

Numerical study on the effects of processing parameters on nanostructure evolution grown by vapor-liquid-solid method

Bing-Hong Chen¹, Kun-Dar Li^{2*}

^{1,2} Department of Materials Science, National University of Tainan, Tainan, 700, Taiwan

^{2*} Email: kundar@mail.nutn.edu.tw

Abstract

Due to the features of simple equipment setup, high aspect ratio, and minimal defects, the vapor/liquid/solid process is widely used in the semiconductor processing and the fabrications of microelectromechanical system components. To thoroughly comprehend this technique, in this study a phase field model of a vapor/liquid/solid method is established to numerically rebuild the formation and evolution of surface morphologies during a deposition process. With the conditions of the anisotropy for a crystal system and the periodic arrangement of metal catalysts, different process parameters, such as supersaturation and nucleation rate, are considered to investigate their influence on the surface morphologies. In addition, the quantitative analysis of the surface morphologies for the simulation calculations are also implemented. The results of this study would help to better understand the principles of the surface morphology and evolution of nanostructures grown by the vapor/liquid/solid method, and provide a guidance for the development of a vapor/liquid/solid process.

Keywords: Numerical Simulation, Vapor/Liquid/Solid Method, Phase Field Model, Processing Parameter

* Corresponding author: kundar@mail.nutn.edu.tw

數值模擬製程參數對氣/液/固法生長奈米結構演化之影響

陳炳宏, 李昆達

國立臺南大學材料科學系

摘要

氣/液/固法製程具有設備簡單、大高寬比、缺陷少等特性，因而常用於半導體製程與微機電系統元件的製備。為闡述氣/液/固法製程技術原理，展現其優點與特性，本研究以數值模擬技術建立氣/液/固法之相場模型(phase field model)，重建基材表面之金屬催化劑受到反應氣體作用，奈米線生長之結構隨時間演化的過程。考量在材料晶體系統異向性與金屬催化劑於週期性排列情況下，透過改變不同製程參數，如過飽和度、成核速率參數等，探討其製程參數對微結構生長之影響，同時依據數值模擬結果進行定量分析。本研究結果有助於對氣/液/固法生長奈米線之形貌結構演化過程有更深入的了解，並提供氣/液/固製程技術開發方向的參考。

關鍵字：數值模擬、氣/液/固法、相場模型、製程參數

1. 前言

在近代電子產品的發展歷程中，人們一直在追求元件的高效能、小型化與低耗能，以滿足日常生活中的各種應用需求，進而促使現今科技的迅速發展與進步。當材料尺寸縮小至奈米等級或創造新的奈米結構，將可提高元件性能，為學術研究與實際應用帶來新發現。科學家針對奈米結構的獨特性，成功地將其合成出來並使用於實際產品之中。因此，奈米科技已廣泛地運用於現今各領域中，日常生活隨處可見它的蹤跡。各類奈米材料包括有金屬元素、硫化物、碳化物、氮化物和氧化物等等[1,2]。然而，從基礎科學研究到工業應用的轉換，需要對奈米尺寸材料的表面形貌、結構組成和成份，有更進一步的了解與精確控制。

奈米材料依其物理形態，可分為零維、一維與二維奈米材料。其中，一維奈米材料具有奈米級曲率半徑的極高表面積，和接近理論強度的機械性質。這些特性有利於在化學、光學、熱學、電學、磁學和機械等相關領域的應用。目前發展出多種不同的生長技術，可被用來作為一維奈米線的生長製程，包括如化學氣相沉積(chemical vapor deposition, CVD)、有機金屬化學氣相沉積(metalorganic chemical vapor deposition, MOCVD)、氣/固(V-S)法和氣/液/固(vapor-liquid-solid, V-L-S)法等[3-5]。這些一維奈米線結構的製造方法主要可分為兩大類型，分別是「自上而下」(top-down)和「由下而上」(bottom-up)。「自上而下」的製程方法一直是微電子(microelectronics)產業的基礎，但隨著元件尺寸依摩爾定律的持續縮小，使該製程方法變得越來越困難。由於微影和蝕刻技術受限於解析度的緣故，難以定義更小的微觀特徵，並使其奈米結構的品質下降。相對地，「由下而上」的技術則是藉由直接成長奈米結構的方式，不需經過微影蝕刻製程，因此可不受現有微影技術的限制，有機會製備尺寸更小的奈米結構，也提供了奈米材料不同的製程概念[6]。

金屬催化劑輔助之氣/液/固法生長機制是一種可合成直徑均勻、結晶性高和高品質奈米線的有效方法。儘管目前已有各種製程技術，成功運用於製造各類一維奈米結構，且每年的數量還在持續增長。對於製造一維奈米結構的反應機制，以及合成的基本過程仍未完全徹底理解。如何製備具有所需特定微觀結構的一維奈米材料，以及如何將功能性奈米結構整合到元件之中，猶是當前材料科學家面臨的難題之一。另一方面，隨著資訊科技日新月異，計算機運算能力也隨之大幅提升。如今已可透過電腦模擬計算方法來驗證隱藏於實驗結果背後，可能發生之成長機制及形貌結構演化過程，進一步能找到可精準控制形貌之製程參數條件。在過去文獻中，針對奈米結構生長常見的模擬方法有相場法(phase field method)、蒙特卡羅法(Monte Carlo method)、分子動力學(molecular dynamics)[7]等等。本研究採用相場模型建立氣/液/固法理論模型進行數值模擬，透過改變實驗上可能之製程參數變因進行討論，並針對模擬結果加以定量分析。同時，考慮在不同晶體系統下，其異向性的特徵對形貌結構的演化過程影響。本研究將有助於提升氣/液/固法製程技術及相關參數開發，增進氣/液/固法製程應用範圍。

2. 研究方法

2.1 理論模型

在氣/液/固法的沉積過程中，藉由預先在基板鍍上貴金屬，經加熱使貴金屬與沉積原子形成液態合金。隨後通入帶有欲沉積原子的反應氣體，使沉積原子在液態合金中的濃度達過飽和並析出，沉積原子析出後會在基板和液態合金界面進行沉積與生長。本研究以成分場描述系統中，沉積原子 $c_a(x, t)$ 隨時間動態演化之過程，以觀察形貌結構之動態變化。 c_a 定義為單位體積內的沉積原子濃度，並以濃度分率表示($0 \leq c_a \leq 1$)。當 c_a 趨近於1，代表沉積物濃度極高，視為高密度固相沉積物；而當 c_a 趨近於0時，代表沉積物濃度極低，視為空位無沉積。本模型中基材濃度 c_s 及液態合金 c_l 以上述相同方法定義之。本研究透過偏微分方程式，描述空間中沉積物濃度隨時間的變化，並結合原子團簇與相分離之擴散行為，建立氣/液/固法之數值模型。由沉積物濃度的成分場 $c_a(x, t)$ 建立基礎系統總自由能如下所示[8]:

$$G = \int_V \left\{ \begin{aligned} & \left[(1 - c_s)(1 - c_l) \left(g(c_a) + \frac{\gamma_{a-v}^2}{2} |\nabla c_a|^2 \right) \right] \\ & + \left[(1 - c_a)(1 - c_l) \left(g(c_s) + \frac{\gamma_{s-v}^2}{2} |\nabla c_s|^2 \right) \right] \\ & + \left[(1 - c_a)(1 - c_s) \left(g(c_l) + \frac{\gamma_{l-v}^2}{2} |\nabla c_l|^2 \right) \right] \\ & + \left[(c_s) \frac{\gamma_{a-s}^2}{2} |\nabla c_a|^2 \right] + \left[(c_l) \frac{\gamma_{a-l}^2}{2} |\nabla c_a|^2 \right] \\ & + \left[(1 - c_a)(c_l) \left(\frac{\gamma_{s-l}^2}{2} |\nabla c_s|^2 \right) \right] \end{aligned} \right\} dV \quad (2-1)$$

在方程式(2-1)中，系統總自由能包含系統混和自由能與界面能，其中 $g(c_a)$ 為沉積物原子之系統混合自由能， $g(c_l)$ 為液態金屬原子之系統混合自由能，而 $g(c_s)$ 為基材原子之系統混合自由能。根據不同成分相的接觸會形成不同的界面能，界面能與各相之間的交互作用有關，在本研究中包含沉積物相、基材相、液相及氣相，分別以 a 、 s 、 l 和 v 表示。四個相的接觸會產生六個界面能，分別表示為 γ_{a-v} 、 γ_{s-v} 、 γ_{l-v} 、 γ_{a-s} 、 γ_{a-l} 、 γ_{s-l} ，用以描述四相彼此之間的界面能係數。此外，本研究採用規則溶液(Regular solution)的數學形式描述系統混合自由能，其成份與系統混合自由能之關係式可表示為[9]:

$$g(c_a) = g_a c_a + g_v(1 - c_a) + N k_B T [c_a \ln c_a + (1 - c_a) \ln(1 - c_a)] + N \Omega c_a(1 - c_a) \quad (2-2)$$

其中 g_a 為單位體積之沉積原子莫耳自由能， g_v 為單位體積之空孔莫耳自由能， N 為單位體積內之原子個數， k_B 為波茲曼常數， T 為絕對溫度。 $g(c_s)$ 基材原子的系統混合自由能與 $g(c_l)$ 液態金屬原子的系統混合自由能同上述式(2-1)形式表示。在方程式(2-2)中等式右邊中括弧內為系統混合熵的貢獻，其餘各項和則為系統之混合焓。藉由成份相的化學位勢梯度差 $\mu_{c_a} = \partial G / \partial c_a$ ，使沉積物原子產生擴散行為，析出物得以形成及演化。其中， N 為每單位體積中沉積原子個數，原子擴散驅動力(Driving force, P)為生成物於每單位距離內系統自由能變化，可表示為:

$$P = \frac{-1}{N} \nabla \left(\frac{\partial G}{\partial c_a} \right) \quad (2-3)$$

若 J 為擴散原子流量，此擴散流量會受到沉積原子間因濃度差產生的化學位勢變化和生成物的擴散遷移率 M 所影響，可表示為:

$$J = MP \quad (2-4)$$

結合(2-3)與(2-4)公式，得到描述系統中生成物濃度之擴散行為，可表示為：

$$J = -\frac{M_{c_a}}{N} \nabla \left(\frac{\partial G}{\partial c_a} \right) \quad (2-5)$$

最後，將擴散流量代入質量守恆方程式，並加入沉積來源項 S ，如下：

$$N \frac{\partial c_a}{\partial t} = -\nabla \cdot J + S \quad (2-6)$$

整合上述方程式(2-5)和(2-6)後，建立完整沉積物原子的擴散控制方程式[9]，此方程式亦可用於描述二元成份場之相分離：

$$\frac{\partial c_a}{\partial t} = \frac{1}{N^2} \nabla \cdot M_a \nabla \left(\frac{\partial G}{\partial c_a} \right) + \frac{S}{N} \quad (2-7)$$

其中，(2-7)式的右邊 $\frac{S}{N}$ 為沉積來源項，在本模型中為單位時間內的總沉積量。由沉積動力學來考量，當引入沉積位置及沉積機率後，在不同界面上之沉積速率表示如下：

$$\frac{S}{N} = \{[v_l c_l |\nabla c_a|^2] + [v'_l c_l |\nabla c_s|^2] + [v_v (1 - c_l)(1 - c_s) |\nabla c_a|^2] + [v_s (1 - c_a)(1 - c_l) |\nabla c_s|^2]\} \quad (2-8)$$

式中 v_l 、 v'_l 、 v_v 與 v_s 分別表示沉積物來自於液相、基材/液相界面、氣相、基材/氣相界面之沉積速率。

由於二元成分相間界面能 γ 的不同，上述擴散方程式亦可模擬不同晶體結構對稱性之沉積原子行為，包含不具晶體對稱性之非晶材料等向性擴散(Isotropy diffusion)與結晶材料的異向性擴散(Anisotropy diffusion)行為。考慮非晶結構或無特定生長方向之晶體，其沉積原子等向性擴散會受到系統總自由能的變化影響，進一步將系統總自由能對成分作微分表示為：

$$\begin{aligned} \frac{\partial c_a}{\partial t} = \frac{M_a}{N^2} \nabla^2 \{ & [(1 - c_s)(1 - c_l) \frac{\partial w(c_a)}{\partial c_a}] + \{[(1 - c_s)(1 - c_l) \cdot \gamma_{a-v}^2 + [c_s \cdot \gamma_{a-s}^2] + [c_l \cdot \\ & \gamma_{a-l}^2]\} \nabla^2 c_a + \{[(-1 - c_l)) \frac{\gamma_{s-v}^2}{2} + [(-c_l)) \frac{\gamma_{s-l}^2}{2}]\} |\nabla c_s|^2 + [(-1 - c_s))(\omega(c_l) + \\ & \frac{\gamma_{l-v}^2}{2} |\nabla c_l|^2)] + [(-1 - c_l))\omega(c_s)]\} + \frac{S}{N} \end{aligned} \quad (2-9)$$

當基材為非晶質材料時，系統為等向性的界面能，可將 γ 視為常數，使得原子均勻的擴散，沒有特定的擴散方向。但實際上，大部分的基材為晶體結構，其界面自由能為空間方向的函數，導致其原子有特定擴散方向。為了要在模型中描述異向性界面自由能，將直角座標系 (c_{ax}, c_{ay}, c_{az}) 轉換為球座標系 (γ, θ, Φ) ，以方便描述空間方向函數。其中 c_{ax} 、 c_{ay} 、 c_{az} 分別為生成物於 x 軸、 y 軸和 z 軸方向之濃度梯度的投影，旋轉角 θ 為晶面法線在 xy 平面上的投影與 x 軸之夾角、天頂角 Φ 則是晶面法線與 $x-y$ 平面法線方向的夾角。本研究討論 $\{111\}$ 晶體系統，其對應之異向性界面能模型如下式所示：

$$\gamma_{\{111\}}(\theta, \Phi) = \gamma_\epsilon \left[(1 - 3\lambda) \left(1 - \frac{4\lambda}{1-3\lambda} \left(\sin^4 \Phi \cdot \left(\sin^4 \left(\frac{\omega}{4} \theta \right) + \cos^4 \left(\frac{\omega}{4} \theta \right) \right) + \cos^4 \Phi \right) \right) \right] \quad (2-10)$$

其中 γ_0 與 λ 分別代表平均表面能和異向性強度、 ω 表示在 xy 平面的晶體對稱模數。當 $\omega = 4$ 時，晶體為四重對稱； $\omega = 6$ 時，代表六重對稱之晶體。不同的晶體對稱模數可建立三

維的異向性表面能，呈現八面體晶體結構或十二面體型晶體結構。

考慮不同反應物對基板不同晶面有不同的成長速率，將成長速率之異向性條件加入沉積來源項中。本研究以討論<111>方向為目標，其數學表達式為[10]:

$$\varepsilon_{g\langle 111 \rangle}(\theta, \Phi) = \varepsilon_g [(1 + 66\eta \times (\sin \Phi)^4 \times (\cos \Phi)^2 \times (\sin \theta)^2 \times (\cos \theta)^2)] \quad (2-11)$$

式中 ε_g 為平均成長速率、 η 為異向性強度。使沉積來源項成為:

$$\frac{S}{N} = \varepsilon_{g\langle 111 \rangle}(\theta, \Phi) \{ [v_l c_l |\nabla c_a|^2] + [v'_l c_l |\nabla c_s|^2] + [v_v (1 - c_l)(1 - c_s) |\nabla c_a|^2] + [v_s (1 - c_a)(1 - c_l) |\nabla c_s|^2] \} \quad (2-12)$$

在理論模型中，各數值參數可以根據實際上不同的實驗條件做調整，如調整模型來源項之 v_l 、 v'_l 、 v_v 值，以呼應於實驗中的過飽和速率、成核速率與反應物濃度的改變。同時，修改模型中異向性界面能和成長取向模型之條件，便可更清楚了解氣/液/固法生長之表面形貌機制與各項變因對其演化之影響。

2.2 數值計算方法

本研究針對空間及時間進行數值差分計算，計算每一步正規劃時間內之數值變量，模擬氣/液/固法沉積生長行為。透過反覆迭代計算的過程，建立氣/液/固法之沉積過程與形貌演化，最後將數值計算結果以影像輸出，重現其沉積物形貌生成與變化，並進行定量分析。同時，改變不同計算參數，模擬不同氣/液/固法生長條件，以分析討論不同製程參數對生長機制與形貌演化之影響。

2.2.1 基材設定

本研究為探討氣/液/固法生長機制與成長模式，設計 $60 \times 60 \times 60$ 的網格空間，模型設定 $z=0$ 處為基材表面，將基材濃度梯度設置為高斯分布，使基材微觀結構呈現瀾散型界面。基材數值計算之高斯分布方程式如下所示:

$$c_s(z) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(\frac{-z^2}{2\sigma^2}\right) \quad (2-13)$$

其中， σ^2 為變異數強度，並取 σ 為 0.4199。當 $z=0$ 時，具有最大的基材濃度值 $c_s=0.95$ 。

2.2.2 金屬液滴設定

針對氣/液/固法理論模型，在基板界面上建立一金屬濃度連續球形場變量，以模擬金屬球在基板表面作用區域，此球形且濃度由中心位置 (x_i, y_i, z_i) 向外遞減為 1~0 的三維金屬球相場 (c_l) ，如下所示:

$$c_l = \exp\left[-\frac{(x-x_i)^2 + (y-y_i)^2 + (z-z_i)^2}{2\sigma_i}\right] \quad (2-14)$$

其中 $\sigma_i = \frac{r_i^2}{(-2)\ln(0.5)}$ 為尺規參數，可使金屬相場界面處 $c_l=0.5$ ，對應為金屬球半徑 r_i 之位置。

2.2.3 數值界面

為觀察沉積過程完整之形貌演化，在圖像顯示以 0.5 為判斷之基準。顯示所有沉積物濃度大於 0.5 的位置，並以沉積原子濃度為 0.5 之等位面定義沉積物表面。

2.3 定量分析

2.3.1 平均柱高

在生長過程中，奈米線的平均生長高度(average height)隨時間的變化率即為生長速率。因此，追蹤奈米線的平均沉積高度可獲得沉積速率。平均柱高的計算方式如下[11]:

$$\bar{h} = \frac{1}{n_x \cdot n_y} \sum_{x=1}^{n_x} \sum_{y=1}^{n_y} h(x, y) \quad (2-15)$$

$h(x, y)$ 為水平座標上表面位置的高度， n_x, n_y 分別為 x 軸及 y 軸上模擬空間網格總數。

2.3.2 寬度與高寬比

為了計算空間中的奈米柱寬度 w ，首先建立函數 $q(x, y, z)$ 條件，以判定座標所對應的相。若是固相為 1、液相為 0：

$$q(x, y, z) = \begin{cases} 1, & c'_a \geq 0.5 \\ 0, & c'_a < 0.5 \end{cases} \quad (2-16)$$

接著以條件函數計算 $z = h$ 上的固相面積分率 A ，其中 h 為柱高：

$$A = \frac{1}{n_x \cdot n_y} \sum_{x=1}^{n_x} \sum_{y=1}^{n_y} q(x, y, h) \quad (2-17)$$

透過面積分率計算橫截面積，計算其幾何直徑獲得寬度 w ：

$$w = 2 \times \sqrt{\frac{n_x \cdot n_y \cdot A^*}{\pi}} \quad (2-18)$$

最後計算出高寬比 H :

$$H = h/w \quad (2-19)$$

3. 結果與討論

本研究透過相場法建立氣/液/固法模型，並於改變不同計算參數進行一系列數值模擬。首先討論等向性的系統下，分別調整不同製程參數，包括過飽和速率、成核速率等，探討其製程參數對於氣/液/固法生長奈米狀結構之影響。接著討論在不同材料特性，如 {111} 晶體系統下，當製程參數變化時，對其生長機制與結構形貌演化之影響。

圖 3-1 至圖 3-3 為三種沉積相與金屬催化劑相間之不同沉積速率(v_l)大小，等向性奈米線沉積之表面形貌與演化過程數值模擬結果。圖 3-1 為中等沉積奈米線速率($v_l=0.14$)之奈米線表面形貌演化過程。由圖中可知，在模擬生長初期由於反應氣體原子吸附於金屬催化劑表面，當沉積原子濃度達到過飽和後，沉積原子擴散至金屬催化劑與基板界面析出成核，此時奈米線沉積形貌開始形成，如圖 3-1(a)-(b)所示。當沉積製程進行至中後期階段，由於沉積物奈米線已析出，沉積原子藉由金屬催化劑表面持續生成，使得金屬催化劑和沉積物間界面不斷的析出堆積，使得沉積物奈米線高度逐漸增加，如圖 3-1(c)-(f)所示。沉積奈米線形貌呈現圓柱狀，主要是因為等向性晶體系統，其原子排列無特定方向性，為使沉積物表面積最小而形成圓柱奈米線。

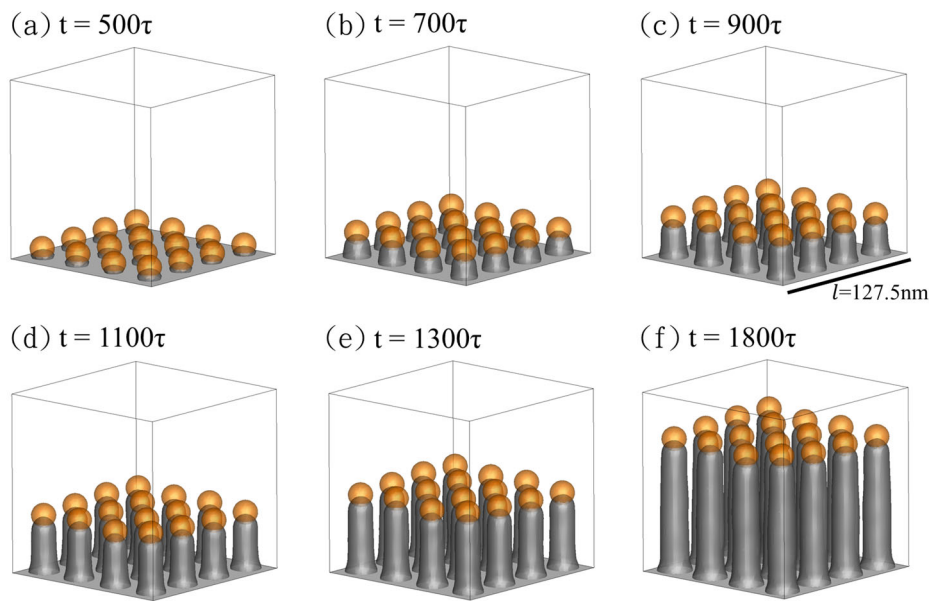


圖 3-1 數值模擬三維氣/液/固法等向性沉積奈米線結構之表面形貌及演化過程。(v_l = 0.14)

當改變不同沉積相與金屬催化劑相間之沉積速率(v_l)時，圖 3-2 所示為等向性高沉積速率($v_l = 0.16$)之奈米線表面形貌演化數值模擬，而圖 3-3 則為等向性低沉積速率($v_l = 0.12$)之奈米線形貌演化之模擬結果。由模擬結果可知，在初期的成核成長過程中，高沉積速率($v_l = 0.16$)相較於低沉積速率($v_l = 0.12$)之奈米線生長存在些微的差異，高沉積速率奈米線之表面形貌高度會略高一些，如圖 3-2(a)與圖 3-3(a)中所示。當沉積模擬進行至中後期，高沉積速率沉積物之成長速度相較於低沉積奈米線速率會更為明顯一些，如圖 3-2(b)-(f)與圖 3-3(b)-(f)所示。除了在奈米線成核成長速率不同外，不同之沉積相與金屬催化劑相間沉積速率(v_l)大小對於奈米線形貌並沒有產生太大的影響，如其奈米線的直徑或寬度。

為了能更清楚呈現製程參數對奈米線表面形貌生長之影響，圖 3-4 所示為上述不同沉積相與金屬催化劑相間沉積速率(v_l)模擬結果的定量分析。從圖中可看到透過調整沉積相與金屬催化劑相間之沉積速率(v_l)大小，對整體奈米線生長形貌之平均柱高與高寬比造成的影響。當沉積相與金屬催化劑相間沉積速率(v_l)改變時，主要影響奈米線沉積之軸向生長。奈米線沉積速率(v_l)越大，其奈米線之平均柱高增加率越大，如圖 3-4(a)所示。而圖 3-4(b)為奈米線平均寬度之定量分析，從圖中可看到奈米線沉積速率(v_l)的大小，對奈米線平均寬度的影響非常微小。無論是提高沉積速率(v_l)或是降低沉積速率(v_l)，其奈米線平均寬度之定量曲線幾乎重疊。圖 3-4(c)為沉積奈米線高寬比之定量分析結果。圖中得知，提高奈米線沉積速率(v_l)，有助於提升其奈米線之高寬比，改變其奈米線形貌。反之，若降低奈米線沉積速率(v_l)，情況則會相反。

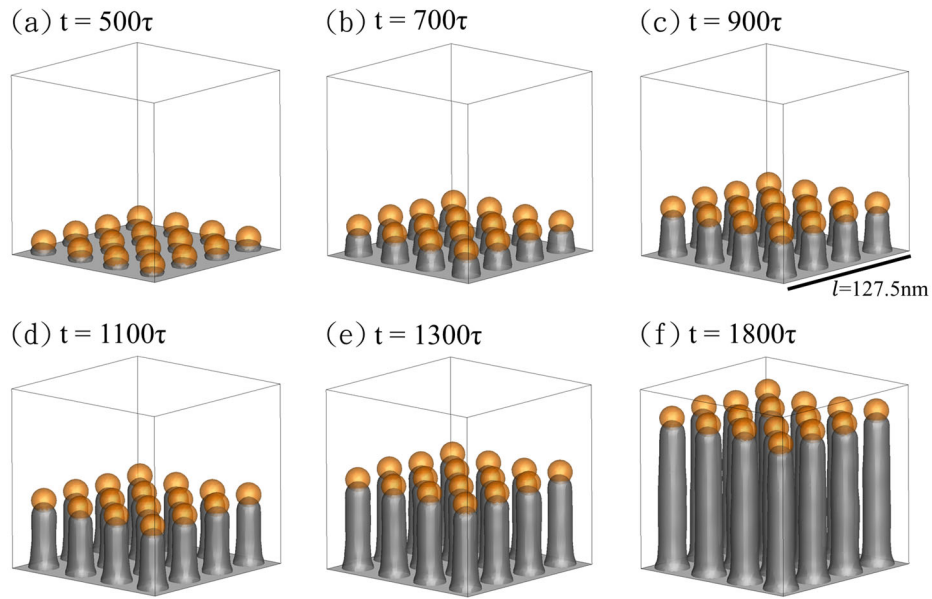


圖 3-2 數值模擬三維氣/液/固法等向性沉積奈米線結構於高沉積相與金屬催化劑相間沉積速率($v_l = 0.16$)之表面形貌及演化過程

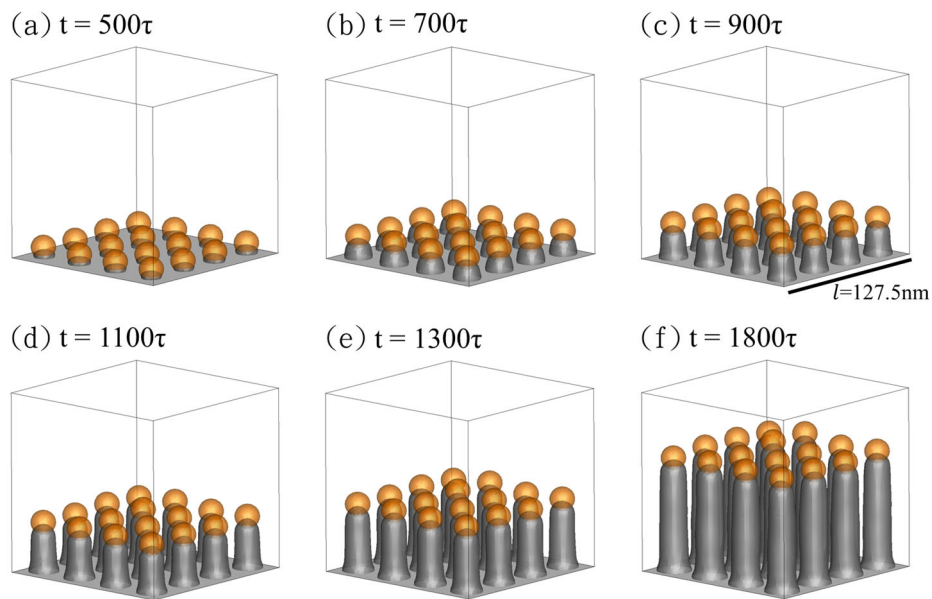


圖 3-3 數值模擬三維氣/液/固法等向性沉積奈米線結構於低沉積相與金屬催化劑相間沉積速率($v_l = 0.12$)之表面形貌及演化過程

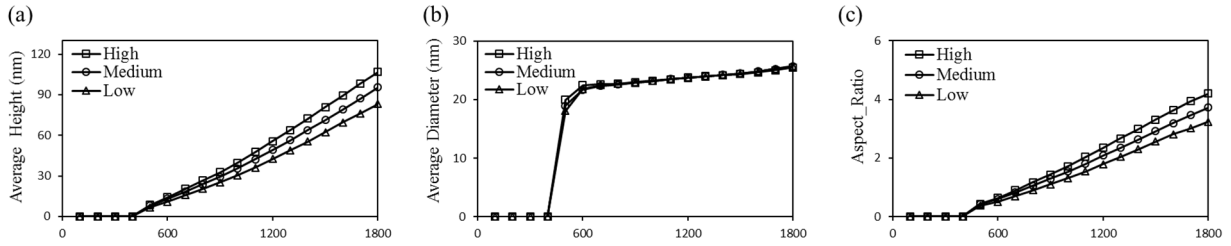


圖 3-4 沉積相與金屬催化劑相間沉積速率(v_i)對等向性氣/液/固法沉積奈米線之定量分析圖，(a)平均柱高、(b)平均寬度、(c)高寬比

由上述討論得知不同沉積相與金屬催化劑相間之沉積速率(v_i)，造成奈米線沉積於軸向生長產生不同生長速率。接著針對基板與金屬催化劑相間之沉積速率(v_i')，透過改變沉積物於基板與金屬催化劑相間之沉積速率快慢，探討不同沉積速率(v_i')對氣/液/固法沉積奈米線結構之表面形貌的影響。相較於圖 3-1 之中等奈米線沉積速率($v_i'=0.02$)，圖 3-5、圖 3-6 分別為兩種不同基板與金屬催化劑相間沉積速率($v_i'=0.04$ 、 0.01)之等向性奈米線沉積表面形貌與演化過程數值模擬結果。圖 3-5 為等向性高基板與金屬催化劑相間沉積速率($v_i'=0.04$)之表面形貌演化結果。從模擬結果得知，沉積物初期奈米線沉積速率相較於低基板與金屬催化劑相間沉積速率($v_i'=0.02$ 或 0.01)，更早形成於基板和金屬催化劑之間，如圖 3-5(a)與圖 3-6(a)所示，表示在此製程條件主要影響沉積物之成核速率。在數值模擬中後期可得知，高基板與金屬催化劑相間沉積速率所形成之沉積物其表面形貌高度，相較於低基板與金屬催化劑相間沉積速率之柱高都要大，如圖 3-5(b)-(f)與圖 3-6(b)-(f)所示。在後期較高的奈米線是因有較長的奈米線生長時間所導致。

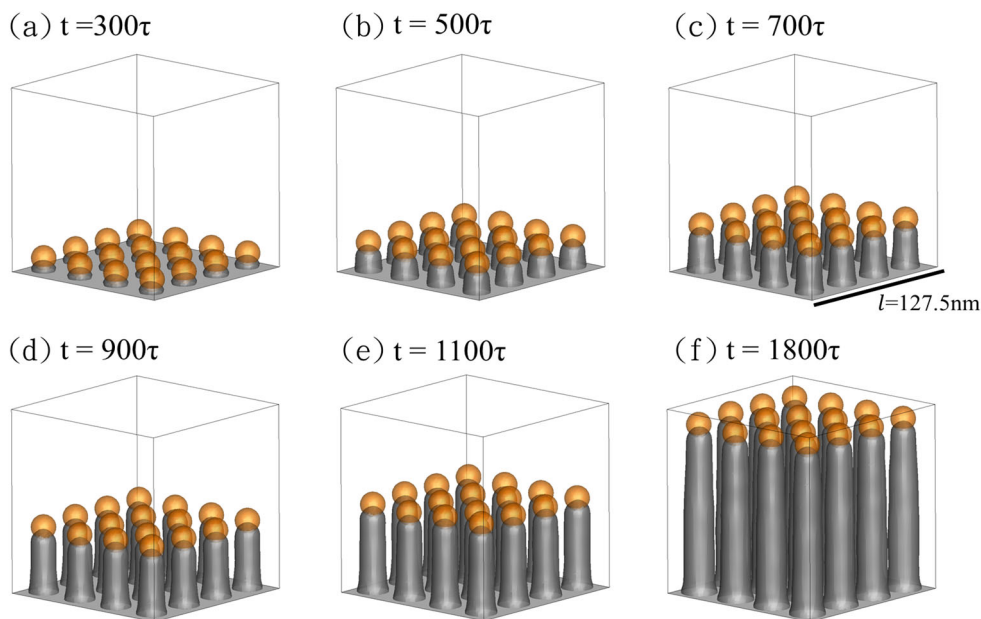


圖 3-5 數值模擬三維氣/液/固法等向性奈米線沉積於高基板與金屬催化劑相間沉積速率($v_i'=0.04$)之表面形貌及演化過程

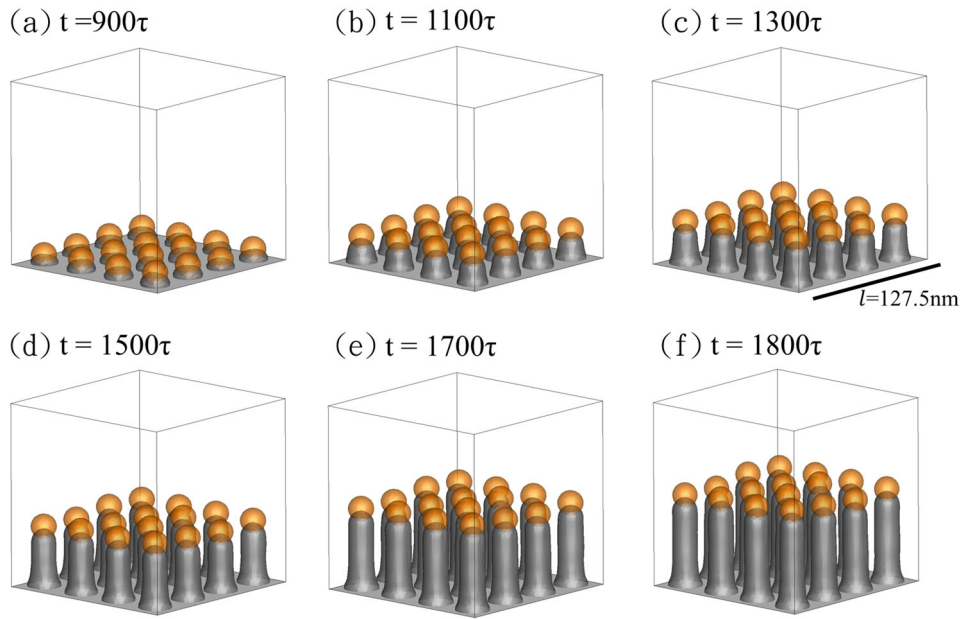


圖 3-6 數值模擬三維氣/液/固法等向性奈米線沉積於低基板與金屬催化劑相間沉積速率 ($v' = 0.01$) 之表面形貌及演化過程

圖 3-7 為不同之基板與金屬催化劑相間沉積速率(v')數值模擬結果之定量分析。由圖可更清楚得知，提高基板與金屬催化劑相間沉積速率(v')，僅會改變沉積物初始成核時間，而不會造成軸向或徑向生長速度改變。其平均柱高及寬度之成長曲線，呈現線性比例的水平平移，如圖 3-7(a)、(b)所示。同時，奈米線表面形貌之高寬比定量分析結果趨勢也與平均柱高及寬度一致，如圖 3-7(c)。

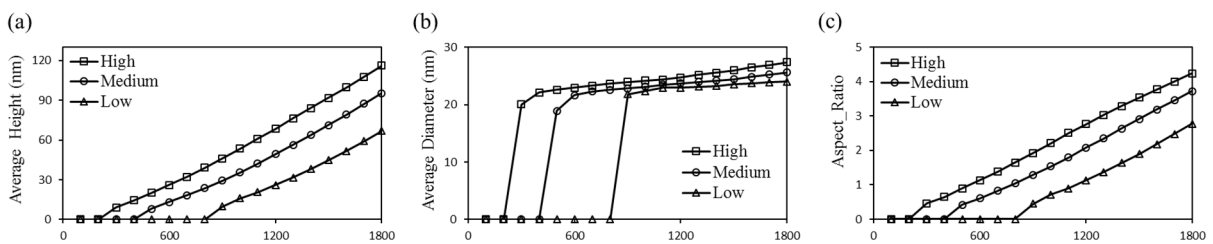


圖 3-7 基板與金屬催化劑相間之沉積速率(v')對等向性氣/液/固法沉積奈米線之定量分析圖，(a)平均柱高、(b)平均寬度、(c)高寬比

接著討論不同晶體系統 $\{111\}$ 對於奈米線生長之表面形貌演化影響。主要是理論模型中，在沉積擴散項加入 $\{111\}$ 異向性條件，並且考慮沉積物 $\langle 111 \rangle$ 異向性的生長方向，其沉積奈米線表面形貌生長演化之電腦模擬結果，如圖 3-8 所示。在模擬初期即可看出，由於沉積物的晶體系統與成長方向相同，透過金屬催化劑界面生長的奈米線從成核階段至析出成長階段，其表面形貌皆呈現四角柱形貌，如圖 3-8(a)-(b)所示。到了中後期階段，隨著在金屬催化劑和沉積物間持續的析出，使得奈米柱形貌越為明顯，如圖 3-8(c)-

(f)。圖 3-9 與圖 3-10 分別為大小不同的沉積相與金屬催化劑相間沉積速率(v_l)其異向性沉積奈米線表面形貌與演化過程之數值模擬結果，探討此沉積速率(v_l)參數對異向性系統之影響。圖 3-9 為高沉積相與金屬催化劑相間沉積速率($v_l = 0.2$)，由模擬結果得知，沉積物初期的成核成長過程，除了四角柱異向性的特徵類似外，相較於低沉積相與金屬催化劑相間沉積速率($v_l = 0.16$)之模擬結果，如圖 3-10(a)所示，沉積物外觀有些微的差異，其奈米柱的高度有略高一些，如圖 3-9(a)所示。在模擬中後期可發現高沉積速率(v_l)，如圖 3-9(b)-(f)所示，相較於低沉積速率(v_l)，如圖 3-10(b)-(f)所示，其奈米柱成長速度的增加更為明顯，同時四角奈米柱的沉積物一樣清晰可辨。

圖 3-11 為異向性系統不同沉積相與金屬催化劑相間沉積速率(v_l)之定量分析。圖 3-11 顯示在異向性系統中，透過調整沉積相與金屬催化劑相間沉積速率(v_l)的大小，對於整體奈米線形貌之平均柱高與高寬比均會造成影響。類似於等向性系統，改變沉積相與金屬催化劑相間沉積速率，主要影響奈米線之軸向生長。當奈米線沉積速率(v_l)越大時，其奈米線之平均柱高越大，如圖 3-11(a)所示。而從圖 3-11(b)之平均寬度定量分析可知，沉積相與金屬催化劑相間沉積速率(v_l)大小，對平均奈米柱寬度的影響微乎其微。無論是提高或是降低沉積速率，平均寬度之曲線幾乎重疊。由圖 3-11(c)奈米柱之高寬比定量分析結果得知，提高沉積相與金屬催化劑相間沉積速率(v_l)，有助於提升其奈米柱之高寬比。反之，若降低沉積相與金屬催化劑相間沉積速率(v_l)，則會使奈米柱之高寬比降低。

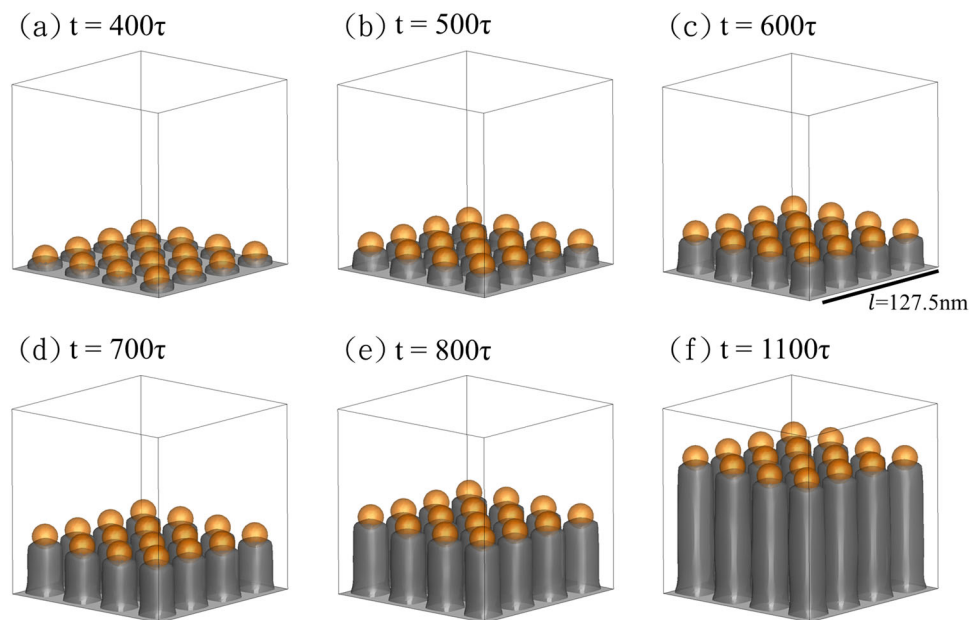


圖 3-8 數值模擬三維氣/液/固法{111}晶體系統 $\langle 111 \rangle$ 方向異向性沉積之奈米線結構表面形貌及演化過程($v_l = 0.18$)

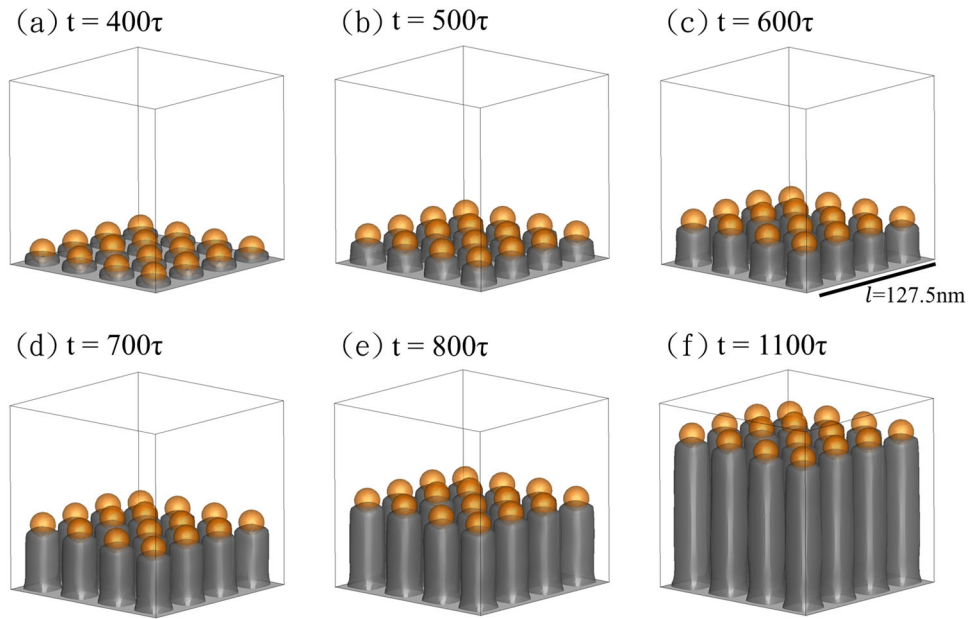


圖 3-9 數值模擬三維氣/液/固法高沉積相與金屬催化劑相間沉積速率($v_l = 0.2$)於 $\{111\}$ 晶體系統 $\langle 111 \rangle$ 方向異向性沉積之奈米線結構表面形貌及演化過程

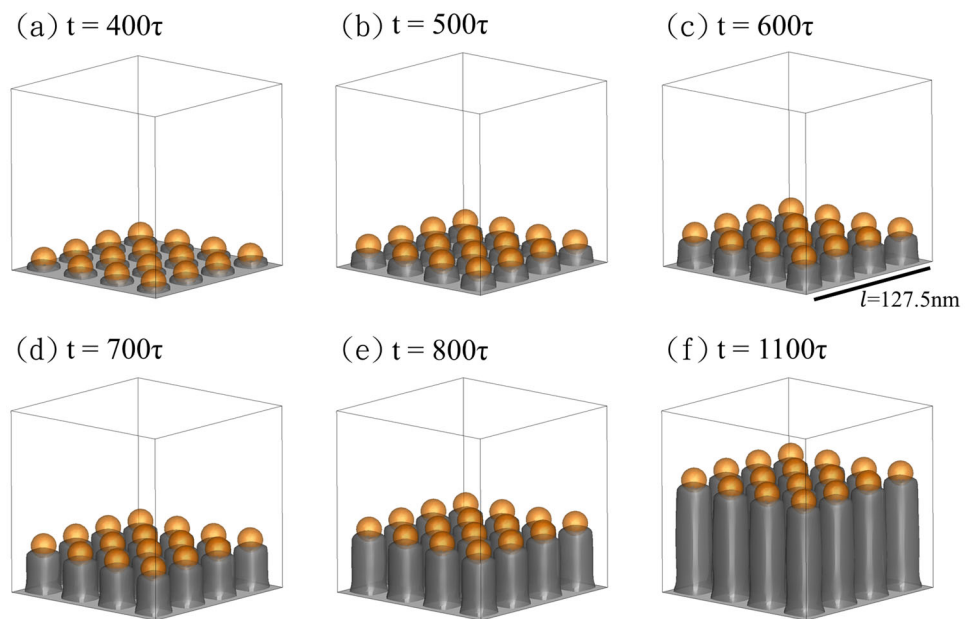


圖 3-10 數值模擬三維氣/液/固法低沉積相與金屬催化劑相間沉積速率($v_l = 0.16$)於 $\{111\}$ 晶體系統 $\langle 111 \rangle$ 方向異向性沉積之奈米線結構表面形貌及演化過程

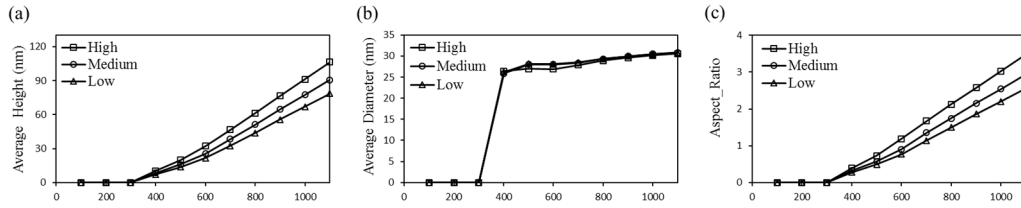


圖 3-11 沉積相與金屬催化劑相間沉積速率(v_l)對氣/液/固法於 $\{111\}$ 晶體系統 $\langle 111 \rangle$ 方向異向性沉積奈米線之定量分析，(a)平均柱高、(b)平均寬度、(c)高寬比

最後針對 $\{111\}$ 晶體系統之不同基板與金屬催化劑相間沉積速率(v_l)，在異向性擴散與成長下，對氣/液/固法沉積奈米線結構演化的影響。圖 3-12 與圖 3-13 分別為大小不同之基板與金屬催化劑相間沉積速率(v_l)，異向性沉積奈米線表面形貌與演化過程數值模擬結果。圖 3-12 為異向性高基板與金屬催化劑相間沉積速率($v_l = 0.04$)之表面形貌演化圖，由模擬結果得知在沉積初期，如圖 3-12(a)所示，相較於低基板與金屬催化劑相間沉積速率($v_l = 0.01$)，如圖 3-13(a)，具有四角柱特徵形貌之沉積物較早形成於金屬催化劑和基板之間。在模擬中後期，高基板與金屬催化劑相間沉積速率之奈米柱表面形貌高度，如圖 3-12(b)-(f)所示，比低基板與金屬催化劑相間沉積速率之奈米柱還要高，如圖 3-13(b)-(f)，主要原因是具有較長的成長時間。另外，值得注意的是在異向性成長的作用下，與具有相同製程參數的等向性沉積過程相比，異向性沉積奈米柱也是比等向性沉積奈米柱要來的高，如圖 3-5 與圖 3-6 所示。

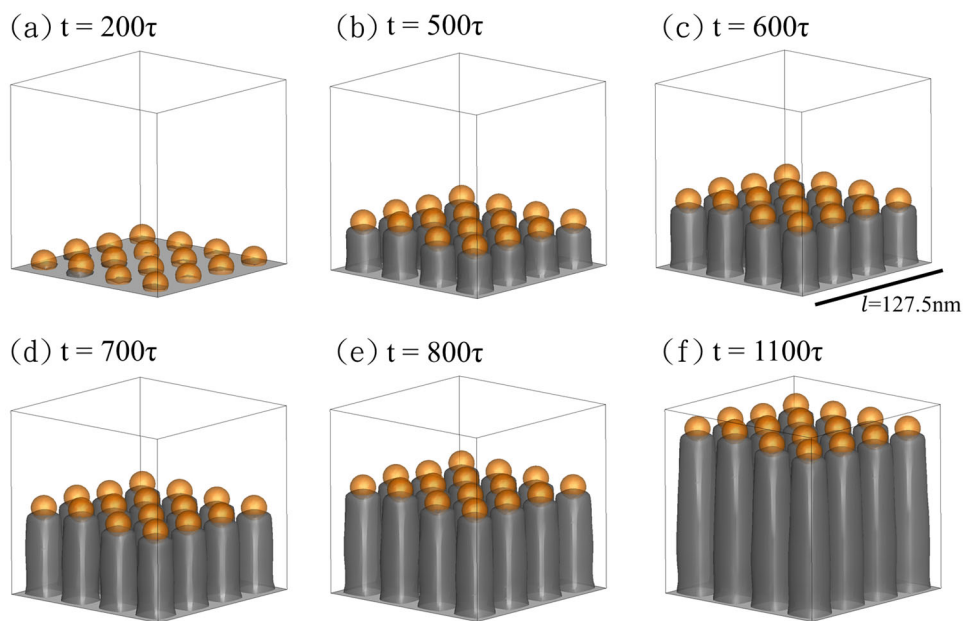


圖 3-12 數值模擬三維氣/液/固法高基板與金屬催化劑相間沉積速率($v_l = 0.04$)於 $\{111\}$ 晶體系統 $\langle 111 \rangle$ 方向異向性沉積之奈米線結構表面形貌及演化過程

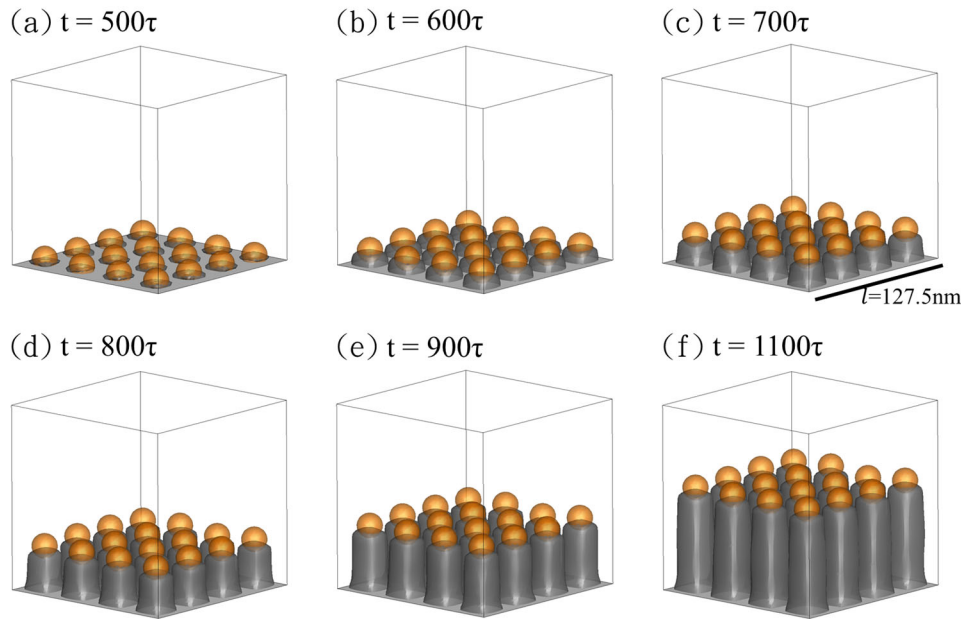


圖 3-13 數值模擬三維氣/液/固法低基板與金屬催化劑相間沉積速率($v_l = 0.01$)於 $\{111\}$ 晶體系統 $\langle 111 \rangle$ 方向異向性沉積之奈米線結構表面形貌及演化過程

圖 3-14 為不同基板與金屬催化劑相間沉積速率(v_l)模擬結果之定量分析。依據圖中分析曲線可清楚顯示，提高基板與金屬催化劑相間沉積速率(v_l)僅會改變沉積物初始成核時間，使得其奈米柱生長曲線水平移動，不會造成軸向或徑向生長速度的明顯改變。平均柱高及寬度成長曲線，與其參數設定呈現線性比例增加，如圖 3-14(a)、(b)所示。而奈米柱之高寬比定量分析結果趨勢，也與平均柱高及寬度類似，如圖 3-14(c)。

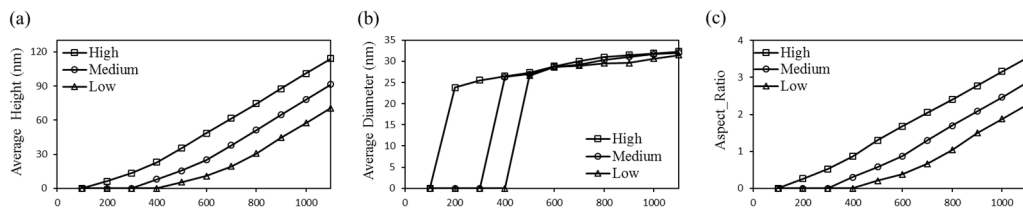


圖 3-14 基板與金屬催化劑相間沉積速率(v_l)對氣/液/固法 $\{111\}$ 晶體系統 $\langle 111 \rangle$ 方向異向性沉積奈米線之定量分析，(a)平均柱高、(b)平均寬度、(c)高寬比

4. 結論

本研究採用相場法建立氣/液/固法沉積之理論模型，重現氣/液/固法沉積製程之表面形貌演化過程。根據氣/液/固法金屬催化劑、基板及沉積物之生長作用機制，探討等向與異向性系統，其沉積物成核成長速率、過飽核速率對奈米線形貌形成及演化過程的影響，並分別針對其平均柱高、平均寬度與高寬比進行定量分析。改變沉積相與金屬催

化劑相間沉積速率(v)，會加速沉積物結晶析出與沉積的速度，其奈米線的表面形貌也會較細長。隨著模擬時間增長，生長速率差異會越加明顯。定量分析顯示此沉積速率大小主要影響奈米線之軸向成長和高寬比，對於橫向生長之影響微乎其微。而基板與金屬催化劑相間沉積速率(v')主要與金屬催化劑於初始過飽和速率有直接相關，當提高基板與金屬催化劑相間沉積速率時，將使得沉積物更早成核於金屬催化劑和基板間。其定量分析結果顯示基板與金屬催化劑相間沉積速率主要影響沉積物奈米線初始成核速率，並不會造成生長速率有明顯的改變。

參考文獻

- [1] E. Kim, J. Rho, S.g. Ryu, et al., "Length-controlled and selective growth of individual indium nitride nanowires by localized laser heating," *Applied Physics Express*, vol. 12, no. 5, 056501, 2019.
- [2] J. Song, and Z. Yong, "Vertically aligned silicon carbide nanowires/reduced graphene oxide networks for enhancing the thermal conductivity of silicone rubber composites," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 133, 105873, 2020.
- [3] C.-B. Chang, C.-Y. Tsai, K.-T. Chen, and H.-Y. Tuan, "Solution-Grown Phosphorus-Hyperdoped Silicon Nanowires/Carbon Nanotube Bilayer Fabric as a High-Performance Lithium-Ion Battery Anode," *ACS Applied Energy Materials* vol. 4, no. 4, pp. 3160-3168, 2021.
- [4] C. Baratto, S. Todros, G. Faglia, et al., "Luminescence response of ZnO nanowires to gas adsorption," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 140, no. 2, pp. 461-466, 2009.
- [5] I. Regolin, C. Gutsche, A. Lysov, et al., "Axial pn-junctions formed by MOVPE using DEZn and TESn in vapor-liquid-solid grown GaAs nanowires," *Journal of Crystal Growth*, vol. 315, no. 1, pp. 143-147, 2011.
- [6] H.J. Joyce, Q. Gao, H.H. Tan, et al., "III-V semiconductor nanowires for optoelectronic device applications," *Progress in Quantum Electronics*, vol. 35, no. 2-3, pp. 23-75, 2011.
- [7] B. J. Alder and T. E. Wainwright, "Studies in Molecular Dynamics. I. General Method," *The Journal of Chemical Physics* vol. 31, no. 2, pp. 459-466, 1959.
- [8] A. Novick-Cohen, "The cahn-hilliard equation," *Handbook of differential equations: evolutionary equations*, vol. 4, pp. 201-228, 2008.
- [9] E.P. Schulz, J.L.M. Rodriguez, R.M. Minardi, et al., "On the applicability of the regular solution theory to multicomponent systems." *Journal of Surfactants and Detergents*, vol. 16, pp. 795-803, 2013.
- [10] A. Younsi and A. Cartalade, "On anisotropy function in crystal growth simulations using Lattice Boltzmann equation," *Journal of Computational Physics*, vol. 325, pp. 1-21, 2016.
- [11] K.-D. Li, and P.-Y. Huang. "Dynamics of faceted thin films formation during vapor deposition," *Materials Research Express*, vol. 5, no. 1, 016403, 2018.