

國立臺灣大學電機資訊學院光電工程學研究所

碩士論文

Graduate Institute of Photonics and Optoelectronics

College of Electrical Engineering and Computer Science

National Taiwan University

Master's Thesis

鉍奈米線陣列的氦離子束微影製備與其能隙分析

Properties of Bismuth Nanowire Arrays Prepared by

Helium Ion Beam Lithography

蔡連晉

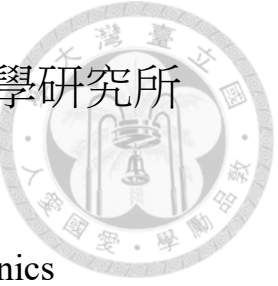
Lien-Chin Tsai

指導教授: 林浩雄 博士

Advisor: Hao-Hsiung Lin, Ph. D.

中華民國 113 年 1 月

January, 2024





國立臺灣大學碩士學位論文

口試委員會審定書

MASTER'S THESIS ACCEPTANCE CERTIFICATE
NATIONAL TAIWAN UNIVERSITY

鉍奈米線陣列的氦離子束微影製備與其能隙分析
Properties of Bismuth Nanowire Arrays Prepared by
Helium Ion Beam Lithography

本論文係蔡連晉君（學號 R10941076）在國立臺灣大學光電工程學研究所完成之碩士學位論文，於民國 113 年 1 月 19 日承下列考試委員審查通過及口試及格，特此證明

The undersigned, appointed by the Graduate Institute of Photonics and Optoelectronics, on 19 January 2024 have examined a Master's thesis entitled above presented by LIEN-CHIN TSAI (student ID:R10941076) candidate and hereby certify that it is worthy of acceptance.

口試委員 Oral examination committee:

(指導教授 Advisor)

林浩雄 毛明華 曾連君

王智祥

吳育任

所長 Director:

致謝



在台大的生活即將要告一個段落，這段不長也絕對不短的碩士之路，受了許多人的幫助才順利走完，一頁的長度肯定不夠全部寫進來，所以開頭先說一聲，謝謝所有曾經帶給我幫助的你們！

首先感謝的是林浩雄教授，平時總是教導我們不要被既定印象所侷限，任何事都要從物理基礎與科學證據出發進行思考，建立正確的研究態度與思考邏輯，相信老師的種種提點可以繼續應用在人生接下來的各個階段，祝老師身體健康！

感謝爸媽的支持，讓我這段日子不需要煩惱現實層面的問題，不論在研究或自我實現的部分都能照自己的步調進行，終於到了我能獨當一面的一天了，謝謝！

謝謝周結學長，碩班期間真的受了結哥非常多的幫忙，實驗上不管遇到任何方面的困難都能一起討論，幾乎一人包辦實驗室所有大小事務讓我們能專心把自己的課業及實驗顧好就好，甚至在我低潮沒勇氣找老師報告時也能罩我一把，實驗以外也是少數可以陪我聊一些宅話題跟鄉民梗的人，我無法想像如果沒有結哥這個碩班會過的比現在艱難多少，辛苦你了，謝謝學長！祝福學長順利畢業！

謝謝志瑋，我想不用多說了這段日子真的是，懂得都懂，因為題目相似從碩一就形影不離，修課、4156、焊線、HIBL、凌晨三點的無塵室、論文、口試這些都一起度過，相信以後我們可以對這段日子大聊特聊很多次，有空再約吃飯吧。

謝謝依珊學姊用心的教學，讓我們在有限的時間內把實驗所需的技能都學好。

點名環節，謝謝我的朋友們，映彤、老安、嘉陽、世譽、衡安、揚文、煜翔和亮廷，碩班是我第一次離開高雄生活，說不孤單自己都不信，你們三不五時跑來台北一起吃飯逛街真的很開心，平時的 DC 焚化爐閒聊也讓我活得比較像人類，許多事情有你們一起我才能完成，未來還很長，剩下的焚化爐繼續聊吧。

謝謝 PTT 邊板，有個能讓我定期發病的地方才能維持心靈健康，邊板最強。

還有一行可以打耶，那來謝謝自己好了，你有好好的活到這一天，你很棒！

摘要



本論文於 MBE 成長之鈹薄膜上，使用氦離子束微影技術(Helium ion beam lithography, HIBL)進行鈹奈米線的製備，並透過 Hall bar 結構研究其電性。

由於氦離子具有較高的質量，一顆氦離子可激發的二次電子數量約為電子束的 5 倍，因此 HIBL 對曝光劑量的靈敏度(Sensitive)很高，文中整理了以 PMMA 作為光阻，不同曝光劑量下的奈米線製作結果，對氦離子束的鄰近效應進行量化分析，評估鄰近效應的影響以及圖形轉移完整度後選擇使用劑量 $8.3 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ，並成功製作出最細線寬 22 nm 的奈米線陣列。

在初期的研究中發現單根的奈米線會在數次 IV 量測後逐漸劣化，為了解決這個問題，我們將單根奈米線改為 10 條的奈米線陣列，成功的解決奈米線於量測時劣化的問題。

我們對奈米線陣列進行溫度範圍 10 K~300 K 的變溫四點霍爾量測，將變溫量測獲得的片電阻數據，使用文獻中的 $G(T)$ 模型進行擬合分析，擬合結果呈現出奈米線寬度愈細，能隙愈高的趨勢，其中寬度 22 nm 的奈米線陣列之等效能隙高達 360 meV，比同一片樣品上之 100 μm Hall bar 的能隙 75 meV 高。我們使用電子背向散射繞射(Electron Backscatter Diffraction, EBSD)反極圖，觀察奈米線為單晶且傳輸方向為 $[11\bar{2}0]$ 方向，與實驗室學長進行之二維量子侷限理論模型模擬計算的結果相比，兩者接近，因此我們認為這是鈹奈米線受到二維量子侷限效應影響的效果。

關鍵詞: 鈹薄膜、氦離子束微影技術、鈹奈米線、 $G(T)$ 模型、量子侷限效應

Abstract

This paper utilizes helium ion beam lithography (HIBL) on bismuth thin films grown by molecular beam epitaxy (MBE) to fabricate bismuth nanowires. The study investigates their electrical properties using a Hall bar structure.

Due to the higher mass of helium ions, the secondary electron yield is approximately five times higher than that of an electron beam, making HIBL highly sensitive to exposure doses. The paper presents results of nanowire fabrication using PMMA as a resist at different exposure doses, quantitatively analyzing the proximity effect of helium ion beams. After assessing the impact of the proximity effect and evaluating the fidelity of pattern transfer, a dose of $8.3 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ is chosen, successfully producing nanowire arrays with a minimum linewidth of 22 nm.

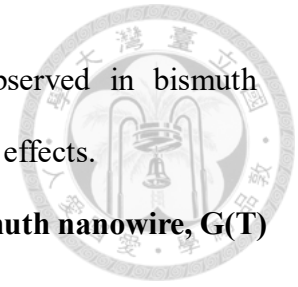
In the initial stages of the study, it was observed that individual nanowires degraded gradually after multiple IV measurements. To address this issue, a solution was found by changing from single nanowires to an array of 10 nanowires, effectively resolving the degradation problem during measurements.

Temperature-dependent four-point Hall measurements were conducted on the nanowire arrays in the temperature range of 10 K to 300 K. The resistance data obtained from temperature-dependent measurements were fitted using the $G(T)$ model from the literature. The fitting results indicate a trend of higher bandgap with decreasing nanowire width. Notably, the nanowire array with a width of 22 nm exhibits an exceptionally high effective bandgap of 360 meV, compared to the bandgap of 75 meV for a 100 μm Hall bar on the same sample. Electron backscatter diffraction (EBSD) inverse pole figure analysis reveals that the nanowires are single crystals oriented along the $[1\bar{1}\bar{2}0]$ direction. The simulated results from a two-dimensional quantum confinement model, consistent



with the experimental observations, suggest that the effects observed in bismuth nanowires are influenced by two-dimensional quantum confinement effects.

Keyword: Bismuth thin film, Helium ion beam lithography, Bismuth nanowire, $G(T)$ model, Quantum confinement effect.



目次



致謝.....	II
摘要.....	III
Abstract	IV
目次.....	VI
圖次.....	VII
表次.....	IX
第一章 緒論	1
1-1 文獻回顧與研究動機.....	1
1-2 論文架構	2
第二章 氬離子束微影製程.....	3
2-1 鈹奈米線實驗設計.....	3
2-2 HIBL 劑量測試結果.....	5
2-3 鄰近效應之量化.....	8
2-4 SRIM 模擬.....	10
2-5 鈹奈米線製作成果.....	11
第三章 元件製備與電性分析	13
3-1 元件製程與基本電性	13
3-2 G(T)模型擬合	16
3-3 擬合能隙與理論計算之比較.....	19
第四章 總結.....	24
參考文獻.....	25
第五章 附錄.....	27



5-1 元件製備詳細步驟.....	27
5-2 氦離子束微影詳細步驟.....	31
5-3 元件量測流程.....	32
5-4 EBSD 電子背向散射繞射.....	34

圖次

圖 1-1-1 (a)鈹塊材的導電帶與價電帶重疊關係圖[2] (b)當 $T = 77\text{ K}$ ，沿[110]方向傳輸的鈹奈米線直徑與各能帶關係圖[3].....	1
圖 2-1-1(a)聚焦氦離子束系統結構圖[9](b)氦氣離子化示意圖以及(c)發射之氦離子束 FIM 影像[10].....	3
圖 2-1-2 微影製程示意圖(a)(b)黃光製程結果(c)(d)氦離子束製程結果.....	4
圖 2-1-3 奈米線陣列圖形設計.....	5
圖 2-2-1 奈米線曝光劑量測試(a)Dose $4.5\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (b)Dose $6.1\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (c)Dose $8.3\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (d)Dose $10.2\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (e) Dose $12.2\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (f) Dose $16.7\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 之 HIM 影像 ..	6
圖 2-2-2 奈米線陣列 (a)Dose $6\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (b)Dose $6.4\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (c)Dose $8.06\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (d)Dose $8.3\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 之 HIM 影像.....	6
圖 2-2-3 HSQ 負光阻奈米線測試圖形.....	7
圖 2-2-4 HSQ 奈米線曝光劑量測試(a)-(e)HSQ/Si 基板 (f)-(j)HSQ/14 nm Bi/Si 基板	7
圖 2-3-1 (a)文獻[6]計算鄰近效應之圓環法(b)本論文鄰近效應實際計算方式.....	8
圖 2-3-2 HIBL 曝光測試之 $\ln Q$ 與 R_1^2 關係圖.....	9
圖 2-4-1 SRIM 模擬 He^+ 注入示意圖.....	10
圖 2-4-2 SRIM 模擬注入 100000 次時, 光阻層(Depth = 0 ~ 100 nm)之離子濃度分布.....	11
圖 2-5-1 鈹奈米線最終成品(a)(b)31 nm (c)(d)22 nm 之 HIM 影像.....	12



圖 2-5-2 spot size 與 spacing 影響曝光結果示意圖	12
圖 3-1-1 黃光製程實驗流程圖.....	13
圖 3-1-2 奈米線實際量測圖形說明.....	14
圖 3-1-3 量測裝置實際影像.....	14
圖 3-1-4 量測裝置與系統連接說明圖	14
圖 3-1-5 (a)奈米線劣化前後 IV 曲線(b)奈米線劣化後拍攝之 HIM 影像.....	15
圖 3-1-6 不同線寬 Hall bar 之片電阻與溫度關係圖	16
圖 3-2-1 (a)G(T)擬合流程圖 (b)31 nm 奈米線陣列擬合結果	18
圖 3-2-2 (a)G(T)擬合之主體態電導(b)將 Y 軸改為對數形式.....	18
圖 3-3-1 奈米線由 Binary 軸逆時針旋轉角度(Θ)與能隙關係	19
圖 3-3-2 31 nm 奈米線 EBSD Y 方向反極圖.....	20
圖 3-3-3 T = 300 K 旋轉角度(Θ)與奈米線能隙關係.....	20
圖 3-3-4 不同線寬奈米線在各溫度下之等效能隙.....	21
圖 3-3-5 $\ln\left(\frac{1}{3} \sum e^{-\frac{E_{g,L}}{2k_B T}}\right)$ 對 1/T 作圖.....	21
圖 3-3-6 不同樣品、不同線寬之等效能隙擬合結果與理論計算結果比較圖.....	22
圖 5-1-1 元件製程流程示意圖.....	28
圖 5-1-2 實驗過程記錄之 OM 影像 (a)第一次曝光顯影後 (b)經 RIE 蝕刻後 (c)去除第一次曝光之光阻後影像(d)第二次曝光顯影後.....	30
圖 5-1-3 (a)E-gun 鍍金與 lift-off 完成後 OM 影像(b)黃光製程後，HIBL 製程使用 pattern 之 OM 影像(c)HIBL 製程後，奈米線 Hall bar OM 影像(d)奈米線完成後之 HIM 影像	31
圖 5-3-1 霍爾量測元件圖形	33
圖 5-3-2 使用金線及銀膠連接樣品與量測系統.....	33
圖 5-3-3 量測裝置與系統連接說明圖	34



圖 5-4-1 鈹奈米線之 EBSD 反極圖繪圖 35

表次

表 2-2-1 PMMA 上的奈米線曝光劑量測試結果 7

表 2-2-2 HSQ 上的奈米線曝光劑量測試結果 7

表 2-4-1 SRIM 模擬注入氦離子 100000 次結果 11

表 3-2-1 G(T) 擬合之奈米線等效能隙 19

表 3-3-1 實驗與理論計算之等效能隙 22



第一章 緒論

1-1 文獻回顧與研究動機

鉍塊材的能帶結構為一種半金屬，其導電帶與價電帶在費米能階附近重疊(圖 1-1-1a)，使室溫下的鉍塊材具有比半導體高的載子遷移率($\sim 10^4 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{S}$)與本質載子濃度($\sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$)[1]。此外鉍在特定晶面方向的電子等效質量(effective mass)大約為 $10^{-3} m_e$ [2]，使電子沿該晶面方向傳輸時容易受量子侷限效應(quantum confinement effect)影響。先前 Seunghyun 等人的理論計算指出，在 $T = 77 \text{ K}$ 且傳輸方向為[110]方向的條件下，鉍從塊材微縮成奈米線的過程中，因為量子侷限效應的影響，能帶重疊會由 38 meV 逐漸縮小，直至鉍奈米線直徑縮小至 53.2 nm 時，導電帶與價電帶不再重疊並形成能隙(圖 1-1-1b) [3]，能帶結構由半金屬轉變成半導體 (semimetal-to-semiconductor, SMSC)。因此本論文將實際製作直徑 50 nm 以下的鉍奈米線，觀察能隙與線寬的關係。

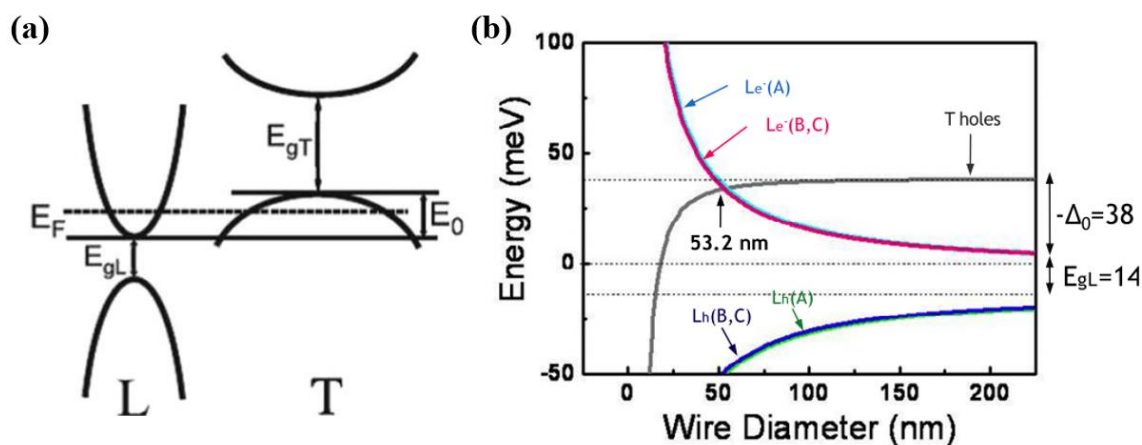



圖 1-1-1 (a)鉍塊材的導電帶與價電帶重疊關係圖[2] (b)當 $T = 77 \text{ K}$ ，沿[110]方向傳輸的鉍奈米線直徑與各能帶關係圖[3]

直寫式微影，如氦離子束微影(Helium ion beam lithography, HIBL)與電子束微影(Electron beam lithography, EBL)，具有高解析度、無需光罩、圖形靈活等優點，其中 EBL 已被頻繁用於奈米元件的製程，但有鄰近效應(proximity effect)較大的問



題[4]。鄰近效應是由背向散射(backscatter)電子造成，先前的文獻指出，基板材料的原子序愈大，背向散射率愈高，我們使用的材料為原子序 83 的鉍，其背向散射率比常見的矽高一個數量級[5]。由於 He^+ 的質量比電子大，能激發出更多的二次電子並產生較少的背向散射電子，過去的研究中以厚度 20 nm 的 PMMA 作為光阻，使用圓環法(doughnut method)[6]量化鄰近效應的大小，結果顯示 HIBL 的鄰近效應僅 EBL 的 50 分之 1，文中也實際製作出間距 50 nm 以下的密集光阻圖形[7]。鄰近效應是影響微影製程的重要因素，因此我們選用 HIBL 在鉍薄膜上製作 PMMA 光阻陣列，作為後續蝕刻製程時的保護層。

隨著鉍薄膜或鉍奈米線的尺寸逐漸微縮，表面態對總體電性的影響愈加明顯，復旦大學發表的文獻中透過不同厚度的鉍薄膜研究鉍的傳輸性質，提出了同時考慮主體態與表面態的 $G(T)$ 模型[8]，並建立了鉍薄膜厚度與主體態能隙的關係。因此本論文計畫在鉍薄膜上使用 HIBL 技術製備鉍奈米線陣列，後續以變溫四點量測搭配 $G(T)$ 模型進行擬合，萃取出鉍奈米線中主體態的等效能隙，藉此討論鉍受二維量子侷限效應影響所展現出的傳輸性質。

1-2 論文架構

本論文總共分為五章，第一章介紹鉍的研究背景與相關文獻回顧，並簡述了研究動機，第二章是氦離子束微影製程，討論了氦離子入射鉍產生的鄰近效應以及鉍奈米線製作成果，第三章為元件製程及電性分析，以模型擬合鉍奈米線的等效能隙，並與理論計算相比討論量子侷限效應對能隙的影響，第四章為總結，第五章為附錄，對論文相關內容進行補充。

第二章 氦離子束微影製程



2-1 鈹奈米線實驗設計

本論文使用 ZEISS ORION NanoFab 的聚焦氦離子束系統(圖 2-1-1)進行微影製程，系統由三個部分組成，分別是氣體離子源(Gas Field Ion Source, GFIS)、圓柱形腔體以及真空腔體(process chamber)。

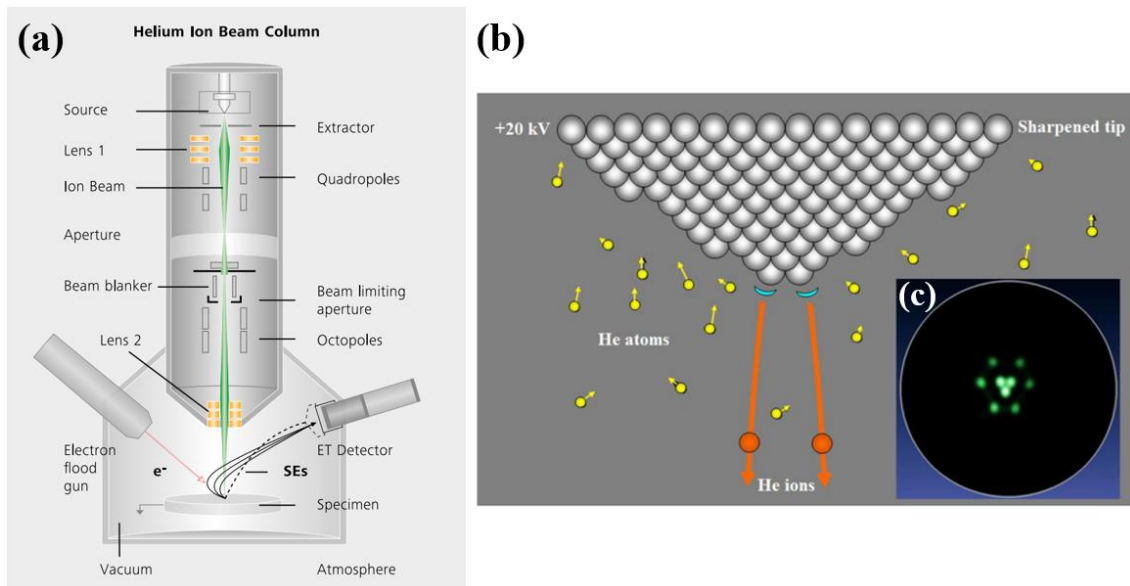


圖 2-1-1(a)聚焦氦離子束系統結構圖[9](b)氦氣離子化示意圖以及(c)發射之氦離子束 FIM 影像[10]

腔體頂端為探針狀的離子發射源，發射源末端是三個鎢原子組成的三聚體(trimer)結構，圖 2-1-1(c)中為探針尖端的 FIM(Field ion microscope image)影像，最亮的三角形排列原子即為三聚體，施加高電壓使探針末端與提取板(extractor)之間形成高電場，將圖中黃色的氦原子解離成橘色的氦離子並發射為氦離子束，垂直圓柱形腔體的氦離子束會通過提取板中央的孔洞進入腔體，氦離子束於腔體中經過雙透鏡、光束偏轉器和光圈孔徑，最終聚焦在樣品上，最下方是放置樣品的真空腔體，具有二次電子感測器會接收氦離子束入射樣品後產生的二次電子，以獲得樣品表面的影像[4]。

我們使用以 MBE 成長於 P 形矽(111)基板上的鈹薄膜(厚度 < 15 nm)，先透過

黃光製程進行初步圖形定義以及絕緣(圖 2-1-2a,b)，再利用旋轉塗佈機以 5000 rpm 的參數旋塗厚度 80 nm 的 PMMA(950K A2)光阻，以 180°C 進行 3 分鐘的軟烤，隨後放入氦離子束系統進行製程，使用的加速電壓為 30 keV，透過光阻中的顆粒進行對焦並調整離子束入射角度至垂直樣品表面，接著移動到欲曝光的位置，再次對焦後進行曝光，曝光劑量由式 2-1-1 計算：

$$\text{Dose} = \frac{\text{Dwell time} \times \text{Beam current}}{\text{Spacing}^2} \quad \text{式(2-1-1)}$$

我們固定離子束電流(Beam current)為 1 pA，經測試後決定使用離子束移動間距(spacing) 6 nm、離子束停留時間(dwell time) 3 μs 與曝光劑量(Dose) 8.3 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 作為正式參數。曝光完成後，將樣品靜置於 10 °C 的 MIBK : IPA 1:3 混合溶液中顯影 35 秒，再利用反應式離子蝕刻(Reactive-Ion Etching, RIE)通入 CHF_3 蝕刻 90 秒，留下來的鈹即為設計的奈米線圖形(圖 2-1-2c,d)，詳細製程步驟將於附錄中說明。

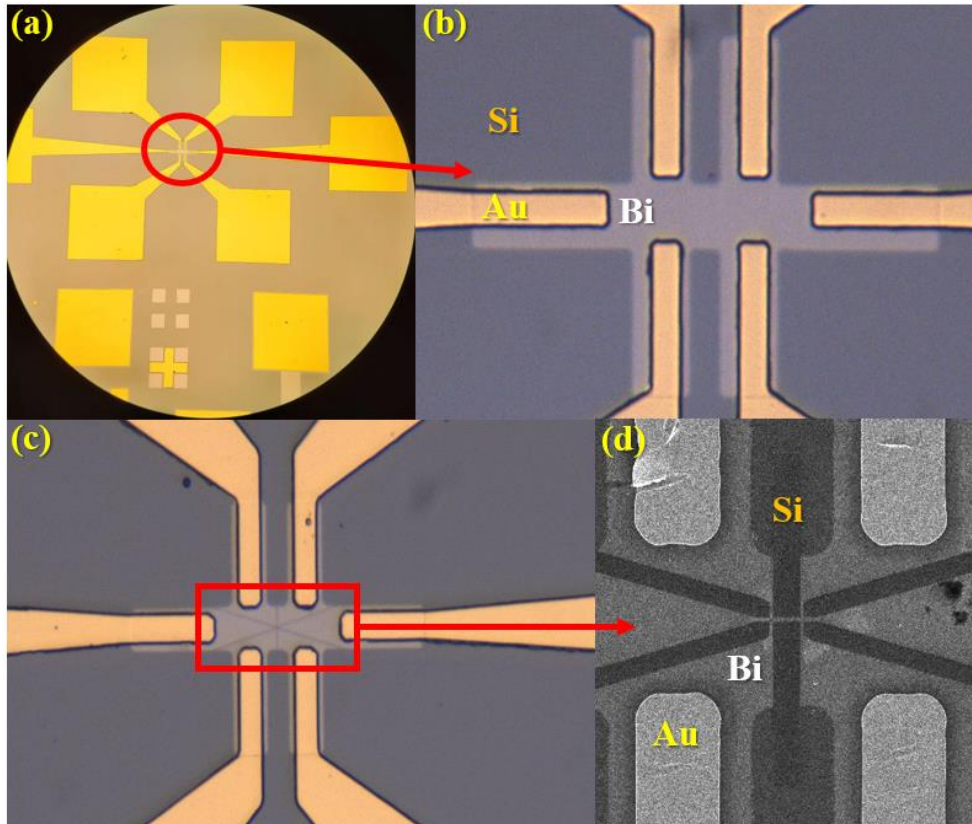


圖 2-1-2 微影製程示意圖(a)(b)黃光製程結果(c)(d)氦離子束製程結果

研究初期發現單根的奈米線會於量測階段劣化，因此將圖形改為 10 條長度 400 nm 的平行奈米線陣列結構(圖 2-1-3)，圖中白色框線內為預計被微影及蝕刻挖掉的區域，藉由改變中央的矩形寬度來調整鈹奈米線寬度。

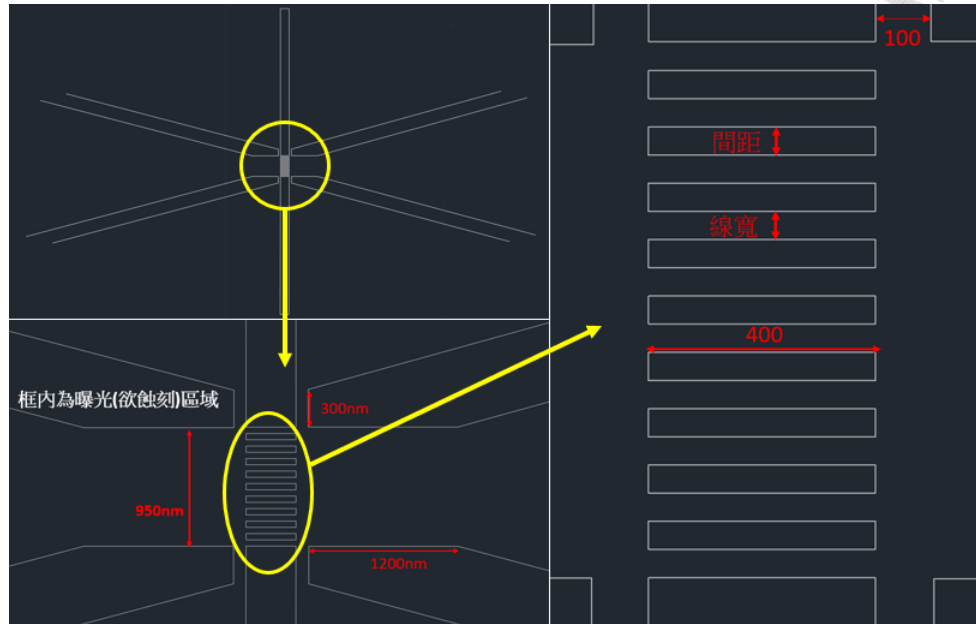


圖 2-1-3 奈米線陣列圖形設計

2-2 HIBL 劑量測試結果

在討論測試結果之前，需要先說明此章節製作的線寬結果皆為最終成品影像，未考慮顯影及蝕刻過程可能造成的誤差。首先討論 100 nm PMMA/ \sim 12 nm Bi/Si 的不同劑量測試結果，圖 2-2-1 展示了劑量從 $4.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 到 $16.7 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 的曝光結果，圖(a)至圖(c)圖形為 50 nm 十條的奈米線陣列，而(d)至(f)為實驗室學姐進行之單根 50 nm 奈米線測試 [11]；圖(a)中矩形無法完整挖出來，且周圍有許多鈹顆粒殘留，判斷劑量 $4.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 為劑量不足；圖(b)劑量為 $6.1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ，大部分矩形有挖出來，線寬 47 nm 接近設計值，但可以看到奈米線的邊緣粗糙度很高，且中間仍有一塊鈹殘留；圖(c)Dose 8.33 的條件下，圖形完整的被蝕刻出來，沒有殘留的鈹，奈米線相對平整；由圖(d)到(f)可看到當劑量增加，鄰近效應也逐漸變大，使設計 50 nm 的線寬最多內縮至 27 nm，雖然線寬變細並非壞事，但須注意過高的劑量可能會使 PMMA 轉變為負光阻的特性[12]。

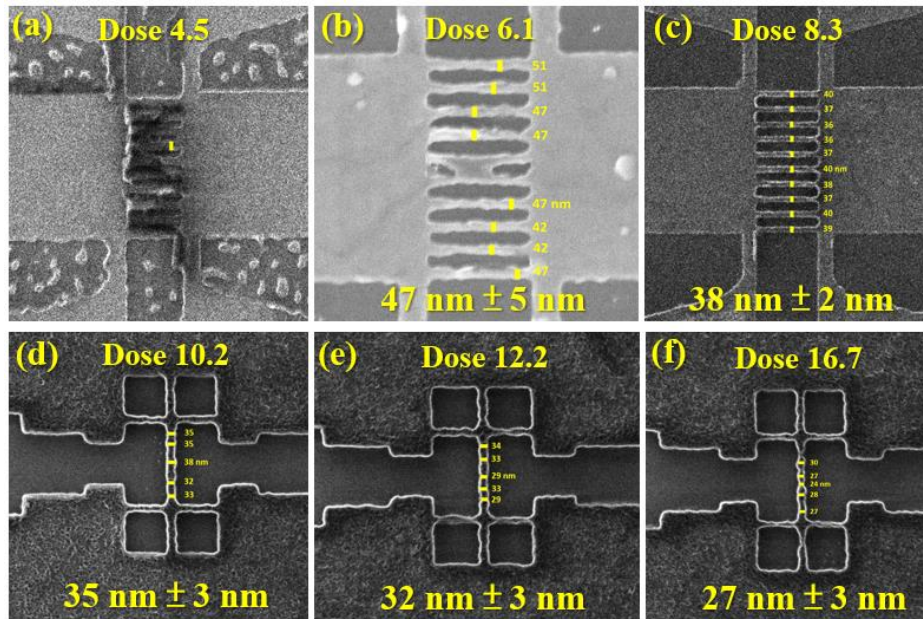


圖 2-2-1 奈米線曝光劑量測試(a)Dose 4.5 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ (b)Dose 6.1 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ (c)Dose 8.3 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ (d)Dose 10.2 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ (e) Dose 12.2 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ (f) Dose 16.7 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 之 HIM 影像

為了觀察光阻厚度的影響，我們也在 80 nm PMMA/Bi/Si 上進行測試，結果如圖 2-2-2 所示，當光阻厚度降低，鄰近效應更加明顯，同樣的劑量 8.3 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 下，與較厚的光阻相比線寬由 38 nm 減低至 30 nm。

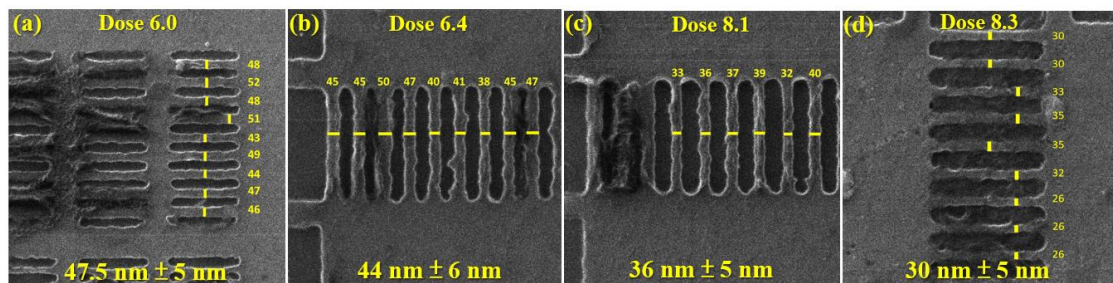


圖 2-2-2 奈米線陣列 (a)Dose 6 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ (b)Dose 6.4 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ (c)Dose 8.06 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ (d)Dose 8.3 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 之 HIM 影像

除了正光阻 PMMA 以外，此處也整理了由實驗室學姐於 65 nm HSQ 負光阻上進行的曝光測試，測試圖形為 60 nm 單根奈米線(圖 2-2-3)，結果如圖 2-2-4 所示，其中(a)至(e)使用 HSQ/Si 基板，圖(f)至(j)使用 HSQ/14 nm Bi/Si 基板，因為 HSQ 是負光阻，被曝光的區域即為所需的奈米線，當劑量增加時鄰近效應愈大，最終留下來的線寬也愈大，可看出有鈹的樣品明顯具較大的鄰近效應。最後將以

上四組測試結果整理成表(2-2-1、2-2-2)，將在下一節討論鄰近效應的大小。

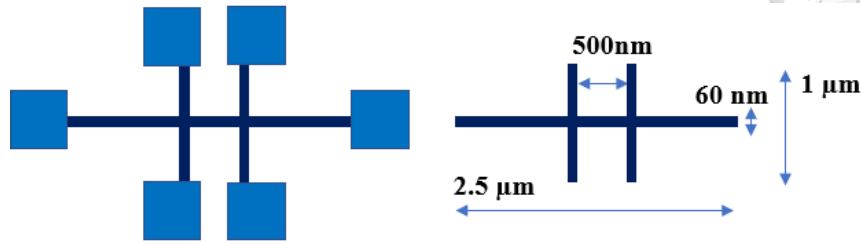


圖 2-2-3 HSQ 負光阻奈米線測試圖形

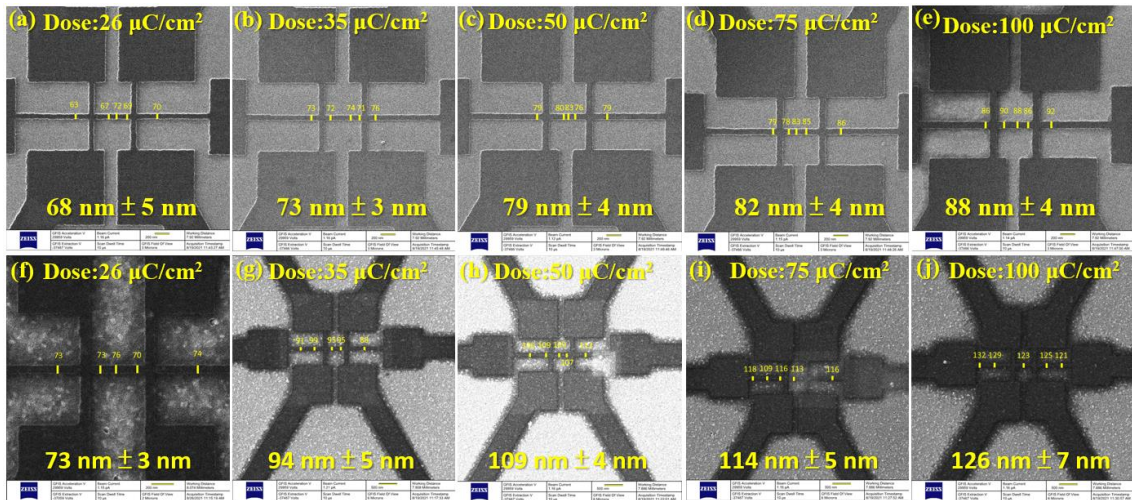


圖 2-2-4 HSQ 奈米線曝光劑量測試(a)-(e)HSQ/Si 基板 (f)-(j)HSQ/14 nm Bi/Si 基板

基板:100 nm PMMA/Bi/Si			設計線寬 50 nm		
劑量($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	6.1	8.3	10.2	12.2	16.7
實際線寬	$47 \text{ nm} \pm 5 \text{ nm}$	$38 \text{ nm} \pm 2 \text{ nm}$	$35 \text{ nm} \pm 3 \text{ nm}$	$32 \text{ nm} \pm 3 \text{ nm}$	$27 \text{ nm} \pm 3 \text{ nm}$
與設計值相差	+ 3 nm	+ 12 nm	+ 15 nm	+ 18 nm	+ 23 nm
基板:80 nm PMMA/Bi/Si			設計線寬 50 nm		
劑量($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	6	6.4	8.1	8.3	
實際線寬	$47.5 \text{ nm} \pm 5 \text{ nm}$	$44 \text{ nm} \pm 6 \text{ nm}$	$36 \text{ nm} \pm 5 \text{ nm}$	$30 \text{ nm} \pm 5 \text{ nm}$	
與設計值相差	+ 2.5 nm	+ 6 nm	+ 14 nm	+ 20 nm	

表 2-2-1 PMMA 上的奈米線曝光劑量測試結果

基板:65 nm HSQ/Si			設計線寬 60 nm		
劑量($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	26	35	50	75	100
實際線寬	$68 \text{ nm} \pm 5 \text{ nm}$	$73 \text{ nm} \pm 3 \text{ nm}$	$79 \text{ nm} \pm 4 \text{ nm}$	$82 \text{ nm} \pm 4 \text{ nm}$	$88 \text{ nm} \pm 4 \text{ nm}$
與設計值相差	+ 8 nm	+ 13 nm	+ 19 nm	+ 22 nm	+ 28 nm
基板:65 nm HSQ/Bi/Si			設計線寬 60 nm		
劑量($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	26	35	50	75	100
實際線寬	$73 \text{ nm} \pm 3 \text{ nm}$	$94 \text{ nm} \pm 5 \text{ nm}$	$109 \text{ nm} \pm 4 \text{ nm}$	$114 \text{ nm} \pm 5 \text{ nm}$	$126 \text{ nm} \pm 7 \text{ nm}$
與設計值相差	+ 13 nm	+ 34 nm	+ 49 nm	+ 54 nm	+ 66 nm

表 2-2-2 HSQ 上的奈米線曝光劑量測試結果



2-3 鄰近效應之量化

在過去的研究中，通常使用雙高斯分布函數來描述鄰近效應[6]，如下式：

$$f(r) = \frac{1}{\pi(1+\eta)} \left[\frac{1}{\alpha^2} e^{-\left(\frac{r}{\alpha}\right)^2} + \frac{\eta}{\beta^2} e^{-\left(\frac{r}{\beta}\right)^2} \right] \quad \text{式(2-3-1)}$$

其中鄰近效應係數 α 與 β 分別代表入射離子束散射以及背向散射的範圍， η 是背向散射的能量佔入射離子束能量的比例，此函數描述與入射點距離 r 的地方所受到的曝光劑量，劑量分別來自入射離子束在光阻中的散射以及基板的背向散射。

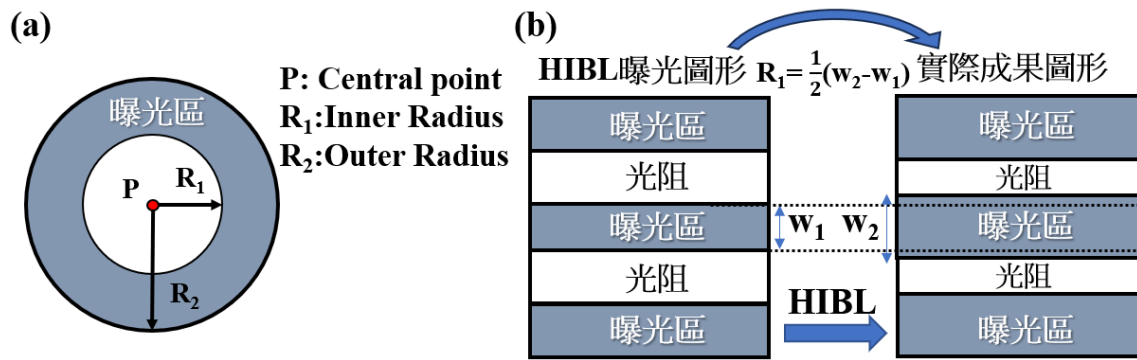


圖 2-3-1 (a)文獻[6]計算鄰近效應之圓環法(b)本論文鄰近效應實際計算方式

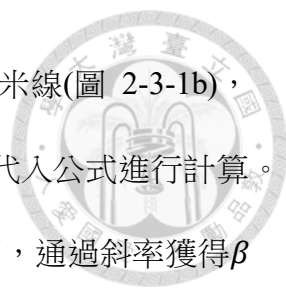
為了更直觀的分析不同條件下的鄰近效應大小，在正光阻上使用圓環狀的圖形來進行鄰近效應的量化[6,7]，如圖 2-3-1(a)，P 點為圓心， R_1 與 R_2 分別為圓環的內徑與外徑，於灰色圓環進行曝光，半徑為 R_1 的圓形區域僅受到背向散射的曝光，由於圖形具對稱性，P 點所受到的等效劑量 Q_P 可由式(2-3-1)改寫成以下形式：

$$Q_P = D_0 = \frac{Q}{(1+\eta)} \left[e^{-\left(\frac{R_1}{\alpha}\right)^2} + \eta e^{-\left(\frac{R_1}{\beta}\right)^2} \right] \quad \text{式(2-3-2)}$$

其中 Q 為曝光劑量， D_0 是可讓正光阻被顯影液帶走的劑量。先前文獻指出氦離子束的 α 相當小[13]，因此與 β 相比可將 α 項省略，公式可進一步簡化成式(2-3-3)：

$$\ln Q = \frac{1}{\beta^2} R_1^2 + \ln \left[\frac{Q_P(1+\eta)}{\eta} \right] \quad \text{式(2-3-3)}$$

由實驗可以獲得曝光劑量 Q 與對應的受鄰近效應影響之距離 R_1 ，進一步將 $\ln Q$ 對 R_1^2 作圖，由獲得的斜率即可計算 β 值的大小，透過此方法量化鄰近效應的大小。



在討論計算結果之前需要先說明，由於我們製作的是平行的奈米線(圖 2-3-1b)，因此是使用 $\frac{1}{2}$ (實際曝光圖形寬度 - 設計曝光圖形寬度)當作 R_1 代入公式進行計算。

我們把前一節的測試結果代入式(2-3-3)，並將 $\ln Q$ 對 R_1^2 作圖，通過斜率獲得 β 值，結果如圖 2-3-2，HSQ/Si 和 HSQ/Bi/Si 的 β 分別為 11.5 nm 與 26.2 nm，這兩組數據明確顯示，在光阻和劑量等條件相同的情況下，有鈹的樣品會產生較大的鄰近效應。接著討論在 PMMA 上的測試結果，根據文獻[5]與 HSQ 測試，我們預期有鈹的樣品會產生比較大的鄰近效應，然而實際由 100 nm PMMA/Bi/Si 測試結果獲得的 β 僅 11.4 nm，與文獻[7]中矽基板上的 $\beta=11.7$ nm 相近，不過當 PMMA 厚度減薄至 80 nm 時， β 即上升至 17.1 nm，這顯示光阻厚度對鄰近效應也有影響，由於文獻中使用的 PMMA 厚度僅 20 nm，只需 $2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 的劑量即可充分曝光，而我們的 100 nm PMMA 則需要 $6 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 以上才能使用顯影液將光阻去除，因此我們認為鈹雖然具有較大的背向散射距離，但這些背向散射的劑量不足以曝光較厚的光阻，所以在相同劑量下，光阻較薄的樣品展現出的鄰近效應較大，我們預期如果光阻厚度如同文獻中使用的 20 nm，含有鈹的樣品 β 值會明顯大於矽基板樣品。

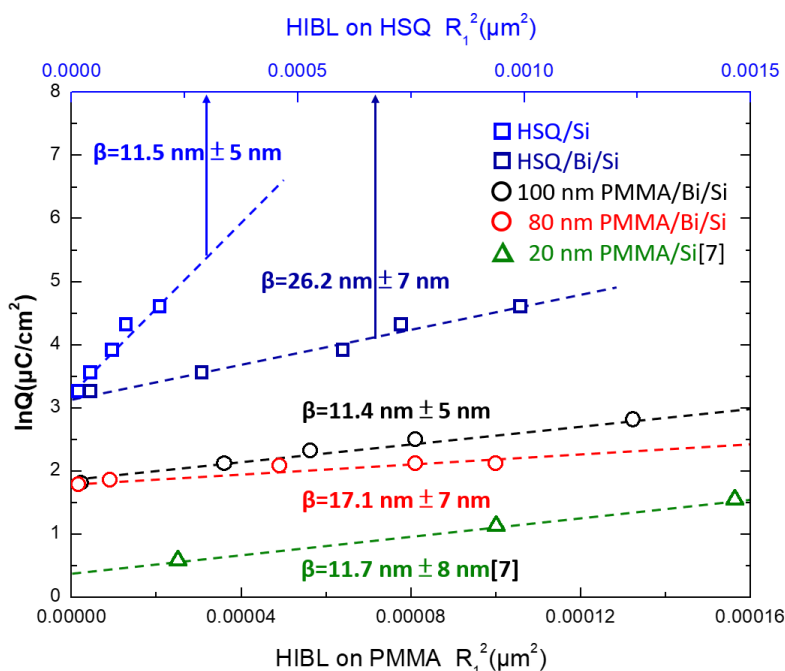


圖 2-3-2 HIBL 曝光測試之 $\ln Q$ 與 R_1^2 關係圖



2-4 SRIM 模擬

先前研究指出，基板材料原子序與離子束的背向散射率呈正相關趨勢，而鈹的背向散射率比矽高一個數量級[5]。我們使用 SRIM (Stopping and Range of Ions in Matter)軟體模擬氦離子注入的情況(圖 2-4-1)，圖中分別為注入 PMMA/Bi/Si

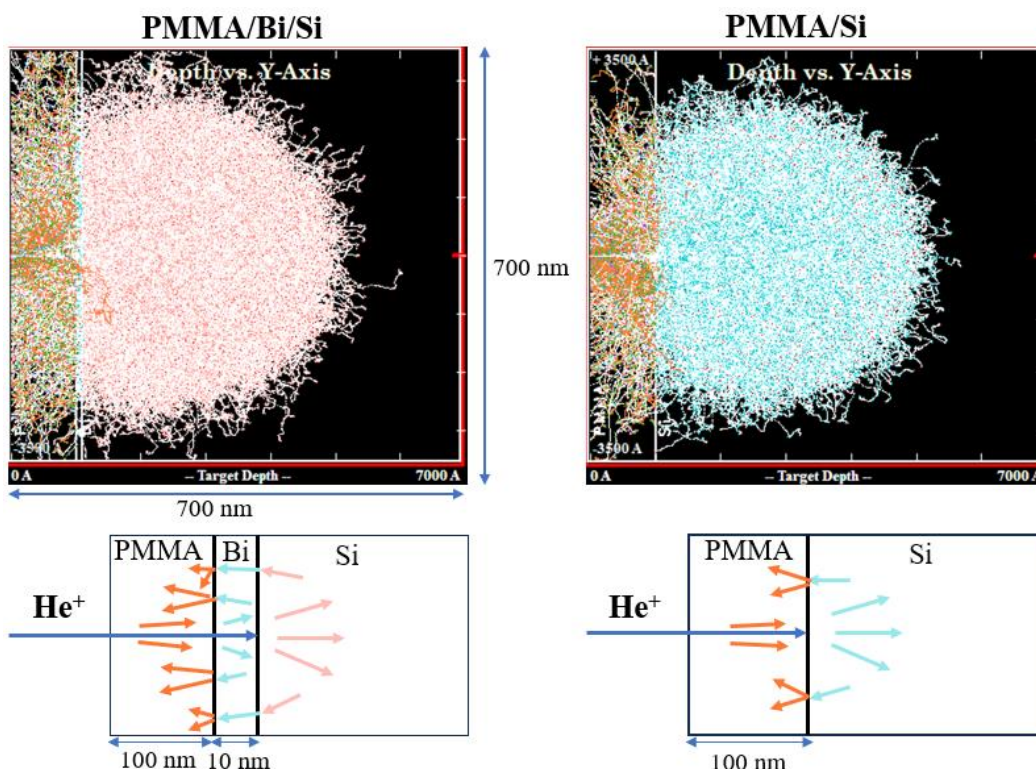
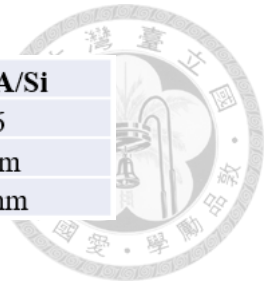


圖 2-4-1 SRIM 模擬 He^+ 注入示意圖

與 PMMA/Si 的結果，表 2-4-1 為模擬 100000 次 He^+ 注入之數據，可以看到 PMMA/Bi/Si 的背向散射離子數是 PMMA/Si 的 2.9 倍，且背向散射離子和 PMMA 光阻層(深度 = 0~100 nm)內的離子分布範圍都比無鈹的矽基板大。圖 2-4-2 是光阻層的離子濃度分布結果，我們將濃度高於 250 cm^{-1} 的區域取平均，有鈹的基板濃度高於 250 cm^{-1} 的平均範圍為 100 nm，而純矽基板只有 79 nm。根據 SRIM 模擬結果，我們可以預期氦離子注入含有 Bi 的樣品時會產生比較大的鄰近效應，與前一節的實驗結果相符。



基板材料	PMMA/10 nm Bi/Si	PMMA/Si
背向散射離子數	1697	586
背向散射離子分布平均寬度	103 nm	89 nm
0 ~ 100 nm離子分布平均寬度	133 nm	113 nm

表 2-4-1 SRIM 模擬注入氦離子 100000 次結果

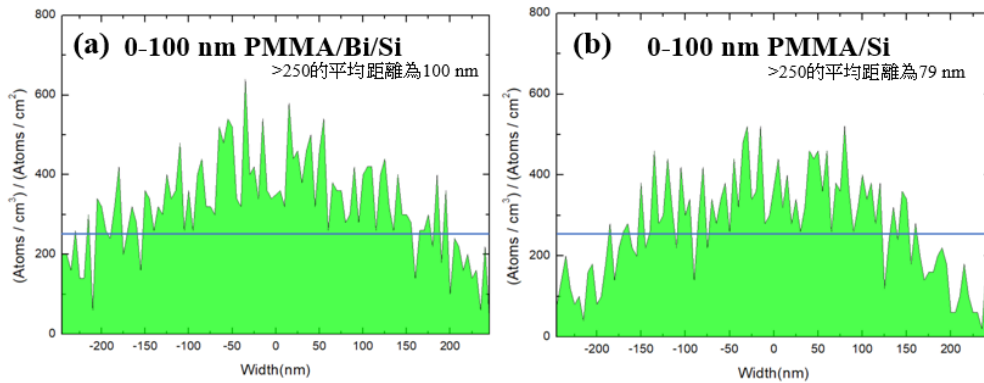


圖 2-4-2 SRIM 模擬注入 100000 次時, 光阻層(Depth = 0 ~ 100 nm)之離子濃度分布

2-5 鈹奈米線製作成果

於前幾節中不僅整理了各種條件的曝光測試，也結合文獻及模擬的結果進行討論，並通過量化的方式評估鄰近效應大小及可能的影響原因，考量產出穩定性以及希望盡可能達成更細的線寬，最終選用 80 nm PMMA 作為正式的參數，考慮到有 20 nm 左右的鄰近效應，將線寬設計為 50 nm 與 40 nm 進行曝光，結果如圖 2-5-1 所示，成功製作出平均線寬 31 nm 和 22 nm 的奈米線陣列。由放大後的圖 2-5-1(b)(d)中先將單一條奈米線的寬度進行五個取樣後平均，並根據最大及最小的線寬決定誤差範圍，這兩組結果最大線寬分別為 41 nm 及 33 nm，因此誤差範圍是 ± 10 nm 及 ± 11 nm，由於我們計算出的鄰近效應本就具有一定的誤差範圍，因此 9 個矩形的曝光結果有所差異是可預見的。

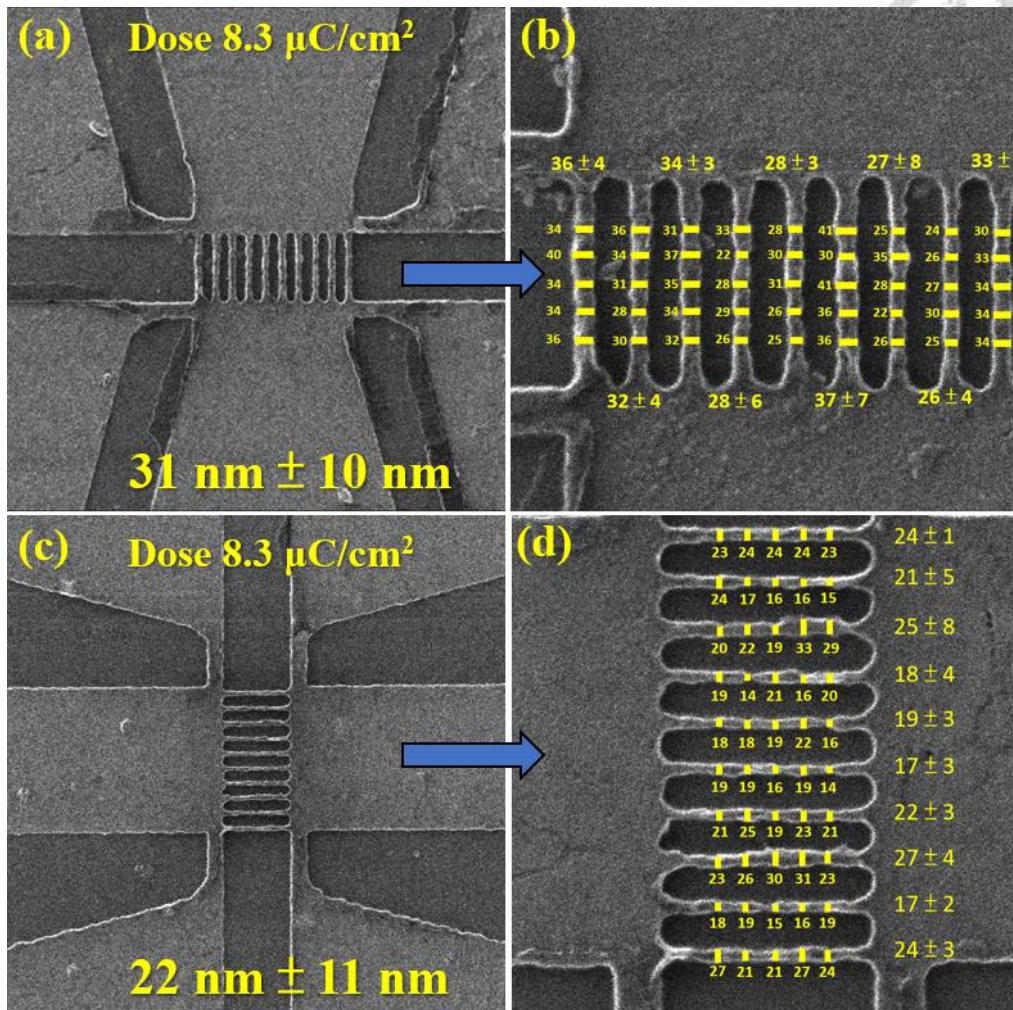


圖 2-5-1 鈹奈米線最終成品(a)(b)31 nm (c)(d)22 nm 之 HIM 影像

除了鄰近效應之外，HIBL 是由多個點重疊曝光，在本文使用之光阻條件下 spot size 約為 10 nm ，如圖 2-5-2 所示，在 spacing 6 nm 的參數下，中央的部分由於曝光點重疊劑量較高，而邊緣大約 5 nm 的部分僅有單個曝光點，認為是影響我們奈米線粗糙度的可能原因之一，也符合奈米線影像中矩形的四個角會彎成圓弧狀的情況。

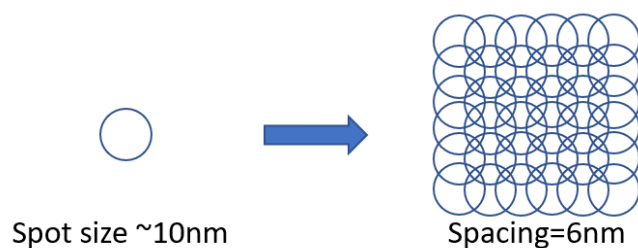


圖 2-5-2 spot size 與 spacing 影響曝光結果示意圖

第三章 元件製備與電性分析



3-1 元件製程與基本電性

此章節將簡述黃光製程的實驗內容，完整實驗步驟將於附錄中說明。首先將鈹薄膜(厚度~12 nm)以 1000 rpm 10 秒、4000 rpm 40 秒旋塗厚度 1.7 μm 的 AZ5214 正光阻，經過 105 $^{\circ}\text{C}$ 軟烤 60 秒後，利用 SUSS 的 MJB4 Mask Aligner 進行曝光，光源強度設定為 7 mW/s，波長為 365 nm，曝光時間為 16 秒。曝光後將樣品放入 TMAH(2.38 %)顯影 25 秒，接著以 RIE 通入 CHF_3 蝕刻 90 秒將各組元件間做絕緣處理，洗去光阻後即完成第一次微影，以相同的步驟再次進行曝光，定義出金屬電極的位置，隨後使用 FULINTEC 的電子束蒸鍍系統(E-gun)依序以 0.1 nm/s 和 0.14 nm/s 的速率鍍上 30 nm 的鈦以及 100 nm 的金。完成鍍金後，將樣品置於在 N-甲基吡咯烷酮((N-Methyl-2-Pyrrolidone, NMP)溶液中 10 分鐘，再浸泡於丙酮中 4 分鐘，隨後使用超音波震洗 5 秒，將光阻上的金屬連同光阻一併去除，此步驟即為 Lift-off 製程，留下我們所定義的電極圖形，圖 3-1-1 為黃光製程示意圖，在完成黃光製程後，會接續進行前一章介紹的 HIBL 製程。

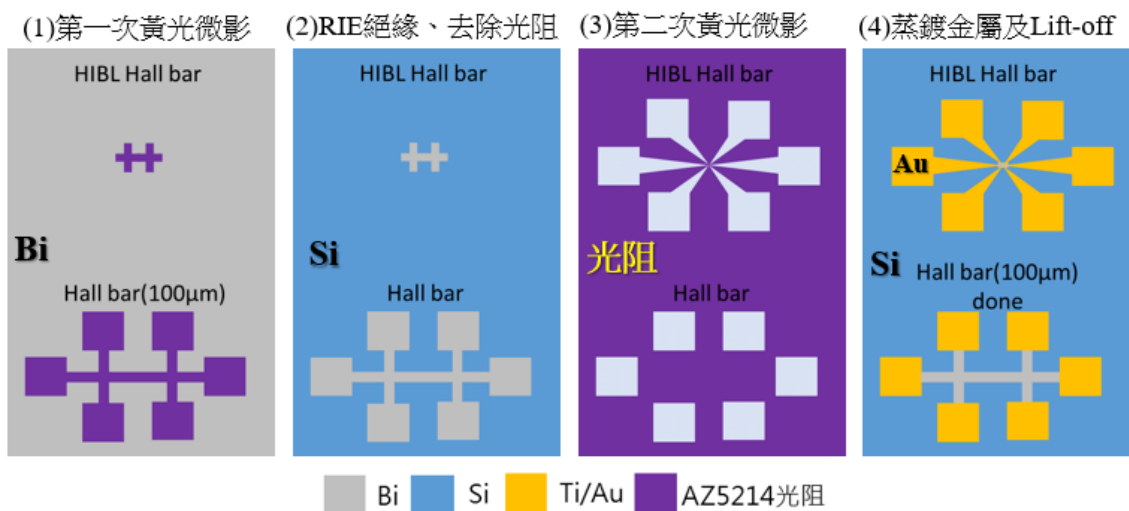


圖 3-1-1 黃光製程實驗流程圖

製作完成的量測圖形如圖 3-1-2 所示，量測步驟是先把樣品固定於銅製載台(圖 3-1-3)，再將金線以焊錫固定在 PCB 上，後續在顯微鏡下以探針沾取銀膠(型



號為 MS-5000)，將金線固定在金屬電極上(圖 3-1-3b)與 PCB 連接，完成量測裝置後即可放上量測裝置與儀器連接(圖 3-1-4)，進行溫度範圍 300 K 到 10 K 的變溫四點量測。

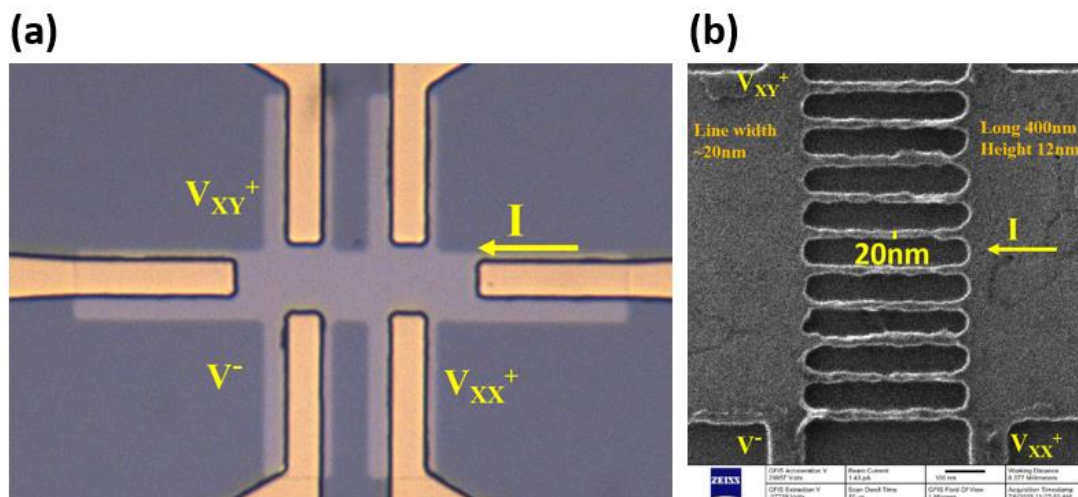
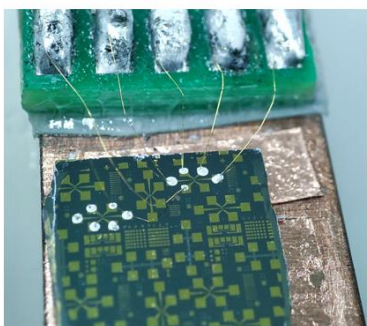


圖 3-1-2 奈米線實際量測圖形說明

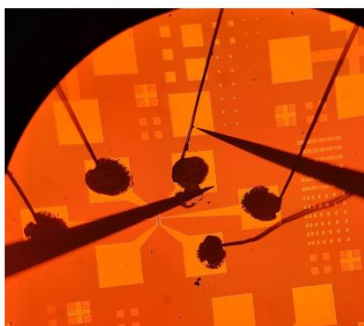
Step 1

將樣品固定在銅座上並將金線焊進PCB上的錫球中。



Step 2

在欲量測之pattern點上銀膠連接5個pin腳和pad。



Step 3

將樣品鎖上載台連接至低溫量測系統。



圖 3-1-3 量測裝置實際影像

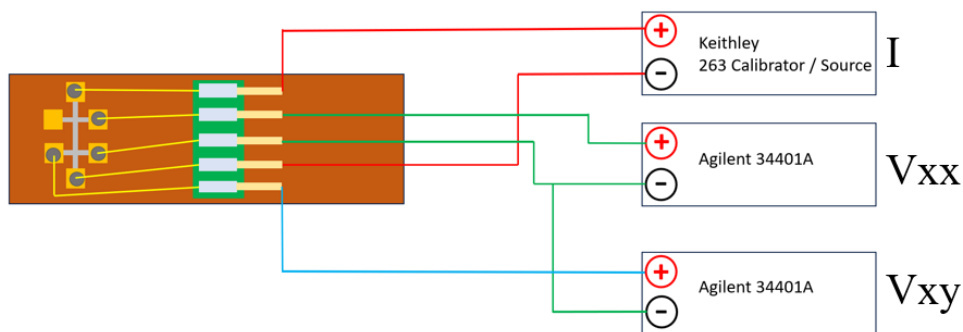


圖 3-1-4 量測裝置與系統連接說明圖

我們於研究的初期階段製作出 60 nm 以及更細的奈米線，但是在經過數次 IV

量測後電阻會變為原先的 270 倍，同時由 HIM 影像中觀察到奈米線劣化的情形(圖 3-1-5)，導致無法獲得完整的變溫四點量測數據。於是我們選擇將奈米線結構改為 10 條平行的 array 結構，藉此降低通過每一條奈米線的電流密度，成功解決量測階段的問題。

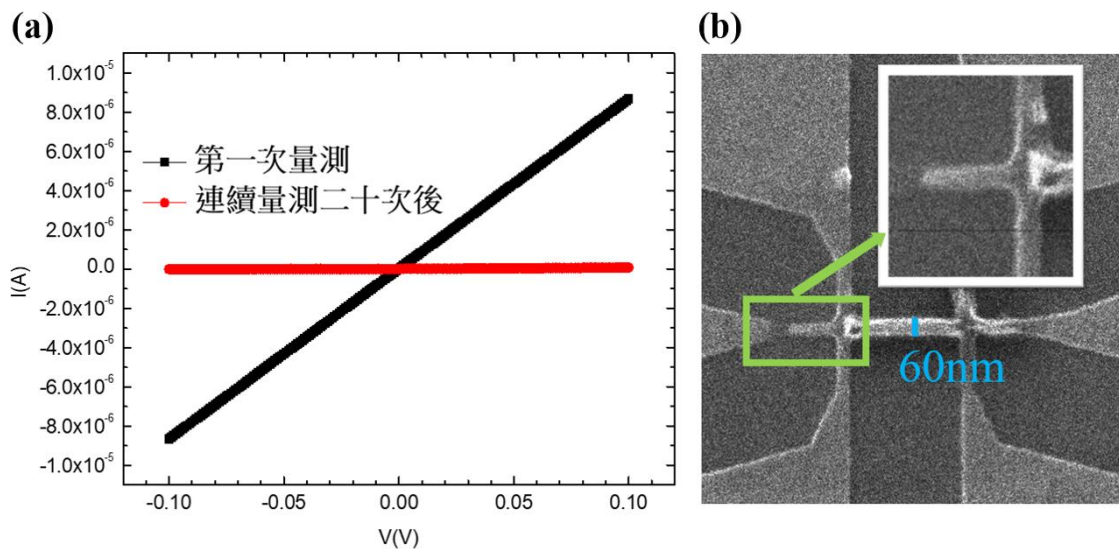


圖 3-1-5 (a)奈米線劣化前後 IV 曲線(b)奈米線劣化後拍攝之 HIM 影像

接著討論量測獲得的基本電性，圖 3-1-6 為在 S0963(B)(厚度=12 nm)樣品上製作出的五組不同線寬的四點量測片電阻 R_{sh} ，分別為單根 100 μm Hall bar 與線寬 40 nm、31 nm、30 nm、22 nm 的奈米線陣列，可以觀察到 5 組不同線寬的樣品皆表現為典型的半導體導電機制，即溫度愈低時片電阻愈大，以及線寬愈細片電阻愈大的趨勢。在降溫的過程中，奈米線的片電阻於 300 K 至 200 K 的範圍內快速上升，隨後上升幅度減小呈現平台狀的趨勢；而 100 μm 的片電阻在降溫過程線性上升趨勢，直到 60 K 以下才趨緩。

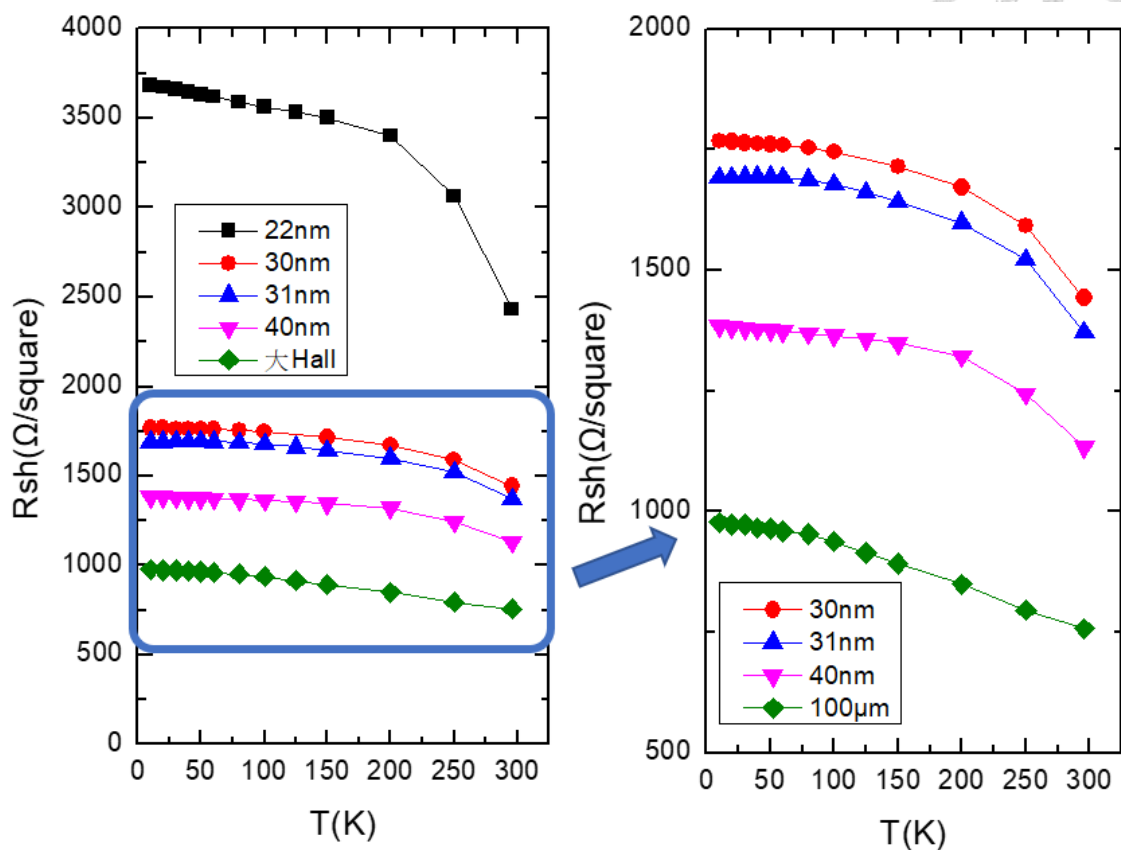


圖 3-1-6 不同線寬 Hall bar 之片電阻與溫度關係圖

我們認為電阻上升趨緩的原因是主體態的能隙在降溫過程中逐漸打開，對總電導的貢獻逐漸變小，於低溫時改由表面態主導傳輸，100 μm 的樣品僅受到薄膜厚度 12 nm 的一維量子化影響，而奈米線則是受到二維的量子侷限效應影響，因此在降溫過程中能隙更早打開，使電阻呈現平台狀趨勢。

3-2 G(T)模型擬合

由於本論文在鈹薄膜上進一步製作鈹奈米線，二維的尺寸微縮使表面態對電性的影響已不可忽視，為了由變溫四點量測的數據得到主體態的能隙，我們使用文獻中的 G(T)模型計算等效能隙[8]。初步將鈹的電性傳輸視為表面態與主體態並聯傳輸，如式 (3-2-1)所示:

$$G_{xx} = G_s + \sigma_{ixx} \frac{W}{L} d \quad \text{式(3-2-1)}$$

G_{xx} 與 G_s 分別為總電導與表面態電導， σ_{ixx} 為主體態的電導率，W、L、d 分別為



Hall bar 的寬度、長度以及薄膜厚度。文獻中將實驗獲得的主體態導電率對 $1/T$ 作圖，發現可透過指數函數 $\alpha \exp(-\frac{\Delta E}{2k_B T})$ 進行擬合，其中 α 為一常數， ΔE 為能隙， k_B 為波茲曼常數， T 為溫度，藉此可將公式改寫為：

$$\sigma_{xx} = \frac{\sigma_s}{d} + \alpha e^{-\left(\frac{\Delta E}{2k_B T}\right)} \quad \text{式(3-2-2)}$$

式中 σ_{xx} 與 σ_s 為總導電率與表面態導電率，根據 Matthiessen's rule，將 σ_s 表示為 $\frac{1}{(\rho_0 + \rho_T)}$ 。先前的文獻顯示，由電子與聲子散射產生的電阻率 ρ_T 與溫度呈線性關係，可寫為 $\rho_T = sT$ 的形式[14]，因此進一步將公式推導為：

$$\sigma_{xx} = \frac{1}{d(\rho_0 + sT)} + \alpha e^{-\left(\frac{\Delta E}{2k_B T}\right)} \quad \text{式(3-2-3)}$$

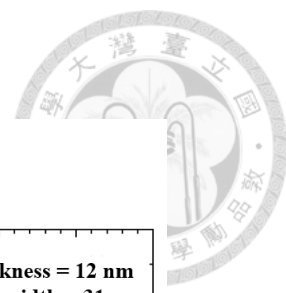
此公式即為本論文所使用的 $G(T)$ 擬合模型的主要公式。該模型考慮了不同導電機制，包括電子與聲子散射以及表面態的貢獻，並描述了材料導電性質隨溫度變化的關係。

接著說明本論文中 $G(T)$ 模型實際的擬合流程，首先將式(3-2-3)寫為：

$$G(T) = [G_0^{-1} + \alpha T]^{-1} + G_1 \exp\left(-\frac{\Delta E}{2k_B T}\right) \quad \text{式(3-2-4)}$$

其中， α 為溫度係數，式中第一項為表面態的電導，與電子和聲子之間的散射有關， G_0 代表溫度在 0K 時的電導值，第二項為主體態電導，與熱激發載子機制有關， G_1 為一常數，受半導體載子遷移率與載子濃度影響， ΔE 為擬合之等效能隙。

$G(T)$ 擬合時我們有三個假設：1. 假設表面態與主體態並聯；2. 假設低溫時電導由表面態主導；3. 假設表面態的溫度係數為常數 α 。擬合流程如圖 3-2-1(a) 所示，我們以 31 nm 量測資料為例，將 $T = 40$ K 以下的量測數據做線性回歸得到 $G_0 = 0.59$ mS 及 $\alpha = 5.6 \times 10^{-5}$ ，即可計算各溫度下的 G_{surface} ，再利用 Excel 巨集以最小平方擬合 G_{bulk} ，當平方差和收斂至最小值後即完成擬合，圖 3-2-1b 為擬合結果，平方差和為 3.5×10^{-4} ，實驗值(黑色圓點)與擬合值(綠線)相近，紅線與藍線分別為表面態和主體態電導，主體態的等效能隙為 148 meV，可看到電導主要由表面態主



導，於 150 K 以上主體態電導開始貢獻，使總電導上升。

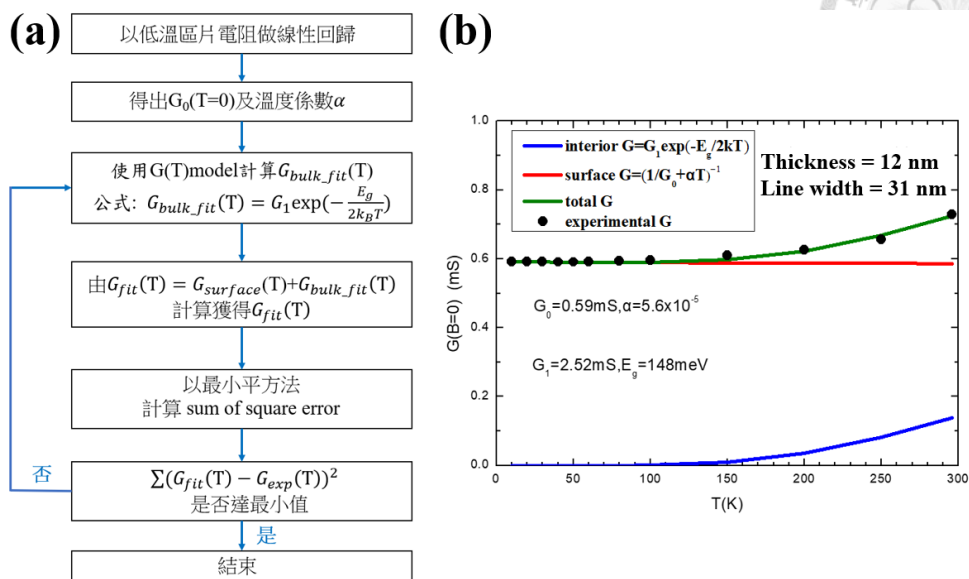


圖 3-2-1 (a)G(T)擬合流程圖 (b)31 nm 奈米線陣列擬合結果

在說明了 G(T)模型的擬合方法後，用相同的方法擬合其餘 4 組樣品，並將主體態電導整理為圖 3-2-2，可以看到溫度上升的過程中，線寬 100 μm 的樣品主體態電導於 60 K 開始線性上升，奈米線陣列在 100 K 至 150 K 左右上升，而 22 nm 樣品到 200 K 以上主體態才開始貢獻，我們認為由於奈米線受到二維的量子侷限效應影響，線寬愈窄能隙愈大，因此在降溫過程電導下降愈快。將擬合結果取對數以 $\ln(G_{\text{bulk}})$ 對 $1/T$ 作圖，再由直線斜率計算能隙，結果如表 3-2-1 所示，線寬由 100 μm 微縮至 22 nm，能隙由 75 meV 提升至 360 meV。

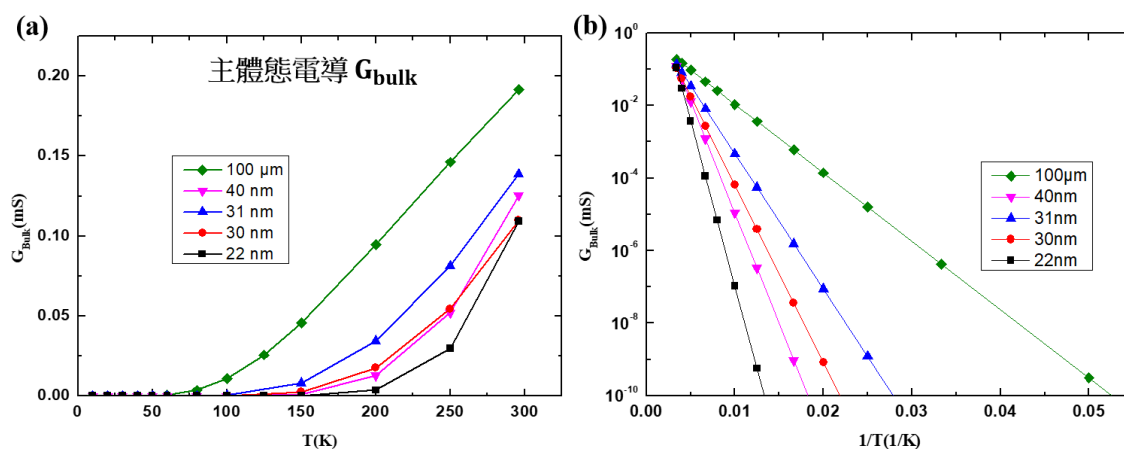


圖 3-2-2 (a)G(T)擬合之主體態電導(b)將 Y 軸改為對數形式



線寬	100 μm	40 nm	31 nm	30 nm	22 nm
等效能隙(meV)	75	243	148	194	360

表 3-2-1 G(T)擬合之奈米線等效能隙

3-3 擬合能隙與理論計算之比較

接著由實驗室周結學長協助進行二維量子侷限效應的理論模型計算[15]，鈇於 L-point 的能量-動量關係式可寫為：

$$E_L(\vec{k}) = -\frac{E_{gL}}{2} \left(1 - \sqrt{1 + \frac{2\hbar^2}{m_0 E_{gL}} \vec{k} \cdot M_e^{-1} \cdot \vec{k}} \right) \quad \text{式(3-3-1)}$$

其中 E_{gL} 是 L 點的直接能隙， m_0 是自由電子質量， M_e^{-1} 為電子有效質量反矩陣。

由於鈇在 L-point 的三個 Electron pocket 呈斜橢球形狀，不同的奈米線傳輸方向會影響電子的有效質量[2]，首先考慮位於 Bisectrix 上的 Electron pocket，稱它為 L(A)pocket，圖 3-3-1 計算了傳輸方向在 xy 平面上由 Binary 軸逆時針旋轉 0° 至 180° 所對應到的 L(A)pocket 能隙，其中當旋轉 90° 時，傳輸方向平行 Bisectrix 軸，奈米線與斜橢球截出的橢球面長短軸最小，即具有最小的有效電子質量，此時有最大的能隙。

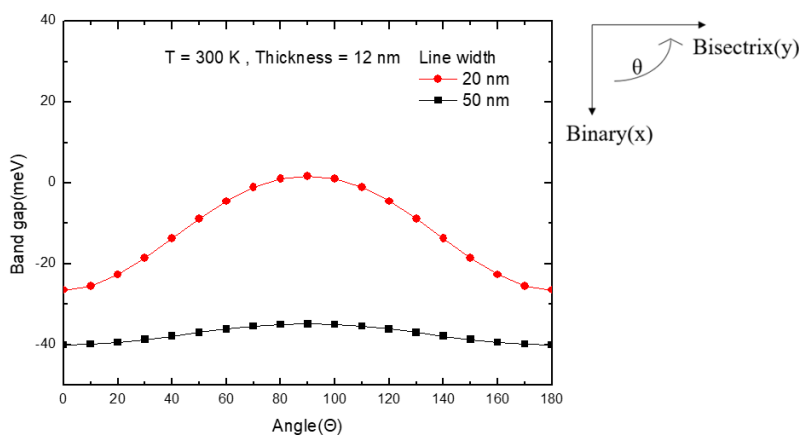


圖 3-3-1 奈米線由 Binary 軸逆時針旋轉角度(Θ)與能隙關係

接著由電子背向散射繞射(Electron Backscatter Diffraction, EBSD)反極圖來判斷樣品實際傳輸方向，圖 3-3-2 為 31 nm 樣品所拍攝的 EBSD 之 Y 方向反極圖，Y 方向反極圖顯示了圖上沿 Y 軸方向的晶格面，圖中奈米線傳輸方向沿 Y 軸為青藍色，即六方晶系($11\bar{2}0$)面，於倒空間中為 $[11\bar{2}0]$ 方向，也就是從 Binary 軸逆時針



旋轉 60 °，確認方向後可由圖 3-3-1 得到 L(A)pocket 對應的能隙，L(A)旋轉正負 120 °可得 L(B)及 L(C)pocket，可進一步將能隙與旋轉角度的關係畫成圖 3-3-3。

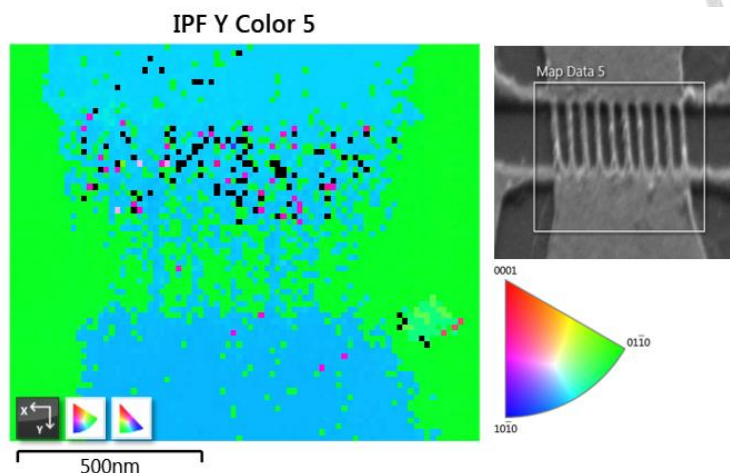


圖 3-3-2 31 nm 奈米線 EBSD Y 方向反極圖

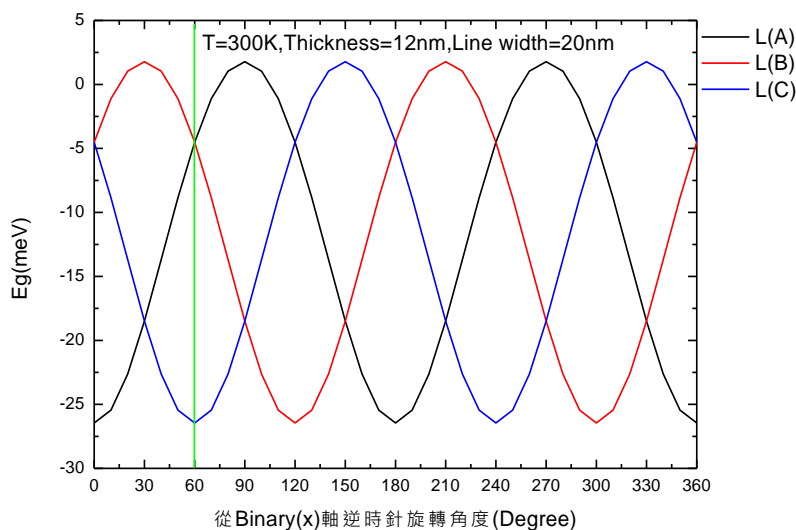


圖 3-3-3 T = 300 K 旋轉角度(Θ)與奈米線能隙關係

在獲得三個 Electron pocket 的能隙後，為了與實驗結果相比，需要進行一些處理使理論計算能跟 G(T)模型擬合的等效能隙做比較。由式(3-3-2)從 L(A)、L(B)、L(C)的能隙近似得到載子濃度，將三個 pocket 貢獻的載子濃度相加做平均視為一等效能隙 E_g' 之貢獻。

$$\frac{1}{3} \sum n = \frac{1}{3} (n_{L(A)} + n_{L(B)} + n_{L(C)}) \approx \frac{1}{3} \left(e^{-\frac{E_{g_L(A)}}{2k_B T}} + e^{-\frac{E_{g_L(B)}}{2k_B T}} + e^{-\frac{E_{g_L(C)}}{2k_B T}} \right) = e^{-\frac{E_g'}{2k_B T}}$$

式(3-3-2)



其中 $E_{g_L(A)}$ 、 $E_{g_L(B)}$ 、 $E_{g_L(C)}$ 分別為三個 pocket 的理論計算能隙，由此式可獲得各溫度下的等效能隙(圖 3-3-4)。我們的奈米線傳輸方向為 $[11\bar{2}0]$ ，計算厚度 12 nm 線寬 20 nm 的奈米線在 $T = 80$ K 能隙為 93 meV，與文獻[3]中計算相同傳輸方向，直徑 20 nm 奈米線在 $T = 77$ K 的能隙 95 meV 相近。

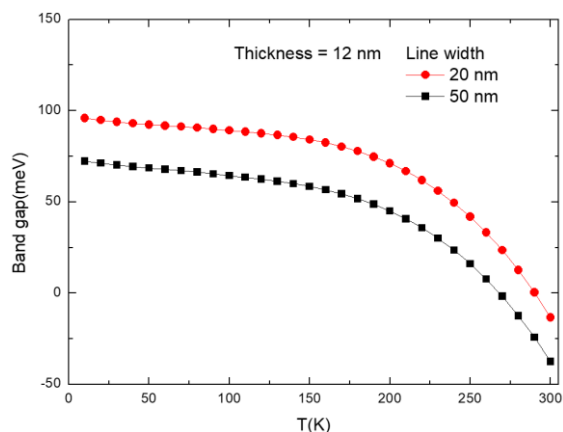


圖 3-3-4 不同線寬奈米線在各溫度下之等效能隙

$$\ln\left(\frac{1}{3} \sum e^{-\frac{E_{g_L}}{2k_B T}}\right) = -\frac{E'_g}{2k_B T} \quad \text{式(3-3-3)}$$

將式(3-3-2)改寫為式(3-3-3)，接著將 $\ln\left(\frac{1}{3} \sum e^{-\frac{E_{g_L}}{2k_B T}}\right)$ 對 $1/T$ 作圖(圖 3-3-5)，由斜率可計算出特定溫度範圍內之等效能隙 E'_g 。

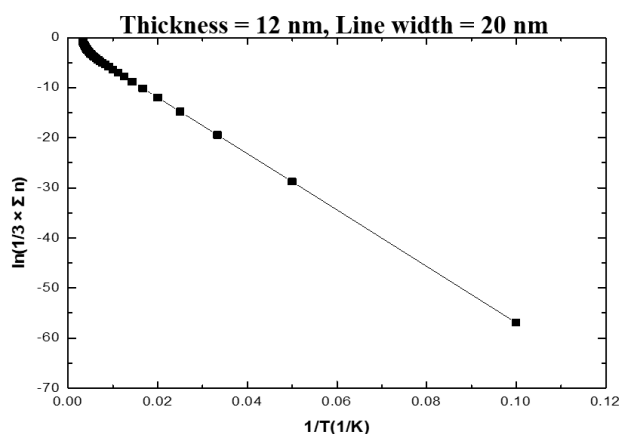


圖 3-3-5 $\ln\left(\frac{1}{3} \sum e^{-\frac{E_{g_L}}{2k_B T}}\right)$ 對 $1/T$ 作圖

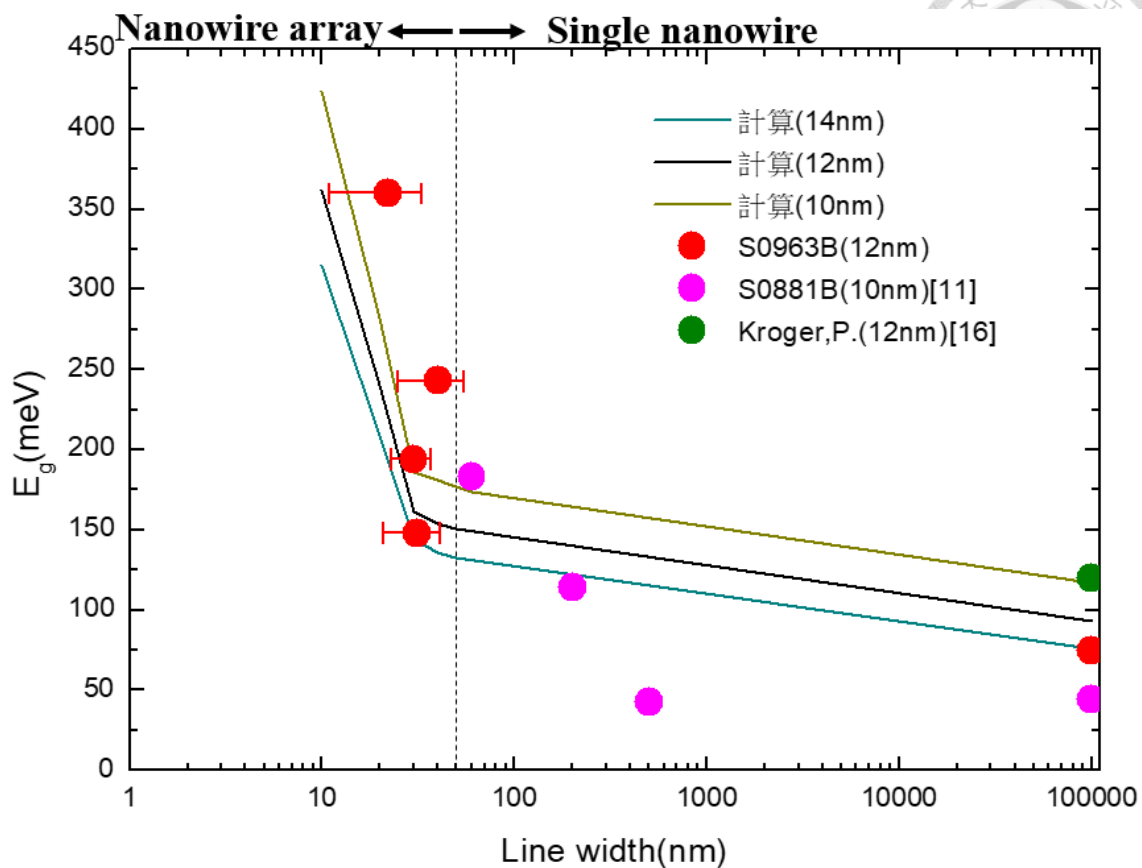
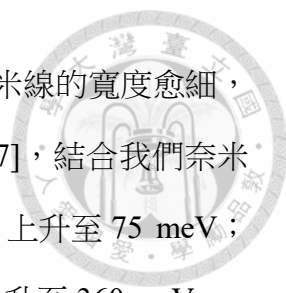


圖 3-3-6 不同樣品、不同線寬之等效能隙擬合結果與理論計算結果比較圖

線寬	100 μm	50 nm	40 nm	31 nm	30 nm	22 nm	20 nm
20 nm 理論能隙(meV)	93	150	154	N/A	161	N/A	240
S0963B(能隙)(meV)	75	N/A	243	148	194	360	N/A
S0881B(線寬)[11]	100 μm	500 nm	200 nm	60 nm			
S0881B(能隙)[11]	44	42	114	183			

表 3-3-1 實驗與理論計算之等效能隙

最後將理論計算的等效能隙與實驗數據和 $G(T)$ 模型擬合之結果進行比較，圖 3-3-6 中除了我們的實驗結果(厚度~12 nm)，一併整理了實驗室學姊量測的單根奈米線 S0881B 樣品(厚度~10 nm)[11]以及文獻[16]的鈹薄膜(厚度~11.8 nm)，以 100 μm 代表一維的量子侷限，S0881B、S0963B 與文獻分別為 44 meV、75 meV 與 120 meV，我們認為是薄膜有不均勻的部分，在厚度的計算上造成誤差，因此能隙比較小，但在製作成奈米線後有明顯提升，學姊的單根奈米線微縮至 60 nm，能隙上升至 183 meV，而本文的奈米線微縮至 22 nm，能隙上升至 360 meV。除了



40 nm 樣品以外，其餘實驗結果的趨勢與理論計算相似，即奈米線的寬度愈細，其等效能隙愈大。引用實驗室吳定綸學長的鈹薄膜實驗結果[17]，結合我們奈米線的結果，鈹薄膜厚度從 54 nm 減薄至 12 nm，能隙由 39 meV 上升至 75 meV；而水平方向上的線寬由 100 μm 微縮至 22 nm，能隙由 75 meV 上升至 360 meV。

由於理論計算是基於均勻的單根奈米線進行的，而實際樣品為平行的十條奈米線，且每條奈米線的寬度和表面粗糙度都有些微的不同，因此等效能隙的實驗數值與理論計算存在一些差異是可預見的，其中由影像圖可看出 22 nm 這一組線寬誤差的比例較大，認為線寬的粗糙度是誤差的主要來源。整體看來，實驗值與理論值兩者的趨勢相似，我們認為這是鈹受到二維量子侷限效應影響帶來的能隙變化結果。

第四章 總結

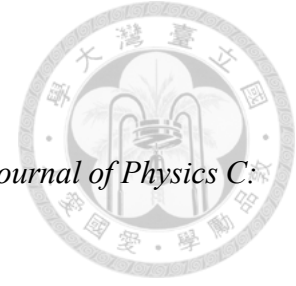


本論文利用氦離子束微影技術在 MBE 成長的鈹薄膜上製作奈米線陣列，透過圖形的調整以及曝光參數測試，達成線寬的微縮，後續以 Hall bar 結構進行變溫四點量測並透過模型擬合，研究鈹受到量子侷限效應影響下的傳輸性質。

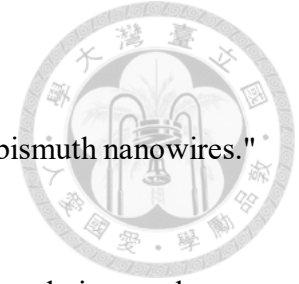
文中使用 PMMA 作為光阻，並以氦離子束為曝光源，初期製備了 60 nm 以下的單根奈米線，然而樣品會在數次 IV 量測後斷裂，我們將圖形改為 10 條奈米線的陣列結構，降低電流密度，解決了奈米線劣化的問題。在更改結構後，進行了長度 400 nm、寬度 50 nm 的 10 條奈米線曝光劑量測試，建立了劑量與線寬的線性關係，並將文獻中的圓環法延伸以量化鄰近效應的大小，說明含有鈹的樣品會產生較大的鄰近效應，最終以鄰近效應大小與圖形完整度為判斷標準，選擇使用厚度 80 nm 的 PMMA 和劑量 $8.3 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 作為正式實驗參數，成功製作出最細 22 nm 的線寬。

觀察變溫四點量測的片電阻值，奈米線陣列的片電阻在 300 K 降溫到 200 K 的過程快速上升，在 150 K 以下趨緩呈現平台狀的趨勢。進一步以同時考慮表面態與主體態的 $G(T)$ 模型擬合出奈米線陣列的主體態等效能隙。我們發現奈米線線寬由 100 μm 微縮至 22 nm，等效能隙由 75 meV 上升至 360 meV。與二維量子侷限效應理論計算結果相近。

參考文獻



- [1] Michenaud, J.P., et al. "Electron and hole transport in bismuth." *Journal of Physics C: Solid State Physics* 5.21 (1972): 3061.
- [2] Levin, A. J., et al. "Indirect L to T point optical transition in bismuth nanowires." *Physical Review B* 79.16 (2009): 165117.
- [3] Lee, S.H., et al. "Direct observation of the semimetal-to-semiconductor transition of individual single-crystal bismuth nanowires grown by on-film formation of nanowires." *Nanotechnology* 21.40 (2010): 405701.
- [4] Ravi Kiran, N., et al. "Resists for helium ion beam lithography: recent advances." *ACS Applied Electronic Materials* 2.12 (2020): 3805-3817.
- [5] Sijbrandij, S., et al. "Elemental analysis with the helium ion microscope." *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena* 26.6 (2008): 2103-2106.
- [6] Stevens, L., et al. "Determination of the proximity parameters in electron beam lithography using doughnut-structures." *Microelectronic Engineering* 5.1-4 (1986): 141-150.
- [7] Shi, X.Q. Helium ion beam lithography. Diss. University of Southampton, (2018).
- [8] Xiao, S.H., et al. "Bi (111) thin film with insulating interior but metallic surfaces." *Physical review letters* 109.16 (2012): 166805.
- [9] Zeiss orion nanofab, "Three Ion Beams for Enhanced Flexibility in Sub-10 nm Fabrication", https://asset-downloads.zeiss.com/catalogs/download/mic/102aa773-e50d-45eb-b8eb-3cf6d4542d24/EN_product-info_ORION-NanoFab_rel-2.0.pdf
- [10] Postek, M.T., et al. "Helium ion microscopy: a new technique for semiconductor metrology and nanotechnology." *AIP Conference Proceedings*. Vol. 931. No. 1. American



Institute of Physics, (2007).

[11] Sie, Y.S. "Fabrication and transport property characterization of bismuth nanowires."

National Taiwan University, (2022).

[12] Ellrott, G., et al. "Dose-dependent milling efficiencies of helium and nitrogen beams in PMMA." *Microelectronic Engineering* 249 (2021): 111621.

[13] Winston, D., et al. "Scanning-helium-ion-beam lithography with hydrogen silsesquioxane resist." *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena* 27.6 (2009): 2702-2706.

[14] Matsuda, I., et al. "Electron-phonon interaction and localization of surface-state carriers in a metallic monolayer." *Physical review letters* 99.14 (2007): 146805.

[15] 周結 (2024)。未發表之博士論文，國立台灣大學研究所。

[16] Kröger, P., et al. "Controlling conductivity by quantum well states in ultrathin Bi (111) films." *Physical Review B* 97.4 (2018): 045403.

[17] Wu, D.L. "Electrical Properties and Hall measurement Analysis of Bismuth thin film grown by MBE." National Taiwan University, (2019).

第五章 附錄



5-1 元件製備詳細步驟

於此論文中，我們透過分子束磊晶(Molecular beam epitaxy, MBE)將鈾薄膜成長於 P 型矽(111)基板上，基板厚度為 675 μm 。

為了進行鈾薄膜的電性量測，本研究採用了多道製程步驟，包括黃光微影製程、電子束蒸鍍(E-gun)以及反應式離子蝕刻(Reactive Ion Etcher, RIE)，為了進一步製作鈾奈米線，還須使用氦離子束微影系統(Helium-ion beam lithography)。整體製程步驟如圖 5-1-1。

下列是各個實驗步驟的簡要概念，後續將對各步驟進行詳細說明。

1. 進行第一次黃光微影，定義出元件量測所需的圖形。
2. 使用 RIE 蝕刻系統將元件間做絕緣處理。
3. 進行第二次黃光微影，定義出金屬電極的位置。
4. 使用 E-gun 系統於電極位置上鍍上鈦(Ti)與金(Au)，並進行 LIFT-OFF 將電極以外的金屬掀離。
5. 使用氦離子束微影定義出鈾奈米線的圖形。
6. 進行第二次 RIE 蝕刻，以完成鈾奈米線圖形。

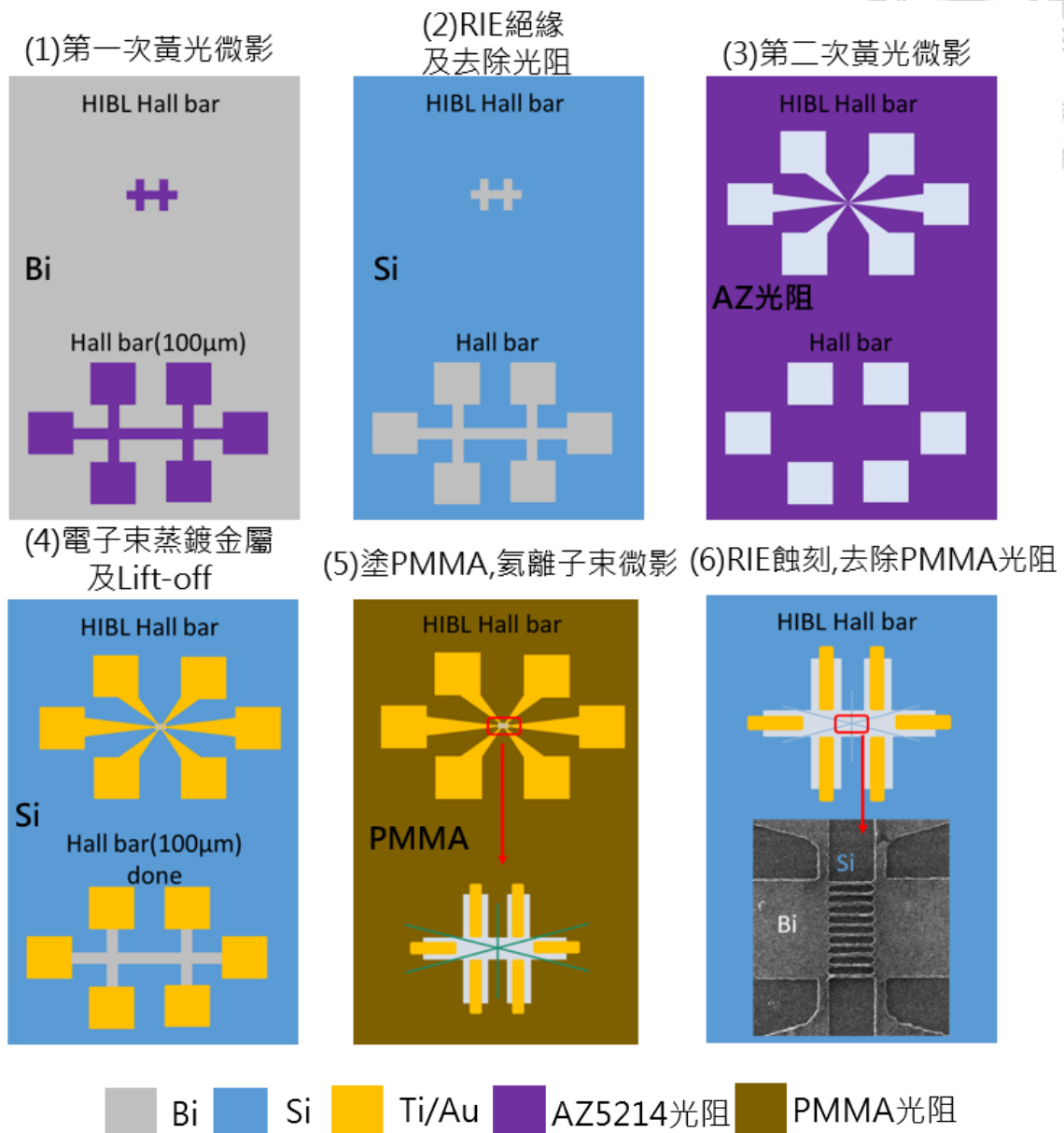
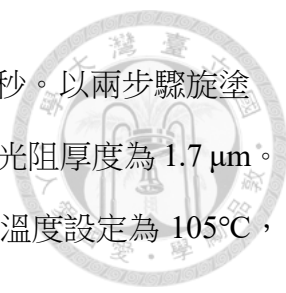


圖 5-1-1 元件製程流程示意圖

實驗步驟詳細說明:

步驟 1:首先，我們對 MBE 成長完成的鈹薄膜樣品進行清洗。依序將樣品浸泡在 Acetone、IPA 和 DI WATER 中，並使用超音波震洗機進行 60 秒的清洗，以去除表面顆粒與有機物，再使用氮氣槍將樣品吹乾。

接下來進行光阻塗佈步驟。我們使用 AZ5214-E 正光阻，將鈹薄膜樣品放置在旋轉塗佈機 (Spin coater) 上，以滴管把光阻滴在樣品表面進行旋塗。塗佈的



參數為第一步 1000 RPM 持續 10 秒，第二步 4000 RPM 持續 40 秒。以兩步驟旋塗確保光阻的均勻度。使用薄膜厚度輪廓測量儀 (α -step) 測量，光阻厚度為 $1.7\ \mu\text{m}$ 。塗佈完成後，將樣品放置在加熱板 (hot plate) 上，進行軟烤，溫度設定為 105°C ，持續 60 秒，以去除光阻中的溶劑。

完成軟烤後，進行第一次黃光微影步驟。我們使用 SUSS 的 MJB4 Mask Aligner 作為微影系統，光源強度設定為 $7\ \text{mW/s}$ ，波長為 $365\ \text{nm}$ 。曝光時間為 16 秒。曝光後，使用鑷子夾住樣品，將其放入 TMAH 2.38% 的顯影液中攪動 25 秒，以溶解光阻曝光區域。接著，將樣品依序浸泡在兩杯 DI WATER 中，將顯影液洗去。完成以上步驟後，第一步的黃光微影即完成(圖 5-1-2a)。

步驟 2: 使用 RIE 非等向性蝕刻將元件間絕緣。首先，通入三氟甲烷(CHF_3)氣體，設定功率為 $90\ \text{W}$ 、氣體流量為 $29\ \text{SCCM}$ 、壓力為 $1.4\ \text{Pa}$ 的條件下進行蝕刻。根據測試結果，蝕刻速率為 $0.4\ \text{nm/s}$ 。我們將根據樣品的厚度，選擇適當的蝕刻時間進行蝕刻(圖 5-1-2b)。完成蝕刻後，以超音波震洗機去除剩餘的光阻，依序使用 Aceton、IPA、DI Water，每一種溶液各震洗 60 秒(圖 5-1-2c)。

步驟 3: 進行第二次黃光微影。參數和方法與步驟 1 相同。將第二次微影的圖形對準第一次微影定義的鈹薄膜，定義需要鍍上電極的圖形(圖 5-1-2d)。完成顯影後，使用光學顯微鏡(OM)檢查對準情況。如果對準不正確，則將光阻洗掉，重新進行步驟 3 的微影製程。

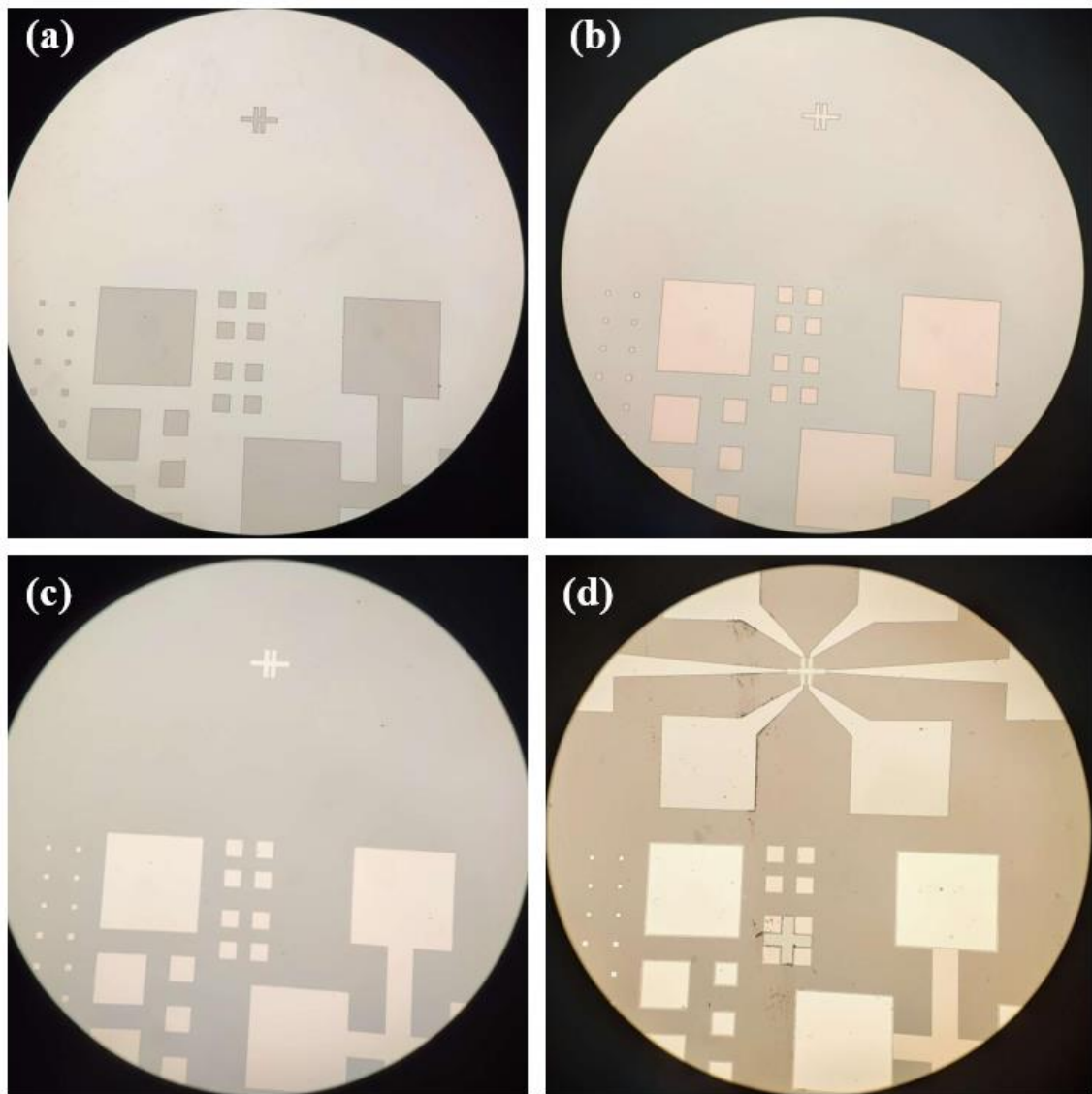


圖 5-1-2 實驗過程記錄之 OM 影像 (a)第一次曝光顯影後 (b)經 RIE 蝕刻後 (c)去除第一次曝光之光阻後影像(d)第二次曝光顯影後

步驟 4: 將步驟 3 定義出的電極位置，使用 FULINTEC 的電子束蒸鍍機(E-gun)鍍上金屬電極。首先，使用電子束蒸鍍機(E-gun)進行鈦(Ti)的蒸鍍，蒸鍍速率為 0.1 nm/s，厚度為 30 nm。鈦的作用是作為金(Au)與矽基板之間的黏著層。接著，進行金(Au)的蒸鍍，蒸鍍速率為 0.14 nm/s，厚度為 100 nm。完成鍍金後，將樣品置於在 NMP 溶液中 10 分鐘，然後再浸泡在丙酮中 4 分鐘。當金屬表面出現皺褶時，使用超音波震洗 5 秒，以將光阻上的金屬連同光阻一併去除，此步驟即為 Lift-off 掀離製程，只留下我們所定義的電極圖形(圖 5-1-3a,b)，至此黃光製程完成。

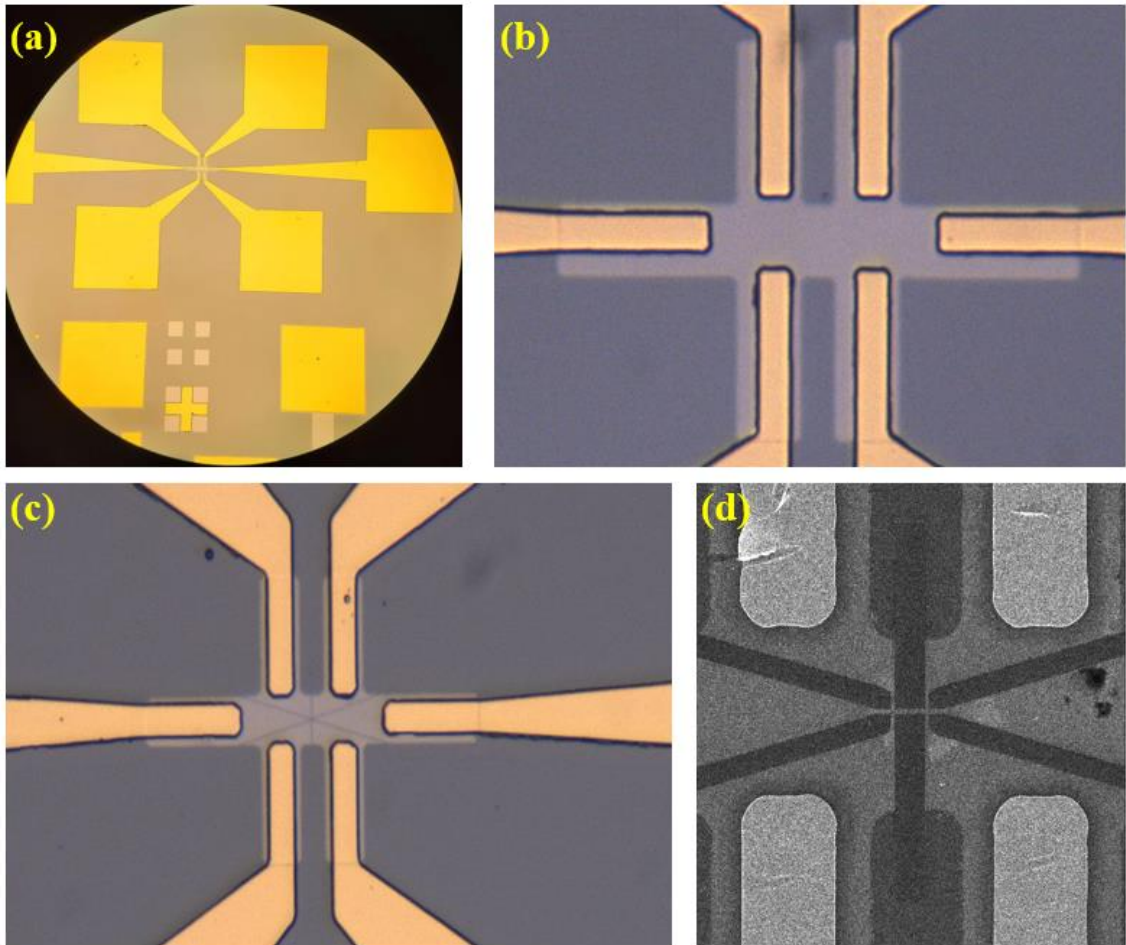


圖 5-1-3 (a)E-gun 鍍金與 lift-off 完成後 OM 影像(b)黃光製程後，HIBL 製程使用 pattern 之 OM 影像(c)HIBL 製程後，奈米線 Hall bar OM 影像(d)奈米線完成後之 HIM 影像

5-2 氦離子束微影詳細步驟

步驟 1: 首先對經過黃光微影初步定義圖形的樣品(圖 5-1-3a,b)進行清洗，使用鑷子夾住樣品，依序將樣品浸泡在丙酮、異丙醇和去離子水中，進行 60 秒的攪動，以清除表面的有機物，然後使用氮氣槍將樣品吹乾。

步驟 2: 使用 Spin coater 塗佈光阻，此處所使用的光阻為聚甲基丙烯酸甲酯 (Poly(methyl methacrylate), PMMA) 950K A2，塗佈參數為 5000 RPM 旋轉塗佈 40 秒，塗佈完成後以 180 °C 軟烤 180 秒。

步驟 3: 在塗上光阻的樣品表面使用鑽石刀劃一道刮痕，接著將樣品放入氦離子束

微影系統的載台，使用 ZEISS ORION NanoFab 的微影系統進行操作，系統的參數設定如下：離子束電流 1 pA、加速電壓 30 keV、光圈聚焦 8 μm 、工作距離 8 mm，根據刮痕處的顆粒調整氦離子束的對焦和入射角度，直到畫面中的顆粒不再變形或飄移，表示入射角度已經垂直於樣品表面。接著移動到由黃光微影所定義的奈米線製作區域，再度進行對焦。使用氦離子束對設計的圖形進行曝光，曝光參數為離子束移動間距(spacing) 6 nm，離子束停留時間(dwell time) 3 μs ，曝光劑量(Dose)為 8.3 $\mu\text{C}/\mu\text{m}^2$ 。

步驟 4:曝光完成後，使用甲基異丁基酮(Methyl Isobutyl Ketone, MIBK) 與異丙醇的 1:3 混合溶液進行顯影，首先以冰浴將顯影液降溫至 10 $^{\circ}\text{C}$ ，然後將樣品浸泡在顯影液中 35 秒，接著放入異丙醇中靜置 30 秒，使用氮氣槍將樣品吹乾。

步驟 5:將樣品放入反應式離子蝕刻系統(Reactive-Ion Etching, RIE)，通入三氟甲烷(CHF_3)氣體，以功率 90 W、氣體流量 29 SCCM、壓力 1.4 Pa 的條件進行蝕刻，經測試對鈹的蝕刻速度為 0.4 nm/s，根據樣品厚度選擇適當的蝕刻時間，以完成奈米線圖形的定義。

步驟 6:將樣品浸泡在 70 $^{\circ}\text{C}$ 的 NMP 中，使用超音波震洗 5 秒，再將樣品依序放入異丙醇與去離子水中攪拌 30 秒，將 PMMA 光阻去除，即完成奈米線的製備(圖 5-1-3c,d)。

5-3 元件量測流程

此篇論文使用圖 5-3-1 中的 Hall bar 圖形來進行四點量測，尺寸以線寬 100 μm 的大 Hall bar 當代表說明。在量測中，使用電磁鐵施加 Z 方向(垂直樣品表面)的磁場，其中包含了入紙面及出紙面兩個方向，接著由圖上 I+到 I-施加電流，量測 V_{xx} 及 V_{xy} ，量測時於各個磁場下施加一變電流得到一條 IV 關係的斜直線，藉由其斜率來獲得 R_{xx} 及 R_{xy} 。

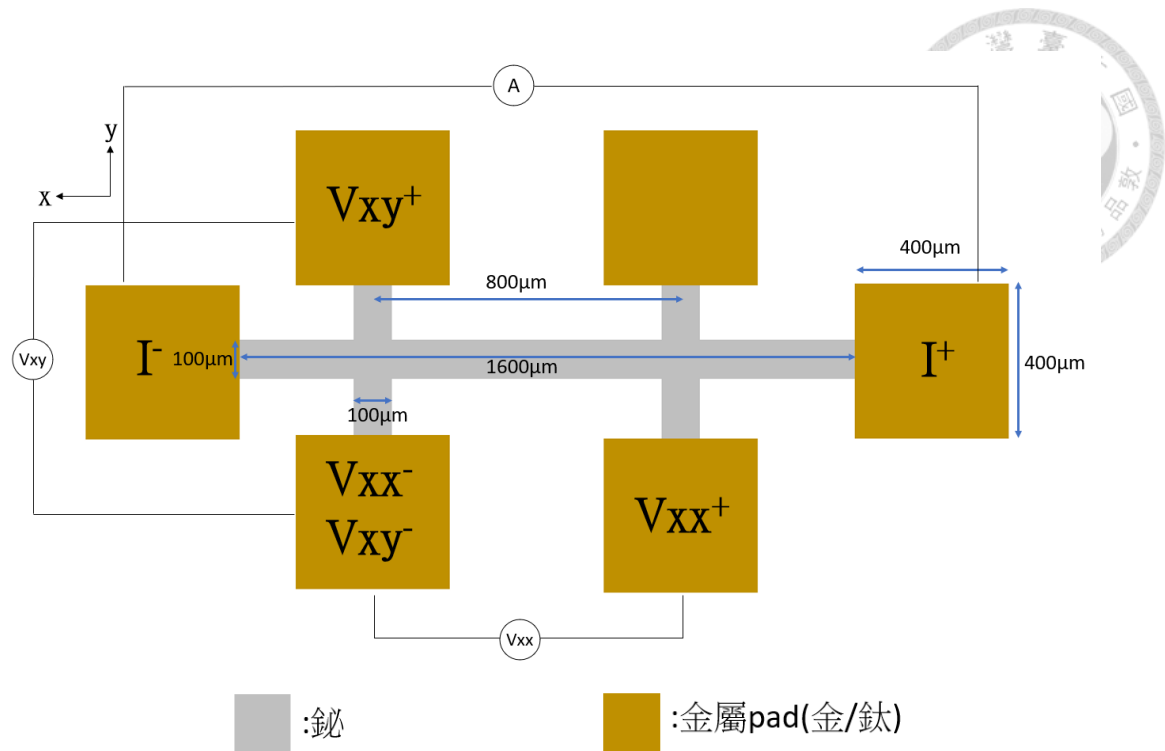
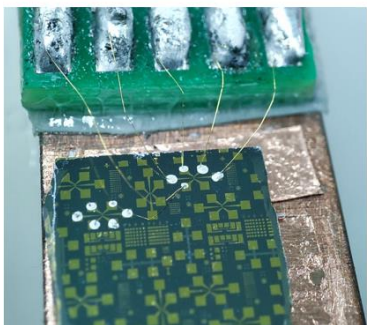


圖 5-3-1 霍爾量測元件圖形

量測裝置是自行製作如圖 5-3-2，首先將樣品固定於銅製載台上，將金線以焊錫固定在 PCB 上，後續在顯微鏡下以探針沾取銀膠(型號為 MS-5000)，將金線固定在金屬電極上(圖 5-3-2b)來連接電極與 PCB，完成量測裝置後即可放上量測裝置與儀器連接(圖 5-3-3)。

Step 1

將樣品固定在銅座上並將金線焊進PCB上的錫球中。



Step 2

在欲量測之pattern點上銀膠連接5個pin腳和pad。



Step 3

將樣品鎖上載台連接至低溫量測系統。



圖 5-3-2 使用金線及銀膠連接樣品與量測系統

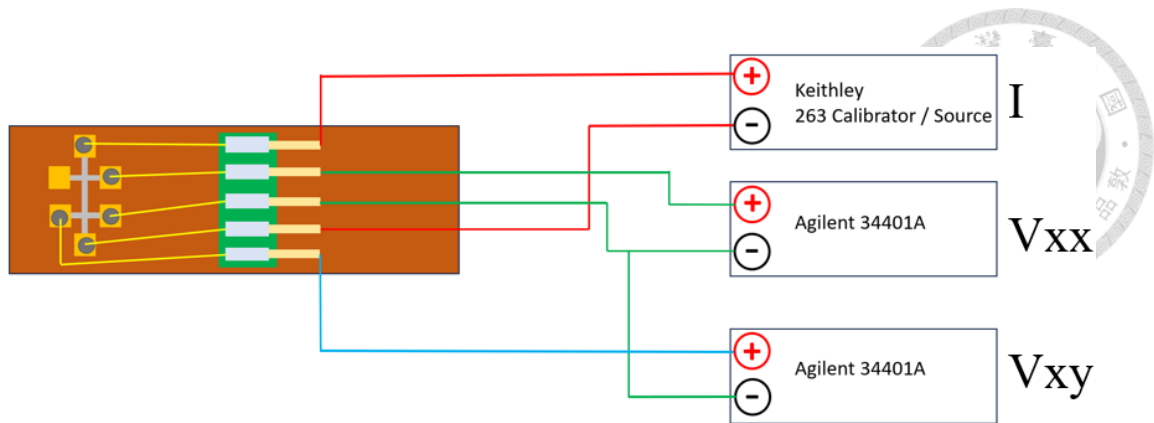


圖 5-3-3 量測裝置與系統連接說明圖

在霍爾量測中，使用了以下儀器和設備：

1. Keithley 263 Calibrator/Source：作為施加電流的電流源。
2. Agilent 34401A：共兩台用於量測電壓差 一台量測 V_{xx} ，一台量測 V_{xy} 。
3. GMW Magnet System 5970-80：用於產生磁場，磁場的強度可以通過 Power Ten, Inc. 的電源供應器進行控制。
4. Group3 Digital Teslameter DTM-133：用於量測磁場值，確定磁場的強度。
5. 真空幫浦：將量測腔體抽真空至 9×10^{-3} Pa 以下，以利降溫。
6. 壓縮機：通入液態氦冷卻腔體，將溫度降至 10 K。
7. Model 335 Cryogenic Temperature Controller：用於控制腔體中的溫度，使其平衡至所設定的溫度值。

實驗量測的溫度範圍為 300 K 至 10 K，磁場範圍-1.5 T~1.5 T

5-4 EBSD 電子背向散射繞射

電子背向散射繞射(electron backscatter diffraction, EBSD)是在 SEM 中利用電子束與高角度傾斜的樣品產生的背向散射電子圖形(Electron backscattered pattern, EBSP)來分析鈹薄膜的晶粒尺寸、晶界(grain boundary) 及晶面特徵等訊息，本論文所使用的實驗機台型號為 JEOL JSM-7800F Prime 以及 EBSD NordlysMax3。

電子束入射晶體後，會先在材料上發散，散射強度隨散射角變化，形成類似拉長的光源，電子與晶體原子產生彈性與非彈性散射，彈性散射的電子經非彈性

碰撞喪失少許能量後，對晶體中某些晶面產生布拉格繞射，形成菊池線(Kikuchi lines)。偵測器接收菊池線會進行影像處理，再經由輸入的晶格常數及電腦解析的 Hough 轉換(Hough transform)解出晶體方位，其中每組菊池線距代表此晶面之間距，線組與線組之夾角則為晶面間之夾角。

本文主要使用 EBSD 獲得的反極圖繪圖(Inverse Pole Figure Mapping, IPF Mapping)來判斷奈米線傳輸方向。IPF Mapping 是使用基本的 RGB 三原色，即紅色、綠色，及藍色對反極圖做著色，藉由不同的顏色來代表材料各區域的晶體方向，本論文中用於分析的 IPF Mapping 有兩種，為 IPF Y Mapping 以及 IPF Z Mapping，分別代表沿著樣品 Y 方向(平行樣品表面之垂直方向)及沿著樣品 Z 方向(垂直樣品表面且出紙面)的晶體取向。我們以下圖 5-4-1 為例，先由圖 5-4-1(a)的相分布圖(phase distribution)看到紅色的部分為鉍奈米線，綠色的部分為矽基板，接著再看到圖(b)的 IPF Z 方向反極圖，本論文使用的矽基板為(111)方向，IPF Z 方向圖中矽的部分為藍色，即表示沿著 Z 軸的方向為(111)晶面，符合實際情況，藉此確認 EBSD 量測的正確性，由於奈米線的傳輸方向是圖中 Y 方向，因此於第三章中以 IPF Y 圖判斷奈米線傳輸方向。

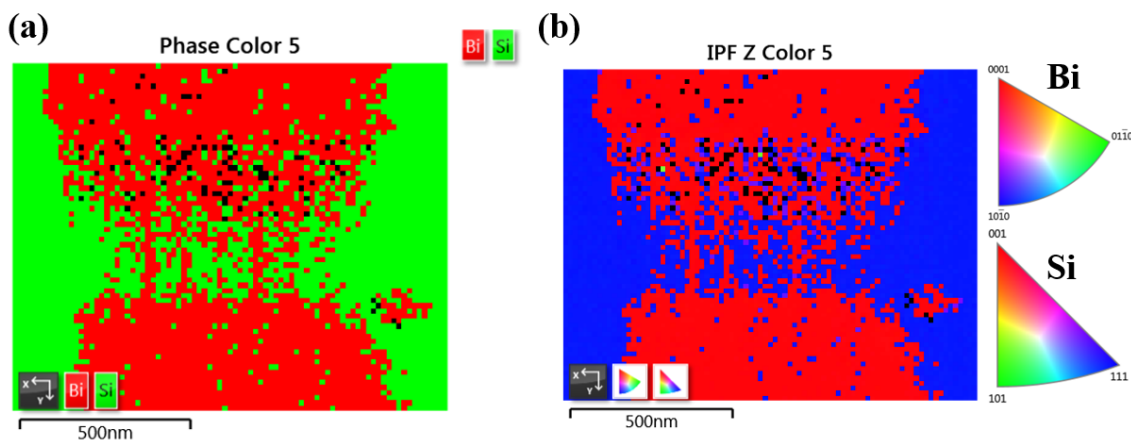


圖 5-4-1 鉍奈米線之 EBSD 反極圖繪圖