

第四章 實驗結果與討論

4.1 不同電漿處理觀察

比對同實驗室的研究人員杜俊豪同學，做了前處理的製程研究的結果來參考。再以現行 300W CF_4 與 300W CF_4/O_2 分別於試片上進行電漿處理，可由圖表當中，得知奈米碳管經電漿處理後長度與趨勢變化有顯著的表現，相對的碳管結構幾乎完全被破壞；以一般在SEM下觀察到之碳管表面型態，其實質的差異為碳管表面非晶質碳及雜質原子；經電漿處理後整體變的較為潔淨，而雜質原子也因電漿處理後而消失，如表 4.1。



經由掃描式電子顯微鏡(SEM)可以明顯的測出表面試片的結果，圖 4.1 為經氫電漿前處理後試片的表面。圖 4.2 為利用原子力顯微鏡(AFM)觀察試片經氫電漿前處理後之表面形貌，掃描的尺寸面積為 $9\mu\text{m}^2$ ，同樣可看到鎳觸媒層經過氫電漿前處理後亦呈現島狀結構層。穿透式電子顯微鏡(TEM)圖 4.3 為試片經氫電漿前處理後之TEM圖，提供更為明確的島狀化證據，同時可觀察到觸媒島狀顆粒之粒徑並不均勻。

4.2 不同緩衝層上成長奈米碳管

前處理完成後試片以微波電漿化學氣相(MP-CVD)沈積法來成長碳管，製程溫度為 550°C ，成長時氫氣與甲烷為製程氣體，其流量比例為 4:1，電漿功率為 800W，甲烷氣體由於電漿解離提供碳源成長碳管，如表 4.1 說明。由圖 4.4 所示為掃描式電子顯微鏡(SEM)觀察試片成長耐米碳管後之 SEM 圖，可觀察到基材上成長之奈米碳管整體管徑與長度較大，但成長奈米碳管之密度以及準直性為最佳。

4.3 奈米碳管電漿後處理現象觀察

由於考量到電漿處理後對奈米碳管的影響，為了方便觀察變化，因此選擇以試片所成長之奈米碳管為控制組試片。利用電漿輔助化學氣相沈積(PE-CVD)之 CF_4 電漿以及 CF_4/O_2 混合電漿分別進行處理 3、5、10 分鐘後，取出試片進行分析如下所述，電漿處理參數如表 4.3 所示。

4.3.1 掃描式電子顯微鏡(SEM)表面與縱切面分析之結果

由圖 4.5 與圖 4.6 得知，分別為奈米碳管在經 CF_4 電漿處理前後之表面觀察，在經過處理 3、5、10 分鐘後碳管表面形貌以及長度並無明顯改變，可觀察到碳管表面部份雜質顆粒在經過 CF_4 電漿處理後消失，碳管表面整體上變的較為潔淨。

經由 SEM 圖 4.6 與圖 4.7 得知，分別為奈米碳管在進行 CF_4/O_2

混合電漿處理前後之表面觀察，可觀察到在處理 3 分鐘後長度由原本 5 μm 減 4.1 μm ，5 分鐘後長度為 1.2 μm ，10 分鐘後長度為 0.8 μm 。繼續處理 5~10 分鐘後碳管的結構幾乎完全被破壞，和一般 SEM 觀察到之碳管表面型態有很大的差異。將奈米碳管經 CF_4 、 CF_4/O_2 電漿處理後長度的變化以及趨勢。如圖 4.14 及針對時間與反應氣體的分析條件如表 4.4。

4.3.2 傅利葉轉換紅外線分析儀(FTIR)鍵結能量分析之結果

透過 FTIR 的分析過程中，可由圖 4.15 為碳管經 CF_4/O_2 電漿處理後之 FTIR 分析圖，於 1089 cm^{-1} 出現 C-O 鍵結之波峰，在 1233 cm^{-1} 出現 C-F 鍵結之波峰，可推測碳管與電漿解離之 CF_4 與 O_2 產生官能基；並且可明顯判別在 10min 時產生分子團。

4.3.3 X 光光電子能譜儀 (XPS)電子能量鍵結分析之結果

將解離的氟原子作分析，在 XPS 對應下，清楚了解 CNTs 對氣體吸附的靈敏性，X 光光電子能譜儀量(XPS)量測奈米碳管於不同的氣體氣氛下，對於碳管表面產生的氣體鍵結能之變化，足以印證奈米碳管對於氣體感測之靈敏性質，圖 4.16 所示。經由 XPS 反應而成的光電效應，驅使被激發的光電子或原子；進而出現於環境之中。其中較為活躍的原子以及元素，也會透過儀器的偵測過程中被表現出來。

CF₄氣體反應，透過XPS圖表可觀察到原始的坡峰訊號走向，並無多大的變動，以3~10min區間中可以明顯的看到原子的能量鍵結。呈現一個SHIFT的位移情況，所以本身並無多大的變化，圖4.18所示。

4.3.4 熱脫附光譜儀(TDS)熱脫附分析之結果

實驗中發現TDS與對碳的脫附量較無法清楚偵測全貌，圖4.17所示。主要目的CF₄/O₂混合氣體解離情況讓成份式CF₄+CO₂被有效的解離成CF₄→4F+CO₂。因此可以成立CNTs的表面層量少，是因為碳原子的影響。將解離的碳原子再作分析，發現圖表所反應的六角環鍵結變化由XPS分析CONTENT呈現出SHIFT的圖形波動，即可得知實驗數據，所選出的CNTs對於表面鍵結有所影響，請見圖4.18所示。另外從鍵結能量強度推出成份式隨著電漿的處理而飽和，狀態持續3~5分鐘，如圖4.19所示。

將解離的氧原子作分析，發現初始狀態下的鍵結與最後結束的鍵結情況是不一樣的，反觀；在這個實驗的環境下，其它的數值也有局部的差異，如圖4.20與圖4.21所示。

F-O混合鍵結的情況特別在5min有兩個波峰往高束縛方向，代表在此有發生熱脫附明顯的情況，由圖4.22所示。可觀察到F-O混合原子鍵結在3min時為初始蝕刻現象所以無明顯反應，而10min則

為過度蝕刻並完全破壞碳管的結構。

F-C 混合鍵結，因 C 原子化學特性，他會使 CNTs 的表面層的量變少，在 5min 也發現脫附的情況，由圖 4.23 得知。以 F-C 混合原子鍵結在起始時皆為初期的水氣反應，無明顯熱脫附反應。

C 原子在 CF_4 在 XPS 的分析圖，由圖 4.24 得知。C 原子比對控制組的鍵結數據，呈現出一個位移的情況；而在 10min 時的鍵結是最強的。

O 原子在 CF_4 的電漿下的分析圖，圖 4.25 為未將原子做個別分析的分析圖。O 原子在 CF_4 的電漿下的分析圖，圖 4.26。只有做 2~10min 的鍵結分析，結果發現發生鍵結的反應異常，列為注意的數據。C 原子在 CF_4 的電漿下由圖 4.27 得知，C 原子在反應生成皆無明顯的情況，在 3~10min 同樣產生為位移的現象。

4.4 電漿處理對碳管表面現象之影響

碳管在經過電漿後處理後其結構破壞的程度，以 CF_4/O_2 電漿的反應程度為最強，最後為 CF_4 電漿。由 SEM 的觀察，在減短碳管長度以適當的 O_2 電漿處理為最佳， CF_4/O_2 電漿蝕刻性太過強烈，甚至連矽基板都有被轟擊，而 CF_4 電漿則對於碳管的長度不會造成任何影響。一般來說元素氧化力大小為 $\text{F} > \text{O} > \text{N}$ ，因此碳管長度的變化經過 O_2 電漿處理後

就會變得較為大，而比較同樣的CF₄電漿碳管長度沒有變化，推測是由於C-F之鍵能約為 497 kJ/mole，O-O鍵為 142 kJ/mole，比較起來在同樣電漿功率下CF₄解離的數量會較少，因此和碳管的反應也會較為不明顯。但在CF₄/O₂電漿由於有O₂氣體會使得CF₄的解離率提升[50]，在充滿O和F的環境下其蝕刻的行為變的很強烈，許多半導體製程的基台中均使用這樣的混合電漿；作為清理反應腔的方法。

電漿處理後，碳管結構的破壞情形和長度變化相同為CF₄/O₂最強接著分別為CF₄電漿。不管是何種氣體之電漿在處理 3 分鐘後碳管品質均有提升的效果，推測由於成長碳管後之碳管表面通常會吸附非晶質碳以及少許其他雜質，因此少許的電漿處理是可以將這些污染去除，使碳管表面更加潔淨，在去除碳管表面雜質後解離的電漿才開始蝕刻碳管。再藉由FTIR之分析提供碳管表面之鍵結，碳管長度有變化的試片上均可以探測到與電漿反應的證據。

4.5 結構中奈米碳管與電漿後處理結果

在整片成長之奈米碳管經電漿後處理確實可以達到減短長度，前述實驗結果提供以 O_2 之電漿處理為較理想。因此，在碳管於結構中成長後以 200W之 O_2 電漿進行後處理。形貌，可以觀察到碳管的確減短，且長度與孔深差不多，表面之粗糙度大幅的減低。

以目前使用 CF_4/O_2 電漿對CNTs成長做分析，如圖 4.8 與圖 4.9 所示。在經過 5min的電漿作用後，可以透過SEM與TEM的圖表看到在碳管的壁層上產生了蝕刻的現象，如圖 4.10 與圖 4.11 所示。最後處理時間到 10min後可以藉由SEM與TEM圖表一窺究竟，可全然發到碳管本身已完全破壞，如圖 4.12 與圖 4.13 所示。



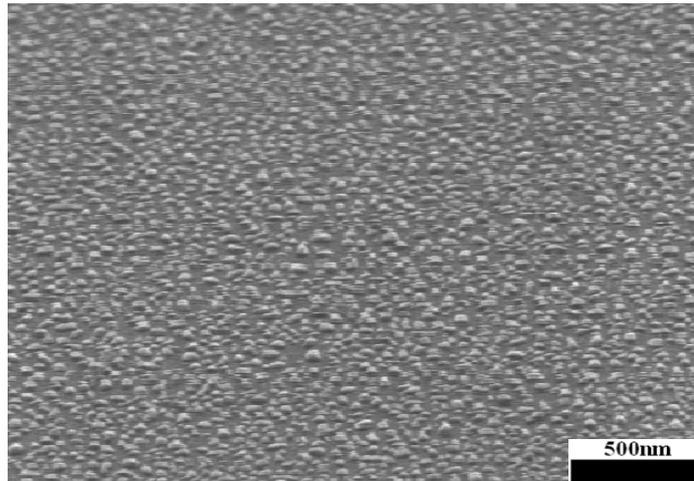


圖 4.1 試片經氫電漿前處理後之掃描式電子顯微鏡圖

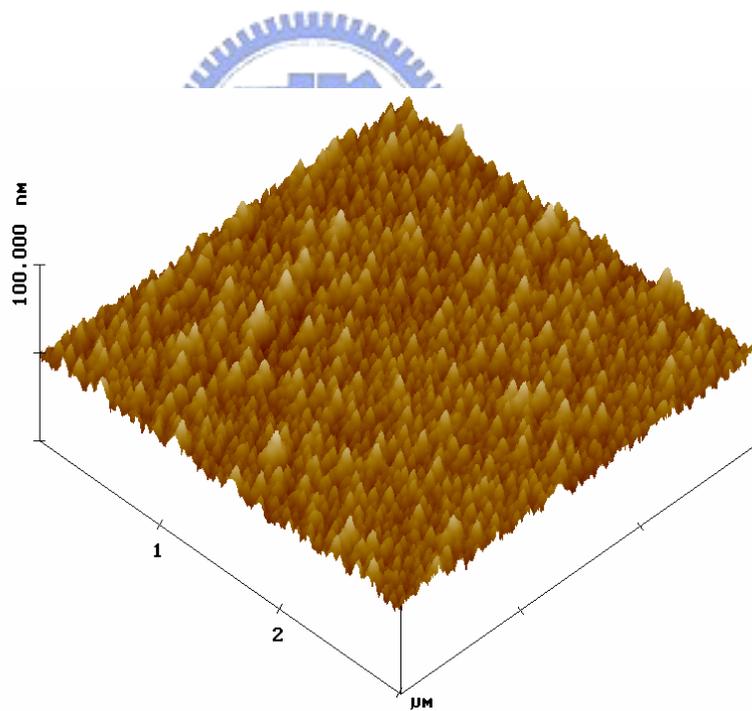


圖 4.2 試片經氫電漿前處理後之原子力顯微鏡圖

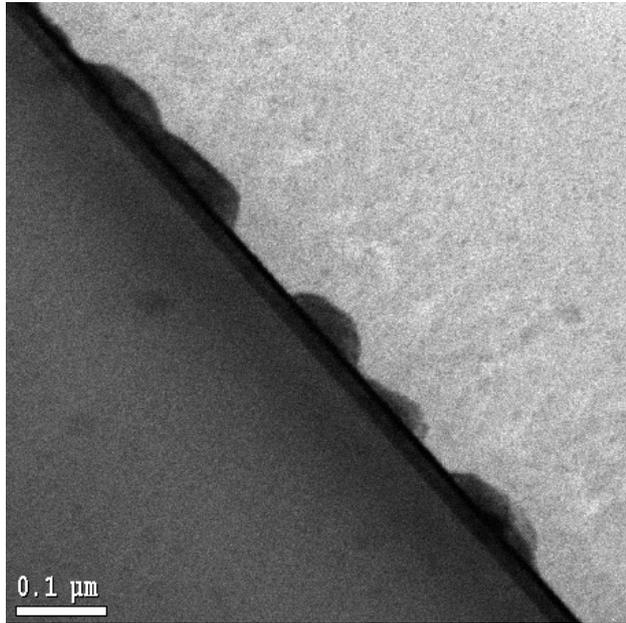


圖 4.3 試片表面經氫電漿處理後之 TEM 圖

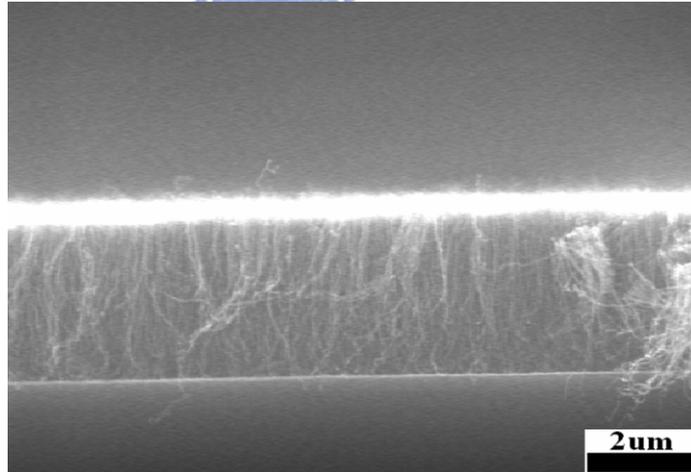


圖 4.4 試片成長奈米碳管後之掃描式電子顯微鏡圖

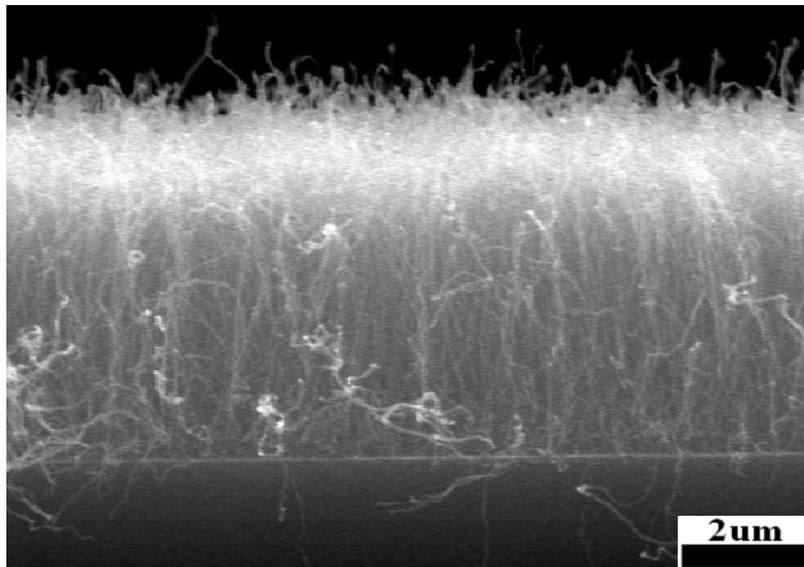


圖 4.5 CF_4 與 CF_4/O_2 電漿處理前奈米碳管表面形貌

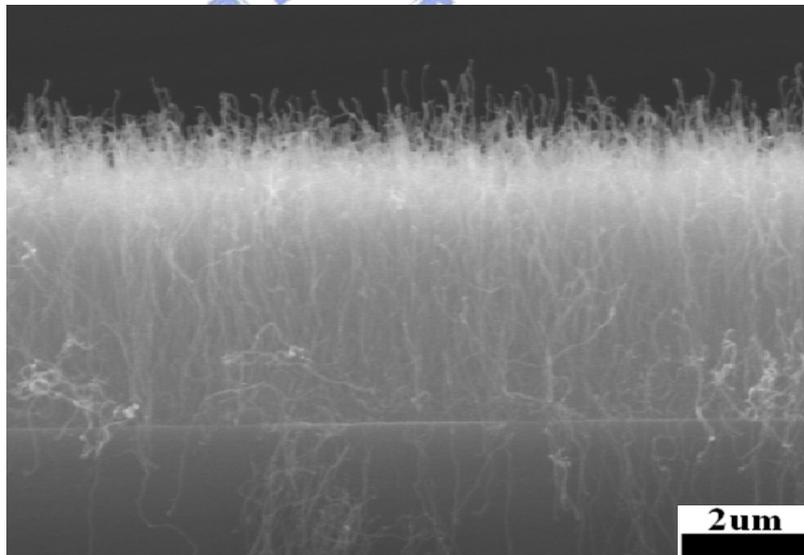
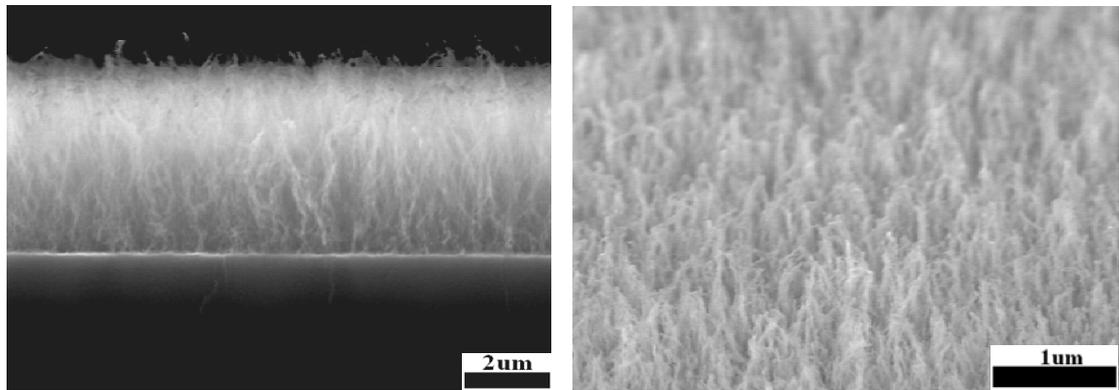
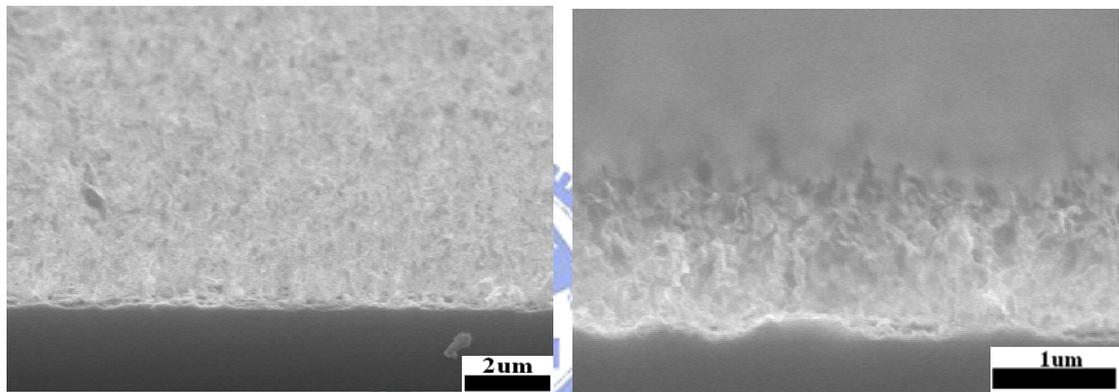


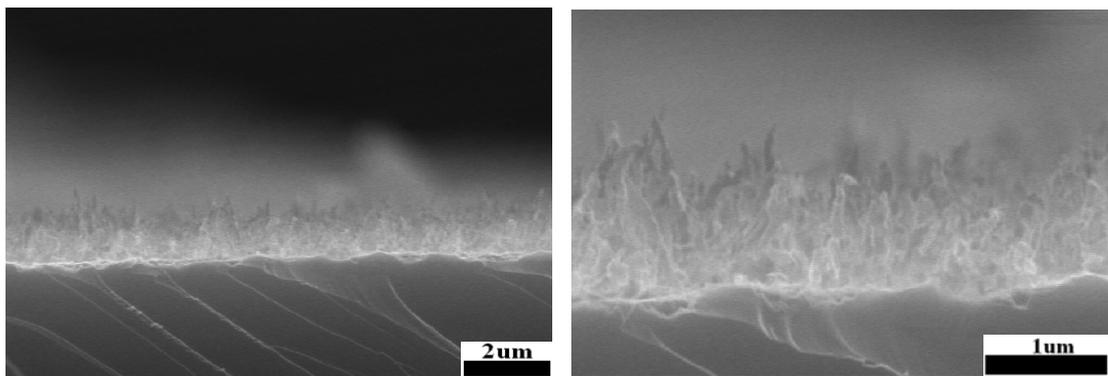
圖 4.6 CF_4 電漿處理後奈米碳管表面形貌



(a)2min



(b)5min



(c)10min

圖 4.7 奈米碳管在不同時間於 300W 之 CF_4/O_2 電漿處理後表面形貌

(a)2min (b)5min (c)10min

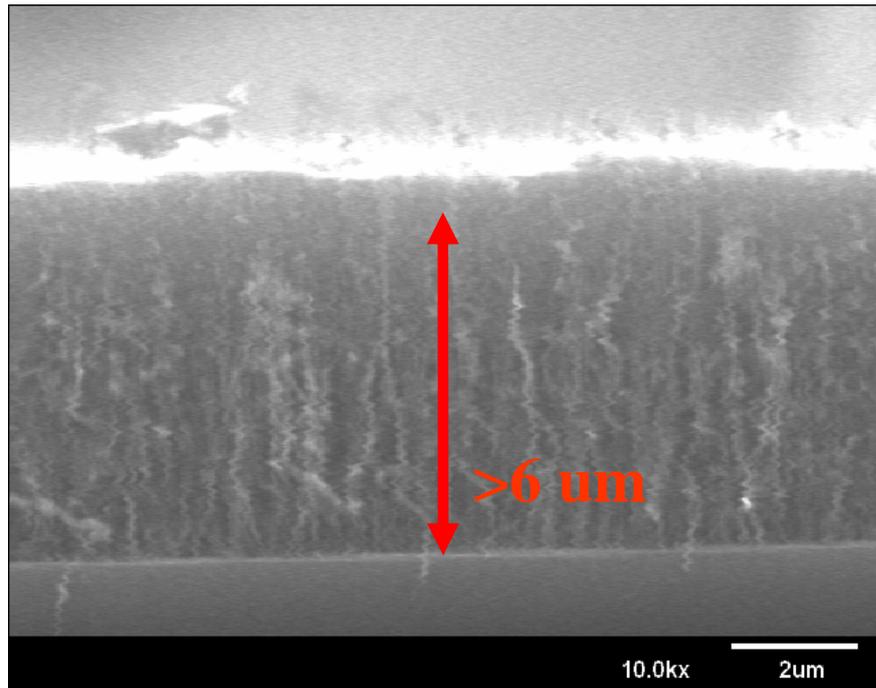


圖 4.8 CF_4/O_2 電漿處理後表面蝕刻形貌

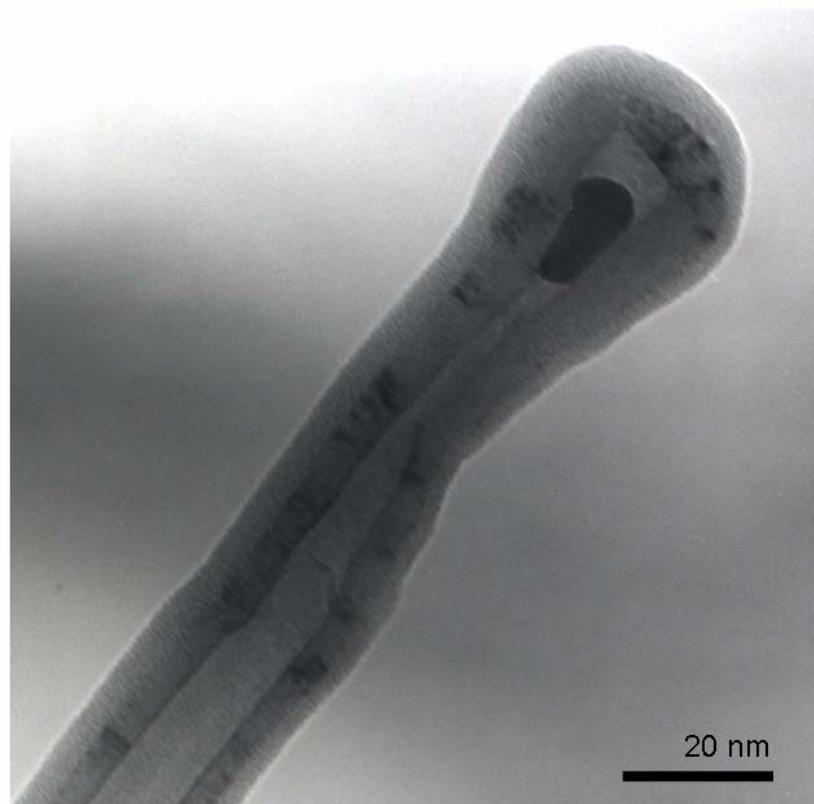


圖 4.9 CF_4/O_2 電漿處理後表面蝕刻-20nm

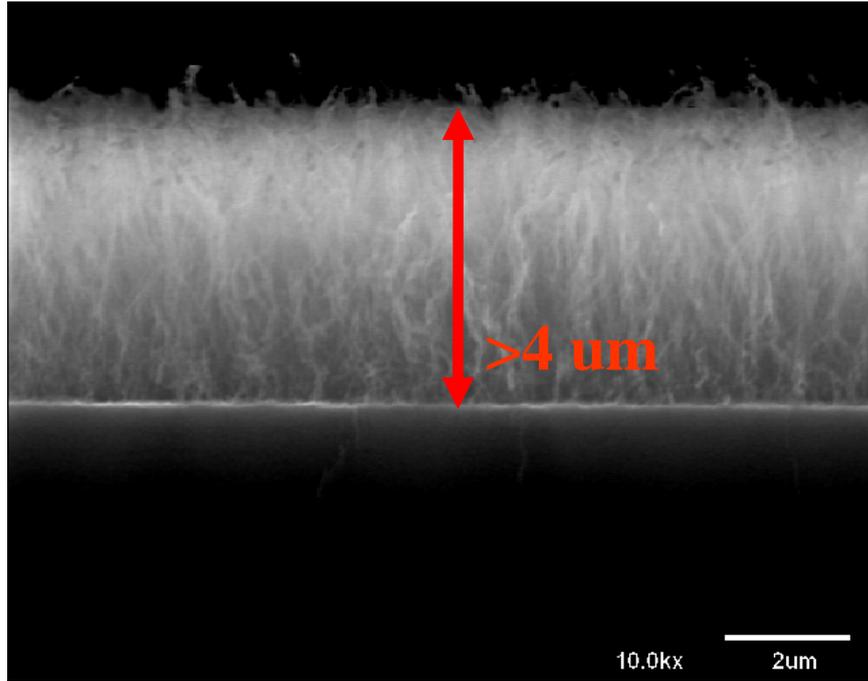


圖 4.10 CF_4/O_2 電漿處理後表面蝕刻形貌-5min



圖 4.11 CF_4/O_2 電漿處理後表面蝕刻形貌-5min-20nm

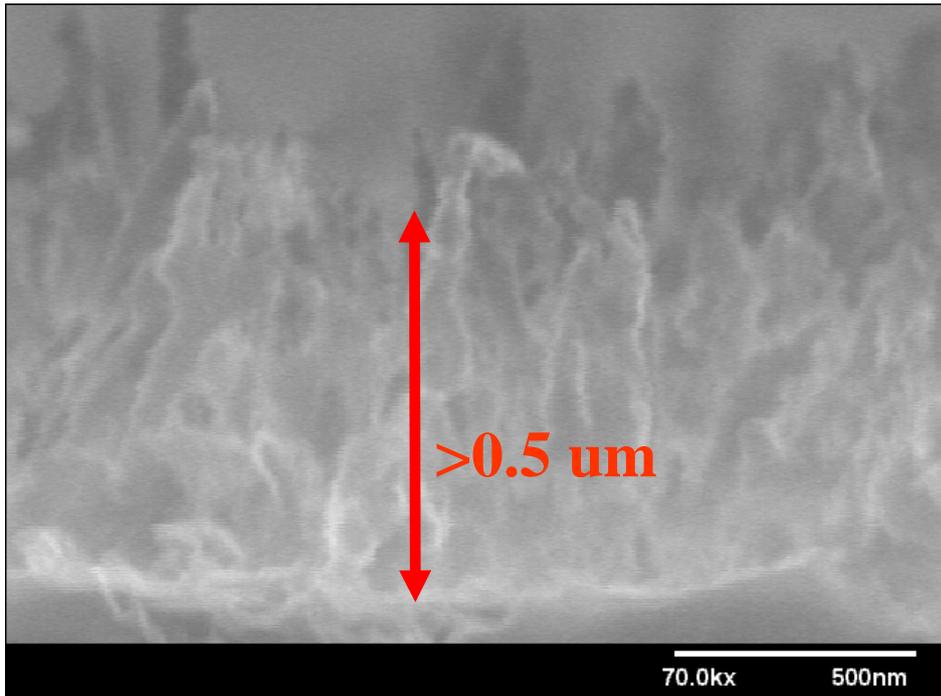


圖 4.12 CF₄/O₂電漿處理後表面蝕刻形貌-10min



圖 4.13 CF₄/O₂電漿處理後表面蝕刻形貌-10min-20nm

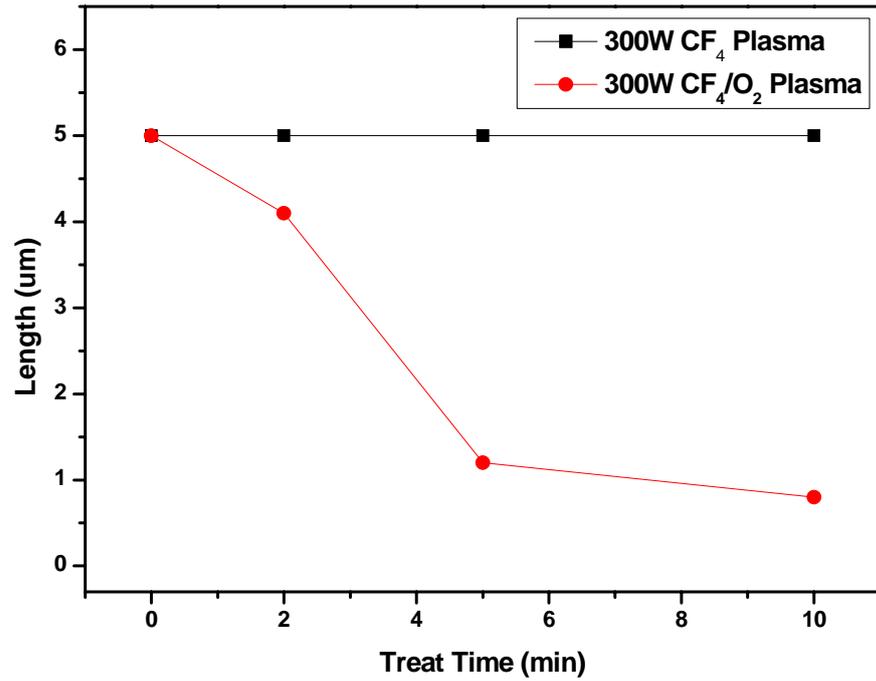


圖 4.14 奈米碳管經CF₄與CF₄+O₂電漿處理後長度變化

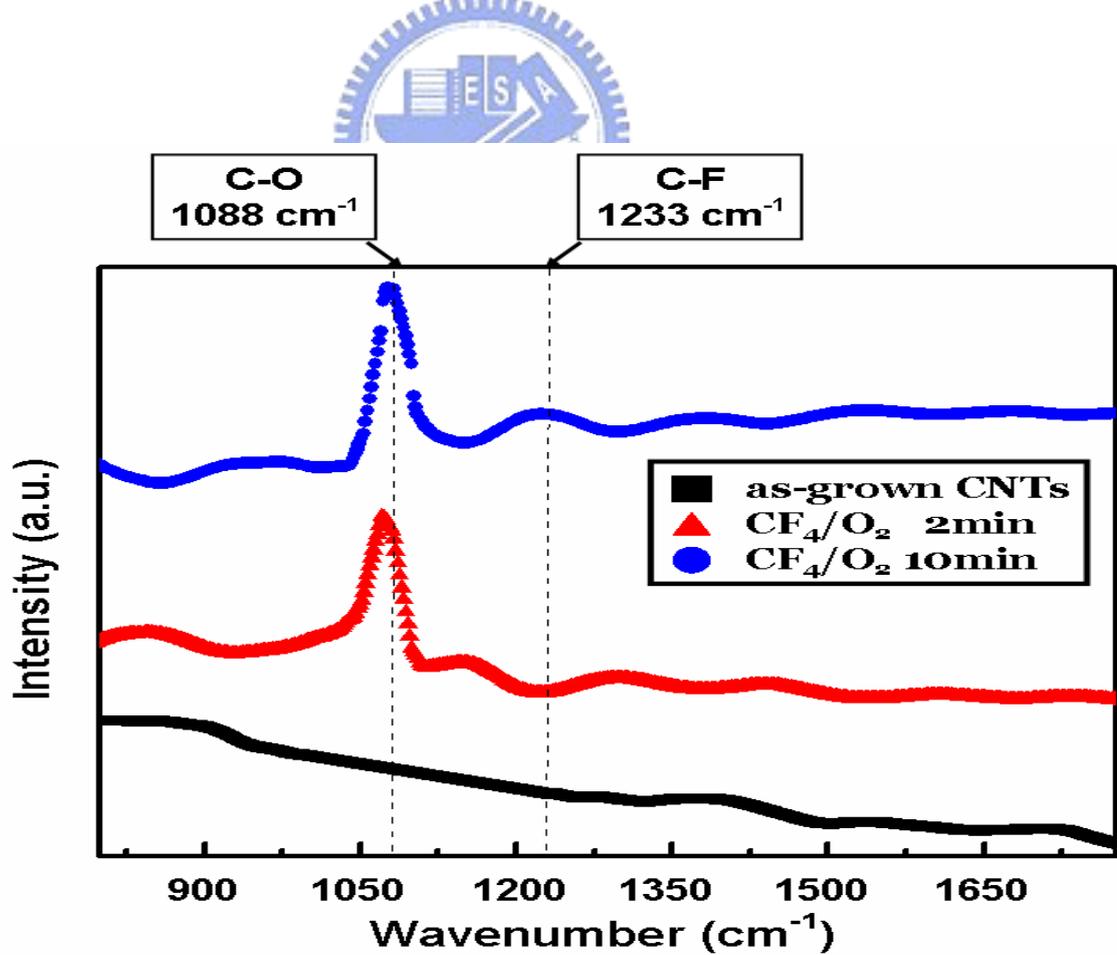


圖 4.15 奈米碳管經CF₄/O₂電漿處理後之FTIR分析圖

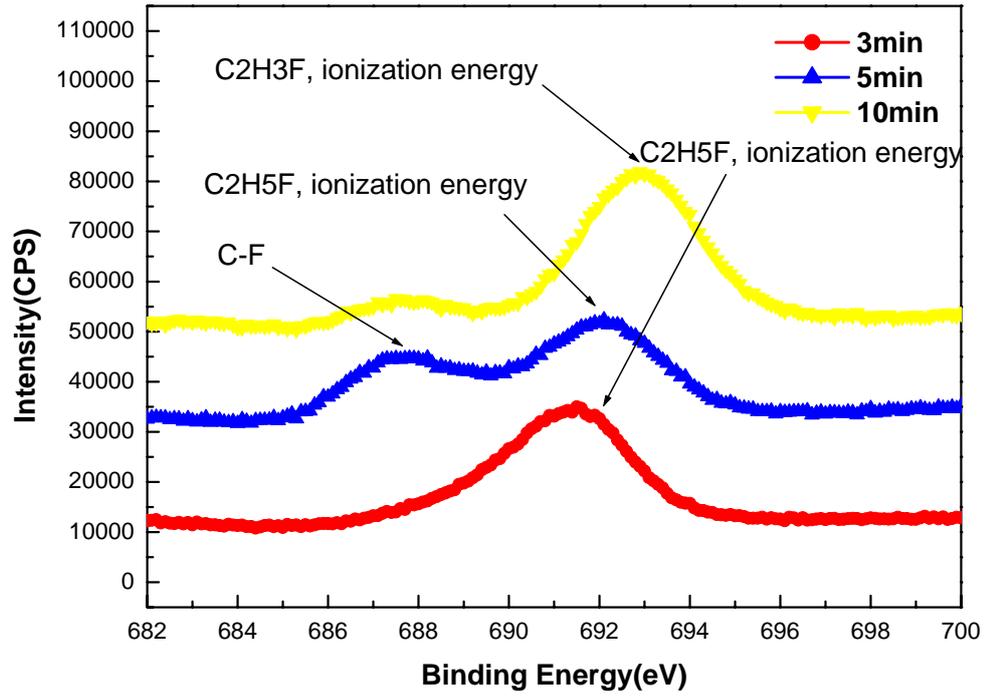


圖 4.16 氟原子在 XPS 的分析曲線圖

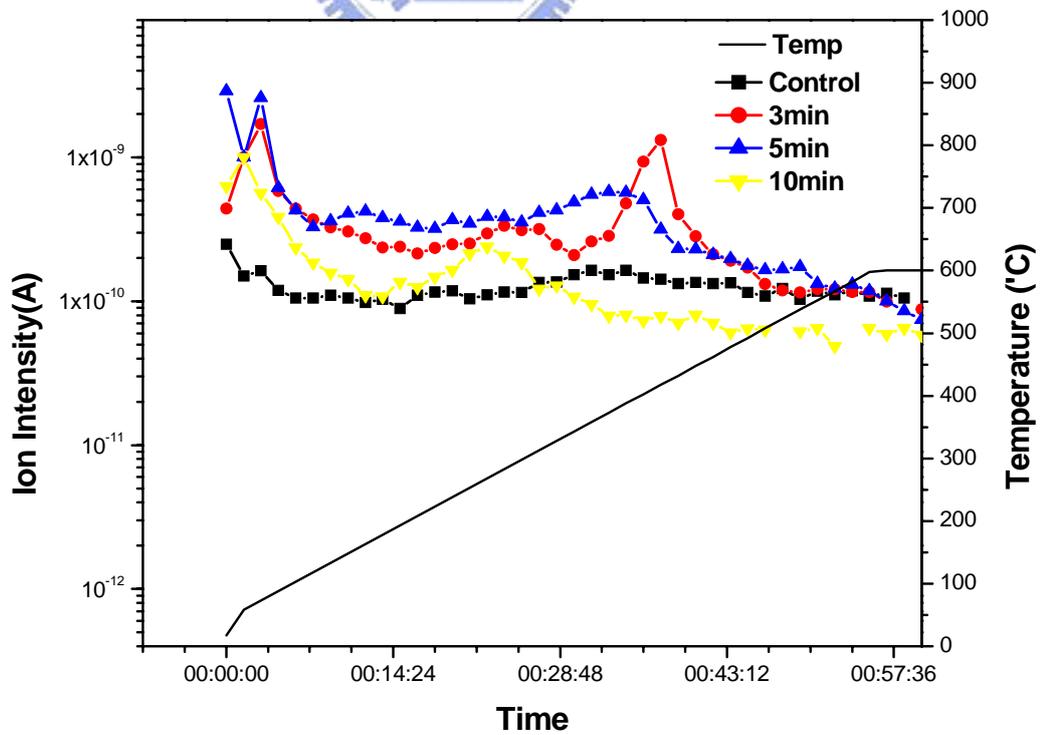


圖 4.17 氟原子在 TDS 的分析曲線圖

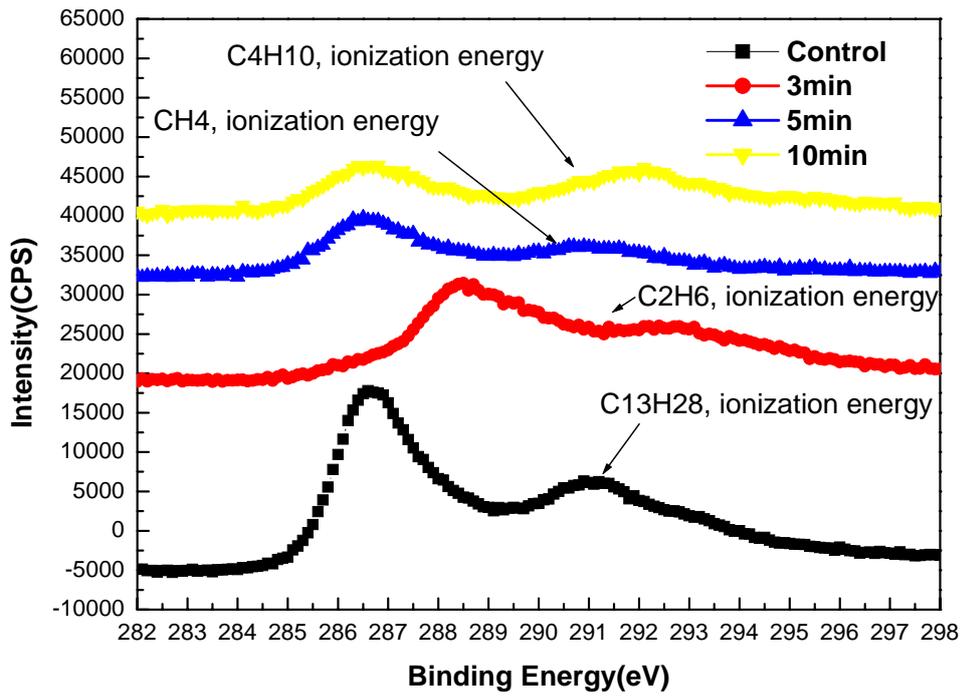


圖 4.18 碳原子在 XPS 的分析曲線圖

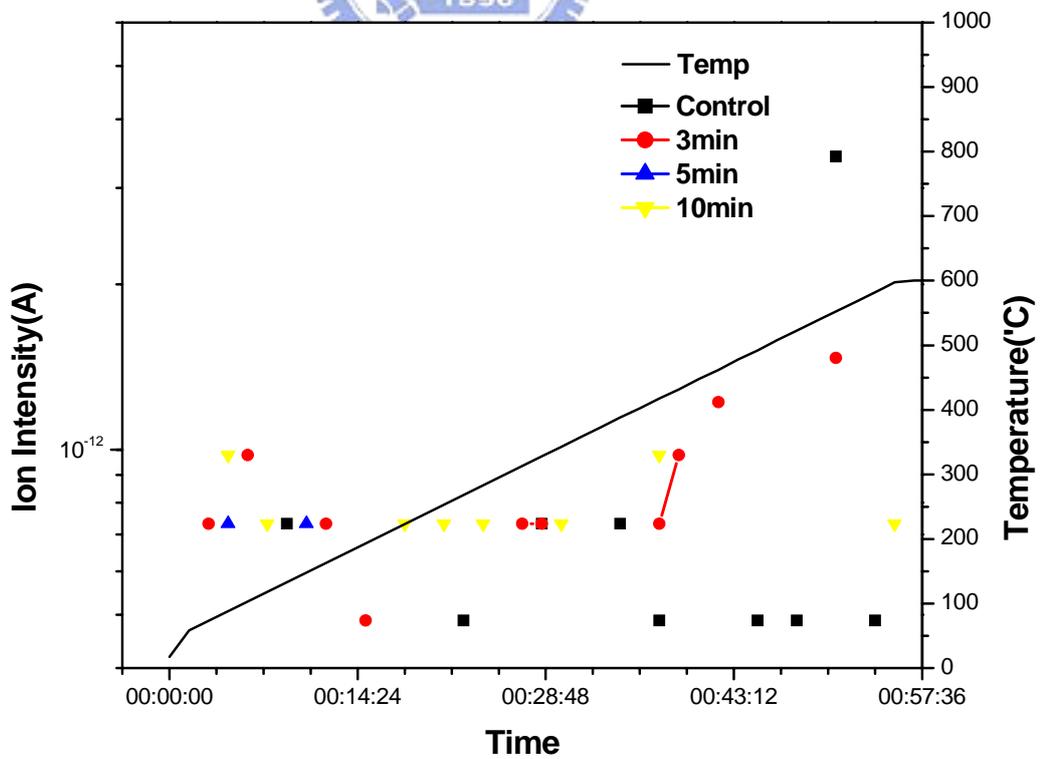


圖 4.19 碳原子在 TDS 的分析曲線圖

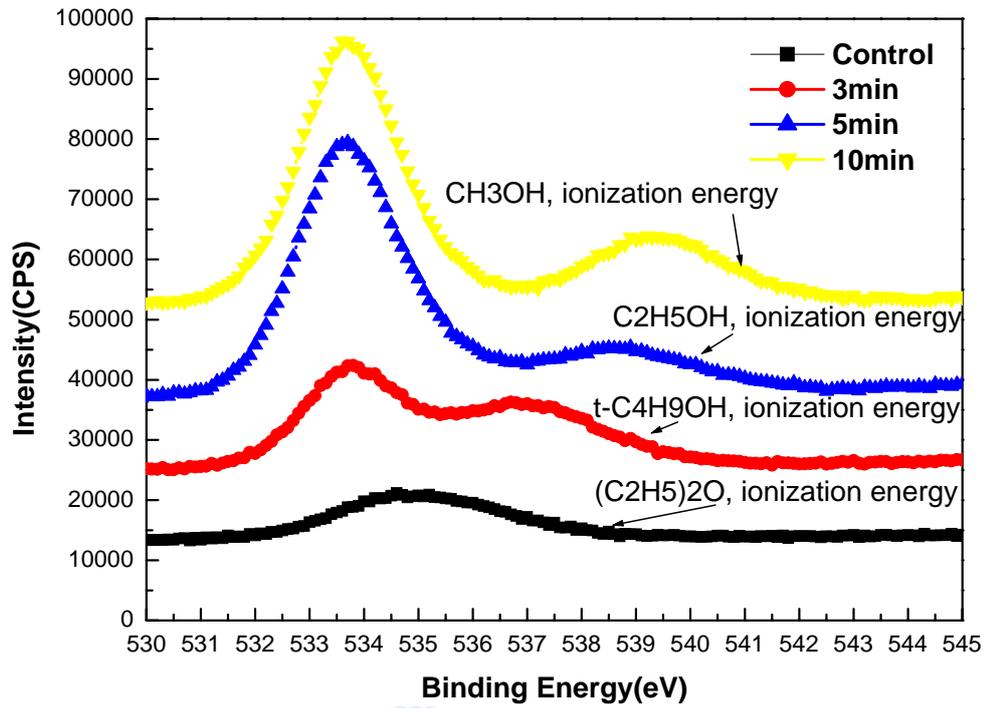


圖 4.20 氧原子在 XPS 的分析曲線圖

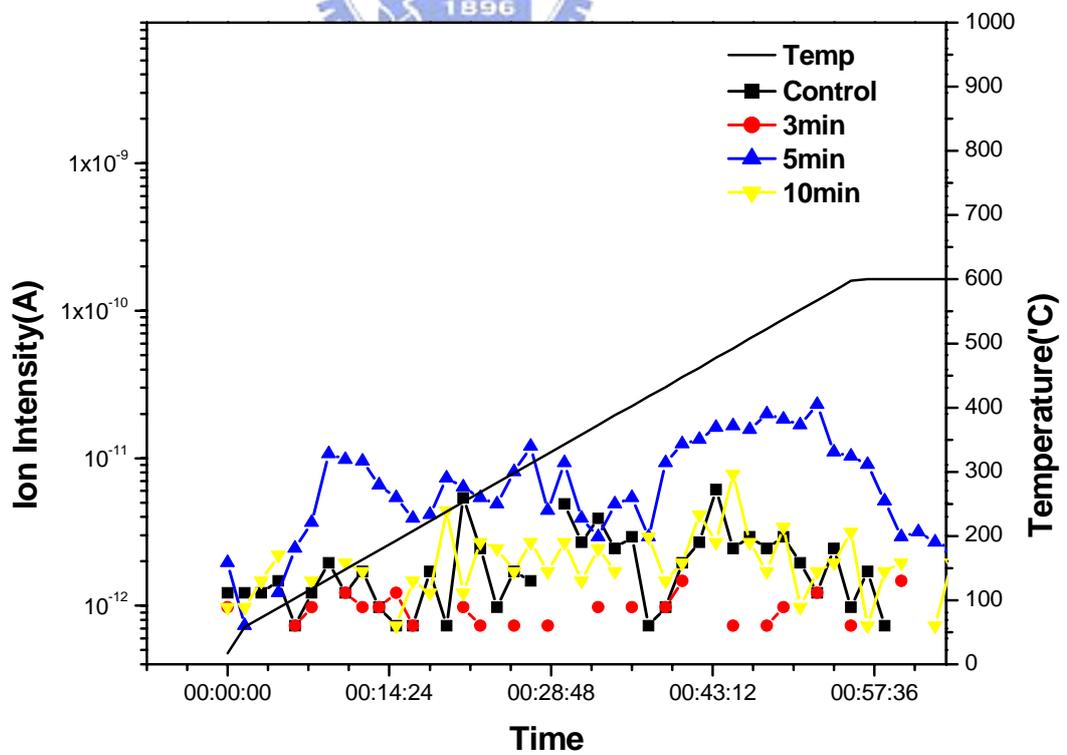


圖 4.21 氧原子在 TDS 的分析曲線圖

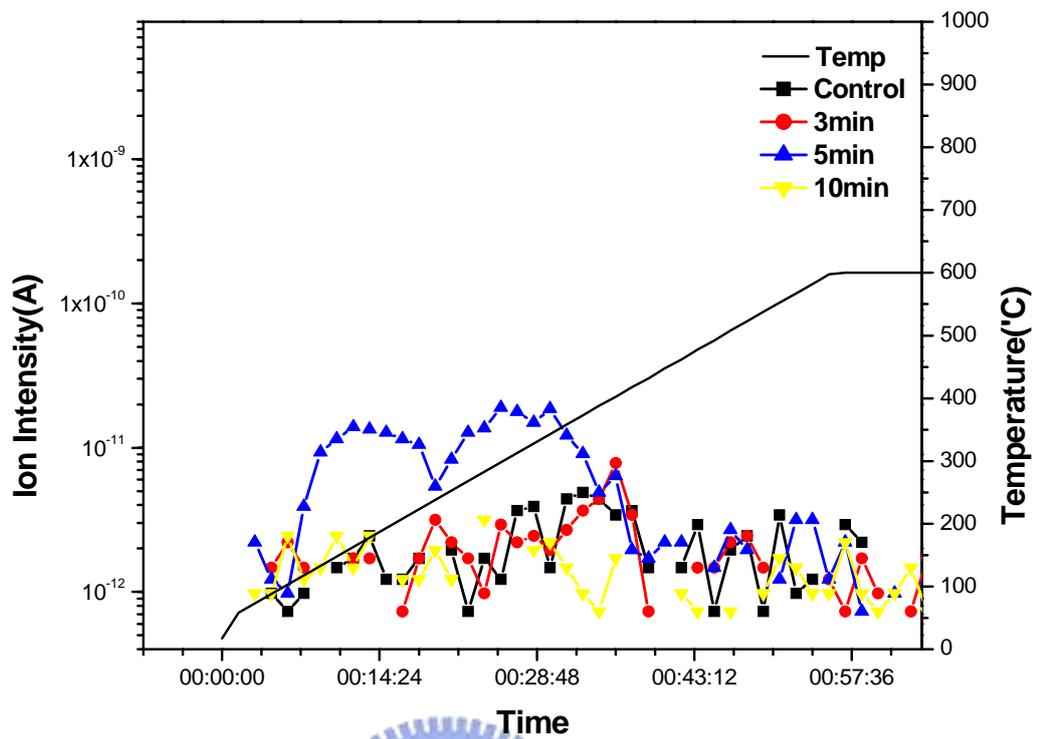


圖 4.22 F-O 原子在 TDS 的比較分析圖

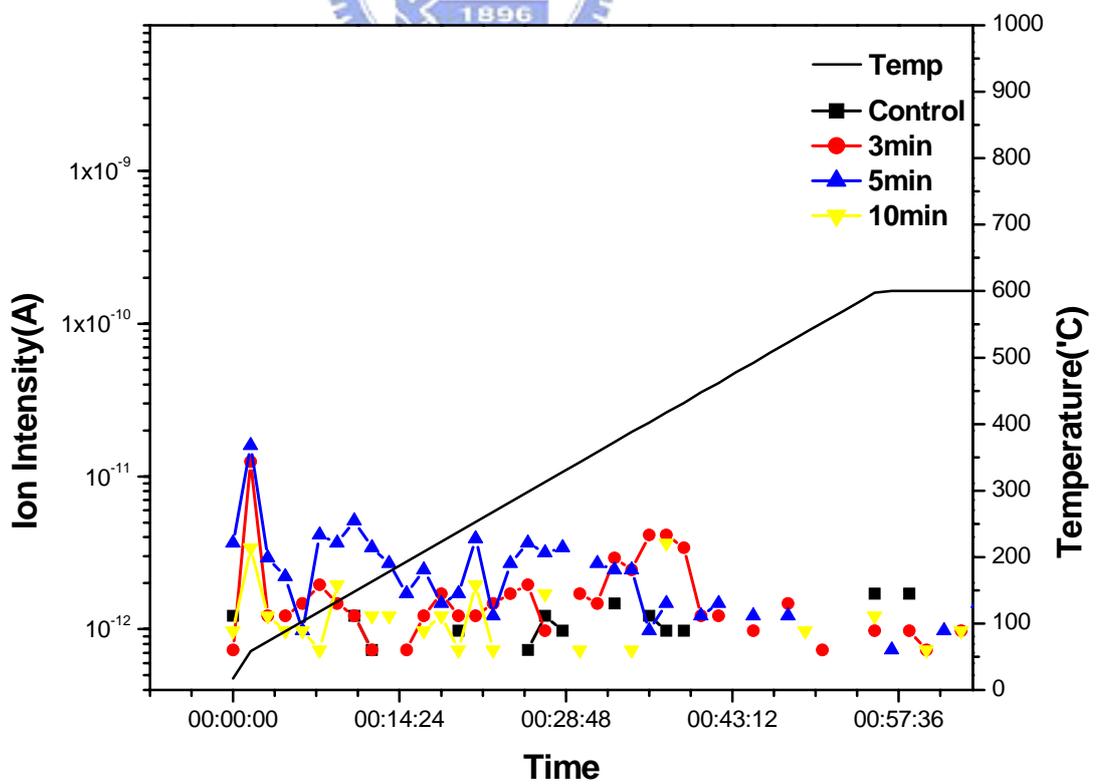


圖 4.23 F-C 原子在 TDS 的比較分析圖

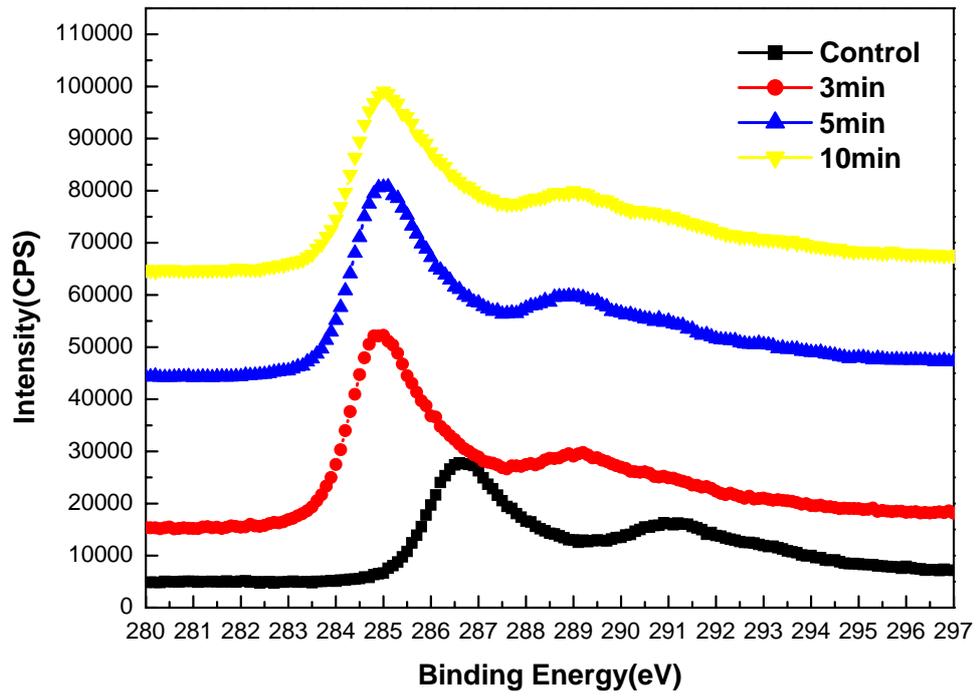


圖 4.24 C原子在CF₄的XPS的比較分析圖

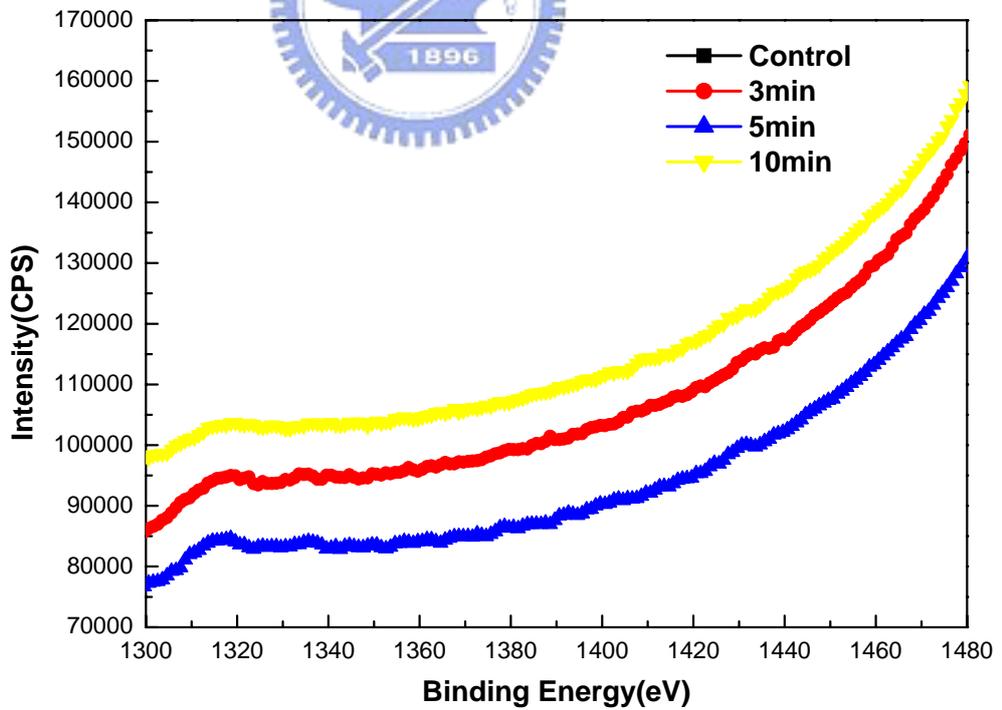


圖 4.25 CF₄- O₂-All的比較分析圖

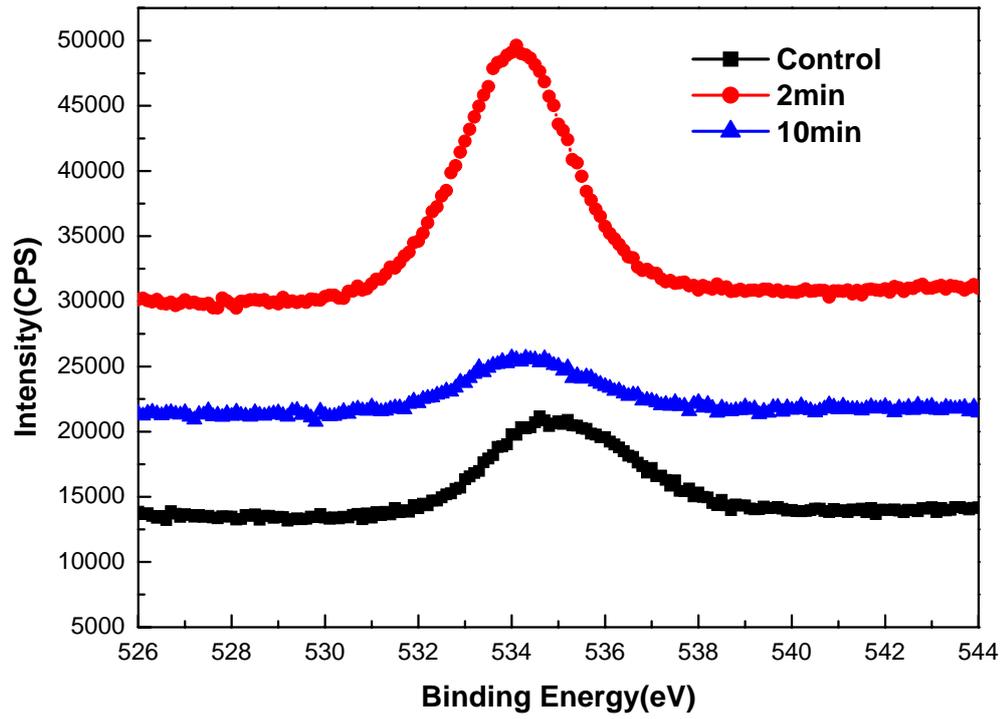


圖 4.26 CF₄-O 的比較分析圖

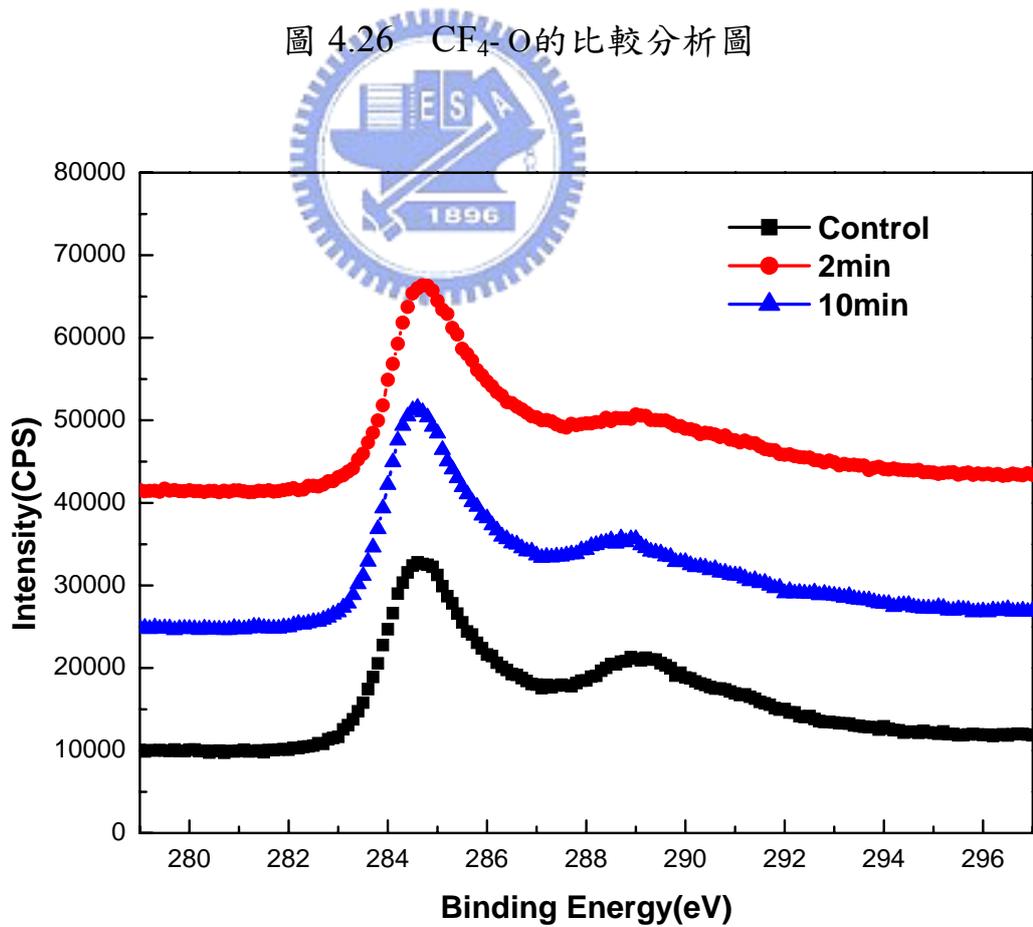


圖 4.27 CF₄-C 的比較分析圖

表 4.1 前處理與奈米碳管成長試片編號表

| 緩衝層厚度 | 觸媒厚度 | 整體結構 |
|----------|--------|---------------------------|
| TiN 200Å | Ni 70Å | Ni(70Å)/TiN(200Å)/Si sub. |

表 4.2 前處理後試片表面平均粒徑表

| 整體結構 | 前處理後試片平均粒徑(nm) |
|---------------------------|----------------|
| Ni(70Å)/Si sub. | 3.75 |
| Ni(70Å)/TiN(200Å)/Si sub. | 4.69 |

表 4.3 電漿後處理參數表

| 電漿氣體 | 電漿功率(W) | 基板溫度(°C) | 電漿處理時間(min) |
|---------------------------------|---------|----------|-------------|
| CF ₄ | 300 | 300 | 3/5/10 |
| CF ₄ +O ₂ | 300 | 300 | 3/5/10 |

表 4.4 CF₄與CF₄/O₂電漿處理後碳管長度變化整理表

| 電漿氣體 | 電漿功率(W) | 處理時間(min) | 長度(μm) |
|---------------------------------|---------|-----------|--------|
| — | As-CNT | 0 | 5 |
| CF ₄ | 300 | 3 | 5 |
| CF ₄ | 300 | 5 | 5 |
| CF ₄ | 300 | 10 | 5 |
| CF ₄ /O ₂ | 300 | 3 | 4.1 |
| CF ₄ /O ₂ | 300 | 5 | 1.2 |
| CF ₄ /O ₂ | 300 | 10 | 0.8 |