

東海大學物理學系  
碩士論文

碳/氮化硼奈米片之合成研究

Synthesis of C/BN nanosheets

指導教授：蕭錫鍊 博士

研究生：王嘉琪

中華民國一〇一年七月二十六日

## 誌謝

由衷地感謝蕭錫鍊老師的指導與鼓勵，讓我順利的完成碩士論文。在研究所兩年的生活中，蕭錫鍊老師提供我們一個優渥的學習環境，並且給予我們機會去學習，讓我在研究所兩年裡面獲益良多。因為我大學是念化學系的，對於物理的知識一知半解，但是這兩年的物理所生活讓我比兩年前的我了解更多知識，不論是理論還是實驗。謝謝老師這兩年的教導，讓我們可以獨立思考，發現問題，並且培養我們解決問題的能力，真的很感謝老師給了我一個不同視野的世界，讓我用更廣的角度去思考與學習。

在物理系的這兩年，謝謝實驗室學長們的幫助，mouse、宗益、英儒學長，謝謝你們耐心的教導我關於實驗儀器與分析儀器操作，也在我需要幫忙的時候從不吝嗇的伸出援手，給予我支持與鼓勵，讓我可以更快熟悉實驗室。謝謝英儒學長，你不只在實驗上幫了我許多忙，在生活中也幫助我許多，你是我們大家永遠的天使。

奕松和阿棟，你們兩個真的是我的好戰友，真的非常謝謝你們兩個，在最後的階段因為有你們兩個的幫助，我才能順利的完成口試，碩班兩年有你們的陪伴，讓我的生活多采多姿，歡笑不斷，真的很開心認識你們，也非常感謝你們的幫忙，祝你們以後一切順利。

另外，也謝謝簡世森老師實驗室的贊樺學長(阿條)，謝謝你幫我

完成了我的千陽號，雖然後來的實驗完全沒有用到，不過很謝謝你的鼎力相助，也謝謝你當初在趕畢業的階段還花時間教我拉曼，那段時間讓我們變成了無話不談的好朋友，還有王昌仁老師實驗室的小黑，謝謝你不辭辛勞的幫我量測 XRD 和看 SEM，在實驗上也給了我許多幫助，分享了許多心得及想法。以及林宗欣老師實驗室的論鉉，謝謝你不論在課業上還是實驗上都幫了我很多忙，可以認識你們大家真的讓我覺得很幸運。

實驗室的學長、同學、以及學弟妹們也謝謝你們的幫忙，正庸、尚耘、祖齊、士羽、佩玟、樂樂、玟傑、坤昇、盛吉、宇志、偉綸等。還有”X2”，在最後的時刻，我們還是相遇了，謝謝你的大力幫忙，希望未來的日子裡我們不會再相遇。

也謝謝我的好朋友們，Chining Mini、Julie、Peach 等，謝謝你們在我困惑的時候聆聽我的煩惱，給我建議，尤其是 Chining Mini，妳的鼓勵和聆聽給了我很大的幫助，有妳這個好朋友真好!! 你們是我心靈上的好夥伴。以及我大學直屬的學長姐們，謝謝你們大家的鼓勵，讓我有動力繼續向前走。

這一路上有大家的幫忙，我真的很幸運，可以認識大家，並且一起奮鬥，一起熬夜，一起吃飯，分享心得，研究所這段生活有大家的陪伴讓我不孤單，祝福大家在未來的日子裡一切順利。

最後，謝謝我最最親愛的家人，你們是我最感謝的人，謝謝你們的支持與鼓勵，讓我可以無後顧之憂的完成碩士學位。還有我家最最可愛的小 papo，你是讓我好心情的來源，看到你，心情就好了。我最愛你們了!!

## 中文摘要

從元素週期表中我們可以知道氮化硼(BN)是 III 族和 V 族元素的化合物，硼(B)和氮(N)分別在碳(C)的兩邊，當硼(B)和氮(N)以強的共價鍵鍵結，可以形成堅硬的化合物。氮化硼(BN)具有 amorphous structure(*a*-BN)非晶結構 cubic structure (*c*-BN)立方氮化硼，hexagonal BN (*h*-BN)六方氮化硼，wurtzite structure (*w*-BN)等結構。由於氮化硼(BN)晶體和碳(C)晶體類似，而且具有相同的電子數，因此氮化硼(BN)又被稱為是白色的石墨(white graphite)，加上氮化硼(BN)的陰電性和碳(C)相似，使得碳(C)/氮化硼(BN)異質結構具有良好的光學，電學，熱穩定性和機械性能。

本論文以電容式耦合射頻電漿化學氣相沉積(Capacitively Coupled Plasma Enhance Chemical Vapor Deposition, CCP-PECVD)系統合成氮化硼奈米片以及輝光放電射頻電漿化學氣相沉積(plasma discharge radio frequency Plasma Enhance Chemical Vapor Deposition)系統成長碳奈米片。藉由掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscopy, SEM)、穿透式電子顯微鏡(Transmission Electron Microscopy, TEM)、拉曼光譜儀(Raman spectroscopy)、X 光繞射(X-ray diffraction, XRD)，X 光光電子光譜術(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)進行碳奈米片與氮化硼奈米片之結構分析與表面形貌觀察。

我們實驗透過改變乙硼烷( $B_2H_6$ )和氮氣( $N_2$ )的量成功合成出氮化硼(BN)奈米片，並且利用乙炔( $C_2H_2$ )和甲烷( $CH_4$ )兩種氣體合成出碳奈米片，從掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscopy, SEM)表面形貌的觀察得知合成出的材料為片狀結構，穿透式電子顯微鏡(Transmission Electron Microscopy, TEM)、拉曼光譜儀(Raman spectroscopy)、X光繞射(X-ray diffraction, XRD)分析都可以明確的知道所合成出的奈米片為六方堆積(Hexagonal)結構。

最後我們成功的分別利用電容式耦合射頻電漿化學氣相沉積(Capacitively Coupled Plasma Enhance Chemical Vapor Deposition, CCP-PECVD)系統和輝光放電射頻電漿化學氣相沉積(plasma discharge radio frequency Plasma Enhance Chemical Vapor Deposition)系統成功的合成碳/氮化硼異質接面的奈米片。

## Abstract

Boron nitride (BN) is isoelectronic to the similarly structured carbon lattice while consisting of an equal number of boron and nitrogen atoms. Boron and nitrogen atoms are bound together by strong covalent bonds, forming a *h*-BN sheet. Like carbon materials, it has been found exists in various crystalline structures, such as amorphous (*a*-BN), hexagonal (*h*-BN), cubic (*c*-BN), and wurtzite (*w*-BN) lattices. Boron nitride is often referred to as “white graphite” because it is a lubricious material with the same platy hexagonal structure as carbon graphite. Carbon/boron nitride heterostructure have a wide range of attractive properties, including high temperature stability, good electrical properties and optical properties.

In this study , the case of formation of boron nitride nanosheets and carbon nanosheets used capacitively coupled plasma enhanced chemical vapor deposition and plasma discharge radio frequency plasma enhance chemical vapor deposition. The morphology and crystalline structure has been studied by electron microscopy, X-ray diffraction, X-ray photoelectron spectroscopy and Raman spectroscopy.

Finally, we have synthesized the carbon/boron nitride heterostructure by capacitively coupled plasma enhanced chemical vapor deposition and plasma discharge radio frequency plasma enhance chemical vapor deposition.

## 目錄

誌謝.....	i
中文摘要.....	iv
英文摘要.....	vi
目錄.....	vii
表目錄.....	ix
圖目錄.....	x
第一章 緒論 .....	1
1-1 前言 .....	1
1-2 文獻回顧 .....	2
1-3 片狀結構成長機制.....	4
1-4 研究動機與目的.....	5
第二章 研究方法 .....	14
2-1 氮化硼與碳奈米片合成.....	14
2-2 製程設備 .....	14
2-2-1 電漿輔助化學氣相沉積.....	14
2-2-2 輝光放電射頻電漿化學氣相沉積.....	15
2-2-3 系統介紹.....	15



2-3	實驗操作 .....	17
2-3-1	樣品準備 .....	17
2-3-2	抽真空 .....	18
2-3-3	實驗流程 .....	18
2-4	實驗參數設計 .....	19
2-4-1	氮化硼奈米片實驗條件 .....	19
2-4-2	碳奈米片實驗條件 .....	19
2-4-3	碳氮化硼異質結構實驗條件 .....	19
2-5	氮化硼與碳奈米片結構特性量測 .....	19
第三章	研究成果與討論 .....	25
3-1	氮化硼奈米片合成 .....	25
3-2	碳奈米片合成 .....	32
3-3	碳氮化硼異質結構奈米片之合成 .....	50
第四章	結論 .....	60
	參考文獻 .....	61

## 表目錄

表 1-1、加入催化劑之碳奈米片成長實驗參數 .....	7
表 1-2、不含催化劑之碳奈米片成長實驗參數 .....	8
表 1-3、碳奈米片成長機制實驗參數 .....	13
表 3-1、氮化硼奈米片實驗參數 .....	27
表 3-2、碳奈米片實驗參數-1 .....	36
表 3-3、碳奈米片實驗參數-2 .....	37
表 3-4、不含氫氣之碳奈米片實驗參數 .....	38
表 3-5、不含氫氣及乙炔之碳奈米片實驗參數 .....	41
表 3-6、不含氫氣和甲烷之碳奈米片實驗參數 .....	43
表 3-7、含氫氣之碳奈米片實驗參數 .....	46
表 3-8、碳氮化硼異質結構合成之實驗參數 .....	52
表 3-9、矽基板上成長碳奈米片實驗參數 .....	53
表 3-10、氮化硼/碳實驗參數 .....	55
表 3-11、碳/氮化硼/碳奈米片實驗參數 .....	57
表 3-12、電阻率量測 .....	59

## 圖目錄

圖 1-1、碳奈米片 SEM 影像圖 .....	6
圖 1-2、含催化劑的碳奈米片 SEM 影像圖 .....	7
圖 1-3、改變甲烷濃度所成長的碳奈米片 SEM 影像圖.....	8
圖 1-4、在不銹鋼基板與鋁基板上成長的碳奈米片 SEM 影像圖 .....	8
圖 1-5、碳奈米片拉曼光譜 .....	9
圖 1-6、碳奈米片 SEM 影像圖與場發射結果 .....	10
圖 1-7、改變氫氣比例的氮化硼奈米片 SEM 影像圖 .....	11
圖 1-8、氮化硼奈米片拉曼光譜與 CL 光譜 .....	12
圖 1-9、片狀結構成長機制模型 SEM 影像圖 .....	13
圖 1-10、片狀結構成長機制模型.....	13
圖 2-1、電容式耦合射頻電漿化學氣相沉積系統 .....	24
圖 2-2、輝光放電射頻電漿化學氣相沉積系統 .....	24
圖 3-1、氮化硼奈米片之 SEM 影像圖 .....	27
圖 3-2、氮化硼奈米片 XRD 光譜圖 .....	28
圖 3-3、氮化硼奈米片拉曼光譜圖 .....	29
圖 3-4、氮化硼奈米片之 XPS 分析.....	30
圖 3-5、碳薄膜之 SEM 影像圖 ..	36
圖 3-6、碳奈米片之 SEM 影像圖.....	37

圖 3-7、不含氫氣之碳奈米片 SEM 影像圖.....	38
圖 3-8、不含氫氣之碳奈米片拉曼光譜.....	39
圖 3-9、不含氫氣之碳奈米片 XRD 量測.....	40
圖 3-10、不含氫氣及乙炔之碳奈米片 SEM 影像圖.....	41
圖 3-11、不含氫氣及乙炔之碳奈米片拉曼光譜.....	42
圖 3-12、不含甲烷與氫氣之碳奈米片實驗參數.....	43
圖 3-13、不含甲烷與氫氣之碳奈米片拉曼光譜.....	44
圖 3-14、不含氫氣之碳奈米片 XRD 量測.....	45
圖 3-15、含氫氣之碳奈米片 SEM 影像圖.....	46
圖 3-16、含氫氣之碳奈米片 XRD 量測.....	47
圖 3-17、含氫氣之碳奈米片拉曼光譜.....	48
圖 3-18、含氫氣之碳奈米片 TEM 原子影像圖以及繞射圖.....	49
圖 3-19、碳氮化硼奈米片異質結構示意圖.....	52
圖 3-20、矽基板上成長碳奈米片之 SEM 影像圖.....	53
圖 3-21、矽基板上成長碳奈米片之拉曼光譜.....	54
圖 3-22、氮化硼/碳奈米片 SEM 影像圖.....	55
圖 3-23、氮化硼/碳奈米片拉曼光譜.....	56
圖 3-24、碳/氮化硼/碳奈米片 SEM 影像圖.....	57
圖 3-25、碳/氮化硼/碳奈米片拉曼光譜.....	58

# 第一章 緒論

---

## 1-1 前言

能源短缺是二十一世紀人類所要面臨的重要課題，人類也不斷的開發新的替代能源，而半導體材料在替代能源領域扮演極重要的角色。自人類進入半導體時代，對半導體材料的各種性質也愈來愈熟悉，半導體科技的發展也開始進入奈米(nanometer,  $10^{-9}$ )時代。而奈米片(nanosheets、nanowalls、nanoflakes)為二維奈米結構，其中碳與氮化硼因為電子組態最為相似，因此有類似的奈米結構。

自從 1991 年 Iijima S 博士成功的合成出碳管之後，許多研究團隊開始投入奈米結構的研究[1]。圖 1-1(a)~(b)為碳奈米片 SEM 圖，碳奈米片在 1997 年的時候由 Ando 博士在合成碳管的實驗中所發現[2]。Andre Geim 和 Konstantin Novoselov 兩位英國曼徹斯特大學教授利用 3M 膠帶成功的做出單層石墨烯，並在 2010 年獲得諾貝爾物理獎。他們研究發現單層的石墨烯為現今電導率最佳的材料。而氮化硼(BN)和氮化鋁(AlN)、氮化鎵(GaN)都是具有寬能隙的半導體材料，但氮化硼(BN)的化學穩定性與熱穩定性相較於氮化鋁(AlN)及氮化鎵(GaN)高[3]。六方氮化硼(*h*BN)為類似石墨般的片狀結構，是最穩定的結構組成。立方氮化硼(*c*BN)在 1957 年由 Wentorf [4]教授首次

合成，從薄膜硬度特性而言，立方氮化硼(cBN)的硬度僅次於鑽石，因此被廣泛利用在機械及電子產品上。

## 1-2 文獻回顧

在目前的研究方法中，已經可以成功的利用化學方法和物理方法合成出碳奈米片與氮化硼奈米片，其中最常被利用的是化學氣相沉積(chemical vapor deposition, CVD)。在碳管的實驗中需要加入鐵(Fe)、鈷(Co)、鎳(Ni)等金屬當作催化劑，自從 Ando 博士在碳管的實驗中發現了片狀的碳奈米結構之後[2]，2002 年時，Wu 團隊試著在矽基板，氧化矽基板，藍寶石等不同的基板上，鍍上鐵化鎳(NiFe)當作催化劑，並且在相同的實驗參數下進行製程，表 1-1 為實驗參數，圖 1-2(a)~(d)為在不同的基板上鍍上鐵化鎳催化劑成長碳奈米片的 SEM 圖。從 SEM 圖中可知道在此條件下可以成功的合成碳奈米片[5]。

接著在 2004 年的時候，Wagn 此團隊在不加催化劑的條件下，表 1-2 為實驗參數。圖 1-3(a)~(c)為分別在矽基板上，改變甲烷的比例成長碳奈米片的 SEM 圖。由 SEM 影像中看出當甲烷的濃度越高的時候，所成長出的碳奈米片較小，推測可能是因為高度成核所導致。接著也在不鏽鋼基板及鋁基板上成長碳奈米片，圖 1-4(a)~ (b)分別為在不鏽鋼基板與鋁基板上成長碳奈米片的 SEM 圖，實驗發現不加催化劑的情況下，依然可以成長出碳奈片，利用拉曼光譜(Raman

spectroscopy)分析合成出的碳奈米片，圖 1-5 為碳奈米片的拉曼光譜。從拉曼光譜中可以很明顯的看到有 D band 和 G band 兩個主要特徵峰，。其中 D band 是由於晶格中的缺陷所造成，G band 是晶格中碳原子間彼此伸縮震動所造成的[6]。

Wu 等人利用所合成出的碳奈米片做場發射研究，如圖 1-6(a)~(c)。實驗發現，當溫度越高的時候，起始電場越大，而用 F-N 方程式算出的增強因子也越大，場發射的效率也越好。F-N 方程式：

$$I \propto \frac{V^2}{d^2} \exp\left(\frac{-B\phi^{3/2}}{\beta V/d}\right)$$

其中 I 為電流，V 為外加電場，d 為距離， $\phi$  為功函數，B 為常數 ( $6.8 \times 10^7$ )，由此實驗可知碳可做為良好的場發射體[7]。

Yu 此團隊在 2010 年時，利用改變  $\text{BF}_3$  氣體的比例成長氮化硼奈米片，如圖 1-7。從 SEM 影像中可以發現，當氫氣的比例越高的時候，氮化硼奈米片的片狀結構越不明顯，推測是因為三氟化硼中的氟具有蝕刻的效果，而當加入越多的氫氣，氫氣會和氟形成氫氟酸，具有強烈的蝕刻效果，因此會蝕刻越多的氮化硼奈米片[8]。

將所成長出的氮化硼奈米片做拉曼光譜分析，如圖 1-8(a)發現所合成出的氮化硼奈米片為六方堆積，在  $1368\text{cm}^{-1}$  有一個很明顯的特徵峰存在。

分別將不同氫氣比例下的氮化硼奈米片做吸收光譜，可以得知不

管是片狀的氮化硼或者是顆粒狀的氮化硼，都會發螢光，由此可知氮化硼的螢光現象並不會因為型貌改變而消失，如圖 1-8(b)。

### 1-3 片狀結構成長機制

片狀結構的成長機制在 2007 年由 M.Y. Zhu 博士等人提出，圖 1-9 為他們分別以 1.5 分鐘、4 分鐘、8 分鐘做為觀察碳奈米片的成長時間的 SEM 影像圖，表 1-3 為實驗參。利用 SEM 觀察各不同成長時間所合成之碳奈米片形貌，因此從 SEM 所觀察到的現象對碳奈米片的成長做一個推測的模型，但是明確的成長機制還有待確認。

碳奈米片在一開始的 1.5 分鐘會在基板上沉積 1-15nm 的薄膜，4 分鐘之後在晶界(grain boundaries)的地方才開始有成核的跡象，8 分鐘之後可以明顯的看出片狀形貌的產生。

圖 1-10 為片狀結構成長機制模型，推測是因為在晶界的地方會向上捲曲的現象，當奈米片垂直於基板，奈米片成長的垂直速度的速度遠大於水平的速度。因為含碳的分子或者碳自由基會因為電場中的電漿鞘所引起的極化現象而使得石墨層的表面有非常高的流動率。含碳的分子快速的擴散，並且因為氫氣的蝕刻而抑制了薄膜的成長。

當含碳的分子與氫氣到達邊緣時，含碳的分子會和邊緣的原子形成強的鍵結，使得奈米片朝垂直的方向成長[9]。



#### 1-4 研究動機與目的

碳與氮化硼具有類似的電子組態，因而有相同的奈米結構，如奈米碳管，奈米片等。所以有機會形成異質界面，因此希望藉由氮化硼的發光特性和碳良好的導電性，合成碳與氮化硼異質界面的奈米片，並希望維持其光學和電學特性。

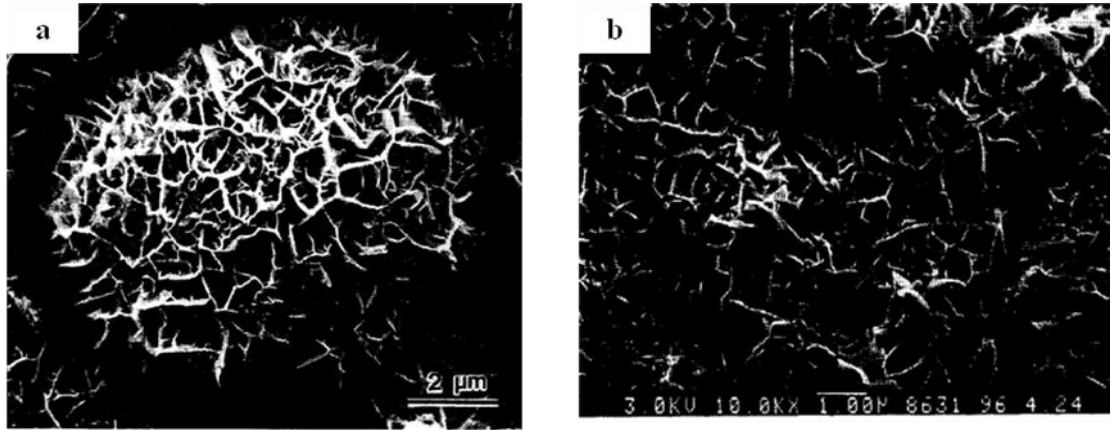


圖 1-1(a) 和 (b) 碳管中的碳奈米片 SEM 影像圖。

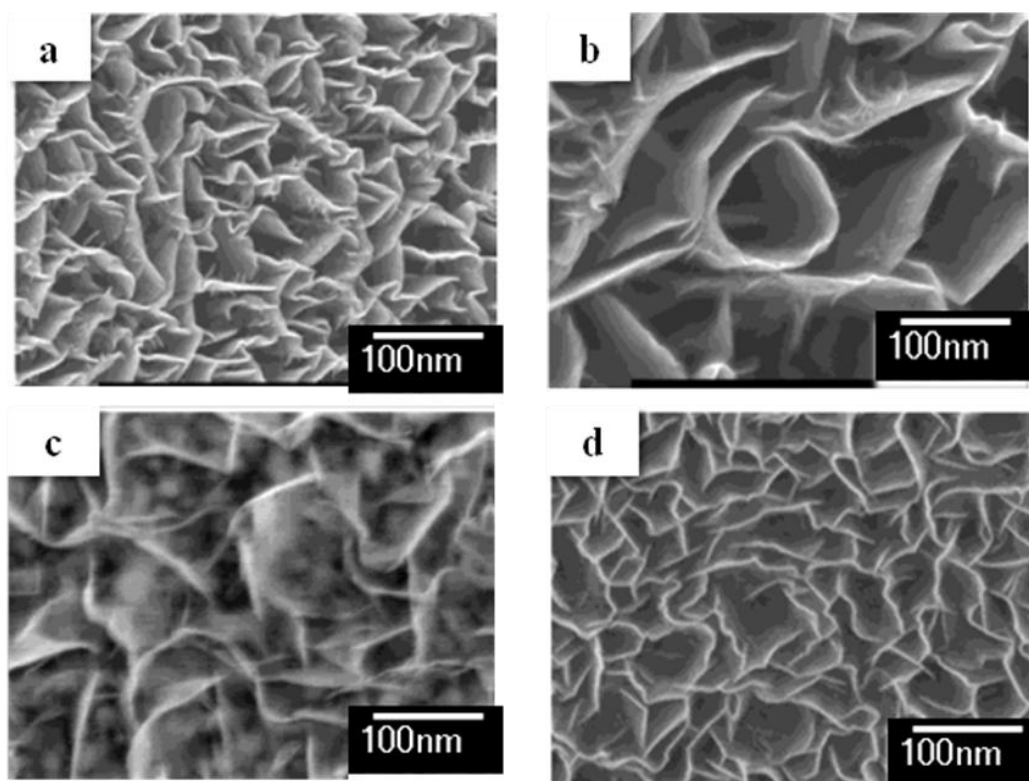


圖 1-2 (a)~(d) 在不同基板上鍍上鐵化鎳(NiFe)當作催化劑成長碳奈米片之 SEM 圖。

Deposition gas (sccm)	Temp.	Catlysts	Substrate	Power	Pressure	Time
CH <sub>4</sub> : H <sub>2</sub> =40 : 10	650 °C-700 °C	NiFe	Si, SiO <sub>2</sub> , Sapphire	500W	1 Torr	20 min

表 1-1 加入催化劑之碳奈片實驗參數。

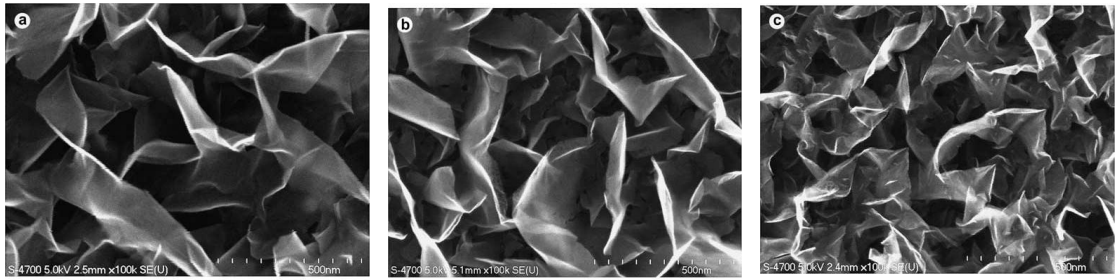


圖 1-3(a)~(c)在矽基板上改變甲烷的濃度所成長的碳奈米片 SEM 影  
像。

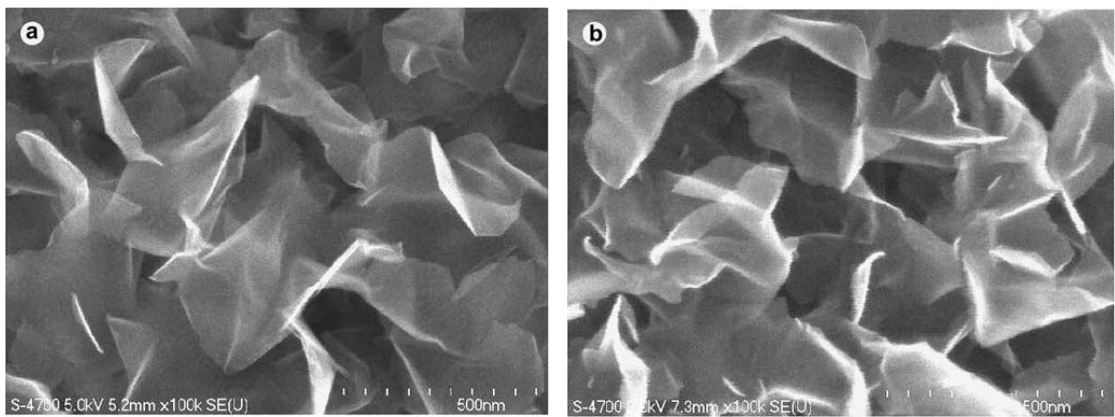


圖 1-4 (a) 在不鏽鋼基板上，(b)在鋁基板上成長碳奈米片之 SEM 影  
像圖。

Deposition gas	Temp.	RF Power	Substrate	Pressure	Time
CH <sub>4</sub> H <sub>2</sub>	680°C	900W	Si, SS, Al	9*10E-2	20 min

表 1-2 碳奈米片實驗參數。

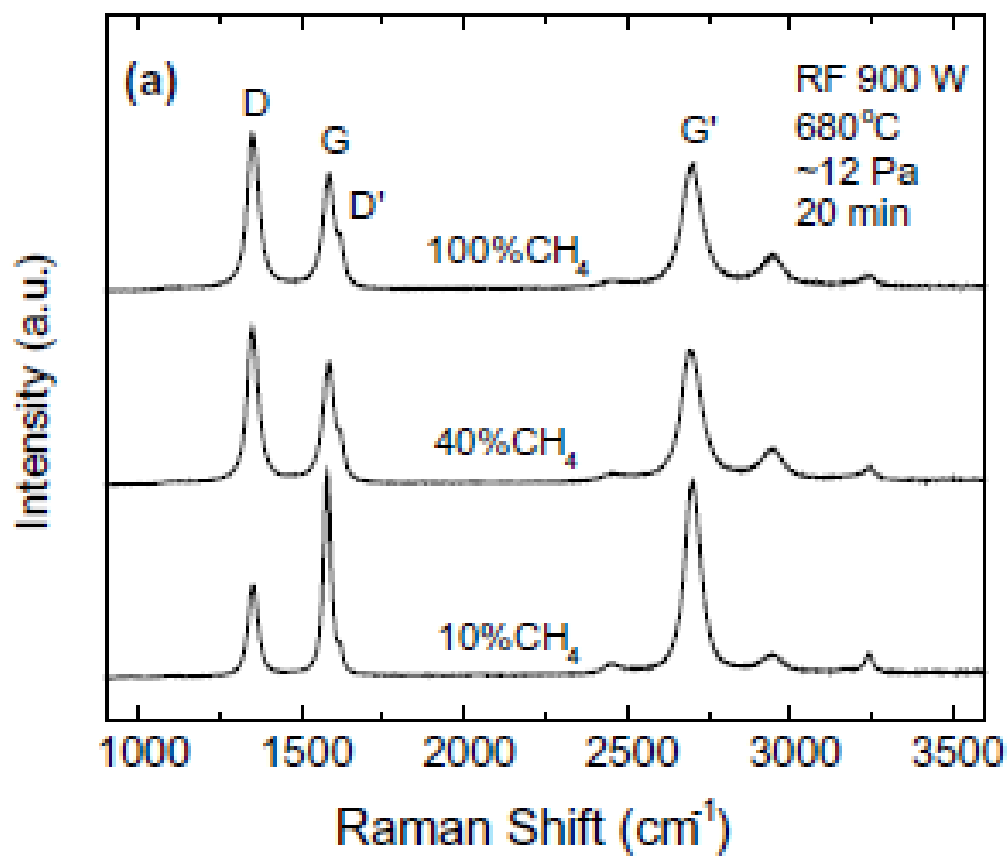


圖 1-5 改變甲烷濃度成長碳奈米片之拉曼光譜。

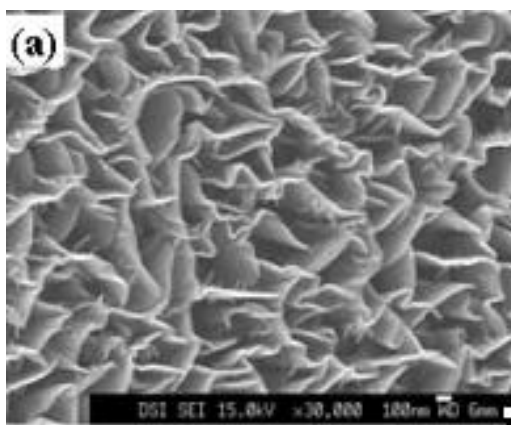


圖 1-6 (a)碳奈米片 SEM 影像圖

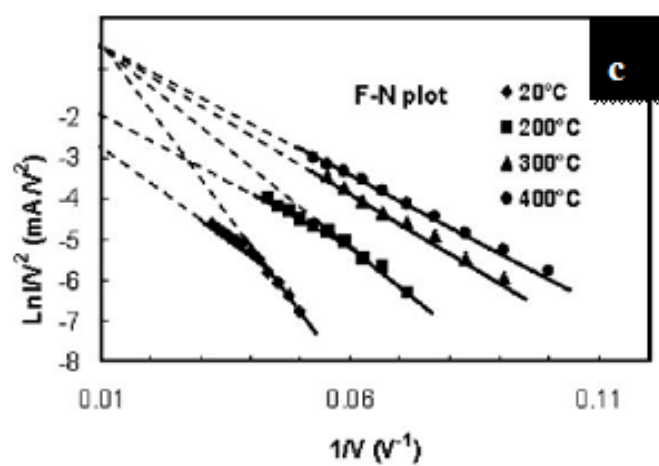
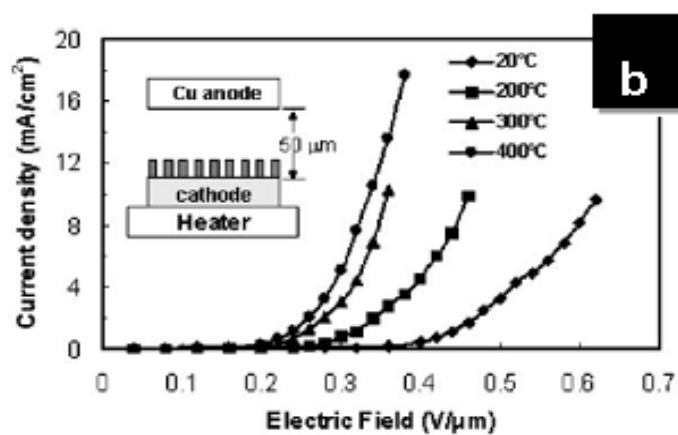


圖 1-6 (b)(c)碳奈米片場發射研究電場-電流密度關係圖

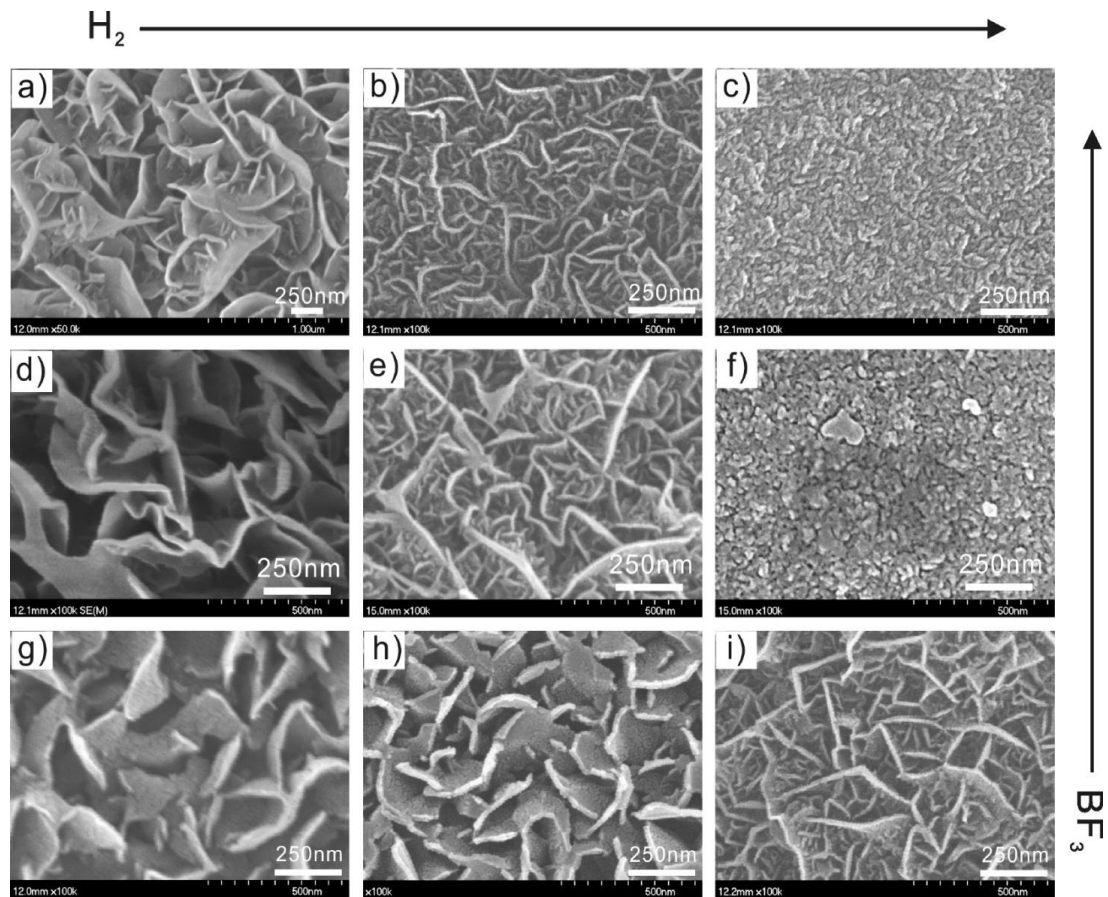


圖1-7 改變氫氣比例之氮化硼SEM影像圖。  $RH_2/RBF_3$  (sccm): (a) 10/5, (b) 25/5, (c) 40/5, (d) 10/3, (e) 60/3, (f) 160/3, (g) 30/2, (h) 40/2, (i) 100/2.

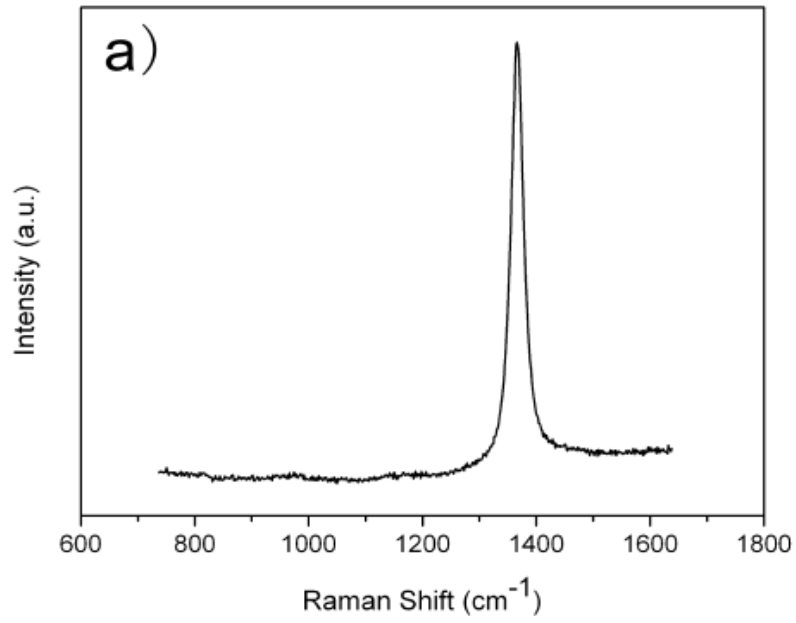


圖 1-8 (a) 氮化硼奈米片拉曼光譜。

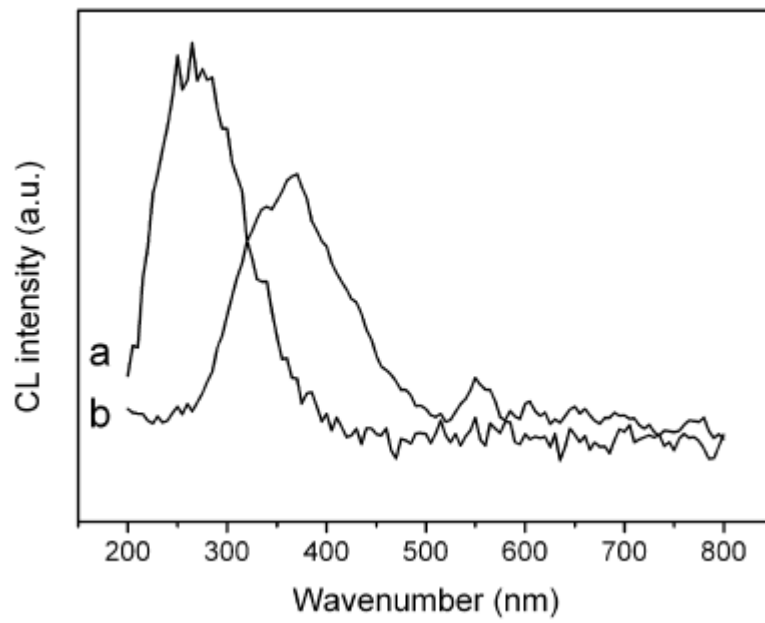


圖 1-8 (b) 氮化硼奈米片與氮化硼顆粒之 CL 光譜圖。



Gas	Pressure	Temperature	RF Power
40%CH <sub>4</sub> in H <sub>2</sub>	100 mTorr	680°C	900W

表 1-3 碳奈米片成長機制實驗參數。

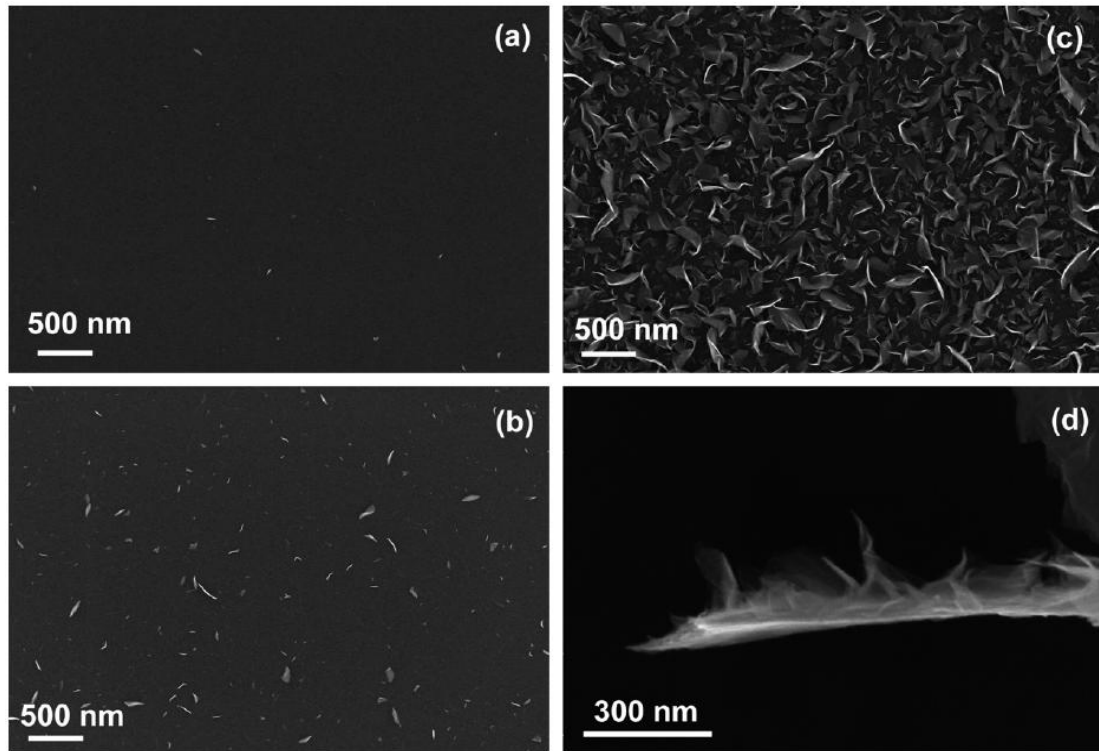


圖 1-9 片狀結構成長機制模型 SEM 影像圖。

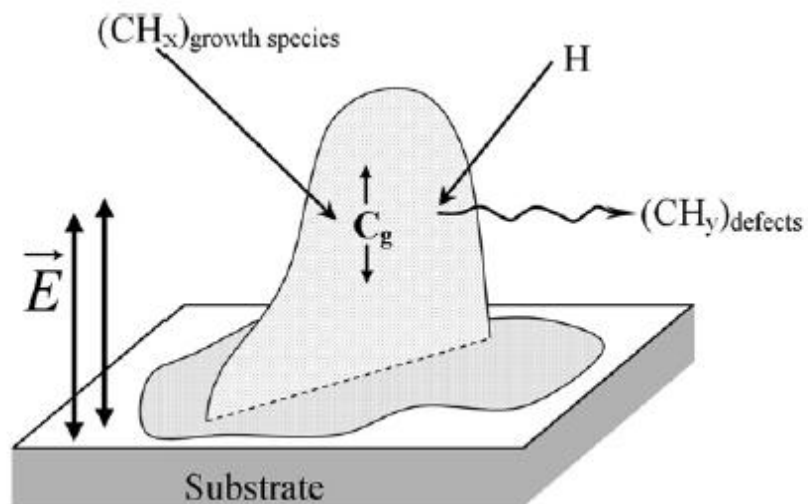


圖 1-10 片狀結構成長機制模型。

## 第二章 研究方法

---

本實驗將使用化學氣相沉積(chemical vapor deposition)技術，在矽基板上製作出具有多晶結構的碳奈米片與氮化硼奈米片。主要利用圖 2-1，電容式耦合射頻電漿化學氣相沉積(Capacitively Coupled Plasma Enhance Chemical Vapor Deposition，CCP-PECVD)系統，以及圖 2-2，輝光放電射頻電漿化學氣相沉積(plasma discharge radio frequency Plasma Enhance Chemical Vapor Deposition)系統。合成氮化硼奈米片和碳奈米片，並透過改變乙硼烷以及氮氣的比例和乙炔和甲烷的比例得到成長氮化硼奈米片與碳奈米片的最佳條件。

### 2-1 奈米片合成

本實驗利用 Si(100)基板在不添加催化劑的情況下合成奈米片，以電漿輔助化學氣相沉積系統做為製程設備。

### 2-2 製程設備

#### 2-2-1 電漿輔助化學氣相沉積 (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition，PECVD)

PECVD 是一種以電漿輔助的化學氣相沉積法。產生電漿態的反應器有兩種：射頻放電系統(radio frequency)及微波(microwave)放電系

統。其中射頻放電系統又分為：電容式耦合射頻電漿源以及電感耦合式射頻式電漿源。在本實驗中，選擇電容耦合式電漿源做為電漿放電系統，利用加在兩平行電極板上之射頻電壓加速電子，游離氣體而產生電漿，形成輝光放電。一中性原子、分子被電子撞擊之後可形成一個正離子和兩個自由電子。自由電子可由電場中獲得能量後，透過進一步的游離碰撞產生更多的電子和離子。許多中性分子在分離或游離之後，化學活性大為增加，很容易在氣相中產生化學反應，生成反應物，並沉積在基板。電漿輔助化學氣相沉積的優點為：1. 薄膜沉積速度較快，2. 薄膜的沉積較均勻，3. 可在較低溫下製程，避免破壞樣品結構。

### 2-2-2 輝光放電射頻電漿化學氣相沉積 (Glow Discharge Radio Frequency Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition)

Glow discharge 的輝光放電濺鍍約在氣體壓力  $10^{-3}$  -  $10^0$  pa 的真空室內的二電極間加以 (1)高電壓或 (2)低週波的交流高電壓 (3)直流電壓，兩極間即會產生放電現象。

### 2-2-3 系統介紹

#### 1.射頻產生器 (Capacitive plasma generator)

電容式耦合射頻電漿源是最早利用射頻技術開發出來的射頻電

漿系統。主要利用加在兩平行電極板上之射頻電壓加速電子，游離氣體而產生電漿。由於電漿為良導體，因此射頻電場於電漿中其強度呈指數下降。腔體中電子受此電場加速而獲得能量，同時向腔體四處擴散，與其他粒子產生碰撞，而高能電子碰撞中性氣體分子所發生的游離反應，將產生更多的離子-電子對以維持電漿狀態。

## 2. 氣體源 (Gas source)

在 PECVD 系統中，我們利用上方氣體入口當作氣體源，從上方氣體源通入製程氣體：六氫化二硼( $B_2H_6$ )、氮氣( $N_2$ )、氬氣(Ar)，並且利用質流控制器(mass flow controller, MFC)控制成長時的氣體流量。在輝光放電射頻電漿化學氣相沉積系統中，利用石英爐管作為實驗腔體，從前方通入製程氣體：乙炔( $C_2H_2$ )、甲烷( $CH_4$ )、氫氣( $H_2$ )、氬氣(Ar)，同樣利用質流控制器(mass flow controller, MFC)控制成長時的氣體流量。

## 3. 幫浦系統 (Pumping system)

包括機械幫浦(mechanical pump)和分子渦輪幫浦(turbo pump)。機械幫浦是藉幫浦腔室中轉子(rotor)和靜子(stator)連續接觸進行進氣、壓縮及排氣。機械幫浦相對體積小，操作的壓力範圍大，其最佳真空度可以達  $10^{-4}$  Torr。在製程過程中，以派藍尼真空計(pirani gauge)量

測腔體中真空度的壓力值。分子渦輪幫浦(turbo pump)，在 1913 年時 Gaede 提出分子渦輪幫浦理論，其原理是當分子渦輪幫浦在幫浦的工作流體處於分子流狀態時，會有較好的抽氣性能。氣體在分子流狀態時，由於氣體分子密度低，分子間平均自由徑遠大於幫浦的長度，因此氣體分子與壁面碰撞的機率遠大於分子間的碰撞，此時若利用高速旋轉的轉子或葉片將動量傳遞給氣體分子，使其獲得能量朝出口處排出，便能產生抽氣效果。其最佳的真空度在  $10^{-8}$  Torr。在實驗中，利用 turbo 使腔體維持在製程所需的壓力條件，以冷陰極真空計讀取腔體壓力值。

## 2-3 實驗操作

### 2-3-1 樣品準備

首先將 Si(100)基板浸泡在丙酮溶液中，並以超音波震盪器震 10 分鐘，目的在於去除樣品表面之油漬。接著浸泡在去離子水中，以超音波震盪器震 10 分鐘，去除樣品表面上殘留的丙酮。接著浸泡在異丙醇溶液中，以超音波震盪器震 10 分鐘，再浸泡在去離子水中，利用超音波震盪器震 10 分鐘，除去樣品表面上殘留的異丙醇。接下來，配製濃度 10% 的氫氟酸溶液，目的在於除去樣品表面的原生氧化層。再以氮氣槍將樣品吹乾，並放入製程腔體。

### 2-3-2 抽真空

開製程氣體管路手動閥，利用 rotary pump 抽氣到破表，讀值顯示為零。開啟 turbo pump 電源並且熱機 10 分鐘，設定加熱器(heater)的加熱時間及溫度，開乾燥壓縮空氣機(Compressed Dry Air, CDA)，酸鹼排氣系統，設定質流控制器(mass flow controller, MFC)氣體流量及開啟 RF power 熱機 10 分鐘。待氣體管路抽到破表之後，開啟 turbo 繼續抽真空，當腔體壓力值到達  $5 \times 10^{-7}$  torr 以下，開始製程。

### 2-3-3 實驗流程

#### 1. 氮化硼奈米片實驗流程

當背景壓力到達  $5 \times 10^{-7}$  torr 以下且達到製程所需溫度後，從上方氣體源通入製程氣體，對腔體壓力進行調壓，將腔體壓力調到製程壓力，之後點起電漿，並注意反射功率是否為零。在製程過程中需注意電漿的顏色是否改變，DC bias 值的改變，以及溫度和壓力的變化。待製程時間結束，關製程氣體手動閥，關掉 RF power，降溫，等溫度低於  $80^{\circ}\text{C}$  在進行破真空取出樣品。

#### 2. 碳奈米片實驗流程

當背景壓力到達  $5 \times 10^{-7}$  torr 以下且達到製程所需溫度後，從前方氣體源通入製程氣體，等壓力穩定之後點起電漿，並注意反射功率是

否為零。在製程過程中需注意電漿的顏色是否改變，DC bias 值的改變，以及溫度和壓力的變化。待製程時間結束，關掉 RF power，關製程氣體手動閥，降溫，等溫度低於 80°C 在進行破真空取出樣品。

## 2-4 實驗參數設計

### 2-4-1 氮化硼奈米片實驗條件

在氮化硼奈米片實驗中，我們透過改變製程氣體乙硼烷 (1%B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>，99%H<sub>2</sub>)、氮氣(N<sub>2</sub>)的流量，試著尋找合成氮化硼奈米片的最佳條件。接著利用此製程儀器合成碳奈米片。

### 2-4-2 碳奈米片實驗條件

利用乙炔(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)和甲烷(CH<sub>4</sub>)當作製程氣體，並且調變氫氣(H<sub>2</sub>)的量，藉由拉曼光譜和 XRD 量測尋找合成碳奈米片的最佳條件。

### 2-4-3 碳氮化硼異質結構實驗條件

藉由先前的氮化硼和碳奈米片最佳結構的實驗條件，分別合成碳氮化硼異質結構奈米片。

## 2-5 氮化硼與碳奈米片結構特性量測

以型號 JEOL JSM-6500F 的熱場發掃描式電子顯微鏡 (Field Emission Scanning Electron Microscope) 量測奈米片之形貌。SEM 於

1938年由 Von Ardenne 開發，在 1960 年 Everhart 及 Thornley 發明二次電子偵測器。在實驗中，我們利用 JEOL JSM-6340F 場發射型 SEM 進行氮化碳硼樣品表面形貌的觀測。場發射 SEM 具有高影像解析度，可在低壓下操作，不傷試片，可在試片微區形貌觀察中同時且快速提供成分訊息等優點，是目前被廣泛利用在顯微結構分析的儀器。SEM 影像之放大完全由 CRT 螢幕掃描像之大小與掃描過的樣品表面大小之比值決定，降低 SEM 掃描線圈之電流可以增加放大率，而使掃描面積減少。

掃描試電子顯微鏡的原理是利用電子槍所發射的電子束當作光源，經加速撞擊試片表面原子並產生如二次電子(secondary electron)、背向散射電子(backscattered electron)、X 光(X-ray)及陰極螢光(cathodoluminescence)等訊號。訊號由偵測器接收後經放大器放大，然後送到螢幕上成像。利用電子束在樣品上掃描，隨著偵測器所接收訊號強弱，而有不同亮度。因此，樣品表面的形貌、特徵可由亮點的組合成像。

以型號 JEOL JEM-2100 的高解析穿透式電子顯微鏡 (High Resolution Transmission Electron Microscope) 量測奈米片之微結構。操作必須在高真空環境下進行，偵測訊號包括明-暗視野像、繞射圖像、選取成像、EDS 等，以進行樣品表面、斷面、晶體結構及元素成



份分析，搭配繞射影像，可計算樣品結構的晶面間距。

拉曼光譜的發展源自於拉曼效應(Raman effect)的發現。拉曼的原理是當光波照射到物質時，會產生光散射現象，彈性碰撞而產生的散射現象稱為 Rayleigh scattering，而少部分因非彈性碰撞所產生的為螢光和拉曼散射(Raman scattering)。其中拉曼散射是因分子中的基態電子(ground state) 經由入射光激發後回到基態電子能階中的另一個振動能階，無須經由電子能階間的躍遷。

拉曼散射光具有極化的特性，和原子的排列方式、入射光的極化特性有關。拉曼散射光譜是由鍵結的偶極矩隨振動所產生的變化引起。因而可以用來檢測晶格結構，常以波長的倒數(波數，wavenumber,  $\text{cm}^{-1}$ )為單位。使用 NT-MTD NTEGRA SPECTRA 的拉曼光譜儀 (Raman spectroscopy)，進行拉曼散射量測，分析奈米片之結構，其光源為 He-Ne Laser (632.8nm)。

以 PHILIPS X'PERT Pro MPD 的 X 光繞射儀(XRD)，對奈米片作結構鑑定。在晶體結構分析實驗中，繞射現象來自於入射光被晶面反射。在某些散射角下，從相鄰晶面散射的波長彼此相同，光程差為波長的整數倍，因而產生建設性干涉，滿足此條件變成產生繞射，稱為布拉格定律(Bragg's law)： $2d\sin\theta=n\lambda$ ，其中  $d$  為晶面間距， $\theta$  為 X 光入射樣品的角度， $\lambda$  為 X 光波長。

繞射除了要滿足布拉格定律(Bragg's law)之外，也會受晶體對稱性影響。而限制了只有某些繞射面才會發生，而且不同的晶體結構晶面間距(d)會有所差異，其中 hkl 是各晶面之指標，因此會有不同組合之繞射角( $2\theta_{hkl}$ )。此外，晶格中組成的原子不同時，由於各原子對 X 光散射能力相異，也會造成不同的繞射強度，可藉由所得到的資訊判斷樣品的晶面間距與晶格常數大小。

以 ULVAC-PHI 的 XPS 做元素分析的鑑定，光源為鋁鉍材。X 光光電子光譜儀亦稱為化學分析電子光譜(electron spectroscopy for chemical analysis, ESCA)，為目前應用最廣泛的表面分析技術之一。基於 A. Einstein 所發現的光電效應，是一種樣品表面在光幅射下所射出游離電子的過程：經由光子和原子內的電子的能量轉移，光子的能量傳遞到電子上，使其脫離原子核的束縛而游離出。藉由量測游離電子的能量，我們可得知樣品的原子種類。

具有高能量的 X 光光子可以穿透到原子內層，經由能量轉移，進而激發內層電子。游離出的電子其所攜帶的能量和特定的原子內層電子軌域之束縛能相關，因而可用來分析樣品的原子組成。束縛能(binding energy)的定義為：將電子從原子內移到無限遠的距離所需要的能量，此能量受原子的電子組態所影響。換言之，電子的束縛能可作為鑑別元素的本徵特性。

因此 XPS 可以用來分析樣品的元素組成。雖然原子內層電的束縛能主要受原子核的影響，但外層電子的鍵結環境也會造成束縛能有些微改變，因而造成光譜上峰值的位移，此差異稱為化學位移。經由分析元素峰值的化學位移，可以得到該元素化學狀態的資訊，另外由對圖譜峰值作積分，可以得到定量分析的資訊。

X 光光電子光譜中峰值的數據代表的是自距表面數奈米範圍內所游離出的光電子，而其他由內層產生的光電子則大多經由非彈性散射而失去了部分能量，產生峰值下之背景。因此，光電子光譜具有極高的表面靈敏度。

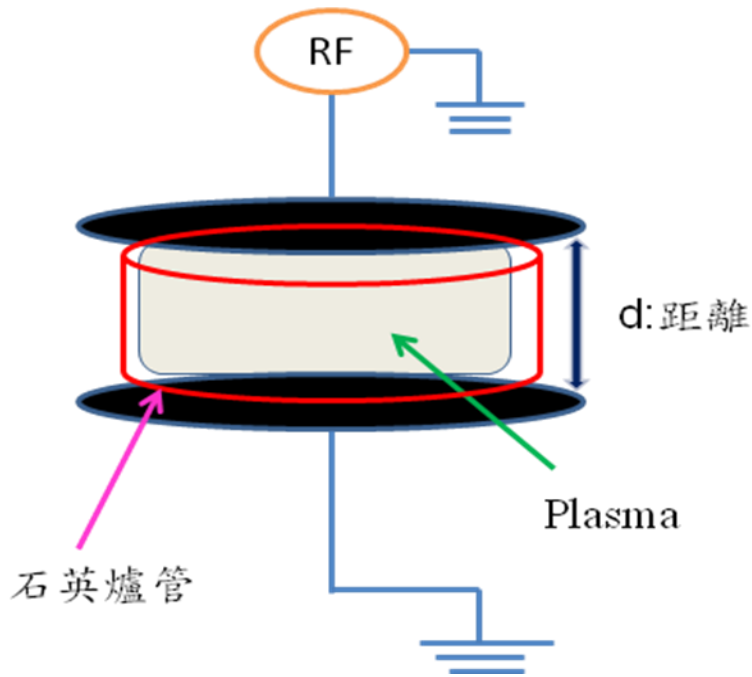


圖 2-1 電容式耦合射頻電漿化學氣相沉積 (Capacitively Coupled Plasma Enhance Chemical Vapor Deposition, CCP-PECVD)系統

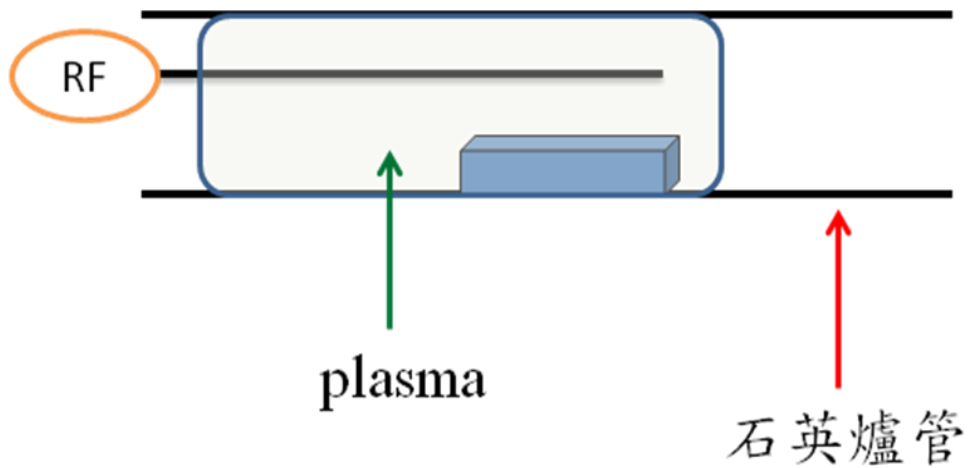


圖 2-2 輝光放電射頻電漿化學氣相沉積 (Glow Discharge Radio Frequency Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition)系統

### 第三章 研究成果與討論

---

#### 3-1 氮化硼奈米片合成

此階段試著在電容式耦合射頻電漿化學氣相沉積系統，圖 2-1 為電容式耦合射頻電漿化學氣相沉積系統示意圖。我們試著改變乙硼烷(1%B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>，99%H<sub>2</sub>)、氮氣(N<sub>2</sub>)的流量希望找出一個合成氮化硼奈米片的最佳條件，此系列的實驗過程中我們改變乙硼烷(1%B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>，99%H<sub>2</sub>)的流量 200sccm、150sccm、100sccm、50sccm 以及 10sccm，我們發現當乙硼烷(1%B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>，99%H<sub>2</sub>)、氮氣(N<sub>2</sub>)的流量各為 50sccm 時(表 3-1)，所合成出的氮化硼奈米片為最佳結構，以拉曼光譜和 XRD 量測作為晶體結構判定的依據。

在乙硼烷(1%B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>，99%H<sub>2</sub>)、氮氣(N<sub>2</sub>)的流量各為 50sccm 條件下，圖 3-1 為氮化硼奈米片 SEM 影像圖。從 SEM 可以清楚的看出所合成出的氮化硼奈米片有很明顯的片狀形貌，奈米片的厚度約 900nm 左右。六方氮化硼的空間點群為  $D_{6h}^4$ ，從特徵表中可以算出  $\Gamma = 2E_{2g} + 2B_{1g} + A_{2u} + E_{1u}$ ，其中  $E_{2g}$  為拉曼光學活性(Raman-active)， $A_{2u}$ 、 $E_{1u}$  為 IR 活性(IR-active)， $B_{1g}$  為光學非活性(optically inactive)。因此六方氮化硼具有拉曼訊號，圖 3-2 為拉曼光譜分析，從光譜中可發現在  $1367.2\text{cm}^{-1}$  左右有明顯的六方堆積結構的特徵峰。圖 3-3 為 XRD 量測

光譜圖，利用 XRD 的量測觀察材料中原子是否具有週期性的排列，從 XRD 的量測觀察到我們所合成的氮化硼奈米片其原子具有週期性的排列，存在著(200)與(001)的面。

圖 3-4 為 XPS 分析光譜圖，利用鋁靶材當作光源，在進行量測之前會先利用 Ar 轟擊清洗樣品表面的雜質。接著再利用 XPS 對氮化硼奈米片作元素分析、氮與硼的原子比例、是否有氮分子團聚以及是否有雜質存在。從 XPS 分析得知所合成出的氮化硼奈米片並沒有團聚的氮分子存在，硼原子與氮原子的比例約為 1：1.5。

B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (sccm)	N <sub>2</sub> (sccm)	Ar (sccm)	電極距離 (cm)	瓦數 (watt)	溫度 (°C)	壓力 (Torr)	時間 (min)
50	50	20	4	150	500	0.5	30

表 3-1 氮化硼奈米片實驗參數

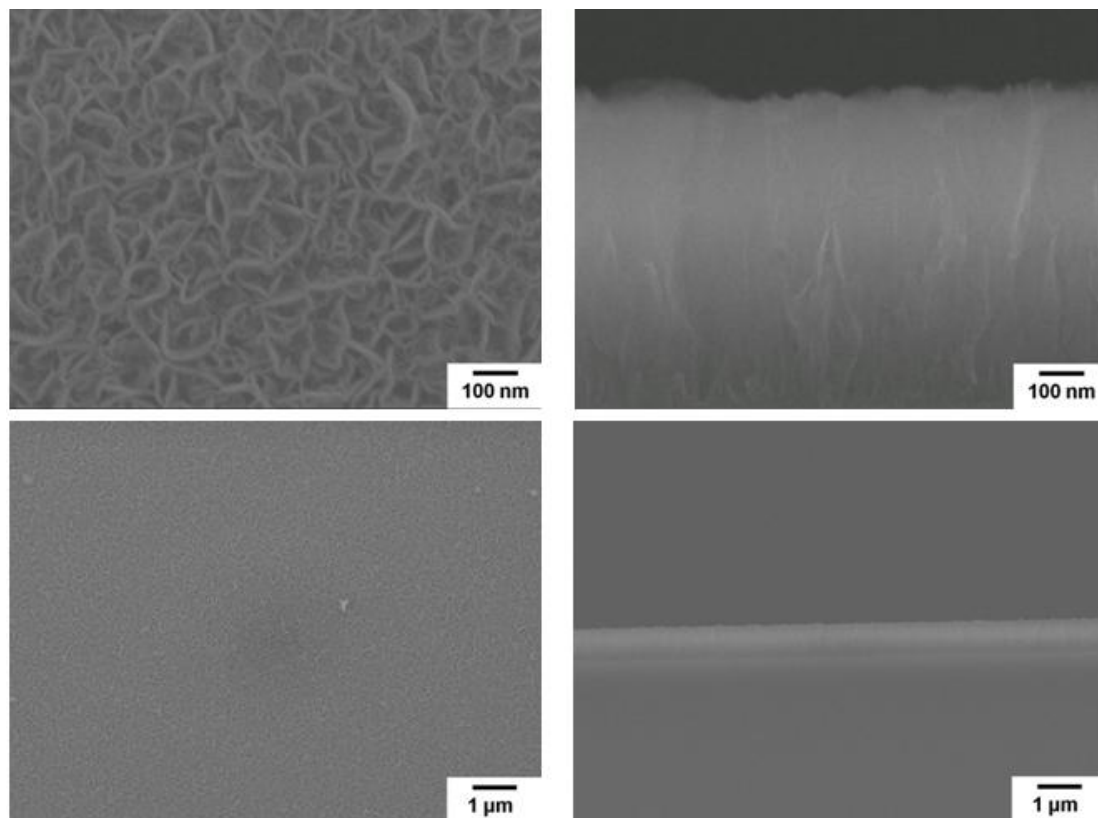


圖 3-1 氮化硼奈米片之 SEM 影像圖

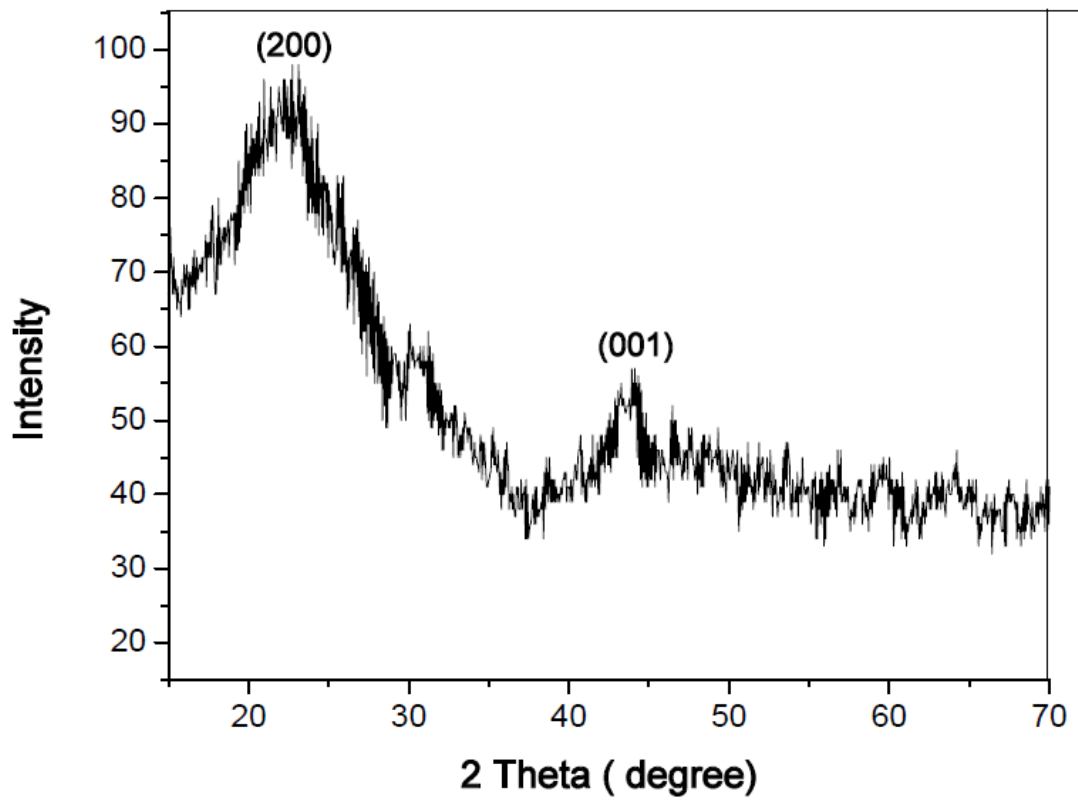


圖 3-2 氮化硼奈米片 XRD 光譜圖



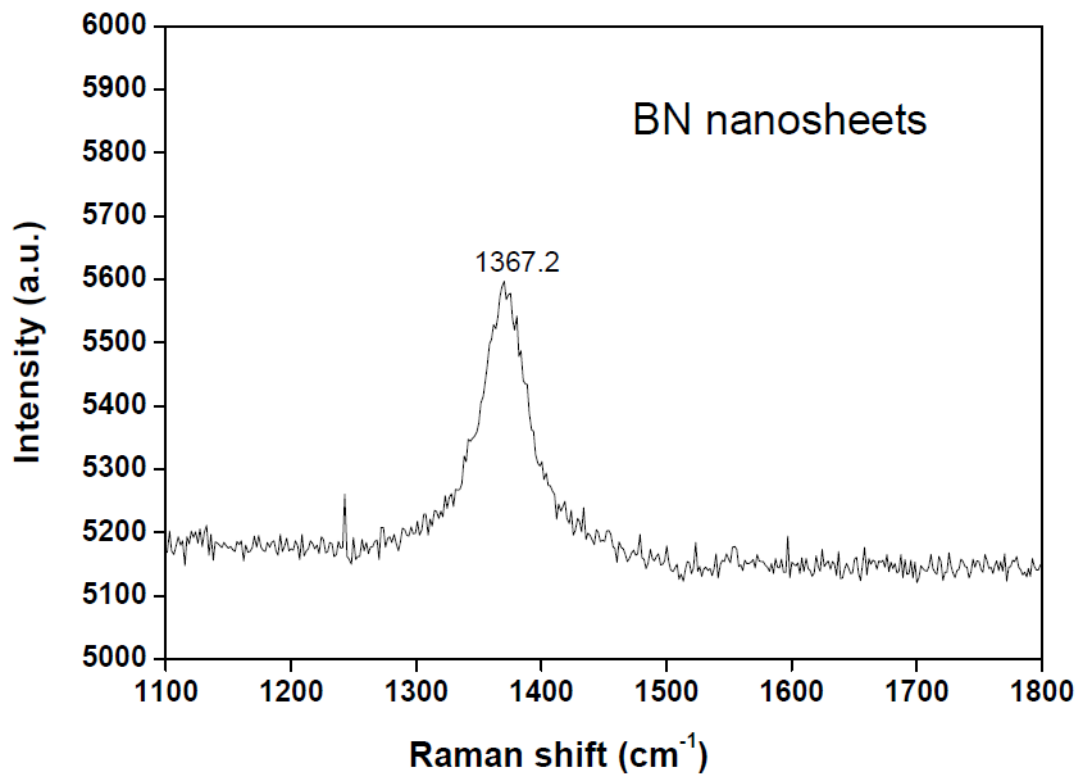
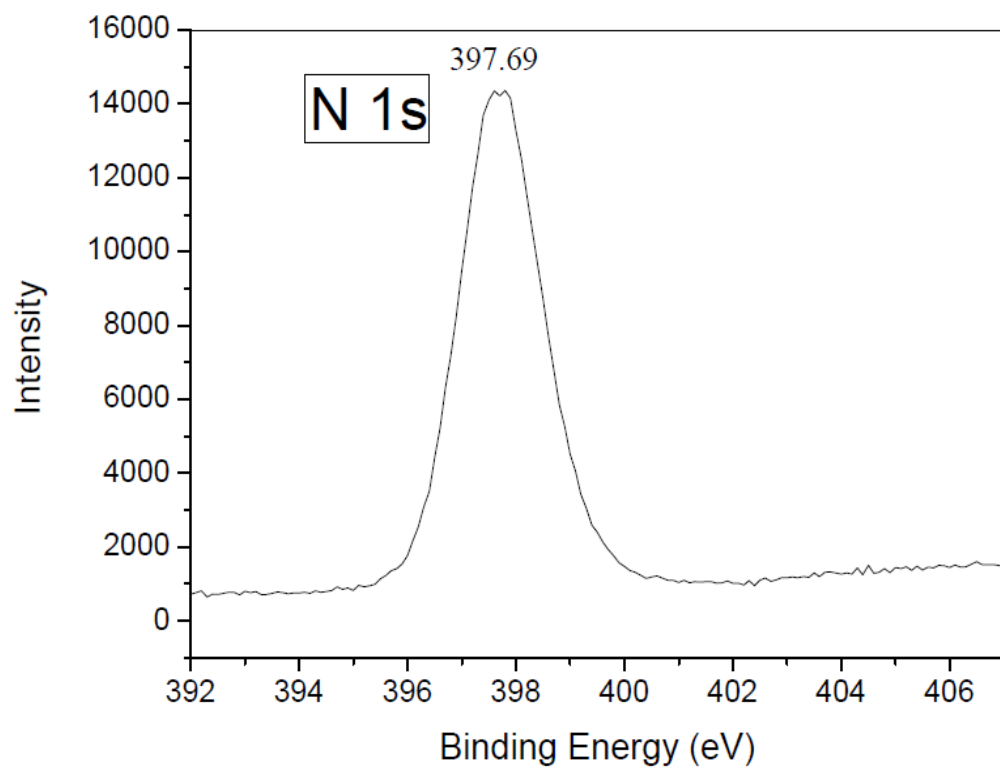
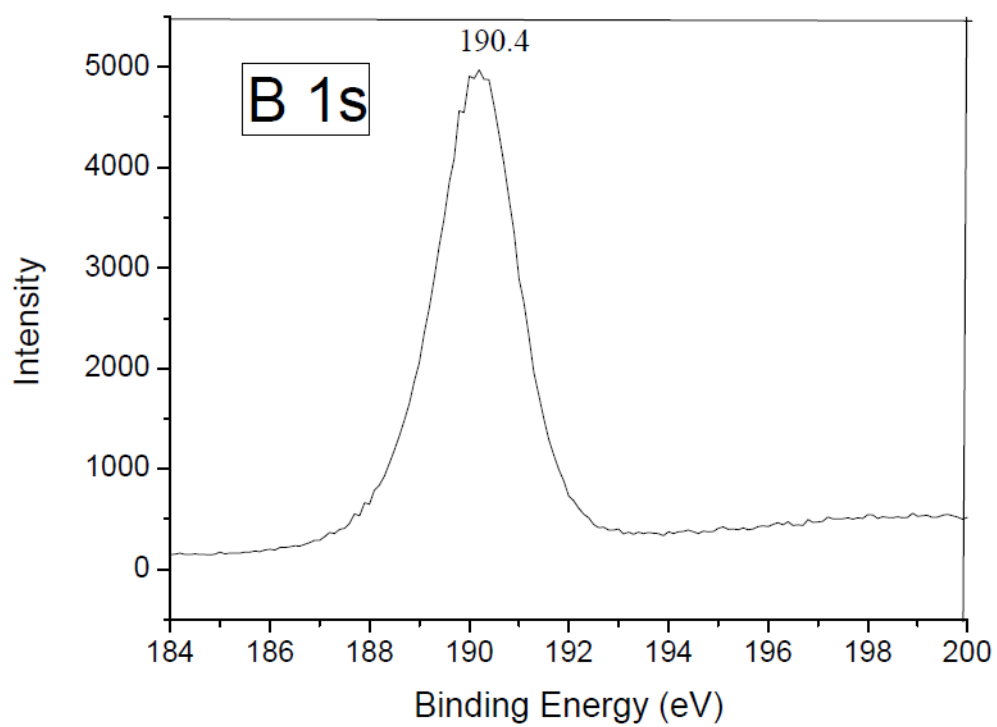


圖 3-3 氮化硼奈米片拉曼光譜圖



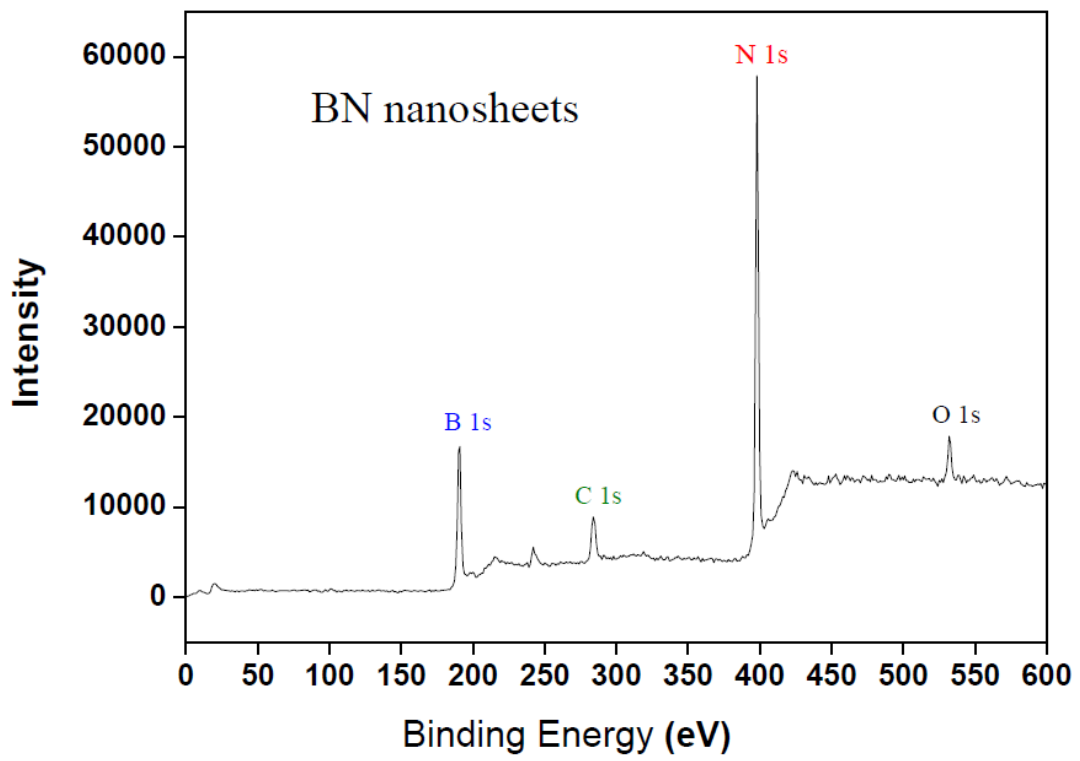


圖 3-4 氮化硼奈米片之 XPS 分析

### 3-2 碳奈米片之合成

在成功的合成出氮化硼奈米片之後，我們希望在同樣的電容式耦合射頻電漿化學氣相沉積系統下合成碳奈米片。首先，我們利用和氮化硼類似的條件合成碳奈米片，表 3-2、3-3 為合成碳奈米片實驗參數。圖 3-5 為奈米片之 SEM 影像圖，從 SEM 影像中我們發現在此條件下合成出的碳奈米片類似薄膜，厚度約：1270nm，並非預期中的碳奈米片，懷疑可能為能量太低的關係，而使得片狀結構沒有產生，試著增加瓦數希望可以有足夠的能量使碳裂解，進而產生碳奈米片，但是從圖 3-6 SEM 影像中可以清楚的看到在此條件下所合成的形貌為類似碳管的結構，而非片狀結構，厚度約：9.55 $\mu\text{m}$ 。

圖 2-2 為輝光放電射頻電漿化學氣相沉積系統示意圖，由於後來實驗室的同学利用乙炔當製程氣體在輝光放電射頻電漿化學氣相沉積系統，成功的合成出碳奈米片，於是接下來試著在此系統下合成碳奈米片。但是合成出的碳奈米片有不均勻的現象，因此希望改善此現象，我們試著將氣體從前端進氣改成後端進氣，電漿源在前端，目的在於希望氣體可以均勻的在基板上反應，並且不會使氣體管路堵塞。

在此裝置下我們試著以先前的條件合成碳奈米片，但是此系列的實驗均沒有成功的合成出碳奈米片，推測是電漿密度太低的關係，因為在此裝置下，一開始我們利用 4.5x8 cm 的不銹鋼片當作電極，不

鏽鋼電極片和樣品的距離大約為 1cm，在此條件下並沒有成功合成出碳奈米片，推測可能是因為不鏽鋼電極片到石英爐管的距離比不銹鋼片和樣品的間距短，造成在基板與電極間的輝光密度相對較弱，因此後來更改了電極的大小以增加電漿密度，我們改用 2x8 cm 的不銹鋼片做為電極，電極和樣品間的距離不變的，利用後端進氣的方式進行實驗，實驗結果發現在此條件下依然沒有辦法合成碳奈米片。可能是因為在此裝置下的電漿密度還是不足以讓氣體裂解沉積在基板上，因此為了增加電漿密度，我們將電極做調整，改成 3mm 的不鏽鋼棒，電極和樣品的距離為 0.5cm 並且將氣體改成前端進氣，且在製程氣體中加入甲烷，在其他條件不變的情況下希望可以合成出碳奈米片，表 3-4 為實驗參數。圖 3-7 為 SEM 影像圖，從 SEM 影像中可以隱約的看出有片狀結構，厚度約為：120nm，圖 3-8、3-9 為拉曼光譜分析和 XRD 的量測發現所合成出的碳奈米片類似為非晶結構。接下來試著改變氣體的比例，觀察其對於碳奈米片成長的影響。

表 3-5、3-6 為改變氣體比例的實驗參數，我們分別在不含甲烷或乙炔的條件下，如表 3-5、3-6 合成碳奈米片，圖 3-10 為不含乙炔的碳奈米片 SEM 影像圖，從 SEM 影像中可以清楚看到有奈米片形貌存在，厚度約為：108nm。經由圖 3-11 的拉曼光譜分析，發現碳奈米片的結構類似於非晶。圖 3-12 為不含甲烷的碳奈米片 SEM 影像，由圖

中可以隱約看到有類似片狀形貌的微形貌存在，厚度約為：58 nm。

圖 3-13 的拉曼光譜分析，和圖 3-14XRD 的量測，都顯示碳奈米片是屬於類似非晶的結構。

由於前系列的條件所合成出的碳奈米片屬於非晶的結構。從文獻回顧中發現碳奈米片的實驗條件含有氫氣，因此我們試著加入氫氣，希望可以合成出結晶性較佳的碳奈米片。最後在不改變其他條件的情況下，我們試著在前一系列的條件中加入氫氣，進行製程。實驗參數如表 3-7，一開始我們試著在乙炔和甲烷的混合氣體中加入氫氣，並且進行實驗，圖 3-15 為此實驗之 SEM 影像圖，從 SEM 影像圖中可以清楚的看到碳奈米片的片狀形貌，奈米片的厚度約為：100 nm。

圖 3-16 為 XRD 的量測，和圖 3-17 為拉曼光譜分析，此兩種分析結果都顯示此次合成出的碳奈米片具有較佳的結晶性。圖 3-18 為 TEM 影像圖，從 TEM 的原子影像中可以清楚的看到晶格線，並且從選區繞射的結果中得到很清楚的看到由六個點圍繞成六角形的繞射點。

由以上的分析結果，我們發現加入氫氣的碳奈米片結構比不加入氫氣的碳奈米片結構相比較之下為較好的結構。猜測可能是因為 1. 氫氣具有蝕刻的效果，因此在碳奈米片沉積的過程中，會將缺陷的部分蝕刻，2. 因為是在手動閥全開的情況下進行實驗，因此在含有氫氣的實驗和不含氫氣的條件下，壓力不相同，對於奈米片的成長也有

所影響，造成在乙炔和甲烷的混合氣體中加入氫氣的實驗條件所成長的奈米片為較好的結構。並且在含有氫氣系列的實驗中，發現只有甲烷和乙炔的混合氣體有成功的合成出碳奈米片，對於單一氣體甲烷或乙炔沒有合成碳奈米片的原因可能是製程系統的因素、實驗參數的調變等都還需要進一步探討，有待確認。

C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (sccm)	H <sub>2</sub> (sccm)	Ar (sccm)	電極距離 (cm)	瓦數 (watt)	溫度 (°C)	壓力 (Torr)	時間 (min)
10	5	10	4	150	600	0.5	30

表 3-2 碳奈米片實驗參數-1。

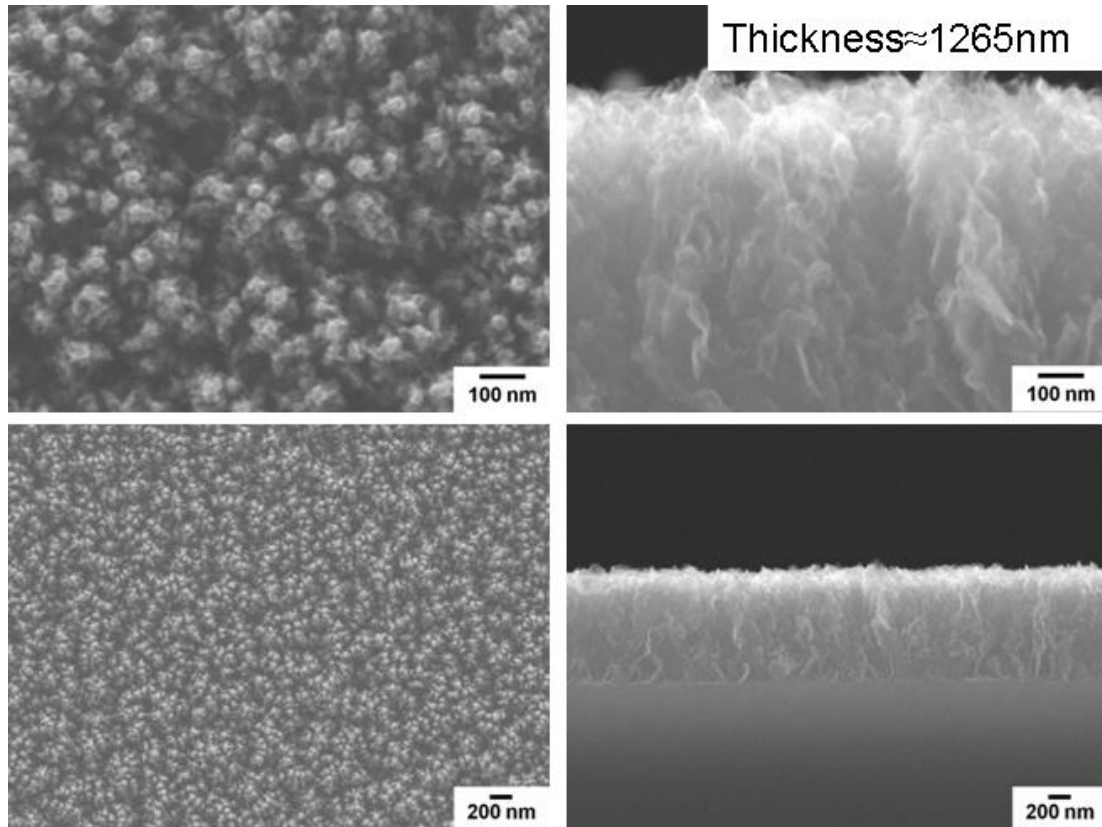


圖 3-5 碳薄膜之 SEM 影像圖。



C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (sccm)	H <sub>2</sub> (sccm)	Ar (sccm)	電極距離 (cm)	瓦數 (watt)	溫度 (°C)	壓力 (Torr)	時間 (min)
10	5	10	4	200	600	0.5	30

表 3-3 碳奈米片實驗參數-2。

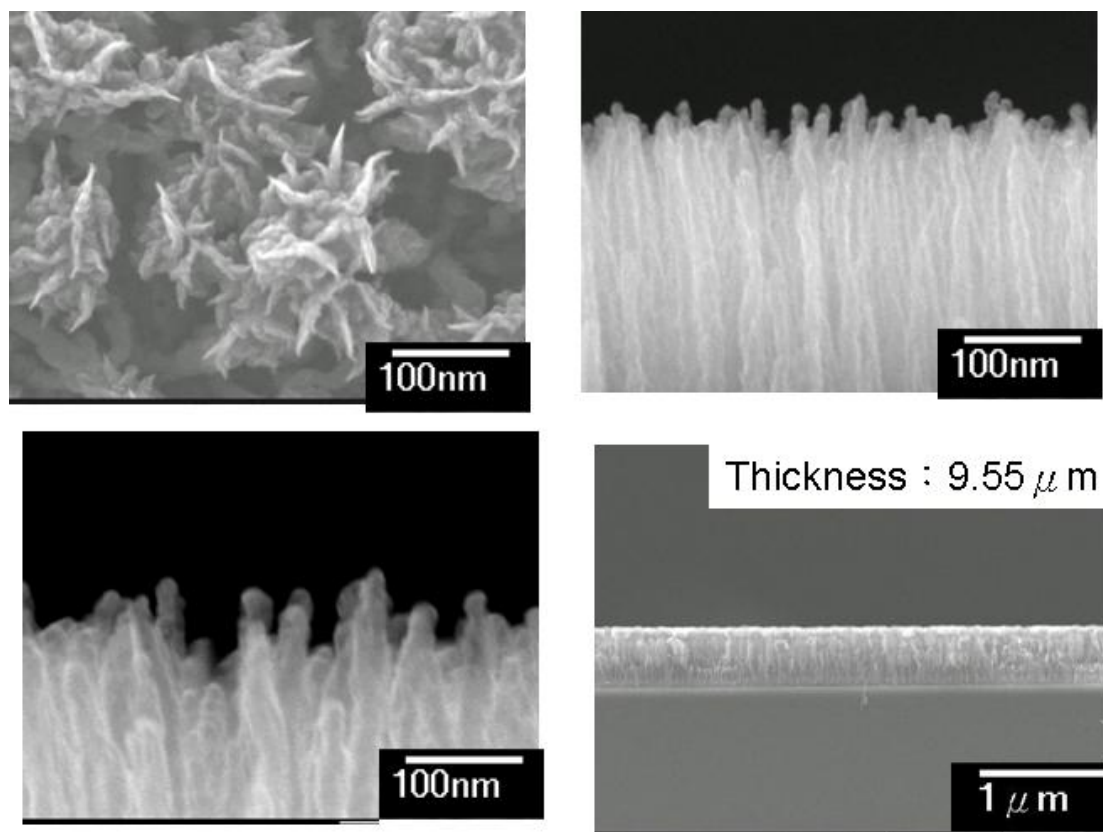


圖 3-6 碳奈米片之 SEM 影像圖。

	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (sccm)	CH <sub>4</sub> (sccm)	H <sub>2</sub> (sccm)	Ar (sccm)	RF Power (W)	Distance (cm)	Pressure (Torr)	Temp. (°C)	Time (min)
CNS- 1(no H)	20	20	0	20	200	0.5	3.5*10 <sup>-1</sup>	600	30

表 3-4 不含氫氣之碳奈米片實驗參數。

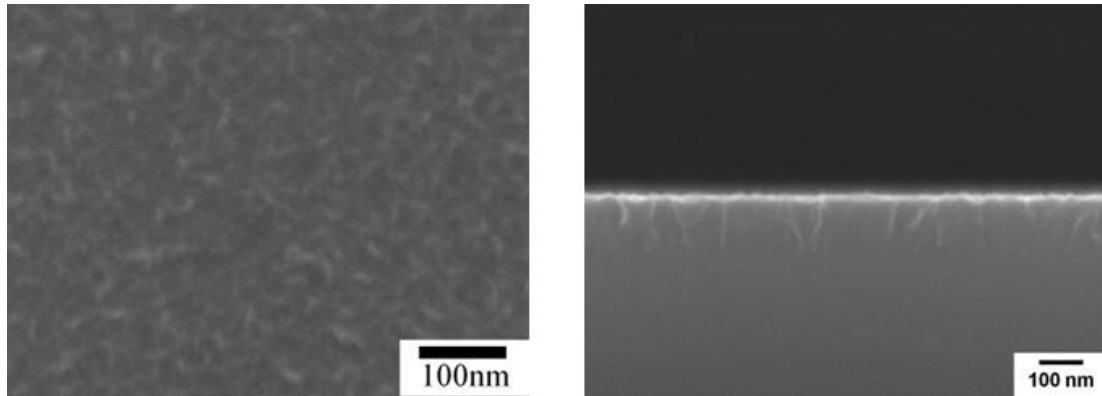


圖 3-7 不含氫氣之碳奈米片 SEM 影像圖。

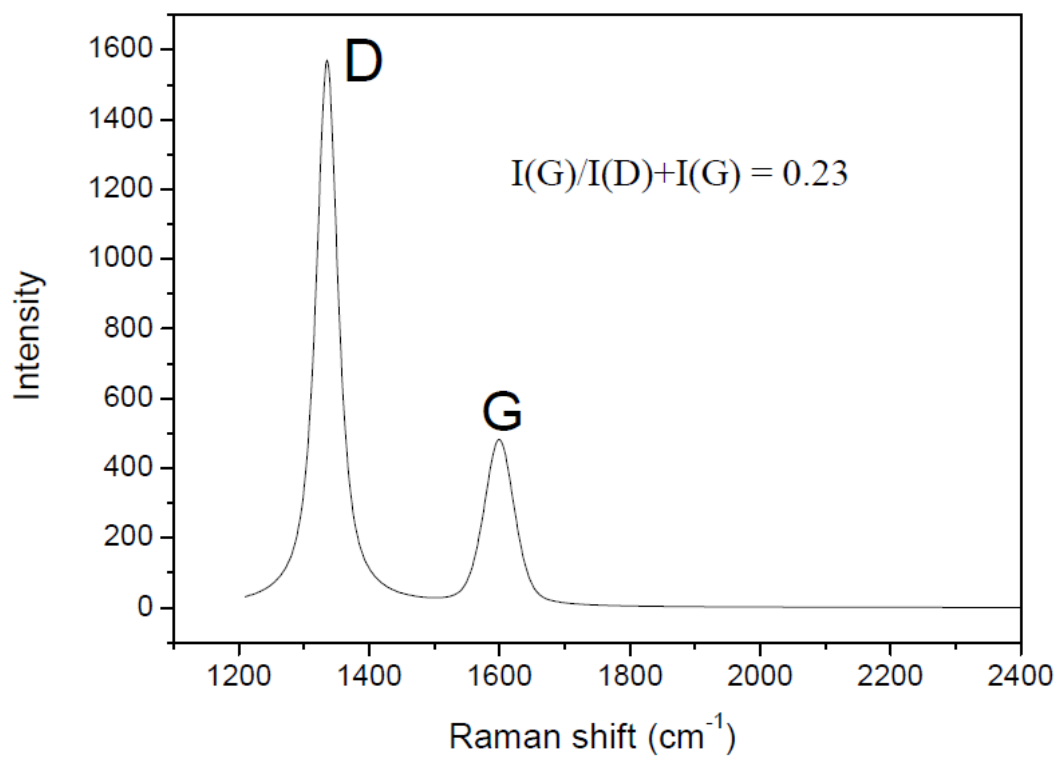


圖 3-8 不含氫氣之碳奈米片拉曼光譜。

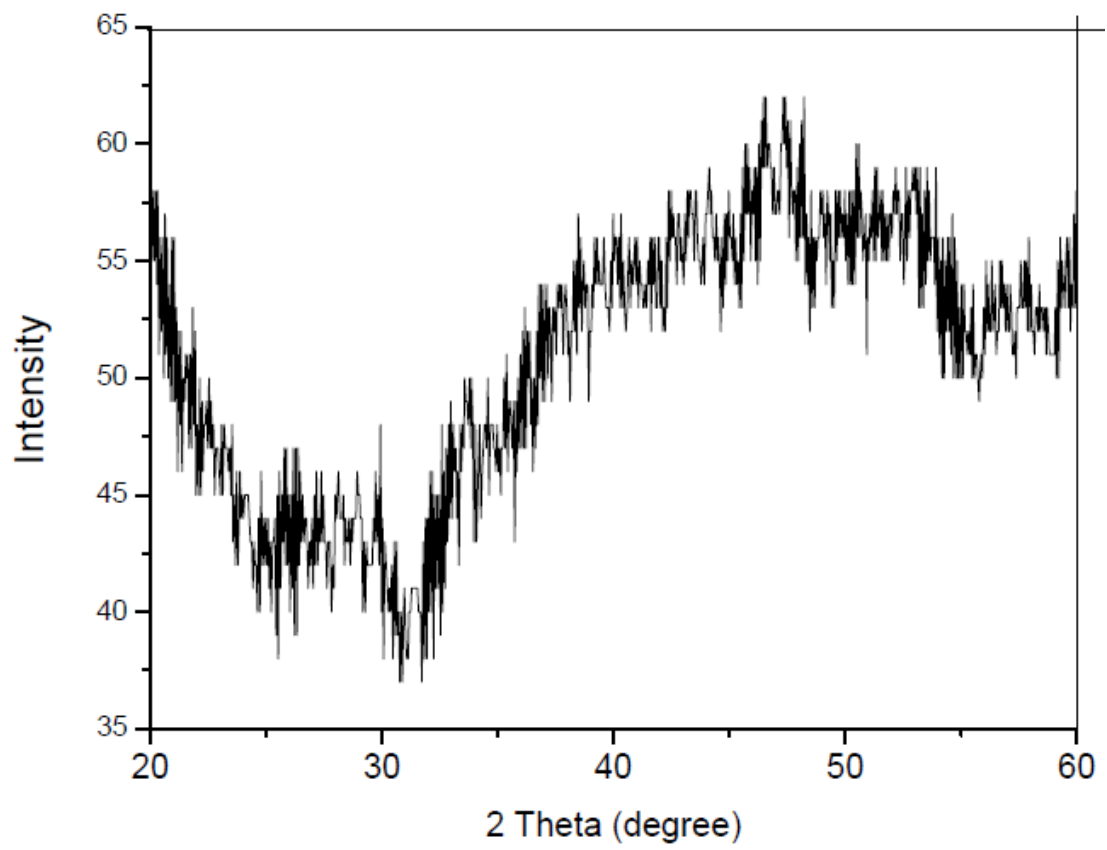


圖 3-9 不含氫氣之碳奈米片 XRD 量測。

	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (sccm)	CH <sub>4</sub> (sccm)	H <sub>2</sub> (sccm)	Ar (sccm)	RF Power (W)	Distanc e (cm)	Pressure (Torr)	Temp. (°C)	Time (min)
CNS- 2(no H)	0	40	0	20	200	0.5	2.8*10 <sup>-1</sup>	600	30

表 3-5 不和氫氣及乙炔之碳奈米片實驗參數。

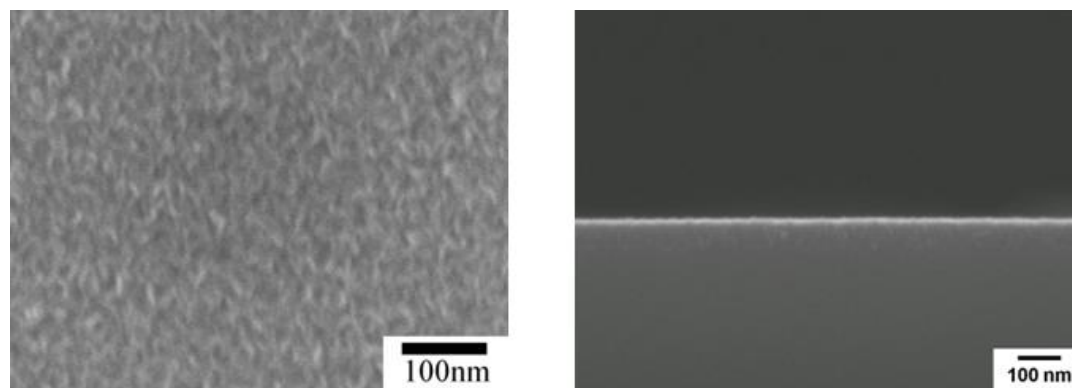


圖 3-10 不含氫氣及乙炔之碳奈米片 SEM 影像圖。

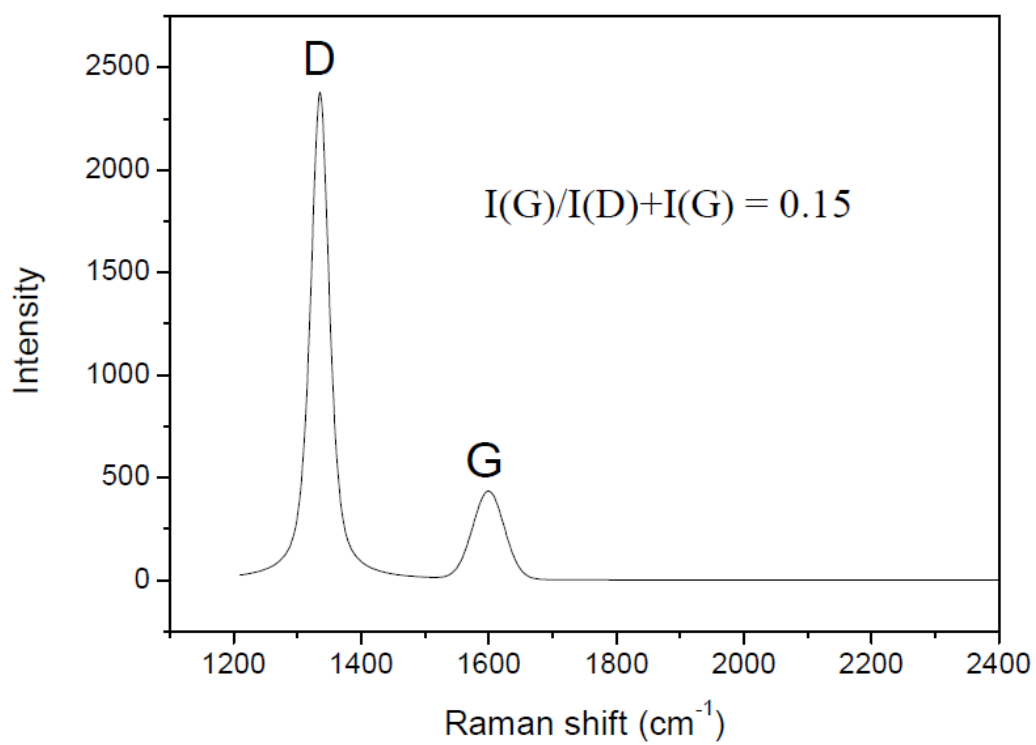


圖 3-11 不含氫氣及乙炔之碳奈米片拉曼光譜。

	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (sccm)	CH <sub>4</sub> (sccm)	H <sub>2</sub> (sccm)	Ar (sccm)	RF Power (W)	Distance (cm)	Pressure (Torr)	Temp. (°C)	Time (min)
CNS-3(no H)	40	0	0	20	200	0.5	3.7*10 <sup>-1</sup>	600	30

表 3-6 不含甲烷與氫氣之碳奈米片實驗參數。

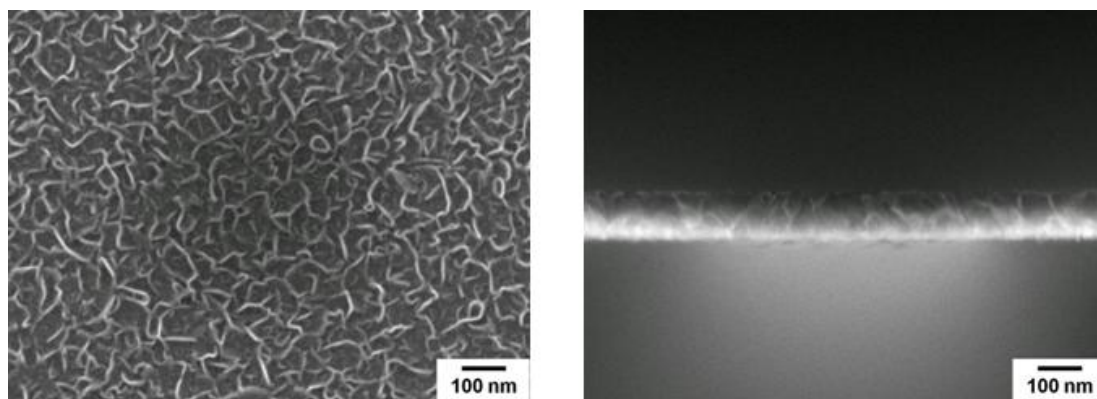


圖 3-12 不含甲烷與氫氣之碳奈米片實驗參數。

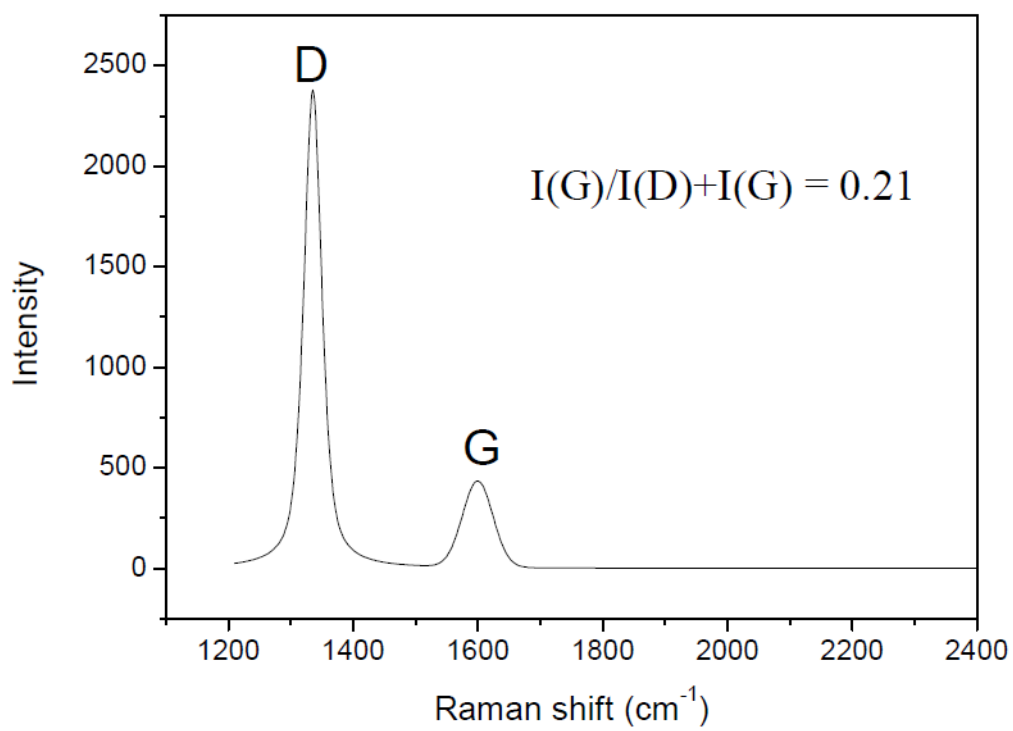


圖 3-13 不含甲烷與氫氣之碳奈米片拉曼光譜。



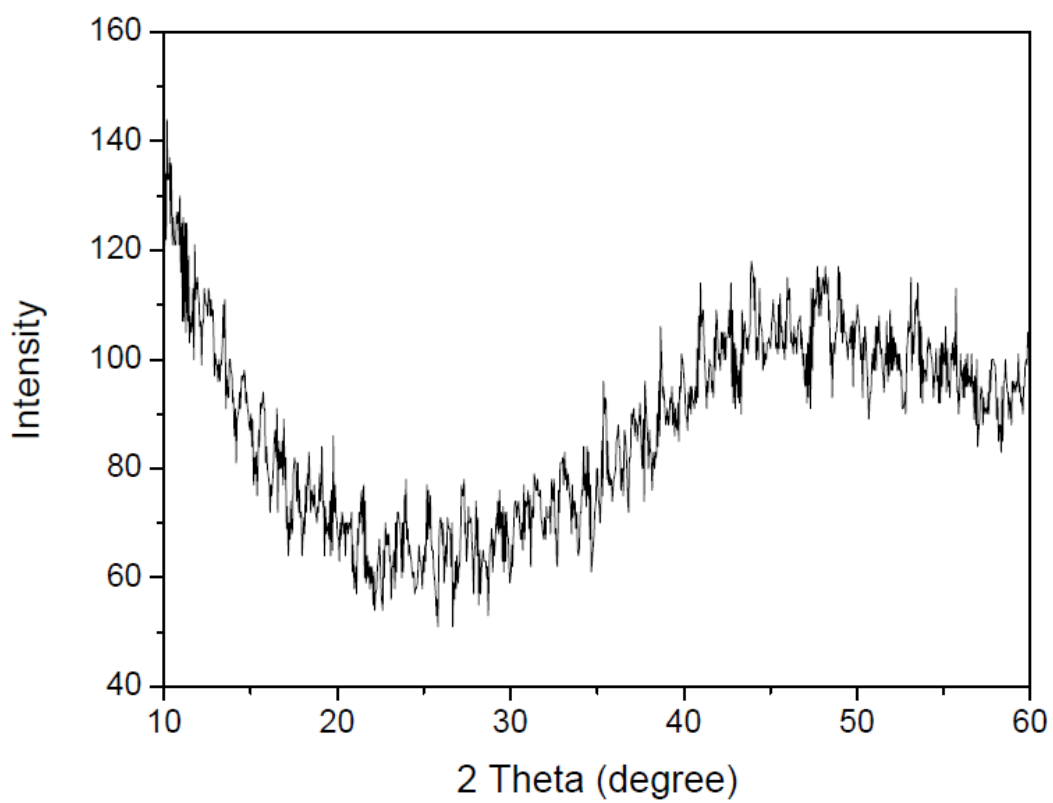


圖 3-14 不含氫氣之碳奈米片 XRD 量測。

	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (sccm)	CH <sub>4</sub> (sccm)	H <sub>2</sub> (sccm)	Ar (sccm)	RF Power (W)	Distance (cm)	Pressure (Torr)	Temp. (°C)	Time (min)
CNS-1 (H <sub>2</sub> )	20	20	100	20	200	0.5	3.5*10 <sup>-1</sup>	600	30
CNS-2 (H <sub>2</sub> )	40	0	100	20	200	0.5	3.7*10 <sup>-1</sup>	600	30
CNS-3 (H <sub>2</sub> )	0	40	100	20	200	0.5	2.8*10 <sup>-1</sup>	600	30

表 3-7 含氫氣之碳奈米實驗參數。

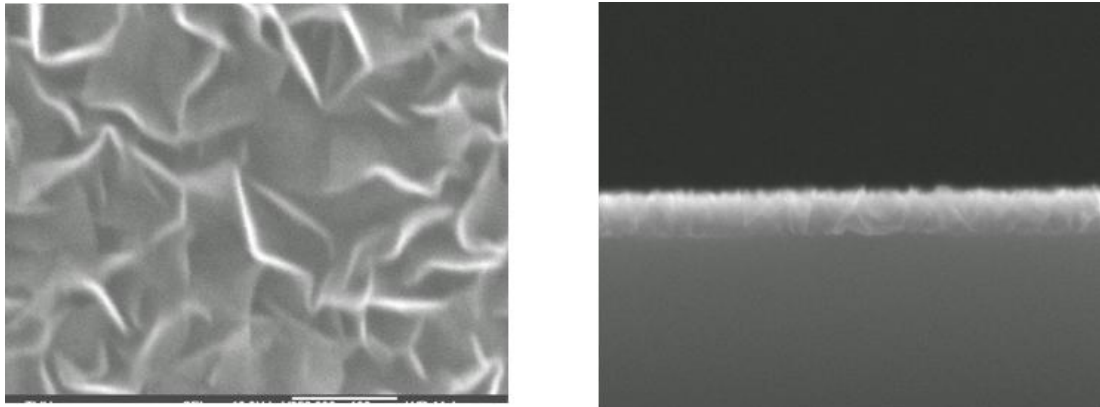


圖 3-15 含氫氣之碳奈米片 SEM 影像圖。

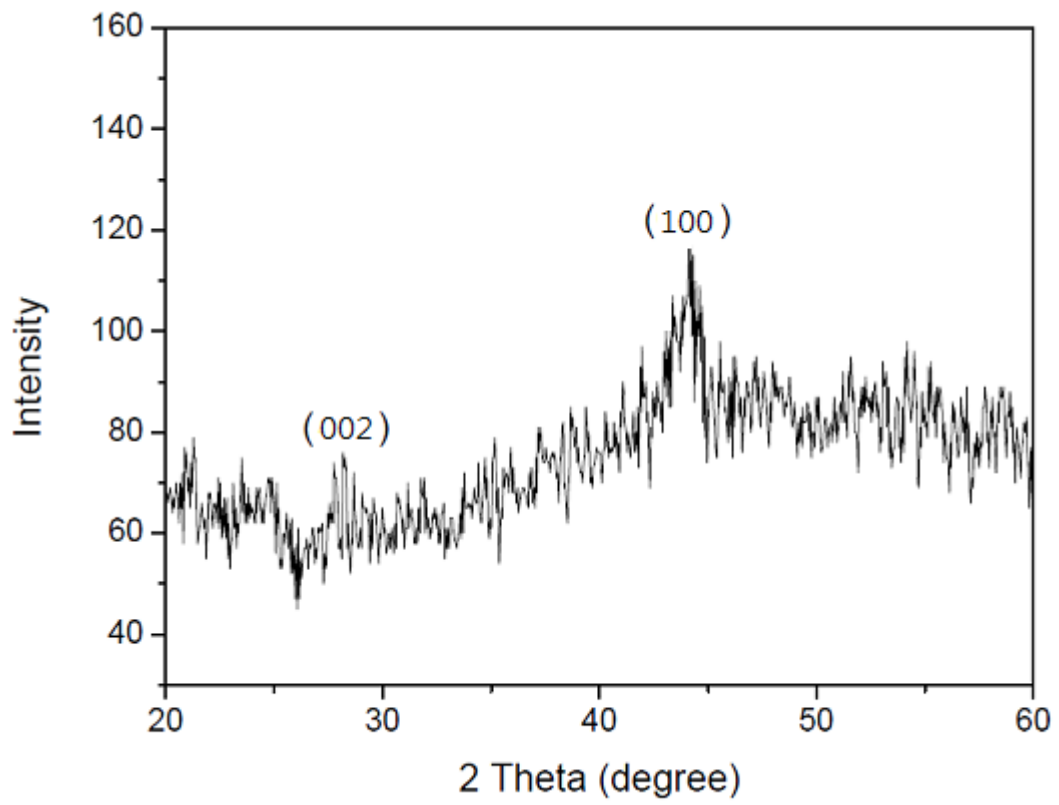


圖 3-16 含氫氣之碳奈米片 XRD 量測。

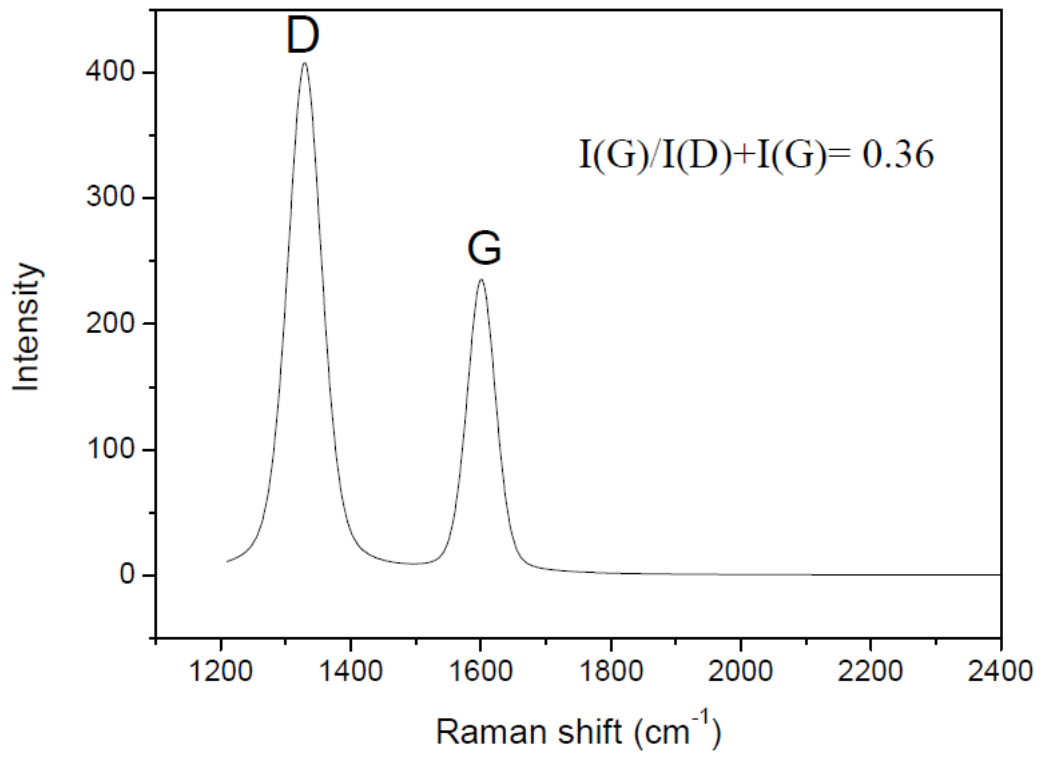
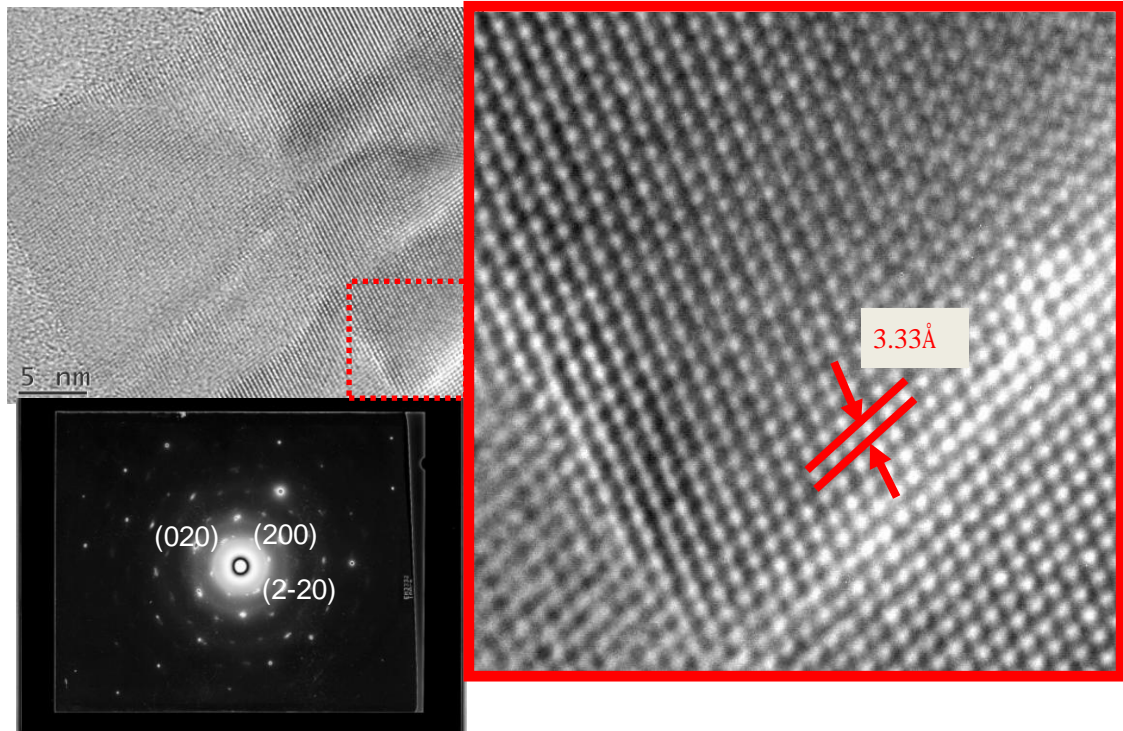


圖 3-17 含氫氣之碳奈米片拉曼光譜。



$$a=2.47\text{\AA} , c =6.8\text{\AA}$$

圖 3-18 含氫氣之碳奈米片 TEM 原子影像圖以及繞射圖。

### 3-3 碳氮化硼異質結構奈米片之合成

我們已經分別在電容式耦合射頻電漿化學氣相沉積系統和在輝光放電射頻電漿化學氣相沉積系統成功的合成出氮化硼奈米片與碳奈米片之後，希望以此條件可以成功的合成出碳氮化硼奈米片的異質結構，圖 3-19 為結構示意圖，表 3-9 為此系列實驗參數。

首先，利用輝光放電射頻電漿化學氣相沉積系統在矽基板上合成碳奈米片，利用 SEM 影像(圖 3-20) 確認是否有合成出碳奈米片，並且做拉曼光譜分析(圖 3-21)。從 SEM 影像中可以看到有片狀結構的形貌，厚度大約為：100nm。

在前一階段成功的合成出碳奈米片之後，我們在電容式耦合射頻電漿化學氣相沉積系統下成長氮化硼奈米片。一開始先做 10 分鐘的氫電漿蝕刻，目的在於清潔腔體，當到達所需之背景壓力之後，在不升溫的情況下通入氫氣 100sccm，rotary pump 的手動閥全開，RF 瓦數 60W 的條件下進行。當實驗結束之後，此時所讀取到的溫度大約在 52°C，因此會大約等待 20 分鐘的時間讓腔體降溫，並且將氣體管路抽乾淨。

在不破真空的情況下，接著做氮化硼奈米片沉積的實驗，實驗參數如表 3-10。此實驗希望氮化硼奈米片可以順著碳奈米片的成長繼續形成片狀結構，而不破壞奈米片的形貌。圖 3-22 為 SEM 影像圖，以

SEM 影像作樣品表面形貌的分析，厚度約為：1170nm。圖 3-23 為拉曼光譜，利用拉曼光譜分析做結構的確認。從拉曼光譜可以清楚的看到有六方氮化硼的特徵峰出現在  $1368\text{cm}^{-1}$  的位子。

前兩階段的實驗皆有成功的合成出碳奈米片與氮化硼奈米片，因此在此階段我們利用輝光放電射頻電漿化學氣相沉積系統希望碳奈米片可以順利的成長在氮化硼奈米片上，且不破壞形貌，實驗參數如表 3-11。圖 3-24、3-25 為 SEM 影像圖和拉曼光譜分析，同樣的以 SEM 與拉曼光譜做表面形貌的觀察和結構的分析。SEM 影像圖清楚的看到奈米片有較大片的趨勢，而且厚度相較變短，大約為：1000nm，拉曼光譜也明顯的看到有碳奈米片的特徵峰。

由於我們希望所合成出的碳氮化硼奈米片異質結構可以維持碳良好的導電性與氮化硼好的發光特性。表 3-12 為藉由四點探針電阻率的量測希望知道碳的導電性是否有因氮化硼奈米片而有所改變。

從 SEM 影像中發現在碳氮化硼異質結構的合成實驗中片狀的形貌有越來越大的趨勢。推測可能是第二階段成長的氮化硼奈米片是接著第一層(最底層)的碳奈米片所成長，第三層的碳奈米片也是以相同的型態接在氮化硼奈米片上成長，但是確切的原因還有待驗證與探討。

	Gas (sccm)	RF Power (W)	Distance (cm)	Pressure (Torr)	Temp. (°C)	Time (min)
C	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> : CH <sub>4</sub> : H <sub>2</sub> : Ar = 20 : 20 : 100 : 20	200	0.5	3.5*10 <sup>-1</sup>	600	30
BN	B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> : N <sub>2</sub> : Ar = 50 : 50 : 50	150	1.5	5*10 <sup>-1</sup>	52~226	60
C	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> : CH <sub>4</sub> : H <sub>2</sub> : Ar = 20 : 20 : 100 : 20	200	0.5	3.5*10 <sup>-1</sup>	600	30

表 3-8 碳氮化硼異質結構合成之實驗參數。

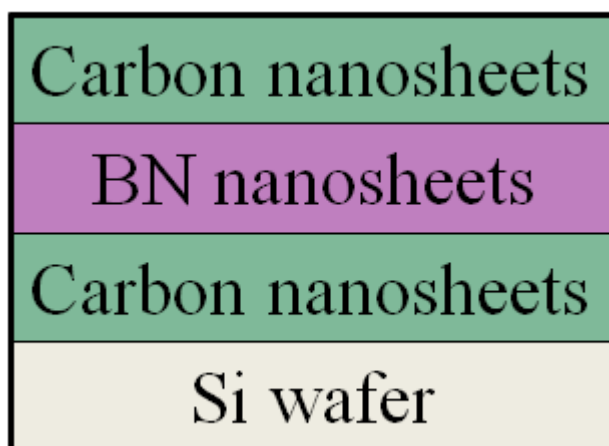


圖 3-19 碳氮化硼奈米片異質結構示意圖。



	Gas (sccm)	RF Power (W)	Distance (cm)	Pressure (Torr)	Temp. (°C)	Time (min)
C	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> : CH <sub>4</sub> : H <sub>2</sub> : Ar = 20 : 20 : 100 : 20	200	0.5	3.5*10 <sup>-1</sup>	600	30

表 3-9 矽基板上成長碳奈米片實驗參數。

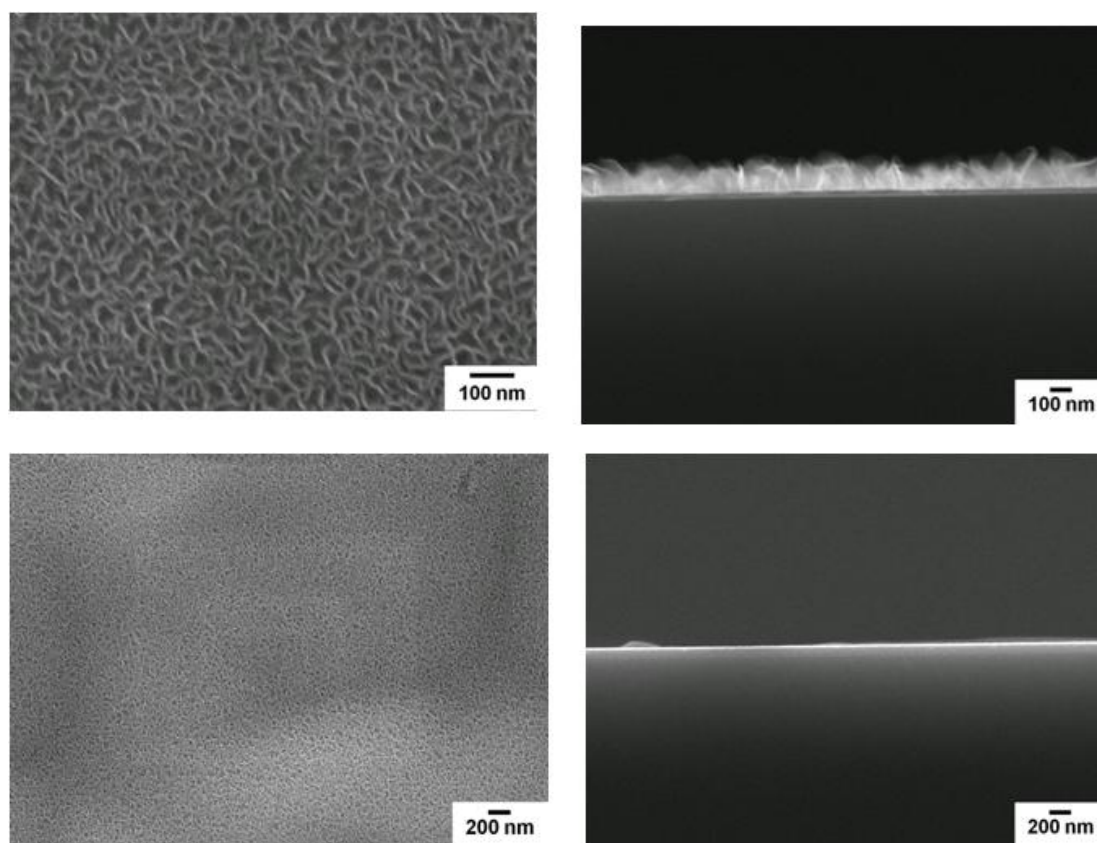


圖 3-20 矽基板上成長碳奈米片之 SEM 影像圖。

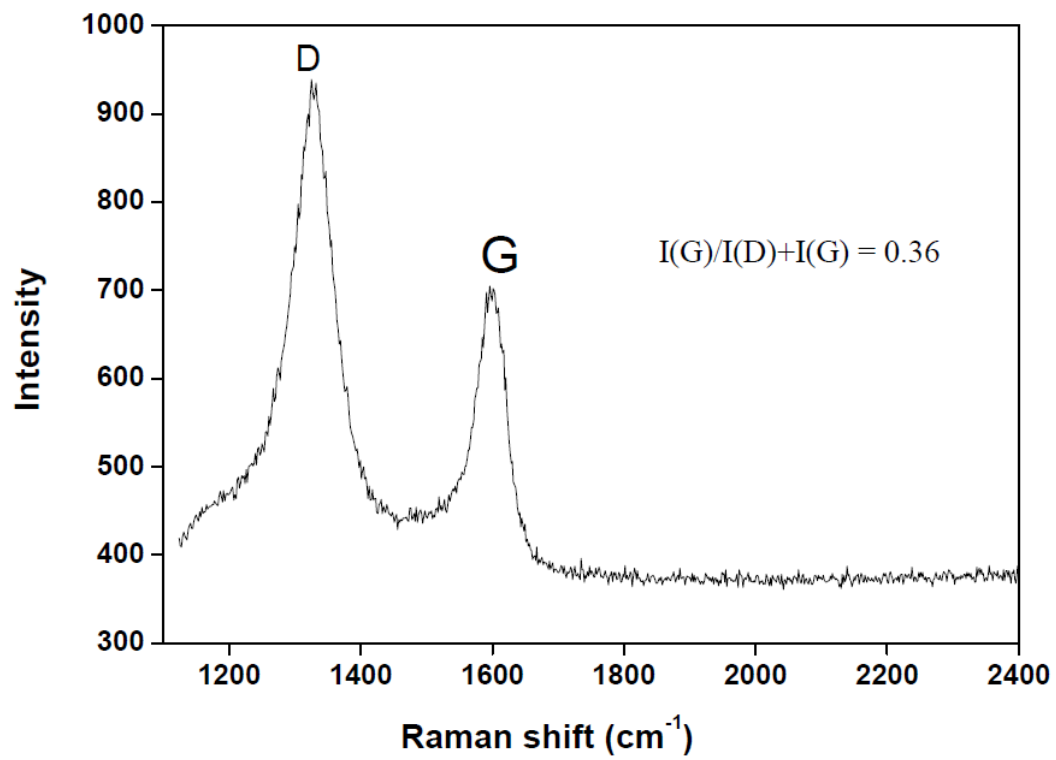


圖 3-21 矽基板上成長碳奈米片之拉曼光譜。

	Gas (sccm)	RF Power (W)	Distance (cm)	Pressure (Torr)	Temp. (°C)	Time (min)
BN	B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> : N <sub>2</sub> : Ar = 50 : 50 : 50	150	1.5	5*10 <sup>-1</sup>	52~226	60

表 3-10 氮化硼/碳實驗參數。

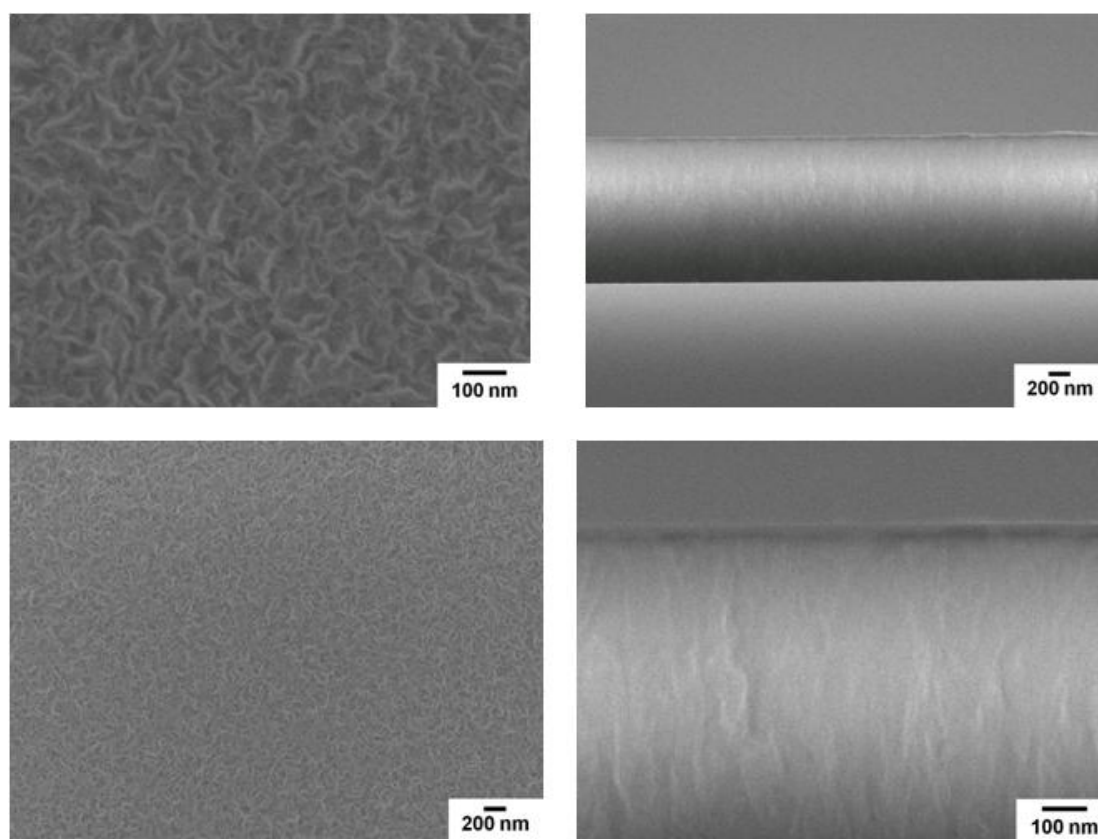


圖 3-22 氮化硼/碳奈米片 SEM 影像圖。

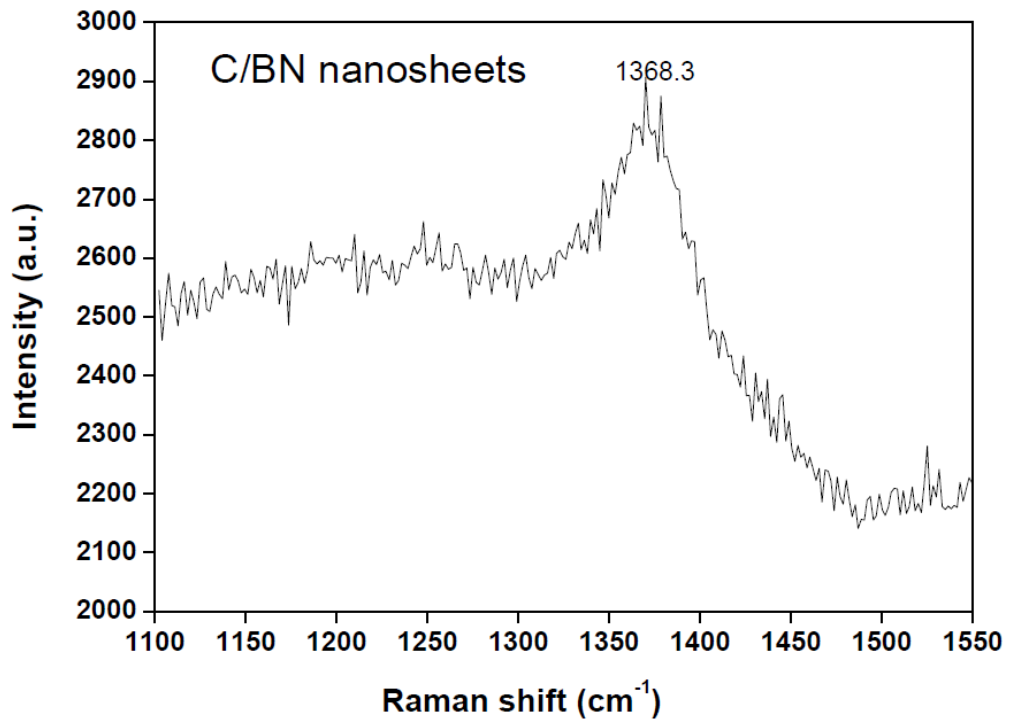


圖 3-23 氮化硼/碳奈米片拉曼光譜。

	Gas (sccm)	RF Power (W)	Distance (cm)	Pressure (Torr)	Temp. (°C)	Time (min)
C	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> : CH <sub>4</sub> : H <sub>2</sub> : Ar = 20 : 20 : 100 : 20	200	0.5	3.5*10 <sup>-1</sup>	600	30

表 3-11 碳/氮化硼/碳奈米片實驗參數。

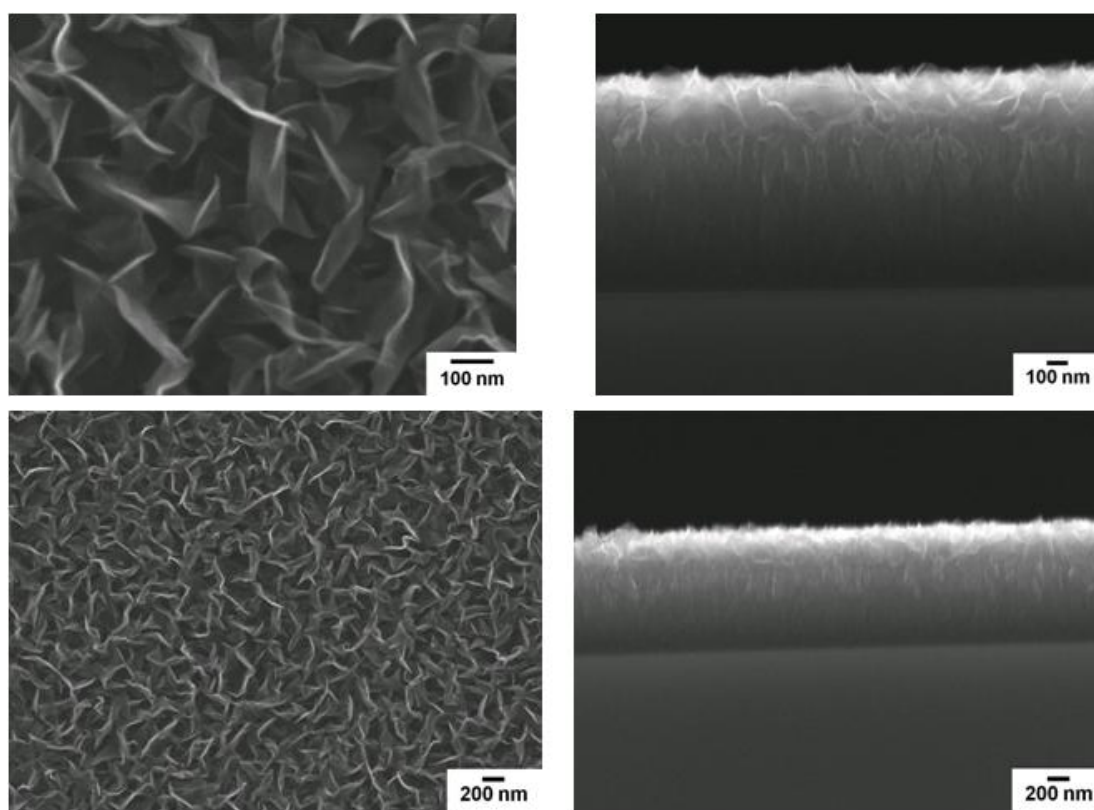


圖 3-24 碳/氮化硼/碳奈米片 SEM 影像圖。

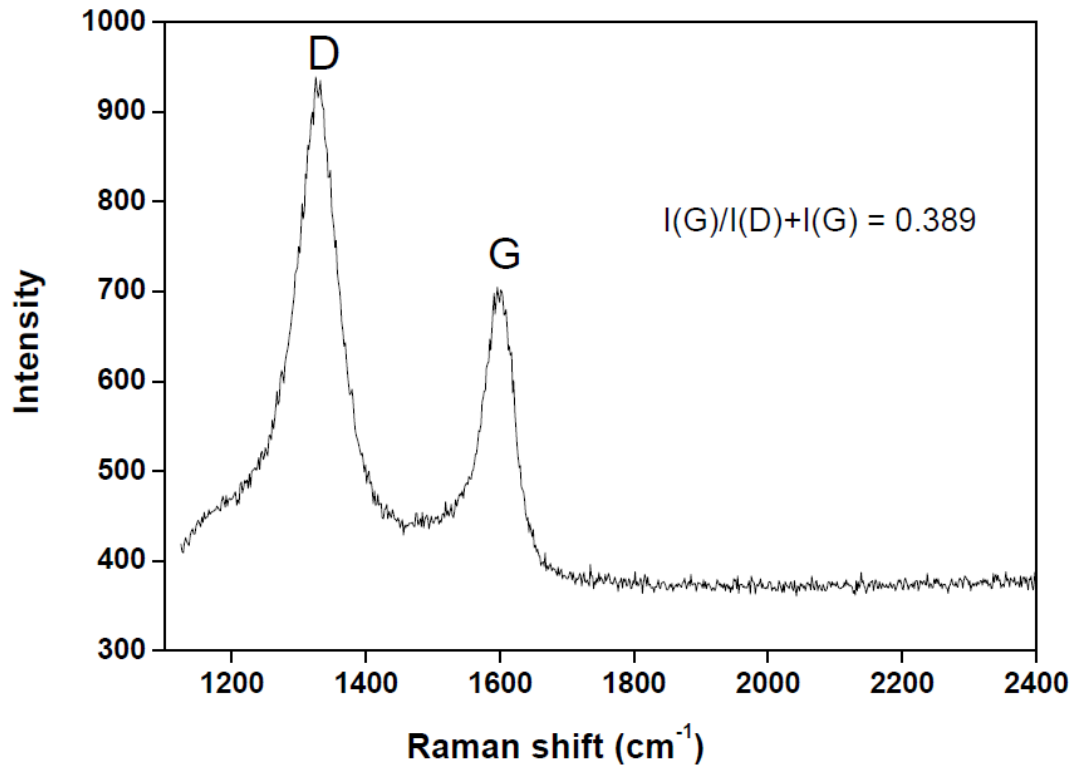


圖 3-25 碳/氮化硼/碳奈米片拉曼光譜。

樣品	C	BN	C/BN	C/BN/C
厚度(cm)	$1.29 \times 10^{-5}$	$8.98 \times 10^{-5}$	$1.32 \times 10^{-4}$	$5.92 \times 10^{-5}$ (C)
電阻值 (Ohm)	4.83	---	---	804.7
電阻率 (Ohm-cm)	$2.82 \times 10^{-4}$	---	---	$2.16 \times 10^{-1}$

表 3-12 電阻率量測。

## 第四章 結論

在本實驗中，已經可以成功利用電漿化學氣相沉積的方式分別合成出氮化硼奈米片與碳奈米片，且成功的合成出碳氮化硼異質結構的奈米片。

經由 Raman 和 XRD 所得的結果確認在不含氫氣，改變甲烷和乙炔比例的情況下，合成出的碳奈米片皆類似為非晶結構，而在含氫氣，製程氣體為甲烷和乙炔的混合氣體所成長出的碳奈米片結構為六方晶系。從 TEM 繞射圖形可以清楚的看到為六角形的繞射點，更加可以確認此所合成的奈米片為六方晶系。另外，從拉曼光譜的分析可以清楚的得知所合成的碳奈米片與氮化硼奈米片為  $sp^2$  鍵結。

從 SEM 影像中發現在碳氮化硼異質結構的合成實驗中片狀的形貌有越來越大的趨勢，利用拉曼光譜的分析結果得到在每一個階段合成的奈米片皆為六方晶系。



## 參考文獻

1. S, I., *Helical microtubules of graphitic carbon*. Nature (London), 1991. **354**: p. 56-58.
2. Ando Y, Z.X., Ohkohchi M, *Production of petal-like graphite sheets by hydrogen arc discharge*. Carbon, 1997. **35**: p. 153-158.
3. Yoichi Kubota, K.W., Osamu Tsuda, Takashi Taniguchi, *Deep ultraviolet light-emitting hexagonal boron nitride synthesized at atmospheric pressure*. SCIENCE, 2007. **317**: p. 932-934.
4. Wentorf, R.H., *Cubic form of boron nitride*. Journal of Chemical Physics, 1957. **26**: p. 956.
5. Wu YH, Q.P., Chong TC, Shen ZX, *Carbon nanowalls grown by microwave plasma enhanced chemical vapor deposition*. Adv. Mater, 2002. **14**: p. 64-67.
6. Jianjun Wang, M.Z., Ron A. Outlaw, Xin Zhao, Dennis M. Manos, Brian C. Holloway, *Synthesis of carbon nanosheets by inductively coupled radio-frequency plasma enhanced chemical vapor deposition*. Carbon, 2004. **42**: p. 2867-2872.
7. Yihong Wu, B.Y., Baoyu Zong, Han Sun, Zexiang Shen and Yuanping Feng, *Carbon nanowalls and related materials*. Journal of Materials Chemistry, 2004. **14**: p. 469-477.
8. Jie Yu, L.Q., Yufeng Hao, Shengyong Kuang, Xuedong Bai, Yat-Ming Chong, Wenjun Zhang, and Enge Wang, *Vertically aligned boron nitride nanosheets: chemical vapor synthesis, ultraviolet light emission, and superhydrophobicity*. ACS NANO, 2010. **4**: p. 414-422.
9. M.Y. Zhu, J.J.W., B.C. Holloway, R.A. Outlaw, X Zhao, K. Hou, V. Shutthanandan, and D.M. Manos, *A mechanism for carbon nanosheets formation*. Carbon, 2007. **45**: p. 2229-2234.
10. Mineo Hiramatsu, Masaru Hori, *Carbon nanowalls*, Spring-Verlag/Wien, 2010, New York.