

第四章 結果與討論

4-1 相同試件，不同製程 AFM 圖面分析

(A) 試件1 (Ni 1 nm)；以 A製程(550°C H₂:100) 做為對照。

圖4-1 為試件1 在各製程前處理後之 AFM 圖面。由圖4-1(A1)可發現，觸媒層產生些許顆粒狀，蝕刻效果並不明顯，表面粗糙度 Rms 0.866 nm。若將氫氣增加至 200 sccm，觸媒顆粒化較明顯，表面粗糙度升至 Rms 3.433 nm；如圖4-1(B1)。若將氫氣提升至 300 sccm，則此時由於氫氣增加，對於觸媒薄的蝕刻效應也增強；如圖4-1(C1)所示，Rms 值降為 2.720 nm。

若將製程 A 的溫度提高至600°C，此時由於溫度的增加，觸媒顆粒明顯更為細緻，如圖4-1(D1)， Rms 值為 1.532 nm。製程條件為600°C、氫氣 200 sccm 時，由於氫氣及溫度的增加，觸媒顆粒明顯細緻化，表面粗糙度Rms 1.037 nm，如圖4-1(E1)所示。



(B) 試件2 (Ni 5 nm)；以 A 製程(550°C H₂:100) 做為對照。

圖4-2 為試件2 在各製程前處理後之 AFM 圖面。由圖4-2(A2)可發現觸媒顆粒化情況並不明顯，表面粗糙度 Rms 0.904 nm。若增加氫氣至 200 sccm，則此時觸媒顆粒化較明顯，Rms 值也明顯提升至 5.438 nm，如圖4-2(B2)所示。若將氫氣增加至 300 sccm，則由於氫氣增加，對於鎳觸媒薄膜的蝕刻、凝結效應也增強，表面粗糙度並無增加，Rms 值為 3.146 nm，如圖4-2(C2)所示。

若將製程 A 的溫度提高至600°C，則觸媒呈現較大顆粒化凝結，如圖4-2(D2)所示 Rms 值升高為 8.813 nm。製程條件為600°C、氫氣 200 sccm 時，如圖4-2(E2) 由於氫氣、溫度的增加，顆粒明顯密集且細緻化， Rms 5.690 nm。

(C)試件3 (Ni 7 nm) ; 以 A 製程(550°C H₂:100) 做為對照。

圖4-3 為試件3 在各製程前處理後之 AFM 圖面。由圖4-3(A3)可發現觸媒顆粒化情況並不明顯，Rms 0.700 nm。若增加氫氣至 200 sccm，如圖4-3(B3)所示，此時觸媒顆粒化較為明顯，但顆粒大小較不均一，表面粗糙度提升至 Rms 3.274 nm。若將氫氣增加至 300 sccm，此時由於氫氣增加，觸媒顆粒較為細緻，表面粗糙度 Rms 4.318 nm，如圖4-3(C3)所示。

若將製程 A 的溫度提高至600°C，此時由於溫度的增加，觸媒呈現較大顆粒化凝結，且表面粗糙度明顯增高許多，Rms 值增至 15.532 nm，如圖4-3(D3)所示。製程條件為600°C、氫氣 200 sccm 時，此時由於氫氣及溫度的增加，觸媒顆粒明顯較為細緻化，表面粗糙度Rms 9.175 nm，如圖4-3(E3)所示。

(D)試件4 (Ni 7 / TiN 20 nm) ; 以 A 製程(550°C H₂:100) 做為對照。

圖4-4 為試件4 在各製程前處理後之 AFM 圖面；由 圖4-4(A4)可發現，觸媒呈現較大顆粒，其顆徑及密度皆不理想，表面粗糙度 Rms 5.554 nm。若增加氫氣至 200 sccm，則可發現，鎳觸媒顆粒較為細緻，密度也較高；如圖4-4(B4)所示， Rms 4.900 nm。若增加氫氣至 300 sccm，則由於氫氣增強蝕刻效果，如圖4-4(C4)所示，觸媒呈現較大顆粒化凝結，表面粗糙度 Rms 5.951 nm。

若將製程 A 的溫度提高至600°C，此時由於溫度的增加，前處理蝕刻效果增強，雖然觸媒顆呈現大顆粒化凝結，但相較於製程A 而言，顆粒密度明顯增加，如圖4-4(D4)所示，表面粗糙度 Rms 7.927 nm。製程條件 600°C、氫氣 200 sccm 時，此時由於氫氣及溫度的增加，觸媒顆粒較為細緻，表面粗糙度 Rms 8.888 nm，如圖4-4(E4)所示。

(E)試件5 (Ni 7 / TaN 10 nm)；以 A 製程(550°C H₂:100) 做為對照。

圖4-5 為試件5 在各製程前處理後之 AFM 圖面。由 圖4-5(A5)可發現，觸媒明顯呈現顆粒化現象，表面粗糙度 Rms 4.700 nm。若增加氫氣至 200 sccm，如圖4-5(B5)所示，此時觸媒顆粒較為細緻且均一，表面粗糙度 Rms 3.711 nm。若將氫氣增加至 300 sccm，如 圖4-5(C5)所示，由於氫氣增加，觸媒呈現明顯顆粒化現象，且分佈均勻， Rms 值為 3.376 nm，。

若將製程 A 的溫度提高至600°C，則此時由於溫度的增加，觸媒顆粒細緻且分佈均勻、密度高， Rms 4.933 nm，如圖4-5(D5)所示。製程條件為600°C、氫氣 200 sccm 時，由於氫氣及溫度的增加，可得到細緻且分佈均勻的觸媒顆粒，如圖4-5(E5) 表面粗糙度 Rms 5.764 nm。



4-2 相同前處理製程之 AFM & SEM 圖面分析

(A) 無緩衝層，相同製程、不同試件，比較前製程觸媒顆粒。

在製程A (550°C H₂:100) 條件下：圖4-6 為前處理SEM 圖面；經觀察後可發現，經氫電漿前處理後試件，觸媒顆粒化情況並不明顯，推斷以SEM 之解析度無法明顯辨別顆粒形狀。對照 圖4-7可看觀察到，觸媒顆粒化狀況較不明顯，且表面粗糙度皆小於 1nm。

在製程B (550°C H₂:200) 條件下：圖4-8 為前處理SEM 圖面；經觀察後可發現，在此前處理條件下，觸媒顆粒化較為明顯；整體看來顆粒分佈較平均，觸媒顆粒大小也較理想。由圖4-9 可印證，在此前處理條件下，觸媒顆粒化較為明顯，表面粗糙度也較大。

在製程C (550°C H₂:300) 條件下：圖4-10 為前處理SEM 圖面；對照圖4-11 AFM圖面，可推測出在此前處理條件下，由於氫氣的增加，對於鎳觸媒薄膜蝕刻的效應也加大，因此觸媒凝結顆粒化較大。

在製程D (600°C H₂:100) 條件下：圖4-12為前處理SEM 圖面，與圖4-13 前處理AFM 圖面對照後可發現，在此前處理條件下，試件 D1 前處理後觸媒顆粒並不明顯，由 AFM 圖面可觀察出高密度的細小顆粒。試件 D2 觸媒顆粒大小及密度較為理想；顆粒分佈也較平均。試件 D3 觸媒經前處後，觸媒顆粒明顯較大，表面粗糙度也較高。

在製程E (600°C H₂:200) 條件下：圖4-14為前處理SEM 圖面；對照 圖4-15 前處理AFM圖面可發現，在此前處理條件下：試件 E1 觸媒顆粒並不明顯，SEM 圖面無法顯示觸媒顆粒化狀況，僅能以 AFM 圖面觀測出細小顆粒。試件E2 觸媒顆粒大小較為理想、分佈平均，是較理想的前處理效果。試件E3 由於溫度及氫氣的增加，對於蝕刻、凝結的效應也隨之增加，因此觸媒顆粒明顯較大。



(B) 有緩衝層，相同製程、不同試件，比較前製程觸媒顆粒。

在製程A (550°C H₂:100) 條件下：圖 4-16 之A3 (無緩衝層) 與A4、A5比較，對照 圖4-17 AFM圖面可發現：試件A4 (Ni 7/TiN 20 nm) 前製程蝕刻效果較 A3試件明顯，觸媒顆粒較大。試件A5 (Ni 7/TaN 10 nm) 前製程蝕刻效果雖不十分明顯，但就觸媒顆粒大小、密度而言，較 A3試件理想。

在製程B (550°C H₂:200) 條件下：圖 4-18 之B3 (無緩衝層) 與B4、B5比較，對照 圖4-19 AFM圖面可發現：試件B4 (Ni 7/TiN 20 nm) 前製程蝕刻效果較十分明顯，觸媒島狀化的情形更為清楚；與 B3試件相比較，顆粒粒徑明顯較大。試件B5 (Ni 7/TaN 10 nm) 觸媒顆粒大小適當、整體看來分佈均勻，與 B3試件相比，觸媒顆粒密度較低。

在製程C (550°C H₂:300) 條件下：圖 4-20 之C3 (無緩衝層) 與C4、C5比較，對照 圖4-21 AFM圖面可發現：試件C4 (Ni 7/TiN 20 nm) 觸媒顆粒整體看來分佈均勻，與C3試件相比，觸媒顆粒粒徑明顯較大，密度也較低。試件C5 (Ni 7/TaN 10 nm) 觸媒顆粒適當、整體看來分佈均勻，與C3試件相比，所得之觸媒粒徑較小。

在製程D (600°C H₂:100) 條件下：圖 4-22 之D3 (無緩衝層) 與D4、D5比較，對照 圖4-23 AFM圖面可發現：試件D4 (Ni 7/TiN 20 nm) 前製程蝕刻效果不明顯，觸媒顆粒化的情況不如 D3試件理想。試件D5 (Ni 7/TaN 10 nm) 觸媒顆粒適當、整體看來分佈均勻，與 D3試件相比，所得之觸媒顆粒較為細緻。

在製程E (600°C H₂:200) 條件下：圖 4-24 之E3 (無緩衝層) 與E4、E5比較，對照 圖4-25 AFM圖面可發現：試件E4 (Ni 7/TiN 20 nm) 前製程蝕刻效果明顯，整體看來顆粒分佈很平均，但觸媒粒徑不均一，與 E3試件 相似。試件E5 (Ni 7/TaN 10 nm) 觸媒粒徑大小適當、分佈均勻，與 E3試件相比，所得之觸媒顆粒較為細緻。



4-3 奈米碳管 SEM 圖面分析

(A) 無緩衝層，相同製程、不同試件，合成奈米碳管之比較。

在製程A (550°C H₂:100) 條件下：對照 圖4-26 SEM圖面可發現，在此前處理條件下，各試件成長出管徑較小且長度較短之奈米碳管；其管徑及長度與觸媒層厚度成正比。

在製程B (550°C H₂:200) 條件下：對照 圖4-27 SEM圖面可發現，在此前處理條件下，各試件僅能成長出管徑較小且長度較短之奈米碳管；其成長狀況以 B1試件較佳。

在製程C (550°C H₂:300) 條件下：對照 圖4-28 SEM圖面可發現，在此前處理條件下，各試件僅能合成出短而小之奈米碳管；其中，C2試件所合成之碳管分佈較不均勻。



(B) 有緩衝層，相同製程、不同試件，合成奈米碳管之比較。

在製程A (550°C H₂:100) 條件下：對照 圖4-29，比較A3(無緩衝層) 與A4、A5試件可發現：試件A4 (Ni 7/TiN 20 nm) 奈米碳管成長狀況較 A3試件佳，不過可明顯看出碳管的準直性及均勻度不足。試件 A5 (Ni 7/TaN 10 nm) 由圖面可明顯看出，此碳管不論長度、準直度 皆比 A3試件理想。

在製程B (550°C H₂:200) 條件下：對照 圖4-30，比較B3與B4、B5試件可發現：試件B3 (無緩衝層) 無法以 SEM 圖面觀察出奈米碳管。試件B4 (Ni 7/TiN

20 nm) 雖然合成後的奈米碳管多都呈現彎曲狀，且有許多非晶質碳殘留；不過與B3試件相較之下，此試件較理想。試件B5 (Ni 7/TaN 10 nm) 由圖面可明顯看出，碳管長度較長，且密度與準直度都較為理想。

在製程C (550°C H₂:300) 條件下：對照 圖 4-31，比較C3與C4、C5試件可發現：試件 C3 (無緩衝層) 合成出長度較短之奈米碳管。試件C4 (Ni 7/TiN 20 nm) 奈米碳管呈彎曲狀，準直度較差，不過與C3試件相較之下，此試件較為理想。試件C5 (Ni 7/TaN 10 nm) 碳管長度較長，且密度與準直度都較為理想。

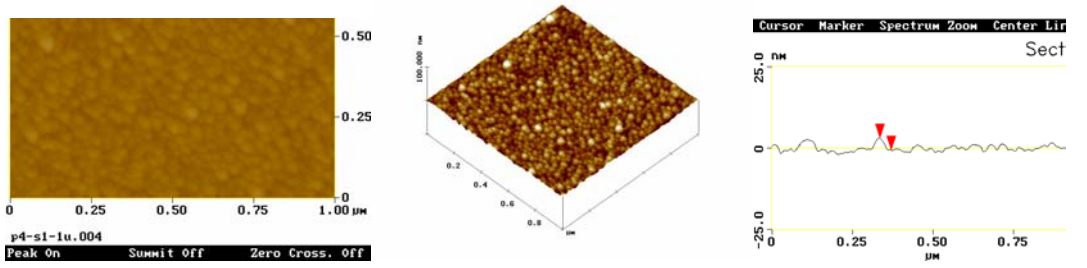


4-4 結果分析：

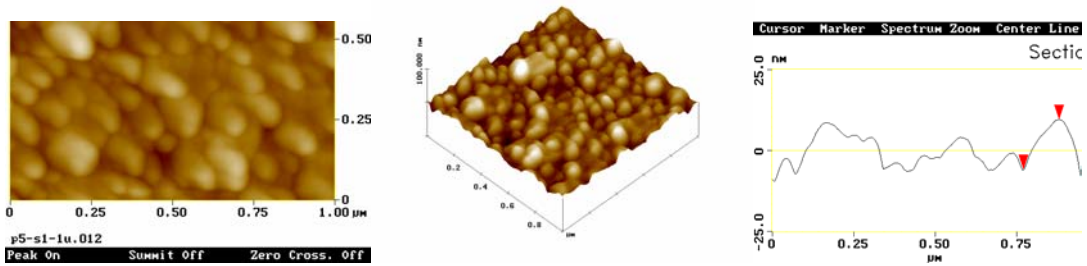
- 1、分析表4-1 AFM 數據可發現，在製程條件 A 時，無緩衝層試件 (A1、A2、A3) 蝕刻狀況不明顯，初步研判為在此條件下系統所供給之能量不足，無法使觸媒產生明顯顆粒化。
- 2、觀察無緩衝層試件 (1、2、3) 在各製程之奈米碳管成長圖面 (圖 4-26~28)，並比對 AFM、SEM 所觀測到的觸媒顆粒圖面，發現前處理觸媒層越厚、顆粒越大的條件下，越不易合成奈米碳管。由圖4-32、4-33 前製程觸媒 TEM 圖面可判斷出因觸媒易與基材合成為矽化物，造成碳管成長狀況較不理想。
- 3、分析表4-1 AFM 數據可發現，試件四 (Ni7/TiN20) 的觸媒顆粒粗糙度值皆大於試件五 (Ni7/TaN10)。初步推測是由於鎳觸媒對不同緩衝層之附著力不同，造成前處理後觸媒顆粒與緩衝層表面張力的差異，進而造成觸媒粒徑的不同；可由圖4-34、4-35 前製程觸媒 TEM 圖面證實此推測。
- 4、在有緩衝層的製程條件下，溫度、時間及氫氣必需相互搭配才能得到較理想的觸媒顆粒。條件不足則觸媒無法完全分解成奈米顆粒，條件太過，奈米化完成的小顆粒又會相互吸收而形成島狀顆粒。

4-5 相同試件，不同製程之 AFM圖面

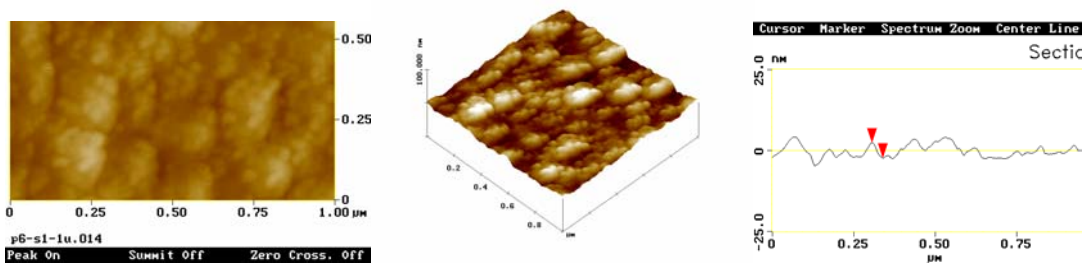
A1、550°C H₂:100 (Ni 1 nm) Rms 0.866 nm



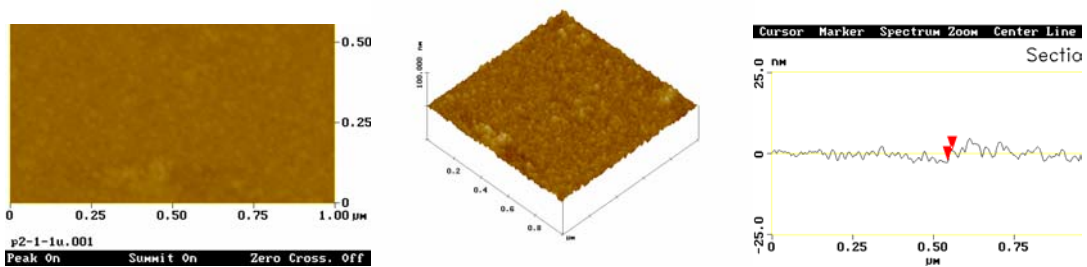
B1、550°C H₂:200 (Ni 1 nm) Rms 3.433 nm



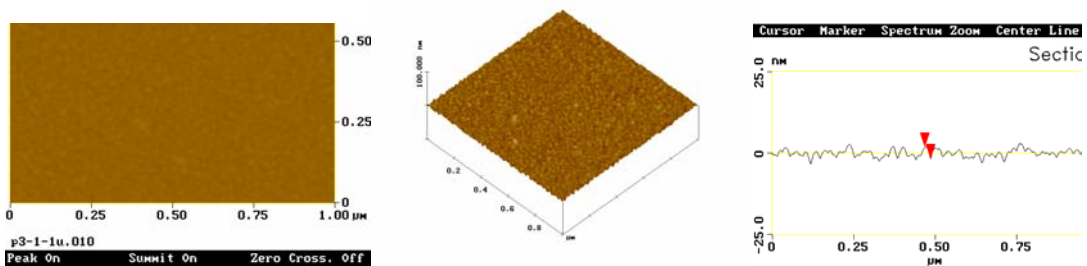
C1、550°C H₂:300 (Ni 1 nm) Rms 2.720 nm



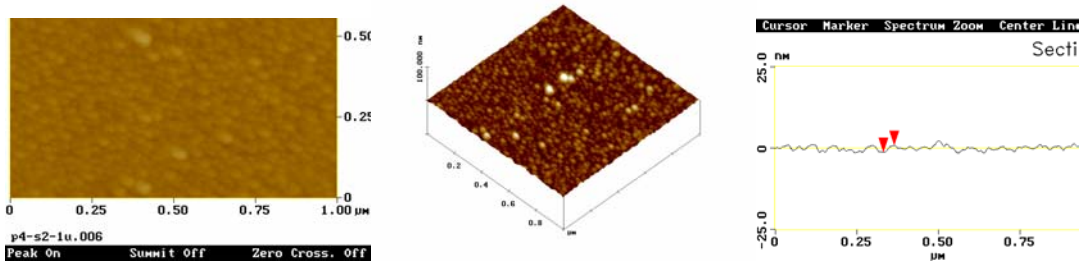
D1、600°C H₂:100 (Ni 1 nm) Rms 1.532 nm



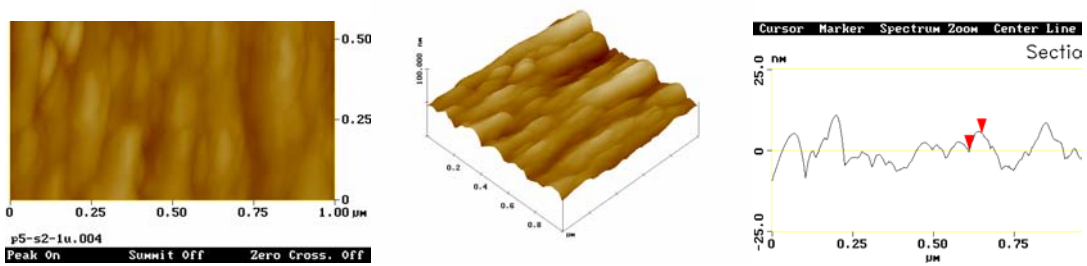
E1、600°C H₂:200 (Ni 1 nm) Rms 1.037 nm



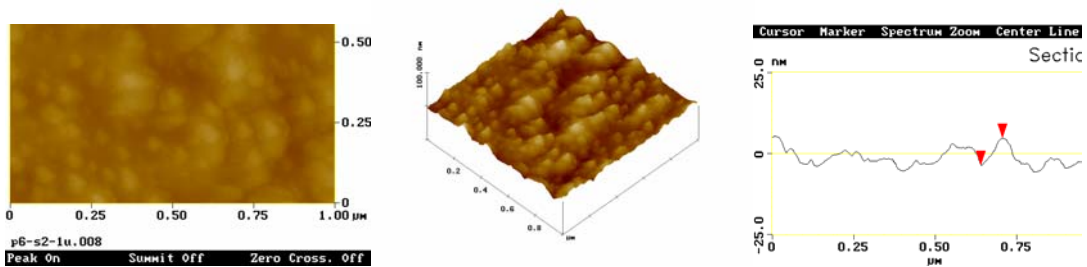
A2、550°C H₂:100 (Ni 5 nm) Rms 0.904 nm



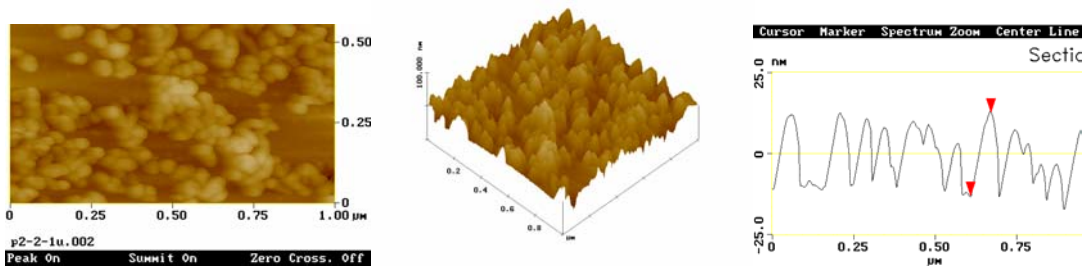
B2、550°C H₂:200 (Ni 5 nm) Rms 5.438 nm



C2、550°C H₂:300 (Ni 5 nm) Rms 3.146 nm



D2、600°C H₂:100 (Ni 5 nm) Rms 8.813 nm



E2、600°C H₂:200 (Ni 5 nm) Rms 5.690 nm

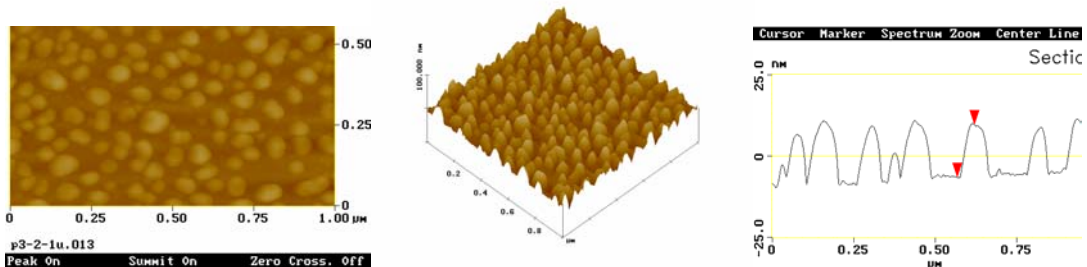
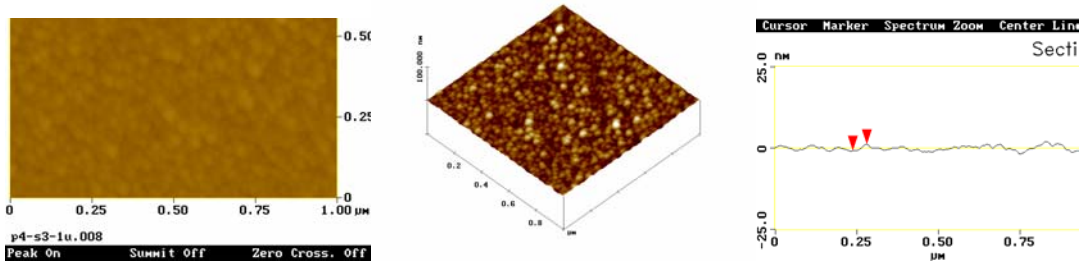
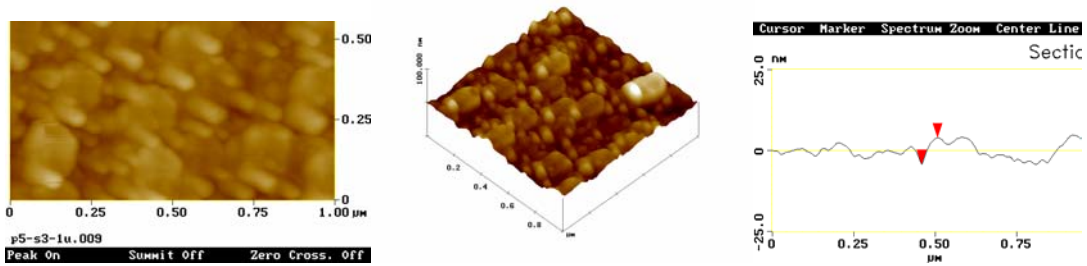


圖 4-2 各製程試件 2 AFM 圖面

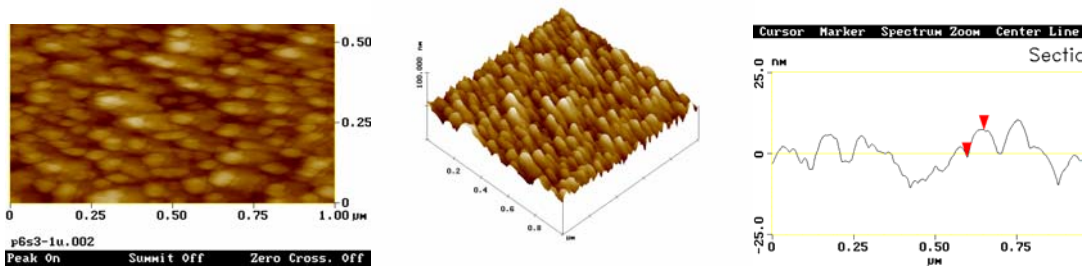
A3、550°C H₂:100 (Ni 7 nm) Rms 0.700 nm



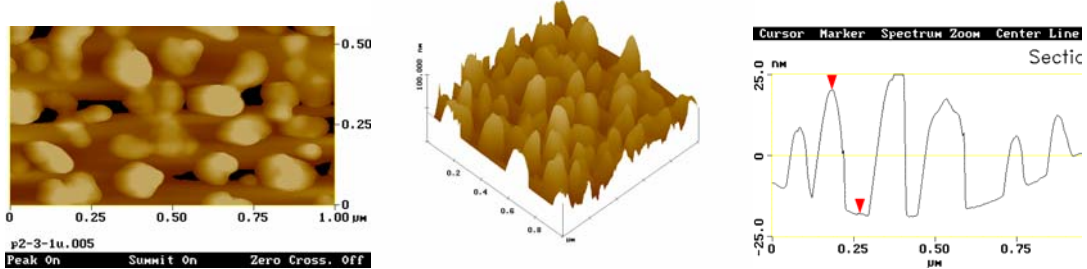
B3、550°C H₂:200 (Ni 7 nm) Rms 3.274 nm



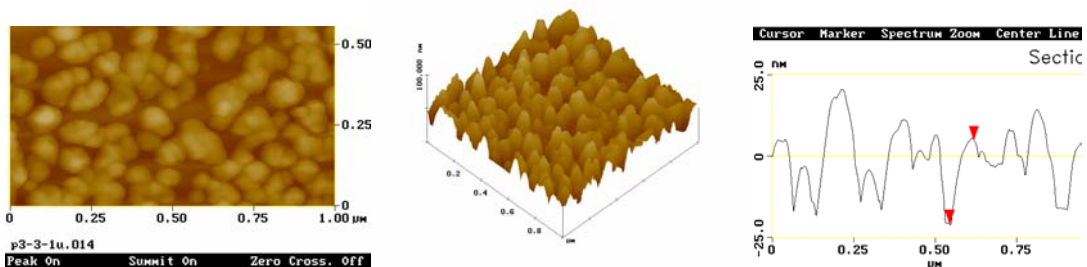
C3、550°C H₂:300 (Ni 7 nm) Rms 4.318 nm



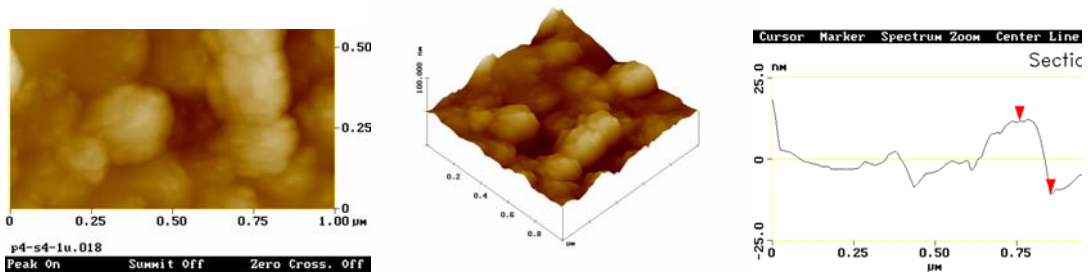
D3、600°C H₂:100 (Ni 7 nm) Rms 15.532 nm



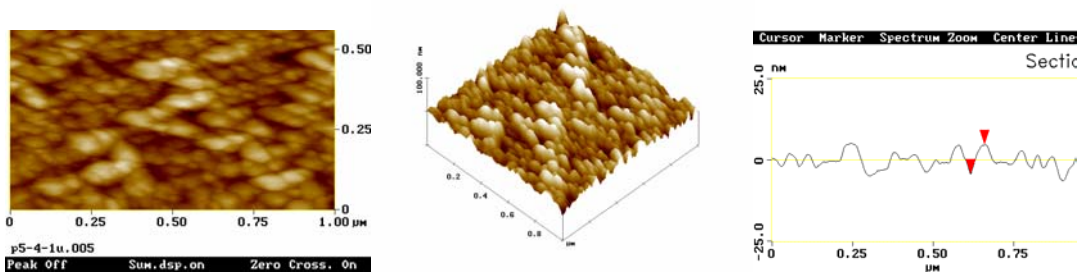
E3、600°C H₂:200 (Ni 7 nm) Rms 9.175 nm



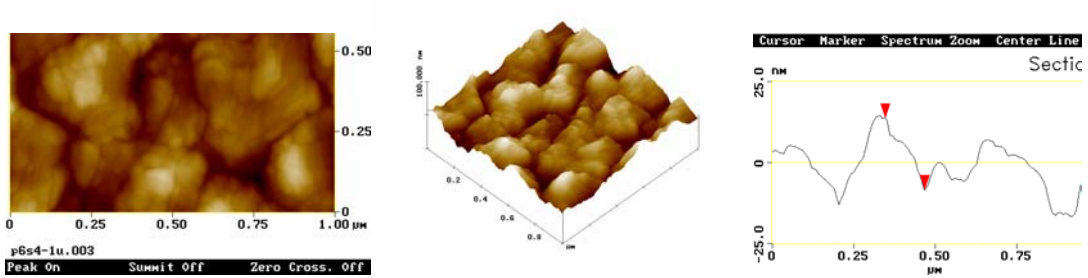
A4, 550°C H₂:100 (Ni 7 / TiN 20 nm) Rms 5.554 nm



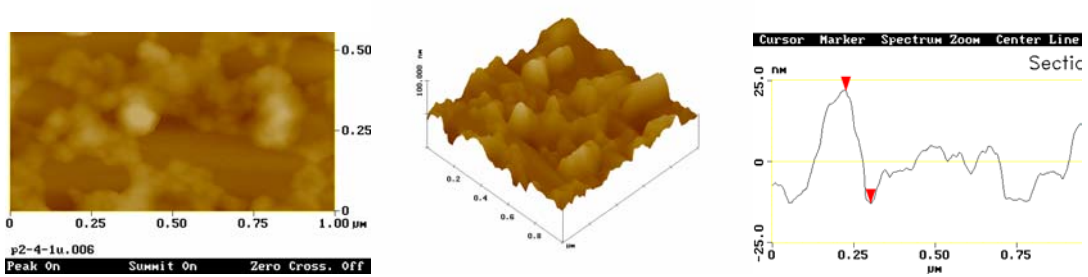
B4, 550°C H₂:200 (Ni 7 / TiN 20 nm) Rms 4.900 nm



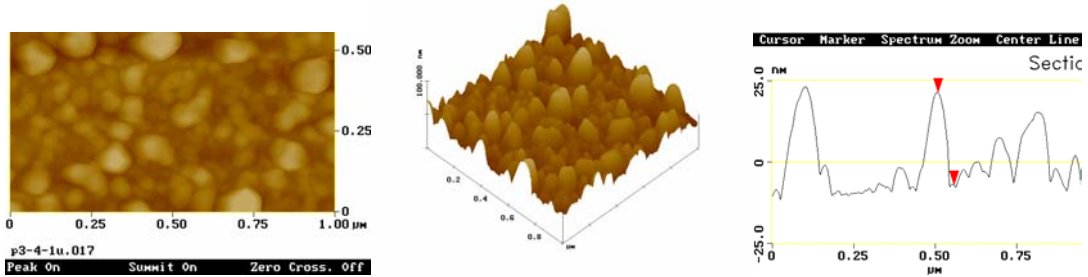
C4, 550°C H₂:300 (Ni 7 / TiN 20 nm) Rms 5.951 nm



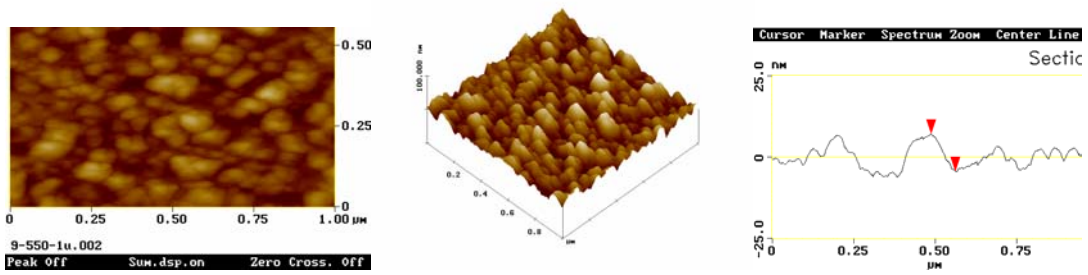
D4, 600°C H₂:100 (Ni 7 / TiN 20 nm) Rms 7.927 nm



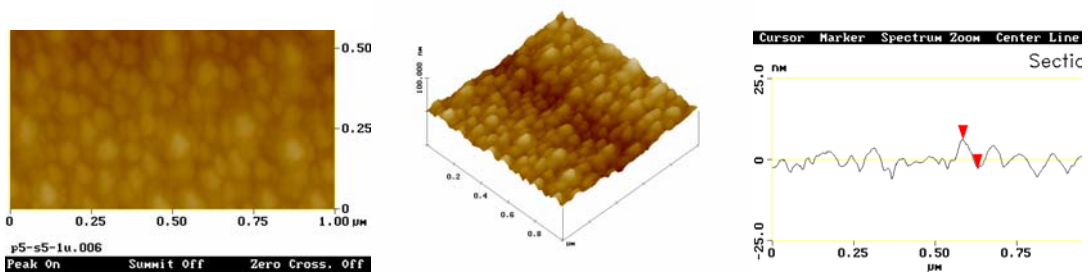
E4, 600°C H₂:200 (Ni 7 / TiN 20 nm) Rms 8.888 nm



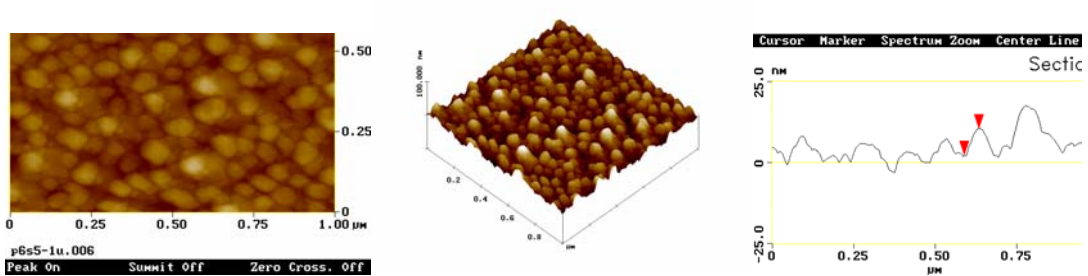
A5、550°C H₂:100 (Ni 7 / TaN 10 nm) Rms 4.700 nm



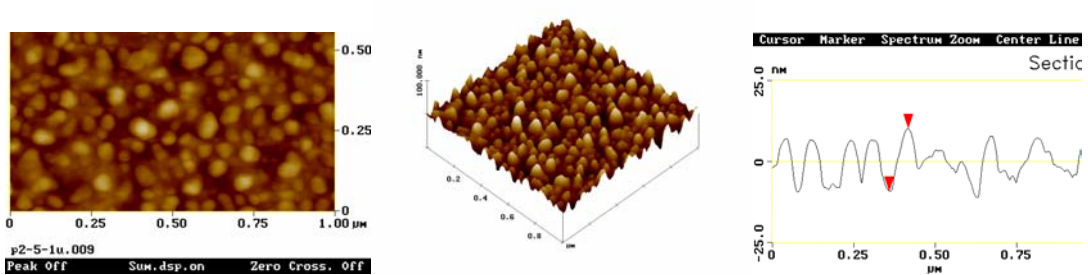
B5、550°C H₂:200 (Ni 7 / TaN 10 nm) Rms 3.711 nm



C5、550°C H₂:300 (Ni 7 / TaN 10 nm) Rms 3.376 nm



D5、600°C H₂:100 (Ni 7 / TaN 10 nm) Rms 4.933 nm



E5、600°C H₂:200 (Ni 7 / TaN 10 nm) Rms 5.764 nm

