

第二章 實驗方法

第一節 製程系統簡介

2-1.1 高溫爐 (Thermal CVD)

如圖 2-1 為一個典型的 CVD 反應的反應機構分解^[13]。首先，參與反應的反應氣體（或反應物），將從反應器的主氣流裡，藉著反應氣體在主氣流及晶片表面的濃度差，以擴散的方式，經過邊界層，傳遞到晶片的表面，如圖 (a) 所示。這些到達晶片表面的反應氣體分子，有一部份將被吸附在晶片的表面上 (圖 b)。當參與反應的反應物在表面相會後，藉著晶片表面所提供的能量，沈積反應的動作將發生。當沈積反應完成之後，反應的副產物及部分未參與反應的反應氣體，將從晶片的

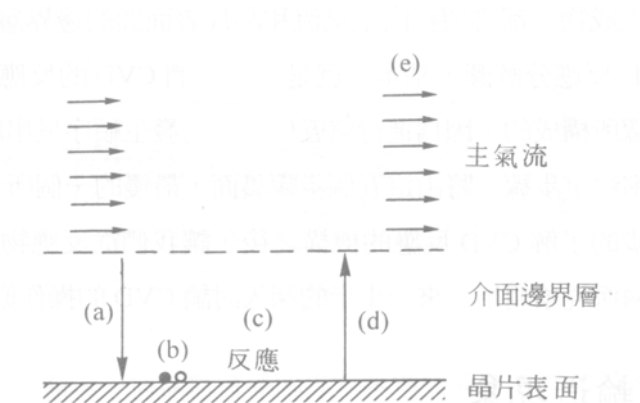


圖 2-1 典型的 CVD 反應的反應機構分解

表面上分解，並進入邊界層，最後流入主氣流裡，如圖 (d)。

高溫爐本身基本上是由一只經高溫回火之後的石英爐管，一組單區加熱裝置，及用以測量爐管溫度的熱電偶與控溫器所組合而成。所謂加熱裝置就是一個用來加熱爐管的加熱器。置於同樣已經回火的氧化鋁晶舟上的成長基板，將被送入石英爐管內部，藉著圍在爐管外圍的加熱裝置所提供的熱能達到成長時所需要的溫度。進行成長時所需要的氣體，如氮氣和氨氣，將一同由爐管的一端輸入，而從另一端排出到爐管之外，圖 2-2 為一典型高溫爐之示意圖。

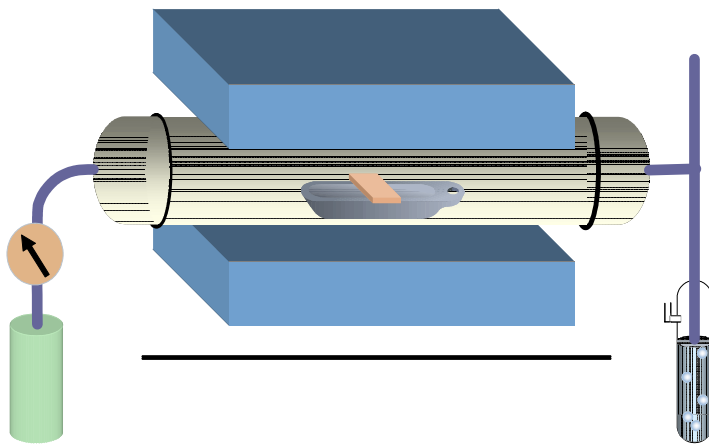


圖 2-2 典型高溫爐示意圖

一般來說，氣相物種發生化學反應導致生成固態材料不只發生在

基板表面附近，也有可能發生在氣相當中，而發生在基板表面的反應可稱為異相反應（Heterogeneous reaction），發生在氣相的反應可稱為均相反應（Homogeneous reaction）。而氣體流速快慢所衍生的氣體對流也是影響成長的重要因素，當氣體流速較慢，將呈現一自然對流（free convection）形式。當氣體流速較快時，氣體在反應系統內

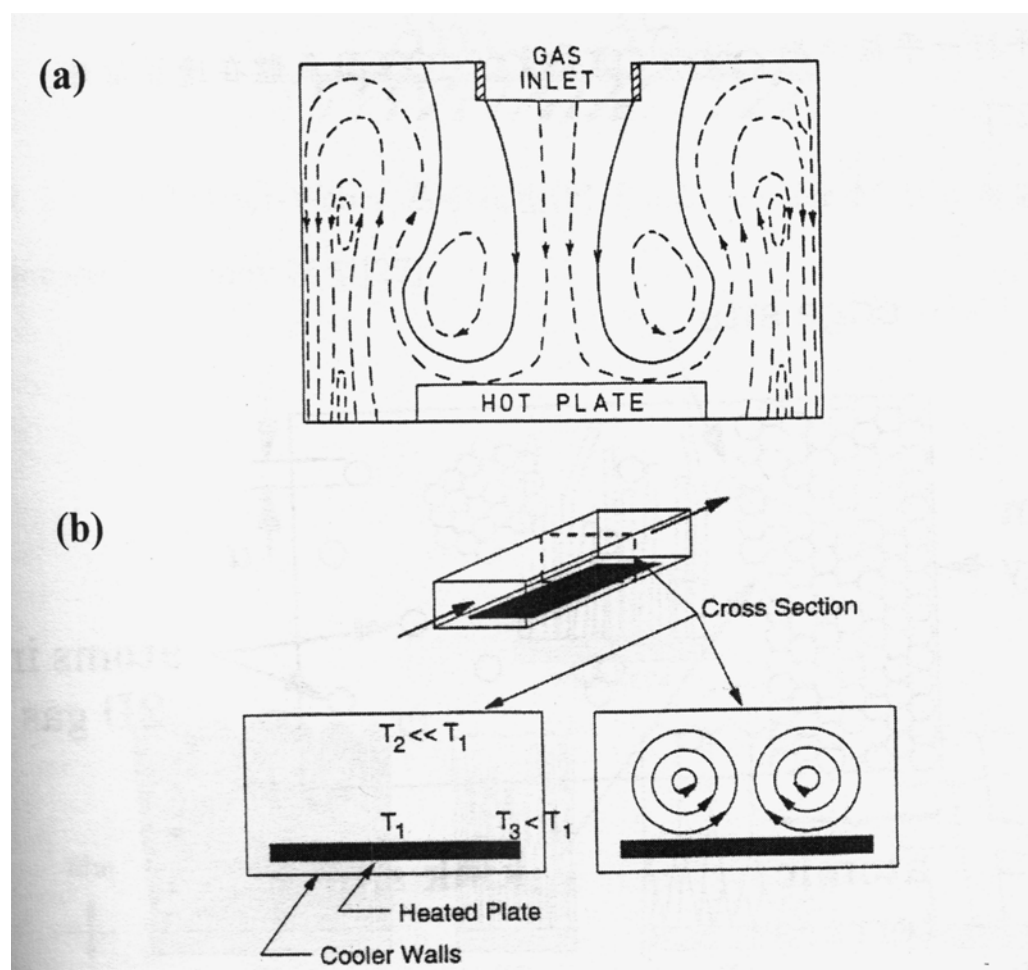


圖 2-3 基板溫度較高，腔壁溫度較低的自然對流示意圖(a)氣體進料垂直基板(b) 氣體進料平行基板

流動產生的強制對流（force convection）會是最主要影響反應的因

素。而當進料氣體流速小，但鍍膜系統內有大的溫度梯度存在時，此時主要靠溫度梯度來決定氣體流場，氣體將由高溫區往低溫區流動，而在高溫基板上將形成一邊界層（boundary layer），氣體將從高溫基板的中間往腔體壁較低溫區移動，然後再延著低溫區往高溫基板區移動，形成一個接近圓形的途徑，如圖 2-3 所示。當氣體流速增加，強制對流將導致漩渦式氣體流動（spiral gas flow），而強制對流區域可以雷諾數（Reynold's number, Re）再加以區分：

$$Re = L \cdot v \cdot \rho / \eta$$

L : 反應器之特徵長度， v : 氣體流速， η : 氣體黏度

當 $Re \leq 2000$ ，此氣體流動屬於層流狀態，而 $Re \geq 2000$ ，則為渦流狀態。在氣相區域，雖然強制對流會影響整個製程成長，但並不是最需考量的因素，反而在邊界層內的擴散才是限制的因素。

由於本實驗所要成長的成長物 Indium nitride，它在低流速的有效成長範圍是很小的，所以我們更改其氣體進料口位置，如 Page 64 (圖 3-27) 所示，詳細結果後面再討論。

2-1.2 直流濺鍍機 (DC sputtering)

濺鍍 (sputtering) 為利用電位梯度將受游離的氣體加速並撞擊“鍍料靶”(為陰極)之一種物理現象，經由動量轉移，鍍料靶表層之原子獲得動量變成具有揮發性，經移動後飛向基板，因此基板上的薄膜經沈積作用逐漸加厚。為確保沈積薄膜之厚度均勻，需使基板有如蒸鍍法所用之行星系統般具有適當之旋轉，以便基板各處獲得之濺鍍原子大略相同。本實驗所使用之儀器型號為 Hitachi E101。

第二節 實驗步驟

本研究中是以金當催化劑，在將以鍍金之基板與反應物放入高溫爐中成長奈米結構，在本節中介紹實驗步驟，其流程圖如下 (圖 2-4)：

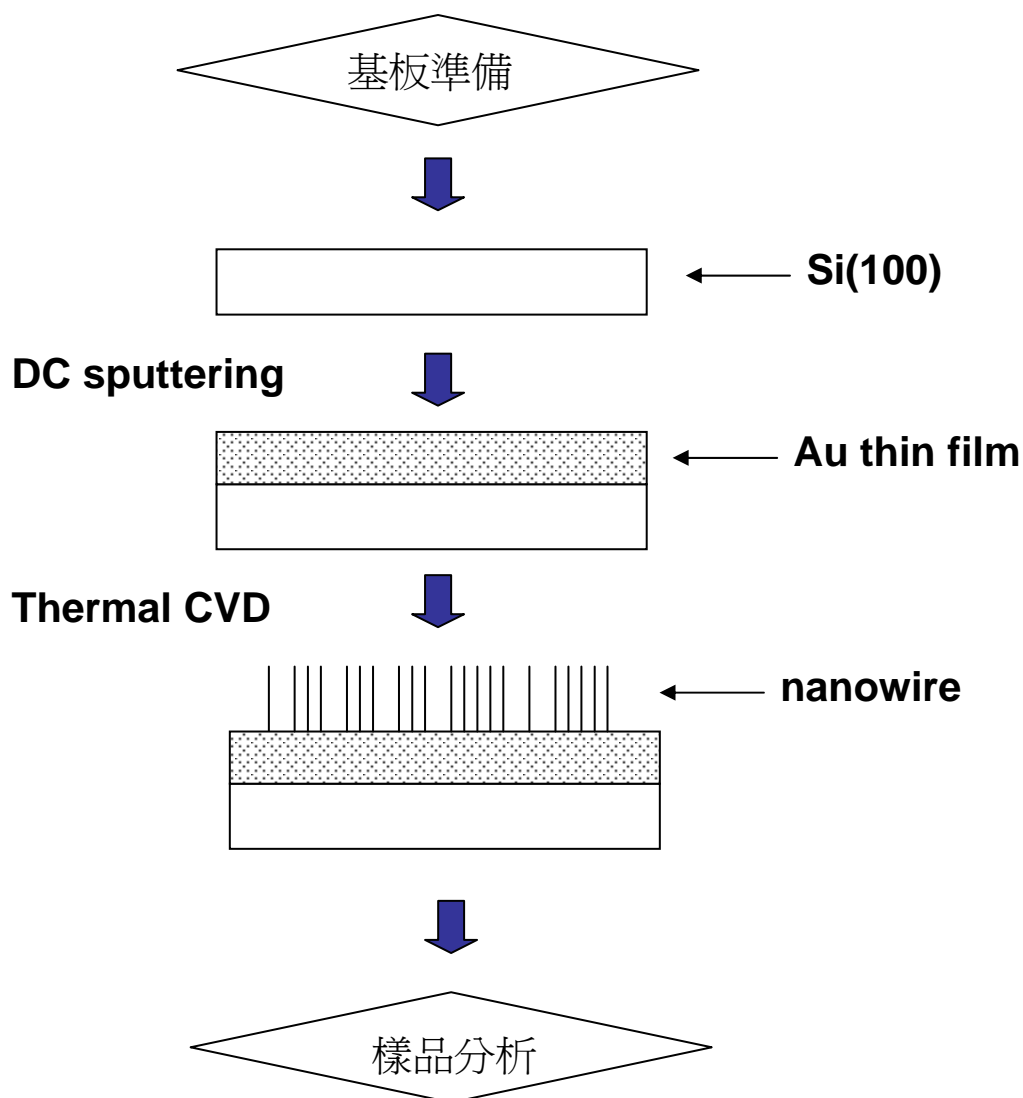


圖 2-4 奈米結構成長示意圖

2-2.1 基板處理

基板的清潔度，關係著所成長材料的品質與可靠度 (reliability)。而清洗的目的在清除基板表面的微粒、有機物及無機物金屬離子等雜質。我們使用的基板清洗步驟如圖 2-5，將基板先後置於丙酮、甲醇及去離子水各在超音波振洗 10 分鐘；再將基板置於 3

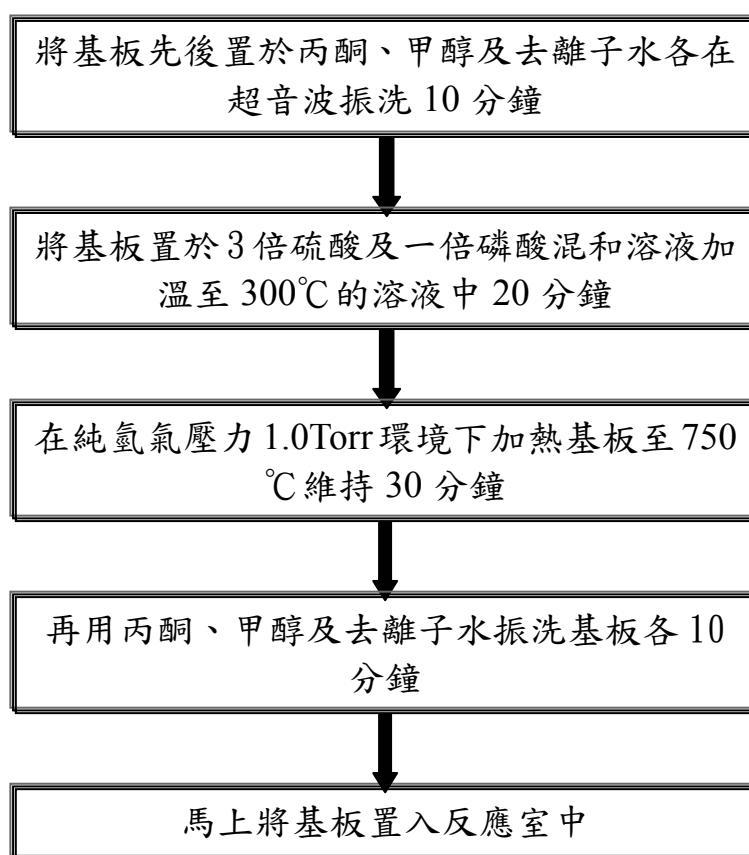


圖 2-5 基板清洗步驟

倍硫酸及一倍磷酸混和溶液加溫至 300°C 的溶液中 20 分鐘。之後，在純氫氣壓力 1.0 Torr 環境下加熱基板至 750°C 維持 30 分鐘。最後，要使用於長晶前，再用丙酮、甲醇及去離子水振洗基板各 10 分鐘，

再放入反應室中成長。

2-2.2 成長奈米結構

本實驗中成長奈米結構的第一階段是成長金 (Au) 薄膜，將清洗好的基板放入反應室中，以機械幫浦抽氣至 0.05 torr 以下，再進行金膜的沈積，操作電流為 20 mA，成長時間為 15 秒至 60 秒，其沈積速率約為 0.15 nm/sec。完成金膜後，再以銲粉末 (Indium powder) 為金屬銲的來源將薄片送入高溫爐 (thermal CVD) 中進行氮化銲奈米柱的成長，在升溫前，先將石英管內的空氣用機械幫浦抽 10^{-2} torr 以下，再填入高純度的氮氣，使其回到一大氣壓，才進行升溫。將高溫爐的溫度控制在成長的溫度，接著通入設定好流量的氮氣 (reaction-gas & carrier-gas)，即開始成長氮化銲奈米柱，表 2-1 為其典型之成長條件。成長結束後即降低高溫爐溫度，但仍維持氮氣的流動，保留氮氣的原因乃是欲促進氮化銲奈米柱的成長，直到溫度降到 250°C 時，才降低氮氣流速，因為此時氮氣分解出氮原子源的比例極低，再降溫過程保留些許氮氣流入石英管以幫助降溫。等待高溫爐溫度降至室溫後，關閉所有通入之氣體，即可取出成長的試片。

奈米結構	成長溫度	成長時間	成長氣體流量(sccm)
	(°C)	(hr)	NH ₃
氮化銦 nanorods	500-560	3-12	10-80
氮化銦 nanobelts	560	1-3	10-40

表 2-1 奈米結構成長參數

第三節 分析工具簡介

2-3.1 光激發螢光光譜儀 (Photoluminescence)

自 1960 年開始,隨著雷射工程的進步,光激發螢光光譜 (photoluminescence) 技術也隨之蓬勃發展,它在半導體材料特性研究上,是一項強而有力的工具。其基本原理,是利用一個能量大於樣品能隙 (band gap) 的光源照射在樣品表面,將能量位在價帶 (valence band) 的電子激發到傳導帶 (conduction band),同時於價帶內產生了電洞。受激電子會在極短時間內與晶格交互作用,以非輻射 (non-radiative) 的方式釋放部分能量後掉到傳導帶的底部。經過一段生命期 (life time) 之後,再釋放能量回到價帶與電洞復合 (recombination)。如果能量是以電磁波的形式放出,也就是所謂的放射性的躍遷 (radiative transition),我們可以藉著儀器觀察到樣品發出螢光,這就是光激發螢光光譜。

隨著材料成分、結晶性、雜質及缺陷的種類與濃度等性質的差異,材料受光激發的發光機制隨之不同,也就是電子被激發至傳導帶後有許多種不同的行為。此分析工具尤其對樣品內的雜質特別敏感,所以光激發螢光光譜的分析在半導體材料發光效率與品質鑑定上廣受應用。而且此分析技術不需要前處理,也不會破壞樣品,亦是一項

優點。樣品受激而發光的機制很多，在此簡介幾種與本實驗樣品相關的機制：

自由激子復合(free exciton recombination)

直接能隙躍遷：

在晶體的能帶結構圖中，如圖 2-6 (a)所示，傳導帶的最低點與價帶的最高點都在波數為零 ($k=0$) 的位置者，為直接能隙躍遷。價帶電子直接吸收光子能量而躍遷至傳導帶，又很快地釋放能量 (放光) 在 $k=0$ 處回到價帶，所以效率很高。如圖 2-7(a)為 GaAs 之能帶結構圖。

非直接能隙躍遷：

半導體晶體中，電子能帶結構還需考慮晶體週期性位能場中的晶格動量。考慮晶體中動量 k ，能帶圖可分為兩系統。如圖 2-5 所示，當價帶最高能量值與導帶最低能量值處於同一動量 k 值，電子由導帶躍遷回價帶時，能量差會以光的形式釋放出來；此種半導體稱為直接能隙半導體，如氮化鎵、砷化鎵等。若價帶最高能量值與導帶最低能量值處於不同 k 值，電子由導帶躍遷回價帶時，為求動量守恆，能量。

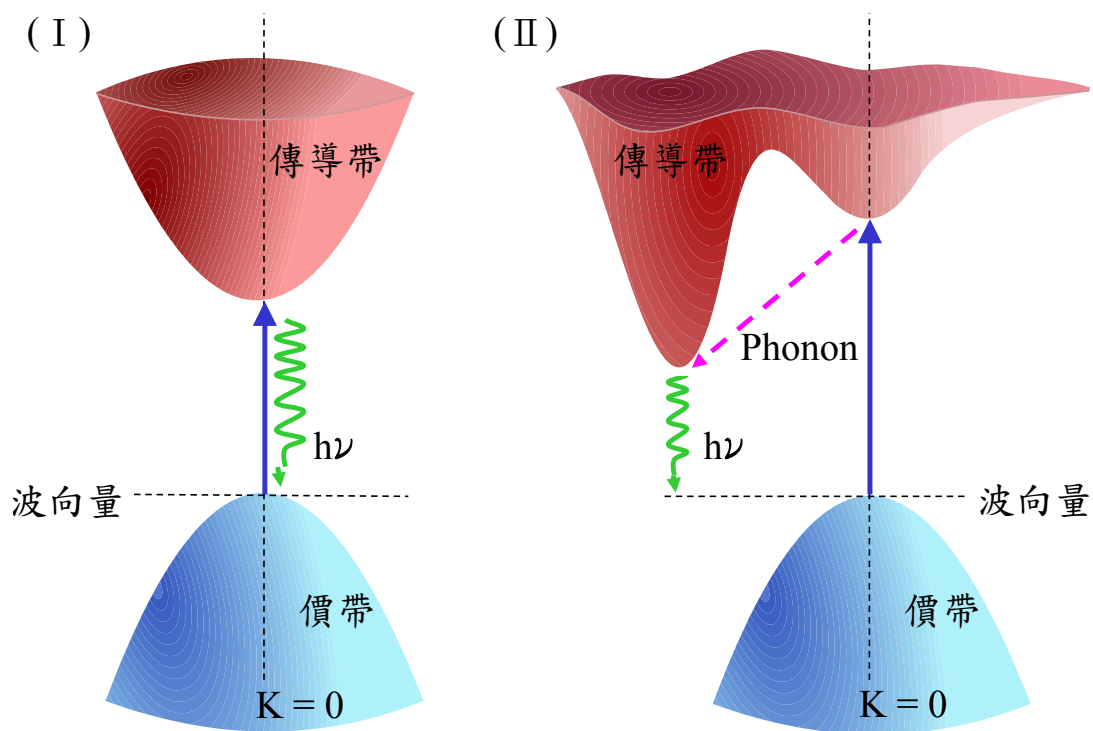


圖 2-6 直接能隙(a)與間接能隙(b)之能帶示意圖示意圖

一部份以光的形式放出，一部份以聲子 (Phonon) 的形式放出，也就是一部份能量轉變為晶格振動，如圖 2-7 所示；此類半導體稱為非直遷能隙半導體，如矽、鍺等。一般而言，直遷能隙材料有較佳的放光效率，常用其做光電元件的材料，如砷化鎵、磷化銦作為射頻材料的基板及元件等。

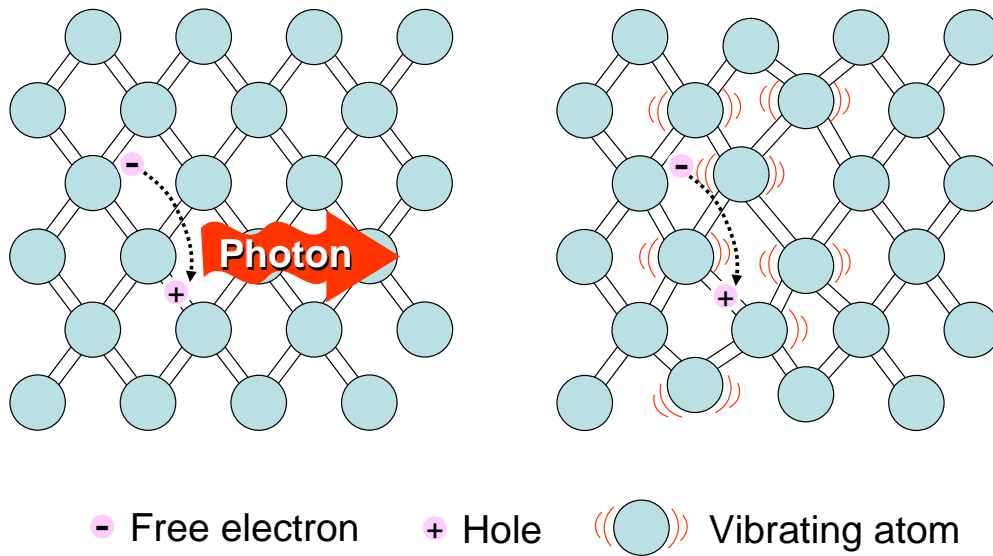


圖 2-7.半導體材料中，激子（Exciton）或電子與電洞再結合（Recombination）時能量以兩種不同的形式釋放出來

雜質帶躍遷(impurity level and sub-band radiation)

晶格缺陷、原子錯排、或其他元素的摻雜等，會破壞完美晶格的能帶結構，使得原本不允許存在電子分布的能隙中（forbidden band），產生一些能量狀態（state）。這些能態減少電子電洞對的直接復合，影響了發光效率，亦使螢光光譜的譜線變寬。而一維奈米材料結構的表面也較會有其他分子的吸附問題進而造成材料放光效率的衰減，如：ZnO nanorods^{[14]·[15]}有著嚴重的 surface-state 問題的存在

本實驗使用的光激發螢光光譜儀有兩套，第一套裝置使用連續發射的 He-Cd Laser 當作激發光源,波長為 325 nm (3.8 eV) ，功率為 50 mW。雷射光經過一轉動的遮光器 (chopper) 調制成週期性方波，經

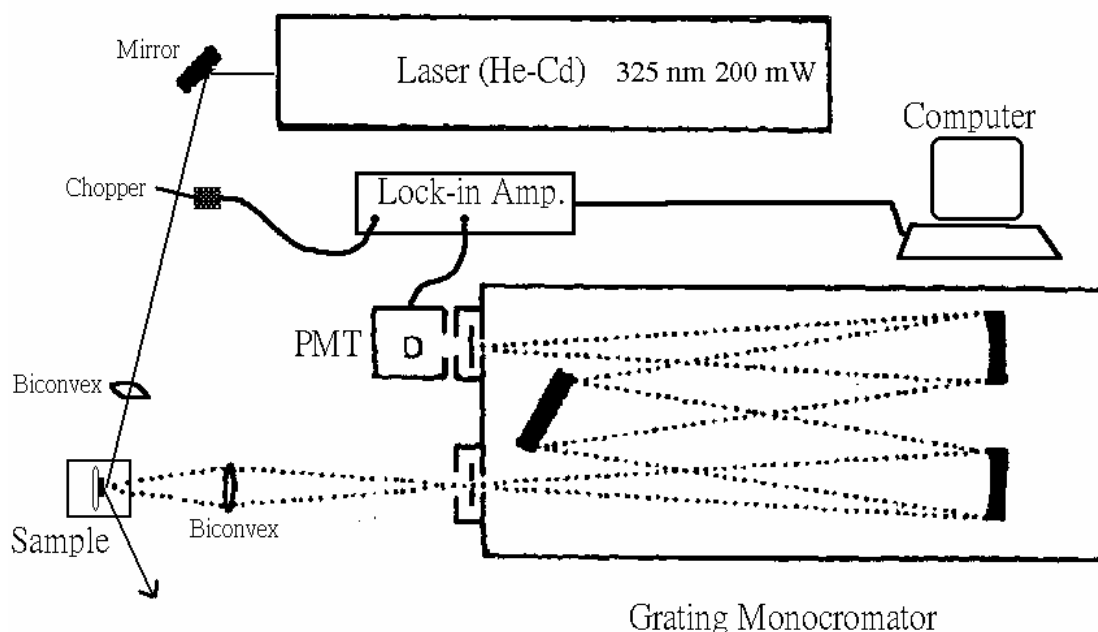


圖 2-8 He-Cd 雷射光之 PL 裝置圖

過一凸透鏡聚焦在樣品上，光點大小約為 1 釐米。樣品發光經過兩組凸透鏡收集射入分光儀，被光柵分成單色光後進入光電倍增管，轉換成電流訊號。鎖相放大器讀取此電流訊號並鎖定遮光器的頻率 (97Hz) 以過濾雜訊，最後將訊號傳至電腦繪製成光譜，其裝置如圖 2-8 所示。

第二套裝置為 Micro PL，Micro PL 的架構其實與 Micro Raman

系統架構相同，只是拉曼光譜圖顯示的是材料結構上的對稱性震動 (symmetry-vibration)，而 Micro PL 系統利用約 100 mW 的 Nd: YAG 半導體雷射當作激發光源，波長為 532 nm (2.33 eV)，雷射光經由透鏡聚焦到樣品上，光點大小約為 1 微米，因此單位面積所接受到的雷射功率提高到約 1000 mW/m^2 ，而所有在該焦點的發光，都沿著原聚焦透鏡轉成平行光，經 Notch filter 濾掉雷射，全數收集到單色儀中。

2-3.2 顯微拉曼光譜分析儀 (Micro-Raman Spectrometer)

利用顯微鏡將雷射光聚焦在薄膜表面，透過光的散射現象 (非彈性碰撞) 來測定材料振動的光譜，稱為顯微拉曼光譜。拉曼散射是量測光子能量的改變，及材料的振動能階差。以波數 (單位 cm^{-1}) 的改變來表示，即為拉曼位移 (Raman shift)。拉曼散射的光子可失去或獲得能量；光子失去能量而分子得到能量時，所量測的光譜訊號稱為 Stokes signal，反之，所量測到的光譜訊號稱為 anti-Stokes signal。一般而言，anti-Stokes side 訊號因受分子能階分佈影響，訊號較弱或消失，所以我們量測 Stokes side 的訊號。我們利用顯微拉曼光譜可得

知有關薄膜結晶品質及原子間鍵結的訊息。本實驗使用顯微拉曼系統，搭配 Nd: YAG 半導體雷射 532 nm 的波長，射入樣本的雷射能量估計約有 100 mW。

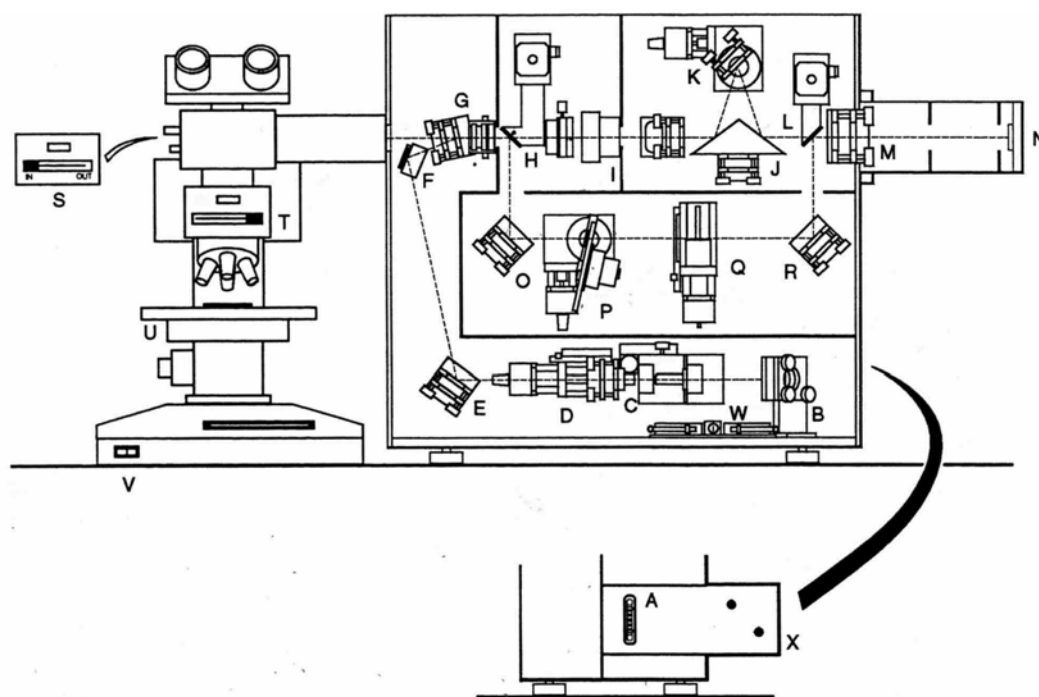


圖 2-9 Renishaw Raman system 2000

儀器型號：Renishaw Raman system 2000，裝置如圖 2-9

2-3.3 掃描式電子顯微鏡 (SEM)

SEM 主要構造示意圖如圖 2-10 所示。電子槍產生電子束，而由約 0.2-40 kV 的電壓加速。在經過通常包括三個電磁透鏡所組成電子光學系統，使電子束聚集成一微小的電子束而照射至試片表面。掃描

線圈是用來偏折電子束，使其在試片表面做二度空間的掃瞄，並且此掃瞄動作，與陰極射線管（CRT）上的掃瞄動作同步。電子束與試片相互作用，激發出二次電子與反射電子，這些電子被偵測器偵測到後，經過訊號放大後送到 CRT，CRT 上的亮點與對比則根據所偵測到電子訊號的強度而調變。由於試片表面任意點所產生訊號的強度，是一一對應到 CRT 螢光幕上對應點的亮度，因此，試片表面的形貌、特徵...等，可藉由此種亮點同步成像的方式，而一一表現出來^[11]。

本實驗主要使用 Hitachi S-800 型電子顯微鏡、Hitachi S-5000 型以及 JEOL JSM-6700F 型的高解析度電子顯微鏡。掃瞄式電子顯微鏡除了觀察薄膜表面的形貌，還可觀察樣品的橫斷面（cross section）、薄膜的縱向分佈與膜厚的量測。



圖 2-10 SEM（JEOL JSM-6700F）儀器圖

2-3.4 能量分散式光譜儀 (EDX)與 X-ray map

EDX (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) 是架設在 SEM 或 TEM 上的分析儀器。在觀察薄膜形貌之餘，接收電子束轟擊樣品所引發的 X-ray，不同元素成分引發的 X-ray 能量與強度不同，所以樣品的成分可以被定性與定量。本實驗使用外掛在 JEOL JEM-2010 型 TEM 上的 OXFORD 型的能譜分析儀。此型號之 EDX 可以測得輕質量的元素。而在本實驗中所使用的 X-ray map 之功能，是外掛在 JSM-6700F 型上的能譜分析儀，它可以將不同元素之 X-ray 在 SEM 影像中以不同顏色標示，此功能可以明確的知道元素在材料中的分佈情形。

2-3.5 X 光繞射儀 (XRD)

本研究使用 RIGAKU 公司出產的 D/MAX C 3KW 型 Cu 靶 XRD，波長 $\lambda = 1.540562 \text{ \AA}$ ，如圖 2-11 所示。本系統具有廣角粉末 (powder) 與 TFD (thin film diffraction) 兩種量測模式，其中 TFD 除了標準的 θ - 2θ out of plane scan 方式外，還可以轉入射角 θ 小角度 (低於 10°) 避開單晶做低掠射角 2θ scan 量測，並且樣品可作固定平面式的旋轉，可量測到整個樣品二維的入射面，達到均向取樣的目標。

使用的功率是 1.6 kW (40 kV × 40 mA)，若 tube 前的 slit 是使用 0.3 mm，再配合入射角 $\theta = 7^\circ$ 的低掠射角 2θ scan，可量測到的樣品面積為 5 mm 直徑的範圍。我們的薄膜大都長在 Si 基板上，所以在作薄膜的 XRD 量測前，我們會先量測基板的背景圖譜，以區別出薄膜的繞射峰。當我們量測 Si (100) 基板時，在入射角 $\theta = 7^\circ$ 避開單晶 ($2\theta = 69.12^\circ$) 2θ scan 的模式下，我們發現有寬且弱的繞射峰會出現在 $2\theta = 43^\circ$ 與 53° 附近；當我們量測 Si (111) ($2\theta = 28.444^\circ$) 基板時，在 14° (sharp)

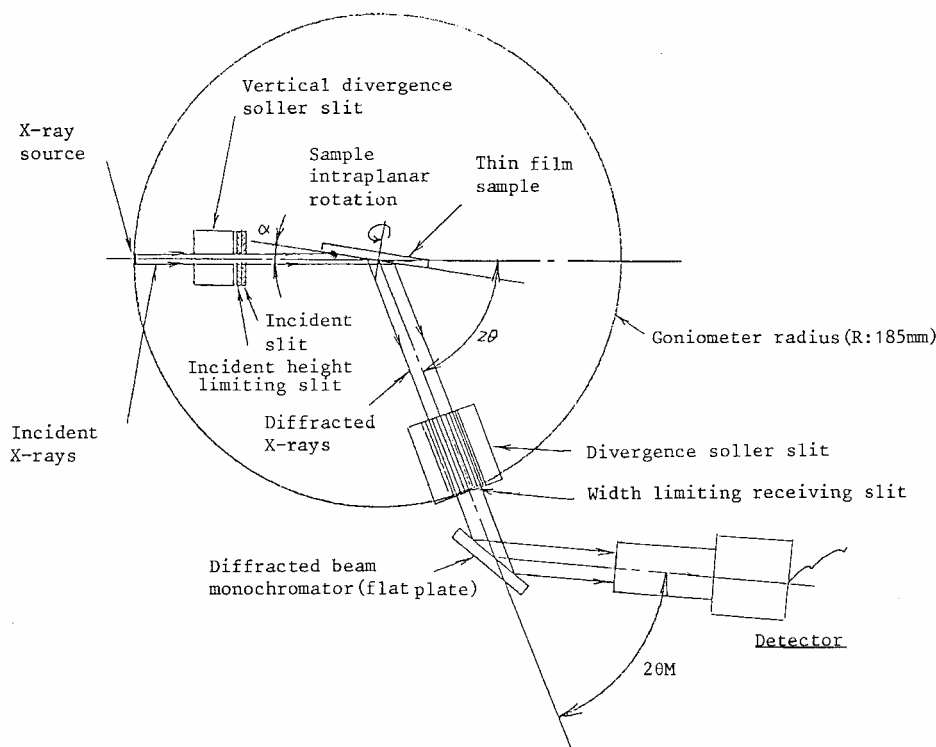


圖 2-11 XRD (RIGAKU D/MAX C 3kw 型) 儀器圖

與 28.45° (111) 附近也有寬且弱的繞射峰出現，照理樣品若是單晶的話，上述這些繞射峰都不應該出現，我們稱這些繞射峰為 forbidden

peak。在做薄膜的 2θ scan 時，改變入射角 θ ，我們會發現上述的 forbidden peak 強度會隨著 θ 角度改變，在嘗試不同的入射角 θ 量測後，當 $\theta=7^\circ$ 時，不論是 Si (100) 或 Si (111) 的基板，可量測到較小強度的 forbidden peak。因此,在本實驗中，我們對沉積在 Si 基板上的薄膜作 XRD 之 2θ scan 時，都固定在 $\theta=7^\circ$ 的入射角。

2-3.6 穿透式電子顯微鏡 (TEM)

穿透式電子顯微鏡是利用入射電子與試片內部原子間的彈性散射，利用其晶格影像來鑑定試片的晶體結構 (crystal structure)、面缺陷 (stacking fault) 及分析晶界 (grain boundary) 等細微結構與結晶性，而由其電子繞射圖可判斷試片的結晶性。

根據電子與物質作用所產生的訊號,穿透式電子顯微鏡分析主要偵測的資料可分為數種：

即是擷取穿透物質的直射電子 (Transmitted Electron) 或彈性散射電子 (Elastic Scattering Electron) 成像。作成電子繞射圖樣 (Diffraction Pattern, DP)，來作微細組織和晶體結構的研究。或亦可搭配 X-光能譜分析儀 (EDX)，或電子能量散失分析儀 (Electron Energy Loss Spectroscopy, EELS) 作化學成份分析。隨著儀器的改良，目前分析式電子顯微鏡 (Analytical Electron Microscope) 與高解

像能電子顯微鏡 (High Resolution Electron Microscope) 已能合為一體，除了穿透式電子成像之外，尚能作極微小區域 (~ 10 埃) 的繞射圖樣 (Nano Beam Diffraction , NBD) ，和聚合電子束繞射圖樣 (Convergent Beam Diffraction , CBD) ，具有多樣化的能力，幾乎可滿足各層面的分析需求。本實驗使用 JEOL JEM-2010 (如圖 2-12 所示) 的最大加速電壓為 200 kV ，點分辨率為 0.22 nm ，放大倍率為 80 至 120K 倍。JEM-2010 的最大加速電壓為 200 KV ，放大 80 到 120K 倍，點分辨率為 0.17 nm 。



圖 2-12 JEM-2010 AEM