

東海大學電機工程學系
碩士論文

P 型巴克紙改質成
N 型紙之製程方法探討

**Study on processes to modify P-type
buckypaper to N-type paper**

研究生：何元程

指導教授：劉日新 博士

中華民國 105 年 12 月

誌謝

在論文完成之際，首先要感謝我的指導教授 劉日新博士以及 苗新元博士，給予我許多寶貴的意見與指導並在我論文迷失方向時提點與引導我向前的方向，雖然充滿挫折與迷惘但最終完成論文，讓我在這段學習的過程中受益良多，僅此致最深之謝忱，提攜勉勵之情，畢生永難忘懷。

在研究的過程中，感謝劉日新教授在我家裡發生事情時能夠讓我隨時回家處理並給予幫助，使我在家務與學習之間有最佳的平衡點，使得本論文可以完成。還要感謝學長喵哥總是耐心地與我討論解答我的困惑，並以自身的經驗給予我更多不同的想法，當然還有同窗好友易昇互相打氣勉勵，學弟慶銘、冠宇及彥霖除了在幫忙實驗也陪我一同打鬧，實在是人生中珍貴的回憶。

最後，感謝我的家人，謝謝你們在這些年來給予我支持與鼓勵，並容忍我多半年的研究，尤其要感謝我的母親，沒有您我也不會唸研究所度過這充實的兩年半，還有姑姑在我遇到困難與挫折時總是陪伴著我。僅以本文獻給我敬愛的家人及關心我的人，感謝你們在我人生旅途中的感動與關懷，謝謝。

摘要

本研究為了將奈米碳管(Carbon Nanotubes, CNTs)優異的電學特性表現在巨觀環境下,利用將奈米碳管做成懸浮液並經過真空過濾法製作成奈米碳管紙(Buckypaper, BP)。實驗中,為了改變奈米碳管紙的載子型態由 P 型改變為 N 型,將奈米碳管紙分別嘗試噴灑磷酸溶液或是(磷矽玻璃)PSG 溶液兩種含磷的摻雜溶液,而後再分別使用高溫擴散或是電漿輔助載子植入兩種製程改質方法。

第一種為採取傳統的退火熱擴散的方式進行改質,在退火改質中,我們多設計了一組旋轉塗佈 PSG 溶液的實驗,以探討摻雜濃度對奈米碳管紙的電性變化。以真空度 5×10^{-5} torr、 400°C 、2 小時退火塗佈 PSG 溶液之樣品,再以霍爾量測確認此退火條件下,樣品之摻雜表面載子型態轉變為 N-type,而未摻雜之另一表面則維持在 P-type,並且載子濃度隨塗佈次數增加而上升,在載子遷移率方面,也符合因電子的有效質量較小所以 $\mu_n > \mu_p$ 。另外,將噴灑摻雜溶液的樣品置於 5×10^{-2} torr 的石英管中,分別以 400°C 、 500°C 、 600°C 退火,發現樣品載子型態均維持在 P-type,作為對照,將噴灑摻雜溶液的樣品以真空度 5×10^{-5} torr、 400°C 退火發現,只有磷酸溶液的樣品載子型態變為 N-type。綜合以上,可發現退火確實可將磷擴散至奈米碳管中,而載子型態發生轉變的溫度與真空度有密切關係,其中又以磷酸溶液

更容易磷擴散，若要使 PSG 溶液產生磷擴散，則需要高濃度的摻雜。

第二種改質製程方式為電漿輔助載子植入，將噴灑摻雜溶液的奈米碳管紙以氫氣離子進行不同功率及時間的改質，發現只要提供足夠的電漿功率以及處理時間，均可使奈米碳管紙的載子型態轉變為 N-type，其中與退火實驗中一樣，以摻雜磷酸溶液的樣品比利用 PSG 溶液更容易使載子型態轉變，但是樣品在長期放置在大氣下經過幾天後，其載子型態又會逐漸恢復到 P-type，可見電漿改質並無法使磷與奈米碳管形成鍵結，達到永久性載子型態的目的。

從所有的實驗樣品來看，其載子遷移率均較低，原因是奈米碳管紙的結構非長程有序地排列，載子在移動時，必須跨越碳管之間的位能障，且奈米碳管紙還有容易氧化及受大氣中雜質侵擾，影響其電性的問題，但是若能有效控制碳管品質及排列，奈米碳管紙就更有機會製作成元件加以應用。

關鍵字：奈米碳管、巴克紙、熱擴散、射頻電漿

Abstract

In this study, in order to utilize the electrical characteristic of a single CNT in the macroscopic environment, the suspension of CNTs was filtrated and it was made as a sheet-like bulk material, called buckypaper (BP). In the experiment, in order to change the carrier type of buckypaper from P-type to N-type, buckypaper were respectively sprayed with phosphoric acid solution or PSG (phosphosilicate glass) Solution, and then the use of high-temperature diffusion or plasma-assisted carrier implanted, this two process modification methods were performed.

The first method is the traditional way of thermal diffusion for material modification. In the annealing, we have additionally designed spin-coating PSG solution experiments to discussion the electrical variety of BP due to the doping concentration. The sample of spin-coating PSG solution was annealing at 400°C for 2 hours in a vacuum of 5×10^{-5} torr, then Hall effect measurement confirms that the carrier type of doped sample surface has changed to N-type, while the other undoped side is maintained at the P-type, in the such annealing condition. And the carrier concentration increases with the increase in the layer number of coating. The carrier mobility, also meet the effective mass of the electron is small so $\mu_n > \mu_p$. In addition, the sample were sprayed with doping solution in a vacuum of 5×10^{-5} torr of a quartz tube, then annealing at 400°C、500°C and 600°C, but the sample carrier type was found to be maintained at the P-type. As a contrast, the samples were annealing in a vacuum of 5×10^{-5} torr and 400°C. Only the sample sprayed with the

phosphoric acid solution carrier type was changed to N-type. Based on the above, it can be found that the annealing can diffuse phosphorus into the carbon nanotubes, and the temperature of the carrier type change is closely related to the vacuum degree. Among them, the phosphoric acid solution is more likely to diffuse phosphorus. For the PSG solution to produce phosphorus diffusion, a high concentration of doping is required.

The second modification process is plasma-assisted carrier implantation. The buckypaper sprayed with dopant solution are modified with argon ions at the different plasma power and times. It was found that the carrier type of the buckypaper can be changed to N-type as long as sufficient plasma power and processing time. Similar to the annealing experiment, it is easier to change the carrier type of the sample doped with the phosphoric acid solution than to use the PSG solution. However, after a long period of time in the atmosphere, the carrier type will gradually return to the P-type. It shows that plasma modification can't make phosphorus and carbon nanotubes to form a bond, and cannot permanently change the carrier type as a purpose.

From all experimental samples, the carrier mobility was low because the structure of the carbon nanotube paper was not in long-range order. The carrier must move across the potential energy barrier between the carbon nanotubes. Moreover carbon nanotube paper is also easy to oxidation and pollute by atmospheric impurities, affecting the electrical properties of the buckypaper. However, if the quality and arrangement of carbon nanotubes can be effectively controlled, buckypaper is more likely to be used as a component.

Keyword : Carbon nanotubes, Buckypaper, Thermal diffusion,

Radiofrequency plasma



目錄

第一章 緒論	1
1.1 前言	1
1.2 奈米碳管應用	3
1.3 研究動機與目的	4
第二章 文獻回顧	6
2.1 奈米碳管簡介	6
2.2 奈米碳管的電學特性	8
2.3 巴克紙(Buckypaper)簡介	9
2.4 氧氣對奈米碳管的影響	10
2.5 電漿處理對奈米碳管的影響	11
2.6 雷射處理對奈米碳管的影響	13
第三章 實驗架構與量測儀器介紹	14
3.1 實驗架構	14
3.2 實驗樣品製備	15
3.2.1 巴克紙的製備	15
3.2.2 含磷摻雜溶液製備	17
3.2.3 以退火系統輔助磷擴散摻雜奈米碳管紙	18

3.2.4 射頻電漿輔助磷摻雜奈米碳管紙	20
3.2.5 雷射輔助改質含磷奈米碳管紙	21
3.3 電性量測.....	23
3.3.1 四點量測.....	23
3.3.2 霍爾量測.....	26
3.4 場發射掃描式電子顯微鏡(FE-SEM)	29
3.5 能量頻譜散佈分析儀(EDS).....	30
第四章 實驗結果與討論.....	31
4.1 旋轉塗佈不同厚度 PSG 溶液.....	31
4.1.1 塗佈 PSG 溶液厚度對樣品之霍爾量測	31
4.1.2 塗佈不同厚度 PSG 溶液樣品之 SEM 及 EDS 分析	33
4.2 電漿輔助磷摻雜奈米碳管紙.....	38
4.2.1 電漿輔助磷摻雜奈米碳管紙之霍爾量測	38
4.2.2 電漿輔助磷摻雜奈米碳管紙之 SEM 及 EDS 分析	43
4.2.3 電漿樣品長期置於大氣下之載子型態量測	47
4.3 磷摻雜奈米碳管紙退火改質	49
4.3.1 以高溫爐管系統進行熱擴散之霍爾量測	49
4.3.2 以高真空腔體進行熱擴散之霍爾量測	52
4.3.3 高真空腔體熱擴散樣品之 SEM 及 EDS 分析.....	55

第五章 結果及未來發展.....	58
5.1 結論	58
5.2 未來發展.....	60
參考文獻.....	61



圖目錄

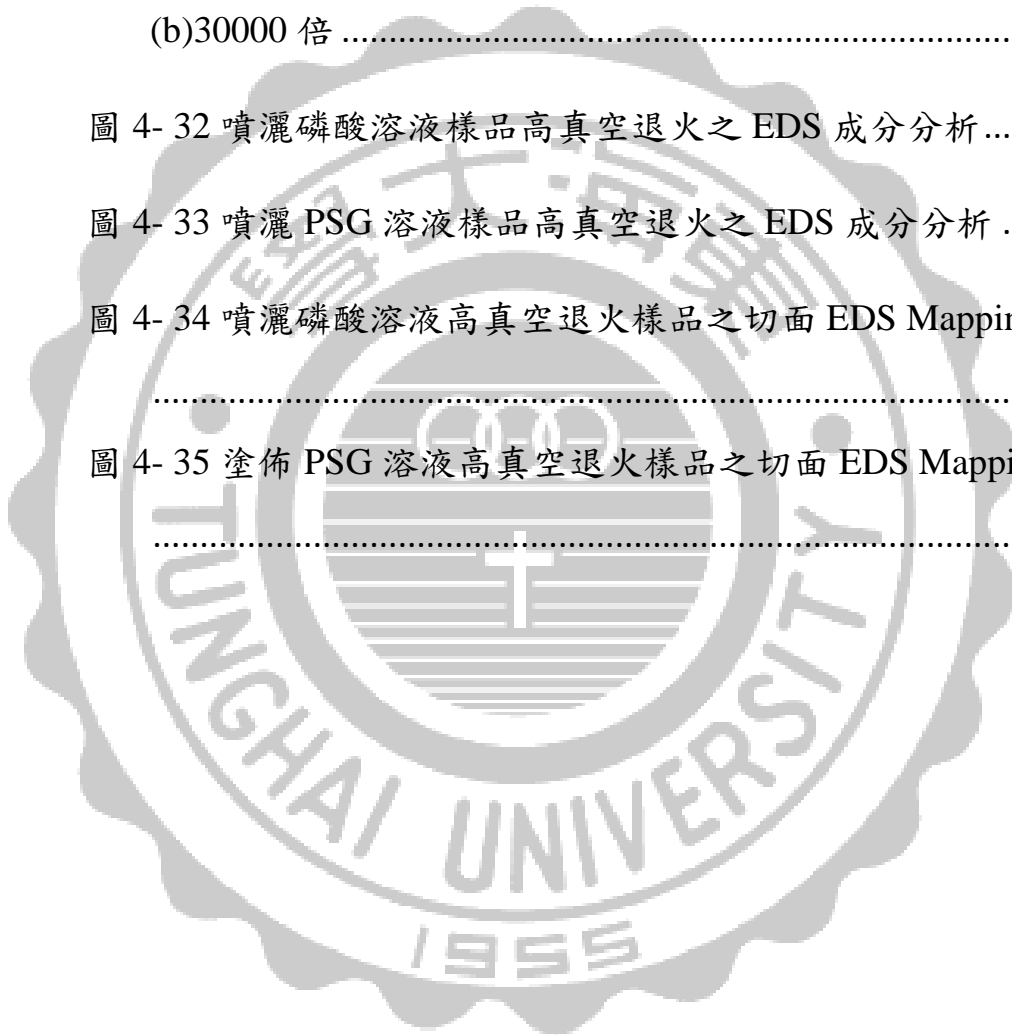
圖 1-1 電腦處理器中電晶體數目的指數增長曲線符合摩爾定律.....	2
圖 1-2 金屬性與半導體性奈米碳管接觸之 AFM 圖	4
圖 1-3 金屬性與半導體性奈米碳管接觸後，逆向偏壓(左上)及正向偏壓(右下).....	5
圖 2-1 高倍率電子顯微鏡下的多壁奈米碳管圖(2層到多層)7	
圖 2-2 單壁奈米碳管.....	7
圖 2-3 依捲曲角度不同，形成不同種類的奈米碳管：(a)鋸齒型(b)扶椅型(c)螺旋型(d)碳-碳之間以 sp^2 軌域鍵結	9
圖 2-4 CNTFET 在大氣下呈現 P-type 特性，真空退火後轉變為 N-type，之後隨著外界氧氣氣壓上升逐漸回復為 P-type	11
圖 2-5 奈米碳管 SEM 圖(左)及暴露於準分子雷射之後(右)，非結晶碳減少、孔隙度明顯增加	13
圖 3-1 實驗流程架構.....	15
圖 3-2 真空過濾系統.....	16
圖 3-3 巴克紙成品.....	16

圖 3-4 塗佈摻雜樣品示意圖	18
圖 3-5 噴灑摻雜樣品示意圖	19
圖 3-6 高真空腔體及溫度控制器	19
圖 3-7 真空高溫爐管系統	19
圖 3-8 射頻電漿清洗機	20
圖 3-9 雷射二極體	21
圖 3-10 雷射輸出功率及操作電壓	22
圖 3-11 四點量測示意圖	23
圖 3-12 霍爾效應量測示意圖	27
圖 3-13 (a)Van der pauw 建議之樣品形狀(b)一般量測使用之 樣品形狀	27
圖 3-14 量測 R_1 、 R_2 示意圖	28
圖 3-15 霍爾量測系統之電磁鐵及樣品座	29
圖 3-16 SEM 掃描式電子顯微鏡及原理示意圖	30
圖 4-1 不同塗佈厚度下之正反面電阻率	31
圖 4-2 不同塗佈厚度下(a)載子濃度 (b)載子遷移率	32
圖 4-3 塗佈 3 次樣品之 EDS 分析及 100 倍表面放大(a)輕摻雜 區 (b)重摻雜區	34

圖 4- 4 塗佈 6 次樣品之 EDS 分析及 100 倍表面放大(a)輕摻雜 區 (b)重摻雜區 (c)二氧化矽結晶	35
圖 4- 5 塗佈 9 次樣品之 EDS 分析及 100 倍表面放大(a)輕摻雜 區 (b)重摻雜區 (c)二氧化矽結晶	36
圖 4- 6 塗佈 PSG 溶液退火後之樣品 (a)6 次 (b)9 次.....	37
圖 4- 7 塗佈 9 次樣品未摻雜面之 EDS 分析及 100 倍表面放大	37
圖 4- 8 不同電漿功率處理 30 秒磷酸樣品之霍爾電壓	39
圖 4- 9 不同電漿處理時間，100W 磷酸樣品之霍爾電壓.....	39
圖 4- 10 固定電漿功率 100W 下，不同電漿處理時間樣品的載 子濃度.....	40
圖 4- 11 固定電漿處理 5 分鐘，不同電漿功率處理下樣品的載 子濃度.....	41
圖 4- 12 固定電漿功率 100W 下，不同電漿處理時間樣品的電 阻率.....	41
圖 4- 13 固定電漿功率 100W 下，不同電漿處理時間樣品的電 阻率.....	42
圖 4- 14 載子遷移率(a)固定電漿功率 (b)固定處理時間	42
圖 4- 15 固定電漿功率 100W，磷酸於奈米碳管紙上，不同處 理時間下之 SEM 圖(A)1 分鐘(B)3 分鐘(C)5 分鐘(D)7 分鐘	

.....	43
圖 4- 16 固定電漿處理時間 5 分鐘，磷酸於奈米碳管紙上，不同電漿功率下之 SEM 圖 (A)RBP(B)100W(C)200W(D)300W.....	44
圖 4- 17 固定電漿功率 100W，PSG 於奈米碳管紙上，不同處理時間下之 SEM 圖(A)1 分鐘(B)3 分鐘(C)5 分鐘(D)7 分鐘	44
圖 4- 18 固定電漿處理時間 5 分鐘，PSG 於奈米碳管紙上，不同電漿功率下之 SEM 圖 (A)RBP(B)100W(C)200W(D)300W.....	45
圖 4- 19 摻雜磷酸樣品未電漿改質前之 EDS 成分分析圖....	46
圖 4- 20 摻雜 PSG 溶液樣品未電漿改質前之 EDS 成分分析圖	46
圖 4- 21 固定電漿功率 100W 樣品長期置於大氣下後之霍爾電壓.....	47
圖 4- 22 固定電漿處理 5 分鐘樣品長期置於大氣下後之霍爾電壓.....	48
圖 4- 23 高溫爐管不同退火溫度樣品之霍爾電壓.....	50
圖 4- 24 高溫爐管不同退火溫度樣品之載子濃度.....	50
圖 4- 25 高溫爐管不同退火溫度樣品之電阻率.....	51
圖 4- 26 以高真空腔體進行熱擴散之霍爾電壓.....	52
圖 4- 27 以高真空腔體進行熱擴散之載子濃度.....	53

圖 4- 28 以高真空腔體進行熱擴散之電阻率	53
圖 4- 29 以高真空腔體進行熱擴散之載子遷移率	54
圖 4- 30 噴灑磷酸溶液樣品高真空退火之 SEM 圖	55
圖 4- 31 噴灑 PSG 溶液樣品高真空退火 SEM 圖(a)5000 倍 (b)30000 倍	55
圖 4- 32 噴灑磷酸溶液樣品高真空退火之 EDS 成分分析	56
圖 4- 33 噴灑 PSG 溶液樣品高真空退火之 EDS 成分分析 ..	56
圖 4- 34 噴灑磷酸溶液高真空退火樣品之切面 EDS Mapping	57
圖 4- 35 塗佈 PSG 溶液高真空退火樣品之切面 EDS Mapping	57



表目錄

表 1- 1 矽與奈米碳管性質比較表.....	3
表 2- 1 SWNT 與 MWNT 在 10W 射頻電漿中，不同氣體與時間下，	12
表 2- 2 MWCNT 薄膜在 100W 射頻電漿與氧氣氣壓 10Pa 的環境下，經過不同時間造成鍵結比例的變化與氧含量的不同	12
表 3- 1 PSG 各原料比例	17
表 4- 1 電漿處理變因.....	40

第一章 緒論

1.1 前言

1947 年，John Bardeen, Walter H. Brattain 和 William B. Shockley 發明了電晶體[1]，當時 John Bardeen 和 Walter H. Brattain 主要發明半導體三極體；William B. Shockley 則是發明 PN 二極體，William B. Shockley 等人也因為半導體及電晶體效應的研究獲得 1956 年諾貝爾物理獎。電晶體的發明取代了真空管，體積小、重量低、更可靠且成本低廉，有助於電子設備的小型化，對於當時的電子工業帶來前所未有的衝擊，並為現今的電子時代拉開了序幕，其後以電腦為主的電子技術便開始急速發展，為人們的生活帶來了極大的方便。

電晶體原本是由一種被稱為「鍺(Germania)」的物質(半導體)所製成的，然而鍺有著溫度到達約 80°C 左右就會遭到破壞的缺點，因此目前多以耐熱溫度可達 200°C 左右的矽為主要原料。矽是目前積體電路中為基底的材料，矽製程是可以大量生產且便宜的製程，有較好的物理應力，因此可以做成大尺寸的晶圓。

1965 年英特爾公司的共同創辦人之一的 Gordon Earle Moore 在《電子學》雜誌中發表了著名的摩爾定律(Moore's law)闡述半導體未

來趨勢，「積體電路上可容納的電晶體數目及晶片效能，約每隔 18~24 個月便會增加一倍」。這也成為晶片體積日益縮小，3C 成本持續下滑的產業發展法則，然而隨著人們對電子元件的需求愈來愈高，希望可以做出尺寸更小、速度更快、功率消耗更低的元件，基於矽材料的電晶體技術已經到達其物理極限，使得摩爾定律開始失靈，除了成長周期開始緩慢之外，市場亦預測摩爾定律會在 10 年內終止。

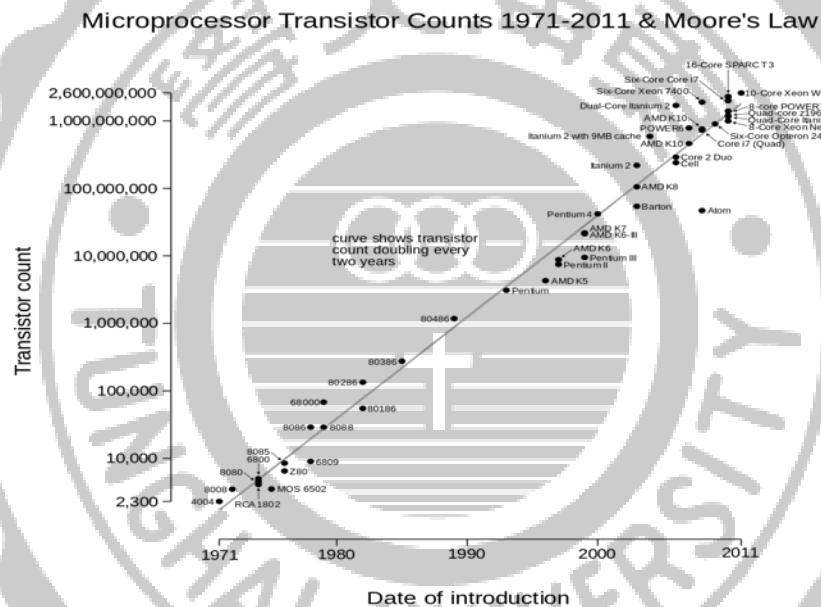


圖 1-1 電腦處理器中電晶體數目的指數增長曲線符合摩爾定律

目前主流的半導體製程，多以矽、銻、砷化鎵做為基底，在本質半導體內摻雜雜質原子改變其電性，形成 P-type 半導體及 N-type 半導體。然而隨著元件尺寸的縮小，原基板材料達到物理極限，為進一步擴展摩爾定律，因此開始尋找其他電性更優越的材料進行研究，例如：有機半導體、奈米碳管、石墨烯。

1.2 奈米碳管應用

近年來矽電晶體不斷縮小，正快速接近最小尺寸極限；短通道效應以及持續增加的晶片功率密度可能使其無法繼續滿足摩爾定律 (Moore's Law)。由於奈米碳管有許多優異的性質，如質量輕、強度高、可撓曲性、高表面積、高熱傳導及導電性等，尤其科學家發現奈米碳管在短通道控制上有優異的表現，且在相同導通電流密度下消耗功率比矽更低，其絕佳的導熱性也解決了散熱的問題，所以推測奈米碳管極有可能取代矽，成為高效能晶片的主要原料。

表 1-1 矽與奈米碳管性質比較表

性質	矽	奈米碳管
密度	$2.3290 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$2.1 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
熔點	1414°C	$3652\text{-}3697^{\circ}\text{C}$
熱穩定性	200°C	550°C (大氣下) 2800°C (真空)
熱導率	149 W/mK	2800 W/mK
電阻率	$10^5 \Omega\cdot\text{cm}$ (20°C)	$10^{-3}\sim 10^{-4} \Omega\cdot\text{cm}$ (半導體性) $5.1\times 10^{-6} \Omega\cdot\text{cm}$ (金屬性)

1.3 研究動機與目的

1991 年，日本物理學家 Iijima Sumio 發現了多壁奈米碳管 (Multi-Walled Carbon Nanotubes, MWCNTs)[2]，其特別的結構與鍵結方式，引起許多的興趣與研究，尤其特殊的能帶結構與電學特性，以奈米碳管作為電子元件的材料之研究愈來愈多。2000 年，M. S. Fuhrer 等人[3]將金屬性與半導體性的單壁奈米碳管接觸之後，發現能帶彎曲的現象，形成蕭特基接面(schottky contact)，並且具有整流的特性。

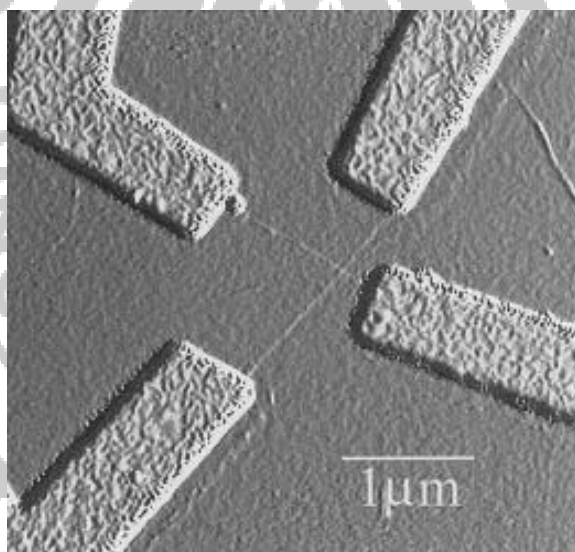


圖 1-2 金屬性與半導體性奈米碳管接觸之 AFM 圖[3]

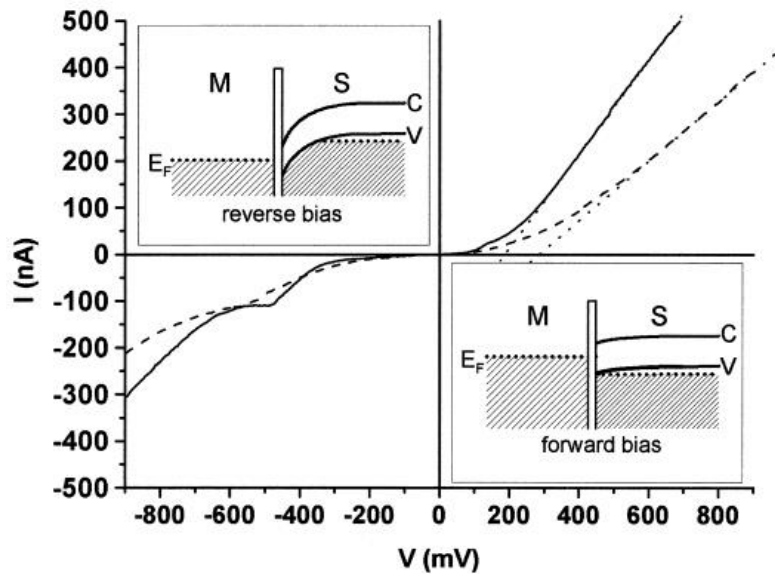


圖 1-3 金屬性與半導體性奈米碳管接觸後，逆向偏壓(左上)及正向偏壓(右下)[3]

然而，在成功製作金屬與半導體界面元件或 n 型與 p 型半導體界面元件前，必須對於半導體材料的 n 型或 p 型摻雜技術能完全掌握。此外，奈米碳管本身尺寸非常微小，在製作技術和成本上有相當大的挑戰。因此，我們嘗試製作奈米碳管紙(Buckypaper, BP)，使奈米碳管的特性得以在巨觀上展現，並嘗試藉由磷摻雜改質奈米碳管或奈米碳管紙，以控制其電學特性，並促使奈米碳管紙得以應用在電子元件上。

第二章 文獻回顧

2.1 奈米碳管簡介

奈米碳管的發現是在 1991 年時由日本筑波 NEC 實驗室的物理學家飯島澄男(S.Iijima)博士使用高解析度穿透式電子顯微鏡從電弧法生產的碳纖維中發現的一些針狀物[2]，是與金剛石、石墨、富勒烯一樣為碳的同素異形體。然而事實上，在 1991 年之前奈米碳管可能早就被科學家在實驗中製造出來，但是受限於檢測儀器的限制而沒有發現並深入研究。在奈米碳管被發現後，隨即被刊登在自然雜誌(Nature)上，引起各界的關注，科學家們除了再次對碳原子和其同素異形體做更多研究的同時，也想辦法提升製造奈米碳管的效能及效率。

1992 年由 T. W. Ebbesen 與 P. M. Ajayan[4]使用電弧放電法並通入惰性氣體氬氣，合成出純度更高且數量更多的奈米碳管，使得科學家更容易取得奈米碳管，促使奈米碳管開始被大量研究。

理想的奈米碳管是由碳原子形成的片狀石墨烯捲曲而成的無縫、中空の管狀體，在 1991 年由 Iijima 博士所描述的奈米碳管是至少有兩層石墨烯片層所組成的，稱之為多壁奈米碳管(Multi Wall Carbon

Nanotubes, MWCNTs)如圖 2-1。

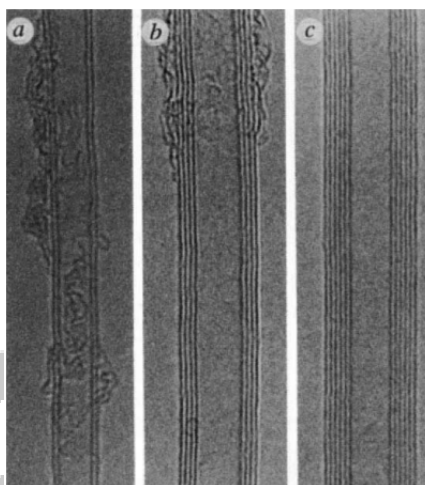


圖 2-1 高倍率電子顯微鏡下的多壁奈米碳管圖(2層到多層)[4]

1993年 Iijima 團隊[5]與 D. S. Bethune 團隊[6]分別在石墨電極中摻入鐵(Fe)和鈷(Co)，各別成功地合成出了僅由單層片狀石墨烯捲曲而成的碳管，稱之為單壁奈米碳管(Single Wall Carbon Nanotubes, MWCNTs)如圖 2-2。

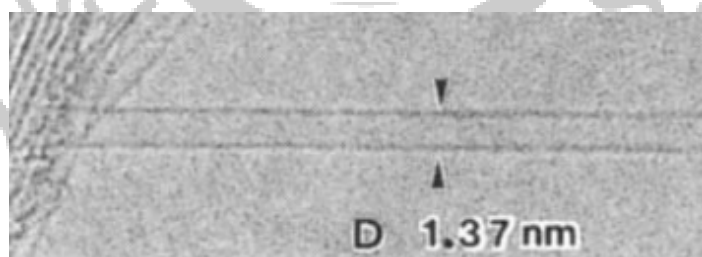


圖 2-2 單壁奈米碳管[5]

隨著奈米碳管製備方法的改良和精進，如電弧法、離子或雷射濺射法、化學氣象沉積法等，製造出大量高純度的奈米碳管，對於奈米碳管特性的研究亦非常豐富。

2.2 奈米碳管的電學特性

奈米碳管(CNTs)的每一層都可以看做是捲曲且無縫的二維石墨烯(graphene)的中空管狀結構，依管軸捲曲角度的不同，可以利用螺旋向量(chiral vector)表示：

$$C_h = n \times a_1 + m \times a_2 \text{ (chiral vector) [7]}$$

其中 a_1 、 a_2 是石墨烯的單位向量，若 a 為C-C鍵之長度，則

$|a_1| = |a_2| = \sqrt{3}a$ ，則 $a_1 = a(\sqrt{3}, 0)$ 、 $a_2 = a(\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{3}{2})$ ，碳管之半徑長度可以表示為：

$$R = \frac{C_h}{2\pi} = \frac{\sqrt{3}a}{2\pi} \sqrt{n^2 + m^2 + nm}$$

1992年Hamada[8]和Mintmire[9]分別推測出奈米碳管的導電性與其結構有密切的關係，依據奈米碳管中碳六邊形沿管軸的偏向(orientation)以及奈米碳管圓周C-C鍵的形狀，可以分成三種結構：

(一) 若螺旋角 θ 為 30° 時， $m = n$ ， (n, n) 則稱為扶椅型(armchair)奈米碳管，其週期向量沿C-C鍵的形狀呈現扶手椅狀，故稱之為armchair。

扶椅型奈米碳管沒有能隙(energy gap)，故呈現金屬導電性。

(二) 若螺旋角 θ 為 0° 時， $m = 0$ ， $(n, 0)$ 則稱為鋸齒型(zigzag)奈米碳管，其週期向量沿C-C鍵的形狀呈現一鋸齒狀曲折之線條，故稱之為zigzag。

(三) 其它 (n, m) 之各種組合，則稱為對掌型(chiral)奈米碳管。

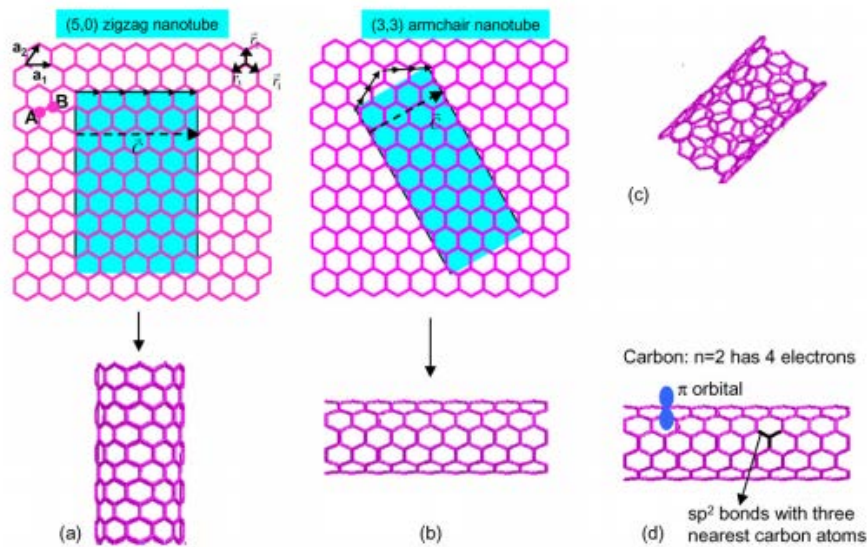


圖 2-3 依捲曲角度不同，形成不同種類的奈米碳管：(a)鋸齒型(b)扶椅型(c)螺旋型(d)碳-碳之間以 sp^2 軌域鍵結[10]

奈米碳管的許多性質與螺旋向量有關，若一個 (n, m) 的奈米碳管符合 $2n + m = 3q$ ($q \in$ 整數)，則呈現金屬性，其餘則呈現半導體性。

2.3 巴克紙(Buckypaper)簡介

奈米碳管有著許多優良的特性，如耐高溫、耐腐蝕、耐高壓、高導熱性、高導電性、有自潤滑性和生物相容性(bio-compatible)等，卻因為奈米碳管過於微小，在現實生活中難以應用，在微觀的尺度下造成製程困難且受限於儀器解析度及穩定性。為了在巨觀的尺度下能夠有效地利用奈米碳管的優異特性，在 1998 年 Smalley 與其研究團隊[11]將單壁奈米碳管加入界面活性劑，並將其打散為懸浮液過濾而留置於

濾紙上，乾燥後取得之黑色薄片塊材即為奈米碳管紙—巴克紙 (Buckypaper, BP)。將奈米碳管能有效的應用在巨觀世界中，且不失其獨特的優異性，尤其高孔隙率、導電率、可撓性．．．等，其各種特性可藉由片狀的薄膜材料而加以運用。

2.4 氧氣對奈米碳管的影響

奈米碳管優異與多變化的電學特性被發現之後，科學家們試著以奈米碳管為主體做成場效電晶體與二極體的電子元件，其中發現未加工處理的奈米碳管做成 CNTFET 時，奈米碳管呈現 P 型半導體的特性，也就是說 V_{GS} 須給予負偏壓才得以形成通道導通。若未來要將 CNTFET 加以應用在電路中，甚至取代矽成為電路的基底，勢必要做出 N-type 的奈米碳管，並控制碳管的載子濃度等係數。

2002 年，V. Derycke、R. Martel[12] 等人，將 CNTFET 於 750K 退火數分鐘後，發現 P-type 的 CNTFET 轉變成 N-type，如圖 2-4。 V_{GS} 給予正偏壓時會產生通道，這是一個重大的發現，他們推測奈米碳管電性的改變是氧氣造成的，在不同的氧氣氣壓下會有不同的電流 I_D ，而當氧氣氣壓高於 5×10^{-4} 時，巴克紙呈現 N-type 的效果就逐漸減弱。

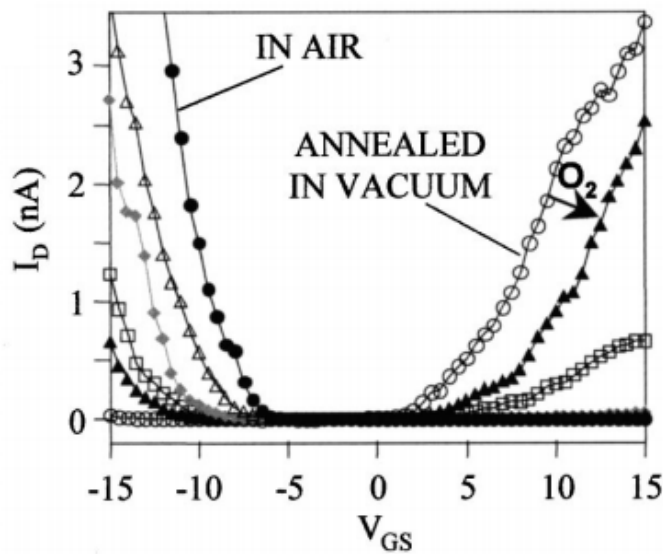


圖 2- 4 CNTFET 在大氣下呈現 P-type 特性，真空退火後轉變為 N-type，之後隨著外界氧氣氣壓上升逐漸回復為 P-type[12]

2.5 電漿處理對奈米碳管的影響

許多研究發現，利用射頻電漿(microwave plasma)並通入不同的氣體，如：氮氣、氧氣及氫氣，經過電漿改質後的奈米碳管，以拉曼與 XPS 分析，發現它的 sp^2 與 sp^3 軌域的成分比例會改變，奈米碳管中的碳原子也會因為通入的氣體離子而被取代[13][14]，能態密度也會產生相當大的變化，如表 2-1 與表 2-2，因此經過電漿處理過的奈米碳管的特性也都會有所變化。但利用電漿進行改質的同時，也必須考慮解離的氣體離子因為高電場對奈米碳管轟擊而產生的物理蝕刻，也可能會對奈米碳管的結構造成破壞。

表 2- 1 SWNT 與 MWNT 在 10W 射頻電漿中，不同氣體與時間下，

C、O、N 原子數比的不同[13]

	SWNT			MWNT		
	C	O	N	C	O	N
Elemental composition (atom%)						
Untreated	94.4	5.1	0.5	97.5	2.5	-
N₂ 10s	92.1	7.4	0.5	96.3	3.4	0.3
N₂ 10min	83.8	15.7	1.5	84.5	13.2	2.5
N₂/O₂ 10s	84.7	15.0	0.3	92.2	7.8	-
N₂/O₂ 10min	76.1	22.7	0.4	87.6	12.4	-
O₂ 10s	82.5	16.7	0.8	93.2	6.8	-
O₂ 10min	74.2	25.4	0.4	86.8	13.2	-

表 2- 2MWCNT 薄膜在 100W 射頻電漿與氧氣氣壓 10Pa 的環境下，

經過不同時間造成鍵結比例的變化與氧含量的不同[14]

	sp ² (eV, %) graphite	sp ³ (eV, %) contamination	C=O (eV, %)	COO (eV, %)	[O], %
MWCNT-pristine	283.9, 68.5	284.7, 23.8		289.0, 7.6	1.6
MWCNT film: 1 min	283.9, 62.6	284.8, 13.9	286.3, 16.7	289.9, 6.8	9.1
MWCNT film: 2 min	283.9, 61.9	284.7, 9.9	286.2, 21.8	290.5, 6.2	11.3
MWCNT film: 3 min	283.9, 62.4	284.6, 6.8	286.1, 25.4	290.1, 5.2	11.5
MWCNT film: 4 min	283.9, 63.2	284.8, 4.5	286.1, 27.8	289.9, 4.3	13.5
MWCNT film: 5 min	283.9, 59.9	284.7, 5.0	286.1, 30.9	289.7, 4.1	16.6

2.6 雷射處理對奈米碳管的影響

奈米碳管優異的特性使得它不論是在物理或電學上有非常好的發展潛力，不過在製備奈米碳管時，不論哪一種合成方法，在製備的過程中都會有石墨、非結晶碳等污染物產生，混雜在奈米碳管中，因此若要將奈米碳管應用於電路中，勢必需要將奈米碳管進行純化。一般較為簡單的純化方法是通過傳統的濕化學過程，如：酸液處理，但這有可能會破壞碳管結構並且還需要去除溶劑。

J.H. Lehman[15]等人利用將奈米碳管暴露於波長為 248nm 的準分子雷射下，由於奈米碳管的結構比較穩定，雷射光照射後，大部分的能量被轉移到非結晶碳和雜質上，這些有缺陷的碳和空氣中的氧氣反應因而被消除，留下乾淨的碳管達到純化的目的。不過在不同波長、功率的雷射照射下，會有不同的情形，在高能量區可能會使得碳管剝離成片狀的石墨烯，而在低能量區則會有退火再結晶的現象。[16]

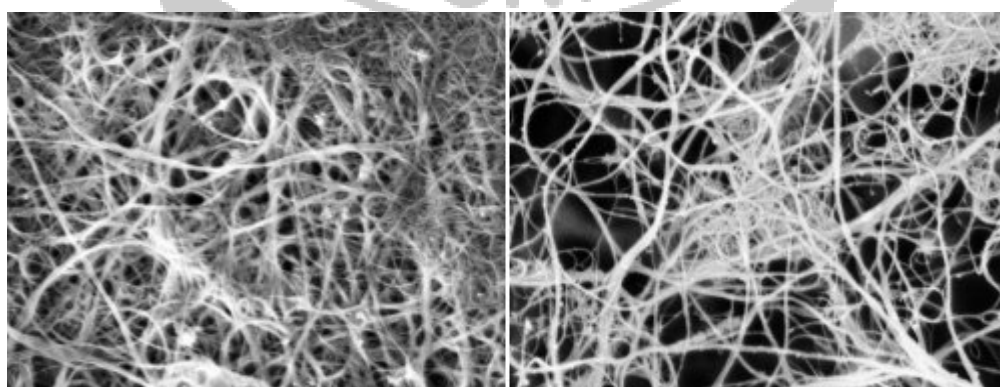


圖 2-5 奈米碳管 SEM 圖(左)及暴露於準分子雷射之後(右)，非結晶碳

減少、孔隙度明顯增加[15]

第三章 實驗架構與量測儀器介紹

3.1 實驗架構

為了表現奈米碳管在奈米尺度下優異的電學特性，將奈米碳管經由真空過濾法沉積在濾紙上，形成片狀之材料，稱為巴克紙。再以噴霧器分別將磷酸稀釋液或是 PSG 溶液均勻噴灑於奈米碳管紙表面，以真空烘箱 60°C 低溫烘乾。

將經過溶液噴灑並烘乾的奈米碳管紙，分別以退火系統真空退火，及射頻電漿進行表面處理，依不同溫度、功率、時間處理，可獲得不同的條件下改質的奈米碳管紙。

樣品製備完成之後，將分別噴灑磷酸及 PSG 溶液且分別經過退火及電漿改質的奈米碳管紙，與完全未加工的純奈米碳管紙做電性量測，分別在四點量測系統下量測電阻率，然後再利用霍爾量測得到霍爾電壓以辨別載子型態，並計算載子濃度與電子遷移率，最後使用 SEM 觀察樣品表面結構以及 EDS 分析樣品成分。

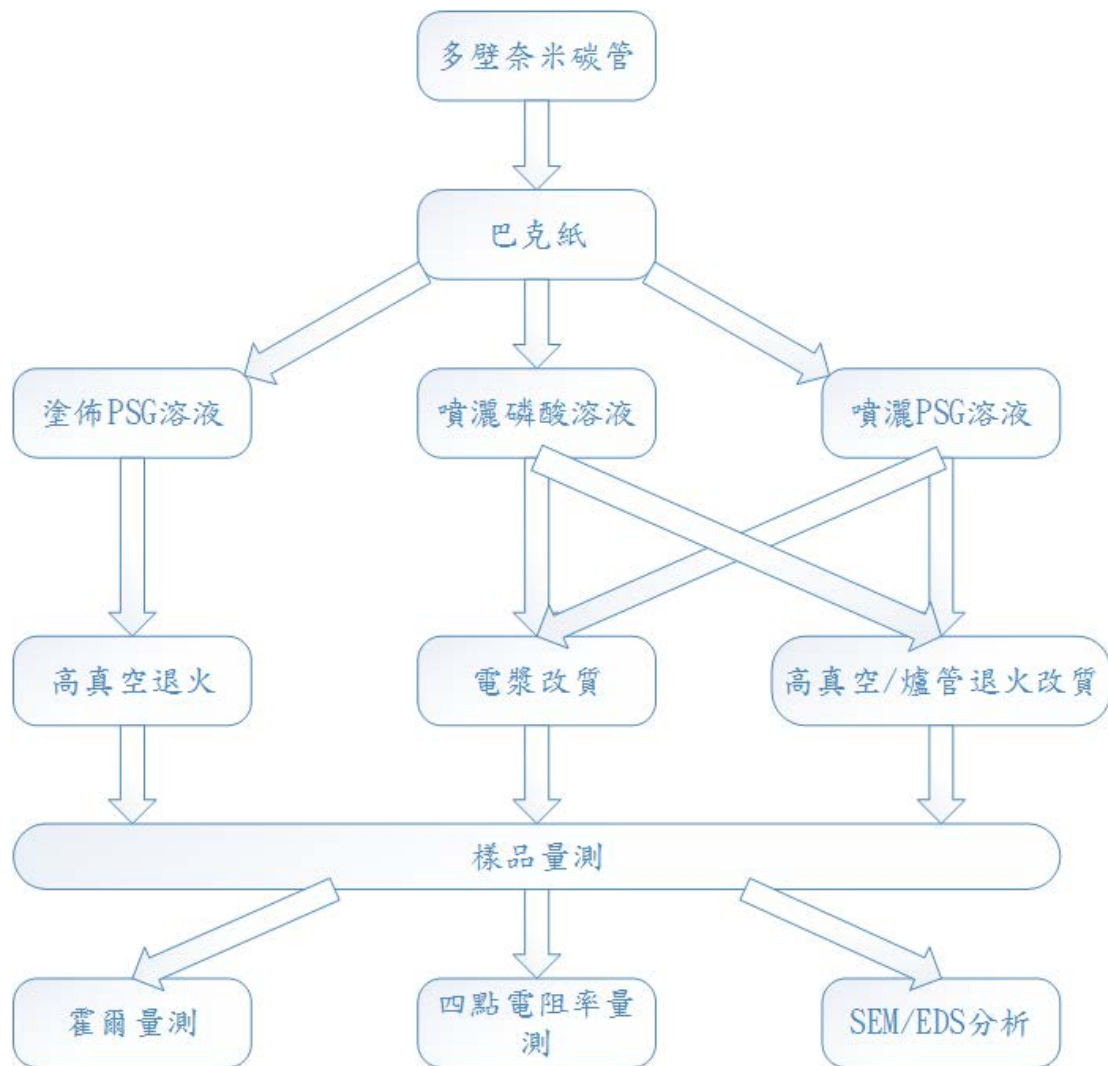


圖 3-1 實驗流程架構

3.2 實驗樣品製備

3.2.1 巴克紙的製備

我們選擇多壁奈米碳管做為巴克紙的主要原料，取出一定克數的奈米碳管，加入介面活性劑與去離子水，再利用超音波破碎機將奈米碳管均勻分散在溶液中，形成奈米碳管懸浮液。之後，透過真空過濾

法將懸浮液過濾，過濾完畢後會在濾紙上形成黑色薄片，即為巴克紙。

為了將殘留在巴克紙上的界面活性劑去除，將過濾出來的黑色薄片，依序浸泡異丙醇與去離子水，其中以浸泡去離子水去除異丙醇，最後再將樣品放入真空烘箱中，以 100°C 真空烘烤半小時去除水分等雜質。

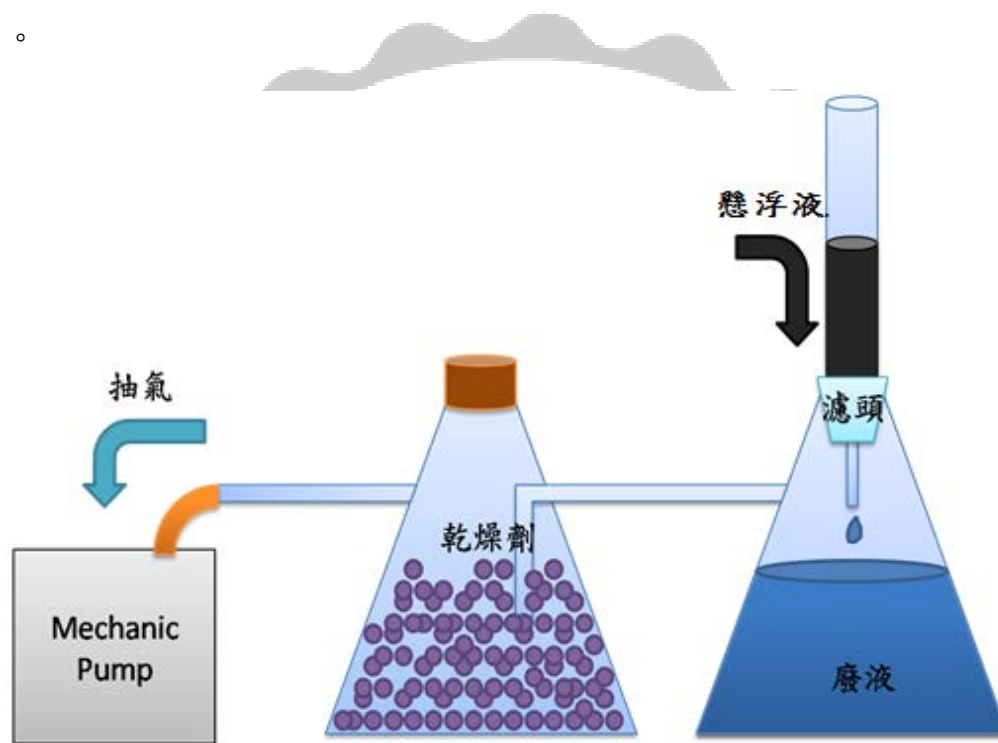


圖 3-2 真空過濾系統



圖 3-3 巴克紙成品

3.2.2 含磷摻雜溶液製備

先分別準備磷酸溶液以及 PSG 溶液兩種溶液，其中磷酸以五氧化二磷(P_2O_5)粉體溶於去離子水中，並稀釋為重量百分比 15% 的磷酸溶液， $2P_2O_5 + 6H_2O \rightarrow 4H_3PO_4$ 。另外，PSG 溶液[17]以四乙基矽烷 (Tetraethoxysilane, TEOS) 比例 1 為參考基準，分別與適當莫耳比的酒精(Ethanol)、去離子水及磷酸鹽(Phosphorus Pentoxide)混合，標準 PSG 溶液莫耳比及混和順序如表 3-1 所示。

表 3-1 PSG 各原料比例[17]

	莫耳比	加入順序
C_2H_5OH	10	1
H_2O	4	2
P_2O_5	0.5	3
TEOS	1	4

3.2.3 以退火系統輔助磷擴散摻雜奈米碳管紙

在製作退火樣品時，我們嘗試以傳統摻雜晶圓的方式-旋轉塗佈，來製作樣品，所以我們先把摻雜溶液塗佈於玻璃基板上，再將奈米碳管紙覆蓋於含磷塗料之上方的方式製作退火樣品，並以塗佈次數代表摻雜濃度，每次塗佈 800rpm、10 秒再提高轉速 2000rpm、20 秒，但是磷酸溶液因表面張力的緣故，無法在玻璃基板上形成薄膜，故塗佈摻雜只適用於製作 PSG 溶液樣品，並以高真空腔體抽真空至 5×10^{-5} torr，以 400°C 退火 2 個小時。



圖 3-4 塗佈摻雜樣品示意圖

另一組實驗，我們以高溫爐管退火噴灑磷酸溶液或是 PSG 溶液的樣品，將樣品放入石英管內抽真空至 5×10^{-2} torr，並以外圍的加熱阻絲加熱，由於加熱方式不同，所以我們分別以 400°C 、 500°C 、 600°C 進行退火。以兩組不同的退火系統進行磷摻雜實驗。

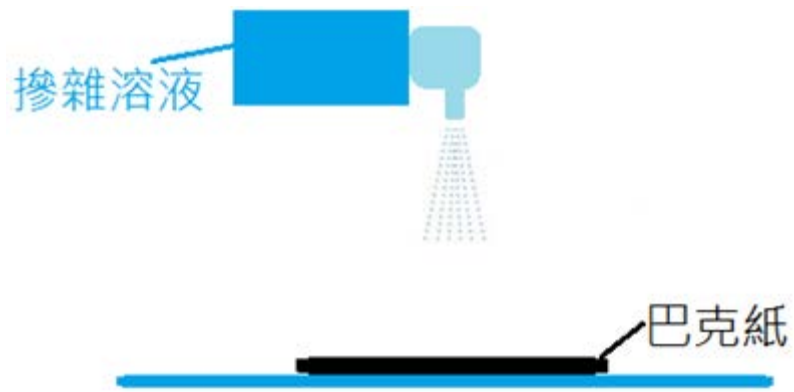


圖 3-5 噴灑摻雜樣品示意圖



圖 3-6 高真空腔體及溫度控制器



圖 3-7 真空高溫爐管系統

3.2.4 射頻電漿輔助磷摻雜奈米碳管紙

電漿是在高電場下氣體解離為離子所產生。由於電漿處理奈米碳管在結構與原子比例上會有不同的變化，若以氧氣或氮氣做為電漿的工作氣體，由前文可知奈米碳管更容易與氧氣或氮氣鍵結形成 C-O 鍵或 C-N 鍵，不利於磷摻雜，因此我們用屬於惰性氣體的氬氣做為工作氣體。利用機械幫浦抽真空至 5×10^{-2} torr 以下，通入流量 30sccm 之氬氣，使工作氣壓維持在 1.4×10^{-1} torr。以固定功率瓦數改變電漿處理時間及固定時間改變處理功率瓦數作為變因，分為兩組進行磷摻雜實驗。



圖 3-8 射頻電漿清洗機

3.2.5 雷射輔助改質含磷奈米碳管紙

本實驗利用波長為 450nm 的藍光雷射二極體作為雷射源。為了研究不同環境下雷射對奈米碳管紙改質電性方面的變化，首先先以固定功率 6W 及固定照射時間 6 秒分別在大氣下、真空狀態(5×10^{-2} torr 以下)、氮氣下及有無環境光的情況下，以雷射照射奈米碳管紙樣品表面，之後進行電性量測，挑選有最高載子濃度之環境製作不同功率及不同照射時間之樣品。

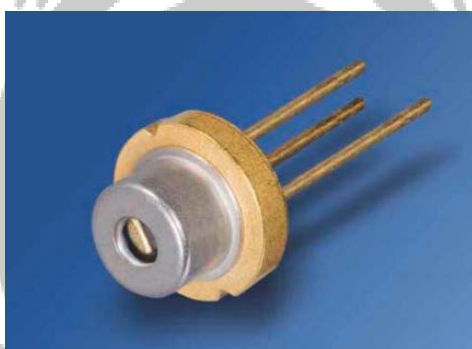
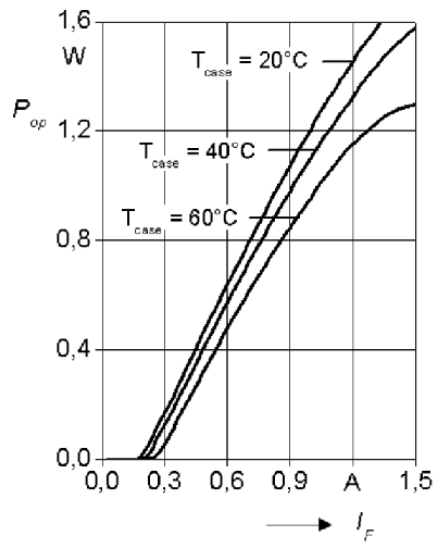


圖 3-9 雷射二極體

Optical Output Power

$$P_{op} = f(I_F)$$



Operating Voltage

$$V_F = f(I_F)$$

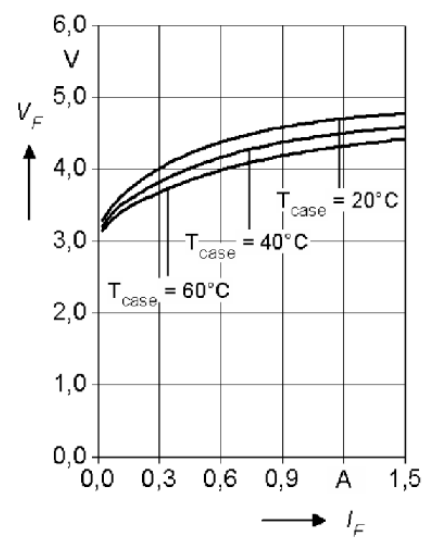


圖 3-10 雷射輸出功率及操作電壓



3.3 電性量測

奈米碳管紙的電性量測分為四點量測與霍爾量測，分別量測樣品之電阻率與霍爾電壓，霍爾量測用以判別樣品為 P-type 或 N-type，進而再利用電阻率推算出載子濃度與載子遷移率。

3.3.1 四點量測[18][19][20]

四點量測比起兩點量測而言，最大的優點在於不受樣品大小限制，因此被廣泛應用在半導體晶片、薄狀塊材和薄膜材料。四點量測架構如圖 3-9 所示。

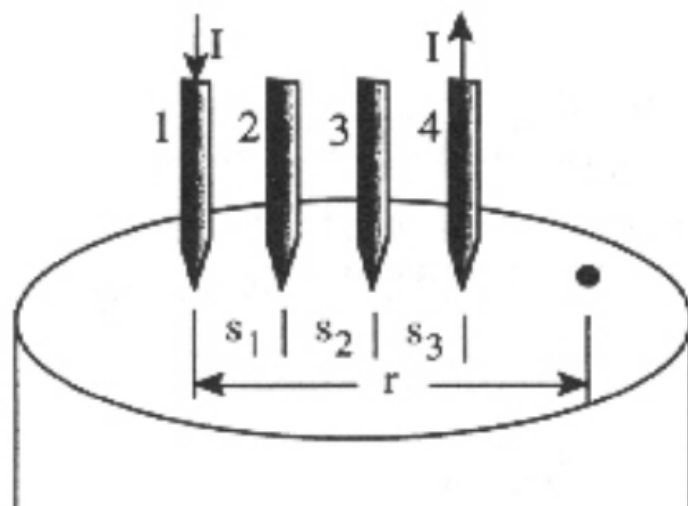


圖 3- 11 四點量測示意圖

四點探針量測最早在 1954 年被 Valdes 應用在半導體晶片之電阻率量測，各探針以等間距排列在一直線上，考慮電流 I 由探針 1 進入，並由探針 4 流出，電位 V 與測試電流 I 於電阻率 ρ 的材料與電極距離 r 的關係式為：

$$V = \frac{\rho I}{2\pi r}$$

考慮探針在半無限 semi-infinite 試片的中央，則其電壓相對於零參考電位為 V_0

$$V_0 = \frac{\rho I}{2\pi} \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_4} \right)$$

r_1, r_4 分別為零電壓 V_0 與探針 1、4 的距離，負號則是電流的方向不同。若探針間距為 S_1, S_2, S_3 則在探針 2 的電位為 V_2 ：

$$V_2 = \frac{\rho I}{2\pi} \left(\frac{1}{S_1} - \frac{1}{S_2 + S_3} \right)$$

在探針 3 的電位為 V_3 ：

$$V_3 = \frac{\rho I}{2\pi} \left(\frac{1}{S_1 + S_2} - \frac{1}{S_3} \right)$$

總電位 $V = V_2 - V_3$ ：

$$V = \frac{\rho I}{2\pi} \left(\frac{1}{S_1} - \frac{1}{S_2 + S_3} - \frac{1}{S_1 + S_2} + \frac{1}{S_3} \right)$$

因此電阻率 ρ 為：

$$\rho = \frac{2\pi V/I}{\frac{1}{S_1} - \frac{1}{(S_2 + S_3)} - \frac{1}{(S_1 + S_2)} + \frac{1}{S_3}}$$

通常以 ohm-cm 表示其單位，對於一般的四點探針而言，探針間距是

相等的，即 $S=S_1=S_2=S_3$ ，所以

$$\rho = 2\pi S \left(\frac{V}{I} \right)$$

以上公式是假設試片為一半無限大的試片。因此若假設試片在側向或縱向並非 semi-infinite，那上面的公式還必須乘一修正因子 F 修正來自試片形狀的限制：

$$\rho = 2\pi SF \left(\frac{V}{I} \right)$$

修正參數 F 在等間距一直線排列的探針是以三個獨立的參數相乘的乘積： $F=F_1F_2F_3$ ；其中 F_1 為試片的厚度修正參數， F_2 為試片側向修正參數， F_3 為探針相對於試片邊界的距離修正參數。他們的數學表示式分別如下：

$$F_{11} = \frac{t/s}{2 \ln \left\{ \frac{\left[\sinh \left(\frac{t}{s} \right) \right]}{\left[\sinh \left(\frac{t}{2s} \right) \right]} \right\}}$$

$$F_2 = \frac{\ln(2)}{\ln(2) + \ln \left\{ \frac{\left[\left(\frac{D}{s} \right)^2 + 3 \right]}{\left[\left(\frac{D}{s} \right)^2 - 3 \right]} \right\}}$$

$$F_{31} = \frac{1}{1 + \frac{1}{1 + \left(\frac{2d}{s}\right)} - \frac{1}{2 + \left(\frac{2d}{s}\right)} - \frac{1}{4 + \left(\frac{2d}{s}\right)} + \frac{1}{5 + \left(\frac{2d}{s}\right)}}$$

$$F_{32} = \frac{1}{1 + \frac{2}{\left[1 + \left(\frac{2d}{s}\right)^2\right]^{1/2}} - \frac{1}{\left[1 + \left(\frac{d}{s}\right)^2\right]^{1/2}}}$$

上面各式中， t 為試片的厚度， D 為試片的邊長或直徑， d 為最近一根探針與試片邊界的距離。其中比較常碰到的情況是當試片是一薄膜而且厚度遠小於探針間距。當試片厚度 $t \leq s/2$ 時， F_1 可以簡化成：

$$F_1 = \frac{t/2}{2 \ln 2}$$

將之代入電阻表示式，同時假設其他兩個修正因子都可假設為一時可得到：

$$\rho = \frac{\pi t V}{\ln 2 I} = 4.532t \frac{V}{I}$$

3.3.2 霍爾量測[21]

霍爾效應是由 Edwin H. Hall 在 1879 年所發現的現象，在導體輸入 $+\vec{x}$ 方向的電流，並在 $+\vec{z}$ 方向外加磁場，由於傳輸載子受到勞倫茲力 (Lorentz force) 往 $-\vec{y}$ 方向偏移如圖 3-7，因此感應出霍爾電壓。由霍爾電壓來判斷傳輸載子之載子型態，若配合電阻率的計算，可推出載子濃度與載子遷移率。

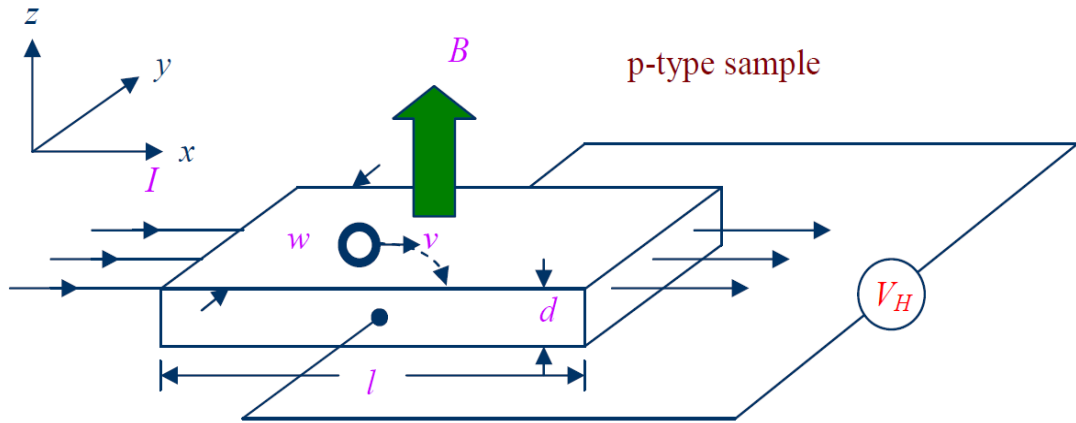


圖 3- 12 霍爾效應量測示意圖

在 1958 年，Van der pauw 利用霍爾效應提出一種新的載子濃度與遷移率的量測方法，理論上不會因樣品的幾何形狀而有所限制，但仍有以下條件：

- (一)接觸點位於樣品的周邊
- (二)接觸點相當小(小於邊長的六分之一)
- (三)樣品厚度是均勻的

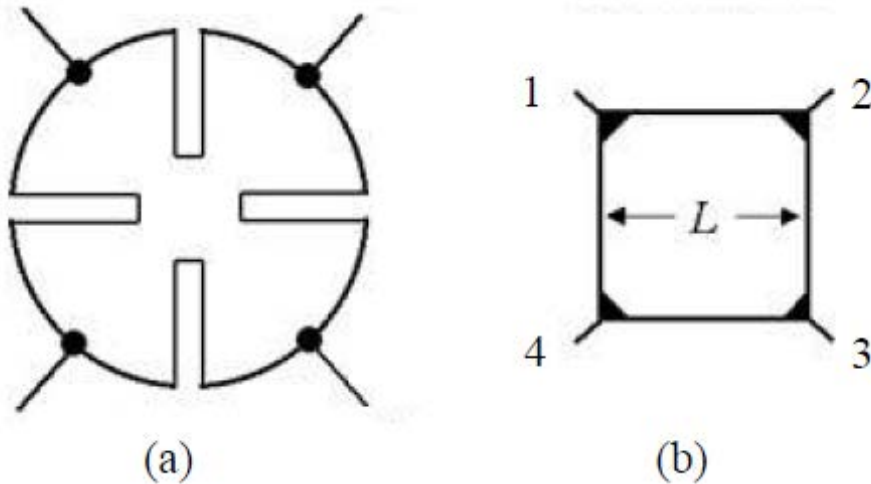


圖 3- 13 (a)Van der pauw 建議之樣品形狀(b)一般量測使用之樣品形狀

其霍爾係數為：

$$R_H = \frac{1}{ne} = \frac{V_H}{I} \times \frac{d}{B} = \frac{(R_1 - R_2)}{2} \times \frac{d}{B}$$

其中 R_1 與 R_2 分別為在相反磁場方向下量測的 $\frac{V_H}{I}$ ，換句話說，當磁場方向為 $+z$ 時所量得之電阻為 R_1 ；磁場方向為 $-z$ 時所量得之電阻為 R_2 。

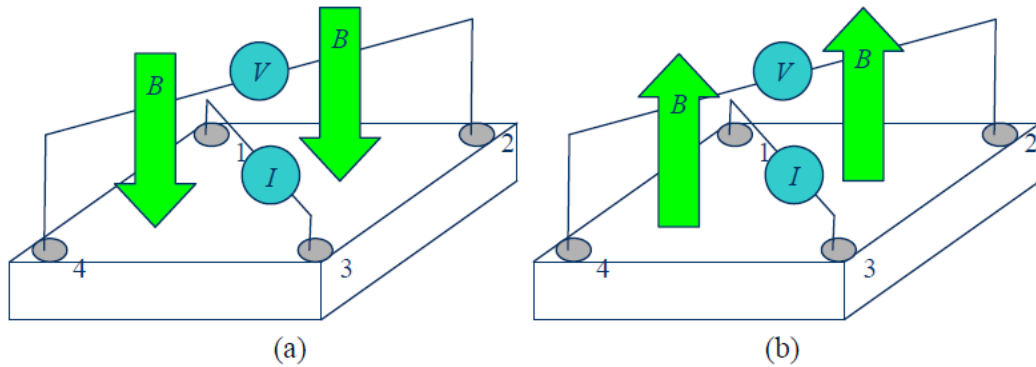


圖 3-14 量測 R_1 、 R_2 示意圖

其中 e 為基本電荷 $1.6 \times 10^{-19} \text{C}$ ， d 為樣品厚度，載子濃度與載子遷移率公式分別為：

$$n = \frac{1}{eR_H} ; \quad \mu = \frac{R_H}{\rho}$$

其中當 $R_H = R_1 - R_2$ 大於0時為P-type，反之為N-type。

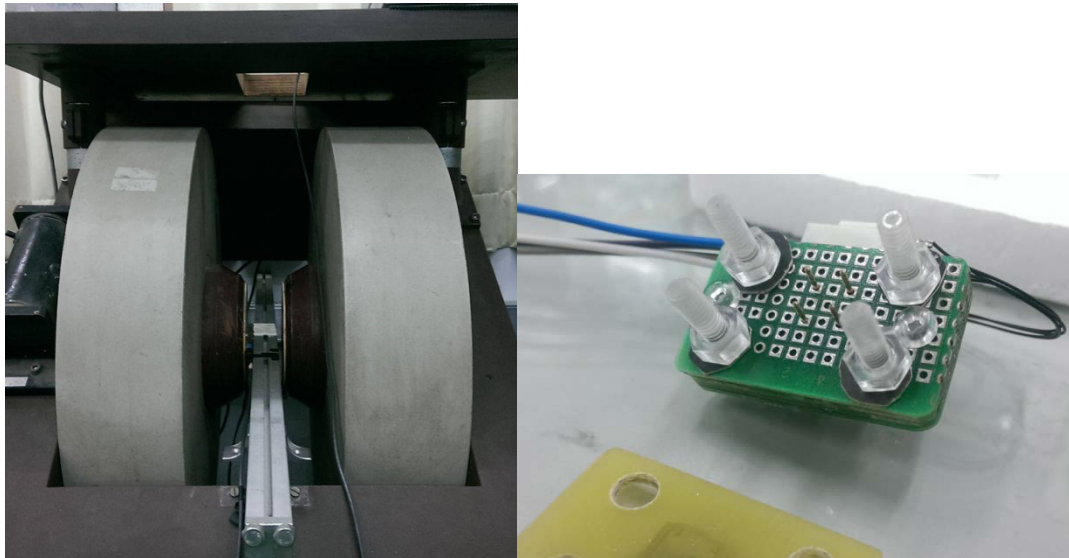


圖 3-15 霍爾量測系統之電磁鐵及樣品座

3.4 場發射掃描式電子顯微鏡(FE-SEM)

電子顯微鏡的原理是利用電子槍在高電壓下，驅動高能量電子束 (electron beam)，再經電磁透鏡匯集成直徑約5nm~10nm的電子束，並以末端透鏡之掃描線圈偏折電子束作二維掃描動作，而在此高能量電子束轟擊樣品的交互作用下，入射電子束與樣品表面原子將會出現彈性與非彈性碰撞之效果，產生了各種散射訊號，例如：二次電子 (secondary electrons)、背向散射電子(backscattered electrons)、吸收電子(absorbed electrons)、透射電子(transmitted electrons)、X射線(cathode luminescence)等，以電子偵測器接收散射電子訊號並放大成像在陰極射管(CRT)上。

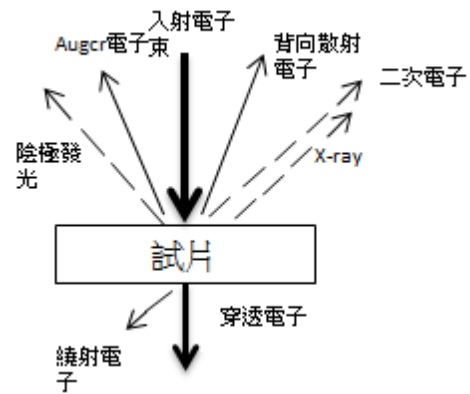


圖 3- 16 SEM 掃描式電子顯微鏡及原理示意圖

3.5 能量頻譜散佈分析儀(EDS)

EDS在本實驗中用來分析樣品成分及比重，其原理是對電子束所激發之特性X光進行元素分析，根據不同分析方法，分為能量散佈分析儀及波長散佈分析儀，其中能量散佈分析儀可同時偵測不同能量的X-Ray能譜，不需做電子束的對準(Alignment)及聚焦(Focusing)、電子束電流低，可取得較佳解析度且較不會損傷試片表面，但它也有能量解析度、定量分析以及元素的偵測能力較差的缺點。

第四章 實驗結果與討論

4.1 旋轉塗佈不同厚度 PSG 溶液

4.1.1 塗佈 PSG 溶液厚度對樣品之霍爾量測

將 PSG 溶液旋轉塗佈於玻璃片上，分別旋塗 3、6、9 次，造成不同 PSG 溶液厚度的變化，再將奈米碳管紙覆蓋於上，置於 5×10^{-5} torr 的高真空腔體內，置於加熱台上，單接觸面以 400°C 、2 小時進行單面退火後，進行四點探針量測以及霍爾量測分析其電性的變化。

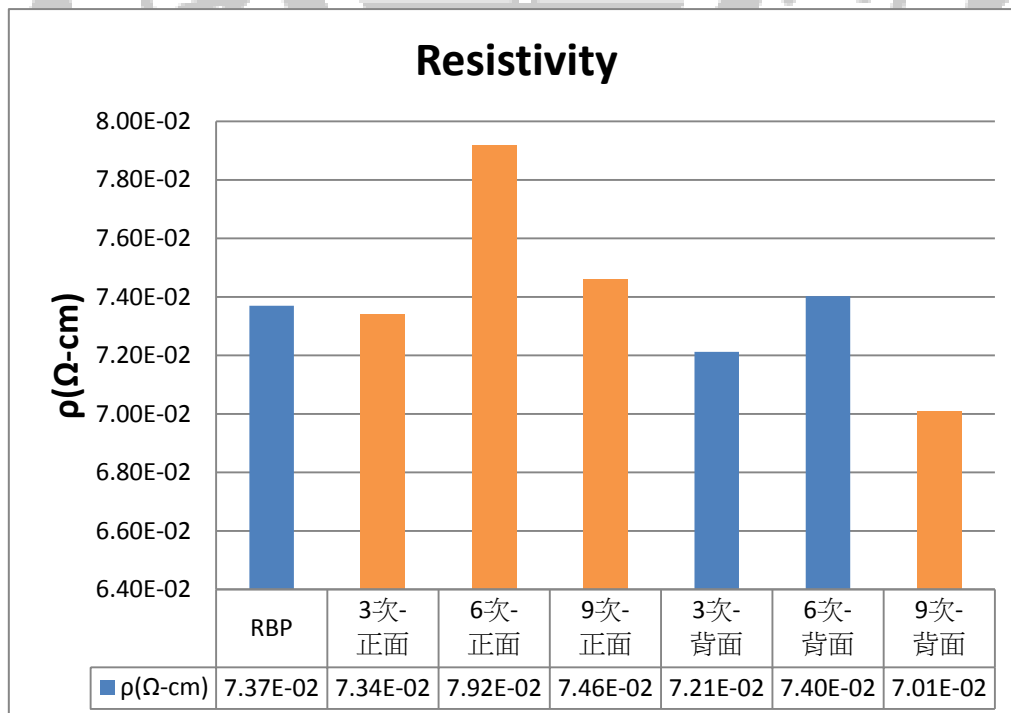


圖 4-1 不同塗佈厚度下之正反面電阻率

圖中藍色標記為 P-type，橘色標記為 N-type，由圖 4-1 中可知 400 °C、2 小時的單面退火可使 P 型的奈米碳管紙轉變為 N 型，並使未摻雜面維持為 P 型，唯塗佈 9 次樣品的未摻雜面因過濃的 PSG 溶液摻雜而轉變為 N 型。而電阻率皆維持在同一級數，並無明顯的變化。

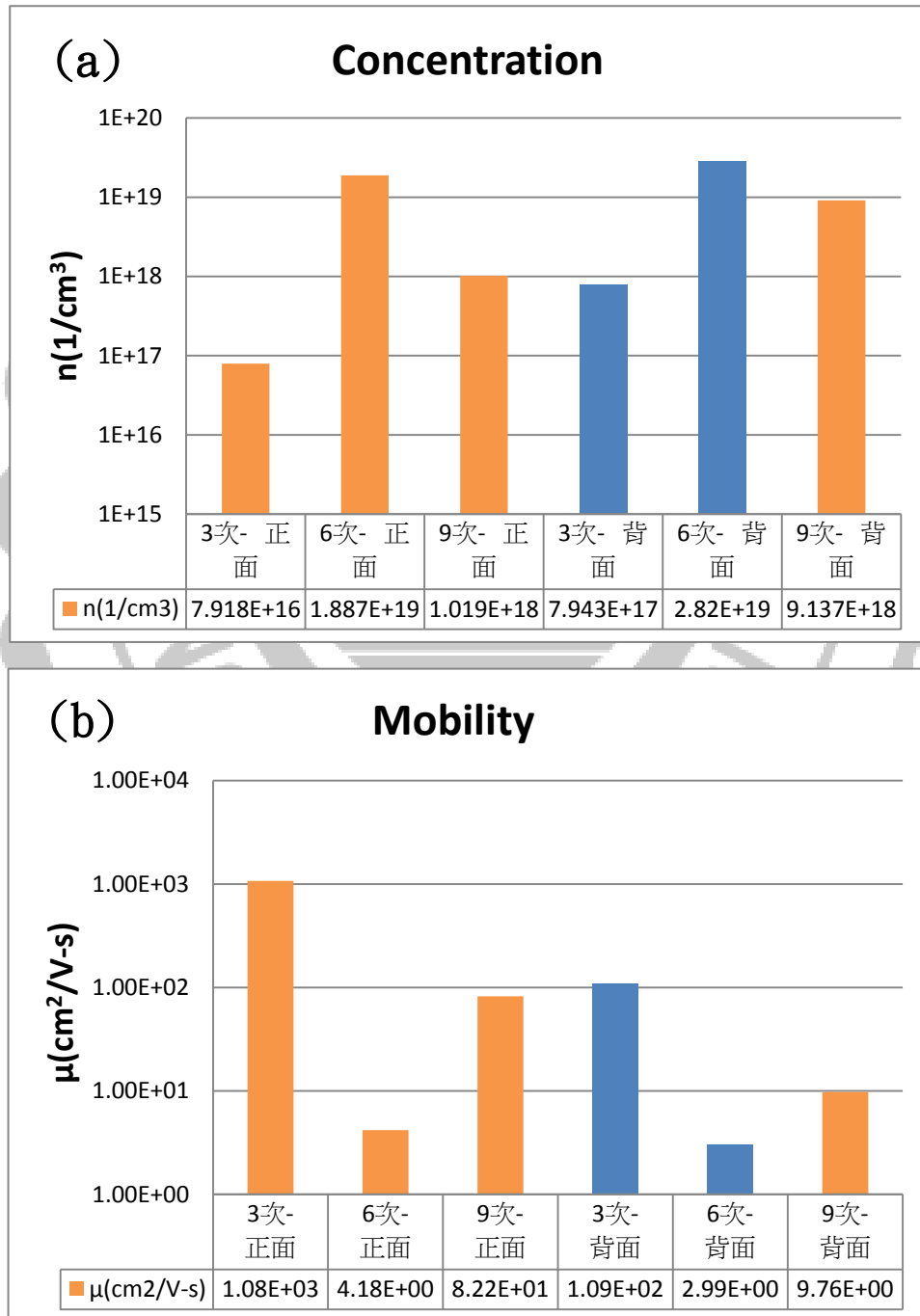


圖 4-2 不同塗佈厚度下(a)載子濃度 (b)載子遷移率

從圖 4-2(a)中可以看到塗佈 6 次 PSG 溶液的樣品，不論是在 N-type 面或是 P-type 面，皆有最高載子濃度；圖 4-2(b)塗佈 6 次的樣品對比 3 次和 9 次，載子遷移率明顯因摻雜濃度上升而下降，在塗佈 3 次的樣品上有最高的載子遷移率，而在塗佈 3 次以及 6 次的樣品也符合 $\mu_n > \mu_p$ ，因為電子有較小的有效質量。

4.1.2 塗佈不同厚度 PSG 溶液樣品之 SEM 及 EDS 分析

為進一步了解塗佈不同厚度 PSG 溶液退火後，對奈米碳管紙的影響，我們利用 SEM 觀察奈米碳管紙表面變化，並以 EDS 成分分析了解 PSG 溶液摻雜的狀況。

從圖 4-3、圖 4-4、圖 4-5 的 SEM 表面分析中可以清楚看到，PSG 溶液會在奈米碳管紙表面形成輕摻雜區以及重摻雜區；不論是塗佈 3 次、6 次抑或是 9 次的樣品在輕摻雜區中的磷含量幾乎一樣，而在重摻雜區，除了塗佈 3 次樣品的磷含量明顯較低外，在塗佈 6 次及 9 次的樣品中，樣品表面磷的含量則是趨近飽和。

重摻雜區中有發現到微量的矽之外，其他樣品的輕摻雜區與重摻雜區皆沒有發現矽的成分，猜測是因為退火溫度遠低於矽的溶點，不足以使其擴散到奈米碳管紙中，而其與奈米碳管紙及 PSG 溶液中的氧結合，形成二氧化矽的結晶附著於奈米碳管紙表面上，並且在二氧

化矽結晶中亦包含一定量的磷，這些結晶隨著塗佈次數增加而增加且
 可以肉眼在奈米碳管紙表面觀察到，如圖 4-6。

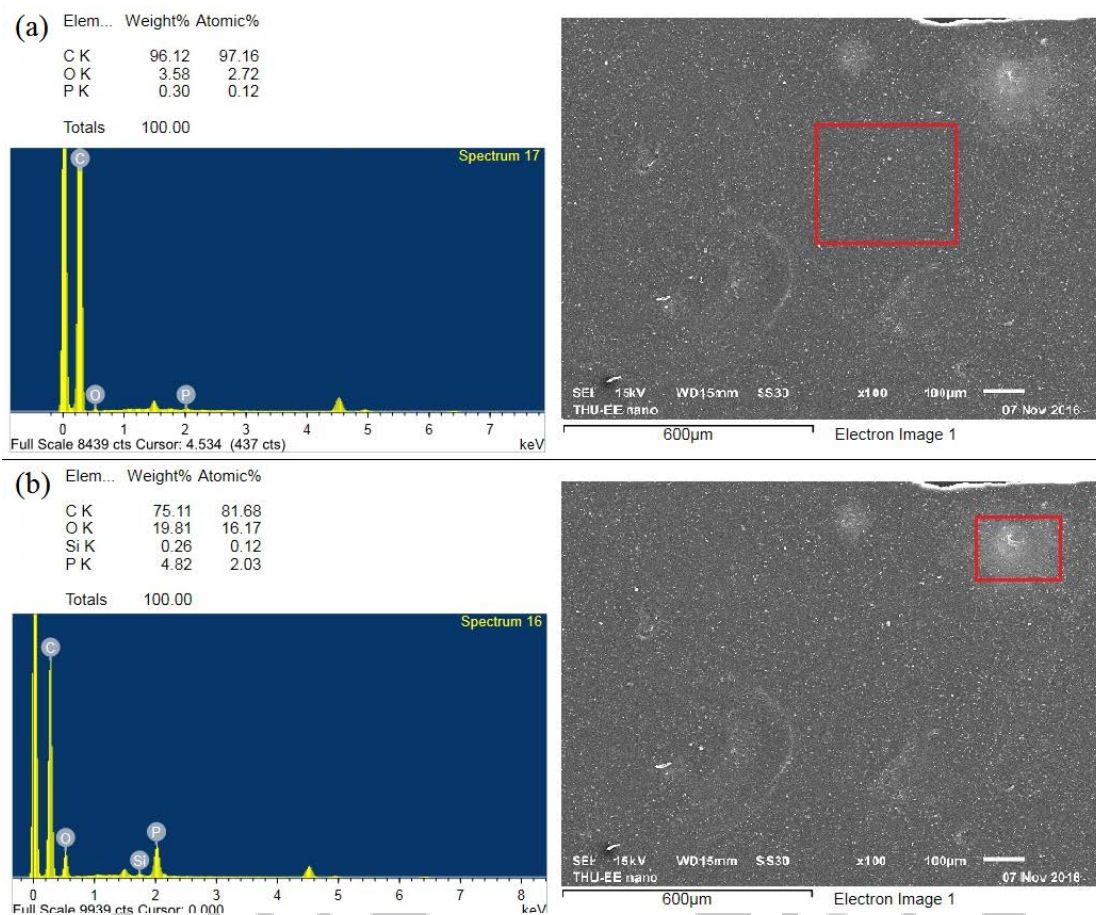


圖 4-3 塗佈 3 次樣品之 EDS 分析及 100 倍表面放大(a)輕摻雜區 (b)

重摻雜區

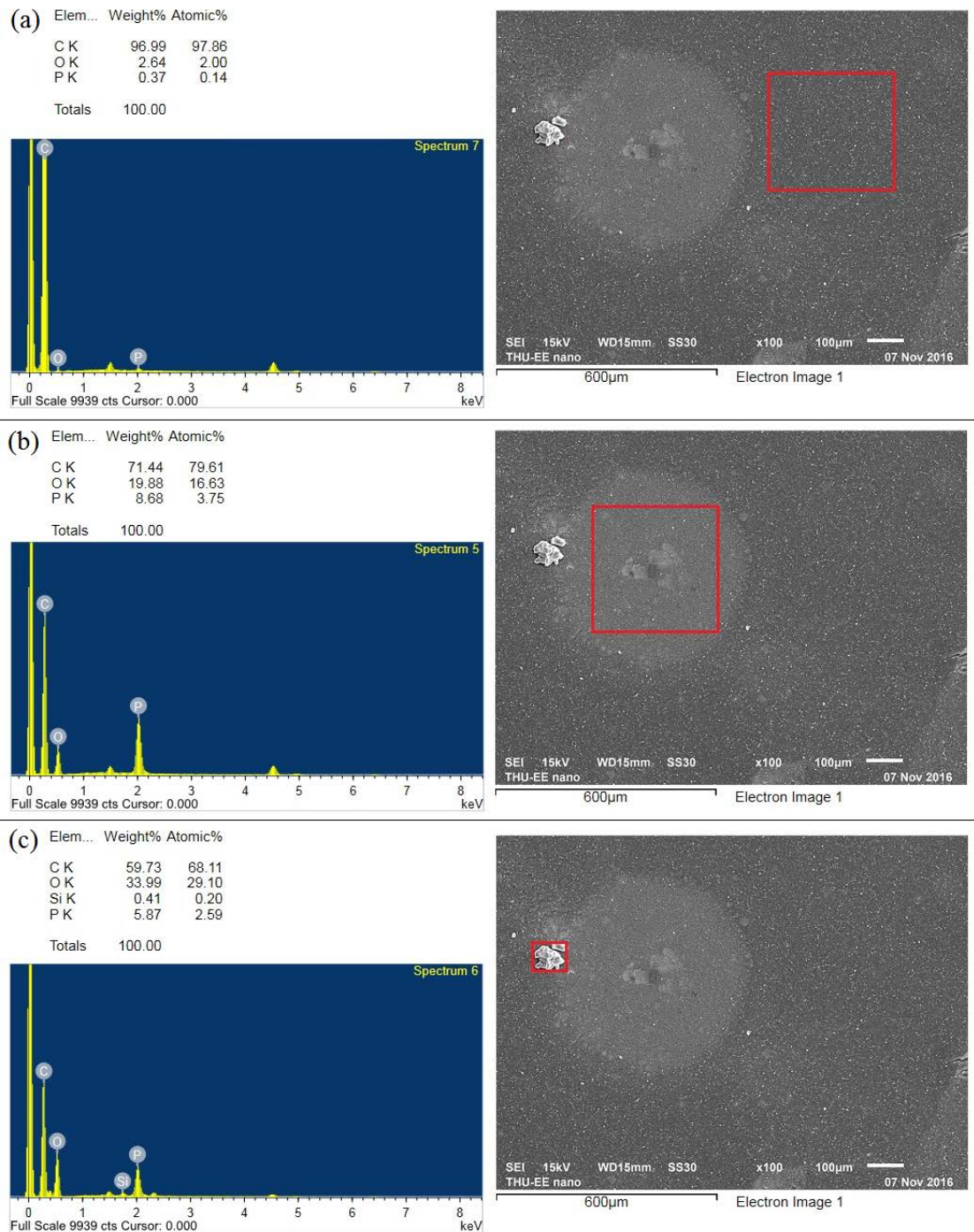


圖 4-4 塗佈 6 次樣品之 EDS 分析及 100 倍表面放大(a)輕摻雜區 (b)

重摻雜區 (c)二氧化矽結晶

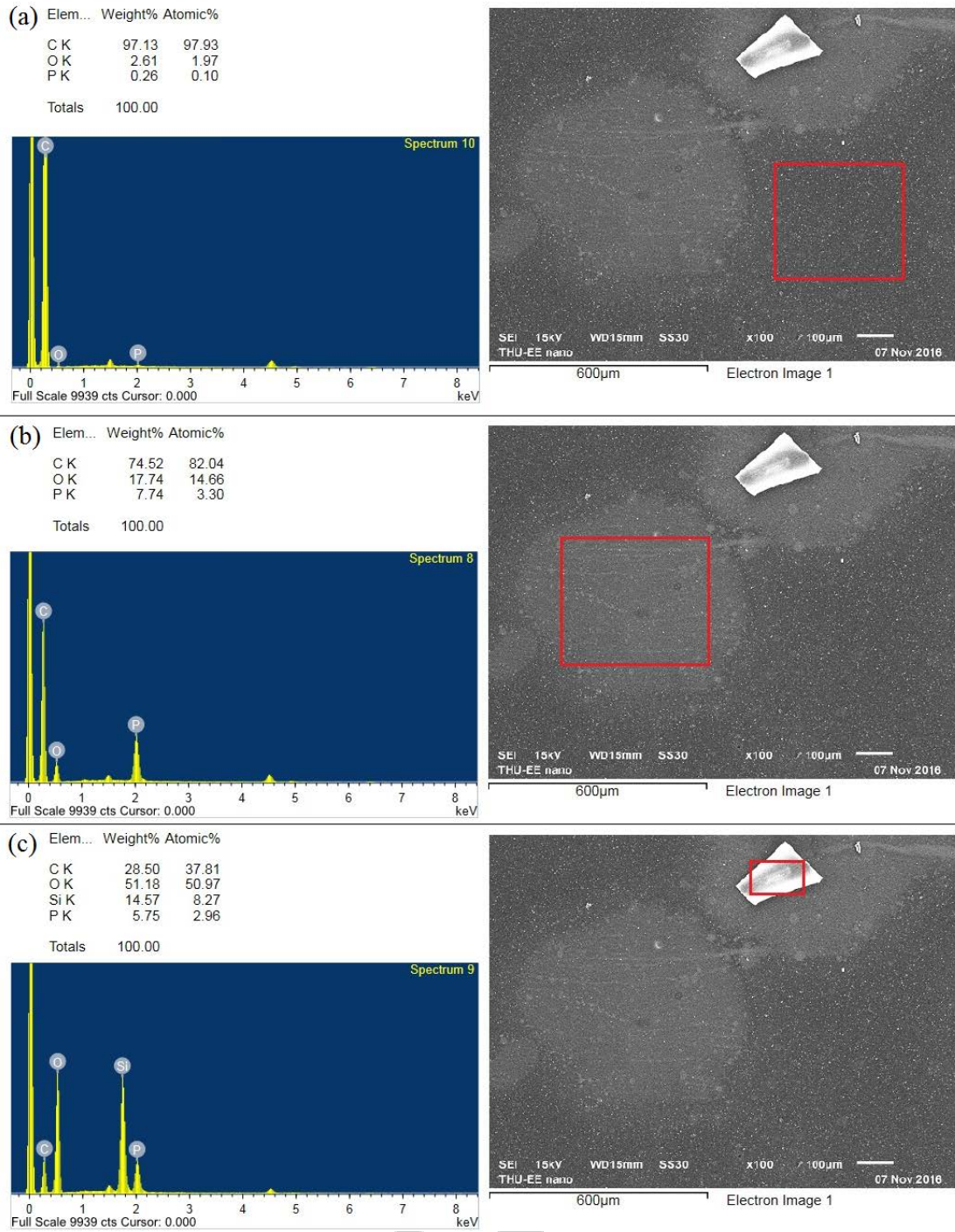


圖 4-5 塗佈 9 次樣品之 EDS 分析及 100 倍表面放大(a)輕摻雜區 (b)

重摻雜區 (c)二氧化矽結晶

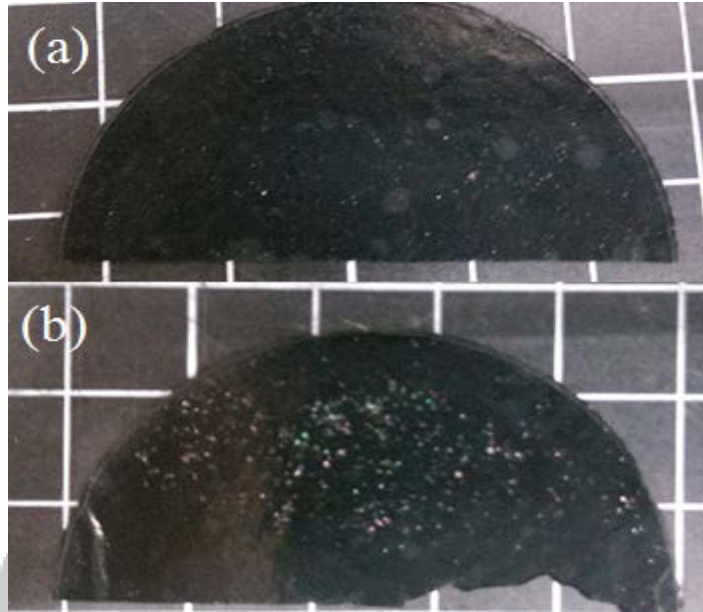


圖 4-6 塗佈 PSG 溶液退火後之樣品 (a)6 次 (b)9 次

在先前的霍爾電性量測中發現，塗佈 9 次之樣品的未摻雜面(背面)呈現 N-type，在其 SEM 表面分析中並未觀察到重摻雜區，但是在 EDS 分析中有量測到磷的成分，並且有著與摻雜面(正面)的輕摻雜區差不多的含量，如圖 4-7，可見在高濃度的 PSG 溶液摻雜下，磷已然擴散到奈米碳管紙的背面。

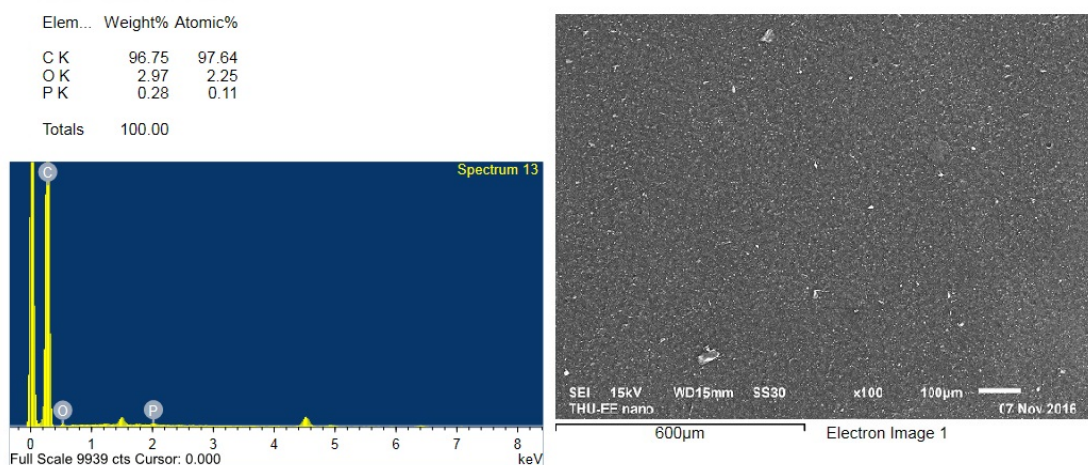


圖 4-7 塗佈 9 次樣品未摻雜面之 EDS 分析及 100 倍表面放大

4.2 電漿輔助磷摻雜奈米碳管紙

由於在 4.1.2 節中發現，塗佈 PSG 溶液退火進行摻雜的方式，會有分成輕摻雜區及重摻雜區摻雜不均的現象，甚至在退火後出現含磷的二氧化矽結晶附著於奈米碳管紙表面，而且若是以旋轉塗佈的方式摻雜，非膠狀的磷酸溶液也會因表面張力而無法均勻塗佈於玻璃基板上的問題，因此改以將摻雜的溶液以噴霧器分別均勻噴灑於奈米碳管紙上，噴灑完畢後再放入真空烘箱以 60°C 真空低溫烘乾，緊接著再進行電漿輔助磷摻雜。

此法不僅能夠確實將含磷的摻雜溶液附著於奈米碳管紙上，同時也改善了樣品處理結束後表面會有結晶出現的狀況，並且摻雜面也不再被玻璃基板所覆蓋，可以嘗試其他摻雜的方法，如電漿處理。

4.2.1 電漿輔助磷摻雜奈米碳管紙之霍爾量測

首先，我們先以噴灑過磷酸而後乾燥之樣品作為試驗，分別以功率 100W、200W、300W，30 秒的射頻電漿處理樣品摻雜面，再以霍爾電壓辨別其載子型態。

從圖 4-8 中可以看到 100W、200W、300W 之樣品的霍爾電壓皆為正，表示這 3 個樣品全都維持在 P-type，由此可以知道 30 秒的處

理時間過短，不論多高功率的電漿處理，皆無法有效幫助磷摻雜奈米碳管紙，使其的載子型態產生改變。

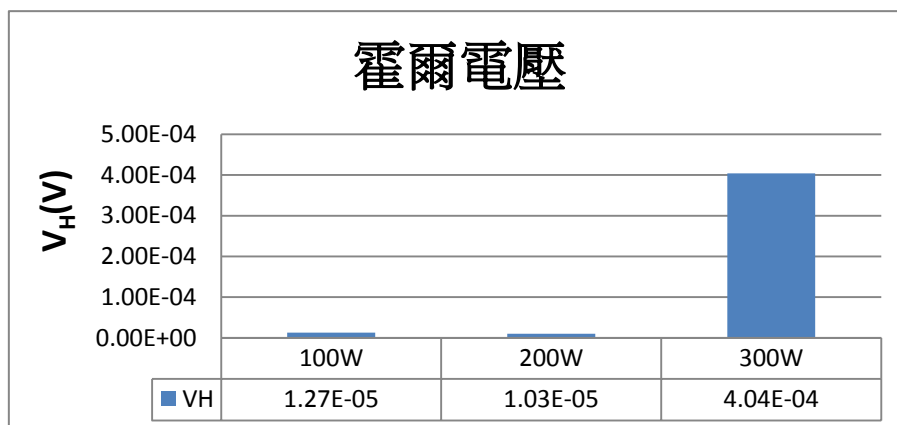


圖 4-8 不同電漿功率處理 30 秒磷酸樣品之霍爾電壓

由圖 4-9 可以看到，以功率 100W 的電漿處理磷酸樣品，僅處理 1 分鐘的樣品之霍爾電壓為正，是為 P-type，其他 5 分鐘、10 分鐘的樣品之霍爾電壓皆為負，表示樣品載子型態已轉變為 N-type，由此可知就算僅以 100W 的功率，只要有足夠的處理時間就可使奈米碳管紙轉變為 N-type。

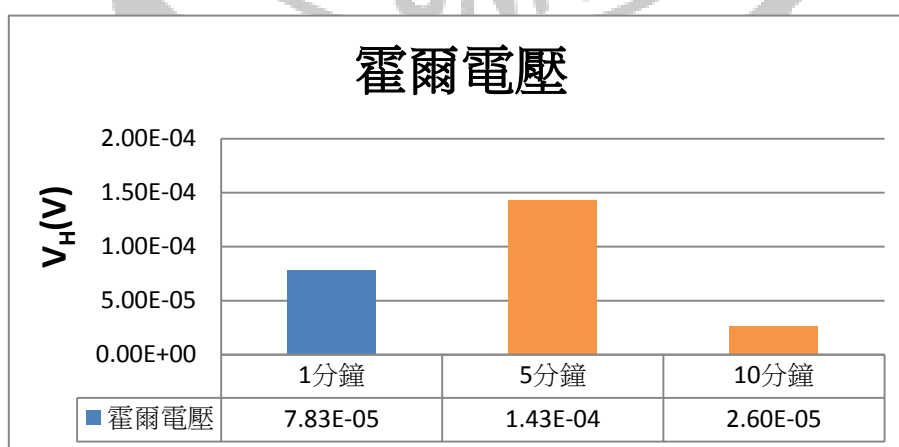


圖 4-9 不同電漿處理時間，100W 磷酸樣品之霍爾電壓

由以上 2 個試驗可以設計分別對磷酸樣品或 PSG 溶液樣品，以固定功率改變處理時間或是固定時間改變處理功率，如表 4-1 所示，分為兩組進行磷摻雜實驗。

表 4-1 電漿處理變因

固定 100W	1 分鐘	3 分鐘	5 分鐘	7 分鐘
固定 5 分鐘	100 瓦	200 瓦	300 瓦	—

由圖 4-10 可知，在塗佈磷酸且固定電漿功率 100W 下，處理 3 分鐘的樣品有較大的電子濃度，而摻雜 PSG 溶液的樣品在處理 3 分鐘時載子型態尚未轉為 N-type，推測是因為 PSG 溶液會在碳管表面形成一層含磷的二氧化矽，使得電漿難以直接作用於奈米碳管，進而提高了磷摻雜的難度。圖 4-11 中顯示，固定電漿處理 5 分鐘，摻雜磷酸或 PSG 溶液的樣品皆在功率 200W 下有較高的載子濃度。

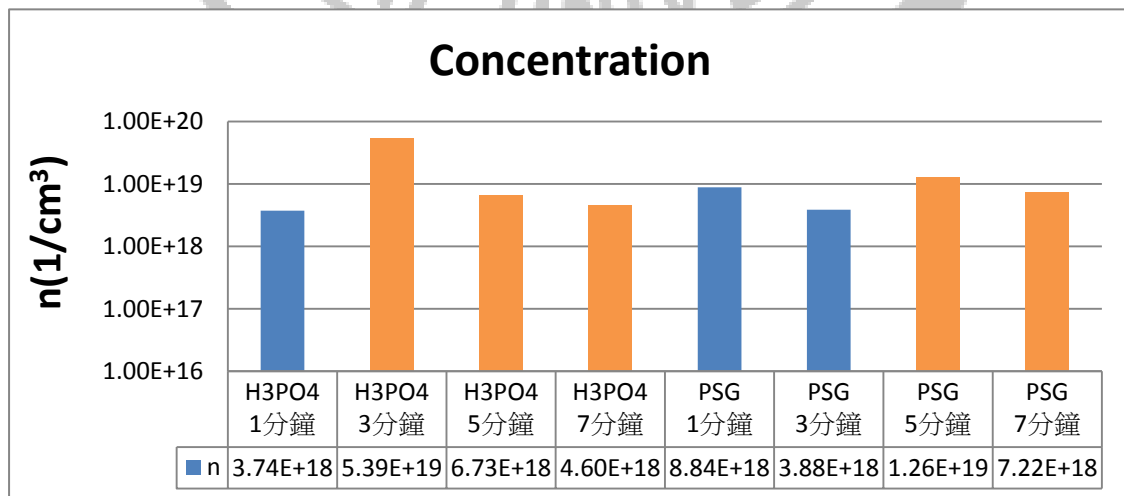


圖 4-10 固定電漿功率 100W 下，不同電漿處理時間樣品的載子濃度

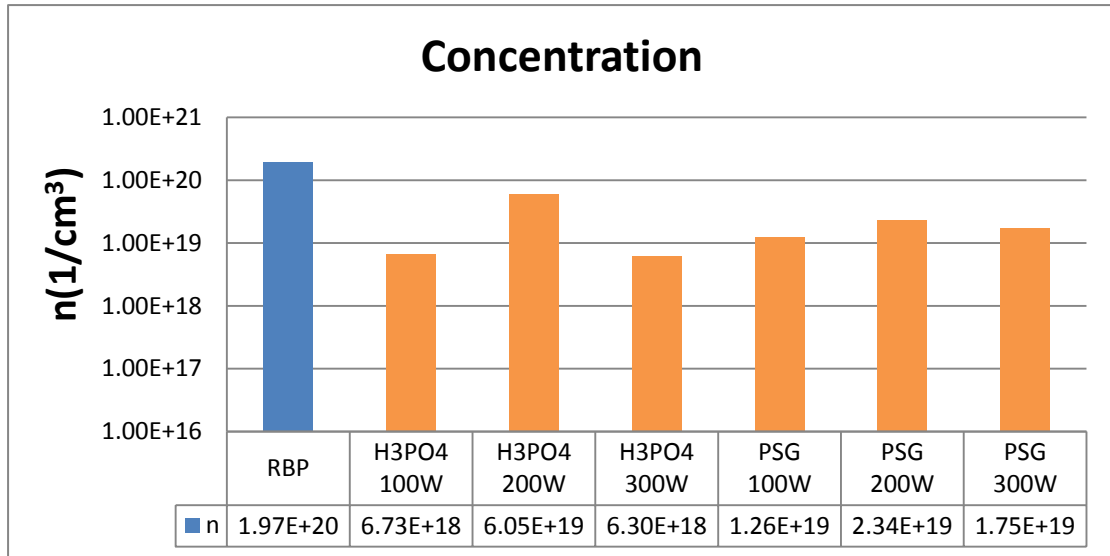


圖 4- 11 固定電漿處理 5 分鐘，不同電漿功率處理下樣品的載子濃度

奈米碳管紙在通入氫氣進行電漿改質後會造成電阻率上升[23]，但是由圖 4-12 及圖 4-13 可以發現不論哪一種摻雜溶液、電漿處理變因或是載子型態有無改變，電阻率均有所下降，推測是因為摻雜溶液中的磷填補了奈米碳管間的空隙或是和碳鍵結貢獻了多數的電子，進而提升了奈米碳管紙的導電性。

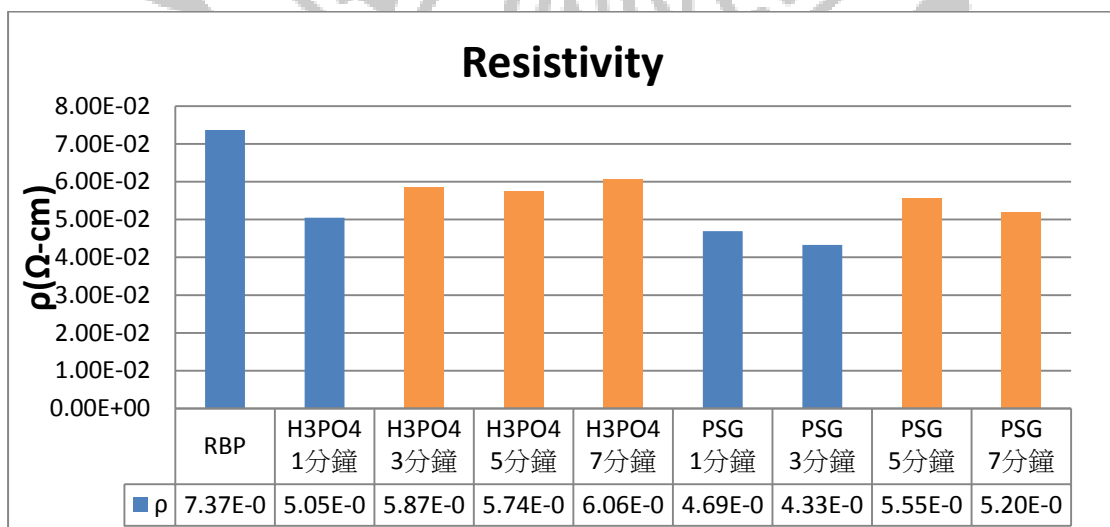


圖 4- 12 固定電漿功率 100W 下，不同電漿處理時間樣品的電阻率

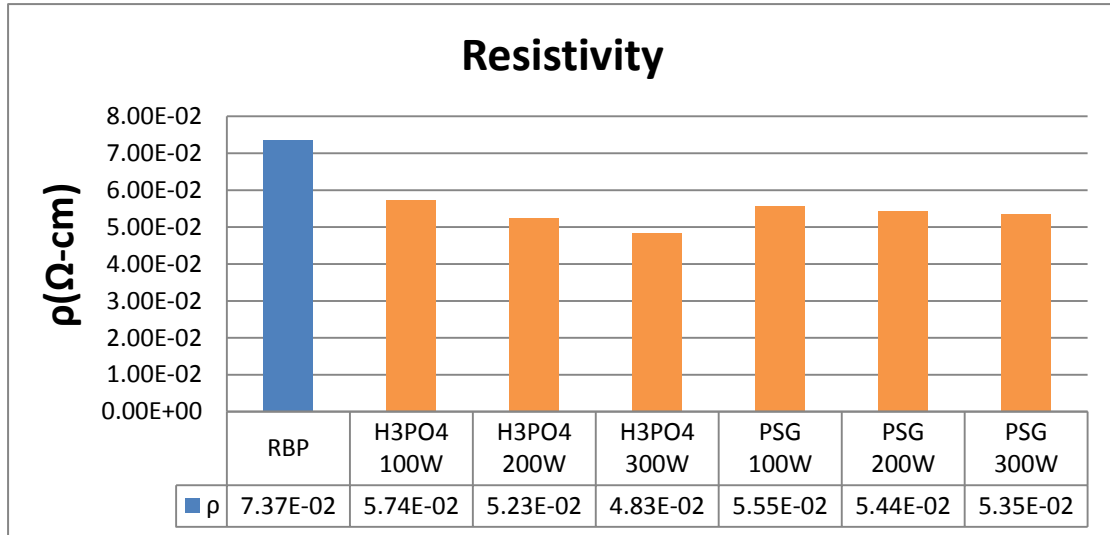


圖 4- 13 固定電漿功率 100W 下，不同電漿處理時間樣品的電阻率

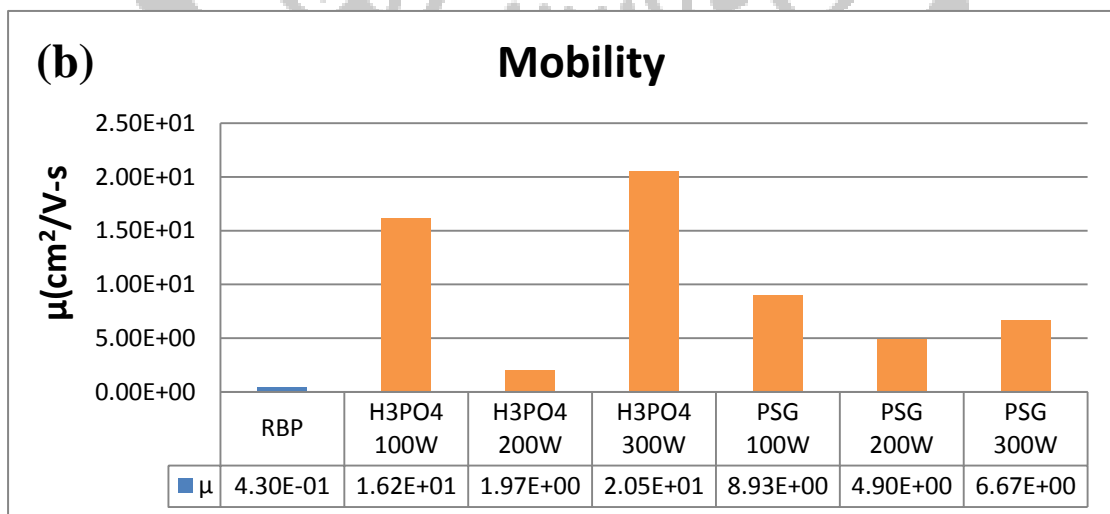
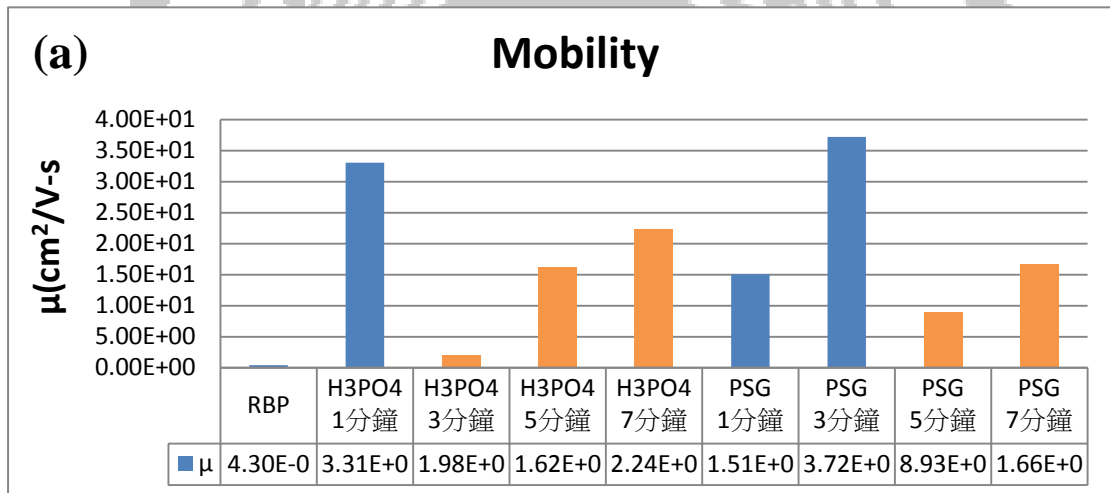


圖 4- 14 載子遷移率(a)固定電漿功率 (b)固定處理時間

4.2.2 電漿輔助磷摻雜奈米碳管紙之 SEM 及 EDS 分析

為了觀察電漿處理對摻雜不同溶液的奈米碳管的影響，我們利用 SEM 觀察各個樣品表面的變化，並以 EDS 整面掃描，測定樣品中磷元素的含量。

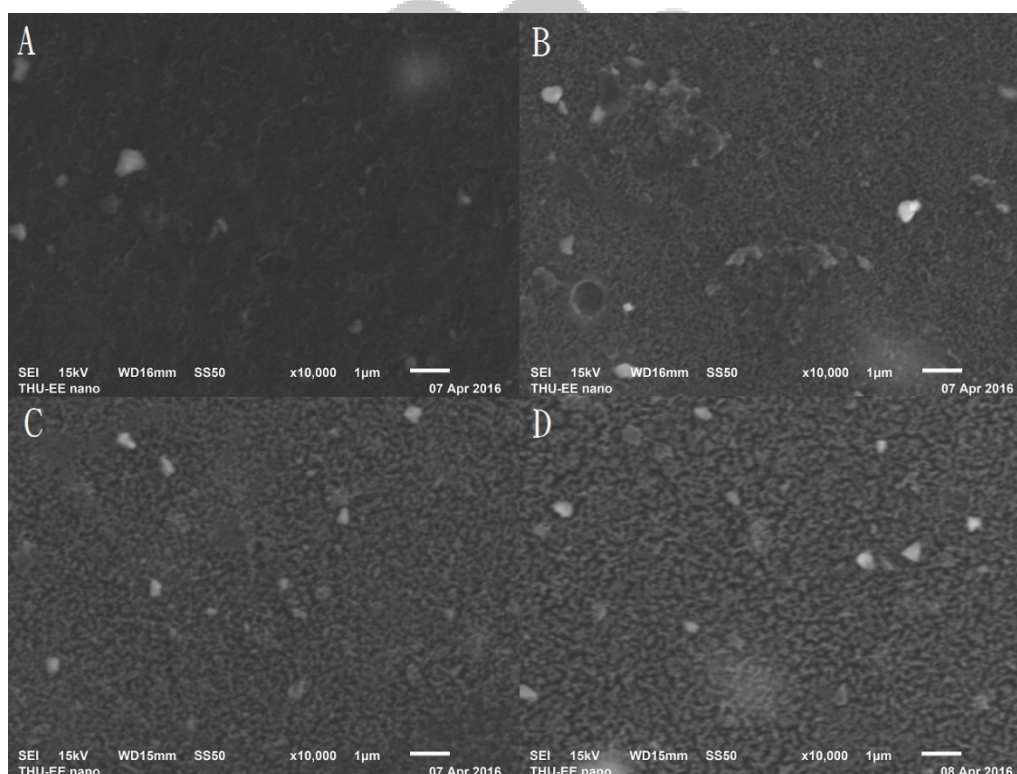


圖 4-15 固定電漿功率 100W，磷酸於奈米碳管紙上，不同處理時間下之 SEM 圖(A)1 分鐘(B)3 分鐘(C)5 分鐘(D)7 分鐘

在圖 4-15 中，我們可以觀察到奈米碳管紙的孔隙度明顯隨著電漿處理時間的增長而變大；在圖 4-16 中，固定時間不同電漿功率處理下，100W 和 200W 均無明顯變化，而在電漿功率 300W 時，奈米碳管因氫離子在高電場下轟擊，結構被破壞，碳管呈現炸開的形狀。

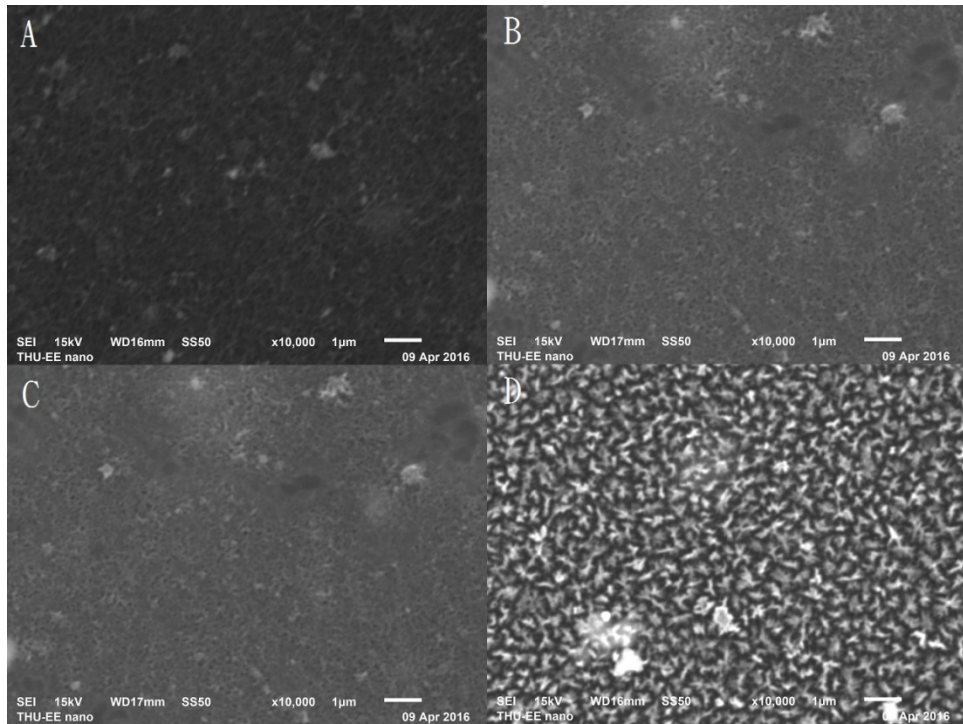


圖 4- 16 固定電漿處理時間 5 分鐘，磷酸於奈米碳管紙上，不同電漿功率下之 SEM 圖(A)RBP(B)100W(C)200W(D)300W

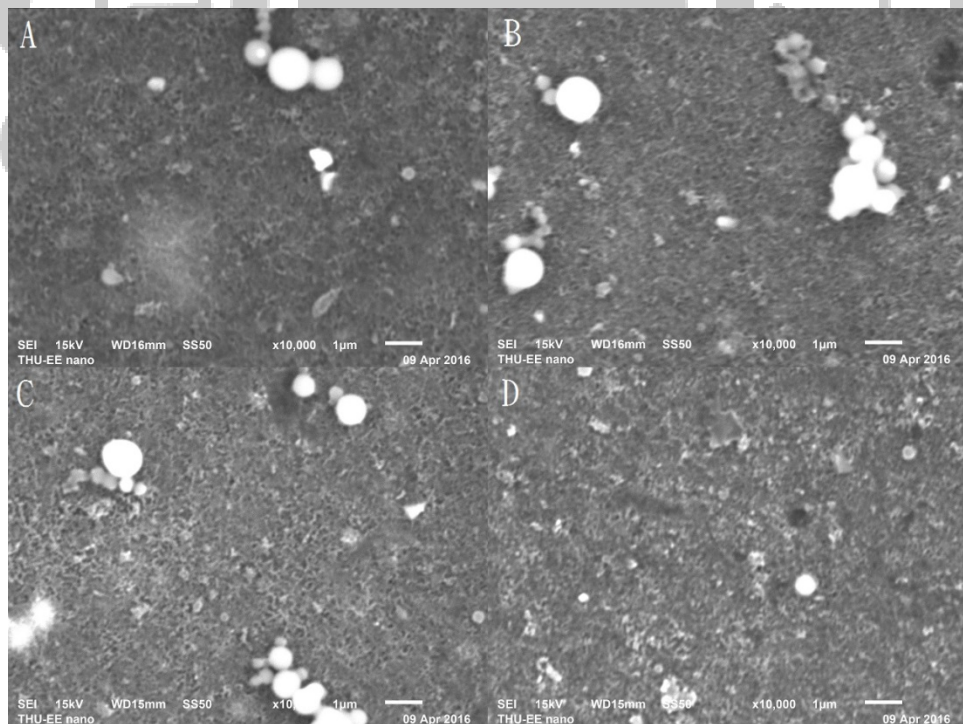


圖 4- 17 固定電漿功率 100W，PSG 於奈米碳管紙上，不同處理時間下之 SEM 圖(A)1 分鐘(B)3 分鐘(C)5 分鐘(D)7 分鐘

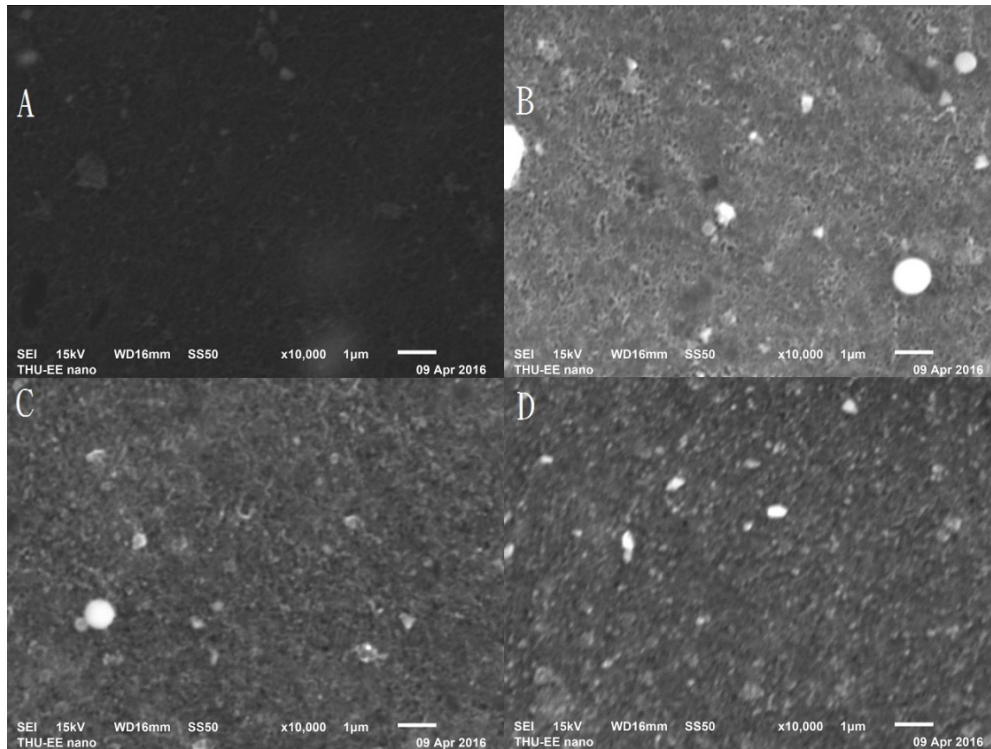


圖 4- 18 固定電漿處理時間 5 分鐘，PSG 於奈米碳管紙上，不同電漿功率下之 SEM 圖(A)RBP(B)100W(C)200W(D)300W

在圖 4-17 及圖 4-18 中，不論是不同處理時間或是不同電漿功率，除了可以看到些許顆粒外，奈米碳管紙的孔隙度均無明顯變化，而對比圖 4-16(D)及圖 4-18(D)均以電漿功率 300W 處理 5 分鐘的樣品發現，摻雜磷酸的樣品之奈米碳管結構被破壞，摻雜 PSG 溶液的樣品表面碳管並無明顯改變，驗證了先前 4.2.1 節中推測的，PSG 溶液會在奈米碳管表面形成二氧化矽，進而保護碳管不被氫離子轟擊破壞，但是同時也增加了摻雜的難度。

Elem...	Weight%	Atomic%
C K	77.67	84.15
O K	16.44	13.37
P K	5.89	2.47
Totals	100.00	

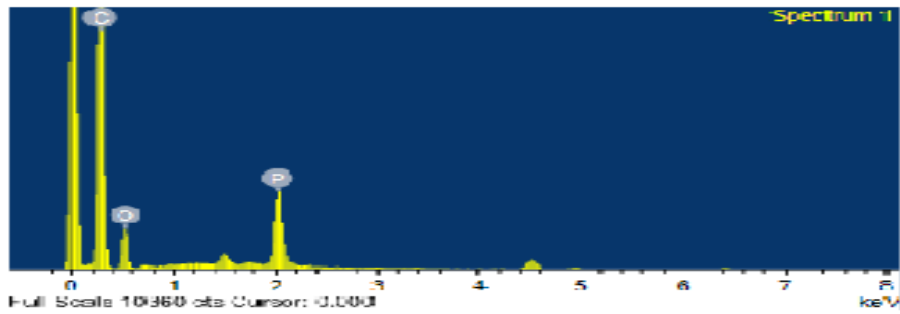


圖 4-19 摻雜磷酸樣品未電漿改質前之 EDS 成分分析圖

Elem...	Weight%	Atomic%
C K	65.86	75.17
O K	22.84	19.57
Si K	5.51	2.69
P K	5.79	2.56
Totals	100.00	

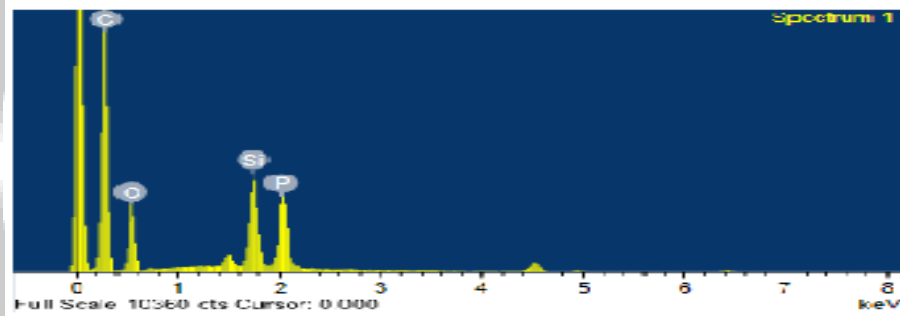


圖 4-20 摻雜 PSG 溶液樣品未電漿改質前之 EDS 成分分析圖

4.2.3 電漿樣品長期置於大氣下之載子型態量測

我們知道一般未經過摻雜的奈米碳管紙在經過電漿處理後，會去除奈米碳管中的氧氣及水氣等雜質，暫時性地改變奈米碳管的載子型態，使其從 P-type 轉變為 N-type；而在先前 4.2.1 節的圖 4-14(a)中，比較各樣品的載子遷移率後，我們產生了一點疑惑，因為載子遷移率一般是電子的遷移率會大於電洞的遷移率，也就是 $\mu_n > \mu_p$ ，但是在圖 4-14 中，尚未轉變為 N-type 的樣品之載子遷移率大於已經轉變為 N-type 的樣品之遷移率，因此我們懷疑電漿輔助磷摻雜的樣品為暫時性改變載子型態，而非作用於磷摻雜於奈米碳管，所以我們將電漿輔助磷摻雜的樣品長時間置於大氣下之後，再以霍爾量測系統量測霍爾電壓，藉以判別樣品之載子型態。

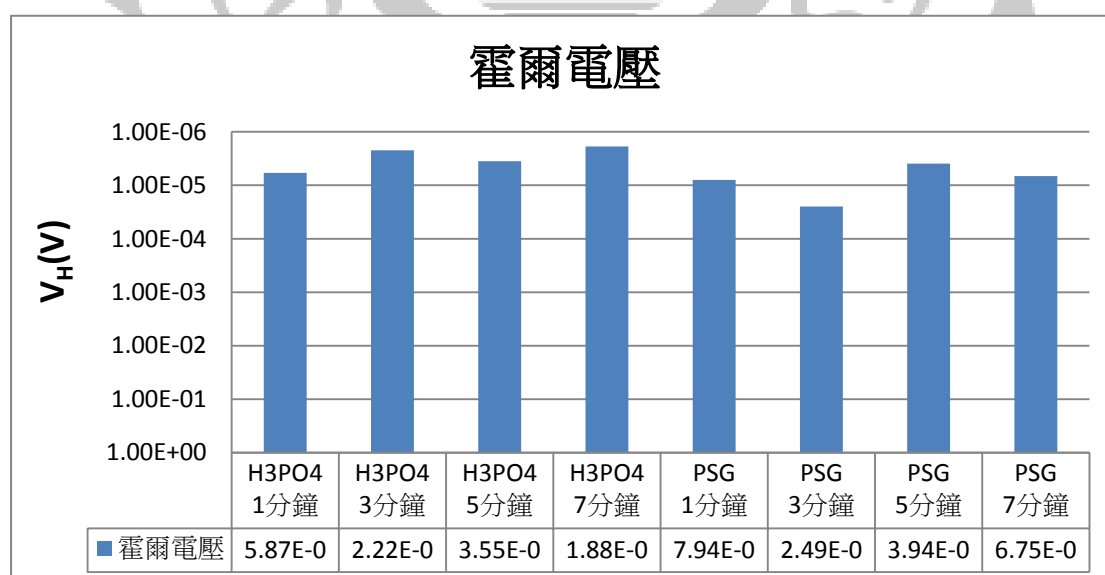


圖 4- 21 固定電漿功率 100W 樣品長期置於大氣下後之霍爾電壓

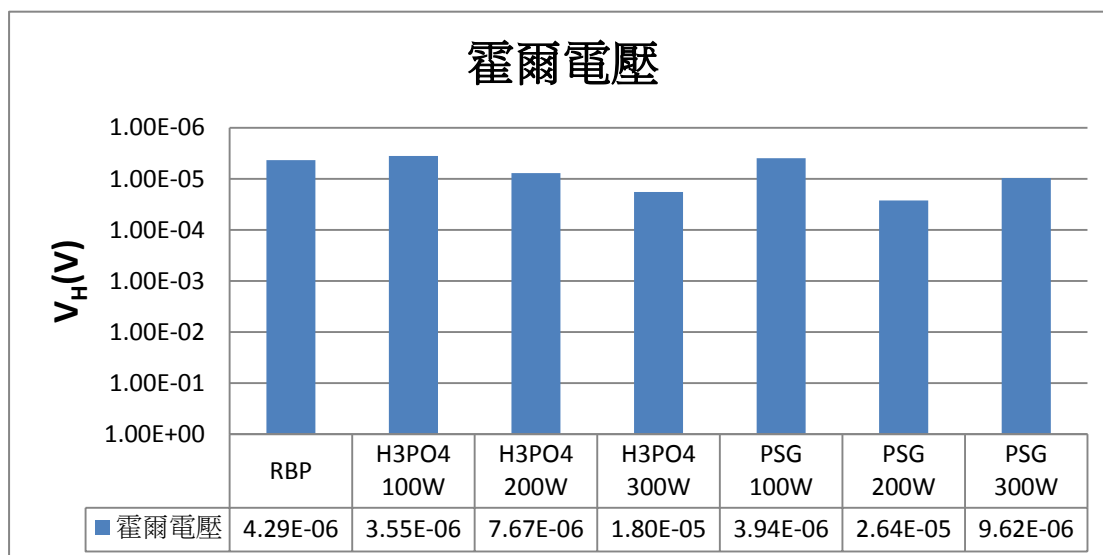


圖 4-22 固定電漿處理 5 分鐘樣品長期置於大氣下後之霍爾電壓

由圖 4-21 及圖 4-22 圖中可以看到，所有電漿處理的樣品在長期置於大氣下後所進行的霍爾量測，其霍爾電壓皆呈現正值，也就是 P-type，因此可以證實我們先前的懷疑是對的，電漿處理雖然能將奈米碳管紙由 P-type 轉變成 N-type，但那只是將奈米碳管紙內的氧氣、水氣等雜質清除，若樣品置於大氣下長期氧化、受潮，便會使得奈米碳管紙恢復到原本 P-type 的狀態，因此可見電漿處理並沒有如預期般將磷摻雜至奈米碳管中，即使電漿功率已經達到足以破壞奈米碳管結構，磷的顆粒也只是附著於奈米碳管紙表面，而非擴散到奈米碳管中，無法達到永久性地改質，必需要有足夠高的物理能量，例如高熱能，才能使磷載子在固體晶格內移動以及鍵結。

4.3 磷摻雜奈米碳管紙退火改質

由 4.2 節可知，電漿輔助磷摻雜無法使磷擴散到奈米碳管中，因此我們回到以熱擴散的方式摻雜進行試驗，由於 4.1 節中我們知道以旋轉塗佈塗佈磷的方式除了非膠狀的磷酸溶液無法塗佈外，亦會在退火結束後於奈米碳管紙表面形成大量的含磷二氧化矽結晶，因此我們使用 4.2 節中提到的，以噴霧器將含磷溶液均勻噴灑於奈米碳管紙上的方式將磷散佈於奈米碳管紙上，並以真空爐管以全包覆式退火系統進行熱擴散來達到摻雜的目的。

4.3.1 以高溫爐管系統進行熱擴散之霍爾量測

在這個實驗中，我們希望奈米碳管紙各個體積方向皆能夠均勻地加熱，因此我們利用高溫爐管來進行加熱退火，我們將噴灑完磷酸溶液或 PSG 的奈米碳管紙放入石英管中，抽真空 5×10^{-2} torr (相對而言，不算高真空) 並參考 4.1 節樣品製作條件分別以 400°C、500°C、600°C 進行退火，時間均為 2 個小時[18]，之後再以霍爾量測觀察其電性變化。

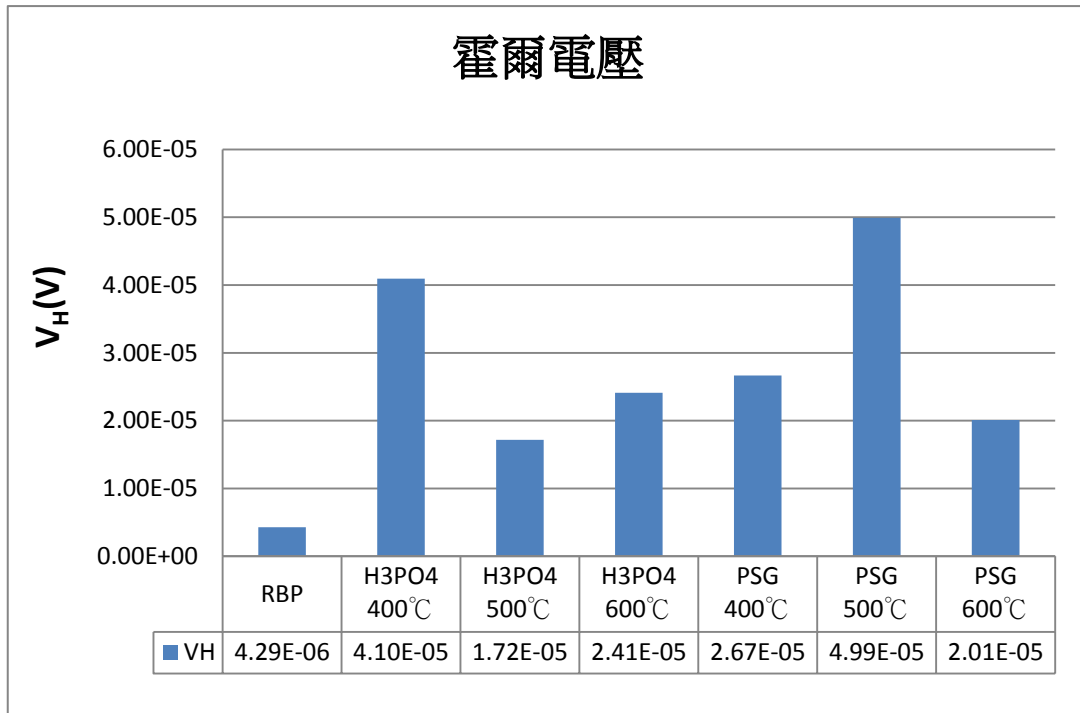


圖 4-23 高溫爐管不同退火溫度樣品之霍爾電壓

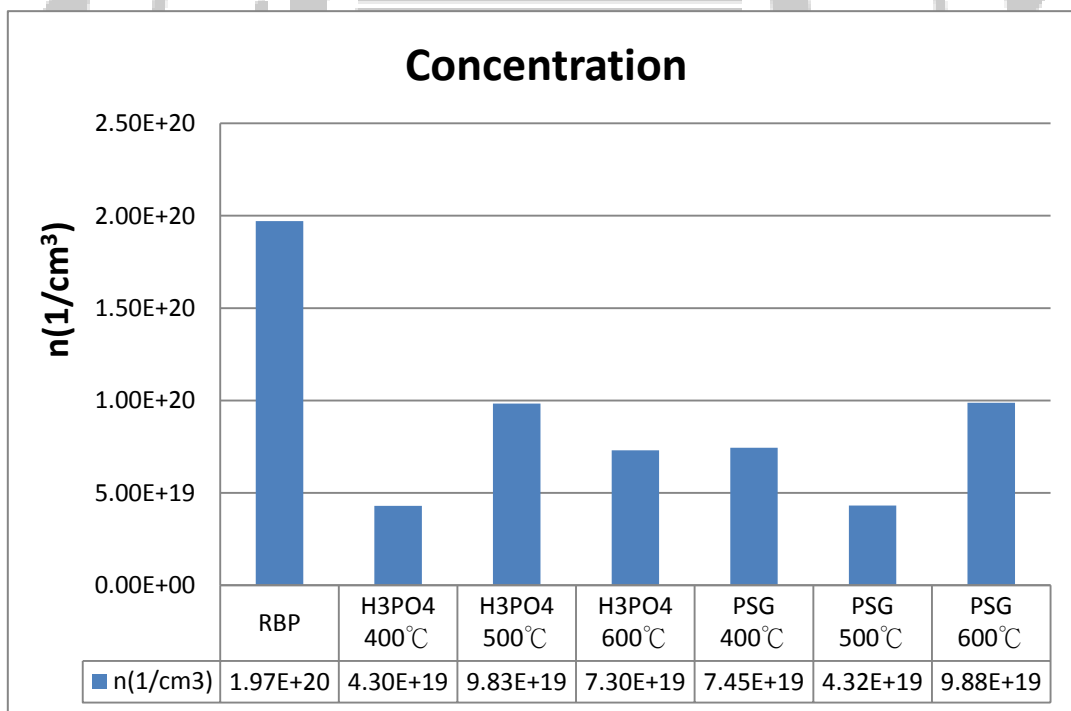


圖 4-24 高溫爐管不同退火溫度樣品之載子濃度

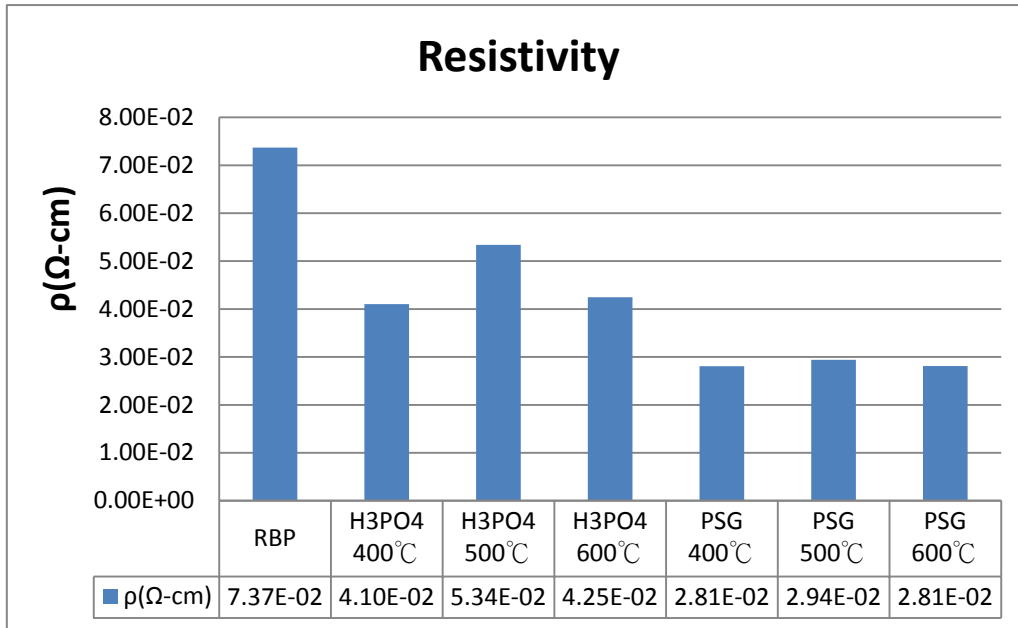


圖 4- 25 高溫爐管不同退火溫度樣品之電阻率

圖 4-23 的霍爾電壓皆為正值，表示所有退火樣品皆為 P-type，但是從載子濃度來看，所有樣品的電洞濃度相較於未改質過的奈米碳管紙皆有所下降，表示有部分電洞被摻雜的磷原子所帶之電子填補，電阻率也因為退火去除奈米碳管中的氧氣、水器等雜質而下降。

4.3.2 以高真空腔體進行熱擴散之霍爾量測

在 4.1 節中，我們知道退火條件 400°C、2 小時，能夠將磷擴散至奈米碳管中，並使其載子型態由 P-type 轉變為 N-type，然而在 4.3.1 節中，我們以相同的溫度及時間，甚至更高的溫度為退火條件，卻無法使任何一組實驗樣品的載子型態轉為 P-type，因此我們將分別噴灑了磷酸溶液以及 PSG 溶液的奈米碳管紙一併至於高真空腔體中，抽真空至 5×10^{-5} torr 並同樣以 400°C、2 小時為退火條件進行熱擴散。

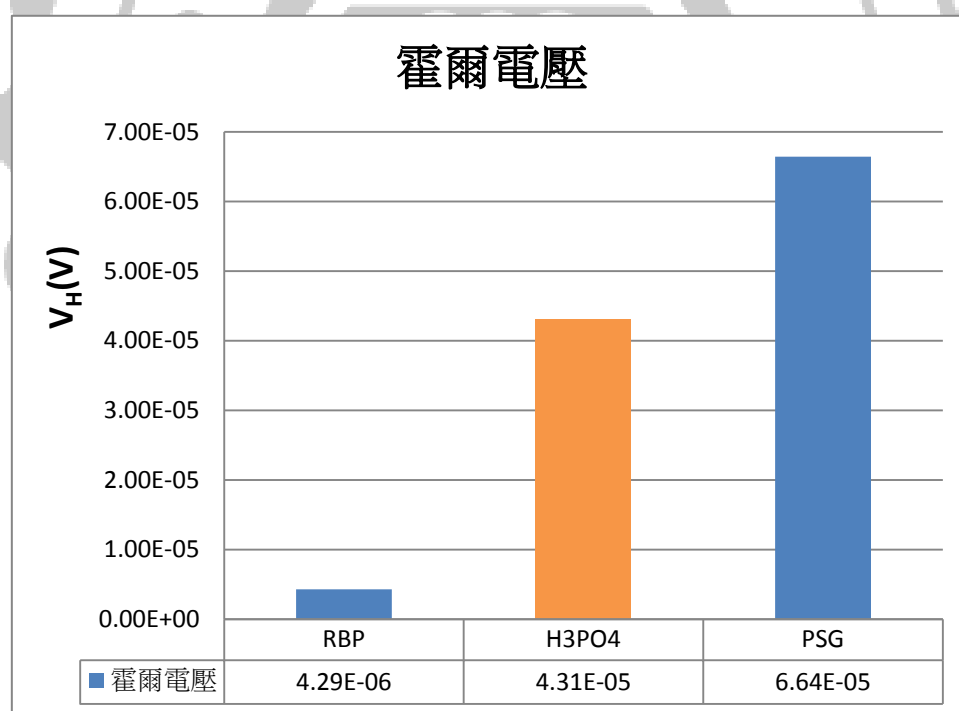


圖 4- 26 以高真空腔體進行熱擴散之霍爾電壓

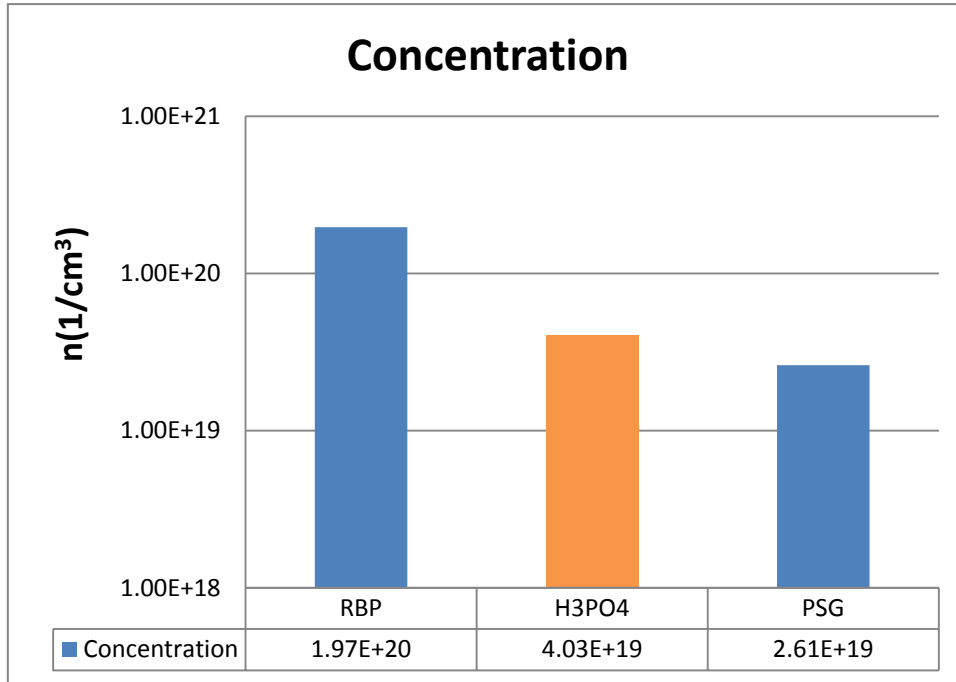


圖 4- 27 以高真空腔體進行熱擴散之載子濃度

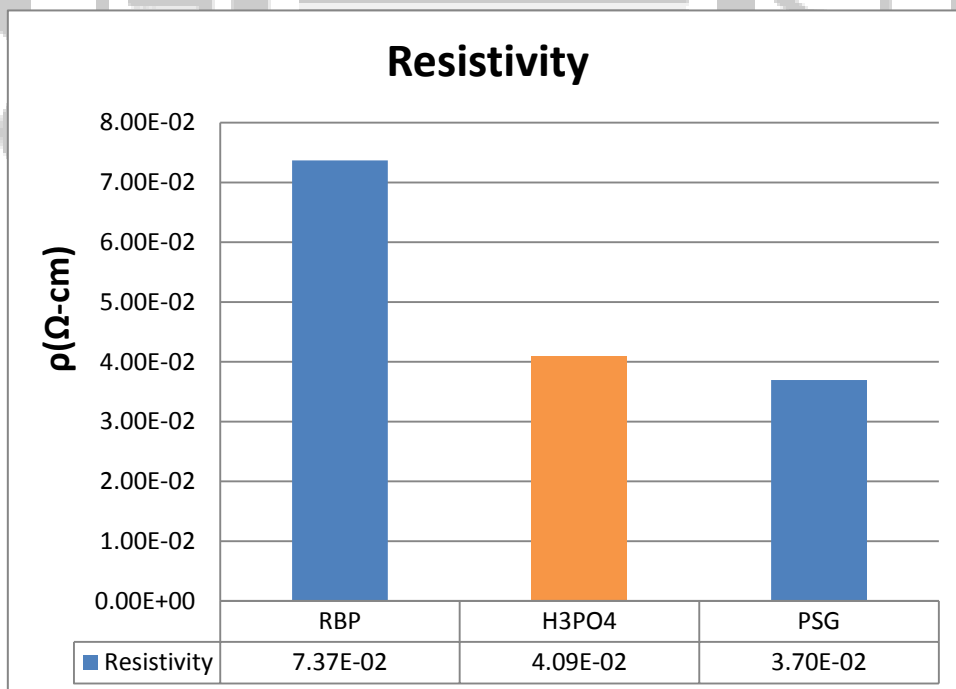


圖 4- 28 以高真空腔體進行熱擴散之電阻率

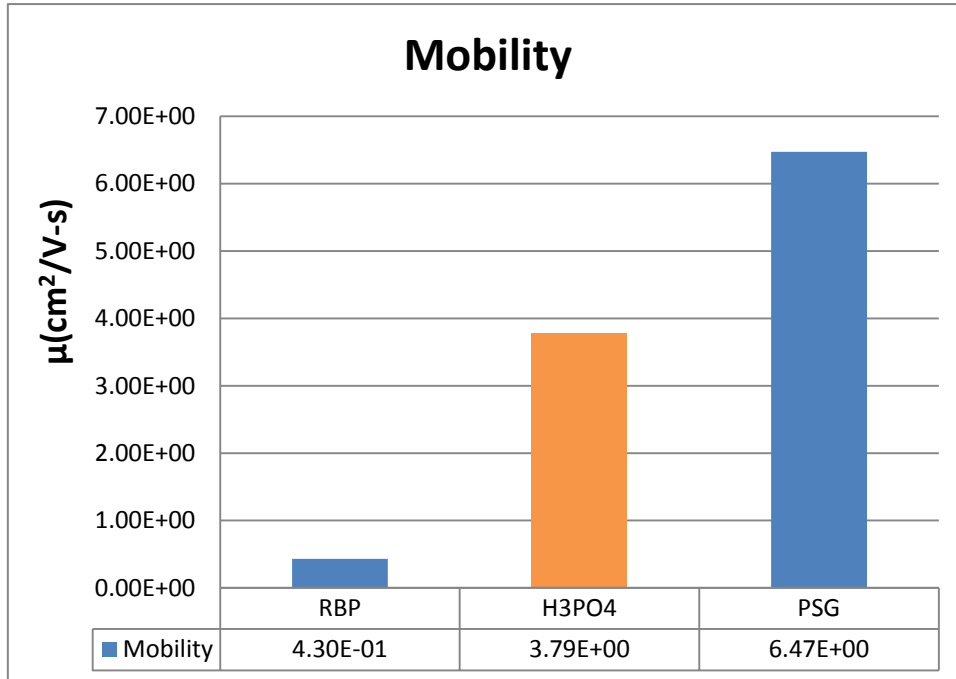


圖 4-29 以高真空腔體進行熱擴散之載子遷移率

由圖 4-26 的霍爾電壓可以發現摻雜磷酸溶液的奈米碳管紙已經轉變為 N-type，但是同樣條件下，摻雜 PSG 溶液的奈米碳管紙卻還是維持在 P-type，不過與高溫爐管退火的樣品相比，其載子濃度明顯較低，表示有更多的電洞被電子所填補；比較 4.3.1 及 4.3.2 的兩個實驗，我們推測真空度不夠高真空，部分的殘餘氧氣會使 BP 趨向於 P 型，因此提高真空度可使奈米碳管紙由 P-type 轉變為 N-type，使磷更容易擴散至奈米碳管中，其中又以磷酸溶液更容易擴散。

4.3.3 高真空腔體熱擴散樣品之 SEM 及 EDS 分析

在 4.3.2 節中摻雜磷酸溶液的樣品雖然成功地轉變載子型態為 N-type，不過摻雜 PSG 溶液的樣品依舊維持在 P-type，但是先前 4.1 節中以相同條件進行退火的塗佈 PSG 溶液樣品卻轉為 N-type，因此我們利用 SEM 表面分析及 EDS 成分分析來推論其原因。

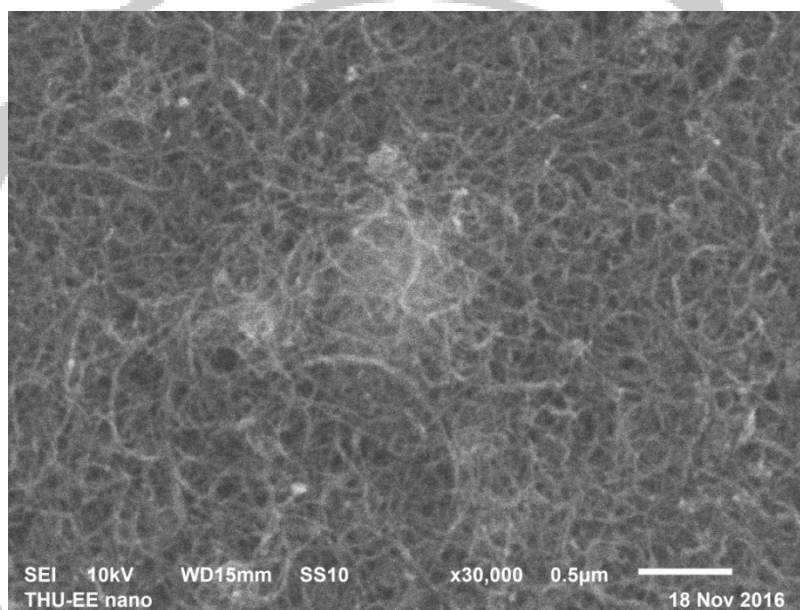


圖 4- 30 噴灑磷酸溶液樣品高真空退火之 SEM 圖

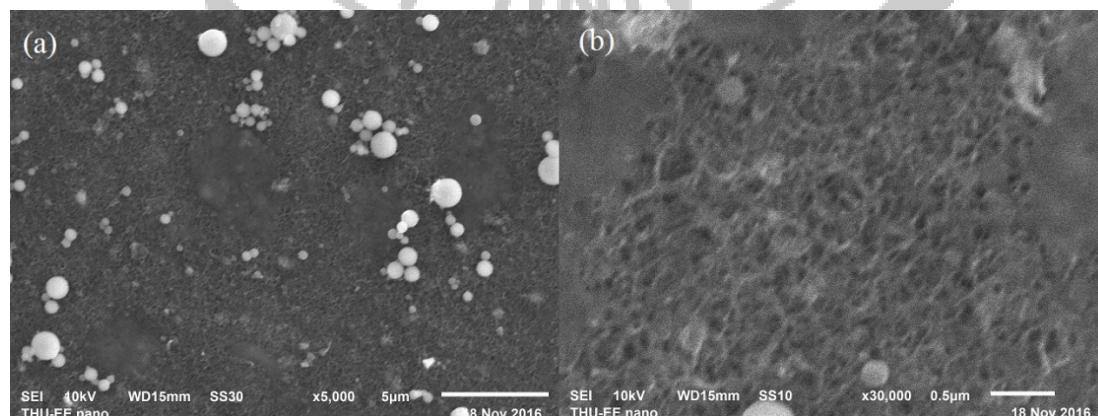


圖 4- 31 噴灑 PSG 溶液樣品高真空退火 SEM 圖(a)5000 倍(b)30000 倍

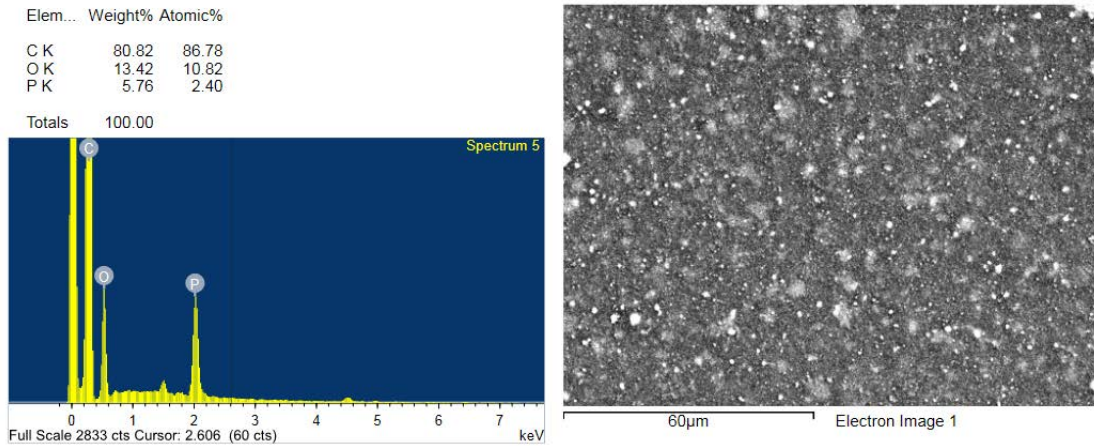


圖 4- 32 噴灑磷酸溶液樣品高真空退火之 EDS 成分分析

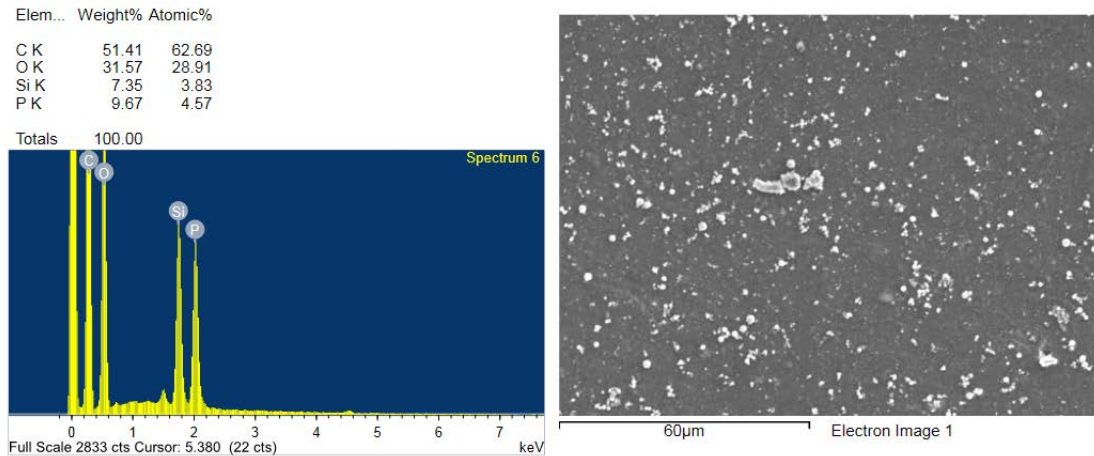


圖 4- 33 噴灑 PSG 溶液樣品高真空退火之 EDS 成分分析

由圖 4-30 可以清楚地看到摻雜磷已經完全被奈米碳管包覆並擴散其中；而從圖 4-31(a)中可以看到許多雖然微小但是依然存在附著於奈米碳管紙上的含磷二氧化矽結晶，由 EDS 成分分析可知，其摻雜磷的量比噴灑磷酸溶液及 4.1 節中塗佈 PSG 溶液的樣品都要多，因此可以推斷相較於奈米碳管，磷更容易與矽相結合並析出結晶物；而若要使摻雜 PSG 溶液之樣品也改變載子型態，則需要高濃度的 PSG

溶液摻雜，因為相較於塗佈 PSG 溶液的樣品，噴灑 PSG 溶液樣品的摻雜量依然太少，4.1.2 節中對於塗佈 PSG 溶液的樣品之 EDS 成分分析是塗佈在玻璃基板上的 PSG 溶液擴散或附著於奈米碳管紙上的成分分析，絕大部分的 PSG 溶液都殘留在玻璃基板上，所以才會有 EDS 分析中，含磷量“較少”但樣品載子型態卻轉變為 N-type 的現象發生。

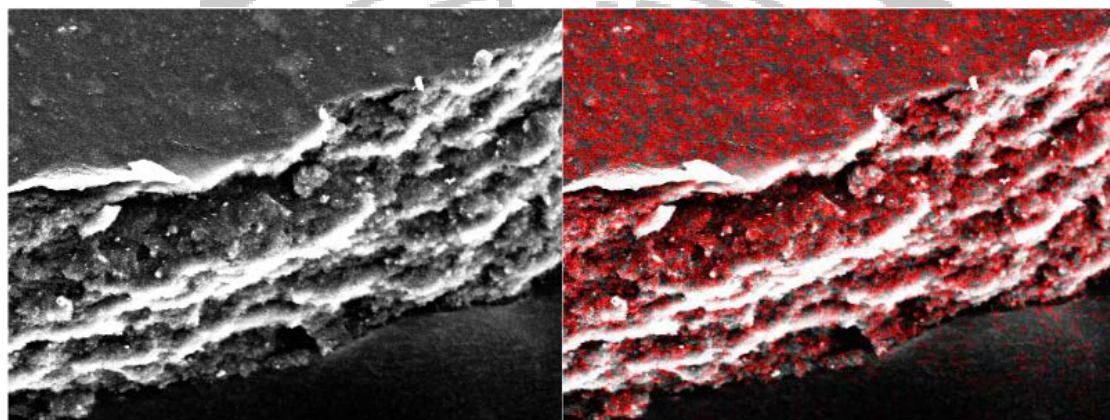


圖 4-34 噴灑磷酸溶液高真空退火樣品之切面 EDS Mapping
(紅點為磷)

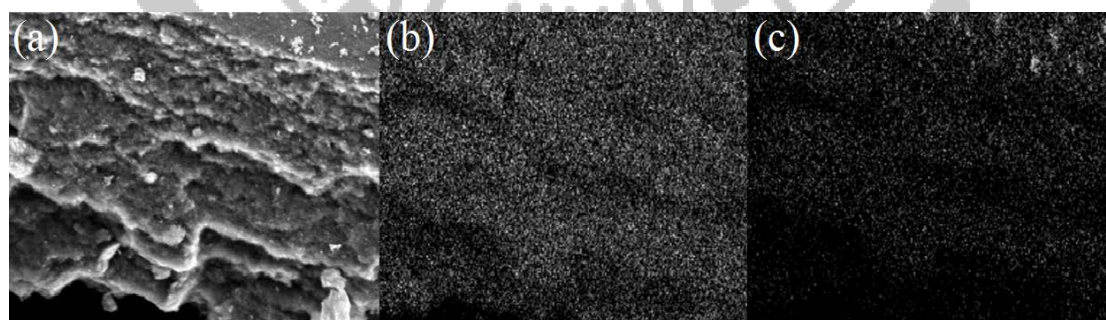


圖 4-35 塗佈 PSG 溶液高真空退火樣品之切面 EDS Mapping
(a)原圖 (b)磷 (c)矽

第五章 結果及未來發展

5.1 結論

不論是退火熱擴散或是電漿改質，磷酸溶液都要比 PSG 溶液容易摻雜許多，因為矽不會與奈米碳管結合，且磷容易被矽包覆，在奈米碳管紙表面形成含磷的二氧化矽結晶，而使磷不容易擴散至奈米碳管內。

退火摻雜的奈米碳管載子遷移率因摻雜濃度上升而下降，在樣品的正反面也符合 $\mu_n > \mu_p$ ，因為電子有較小的有效質量，不過過濃的磷摻雜對於樣品的載子濃度並沒有幫助，甚至會擴散至另一面。

摻雜磷酸溶液或是 PSG 溶液的樣品，不論是塗佈或是噴灑，在退火處理過後均會在有磷顆粒的地方形成重摻雜區，只是噴灑的摻雜方式的磷顆粒較小且分佈較為均勻，相對地磷擴散也較為平均，且奈米碳管紙表面也不會有明顯肉眼可視的二氧化矽結晶產生。

射頻電漿改質雖然可以使奈米碳管紙載子型態轉為 N-type，但是長期放在大氣下受到水氣和氧氣的影響會恢復成 P-type，也就是電漿改質

無法使奈米碳管與磷產生鍵結，造成永久性的載子型態變化，即使電漿功率已經足以破壞奈米碳管結構。

高溫爐管系統退火即使加熱至 600°C 也無法使載子型態發生改變，而使用高真空腔體退火在 400°C 時便改質為 N-type，表示與真空度有密切的關係，因為高溫爐管使用石英管作為腔體，真空度只能抽到約 5×10^{-2} torr，而高真空腔則是抽真空至 5×10^{-5} torr 才開始進行退火，推測真空度不夠高真空，部分的殘餘氧氣會使奈米碳管紙趨向於 P 型，因此提高真空度可使奈米碳管紙由 P-type 轉變為 N-type，使磷更容易擴散至奈米碳管中，其中又以磷酸溶液更容易擴散。

所有的奈米碳管紙樣品的載子遷移率與現今的半導體材料相比都要低上許多，這是因為奈米碳管紙為奈米碳管互相糾結所製成而非長程有序的晶格排列，所以載子移動時必須跨越碳管與碳管間的能障，而導致較低的載子遷移率。

5.2 未來發展

奈米碳管以磷摻雜的方式改變其載子型態，但是仍然容易受到氧氣和水氣或其他大氣中雜質的侵擾，進而影響奈米碳管紙的載子濃度、載子遷移率等電性，推測是因為奈米碳管紙的結構過為鬆散，容易藏匿氧氣和水氣，故若未來能夠做出結構較為密集緊緻，甚至長程有序排列的奈米碳管紙，應該就能有所改善，而且隨著摻雜方式的改進也可更加精確地控制摻雜的濃度及擴散的深度。另外，在磷摻雜的另一面維持 P-type 的情形下，奈米碳管紙會形成 PN junction[18]，所以可摻雜 3 價或可加強 P-type 性質的元素，加強 P-type 面的載子濃度，可使 PN junction 更加顯著。

之前有學長發現以雷射進行奈米碳管紙改質時，也會使奈米碳管紙轉變為 N-type，即使樣品為未摻雜的純奈米碳管且在大氣中進行改質，推測是因為 van Hove 奇異點[24]造成，因為雷射會剝離奈米碳管形成大量片狀的石墨烯，石墨烯因晶粒間取向差異導致一種結構缺陷稱為晶界，而有序的晶界中存在 van Hove 奇異點其費米能階表現出顯著的電子態密度，使奈米碳管紙呈現 N-type 並有效提高載子濃度。但是在實驗後發現雷射照射時間過長或是功率過強，不知為何都會使奈米碳管紙載子型態變為 P-type，因此改質時間、功率、真空、其他氣體或樣品摻雜等，這些條件都有待實驗。

參考文獻

參考文獻

- [1] http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1956/.
- [2] S. Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon," *Nature*, vol. 354, pp. 56-58, 1991.
- [3] M. S. Fuhrer et al., *Science* 288, 494(2000).
- [4] T. W. Ebbesen and P. M. Ajayan, "Large-scale synthesis of carbon nanotubes," *Nature*, vol. 358, pp. 220-222, 1992.
- [5] Iijima S., Ichihashi T., "Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter," *Nature*, 1993, vol. 363, pp. 603-605.
- [6] D. S. Bethune, C. H. Klang, M. S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez and R. Beyers, "Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls," *Nature*, vol. 363, pp. 605-607, 1993.
- [7] T. M. Minea, T. S. Point, A. Gohier, A. Granier, C. Godon, F. Alvarez, "Single chamber PVD/PECVD process for in situ control of the catalyst activity on carbon nanotubes growth," *Surface & Coatings Technology* 200(2005), pp. 1101-1105.
- [8] N. Hamada, S. Sawada and A. Oshiyama, "New one-dimensional conductors: graphitic microtubules," *Physical Review Letters*, vol.68, pp. 1579-1581, 1992.
- [9] J. W. Mintmire et al., *Physical Review Letters*, vol.68, pp. 631-634, 1992.
- [10] M. P. Anantram and F. Leonard, "Physics of carbon nanotube electronic devices," *Rep. Prog. Phys.* 69, pp. 507-561, 2006.
- [11] A. G. Rinzler, J. Liu, H. Dai, P. Nikolaev, C. B. Huffman, F. J. R. Macias, P. J. Boull, A. H. Lul, D. Heymann, D.T. Colbert, R. S. Lee, J. E. Fischer, A. M. Rao, P. C. Eklund and R. E. Smalley, "Large-scale purification of single-wall carbon nanotubes: process, product and characterization," *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, vol. 67, pp. 29-37, 1998.
- [12] V. Derycke, R. Martel, J. Appenzeller and Ph. Avouris, "Controlling doping and carrier injection in carbon nanotube transistors," *Appl. Phys. Lett.* 80, 2773, 2002.
- [13] UweVohrer, Nicolas Peer Zschoerper, Yvonne Koehne, Stefanie Langowski, ChristianOehr, "Plasma Modification of Carbon Nanotubes and Bucky Papers," *Plasma Process. Polym.* 2007, 4, S871-S877.
- [14] Tao Xu, Jinghui Yang, Jiwei Liu, Qiang Fu, "Surface modification of

- multi-walled carbon nanotubes by O₂ plasma,” *Applied Surface Science*, vol. 253, pp. 8945-8951, 2007.
- [15] J. H. Lehman, K. E. Hurst, A. C. Dillon, D. A. Keenan, “Cleaning of carbon nanotubes near the π -plasmon resonance,” *Chemical Physics Letters*, vol. 433 pp. 301-304, 2007.
- [16] 簡筠珊, 鄭晃忠, “利用雷射處理奈米碳管薄膜應用於光電與生醫元件特性之研究,” 2013.
- [17] 林哲民, “單晶矽太陽能電池製作,” pp. 31-32, 2009.
- [18] 林世揚, “奈米碳管紙為基材之 PN 二極體製作及電性量測,” pp. 36-39, 2015.
- [19] 張俊彥, 施敏, “半導體元件物理與製作技術,” 高立, pp. 40-44, 1996.
- [20] Dieter K. Schroder, “Semiconductor Material and Device Characterization,” Wiley, pp. 1-17, 1998.
- [21] J. W. Mayer and S. S. Lau, “Electronic Materials Science,” Macmillian, pp. 34-35, 1990.
- [22] Van der Pauw, L. J. , “A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape,” *Philips Research Reports* 13: 1-9, 1958.
- [23] 呂孟嘉, “N 型及 P 型奈米碳管紙之製作方法及電性量測,” pp. 26-30, 2012.
- [24] Léon Van Hove, “The Occurrence of Singularities in the Elastic Frequency Distribution of a Crystal,” *Phys. Rev.* 89, 1189, 1953.

