

## 第三章 實驗方法

### 3.1 實驗流程

自 2000 年開始，便有團隊陸續發表其對於研究碳奈米尖錐/針尖之成果，然而鑒於文獻所報導 [Merkulov-00-3555; Merkulov-01-381; Jang-01-1682; Baylor-02-4602; Chen-04-5373; Tan-05-902]，對於成長碳奈米尖錐之系統與氣氛，大多數的團隊是利用直流電漿輔助化學氣相沉積法(dc-PECVD)，乙炔( $C_2H_2$ )與氨氣( $NH_3$ )為反應氣體來進行製備。由於隨著沉積方法、製程參數與反應氣體種類等條件的不同，將可成長出不同形貌、組成與性質的碳奈米尖錐/針尖及其他奈米結構，因此本實驗嘗試利用另一種沉積系統：微波電漿化學氣相沉積(MPCVD)系統，藉由改變不同的製程參數條件來製備碳奈米尖錐及其他奈米結構，並將進一步探討及分析所得之結果。

本實驗之流程如下：利用物理氣相沉積法(Physical Vapor Deposition, PVD)分別於不同的 P-type Si 晶片(100)上鍍一層膜厚約 100 Å 的 Co、Ni 和 Fe 金屬觸媒薄膜，接著將其置入 MPCVD 系統中進行碳奈米尖錐及其他奈米結構的製備。首先將試片進行氫電漿前處理，目的用以活化觸媒薄膜使其形成奈米粒子。試片完成氫電漿前處理後，藉由通入不同流量比例的反應氣體以及改變不同的製程條件開始

沉積碳奈米尖錐及其他奈米結構。為了比較後處理對於碳奈米尖錐及其他奈米結構所造成的影響，將沉積完畢後的部分試片接著進行氫電漿後處理。最後使用掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscope, SEM)來分析試片表面形貌，高解析度電子顯微鏡(High Resolution Transmission Electron Microscope, HRTEM)用以鑑定材料內部微結構及其晶體原子排列，而材料之石墨化程度則藉由拉曼光譜儀(Raman Spectroscopy)來加以判定，並利用歐傑電子能譜儀(Auger Electron Microscope, AEM)之分析獲得材料界面元素分布的資訊，最後藉由場發射量測儀(Field Emission Measurements, FEM)對材料進行場發射性質的量測，以了解碳奈米尖錐及其他奈米結構之場發射能力。圖 3-1 為本實驗製備與分析碳奈米尖錐及其他奈米結構之流程圖。



### **3.2 微波電漿化學氣相沉積 (Microwave Plasma Chemical Vapor Deposition, MPCVD) 系統**

本實驗沉積碳奈米尖錐及其他奈米結構之系統為：微波電漿化學氣相沉積(MPCVD)系統，其實驗裝置如圖 3-2 所示。此系統主要裝置包含有微波源、導波管、真空系統、質流控制系統、壓力控制系統、偏壓系統與冷卻循環系統等。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)；真空系統

包含石英管、試片載台、不鏽鋼腔體及 Hitachi Corp. Ltd 生產之機械幫浦；石英管為內徑 47 mm、外徑 50 mm 奇異(GE)公司所生產；直徑 30 mm 之不鏽鋼製的試片放置台，如圖 3-3 所示。質流控制系統為 MKS type 247 型，其流量控制器有 1 sccm~10 sccm 及 10 sccm~100 sccm 兩種範圍，透過此質流控制系統，可調整及改變沉積時所需各氣體之種類與流量；反應室的壓力由精密儀器中心所製造之熱偶真空計及 MKS Baratron 絕對壓力計(0.1~100 Torr)量測，並用蝴蝶葉片閥 (butterfly valve)來控制工作壓力。不鏽鋼製的上電極外接於一直流電源產生器 (DC power supply)之正極，負極則連結於載台上，如此提供了載台上之試片負偏壓環境；此外，在此設備中試片座沒有外接加熱系統，故溫度來源是由電漿本身之離子溫度及微波電源供應器所給予之功率大小所提供，再利用裝置於載台下方之熱偶式溫度計所量測而得；冷卻循環系統則是由密閉水冷式之循環水冷凍機與管線組成，用以將電漿溫度及微波電源供應器於腔體或石英管所產生之高溫冷卻下來。

### 3.3 反應氣體、觸媒沉積及試片前處理

基材：四吋矽晶片 [P-type (100)]，竹齊公司

MPCVD 系統中參與反應的氣體為：

氫氣(H<sub>2</sub>)：純度 99.9%，健仁氣體有限公司

甲烷(CH<sub>4</sub>)：純度 99.9%，健仁氣體有限公司

本實驗主要是利用觸媒輔助成長碳奈米尖錐及其他奈米結構，所使用的觸媒為 Co、Ni 和 Fe。將金屬觸媒薄膜沉積於 Si 晶片上的方法有許多種，如旋轉塗佈法(spin coating)、無電電鍍法(electroless plating)、物理氣相沉積法(PVD)等，由於物理氣相沉積法具有可大面積沉積以及可沉積出均勻的薄膜表面的特性，故我們選擇此法於不同的 P-type Si 晶片(100)上分別鍍一層膜厚約 100 Å 的 Co、Ni 和 Fe 觸媒薄膜。接著將已鍍有觸媒的 Si 基材置入 MPCVD 系統中進行氫電漿前處理，使其形成具催化活性的奈米粒子，其參數為：氫氣流量 100 sccm，微波功率 400 W，工作壓力 14 Torr，前處理時間 10 分鐘。Co、Ni 和 Fe 觸媒薄膜進行氫電漿前處理後之 SEM 形貌如圖 3-4 所示。

### 3.4 奈米結構之沉積條件、步驟及氫電漿後處理

氫電漿前處理完畢後隨即通入不同比例之氫氣與甲烷，以及改變不同的製程條件(如沉積時間、工作壓力等)，碳奈米尖錐及其他奈米結構的成長與製備(微波功率 800 W，基材偏壓-320 V)，試片編號及其處理條件如表 3-1~3-5 所示。當開始進行奈米結構之沉積實驗時，熱偶式溫度計所測得的基材溫度在電漿啟動後明顯逐漸上升，這是因為電漿中帶有能量的粒子變多，在偏壓的誘導下進而轟擊基材所造成的現

象。此外，為了進一步了解與確定電漿於奈米結構沉積過程中所進行的可能機制，與其對於奈米結構成長之形貌所造成的影響，我們於沉積完畢後將部分試片接著進行氫電漿後處理，其參數為：氫氣流量 100 sccm，微波功率 800 W，工作壓力 9 Torr，基材偏壓 -320 V)。氫電漿後處理條件如表 3-6 所示。

### 3.5 材料分析方法

#### (1) 掃描式電子顯微鏡 (Scanning Electron Microscope, SEM)

掃描式電子顯微鏡主要是用來觀察物體表面形貌，其分析原理是利用一電子槍產生能量約 5~30 keV 之電子束打在試片表面與其相互作用而激發出二次電子或背向散射電子，再由二次電子或背向散射電子偵測器收集訊號後處理放大得到試片表面型態的資訊。本研究是使用機型為 JEOL JSM-6500F 以及 HITACHI 4100 所偵測搜集之二次電子影像，來觀察試片表面之形貌。

#### (2) 高解析度穿透式電子顯微鏡 (High Resolution Transmission Electron Microscope, HRTEM)

高解析度穿透式電子顯微鏡之最佳分辨率可到 2~3 nm 之間，可提供材料內部微結構及晶體原子排列影像，並顯示部分成分之訊息。但其缺點是試片製作不易，需為極薄的薄片以利電子束的穿透，方可

顯示出原子排列的影像。在 TEM 中，高能量的入射電子束(100 keV~1 meV)通過試片後發生了彈性散射及非彈性散射，由彈性散射電子可得到材料內部微結構及原子結構的訊息，而非彈性散射之電子則可表現材料內部成分及鍵結之訊息。本研究使用荷蘭 Philips Tecnai 20 (200 keV) 與日本 JEOL 2010 FX、JEOL 2000 FX TEM 來觀察與分析奈米結構的微結構影像，而擇區繞射(Selected Area Diffraction Pattern, SADP) 則為辨定相別之依據。

### (3) 拉曼光譜儀 (Raman spectroscopy)

本研究所使用的拉曼光譜儀機台型號是 micro-Raman spectrometer (Jobin Yvon LabRam HR)，所選用的激發源是波長 514.5 nm 的氬(Ar)雷射，量測範圍是  $125\text{ cm}^{-1}$  至  $3200\text{ cm}^{-1}$ 。由於碳質材料在結構、尺寸等方面的差異，其拉曼光譜也有相當差異，拉曼散射對碳質材料結構中的偏移對稱性反應十分靈敏，同時還具有所需樣品量少、對試片無損傷等優點，是一種理想探測奈米碳質材料微觀結構資訊的方法。多壁碳奈米管(MWNT)的拉曼光譜強峰出現在  $1580\text{ cm}^{-1}$  處(G band，代表” graphite ”)，這是兩個  $E_{2g}$  的拉曼活性振動模式(active vibration model)產生的，此振動模式來自任何的  $sp^2$  鍵結，所以除了完美的純鑽石結構沒有 G-band 的存在外，其餘各種碳的結構都可偵測到

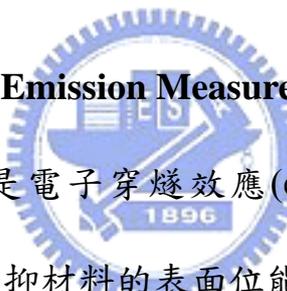
G-band的訊號。同時由於MWNT中石墨晶格結構不完整，故在 $1350\text{ cm}^{-1}$ 處(D band，代表”disorder”)亦會出現振動模式，此為拉曼光譜的 $A_{1g}$ 呼吸模振動所產生，石墨化程度越差的碳質結構其D-band會相對提高。其中MWNT的拉曼光譜與高定向石墨結構十分相似，因此說明MWNT具有和高定向石墨相似的層狀結構，如：都是碳原子六角密排結構( $sp^2$ 鍵)，層間距均約為 $0.34\text{ nm}$ ，只是石墨是平面層狀結構，而一般MWNT為直徑幾個到幾十奈米、長度幾十奈米到微米量級的石墨烯片沿某一軸捲曲的同軸套管。當MWNT的D band強度比G band大時，說明MWNT中無序結構的碳較多。而直徑分布在 $2\text{ nm}$ 以下的單壁碳奈米管(SWNT)具有兩個特徵振動模式：呼吸振動模式(breath vibration mode)和拉伸振動模式(tangential stretching mode)。呼吸振動模式出現在低頻段( $100\sim 300\text{ cm}^{-1}$ ，又稱徑向呼吸模(Radial Breath Mode, RBM))，它是和SWNT結構相關的振動模式，拉伸振動模式則與結構無關，位於 $1580\text{ cm}^{-1}$ 附近，和石墨G-band相似。拉曼光譜已成為研究探討碳奈米結構材料特徵的一個重要技術，在碳質材料結構、純度、力學、電學以及導電性等方面的量測得到廣泛的應用<sup>[成-04-196]</sup>。

#### (4) 歐傑電子能譜儀(Auger Electron Microscope, AEM)

當原子的內層電子受到外來能量源的激發（如電子束等）而脫

離原子時，原子的外層電子將很快的遷降至內層電子的空穴並釋出能量。所被釋出的能量可能以X光的形式釋出，或者此釋出的能量轉而激發另一外層電子使其脫離原子。前者乃為元素的特性X-光射線，後者反應中，被激發而脫離原子束縛離開試片表面的電子即為歐傑電子 (Auger Electron)，此電子同樣具有代表該原子特性的能量，因此分析歐傑電子亦可得材料成份的資訊。本研究所使用的歐傑電子能譜儀機台廠牌及型號為英國 VG Scientific，Microlab 350機型，在實驗中主要用來分析碳奈米結構之元素成分與分佈情形。

#### (5)場發射量測儀(Field Emission Measurements，FEM)



場發射的原理是電子穿隧效應(electron tunneling effect)的應用，即一個外部電場壓抑材料的表面位能障(surface potential barrier)，使位能障降低、變窄，當位能的寬度窄到可與電子波長相比擬時，電子穿隧效應開始發生，自由電子就可以順利地穿透表面位能障進入到真空。圖 3-5 為本研究所使用的場發射量測儀示意圖，其分析方式為二極配置量測(diode configuration)。將欲量測之試片放置於一分離卡上並連結使為負極，正極部分為直徑 2 mm圓面之分離卡針尖，正極與試片表面距離為 100  $\mu\text{m}$ ，當腔體之真空度達  $10^{-6}$  Torr以下，則使用美商 KEITHLEY公司所生產 6517 型儀器，以 0~1000 V的偏壓加於正極，收

集由試片表面所穿透出的自由電子，可藉此了解電子流與偏壓之關係。

