

# 第一章 緒論

## 1.1 前言

材料於一維的奈米尺度下，依形狀可分奈米帶、奈米棒、奈米管、奈米線，而這些材料具有一些特殊性質：

1、長度/直徑比例極大：長度/直徑比很大，可達數百到數千，是理想的一維系統，而電子和電洞的移動被限制在一度空間。

2、量子效應：當奈米線直徑小到 10nm，電子被拘束在小空間內產生量子化效應，且效應隨直徑變小而增大，會改變發射光的能量。

3、高載子遷延率：在一維系統中載子散射現象會被壓抑，使遷移率增加，提高元件運作速度。

4、高表面積，當物體由 3 維變 2 維到 1 維時，因寬和高變成在奈米尺寸內，其原子表面比例大為增加，對於一些表面相關現象，如催化、氣體分子分解等速率可以增加，因此如氣體感測、催化、發光等現象在奈米草會顯示增強的效應。

奈米材料的機械性質是設計、製造上的重要依據，當所探討的材料尺寸範圍由毫米縮小至微米或奈米尺度之下，材料的機械物理特性，如材料的硬度、彈性係數、摩擦係數、抗磨耗性等，因表面效應、小尺度效應及量子效應影響，使用傳統巨觀理論無法完美解釋材料在奈米尺寸的行為模式，所以奈米尺度下之機械性質分析，是奈米材料發展中極重要的一個課題。

奈米材料與非結晶材料有許多共同且優異的特性，結晶材料的組成分子、原子的排列具有一定的規律性，而非結晶材料則欠缺此種規律性。所謂排列上的規律性，是指從原子與分子的層級來看，可以找出一種排列上重複的模式，也就是

具有一再重複的單元，而奈米材料也有此特性，奈米材料原子及分子的排列是不規則的，但因為這種界面排列上的缺陷，造成奈米材料特殊不同的性質，奈米材料與非晶材料有共同特性，電阻率高、磁感應強度高、頻率特性好、抗腐蝕性強等，這些特性，來自於本身特殊的組織結構，由於這特殊的組織結構，奈米材料與非晶材料之變形機制與一般材料有很大之不同，其變形行為也會影響機械性質，因此材料在奈米尺度下之變形機制觀察與分析非常重要，本研究計畫希望藉由奈米壓痕儀(Nanoindentor)量測儀器來分析此矽奈米草於受力及變形行為，再配合理論計算，修正奈米物體受力在量測上的誤差。

在現有的奈米壓痕設備中，有兩種儀器可以提供壓痕試驗，一為奈米壓痕儀，另一為原子力顯微鏡，但這兩種設備，只針對薄膜做壓痕測試，對於柱狀材料是不準確的，因奈米壓痕儀因其鑽石探針子為 Berkovich 壓頭，為三面角錐狀，曲率半徑為 100 到 200 奈米，圖 1-1[1]，當施負載時，因為三面有斜度的錐體，奈米草每根受力不同，且壓痕時位找移以第一接觸的奈米草開始算，而奈米草並非每根為相同高度，所以計算出來的值是不正確的，因此以電子顯微鏡去尋找壓痕位置，以壓痕形貌、大小、受力去判斷真實的受力面積及位移，配合力學原理，最後修正奈米草量測的誤差。

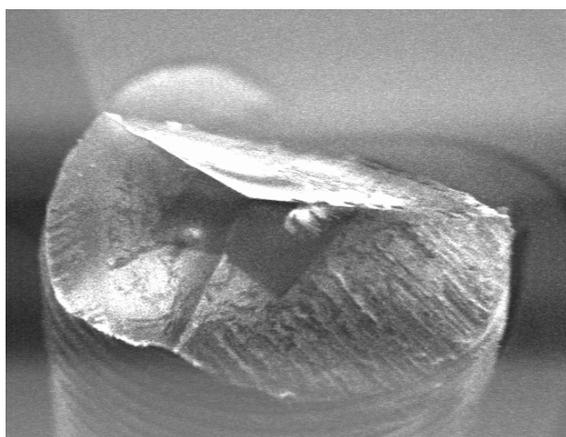


圖 1-1 Berkovich 鑽石探針 SEM 照片[1]

## 1.2 研究動機

近年來奈米材料被廣泛的使用，相關的研究也引起一陣熱潮，但這些研究多集中在電子元件奈米化、奈米生物科技、或是奈米光機電設計，鮮少有對奈米結構機械性質的分析，尤其是奈米柱的機械性質，量測出來的值也不知其正確性，其原因之一為現有之量測儀器有其使用上之尺度限制，本研究擬以現有分析儀器對奈米草的強度進行量測並對其量測誤差作探討，因材料結構接近奈米尺寸時，性質會發生很大的改變，以材料應用來看，機械性質扮演很重要的角色，在材料應用前皆要經過機械性質的驗證。

壓痕技術被廣泛應用在測定薄膜材料的模數、硬度等機械性質，但也被應用在奈米線的機械性質上，由於奈米壓痕技術理論上只能對薄膜或塊材的機械性質做量測，對線材一定有誤差，奈米草直徑僅數十奈米甚至更小，壓痕尖端的形狀尺寸，對奈米結構有相當大的影響，如何修正這些尺度造成的誤差是本研究的主要目的。



## 第二章 文獻回顧

本研究使用奈米壓痕儀對奈米草做壓痕試驗，首先就是利用蝕刻方式做出奈米草，所以第一節介紹奈米草及形成機制，第二節壓痕實驗是根據壓痕技術理論做為基礎，利用負載、壓痕深度，得到剛度，剛度再求得接觸深度，最後算出楊氏模數及硬度；第三節介紹有哪些因素會影響奈米壓痕試驗；接著第四節做挫曲理論分析和實際實驗的比較，實驗中發現了壓痕實驗中有誤差存在，導致楊氏係數、硬度、臨界負載在壓痕實驗有所誤差。

### 2.1 奈米草介紹

材料的尺度介於一到一百奈米的範圍時稱奈米材料，奈米材料廣泛的定義為，三維空間之中至少有一維是奈米尺度範圍，三維是指物體的長、寬、高，只要物體任一維小至奈米尺度，就可以稱奈米材料。而奈米材料依維度可以分為零維、一維、二維，零維是指長、寬、高三維尺度皆在奈米尺寸內，如量子點、奈米粒子、分子團；一維是指三維中有二維在奈米尺度之中，如量子線、奈米棒、奈米管、奈米絲、奈米草；二維是指長、寬、高三維之中，只有一維處於奈米尺度之中，如奈米薄膜、量子井。

奈米草屬於一維奈米材料，因材料寬與高二維已縮至奈米尺寸，材料特性產生與巨觀世界不同變化，例如，一維材料就電子傳輸情況來說，因為受限為二維為奈米尺度，電子僅能從一維空間自由移動，或是在電子能階的分佈來看，零維奈米材料缺乏來自相鄰原子或分子的作用力，因此電子能階的分布並不連續，且集中在非常窄的能寬中。隨著奈米材料尺寸的增加，能寬也會增加，所以一、二維奈米材料的能寬較零維材料的大，但電子能階的分布基本上如柵欄狀或階梯狀，而三維塊材材料的電子能階分布則是連續的。

奈米草表面結構及成分，使用了穿透式電子顯微鏡 (TEM) 來分析，由圖 2-1 可以觀察到蝕刻基板後穿透式電子顯微鏡橫截面的影像，奈米草的底部約 20nm 的直徑，奈米草由兩部分組成，上半部的白色蓋子及下半部的尖端結構。

在插入圖中的選區繞射圖樣結果指出上半部的蓋子具有非晶質的結構（根據散佈的環狀圖樣），而靠近基底部份的區域則是單晶的鑽石結構，同時亦可發現蝕刻是沿著垂直於晶片表面的  $\langle 100 \rangle$  方向而進行[3]。

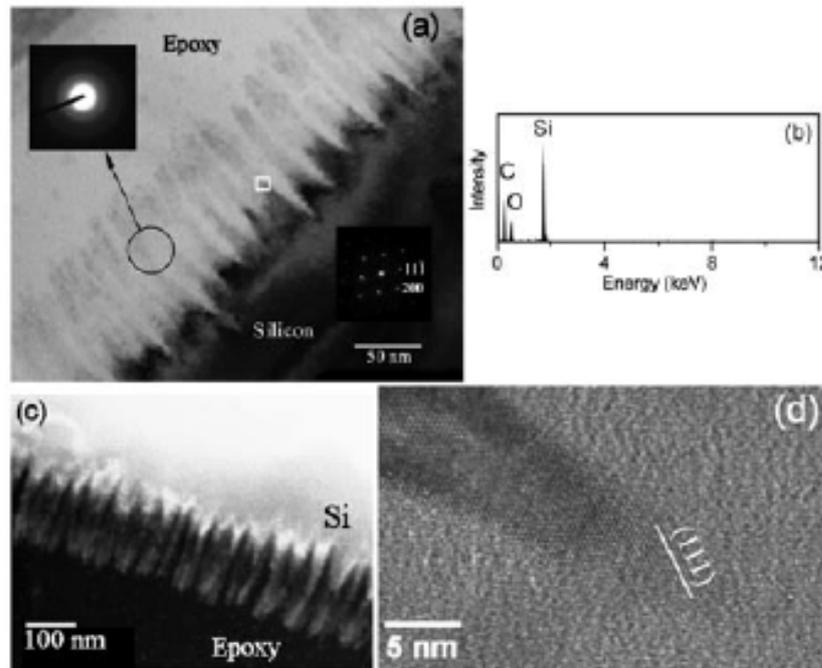


圖2-1 矽奈米草陣列之橫截面穿透式電子顯微鏡影像[3]

由圖2-2，能量散佈 X 光 (energy dispersive X-ray, EDX) 分析奈米草成分，結果亦顯示並沒有任何的金屬出現在奈米草的尖端。除了矽之外，我們觀察到氧和碳元素亦同時出現在奈米草的結構中，特別是在上端的蓋子結構中，這些不純物的來源可能是來自於膠、矽晶圓本身的原生氧化層，或是在接觸到空氣之後產生的汙染。

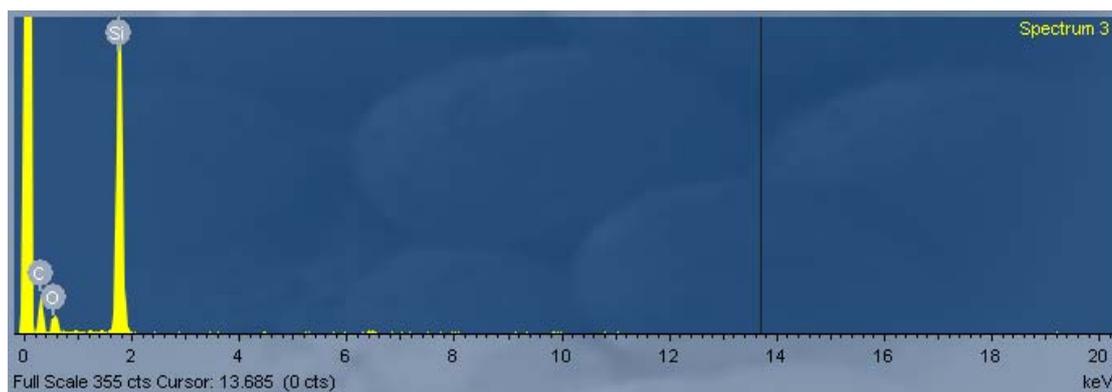


圖 2-2 能量散佈 X 光能量散佈分析儀分析結果

奈米草形狀結構，由圖 2-3 來看，6 吋矽基板被氫電漿蝕刻後的掃描式電子顯微鏡的影像，可以觀察到奈米草均勻排列，有相同直徑及高度，奈米草底徑約為 20nm，隨著時間增加，奈米草密度 (圖 2-4 (a) ~ (d))，密度減少因奈米草群集一起情況增加，而長度也隨著時間增加。

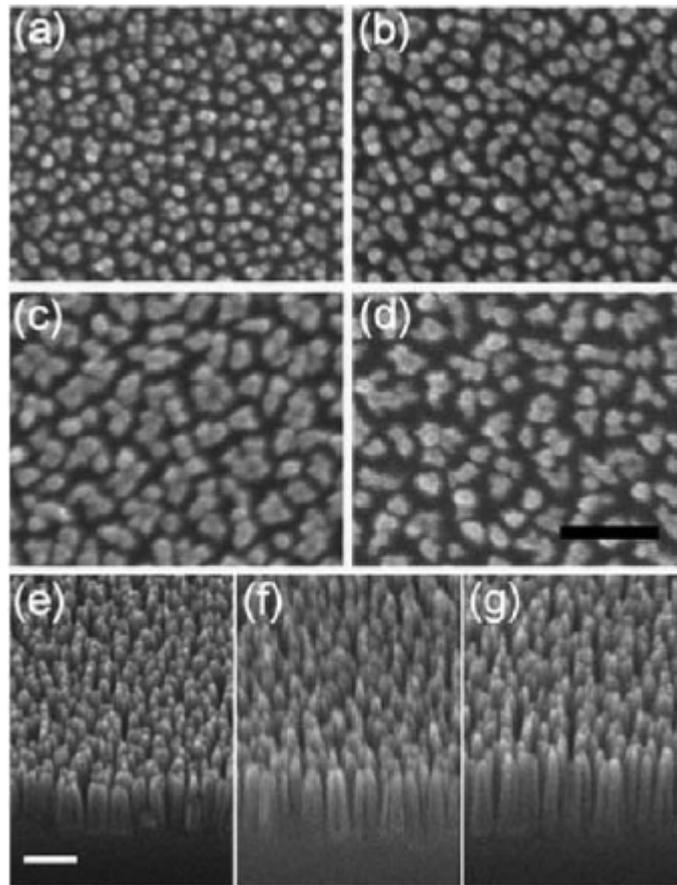


圖 2-3 奈米草陣列之掃描式電子顯微鏡，蝕刻時間 (a) 10min、(b)20min、(c)30min、(d)40min，蝕刻時間(e)30min，(f)40min，(g)50min 掃描式電子顯微鏡傾斜 45° 影像

### 2.1.1 矽奈米結構形成機制

一維結構的奈米材料而言最常見的製造方法是使用由下而上 (bottom-up) 的化學方法製作，這些方法使用金屬或是氧化物的催化劑，經由氣-固-液相 (vapor-liquid-solid) 之成長機制成長。使用這些方法製作出來的奈米材料雖然能夠很容易的形成單晶的結構，但是尺寸分佈不均勻性以及無法製作於大尺寸基板上為其最大的缺點。

由於上述缺點我們使用「由上而下」單一步驟的方法獲得大面積矽奈米結構，利用氫電漿蝕刻的方式，在不借助任何硬質幕罩和催化劑的情形下，構成大面積奈米結構由無數均勻高度和寬度的圓錐組成，稱為矽奈米草。

關於矽奈米草的形成機制如下：

(1)我們使用電漿蝕刻的機台為高度密電漿化學氣相沈積系統(High density plasma chemical vapor deposition)，為一感應耦合式電漿源應用，所以也稱為感應耦合式電漿化學氣相沈積系統(Inductively coupled plasma chemical vapor deposition)。

使用高密度電漿蝕刻有兩個主因：(1)增加電子的動能(2)增加電子與氣體分子的碰撞(collision)機會。若電子動能太小，則與氣體分子碰撞無法解離出自由基(radical)，若電子動能太大，其軌跡為直線，電子容易和反應腔壁撞擊而損耗；若其軌跡為螺旋形，較易與氣體分子碰撞使其解離出自由基。

HDPCVD 主要有兩個射頻功率來源，其一為射頻電漿源 RF(ICP power)，主要是利用反應腔體外圍加上一組環繞的 RF 線圈(coil)，當射頻電流通過線圈時會產生一個交流磁場，此磁場經由感應耦合即生成隨時間變化的電場，而電場能加速電子並形成離子化碰撞，由於感應電場的方向為螺旋形，因此電子能以螺旋形方向加速，使的電子能運動較長的距離而不會直接撞擊反應腔壁造成損耗，因此能在低壓下形成高密度電漿。另一個為偏壓電漿源或稱為偏壓 RF (Bias power)，用來推動高能離子脫離等離體而直接接觸到矽晶片表面，同時偏壓也用來控制離子的轟擊能量(圖 2-4)。在 HDPCVD 反應腔體中，電漿密度可達  $10^{11} \sim 10^{12}/\text{cm}^3$ ，在如此高的電漿密度加上偏壓產生的方向性，使 HDPCVD 可蝕刻矽晶片表面達到更高的深寬比[4]。

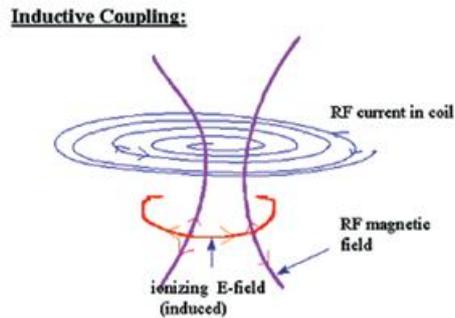


圖 2-4 感應耦合式電漿工作原理示意圖[4]

(2)我們採用氫氣當作蝕刻矽基板的電漿來源，而不使用傳統的鹵素氣體[5]，如  $CF_4$ 、 $CHF_3$ 、 $SF_6$  等。我們預期氫氣具有蝕刻矽基板的性質，因為 Si-H 鍵在  $SiH_4$  中的鍵結強度為 336KJ/mol，此值大於塊材矽(bulk silicon)中 Si-Si 的鍵結強度 226KJ/mol，所以 Si-Si 鍵有可能被氫電漿打斷而形成 Si-H，且在蝕刻過程產生的反應物  $SiH_2$ 、 $SiH_3$  可在室溫下揮發，離開矽基板表面完成蝕刻 [6]。

(3)從氣體碰撞之平均自由徑(mean free path)的公式[7]：

$$\lambda = \frac{\kappa \cdot T}{P \cdot \sigma}$$

其中  $\kappa$  為波茲曼常數，T 為溫度，P 為壓力， $\sigma$  為碰撞截面。由公式可知  $\lambda$  和溫度成正比，和壓力常反比，由於 HDPCVD 可在較低的製程壓力產生高密度電漿，因此本實驗使用壓力 10mTorr 能增加氣體碰撞的平均自由徑。同時也藉著偏壓的產生，可讓氫電漿中帶正電的氫離子能以接近 90 的角度撞擊基板表面，以獲的較佳的非等向性蝕刻，以形成排列的奈米結構。

### 2.1.2 奈米草應用

#### (1) 奈米草親疏水特性

奈米草經過沈積一層氟化物後，可以產生疏水的效果，所以在應用上，奈米草可以提供有效傳熱表層。貝爾實驗室的研究人員正在實驗一種奈米結構的表層，它降低了冷卻流體上的粘滯阻力。目標是利用數十億根的矽柱(silicon

post)，來協助把熱量從矽表層轉移到液體冷卻劑。每根矽柱有一種防水、類似鐵氟龍的表層，圖 2-5，因此流體流動時不會弄濕。當研究人員向矽柱施加很小的電流時，表層上的小液滴會滑下來並把表層弄濕。另外，奈米草 (nanograss) 提供的有效表層區域是平坦矽表層的 10 倍，也加速了傳熱的速度。

利用奈米草親疏水特性，奈米草可在頂端塗佈類似鐵氟龍的氟碳化合物之後，通微小電壓之後，會產生電濕潤效應[8]，而電壓的不同造成親水和疏水的反應，接觸角可從 160 度降到 140 度，如圖 2-6 所示，且為可逆的[9]，由於這種特性可以有許多類型的應用，如奈米電池。

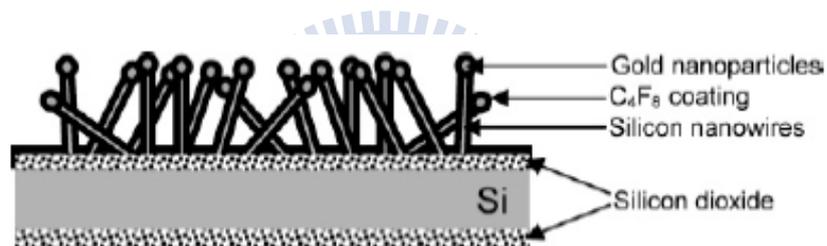


圖 2-5 奈米柱[9]

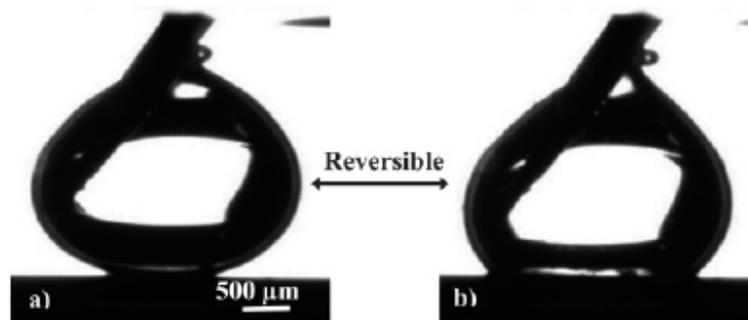


圖 2-6 奈米柱電濕潤反應[9]

## (2) 奈米場發射光源

平面顯示器是新世代的顯示器主流，擁有重量輕、體積小的特性，但有些缺點還是等待著克服，像可視角、亮度、對比、色彩飽和度等，而場發射顯示器結合傳統映像管和液晶顯示器的優點，場發射顯示器的工作原理，是在真空中發射電子撞擊塗佈在面板上的螢光體來發光，在構造上，傳統陰極映像管是由單一電子槍發射電子束，透過偏向板控制電子束方向。場發射顯示器由數十萬個尖端所構成的電子發射子，利用尖端放電原理不需偏向板，在工作電壓上，場發射顯示器可小於一千伏特，而傳統在三千伏特左右，原因在於使用奈米草可以擁有較低的啟動電壓。

奈米草為角錐體，由電磁理論可知，若一物體成尖端狀，則在尖端觸會有比較多的電荷累積，也就是尖端觸有較大的電場，所以使用尖端成為發射子的結構，可以不需外加高壓獲得較強的電場。場發射顯示器具備了許多的優勢，但對陰極板的尖端發射子材料，還是有很多地方仍需研究，如材料取得、調整控制製程條件等，要使用奈米草作為背光源的應用，利用場發射[10]的特性，讓奈米草成為發射子，還須投入時間的研究。

## 2.2 楊氏係數的量測及楊氏係數跟材料尺寸關係

### 2.2.1 原子力顯微鏡

許多研究已利用各種壓痕儀器對各種材料做性質的探討，大多集中在原子力顯微鏡及奈米壓痕儀，以原子力顯微鏡來說，Petrovic 等人[11]利用 AFM 將兩端固定的奈米線挑斷，紀錄力量的變化，計算出奈米線的機械性質。Wong 等人[12]利用微影方式將 SIC 奈米棒和多層奈米探管固定在所製造出來的墊狀結構上，並使一端固定另一端自由，並利用 LFM(Lateral Force Microscope)的模式並於懸臂樑結構的奈米棒及米管施以側向力，紀錄樑變形與受力的關係，進而算出 SIC 奈米棒的楊氏係數為 660Gpa 多層奈米碳管楊氏係數為 1.26Tpa，Li 等人[13]利用原子力顯微鏡直接壓入銀的奈米線中，並利用奈米壓印的關係式，由負載及壓印深度之間的計算出銀奈米線的楊氏係數約為 88Gpa。如圖 2-7、圖 2-8 所示。

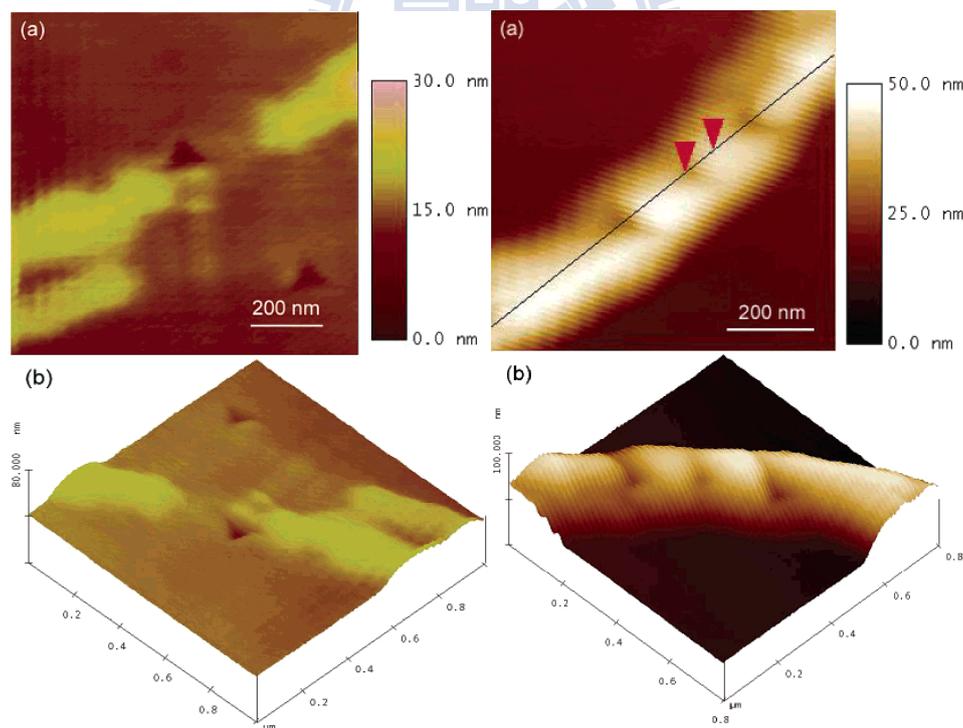


圖 2-7 以原子力顯微鏡壓入銀奈米線量測其性質 1

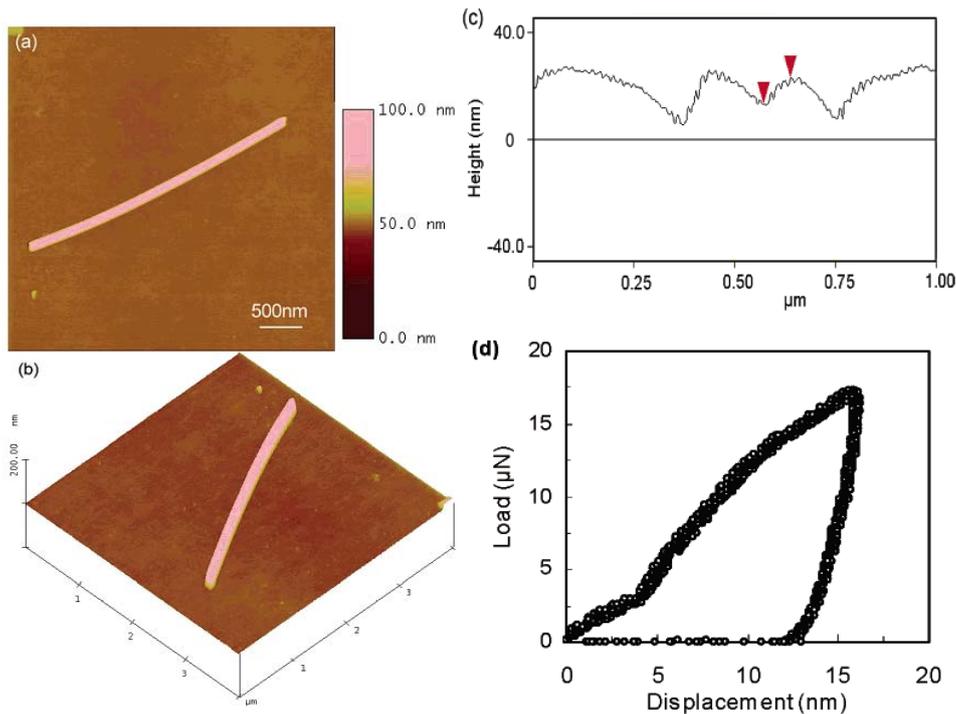


圖 2-8 以原子力顯微鏡壓入銀奈米線量測其性質 2

Tan 等人[14]利用樑變形公式求出奈米線楊氏係數，將高分子材料 PLLA (poly(L-lactic acid)) 橫跨於微機電製造出來寬  $4\ \mu\text{m}$  深  $2.54\ \mu\text{m}$  的溝槽結構中，同樣利用壓印方式並應用樑變形理論公式計算楊氏係數，楊氏係數約為 1Gpa。

奈米壓痕儀方面，Sheng-Joue young 等人 [15]，對 ZnO 的奈米柱利用壓痕測試做彎曲特性的實驗如圖 2-9，文中指出壓痕儀對不同寬高的 ZnO 柱所量測出楊氏係數值為 171Gpa 和 232Gpa，臨界負載為  $1465\ \mu\text{N}$  及  $215\ \mu\text{N}$ ，本試驗發現其假設是將 ZnO 當作均質薄膜，如果以微觀來看，因探針子為三面角錐狀，所施加負載並沒通過每根奈米柱的中心，所以不能使用挫曲理論，壓痕儀所量測出來的楊氏係數及硬度也是錯誤的，因奈米柱是有密度，有間隙，探針為角錐，壓痕接觸面積被被高估，勢必有一定的誤差值，必須修正過才能接近真正的數值，所以本研究利用力學公式配合電子顯微鏡圖形計算，用微觀的角度去計算楊氏係數，發現壓痕儀和計算後的楊式係數可差到 2 倍。

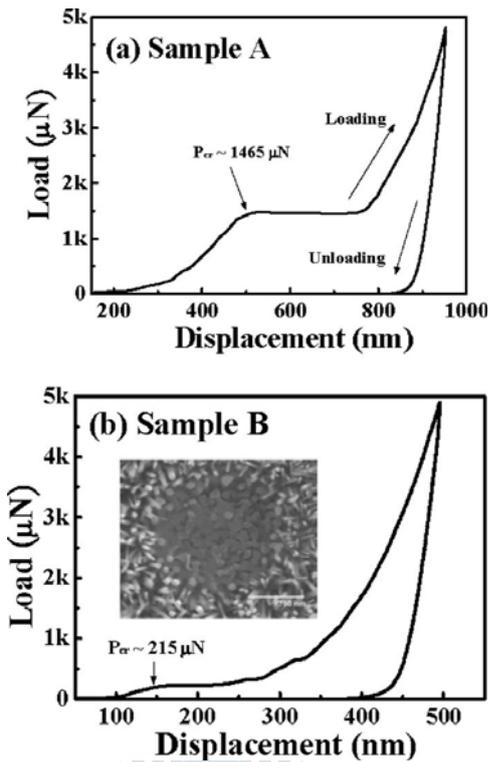


圖 2-9 ZnO 奈米柱臨界負載及壓痕後的 SEM 圖

Gang Fenga and William D. Nix 等人[16]將半徑 20nm 到 50nm 的 GaN 和 ZnO 的奈米線固定在矽基板上，兩端使用鉚將奈米線連結起來，圖 2-10，發現傳統 Oliver 及 Pharr 理論已經不可使用，需要修正公式，量測出的 GaN 的楊氏係數為 295Gpa ZnO 的楊氏係數為 111Gpa，經過公式修正後 GaN 的楊氏係數為 301 Gpa ZnO 的楊氏係數為 114 Gpa。

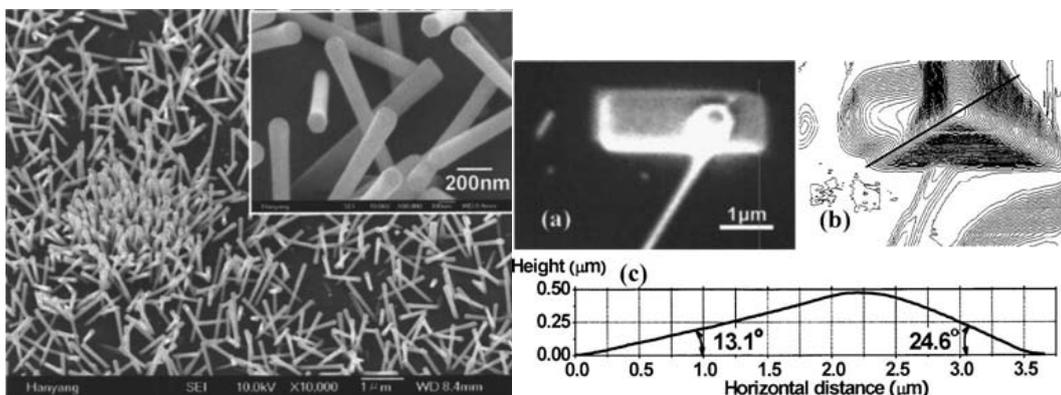


圖 2-10 ZnO 奈米柱及 GaN 的 SEM 圖

### 2.2.2 材料的尺寸與楊氏係數之關係

在巨觀尺寸下，機械性質如一般材料彈性模數為固定值，不會因材料尺寸而改變，但是在奈米尺度下，奈米一維材料彈性模數不再是一固定值，而是會隨著尺寸而有改變[17]。

BIN WU 等人[17]利用理論分析及 AFM 實驗數據方式，得到純金奈米絲和楊氏係數 (Young's modulus) 與降伏強度 (Yield Strength) 之間的關係，如圖 2-11、圖 2-12 所示，由圖可以發現，在奈米尺度 40nm~250nm 之間，楊氏係數與降伏強度皆不同。圖 2-13 為 Ken Gall 等人[18]分析純金的尺寸和降伏強度關係，由圖 2-8 可發現材料尺寸越接近原子尺度，降伏強度明顯提昇。

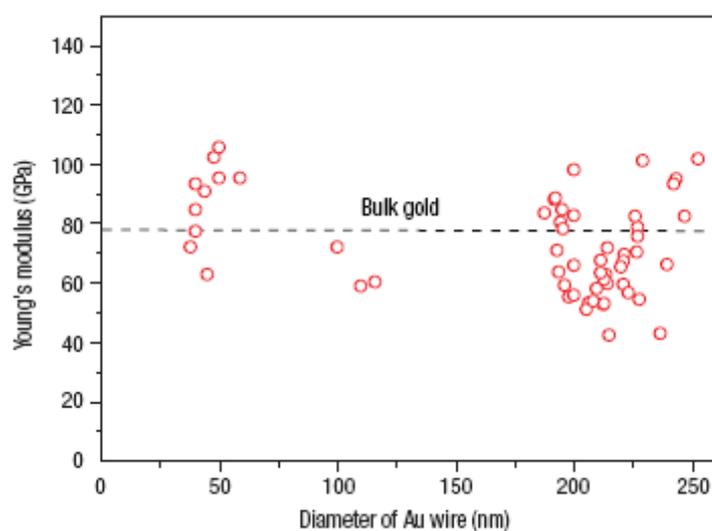


圖 2-11 金奈米線與楊式模數之關係[17]

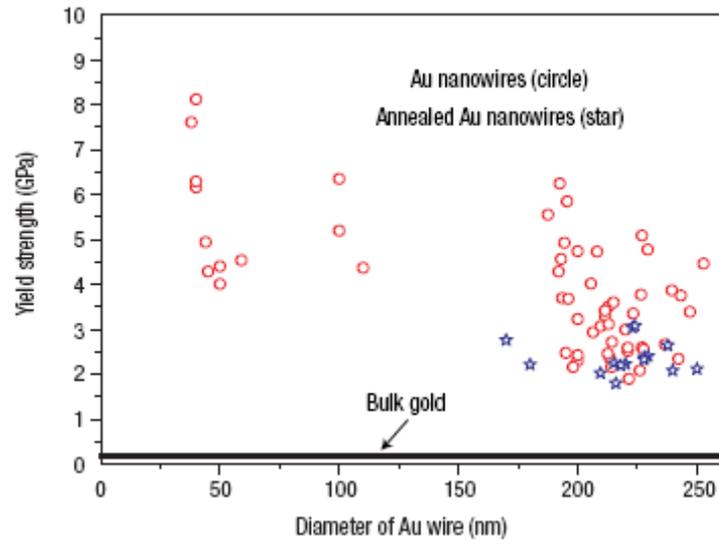


圖 2-12 金奈米線與降伏強度之關係[17]

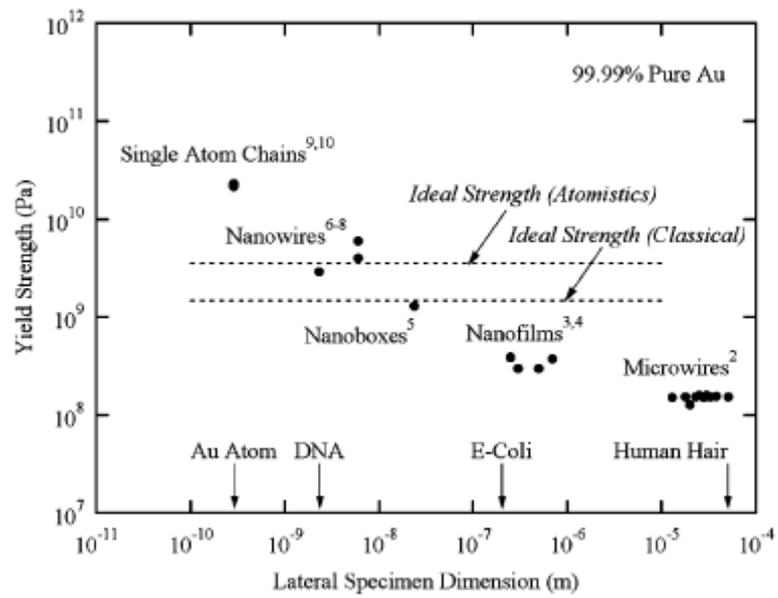


圖 2-13 金材的尺寸與降伏強度關係[18]

## 2.3 奈米壓痕技術理論

本節介紹奈米壓痕檢測技術所使用的基本公式，包括硬度及楊氏係數的量測。奈米壓痕儀利用即時記錄壓痕器所施加的負載及位移，藉由分析負載和位移的關係，得到材料的硬度、楊氏係數、破壞韌性等材料性質，以下為楊氏係數及硬度相關定義與所應用的公式：

接觸力學為壓痕技術理論的基礎，自從 1881 年 Hertz[19]提出，Hertz 分析出兩個不同半徑和彈性模數的彈性球體間彈性接觸問題，而 Boussinesq[20]在 1885 年，根據能量法原理發展一套可以計算當一個彈性體被一軸對稱剛體壓印子壓印時的壓力及變形。1948 年，Tabor[21]提出並實驗驗證壓印的卸載過程與楊氏模數有一定的關係存在。隨後在 1965 年，Sneddon[22]推導出任何由平滑函數旋轉所得的壓印子外型，壓印在等向彈性平面上，例如圓柱、二次曲線、角錐壓印子，其壓印面積、負載和位移的一般公式。Sneddon[22]發展出不同幾何形狀且具軸對稱之壓印子，壓印在等向彈性半平面上，導出如下關係式[22]：

$$P = \frac{4\mu a}{(1-\nu)} \int_{x=0}^{x=1} \frac{x^2 f'(x) dx}{\sqrt{1-x^2}} \quad (2.1)$$

其中  $x = p/\alpha$ ， $\alpha$  為接觸投影面積，如此定義使  $0 < x < 1$ 。P 為負載 (Load)， $\mu$  為剛度模數 (Rigidity Modulus， $\mu = E/[2(1+\nu)]$ )， $\frac{dp}{dh} = 2aE_r = \frac{2}{\sqrt{\pi}} E_r \sqrt{A}$ ， $\nu$  代表試驗片的浦松比 (Poisson Ratio)。

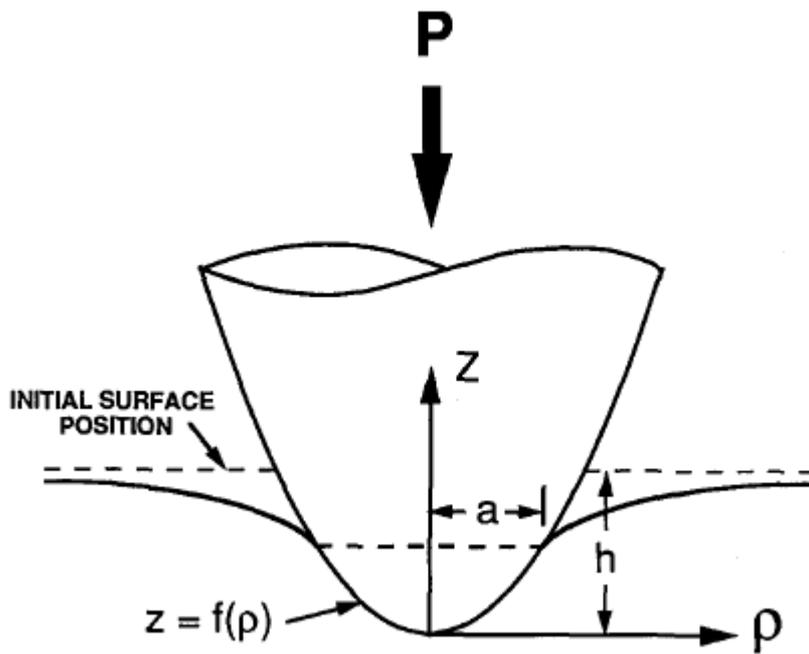


圖 2-14 Sneddon 所使用參數的幾何示意圖[22]

在 1992 年，Oliver 及 Pharr 提出了以 Berkovich 壓印子壓印不同材料，發展了一套理論，圖 2-14 為 Sneddon 所使用參數的幾何示意圖[22]，1992 年 Pharr 將 Sneddon 結果進一步推導如下式[23]：

$$\frac{dp}{dh} = 2aE_r = \frac{2}{\sqrt{\pi}} E_r \sqrt{A} \quad (2.2)$$

式中，壓印子的截面積假設為圓形，圓半徑為  $a$ ，被稱為接觸半徑， $A$  為壓印子和材料接觸面的投影面積， $E_r$  為約化模數(Reduced Ratio)， $E_r$  為壓印子和材料考慮的參數：

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1-\nu^2)}{E} + \frac{(1-\nu_i^2)}{E_i} \quad (2.3)$$

其中  $E$  及  $\nu$  為材料的楊氏模數及浦松比， $E_i$  及  $\nu_i$  為壓印子的模數及浦松比。

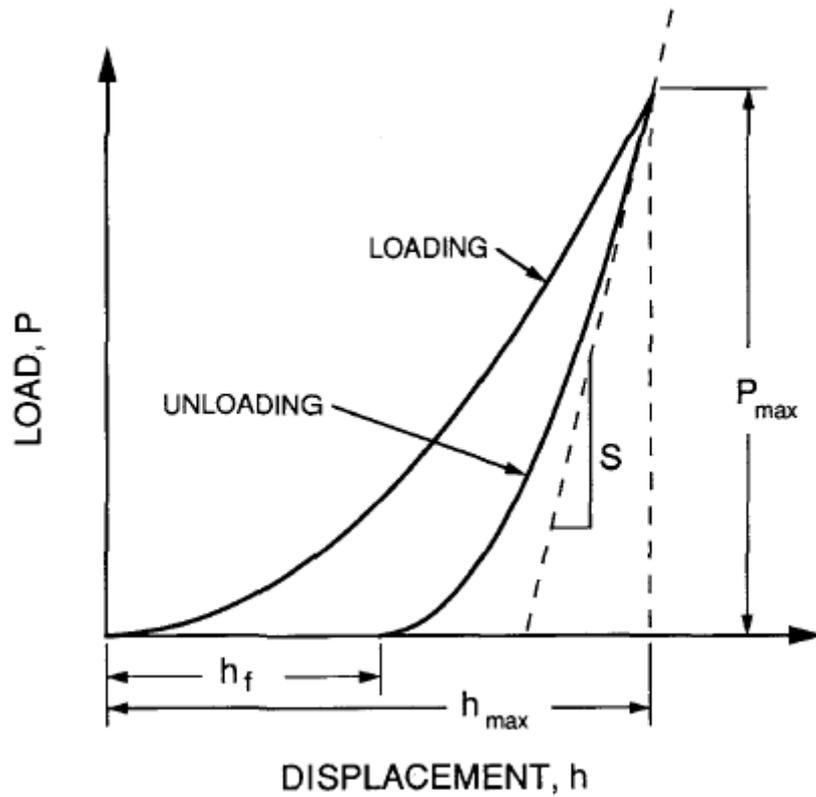


圖 2-15 負載-位移曲線

由於 Oliver 及 Pharr 所提出的理論基於彈性理論的公式上，而材料的卸載行為曲線通常被假設只有彈性回覆現象，基於此原因，針對卸載 (Unloading) 曲線的最高點取其斜率可得接觸剛度  $S$  (Contact Stiffness)，接觸剛度為：

$$S \equiv \frac{dp}{dh} \quad (2.4)$$

其中  $dp$  為負載之增量， $dh$  為壓印深度之增量。

由圖 2-15 可知，在卸載曲線的最高點 ( $h_{max}, p_{max}$ ) 對卸載曲線取一階微分可得接觸剛度  $S$ ，如式

$$S = \left( \frac{dp}{dh} \right)_{(h_{\max}, p_{\max})} = am(h_{\max} - h_f)^{m-1} \quad (2.5)$$

此式定義接觸剛度  $S$ ，式改寫如下

$$S = 2aE_r = \frac{2}{\sqrt{\pi}} E_r \sqrt{A} \quad (2.6)$$

此式稱為 Conical Sneddon Stiffness Equation。其中接觸剛度可以由實驗得到，壓印子接觸面積則由實驗來估計，若已知試驗片材料之浦松比，則由式可得到材料楊氏模數  $E$ ，若試驗片材料之浦松比未知，則可以得到壓印模數  $I$  (Indentation Modulus,  $I = E/(1-\nu^2)$ )。

由於 Vickers 壓印子在大塑性應變時面積預估不易，故計算約化模數時往往需要加上一個修正參數  $\beta$ ，將式改寫如式。根據 Giannakopoulos 等人在 1994 年模擬的結果，針對 Vickers 壓印子提出  $\beta = 1.095$  來修正計算結果。對於一般圓錐壓印子  $\beta = 1$ 。

$$E = \frac{S\sqrt{\pi}}{2\beta\sqrt{A}} \quad (2.7)$$

另外硬度  $H$  (Hardness) 定義為

$$H \equiv \frac{P_{\max}}{A} \quad (2.8)$$

$P_{\max}$  為最大負載， $A$  為最大負載時之投影面接觸面積。

由上述公式可知，為了量測硬度值  $H$  和楊氏模數  $E$ ，必須先求出剛度  $S$  與投影接觸面積  $A$ 。

這套基於彈性理論公式通常被應用於材料卸載曲線分析上，因為在材料的卸載行為曲線上通常被假設只有彈性回覆現象。一般而言，根據 Oliver 及 Pharr 所提出的理論，在卸載曲線上可以用以下的關係式描述壓印深度和負載之間的關係：

$$P = a(h - h_f)^m \quad (2.9)$$

其中 a 包含了幾何函數，材料的楊氏模數 E，材料的浦松比  $\nu$ ，壓印子的楊式模數  $E_i$  及壓印子的浦松比  $\nu_i$ ； $h_f$  代表卸載後的壓印殘留深度；m 為一代表公

式的指數項實驗常數，與壓印子的外型有關。參考表 2-1。

表 2-1 對三種軸對稱壓印子  $m$  與  $\mathcal{E}$  的理論值

Tip geometry	$m$	$\mathcal{E}$
Flat-ended cylindrical punch	1	1
Paraboloid of revolution	1.5	0.75
Cone	2	$2(\pi - 2)/\pi$

若要準確估計壓印子接觸面積，就要先估計壓印的接觸深度。由圖 2-16 可知，壓印接觸深度  $h_c$ ，與材料的的形變及壓印子外形有關，而可以由  $h_c = h_{\max} - h_s$  算出，其中  $h_s$  代表壓印子接觸圓周上的彈性形變深度，而對三種形狀的壓印子：圓柱、二次曲線、角錐壓印子， $h_s = \mathcal{E}P_{\max} / S$ ，其中  $\mathcal{E}$  是壓印子幾何形狀的函數，如表所示。因此， $h_c$  可由式表示

$$h_c = h - \frac{\mathcal{E}P}{S} \quad (2.10)$$



其中  $C_{total}$  為總柔度係數，為實驗直接量測得到之數值。 $C_{lf}$  為硬體架構  $C_s$  為試驗片材料的柔度係數。硬體架構之柔度係數  $C_{lf}$  可由壓印高剛度材料或施加較重之負載兩種方法。壓印高剛度試驗片材料時，其變形幾乎為零，所以  $C_{total} \approx C_{lf}$ 。若施以較重負載，壓印子可在試驗片材料留下較大之壓痕。如此接觸投影面積  $A$  在相對很大的情形下，式中  $C_{lf}$  和  $C_s$  比之可省略不計。

當硬體架構柔度係數  $C_{lf}$  得到之後，便可以由公式得到壓印接觸面積  $A$  如下：

$$A = \frac{\pi}{4} \frac{1}{E_r^2 (C_{total} - C_{lf})^2} \quad (2.13)$$

量測多組  $A$  與  $h_c$  便可以藉由曲線擬合得到函數壓印子外型面積函數 (Tip Shape Area Funtion)  $A(h_c)$ ，其描述了壓印深度與投影面積之關係。

$$A(h_c) = B_0 h_c^2 + B_1 h_c^{\frac{1}{2}} + B_2 h_c^{\frac{1}{4}} + \dots \quad (2.14)$$

其中  $B_0$ 、 $B_1 \dots B_n$  為曲線擬合常數，對於理想 Berkovich 壓印子，其外型面積函數為  $A(h_c) = 24.5 h_c^2$ 。

藉由量測  $h_{max}$ 、 $h_f$  以及  $P_{max}$ ，帶入公式(2.4)及(2.9)可以得到接觸剛度  $S$ 。將  $S$  帶入式 (2.10) 可以得到壓印接觸深度  $h_c$ 。藉由  $h_c$  可以得到曲線擬合之投影面積函數，再將  $A$  與  $S$  帶入式 (2.6) 便可以計算出約化模數，再進一步利用式(2.3)及式(2.8)便可以得到材料的楊氏模數及硬度。

## 2.4 影響奈米壓痕實驗誤差因素

### 2.4.1 壓印子尖端半徑效應

使用奈米壓痕技術量測奈米草的機械性質時，奈米壓痕儀的探針的曲率半徑約為 100 奈米，而奈米草的半徑約 10~20 奈米，故利用奈米壓痕儀做壓痕實驗時，探針頭本是錐體但因奈米草尺寸過小可視為一圓球，圖 2-17。

由於壓印子尖端半徑比奈米草半徑大的多，以 30 分鐘的奈米草製程為例(直徑 20nm、高 150nm)，壓印子約壓印到數十支奈米柱，壓印後使現才產生變形、挫曲，導致估計的壓印深度與壓印接觸面積產生了誤差，故壓印時所產生的接觸面積不能使用奈米壓痕理論去計算，所以本篇要計算此誤差的大小並給予修正。

即使當線半徑相較於壓印子尖端半徑大的多時，可以將壓印子視為理想的尖頭壓印子，去忽略壓印子尖端的半徑效應，此時利用奈米壓痕技術量測線材的彈性模數仍會產生誤差，因為多點接觸的面積相當小，因此奈米草在低負載力時仍然會產生變形，所造成的位移就會比單一接觸時大，使得接觸壓印面積被估計過高而產生誤差。當壓印接觸面積被高估，根據公式，得到的硬度及模數值便會過小，故計算出的彈性模數或是硬度的誤差就變大。

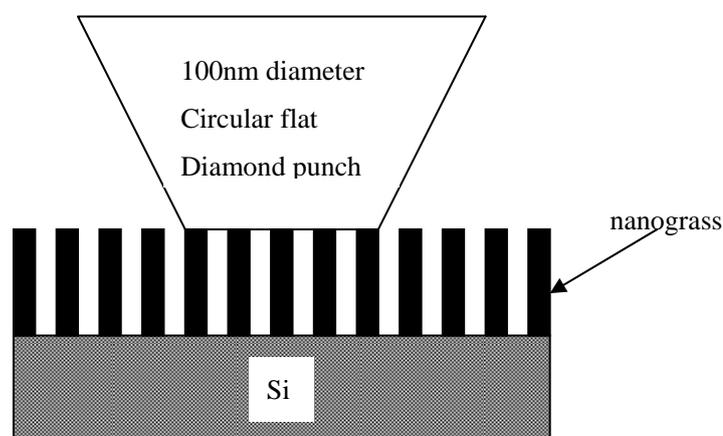


圖 2-17 壓印子壓印模擬圖

## 2.4.2 壓印尺寸效應

以壓印技術量測時，若所壓印的是等向性材料，一般預期在不同壓印深度將會得到恆定的硬度或楊氏模數值。但事實上再實際量測時，卻可以發現硬度值或是楊氏模數值會隨著壓印深度的增加而減小。這即是所謂的壓印尺寸效應

(Indentation Size Effect) [24, 25, 26, 27, 28, 29]。其中有部分實驗的確是實際反應材料表面的氧化層或表面加工所造成的殘餘應力及應變硬化所引起的變化。最常見的壓印尺寸效應主因來自於接觸面積函數計算的誤差，尤其是在相當小的壓痕尺寸下。然而即使將以上的誤差因素降到最低，在量測某些材料時仍然會觀察到尺寸效應。

在 Oliver 和 Pharr 的理論當中，預計算材料的楊氏模數或是硬度時，必須合理地估計壓印截面積對壓印深度的關係。通常這個關係式是由一多項式表達。但是以圓錐壓印子為例，由於壓印子本身的缺陷或是製造上的限制，壓印子的尖端半徑不可能為無限小或完美平滑。當壓印深度很小時，壓印子的不完美特徵將會造成接觸面積很大的計算誤差，以至於由理論所算出的截面積被低估了，而隨著壓印深度的增加，此效應將逐漸減小。

壓印尺寸效應的現象是硬度或是模數隨著壓痕變小而增加。此現象可以用晶格在塑性變形區的差排 (Dislocation) 來解釋[24]。差排的產生有兩個原因：第一是為了統計的觀點；第二是壓印子的幾何形狀所造成。後者則是在塑性變形區形成環形差排被稱為幾何必要差排 (Geometrically Necessary Dislocation)，如圖 2-18，差排的形成會使材料有效降伏強度增加，即使材料的硬度增加。

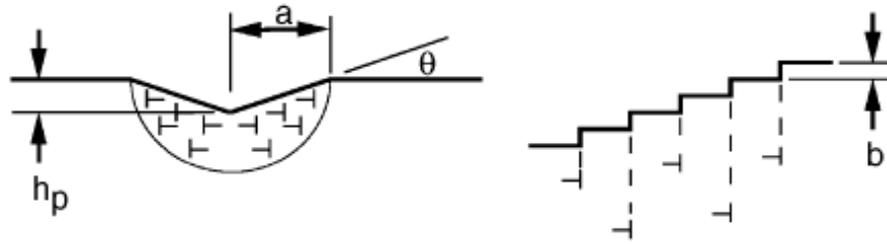


圖 2-18 幾何必要差排示意圖

Nix 與 Gao 證明晶狀材料的壓痕尺寸效應可以用幾何必要差排的概念來準確模擬，並導出差排密度與壓印深度的關係式：

$$\rho_g = \frac{3}{2bh} \tan^2 \theta$$

其中  $\rho_g$  是差排密度， $b$  是差排長度， $\theta$  為壓印子與壓印表面之間的夾角，進一步導出硬度隨著壓印深度變化的特性公式如下：

$$\frac{H}{H_0} = \sqrt{1 + \frac{h^*}{h}}$$

其中  $H$  為壓印深度  $h$  時的硬度值。 $h^*$  為一特性長度，與壓印子形狀、剪力模數及  $H_0$  有關。 $H_0$  為壓痕深度無窮大時的硬度，將  $H^2$  與  $h$  的關係曲線畫出時，其斜率便是  $h^*$  而截距即為  $H_0$ 。由公式可以知道，材料的本質硬度  $H_0$  越小則壓痕尺寸效應越顯著。因此，對於較硬的材料比較不會有壓痕尺寸效應。

### 2.4.3 基材效應

在量測多層或者薄膜系統的試片時，基材效應 (Substrate Effect) 變得相當重要。基材效應指壓印得到的硬度或模數會受到底層材料的影響而隨身度改變

[30, 31]。當底層材料比較硬時，所量測的結果會隨著深度增加；當底層材料比較軟時，所量測的結果會隨深度而減小。為了要避免基材效應，一般建議最大壓印深度不要超過薄膜厚度的 10%，在 HE 和 Veperk 的論文中[32]，根據有限元素法更建議最大壓印深度需小於 5%。目前有許多論文提出了薄膜與多層結構的壓印數學模型[33, 34, 35]。

#### 2.4.4 表面粗糙度效應

若試驗片表面相當粗糙時，壓印子尖端與表面接觸便不是單一接觸而是尖端與突出顆粒的多點接觸，如圖 2-19[36]。因為多點接觸的面積相當小，因此突出顆粒在低負載力時仍然會產生塑性變形，所造成的位移就會比單一接觸時大，使得接觸壓印面積被估計過高而產生誤差[37]。當壓印接觸面積被高估，根據公式，得到的硬度及模數值便會過小，若要消除表面粗糙度效應，壓痕尺寸，亦即壓印深度相對於表面粗糙度必須相當大。根據粗糙度理論[38]，表面粗糙度必須小於壓印深度的 20%。

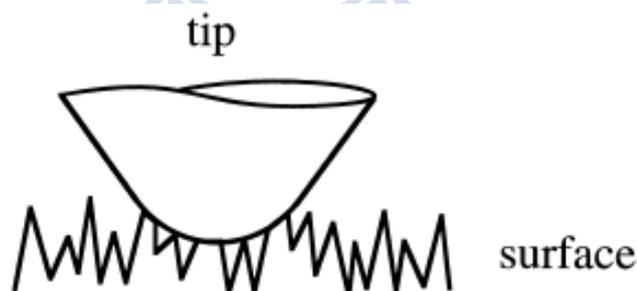


圖 2-19 壓印子與表面突出顆粒的多點接觸[36]

#### 2.4.5 熱飄移效應

奈米壓痕量測技術中，造成熱飄移效應的原因有兩種，1、材料塑性流動造成的潛變效應：當壓印負載保持固定時能夠更容易觀察到材料潛變行為，此時雖

然負載保持固定，但壓印深度會緩慢的增加。2、儀器熱膨脹與收縮或儀器電子設備所產生的熱。此效應將會造成壓印深度的讀取誤差，一般熱飄移效應的量測是設定實驗延遲時間，讓儀器在壓印開始之前有一段靜止區段，並再此期間紀錄熱漂移數據，若實驗過程的應變率保持固定，根據所量測熱漂移率加以比較，如此便可以消除儀器熱飄移效應。

#### 2.4.6 壓痕邊緣堆積與下沉效應

計算材料硬度與模數時，壓印接觸面積的正確性是誤差的主要來源，除了壓印子幾何形狀的瑕疵會影響面積的計算外，另一影響接觸面積計算的因素就是材料本身的壓痕邊緣堆積 (Piling-up)，與下沉 (Sinking-in) 效應，如圖 2-20 所示[39]。低應變硬化材料由於塑性變形較為區域性集中，造成壓痕邊緣的堆積效應。高應變硬化材料在壓印區域的塑性變形，會往外擴張而造成壓痕邊緣的下沉效應。堆積與下沉效應所造成的接觸面積計算誤差最大可高達 60%[40]。

Bolshakov 與 Pharr 以有限元素法分析，發現壓痕殘留深度  $h_f$  與最大壓印深度  $h_{max}$  之比例是預測堆積或下沉非常有效的參數[40]。對於材料應變硬化材料所使用 Vickers pyramid indenter 時，Giannakopoulos 與 Suresh 以模擬分析得到堆積與下沉效應以  $h_f/h_{max} = 0.875$  為分界值[41]。當大於 0.875 時為堆積效應，小於 0.875 時為下沉效應。並推導出壓印接觸面積的修正公式。

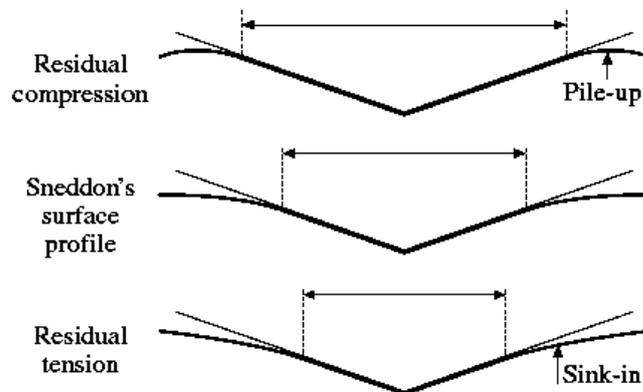


圖 2-20 壓痕邊緣堆積，與下沉效應

### 第三章 實驗方法與步驟

#### 3.1 實驗設備

##### 3.1.1 HDP CVD

高密度電漿化學氣相沉積系統(HDP CVD)是本次實驗製造奈米草的主要製程設備，此設備主要是做4吋、6吋、破片的Wafer沉積或是蝕刻，依前後段製程可分為

1、前段 Chamber-A :  $\text{SiO}_x$  ; 製程氣體:  $\text{N}_2$ 、Ar、 $\text{O}_2$ 、 $\text{H}_2$ 、 $\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{CF}_4$ 、 $\text{SiH}_4$  ; ICP POWER : 100~900W ; 溫度 : 25~375 $^\circ\text{C}$  ; 製程壓力: 30mTorr ~ 1000mTorr。

2、後段 Chamber-B :  $\text{SiO}_x$ 、 $\text{SiN}_x$ 、 $\text{SiC}$  ; Wafer size : 4吋、6吋、破片 ; 製程氣體:  $\text{N}_2$ 、Ar、 $\text{O}_2$ 、 $\text{H}_2$ 、 $\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{CF}_4$ 、 $\text{SiH}_4$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{Z}_3\text{Ms}$  ; ICP Power : 100 ~ 900 W ; 溫度 : 25 ~ 375  $^\circ\text{C}$  ; 製程壓力: 30mTorr ~ 1000mTorr。

3、Chamber C : Etching ; Wafer size : 4吋、6吋、破片 ; 製程氣體:  $\text{N}_2$ 、Ar、 $\text{O}_2$ 、 $\text{H}_2$ 、 $\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{CF}_4$ 、HBR、 $\text{CL}_2$ 、 $\text{SF}_6$  ; ICP Power : 100 ~ 900 W ; 製程壓力 : 30mTorr ~ 1000mTorr ; For Silicon Dioxide is 2892 A/min , uni-3~5% , and the selectivity of  $\text{SiO}_2$  :  $\text{SiN}_x$  : PR of I-line : PR of NEB : PR of DSE = 1 : 1.2 : 0.59 : 0.64 : 0.69 The depth of trench can reach 2  $\mu\text{m}$  . I-line photoresist 1700A/min , uni=2% ; NEB photoresist , 1800A/min , uni=5% ; DSE photoresist 2000A/min , uni=4%。

4、Chamber-D :  $\text{SiGe}$  ; Wafer size : 4吋、6吋、破片 ; 製程氣體 : Ar、 $\text{O}_2$ 、 $\text{H}_2$ 、 $\text{GeH}_4$ 、 $\text{CF}_4$ 、 $\text{SiH}_4$ 、 $\text{AsH}_3$ 、 $\text{B}_2\text{H}_6$  ; ICP Power : 100 ~ 900 W ; 溫度 : 25 ~ 550  $^\circ\text{C}$  ; 製程壓力: 30mTorr ~ 1000mTorr。

本次所使用到的製程都在 Chamber D 之中。



圖 3-1 高密度電漿化學氣相沉積系統

### 3.1.2 Nano Indenter XP System 奈米壓痕檢驗系統

本實驗所採用的奈米壓痕檢驗系統為 MTS 的 Nano Indenter。Nano indenter XP 具有 CSM 量測系統，可精確的量測材料硬度值、彈性係數等機械性質，有高解析度定位平台與程式化路徑設定，因此可量測到基材上面的沉積薄膜性質，圖 3-3 為奈米壓痕儀探針子示意圖。奈米壓痕儀功能如下：

1、可以執行以下壓痕測試並自動得到以下結果：

Young' s modulus 楊氏模數

Hardness 硬度

## 2、奈米薄膜性能測試機

系統必須包括至少以下控制加載方式

Constant loading rate 恆定複合速率

Constant strain rate 恆定應變速率

Stiffness Control 剛性控制



圖 3-2 奈米壓痕儀

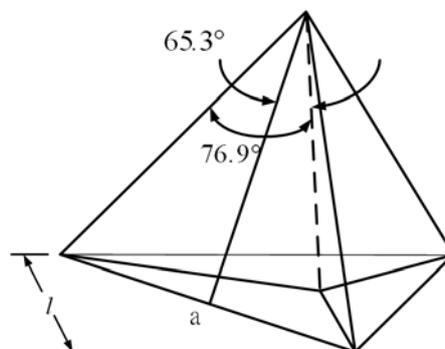


圖 3-3 Berkovich 壓痕器幾何示意圖

### 3.1.3 SEM 掃描式電子顯微鏡

掃描式電子顯微鏡是以電子束對試片做掃描，觀察各種物體表面型貌，儀器如圖。SEM 的優點為試片製備簡易，影像解析度高，放大倍率可達一萬倍以上，並有景深大的特點，可清晰的觀察起伏程度較大的物體。若在 SEM 加裝 X-ray 偵測器，則可做微區的化學成分分析。

掃描式電子顯微鏡的原理是利用電子槍產生電子束，並利用 0.2-40Kv 的電壓加速，使電子束撞擊試片表面，偵測信號為二次電子 (Secondary Electrons)、背反電子 (Backscattered Electrons)、穿透電子、X-ray 等，將其放大同步顯示在 CRT 上，目前 SEM 之訊號處理，大多以數位取代類比方式，故對於影像之處理與儲存相當方便；其特性為表面或縱切面型貌 (topography) 影像觀察及其他電性性質分析，附加 EDS 可作元素分析，藉此觀察奈米草表面形貌、管徑、長度等。



圖 3-4 掃描式電子顯微鏡

### 3.1.4 TEM 場發射穿透式電子顯微鏡

穿透式電子顯微鏡，利用 100-400Kv 的加速電壓將電子打入試片內，透過擷取穿透物質的直射電子或彈性散射電子成像，得到材料內部結構及原子結構訊息，TEM 具有極高的穿透力解析度，故常被用來觀察材料內部結構及材料的晶體結構。本實驗利用 TEM 可以觀察高奈米草本體的顯微結構及成分分析。



圖 3-5 穿透式電子顯微鏡

### 3.1.5 AFM 原子力顯微鏡

原子力顯微鏡利用探針，來偵測探針與樣品表面間的原子力，設定探針與樣品之間的交互作用在掃描之中保持一定距離，利用回饋電路，紀錄樣品表面每一點的垂直微調距離，獲得樣品表面圖像，進而推導樣品表面特性。

本實驗利用 AFM 探針感測原子力的變化，造奈米草的顯影，且利用 AFM 本身的奈米壓痕功能做量測。

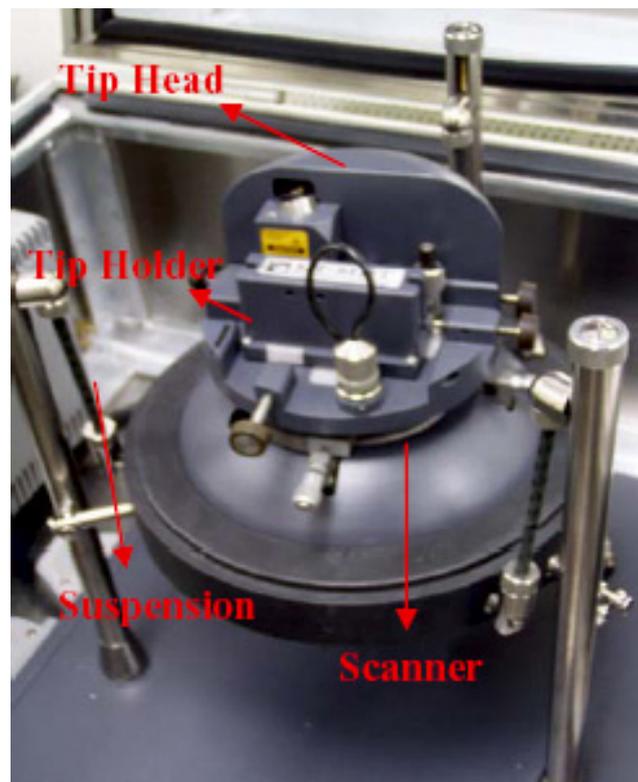


圖 3-6 原子力顯微鏡

### 3.1.6 FIB 聚焦離子束

聚焦離子束，將鎵 (Ga) 元素離子化成  $Ga^+$ ，然後利用電場加速，在利用靜電透鏡聚焦，將高能量高速的  $Ga^+$  打到指定的點。

功能為 1: 定點切割 (Precise Cutting) — 在可見範圍內任何位置皆可蝕刻。

2: 選擇性的材料蒸鍍 (Selective Deposition) — 提供碳、金屬鎢 (Tungsten, W) 和氧化層 (TEOS) 的沉積。

3: 強化性蝕刻或選擇性蝕刻 (Enhanced Etching or Selective Etching —  $XeF_2$ ) — 輔以腐蝕性氣體  $XeF_2$ ，加速切割的效率或作選擇性的材料去除。



圖 3-7 聚焦離子束

### 3.2 實驗流程

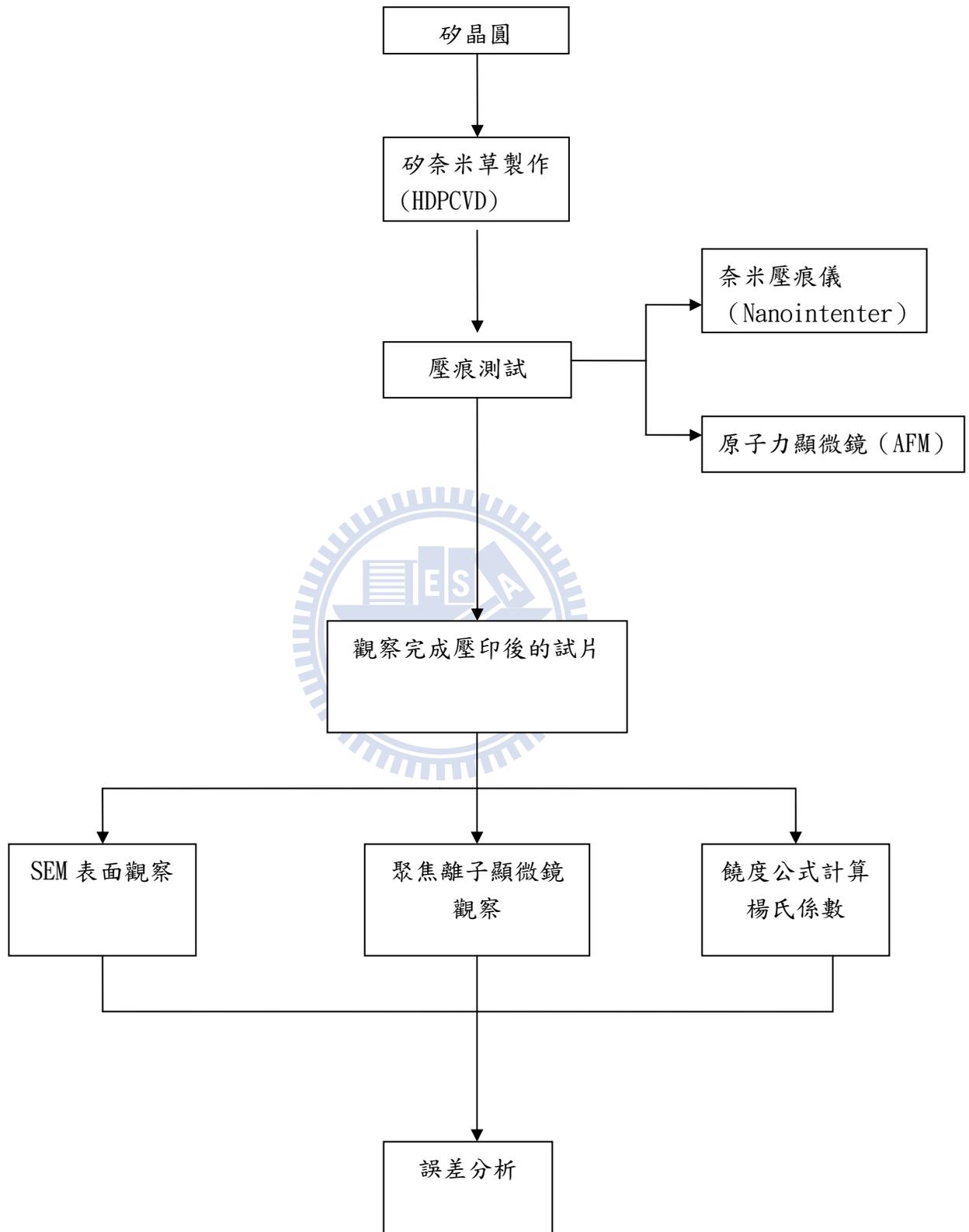


圖 3-8 實驗流程圖

### 3.3 實驗步驟

#### 3.3.1 矽奈米草製造

利用高密度電漿化學氣相沈積系統(HDPCVD)，使用氫電漿蝕刻矽晶片表面，來得到矽奈米草。其製造步驟如下[28]：

1. 首先我們利用  $CF_4$  和  $O_2$  電漿來清潔腔體(Chamber Clean)。
2. 將六吋矽晶片放置於製程腔體內，將腔體的溫度升高至  $400^\circ C$ ，並持溫 5min，確保矽晶片受熱均勻。
3. 以  $CF_4$  和  $O_2$  電漿來對矽晶片表面作前處理(pretreatment)。
4. 通入製程氣體氫氣( $H_2$ )，保持在適當的流量(100~200 sccm)，反應的壓力維持在 10mTorr。此時 500W 的射頻功率與 300W 的偏壓會同時開啟以點燃電漿進行蝕刻。可改變不同的參數得到一系列可比較的矽奈米草。
5. 待製程完成後，將矽晶片取出，且矽奈米草製作完成。再次利用  $CF_4$  和  $O_2$  電漿做腔體的清潔。

矽奈米草的表面結構及成份我們使用下列儀器分析

1. 掃描式電子顯微鏡 (JEOL, JSM-6500F) 及裝備有環狀暗視野偵測器 (annular dark-field detector)
2. 能量散佈 X 光分析儀 (energy-dispersive X-ray analyzer) 之穿透式電子顯微鏡 (JEOL, JEM-2010F) 來分析。
3. 元素的縱深分佈分析則是利用歐傑電子顯微鏡 (VG Microlab 310F) 來觀測。

#### 3.3.2 奈米壓痕儀試驗

本試驗使用奈米壓痕儀及原子力顯微鏡做壓印的動作，分別使用負載模式及位移模式。

奈米壓痕儀做壓痕實驗(indentation test)之原理，是利用壓痕機 (indenter) 移動壓印探針 (tip) 使探針尖端下壓欲量測之材料而產生接觸；在整個實驗過程中，壓痕機 (indenter) 記錄施加於探針之載重 P 及探針之移動量，探

針尖端中心點之向下位移量是以材料表面為起始點計算。

原子力顯微鏡，使用藍寶石進行光感測器之訊號與懸臂樑變形間轉換常數常數校正，下一步利用掃描式電子顯微鏡確定探針外觀，藉此計算出接觸面積函數，並利用 PMMA 對接觸面積函數做驗證。再來變可以使用原子力顯微鏡尋找奈米草壓痕位置，確定位置並做壓痕試驗，獲得負載與深度關係後，便可以利用 Oliver-Pharr 的理論進行計算，藉此知道奈米草的楊氏係數，完成此程序變可以獲得一組奈米草直徑與模數之間的數據。

### 3.3.3 奈米草的挫曲試驗

壓痕子其曲率半徑約 100nm 到 200nm 之間，奈米草直徑約 20nm，所以對奈米草而言，當施加負載時奈米草承受軸向壓縮負載，當柱的壓縮負載達到一定特定值時，即所謂的臨界挫曲負荷(critical buckling load)[42]，其側向位移量會突然增加產生挫曲，直到產生永久變形或產生斷裂。

先考慮一均勻斷面之細長柱，其兩端銜接，具有一軸向壓縮負載  $P$  作用在斷面柱的重心，假設柱開始時很直且具有線彈性的特性。

當負載  $P$  小時，柱會保持直的，任何的側向擾動，柱均會回到初始值的狀態，此狀態如圖 3-9 (a)。

當負載  $P$  逐漸增加時，當  $P$  到達一臨界值時，柱將在任何位置上穩定，如圖 3-9 (b)。

假設負載再進一步增加，少許超過臨界值，當有少許側向擾動，柱將突然變形挫曲，如圖 3-9 (c)。

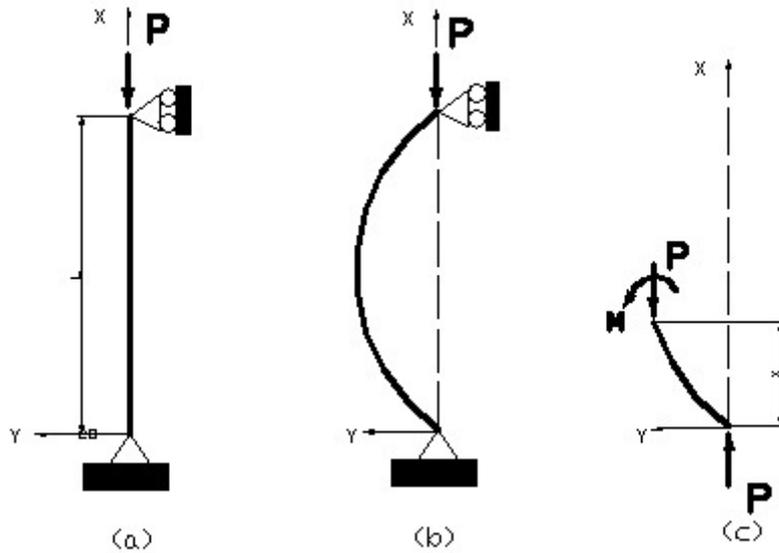


圖 3-9 平衡的銷接柱

在分析柱時，首先要能預測臨界軸向負載  $p_{cr}$ ，要求  $p_{cr}$  找到能使柱在直與少許變形下，仍保持平衡的負載，此負載即為中性穩定平衡下的負載稱中性平衡法。首先考慮圖中的銷接柱，取側向變形銷接柱的任一斷面之自由體圖。柱在  $x$  的位置有  $y$  的變形量。假設變形量為正的，柱的力矩要平衡，故斷面上的力矩為

$$M = -Py \quad (2.15)$$

正的變形量  $y$  會產生一負的力矩。

由彎矩與變形線間的基本關係式如下

$$\frac{d^2y}{dx^2} + \frac{p}{EI}y = 0 \quad \frac{M}{EI} = \frac{d^2y}{dx^2} \quad (2.16)$$

將上式結合起來，可得

$$\frac{d^2y}{dx^2} + \frac{p}{EI}y = 0 \quad (2.17)$$

上式柱挫曲的基本二皆線性、均質微分方程式，現在針對在中性穩定或接近挫曲的情形下，軸向負載為  $P$  來簡化，可定義

$$\beta^2 = \frac{P}{EI} \quad (2.18)$$

上式變為

$$\frac{d^2 y}{dx^2} + \beta^2 y = 0 \quad (2.19)$$

由微分方程式的型式的解為

$$y = c_1 \sin \beta x + c_2 \cos \beta x$$

其中  $c_1$  和  $c_2$  為常數，可由柱的端點或邊界條件來決定，對一雙端銷接的柱而言，在  $x=0$  與  $x=L$  處，其側向位移  $y$  為零，因此雙端銷接的邊界條件為

$$y(0) = 0 \quad y(L) = 0$$

將這些邊界條件帶入式，可得

$$y(0) = 0 = c_2 \quad \text{與} \quad y(L) = 0 = c_1 \sin \beta L$$

在上式中，若  $c_1$  為零，我們可以得到一不重要的解， $y=0$  而  $\beta$  與  $P$  可為任意值。此結果確認只要柱保持完全直，則柱在任何軸向負載  $P$  下均能平衡，因此， $c_1$  一般不等於零，則

$$\sin \beta L = 0 \quad \text{or} \quad \beta L = n\pi$$

其中  $n$  是整數，因此，由式中可得

$$\beta^2 = \frac{P}{EI} = \frac{n^2 \pi^2}{L^2} \quad (2.20)$$

解上式，可得施加負載 P 的臨界值為

$$P_{cr} = n^2 \frac{\pi^2 EI}{L^2} \quad n=1, 2, 3, \dots \quad (2.21)$$

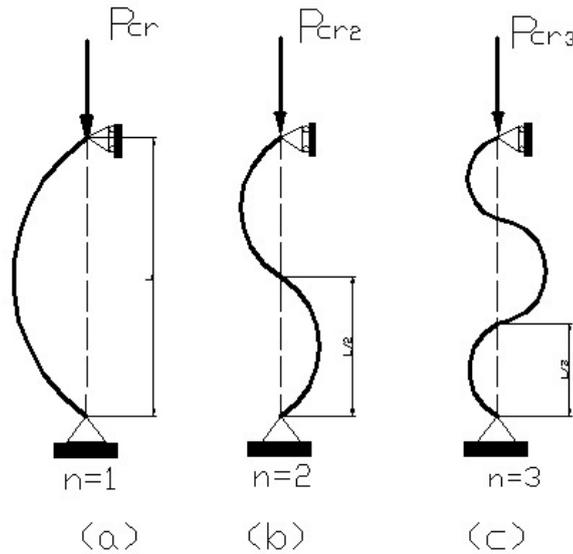


圖 3-10 高階模式之尤拉柱挫曲曲線

其中  $n=0$  不考慮，由上式可知當  $n=0$  時， $\beta=P=0$ 。在上式所預測的負載下，柱能在少許變形上，保持平衡，其變形的外型為

$$y = c_1 \sin \beta x$$

然而振幅不能決定，因  $c_1$  當  $\sin \beta L=0$  時，可為任何值。

式中  $P_{cr}$  對應於  $n=1, 2, 3, \dots$ ，有無窮多組解。當  $n=1$  時的  $P_{cr}$  為最小的值，表示式如下式，稱為尤拉公式 (Euler's formula) 或尤拉負載

$$P_{cr} = \frac{\pi^2 EI}{L^2} \quad (2.22)$$

因為柱是承受軸向負載，其對應臨界負載之臨界應力可以臨界負載除柱的斷面積  $A$  得到

$$\sigma_{cr} = \frac{P_{cr}}{A} = \frac{\pi^2 EI}{L^2 A} \quad (2.23)$$

將旋轉半徑帶入上式

$$r = \sqrt{\frac{I}{A}} \quad A \text{ 為柱斷面積，} I \text{ 為最小慣性矩}$$

將式帶入式中，可得

$$\sigma_{cr} = \frac{\pi^2 E}{\left(\frac{L}{r}\right)^2} \quad (2.24)$$

其中  $\left(\frac{L}{r}\right)$  為無單位項的細長比

由於奈米草為一端固定一端自由的柱，所以要考慮到有效長度  $L_e$ ，當底端固定時，軸向負載施加在頂端的自由端，此柱類似一旗桿，頂端是自由端可以垂直與側向變形。

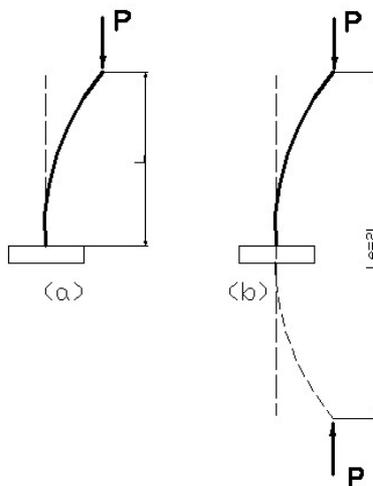


圖 3-11 (a) 一端固定一端自由的柱(b)第一挫曲模式形式

對應於最小臨界負載  $P_{cr}$  的挫曲形狀，如圖 3-10 所示，而圖 3-11 所顯示為柱兩端銷接的第一挫曲模式。圖 3-12 顯示柱的一端固定與另一端自由時，其有效長度為

$$L_e = 2L$$

其最小臨界負載可將  $L_e$  代入一般的尤拉公式

$$P_{cr} = \frac{\pi^2 EI}{L_e^2}$$

將式代入式中，則一端固定，一端自由的柱其臨界負載為

$$P_{cr} = \frac{\pi^2 EI}{4L^2} \quad (2.25)$$

圖 2-7 為不同端狀況下的有效長度與係數  $c$ 。

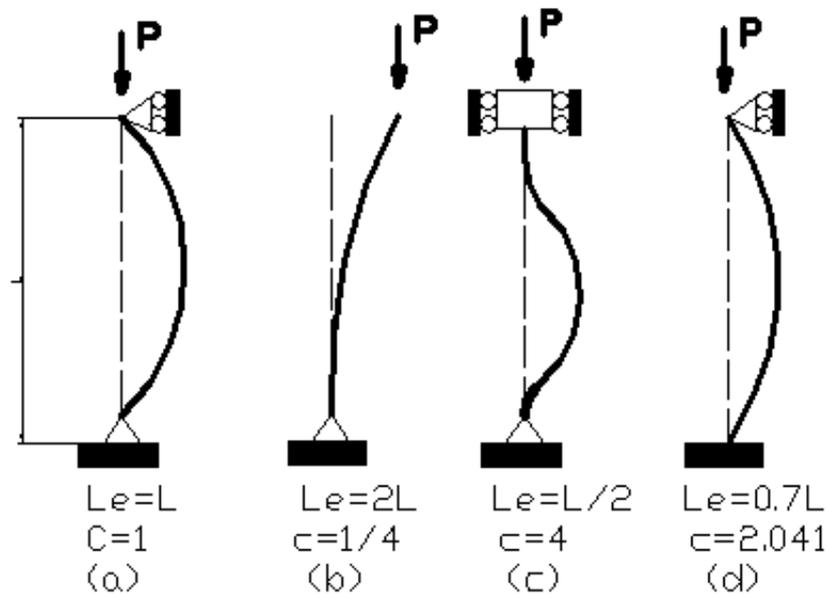


圖 3-12 不同端狀況下的等效柱長度與係數  $c$

因此本研究將奈米草楊氏係數 ( $E$ )、圓形慣性矩 ( $I$ )、奈米草高度 ( $L$ ) 帶入式 2.25 中，計算出不同負載時奈米草的臨界負載，再將奈米壓痕儀壓痕點慢慢施加負載，施加到一定的負載力量時，出現較大的位移變形量統計出來，其最大的變形量相對應的負載就為臨界負載，進行奈米壓痕儀量測結果及公式計算比較。

### 3.3.4 電子顯微鏡觀察壓痕後試片

壓痕完成後，本試驗使用掃描式電子顯微鏡、原子力顯微鏡、聚焦離子顯微鏡，主要用於觀察壓痕後壓痕面積及表面形貌。

經過奈米壓痕儀壓印過後，利用掃描式電子顯微鏡的入射電子束將部份能量傳給試片，而產生二次電子、背向散射電子、歐傑電子、X 光長波電磁放射及電洞-電子對等，這些訊號經由感測器感測並放大後，即在陰極射線管(cathode ray tube, CRT)上顯示試片的表面形貌，而越粗糙的表面與越高原子數的元素，將有越多的電子被打離試片，所顯示在陰極射線管顯示面的灰階質顏色就越淡。

接下來使用原子力顯微鏡，利用原子之間的凡得瓦力 (Van Der Waals Force) 作用來呈現sample 的表面特性，AFM的探針黏附在懸臂式的彈簧上，當探針尖端與樣品表面接觸時，因產生原子力造成懸臂簧片微小偏折，雷射光偵測器可以測得偏折量，當原子力顯微鏡壓痕後，利用光學顯微鏡將成像掃描出來。

最後使用聚焦離子顯微鏡，利用離子束撞擊物質表面所會產生帶電粒子，二次電子(Secondary electrons) 和二次離子(Secondary Ions)，利用偵測器(Detector)偵測二次粒子，利用電子儀器再次放大訊號，並與掃描訊號相互配合，成像於螢幕上。

## 第四章 實驗結果與討論

### 4.1 奈米草楊氏係數量測及挫曲分析

#### 4.1.1 奈米壓痕儀壓痕結果

純矽為基底，在以蝕刻方式產生的奈米草，由負載－壓深曲線（Loading Displacement Curves）的圖形可以看出，在不同的最大負載下，陣列奈米草位移的程度，和其硬度及楊氏模數，以原 30 分鐘的奈米草圖 4-1、圖 4-2，及壓印後之圖形比較，圖 4-3、圖 4-4，不同負載其壓印圖形，以 FIB\_SEM 照出，經過奈米壓痕儀（Nano Indenter）後其位移曲線，可以計算出其楊氏係數和硬度。以 30 分鐘及 90 分鐘來比較分析，30 分鐘的奈米草，其單根柱柱長約為 150nm，寬直徑約 30nm，在最大負載為 5mN 時，測量出的楊氏係數為 140Gpa，硬度為 7.143Gpa，由表 4-1 可看出。

表 4-1 奈米草在 HDP-VCD 30 分鐘製程量測結果

Test	Modulus At Max Load	Hardness At Max Load	Drift Correction	Disp at Max Load	Load At Max Load	Area Coefficient 1	Area Coefficient 2
	GPa	GPa	nm/s	nm	mN		
30min	140.235	7.143	-0.03	182.687	5.033	24.4869	1023.5986

90 分鐘的奈米草，其單根柱柱長約為 150nm~200nm，寬直徑約 20nm，在最大負載為 5mN 時，測量出的楊氏係數為 110Gpa，硬度為 3.616Gpa，由表 4-2 可看出。

表 4-2 奈米草在 HDP-VCD 90 分鐘製程量測結果

Test	Modulus at max load	Hardness at max load	Drift correction	Displacement at max load	Load at max load
	Gpa	Gpa	nm/s	nN	mN
90min	110.65	3.616	0.25	247.5	5.054

此實驗可以觀察到 1：奈米草的細長比和機械性質有絕對的關係，長度越高且直徑越細的純矽奈米草，其硬度或是楊式係數皆會下降。2：純矽晶圓的楊氏係數在 160Gpa，純矽奈米草的硬度在奈米壓痕儀測試下有偏低的數據，由此可見奈米壓痕儀有些許誤差，可能是文獻回顧的誤差因素，壓印子尖端半徑效應所造成。

#### 4.1.2 原子力顯微鏡壓痕結果

除了奈米壓痕儀的楊氏係數測試外，還使用了原子力顯微鏡 (AFM)，因原子力顯微鏡含有壓痕檢測的功能，原理和奈米壓痕儀式一樣的，利用連續紀錄負荷和壓入深度的方式取得材料的硬度及楊氏係數，所以我利用原子力顯微鏡做測試及比對，測試結果蝕刻時間為 30 分鐘的奈米草，楊氏係數值為 122 到 166 Gpa 之間，硬度在 4.5 到 6.5Gpa，硬度負載—壓深曲線如圖 4-5、圖 4-6，90 分鐘的奈米草，楊氏係數及硬度如圖 4-7、圖 4-8、圖 4-9，楊氏係數值為 82 到 101 Gpa 之間，硬度在 1.04 到 1.98 Gpa 之間，圖 4-10~圖 4-17 是使用不同的負載下其負載位移圖，負載範圍 150  $\mu N$  到 500  $\mu N$ ，每次增加 50  $\mu N$  的力量，結果顯示，奈米草楊氏係數皆在 86~120Gpa 之間，對照之下 AFM 量出來的值比奈米壓痕儀的值略大，兩者測量的值差距不大，如果當成均質薄膜是可參考的，但微觀時，值肯定是有問題的，因為測試的樣品為柱狀而非薄膜，且探針為錐狀不是平整的面，又有第二章文獻所說的誤差因素，如壓印尺寸效應、壓印子尖端半徑效應等，

所以需經過些許的修正，才有其參考價值。

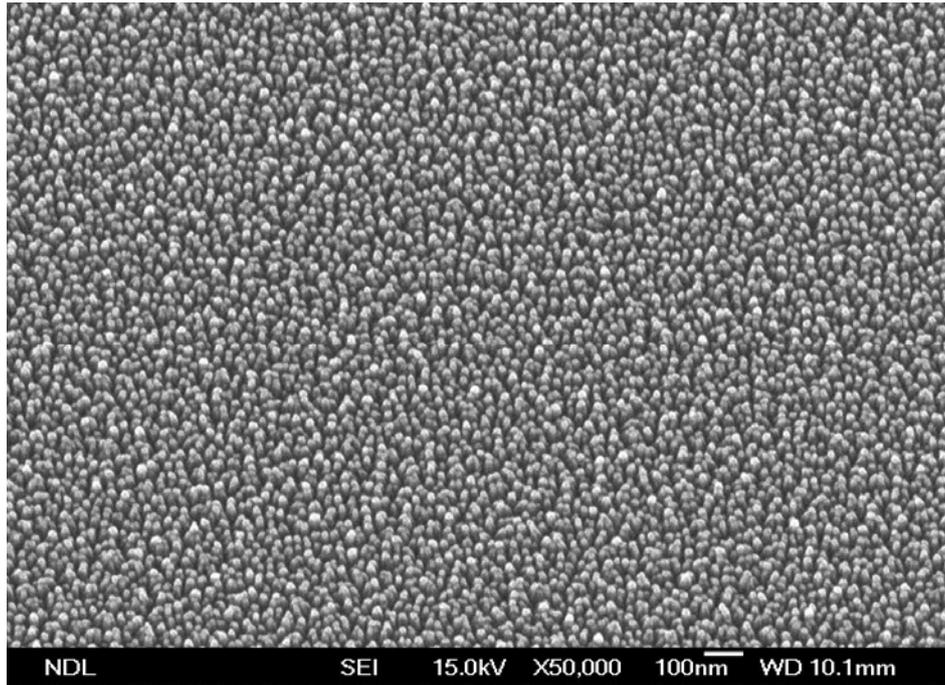


圖 4-1 奈米草之 SEM 影像圖 (倍數：50,000)

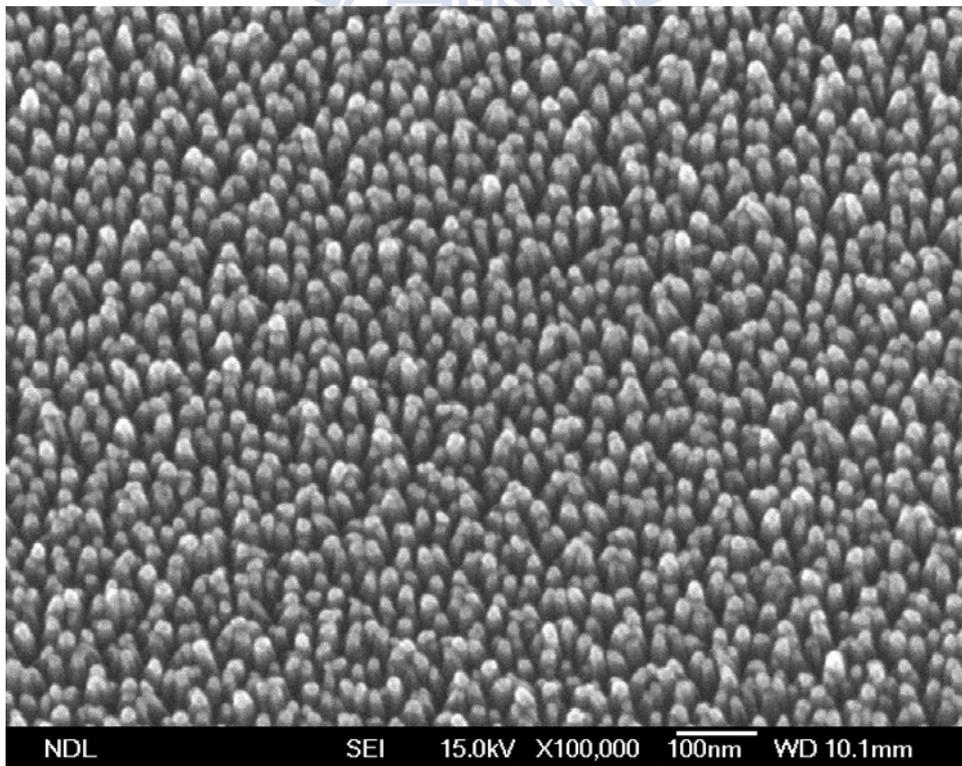


圖 4-2 奈米草之 SEM 影像圖 (倍數：100,000)

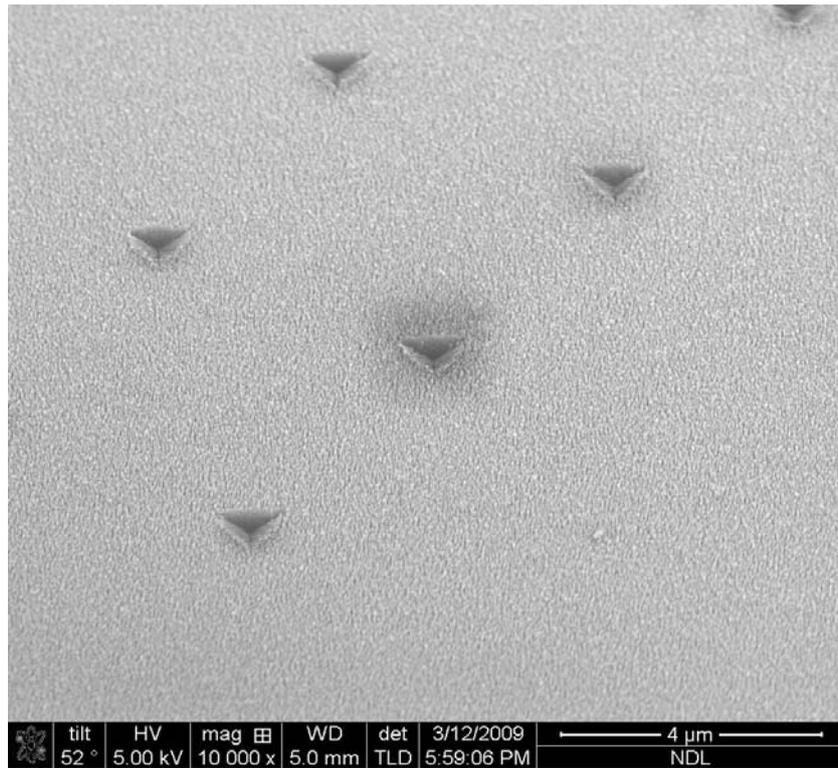


圖 4-3 奈米草壓印後之 FIB-SEM 影像圖 (倍數：10,000)

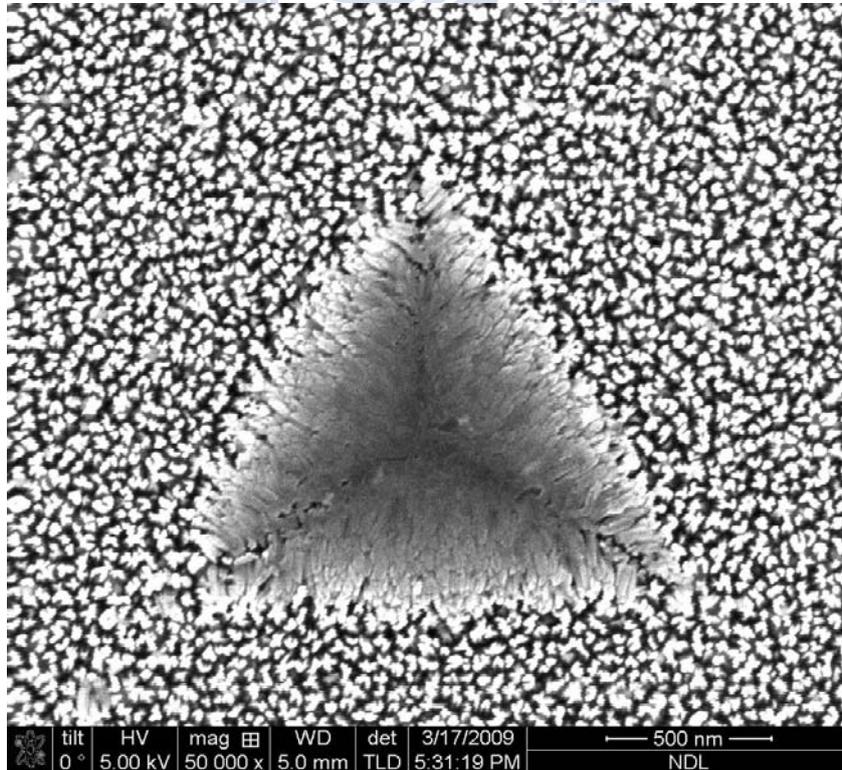


圖 4-4 奈米草壓印後之 FIB-SEM 上視圖 (倍數：50,000)

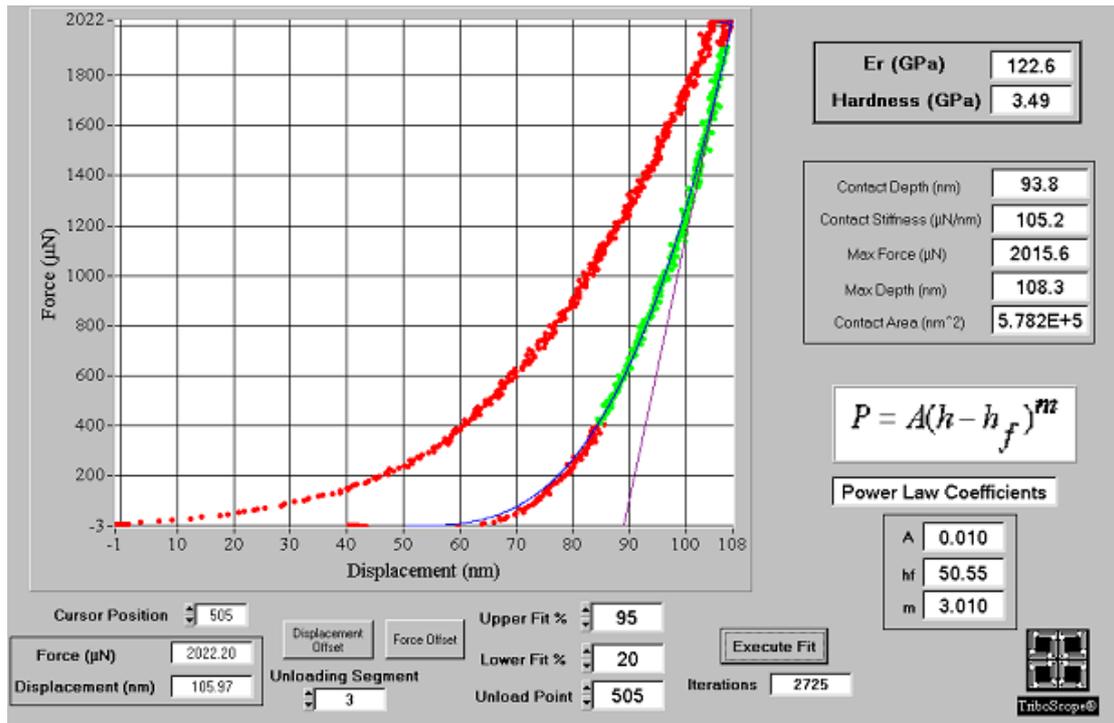


圖 4-5 第一次量測之 AFM 負載位移圖(30 分鐘蝕刻)

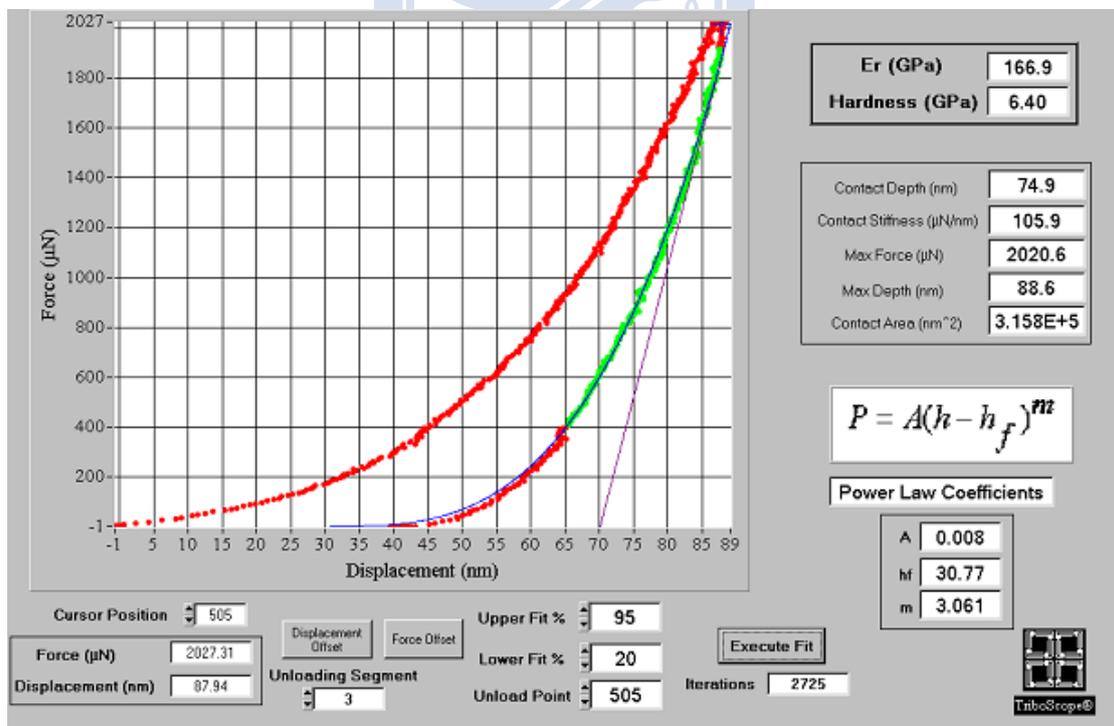


圖 4-6 第二次量測之 AFM 負載位移圖(30 分鐘蝕刻)

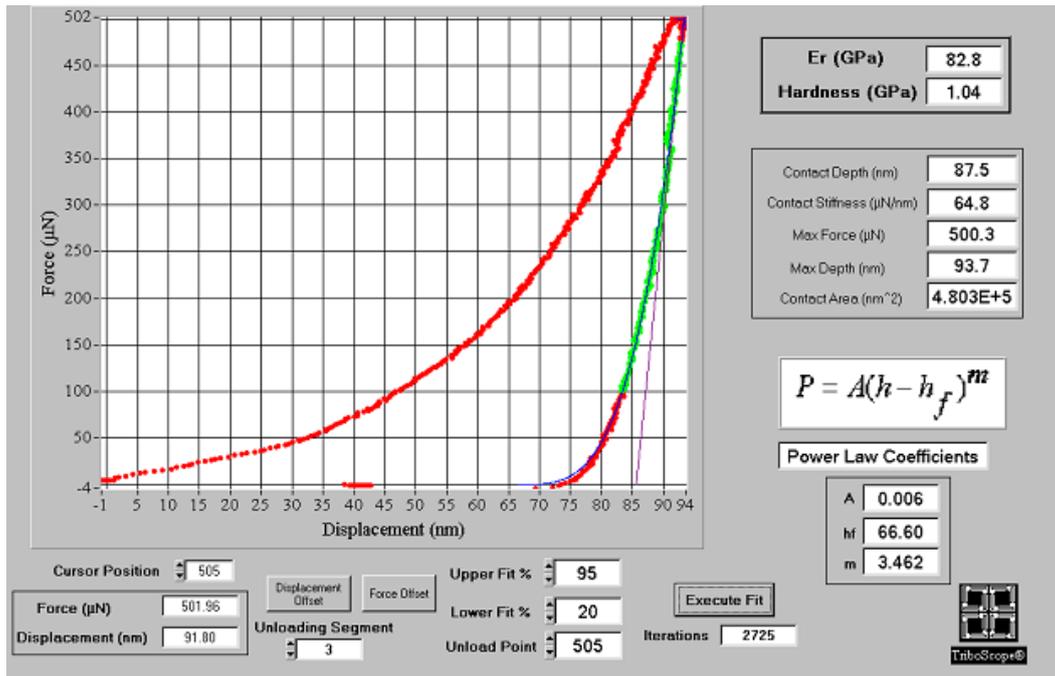


圖 4-7 第一次量測之 AFM 負載位移圖(90 分鐘蝕刻)

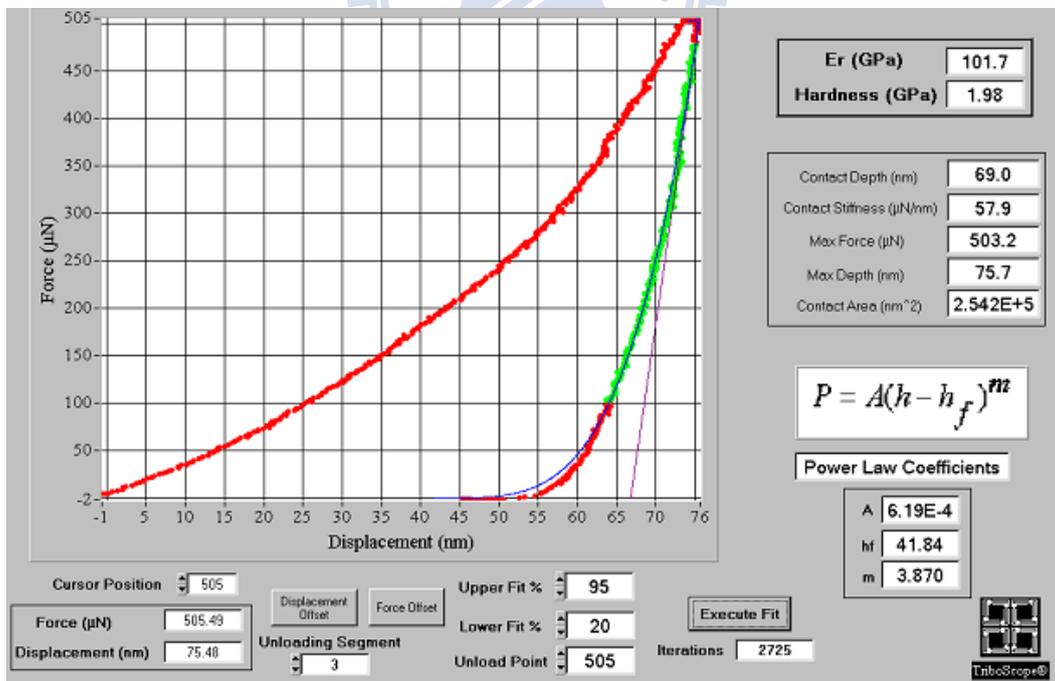


圖 4-8 第二次量測之 AFM 負載位移圖(90 分鐘蝕刻)

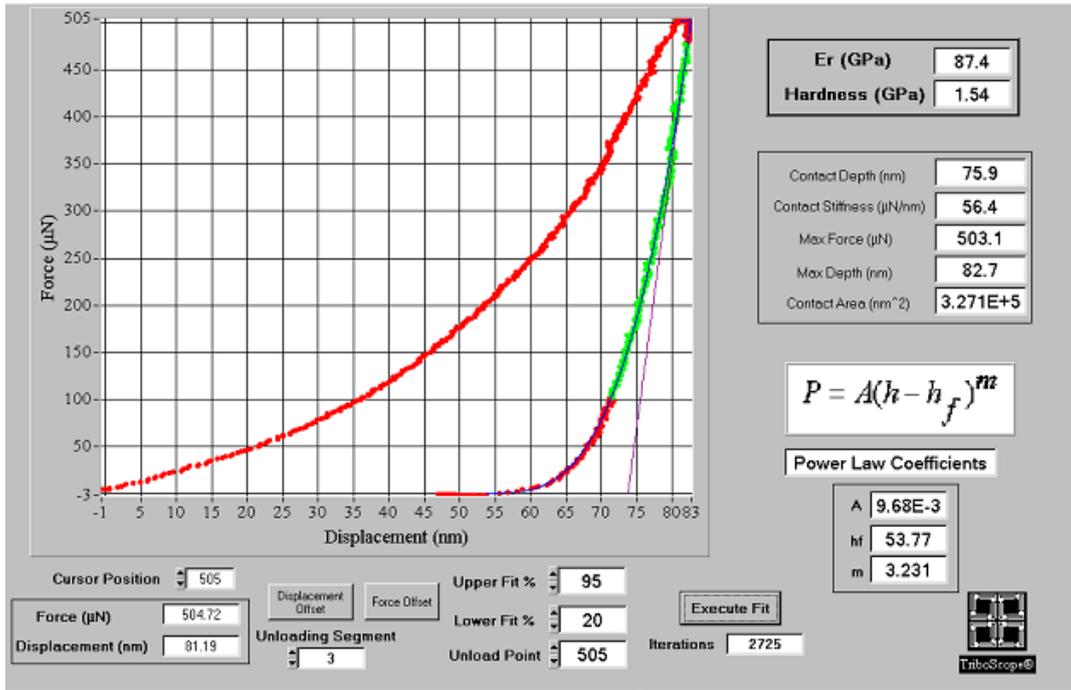


圖 4-9 第三次量測之 AFM 負載位移圖(90 分鐘蝕刻)

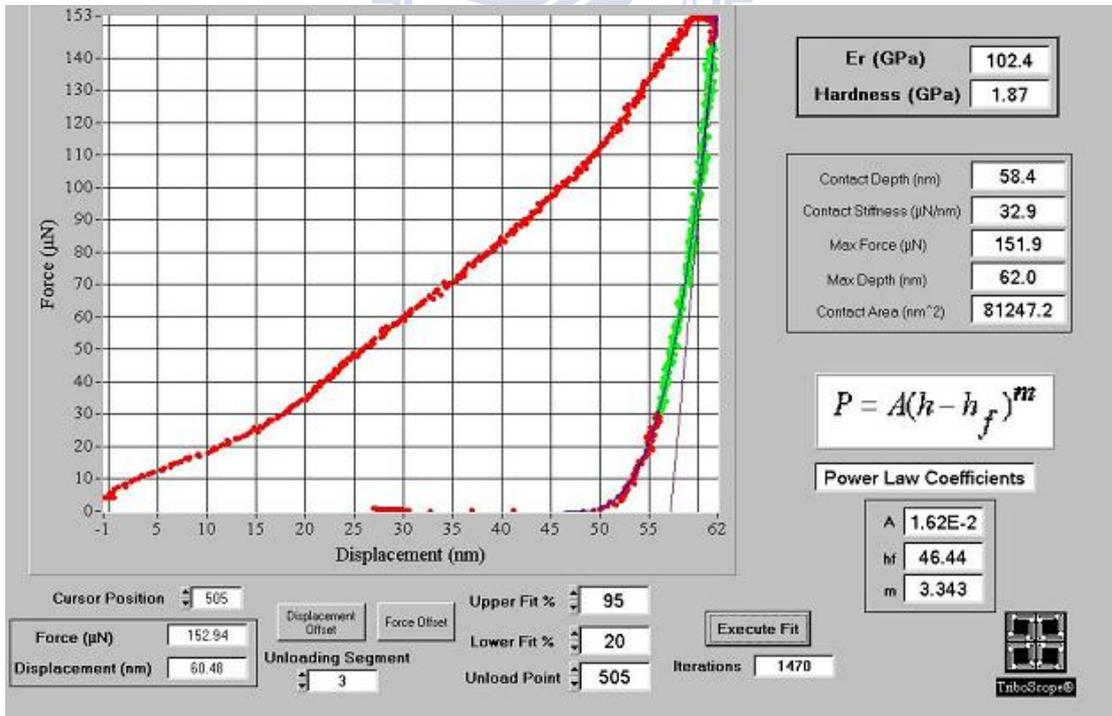


圖 4-10 AFM 負載 150 μN，負載位移圖

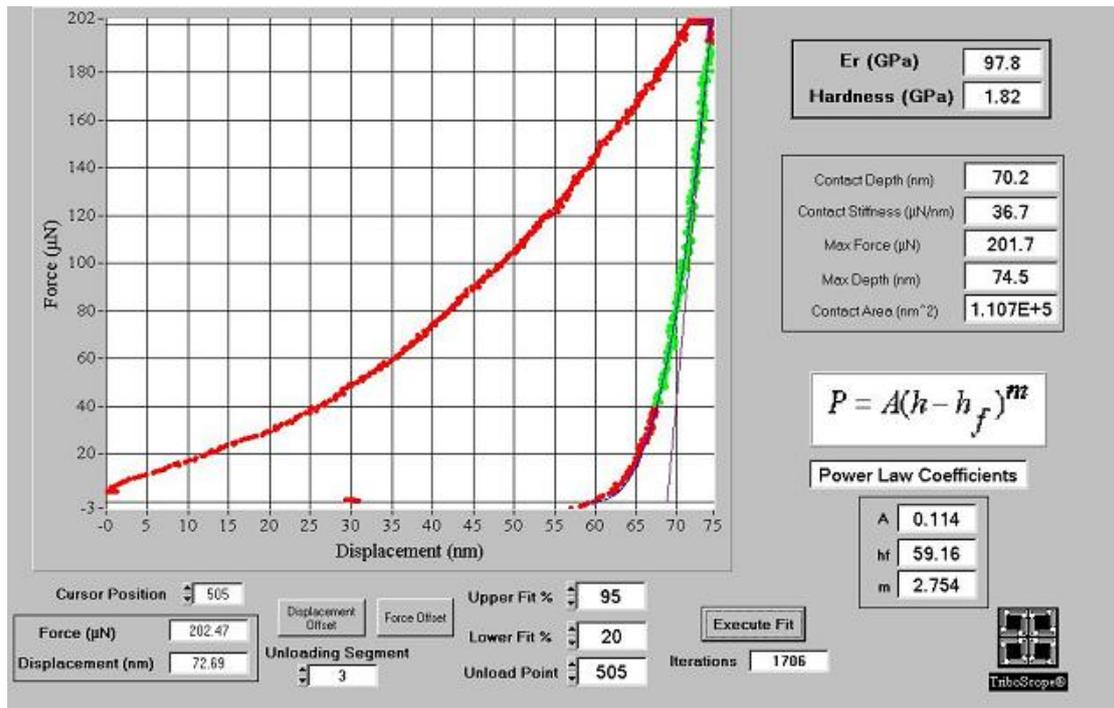


圖 4-11 AFM 負載 200  $\mu\text{N}$ ，負載位移圖

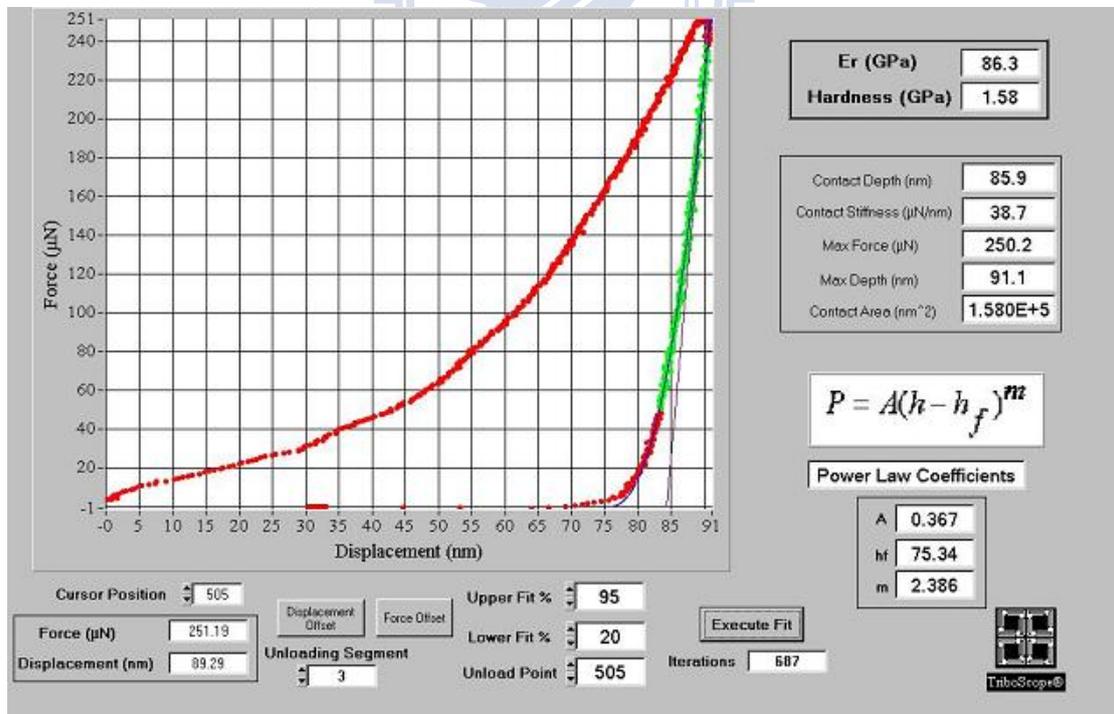
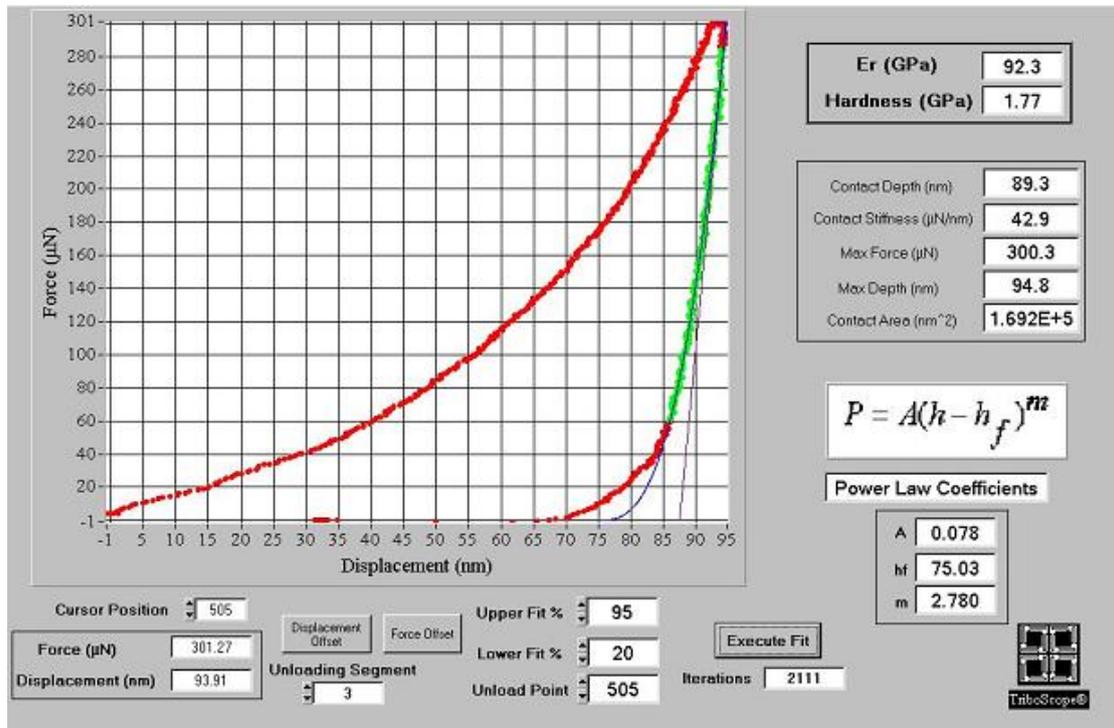
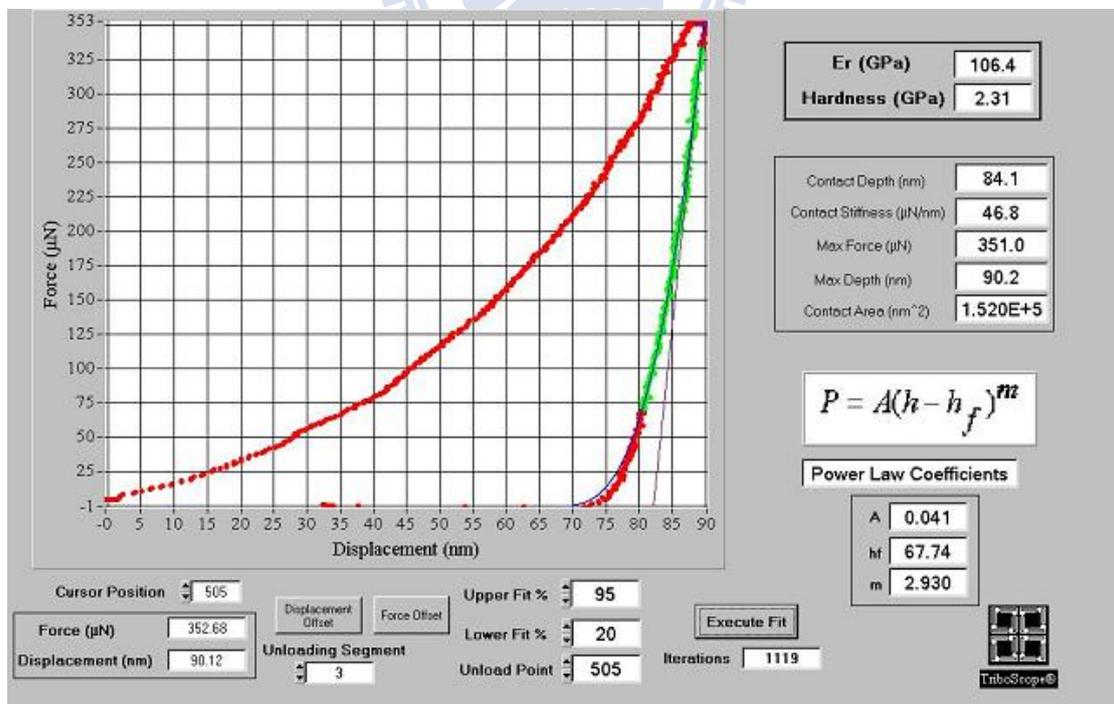


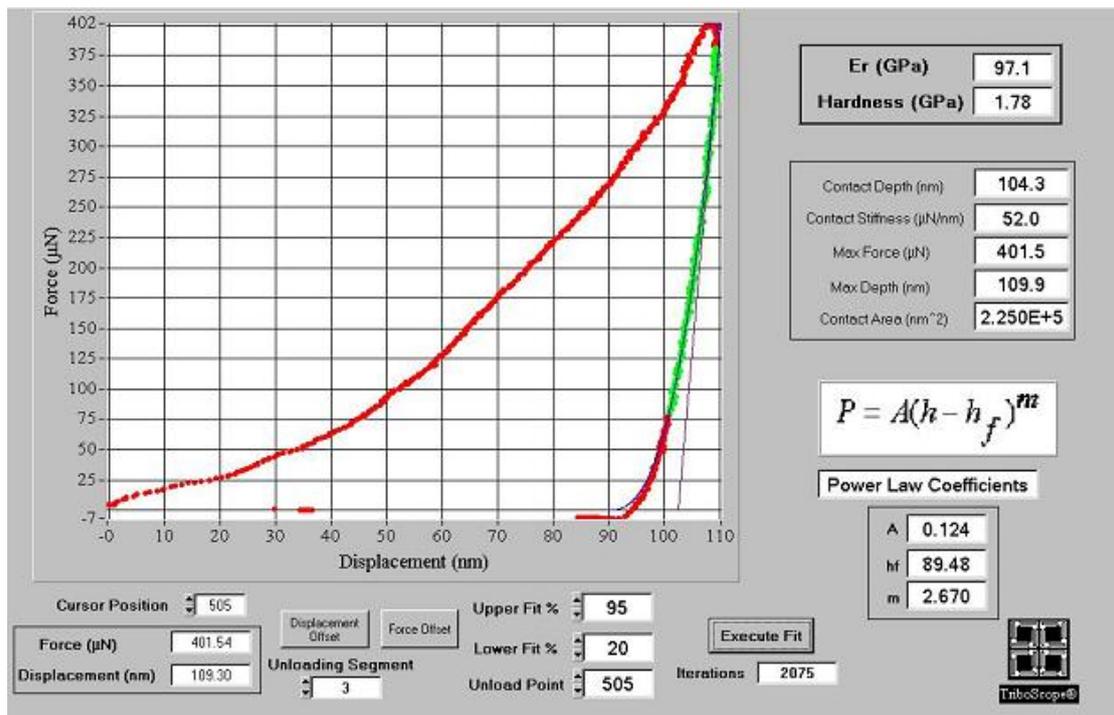
圖 4-12 AFM 負載 250  $\mu\text{N}$ ，負載位移圖



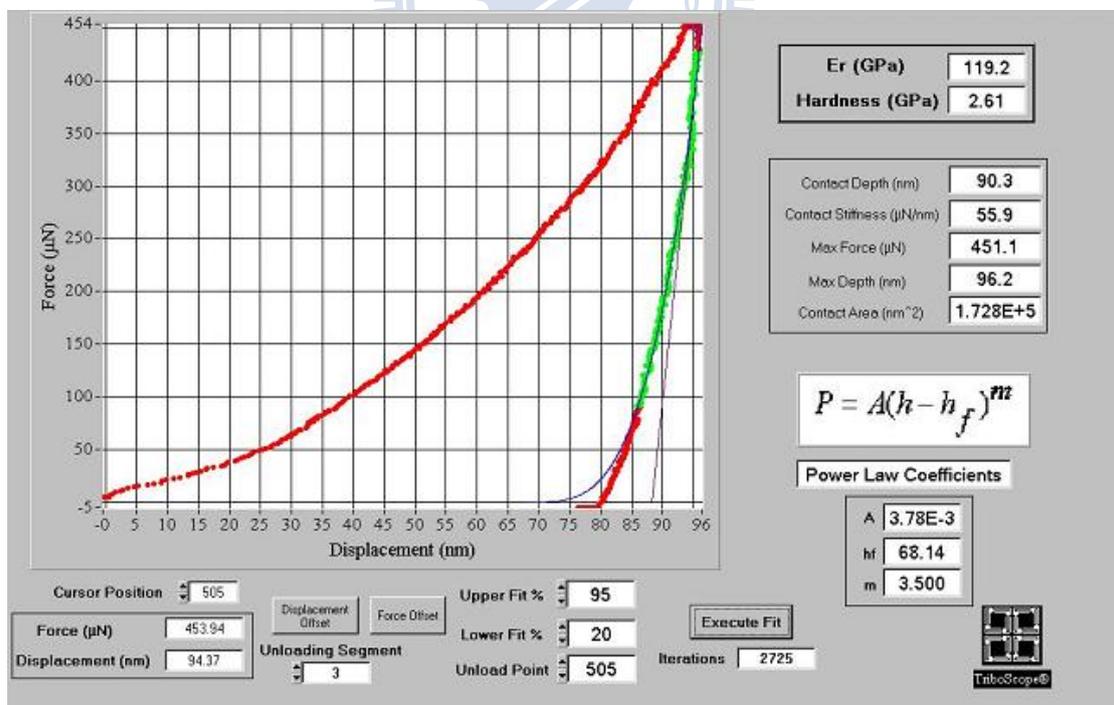
4-13 AFM 負載 300  $\mu\text{N}$ ，負載位移圖



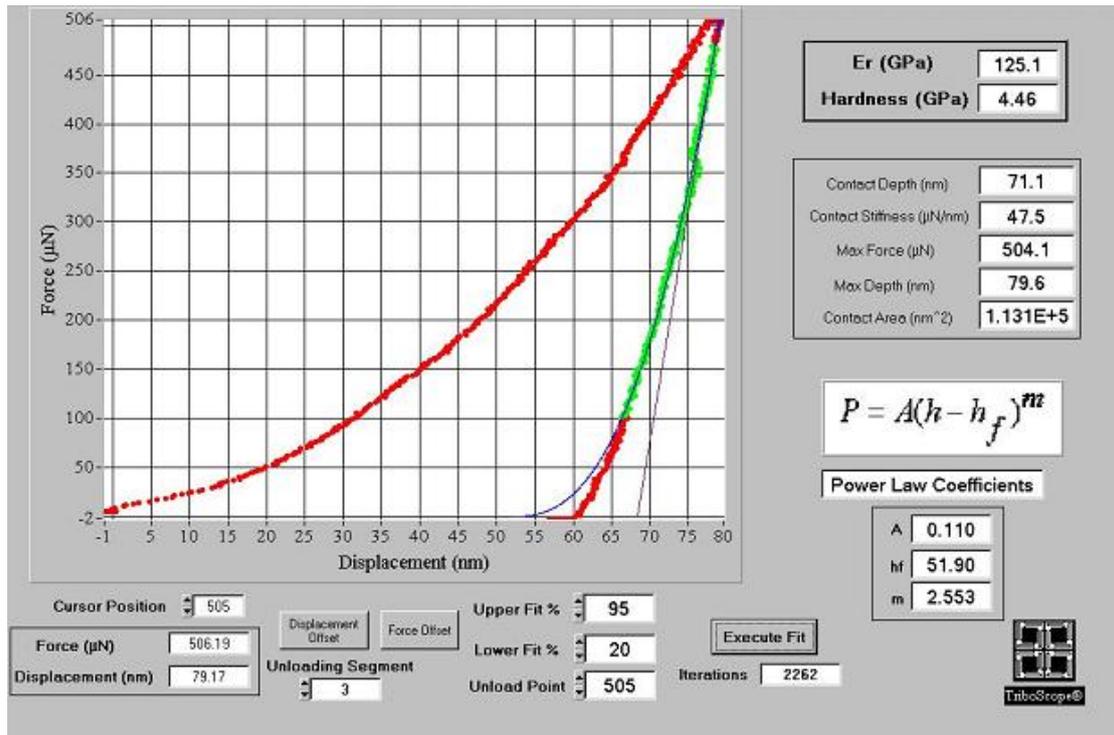
4-14 AFM 負載 350  $\mu\text{N}$ ，負載位移圖



4-15 AFM 負載 400  $\mu\text{N}$ ，負載位移圖



4-16 AFM 負載 450  $\mu\text{N}$ ，負載位移圖



4-17 AFM 負載 500 µN，負載位移圖



### 4.1.3 奈米草挫曲分析

當奈米草到達一定的負載時，會產生側向撓度，當著產生的邊緣時所能支撐的最大軸向負載，由公式 4.1、4.2、4.3 可知臨界挫曲負荷(critical buckling load)。

$$P_{cr} = \frac{\pi^2 EI}{(KL)^2} \quad (4.1)$$

$$I = \frac{\pi r^4}{4} \quad (4.2)$$

$$L_e = KL \quad (4.3)$$

尤拉公式可以算出挫曲負載，由表 4-1 中奈米壓痕儀所提供的楊氏係數，30 分鐘奈米草由尤拉公式可計算出臨界挫曲負荷為 0.12mN。

但是由奈米壓痕儀的負載位移圖去做判斷，當負載在一定程度時，位移會有一段極大的變化，在表 4-5 為 0.5mN 負載下使用參數的資料，表 4-7 為 0.3mN 負載下使用參數的資料，表 4-9 為 0.2mN 負載下使用參數的資料，不同負載下各有三次實驗結果。

圖 4-22、圖 4-27、圖 4-32 為奈米奈米草經由壓印實驗所紀錄的負載與位移試驗中所畫出來的圖表，此圖表為計算試驗材料的基本數據，圖 4-22 為 0.5mN 的壓印負載呈現的力位移圖，圖 4-27 為 0.3mN 的壓印負載呈現的力位移圖，圖 4-32 為 0.2mN 的壓印負載呈現的力位移圖，可以發現，當力遞減時，卸載曲線斜率較高，表示奈米草在壓印深度越高的時候，所受的側向力越大。而表 4-4、表 4-6、表 4-8 為在 0.5mN、0.3mN、0.2mN 下，楊氏係數及硬度表，發現隨著負載變小，楊氏係數及硬度也跟著變小。

最大負載為 0.5mN 時，圖 4-18~圖 4-21，在負載 0.001779mN，位移 9.78745nm，在負載 0.027547516mN，位移 38.46134359nm，由此可見臨界負載 (critical load) 為 0.001779mN；在負載為 0.001623mN 時，位移 8.549394nm，在負載為 0.021327mN，位移 30.03817nm，由此可見臨界負載 (critical load) 為 0.001623mN；在負載為 0.001663mN 時，位移 5.785589nm，在負載為 0.026765mN，位移 26.07829nm，由此可見臨界負載 (critical load) 為 0.001663mN；在負載為 0.001389mN 時，位移 3.315082nm，在負載為 0.052452mN，位移 45.11751nm，由此可見臨界負載 (critical load) 為 0.001389mN。

最大負載為 0.3mN 時，圖 4-23~圖 4-26，在負載 0.001517mN，位移 5.508795nm，在負載 0.014894mN，位移 21.87939nm，由此可見臨界負載 (critical load) 為 0.001517mN；在負載為 0.0012802mN 時，位移 5.406692nm，在負載為 0.010798mN，位移 18.29466nm，由此可見臨界負載 (critical load) 為 0.0012802mN；在負載為 0.001426mN 時，位移 6.457993nm，在負載為 0.017936mN，位移 31.74435nm，由此可見臨界負載 (critical load) 為 0.001426mN；在負載為 0.001267mN 時，位移 9.4428104nm，在負載為 0.0124402mN，位移 24.65619nm，由此可見臨界負載 (critical load) 為 0.001267mN。

最大負載為 0.2mN 時，圖 4-28~圖 4-31，在負載 0.001655mN，位移 6.788621nm，在負載 0.008622mN，位移 17.424789nm，由此可見臨界負載 (critical load) 為 0.001655mN；在負載為 0.001315mN 時，位移 4.525516nm，在負載為 0.011852mN，位移 23.11029nm，由此可見臨界負載 (critical load) 為 0.001315mN；在負載為 0.001443mN 時，位移 6.373569nm，在負載為 0.012147mN，位移 18.09607nm，由此可見臨界負載 (critical load) 為 0.001443mN；在負載為 0.001521mN 時，位移 5.125129nm，在負載為 0.011765mN，位移 18.90011nm，由此可見臨界負載 (critical load) 為 0.001521mN。

此結果顯示，由奈米壓痕儀所連續紀錄的壓痕點中，負載到達一定的值時，會產生很大的位移量，其負載就為臨界負載，最大負載為 0.5mN 時，平均臨界負載為 0.0016135mN；最大負載為 0.3mN 時，平均臨界負載為 0.0013725mN，最大負載為 0.2mN 時，平均臨界負載為 0.0014835mN，由此可見，會造成矽奈米草挫曲的臨界負載為  $1.48 \mu\text{N}$ ，此結果為奈米草當作均質塊狀的連續體，巨觀的挫曲值。

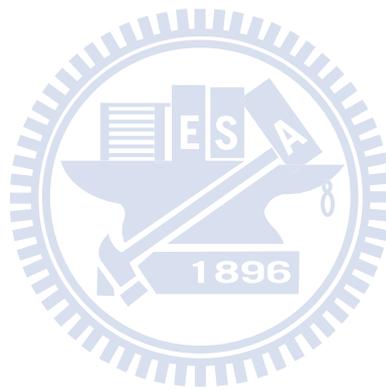


表 4-3 奈米草在不同負載下之平均臨界負載

Max Load/Times	1	2	3	4	Average
0.5mN	0.001779	0.001623	0.001663	0.001389	0.0016135 mN
0.3mN	0.001517	0.001280	0.001426	0.001267	0.0013725 mN
0.2mN	0.001655	0.001315	0.001443	0.001521	0.0014835 mN

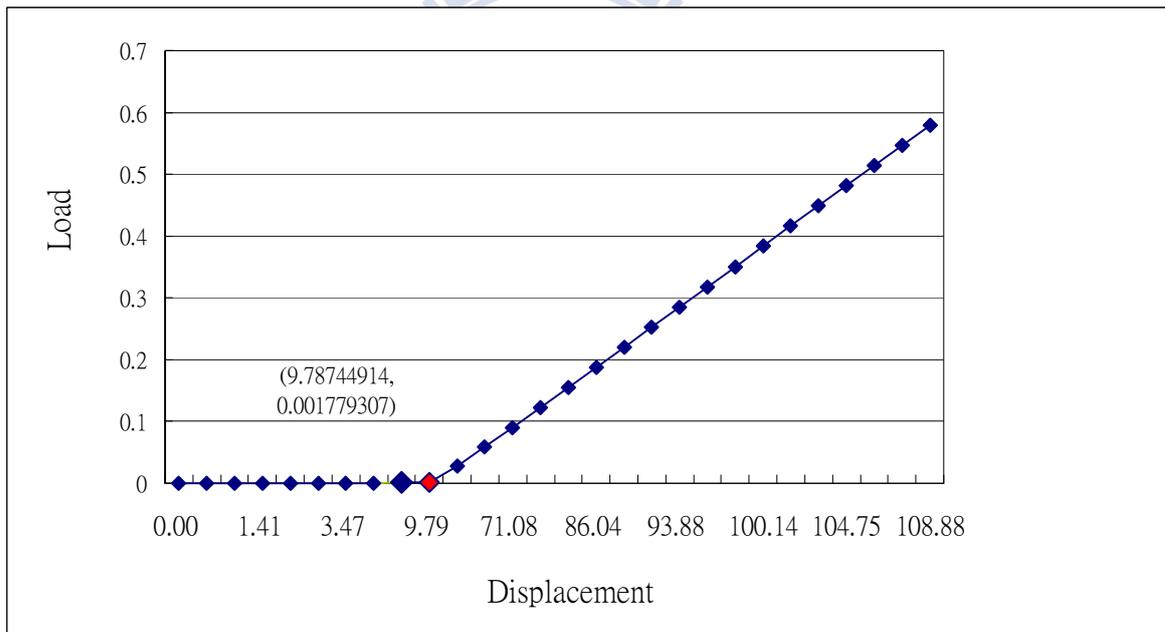


圖 4-18 最大負載 0.5mN 載重位移圖，紅點為臨界負載點 (1)

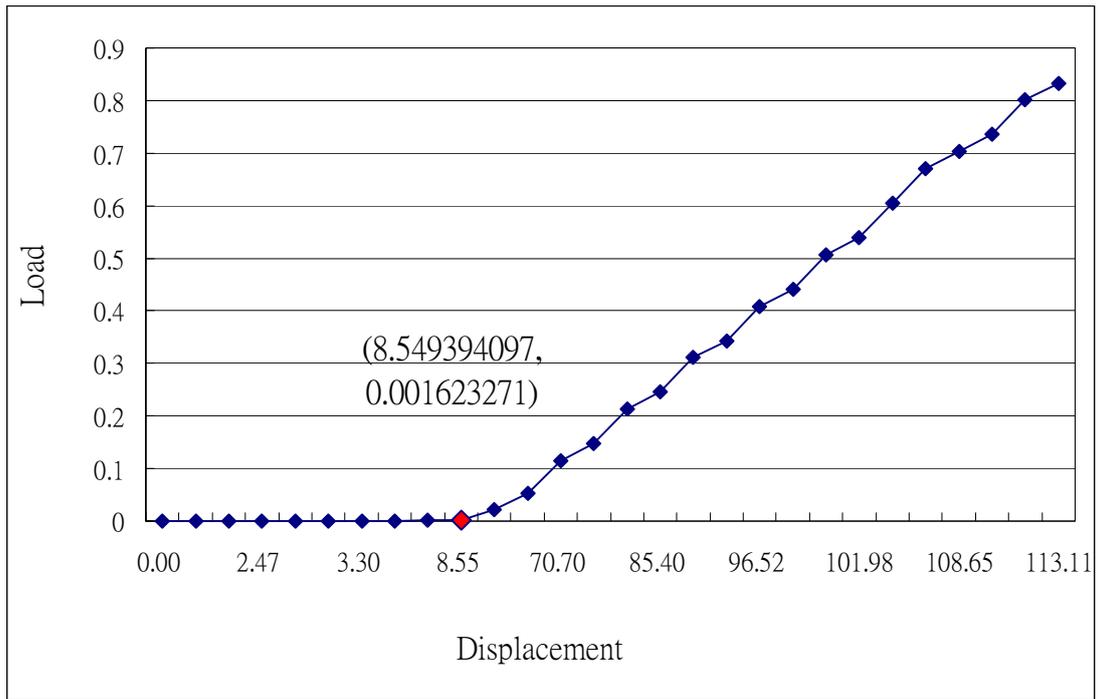


圖 4-19 最大負載 0.5mN 載重位移圖，紅點為臨界負載點 (2)

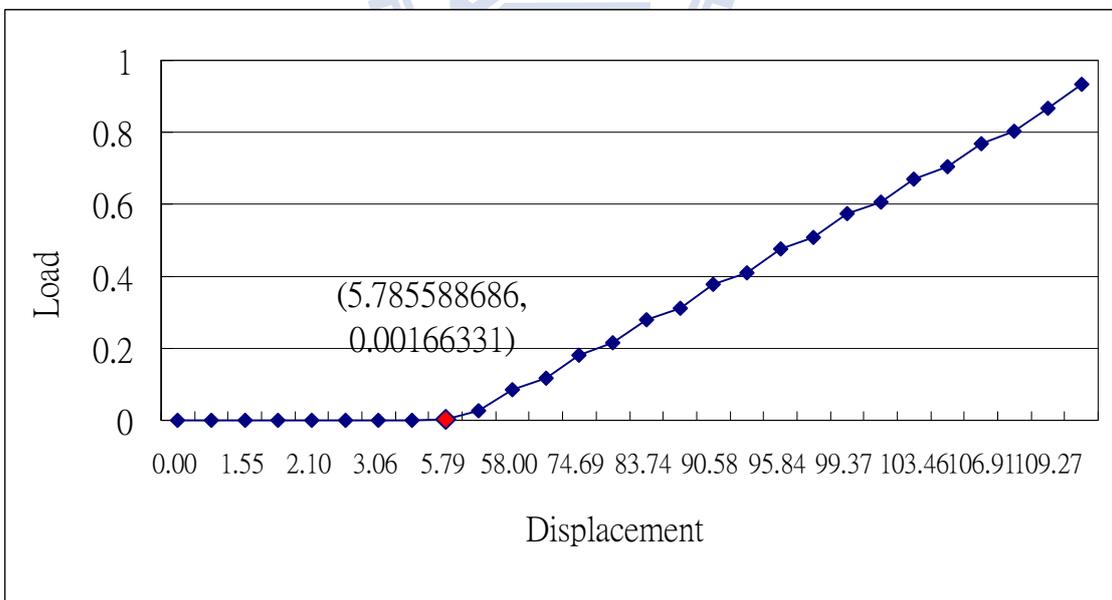


圖 4-20 最大負載 0.5mN 載重位移圖，紅點為臨界負載點 (3)

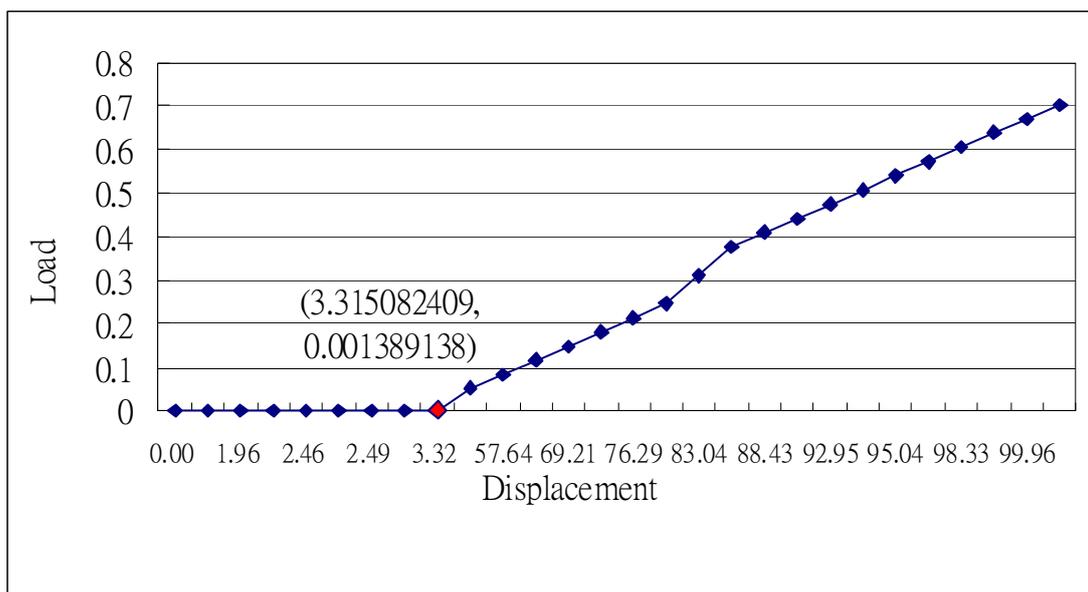


圖 4-21 最大負載 0.5mN 載重位移圖，紅點為臨界負載點 (4)



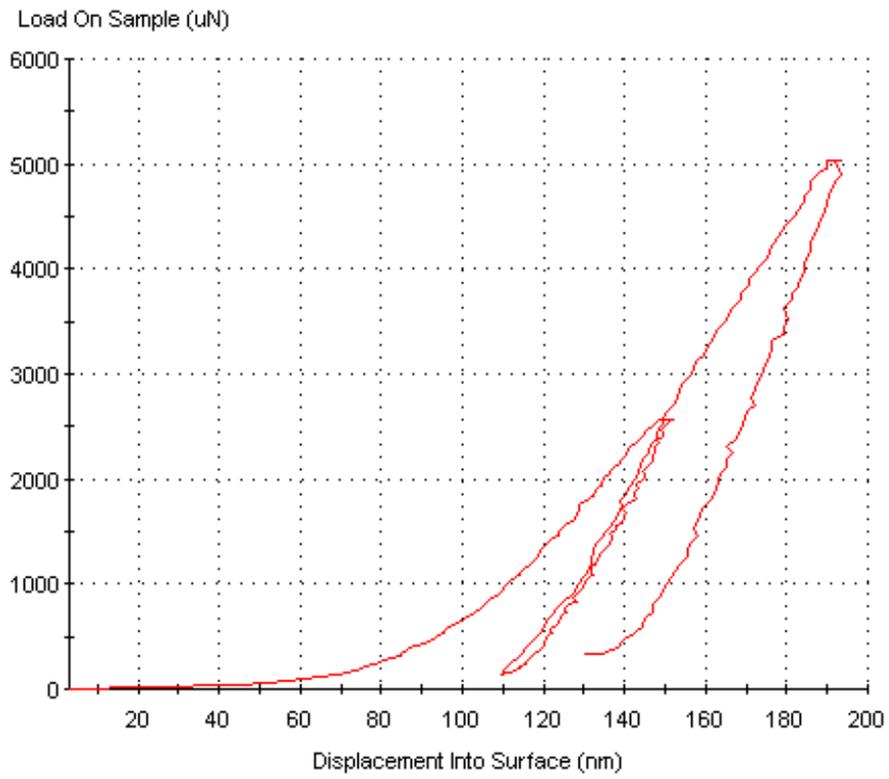


圖 4-22 最大負載 0.5mN，在兩次負載下之負載位移圖

表 4-4 製程 30 分鐘，負載 0.5mN 奈米草楊氏係數及硬度表

Test	Modulus At Max Load(Gpa)	Hardness At Max Load (Gpa)	Drift Correction (nm/s)	Disp at Max Load (nm)	Load At Max Load (mN)
Mean	131.891	6.159	-0.039	195.222	5.020

表 4-5 最大負載 0.5mN，奈米壓痕儀參數表

Name	Value	Units
Allowable Drift Rate	0.100	nm/s
Load Rate Multiple For Unload Rate	1	
Maximum Load	0.500	gf
Number Of Times To Load	2	
Peak Hold Time	30.000	s
Percent To Unload	90.000	%
Time To Load	15.000	s

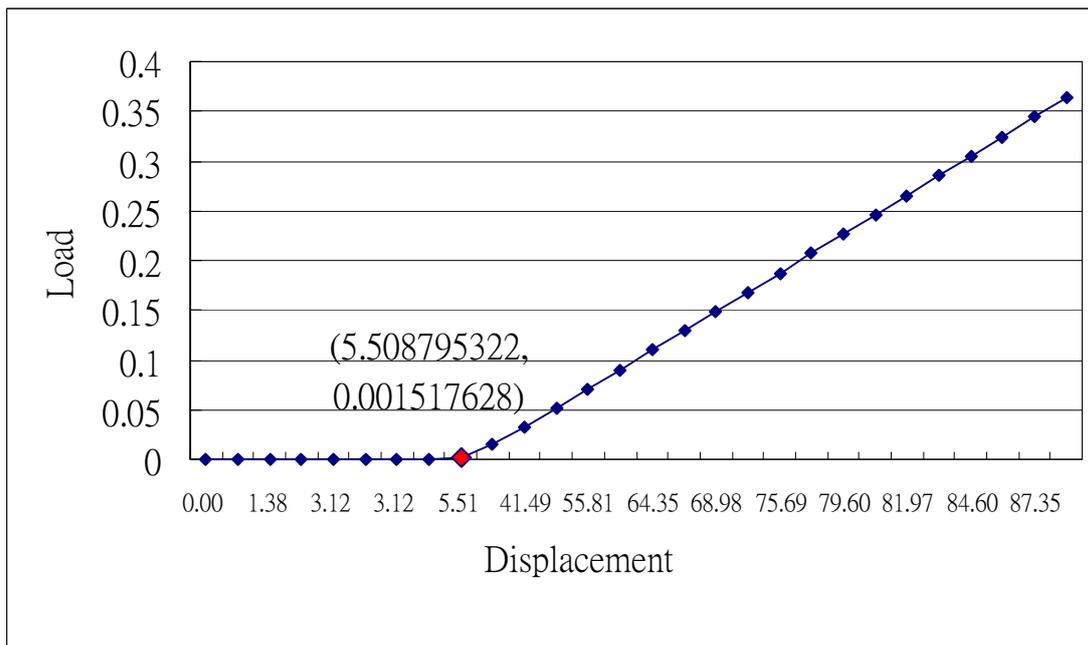


圖 4-23 最大負載 0.3mN 載重位移圖，紅點為臨界負載點 (1)

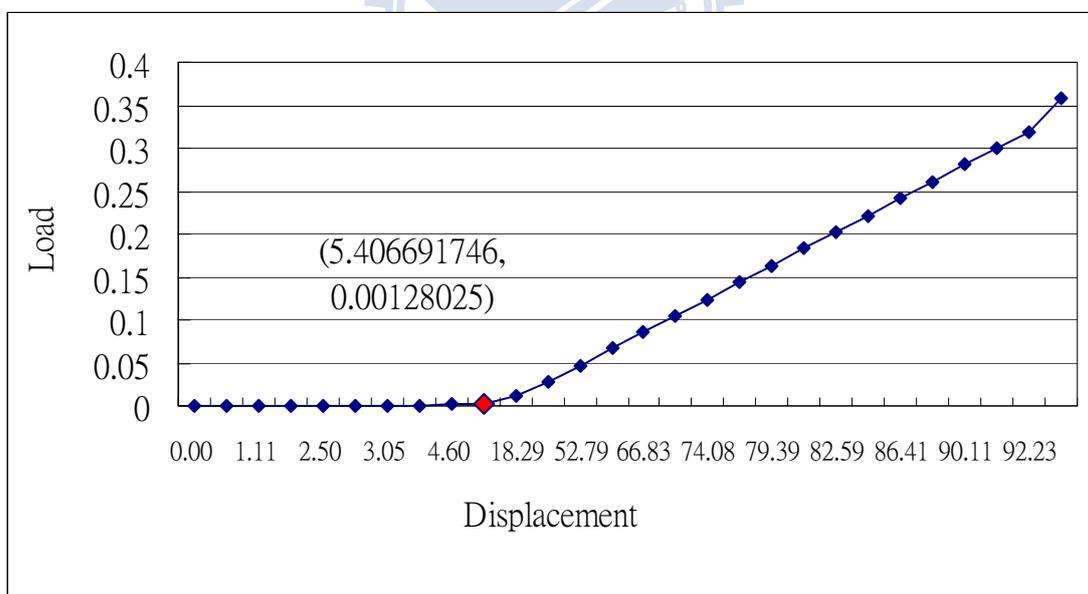


圖 4-24 最大負載 0.3mN 載重位移圖，紅點為臨界負載點 (2)

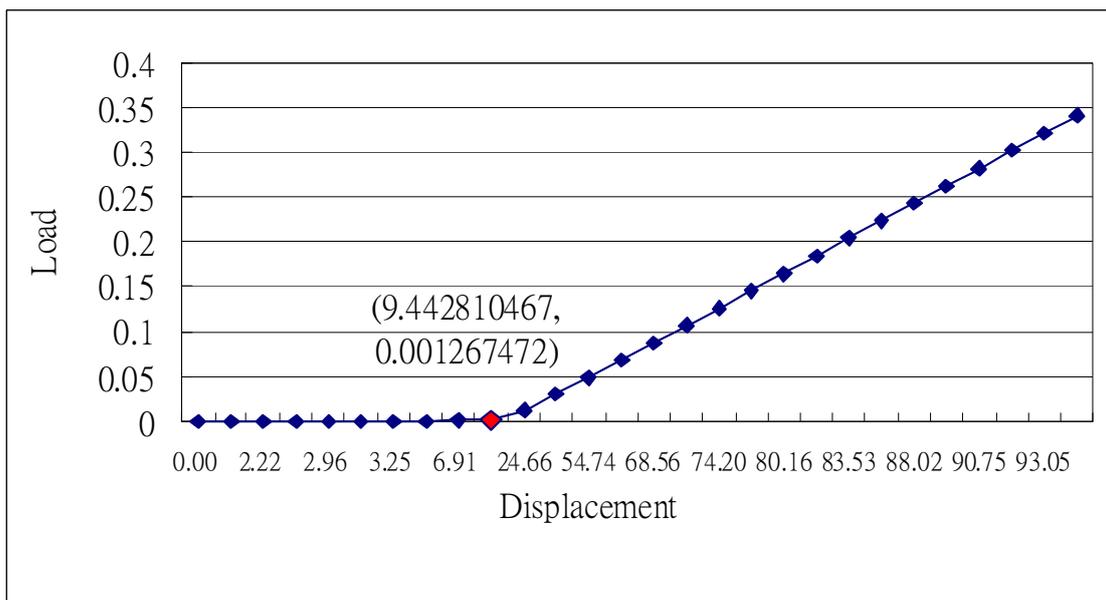


圖 4-25 最大負載 0.3mN 載重位移圖，紅點為臨界負載點 (3)

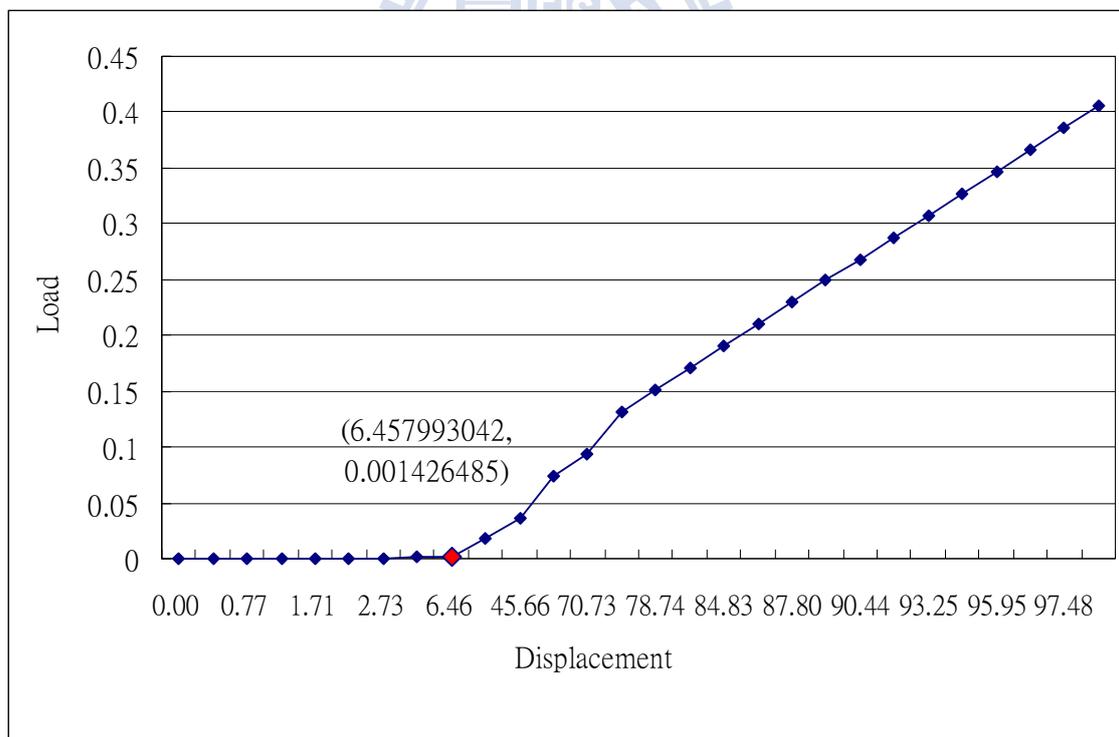


圖 4-26 最大負 0.3mN 載重位移圖，紅點為臨界負載點 (4)

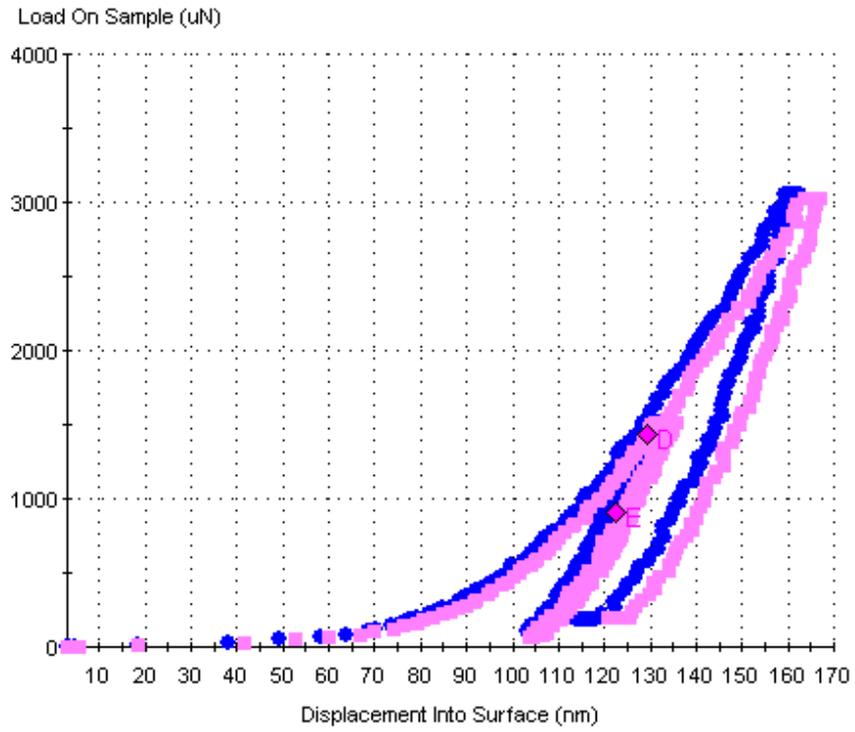


圖 4-27 最大負載 0.3mN，在兩次負載下之負載位移圖

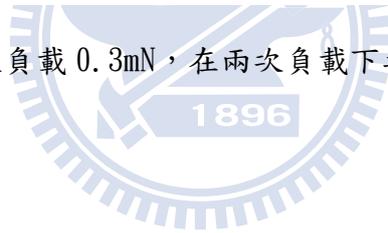


表 4-6 製程 30 分鐘，負載 0.3mN 奈米草楊氏係數及硬度表

Test	Modulus At Max Load(Gpa)	Hardness At Max Load (Gpa)	Drift Correction (nm/s)	Disp at Max Load (nm)	Load At Max Load (mN)
Mean	120.156	4.945	-0.025	163.710	3.017

表 4-7 最大負載 0.3mN，奈米壓痕儀參數表

Name	Value	Units
Allowable Drift Rate	0.100	nm/s
Load Rate Multiple For Unload Rate	1	
Maximum Load	0.300	gf
Number Of Times To Load	2	
Peak Hold Time	30.000	s
Percent To Unload	90.000	%
Time To Load	15.000	s

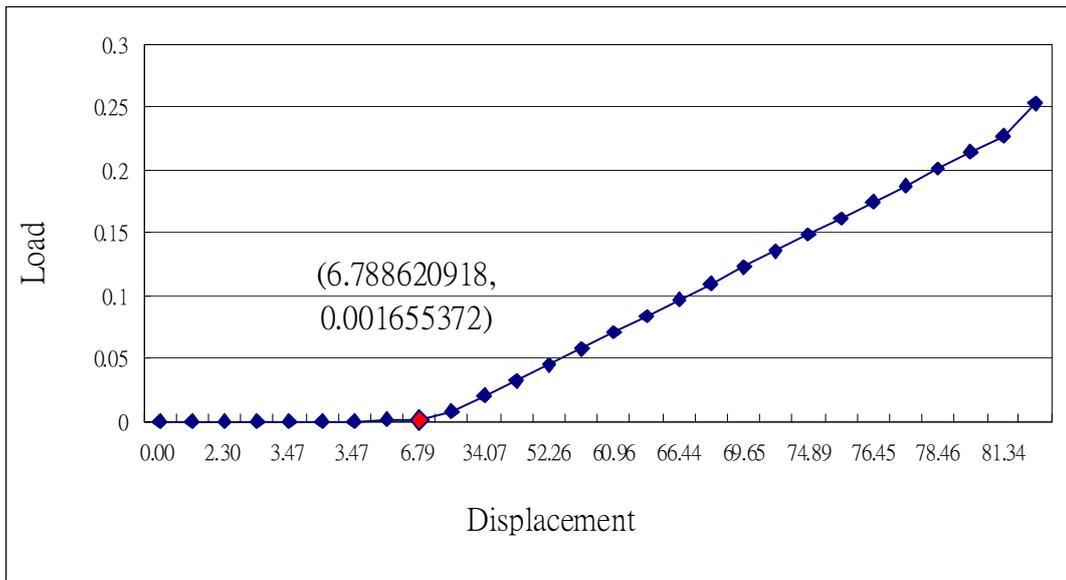


圖 4-28 最大負載 0.2mN 載重位移圖，紅點為臨界負載點 (1)

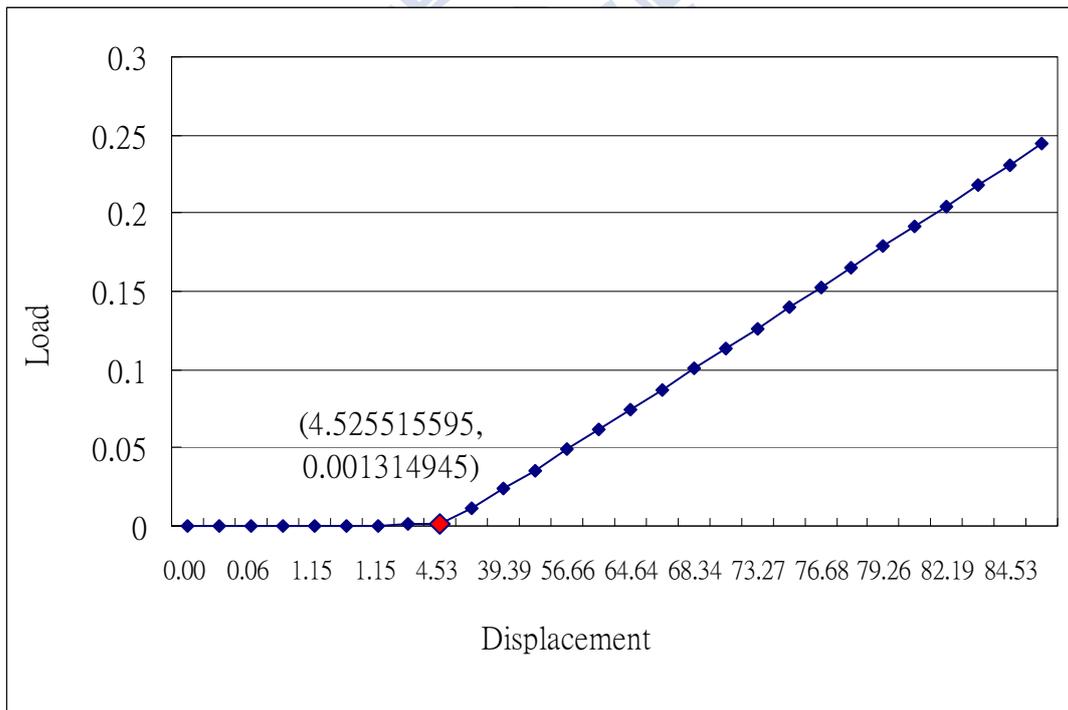


圖 4-29 最大負載 0.2mN 載重位移圖，紅點為臨界負載點 (2)

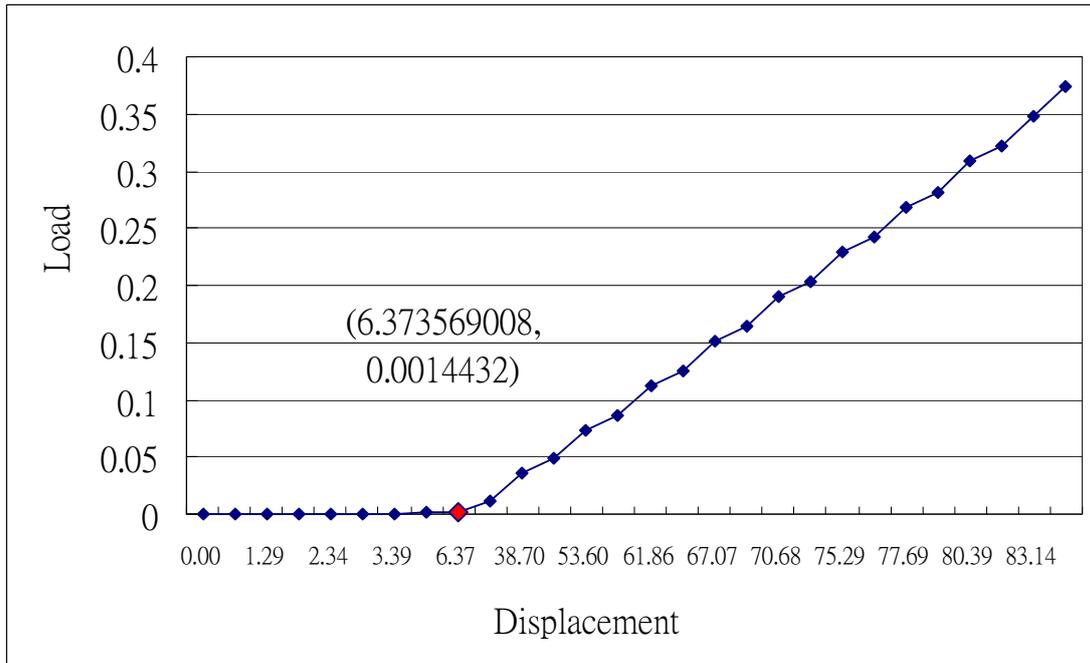


圖 4-30 最大負載 0.2mN 載重位移圖，紅點為臨界負載點 (3)

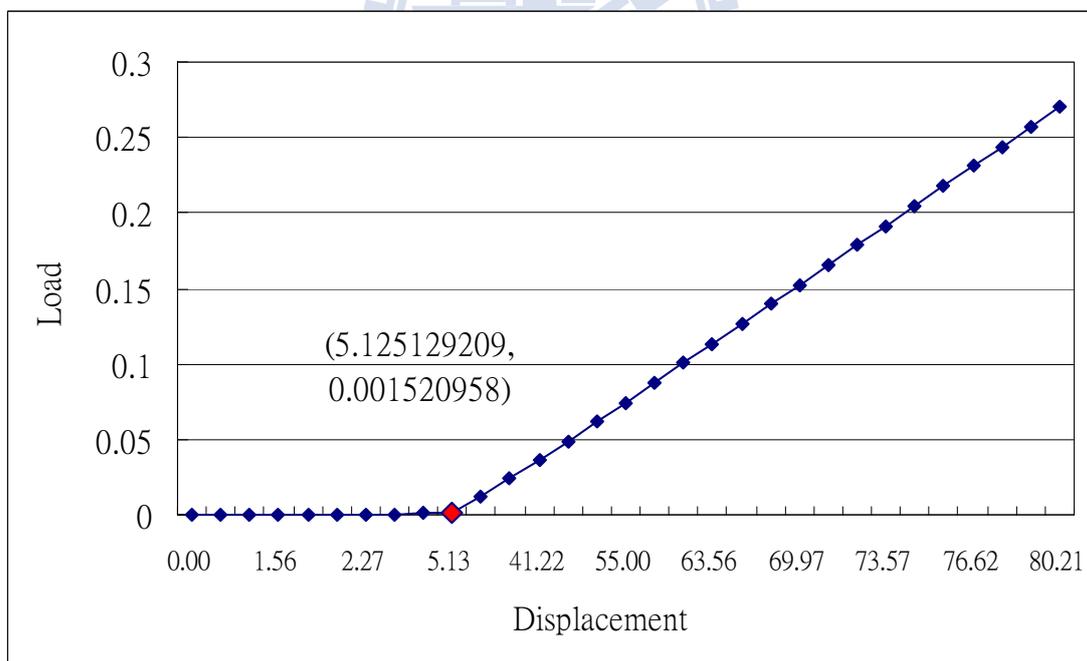


圖 4-31 最大負載 0.2mN 載重位移圖，紅點為臨界負載點 (4)

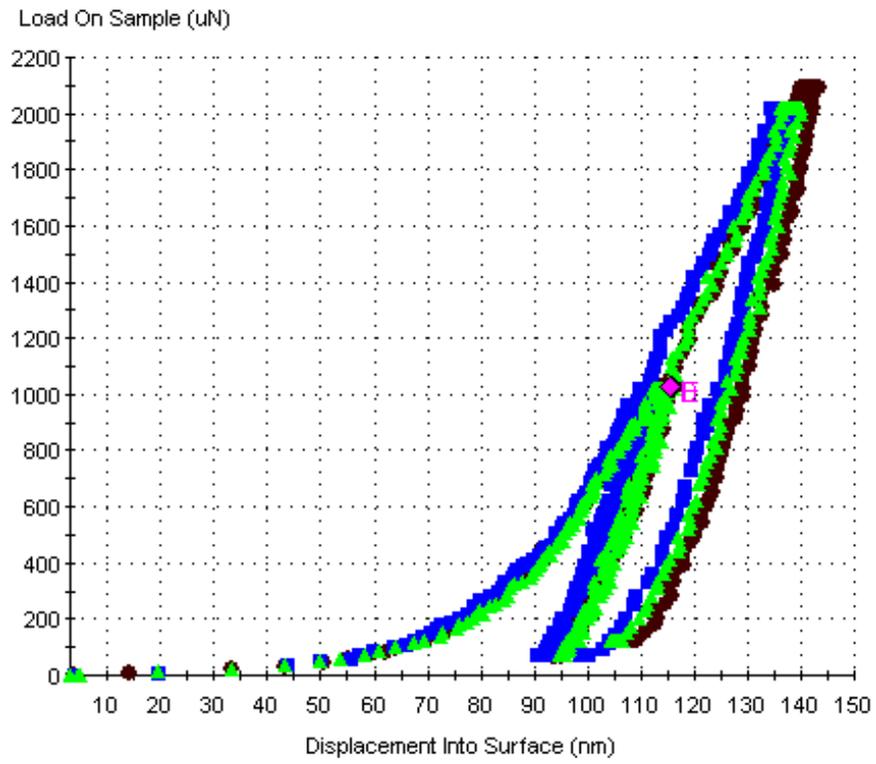


圖 4-32 最大負載 0.2mN，在兩次負載下之負載位移圖

表 4-8 製程 30 分鐘，負載 0.2mN 的奈米草楊氏係數及硬度表

Test	Modulus At Max Load (Gpa)	Hardness At Max Load (Gpa)	Drift Correction (nm/s)	Disp at Max Load (nm)	Load At Max Load (mN)
Mean	114.337	4.037	-0.016	140.298	1.941

表 4-9 最大負載 0.2mN，奈米壓痕儀參數表

Name	Value	Units
Allowable Drift Rate	0.100	nm/s
Load Rate Multiple For Unload Rate	1	
Maximum Load	0.200	gf
Number Of Times To Load	2	
Peak Hold Time	30.000	s
Percent To Unload	90.000	%
Time To Load	15.000	s

## 4.2 觀察奈米壓痕形貌

奈米草經過奈米壓痕儀壓痕後，為了能更準確的知道奈米草的機械性質，使用了掃描探針顯微鏡及聚焦離子顯微鏡，將掃描的圖形，和樑的變形公式去做計算和比對，期望能由圖形去發覺誤差值並做修正。

### 4.2.1 掃描探針顯微鏡

使用掃描探針顯微鏡對奈米草進行壓痕試驗，利用力用原子力顯微鏡的探針尖端壓入奈米草中，由壓入的深度及反作用力，經過 Oliver 和 Pharr 的理論做計算，可以得到楊氏係數，經由掃描探針顯微鏡 (SPM)，可以觀察到材料的表面形貌，由圖形可以觀察到，探針壓入的位置可以由顯微鏡觀察到，奈米草是均勻分佈，而且可以知道奈米草的高低差及探針壓痕深度，但是經由比例放大之後，圖形已經失真，但是可以看到壓痕邊緣之堆積與下沉效應，圖 4-33、圖 4-34 是 30 分鐘蝕刻的奈米草，發現壓印區的變形較為區域的集中造成壓痕邊緣的堆積效應，當這也是誤差的主要來源，因為堆積效應所造成的接觸面積誤差最大可以高達 60% [27]。

但是在圖 4-35、圖 4-36、圖 4-37、圖 4-38 發現，90 分鐘蝕刻的奈米草，堆積與下沉效應並不明顯，因此在之後的 FIB 實驗中，採用的皆是 90 分鐘蝕刻的奈米草。

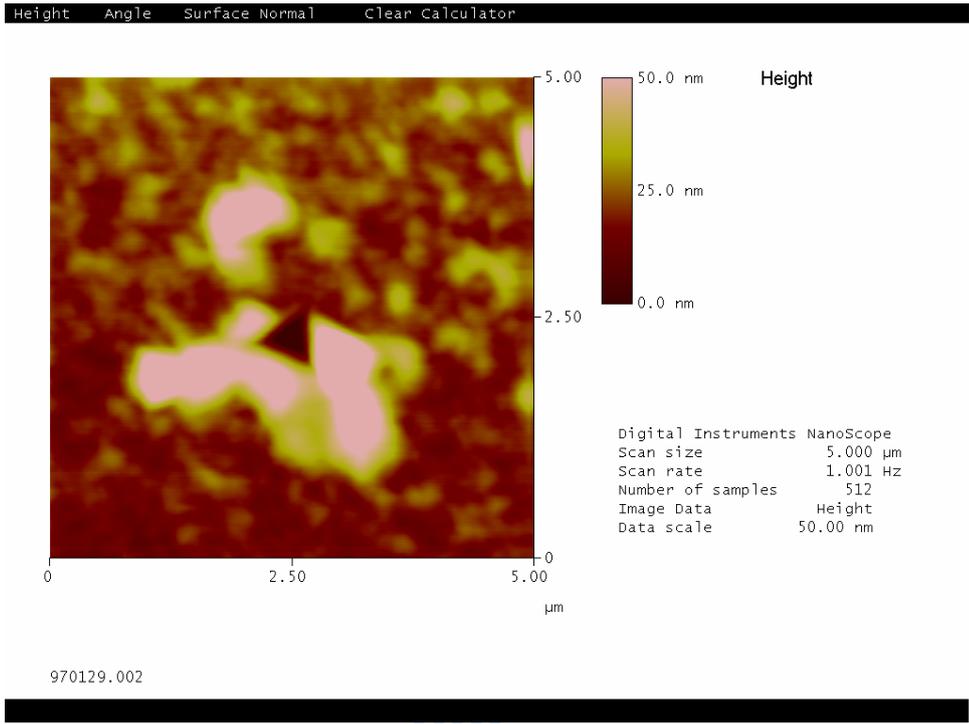


圖 4-33 原子力顯微鏡壓痕邊緣(1)

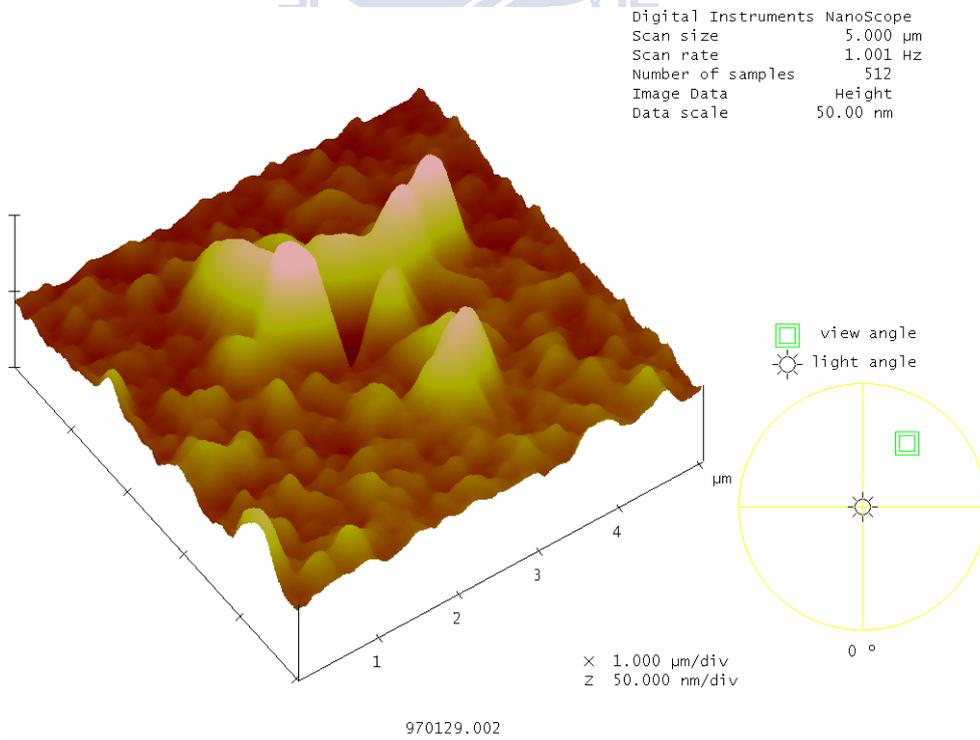
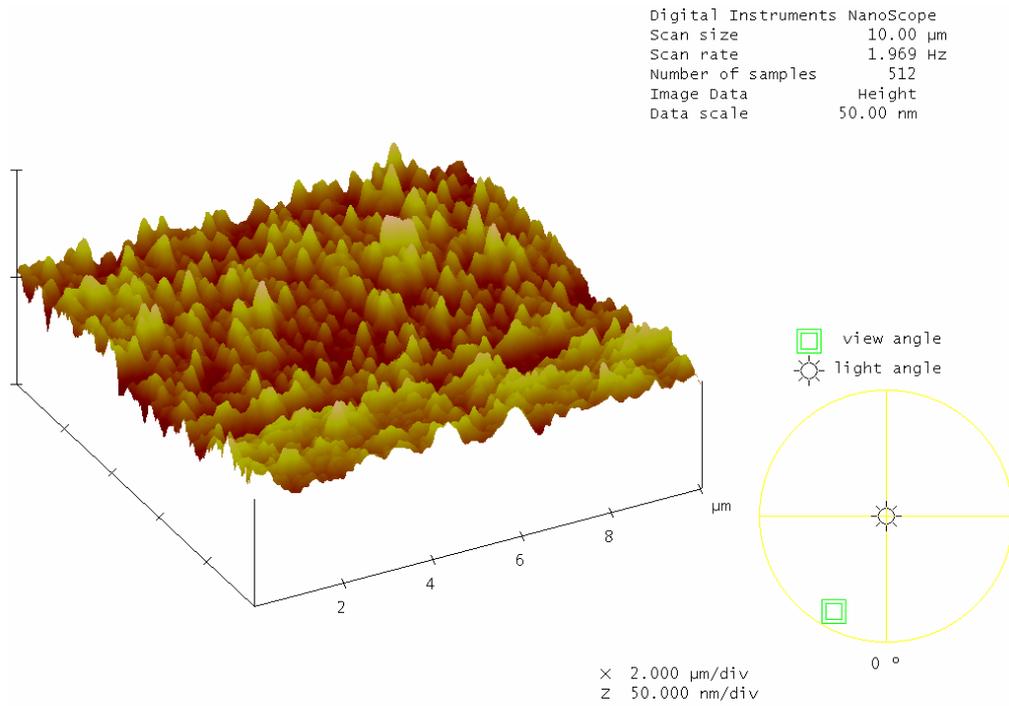
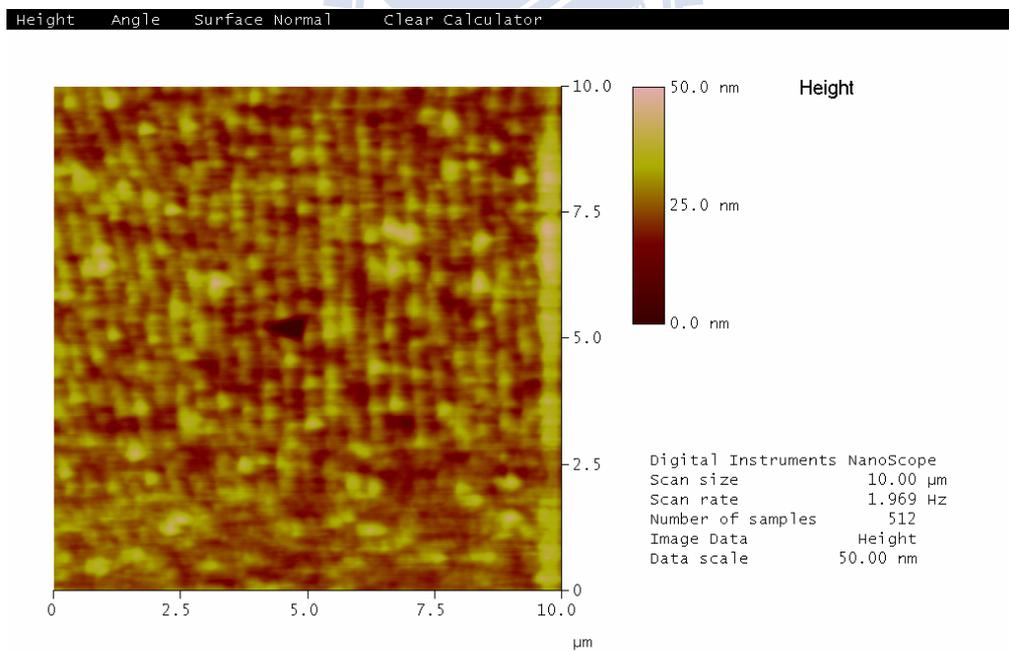


圖 4-34 原子力顯微鏡壓痕邊緣(2)



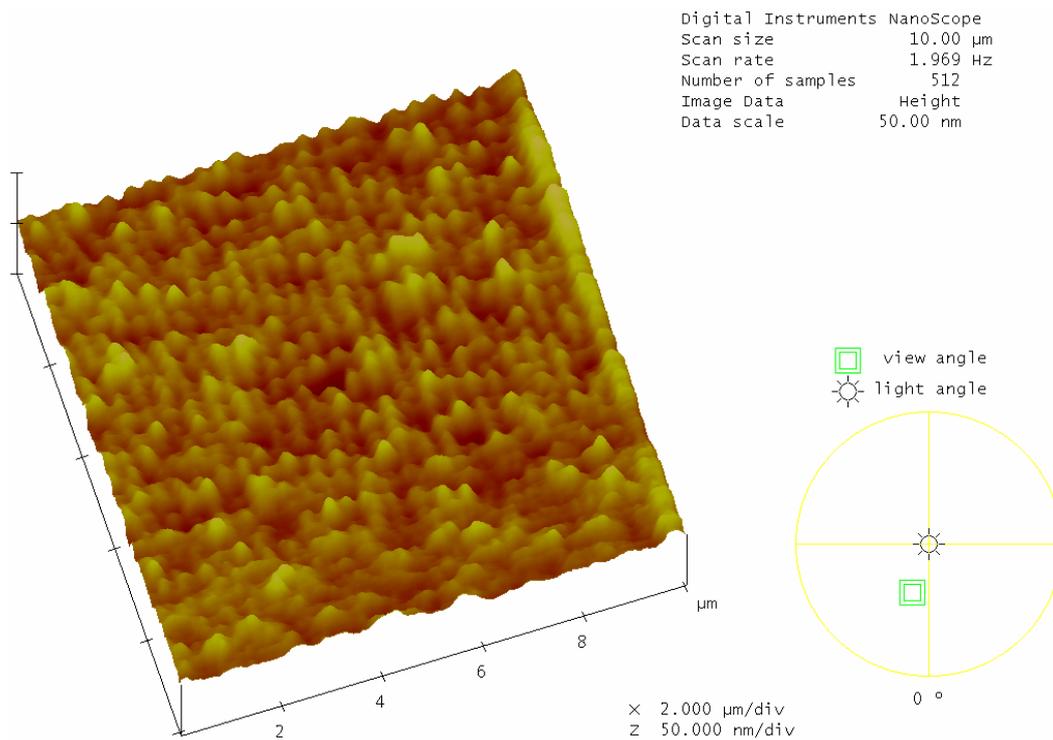
970146.001

圖 4-35 原子力顯微鏡壓痕(1)



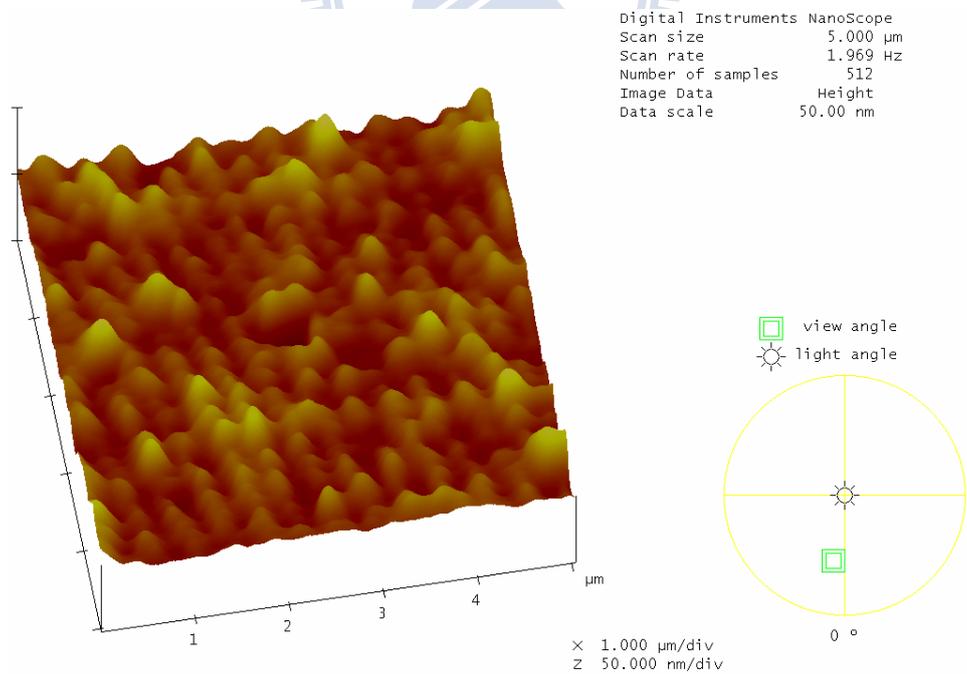
970146.002

圖 4-36 原子力顯微鏡壓痕(2)



970146.002

圖 4-37 原子力顯微鏡壓痕(3)



970146.007

圖 4-38 原子力顯微鏡壓痕(4)

#### 4.2.2 聚焦離子束掃描式顯微鏡

聚焦離子束顯微鏡原理是將 Ga(鎵)元素離子化成  $Ga^+$ ，然後利用電場加速，再利用靜電透鏡(electrostatic)聚焦，將高能量(高速)的  $Ga^+$  打到指定的點，基本原理與 SEM 類似，僅是所使用的粒子不同(  $e^-$  vs  $Ga^+$  )，透鏡型式(磁透鏡 vs. 靜電透鏡)位置不同。

在實驗過程之中，遇到最大問題為如何尋找壓痕位置，壓痕時如何定位，而奈米壓痕儀的光學鏡頭下只能作個壓痕陣列，但壓痕陣列實際上尋找時跟原本的位置有差異，可能是熱漂移、機台振動等因素造成，為了找尋壓痕陣列，使用過掃描式電子顯微鏡 (SEM)、原子力顯微鏡 (AFM)、聚焦離子束掃描式電子顯微鏡 (FIB\_SEM)，最後選擇使用 FIB\_SEM，先用鎢鋼筆畫象限，再使用聚焦離子束掃描式電子顯微鏡，將奈米壓痕儀壓痕結果掃描出來，加上奈米壓痕儀的光學顯微鏡的定位圖，雖然實際的壓痕位置跟顯微鏡有誤差，有如大海撈針，最後還是找出來了。

在壓印完成後，檢視圖形發現當負載小於 0.005gf 時，已經找不到奈米壓痕的位置，位移小於 60nm 時也是同樣情形，可能為根本沒壓到，或是彈性變形導致圖形觀察不到，圖 4-39、圖 4-40 為負載模式下，壓痕矩陣圖。

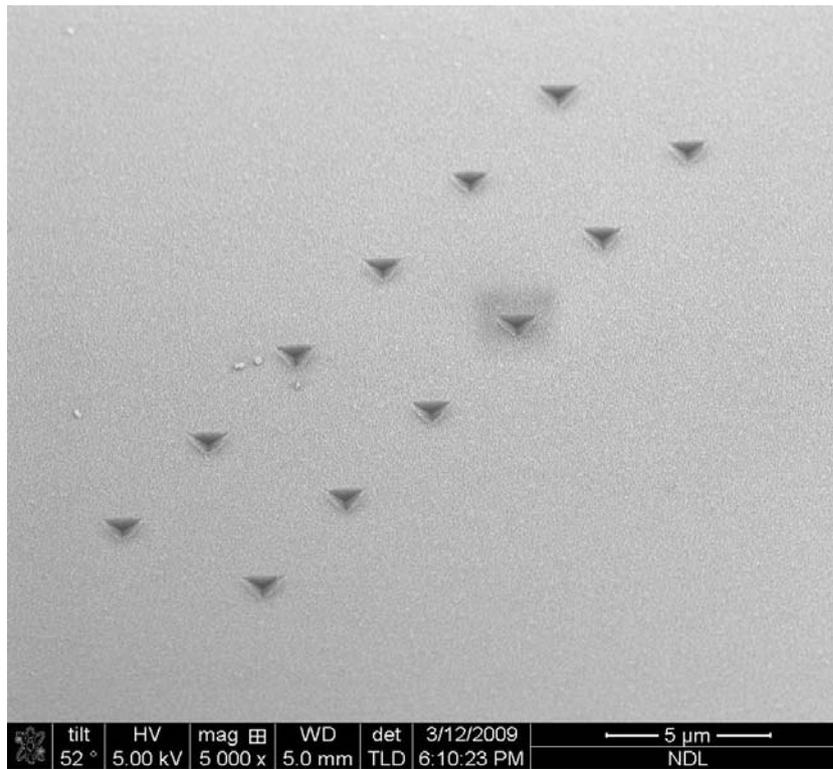


圖 4-39 負載模式，壓印矩陣圖 (1)

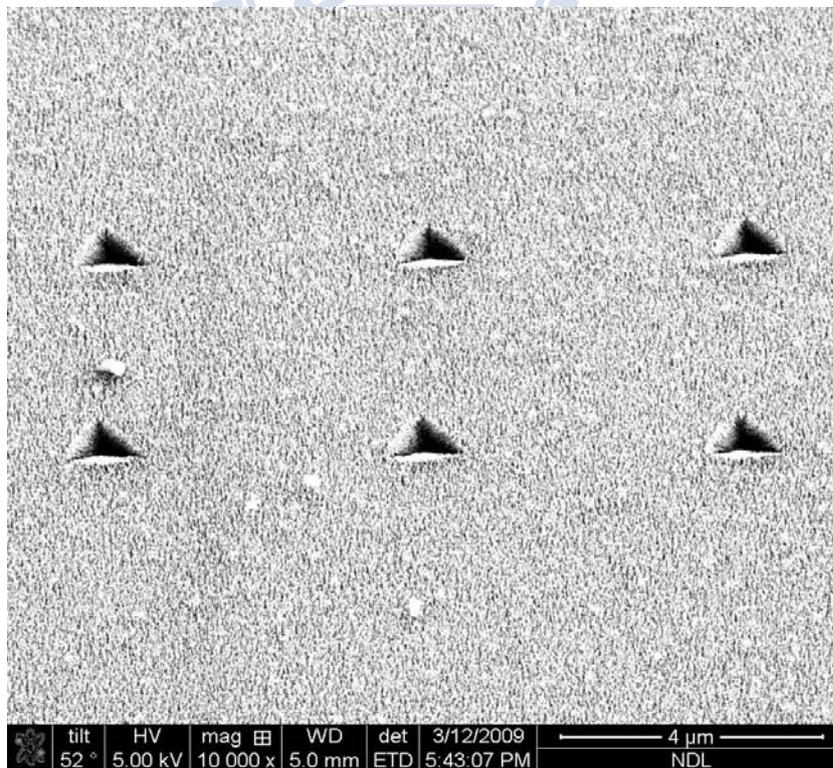


圖 4-40 負載模式，壓印矩陣圖 (2)

不同的負載下，由圖可以清楚的看到旋轉 52 度後奈米草被壓痕的圖形，由圖形可以知道壓痕面積大小、被壓到奈米草的根數、每排的位移量都可以推算出來，再利用樑的位移公式，去推導不同負載下的楊氏係數，得到結果後再跟奈米壓痕儀及原子力顯微鏡的結果去比對，就可以知道對柱狀的壓痕誤差大小。

奈米壓痕儀壓印子在與賣米草表面接觸時，由於不是單一接觸而是尖端與柱狀的多點接觸，因為奈米草的探針對奈米草而言已經不是尖端，探針子的曲率半徑約為 50nm，單根奈米草直徑約 10nm，且由於為多點接觸接觸面積相當小，因此在低負載下，仍然會產生變形，造成的位移就會比單一接觸的力還要大，所以在壓痕儀中壓印面積會被估計過高，得到的硬度及楊氏模數就會過小，若要消除此現象，壓印深度就要相當大，所以壓痕儀的楊氏係數為不準的數值，只好藉由 FIB 的圖形和力學原理去計算較為準確的數值。

圖 4-41~圖 4-49 為在不同的負載下，負載範圍為 0.01gf~0.5gf，FIB 所掃描的圖形，可以看到負載越大，壓痕面積越大，到 0.1gf 的力量時，深度其實已經到達基板，壓痕深度 179nm，所以奈米壓痕儀計算出來的值已不能參考，圖 4-50~圖 4-59 為不同位移下，FIB 所掃描的圖形。

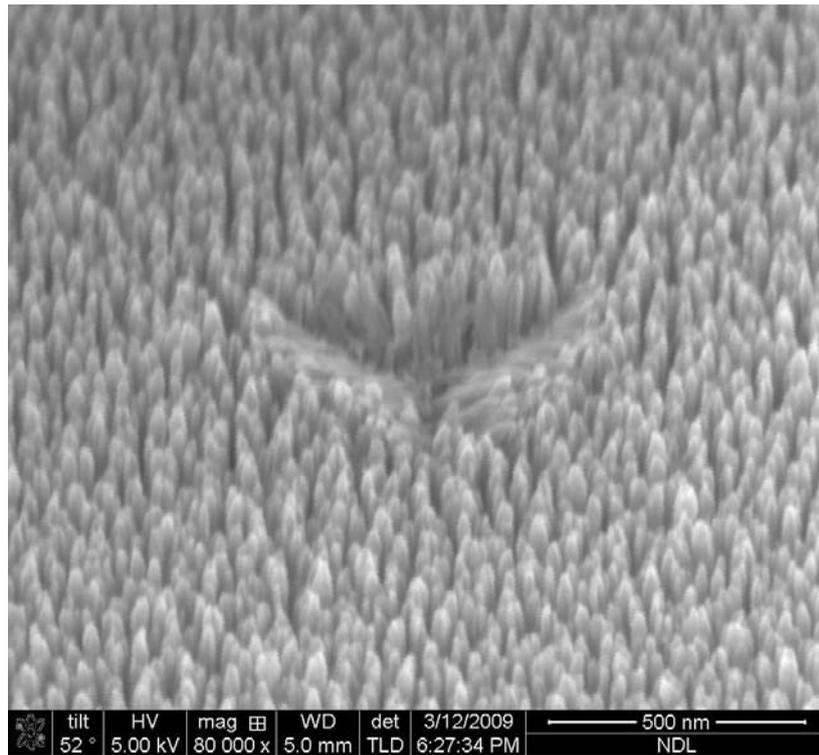


圖 4-41 負載 0.01gf，FIB 圖

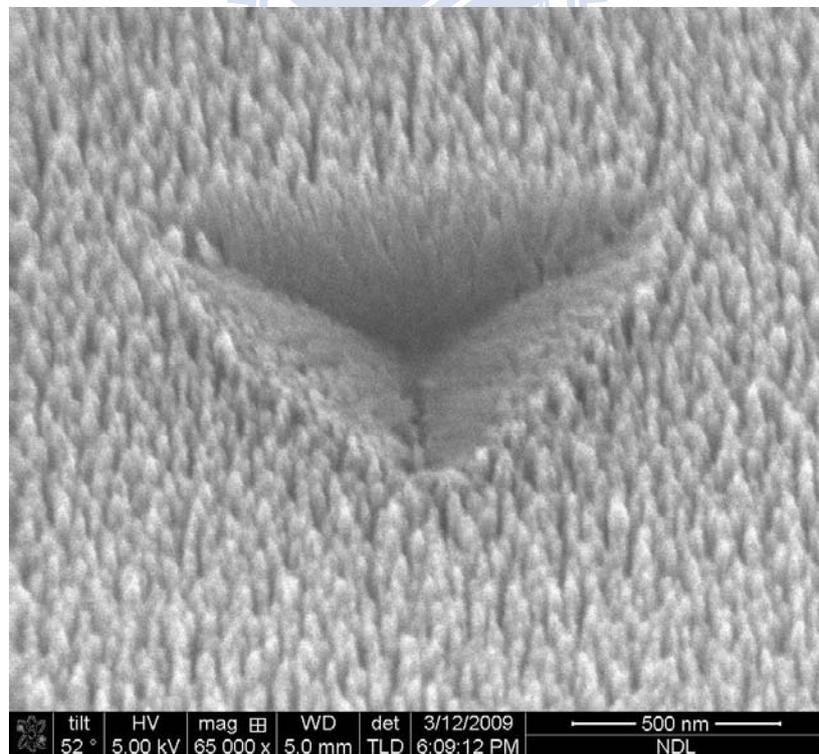


圖 4-42 負載 0.015gf，FIB 圖

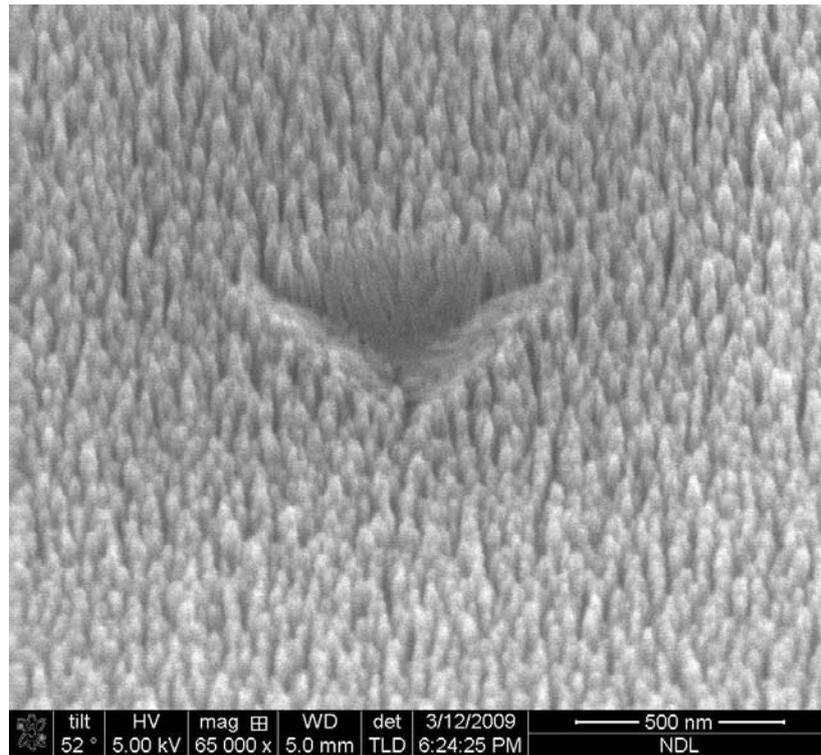


圖 4-43 負載 0.02gf，FIB 圖

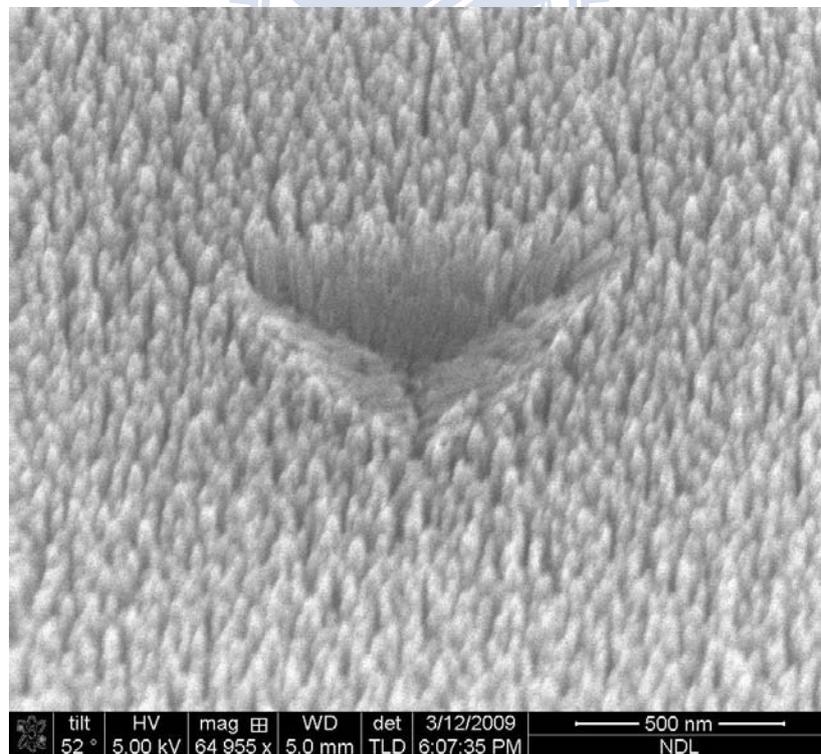


圖 4-44 負載 0.03gf，FIB 圖

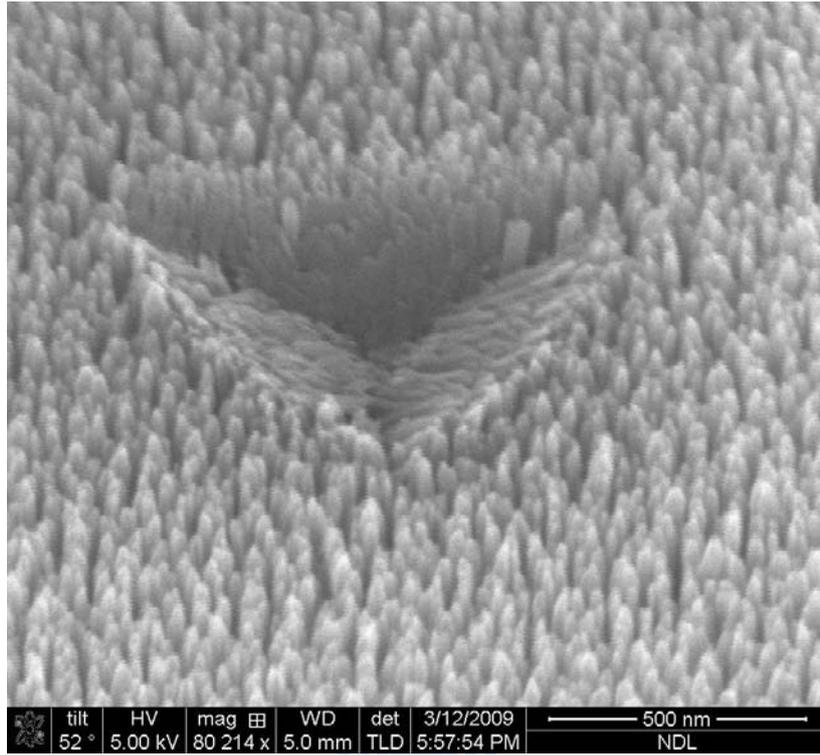


圖 4-45 負載 0.05gf，FIB 圖

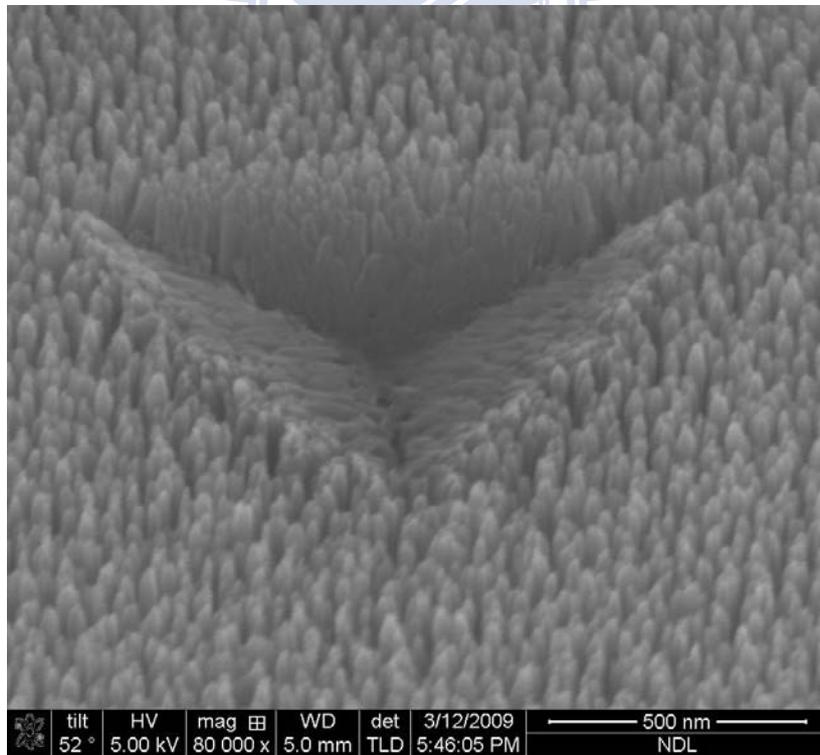


圖 4-46 負載 0.1gf，FIB 圖

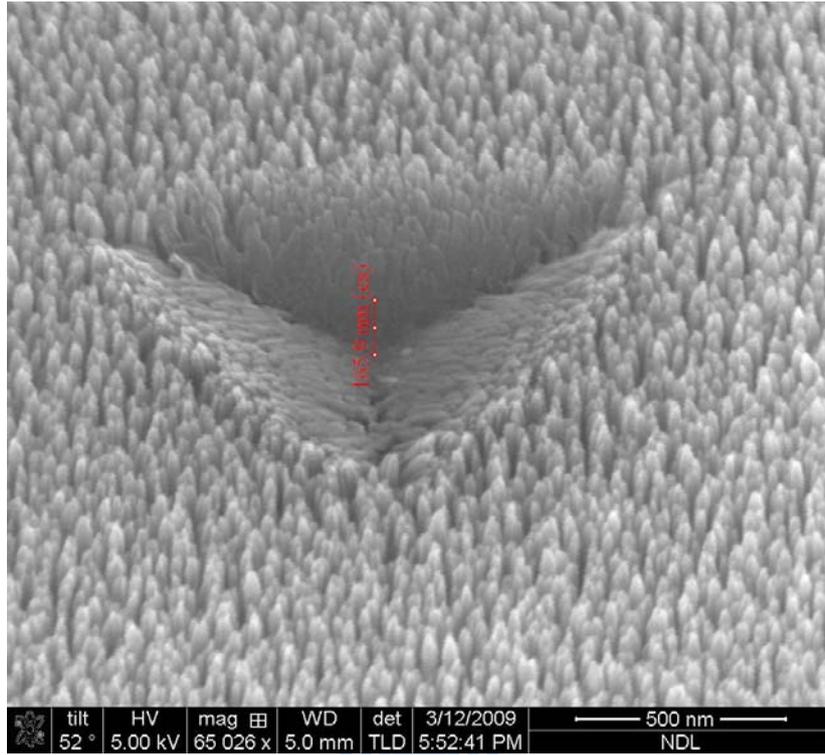


圖 4-47 負載 0.2gf，FIB 圖

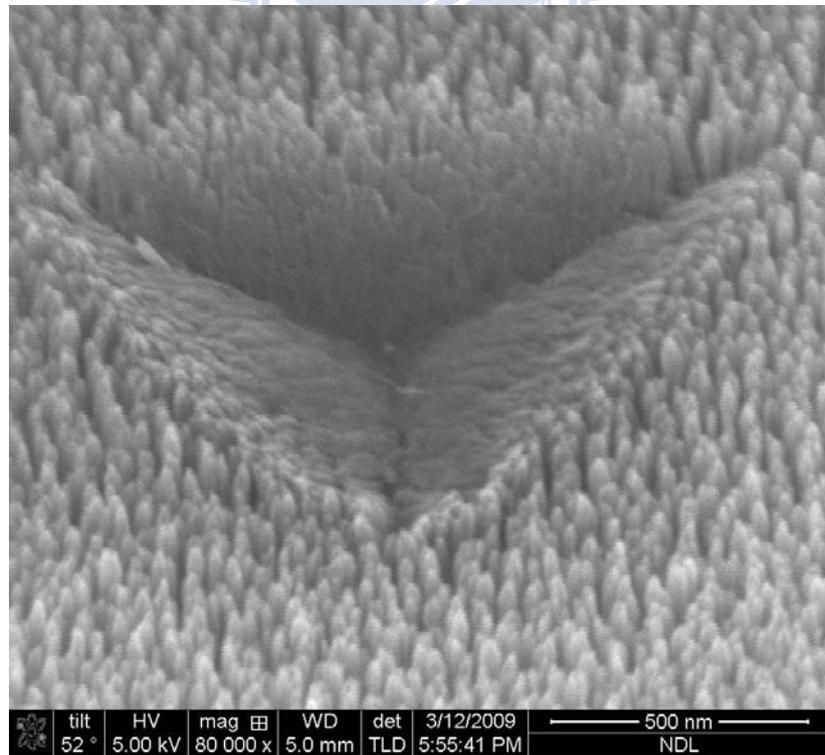


圖 4-48 負載 0.3gf，FIB 圖

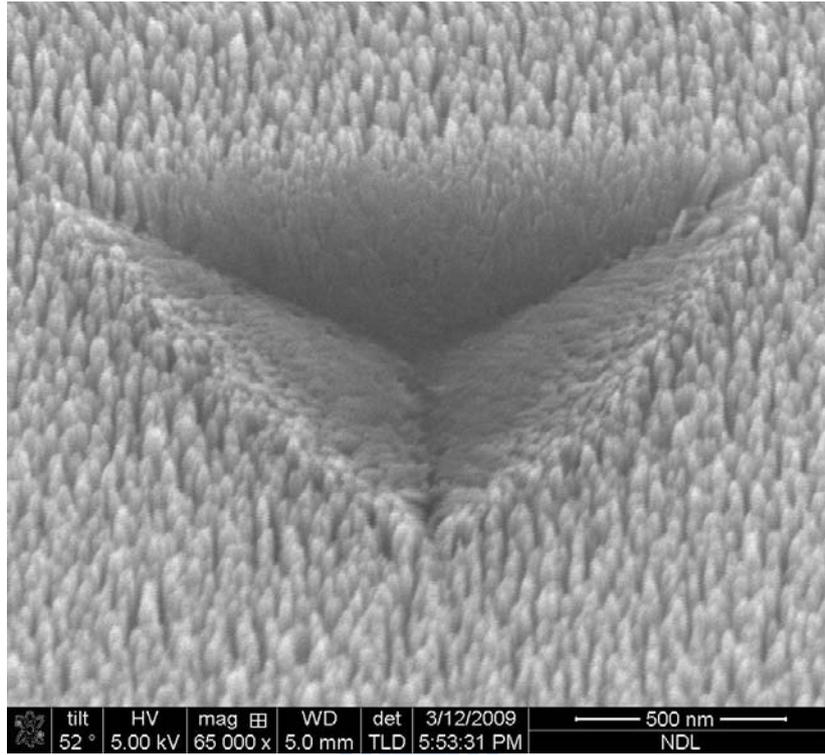


圖 4-49 負載 0.4gf，FIB 圖



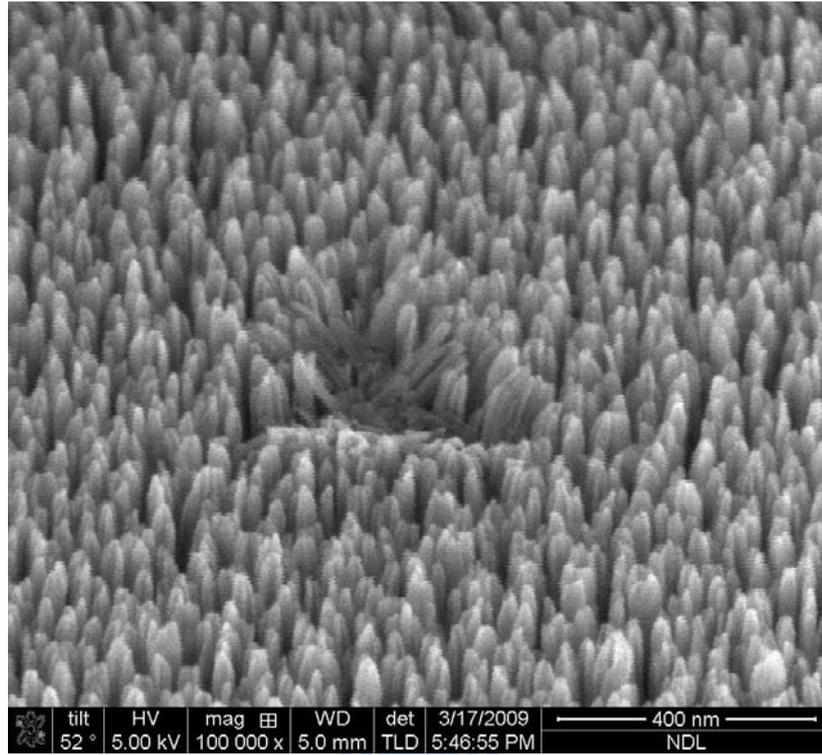


圖 4-50 位移 60nm，FIB 圖(1)

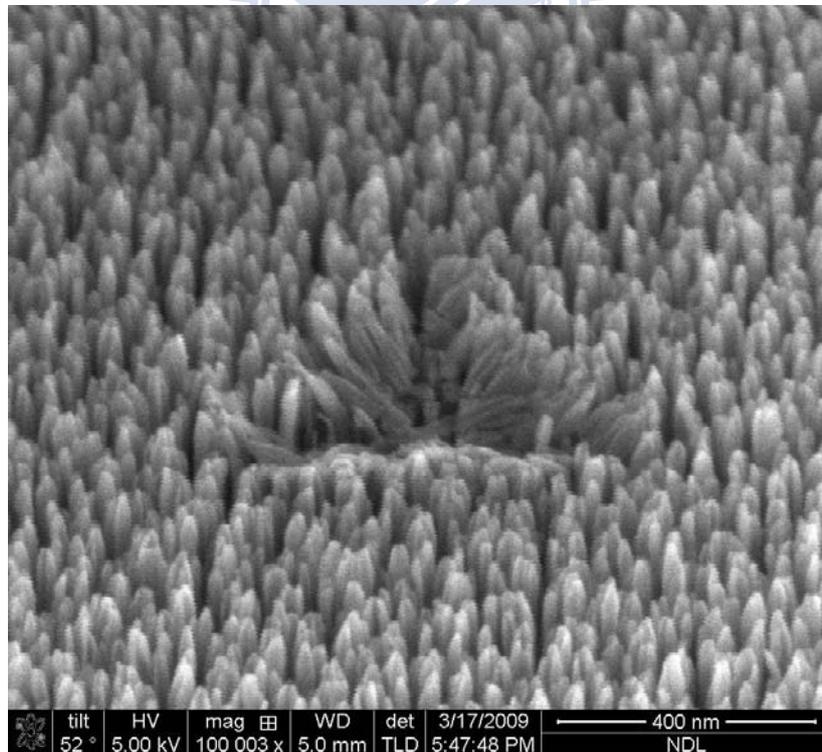


圖 4-51 位移 60nm，FIB 圖(2)

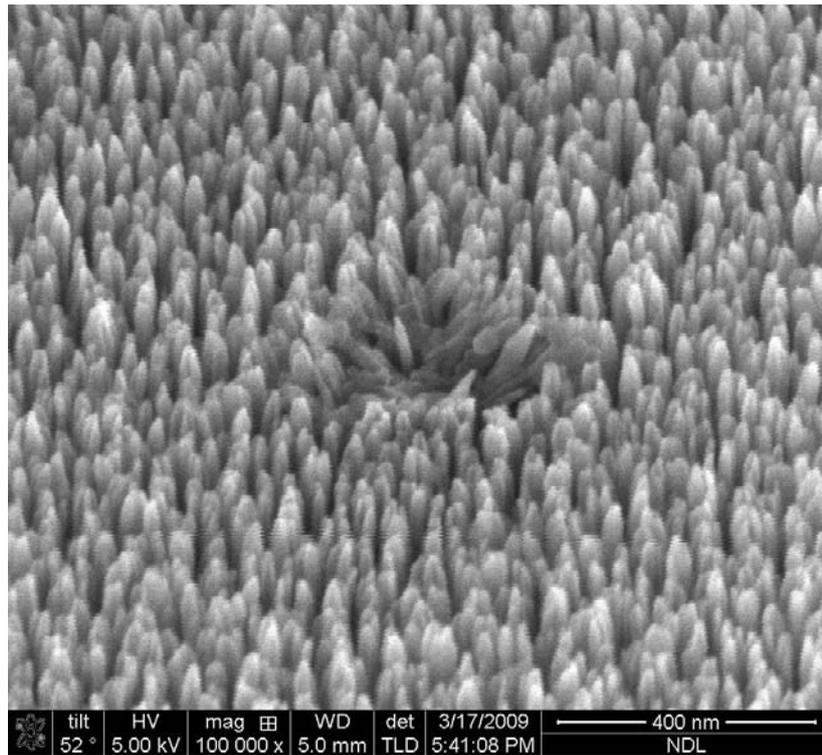


圖 4-52 位移 80nm，FIB 圖(1)

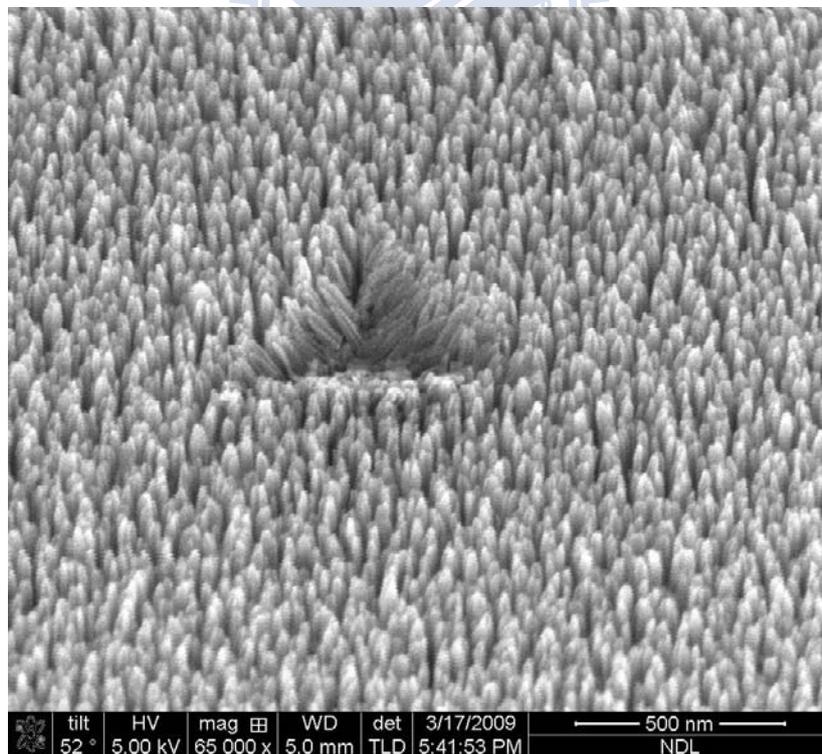


圖 4-53 位移 80nm，FIB 圖(2)

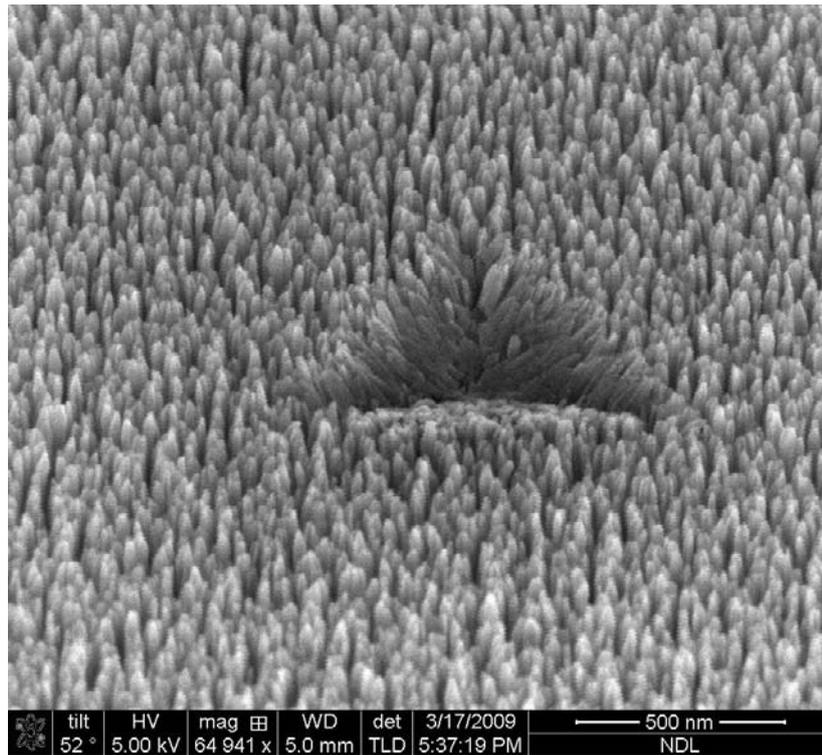


圖 4-54 位移 100nm，FIB 圖

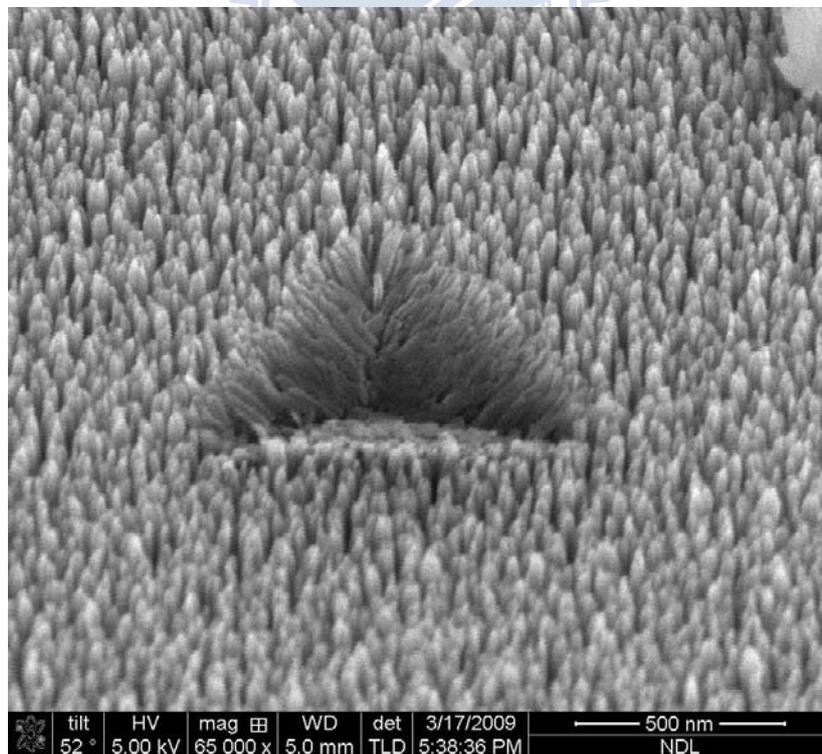


圖 4-55 位移 120nm，FIB 圖

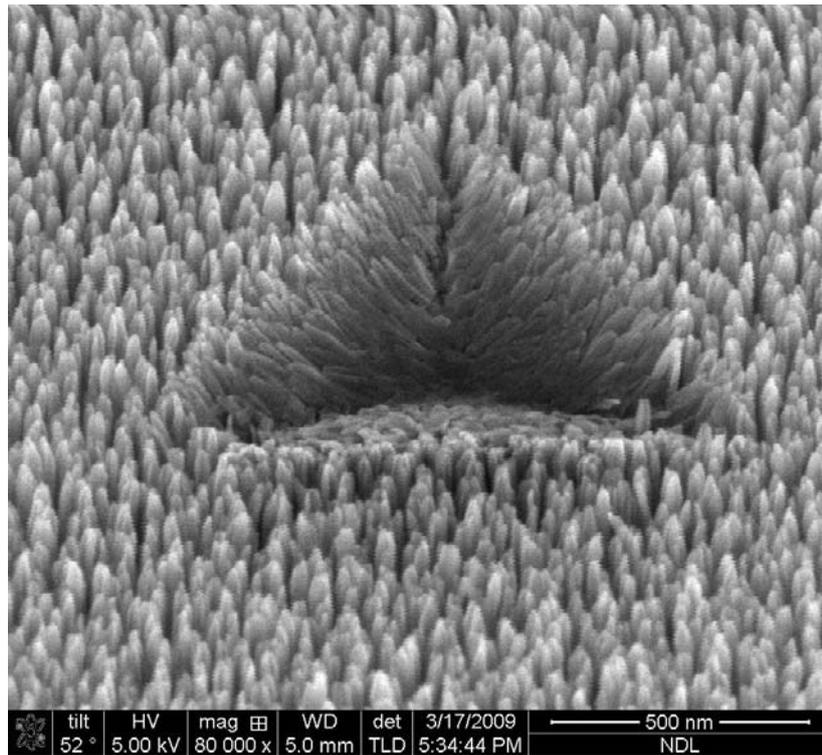


圖 4-56 位移 140nm，FIB 圖

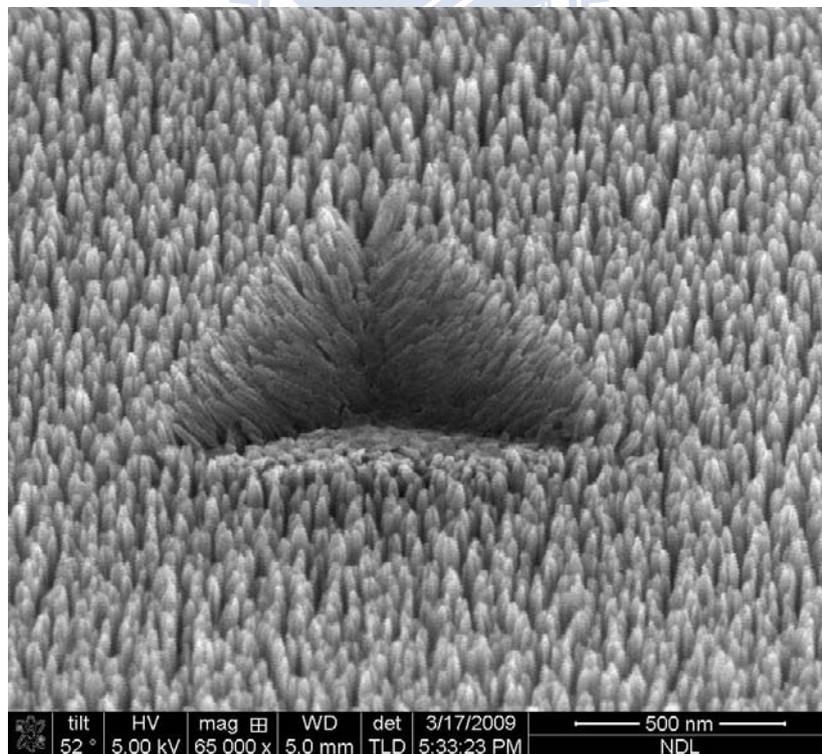


圖 4-57 位移 160nm，FIB 圖

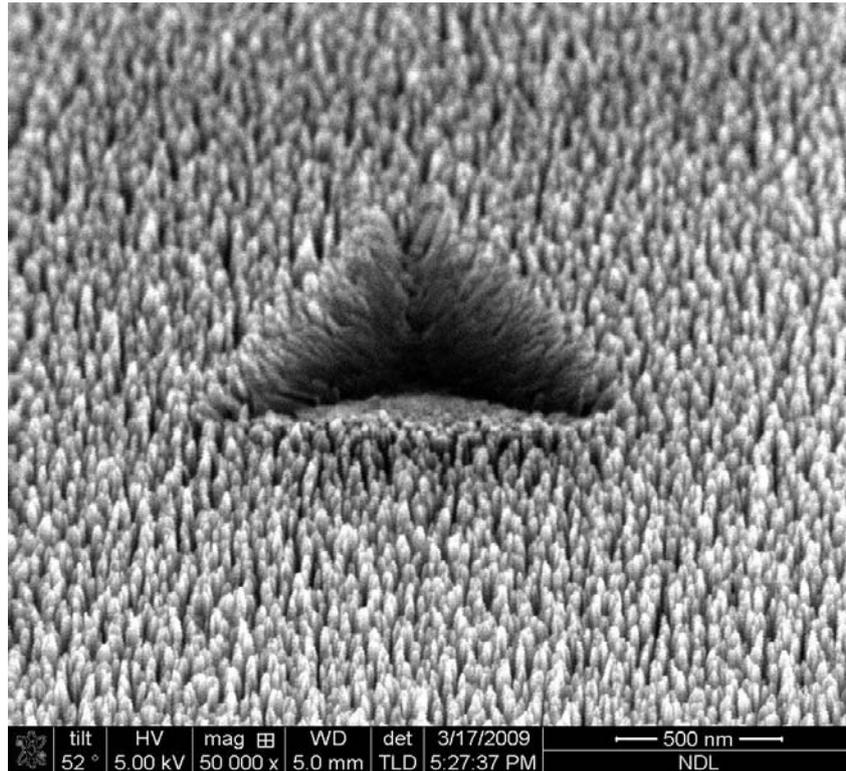


圖 4-58 位移 180nm，FIB 圖

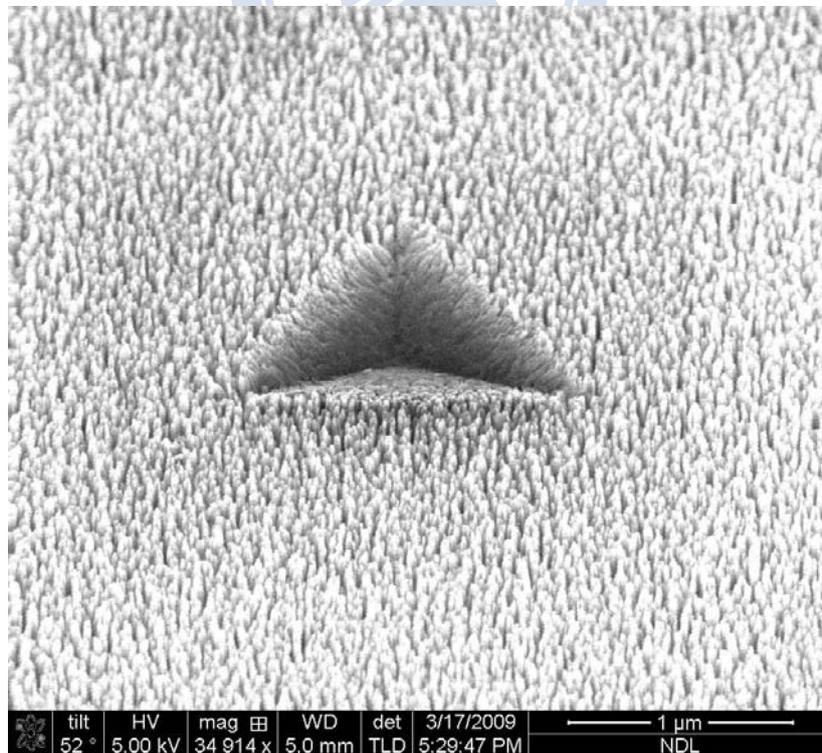


圖 4-59 位移 200nm，FIB 圖

### 4.3 量測誤差計算

#### 4.3.1 利用樑變形求楊氏係數

奈米草之尺寸極小，欲量測單根奈米草之機械性質，以現有的儀器並不可行，所以利用樑變形去計算極小尺度的楊氏係數，因壓痕儀所測量的楊氏係數把奈米草塑性變形的位移也計算進去，且奈米草不是連續均質材料，量測結果會造成誤差，因此本研究使用奈米壓痕儀每次所紀錄的位移載重，將彈性限的位移載重帶入樑變形公式。

計算過程如下：

- 1、奈米陣列上，先視奈米草為等距且整齊排列的，如圖所示，奈米草高 170nm，直徑 20nm，奈米草根奈米草間距 10nm，圖 4-60
- 2、奈米草受探針垂直的向下力  $F$  作用產生變形，而探針子為三面錐體，每一錐面都會施力於奈米草上，奈米草每根都受到垂直和水平的分力，垂直於奈米草的分力， $F \cos \theta \sin \theta$ ，如圖 4-61，所以可以利用樑的變形公式去計算楊氏係數，把奈米草當作懸臂樑，施力  $F \cos \theta \sin \theta$  在樑的自由端，圖 4-62，壓印子的接觸角  $\theta$  為 65.27，曲率半徑 100nm~200nm。
- 3、利用 berkovich indenter 公式，去計算奈米草壓痕面積[43]，計算結果邊長  $a = 2\sqrt{3}h \tan 65.3^\circ$ ，圖 4-63，壓痕面積  $A = 24.56h^2$ ，圖 4-64。

$$\tan 60^\circ = \frac{l}{a/2}$$

$$l = \frac{\sqrt{3}}{2}a$$

$$A = \frac{al}{2} = \frac{\sqrt{3}}{4}a^2$$

$$\cos 65.27^\circ = \frac{h}{b}$$

$$h = \frac{a \cos 65.3^\circ}{2\sqrt{3} \sin 65.3^\circ} = \frac{a}{2\sqrt{3} \tan 65.3^\circ}$$

$$a = 2\sqrt{3}h \tan 65.3^\circ \quad (4.1)$$

$$A = 3\sqrt{3}h^2 \tan^2 65.3^\circ = 24.56h^2 \quad (4.2)$$

4、奈米草密度 61.915，利用壓痕面積 A 乘上密度除單根奈米草面積得到壓倒的總根數，參考圖 4-65。

$$N_{total} = A \times 61.915 / \pi r^2 \quad (4.3)$$

5、用公式 4.1 算出邊長 a，再除奈米草直徑 r 和奈米草間隙 d，得到最外排的根數  $N_1$ ，參考圖 4-65。

$$N_1 = a / (r + d) \quad (4.4)$$

6、計算位移量，利用正弦定理將角計算角 A，再由三角形定理求出角 B，最後得到第一排變形量  $y_1$ ，x 為探針垂直下降距離，如圖 4-66。

$$\frac{h}{\sin(180^\circ - 65.3^\circ)} = \frac{h - x_1}{\sin A} \quad (4.5)$$

$$B = 180^\circ - (180^\circ - 65.3^\circ - A) \quad (4.6)$$

$$y_1 = \sin B \times h \quad (4.7)$$

第二排變形量  $y_2$ ，如圖 4-67，帶入式 (4.8) 後知道第二排垂直位移  $x_2$  大小，再帶入式 (4.5) (4.6) (4.7) 中，得到第二排變形量  $y_2$ ，依此類推，可得到每排奈米草的變形量。

$$x \tan 65.3^\circ : x = x \tan 65.3^\circ - d : x_2 \quad (4.8)$$

7、由位移載重圖可得知彈性範圍，將彈性範圍內的位移及載重的大小帶入撓度公式，懸臂樑集中力作用於自由端的公式如下：

$$y_{max} = \frac{-PL^3}{3EI} \quad (4.9)$$

Y：位移量，P：集中力，L：樑的長度，E：楊氏係數，I：慣性矩

以圖 4-68，彈性限內的四個點帶入式 (4.9)，由於計算為壓痕三角形中的其中一面，所以負載為原本的 1/3，撓度公式可以改為：

$$\frac{3EIy_{total}}{L^3} = \frac{F \cos \theta \sin \theta}{3} \quad (4.4)$$

將每排位移量及根數帶入式 (4.4)，公式可改成：

$$\frac{3EIy_1}{L^3} \times N_1 + \frac{3EIy_2}{L^3} \times N_2 + \frac{3EIy_3}{L^3} \times N_3 + \frac{3EIy_4}{L^3} \times N_4 + \dots = \frac{F \cos \theta \sin \theta}{3} \quad (4.5)$$

$$N : \text{根數} \quad I : \frac{\pi d^4}{64} \quad (\text{圓柱})$$

利用撓度公式求出楊氏係數後發現，在彈性限內所計算出來的楊氏係數值為 196Gpa、165.7Gpa、217.9 Gpa、178.7 Gpa，跟使用奈米壓痕儀或是原子力顯微鏡所量測出的楊氏係數值，最多有 2 倍的差距，可見奈米草的楊氏係數及硬度都被壓痕儀所低估，這結果表示壓痕儀對於柱狀的樣品所量測出來的值是不準確的，誤差在 1.8~2.2 倍左右，如表 4-10 所示。

由此實驗看利用聚焦離子束顯微鏡和奈米壓痕儀所量測的奈米草楊式係數偏小，而樑變形公式所計算出的楊氏係數大約等於純矽的大小，因奈米草為純矽蝕刻而成，所以理論上接近純矽的楊氏係數值是正確的，如表 4-11 所示。

表 4-10 各壓痕計算方法下的楊氏係數

Process Time	Measurement methods	Load(mN)				Mean (Gpa)
		Young' s modulus(Gpa)				
30Min (L:150nm d:30nm L/R:10)	Nanoindenter	0.6	0.5	0.3	0.2	122.6
		140.2	131.8	120.1	114.3	
	AFM	0.1	0.2	0.3	0.5	147.7
		122.6	166.9	157.7	143.8	
90Min (L:170nm d:20nm L/R:17)	Nanoindenter	0.6	0.5	0.3	0.2	104.2
		98.92	108.1	107.9	101.8	
	AFM	0.1	0.2	0.3	0.5	93.5
		82.8	101.7	87.4	102.4	
	Deflection Theory	0.034	0.015	0.0019	0.0012	189.5
		196	165.7	217.9	178.7	

表 4-11 各種材質的楊氏係數

Material	Si	Steel	Nanotube	Nanograss
Young module	136~180Gpa	208Gpa	0.32~1.47Tpa	182~187Gpa

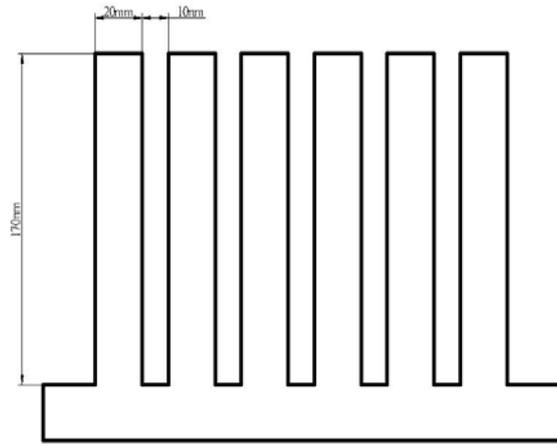


圖 4-60 奈米草排列示意圖

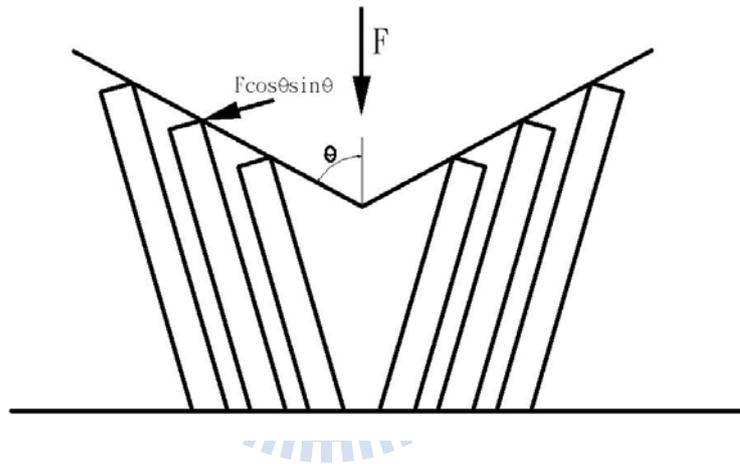


圖 4-61 壓印子對奈米草施力示意圖

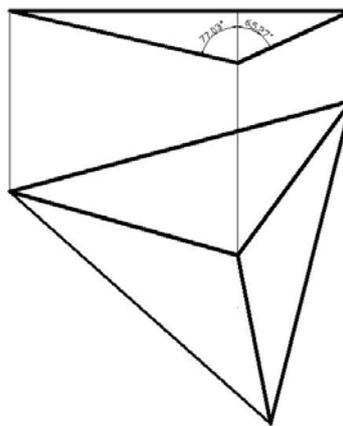


圖 4-62 Berkovich 壓印子示意圖

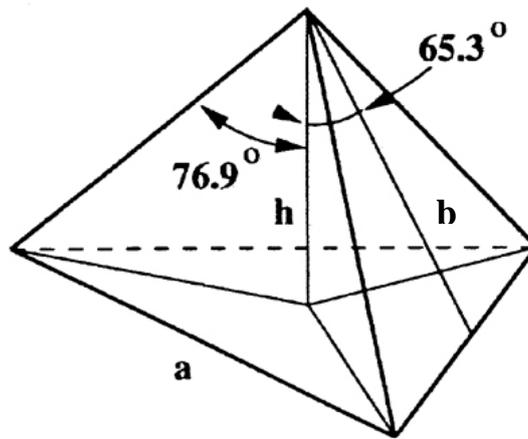


圖 4-63 berkovich 壓印面積 a

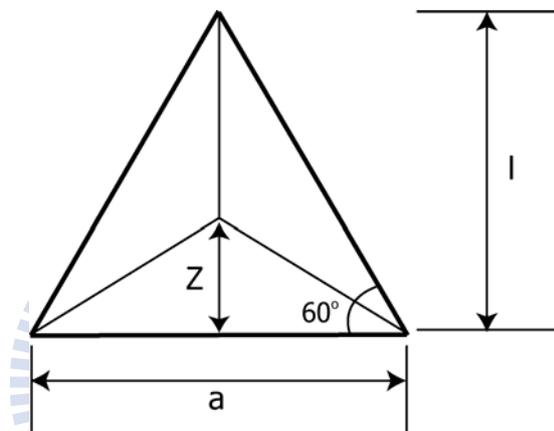


圖 4-64 berkovich 壓印面積 b

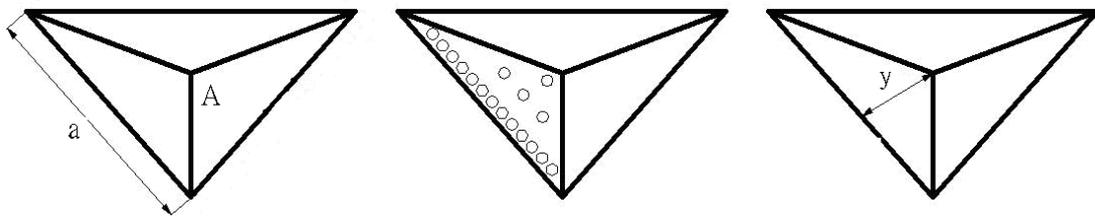


圖 4-65 奈米草壓痕示意圖，由左而右，壓痕面積  $A$ 、壓痕邊長  $a$ 、壓倒排數和根數  $N$ 、最大位移量  $y$

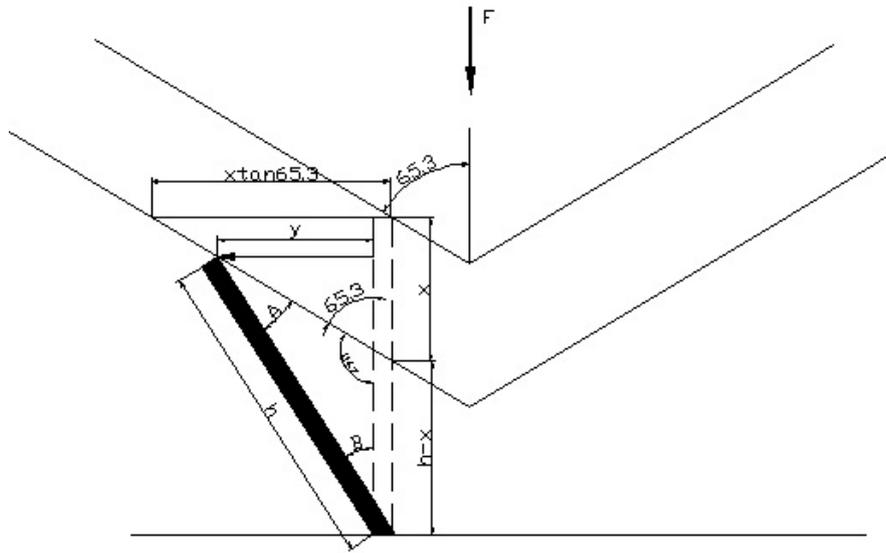


圖 4-66 壓痕示意圖 a

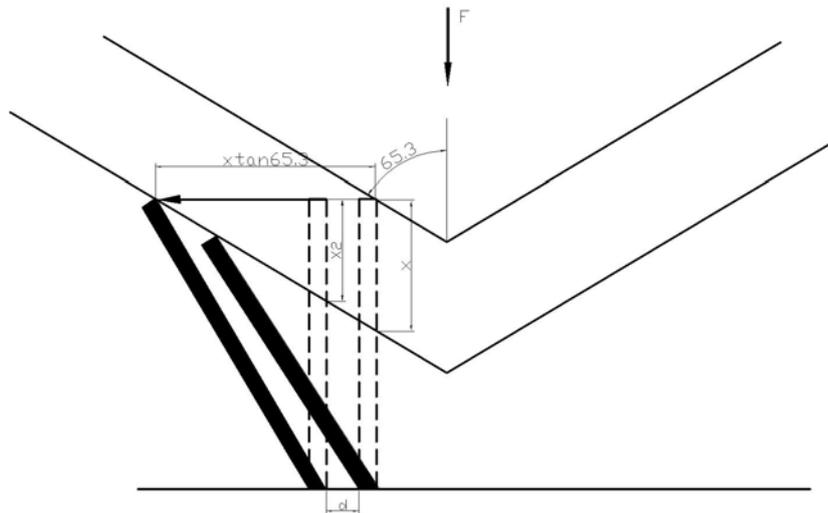


圖 4-67 壓痕示意圖 b

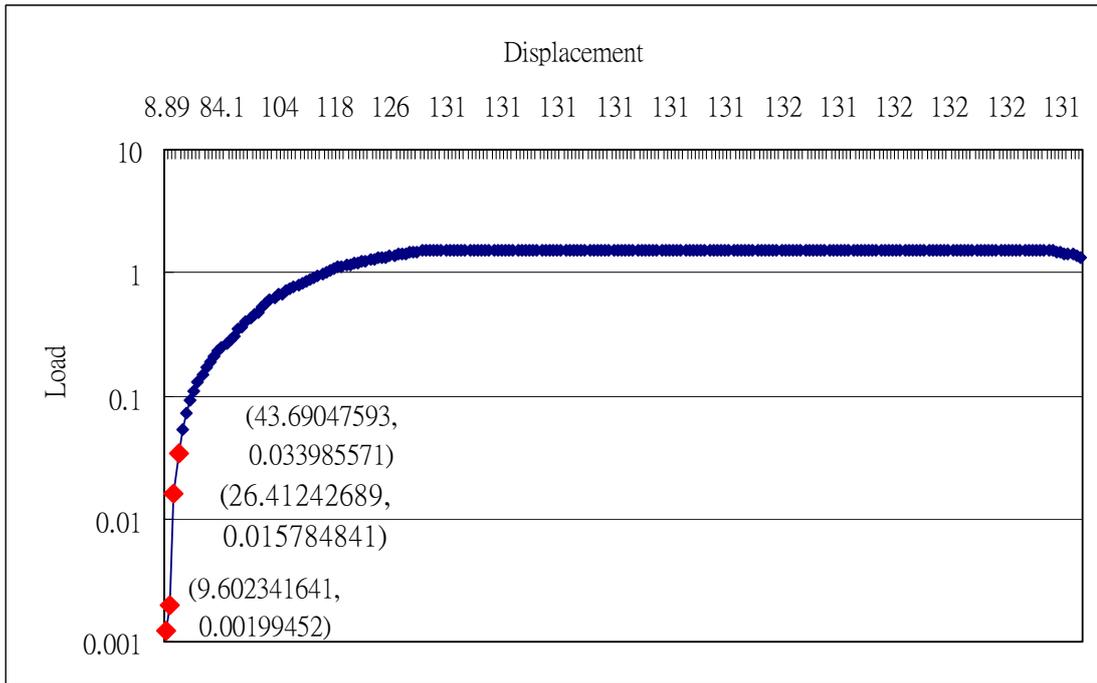


圖 4-68 奈米壓痕儀位移載重圖



## 第五章 結論

奈米草因製程簡單，且用電漿蝕刻，有了許多優勢，低溫製程、非等向性蝕刻、高性、良好的場發射性質等等，但本實驗還無法製出高深寬比的奈米柱，密度也不能控制，還必須利用不同製成參數去實驗，得到較佳的矽尖錐，甚至在尖錐濺鍍不同金屬，合成出新型材料，往後在實際應用如奈米元件、生醫、化學檢測上都可大大提昇其實用性。

奈米壓痕儀在應用上針對薄膜材質，所量測出來的機械性質在研究上都有其參考價值，但對奈米柱或管狀材料的量測，有一定的誤差，所以利用撓度公式去尋找公式並做修正。

本實驗利用高密度電漿化學氣相沉積系統，於基板上蝕刻奈米草。奈米草試驗主要為兩個部份，分別為奈米草的機械性質量測和量測的誤差研究，得到以下的結論：

1、奈米柱材料的機械分析，在不同製程下其硬度及楊氏係數皆不同，可以發現尺寸越細長之奈米柱陣列的楊氏係數及硬度越小，此數據可以當奈米草在應用上的機械性質作為參考。

2、跟據為奈米草挫曲平均值，由奈米壓痕圖形探針子所判斷，壓印面積約為  $12500\text{nm}^2$ ，單根截面積為  $314\text{nm}^2$ ，所以壓印的根數大約為 400 根左右，所以計算出來有誤差，由圖形及壓痕儀所計算出單根奈米草臨界負載為  $0.549\text{mN}$ ，尤拉公式所計算出為  $0.12\text{mN}$ ，兩者相差 4.5 倍，為什麼有如此差距，首先尖端子效應，探針子已經視為圓錐型，還有本身材料要有幾個條件 1、柱為承受軸向負載之細長桿件 2、柱起始時為完全平直 3、均質材料 4、施加的負載會通過截面形心位置，奈米草符合前三個條件，但在探針子比奈米草大很多的情況下，勢必不會通過形心，且奈米草並不是緊密排列，是為尖錐狀有空隙的型態，所以奈米壓痕儀在種種條件下，挫曲應力、臨界負載為不準的結果。

3、使用奈米壓痕儀，去對的氧化鋅 ZnO 做挫曲特性研究[15]，得到臨界挫曲負載，但根據本研究實驗結果，實驗後跟理論值運算有倍數的誤差，其原因有很多，例如尖端半徑效應、壓印尺寸效應，而且使用尤拉公式有其限制，尤拉公式是假設柱為一理想柱，就是柱在承載前是直的，並由均質材料所製成，且負載作用會通過截面之形心，材料呈線彈性行為，所以奈米壓痕儀只能對奈米草的挫曲做平均挫曲負載的量測或者當成均質的連續體去量測。

4、臨界負載跟材料強度無關，僅跟柱的尺寸（I 和 L）及彈性係數 E 有關，從實驗中也可以得到，L 越大其臨界挫曲負載越小，E 越小臨界挫曲負載越小。

5、奈米草的楊氏係數值約為純矽的楊氏係數，不論是奈米壓痕儀或是原子力顯微鏡，其計算出來的數值是不準確且被低估的，因此以現有設備量測柱狀的奈米材料是有一定的誤差，誤差在 1.8~2.2 倍左右，必須被做修正。



## 參考文獻

- [1] nano DMA Manual of Hysitron, 2002.
- [3] Ming-Che Yang, Jiann Shieh, Chiung-Chih Hsu and Tsung-Chieh Cheng, "Well-Aligned Silicon Nanograss Fabricated by Hydrogen Plasma Dry Etching", 2005.
- [4] 陳英杰, "高密度等離子體化學氣相沈積工藝簡介".
- [5] 黃俊凱、楊忠諺, "NDL Nano Communications", pp. 9-33, 2002.
- [6] Ming-Che Yang, "Well-Aligned Silicon Nanograss Fabricated by Hydrogen Plasma Dry Etching", Volume 8, Issue 10, pp. C131-C133, 2005.
- [7] Hong Xiao 著, 張鼎張、羅正忠 譯, "半導體製程技術導論", 台灣培生教育出版, 台北市, 2002.
- [8] Pierre-Gilles, Françoise Brochard-Wyart and David Quere, "Capillarity and Wetting Phenomena", 2003.
- [9] Nicolas Verplanck, Elisabeth Galopin, Jean-Christophe Camart and Vincent Thomy, "Reversible Electrowetting on Superhydrophobic Silicon Nanowires", February 2, 2007.
- [10] K Zhao, J C She, Jun Zhou, S Z Deng, Jun Chen and N S Xu, "Field Electron Emission from Ultra-High Density Si Nanotip Arrays", 2004.
- [11] J. J. Petrovic, J. V. Milewski, D. L. Rohr, and F. D. Gac, J. Mater. Sci. 20, 1167, 1985.

- [12] Eric W. Wong, Paul E. Sheehan and Charles M. Lieber. “Nanobeam  
Mechanic: Elasticity, Strength, and Toughness of Nanorods and Nanotubes” ,  
Science, Vol.277, No. 26, pp. 1971, 1997.
- [13] Xiaodong Li, Hongsheng Gao, Catherine J. Murphy, and K. K.  
Caswell. “Nanoindentation of Silver Nanowires” Nano Letters, vol. 3,  
issue 11, pp. 1495–1498, 2003.
- [14] E. P. S. Tan and C. T. Lim, “Physical properties of a single polymeric  
nanofiber” , Applied Physics Letters, Volume 84, Issue 9, id. 1603, 2004.
- [15] Liang-Wen Ji, Sheng-Joue Young, Te-Hua Fang and Chien-Hung  
Liu,” Buckling characterization of vertical ZnO nanowires using  
nanoindentation” ,2007.
- [16] Gang Fenga , William D. Nix , Cheol Jin Lee and Youngki Yoon,” A study  
of the mechanical properties of nanowires using nanoindentation” ,2006.
- [17] Bin Wu, Andreas Heidelberg and John J. Boland,” Mechanical  
properties of ultrahigh-strength gold nanowires” ,5 June 2005.
- [18] Ken Gall, Jiankuai Diao, and Martin L. Dunn,” The Strength of Gold  
Nanowires” Nano Lett, Vol. 4, No. n 12, pp. 2431–2436, 2004.
- [19] H. Hertz, J. rReine and Angewandte Mathematik, Vol. 02, 1882.
- [20] J. Boussinesq, Applications des Potentiels a l’ equilibre et du  
movement des solides elastiques, 1885.

- [21] D Tabor, " A simple theory of static and dynamic hardness," *proc. R . Soc.* A192, pp. 247–273, 1948.
- [22] I. N. Sneddon, " The relation between load and penetration in the axisymmetric Boussinesq problem for a punch of arbitrary profile," *Int . J . Engng. Sci.* , Vol. 3, pp. 47–57, 1948.
- [23] G. M. Pharr, W. C. Oliver and F. R. Brotzen, " On the generality of the relationship among contact stiffness, contact area, and elastic modulus during indentation," *J. Mater . Res.* , Vol. 7, No. 3, pp. 613–617, 1992.
- [24] J. G. Swadener, E. P. George and G. M. Pharr, " The correlation of the indentation size effect measured with indenters of various shapes," *journal of the mechanics and physics of solids*, Vol. 50, pp. 681–694, 2002.
- [25] A. A. Elmustafa and D. S. Stone, " Indentation size effect in polycrystalline f. c. c metals," *acta materialia*, Vol. 50, pp. 3641–3650, 2002.
- [26] Z. Y. Li, S. Chandrasekar and H. T. Yang, " A generalized load-penetration relation for sharp indenters and the indentation size effect," *ASME*, Vol. 69, pp. 394–396, 2002.
- [27] Yu. I. Golovin, V. I. Ivolgin, V. V. Korenkov and B. Ya. Farber, " Size effect and time-dependent nanohardness of zro<sub>2</sub>-based ceramics," *physics of the Solid State*, Vol. 43, No. 11, pp. 3105–2109, 2001.

- [28] W. W. Gerberich, N. I. Tymiak, J. C. Grunlan, M. F. Horstemeyer and M. I. Baskes, " Interpretations of indentation size effects," ASME, Vol. 69. pp. 433-441, 2002.
- [29] H. Gao, Y. Huang and W. D. Nix, " Indentation size effect in crystalline materials:a law for strain gradeit plasticity," Journal of the mechanics and physics of solids, Vol. 46, pp. 411-425, 1998.
- [30] M. Wittling, A. Bendavid, P. J. Martin and M. V. Swain, " Influence of thickness and substrate on the hardness and deformation of tin films," Thin solid films, Vol. 270, p. 283-288, 1995.
- [31] E. Weppelmann and M. V. Swain, " Investigation of the stresses and stress intensity factos responsible for fracture of thin protective films during ultra-micro identation tests with spherical indenters," Thin solid films. Vol. 286, pp. 111-121, 1006.
- [32] J. L. He and S. Veprek, " Finite element modeling of indentation into super hard coatings," Surface and coatings technology, Vol. 163-164, pp. 374-379, 2003.
- [33] D. Chicot and J. Lesage, " Absolute hardness of flims and coatings," Thin solid films, Vol. 254, pp. 123-130, 1995.
- [34] D. Chicot, Y. Benarioua and J. Lesage, " Hardness measurements of ti and tic multi-layers:a model," Thin solid films, Vol. 359, pp. 228-235, 2000.
- [35] A. M. Korsunsky, M. R. McGurk, S. J. Bull and T. F. Page, " On the hardness of system," Surface and coatings technology, Vol. 99, pp. 171-183, 1998.

- [36] Shefford P. Baker, " Between nanoindentation and scanning force microscopy: measuring mechanical properties in the nanometer regime," Thin solid films, Vol. 308-109, pp. 289-296, 1997.
- [37] M. S. Bobij and S. K. Biswas, " Estimation of hardness by nanoindentation of rough surfaces," Journal of material research, Vol. 13, pp. 3227-3233, 1998.
- [38] B. Bhushan, Handbook of mirco/nanotribology, 2<sup>nd</sup> Edition , crc press, bocaraton, 1999.
- [39] B. Bhushan, Springer handbok of nanotechnology, nanomechanical properties of solid surfaces and thin films, 2004.
- [40] A . Bolshakov and G. M. Pharr, " Influences of pile-up on measurement of mechanical properties by depth sensing indentation techniques," Journal of materials research, Vol. 13, pp. 1049-1058, 1998
- [41] A. E. Giannakopoulos and S. Suresh, " Determination of elasto-plastic properties by instrumented sharp indentation," Scripta materiala, Vol. 40, No. 10, pp. 1191-1198, 1999.
- [42] Daryl L Logan 著, 陳長成、邱勤山、簡國雄、余永平 譯, " 材料力學" , 文京圖書有限公司, 台北市, 1994.
- [43] Do kyung kim, " Nanoindentation" Department of Materials Science and Engineering, KAIST.