

東海大學物理學系 碩士論文

奈米線陣列之場發射特性研究

Studies on the field emission properties of nanowires array

指導教授：蕭錫鍊 博士

研究生：張傑倫

中華民國九十九年七月

誌謝

這篇論文終於完成了，在這背後，我要感謝太多太多的人。首先我要感謝我的指導教授蕭錫鍊老師，在我研究所的求學過程中，給予我相當多的協助，教導我發現問題後，該如何去面對問題及解決問題，也常常關心我的生活。

接著我要感謝我的學長們，濬澤、譙毅、展源、家宏、建翰、兆陞，感謝你們耐心指導我實驗上的疑問；感謝我的同學紀羽、冠瑜、勤傑，以及至翔、信宏、育霖、冠霖，在學業及實驗上都能夠不遺餘力的給予協助及討論；感謝我的學弟妹，銘慶、宗益、英儒、尚耘、奕松、正庸、怡鍵、佩玟、卓俐、祖齊等，協助我的實驗、打理雜事，以及在心情低落的時候給予我歡笑、鼓勵；要感謝的人太多太多，因為有你們，實驗室變得更歡樂。

最後我要感謝我的家人，在我做實驗到半夜才回家的時候，總是為我留一盞燈，在我受挫的時候，給予我支持與體諒，因為有你們，我才能一路無後顧之憂。

祝福所有關心我的及我關心的人，平安順心。

中文摘要

本實驗的目的是希望以低溫、大範圍的非晶基板上成長筆直，並且具有穩定場發射特性的場發射體。我們選擇矽奈米線做為場發射體的材料，期望藉由其良好的長寬比、小的尖端曲率半徑，獲得優異的場發射特性。

我們以金當觸媒，利用熱燈絲輔助化學氣相沉積在溫度為 500°C 成長單晶矽奈米線，製程氣體為四氫化矽，並加入不同摻雜氣體成長 n 型、p 型、本質矽奈米線。另外再加入微影製程將觸媒定位，減少矽奈米線的密度。

我們將測量到的電流電壓曲線以 F-N 理論來分析場發射的行為。將不同摻雜型態、熱燈絲輔助或無熱燈絲輔助成長，以及有無 patterned 觸媒的矽奈米線綜合比較之後，我們得到最好的結果為 n 型摻雜，有 patterned 觸媒，使用熱燈絲輔助法成長的矽奈米線。其有效面積為 0.4cm^2 ，起始電場定義為 $0.01\text{mA}/\text{cm}^2$ ，測量結果為起始電場 $1.2\text{V}/\mu\text{m}$ ；當電場為 $3.9\text{V}/\mu\text{m}$ 時得到的電流密度為 $0.4\text{mA}/\text{cm}^2$ 。

Abstract

In this study, we expect to fabricate a vertical and stable emitter on large area noncrystalline substrates at low temperature. We had adopted a potential material, silicon nanowires, which are great in high aspect ratio, tiny curvature, to improve the field emission characteristics.

Field emission of single crystal silicon nanowires were synthesized by hot wire assisted chemical vapor deposition approach, and the experiment parameters, respectively, at 500°C from silane and switching doping gas flow in the presence of a gold catalyst. In order to reduce the deposition yield, we used photolithography patterning of the gold catalyst to precisely position each SiNW forests.

The field emission characteristics of the SiNWs were studied based on current-voltage measurements and the Fowler-Nordheim equation.

We compared the field emission characteristics of different type SiNWs, patterned or not, and whether had hot wire assisted. The patterned n-type SiNWs forests were synthesized using hot wire assisted chemical vapor deposition approach is the best. An emission current density of 0.4mA/cm² over a 0.4cm² area was obtained at an electric field of 3.9 V/μm with turn-on field of 1.2 V/μm at 0.01 mA/cm², β is 1.13×10⁴.

總目錄

誌謝.....	I
中文摘要.....	II
Abstract.....	III
總目錄.....	IV
表目錄.....	VI
圖目錄.....	VII
第一章 緒論.....	1
1-1 前言.....	1
1-2 研究目的.....	3
1-3 場發射原理.....	3
1-4 Fowler-Nordheim 方程式.....	3
第二章 儀器原理與樣品準備.....	5
2-1 儀器簡介.....	5
2-1.1 微影曝光機台(Exposure tool).....	5
2-1.2 電子束蒸鍍系統(Electron-Beam Evaporation).....	6
2-1.3 低壓化學氣相沉積系統.....	8
2-1.4 掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscope).....	9
2-1.5 場發射特性測量平台.....	11
第三章 實驗方法.....	14
3-1 實驗流程.....	14
3-1.1 樣品準備.....	14
3-1.2 清洗基板.....	14
3-1.3 黃光微影製程(Photolithography process).....	15
3-1.4 電子束蒸鍍觸媒.....	15
3-1.5 去除光阻.....	16
3-2 成長矽奈米線.....	18
3-2.1 有熱燈絲輔助金屬催化化學氣相沈積.....	18
3-2.2 無熱燈絲輔助金屬催化化學氣相沈積.....	26
第四章 結果與討論.....	33
4-1 矽奈米線的長度直徑分析.....	33
4-1.1 熱燈絲催化 n 型矽奈米線長度直徑統計.....	33
4-1.2 熱燈絲催化 p 型矽奈米線長度直徑統計.....	34
4-1.3 熱燈絲催化本質矽奈米線長度直徑統計.....	36
4-1.4 無熱燈絲催化 n 型矽奈米線長度直徑統計.....	37
4-1.5 無熱燈絲催化 p 型矽奈米線長度直徑統計.....	39
4-1.6 無熱燈絲催化本質矽奈米線長度直徑統計.....	40
4-2 矽奈米線的場發射特性量測以及 F-N plot.....	41
4-2.1 熱燈絲催化 n 型矽奈米線場發射 I-V curve 及 F-N plot.....	42
4-2.2 熱燈絲催化 p 型矽奈米線場發射 I-V curve 及 F-N plot.....	43
4-2.3 熱燈絲催化本質矽奈米線場發射 I-V curve 及 F-N plot.....	44

4-2.4	無熱燈絲催化 n 型矽奈米線場發射 I-V curve 及 F-N plot	45
4-2.5	無熱燈絲催化 p 型矽奈米線場發射 I-V curve 及 F-N plot	46
4-2.6	無熱燈絲催化本質矽奈米線場發射 I-V curve 及 F-N plot.....	47
4-3	無熱燈絲催化無微影製程 n 型矽奈米線.....	52
第五章 結論.....		56
參考文獻.....		57



表目錄

表 3-1 以熱燈絲輔助成長奈米線之條件	18
表 3-2 無熱燈絲輔助成長奈米線之條件	26
表 4-1 有熱燈絲輔助的矽奈米線	49
表 4-2 無熱燈絲輔助的矽奈米線	50
表 4-3 無熱燈絲輔助無微影製程的 n 型矽奈米線	54



圖目錄

圖 1-1 各類顯示器的功率消耗比較	1
圖 1-2 索尼(Sony)2007 年展出之 FED 成品	2
圖 1-3 外加電場下的金屬-真空位能障壁示意圖	3
圖 2-1 旋轉塗佈機	5
圖 2-2 微影曝光機台	6
圖 2-3 接觸曝印法示意圖	6
圖 2-4 電子束蒸鍍之電子槍工作原理	7
圖 2-5 電子束蒸鍍系統實體圖	7
圖 2-6 石英爐管實體圖	9
圖 2-7 SEM 主要構造示意圖	10
圖 2-8 電子束與試片之作用	10
圖 2-9 熱場發射掃描式電子顯微鏡硬體圖	11
圖 2-10 場發射測量平台概念圖及實體圖	12
圖 2-11 直流電源供應器	12
圖 2-12 場發射量測真空腔體	13
圖 3-1 實驗流程圖	14
圖 3-2 微影製程後之樣品形貌	15
圖 3-3 去除光阻後之樣品形貌	16
圖 3-4 微影製程示意圖	17
圖 3-5 以熱燈絲輔助成長之筆直矽奈米線	18
圖 3-6 熱燈絲輔助成長 n 型摻雜矽奈米線 SEM 俯視圖	20
圖 3-7 熱燈絲輔助成長 n 型摻雜矽奈米線 SEM 側面圖	21
圖 3-8 熱燈絲輔助成長 p 型摻雜矽奈米線 SEM 俯視圖	22
圖 3-9 熱燈絲輔助成長 p 型摻雜矽奈米線 SEM 側面圖	23
圖 3-10 熱燈絲輔助成長本質矽奈米線 SEM 俯視圖	24
圖 3-11 熱燈絲輔助成長本質矽奈米線 SEM 側面圖	25
圖 3-12 無熱燈絲輔助成長 n 型矽奈米線 SEM 俯視圖	27
圖 3-13 無熱燈絲輔助成長 n 型矽奈米線 SEM 側面圖	28
圖 3-14 無熱燈絲輔助成長 p 型矽奈米線 SEM 俯視圖	29
圖 3-15 無熱燈絲輔助成長 p 型矽奈米線 SEM 側面圖	30
圖 3-16 無熱燈絲輔助成長本質矽奈米線 SEM 俯視圖	31
圖 3-17 無熱燈絲輔助成長本質矽奈米線 SEM 側面圖	32
圖 4-1 熱燈絲催化 n 型矽奈米線	33
圖 4-2 熱燈絲催化 n 型矽奈米線長度統計	33
圖 4-3 熱燈絲催化 n 型矽奈米線直徑統計	34
圖 4-4 熱燈絲催化 p 型矽奈米線	34
圖 4-5 熱燈絲催化 p 型矽奈米線長度統計	35
圖 4-6 熱燈絲催化 p 型矽奈米線直徑統計	35
圖 4-7 熱燈絲催化本質矽奈米線	36
圖 4-8 熱燈絲催化本質矽奈米線長度統計	36
圖 4-9 熱燈絲催化本質矽奈米線直徑統計	37
圖 4-10 無熱燈絲催化 n 型矽奈米線	37

圖 4-11 無熱燈絲催化 n 型矽奈米線長度統計	38
圖 4-12 無熱燈絲催化 n 型矽奈米線直徑統計	38
圖 4-13 無熱燈絲催化 p 型矽奈米線	39
圖 4-14 無熱燈絲催化 p 型矽奈米線長度統計	39
圖 4-15 無熱燈絲催化 p 型矽奈米線直徑統計	40
圖 4-16 無熱燈絲催化本質矽奈米線	40
圖 4-17 無熱燈絲催化本質矽奈米線長度統計	41
圖 4-18 無熱燈絲催化本質矽奈米線直徑統計	41
圖 4-19 熱燈絲催化 n 型矽奈米線場發射 I-V curve	42
圖 4-20 熱燈絲催化 n 型矽奈米線場發射 F-N plot	43
圖 4-21 熱燈絲催化 p 型矽奈米線場發射 I-V curve	43
圖 4-22 熱燈絲催化 p 型矽奈米線場發射 F-N plot	44
圖 4-23 熱燈絲催化本質矽奈米線場發射 I-V curve	44
圖 4-24 熱燈絲催化本質矽奈米線場發射 F-N plot	45
圖 4-25 無熱燈絲催化 n 型矽奈米線場發射 I-V curve	45
圖 4-26 無熱燈絲催化 n 型矽奈米線場發射 F-N plot	46
圖 4-27 無熱燈絲催化 p 型矽奈米線場發射 I-V curve	46
圖 4-28 無熱燈絲催化 p 型矽奈米線場發射 F-N plot	47
圖 4-29 無熱燈絲催化本質矽奈米線場發射 I-V curve	47
圖 4-30 無熱燈絲催化本質矽奈米線場發射 F-N plot	48
圖 4-31 有 patterned Au 的各種摻雜有無熱燈絲輔助之奈米線場發射 I-V curve 比較圖	51
圖 4-32 無熱燈絲輔助無微影製程的 n 型矽奈米線	53
圖 4-33 無熱燈絲輔助無微影製程的 n 型矽奈米線場發射 I-V curve	53
圖 4-34 無熱燈絲輔助無微影製程的 n 型矽奈米線場發射 F-N plot	54
圖 4-35 有無微影製程無燈絲輔助之 n 型矽奈米線場發射 I-V curve 比較圖	55

第一章

緒論

1-1 前言

在二十一世紀，由於人類對微小化材料的需求，已經由原本微米(Micrometer, 10^{-6})時代進入奈米(nanometer, 10^{-9})時代。奈米材料及奈米結構不只是現今科技最熱門的話題，而且也已經漸漸進入了現代人的日常生活中。

在最近幾十年來，半導體技術在真空電子元件領域發展蓬勃，場發射特性是在真空電子元件領域中，最令人感興趣的一環。

2010 年的消費性電子展(International Consumer Electronic Show, CES)上，發現電子科技產品的發展趨勢幾乎都是朝向綠色節能方面，顯示器的發展也不例外。

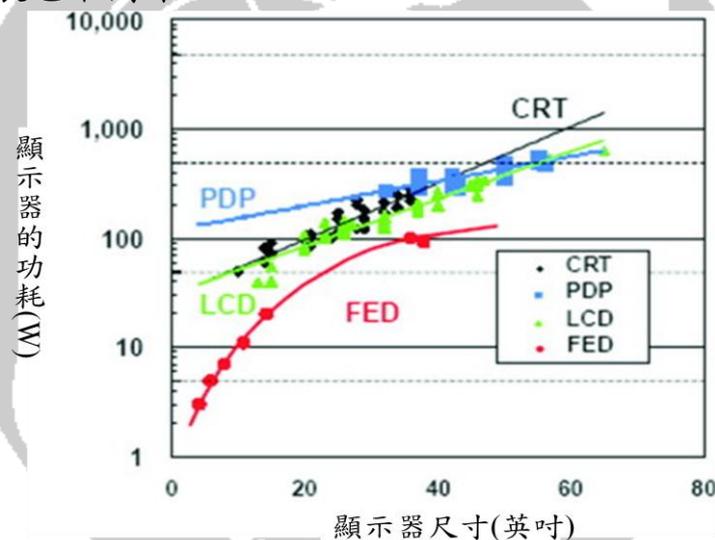


圖 1-1 各類顯示器的功率消耗比較

圖 1-1 為各類顯示器的功率消耗比較，場發射顯示器相較之下，比傳統 CRT 以及現在為主流的 LCD 以及 PDP 省電。場發射顯示器是一種平面顯示器，由於其低工作電壓、高畫質、高反應速度、視角廣等優點，近幾年來以被各方所注意。場發射顯示器很有機會成為下一代顯示器的主流之一。

場發射平面顯示器(Field Emission Display, FED)是 1980 年代全世界積極發展的一種顯示器，它承襲了傳統陰極射線管顯示器(Cathode Ray Tube, CRT)高亮度、高對比、延遲時間低、視角廣的優點，它也具有現今為主流之液晶顯示器(Liquid Crystal Display, LCD)及電漿顯示器(Plasma Display Panel, PDP)輕薄的特點。

最先被提出用來應用在顯示器上的場發射體是 Spindt type 場發射體，此種場發射體是在 1968 年，由美國 SRI(Stanford Research Institute) International 的 C.A. Spindt[1]提出，主要構造是利用蒸鍍的方式將金屬沈積在基板上，形貌成圓錐狀，發射體材料是利用鉬(Mo)，再利用二氧化矽當做絕緣層，再其上再沈積一層鉬當閘極。

經過幾十年來的發展，在2007年，索尼(Sony)在日本展出了FED的成品，展出的是19.2吋產品，對比度20000:1、分辨率為1280×960（4:3型號）、像素間距0.306 mm、亮度為400 cd/m²，索尼稱此款產品展現了高技術精華，可以實現低功耗、廣視角和高對比度。如圖 1-2。



圖 1-2 索尼(Sony)2007 年展出之 FED 成品

在金屬錐場發射體之後，也有很多研究開始朝向奈米結構的方向進行，一維奈米結構如：奈米管、奈米帶、奈米柱、奈米線等，這些結構因為他們的高長寬比(Asspect ratio)讓場發射增強效應(Electric field enhancement)加強，使得不需加入太高的外加電場，即可得到高電流密度。

場發射的應用不只可用於顯示器上，還可用在X光管[2]，用來取代傳統燈絲的電子源。在發光元件[3,4]上的發展也相當快速，陰極在電極間偏壓下產生尖端放電，放射出的電子受陽極的加速撞擊螢光粉而發光。

奈米線因為它獨特的結構、尖端曲率半徑小、高長寬比等特點，能使場發射增強效應大幅提升，而受到很多的矚目。有相當多的研究團隊在研究奈米線的場發射特性，有多種材料的奈米線，如氮化鋁(AIN)[5,6,7,8]、氧化錫(SnO₂)[9]、氧化鋅(ZnO)[10,11,12,13]、GaN[14]、鍺(Ge)[15]、奈米碳管(CNT)[16,17,18,19]、矽(Si)[20,21,22,23]等，其中還有加入微影製程的研究，研究中可以發現，雖然奈米線的密度變低，場發射體的數量變少，但是場發射特性卻相反提升，這可以由電場遮蔽效應說明。控制材料之長度或陣列密度可增加電場增強因子，

也可有效降低因遮蔽效應而導致的電流密度下降。若間隔適當距離，則尖端可如預期產生集中電場，當密度過高，其等位線分佈一致，電場增強效果變差。提高密度雖然可以增加場發射體的數量，但因為電場遮蔽效應嚴重，反而使電流降低。

1-2 研究目的

本實驗的目的是希望以低溫、大範圍的非晶基板上成長筆直，並且具有穩定場發射特性的場發射體。希望藉由熱燈絲輔助化學氣相沉積成長的矽奈米線，其良好的長寬比、筆直形貌，以及小的尖端曲率半徑，獲得優異的場發射特性。

1-3 場發射原理

最早的金屬材料場發射效應方程式是由Fowler和Nordheim在1928年提出的(簡稱F-N)，F-N理論主要是用來建構電子在絕對零度時，從金屬表面跑到真空中的場發射模型，在最初是被使用在量子力學裡，用來解決電子穿隧一個三角形的位能障壁。在場發射的過程中，原本無限遠水平的位能障壁，會因為強電場而形成三角型位能障壁(圖1-3)，因此當位能障壁寬度窄到電子波長差不多時，就會有穿隧的情形發生，所以目前大部分的研究都是以F-N理論來分析場發射的行為。

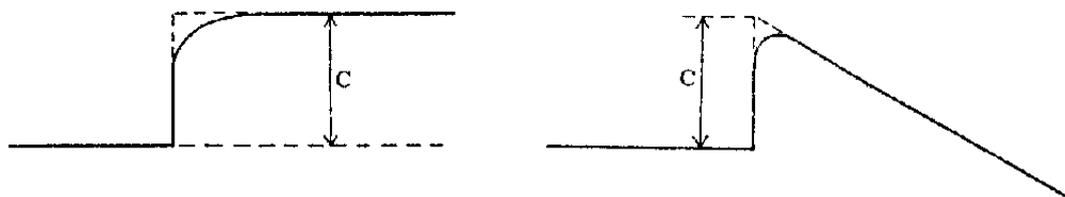


圖 1-3 外加電場下的金屬-真空位能障壁示意圖

1-4 Fowler-Nordheim 方程式

電子發射過程是由 Fowler-Nordheim 公式(F-N equation)來描述，因此電流密度 $J(\text{mA}/\text{cm}^2)$ 為

$$J = \left(A\beta^2 E^2 / \phi \right) \exp\left(-B\phi^{3/2} / \beta E \right) \dots\dots\dots \text{式 1-1}$$

$$I = S \times J, E = V / d \dots\dots\dots \text{式 1-2}$$

- | | |
|--|-----------------------------------|
| $A=1.54 \times 10^{-6} \text{ AeV}^2$ | ϕ :材料功函數(eV) |
| $B=6.83 \times 10^3 \text{ eV}^{-3/2} \text{ V}\mu\text{m}^{-1}$ | β :增強因子 |
| J :電流密度(mA/cm^2) | E :電場($\text{V}/\mu\text{m}$) |
| S :場發射有效面積 | |

將F-N公式(式1-1)取對數，及可得到下列式子:

$$\ln(J/E^2) = \ln(A\beta^2/\phi) - B\phi^{3/2}/\beta E \dots\dots\dots \text{式 1-3}$$

將式1-3以電流密度除上電場平方取log對電場倒數做圖，所得的圖即為F-N plot。由F-N plot可看出電子發射是否符合場發射，由F-N plot得到的回歸直線斜率，可求得場發射增強因子 β 。

F-N equation是根據絕對零度與光滑平面所推導出來的公式，當溫度升高時，費米能階以上的能階也會有電子存在，但絕大部分電子的能量還是在表面束縛位障之下，所以熱電子的效應並不大，在強電場作用之下，絕大部分還是以場發射電子為主。

對於不是平板的陰極來說，跟F-N理論的平行板電極理論不符，也因為使用奈米結構尖端有奈米尺度的不平整，所以附近的電場也會比平行板強，再發射尖端附近，電力線比其他地方來的密集，外加電場被增強，這種現象叫做場增強效應。在 $F=\beta E$ 中，尖端電場會因為尖端曲率半徑以及發射電極長度不同而有影響， F 為被增強後的電場， E 為外加電場， β 為場發射增強因子，其理論值正比於 H/r ， H 為發射體高度， r 為發射體尖端曲率半徑。



第二章

儀器原理與樣品準備

2-1 儀器簡介

2-1.1 微影曝光機台(Exposure tool)

微影是利用光罩上的幾何圖形(Pattern)，將圖案覆蓋到基板上面的感光材料，稱為光阻(Photo resist, PR)。這些圖案用來定義出不同的區域，而這些圖案並不是最終部分，而是電路圖形的模圖。微影的製程必須要在無塵室下進行，因為空氣中的灰塵粒子可能會附著於基板或微影光罩上，造成圖形轉移的誤差缺陷。

光阻是對輻射敏感的化合物，依照光照射後的反應分為正光阻及負光阻。正光阻在曝光之後，會變得容易溶解，所以在顯影(Develop)後，曝光的光阻會被去除掉；負光阻則反之，曝光之後會變得難以溶解，所以得到的圖案與光罩上的圖案是相反的。由於光阻對波長大於 $0.5\mu\text{m}$ 的光並不敏感，所以微影製程通常都是在黃光無塵室裡進行。光阻塗佈是利用旋轉塗佈機(Spin coater)，如圖 2-1，調變轉速能夠控制光阻的厚度。



圖 2-1 旋轉塗佈機

圖案的轉移是利用微影曝光機台(Exposure tool)，如圖 2-2，曝光的方法分為兩類：陰影曝印法(Shadow printing)與投影曝印法(Projection printing)。陰影曝印法又可分為兩種：光罩與基板直接接觸的接觸曝印法(Contact printing)以及兩者緊密相鄰的鄰近曝印法(Proximity printing)。接觸曝印法示意圖如圖 2-3。



圖 2-2 微影曝光機台

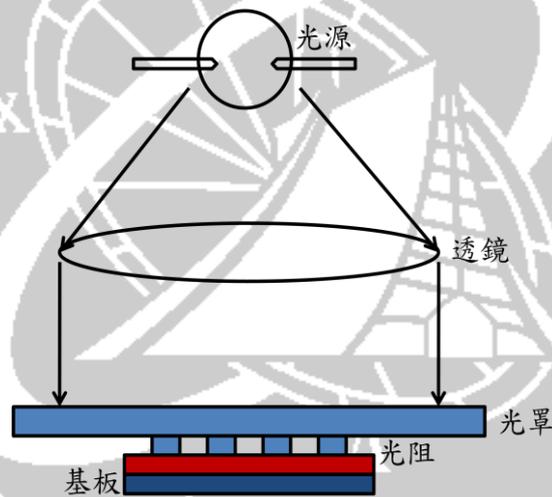


圖 2-3 接觸曝印法示意圖

2-1.2 電子束蒸鍍系統(Electron-Beam Evaporation)

電子束蒸鍍系統屬於物理氣相沉積(Physical Vapor Deposition)的一種。其原理是利用電子槍所射出之電子束轟擊待鍍材料，將高能電子束之動能轉為熔化蒸鍍材料的熱能，此種蒸鍍系統具有較佳的熱轉換效率，也可以得到較高的鍍膜速率，藉由改變電流大小控制熱電子的數目也可調控其鍍膜速率。由於是利用電子束將動能轉換成熱能，能得到相當高的熱能，而且可以利用磁場將電子束聚焦在蒸鍍材料的某一點上，所以在蒸鍍材料上的選擇幾乎不受限制。

電子束蒸鍍法使用水冷式坩鍋承載待鍍材料，電子束直接打在鍍材的表面，屬於直接加熱的方式，可以避免傳統熱電阻式蒸鍍法經由兼做承載器的加熱電阻導熱於待鍍材料所造成的材料汙染問題，可得

純度較高的薄膜。電子槍工作原理如圖 2-4。

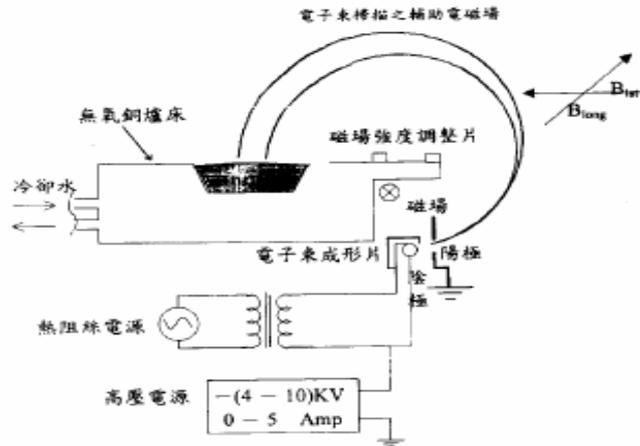


圖 2-4 電子束蒸鍍之電子槍工作原理

電子來源是利用燈絲加熱，使電子動能大於束縛能脫離燈絲，利用磁場改變電子束方向，控制其撞擊到蒸鍍源上，高熱使蒸鍍源融化蒸發為氣體，進而鍍到位於上方的欲鍍基板。視情況基板也會加熱，使蒸鍍原子具有足夠的能量能找到適合的位置，薄膜也才能均勻。其加熱源是位於基板上方的鹵素燈，使用熱輻射的方式加熱基板。電子束蒸鍍的優點是加熱範圍集中，可使用高融點的蒸鍍材料。環境腔體需要保持真空，利用機械幫浦(Rotary pump)以及冷凝幫浦(Cryo pump)，真空保持在 $10^{-6} \sim 10^{-7}$ torr 左右。

蒸鍍系統主要組成：真空腔體、讀取真空腔體內部的真空壓力計、由內部之石英震盪器連接至外部的膜厚測量儀、加熱上方基板的鹵素燈，以及由機械幫浦(Rotary pump)與冷凝幫浦(Cryo pump)組成的真空抽氣系統。電子束蒸鍍系統外觀如圖 2-5。



圖 2-5 電子束蒸鍍系統實體圖

2-1.3 低壓化學氣相沉積系統

(Low Pressure Chemical Vapor Deposition)

化學氣相沉積 (Chemical Vapor deposition, CVD) 是將反應源以氣體形式通入反應腔中，經由氧化、還原或與基板反應之方式進行化學反應，其生成物經由擴散作用而沈積在基板表面上。在半導體製程上，CVD 反應的環境，包括：溫度、壓力、氣體的供給方式、流量、氣體混合比及反應器裝置等等。基本上氣體傳輸、熱能傳遞及反應進行三方面，亦即反應氣體被導入反應器中，藉由擴散方式經過邊界層 (boundary layer) 到達基板表面，而由基板表面提供反應所需的能量，反應氣體就在基板表面產生化學變化，生成固體生成物，而沉積在基板表面。CVD 反應機制可以分為下列五個主要步驟：(a)首先在沉積室中導入反應氣體，以及稀釋用的惰性氣體所構成的混合氣體，『主氣流』(mainstream)、(b)主氣流中的反應氣體原子或分子往內擴散移動通過停滯的『邊界層』(boundary layer) 而到達基板表面、(c)反應氣體原子被『吸附』(adsorbed)在基板上、(d)吸附原子(adatoms)在基板表面遷徙，並且產生薄膜成長所須要的表面化學反應、(e)表面化學反應所產生的氣態生成物被『吸解』(desorbed)，並且往外擴散通過邊界層而進入主氣流中，並由沈積室中被排除。低壓化學氣相沈積 (LPCVD) 是在低於大氣壓狀況下進行沈積。在LPCVD 系統中須要安裝真空幫浦，使沈積腔體內保持在所設定的低壓狀況，在以下描述。

(一) 抽氣幫浦系統 (pumping system)

幫浦系統包含兩種幫浦，一種是機械幫浦 (mechanical pump) 另一種是渦輪分子幫浦 (turbo pump)，渦輪分子幫浦的抽氣速率為1100 liter/sec。成長前腔體先利用機械幫浦抽至 1×10^{-2} torr再利用渦輪分子幫浦抽到 5×10^{-6} torr。

(二) 沉積腔體系統 (deposition chamber)

本實驗系統所使用的腔體為2.5 吋的石英管，包含氣體輸入口、加熱線圈 (最高1200 °C) 而另一端連結幫浦系統。如圖2-6。

(三) 匯入氣體 (gas source)

實驗上所需要的氣體包括 SiH_4 (pure silane)、 B_2H_6 (1% B_2H_6 (diluted in Ar)、 PH_3 (1% PH_3 diluted in He)、 H_2 和Ar。所有氣體在進入真空腔前分別經過流量控制器 (mass flow control) 控制流量。



圖 2-6 石英爐管實體圖

(四) 廢棄處理系統 (scrubber system)

一. ECS 廢氣處理設備 (local scrubber)

由於製程氣體中會釋放出有毒氣體廢氣，不能直接排放到大氣中會污染環境，所以必須經由高溫燃燒裂解使有毒氣體氧化或是分解成無毒或毒性較低的化合物之後再由抽氣系統將化合物帶到後半段的濕式洗滌系統中，將反應後的化合物的粉末過濾排放置收集的廢棄處理槽。

二. 酸鹼排氣系統 (central scrubber)

透過排風機提供負壓將 local scrubber 處理完之後的廢氣帶至洗滌塔中，洗滌塔具有氫氧化鈉含鹼性的水溶液，溶液會經過噴灑之後與廢氣進行酸鹼中和後再由活性炭與殘存氣體反應後在排至大氣。

2-1.4 掃描式電子顯微鏡 (Scanning Electron Microscope)

SEM 主要構造示意圖如圖 2-7。一般由電子槍產生電子束，經過若干組電磁透鏡所組成的電子光學系統，將電子數聚焦成一微小電子束，遮蔽孔徑選擇不同尺寸的電子束，接著掃描線圈利用磁場偏折電子束，將電子束在所需要觀察的試品上做二度空間的掃描，並且此掃描動作，與陰極射線管上的掃描動作同步。

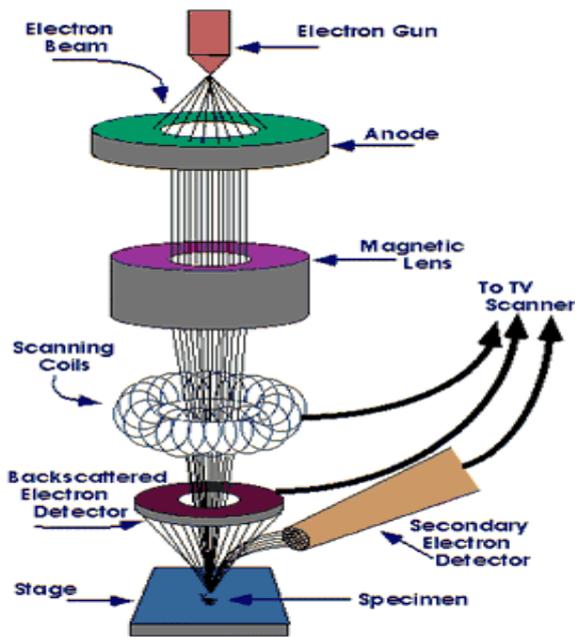


圖 2-7 SEM 主要構造示意圖

電子束照射在試片上，會產生二次電子、背向散射電子、特性 X 光、陰極發光...等，如圖 2-8，而在 SEM 上，主要是偵測二次電子及背向散射電子，若加裝 EDS 或 WDS 附件，則可以偵測特性 X 光作試片元素成分分析。

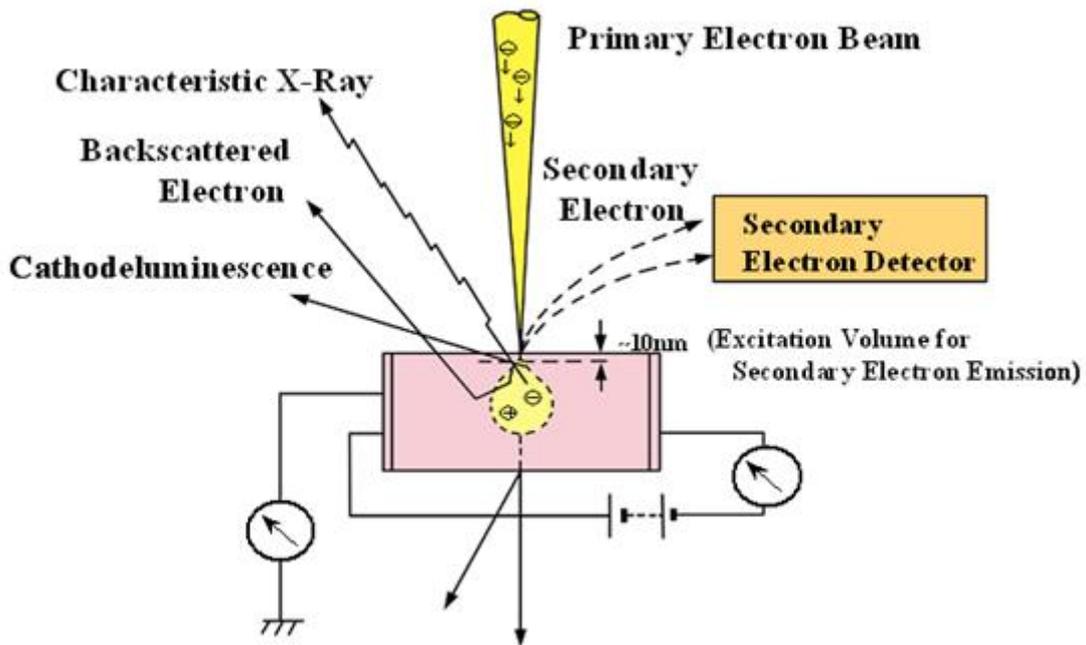


圖 2-8 電子束與試片之作用

電子槍是提供電子的來源，電子束產生的方式會影響解析度的好壞，電子能量分布範圍越小，解析度也就越好。電子槍是用燈絲做為發射源，最常使用的電子槍分為兩大類：熱游離式及場發射式。

熱游離式電子槍又分為鎢絲和六硼化鏷(LaB₆)兩種。此類的原理是利用加熱燈絲，高溫使電子具有足夠的能量克服電子槍材料的功函數(Work Function)，逃離材料表面。

另一種類為場發射式，場發射式電子槍可分為三種：冷場發射式、熱場發射式，以及蕭基發射式。原理是將燈絲加上一極細的針尖，在外加電場的作用之下，可以使能障變小，因此電子可以直接穿隧通過能障離開陰極。由於電子是由尖銳的針尖發射出來，因此可以得到極細而又具有高電流密度的電子束。場發射式電子顯微鏡所得到的解析度比熱游離式電子顯微鏡高，但是所需要的真空度也較高。

我們所使用的熱場發射掃描式電子顯微鏡型號是日本製 JEOL JSM-6500F，如圖 2-9。



圖 2-9 熱場發射掃描式電子顯微鏡硬體圖

2-1.5 場發射特性測量平台

為了測量場發射的特性，我們設計了一個裝置。放置樣品的平台為三明治構造，如圖 2-10，我們選用鐵弗龍當作測量裝置的上下蓋板，將電極及樣品夾在上下蓋板中間，樣品與電極間使用間隔物(Spacer)隔開，四邊用螺絲固定。間隔物的厚度我們準備的是 50 μ m，使用的是日本電氣硝子株式會社(Nippon Electric Glass Co.)所製作的間隔球或是 Kapton 絕緣膜片。電極是用 35mm*90mm 大小的矽晶圓(Silicon wafer)，鍍上 1 μ m 的鈦(Titanium)金屬。

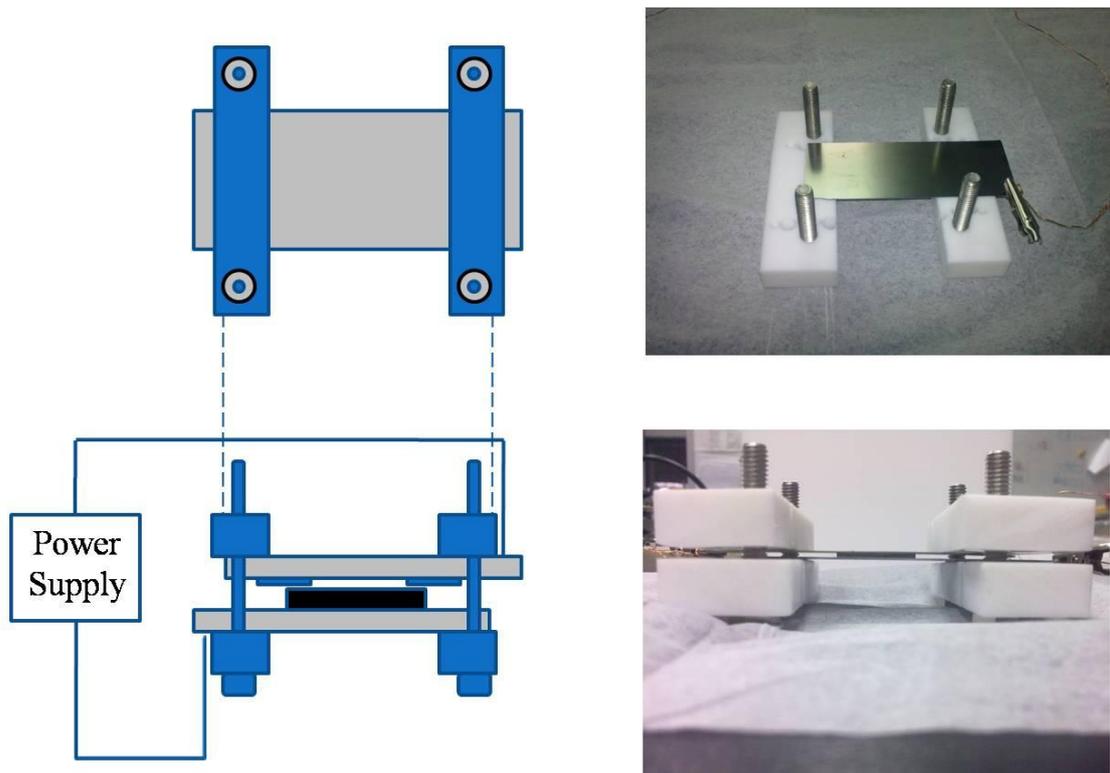


圖 2-10 場發射測量平台概念圖及實體圖

另外，測量場發射特性需外要外加強大電壓，來提供測量時所需要的強電場，因此需要可以提供高壓直流的電源供應器，我們所使用的電源供應器是 Keithley2400(可供電壓範圍： ± 210 伏特)以及 Stanford Research System Model PS350(可供電壓範圍： ± 50 到 5000 伏特)，如圖 2-11。



圖 2-11 直流電源供應器

在測量的過程中，為了避免過多的氣體干擾，降低氣體的解離率，必須要在真空的環境下進行。我們以本實驗室原有的電子束蒸鍍之腔體，將其稍作改變(使用 Feedthrough 作為腔體內導線與腔體外導線連接的裝置)，如圖 2-12，作為場發射量測的真空腔體。以機械幫浦

(Rotary pump)以及冷凝幫浦(Cryo pump)，待真空度抽至約 2×10^{-7} Torr 左右，即開始進行測量。

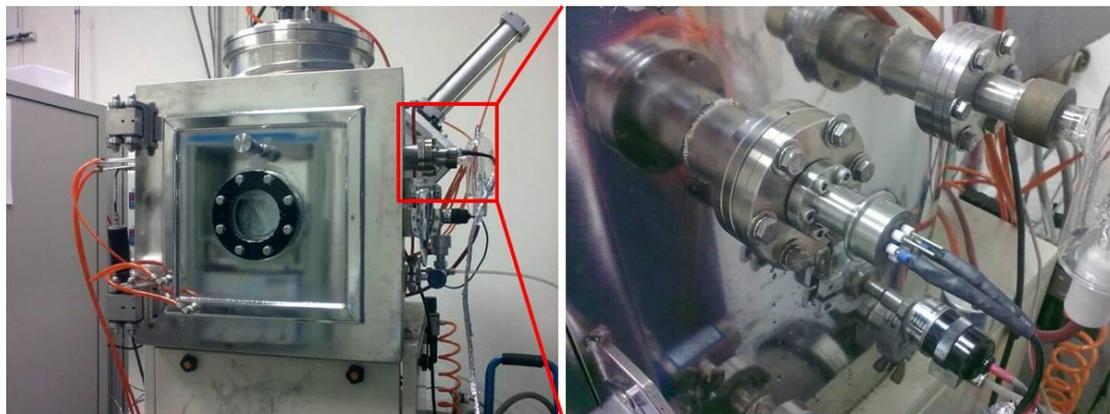


圖 2-12 場發射量測真空腔體



第三章 實驗方法

3-1 實驗流程

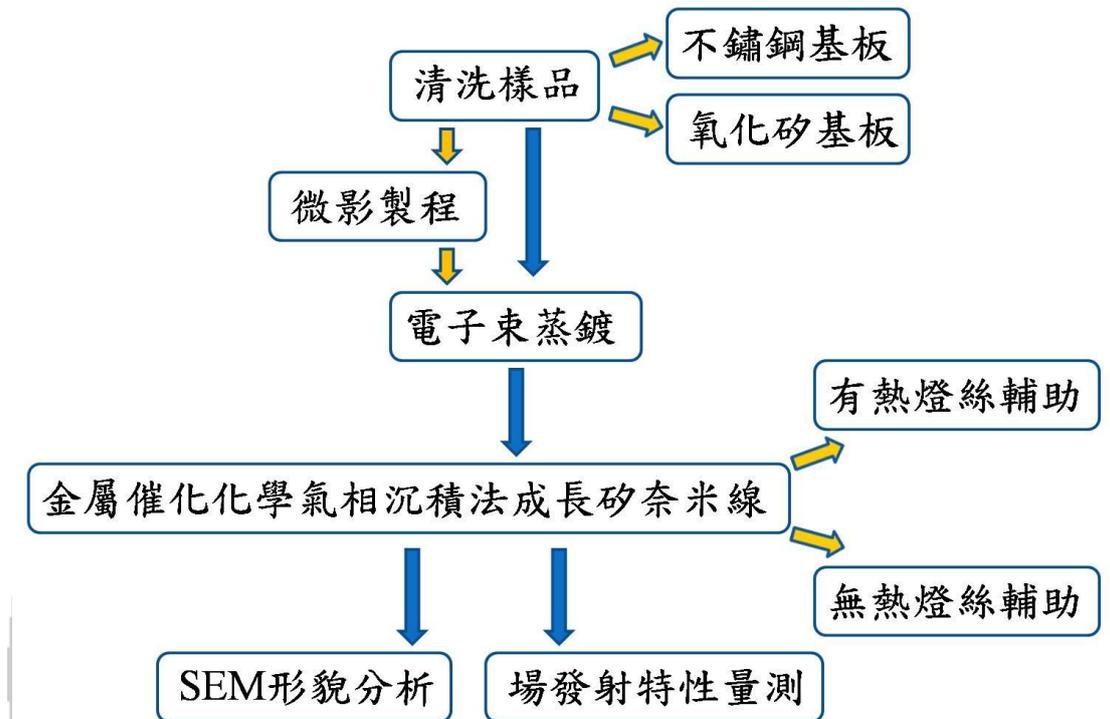


圖 3-1 實驗流程圖

3-1.1 樣品準備

首先將清洗好的基板，分為要使用黃光微影製程(Photolithography process)以及不使用黃光微影製程的基板。使用微影製程的基板做好圖形後，接著將兩種基板使用電子束蒸鍍(Electron beam evaporation)蒸鍍 10nm 的金當作成長矽奈米線的觸媒，然後將使用微影製程的樣品泡入丙酮中舉離(Lift-off)光阻。

3-1.2 清洗基板

我們選擇的基板為非晶的基板，分為兩種：晶格方向(100)的單面拋光矽晶圓，在拋光好的面，沉積 500nm 的二氧化矽(SiO₂)做為非晶絕緣層；另外還有不鏽鋼基板，厚度為 1 mm。

將基板放置於丙酮(Acetone)中，以超音波震盪器震盪 10 分鐘清除有機物，再放置於異丙醇(Isopropylalcohol, IPA)震盪 10 分鐘去除丙酮，接著浸泡於去離子水(Deionized water, DI Water)震盪 10 分鐘去除異丙醇，最後以氮氣槍吹乾，放置於加熱板上加熱 120°C 約 3~5 分鐘，蒸發剩餘水氣。

3-1.3 黃光微影製程(Photolithography process)

將清洗好的基板，放入烤箱(Oven)進行預烤(Pre-bake)，溫度 150°C，時間 45 分鐘，去除水氣。

接著使用旋轉塗佈機(Spin coater)塗佈光阻，我們所選用的光阻型號為 EPG-512，旋轉塗佈機轉速為 6000rpm，光阻厚度約為 1 μ m，再放入烤箱中進行軟烤(Soft bake)，溫度 90°C，時間 30 分鐘。軟烤也稱為曝光前預烤 (Pre-exposure bake) 在曝光之前，樣品上的光阻必須先經過烘烤，以便將光阻層中的溶劑去除，使光阻由原先的液態轉變成固態的薄膜，並使光阻層對樣品表面的附著力增強。

我們所使用的曝印法為接觸曝印法(Contact printing)，如圖 3-7。使用 UV 光源透過光罩(Mask)將圖形轉移到樣品上，光罩圖形(Pattern)為圓型陣列，圓形大小 5 μ m，圖形間隔 5 μ m。曝光(Exposure)時間 5 秒後，將樣品放入顯影液，輕微晃動樣品，顯影時間 20 秒，顯影液型號是 EPD-1000，再浸泡去離子水 30 秒，洗淨表面的顯影液。最後進行硬烤(Hard bake)，溫度 120°C，時間 30 分鐘。硬烤又稱曝後烤(Postbaking)，是將顯影製程後光阻內所殘餘的溶劑加熱蒸發而減到最低，其目的也是為了加強光阻的附著力，以便利後續的製程。因為微影製程是為了 patterned 接下來要沉積的觸媒，所以本文所敘述的微影製程，我們定義為 patterned 觸媒。做完微影製程的樣品如圖 3-2。

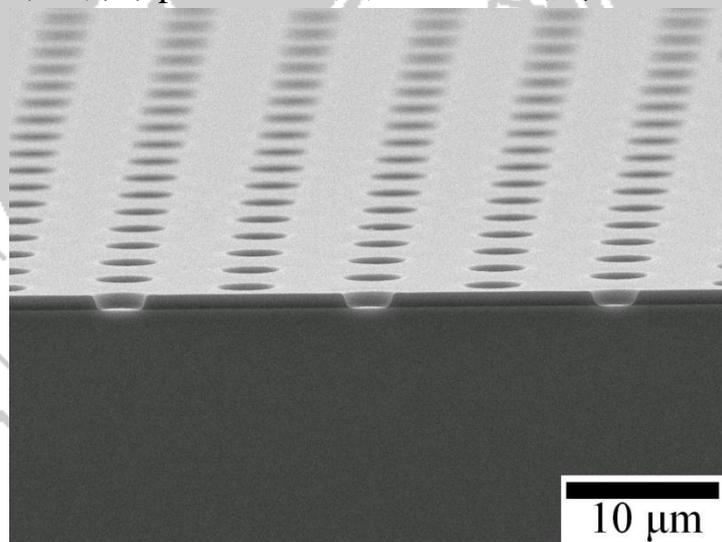


圖 3-2 微影製程後之樣品形貌

3-1.4 電子束蒸鍍觸媒

以金(Gold)當作成長矽奈米線之觸媒。將微影製程完成的樣品，放置於電子束蒸鍍系統(Electron Beam Evaporator)之腔體內，先以機械幫浦(Rotary pump)先粗抽至 10⁻³ Torr 左右，再以冷凝幫浦(Cryo pump)抽至 10⁻⁷ Torr。確認製程冷卻水啟動，接著打開電子源，提升電流將金加熱至熔融狀態，以鍍率 0.01nm/s，沉積 10nm 金於樣品上。

3-1.5 去除光阻

將樣品放入丙酮(Acetone)溶液中，進行舉離(Lift off)的動作，以超音波震盪器震盪 5 秒左右，拿起看光阻是否完全去除，反覆此動作直到光阻完全去除。再以異丙醇(IPA)及去離子水(DI water)清洗樣品，即完成樣品準備。去除光阻後之樣品形貌如圖 3-3。

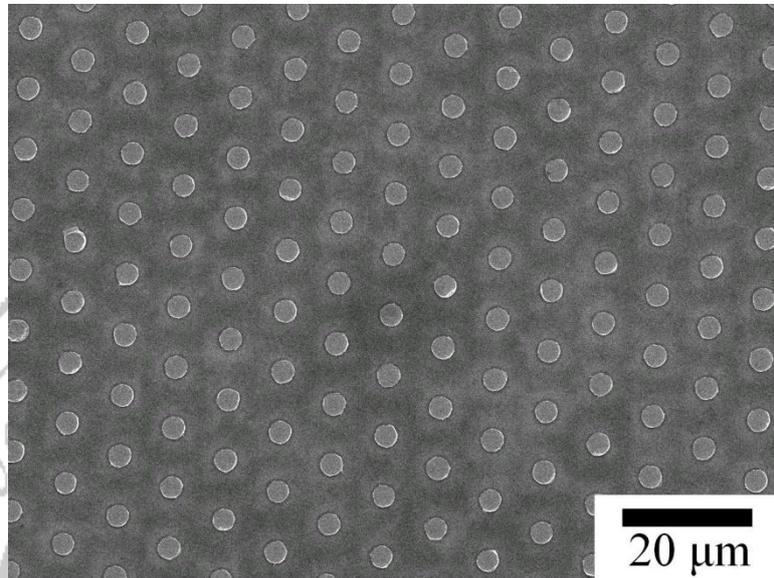
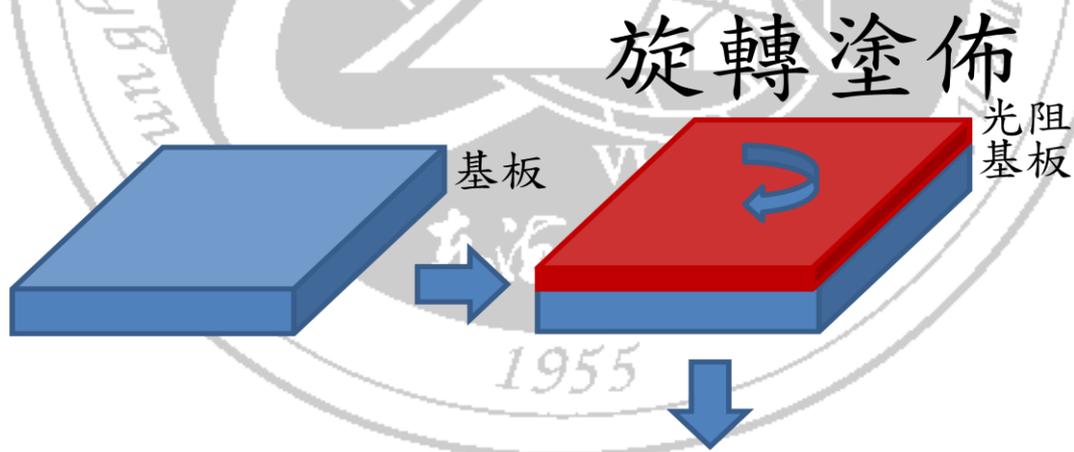


圖 3-3 去除光阻後之樣品形貌

整個樣品準備的流程示意圖如圖 3-4。



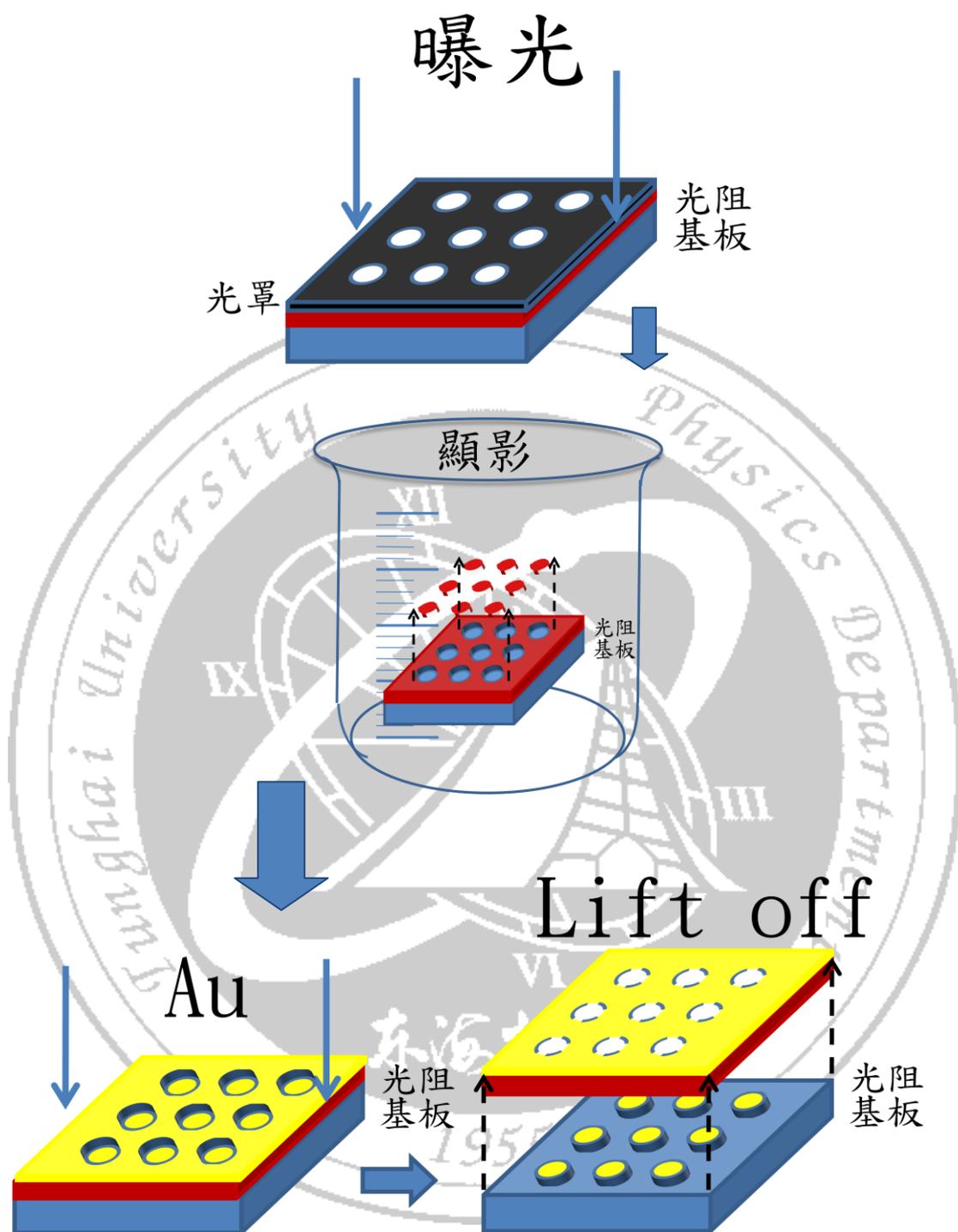


圖 3-4 微影製程示意圖

3-2 成長矽奈米線

成長方式為金屬催化化學氣相沉積，再分為有熱燈絲輔助(HWCVD)與無熱燈絲輔助。本實驗室先前研究[24]，以熱燈絲輔助的方法可在低溫的環境，非晶的基板上面，成長出筆直形貌的矽奈米線，如圖 3-5。

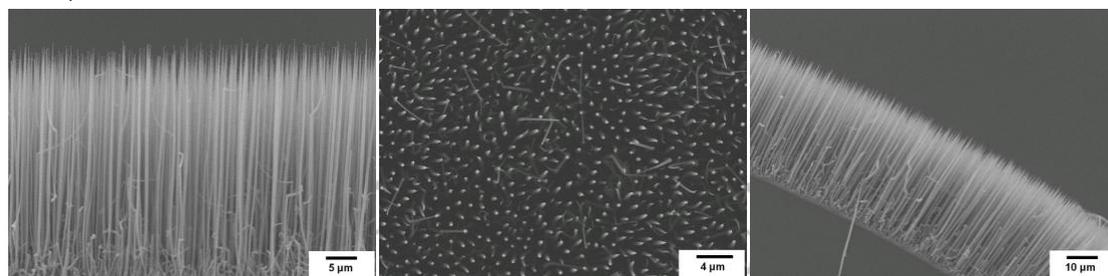


圖 3-5 以熱燈絲輔助成長之筆直矽奈米線

將基板放置於載台上送入低壓化學氣相沈積系統(LPCVD)中抽真空，首先以機械幫浦將 CVD 的壓力由一大氣壓抽至 1×10^{-3} Torr，再將渦輪分子幫浦將 CVD 壓力由 1×10^{-3} Torr 抽至 1×10^{-6} Torr 後，開始準備一般矽奈米線成長所需的步驟。實驗條件如表 3-1 與表 3-2，為四氫化矽(SiH_4)50sccm(Standard Cubic Centimeter per Minute)，氫氣(H_2)200sccm，氬氣(Ar)200sccm;不同的摻雜氣體分別為二硼烷(B_2H_6)4sccm 以及氫化磷(PH_3)4sccm。

爐管中區加溫 500°C ，中區為基板載台放置的區域。將製程氣體通入後，把壓力控制在 30Torr，成長時間 30 分鐘。

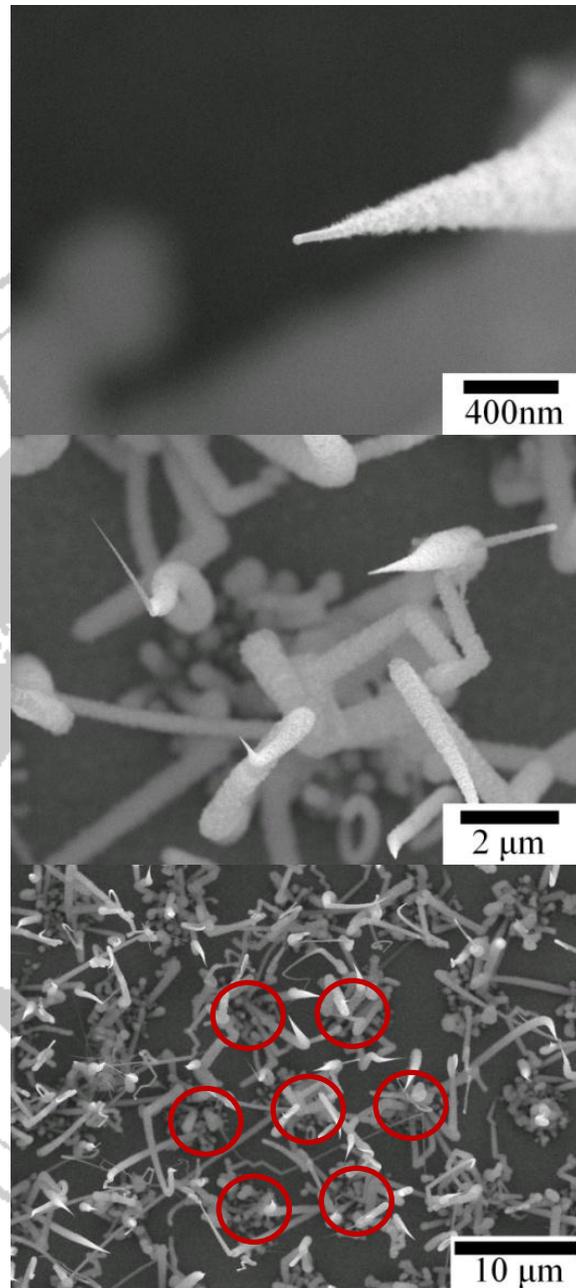
3-2.1 有熱燈絲輔助金屬催化化學氣相沈積

選取有微影製程的樣品(Patterned Au 樣品)，利用表 3-1 之條件，成長不同摻雜的矽奈米線。

表 3-1 以熱燈絲輔助成長奈米線之條件

樣品	SiH_4	B_2H_6	PH_3	Ar	H_2
n 型	50sccm		4sccm	200sccm	200sccm
p 型	50sccm	4sccm		200sccm	200sccm
本質(Intrinsic)	50sccm			200sccm	200sccm
爐管溫度/壓力	500°C/30Torr				
燈絲電流	40 安培(A)				
成長時間	30 分鐘				

以氫化磷(PH_3)作為摻雜氣體，成長矽奈米線，圖 3-6 為 n 型矽奈米線 SEM 俯視圖，從俯視角度來看，pattern 的效果似乎不太明顯，研判是因為奈米線的底部並不是非常筆直，導致由俯視圖來看，被底部的奈米線干擾視線。



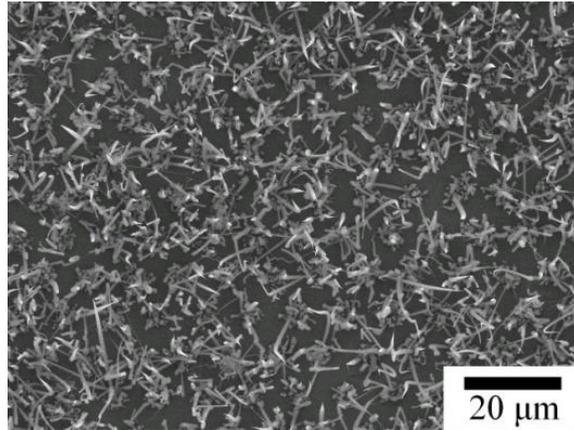
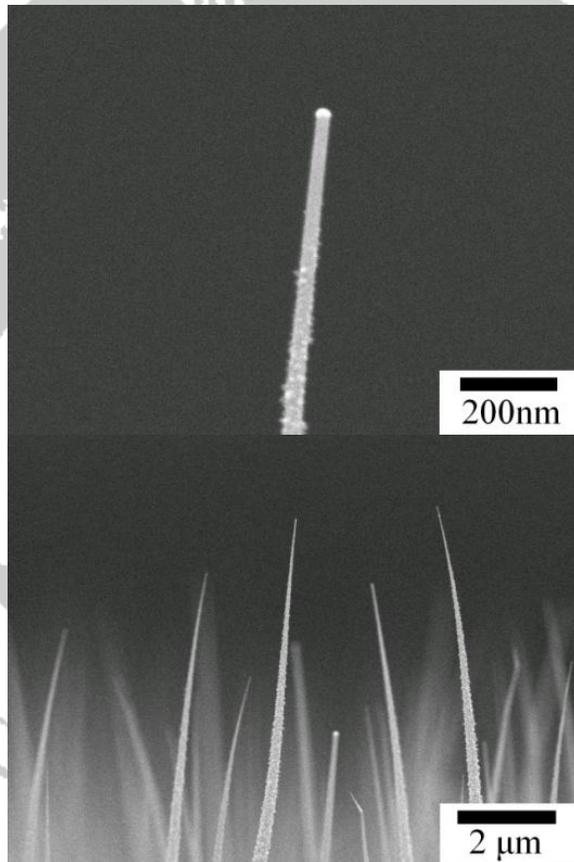


圖 3-6 熱燈絲輔助成長 n 型摻雜矽奈米線 SEM 俯視圖

由側面圖來看，如圖 3-7，奈米線的頂部還算整齊，但是底部就較為凌亂，所以造成俯視圖視覺上的差異。



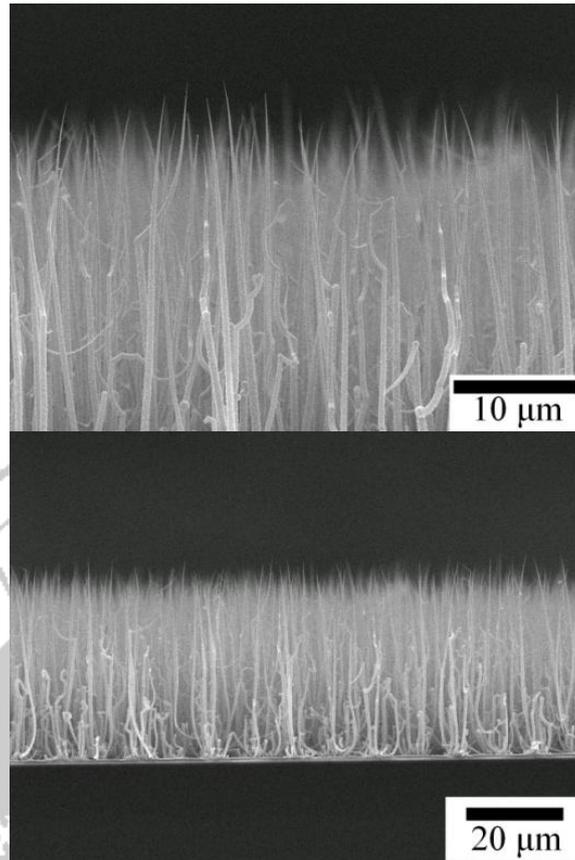
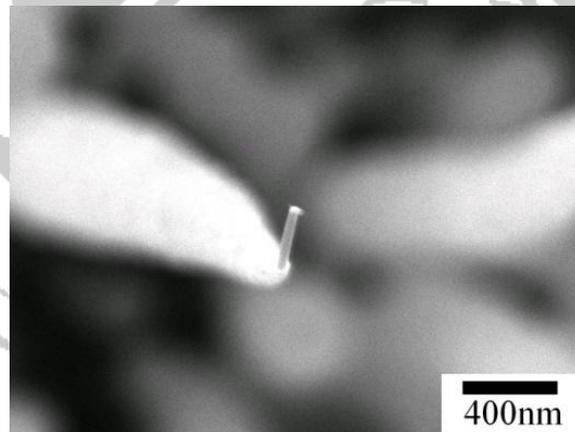


圖 3-7 熱燈絲輔助成長 n 型摻雜矽奈米線 SEM 側面圖

接著使用二硼烷(B_2H_6)作為摻雜氣體來成長 p 型矽奈米線，如圖 3-8，由圖看出 pattern 的形狀滿明顯的。



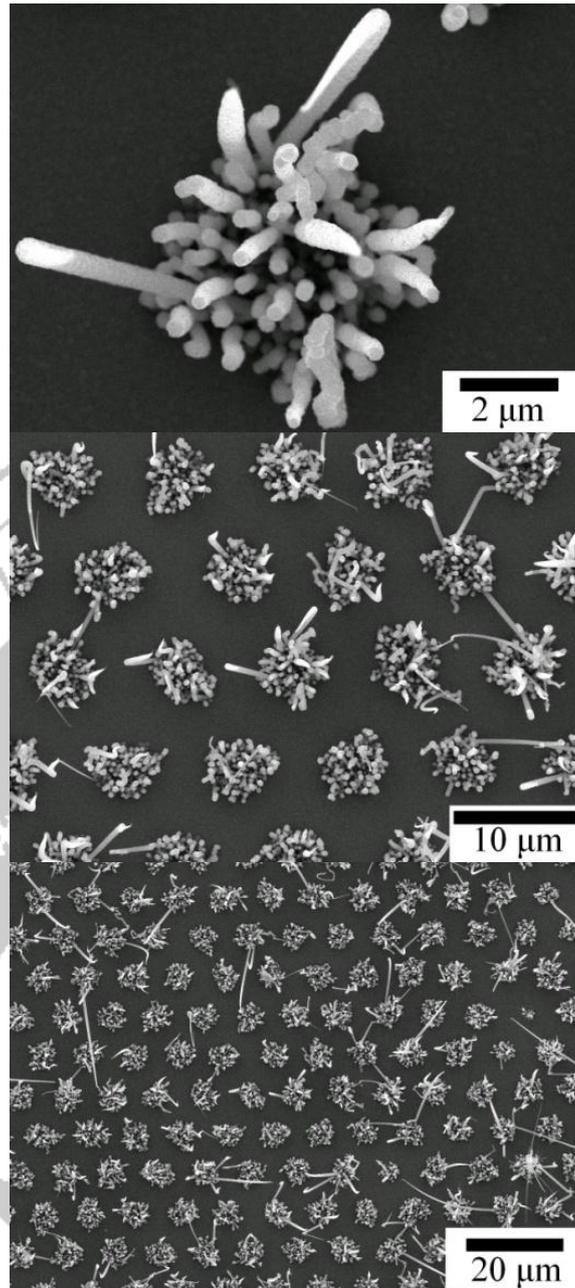


圖 3-8 熱燈絲輔助成長 p 型摻雜矽奈米線 SEM 俯視圖

由側面圖(圖 3-9)可以發現，p 型矽奈米線的筆直度比 n 型矽奈米線好，由於底部筆直，所以由俯視角度才能清楚分辨 pattern 的位置。不過頂端卻有一小段彎曲的部份，這也是 n 型矽奈米線沒有發現的。

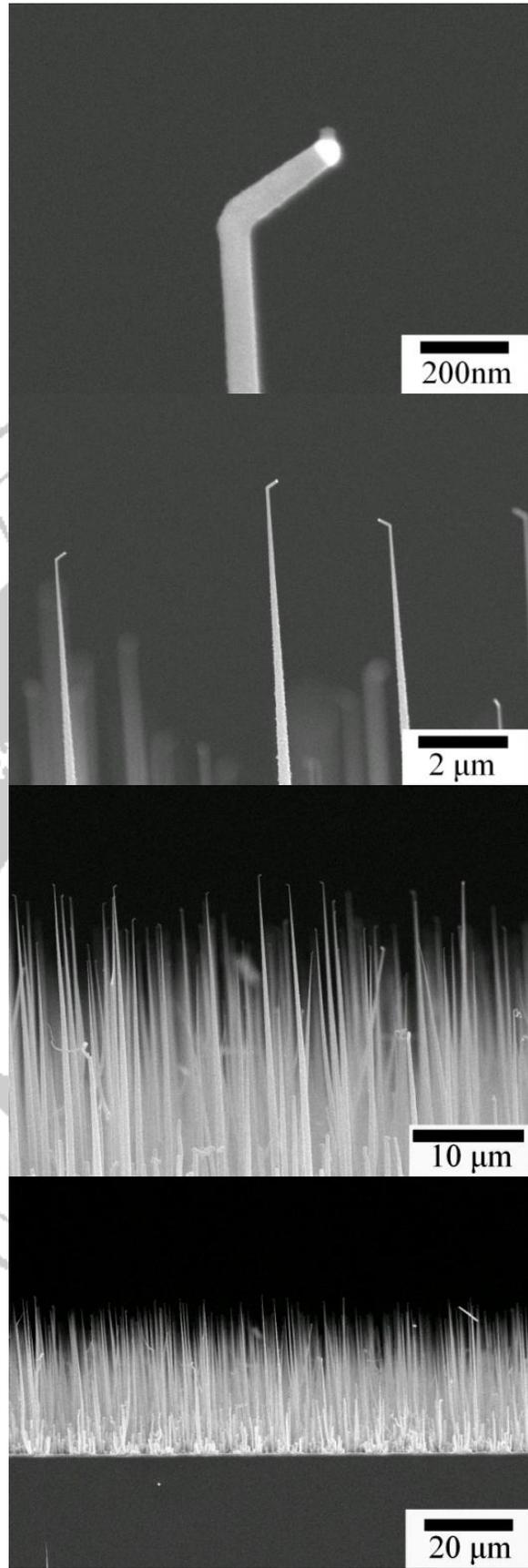


圖 3-9 熱燈絲輔助成長 p 型摻雜矽奈米線 SEM 側面圖

再來不使用摻雜氣體，成長本質(Intrinsic)矽奈米線，如圖 3-10。

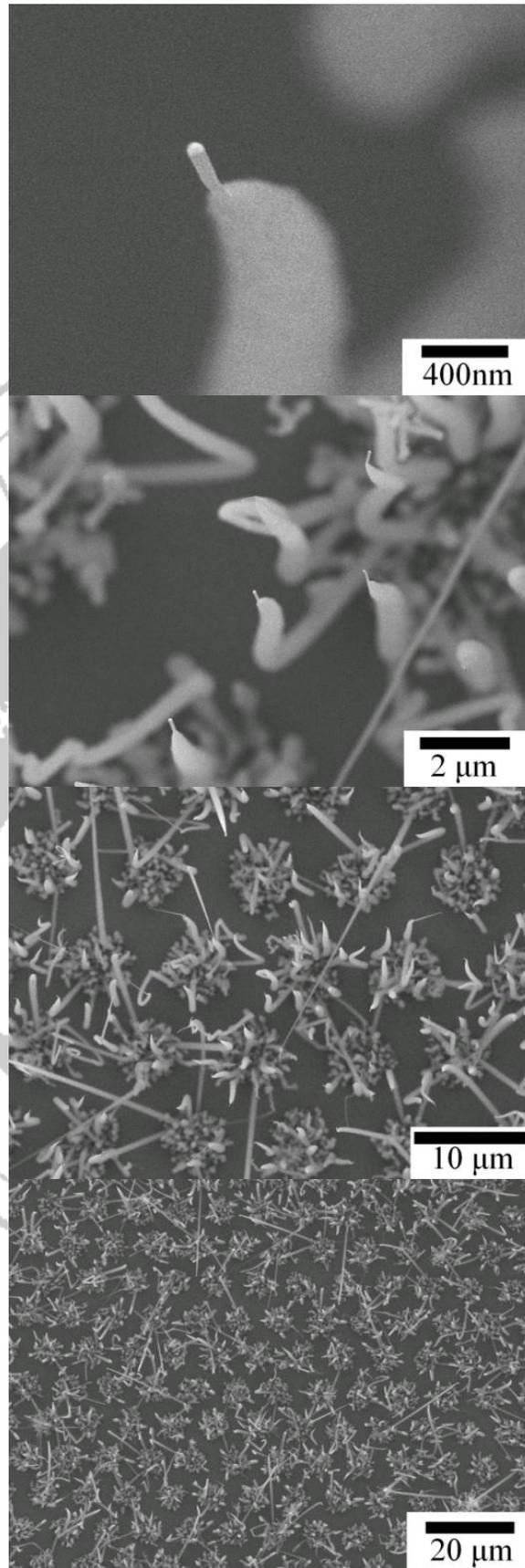


圖 3-10 熱燈絲輔助成長本質矽奈米線 SEM 俯視圖

由圖 3-11，本質矽奈米線頂部跟 p 型奈米線一樣有彎曲的現象。

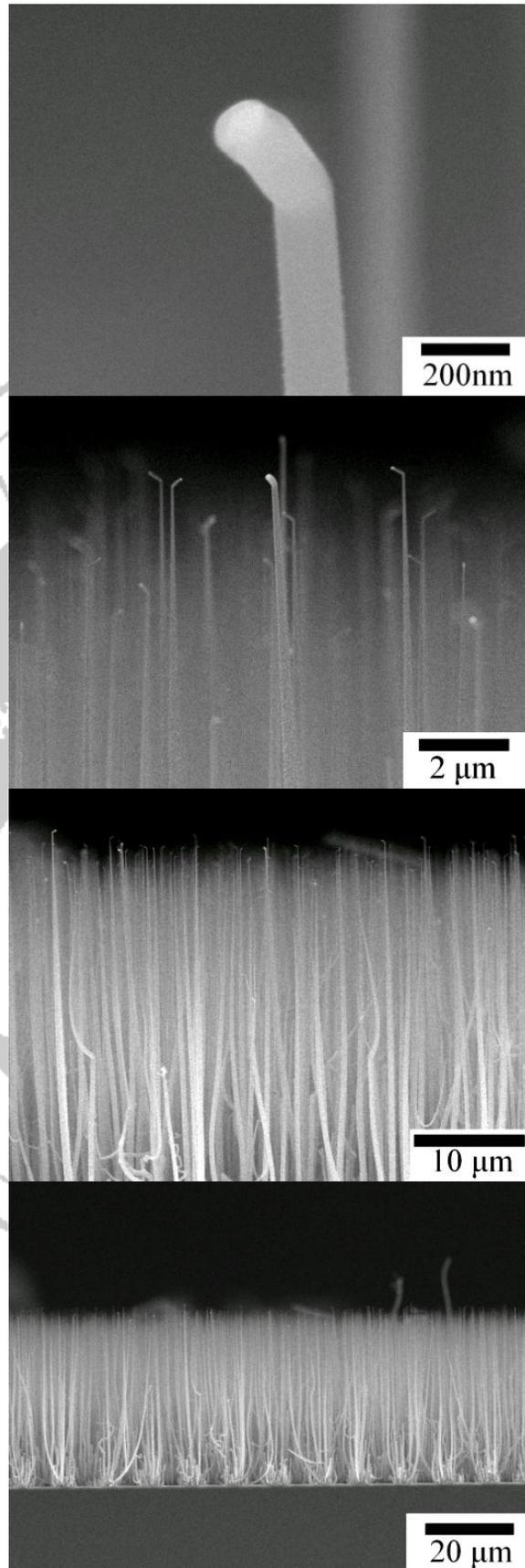


圖 3-11 熱燈絲輔助成長本質矽奈米線 SEM 側面圖

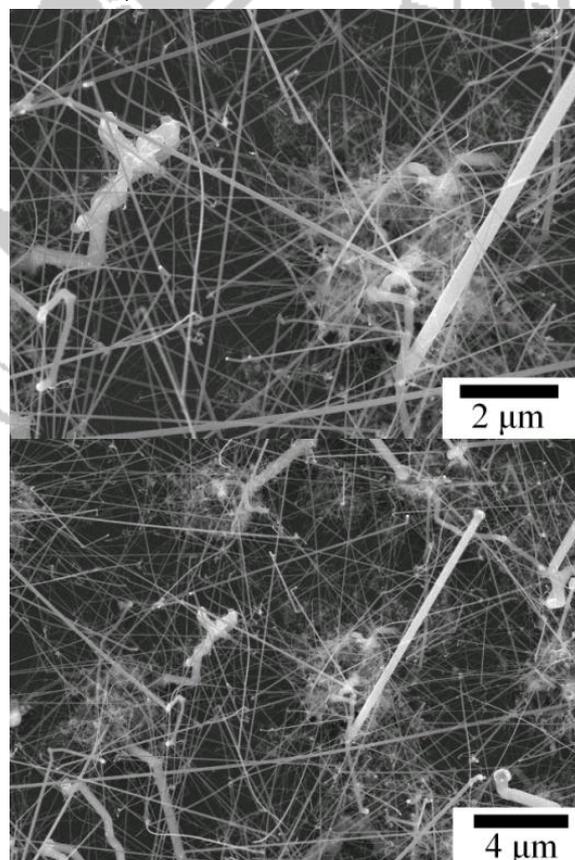
3-2.2 無熱燈絲輔助金屬催化化學氣相沈積

為了比較熱燈絲輔助與無熱燈絲輔助的效果，我們利用同樣的條件，成長一批無熱燈絲輔助的樣品。實驗條件如表 3-2。

表 3-2 無熱燈絲輔助成長奈米線之條件

樣品	SiH ₄	B ₂ H ₆	PH ₃	Ar	H ₂
n 型	50sccm		4sccm	200sccm	200sccm
p 型	50sccm	4sccm		200sccm	200sccm
本質(Intrinsic)	50sccm			200sccm	200sccm
爐管溫度/壓力	500°C/30Torr				
成長時間	30 分鐘				

以氫化磷(PH₃)作為摻雜氣體，成長矽奈米線，圖 3-12、圖 3-13 為 n 型矽奈米線 SEM 圖。



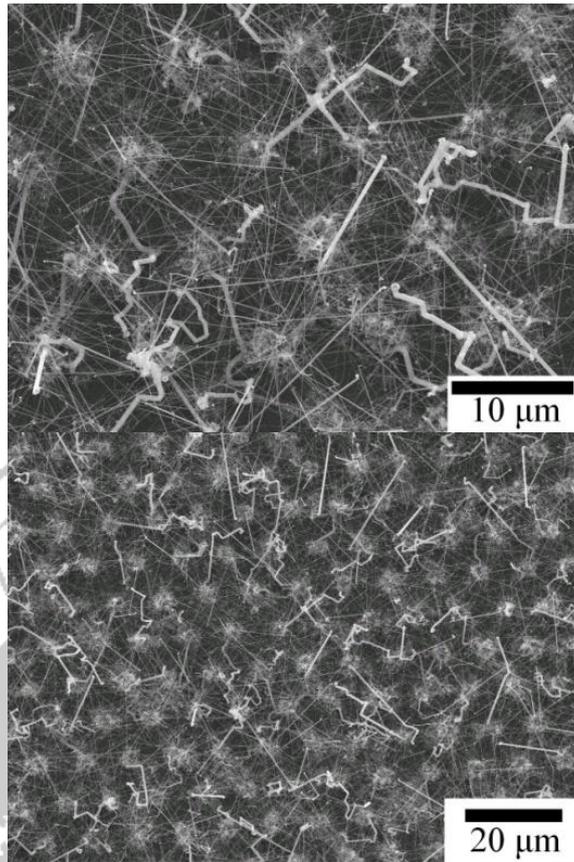
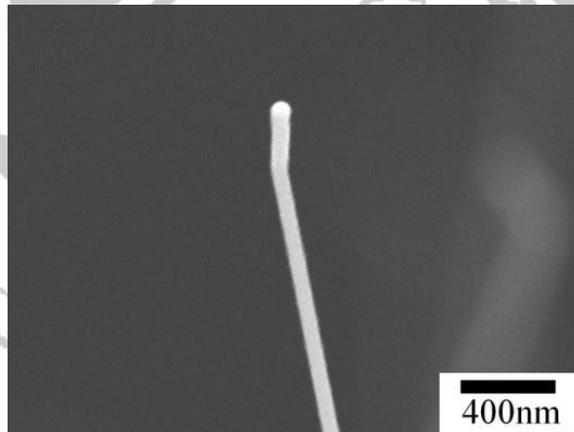


圖 3-12 無熱燈絲輔助成長 n 型矽奈米線 SEM 俯視圖

從圖 3-13 觀察，奈米線的形貌比有熱燈絲輔助的樣品比較是相當凌亂的。



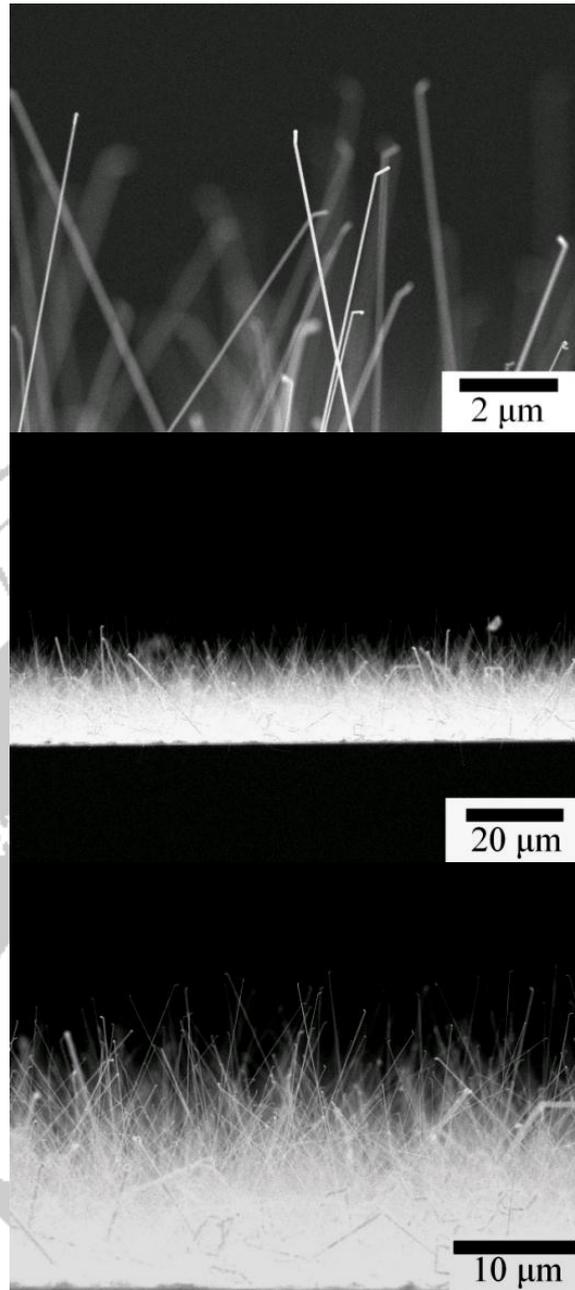


圖 3-13 無熱燈絲輔助成長 n 型矽奈米線 SEM 側面圖

接著使用二硼烷(B_2H_6)作為摻雜氣體來成長 p 型矽奈米線，如圖 3-14、3-15。

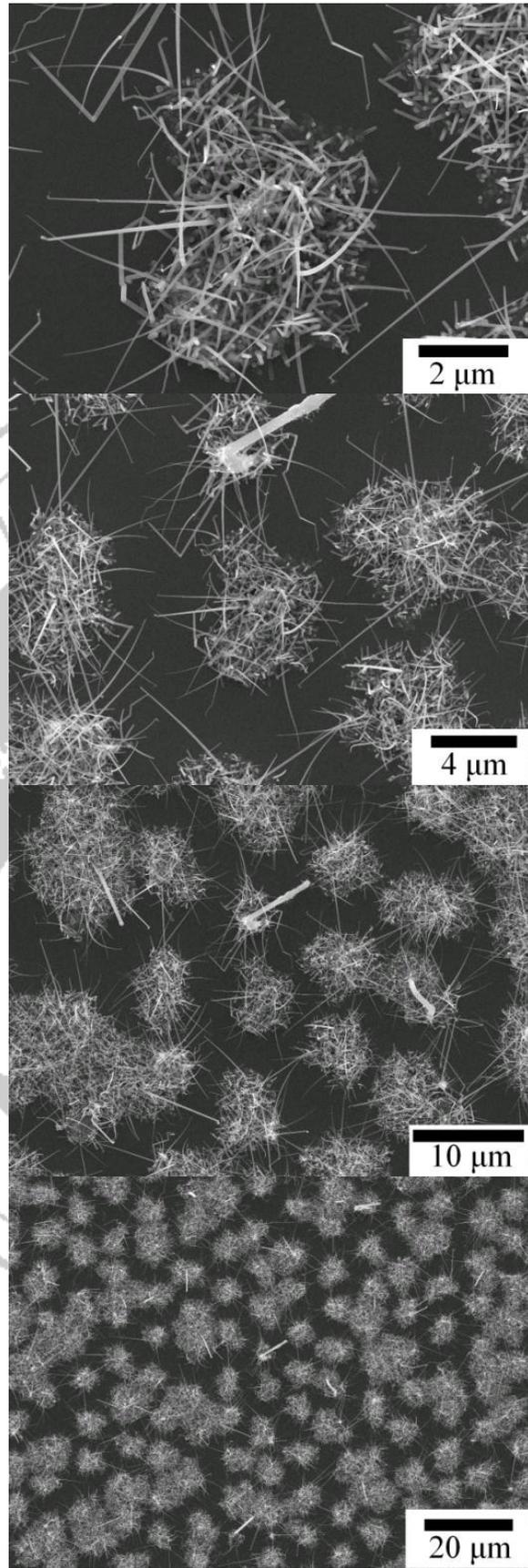


圖 3-14 無熱燈絲輔助成長 p 型矽奈米線 SEM 俯視圖

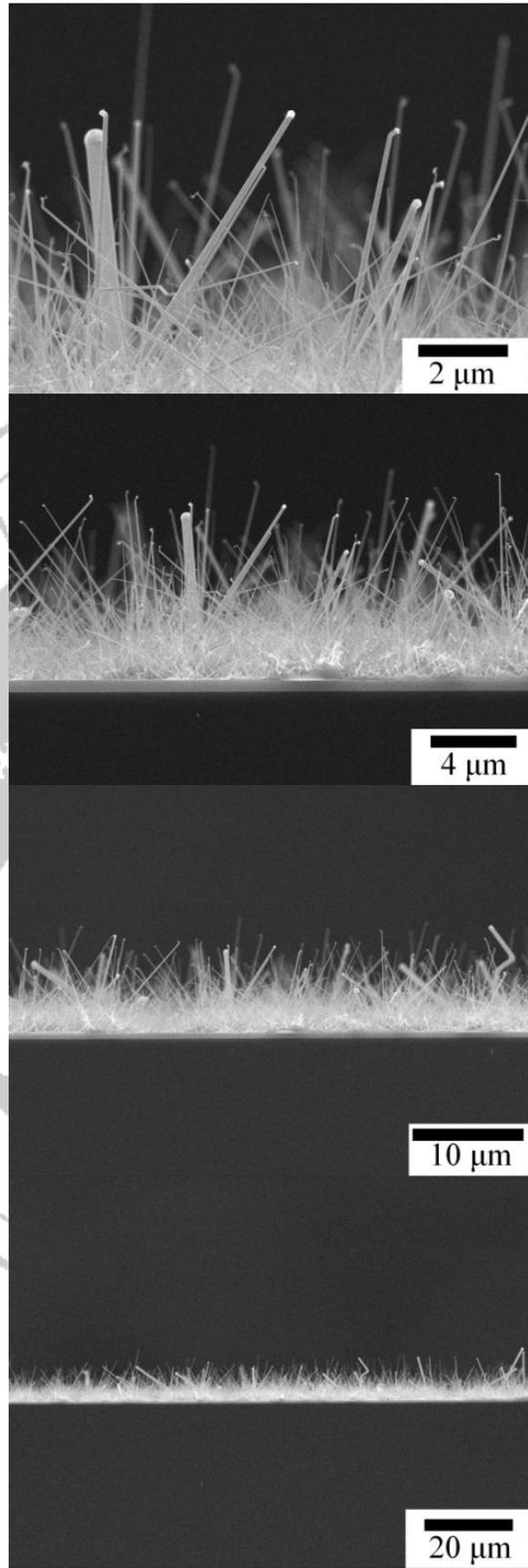


圖 3-15 無熱燈絲輔助成長 p 型矽奈米線 SEM 側面圖

最後不加入任何摻雜氣體，成長本質矽奈米線，如圖 3-16、3-17。

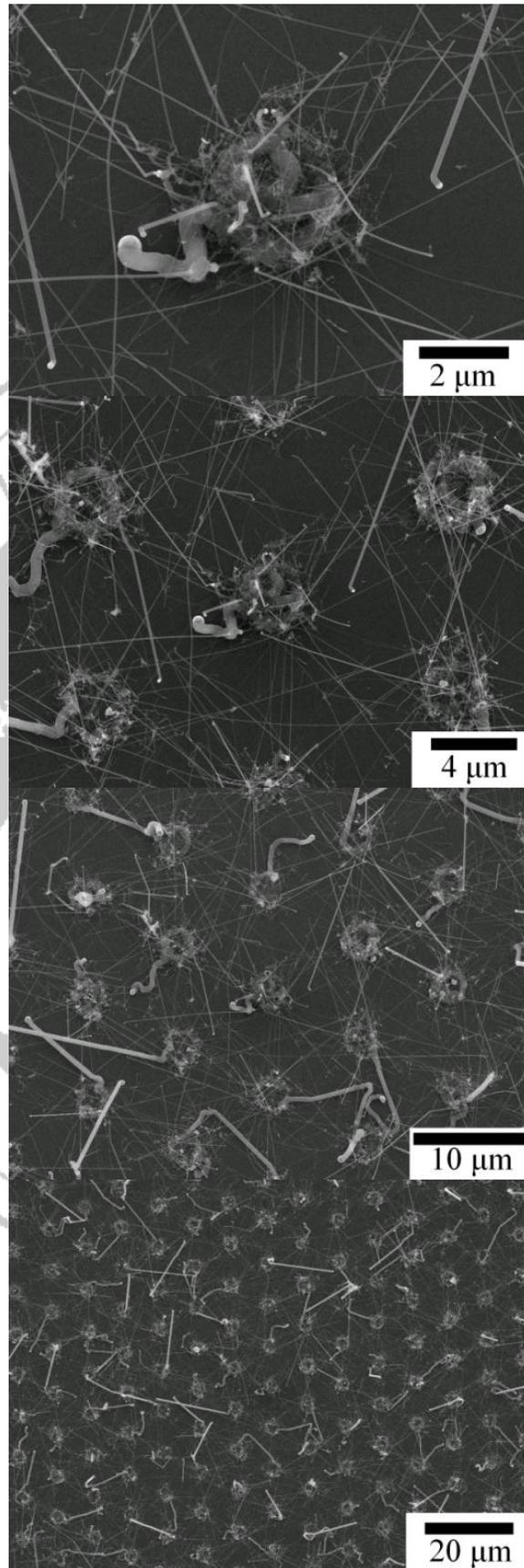


圖 3-16 無熱燈絲輔助成長本質矽奈米線 SEM 俯視圖

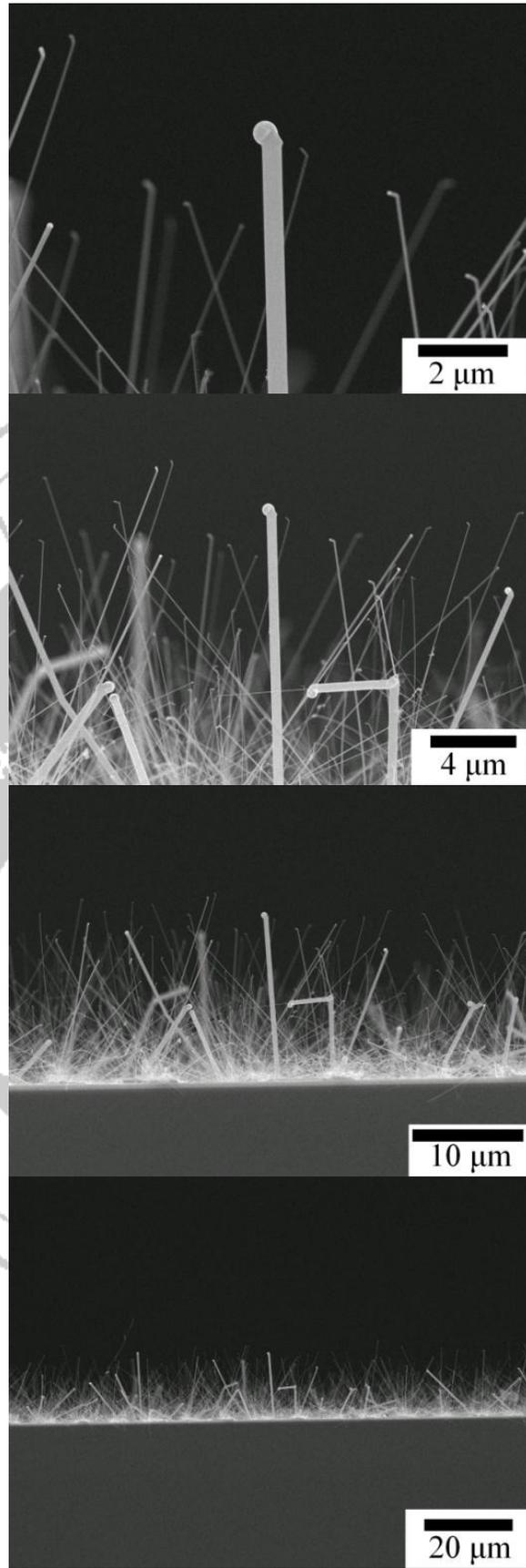


圖 3-17 無熱燈絲輔助成長本質矽奈米線 SEM 側面圖

第四章 結果與討論

對於影響場發射體除了材料的功函數之外，奈米線的形貌以及長寬比(Aspect ratio)也是非常重要的因素。以下對於奈米線的長寬比做分析，以及樣品的場發射特性量測。

4-1 矽奈米線的長度直徑分析

4-1.1 熱燈絲催化 n 型矽奈米線長度直徑統計

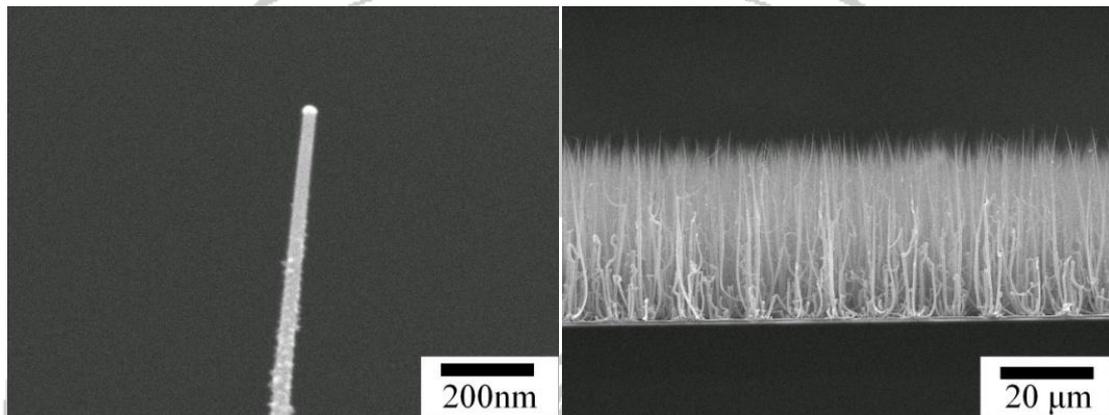


圖 4-1 熱燈絲催化 n 型矽奈米線

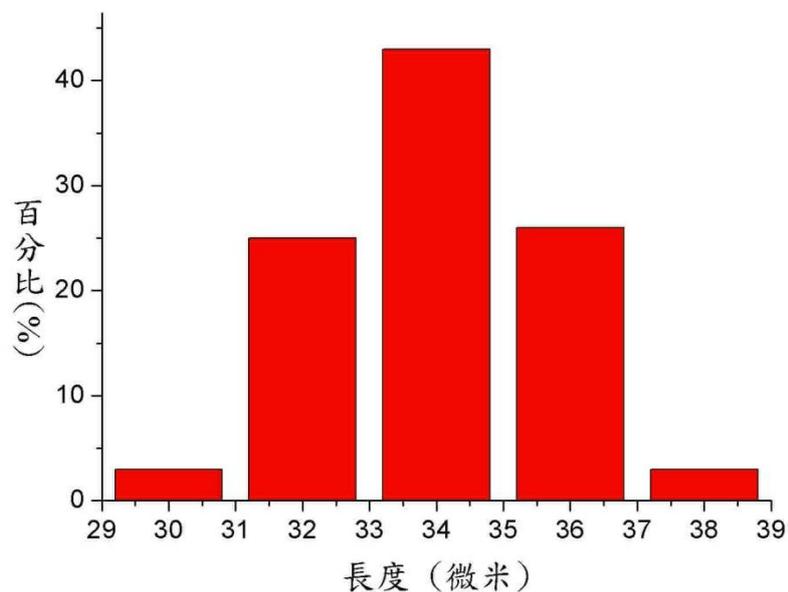


圖 4-2 熱燈絲催化 n 型矽奈米線長度統計

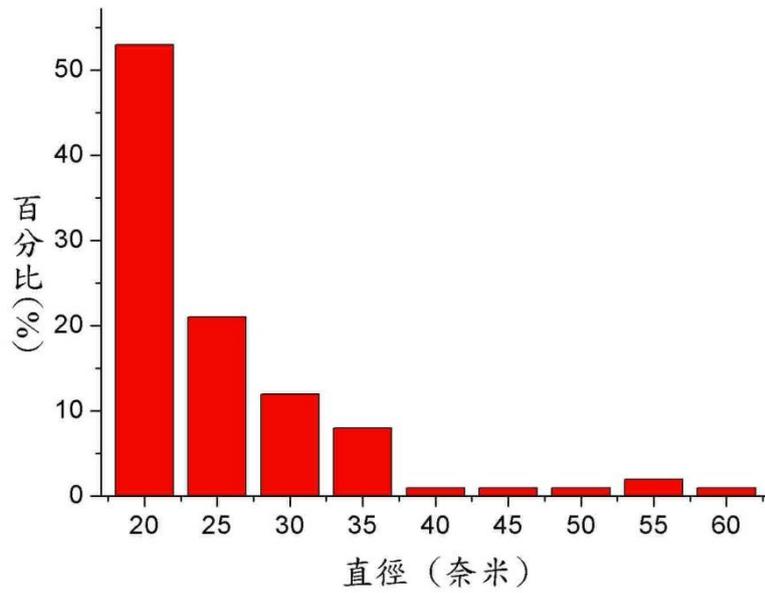


圖 4-3 熱燈絲催化 n 型矽奈米線直徑統計

熱燈絲催化 n 型矽奈米線平均長度是 $34.7\mu\text{m}$ ，平均直徑是 27.7nm ，長寬比是 2.50×10^3 。

4-1.2 熱燈絲催化 p 型矽奈米線長度直徑統計

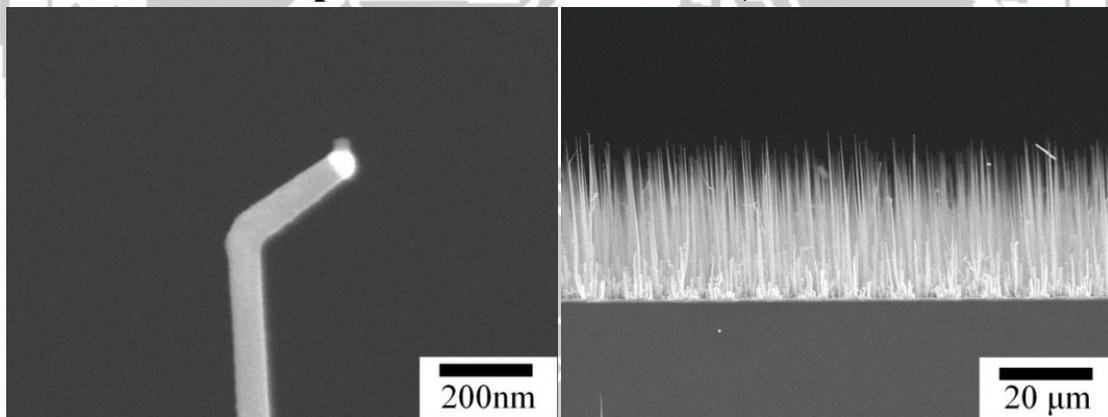


圖 4-4 熱燈絲催化 p 型矽奈米線

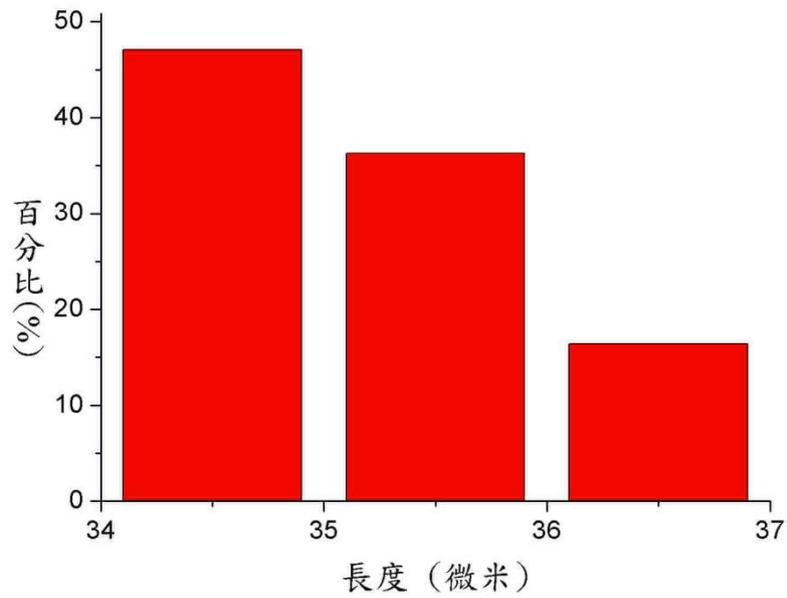


圖 4-5 熱燈絲催化 p 型矽奈米線長度統計

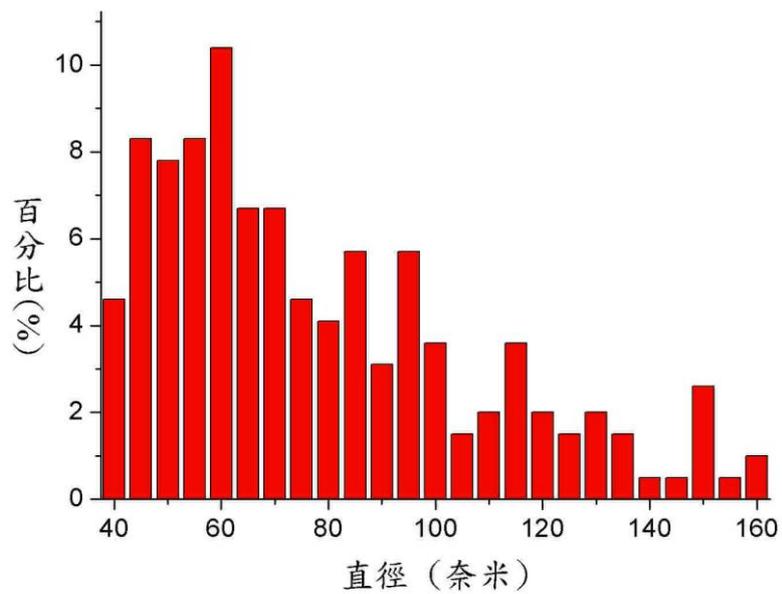


圖 4-6 熱燈絲催化 p 型矽奈米線直徑統計

熱燈絲催化 p 型矽奈米線平均長度是 35.2μm，平均直徑是 79.1nm，長寬比是 9.0×10^2 。

4-1.3 熱燈絲催化本質矽奈米線長度直徑統計

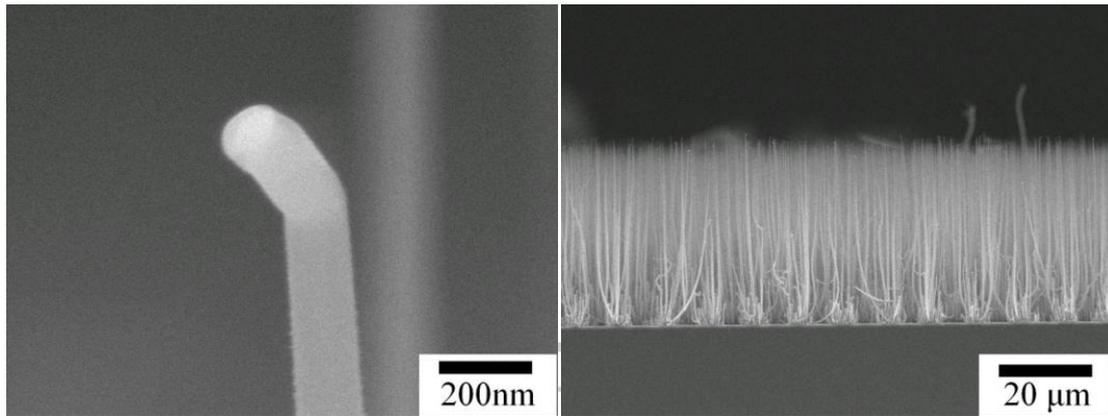


圖 4-7 熱燈絲催化本質矽奈米線

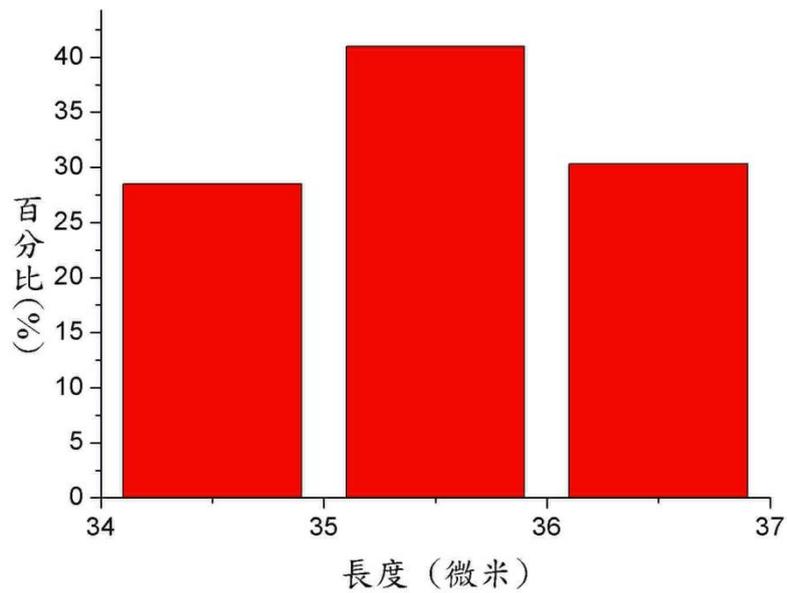


圖 4-8 熱燈絲催化本質矽奈米線長度統計

東海物理

1955

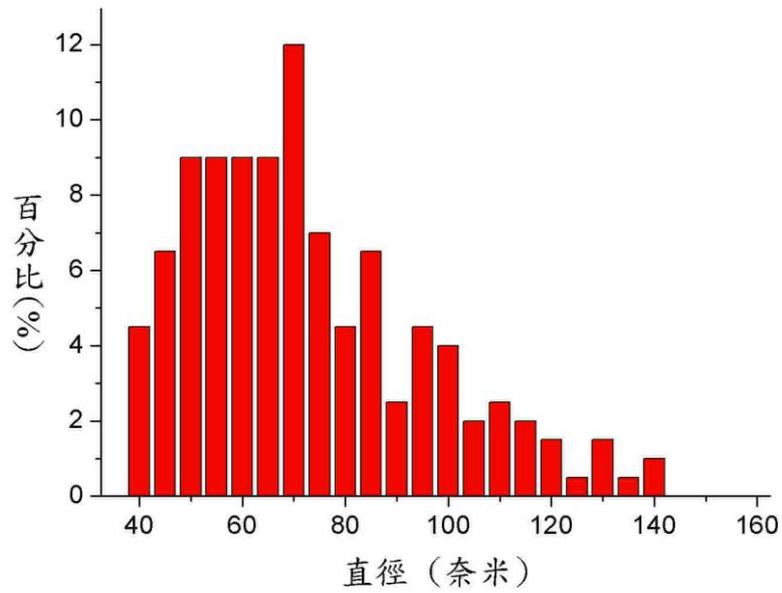


圖 4-9 熱燈絲催化本質矽奈米線直徑統計

熱燈絲催化本質矽奈米線平均長度是 $35.5\mu\text{m}$ ，平均直徑是 74.8nm ，長寬比是 9.5×10^2 。

4-1.4 無熱燈絲催化 n 型矽奈米線長度直徑統計

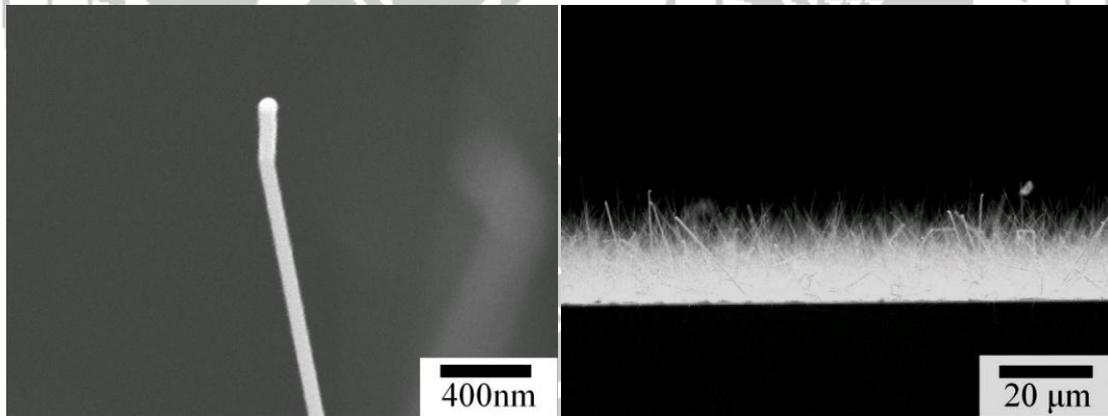


圖 4-10 無熱燈絲催化 n 型矽奈米線

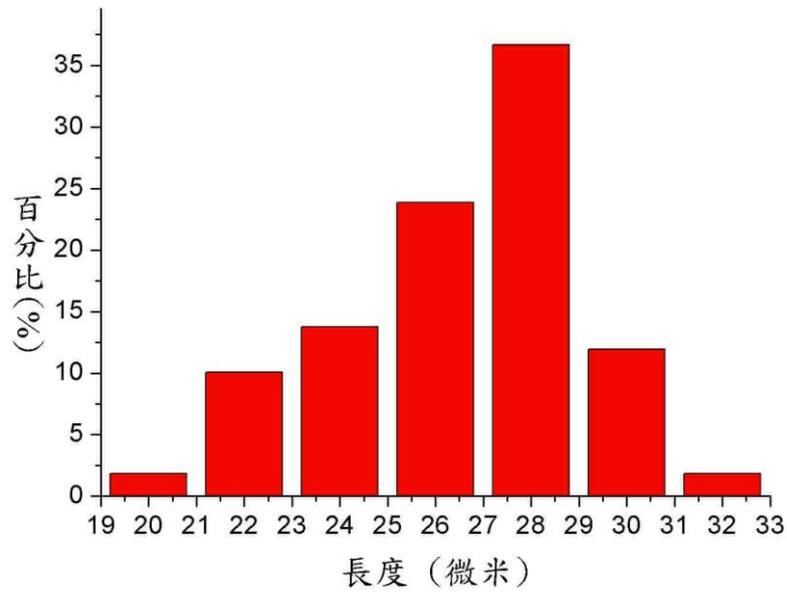


圖 4-11 無熱燈絲催化 n 型矽奈米線長度統計

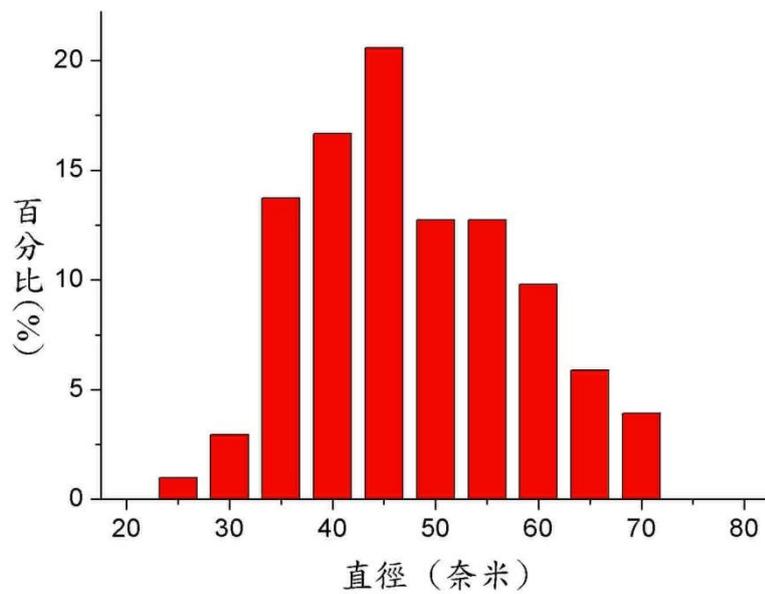


圖 4-12 無熱燈絲催化 n 型矽奈米線直徑統計

無熱燈絲催化 n 型矽奈米線平均長度是 $25.9\mu\text{m}$ ，平均直徑是 45.7nm ，長寬比是 1.13×10^3 。

4-1.5 無熱燈絲催化 p 型矽奈米線長度直徑統計

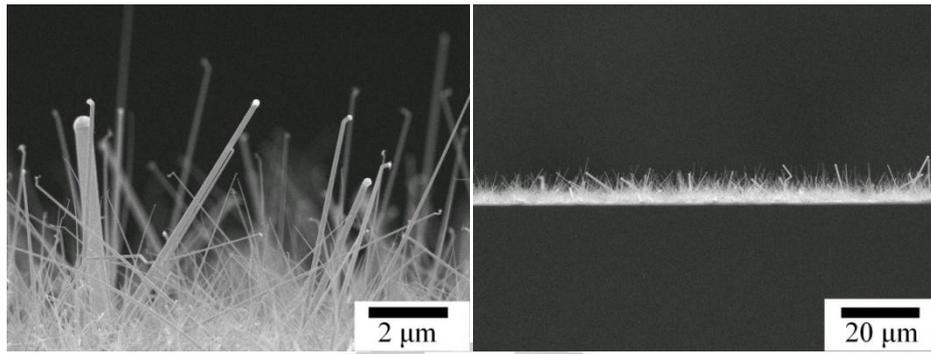


圖 4-13 無熱燈絲催化 p 型矽奈米線

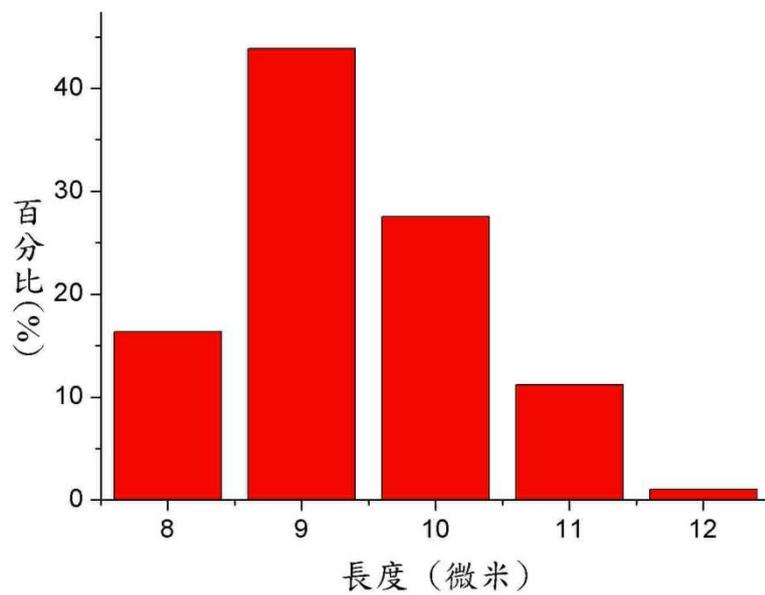


圖 4-14 無熱燈絲催化 p 型矽奈米線長度統計

東海物理

1955

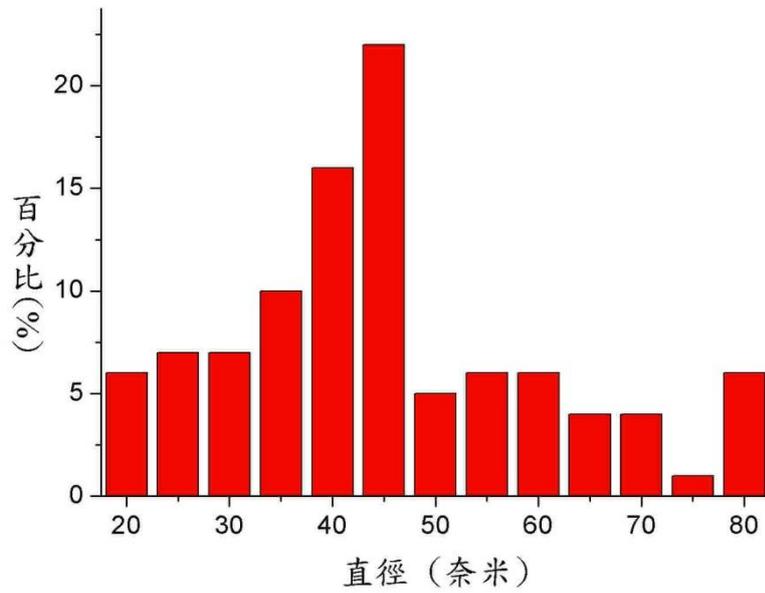


圖 4-15 無熱燈絲催化 p 型矽奈米線直徑統計

無熱燈絲催化 p 型矽奈米線平均長度是 $9.7\mu\text{m}$ ，平均直徑是 47.3nm ，長寬比是 4.1×10^2 。

4-1.6 無熱燈絲催化本質矽奈米線長度直徑統計

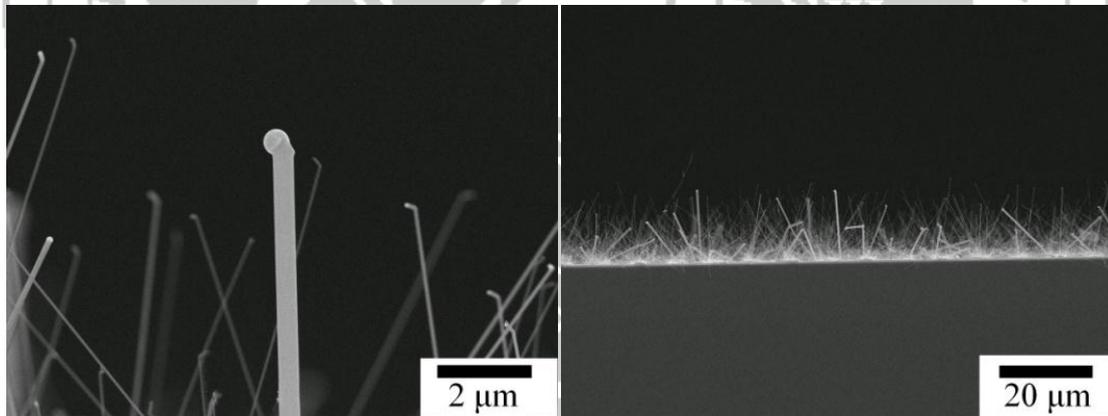


圖 4-16 無熱燈絲催化本質矽奈米線

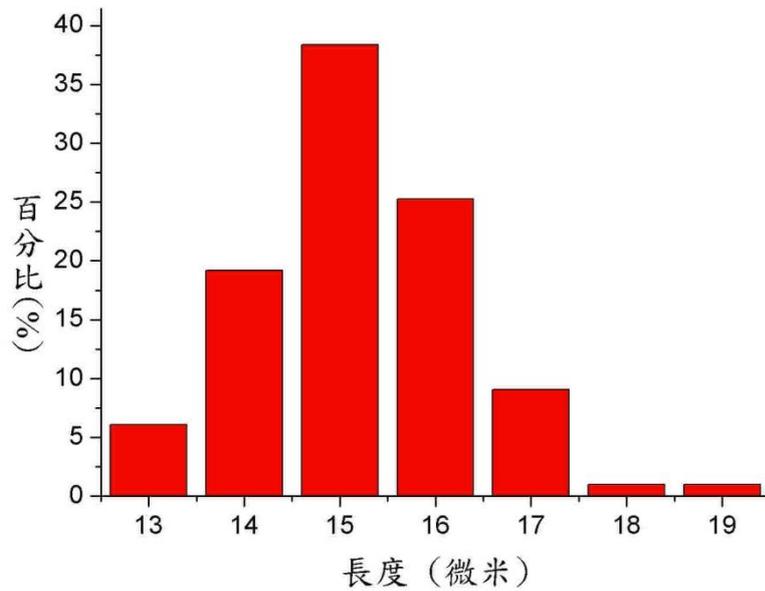


圖 4-17 無熱燈絲催化本質矽奈米線長度統計

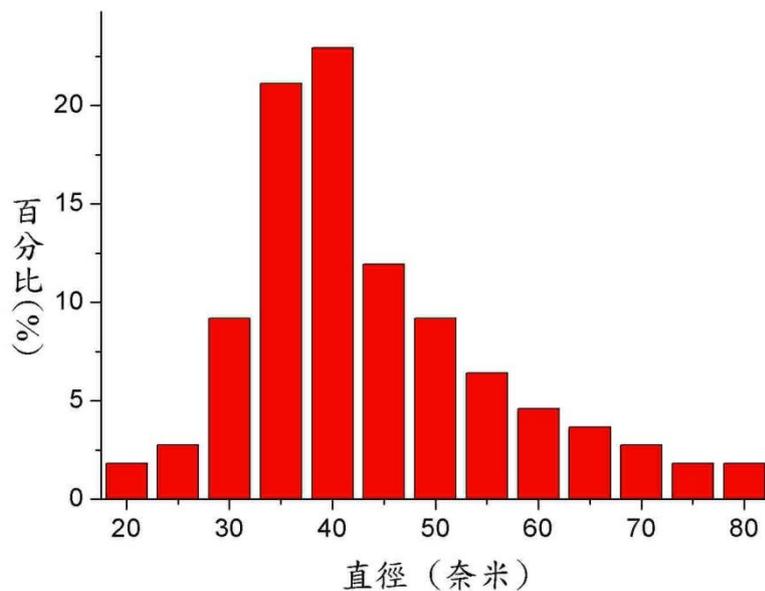


圖 4-18 無熱燈絲催化本質矽奈米線直徑統計

無熱燈絲催化本質矽奈米線平均長度是 $15.7\mu\text{m}$ ，平均直徑是 46.1nm ，長寬比是 6.8×10^2 。

4-2 矽奈米線的場發射特性量測以及 F-N plot

在實驗中，我們將給予電極的電壓逐漸增加，外加電場隨之增加，而到一定電壓時場發射電流會大幅增加。將測量到的電壓-電流數據，取場發射的那一段，以電流密度除以電場平方取 log 對電場倒數作圖

($\ln(J/E^2)$ vs $1/E$)，得到的圖稱為 F-N plot(Fowler-Nordheim plot)，取回歸直線後得到斜率，可由此斜率與材料功函數可算出增強因子 β 。

我們場發射特性是以平板電極的方式測量，將樣品夾在電極中間，電極與樣品的間隔 $50\mu\text{m}$ 。將樣品放在陰極，樣品面朝陽極，電源供應器提供正電壓給陽極。開始測量之腔體真空度為 2×10^{-7} Torr 以下。我們定義起始電場(Turn-on field)為 $0.01\text{mA}/\text{cm}^2$ ($10\mu\text{A}/\text{cm}^2$)，有效面積為微影後 pattern 的總面積，約為 0.4cm^2 。

為了求得增強因子 β ，需要將材料功函數帶入 F-N equation，由矽元素的電子親和力為 4.05eV 得知，n 型矽奈米線的功函數約為 4.05eV ，p 型矽奈米線的功函數大約比 n 型奈米線多 1eV ，因此 p 型矽奈米線的功函數我們代入 5.05eV 。本質矽奈米線介於兩者之間，所以當我們求本質矽奈米線的增強因子 β 時，將 4.05eV 及 5.05eV 皆代入公式，各別求出對應的增強因子 β 。

4-2.1 熱燈絲催化 n 型矽奈米線場發射 I-V curve 及 F-N plot

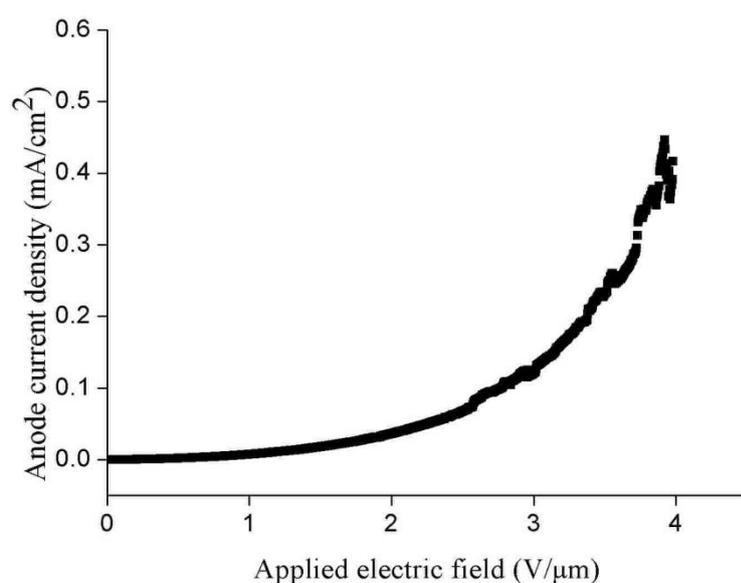


圖 4-19 熱燈絲催化 n 型矽奈米線場發射 I-V curve

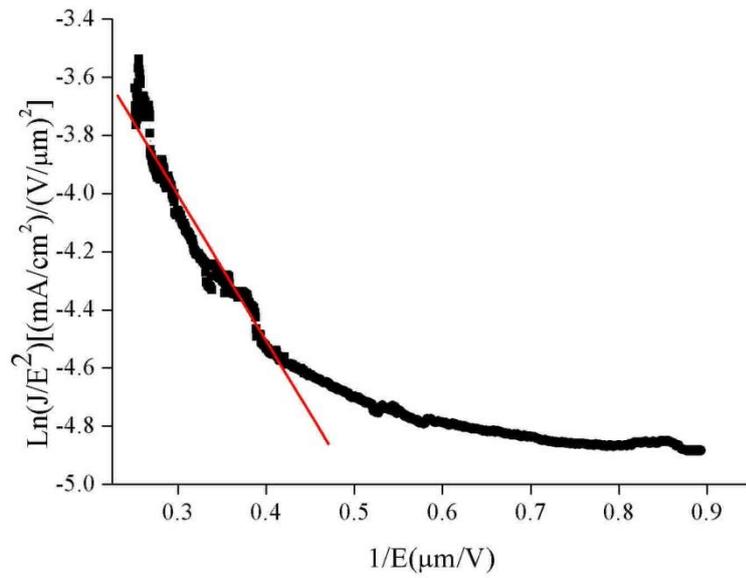


圖 4-20 熱燈絲催化 n 型矽奈米線場發射 F-N plot

熱燈絲催化 n 型矽奈米線的起始電場為 $1.2\text{V}/\mu\text{m}$ ，代入功函數 4.05eV 求得增強因子為 $\beta = 1.13 \times 10^4$ 。

4-2.2 熱燈絲催化 p 型矽奈米線場發射 I-V curve 及 F-N plot

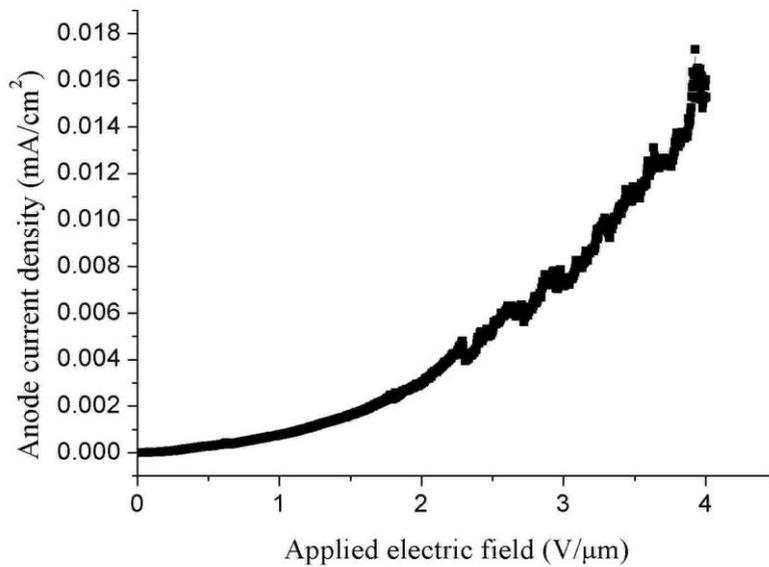


圖 4-21 熱燈絲催化 p 型矽奈米線場發射 I-V curve

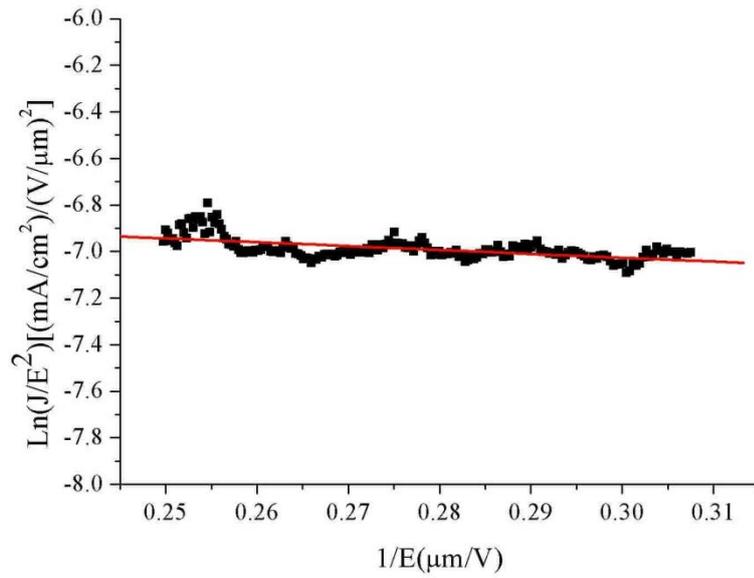


圖 4-22 熱燈絲催化 p 型矽奈米線場發射 F-N plot

熱燈絲催化 p 型矽奈米線的起始電場為 $3.3\text{V}/\mu\text{m}$ ，代入功函數 5.05eV 求得增強因子為 $\beta = 4.64 \times 10^4$ 。

4-2.3 熱燈絲催化本質矽奈米線場發射 I-V curve 及 F-N plot

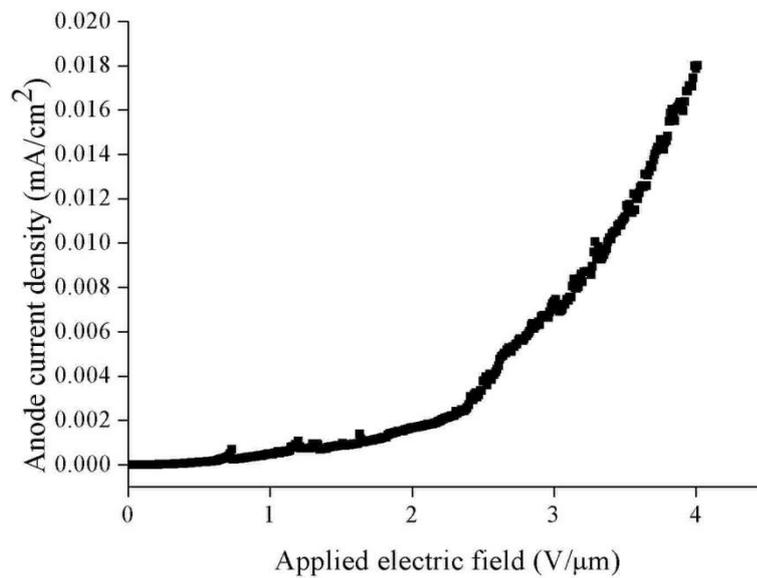


圖 4-23 熱燈絲催化本質矽奈米線場發射 I-V curve

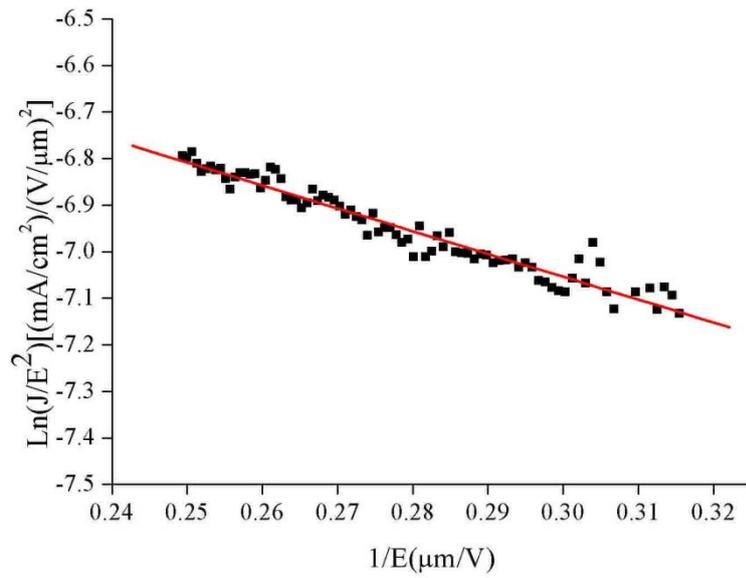


圖 4-24 熱燈絲催化本質矽奈米線場發射 F-N plot

熱燈絲催化本質矽奈米線的起始電場為 $3.4\text{V}/\mu\text{m}$ ，代入功函數 $4.05\text{eV}/5.05\text{eV}$ 求得增強因子分別為 $\beta = 1.13 \times 10^4 / 1.58 \times 10^4$ 。

4-2.4 無熱燈絲催化 n 型矽奈米線場發射 I-V curve 及 F-N plot

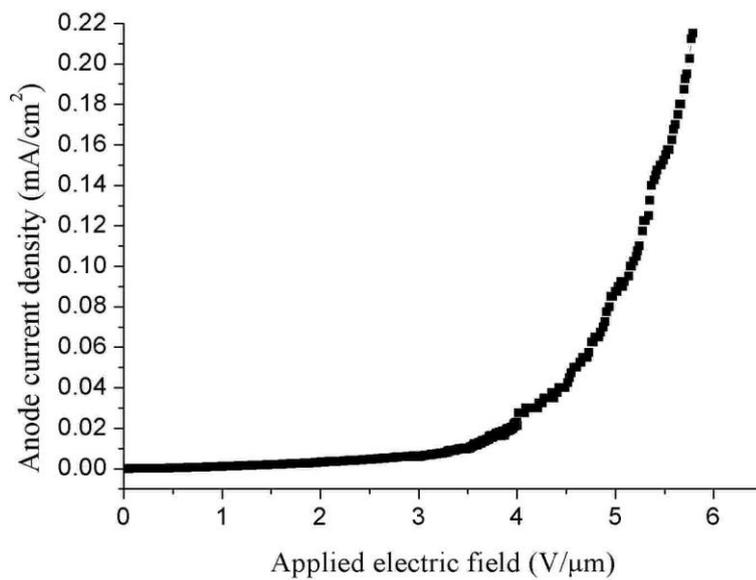


圖 4-25 無熱燈絲催化 n 型矽奈米線場發射 I-V curve

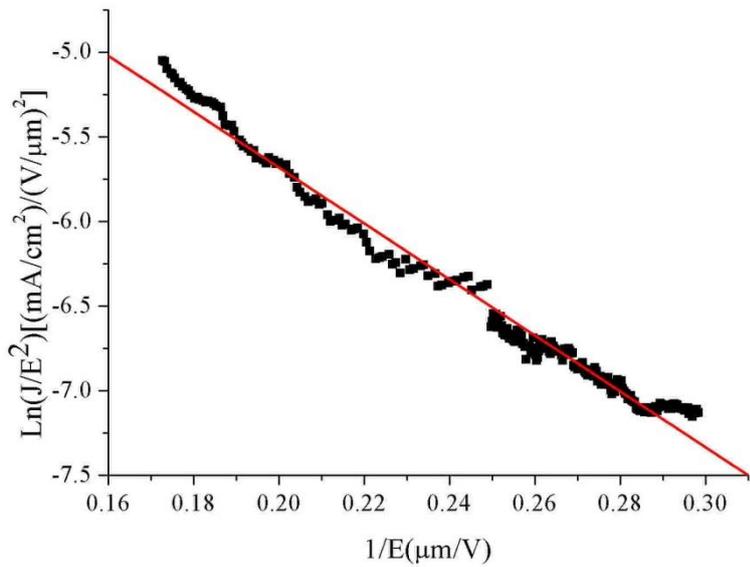


圖 4-26 無熱燈絲催化 n 型矽奈米線場發射 F-N plot

無熱燈絲催化 n 型矽奈米線的起始電場為 $3.5\text{V}/\mu\text{m}$ ，代入功函數 4.05eV 求得增強因子為 $\beta = 3.37 \times 10^3$ 。

4-2.5 無熱燈絲催化 p 型矽奈米線場發射 I-V curve 及 F-N plot

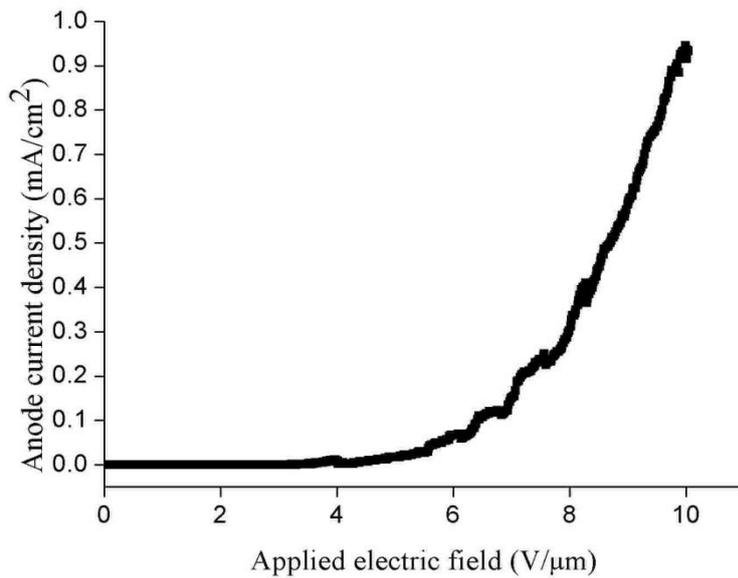


圖 4-27 無熱燈絲催化 p 型矽奈米線場發射 I-V curve

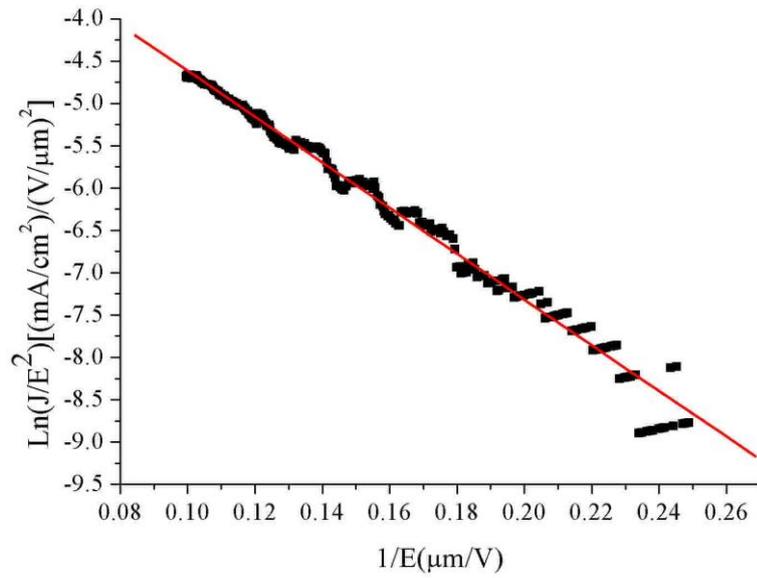


圖 4-28 無熱燈絲催化 p 型矽奈米線場發射 F-N plot

無熱燈絲催化 p 型矽奈米線的起始電場為 $3.9\text{V}/\mu\text{m}$ ，代入功函數 5.05eV 求得增強因子為 $\beta = 2.87 \times 10^3$ 。

4-2.6 無熱燈絲催化本質矽奈米線場發射 I-V curve 及 F-N plot

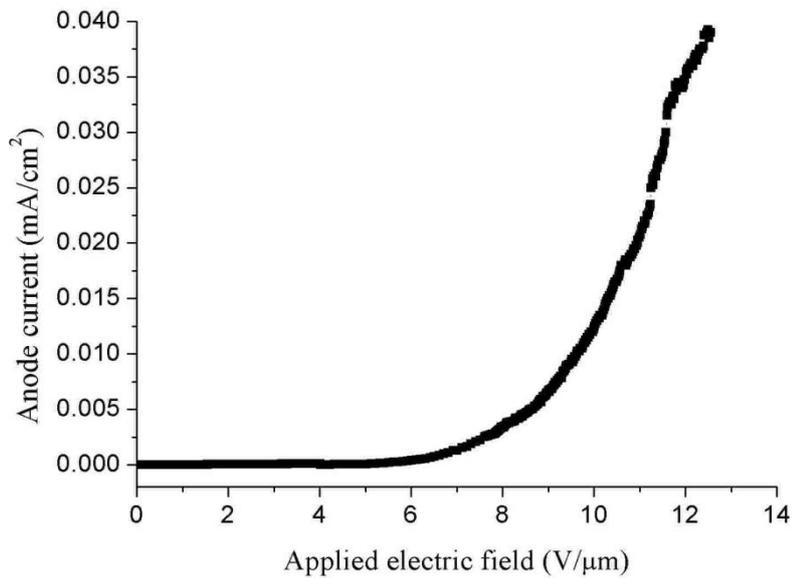


圖 4-29 無熱燈絲催化本質矽奈米線場發射 I-V curve

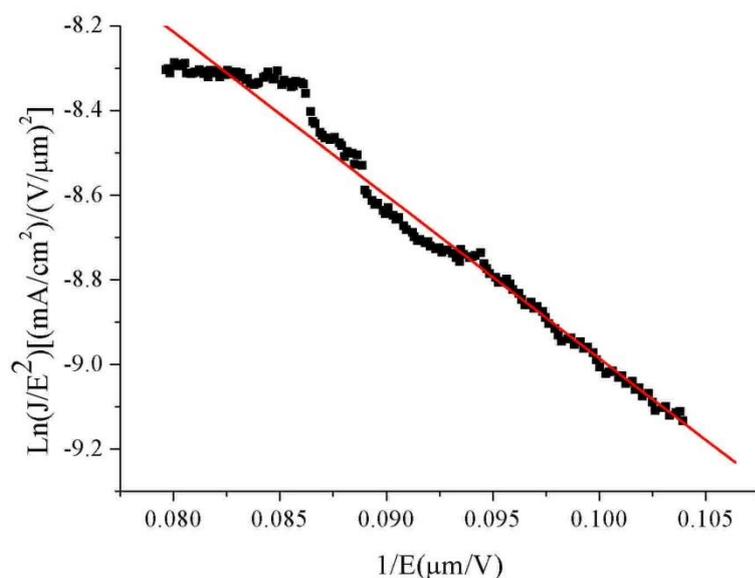


圖 4-30 無熱燈絲催化本質矽奈米線場發射 F-N plot

無熱燈絲催化本質矽奈米線的起始電場為 $9.6\text{V}/\mu\text{m}$ ，代入功函數 4.05eV 求得增強因子為 $\beta = 1.44 \times 10^3$ ，代入功函數 5.05eV 求得增強因子為 $\beta = 2.01 \times 10^3$ 。

將上述的實驗結果整理為表格，表 4-1 為有熱燈絲輔助的矽奈米線。表 4-2 為無熱燈絲輔助的矽奈米線。

表 4-1 有熱燈絲輔助的矽奈米線

樣品	燈絲輔助	微影製程	平均長度 (μm)	平均直徑 (nm)
n-typeHW	有	有	34.7	27.7
p-typeHW	有	有	35.2	79.1
intrinsicHW	有	有	35.5	74.8

樣品	長寬比 L/r	起始電場 Turn-on field($\text{V}/\mu\text{m}$)	增強因子 β
n-typeHW	2.50×10^3	1.2	1.13×10^4
p-typeHW	9.0×10^2	3.3	4.64×10^4
intrinsicHW	9.5×10^2	3.4	1.13×10^4 (功函數 4.05eV) 1.58×10^4 (功函數 5.05eV)

表 4-2 無熱燈絲輔助的矽奈米線

樣品	燈絲輔助	微影製程	平均長度 (μm)	平均直徑 (nm)
n-type	無	有	25.9	45.7
p-type	無	有	9.7	47.3
Intrinsic	無	有	15.7	46.1

樣品	長寬比 L/r	起始電場 Turn-on field($\text{V}/\mu\text{m}$)	增強因子 β
n-type	1.13×10^3	3.5	3.37×10^3
p-type	4.1×10^2	3.9	2.87×10^3
Intrinsic	6.8×10^2	9.6	1.44×10^3 (功函數 4.05eV) 2.01×10^3 (功函數 5.05eV)

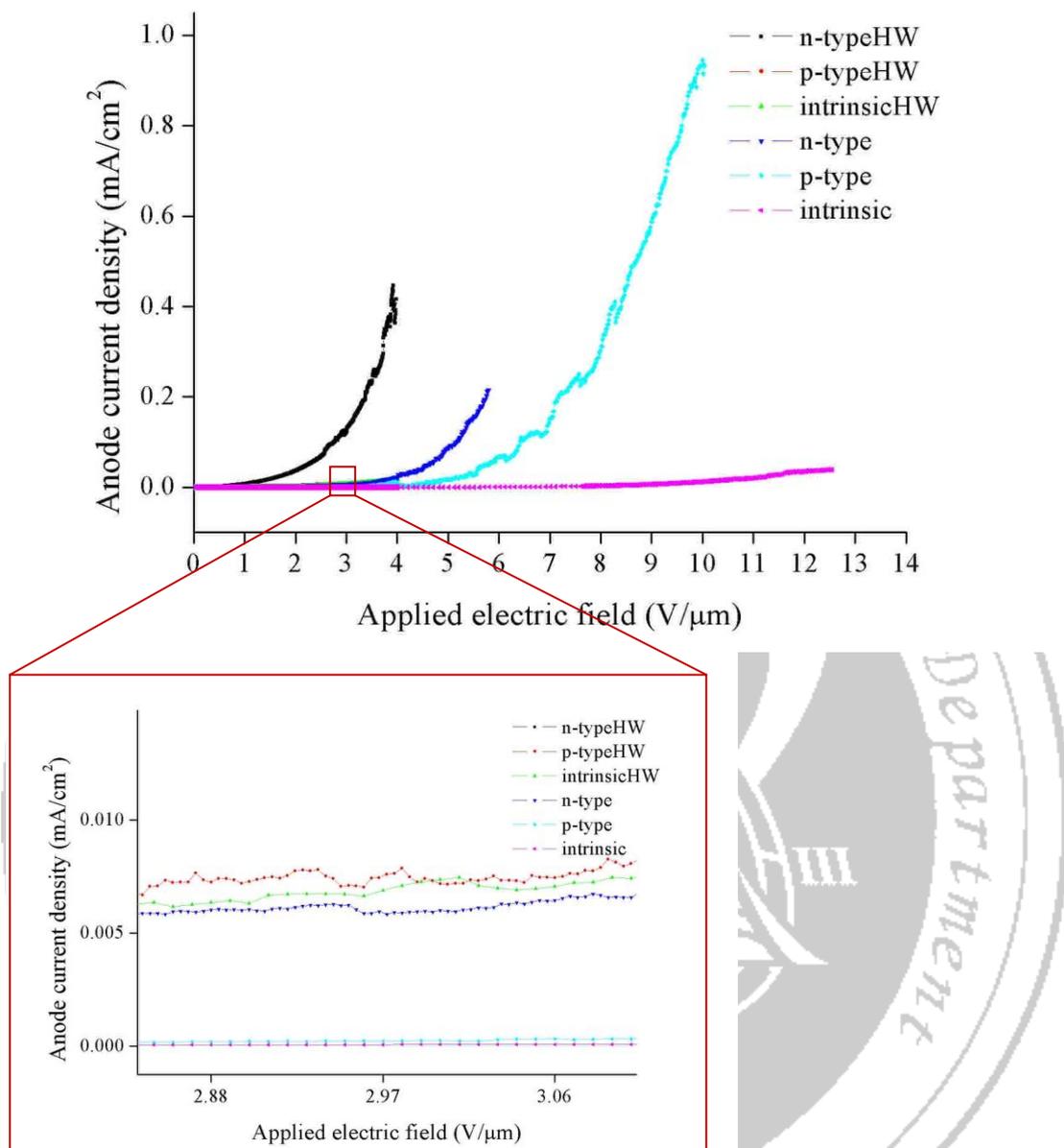
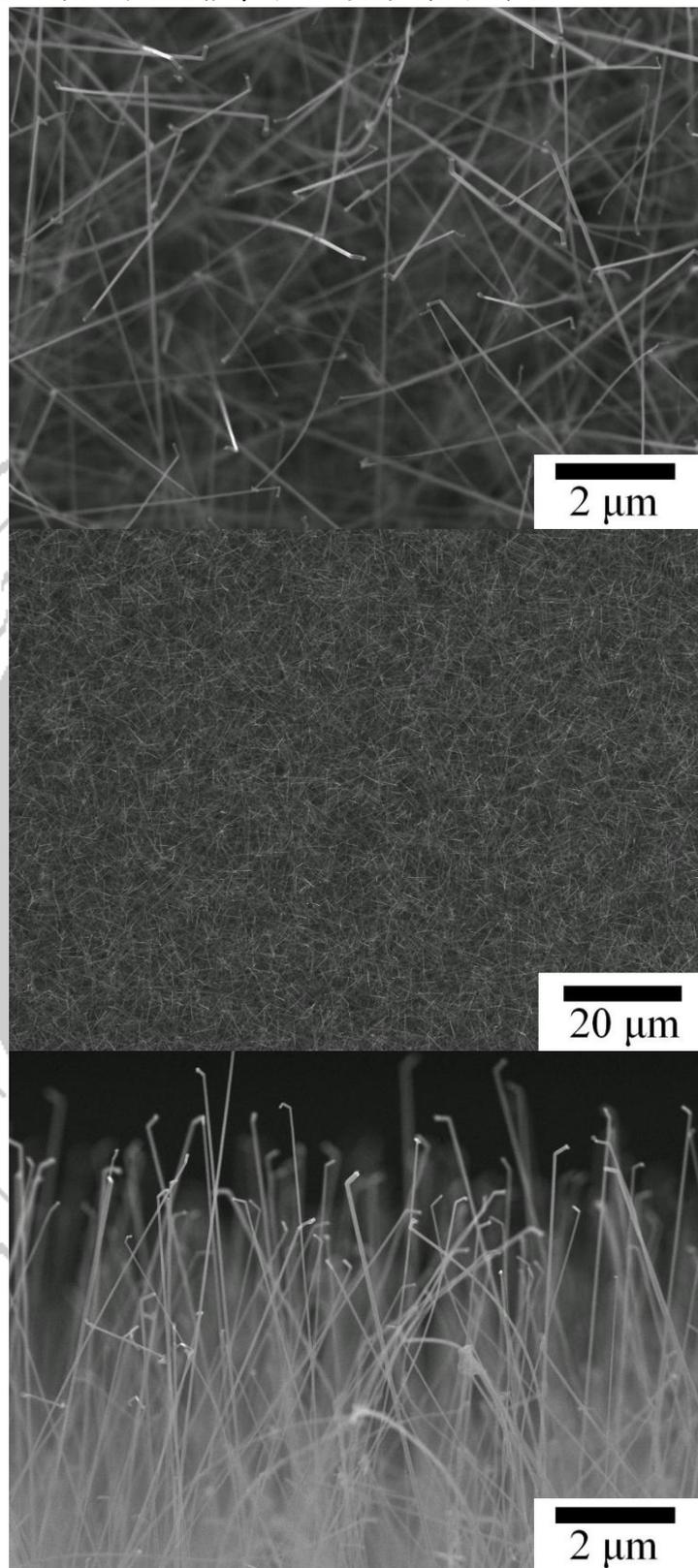


圖 4-31 有 patterned Au 的各種摻雜有無熱燈絲輔助之奈米線場發射 I-V curve 比較圖

由上述結果看來，有 patterned Au 的樣品，不論是有無熱燈絲輔助所成長的矽奈米線，起始電場都是以 n 型矽奈米線為最低。為了比較 pattern 的影響，我們用相同條件，以無熱燈絲輔助成長的方法，成長了一個無 pattern 的樣品，與同樣條件有 pattern 的樣品做比較。

4-3 無熱燈絲催化無微影製程 n 型矽奈米線



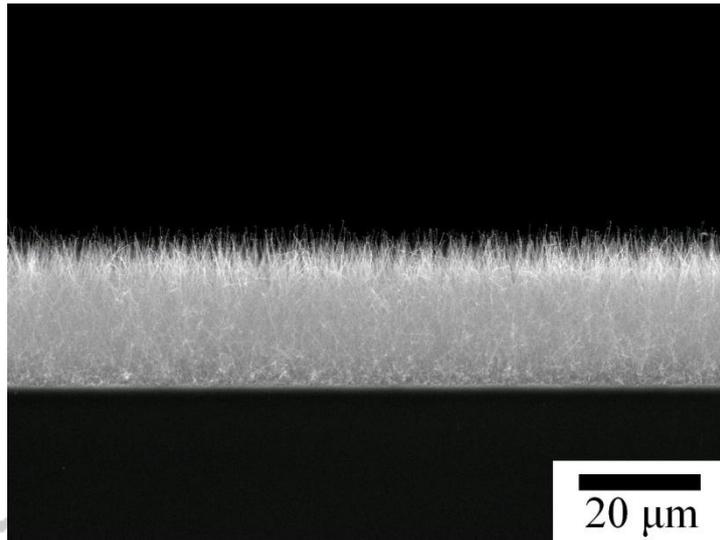


圖 4-32 無熱燈絲輔助無微影製程的 n 型矽奈米線

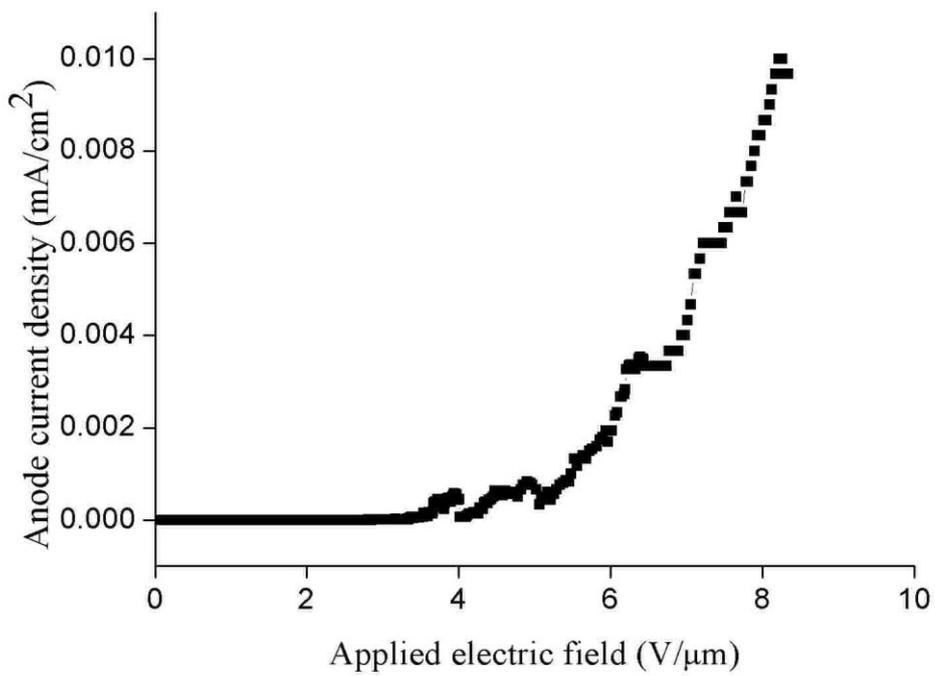


圖 4-33 無熱燈絲輔助無微影製程的 n 型矽奈米線場發射 I-V curve

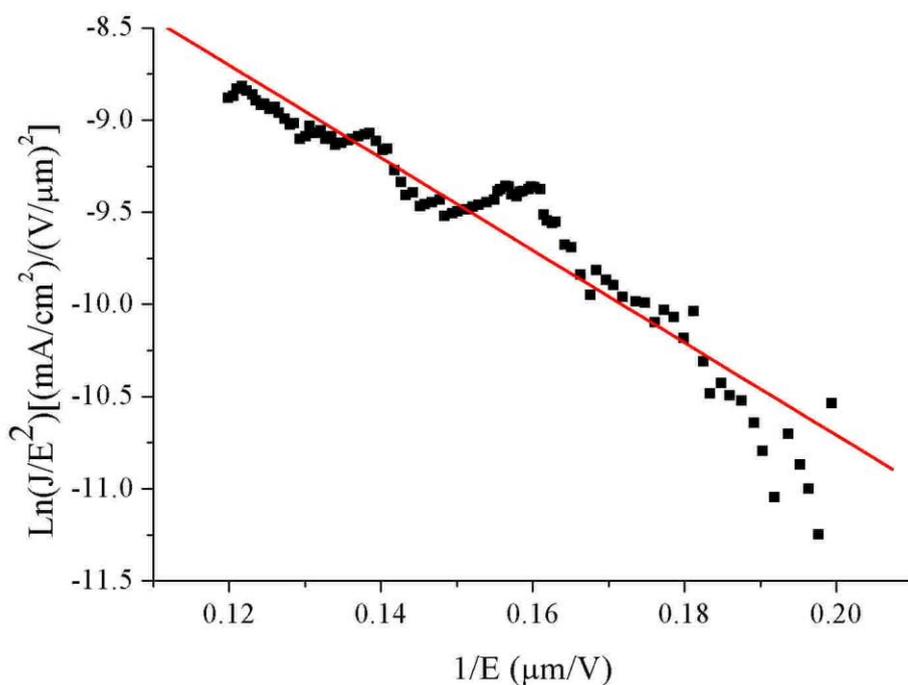


圖 4-34 無熱燈絲輔助無微影製程的 n 型矽奈米線場發射 F-N plot

無熱燈絲催化無微影製程 n 型矽奈米線的起始電場為 $8.3\text{V}/\mu\text{m}$ ，代入功函數 4.05eV 求得增強因子為 $\beta = 2.45 \times 10^3$ 。

表 4-3 無熱燈絲輔助無微影製程的 n 型矽奈米線

樣品	燈絲輔助	微影製程	平均長度 (μm)	平均直徑 (nm)
n-type	無	有	25.9	45.7
n-type	無	無	27.2	46.2

樣品	長寬比 L/r	起始電場 Turn-on field($\text{V}/\mu\text{m}$)	增強因子 β
n-type	1.13×10^3	3.5	3.37×10^3
n-type	5.89×10^2	8.3	2.45×10^3

由結果得知，有 pattern 的樣品比無 pattern 的樣品，起始電場較低，增強因子也較高，或許是降低了矽奈米線的密度，也降低了屏蔽效應的影響。圖 4-35 是有無微影製程無燈絲輔助之 n 型矽奈米線場發射 I-V curve 比較圖。

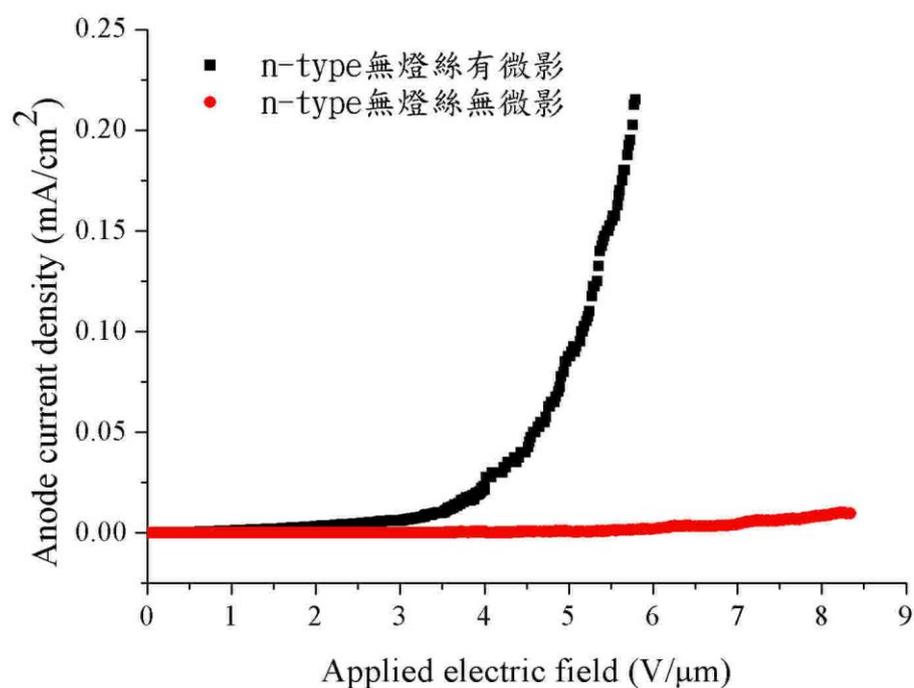


圖 4-35 有無微影製程無燈絲輔助之 n 型矽奈米線場發射 I-V curve 比較圖

第五章

結論

我們使用有熱燈絲輔助與無熱燈絲輔助的方法，成長不同摻雜的矽奈米線。綜合比較有無熱燈絲輔助、有無微影製程，發現有熱燈絲輔助、有微影製程的 n 型矽奈米線的起始電場 $1.2\text{V}/\mu\text{m}$ 最為優異。

比較起始電場，分為三種比較:熱燈絲輔助、摻雜、微影。熱燈絲輔助成長的矽奈米線形貌筆直，所以有熱燈絲輔助的場發射特性比無熱燈絲輔助好;以摻雜來比較，無論有無熱燈絲輔助，皆為 n 型矽奈米線最好，p 型矽奈米線次之，本質矽奈米線最差;以有無微影製程比較，有微影製程的場發射特性比無微影製程的好，因為微影製程造成矽奈米線密度較為稀疏，可以電場屏蔽效應解釋。

在無熱燈絲輔助的三種摻雜結果中，場增強因子以 n 型最高 ($\beta=3.37\times 10^3$)，p 型次之 ($\beta=2.87\times 10^3$)，本質最低 ($\beta=1.44\times 10^3$ (功函數 4.05eV)， 2.01×10^3 (功函數 5.05eV))，與起始電場的高低相符。但是有熱燈絲輔助的三種摻雜結果中，雖然 n 型起始電場 ($1.2\text{V}/\mu\text{m}$) 的比 p 型 ($3.3\text{V}/\mu\text{m}$) 低，但是 n 型的增強因子 ($\beta=1.13\times 10^4$) 卻比 p 型的增強因子 ($\beta=4.64\times 10^4$) 低，從直徑來看，n 型的直徑 (27.7nm) 比 p 型 (79.1nm) 小很多，或許是尖端半徑造成的影響。

參考文獻

- [1] C. A. Spindt, J. Appl. Phys. 39, 3504 (1968).
- [2] Yue, G. Z., Q. Qiu, et al. (2002). "Generation of continuous and pulsed diagnostic imaging x-ray radiation using a carbon-nanotube-based field-emission cathode." Applied Physics Letters **81**(2): 355-357.
- [3] Saito, Y., K. Hamaguchi, et al. (1999). "Field emission from carbon nanotubes and its application to cathode ray tube lighting elements." Applied Surface Science **146**(1-4): 305-311.
- [4] Saito, Y. and S. Uemura (2000). "Field emission from carbon nanotubes and its application to electron sources." Carbon **38**(2): 169-182.
- [5] Ji, X. H., Q. Y. Zhang, et al. (2009). "Temperature-dependent photoluminescence and electron field emission properties of AlN nanotip arrays." Applied Physics Letters **94**(17): 173106-3.
- [6] Tang, Y. B., H. T. Cong, et al. (2005). "Field emission from AlN nanorod array." Applied Physics Letters **86**(15): 153104-3.
- [7] Tang, Y., H. Cong, et al. (2005). "An array of Eiffel-tower-shape AlN nanotips and its field emission properties." Applied Physics Letters **86**(23): 233104-3.
- [8] Zhao, Q., J. Xu, et al. (2004). "Field emission from AlN nanoneedle arrays." Applied Physics Letters **85**(22): 5331-5333.
- [9] Li, Z., H. Wang, et al. (2009). "Synthesis and field-emission of aligned SnO₂ nanotubes arrays." Applied Surface Science **255**(8): 4470-4473.
- [10] Liu, N., G. Fang, et al. (2009). "Diminish the screen effect in field emission via patterned and selective edge growth of ZnO nanorod arrays." Applied Physics Letters **95**(15): 153505-3.
- [11] Chen, Z. H., Y. B. Tang, et al. (2009). "ZnO nanowire arrays grown on Al:ZnO buffer layers and their enhanced electron field emission." Journal of Applied Physics **106**(6): 064303-6.
- [12] Yong-Jin, K. and et al. (2008). "Position-controlled ZnO nanoflower arrays grown on glass substrates for electron emitter application." Nanotechnology **19**(31): 315202.
- [13] Benjamin, W. and et al. (2008). "Density-controlled, solution-based growth of ZnO nanorod arrays via layer-by-layer polymer thin films for enhanced field emission." Nanotechnology **19**(43): 435302.
- [14] Liu, B., Y. Bando, et al. (2005). "Quasi-aligned single-crystalline GaN nanowire arrays." Applied Physics Letters **87**(7): 073106-3.
- [15] Wan, Q., T. H. Wang, et al. (2002). "Synthesis of large-area germanium cone-arrays for application in electron field emission." Applied Physics Letters **81**(17): 3281-3283.

- [16] Smith, R. C. and S. R. P. Silva (2009). "Maximizing the electron field emission performance of carbon nanotube arrays." Applied Physics Letters **94**(13): 133104-3.
- [17] Watts, P. C. P., S. M. Lyth, et al. (2006). "Polymer supported carbon nanotube arrays for field emission and sensor devices." Applied Physics Letters **89**(10): 103113-3.
- [18] Kumar, A., V. L. Pushparaj, et al. (2006). "Contact transfer of aligned carbon nanotube arrays onto conducting substrates." Applied Physics Letters **89**(16): 163120-3.
- [19] Teo, K. B. K., M. Chhowalla, et al. (2002). "Field emission from dense, sparse, and patterned arrays of carbon nanofibers." Applied Physics Letters **80**(11): 2011-2013.
- [20] Wu, H.-C., T.-Y. Tsai, et al. (2009). "Electron Field Emission Properties of Nanomaterials on Rough Silicon Rods." The Journal of Physical Chemistry C **114**(1): 130-133.
- [21] Tzeng, Y.-F., H.-C. Wu, et al. "Stacked Silicon Nanowires with Improved Field Enhancement Factor." ACS Applied Materials & Interfaces **2**(2): 331-334.
- [22] Zeng, B., G. Xiong, et al. (2006). "Field emission of silicon nanowires." Applied Physics Letters **88**(21): 213108-3.
- [23] Au, F. C. K., K. W. Wong, et al. (1999). "Electron field emission from silicon nanowires." Applied Physics Letters **75**(12): 1700-1702.
- [24] 陳勤傑，在非晶基板上成長筆直直立矽奈米線之研究，東海大學物理系，碩士論文