

國立臺灣師範大學科技與工程學院

光電工程研究所

碩士論文

Graduate Institute of Electro-Optical Engineering

College of Technology and Engineering

National Taiwan Normal University

Master's Thesis

光輔助金屬鈀薄膜蝕刻製程在少層硫化物成長研究
Study of Photo-Assisted Palladium Film Etching for Few
Layer Sulfide Synthesis

梁 紘

Hong Liang

指導教授： 鍾朝安 博士

李敏鴻 博士

中華民國 110 年 7 月

July 2021

Publication

期刊論文

1. C.-Y. Liao, K.-Y. Siang, S.-H. Chang, S.-H. Chiang, F.-C. Hsieh, J.-H. Liu, **H. Liang**, Z.-F. Luo, C.-Y. Lin, L.-Y. Chen, V. P.-H. Hu and M. H. Lee*, “Identical Pulse Programming Based Ultra-Thin 5 nm HfZrO₂ Ferroelectric Field Effect Transistors with High Conductance Ratio and Linearity Potentiation Learning Trajectory,” ECS Journal of Solid State Science and Technology, vol. 10, 065015 (2021)
2. K.-T. Chen, K.-Y. Hsiang, C.-Y. Liao, S.-H. Chang, F.-C. Hsieh, J.-H. Liu, S.-H. Chiang, **H. Liang**, S. T. Chang*, M. H. Lee*, “Capacitance matching by optimizing the geometry of a ferroelectric HfO₂-based gate for voltage amplification,” Journal of Computational Electronics, vol. 20, pp. 1209-1215, (2021)
3. K.-Y. Hsiang, K.-T. Chen, C.-Y. Liao, T.-M. Wu, J.-H. Liu, S.-H. Chang, F.-C. Hsieh, S.-H. Chiang, **H. Liang**, Y.-D. Lin, P.-C. Yeh, C.-Y. Wang, H.-Y. Yang, P.-J. Tzeng, S. T. Chang, Y.-T. Tang, and M. H. Lee, “Remnant Polarization and Junction Current Enhancement of Ferroelectric HfZrO₂ with Molybdenum Capping Electrode,” accepted by Semicond. Sci. Technol (2021)
4. K.-T. Chen, C.-Y. Liao, K.-Y. Hsiang, S.-H. Chang, F.-J. Hsieh, **H. Liang**, S.-H. Chiang, J.-H. Liu, K.-S. Li, S. T. Chang, and M. H. Lee*, “Random Polarization Distribution of Multi-Domain Model for Polycrystalline Ferroelectric HfZrO₂,” Semicond. Sci. Technol, vol. 35, 125011 (2020)

研討會論文

1. **H. Liang**, M.-H. Chou, M.-H. Lee, P.-S. Chen, S.-F. Tseng*, C.-A. Jong¹*,
“Palladium Film Etch Using Sequential Laser Irradiation and Vaporized Acid
Etch Processes” ALD/ALE 2021 Virtual Conference, June 27 - 30 (2021)
2. **H. Liang**, M.-H. Chou, M.-H. Lee, P.-S. Chen, S.-F. Tseng*, C.-A. Jong¹*,
“Palladium ALE Processes (II) with Non-vacuum Infrared Laser Pre-Illumination,”
1st symposium on Nano-Device Circuits and Technologies (SNDCT), May 20-21
(2021)
3. **H. Liang**, M.-H. Chou, M.-H. Lee, P.-S. Chen, S.-F. Tseng*, C.-A. Jong¹*,
“Palladium ALE Processes (II) with Steady Etching Vapor Control,” 1st
symposium on Nano-Device Circuits and Technologies (SNDCT), May 20-21
(2021)
4. S.-H. Chang, C.-Y. Liao, K.-Y. Siang, F.-C. Hsieh, S.-H. Chiang, J.-H. Liu, **H.
Liang**, Z.-F. Luo, C.-Y. Lin, and M. H. Lee*, “Identical Pulse Programming Based
Neural Network for High Conductance Ratio and Linearity Potentiation Learning
Trajectory,” 1st symposium on Nano-Device Circuits and Technologies (SNDCT),
May 20-21 (2021)
5. K.-Y. Hsiang, K.-T. Chen, C.-Y. Liao, T.-M. Wu, J.-H. Liu, S.-H. Chang, F.-C.
Hsieh, S.-H. Chiang, **H. Liang**, Y.-D. Lin, P.-C. Yeh, C.-Y. Wang, H.-Y. Yang, P.-
J. Tzeng, S. T. Chang, Y.-T Tang* and M. H. Lee*, “Remnant Polarization and
Junction Current Enhancement of Ferroelectric HfZrO₂ with Molybdenum
Capping Electrode,” 51th IEEE Semiconductor Interface Specialists Conference
(SISC), 10.3, San Diego, Dec. 16-19 (2020) (on-line)
6. K.-T. Chen, K.-Y. Siang, C.-Y. Liao, S.-H. Chang, F.-J. Hsieh, J.-H. Liu, S.-H.
Chiang, **H. Liang**, S. T. Chang, and M. H. Lee*, “Voltage Amplification with

Charge Balance of Ferroelectric HfO₂-based Layer on Geometry Design,”
International Electron Devices and Materials Symposium (IEDMS), PO5-2,
Chang Gung University, Tao-Yuan City, Taiwan, Oct. 15-16 (2020)

7. K.-T. Chen, C. Lo, Y.-Y. Lin, C.-Y. Chueh, C. Chang, G.-Y. Siang, Y.-J. Tseng, Y.-J. Yang, F.-C. Hsieh, S.-H. Chang, **H. Liang**, S.-H. Chiang, J.-H. Liu, Y.-D. Lin, P.-C. Yeh, C.-Y. Wang, H.-Y. Yang, P.-J. Tzeng, M.-H. Liao, S. T. Chang, Y.-Y. Tseng, and M. H. Lee, “ Double Layers Omega FETs with Ferroelectric HfZrO₂ for One-Transistor Memory, ” accepted by 2020 IEEE International Reliability Physics Symposium (IRPS 2020), P21, Apr. 28 - May 30 (2020) (on-line).



中文摘要

本論文目的在開發一個金屬鈇的奈米級蝕刻製程，應用在其成長硫化物層數控制技術開發。首先在大氣與室溫環境下，控制溫濕度條件，利用波長 1064 nm 的遠紅外線雷射進行照射，透過不同照射功率與照射次數的改變，探討雷射對金屬鈇薄膜的改質情形。其次，利用雷射照射後的金屬鈇薄膜進行甲酸蒸氣反應實驗，在 0.25M、80°C 下將甲酸汽化、導入反應腔體與試片反應，進行薄膜單次與循環蝕刻實驗，透過原子力顯微鏡(AFM)的表面粗糙度變化與厚度變化觀察以及光電子能譜儀(XPS)的化學鍵結分析，得知蝕刻反應前後的狀況，包含蝕刻率與蝕刻終點等。透過最佳化蝕刻參數，每循環最小蝕刻速率可小於 1nm/cycle，且蝕刻過後表面粗糙度約為 0.2nm。

在其硫化物成長的製程開發方面，利用單加熱區管型爐來進行，硫粉跟試片被放在加熱中心的相反方向來調整氣化溫度跟反應濃度。調整試片位置與中央加熱區溫度，透過拉曼光譜分析結果，得知 Pd-S 在中心溫度 750°C、與中心加熱區距離 20cm，得到最佳的硫化鈇成長結果。

關鍵詞：鈇薄膜、硫化鈇、蝕刻、甲酸、室溫

Abstract

In this study, a nano-scale palladium thin film etch process for few layer sulfide synthesis was investigated. Firstly, an illumination of laser beam of wavelength 1064nm was applied on Pd film surface at room temperature with a controlled humidity and reaction pressure (1 atm). By changing the illumination powers and energy density, the modification of surface bonding before and after illumination were examined. Secondly, the illuminated Pd films were treated by evaporated formic acid steam at 80°C. Through the AFM and XPS inspection in film thickness and binding conditions, the Pd film was etched and the etches thickness were proportional to the applied laser powers. The minimum and maximum etch depth of 0.5 nm and 6.5 nm per cycle were achieved when the applied power were 12W and 27W, respectively. A reliable and cyclable etch process had also been demonstrated.

As to the sulfide synthesis, a single zone tube furnace was used for metal film sulfidation. The sulfur and the etched Pd film were put at opposite direction of heating center for sulfur concentration tuning and process optimization. By changing the shown in the heating temperature, and the sample position, the optimal Pd-S condition Raman spectrum of was obtained. The layered Pd-S structure synthesis would be well controlled in such a two-step sulfurization process.

Keywords: Palladium thin film, Palladium sulfide, etch, formic acid, room temperature

致謝

光陰似箭，彷彿昨日才剛踏入 MH307 這個實驗室，如今已經要離開，這兩年的時光過得非常充實，一路上受到許多人的幫助，內心的感謝已不是單純三言兩語能道盡的，最幸運的就是擁有兩位指導老師-**鍾朝安**博士與**李敏鴻**教授給予的鞭策與教誨，訓練我擁有思考問題及找尋原因的能力，教會我許多學業以外的觀念，聽過來人的一席話，真的勝讀十年書，使我受益良多。同時也感謝**陳邦旭**教授，給予我論文上的建議與指導，使我的論文變得更完整。

感謝的話無非一句謝謝，謝謝 TSRI **依玲**、**棟煥**工程師在 AFM 分享給我許多分析上的經驗，使我能在短時間擁有比別人多的精華技術；謝謝 TIRI **林建寶**寶哥、**君玲**告訴我在建立真空系統知識以及設備組裝經驗以及實驗上的幫助。

謝謝 MH307 實驗室的每個學長姐們，感謝**俊宇**與我一起修課，以及帶領實驗室風氣；感謝**國瑜**分享過去經驗與獨特見解；特別感謝我大**育峻**，手把手傳授我設備儀器的操作，一起被流放度過許多時光，當坦在前面扛許砲火；感謝**關哥**從大學就開始嘴砲我們，其實是告訴我們很多事情；感謝**鈿茹**、**張靖**在我懵懂的時候指引我方向，帶領我實驗之餘各種活動並扛我回家；感謝 **KT**、**YY-Lin** 帶給實驗室各種歡樂笑；接著真的很開心能夠遇到感情如此好的同學，**4red** 什麼奇怪的緣分可以同班 9 年，陪伴我度過許多開心、難過、迷惘的時光；**阿滑**原本潔白的我被你荼毒，帶我體驗各種事摧毀我的價值觀；**Peter** 在我人生地不熟發生事情的時候，最先詢問關心我需不需要幫助；**馥竹**最 carry 的隊友，幫助我很多學業遇到的困難，解決我遇到的難題；可愛的學弟們，**辰穎**和**肇豐**要加油，實驗室靠你們，祝福實驗順利，不要在兩光了。

謝謝台大蔡坤諭老師的**錢盛偉**博士、**建霖**學長、台大廖沼漢老師的**柏穎**學長、**禹嘉**、北科曾釋鋒老師的**孟寰**學弟在實驗上給予我許多幫助。

最後感謝我的家人，謝謝你們的支持能夠讓我沒有後顧之憂，順利完成學業。

目錄

Publication	I
期刊論文.....	I
研討會論文.....	II
中文摘要.....	IV
Abstract.....	V
致謝.....	VI
目錄.....	VII
圖目錄.....	X
表目錄.....	XIII
第 1 章 緒論.....	1
1-1 二維材料介紹.....	2
1-2 石墨烯 (Graphene).....	3
1-3 過渡金屬硫化物 (TMDs).....	5
第 2 章 文獻回顧.....	8
2-1 二硫化鈮 (PdS ₂ Palladium disulfide).....	8
2-2 製備 TMDs.....	10
2-2.1 機械剝離法 (Mechanical Exfoliation).....	11
2-2.2 化學氣相沉積法 (Chemical Vapor Deposition, CVD).....	11
2-2.3 二階段硫化法.....	12
2-3 金屬鈮蝕刻.....	14
2-3.1 濕式蝕刻金屬鈮 (Wet etching).....	14
2-3.2 乾式蝕刻金屬鈮 (Dry etching).....	14
2-4 原子層蝕刻 (Atomic layer etching, ALE).....	16
2-4.1 氧電漿處理與化學蝕刻.....	18
2-4.2 紫外線處理與化學蝕刻.....	21
2-5 研究動機.....	22

第 3 章 實驗步驟.....	24
3-1 實驗流程.....	24
3-2 前驅物製備.....	25
3-2.1 試片表面處理.....	25
3-2.2 黃光微影製程.....	26
3-2.3 金屬沉積製程.....	28
3-2.4 剝離成形 (Lift-off patterning)	29
3-3 光纖雷射輔助化學蝕刻製程.....	30
3-3.1 光纖雷射規格.....	30
3-3.2 光纖雷射製程.....	31
3-3.3 化學濕蝕刻製程.....	32
3-4 硫化製程.....	33
3-5 材料分析儀器.....	35
3-5.1 原子力顯微鏡 (Atomic Force Microscope, AFM).....	35
3-5.2 高解析共焦拉曼顯微鏡光譜儀 (High Resolution Confocal Raman Microscope).....	36
3-5.3 X 光光電子能譜儀 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)	37
3-5.4 X 光繞射儀 (X-ray diffractometer, XRD)	38
第 4 章 結果與討論.....	39
4-1 金屬薄膜成長.....	39
4-1.1 膜厚量測.....	40
4-1.2 粗糙度量測及 3D 表面形貌.....	41
4-2 雷射處理製程.....	43
4-2.1 雷射處理之表面氧化.....	43
4-2.2 不同功率之氧化比較.....	44
4-2.3 不同功率之粗糙度比較.....	46
4-2.4 不同功率與處理次數之結晶度比較.....	47
4-3 化學蝕刻製程.....	50

4-3.1 不同雷射功率之蝕刻深度比較.....	50
4-3.2 不同雷射功率與蝕刻裝置之多循環蝕刻率比較.....	51
4-3.3 不同蝕刻濃度之蝕刻率比較.....	55
4-4 硫化製程.....	56
4-4.1 拉曼光譜分析 (Raman Spectrum).....	56
4-4.2 結構分析.....	58
第 5 章 總結與未來工作.....	60
5-1 總結.....	60
5-2 未來工作.....	61
參考文獻.....	62



圖目錄

圖 1-1 半導體節點演進[1]。	1
圖 1-2 二維材料總類[2]。	2
圖 1-3 石墨烯結構圖[4]。	3
圖 1-4 石墨烯費米能帶結構圖 [7]。	4
圖 1-5 過度金屬硫族化合物結構圖[8]。	5
圖 1-6 TMDs 1T&2H 結構圖 [9]。	6
圖 1-7 單層 TMDs 不同結構的能帶圖 [7]。	6
圖 2-1 PDS ₂ 結構圖(棕色：鈮、黃色：硫)[13]。	8
圖 2-2 PDS ₂ FET 示意圖 BL/ML/BL 分別對應電極(L)/通道(C)/電極(R) [13]。	9
圖 2-3 (左) PDS ₂ FET I-V 特性圖 (中)不同通道長度電流與電場關係圖	9
圖 2-4 不同製備方式對應橫向尺寸之比較 [16]。	10
圖 2-5 以膠帶分離步驟 [16]。	11
圖 2-6 (A)高溫爐管設備示意圖 (B)ML MoS ₂ OM 圖	12
圖 2-7 硫化裝置示意圖 [18]。	12
圖 2-8 蝕刻速率與高濃度良好側壁輪廓照 [27]。	15
圖 2-9 CH ₄ /AR 與 CH ₄ /O ₂ /AR 在不同百分比之蝕刻率與選擇比 [27]。	15
圖 2-10 以 AFM 觀察磊晶在蝕刻前、RIE 及 ALE 蝕刻後的表面粗糙度[19]。	16
圖 2-11 PALE 原理示意圖 [24]。	17
圖 2-12 Al ₂ O ₃ 薄膜經 TALE 製程示意圖 [24]。	17
圖 2-13 改 ALF ₃ 與三甲基鋁(TMA)化學反應示意圖 [24]。	17
圖 2-14 不同條件處理下 PT 氧化程度分布[28]	18
圖 2-15 時間與氧化厚度之關係圖 [28]。	19
圖 2-16 不同有機化學品對金屬氧化物反應狀態 [29]。	19

圖 2-17 (A)各材料的蝕刻率 (B)每個循環蝕刻生長氧化物厚度的函數 [29]。	20
圖 2-18 每循環蝕刻速率圖 [31]。	21
圖 2-19 單層、雙層能帶與能態密度圖 [13]。	23
圖 3-1 元件製作流程圖。	24
圖 3-2 清洗流程圖。	25
圖 3-3 黃光微影流程圖。	26
圖 3-4 濺鍍系統實體圖。	28
圖 3-5 LIFT-OFF 製程流程圖。	29
圖 3-6 光纖雷射系統裝置實體圖。	30
圖 3-7 雷射光斑和路徑示意圖。	31
圖 3-8 (A) 舊實驗裝置 (B) 改良後實驗裝置。	32
圖 3-9 硫化反應裝置示意圖。	33
圖 3-10 硫化裝置溫度變化圖。	34
圖 3-11 原子力顯微鏡 [20]。	35
圖 3-12 原子力顯微鏡(AFM)結構示意圖。	35
圖 3-13 拉曼光譜儀。	36
圖 3-14 X 光光電子能譜儀(XPS)實體與結構示意圖 [21]。	37
圖 3-15 X 光繞射儀(XRD)實體圖 [22]。	38
圖 4-1 鈮(PD)在 30W 功率下不同時間的薄膜鍍率。	39
圖 4-2 沉積時間 25 秒薄膜厚度數據。	40
圖 4-3 不同試片 3D 表面形貌。	42
圖 4-4 金屬鈮薄膜雷射處理前後之 XPS 分析。	43
圖 4-5 不同功率下之 XPS 分析圖。	44
圖 4-6 不同角度分析之不同功率 XPS 分析。	45
圖 4-7 不同功率及次數之雷射處理前後 RMS 比較。	46

圖 4-8 (A)(B)(C)(D) 不同功率之 3D 形貌。.....	46
圖 4-9 不同功率與處理次數之雷射處理前後 XDR 比較。.....	47
圖 4-10 單次雷射處理不同功率之晶粒尺寸。.....	48
圖 4-11 雷射功率 20W 不同處理次數之 XRD 分析圖。.....	49
圖 4-12 雷射功率 20W 處理之平均晶粒尺寸。.....	49
圖 4-13 不同功率之蝕刻厚度圖。.....	50
圖 4-14 12W 與 27W 多次蝕刻之表面狀態。.....	51
圖 4-15 舊反應置蝕刻速率圖。.....	52
圖 4-16 改良後反應裝置蝕刻速率圖。.....	52
圖 4-17 新舊反應裝置蝕刻厚度比較圖。(上圖為舊有、下圖為改良後).....	53
圖 4-18 蝕刻前後 XPS 之比較圖。.....	54
圖 4-19 不同甲酸濃度與無雷射處理之蝕刻率比較圖。.....	55
圖 4-20 不同反應溫度之 RAMAN 比較圖。.....	56
圖 4-21 試片位置示意圖。.....	57
圖 4-22 不同試片位置之 RAMAN 比較圖。.....	57
圖 4-23 多層數 PDS ₂ TEM 圖.....	58
圖 4-24 PDS ₂ EDS 分析圖。.....	59
圖 4-25 PDS ₂ EDS 元素分布圖。.....	59

表目錄

表 1-1 二維材料總表[2]。	3
表 2-1 製程優缺點比較表。	13
表 3-1 光纖雷射詳細規格。	30
表 4-1 本實驗量測數據結果。	39
表 4-2 單次雷射處理不同功率之晶粒尺寸。	48
表 4-3 PDS ₂ 製程參數表	56



第1章 緒論

隨著科技發展，各種 3C 產品已是我們生活中不可或缺的一部分，半導體伴隨著我們左右，無論是智慧型手機、穿戴裝置、車載系統、5G 通訊晶片、AI 人工智慧、IoT 物聯網、無人載具等新穎智慧產品。

市面上的微處理器，是世界上最精密且複雜的人造物品，然而在它複雜的背後，核心卻很單純，即是無數個電晶體，經過科學家夜以繼日計算排列組合而成，而場效電晶體(FET)更為現今主流。根據摩爾定律，積體電路上可容納的電晶體數目，約每隔 18~24 個月會增加一倍，效能也將提升一倍，隨著技術節點不斷推進，遵照此定律穩定發展半個多世紀，如圖 1-1 所示[1]，在微縮過程各家廠商紛紛開發出不同技術如高介電常數閘極介電層(High K)、繡式電晶體(FinFET)等皆是為了增加對閘極的電流控制，而現今在半導體製程中使用極紫外光(EUV)曝光，縮小閘極寬度，當閘極寬度足夠短時，就會發生量子穿隧效應，導致漏電流增加，以及隨著矽厚度的減小，載子遷移率明顯降低，為了延續摩爾定律，除了繼續研究開發閘極環繞式電晶體(GAAFET)、鐵電負電容效應等解決元件物理特性技術外，未來電晶體技術勢必需要新的材料研究。

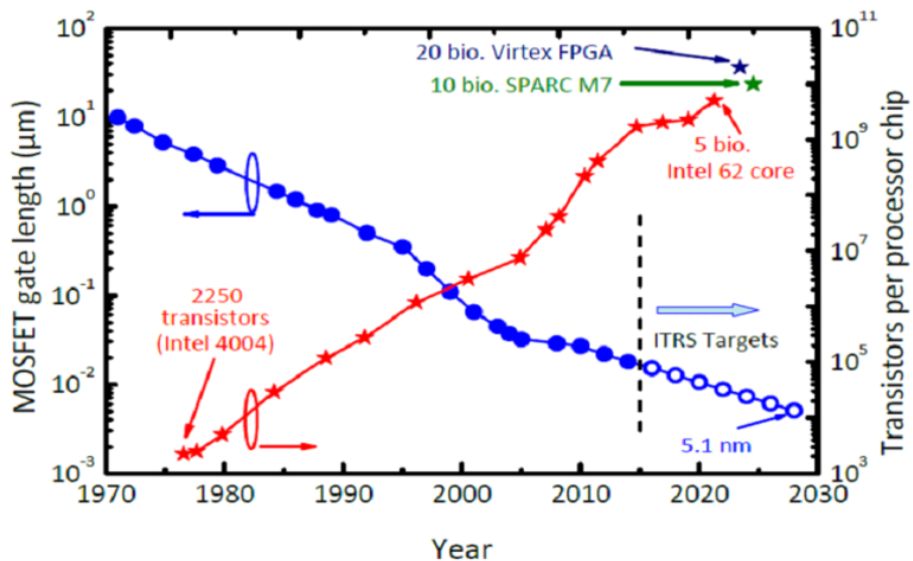


圖 1-1 半導體節點演進[1]。

1-1 二維材料介紹

自從 2004 年石墨烯(Graphene)被成功發現，揭開二維材料的序幕，掀起製造單層材料的基礎。所謂二維層狀材料種類非常多元，如圖 1-2 所示[2]，簡單根據電性、能隙結構，分為絕緣體、半導體、導體、超導體，且藉由平行垂直排列組合不同的原子，堆疊總類更是不可勝數，建構概念就如同樂高一樣，可一層一層堆砌成 3D 結構，稱為塊材(bulk)，而塊材可以透過物理或化學方式分離出單層原子級厚度的平面層，同層內組成由單一(如石墨烯等)或多個元素，如六方氮化硼、過渡金屬硫屬化合物、層狀雙氫氧化物等，透過共價鍵或離子鍵有序組合，而不同層間僅以微弱凡德瓦作用力鍵結，因此層與層間是相對容易剝離，表 1-1 [2]，為現今二維材料穩定性高低分類，藍色是可以穩定存在於室溫大氣環境下，綠色是有可能穩定存在於空氣中，粉紅色是不能存在於空氣中但能存在於惰性氣體內，最後灰色則是成功從塊材剝離出的二維材料。

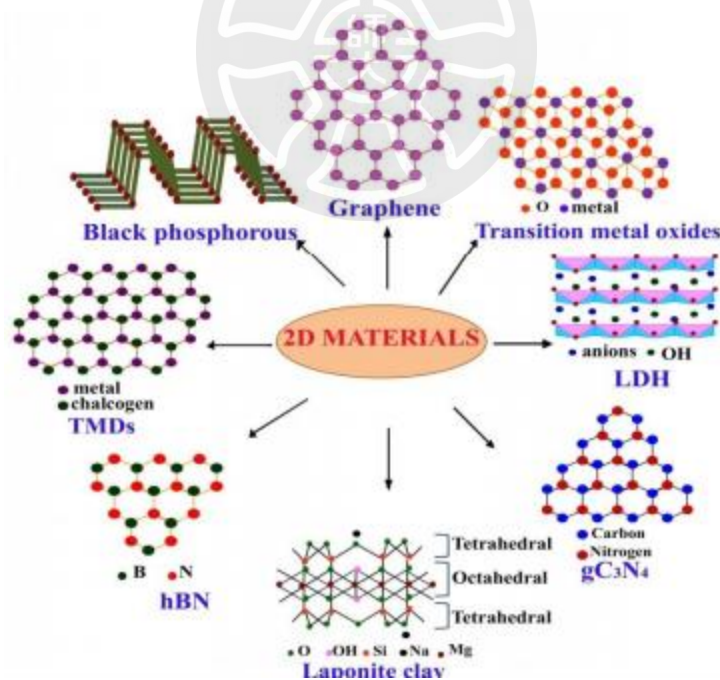


圖 1-2 二維材料總類[2]。

表 1-1 二維材料總表[2]。

Graphene family	Graphene	hBN 'white graphene'	BCN	Fluorographene	Graphene oxide
2D chalcogenides	MoS ₂ , WS ₂ , MoSe ₂ , WSe ₂		Semiconducting dichalcogenides: MoTe ₂ , WTe ₂ , ZrS ₂ , ZrSe ₂ and so on	Metallic dichalcogenides: NbSe ₂ , NbS ₂ , TaS ₂ , TiS ₂ , NiSe ₂ and so on	
				Layered semiconductors: GaSe, GaTe, InSe, Bi ₂ Se ₃ and so on	
2D oxides	Micas, BSCCO	MoO ₃ , WO ₃	Perovskite-type: LaNb ₂ O ₇ , (Ca,Sr) ₂ Nb ₃ O ₁₀ , Bi ₄ Ti ₃ O ₁₂ , Ca ₂ Ta ₂ TiO ₁₀ and so on	Hydroxides: Ni(OH) ₂ , Eu(OH) ₂ and so on	
	Layered Cu oxides	TiO ₂ , MnO ₂ , V ₂ O ₅ , TaO ₃ , RuO ₂ and so on		Others	

1-2 石墨烯 (Graphene)

石墨烯是最著名的二維材料，2004 年英國曼徹斯特大學安德烈·海姆(A. K. Geim)與康斯坦丁·諾沃謝洛夫(K. S. Novoselov)兩位科學家，成功在實驗中利用膠帶撕黏法從石墨中分離出石墨烯，證實石墨烯能夠單獨存在，並共同獲得 2010 年諾貝爾物理學獎。

石墨烯 (Graphene) 是由碳原子之間用共價鍵結以 sp² 軌態，組成六角型蜂巢晶格的平面薄膜，如圖 1-3 所示[4]。因碳原子之間以共價鍵形成鍵結，有很高的強度，當有外力施加在石墨烯上時，碳原子表面不會重新排列而是藉由彎曲來吸收外力，從而保持穩定的結構，而石墨烯也是迄今為止最薄且最堅韌的材料，由於它是單層的緣故，透光率高達 97.7%幾乎是完全透明[5]。



圖 1-3 石墨烯結構圖[4]。

電子在石墨烯中移動時，不會因晶格缺陷而產生散射，由於原子間作用力十分強，即使周圍碳原子發生擠撞，石墨烯內部電子受到的干擾仍非常小，因此它的電阻率極低($\rho=10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$)[5]，再加上其他優良的材料特性，如高導熱係數($k=5300\text{W/m}\cdot\text{K}$)、高載子遷移率($\mu>15000\text{m}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)、高機械拉伸強度($E=1100\text{GPa}$)、高透光性等[5]，適合用來製造太陽能電池、生物感測器、儲氫材料、柔性電子元件等，使它有很大的發展應用價值。

唯獨石墨烯有個獨特的特徵，就是它的費米能階為零，如圖 1-4 所示[7]，使它擁有超高導電率，但沒有能隙無法成為半導體，不能通過電磁場改變電流開關，這是邁向電子和光電元件應用的重要一步，所以無法取代矽作為通道材料，因此需要其他二維材料去取代 - 例如過渡金屬硫化物(TMDs)。

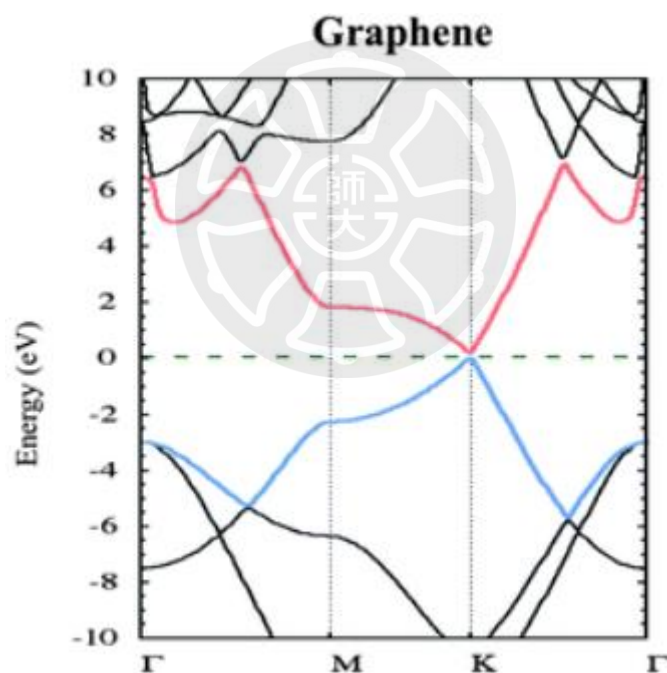


圖 1-4 石墨烯費米能帶結構圖 [7]。

1-3 過渡金屬硫化物 (TMDs)

上一節提到石墨烯沒有能隙不具半導體性質，其中過渡金屬硫化物 (Transition Metal Dichalcogenides, TMDs) 同時具備與石墨烯相同的層狀結構和半導體特性，便成為電子元件等應用研究最熱門的材料。

TMDs 家族中有許多常見成過渡金屬原子，所以一層 TMDs 厚度約為 6~7 Å 略高於石墨烯(3.5 Å)，如圖 1-5 所示[8]。

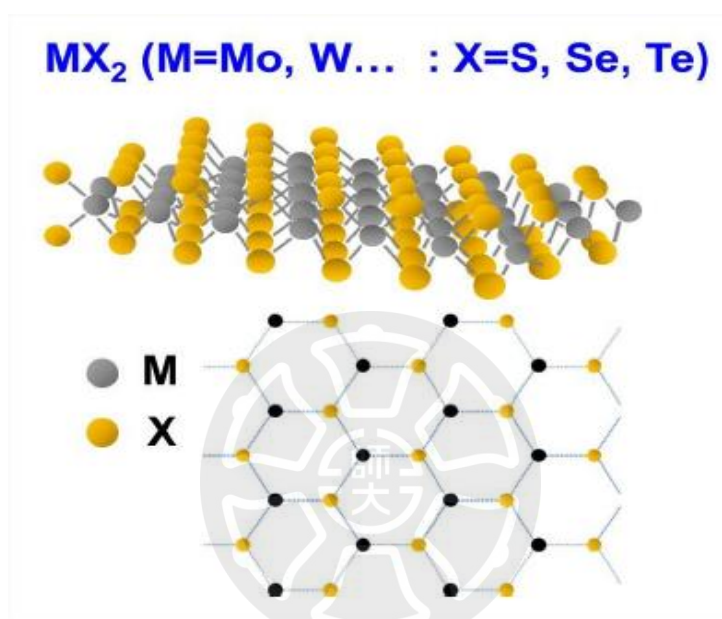


圖 1-5 過渡金屬硫族化合物結構圖[8]。

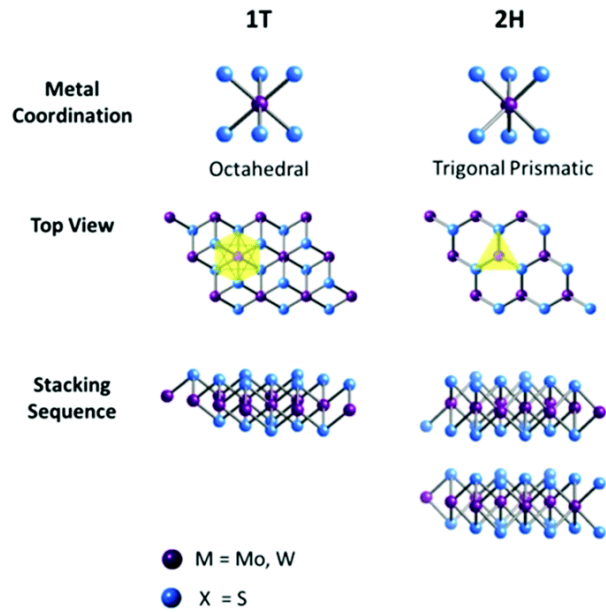


圖 1-6 TMDs 1T&2H 結構圖 [9]。

如圖 1-6 圖 2-19 所示[9]，含 Mo、W 的 TMDs 透過過渡金屬與硫族元素不同排列，大致分為兩種常見組成結構，一種是由三角反棱柱體組成的 2H 相，另一種是由八面體組成的 1T 相，每種材料組成的結構不同，其物理性質也會不同，如圖 1-7 所示[7]，以傾向 2H 相 MoS_2 為例，1T 相呈現亞穩態，給予 100°C 的熱量就很容易轉化為 2H 相，從而損換元件[10]，且不同相其能隙也不同。

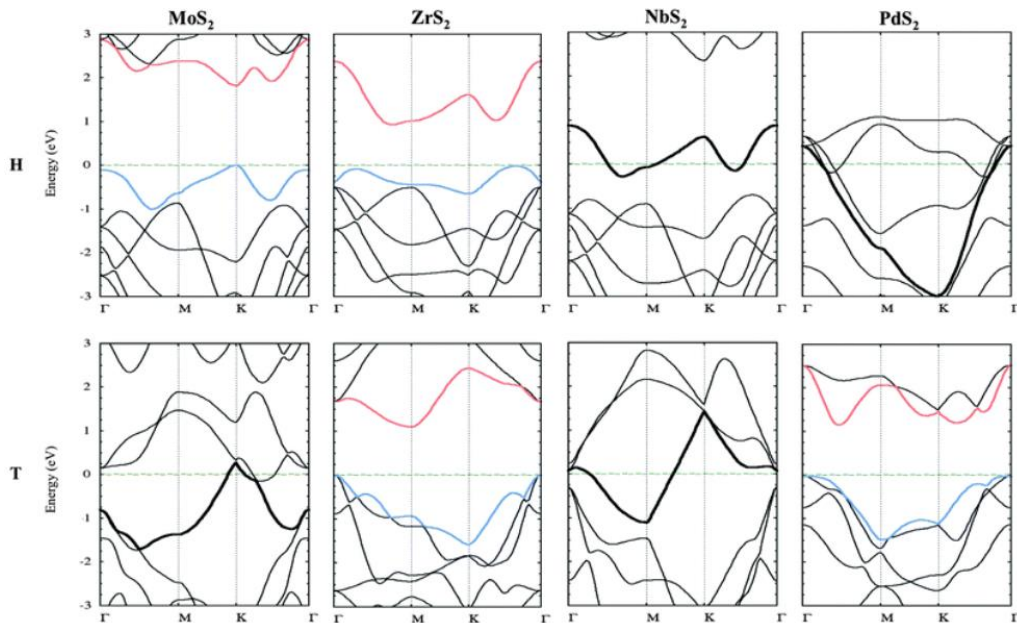


圖 1-7 單層 TMDs 不同結構的能帶圖 [7]。

TMDs 的電性，由於量子侷限效應的影響，隨著層數減少，材料的能帶逐步擴大，最終到達單層時轉變為直接能隙的半導體，以單層 MoS₂ 雙閘極場效應電晶體為例：它具有 1.8 eV 直接能隙和比矽大 3 倍的電子等效質量(effective mass)，可以被用於 FET 的通道材料上，提供 10⁸ 的開關比(on/off ratios)和相較於傳統的電晶體更低的功耗[11]。

在相關應用方面，TMDs 的結構比鋼鐵還堅硬，又具有可撓性和極高透光率，且低能耗與具微小化等許多優勢，可用在應用於光學、光電子學、電子學、氣體感測、能源元件、電子材料、生物醫學等多種領域，具有很大發展潛力。

其中貴金屬硫化物被證明其堆疊層數的間隙依賴性更強[12]，在大氣環境中，相較其他過渡金屬硫化物，貴金屬本身又具有化學性質穩定、抗腐蝕、活性低等優勢，因此應用端可以更加寬廣，更具有競爭力。



第2章 文獻回顧

2-1 二硫化鈀 (PdS₂ Palladium disulfide)

2015 年 Mahdi Ghorbani-Asl, Agnieszka Kuc, Pere Miró, Thomas Heine 利用密度泛函理論(DFT) 計算, 單層的二硫化鈀(PdS₂)為 1T 相的八面體配位堆疊結構, 由一個鈀原子與六個硫原子鍵結而成, 鈀原子與硫原子之間由離子鍵鍵結, 硫原子之間由共價鍵鍵結, 層與層之間則是靠凡德瓦爾力吸引住, 如圖 2-1 所示。[13]

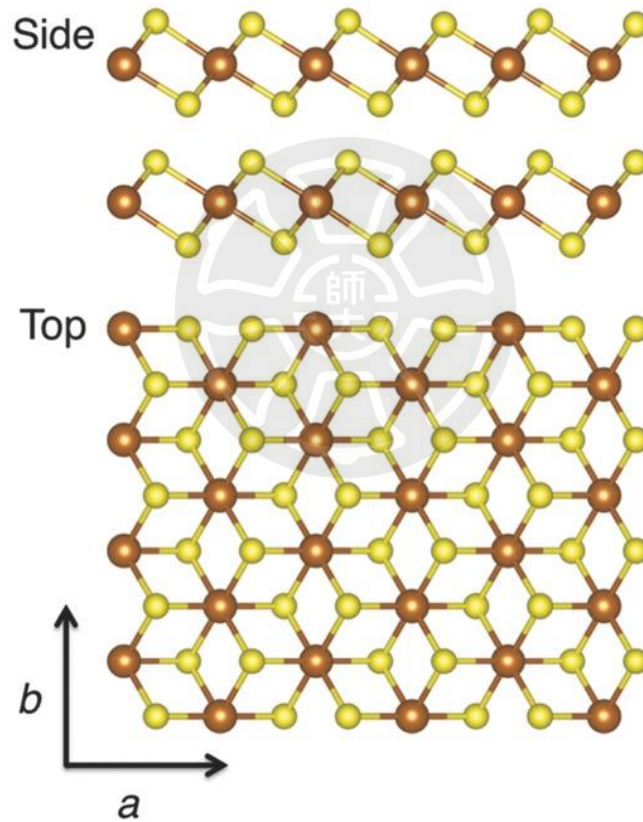


圖 2-1 PdS₂ 結構圖(棕色：鈀、黃色：硫) [13] 。

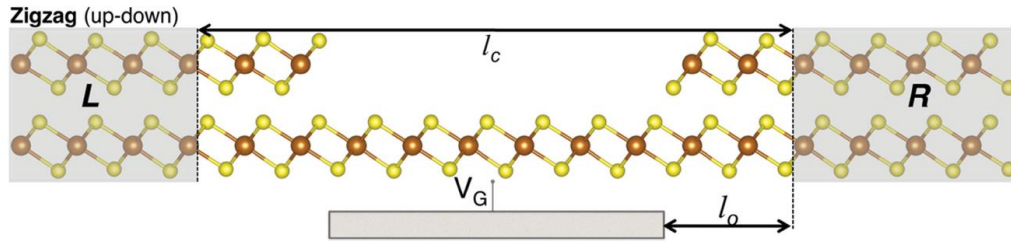


圖 2-2 PdS₂ FET 示意圖 BL/ML/BL 分別對應電極(L)/通道(c)/電極(R) [13]。

圖 2-2 簡單設計出整體 PdS₂ FET 的結構，接著他們模擬在沒有 Gate 電壓的情形下，跑出典型的半導體 I-V 特性，如圖 2-3 (左)，同時他們設計不同通道長度，在 1.84 nm 通道長度下，會出現接近費米能階的峰值，導致元件出現漏電流，對於 2.45 nm 和更長的通道長度，這些峰值會完全消失，如小圖， $l_c = 2.45$ nm 在閾值電壓 ≈ 0.7 V 之前不會出現電流，呈現半導體二極體特性，意味著最小通道長度不能低於 2.45nm。

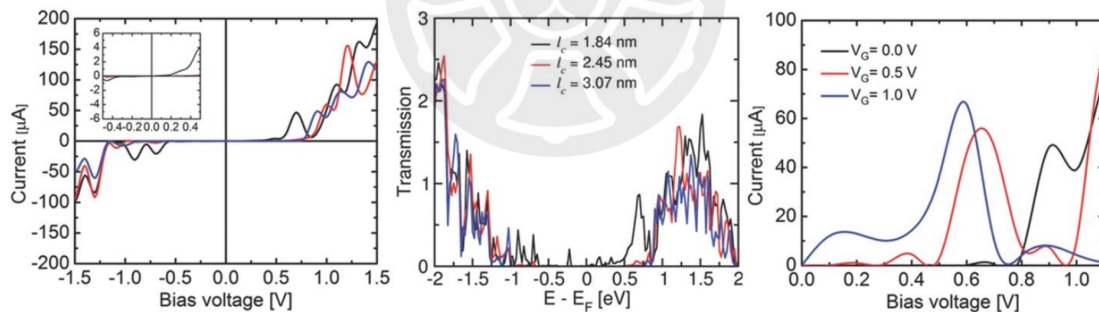


圖 2-3 (左) PdS₂ FET I-V 特性圖 (中)不同通道長度電流與電場關係圖
(右)不同 Gate 的 I-V 特性圖。

2-2 製備 TMDs

圖 2-4 [16]為現今所有製程具代表性的方法分為自頂而下與從底到上，通過不同合成方法製備出的二維材料都可能表現出不同的電子、物理、化學與表面性質，文獻回顧部分的機械剝離法與化學氣相沉積法皆是目前製備相當成熟的技術。

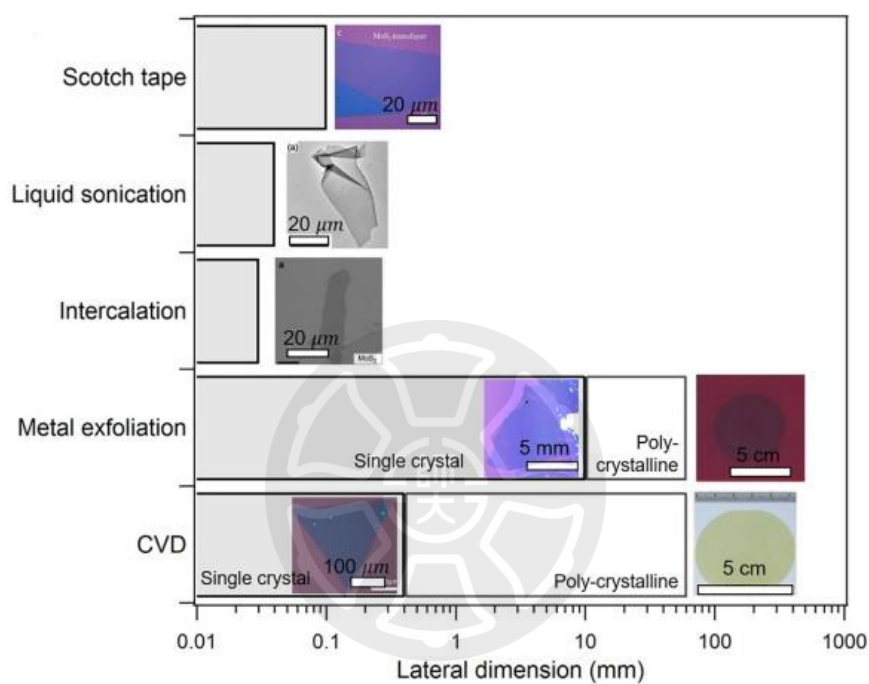


圖 2-4 不同製備方式對應橫向尺寸之比較 [16]。

2-2.1 機械剝離法 (Mechanical Exfoliation)

是最早取得二維材料的方式，A. K. Geim 與 K. S. Novoselov 兩位使用膠帶製備出了單層石墨烯以來，膠帶剝離一直是生產單層二維材料重要的方式，其原理是層與層之間的凡德瓦爾作用力較弱，通過施加機械力(摩擦力、拉力)克服凡德瓦爾力，便能使層分離，這種方法可以在室溫環境下，分離出穩定的單層材料 [15][16]。圖 2-5 為機械剝離。



圖 2-5 以膠帶分離步驟 [16]。

2-2.2 化學氣相沉積法 (Chemical Vapor Deposition, CVD)

這是目前沉積各種 TMDs 材料最為廣泛以及最成熟技術，它的原理簡單說明是將兩種或兩種以上的前驅物通入反應室，利用高溫給與能量進行斷鍵與鍵結的化學反應，並沉積在基板上，通過化學氣相沉積 (CVD) 製備的單層材料，如圖 2-6(b)在沉積過程會以自然界最小能量成核為三角形，要形成大面積連續薄膜的情況下就會在數個位置成核，最終合併為連續單層薄膜。在單一三角形薄膜內為品質較好的單結晶結構，但連續薄膜通常為多晶，造成缺陷密度，導致品質不如機械剝離法 [15]-[17]。

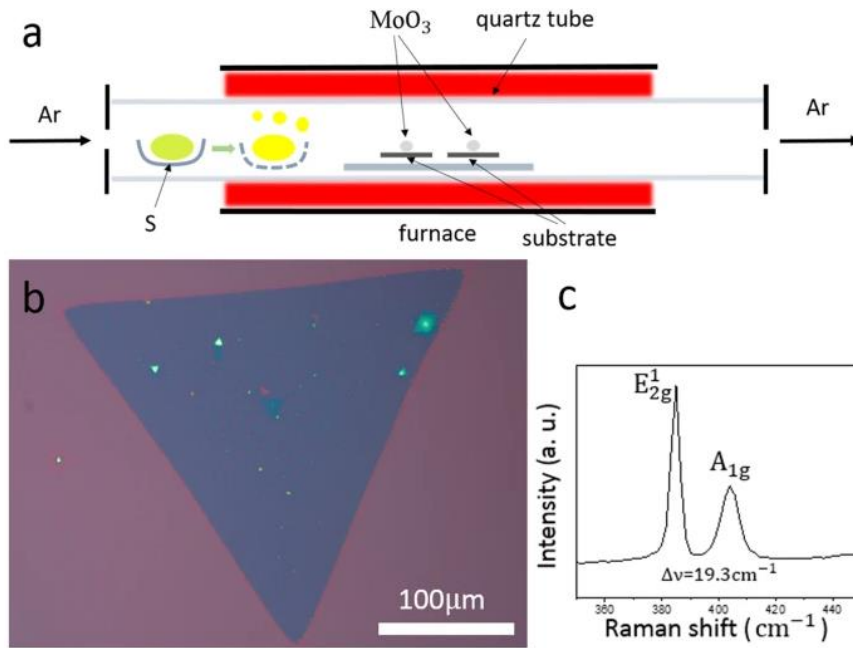


圖 2-6 (a)高溫爐管設備示意圖 (b)ML MoS₂ OM 圖
(c) ML MoS₂ 相對拉曼強度和峰值 [17]。

2-2.3 二階段硫化法

2013 年，R. Bhatt 等人發表的 CVD 一種延伸方式，先將金屬鈀薄膜濺鍍一層在矽<111>基板作為前驅物，放進他們自製的硫化裝置進行硫化，如圖 2-7，該裝置由三個石英室組成，Source chamber 是用於蒸發硫粉，溫度保持在 150°C；Activation chamber 為活化硫蒸氣，S_(g) 主要由 S₆、S₇ 和 S₈ 分子的混合物組成，利用 >200°C 溫度將較大的硫分子分解成活性最高雙原子分子 S₂；Sulfurization chamber 將金屬鈀薄膜試片與高活性的 S_(g) 以 700°C 進行恆溫反應 [18]。

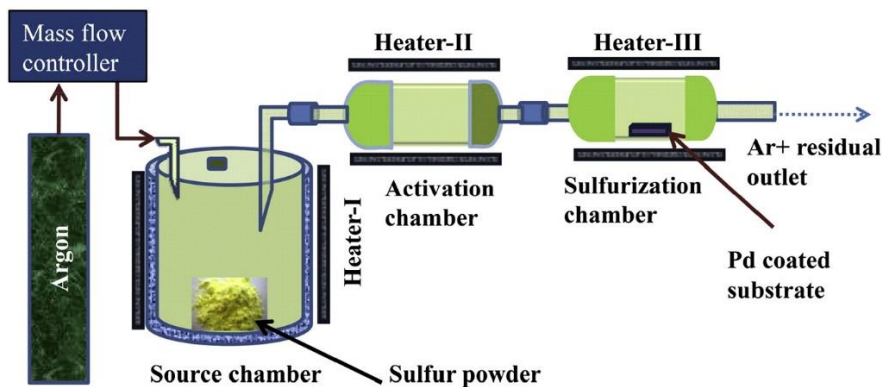


圖 2-7 硫化裝置示意圖 [18]。

針對以上不同製程方式的優劣進行比較，其中機械剝離法與 CVD 優缺點是大面積、均勻性與高品質無法取捨的，因此誕生出二階段硫化這種方式可以很好改善上述缺點，但其中控制層數相對困難需要其他製程改善。

表 2-1 製程優缺點比較表。

	機械剝離法	化學氣相沉積法	二階段硫化法
製程溫度	室溫	高溫	高溫
結晶品質	最高	較高	較低
晶格	單晶	晶粒大、多晶	晶粒小、多晶
材料層數	無法	不易控制	可
選區成長	無法	無法	可
大面積連續	無法	可	可
厚度均勻性	最差	尚可	最佳
製程再現性	無法	可	可

2-3 金屬鈇蝕刻

上一節提到二階段硫化製程很重視前驅物的層數控制，因此能夠精準地控制原子層級的蝕刻尤然重要，本章節介紹不同蝕刻製程的方式以及特點。

2-3.1 濕式蝕刻金屬鈇 (Wet etching)

屬於鉑族貴金屬的鈇元素，與鉑同樣為活性極低的元素，僅能緩慢溶於室溫下的王水 [25]，由於活性低通常要使用高濃度危險性化學溶液才能將其緩慢蝕刻。

2-3.2 乾式蝕刻金屬鈇 (Dry etching)

相對於濕式蝕刻，乾式蝕刻較常被用於貴金屬蝕刻製程，2017 年 Jae Yong Lee 團隊[27]針對幾種不同混和物氣體在高密度電漿中進行乾蝕刻研究。首先實驗方面設計出在金屬鈇薄膜(60nm)上蓋一層 TiN(90)作為 Hard Mask，用來觀察蝕刻後側壁表面的準直性情形，接著使用四種混和氣體(1) CH₃OH/Ar (2) C₂H₅OH/Ar (3) CH₄/Ar (4) CH₄/O₂/Ar 的高密度電漿進行蝕刻，最後分析儀器分析不同濃度對其的選擇比、蝕刻率以及蝕刻過後的表面形貌等。

使用 CH₃OH/Ar 與 C₂H₅OH/Ar 這兩種氣體其蝕刻率隨著濃度上升而下降分別為 40&30 nm/min，同時也在側壁輪廓表現出非常不規則的樣子，但 C₂H₅OH/Ar 在高濃度下會形成聚合物層，這些聚合物層容易起到保護作用，從而產生良好的蝕刻輪廓，如圖 2-8 所示[27]。

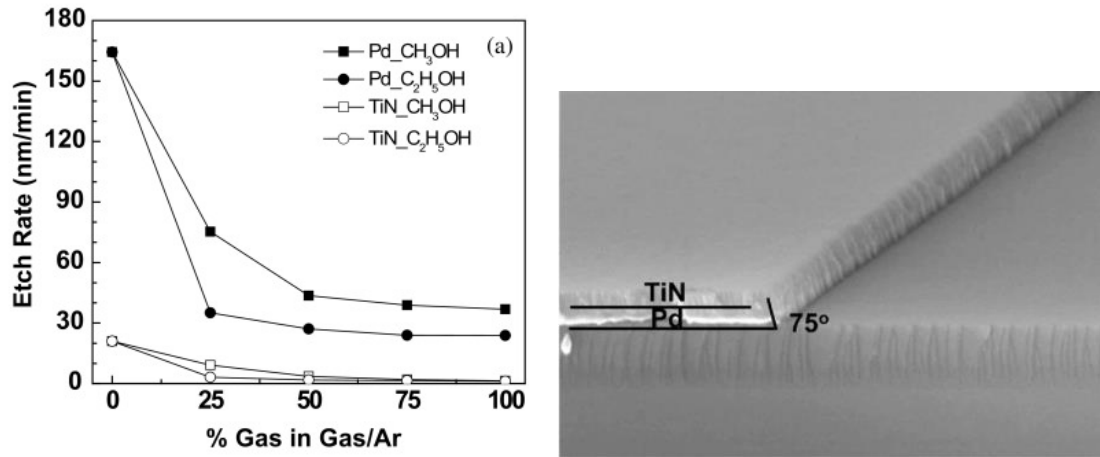


圖 2-8 蝕刻速率與高濃度良好側壁輪廓照 [27]。

隨著混合氣體中 CH₄/Ar 與 CH₄/O₂/Ar 濃度的增加，Pd 薄膜和 TiN Hard Mask 的蝕刻率都降低，而 Pd 薄膜的蝕刻選擇性增加，在使用 O₂/CH₄/Ar 氣體混合物時，經 XPS 分析證明在蝕刻期間形成了 PdO 和 Pd₅O₄ 化合物以及 C_xH_y 抑制層，達到保護作用。整體結論，在蝕刻氣體中的 C、H、O 和 Ar 扮起重要作用，不僅能降低蝕刻率還能優化蝕刻輪廓。

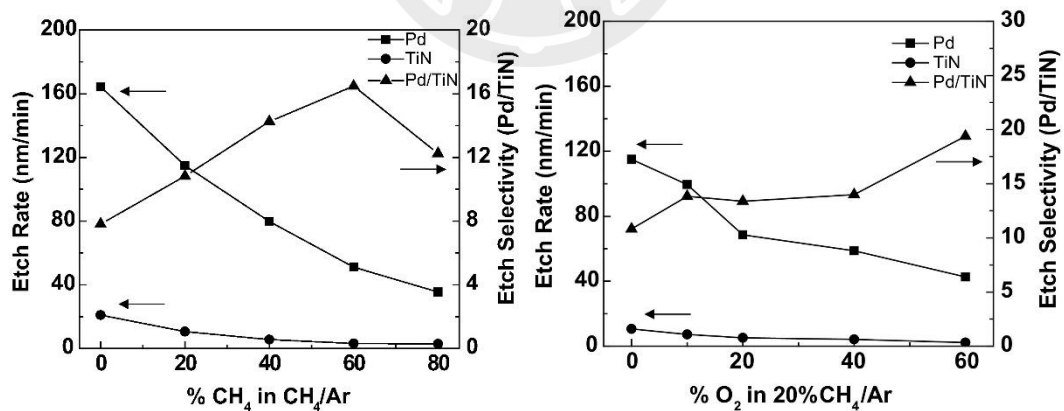


圖 2-9 CH₄/Ar 與 CH₄/O₂/Ar 在不同百分比之蝕刻率與選擇比 [27]。

2-4 原子層蝕刻 (Atomic layer etching, ALE)

現今延續摩爾定律過程中，微縮元件是必須具備的製程，在電晶體的閘極尺寸將低於 50 個原子寬度，屆時表面粗糙程度對於量測原子等級的尺度就會有很大影響。蝕刻技術可以分為濕蝕刻(Wet etch)與乾蝕刻(Dry etch)，但濕式製程在窄線寬的側壁結構控制不理想，很早退出微縮製程開發故不在此討論，現有反應式離子蝕刻(RIE)面對不到 20 nm 的線寬、高深寬比孔洞面臨嚴苛考驗。如今 ALD 製程在介電絕緣層製作、改進等沉積開發下，對於 5nm 以下線寬，具有高深寬比 3D 結構表面能夠均勻覆蓋，改善元件製作的穩定性與提升良率。

ALE 在精神上與 ALD 相似，同樣於原子層製程的一門技術，ALE 製程概念上是 ALD 製程的逆向反應，與 ALD 技術一樣透過規律且重複循環製程，達到逐層(Layer-by-layer)，與反應式離子的連續式蝕刻製程與結果不同，在表面粗糙度(RMS)表現上，均勻且平坦，如圖 2-10 所示。[19]

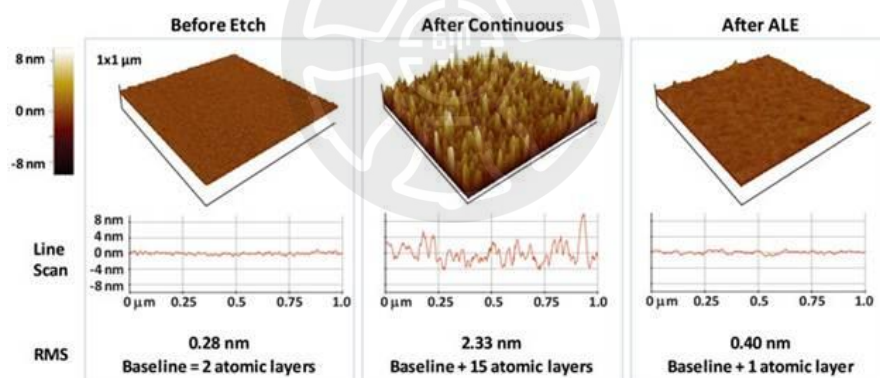


圖 2-10 以 AFM 觀察磊晶在蝕刻前、RIE 及 ALE 蝕刻後的表面粗糙度[19]。

在技術發展主要分為含電漿或帶電粒子(pALE)與不含電漿或熱化學反應的(tALE)兩部分，pALE 延續原有蝕刻技術基礎，在腔體設計、電漿均勻性、功率控制等製程加上表面化學反應機制進行改良，如圖 2-11 所示，試片表面經過改質(Modification)，形成鍵結強度高於下面原子鍵結，再精準控蝕刻的能量，就得以將單層原子去除。

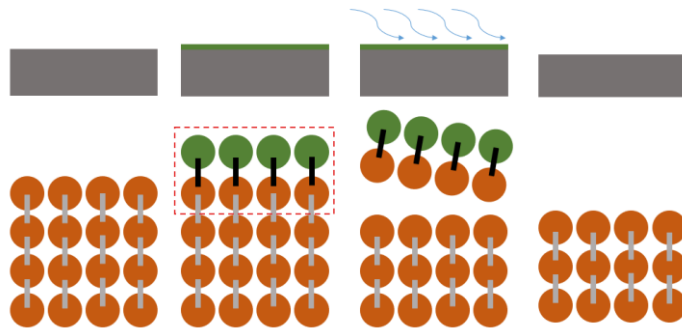


圖 2-11 pALE 原理示意圖 [24]。

Dr. Steven M. George 團隊提出的 tALE 原理，是依據化合物之熱力學自由能大小，控制溫度與化學反應進行官能基交換(Ligand Exchange)，並依序規律循環操作步驟來進行蝕刻[23][24]，如圖 2-12 以 Al_2O_3 薄膜蝕刻原理為例，第一步，利用含氟的反應氣體與 Al_2O_3 薄膜表面進行改質；第二步，透過第二種反應物在特定溫度下，與改質過的薄膜表面進行官能基交換，原理如圖 2-13，形成氣態副產物，留下未改質過的 Al_2O_3 薄膜，達到蝕刻目的，並且在改質過程中，改質的厚度及深度，則會影響之後官能基交換的量，影響蝕刻厚度的關鍵。

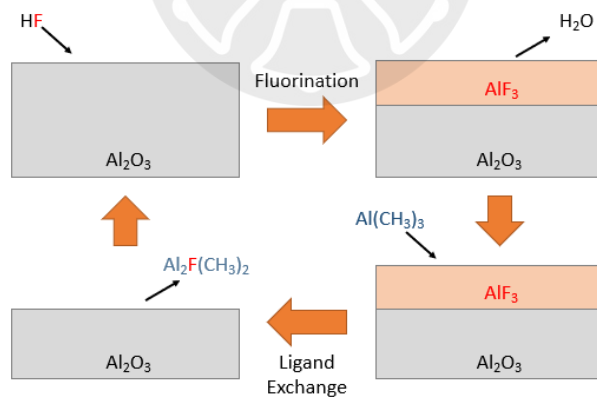


圖 2-12 Al_2O_3 薄膜經 tALE 製程示意圖 [24]。

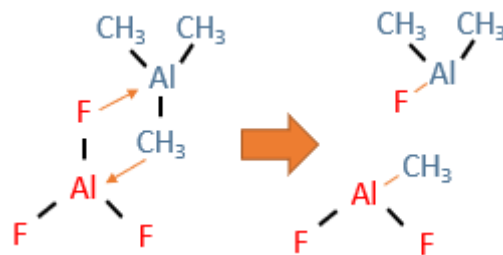


圖 2-13 改 AlF_3 與三甲基鋁(TMA)化學反應示意圖 [24]。

2-4.1 氧電漿處理與化學蝕刻

2017 年，Jack Kun-Chieh Chen 團隊[28][29]發表磁性和貴金屬的定向蝕刻，其中原理如同上一小節中的 tALE，分為兩個部分進行，因為貴金屬化學性質穩定不易與酸形成化學反應，因此第一步為表面氧化改質，通過氧化的貴金屬就能夠透過特定化學藥品去除，達成原子層蝕刻效果。

首先，他們將金屬鉑薄膜放置於氧電漿 ICP 反應器(500W，2.5 mTorr，1min)同時也針對不同來源 SO₂、Cl₂、CF₄、SF₆ 與氧離子束，並設計不同偏置電壓，來探討其氧化程度，如圖 2-14 可以看到氧離子束和氧電漿都可以氧化 Pt。

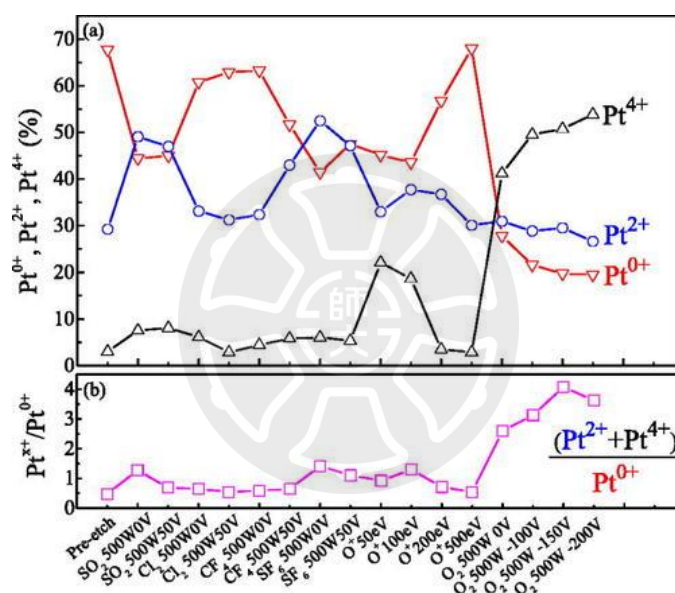


圖 2-14 不同條件處理下 Pt 氧化程度分布[28]

(a) Pt 各種化學態組成 (b) 氧化鉑/金屬鉑比值。

圖 2-15 插圖顯示出貴金屬氧化深度隨著時間拉長呈現拋物線趨緩，由於遵循卡布雷拉-莫特理論，Pd 和 Pt 具有有限的價態，因此氧吸附到第一層後迅速擴散，與金屬形成氧化物層，抑制了氧氣進一步滲透到金屬內，代表能大幅精準控制蝕刻厚度。

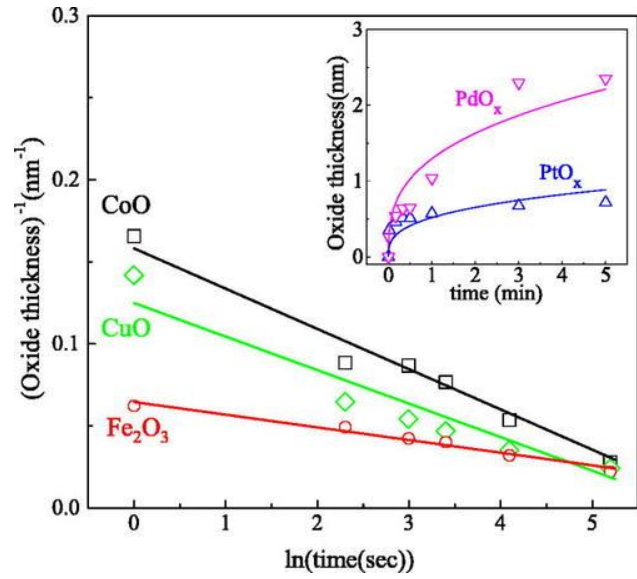


圖 2-15 時間與氧化厚度之關係圖 [28]。

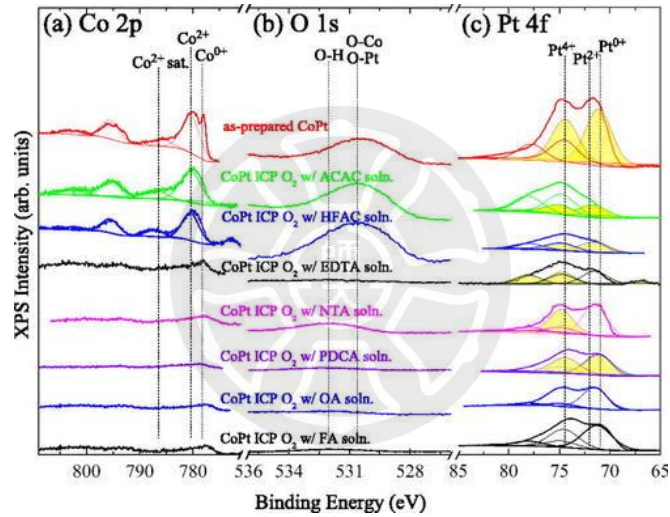


圖 2-16 不同有機化學品對金屬氧化物反應狀態 [29]。

圖 2-16 使用不同有機化學品對氧化鈷反應，可以得知使用 PDCA、OA 和甲酸， Pt^{4+} 峰值強度明顯降低，表示能有效去除金屬氧化物，證明這些有機化學品有效，其中甲酸被認為是最有效的化學品。並將各金屬薄膜以 ICP 和甲酸蒸氣 (5min/50s) 依序循環蝕刻，經過量測得到每 cycle 的 etch rate，如圖 2-17(a)，鈷的 etch rate 為 1.2 nm/cycle；(b) 總結了每個週期去除的材料厚度對於每個週期生長的氧化物厚度的函數，而兩者之間的關係是線性的，證明在每個循環中生長的氧化物都會被完全去除，並顯示出甲酸蝕刻的高選擇比。

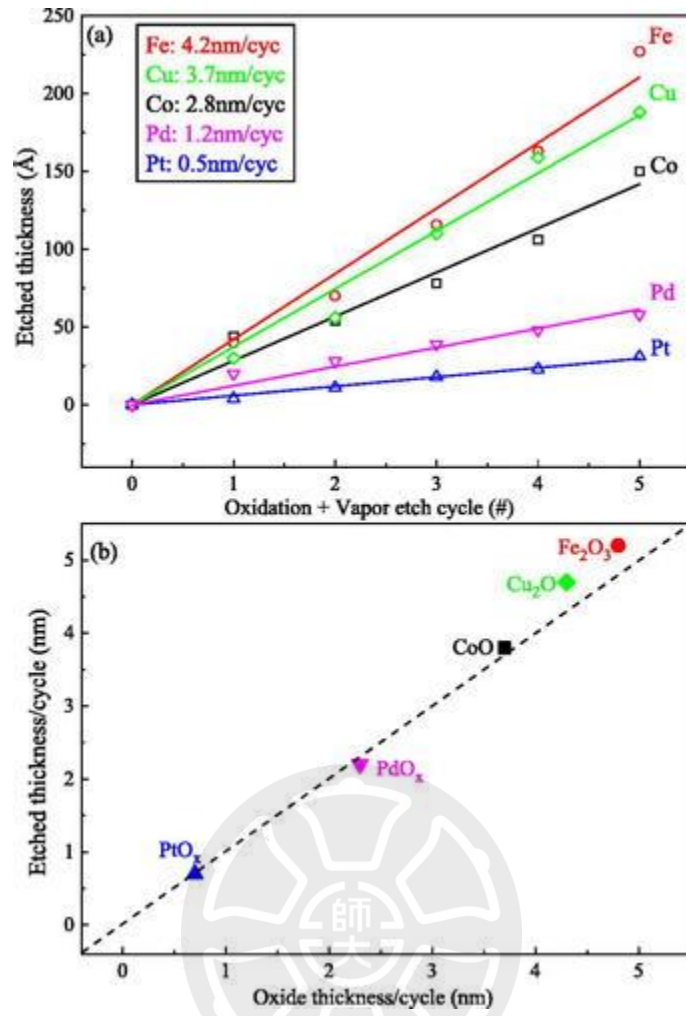


圖 2-17 (a)各材料的蝕刻率 (b)每個循環蝕刻生長氧化物厚度的函數 [29]。

2-4.2 紫外線處理與化學蝕刻

依據上一小節我們可以得知可以透過甲酸去蝕刻氧化金屬，但是針對使用傳統的氧電漿難以將氧化層限制在 Pd 最頂層($\sim 2-4\text{\AA}$)，而 Brennan M. Coffey 團隊 [30][31]在 2020 年證明使用真空紫外光(VUV)和 O_2 氣體的共同反應，使 PdO_x 形成，接著再利用上面提到的蝕刻方法，就能有效去除氧化鈦。

通過將樣品在 1 Torr 100°C 含氧的環境中，導入 Ar 使底壓達到 0.1Torr，使用 VUV 照射反應 3 分鐘，依序反覆循環多次，得到每次循環蝕刻率為 2.8\AA ，如圖 2-18 所示。

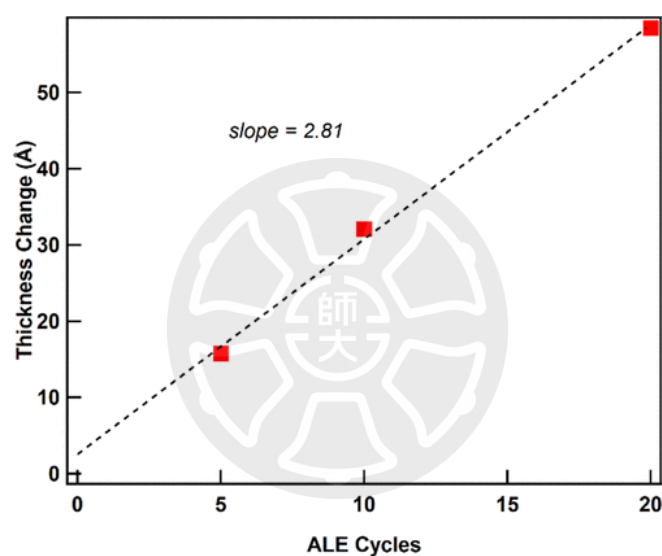


圖 2-18 每循環蝕刻速率圖 [31]。

本實驗以光纖雷射作為表面改質的另一種方式，針對不同 source 以及反應環境進行可行性探討。

2-5 研究動機

本論文以擁有性質更加穩定的貴金屬材料作為研究，探討二硫化鈮(PdS_2)作為 FET 通道材料的可行性並加以研究。

金屬半導體場效應電晶體(MESFET)結構由通道(channel)、汲極(drain)、源極(source)、閘極(gate)組成，TMDs 材料家族能帶寬度是隨著層數變化，根據模擬文獻研究成果顯示 [13]，二硫化鈮(PdS_2)在單層(ML)時為半導體性、雙層(BL)以上為金屬性，如圖 2-19 所示，因而誕生出一種概念，以單層作為通道材料，雙層以上作為接觸電極，設計出橫向同質結構的高性能場效應電晶體 (FET)。

基於都是同種材料構成，這種製程可以提供非常好晶格匹配，減少以往 TMDs 材料在與異質材料接觸，因電子在兩個不同晶格之間傳輸，而導致的界面處反射、蕭特基能障和散射而產生接觸電阻，經過文獻模擬計算出在室溫下，用 PdS_2 材料製成的同質結構場效應電晶體的次臨界擺幅(SS)小於 60 mV/decade [14]，除此之外，單層的二硫化鈮(PdS_2)具有 1.1eV 的間接能隙，如圖 2-19 所示。並且僅使用一種材料，因此回收時可以循環利用，這是使用珍貴資源一個重要的做法。

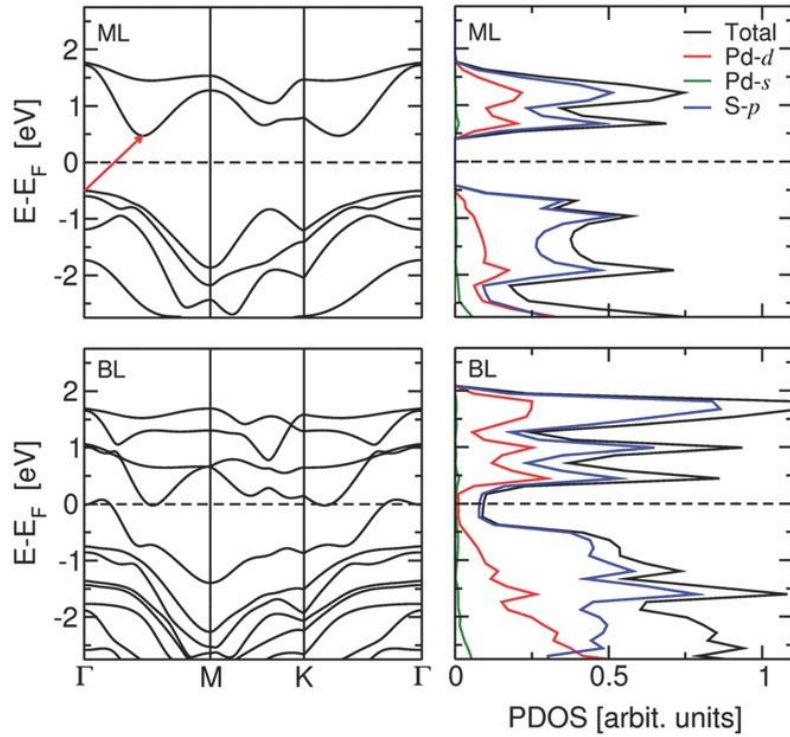


圖 2-19 單層、雙層能帶與態密度圖 [13]。

本實驗根據學長們成功成長出 WS_2 的經驗，利用前驅物二階段硫化成功成長出 WS_2 薄膜，其成長過程的反應溫度、反應時間、反應壓力造成的碰種機率等條件，在這些條件均符合下，才有機會均勻成長，接著進一步研究如何降低層數，使其硫化結果能達到單層的 PdS_2 。

第3章 實驗步驟

3-1 實驗流程

本實驗是使用 p 或 n+-type Si <100>基板，進行晶圓切割出適當大小，經過表面清洗處理後，使用黃光微影製程定義圖形，並且以濺鍍法成長金屬，反覆上述兩步驟，完成元件的通道與源極/汲極製作，接著會使用光輔助蝕刻製程控制通道至所需厚度，最後利用高溫爐管進行硫化製程，以完成元件製程進行量測。期間會用原子力顯微鏡(AFM)、X 光電子能譜儀(XPS)、拉曼光譜儀等分析儀器進行相關檢測分析。如圖 3-1 所示。

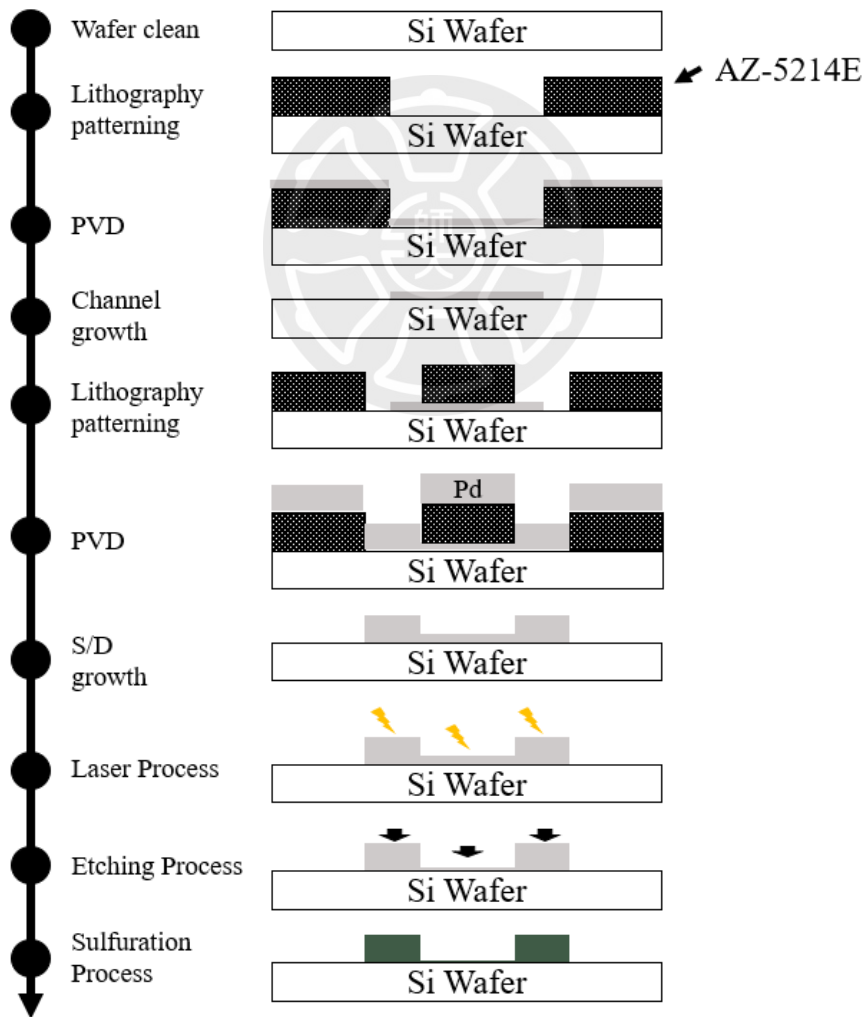


圖 3-1 元件製作流程圖。

3-2 前驅物製備

此小節是硫化製程前，囊括所有薄膜試片準備的製程統稱，同時也是本研究核心部分。

3-2.1 試片表面處理

本實驗在黃光微影建立圖形之前，必須先徹底去除基板上殘餘的雜質、有機物和油漬等，以增加金屬薄膜沉積時，金屬與基板表面之間的附著力和薄膜中的針孔(Pin hole)現象，提升薄膜品質，在進行表面處理時以丙酮、異丙醇來去除有機物及油性物質，並在超音波震盪器中震動清洗 10 分鐘，接著使用氟化氫水溶液靜泡 5 分鐘去除並且抑制原生氧化層的生成，為了防止大氣下所再次造成的污染，因此所有的表面處理與微影製程間隔時間縮至最短，以下為基板清洗步驟和流程。如圖 3-2 所示。

- [1] 將切割完成的試片(2*2cm)，先浸泡於丙酮(Acetone, ACE)溶液中，並以超音波震盪器中清洗 10 分鐘，以去除試片表面有機污染物和油性物質。
- [2] 將試片從丙酮溶液中取出，放入異丙醇(iso-Propanol, IPA)溶液中，並以超音波震盪器中清洗 10 分鐘，以去除試片表面的丙酮溶液和殘留的油漬。
- [3] 將試片從異丙醇溶液中取出，放入 DI-water 中，並以超音波震盪器中清洗 10 分鐘後取出，並以高純度氮氣槍吹去試片表面水分。
- [4] 將試片浸泡於氫氟酸(HF)溶液中 5 分鐘，以去除表面原生氧化層(SiO_2)，最後將試片以 DI-water 沖洗後，並以氮氣槍吹去試片表面水分放置於試片準備盒中。

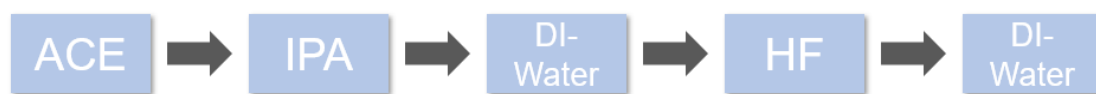


圖 3-2 清洗流程圖。

3-2.2 黃光微影製程

在半導體製程世界裡面，要使線寬做到微米甚至奈米級寬度時，就必須使用黃光微影製程來達到尺寸微縮，其製程原理是使用受波長較短的光照射，性質會改變的化學物質光阻(Photoresist)，因性質改變，而在顯影(Develop)時會依其正負光阻性質不同，會被溶解或保留，來定義出所需要的圖形。

本實驗所使用正光阻劑為 AZ-5214E，在曝光後其鍵結被打斷，之後使用對應的顯影劑 AZ-300，可將其溶解，出現光罩上的圖形填入金屬，當沉積完金屬後方可使用丙酮將其溶解去除，屆時就出現所需圖形。以下為黃光步驟。圖 3-3 所示。



圖 3-3 黃光微影流程图。

- [1] 將清洗完的試片置放於加熱板(Hot plate)上，以 100 °C 烘烤 5 分鐘去除試片表面附著殘留的水氣，並確實將其冷卻方可進下一步驟。
- [2] 塗佈：將試片置於旋轉塗佈機，並將 AZ-5214E 光阻劑均勻滴在試片表面上，第一段轉速 1000 rpm 旋塗 10 s 將多餘的光阻劑甩出，第二段轉速 4000 rpm 旋塗 30 s 使光阻劑達到其對應的固定厚度。
- [3] 軟烘烤 (Soft bake)：將塗佈完 AZ-5214E 光阻劑的試片置放於加熱板中，以 100°C 烘烤 7 分鐘，其目的在於去除 AZ-5214E 光阻劑內的溶劑，形成固態薄膜，可增加和試片表面的附著力。

- [4] 曝光(Development)：將軟烤完之試片使用接觸式曝光機，曝光 5 s 。
- [5] 顯影：將曝光完之試片，置放於顯影溶劑中，以 AZ-300 浸泡約 30~40 秒至紅色煙霧狀物不再釋出，即達到顯影終點，並迅速放置 DI-water 中定影，最後以氮氣吹乾。
- [6] 硬烘烤 (Hard bake)：將顯影完之試片置放於加熱板中，以 100°C 烘烤 15 秒鐘，其目的蒸發所有光阻中的溶劑，穩定光阻，提升光阻和表面附著能力。
- [7] 將完成黃光微影之試片，以光學顯微鏡觀察並確認圖形無誤後，此時試片即可暴露於一般照明光源下，進行下一製程。



3-2.3 金屬沉積製程

本實驗使用濺鍍機(Sputtering Deposition)進行金屬薄膜沉積製作，其原理是在超高真空系統環境中，氣體分子與電子的平均自由路徑較高，使氣體不易與電子相互碰撞解離，當通入氬氣(Argon)壓力提高時，腔體內的氣體分子增加，容易增加電子與氣體分子碰撞機率，在靶材表面施以高電壓將 Ar_2 氣體電離成 Ar^+ ，這時帶正電的氬離子會被加速撞擊帶負電的靶材表面，將靶材表面的原子轟擊出來，被濺射出的靶材原子就會吸附在旋轉載台的試片上，均勻的沉積形成薄膜。

圖 3-4 為本實驗所使用之設備，其系統可分為真空系統與濺鍍系統兩部分。待試片放入腔體內部後，由機械幫浦將腔體內部粗抽致 5×10^{-2} Torr 後，系統會自動開啟分子渦輪幫浦抽到 5×10^{-6} Torr 的超高真空，並將此數值定為製程底壓。待開始鍍膜前，需先將主閥門關閉，再通入純度為 99.9999 % 的氬氣(Ar)設定為 30 sccm。濺鍍系統分為 DC 直流與 RF 射頻兩種，Pd 為金屬這裡使用 DC 即可，預鍍 5 分鐘清除大氣污染物及原生氧化層，以增加樣品純度。

由於金屬鈮與二氧化矽在晶格上不匹配，因此從試片表面處理、黃光微影到金屬沉積，需要盡可能縮短試片暴露在大氣的時間，以免造成原生氧化層的生成。



圖 3-4 濺鍍系統實體圖。

3-2.4 剝離成形 (Lift-off patterning)

Lift-off 製程技術是不需經乾蝕刻 (Dry-Etching) 製程而定義出圖形的一種技術，在經過黃光製程後，以正光阻為例它會在未曝光的地方留下形成犧牲層，經過鍍膜沉積後利用完後，靜泡至丙酮溶液中將犧牲層溶解，即可得到我們所需的金屬圖形。圖 3-5 所示。

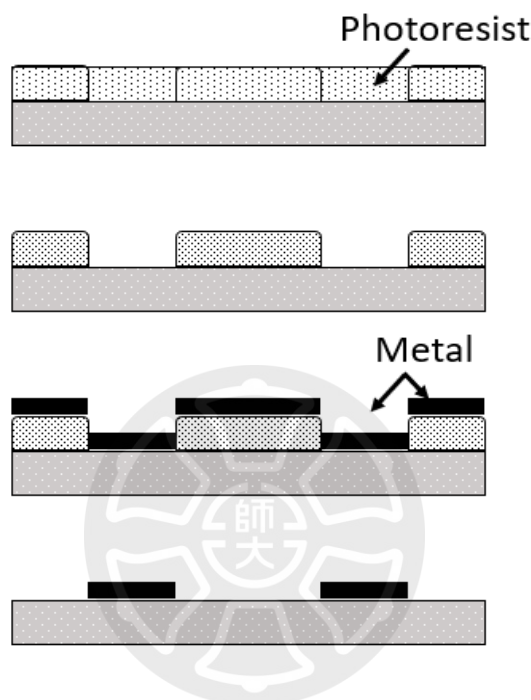


圖 3-5 Lift-off 製程流程圖。

此種製程雖然方便不需要特別設備，但是會比較注重操作者的經驗，例如使用濺鍍法成長金屬時準直性不佳，會使薄膜沉積在側壁，光阻厚度太薄會造成丙酮容易無法貫穿，就難以掀離犧牲層；再者，如顯影時間不足，造成金屬與試片表面之間殘留光阻，Lift-off 時就會將定義圖形地方也跟著掀離，這些皆是造成 Lift-off 失敗原因，

3-3 光纖雷射輔助化學蝕刻製程

3-3.1 光纖雷射規格

本實驗使用美國脈衝奈秒光纖雷射(IPG photonics model -1-4x200-30-M)，本系統由雷射源、遠心鏡頭 (f12500,λ:1064nm FD 0349)、振鏡(LT-FC2-05[Y]V2)、擴束鏡(ROUAR-SMITH BEX-1064-3X-C)所組成，雷射規格如表 3-1 所示，圖 3-6 為光纖雷射系統裝置。

表 3-1 光纖雷射詳細規格。

System specifications	Values
Wavelength (nm)	1064
Average Power (W)@750 kHz	30
Spatial Mode	TEM ₀₀ (M ² <2)
Beam Diameter, ±10% (mm)	7.1
Pulse Repetition Frequency (kHz)	500-1000
Pulse Width (ns) @750kHz	4
Beam Divergence Full Angle (mrad)	0.34

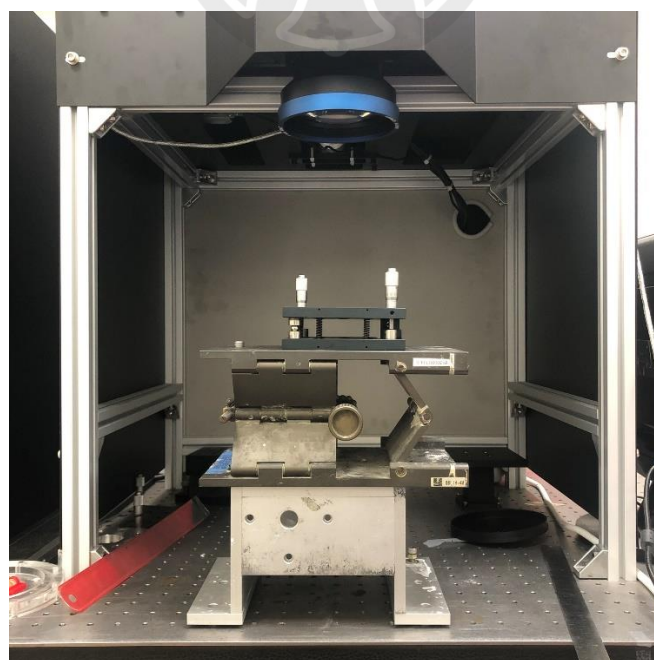


圖 3-6 光纖雷射系統裝置實體圖。

3-3.2 光纖雷射製程

為了進行表面改質，使其能與甲酸蒸氣化學反應本實驗使用光纖雷射系統對金屬鈀薄膜進行局部加熱，讓金屬鈀薄膜氧化產生 Pd-O 鍵結。

我們在室溫大氣環境下，使用波長 1064 nm 的遠紅外線光纖雷射系統作為加熱 Pd 的裝置。可調整參數如雷射功率、雷射速度、工作距離等，完成實驗設計後預覽雷射掃棉範圍並對齊試片，圖 3-7 為雷射光斑和路徑示意。

雷射功率所表示意思是，偵測器(Detector)實際量測機台調整不同百分比後的輸出功率，本機台最大輸出功率約為 27 W。工作距離等於鏡頭與試片之間距離，能量最大距離為焦距。

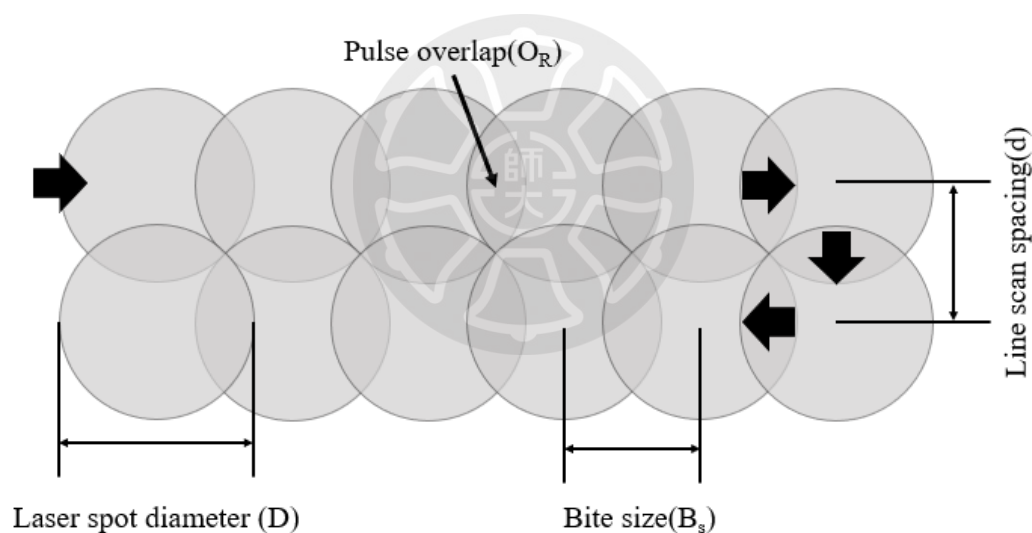


圖 3-7 雷射光斑和路徑示意圖。

3-3.3 化學濕蝕刻製程

根據文獻，甲酸被證實可以且最有效蝕刻氧化鈮，且不會蝕刻金屬鈮，進行表面氧化處理過的試片會利用自行製作的小型實驗裝置進行氧化鈮的去除，圖 3-8 為裝置示意圖，(a)為舊有實驗裝置，其構思為將試片倒置直接與蒸發上來的甲酸蒸氣進行反應，故因長時間累積水蒸氣無法消散，因此增加壓縮乾燥空氣(CDA)作為 carry gas，以手動調整流量方式進行，如(b)。

首先甲酸使用體積莫爾濃度去計算不同濃度，甲酸摩爾質量為 $46.0254 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，乘以濃度再乘以需要配多少公升，就能得到甲酸克數並稀釋到需要的體積。接著將配好的甲酸加熱至 80°C 汽化，利用 CDA 持續通入產生壓力差，如圖 3-8 (b)所示，將甲酸蒸氣帶入腔體內，與試片表面氧化鈮進化學反應。

反應期間因腔體內溫度未加熱，容易使有機物及水蒸氣凝結在試片表面，需要使用 purge gas 將其吹除，以免阻隔甲酸試片表面反應。

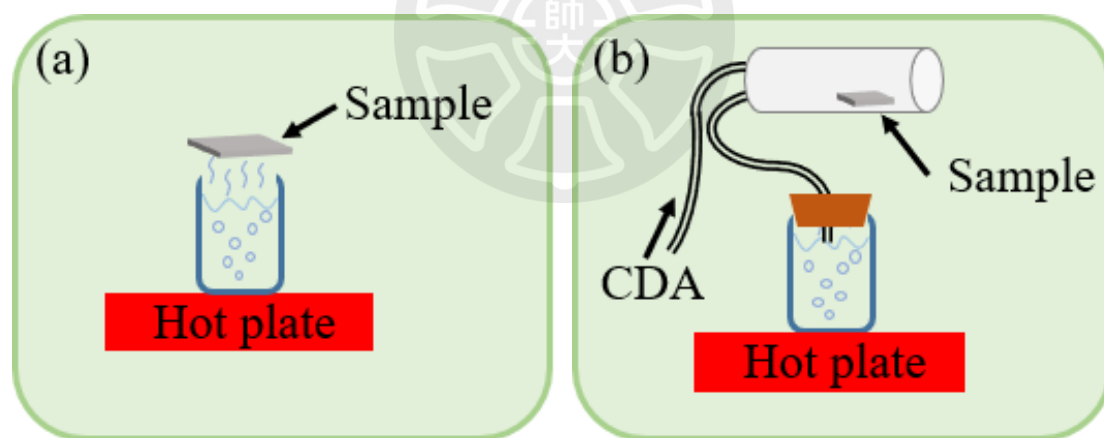


圖 3-8 (a) 舊實驗裝置 (b) 改良後實驗裝置。

3-4 硫化製程

本製程是透過化學氣相沉積(Cheical Vapor Deposition, CVD)，利用單區高溫爐管作為加熱與反應裝置，根據本小組以往經驗將前驅物在高溫下與汽化狀態的硫族元素進行反應，主要控制硫粉量、硫粉位置、中央溫度、試片位置、製程壓力與反應時間，成長出特定二維材料的一種製程。

我們首先將 PVD 成長金屬的試片作為前驅物放置於石英管中，於特定位置放置硫粉，接下來將底壓抽至 5×10^{-3} 並通入氮氣反覆多次以達到低氧的純淨環境，接著將溫度升至高溫，並且通入含 H_2/Ar 的混和氣體達到設定壓力值，如圖 3-9 所示，通入含氫混氣會使硫汽化後與 H_2 反應成硫化氫(H_2S)，相較 S-S 鍵更為容易斷鍵與 Pd 鍵結。圖 3-10 為加熱過程溫度變化，溫度上升過程中，約 $120 \sim 150^\circ C$ ，硫開始融化並開始慢慢揮發，根據擴散作用分子由濃度高的地方往濃度低的地方運動與 Pd 薄膜接觸，並藉由高溫環境反應，使硫與鈀產生鍵結合成出 PdS_2 ，最後關閉加熱系統，讓管內溫度降至室溫。

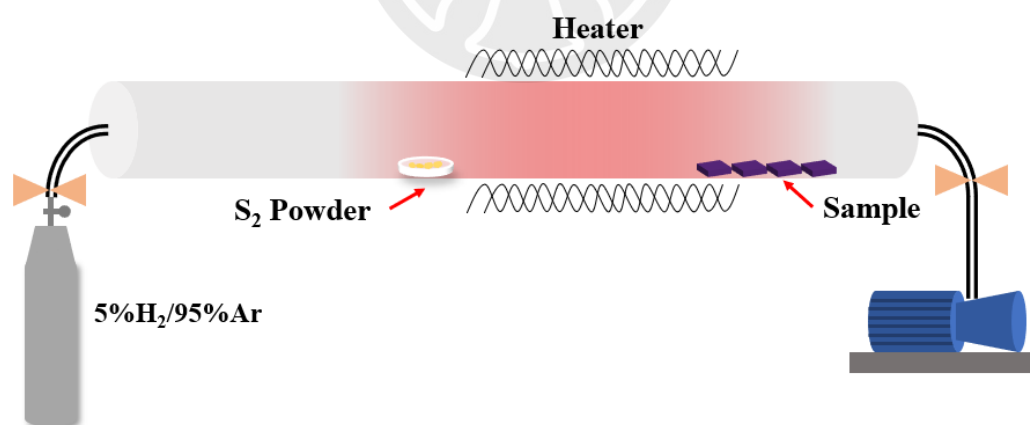


圖 3-9 硫化反應裝置示意圖。

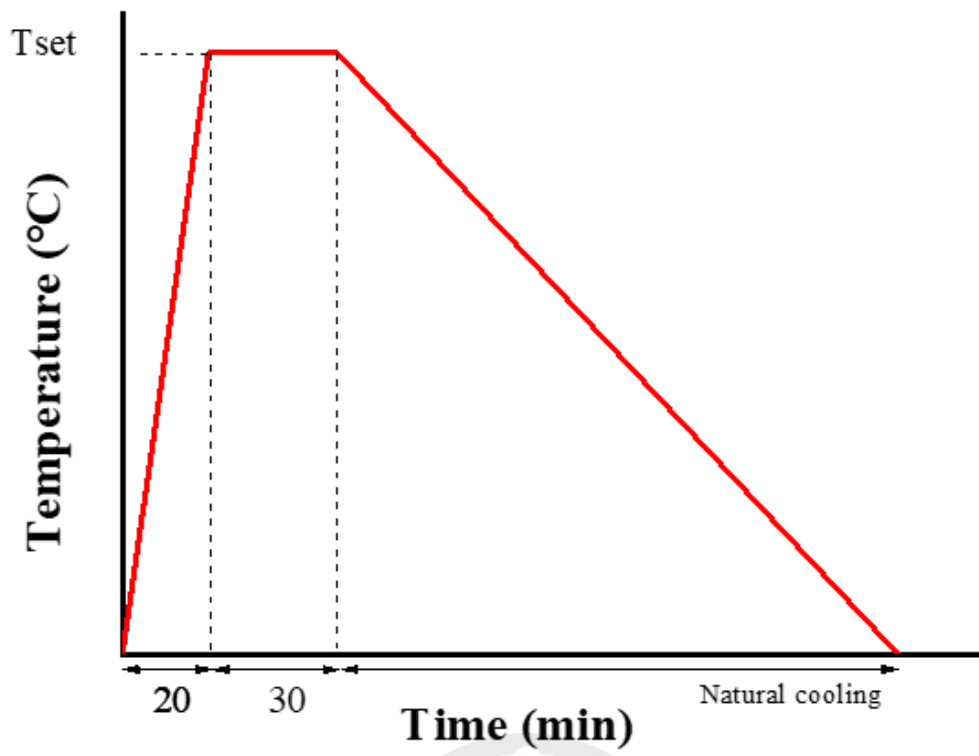


圖 3-10 硫化裝置溫度變化圖。



3-5 材料分析儀器

3-5.1 原子力顯微鏡 (Atomic Force Microscope, AFM)

本實驗使用國研院台灣半導體研究中心材料分析實驗室的大試片掃描探針顯微鏡(D5000)，如圖 3-11 所示[20]，進行薄膜厚度與表面粗糙度量測。

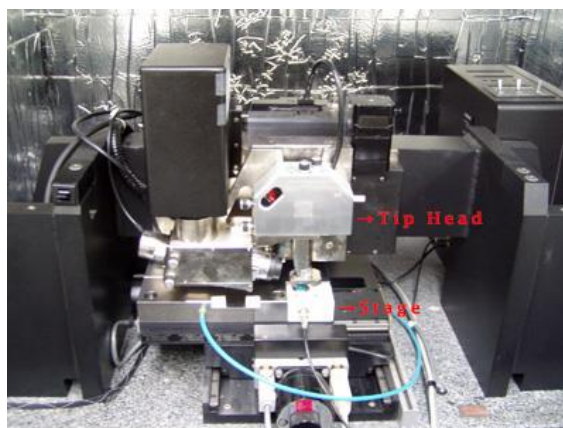


圖 3-11 原子力顯微鏡 [20]。



圖 3-12 原子力顯微鏡(AFM)結構示意圖。

圖 3-12 為原子力顯微鏡結構式意圖，其原理利用奈米等級探針，當針尖與樣品表面接觸時，探針尖端原子與樣品原子的凡德瓦爾力和庫倫靜電力，產生相吸或相斥的作用力，造成懸臂在垂直方向移動，所以樣品表面的高低起伏會使懸臂上下偏移。測量懸臂偏移量目前最常用光束偏移來得知，而二極體雷射發射出一束光聚焦在懸臂尖端，再反射到高靈敏度的位置偵測器 (position sensitive detector)，經由電流放大後，當懸臂有上下偏移時，訊號相對產生變數，因此我們就可以得到樣品表面的形貌。

3-5.2 高解析共焦拉曼顯微鏡光譜儀 (High Resolution Confocal Raman Microscope)

本實驗使用國立陽明交通大學奈米科技中心的拉曼光譜儀，由波長 488 nm 雷射進行材料分析。所謂拉曼光譜儀其原理是當光照射在試片材料表面上，電子吸收能量由基態(Ground State)躍遷至虛態(Virtual State)，處於不穩定狀態的電子會釋放出光子，當光子與材料分子發生彈性碰撞與非彈性碰撞，當發生彈性碰撞是只改變光子的運動方向，沒有交換能量稱為瑞利散射 (Rayleigh scattering)，若過程中發生能量交換，造成材料分子獲得一部分能量，而兩者之間發生能量交互作用改變散射光的波長或頻率稱為拉曼散射，其中散射光的頻率與入射光頻率的頻率差稱為拉曼位移(Raman shift)。

拉曼位移(Raman shift)在同一種物質，不會因為入射光波長不同造成位移量改變，因此可以來判斷材料的特性、鍵結、結構等。本實驗使用此儀器來分析合成出的二維材料結構。



圖 3-13 拉曼光譜儀。

3-5.3 X 光光電子能譜儀 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)

本實驗使用國研院台灣半導體研究中心材料分析實驗室的 X 光光電子能譜儀(XPS)，如圖 3-14 所示[21]，進行薄膜化學鍵結量測分析。

XPS 可用於定性分析以及半定量分析，原理是以光電效應為基礎，使用 X 光束照射樣品材料，當光子能量大於原子核外電子的結合能，材料的內層電子與價電子接受能量，使得該電子脫離原子核的束縛，以一定的動能從原子內部發射出來，發射出來的電子稱為光電子，透過分析被激發出來光電子帶的特徵訊息(元素化學態和分子結構訊息)，藉由不同元素的特徵峰位置、峰形、光電子動能，就可以得到樣品中元素組成和化學態信息的表面相關訊息。一般 XPS 僅能分析表面 7~8nm 的訊息，要分析較厚薄膜時，可以透過離子濺擊材料，一層挖除並量測，反覆循環控制離子強度就能得到不同深度的縱深元素分析。

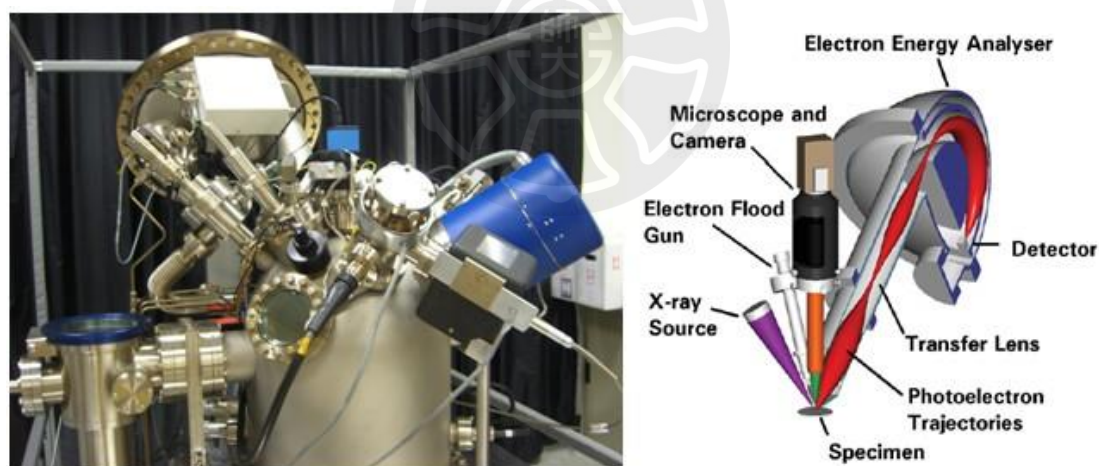


圖 3-14 X 光光電子能譜儀(XPS)實體與結構示意圖 [21]。

3-5.4 X 光繞射儀 (X-ray diffractometer, XRD)

本實驗使用國研院台灣半導體研究中心材料分析實驗室的 X 光繞射儀 (XRD)，如圖 3 14 所示[22]，進行薄膜化學鍵結量測分析。

從電磁學原理得知當帶電粒子在加速過程中，會釋放具有高能量的電磁波，因此以高電壓加速的電子撞擊陽極靶材(Cu、Cr、Co、Mo、F)，高速電子受到標靶原子的阻擋急劇停止下來，電子在非彈性碰撞過程中能量損失部分轉變成 X 光子的能量，高速電子受到標靶原子的阻擋急劇停止下來，電子在非彈性碰撞過程中能量損失部分轉變成 X 光子的能量，當電子束與靶材之原子碰撞時，原子內層的電子被激發後，其他外層電子遞補回其空位，這時會伴隨射出特徵 X 光或歐傑電子。

當利用 X 光照射晶體時，根據雙狹縫繞射實驗得知，其雙狹縫的間距非常接近波長時，就會產生繞射現象，並從繞射後的強度變化，計算出狹縫寬度，而從繞射後的 X 光繞射強度變化，利用 Scherrer 於 1918 年開發 Scherrer equation 計算出平均晶粒尺寸(L)，其中 λ 為 X 光波長，K 為常數，因 β 為繞射峰之半高寬，則 $K=0.89$ ， θ 為繞射角，其公式為[32]：

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$



圖 3-15 X 光繞射儀(XRD)實體圖 [22]。

第4章 結果與討論

4-1 金屬薄膜成長

本實驗所使用濺鍍法(Sputtering)的方式，製備出 Pd 金屬薄膜。利用原子力顯微鏡(AFM)量測出薄膜厚度(Thickness)，表 4-1 為本實驗量測薄膜厚度、表面粗糙度之數據結果。

表 4-1 本實驗量測數據結果。

Specimen No.	Thickness (nm)	Deposition Rate (nm/s)	Roughness (Rq nm)
1	3.42	0.1368	0.280
2	4.947	0.0989	0.304
3	13.884	0.1388	0.194

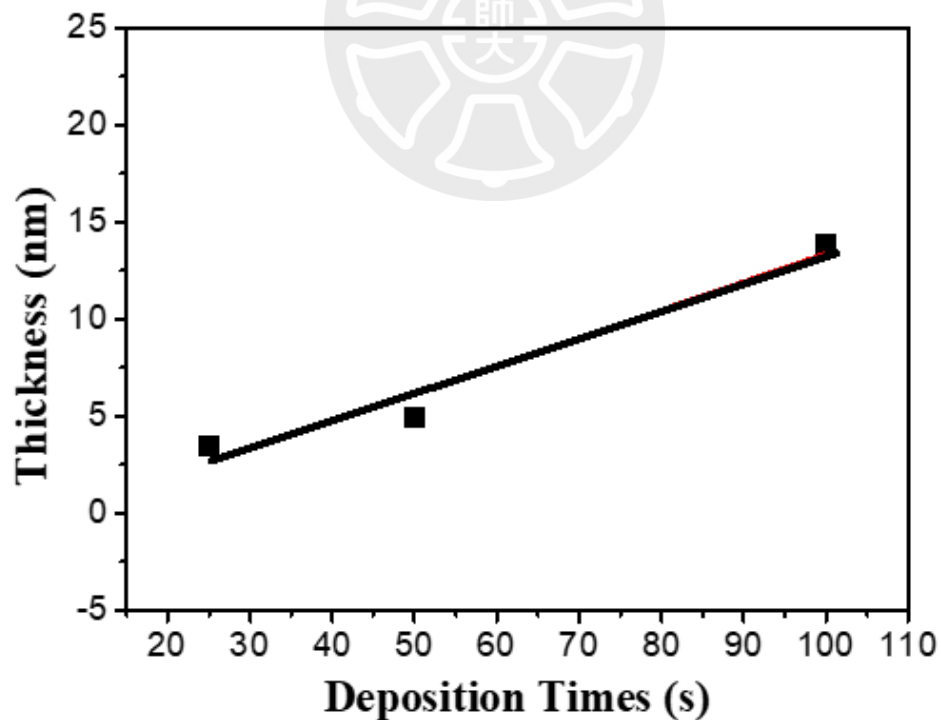
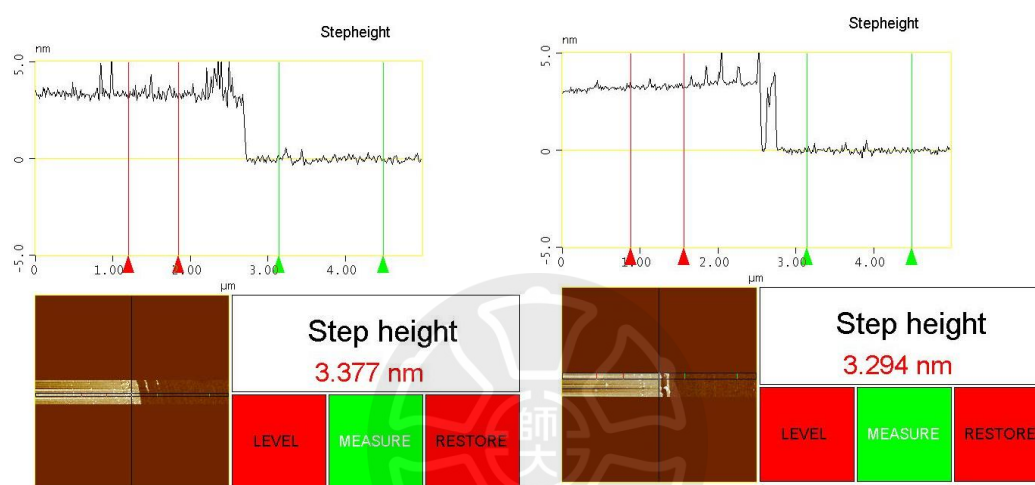


圖 4-1 鈀(Pd)在 30W 功率下不同時間的薄膜鍍率。

4-1.1 膜厚度量測

本實驗使用原子力顯微鏡(AFM)量測薄膜厚度，將所得的薄膜厚度，分別除以各不同鍍膜時間，計算出鍍膜速率(Deposition Rate)為 0.124 nm/s，其沉積速率與平均膜厚之實驗數據如表 4-1 所示。以其中一條件為例，圖 4-1 為沉積時間 25 秒的薄膜厚度數據圖，試片三點所測出厚鍍為 3.377 nm、3.589 nm、3.294 nm，平均值為 3.42 nm 誤差範圍小，因此可以得知均勻性良好。



(a) 第一點厚度為 3.377 nm

(b) 第二點厚度為 3.589 nm

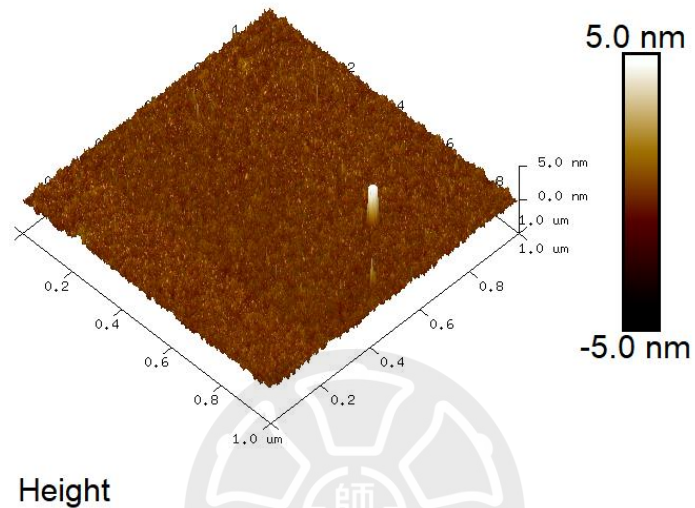


(c) 第三點厚度為 3.294 nm

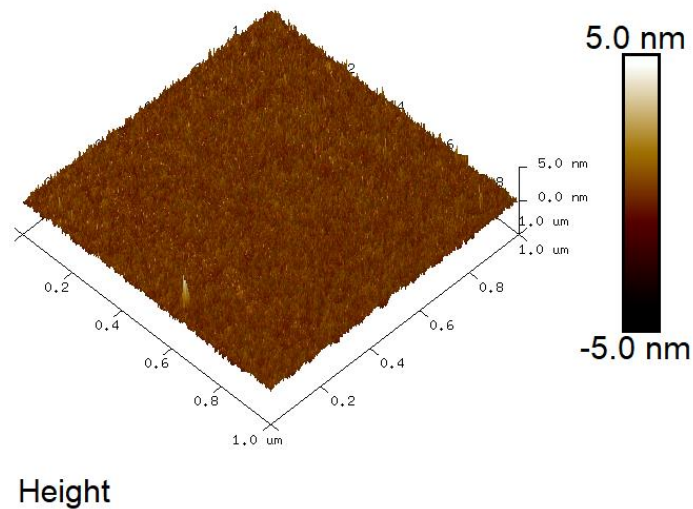
圖 4-2 沉積時間 25 秒薄膜厚度數據。

4-1.2 粗糙度量測及 3D 表面形貌

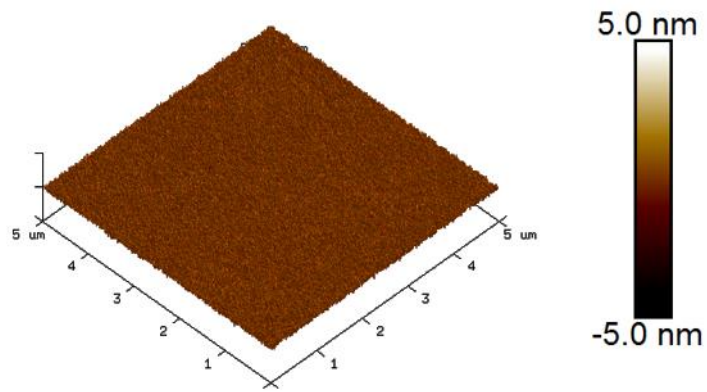
本實驗使用原子力顯微鏡(AFM)量測薄膜表面粗糙度，所採用的單位為均方根粗糙度值(Rq)，其薄膜表面粗糙度數據如表 4-1 所示，圖 4-3 顯示不同條件試片 3D 表面形貌，由分析結果得知薄膜粗糙度 Rq 值皆小於 0.3 nm。



(a) No.1 3 nm Rq=0.280 nm



(b) No.2 5 nm 3D Rq=0.304 nm



Height Sensor

(c) No.3 14 nm $R_q=0.194$ nm

圖 4-3 不同試片 3D 表面形貌。

經上述結果得以證實使用濺鍍法製程的鈦薄膜，能夠獲得原子級別的表面粗糙度，且薄膜均勻性佳，相對平坦的薄膜能夠在後續的硫化製程有效提升的均勻性。

4-2 雷射處理製程

前驅物厚度控制部分，本實驗使用光輔助化學蝕刻製程，製程階段可分為兩部分進行探討。此章節探討以雷射處理金屬鈀薄膜表面與未經過處理的薄膜表面，相對之化學性質。

4-2.1 雷射處理之表面氧化

此小節探討金屬鈀薄膜藉由雷射照射後的性質表現，首先確認雷射處理對金屬鈀薄膜進行表面改質是否氧化，因此利用 XPS 進行分析，如圖 4-4 所示，圖片下方為未進行雷射處理的原金屬試片，上方則是以最高瓦數(27W)的雷射處理過的試片，兩者相互比較。根據 XPS 圖譜並用 C-C 284.8eV 做校正，得出在 $3d_{5/2}$ Pd-Pd 有 335.1eV 的峰值，再使用 Fitting 分析出紅色線的 Pd-O 336.3eV 峰值，因為 Pd 氧化後被 O 搶走外層電子使內層電子結合能上升，所以能量會些微上升，得出金屬鈀薄膜表面氧化。

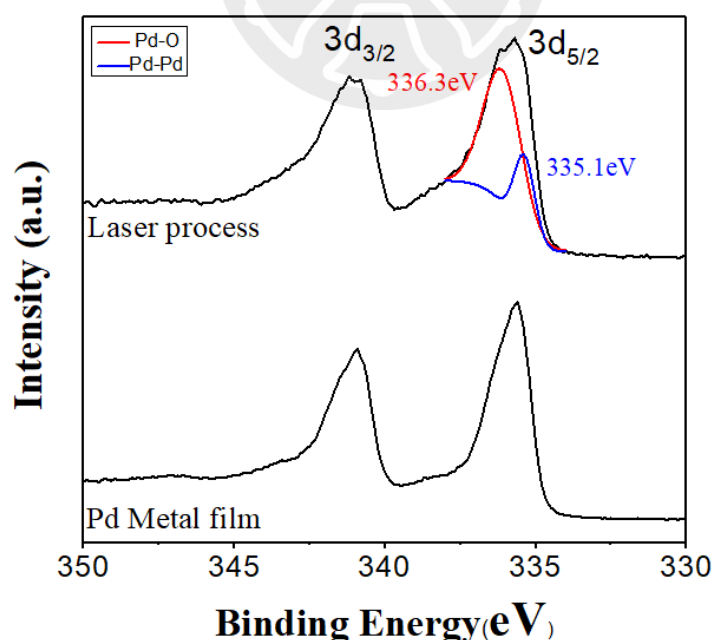


圖 4-4 金屬鈀薄膜雷射處理前後之 XPS 分析。

4-2.2 不同功率之氧化比較

根據上述分析，證實經過雷射處理是可以氧化金屬鈰薄膜，接下來我們想了解針對不同能量功率對材料表面氧化程度，圖 4-5 為 XPS 的分析數據，利用 Fitting 顯示出每種功率處理下，儘管數據顯示出都產生 Pd-O 鍵結，證明試片表面皆有氧化，但無法明顯判斷出，不同功率的雷射對薄膜表面處理時，氧化程度上的區別，因此我們利用角度分析 (ARXPS) 進行分析，依 XPS 表面分析深度約 5nm，以 27.5°、42.5°、57.5°、72.5° 角度越大深度越深，分成 4 個程度上的深度，其分析結果如圖 4-6 所示。

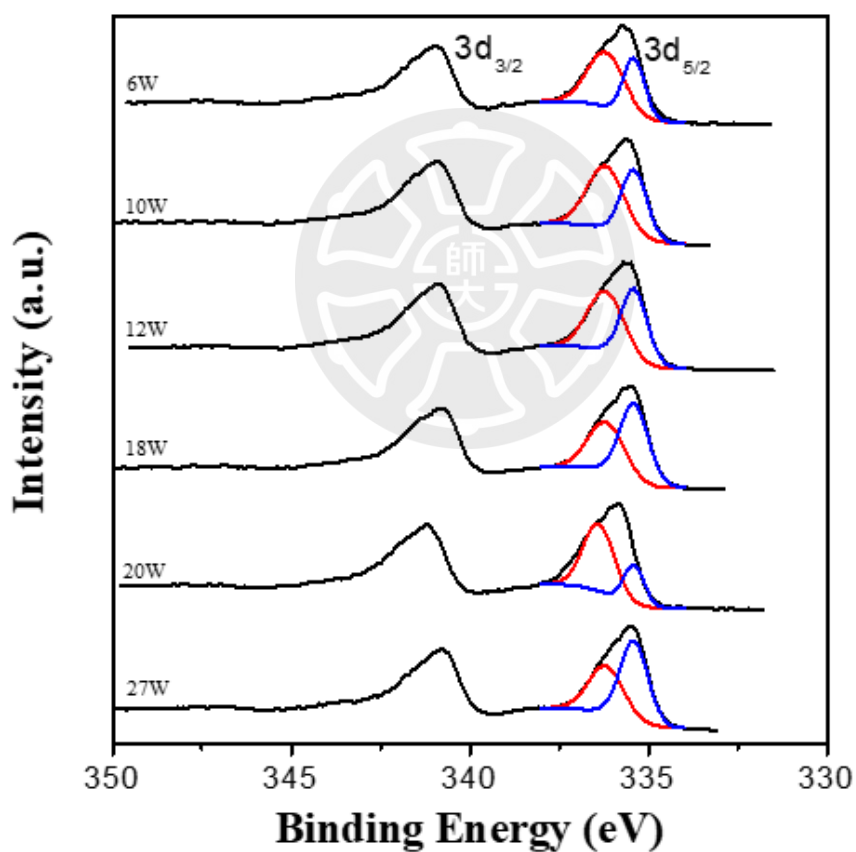


圖 4-5 不同功率下之 XPS 分析圖。

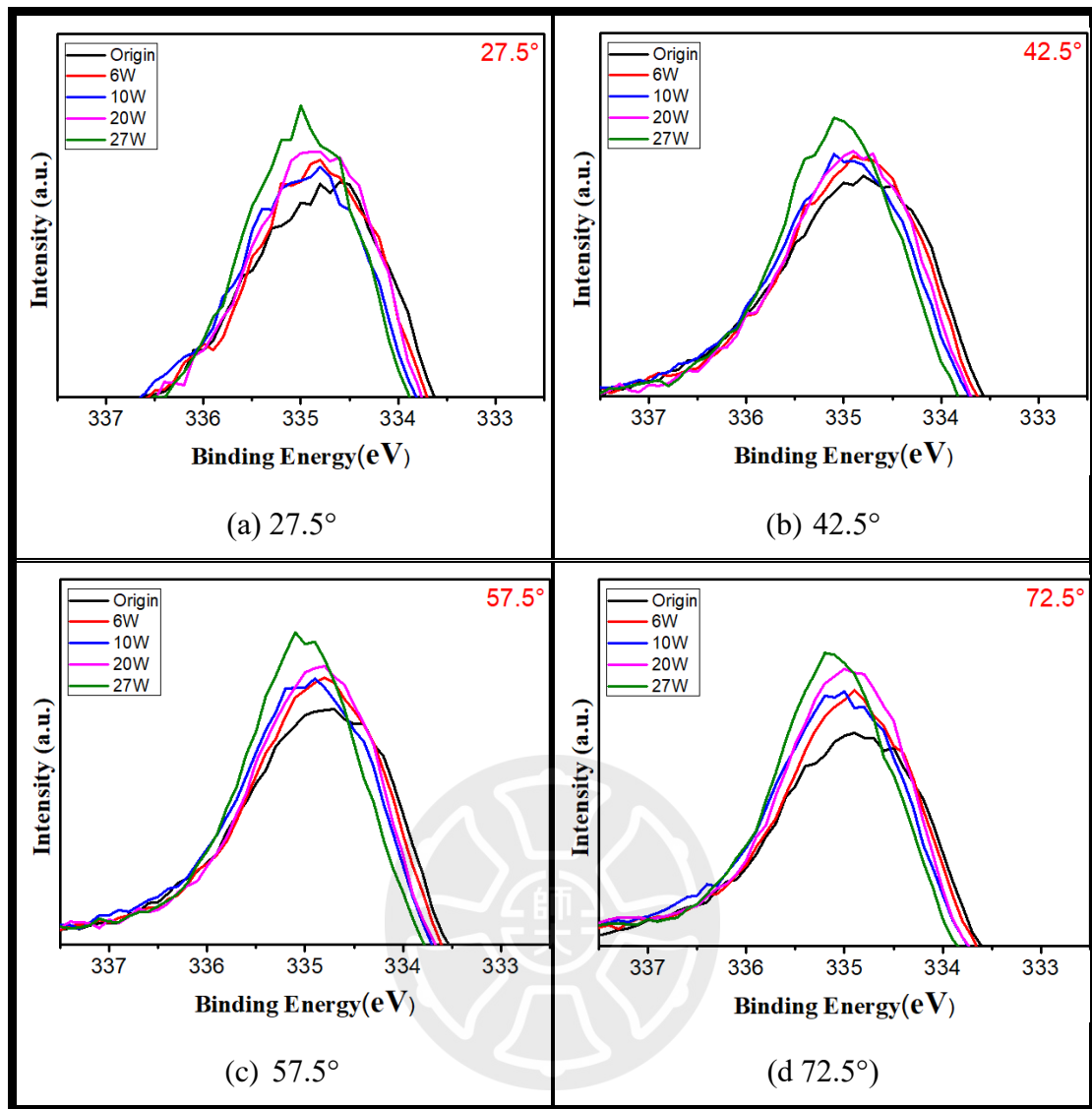


圖 4-6 不同角度分析之不同功率 XPS 分析。

實驗量測結果從圖 4-6 得知，在最表層約 1.25nm (a)，Pd $3d_{5/2}$ 峰值位置表現出隨著功率上升，峰值往能量高的地方移動且強度增加，而隨著掃描深度增加，條件 6W 峰值未出現往能量高移動，因此我們可以判斷功率增加確實會增加氧化程度，伴隨著突破 6W 之後氧化深度隨之增加。

4-2.3 不同功率之粗糙度比較

圖 4-7 為對於 5 nm 的金屬鈀薄膜在雷射處理前後表面粗糙度(RMS)的變化，原片未處理、6W、10W、20W、27W 的 Rq 分別為 0.304、0.254、0.312、0.312、0.308 nm，AFM 的結果表明 5 nm Pd 薄膜經過氧化處理後，薄膜粗糙度大致保持不變。

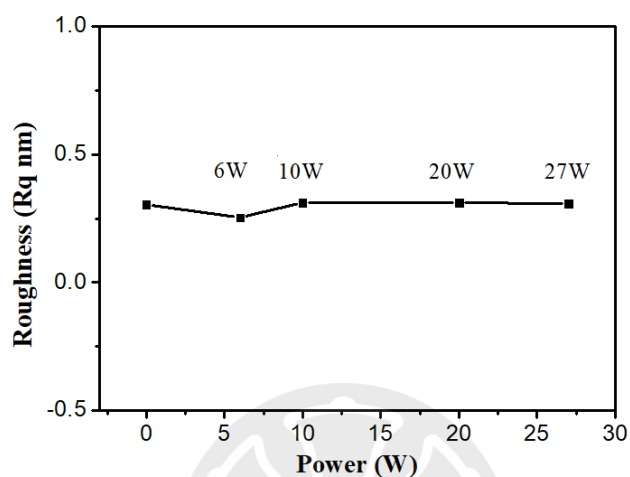


圖 4-7 不同功率及次數之雷射處理前後 RMS 比較。

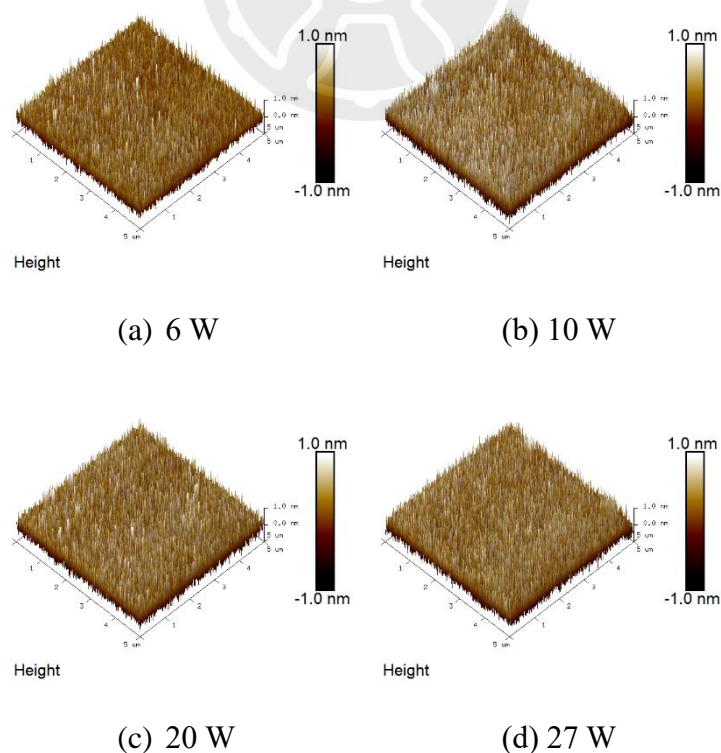


圖 4-8 (a)(b)(c)(d) 不同功率之 3D 形貌。

4-2.4 不同功率與處理次數之結晶度比較

本小節探討不同功率雷射處理前後，與增加雷射處理次數平均晶粒尺寸變化，使用 GI-XRD 採低掠角入射($0.5\sim 3^\circ$ 入射角)，以利降低平行基板的晶面繞射訊號，主要鑑定表層材料的繞射訊號，並由 JCPDS 資料庫得知 Pd 在 40° 與 46° 的地方有 $\langle 111 \rangle$ 和 $\langle 200 \rangle$ 特徵峰出現，圖 4-9 XRD 顯示，在 40° 與 46° 皆有出現峰值，已出現 Pd 結晶，根據 Scherrer equation 計算出平均晶粒尺寸。

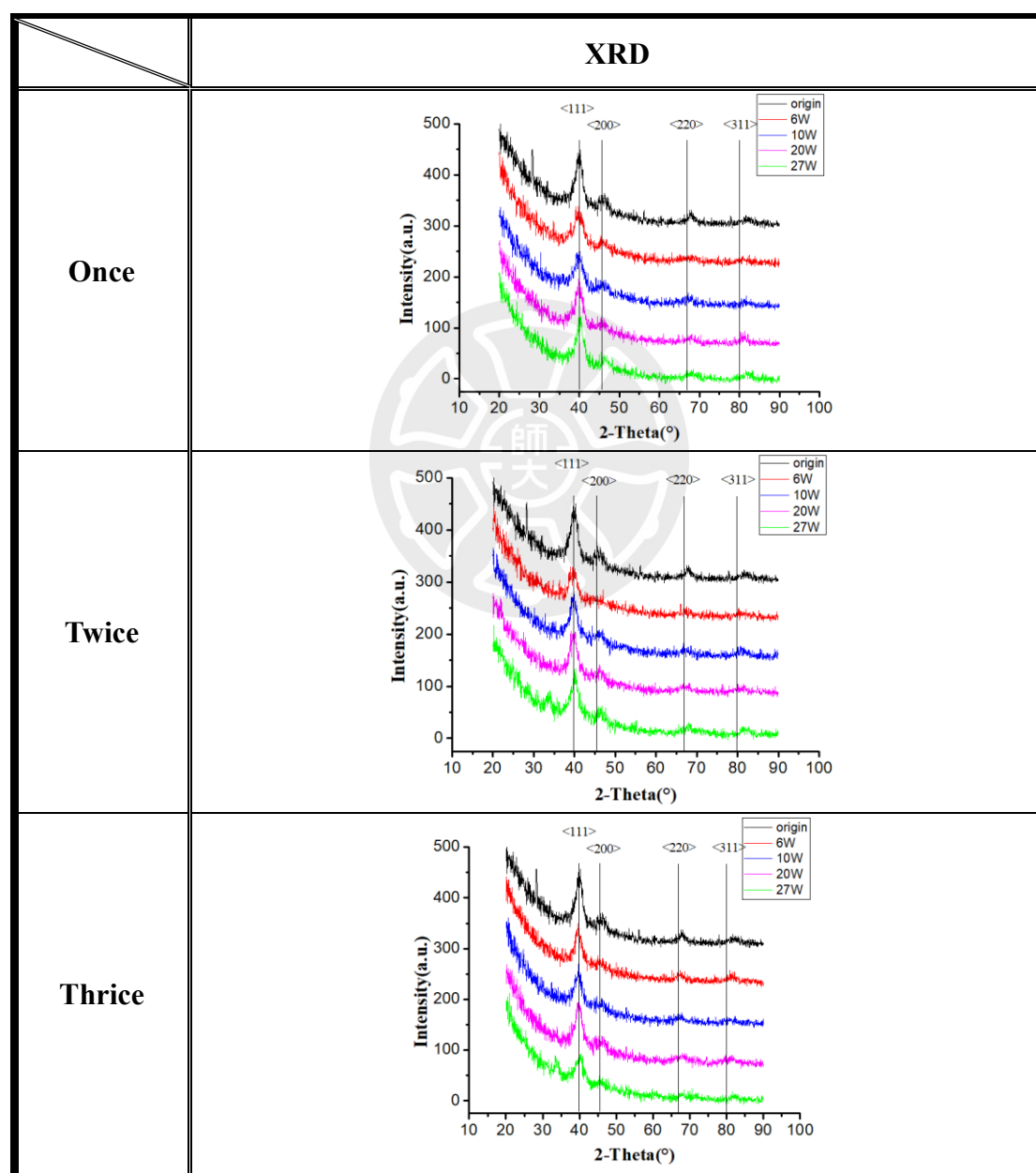


圖 4-9 不同功率與處理次數之雷射處理前後 XDR 比較。

表 4-2 單次雷射處理不同功率之晶粒尺寸。

Power (W)	origin	6	10	20	27
Grain size (nm)	3.87	2.93	3.45	3.17	3.14

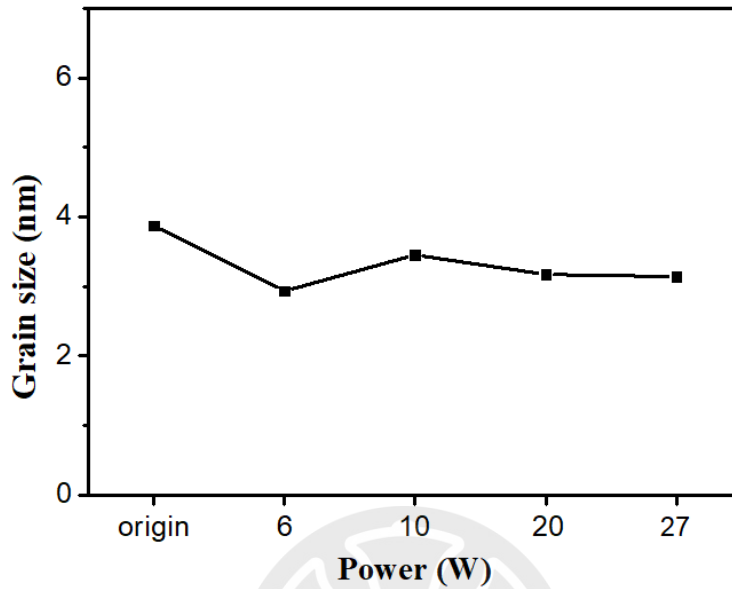


圖 4-10 單次雷射處理不同功率之晶粒尺寸。

根據實驗結果利用 Scherrer equation 計算出如表 4-2 與圖 4-10 所示，經過雷射處理與原先薄膜表面做比較，可以得知平均晶粒尺寸具有略為降低，但在不同功率條件處理後相互比較，XRD 看不到 PdO 訊號只能得到 Pd 訊號，所以得到平均晶粒尺寸變化不大，因此我們取變化中間值 20W 進行相同條件多次雷射處理，分別分析並計算結果如圖 4-12 所示。

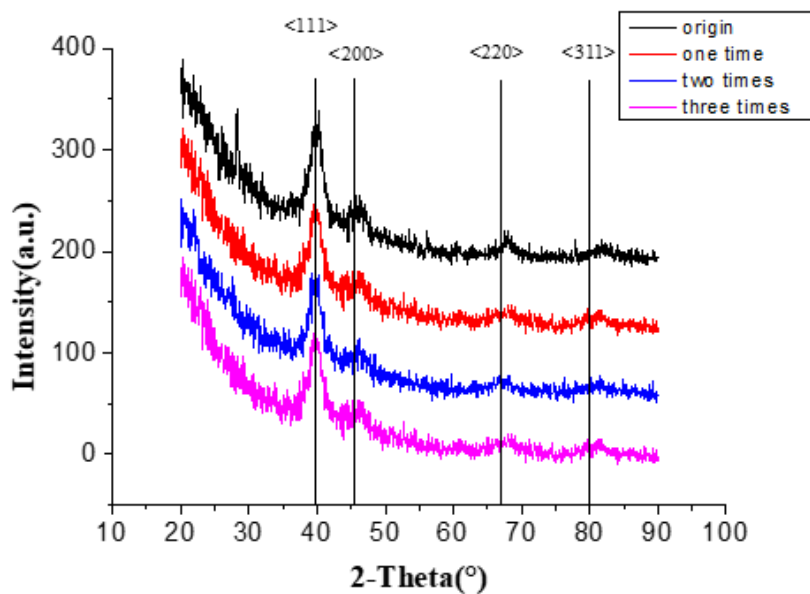


圖 4-11 雷射功率 20W 不同處理次數之 XRD 分析圖。

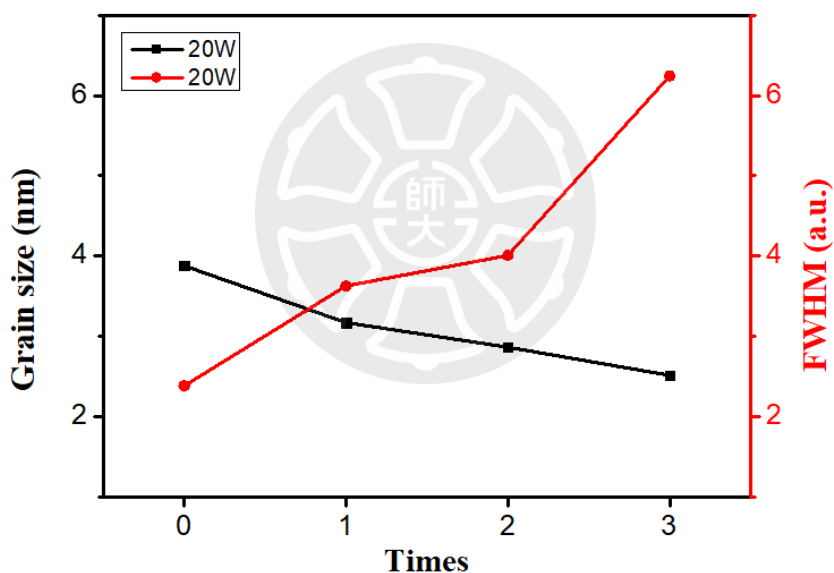


圖 4-12 雷射功率 20W 處理之平均晶粒尺寸。

根據實驗檢測結果利用 Scherrer equation 計算可以得知，隨著雷射處理次數增加，半高全寬(FWHM)上升且平均晶粒尺寸會隨之降低，因此我們認為在高能量雷射照射下，晶體被打斷卻未有持續能量能夠重新組合排列，導致平均晶粒尺寸越來越小。

4-3 化學蝕刻製程

前驅物厚度控制部分，本實驗使用光輔助化學蝕刻製程，製程階段可分為兩部分進行探討。此章節針對改質過的試片表面，利用甲酸蒸氣進行化學蝕刻反應，探討其蝕刻反應速率與蝕刻特性。

4-3.1 不同雷射功率之蝕刻深度比較

本實驗以 4-2.2 不同氧化功率一次循環，探討依氧化程度對於蝕刻厚度程度，首先使用原子力顯微鏡(AFM)掃描蝕刻前的 step height 作為前值，再使用圖 3-8(a) 反應裝置，調製甲酸濃度為 0.25M，並透過平面加熱板將溶液保持在 80°C 使甲酸汽化到上方試片與表面進行化學反應，反應時間為 5 分鐘，反應結束後再使用原子力顯微鏡(AFM)掃描 step height 最為後值，計算出不同功率的蝕刻厚度，如圖 4-13 所示，6W、10W、12W、18W、20W、27W 的蝕刻深度分別為 2.29、3.989、4.422、4.718、6.543 與 6.979nm，呈線性關係。

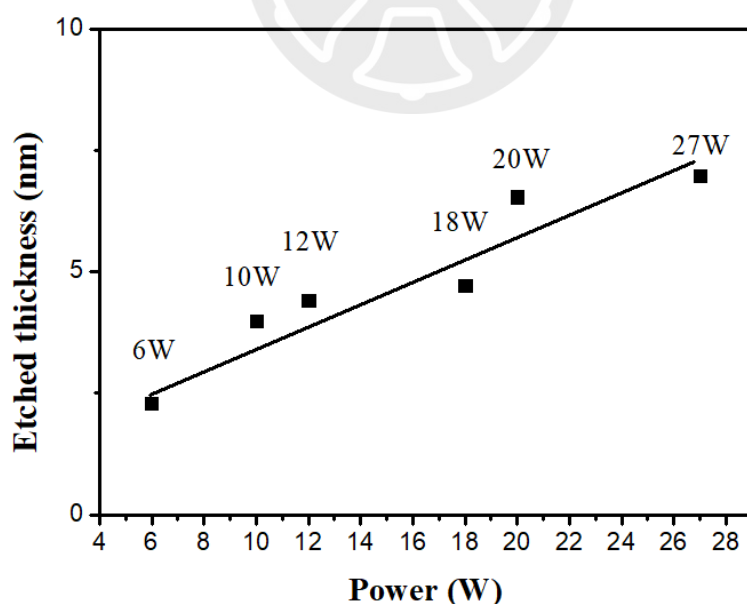


圖 4-13 不同功率之蝕刻厚度圖。

4-3.2 不同雷射功率與蝕刻裝置之多循環蝕刻率比較

根據上一小節，本實驗以不同功率氧化條件擷取其中兩個功率條件，探討不同功率之循環蝕刻變化。本次實驗先以圖 3-8(a)的舊型實驗裝置作為甲酸蒸氣蝕刻設備，同樣調製甲酸濃度為 0.25M，並透過平面加熱板將溶液保持在 80°C 使甲酸汽化到上方試片與表面進行化學反應，反應時間為 5 分鐘，反應結束後使用原子力顯微鏡(AFM)掃描 step height，並依序反覆進行表面氧化與蝕刻製程，計算出各別蝕刻率(Etch rate)，如圖 4-15 所示，12W 為 2.67 nm/cycle、27W 為 4.17 nm/Cycles。由於舊有實驗裝置，長時間多次反應後，會導致甲酸水溶液蒸氣於試片表面冷凝後剝蝕金屬薄膜，如圖 4-14 所示。



圖 4-14 12W 與 27W 多次蝕刻之表面狀態。

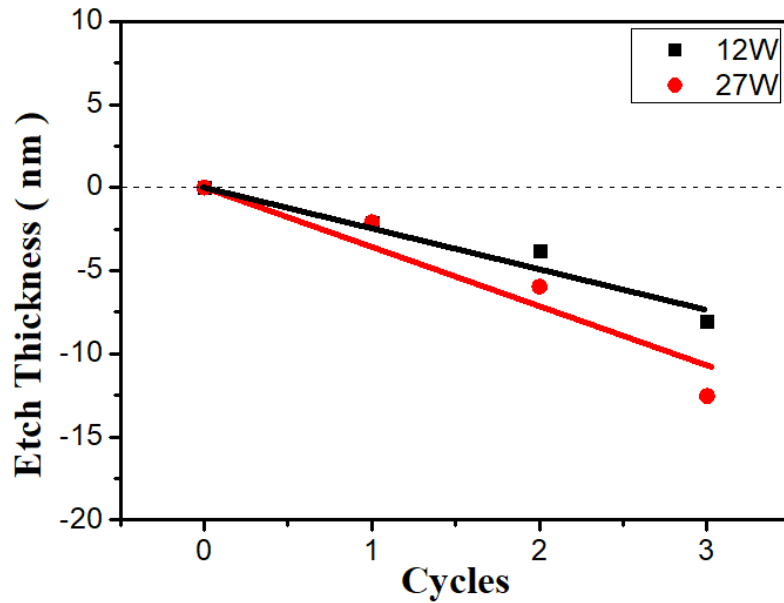


圖 4-15 舊反應置蝕刻速率圖。

為了改善舊有反應裝置的剝蝕問題，如圖 3-8(b)所示，我們增加壓縮乾燥空氣(CDA)的通入，透過 carry gas 吹拂，大大降低冷凝的問題。接著我們以同一前置製程條件之試片，與 0.25M、80°C 的甲酸水溶液蒸氣反應 5 分鐘，反應結束後使用原子力顯微鏡(AFM)掃描 step height，並依序反覆進行表面氧化與蝕刻製程，計算出各別蝕刻率(Etch rate)，如圖 4-16 所示，12W 為 0.82 nm/cycle、27W 為 0.68 nm/Cycle。

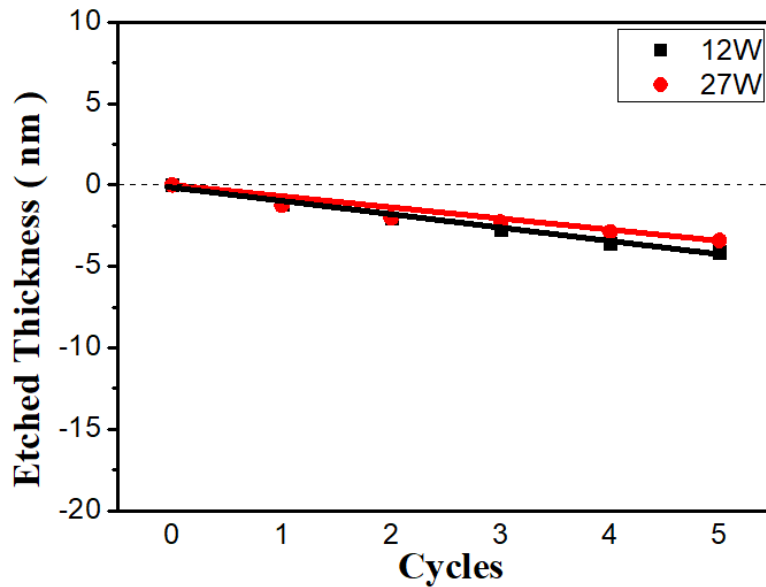


圖 4-16 改良後反應裝置蝕刻速率圖。

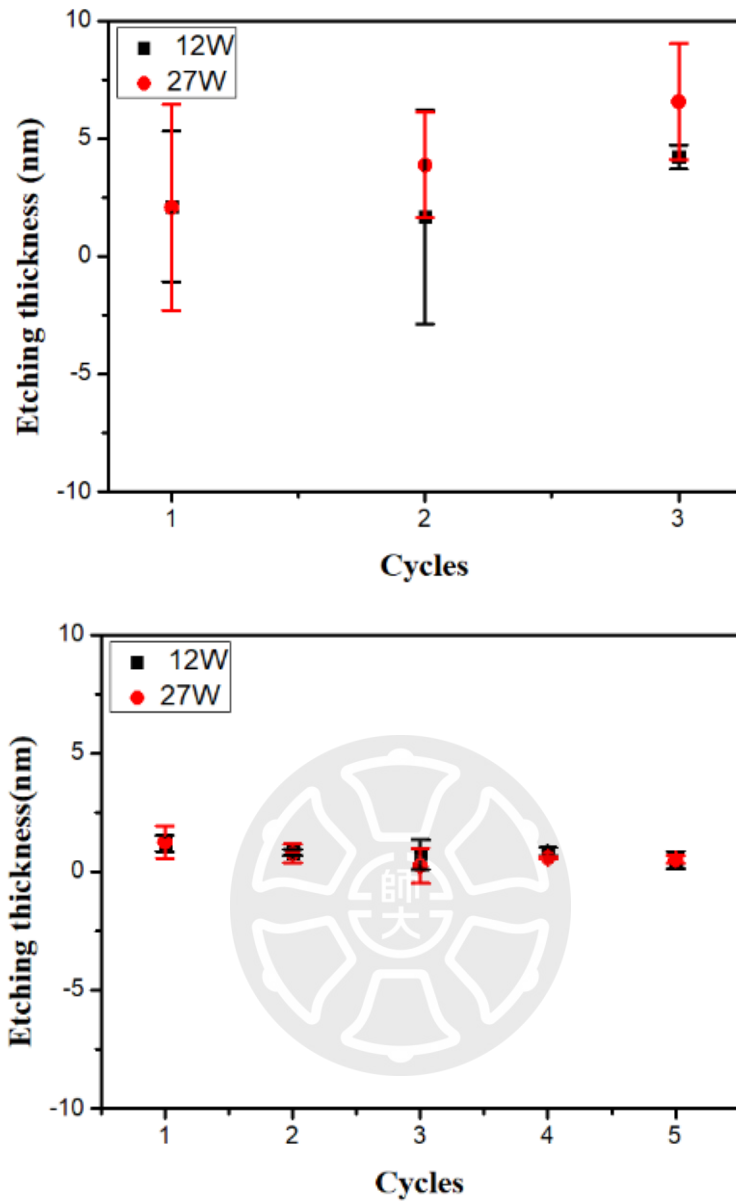


圖 4-17 新舊反應裝置蝕刻厚度比較圖。(上圖為舊有、下圖為改良後)

我們針對上述兩個實驗裝置蝕刻能力進行探討，由於我們使用原子力顯微鏡(AFM)量測時，為量測同一區域的前值與後值，故量測誤差經過計算後 error bar 會呈現負值。以圖 4-13 兩圖我們可以看到 12W 與 27W 的各別蝕刻深度相差差不多為 1.2 nm，其可能原因歸咎於舊反應裝置的甲酸蒸氣蒸發速率不一與反應環境為大氣中開放環境氣流難以控制所造成的，如圖 4-17 所示，也可以發現量測後的厚度差距較明顯。

我們可以看到改良後的實驗裝置，對其蝕刻速率大幅下降，以 27W 為例蝕刻速率從 4.17 nm/cycle 下降到 0.82 nm/cycle，最小蝕刻率達到 0.504nm/ cycle，並且因為環境所造成的蝕刻不均勻性導致的量測誤差也縮小，提高了 12.7%，其原因是我們認為改良後的反應裝置，因為有通入 CDA 導致甲酸蒸氣與試片表面停留時間下降，造成試片表面尚未完全反應完。因此我們使用 X 光光電子能譜儀(XPS)對雷射處理後的試片與蝕刻過的試片進行分析，如圖 4-18 所示，可以看到經過蝕刻製程後的 Pd-O 鍵結相較於蝕刻前有下降，但尚未完全消除，以此可以證明之。

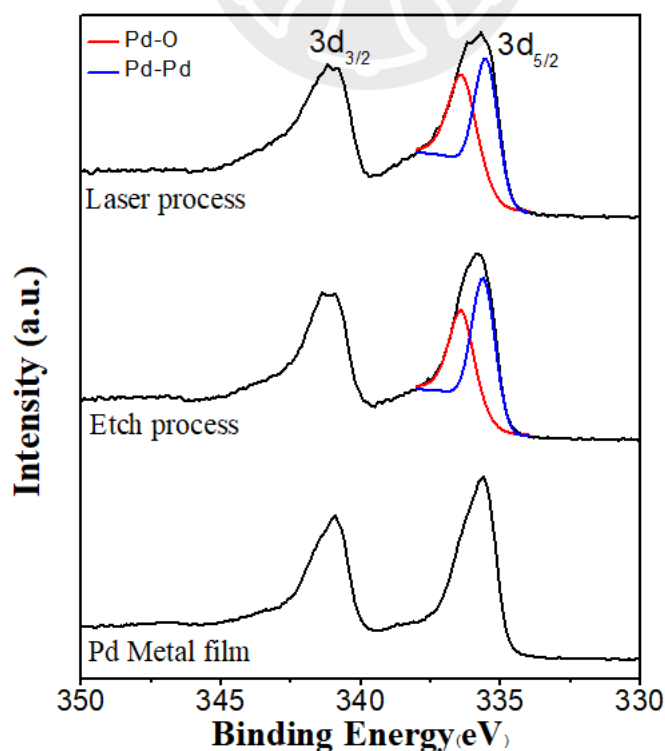


圖 4-18 蝕刻前後 XPS 之比較圖。

4-3.3 不同蝕刻濃度之蝕刻率比較

從 4-3.2 可以得知改良後的反應裝置有較小且穩定的蝕刻率，因此本小節想針對不同甲酸濃度求出最佳蝕刻濃度，其中實驗參數以溫度 80°C、反應時間 5 分鐘的條件下進行蝕刻，結果如圖 4-19 所示。

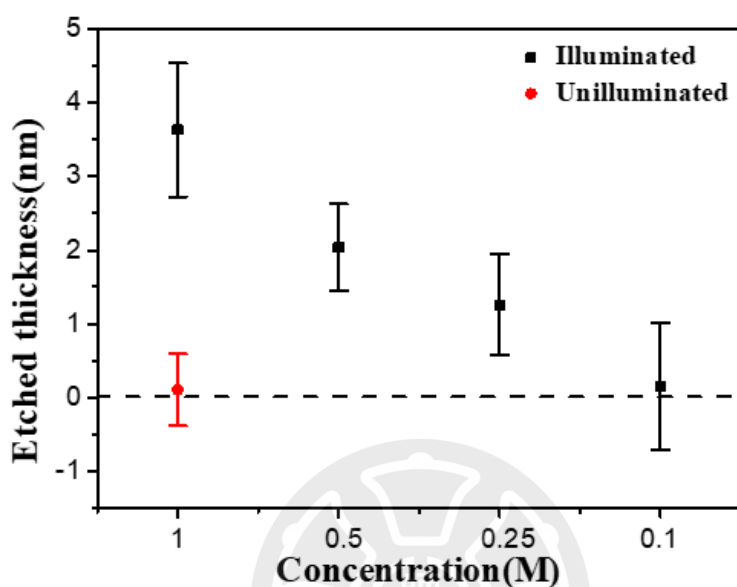


圖 4-19 不同甲酸濃度與無雷射處理之蝕刻率比較圖。

實驗檢測結果由圖中得知蝕刻率隨著溶液濃度成正比，在 0.25M 甲酸溶液濃度擁有最佳蝕刻率，則 0.1M 之後無法進行蝕刻，且使用 1M 甲酸溶液對未進行雷射處理的試片反應，可以看出反應前後無高度變化，證實甲酸無法與未氧化的金屬鈮反應去除，因此可以判對使用甲酸具有高選擇比，適合作為蝕刻反應有機物。

4-4 硫化製程

4-4.1 拉曼光譜分析 (Raman Spectrum)

此小節探討成長最佳品質的 PdS₂ 其不同反應溫度的關係。以 PdS₂ 厚度為 10nm、5%H₂/Ar 混和氣體與 >100Torr 製程壓力進行實驗，其餘參數條件如表 4-3 所示。

表 4-3 PdS₂ 製程參數表。

	Temperature (°C)	Reaction Time (min)	Pressure (torr)
(1)	800	30	400
(2)	750	30	400
(3)	700	30	400

實驗分析結果如圖 4-20 所得知，能從 Raman 簡易判斷 PdS₂ 是否有形成，並且可以從訊號強度來判斷 PdS₂ 形成的多寡，由圖我們可以看到 PdS₂ 成功製備的溫度區間為 700~800°C，而中心加熱區 750°C 擁有最高的波峰強度，因此判斷出 750°C 為 PdS₂ 為最佳的成長溫度。

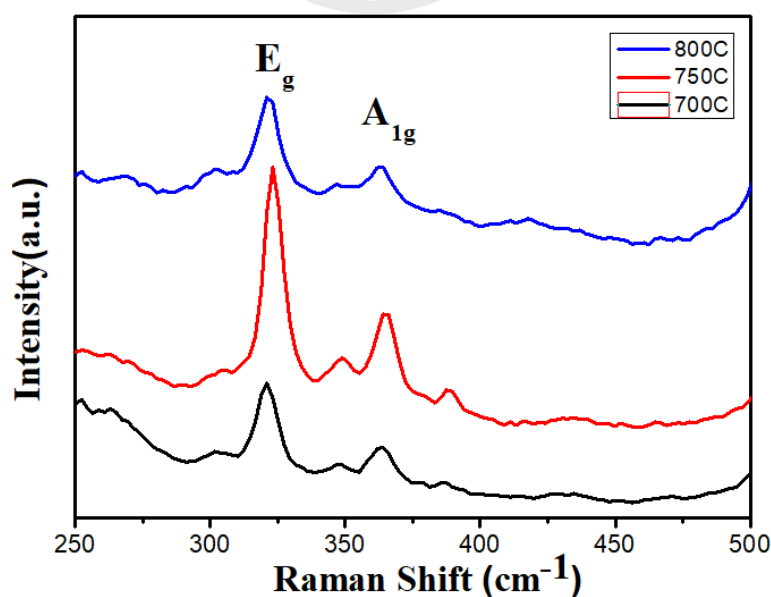


圖 4-20 不同反應溫度之 Raman 比較圖。

上述我們得知中心加熱區 750°C 擁有最高的波峰強度，理論距離中心加熱區位置越遠溫度越低，反之溫度越高，因此我們誕生出假使生成 PdS₂ 的溫度固定，距離中心加熱區越近是否能降低製程溫度的構想。圖 4-21 為單曲加熱爐管試片與硫粉擺放位置示意圖，編號 1 試片距離中心最近，編號 8 則越遠，每個試片間距 2 公分，以 750°C 最佳硫化溫度進行反應，同樣用厚度為 10nm、5%H₂/Ar 混和氣體與 >100Torr 製程壓力，反應 30 分鐘後進行拉曼分析，得到圖 4-22。

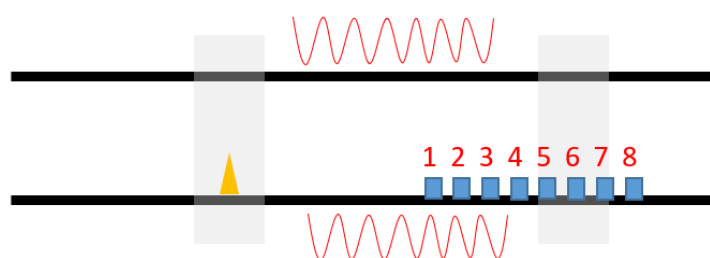


圖 4-21 試片位置示意圖。

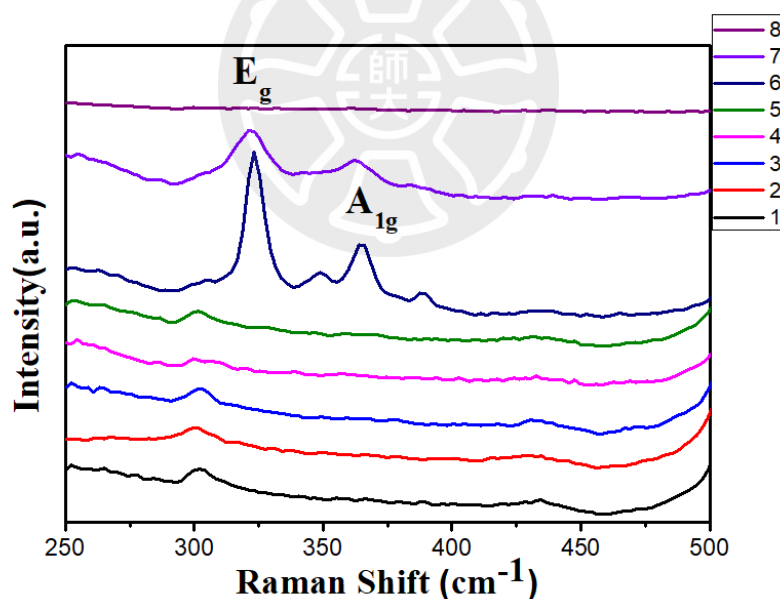


圖 4-22 不同試片位置之 Raman 比較圖。

從圖 4-22 得知，我們可以看到編號 1~5 試片皆未有拉曼訊號，而編號 6 與 7 試片才具有拉曼訊號，但編號 7 訊號強度較小，因此我們可以得出結論 PdS₂ 只在特定位置形成，且有效形成的範圍極小。

4-4.2 結構分析

在穿透式電子顯微鏡(Transmission electron microscopy, TEM)觀察下，可以發現以 10 nm 厚度的金屬鈀薄膜，以上小節最佳條件進行硫化製程，成功硫化出多層數的層狀二維結構，如圖 4-23 所示。

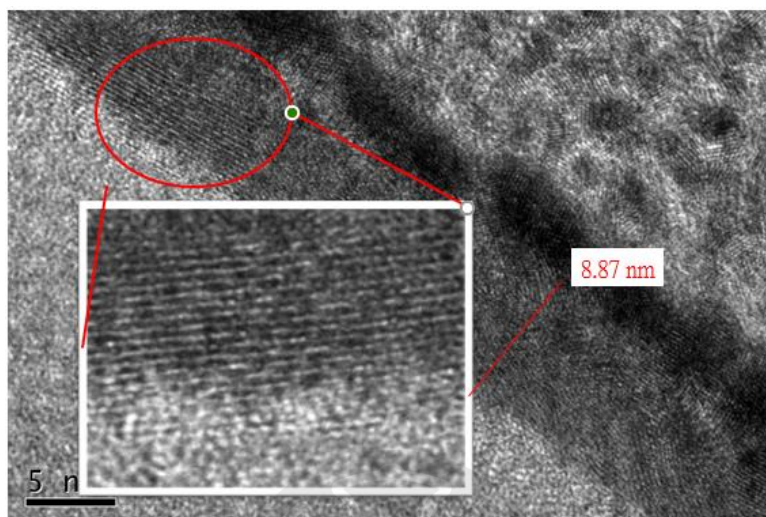


圖 4-23 多層數 PdS₂ TEM 圖

藉由能量散射光譜儀(Energy Dispersive Spectrometer, EDS)針對元素種類分析，如圖 4-24 可以看到硫原子經過二階段硫化製程，成功擴散進去金屬鈀薄膜層底部，另外也可以透過 EDS Mapping 的方式觀測 Pd、S 各別的分佈如圖 4-25。

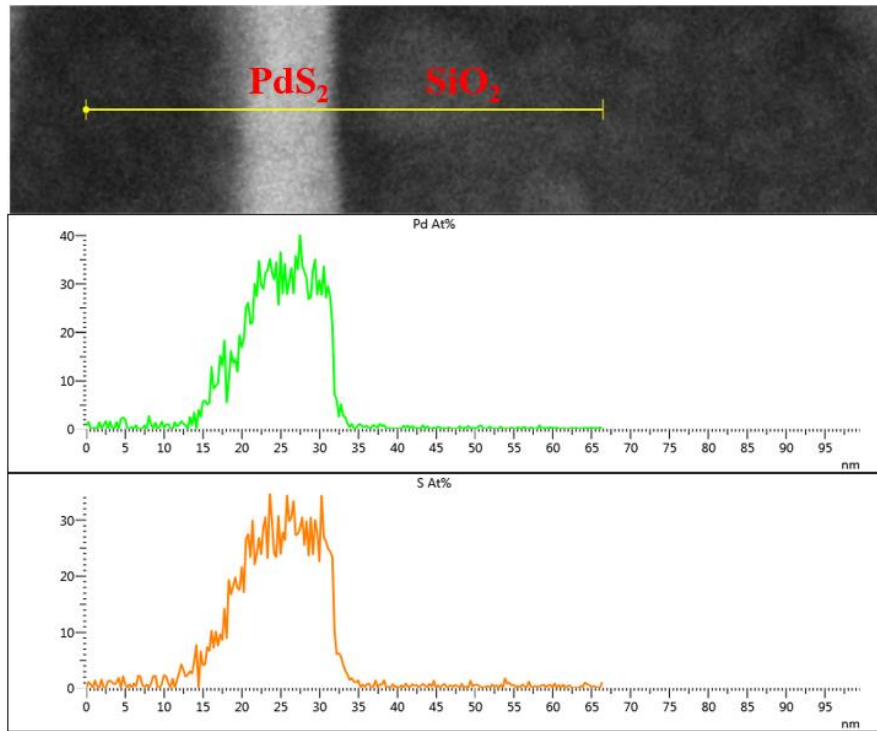


圖 4-24 PdS₂ EDS 分析圖。

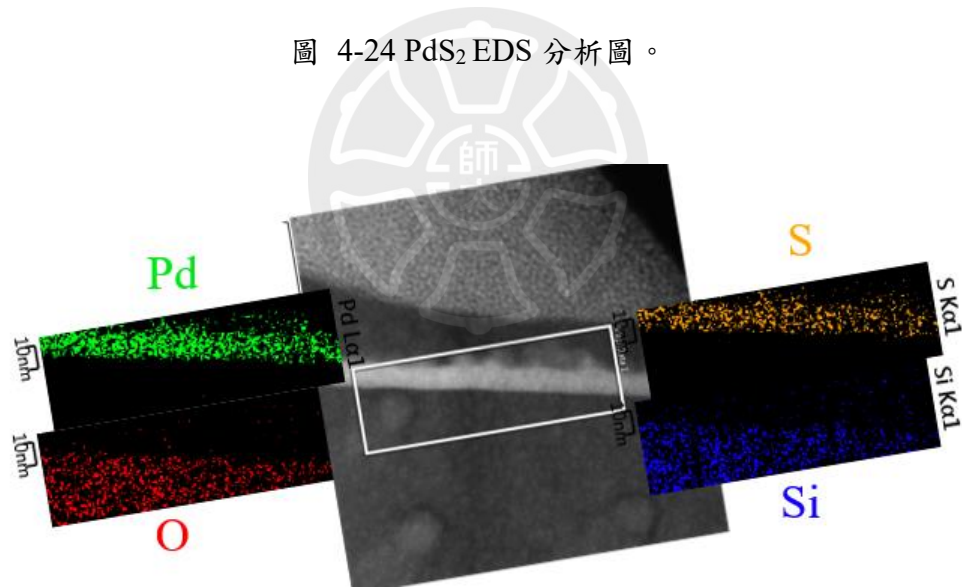


圖 4-25 PdS₂ EDS 元素分布圖。

第5章 總結與未來工作

5-1 總結

為了延續摩爾定律發展，元件線寬不斷微縮，導致短通道效應發生，閘極無法有效控制電流，而二維的過渡金屬硫化物材料其優異的導電特性以及奈米等級的尺寸，為製成下一代電晶體材料之趨勢，在本論文中我們以二硫化鉍材料作為研究的材料。

我們使用二階段硫化製程的方式進行成長，其原因主要改善以往 CVD 與機械剝離所遇到之瓶頸，雖然在結晶品質上面呈現晶粒小且多晶的稍差情況，但其優點如下：(1)選區成長，因為是透過薄膜層做為成長的前驅物，所以能夠於特定區域生長，提高製程速度；(2)厚度均勻性，原理為擴散方式與金屬反應，提供均勻的薄膜就能合成出厚度均勻的硫化物；(3)材料層數，不同厚度的薄膜對應相對層數的二維材料，這些優點能大大改善以往製程的瓶頸。

基於第三點來說，要長出少層數的 PdS_2 薄膜必須控制前驅物與鉍薄膜的厚度，本研究開發光輔助化學蝕刻製程，並利用改變不同照射條件探討表面改質的作用與蝕刻效果來達到厚度控制。經過製程參數的調整與材料的分析，我們得出以下幾點結論：

1. 針對不同功率的雷射進行表面改質，在平均晶粒尺寸隨著雷射處理次數增加而下降。
2. 隨著不同功率的雷射進行表面氧化並蝕刻後，能夠發現其氧化深度隨功率變大而增加。
3. 改良過的反應裝置改善之前舊裝置對環境影響所造成的蝕刻不均勻，使蝕刻均勻性提高 12.7%。
4. 改良過的反應裝置因為通入 CDA 導致蝕刻速率變小，最小為 0.504 nm/Cycle。其原因利用 XPS 分析顯示未完全蝕刻完所有氧化鉍，這也代表能夠精準控

制蝕刻深度。

5. 二階段硫化 PdS₂ 在 750°C 高溫環境中成功被合成出來，並且知道 PdS₂ 需要在特定位置才能將其成功合成。

5-2 未來工作

本實驗在許多製程上多為可行性發展點，在整體實驗上來說本實驗確實還需要更多完善的數據以達成最佳化，在前驅物製備的流程為著重鑽研的項目，以下列出幾點：

- [1] 在氧化處理這段製程，在本實驗扮演相當重要之角色，期望未來能利用雷射功率和雷射焦距互相搭配，控制氧化深度能在原子層範圍內，使蝕刻率更能精準控制，在微縮的過程中大大降低，蝕刻率太高造成過頭的情形。
- [2] 濕蝕刻製程也視為主要的發展項目之一，在參數調整之外，未來發展更佳成熟的設備，擁有可加熱恆溫腔體及管線，以降低熱蒸氣加熱薄膜後，與晶片表面應力誤差，所產生出的剝離現象，以及防止化學有機物冷凝在試片表面，實現完全乾燥的製造流程；並同時增加 carry gas & purge gas 的流量監控，使得更精確的控制原子層級的厚度控制，這兩者皆是使蝕刻製程控制更為穩定。
- [3] 二維材料(Two Dimensional Materials)使用二階段硫化仍需高溫製程，然而未來要搭配電晶體製程，需要再把製程中的溫度希望下降。

參考文獻

- [1] F. Schwierz, J. Pezoldt and R. Granzner, “Two-dimensional materials and their prospects in transistor electronics,” *Nanoscale*, vol. 7, pp. 8261 (2015)
- [2] Ashtami Jayakumar, Anju Surendranath and Mohanan PV, “2D Materials for next Generation Healthcare Applications,” *International Journal of Pharmaceutics*, vol. 551, no. 1–2, pp. 309–321 (2018)
- [3] K. Geim and I. V. Grigorieva, “Van der Waals heterostructures,” *Nature*, vol. 499, no. 7459, pp. 419 (2013)
- [4] Pere Miró, Martha Audiffreda and Thomas Heine, “An atlas of two-dimensional materials,” *Chemical Society Reviews*, vol. 43, pp. 6537-6554 (2014)
- [5] Chaoliang Tan, Xiehong Cao, Xue-Jun Wu, Qiyuan He, Jian Yang, Xiao Zhang, Junze Chen, Wei Zhao, Shikui Han, Gwang-Hyeon Nam, Melinda Sindoro, and Hua Zhang, “Recent Advances in Ultrathin Two-Dimensional Nanomaterials,” *Chemical Reviews*, vol. 117, no. 9, pp. 6225-6331 (2017)
- [6] C. N. R. Rao, A. K. Sood, K. S. Subrahmanyam and A. Govindaraj, “Graphene: the new two-dimensional nanomaterial” *Angewandte Chemie*, vol. 48, no. 42, pp. 7752-7777 (2009)
- [7] Pere Miró, Martha Audiffred and Thomas Heine, “An atlas of two-dimensional materials,” *Chemical Society Reviews*, vol. 43, no. 9, pp. 6537-6554 (2014)
- [8] S. Mouri, Y. Miyauchi, and K. Matsuda, “Tunable photoluminescence of monolayer MoS₂ via chemical doping,” *Nano letters*, vol. 13, no. 12, pp.

5944-5948 (2013)

- [9] R. J. Toh , Z. Sofer , J. Luxa , D. Sedmidubsky and M. Pumera , “3R phase of MoS₂ and WS₂ outperforms the corresponding 2H phase for hydrogen evolutionChem,” *Chemical Communications*, vol. 53,pp. 3054-3057 (2017)
- [10] F.P. Novais Antunes, V.S. Vaiss, S.R. Tavares, R.B. Capaz, A.A. Leitão “Van der Waals interactions and the properties of graphite and 2H-, 3R- and 1T-MoS₂: a comparative study *Comput. Mater,*” *Computational Materials Science*, vol. 152, pp. 146-150 (2018)
- [11] B. Radisavljevic, A. Radenovic, J. Brivio, V. Giacometti and A. Kis, “Single-layer MoS₂ transistors,” *Nature Nanotechnology*, vol. 6, pp. 147-150 (2011)
- [12] Alberto Ciarrocchi, Ahmet Avsar, Dmitry Ovchinnikov and Andras Kis, “Thickness-Modulated Metal-To-Semiconductor Transformation in a Transition Metal Dichalcogenide,” *Nature Communications*, vol. 9, pp. 919 (2018)
- [13] Mahdi Ghorbani-Asl, Agnieszka Kuc, Pere Miró and Thomas Heine, “A Single-Material Logical Junction Based on 2D Crystal PdS₂,” *Advanced Materials*, vol. 28, no. 5, pp. 853-856 (2016)
- [14] Enrique G. Marin, Damiano Marian, Marta Perucchini, Gianluca Fiori, and Giuseppe Iannaccone, “Lateral Heterostructure Field-Effect Transistors Based on Two-Dimensional Material Stacks with Varying Thickness and Energy Filtering Source,” *ACS Nano*, vol. 14, no. 2, pp. 1982-1989 (2020)
- [15] Zhiyuan Zeng, Zongyou Yin, Xiao Huang, Hai Li, Qiyuan He, Gang Lu, Freddy Boey, Hua Zhang, “Single-layer semiconducting nanosheets: high-

- yield preparation and device fabrication,” *Angewandte Chemie*, vol. 50, no. 47, pp. 11093-11097 (2011)
- [16] FangLiu, “Mechanical exfoliation of large area 2D materials from vdW crystals,” *Progress in Surface Science*, vol. 96, no. 2, pp. 1100626 (2021)
- [17] Di Wu, Tai Min, Jian Zhou, Chen Li, Guobin Ma, Gaotian Lu, Minggang Xia and Zhengbin Gu, “Effect of substrate symmetry on the dendrite morphology of MoS₂ Film synthesized by CVD” *Scientific Reports*, vol. 7, pp. 15166 (2017)
- [18] R. Bhatt, S. Bhattacharya, R. Basu , A. Singh , U. Deshpande , C. Surger , S. Basu , D.K. Aswal , S.K. Gupta, “Growth of Pd₄S, PdS and PdS₂ films by controlled sulfurization of sputtered Pd on native oxide of Si,” *Thin Solid Films*, vol. 539, pp. 41-46 (2013)
- [19] http://www.naipo.com/Portals/1/web_tw/Knowledge_Center/Research_Development/publish-57.htm
- [20] <https://www.tsri.org.tw/tw/commonPage.jsp?kindId=E0021>
- [21] <https://www.tsri.org.tw/tw/commonPage.jsp?kindId=E0028>
- [22] <https://www.tsri.org.tw/tw/commonPage.jsp?kindId=E0024>
- [23] Steven M. George and Younghee Lee, “Prospects for Thermal Atomic Layer Etching Using Sequential, Self-Limiting Fluorination and Ligand-Exchange Reactions,” *ACS Nano*, vol. 10, no. 5, pp. 4889-4894 (2016)
- [24] C.-A. Jong et al., 18th ALD conference & 5th ALE workshop (2018)
- [25] K.R. Williams, K. Gupta and M. Wasilik, “Etch rates for micromachining processing-part II,” *J. Microelectromech*, vol. 12, pp. 761-778 (2003)
- [26] D. Y. Li, "Electron work function at grain boundary and the corrosion behavior of nanocrystalline metallic materials", *Mater. Res. Soc. Symp.*

Proc., Vol. 887 (2006)

- [27] Jae Yong Lee, Jae Sang Choi, Doo Hyun Cho, Su Min Hwang and Chee Won Chung, “Dry etching of palladium thin films in high density plasmas of CH₃OH/Ar, C₂H₅OH/Ar, CH₄/Ar, and CH₄/O₂/Ar gas mixtures,” *Thin Solid Films*, vol. 636, no.31, pp.325-332 (2017)
- [28] Jack Kun-Chieh Chen, Nicholas D. Altieri, and Taeseung Kim, “Directional etch of magnetic and noble metals. I. Role of surface oxidation states,” *Journal of Vacuum Science & Technology A*, vol. 35, no. 5, pp.304 (2017)
- [29] Jack Kun-Chieh Chen, Nicholas D. Altieri, Taeseung Kim, and Ernest Chen, “Directional etch of magnetic and noble metals. II. Organic chemical vapor etch,” *Journal of Vacuum Science & Technology A*, vol. 35, no. 5, pp.305 (2017)
- [30] Brennan M. Coffey, Himamshu C. Nallan, James R. Engstrom and John G. Ekerdt, “A Vacuum Ultraviolet-Enhanced Oxidation Mechanism for Pd: Near-Surface Oxidation for Atomic Layer Etching,” *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 12, no. 45, pp. 50985-50995 (2020)
- [31] Brennan M. Coffey, Himamshu C. Nallan, James R. Engstrom, Chon Hei Lam and John G. Ekerdt, “Vacuum Ultraviolet-Enhanced Oxidation—A Route to the Atomic Layer Etching of Palladium Metal,” *Chemistry of Materials*, vol. 32, no. 14, pp. 6035-6042 (2020)
- [32] A. Monshi, M. R. Foroughi and M. R. Monshi, “Modified Scherrer Equation to Estimate More Accurately Nano-Crystallite Size Using XRD,” *World Journal of Nano Science and Engineering*, vol.2, pp. 154-160 (2012)