



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 Thesis

二維二硫化鎢電晶體之研究

Investigation of Two-Dimensional WS₂ Field-Effect Transistors

蔡侑廷

Yu-Ting Tsai

指導教授:陳奕君 博士

Advisor: I-Chun Cheng, Ph.D.

中華民國 111 年 09 月

September 2022



國立臺灣大學碩士學位論文
口試委員會審定書

二維二硫化鎢場效電晶體之研究
Investigation of Two-Dimensional WS₂
Field-Effect-Transistors

本論文係蔡侑廷君（學號 R09941035）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 111 年 9 月 15 日承下列考試委員審查通過及口試及格，特此證明

口試委員：

陳 壯 君 (指導教授)

陳 壯 君
李 健 訾
趙 宇 強

所 長 吳育任



誌謝

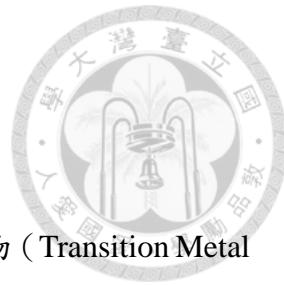
兩年的碩士生涯即將進入尾聲，是個快樂與悲傷交織，但又很充實的碩士生涯。

首先我要感謝我的指導教授陳奕君老師，在研究的各方面都提供了很多建議，讓我能順利做出研究。感謝師丈陳建彰老師，提供了一個快樂且友善的實驗室環境。感謝李偉立老師以及中央研究院物理研究所量子材料公用實驗室內給予的儀器及技術協助，讓我能順利完成碩士研究。最後要感謝陳建彰老師、李偉立老師及趙宇強老師撥冗擔任我的口試委員，並給予本研究許多的寶貴意見。

接著，特別感謝書銘學長、祐禎學長、雨鑫學長在我研究中提供給我的各種經驗以及寶貴意見，使我的研究能夠順利進展。也謝謝 Elisha 及 Charles 對我研究上的幫助。謝謝竑儒從碩士第一天一起吃麥當勞就如同五年舊識一般，還有一起去中研院的那段日子。也謝謝鈞維、致翰與劉蓁，為我提供了許多有趣的話題，並且會一起討論工作相關的事。也謝謝小林幫忙處理實驗室的大哥 E-gun。謝謝仁傑、忠岳、鉅允和辰熳對實驗室活動的幫助。謝謝庭維跟我一起去中研院做實驗一起打球，讓我有個能抱怨的對象。也謝謝實驗室的荻凱、佑鴻、哲銓、子凡、家筠、定緯、韋瀚、英齊和宏愷等學弟妹們，如果沒有你們幫忙處理實驗室的日常事務，我也只能去中研院做實驗了。

再來，我要感謝我的球友鈺蘋、詠竹、另一個蔡侑廷、蔡哥、修齊、友友和鈺鑫，讓我從剛入學直到畢業都有著驚喜不斷的人生，也能排解課業的壓力。也謝謝怡萱，在碩士生涯的末期一起為了畢業努力，互相問候對方今天寫了幾個字，和要把對方寫進謝誌之類的。也感謝李肥，讓我的台大生活有去過物理系。恩，其實還有很多幫助啦。要謝的人太多了，其實沒有漏掉，只是留存在我的内心，感謝你們。

最後我要感謝我的家人，謝謝我的爸爸提供給我的支援。也謝謝媽媽，讓我無後顧之憂的完成我的學業，並且時不時地給我前進的動力，我會繼續努力的！



中文摘要

本研究使用層離法 (exfoliation) 來獲取二維過渡金屬硫化物 (Transition Metal Dichalcogenides, TMDs/TMDCs) 中的二硫化鎢 (tungsten disulfide, WS₂) 作為電晶體之主動層，並與另一種絕緣二維材料六方晶氮化硼搭配，來探討不同的六方晶氮化硼與二硫化鎢晶體堆疊方式所產生之電性表現差異。與化學氣相沉積等長晶方式相比，透過層離法所獲得之晶體有著較少的缺陷，因而可以更好的研究此種材料本身的物理性質，以及其作為電晶體的電性表現。

本研究首先探討堆疊結構對於電晶體特性的影響，使用單層結構二硫化鎢之二維電晶體的次臨界擺幅為 2.71 V/dec，開關電流比為~10⁴，而其場效載子遷移率在常溫下可以達到 85.2 cm²V⁻¹s⁻¹，在 5K 的低溫之下更高達 566.4 cm²V⁻¹s⁻¹，代表其極具潛力，可做為下一世代的半導體材料。引入六方晶氮化硼作為二硫化鎢下方之緩衝層的雙層堆疊結構，次臨界擺幅獲得改善，但場效載子遷移率與開關電流比卻下降，其原因可能是六方晶氮化硼緩衝層過厚，雖能減少介面缺陷，但等效絕緣層厚度也相對增加，導致閘極偏壓對於電晶體的控制力下降。在雙層結構之上，引入六方晶氮化硼作為二硫化鎢上方之封裝層的六方晶氮化硼/二硫化鎢/六方晶氮化硼三明治結構電晶體，則能有效阻絕環境中的水氣及氧氣對元件造成的影响，因此場效載子遷移率、次臨界擺幅與開關電流比均得到改善。接著針對引入六方晶氮化硼之雙層及三明治結構的電晶體進行了變溫分析，但在低溫情況下的電性表現與預期中不一致，包括載子遷移率及開關電流比均不增反減，顯示本研究的電晶體載子傳輸是由變程跳躍機制所主導，代表堆疊晶體製程中還有問題需要被解決，才能使得電晶體之載子傳輸機制變為 band-like transport 機制。

最後針對不同退火處理條件進行探討，將未經退火處理、氬氣退火處理以及氬氣混氣退火處理後之三明治結構二硫化鎢電晶體進行比較。結果顯示，所有退火處



理條件均能改善電晶體之電性表現，但也會造成電晶體之開啟電壓 (V_{on}) 與臨界電壓 (V_{th}) 偏移，這源自於二硫化鎢本身於退火處理後形成的硫空缺以及吸附於元件上之水氣與氧氣的移除，此兩種現象都等效於添加 N-型摻雜物至二硫化鎢通道層中。本研究也對二硫化鎢的物理性質進行相關的探討，例如系統中之非線性非交互性傳輸效應 (nonreciprocal transport effect, NRTE)。此現象可於非中心對稱系統中，二硫化鎢晶體結構正是屬於此類非中心對稱系統。倘若能加以改善接觸電阻的相關問題，便能將二維電晶體實用化之願景向前推進一步，也能對二維材料本身之諸多物理性質進行更深入的研究及探討。

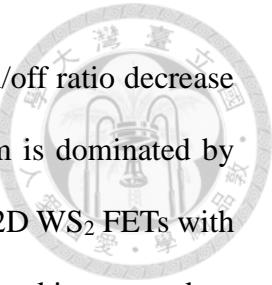
關鍵字：二硫化鎢、六方晶氮化硼、二維電晶體、過渡金屬硫化物、退火處理、非線性非交互性傳輸效應



Abstract

In this thesis, the exfoliation method was employed to prepare two-dimensional (2D) tungsten disulfide (WS_2), which is one of the 2D transition metal dichalcogenides (TMDs or TMDCs) commonly used as the semiconductor layer for 2D field-effect transistors (FETs). The 2D materials obtained by the scotch tape exfoliation method have lower defect density and better crystal quality than those obtained by epitaxial methods such as the chemical vapor deposition (CVD) and solution fabrication. Thus, it's easier to investigate the intrinsic properties via these exfoliated 2D materials.

First, we investigate the effect of device structure on the performance of 2D FETs. The 2D WS_2 FET with a single-layered structure has a subthreshold swing of 2.71 V/dec, on/off current ratio of $\sim 10^4$. Its field-effect mobility reaches $85.2 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ at room temperature and $566.4 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ at 5 K, showing a great potential for next-generation semiconductor device applications. The hexagonal boron nitride (hBN) layer is then introduced as the buffer and/or encapsulation layer. The 2D WS_2 FET with a double-layered structure, hBN underneath WS_2 , exhibits improved subthreshold swing but lower field-effect mobility and on/off current ratio. Although the insertion of hBN buffer layer can reduce the interface defect states between WS_2 and SiO_2 , but the gate modulation becomes weaker since the effective thickness of the gate dielectric increases. Next, an additional hBN layer is introduced on top of the WS_2 channel to form a sandwich structure to prevent the influence of moisture and oxygen in the atmosphere. The 2D FET with a sandwich structure indeed shows improved electrical performance in terms of the field-effect mobility, subthreshold swing and on/off current ratio. The temperature-dependent electrical characteristics of 2D WS_2 FETs with the double-layered and



sandwich structures are further investigated. Both the mobility and on/off ratio decrease as the temperature reduces, implying the carrier transport mechanism is dominated by Variable Range Hopping (VRH). To realize band-like transport in the 2D WS₂ FETs with double-layered and sandwich structures, the contact resistance and stacking procedure must be optimized.

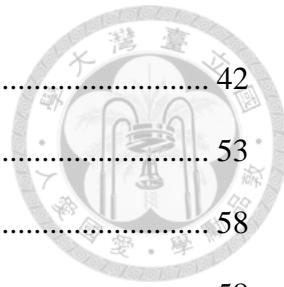
Finally, the effect of thermal annealing is studied. The electrical performance of 2D WS₂ FETs with a sandwich structure is improved after thermal annealing in Ar or Ar/H₂ environment. Negative shifts of on voltage (V_{on}) and threshold voltages (V_{th}) are observed after the thermal annealing because of the formation of sulfur vacancies and removal of adsorbed moisture and oxygen, both acting as donors in WS₂ FETs. Nevertheless, the contact resistance of the FET is still high compared with other researches. This issue must be resolved prior to further investigating the intrinsic physical properties of 2D WS₂. Such as the non-reciprocal transport effect in the non-centrosymmetric WS₂ system discussed in this thesis.

Index Terms – two-dimensional field-effect transistor (2D FET), tungsten disulfide (WS₂), hexagonal boron nitride (hBN), transition metal dichalcogenides (TMDCs), thermal annealing, non-reciprocal transport effect (NRTE)

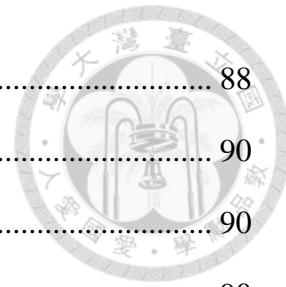


目錄

誌謝	I
中文摘要	II
Abstract.....	IV
目錄	VI
圖目錄	X
表目錄	XVIII
第一章 緒論	1
1.1 研究背景	1
1.2 研究動機與目的	3
1.3 論文架構	4
第二章 理論基礎與文獻回顧	6
2.1 電晶體簡介	6
2.1.1 二維電晶體之結構	6
2.1.2 二維電晶體之工作原理	8
2.1.3 二維電晶體之特徵參數	9
2.2 二維材料簡介	14
2.2.1 二硫化鎢簡介	14
2.2.2 氮化硼簡介	17
2.3 二維電晶體之文獻回顧	19
2.3.1 二維電晶體之結構變化	24
2.3.2 金屬電極的材料選擇、能帶彎曲與接觸電阻	28
2.3.3 金屬電極接觸方式	36



2.3.4	退火處理	42
2.3.5	穿隧式金屬/絕緣層/半導體結構電晶體	53
第三章	實驗方法與步驟	58
3.1	二維晶體製程	58
3.1.1	膠帶層離法	58
3.1.2	乾式轉移技術	60
3.2	薄膜沉積製程	64
3.2.1	射頻磁控濺鍍	64
3.2.2	電子束蒸鍍	67
3.3	微影製程	68
3.3.1	光學微影製程	68
3.3.2	電子束微影製程	71
3.4	打線接合	73
3.4.1	打線接合機	73
3.4.2	銀膠金線手動接合	75
3.5	二維二硫化鎢電晶體製備流程	76
3.5.1	二硫化鎢單層結構電晶體	77
3.5.2	二硫化鎢/六方晶氮化硼雙層結構電晶體	78
3.5.3	氮化硼/二硫化鎢/氮化硼三明治結構電晶體	79
3.6	量測分析方法	82
3.6.1	電晶體電流-電壓量測方法	82
3.6.2	電晶體電流-電壓變溫量測方法	83
3.6.3	電晶體第二諧波量測方法	84
3.6.4	原子力顯微鏡	85
3.6.5	微拉曼光譜儀	87



3.6.6 快速光學對比度厚度檢定法	88
第四章 結果與討論	90
4.1 二硫化鎢之材料特性	90
4.1.1 原子力顯微鏡	90
4.1.2 微拉曼光譜儀	92
4.1.3 快速光學對比度厚度檢定法	93
4.2 氮化硼之材料特性	94
4.2.1 原子力顯微鏡	94
4.2.2 微拉曼光譜儀	96
4.2.3 快速光學對比度厚度檢定法	97
4.3 二維二硫化鎢電晶體之基本電特性分析	99
4.4 二維二硫化鎢電晶體結構變化之電特性分析	101
4.5 二維二硫化鎢電晶體之變溫電特性分析	105
4.6 二維二硫化鎢電晶體之不同條件退火處理電特性分析	109
4.6.1 退火對於雙層結構電晶體電性表現之影響	109
4.6.2 不同退火條件下的三層結構電晶體之基本電特性分析	111
4.6.3 不同退火條件下的三層結構電晶體之變溫電特性分析	114
4.6.4 三層結構電晶體之四點量測接觸電阻分析	120
4.7 三層結構電晶體之第二諧波電阻分析	123
第五章 結論與未來展望	128
5.1 結論	128
5.2 未來展望	129
A. 附錄	130
A.1 各元件之退火條件與晶體厚度表	130
A.2 元件 #1 之二維晶體堆疊圖	131



A.3 元件 #2 之二維晶體堆疊圖	132
A.4 元件 #3 之二維晶體堆疊前/後圖	133
A.5 元件 #4 之二維晶體堆疊前/後圖	135
A.6 元件 #5 之二維晶體堆疊前/後圖	137
A.7 不同結構下的二硫化鎢電晶體之變溫轉換特性曲線	139
A.8 一維金屬線接觸之二硫化鎢電晶體	140
參考文獻	147



圖 目 錄

圖 2.1 典型的下閘極二維電晶體結構示意圖，使用高摻雜濃度之矽基板作為下閘極電極[25]	7
圖 2.2 典型的 n 型電晶體之 (a) 轉換特性曲線 (b) 輸出特性曲線[26].....	9
圖 2.3 過渡金屬硫化物之 (a) 單層結構側視圖 (僅以一組分子示意) (b) 單層結構俯視圖 (c) 層狀結構 示意圖[27].....	14
圖 2.4 使用密度泛函理論計算出的二硫化鎢能帶結構圖[28]	15
圖 2.5 (a) 二硫化鉬的拉曼振動模式 (b) 二硫化鉬的拉曼光譜，黑線為波峰的位置，紅線為兩種振動模式峰值的差異[27]	16
圖 2.6 (a) 不同層數二硫化鎢之拉曼光譜 (b) 不同層數下之波峰差值與強度比值 [32]	16
圖 2.7 (a) 六方晶氮化硼於高解像能電子顯微鏡下的成像 (b) 結構示意圖[33]	17
圖 2.8 (a) 氮化硼的拉曼光譜 (b) 拉曼位移的峰值[49].....	18
圖 2.9 B. Radisavljevic <i>et al.</i> 製作之具有二氧化鈴介電層的二硫化鉬場效電晶體 (a) 電晶體結構圖 (b) 轉換特性曲線[18]	20
圖 2.10 Hwang <i>et al.</i> 所製作的二硫化鎢電晶體之 (a) 轉換特性曲線 (b) 輸出特性曲線[55]	20
圖 2.11 不同結構的二硫化鎢電晶體之轉換特性曲線，黑線為對數尺度，藍線違憲性尺度 (a) 單層二硫化鎢結構 (b) 雙層二硫化鎢/六方晶氮化硼結構 (c-d) 三明治結構[60]	26
圖 2.12 不同結構的二硫化鎢電晶體之輸出特性曲線 (a) 單層結構 (b) 三明治結構，表示此元件的電極是屬於歐姆接觸[60]	26
圖 2.13 隨著溫度變化的 (a) 三層結構之線性坐標軸轉換特性曲線 (b) 三明治結	



構之最大開狀態汲極電流 (c) 不同結構下之載子遷移率[60].....	27
圖 2.14 金屬的功函數與 TMDs 的電子親和力，圖右側為插入緩衝層後之金屬功函數的計算結果[91]	30
圖 2.15 二硫化鎢電晶體的 TEM 成像[89] (a) 整體元件成像 (b) 通道層成像 (c-d) 鈀與鈦電極下，變形之二硫化鉑通道層	31
圖 2.16 使用金覆蓋層之銅電極二硫化鉑電晶體 (a) 電晶體結構示意圖 (b) 掃描穿透式電子顯微鏡 (STEM) 之介面成像圖 (c) TLM 分析之接觸電阻 (d-e) 與其它種接觸電阻改善方法之比較圖 (f) 電晶體之轉換特性曲線 (g) 電晶體之輸出特性曲線[70]	32
圖 2.17 使用鈀覆蓋層之銅電極二硒化鎢電晶體 (a) 金屬/半導體介面處之 STEM 成像，其介面處與二硫化鉑電晶體一樣，有著清晰的凡得瓦結構接觸 (b-c) 與金覆蓋層之銅電極二硒化鎢電晶體相比之轉換特性曲線與輸出特性曲線，整體金屬電極之功函數確實有提高，提高 P 型載子之傳輸表現 (d-e) 與其它研究之接觸電阻與載子濃度比較圖[70].....	33
圖 2.18 一維線接觸金屬電極之製作方法示意圖[94] (A) 石墨烯與定義完成之光阻 (B) 電漿處理 (C) 電漿處理完成之後，會直接沉積金屬 (D) 使用 TLM (Transfer Length Method) 結構的石墨烯一維線接觸元件示意圖，右上角為側視圖	36
圖 2.19 線接觸與面接觸之 (a) 示意圖 (b) 比較表[94].....	37
圖 2.20 不同電漿處理時間下，一維金屬電極線接觸之 (A) 總電阻對不同通道長度 (B) TLM 分析得出之接觸電阻對電漿處理時間 (C~F) 不同電漿處理時間之石墨烯蝕刻示意圖[94]	38
圖 2.21 金屬電極轉移法 (TVC) 與傳統電極接觸差異示意圖[107]	39
圖 2.22 轉移法與沉積法對於二維材料的 (a-b) 影響示意圖和 (c-d) 穿透式電子顯微鏡下的結構與損傷[105]	40
圖 2.23 雙層二硒化鎢電晶體[107] (a) 不同製程之轉換特性曲線，可以看出大氣	



環境對元件的影響，以及 TVC 能使金屬電極的接觸變好 (b) 該元件的穩定性測試，可以看出元件幾乎沒有劣化。	41
圖 2.24 在 HPA 處理前後的二硫化鉬電晶體之 (a) 轉換特性曲線，元件的 S.S. 從 1.6 降低至 1.1 V/dec (b) 亞能帶 DOS 與能量作圖[111]	43
圖 2.25 二硫化鉬電晶體於 HPA 處理過程中的 (a) 示意圖與 (b) 沿著電晶體垂直方向的能帶圖 (c) 可以看到原本在二維材料中的原子逸散到外界所形成的疏空缺使得費米能階往導帶靠近 (d) 亞能帶能態密度 g (E) 減少之示意圖[111]	44
圖 2.26 不同元件於製作完成後，保存於真空中三個月/隨後暴露於大氣之中一天/再次進行後退火處理之輸出特性曲線[110].....	46
圖 2.27 在 HPHA 處理前/後的元件表現之 (a) 轉換特性曲線 (b) 飽和汲極電流 (c) 接觸電阻 (d) 蕭特基能障[112].....	46
圖 2.28 二硫化鎢電晶體經歷不同退火處理時長之(a)對數尺度轉換特性曲線(b) 薄膜電導率對閘極電壓圖 (c) 元件電阻對退火時間圖 (d) 場效載子遷移率對退火時間圖 (c-d) 之中，黑色資料點代表著兩點量測之結果，紅色資料點代表四點量測之結果[59]	48
圖 2.29 不同退火溫度對於二硫化鉬電晶體之 (a) 轉換特性曲線 (b) 場效載子遷移率[109]	49
圖 2.30 二硫化鉬電晶體之 TOF-SIMS 分析 (a) 退火處理前 (b) 400 °C 退火處理後[109]	49
圖 2.31 邊緣接觸元件於不同退火處理條件下的 (a-c) 轉換特性曲線 (d) 接觸電阻 (e) 輽子遷移率[102].....	50
圖 2.32 MS 與 MIS 結構電晶體之輸出特性曲線 (a-b) 鉻電極 (c-d) 鋼電極[136]	
.....	54
圖 2.33 穿隧式 MIS 結構電晶體的原理示意圖 (a) 無六方晶氮化硼作為穿隧層時的能帶結構 (b) 六方晶氮化硼能阻隔較深能帶中的缺陷，使蕭特基能障降低 (c)	



此種結構產生之偶極子也能降低蕭特基能障[138].....	54
圖 2.34 穿隧式金屬/絕緣層/半導體結構電晶體之 (a) 輽子遷移率 (b) 接觸電阻 隨著溫度變化作圖[136]	55
圖 2.35 鋼作為電極時，有無穿隧層造成的能帶差異示意圖[136]	56
圖 2.36 不同金屬電極引入穿隧層後的 (a) 蕭特基能障與 (b) 接觸電阻 隨著金屬 功函數作圖[136]	57
圖 3.1 (左) 膠帶層離法示意圖與 (右) 膠帶層離法撕貼次數與晶體層數和面積的 簡單模型[157]	59
圖 3.2 單層石墨烯 (SLG) 的乾式轉移過程示意圖及說明[170].....	62
圖 3.3 (a) 透過雷射進行局部加溫的 SMP 轉移技術 (b) 可以結合步進馬達來達 成自動轉印技術[169]	63
圖 3.4 射頻磁控濺鍍系統示意圖[171]	66
圖 3.5 電子束蒸鍍系統示意圖[172]	67
圖 3.6 於基板上塗佈之雙層光阻凹割結構	69
圖 3.7 本研究中使用之光罩圖形，有 16 個可供量測之電極，右側插圖則為中間部 分之圖形，進行電子束微影時會透過使用四個十字對齊標誌，每個十字的長寬均為 $10 \mu\text{m}$	70
圖 3.8 TPT HB-10 Wire Bonder[177]	74
圖 3.9 不同結構之二硫化鎢電晶體示意圖 (a) 單層結構二硫化鎢電晶體 (b) 雙層 結構二硫化鎢電晶體 (c) 單次乾式轉移三明治結構之二硫化鎢電晶體 (d) 分次乾 式轉移三明治結構之二硫化鎢電晶體	81
圖 3.10 原子力顯微鏡示意圖[178]	86
圖 3.11 (A) 在顯微鏡體下的晶體照片 (B) 原子力顯微鏡對該晶體的成像，圖片 頂部提供了圖片底部虛線路徑的高度資訊 (C) 將圖片進行處理後所得到的對比度 資訊，可以看到不同的層數有著不同的光學對比度[193]	89



圖 4.1 不同層數之二硫化鎢於 (a) 光學顯微鏡 (OM) 下之圖像 (b) 原子力顯微鏡 (AFM) 之成像，圖中之紅線與綠線分別對應了該處的 AFM 成像高度圖，圖中紅線之不同晶體區域厚度。	91
圖 4.2 (a) 不同層數的二硫化鎢晶體之微拉曼光譜 (b) 不同層數之二硫化鎢晶體兩種主要振動模式：面內振動模式 $E2g$ 與面外振動模式 $A1g$ 之特徵峰差值（紅線）與峰值強度比例（藍線）	92
圖 4.3 使用層離法獲取之不同層數二硫化鎢的厚度與光學對比度作圖。橫軸是於光學顯微鏡下之晶體與基板的對比度，縱軸則是原子力顯微鏡所獲得之晶體厚度。	93
圖 4.4 較少層數之六方晶氮化硼於 (a) 光學顯微鏡 (OM) 下之圖像 (b) 原子力顯微鏡 (AFM) 之成像，圖中之紅線與綠線分別對應了該處的 AFM 成像高度圖。	94
圖 4.5 較多層數之六方晶氮化硼於 (a) 光學顯微鏡 (OM) 下之圖像 (b) 原子力顯微鏡 (AFM) 之成像，圖中之紅線對應了該處的 AFM 成像高度圖。	95
圖 4.6 六方晶氮化硼之拉曼光譜	96
圖 4.7 層離法獲取之不同層數六方晶氮化硼的厚度與光學對比度作圖，橫軸是於光學顯微鏡下之晶體與基板的 (a) 灰階影像 (b) 綠色通道 (c) 紅色通道之光學對比度，縱軸則是使用原子力顯微鏡獲得之晶體厚度。	98
圖 4.8 不同厚度之六方晶氮化硼晶體於 (a) 光學顯微鏡 (OM) 下之影像 (b) 綠色通道之影像 (c) 藍色通道之影像 (d) 紅色通道之影像	98
圖 4.9 二硫化鎢/二氧化矽單層結構電晶體於常溫下之 (a) 轉換特性曲線 (b) 輸出特性曲線	100
圖 4.10 二維二硫化鎢電晶體之轉換特性曲線與輸出特性曲線 (a) (b) 單層結構 (c) (d) 雙層結構 (e) (f) 三明治結構	103
圖 4.11 不同結構下的二硫化鎢電晶體之變溫轉換特性曲線，左圖之縱軸為對數尺	



度，右圖之縱軸為線性尺度，分別為 (a) 二硫化鎢單層結構 (b) 二硫化鎢/六方晶 氮化硼雙層結構 (c) 六方晶氮化硼/二硫化鎢/六方晶氮化硼三明治結構。.....	107
圖 4.12 不同結構二硫化鎢電晶體之載子遷移率對溫度作圖	108
圖 4.13 雙層結構二硫化鎢電晶體之退火前後的轉換特性曲線	109
圖 4.14 雙層結構二硫化鎢電晶體之輸出特性曲線於 (a) 退火處理前 (b) 退火處 理後	110
圖 4.15 於常溫下的三層結構二硫化鎢電晶體之 (a) 與 (b) 分別為尚未經過退火 處理之轉換特性曲線與輸出特性曲線。(c) 與 (d) 則為經過氬氣退火處理之轉換 特性曲線與輸出特性曲線。(e) 與 (f) 則為經過氬氫混合氣體退火處理之轉換特 性曲線與輸出特性曲線	112
圖 4.16 變溫過程中的三層結構二硫化鎢電晶體之 (a) 與 (b) 分別為尚未經過退 火處理之對數座標軸轉換特性曲線與線性座標軸轉換特性曲線。(c) 與 (d) 則為 經過氬氣退火處理之對數轉換特性曲線與線性轉換特性曲線。(e) 與 (f) 則為經 過氬氫混合氣體退火處理之對數轉換特性曲線與線性轉換特性曲線	116
圖 4.17 三明治結構於不同退火處理條件之 (a) 場效載子遷移率對溫度圖 (b) 開 啟電流對溫度圖	117
圖 4.18 未經退火處理之三明治結構電晶體於 (a) 溫度 5 K 與 (b) 溫度 300 K 下 之轉換特性曲線 (黑線) 與閘極漏電流 (藍線)	117
圖 4.19 不同元件之電阻與溫度關係圖 (對數尺度)(a) 元件#1 單層結構電晶體， 右上插圖為電阻 R 與溫度 T 之關係圖 (b) 元件#2 雙層結構電晶體 (c) 元件#5 三 明治結構無退火處理電晶體 (d) 元件#3 三明治結構氬氣退火處理之電晶體	118
圖 4.20 四點量測方法之電晶體結構示意圖 (a) 俯視圖 (b) 側視圖	121
圖 4.21 三明治結構二硫化鎢電晶體之 (a) 轉換特性曲線。實心資料點為四點量 測，不同顏色之資料線代表四點量測之兩側量測電極 (V_+ 與 V_-) 電壓差；空心資 料點則為兩點量測，不同顏色之資料線代表兩點量測之汲極源極電壓差。(b) 接觸	



電阻與閘極偏壓圖	122
圖 4.22 不同退火條件三明治結構二硫化鎢電晶體於低溫下之元件#4 之氮氫混氣退火處理 (a) 第一諧波電阻 (b) 第二諧波電阻 (c) 對應之轉換特性曲線，圖中的黑色虛線為電晶體開關狀態切換處，該處之閘極偏壓為 7 V；元件#3 之氮氫退火處理 (d) 第一諧波電阻 (e) 第二諧波電阻 (f) 對應之轉換特性曲線，圖中的黑色虛線為電晶體開關狀態切換處，該處之閘極偏壓為 10 V	125
圖 4.23 不同退火條件三明治結構二硫化鎢電晶體於 5 K 下之輸出特性曲線 (a) 元件#4 之氮氫退火處理 (b) 元件#3 之氮氫退火處理	127
圖 A.1 單層結構二硫化鎢電晶體，圖中四個角落之十字長寬均為 10 μm。	131
圖 A.2 雙層結構二硫化鎢電晶體，電極接觸於二硫化鎢晶體之兩端。圖中四個角落之十字長寬均為 10 μm。	132
圖 A.3 三明治結構二硫化鎢電晶體之堆疊過程，其中圖片左下角之十字對齊標誌長寬均為 10 μm。(a) 二硫化鎢堆疊於六方晶氮化硼緩衝層時，其中較小之晶體為二硫化鎢 (b) 沉積完金屬電極後 (c) 用以作為封裝層之六方晶氮化硼 (d) 完成堆疊之三明治結構二硫化鎢電晶體	133
圖 A.4 三明治結構二硫化鎢電晶體於未堆疊完成之雙層結構時之原子力顯微鏡成像，右側插圖則為左圖中對應之高度線。	134
圖 A.5 堆疊前之 (a) 封裝層六方晶氮化硼 (b) 二硫化鎢 (c) 緩衝層六方晶氮化硼。(d) 完成之三明治結構二硫化鎢電晶體	135
圖 A.6 三明治結構二硫化鎢電晶體之原子力顯微鏡成像，右側插圖則為左圖中對應之高度線。	136
圖 A.7 三明治結構二硫化鎢電晶體之堆疊過程，圖片中之十字對齊標誌長寬均為 10 μm。(a) 二硫化鎢堆疊於六方晶氮化硼緩衝層時，其中較小之晶體為二硫化鎢 (b) 沉積完金屬電極後 (c) 用以作為封裝層之六方晶氮化硼 (d) 完成堆疊之三明治結構二硫化鎢電晶體	137



圖 A.8 三明治結構二硫化鎢電晶體於未堆疊完成之雙層結構時之原子力顯微鏡成像，右側插圖則為左圖中對應之高度線。	138
圖 A.9 不同結構下的二硫化鎢電晶體之變溫轉換特性曲線，左圖之縱軸為對數尺度，右圖之縱軸為線性尺度，分別為 (a) 二硫化鎢單層結構 (b) 二硫化鎢/六方晶氮化硼雙層結構 (c) 六方晶氮化硼/二硫化鎢/六方晶氮化硼三明治結構	139
圖 A.10 元件#6：左上圖為元件於 OM 下之影像。其它圖則為其轉換特性曲線。圖片標題中之數字代表所使用之汲極-源極，例如右上圖之汲極為 6 號電極，源極為 11 號電極。	142
圖 A.11 元件#7：左上圖為元件於 OM 下之影像。其它圖則為其轉換特性曲線。	143
圖 A.12 元件#8：左上圖為元件於 OM 下之影像。其它圖則為其轉換特性曲線。	143
圖 A.13 元件#9：左上圖為元件於 OM 下之影像。其它圖則為其轉換特性曲線。	144
圖 A.14 元件#10：(a) 為元件於 OM 下之影像 (b-e) 則為其不同汲極偏壓下之轉換特性曲線 (f) 輸出特性曲線.....	145
圖 A.15 元件#11：左上圖為元件於 OM 下之影像。其它圖則為其轉換特性曲線。	146



表目錄

表 2.1 二維材料電晶體之相關文獻回顧整理	21
表 2.2 二維電晶體之蕭特基能障和接觸電阻相關文獻整理	34
表 2.3 二維電晶體之退火處理過程相關文獻整理	51
表 3.1 電晶體電流-電壓量測參數	82
表 3.2 電晶體電流-電壓變溫量測參數	83
表 3.3 電晶體第二諧波量測參數	84
表 4.1 不同結構二硫化鎢電晶體之特徵參數	104
表 4.2 於圖 4.11 中不同結構之二硫化鎢電晶體在溫度 5 K 時之特徵參數	108
表 4.3 不同退火條件下的三層結構二硫化鎢電晶體於汲極偏壓 1 V 與常溫時之特 徵參數表	113
表 4.4 不同退火條件下的三層結構二硫化鎢電晶體於低溫 (5 K) 下之特徵參數	119
表 A.1 各二維二硫化鎢電晶體之退火條件與晶體厚度表	130
表 A.2 一維金屬線接觸電極之晶體厚度與乾式蝕刻製程條件	141

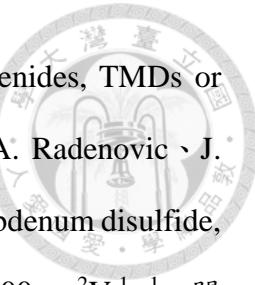


第一章 緒論

1.1 研究背景

二維層狀材料或稱為二維凡得瓦材料（van der Waals materials）是一種層與層之間（out-of-plane）僅靠凡得瓦鍵結合，平面內（in-plane）則透過共價鍵接合的穩定結構。在此類材料之中，石墨烯（graphene）因其優異的諸多特性而廣受青睞，例如：極高的載子遷移率（mobility）、可調變載子濃度或是量子霍爾效應等。自 2004 年，Novoselov 和 Geim *et al.* 使用膠帶層離法（Scotch tape exfoliation）將石墨烯從石墨（graphite）中提取出來後，便可以製備原子等級厚度的單層石墨烯樣品[1], [2], [3], [4]。自此，石墨烯的相關研究便開始蓬勃發展，對石墨烯之載子傳輸相關機制的研究也啟發了諸多領域，例如凝態物理、光子以及半導體領域等[5], [6], [7]。

隨後，其它種類的二維材料被相繼發現，這些二維材料同樣擁有著許多迷人的特性，像是寬能隙（wide bandgap）、良好的載子遷移率和高效的靜電控制（efficient electrostatic control），此類特性的相關研究可以在材料層面提供未來的電子元件或光電元件之應用一種新的方向，像是場效電晶體（Field-Effect Transistors, FETs）、太陽能電池（solar cells）、光電感測器（photodetectors）以及 pn 二極體（pn diodes）等[8], [9], [10], [11], [12], [13], [14], [15]。此外，二維材料還有著良好的可撓性（high flexibility）及高透明度（high transparency），結合前述之特性，能使得二維材料作為半導體通道層之二維電晶體（2D FET）於在車用導航、物聯網及顯示器等產業都具有十足的潛力[16], [17]。基於上述原因，本研究將會探討二維電晶體的特徵參數，像是載子遷移率、電阻率（resistivity）、載子濃度（carrier density）、接觸電阻（contact resistance）、缺陷密度（charge trap density）及介電常數（dielectric permittivity）等，更深入地去了解二維材料本身物理特性及電特性。



第一個使用二維過渡金屬硫化物（Transition Metal Dichalcogenides, TMDs or TMDCs）製作的二維電晶體，是於 2011 年由 B. Radisavljevic, A. Radenovic、J. Brivio *et al.* 利用層離法（exfoliation）剝離出的單層二硫化鉬（molybdenum disulfide, MoS₂）所製成的場效電晶體[18]，其於常溫下的載子遷移率可達 $200 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ ，開關電流比也超過了 10^8 。隨後其它高效能的二維過渡金屬硫化物電晶體便陸續被發明出來。像是使用離子液體閘極（ion-liquid gate）所製成的二硫化鉬電晶體以及雙極性二硫化鎢（tungsten disulfide, WS₂）電晶體等[19], [20]。

基於二維材料的高電流開關比、高載子遷移率以及低功率消耗，其具有相當大的潛力作為下一世代的半導體材料，但與矽基半導體相比，二維半導體材料的研究較為新穎，尚有許多的議題，例如其較差的可靠性（poor reliability）、較大的效能差異（performance variability）還有大規模製程（fabrication scalability）的困難性。若能深入這些議題並加以解決，將可為電晶體微縮領域帶來新的可能性。



1.2 研究動機與目的

根據理論的預測，過渡金屬硫化物之中，二硫化鎢有著最高的載子遷移率[21]，源自於其較小之有效質量 (effective mass)。同時，二硫化鎢也擁有過渡金屬族化合物中最寬的能帶 1.32 eV，單層二硫化鎢的能帶甚至可達 2.03 eV[22]。其它有趣的性質還有其較強的自旋-軌域耦合 (spin-orbit coupling) 引起的價帶分離 (valence band splitting) [23]，這也導致了自旋-能谷耦合 (spin-valley coupling)。相較於它的同族化合物，二硫化鎢的價帶分離 (~ 426 meV) 幾乎是二硫化鉬價帶分離 (~ 150 meV) 三倍左右，使得二硫化鎢的能谷霍爾效應 (valley Hall effect) 能更簡單的被觀察到[23], [24]。

因此，本研究希望能透過不同結構之二硫化鎢電晶體，以及不同的退火處理條件，來尋找適合且穩定的製程方法，並以此結構來觀察二維二硫化鎢電晶體的效能，以及其材料自身的物理特性，包括能谷霍爾效應以及第二諧波性質等。



1.3 論文架構

本節主要說明本論文的組織架構：

第一章 緒論

本章節首先介紹二維材料的研究發展與二維過渡金屬硫化物作為半導體通道層的研究發展背景，隨後敘述研究本題目的動機，並說明本論文的架構。

第二章 理論基礎與文獻回顧

本章節首先會對二維電晶體的工作原理進行簡介，再針對本研究中作為半導體通道層材料的二硫化鎢之結構及特性進行介紹，並對近年來與二維二硫化鎢電晶體的相關研究進行文獻回顧與探討。另外還會探討接觸電阻改善方式的相關文獻，共分為三個部分，分別為：接觸金屬能帶改變與穿隧效應、金屬電極一維線接觸法、退火處理等三個部分。

第三章 實驗方法與步驟

本章節首先介紹實驗中所使用到的各項儀器以及其技術原理，接著介紹三種不同結構的二維過渡金屬硫化物電晶體，包括：二硫化鎢單層結構電晶體、二硫化鎢通道層/六方晶氮化硼平坦層雙層結構電晶體以及六方晶氮化硼鈍化層/二硫化鎢通道層/六方晶氮化硼平坦層三明治結構電晶體的製程詳細步驟，最後介紹本研究中所使用的量測及分析方法。

第四章 結果與討論

本章節首先研究層離法二硫化鎢及六方晶氮化硼本身的材料特性，再探討二維二硫化鎢電晶體的電性表現，並對其進行接觸電阻的分析。接著對不同結構的二



硫化鎢電晶體的進行變溫電性量測分析，去探討在不同結構下，二硫化鎢電晶體之電性表現及其成因。最後會探討退火處理對於二維二硫化鎢電晶體的影響。

第五章 結論與未來展望

本章節會統整本研究的成果並進行總結，並提出未來研究可以改善及發展的方向。



第二章 理論基礎與文獻回顧

2.1 電晶體簡介

2.1.1 二維電晶體之結構

場效電晶體的基本結構包含了閘極金屬電極（metallic gate electrode）、兩個導電電極－汲極（drain electrode）及源極（source electrode）、電極之間的半導體主動層（active layer）或稱通道層（channel layer）、以及閘極絕緣層（gate insulator）或稱介電層（dielectric layer）。場效電晶體依據閘極所在的位置不同，可以被分為兩種類型。若閘極電極是在主動層上方，稱為上閘極結構（top gate）；若閘極是位於主動層下方，則稱為下閘極結構（bottom gate）。此外，也有主動層上下都有閘極的結構，稱之為雙閘極（dual gate）場效電晶體。

二維場效電晶體（Two-Dimensional Field-Effect-Transistor, FET）則是利用二維材料作為主動層之場效電晶體。二維場效電晶體常見的結構如圖 2.1 所示，此為典型的下閘極（back-gated）結構，將高摻雜濃度的矽基板當作下閘極、二氧化矽則作為閘極絕緣層、並沉積金屬電極作為汲極和源極，有些研究中會於完成製備之電晶體上方加入封裝層（encapsulation layer），可以達到延緩元件劣化的作用。本研究主要使用下閘極結構，並探討不同的二維晶體堆疊方式對元件所產生的影響及其成因。

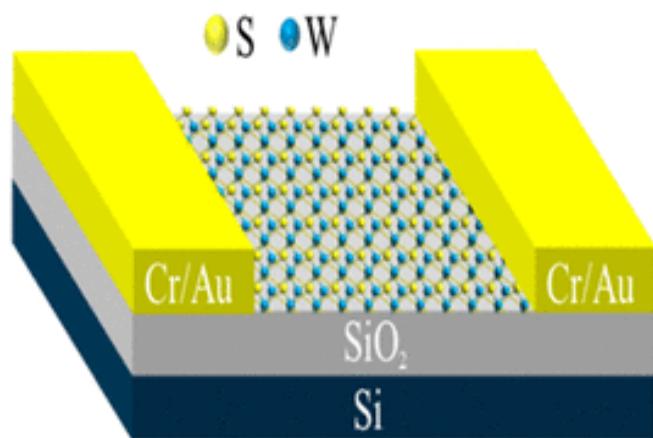
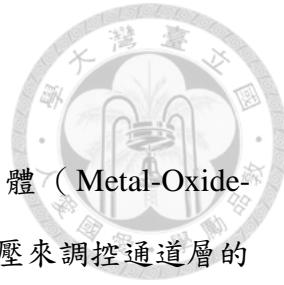


圖 2.1 典型的下閘極二維電晶體結構示意圖，使用高摻雜濃度之矽基板作為下閘極電極[25]



2.1.2 二維電晶體之工作原理

二維電晶體的工作原理與金屬氧化物半導體場效電晶體（Metal-Oxide-Semiconductor FET, MOSFET）相似，都是透過對於閘極施加偏壓來調控通道層的導通（on state）與關斷（off state）。場效電晶體可以依據主動層中的傳輸載子所帶之電性被分為兩類：若是以電子作為傳輸載子，就會在電晶體中形成 n 型通道（n-type channel），此種類型稱為 n 型場效電晶體（NMOS）；反之，若是以電洞作為傳輸載子，則稱之為 p 型場效電晶體（PMOS）。

接著會以 n 型場效電晶體作為例子，來說明場效電晶體的運作原理。當於閘極施加一個正偏壓時，因為閘極在此結構下與絕緣層相隔，類似一個電容，所以於閘極處會開始累積正電荷，而絕緣層另一側之半導體通道層則會開始累積負電荷。當閘極偏壓增加大超過一個閾值（threshold voltage, V_{TH} ）時，就能在半導體層與絕緣層的介面處形成導電電子通道，此時若再施加偏壓於汲極與源極間，便能使通道內的電子流動而形成汲極電流（drain current），此時的電晶體操作區被稱之為開啟狀態（on-state）。若於閘極施加一負偏壓，則通道層中的電子會受到電場影響而被驅散，且由於 N 型場效電晶體難以累積電洞，形成空乏區（depletion region），此時的汲極電流會非常低，造成主動層關閉，此操作區則為關斷狀態（off-state）。



2.1.3 二維電晶體之特徵參數

二維電晶體主要利用兩種測量得出之特性曲線來判斷其電性表現，分別為轉換特性曲線（transfer characteristics curve）以及輸出特性曲線（output characteristics curve）。轉換特性曲線是在固定的汲極電壓下 (V_{DS})，改變閘極電壓 (V_{GS})，並量測汲極至源極間的電流 (I_{DS})，來繪製出 $I_{DS} - V_{GS}$ 的曲線，如圖 2.2 (a) 所示；輸出特性曲線則是在固定的閘極電壓下，改變汲極電壓，並量測汲極至源極間的電流來繪製出 $I_{DS} - V_{DS}$ 的曲線，如圖 2.2 (b) 所示。

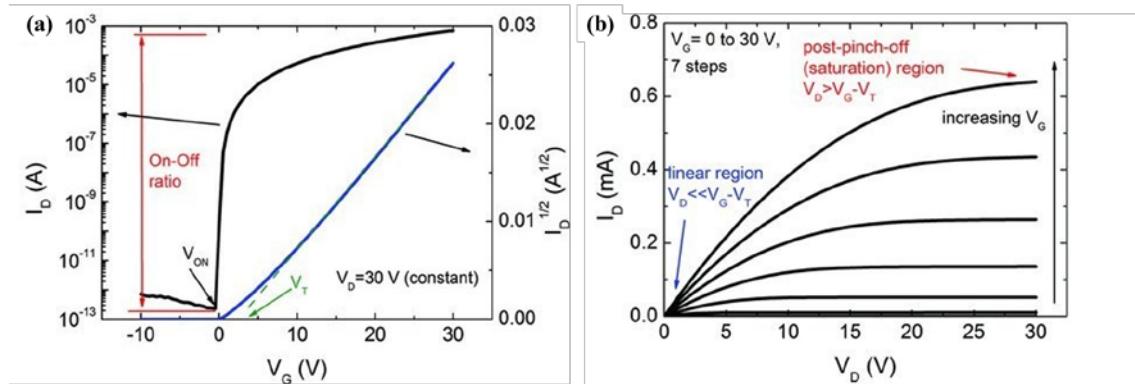


圖 2.2 典型的 n 型電晶體之 (a) 轉換特性曲線 (b) 輸出特性曲線[26]

藉由兩種電晶體的特性曲線，可以計算出電晶體的各種重要特徵參數，例如場效載子遷移率 (field-effect mobility, μ_{FE})、電流開關比 (on/off current ratio, I_{on}/I_{off})、次臨界擺幅 (subthreshold swing, S.S.)、開啟電壓 (on voltage, V_{on}) 及臨界電壓 (threshold voltage, V_{TH}) 等。

從 n 型電晶體的輸出特性曲線中可以觀察到，當 V_{GS} 固定時，隨著汲極電壓 V_{DS} 從 0 V 開始增加，電晶體的 I_{DS} 與 V_{DS} 是呈現線性關係，如同一個電阻，此操作區域稱為線性區 (linear region)，又稱歐姆區 (ohmic region)，汲極電壓範圍在 $|V_{DS}| \ll |V_{GS} - V_{TH}|$ ；而當汲極電壓繼續上升，達到 $|V_{DS}| > |V_{GS} - V_{TH}|$ 時，靠近汲極端閘極電場會受到汲極電場的屏蔽，無法累積載子進於趨於空乏，此即稱為夾



止現象 (pinch-off)。此時就算再增加汲極電壓，電流也無法上升，僅會使額外的偏壓落於此空乏區中。這種電流飽和的現象使此操作區被稱為飽和區 (saturation region)，汲極電流此時僅與施加之閘極電壓有關。

關於上述兩種場效電晶體的操作模式的電流方程式可表達為：

當場效電晶體操作於線性區時：

$$I_{DS} = \frac{\mu_{FE} C_{ox} W}{L} \left[(V_{GS} - V_{TH}) V_{DS} - \frac{V_{DS}^2}{2} \right] \quad \text{式 2.1}$$

當場效電晶體操作於飽和區時：

$$I_{DS} = \frac{\mu_{FE} C_{ox} W}{L} [(V_{GS} - V_{TH})^2] \quad \text{式 2.2}$$

其中各項符號代表的意義及單位為：

I_{DS} ：汲極到源極間的電流 (source-drain current) (A)

μ_{FE} ：場效載子遷移率 (Field-Effect mobility) ($cm^2 V^{-1} s^{-1}$)

C_{ox} ：絕緣層的單位面積電容值 (insulator capacitance per unit area) (F/cm^2)

W ：半導體層通道寬度 (channel width) (μm)

L ：半導體層通道長度 (channel length) (μm)

V_{GS} ：閘極與源極之電位差，源極通常接地，可簡稱為閘極電壓 (gate voltage) (V)

V_{DS} ：汲極與源極之電位差，源極通常接地，可簡稱為汲極電壓 (drian voltage) (V)

V_{TH} ：臨界電壓 (threshold voltage) (V)

(a) 場效載子遷移率 (field effect mobility, μ_{FE})

場效載子遷移率指的是在電晶體中移動的載子，如電子或電洞，在一施加電場



下的漂移速度 (drift velocity)。場效載子遷移率越高，就代表電晶體的載子傳遞效率越好，汲極電流 I_{DS} 也就越大。電晶體操作於線性區以及飽和區的場效載子遷移率可以經由式 2.1 及式 2.2 來計算得出。線性區的場效載子遷移率 $\mu_{FE,lin}$ 如下所示：

$$\mu_{FE,lin} = g_{m,lin} \left(\frac{L}{WC_{OX}V_{DS}} \right) \quad \text{式 2.3}$$

其中， $g_{m,lin}$ 為線性區之轉導 (transconductance)：

$$g_{m,lin} = \frac{\partial I_{DS}}{\partial V_{GS}} \Big|_{V_{DS}=const.} \quad \text{式 2.4}$$

飽和區之場效載子遷移率則是：

$$\mu_{FE,sat} = (g_{m,sat})^2 \left(\frac{2L}{WC_{OX}} \right) \quad \text{式 2.5}$$

$g_{m,sat}$ 為飽和區之轉導：

$$g_{m,sat} = \frac{\partial \sqrt{I_{DS}}}{\partial V_{GS}} \Big|_{V_{DS}=const.} \quad \text{式 2.6}$$

本研究中將利用二維電晶體量測出之轉換特性曲線，並依據不同之操作區域，對電流進行電壓之微分計算出線性區或飽和區之轉導值，再代回式 2.3 或式 2.5 來求得場效載子遷移率。若數據資料點中存在些微跳點，則會於微分時使用 5 點之移動平均數 (moving average) 來消除數據跳點造成之微分誤差，並取計算出之最高值作為場效載子遷移率。



(b) 臨界電壓 (threshold voltage, V_{TH})

臨界電壓又稱閾值電壓，代表當施加在閘極的電壓超過一定值後，主動層會開始累積載子，逐漸形成通道，此定值即為臨界電壓，為轉換特性曲線中汲極電流開始上升之處。

臨界電壓會根據電晶體操作之區域不同，而有不同的計算方法。當操作在線性區時，臨界電壓即為轉換特性曲線中，汲極電流斜直線區之擬合直線與橫軸之閘極電壓的交點；當操作在飽和區時，則是根號汲極電流斜直線區之擬合直線與閘極偏壓 ($\sqrt{I_{DS}}$ vs V_{GS}) 之交點，為飽和區的臨界電壓值。

(c) 次臨界擺幅 (subthreshold swing, S.S.)

理想中的電晶體在閘極偏壓低於臨界電壓時，汲極電流會為零。這是因為半導體主動層中的載子通道尚未形成，無法傳遞電流。但實際上，在半導體中的載子能量分布會遵守馬克斯威-波茲曼分布 (Maxwell-Boltzmann distribution)，其中較高能量的載子能在汲極電場的作用下於通道層傳輸，因而產生汲極電流，此電流即稱為次臨界電流 (subthreshold current)，該電晶體之操作區間也被稱作次臨界區 (subthreshold region)。

次臨界擺幅作為一個電晶體性能的評斷指標，其定義為在次臨界區內汲極電流提升 10 倍所需要增加的閘極偏壓值。因此，越低的次臨界擺幅代表此電晶體的開關轉換效率越好，能很快地在半導體層中累積載子形成通道，或能很快地於半導體層中形成空乏區，關閉電晶體；反之，若次臨界擺幅較大，則代表該電晶體的開關轉換效率較差。

次臨界擺幅的計算方式是將絕對值的汲極電流取對數後，與閘極電壓作圖，也就是 $\log|I_{DS}| - V_{GS}$ 圖，並於閘極電壓位於臨界電壓之前，計算 $|I_{DS}|$ 變化十倍，也就是 $\log|I_{DS}|$ 變化 1 的區間內，取 $\log|I_{DS}|$ 對 V_{GS} 微分後的倒數作為次臨界擺幅，如下式所示：



$$S.S. \equiv \left(\frac{\partial \log|I_{DS}|}{\partial V_{GS}} \right)^{-1}$$

當實際進行計算時，每個研究會選取的汲極電流區間並不相同，有些研究會選擇在固定之汲極電流大小處的斜率之倒數，而其它研究則會選擇擁有曲線斜率最大值的那一個汲極電流變化 10 倍之區間：

$$S.S. \equiv \left(\frac{\partial \log|I_{DS}|}{\partial V_{GS}} \Big|_{max} \right)^{-1} \quad \text{式 2.8}$$

本研究所使用的次臨界擺幅計算方式為式 2.8。

(d) 開關電流比 (on/off current ratio, I_{on}/I_{off})

開關電流比指的是電晶體於導通狀態下之最大汲極電流 (I_{on}) 與關斷狀態下之最小汲極電流 (I_{off}) 的比值，電流開關比越大代表著電晶體的開關效果越明顯。通常，開啟電流會與半導體材料本身的特性有關，而關斷電流則會受到量測系統的極限，以及閘極漏電流的影響。本研究採用之開啟電流為轉換特性曲線中之最大電流值，而關斷電流則採用關斷狀態下之汲極電流平均值，以排除數據跳點造成的影响。

(e) 閘極漏電流 (gate leakage current)

當施加電壓於閘極時，較高能量的載子可以透過穿隧效應，經由絕緣層進入到半導體層形成電流，此極為閘極漏電流。當閘極漏電流越大時，操作電晶體所需的額外功耗就越大，甚至當閘極漏電流過大時，絕緣層會因此崩潰而燒毀，因此在進行電晶體的電性量測時，會一並進行閘極漏電流之量測，以確保元件操作狀態之正常。



2.2 二維材料簡介

2.2.1 二硫化鎢簡介

過渡金屬硫化物（Transistion Metal dichalcogenides, TMDC）是由一個過渡金屬族（transition metal，例如鉬、鎢）被上下兩個氧族元素（chalcogen，例如硫、硒、碲）夾在中間組合成層，層與層之間透過凡得瓦力相連，如圖 2.1 所示。過渡金屬硫化物因其單層的極薄厚度，被歸類於二維材料的一種，舉例來說單層二硫化鉬約為 0.65 nm [18]，而單層二硫化鎢則約為 0.7~0.9 nm。

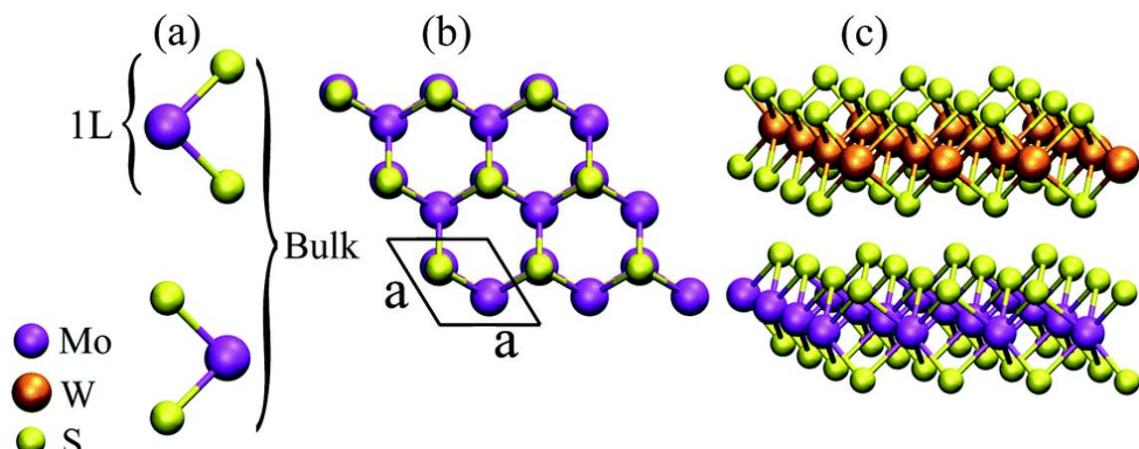


圖 2.3 過渡金屬硫化物之 (a) 單層結構側視圖 (僅以一組分子示意) (b) 單層結構俯視圖 (c) 層狀結構 示意圖[27]

如緒論中所提到，二硫化鎢有著硫族金屬化合物中最大的能帶寬度 (band gap width)。根據密度泛函理論 (Density Functional Theory, DFT) 之計算，二硫化鎢塊材的能隙屬於間接能隙，約為 1.3 eV，其會隨著層數下降而上升，在單層時屬於直接能隙，寬度為 2.1 eV [28]。相較之下，單層的二硫化鉬能隙為 1.9 eV，而其它的過渡金屬硫化物的能帶寬度則更窄，像是二硒化鉬與二碲化鉬，其單層的能帶寬度分別為 1.1 eV 和 1.5 eV [21]。

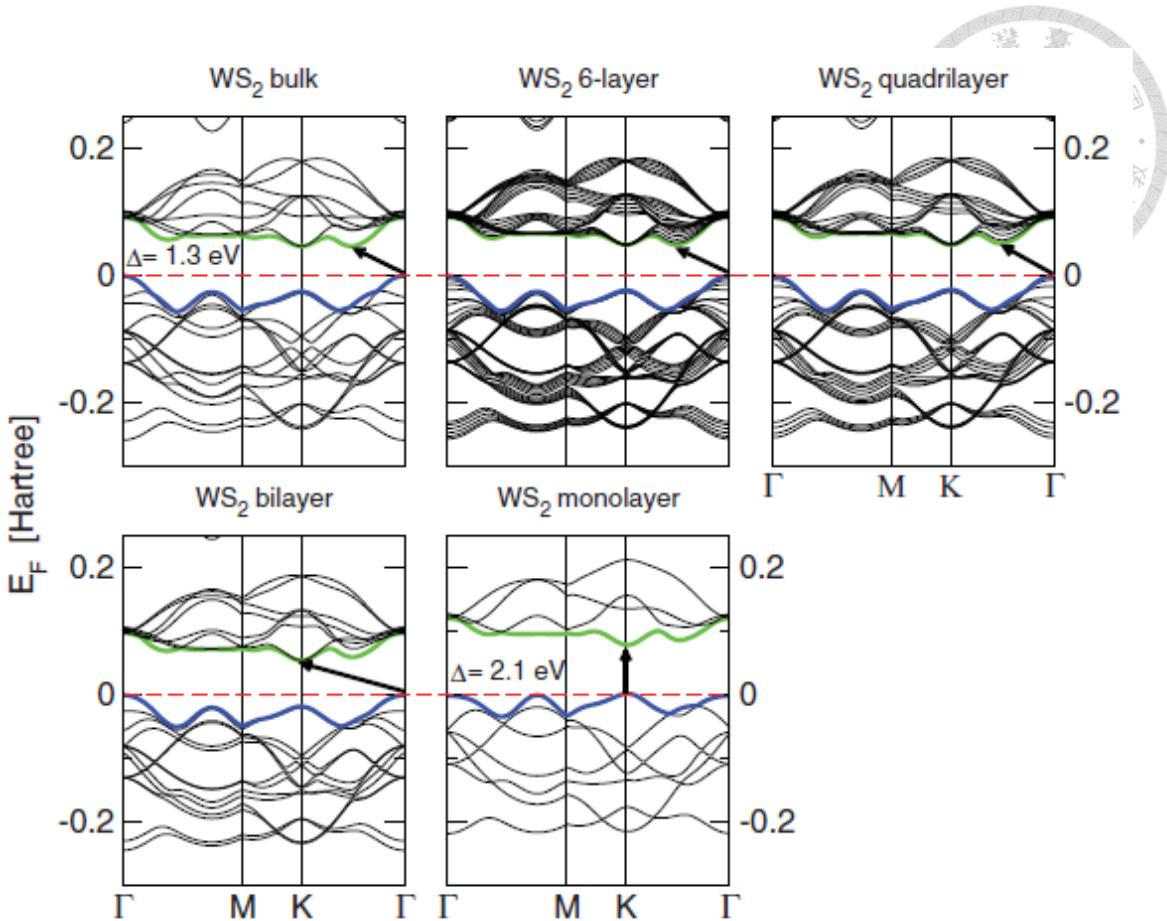


圖 2.4 使用密度泛函理論計算出的二硫化鎢能帶結構圖[28]

過渡金屬硫化物有兩種主要的振動模式分別是面內振動（in-plane）與面外振動（out-of-plane），可以對應到拉曼光譜中的的 E_{2g} 跟 A_{1g} 模式，在此以二硫化鉬作為例，如圖 2.5 (a) 所示。過渡金屬硫化物的面內振動 (E_{2g}) 模式會隨著層數變低而藍移，另一方面，面外振動 (A_{1g}) 模式則是會隨著層數變少而紅移，兩個波峰之間的差值會越靠越近，如圖 2.5 (b) 的紅線所示。二硫化鎢在 532 nm 的雷射光源中所得到的拉曼光譜振動模式 E_{2g} 及 A_{1g} 的峰值會隨著磊晶方式、製程方法或晶體層數而產生些微變化，分別約落在 355 cm^{-1} 與 418 cm^{-1} 附近[29], [30], [31], [32]，如圖 2.6 所示。

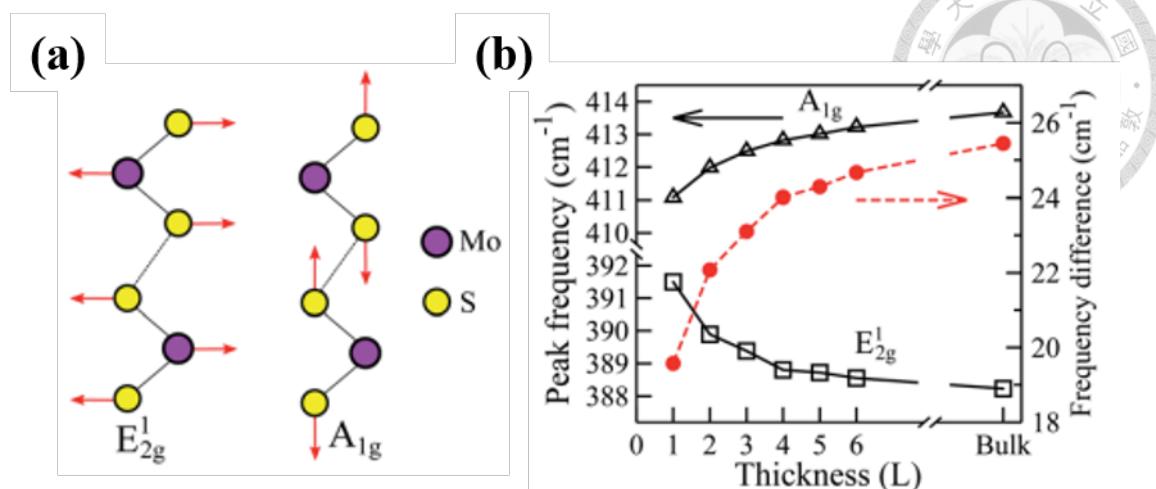
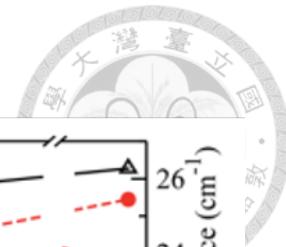


圖 2.5 (a) 二硫化鉬的拉曼振動模式 (b) 二硫化鉬的拉曼光譜，黑線為波峰的位置，紅線為兩種振動模式峰值的差異[27]

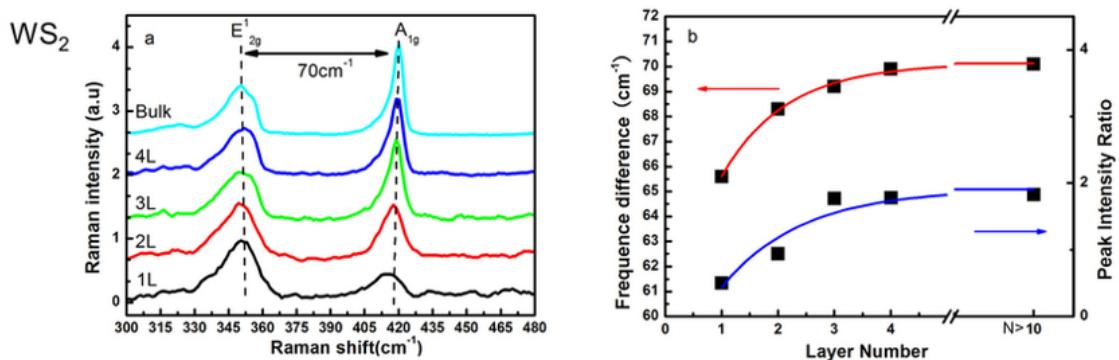


圖 2.6 (a) 不同層數二硫化鎢之拉曼光譜 (b) 不同層數下之波峰差值與強度比值[32]



2.2.2 氮化硼簡介

氮化硼（Boron Nitride）為氮原子與硼原子以一樣的比例結合成的化合物，有許多種不同的晶相，其中一種最為廣泛被拿來進行研究的結構為六方晶氮化硼（hexagonal Boron Nitride, hBN），其結構類似於石墨，單層間的原子以六角形蜂巢狀（honeycomb）來鍵結，而層與層之間則是透過凡得瓦力來連接，如圖 2.7 所示，因此可被歸類為二維層狀材料[33]。

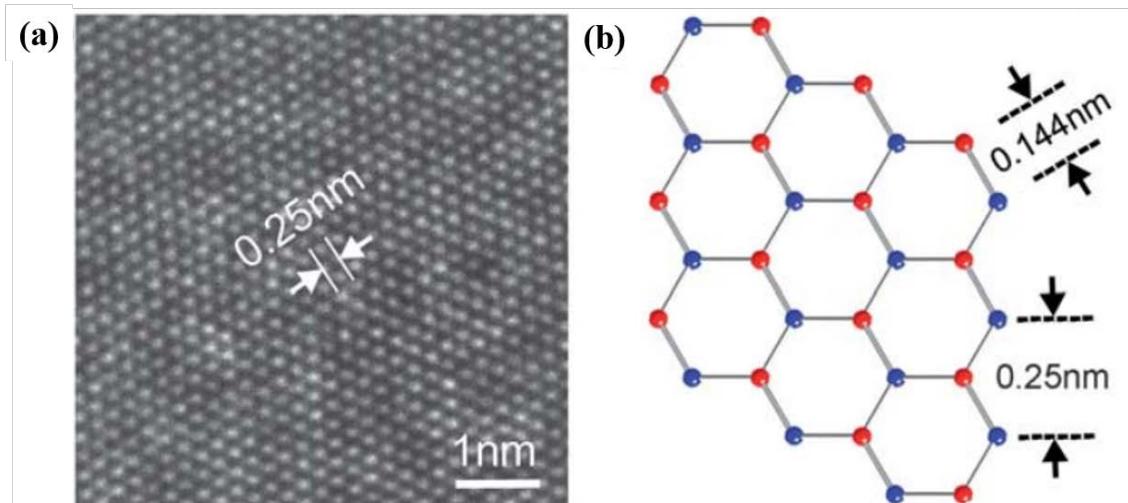


圖 2.7 (a) 六方晶氮化硼於高解像能電子顯微鏡下的成像 (b) 結構示意圖[33]

此種材料有著許多的特性，讓它能被應用於諸多方面。舉例來說，像是其與石墨烯之間的晶格常數差異非常小 (~1.7%) [34]、能調控石墨烯的能帶寬來製作電晶體[35]。另外，六方晶氮化硼有著非常寬的能帶 (~5.9 ~ 6.1 eV) [36], [37]，因此可作為良好的絕緣體。同時六方晶氮化硼有著穩定的結構、極少的懸鍵（dangling bonds）和極低的缺陷密度（defect density），因此有著原子尺度的平坦表面[36]，使其在二維電晶體的領域內被廣泛應用。其它的特性包含高透光率（二維六方晶氮化硼於 250 ~ 900 nm 的波段中約有 99% 的穿透率）[38], [39]、高熱傳導性（常溫下 ~600 W K⁻¹m⁻¹）[40], [41]、高溫度穩定性、抗酸鹼性和高耐衝擊性等等在各個領



域中都相當迷人的特質。

最常見的六方晶氮化硼製備方式有層離法 (exfoliation) [42], [43], [44]、液相層離法 (liquid mediated exfoliation) [45], [46], [47]、化學氣相沉積法 (chemical vapor deposition, CVD) 與物理氣相沉積法 (physical vapor deposition, PVD) [48] 等。單層的六方晶氮化硼厚度約為 0.33 nm[49]，六方晶氮化硼晶格間的主要拉曼振動模式為 E_{2g} ，多層六方晶氮化硼的拉曼光譜峰值約會落在 $1363\text{--}1367\text{ cm}^{-1}$ 之間，層與層間的作用力與不同的磊晶溫度會使得拉曼光譜紅移。另一方面，在低層數時，拉曼光譜在不同磊晶條件下，氮與硼之間的鍵結長度微幅縮短會造成藍移現象。單晶狀態下的拉曼光譜所得到的拉曼位移則約在 1366 cm^{-1} [36], [49]，

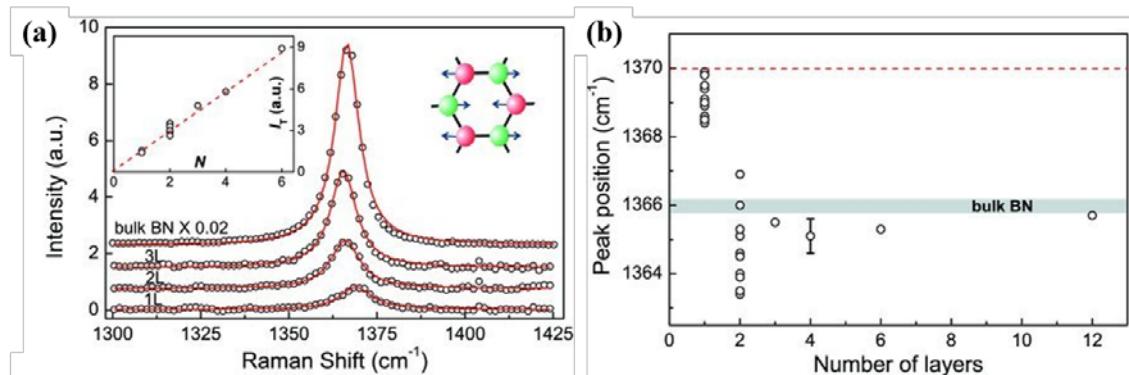


圖 2.8 (a) 氮化硼的拉曼光譜 (b) 拉曼位移的峰值[49]



2.3 二維電晶體之文獻回顧

隨著科技的進展，現今許多電晶體元件的尺寸微縮工藝已趨近於光學製程的極限。因此，若要提升電晶體的效能，則可從電晶體的製程結構或是材料本身特性來著手，低維度的材料作為一種有效的方法，可以使電晶體之效能表現獲得提升。

相比於一維材料，二維材料所製作的電晶體可以更簡單地去堆疊複雜結構，較符合現今半導體工藝之趨勢。最早被研究的二維材料為石墨烯，因其擁有諸多特別的物理性質[2], [3], [50]，還有極高的載子遷移率[51]。但也因石墨烯是個無能隙材料，需要經過調製才能做為半導體被使用，自此，二維半導體的研究方向就開始往其它二維材料發展。其中又以過渡金屬硫化物為半導體領域中的主要研究目標[52], [53]。

早期的過渡金屬硫化物電晶體之電性表現普遍不佳，載子遷移率約落在 $0.5\sim 3 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ ，其開關特性也較不明顯[54]。原因來自於較薄層數的二維材料在可見光範圍內幾乎是透明的，且製程技術尚不成熟，因此用來製作元件的二維材料難以真正去實現”二維元件”這一原子尺度上的極限。歷史上第一個電性表現良好的過渡金屬硫化物電晶體是由 B. Radisavljevic *et al.* 於 2011 年開發出來，他們使用單層二硫化銦作為主動層[18]，並使用二氧化鈿 (hafnium oxide, HfO_2) 作為閘極介電層，於常溫下有著至少 $200 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ 的載子遷移率，以及 1×10^8 的開關電流比。二硫化鎢之電晶體則於 2012 年，在 Hwang *et al.* 的研究下被開發出來[55]。他們使用了化學方式合成的二硫化鎢薄片作為主動層，其厚度約為 13 nm (約 18-20 層)，並以 30 nm 的氧化鋁作為介電層，電極部分則使用了鈦金電極。圖 2.10 為該元件的轉換特性曲線與輸出特性曲線，從中可以觀察到，二硫化鎢電晶體在正閘極偏壓與負閘極偏壓的狀況下均能呈現開啟狀態，顯示了其作為雙極性電晶體的潛力，但其輸出特性曲線也顯示出二維元件的另一個主要問題：蕭特基能障與接觸電阻。因此，本章節將針對二維電晶體常見的提升電性表現方法與機制，例如降低接觸電阻、



提高開關電流比、提升載子遷移率與元件耐受性等方面進行介紹。表 2.1 則整理了過渡金屬硫化物電晶體的相關文獻。

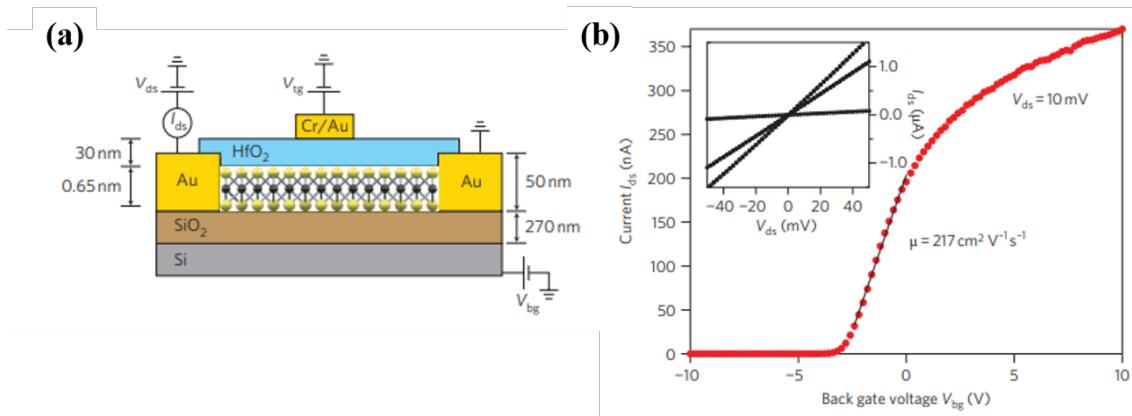


圖 2.9 B. Radisavljevic *et al.* 製作之具有二氧化鎵介電層的二硫化鉬場效電晶體

(a) 電晶體結構圖 (b) 轉換特性曲線[18]

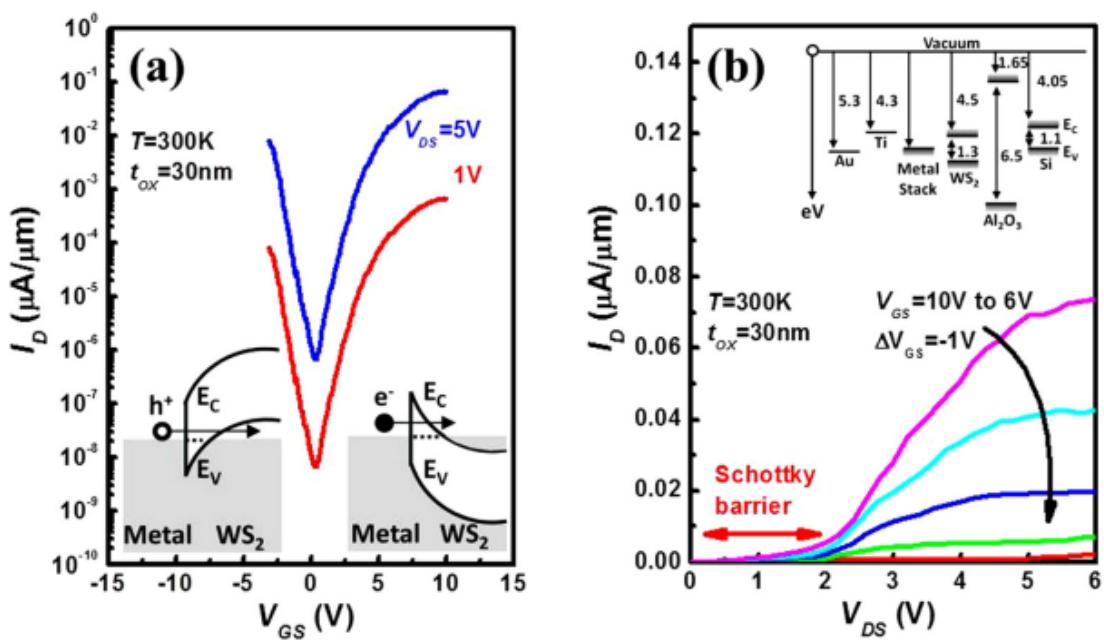


圖 2.10 Hwang *et al.* 所製作的二硫化鎬電晶體之 (a) 轉換特性曲線 (b) 輸出特性曲線[55]



表 2.1 二維材料電晶體之相關文獻回顧整理

First author/year	Structure (up/to/down)	Detail of TMDs	Annealing condition	Mobility (cm ² /Vs)	S.S. (V/dec)	On/off ratio	Ref.
Novoselov 2005	Au/MoS ₂ / SiO ₂ /Si	Exfoliated MoS ₂	X	0.5~3	X	X	[54]
Radisavljevic 2011	Au/Cr/HfO ₂ /Au /MoS ₂ /SiO ₂ /Si	Exfoliated 1L-MoS ₂	Ar/H ₂ 200 °C	~200	0.074	10 ⁸ (RT)	[18]
Hwang 2012	Au/Ti/WS ₂ / Al ₂ O ₃ /Si	Synthesized ML-WS ₂	X	X	X	10 ⁴ / 10 ⁵ (h ⁺ and e ⁻)	[55]
Kim 2012	Au/Ti/MoS ₂ / Al ₂ O ₃ /Si	Exfoliated ML-MoS ₂	Ar/H ₂ 200 °C	80	X	10 ⁵	[56]
Das 2013	Al ₂ O ₃ /Sc/Ni/ MoS ₂ /SiO ₂ /Si	Exfoliated 10 nm-MoS ₂	X	184 to 700 w/ top Al ₂ O ₃	X	X	[57]
Withers 2014	Au/Cr/WS ₂ / (hBN)/ SiO ₂ /Si	Exfoliated 1L/4L WS ₂	X	On SiO ₂ 0.23/17 On hBN x/80	X	X	[58]
Ovchinnikov 2014	Au/WS ₂ /SiO ₂ / Si	Exfoliated 1L/2L WS ₂	Ar/H ₂ 200 °C	(at 83 K) 140/300	X	10 ⁶	[59]
Iqbal 2015	(hBN)/Au/Al/ WS ₂ /(hBN)/ SiO ₂ /Si	Exfoliated 1L WS ₂ (300K / 5K)	Ar/H ₂ 200 °C	(w/o hBN) 80 / 180 (w/ hBN) 185 / 486	X	10 ⁷	[60]

First author/year	Structure (up/to/down)	Detail of TMDs	Annealing condition	Mobility (cm ² /Vs)	S.S. (V/dec)	On/off ratio	Ref.
Khalil 2015	Au/Cr/WS ₂ / SiO ₂	Exfoliated + LiF doping FL WS ₂	X	34.7	X	10 ⁶	[25]
Yun 2015	Au/Ti/WS ₂ / SiO ₂ /Si	CVD 1L WS ₂	N ₂ 200 °C	20	0.5	10 ⁸	[61]
C. D. English 2016	Au/Al ₂ O ₃ /Au/Ti MoS ₂ /SiO ₂ /Si	CVD 1L MoS ₂	X	34(w/o TG) 30(w/ TG)	0.08	~10 ⁵	[62]
Gong 2016	Al ₂ O ₃ /Au/WS ₂ Al ₂ O ₃ /Ti/PI	CVD 1L WS ₂	X	2~10	X	10 ⁶	[63]
Smithie 2016	Au/MoS ₂ / SiO ₂ /Si	CVD 1L MoS ₂	Vacuum 200 °C	20	X	>10 ⁴	[64]
Yu 2016	Au/MoS ₂ / Al ₂ O ₃ /Pd/Au/Cr	CVD 1L MoS ₂	X	80 (in avg. of 40)	X	10 ⁸	[65]
Aji 2017	Au/Ti/(MLG)/ WS ₂ /SiO ₂ /Si	CVD 1L WS ₂	Vacuum 200 °C	5(w/ Ti/Au) 50(w/ MLG)	X	10 ⁶ 10 ⁷	[66]
Smithie 2017	Au/Ag/MoS ₂ / SiO ₂ /Si	CVD 1L MoS ₂	Vacuum 250 °C	34.4	X	10 ^{6.5}	[67]
Xu 2018	Au/HfO ₂ /Au/ MoS ₂ /sapphire	CVD 1L MoS ₂	Ar	70	0.15	>10 ⁷	[68]

First author/year	Structure (up/to/down)	Detail of TMDs	Annealing condition	Mobility (cm ² /Vs)	S.S. (V/dec)	On/off ratio	Ref.
Smets 2019	Pd/Ni/MoS ₂ / HfO ₂ /TiN/ SiO ₂ /Si	MOCVD 4L MoS ₂	X	15	0.08	10 ⁸	[69]
Wang 2019	Au/In/MoS ₂ / SiO ₂ /Si	CVD 1L MoS ₂ Exf. FL WS ₂	Ar/H ₂ 200 °C	170 85	X	10 ⁶ 10 ⁵	[70]
Sebastian 2021	Au/NiTMD/ Al ₂ O ₃ /Pt/TiN/ p ⁺⁺ -Si	MOCVD + wet transfer 1L WS ₂ 1L MoS ₂	X	24 ± 3 (MoS ₂) 24 ± 9 (WS ₂)	0.45 (MoS ₂) 0.55 (WS ₂)	3.4 × 10 ⁷ (MoS ₂) 2.7 × 10 ⁷ (WS ₂)	[71]

*1L = 1 layer, FL = Few layer (3~10L) , ML = Multi-layer (>15L) .



2.3.1 二維電晶體之結構變化

有鑑於二維過渡金屬硫化物電晶體容易受到環境的影響而使其電性表現變差，舉例而言，在 Ovchinnikov *et al.*的研究中[59]，二硫化鎢電晶體在大氣環境下之電性量測，與真空環境下之電性量測有著十分大的差異。其它過渡金屬硫化物之電晶體也有著類似的表現[72], [73]，因此大多數的電性量測都在真空環境下進行。一般來說，二硫化鎢電晶體的載子遷移率約落在 $40 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 至 $60 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 之間[59], [74]，並且會受到介面中的帶電雜質（charged impurities）和矽基板平整度的影響[58], [73]。雖然在二維石墨烯元件中所應用到的懸浮結構或許能提供可觀的效能改善[51]，但對於電晶體製程而言，此種結構有著太多的限制，因此需要研發出其它能在未來半導體製程中實用的方法。在此，有一個理想的材料選擇，即為六方晶氮化硼（hexagonal Boron Nitride, hBN），如前述提到的，六方晶氮化硼有著諸多優良特性，包括其相對穩定（惰性材料）、絕緣（寬能帶）、足夠平坦（原子尺度上的平坦）且較少懸鍵（dangling bond）與帶電雜質，因此足以用來消除二硫化鎢電晶體中，來自於材料表面的相關效應[75], [76], [77]。

Withers *et al.*首先於 2014 年使用了層離法獲得的六方晶氮化硼作為二硫化鎢電晶體的平坦層，使元件的載子遷移率從 $17 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 增加至 $80 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ [58]。接著，Iqbal *et al.*於 2015 年結合了化學氣相沉積（Chemical Vapor Deposition, CVD）的六方晶氮化硼與透過層離法獲得的單層二硫化鎢，製作出在常溫下能有 $214 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 的載子遷移率，與開關電流比達到 10^7 之二維電晶體[60]。具體方法如下：首先將 CVD 成長出的 6.8 nm 六方晶氮化硼（約為九層）透過聚甲基丙烯酸甲酯（polymethyl methacrylate, PMMA）與濕式轉移法轉移至有 300 nm 二氧化矽之矽基板上，並透過氧電漿將剩餘之 PMMA 殘留物給清除掉，以確保介面的乾淨。隨後直接使用膠帶層離法於六方晶氮化硼/矽基板上去獲得單層二硫化鎢，並在氮氣環境下使用深紫外光（deep ultraviolet light, DUV）來去除殘留於二硫化鎢表面之氧



氣或氧基化合物，此步驟可以造成類似於 N-型摻雜的效果，進而提高電晶體之電性表現[78], [79]。金屬電極則使用了鋁/金電極，相較於鉻/金電極，於此研究團隊中擁有著較低的蕭特基能障。關於金屬電極的影響會於下一段落中探討。待所有二維材料轉移完成後，會將元件進行氬氬退火處理 (2.5% 氬氣)，並於真空中進行量測，圖 2.11 為不同結構電晶體的轉換特性曲線，可以看到與單層二硫化鎢結構和雙層二硫化鎢/六方晶氮化硼結構相比，六方晶氮化硼/二硫化鎢/六方晶氮化硼三明治結構 (sandwiched structure) 的電晶體，有著極佳的載子遷移率 (分別為 80, 163, $214 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$) 與次臨界擺幅。這裡也有一件稍微值得注意的地方在於，兩個三明治結構的元件有著不小的差異，這也顯示了二維材料電晶體有著不小的元件差異性 (device-to-device variation)。圖 2.12 表示出此研究中使用鈦/金電極的二硫化鎢電晶體均屬於歐姆接觸 (ohmic contact)。圖 2.13 則是電晶體的特徵參數與溫度的作圖，在此可以更明顯地觀察到，當六方晶氮化硼被引進二硫化鎢電晶體的結構後，電性表現可以獲得大幅的提升，三明治結構的電晶體於絕對溫度 5 K 時的載子遷移率達到了 $486 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ 。關於造成此現象的機制並沒有於此研究中被探討到，但其中一個可能原因來自於六方晶氮化硼能作為平坦層，消除原本二氧化矽/矽基板上的表面效應，像是表面粗糙度 (矽基板相較於六方晶氮化硼是更為粗糙)、帶電雜質與懸鍵，如在石墨烯元件中發現過類似的效應[80], [81]、或是二硫化鎢表面的能量帶被六方晶氮化硼給改變，因此降低了蕭特基能障。此外，頂層之六方晶氮化硼也能作為電晶體的保護層，防止通道層受到大氣環境汙染，進而提高電晶體的穩定性。

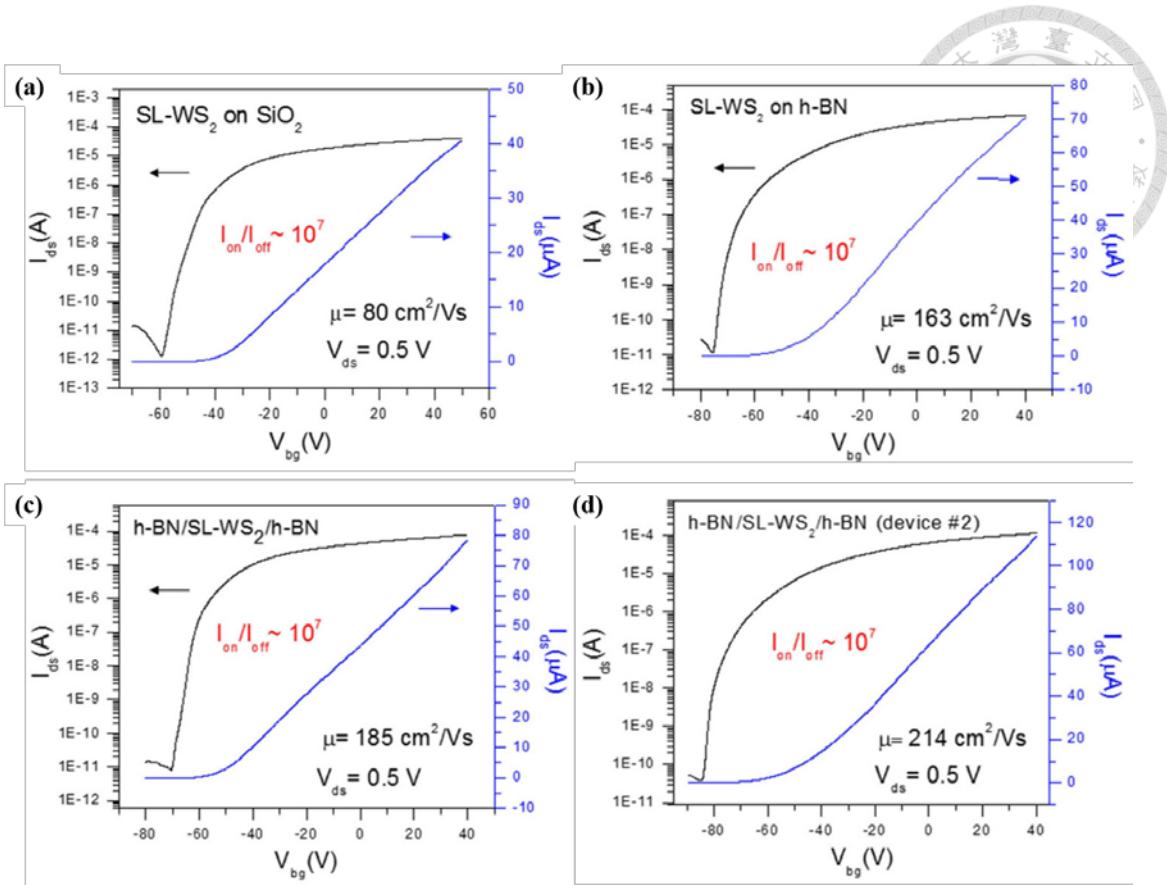


圖 2.11 不同結構的二硫化鎢電晶體之轉換特性曲線，黑線為對數尺度，藍線達憲性尺度 (a) 單層二硫化鎢結構 (b) 雙層二硫化鎢/六方晶氮化硼結構 (c-d) 三明治結構[60]

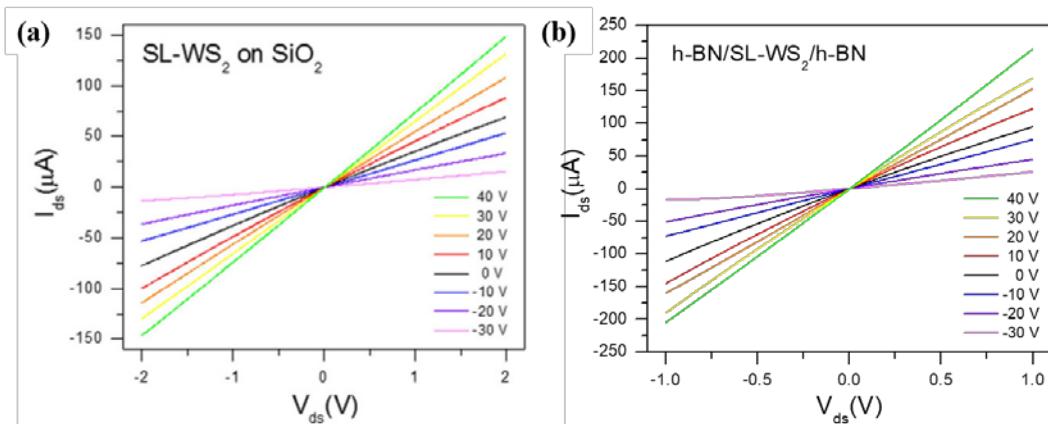


圖 2.12 不同結構的二硫化鎢電晶體之輸出特性曲線 (a) 單層結構 (b) 三明治結構，表示此元件的電極是屬於歐姆接觸[60]

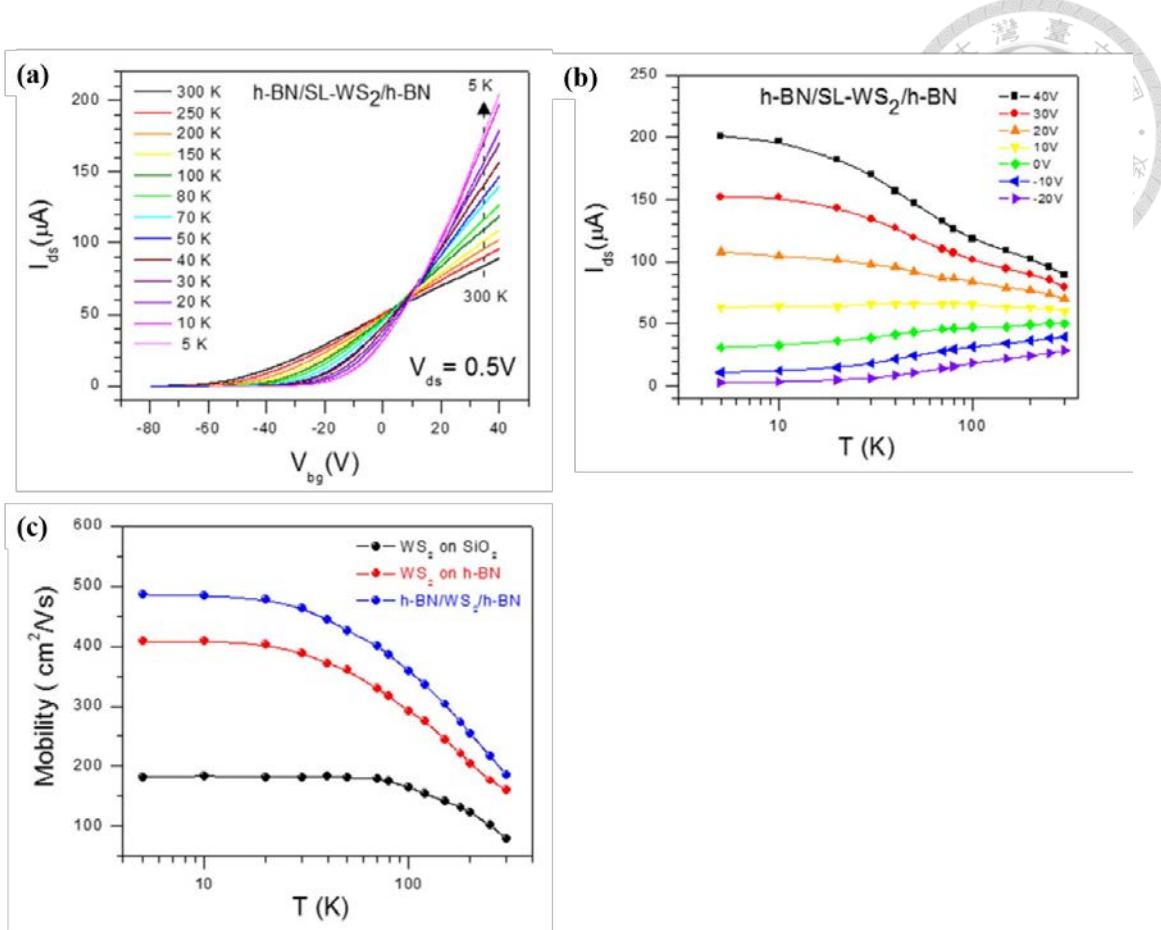


圖 2.13 隨著溫度變化的 (a) 三層結構之線性坐標軸轉換特性曲線 (b) 三明治結構之最大開狀態汲極電流 (c) 不同結構下之載子遷移率[60]



2.3.2 金屬電極的材料選擇、能帶彎曲與接觸電阻

一般來說，金屬與半導體界面處的能帶彎曲會產生一個能障(potential barrier)，也就是蕭特基能障(Schottky barrier)。蕭特基能障的高度(Schottky Barrier Height, SBH, Φ_B)是影響接觸電阻的其中一個主因，根據 Schottky–Mott rule，其取決於金屬的功函數(work function, Φ_M)與半導體的電子親和力(electron affinity, χ)或游離能(Ionization potential, I)之差，如下式所示：

$$\begin{aligned}\Phi_{Be} &= \Phi_M - \chi \\ \Phi_{Bh} &= I - \Phi_M\end{aligned}\quad \text{式 2.9}$$

其中， Φ_{Be} 代表對電子的蕭特基能障，而 Φ_{Bh} 則代表對電洞的蕭特基能障。因此，若能選擇適合的金屬電極，便能將蕭特基能障降低至零來得到最低的接觸電阻值。然而，在某些情況下，儘管選擇了很相配的金屬/半導體組合，蕭特基能障還是無法被降至零。原因可以來自因金屬在介面處引致的能態(metal-induced interface states)、元素排列不整(disorder)、存在於材料表面的雜質(surface impurities)或是在介面處產生的偶極子(dipoles)等。這些因素使得半導體的費米能階更無法離開電荷中性水平(Charge Neutrality Level, CNL)，此即被稱為費米能階釘扎(Fermi-level Pinning, FLP)效應[70], [82], [83], [84], [85]。至於二維材料的費米能階釘扎效應的起因，目前依然沒有被詳細探明出來。根據 McDonnell *et al.* 和 Addou *et al.* 的推測，可能的起因來自於過渡金屬硫化物中的硫族空缺，以及類金屬缺陷(metallic-like defect)等等[86], [87]。關於費米能階釘扎效應的強度，可以使用釘扎因子 S (pinning factor) 來進行量化：

$$S = \frac{d\Phi_B}{d\Phi_M} \quad \text{式 2.10}$$



當 $S=1$ 時，代表釘扎效應很弱，蕭特基能障會隨著功函數改變而變化；當 $S=0$ 時，則代表釘扎效應很強，改變金屬功函數無法相應的降低蕭特基能障。因此，為了降低蕭特基能障帶來的高接觸電阻值，金屬接觸的材料選擇也是達成高性能元件前不可或缺的一步。

因為二維材料在厚度上的尺度以及晶格的排列，良好的金屬/半導體介面是絕對必要的。在二維材料的製程中最常被使用到的金屬接觸結構是上接觸 (top contact) 結構，即是將金屬沉積於二維材料之上，因此也被稱為面接觸結構 (surface contact)。在不考慮費米能階釘扎效應的情況下，要達到歐姆接觸的只需透過選擇適合在範圍功函數之中的金屬即可。具體而言，N 型的過渡金屬硫化物會搭配低功函數之金屬，以使得費米能階能一直高於導帶；反之，P 型的過渡金屬硫化物會搭配高功函數之金屬，以使費米能階維持在價帶之下。舉例來說，钪 (scandium, Sc) 作為一種低功函數的金屬 ($\sim 3.5 \text{ eV}$)，常被使用作為元件的金屬電極，當其與二硫化鉬搭配時，理論計算上的蕭特基能障與接觸電阻分別為 30 meV 和 $0.65 \text{ k}\Omega \cdot \mu\text{m}$ ，是一個良好的數值。然而，實際元件中的接觸電阻卻為 $5\text{--}10 \text{ k}\Omega \cdot \mu\text{m}$ ，這顯示了金屬/半導體接觸介面有著不同於傳統薄膜電晶體的因素，例如金屬引致的界面能態，導致費米能階釘扎效應無法被忽略[88]。不同金屬的功函數以及過渡金屬硫化物的電子親和力與游離能可以參考圖 2.14。Kim *et al.* 使用不同的金屬電極（鈦、鎢、金與鈀）對單層的二硫化鉬以及二碲化鉬 (MoTe_2) 之釘扎因子進行研究[89]。結果顯示二硫化鉬與二碲化鉬的釘扎因子分別為 0.11 與 -0.07，代表這兩種材料有著非常明顯的費米能階釘扎效應，其可能的原因是來自於金屬與半導體層的介面產生了應力，造成了二維材料的扭曲 (distorted)。這點可以由穿透式電子顯微鏡 (Transmission Electron Microscopy, TEM) 之成像得知，如圖 2.15 所示，沒有金屬電極部分的通道層之二硫化鉬較為平坦，反之，在金屬電極層之下的二硫化鉬有著較為明顯的缺陷與扭曲。Sotthewes *et al.* 也對其它過渡金屬硫化物的釘扎因子進行



了研究[90]。他們使用導電式原子力顯微鏡（Conductive Atomic Force Microscopy, C-AFM）與三種不同功函數的針尖，作為電極的替代，去分析材料，如此一來便能將缺陷引致的能態（Defects-Induced gap states, DIGS）（例如晶體本身的缺陷與晶體的褶皺等）帶來的影響降至最低。他們首先對品質較高（defect-free）的晶體區域進行釘扎因子的計算，二硫化鉬、二硒化鉬、二碲化鉬、二硫化鎢以及二硒化鎢的釘扎因子分別為：0.30、0.19、0.11，0.21 和 0.28，代表費米能階釘扎效應很明顯。此結果顯示了過渡金屬硫化物的費米能階釘扎效應是由 Metal-Induced Gap State (MIGS) 主導的。在此之上，他們還有針對缺陷密度較高的晶體區域進行釘扎因子的萃取，如上述材料順序之釘扎因子分別為：0.11、0.11、0.04、0.08 和 0.09，代表著 DIGS 會增強約 30% ~ 40% 的費米能階釘扎效應。

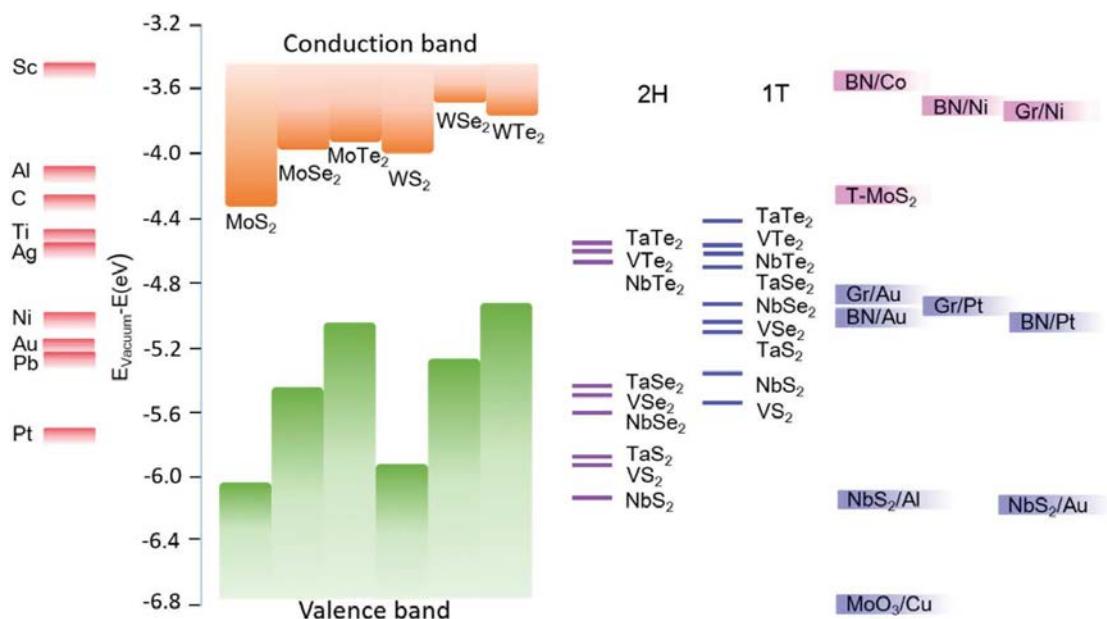


圖 2.14 金屬的功函數與 TMDs 的電子親和力，圖右側為插入緩衝層後之金屬功函數的計算結果[91]

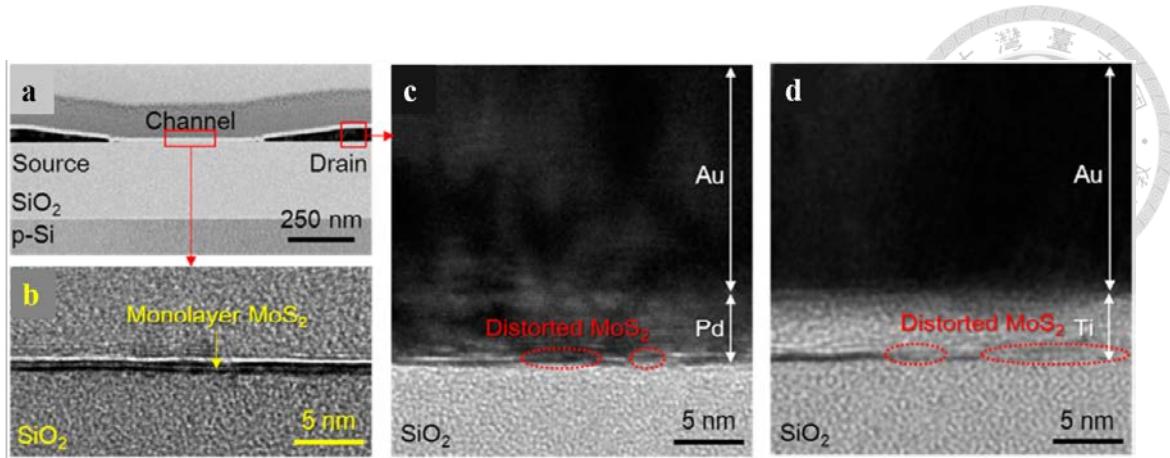


圖 2.15 二硫化鎢電晶體的 TEM 成像[89] (a) 整體元件成像 (b) 通道層成像
(c-d) 鈀與鈦電極下，變形之二硫化鉬通道層

因此雖然金屬材料的功函數是一個很重要的選擇依據，但何種金屬能不在金屬/半導體介面處產生新的能態也是另一個很重要的課題。例如 English *et al.* 透過在超高真空環境下蒸鍍金電極 (Ultra-High Vacuum deposition, UHV)，來得到一個較少缺陷的介面。在無額外摻雜的情況下，其常溫下的接觸電阻為 $740 \Omega \cdot \mu\text{m}$ [92]。是 Wang *et al.* 使用銨/金作為電極，產生類似凡得瓦鍵結的金屬接觸面[70]，如圖 2.16 (b) 所示。這種使用金覆蓋層 (gold-capping layer) 的銨金屬不會於與半導體層產生化學反應，也不會於金屬/半導體介面處形成扭曲、應變與缺陷，因此可以有著非常低的接觸電阻值 (常溫下約 $3.3 \text{ k}\Omega \cdot \mu\text{m}$)。與相同載子濃度下之 UHV 的金電極或其它種金屬電極相比，不論在常溫中還是低溫下，都有著較低的接觸電阻，如圖 2.16 (d-e) 所示。另外，該研究指出，雖然銨的功函數較低，但可以透過更換覆蓋層材料的方式，能保留費米能階釘扎效應弱化的情形下同時提升金屬電極的功函數。他們改用比金擁有更高功函數的金屬鈀 (palladium, Pd) 作為覆蓋層，與二硒化鎢雙極性電晶體 (bipolar transistor) 結合，來研究此效應。如圖 2.17 (b) 所示，該電晶體的 P 型表現在更換了金屬覆蓋層以後得到了提升。因此，使用銨作為接觸電極，並透過不同功函數的金屬覆蓋層，會是一個不錯的改善接觸電阻方法。

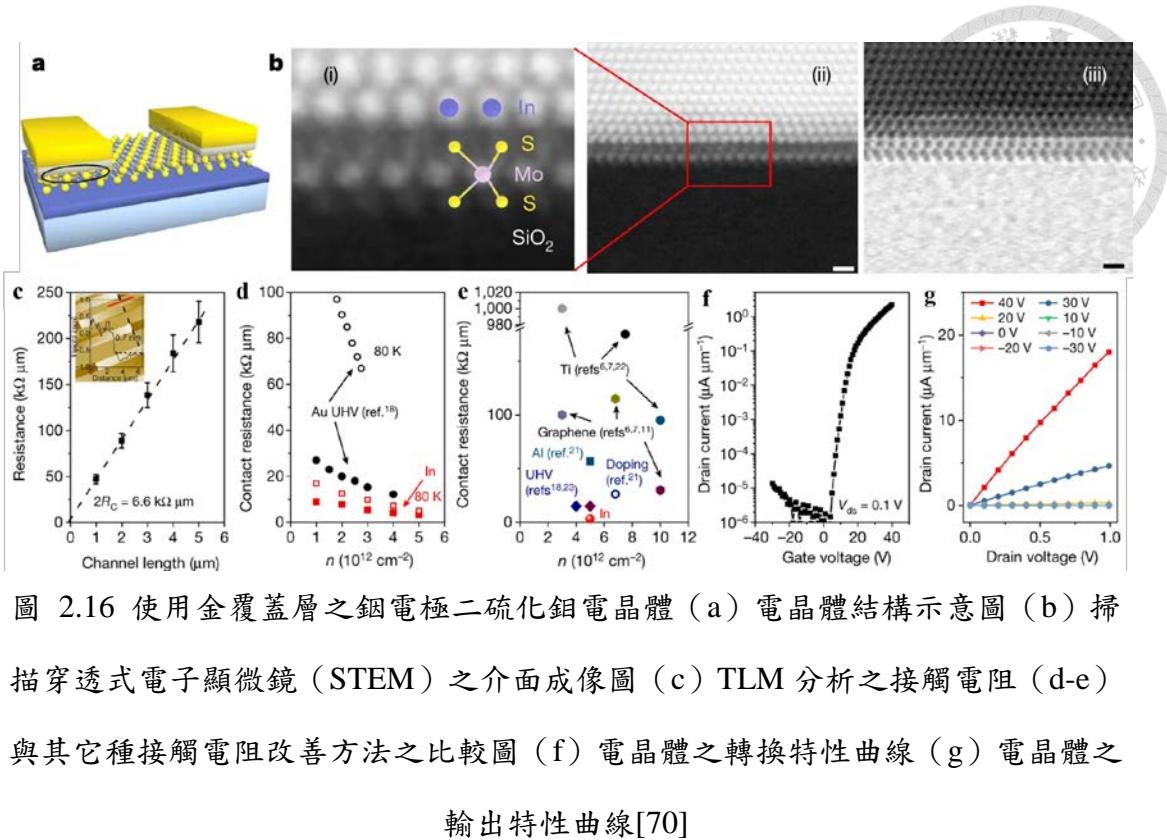


圖 2.16 使用金覆蓋層之銅電極二硫化銅電晶體 (a) 電晶體結構示意圖 (b) 掃描穿透式電子顯微鏡 (STEM) 之介面成像圖 (c) TLM 分析之接觸電阻 (d-e) 與其它種接觸電阻改善方法之比較圖 (f) 電晶體之轉換特性曲線 (g) 電晶體之輸出特性曲線 [70]

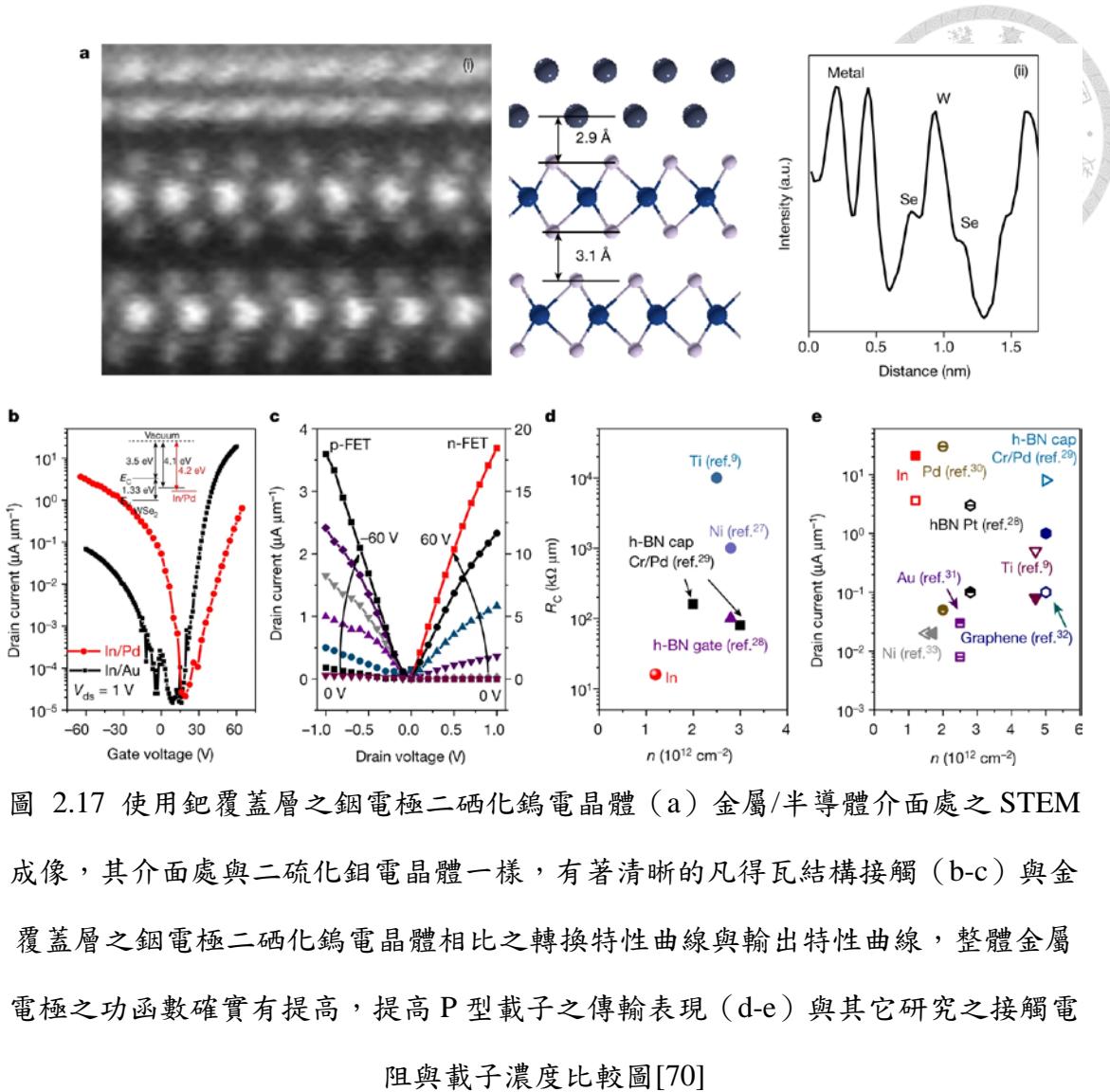
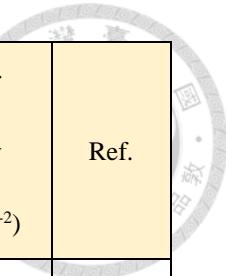


圖 2.17 使用鈀覆蓋層之銻電極二硒化鎢電晶體 (a) 金屬/半導體介面處之 STEM 成像，其介面處與二硫化銅電晶體一樣，有著清晰的凡得瓦結構接觸 (b-c) 與金覆蓋層之銻電極二硒化鎢電晶體相比之轉換特性曲線與輸出特性曲線，整體金屬電極之功函數確實有提高，提高 P 型載子之傳輸表現 (d-e) 與其它研究之接觸電阻與載子濃度比較圖 [70]

表 2.2 二維電晶體之蕭特基能障和接觸電阻相關文獻整理

First author/ year	Active material	Thickness (nm) and method	SBH (meV)	R _C (kΩ · μm)	Carrier density (10 ¹² cm ⁻²)	Ref.
Kim 2017	Exfoliated MoS ₂	Pinning factor = 0.11 Ti Cr Au Pd	180 110 350 370	X ~85 X X	X	[89]
Das 2013	Exfoliated MoS ₂	Sc/Ni = 30/20 Pt = 50 Ni = 50 Ti = 50	30 230 150 50	5k X X X	2.8 X X X	[57] [88]
Khalil 2015	Exfoliated WS ₂	Cr/Au = 8/60 Using LiF doping Pristine	X	0.9 31.3	X	[25]
English 2016	Exfoliated MoS ₂	Ultra-high vacuum (10 ⁻⁹ Torr) evaporation of 40 nm Au	150	0.74	1~10	[92]
Park 2016	Exfoliated WS ₂	Ti or Pd contact metal with TiO ₂ interlayer	240 to 120 by TiO ₂	24 (Ti) 34.8 (Pd)	X	[93]



First author/ year	Active material	Thickness (nm) and method	SBH (meV)	R _C (kΩ · μm)	Carrier density (10 ¹² cm ⁻²)	Ref.
Wang 2019	CVD MoS ₂	In/Au = 10/100	110	3.3	5	[70]
	Exfo. MoS ₂	In/Au = 10/100	x	0.8	3.1	
	CVD NbS ₂	In/Au = 10/100	x	0.22	x	
	Exfo. WS ₂	In/Au = 10/100	x	2.4	x	
	Exfo. WSe ₂	In/Pd = 3/100 (Ambipolar)	630/700* ¹	x	x	

Exfo. 代表使用層離法獲得之晶體； x 則為沒有標明

*1: 630 meV for hole, 700 for electron



2.3.3 金屬電極接觸方式

除了接觸金屬電極的材料選擇外，改變金屬電極的接觸方式也可以改善二維元件之接觸電阻。傳統的薄膜電晶體接觸電極是選用面接觸的方式 (surface contact)，將金屬電極沉積在主動層薄膜材料的上方，反之亦可行。在二維元件中，除了被廣為採用的面接觸金屬電極，還有另一種電極的接觸方式，稱為一維金屬線接觸 (one-dimensional edge contact) [94]，如圖 2.18 所示。此種接觸方法最早被使用於石墨烯元件上，具體方法為在石墨烯上面塗佈一層光阻並定義出圖形，然後利用乾式蝕刻法 (dry etching method) 將未受到光阻覆蓋的石墨烯蝕刻後，使得石墨烯的邊緣能暴露出來，隨後進行金屬電極的沉積。在沉積金屬電極之前，還會先將樣品進行電漿處理，用以去除樣品與金屬電極接觸面上可能的殘餘汙染物。

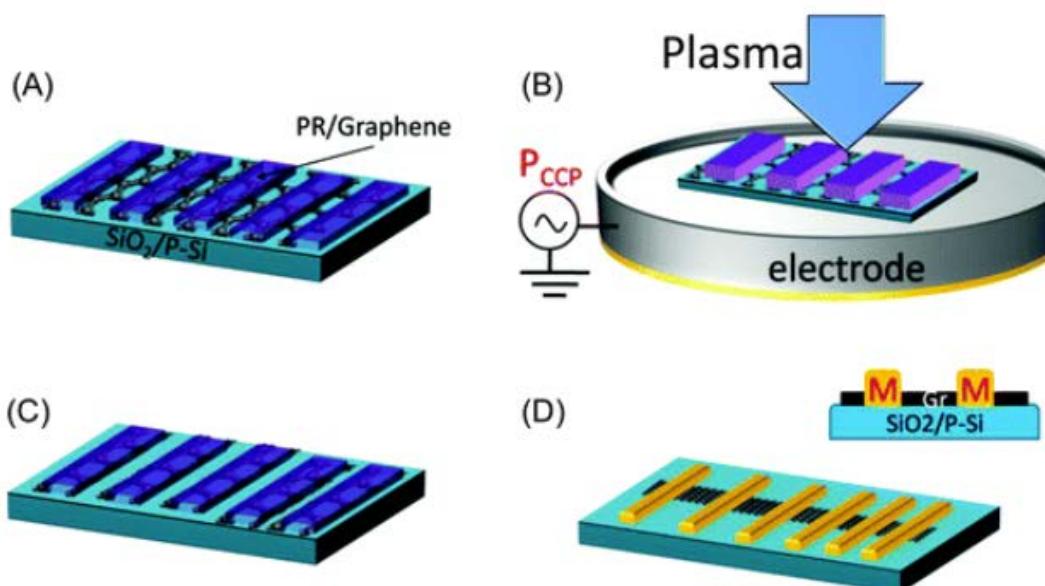


圖 2.18 一維線接觸金屬電極之製作方法示意圖[94] (A) 石墨烯與定義完成之光阻 (B) 電漿處理 (C) 電漿處理完成之後，會直接沉積金屬 (D) 使用 TLM (Transfer Length Method) 結構的石墨烯一維線接觸元件示意圖，右上角為側視圖



一維金屬線接觸降低接觸電阻的機制，來自於金屬與二維晶體的接觸方式改變。石墨烯在經過電漿處理後，原本的碳-碳鍵結（C-C bond）會被打斷，形成碳懸鍵（dangling bond）或是碳-氧鍵（C-O bond）。根據密度泛函理論（Density Function Theory, EFT）與非平衡格林函數（Non-Equilibrium Green's function, NEGF）的計算，碳-氧鍵結能提升接觸面的傳輸效率（transmission efficiency）[95]；另外，碳懸鍵能與金屬直接進行鍵結，讓原本面接觸的 π -鍵變為與石墨烯在同一個平面接觸的 σ -鍵[94], [96]，而金屬與石墨烯的 σ -鍵提供了比 π -鍵更短的結合距離（binding distance 或稱 coupling length）[97]，如圖 2.19 所示。同時，此種鍵結方式使得石墨烯的 sp^2 軌域與金屬的 d 軌域有較強的重合，提供了一個較高傳導效率的電子混合軌域（strong hybridization orbitals）[95], [98], [99]。

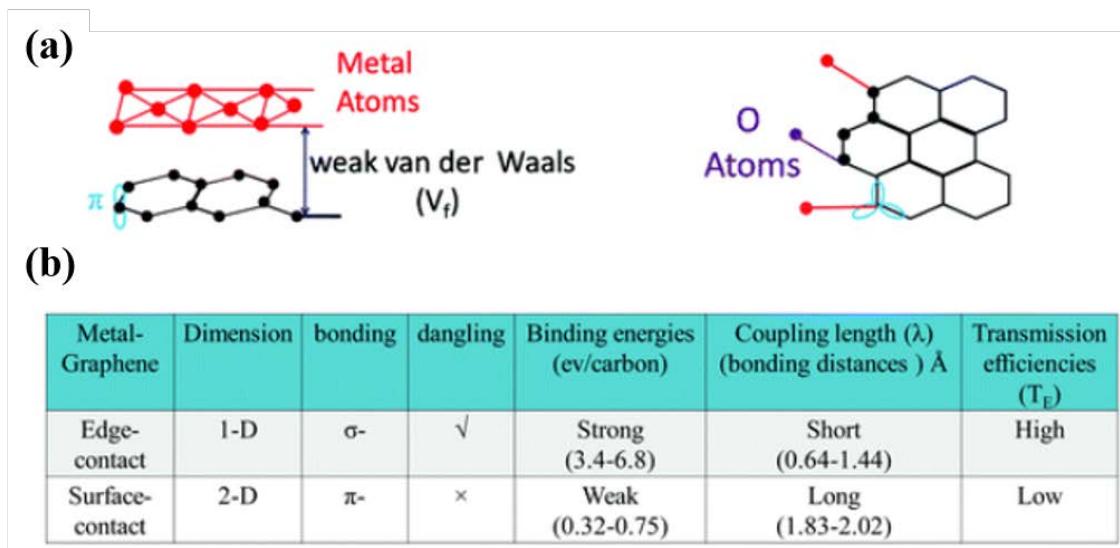


圖 2.19 線接觸與面接觸之 (a) 示意圖 (b) 比較表[94]

在一維金屬線接觸方式中，電漿處理過程的參數選擇是非常關鍵的，包含產生電漿的氣體、處理時間以及處理功率等，若是處理時間不足以在樣品邊緣處完成蝕刻，那接觸方式就會變為二維的面接觸，如圖 2.20 (C) 與 (D)；若是處理時間過長，則會使得光阻覆蓋區域底下的石墨烯會於側向被過蝕刻（lateral over etching），



如圖 2.20 (E), 增加一維線接觸的困難度。因此需針對使用氣體之種類以及處理時間等條件去進行微調，以獲得良好的一維金屬線接觸電極。

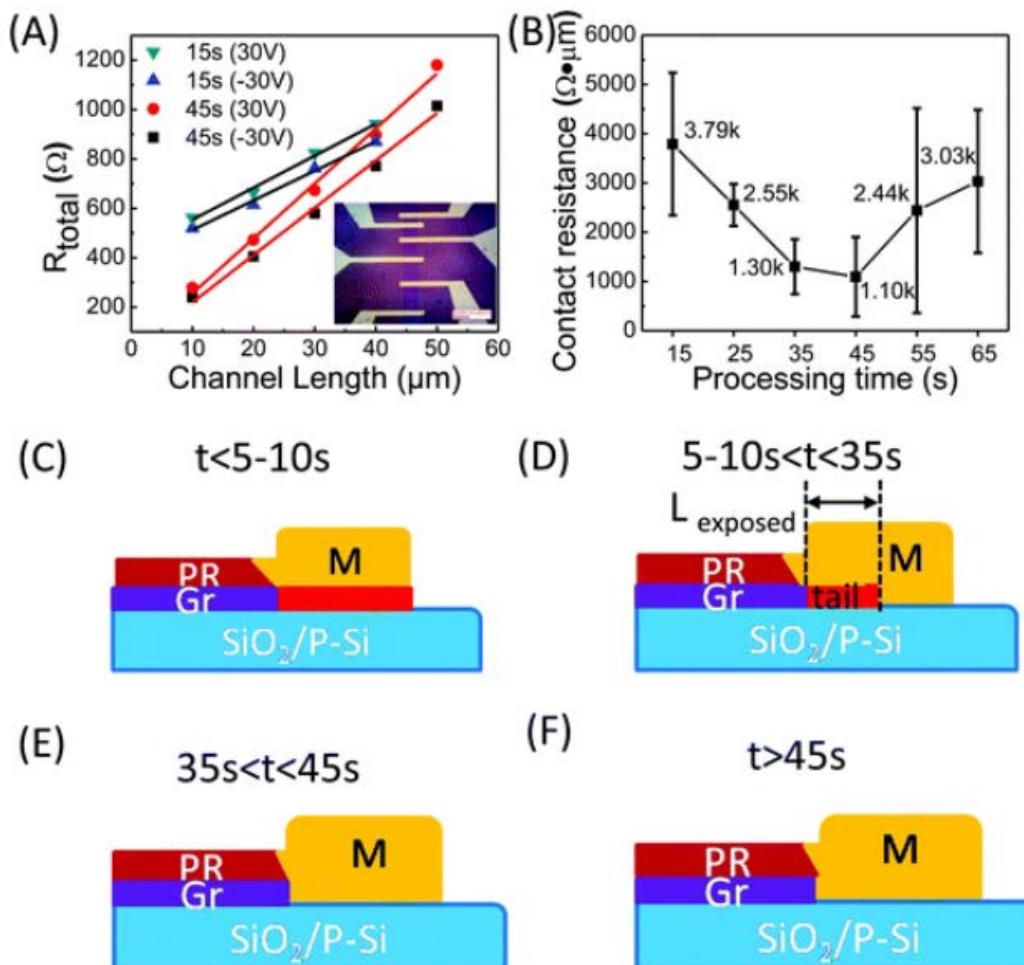


圖 2.20 不同電漿處理時間下，一維金屬電極線接觸之 (A) 總電阻對不同通道長度 (B) TLM 分析得出之接觸電阻對電漿處理時間 (C~F) 不同電漿處理時間之石墨烯蝕刻示意圖 [94]

一維線接觸方法同樣也可以使用在其它結構中或是其它材料上，像是以六方晶氮化硼作為平坦層與封裝層的石墨烯上[95]，或是相同結構的過渡金屬硫化物，例如二硫化鉬[100], [101], [102]及二硫化鎢[100], [103]等等。

除了一維線接觸法以外，二維元件也常使用面接觸式的金屬電極，但因為二維



元件在轉移過程中，金屬與二維材料界面處存在著被有機物汙染的可能性，因此，便有幾種方式能減少這類型的汙染，例如預先沉積電極法（pre-patterned electrodes）[104]，和另一種不同於傳統薄膜電晶體所使用到的面接觸金屬電極製作方式，稱之為金屬電極轉移法（Transfer Via Contact, TVC）[105], [106], [107]。TVC 需要使用六方晶氮化硼作為材料封裝層（上層）來達成，具體方法是先將上層的六方晶氮化硼蝕刻出一些凹槽，隨後沉積欲作為金屬電極的材料，例如銅、銀、金及鉑等，然後藉由乾式轉移方法（於第三章會進行介紹），先將附有金屬電極的六方晶氮化硼封裝層利用 PC 膜貼起，隨後再將欲作為主動層的二維材料黏起，例如石墨烯及二硒化鎢等，如圖 2.21 所示。如此一來，便不會使二維材料接觸到 PC 膜。另外，在沉積完金屬後的所有製程均能在手套箱之中完成，因此可以保護較不具大氣穩定性的二維材料與外界的水氣及氧氣接觸導致劣化，同時封裝層也能讓元件在製作完成後免於在大氣中劣化，如圖 2.23 (b) 所示。

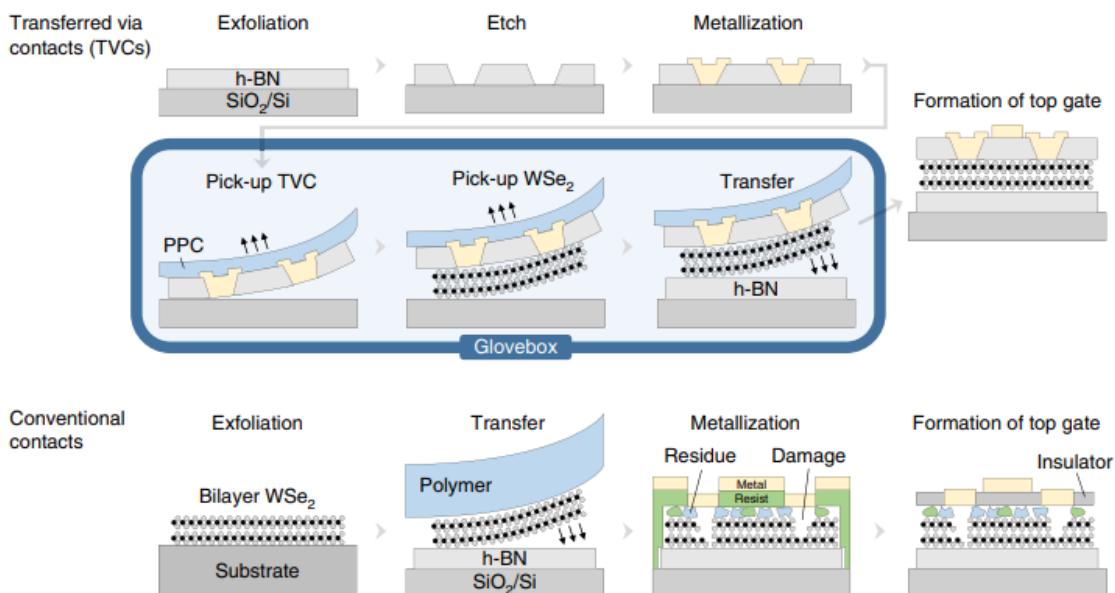


圖 2.21 金屬電極轉移法（TVC）與傳統電極接觸差異示意圖[107]

金屬電極的沉積通常是使用電子束蒸鍍法，而 TVC 的第二個優點則是避免了



二維材料在蒸鍍的過程中，與帶有高能量的金屬原子碰撞產生損傷，故能保有較好的晶體品質，如圖 2.22 及圖 2.23 (a) 所示。此種方法有個較棘手的部分在於，該如何確保金屬電極與材料之間的接觸是否良好，以及轉移金屬的底部的是否完整，故通常會在沉積金屬前先經過電漿處理，確保金屬沉積到的基板表面是乾淨且無汙染物的。

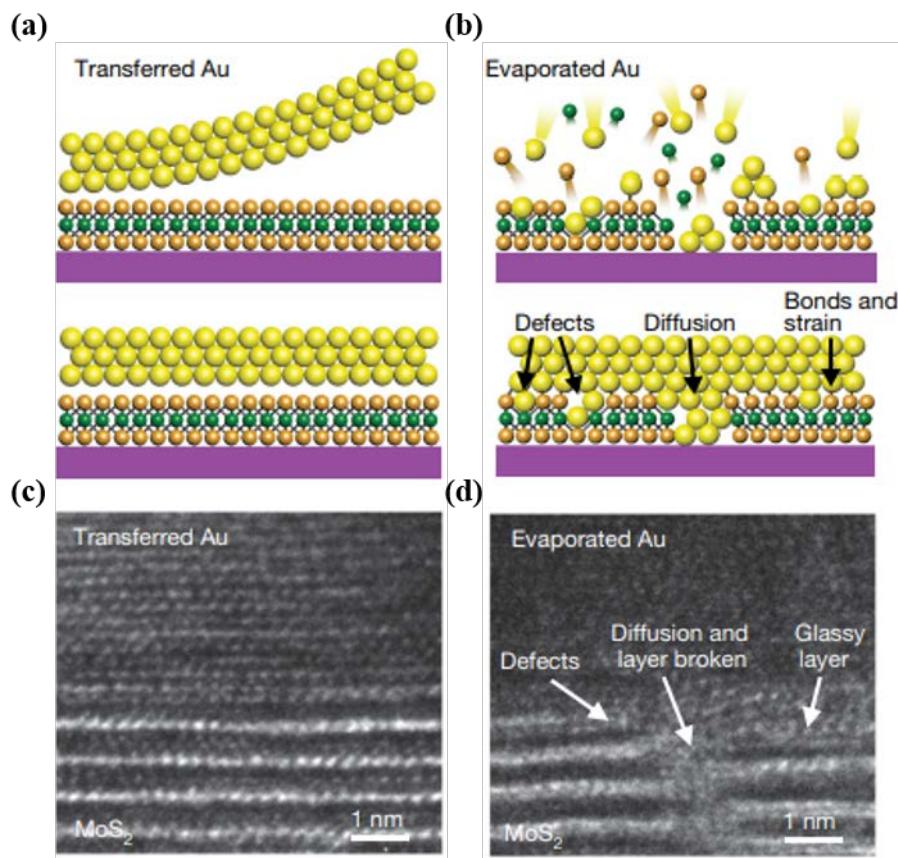


圖 2.22 轉移法與沉積法對於二維材料的 (a-b) 影響示意圖和 (c-d) 穿透式電子顯微鏡下的結構與損傷[105]

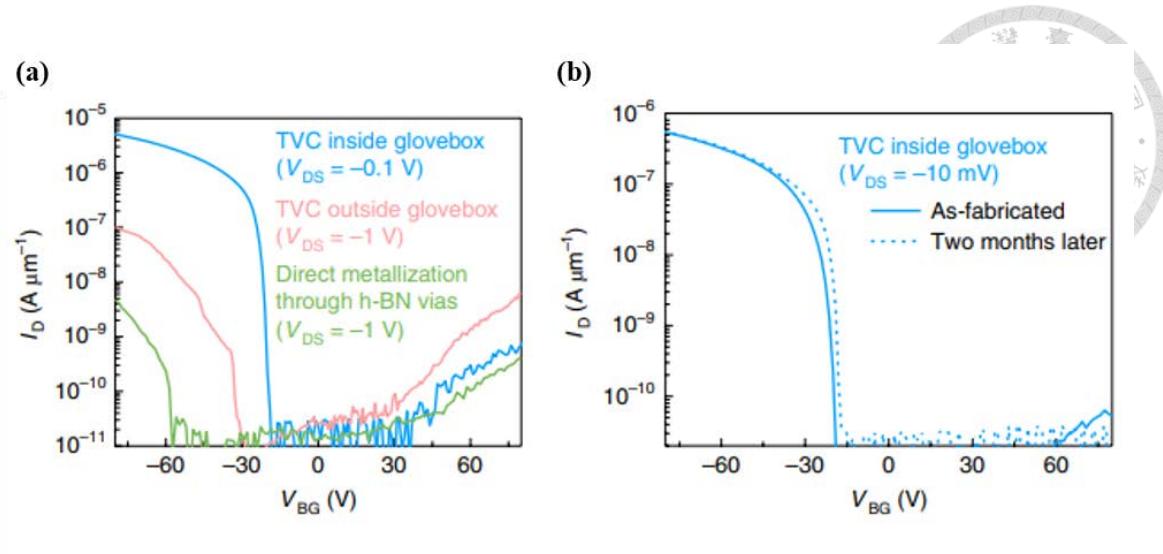
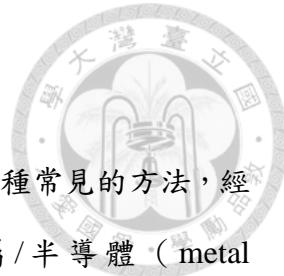


圖 2.23 雙層二硒化鎢電晶體[107] (a) 不同製程之轉換特性曲線，可以看出大氣環境對元件的影響，以及 TVC 能使金屬電極的接觸變好 (b) 該元件的穩定性測試，可以看出元件幾乎沒有劣化。



2.3.4 退火處理

在傳統薄膜電晶體的製程中，退火處理 (Annealing) 作為一種常見的方法，經常會被使用於氧化物半導體薄膜的形成，以及改善金屬 / 半導體 (metal semiconductor, MS) 接觸介面的工程，後者透過去除吸附在元件中的水氣及氧氣，還原懸鍵與表面態缺陷等，來達到降低接觸電阻的效果。於二維材料電晶體被相繼研究的今日，也被視為有效降低接觸電阻的手段之一，在使用不同材料的二維元件製程中均常被使用，例如：二硫化鉬[108], [109], [110], [111]、二硫化鎢[59], [112]、二硒化鎢[113]、黑磷 (black phosphorus, BP) [114] 及二硒化钯 (palladium diselenide, PdSe_2) [115] 等等。在此將會針對改善二維元件接觸電阻的部分進行探討。

退火處理依據處理環境的不同，可以大致分為真空退火 (vacuum annealing) [111]、惰性環境退火（氮氣或氬氣環境）[59], [109], [110], [116], [117]、含氫退火 [59], [60], [102], [118] 與高壓氫氣退火 (High-Pressure Hydrogen Annealing, HPHA) [112]。這四種退火環境都能對元件的接觸電阻產生改善的作用。在 Hagyoul Bae *et al.* 的研究中[111]，使用了二硫化鉬主動層的電晶體，並以氧化鋁 (Al_2O_3) 作為鈍化層 (passivation layer)，在 330 °C 的高真空環境下 (約 10^{-6} Torr) 進行退火處理 (High Vacuum Annealing, HVA)。實驗結果得出，元件的表面能 (surface potential) 在經過 HVA 處理後會下降，因此平能帶位能 (flat-band energy, E_{FB}) 也會因此下降，這將使得通道中的電子濃度上升，汲極電流也跟著上升，如圖 2.24 (a) 所示，此種現象也可以被視為有 N-型摻雜物 (N-type dopant) 帶來的效應。前述提到的這種 N-型摻雜物其實是來自於主動層中的硫元素在經過 HVA 處理後逸散而產生的硫空缺，這點透過俄歇電子能譜分析 (Auger electron spectroscopy, AES) 可以獲得證實，而硫空缺則在二硫化鉬電晶體中扮演了電子施體 (electron donor) 的角色[119]，如圖 2.25 (a-b) 所示。由硫空缺所扮演的電子施體造成的電子濃度提高進而降低平能帶位能，與其它的研究也有一致的趨勢[119], [120], [121]。因此，可以藉由 HVA

處理來得到類似於 N-型摻雜物的效應，而不需使用其它的離子來進行摻雜。

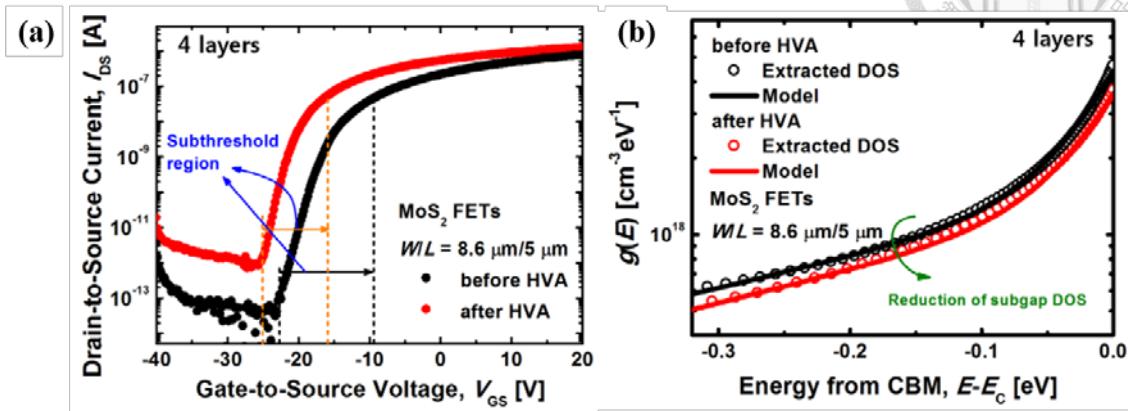


圖 2.24 在 HPA 處理前後的二硫化鉬電晶體之 (a) 轉換特性曲線，元件的 S.S. 從 1.6 降低至 1.1 V/dec (b) 亞能帶 DOS 與能量作圖[111]

另外，根據實驗中得到的表面位能以及 Differential Ideality Factor Technique (DIFT) 理論，可以萃取出亞能帶的能態密度 (subgap Density Of State, DOS, $g(E)$) [122]。計算結果如圖 2.24 (b) 所示，從中可以觀察到，位於導帶 (conduction band, E_c) 附近 (四層二硫化鉬的間接能隙約為 1.25 eV [123]) 的亞能帶 DOS 在經過 HVA 處理後減少了，這是來自於通道層中的外界汙染物，例如：化學吸附的水氣及氧氣、殘餘光阻、製程中的有機物以及二硫化鉬本身的缺陷等，通過 HVA 處理被去除所帶來的結果 [109], [119], [124]。這些缺陷會在亞閾值區域 (subthreshold region)，也就是亞能帶區產生一些陷阱態，導致在導帶傳輸的載子會被捕捉並造成電流下降 [116], [125], [126]。

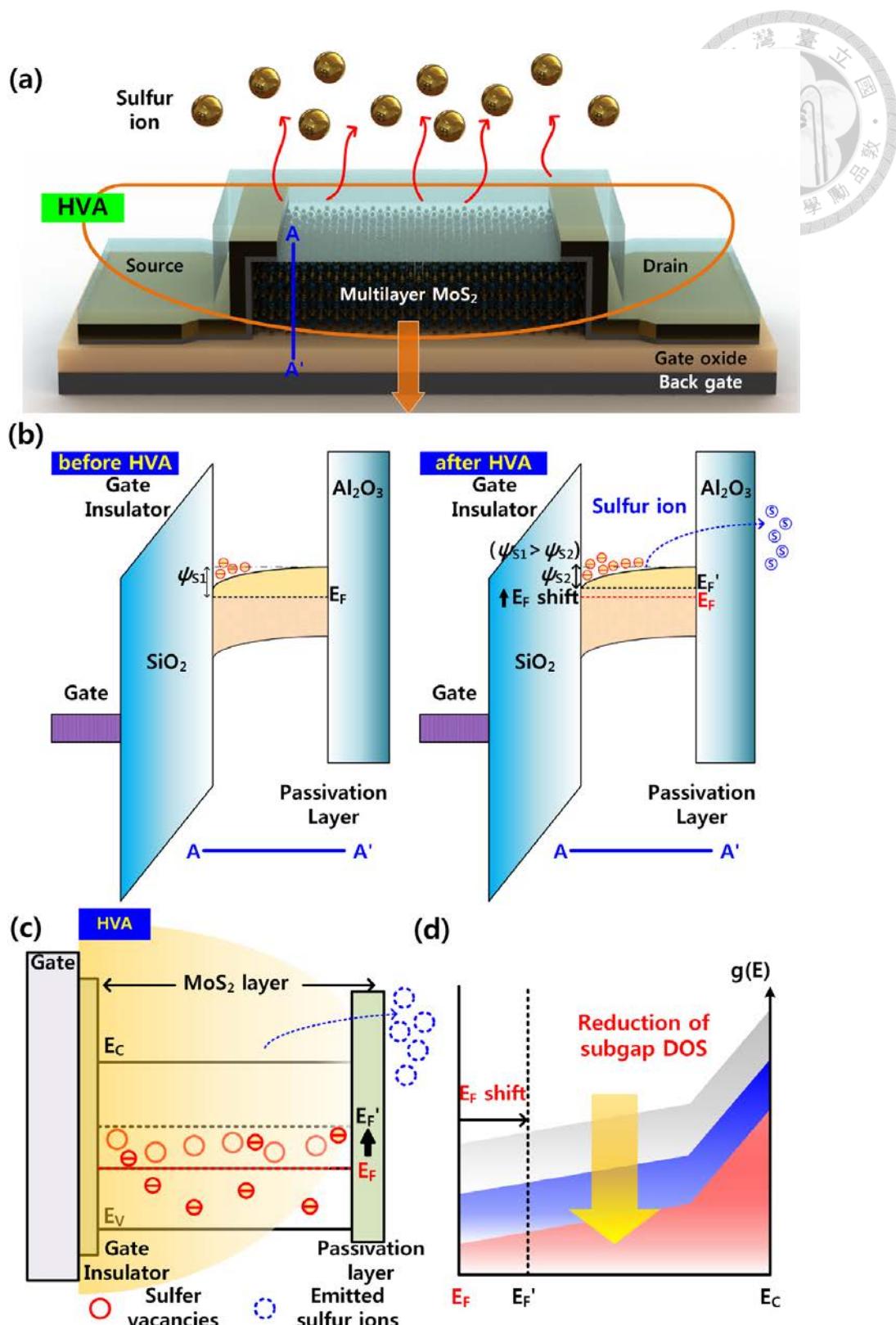


圖 2.25 二硫化鉬電晶體於 HPA 處理過程中的 (a) 示意圖與 (b) 沿著電晶體垂直方向的能帶圖 (c) 可以看到原本在二維材料中的原子逸散到外界所形成的硫空缺使得費米能階往導帶靠近 (d) 亞能帶能態密度 $g(E)$ 減少之示意圖 [111]

其它研究指出[110]，在惰性環境下的退火處理對於改善元件表現的機制類似於高真空退火處理，也是通過降低化學吸附水氣及氧氣、減少通道層中的懸鍵以及缺陷等。其它比較特別的機制在於，他們認為使用力學性質的層離法獲得的二硫化鉬存在著的懸鍵，在經過熱退火處理後，會與金屬原子形成新的鍵結，藉以改善接觸電阻。因此，他們將製作好的元件（已經歷過一次退火處理）保存於真空環境中三個月後再次進行量測，隨後暴露於大氣環境下一天並進行量測，最後重新進行後退火處理並進行量測。由於這個研究中所使用到的元件並沒有封裝層，所以容易受到環境中的水氣及氧氣影響。如圖 2.26 所示，可以看到吸附了大氣中的水氣及氧氣後，元件的電性表現會變差，這與[72], [126]的趨勢一致。而當再次經過退火處理，將那些吸附的水氣去除後，元件的表現便能恢復，另外，理論計算的結果顯示，吸附在二硫化鉬與二硫化鎢表面上的水氣及氧氣會產生於類似 P-型摻雜的效應[59], [127]，因此將這些雜質去除後，元件的 N-型表現就會得到提升。值得一提的是，元件在經歷過第一次退火處理的接觸會從蕭特基接觸變為歐姆接觸，而在暴露於大氣環境一天之後，元件並不會劣化至第一次退火前的狀態，也就是，當元件經歷過第一次退火後，接觸型態會固定下來，而不會隨著暴露於空氣中而變回退火前的接觸型態，同樣如圖 2.26 所示。這代表退火處理中有一部分是不可逆的過程，此機制可能來自於二硫化鉬中的懸鍵與金屬原子產生了鍵結，此種鍵結就如前述一維金屬線接觸提到的邊緣接觸 (end-/edge- contact)，此種鍵結能有較好的載子傳輸表現，這種機制造成的改善也因此不會受暴露於大氣環境而改變。

綜合上述的文獻結果，高真空退火處理或惰性環境退火處理主要能改善元件表現的機制大致分為三種，分別為：去除製程中的有機物、殘餘光阻以及附著於元件上的水氣及氧氣；減少元件中的懸鍵，使其能與金屬電極形成邊緣接觸型的鍵結，提升載子傳輸效率；在通道層中產生硫空缺作為電子施體的角色，提高載子濃度。

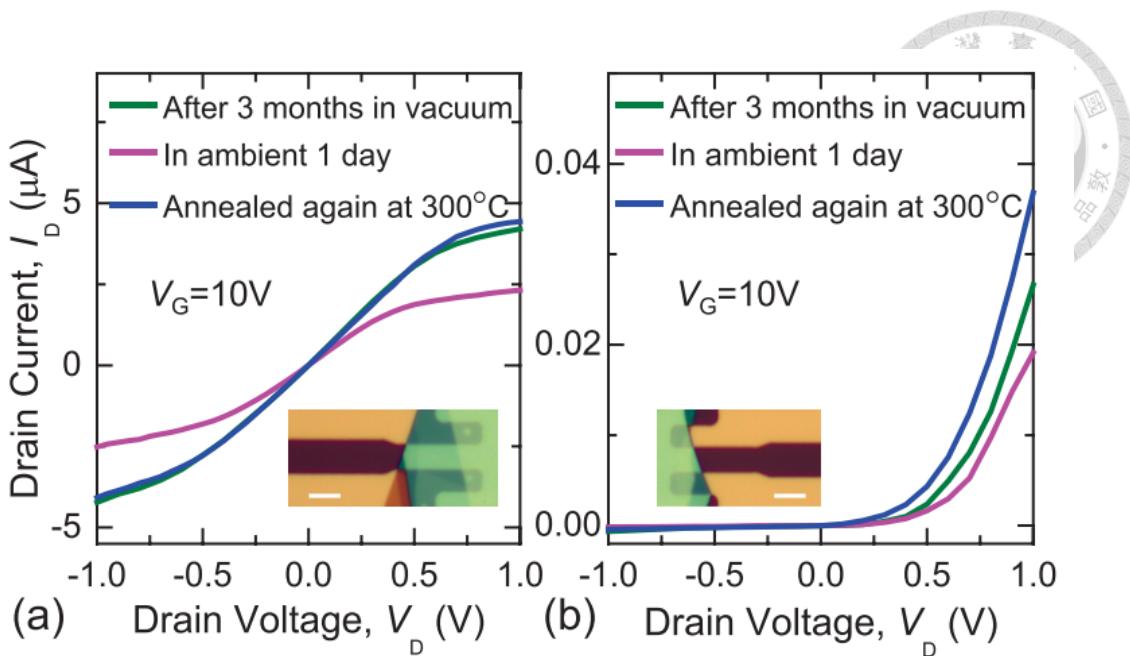


圖 2.26 不同元件於製作完成後，保存於真空中三個月/隨後暴露於大氣之中一天/再次進行後退火處理之輸出特性曲線[110]

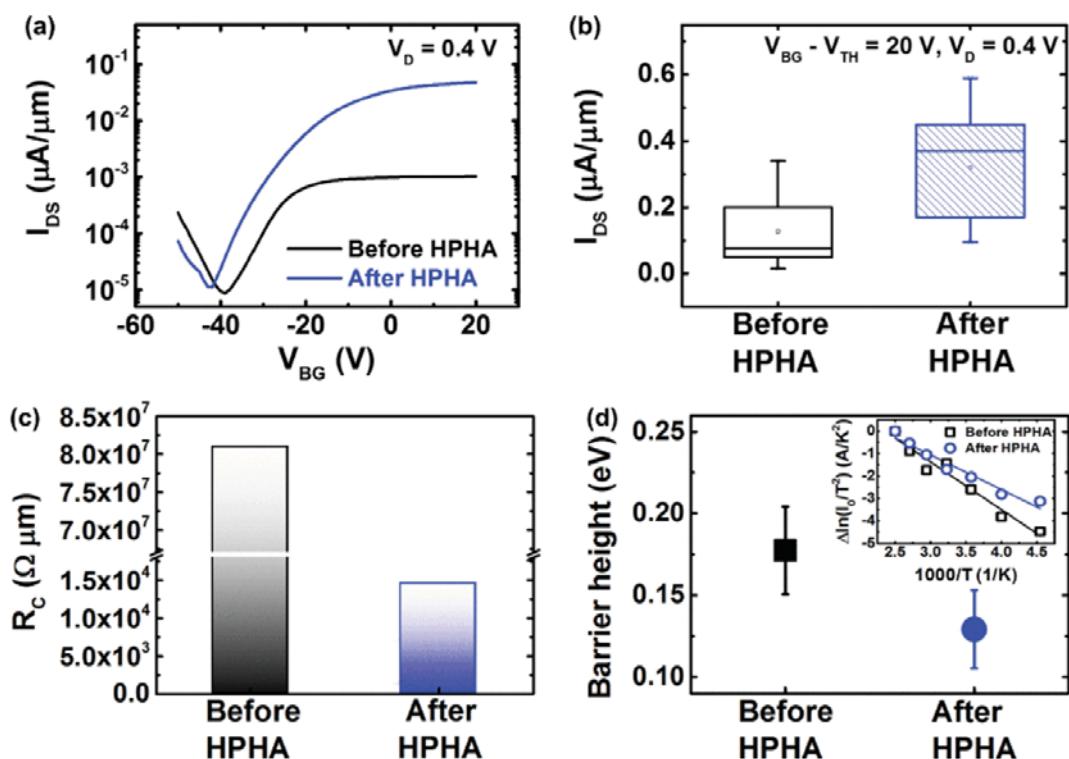


圖 2.27 在 HPHA 處理前/後的元件表現之 (a) 轉換特性曲線 (b) 飽和汲極電流
(c) 接觸電阻 (d) 蕭特基能障[112]



為了瞭解含氫環境中的退火機制，Kim *et al.* 使用高壓氫氣（20 atm）來進行退火處理（HPHA）[112]，由於退火環境中的氫含量遠超過其它氫氫混氣的情況，如此一來將更能了解氫氣在退火過程中所扮演的角色。在經歷過 HPHA 處理過後，元件的接觸電阻值降低了大約 5000 倍，金半介面的陷阱密度也降低了大約 50%，蕭特基能障則從 0.18 eV 降低至 0.13 eV，如圖 2.27 所示。氫氣改善元件的機制可能來自於過渡金屬硫化物的氫化反應[128]，而當氫氣可以作用在位於介面處的過渡金屬硫化物時，能產生類似於去除費米能階釘扎（fermi-level depining）的效應。其它研究也指出，在 HPHA 處理過程中，氫氣可以穿透金屬電極，抵達金/半介面處[129]。稍微可惜的地方在於，此研究沒有針對熱效應與氫氣退火效應去做比較，較無法將氫氣對於過渡金屬硫化物元件的影響給特定出來。

退火處理中有還有另外兩個重要的參數，分別是退火時間與退火溫度，接下來的部分將針對這兩樣參數對元件的影響進行探討。基本上，退火時間越長，元件的效能改善就越多，這點可以參考 Ovchinnikov *et al.* 的研究[59]。他們將製作完成之二硫化鎢電晶體，先經過一次氫氣退火處理，接著再對同一個樣品去做額外的真空退火處理，總退火時間從 10 小時至 145 小時。結果如圖 2.28 所示，當元件所經歷過的退火時間越長，元件的電性包括場效載子遷移率、次臨界擺幅及接觸電阻等就能獲得更大的改善，直到經歷大約 60 至 80 小時的退火處理後才趨至飽和。

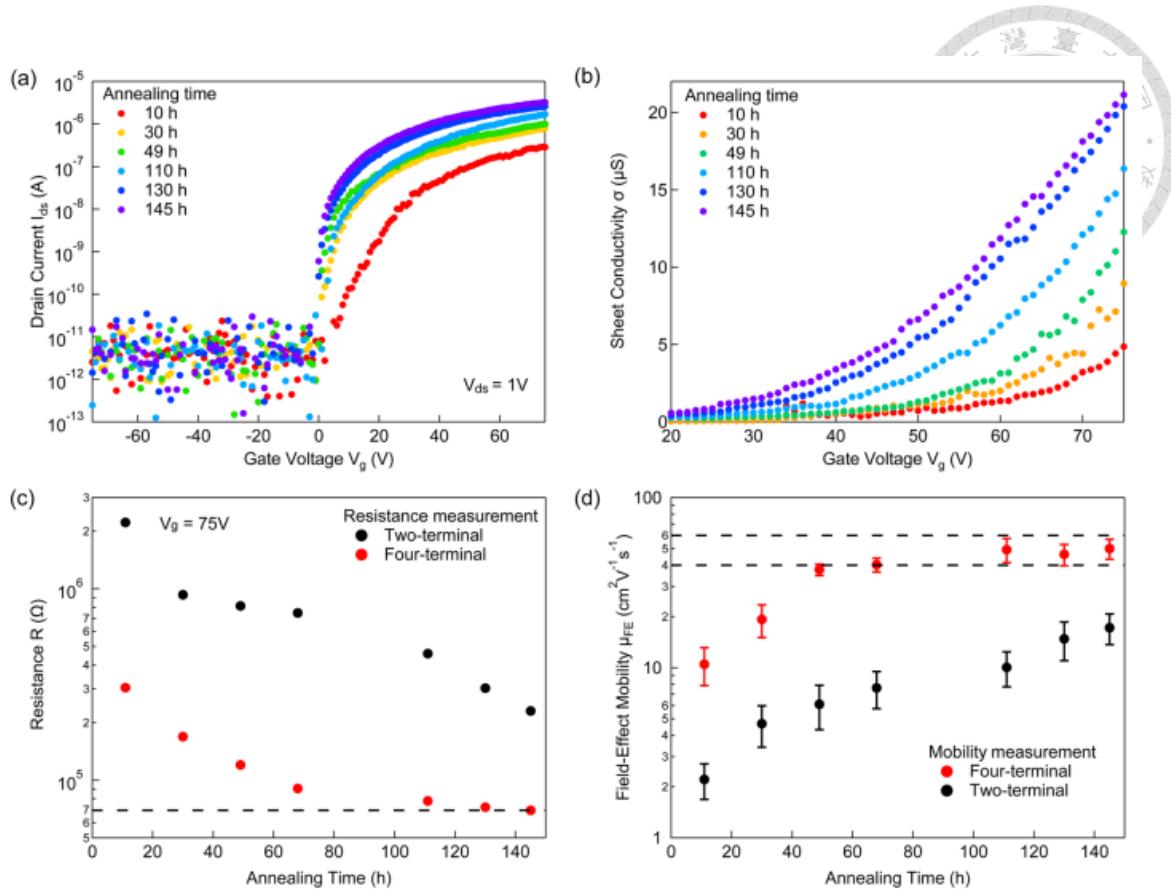


圖 2.28 二硫化鎢電晶體經歷不同退火處理時長之 (a) 對數尺度轉換特性曲線 (b) 薄膜電導率對閘極電壓圖 (c) 元件電阻對退火時間圖 (d) 場效載子遷移率對退火時間圖 (c-d) 之中，黑色資料點代表著兩點量測之結果，紅色資料點代表四點量測之結果[59]

至於溫度部分為元件帶來的影響，可以參考 Yang *et al.*[110]與 Namgung *et al.*[109]的研究。圖 2.29 為不同的退火溫度條件下，二硫化鉑電晶體之電性表現的改變。從中可以看出，退火確實改善了電晶體的電性表現，隨著選擇的退火溫度提高，則會導致電晶體的開關電流比與載子遷移率下降，甚至失去場效 (400°C)。這可能源自於通道材料本身的改變，如在傳統的氧化物薄膜電晶體中，過高的溫度會使其半導體通道層的材料劣化，像是氧化銦鎵鋅電晶體中的氧與銦會在超過 700°C 時開始分解[130]。對此，Namgung *et al.* 對退火前以及經歷過 400°C 退火後的元件進行 XPS 分析，分析後的結果發現，鉑的 XPS 波峰從 Mo^{4+} 移往 Mo^{5+} ，而硫的



波峰則往多硫化物（polysulfide）偏移[131], [132]。這代表了二硫化鉬可能在 400 °C 的後退火處理過程中變為了五硫化二鉬，進而造成了較高的關電流[133], [134]。另外，在 Namgung *et al.* 對元件進行的 TOF-SIMS 分析中，同樣可以發現在退火過後的二硫化鉬元件表面中的硫元素占比較退火前來得低，如圖 2.30 所示，這也能作為前述提到的退火效應會使樣品表面處形成硫空缺，進而增加元件的電流。

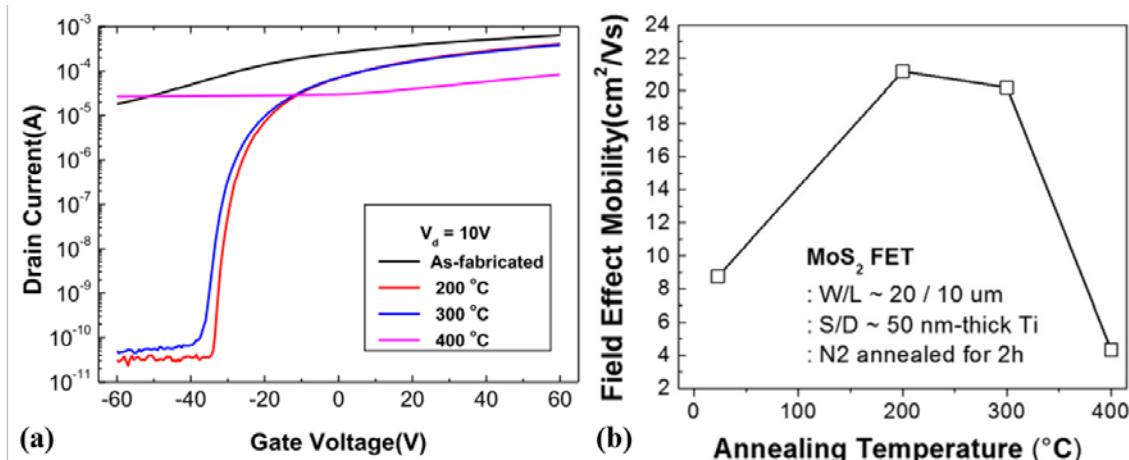


圖 2.29 不同退火溫度對於二硫化鉬電晶體之 (a) 轉換特性曲線 (b) 場效載子遷移率[109]

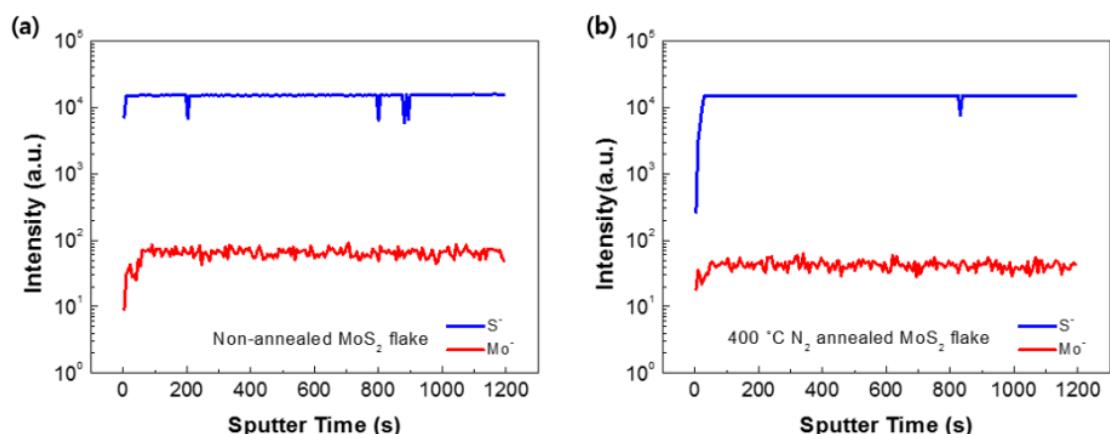


圖 2.30 二硫化鉬電晶體之 TOF-SIMS 分析 (a) 退火處理前 (b) 400°C 退火處理後[109]

值得一提的是關於一維金屬電極線接觸與退火溫度及時間的影響[102]，可以



看到圖 2.31 為在不同的退火處理條件下，電晶體的表現會隨著退火溫度的上升與處理時間的增加而變好，而溫度改變帶來的影響大於時間增加所帶來的影響。另外在此元件中的退火溫度有達到 400 °C，與前述的樣品有不同的結果，這可能是來自於金屬電極與二維材料鍵結方式的不同或是封裝層的有無帶來的影響，這點值得作為未來可以探討的方向。

總結來說，退火處理作為一種改善元件表現的手段是相當有效的，其中的機制為去除元件中的水氧，或是透過氮氣還原樣品上的雜質 (impurities)；增強金屬電極與材料間的鍵結，提升載子傳輸效率；在通道層中產生硫空缺作為電子施體的角色，提高 N 型載子的濃度。表 2.3 整理了有關退火處理改善元件表現的文獻，與其所使用的參數和結果。

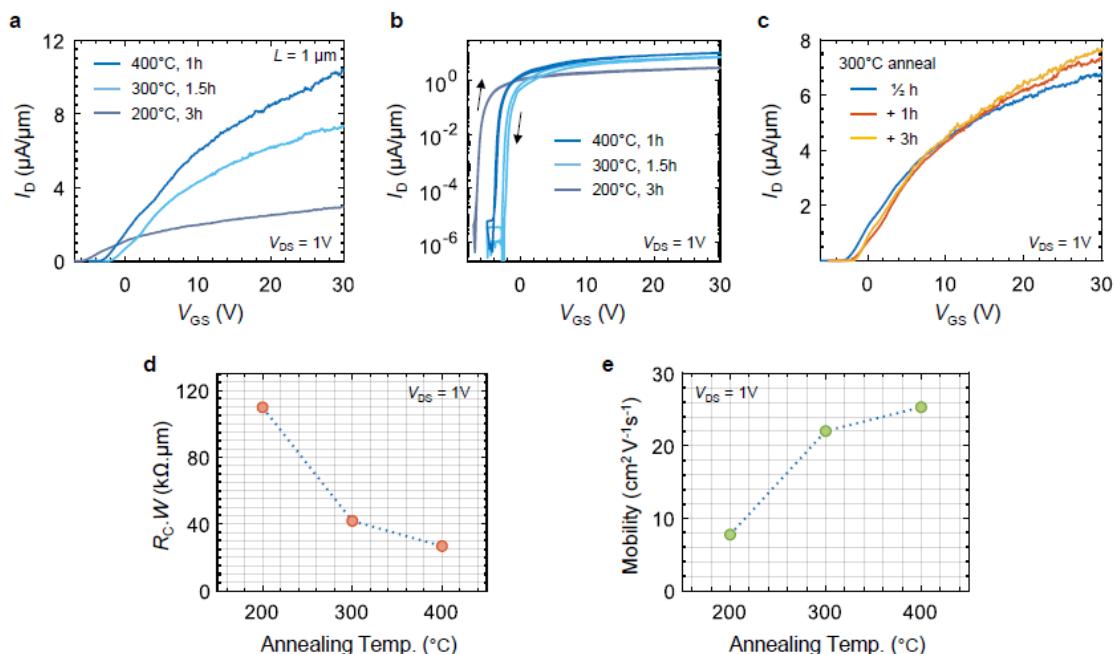


圖 2.31 邊緣接觸元件於不同退火處理條件下的 (a-c) 轉換特性曲線 (d) 接觸電阻 (e) 載子遷移率[102]

表 2.3 二維電晶體之退火處理過程相關文獻整理

First author/year	Structure (up/to/down)	Gases	Temp. (°C)	Anneal time(hr)	Results Unit: SS(V/dec), Mobility(cm ² /Vs),	Ref.
Bae 2018	Al ₂ O ₃ /Au/Ti/ MoS ₂ /SiO ₂	Vacuum	330	-	SS: from 1.6 to 1.1 ~20% trap density reduced	[111]
Yang 2014	MoS ₂ /Au/Cr/ SiO ₂	N ₂	250 300 350	1	On-off ratio/ mobility $5.5 \times 10^6 / 6.6$ $6.0 \times 10^6 / 76.0$ $1.2 \times 10^5 / 15.8$	[110]
Kim 2018	Au/Ti/WS ₂ / SiO ₂	20 atm H ₂	300	30 min	Saturation Ids: increased ~3 times 2 orders increased in on-off ratio R _C : 81 MΩ · μm to 14.55 kΩ · μm D _{it} : 49% reduced	[112]
Ovchinnikov 2014	Au/WS ₂ / SiO ₂	Vacuum	200	10 to 145	2 orders increased in on current μ_{FE} : from 10 to 50 R: 300 kΩ to 70 kΩ	[59]
Namgung 2015	Ti/MoS ₂ /SiO ₂	N ₂	Pristine 200 300 400	2	On-off ratio/ SS/ mobility $3.5 \times 10^1 / 36.20 / 8.75$ $1.7 \times 10^7 / 0.91 / 21.19$ $8.7 \times 10^6 / 1.43 / 20.21$ $3.2 \times 10^0 / 77.51 / 4.34$	[109]
Wang 2015	Au/Ti/MoS ₂ / SiO ₂	Ar/H ₂	200	40 min	μ_{FE} : 0.01~46 to 0.5~105 10^4 improved in conductance	[118]

First author/year	Structure (up/to/down)	Gases	Temp. (°C)	Anneal time(hr)	Results Unit: SS(V/dec), Mobility(cm ² /Vs),	Ref.
Islam 2018	MoS ₂ /Au/ SiO ₂	N ₂	250	1	R _{ch} : 112 MΩ to 171 kΩ R _C : 4 MΩ to 2 kΩ μ _{eff} : 0.1 to 8 I _{on} /I _{off} : 10 ⁵ to 10 ⁶	[108]
Radisavljevic 2011	Au/Cr/HfO ₂ / Au/MoS ₂ /SiO ₂	Ar/H ₂	200	2	A factor of 10 reduction in resistance	[18]
Jain 2019	hBN/ Au+Ti+MoS ₂ / SiO ₂	Ar/H ₂	200 300 400	3 1.5 1	Mobility / R _C 8 / 110 kΩ · μm 22 / 42 kΩ · μm 25 / 37 kΩ · μm	[102]
Baugher 2013	Au/Ti/MoS ₂ / SiO ₂	Ar/H ₂ Vacuum	350 120	3 20	No effect on μ _{FE} and R (Ar/H ₂) Reduced R _C and Schottky barrier	[135]
Kim 2012	Au/Ti/MoS ₂ / Al ₂ O ₃ /Si	Ar/H ₂	200	2	μ _{eff} : 35 to 80 I _{on} /I _{off} : 10 ⁴ to 10 ⁵	[56]



2.3.5 穿隧式金屬/絕緣層/半導體結構電晶體

為了解決二維材料在應用方面的介面汙染與接觸電阻等問題，常使用到六方晶氮化硼作為封裝層，而六方晶氮化硼在作為封裝層保護介面與材料不受汙染之外，還能藉由穿隧效應（tunneling effect）來降低蕭特基能障，藉以產生降低接觸電阻的作用[136]。接下來將針對這一種穿隧式「金屬/絕緣層/半導體結構（Metal-Insulator-Semiconductor, MIS structure）」電晶體的機制進行文獻回顧。

如前述章節提到，六方晶氮化硼作為一種二維的絕緣材料被廣為使用在平坦層或是封裝層上，保護二維材料不受大氣中的水氣及氧氣影響。除此之外，六方晶氮化硼還能藉由阻止金屬與過渡金屬硫化物的直接接觸來消除因介面態（interface state）造成的費米能階釘扎效應（Fermi-Level Pinning effect, FLP），從而降低接觸電阻[136], [137], [138]。圖 2.32 (a-b) 表示鉻與二硫化鎢之間無/有使用六方晶氮化硼作為絕緣層之間的元件電性表現差異，可以看到使用了單層六方晶氮化硼的電晶體從蕭特基接觸（Schottky contact）變成了歐姆接觸（Ohmic contact），表示在金屬/半導體界面處，因 MIGS 引致的蕭特基能障因六方晶氮化硼的屏蔽而下降[136], [138], [139], [140]。與此同時，也可以藉由電流的量值增加而觀察到接觸電阻的下降。另一個使接觸電阻降低的機制來自於六方晶氮化硼的兩端介面處形成的偶極子（dipole）。在六方晶氮化硼/金屬介面（Cr）中，偶極子是來自於鉻的費米能階與六方晶氮化硼的電中性水平（charge neutrality level）之間的電荷轉移（charge transfer）而來；而在六方晶氮化硼/二硫化鎢介面中，偶極子是產生自兩者未對齊的電中性水平。正因如此，在兩組介面處產生的相反極化方向的偶極子可以使費米能階不往電中性水平靠近，也能中和累積在介面處的電荷，從而降低蕭特基能障[136], [141], [142]。圖 2.33 簡單示意了以上兩種機制的作用方式。

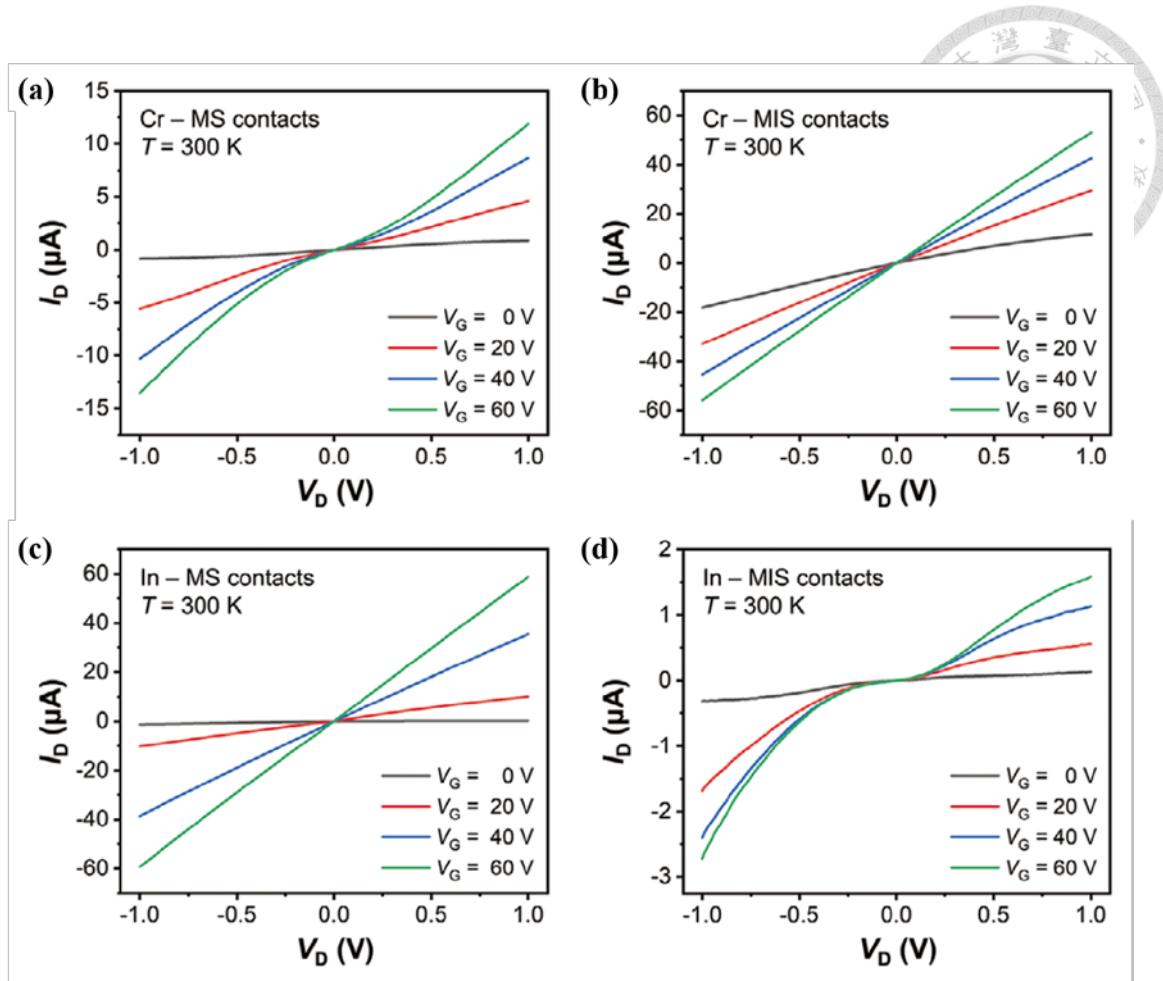


圖 2.32 MS 與 MIS 結構電晶體之輸出特性曲線 (a-b) 鉻電極 (c-d) 鋨電極

[136]

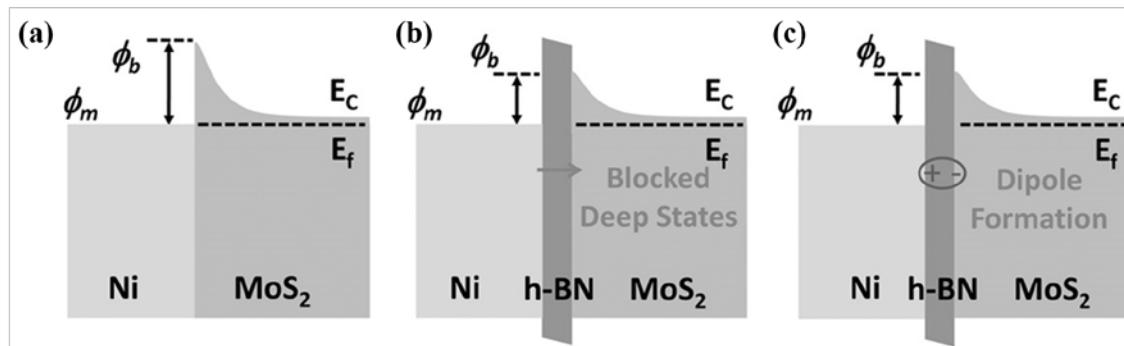


圖 2.33 穿隧式 MIS 結構電晶體的原理示意圖 (a) 無六方晶氮化硼作為穿隧層時的能帶結構 (b) 六方晶氮化硼能阻隔較深能帶中的缺陷，使蕭特基能障降低 (c) 此種結構產生之偶極子也能降低蕭特基能障[138]



其它需要注意的是，雖然引入六方晶氮化硼作為穿隧層能大大的降低因蕭特基能障引起的接觸電阻，但由於六方晶氮化硼的本質還是絕緣層，因此若作為穿隧層的層數太多，反而會導致總接觸電阻隨著穿隧電阻一起增加，圖 2.34 為不同層數的六方晶氮化硼穿隧層電晶體的特徵參數，可以看到單層六方晶氮化硼的表現最為優異。

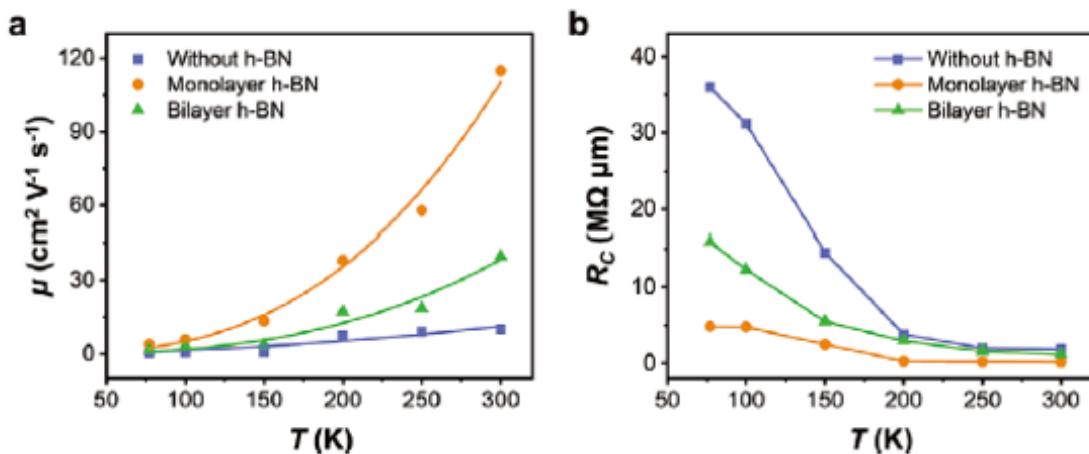


圖 2.34 穿隧式金屬/絕緣層/半導體結構電晶體之 (a) 載子遷移率 (b) 接觸電阻隨著溫度變化作圖[136]

關於前述提到的穿隧式二硫化鎢電晶體部分，若使用功函數小的金屬，如銫 (Indium, In，功函數約為 4.12 eV [143])，會有著與使用鉻作為電極時不同的結果。從圖 2.32(c-d) 中可以看出使用，銫作為電極的電晶體在引入六方晶氮化硼之後，反而從歐姆接觸變為了蕭特基接觸。據研究指出，這個變化來自於當金屬銫沉積至過渡金屬硫化物上時，位於金/半介面之間不會有氧化銫或者是硫化銫等銫化合物產生，介面中也不會存在著扭曲或形變[70]，從而避免了由缺陷引起的介面態 (defect-induced gap state)。因此，銫作為電極的缺陷大多集中於深層的能帶 (in-gap state，或稱 deep state)，造成了歐姆式的傳輸機制[144]。另外，當六方晶氮化硼作為穿隧層被引入此種銫接觸電極二維電晶體時，不但無法產生屏蔽介面態的



效果，反而增加一個需要被躍遷的能態與穿隧電阻，如圖 2.35 所示。其它相近晶格常數與材料性質的過渡金屬硫化物與銅之間的介面之間也會存在著類似的機制 [145], [146]。

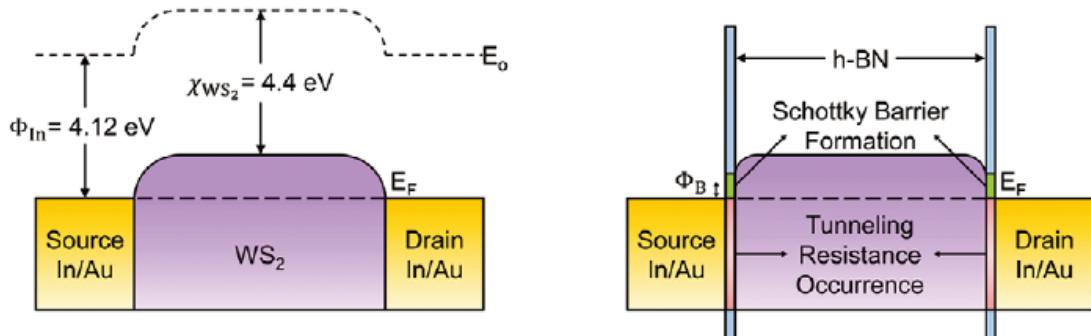


圖 2.35 銅作為電極時，有無穿隧層造成的能帶差異示意圖[136]

就如前面提到的，由於金屬與二維材料各有其不同的功函數和電子親和能 (electron affinity)，因此做為穿隧層的六方晶氮化硼帶來的改變各不相同，但基本上能提高大多數金屬/半導體組合的元件表現，例如：鎳/金/鉑與二硫化鉬[138], [147]、鈷與二硫化鉬[137]、鈦與二硫化鉬[148]及鈦與二硒化鉬[149]等。另外，不只六方晶氮化硼能作為穿隧層的材料，其它像是二氧化鈦 (TiO_2)、五氧化二鉭 (Ta_2O_5) 甚至是二硫化鎢等等都可以作為穿隧層材料，以提升電晶體之電性表現 [142], [150], [151], [152], [153]。

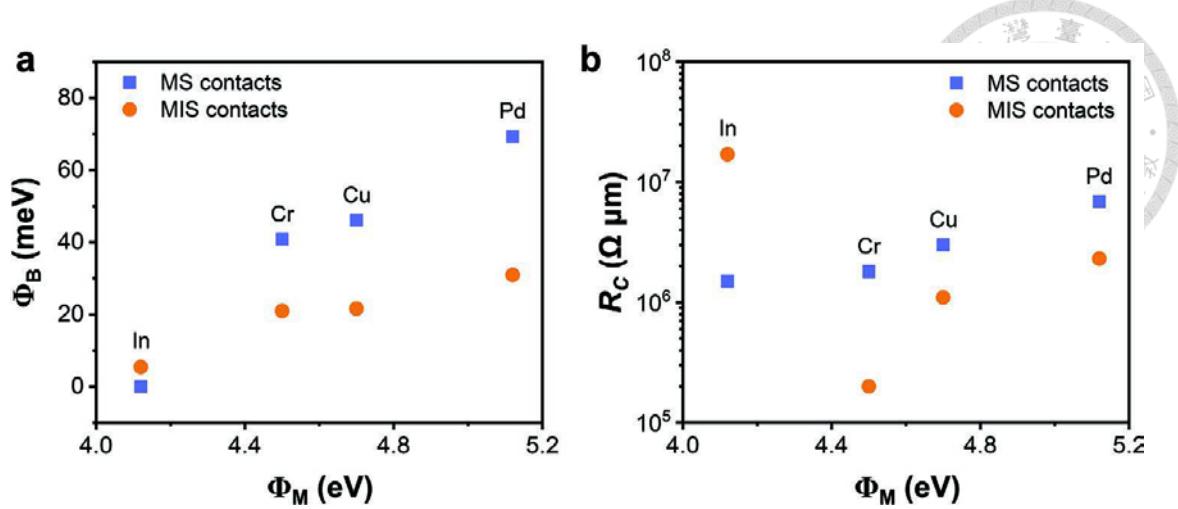


圖 2.36 不同金屬電極引入穿隧層後的 (a) 蕭特基能障與 (b) 接觸電阻 隨著金屬功函數作圖[136]



第三章 實驗方法與步驟

3.1 二維晶體製程

二維晶體的製備主要可以被分為兩種形式，第一種是由上而下法（top-down method），包含膠帶層離法（tape exfoliation）、金屬層離法（metal exfoliation）、夾層法（intercalation）以及液相層離法（liquid mediated exfoliation）[154]；第二種是由下而上法（bottom-up），通常是用前導物（precursor）直接長出二維晶體，舉例而言，二硫化鉬晶體可以透過化學氣相沉積（chemical vapor deposition, CVD）的方式，藉由三氧化鉬與硫蒸氣在藍寶石基板上磊晶（epitaxy）而成[155]，層數的控制是化學氣相沉積的其中一個重點。目前來說，由化學氣相沉積磊晶出來的晶體擁有着較高的缺陷密度[156]，故本研究主要以層離法的方法製備二維晶體。

3.1.1 膠帶層離法

自 2004 年 Novoselov 和 Geim *et al.* 發明層離法後，此方法就廣泛運用於製備二維材料。主要的原理是透過二維層狀材料中，層與層之間僅有凡得瓦力來結合，對齊施加應力便能使層與層之間分離。在最簡單的假設下，塊材從任兩層中間斷裂的機率是相等的，隨著撕貼的次數增加，單層二維材料的總面積會隨之變大，但單個晶體也會遭受到多次應力而變得破碎，所以平均每塊晶體的面積就會隨著撕貼次數的增加而下降，如圖 3.1 所示。因為層離法可以從晶相一致且缺陷較少的塊材中分離出單層且單晶的晶體，因此對於二維元件的製作以及二維材料本身的特性研究帶來非常大的幫助。本研究中所使用到的二硫化鉬晶體均在氮氣手套箱之中完成撕貼的程序，故層離完成後的低層數二硫化鉬晶體不會受到大氣環境中的水氣及氧氣的影響，能確保其所製成的元件的一致性。

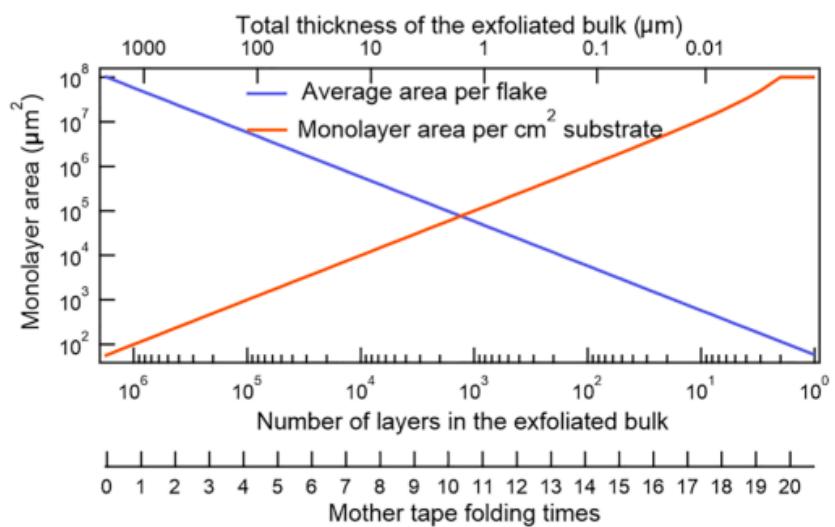
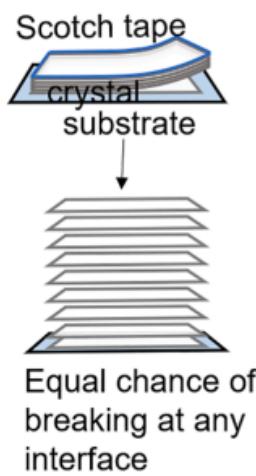
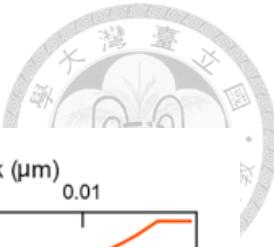


圖 3.1 (左) 膠帶層離法示意圖與 (右) 膠帶層離法撕貼次數與晶體層數和面積的簡單模型[157]



3.1.2 乾式轉移技術

由於製備二維晶體時所使用到的基板，通常無法直接作為元件所使用的基板，例如在使用膠帶層離法製備晶體時，會產生許多無法使用的晶體，那些晶體會對後續製作電晶體的圖形定義產生影響。再來，因為二維晶體的厚度非常之薄，會因為基板的透光度及反光度等光學性質的影響，而使得顯微鏡無法觀察到二維晶體所在的位置，故製備二維晶體所使用的基板常常與後續製程所使用的基板不同。轉移技術（transfer method）就是因此而產生的技術，能將層離法或其它二維晶體的製備方法中獲得的二維晶體轉移到元件製程所使用的基板上，以讓後續製程能繼續進行。轉移技術大致上可分為乾式轉移技術（dry transfer method）以及濕式轉移技術（wet transfer method）[158], [159], [160], [161], [162], [163], [164], [165], [166]。本研究中使用到的方法為乾式轉移技術，接著將對乾式轉移技術進行簡介。

乾式轉移技術是一種能將電子元件或是墨水等，從供體基板（donor substrate）上轉移到目標基板（target substrate）上的技術，主要是透過載體對目標晶體的凡得瓦力大於目標晶體對供體基板的凡得瓦力來實現。此技術可以將二維晶體轉移到較適合作為下閘極而使用的高摻雜濃度矽基板上，或是將定義好圖形的電子元件轉移到無法承受乾/濕式蝕刻製程的軟性基板上，例如紙基板或是部分塑膠基板。同理，關於某些基板無法承受較高溫度時，也可以透過轉移技術來避免基板遭到損傷。轉移技術帶來的另一個優點則是可以減少溶劑帶來的殘留物，使得二維晶體的品質更加穩定。

聚二甲基矽氧烷（Polydimethylsiloxane，下稱 PDMS）有著高疏水性（hydrophobicity）、高透明度（transparency）、高彈性（high flexibility）和低表面能（low surface energy）的優勢，因此常作為乾式轉移技術所使用的載體。另外 PC 膜（polypropylene carbonate layer）也是常見的乾式轉移技術載體，通常會將以上兩種物質搭配使用。但若要將 PDMS 單獨作為載體來使用，則需要經過其它處理，



來使得其表面能增加，使其具有更強的吸附力（adhesion ability）[167]。

轉移過程則是將載體與目標晶體接觸，透過比供體基板對目標更強的凡得瓦力將目標晶體吸附於載體上，透過光學顯微鏡將之對齊至目標位置後，再將目標釋放到目標基板上。如果需要堆疊的晶體層數超過一層，就會重複接觸晶體，直至使用載體完成所有的晶體堆疊後，再釋放於目標基板上。一般來說，二維層狀材料之間的吸引力是足以使第二層以後的目標晶體從供體基板上脫離，倘若無法有足夠的吸引力去脫離供體基板，則會通過更大面積的下層晶體與載體接觸，來使其脫離供體基板。釋放的過程通常是通過溫度改變來使得載體表面能變低，或是直接將載體融解於目標基板上來達成。詳細的乾式轉移過程如圖 3.2 所示。

另外也有利用形狀記憶聚合體（Shape Memory Polymer, SMP）的乾式轉移技術，此種形狀記憶聚合體在低溫度的情況下受力變形會維持在該形變，而在加溫之後則會恢復原形。因此若將形狀記憶聚合體加工成圓錐形後下壓至轉移目標上，隨著下壓深度變深，形狀記憶聚合體與目標的接觸面積會隨之變大，進而造成吸附力變強至可沾黏起目標物，最後透過加溫的方式便可以使形狀記憶聚合體恢復為圓錐形，讓目標物可以落下至目標基板上[168]。在形狀記憶聚合體的技術基礎上，還可以透過雷射的局部加溫來增加乾式轉移技術的選擇性（selectivity）與解析度[169]，如圖 3.3 所示。

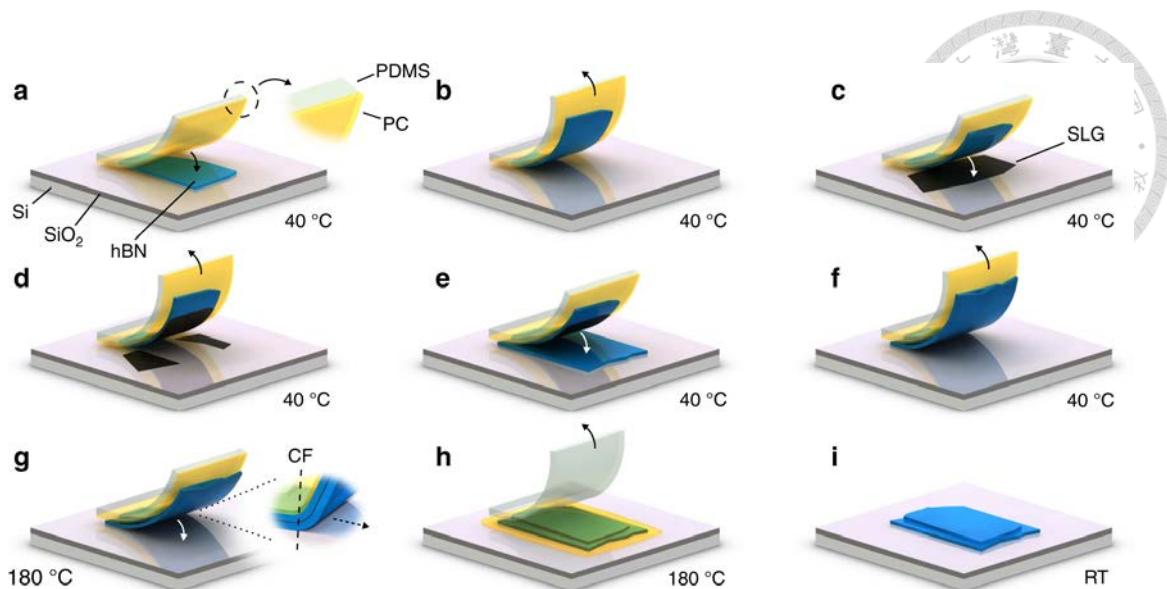


圖 3.2 單層石墨烯（SLG）的乾式轉移過程示意圖及說明[170]

- (a) 使用 PDMS 作為中間層搭配 PC 膜作為載體並對齊目標物六方晶氮化硼
- (b) 沾黏起六方晶氮化硼
- (c) 對齊第二目標物單層石墨烯（single layer graphene, SLG）
- (d) 沾黏起單層石墨烯
- (e) 對齊第三目標物六方晶氮化硼
- (f) 沾黏起六方晶氮化硼
- (g) 對齊於目標基板上，並升溫至 PC 膜的融點
- (h) 抬起尚未到達融點的 PDMS
- (i) 將 PC 膜清洗乾淨後，完成堆疊的三層結構晶體。常見的清洗溶液為氯仿（choloroform）

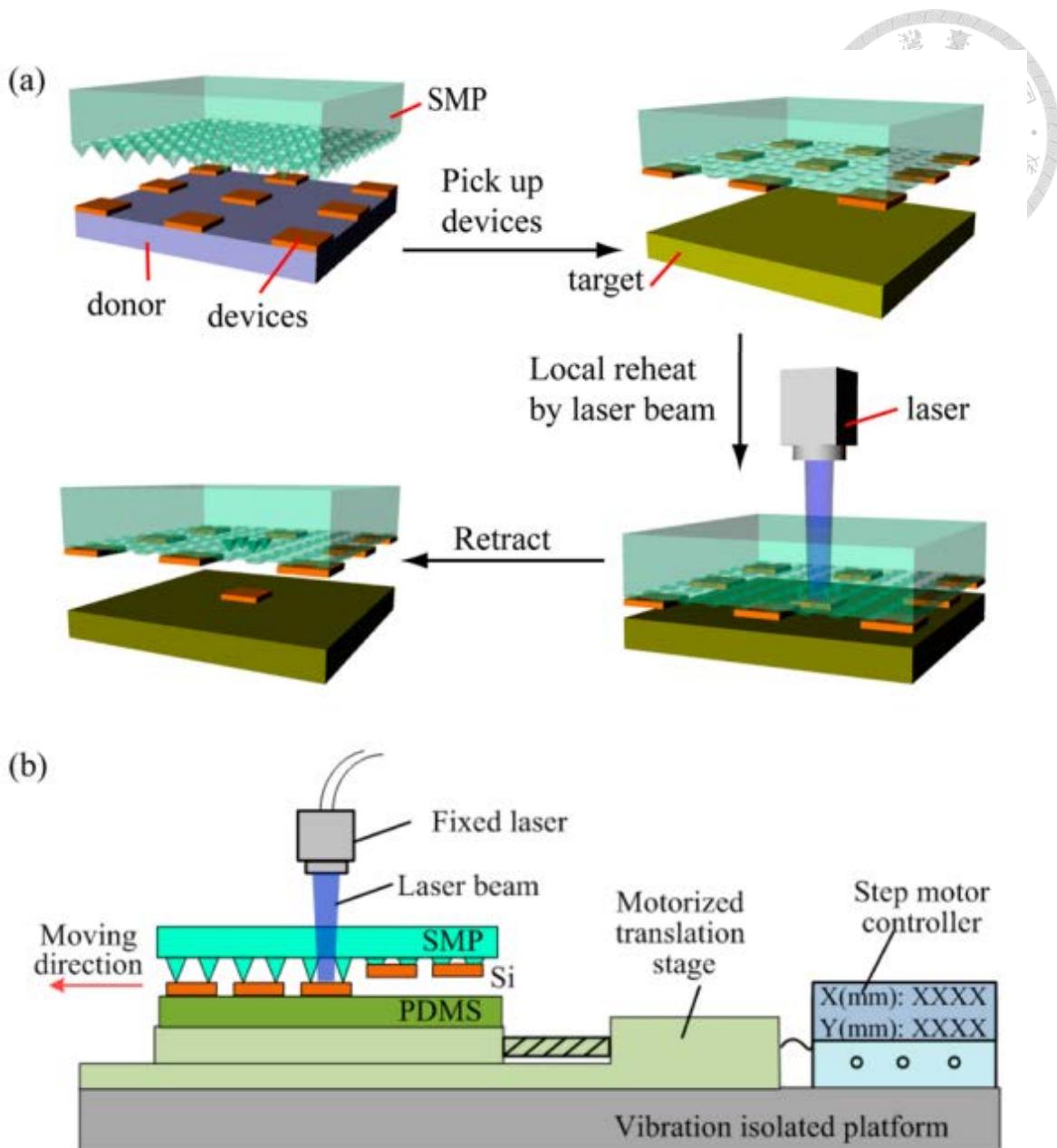


圖 3.3 (a) 透過雷射進行局部加溫的 SMP 轉移技術 (b) 可以結合步進馬達來達成自動轉印技術[169]



3.2 薄膜沉積製程

薄膜材料指得是厚度在幾個奈米至幾毫米的材料，如金屬或是有機物等，至今已應用在許多的領域包括太陽能電池、半導體與記憶體等等。薄膜沉積方法可以分為物理氣相沉積 (Physical Vapor Deposition, PVD) 與化學氣相沉積 (Chemical Vapor Deposition, CVD) 兩種。物理氣相沉積是單純利用物理性質來達成薄膜沉積製程的方法，並不會牽涉到化學反應，常見的物理氣相沉積可以分為蒸鍍 (evaporation) 以及濺鍍 (sputtering)。蒸鍍是透過加熱來讓蒸鍍源的物質產生相變，也就是昇華為氣體後將物質沉積在基板上，而濺鍍則是透過高能電漿離子去碰撞到靶材，使得靶材上的材料掉落至基板上；化學氣相沉積則是透過讓基板暴露於一種或多種前驅物的環境中，再利用附著在基板表面的前驅物產生的化學反應來沉積薄膜，反應過程中通常也會產生不同的副產品，但大多會隨著腔體內的氣流而被帶離而不會留在反應腔體裡。

3.2.1 射頻磁控濺鍍

濺鍍是物理氣相沉積的一種，其原理是以真空腔體中的靶材作為陰極，並通入惰性氣體，例如氩氣 (Argon)，並給其能量使之游離為電漿態。產生出來的高能量正離子 (Ar^+) 則會受到靶材，也就是陰極的吸引而加速撞向靶材表面，使得靶材表面的原子獲得超越表面束縛能的能量脫離出靶材。隨後靶材原子移動並沉積在基板上，經過附著、吸附、表面遷徙及成核等過程後於基板上形成薄膜。

常見的濺鍍系統可以由其所使用的電源種類分為直流濺鍍 (direct current, DC) 以及交流濺鍍 (alternative current, AC) 兩類。兩種濺鍍方法能使用的材料有不同的限制，例如直流濺鍍系統只能濺鍍金屬材料，而交流濺鍍系統則不論是介電材料或是金屬材料均可進行濺鍍。直流濺鍍是在真空腔體內施加高壓直流電來產生電漿，



其正離子供作氣體（氬離子）在轟擊完靶材後會吸附在靶材上面，如果靶材是非導體則無法將這些正離子給排除，當靶材上的正離子累積的足夠多時，便會產生電弧現象，抑或是會對工作氣體造成排斥力，使得鍍膜效率下降甚至無法繼續進行濺鍍，因此直流濺鍍系統無法沉積非導體類的材料。故現今大多數的濺鍍系統則是採用交流電來產生電漿，例如使用頻率為 13.56 MHz 的射頻（Radio Frequency, RF）濺鍍，如此一來便能避免正電荷累積的問題產生，可以沉積非導電材料的薄膜。

此外，在直流及射頻濺鍍系統中，電子與離子的行進方向是沿著電場的方向直線進行移動的，而電漿需要透過高能量的離子或是電子撞擊中性粒子來產生，因此電漿的解離率不高，從而導致濺鍍的效率降低。為了使得濺鍍效率得到提升，會在靶材的背面設置一塊永久磁鐵來提供磁場，使離子能以螺旋狀的方向移動，如此一來便能增加電漿的解離率，提高濺鍍效率。這種裝置就稱為磁控濺鍍系統（magnetron sputtering system），如圖 3.4 所示。本研究使用之濺鍍方式即為射頻磁控濺鍍（RF magnetron sputtering）。製程開始前，腔體內氣壓均控制在 5×10^{-8} Torr 以下。待濺鍍完成後，如有需要進行蒸鍍，則會保持真空狀態，透過交換腔體轉移至電子束蒸鍍系統內進行蒸鍍，以保持不同金屬介面之間沒有被其它粒子汙染。交換腔體氣壓則約在 6×10^{-7} Torr 以下。

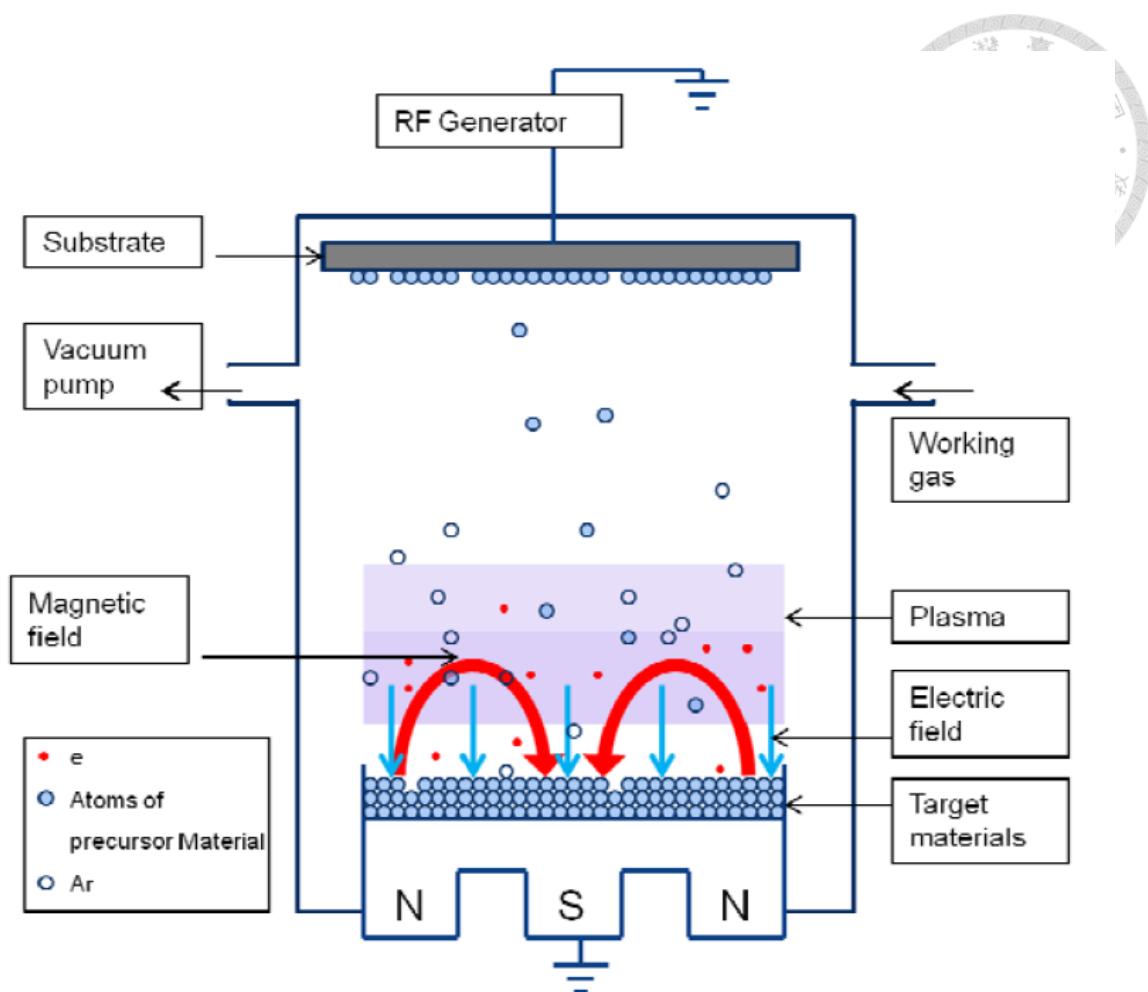


圖 3.4 射頻磁控濺鍍系統示意圖[171]



3.2.2 電子束蒸鍍

蒸鍍技術的原理是透過在真空腔體中，將蒸鍍源加熱，利用其接近熔點時的蒸氣壓來進行鍍膜。早期的蒸鍍技術是使用熱電阻加熱的「熱蒸鍍法」(thermal evaporation)，透過直接加熱整體靶材來進行蒸鍍，但其缺點則是靶材的損耗率較高，蒸鍍出來的薄膜純度也較低，且不能蒸鍍熔點過高的材料，使用上受到相當多的限制。

故現今大多蒸鍍系統是使用「電子束蒸鍍法」(electron beam evaporation)，其原理是利用高壓電使鎢絲產生電子，並利用加速電極將電子引出後，透過偏轉磁鐵(deflection magnet) 將產生的電子束彎曲至坩鍋(crucible) 中的靶材上，使靶材產生局部熔融進而產生蒸氣來進行蒸鍍。在高真空中，金屬靶材的熔點與沸點接近，因此產生的金屬蒸氣一碰到基板便會沉積在基板表面上，而基板則持續透過冷卻系統降溫，以維持良好的沉積效果。本研究使用之蒸鍍法即為電子束蒸鍍法，如圖 3.5 所示，蒸鍍時的腔體壓力控制在 5×10^{-8} Torr 以下。

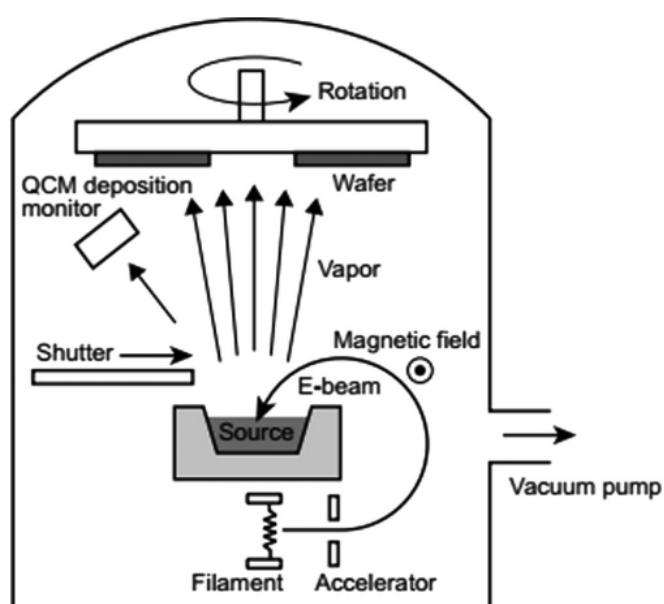


圖 3.5 電子束蒸鍍系統示意圖[172]



3.3 微影製程

微影製程是半導體工業中最重要的其中一道製程，旨在透過光學微影技術，將設計好的光罩圖案轉印至基板表面，以進行後續的蝕刻及鍍膜製程。在半導體製程中，大約佔了百分之五十左右的比重。微影製程可以大致分為三個步驟：光阻塗佈 (photoresist coating)、對準與曝光 (alignment and exposure) 以及顯影 (development)。

本研究採用之微影製程技術包含光學微影技術 (photo-lithography) 以及電子束微影技術 (e-beam lithography)，以下將詳細說明其中步驟。

3.3.1 光學微影製程

(1) 光阻塗佈

光阻是一種感光材料，在經過紫外光 (Ultra violet, UV)、極紫外光或是電子束等高能波段光束照射後，溶解度會產生變化的耐蝕刻薄膜材料。此外，由於光阻只對高能波段敏感，為避免影響到設計圖形，所有微影製程都會於黃光室進行[173]。

光阻分為正光阻以及負光阻，正光阻經過曝光之後，曝光區域的交連狀聚合物會因為光溶解作用斷裂，使該區域變軟，最後被顯影液溶解，而未遭受曝光的區域則會保留下來，負光阻則相反。本研究所使用的光阻為正光阻，其型號為 LOR5A + MICROPOSIT® SHIPLEY 1813 (S1813)。

本研究使用旋轉塗佈機 (spin coater)，並以二階段轉速的方式旋轉塗佈，以使光阻在基板表面的塗佈得更為均勻。光阻塗佈的厚度與旋轉速度的平方根成反比，自轉速度越快，光阻就越薄，這點可以由廠商提供的數據表查詢得到。

在本研究中使用了兩種光阻，藉由其曝光後不同的溶解度，產生凹割結構



(undercut)，如圖 3.6。由於金的延展性很好，透過凹割結構能使金確實依照圖形分段，而不會因高延展性連接在一起，進而能透過 lift-off 的方式來去除金屬。

第一層（底層）光阻為 LOR5A，第一階段轉速為 700 rpm 持續 10 秒，第二階段轉速為 4000 rpm，持續 40 秒。第二層（上層）光阻為 S1813，第一階段轉速為 700 rpm 持續 10 秒，第二階段轉速為 4000 rpm，持續 40 秒。



圖 3.6 於基板上塗佈之雙層光阻凹割結構

(2) 軟烤

軟烤的目的是為了去除光阻中大量的殘餘溶液，使光阻變為固態，並增加光阻對於基板的附著性。如果光阻的烘烤不足，有機率對後續製程或圖形的解析度產生影響。本研究使用的軟烤溫度分為兩種：第一層光阻 LOR5A 以 180 °C 進行軟烤，持續 5 分鐘；第二層光阻 S1813 以 110 °C 進行軟烤，持續 90 秒。

(3) 對準與曝光

軟烤完成後，會將試片放置於顯微鏡載台上，將所需要的圖形膠片插入光路中，並將試片調整到適合的位置，隨後使用水銀燈 (ebq-100 Hg Lamp) 進行曝光。水銀燈的曝光劑量為 110 mJ/cm^2 。由於本研究中所使用之圖形尺度皆為微米以上，如圖 3.7 所示，故可以忽略曝光時光學繞射極限產生的圖形偏移問題。



(4) 顯影

曝光完成後，會將試片放入顯影液中去進行顯影，顯影液會溶解被紫外光照射到的光阻，即可定義出在光罩上設計好的圖形。本研究使用的顯影液為目前常見的非離子性鹼性溶液，氫氧化四甲基胺(tetramethylammonium hydroxide, TMAH, $(CH_3)_4NOH$)，濃度為 2.2%，顯影時間為 60 秒。

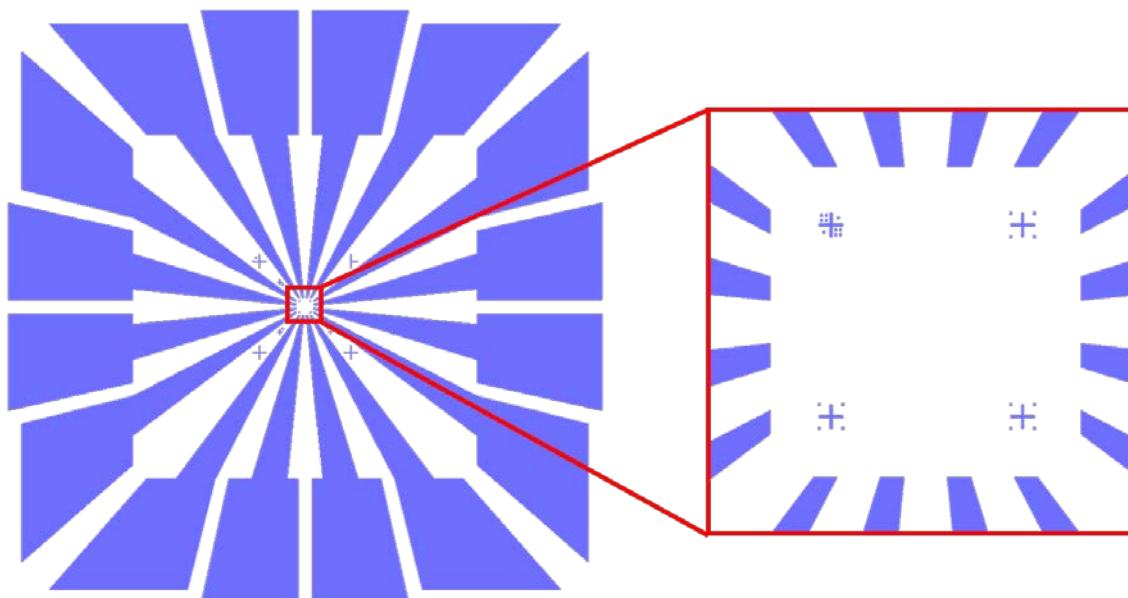


圖 3.7 本研究中使用之光罩圖形，有 16 個可供量測之電極，右側插圖則為中間部分之圖形，進行電子束微影時會透過使用四個十字對齊標誌，每個十字的長寬均為 $10 \mu\text{m}$



3.3.2 電子束微影製程

微影技術的精度受到光子在波長尺度上的散射影響。使用的光波長越短，微影能達到的精度越高。當微影圖形所需的精度達到次微米等級，傳統的光學微影技術會被光波的繞射及散射給限制，因此有許多種不同的微影技術開始被發展起來，例如：極紫外光 (extreme UV)、電子束 (electron beam)、離子束 (ion beam) 及 X 光 (x-ray) 微影技術等。根據德布羅意的物質波理論，電子是一種波長極短的波。電子束微影的精度可以達到奈米量級，為製作奈米尺度的線寬提供了有用的工具，從而在研究領域扮演了一個重要的角色[174]。此研究中使用電子束微影技術來定義金屬電極與半導體連接的圖形。

(1) 光阻塗佈

在本電子束微影過程中同樣使用了兩種光阻，藉由其曝光後不同的溶解度，產生凹割結構 (undercut)，來使得金電極可以順利的被 Lift-off 方式定義出來。第一層光阻使用的是 8.5 MMA EL6，兩階段轉速與持續時間分別為：700 rpm 持續 10 秒以及 4000 rpm 持續 40 秒。軟烤溫度為 150 °C 持續 90 秒。第二層光阻為為 495 PMMA A4，兩階段轉速與持續時間分別為：700 rpm 持續 10 秒以及 4000 rpm 持續 25 秒。軟烤溫度為 180 °C 持續 90 秒。

(2) 電子束微影

本研究使用的圖形是經由 Adobe Illustrator 繪製，輸出成 DWG 格式後，再用 DcadLT 將檔案輸出成符合電子束微影的 DC2 格式。將樣品放入掃描電子顯微鏡 (SEM) 之中對準，並透過電子束定義出原本設計好之圖形。

本研究所使用的電子束微影機台為 ELIONIX ERA-8800，圖形設計軟體為 NPGS (Nanometer Pattern Generation System)，理論最小線寬可達 100 nm 以下。圖



形撰寫參數如下：

行間距 (line spacing) : 15 nm

列間距 (center-to-center distance) : 15 nm

測量之電子束電流 (measured beam current) : 25 pA

線摻雜劑量 (line dose) : 0.45 nC/cm²

放大倍率 (magnification) : 600 ~ 1000

(3) 顯影

當電子束微影結束後，會將試片放入 MIBK (methyl isobutyl ketone) :IPA = 1:3 溶液中 45 秒，隨後放入 IPA 中 30 秒。待顯影完成，就將試片浸入 DI water 內 30 秒以將殘餘溶液移除，最後用氮氣槍吹乾試片。



3.4 打線接合

3.4.1 打線接合機

打線接合（wire bonding）是一種 IC 封裝產業的製程，通常是利用線徑 15-50 μm 的金屬線材，將晶片與導線架連接起來，使得微小的晶片能與外層的電路進行溝通與量測，而不會直接將探針直接下在晶片上，減少晶片受損的可能性。

不論是何種打線接合的方式，都會產生兩個焊點，第一點是位於晶片端的焊點（first bond），而第二點則是位於外層導線架的焊點（second bond）。另外，焊點的順序可以對調，以產生不同的效果。打線接合若依瓷嘴的形狀來分類，可以分為兩種，分別為楔型接合（wedge bonding）及球型接合（ball bonding）。楔型接合是直接將在水平方向突出於瓷嘴的金屬線下壓至基板上，使金線與基板結合。也因此第二焊點的方向性會受到第一焊點的方向性影響，如若往過大角度拉線可能會導致金屬線自第一焊點脫落。球型接合則是會先利用高壓電放電，將突出瓷嘴的金屬線熔化，隨之熔化的金屬線會因為表面張力的原因凝固成球狀物，也稱為放電結球，此時再將金屬球下壓至基板上使其與基板接合。球型接合位於焊點的金屬線會垂直於基板表面，因此可以自由選擇第二焊點的方向，不會受到第一焊點的影響。球型接合所產生的焊點較楔型接合來得大，約是 2.5~5 倍的線徑，所以較不適合使用在可打線面積非常小之裝置中。若是在第二焊點時金線沒有被切斷，此時自動放電結球功能就會有高壓電透過未斷開的金線傷害到樣品的可能性，故建議在使用球型接合處理樣品時，將自動放電程序關閉，以確保樣品的安全。另外，若依照接合方式來分類，則可以分為三種方式，分別是熱壓接合（Thermocompression bonding）、超音波接合（Ultrasonic bonding）及熱音波接合（Thermosonic bonding）。熱壓接合是運用加熱及加壓，配合上適當的下壓時間，將金屬線材連接至基板或晶片的表面。但由於部分基板不適合加熱，因此超音波接合技術就被發展出來[175]。超音波接



合是指在接合的過程中導入一超音波提供能量，除了接合之外，還可以協助清潔基板表面，此種方法可以在室溫下操作，並能得到與熱壓接合相同的效果。熱音波接合則是結合了兩者的優缺點，同時使用熱及超音波來進行接合。熱音波接合的溫度約控制在 100~150 °C，下壓力也遠低於超音波接合，可以避免下壓力過大傷害到基板，亦可避免溫度過高形成金屬間化合物進而避免了電阻上升[176]。

在本研究當中使用之打線接合機型號為 TPT HB-10 Wire Bonder，如圖 3.8 所示。瓷嘴則主要選用楔型接合，將線徑 25 μm 的金線把試片上的金屬電極與導線架接合在一起。接合方式為熱音波接合，可以調整的參數包含：超音波能量 (10 Watt / 2000 等分)、下壓時間 (0 ~ 10 sec)、下壓力量 (max. 150 cN) 以及接合平台溫度。而在本研究中所使用到的參數如下，第一焊點：超音波能量 220~240、下壓時間 200 ms、下壓力量 240~280 cN，第二焊點：超音波能量 240、下壓時間 500 ms、下壓力量 280 cN，而接合平台溫度設定為 100 °C。



圖 3.8 TPT HB-10 Wire Bonder[177]



3.4.2 銀膠金線手動接合

最為常見的打線接合材料為：鋁、銅、金及銀，如若基材並非這些物質時，會無法使用打線接合機去進行打線，像是以高載子摻雜的矽基板作為下闌極時，就無法將金線打線接合在矽基板上，此時則會使用銀膠（silver paints）將樣品與晶片針座接合在一起。在此步驟所使用的銀膠型號為：SPI supplies silver paints，所使用之金線線徑則為 $50\text{ }\mu\text{m}$ 。



3.5 二維二硫化鎢電晶體製備流程

(1) 基板清洗

本研究選用高摻雜濃度之矽基板做為下閘極，基板上有 300 nm 之二氧化矽介電層。在沉積金屬電極之前，會先將基板浸泡於丙酮 (acetone, ACE) 以及異丙醇 (Isopropyl Alcohol, IPA) 溶液之中，使用超音波震洗方式各清洗 30 min，後續使用去離子水沖洗，在用氮氣槍將其表面吹乾。

(2) 16 pad 金屬電極沉積

將完成清洗之基板利用光學微影方式完成圖形之定義，隨後將基板放入實驗室自組裝之鍍膜系統。先以射頻磁控濺鍍系統濺鍍 5 nm 之鉻 (Chromium, Cr) 做為附著層，接著使用電子束蒸鍍系統蒸鍍 30 nm 之金 (Gold, Au)。隨後使用 lift-off 的方式去除未定義圖形之光阻與金屬，並以氮氣槍吹乾。金屬電極沉積過程中，基板皆處在高真空環境下，沉積系統之轉換均透過交換腔體來達成。

(3) 膠帶層離法製備晶體

二維六方晶氮化硼及二硫化鎢晶體均是利用膠帶層離法進行製備，膠帶種類為殘膠較少之藍膠 (blue tape)。首先利用藍膠將材料之塊材貼起，接著將該藍膠重複進行對摺及拉開的動作，約重複 10~15 次。待膠帶表面有著霧狀晶體後，再將之貼在乾淨之矽基板上並撕起，完成層離法之晶體製備。此矽基板與 16 pad 金屬電極沉積之基板不同，並非高摻雜濃度之矽基板，但同樣有著 300 nm 之二氧化矽，此厚度之二氧化矽有利於尋找層離法獲取之二維晶體。隨後使用光學顯微鏡觀察所有透過層離法獲取之二維晶體，找出適當大小、層數以及平坦無缺損的晶體作為目標並記錄下來。所有二硫化鎢晶體之層離法



與尋找過程均在手套箱內進行，以確保晶體不會受到大氣影響。為避免混淆，以下將製備晶體之基板簡稱晶體基板，16 pad 金屬電極沉積之基板則簡稱為 16 pad 基板。

(4) 快速光學對比度厚度檢定法

尋找完成之晶體均會在固定之光強度與曝光時間下，被 CCD 給拍攝下來，如此便能透過快速光學對比度厚度檢定法來獲取其厚度。本研究使用之六方晶氯化硼均為 20 nm 以下，二硫化鎢則是取決於其大小及形狀，一般來說則在 4 層（3.2 ~ 3.6 nm）以下。

3.5.1 二硫化鎢單層結構電晶體

■ 乾式轉移

使用 PDMS 和 PC 膜於光學顯微鏡下將目標晶體從晶體基板沾黏起，轉移至 16 pad 基板上。晶體基板在沾黏前維持於 70 °C，當 PC 膜與晶體基板接觸後，則將溫度提升至 110 °C，待溫度穩定後再將晶體基板降溫，於 85 ~ 90 °C 時使晶體基板與 PC 膜分離，便能完成晶體之沾黏。隨後，將 PC 膜貼附於 16 pad 基板上，並升溫至 190 °C 使 PC 膜融化於其上。轉移完成後之 PC 膜會放置一天以讓晶體與基板之附著更穩定。接著將 16 pad 基板浸入氯仿（choloroform）中 2 min 以移除 PC 膜，再依序浸入丙酮及異丙醇各 1 小時以確保殘餘物被完整清除。

單層結構之目標晶體為二硫化鎢，電晶體結構如圖 3.9 (a) 所示，因此 PC 膜會直接接觸到二硫化鎢之表面。



■ 內層金屬電極沉積

由於目標晶體與電極尺寸屬於微米等級，傳統光學微影製程無法滿足此需求，在此使用電子束微影系統進行電極圖形定義，將源極及汲極連接到 16 pad 中的其中一些外層電極上，其它外層電極則依不同設計連接至晶體對應之位置。隨後將完成定義圖形之基板放入沉積系統中，利用濺鍍系統濺鍍 10 nm 鈦（Titanium, Ti），再使用電子束蒸鍍系統蒸鍍 30 nm 金，並使用 lift-off 的方式以 Remover PG 去除光阻。最後依序浸入丙醇及異丙酮各 30 min 以確保樣品表面沒有殘餘顯影液。

3.5.2 二硫化鎢/六方晶氮化硼雙層結構電晶體

■ 乾式轉移

使用 PDMS 和 PC 膜於光學顯微鏡下將目標晶體從晶體基板沾黏起，轉移至 16 pad 基板上。晶體基板在沾黏前維持於 70 °C，當 PC 膜與晶體基板接觸後，則將溫度提升至 110 °C，待溫度穩定後再將晶體基板降溫，於 85~90 °C 時使晶體基板與 PC 膜分離，便能完成晶體之沾黏。隨後，將 PC 膜貼附於 16 pad 基板上，並升溫至 190 °C 使 PC 膜融化於其上。轉移完成後之 PC 膜會放置一天以讓晶體與基板之附著更穩定。接著將 16 pad 基板浸入氯仿（choloroform）中 2 min 以移除 PC 膜，再依序浸入丙酮及異丙醇各 1 小時以確保殘餘物被完整清除。

雙層結構之乾式轉移目標晶體依序為二硫化鎢與六方晶氮化硼，電晶體結構如圖 3.9 (b) 所示，因此 PC 膜會直接接觸到二硫化鎢之表面。

■ 內層金屬電極沉積

在此使用電子束微影系統進行電極圖形定義，將源極及汲極連接到 16 pad



中的其中一些外層電極上，其它外層電極則依不同設計連接至晶體對應之位置。隨後將完成定義圖形之基板放入沉積系統中，利用濺鍍系統濺鍍 10 nm 鈦 (Titanium, Ti)，再使用電子束蒸鍍系統蒸鍍 30 nm 金，並使用 lift-off 的方式以 Remover PG 去除光阻。最後依序浸入丙醇及異丙酮各 30 min 以確保樣品表面沒有殘餘顯影液。

3.5.3 氮化硼/二硫化鎢/氮化硼三明治結構電晶體

■ 乾式轉移

使用 PDMS 和 PC 膜於光學顯微鏡下將目標晶體從晶體基板沾黏起，轉移至 16 pad 基板上。晶體基板在沾黏前維持於 70 °C，當 PC 膜與晶體基板接觸後，則將溫度提升至 110 °C，待溫度穩定後再將晶體基板降溫，於 85 ~ 90 °C 時使晶體基板與 PC 膜分離，便能完成晶體之沾黏。隨後，將 PC 膜貼附於 16 pad 基板上，並升溫至 190 °C 使 PC 膜融化於其上。轉移完成後之 PC 膜會放置一天以讓晶體與基板之附著更穩定。接著將 16 pad 基板浸入氯仿 (choloroform) 中 2 min 以移除 PC 膜，再依序浸入丙酮及異丙醇各 1 小時以確保殘餘物被完整清除。

三明治結構有兩種堆疊方法，依據所製備之晶體大小來決定使用何種方法。第一種方法之目標晶體依序為六方晶氮化硼、二硫化鎢與六方晶氮化硼，因此 PC 膜不會直接接觸到二硫化鎢之表面，所以六方晶氮化硼能隔絕 PC 膜與二硫化鎢的接觸，避免通道層遭受汙染。但源極與汲極需蒸鍍金屬電極處則要超出封裝層（最遠離二氧化矽之六方晶氮化硼），使得電極可以直接沉積在二硫化鎢主動層上，電晶體結構如圖 3.9 (d) 所示，僅電極接觸部分之二硫化鎢會接觸到 PC 膜；第二種方法之目標晶體則依序為二硫化鎢與六方晶氮化硼，待晶體堆疊與內層金屬電極沉積完成後，再次使用乾式轉移方法將上封裝



層之六方晶氮化硼覆蓋於前述雙層結構之上，電晶體結構如圖 3.9(d) 所示，此種方法之二硫化鎢主動層會與 PC 膜直接接觸。

■ 內層金屬電極沉積

使用電子束微影系統進行電極圖形定義，將源極及汲極連接到 16 pad 中的其中一些外層電極上，其它外層電極則依不同設計連接至晶體對應之位置。隨後將完成定義圖形之基板放入沉積系統中，利用濺鍍系統濺鍍 10 nm 鈦 (Titanium, Ti)，再使用電子束蒸鍍系統蒸鍍 30 nm 金，並使用 lift-off 的方式以 Remover PG 去除光阻。最後依序浸入丙醇及異丙酮各 30 min 以確保樣品表面沒有殘餘顯影液。

(5) 打線接合

本研究中所使用之量測系統包含著真空系統、冷卻系統及磁場系統，量測需於將樣品安裝於量測基座上進行，故需要將元件安裝至 12 pin 腳位之基座（以下簡稱 12 pin 基座）。首先會用 GE Vanish 將 16 pad 基板固定於 12 pin 基座上，隨後使用打線接合機將 25 μm 線徑金線將 16 pad 的電極依照需求連接至 12 pin 基座的 pin 腳上。

(6) 銀膠金線手動接合

高摻雜濃度矽基板作為元件之下閘極，需與 12 pin 基座連接，然而打線接合機無法將金線連接至矽基板上，故此步驟需要使用銀膠手動將矽基板與 12 pin 連接在一起形成通路。

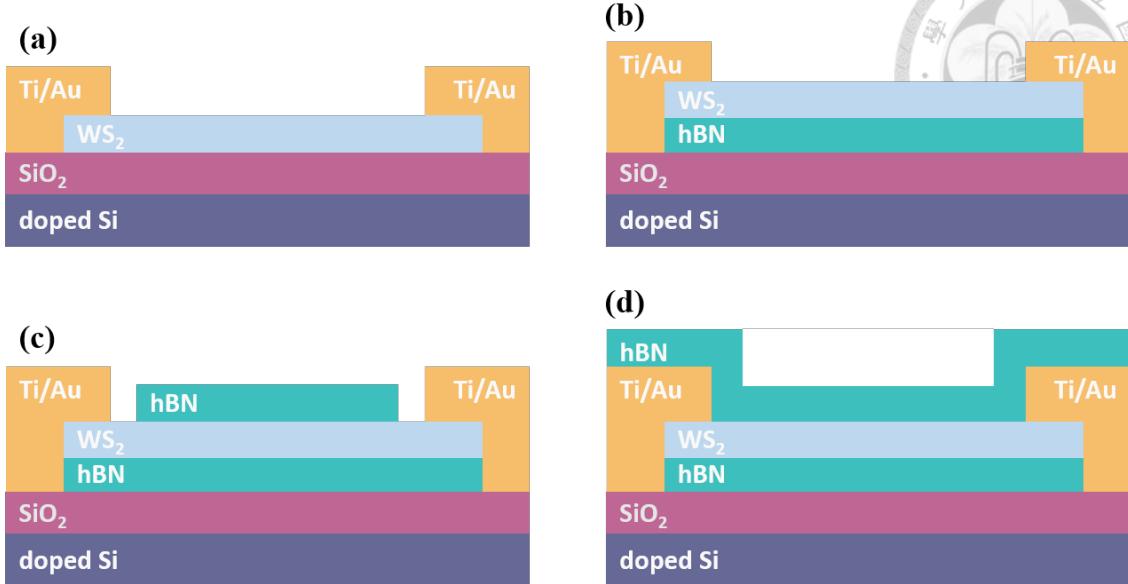
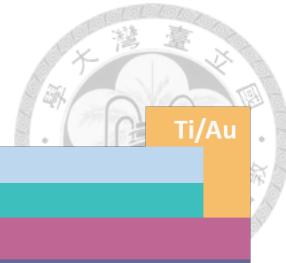


圖 3.9 不同結構之二硫化鎢電晶體示意圖 (a) 單層結構二硫化鎢電晶體 (b) 雙層結構二硫化鎢電晶體 (c) 單次乾式轉移三明治結構之二硫化鎢電晶體 (d) 分次乾式轉移三明治結構之二硫化鎢電晶體



3.6 量測分析方法

3.6.1 電晶體電流-電壓量測方法

本研究使用 Keithley 2400 及 Keithley 2410 電源量測儀 (Source-Meter) 進行二維電晶體之轉換特性 (transfer characteristic, $I_{DS}-V_{GS}$) 以及輸出特性 (output characteristic, $I_{DS}-V_{DS}$) 量測，所有量測皆於中研院物理所李偉立教授實驗室自行組裝的真空封閉系統中進行，真空中度約為 3 mTorr，因此能排除大氣擾動對於元件的影響，以及避免量測過程吸附到水氣及氧氣，同時也能阻絕外界光源對於元件特性產生影響。此研究中所使用到的詳細參數如表 3.1 所示。

表 3.1 電晶體電流-電壓量測參數

Measurement parameters	Value used	
	Transfer characteristics	Output characteristics
Model for S/D	Keithley 2410	
Model for back gate	Keithley 2400	
Gate voltage sweep range	-30 V to +50 V (10 V/step)	-30 V to +40 V (10 V/step)
Drain voltage sweep range	0.1 V, 1 V, 0.5 V, 5 V	-5 V to +5 V (0.2 V/step)



3.6.2 電晶體電流-電壓變溫量測方法

本研究之電晶體電流-電壓變溫量測皆於實驗室自組的真空腔體，溫度控制器所使用的型號為 LakeShore 336 Temperature Controller，使用水冷及壓縮機來進行降溫。電流與電壓源則是選用 Keithley 2400 及 Keithley 2410 電源量測儀（Source-Meter）對二維電晶體之轉換特性（transfer characteristic, $I_{DS}-V_{GS}$ ）以及輸出特性（output characteristic, $I_{DS}-V_{DS}$ ）進行量測。此外，由於溫度感測器所處的位置與樣品有一小段距離，故所有量測皆待溫度穩定一段時間後來進行，並將溫度探測器所感測到的溫度作為整體樣品的溫度。此研究中所使用到的詳細參數如表 3.2 所示。

表 3.2 電晶體電流-電壓變溫量測參數

Measurement parameters	Value used	
	Transfer characteristics	Output characteristics
Temp. controller	LakeShore 336 Temperature Controller	
Model for S/D	Keithley 2410	
Model for back gate	Keithley 2400	
Gate voltage sweep range	-30 V to +50 V (10 V/step)	-30 V to +40 V (10 V/step)
Drain voltage sweep range	0.1 V, 1 V, 0.5 V, 5 V	-5 V to +5 V (0.2 V/step)



3.6.3 電晶體第二諧波量測方法

本研究之第二諧波量測是利用 Keithley 6221 AC and DC Current Source Meter 作為汲極與源極的電流源，電流給定範圍為 100 nA 到 500 nA，此數值為方均根值，實際峰對峰（peak to peak）電流值為方均根值之根號 2 倍。所使用頻率為 18.111 Hz，選擇此頻率主要是因其為一個質數，能抑制環境中的雜訊干擾，並使用 TLS 7280 Dual Phase Wide Bandwidth DSP Lock-in Amplifier 去量測汲極與源極之間另外兩個平行於電流方向的電極（本研究中稱此兩電極為 V_+ 和 V_- ）所得到的第一諧波（first harmonic）及第二諧波電壓值（second harmonic），如此便能透過已知的電壓/電流獲得第一諧波電阻值 R_ω 與第二諧波電阻值 $R_{2\omega}$ 。量測環境為實驗室自組的真空量測系統。其它於本研究中所使用到的參數如表 3.3 所示。

表 3.3 電晶體第二諧波量測參數

Measurement parameters	Value used
Model for first & second harmonic resistance	TLS 7280 Lock-in Amplifier
Model for S/D current	Keithley 6221
Model for back gate	Keithley 2400
Gate voltage sweep range	0 V to 50 V to -30 V to 0 V
Drain current sweep range	100 nA to 500 nA (RMS) (100 nA/step)
Drain AC current freq.	18.111 Hz



3.6.4 原子力顯微鏡

原子力顯微鏡(Atomic Force Microscope, AFM)是掃描探針顯微技術(Scanning Probe Microscope, SPM)的一種，基本上是量測探針與樣品表面之間的作用力，例如穿隧電流、原子力及磁力等等，再透過感測器與回饋電路、可微調探針高度的三軸垂直壓電掃描器，使探針與樣品之間的距離固定，通過紀錄在每一個點上的探針高度就可以進行樣品的三維成像，如圖 3.10 所示[178]。通常高度會固定在數個埃米至數十個奈米之間，以避免傷到樣品。掃描隧道顯微鏡受限於試片的導電性質，使其應用範圍較為狹窄，而原子力顯微鏡則是透過原子間的作用力、凡得瓦力等來呈現樣品的表面特性，使得其應用範圍，成像不會受限於導體或絕緣體。

原子力顯微鏡可以在不同模式之下運作，可以被分為靜態模式 (static mode)，也稱接觸模式 (contact mode)，以及動態模式 (dynamic mode)，像是非接觸模式 (non-contact mode) 或是輕敲模式 (tapping mode)。接觸模式是指探針會從樣品表面划過，並藉由懸臂的偏轉可以得知樣品表面的高度圖，但其缺點是容易傷害到樣品表面，造成不可恢復性質的破壞；在非接觸模式下，懸臂上的探針則不會與樣品接觸，而是以一個略高於共振頻率的頻率來振動，振幅通常小於幾奈米。而凡得瓦力的最大值約會出現在探針距離樣品一個至三個奈米時，此時探針會受到凡得瓦力的影響而使振動頻率下降，通過調整探針與樣品表面的平均距離使得振動頻率保持不變，即可從反饋迴路得知樣品表面每一個點的高度。前述介紹的即稱為頻率調製非接觸模式，另外還有使用相似原理的振幅調製非接觸模式，此兩種模式都會使用到較為堅硬的懸臂來獲得穩定的訊號與較高的解析度。非接觸模式的優點即是不容易傷到樣品本身，所以能對柔軟的物質進行量測，例如生物組織、有機薄膜及金屬薄膜等。對於堅硬樣品，接觸模式與非接觸模式下的成像幾乎一致，然而，如果在堅硬樣品上存在液體，兩者的成像則會產生差異。接觸模式會穿過液體層，成像出底下的堅硬樣品表面，非接觸模式的成像則會包含液體表面的高度[179]。



另一種動態模式則是輕敲模式，或稱間歇接觸模式（intermittent contact mode）。其所使用的振幅則遠大於非接觸模式。此模式所能得到之成像能避免受到樣品表面的微小液體層影響，並同時減少對樣品產生的破壞。本研究使用之原子力顯微鏡形號為 Park Systems XE-100，操作模式為輕敲模式。

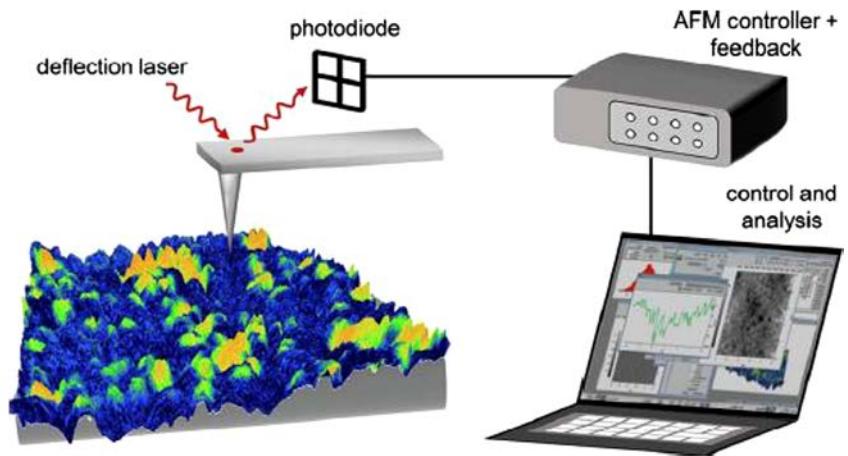


圖 3.10 原子力顯微鏡示意圖[178]



3.6.5 微拉曼光譜儀

拉曼光譜 (Raman spectrum) 是用來探討分子及晶格的振動模式與旋轉模式的一種方法，其原理是使用一種稱為拉曼散射 (Raman scattering) 的非彈性散射 (inelastic scattering)。通常用來作為激發光源的雷射範圍在可見光、近紅外光及近紫外光附近，常見的雷射波長有 455 nm、532 nm、633 nm 及 785 nm 等。雷射進入材料系統後會與系統內的聲子產生交互作用，使分子由基態 (ground state) 跳遷至一虛擬態 (virtual energy state)，而在虛擬態上的電子立即跳遷至較低能階而放出光，即為散射光。虛擬態是為了解釋拉曼效應，因在拉曼光譜中，樣品其實並不會吸收激發光，而是被激發光照射後引起了分子的極化現象，此可以看做是一種虛擬的吸收。如果最終振動態的分子能量比初始狀態還高，則所釋放出來的光子頻率較低，稱為 Stokes Raman scattering；反之，如果最終振動態的分子能量比初始狀態還低，釋放出較高頻率的光子，則稱為 anti-Stokes Raman scattering；如果釋放出的光子頻率與入射光一致，則稱為瑞利散射 (Rayleigh scattering)。

因此能藉由量測散射光與入射光之間的波長位移 (此即為拉曼位移 Raman shift)，了解材料中的振動與轉動模式，也能藉此推得材料的化學鍵、官能基以及其結構或層數等許多重要的資訊。本研究中所使用到的機台為中研院應用科學所的顯微拉曼光譜儀 (μ -Raman spectrometer)，型號為 Jobin Yvon HR800，使用的雷射光波長為 532 nm，雷射點的空間解析度約為 1 μm 。二硫化鎢的兩個主要振動模式為 E_{2g} 及 A_{1g} ，其拉曼位移約分別在 360 cm^{-1} 及 420 cm^{-1} 附近[180], [181]，故掃描量測範圍選定在 $100\text{--}900 \text{ cm}^{-1}$ 。



3.6.6 快速光學對比度厚度檢定法

在 2.2 節的討論中有提到，二維材料的性質會隨著層數的變化一同產生改變，所以一種快速且能精準地了解二維材料層數的方法則是非常重要的。一般來說，要探測出二維材料層數的方法可以使用原子力顯微鏡得出晶體的整體厚度，以此來計算層數。再來則是通過拉曼光譜儀得到的拉曼位移來進行計算。如 2.2.1 節提到，過渡金屬硫化物通常會有兩個主要的振動模式 E_{2g} 及 A_{1g} ，此兩種振動模式的拉曼位移差 (Raman shift difference) 會隨著層數減少而降低，因此可藉由拉曼光譜來獲取層數資訊[180], [181], [182], [183], [184], [185], [186], [187]。雖然原子力顯微鏡可以較為精確的得到二維材料的層數與厚度資訊，但其缺點是設備昂且耗時較長，無法快速地得到所需晶體的厚度。另一方面，拉曼光譜儀雖然能快速得到準確的資訊，但就算在相同的雷射波長下，不同的設備所得出來的拉曼位移也有著一段差距。另外，多數的原子力顯微鏡與拉曼光譜儀都是在大氣環境之中，所以會受到環境影響，有些二維材料，像是過渡金屬硫化物等，會吸附到大氣中的氧氣及水氣，對晶體本身產生影響。所以如何使在手套箱內的利用層離法撕貼出來的晶體不必暴露在大氣環境，又可以得出厚度資訊的方法就變得相當重要。

隨著二維材料的厚度不同，其光學性質也會產生改變。便可藉由此特性，根據得到的光學性質來反推出二維晶體的層數[188], [189], [190], [191], [192], [193]。此方法可適用於不同的二維材料上，包括二硫化鎢、二硫化鉑、二硒化鎢 (WSe_2)、二硒化鉑 (MoSe_2)、氮化硼及石墨烯等等。具體的方法是將白光照射在 300 nm 的二氧化矽/矽的基板上，並使用光學顯微鏡 (Optical Microscope, OM) 獲取晶體圖片，接著使用影像分析軟體，去對獲取的圖片進行分析。第二步是取出圖片的紅色通道部分並進行灰階處理，如圖 3.11 (A)(C) 之中所示。第三步就可以比對晶體與基板的對比度差異，以此資訊來得出材料的層數。這提供了一個快速且能準確定義出低層數二維材料的方式。在材料厚度方面則可以先使用拉曼光譜儀以及原子



力顯微鏡來建立出厚度與光學對比度的資料庫，以此來回推層數。

本研究中所使用到的分析軟體為 ImageJ，對比度的計算方法則是使用相對對比度，如式 3.1 所示：

$$C_{relative} = \frac{C_{crystal} - C_{substrate}}{C_{substrate}} \quad \text{式 3.1}$$

$C_{relative}$ 為所求之相對對比度

$C_{crystal}$ 為晶體經過紅階與灰階處理後的對比度

$C_{substrate}$ 為基板經過紅階與灰階處理後的對比度

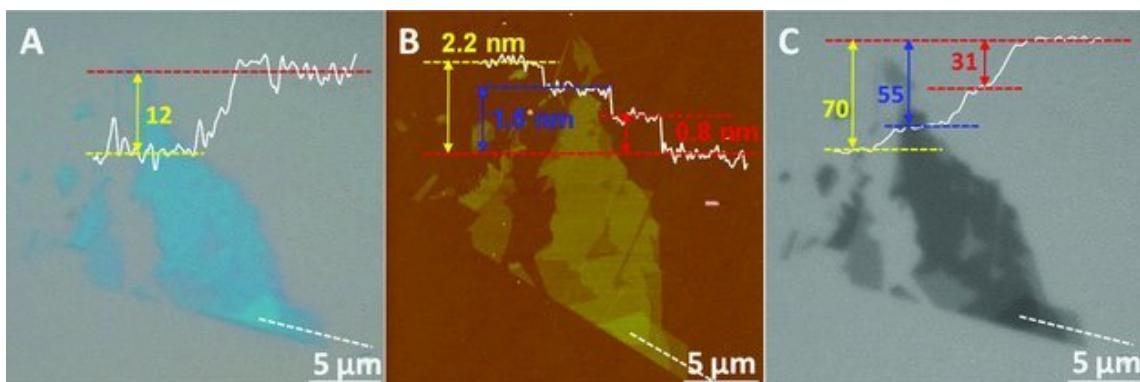


圖 3.11 (A) 在顯微鏡體下的晶體照片 (B) 原子力顯微鏡對該晶體的成像，圖片頂部提供了圖片底部虛線路徑的高度資訊 (C) 將圖片進行處理後所得到的對比度資訊，可以看到不同的層數有著不同的光學對比度[193]



第四章 結果與討論

4.1 二硫化鎢之材料特性

4.1.1 原子力顯微鏡

圖 4.1(a)為通過膠帶層離法於 300 nm 二氧化矽基板上獲得之二硫化鎢晶體，有著各種不同厚度的晶體。圖 4.1 (b) 則是對應的晶體之原子力顯微鏡成像圖，顯示了不同區塊中的晶體厚度，圖中的紅線與綠線及其左側的插圖為該線段所獲得之原子力顯微鏡高度成像資訊，從中可以看出，最薄的晶體約為 1.64 nm，此厚度大約為雙層 (bi-layer, 2 L) 二硫化鎢，其旁邊還有著三層 (2.49 nm)、四層 (3.61 nm)、六層 (5.09 nm) 及七層 (6.15 nm) 等不同層數之二硫化鎢晶體。較薄之二硫化鎢晶體於光學顯微鏡底下有著較為透明的綠色，而較厚之晶體則是有著對比度較高之白綠色。此圖片中之晶體主要用以展示不同厚度之二硫化鎢晶體於光學顯微鏡下的顏色，實際製程中所使用到的晶體將會經過下述程序中的方法來挑選。

在本研究中所選用之二硫化鎢晶體厚度約在 2 至 5 層左右，也就是 1.5~4 nm 之間，由於二硫化鎢晶體會受到空氣中的水氣及氧氣影響，故從膠帶層離法製備晶體開始，直到使用乾式轉移法完成晶體的堆疊為止，都是在氮氣環境的手套箱中完成的。首先會使用光學顯微鏡找出大小足以製成電晶體，且於表面處沒有肉眼可見之缺陷、皺褶和髒汙之二硫化鎢晶體，並透過光學對比度之厚度檢驗法快速判斷該晶體的厚度，詳細計算公式將於 4.1.3 節進行說明。待堆疊完成後，再進行原子力顯微鏡之成像以及微拉曼光譜儀之光譜分析，以透過交叉比對的方式來確認晶體層數。晶體形狀則是挑選表面較為平坦，且沒有皺褶的晶體，以期獲得較佳的電晶體表現。

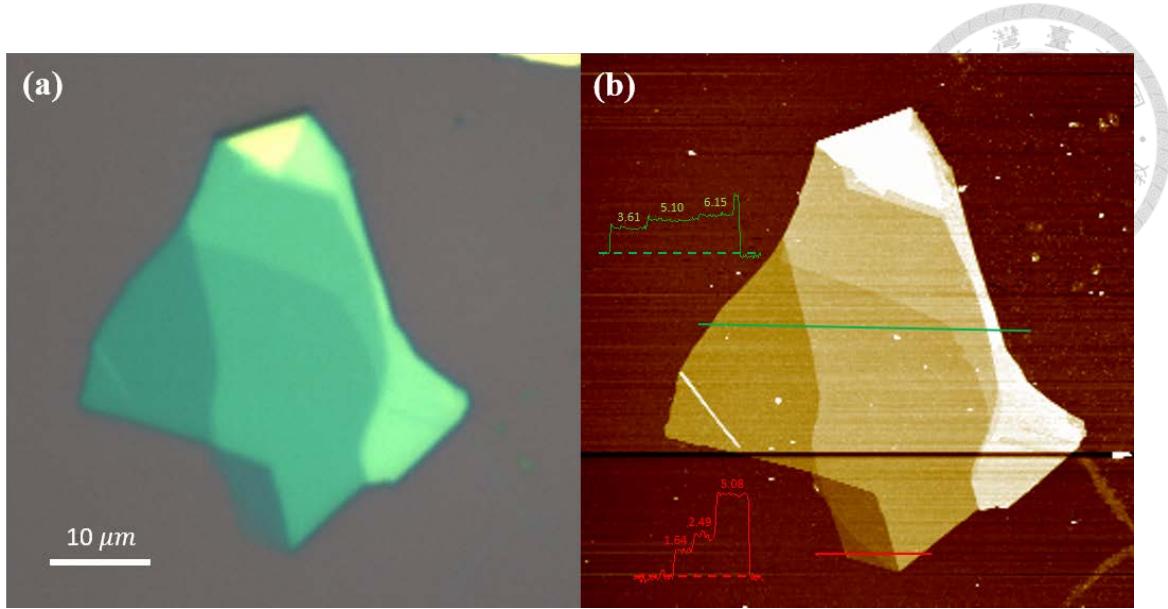


圖 4.1 不同層數之二硫化鎢於 (a) 光學顯微鏡 (OM) 下之圖像 (b) 原子力顯微鏡 (AFM) 之成像，圖中之紅線與綠線分別對應了該處的 AFM 成像高度圖，圖中紅線之不同晶體區域厚度。



4.1.2 微拉曼光譜儀

如前一小節提到，二硫化鎢晶體完成堆疊前，不會使其從手套箱的氮氣環境中離開，以確保不會受到水氣及氧氣的影響。待電晶體製作完成後，會將樣品拿去進行微拉曼光譜分析，並與原子力顯微鏡進行交叉比對，最終確定二硫化鎢晶體之層數。圖 4.2 (a) 為不同層數的二硫化鎢晶體之微拉曼光譜，從中可以觀察到低層數 (2 L) 之二硫化鎢晶體的面內振動模式 E_{2g} 之特徵峰值約落在 356.76 cm^{-1} ，並會隨著晶體層數變厚而紅移至大約 353.46 cm^{-1} (8 L)；而面外振動模式 A_{1g} 之特徵峰值則是從低層數 (2 L) 的 418.68 cm^{-1} 小幅下移至 417.85 cm^{-1} 。而 E_{2g} 與 A_{1g} 兩個特徵峰的拉曼位移之差值會隨著層數而改變，但在相同層數下，該差值為一個定值，例如雙層二硫化鎢晶體之特徵峰差值均為 61.92 cm^{-1} ，三層二硫化鎢之特徵峰差值均為 62.75 cm^{-1} ，如圖 4.2 (b) 之紅色資料點所示，其中相同層數的不同資料點均重疊在一起。另外，兩特徵峰波峰的比值也可以作為一個參考依據，如圖 4.2 (b) 之藍線所示，但相較於拉曼位移之差值有著較大的變化，故主要還是依據拉曼位移特徵峰之差值來判斷二維二硫化鎢晶體的層數。

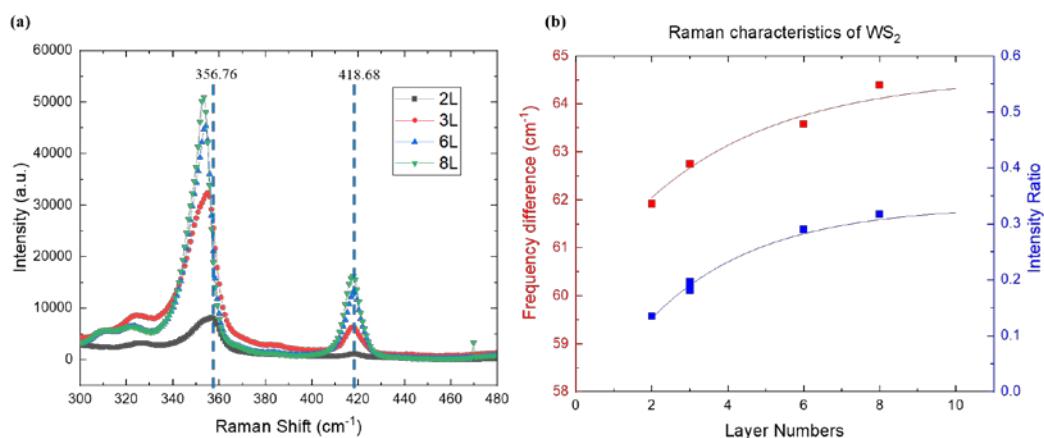


圖 4.2 (a) 不同層數的二硫化鎢晶體之微拉曼光譜 (b) 不同層數之二硫化鎢晶體兩種主要振動模式：面內振動模式 E_{2g} 與面外振動模式 A_{1g} 之特徵峰差值（紅線）與峰值強度比例（藍線）



4.1.3 快速光學對比度厚度檢定法

如 3.6.6 節所提到的，快速光學對比度厚度檢定法能夠方便又快速的得知二維材料的厚度資訊，同時還是一種避免二硫化鎢晶體離開手套箱後受到大氣污染的手段。為此，建立關於厚度與光學對比度的資料庫就是至關重要的項目。關於二硫化鎢晶體之光學對比度的計算方式如式 3.1 所示，而晶體與基板的對比度則是透過感光藕合元件 (CCD) 獲取之圖像經過灰階處理後獲得。圖 4.3 為不同厚度的二硫化鎢晶體與其在光學顯微鏡下的光學對比度，其擬合直線的關係式如下：

$$\text{Thickness (nm)} = 13.328 \times \text{Contrast} + 2.319$$

透過灰階影像光學對比度與晶體厚度獲取之此擬合直線的 R 平方值為 0.943，代表其有著足夠高的準確性，與透過單一色階灰階化後取得之結果無太大的差異，且於所需區段 (5 nm 以下) 之晶體厚度的 R 平方值更是來到 0.986，故在此使用灰階之光學對比度來做為快速厚度檢定法的依據。

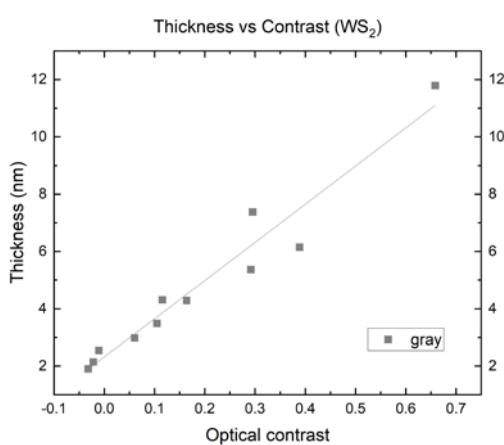


圖 4.3 使用層離法獲取之不同層數二硫化鎢的厚度與光學對比度作圖。橫軸是於光學顯微鏡下之晶體與基板的對比度，縱軸則是原子力顯微鏡所獲得之晶體厚度。



4.2 氮化硼之材料特性

4.2.1 原子力顯微鏡

圖 4.4 (a) 及圖 4.5 (a) 為通過膠帶層離法於 300 nm 二氧化矽基板上獲得之不同厚度六方晶氮化硼。圖 4.4 (b) 及圖 4.5 (b) 則是對應的晶體之原子力顯微鏡成像圖，顯示了不同區塊中的晶體厚度。對比兩圖可以看出較薄之六方晶氮化硼晶體有著較為透明的綠色，而較厚之晶體則是有著對比度較高之綠色。由於六方晶氮化硼是一種相當穩定的材料，不容易受到大氣中的水氣及氧氣影響而劣化，故本研究中在選用六方晶氮化硼晶體前，均會透過原子力顯微鏡來對其進行挑選。在本研究中所選用之六方晶氮化硼晶體厚度約為 10 nm 左右，而作為緩衝層之晶體則比封裝層之晶體來得更薄，約在 5 nm 左右，晶體形狀則是挑選表面較為平坦，且沒有皺褶的晶體，以期獲得較佳的電晶體表現。

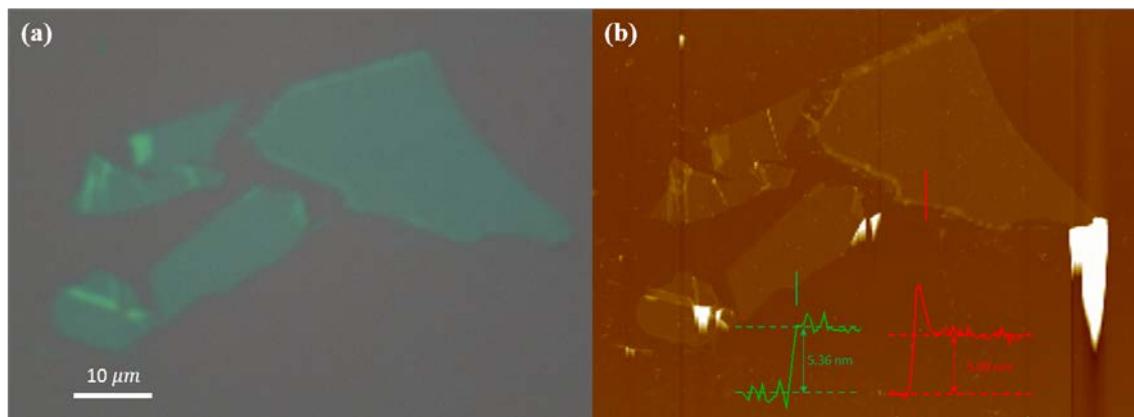


圖 4.4 較少層數之六方晶氮化硼於 (a) 光學顯微鏡 (OM) 下之圖像 (b) 原子力顯微鏡 (AFM) 之成像，圖中之紅線與綠線分別對應了該處的 AFM 成像高度圖。

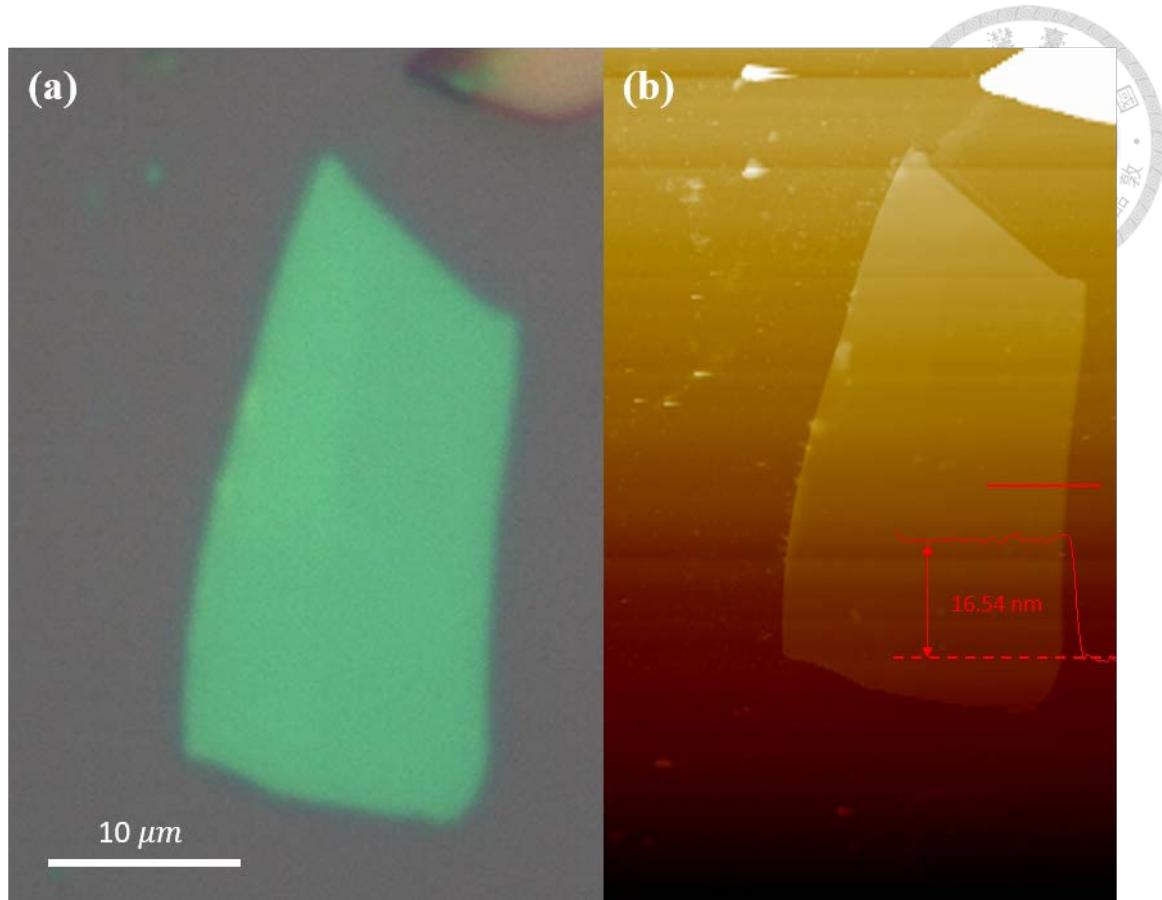


圖 4.5 較多層數之六方晶氮化硼於 (a) 光學顯微鏡 (OM) 下之圖像 (b) 原子力顯微鏡 (AFM) 之成像，圖中之紅線對應了該處的 AFM 成像高度圖。



4.2.2 微拉曼光譜儀

為了確認層離法獲取之晶體是否為六方晶氮化硼並檢測其品質，本研究針對其進行了微拉曼光譜之分析。如 2.2.2 節所述，六方晶氮化硼的主要振動模式為面內振動模式 E_{2g} ，其拉曼位移之特徵峰約會出現在 $1363\text{~}1367\text{ cm}^{-1}$ 的範圍，而單晶之六方晶氮化硼的拉曼位移特徵峰則是會落在 1366 cm^{-1} 附近。

圖 4.6 為本研究中所使用到之六方晶氮化硼的拉曼光譜，其拉曼位移之特徵峰值出現在 1366.42 cm^{-1} 處，由此便能得知此晶體為六方晶氮化硼。其半高全寬為 8.51 cm^{-1} ，代表此晶體之晶相為單晶，且晶體缺陷很少。

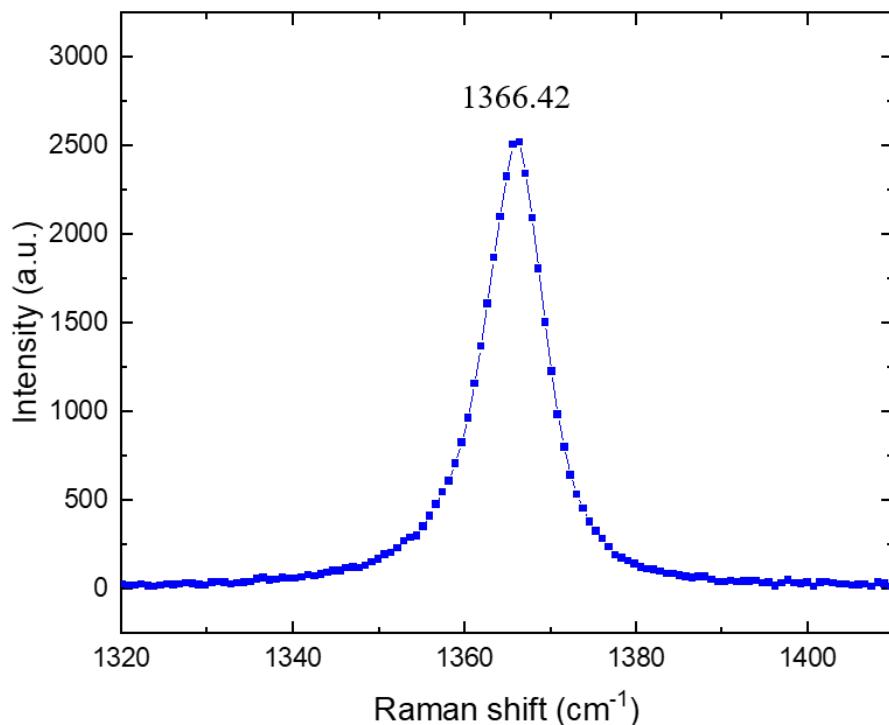


圖 4.6 六方晶氮化硼之拉曼光譜



4.2.3 快速光學對比度厚度檢定法

關於六方晶氮化硼的快速光學對比度厚度檢定法則與二硫化鎢晶體的些微的差異，是以單色通道的對比度值作為橫軸，其理由在於低厚度之六方晶氮化硼於灰階處理後的光學對比度與厚度對照關係的離散性較大，這不利於快速檢定較薄晶體的厚度。因此對於六方晶氮化硼晶體，本研究進行了不同顏色通道的對比度分析，其中綠色通道所獲取的對比度與厚度關係有著最小的離散值。

圖 4.7 為不同顏色通道的光學對比度與晶體厚度之關係圖，六方晶氮化硼晶體之光學對比度的計算方式同樣依照式 3.1 進行計算。從圖中可以看出，相比於綠色通道與灰階影像，紅色通道所獲得之厚度與對比度對照關係相當離散，其擬合直線 R 平方值為 0.813，此點也可以從圖 4.8 (d) 中看出，紅色通道於低層數之晶體有著過暗的趨勢。而灰色與綠色通道之光學對比度-厚度擬合直線則有接近之 R 平方值，分別為 0.935 與 0.958。因為綠色通道所得出的 R 平方值最接近 1，且對於低層數的晶體有著更為準確的厚度預測，故本研究選用綠色通道所獲取的光學對比度作為快速厚度檢定法的基準，其擬合直線的關係式如下：

$$\text{Thickness (nm)} = 16.200 \times \text{Contrast} + 2.526$$

而沒有選用藍色通道進行處理的原因，可以從圖 4.8 (c) 中觀察到，不論其晶體厚度如何，在藍色通道處理過之影像中也不會有顯著的對比度差異，便將藍色通道之處理給排除在外。

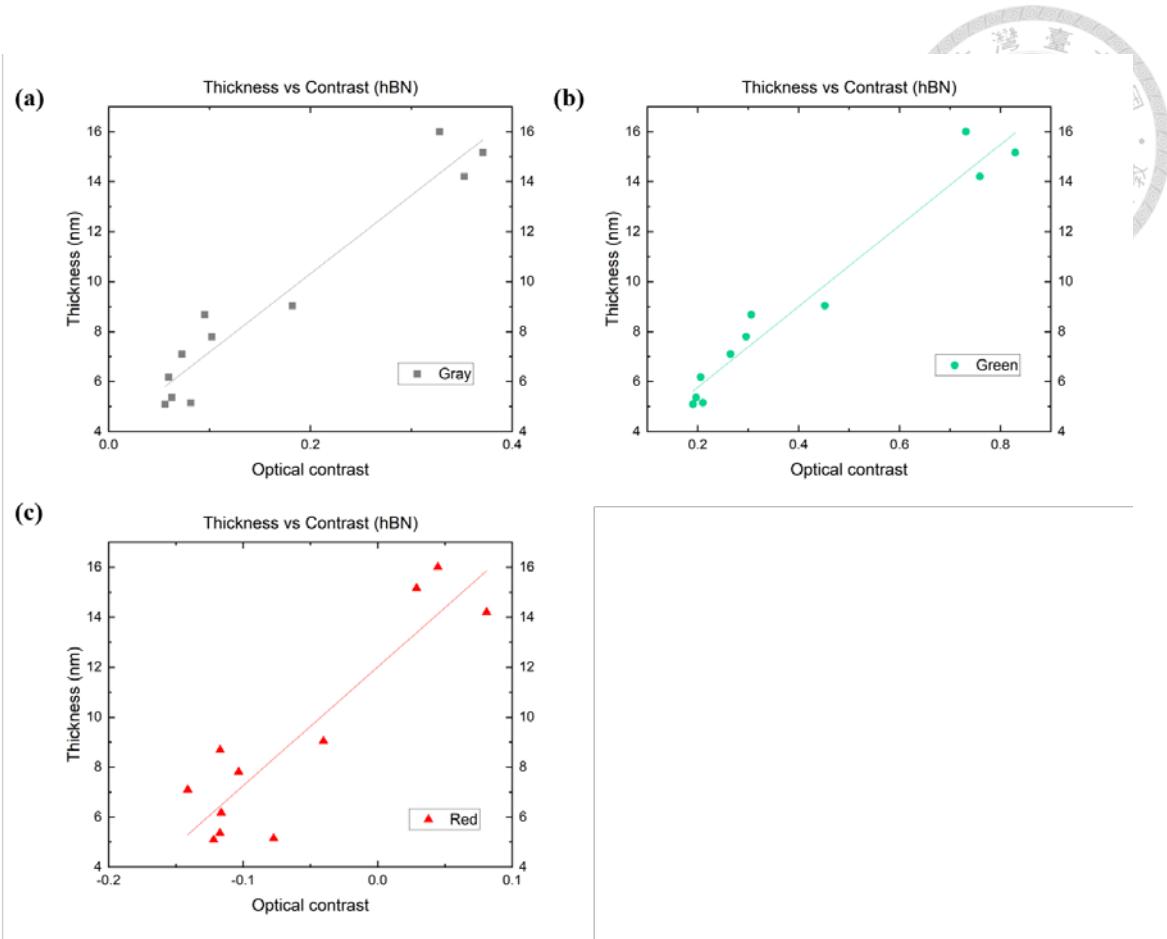


圖 4.7 層離法獲取之不同層數六方晶氮化硼的厚度與光學對比度作圖，橫軸是於光學顯微鏡下之晶體與基板的（a）灰階影像（b）綠色通道（c）紅色通道之光學對比度，縱軸則是使用原子力顯微鏡獲得之晶體厚度。

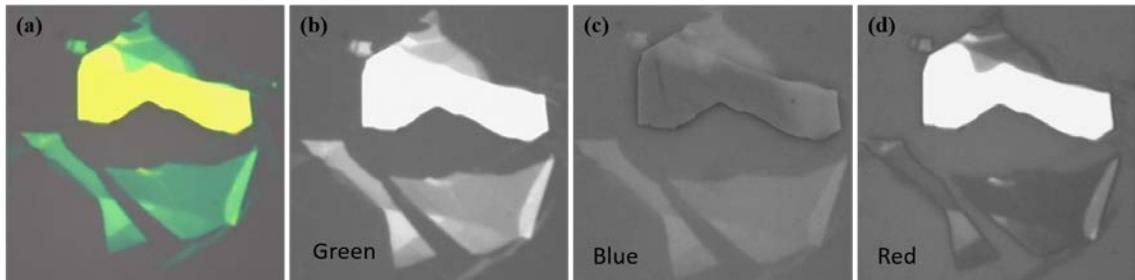


圖 4.8 不同厚度之六方晶氮化硼晶體於（a）光學顯微鏡（OM）下之影像（b）綠色通道之影像（c）藍色通道之影像（d）紅色通道之影像



4.3 二維二硫化鎢電晶體之基本電特性分析

圖 4.9 (a) 與 (b) 為二維二硫化鎢單層結構電晶體之轉換特性曲線與輸出特性曲線，該元件之二硫化鎢主動層為 4L。從圖 4.9 (a) 中可以萃取出此電晶體之場效載子遷移率於常溫下為 $85.23 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ，說明本研究透過膠帶層離法所獲取的晶體品質與其它使用二硫化鎢作為主動層材料的研究相比也不會遜色[58], [60], [61]。另一方面，此電晶體之次臨界擺幅為 2.71 V/dec，並不是非常理想，表示將二硫化鎢直接轉移至二氧化矽基板上可能會於介面處存在較多的介面缺陷態，如先前所提到之源自於二氧化矽表面之不平整及懸鍵等[80], [81]。此部分之問題可以透過替換介電層材料，或是插入緩衝層，如二氧化鈦、六方晶氮化硼、氧化鎂及石墨烯等[60], [104], [136], [137], [138], [147], [149]來加以改善。另外，需要注意的是，在關斷區域之汲極電流約維持在 10^{-9} A 左右，與其它研究關斷狀態電流 $10^{-11} \sim 10^{-14} \text{ A}$ 相比，此關斷電流偏高[57], [60], [70], [194]，進而使得開關電流比僅達 10^4 左右。造成此現象的原因有兩個，第一個是從閘極經過絕緣層形成的閘極漏電流（如圖 4.9 (a) 之藍線所示），導致整體通道層之電流上升；另一個原因則是受限於儀器的量測極限。Keithley 2400 系列的輸入阻抗約為 $10^{10} \Omega$ ，電流之量測雜訊大約在 300 pA 左右，所以當汲極電流小於該雜訊值時，就會受限於儀器本身的影響。圖 (b) 則是單層結構二硫化鎢電晶體之輸出特性曲線，汲極電流大約會在 1 V 的汲極偏壓下達到飽和，約為 $1.7 \mu\text{A}$ 。並且沒有於輸出特性曲線之線性操作區域觀察到明顯的蕭特基接觸現象。

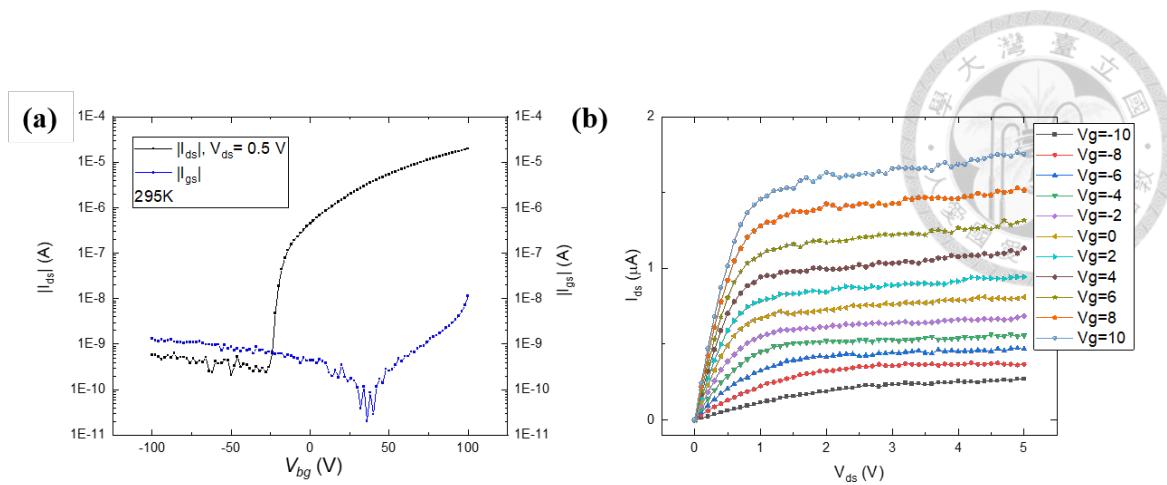


圖 4.9 二硫化鎢/二氧化矽單層結構電晶體於常溫下之 (a) 轉換特性曲線 (b)

輸出特性曲線



4.4 二維二硫化鎢電晶體結構變化之電特性分析

接著，本研究針對二維二硫化鎢電晶體進行結構上的改變，以期能獲得效能上的提升。具體的作法則是透過將前述 2.2.2 節介紹到的惰性絕緣材料，二維六方晶氮化硼加入電晶體的製程中，做為緩衝層以及封裝層，以保護元件不受矽基板表面的缺陷以及大氣中水氣與氧氣的影響。本研究使用的電晶體結構共有三種，分別為：二硫化鎢/矽基板單層結構、二硫化鎢/六方晶氮化硼/矽基板雙層結構以及六方晶氮化硼/二硫化鎢/六方晶氮化硼三明治結構，以下將分別簡稱為單層、雙層以及三明治結構，元件中所使用之二硫化鎢晶體層數分別為 4L、3L 以及 4L，其中之三層結構電晶體因堆疊過程中產生了皺褶，因此有在氮氣環境手套箱中使用加熱板於 200 °C 下加溫使其較為平坦。

圖 4.10 為不同結構的二維二硫化鎢電晶體之轉換特性曲線與輸出特性曲線，表 4.1 則整理了從中萃取出的電晶體各項特徵參數。理論預期在加入六方晶氮化硼作為緩衝層後，能降低費米能階釘札的效應，進而提升電晶體的效能。從實驗上也可以看出，在加入六方晶氮化硼作為緩衝層後，如表 4.1 中提到，電晶體的次臨界擺幅得以降低，其原因推論為自二氧化矽表面的斷鍵與電荷被六方晶氮化硼屏蔽住。另外，六方晶氮化硼作為絕緣體的介電常數與二氧化矽很相近 (out of plane $\epsilon \approx 3.7$ [195], [196])，因此能在不降低太多介電常數的情況下，改善電晶體介面態，使得開關切換效率增加，進而提升電晶體效能。但是，在開啟電流與載子遷移率的部分，反而有著較差的趨勢。主因來自於作為緩衝層的六方晶氮化硼過厚 ($> 30\text{ L}$)，雖然能屏蔽來自二硫化鎢/二氧化矽之介面缺陷態的作用，但較厚的緩衝層厚度也使得等效介電層厚度 (Effective Oxide Thickness, EOT) 增加，導致下閘極對於通道層的控制能力 (electrostatic control) 下降，進而降低了相同閘極偏壓下的開啟電流與載子遷移率。圖 4.10 (b) (d) (f) 為三種不同結構二硫化鎢電晶體之輸出特性曲線，從中也可以發現在引入六方晶氮化硼作為緩衝層後，電晶體之金屬接觸變差，



表示出在晶體堆疊製程中產生新的能態，造成電晶體表現下降。

接著，若專注於使用六方晶氮化硼作為緩衝層的兩種結構間的差異，如圖 4.10。
(c) 雙層結構以及圖 4.10 (e) 三明治結構所示，則可以觀察到，在緩衝層厚度較厚的情況下，頂部有使用六方晶氮化硼作為封裝層的三明治結構，場效載子遷移率依然從 $12.08 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 提升到了 $28.94 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ，有著超過 2 倍以上的提升，且次臨界擺幅也有著明顯的改善，從 2.66 V/dec 降低至 0.56 V/dec 。另外，從圖 4.10(d)
(f) 之輸出特性曲線中，可以發現使用六方晶氮化硼封裝層之三明治與三明治結構電晶體的汲極電流明顯高於未使用封裝層的雙層結構電晶體，這代表著六方晶氮化硼作為封裝層能確實的防止大氣中的水氣及氧氣影響到元件本身，進而提升電晶體的電性表現。

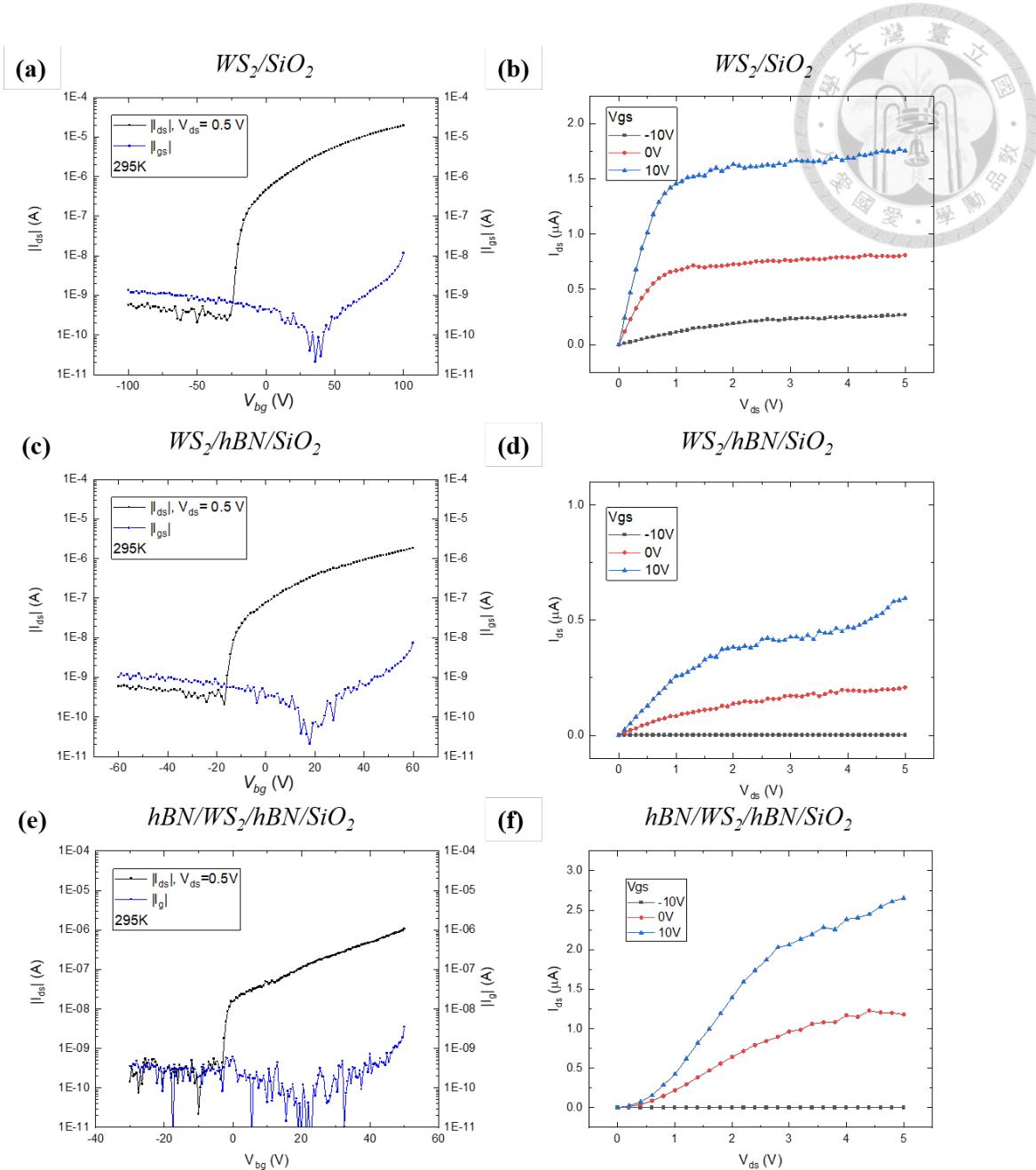


圖 4.10 二維二硫化鎢電晶體之轉換特性曲線與輸出特性曲線 (a) (b) 單層結構
 (c) (d) 雙層結構 (e) (f) 三明治結構

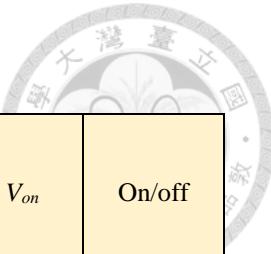


表 4.1 不同結構二硫化鎢電晶體之特徵參數

Device No.	Structure (up/to/down)	Thickness TMDCs (Layer) hBN (nm)	Mobility (cm ² /Vs)	S.S. (V/dec)	V _{on} (V)	On/off ratio
#1	WS ₂ / SiO ₂	4L WS ₂	85.23	2.71	-26.6	4.78 × 10 ⁴
#2	WS ₂ /hBN/ SiO ₂	3L WS ₂ 12.0 nm	12.08	2.66	-17.6	4.02 × 10 ³
#3	hBN/WS ₂ /hBN/ SiO ₂	4L WS ₂ 4.7 / 16.7 nm	28.94	0.56	-3.8	2.59 × 10 ⁴



4.5 二維二硫化鎢電晶體之變溫電特性分析

為了了解二硫化鎢電晶體之結構變化對蕭特基能障造成的影响，本研究對三種不同結構之二硫化鎢電晶體進行變溫電性量測（temperature-dependent I-V measurements），所使用溫度範圍由 5 K 至 100 K，並於真空環境下（3 mTorr）進行量測，量測結果之轉換特性曲線如圖 4.11 所示。在傳統的場效電晶體之中，開啟電流 I_{ON} 是會隨著溫度的下降而有略微提升，這是因為溫度較低時，載子受到聲子散射（phonon scattering）的影響減弱，使得傳遞效率得以提升。但從圖 4.11 來看，只有單層結構的 I_{ON} 會隨著溫度下降而提升，這點與傳統的薄膜電晶體有著不同的趨勢，而且在絕大多數的區域，越高溫時反而擁有較高的汲極電流，其中一個理由來自於 V_{on} 往負閘極偏壓偏移，造成相同閘極偏壓之下，通道內所累積的載子濃度不同。另一個理由則來自載子的傳輸機制，載子傳輸機制主要可以被分類為變程跳躍機制（Variable Range Hopping, VRH）與 Band-like transport 兩種[57], [119], [124], [197], [198], [199], [200], [201], [202], [203]。Lee *et al.* 透過在 N 型過渡金屬硫化物電晶體（MoTe₂、WSe₂、MoS₂）加入氫原子之摻雜（H-doped）來探討載子的傳輸機制[204]。研究結果指出，未加入氫原子摻雜之電晶體（unintentional-doped）之載子傳輸是由 VRH 機制所主導，此種載子傳輸機制的轉導與溫度之關係為 $G \approx G_0 T^{-0.8} \exp[-(T_0/T)^{1/3}]$ ，代表越低溫時電晶體之電流就會越低；而 H-doped 電晶體的載子傳輸機制則由 Band-like transport 主宰，因此溫度降低， I_{ON} 則會隨之上升。Unintentional-doped 電晶體的次臨界擺幅會隨著溫度降低而減少，但載子遷移率則會同時下降，此點不利於電晶體的操作。另一方面，H-doped 電晶體之次臨界擺幅與 Unintentional-doped 電晶體相同，會隨著溫度降低而減少，在載子遷移率方面則會隨著溫度下降而增加，這顯示出 H-doped 電晶體有利於低溫狀態下的操作。在本研究中，從不同結構電晶體之變溫轉換特性曲線圖（圖 4.11），可以觀察到開啟電流均會隨著溫度降低而下降，這顯示出本研究中之電晶體的載子傳輸機制由 VRH



所主導。Lee *et al.*的研究中還指出，造成電晶體之載子傳輸機制變化的原因主要來自形成於通道層與介電層之間的缺陷或是通道層表面的缺陷，造成載子可躍遷之能態密度上升。Suri *et al.*的研究也藉由變溫量測表明過渡金屬硫化物中的二碲化鉑 (MoTe_2) 之載子傳輸機制屬於 VRH 機制[205]，但載子傳輸機制會於極低溫下 ($< 31\text{ K}$) 發生變化，從而接近 band-like transport 機制。這也暗示了本研究之變溫量測溫度範圍內存在著載子傳輸機制變化的可能性。

另一方面，在關斷狀態下，電晶體的電流受到 Thermionic emission 主導。不同溫度下足以越過彎曲能帶之載子數量不一致，所以當溫度越低，有足夠能量之載子會非常少，汲極電流隨之下降，是提取蕭特基能障高度的一項重要參數。但由於儀器的量測極限與汲極漏電流的影響，無法觀測到 I_{OFF} 隨著溫度而下降。 V_{on} 往負偏壓移動，是因處在真空量測系統環境中，吸附的水氧及氧氣減少，形成近似 N-型摻雜的效應[59], [72], [110], [126], [127]。圖 4.12 為不同結構之二硫化鎢電晶體隨著溫度變化之載子遷移率，可以看到單層結構之二硫化鎢電晶體表現出與[60]相同的趨勢，並且在低溫時 (5 K) 有著 $566\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 之載子遷移率，但其它兩種多層結構的載子遷移率則是隨著溫度下降而有著略為下降，這代表製程中產生出的缺陷，像是殘餘光阻、PC 膜或是其它於介面處之汙染尚未被清除，使得接觸電阻對於元件的影響甚大。表 4.2 整理出於低溫環境時 (5 K)，不同結構二硫化鎢電晶體之特徵參數。

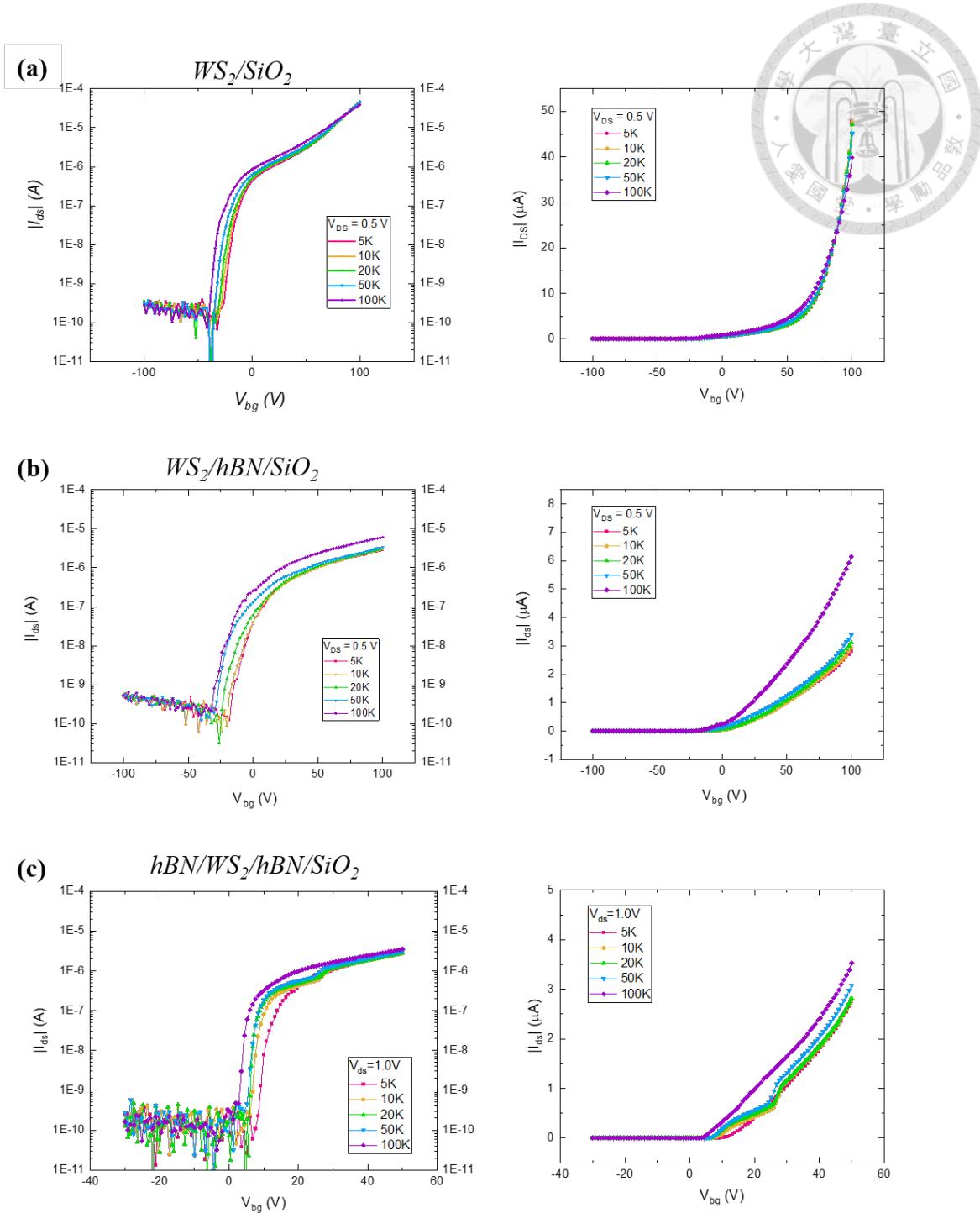


圖 4.11 不同結構下的二硫化鎢電晶體之變溫轉換特性曲線，左圖之縱軸為對數尺度，右圖之縱軸為線性尺度，分別為 (a) 二硫化鎢單層結構 (b) 二硫化鎢/六方晶氮化硼雙層結構 (c) 六方晶氮化硼/二硫化鎢/六方晶氮化硼三明治結構。

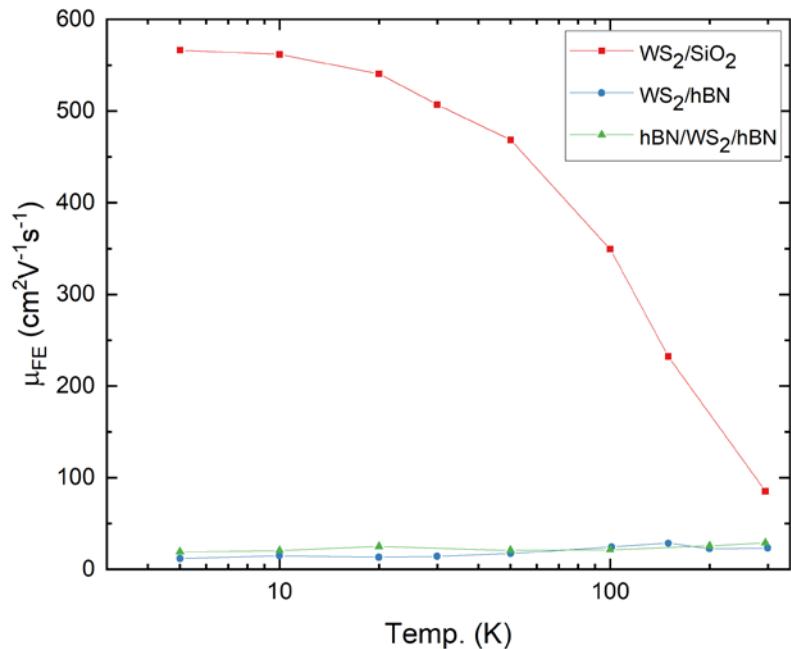


圖 4.12 不同結構二硫化鎢電晶體之載子遷移率對溫度作圖

表 4.2 於圖 4.11 中不同結構之二硫化鎢電晶體在溫度 5 K 時之特徵參數

Device No.	Structure (up/to/down)	Thickness TMDCs (Layer) hBN (nm)	Mobility (cm^2/Vs)	S.S. (V/dec)	V_{on} (V)	On/off ratio
#1	WS_2/SiO_2	4L WS_2	566.44	4.02	-28.2	1.90×10^5
#2	$\text{WS}_2/\text{hBN}/\text{SiO}_2$	3L WS_2 12.0 nm	11.82	4.07	-19.1	8.49×10^3
#3	$\text{hBN}/\text{WS}_2/\text{hBN}/\text{SiO}_2$	4L WS_2 4.7 / 16.7 nm	19.03	1.04	8.0	1.87×10^4



4.6 二維二硫化鎢電晶體之不同條件退火處理電特性分析

4.6.1 退火對於雙層結構電晶體電性表現之影響

鑑於堆疊完之晶體沒有得到預期的結果，本研究便針對元件進行後續的後退火處理，用以改進電晶體的電性表現。圖 4.13 為同一個二維二硫化鎢在六方晶氮化硼上之雙層結構電晶體於退火前(黑線)及退火後(紅線)之轉換特性曲線差異，其二硫化鎢主動層厚度為 3L。具體方法為，在完成未退火處理的樣品量測後，將樣品置於爐管中進行真空退火處理，爐管氣壓維持在 1×10^{-2} Torr 以下，退火處理的溫度為 170 °C，升溫速率為每分鐘 5 °C，退火時間為 2 h，自然降溫且使降溫速度不超過每分鐘 7 °C，待溫度降至室溫後取出。

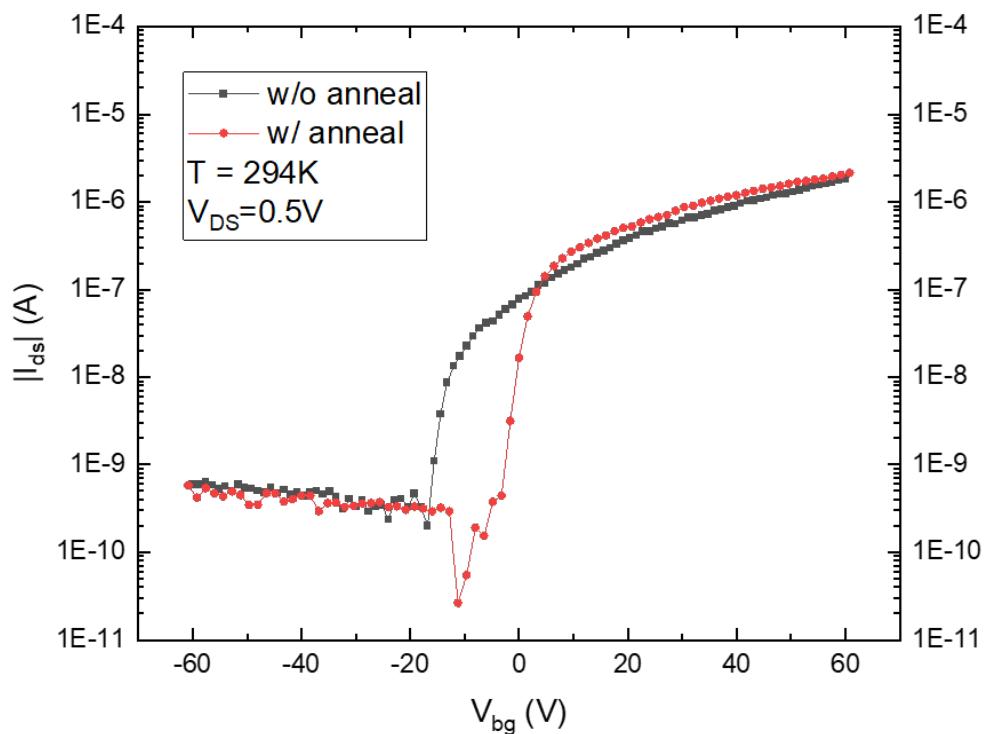


圖 4.13 雙層結構二硫化鎢電晶體之退火前後的轉換特性曲線



如前面所提到的，關斷電流受限於儀器量測極限而被限制在 10^{-10} A 左右，而開啟電流則是有略微的上升。同時也可以觀察到電晶體的開啟電壓更靠近 0 V 的位置，這有利於電晶體的操作。此外，次臨界擺幅從 2.66 V/dec 降低至 2.03 V/dec，場效載子遷移率也有上升，從 $12.08 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 上升到 $14.72 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ，顯示了退火處理有助於提升電晶體表現。圖 4.14 則為退火前後的輸出特性曲線，值得注意的是，退火前在汲極電壓在 2 V 後就已經進入飽和區，且其飽和汲極電流非常小，僅有約 0.5 μ A。但在經歷過退火處理後，飽和汲極電壓則是超過了 5 V，同時飽和電流也有了顯著的增加，在閘極偏壓為 10 V 時，汲極飽和電流也提升至約 10 μ A。這與前述提到的真空退火改善機制有關，在真空環境下退火能夠使得附著於元件表面的水氣及氧氣去除，相當於添加了 N-型摻雜物[59], [72], [111], [126], [127]，此點也能從輸出特性曲線中看出。其它少部分的原因則來自 V_{on} 的從 -17.6 V 移動到了 -4.6 V，往正偏移了 13.0 V，所以不同的 V_{GS} 所對應到的通道開關區是有差異的。

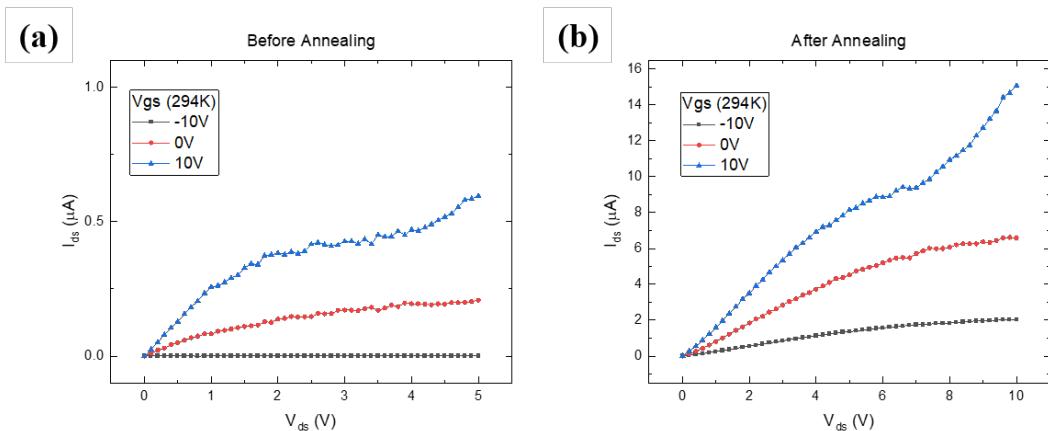


圖 4.14 雙層結構二硫化鎢電晶體之輸出特性曲線於 (a) 退火處理前 (b) 退火處理後



4.6.2 不同退火條件下的三層結構電晶體之基本電特性分析

圖 4.15 為尚未退火與兩種不同退火條件下，三層結構二硫化鎢電晶體之轉換特性曲線與輸出特性曲線，未退火、氬氣退火以及氬氫退火之二硫化鎢主動層厚度分別為 3 L、4 L 以及 5 L。表 4.3 則整理出二硫化鎢電晶體之基本電特性特徵參數。圖 4.15 (a-b) 中可以觀察到，退火前的三層結構二硫化鎢電晶體之電性表現不佳，其次臨界擺幅為 3.07 V，因此需要一段不小的電壓才能將電晶體轉換成開狀態。另外，其轉換特性曲線中可以觀察到隨著閘極偏壓增加，汲極電流有著二段式上升趨勢，推測這是由複數通道 (multi-channel) 所產生的效應。在二硫化鎢電晶體中，金屬電極兩端皆為蕭特基接觸的情況相當於在半導體兩端都接上一蕭特基二極體，同時因汲極偏壓之屏蔽效果，閘極偏壓於電晶體兩端造成之能帶彎曲不一致，進而造成此種兩段開啟之現象。此現象並沒有在所有電晶體中被觀察到，表示有著該現象之電晶體在其晶體本身或在所經歷的製程環境受到了損傷，若要深入研究此現象，則可以透過對其進行 *in-situ* 退火處理與量測，觀察在退火處理後是否有改善。圖 4.15 (c)(e) 為有經歷了退火處理的二硫化鎢電晶體之轉換特性曲線，從中可以看出電晶體的開關電流比、次臨界擺幅以及載子遷移率均獲得改善。三種不同結構電晶體之特徵參數整理於表 4.3。這表示出退火處理能改善電晶體的電性表現。所有的退火均於 200 °C 下持續 2 小時，而退火環境則是純氬或是氬氫混氣 (90:10)。另外也可以從圖 4.15 (b)(d)(f) 的輸出特性曲線中觀察到，不論何種退火處理條件均能大幅改善電晶體的 N 型表現，使飽和汲極電流增加超過 100 倍，與前述類似添加 N 型摻雜物之機制和移除吸附之水氣及氧氣的效果吻合 [59], [72], [110], [111], [126], [127]。同時，電晶體之電性表現也從蕭特基接觸（未經退火處理）轉變為歐姆接觸（經過退火處理），其中又以含氬之退火條件為最佳，表示氫原子能產生不同於上述機制的改善方式，此機制會於變溫電性量測之部分進行更詳細的探討。

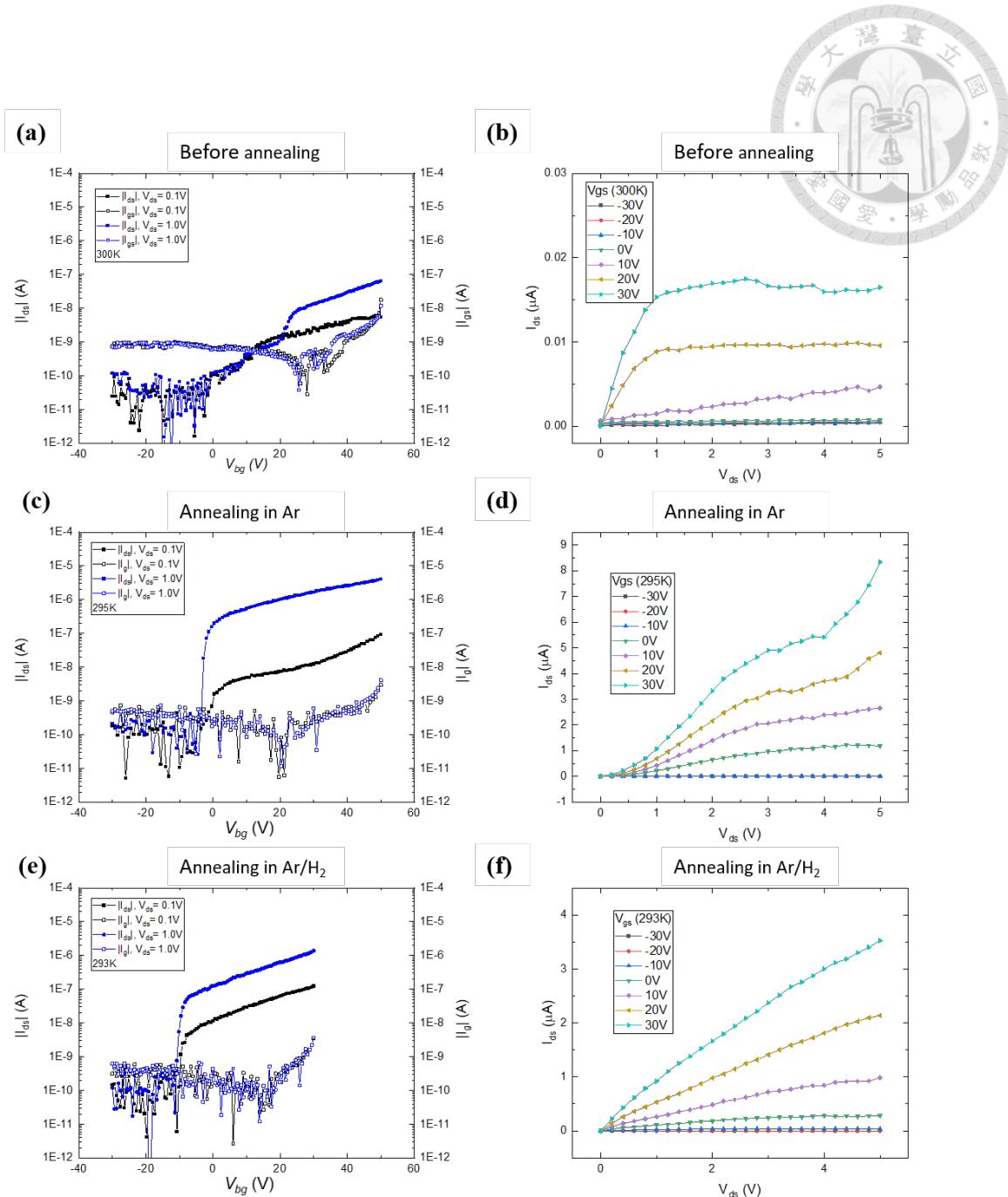


圖 4.15 於常溫下的三層結構二硫化鎢電晶體之 (a) 與 (b) 分別為尚未經過退火處理之轉換特性曲線與輸出特性曲線。(c) 與 (d) 則為經過氮氣退火處理之轉換特性曲線與輸出特性曲線。(e) 與 (f) 則為經過氮氫混合氣體退火處理之轉換特性曲線與輸出特性曲線。



表 4.3 不同退火條件下的三層結構二硫化鎢電晶體於汲極偏壓 1 V 與常溫時之特

徵參數表

Device No.	Annealing condition	Mobility (cm^2/Vs)	S.S. (V/dec)	V_{on} (V)	On/off ratio	On current (A)
#5	X	0.82	3.07	17.20	1.65×10^3	6.37×10^{-8}
#3	Ar 200 °C for 2 h	28.94	0.56	-3.83	2.59×10^4	4.06×10^{-6}
#4	Ar/H ₂ (90:10) 200 °C for 2 h	20.50	0.50	-11.25	1.58×10^4	1.40×10^{-6}



4.6.3 不同退火條件下的三層結構電晶體之變溫電特性分析

為了瞭解退火過程對於二硫化鎢電晶體的特性如蕭特基能障高度與載子傳輸機制，在此透過變溫之方式來對其進行研究與探討。圖 4.16 為不同退火條件下的二硫化鎢電晶體之轉換特性曲線。表 4.4 則整理出這些不同退火條件下的三層結構二硫化鎢電晶體於低溫時之特徵參數。一般情況下，關斷區的汲極電流 I_{off} 會隨著溫度的下降而降低，與前述章節相同，是因為在低溫時的熱載子濃度比較低。然而，本研究中的二維二硫化鎢電晶體的關閉電流被侷限在約 10^{-10} A ，無法於此看出明顯的改變，從而提取出蕭特基能障之高度。僅有圖 4.16 (a) 中，未經退火的二硫化鎢電晶體有利用台灣大學光電所的雙通道電壓電流量測儀 (Keithley 2636A) 進行測量，並獲得關於關閉區域汲極電流的相關資訊。在低溫區域中 (5~50 K)，該電晶體之關斷汲極電流確實有隨著溫度下降而降低，但溫度於 100 至 200 K 之區域，其關斷電流卻反而又稍微下降了一次，直到 300 K 才重新上升。此情況與前述之兩種載子傳輸機制均不相同，且如圖 4.18 所示，關斷區域之電流值皆小於閘極漏電流之量值，代表量測結果受到閘極漏電流的影響甚大。若要解決此種由量測產生之誤差，可以使用擁有高輸入阻抗之儀器，並於閘極接地情況下量測樣品之電阻率，以避免來自閘極之漏電流，或是使用不同材料作為介電層，以降低閘極之漏電流。

圖 4.17 (a) 為三明治結構二硫化鎢電晶體於不同退火處理條件下之載子遷移率隨溫度變化圖，從中可以觀察到當溫度下降後，電晶體的載子遷移率均略微下滑，這與前述 4.5 節中，三層結構的電晶體有著一致的趨勢，且不同於 Iqbal *et al.* 的研究中之三層結構電晶體變溫電特性趨勢[60]，代表本研究中的三層結構二硫化鎢電晶體之載子傳輸機制依然是由 VRH 所主導。在無法準確量測關閉電流 I_{off} 的情況下，開啟電流 I_{on} 也能帶來一些資訊。圖 4.17 (b) 為三明治結構二硫化鎢電晶體於不同退火處理條件下之開啟電流隨溫度變化圖，從中可以發現，僅有使用氫氣退火處理之二硫化鎢電晶體的 I_{on} 隨著溫度有稍微提高，其它退火條件之開啟電流均



會隨著溫度下降而下降。這表示含氫氣的退火環境能產生 H-dopant 的效果，使電晶體之載子傳輸機制變為 band-like transport，符合 Lee *et al.* 之 H-doped 過渡金屬硫化物電晶體研究中的結果[204]。另一個造成開關電流比微幅下降的原因，來自於低溫時的 I_{off} 被儀器之測量範圍所限制住，僅有 I_{on} 會隨溫度而下降，開關電流比因此降低。次臨界擺幅則是不論何種載子傳輸機制，在低溫均有著改善的趨勢。

圖 4.19 則為所有電晶體之電阻與 $T^{-1/3}$ 關係圖，包含單層結構、雙層結構、未退火三明治結構以及氬氣退火三明治結構，其中氬氣退火之元件並無 5 K 以外之溫度，故無法進行分析。從 Suri *et al.* 的研究中可以發現[205]，由 VRH 傳輸機制主導之系統其對數尺度之電阻在 31 K 以上的範圍會與 $T^{-1/3}$ 呈正向線性關係（也就是 $T^{-1/3} < 0.318$ 處），這也顯示了本研究中，除了單層結構二硫化鎢電晶體以外之載子傳輸機制是由 VRH 主導，如圖 4.19 (b-d) 所示。另一方面，如圖 4.19 (a) 之插圖所示，單層結構二硫化鎢電晶體之電阻與溫度則呈正相關，表示此電晶體之載子傳輸機制較類似於金屬相或是 band-like transport。雖然無使用氬氣退火之三明治結構電晶體隨溫度變化之電阻數據，但本研究認為其載子傳輸機制也是由 band-like transport 主導，若能再加以改變溫度或退火條件，便能獲得更好電性表現之三明治結構電晶體。

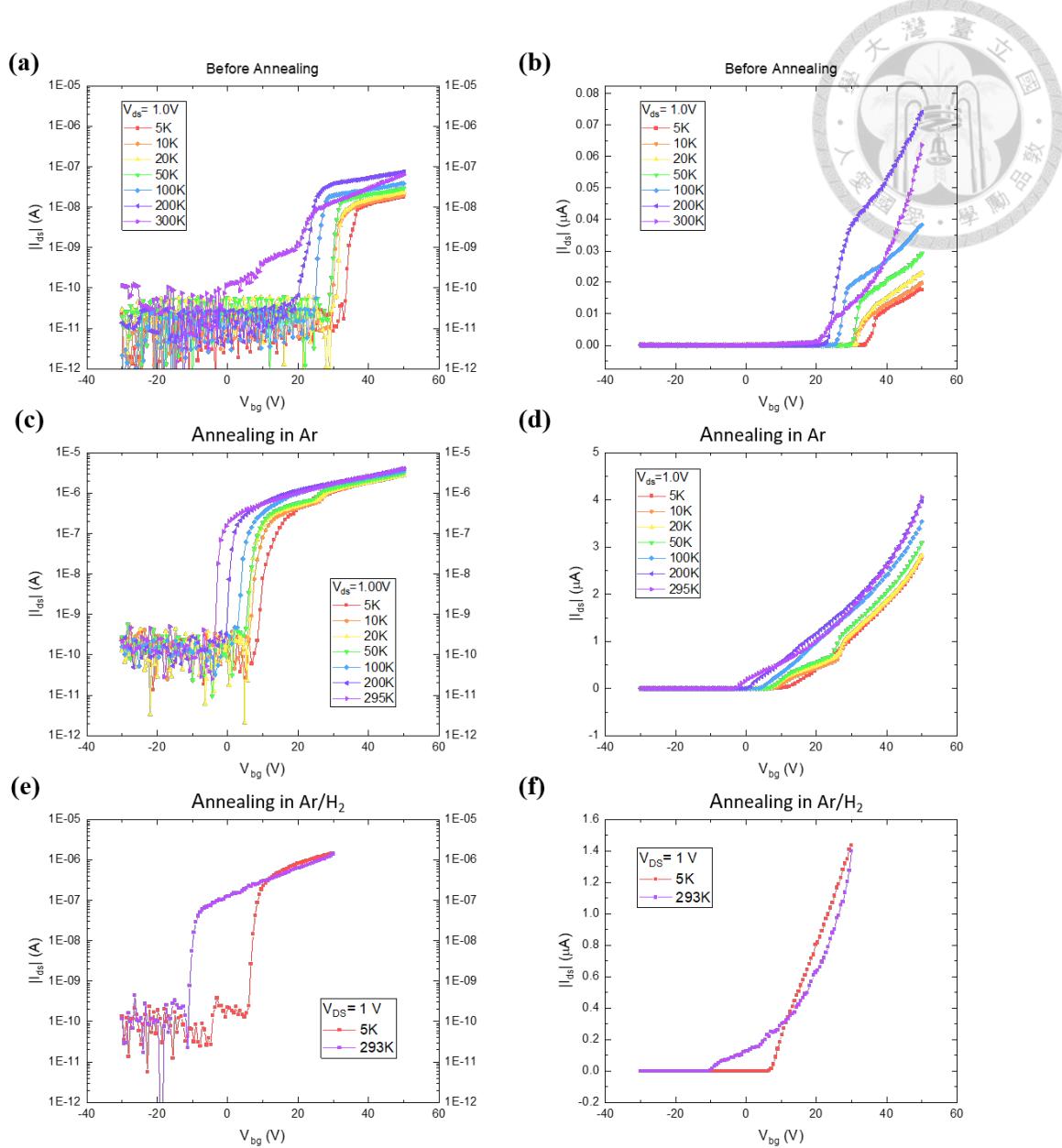


圖 4.16 變溫過程中的三層結構二硫化鎢電晶體之 (a) 與 (b) 分別為尚未經過退火處理之對數座標軸轉換特性曲線與線性座標軸轉換特性曲線。(c) 與 (d) 則為經過氮氣退火處理之對數轉換特性曲線與線性轉換特性曲線。(e) 與 (f) 則為經過氮氫混合氣體退火處理之對數轉換特性曲線與線性轉換特性曲線。

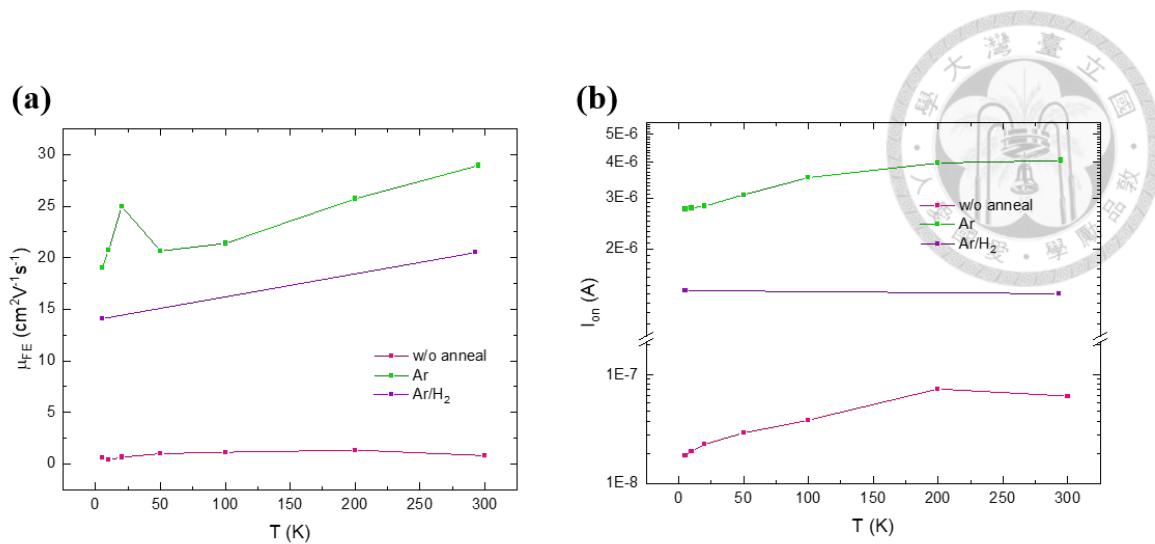


圖 4.17 三明治結構於不同退火處理條件之 (a) 場效載子遷移率對溫度圖 (b)

開啟電流對溫度圖

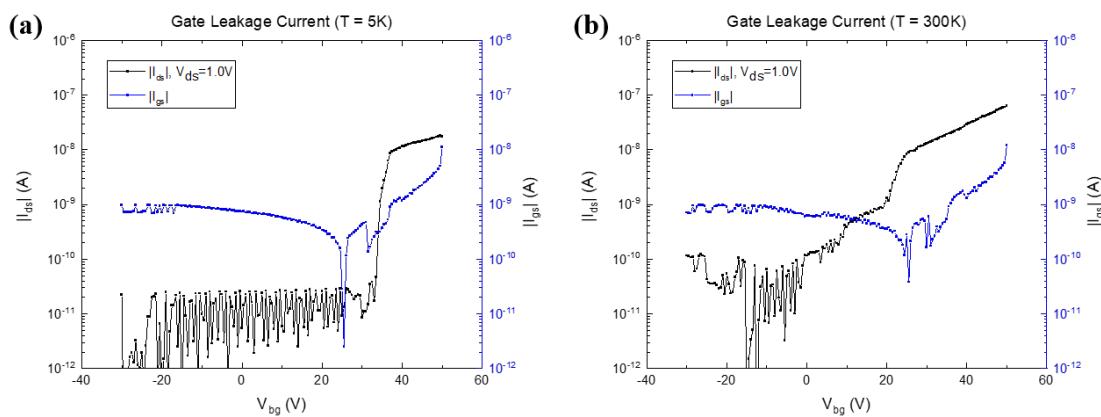


圖 4.18 未經退火處理之三明治結構電晶體於 (a) 溫度 5 K 與 (b) 溫度 300 K

下之轉換特性曲線 (黑線) 與閘極漏電流 (藍線)

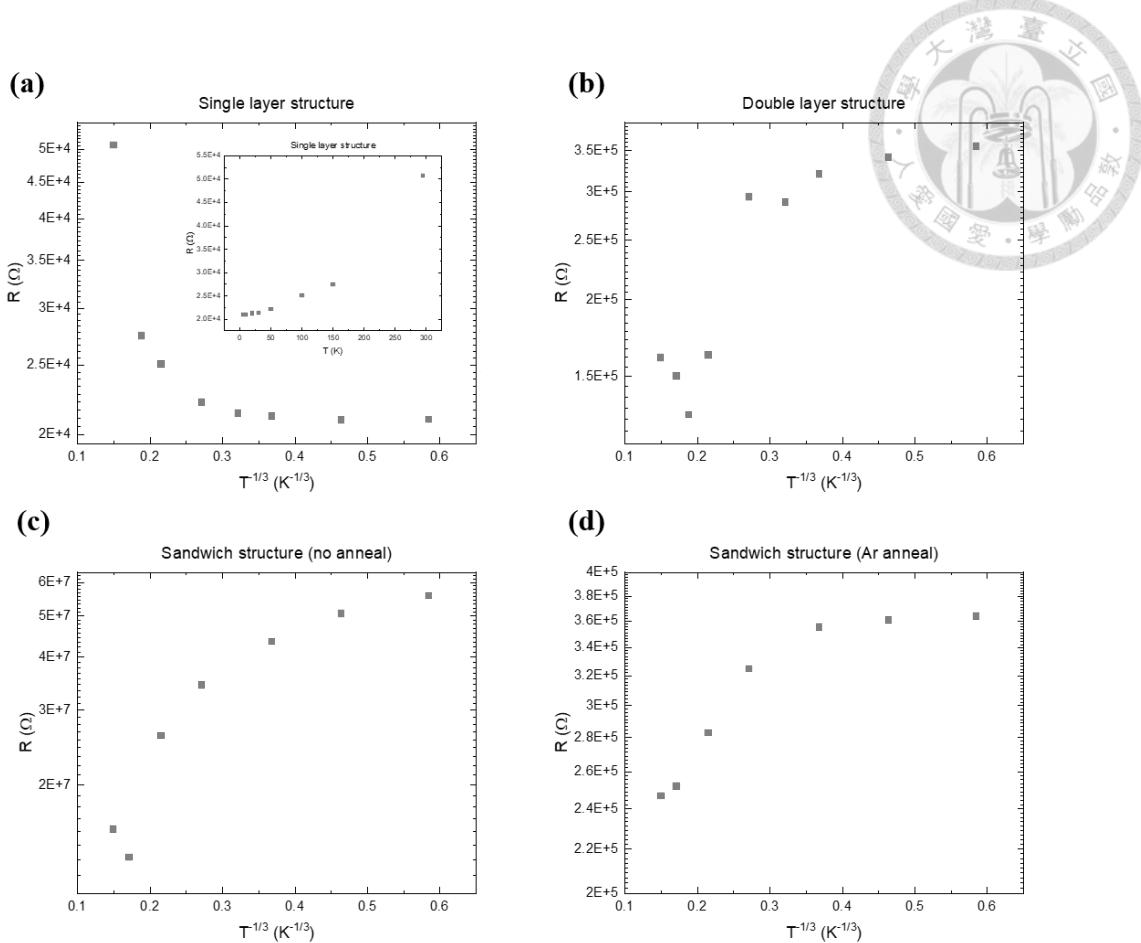


圖 4.19 不同元件之電阻與溫度關係圖（對數尺度）(a) 元件#1 單層結構電晶體，右上插圖為電阻 R 與溫度 T 之關係圖 (b) 元件#2 雙層結構電晶體 (c) 元件#5 三明治結構無退火處理電晶體 (d) 元件#3 三明治結構氮氣退火處理之電晶體

表 4.4 不同退火條件下的三層結構二硫化鎢電晶體於低溫 (5 K) 下之特徵參數

Device	Annealing condition	Mobility (cm ² /Vs)	S.S. (V/dec)	V_{on} (V)	On/off ratio	On current (A)
#5	X	0.60	0.73	33.66	1.30×10^3	1.76×10^{-8}
#3	Ar 200 °C for 2 h	19.03	1.04	8.04	1.87×10^4	2.75×10^{-6}
#4	Ar/H ₂ (90:10) 200 °C for 2 h	14.09	0.68	5.63	1.43×10^4	1.43×10^{-6}



4.6.4 三層結構電晶體之四點量測接觸電阻分析

為了瞭解二維二硫化鎢三層結構電晶體的接觸電阻，本研究有製作出能進行四點量測的樣品，並以四點量測的方式，來獲取元件的接觸電阻值。接觸電阻的計算方法是透過兩點量測與四點量測之間的差異來萃取出來。兩點量測所得到的電阻值($R_{tot,2P} \cdot W$)為材料之薄膜電阻(sheet resistance, R_{sheet})乘以通道長度(L_{2P})再加上兩端的接觸電阻值($2R_c \cdot W$)，如下式所示：

$$R_{tot,2P} \cdot W = R_{sheet} \cdot L_{2P} + 2R_c \cdot W \quad \text{式 4.1}$$

而四點量測所得到的電阻值則不包含接觸電阻，為材料之薄膜電阻乘以四點量測電極間的通道長度(L_{4P})，如下式所示：

$$R_{tot,4P} \cdot W = R_{sheet} \cdot L_{4P} \quad \text{式 4.2}$$

因此，若將式 4.1 減去式 4.2 乘以 $\left(\frac{L_{2P}}{L_{4P}}\right)$ 後，便能得出金屬電極之接觸電阻，如下式所示：

$$R_c = \frac{1}{2} \left(R_{tot,2P} - R_{tot,4P} \cdot \frac{L_{2P}}{L_{4P}} \right) \quad \text{式 4.3}$$

圖 4.21 (a) 為三層結構並於氮氣環境退火後之二硫化鎢電晶體#3，兩點與四點量測所獲得之轉換特性曲線。圖 4.21 (b) 則是利用此轉換特性曲線得出之總電阻，與式 4.3 計算得出之接觸電阻-閘極偏壓圖。電晶體之量測電極如圖 4.20 所示。其中不同顏色的資料點代表施加於電晶體兩端之不同偏壓，實心之資料點為四點量測電極(V_+ 與 V_-)所測得之轉換特性曲線，空心之資料點則是兩點量測電極(V_D



與 V_S) 所測得之轉換特性曲線。從圖 4.21 (b) 可以觀察到接觸電阻為閘極偏壓的函數，會隨著閘極偏壓的增加而下降。另外，從圖中也可以觀察到，接觸電阻還會隨著汲極偏壓而產生變化。此現象之成因，是由於部分之接觸電阻來自於蕭特基能障的高度，而不同汲極偏壓下能越過此蕭特基能障之載子數不同。因此，當汲極偏壓越高時，蕭特基能障所造成之接觸電阻就會相對下降。儘管有進行退火處理之三層結構二硫化鎢電晶體有著較好之電性表現，但相比於其它研究約在 $1 \sim 10 \text{ k}\Omega \cdot \mu\text{m}$ 數量級之接觸電阻值依然有落差[25], [70], [93]，顯示出本製程針對接觸電阻的問題還有許多可以改善之處。

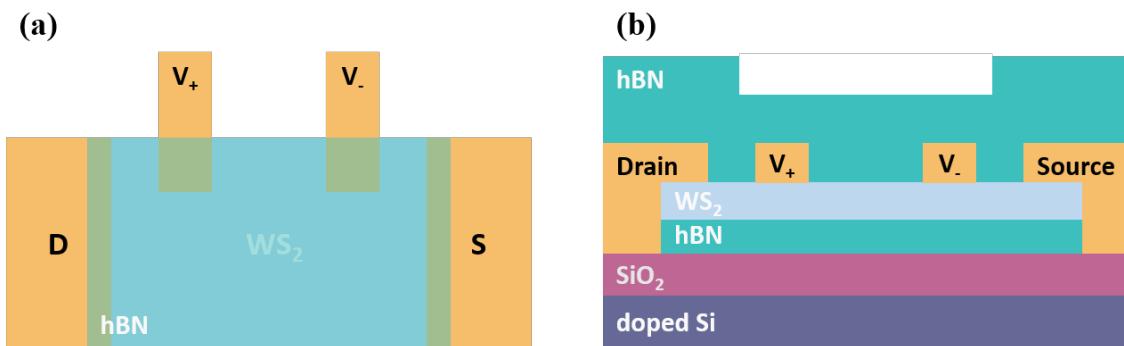


圖 4.20 四點量測方法之電晶體結構示意圖 (a) 俯視圖 (b) 側視圖

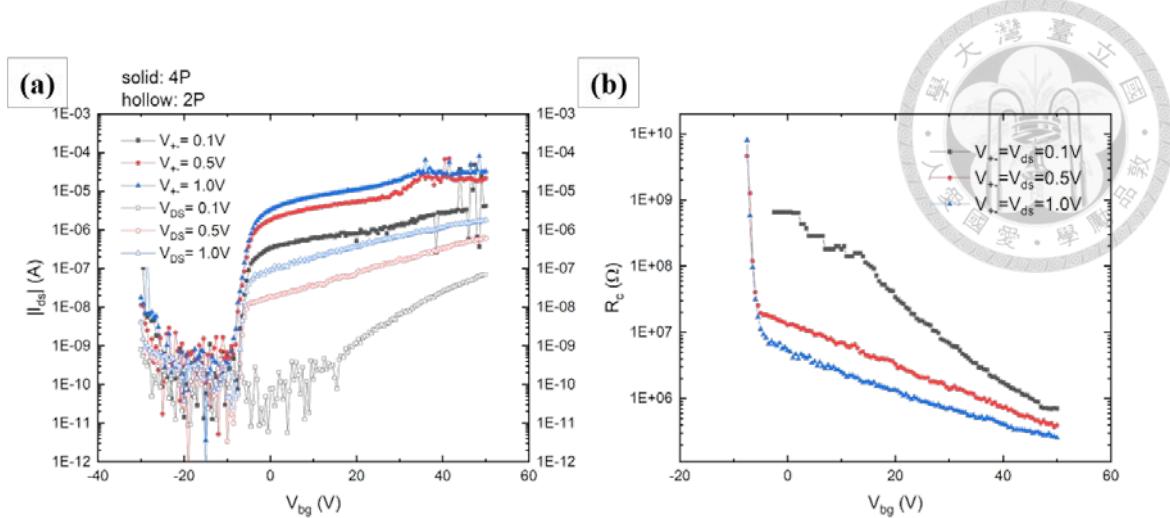


圖 4.21 三明治結構二硫化鎢電晶體之 (a) 轉換特性曲線。實心資料點為四點量測，不同顏色之資料線代表四點量測之兩側量測電極 (V_+ 與 V_-) 電壓差；空心資料點則為兩點量測，不同顏色之資料線代表兩點量測之汲極源極電壓差。(b) 接觸電阻與閘極偏壓圖



4.7 三層結構電晶體之第二諧波電阻分析

在缺少反轉對稱性 (inversion symmetry) 的系統中有著各種有趣的物理現象，例如鐵電效應 (ferroelectricity) 和非線性光學效應 (nonlinear optical effect) 等等。此外，還有一種非線性之非交互性傳輸效應 (nonreciprocal transport effect, NRTE) [206]，此種效應來自於非對稱系統中的磁手性各向異性 (megnetochiral anisotropy, MCA) [207]，會使得電阻因電流方向而改變，其電阻可以被描述為：

$$R = R_0[1 + \gamma \vec{I} \cdot (\vec{P} \times \vec{B})] \quad \text{式 4.4}$$

其中之 \vec{P} 為系統中電荷的極化方向， γ 為 NRTE 係數。由方程式中可以發現，此現象需在電流 (\vec{I})、磁場 (\vec{B}) 和 \vec{P} 均不為零且互相垂直時才會產生，使得觀察此效應之系統架設有嚴格的限制。但在某些特殊的情況下，可以在無需磁場的情況下就有 NRTE 的現象，例如 Lu et al.的研究所使用的雙層石墨烯 (bi-layer graphene) 系統[206]。該研究也指出，NRTE 的微觀機制通常波茲曼方程式中的速度非對稱性與散射生命週期非對稱性有關，因此可以藉由第二諧波電阻 $R_{2\omega}$ 分析來了解該系統是否具備 NRTE 效應， ω 為輸入之交流電信號源的頻率。一般來說，非線性第二諧波電阻 $R_{2\omega}$ 會遠小於線性之第一諧波電阻 R_ω ，而在有著 NRTE 之系統中，第二諧波電阻會隨著汲極輸入電流增加而變大，其與第一諧波電阻之比值可以超過 0.01。該研究在雙層石墨烯系統，且未使用外加磁場的情況中也發現了 NRTE 現象的存在，為二維材料的研究提供了一個新的方向。

因此，本研究對有經歷過退火處理之三明治結構二硫化鎢電晶體（分別為氬氣退火之三明治結構電晶體#4 以及氬氣退火之三明治結構電晶體#3）進行第二諧波電阻分析，以了解此系統是否具備能觀察 NRTE 之可能性。量測方法如 3.6.3 節所述。圖 4.22 表示出三明治結構二硫化鎢電晶體於低溫下之第一諧波電阻與第二諧



波電阻隨著閘極偏壓變化之關係。圖 4.22 (a-c) 為經歷了氬氬混氣退火處理之三明治結構電晶體，圖中之黑色虛線代表電晶體狀態切換之次臨界操作區，可以觀察到該區域為第一諧波電阻之峰值，同時也是第二諧波電阻之相位反轉處。圖 4.22 (d-f) 為氬氣退火處理之三明治結構電晶體，此電晶體則有著較大的磁滯效應，並且其於關斷區域的線性第一諧波電阻值非常小，與實際元件之關狀態電阻 ($> 10^{10} \Omega$) 有一段差異。這可能源自於量測儀器輸入阻抗無法與元件匹配，導致電壓無法被正確量測，此點也能在氬氬混氣退火處理三明治結構電晶體中被觀察到。不論是何種退火條件之電晶體均能觀察到其二次諧波電阻值的峰值會隨著輸入電流的增加而提高，並且位於第二諧波峰值處之第二諧波與第一諧波電阻比值均超過 0.09，最大之比值 0.15 則出現在汲極交流電流源為 400 nA 時的氬氣退火條件電晶體中，代表二維二硫化鎢系統內存在著 NRTE 之可能性。另外，從圖 4.22 (d-f) 中可以發現，第一諧波電阻值之峰值隨著汲極電流變小會越來越往正閘極偏壓偏移。此現象來自於氬氣退火處理後之三明治結構二硫化鎢電晶體的蕭特基能障較氬氣退火處理高（如圖 4.15 (d) 與 (f)），且不同汲極偏壓下所受到接觸電阻之影響不同（如圖 4.21 (b)），便造成此現象。

本研究尚無法將元件中較大的接觸電阻值從無磁場之 NRTE 現象成因中排除，因此，若能降低元件之接觸電阻，輔以足以匹配輸入阻抗之量測系統，便能更準確地測得此系統之 NRTE 效應。

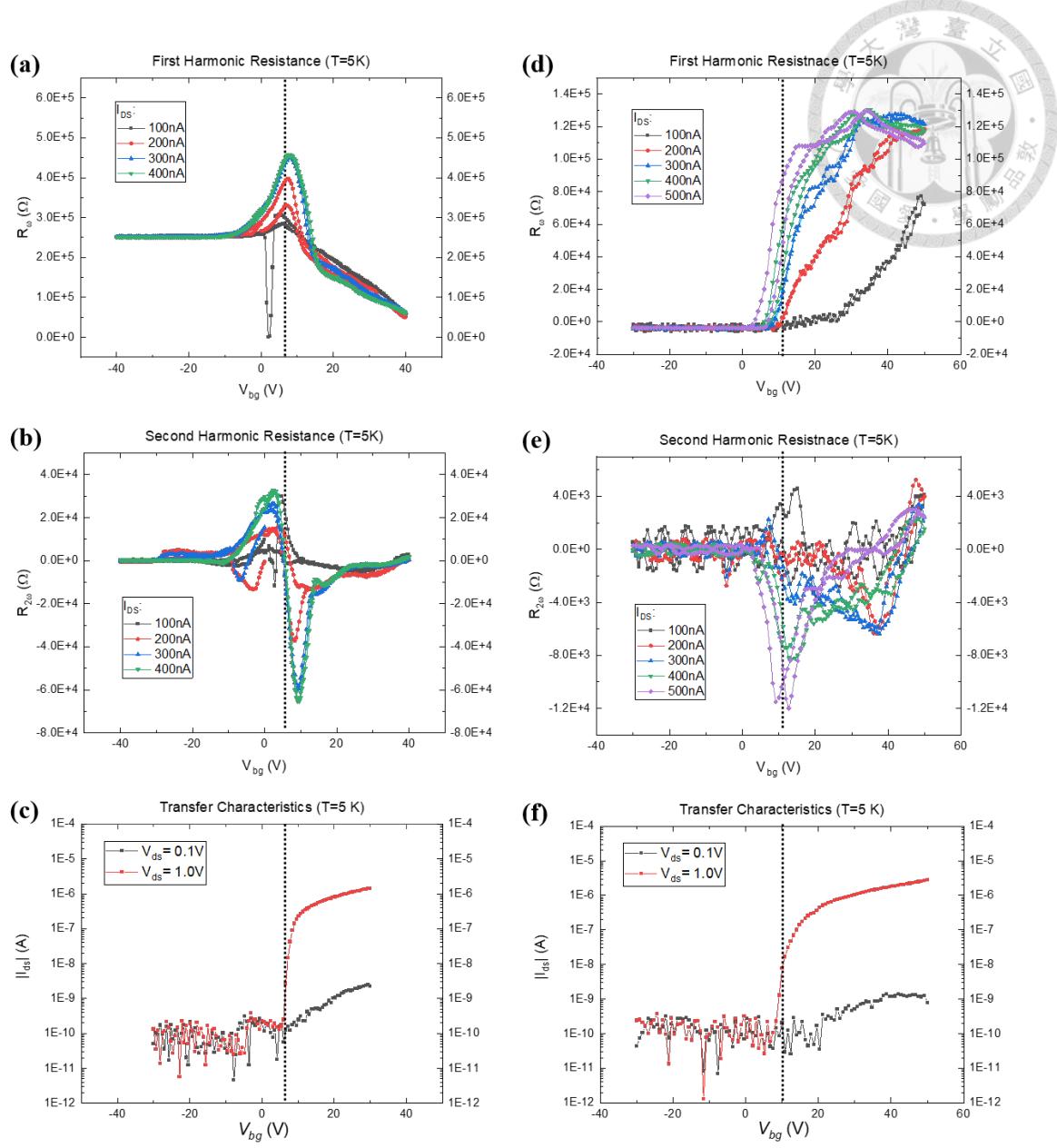


圖 4.22 不同退火條件三明治結構二硫化鎢電晶體於低溫下之 - 元件#4 之氫氣混
氣退火處理 (a) 第一諧波電阻 (b) 第二諧波電阻 (c) 對應之轉換特性曲線，圖
中的黑色虛線為電晶體開關狀態切換處，該處之間極偏壓為 7 V；元件#3 之氫氣
退火處理 (d) 第一諧波電阻 (e) 第二諧波電阻 (f) 對應之轉換特性曲線，圖中
的黑色虛線為電晶體開關狀態切換處，該處之間極偏壓為 10 V



另外，在氰氬混氣退火條件電晶體中，第一諧波電阻會與汲極輸入電流相關，在 Lu et al. 的雙層石墨烯系統中之第一諧波電阻並不會隨著汲極電流改變而產生差異。一般來說，第一諧波電阻與閘極偏壓之關係會與直流電阻一致，然而在本研究的三明治結構二硫化鎢電晶體中卻有不同之現象。若以氰氬退火處理及氬氣退火處理之三明治結構電晶體來進行討論，其開啟電壓 V_{on} 約為 6 V 以及 8 V，對照於其最接近之輸出特性曲線（圖 4.23 (a-b) 之閘極偏壓 10 V 淡紫色線），在第二諧波輸入電流之方均根值從 100 nA 到 400 nA 之區間，其所經歷之電阻值 dV/dI 會有略為之變化，但變化之方式應隨電流增加而降低，表示此現象並非產生於此。倘若操作之輸入電流區域於線性區至飽和區交界處，才會有著與此相同之趨勢。另外，量測均在未達到儀器保護電壓之狀況下進行，因此可以將儀器量測時訊號超過儀器可量測範圍之狀況排除於可能性之中。同時，也可以將輸入阻抗不匹配之因素排除於此現象之外，原因在於電晶體與量測儀器之輸入阻抗最不匹配之處應為關斷區域而不是次臨界區。而根據圖 4.22 (c) 之不同汲極偏壓下之轉換特性曲線，可以發現當汲極偏壓增加 10 倍時，汲極電流卻增加約 1000 倍，表示其電阻值變小，此與前述章節之接觸電阻與汲極偏壓之關係一致，但圖 4.22 (a) 中之現象卻與此相反，顯示出此系統可能存在非接觸電阻產生之問題或 NRTE 之現象。

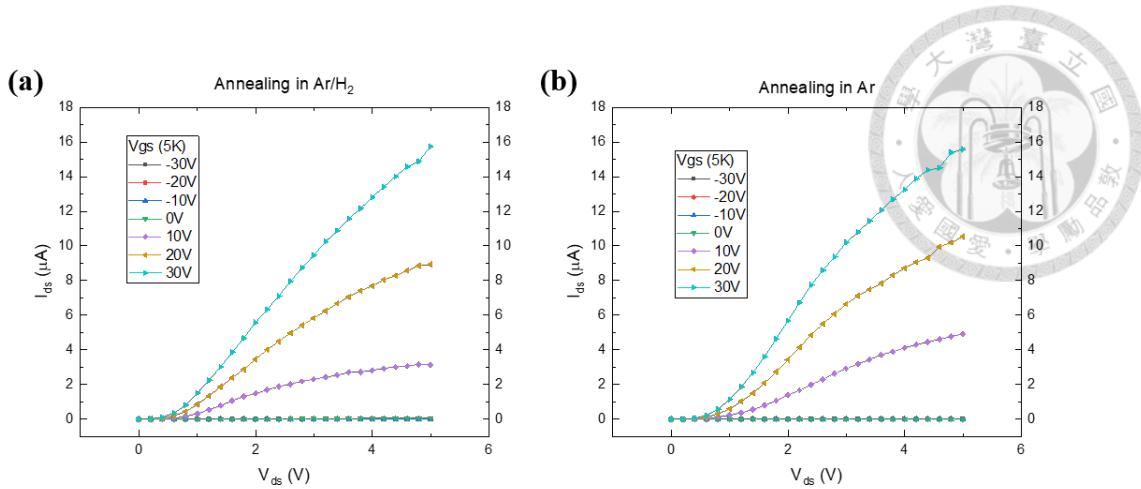


圖 4.23 不同退火條件三明治結構二硫化鎢電晶體於 5 K 下之輸出特性曲線 (a)

元件#4 之氮氫退火處理 (b) 元件#3 之氮氣退火處理



第五章 結論與未來展望

5.1 結論

本研究先探討了由層離法獲取的二維二硫化鎢晶體所製作成的下閘極二維電晶體，其於常溫及低溫下分別有著 $85.2 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 和 $566.4 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 的極高載子遷移率，表示出此材料有著非常迷人的半導體電特性。隨後，為了能進一步提升電晶體的表現與穩定性，透過引入六方晶氮化硼作為緩衝層與封裝層來分別屏蔽來自矽基板可能造成的缺陷與環境中的水氣及氧氣所帶來的影響。但若作為緩衝層之六方晶氮化硼的厚度過厚，則會使得穿隧電阻急遽上升，進而影響到閘極偏壓對於通道的控制能力。

本研究接下來則對於不同的退火條件進行探討，在不同的退火條件下，電晶體之電性表現均有得到提升，此原因則是來自於退火過程中，二硫化鎢中的硫元素逸散至外界形成硫空缺，這即是相當於添加了 N-型摻雜物，同時也會把吸附於元件上的水氣及氧氣給排除，故能提升 N 型的二硫化鎢電晶體之電性表現。

最後則是透過變溫電性量測分析去計算其蕭特基能障之高度，但由於儀器的限制以及電晶體介面處可能存在之汙染物，導致在關閉區域下的電流與實際能帶彎曲所引致的主動層通道關閉狀態產生差異，無法提取出蕭特基能障的高度。倘若能透過其它金屬電極接觸方式、不同的緩衝層材料、金屬電極之搭配與退火處理來改善二維元件的接觸電阻議題，便能推進二維過渡金屬硫化物作為下一世代半導體材料的實現，並加深二維材料本身物理特性之研究，如非反轉對稱性系統之 NRTE 效應等。



5.2 未來展望

本研究提供了關於層離法獲取之二維二硫化鎢電晶體的不同晶體堆疊方式所帶來的電性表現之影響。其中，作為封裝層之六方晶氮化硼可以改善電性表現的效果，然而緩衝層之六方晶氮化硼雖然能減少來自於介面缺陷之效應，但等效絕緣層厚度也相對增加，使得閘極偏壓對於電晶體的控制力下降，導致電晶體的電性表現會隨之下降，因此將作為緩衝層之六方晶氮化硼厚度限定在單層或雙層能獲得更佳的電性改善。另外，將主動層之二維二硫化鎢晶體之層數降至單層則是另一種改善接觸電阻之方法。其原因在於二維晶體主動層之接觸電阻可以分為兩個主要來源，第一部份是由於能帶彎曲所產生之蕭特基能障高度，第二部分則是載子在層間傳輸時所經過路徑之層間電阻 R_{int} (interlayer resistance)。在單層二硫化鎢晶體中，由於沒有層間電阻，後者因此不會對接觸電阻值造成影響，因此能期待單層二硫化鎢晶體之理論接觸電阻會低於多層二硫化鎢晶體。另有研究指出[208]，低層數下之二硫化鎢晶體所受到之短通道效應會隨之減弱，因此在現今對於電晶體的尺寸微縮需求日益升高的情況下，低層數之二維材料是理想的電晶體通道層選擇。

雖然利用化學氣相沉積磊晶之晶體在缺陷與品質上尚無法與層離法獲取之晶體相同，但其具有著較小的製程差異性，這對於在退火處理的參數調整方面與金屬電極的材料選擇方面則是非常好的一種選擇，使得這些處理造成之結果不會因為材料本身之間的變異性而被稀釋或是放大，能更精準的獲取最佳的製程參數。

二維過渡金屬硫化物同時還具有作為 P 型電晶體或雙極性電晶體的潛力，這使得未來能僅利用二維材料實現互補式金氧半之電路，若透過於軟性基板上製作，也可以應用於可撓性之穿戴裝置與電子電路等等。



A. 附錄

A.1 各元件之退火條件與晶體厚度表

表 A.1 各二維二硫化鎢電晶體之退火條件與晶體厚度表

Device	#1	#2	#3	#4	#5
Annealing condition	X	X/ 170°C in vac.	200°C in Ar	200°C in Ar/H ₂	X
Top hBN	X	X	4.7 nm	8.5 nm	5.9 nm
WS ₂	4L	3L	5L	4L	3L
Bot. hBN	X	12.0 nm	16.7 nm	12.0 nm	10.1 nm

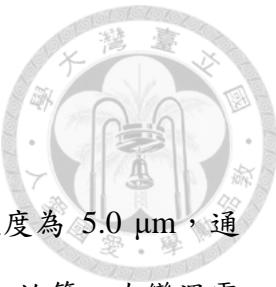


A.2 元件 #1 之二維晶體堆疊圖

下圖為光學顯微鏡下之單層結構二硫化鎢電晶體，其通道寬度與通道長度皆為 $2.0\text{ }\mu\text{m}$ 。此電晶體因施加偏壓過高，於變溫電性量測過程中燒毀，故無原子力顯微鏡之成像圖，其層數是利用快速光學對比度厚度檢測法定義之。



圖 A.1 單層結構二硫化鎢電晶體，圖中四個角落之十字長寬均為 $10\text{ }\mu\text{m}$ 。



A.3 元件 #2 之二維晶體堆疊圖

下圖為光學顯微鏡下之雙層結構二硫化鎢電晶體，其通道寬度為 $5.0 \mu\text{m}$ ，通道長度則為 $4.0 \mu\text{m}$ 。此電晶體在經過第一次量測並退火處理後，於第二次變溫電性量測過程中燒毀，故無原子力顯微鏡之成像圖，其層數是利用快速光學對比度厚度檢測法定義之。



圖 A.2 雙層結構二硫化鎢電晶體，電極接觸於二硫化鎢晶體之兩端。圖中四個角落之十字長寬均為 $10 \mu\text{m}$ 。



A.4 元件 #3 之二維晶體堆疊前/後圖

下圖為光學顯微鏡下之三明治層結構二硫化鎢電晶體。二硫化鎢晶體短邊兩電極為汲極及源極，其通道寬度為 $5.0 \mu\text{m}$ ，通道長度則為 $9.5 \mu\text{m}$ 。左上角平行於電流方向（此圖為斜右上 45 度）之兩電極為進行測四點量測以及第二諧波電阻分析之 V_+ 和 V_- 電極，其間距為 $5.5 \mu\text{m}$ 。

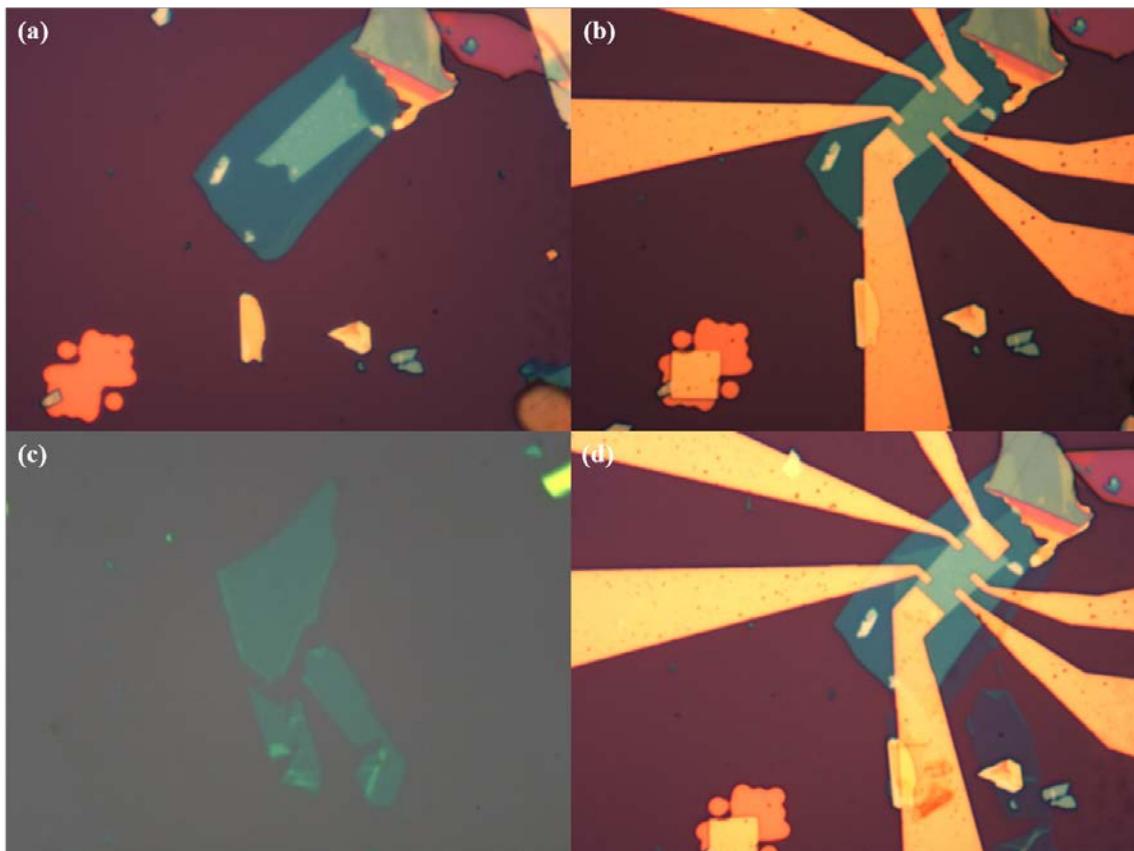


圖 A.3 三明治結構二硫化鎢電晶體之堆疊過程，其中圖片左下角之十字對齊標誌長寬均為 $10 \mu\text{m}$ 。(a) 二硫化鎢堆疊於六方晶氮化硼緩衝層時，其中較小之晶體為二硫化鎢 (b) 沉積完金屬電極後 (c) 用以作為封裝層之六方晶氮化硼 (d) 完成堆疊之三明治結構二硫化鎢電晶體



下圖則為此元件於沉積金屬電極前之原子力顯微鏡成像圖。使用多個不同位置所獲得高度差之平均值作為晶體厚度，圖中展示出其中幾處之高度差。

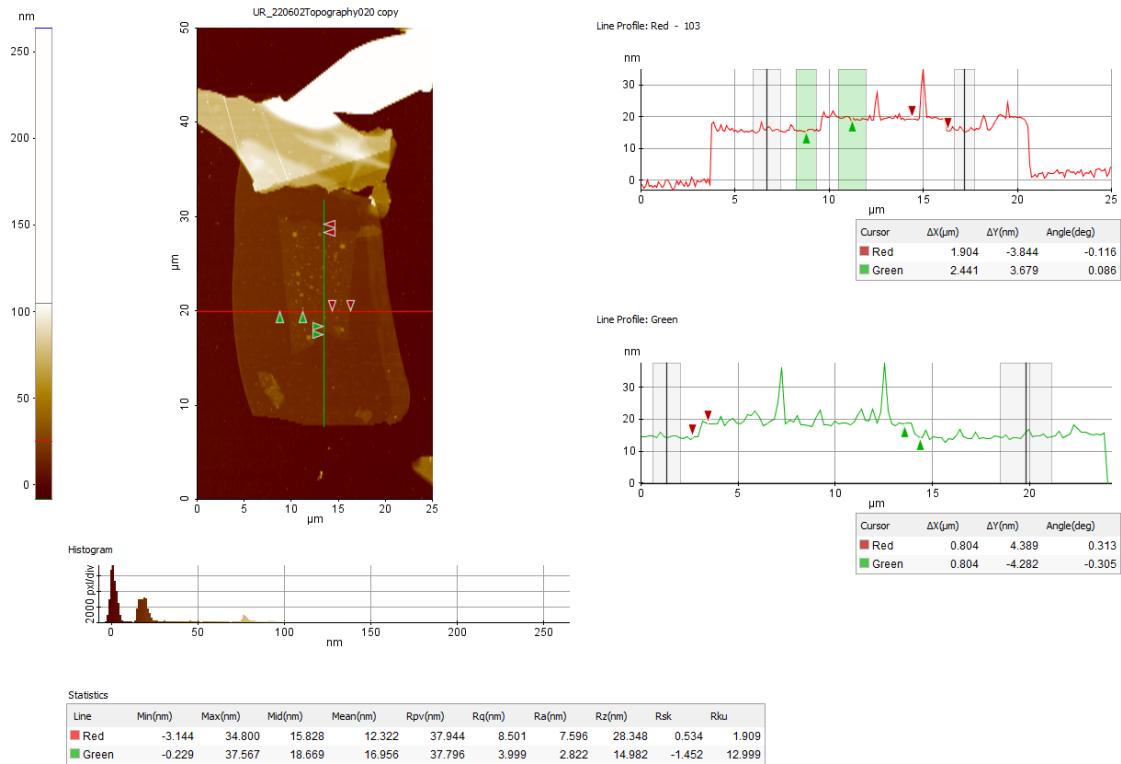


圖 A.4 三明治結構二硫化鎢電晶體於未堆疊完成之雙層結構時之原子力顯微鏡成像，右側插圖則為左圖中對應之高度線。



A.5 元件 #4 之二維晶體堆疊前/後圖

下圖為光學顯微鏡下之三明治結構二硫化鎢電晶體。二硫化鎢晶體短邊兩電極為汲極及源極，其通道寬度為 $4.1\text{ }\mu\text{m}$ ，通道長度則為 $9.0\text{ }\mu\text{m}$ 。另外兩組平行於電流方向（此圖為橫向）之兩電極為進行測四點量測以及第二諧波電阻分析之 V_+ 和 V_- 電極，其間距為 $6.4\text{ }\mu\text{m}$ 。

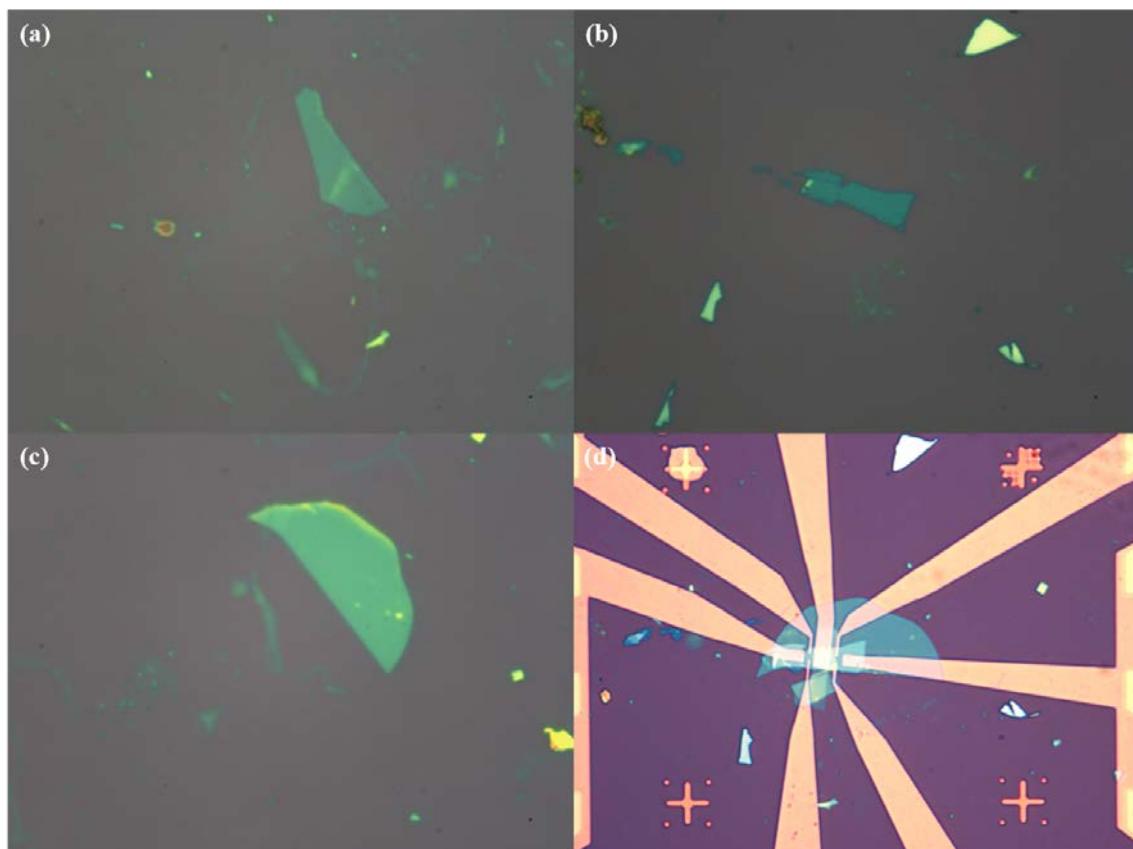


圖 A.5 堆疊前之 (a) 封裝層六方晶氮化硼 (b) 二硫化鎢 (c) 緩衝層六方晶氮化硼。(d) 完成之三明治結構二硫化鎢電晶體



下圖則為此元件於沉積金屬電極前之原子力顯微鏡成像圖。使用多個不同位置所獲得高度差之平均值作為晶體厚度，圖中展示出其中幾處之高度差。

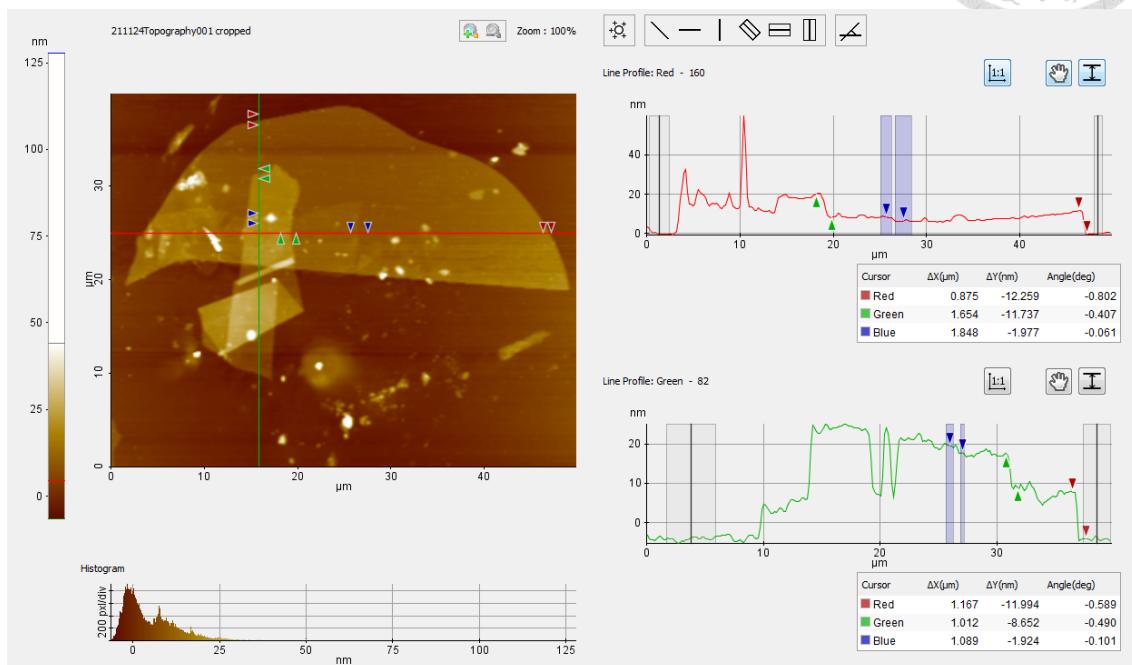


圖 A.6 三明治結構二硫化鎢電晶體之原子力顯微鏡成像，右側插圖則為左圖中對應之高度線。



A.6 元件 #5 之二維晶體堆疊前/後圖

下圖為光學顯微鏡下之三明治結構二硫化鎢電晶體。二硫化鎢晶體短邊兩電極為汲極及源極，其通道寬度為 $3.4 \mu\text{m}$ ，通道長度則為 $6.6 \mu\text{m}$ 。另外兩組平行於電流方向（此圖為橫向）之兩電極為進行測四點量測以及第二諧波電阻分析之 V_+ 和 V_- 電極，其間距為 $2.8 \mu\text{m}$ 。

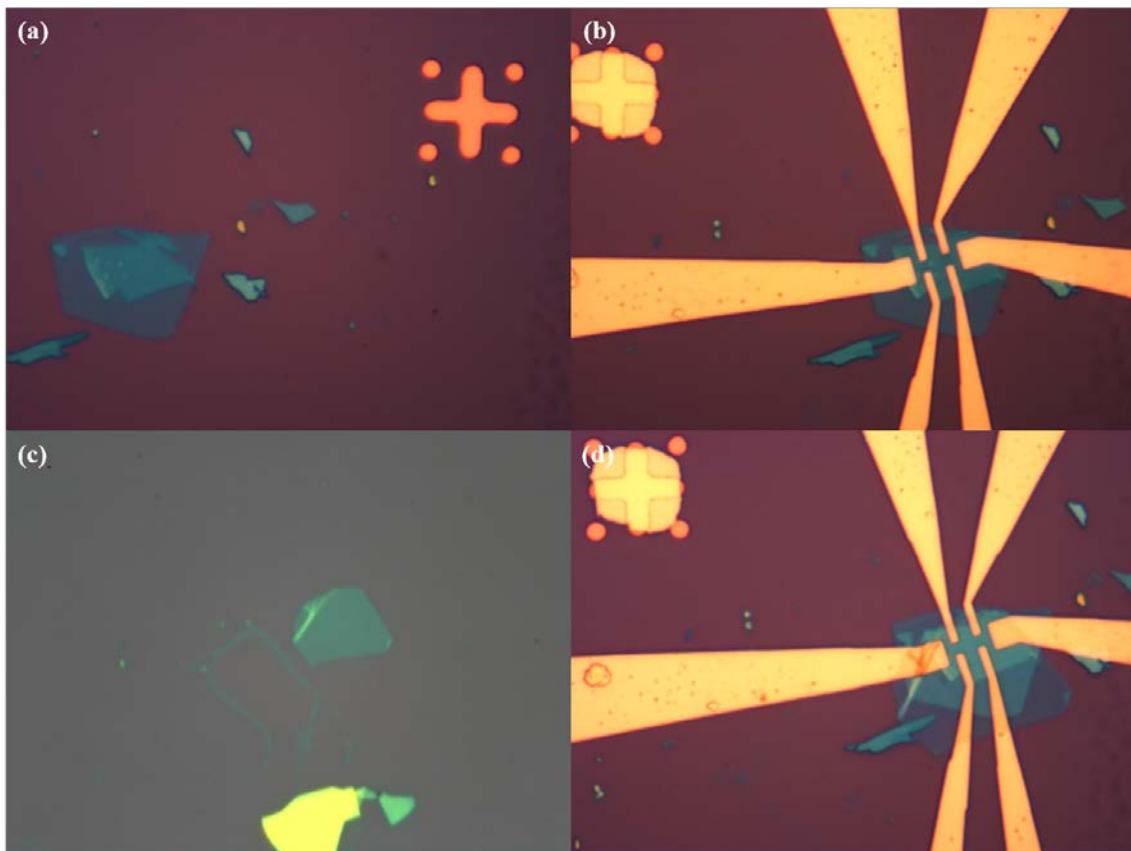


圖 A.7 三明治結構二硫化鎢電晶體之堆疊過程，圖片中之十字對齊標誌長寬均為 $10 \mu\text{m}$ 。(a) 二硫化鎢堆疊於六方晶氮化硼緩衝層時，其中較小之晶體為二硫化鎢 (b) 沉積完金屬電極後 (c) 用以作為封裝層之六方晶氮化硼 (d) 完成堆疊之三明治結構二硫化鎢電晶體



下圖則為此元件於沉積金屬電極前之原子力顯微鏡成像圖。使用多個不同位置所獲得高度差之平均值作為晶體厚度，圖中展示出其中幾處之高度差。

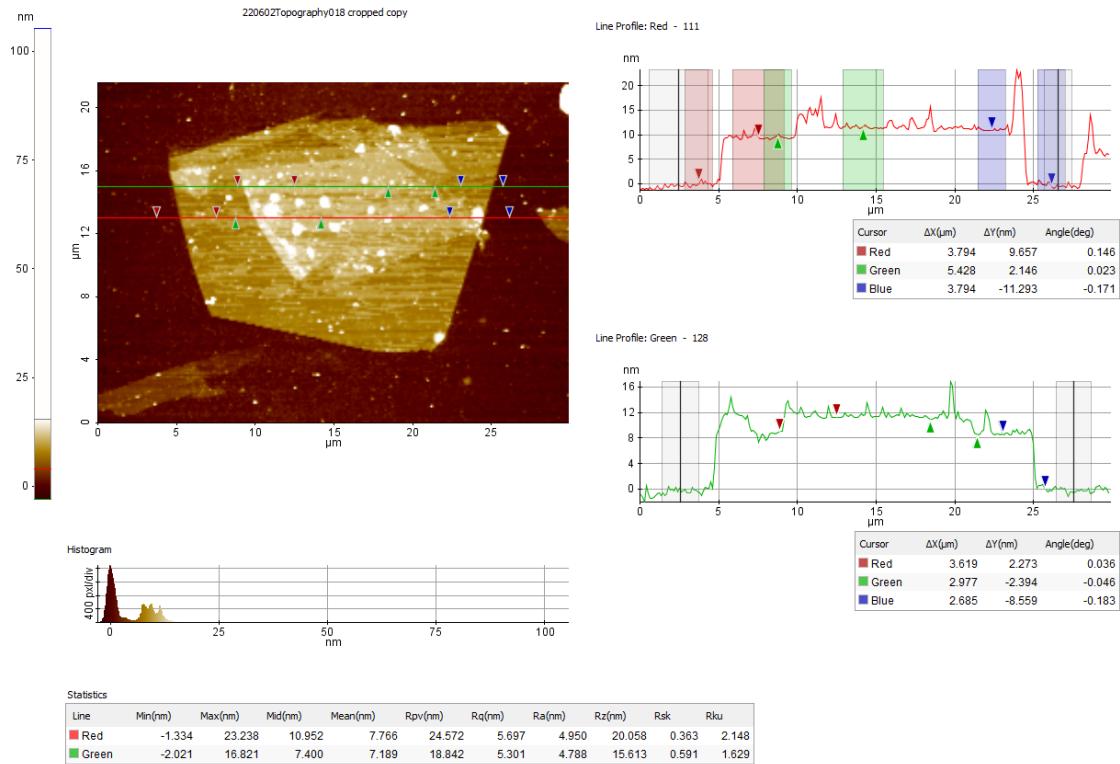


圖 A.8 三明治結構二硫化鎢電晶體於未堆疊完成之雙層結構時之原子力顯微鏡成像，右側插圖則為左圖中對應之高度線。



A.7 不同結構下的二硫化鎢電晶體之變溫轉換特性曲線

圖 A.9 為圖 4.11 之基礎上，包含所有已量測溫度範圍之變溫轉換特性曲線。因並非所有結構之電晶體均有在此溫度進行量測，故於本文內僅比較相同之量測條件。其中，單層結構二硫化鎢電晶體於 200 K 量測時燒毀，故量測溫度範圍僅於 5 K 至 150 K。

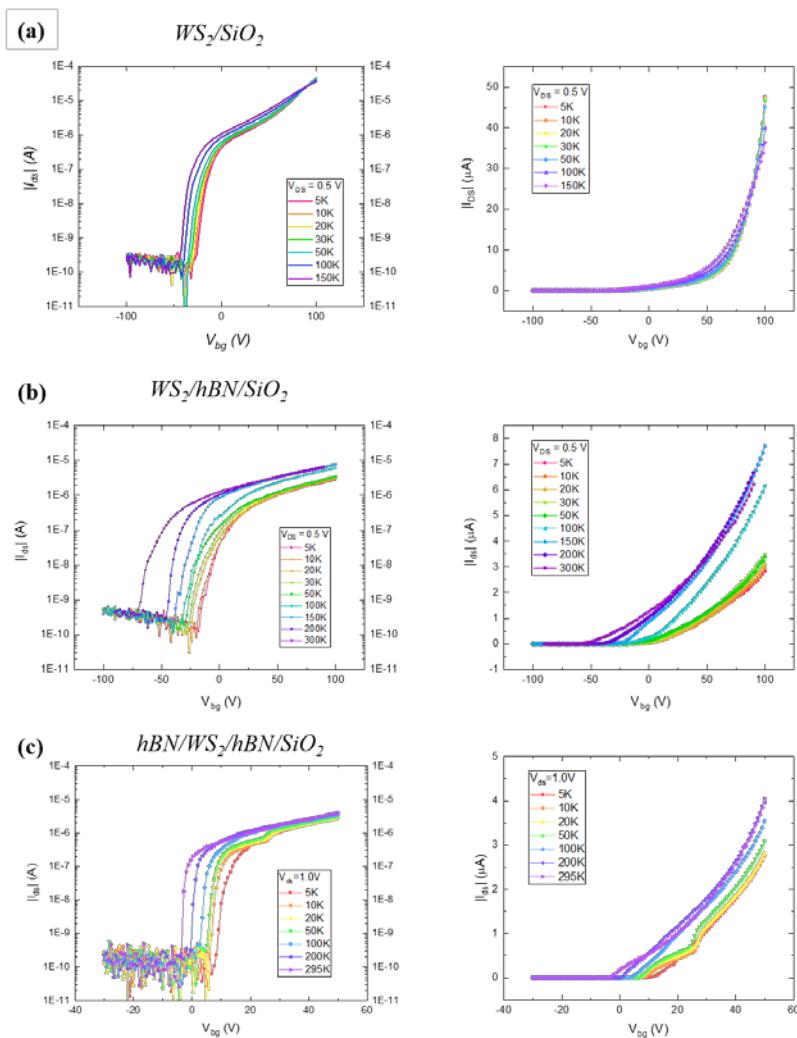


圖 A.9 不同結構下的二硫化鎢電晶體之變溫轉換特性曲線，左圖之縱軸為對數尺度，右圖之縱軸為線性尺度，分別為 (a) 二硫化鎢單層結構 (b) 二硫化鎢/六方晶氮化硼雙層結構 (c) 六方晶氮化硼/二硫化鎢/六方晶氮化硼三明治結構



A.8 一維金屬線接觸之二硫化鎢電晶體

本研究也有進行一維金屬線接觸之測試，但電晶體之表現均不如預期，表示相關製程參數須再進行調整，以達到高品質之金屬電極接觸。具體方式為使用乾式轉移一次堆疊封裝層六方晶氮化硼/二硫化鎢/緩衝層六方晶氮化硼，並使用感應耦合電漿反應離子蝕刻(ICP-RIE)，也就是乾式蝕刻法進行二維電晶體圖形之定義，隨後蒸鍍金屬電極，使金屬電極與二硫化鎢主動層的邊緣產生接觸。本研究總共測試三種不同之蝕刻氣體，分別為 SF_6/Ar 、 CHF_3/O_2 以及 CHF_3 。詳細蝕刻參數與晶體厚度如表 A.2 所示，其中一些樣品之六方晶氮化硼緩衝層標示為 X 代表該電晶體之緩衝層無法成功被乾式轉移，但主要目的為測試蝕刻之一維金屬線接觸之可行性，因此便接續完成剩餘製程。

第一種蝕刻條件 SF_6/Ar 之氯氣主要提供物理性蝕刻，但如圖 A.10 之結果所示，電晶體之電性表現不佳，代表其通道層之邊緣與金屬無法產生良好的接觸。其餘兩種條件之 CHF_3/O_2 與 CHF_3 經測試，蝕刻六方晶氮化硼之速率約為 1 nm/s 。有氧氣之蝕刻條件則獲得了有較好電性表現之元件#9，但與面接觸金屬電極相比，還是略顯不足，需要對蝕刻參數或方法再進行修改，以獲得理想之一維線接觸金屬電極。

表 A.2 一維金屬線接觸電極之晶體厚度與乾式蝕刻製程條件

Device	#6	#7	#8	#9	#10	#11
Date	0118A	0118B	0217A	0217B	0419UL	0419UR
Top hBN (nm)	14.5	11.9	9	15	11.0	20.9
WS ₂ (nm)	3.4	2	2.7	1.7	3.5	4.95
Bot. hBN (nm)	X	X	X	7	7.2	11.8
Gas (sccm)	SF ₆ /Ar 10:10	CHF ₃ /O ₂ 20:2	CHF ₃ 20	CHF ₃ /O ₂ 20:2	CHF ₃ /O ₂ 20:2	CHF ₃ /O ₂ 20:2
Bias/ICP (W)	20/150	20/150	20/150	20/150	20/150	20/150
Pressure (Pa)	2.67	1	1	1	1	1
Etch time (s)	18	20	13	18	28	38
Total hBN thickness (nm)	14.5	11.9	9	22	18.2	32.7
Est. etching depth (nm)	45	20	13	18	28	38

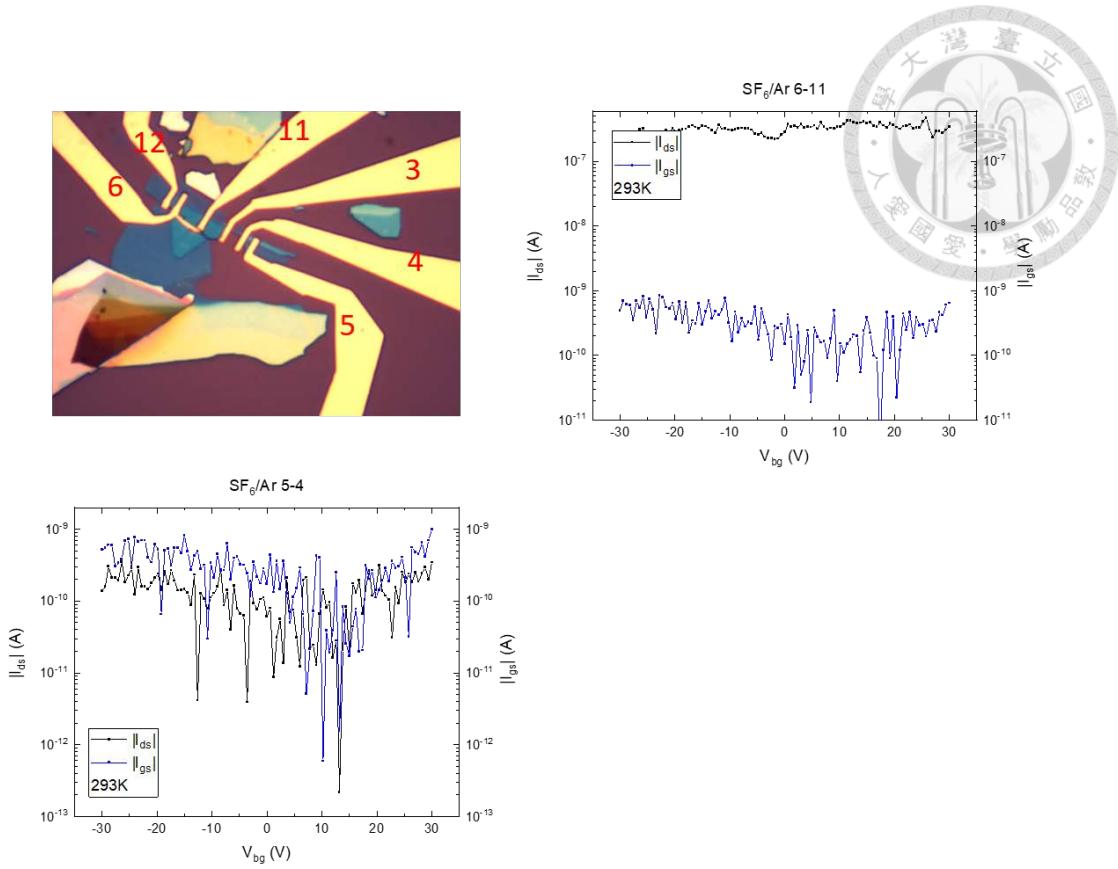


圖 A.10 元件#6：左上圖為元件於 OM 下之影像。其它圖則為其轉換特性曲線。

圖片標題中之數字代表所使用之汲極-源極，例如右上圖之汲極為 6 號電極，源極為 11 號電極。

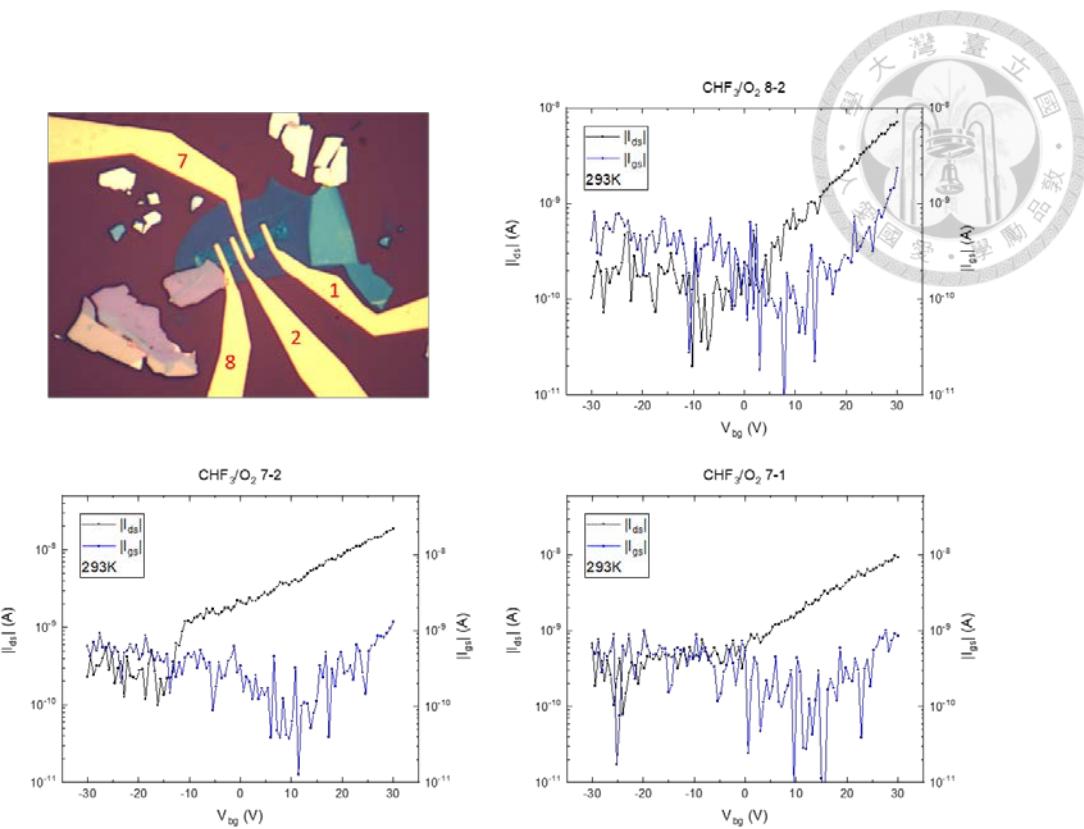


圖 A.11 元件#7：左上圖為元件於 OM 下之影像。其它圖則為其轉換特性曲線。

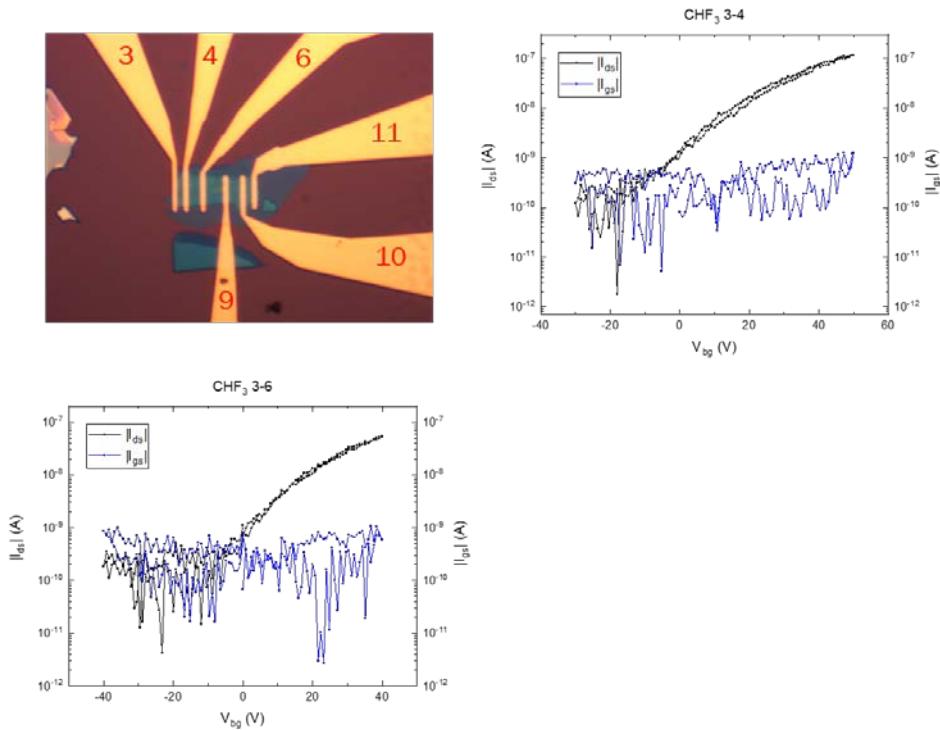


圖 A.12 元件#8：左上圖為元件於 OM 下之影像。其它圖則為其轉換特性曲線。

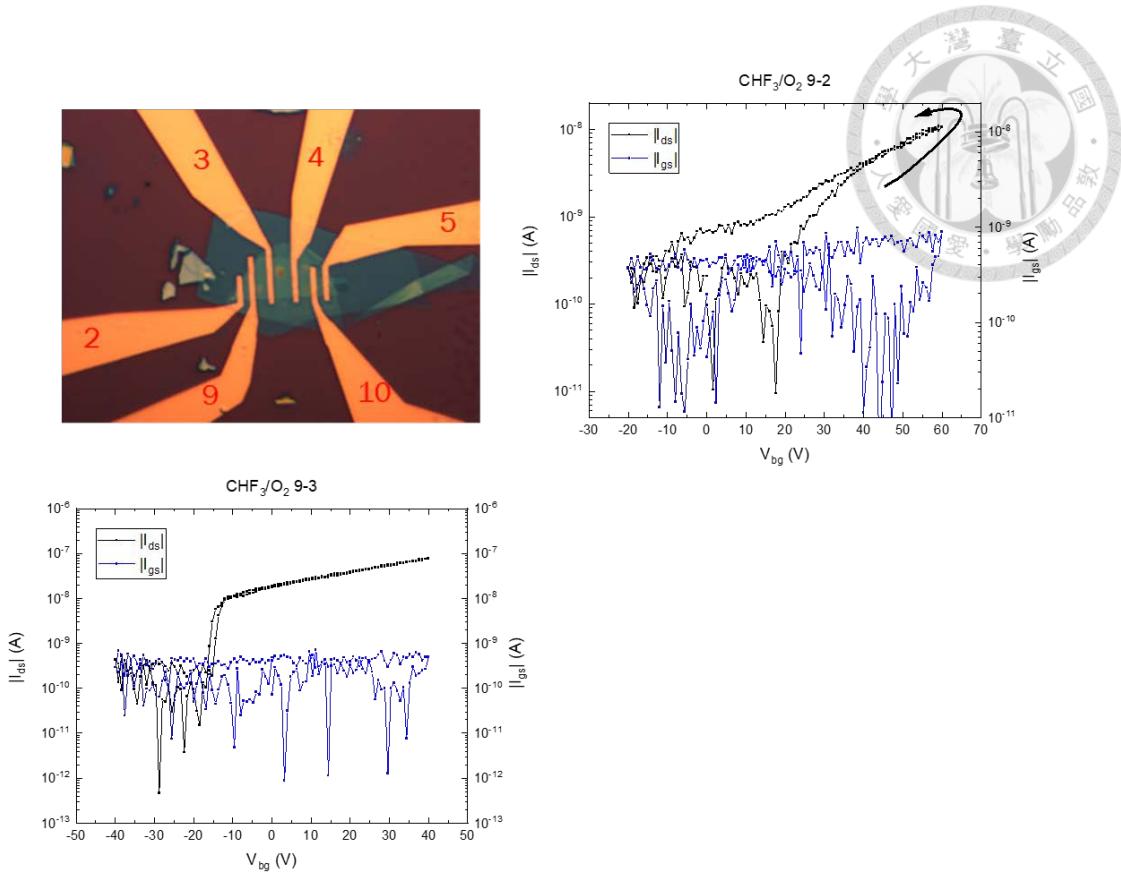


圖 A.13 元件#9：左上圖為元件於 OM 下之影像。其它圖則為其轉換特性曲線。

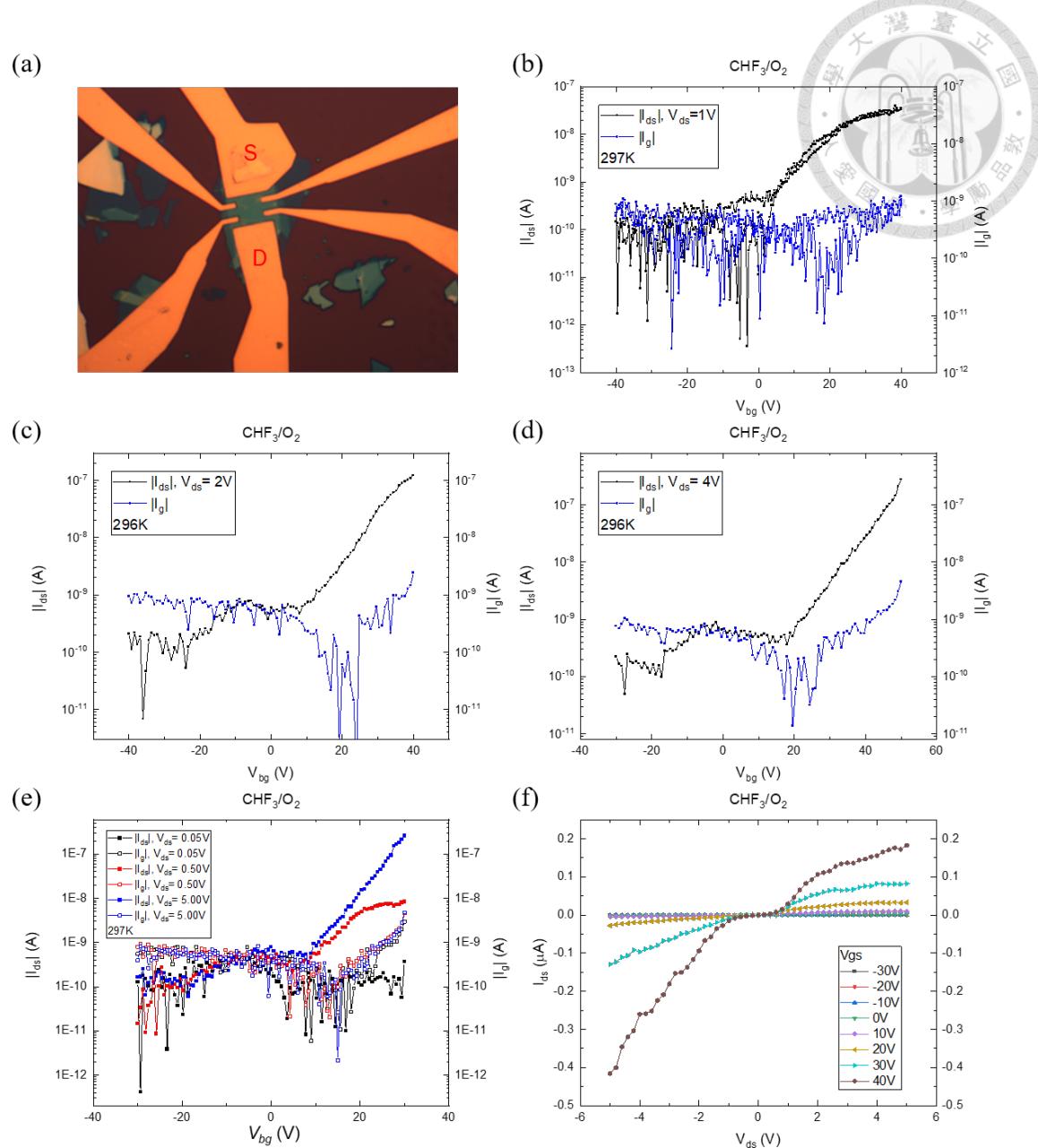


圖 A.14 元件#10：(a) 為元件於 OM 下之影像 (b-e) 則為其不同汲極偏壓下之轉換特性曲線 (f) 輸出特性曲線

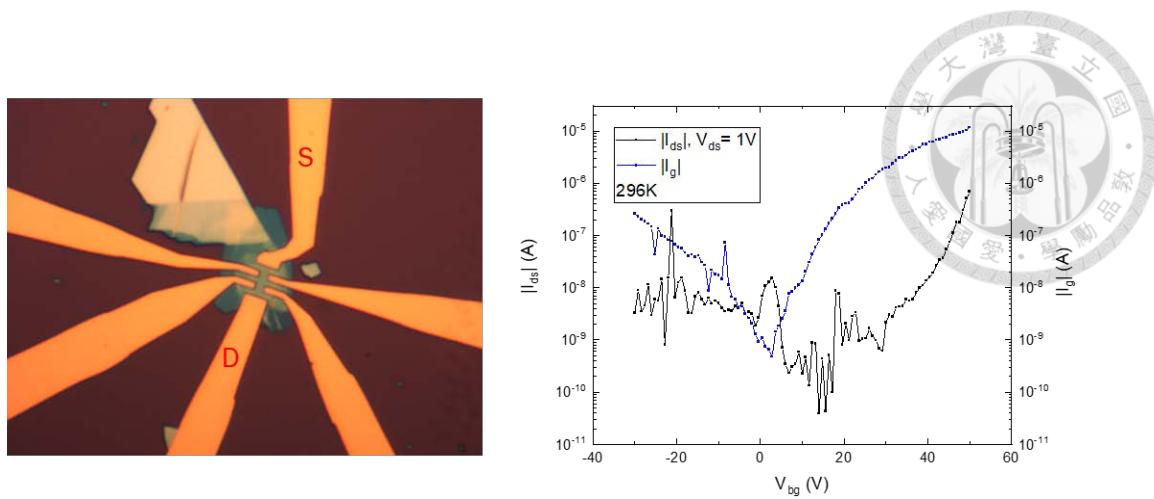
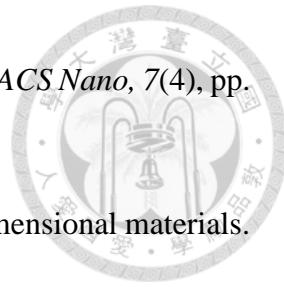


圖 A.15 元件#11：左上圖為元件於 OM 下之影像。其它圖則為其轉換特性曲線。

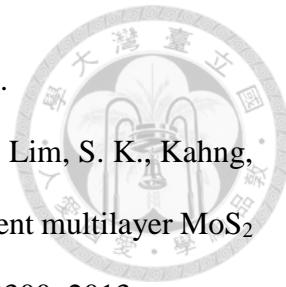


參考文獻

- [1] Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D.-e., Zhang, Y., Dubonos, S. V., Grigorieva, I. V., & Firsov, A. A. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 306(5696), pp. 666-669, 2004.
- [2] Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Katsnelson, M. I., Grigorieva, I., Dubonos, S., & Firsov, a. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. *Nature*, 438(7065), pp. 197-200, 2005.
- [3] Zhang, Y., Tan, Y.-W., Stormer, H. L., & Kim, P. Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene. *Nature*, 438(7065), pp. 201-204, 2005.
- [4] Novoselov, K. S., Jiang, D., Schedin, F., Booth, T. J., Khotkevich, V. V., Morozov, S. V., & Geim, A. K. Two-dimensional atomic crystals. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 102(30), pp. 10451-10453, 2005. doi: 10.1073/pnas.0502848102
- [5] Hwang, E., Adam, S., & Sarma, S. D. Carrier transport in two-dimensional graphene layers. *Physical Review Letters*, 98(18), pp. 186806, 2007.
- [6] Sarma, S. D., Adam, S., Hwang, E., & Rossi, E. Electronic transport in two-dimensional graphene. *Reviews of Modern Physics*, 83(2), pp. 407, 2011.
- [7] Neto, A. C., Guinea, F., Peres, N. M., Novoselov, K. S., & Geim, A. K. The electronic properties of graphene. *Reviews of Modern Physics*, 81(1), pp. 109, 2009.
- [8] Butler, S. Z., Hollen, S. M., Cao, L., Cui, Y., Gupta, J. A., Gutiérrez, H. R., Heinz, T. F., Hong, S. S., Huang, J., & Ismach, A. F. Progress, challenges, and



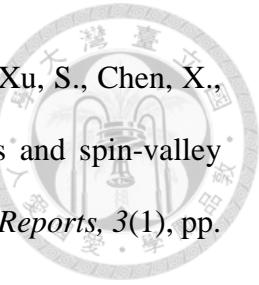
- opportunities in two-dimensional materials beyond graphene. *ACS Nano*, 7(4), pp. 2898-2926, 2013.
- [9] Xu, M., Liang, T., Shi, M., & Chen, H. Graphene-like two-dimensional materials. *Chemical Reviews*, 113(5), pp. 3766-3798, 2013.
- [10] Wang, Q. H., Kalantar-Zadeh, K., Kis, A., Coleman, J. N., & Strano, M. S. Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides. *Nature Nanotechnology*, 7(11), pp. 699-712, 2012.
- [11] Jariwala, D., Sangwan, V. K., Wu, C.-C., Prabhmirashi, P. L., Geier, M. L., Marks, T. J., Lauhon, L. J., & Hersam, M. C. Gate-tunable carbon nanotube–MoS₂ heterojunction pn diode. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 110(45), pp. 18076-18080, 2013.
- [12] Li, L., Yu, Y., Ye, G. J., Ge, Q., Ou, X., Wu, H., Feng, D., Chen, X. H., & Zhang, Y. Black phosphorus field-effect transistors. *Nature Nanotechnology*, 9(5), pp. 372-377, 2014.
- [13] Liu, W., Kang, J., Sarkar, D., Khatami, Y., Jena, D., & Banerjee, K. Role of metal contacts in designing high-performance monolayer n-type WSe₂ field effect transistors. *Nano Letters*, 13(5), pp. 1983-1990, 2013.
- [14] Lopez-Sanchez, O., Lembke, D., Kayci, M., Radenovic, A., & Kis, A. Ultrasensitive photodetectors based on monolayer MoS₂. *Nature Nanotechnology*, 8(7), pp. 497-501, 2013.
- [15] Tsai, M.-L., Su, S.-H., Chang, J.-K., Tsai, D.-S., Chen, C.-H., Wu, C.-I., Li, L.-J., Chen, L.-J., & He, J.-H. Monolayer MoS₂ heterojunction solar cells. *ACS Nano*, 8(8), pp. 8317-8322, 2014.
- [16] Jariwala, D., Sangwan, V. K., Lauhon, L. J., Marks, T. J., & Hersam, M. C. Emerging device applications for semiconducting two-dimensional transition



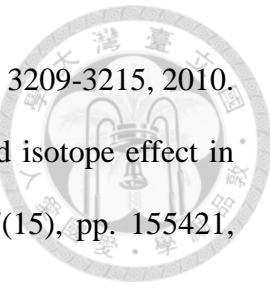
- metal dichalcogenides. *ACS Nano*, 8(2), pp. 1102-1120, 2014.
- [17] Yoon, J., Park, W., Bae, G. Y., Kim, Y., Jang, H. S., Hyun, Y., Lim, S. K., Kahng, Y. H., Hong, W. K., & Lee, B. H. Highly flexible and transparent multilayer MoS₂ transistors with graphene electrodes. *Small*, 9(19), pp. 3295-3300, 2013.
- [18] Radisavljevic, B., Radenovic, A., Brivio, J., Giacometti, V., & Kis, A. Single-layer MoS₂ transistors. *Nature Nanotechnology*, 6(3), pp. 147-150, 2011. doi: 10.1038/nnano.2010.279
- [19] Perera, M. M., Lin, M.-W., Chuang, H.-J., Chamlagain, B. P., Wang, C., Tan, X., Cheng, M. M.-C., Tománek, D., & Zhou, Z. Improved carrier mobility in few-layer MoS₂ field-effect transistors with ionic-liquid gating. *ACS Nano*, 7(5), pp. 4449-4458, 2013.
- [20] Braga, D., Gutiérrez Lezama, I., Berger, H., & Morpurgo, A. F. Quantitative determination of the band gap of WS₂ with ambipolar ionic liquid-gated transistors. *Nano Letters*, 12(10), pp. 5218-5223, 2012.
- [21] Liu, L., Kumar, S. B., Ouyang, Y., & Guo, J. Performance limits of monolayer transition metal dichalcogenide transistors. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 58(9), pp. 3042-3047, 2011.
- [22] Gusakova, J., Wang, X., Shiau, L. L., Krivosheeva, A., Shaposhnikov, V., Borisenko, V., Gusakov, V., & Tay, B. K. Electronic properties of bulk and monolayer TMDs: theoretical study within DFT framework (GVJ-2e method). *Physica Status Solidi (a)*, 214(12), pp. 1700218, 2017.
- [23] Zhu, Z. Y., Cheng, Y. C., & Schwingenschlögl, U. Giant spin-orbit-induced spin splitting in two-dimensional transition-metal dichalcogenide semiconductors. *Physical Review B*, 84(15), pp. 153402, 2011.
- [24] Xiao, D., Liu, G.-B., Feng, W., Xu, X., & Yao, W. Coupled spin and valley physics



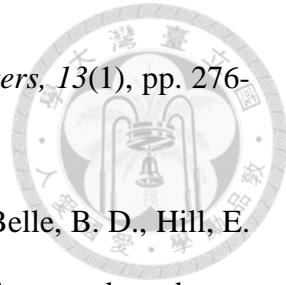
- in monolayers of MoS₂ and other group-VI dichalcogenides. *Physical Review Letters*, 108(19), pp. 196802, 2012.
- [25] Khalil, H. M. W., Khan, M. F., Eom, J., & Noh, H. Highly Stable and Tunable Chemical Doping of Multilayer WS₂ Field Effect Transistor: Reduction in Contact Resistance. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7(42), pp. 23589-23596, 2015.
doi: 10.1021/acsami.5b06825
- [26] Mitta, S. B., Choi, M. S., Nipane, A., Ali, F., Kim, C., Teherani, J. T., Hone, J., & Yoo, W. J. Electrical characterization of 2D materials-based field-effect transistors. *2D Materials*, 8(1), pp. 012002, 2020.
- [27] Liang, L., & Meunier, V. First-principles Raman spectra of MoS₂, WS₂ and their heterostructures. *Nanoscale*, 6(10), pp. 5394-5401, 2014.
- [28] Kuc, A., Zibouche, N., & Heine, T. Influence of quantum confinement on the electronic structure of the transition metal sulfide TS₂. *Physical Review B*, 83(24), pp. 245213, 2011.
- [29] McCreary, K. M., Hanbicki, A. T., Singh, S., Kawakami, R. K., Jernigan, G. G., Ishigami, M., Ng, A., Brintlinger, T. H., Stroud, R. M., & Jonker, B. T. The effect of preparation conditions on Raman and photoluminescence of monolayer WS₂. *Scientific Reports*, 6(1), pp. 1-10, 2016.
- [30] Peimyoo, N., Shang, J., Yang, W., Wang, Y., Cong, C., & Yu, T. Thermal conductivity determination of suspended mono-and bilayer WS₂ by Raman spectroscopy. *Nano Research*, 8(4), pp. 1210-1221, 2015.
- [31] Qiao, S., Yang, H., Bai, Z., Peng, G., & Zhang, X. *Identifying the number of WS₂ layers via Raman and photoluminescence spectrum*. Paper presented at the 2017 5th International Conference on Mechatronics, Materials, Chemistry and Computer Engineering (ICMMCCE).



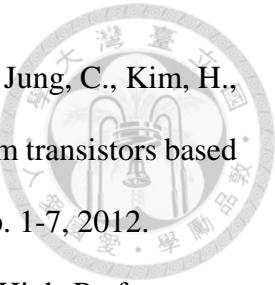
- [32] Zeng, H., Liu, G.-B., Dai, J., Yan, Y., Zhu, B., He, R., Xie, L., Xu, S., Chen, X., Yao, W., & Cui, X. Optical signature of symmetry variations and spin-valley coupling in atomically thin tungsten dichalcogenides. *Scientific Reports*, 3(1), pp. 1608, 2013. doi: 10.1038/srep01608
- [33] Li, L. H., Chen, Y., Behan, G., Zhang, H., Petracic, M., & Glushenkov, A. M. Large-scale mechanical peeling of boron nitride nanosheets by low-energy ball milling. *Journal of Materials Chemistry*, 21(32), pp. 11862-11866, 2011.
- [34] Giovannetti, G., Khomyakov, P. A., Brocks, G., Kelly, P. J., & Van Den Brink, J. Substrate-induced band gap in graphene on hexagonal boron nitride: Ab initio density functional calculations. *Physical Review B*, 76(7), pp. 073103, 2007.
- [35] Meric, I., Dean, C. R., Petrone, N., Wang, L., Hone, J., Kim, P., & Shepard, K. L. Graphene field-effect transistors based on boron–nitride dielectrics. *Proceedings of the IEEE*, 101(7), pp. 1609-1619, 2013.
- [36] Zhang, K., Feng, Y., Wang, F., Yang, Z., & Wang, J. Two dimensional hexagonal boron nitride (2D-hBN): synthesis, properties and applications. *Journal of Materials Chemistry C*, 5(46), pp. 11992-12022, 2017.
- [37] Blase, X., Rubio, A., Louie, S. G., & Cohen, M. L. Quasiparticle band structure of bulk hexagonal boron nitride and related systems. *Physical Review B*, 51(11), pp. 6868, 1995.
- [38] Shi, Y., Hamsen, C., Jia, X., Kim, K. K., Reina, A., Hofmann, M., Hsu, A. L., Zhang, K., Li, H., & Juang, Z.-Y. Synthesis of few-layer hexagonal boron nitride thin film by chemical vapor deposition. *Nano Letters*, 10(10), pp. 4134-4139, 2010.
- [39] Song, L., Ci, L., Lu, H., Sorokin, P. B., Jin, C., Ni, J., Kvashnin, A. G., Kvashnin, D. G., Lou, J., & Yakobson, B. I. Large scale growth and characterization of



- atomic hexagonal boron nitride layers. *Nano Letters*, 10(8), pp. 3209-3215, 2010.
- [40] Lindsay, L., & Broido, D. Enhanced thermal conductivity and isotope effect in single-layer hexagonal boron nitride. *Physical Review B*, 84(15), pp. 155421, 2011.
- [41] Lindsay, L., & Broido, D. Theory of thermal transport in multilayer hexagonal boron nitride and nanotubes. *Physical Review B*, 85(3), pp. 035436, 2012.
- [42] Pacile, D., Meyer, J., Girit, Ç., & Zettl, A. The two-dimensional phase of boron nitride: Few-atomic-layer sheets and suspended membranes. *Applied Physics Letters*, 92(13), pp. 133107, 2008.
- [43] Watanabe, K., Taniguchi, T., & Kanda, H. Direct-bandgap properties and evidence for ultraviolet lasing of hexagonal boron nitride single crystal. *Nature Materials*, 3(6), pp. 404-409, 2004.
- [44] Taniguchi, T., & Watanabe, K. Synthesis of high-purity boron nitride single crystals under high pressure by using Ba-BN solvent. *Journal of Crystal Growth*, 303(2), pp. 525-529, 2007.
- [45] Han, W.-Q., Wu, L., Zhu, Y., Watanabe, K., & Taniguchi, T. Structure of chemically derived mono-and few-atomic-layer boron nitride sheets. *Applied Physics Letters*, 93(22), pp. 223103, 2008.
- [46] Smith, R. J., King, P. J., Lotya, M., Wirtz, C., Khan, U., De, S., O'Neill, A., Duesberg, G. S., Grunlan, J. C., & Moriarty, G. Large-scale exfoliation of inorganic layered compounds in aqueous surfactant solutions. *Advanced Materials*, 23(34), pp. 3944-3948, 2011.
- [47] Cao, L., Emami, S., & Lafdi, K. Large-scale exfoliation of hexagonal boron nitride nanosheets in liquid phase. *Materials Express*, 4(2), pp. 165-171, 2014.
- [48] Sutter, P., Lahiri, J., Zahl, P., Wang, B., & Sutter, E. Scalable synthesis of uniform



- few-layer hexagonal boron nitride dielectric films. *Nano Letters*, 13(1), pp. 276-281, 2013.
- [49] Gorbachev, R. V., Riaz, I., Nair, R. R., Jalil, R., Britnell, L., Belle, B. D., Hill, E. W., Novoselov, K. S., Watanabe, K., & Taniguchi, T. Hunting for monolayer boron nitride: optical and Raman signatures. *Small*, 7(4), pp. 465-468, 2011.
- [50] Du, X., Skachko, I., Duerr, F., Luican, A., & Andrei, E. Y. Fractional quantum Hall effect and insulating phase of Dirac electrons in graphene. *Nature*, 462(7270), pp. 192-195, 2009.
- [51] Bolotin, K. I., Sikes, K. J., Jiang, Z., Klima, M., Fudenberg, G., Hone, J., Kim, P., & Stormer, H. L. Ultrahigh electron mobility in suspended graphene. *Solid State Communications*, 146(9-10), pp. 351-355, 2008.
- [52] Novoselov, K. S., Jiang, D., Schedin, F., Booth, T., Khotkevich, V., Morozov, S., & Geim, A. K. Two-dimensional atomic crystals. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 102(30), pp. 10451-10453, 2005.
- [53] Mak, K. F., Lee, C., Hone, J., Shan, J., & Heinz, T. F. Atomically thin MoS₂: a new direct-gap semiconductor. *Physical Review Letters*, 105(13), pp. 136805, 2010.
- [54] Novoselov, K. S., Jiang, D., Schedin, F., Booth, T. J., Khotkevich, V. V., Morozov, S. V., & Geim, A. K. Two-dimensional atomic crystals. *Proc Natl Acad Sci U S A*, 102(30), pp. 10451-10453, 2005. doi: 10.1073/pnas.0502848102
- [55] Hwang, W. S., Remskar, M., Yan, R., Protasenko, V., Tahy, K., Chae, S. D., Zhao, P., Konar, A., Xing, H., Seabaugh, A., & Jena, D. Transistors with chemically synthesized layered semiconductor WS₂ exhibiting 10⁵ room temperature modulation and ambipolar behavior. *Applied Physics Letters*, 101(1), pp. 013107, 2012. doi: 10.1063/1.4732522

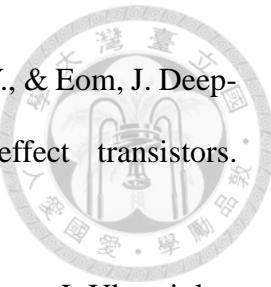


- [56] Kim, S., Konar, A., Hwang, W.-S., Lee, J. H., Lee, J., Yang, J., Jung, C., Kim, H., Yoo, J.-B., & Choi, J.-Y. High-mobility and low-power thin-film transistors based on multilayer MoS₂ crystals. *Nature Communications*, 3(1), pp. 1-7, 2012.
- [57] Das, S., Chen, H.-Y., Penumatcha, A. V., & Appenzeller, J. High Performance Multilayer MoS₂ Transistors with Scandium Contacts. *Nano Letters*, 13(1), pp. 100-105, 2013. doi: 10.1021/nl303583v
- [58] Withers, F., Bointon, T. H., Hudson, D. C., Craciun, M. F., & Russo, S. Electron transport of WS₂ transistors in a hexagonal boron nitride dielectric environment. *Scientific Reports*, 4(1), pp. 1-5, 2014.
- [59] Ovchinnikov, D., Allain, A., Huang, Y.-S., Dumcenco, D., & Kis, A. Electrical transport properties of single-layer WS₂. *ACS Nano*, 8(8), pp. 8174-8181, 2014.
- [60] Iqbal, M. W., Iqbal, M. Z., Khan, M. F., Shehzad, M. A., Seo, Y., Park, J. H., Hwang, C., & Eom, J. High-mobility and air-stable single-layer WS₂ field-effect transistors sandwiched between chemical vapor deposition-grown hexagonal BN films. *Scientific Reports*, 5(1), pp. 10699, 2015. doi: 10.1038/srep10699
- [61] Yun, S. J., Chae, S. H., Kim, H., Park, J. C., Park, J.-H., Han, G. H., Lee, J. S., Kim, S. M., Oh, H. M., Seok, J., Jeong, M. S., Kim, K. K., & Lee, Y. H. Synthesis of Centimeter-Scale Monolayer Tungsten Disulfide Film on Gold Foils. *ACS Nano*, 9(5), pp. 5510-5519, 2015. doi: 10.1021/acsnano.5b01529
- [62] English, C. D., Smithe, K. K. H., Xu, R. L., & Pop, E. *Approaching ballistic transport in monolayer MoS₂ transistors with self-aligned 10 nm top gates*. Paper presented at the 2016 IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM).
- [63] Gong, Y., Carozo, V., Li, H., Terrones, M., & Jackson, T. N. High flex cycle testing of CVD monolayer WS₂ TFTs on thin flexible polyimide. *2D Materials*, 3(2), pp. 021008, 2016. doi: 10.1088/2053-1583/3/2/021008

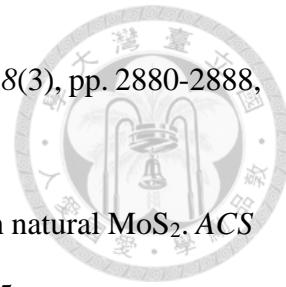


- [64] Smithe, K. K., English, C. D., Suryavanshi, S. V., & Pop, E. Intrinsic electrical transport and performance projections of synthetic monolayer MoS₂ devices. *2D Materials*, 4(1), pp. 011009, 2016.
- [65] Yu, L., El-Damak, D., Radhakrishna, U., Ling, X., Zubair, A., Lin, Y., Zhang, Y., Chuang, M.-H., Lee, Y.-H., Antoniadis, D., Kong, J., Chandrakasan, A., & Palacios, T. Design, Modeling, and Fabrication of Chemical Vapor Deposition Grown MoS₂ Circuits with E-Mode FETs for Large-Area Electronics. *Nano Letters*, 16(10), pp. 6349-6356, 2016. doi: 10.1021/acs.nanolett.6b02739
- [66] Aji, A. S., Solís-Fernández, P., Ji, H. G., Fukuda, K., & Ago, H. High Mobility WS₂ Transistors Realized by Multilayer Graphene Electrodes and Application to High Responsivity Flexible Photodetectors. *Advanced Functional Materials*, 27(47), pp. 1703448, 2017. doi: <https://doi.org/10.1002/adfm.201703448>
- [67] Smithe, K. K. H., Suryavanshi, S. V., Muñoz Rojo, M., Tedjarati, A. D., & Pop, E. Low Variability in Synthetic Monolayer MoS₂ Devices. *ACS Nano*, 11(8), pp. 8456-8463, 2017. doi: 10.1021/acsnano.7b04100
- [68] Xu, H., Zhang, H., Guo, Z., Shan, Y., Wu, S., Wang, J., Hu, W., Liu, H., Sun, Z., Luo, C., Wu, X., Xu, Z., Zhang, D. W., Bao, W., & Zhou, P. High-Performance Wafer-Scale MoS₂ Transistors toward Practical Application. *Small*, 14(48), pp. 1803465, 2018. doi: <https://doi.org/10.1002/smll.201803465>
- [69] Smets, Q., Arutchelvan, G., Jussot, J., Verreck, D., Asselberghs, I., Mehta, A. N., Gaur, A., Lin, D., Kazzi, S. E., Groven, B., Caymax, M., & Radu, I. *Ultra-scaled MOCVD MoS₂ MOSFETs with 42nm contact pitch and 250μA/μm drain current*. Paper presented at the 2019 IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM).
- [70] Wang, Y., Kim, J. C., Wu, R. J., Martinez, J., Song, X., Yang, J., Zhao, F., Mkhoyan, A., Jeong, H. Y., & Chhowalla, M. Van der Waals contacts between

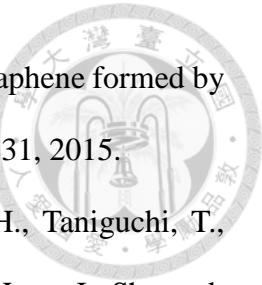
- three-dimensional metals and two-dimensional semiconductors. *Nature*, 568(7750), pp. 70-74, 2019. doi: 10.1038/s41586-019-1052-3
- [71] Sebastian, A., Pendurthi, R., Choudhury, T. H., Redwing, J. M., & Das, S. Benchmarking monolayer MoS₂ and WS₂ field-effect transistors. *Nature Communications*, 12(1), pp. 693, 2021. doi: 10.1038/s41467-020-20732-w
- [72] Qiu, H., Pan, L., Yao, Z., Li, J., Shi, Y., & Wang, X. Electrical characterization of back-gated bi-layer MoS₂ field-effect transistors and the effect of ambient on their performances. *Applied Physics Letters*, 100(12), pp. 123104, 2012. doi: 10.1063/1.3696045
- [73] Late, D. J., Liu, B., Matte, H. S. S. R., Dravid, V. P., & Rao, C. N. R. Hysteresis in Single-Layer MoS₂ Field Effect Transistors. *ACS Nano*, 6(6), pp. 5635-5641, 2012. doi: 10.1021/nn301572c
- [74] Jo, S., Ubrig, N., Berger, H., Kuzmenko, A. B., & Morpurgo, A. F. Mono- and Bilayer WS₂ Light-Emitting Transistors. *Nano Letters*, 14(4), pp. 2019-2025, 2014. doi: 10.1021/nl500171v
- [75] Levendorf, M. P., Kim, C.-J., Brown, L., Huang, P. Y., Havener, R. W., Muller, D. A., & Park, J. Graphene and boron nitride lateral heterostructures for atomically thin circuitry. *Nature*, 488(7413), pp. 627-632, 2012.
- [76] Iqbal, M. W., Iqbal, M. Z., Jin, X., Eom, J., & Hwang, C. Superior characteristics of graphene field effect transistor enclosed by chemical-vapor-deposition-grown hexagonal boron nitride. *Journal of Materials Chemistry C*, 2(37), pp. 7776-7784, 2014.
- [77] Dean, C. R., Young, A. F., Meric, I., Lee, C., Wang, L., Sorgenfrei, S., Watanabe, K., Taniguchi, T., Kim, P., & Shepard, K. L. Boron nitride substrates for high-quality graphene electronics. *Nature Nanotechnology*, 5(10), pp. 722-726, 2010.



- [78] Iqbal, M. W., Iqbal, M. Z., Khan, M. F., Shehzad, M. A., Seo, Y., & Eom, J. Deep-ultraviolet-light-driven reversible doping of WS₂ field-effect transistors. *Nanoscale*, 7(2), pp. 747-757, 2015.
- [79] Singh, A. K., Andleeb, S., Singh, J., Dung, H. T., Seo, Y., & Eom, J. Ultraviolet-Light-Induced Reversible and Stable Carrier Modulation in MoS₂ Field-Effect Transistors. *Advanced Functional Materials*, 24(45), pp. 7125-7132, 2014.
- [80] Lafkioti, M., Krauss, B., Lohmann, T., Zschieschang, U., Klauk, H., Klitzing, K. v., & Smet, J. H. Graphene on a Hydrophobic Substrate: Doping Reduction and Hysteresis Suppression under Ambient Conditions. *Nano Letters*, 10(4), pp. 1149-1153, 2010. doi: 10.1021/nl903162a
- [81] Ishigami, M., Chen, J., Cullen, W., Fuhrer, M., & Williams, E. Atomic structure of graphene on SiO₂. *Nano Letters*, 7(6), pp. 1643-1648, 2007.
- [82] Sotthewes, K., Van Bremen, R., Dollekamp, E., Boulogne, T., Nowakowski, K., Kas, D., Zandvliet, H. J., & Bampoulis, P. Universal Fermi-level pinning in transition-metal dichalcogenides. *The Journal of Physical Chemistry C*, 123(9), pp. 5411-5420, 2019.
- [83] Tung, R. T., & Kronik, L. Quantitative explanation of the Schottky barrier height. *Physical Review B*, 103(3), pp. 035304, 2021. doi: 10.1103/PhysRevB.103.035304
- [84] Tung, R. T. The physics and chemistry of the Schottky barrier height. *Applied Physics Reviews*, 1(1), pp. 011304, 2014. doi: 10.1063/1.4858400
- [85] Kim, G.-S., Kim, S.-H., Park, J., Han, K. H., Kim, J., & Yu, H.-Y. Schottky barrier height engineering for electrical contacts of multilayered MoS₂ transistors with reduction of metal-induced gap states. *ACS Nano*, 12(6), pp. 6292-6300, 2018.
- [86] McDonnell, S., Addou, R., Buie, C., Wallace, R. M., & Hinkle, C. L. Defect-



- dominated doping and contact resistance in MoS₂. *ACS Nano*, 8(3), pp. 2880-2888, 2014.
- [87] Addou, R., Colombo, L., & Wallace, R. M. Surface defects on natural MoS₂. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7(22), pp. 11921-11929, 2015.
- [88] Das, S., & Appenzeller, J. Where Does the Current Flow in Two-Dimensional Layered Systems? *Nano Letters*, 13(7), pp. 3396-3402, 2013. doi: 10.1021/nl401831u
- [89] Kim, C., Moon, I., Lee, D., Choi, M. S., Ahmed, F., Nam, S., Cho, Y., Shin, H.-J., Park, S., & Yoo, W. J. Fermi level pinning at electrical metal contacts of monolayer molybdenum dichalcogenides. *ACS Nano*, 11(2), pp. 1588-1596, 2017.
- [90] Sotthewes, K., van Bremen, R., Dollekamp, E., Boulogne, T., Nowakowski, K., Kas, D., Zandvliet, H. J. W., & Bampoulis, P. Universal Fermi-Level Pinning in Transition-Metal Dichalcogenides. *The Journal of Physical Chemistry C*, 123(9), pp. 5411-5420, 2019. doi: 10.1021/acs.jpcc.8b10971
- [91] Liao, W., Zhao, S., Li, F., Wang, C., Ge, Y., Wang, H., Wang, S., & Zhang, H. Interface engineering of two-dimensional transition metal dichalcogenides towards next-generation electronic devices: recent advances and challenges. *Nanoscale Horizons*, 5(5), pp. 787-807, 2020.
- [92] English, C. D., Shine, G., Dorgan, V. E., Saraswat, K. C., & Pop, E. Improved contacts to MoS₂ transistors by ultra-high vacuum metal deposition. *Nano Letters*, 16(6), pp. 3824-3830, 2016.
- [93] Park, W., Kim, Y., Jung, U., Yang, J. H., Cho, C., Kim, Y. J., Hasan, S. M. N., Kim, H. G., Lee, H. B. R., & Lee, B. H. Complementary Unipolar WS₂ Field-Effect Transistors using Fermi-Level Depinning Layers. *Advanced Electronic Materials*, 2(2), pp. 1500278, 2016. doi: <https://doi.org/10.1002aelm.201500278>



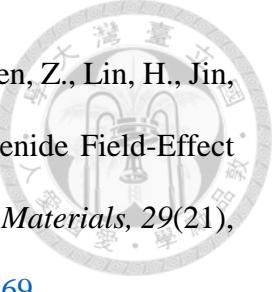
- [94] Yue, D., Ra, C., Liu, X., Lee, D., & Yoo, W. Edge contacts of graphene formed by using a controlled plasma treatment. *Nanoscale*, 7(2), pp. 825-831, 2015.
- [95] Wang, L., Meric, I., Huang, P. Y., Gao, Q., Gao, Y., Tran, H., Taniguchi, T., Watanabe, K., Campos, L. M., Muller, D. A., Guo, J., Kim, P., Hone, J., Shepard, K. L., & Dean, C. R. One-Dimensional Electrical Contact to a Two-Dimensional Material. *Science*, 342(6158), pp. 614-617, 2013. doi: doi:10.1126/science.1244358
- [96] Gong, C., McDonnell, S., Qin, X., Azcatl, A., Dong, H., Chabal, Y. J., Cho, K., & Wallace, R. M. Realistic Metal–Graphene Contact Structures. *ACS Nano*, 8(1), pp. 642-649, 2014. doi: 10.1021/nn405249n
- [97] Gao, Q., & Guo, J. Role of chemical termination in edge contact to graphene. *APL Materials*, 2(5), pp. 056105, 2014.
- [98] Matsuda, Y., Deng, W.-Q., & Goddard, W. A. Contact Resistance for “End-Contacted” Metal–Graphene and Metal–Nanotube Interfaces from Quantum Mechanics. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(41), pp. 17845-17850, 2010. doi: 10.1021/jp806437y
- [99] Xia, F., Perebeinos, V., Lin, Y.-m., Wu, Y., & Avouris, P. The origins and limits of metal–graphene junction resistance. *Nature Nanotechnology*, 6(3), pp. 179-184, 2011.
- [100] Guimarães, M. H. D., Gao, H., Han, Y., Kang, K., Xie, S., Kim, C.-J., Muller, D. A., Ralph, D. C., & Park, J. Atomically Thin Ohmic Edge Contacts between Two-Dimensional Materials. *ACS Nano*, 10(6), pp. 6392-6399, 2016. doi: 10.1021/acsnano.6b02879
- [101] Choi, H., Moon, B. H., Kim, J. H., Yun, S. J., Han, G. H., Lee, S.-g., Gul, H. Z., & Lee, Y. H. Edge contact for carrier injection and transport in MoS₂ field-effect



- transistors. *ACS Nano*, 13(11), pp. 13169-13175, 2019.
- [102] Jain, A., Szabó, Á., Parzefall, M., Bonvin, E., Taniguchi, T., Watanabe, K., Bharadwaj, P., Luisier, M., & Novotny, L. One-Dimensional Edge Contacts to a Monolayer Semiconductor. *Nano Letters*, 19(10), pp. 6914-6923, 2019. doi: 10.1021/acs.nanolett.9b02166
- [103] Stanford, M. G., Pudasaini, P. R., Gallmeier, E. T., Cross, N., Liang, L., Oyedele, A., Duscher, G., Mahjouri-Samani, M., Wang, K., Xiao, K., Geohegan, D. B., Belianinov, A., Sumpter, B. G., & Rack, P. D. High Conduction Hopping Behavior Induced in Transition Metal Dichalcogenides by Percolating Defect Networks: Toward Atomically Thin Circuits. *Advanced Functional Materials*, 27(36), pp. 1702829, 2017. doi: <https://doi.org/10.1002/adfm.201702829>
- [104] Liang, B., Wang, A., Zhou, J., Ju, S., Chen, J., Watanabe, K., Taniguchi, T., Shi, Y., & Li, S. Clean BN-Encapsulated 2D FETs with Lithography-Compatible Contacts. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 14(16), pp. 18697-18703, 2022.
- [105] Liu, Y., Guo, J., Zhu, E., Liao, L., Lee, S.-J., Ding, M., Shakir, I., Gambin, V., Huang, Y., & Duan, X. Approaching the Schottky–Mott limit in van der Waals metal–semiconductor junctions. *Nature*, 557(7707), pp. 696-700, 2018.
- [106] Telford, E. J., Benyamin, A., Rhodes, D., Wang, D., Jung, Y., Zangiabadi, A., Watanabe, K., Taniguchi, T., Jia, S., & Barmak, K. Via method for lithography free contact and preservation of 2D materials. *Nano Letters*, 18(2), pp. 1416-1420, 2018.
- [107] Jung, Y., Choi, M. S., Nipane, A., Borah, A., Kim, B., Zangiabadi, A., Taniguchi, T., Watanabe, K., Yoo, W. J., & Hone, J. Transferred via contacts as a platform for ideal two-dimensional transistors. *Nature Electronics*, 2(5), pp. 187-194, 2019.
- [108] Islam, A., Lee, J., & Feng, P. X.-L. All-dry transferred single-and few-layer MoS₂

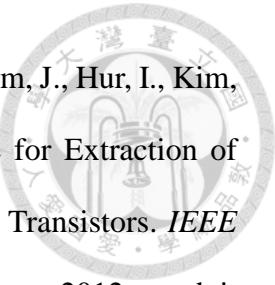


- field effect transistor with enhanced performance by thermal annealing. *Journal of Applied Physics*, 123(2), pp. 025701, 2018.
- [109] Namgung, S. D., Yang, S., Park, K., Cho, A.-J., Kim, H., & Kwon, J.-Y. Influence of post-annealing on the off current of MoS₂ field-effect transistors. *Nanoscale Research Letters*, 10(1), pp. 62, 2015. doi: 10.1186/s11671-015-0773-y
- [110] Yang, R., Zheng, X., Wang, Z., Miller, C. J., & Feng, P. X.-L. Multilayer MoS₂ transistors enabled by a facile dry-transfer technique and thermal annealing. *Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena*, 32(6), pp. 061203, 2014.
- [111] Bae, H., Jun, S., Kim, C.-K., Ju, B.-K., & Choi, Y.-K. Quantitative analysis of trap states through the behavior of the sulfur ions in MoS₂ FETs following high vacuum annealing. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 51(10), pp. 105102, 2018.
- [112] Kim, Y. J., Park, W., Yang, J. H., Kim, Y., & Lee, B. H. Contact Resistance Reduction of WS₂ FETs Using High-Pressure Hydrogen Annealing. *IEEE Journal of the Electron Devices Society*, 6, pp. 164-168, 2018. doi: 10.1109/JEDS.2017.2781250
- [113] Islam, Z., Kozhakhmetov, A., Robinson, J., & Haque, A. Enhancement of WSe₂ FET Performance Using Low-Temperature Annealing. *Journal of Electronic Materials*, 49(6), pp. 3770-3779, 2020. doi: 10.1007/s11664-020-08087-w
- [114] Park, H., Son, J., & Kim, J. Reducing the contact and channel resistances of black phosphorus via low-temperature vacuum annealing. *Journal of Materials Chemistry C*, 6(6), pp. 1567-1572, 2018.
- [115] Chow, W. L., Yu, P., Liu, F., Hong, J., Wang, X., Zeng, Q., Hsu, C.-H., Zhu, C.,

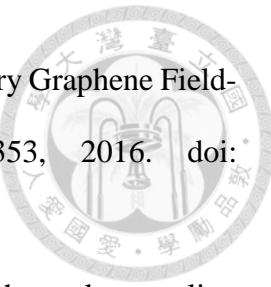


Zhou, J., Wang, X., Xia, J., Yan, J., Chen, Y., Wu, D., Yu, T., Shen, Z., Lin, H., Jin, C., Tay, B. K., & Liu, Z. High Mobility 2D Palladium Diselenide Field-Effect Transistors with Tunable Ambipolar Characteristics. *Advanced Materials*, 29(21), pp. 1602969, 2017. doi: <https://doi.org/10.1002/adma.201602969>

- [116] Radisavljevic, B., & Kis, A. Mobility engineering and a metal–insulator transition in monolayer MoS₂. *Nature Materials*, 12(9), pp. 815-820, 2013. doi: 10.1038/nmat3687
- [117] Lembke, D., & Kis, A. Breakdown of High-Performance Monolayer MoS₂ Transistors. *ACS Nano*, 6(11), pp. 10070-10075, 2012. doi: 10.1021/nn303772b
- [118] Wang, F., Stepanov, P., Gray, M., & Lau, C. N. Annealing and transport studies of suspended molybdenum disulfide devices. *Nanotechnology*, 26(10), pp. 105709, 2015.
- [119] Qiu, H., Xu, T., Wang, Z., Ren, W., Nan, H., Ni, Z., Chen, Q., Yuan, S., Miao, F., Song, F., Long, G., Shi, Y., Sun, L., Wang, J., & Wang, X. Hopping transport through defect-induced localized states in molybdenum disulphide. *Nature Communications*, 4(1), pp. 2642, 2013. doi: 10.1038/ncomms3642
- [120] Suh, J., Park, T.-E., Lin, D.-Y., Fu, D., Park, J., Jung, H. J., Chen, Y., Ko, C., Jang, C., Sun, Y., Sinclair, R., Chang, J., Tongay, S., & Wu, J. Doping against the Native Propensity of MoS₂: Degenerate Hole Doping by Cation Substitution. *Nano Letters*, 14(12), pp. 6976-6982, 2014. doi: 10.1021/nl503251h
- [121] Tongay, S., Suh, J., Ataca, C., Fan, W., Luce, A., Kang, J. S., Liu, J., Ko, C., Raghunathanan, R., Zhou, J., Ogletree, F., Li, J., Grossman, J. C., & Wu, J. Defects activated photoluminescence in two-dimensional semiconductors: interplay between bound, charged and free excitons. *Scientific Reports*, 3(1), pp. 2657, 2013. doi: 10.1038/srep02657



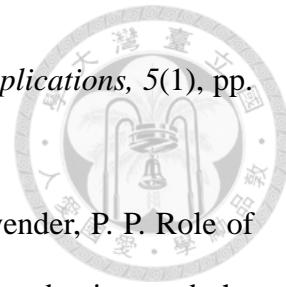
- [122] Bae, M., Yun, D., Kim, Y., Kong, D., Jeong, H. K., Kim, W., Kim, J., Hur, I., Kim, D. H., & Kim, D. M. Differential Ideality Factor Technique for Extraction of Subgap Density of States in Amorphous InGaZnO Thin-Film Transistors. *IEEE Electron Device Letters*, 33(3), pp. 399-401, 2012. doi: 10.1109/LED.2011.2182602
- [123] Kue, A., Zibouche, N., & Heine, T. How does quantum confinement influence the electronic structure of transition metal sulfides TmS₂. *Physical Review B*, 83, pp. 245213, 2011.
- [124] Ghatak, S., Pal, A. N., & Ghosh, A. Nature of Electronic States in Atomically Thin MoS₂ Field-Effect Transistors. *ACS Nano*, 5(10), pp. 7707-7712, 2011. doi: 10.1021/nn202852j
- [125] Park, W., Park, J., Jang, J., Lee, H., Jeong, H., Cho, K., Hong, S., & Lee, T. Oxygen environmental and passivation effects on molybdenum disulfide field effect transistors. *Nanotechnology*, 24(9), pp. 095202, 2013.
- [126] Jariwala, D., Sangwan, V. K., Late, D. J., Johns, J. E., Dravid, V. P., Marks, T. J., Lauhon, L. J., & Hersam, M. C. Band-like transport in high mobility unencapsulated single-layer MoS₂ transistors. *Applied Physics Letters*, 102(17), pp. 173107, 2013. doi: 10.1063/1.4803920
- [127] Yue, Q., Shao, Z., Chang, S., & Li, J. Adsorption of gas molecules on monolayer MoS₂ and effect of applied electric field. *Nanoscale Research Letters*, 8(1), pp. 425, 2013. doi: 10.1186/1556-276X-8-425
- [128] Han, S. W., Yun, W. S., Lee, J., Hwang, Y., Baik, J., Shin, H., Lee, W. G., Park, Y. S., & Kim, K. S. Hydrogenation-induced atomic stripes on the 2H-MoS₂ surface. *Physical Review B*, 92(24), pp. 241303, 2015.
- [129] Kim, Y. J., Kim, S.-Y., Noh, J., Shim, C. H., Jung, U., Lee, S. K., Chang, K. E.,



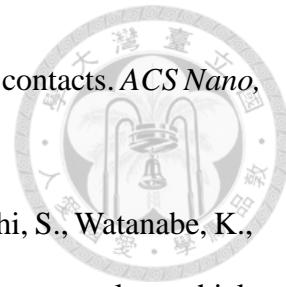
- Cho, C., & Lee, B. H. Demonstration of Complementary Ternary Graphene Field-Effect Transistors. *Scientific Reports*, 6(1), pp. 39353, 2016. doi: 10.1038/srep39353
- [130] Lee, S.-W., & Cho, W.-J. Evaluation of the effects of thermal annealing temperature and high-k dielectrics on amorphous InGaZnO thin films by using pseudo-MOS transistors. *Journal of the Korean Physical Society*, 60(9), pp. 1317-1321, 2012.
- [131] Spevack, P. A., & McIntyre, N. A Raman and XPS investigation of supported molybdenum oxide thin films. 2. Reactions with hydrogen sulfide. *The Journal of Physical Chemistry*, 97(42), pp. 11031-11036, 1993.
- [132] Weber, T., Muijsers, J., Van Wolput, J., Verhagen, C., & Niemantsverdriet, J. Basic reaction steps in the sulfidation of crystalline MoO₃ to MoS₂, as studied by X-ray photoelectron and infrared emission spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry*, 100(33), pp. 14144-14150, 1996.
- [133] Bensimon, Y., Belougne, P., Deroide, B., Ducourant, B., Giuntini, J., & Zanchetta, J. Influence of oxygen on electrical conductivity of amorphous molybdenum sulfides. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 134(3), pp. 239-248, 1991.
- [134] Wang, H., Skeldon, P., & Thompson, G. Thermogravimetric-differential thermal analysis of the solid-state decomposition of ammonium tetrathiomolybdate during heating in argon. *Journal of Materials Science*, 33(12), pp. 3079-3083, 1998.
- [135] Baugher, B. W. H., Churchill, H. O. H., Yang, Y., & Jarillo-Herrero, P. Intrinsic Electronic Transport Properties of High-Quality Monolayer and Bilayer MoS₂. *Nano Letters*, 13(9), pp. 4212-4216, 2013. doi: 10.1021/nl401916s
- [136] Phan, N. A. N., Noh, H., Kim, J., Kim, Y., Kim, H., Whang, D., Aoki, N., Watanabe, K., Taniguchi, T., & Kim, G.-H. Enhanced Performance of WS₂ Field-



- Effect Transistor through Mono and Bilayer h-BN Tunneling Contacts. *Small*, 18(13), pp. 2105753, 2022. doi: <https://doi.org/10.1002/smll.202105753>
- [137] Cui, X., Shih, E.-M., Jauregui, L. A., Chae, S. H., Kim, Y. D., Li, B., Seo, D., Pistunova, K., Yin, J., & Park, J.-H. Low-temperature ohmic contact to monolayer MoS₂ by van der Waals bonded Co/h-BN electrodes. *Nano Letters*, 17(8), pp. 4781-4786, 2017.
- [138] Wang, J., Yao, Q., Huang, C. W., Zou, X., Liao, L., Chen, S., Fan, Z., Zhang, K., Wu, W., & Xiao, X. High Mobility MoS₂ transistor with low Schottky barrier contact by using atomic thick h-BN as a tunneling layer. *Advanced Materials*, 28(37), pp. 8302-8308, 2016.
- [139] Tersoff, J. Schottky barrier heights and the continuum of gap states. *Physical Review Letters*, 52(6), pp. 465, 1984.
- [140] Heine, V. Theory of surface states. *Physical Review*, 138(6A), pp. A1689, 1965.
- [141] Hu, J., Nainani, A., Sun, Y., Saraswat, K. C., & Wong, H.-S. P. Impact of fixed charge on metal-insulator-semiconductor barrier height reduction. *Applied Physics Letters*, 99(25), pp. 252104, 2011. doi: 10.1063/1.3669414
- [142] Lee, S., Tang, A., Aloni, S., & Philip Wong, H.-S. Statistical study on the Schottky barrier reduction of tunneling contacts to CVD synthesized MoS₂. *Nano Letters*, 16(1), pp. 276-281, 2016.
- [143] Peisner, J., Roboz, P., & Barna, P. B. Thickness dependence of the quantum yield and attenuation length of photoelectrons in thin indium films. *Physica Status Solidi (a)*, 4(3), pp. K187-K191, 1971. doi: <https://doi.org/10.1002/pssa.2210040335>
- [144] Kim, B.-K., Kim, T.-H., Choi, D.-H., Kim, H., Watanabe, K., Taniguchi, T., Rho, H., Kim, J.-J., Kim, Y.-H., & Bae, M.-H. Origins of genuine Ohmic van der Waals



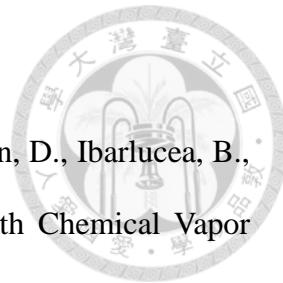
- contact between indium and MoS₂. *npj 2D Materials and Applications*, 5(1), pp. 9, 2021. doi: 10.1038/s41699-020-00191-z
- [145] Opoku, F., Govender, K. K., van Sittert, C. G. C. E., & Govender, P. P. Role of MoS₂ and WS₂ monolayers on photocatalytic hydrogen production and the pollutant degradation of monoclinic BiVO₄: A first-principles study. *New Journal of Chemistry*, 41(20), pp. 11701-11713, 2017.
- [146] Çakır, D., Peeters, F. M., & Sevik, C. Mechanical and thermal properties of h-MX₂ (M = Cr, Mo, W; X = O, S, Se, Te) monolayers: A comparative study. *Applied Physics Letters*, 104(20), pp. 203110, 2014. doi: 10.1063/1.4879543
- [147] Murthy, A. A., Stanev, T. K., Cain, J. D., Hao, S., LaMountain, T., Kim, S., Speiser, N., Watanabe, K., Taniguchi, T., Wolverton, C., Stern, N. P., & Dravid, V. P. Intrinsic Transport in 2D Heterostructures Mediated through h-BN Tunneling Contacts. *Nano Letters*, 18(5), pp. 2990-2998, 2018. doi: 10.1021/acs.nanolett.8b00444
- [148] Jaiswal, H. N., Liu, M., Shahi, S., Wei, S., Lee, J., Chakravarty, A., Guo, Y., Wang, R., Lee, J. M., & Chang, C. Diode-Like Selective Enhancement of Carrier Transport through Metal–Semiconductor Interface Decorated by Monolayer Boron Nitride. *Advanced Materials*, 32(36), pp. 2002716, 2020.
- [149] Ghiasi, T. S., Quereda, J., & van Wees, B. J. Bilayer h-BN barriers for tunneling contacts in fully-encapsulated monolayer MoSe₂ field-effect transistors. *2D Materials*, 6(1), pp. 015002, 2018. doi: 10.1088/2053-1583/aadf47
- [150] Kim, J., Venkatesan, A., Kim, H., Kim, Y., Whang, D., & Kim, G. H. Improved Contact Resistance by a Single Atomic Layer Tunneling Effect in WS₂/MoTe₂ Heterostructures. *Advanced Science*, 8(11), pp. 2100102, 2021.
- [151] Dankert, A., Langouche, L., Kamalakar, M. V., & Dash, S. P. High-performance



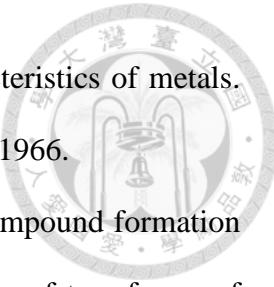
- molybdenum disulfide field-effect transistors with spin tunnel contacts. *ACS Nano*, 8(1), pp. 476-482, 2014.
- [152] Yamaguchi, T., Moriya, R., Inoue, Y., Morikawa, S., Masubuchi, S., Watanabe, K., Taniguchi, T., & Machida, T. Tunneling transport in a few monolayer-thick WS₂/graphene heterojunction. *Applied Physics Letters*, 105(22), pp. 223109, 2014.
doi: 10.1063/1.4903190
- [153] Pande, G., Siao, J.-Y., Chen, W.-L., Lee, C.-J., Sankar, R., Chang, Y.-M., Chen, C.-D., Chang, W.-H., Chou, F.-C., & Lin, M.-T. Ultralow Schottky Barriers in Hexagonal Boron Nitride-Encapsulated Monolayer WSe₂ Tunnel Field-Effect Transistors. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 12(16), pp. 18667-18673, 2020.
doi: 10.1021/acsami.0c01025
- [154] Brent, J. R., Savjani, N., & O'Brien, P. Synthetic approaches to two-dimensional transition metal dichalcogenide nanosheets. *Progress in Materials Science*, 89, pp. 411-478, 2017.
- [155] Cai, Z., Liu, B., Zou, X., & Cheng, H.-M. Chemical vapor deposition growth and applications of two-dimensional materials and their heterostructures. *Chemical Reviews*, 118(13), pp. 6091-6133, 2018.
- [156] Rhodes, D., Chae, S. H., Ribeiro-Palau, R., & Hone, J. Disorder in van der Waals heterostructures of 2D materials. *Nature Materials*, 18(6), pp. 541-549, 2019.
- [157] Liu, F. Mechanical exfoliation of large area 2D materials from vdW crystals. *Progress in Surface Science*, 96(2), pp. 100626, 2021.
- [158] Cao, X., Jiang, C., Tan, D., Li, Q., Bi, S., & Song, J. Recent mechanical processing techniques of two-dimensional layered materials: A review. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, 6(2), pp. 135-152, 2021.
- [159] Allen, M. J., Tung, V. C., Gomez, L., Xu, Z., Chen, L. M., Nelson, K. S., Zhou,



- C., Kaner, R. B., & Yang, Y. Soft transfer printing of chemically converted graphene. *Advanced Materials*, 21(20), pp. 2098-2102, 2009.
- [160] Lin, Z., Zhao, Y., Zhou, C., Zhong, R., Wang, X., Tsang, Y. H., & Chai, Y. Controllable growth of large-size crystalline MoS₂ and resist-free transfer assisted with a Cu thin film. *Scientific Reports*, 5(1), pp. 1-10, 2015.
- [161] Kinoshita, K., Moriya, R., Onodera, M., Wakafuji, Y., Masubuchi, S., Watanabe, K., Taniguchi, T., & Machida, T. Dry release transfer of graphene and few-layer h-BN by utilizing thermoplasticity of polypropylene carbonate. *npj 2D Materials and Applications*, 3(1), pp. 1-8, 2019.
- [162] Lee, Y., Bae, S., Jang, H., Jang, S., Zhu, S.-E., Sim, S. H., Song, Y. I., Hong, B. H., & Ahn, J.-H. Wafer-scale synthesis and transfer of graphene films. *Nano Letters*, 10(2), pp. 490-493, 2010.
- [163] Suk, J. W., Kitt, A., Magnuson, C. W., Hao, Y., Ahmed, S., An, J., Swan, A. K., Goldberg, B. B., & Ruoff, R. S. Transfer of CVD-grown monolayer graphene onto arbitrary substrates. *ACS Nano*, 5(9), pp. 6916-6924, 2011.
- [164] Gurarslan, A., Yu, Y., Su, L., Yu, Y., Suarez, F., Yao, S., Zhu, Y., Ozturk, M., Zhang, Y., & Cao, L. Surface-energy-assisted perfect transfer of centimeter-scale monolayer and few-layer MoS₂ films onto arbitrary substrates. *ACS Nano*, 8(11), pp. 11522-11528, 2014.
- [165] Fan, S., Vu, Q. A., Tran, M. D., Adhikari, S., & Lee, Y. H. Transfer assembly for two-dimensional van der Waals heterostructures. *2D Materials*, 7(2), pp. 022005, 2020.
- [166] Kim, C., Yoon, M.-A., Jang, B., Kim, H.-D., Kim, J.-H., Hoang, A. T., Ahn, J.-H., Jung, H.-J., Lee, H.-J., & Kim, K.-S. Damage-free transfer mechanics of 2-dimensional materials: competition between adhesion instability and tensile strain.



- [167] Sun, B., Pang, J., Cheng, Q., Zhang, S., Li, Y., Zhang, C., Sun, D., Ibarlucea, B., Li, Y., & Chen, D. Synthesis of Wafer-Scale Graphene with Chemical Vapor Deposition for Electronic Device Applications. *Advanced Materials Technologies*, 6(7), pp. 2000744, 2021.
- [168] Eisenhaure, J. D., Xie, T., Varghese, S., & Kim, S. Microstructured shape memory polymer surfaces with reversible dry adhesion. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 5(16), pp. 7714-7717, 2013.
- [169] Huang, Y., Zheng, N., Cheng, Z., Chen, Y., Lu, B., Xie, T., & Feng, X. Direct laser writing-based programmable transfer printing via bioinspired shape memory reversible adhesive. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8(51), pp. 35628-35633, 2016.
- [170] Purdie, D. G., Pugno, N. M., Taniguchi, T., Watanabe, K., Ferrari, A. C., & Lombardo, A. Cleaning interfaces in layered materials heterostructures. *Nature Communications*, 9(1), pp. 5387, 2018. doi: 10.1038/s41467-018-07558-3
- [171] Bosco, R., Van Den Beucken, J., Leeuwenburgh, S., & Jansen, J. Surface engineering for bone implants: a trend from passive to active surfaces. *Coatings*, 2(3), pp. 95-119, 2012.
- [172] Zhang, X., & Hoshino, K. *Fundamentals of nano/microfabrication and scale effect*. 2019.
- [173] Xiao, H. “Photolithography,” in *Introduction to Semiconductor Manufacturing Technology, Second Edi.* 2012.
- [174] Tseng, A. A., Chen, K., Chen, C. D., & Ma, K. J. Electron beam lithography in nanoscale fabrication: recent development. *IEEE Transactions on electronics packaging manufacturing*, 26(2), pp. 141-149, 2003.

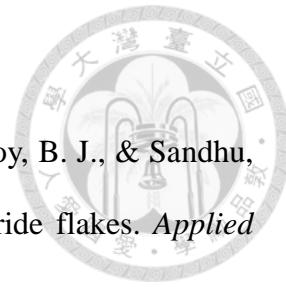


- [175] Langenecker, B. Effects of ultrasound on deformation characteristics of metals. *IEEE Transactions on Sonics and Ultrasonics*, 13(1), pp. 1-8, 1966.
- [176] Breach, C., & Wulff, F. New observations on intermetallic compound formation in gold ball bonds: general growth patterns and identification of two forms of Au₄Al. *Microelectronics reliability*, 44(6), pp. 973-981, 2004.
- [177] HB-10 Wire Bonder. Retrieved 2022/07/08, from <https://www.tpt-wirebonder.com/hb10/>
- [178] Shinato, K. W., Huang, F., & Jin, Y. Principle and application of atomic force microscopy (AFM) for nanoscale investigation of metal corrosion. *Corrosion Reviews*, 38(5), pp. 423-432, 2020. doi: 10.1515/correv-2019-0113
- [179] Giessibl, F. J. Advances in atomic force microscopy. *Reviews of Modern Physics*, 75(3), pp. 949, 2003.
- [180] Shin, K. H., Seo, M.-K., Pak, S., Jang, A.-R., & Sohn, J. I. Observation of Strong Interlayer Couplings in WS₂/MoS₂ Heterostructures via Low-Frequency Raman Spectroscopy. *Nanomaterials*, 12(9), pp. 1393, 2022.
- [181] Zhang, X., Qiao, X.-F., Shi, W., Wu, J.-B., Jiang, D.-S., & Tan, P.-H. Phonon and Raman scattering of two-dimensional transition metal dichalcogenides from monolayer, multilayer to bulk material. *Chemical Society Reviews*, 44(9), pp. 2757-2785, 2015.
- [182] Iqbal, M. W., Shahzad, K., Akbar, R., & Hussain, G. A review on Raman finger prints of doping and strain effect in TMDCs. *Microelectronic Engineering*, 219, pp. 111152, 2020.
- [183] Tonndorf, P., Schmidt, R., Böttger, P., Zhang, X., Börner, J., Liebig, A., Albrecht, M., Kloc, C., Gordan, O., & Zahn, D. R. Photoluminescence emission and Raman response of monolayer MoS₂, MoSe₂, and WSe₂. *Optics express*, 21(4), pp. 4908-

4916, 2013.

- [184] Crovetto, A., Whelan, P. R., Wang, R., Galbiati, M., Hofmann, S., & Camilli, L. Nondestructive Thickness Mapping of Wafer-Scale Hexagonal Boron Nitride Down to a Monolayer. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 10(30), pp. 25804-25810, 2018. doi: 10.1021/acsami.8b08609
- [185] Bolshakov, P., Smyth, C. M., Khosravi, A., Zhao, P., Hurley, P. K., Hinkle, C. L., Wallace, R. M., & Young, C. D. Contact Engineering for Dual-Gate MoS₂ Transistors Using O₂ Plasma Exposure. *ACS Applied Electronic Materials*, 1(2), pp. 210-219, 2019. doi: 10.1021/acsaelm.8b00059
- [186] Papanai, G. S., Sharma, I., Kedawat, G., & Gupta, B. K. Qualitative Analysis of Mechanically Exfoliated MoS₂ Nanosheets Using Spectroscopic Probes. *The Journal of Physical Chemistry C*, 123(44), pp. 27264-27271, 2019. doi: 10.1021/acs.jpcc.9b09191
- [187] Joseph, N., Shafi, P. M., & Bose, A. C. Recent Advances in 2D-MoS₂ and its Composite Nanostructures for Supercapacitor Electrode Application. *Energy & Fuels*, 34(6), pp. 6558-6597, 2020. doi: 10.1021/acs.energyfuels.0c00430
- [188] Yang, H., Hu, H., Wang, Y., & Yu, T. Rapid and non-destructive identification of graphene oxide thickness using white light contrast spectroscopy. *Carbon*, 52, pp. 528-534, 2013.
- [189] Bing, D., Wang, Y., Bai, J., Du, R., Wu, G., & Liu, L. Optical contrast for identifying the thickness of two-dimensional materials. *Optics Communications*, 406, pp. 128-138, 2018.
- [190] Li, X.-L., Han, W.-P., Wu, J.-B., Qiao, X.-F., Zhang, J., & Tan, P.-H. Layer-Number Dependent Optical Properties of 2D Materials and Their Application for Thickness Determination. *Advanced Functional Materials*, 27(19), pp. 1604468,

2017. doi: <https://doi.org/10.1002/adfm.201604468>



- [191] Golla, D., Chatrakun, K., Watanabe, K., Taniguchi, T., LeRoy, B. J., & Sandhu, A. Optical thickness determination of hexagonal boron nitride flakes. *Applied Physics Letters*, 102(16), pp. 161906, 2013.
- [192] Li, H., Wu, J., Huang, X., Lu, G., Yang, J., Lu, X., Xiong, Q., & Zhang, H. Rapid and reliable thickness identification of two-dimensional nanosheets using optical microscopy. *ACS Nano*, 7(11), pp. 10344-10353, 2013.
- [193] Li, H., Lu, G., Yin, Z., He, Q., Li, H., Zhang, Q., & Zhang, H. Optical identification of single-and few-layer MoS₂ sheets. *Small*, 8(5), pp. 682-686, 2012.
- [194] Vu, Q. A., Fan, S., Lee, S. H., Joo, M.-K., Yu, W. J., & Lee, Y. H. Near-zero hysteresis and near-ideal subthreshold swing in h-BN encapsulated single-layer MoS₂ field-effect transistors. *2D Materials*, 5(3), pp. 031001, 2018.
- [195] Pierret, A., Mele, D., Graef, H., Palomo, J., Taniguchi, T., Watanabe, K., Li, Y., Toury, B., Journet, C., & Steyer, P. Dielectric permittivity, conductivity and breakdown field of hexagonal boron nitride. *Materials Research Express*, 9(6), pp. 065901, 2022.
- [196] Laturia, A., Van de Put, M. L., & Vandenberghe, W. G. Dielectric properties of hexagonal boron nitride and transition metal dichalcogenides: from monolayer to bulk. *npj 2D Materials and Applications*, 2(1), pp. 6, 2018. doi: 10.1038/s41699-018-0050-x
- [197] Choi, S. J., Kim, B.-K., Lee, T.-H., Kim, Y. H., Li, Z., Pop, E., Kim, J.-J., Song, J. H., & Bae, M.-H. Electrical and Thermoelectric Transport by Variable Range Hopping in Thin Black Phosphorus Devices. *Nano Letters*, 16(7), pp. 3969-3975, 2016. doi: 10.1021/acs.nanolett.5b04957
- [198] Han, M. Y., Brant, J. C., & Kim, P. Electron Transport in Disordered Graphene



- Nanoribbons. *Physical Review Letters*, 104(5), pp. 056801, 2010. doi: 10.1103/PhysRevLett.104.056801
- [199] He, G., Ghosh, K., Singisetti, U., Ramamoorthy, H., Somphonsane, R., Bohra, G., Matsunaga, M., Higuchi, A., Aoki, N., Najmaei, S., Gong, Y., Zhang, X., Vajtai, R., Ajayan, P. M., & Bird, J. P. Conduction Mechanisms in CVD-Grown Monolayer MoS₂ Transistors: From Variable-Range Hopping to Velocity Saturation. *Nano Letters*, 15(8), pp. 5052-5058, 2015. doi: 10.1021/acs.nanolett.5b01159
- [200] Pradhan, N. R., Rhodes, D., Memaran, S., Poumirol, J. M., Smirnov, D., Talapatra, S., Feng, S., Perea-Lopez, N., Elias, A. L., Terrones, M., Ajayan, P. M., & Balicas, L. Hall and field-effect mobilities in few layered p-WSe₂ field-effect transistors. *Scientific Reports*, 5(1), pp. 8979, 2015. doi: 10.1038/srep08979
- [201] Lee, S., Tang, A., Aloni, S., & Philip Wong, H. S. Statistical Study on the Schottky Barrier Reduction of Tunneling Contacts to CVD Synthesized MoS₂. *Nano Letters*, 16(1), pp. 276-281, 2016. doi: 10.1021/acs.nanolett.5b03727
- [202] Hwang, E. H., Adam, S., & Sarma, S. D. Carrier Transport in Two-Dimensional Graphene Layers. *Physical Review Letters*, 98(18), pp. 186806, 2007. doi: 10.1103/PhysRevLett.98.186806
- [203] Lee, G.-H., Yu, Y.-J., Cui, X., Petrone, N., Lee, C.-H., Choi, M. S., Lee, D.-Y., Lee, C., Yoo, W. J., Watanabe, K., Taniguchi, T., Nuckolls, C., Kim, P., & Hone, J. Flexible and Transparent MoS₂ Field-Effect Transistors on Hexagonal Boron Nitride-Graphene Heterostructures. *ACS Nano*, 7(9), pp. 7931-7936, 2013. doi: 10.1021/nn402954e
- [204] Lee, H. S., Park, S., Lim, J. Y., Yu, S., Ahn, J., Hwang, D. K., Sim, Y., Lee, J.-H., Seong, M.-J., Oh, S., Choi, H. J., & Im, S. Impact of H-Doping on n-Type TMD

- Channels for Low-Temperature Band-Like Transport. *Small*, 15(38), pp. 1901793, 2019. doi: <https://doi.org/10.1002/smll.201901793>
- [205] Suri, D., & Patel, R. S. Electron and thermal transport via variable range hopping in MoSe₂ single crystals. *Applied Physics Letters*, 110(23), pp. 233108, 2017. doi: 10.1063/1.4984953
- [206] Lu, E. C.-H., Cheng, C.-T., Li, L., & Lee, W.-L. Full electric-field tuning of the nonreciprocal transport effect in massive chiral fermions with trigonal warping. *Physical Review Research*, 3(3), pp. 033160, 2021. doi: 10.1103/PhysRevResearch.3.033160
- [207] Wakatsuki, R., Saito, Y., Hoshino, S., Itahashi, Y. M., Ideue, T., Ezawa, M., Iwasa, Y., & Nagaosa, N. Nonreciprocal charge transport in noncentrosymmetric superconductors. *Science Advances*, 3(4), pp. e1602390, 2017. doi: 10.1126/sciadv.1602390
- [208] Pang, C. S., Wu, P., Appenzeller, J., & Chen, Z. Thickness-Dependent Study of High- Performance WS₂-FETs With Ultrascaled Channel Lengths. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 68(4), pp. 2123-2129, 2021. doi: 10.1109/TED.2021.3058078