

國立交通大學

工學院精密與自動化工程學程

碩士論文

矽奈米草陣列的表觀楊氏係數量測及量測
誤差分析

Apparent young' s modulus measurement and error
analysis of Silicon nano-grass array

研究生：楊少卿

指導教授：徐瑞坤 博士

謝 健 博士

中華民國 九十八 年 六 月

矽奈米草陣列的表觀楊氏係數量測及量測誤差分析

Apparent young's modulus measurement and error analysis of Silicon nano-grass array

學生：楊少卿

指導教授：徐瑞坤 博士

謝健 博士

國立交通大學工學院精密與自動化工程學程

摘要

奈米草為長條形的奈米結構，材質由純矽構成，使用乾式蝕刻來製作純矽的奈米草陣列，利用高密度電漿化學沉積 HDP VCD，不使用任何的硬質罩幕，單純用氫氣作蝕刻氣體，製作出高細長比的奈米草，再以奈米壓痕儀進行機械性質的分析，奈米草的硬度、楊氏係數、挫曲特性、負載—壓深曲線 (Loading Displacement Curves) 的量測並利用掃描式電子顯微鏡 (SEM) 及穿透式電子顯微鏡 (TEM) 及聚焦離子束顯微鏡 (FIB) 觀察其結構和分析誤差大小。

奈米草已有許多研究，如利用場發射技術，將奈米草當背光源、多層金屬連線結構、太陽能電池，但目前研究大多集中奈米材料性質電性、物理、化學性質探討，很少研究奈米草機械性質或是現有設備量測是否有誤差，奈米草的應力應變行為或是變形破壞時所需的能量。

本研究以奈米壓痕儀及光學顯微鏡分析並配合力學公式，分析壓印奈米草陣列時的行為反應，從中找尋錯誤並修正，結果顯示奈米壓痕儀或是原子力顯微鏡所測出的材料的楊氏模數有二倍的誤差，原因是壓印子的形狀、柱狀排列的材料、奈米草間隙、機械本身變數的所造成，因此未來如要量測一維材料的機械性質，必須建立一套新的量測標準，而非以現有的壓印設備技術量測。

Apparent young's modulus measurement and error analysis of Silicon nano-grass array

Student : Shao-Ching Yang

Advisors: Dr.Ray-Quan Hsu

Dr.Jiann Shieh

Department of Engineering
National Chiao Tung University

ABSTRACT

Nanograss is a long strip-shaped nanostructure composed of pure silicon. It is created through the use of dry etching in manufacturing pure silicon nanograss arrays, with high density plasma chemically depositing HDP VCD, without the use of any hard masks. Hydrogen is used as the dry etching gas in order to manufacture long and thin nanograss. Then, nanoindenters are used to perform mechanical property analysis ,measuring the hardness, Young's modulus, buckling characteristics, and loading displacement curves .And the error between the measurement and the structure observed through SEM, TEM, and FIB are compared.

There have already been numerous studies on nanograss, such as the use of nanograss as background lighting, multi-layered metal connection structures, and solar-powered batteries in multi-field emission technology. However, the majority of studies have focused on the electric, physical, and chemical properties of nano-materials, and very few study the mechanical properties of nanograss, whether or not there are errors in equipment measuring, the stress and strain behavior of nanograss, or the energy necessary for deformation and destruction.

This study uses nanoindenters and optical microscopes for analysis in conjunction with mechanical formulas to analyze the behavior of nanograss arrays when indented, and searches for errors and corrections. The results show that materials measured by nanoindenters or atomic force microscopes have a Young's modulus of two times the value as calculated directly from nanoindenter due to the shape of imprints, cylindrically arrayed materials, nanograss gaps, and mechanical variables. Thus, a new measuring standard needs to be established in future measurements of mechanical properties of materials instead of current imprinting technology measuring.

誌謝

這本碩士論文的完成，讓我學習到做研究的基本態度，需要用嚴謹的方式，去找尋問題來源或是解決的方法，將研究有條理的展示出來，這是我得到的最大收穫，回顧這研究生活的點滴，心中充滿了感激，首先要感謝我的指導教授徐瑞坤教授對我的教導與鼓勵，徐教授的研究精神及溫和的處事態度，都是我可以學習的典範。其次要感謝謝健博士提供的建議及實驗的設計，在此致上我最真誠的謝意。

感謝 NDL 提供良好的研究環境，還有實驗室的同學及學弟，達嵐、維堂、岳賢所給予在實驗上的幫助；感謝 NDL 陳秉賢細心指導我奈米草的製作步驟，提供我大力的協助；由於你們的協助，讓我在研究上得到了寶貴的知識，謝謝大家。

目錄

中文摘要	i
英文摘要	ii
誌謝	iii
目錄	iv
表目錄	vi
圖目錄	vii
第一章 緒論	1
1.1 前言	1
1.2 研究動機與目標	3
第二章 文獻回顧	4
2.1 奈米草介紹	4
2.1.1 矽奈米結構形成機制	7
2.1.2 奈米草應用	9
2.2 楊氏係數的量測及楊氏係數與尺寸之關係	12
2.2.1 原子力顯微鏡及奈米壓痕儀做楊氏係數量測	12
2.2.2 材料的尺寸與楊氏係數之關係	15
2.3 奈米壓痕技術理論	17
2.4 影響奈米壓痕實驗因素	24
2.4.1 壓印子尖端半徑效應	24
2.4.2 壓印尺寸效應	25
2.4.3 基材效應	26
2.4.4 表面粗造度效應	27
2.4.5 熱飄移效應	27
2.4.6 壓痕邊緣堆積與下沉效應	28

第三章 實驗方法與步驟	29
3.1 實驗設備	29
3.1.1 HDP CVD	29
3.1.2 奈米壓痕檢驗系統	30
3.1.3 SEM 掃描式電子顯微鏡	32
3.1.4 TEM 場發射穿透式電子顯微鏡	33
3.1.5 AFM 原子力顯微鏡	34
3.1.6 FIB 聚焦離子束	35
3.2 實驗流程	36
3.3 實驗步驟	37
3.3.1 矽奈米草製造	37
3.3.2 奈米壓痕儀壓印	37
3.3.3 奈米草挫曲試驗	38
3.3.3 電子顯微鏡觀察壓痕後試片	44
第四章 實驗結果與討論	45
4.1 奈米草楊氏係數量測及挫曲分析	45
4.1.1 奈米壓痕儀壓痕結果	45
4.1.2 原子力顯微鏡壓痕結果	46
4.1.3 奈米草挫曲分析	56
4.2 觀察奈米壓痕形貌	72
4.2.1 掃描探針顯微鏡奈米壓痕	72
4.2.2 聚焦離子顯微鏡奈米壓痕	76
4.3 量測誤差計算	89
4.3.1 利用樑變形求楊氏係數	89
第五章 結論	97
參考文獻	99

表目錄

表 1-1	對三種軸對稱壓印子 m 與 \mathcal{E} 的理論值	21
表 4-1	奈米草在 HDP-VCD 30 分鐘製程量測結果	45
表 4-2	奈米草在 HDP-VCD 90 分鐘製程量測結果	46
表 4-3	奈米草在不同負載下之平均臨界負載	59
表 4-4	製程 30 分鐘，負載 0.5mN 奈米草楊氏係數及硬度表	63
表 4-5	最大負載 0.5mN，奈米壓痕儀參數表	63
表 4-6	製程 30 分鐘，負載 0.3mN 奈米草楊氏係數及硬度表	67
表 4-7	最大負載 0.3mN，奈米壓痕儀參數表	67
表 4-8	製程 30 分鐘，負載 0.2mN 的奈米草楊氏係數及硬度表	71
表 4-9	最大負載 0.2mN，奈米壓痕儀參數表	71
表 4-10	各壓痕計算方法下的楊氏係數	92
表 4-11	各種材質的楊氏係數	92

圖目錄

圖 1-1	Berkovich 鑽石探針 SEM 照片[1]	2
圖 2-1	矽奈米草陣列之橫截面穿透式電子顯微鏡影像[3]	5
圖 2-2	能量散佈 X 光能量散佈分析儀分析結果	6
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	7
圖 2-4	感應耦合式電漿工作原理示意圖[4]	9
圖 2-5	奈米柱[3]	10
圖 2-6	奈米柱電濕潤反應[9]	10
圖 2-7	以原子力顯微鏡壓入銀奈米線量測其性質 1	12
圖 2-8	以原子力顯微鏡壓入銀奈米線量測其性質 2	12
圖 2-9	ZnO 奈米柱臨界負載及壓痕後的 SEM 圖	13
圖 2-10	ZnO 奈米柱及 GaN 的 SEM 圖	14
圖 2-11	金奈米線與楊式模數之關係[17]	15
圖 2-12	金奈米線與降伏強度之關係[17]	15
圖 2-13	金材的尺寸與降伏強度關係[18]	16

圖 2-14 Sneddon 所使用參數的幾何示意圖[22]	18
圖 2-15 負載-位移曲線	19
圖 2-16 壓印幾何示意圖及各重要參數	22
圖 2-17 壓印子壓印模擬圖	24
圖 2-18 幾何必要差排示意圖	26
圖 2-19 壓印子與表面突出顆粒的多點接觸[36]	27
圖 2-20 壓痕邊緣堆積，與下沉效應	28
圖 3-1 高密度電漿化學氣相沉積系統	30
圖 3-2 奈米壓痕儀	31
圖 3-3 Berkovich 壓痕器幾何示意圖	31
圖 3-4 掃描式電子式顯微鏡	32
圖 3-5 穿透式電子顯微鏡	33
圖 3-6 原子力顯微鏡	34
圖 3-7 聚焦離子束	35
圖 3-8 實驗流程圖	36
圖 3-9 平衡的銷接柱	39
圖 3-10 高階模式之尤拉柱挫曲曲線	41
圖 3-11 (a) 一端固定一端自由的柱(b)第一挫曲模式形式	42
圖 3-12 不同端狀況下的等效柱長度與係數 c	43
圖 4-1 奈米草之 SEM 影像圖 (倍數: 50,000)	47

圖 4-2	奈米草之 SEM 影像圖 (倍數: 100,000)	47
圖 4-3	奈米草壓印後之 FIB-SEM 影像圖	48
圖 4-4	奈米草壓印後之 FIB-SEM 上視圖	48
圖 4-5	第一次量測之 AFM 負載位移圖(30 分鐘蝕刻)	49
圖 4-6	第二次量測之 AFM 負載位移圖(30 分鐘蝕刻)	49
圖 4-7	第一次量測之 AFM 負載位移圖(90 分鐘蝕刻)	50
圖 4-8	第二次量測之 AFM 負載位移圖(90 分鐘蝕刻)	50
圖 4-9	第三次量測之 AFM 負載位移圖(90 分鐘蝕刻)	51
圖 4-10	AFM 負載 $150 \mu N$, 負載位移圖	51
圖 4-11	AFM 負載 $200 \mu N$, 負載位移圖	52
圖 4-12	AFM 負載 $250 \mu N$, 負載位移圖	52
圖 4-13	AFM 負載 $300 \mu N$, 負載位移圖	53
圖 4-14	AFM 負載 $350 \mu N$, 負載位移圖	53
圖 4-15	AFM 負載 $400 \mu N$, 負載位移圖	54
圖 4-16	AFM 負載 $450 \mu N$, 負載位移圖	54
圖 4-17	AFM 負載 $500 \mu N$, 負載位移圖	55
圖 4-18	最大負載 0.5mN 載重位移圖, 紅點為臨界負載點 (1)	59
圖 4-19	最大負載 0.5mN 載重位移圖, 紅點為臨界負載點 (2)	60
圖 4-20	最大負載 0.5mN 載重位移圖, 紅點為臨界負載點 (3)	60
圖 4-21	最大負載 0.5mN 載重位移圖, 紅點為臨界負載點 (4)	561
圖 4-22	最大負載 0.5mN, 在兩次負載下之負載位移圖	62
圖 4-23	最大負載 0.3mN 載重位移圖, 紅點為臨界負載點 (1)	64

圖 4-24 最大負載 0.3mN 載重位移圖，紅點為臨界負載點 (2)	64
圖 4-25 最大負載 0.3mN 載重位移圖，紅點為臨界負載點 (3)	65
圖 4-26 最大負 0.3mN 載重位移圖，紅點為臨界負載點 (4)	65
圖 4-27 最大負載 0.3mN，在兩次負載下之負載位移圖	66
圖 4-28 最大負載 0.2mN 載重位移圖，紅點為臨界負載點 (1)	68
圖 4-29 最大負載 0.2mN 載重位移圖，紅點為臨界負載點 (2)	68
圖 4-30 最大負載 0.2mN 載重位移圖，紅點為臨界負載點 (3)	69
圖 4-31 最大負載 0.2mN 載重位移圖，紅點為臨界負載點 (4)	69
圖 4-32 最大負載 0.2mN，在兩次負載下之負載位移圖	70
圖 4-33 原子力顯微鏡壓痕邊緣(1).....	73
圖 4-34 原子力顯微鏡壓痕邊緣(2).....	73
圖 4-35 原子力顯微鏡壓痕(1).....	74
圖 4-36 原子力顯微鏡壓痕(2).....	74
圖 4-37 原子力顯微鏡壓痕(3).....	75
圖 4-38 原子力顯微鏡壓痕(4).....	75
圖 4-39 負載模式，壓印矩陣圖 (1)	77
圖 4-40 負載模式，壓印矩陣圖 (2)	77
圖 4-41 負載 0.01gf，FIB 圖.....	79
圖 4-42 負載 0.015gf，FIB 圖.....	79
圖 4-43 負載 0.02gf，FIB 圖.....	80
圖 4-44 負載 0.03gf，FIB 圖.....	80
圖 4-45 負載 0.05gf，FIB 圖.....	81

圖 4-46 負載 0.1gf，FIB 圖.....	81
圖 4-47 負載 0.2gf，FIB 圖.....	82
圖 4-48 負載 0.3gf，FIB 圖.....	82
圖 4-49 負載 0.4gf，FIB 圖.....	83
圖 4-50 位移 60nm，FIB 圖(1).....	84
圖 4-51 位移 60nm，FIB 圖(2).....	84
圖 4-52 位移 80nm，FIB 圖(1).....	85
圖 4-53 位移 80nm，FIB 圖(2).....	85
圖 4-54 位移 100nm，FIB 圖.....	86
圖 4-55 位移 120nm，FIB 圖.....	86
圖 4-56 位移 140nm，FIB.....	87
圖 4-57 位移 160nm，FIB 圖.....	87
圖 4-58 位移 180nm，FIB 圖.....	88
圖 4-59 位移 200nm，FIB 圖.....	88
圖 4-60 奈米草排列示意圖.....	93
圖 4-61 壓印子對奈米草施力示意圖.....	93
圖 4-62 Berkovich 壓印子示意圖.....	93
圖 4-63 berkovich 壓印面積 a.....	94
圖 4-64 berkovich 壓印面積 b.....	94
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.....	94
圖 4-66 壓痕示意圖 a.....	95

圖 4-67 壓痕示意圖 b.....	95
圖 4-68 奈米壓痕儀位移載重圖	96