

第三章 實驗方法

3.1 實驗流程

本實驗採用電子迴旋共振化學氣相沉積系統(ECR-CVD)及微波電漿化學氣相沉積系統(MPCVD)以觸媒或無觸媒輔助沉積碳奈米管及碳奈米結構材料。實驗流程如 Fig. 3-1 所示，試片編號與實驗條件如 Table 3-1 至 Table 3-5 所示。

3.2 實驗設備

3.2.1 電子迴旋共振化學氣相沉積系統(ECR-CVD)

ECR-CVD 系統示意圖如 Fig. 3-2 所示，其中主要的裝置包括了 3 Kw, 2.45 GHz 微波產生器(microwave generator)、導波管(waveguide)、石英鐘罩、腔體、真空系統、質流控制系統、電磁鐵、冷卻循環系統、直徑 15 cm 之電阻加熱不銹鋼試片載台和基材偏壓用直流電源供應器等。

電阻加熱之不銹鋼試片載台與腔體之間用陶瓷礙子絕緣隔離，以便施加基材負偏壓。加熱器可加熱到 750°C，內部裝置一控溫用熱電偶。載台表面距盤面中心約 2.5 cm 及 5 cm 處各鑽直徑約 1.2 mm，深度約 1 mm 之測溫孔，以直徑 1 mm 細速型熱電偶(K-type, sheathed thermal couple) 測量試片放置區域之載台溫度，本文實驗數據以記錄位於距中心 5 cm 處之溫度為主，此區域為實驗試片主要分佈區。質流控制器(mass flow control system)流量控制範圍在 0~20 sccm。腔體工作壓力控制在 $2\sim 5\times 10^{-3}$ Torr，微波產生器功率在 750~800 W 左右。原始

微波系統使用 Gerlin 1200 W 之微波產生器，後來由國內廠商更換為 3 KW 之微波源，但因原設計之石英鐘罩與腔體間之 O-ring 冷卻回路不足，微波功率超過 1200 KW 時需特別注意 O-ring 過熱問題！

3.2.2 微波電漿化學氣相沉積系統 (MPCVD)

微波電漿化學氣相沉積系統實驗裝置示意圖如 Fig. 3-3 所示。微波源系統為日本東京電子株式會社所製造之 1.3 Kw，2.45 GHz 微波產生器(microwave generator)。石英管為內徑 47 mm，外徑 50 mm。所產生之電漿球直徑約 3 cm。氣體流量以質流控制系統(mass flow control system)控制氣體流量，反應室的壓力由 Baratron 壓力計(0.1 ~ 100 Torr)量測，並回饋至自動壓力控制器 (APC, automatic pressure controller) 控制排氣口蝶閥 (butterfly valve)，來控制工作壓力。試片載台為直徑 30 mm 之鉬金屬板所構成，底部焊接一不銹鋼金屬管，金屬管經由絕緣之 feed through 通過反應腔，管內植入熱電偶(K-type) 至載台內部，距離載台表面下約 1 mm 處，以量測試片溫度。此設備中之試片座沒有外接加熱系統，所以溫度來源是由電漿離子之熱轟擊能，溫度由微波功率大小及載台在電漿球之位置所決定。

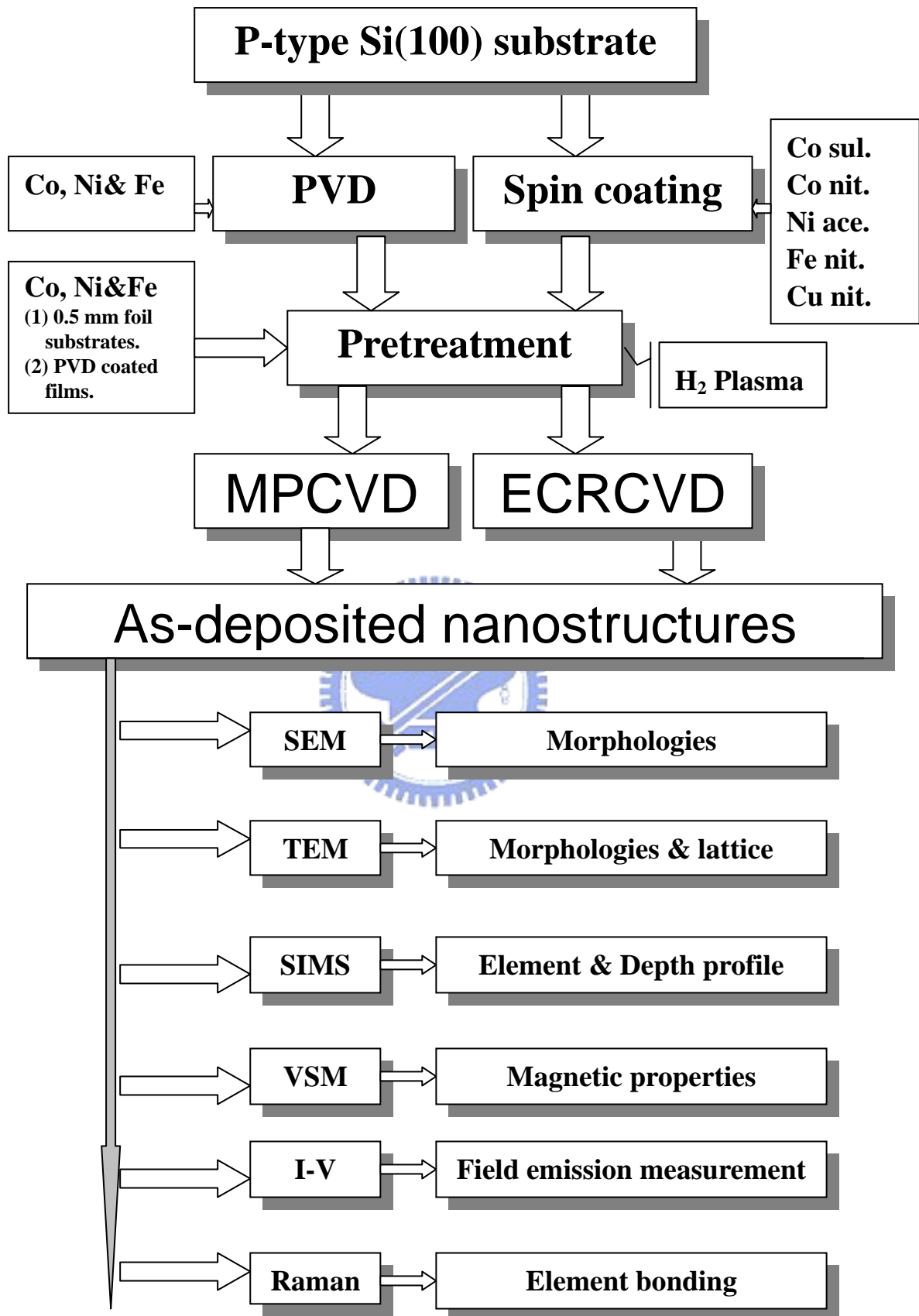


Fig. 3-1 Flow chart of experiment procedures.

Table 3-1 Specimen designations and their deposition conditions by ECR-CVD for examining the important process parameters.

| Speci. design. | Catalyst precursors or catalyst (thickness, nm) ^a | Sub. temp. (°C) ^b | Source gas | Flow (sccm) | Bias (V) | Time (min) | Micrographs figure no. |
|----------------|--|------------------------------|-----------------|-------------|----------|------------|-------------------------------------|
| A1 | Ni acetate | 454 | - | - | - | 0 | 4-1(a) |
| A2 | | 620 | CH ₄ | 20 | -100 | 5 | 4-1(b) |
| A3 | | 626 | | | | 10 | 4-1(c) |
| A4 | | 580 | | | | 15 | 4-1(d), 4-21(a)-(c) |
| A5 | | 574 | | | | 20 | 4-1(e) |
| A6 | | 571 | | | | 30 | 4-1(f), 4-20(a), 4-27(a),4-35(n) |
| A7 | | 623 | | | | 60 | 4-1(g), 4-1(h) |
| B1 | Co sulfate | 454 | | | | - | - |
| B2 | | 606 | CH ₄ | 20 | -100 | 5 | 4-2(b) |
| B3 | | 626 | | | | 10 | 4-2(c) |
| B4 | | 580 | | | | 15 | 4-2(d) |
| B5 | | 574 | | | | 20 | 4-2(e) |
| B6 | | 571 | | | | 30 | 4-2(f) |
| B7 | | 602 | | | | 60 | 4-2(g), 4-2(h) |
| C1 | Co nitrate. | 454 | | | | - | - |
| C2 | | 606 | CH ₄ | 20 | -100 | 5 | 4-3(b) |
| C3 | | 626 | | | | 10 | 4-3(c) |
| C4 | | 580 | | | | 15 | 4-3(d), |
| C5 | | 574 | | | | 20 | 4-3(e), 4-4(a) |
| C6 | | 571 | | | | 30 | 4-3(f), 4-4(b), 4-19(a),(b),(c) |
| C7 | | 623 | | | | 60 | 4-3(g), 4-3(h) 4-4(c),4-4(d) |
| D1 | Fe nitrate | 454 | | | | - | - |
| D2 | | 606 | CH ₄ | 20 | -100 | 5 | 4-8(b) |
| D3 | | 626 | | | | 10 | 4-8(c) |
| D4 | | 580 | | | | 15 | 4-8(d) |
| D5 | | 574 | | | | 20 | 4-8(e) |
| D6 | | 571 | | | | 30 | 4-8(f) |
| D7 | | 623 | | | | 60 | 4-8(g), 4-8(h) |

^a The catalysts precursors : Ni acetate, Co sulfate, Co nitrate , Fe nitrate, Cu nitrate, were spin coated on Si wafer from their 1M water solution respectively. The catalysts with specific thickness were coated on Si wafer by PVD sputtering.

^b The substrate temperature were measured by a sheathed K-type thermal couple, where the tip was embedded 1 mm below surface and 5 cm from the center of a stainless plate-like holder with 15 cm in diameter.
Pretreatment conditions: H₂ 10 sccm, bias -100V, 10 min.
Other conditions: microwave power 750~800 W.

Table 3-1 (continue) Specimen designations and their deposition conditions by ECR-CVD for examining the important process parameters.

| Speci. design n. | Catalyst precursors or catalyst (thickness, nm) ^a | Sub.. temp. (°C) ^b | Source gas | Flow ratio (sccm/sccm) | Bias (V) | Time (min) | Micrographs figure no. |
|------------------|--|-------------------------------|--|------------------------|----------|------------|--|
| E1 | Cu nitrate | 454 | - | - | - | 0 | 4-9(a) |
| E2 | | 626 | CH ₄ | 20 | -100 | 10 | 4-9(b) |
| E3 | | 574 | | | | 20 | 4-9(c) |
| E4 | | 602 | | | | 60 | 4-9(d), 4-9(e) |
| F1 | No catalyst | 454 | - | - | - | 0 | 4-10(a) |
| F2 | | 580 | CH ₄ | 20 | -100 | 15 | 4-10(b) |
| F3 | | 602 | | | | 60 | 4-10(c), 4-4(e), 4-4(f) |
| G1 | Co nitrate | 565 | CH ₄ | 20 | 0 | 20 | 4-11(a), 4-11(b) |
| G2 | | 574 | CH ₄ | 20 | -50 | 20 | 4-11(c), 4-11(d) |
| H1 | Fe nitrate | 599 | CH ₄ | 20 | -200 | 20 | 4-12(a), 4-12(b) |
| H2 | Co(100) | | | | | | 4-12(c), 4-12(d) |
| I1 | Ni acetate | 558 | CH ₄ /N ₂ | 12/2 | -200 | 30 | 4-13(a) |
| I2 | Ni(100) | | | | | | 4-13(b), 4-13(c) |
| J1 | Co nitrate | 485 | CH ₄ /H ₂ | 20/5 | -100 | 20 | 4-14(a), (b) |
| K1 | Co(10) | 588 | CH ₄ /H ₂ | 20/2 | -100 | 20 | 4-15(a),(b), 4-19(g) |
| K2 | | 578 | | 11/11 | | | 4-15(c),(d) |
| K3 | | 595 | | 2/20 | | | 4-15(e)(f) |
| L1 | Co(10) | 582 | C ₂ H ₂ /H ₂ | 5/15 | -100 | 30 | 4-16(a),(b) |
| L2 | Co(20) | 657 | | 10/10 | -500 | 20 | 4-16(c),(d) |
| L3 | Ni(20) | | | | | | 4-16(e),(f) |
| M1 | Ni(10) | 593 | CH ₄ /C ₂ O ₂ | 20/2 | -100 | 20 | 4-17(a),(b), 4-21(d) |
| M2 | | 583 | | 11/11 | | | 4-17(c),(d) |
| M3 | | 580 | | 2/20 | | | 4-17(e),(f) |
| M4 | | 590 | CH ₄ /N ₂ | 18/2 | -100 | 15 | 4-20(b), 4-21(e) |
| M5 | Co(10) | 596 | CH ₄ /N ₂ | 18/2 | -200 | 20 | 4-19(d),(e),(f), 4-27(b), 4-28, 4-35(m) |
| M6 ^c | | 602 | CH ₄ /H ₂ | 16/4 | -200 | | 4-32(a),(b) &(c), 4-33(a),(b) &(c), 4-34(a),(b) &(c) |

^a The catalysts precursors : Ni acetate, Co sulfate, Co nitrate , Fe nitrate, Cu nitrate, were spin coated on Si wafer from their 1M water solution respectively. The catalysts with specific thickness were coated on Si wafer by PVD sputtering.

^b The substrate temperature were measured by a sheathed K-type thermal couple, where the tip was embedded 1 mm below surface and 5 cm from the center of a stainless plate-like holder with 15 cm in diameter.

^c A Ti foil (0.5mm) positioned 1 mm above the Si substrate.

Pretreatment conditions: H₂ 10 sccm, bias -100 V, 10 min.

Other conditions:M.W. 750~800 W. Deposition was conducted immediately after pretreatment.

Table 3-2 Specimen designations and their deposition conditions by ECR-CVD for examining effects of catalyst material, substrate bias and deposition times.

| Specimen designation | Catalyst (thickness, nm) | Bias (V) | Time (min) | Micrographs figure no. |
|----------------------|--------------------------|----------|------------|------------------------|
| N1 | Ni(10) | -100 | 5 | 4-5(a), 4-5(b) |
| N2 | | | 10 | 4-5(c), 4-5(d) |
| N3 | | | 20 | 4-5(e), 4-5(f) |
| N4 | | | 30 | - |
| N5 | Co(10) | | 5 | 4-6(a), 4-6(b) |
| N6 | | | 10 | 4-6(c), 4-6(d) |
| N7 | | | 20 | 4-6(e), 4-6(f) |
| N8 | | | 30 | - |
| N9 | Ni(10) | -150 | 30 | 4-5(g), 4-5(h) |
| N10 | Co(10) | | 30 | 4-6(g), 4-6(h) |

Pretreatment conditions: H₂ 10 sccm; bias -100V; 15min, M.W. 800 W.

Deposition conditions: CH₄/CO₂ =20/2 sccm/sccm, M.W. 800 W, ~600 °C.

Table 3-3 Pretreatment designations and their pretreatment conditions by MPCVD.

| Specimen designation | Catalyst (thickness, nm) | Gas | Flow ratio (sccm/sccm) | Micrographs figure no. |
|----------------------|--------------------------|--------------------------------|------------------------|------------------------|
| P1 | Co (10) | H ₂ | 100 | 4-25(a) |
| P2 | | H ₂ /N ₂ | 90/10 | 4-25(b) |
| P3 | | NH ₃ | 100 | 4-25(c) |
| P4 | Ni (10) | H ₂ | 100 | 4-25(d) |
| P5 | | H ₂ /N ₂ | 90/10 | 4-25(e) |
| P6 | | NH ₃ | 100 | 4-25(f) |

Other pretreatment conditions: pressure 9~16 Torr, M.W. 600 W, 10min.

Table 3-4 Specimen designations and their deposition conditions by MPCVD for examining effects of nitrogen on the C diffusion in metals.

| Specimen designation | Catalyst (thickness, nm) | Source gases ^a | SIMS analysis figure no. |
|----------------------|---------------------------|---------------------------|--------------------------|
| Q1 | Fe foil (5000) | MH | 4-26(a) |
| Q2 | | NH | 4-26(b) |
| Q3 | Co foil (5000) | MH | 4-26(c) |
| Q4 | | NH | 4-26(d) |
| Q5 | Ni foil (5000) | MH | 4-26(e) |
| Q6 | | NH | 4-26(f) |

^a Source gases MH: CH₄/H₂ = 10/100 sccm/sccm ; NH: CH₄/N₂ = 10/100 sccm/sccm.
 Pretreatment conditions: H₂ 10 sccm, 16 Torr, 960 W, 10 min.
 Other deposition conditions: pressure 16 Torr, M.W power 960 W, 10 min.

Table 3-5 Specimen designations and their deposition conditions by MPCVD for examining effects of catalyst buffer layer and source gases.

| Specimen designation | Catalyst (thickness, nm) | Source gases ^a | Micrographs figure no. |
|----------------------|--|---------------------------|----------------------------|
| R1 | Co (7.5 nm) | NH | 4-27(c) |
| R2 | Co (7.5 nm)/ SiO ₂ (10 nm) | NH | 4-27(d) 4-35(j),(k),(l) |
| R3 ^b | CoSi _x | NH | 4-27(e) |
| R4 | Co (7.5 nm) | MH | 4-35(h), 4-35(i) |

^a Source gases MH: CH₄/H₂ = 10/100 sccm/sccm ; NH: CH₄/N₂ = 10/100 sccm/sccm.

^b The catalyst for Specimen R3 was prepared by coating with 7.5 nm Co film and followed by two-step rapid thermal annealing in N₂ atmosphere at 600 °C for 60 sec and 760 °C for 20 sec to form CoSi_x.

Pretreatment conditions of all specimens: H₂ 10 sccm, 16 Torr, 960 W, 10 min.
 Other deposition conditions: pressure 16 Torr, M.W power 960 W, 10 min.

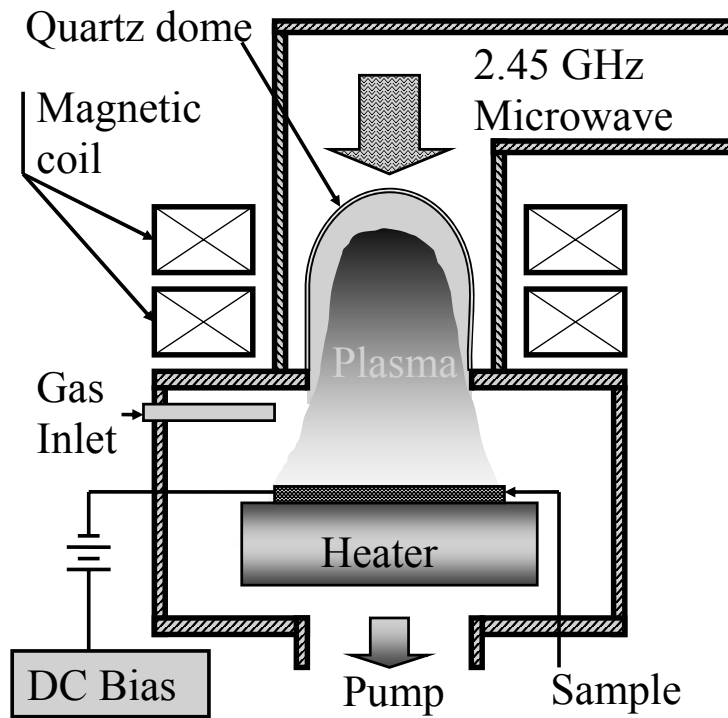


Fig. 3-2 Schematic diagram of ECR-CVD system.

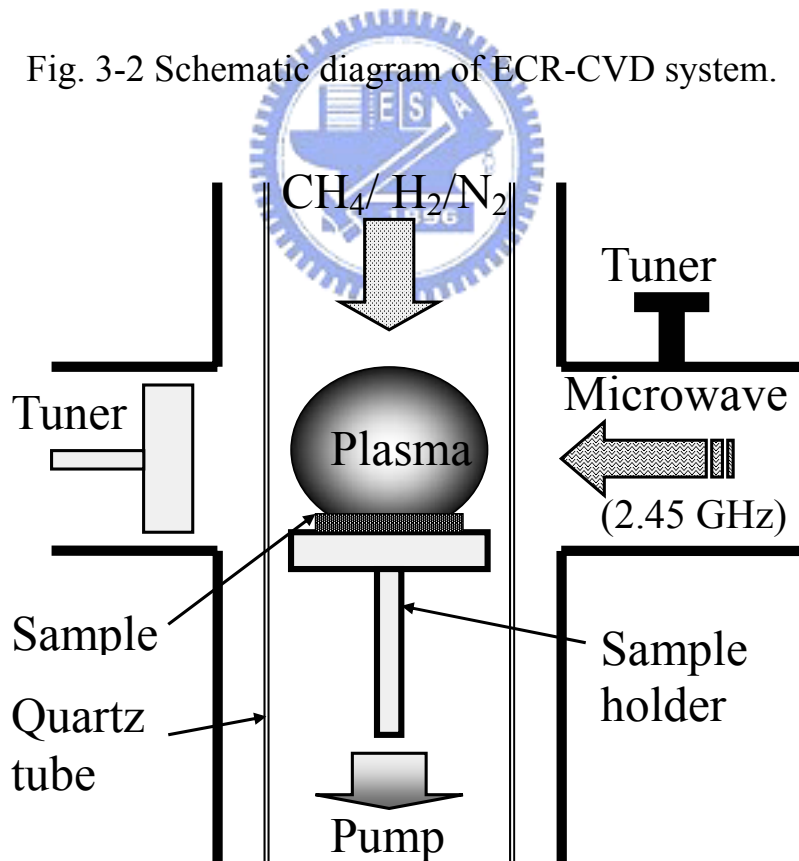


Fig. 3-3 Schematic diagram of MPCVD system.

3.3 基材、原料與反應氣體

(1) 基材：

P-type Si (100)晶片 (test grade)

Fe foil: 純度 99.9 %

Co foil: 純度 99.9 9%

Ni Foil: 純度 99.99 %

(2) 觸媒前驅物：

醋酸鎳(nickel acetate tetrahydrate) : $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

硫酸鈷(cobalt sulfate heptahydrate) : $\text{CoSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

硝酸鈷(cobalt nitrate hexahydrate) : $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

硝酸鐵(iron nitrate nonahydrate) : $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

醋酸銅(copper acetate monohydrate) : $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

(3) 反應氣體：

H_2 ：純度 99.9 % 健仁氣體

N_2 ：純度 99.99 % 三福化工

NH_3 ：純度 99.9 % 三福化工

CO_2 ：純度 99.9 % 健仁氣體

CH_4 ：純度 99.9 % 健仁氣體

C_2H_2 ：純度 99.9 % 健仁氣體

(4) 其他：

U 形試片遮蔽板：Ti

3.4 試片製備

(1) 試片清洗：

將試片基材在使用前需先經清洗，其步驟為依序浸泡在下列各溶液中並以超音波振盪清洗：

| | |
|------------------|--------|
| 甲醇(Methanol) | 10 min |
| 去離子水(D.I water) | 5 min |
| 丙酮(Acetone) | 10 min |
| 去離子水(D.I water) | 5 min |
| 異丙醇(Isopropanol) | 10 min |
| 去離子水(D.I Water) | 5 min |
| 烤箱將試片殘留的水分烘乾 | 20 min |

(2) 觸媒及其前驅物施加方法：

(a) 旋轉塗佈法 (spin coating)：

將觸媒前驅物之金屬鹽加 D.I water 稀釋至濃度 1 M，再利用旋轉塗佈的方式將觸媒溶液均勻塗佈在試片上。熱風乾燥後以試片盒保存，並置於乾燥箱中備用。

(b) PVD 濺鍍法：

利用濺鍍法鍍上一層均勻的 Fe, Co 或 Ni 膜當觸媒。鍍膜厚度由 2~100 nm 視實驗條件而定。根據經驗顯示，ECR-CVD 系統因電漿蝕刻力較強，鍍膜膜厚低於 5 nm 時，在觸媒前處理階段或成長初期，很容易被蝕刻掉，而無法成長 CNT。MPCVD 在膜厚 2 nm 左右仍可經前處理形成觸媒顆粒，成長 CNT。

(3) 觸媒前處理：

觸媒前處理通常於沉積 CNTs 前，以氫電漿將金屬薄膜進行 10 min 之前處理，以形成適當顆粒大小的觸媒顆粒。且以 ECR-CVD 沉積 CNT 時，即以 ECR-CVD 進行前處理；反之，以 MPCVD 沉積 CNT 時，即以 MPCVD 進行前處理。MPCVD 試片溫度由調整試片位置及微波功率來達成，到達前處理溫度所需時間約 3~5 min。ECR-CVD 則需先以電熱加熱至前處理溫度，約需 45~60 min。

(4) 碳奈米結構沉積：

碳奈米結構沉積程序通常緊接著基材前處理連續進行，即完成基材前處理之試片，緊接著改變電漿氣體成分及相關沉積條件，進行碳奈米結構之沉積。影響 ECR-CVD 合成碳奈米結構材料之重要參數主要包括：觸媒種類，觸媒前處理條件，沉積時間，基材偏壓，基材溫度，前驅物氣體種類與成分等，在實驗之前，有些事項需先說明！如先前所述，微波電漿輔助合成法，為了讓微波導入反應腔體又可以維持腔體的真空，因此必須採用石英管（MPCVD）或石英鐘罩來達成此任務，但是在沉積過程中，微波通過處之石英管或鐘罩內壁，會因微量沉積物之生成，形成一層黃褐色之薄膜，此薄膜可能會吸收/阻擋部分微波能量，造成實際到達反應區之微波能量減少，薄膜吸收微波後會使該區域之石英表面溫度局部升高，而加速薄膜沉積速度。此現象在以微波電漿輔助沉積碳奈米管時，因電漿中含大量的碳物種，而更加明顯！在以 ECR-CVD 進行觸媒前處理時，在微波功率及外加熱源溫度不變下，基材載台（holder）表面溫度通常會隨前處理時間增長而提高 5~20°C；但在碳奈米管沉積階段，基材載台

表面溫度則常觀察到隨時間增長而下降 5~15°C 之間的現象。雖然沉積階段載台表面溫度下降的可能原因包括：沉積物的厚度增加，使載台表面阻抗提高，造成電漿離子熱轟擊能量降低；或是因載台表面沉積一層黑色碳膜，使其黑體輻射係數 (emissivity) 提高，造成載台熱輻射損失提高所致。但整體而言，微波能量因石英鐘罩沉積物遮蔽所造成的損失，是比較直接且顯而易見的。

提出此一現象，一方面是要強調為了維持實驗結果一致性，必須在每次實驗前，將鐘罩頂端之沉積物清除；另一方面則是要說明，在實際沉積過程中，到達基材表面之微波能量及基材溫度是動態變化的，因此研究結果顯示之形貌或數據變化趨勢是正確的。但在系統設計或工程應用時，為求品質均勻穩定則此經驗可供系統設計者之參考，並設法在設備設計上加以避免！鐘罩沉積物僅輕微時，可以擦拭紙沾酒精擦拭；太厚時則可先經擦拭，再以氧電漿或氦電漿蝕刻去除。

(5) 碳奈米結構抗氧化性實驗：

此實驗是先將空氣加熱爐加熱至設定溫度，如 300 °C、400 °C、500 °C 及 600 °C。再將欲測試之試片置入爐中加熱，待測試時間到達時，需立即取出冷卻以減少加熱時間誤差。再以 SEM 觀察變化情形。

3.5 試片分析

3.5.1 結構分析

(1) 掃描式電子顯微鏡(SEM)

此分析所採用的機型為 HITACHI S-4100 用以觀察碳管表面形貌，包含碳管的直徑、大小、高度、方向性及管數密度。觀察角度包括垂直基材表面 (top view)、傾斜 (tilt 45°) 及垂直基材斷面 (cross section) 三種。試片準備時可以在試片表面以鋼針筆刻畫試片編號，除了在 SEM 觀察時便於確認試片，有時由被括起或壓倒之 CNTs，可以觀察到效果很好的照片。甚至有些特殊的試片，如 MPCVD 所成長 tip-root growth 之試片^[許-2002-p84]，由於緻密的 CNTs 將整個觸媒金屬膜往上頂起，若無局部破壞試片表面，可能會誤以為沒有 CNTs 成長。另外，拍攝 SEM 照片時，可以至少固定拍攝 6K，18K 及 30K 三種倍率之照片，對於後續分析比較時，才能有一系列相同倍率之照片，方便分析比較！將試片傾斜一個角度觀察，也有其必要性，尤其如 ECR-CVD 成長的試片，由於準直度很高，有些尖錐或柱狀奈米結構若未傾斜觀察，會誤判為是堆積之非晶質碳膜或顆粒。

(2) 穿透式電子顯微鏡(TEM)

穿透式電子顯微鏡 (Transmission electron microscopy: TEM)，使用日本 JEOL 2010 FX，高解析度電子顯微鏡 (High resolution transmission electron microscopy: HRTEM)，使用日本 JEOL 4000 FX (400 keV)，來觀察材料的微觀結構。在 TEM

的試片準備方面，首先是將試片放入含有丙酮溶液的玻璃試樣瓶裏，再以超音波振盪 1~2 min。以滴管吸取溶液滴入鍍碳的銅網上，自然乾燥之，試片的準備即完成。

3.5.2 性質分析

(1) 拉曼散射光譜儀(Raman scattering)

本實驗所採用的拉曼光譜是使用氬離子雷射，雷射光為波長 514.5 nm 的綠光，機型為 Renishaw 2000。

(2) I-V 量測

使用的機台是美商 KEITHLEY 公司所生產 6517A 型儀器，如 Fig. 3-4 所示。I-V 的量測其陽極離試片表面的距離為 100 μm ，以 0~1000V 的偏壓加於正極，同時收集試片表面所發射的電子流與偏壓的關係圖，以探討薄膜之電子場效發射性質。

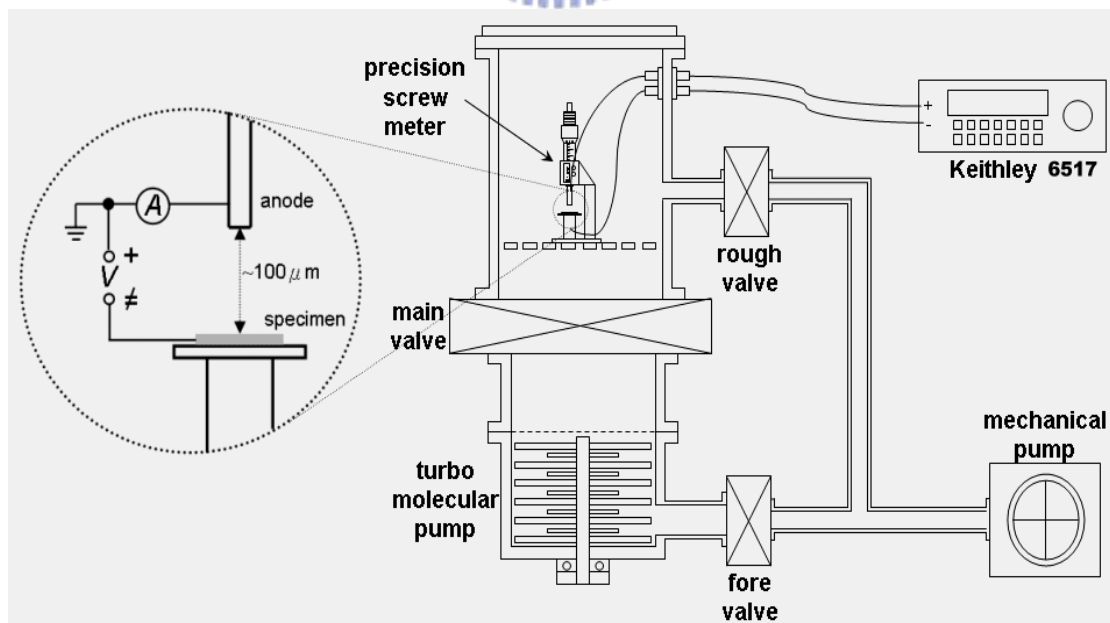


Fig. 3-4 Schematic diagram of I-V measurement system. [鄧-2005-p67]

3.5.3 二次電子質譜儀分析 (SIMS)

為了瞭解氮對碳在 Fe、Co、Ni 觸媒金屬中擴散速率之影響，首先各取厚度.05 mm 之高純度 Fe、Co、Ni 薄板，以 MPCVD 在不同氮含量之電漿中沉積碳管。然後將金屬板表面之碳沉積物清除，並浸於酒精再加超音波清洗約 15min。然後用 SIMS 以 5 \AA/s 之速率進行縱深成份分析。

