

第三章 實驗方法

● 3.1 實驗流程

本實驗是使用電子迴旋共振化學氣相沉積(ECR-CVD)系統來合成碳奈米管，並加以做分析，實驗流程如圖 3-1 所示。

● 3.2 磁性薄膜觸媒製作流程

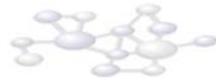
(1)清洗基材



本實驗所使用預鍍催化劑的基板是 n-type(100)方向之矽晶片，因為直接在矽晶板上合成包覆磁性材料之碳奈米管，可免除日後應用上的障礙，即不用考慮如何將成長後的包覆磁性材料之碳奈米管黏附在電子工業使用最廣泛的矽晶片上，少了一層黏附的介面，可以降低生產成本。

其矽晶片清洗過程如下：

1. 甲醇 (methanol)-----超音波震盪 10 分鐘
2. 去離子水 (D. I. water)-----沖洗 5 分鐘
3. 丙酮 (acetone) -----超音波震盪 10 分鐘
4. 去離子水 (D. I. water)-----沖洗 5 分鐘



5. 異丙醇 (isopropanol) -----超音波震盪 10 分鐘
6. 去離子水 (D. I. water)-----沖洗 5 分鐘
7. 氫氟酸 (hydrofluoric)-----浸泡 30 秒
8. 去離子水 (D. I. water)-----沖洗 5 分鐘
9. 用旋乾機，將試片旋乾

(2)磁性薄膜濺鍍

磁性薄膜觸媒的施加方式有物理氣相沉積(PVD)、旋鍍 (spin coating)、溶膠凝膠(sol-gel)...等諸多方法，但仍以 PVD 法具有分布均勻及厚度容易控制等優點而被大量採用，因此實驗選擇利用 PVD 法來沉積觸媒金屬。最常用來成長碳奈米管有鐵、鈷、鎳等三種觸媒，將此三種碳奈米管性質結晶性作一比較，認為不同觸媒有不同成長速率，依序為鎳>鈷>鐵，其成長出之碳奈米管結晶性則為鐵>鎳>鈷^[Lee 02-360]。而且鐵的矯頑力比鈷及鎳來的大，因此本論文以鐵作為成長碳奈米管之觸媒。

本論文的濺鍍系統是使用英國 Ion Tech Microvac 450CB 真空濺鍍系統，圖 3.2 所示，來進行薄膜濺鍍，其步驟如下：

1. 將矽晶片放入腔體內，並裝上欲濺鍍之鐵(純度為 4N)靶材
2. 利用 mechanical pump 將真空度粗抽到 $7.0\sim 8.0\times 10^{-3}$ torr



3. 再用 cryogenic pump 將真空度進一步抽到 2×10^{-6} torr 以下
4. 設定實驗參數，包括所選取的材料、及其密度、acoustic impedance 和設定欲鍍上之厚度
5. 將 cryogenic pump 關閉
6. 使基板旋轉，使鍍膜的厚度能夠均勻
7. 通入 Ar，並將其流量固定在 24 sccm，控制微開 cryogenic pump 的閥門，將濺鍍時氬氣壓力固定為 7.6×10^{-3} torr
8. 開 DC Power 至 60 W，此時並產生電漿
9. 進行 presputter 10 分鐘，其目的是清潔靶材和其表面的氧化層
10. 打開檔板，開始進行濺鍍至所需的厚度
11. 關閉 Ar 流量和 DC Power
12. 20 分鐘後，即可將晶片取出

3.3 原料、反應氣體及製程條件

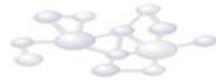
基材：四吋矽晶片 n-type(100)方向，昇美達

磁性靶材：鐵靶，純度 4N

ECR-CVD 系統中參與反應的氣體為

氫氣(H_2):純度 99.9% ，健仁氣體有限公司

甲烷(CH_4):純度 99.9% ，健仁氣體有限公司



氫氣為前處理過程中所使用的氣體，而成長過程的氣氛為氫氣和甲烷。實驗條件為：工作壓力 10^{-3} torr。固定磁性觸媒的厚度為 15 nm、外加磁場 875 Gauss、微波功率 800 W、成長溫度 640°C 及氫氣前處理和沉積的時間各為十分鐘和五分鐘。實驗中以改變氣體比例及偏壓來做成長的探討。試片的編號以及成長條件，如表 3.1 所示。

另外，將碳奈米管(試片編號 B2)在 10^{-3} torr 真空下，以 640°C 、875 Gauss 磁性退火四小時，並去分析碳奈米管與磁性退火之間的關係。

● 3.4 ECR-CVD 沉積系統介紹

機台構造如圖 3.3 所示，其中主要裝置包括了微波源系統、導波管、真空系統、腔體、偏壓供應器、電磁鐵、質流控制系統、加熱電阻、冷卻循環系統、加熱控制器等。

微波產生器為 2.45 GHz，最大功率可達 1200 W，加熱器位於載台的下方，加熱溫度最高可至 640°C ，載台上可放置四吋大小的晶圓。真空系統包括石英管、不鏽鋼腔體、擴散幫浦和機械幫浦。質流控制器(mass flow control system)為 ARENATEC type RP-100 型，可控制沉積所需之氣體流量在 0~20 sccm 之間。而在外加偏壓方面，最大可加至 -250 V。冷卻循環系統包括了冷卻水塔、內循環交換機和冷卻管線



所組成。

■ ECR-CVD 工作原理如下:

ECR 也是屬於微波電漿設備的一種，以 2.45 GHz 的微波激發氣體分子使之解離而形成電漿，但另外加一磁場於腔體，由軸向磁場產生一與之垂直的電場，電子因而繞磁場做圓周運動，當電子的運動角頻率與微波的波向量變化頻率相同時，則達到"電子迴旋共振"的情形，此時電子能最有效吸收微波能量，大大增加了解離效率

[<http://140.114.18.41/>]。

■ ECR-CVD 的優點

(1) 較低的工作壓力

一般的 ECR 操作壓較其他方式低很多，在比較低的壓力不純物的量較少，自然工件的污染程度較低，而氣體分子的平均自由徑也較大，氣體因而充分加速獲得較高能量。

(2) 較低的沈積溫度

在沈積相同材料時，沈積溫度較低於其他傳統 CVD 及 PE-CVD，可以使得應用範圍大大提高，可鍍在較不耐高溫的基材上，尤其在電子元件的應用上，更可見其功效。

(3) 較高的操作控制性

在加入 DC bias 設備後，可分別由微波產生器的功率和 DC



bias 的電壓來控制電漿的狀態，由此操作者可更靈活的控制狀態。

[<http://140.114.18.41/>]

● 3.5 成長碳奈米管之步驟

本實驗希望包覆磁性材料之碳奈米管能夠準直性排列，並期望能縮短高度，因此我們從實驗中去改變氣體流量、偏壓、與微波功率等參數。成長碳奈米管的實驗步驟如下：

- (1) 將試片放入反應腔體內，關閉反應室門。
- (2) 打開冷卻循環水。
- (3) 啟動機械幫浦，等真空抽至 10^{-2} torr 左右便可以打開擴散幫浦，將真空度更進一步抽到理想的背景壓力約 $10^{-4} \sim 10^{-5}$ torr。
- (4) 啟動加熱器，將反應腔體預熱至 $500 \sim 800^{\circ}\text{C}$ ，以驅趕腔體內的水汽，此時亦將電磁鐵熱機。
- (5) 調整加熱器到實驗所需的溫度，當溫度到達後，即通入前處理所需的氫氣量，調整電磁鐵的電流值至 200 mA，並施加一負偏壓。
- (6) 打開微波電源開關，調到所需的微波功率，即點燃電漿，並隨時調整 Tuner 使電漿球穩定，此步驟即開始利用氫氣電漿還原其磁性金屬，並蝕刻試片表面的磁性觸媒，使其成奈米顆粒。
- (7) 當試片表面觸媒經氫氣蝕刻後，即可通入甲烷，開始沉積碳奈米結構。



(8) 達到預定反應時間後，即關閉微波源、偏壓及反應氣體，並在溫度降至 200⁰C 後才關閉電磁鐵電源，而且需要等到腔體和載台冷卻至室溫才可以破真空取試片。

● 3.6 碳奈米結構的分析方法

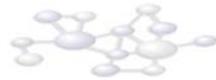
(1) 掃描式電子顯微鏡(scanning electron microscope,SEM)

用以觀察碳奈米管表面形貌，可得到形狀、直徑、大小、長短、方向性、管數密度等訊息，是分析碳奈米管最快最直接的儀器。此分析所採用的機型為 HITACHI 4100，最大倍率為 300K。

(2) 穿透式電子顯微鏡(transmission electron microscope,TEM)

穿透式電子顯微鏡使用日本 JEOL JEM-2000FX TEM，電子束的能量為 200 KeV(放大倍率:50~1.2×10⁶ 倍； point resolution:0.25nm； lattice resolution:0.14nm)來分析試片，以明視野像(bright field, BFI)觀察碳奈米管之微結構影像，用以分析碳奈米管其成長機制之探討，而擇區繞射(selected area diffraction pattern, SADP)為辨定相別的依據。

在 TEM 的試片準備方面，首先是將試片放入含有丙酮溶液之玻璃試樣瓶裡，以超音波震盪器震盪 20 分鐘，再以滴管吸其溶液，將其滴入鍍碳之銅網上，自然乾燥之，試片即準備完成。



(3) 高解析度穿透式電子顯微鏡(high resolution transmission electron microscope, HRTEM)

使用 Philips TECNAI20 之 HRTEM，電子槍為 LaB₆，最大加速電壓 200 keV(放大倍率 25~1,100,000 倍；point resolution 0.24nm；lattice resolution 0.14nm)，試片之製作方式同上(TEM)，是用來分析碳奈米管管壁之最好的分析工具。

(4) 能量散佈光譜儀(energy dispersive spectrometer, EDS)

TEM-EDS 可用來分析原子序大於 B 的元素定性與半定量分析。可以用來判斷碳奈米管中的觸媒是否有被氧化，若是沒有氧的訊號就代表碳奈米管對觸媒顆粒之保護是很完全的。

(5) X 射線繞射儀(X-ray diffraction)

X 射線繞射儀(XRD)是使用 Siemens Model D5000 機型，其基本原理是在 X 射線管中，陰、陽極之間施一高電壓，藉由(陰極)熱游離所產生的電子獲得高能量而急速撞擊靶材(陽極)，電子撞擊靶材會因運動被阻而減速，損失的能量以電磁波的形式輻射出來，此即連續的 X 光。若電子的能量夠大，將靶材內層的電子擊出，而由較外層電子遞補則為特徵的 X 光，以此連續或特徵 X 光打在要分析的試片上來分析材料的結構。多晶材料通常以單一波長的 Ka X 光對晶體進行繞射，由布拉格定律 $n\lambda=2d\sin\theta$ 可以得到一系列繞射峰 2θ 與其相對應的平面間距 d_{hkl} 。利用繞射峰 2θ 所在位置之相對積分強度與相對應的



平面間距 d_{hkl} ，與國際粉末繞射標準協會(Joint Committee on Powder Diffraction Standards : JCPDS-ICDD)所建立的粉末繞射資料庫(Powder Diffraction File : PDF)去作比對，即可得出待測物的成分與結構。

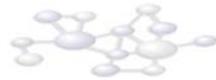
本實驗 X 射線繞射儀以銅靶($K\alpha$ 波長 1.5406 \AA)為光源經 Ni - filter 濾波，操作電壓 50 KV、40 mA，並以低略角繞射即 X 光與薄膜的角度為 4 度，偵測器 2θ 於 $30^{\circ}\sim 80^{\circ}$ 間進行表面掃描，以每分鐘 0.6 度進行掃描。

(6) 拉曼光譜儀(Raman spectrum)

本實驗所採用的機台型號是 micro-raman spectrometer (Jobin Yvon LabRam HR)，所選用的是氦氖雷射 632nm 的紅光。光譜上的譜線位置可檢定物質的成分及構造，而譜線強度可測定成分的濃度。作定性分析方面，拉曼的譜線是一個很好的工具，而定量分析方面，因為只量測試片的一小點，同時散射光不強，不是很靈敏，所以較不可靠。拉曼光譜在量測碳的化合鍵結已經是相當成熟的技術。

(7) 原子力顯微鏡&磁力顯微鏡(atomic force microscope & magnetic force microscop)

採用儀器型號為 Dital Instrument Nanoscope III，為了得到磁力影像，所以碳針在尖端鍍有一層約 40 nm 厚之鈷，故其直徑約略小於 100 nm，再加上碳管具有高的長寬比，所以解析度受其影響，並無法



量測單一根碳管，所得影像尺寸會比實際尺寸大，因此此影像無法做為尺寸及形貌之分析，但依然可從 MFM 圖中看到磁性與觸媒的關係。

(8) 超導量子干涉儀 (superconducting quantum interference device magnetometer, 簡稱 SQUID)

本論文使用 OXFORD Mag Lab^{AC} 2000 的磁化儀，其中超導磁鐵可提供的磁場大小為 +10 Tesla，溫度量測範圍為 2~350 K。儀器可做磁化率與溫度的關係圖及磁化率與磁場關係圖等研究，我們稱此種精密的磁性量測系統為超導量子干涉儀 (superconducting quantum interference device magnetometer, 簡稱 SQUID)。它是利用約瑟芬超導元件 (Josephson superconducting device)，並結合電子、低溫及真空等技術開發而成的磁化率自動化量測儀器。磁量儀主要是結合下列七個主要的功能系統以進行磁化率的量測：

1. 溫控系統：主要是控制樣品室及樣品室周圍的溫度。
2. 超導磁鐵系統：主要用來產生磁場及控制磁場大小。
3. SQUID 偵測系統：主要由 SQUID 感測線圈 (sensing loops)、超導磁通轉換線圈 (superconducting transformer)、SQUID 感測元件及外接的電子控制系統所組成。
4. 樣品移動系統：可用來上下移動樣品的位置，以進行磁化率的量測。



5. 氣體處理系統：控制氦氣在樣品室外冷卻環的流動，以達到冷卻樣品的效果。
6. 杜耳瓶：可容納液態氦，提供 SQUID 探測器的低溫環境。
7. HP 電腦自動化量測系統：HP 電腦是磁量儀自動化量測的控制中心。

超導量子干涉儀量測方式為：利用此種原理所製成的磁量測儀器，其設計為將樣品置於超導線圈內，施加一磁場，而後讓樣品往復進出線圈。樣品若對磁場有所感應，則會對週遭的磁場產生影響，而這種影響可由超導線圈的電流變化得知，進而得知樣品的磁特性^[註 03-21]。



(9) 場發射 I-V 量測 (field emission)

在真空的環境下量測 I-V 曲線，可以求得碳奈米管電子場發射的特性。將量測試片放置量測器之負極，正極與試片表面距離為 $100\ \mu\text{m}$ ，以 $0\sim 1000\ \text{V}$ 的偏壓加於正極，同時收集由試片表面所發射出的電子流與偏壓的關係圖，藉以評估薄膜之電子場效發射特性，而有效場發射面積為 $0.0012\ \text{cm}^3$ ，系統結構如圖 3.4 所示。