

第三章 實驗過程

3-1 實驗動機與目的：

奈米碳管的應用非常的廣泛，為達到不同用途的目的，了解及控制奈米碳管合成變成非常的重要。截至目前為止，關於奈米碳管的性質以及成長的機制，一直被廣泛的討論，然而對於前製層觸媒顆粒與合成奈米碳管關係進行探討的並不多。因此本論文將探討前製程觸媒層變化與合成奈米碳管之關係。

奈米碳管的直徑和其觸媒顆粒的大小、形狀有關，在鍍有觸媒的矽晶片上成長奈米碳管，若觸媒的密度越高，成長過程中由於互相推擠，所以不易往側向成長，也因此有助於奈米碳管的直立陣列成長。

實驗過程利用微波電漿輔助化學氣相沉積系統 (MP-CVD)，以矽 (Si) 為基材，鎳 (Ni) 為觸媒，嘗試在不同溫度、不同氣體流量，以及不同觸媒層厚度、不同緩衝層的參數下，藉由此全面性比較，以尋求前處理後，觸媒顆粒性質對奈米碳管成長的影響。

3-2 實驗設備及原理

3-2-1 電子迴旋共振微波電漿輔助化學氣相沉積法 (ECR-CVD)

目前在各種物理和化學方面的成長技術，如真空濺鍍、脈衝雷射、射頻、微波等，都被使用來合成奈米碳管；在這些技術之中，以微波解離的方式較佳，尤其是電子迴旋共振 CVD (Electron cyclotron resonance, ECR-CVD) 更具有製程溫度低、電漿分佈面積大、氣體解離度高、能量均勻性佳等優點。

其型號及系統規格：

1、機型：美國 ASTeX PDS-17 System

2、系統規格：

Microwave Power : 1500 Watts (Max) Induction Heater : 900°C (Max)

MP-CVD 模式 (Micro-Wave Plasma CVD, 微波電漿輔助化學氣相沉積)

成長材料：Diamond film, Nanotube

晶片尺寸：4 吋以下

製程氣體：H₂、N₂、Ar、CH₄




圖 3-1 ECR-CVD 照片 [29]

3-2-2 微波電漿輔助化學氣相沉積法 (MP-CVD)

本實驗以 ECR-CVD 中的 MP-CVD 模式合成奈米碳管；如圖 3-2 所示，MP-CVD 主要裝置包括微波源系統、導波管、真空系統、石英管反應室、質流控制系統、試片放置台與冷卻循環系統等。

在製程中，觸媒薄膜厚度之效應也被廣泛的探討，整體而言，觸媒薄膜愈薄、或觸媒顆粒愈小，可成長出直徑愈小之奈米碳管，其密度亦有所增加，隨著催化劑顆粒之減小，則碳管之直徑減小、密度增加。

由成長速率隨著觸媒顆粒減小而增加，可推論出每根碳管之碳質量沉積速率皆相同，因此直徑較小之奈米碳管具有較長的長度；而隨著成長時間之增加，觸媒顆粒被碳層包覆，使得碳管之長度會逐漸達一臨界值。



電漿是一種部分游離性氣體，藉由在兩個相對應的電極上施以電壓產生電漿，假如電極間的氣體分子濃度在某一特定區間，電極表面因離子轟擊所產生的二次電子，在電極所提供的電場下將獲得足夠的能量而與電極間的氣體分子因撞擊而進行解離、離子化及激發等反應而產生離子、原子或原子團及更多的電子。

當反應氣體包括 氫氣(H_2)、甲烷(CH_4) 及氮氣(N_2) 由電漿球進行解離到達基材表面的氣體粒子需能在表面停留一定的時間，這些氣態碳粒子在基材表面失去部分的動能之後，因碳原子具有親金屬介面所以產生吸附作用，吸附性碳粒子基本上消耗在基材表面的觸媒。此被吸附性碳粒子與觸媒，吸附性粒子因交互作用產生碳與金屬鍵基底鍵結，產生向上碳與碳鍵結之底部成長機構，或碳與金屬鍵為基頂鍵結產生向上碳與碳鍵結之頂部成長機構，終而化學性地被吸附在觸媒表面上，形成奈米碳管。

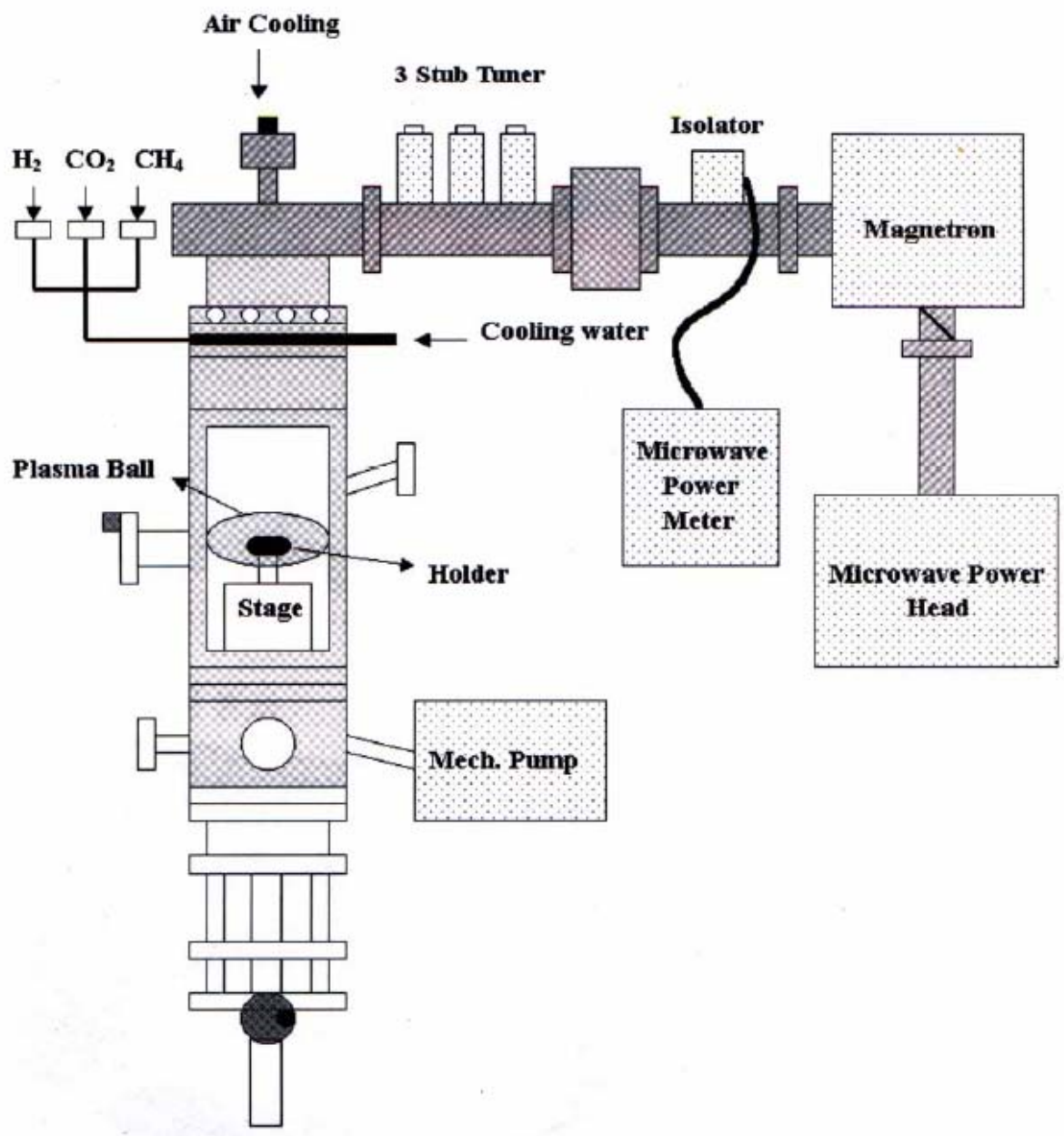


圖 3-2 微波電漿化學氣相沉積系統 示意圖 [30]

3-2-3 掃描式電子顯微鏡 (SEM)

掃描式電子顯微鏡 (Scanning electron microscope, SEM) 是透過二次電子呈像，可用來觀察奈米結構表面形貌、直徑和長度，是用來分析奈米結構最常使用的分析儀器。



圖 3-3 掃描式電子顯微鏡照片 [31]

機型：HITACHI S-4000

加速電壓：0.5~30 kV

電子槍：冷陰極場發射電子源 (CCFE)

解析度：1.5 nm

放大倍率：X20~X300000

可觀察範圍：25mm × 25mm

傾斜：-5 ~ +45°

旋轉：360°

可偵測訊號：二次電子影像

真空度： 2×10^{-7} (Pa)(電子源)

掃描式電子顯微鏡的工作原理如圖 3-4 所示。在高電壓作用下，從電子槍射出來的電子束經聚光鏡和物鏡聚焦成很細的高能電子束，在試片的表面上進行掃描，電子束與試片表層物質相互作用，產生背散電子、二次電子等各種資訊，探測器將這些資訊接收後，經放大器放大，送到陰極射線管（顯像管）。

掃描式電子顯微鏡的放大倍數，等於電子束在顯像上的掃描寬度與在試樣上掃描寬度的比值。設顯像管的屏為正方形，邊長為電子束在試樣上的掃描面積也為正方形。

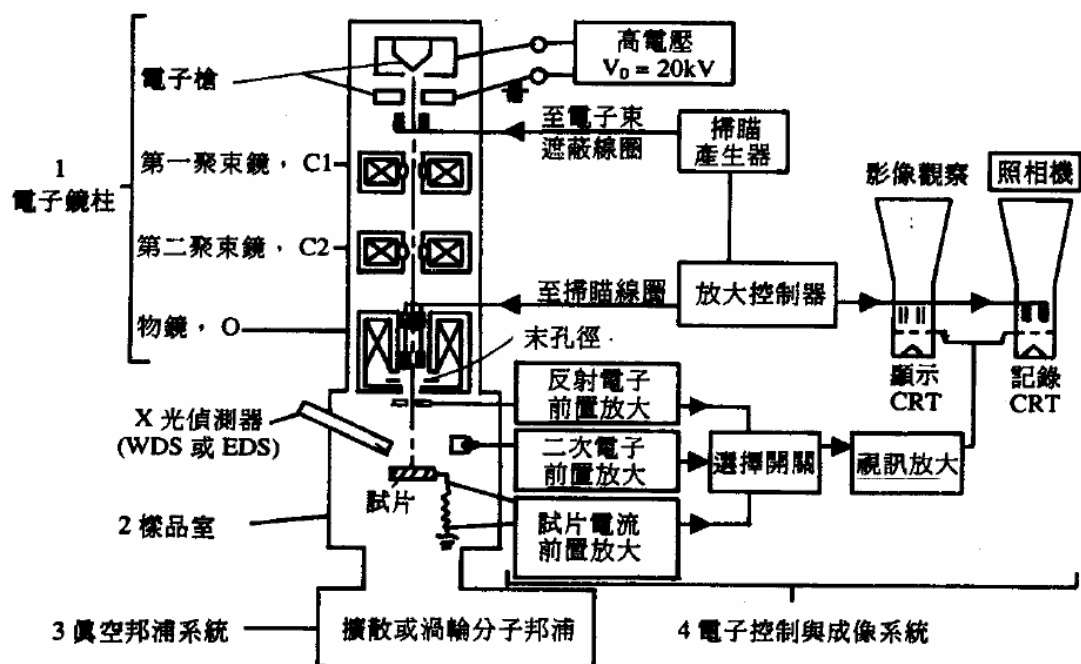


圖 3-4 掃描式電子顯微鏡 示意圖 [32]

3-2-4 穿透式電子顯微鏡 (TEM)

電子顯微鏡一般的定義為利用電磁場偏折電子、聚焦電子以及利用電子與物質作用，產生繞射和散射原理來研究物質微細結構的儀器。穿透式電子顯微鏡 (Transmission electron microscope, TEM) 即擷取穿透物質的直射電子或彈性電子成相或作成繞射圖樣來作微細組織和晶體結構研究。



- (1) 廠牌：JEOL
- (2) 機型：JEM-2010F
- (3) 加速電壓：200 kV
- (4) 電子槍：場發射電子源
- (5) 點分辨率：0.19 nm
- (6) 線分辨率：0.1 nm
- (7) 可觀察範圍：2mm × 1mm
- (8) 最大試片尺寸：2mm × 2mm
- (9) 放大倍率：2000 倍~1500000 倍
- (10) 傾斜：-25°~ 25°
- (11) 可偵測訊號：明-暗 視野穿透電子影像、繞射圖像、選區成像、EDS 光譜等
- (12) 真空度：10⁻⁸ Pa (電子源)

圖 3-5 穿透式電子顯微鏡 照片 [33]

穿透式電子顯微鏡 (TEM) 具備超高解像能力，在一般影像觀察上即比其他分析工具優越許多，而依實際操作時可放大的倍率範圍來看，TEM 也具有相當大的彈性，應用到半導體材料研究，其分析具有以下的優點：

- (1) 在成象觀察方面，對材料結構有敏銳的分辨力。
- (2) 適用於微細結構的觀察（晶格影像）。
- (3) 藉著電子繞射圖樣分析，在試片觀察時有方向性。
- (4) 搭配試片基座的傾斜功能，可以進行結構性缺陷的特性分析。

然而無可避免的，穿透式電子顯微鏡分析也有其限制，其主要缺點包括：

- (1) 試片的大小必須在 3 mm 以下，是一種破壞性分析。
- (2) 基於電子束有限的穿透力，通常最理想的觀察厚度在 500~1000 埃之間，因此試片製備非常困難。

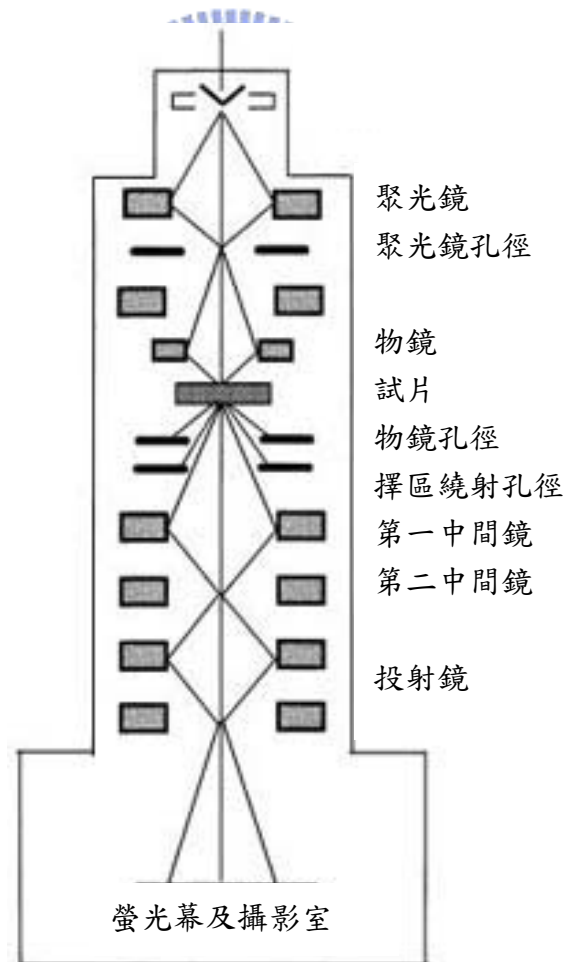


圖 3-6 穿透式電子顯微鏡 示意圖 [34]

3-2-5 原子力顯微鏡 (AFM)

原子力顯微鏡 (Atomic force microscope, AFM) 屬於掃描探針顯微技術 (SPM) 一類，此類顯微技術都是利用特製的微小探針來偵測探針與樣品表面之間的某種交互作用，如穿隧電流、原子力、磁力、近場電磁波等。

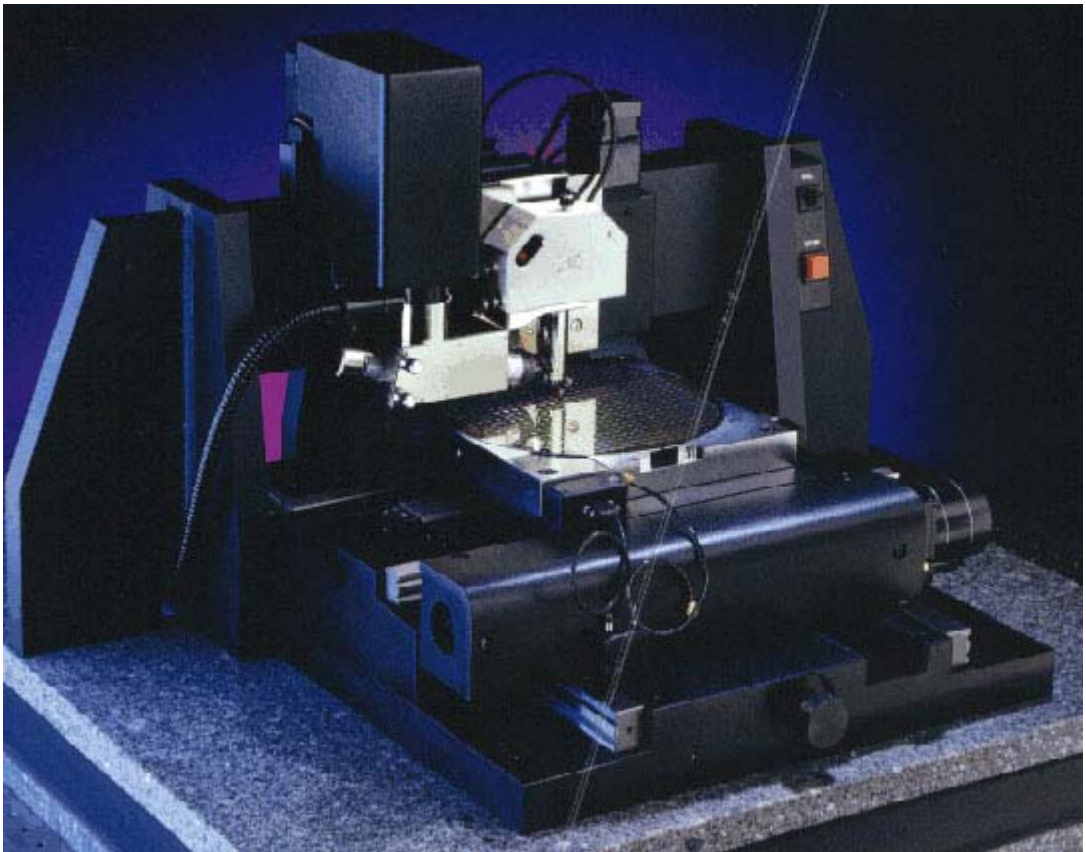


圖 3-7 原子力顯微鏡 照片 [35]

1. 機型：Digital Instruments DI 5000
2. 成像模式：原子力顯微鏡 (AFM)
3. 掃描面積：最大 $12 \times 12 \mu\text{m}^2$
4. 試片尺寸：接受直徑小於 10 mm 試樣。
5. 解析度：平面 $< 2 \text{ nm}$ ；縱深 $< 0.01 \text{ nm}$

原子力顯微鏡 (AFM) 的微小探針通常是黏附在懸臂式的彈簧片上，當探針尖端與樣品表面接近時，因力場而產生作用力，造成懸臂彈簧片的微小偏折；此簧片的彈性變形量，可以利用簧片後方的 STM 探針測得，也可以利用電容感應法、光學偵測法來感測。

在掃描過程中，簧片的偏移訊號可以轉換成電流，輸入回饋迴路，為了讓作用力的訊號保持一定，所以需控制探針在 Z 方向的位置。因此針尖原子與樣品表面原子的作用力便會使探針在垂直方向移動，而此微調距離若以二維函數儲存起來便是樣品的表面圖形 (Surface topography)。因探針與樣品表面的作用力可以控制在非常微小的量，約在 $10^{-6} \sim 10^{-10}$ 牛頓之範圍，所以其解析度可達原子尺寸。

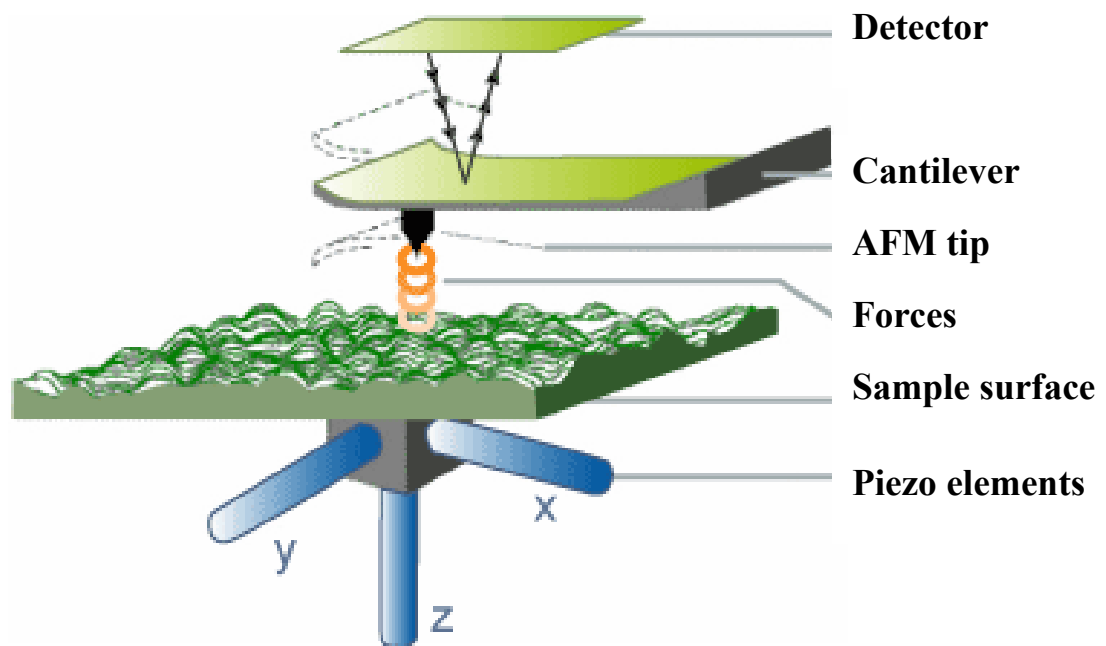


圖 3-8 原子力顯微鏡 示意圖 [36]

3-3 實驗步驟

3-3-1 實驗材料

(1) 靶材(Target)

- (a) 圓形塊狀 (6 inch)
- (b) 觸媒：鎳 (Nickel)
- (c) 元素成分: 99.99 %

(2) 基材(substrate)

P 型 (100) 矽晶圓基板

(3) 通入氣體：氫氣 (H₂)

(4) 緩衝層：氮化鈦 (TiN 20 nm) 、氮化鉭 (TaN 10 nm)

(5) 觸媒層：鎳基 (Nickel)；厚度 (1、5、7 nm)

3-3-2 矽基材標準清洗流程

(1) 去離子水清洗；清洗時間 10 分鐘

(2) 氨酸 (NH₄OH)：

- (a) 去除有機物與金屬離子
- (b) 比例：NH₄OH: H₂O₂: H₂O = 0.25 : 1 : 5
- (c) 溫度：75 °C
- (d) 時間：600 sec

(3) 去離子水清洗；清洗時間 10 分鐘

(4) 鹽酸 (HCl)：

- (a) 去除有機物與金屬離子
- (b) 比例：HCl: H₂O₂: H₂O = 1 : 1 : 6
- (c) 溫度：75°C
- (d) 時間：600 sec

(5) 去離子水清洗；清洗時間 10 分鐘

(6) 氫氟酸 (HF)： (a) 去除有機物與氧化物 (b) 比例：H₂O: HF = 50 : 1

(c) 溫度：常溫

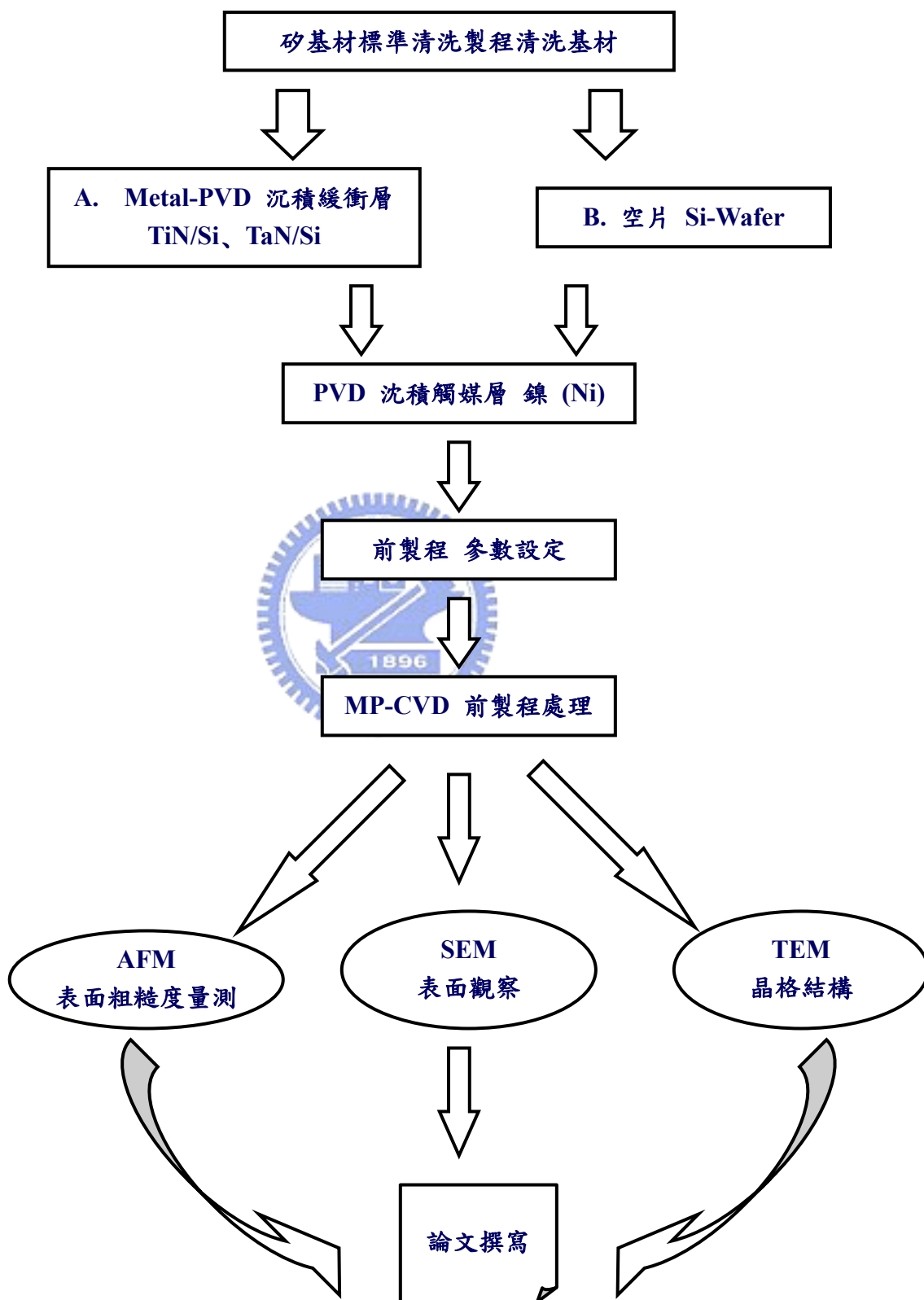
(7) 晶片置入旋乾機並加氫氣使乾燥時間：5 分鐘

3-3-3 沉積步驟及流程

- (a) 將前處理好的試片編號，並置入載台上，待載台降至沉積位置再關閉反應室閘門與洩氣閘門。
- (b) 啟動機械幫浦抽真空，使反應室內之殘餘氣體量降至最小，避免影響實驗結果；待壓力達 20 torr 以下時，將氣體流量閘打開送氫氣(H_2) 至反應室內。
- (c) 開啟微波電源供應器，並且設定氣體種類與流量大小：
氫氣(H_2)： 100、200、300 (sccm)
- (d) 通入氫氣 (H_2)，改變蝴蝶閘控制反應室內的壓力達 20(torr)，設定微波啟動功率，以氫氣點燃電漿，利用氫電漿進行前處理，清潔試片表面 10 分鐘。
- (e) 設定工作壓力，通入甲烷 (CH_4)，設定微波功率 800(W)，使電漿穩定之後即可開始合成奈米碳管。
- (f) 達預定沉積時間 (10 分鐘) 後，關閉微波源及反應氣體，將反應室抽真空；為避免試片於高溫的環境下與外界氣體反應，形成氧化層，因此在真空環境下冷卻 10 分鐘後，再將壓力控制閘關到零度並設定關掉機械幫浦，即可破真空取出試片進行分析。

3-4 製程規劃

表 3-1 製程規劃表



3-5 影響前製程之主要參數

對於合成奈米碳管而言，控制前製程參數是重要的；不同的製程參數會影響到後製程碳奈米結構的表面形貌、長度、直徑和方向性等。

常見的製程參數有觸媒種類、觸媒厚度、電漿功率、製程溫度、工作壓力、前處理時間、碳管成長時間、碳源比例等。

以下歸納出幾個影響較大的前製程參數做簡單說明：

(1) 觸媒種類： [37]

要形成碳奈米結構，觸媒需具有溶碳的能力，故一般均使用過渡金屬，例如：鐵(Fe)、鈷(Co)、鎳(Ni)、鉬(Mo) 作為觸媒，除可輔助碳管成長外，並可用來降低製程溫度。

常用觸媒層製程溫度為：

鐵 (Fe) : 300~700 °C

鈷 (Co) : 550~600 °C

鎳 (Ni) : 400~500 °C



(2) 氫氣濃度： [38]

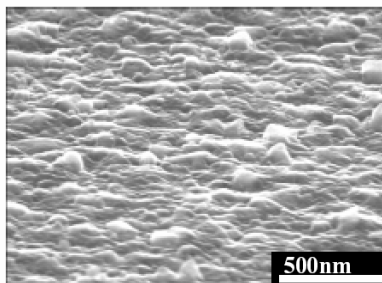
氫氣(H₂) 在前製程的功用有：

- 1、由電漿解離出氫離子可以清除觸媒表面氧化物，保持其活性。
- 2、低溫製程時，基材加熱溫度加上氫電漿離子轟擊 (Ion bombardment) 的效應下，使觸媒薄膜層結構遭到破壞，將平整的薄膜表面蝕刻成島狀或顆粒狀以利碳管成長；氫氣濃度的提高可增加蝕刻效率。

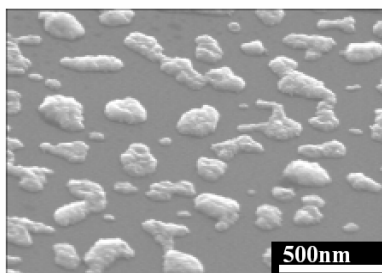
(3) 溫度：[39]

前處理的溫度會影響觸媒的大小、形狀及密度；一般而言，當溫度達塊材物質熔點的 1/3 時，觸媒層開始產生擴散現象。

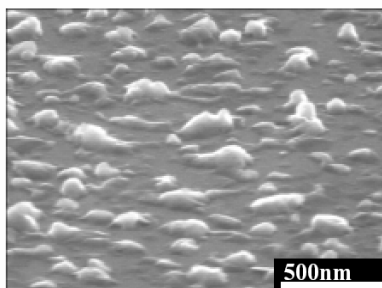
本實驗使用之鎳金屬熔點約為 1453°C；然而，由於薄膜化的結果，實際上金屬鎳薄膜的熔點遠低於 1453°C，甚至在 550°C 基板溫度下，較小鎳金屬顆粒可能已接近液態或半熔融狀態；因此在電漿離子轟擊、電漿侵蝕輔助及 550°C 熱源效應下，鎳薄膜可藉原子重新移動逐漸分裂成為獨立的鎳顆粒以達熱力學穩定狀態。



(a) 430°C

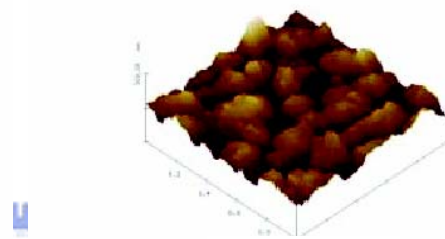


(b) 630°C

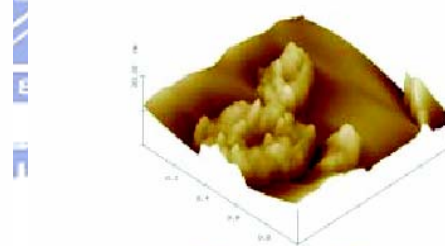


(c) 830°C

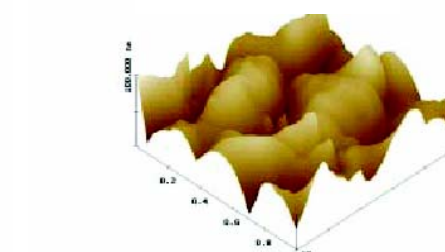
圖 3-9 前處理 SEM 圖面
(a)430°C (b)630°C (c)830°C [39]



(a) 430°C



(b) 630°C



(c) 830°C

圖 3-10 前處理 AFM 圖面
(a)430°C (b)630°C (c)830°C [39]

(4) 觸媒厚度： [40]

沉積在基板上的觸媒厚度會間接影響到合成的碳奈米結構，觸媒厚度愈薄，經過相同的前處理時間，所形成的觸媒顆粒就愈小，合成的碳奈米結構直徑也會隨著變小，其單位面積上的密度也跟著變高。

如圖 3-11 所示為不同觸媒厚度前處理之 SEM 圖；當觸媒厚度較厚時，薄膜會從表面開始溶解，而不是整片薄膜同時溶解，因此這種狀況會形成較大的顆粒。

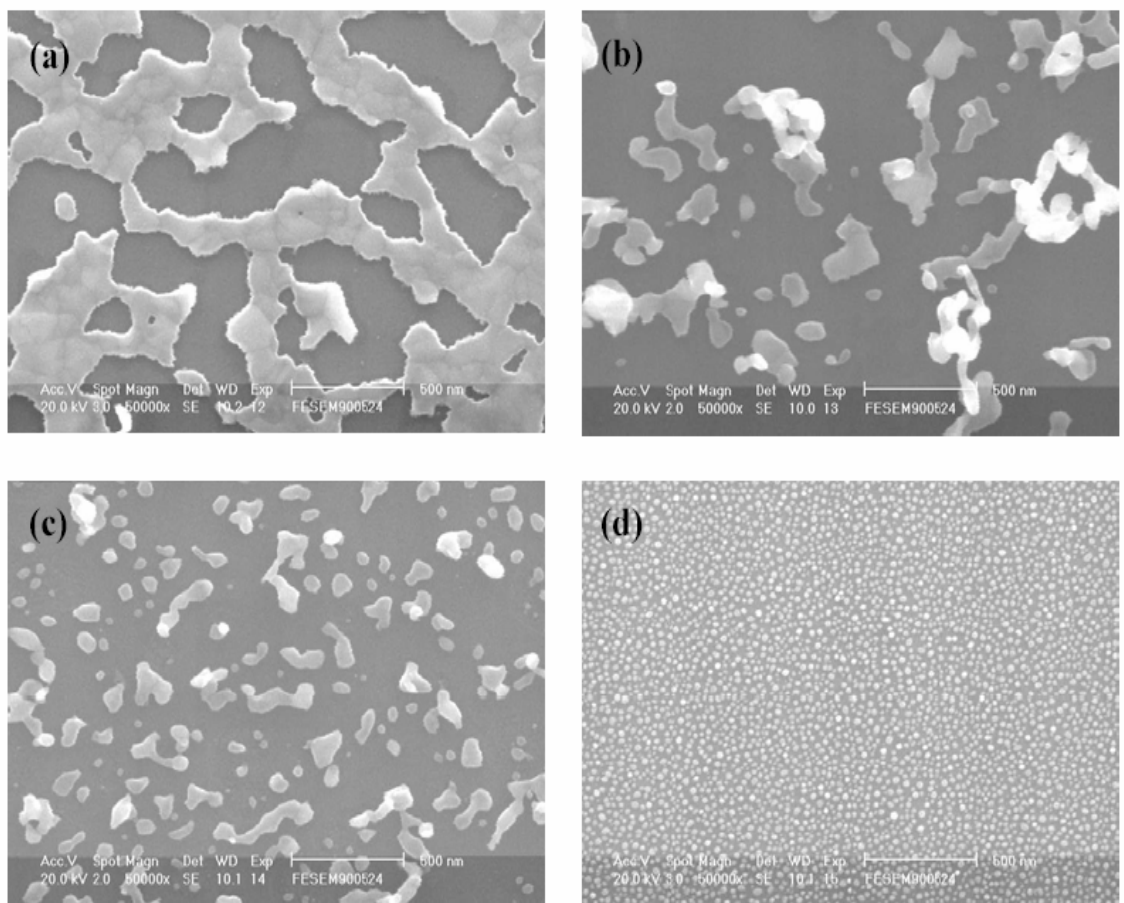


圖 3-11 以鎳為觸媒層時，不同觸媒厚度之前處理 SEM 圖

(a) 100 nm (b) 30 nm (c) 9 nm (d) 2 nm [40]

(5) 微波電漿功率：

電漿提供額外的能量，使觸媒層能順利的借由氫電漿的環境下，進行分裂、凝縮，形成奈米尺寸的觸媒顆粒，有效的降低製程溫度。

圖 3-12 所示為觸媒層使不同前處理蝕刻功率；當電漿功率愈大時，奈米顆粒也跟著變大，所合成的奈米碳管直徑也愈大。

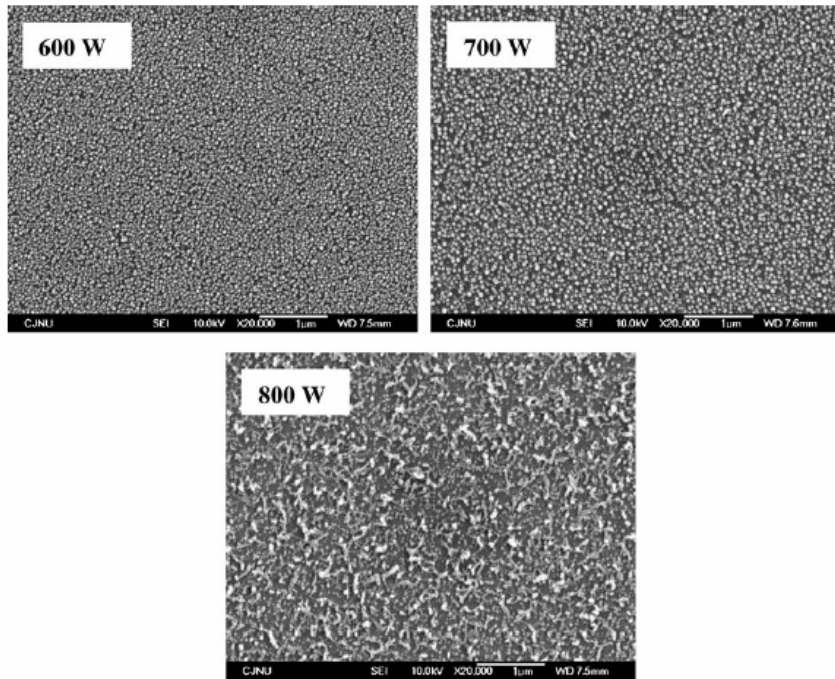
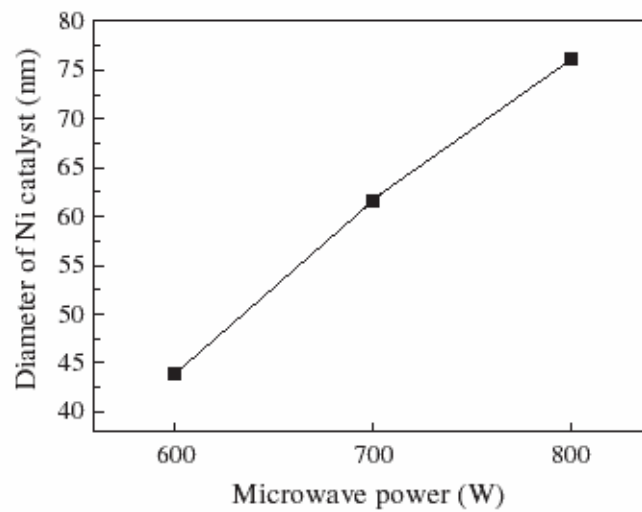


圖 3-12 鎳觸媒層使不同前處理蝕刻功率之 SEM 圖 [41]

表 3-2 使不同前處理蝕刻功率鎳觸媒粒徑比較 [41]



(6) 前處理時間：

前處理時間指的是在未通入碳源前，觸媒以氫氣電漿蝕刻，由完整薄膜形成無數細小的觸媒顆粒所需的時間。

前處理時間若設定太短，觸媒並無法完全被分解成奈米顆粒，則奈米碳管合成的數量將有限，管徑也較大，此時增長前處理時間可有效縮減觸媒尺寸。前處理時間若設定過長，已顆粒化完成的顆粒則又開始因基材表面熱能、動能與表面擴散作用，小顆粒會被大顆粒所吸收造成密度又微量降低的情形。

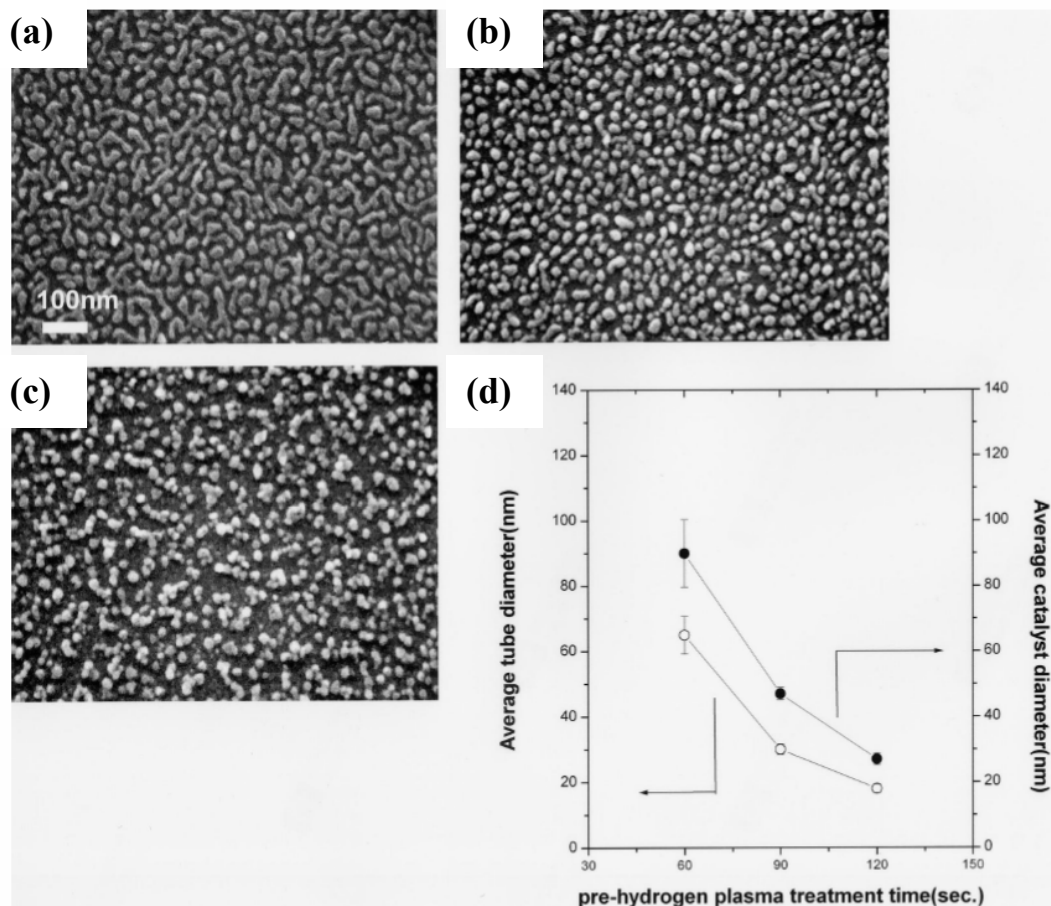


圖 3-13 前處理 氫氣通入時間與觸媒粒徑之變化

(a) 60 sec (b) 90 sec (c) 120 sec

(d) 對觸媒層蝕刻造成奈米尺寸效應 [42]

(7) 緩衝層：

緩衝層為基材與觸媒間的介層；在高溫時觸媒會和基材-矽(Si) 反應成矽化物，因而降低其反應活性，所以需加入緩衝層做為阻隔。

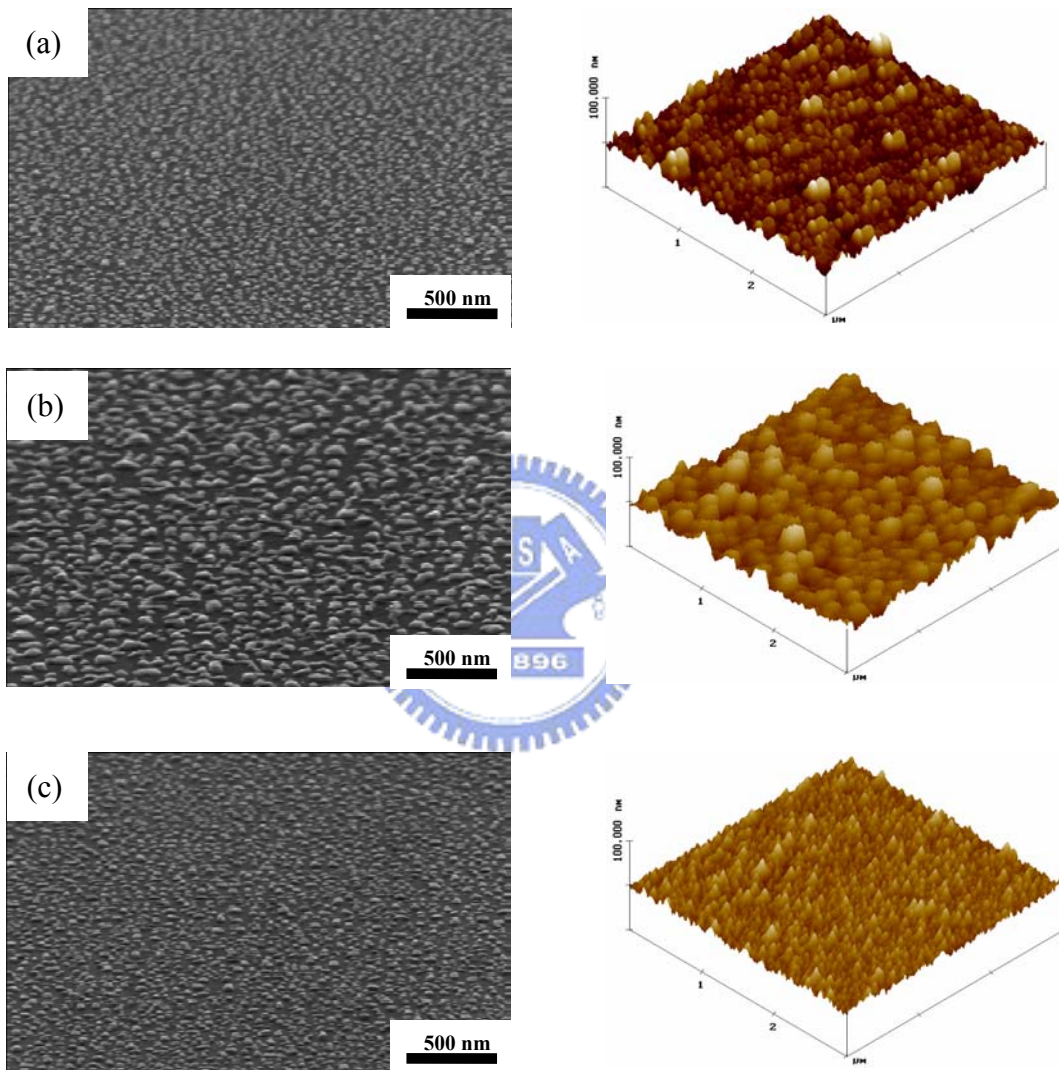


圖 3-14 550°C 前處理 SEM、AFM 圖面 [43]

(a)Ni7 (b)Ni7/TiN20 (c) Ni7/TaN10

3-6 製程變數之設定方向

製程固定參數為：製程功率 800 (watt)；製程壓力 20 (torr)

前處理時間 10 (min)；觸媒種類：鎳 (Ni)

本實驗之製程重要變數為：

1. 溫度設計方向：

溫度設定以 MP-CVD 常用溫度 550、600°C 兩種變數為主。

2. 氫氣流量設計方向：

氫氣流量以 100、200、300 (sccm) 為變數。

3. 觸媒厚度設計方向：

為求能在較低溫度合成奈米碳管，觸媒厚度儘量薄，希望得到粒徑較小的觸媒顆粒，以利輔助成長碳管。實驗中以 1、5、7 nm 為觸媒參數。

4. 緩衝層材質：

由於在高溫下，鎳(Ni) 觸媒與矽(Si) 基材易化合成矽化鎳 (Nickel-Silicide)；而矽化鎳對於合成奈米碳管的品質具有影響力，因此加入緩衝層氮化鈦(TiN)、氮化鉭(TaN) 作為對照組，比較有無緩衝材質的差異性。

3-7 試件編號及實驗參數

表 3-3 試件編號及實驗參數表

試件 \ 製程	A	B	C	D	E
1 (Ni 1)	A1	B1	C1	D1	E1
2 (Ni 5)	A2	B2	C2	D2	E2
3 (Ni 7)	A3	B3	C3	D3	E3
4 (Ni7/TiN20)	A4	B4	C4	D4	E4
5 (Ni7/TaN10)	A5	B5	C5	D5	E5

Torr	20	20	20	20	20
Temp (°C)	550	550	550	600	600
Time (min)	10	10	10	10	10
H ₂ (secc)	100	200	300	100	200
Watt (W)	800	800	800	800	800