電流的探測，在兩探針之間的總電阻 $R_T$  可表示成：

$$R_T = \frac{V}{I} = 2R_P + 2R_C + 2R_{SP} + R_S$$

其中 $R_P$  為探針電阻、 $R_C$  為在金屬探針與半導體接觸點的接觸電阻、 $R_{SP}$  為在金屬探針下的擴展電阻(spreading resistance)、 $R_S$  為半導體電阻。接觸電阻是由金屬探針機械上碰觸到半導體所引起的，而擴展電阻代表電流由小的金屬探針流到半導體或是由半導體流到探針時所遭遇的阻力。因為在典型的四點式量測中 $R_{SP} \gg R_S$ ，因此 $R_{SP}$  為電阻率的度量。對於一機械上的探針接觸而言，我們無法將 $R_C$  以及 $R_{SP}$  兩者能獨立地量測以及精確地計算出來，因此電阻率 $\rho$  無法由總電阻 $R_T$  而得知。 $R_P$  可獨立地藉由兩探針短路後量測電阻而得知。

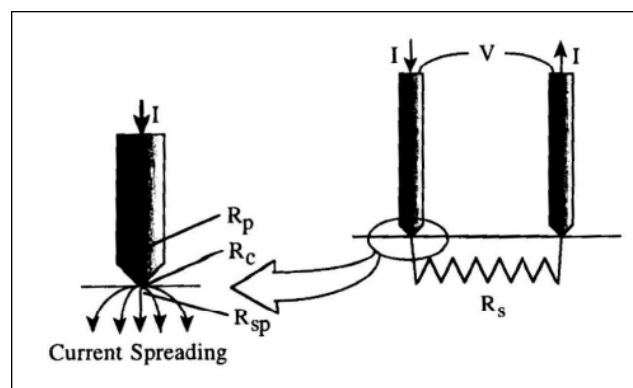


圖 1.7 二點式探測架構

## ●接觸電阻(Contact resistance)

接觸電阻(contact resistance,  $r_c$ )是指在兩個導體之間的介面上所發生的電阻，這與擴展電阻(spreading resistance,  $R_{sp}$ )不同。一金屬與一半導體之間的接觸電阻主要是由於這兩個物質接觸時通常形成一蕭特基二極體(Schottky diode)。因此，接觸電阻不僅僅是此半導體的性質，也是接觸物質(金屬)的性質。二極體的  $I-V$  特性曲線是非線性的，而在零電壓時所計算的  $dV/dI$  通常可視為接觸電阻。此特殊的定義有時亦稱為介面電阻(interfacial resistance)。如果將電流  $I$  以電流密度  $J$  取代時， $dV/dJ$  可視為特定的接觸電阻(specific contact resistance)  $R_c$ ，其單位為  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 。此時  $r_c = R_c/A$ ， $A$  是接觸的面積。當金屬-半導體的結合選定使得接觸電阻非常低且幾乎為歐姆接觸(ohmic-Contact)時，由介面電阻定義計算的接觸電阻是不可行的。這時必須要直接量測接觸電阻。對於兩物質的結構而言，全部的電阻  $R_T$  可表示成：

$$R_T = r_c + R_{SP} + R_l$$

其中  $R_l$  代表除了前兩項之外其他所量測到的電阻。主要的量測問題是如何將  $r_c$  從其他電阻部分分離出來。

### ●擴展電阻(Spreading resistance)

當一半徑為  $a$  的平坦圓形接觸於一電阻率為  $\rho$  物質的平坦表面時，

擴展電阻 $R_{sp}$  可表示為： $R_{sp} = \rho/4a$  (Eq 1)

此外，當一半徑為 $r$  的半球狀探針壓觸到電阻率為 $\rho$  物質表面時，

則擴展電阻 $R_{sp}$ 可表示為： $R_{sp} = \rho/2\pi r$  (Eq 2)

然而，事實上所量測到的電阻與Eq 1 以及Eq 2 所預測的值有很大的出入。例如：量測的值可能是接觸電阻串聯此擴展電阻 $R_{sp}$ 、在半導體表面反轉層或加速層的出現會導致一電阻並聯於接觸電阻、由於探測針在半導體中產生高的壓力而導致相變化，因此探針下的半導體在電性上將會有所改變等等。對於擴展電阻而言，材料體積部份的貢獻非常小，大多數是發生在離接觸點距離約 $3a$  的範圍內。



### ●片電阻(Sheet resistance)

對於薄膜樣品(特別是電阻率隨著厚度改變時)，通常我們量測的是片電阻而非塊體的電阻率。片電阻的定義是在一正方形薄片兩平行端之間的電阻。此時電流通過的截面積為 $LW$ ，其中 $L$  是正方形的邊長、 $W$  是薄膜的厚度，而電流通過的路徑長也是 $L$ 。因此

$$R_s = \rho L / (LW) = \rho / W$$

可知片電阻與邊長 $L$  無關且單位為 $\Omega$ ，但為特別表示常以 $\Omega$  /square 為單位。

## 1.1.4 一維奈米的電性特性

一般而言，奈米線的導電性預期將大大小於大塊材料。主要是由以下原因引起的。第一，當線寬小於大塊材料自由電子平均自由程的時候，載子在邊界上的散射現象將會顯現。例如，銅的平均自由程為40nm。對於寬度小於40nm的銅奈米線來說，平均自由程將縮短為線寬。同時，因為尺度的原因，奈米線還會體現其他特殊性質。在碳奈米管中，電子的運動遵循彈道輸運（意味著電子可以自由的從一個電極穿行到另一個）的原則。而在奈米線中，電阻率受到邊界效應的嚴重影響。這些邊界效應來自於奈米線表面的原子，這些原子並沒有像那些在大塊材料中的那些原子一樣被充分鍵結。這些沒有被鍵結的原子通常是奈米線中缺陷的來源，使奈米線的導電能力低於整體材料。隨著奈米線尺寸的減小，表面原子的數目相對整體原子的數目增多，因而邊界效應更加明顯。

進一步，電導率會經歷能量的量子化：例如，通過奈米線的電子能量只會具有離散值乘以朗道常數 $G = 2e^2 / h$ （這裡  $e$ 是電子電量， $h$ 是普朗克常數），如圖1.8。<sup>[14]</sup>電導率由此被表示成通過不同量子能級通道的輸運量的總和。線越細，能夠通過電子的通道數目越少。把奈米線連在電極之間，我們可以研究奈米線的電導率。通過在拉伸時測量奈米線的電導率，發現：當奈米線長度縮短時，它的電導率也以

階梯的形式隨之縮短，每階之間相差一個郎道常數 $G$ 。同時，因為低電子濃度和低等效質量，這種電導率的量子化在半導體中比在金屬中更加明顯。



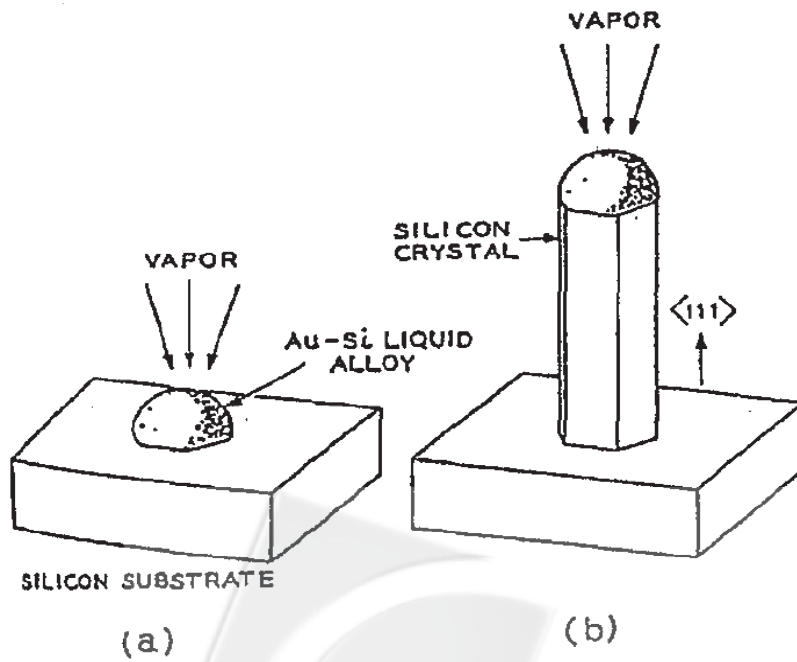


圖 1.2 VLS 一維奈米線成長法

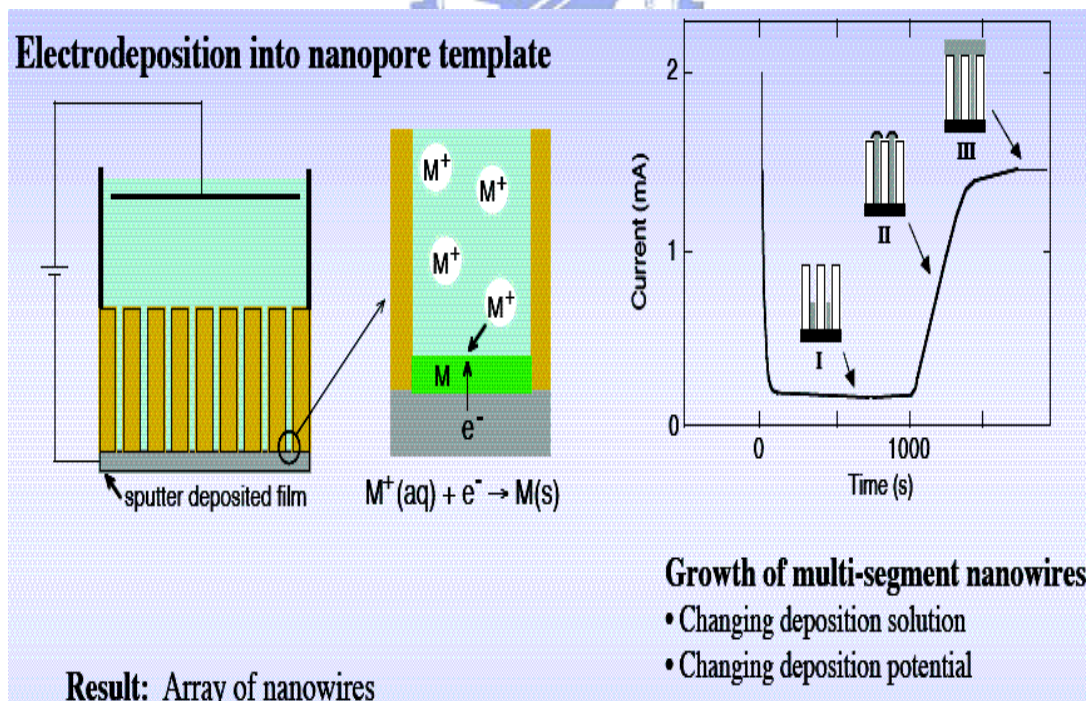


圖 1.3 模板輔助成長一維奈米材料示意圖



Conducting -AFM on Au-nanocrystal monolayers on GdSt/SiO<sub>2</sub>/Si deposited by LB method

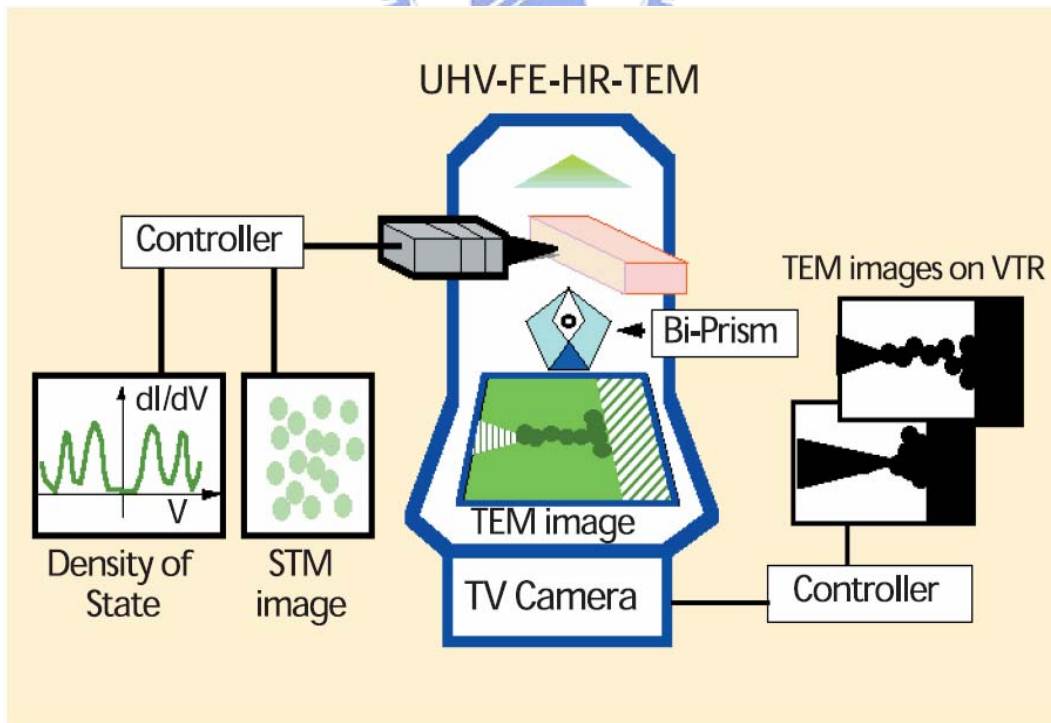
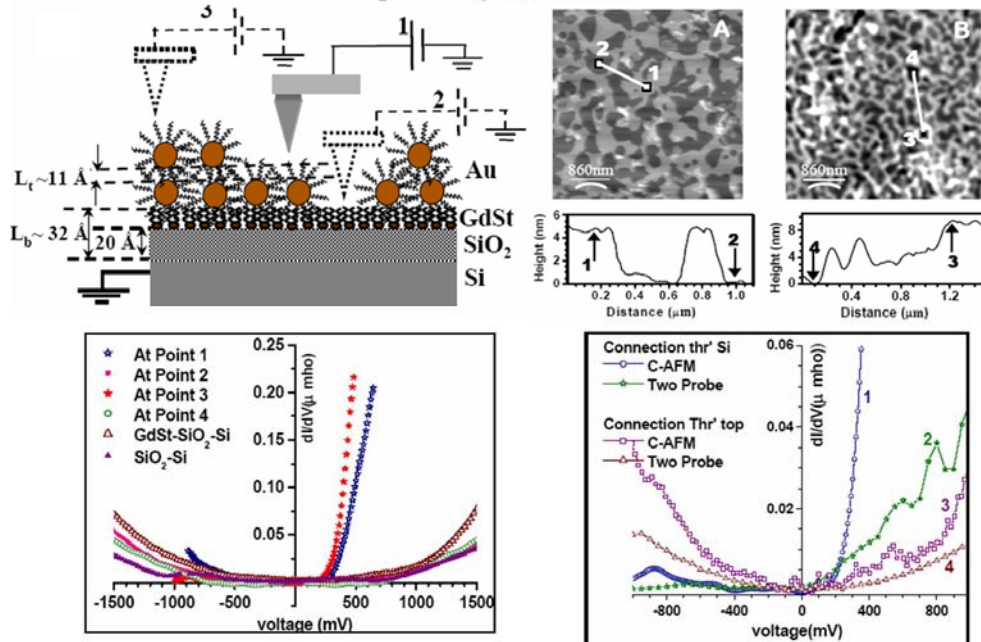


圖1.4 C-AFM與STM電性量測

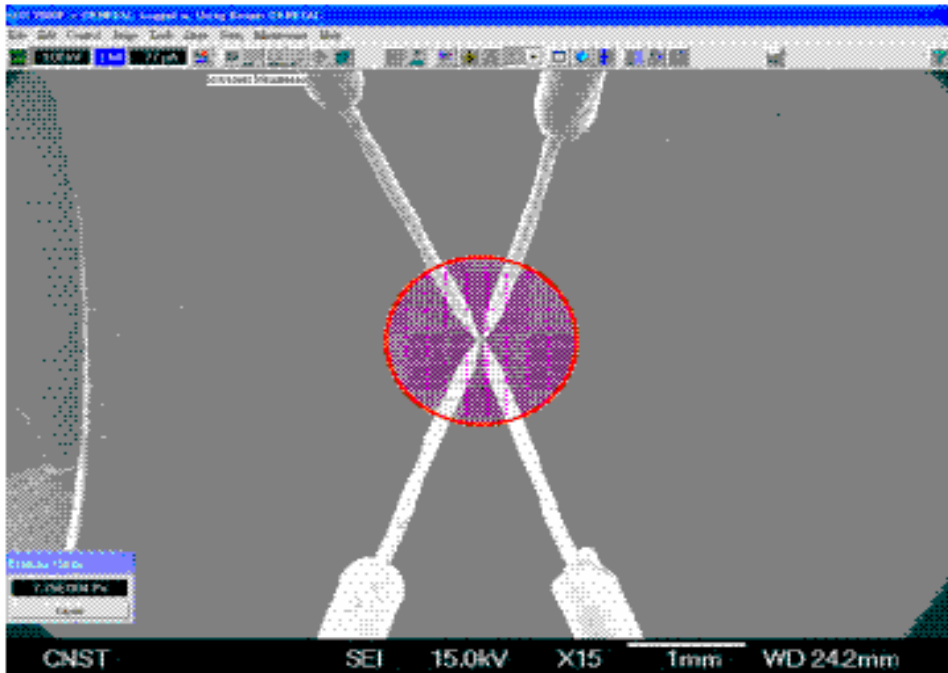
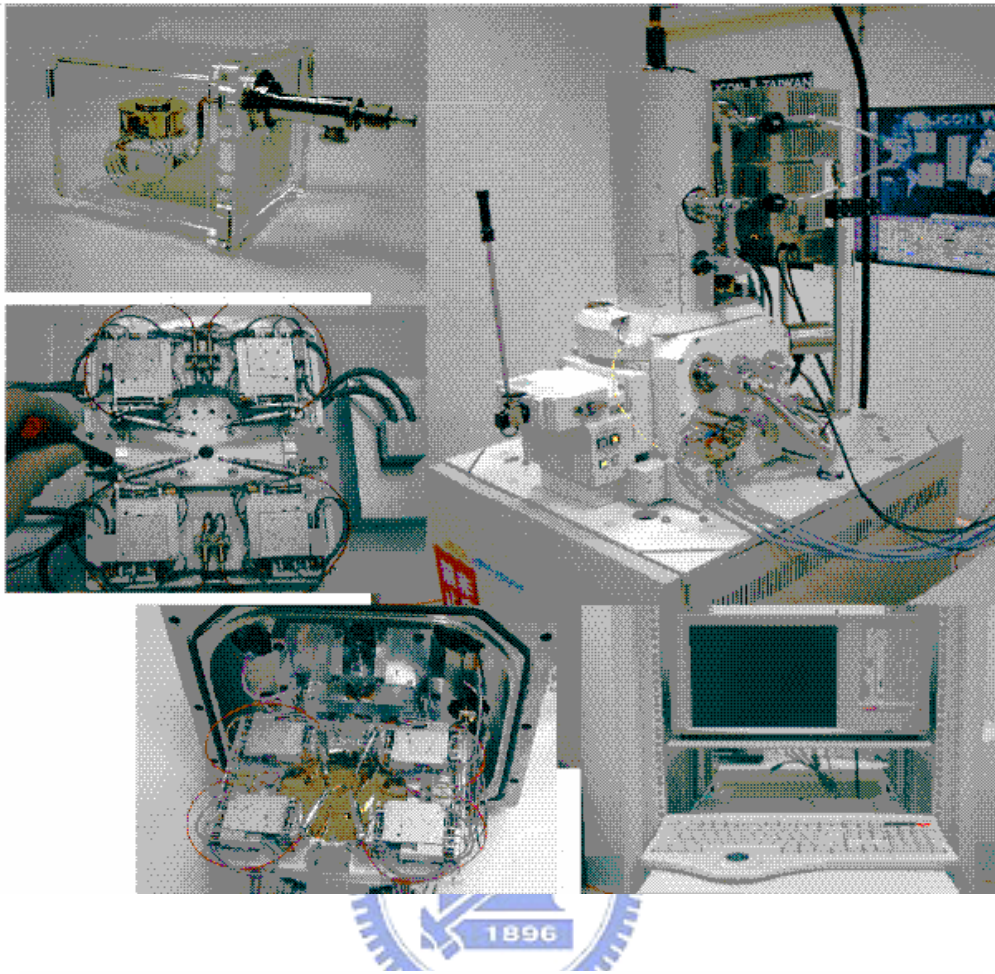


圖 1.5 多探針奈米電性量測系統(MPNEM System)

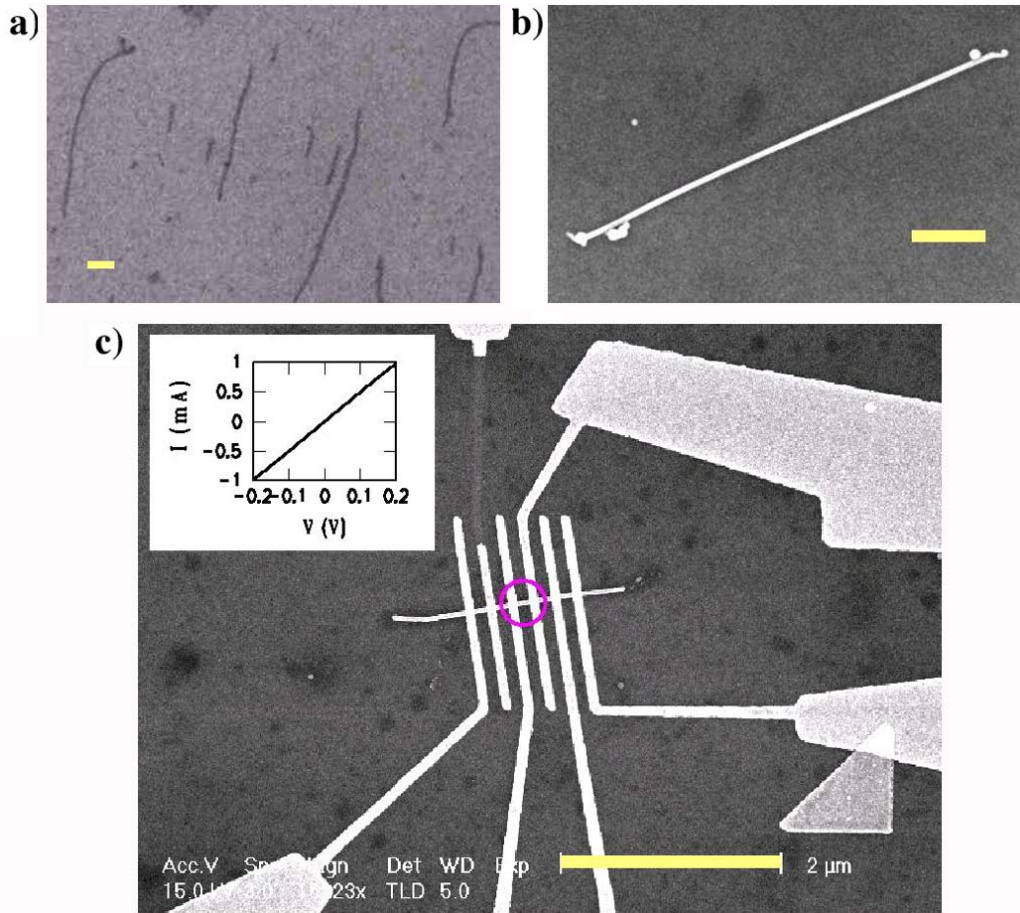


圖 1.6 b) 製作電極前之奈米線 c) 經微影製程設計出的電極

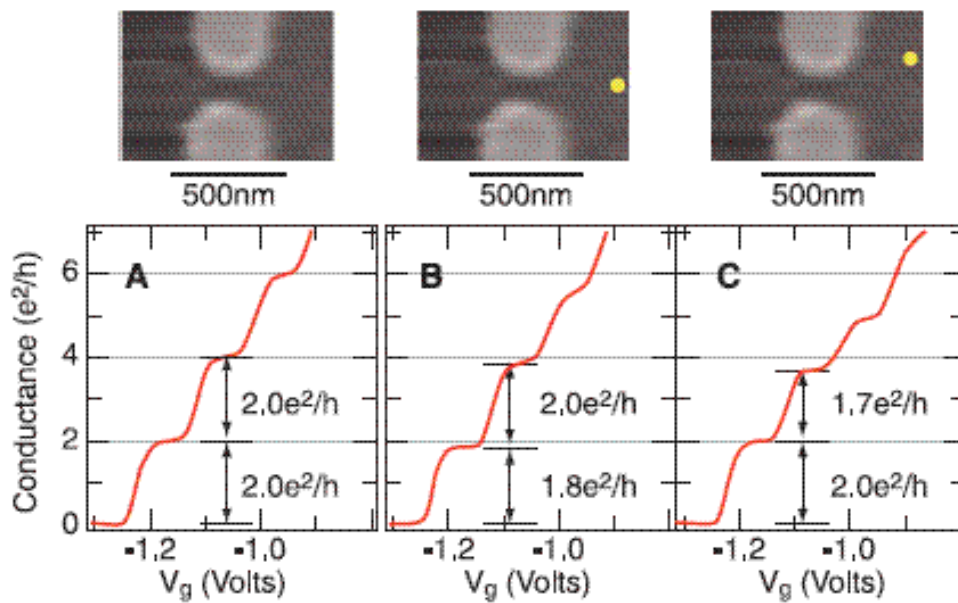


圖 1.8 電導率量子化離散值朗道常數  $G$

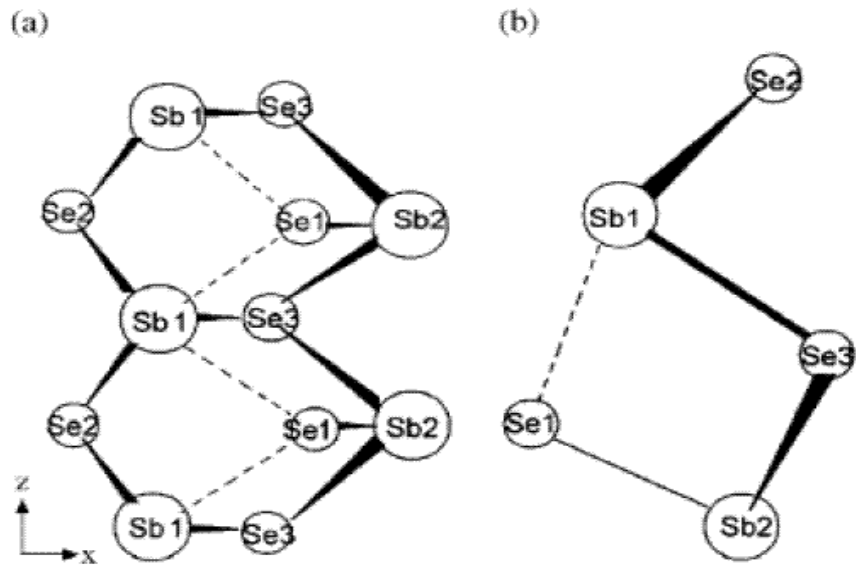
## 1.2 $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ 相關特性與奈米柱結構

半導體材料奈米線為現今一個具有研究價值的題目，因為電子被侷限在一維方向，使其擁有極佳的光學特性、導電性及磁學特性。本篇論文研究的材料，碲化銻( $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ )，就擁有開關效應(switching effects)、和出色的光致電壓(photovoltaic)效應以及熱電勢(thermoelectric power)，最近，Junwei Wang等人利用水熱法成功合成 $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ 奈米柱，Xuchu Ma等人則利用PEG-400聚合物的鏈狀結構，指引 $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ 形成微米線，Yunxia Zhang等人則利用水熱法將 $\text{SbCl}_3$ 和Se粉末合成中空奈米球，Debao Wang等人也利用水熱法合成出類似線的 $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ 奈米結構，應用於製作太陽能電池、裝飾塗料以及光學和熱電的致冷元件都有不錯的成果。

結構上， $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ 和 $\text{Bi}_2\text{S}_3$ 同為異質同構(isostructural)，同屬層狀結構(layer-structure)的化合物，但在晶格(lattice)上卻不太相同。 $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ 的晶格構造是屬於斜方晶晶體，並且在每單位晶胞(cell)裡有四個分子所組成。所以不難想像 $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ 的構造，有可能為皺摺的片狀(puckered sheet)或者是平面，連續平行於c軸(c-axis)成長，並且接近於 $[0\ 1\ 0]$ 方向。<sup>[15]</sup>此外， $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ 片與片之間鍵結的作用力遠遠不如 $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ 它本身每片內部的鍵結作用力，而Sb-Se間鍵結作用力又非常的強，導致這些片狀將無限的沿著c軸方向成長而形成鏈狀的

$\text{Sb}_2\text{Se}_3$ ，如圖1.9所示。因此，倘若我們劈開 $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ ，它將會在(0 1 0)面上破裂，並且，它的成長方向會優先往[0 0 1]方向成長，而這也是為什麼 $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ 能夠成長為奈米線和奈米柱的機制。而圖1.10，為電子顯微鏡下的 $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ 奈米柱資訊。





截自Debao Wang, Dabin Yu, Maosong Mo, Xianming Liu, Yitai Qian,  
 Journal of Crystal Growth 253 (2003) 445.

圖1.9  $Sb_2Se_3$ 鏈狀構造圖 (a) 在(0 1 0)面 和 (b) 在(0 0 1)面

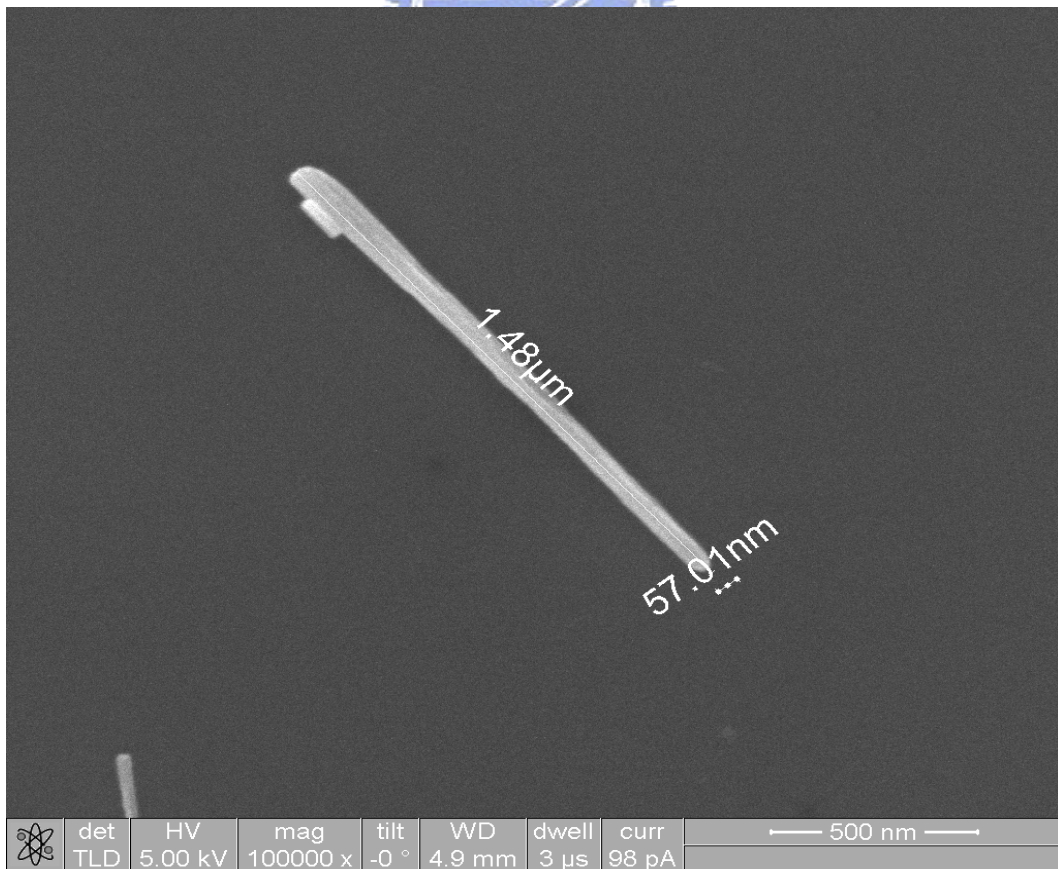


圖 1.10  $Sb_2Se_3$  奈米柱資訊

### 1.3 研究動機

在 V、VI 族的半導體材料裡，一維的奈米材料鮮少被大家所研究。在承續上屆學長對 V、VI 族  $Sb_2Se_3$  奈米柱對光學、光譜的研究後。進一步我想針對電性上做進一步的研究和探討。而  $Sb_2Se_3$  相關的電性，電導量測，文獻裡寥寥可數，也多不被公開閱覽，且探討的也皆不在一維的奈米線材。

也有鑒於  $Sb_2Se_3$  一維奈米柱結構，未來對元件應用上可期，因此我將搭配電子束微影的工具，去設計製作適合奈米柱量測所需的電極，並去量測單根電導，做一系列的分析與比較，找出單根  $Sb_2Se_3$  奈米柱物理的電特性！

除此之外，論文中，也會一部份著重分析、比較於我們用電子束微影製作下的電極，並讓  $Sb_2Se_3$  奈米柱自然乾附跨接在電極上所量取電性的可行性、實用性和誤差。並期望分析後，對日後更多的電性量測能有所幫助，設計出更方便、俱準確性量測的電極電性點探法。

## 第二章 研究設備與原理

### 2.1 電子束微影系統 (E-Beam Lithography Sysyem)

#### 2.1.1 微影技術

在積體電路製程中，微影技術扮演著重要的角色，半導體商一直努力不斷在晶片中塞入更多電晶體；以電腦的中央處理器為例，一塊面積比郵票還小的晶片，竟然能容納近五千萬顆電晶體！隨著科學家與工程師努力將線寬越做越小，微電子工業已經於2003年越過100奈米的界線，悄悄地進入奈米範疇。如何走往更小的線寬，微影技術的趨勢、成本、方式都將會遷動著整各半導體科技的走向，未來。

而在當今所使用的微影系統中，還是以光學微影設備為主流，主要由於其產能大、良率高，因而成本較低。然而，以目前大量使用的深紫外光 (deep ultra violet, DUV) 光源而言，光學微影所提供之解析度(resolution) 與光源的波長有關，與光的波長 $\lambda$ 成正比，與數值孔徑NA成反比， $RES= K_1\lambda/ NA$  ( $K_1$ 為製程參數)，理論上選用更短波長的曝光光源以及數值孔徑更大的透鏡都可以得到最佳的解析能力，圖2.1。從早期曝光源的G-line (436nm)、I-line (365nm) 到氟化氬(KrF) 準分子雷射 (248nm)、氟化氬(ArF)雷射 (193nm/DUV)



到氟(F2)雷射 (157nm/VUV) (波長為157 奈米)，預估可適用至0.07微米，都是光學對微小化微影的一種進步。<sup>[16]</sup>但是一般也相信由於使用光源的波長限制，傳統光學微影的發展即將到達極限，以及整體曝光系統的成本隨著曝光波長的減少而大幅增加，必須開發新的微影技術來取代現行的傳統光學微影技術，照就其它微影技術的開發，如電子束 (electron beam)、X光、極紫外光 (extreme ultra violet, EUV)、離子束 (ion beam)、奈米壓印 (Nano-imprint)等。而下節我們要介紹的電子束微影，就是一種電子束當曝光源的一種技術；根據de Broglie的物質波公式， $\lambda_e = h / P = h / (2qmV)^{1/2} = 1.22 / (V)^{1/2}$  (nm)，我們可以發現如果選用電子束來當作光源的話，當電子加速電壓在10kv時其物質波波長將會只有0.012nm，將會得與傳統光學系統所無法比擬的高解析度。但相對的，雖然可以做到比光學微影更好的解析度，卻往往無法達成在業界上要求有產能大、良率高，至成本較低的優勢。如表2.1，圖2.2。因此現今較偏重於學界上的研發與製程。

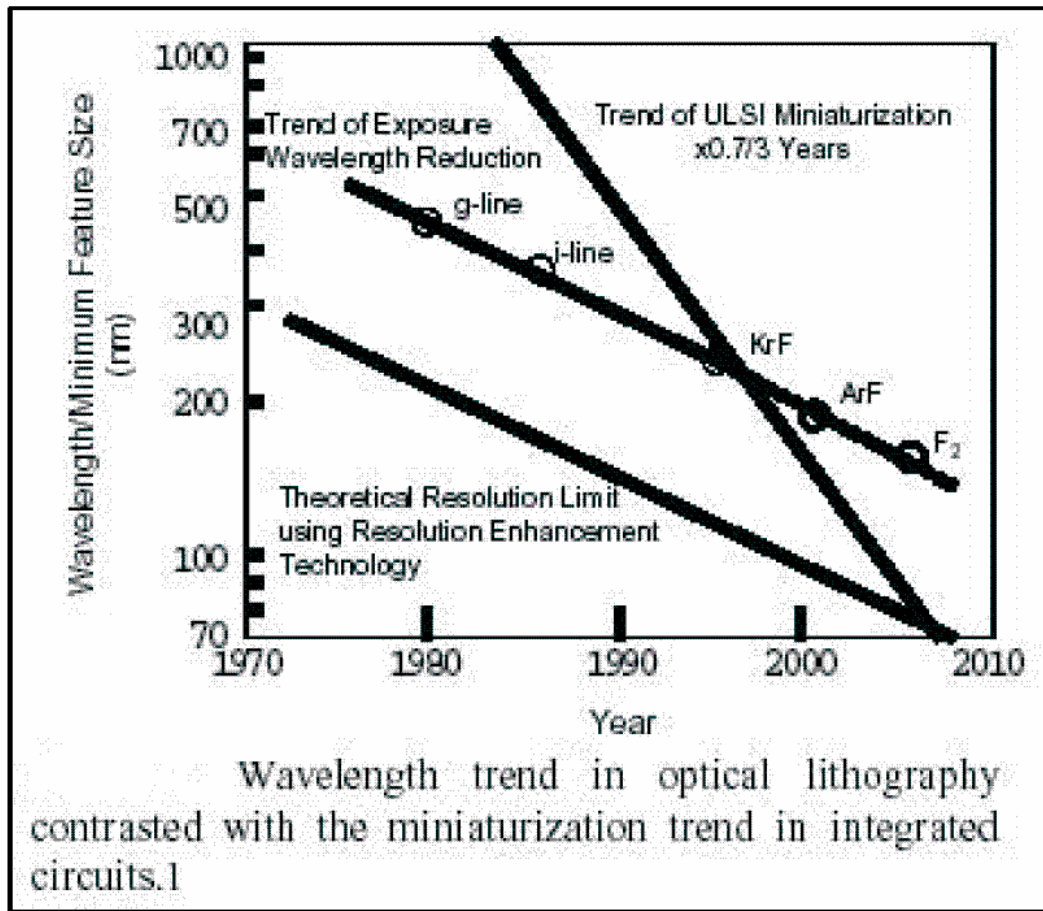


圖2.1 光學微影製程驅式與線寬

表2.1 各微影技術比較

	技術	圖案產生	曝光模式	曝光範圍	光阻材料	特徵尺寸	產量 (晶圓/時)
傳統	熱壓	模板	熱與壓力	晶圓	熱塑性	微米級	6
	接合	—	熱與壓力	晶圓	熱塑性/ 光敏性	—	6
寫入	微影	光罩	紫外線 深紫外線 極紫外線	晶圓/10 mm	光敏性	250 nm 180 nm 100 nm	10~50
	全相術	週期性	深紫外線	晶圓掃描	光敏性	150 nm	45~60
	聚焦離子束	直寫	離子	0.1~10 mm	薄膜	10 nm	0.1
	X光	光罩	X光	晶圓	光敏性	50 nm	10~40
	電子束	直寫	電子束	0.1~10 mm	光敏性	2 nm	0.1
轉印	奈米壓印微影	模板	熱與壓力	晶圓	熱塑性	10 nm	12~60
	紫外線基奈米壓印微影	模板	紫外線	3.5×3.5 mm	光敏性	10 nm	60
	軟微影	PDMS	墨水	晶圓	自組裝	60 nm	10~20

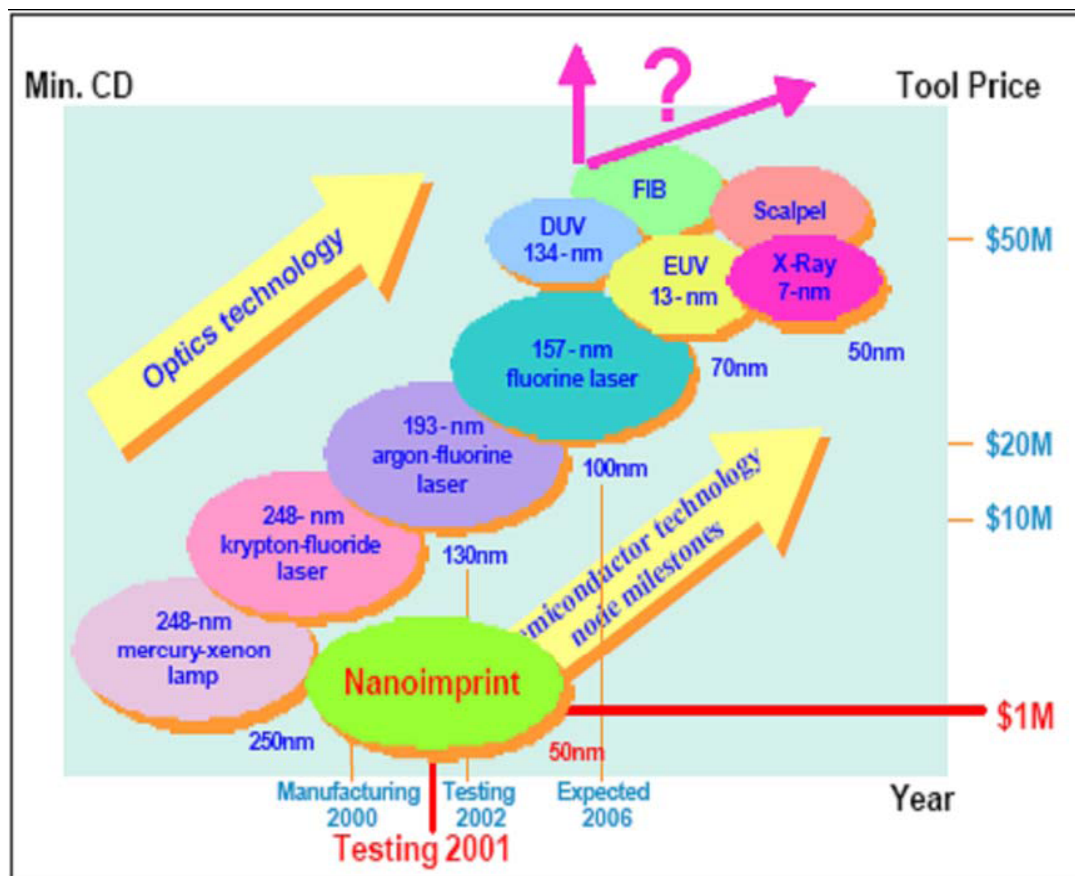


圖2.2 各微影技術的發展時間與設備成本關係圖

## 2.1.2 電子束微影系統

### 2.1.2.1 電子束微影物理機制與現象

就微影物理機制來說，電子束微影的目的乃是以電子束對一個圖案進行曝光，並使用顯影液將曝光區域的高分子阻劑薄膜移除或留下，如圖2.3。假如照射的阻劑為正型，則阻劑的分子鏈將會斷裂，使得曝光區域內的高分子平均分子量減少，如圖2.4。使平均分子量的減少將使得高分子對顯影液溶解度(或稱為蝕刻率)的增加。

且物理理論是建構在高分子阻劑的三維分子量分佈的計算上，因此，我們對於造成分子鏈斷裂的快速電子和阻劑分子交互作用必須有所了解，由於這過程相當複雜，所以必須將之適當地簡化，如假設分子鏈斷裂所需吸收的能量為一定值。而試就一般電子阻劑的敏感度都約在 $10^5\text{C}/\text{cm}^2$  這個數量級，單調電子束的電子能量約是 $10\sim 30\text{keV}$ ，碳水化合物的高分子中，自由徑則是 $10\mu\text{m}$ ，而一般阻劑的厚度約小於 $1\mu\text{m}$ ，所以可知電子束中的電子在整個曝光過程的行進路徑中，可以很容易地穿過阻劑到達基板材料，並在基板中被散射，經過基板散射一部分的電子將會返回阻劑層，並再次使阻劑曝光，少許的電子在入射至阻劑時，便會被反射離開阻劑，在電子入射的過程中，二次電子、光和X光也同時發生，如圖2.5，以上各種效應都將影響入射至

阻劑中之電子所產生的三維能量分佈。

所以一個更方便的方法，是基於平均自由徑的長度，假如散射截面積已知，則電子軌跡可相對較容易地利用統計的蒙地卡羅方法來獲得其模型，如圖2.6。也因此可以得準確性的能量沉積密度分佈，曝光參數和電子束參數、不同層材料參數之間的關連。一般來說，電子束微影電子束入射的直徑在到達阻劑底部時變得較大，有下經驗公式供計算有效直徑。<sup>[17]</sup>

$$d_f = 0.9 \left( \frac{R_t}{V_b} \right)^{1.5}$$

其中，有效直徑為 $d_f$ ， $R_t$  為阻劑的厚度(nm)， $V_b$  為電子束的加速電壓(kV)；經驗式可知，影響前進散射的範圍的因素之一為電子束的加速電壓，加速電壓愈高，則散射的影響愈小；另外，阻劑的厚度對前進散射也有影響，阻劑愈薄則散射的現象同樣可以降低，因此，單就定義具微小特徵尺寸的圖案來說，採用高加速電壓和薄阻劑是相當洽當的，

在基板的種類也是一個重要的因素，主因於當電子穿過阻劑層進到基板，一部分的電子會經歷大角度的散射，稱為背向散射(backscattering)，部分背向散射電子有機會因此返回阻劑層，導致曝光區域的曝光劑量受到來自鄰近曝光區域之背向散射電子的影

響，此一現象稱為鄰近效應。當基材材料不同，就會有著不同的影響效果，如圖2.7。當電子束的散射影響圖案本身的曝光時，稱為圖案內鄰近效應(intra-proximity effect)，而散射現象影響圖案之間的曝光時，稱為圖案間鄰近效應(inter-proximity effect)。一般對具極微小特徵尺寸、尺寸差異較大或分佈較密集的圖案，都必須採取適當的方法修正鄰近效應，獲得正確、不失真的圖案。

### 2.1.2.2 電子光學原件與曝光方式、電子束形狀

電子束微影系統，莫過於其所使用的電子束曝光光源，因此，對於提供電子束的電子腔即不可不做一番介紹，傳統電子束微影系統的電子腔，主要是由一個電子源、二個或以上的電子聚束透鏡、電子偏折透鏡、孔穴、電子束遮斷器、相差補償器和電子束對準機構所構成，如圖2.8。以下先將對電子光學原件作一些粗淺入的介紹。

#### ● 電子光學原件

1). 電子源：主要是由可以提供電子的導電材料所構成，根據取出電子的方式可分為兩種：

A) 熱游離發射(Thermionic Emission)：

傳統熱游離發射是以鎢絲作為電子源材料，主要是因為其在高溫下的

絕佳穩定性，不會發生熔化或蒸發的現象，但是，其所能提供電流亮度在2700K 操作溫度下，約只有 $10^5$  A/cm<sup>2</sup>/sr，且壽命只有數百小時。因此，目前大多已被性能較佳的六硼化鏷(LaB<sub>6</sub>)單晶體。

#### B) 場發射(Field Emission)：

場發射早期是以削尖的鎢針作為電子源材料，然後，僅以高電場將電子吸出，可提供較LaB<sub>6</sub> 高兩到三個數量級的電流亮度，且其可壽命可長達5000 小時。但是，相對地其真空度要求又更高，約為 $10^{-9} \sim 10^{-10}$  托，另外，其具有一個重要的致命傷，那就是容易因為鎢針表面吸附氣體分子，而造成電流不穩定的現象，較新的場發射電子源是使用銦/氧/鎢(Zr/O/W)合金製成。而在施加高電場的同時對電子源加熱，以避免電流不穩定的現象，此種有別於早期不加熱的方式，稱之為熱(Thermal)場發射或蕭基(Schottky)場發射，如圖2.9。

2). 電子聚束透鏡：電子的行進方向可以利用電場或磁場加以改變，因此，利用極板和線圈即可構成電子聚束透鏡。

3). 電子偏折透鏡：可以由電磁式或靜電式電子透鏡構成，由於電磁式具有較小的相差，故適合用於長行程的電子束偏折工作，至於靜電式由於沒有電磁式的電感問題，所以可以提供較高的偏折速度，故適合短行程且高速的電子束偏折工作。

4). 相差補償器：由四組或八組的電磁式或靜電式電子透鏡構成，利

用產生的磁場或電場，修正物鏡製作和電子光學對準的不完美，進而使電子束聚焦點的形狀達到最佳化。

## ● 曝光方式

電子束掃描在曝光方式上，可從傳統的陣列式掃描法（raster scanning method）、向量式掃描法（vector scanning method）到單元投影法(Cell Projection)，見圖2.10，傳統的陣列式掃描法電子束會掃描整個晶圓表面，對有圖形的部份進行曝光，如經過不需曝光的區域則會關閉電子束。而向量式掃描法則會將電子束直接對於有圖形的晶圓表面曝光並略過不含圖形的部份，此方法可以有效的減少曝光時間。單元投影法則是非掃描法，一次對較大面積進行曝光。因此，更能大幅減少曝光時間。最後為了配合業界能夠達到量產的目標，更開發了承載晶圓平台的步進移動機制，依據移動方式分成步進重複式（steppand repeat）與連動式（continuous moving）。

## ● 電子束形狀

曝光系統軟體先將欲照射圖案分割為適當之形狀與面積，接著，再利用電子束逐次掃描。因此，電子束形狀將直接影響曝光速度和其解析度，以下簡述三種現有主要的電子束形狀。如圖2.11。



1). 圓點束(*Round Beam*) :

電子束入射到阻劑時，其電流密度呈廣義之高斯(Gaussian)分佈，由於俯視為圓點，因此，亦稱為高斯圓點束。此種曝光系統的優點為簡單、便宜，且可以提供最高的解析度，約為3~5 奈米，缺點是以曝光速度極慢。

2). 定形束(*Fixed Shaped Beam*) :

電子束形狀以一片方形孔穴(Square Aperture)加以規範為方形，然後，利用此固定的方形排列組合出所需的曝光圖案。

3). 變形束(*Variable Shaped Beam*) :

變形束較定形束增加一片固定不動之方形孔穴，藉由調整電子束偏折方向，使電子束通過此二片方形孔穴後，可得多種任意方形。由於可以提供多種任意方形圖案，因此，曝光速度可進一步提昇。



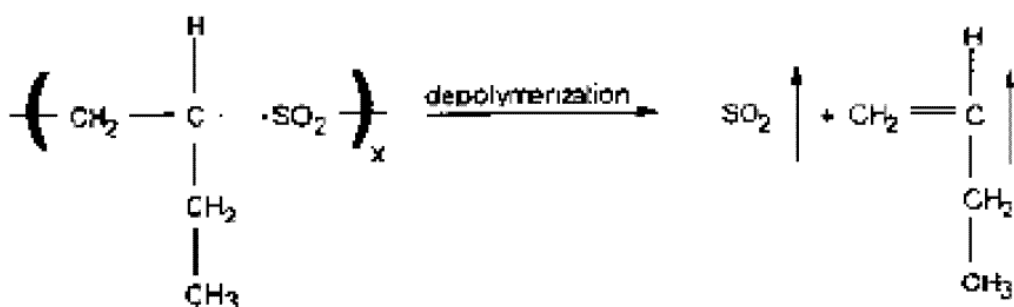
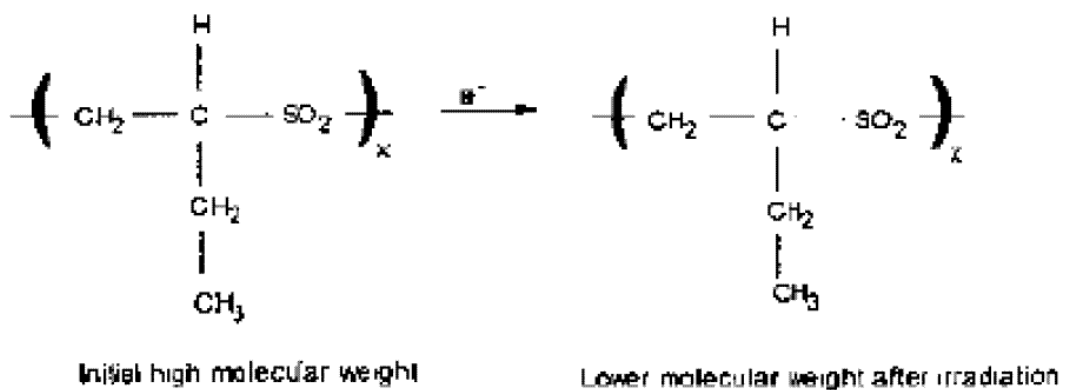


圖 2.3 受曝阻劑的分子鏈斷裂，減少分子量

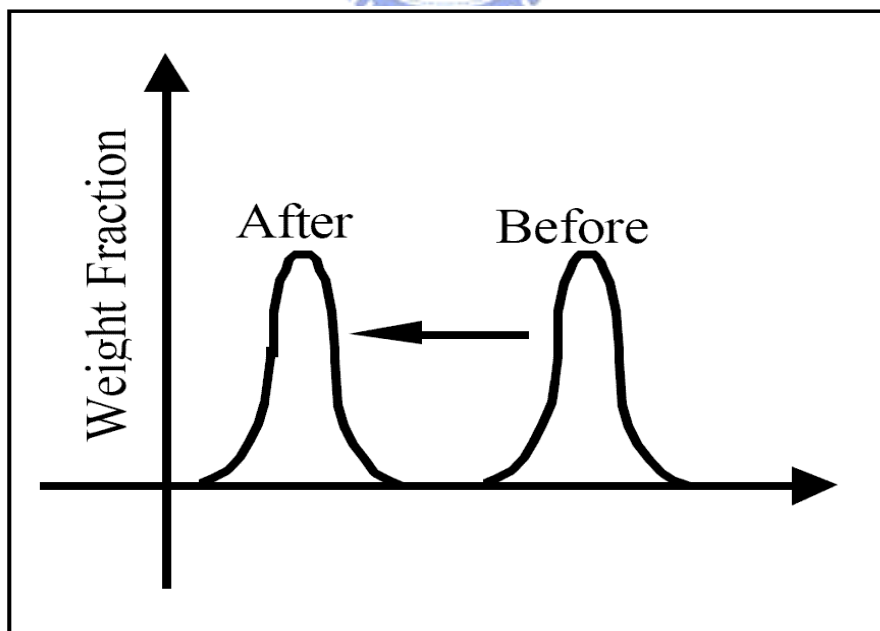


圖 2.4 正光阻電子束曝光前後分子量改變

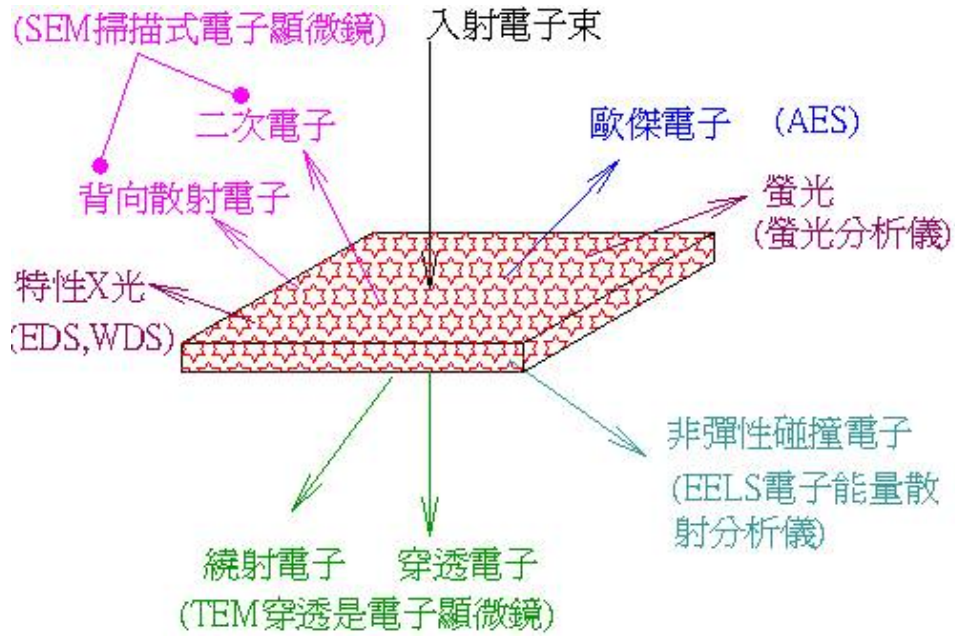


圖 2.5 電子束激發之光與粒子

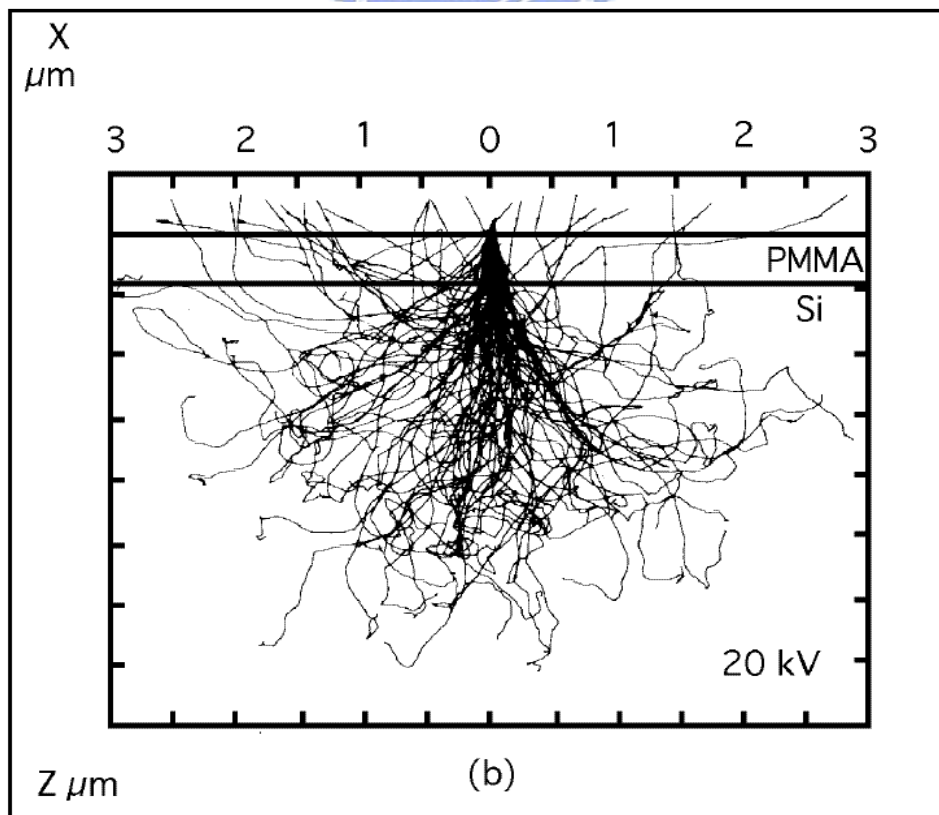


圖 2.6 蒙地卡羅計算電子曝光軌跡

- $Z < 15$  - 呈淚滴形 (Teardrop)
- $15 < Z < 40$  - 比較像球形 (More Spherical)
- $Z > 40$  - 呈半球形 (Hemi-spherical)

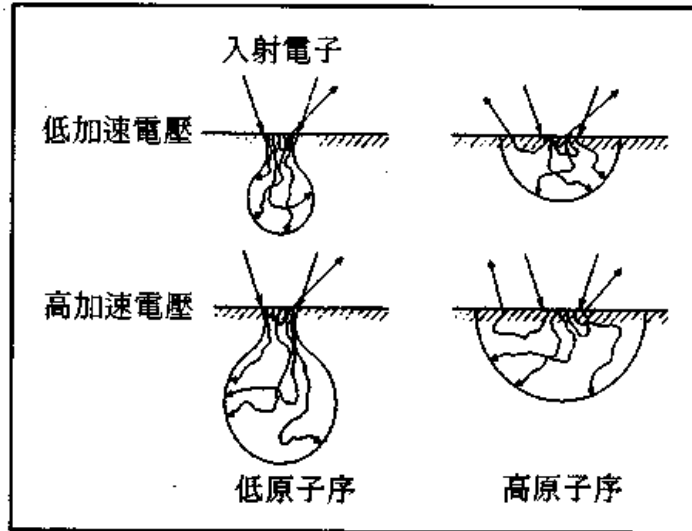


圖2.7 不同原子序之背向散射微影影響

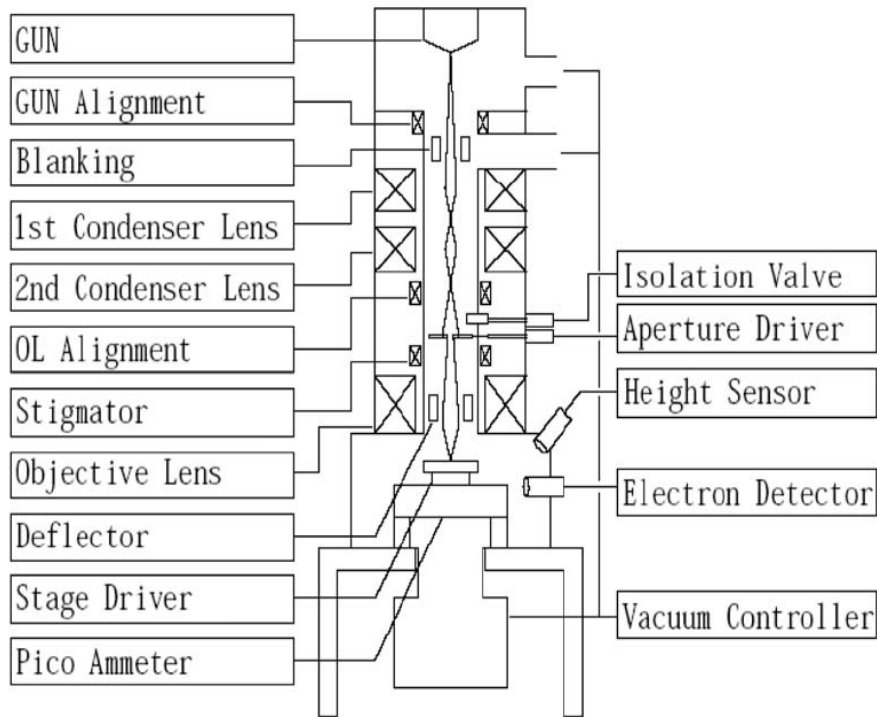


圖 2.8 電子光學柱內部構造

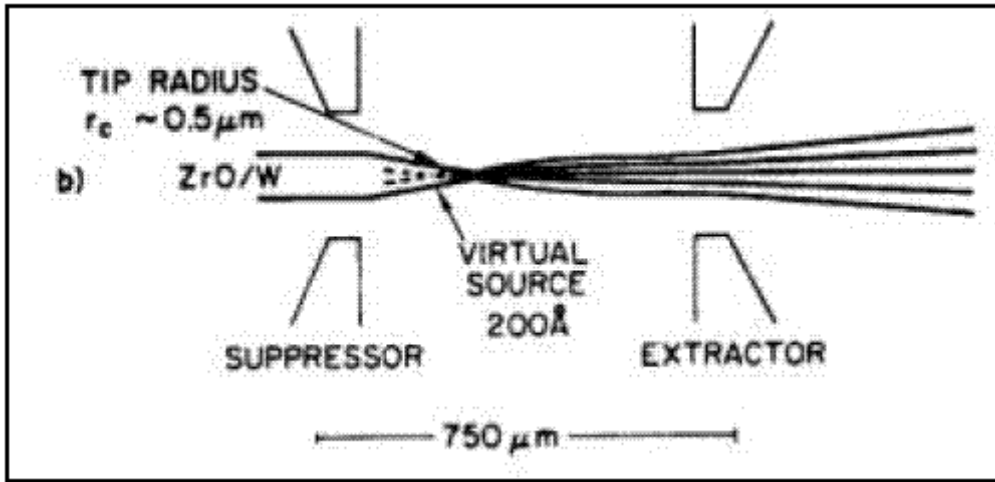


圖 2.9 蕭基場發射電子源示意圖

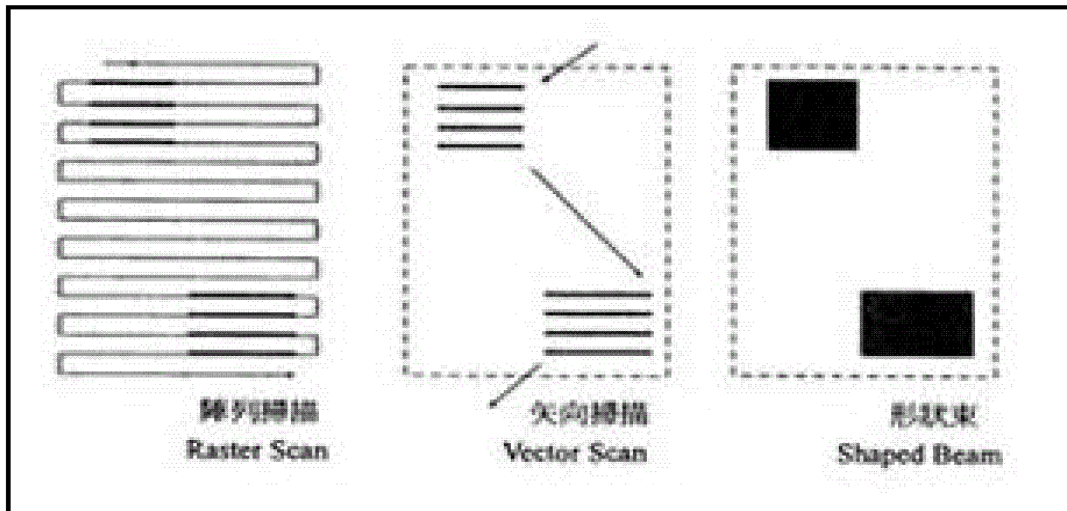


圖 2.10 電子束掃描方式

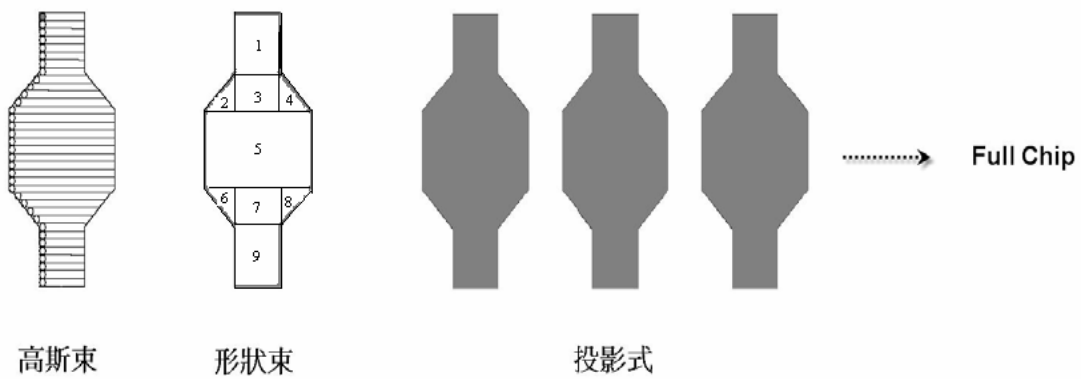


圖 2.11 電子束形狀

### 2.1.3 電子束微影流程

在整個實驗基礎上，將使用國立台灣大學資電中心的電子束微影系統 (Electron Beam Lithography System, EBL) 。來設計用來量測單根奈米線的電極圖案。由日本 ELIONIX Inc. 所製造，機台型號為 ELS-7500EX，裝備 ZrO/W 熱場發射電子槍，發射方式為蕭特基 (Schottky Emission)，高斯束電子束，且加速電壓可達 50kV。使用的電子阻劑、顯影液以及光阻去除液分別為 ZEON Corp. 所生產的 ZEP-520A、ZEP-N50 以及 ZDMAC。

過程的第一步，先用利用 ELS-7500EX 機台本身提供的 Wecas 繪圖程式，如圖 2.12。其圖案設計範圍，選擇  $600\ \mu\text{m} \times 600\ \mu\text{m}$ ，邊長的點數則是選用 60000dots。因此，點與點的最小單位距離可為 10nm，方便作準確的定位，以及在圖案上縮小放大的編輯運算，去設計自己需要的圖形。

最後就是無塵室裡製程的部份，分成 1) 清洗破片基板、2) 旋塗光阻 (spin coating) 及軟烤 (soft bake)、3) 曝光 (exposure)、4) 顯影 (develop)。在清洗基板的過程，又可以分為三個步驟。第一個步驟為將基板浸入裝有丙酮 (acetone) 的燒杯中，用超音波震盪器震盪 5 分鐘，目的在於清洗表面的有機物質及微小粒子。第二步驟為將基板放入裝有異丙醇 (isopropyl alcohol, IPA) 的燒杯中，用

超音波震盪器震盪 5 分鐘，目的在於帶走表面殘留的丙酮。第三步驟為浸入裝有去離子水(deionized water, DI water)的燒杯中，再用超音波震盪器震盪五分鐘，目的在於將殘留的異丙醇帶走。最後只需用氮氣槍將基板上的去離子吹乾，即完成清洗基板的工作。再接續旋塗光阻(spin coating) 及軟烤(soft bake)、並經由控制系統將圖形傳送至電子束曝光系統，並利用控制系統給予適當的製程參數，包含圖形座標、曝光時間、加速電壓等，微影出自己最嘉設計好的圖案。最後一步的顯影，則是將完成曝光的破片放入 ZEP-N50 的顯影液中，控制顯影的五分鐘時間，取出後做最後基本清潔的工作。經過以上的步驟便完成電子束微影製程，便可以對具有曝光圖形的樣品進行更後續的蒸鍍、濺鍍、蝕刻等製程工作，如圖 2.13。



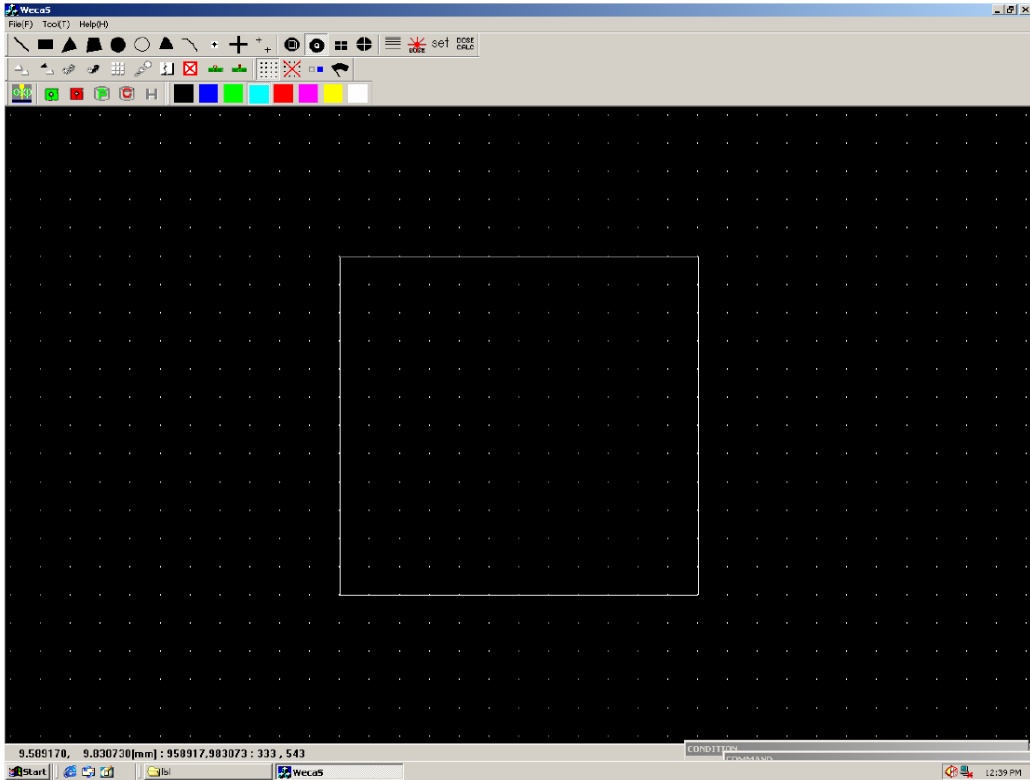


圖 2.12 Wecas 繪圖程式

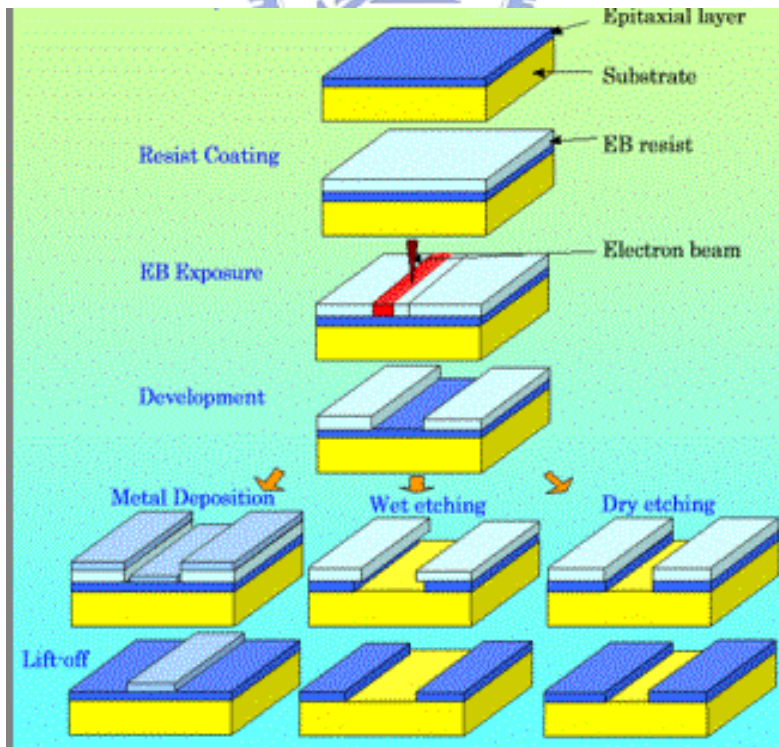


圖 2.13 微影基本製程步驟

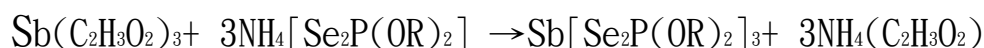


## 第三章 研究方法與樣品備製

### 3.1 樣品 $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ 的備製

在樣品上的取得，是承襲上屆學長對 $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ 奈米柱的研究。樣品的製作，最早則是來自國立東華大學化學所劉鎮維教授實驗室的張澍涓學長所製作提供。而我將在這批樣品中，分散出單根奈米材料，做為我對後續電性上的量測。

早在1968年，Zingaro等人利用製作二硫磷酸配位基的概念，將五硒化二磷( $\text{P}_2\text{Se}_5$ )和醇類反應，得到二硒磷酸配位基，並且成功和鉀金屬形成錯合物。同理，學長仿效相似方法，將醋酸銻 ( $\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$ ) 及二硒磷酸銨鹽( $\text{NH}_4[\text{Se}_2\text{P}(\text{OR})_2]$ )， $\text{R}=\text{Pr}$ ,  $i\text{Pr}$ ,  $\text{Et}$ )在室溫下反應，得到銻的二硒磷酸黃色針狀晶體的錯合物<sup>[18]</sup>，反應式如下：



其結構為三個二硒磷酸配( $0, 0'$ -dialkyldiselenophosphato, dsep)螯合住一個中心銻原子，成為扭曲的八面體結構，如圖3.1。由於這種金屬銻的二硒磷酸化合物含金屬和元素硒，所以我們可以預期此類化合物可以做為單一起始物 (single-source precursor)，再經由熱裂解

合成出金屬硒化物。過程是取800 mg  $\text{Sb}[\text{Se}_2\text{P}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2]_3$  置於含15mL 鐵氟龍杯的不鏽鋼高壓釜內，加入10mL甲醇，密封後在100°C下鍛燒12小時，反應完成後取出產物，過濾並以甲醇洗滌之，以70°C烘乾可得黑色的 $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ 粉末。如圖3.2，也就是我們的 $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ 奈米柱材料。因此 $\text{Sb}[\text{Se}_2\text{P}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2]_3$ 在此就是做為我們 $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ 奈米柱的單一起始物，預期可以得到 $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ 的奈米柱。且鍛燒過程中的溫度，會影響著奈米柱成長出來之大小，在100°C下所鍛燒出來的 $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ 奈米柱，其直徑範圍為30~50nm，長度範圍約為2~3  $\mu\text{m}$ 。在150°C下的 $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ 奈米柱，其直徑範圍會為70~90nm，長度範圍約為3~5  $\mu\text{m}$ ，如圖3.3。

在材料上， $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ 屬 $\text{V}_2\text{VI}_3$ 系列的半導體，其能帶差(band gap)範圍約為2.2eV，能帶範圍為1.4~1.5eV，其特殊狹窄能帶會提供了良好的熱電性質(thermo -electric properties)<sup>[19-24]</sup>，適合作為熱電材料，引起了大家廣泛的研究，也是這材料其中的一個有趣性質。

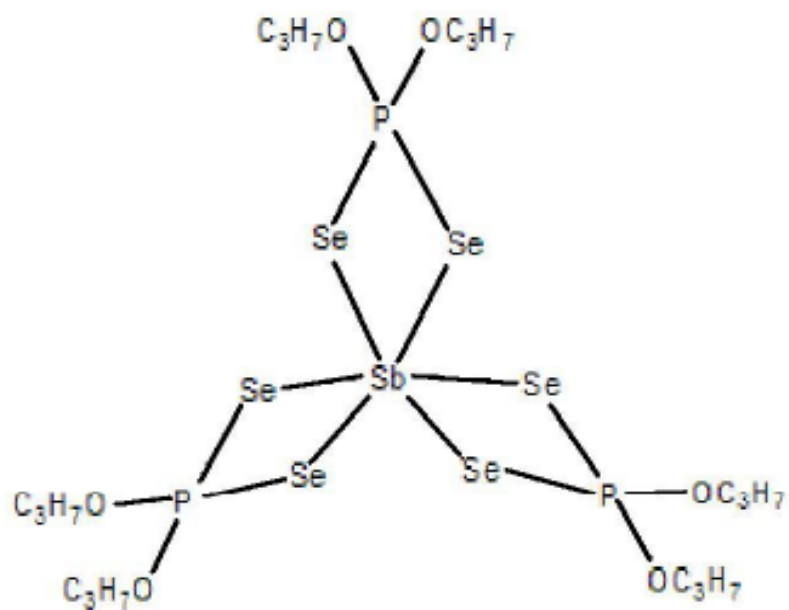


圖3.1  $\text{Sb}[\text{Se}_2\text{P}(\text{OR})_2]_3$  的結構

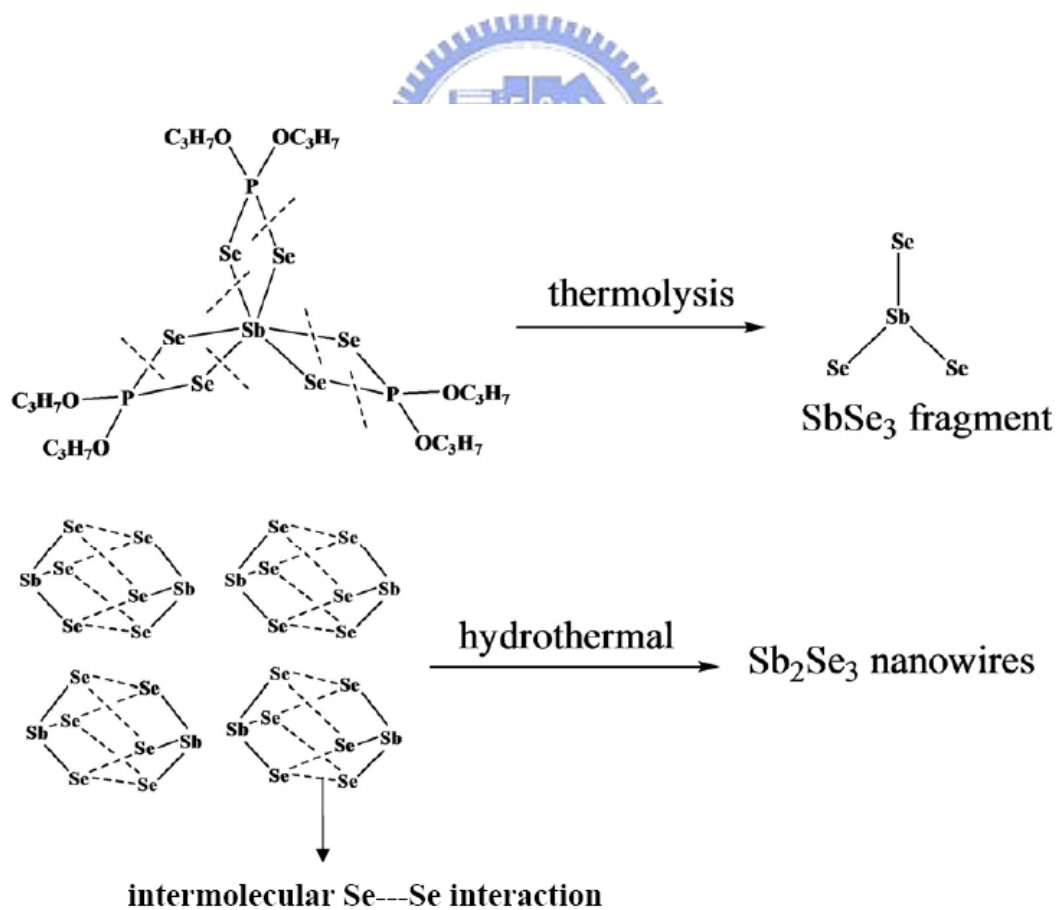


圖3.2 熱裂解合成出 $\text{Sb}_2\text{Se}_3$

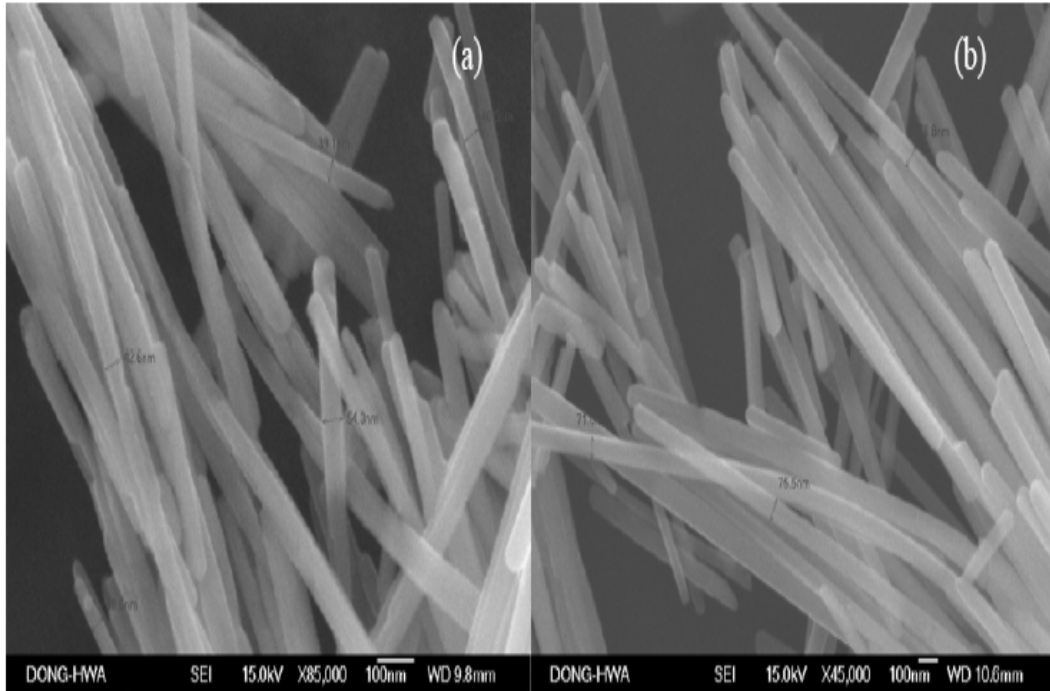


圖3.3  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ 奈米柱的FE-SEM圖 (a)在 $100^\circ\text{C}$ 鍛燒下所得的 $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ 奈米線，直徑範圍為 $30\sim 50\text{ nm}$ ，長度範圍為 $2\sim 3\ \mu\text{m}$  (b)在 $150^\circ\text{C}$ 鍛燒下所得的 $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ 奈米柱，直徑範圍為 $70\sim 80\text{ nm}$ ，長度範圍為 $3\sim 5\ \mu\text{m}$ 。

### 3.2 電極設計與量測目的

在本篇論文中，如同第一章所提過，當材料的尺度越做越小，想要量測的奈米元件相關物理性質，不管是量子點或奈米線材料，都將會遭遇越來越多的困難和技術上的難題。光學、光譜特性上，就是螢光或拉曼訊號都會隨材料的越小造成強度上的微弱，不易偵測。同樣的，電性上，本篇 $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ 奈米柱，在長度上只約略只有 $0.8\ \mu\text{m}\sim 1.4\ \mu\text{m}$ 。是有別於一般動輒 $5\ \mu\text{m}$ 以上長度的一維奈米線，可經由製程上的校直(alignment)後，對奈米線做選擇性的製作電極設計，進而量測。因此，對長度不長的奈米柱，勢必是需要嘗試另一種不同的測量方法。而我將搭配電子束微影奈米級的製圖能力，設計出各種不同適合的電極圖形，最終對單根 $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ 奈米柱做阻值的量測，同時也會借此探討、比較此量測技術下對電性測量上的可行性與量測性。

從電極設計對應量測的方法上，我設計的微影圖形大致可歸類兩大類方法；主動與被動性方法上的量測電極設計。被動型的量測電極，主要經過電子束微影曝光、顯影、蒸鍍不同金屬、舉離(left-off)這些製程步驟後，最後做出約三、四百個有如手指交錯的金屬電極，而後會滴入溶於去離子水(DI Water)裡的 $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ 奈米柱樣品，蒸乾去離子水後，希望單根 $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ 奈米柱能掉附於電極的兩端，做為我們量測兩端電性的方法，屬較被動、機率性的單根奈米材料測量方法！

而在主動性方法上，會運用到聚焦離子顯微鏡(Focus ion beam)俱奈米級鋪設金屬線的功能，直接對觀察到的單根奈米柱兩端做直接上電極導線的鋪設，製做電性量測兩端點探的電極。相較於之前的方法，此方法較相對方便，自由度高，可對不同長度的奈米柱做電極的鋪設，如圖3.4。但事後我們也將發現在量測上，像圖3.4中聚焦離子顯微鏡鋪設的 $5\mu\text{m}$ 方形金屬點探電極是不夠用的，由於是其儀器所能鋪層的最大量，方形過小卻造成我們電性量測點探上的困難(點探的探針頭同是 $5\mu\text{m}$ )。所以同樣我們會先搭配運用電子束微影製作較大的電極方塊，而後藉聚焦離子顯微鏡拉導線連至 $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ 奈米柱的兩端，完成量測要的較主動性電極，如圖3.5。

除此之外，在所有製作金屬電極下的基板，我們會有著成長不同厚度的氧化層(Silicon oxide)：有P型矽基板上原生氧化層(native oxide)、 $500\text{\AA}$ 和 $1000\text{\AA}$ 三種。主要是免於點探的探針電流直接導入基板下，而無達成量測上的目的，同時也做為電極量測方法的一種參數比較，比較漏電流(Leakage Current)的影響大小。

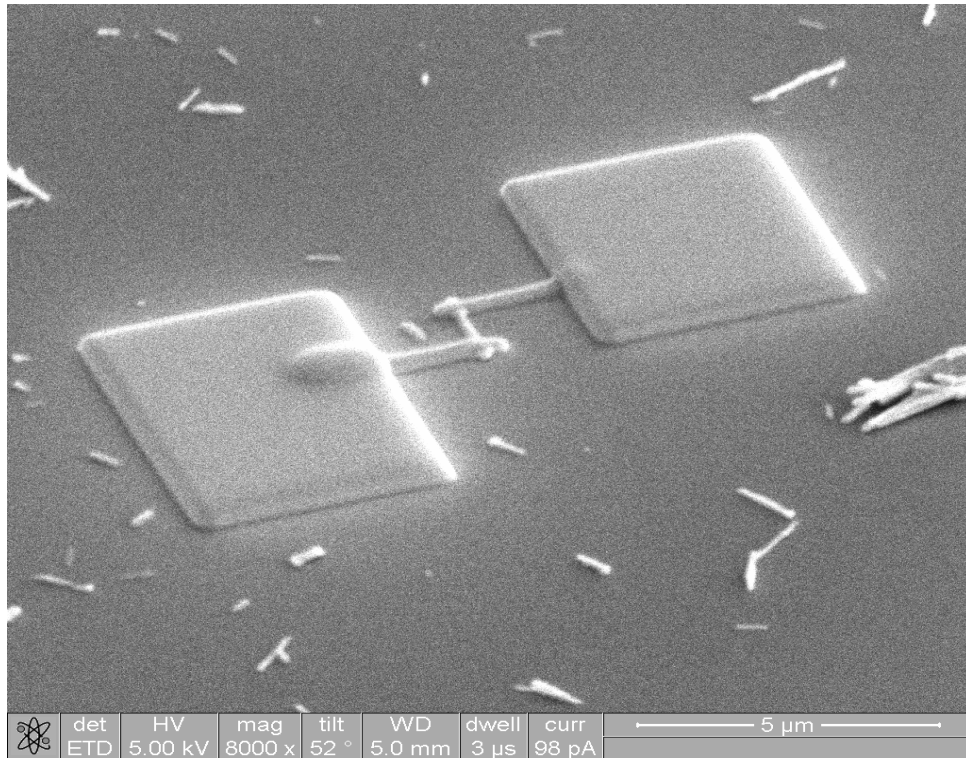


圖 3.4 聚焦離子顯微鏡鋪設之電極

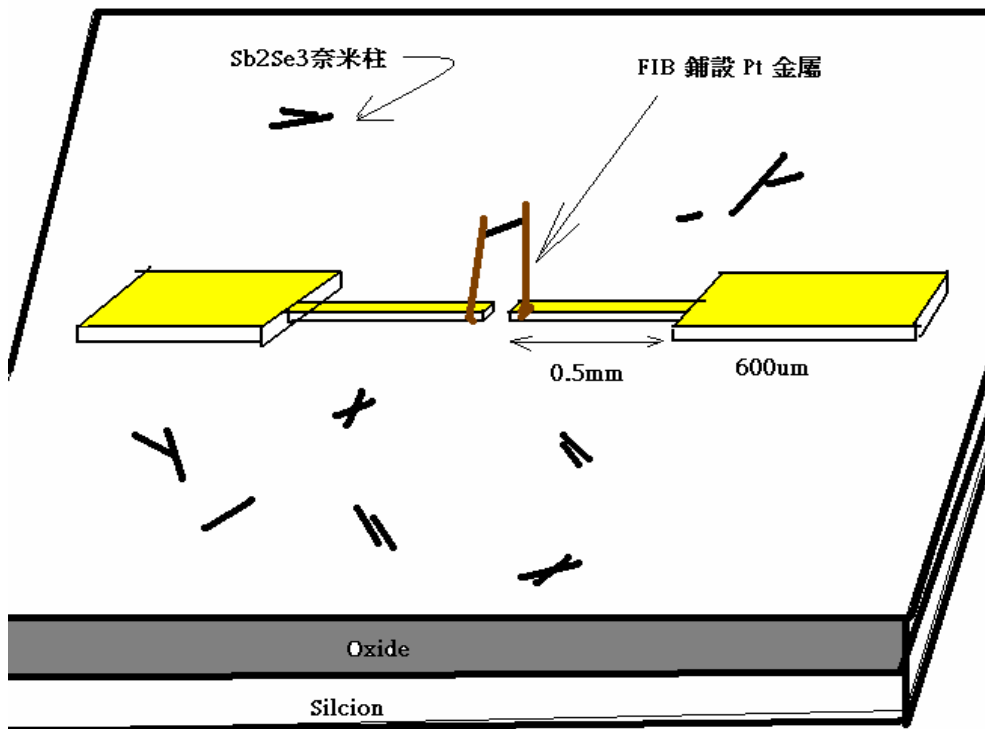


圖 3.5 電子束微影搭配聚焦離子顯微鏡鋪設之電極

### 3.3 電性量測樣品製作

#### 3.3.1 電極圖形設計

在電極圖形設計上，我共設計了三種圖形。而過程中都使用到電子束微影流程做出的被動型電極，佔了兩種。一種是較大的電極設計、另一則較小，主要是想觀察是否在不同電極大小下的量測阻值上是否會有所不同，我稱之電極 1 和電極 2，如圖 3.6 所示，電極 1 中有邊長  $15\ \mu\text{m}$  平方的點探電極，而兩  $15\ \mu\text{m}$  正方電極間隔  $10\ \mu\text{m}$ ，裡有六支長  $8\ \mu\text{m}$  寬  $500\text{nm}$  的長跨電導線，兩兩電導線間距  $1\ \mu\text{m}$ ，希望乾附上去的樣品  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  奈米柱能機會性的掉落到兩長導線上，最後經電子顯微鏡(SEM)逐一尋找，確認有單根  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  奈米柱座標後，再做我們後續的電性量測動作。同理，在電極 2 裡，是較大的電極設計，邊長  $25\ \mu\text{m}$  平方的點探電極，間隔  $15\ \mu\text{m}$ ，有六支長  $13\ \mu\text{m}$  寬  $500\text{nm}$  的長跨電導線，兩兩電導線間距  $1\ \mu\text{m}$ 。

最後，另一種電極設計就是搭配聚焦離子顯微鏡拉跨電導線方式的主動型電極，稱電極 3，如圖 3.7。在電子束微影我們會先製做兩邊長  $600\ \mu\text{m}$  的較大正方電極探點，兩正方上各會連出長  $0.5\text{mm}$ 、寬  $1\ \mu\text{m}$  的導線，且兩兩長導線會隔開  $5\ \mu\text{m}$  之距離，並同樣希望散落的  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  奈米柱能在這  $5\ \mu\text{m}$  之間離之內，再透過聚焦離子顯微鏡，希望



從  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  奈米柱拉出導線至長 0.5mm 的大導線上，使奈米柱成為導通的路徑，做為我們主動量測電導的一種方法。

此外，電極 3 會設計成較前兩者大許多，還有另一層的用意，不只是用在透過聚焦離子顯微鏡拉線導通上。有機會，概念上此篇中也將希望嘗試另外使用導電性探針(Conductive-AFM)去做量取的電性技術，以茲比較各方法在電導值量出的準確性，在電極 3 一邊  $600\ \mu\text{m}$  的較大正方電極將成為連接於導電性探針接地端的電極。當量測掃描時電流會經探針再到  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  奈米柱，終至一邊  $600\ \mu\text{m}$  的電極上，完成另一種電性上的量測，如圖 3.7。




### 3.3.2 金屬電極的蒸鍍 (E-Gun Evaporator)

在前設計好的電極圖案後，電子束微影後將完成曝光的破片放入 ZEP-N50 的顯影液中，控制顯影的五分鐘時間，取出，便是要進行後續的蒸鍍、舉離的製程工作，來完成製成我們的金屬電極於破片表面。而蒸鍍上使用了交通大學奈米科技中心的電子槍蒸鍍系統(E-Gun Evaporator)，如圖3.8；此套系統具有可蒸鍍四種金屬以上的功能，如鍍(Ge)、金(Au)、鎳(Ni)及鋁(Al)等等。而我將主要蒸鍍兩類金屬做為我的電極材料；鋁(Al)及金(Au)/鈦(Ti)兩種，其中金(Au)/鈦(Ti)

裡，Ti只是伴演黏附金與矽基板的一個介面黏合層，因為單獨蒸鍍上的金，容易剝落，不適直接蒸鍍。

在選用的兩種金屬上，也將以各85nm與120nm厚度去蒸鍍金與鋁的電極。並試以比較不同電極厚度、金數材料上選用的影響。蒸鍍後即是剝離(Lift-off)的動作，將試片放入該光阻(ZEP520A)的去光阻液(ZDMAC)中1小時進行剝離，之後藉由異丙醇(IPA)、去離子水(DI Water)來清洗試片！就完成電極上的製作，如圖3.9。

### 3.3.3 $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ 奈米柱的分散



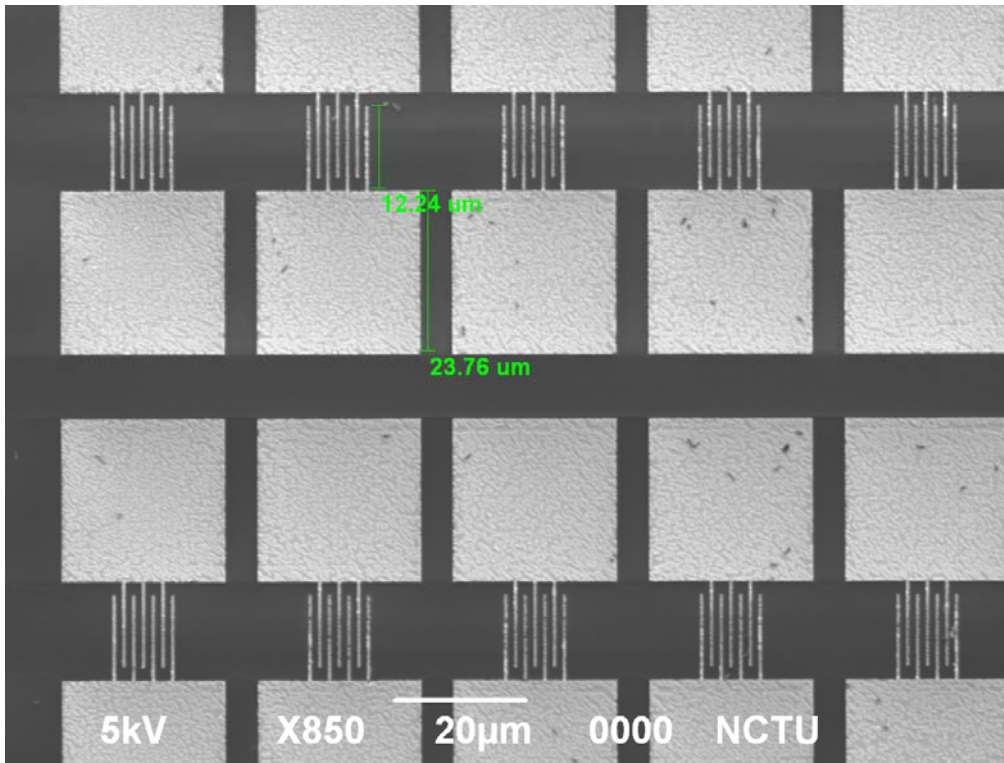
在待測物樣品  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  奈米柱上，如果我們拿最初經化學熱解製作出樣品直接在電子顯微鏡觀察，會發現  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  奈米柱喜愛交錯的團簇於一起，如圖 3.10。只有稀稀落落單根奈米柱會獨立在外，因此如何有效分散開團聚在一起的奈米柱，有利於我們對電性上的量測，成為其中一步重要的環節。

從中，我也嘗試過溶於不同的化學液裡，有甲醇、乙醇、DI Water，並經過超音波震盪 1 小時，觀看分散的情形。可以發現，三種溶液中並沒有明顯的對團簇  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  奈米柱有分散的效果，還是會有多處團聚的情況。同時樣品在滴入製作好的電極圖案上，經加熱板

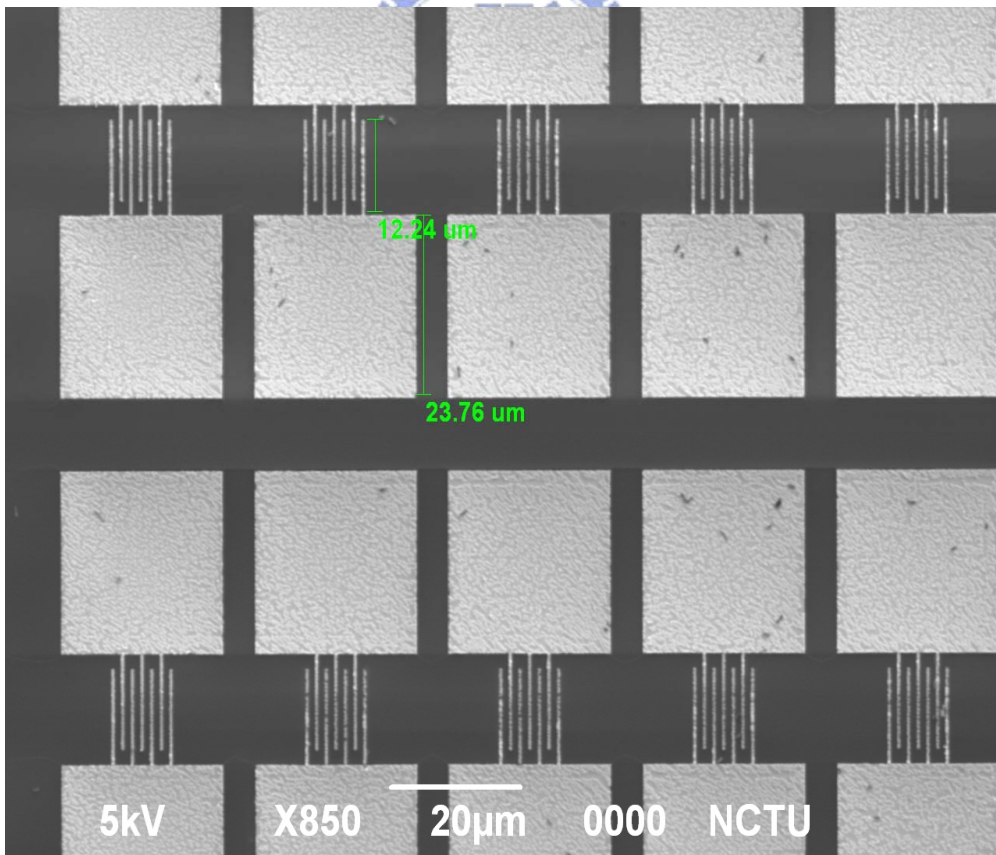
(Hot plate)蒸乾後，會留下一環環奈米柱密度高的水痕跡，如圖

3.11。在分散上相當的不平均。因此，有鑑於此，我仍採用 DI water 為我最主要的稀釋液，而解決不平均分散的狀況即是將溶劑濃度配製成極度稀疏，抽取上層懸浮的  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  奈米柱溶劑。在效果上就有了極大的改善。但也由於是抽取懸浮的  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  奈米柱，多數的奈米柱長度分佈多偏小， $500\text{nm}\sim 1.2\mu\text{m}$  左右。





電極 1 SEM 圖



電極 2 SEM 圖

圖 3.6 被動法的量測電極設計

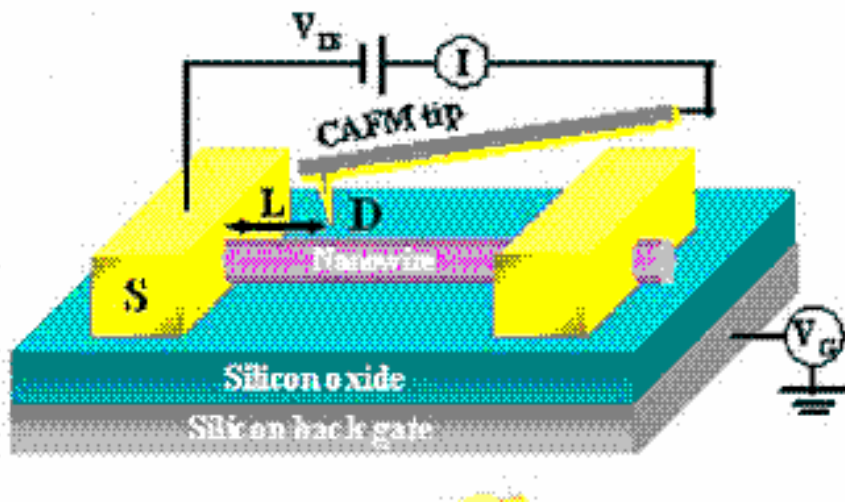


圖 3.7 Conductive-AFM 電性量測概念



圖3.8 交通大學奈米中心\_電子槍蒸鍍系統(E-Gun Evaporator)

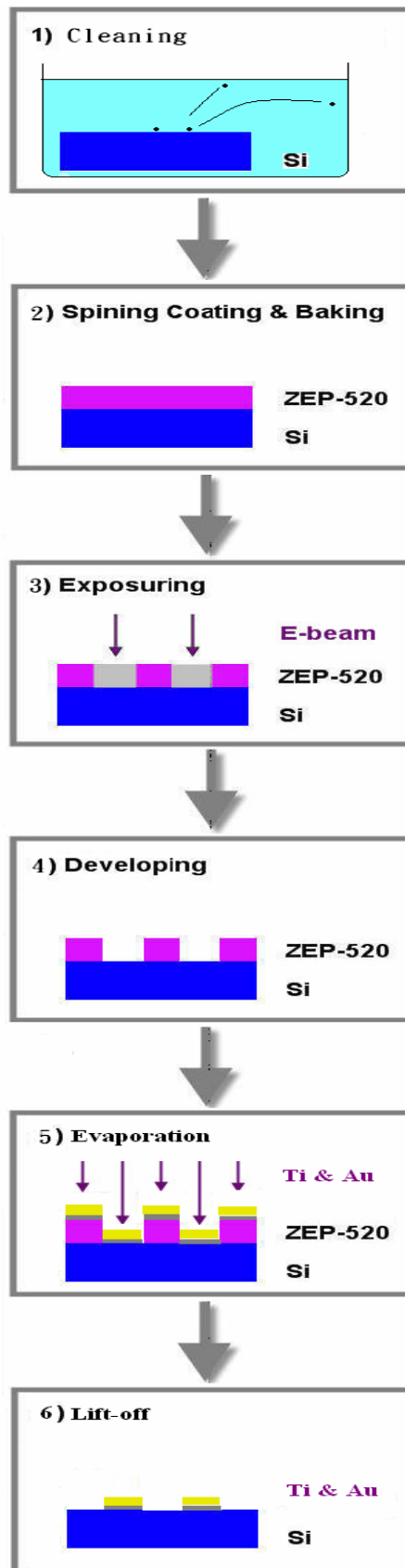


圖 3.9 蒸鍍、舉離製做電極

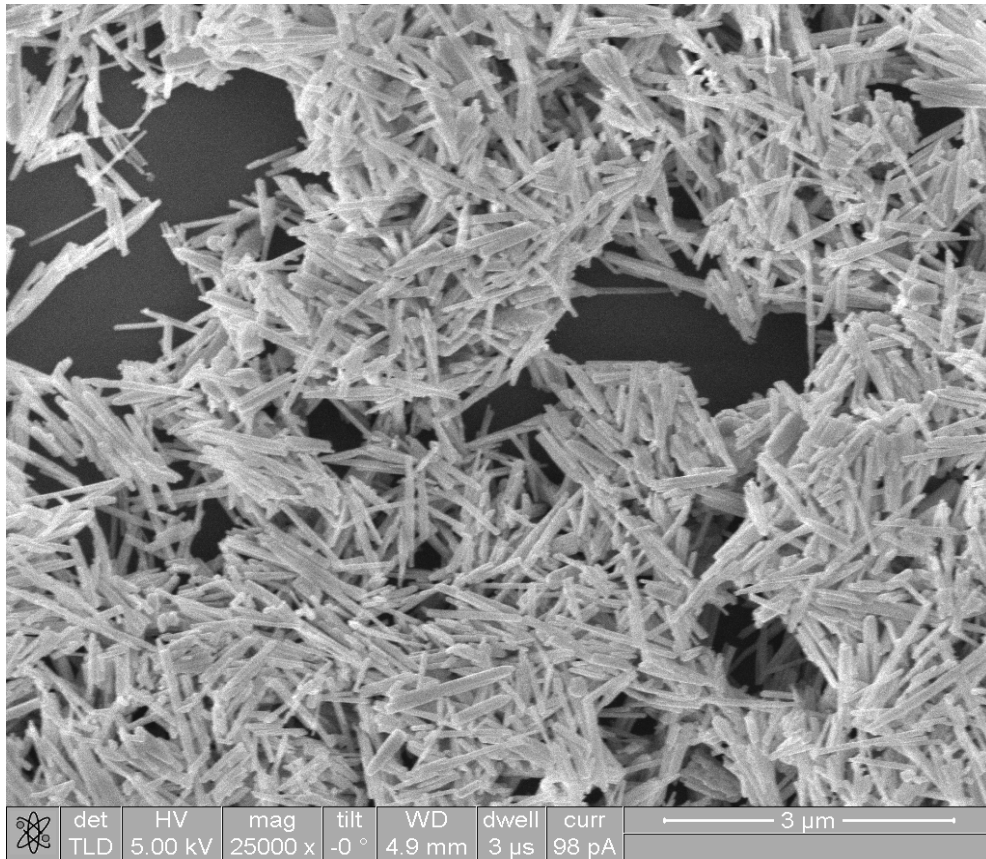


圖 3.10 喜愛交錯的 Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 團簇

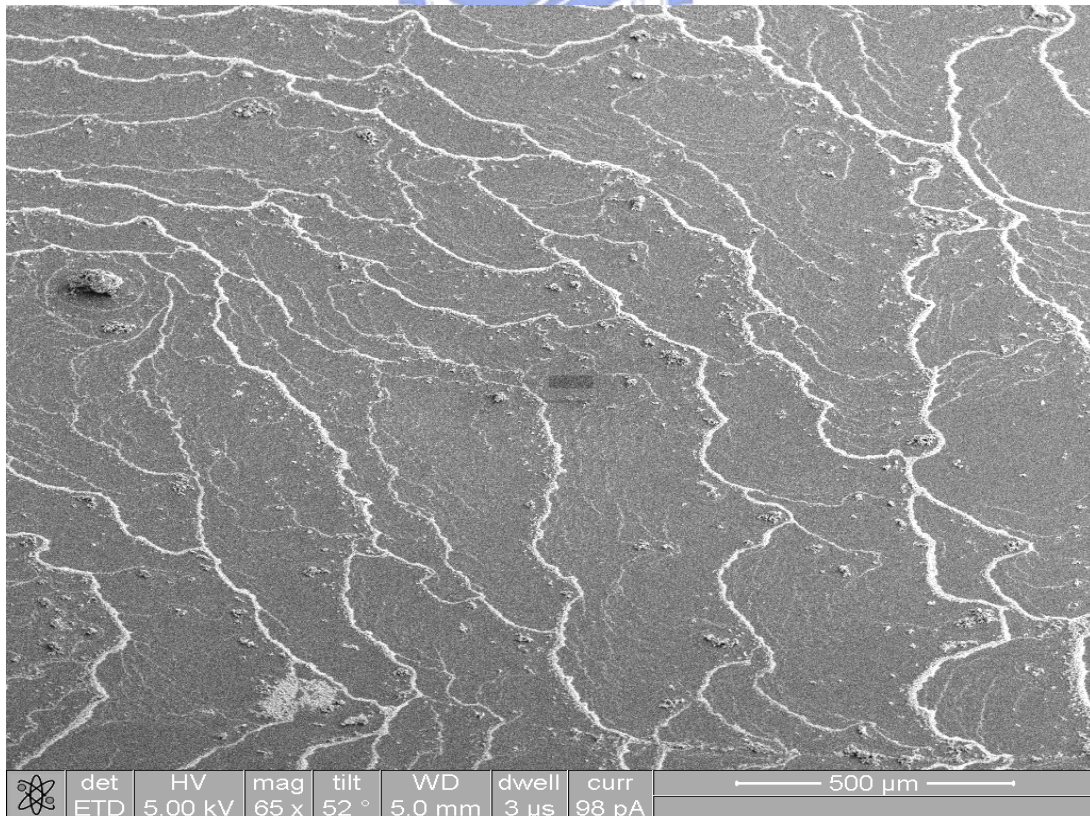


圖 3.11 奈米柱密度高的水痕跡

### 3.4 電極上單根 $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ 之尋找與量測

#### 3.4.1 電極 1、2 上之單根 $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ 尋找

在所有電極經前的步驟製程後，接下來就是要尋找在滴入並蒸乾於電極的表面是否有的單根  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  跨接至電導線的兩端，做為我們一種兩點式的電性量測。礙於尋找上， $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  奈米柱平均只有長  $1\ \mu\text{m}$ ，寬  $40\text{nm}$  左右，光學顯微鏡是不能做到直接上的觀察和標定單根奈米柱位置。因此在尋找上，我使用交大化學系許千樹教授實驗室裡的電子顯微鏡(SEM)。再一個個觀看後，並記錄下有跨接到單根  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  的位置與跨接狀況圖，如圖 3.12。而就電子顯微鏡的經驗上來說，我們可以統計上的發現，一百份電極中，通常是機率的會有一、兩的電極會有跨接到  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  奈米柱，可以說是相當的低！

#### 3.4.2 聚焦離子顯微鏡(FIB)用於量測單根 $\text{Sb}_2\text{Se}_3$

正如前節提過，圖 3.5 的示意圖，這裡將更深入介紹機台與運用此機台做出的樣品圖。聚焦式離子束顯微鏡，如圖 3.13，是一種利用電磁透鏡達到離子束 (Gallium, Ga) 聚焦的工具，因為鎩元素具有低熔點、低蒸氣壓、及良好的抗氧化力，常用於奈米層次結構的切割。



就儀器特色功能，可概分為四種：1. 定點切割 (Precisional Cutting) - 利用粒子的物理碰撞來達到切割之目的；2. 選擇性的材料蒸鍍 (Selective Deposition) - 以離子束的能量分解有機金屬蒸氣或氣相絕緣材料，在局部區域作導體或非導體的沉積，常見的金屬沉積有鉑 (Platinum, Pt) 和鎢 (Tungstun, W) 二種；3. 強化性蝕刻或選擇性蝕刻 (Enhanced Etching - Iodine/ Selective Etching - XeF<sub>2</sub>) - 輔以腐蝕性氣體，加速切割的效率或作選擇性的材料去除；4. 蝕刻終點偵測 (End Point Detection) - 偵測二次離子的訊號，藉以了解切割或蝕刻的進行狀況。

對目前商用機型的影像解析度約為 10 nm，雖然其解析度不及掃描式電子顯微鏡和穿透式電子顯微鏡，但是對於定點結構的分析，它沒有試片製備的問題，在工作時間上較為經濟。是很多學界、產界愛用的利器。而此我也就是利用到功能 2. 的選擇性的材料蒸鍍，鋪鍍上白金金屬 (Pt)，連接 Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 奈米柱兩端與之前做好的電極，完成我主動性量測上的電極，如圖 3.14。

### 3.4.3 四點探針電性量測系統(HP-4145)

量測製程元件的電流-電壓值，將透過交通大學李建平教授實驗

室的HP-4145參數分析系統來進行，使用兩點的探針(Probe)去點探電極，如圖3.15。其最小電流敏感度可到pA，量取後最後再藉由Origin-Pro軟體來繪製I-V曲線，滙整所有數據。



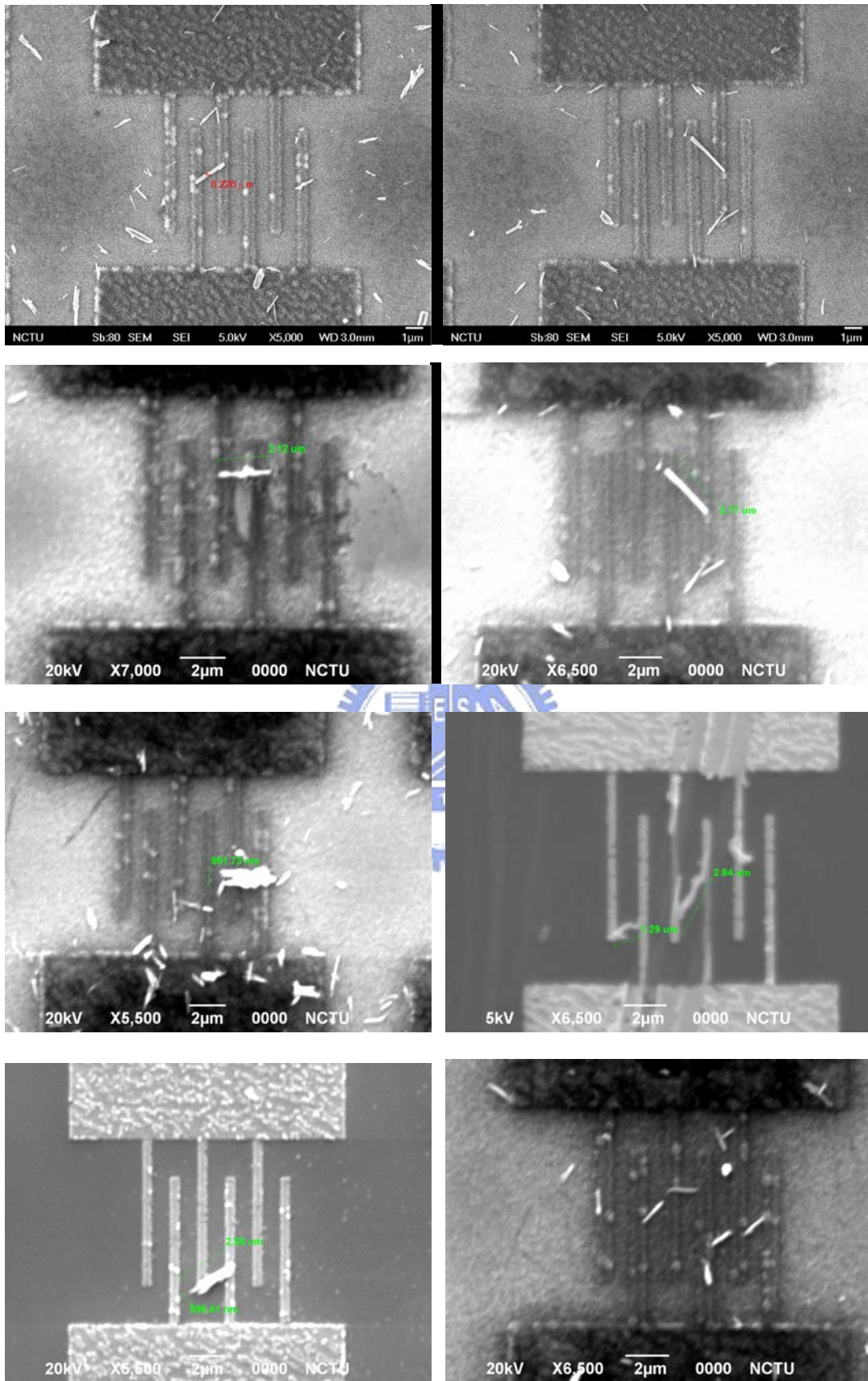


圖 3.12 各式跨接的  $Sb_2Se_3$  奈米柱於電極 1、2



圖 3.13 交大奈米中心聚焦式離子束顯微鏡



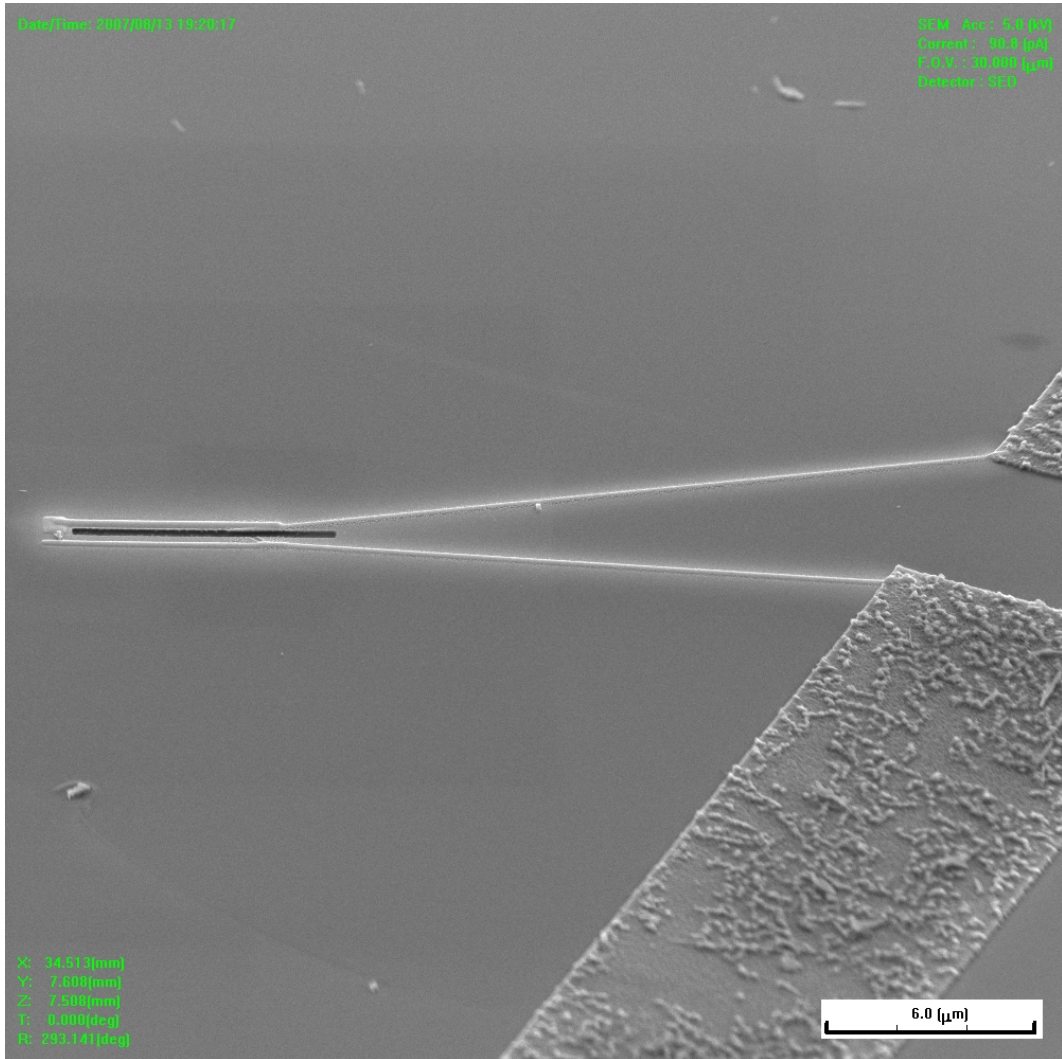
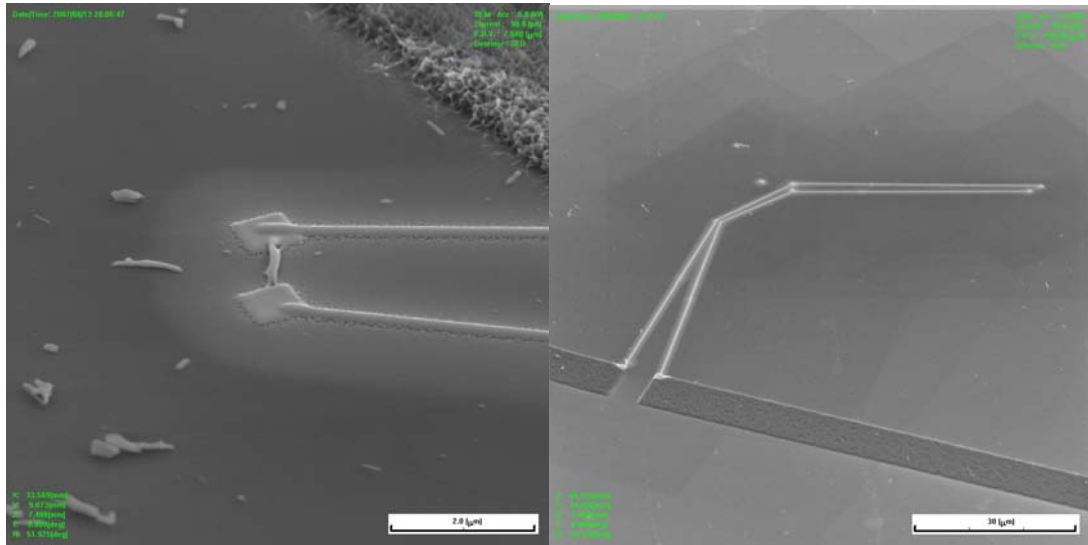


圖 3.14 聚焦式離子束顯微鏡連接的電極

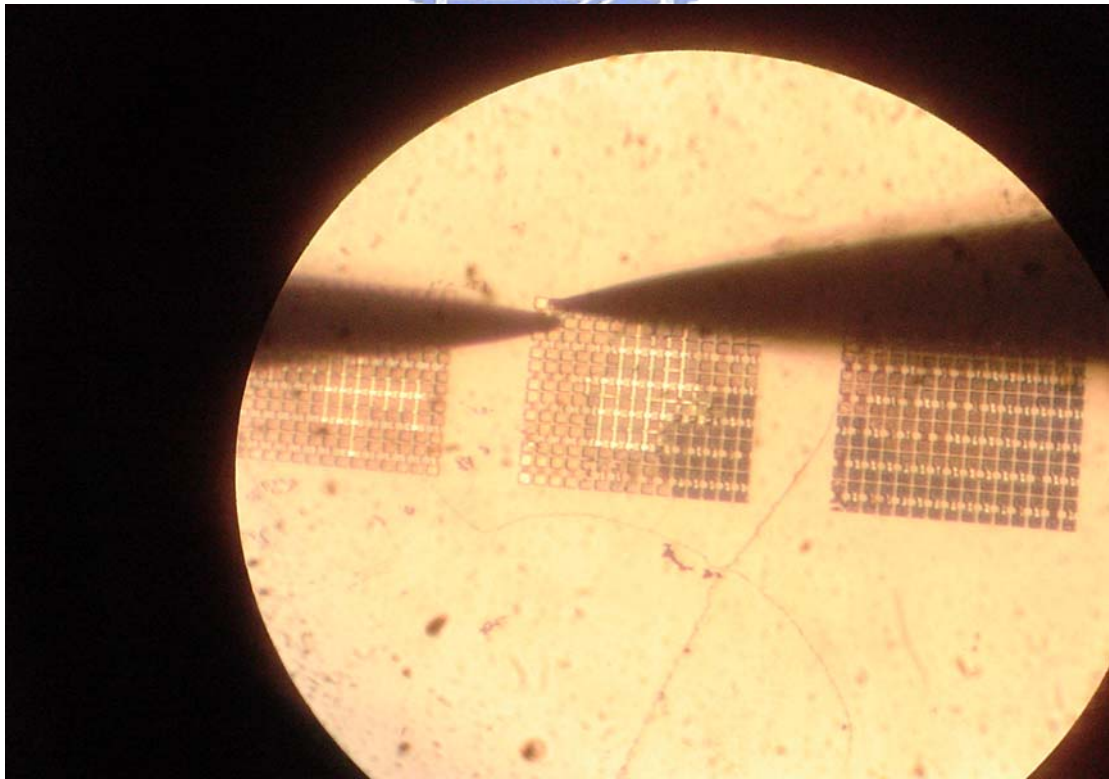
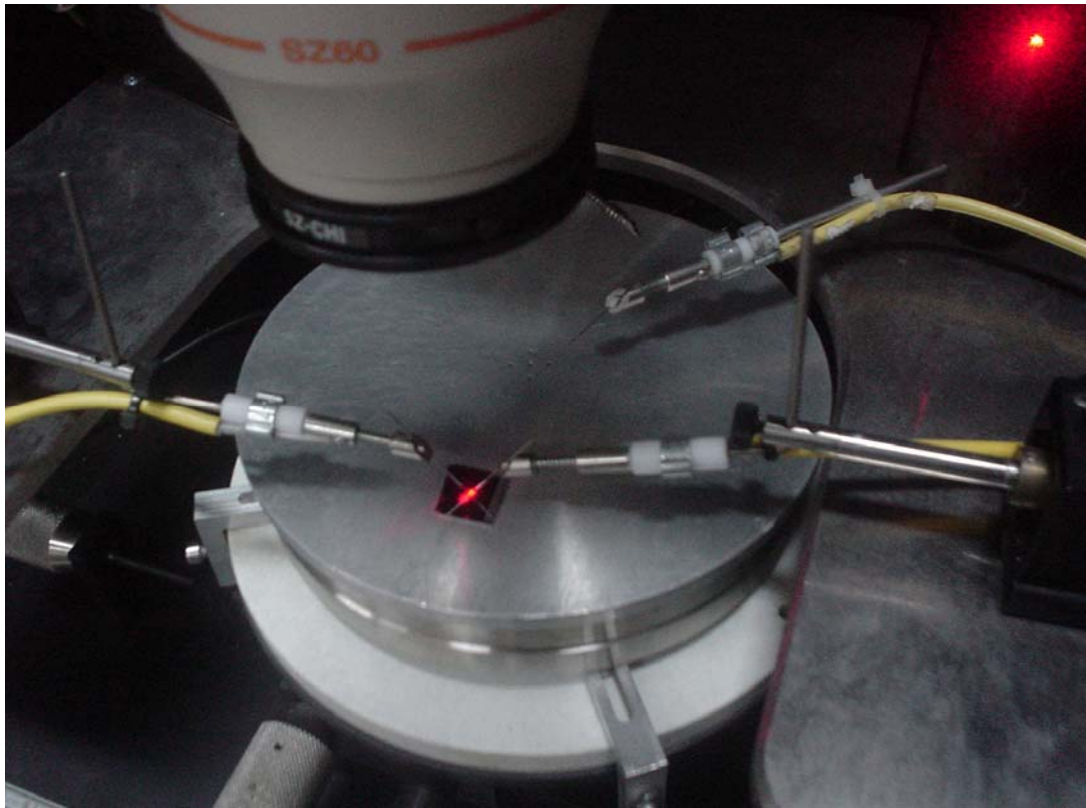


圖 3.14 HP-4145 點探情形

## 第四章 實驗結果與討論

### 4.1 實驗樣品介紹

第三章裡，我說明了整個電極在製程上所會用到的儀器，製作流程，和談到一些主要我對量取單根  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  奈米柱電性要採用的實驗方法、概念。這裡，以更簡易的圖 4.1 整理說明三種電極 1、2、3 的設計圖及尺寸等等資訊，另外為比較電極 1、2 量測上可能會有的漏電流(Leakage current)，會外加設計電極 4，是電極 1 的變形，兩點探電極間用純金屬線直接連接，如圖 4.2。最後量測上也會分支成兩部份是說明我在有別以往不同對樣品量測的方法，圖 4.3。在所有製作出來的樣品參數，氧氣層厚度、金屬電極種類、厚度等都製程規劃好後，就可對有的樣品做分析、比較。而下面，在各樣品會變化的參數，特以下小記之。

#### ●微影之電極 1、2、3、4 製程參數

電極 1：

15  $\mu\text{m}$  平方的點探電極，兩兩間距 10  $\mu\text{m}$ ，六支長 8  $\mu\text{m}$  寬 500nm 的長跨電導線，兩兩電導線間距 1  $\mu\text{m}$ 。

電極 2：

長  $25\ \mu\text{m}$  平方的點探電極，間隔  $15\ \mu\text{m}$ ，有六支長  $13\ \mu\text{m}$  寬  $500\text{nm}$  的長跨電導線，兩兩電導線間距  $1\ \mu\text{m}$ 。

電極 3：

長  $600\ \mu\text{m}$  的較大正方電極探點，兩正方上各會連出長  $0.5\text{mm}$ 、寬  $1\ \mu\text{m}$  的導線，且兩兩長導線會隔開  $5\ \mu\text{m}$  之距離。

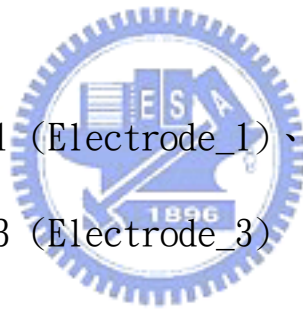
電極 4：

$15\ \mu\text{m}$  平方的點探電極，兩兩間距  $10\ \mu\text{m}$ ，中間有寬  $500\text{nm}$  直接連接兩點探電極。與電極 1 比較，了解電極 1 漏電流(Leakage current)。

### ●兩類量測方式分類

被動性量測方法：電極 1 (Electrode\_1)、電極 2 (Electrode\_2)

主動性量測方法：電極 3 (Electrode\_3)



### ●基板上成長之氧化層(oxide)參數

1.) Native oxide

2.)  $500\ \text{\AA}$

3.)  $1000\ \text{\AA}$

### ●電極蒸鍍厚度參數

1.)  $85\text{nm Al}$

2.)  $120\text{nm Al}$

3.)  $85\text{nm Au/Ti}$



#### 4.) 120nm Au/Ti

總合所有以上對電極的設計。理想上，實驗上可得到 36 種的不同的電級參數，再藉由電性上的量測，交插比對，希望因此得到最準確的  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  奈米柱電性特性。由不同的氧化層上，我希望得到有關量測上可能氧化層造成漏電流的影響，或不同的金屬電極蒸鍍厚度，則是希望了解不同金屬電極可能帶來的變化，除了目標量測到單根  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  奈米柱電性之外，另一個目標是探討這兩種創新不同的量測方法，對電行分析上，是否可行且精確。

但實驗上，不幸的，我無法完全得到 36 種的不同的電級參數、製程中總有損毀及不良品，或是沒有找到單根的  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  奈米柱。但整體還是有 9 種樣品，供我進行分析。其中 9 種，將依續命名為 Sample1、Sample2 … 到 Sample9。其參數入下。且樣品命名說明如下：

● 量測用之樣品：

絕緣氧化層厚度 / 電極名稱 / 蒸鍍金屬種類及厚度

---

Sample1 : Native oxide / Electrode\_1 / 85nm Al

Sample2 : 500 Å / Electrode\_1 / 85nm Al

Sample3 : 1000 Å / Electrode\_1 / 85nm Al

Sample4 : 500 Å / Electrode\_2 / 120nm Al

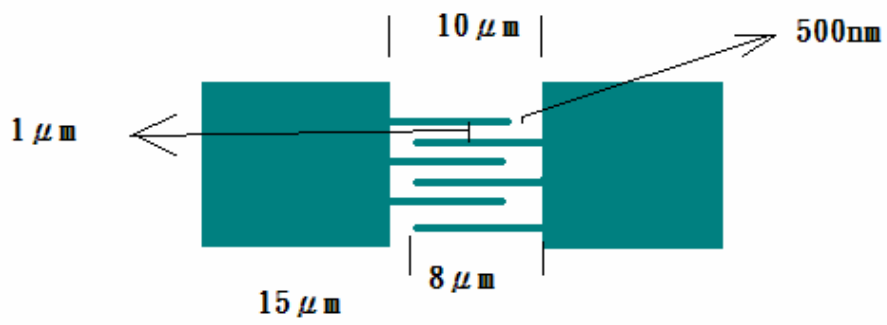
Sample5 : 500 Å / Electrode\_2 / 85nm Au+Ti

Sample6 : 1000 Å / Electrode\_2 / 85nm Au+Ti

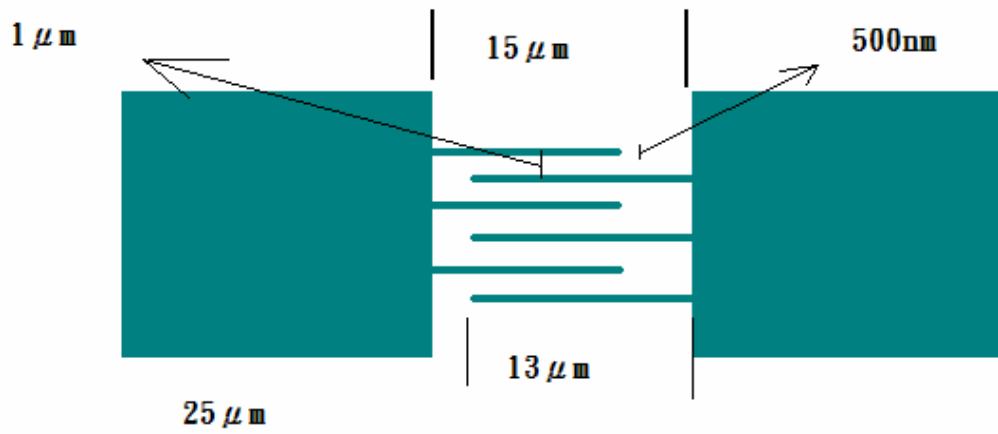
Sample7 : 1000 Å / Electrode\_2 / 85nm Al

Sample8 : 1000 Å / Electrode\_3 / 85nm Al

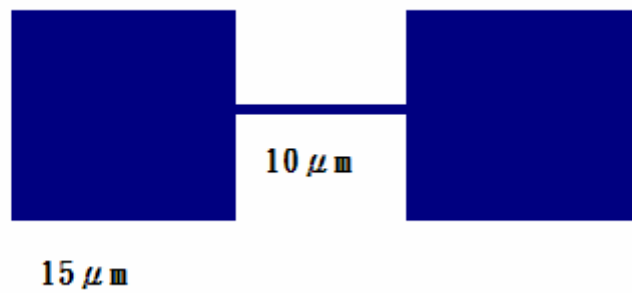
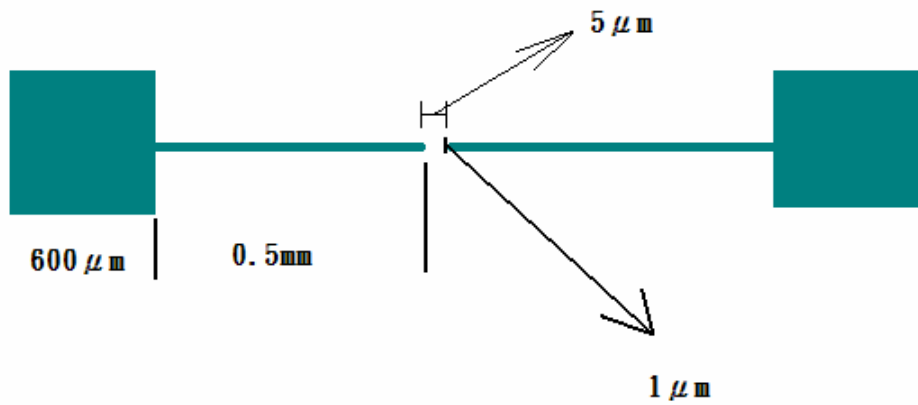
Sample9 : 1000 Å / Electrode\_4 / 85nm Al



電極 1 參數



電極 2 參數



電極 4 參數

圖 4.2 電極 4、5

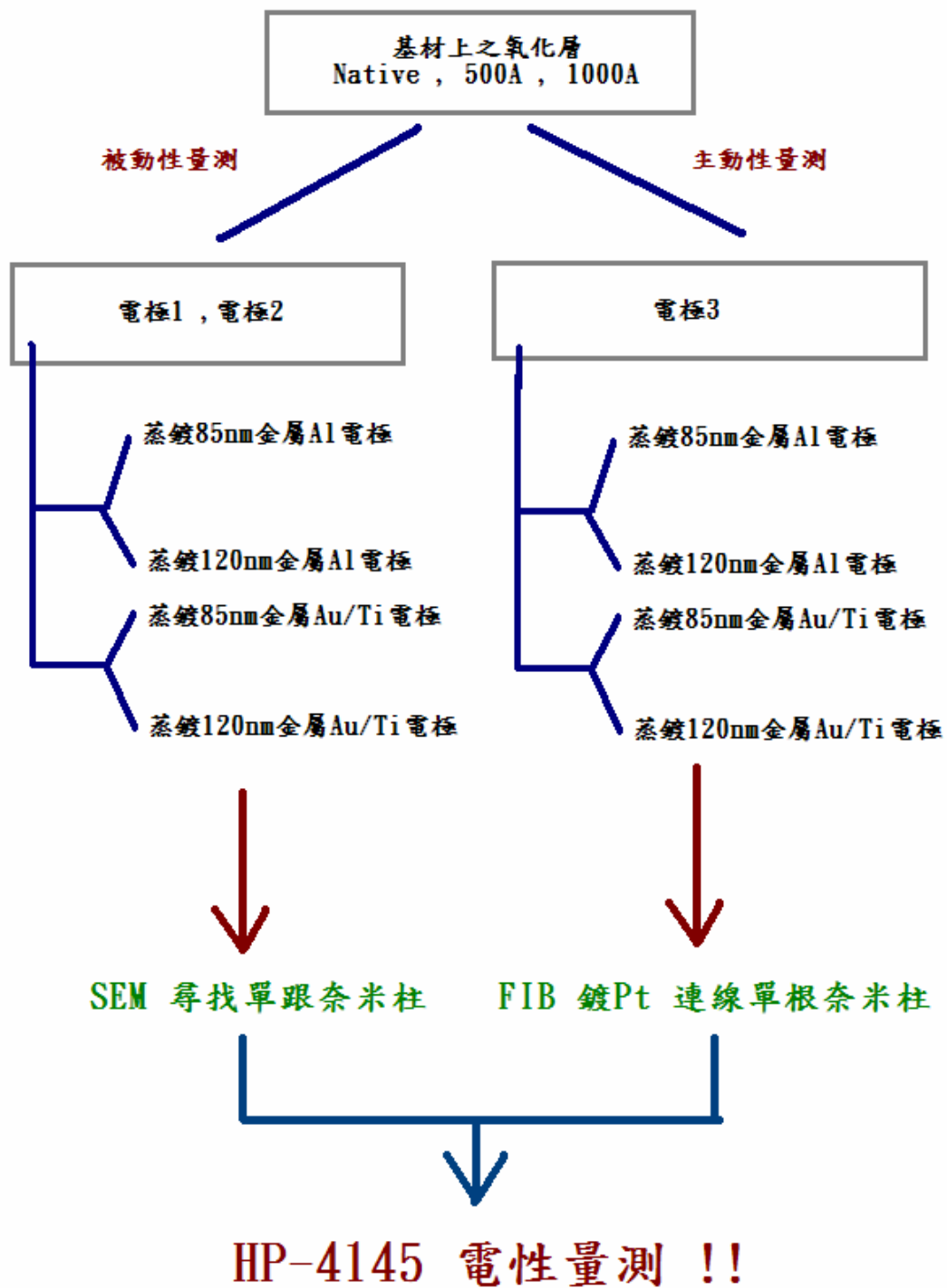


圖 4.3 製程、量測流程表

## 4.2 $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ 在電極 1、2


### 4.2.1 $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ 在電極 1 之數據分析

在被動性量測的電極 1 裡，要分析的數據裡共有三種是與電極 1 有關的量測樣品：即

Sample1：Native oxide / Electrode\_1 / 85nm Al

Sample2：500 Å / Electrode\_1 / 85nm Al

Sample3：1000 Å / Electrode\_1 / 85nm Al



其中，Sample1 透過 SEM 電子顯微鏡單根的尋找在確認有掉跨電極上  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  奈米柱在電極上後，如第三章圖 3.12 示一般，Sample1 找到的有 28 個單根  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  奈米柱，記錄位置後，就是接續去點探量測電性，所得資料如圖 4.4 電性 I-V 結果，電壓由-10 掃至+10。而圖 4.4 大部份所量測電性裡面，無法 28 個通通做張貼比較，是列出我發現最常出現的幾種電流曲線型式。

Sample2 中，同樣找到單根有 2 個，而電性 I-V 會得到如圖 4.5。Sample3 則是單根有 5 個，電性 I-V 都量出如圖 4.6，電壓皆由-5 到 +5。看得出，Sample2、3 是乎都無電流導通，原因，Sample1、2、3 會在下節做更多物理上的解釋和比較。

## 4.2.2 Sample1、2、3 數據之物理解釋

對所有使用電極 1 做量測的電性來說，我們不難發現。Sample1 與 Sample2、3 上有很大的差異。Sample2、3 明顯的幾乎是沒有電流的導通，而在有厚的 500 Å、1000 Å 氧化層的條件下，可認定這種電極 1，有單根  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  奈米柱狀態下，電流還是不選擇流通奈米柱材料。和 Sample1 比較可知唯一可解釋就是 Sample1 量測到的 I-V 曲線都是因為探針電流穿過了薄的原生氧化層導通在矽基板上的值。因此載子在基板上的行為已很難預期，才會量測到圖 4.4 這種混亂，不一致的電性，而無法達成測量  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  奈米柱的目的。這是 Sample1 與 Sample2、3 比較上所得的第一個結論！

至於 Sample2、3。明顯沒有電流的導通，最可能的第二個結論是這種掉跨在電極上  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  奈米柱量測方式，一定是有阻值特大的性質。找過相關解釋的理論，我發現主要是由於奈米柱與電極接觸面過小，會造成量測上接觸電阻(Contact resistance)的大大增加，使無法測得  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  奈米柱阻值。解釋如第一章，1.1.3 節所述物理量測電阻一般，二點式探測在兩探針之間的總電阻  $R_T$  可表示成：

$$R_T = \frac{V}{I} = 2R_p + 2R_c + 2R_{SP} + R_S + R_{\text{Sb}_2\text{Se}_3} \quad , \text{如圖 4.7}$$

其中， $R_{SP}$  為擴展電阻(Spreading resistance)，是一假設半徑為  $a$  的平坦圓形探針接觸於一電阻率為  $\rho$  物質的平坦表面(我們的金

屬平面)時，擴展電阻 $R_{sp}$  可表示為： $R_{sp} = \rho/4a$ 。而 $R_s$ 為片電阻 (Sheet resistance)， $R_s = \rho L/(LW) = \rho/W$ ； $L$  是正方形的邊長、 $W$  是蒸鍍金屬電極的厚度。 $R_p$  為探針電阻，且 $R_p$  是可獨立地藉由兩探針短路後量測電阻而得知。

因此，想了解接觸電阻造成的影響大小，先求出 $R_p$ 、 $2R_{sp}+2R_s$ 可推出的阻值量。我先單獨去讓兩探針短路去量測 $I-V$ ，如圖4.8，去求得的探針電阻 $R_p$  為 $1.87\Omega$ 。而 $2R_{sp}+2R_s$ 這兩項的電阻值，則是我用量測樣品9裡的電極4設計，就可得知，其 $I-V$ 如圖4.9，求得的電阻為 $55\Omega$ 。

此時 $rc = Rc/A$ ， $A$  是接觸的面積。接觸電阻(contact resistance,  $rc$ )是指在兩個導體之間的介面上所發生的電阻，而在零電壓時所計算的 $dV/dI$  通常也可視為接觸電阻。由探針電阻 $R_p$  為 $1.87\Omega$ 和 $2R_{sp}+2R_s$ 這兩項的電阻值為 $55\Omega$ ，阻值大小可知 $R_p$ 與 $2R_{sp}+2R_s$ 其電阻相對 $rc$ 與樣品 $R_{Sb_2Se_3}$ 電阻是可忽略(因接觸的面積在電極1、2裡與奈米柱接觸面積特小，故 $rc$ 大)，剩

$$R_T = \frac{V}{I} = 2R_c + R_{Sb_2Se_3}$$

也印證了用此種被動性電極量 $Sb_2Se_3$ 奈米柱電極方式，由於奈米柱與電極接觸面過小( $Sb_2Se_3$ 奈米柱直徑只有 $\sim 50nm$ ，奈米柱圓柱邊接觸面極小)。會降低樣品電性上的量測準確性，接觸電阻大增。造成



Sample2、3 無電流通的狀況！

### 4.2.3 $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ 在電極 2 之數據分析

在量測的電極 2 裡，一樣我們挑出與電極 2 有關的量測樣品：即

Sample4：500 Å / Electrode\_2 / 120nm Al

Sample5：500 Å / Electrode\_2 / 85nm Au+Ti

Sample6：1000 Å / Electrode\_2 / 85nm Au+Ti

Sample7：1000 Å / Electrode\_2 / 85nm Al



Sample4，同樣去尋找掉跨在電極上  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  奈米柱後，我們記錄上有 3 阻電極是有跨接單根。Sample5 有 2 個、Sample6 有 3 個、Sample7 則是 1 個。數據上醜陋的，我同樣發現從 Sample4~Sample7 在有不錯厚度的絕緣氧化層下，I-V 特性裡全部樣品都還是呈現不導通的狀況，如圖 4.10。其最主要的因素，還是前面所說，是此種電極量測的方式，會使奈米柱與電極接觸面過小，造成接觸電阻大增，總電阻  $R_T = \frac{V}{I} = 2R_c + R_{\text{Sb}_2\text{Se}_3}$  是高阻值，得不出正確奈米柱電導。

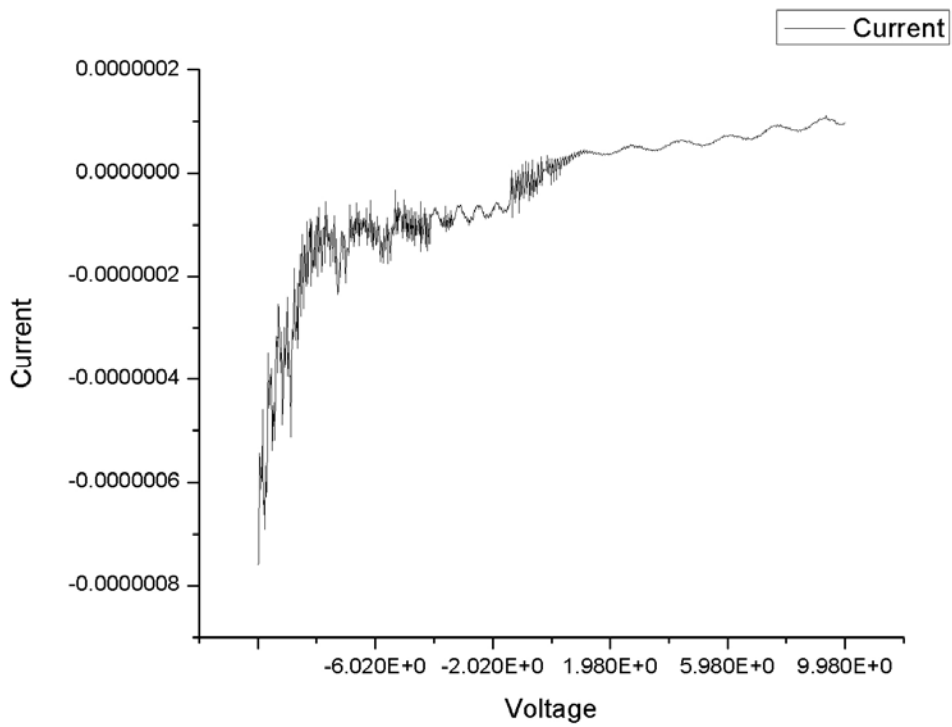
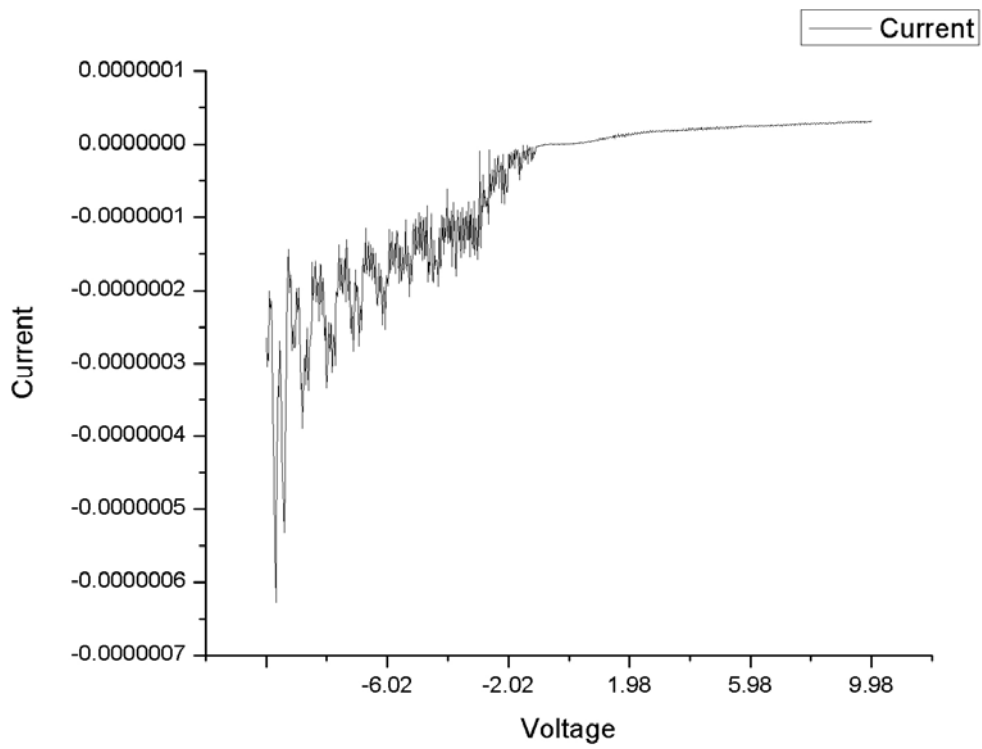
總歸電極 2 裡面的比較裡，接觸電阻的過大因素，讓我們無法在這組中去比對不同金屬電極或厚度去分析。但理論上，還是可以根據

二點式探測電阻原理，由片電阻(Sheet resistance)上了解，片電阻的定義是在一正方形薄片中兩平行端之間的電阻，此時電流通過的截面積為 $LW$ ，其中 $L$  是正方形的邊長、 $W$  是金屬蒸鍍的厚度，因此

$$R_s = \rho L / (LW) = \rho / W$$

有此可知，Sample4~7裡，就算不同蒸鍍的厚度 $W$ ，對 $R_s$ 數量級上是不會有很大的變化，就連代入不同金屬鋁 $\rho$ 或金 $\rho$ ，對電阻上都不構成影響！





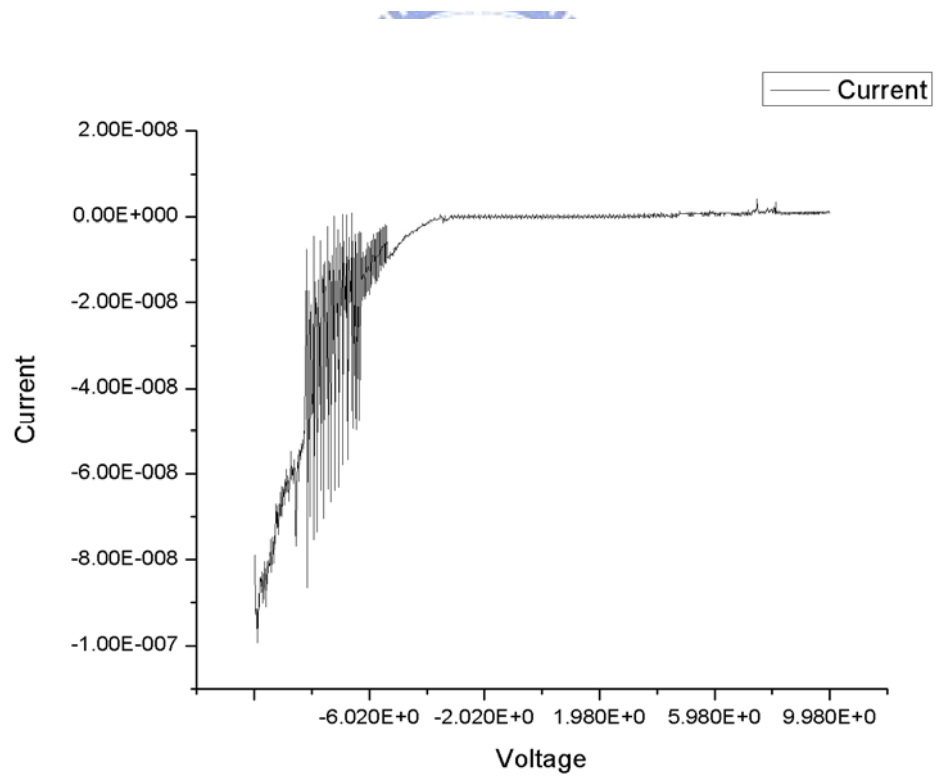
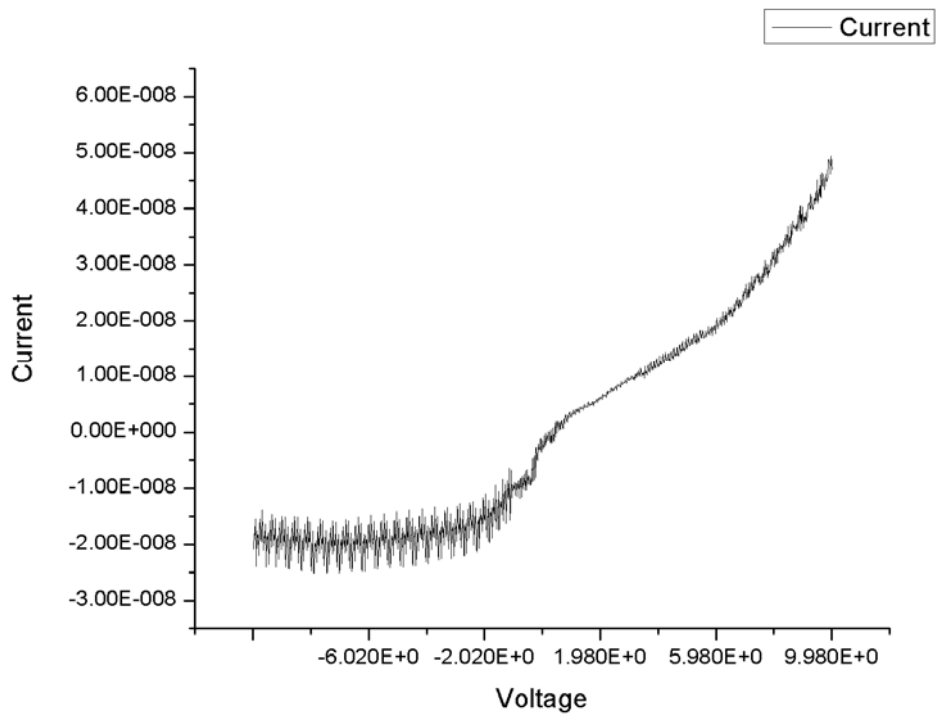


圖 4.4 Sample1 大多出現可能電性量測 I-V 曲線

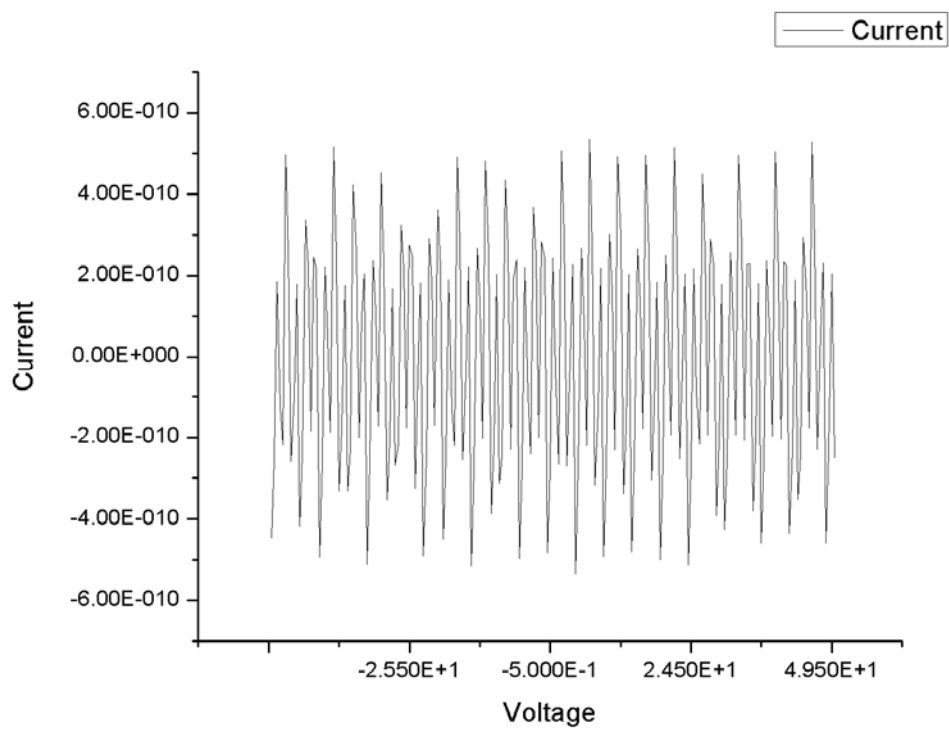


圖 4.5 Sample2 電性量測 I-V 曲線

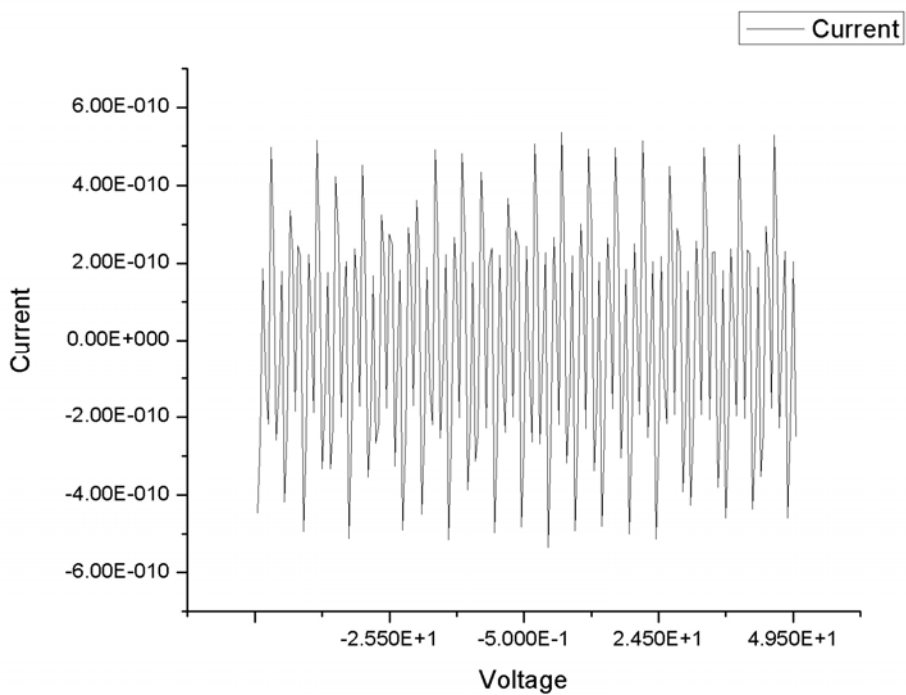


圖 4.6 Sample3 電性量測 I-V 曲線

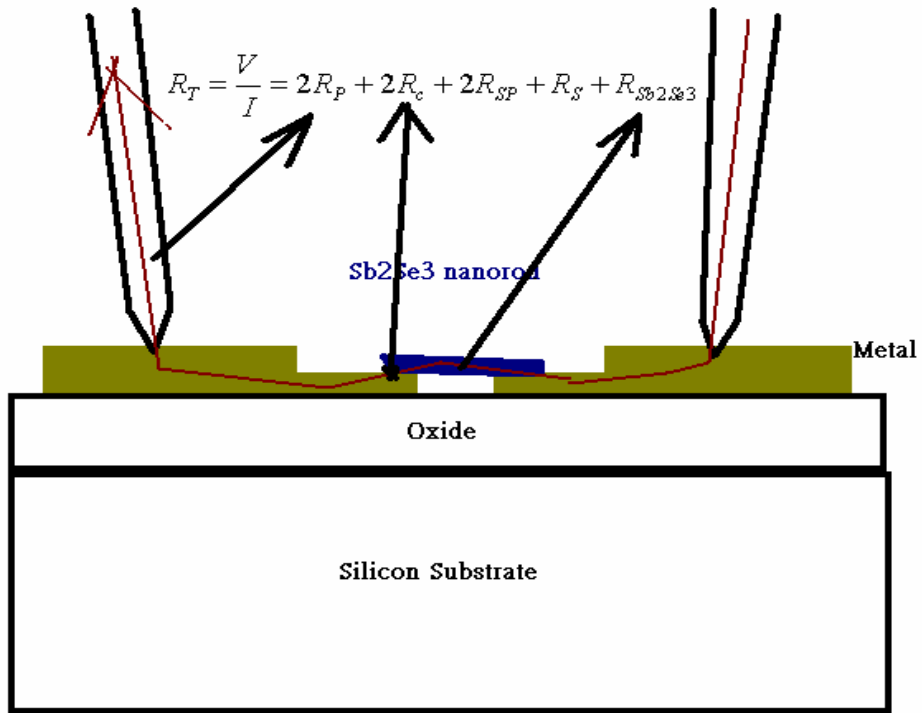


圖 4.7 二點式探測在兩探針之間的總電阻

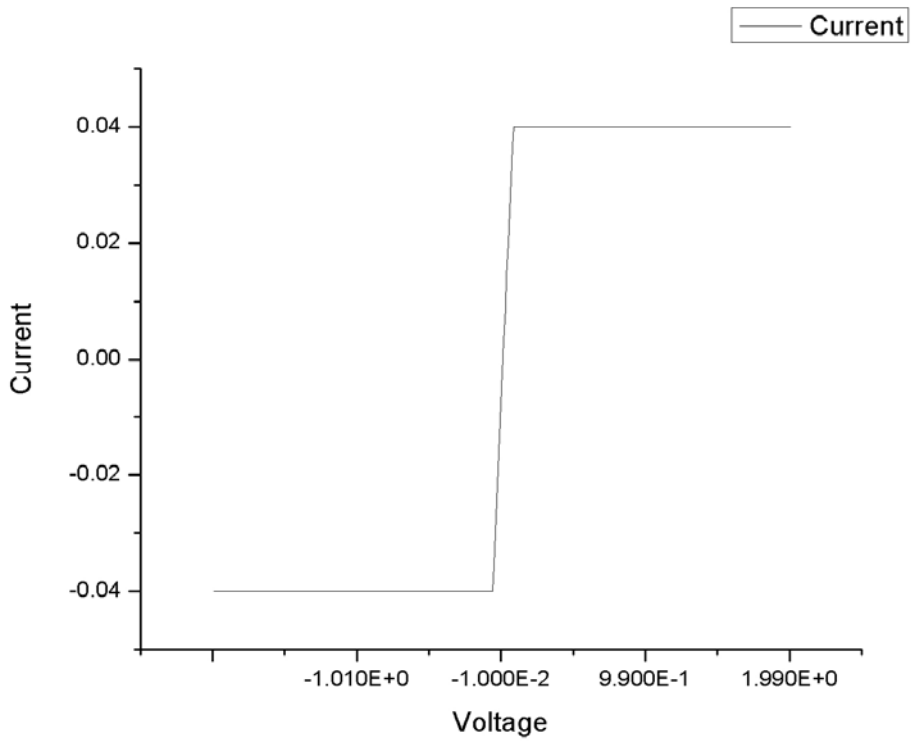


圖 4.8 探針對探針短路 I-V 曲線

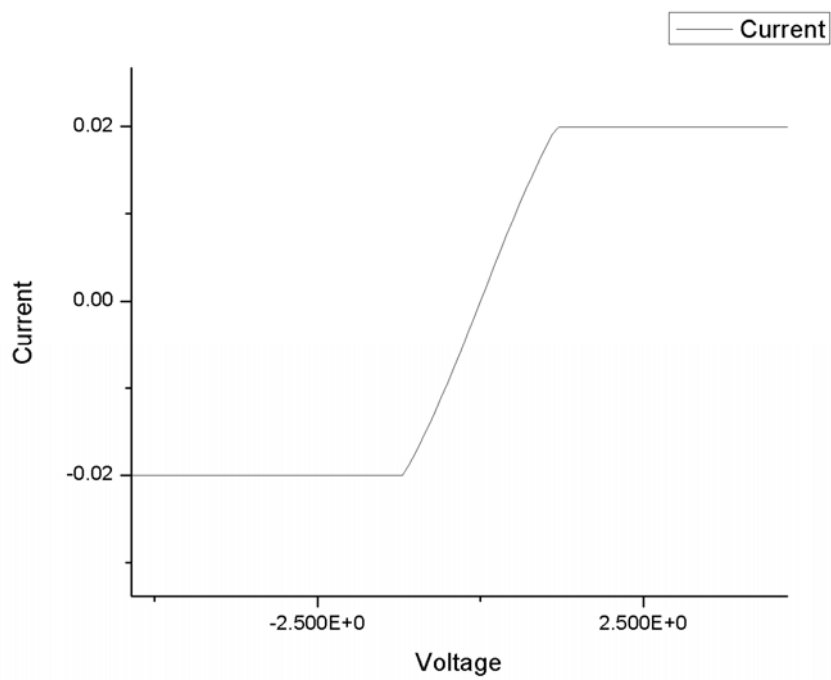


圖 4.9 電極 4 之 I-V 曲線

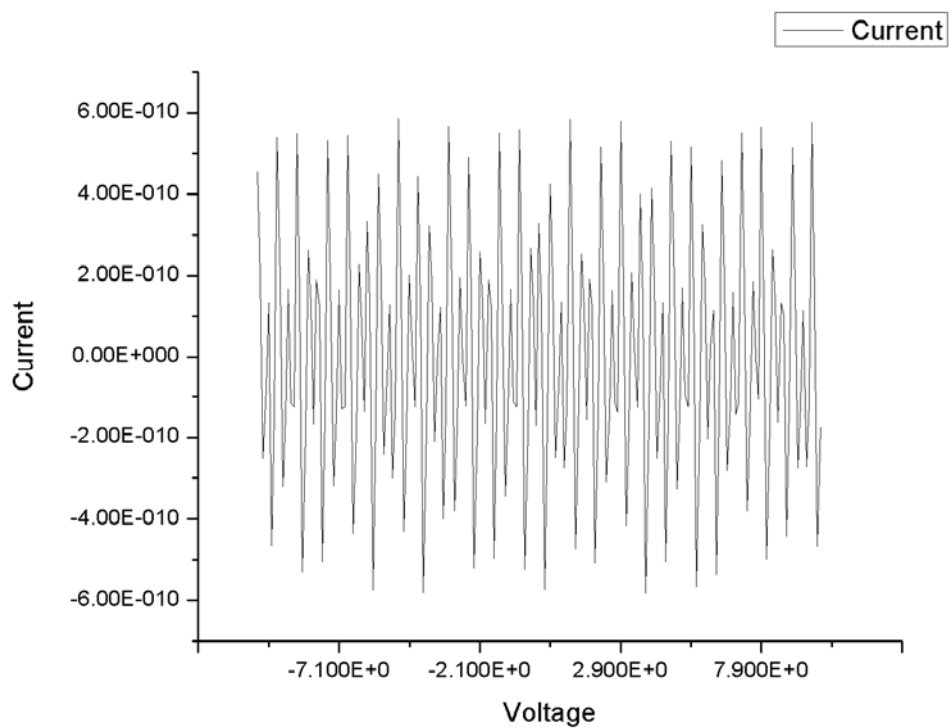


圖 4.10 Sample4~7 不導通 I-V 曲線

## 4.3 $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ 在電極 3

### 4.3.1 Sample8 電性量測之數據分析

電極 3，也就是設計上有主動性選擇單根  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  奈米柱的電性量測方法，是目前我所有實驗架構中可以量到電導樣品。經電子束微影和金屬蒸鍍製做完較大的電極(電極 3)前作業後，再透過聚焦離子顯微鏡(FIB)鋪鍍金屬 Pt，完成單根  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  奈米柱連接。而圖 4.11，是我有量測到單根電性的試品 SEM 圖，其長度約為 527nm，寬 50nm 的  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  奈米柱。



電性數據上，經電性量測系統 HP-4145。I-V 資料如圖 4.12，第一次做的量測上數據，其樣品電壓量測範圍皆-0.5V~+0.5V，重覆三次所觀察量取的 I-V 圖。不同時間點，找一天也是同樣量取同樣的樣品，如圖 4.13，電壓掃瞄方向也予以不同，分正掃與反掃。I-V 圖中，每一步掃瞄最小電壓(Step)有 0.01 Volt 與 0.001 Volt 兩種，且機台最小電流偵測單位可到 Pico-Ampere。

### 4.3.2 綜合分析討論

在電極 3，明顯看到，在 1000 Å 厚的絕緣 oxide 下有導通的電流，



我們可以確定是來自單根  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  奈米柱。有別於前面兩電極 1、2 無量測到電流、要不就是訊號來自於基板。此要歸於電極 3 有良好的鋪鍍白金導線，與  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  奈米柱有很好的接觸面和包覆，如圖 4.14。rc(接觸電阻)會小，可真實測得  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  奈米柱電阻。

在第一次量測中，我們可以計算  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  奈米柱，fitting 圖上之斜率，求出阻值為  $500\text{M}\Omega$ ，在阻質性質上，是屬半導體接近絕緣體的中間地帶，如圖 4.15。而第二次時間點對同樣 Sample8 的量測，阻值約為  $650\text{M}\Omega$ 。由一、二次因此了解到  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  奈米柱阻值約都在  $10^6\sim 10^7$  這個數量級，是用電極 3 量測得到的結果。

除此之外，在所有量測結果中都可以看到一個有趣的現象，即隨著電壓增加，電流有階梯狀的形狀出現，這在第一或第二次中都可以看到同樣的情形。而圖 4.13 裡，又針對電壓掃瞄方向做變化；正掃、反掃上，可以看出階梯狀的形狀的起伏又有些疊合性，非常一致。如果做  $dI/dV$  對  $V$  的一階微分來看，如圖 4.16，即電導是隨電壓有明顯的變化，峰值與峰之間距大致為  $0.04\text{ volt}$ 。

進一步的探討或階梯狀的原因。查尋相關可能，我發現也曾有人做過這種 I-V 圖下的階梯<sup>[25]</sup>。這種階梯化的圖形，一般稱之庫倫階梯現象 (Coulomb staircases)。Fu-Ren F. Fan 等人就曾用小電極量測到化學液中庫倫階梯現象。而理論計算上，韓國 Mincheol Shin 等人<sup>[26]</sup>，

也同樣對電極兩端不同接合的材料做過相關的理論與階梯化的結果，在他們的研究中，兩端的電極所接的材料以各種不同的型式探接，如圖4.17。電流計算根據施加的電壓，兩電極源極(source)和涉極(drain)間藉由如Monte Carlo simulation method 和transition rates等推估：

$$\Gamma = \frac{1}{Re^2} \frac{-\Delta F}{-\exp(\Delta F / k_B T)}$$

R為電阻， $\Delta F$ 是自由電子能量變化在經過穿遂接面(tunneling junction)後。最後根據電流，電壓繪出電極間各種不同的型式探接下會造成的I-V圖。圖4.17裡A與B的型式探接會造成如圖4.18的I-V曲線特性，C與D則是如圖4.19的I-V曲線特性。皆是一個隨溫度變化的函數。



也透過以上資料的相關，因此， $Sb_2Se_3$ 奈米柱I-V階梯狀是有可能的，跟電子在 $Sb_2Se_3$ 奈米柱晶格結構上傳輸有關，穿遂接面(tunneling junction)所形成的特殊I-V圖。在多層單片 $Sb_2Se_3$ 原子層堆疊而成奈米柱結構上，電子在傳輸特性上，就有可能遭遇到多種的穿遂接面(tunneling junction)，並造成階梯化的圖形。如果我們與韓國Mincheol Shin等人做的相關的理論做初淺的比對的話，電子在 $Sb_2Se_3$ 奈米柱傳輸上，會較近似於圖4.17 B型式的連接傳導方式。

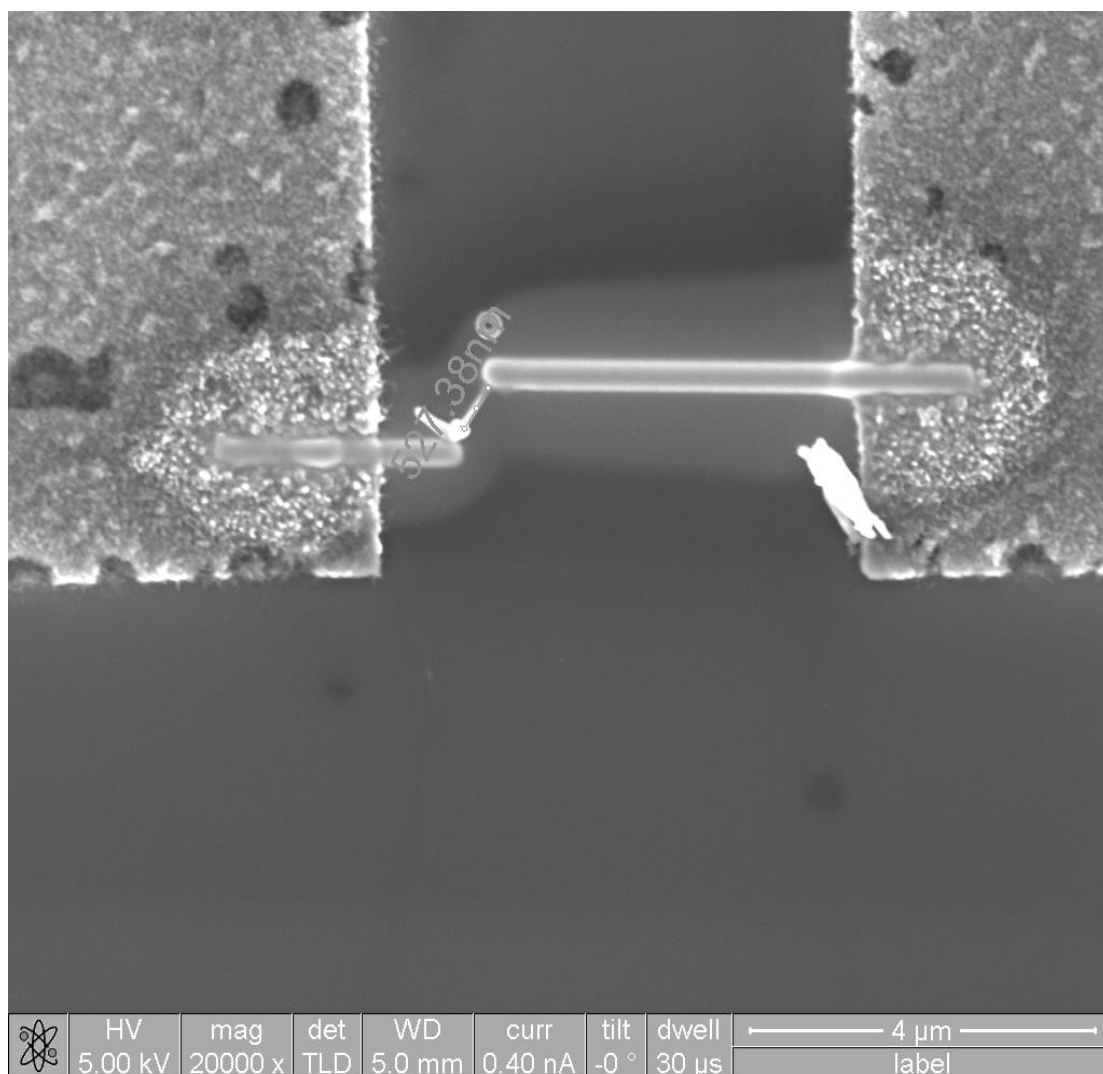
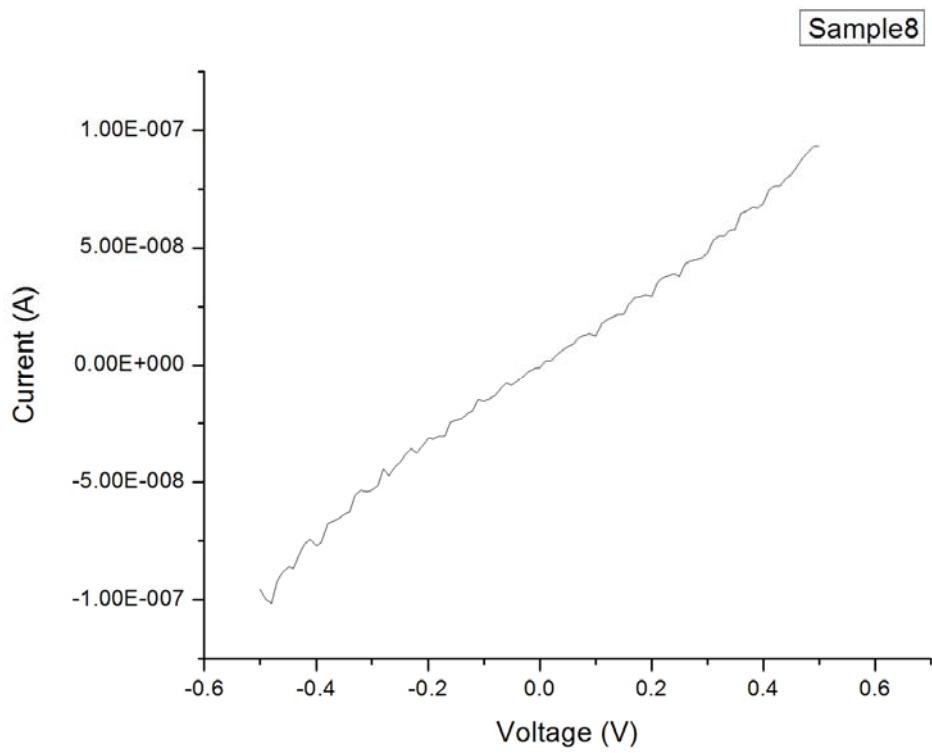
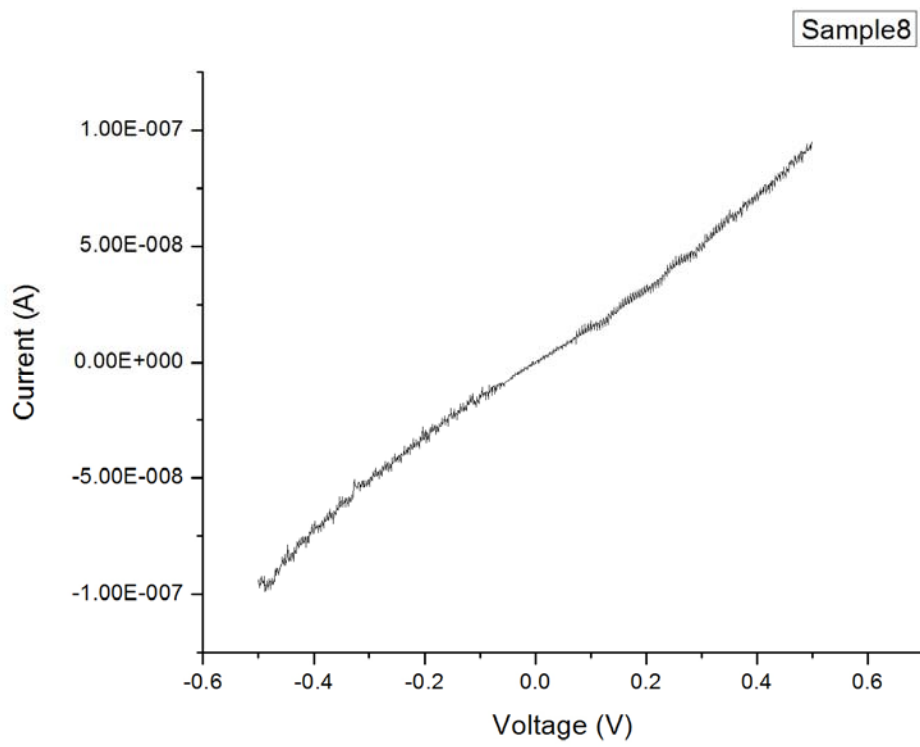


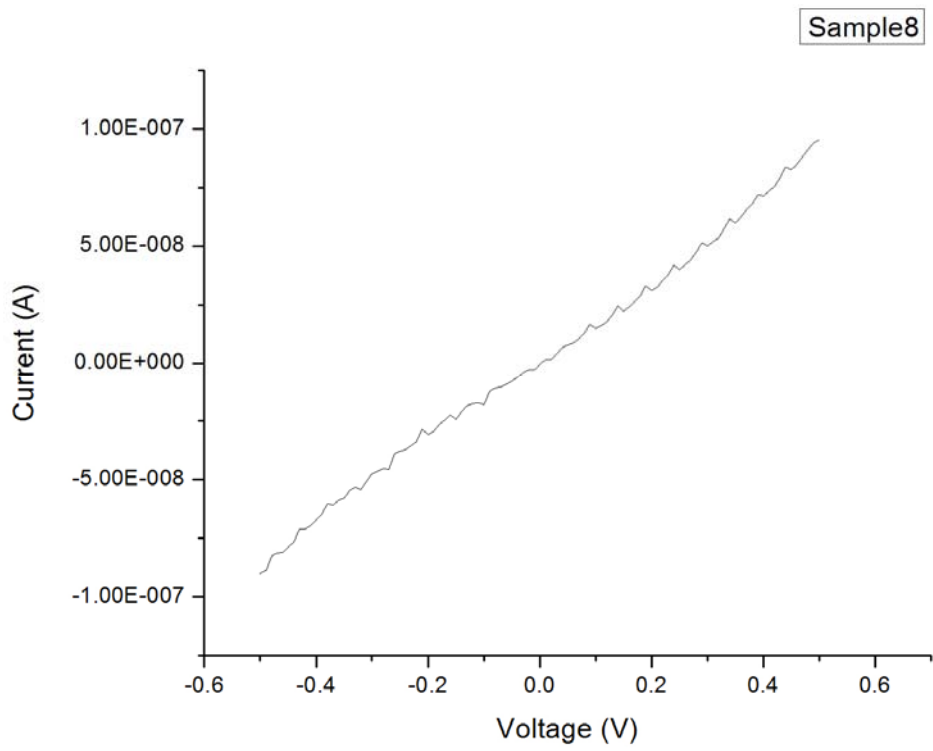
圖 4.11 FIB 單根  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  奈米柱連接



(Step 0.01volt)

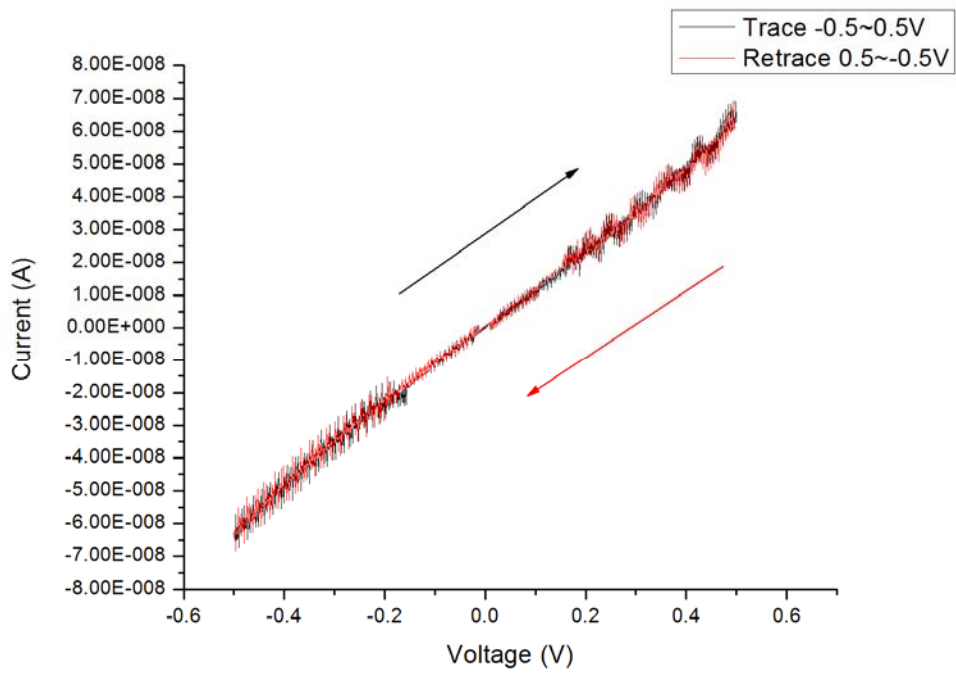


(Step 0.001volt)

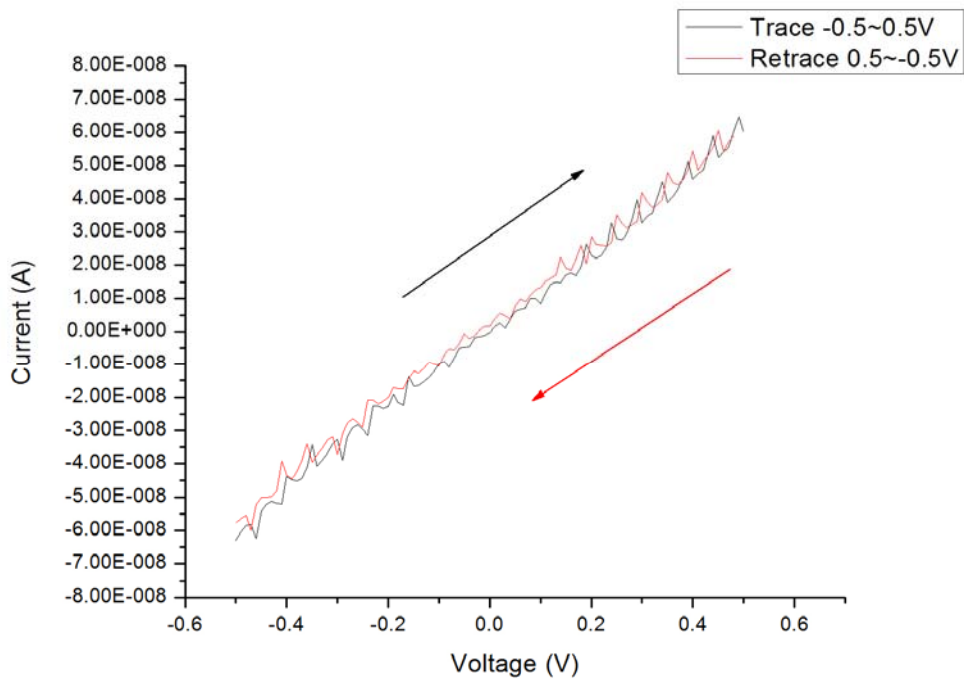


(Step 0.001volt)

圖 4.12 第一次 Sample8 量測 之 I-V 特性曲線



(Step 0.001volt)



(Step 0.01volt)

圖 4.13 第二次 Sample8 量測 之 I-V 特性曲線

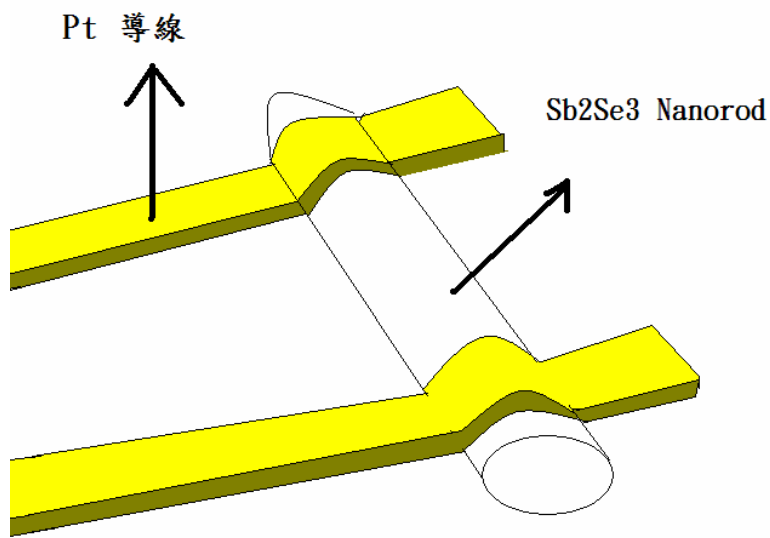


圖 4.14 電極 3 的良好接觸面

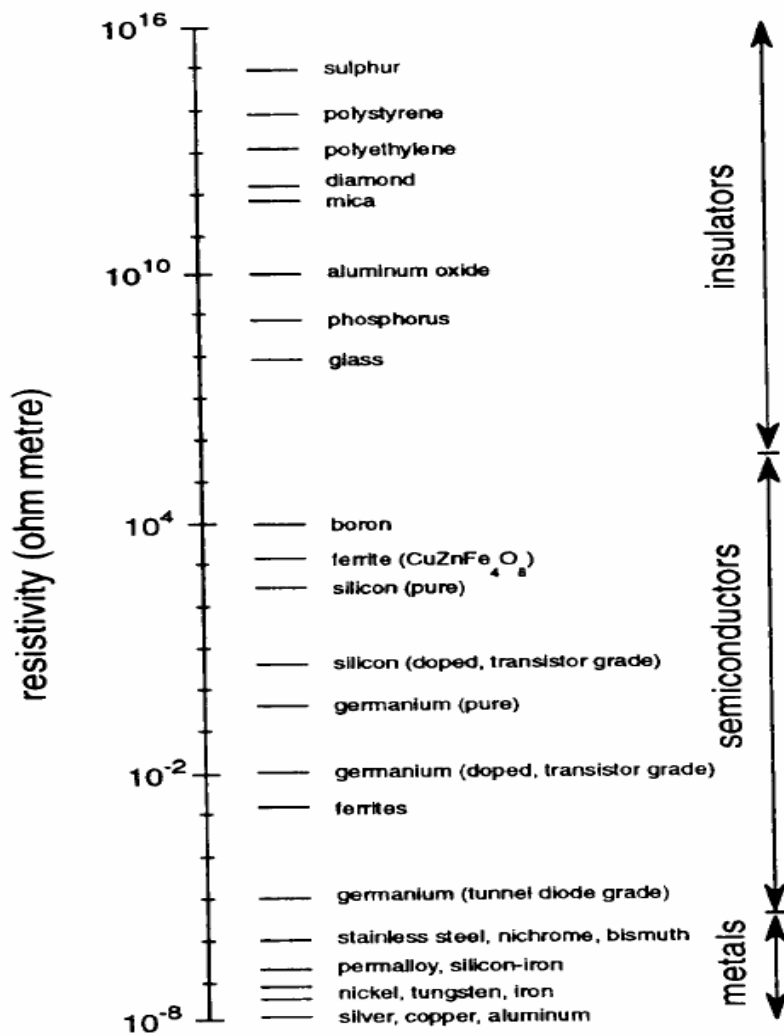
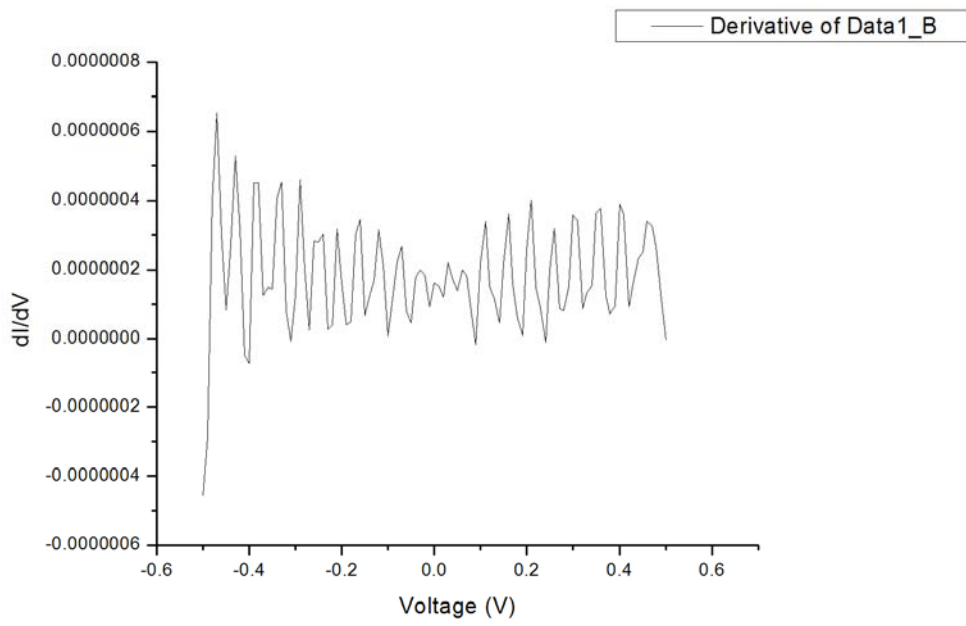
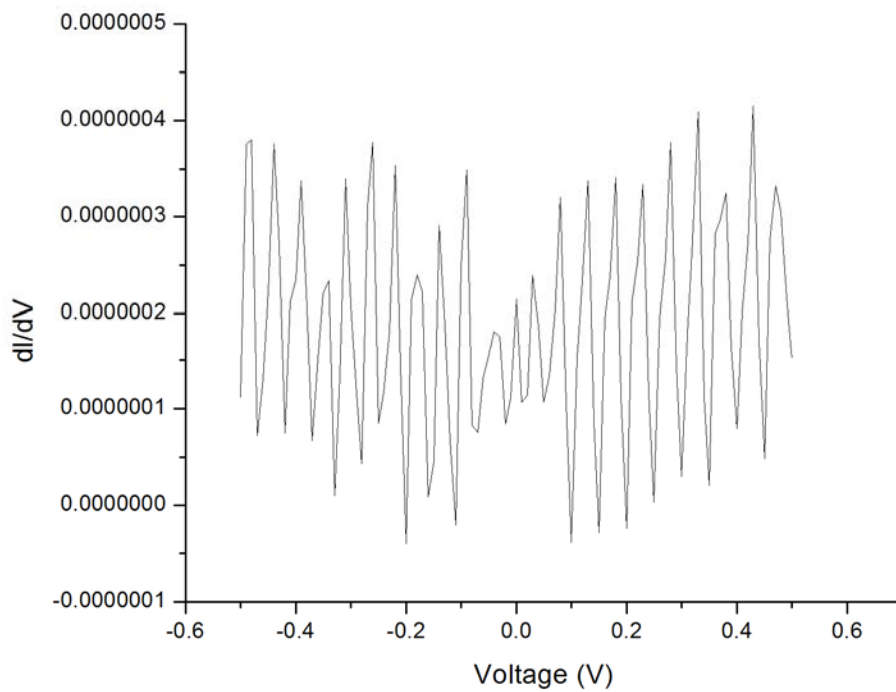


圖 4.15 電阻性質表



第一次量測  $dI/dV$  一階微分表



第二次量測  $dI/dV$  一階微分表

圖 4.16  $dI/dV$  一階微分表



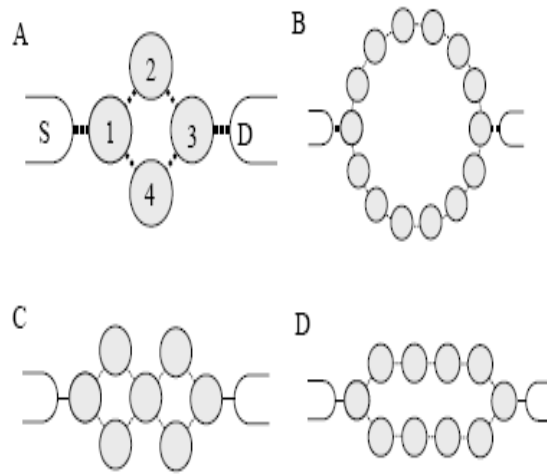


Fig. 1. Various arrays with two conducting paths between the source (S) and the drain (D) electrodes: A, the four-island array; B, the  $N$ -island 'ring'-shaped array; C, the 'chain'-shaped array; and D, the 'ladder'-shaped array. Dashed lines represent tunnel junctions.

圖 4.17 各種不同的型式探接

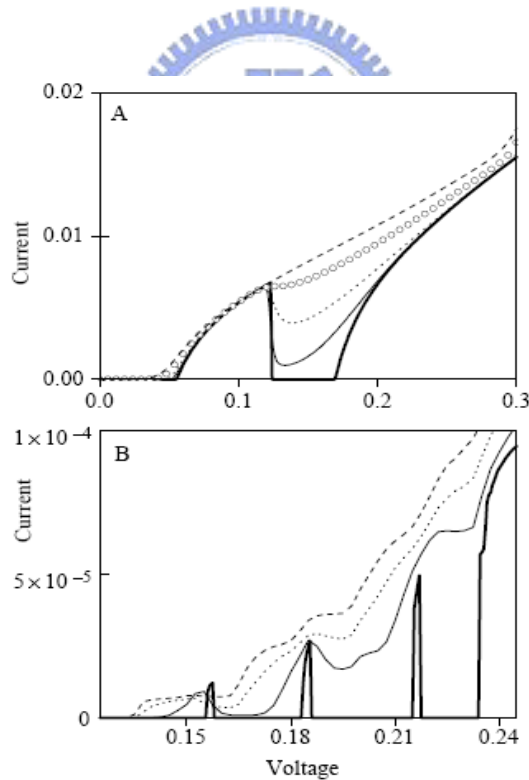
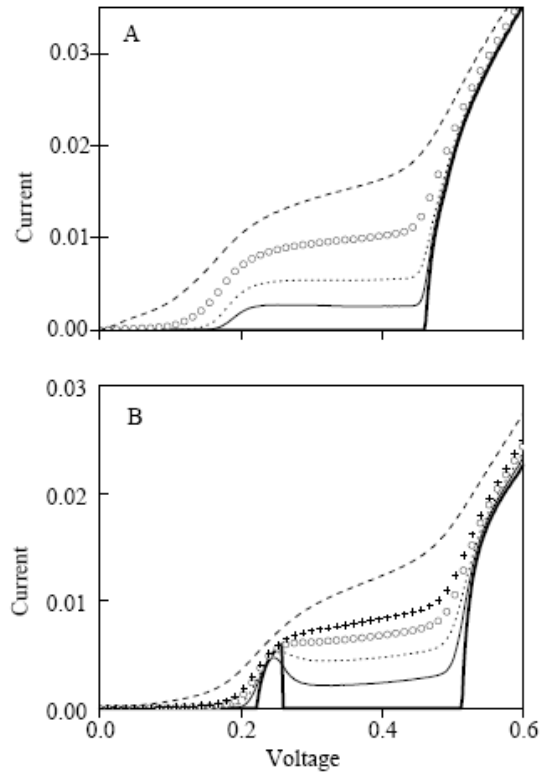


Fig. 2. The  $I$ - $V$  characteristics of A, the four-island array (Fig. 1A) and B, the  $N$ -island array (Fig. 1B) where  $N = 60$ . For A,  $C_0/C = 1.0$ ,  $C'/C = 0.25$ ,  $q_0/e = 0.3$ , and temperatures considered are  $T/T = 0$  (thick solid line), 0.0005 (thin solid line), 0.001 (dotted line), 0.002 (open circles), and 0.003 (dashed line). For B,  $C_0/C = 0.7$ ,  $C'/C = 0.25$ ,  $q_0/e = 0$ , and temperatures considered are  $T/T = 0$  (thick solid line), 0.0001 (thin solid line), 0.00025 (dotted line), and 0.0005 (dashed line). The units of the current and the voltage are  $I/\bar{I}$  and  $V/\bar{V}$ , respectively.

圖 4.18 A 與 B 型式探接的理論 I-V 圖



**Fig. 3.** The  $I$ - $V$  characteristics of A, the chain-shaped array (Fig. 1C) and B, the ladder-shaped array (Fig. 1D). For A,  $C_0/C = 2.0$ ,  $C'/C = 0.0$ ,  $q_0/e = 0.3$ , and temperatures considered are  $T/T = 0$  (thick solid line), 0.002 (thin solid line), 0.003 (dotted line), 0.005 (open circles), and 0.01 (dashed line). For B,  $C_0/C = 0.5$ ,  $C'/C = 0.2$ ,  $q_0/e = 0.35$ , and temperatures considered are  $T/T = 0$  (thick solid line), 0.003 (thin solid line), 0.004 (dotted line), 0.005 (open circles), 0.006 (crosses), and 0.001 (dashed line). The units of the current and the voltage are  $I/\bar{I}$  and  $V/\bar{V}$ , respectively.

圖 4.19 C 與 D 型式探接的理論 I-V 圖

## 第五章 結論

論文中，從不同電極的設計與方法，到量測單根電性。我歸納了二點主要的結論：

### (一) 對電極上：

從搭配電子束微影或聚焦離子顯微鏡鋪鍍的金屬做成的量測電極。

會發現電極 3 與電極 1、2 比較，電極 3 是唯一成功量到單根電性的電極設計。在電極 1、2 與電極 3，更能了解接觸電阻對量測上的重要性，電極 3 之所以能量到導通的電流，原因就是在於  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  奈米柱掉落電極 1、2 接觸面過小，而電極 3 卻可藉聚焦離子顯微鏡鋪鍍的金屬有良好的包覆，有低的接觸電阻。

### (二) 對 $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ 奈米柱材料上：

1) 我量到了單根  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  奈米柱電阻電性資料，阻值約為  $500\text{M}\Omega$ ，是接近絕緣體的一微奈米結構。這種高阻值，最可能原因來自此種 V-VI 族材料特性，原子間鍵結方式，為能帶所深深影響。另外，如第一章所說一般，有可能電阻率受到邊界效應的嚴重影響。奈米線表面的原子，沒有像那些在大塊材料中的那些原子一樣被充分鍵結。常常使奈米線的導電能力預期會低於整體材料。

2)發現單根  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  奈米柱在電性 I-V 曲線上有階梯化的圖形，一般稱之庫倫階梯現象(Coulomb staircases)。與穿隧接面(tunneling junction)效應有極大的可能。



## 參考文獻

- [1] 奈米科技導論 葉瑞銘著 93 年
- [2] R. V. Coleman, The growth and properties of whiskers, *Metall. Rev.*, 9, 261 (1964)
- [3] M. Yazawa, M. Koguchi and K. Hiruma, "Heteroepitaxial ultrafine wire-like growth of InAs on GaAs substrates" *Appl. Phys. Lett.*, 58, 1080 (1991)
- [4] K. Hiruma, T. Katsuyama, K. Ogawa, H. Kakibayashi and G. P. Morgan, Quantum size microcrystal grown using organometallic vapor phase epitaxy," *Appl. Phys. Lett.*, 5, 431 (1991)
- [5] K. Hiruma, M. Yazawa, T. Katsuyama, K. Ogawa, K. Harauchi, M. Koguchi and H. Kakibayashi, Growth and optical properties of nanometer-scale GaAs and InAs whiskers, *J. Appl. Phys.*, 77, 447 (1995)
- [6] M. H. Huang, S. Mao, H. Feick, H. Q. Yan, Y. Y. Wu, H. Kind, E. Weber, R. Russo and P. D. Yang, Room-temperature ultraviolet nanowire anolasers, *science*, 292, 1897 (2001)
- [7] 一維奈米材料的研究 陳貴賢、吳季珍 物理雙月刊二十三卷六期
- [8] R. S. Wagner and W. C. Ellis, Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth, *Appl. Phys. Lett.*, 4, 89 (1964)
- [9] R. S. Wagner and W. C. Ellis, The vapor-liquid-solid mechanism of crystal growth and its application to silicon, *Trans. Metall. Soc. AIME*, 233, 1053 (1965)
- [10] C. R. Martin, Membrane-based synthesis of nanomaterials, *Chem. Mater.*, 8, 1739 (1996)
- [11] L. C. Chen et al., *J. Phys. Chem. Solids*, 62, 1567 (2001)
- [12] M. He et al., *Appl. Phys. Lett.*, 77(23), 3731 (2000)
- [13] 半導體材料性質與分析講義 胡裕民 高雄大學應用物理系

- [14] M. A. Topinka, et al. Science 289, 2323 (2000) “Imaging Coherent Electron Flow from a Quantum Point Contact”
- [15] “Using E-Beam Lithography design a substrate for measurement of optical properties of single Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> nanowire” 楊承翰 東華大學
- [16] “Optical properties of single nano-diamond particle” 王鏡堯 東華大學
- [17] 電子束微影技術簡介 林熙翔 工研院機械所
- [18] 使用銻和鉍的二硒磷酸錯合物以 Solvothermal Method 製備奈米尺度的金屬硒化物和金屬磷酸物 張浩洧 (2006)
- [19] Fernandez, A. M. ; Merino, M. G. Thin Solid Films 2000, 366, 202
- [20] Wang, D. ; Yu, D. ; Shao, M. ; Yu, W. ; Qian, Y. Chem. Lett. 2002, 31, 1056.
- [21] Wang, D. ; Yu, D. ; Shao, M. ; Xing, J. ; Qian, Y. Mater. Chem. Phys. 2003, 82, 546.
- [22] Wang, J. ; Deng, Z. ; Li, Y. Mater. Res. Bull. 2002, 37, 495.
- [23] Xie, Q. ; Liu, Z. ; Shao, M. ; Kong, L. ; Yu, W. ; Qian, Y. J. Cryst. Growth. 2003, 252, 570.
- [24] Zheng, X. ; Xie, Y. ; Zhu, L. ; Jiang, X. ; Jia, Y. ; Song, W. ; Sun, Y. Inorg. Chem. 2002, 41, 455.
- [25] Fu-Ren F. Fan, et al. Science 277 , 1791(1997)
- [26] Mincheol Shin ; Seongjae Lee ; Kyoung Wan Park Superlattices and Microstructure , Vol. 25, NO. 1/2, 1999