

東海大學電機工程學系  
碩士論文

N 型及 P 型奈米碳管紙之製作方法及  
電性量測

**Electrical characterization and fabrication  
of N type and P type bucky papers**

研究生:呂孟嘉

指導教授:劉日新博士

# 致謝

在大學期間，劉老師就是我的專題指導老師，因此到了碩士班，已經有了許多基礎和相關知識。多虧苗新元、龔正等授課老師的協助，儘管在實驗中遇到的困難，最後順利克服。瑀繁、哲瑋和智傑學長，在我碩一時，就發現他們都有豐富的實驗經驗和知識，多虧他們不厭其煩的教導，才能學到更多的細節。

接著感謝我們實驗室一起奮鬥的同學，包括致緯、娘砲、文吉、仁輝、政宏、大仁哥、煒皓以及展龍，儘管每個人的研究主題不同，但卻能互相討論彼此的實驗狀況，有不少好建議還是大家集思廣益提出來的，我想這是最難得的部分。

最後感謝實驗儀器的廠商，辛耘提供的奈米碳管、俊尚科技的真空設備和維護，還多虧喝了兩年的可口和百事可樂，才更有動力做更多實驗，最後當然感謝我的家人，能無後顧之憂的讀完研究所，謝謝。

# 摘要

本研究將奈米碳管(Carbon Nanotubes, CNTs)作成懸浮液，為了將奈米碳管優異的電學特性表現在巨觀環境下，利用真空過濾製作成奈米碳管紙(Buckypaper, BP)。

為了調控其電學參數，參考文獻中奈米碳管改變載子形態的方法(P-type or N-type)。在作成奈米碳管紙之前，將碳管退火，溫度分別在 200°C、400°C、600°C、800°C，維持時間為 10 分鐘。此外，將巴克紙經過電漿處理分別在氫氣、氧氣與氮氣 250mtorr 條件下，藉此改變碳、氧、氮之間的原子成分與 sp<sup>2</sup>、sp<sup>3</sup> 鍵結比例。在電性量測部分，利用低溫四點電阻率量測，觀察不同溫度下巴克紙和經過加工改質處理的 BP，而後樣品再利用 Van der pauw 方法進行霍爾量測，觀察在不同改質條件下，載子濃度及遷移率的變化。參考在奈米碳管的文獻上得知，在不同真空度下有不同的電學特性，甚至有氣體吸附的現象，勢必對電學特性有所影響，因此探討在不同氣體氣壓下，並在通入氣體前，加熱和未加熱樣品，觀測電阻率前後的變化。

研究結果發現，碳管退火在 200°C 時，巴克紙的電學特性不會有太大的變化，當退火溫度達 400°C 時，巴克紙的電阻率比起未處理的巴克紙，有下降的趨勢；當退火溫度達 800°C，電阻率則會大幅的上升。此外，經過電漿處理的巴克紙以及經過氫氣與氧氣電漿處理過的

巴克紙，電阻率明顯提升；而在氮氣條件下的電漿處理，電阻率則下降。霍爾量測結果顯示，其未處理的奈米碳管紙，載子濃度約為  $10^{24}$  ( $\text{cm}^{-3}$ )且為 P-type。經過碳管退火  $800^\circ\text{C}$  與氫氣、氧氣和氮氣電漿處理後的巴克紙，在一定時間內為 N-type，載子遷移率約為  $10^{-4}$  ( $\text{cm}^2/\text{vs}$ )。較低的遷移率原因是，巴克紙的結構並非長程有序的晶格，載子傳輸時必須跨越碳管之間的位能障。此外，N-type 的巴克紙在大氣下，以及氧氣與水氣等雜質的作用下，又會逐漸轉變回 P-type。在不同氣體和氣壓下，電阻率的量測，在低真空度時，電阻率隨真空度成反比，而在高真空度下則相反。在不同氣體氣壓下，電阻率與氫氣、氧氣與氮氣的氣壓成正比，但在真空下經過加熱後，由於雜質或水氣的去，電阻率與氣壓轉變為反比，氣壓在 10Torr 後趨勢又有了變化，其中巴克紙在氧氣下，電阻率的變化更為明顯。

儘管 N-type 的奈米碳管紙在大氣下並不穩定，而且精確的濃度調控也是個問題，但已經找到方法將 P-type 的奈米碳管紙轉換成 N-type，讓 BP 更有機會得以應用在電子元件上。

# Abstract

In this study, in order to utilize the electrical characteristic of a single CNT, we filtrate the suspension of CNTs and make it as sheet-like bulk material, called random buckypaper (RBP).

The aim is to control the electrical properties. Before filtrate the suspension of CNTs, CNTs annealing was done at 200°C, 400°C, 600°C and 800°C for 10 min. In addition, RBP was functionalized with RF plasma in Ar, O<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> atmosphere (250 mTorr) under a power of 10W for 15 min, to increase the C, N, O elemental composition and C-O, C-N ratio. In order to compare electrical properties of each sample, we use four-point- measurement to measure resistivity, and then use Van Der Pauw method to measure carrier concentration and mobility. The resistivity is changed in different vacuum and gas. Before flow the gas, we heated or unheated the sample to discuss the resistance change.

As the annealed sample, annealing temperature rises before 600°C, the resistivity decreased. When annealing temperature at 800°C, the resistivity increased. In addition, after plasma treatment buckypaper sample at Argon and Oxygen condition caused resistivity increase. In nitrogen plasma treatment condition, the resistivity decreased. After annealed 800°C and argon, oxygen and nitrogen plasma treatment buckypaper. By hall-measurement result, Carrier concentration change to N-type. Mobility is about 10<sup>-4</sup> (cm<sup>2</sup>/vs). The mobility is lower than others material because of amorphous structure. Besides, N-type buckypaper storage in air, because of oxygen and water vapor, will turn back to P-type.

We measure resistivity in different vacuum degree and gas. Vacuum degree increased, then the resistivity decrease. After heating the sample, the trend has changed. Resistivity has more significant change in oxygen.

The N-type sample is not stable in air. The exact concentration of is also a problem, but have found ways to P-type buckypaper into N-type. Make BP more opportunity to be applied in electronic devices.

## 總目錄

摘要.....	II
Abstract.....	V
第一章緒論.....	1
1.1 前言.....	1
1.2 奈米碳管與相關電子元件.....	2
1.3 研究動機與目的.....	4
第二章文獻回顧.....	5
2.1 奈米碳管簡介.....	5
2.2 奈米碳管的電學特性.....	7
2.3 巴克紙(Buckypaper)簡介.....	8
2.4 退火與摻雜鉀對奈米碳管的影響.....	9
2.5 電漿處理對奈米碳管的影響.....	11
第三章實驗架構與量測儀器介紹.....	13
3.1 實驗架構.....	13
3.2 實驗樣品製備.....	14
3.2.1 巴克紙的製備.....	14
3.2.2 退火後的奈米碳管製備.....	15
3.2.3 射頻電漿改質巴克紙的製備.....	16
3.3 電性量測.....	18

3.3.1 低溫四點量測[23][24][25] .....	18
3.3.2 霍爾量測[26].....	21
3.3.3 不同氣體氣壓下之電阻率量測 .....	23
3.4 場發射掃描式電子顯微鏡 (FE-SEM) .....	25
第四章實驗結果與討論 .....	26
4.1 SEM 表面結構分析 .....	26
4.2 低溫電阻率量測 .....	26
4.3 Van der pauw 霍爾量測 .....	32
4.3.1 霍爾量測結果 .....	32
4.3.2 長期在大氣下氧化後之霍爾量測 .....	37
4.4 不同氣體氣壓下之電阻率量測 .....	38
第五章結論及未來發展 .....	45
5.1 結論.....	45
5.2 未來發展.....	47
參考文獻.....	48

## 表目錄

表 2-1 SWNT 與 MWNT 在 10W 高頻電漿中，不同氣體與時間下， C、O、N 原子數比的不同.....	12
表 2-2MWCNT 薄膜在 100W 高頻電漿與氧氣氣壓 10Pa 的環境下，經 過時間造成鍵結比例的變化與氧含量的不同.....	12
表 3-1 在不同參數下的電漿改質.....	17
表 4-1 P-type 與 N-type wafer 量測結果.....	33
表 4-2 委託成功大學霍爾量測結果.....	38





## 圖目錄

圖 1-1 他們對半導體的研究和發現電晶體效應，在 1956 年獲得諾貝爾物理獎。.....	1
圖 1-2 (左)一般積體電路中，使用 CU-VIA 連接金屬層。(中)以數根單壁奈米碳管連接。(右)以單根多壁奈米碳管連接.....	2
圖 1-3 以奈米碳管做為金屬層之間的 VIA，寬度為 $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ .....	2
圖 1-4 以奈米碳管為通道之場效電晶體.....	3
圖 1-5 金屬性與半導體性的奈米碳管互相接觸，形成蕭特基界面...4	
圖 2-1 兩根多壁奈米碳管.....	6
圖 2-2 單壁奈米碳管.....	6
圖 2-3 依捲曲角度不同，形成不同種類的奈米碳管：(A)鋸齒形奈米碳管(B)扶椅形奈米碳管(C)螺旋形奈米碳管(D)碳-碳之間以 $\text{sp}^2$ 軌域鍵結。.....	8
圖 2-4 CNTFET 在大氣下 CNT 呈現 P-TYPE 特性，真空退火後為 N-TYPE，之後隨著外界氧氣氣壓上升，又會回復為 P-TYPE.....	10
圖 2-5 利用鉀摻雜於 CNT 形成通道為 N-TYPE 的 CNTFET.....	11
圖 3-1 實驗架構流程.....	14
圖 3-2 奈米碳管懸浮液.....	14
圖 3-3 真空過濾系統.....	15

圖 3-4 巴克紙.....	15
圖 3-5 PID 程式溫度控制器 .....	16
圖 3-6 射頻電漿清洗機.....	17
圖 3-7 四點量測示意圖.....	19
圖 3-8 低溫四點量測與液態氮循環系統.....	21
圖 3-9 VAN DER PAUW 所建議之樣品形狀 .....	22
圖 3-10 不同磁場方向所感應出之霍爾電壓.....	22
圖 3-11 霍爾量測系統所使用之電磁鐵.....	23
圖 3-12 在不同氣體氣壓下的實驗中，所使用的腔體 .....	24
圖 3-13 熱電偶真空計在不同氣體氣壓下，讀取值與實際值關係圖 .....	24
圖 3-14 SEM 掃瞄式電子顯微鏡及示意圖.....	25
圖 4-1 SEM 電漿處理後的巴克紙表面結構.....	26
圖 4-2 未改質的 RBP 在降溫與升溫中的電阻率 .....	27
圖 4-3 降溫時，碳管經過退火條件下，樣品的電阻率 .....	28
圖 4-4 升溫時，碳管經過退火條件下，樣品的電阻率 .....	28
圖 4-5 碳管因水氣導致 I-V 路徑的不同[28] .....	29
圖 4-6 降溫時，射頻電漿改質 BP 在降溫時的電阻率量測 .....	30
圖 4-7 升溫時，射頻電漿改質 BP 在升溫時的電阻率量測 .....	31
圖 4-8 所有樣品的低溫電阻率量測.....	32

圖 4-9 所有樣品在常溫下的電阻率.....	33
圖 4-10 各個樣品的霍爾電壓量測結果.....	35
圖 4-11 各個樣品的霍爾係數計算結果.....	35
圖 4-12 各個樣品的載子濃度計算結果.....	36
圖 4-13 各個樣品的載子遷移率計算結果.....	37
圖 4-14 在 0.1 安培下，電阻率隨大氣與真空下週期性的變化 .....	39
圖 4-15 在 1 安培下，電阻率隨大氣與真空下週期性的變化 .....	40
圖 4-16 在不同電流下，電阻率和大氣及真空下的變化 .....	41
圖 4-17 奈米碳管在真空、濕空氣與乾空氣下，電阻值的變化 .....	42
圖 4-18 巴克紙在不同真空度下，電阻率的變化 .....	42
圖 4-19 在不同氣體氣壓下，電阻率的變化.....	43
圖 4-20 加熱後，在不同氣體氣壓下電阻率的變化 .....	44

# 第一章 緒論

## 1.1 前言

"for their researches on semiconductors and their discovery of the transistor effect"

The Nobel Prize in Physics 1956

William B. Shockley, John Bardeen, Walter H. Brattain

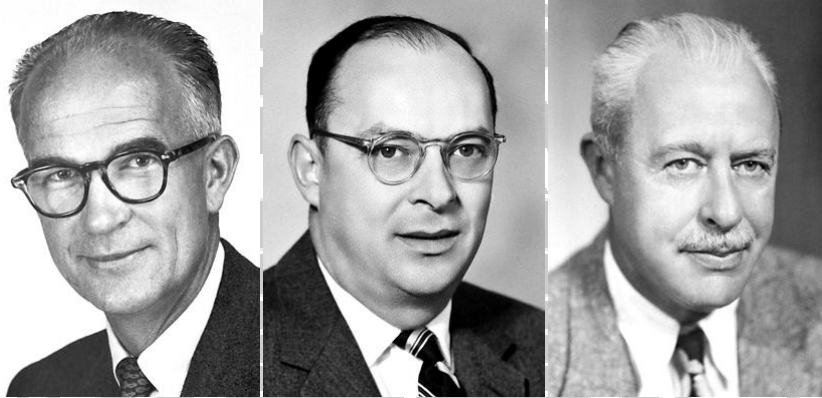


圖 1-1 他們對半導體的研究和發現電晶體效應，在 1956 年獲得諾貝爾物理獎。[1]

William B. Shockley 等人發明電晶體，並在 1956 年獲得諾貝爾獎，開啟人類利用半導體製作電子元件，進而發展出各種不同的半導體製程，如今場效電晶體是幾乎是所有電子電路中缺一不可的元件。

矽或砷化鎵是目前積體電路中為基底的材料，其中矽製程是大量生產且便宜的製程，且有較好的物理應力，因此可做成大尺吋的晶圓。不過隨著元件尺寸變小，人類對電子元件的需求越來越高，希望可以做出速度快、功率消耗低的元件，因此開始尋找矽以外的材料進行研

究，希望未來在基板的選擇上，可以有更多電性優越的材料可作選擇。

近代常被研究的，例如：有機半導體、奈米碳管、石墨稀。

## 1.2 奈米碳管與相關電子元件

在奈米碳管方面，因為低電阻與較強的機械性能，已經有研究將奈米碳管作為奈米導線，發現直徑僅 $5 \text{ \AA}$ 的金屬性的奈米碳管電流密度最高可達 $10^9 \text{ Acm}^{-2}$ [2]，比起銅製程導線更能承受更大的電流密度，並可應用在積體電路中金屬導體或元件之間的連接。

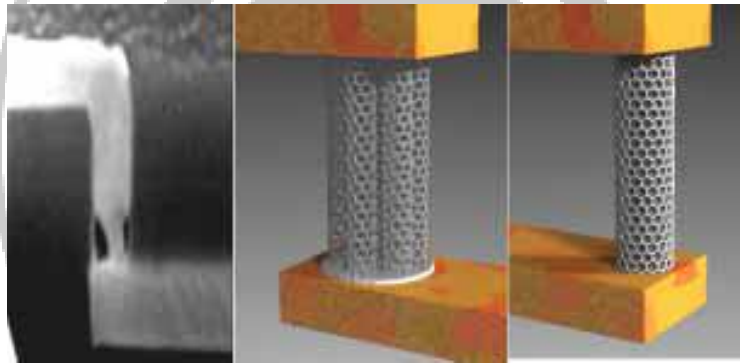


圖 1-2 (左)一般積體電路中，使用 Cu-via 連接金屬層。(中)以數根單壁奈米碳管連接。(右)以單根多壁奈米碳管連接[3]

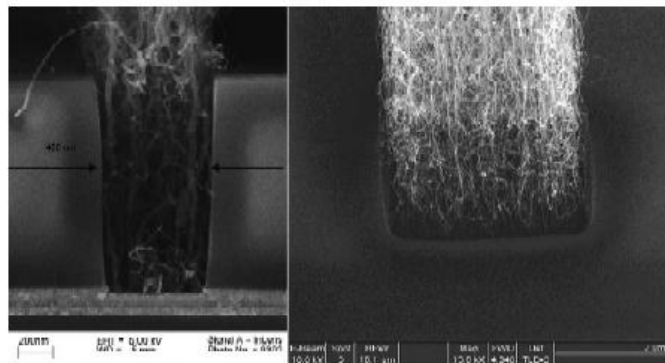


圖 1-3 以奈米碳管做為金屬層之間的 via，寬度為  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ [4]

科學家們發現奈米碳管優異的電學特性之後，試著利用奈米碳管作成目前大家所熟悉的電子元件。

1998年，IBM研究團隊的R. Martel等人[5]，以單壁與多壁奈米碳管為通道，利用閘極電壓控制通道中的電流大小，製作出功能類似場效電晶體的元件。

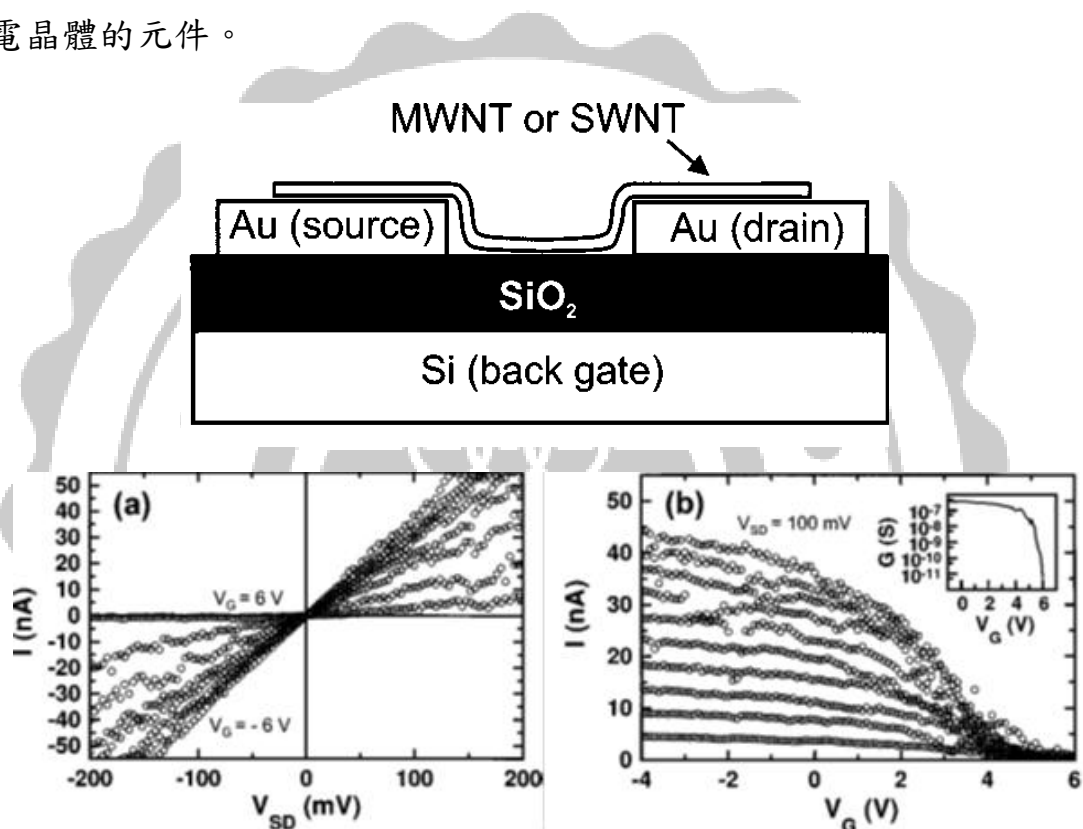


圖 1-4 以奈米碳管為通道之場效電晶體：(a)  $I-V_{SD}$ ,  $V_G = -6, 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6V$  (b)  $I-V_G$ ,  $V_{SD} = 10, 20, \dots, 100mV$

2000年，M. S. Fuhrer等人[6]將金屬性與半導體性的奈米碳管接觸之後，發現能帶彎曲的現象，形成蕭特基界面(schottky contact)，具有整流的特性。

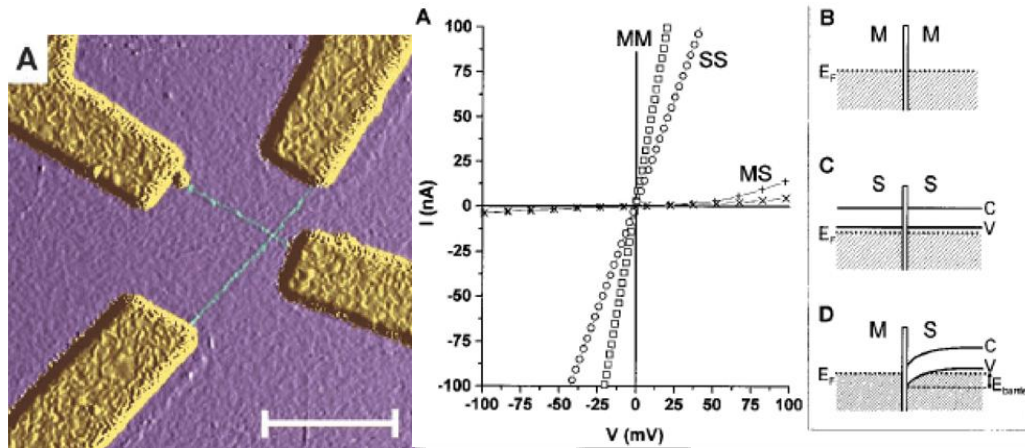


圖 1-5 金屬性與半導體性的奈米碳管互相接觸，形成蕭特基界面

### 1.3 研究動機與目的

1991年日本物理學家Iijima[7]發現了多壁奈米碳管(multi-walled carbon nanotubes, MWCNTs)，其特殊的鍵結方式和結構。引起科學家們的興趣與研究，尤其特殊的能帶結構和電學特性被發現之後，利用奈米碳管作為電子元件的研究越來越多。

然而，奈米碳管本身尺寸非常微小，要應用到日常生活上並不容易，在量測技術與成本上有相當大的挑戰。因此，本研究之目標是利用奈米碳管紙(Buckypaper, BP)，使奈米碳管在奈米尺度下的優異特性得以在巨觀上展現，並藉由改質奈米碳管或奈米碳管紙控制電學特性，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

繼碳六十之後，在 1991 年 1 月由日本筑波 NEC 實驗室的物理學家飯島澄男(S.Iijima)使用高解析度穿透式顯微鏡(High Resolution Transmission Electron Microscope)從電弧法生產的碳纖維中發現[7]，是新的碳元素結構。事實上，在 1991 年之前奈米碳管可能早就被科學家們在實驗中製造出來，但受限於檢測儀器解析度的限制並未深入研究。發現奈米碳管之後，科學家們除了再次對碳原子和其他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與效率。

1992 年由 T. W. Ebbesen 與 P. M. Ajayan[8]使用電弧放電法並引入適當的氬氣壓，合成了純度更高且數量更多的奈米碳管，多虧這個方法，科學家們更容易取得奈米碳管，奈米碳管的特性也開始被大量研究。在 1991 年由 Iijima 博士所描述的奈米碳管至少有兩層所組成，稱之為多壁奈米碳管(Multi Wall Carbon Nanotubes, MWCNTs)如圖 2-1 所示。



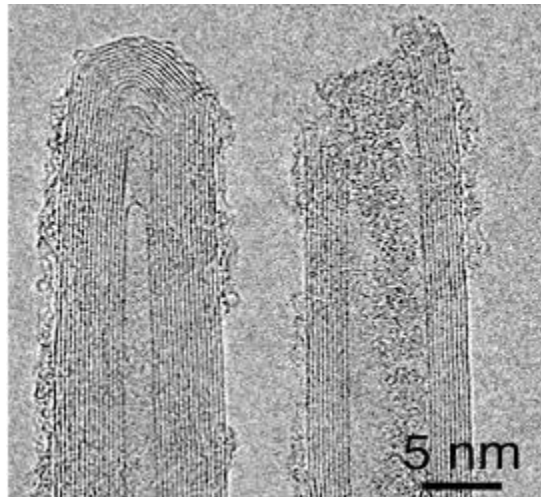


圖 2-1 兩根多壁奈米碳管[9]

1993 年 Iijima 團隊[10]與 D. S. Bethune 團隊[11]分別用鐵(Fe)和鈷(Co)混在石墨電極中，各別成功的合成了單壁奈米碳管(Single Wall Carbon Nanotubes, SWCNTs)，如圖 2-2。儘管結構與奈米碳管相似，但與多壁奈米碳管比較發現有不同的特性，之後發現奈米碳管隨著製程的不同，純度與結構上就會有所變化。

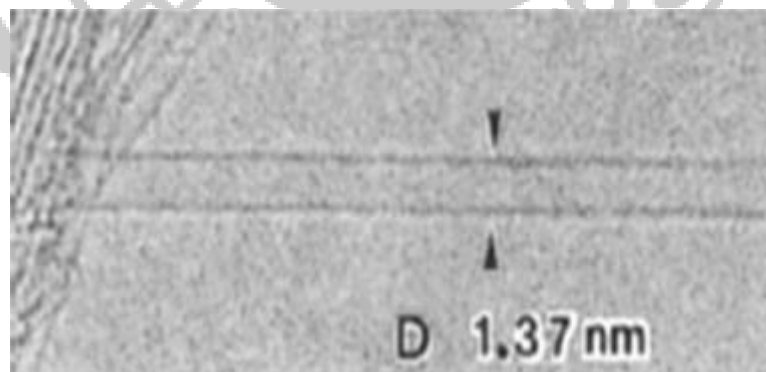


圖 2-2 單壁奈米碳管[12]

不同種類奈米碳管的特殊結構和特性，引起世界各地的學術產業界正積極的對奈米碳管做進一步的研究與分析，直到現在也有相當的

成果發表在各大期刊文獻中。

然而，對於單根奈米碳管的研究著實豐富，藉由相關文獻資料也可得知奈米碳管的優異性。但若要把奈米尺寸的材料加以放大到巨觀的世界來加以運用的話，則需要運用一種新穎製程，將微觀的奈米粉末聚集累積而成，以塊材的型態來呈現。

## 2.2 奈米碳管的電學特性

奈米碳管可以看作是用捲曲的二維石墨烯(grapheme)所形成的中空管狀結構，如圖2-3，依管軸捲曲角度的不同，可以利用螺旋向量(chiral vector)表示：

$$C = n \times a_1 + m \times a_2 \text{(chiral vector)} [13]$$

其中 $a_1$ 、 $a_2$ 是石墨烯的單位向量，若 $a$ 為碳-碳鍵之長度，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：

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

1992年 Hamada[14]、Mintmire[15]分別推測出奈米碳管的導電性與其結構有密切相關，不同的螺旋向量與直徑，就具有不同的導電性值：

(一) 若 $m = n$ ， $(n,n)$ 則稱為扶椅型(armchair)奈米碳管，其週期向量

沿碳-碳鍵的形狀而稱之，沒有能隙(energy gap)，導電性質類似金屬。

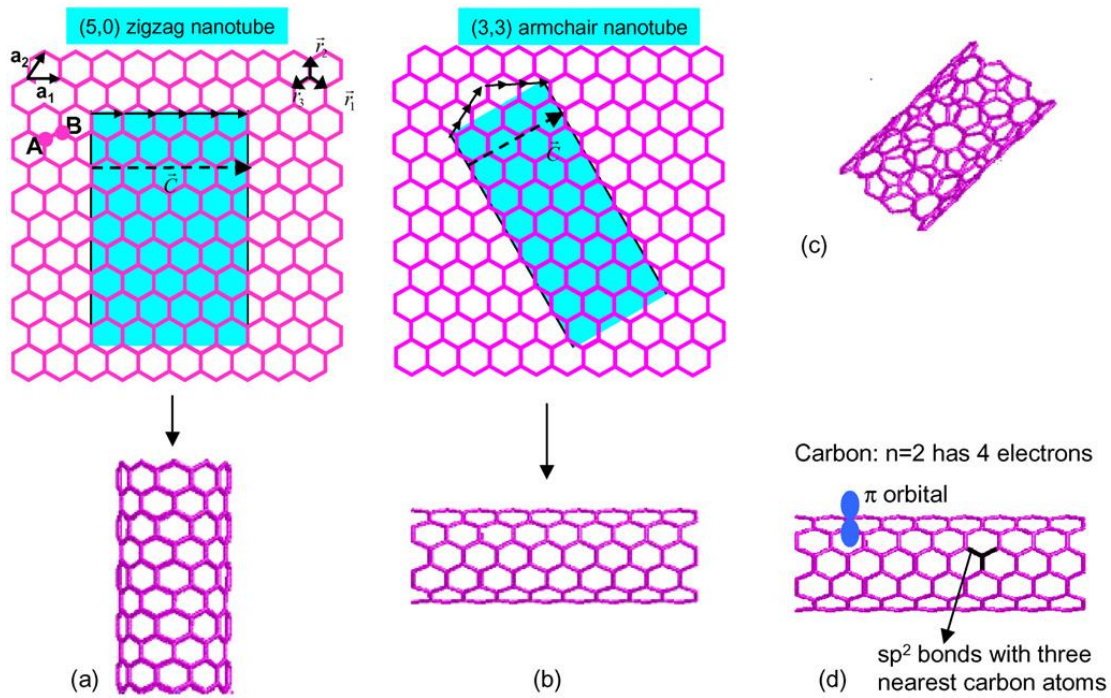


圖 2-3 依捲曲角度不同，形成不同種類的奈米碳管：(a)鋸齒形奈米碳管(b)扶椅形奈米碳管(c)螺旋形奈米碳管(d)碳-碳之間以  $sp^2$  軌域鍵結。[16]

(二) 若  $m = 0$ ， $(n,0)$ 則稱為鋸齒型(zigzag)奈米碳管，其週期向量沿碳-碳鍵的形狀為鋸齒而稱之。

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

### 2.3 巴克紙(Buckypaper)簡介

自從 1991 年發現奈米碳管之後，不管是電學特性還是機械、光、熱、波吸收的相關研究已經非常豐富[17]，在奈米碳管應用的部分也非常突出，上述優異的特性皆是屬於單一根 CNTs 或 CNTs bundle。

可惜的是，奈米碳管是奈米材料，即使本身也擁有著許多優異的物理

特性，但要使用在巨觀的生活中，必須克服儀器解析度及穩定性。為了有效利用奈米碳管優異的特性在巨觀的尺度下，在 1998 年時 Smalley 與其研究團隊[18]將單壁奈米碳管加入界面活性劑之後，均勻分散在溶液並將其溶液過濾在濾紙表面，而從濾紙上所取得之黑色薄片之材料，即稱為巴克紙(Buckypaper)，具有可撓性且輕薄，不管是單壁還是多壁奈米碳管都可以是構成巴克紙的材料。

巴克紙的出現，開始也吸引科學家們的研究，儘管是巨觀下的薄片材料，但近幾年的研究成果也發現特性上與單一根 CNT 或 CNTs bundle 類似。若能將 CNTs 累積成巨觀塊狀材料，且不失其優異的特性之下，則實際應用在生活上就更加便利。因此希望能將奈米碳管之優異的特性，藉由片狀薄膜式的材料來達成實際應用，放大至巨觀世界，進而能在日常生活中加以運用。

## 2.4 退火與摻雜鉀對奈米碳管的影響

奈米碳管優異與多變化的電學特性被發現之後，科學家們也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，換句話說， $V_{GS}$  給予負偏壓才得以導通形成通道。但如果要將 CNTFET 未來應用在未來的電路中，勢必要控制碳管的載子濃度，並做出

N-type 的 CNT。

2002 年，V. Derycke, R. Martel[19]等人，將 CNTFET 於 750K 退火數分鐘後，發現 P-type 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，果然在不同的氧氣氣壓下，會有不同的電流  $I_D$ 。當氧氣氣壓大於  $5 \times 10^{-4}$  時，N-type 的效果就逐漸減弱。

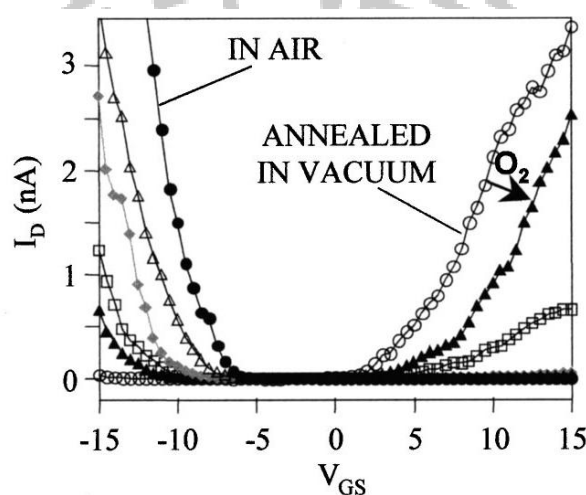


圖 2-4 CNTFET 在大氣下 CNT 呈現 P-type 特性，真空退火後為 N-type，之後隨著外界氧氣氣壓上升，又會回復為 P-type

2005 年，Ali Javey[20]等人，將鉀(potassium)摻雜在奈米碳管並製作成 CNTFET，其中奈米碳管比起摻雜前具有 N-type 的效果，如圖 2-5。

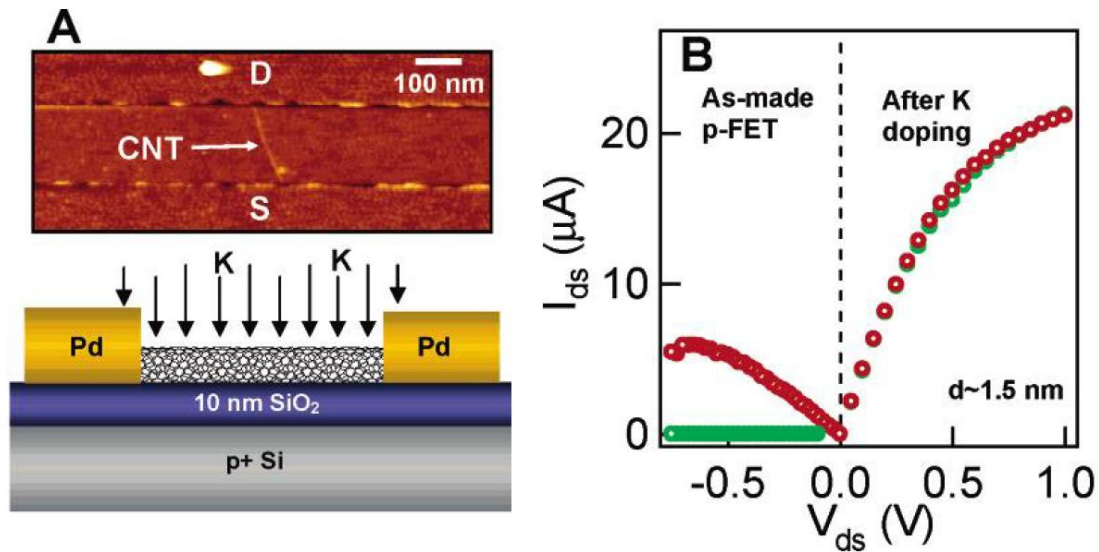


圖 2-5 利用鉀摻雜於 CNT 形成通道為 N-type 的 CNTFET

綜合以上之文獻，目前奈米碳管已經可以透過退火或摻雜，形成 N-type 的奈米碳管，並利用 P 與 N-type 的奈米碳管作為 FET，甚至組成電路。

## 2.5 電漿處理對奈米碳管的影響

許多研究發現利用高頻電漿(microwave plasma)並通入不同的氣體，其中通入的氣體以氮氣、氧氣與氫氣最為熱門。經過電漿改質後的奈米碳管，經過拉曼與 XPS 分析，它的  $sp^2$  與  $sp^3$  軌域的成分比例會改變，碳原子也會因為通入的氣體離子而被取代[21][22]，能態密度也會產生相當大的變化，如表 2-1 與表 2-2，因此經過電漿改質過後的奈米碳管，各個特性都會有所變化。

但利用電漿進行改質的同時，也必須考慮解離的氧與氫離子因為

高電場對奈米碳管轟擊，產生物理蝕刻與缺陷，可能對奈米碳管的結構造成破壞。

表 2-1 SWNT 與 MWNT 在 10W 高頻電漿中，不同氣體與時間下，C、O、N 原子數比的不同。[21]

	SWNT			MWNT		
	C	O	N	C	O	N
<b>Elemental composition (atom%)</b>						
Untreated	94.4	5.1	0.5	97.5	2.5	–
N <sub>2</sub> 10 s	92.1	7.4	0.5	96.3	3.4	0.3
N <sub>2</sub> 10 min	83.8	15.7	1.5	84.5	13.2	2.5
N <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> 10 s	84.7	15.0	0.3	92.2	7.8	–
N <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> 10 min	76.1	22.7	0.4	87.6	12.4	–
O <sub>2</sub> 10 s	82.5	16.7	0.8	93.2	6.8	–
O <sub>2</sub> 10 min	74.2	25.4	0.4	86.8	13.2	–

表 2-2 MWCNT 薄膜在 100W 高頻電漿與氧氣氣壓 10Pa 的環境下，經過時間造成鍵結比例的變化與氧含量的不同。[22]

	sp <sup>2</sup> (eV, %) graphite	sp <sup>3</sup> (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

# 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，經由真空過濾法將奈米碳管沉積在濾紙上，形成片狀之材料，稱為巴克紙。其中，奈米碳管又分為未退火與經過退火後的奈米碳管，再經過真空過濾作成巴克紙。

將巴克紙放入電漿清洗機抽真空後並通入氣體，通入的氣體不同，可獲得不同的條件下經過電漿改質的巴克紙。

樣品製備完成以後，將退火後的奈米碳管所形成的巴克紙、經過電漿改質與完全未加工的巴克紙作電性量測，分別在低溫四點量測系統下量測電阻率，之後，再利用霍爾量測得到載子濃度與電子遷移率。

最後，將未改質的巴克紙放置在腔體中，抽真空後通入氫氣、氧氣與氮氣，觀察樣品在不同氣體與氣壓條件下，電阻率的變化。

在進行電性量測之前，使用螺旋測微儀量測樣品厚度，以便之後計算電阻率及其他電性參數。



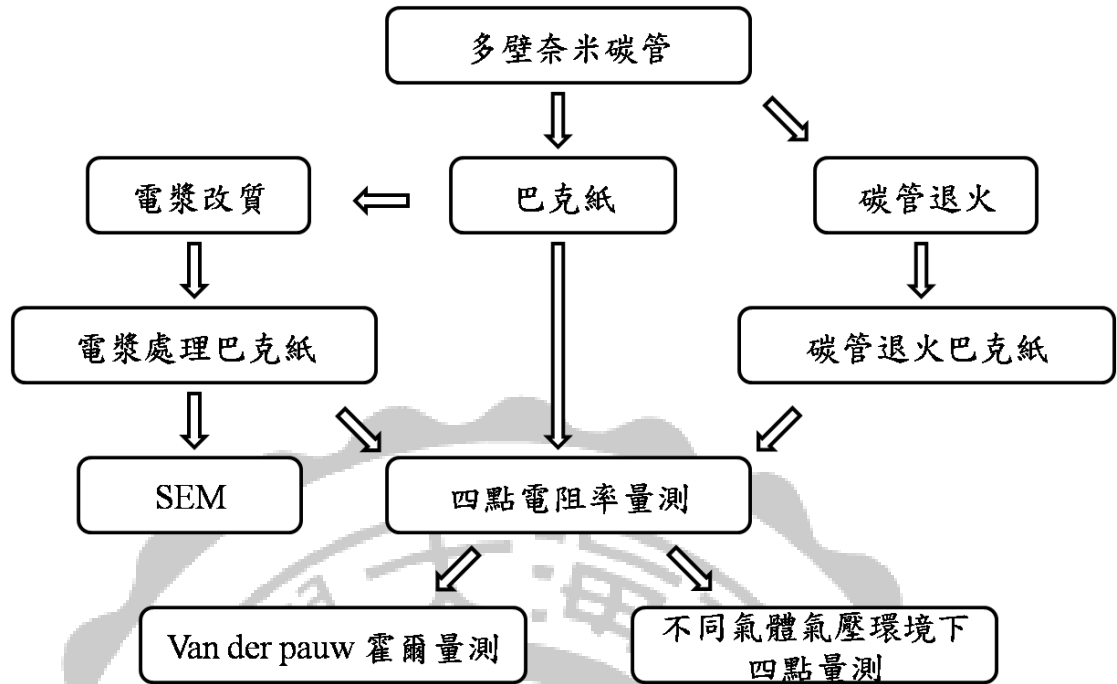


圖 3-1 實驗架構流程



圖 3-2 奈米碳管懸浮液

## 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作為巴克紙的原料，取出一定克數的奈米碳管後，再加入界面活性劑與去離子水，形成奈米碳管溶液。利用超音波破碎機，將奈米碳管均勻分佈在溶液中。之後，將此溶液利用真

空過濾法，過濾完畢後會在濾紙上形成黑色薄片，即為巴克紙。為了去除將殘留在巴克紙上的介面活性劑，將樣品依序浸泡異丙醇與去離子水，其中浸泡去離子水的目的在於去除異丙醇。最後，再將樣品放入烘箱，以 110°C 烘烤半小時，以去除水分等雜質。

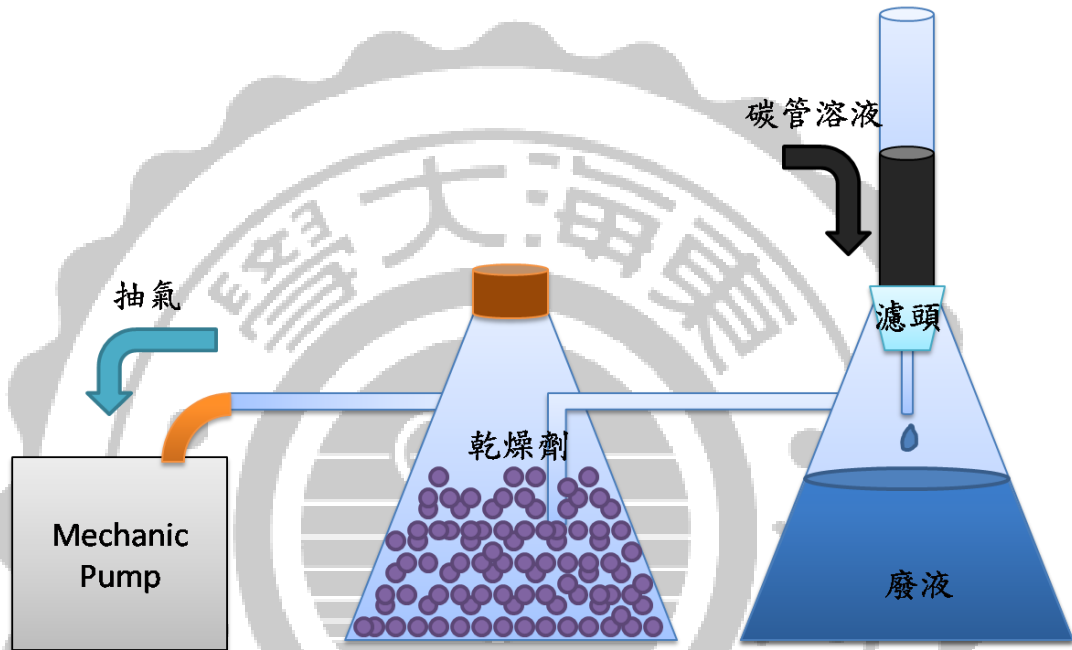


圖 3-3 真空過濾系統



圖 3-4 巴克紙

### 3.2.2 退火後的奈米碳管製備

在未作成巴克紙之前，先將多壁奈米碳管放入熱退火系統。退火

系統是由石英管與外圍的加熱阻絲組成，並利用 PID 控制器藉由調整流經熱阻絲的電流，如圖 3-5，控制石英管與樣品的溫度，再由熱電偶溫度計回授溫度。將奈米碳管粉置於石英舟上後放入石英管，再用機械幫浦將石英管內抽至  $10^{-2}$  torr 以下。由於奈米碳管是重量極輕之粉體材料，故必須在抽真空的過程中調整抽氣速率，避免奈米碳管被機械幫浦吸入。

在樣品製備方面，分別退火  $200^{\circ}\text{C}$ 、 $400^{\circ}\text{C}$ 、 $600^{\circ}\text{C}$  與  $800^{\circ}\text{C}$  並維持 10 分鐘，將經過退火後的奈米碳管做成巴克紙，觀察電性方面的變化。



圖 3-5 PID 程式溫度控制器

### 3.2.3 射頻電漿改質巴克紙的製備

電漿是在高電場下氣體解離為離子所產生。在第二章提到，經過電漿改質的奈米碳管，在結構上與原子比例會有不同的變化。本實驗

利用電漿清洗機系統，包括射頻電漿產生器與阻抗匹配系統，在未通入氣體前，利用機械幫浦抽至  $5 \times 10^{-2}$  torr 以下。為了研究經過電漿改質與未改質的巴克紙，在電性方面的變化，首先，將未經任何處理的巴克紙放置在腔體並抽真空，之後通入氣體並控制流量，使該氣體在真空腔維持在 250mTorr，之後開啟射頻電漿產生器，其參數如表 3-1。



圖 3-6 射頻電漿清洗機

表 3-1 在不同參數下的電漿改質

氣體種類	工作氣壓 (mTorr)	通入流量 (sccm)	瓦數 (W)	時間 (min)
Ar	250	85	10	15
O <sub>2</sub>	250	40	10	15
N <sub>2</sub>	250	45	10	15

為了使電漿改質的效果均勻分布在樣品上，上述的步驟完成以後將巴克紙翻面後，重複以上的步驟。

### 3.3 電性量測

巴克紙電性的部分，分為低溫四點量測與霍爾量測，分別量測電阻率與霍爾電壓，用以判別樣品為 p-type 或 n-type，進而推算出載子濃度與載子遷移率。

#### 3.3.1 低溫四點量測[23][24][25]

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3-6，1954年最早被Valdes應用在半導體晶片之電阻率量測，探針以等間距排列在一直線上。考慮電流  $I$  由探針1進入，由探針4流出，電位  $V$  與通一電流  $I$  於電阻率  $\rho$  的材料與電極距離  $r$  的關係式為：

$$V = \frac{\rho I}{2\pi r} \quad (3-1)$$

考慮探針是在半無限(semi-infinite)試片的中央，則電壓  $V_0$  相較零參考電壓為：

$$V_2 = \frac{\rho I}{2\pi} \times \left( \frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_4} \right) \quad (3-2)$$

$r_1$ 、 $r_4$  分別是1、4探針對零電壓的距離，負號則是電流方向的不同。

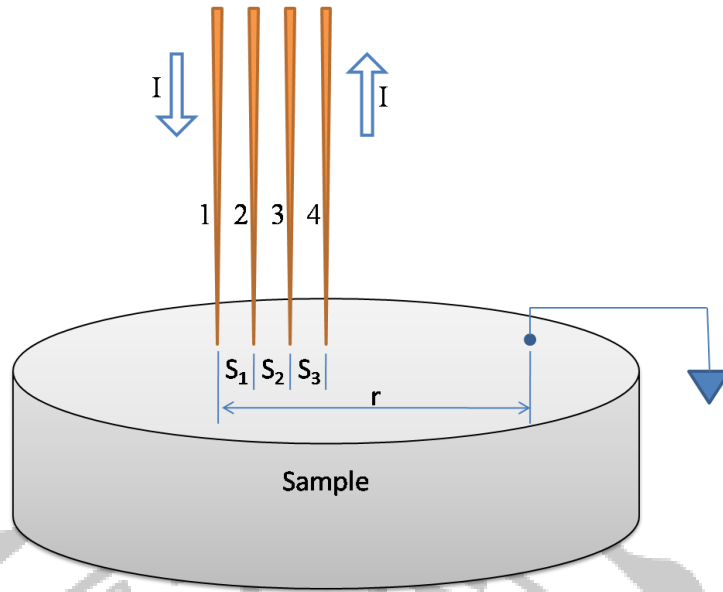


圖 3-7 四點量測示意圖

若探針間距為  $S_1$ 、 $S_2$ 、 $S_3$ ， $V_2$  為探針 2 的電位：

$$V_3 = \frac{\rho I}{2\pi} \times \left( \frac{1}{S_1 + S_2} - \frac{1}{S_3} \right) \quad (3-3)$$

總電位為  $V$ ：

$$V = \frac{\rho I}{2\pi} \times \left( \frac{1}{S_1} - \frac{1}{S_2 + S_3} - \frac{1}{S_1 + S_2} + \frac{1}{S_3} \right) \quad (3-3)$$

因此電阻率  $\rho$  為：

$$\rho = \frac{2\pi V/I}{1/S_1 - 1/(S_2 + S_3) - 1/(S_1 + S_2) + 1/S_3} \quad (3-4)$$

對一般的四點量測而言，探針間距是相等的，即：

$$S_1 = S_2 = S_3 = S ; \rho = 2\pi S \times \left( \frac{V}{I} \right) \quad (3-5)$$

以上的公式是假設試是半無限大，因此還必須乘上修正因子  $F$  修

正來自試片形狀的限制：

$$\rho = 2\pi SF \times \left(\frac{V}{I}\right) \quad (3-6)$$

修正參數  $F = F_1 F_2 F_3$ ；其中  $F_1$  為試片的厚度修正， $F_2$  為試片側向修正參數， $F_3$  為探針相對於試片邊界的修正參數，分別表示為：

$$F_{11} = \frac{t/s}{2 \ln \left[ \frac{\sinh t/s}{\sinh t/2s} \right]} \quad (3-7)$$

$$F_2 = \frac{\ln 2}{\ln 2 + \ln \left\{ \left[ \left( \frac{D}{s} \right)^2 + 3 \right] / \left[ \left( \frac{D}{s} \right)^2 - 3 \right] \right\}} \quad (3-8)$$

$$F_{31} = \frac{1}{1 + \frac{1}{1+2d/s} + \frac{1}{2+2d/s} + \frac{1}{4+2d/s} + \frac{1}{+2d/s}} \quad (3-9)$$

$$F_{32} = \frac{1}{1 + \frac{2}{[1+(2d/s)^2]^{1/2}} + \frac{1}{[1+(d/s)^2]^{1/2}}} \quad (3-10)$$

其中  $t$  為試片的厚度， $D$  為試片的邊長或直徑， $d$  是最近的探針離試片邊界的距離。當試片厚度  $t \leq s/2$  時， $F_1$  可以簡化成：

$$F_{11} = \frac{t/2}{2 \ln 2} \quad (3-10)$$

代入電阻表示式可得到：

$$\rho = \frac{\pi t}{\ln 2} \times \frac{V}{I} = 4.532t \frac{V}{I} \quad (3-11)$$

為了探討巴克紙在低溫下電阻率的變化，將四點探針座設置在真空腔中，並將樣品放置在冷卻座台上。冷卻座台是以液態氦壓縮循環

機使座台以及接觸座台之樣品一起降溫，以 K-type 熱電偶監控溫度，最低可降溫至 35K。從低溫回溫至室溫 300K 時，為了使樣品快速升溫，座台纏繞著加熱用之鎳線，在鎳線上通電流即可加熱樣品。

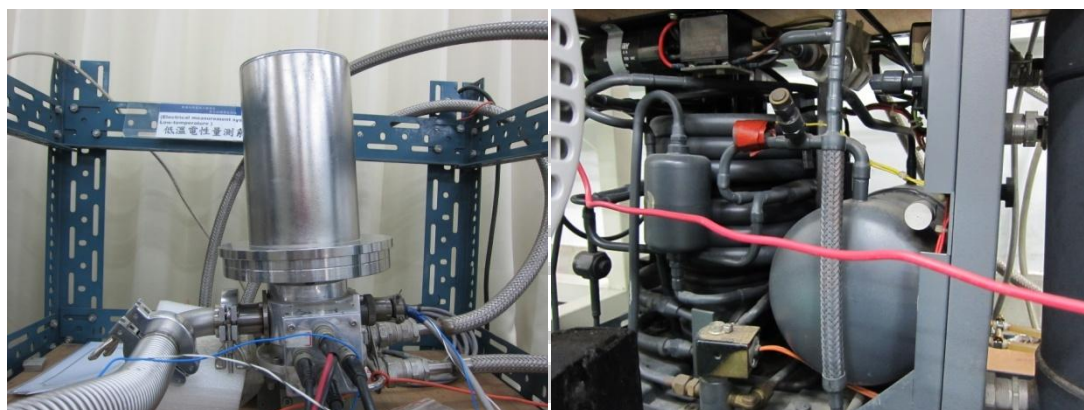


圖 3-8 低溫四點量測與液態氮循環系統

### 3.3.2 霍爾量測[26]

1879 年，霍爾(Edwin H. Hall)在導體輸入 $+x$ 方向的電流，並在 $+z$ 方向外加磁場，由於傳輸載子受到勞倫茲力往 $y$ 方向偏移，因此感應出霍爾電壓。由霍爾電壓來判斷傳輸載子之極性，若配合電阻率的計算可推出載子濃度與遷移率。

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，但仍有以下的條件：

- (一) 樣品必須為均勻平坦之薄片，且不得有孔洞
- (二) 四個接觸點必須非常小
- (三) 接觸點必須在樣品邊緣



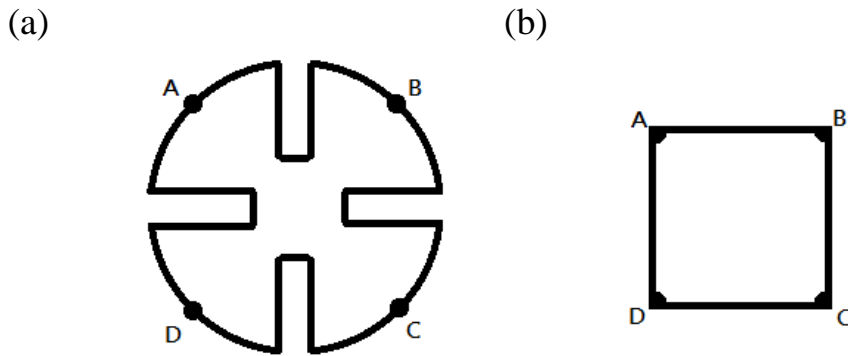


圖 3-9(a) Van der Pauw 所建議之樣品形狀 (b) 一般量測所使用的樣品形狀

其霍爾係數為：

$$R_H = \frac{1}{ne} = \frac{V_H}{I} \times \frac{d}{B} = \frac{(R_1 - R_2)}{2} \times \frac{d}{B} \quad (3-12)$$

其中  $R_1$  與  $R_2$  分別為在相反磁場方向下量測的  $V_H/I$ ，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  $R_2$ 。

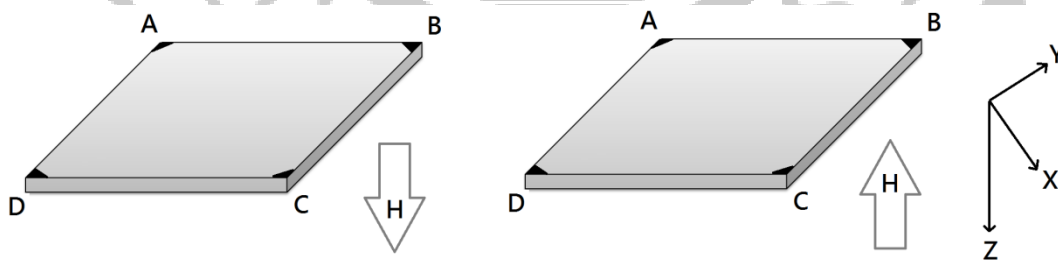


圖 3-10 不同磁場方向所感應出之霍爾電壓

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

$$\mu = \frac{R_H}{\rho} \quad (3-12)$$

$$n = \frac{1}{eR_H} \quad (3-13)$$

當 $R_1 - R_2$ 大於 0 時為 p-type，反之為 n-type。



圖 3-11 霍爾量測系統所使用之電磁鐵

### 3.3.3 不同氣體氣壓下之電阻率量測

在以上的實驗過程中，發現樣品之電阻率在不同氣壓下有微小的變化，因此將樣品置於腔體內，抽真空至 $5 \times 10^{-5}$  torr 的過程中，觀察電阻率與真空度之間的關係。之後，為了研究何種氣體對 BP 的電阻率影響較大，因此抽真空後分別通入氫氣、氧氣與氮氣，分別觀察不同氣體中電阻率與氣壓的變化。

在通入氣體之前，為了去除腔體內殘餘的水氣與雜質，連同樣品與載台加熱至  $120^\circ\text{C}$  並維持 10 分鐘，之後使樣品自然降溫。不過，這個動作將影響通入氣體後，氣壓與電阻率之間的趨勢，因此，又分

為加熱樣品與不加熱樣品兩組實驗，觀察加熱樣品與否，對不同氣體氣壓對電阻率之間發生的變化。

通入氫氣時，當氣壓在 1Torr 以上時，由於分子量的關係導致 Thermal couple gauge 讀取值與實際值有較大的誤差，因此必須將

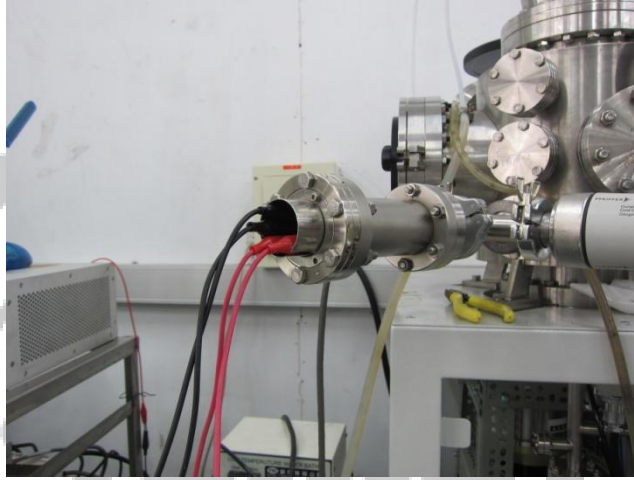


圖 3-12 在不同氣體氣壓下的實驗中，所使用的腔體

3 Preparing the Convection Gauge for Operation

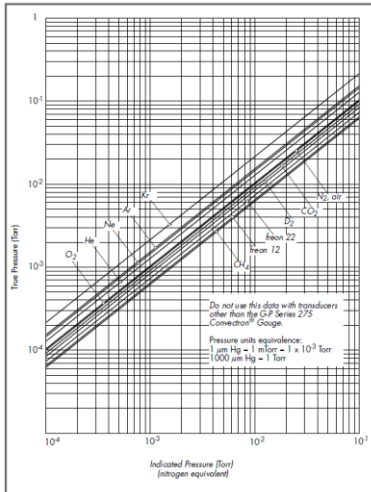


Figure 3-2 Convection Gauge Indicated vs. True Pressure Curve:  $10^{-4}$  to  $10^{-1}$  Torr.

24

Series 275 Convection Gauge Controller  
Instruction Manual 375015 - Rev. 05

3 Preparing the Convection Gauge for Operation

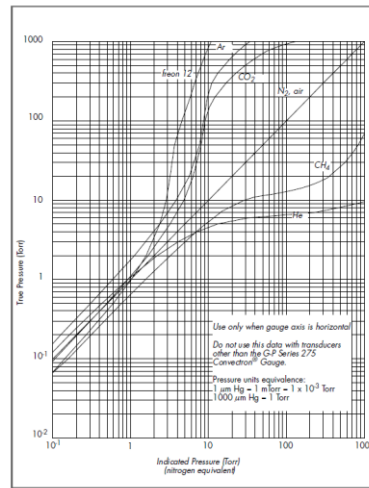


Figure 3-3 Convection Gauge Indicated vs. True Pressure Curve:  $10^{-1}$  to 1000 Torr.

25

Series 275 Convection Gauge Controller  
Instruction Manual 375015 - Rev. 05

圖 3-13 熱電偶真空計在不同氣體氣壓下，讀取值與實際值關係圖

[27]

讀取值換算成實際值。圖 3-13 為儀器廠商提供，在不同氣體和氣壓下，熱電偶真空計讀取值與實際值關係圖。

### 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本的交互作用下，入射電子束與樣本表面原子將會出現彈性與非彈性碰撞之效果，產生了各種之散射訊號，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。

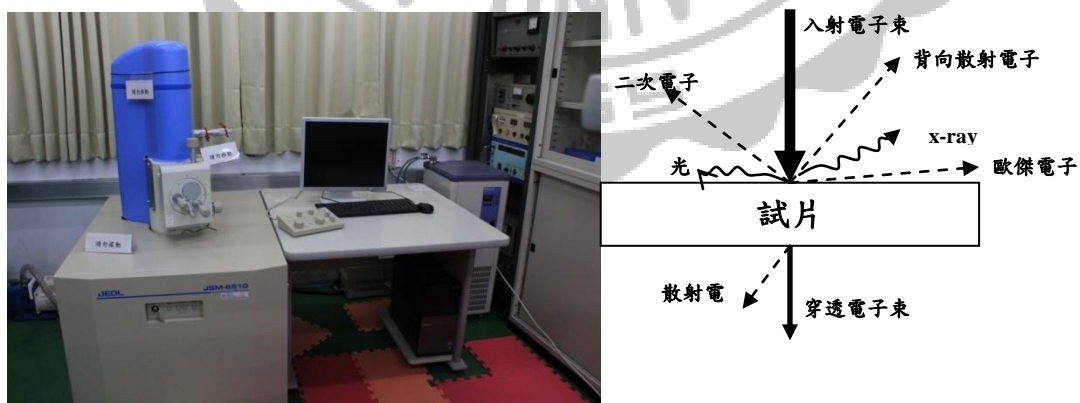


圖 3-14 SEM 掃描式電子顯微鏡及示意圖

# 第四章 實驗結果與討論

## 4.1 SEM 表面結構分析

圖 4-1 是利用掃描式電子顯微鏡呈現的表面結構，圖中由左到右，樣品分別為巴克紙經過氫氣、氧氣與氮氣電漿處理；上圖與下圖分別為 50000:1 與 90000:1 的倍率。從圖中分析在氧氣電漿處理下有更多的孔洞，相較氫氣電漿處理有更多的物理蝕刻，而再氮氣電漿處理後的巴克紙，則發現碳管較為捲曲的現象。

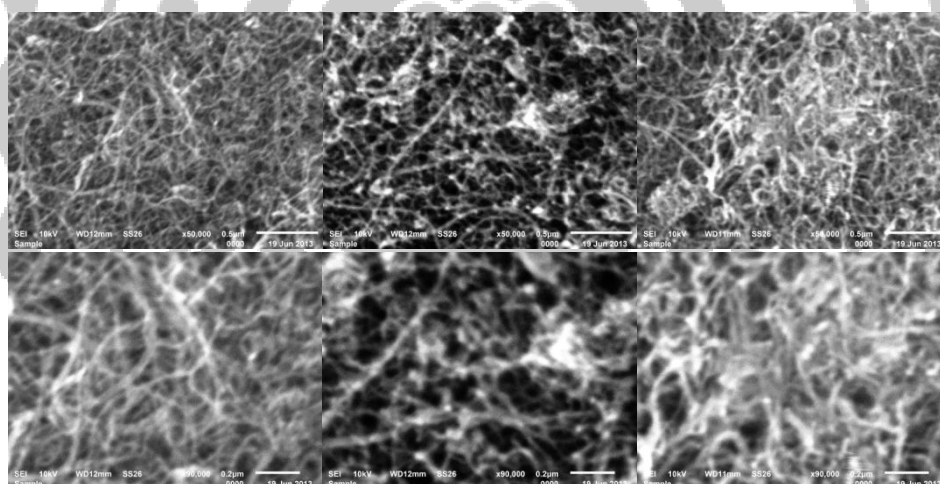


圖 4-1 SEM 電漿處理後的巴克紙表面結構

## 4.2 低溫電阻率量測

首先，將未改質的 RBP 放置在低溫四點量測的腔體，量測方法如章節 3.3.1 所介紹，下針後密封腔體並抽真空，當真空度達  $1 \times 10^{-3}$ Torr 後開啟液態氮循環機，基座連同樣品從室溫 300K 逐漸

降溫至 35K，同時由 Labiew 控制 Keithly 2410 與 LakeShore

Temperature control 330，分別輸出電流、擷取電壓和溫度偵測，升溫時亦然，其結果如圖 4-2。從圖 4-1 中發現 RBP 的電阻率隨溫度下降而上升，為負溫度效應(NTC)，其趨勢類似矽、鍺等半導體材料；特別的是，在升溫過程中所量測的電阻率往往大於降溫時的電阻率。

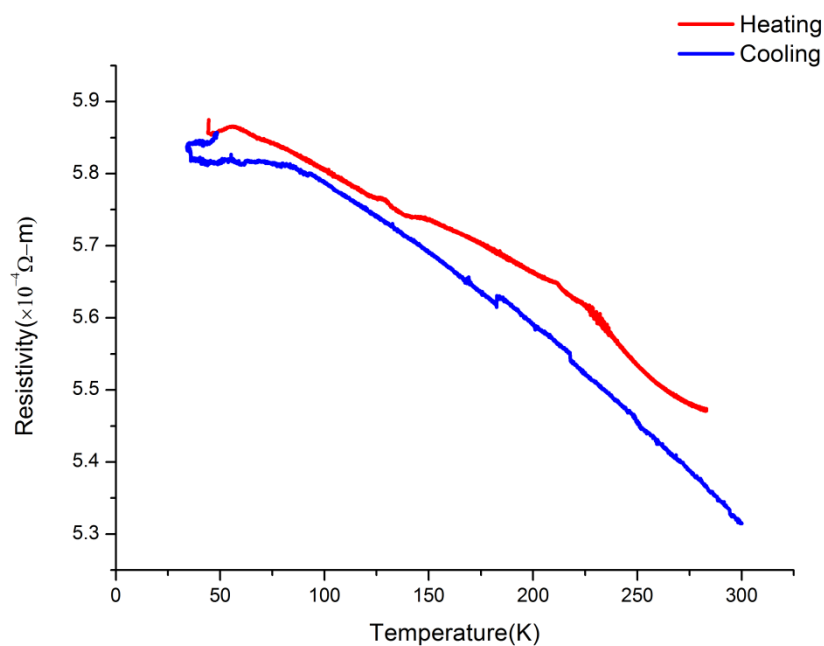


圖 4-2 未改質的 RBP 在降溫與升溫中的電阻率

為了探討經過退火的多壁奈米碳管所作成的 BP，其電學特性是否有變化，因此將各種奈米碳管退火條件下的 BP 與未經任何處理的 RBP 做電阻率的比較；首先，碳管退火 200°C 所作成的 BP，電阻率與未經處理的 BP 無太大的變化，推測是 200°C 並無法對碳管結構產生變化，故電阻率不管是升溫時或降溫時，皆無太大變化。當退火至 600°C 時，發現溫度越高電阻率有下降的趨勢，原因是經過退火的奈米碳管，接

觸電阻下降，載子傳輸更加順暢。當退火溫度達 800°C 時，由

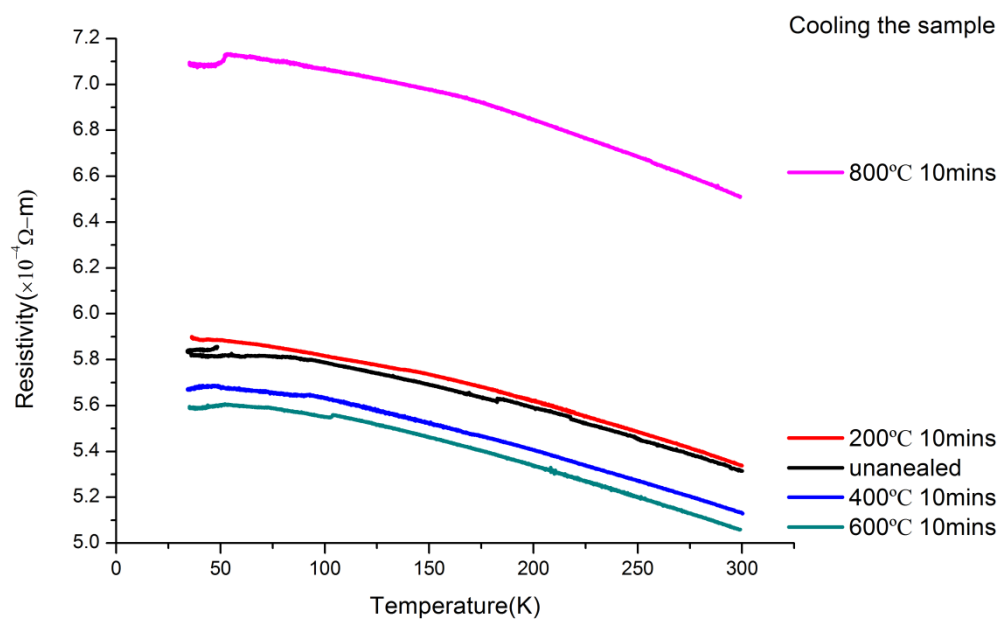


圖 4-3 降溫時，碳管經過不同退火條件下，樣品的電阻率

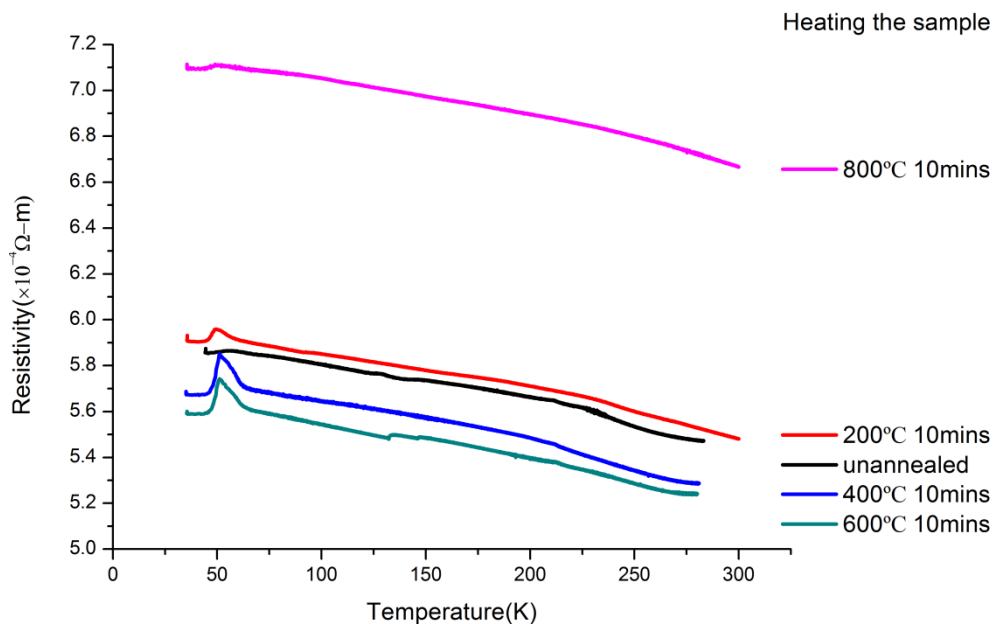


圖 4-4 升溫時，碳管經過退火條件下，樣品的電阻率

於載子濃度下降，載子傳輸機制從電洞轉為電子；從 P-type 轉變成 N-type。各個樣品的載子濃度與遷移率由霍爾量測得知，將在之後的章節討論。

升溫時，趨勢並無任何變化，但在同一溫度下，電阻率皆比降溫時高，在 200K 時，未改質的 RBP 電阻率比起低溫時上升了 1.2%；碳管經過 200°C、400°C、600°C 和 800°C 退火所作成的樣品，比起低溫時的量測，皆上升了 1.01%。這些原因推測奈米碳管具有電滯的現象，電荷儲存在樣品上。在文獻中，水氣是電滯效應的原因。

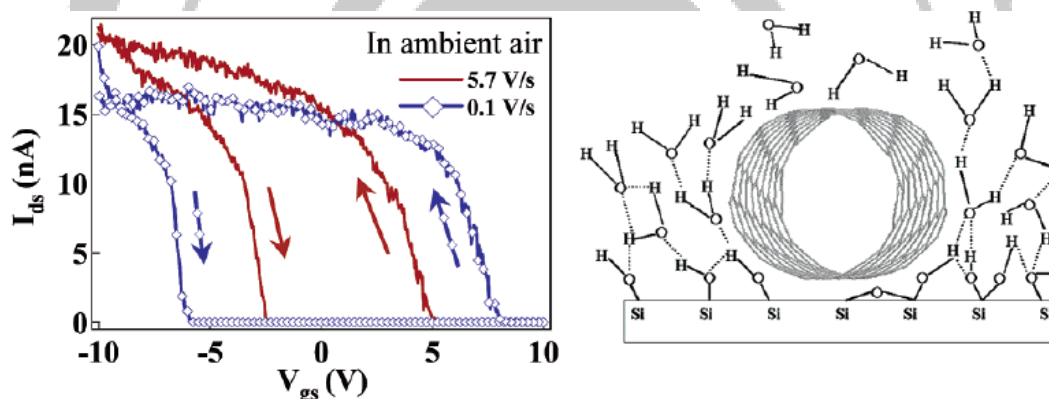


圖 4-5 碳管因水氣導致 I-V 路徑的不同[28]

從結果來看，未改質的 BP 比碳管退火後的樣品，升溫時電阻率比降溫時大了約 0.11%，推測是退火碳管時去除附著在水上的水氣，即便做成碳管溶液經過真空過濾法製成 BP，也降低了電滯現象。

升溫時，在 60K 附近有時發生電阻率突然上升的狀況，在圖 4-4 可以清楚發現碳管退火 200°C、400°C、600°C 的樣品，理應電阻率隨溫度上升而下降，很明顯此現象與我們所認知的半導體載子傳輸理論



有所差距。為了瞭解此現象，經過多次的實驗驗證，此現象出現的條件為：

- (一) 降溫時，樣品必須降溫至 40K 以下
- (二) 僅在升溫時出現
- (三) 溫度都是在 60K，電阻率短暫上升

近藤淳在 1969 年提出理論，解釋鐵溶於金的稀薄合金在低溫時電阻率突然上升的現象，稱為近藤效應(Kondo effect)[29]。近藤效應的原理是電子的自旋能量，在低溫時自旋電子受到束縛；當溫度開始上升時，電子則開始擾動，與晶格之間的碰撞上升，造成電阻率短暫的上升。我們的樣品從 50K 升溫至 60K 電阻率量測的期間，也

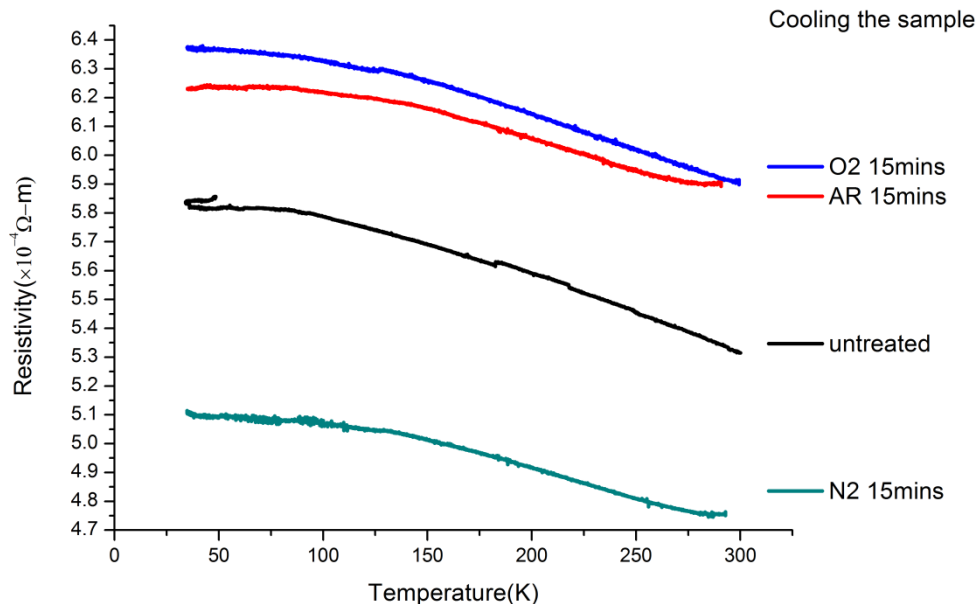


圖 4-6 降溫時，射頻電漿改質 BP 在降溫時的電阻率量測

有類似近藤效應的現象，大部分的自旋電子來自鐵磁性材料，推測是製作奈米碳管時，殘留著含鐵的催化劑。

在第二章的文獻回顧中，已經提到在氧氣與氮氣下利用射頻電漿，碳管的鍵結與原子比例發生變化。為了研究該變化是否造成電學性質的變化，將經過電漿改質的 BP 在低溫下進行電阻率量測，如圖 4-6。在氫氣與氮氣的電漿改質下，同溫度下明顯發現電阻率上升，而氮氣的電漿改質則是下降，推測電漿改質下的確對電阻率產生變化，從定義中得知是載子濃度與載子遷移率的改變；因此之後將量測霍爾電壓，進而推算出載子濃度與載子遷移率。

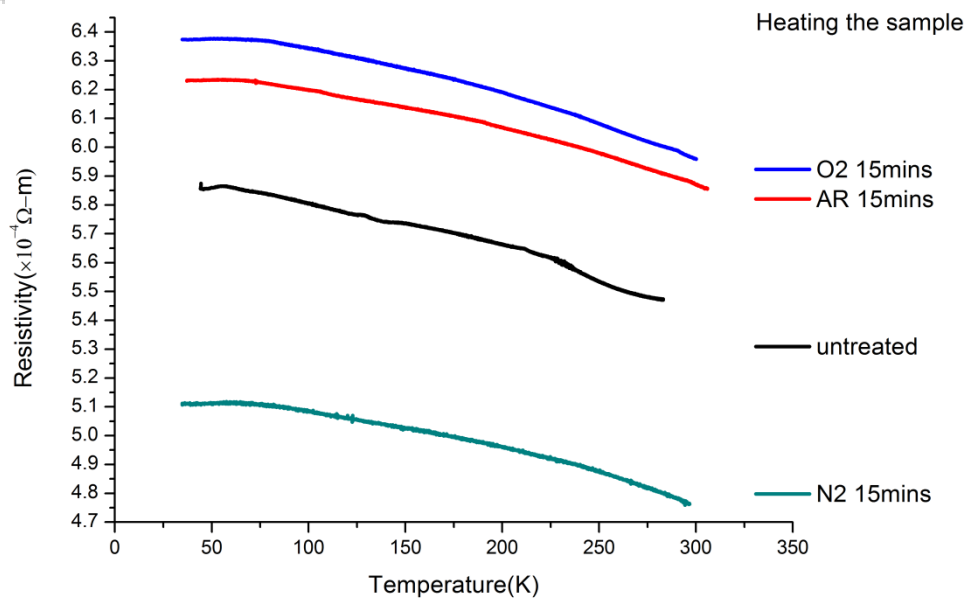


圖 4-7 升溫時，射頻電漿改質 BP 在升溫時的電阻率量測

圖 4-7 是電漿改質後的 BP，與未改質或退火改質的樣品一樣，在

升溫時電阻率會比降溫時略高，因此即使經過電漿處理，仍不能去除電滯現象。

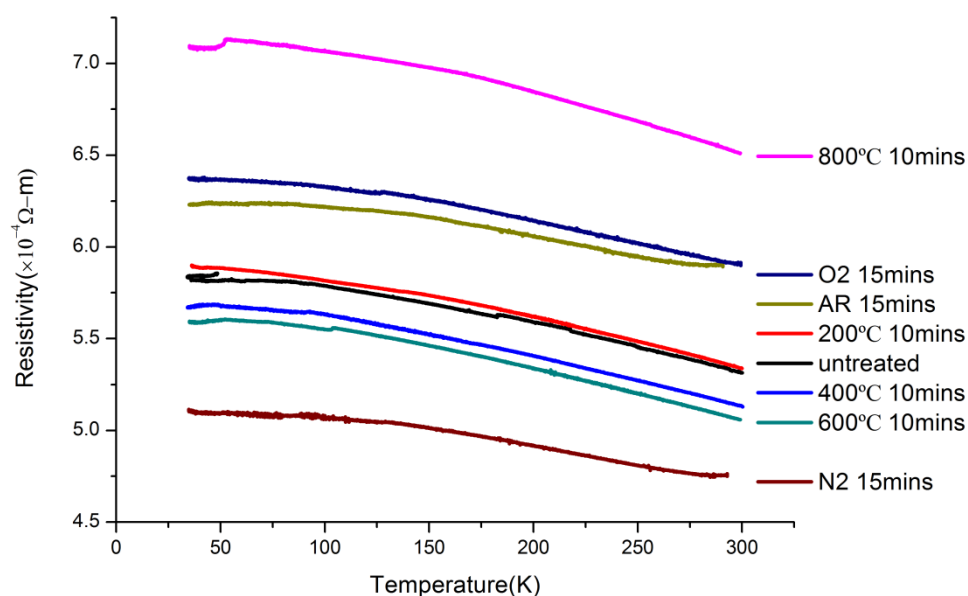


圖 4-8 所有樣品的低溫電阻率量測

圖 4-8 是所有樣品包括未改質、碳管退火和電漿處理後的 BP，在降溫時所量測的電阻率，作一個總整理。在同一溫度下，電阻率最大的是碳管經過 800°C 退火的 RBP，電阻率為  $6.512 \times 10^{-4} \Omega \cdot m$ ；最低的是經過氮氣電漿處理的 BP 為  $4.763 \times 10^{-4} \Omega \cdot m$ 。升溫時所有樣品電阻率的變化，便不再多加贅述。

### 4.3 Van der pauw 霍爾量測

#### 4.3.1 霍爾量測結果

首先，為了確認我們架設的霍爾量測系統是可信賴的，將已知濃

度的 P-type 與 N-type 的 Wafer 作為標準片。利用四點量測在常溫下量測標準片的電阻率，再利用第三章所提到的 Van der pauw 方法量測得霍爾電壓，載子濃度與遷移率的結果如表 4-1。其結果雖然不是完全精確，但載子濃度與遷移率的部分是在同一個級數，之後將應用此自行架設之霍爾系統量測巴克紙樣品。

表 4-1 P-type 與 N-type wafer 量測結果

樣品	$R_H$ ( $\text{cm}^3/\text{c}$ )	載子濃度( $\text{cm}^{-3}$ )	Mobility ( $\text{cm}^2/\text{vs}$ )
P-type wafer	9.34	$3.29 \times 10^{15}$	510
N-type wafer	-5.9	$1.06 \times 10^{16}$	364

圖 4-9 是 RBP、碳管退火改質與電漿改質後，在常溫 300K 時的電阻率，經由章節 4.1 所量測的方式獲得，以便之後計算載子遷移率。

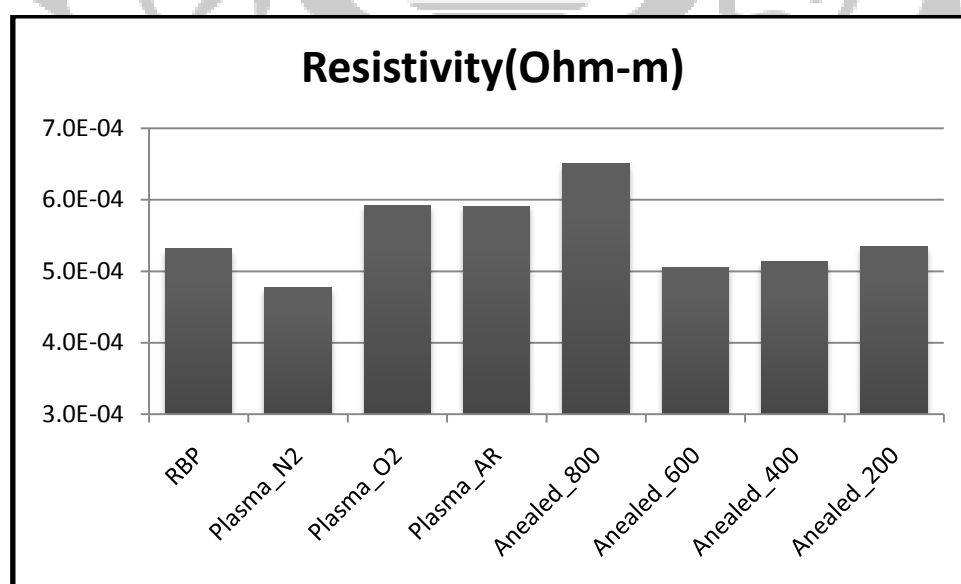


圖 4-9 所有樣品在常溫下的電阻率

圖 4-10 是霍爾量測得到的霍爾電壓。其中樣品以 RBP、碳管退火 200°C、400°C、600°C 的霍爾電壓為正，即為 P-type；碳管退火 800°C 和在氫氣、氧氣、氮氣下電漿改質的霍爾電壓為負，即為 N-type。在文獻中我們已知奈米碳管在大氣下為 P-type 的事實，所以 RBP 以及碳管退火 600°C 以下的樣品皆呈現 P-type。轉為 N-type 的樣品如：碳管退火 800°C，根據文獻得知碳管經過退火後會轉變為 N-type 的現象，即使我們將退火的碳管再經過真空過濾法，也仍保有 N-type 的特性。我們發現只要經過電漿改質的巴克紙，就能使巴克紙轉變為 N-type，推測是電漿在氧氣和氮氣下的改質產生化學鍵結，碳與氮、氧原子鍵結在一起，進而使氮與氧在巴克紙的比例上升。巴克紙經過氫離子的轟擊下可能使雜質減少，在文獻中也提到經過電漿在氫氣下處理後的巴克紙，Seedback 係數明顯上升[30]，雖然此文獻未明確解釋為何有如此顯著的變化，但可見電漿在氫氣下的處理對巴克紙的影響甚大。

為了方便之後載子濃度與遷移率的計算，首先將霍爾電壓代入第三章的霍爾係數公式，所得到的霍爾係數整理成圖 4-11。

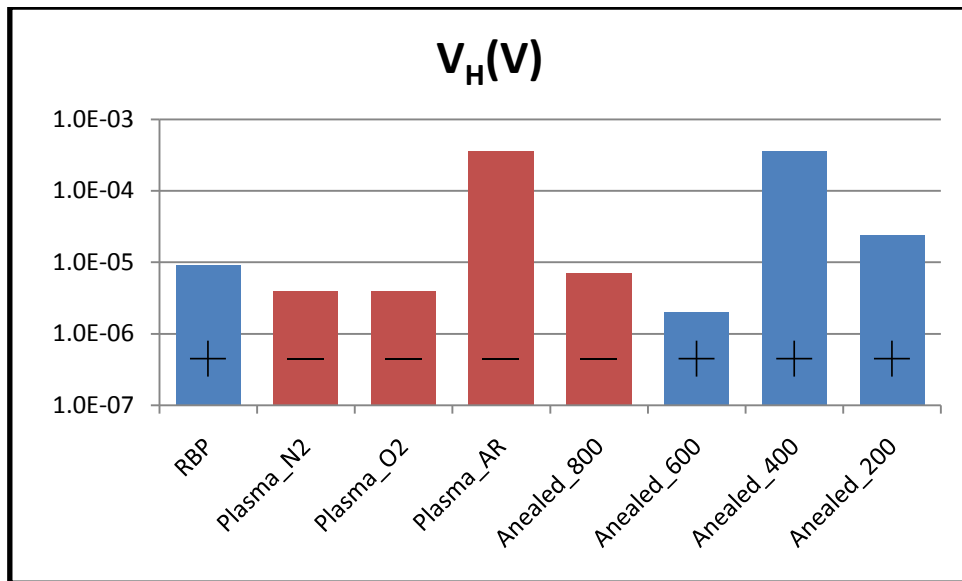


圖 4-10 各個樣品的霍爾電壓量測結果

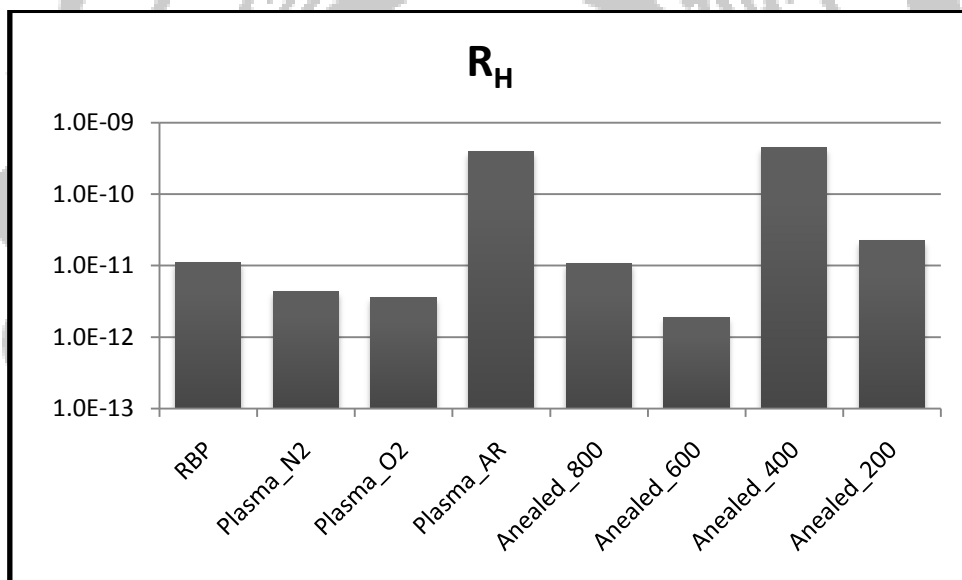


圖 4-11 各個樣品的霍爾係數計算結果

將霍爾係數代入載子濃度公式，依之前霍爾電壓的正負分別判別為電洞與電子濃度，如圖 4-12，藍色正號代表電洞濃度；紅色負號代表電子濃度。從圖中得知碳管退火 600°C 的樣品有最大的電洞濃度，為  $3.29 \times 10^{30}/\text{m}^3$  或  $3.29 \times 10^{24}/\text{cm}^3$ ；最大電子濃度的樣品為氧氣電

漿處理，為 $1.78 \times 10^{30}/\text{m}^3$ 或 $1.78 \times 10^{24}/\text{cm}^3$ ，載子濃度與其他材料

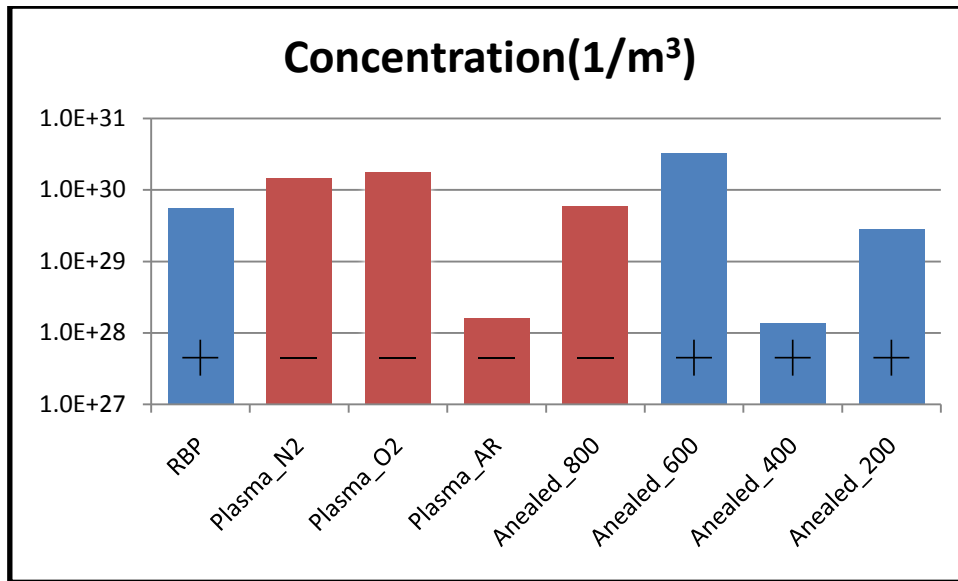


圖 4-12 各個樣品的載子濃度計算結果

有較大的載子濃度。回顧章節 4.1 雖然樣品的碳管退火溫度在  $600^{\circ}\text{C}$  前隨退火溫度上升而下降，但載子濃度並未有線性的變化。碳管退火  $800^{\circ}\text{C}$  的樣品除了有最大的電阻率，也轉變成 N-type。電漿處理在氧氣和氮氣下的電子濃度最高，其次是氫氣，推測在氧氣與氮氣下的電漿處理，比起氫氣形成更多 C-O 與 C-N 的鍵結，而氫氣下的電漿處理僅侷限在雜質的排除。

之後透過在常溫下的電阻率與霍爾係數，推算出載子遷移率。從計算結果得知碳管退火  $400^{\circ}\text{C}$  與氫氣下電漿處理的樣品有較大的載子遷移率，分別為  $8.77 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{Vs}$  及  $6.62 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{Vs}$ ，若換算成 C.G.S. 制分別為  $8.77 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  及  $6.62 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ，推測在氫氣下電漿改質去除雜質，以及適當的退火溫度有助於載子在碳管上的

傳輸。儘管如此，比起矽或其他材料卻是相當低的，推測是矽及其他材料具有完整的晶格結構，在載子傳輸過程中僅因晶格震盪造成遷移率的下降，但巴克紙是由多根多壁奈米碳管組成，儘管利用真空過濾法形成機械性能較強的巴克紙，但載子必須在碳管之間傳輸，除了晶格震盪之外，必須克服碳管之間的能障，比起晶格結構勢必增加載子的碰撞機率。

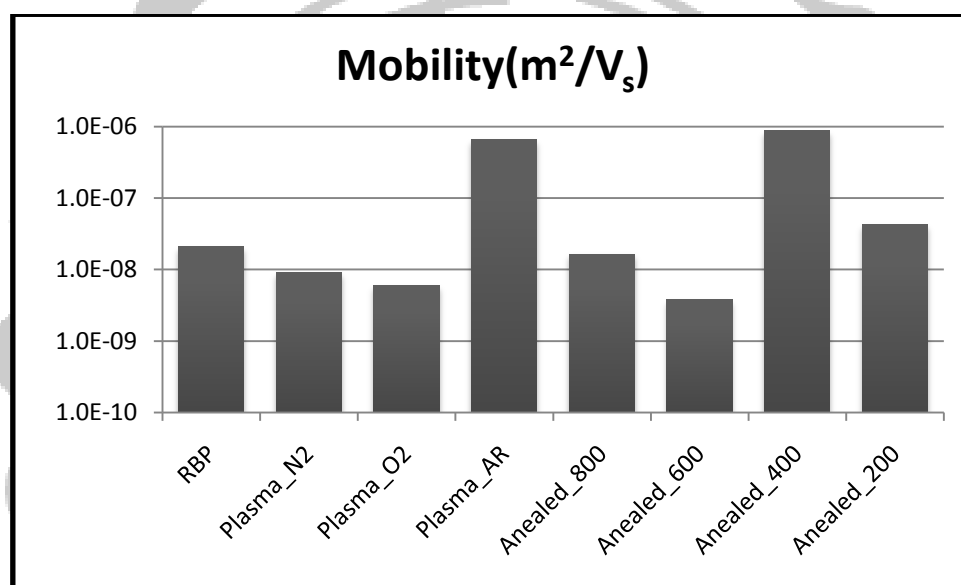


圖 4-13 各個樣品的載子遷移率計算結果

#### 4.3.2 長期在大氣下氧化後之霍爾量測

從圖 4-10 得知霍爾電壓非常的小，而且實驗室的電性量測儀器解析度為  $10^{-6}$ ，然而實際上的霍爾電壓可能更小，導致實驗上的誤差，因此將同樣的樣品委託成功大學共同儀器中心進行霍爾量測，其結果如表 4-2。從表中得知實際的載子濃度為  $10^{20}$  附近，而 N-type 的樣品皆轉變為 P-type。事實上，這些樣品從製備完成到當時已經經過三、



四個月，而 4.1 與 4.2.1 的實驗，樣品完成後不到十天的時間就進行量測，引此推此巴克紙在大氣下保存，導致氧氣與水氣的吸附而轉變為 P-type。

表 4-2 樣品在大氣下保存三、四個月後，委託成功大學霍爾量測結果

樣品	$R_H$ ( $\text{cm}^3/\text{c}$ )	載子濃度( $\text{cm}^{-3}$ )	Mobility ( $\text{cm}^2/\text{vs}$ )
RBP	$2.00 \times 10^{-2}$	$3.12 \times 10^{20}$	$3.43 \times 10^{-1}$
退火 200°C	$7.41 \times 10^{-1}$	$2.28 \times 10^{20}$	$7.41 \times 10^{-1}$
退火 400°C	$2.35 \times 10^{-2}$	$2.66 \times 10^{20}$	$6.18 \times 10^{-1}$
退火 600°C	$4.94 \times 10^{-2}$	$1.27 \times 10^{20}$	$1.40 \times 10^0$
退火 800°C	$2.75 \times 10^{-2}$	$2.28 \times 10^{20}$	$7.44 \times 10^{-1}$
AR 電漿處理	$1.72 \times 10^{-2}$	$3.64 \times 10^{20}$	$3.92 \times 10^{-1}$
O2 電漿處理	$6.99 \times 10^{-2}$	$8.94 \times 10^{19}$	$1.67 \times 10^0$
N2 電漿處理	$2.16 \times 10^{-2}$	$2.89 \times 10^{20}$	$5.63 \times 10^{-1}$

之後，將相同樣品在東海大學電機系進行量測，其結果載子濃度與遷移率不同，判斷是儀器的解析度導致級數的不同，形態的轉變推測是巴克紙在大氣下吸附水氣與氧氣的結果。

#### 4.4 不同氣體氣壓下之電阻率量測

在低溫電阻率量測實驗的過程中，在常溫下意外發現 RBP 在大氣

與真空下有微小的變化。為了驗證此現象，實驗過程中週期性的開關機械幫浦來控制真空度，同時利用四點量測的方法，給予 0.1 安培的定電流用以量測電阻率。首先將 RBP 在大氣下隨時間經過的同時，進行電阻率量測，當然電阻率並不會隨時間經過造成變化。在大氣下經過 300 秒後開啟真空幫浦，發現電阻率有逐漸下降的趨勢，之後經過 300 秒後關閉真空幫浦的同時破真空，以此做了 3 個循環如圖 4-14，都能發現

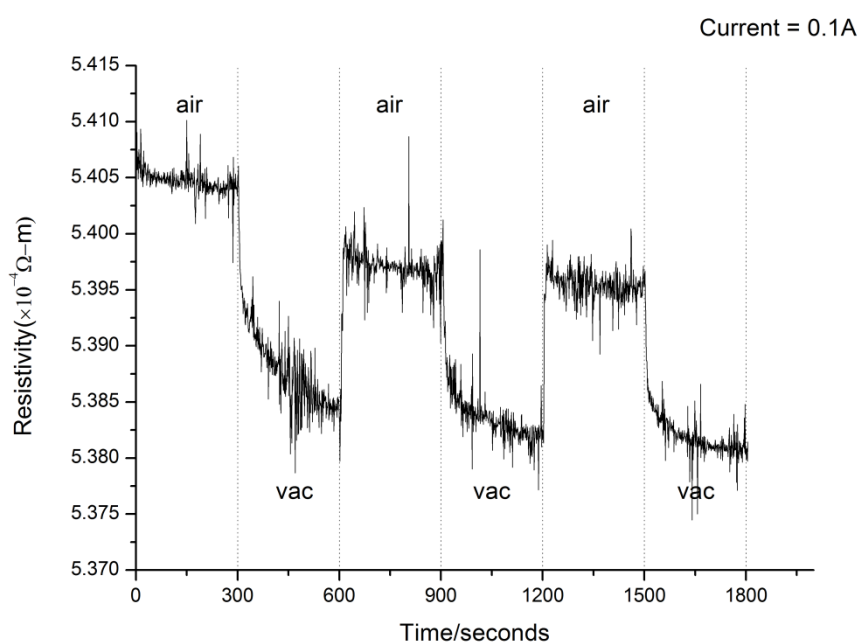


圖 4-14 RBP 在 0.1 安培下，電阻率隨大氣與真空下週期性的變化

在真空下電阻率都有些微的下降，破真空後就能馬上恢復在大氣下的電阻率，可見 RBP 在不同氣壓下，電阻率會有所變化。

之後改變四點量測時所給予的電流為 1 安培，同時發現了給予不

同的電流值，電阻率也會有所變化，給予的電流愈大，電阻率則愈低，推測是在大電流下載子更有機會穿透碳管之間的能障。同樣分別在大氣下與真空中來回切換 3 個週期，在真空下電阻率下降的幅度來得更大，如圖 4-15。

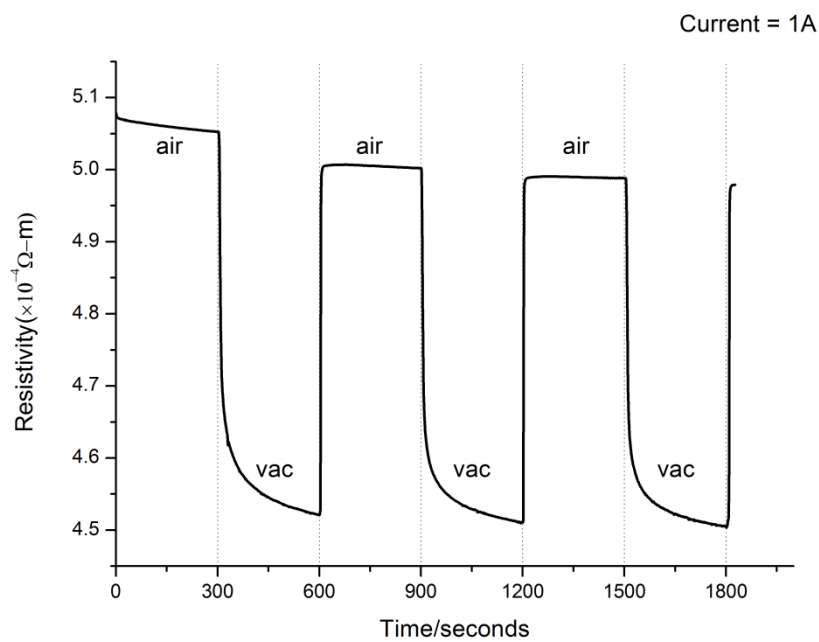


圖 4-15 RBP 在 1 安培下，電阻率隨大氣與真空下週期性的變化

為了更瞭解電流大小對電阻率在大氣及真空下的影響，我們給予的電流從 0.001 安培至 1 安培，並比較大氣和真空下的不同，如圖 4-16。在第三章四點量測的理論中，電阻率並不會因施予電流不同而有所變化，但從圖中發現並非如此，電流愈大電阻率則愈小，在真空下的下降幅度更大，因此造成圖 4-15 如此大的變化度。但在 0.175 安培以前，現象卻與圖 4-13 明顯不符，經過多次實驗確認數據無誤

後，推測電流逐漸上升，造成樣品的記憶效應及電荷滯留，相較於定電流較不穩定。

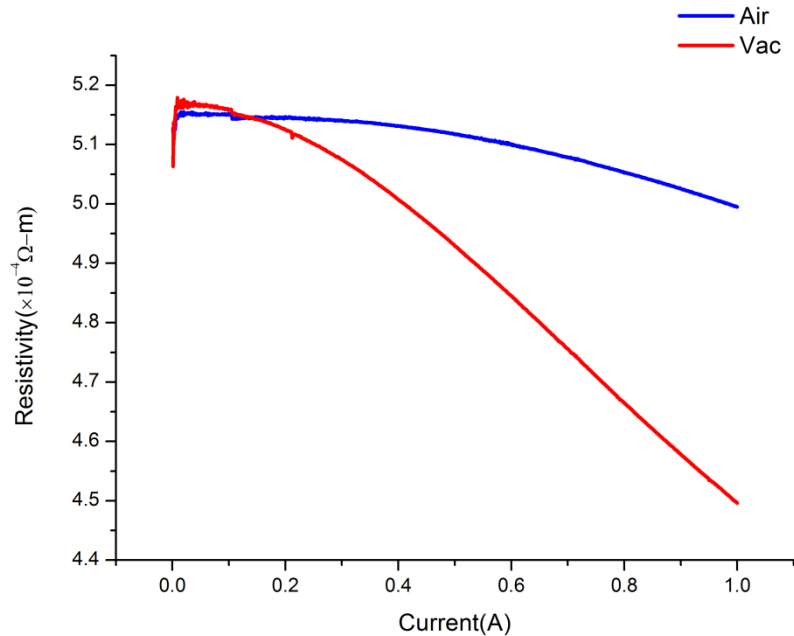


圖 4-16 RBP 在不同電流下，電阻率和大氣及真空下的變化

事實上，已經有文獻證明碳管在大氣與真空中，電阻值會有所變化，如圖 4-17。為了確認不同真空度對巴克紙電阻率的變化，利用熱電偶真空計與冷陰極真空計監測真空度，樣品為未經過任何處理的巴克紙，如圖 4-18。在低真空度下，其趨勢與圖 4-14 相同，真空度愈高則電阻率愈低。真空度在  $1.0 \times 10^{-1}$  Torr 至  $1.0 \times 10^{-3}$  Torr 間，由於是在兩種不同真空計下所量測，因此不採用重疊的區域。當真空度達  $1.0 \times 10^{-4}$  時，電阻率突然上升。除了空氣對巴克紙電學特性的影響之外，由於我們無法觀察樣品在高真空下的變化，因此推測在高

真空度時，巴克紙的表面張力造成形變，電流密度的變化使電阻率上升。在其他材料上，由於舒張力在不同壓力下造成材料形變，而研發出來的真空計，例如 Bourdon guage、Diaphragmgauge 與 Capacitance Manometer。

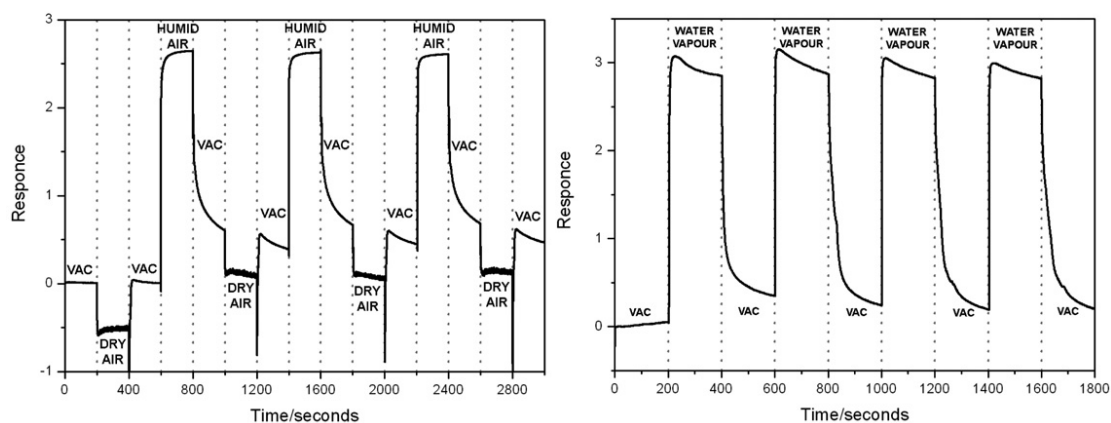


圖 4-17 奈米碳管在真空、濕空氣與乾空氣下，電阻值的變化[31]

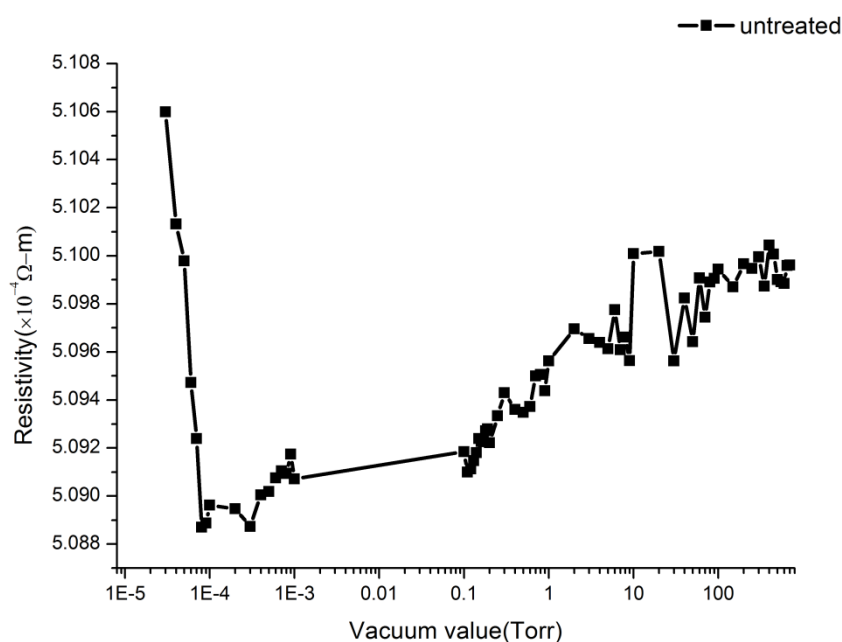


圖 4-18 巴克紙在不同真空度下，電阻率的變化

由於空氣中含有不同種類的氣體，為了確認是何種氣體對巴克紙

的電阻率造成影響，首先，將巴克紙置於真空腔體並抽真空，如章節 3.3.3 所介紹，之後通入氫氣、氧氣與氮氣至 760Torr，同時利用四點量測法量測電阻率，其結果如圖 4-19。在通入氫氣與氮氣的部分，在 1Torr 前隨氣壓上升而升高，之後停止上升而收斂；而氧氣則發現氣壓至 760Torr 前仍持續上升。儘管發現有這個現象，但電阻率的變化僅侷限在  $10^{-7}\Omega\cdot\text{m}$ 。

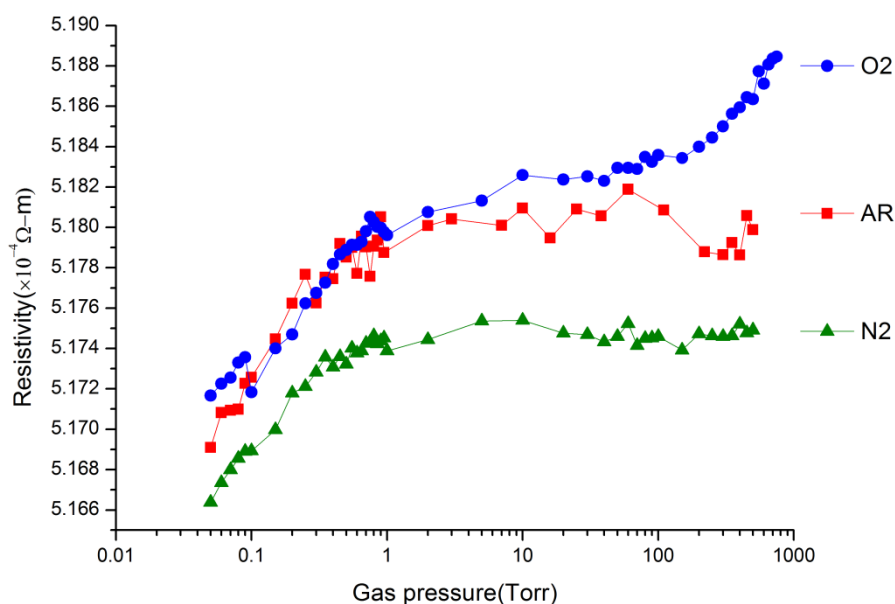


圖 4-19 RBP 在不同氣體氣壓下，電阻率的變化

為了去除腔體與樣品的雜質與水氣，在通入氣體前將腔體連同樣品加熱至  $120^{\circ}\text{C}$  並維持 10 分鐘，之後使樣品自然降溫如章節 3.3.3 所描述，隨後進行電阻率的量測如圖 4-20，其趨勢發生不一樣的變化。在氫氣與氮氣的部分在 100Torr 以前，電阻率隨氣壓上升而下降，但

氣壓超過 100Torr 之後，電阻率又隨之變大，且變化幅度約從  $5.18 \times 10^{-4}$  至  $5.10 \times 10^{-4} \Omega \cdot m$ ；氧氣的部分則是在 20Torr 電阻率為最小之後反彈，其上升的幅度比起氮氣與氬氣大。從圖 4-20 與圖 4-19 比較，發現樣品加熱之後，外界氣體對巴克紙電阻率有極大的影響，推測是加熱之後去除了殘留在樣品上的水氣與雜質，而通入氣體之後又開始吸附造成電阻率的下降，其中氧氣得變化更大，證明了巴克紙的電學特性與水氣和氧氣有非常大的關係。由於腔體的限制並無法確認各種氣體在 1 大氣壓後的變化。

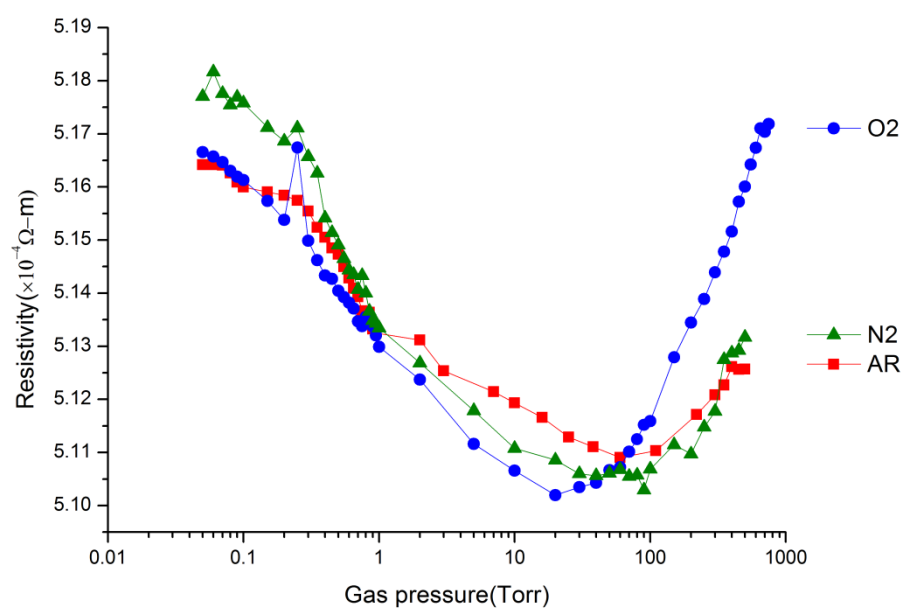


圖 4- 20 RBP 加熱後，在不同氣體氣壓下電阻率的變化

# 第五章結論及未來發展

## 5.1 結論

一、在低溫電阻率量測結果，顯示巴克紙為負溫度係數，類似半導體的電學特性。當降溫至 40K 以下，根據近藤效應，自旋電子受到束縛，因此升溫導致束縛的電子開始活躍，導致電阻率有一小段的上升。

二、在做成巴克紙之前將碳管退火，退火溫度在 400°C 與 600°C 時，之後做成的巴克紙，電阻率有隨退火溫度上升而下降；在 200°C 時，由於退火溫度相對較低，對電學性質並無太大的變化。

三、經過霍爾量測結果分析，當碳管退火溫度達 800°C 時，雜質與水氣的去離，載子形態轉變為 N-type，載子濃度與型態的變化導致電阻率的上升。

四、在不同氣體電漿處理的樣品，利用電漿解離成的氫離子與氮離子，與巴克紙的交互作用下，加上離子可能造成的物理轟擊，電阻率發生變化。其中在氫氣與氧氣電漿處理下造成電阻率上升，在氮氣電漿處理下造成電阻率下降。



五、經過氫氣、氧氣、氮氣電漿處理的樣品，其載子形態轉變為 N-type，其中氧氣與氮氣下電漿處理後的樣品，載子濃度相對較高。所有樣品的載子遷移率與當今材料相較之下來得低，推判是巴克紙並非長程有序的晶格排列，載子移動時必須跨越碳管之間的能障所導致。

六、未處理的巴克紙，在真空度為 $1.0 \times 10^{-4}$ 前，推判電阻率因外界雜質的減少導致電阻率下降；而在更高真空之下，推判巴克紙因表面張力導致形變，導致電阻率大幅上升。

七、巴克紙的電阻率會因外界氫氣、氧氣與氮氣之氣壓影響，電阻率與氣壓成正比，當氫氣與氮氣的氣壓達10Torr後，電阻率的變化逐漸收斂，但在氧氣環境下電阻率仍隨氣壓上升而上升。

八、在通入氣體前將樣品與腔體加熱至 $120^{\circ}\text{C}$ 後，氣壓與電阻率的關係則發生變化。通入氣體後，在100Torr前電阻率與氣壓成反比，相較未加熱的樣品有更大幅度的電阻率變化，推判是被去除雜質的樣品，開始吸附氣體導致電阻率下降，達飽和後電阻率則開始上升，其中在通入氧氣時，上升幅度最大。

## 5.2 未來發展

以退火奈米碳管所做成的巴克紙，以及電漿處理下，造成巴克紙電阻率的改變，進而造成載子形態與遷移率的變化。在某些條件下已經成功製備 N-type 的奈米碳管紙。然而，在大氣下保存的 N-type 巴克紙，會因為大氣中水氣與氧氣影響，使巴克紙逐漸恢復本質。在濃度控制的部分也是一大課題。儘管如此，對巴克紙的電學特性已經有進一步的認識。



## 參考文獻

- [1] [http://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/physics/laureates/1956/](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1956/).
- [2] Wei B Q, Vajtai R and Ajayan P M.,2001 Appl. Phys. Lett.79 1172.
- [3] Franz Kreupl, Andrew P. Graham, MaikLiebau, Georg S. Duesberg, Robert Seidel, Eugen Unger,. "Carbon Nanotubes for Interconnect Applications",IEDM Tech. Dig., pp. 683 - 686, December 2004.
- [4] F. Kreupl, A.P. Graham, DuesbergG.S.,SteinhogI W, Liebau M, Unger E and W. Honlein2002 Microelectron. Eng.64 399.
- [5] R. Martel, T. Schmidt, H. R. Shea, T. Hertel, and Ph. Avouris,. Appl. Phys. Lett. 73, pp.2447-2449, 1998.
- [6] Fuhrer M S et al., Science 288 494., 2000
- [7] S. Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon", Nature, vol. 354,pp. 56-58, 1991.
- [8] T.W. Ebbesen and P.M. Ajayen,“Large-scale synthesis of carbon nanotubes”, Nature, vol.358, pp.220-222, 1992.
- [9] Bonard JM, Salvetat JP, Stockli T, ForroL and Chatelain A, 1999 Appl. Phys. A:Mater. Sci. Process. 69 245.
- [10] Iijima S., IchihashiT,“Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter”, Nature, 1993, vol.363, pp.603-605.
- [11] 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.
- [12] Iijima S., Ichihashi T,“Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter”, Nature, 1993, vol. 363, pp.603-605.
- [13] 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) 1101–1105.
- [14] N.Hamada, S.Sawada and A.Oshiyama,."New one-dimensional conductors: graphitic microtubules", Physical Review Letters, vol.68, pp.1579-1581, 1992.
- [15] J.W.Mintmire. et al., Physical Review Letters, vol.68,(1992), 631-634.
- [16] M. P.Anantramand F. Leonard “Physics of carbon nanotube electronic devices”, Rep. Prog. Phys. 69 (2006) 507–561.
- [17] M. Endo, H.Muramatsu, T.Hayashi,Y. A.Kim, M. Terrones, M. S. Dresselhaus,. “Buckypaper from coaxial nanotubes”, Nature, vol. 433 2005.

- [18] A. G. Rinzler, J. Liu, H. Dai, P. Nikolaev, C. B. Huffman, F. J. R. Macias, P. J. Boulton, A. H. Lu, 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.
- [19] V. Derycke, R. Martel, J. Appenzeller, and Ph. Avouris, "Controlling doping and carrier injection in carbon nanotube transistors", *Appl. Phys. Lett.* 80, 2773 (2002).
- [20] Ali Javey, Ryan Tu, Damon B. Farmer, Jing Guo, Roy G. Gordon, and Hongjie Dai, "High Performance n-Type Carbon Nanotube Field-Effect Transistors with Chemically Doped Contacts", *Nano letters*, vol. 5, no. 2, pp. 345-348, 2005.
- [21] Uwe Vohrer, Nicolas Peer Zschoerper, Yvonne Koehne, Stefanie Langowski, Christian Oehr, "Plasma Modification of Carbon Nanotubes and Bucky Papers", *Plasma Process. Polym.* 2007, 4, S871-S877.
- [22] Tao Xu, Jinghui Yang, Jiwei Liu, Qiang Fu, "Surface modification of multi-walled carbon nanotubes by O<sub>2</sub> plasma", *Applied Surface Science* 253 pp. 8945-8951, 2007.
- [23] 張俊彥, 施敏, "半導體元件物理與製作技術", 高立, pp. 40-44, 1996.
- [24] Dieter K. Schroder, "SEMICONDUCTOR MATERIAL AND DEVICE CHARACTERIZATION", Wiley, pp. 1-17, 1998.
- [25] J. W. Mayer and S. S. Lau, "ELECTRONIC MATERIALS SCIENCE", Macmillan, pp. 34-35, 1990.
- [26] 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)
- [27] Series 375 Convectron Gauge Controller Instruction Manual, Granville-Phillips
- [28] Kim, W., *Nano Letter*, 2003. 3(2):p. 193-198
- [29] Kondo, Jun (1964). [Resistance Minimum in Dilute Magnetic Alloys](#). *Progress of Theoretical Physics* 32: 37.
- [30] Weiyun Zhao et al, "Flexible carbon nanotube papers with improved thermoelectric properties", *Energy Environ. Sci.*, 2012, 5, 5364-5369
- [31] Paul C P Watts, Natacha Mureau, Zhenni Tang, Yoji Miyajima, J David Carey and S Ravi P Silva., "The importance of oxygen-containing defects on carbon nanotubes for the detection of polar and non-polar vapours through hydrogen bond formation" *Nanotechnology* 18 (2007) 175701 (6pp)