

第三章 實驗方法

3.1 實驗流程

鑒於文獻指出氧化鋁有助於可以成長單壁碳管於一般熱裂解的化學汽相沉積系統，因此使用 Al_2O_3 及 AlN 作為主要緩衝層，探討對於Fe及Co觸媒成長碳管的影響。並且選用業界常用的薄膜材料如TiN、 Si_3N_4 、 ZnS-SiO_2 等作為參考。一方面驗證鋁基緩衝層材料對於成長單壁碳管的可行性，二來可以測試其他薄膜材料對成長碳管的影響。

實驗內容以下列兩點作為出發點：(1)探討緩衝層材料對於 Co 及 Fe 觸媒成長碳結構的影響，(2)觸媒與緩衝層的厚度對成長碳結構的影響。其他詳細的實驗條件與參數如表 3-2~表 3-3 所示。

實驗步驟為使用濺鍍系統在 P-type (100)之矽晶片上先後沉積不同的緩衝層材料以及觸媒，再來將試片以 MPCVD 系統作氫電漿前處理與碳奈米結構的沉積。並利用 SEM、HRTEM、Raman、AFM 及 ESCA 等設備，分析各個實驗過程中其試片之形貌、結構與特性。簡單的實驗流程示意圖，如圖 3-1 所示。

3.2 觸媒與緩衝層的沉積方法

在此實驗中，採用兩種濺鍍設備來沉積緩衝層材料，其一為直流電反應式濺鍍系統(DC reactive sputter，廠牌Unaxis，型號Cube Trio)，利用Al、

Ti、Si等靶材與反應性氣體(如 O_2 、 N_2)，在矽基板上沉積所需的AlN、AlON、 Al_2O_3 、TiN及 Si_3N_4 等緩衝層材料，其二為射頻濺鍍系統(RF-sputter)，以ZnS-SiO₂(80%-20%)靶材製備ZnS-SiO₂之緩衝層材料。至於Fe與Co觸媒則分別在緩衝層沉積後以物理汽相沉積系統(PVD，廠牌Helix，型號6-gun)進行沉積，其他詳細參數如下表3-1所示。

3.3 微波電漿化學氣相沉積設備系統(MPCVD)

本實驗採用微波電漿化學氣相沉積系統，進行碳奈米結構之沉積，實驗裝置如圖3-2(a)所示。其中主要裝置包括微波源系統、導波管(waveguide)、真空系統、石英管反應室、質流控制系統、試片放置台(substrate holder)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、其下方不鏽鋼腔體及機械幫浦(HITACHI公司)，其中英管為內徑47 mm、外徑50 mm中國石英公司生產之石英管。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。質流控制系統(mass flow control system)為MKS type 247型，本實驗透過此流量控制系統，調整沉積時所需之各氣體流量。於甲烷方面，所使用的流量控制器其最大流量為10 sccm。於氫氣方面，所使用的流量控制器其最大流量為1000 sccm。試片放置台，為直徑3 cm之圓形載台焊接直徑

1cm長度約 100cm的中空圓管之不鏽剛材料，中空部分可連接載台與 thermal couple來量測溫度，如圖 3-2(b) 所示。此設備中之試片座沒有外接加熱系統，所以電漿本身之離子溫度及電源供應器所給予之功率大小為主要溫度來源。冷卻循環系統是由密閉水冷式之循環水冷凍機與管線組成，用以將因電漿及電源供應器所產生之高溫冷卻下來。另外本實驗沉積碳奈米結構所使用的反應氣體為健仁氣體有限公司所提供的 H_2 (純度 99.9%)及 CH_4 (純度 99.9%)。

3.4 前處理及碳奈米結構沉積之步驟

首先，先對試片放置的方式作一些說明，在化學汽相沉積系統中，一般試片是以正面朝上(正對電漿)的方式來放置。而此實驗中(以甲烷、氫氣作為反應氣體)，由於電漿過度的蝕刻或轟擊效應，使得試片在沉積過程中不易有碳管的生成，所以變更了試片放置方式，即試片正面著下(背對電漿)，並與二片 Si 基材以三明治堆疊方法來成長碳管，詳細的放置方式示意圖，如圖 3-2 所示。試片的放置方式確定後，試片的前處理及碳奈米結構沉積的步驟，如下列所示：

(1) 啟動冷卻循環系統及機械幫浦，確認壓力控制蝴蝶閥全關，打開洩

氣閥將腔體破真空。

(2) 試片以圖 3-3 所示之放置方式置入載台中心位置後，關上洩氣閥及腔

體門，將壓力控制蝴蝶閥全開以機械幫浦抽真空至 10 mTorr 以下，

並先設定工作壓力及氣體流量。

- (3) 以 100sccm 流量通入氫氣，淨化(purge)腔體及氣體管線 10 分鐘，關掉氫氣質流控制器，待真空值為 10 mTorr 以下再以 100sccm 流量通入氫氣並將壓力控制在 30 Torr，等待壓力穩定。
- (4) 調升微波功率在 200mA，此時電漿已點起，調整電漿球位置與反射功率在 5 μ A 以下，入射功率將在 35-40 μ A 經由換算入射微波大約在 400W，開始計時 10 分鐘，等時間到後記錄溫度。
- (5) 調整成長條件所需的氫氣流量及壓力，待壓力穩定後通入所需甲烷流量，調升微波功率至 350 mA，調整電漿球位置與反射功率在 5 μ A 以下，入射功率將在 55-60 μ A 經由換算入射微波大約在 800W，開始計時 6 分鐘，等時間到後記錄溫度。
- (6) 先將微波功率調降至 0 mA，壓力控制的蝴蝶閥全開，關氫氣與甲烷的質流控制器，當載台慢慢降溫至 70 °C 以下再將蝴蝶閥全關，開洩氣閥將腔體破真空取試片。
- (7) 試片取出後關上腔體的門及洩氣閥，將壓力控制蝴蝶閥全開以機械幫浦抽真空至 10 mTorr 以下，關上蝴蝶閥後再將機械幫浦及冷卻循環系統電源關上。

3.5 分析方法

(1) 掃描式電子顯微鏡(SEM ; Scanning Electron Microscopy)

對於材料表面微結構的分析 SEM 是非常有用的工具，它是利用電子束與試片相互作用產生二次電子及散射電子，由偵測器偵測後經過訊號處理所得到的影像，所以影像可分為二次電子影像及散射電子影像，相較於傳統光學顯微鏡，因為電子波動波長比光波小，所以 SEM 放大的倍率可到數萬倍以上。本研究是利用 FE-SEM(field-emission SEM)，型號為 JEOL JSM-6500 SEM 來偵測二次電子影像以觀測試片表面形貌。

(2) 穿透式電子顯微鏡(TEM ; Transmission Electron Microscopy)

穿透式電子顯微鏡可以觀察材料內部結構、晶體與原子結構的資訊。自從飯島博士以TEM首先發現碳管以來，它是研究奈米碳管的必備工具之一。為了能觀測碳奈米管之晶格結構以及單壁奈米碳管，我們使用高分辨穿透式電子顯微鏡 (HRTEM ; High Resolution Transmission Electron Microscopy)，型號JEOL JEM-2010F TEM (此機台之加速電壓：80~200 keV；放大倍率：50 ~ 1.2×10^6 倍；點分辨率：0.25 nm、lattice：0.14 nm) 分析碳管的晶格影像判斷多壁與單壁碳管。

試片的製備方法：試片放置在乾淨並裝約有 0.5ml 左右的酒精溶液玻璃試瓶中（酒精容量依照試片碳管數量決定），以超音波震盪 10 分鐘，用鑷子夾取鍍有破洞碳膜的銅網(300mesh) 浸置在溶液中約 2sec 後取出，放

置在長纖紙上乾燥後即可使用。

(3) X-Ray 繞射儀(XRD ; X-ray Diffraction)

要判斷材料晶體的結構最簡單常用的是X-Ray繞射儀，其原理為當入射光照射在晶體材料中會與原子之電子作用後產生散射，散射出來的輻射會彼此干涉而產生建設性與破壞性干涉，只有入射光與晶體材料之晶面間距符合布拉格定律($n\lambda=2d\sin\theta$)時才會產生建設性干涉，所以經由產生繞射的角度可反推晶面間距進而判斷何種晶體結構。我們使用X-Ray 繞射儀的型號為Shimadzu XRD-6000，以Cu- $k\alpha$ ($\lambda= 0.1541\text{nm}$)作X光源，以每分鐘 5° 的速度，繞射角度在 $10^\circ \sim 60^\circ$ 之間。所得繞射圖譜經與JCPDS上的標準繞射圖譜相互比對，來判斷緩衝層材料的結構。



(4) 拉曼散射光譜儀(Raman spectroscopy)

本實驗所採用的拉曼光譜是使用He-Ne雷射，雷射光波長為 632.8 nm 的紅光，機型為Jobin Yvon LABRAM HR Micro-Raman system，以基材之Si(520 cm^{-1})作為拉曼位移校正峰，量測範圍 $100\sim 450$ 及 $1100\sim 2000\text{ cm}^{-1}$ ，其原理以及分析方法請參考第二章

(5) 原子力顯微鏡(AFM ; Atomic Force Microscopy)

AFM 是量測掃描探針與試片間原子相互作用力的變化，來得到試片表面的起伏資料。本實驗使用 VEECO(型號 DI3100)以及 Asylum Research (型號 MFP3D ORCA)，探針以微敲模式(tapping mode)來分析緩衝層材料

之初鍍膜的表面粗糙度。

(6) X 光光電子能譜術(X-ray photoelectron spectroscopy)

當原子受到 X 光光束照射若 X 光能量大於內層 Z 軌域電子束縛能則 Z 電子可被游離成自由電子即為光電子量測光電子的動能基於能量守恆定理可以推算光電子的束縛能。化合物中因為價電子參與鍵結而有電子相互傳輸的現象，所以原子不呈電中性，陰電性強的元素具有較多負電荷，反之陰電性弱有較多正電荷，由於內層電子受此靜電力場所影響因此影響光電子的動能，具正電荷元素其光電子束縛能較原子態的束縛能高，具負電荷元素則反之。因此可藉由束縛能的變化推估元素之可能鍵結。我們藉以分析試片前處理後之觸媒是否與緩衝層材料有鍵結，使用儀器廠牌為美國 Physical Electronics(型號 ESCA PHI 1600)，X 光源有 Al 及 Mg 的 $K\alpha$ 光束，能量分別為 1253.6 及 1486.6eV。能量分析儀採 10-360 型 spherical capacitor analyzer 加上 multichannel detector， $\Delta E/E$ 為 0.1~0.8%。

(7) I-V 量測

本實驗室之 I-V 特性量測設備如圖 3-4 所示，將量測試片放置於自製量測基座之負極，正極與試片表面距離為 100 μm ，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，同時並收集由試片表面所發射出的電子流與偏壓之關係圖，藉以評估試片之電子場效發射特性。關於場發射原理及數據分析方法，請參考第二章。

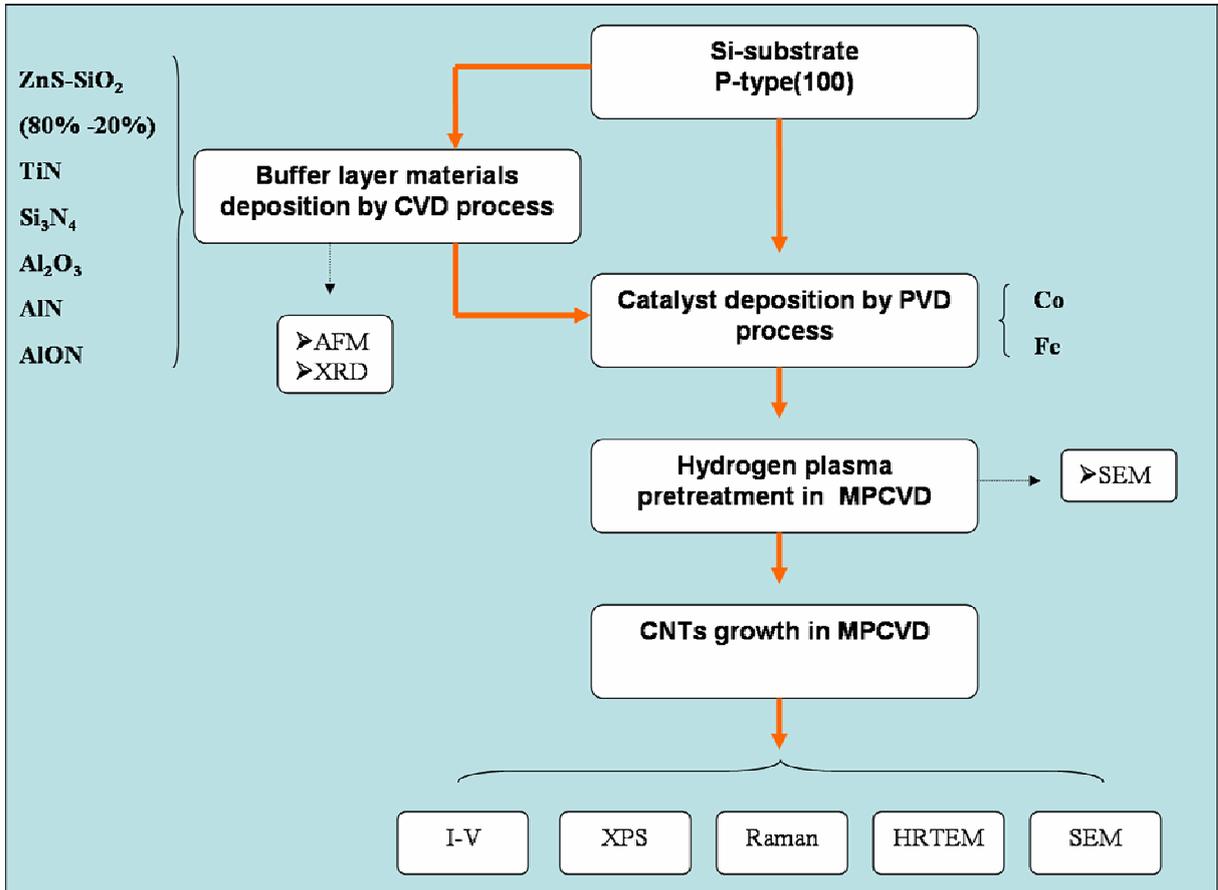
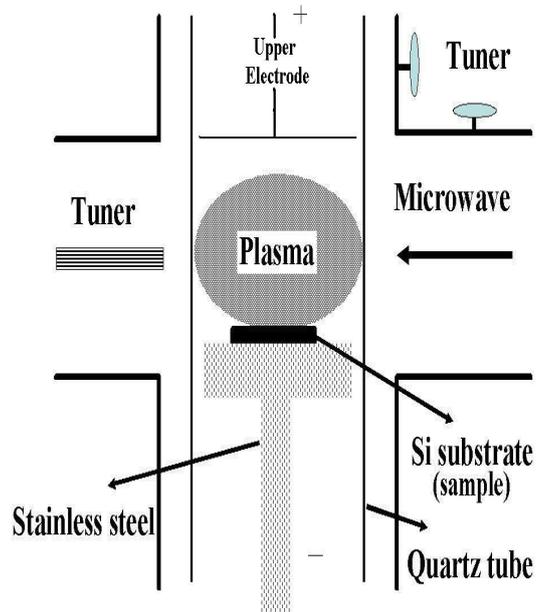
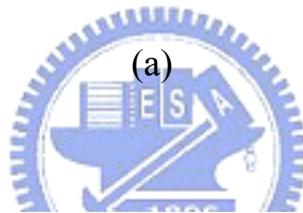
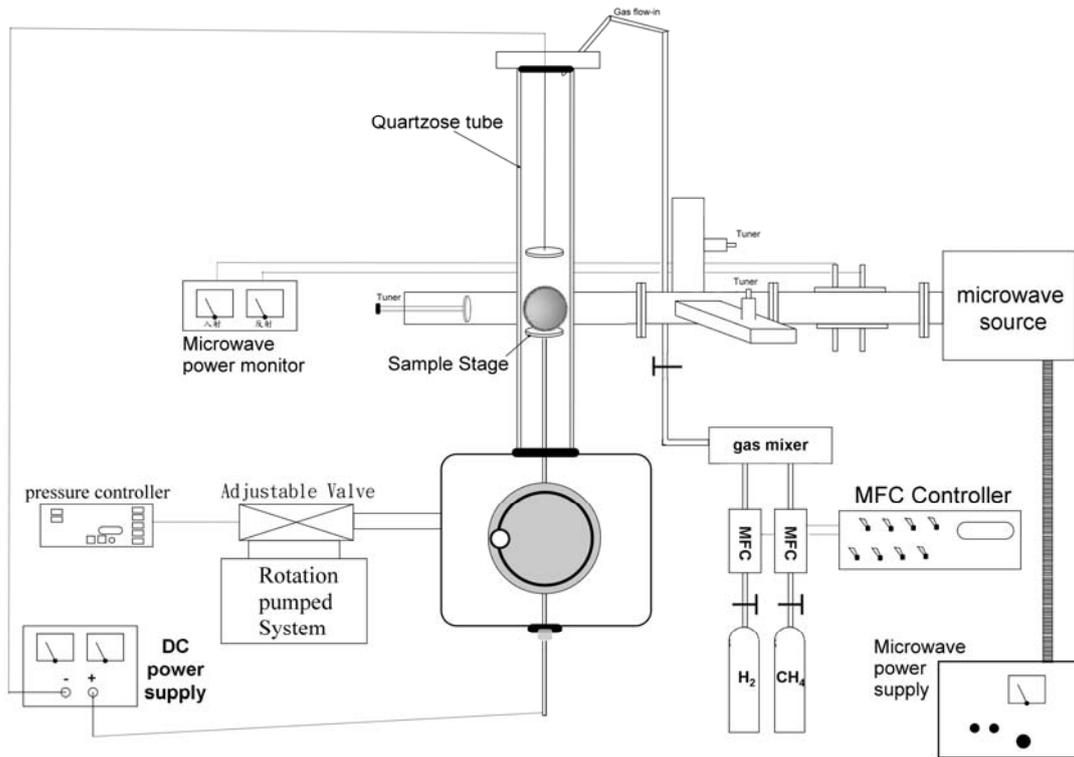


圖 3-1 實驗流程圖



(b)

圖 3-2 MPCVD 系統設備示意圖, (a) MPCVD 系統設備簡圖, (b) MPCVD 系統之試片載台示意圖

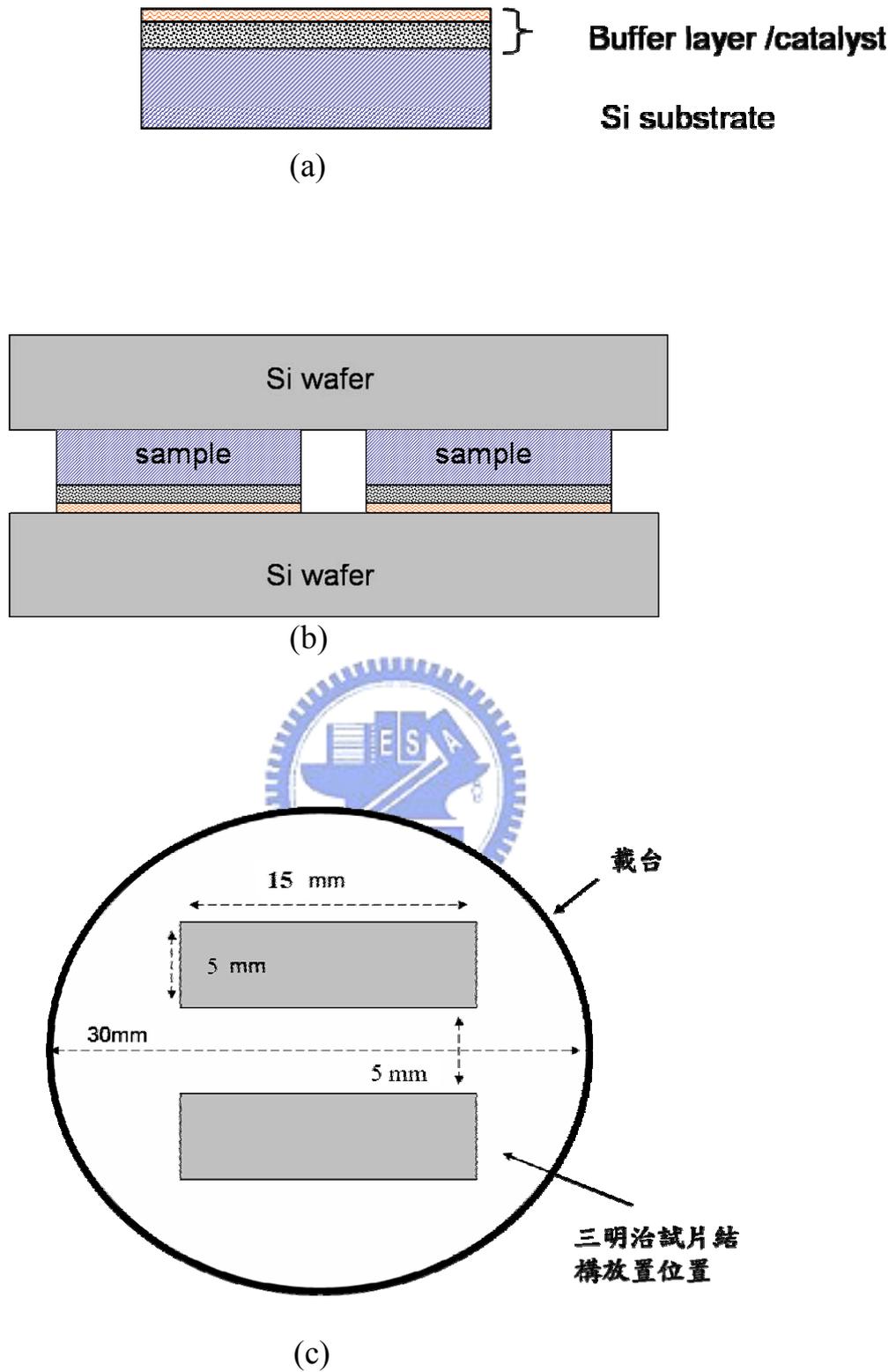


圖 3-3 試片放置於載台之示意圖,(a)試片結構圖(b)三明治試片堆疊圖(c)三明治試片放置於載台之相對位置圖

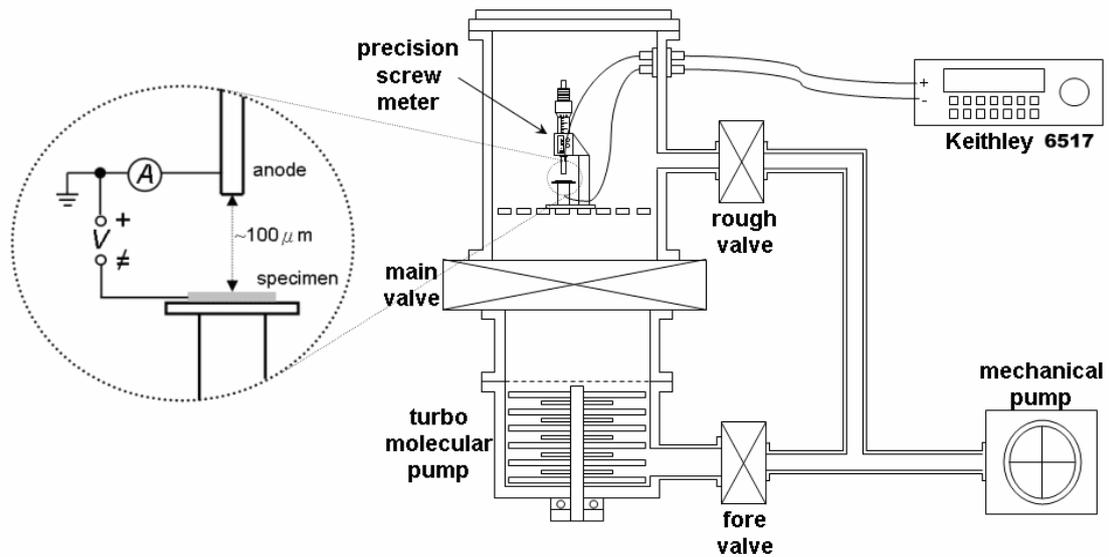


圖 3-4 I-V 量測系統結構圖

表 3-1 觸媒與緩衝層的沉積條件

Catalyst or Buffer layer material [#]	Gas flow rate or ratio	Power (kW)
ZnS-SiO ₂ (80%/20%)	Ar, 12 sccm	3
Si ₃ N ₄	Ar/N ₂ , 10 sccm / 15 sccm	1
TiN	Ar/N ₂ , 10 sccm / 10 sccm	1
Al ₂ O ₃	Ar/O ₂ , 15 sccm / 10 sccm	1
AlN	Ar/ N ₂ , 15 sccm / 10 sccm	1
AlON	Ar/O ₂ / N ₂ , 15 sccm / 2 sccm / 8 sccm	1
Co	Ar, 15sccm	0.4
Fe	Ar, 10sccm	0.7

Note:

[#] The other process conditions: working pressure $\sim 10^{-3}$ Torr ;and temp $\sim 70-80^{\circ}\text{C}$.

表 3-2 碳奈米結構試片編號及其製程條件(以 Co 為觸媒)

Specimen designation	Buffer layer materials	Buffer layer thickness (nm)	Catalyst thickness (nm)	CNTs growth conditions [#]		
				Pressure (Torr)	Substrate temperature (°C)	
A1	No buffer layer	10	5	8	~580	
A2			10			
A3			5	32	~640	
A4			10			
B1	ZnS-SiO ₂	10	5	8	~580	
B2			10			
B3			5	32	~640	
B4			10			
C1	Al ₂ O ₃	10	5	8	~580	
C2			10			
C3			5	32	~640	
C4			10			
D1	AlN	10	5	8	~580	
D2			10			
D3			5	32	~640	
D4			10			
D5		15	10	32	~640	
E1	AlON	10	5	8	~580	
E2			10			
E3			5	32	~640	
E4			10			
E5		5	5	32	~640	
E6			10	32		
E7		20	5	32		
E8			10	32		
E9			10	5	23	~620
E10				5	16	~610

Notes :

[#] (1) H-plasma pretreatment conditions : H₂ flow rate, 100 sccm ; pressure, 30 Torr; microwave power, 400 W; substrate temperature ~ 500°C and 10 min pretreatment time.

(2) The other deposition conditions of CNTs : CH₄/ H₂ flow ratio, 5/50 (sccm/sccm) ; microwave power, 800 W ; and 6 min deposition time.

表 3-3 碳奈米結構試片編號及其製程條件(以 Fe 為觸媒)

Specimen designation	Buffer layer materials	Buffer layer thickness (nm)	Fe Catalyst thickness (nm)	CH ₄ /H ₂ Ratio [#] (sccm/sccm)
FB1	Si ₃ N ₄	10	5	5/50
FC1	TiN	10	5	5/50
FA1	No buffer layer	10	5	5/50
FA2				1.5/50
FA3				1.5/100
FA4			10	5/50
FA5				1.5/50
FA6				1.5/100
FD1	Al ₂ O ₃	10	5	5/50
FD2				1.5/50
FD3				1.5/100
FD4			10	5/50
FD5				1.5/50
FD6				1.5/100
FD7		5	5	1.5/200
FD8		10		
FD9		15		
FE1	AlN	10	5	5/50
FE2				1.5/50
FE3				1.5/100
FE4			10	5/50
FE5				1.5/50
FE6				1.5/100
FE7		5	5	1.5/200
FE8		10		
FE9		15		

Notes :

- [#] (1) H-plasma pretreatment conditions : H₂ flow rate, 100 sccm ; pressure, 30 Torr; microwave power, 400 W; substrate temperature ~ 500°C ; and 10 min pretreatment time.
- (2) The other deposition conditions of CNTs : pressure, 16 Torr; microwave power, 800 W; substrate temperature ~ 610°C ; and 6 min deposition time.