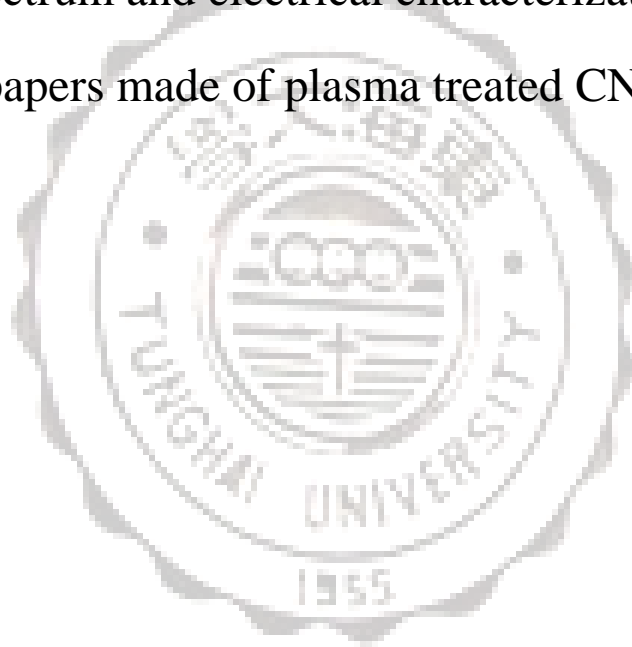


東海大學電機工程學系  
碩士論文

以電漿改質奈米碳管製作之奈米碳紙其拉  
曼光譜及電性之探討

Raman Spectrum and electrical characterization of bucky  
papers made of plasma treated CNTs



研究生:李正仁

指導教授:劉日新 博士

中華民國 102 年 7 月

# 致 謝

時間過得真快，兩年的時間說長不長、說短不短，歷經了許多的人、事、物，都讓我受益良多，所要感謝的人不少，首先要感謝我的指導教授，劉日新教授，教導我許多研究上的方向，人生的旅途上也給予許多寶貴的意見，讓我做好準備迎接往後的挑戰。而苗新元教授也在平時與討論時提供許多寶貴的意見，在此由衷感謝兩位教授的照顧。

在此也感謝實驗室裡的前輩，哲瑋哥、智傑哥與瑀繁哥的提攜。也要感謝實驗室的同學，致緯、仁輝、孟嘉、韋辰、文吉、政宏與煒皓的幫助，也感謝實驗室的後輩，耀緯、其樺與丕禹，讓這實驗室添加了活力。

我更要感謝我的家人，是鼓勵我前進的動力，支持著我，讓我能完成挑戰，我愛我的家人，謝謝。

# 摘要

本論文利用電漿處理技術先行改質奈米碳管 CNTs 之分散粉末，並觀察改質過之結構與表面變化甚至到化學性質。接續以改質過之奈米碳管再行製作出奈米碳管紙 BP，以便量測巨觀之各項特性。其中在改質奈米碳管 CNTs 之分散粉末時，分別通入氫氣、氧氣或氮氣，考慮在不同的氣壓下，不同的轟擊時間及不同的轟擊功率做出材料改質，觀察其變化，並藉由掃描式電子顯微鏡(SEM)，X 光能譜散佈分析儀(EDS)，低溫電性量測、拉曼光譜儀、傅立葉轉換紅外光譜儀、期許從中獲取更多奈米碳管之優異特性。

在經過電漿處理之奈米碳管，由於其電漿離子轟擊達到蝕刻效果與打斷 C-C 鍵結，從拉曼光譜上判斷，對於其鍵結確實有改變且對於非晶質碳與雜質之去除有所助益，能提升奈米碳管之品質，而從傅立葉轉換紅外光譜上觀察到的確有 C-N 與 C-O 鍵結產生，表示其電漿處理有達成特定效能之離子佈植，然而，有時也可能伴隨著奈米碳管品質下降的可能。

本研究成功將 CNTs 製作成 BP，以便於日常生活中應用，並藉由輝光放電電漿的方式對 CNTs 進行改質，使 BP 改善其特性。

關鍵字: 奈米碳管紙、奈米碳管粉、電漿改質、拉曼光譜

# Abstract

In this thesis, plasma processing technology first modification of carbon nanotubes CNTs dispersed powders and observe modified through changes in the structure and even to the chemical properties of the surface. Connection to the carbon nanotube modified over again to produce carbon nanotube paper BP, in order to measure the various macroscopic properties. Wherein the modified carbon nanotubes in the dispersion of CNTs powder were introduced into the argon gas, oxygen or nitrogen, consider the different air pressure, the different times and different bombardment bombardment power to make modified materials to observe the changes and by scanning Electron microscopy (SEM), X-ray spectra dispersive spectrometer (EDS), Low-temperature electrical measurements, Raman spectroscopy, Fourier transform infrared spectroscopy, hopes to derive more of the outstanding characteristics of carbon nanotubes.

After plasma treatment of carbon nanotubes, due to its plasma etching effect and ion bombardment to achieve break C-C bonds to judge from the Raman spectra, for indeed there is a change of its bond and for amorphous carbon and impurities removal helpful, carbon nanotubes can improve the quality of and from the fourier transform infrared spectroscopy indeed observed on the C-N and C-O bond yield, which means that it has reached a specific performance plasma treatment of ion implantation, however, Carbon nanotubes may also be accompanied by the quality may decline.

In this study, CNTs successfully made into BP, in order to apply in daily life, and by glow discharge plasma manner CNTs were modified so that BP improve its characteristics.

Keywords: Carbon Nanotube Paper, Carbon Nanotube Powder, Plasma Modification, Raman Spectroscopy

# 總目錄

致謝.....	I
摘要.....	II
Abstract.....	III
總目錄.....	IV
圖目率.....	VII
表目錄.....	XIV
第一章 緒論.....	1
1.1 前言.....	1
1.2 研究動機與目的.....	3
第二章 文獻回顧.....	4
2.1 奈米碳管簡介.....	4
2.2 巴克紙簡介及應用.....	6
2.3 電漿簡介.....	7
2.4 氫氣簡介.....	9
2.5 氧氣簡介.....	10
2.6 氮氣簡介.....	11

第三章 實驗架構與量測儀器介紹.....	13
3.1 實驗架構.....	13
3.1.1 實驗藥品及材料.....	14
3.1.2 實驗儀器.....	15
3.2 實驗樣品製備.....	16
3.2.1 巴克紙製作.....	16
3.2.2 改質奈米碳管之置具.....	17
3.2.3 改質奈米碳管(CNTs)製作.....	21
3.2.4 量測樣品製作.....	24
3.3 實驗儀器介紹.....	24
3.3.1 電漿清洗機.....	24
3.3.2 低溫四點電性量測.....	25
3.3.3 霍爾量測.....	26
3.3.4 掃瞄式電子顯微鏡.....	28
3.3.5 拉曼光譜儀.....	28
3.3.6 傅立葉轉換紅外光譜儀.....	30
第四章 實驗結果與討論.....	33
4.1 SEM 與 EDS 分析.....	33
4.2 低溫電性量測分析.....	45

4.3 電流-電壓曲線.....	50
4.4 拉曼光譜分析.....	51
4.5 傅立葉轉換紅外光譜分析 .....	57
第五章 結論與未來展望.....	61
5.1 結論.....	61
5.2 未來展望.....	62
參考文獻.....	63



# 圖目錄

圖 1-1 鈉離子與氯離子之離子鍵.....	1
圖 1-2 氫離子與氯離子之共價鍵.....	2
圖 1-3 鈉之電子海示意圖.....	2
圖 1-4 各種表面處理法的比較.....	3
圖 2-1 多壁奈米碳管.....	4
圖 2-2 單壁奈米碳管.....	5
圖 2-3 巴克紙.....	6
圖 2-4 物質四相圖.....	7
圖 2-5 射頻放電電漿示意圖.....	8
圖 2-6 電漿狀態(上圖)日常生活中電漿(下圖).....	8
圖 2-7 氫氣晶格結構面心立方.....	9
圖 2-8 氫氣電子分佈.....	9
圖 2-9 氧氣晶格結構簡單立方.....	10
圖 2-10 氧氣電子分佈.....	11
圖 2-11 氮氣晶格結構 Hexagonal.....	12
圖 2-12 氮氣電子分佈.....	12
圖 3-1 實驗架構流程.....	14



圖 3-2 多壁奈米碳管溶液.....	16
圖 3-3 真空過濾法.....	17
圖 3-4 實驗室之巴克紙.....	17
圖 3-5 (a)圓形玻璃容器鳥瞰示意圖.....	18
圖 3-5 (b)圓形玻璃容器鳥瞰實體圖.....	18
圖 3-6 (a)壓克力十字型支架鳥瞰示意圖.....	19
圖 3-6 (b)壓克力十字型支架鳥瞰實體圖.....	19
圖 3-7 (a)五線式步進馬達與壓克力轉軸側視示意圖.....	20
圖 3-7 (b)五線式步進馬達與壓克力轉軸側視實體圖.....	20
圖 3-8 PMW 馬達控制器.....	20
圖 3-9 完整置具實體圖.....	21
圖 3-10 未處理之奈米碳管.....	22
圖 3-11 氫氣、30W、15 分鐘之奈米碳管.....	23
圖 3-12 氧氣、30W、15 分鐘之奈米碳管.....	23
圖 3-13 氮氣、30W、15 分鐘之奈米碳管.....	23
圖 3-14 低溫電性量測樣品.....	24
圖 3-15 本實驗室之電漿清洗機.....	25
圖 3-16 低溫電性量測示意圖.....	25
圖 3-17 本實驗室之低溫電性量測.....	26

圖 3-18 霍爾效應示意圖.....	27
圖 3-19 霍爾量測示意圖.....	27
圖 3-20 本實驗室之霍爾量測.....	27
圖 3-21 逢甲大學共儀中心之掃瞄式電子顯微鏡.....	28
圖 3-22 拉曼散射機制.....	30
圖 3-23 東海大學貴重儀器中心之拉曼光譜儀.....	30
圖 3-24 東海大學貴重儀器中心之遠紅外光近紅外線光譜儀.....	31
圖 3-25 電磁波參數.....	32
圖 4-1(a) 未改質之奈米碳管 10000 倍放大 SEM .....	34
圖 4-1(b) 未改質之奈米碳管 30000 倍放大 SEM.....	34
圖 4-1(c) 未改質之奈米碳管 50000 倍放大 SEM.....	35
圖 4-2(a) 氫氣電漿之 5 分鐘 30W 10000 放大 SEM.....	34
圖 4-2(b) 氫氣電漿之 5 分鐘 30W 30000 放大 SEM.....	34
圖 4-2(c) 氫氣電漿之 5 分鐘 30W 50000 放大 SEM.....	35
圖 4-3(a) 氫氣電漿之 10 分鐘 30W 10000 放大 SEM.....	35
圖 4-3(b) 氫氣電漿之 10 分鐘 30W 30000 放大 SEM.....	35
圖 4-3(c) 氫氣電漿之 10 分鐘 30W 50000 放大 SEM.....	36
圖 4-4(a) 氫氣電漿之 15 分鐘 30W 10000 放大 SEM.....	36
圖 4-4(b) 氫氣電漿之 15 分鐘 30W 30000 放大 SEM.....	36

圖 4-4(c) 氫氣電漿之 15 分鐘 30W 50000 放大 SEM.....	37
圖 4-5(a) 氧氣電漿之 5 分鐘 30W 10000 放大 SEM.....	37
圖 4-5(b) 氧氣電漿之 5 分鐘 30W 30000 放大 SEM.....	37
圖 4-5(c) 氧氣電漿之 5 分鐘 30W 50000 放大 SEM.....	38
圖 4-6(a) 氧氣電漿之 10 分鐘 30W 10000 放大 SEM.....	38
圖 4-6(b) 氧氣電漿之 10 分鐘 30W 30000 放大 SEM.....	38
圖 4-6(c) 氧氣電漿之 10 分鐘 30W 50000 放大 SEM.....	39
圖 4-7(a) 氧氣電漿之 15 分鐘 30W 10000 放大 SEM.....	39
圖 4-7(b) 氧氣電漿之 15 分鐘 30W 30000 放大 SEM.....	39
圖 4-7(c) 氧氣電漿之 15 分鐘 30W 50000 放大 SEM.....	40
圖 4-8(a) 氮氣電漿之 5 分鐘 30W 10000 放大 SEM.....	40
圖 4-8(b) 氮氣電漿之 5 分鐘 30W 30000 放大 SEM.....	40
圖 4-8(c) 氮氣電漿之 5 分鐘 30W 50000 放大 SEM.....	41
圖 4-9(a) 氮氣電漿之 10 分鐘 30W 10000 放大 SEM.....	41
圖 4-9(b) 氮氣電漿之 10 分鐘 30W 30000 放大 SEM.....	41
圖 4-9(c) 氮氣電漿之 10 分鐘 30W 50000 放大 SEM.....	42
圖 4-10(a) 氮氣電漿之 15 分鐘 30W 10000 放大 SEM.....	42
圖 4-10(b) 氮氣電漿之 15 分鐘 30W 30000 放大 SEM.....	42
圖 4-10(c) 氮氣電漿之 15 分鐘 30W 50000 放大 SEM.....	43

圖 4-11(a) 氫氣電漿之 5 分鐘 30W EDS 成份.....	43
圖 4-11(b) 氫氣電漿之 10 分鐘 30W EDS 成份.....	43
圖 4-11(c) 氫氣電漿之 15 分鐘 30W EDS 成份.....	44
圖 4-12(a) 氧氣電漿之 5 分鐘 30W EDS 成份.....	43
圖 4-12(b) 氧氣電漿之 10 分鐘 30W EDS 成份.....	43
圖 4-12(c) 氧氣電漿之 15 分鐘 30W EDS 成份.....	44
圖 4-13(a) 氮氣電漿之 5 分鐘 30W EDS 成份.....	44
圖 4-13(b) 氮氣電漿之 10 分鐘 30W EDS 成份.....	44
圖 4-13(c) 氮氣電漿之 15 分鐘 30W EDS 成份.....	45
圖 4-14 氫氣電漿之 5 分鐘低溫電性量測.....	46
圖 4-15 氫氣電漿之 10 分鐘低溫電性量測.....	46
圖 4-16 氫氣電漿之 15 分鐘低溫電性量測.....	47
圖 4-17 氧氣電漿之 5 分鐘低溫電性量測.....	47
圖 4-18 氧氣電漿之 10 分鐘低溫電性量測.....	48
圖 4-19 氧氣電漿之 15 分鐘低溫電性量測.....	48
圖 4-20 氮氣電漿之 5 分鐘低溫電性量測.....	49
圖 4-21 氮氣電漿之 10 分鐘低溫電性量測.....	49
圖 4-22 氮氣電漿之 15 分鐘低溫電性量測.....	49
圖 4-23 氫氣電漿之 I-V 曲線.....	50

圖 4-24 氧氣電漿之 I-V 曲線.....	51
圖 4-25 氮氣電漿之 I-V 曲線.....	51
圖 4-26(a) 氫氣電漿之 5 分鐘拉曼光譜.....	52
圖 4-26(b) 氫氣電漿之 10 分鐘拉曼光譜.....	53
圖 4-26(c) 氫氣電漿之 15 分鐘拉曼光譜.....	53
圖 4-27(a) 氫氣電漿之 5 分鐘拉曼光譜 G 帶 D 帶.....	52
圖 4-27(b) 氫氣電漿之 10 分鐘拉曼光譜 G 帶 D 帶.....	53
圖 4-27(c) 氫氣電漿之 15 分鐘拉曼光譜 G 帶 D 帶.....	53
圖 4-28(a) 氧氣電漿之 5 分鐘拉曼光譜.....	54
圖 4-28(b) 氧氣電漿之 10 分鐘拉曼光譜.....	54
圖 4-28(c) 氧氣電漿之 15 分鐘拉曼光譜.....	54
圖 4-29(a) 氧氣電漿之 5 分鐘拉曼光譜 G 帶 D 帶.....	54
圖 4-29(b) 氧氣電漿之 10 分鐘拉曼光譜 G 帶 D 帶.....	54
圖 4-29(c) 氧氣電漿之 15 分鐘拉曼光譜 G 帶 D 帶.....	54
圖 4-30(a) 氮氣電漿之 5 分鐘拉曼光譜.....	55
圖 4-30(b) 氮氣電漿之 10 分鐘拉曼光譜.....	55
圖 4-30(c) 氮氣電漿之 15 分鐘拉曼光譜.....	56
圖 4-31(a) 氮氣電漿之 5 分鐘拉曼光譜 G 帶 D 帶.....	55
圖 4-31(b) 氮氣電漿之 10 分鐘拉曼光譜 G 帶 D 帶.....	55

圖 4-31(c) 氮氣電漿之 15 分鐘拉曼光譜 G 帶 D 帶.....	56
圖 4-32 氫氣電漿之強度比( $R=I_d/I_g$ ) .....	56
圖 4-33 氧氣電漿之強度比( $R=I_d/I_g$ ) .....	56
圖 4-34 氮氣電漿之強度比( $R=I_d/I_g$ ) .....	57
圖 4-35 氫氣電漿之 30W 紅外光譜.....	58
圖 4-36 氧氣電漿之 30W 紅外光譜.....	59
圖 4-37 氮氣電漿之 30W 紅外光譜.....	60



# 表目錄

表 3-1 實驗藥品及材料.....14

表 3-2 實驗儀器.....15



# 第一章 緒論

## 1.1 前言

現有的物質是由原子所組成的，原子是由帶正電的質子與不帶電的中子和帶負電的電子結合而成，而質子與中子構成原子核，電子則以電子雲方式分佈在原子核外，化合物的形成須通過鍵結的作用，將兩個原子緊緊結合，其鍵結又分成離子鍵、共價鍵及金屬鍵。

離子鍵是正離子、負離子通過靜電作用形成的化學鍵。陽離子為失去電子的原子，陰離子為得到電子的原子，一般是金屬與非金屬，要結合時，電負性大的會從電負性小的搶走一個電子，符合安定之八隅體。兩者再以庫侖靜電力因正負相吸而結合在一起。

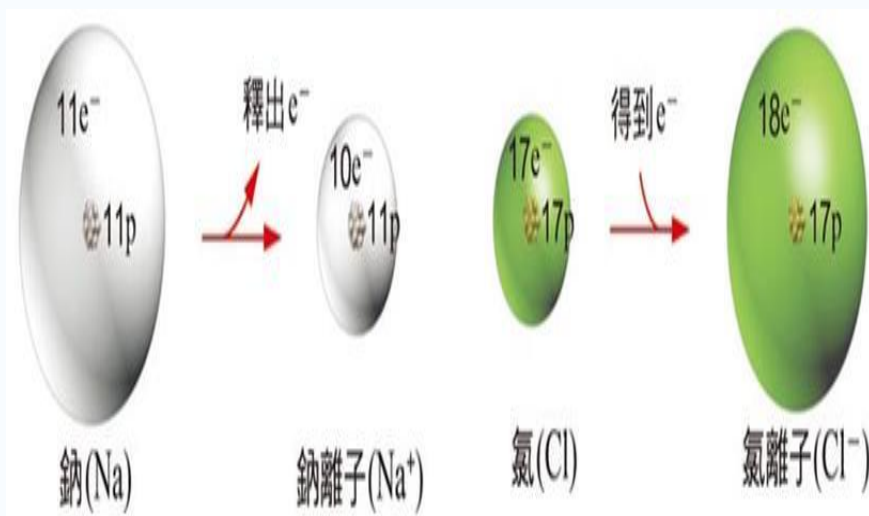


圖 1-1 鈉離子與氯離子之離子鍵



共價鍵是原子間通過共用電子形成的化學鍵。它通過兩個電負度相近的原子，互相共用其外圍電子，以符合安定之八隅體的鍵結方式，這是非金屬元素間的結合方式。而共價鍵有鍵角及方向的限制。共價鍵廣泛存在於氣體之中。

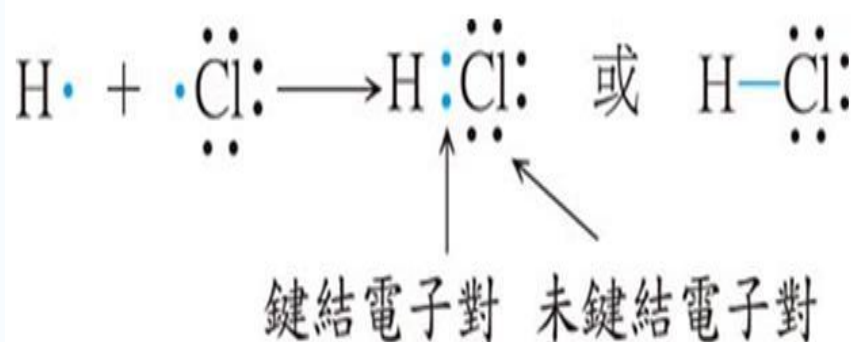


圖 1-2 氫離子與氯離子之共價鍵

金屬鍵則是金屬原子間的鍵結方式，金屬陽離子透過與帶負電的電子雲間的庫倫靜電力，金屬原子間共用遊走於空價軌域的電子雲，而結合成穩定態。

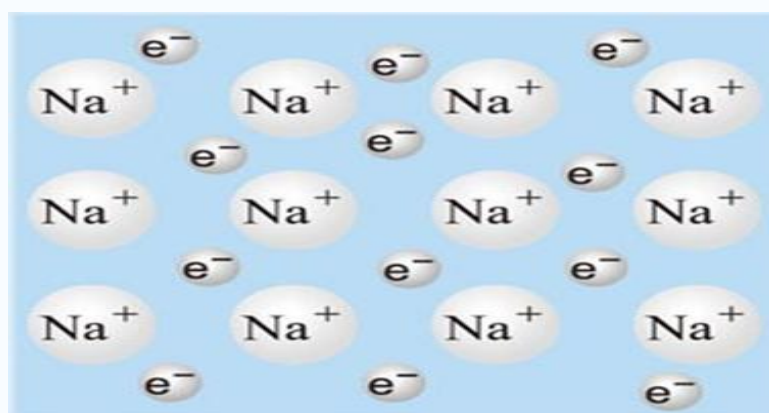
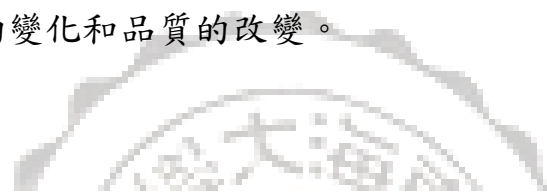


圖 1-3 鈉之電子海示意圖

## 1.2 研究動機與目的

自從發現奈米碳管以，其特殊結構，具有優異的電性、物系、化學之性質，促使科學家透入研究，研究顯示，其電子狀態及碳原子的間距可使電性擁有規律之改變，此外還是有許多特性上未發展，而電漿被視為物質的第四態，具有很高的電導率，具有高位能高動能的氣體團，是由離子、電子與中性粒子組成的，將奈米碳管經過電漿處理後，觀察表面結構的變化和品質的改變。



各種表面處理法的比較(高正雄，1999)

處理法	Flexibility	處理深度	溫度	處理成本
化學溶液處理	大	深	室溫~200°C	中等
火炎處理	只氧化	深	高溫	廉價
放射線處理	小	全體	室溫	高價
電暈處理	氧化	只表面	比室溫稍高	中等
電漿處理	大	只表面	室溫~100°C	廉價~中等

圖1-4 各種表面處理法的比較

## 第二章 文獻回顧

### 2.1 奈米碳管簡介

奈米碳管是碳的一種同素異形體，奈米碳管可看成片狀石墨烯捲成的圓筒，具有耐熱、耐腐蝕、耐熱衝擊、傳熱和導電性好、高溫强度高、有自潤滑性和生物相容性等良好性能，前期因知識與技術限制，尚未開啟奈米碳管探索之路，直到由日本筑波 NEC 實驗室的物理學家飯島澄男(S. Iijima)[7]使用高解析度分析電鏡(High Resolution Transmission Electron Microscope, HRTEM)從電弧法生產的碳纖維中發現的。這時才真正引發研究奈米碳管的熱潮，致使其相關科學與技術快速發展。在 1991 年由飯島澄男 S. Iijima 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。

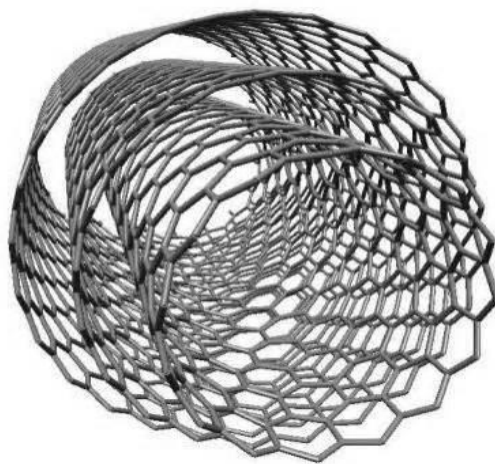


圖 2-1 多壁奈米碳管[8]

1992年由艾伯辛(T. W. Ebbesen)[9]加元(P. M. Ajayan)[9]了純度更高可量化生產奈米碳管的方法，他們使用電弧放電法並引入適當的氬氣壓。1993年Iijima團隊[10]. S. Bethune團隊[10]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。



圖 2-2 單壁奈米碳管[11]

由於飯島澄男博士對於奈米碳管的發現引發了世界各地對奈米碳管的研究熱潮，1994年高(T. Gao)[12]有鎳和鈷的碳靶也得到單壁奈米碳管，各國也陸續發展出相關之技術。

雖然對於奈米碳管的研究不少，藉由相關文獻資料也可得知奈米碳管的優異性。若要把奈米碳管加以運用的話，因其為奈米等級難以利用，故還須重大突破才能有效使用。

## 2.2 巴克紙(Buckypaper)簡介及應用

自從發現奈米碳管以來，其相關的科學與技術有了明顯的進步，尤其是在1998年時Smalley[13]研究團隊將經過催化劑純化過後的單壁奈米碳管過濾在濾紙，而從濾紙上所取得之黑色薄片之材料，即稱為巴克紙(Buckypaper)如圖 2-3。



圖 2-3 巴克紙[14]

巴克紙的出現致使奈米碳管在應用研究上有了極大的進步，在微電子元件、奈米材料、電極材料、氫氣存儲等方面都有助益，在知識累積的基礎上，奈米碳管帶來了新的希望，往後在理論研究與人員共同推動下，將會有更多驚人的發現，使科技更邁進一大步。

## 2.3 電漿簡介

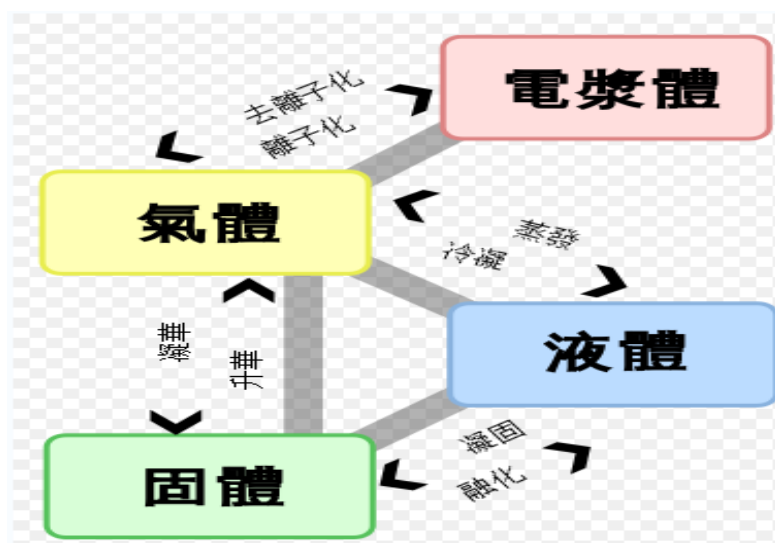


圖2-4物質四相圖[15]

電漿(Plasma)是物質的第四態，內能和動能遠高於固態、液態和氣態，電漿的定義是一團帶電荷的氣體分子，並且其中的正電荷和負電荷總數約略相等，換言之電漿整體呈電中性。電漿之所以能提供如此廣泛的功能主要在於電漿中的反應是許多不同成分間的作用，包括紫外線，中性粒子，活化粒子，電子及離子的反應。尤其是包含了具能量的粒子，它們能引發許多特殊的化學與物理的反應，在電漿蝕刻技術中，正離子經由電壓加速後轟擊矽晶圓，使其表面原子的鍵結破壞進而能迅速與活化粒子進行化學反應達到蝕刻效果。

在電漿技術中電漿源是系統的關鍵。目前產生電漿的方法以使用的功率源而言有直流放電，低頻及中頻放電、射頻放電及微波放電。現行電漿製程多操作在低氣壓之輝光放電。而操作在日常大氣壓的低溫電漿製程則是現在研究的重要課題。以半導體製程而言，以射頻放電



如被採用的最多圖2-5。

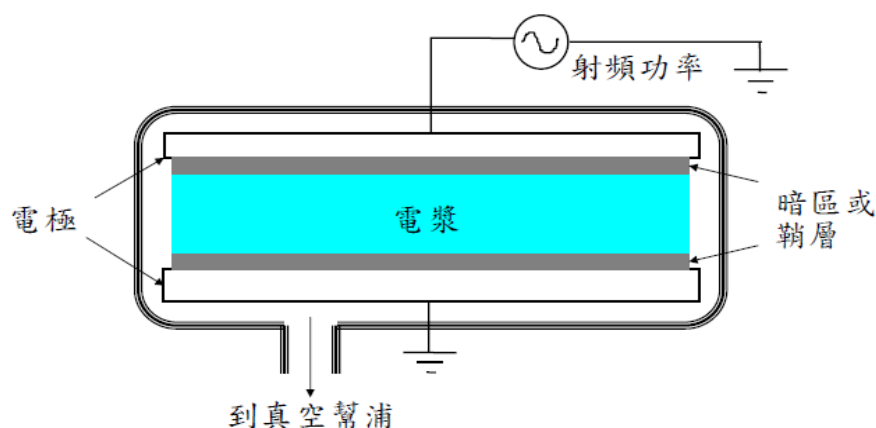


圖2-5射頻放電電漿示意圖[16]

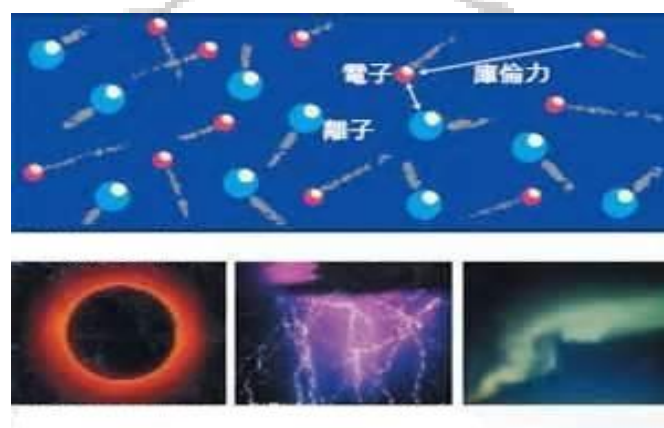


圖2-6電漿狀態(上圖)日常生活中電漿(下圖)[17]

由左至右為日冕、雷電、極光。

電漿的形成原因為在真空室中放入兩平行電極，將此兩電極中通入高電壓後，兩電極中間會生成一電場，電壓夠大，自由電子便會受到這電場的影響被加速，此自由電子得到足夠之能量後，會與反應室中之原子或分子碰撞來產生離子或另一個自由電子，此反應稱為離子化。離子化的碰撞使得反應室中很快的充滿電子與離子，就是電漿，當離子碰撞產生電子與消耗電子的速率相等時，就處於穩定的狀態。

## 2.4 氬氣簡介

氬 (Argos)，在希臘語有「反應遲鈍」的意思，因它的特性得名。化學符號為 Ar，原子序是 18，在室溫下是無色無味氣體，為單原子元素。其原子外層軌道充滿電子，因此它不容易發生化學反應，是一種惰性氣體，把它放電時呈紫色。氬的同位素共有 14 種，氬佔大氣體積的 0.93%，是地球大氣中第三多的氣體，也是在大氣中含量最多的惰性氣體。

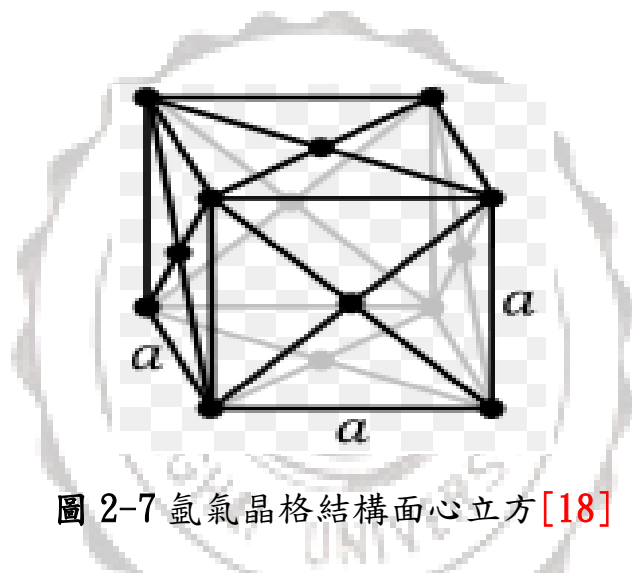


圖 2-7 氬氣晶格結構面心立方 [18]

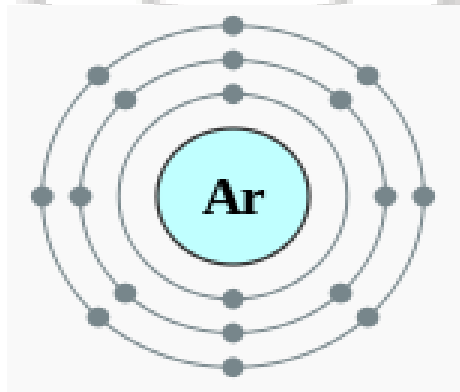


圖 2-8 氬氣電子分佈 [19]



氫在大部分都是無色、無味而且無毒。氫在一般的情況下都很穩定，不會與其它化合物或元素化合，科學家還是有辦法在極端的條件下形成一些氫化合物

氫氣常被注入燈泡內，因為氫即使在高溫下也不會與燈絲發生作用。電弧焊接時，氫用作保護氣體。藉由分析岩石中的氫含量，可確定岩石之固化時間。

## 2.5 氧氣簡介

氧 (Oxygen)，原子序為 8。化學符號以「O」表示。氧的活性大，易與其它元素形成化合物，大部分為氧化物。一般情況下為雙原子元素，是一種無色無味的氣體，化學式為  $O_2$ 。以質量而言，氧在宇宙中的含量僅次於氫和氦，在地殼中，氧是含量最豐富的元素。氧佔了水質量的 89%，佔了空氣體積的 20.9%。

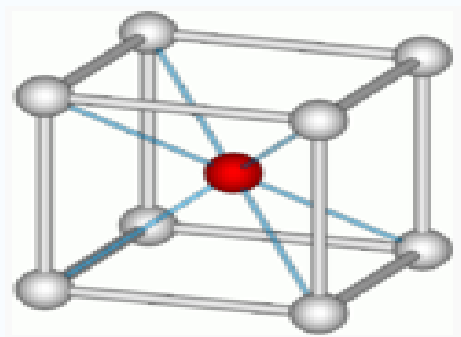


圖 2-9 氧氣晶格結構簡單立方 [20]

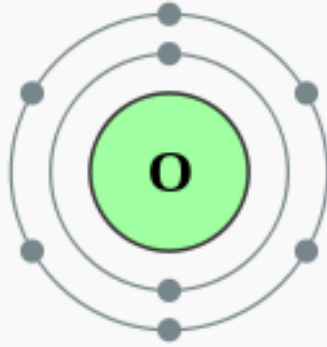


圖 2-10 氧氣電子分佈[21]

在光合作用中，植物的葉綠素利用太陽光，把二氧化碳轉化成醣類與氧氣，在人體中，紅血球中的血紅素與氧發生化學變化，在自然界中，氧的形態一般為雙原子分子的氧氣( $O_2$ )，臭氧層中經紫外線的作用可以生成三個氧原子組成的臭氧( $O_3$ )，經由人工所得之四氧分子( $O_4$ )。氧為能幫助燃燒的的氣體，絕大多數的元素都能與氧起反應，稱為氧化反應，反應所得之產物稱為氧化物。非金屬氧化物溶於水中呈酸性，鹼金屬氧化物溶於水中呈鹼性。

## 2.6 氮氣簡介

氮，化學符號是 N，原子序是 7。氮在一般狀態下是氮氣。在標準狀況下是無色無味的雙原子氣體，不太活潑。氮氣是地球大氣中最多的氣體，佔總體積的 78.09%。

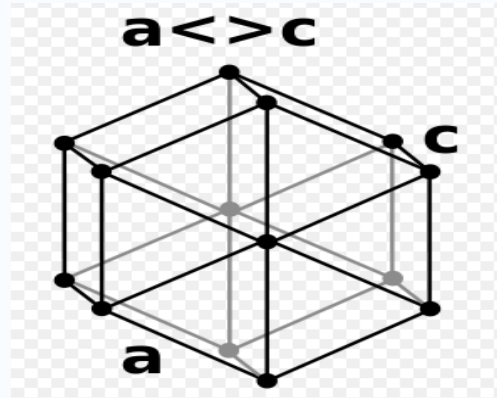


圖 2-11 氮氣晶格結構 Hexagonal [22]

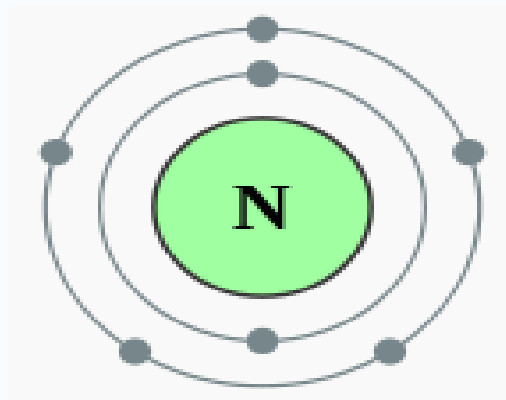


圖 2-12 氮氣電子分佈 [23]

氮是宇宙中常見的元素，在銀河系及太陽系的含量約有 14%。因為它無刺激性，所以幾乎感覺不到它的存在，由於氮氣及其化合物都容易揮發。已發現的氮的同位素共有十七種，構成了與工業和農業生產密切相關的化合物，在工業上用做於保護氣體，而土壤中的菌種可把二氧化氮轉變成蛋白質與胺基酸。

# 第三章 實驗架構與量測儀器介紹

## 3.1 實驗架構

奈米碳管其優異之性能，促使人們大量的投入研究，礙於其奈米尺度之障礙，難以直接做運用，而出現了所謂的巴克紙(BP)將奈米等級的CNTs做推疊，而本實驗室使用之真空過濾法，使奈米碳管沉積於濾紙上，做出巴克紙，放大至巨觀等級致使可以有效運用於其研究討論上。

本實驗目的是運用電漿改質奈米碳管(CNTs)，利用其電漿之特殊性，使其氧氣、氫氣、氮氣等氣體對奈米碳管(CNTs)進行處理，並做成巴克紙(BP)與未處理之巴克紙做比較。使用不同儀器探討奈米碳管之形變，被不同的射頻功率、不同的反應時間以及不同的氣體影響，實驗期間反覆試驗，接著會把整個拉曼光譜，低溫四點以及霍爾的量測系統做個簡介、說明，之後便分析、探討量測出來的數據，實驗架構流程圖如圖 3-1。

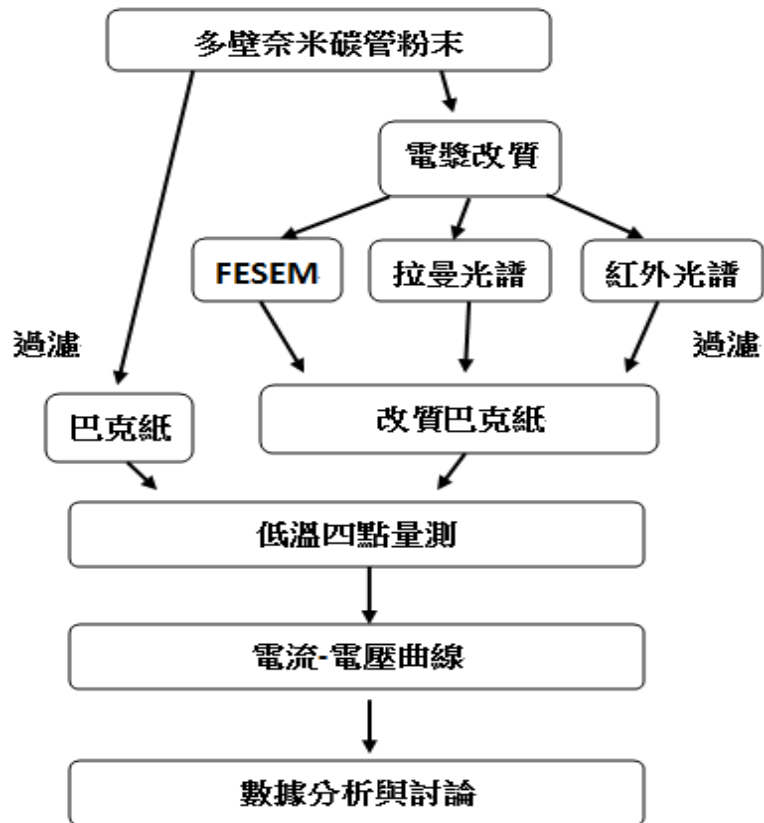


圖 3-1 實驗架構流程

### 3.1.1 實驗藥品及材料

表 3-1 實驗藥品及材料

藥材	廠牌
多壁奈米碳管	辛耘
酒精	友和
異丙醇	友和
氫氣	亞東工業
氫氣	亞東工業

---

氧氣

亞東工業

---

### 3.1.2 實驗儀器

表 3-2 實驗儀器

---

儀器設備	廠牌
超音波破碎機	MISONIX
電子天秤	METTLER TOLEDO
真空烘箱	DENG YNG
溫度感知器	Lake Shove
電漿清洗機	俊尚
2410 Source Meter	KEITHLEY
FE-SEM	JEOL-JSM-7000F
RO 純水製造機	OTUN
PWM 馬達控制器	益眾科技
五線式步進馬達 DC12V	Kit
拉曼光譜儀	NT-MDT
傅立葉轉換紅外光譜儀	PERKIN ELMER

---

## 3.2 實驗樣品製備

### 3.2.1 巴克紙製作

本實驗使用之奈米碳管為多壁奈米碳管(multiwalled carbon nanotubes, MWCNTs)來製備巴克紙，包含了懸浮液以及真空過濾兩大部分。奈米碳管之管與管彼此因凡德瓦力聚集成粉末狀，故須使用超音波打斷鍵結使其有效分散。

懸浮液部份，將 MWCNTs 粉末混合界面活性劑，在加入去離子水(DI water)製作成懸浮液，配合一定之超音波破碎機的功率與時間參數，來製作出多壁奈米碳管溶液如圖 3-2。



圖 3-2 多壁奈米碳管溶液

真空過濾部分，使用所謂的真空過濾法圖 3-3，在此製程下所取得的巴克紙其表面相當之平整，製作出來的巴克紙為紙張狀薄膜，利於使用於研究上其成品如圖 3-4。

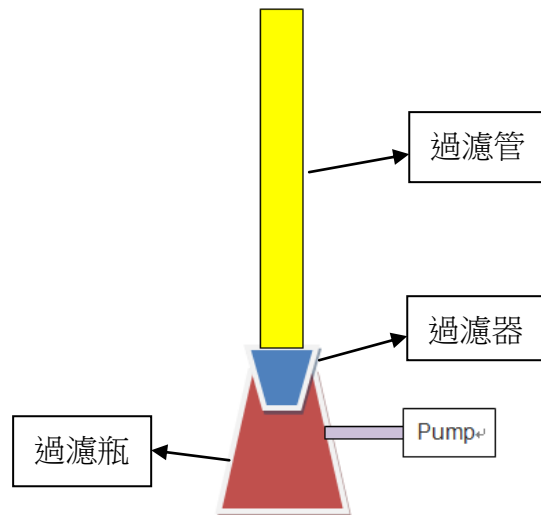


圖 3-3 真空過濾法



圖 3-4 實驗室之巴克紙

### 3.2.2 改質奈米碳管之置具

本實驗之改質方法為將奈米碳管放置於自製之圓形玻璃容器中，圓形玻璃容器是由兩個玻璃培養皿相黏而成，其中一個較小的培養皿（藍色）反過來蓋在另外一個較大的培養皿（大圈黑色）上面並相黏，此設計之原因，能使奈米碳管粉末都能被電漿改質，不會因翻滾時而被



上方之步進馬達所擋掉電漿，培養皿管壁加高，其原因是當圓形玻璃容器放入電漿腔體時，因電漿須在真空中才穩定需要抽真空，避免因抽真空把奈米碳管粉末(CNTs)隨著氣流抽走。其奈米碳管粉末(CNTs)放置於暗紅色區域，圓形玻璃容器如圖 3-5(a. b)。

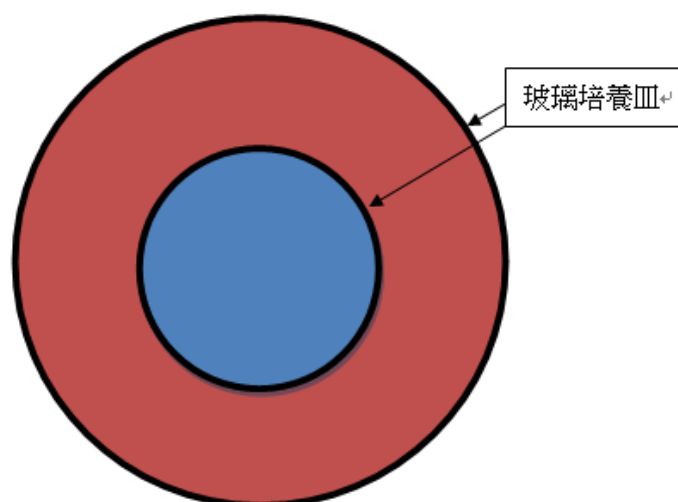


圖 3-5(a)圓形玻璃容器鳥瞰示意圖



圖 3-5(b)圓形玻璃容器鳥瞰實體圖

為了使奈米碳管粉末(CNTs)能夠完整受到電漿之改質，須將奈米碳管粉末(CNTs)平均分散於圓形玻璃容器裡，還需要使之翻滾，在真空中其特殊環境，一般馬達難以控制，因此選用五線式步進馬達作為旋轉攪拌器之動力，一可以穩定其轉速，二可以將外在影響條件降至最低，另外還需設計支架固定五線式步進馬達，所選用之支架為壓克力所製成之十字型支架，選擇為十字架型之原因為，避免遮擋電漿，而未使奈米碳管改質。壓克力十字型支架如圖 3-6(a. b)，五線式步進馬達如圖 3-7(a. b)，PWM 馬達控制器如圖 3-8，完整置具圖如圖 3-9。

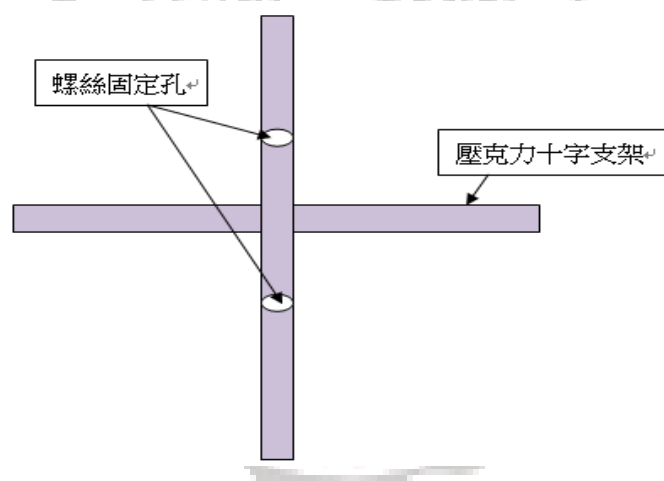


圖 3-6(a)壓克力十字型支架鳥瞰示意圖

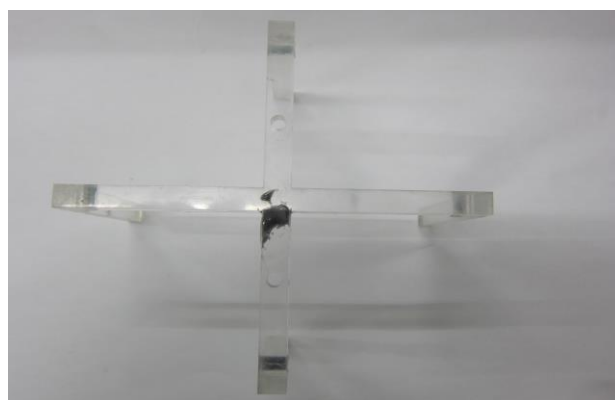


圖 3-6(b)壓克力十字型支架鳥瞰實體圖

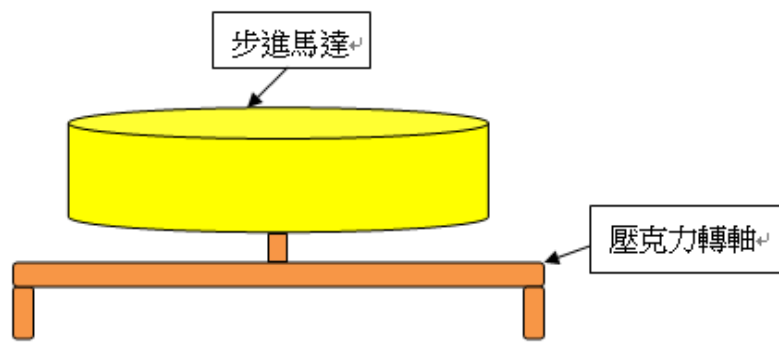


圖 3-7(a)五線式步進馬達與壓克力轉軸側視示意圖

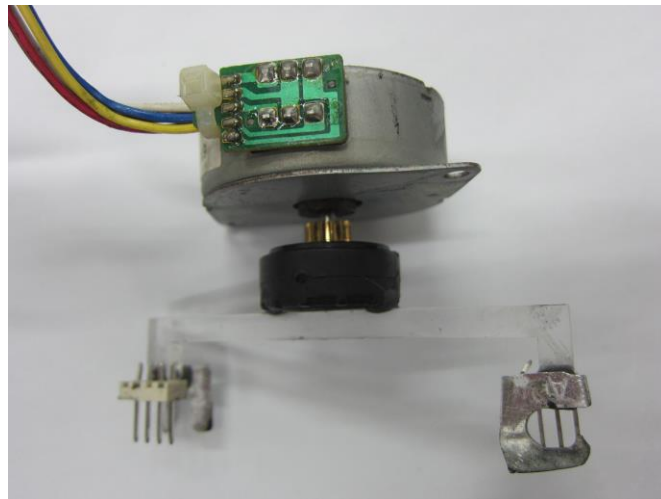


圖 3-7(b)五線式步進馬達與壓克力轉軸側視實體圖

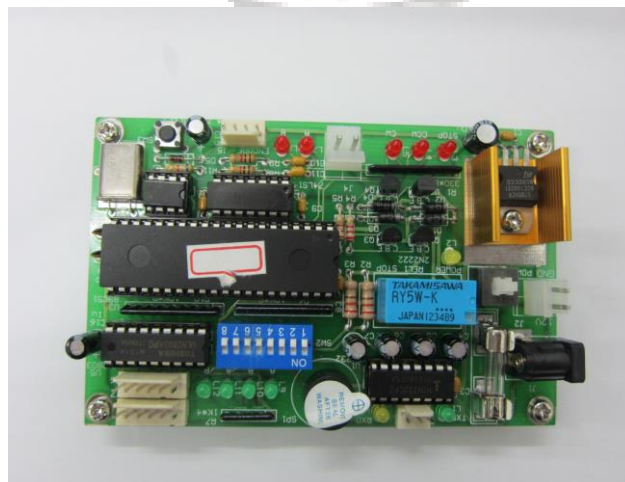


圖 3-8 PMW 馬達控制器

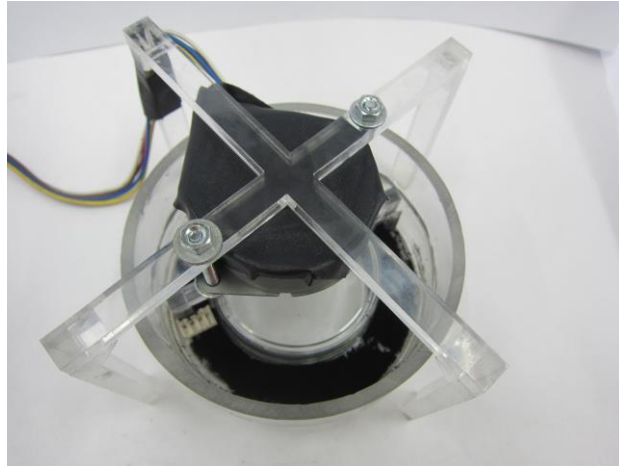


圖 3-9 完整置具實體圖

### 3.2.3 改質奈米碳管(CNTs)製作

本實驗所改質之方法採用物質的第四態-電漿做為介質，電漿之機制為當給予的電壓超過一定值之後，腔內氣體開始崩潰，原本空間中的氣體並產生自由電子，假如電壓不夠高，這些自由電子在瞬間即告消失。在電壓不變的情況下，自由電子受到兩電極間的高電場所加速，向陽極方向移動，在移動的過程中碰撞其它中性氣體分子或原子，並將之游離化，製造出第二個自由電子，相同的過程發生在第二個自由電子，於是二變四、四變八，氣體崩潰始發生，此時開始可觀察到電漿的輝光。陰極表面只有一小塊區域有電漿的存在，該區域受到陽離子的轟擊從表面釋放出所謂的一次電子進入電漿後轟擊中性氣體使之游離成正離子以便維持電漿的存在，此過程反覆持續。

改質的第一步將奈米碳管(CNTs)平均放置於上述自製的圓形玻璃容器中，再放入電漿清洗機裡，再經由機械幫浦對腔體抽真空，等腔

體真空度達  $5 \times 10^{-3}$  torr 之後，把氫氣、氧氣和氮氣瓶開關開啟，調整氣體流量計，氫氣的流量設定為 21sccm，氧氣的流量設定為 12.5sccm，氮氣的流量設定為 13sccm，設定反應時間設定完成後，開啟氣體流量計的開關通入氣體，使腔體真空度維持於  $1 \times 10^{-1}$  每次製作樣品只通入一種氣體，開啟 RF 射頻磁控系統，設定瓦數，之後打開電漿啟動鈕，待反應時間結束後，破真空取出樣品隨即完成。

這次實驗所採用之參數為所通入之氣體分別為氫氣、氧氣、氮氣，瓦數分別為 10 瓦、20 瓦、30 瓦，反應時間分別為 5 分鐘、10 分鐘、15 分鐘，圖 3-10 為未處理之奈米碳管，圖 3-11 為氫氣、30 瓦、15 分鐘之奈米碳管，圖 3-12 為氧氣、30 瓦、15 分鐘之奈米碳管，圖 3-13 為氮氣、30 瓦、15 分鐘之奈米碳管。

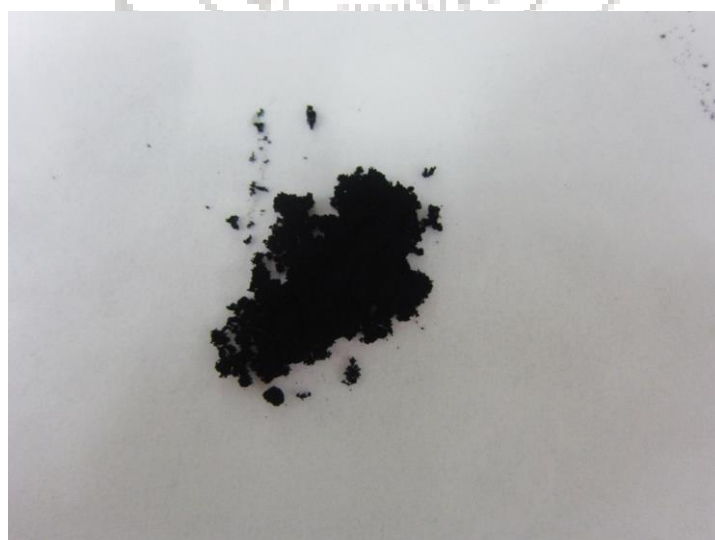


圖 3-10 未處理之奈米碳管



圖 3-11 氫氣、30 瓦、15 分鐘之奈米碳管



圖 3-12 氧氣、30 瓦、15 分鐘之奈米碳管



圖 3-13 氮氣、30 瓦、15 分鐘之奈米碳管

### 3.2.4 量測樣品製作

剛製作完之巴克紙，仍然會殘餘水分在其中，為避免水分影響樣品而造成量測誤差，因此放進烘箱，使用機械幫浦將烘箱抽真空到達 76cm-Hg，以避免多餘雜質在烘烤過程中影響到巴克紙，再開始加熱至 120<sup>0</sup>C 的溫度烘烤 1 小時。

烘乾完畢後，於同一張巴克紙(BP)，將第一個樣品裁切成長 1 公分、寬 1 公分的正方形如圖 3-14，此樣品用於低溫四點電阻量測，其電流-電壓曲線也使用同樣規格。

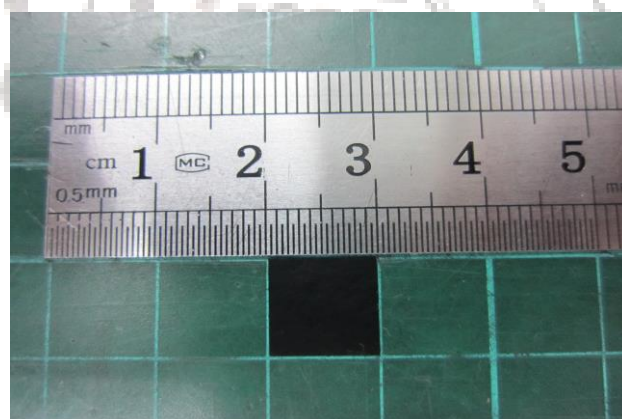


圖 3-14 低溫電性量測樣品

## 3.3 實驗儀器介紹

### 3.3.1 電漿清洗機

本實驗室之電漿屬於輝光放電，由射頻磁控系統供給電壓，是低壓放電，操作壓力一般都很低，其構造是在一腔體內置入兩平行的電極板，利用電子將中性原子和分子激發，當粒子由激態降回至基態時會



以光的形式釋出能量。每種氣體皆有其典型的輝光，因此實驗時若發現電漿顏色有誤，通常代表氣體種類有問題。



圖 3-15 本實驗室之電漿清洗機

### 3.3.2 低溫四點電性量測

電阻量測是電子材料檢測中最基本也是最重要的一種。從量到的電阻，我們可以進而推知材料的電阻係數。材料的電阻係數主要是從四點探針量得的電阻推知。利用四根探針，其中兩根提供電流通路而另兩根來量電壓。這種方法，我們稱為四點探針量測。當代入公式運算時，還需乘一修正因子來自樣品形狀的限制。

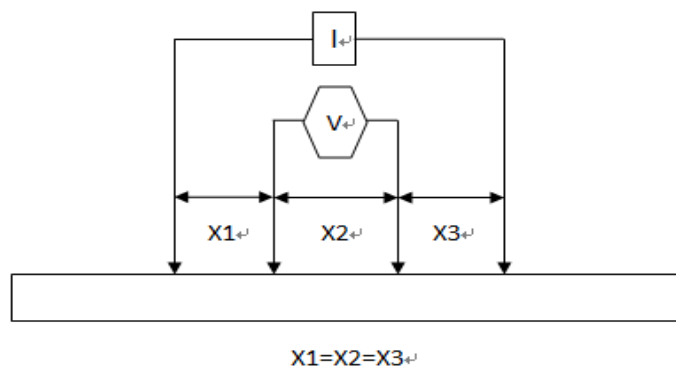


圖3-16低溫電性量測示意圖





圖 3-17 本實驗室之低溫電性量測

### 3.3.3 霍爾量測

導體中導入電流，將導體置於外加磁場中量測其霍爾電壓來判斷傳導載子的極性與濃度，稱為霍爾效應。此方式被利用於半導體中參雜載子性質與濃度的量測上。寬度為  $d$  的導體載有  $X+$  方向的電流，若此導體中的傳導載子為電子，其漂移方向  $X$  與與電流方向相反，此時於導體上加入一方向磁場，傳導電子因受磁力作用向導體上方堆積，電子並不會無限的向上方堆積，因為在導體上方因電子的堆積產生較低的電位，進而生成一個  $Y-$  方向的電場，此電場隊傳導電子產生向導體下方的拉力當磁場與電場作用力平衡時，導體中的傳導電子不再向上堆積，感應的電場也不再增加，此時  $Y$  方向不會有靜電流產生。反之，當導體內的傳導載子為電洞，其漂移方向為  $X+$ ，傳導電洞因受磁力作用向導體上方，電洞將向導體上方堆積電洞並不會無限的向

上方堆積，因為在導體上方因電洞的堆積產生較高的電位，進而生成一個  $Y+$  方向的電場，此電場對傳導電洞產生向導體下方的拉力。

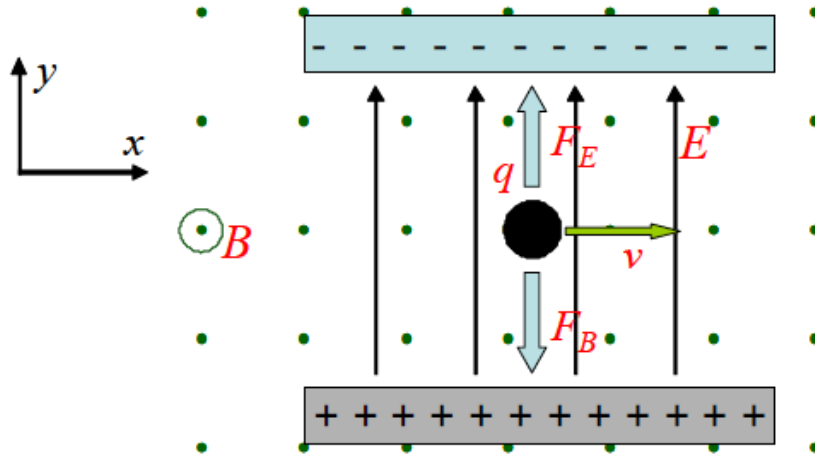


圖 3-18 霍爾效應示意圖

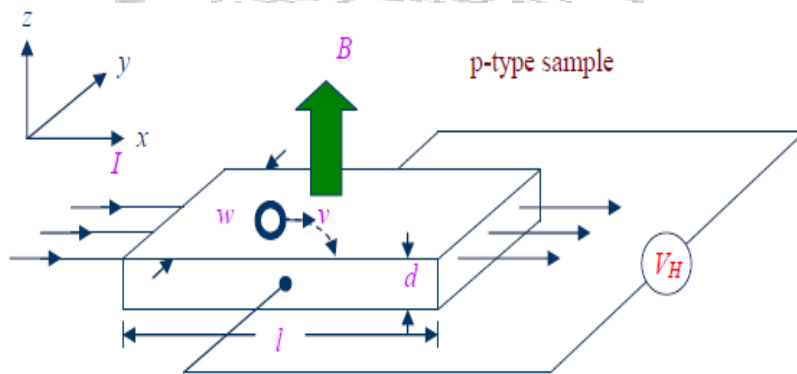


圖 3-19 霍爾量測示意圖



圖 3-20 本實驗室之霍爾量測

### 3.3.4 FE-SEM 與 EDS

使用之儀器為逢甲大學貴儀中心掃描式電子顯微鏡(FE-SEM)，其成像原理是利用一束具有 5~30 kV 之電子束掃描試片的表面，接收表面產生之訊號如二次電子、背向反射電子、吸收電子、X 射線來顯現試片圖形之影像，其場景深對於物體表面之三度空間微細結構提供了真實及方便的觀察。於 SEM 上附加一組能量分散光譜儀(EDS)，可偵測電子打到樣品而產生的特性 X 光，來獲得區域的元素成份分析。



圖 3-21 逢甲大學共儀中心之掃描式電子顯微鏡

### 3.3.5 拉曼光譜儀

光照到物質上會發生彈性散射和非彈性散射，彈性散射的散射光式與激發光波長相同的成分，非彈性散射的散射光有比激發光波長長的短的成分，稱為拉曼效應。當波長比試樣

粒徑小多的單色光照射樣品，大部分的光會按原來方向透射而一小部分則按不同的角度散射開來，產生散射光。在垂直方向觀察時，有與原入射光有相同頻率的瑞利散射外，還有一系列對稱分布的極弱與入射光頻率發生位移的拉曼譜線以觀察拉曼譜線來判斷其特性。

拉曼光譜儀具有非破壞性、操作迅速、解析強、待測樣品無須處理且不受大小限制之優點，因而廣泛運用，尤其是探討原子與分子振動模式，光譜可和分子相對應，有專一性，量測機制是利用光散射現象來測定分子振動的光譜學，當光束照射到一個樣品時，光子會與分子碰撞，動量會有改變，而能量也會交換，動量改變了光子進行的方向，向四面八方散射，能量交換改變光子的能量，造成頻率升高或降低，此為拉曼散射。此本實驗之拉曼光譜儀使用雷射源為氬氙雷射，紅光波長:633nm，空間解析:400nm(當物鏡之 NA 為 0.7)，波長解析:0.025nm(當光柵為 2400 線/mm)，光譜範圍:390-800nm。

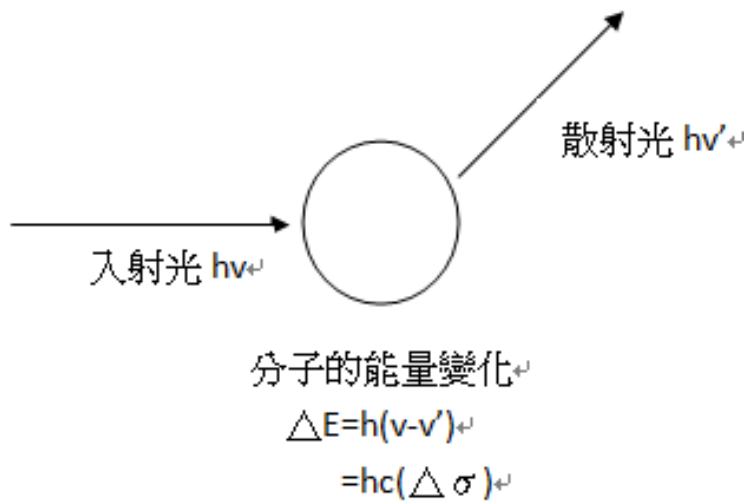


圖 3-22 拉曼散射機制

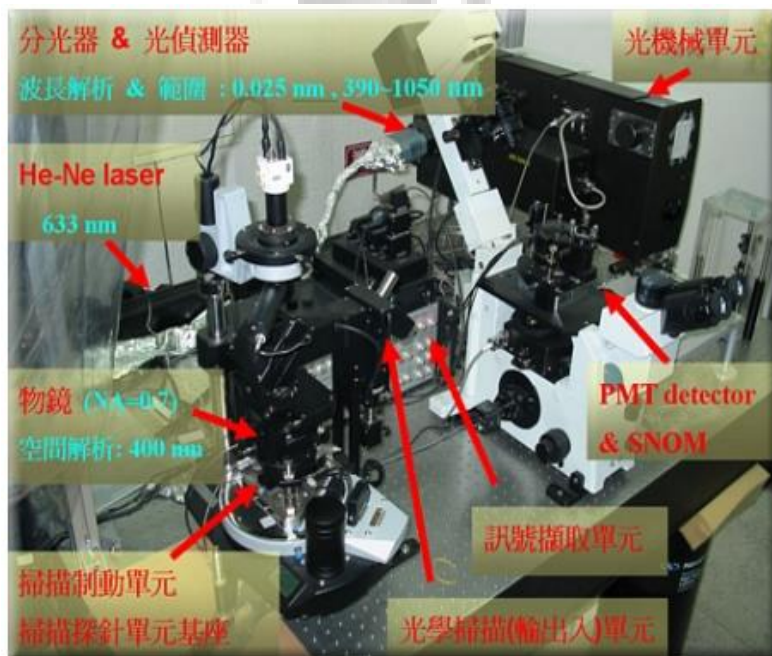


圖 3-23 東海大學貴重儀器中心之拉曼光譜儀

### 3.3.6 傅立葉轉換紅外光譜儀

紅外光譜術適合連續性量測的最佳分析技術，當紅外光的頻率與分子的振動或轉動頻率相同時，分子將會吸收紅外光進而改變電子雲的分佈狀態，由於原子周圍電子分佈之改變，而產生分子偶極距的變化其電荷密度之大小與二個電荷中心之距離皆會影響偶極距的變化。藉



由分子偶極距的改變使得分子的鍵結與相對位置會改變，將其吸收光的相對強度對紅外光的波長所得的圖，即為紅外光譜。紅外光譜可鑑定出分子鍵結類別，但不同的原子與分子，其振動之模式也不同，而不同模式有疊加或耦合的情況。分子的振動模式主要分為伸縮型振動和彎曲型振動。其中伸縮型振動可分為：對稱型與非對稱型振動；彎曲型振動主要分為在同一平面與非同一平面上振動，其搖擺與剪式振動為在同一平面上振動，而擺動與扭動振動為非同一平面上振動伸縮型振動不牽涉鍵角的改變。



圖 3-24 東海大學貴重儀器中心之遠紅外光近紅外線光譜儀

	X 光	紫外光	紫光	綠光	黃光	紅光	紅外光
$\lambda(\text{nm})$	0.1	200	400	500	560	750	2000
$\nu(\text{Hz})$	$10^{19}$	$10^{15}$					$10^{14}$
$E(\text{kcal/mol})$		143	71.5			38	14.3

圖 3-25 電磁波參數



## 第四章 實驗結果與討論

### 4.1 SEM 與 EDS 分析

本實驗藉由SEM與EDS分析經由電漿改質前與後之奈米碳管(CNTs)之形貌比較，由SEM圖4-1(a)~(c)中可觀察到CNTs因凡德瓦力交互纏繞在一起，其不同團所構成之數量也隨之不同，其奈米碳管之排序方式也是隨機，因此出現的大小不一之孔隙，其孔隙也是隨機分佈之，這樣種種因素會導致奈米碳管之特性表現，而奈米碳管之EDS分析，C是本身的碳含量相當多，Fe是生長時所需催化劑之殘留，未完全去除，從下列圖表當中，得知奈米碳管經電漿處理後與趨勢變化有顯著的表現，通入氣體之不同其結果，碳管結構有被破壞，在SEM下觀察到之奈米碳管表面型態，其實質的差異為奈米碳管表面之非晶質碳及雜質成份，從EDS可看出，其Fe有明顯之下降趨勢，因電漿中會有離子產生物理撞擊及化學反應而帶走雜質，故經電漿處理後整體變的較為潔淨，結構也較未電漿處理前完整，而雜質成分也因電漿處理後而大大降低其含量，圖4-2至圖4-4是經氫氣電漿處理過後之SEM圖與EDS圖，氫氣是惰性氣體不會與其他元素結合，故經過氫氣電漿改質後的奈米碳管，表面重整形狀發生變化，出現較多懸鍵，表面碳原子被隨機踢開，致使管壁上形成五邊形，七邊形不規則變化形成局部收縮。



圖4-5至圖4-7是經氧氣電漿處理過後之SEM圖與EDS圖，此外含氧量也上升，推測因離子打斷鍵結產生懸鍵，致使奈米碳管會吸收自由基使自由基與奈米碳管表面發生鍵結，導致其百分比上升，圖4-8至圖4-10是經氮氣電漿處理過後之SEM圖與EDS圖，而之所以EDS中無氮之元素，推測為儀器本身對於輕元素偵測效果較弱之緣故。

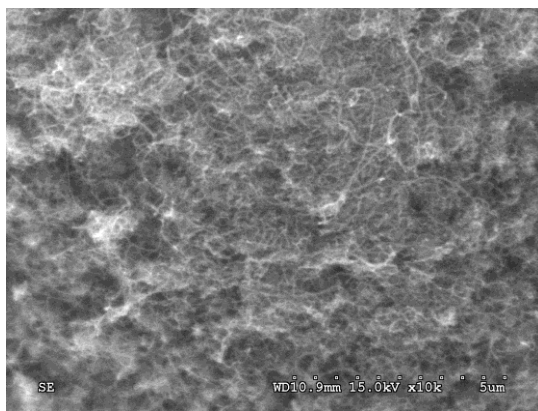


圖 4-1(a)未改質 CNTs10000 倍

放大 SEM

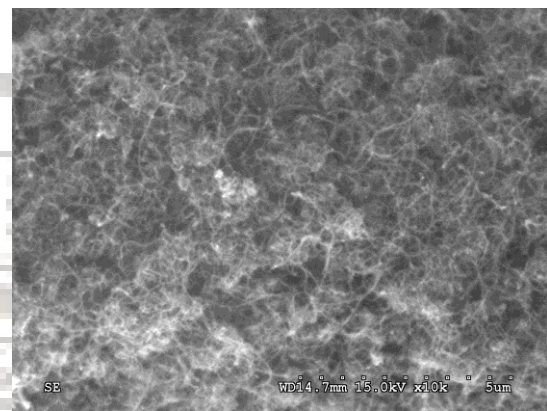


圖 4-2(a)氮氣電漿 5 分鐘

30W 10000 倍放大 SEM

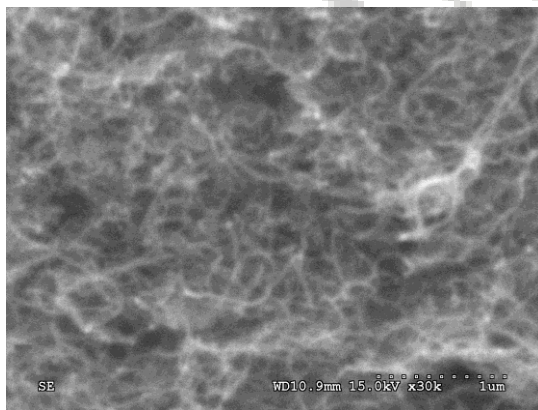


圖 4-1(b)未改質 CNTs30000 倍

放大 SEM

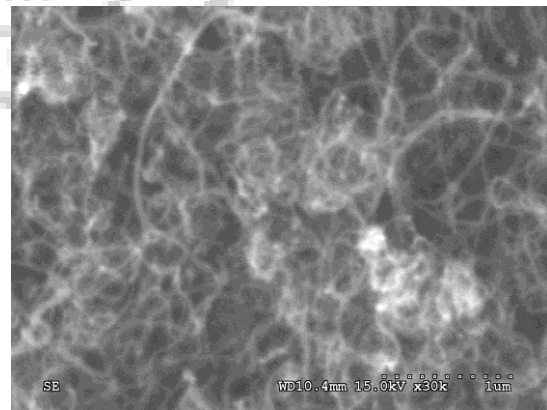


圖 4-2(b)氮氣電漿 5 分鐘

30W 30000 倍放大 SEM

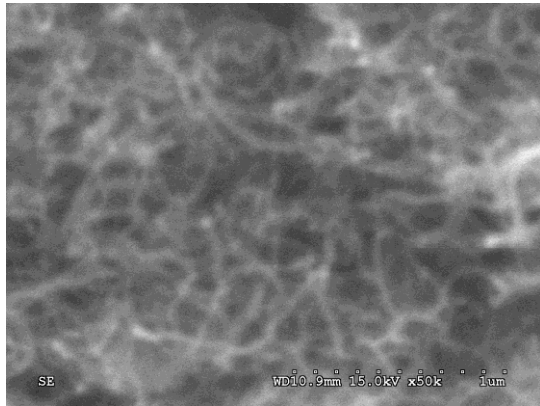


圖 4-1(c)未改質 CNTs50000 倍  
放大 SEM

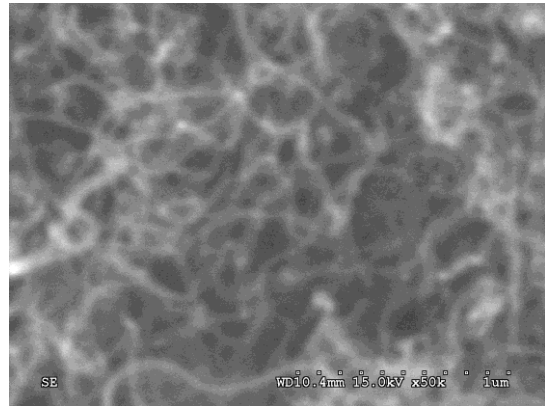


圖 4-2(c)氫氣電漿 5 分鐘  
30W 50000 倍放大 SEM

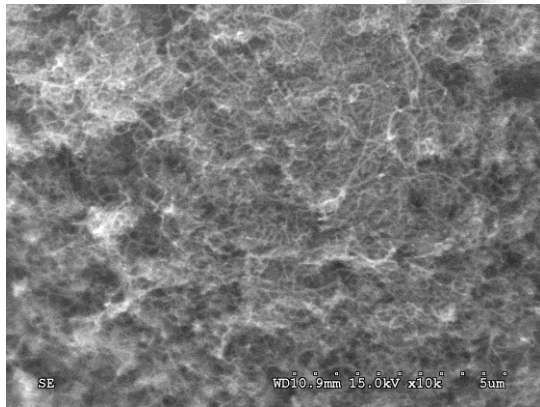


圖 4-1(a)未改質 CNTs10000 倍  
放大 SEM

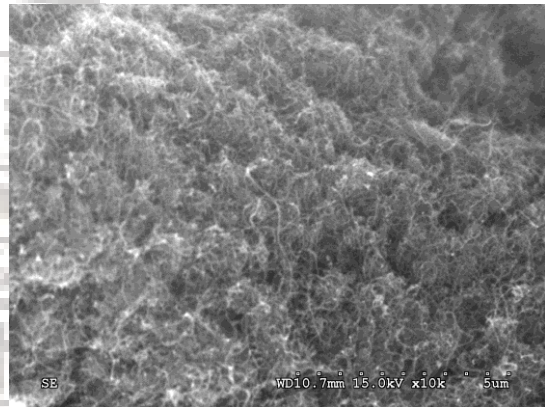


圖 4-3(a)氫氣電漿 10 分鐘  
30W 10000 倍放大 SEM

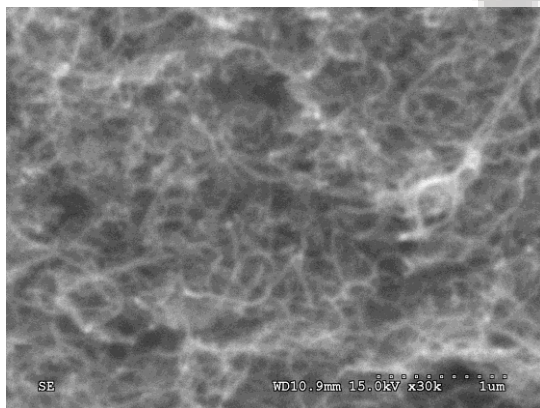


圖 4-1(b)未改質 CNTs30000 倍  
放大 SEM

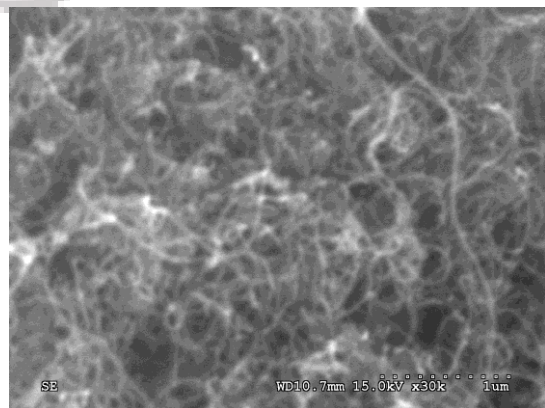


圖 4-3(b)氫氣電漿 10 分鐘  
30W 30000 倍放大 SEM



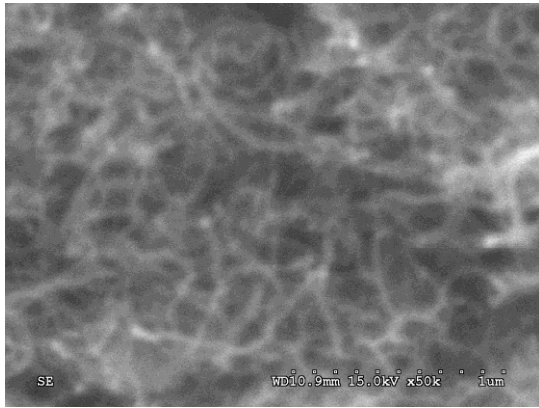


圖 4-1(c)未改質 CNTs50000 倍  
放大 SEM

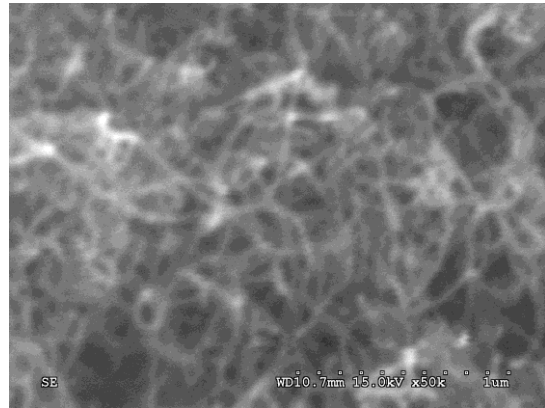


圖 4-3(c)氬氣電漿 10 分鐘  
30W 50000 倍放大 SEM

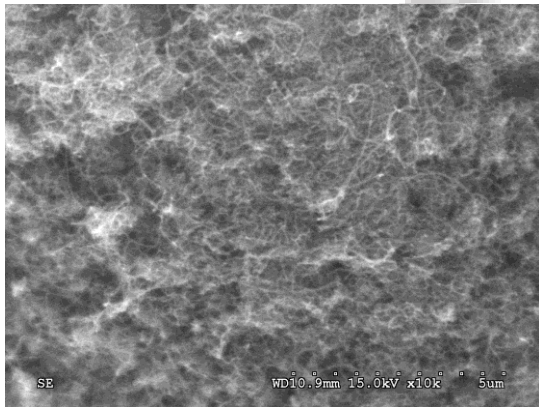


圖 4-1(a)未改質 CNTs10000 倍  
放大 SEM

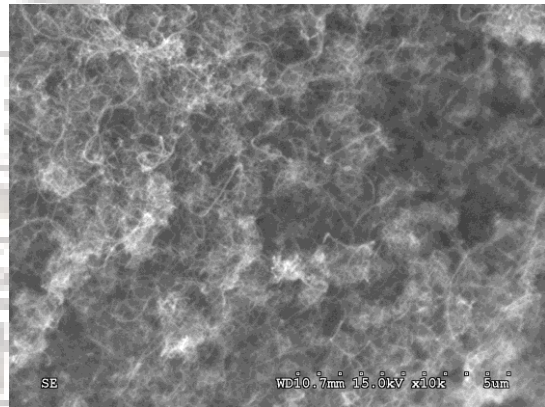


圖 4-4(a)氬氣電漿 15 分鐘  
30W 10000 倍放大 SEM

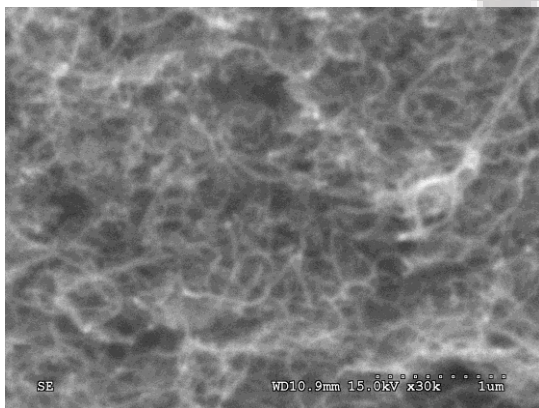


圖 4-1(b)未改質 CNTs30000 倍  
放大 SEM

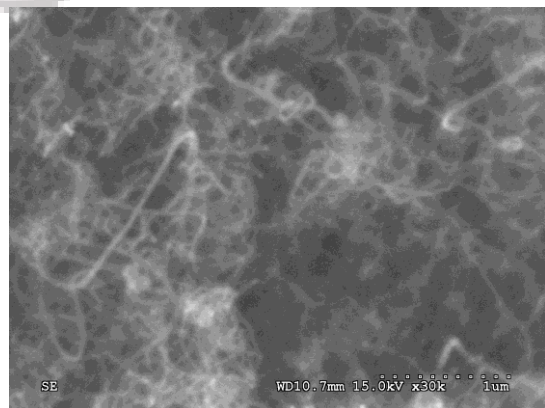


圖 4-4(b)氬氣電漿 15 分鐘  
30W 30000 倍放大 SEM

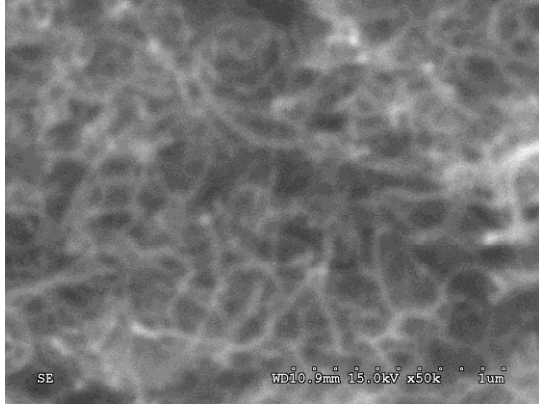


圖 4-1(c)未改質 CNTs50000 倍  
放大 SEM

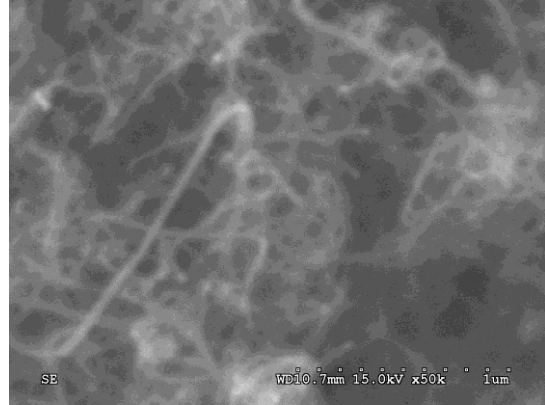


圖 4-4(c)氬氣電漿 15 分鐘  
30W 50000 倍放大 SEM

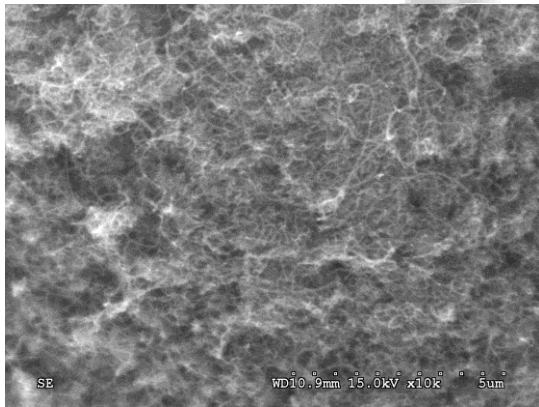


圖 4-1(a)未改質 CNTs10000 倍  
放大 SEM

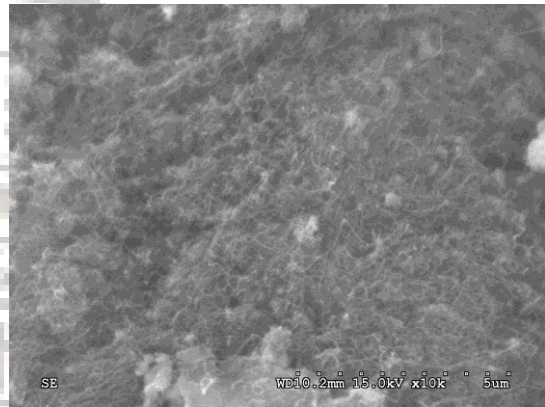


圖 4-5(a)氧氣電漿 5 分鐘  
30W 10000 倍放大 SEM

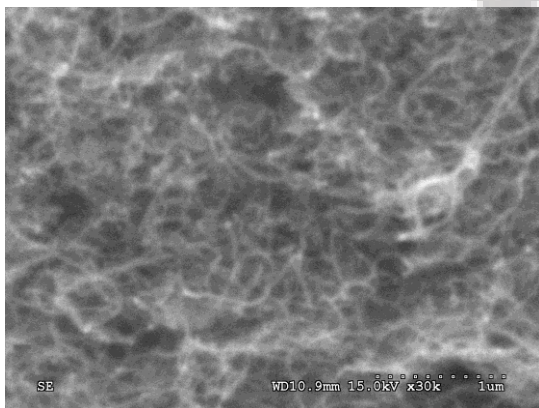


圖 4-1(b)未改質 CNTs30000 倍  
放大 SEM

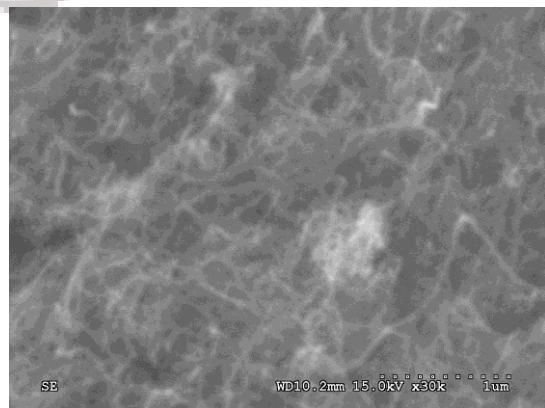


圖 4-5(b)氧氣電漿 5 分鐘  
30W 30000 倍放大 SEM



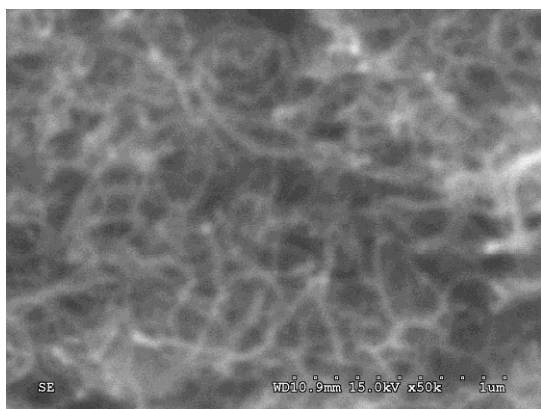


圖 4-1(c)未改質 CNTs50000 倍  
放大 SEM

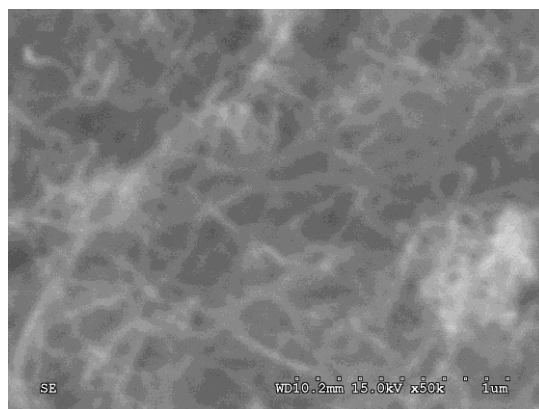


圖 4-5(c)氧氣電漿 5 分鐘  
30W 50000 倍放大 SEM

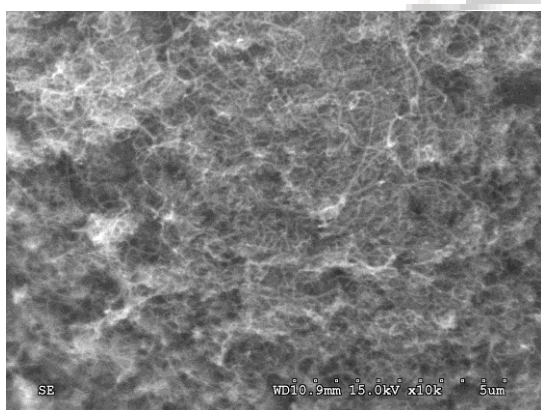


圖 4-1(a)未改質 CNTs10000 倍  
放大 SEM

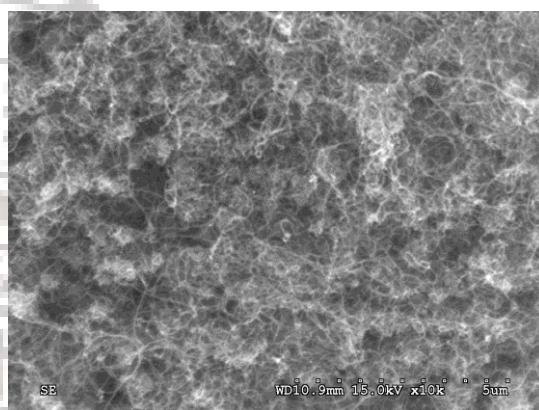


圖 4-6(a)氧氣電漿 10 分鐘  
30W 10000 倍放大 SEM

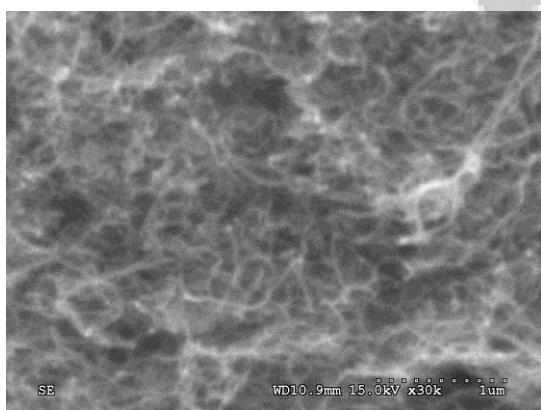


圖 4-1(b)未改質 CNTs30000 倍  
放大 SEM

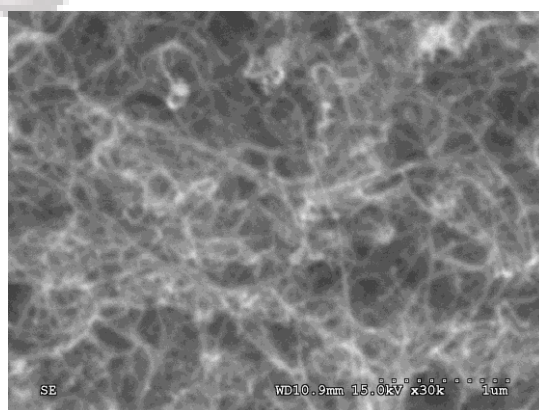


圖 4-6(b)氧氣電漿 10 分鐘  
30W 30000 倍放大 SEM

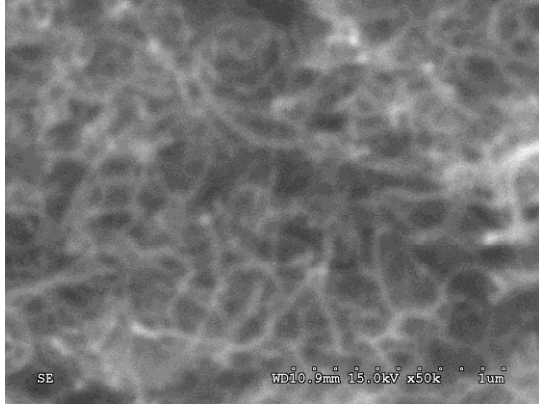


圖 4-1(c)未改質 CNTs50000 倍  
放大 SEM

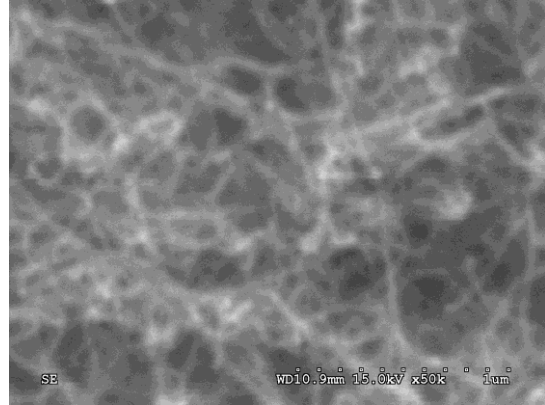


圖 4-6(c)氧氣電漿 10 分鐘  
30W 50000 倍放大 SEM

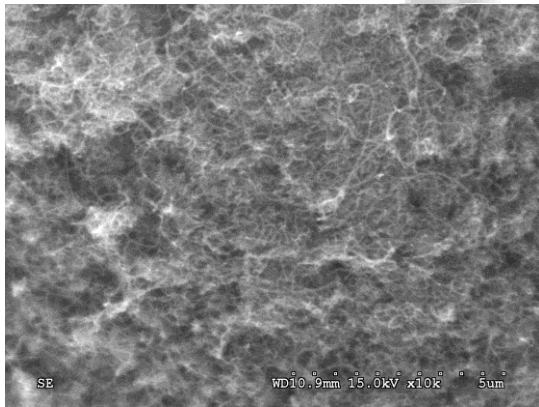


圖 4-1(a)未改質 CNTs10000 倍  
放大 SEM

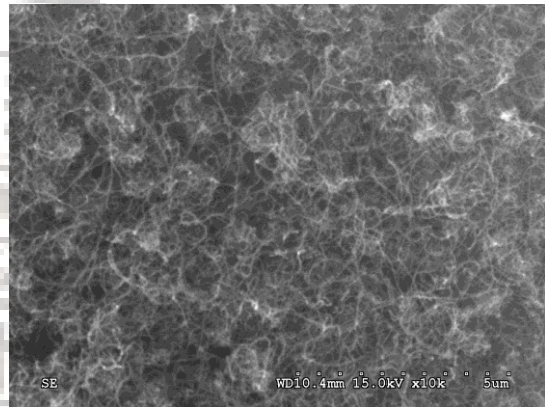


圖 4-7(a)氧氣電漿 15 分鐘  
30W 10000 倍放大 SEM

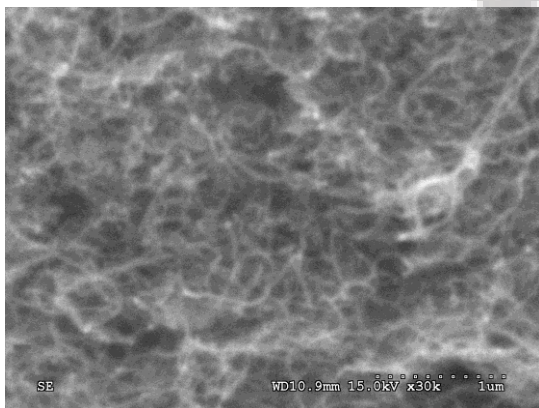


圖 4-1(b)未改質 CNTs30000 倍  
放大 SEM

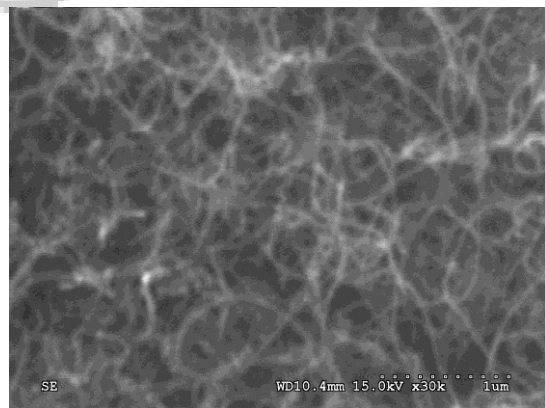


圖 4-7(b)氧氣電漿 15 分鐘  
30W 30000 倍放大 SEM



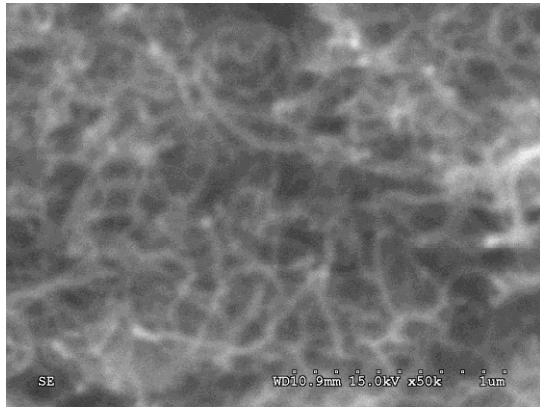


圖 4-1(c)未改質 CNTs50000 倍  
放大 SEM

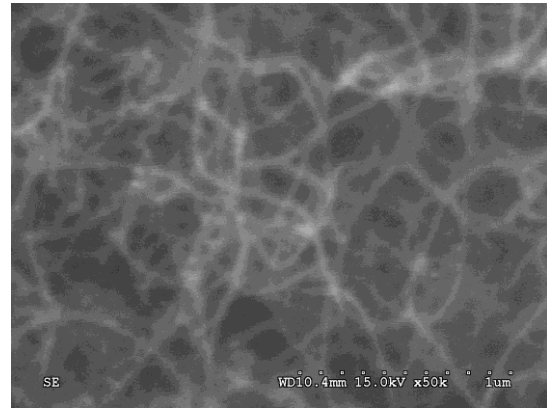


圖 4-7(c)氧氣電漿 15 分鐘  
30W 50000 倍放大 SEM

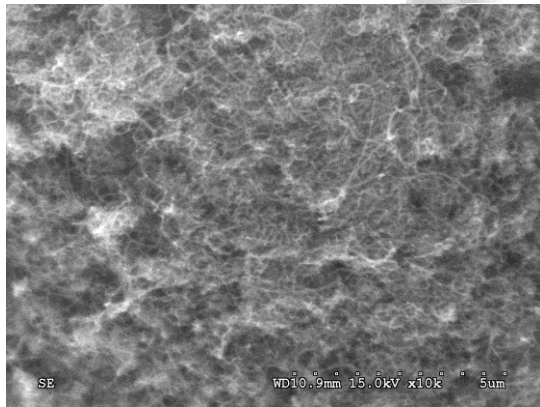


圖 4-1(a)未改質 CNTs10000 倍  
放大 SEM

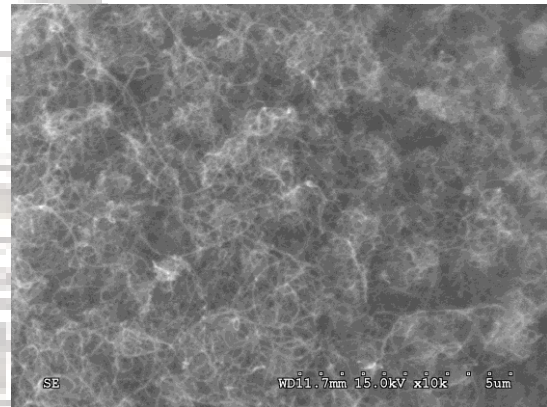


圖 4-8(a)氮氣電漿 5 分鐘  
30W 10000 倍放大 SEM

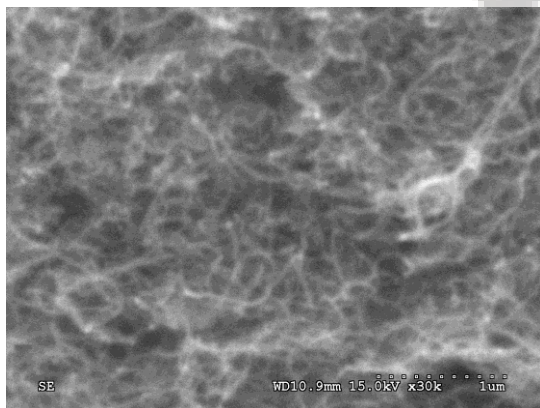


圖 4-1(b)未改質 CNTs30000 倍  
放大 SEM

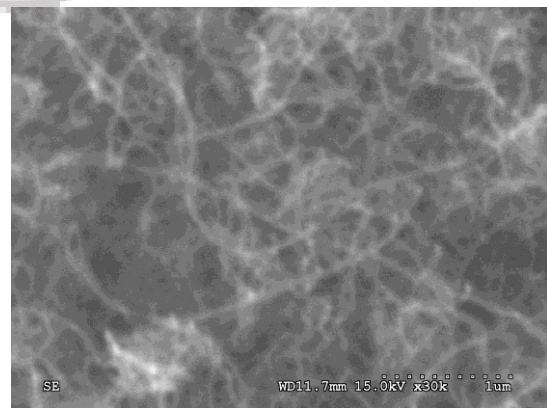


圖 4-8(b)氮氣電漿 5 分鐘  
30W 30000 倍放大 SEM

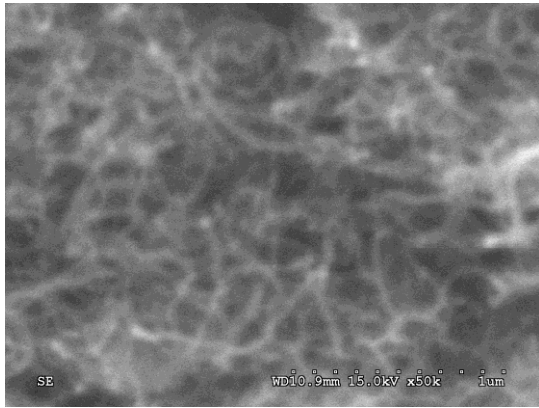


圖 4-1(c)未改質 CNTs50000 倍  
放大 SEM

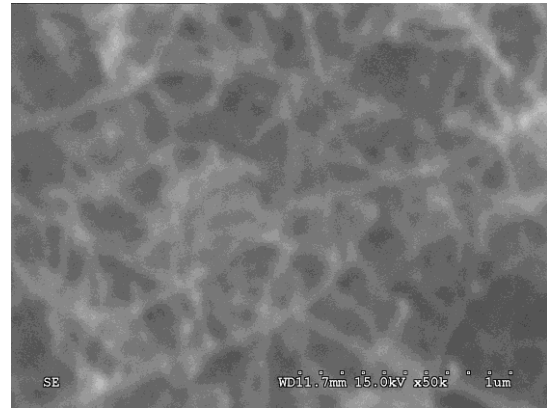


圖 4-8(c)氮氣電漿 5 分鐘  
30W 50000 倍放大 SEM

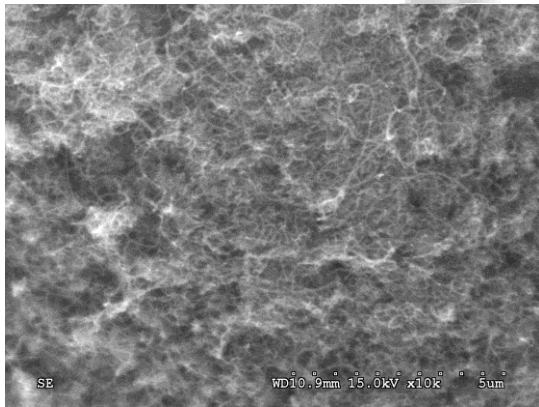


圖 4-1(a)未改質 CNTs10000 倍  
放大 SEM

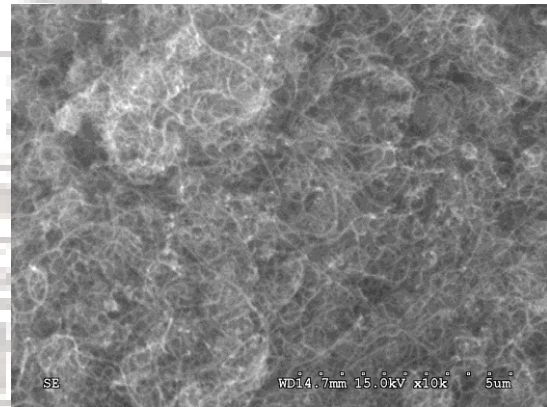


圖 4-9(a)氮氣電漿 10 分鐘  
30W 10000 倍放大 SEM

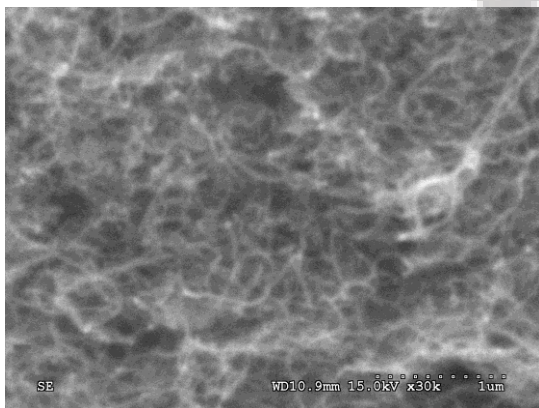


圖 4-1(b)未改質 CNTs30000 倍  
放大 SEM

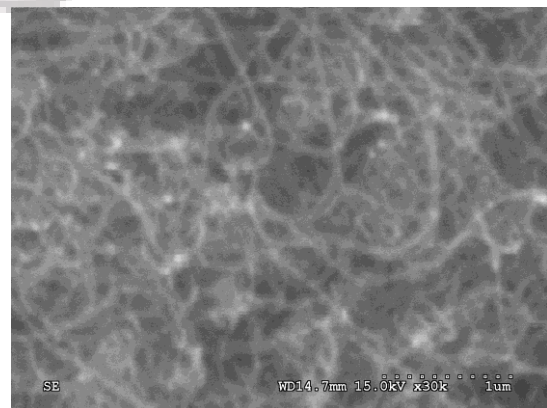


圖 4-9(b)氮氣電漿 10 分鐘  
30W 30000 倍放大 SEM



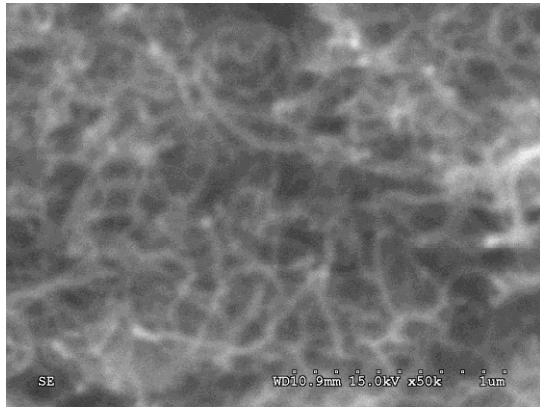


圖 4-1(c)未改質 CNTs50000 倍  
放大 SEM

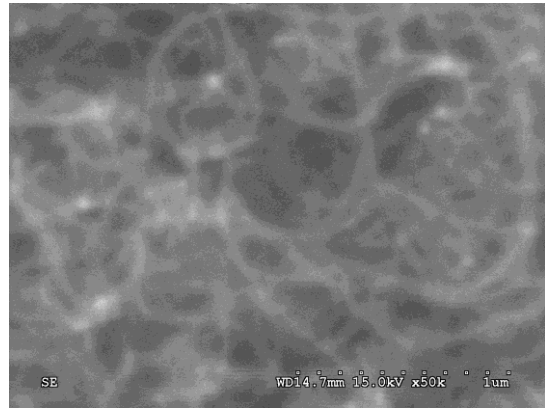


圖 4-9(c)氮氣電漿 10 分鐘  
30W 50000 倍放大 SEM

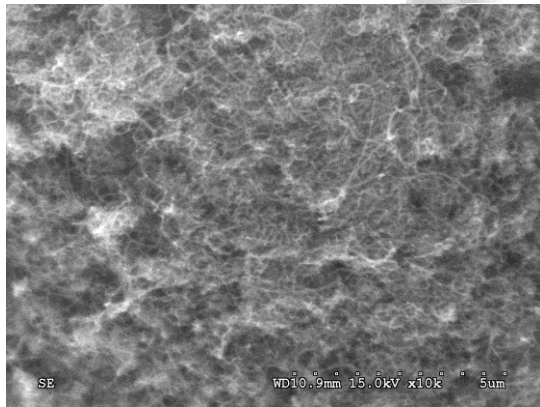


圖 4-1(a)未改質 CNTs10000 倍  
放大 SEM

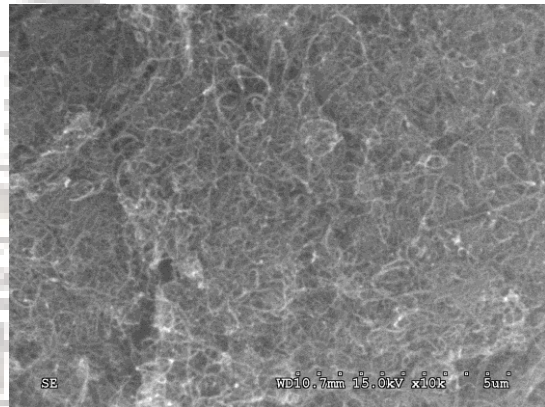


圖 4-10(a)氮氣電漿 15 分鐘  
30W 10000 倍放大 SEM

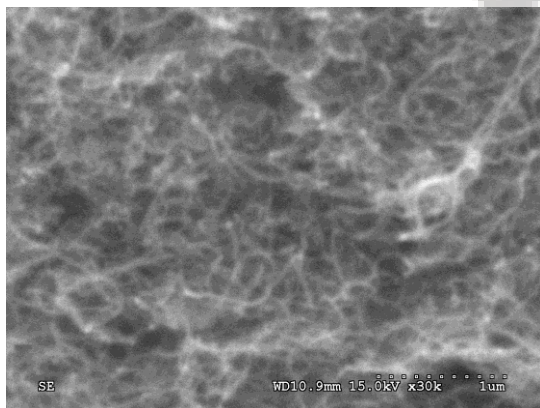


圖 4-1(b)未改質 CNTs30000 倍  
放大 SEM

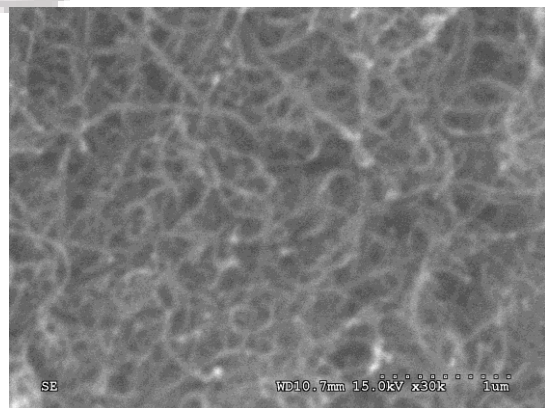


圖 4-10(b)氮氣電漿 15 分鐘  
30W 30000 倍放大 SEM

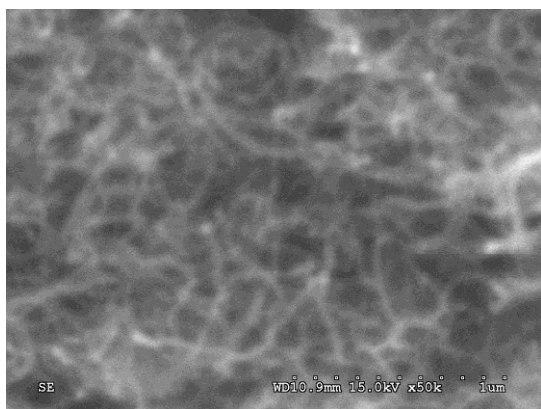


圖 4-1(c)未改質 CNTs 50000 倍

放大 SEM

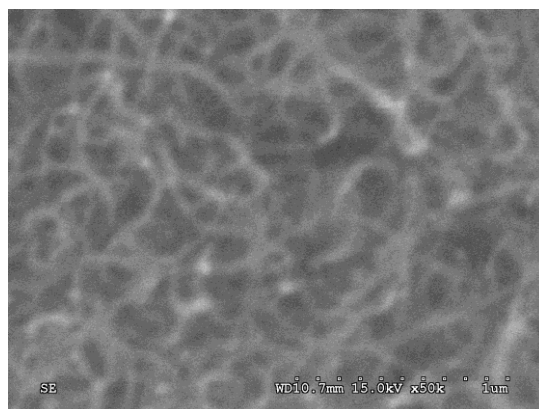


圖 4-10(c)氮氣電漿 15 分鐘

30W 50000 倍放大 SEM

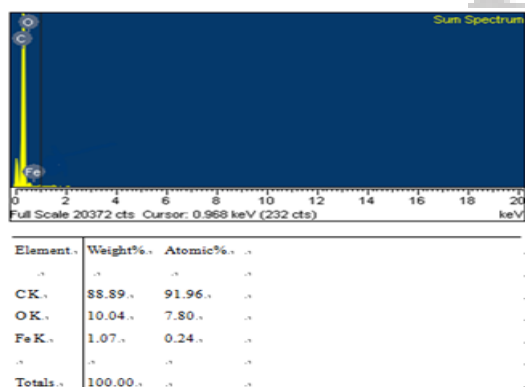


圖 4-11(a)氮氣電漿 5 分鐘 30W

EDS 成份

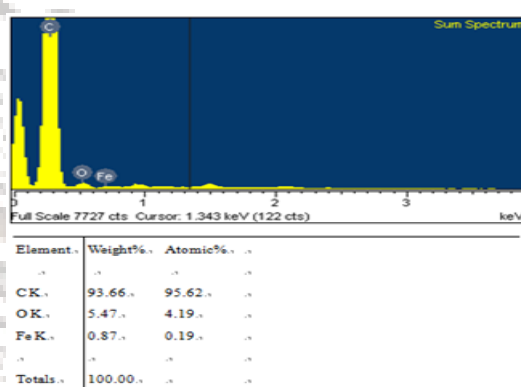


圖 4-12(a)氧氣電漿 5 分鐘 30W

EDS 成份

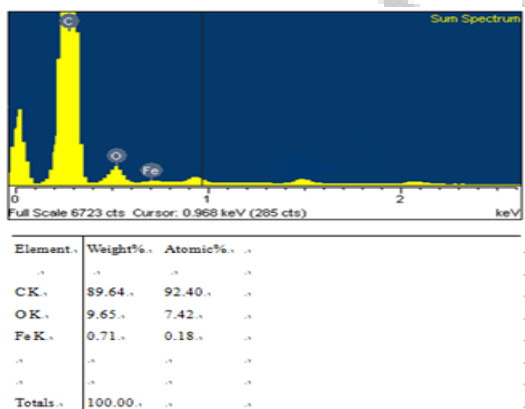


圖 4-11(b)氮氣電漿 10 分鐘 30W

EDS 成份

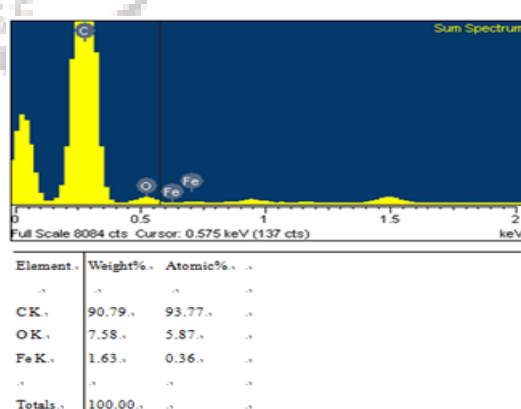


圖 4-12(b)氧氣電漿 10 分鐘 30W

EDS 成份

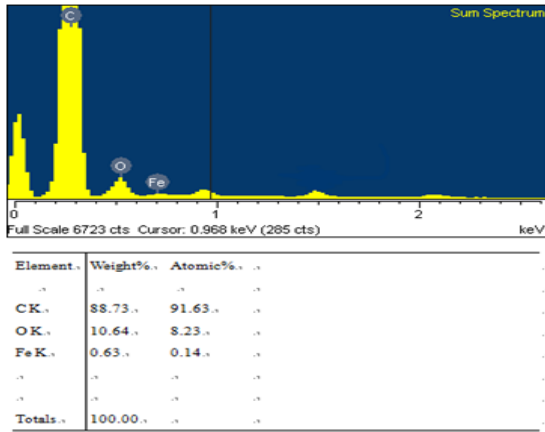


圖 4-11(c) 氮氣電漿 15 分鐘 30W

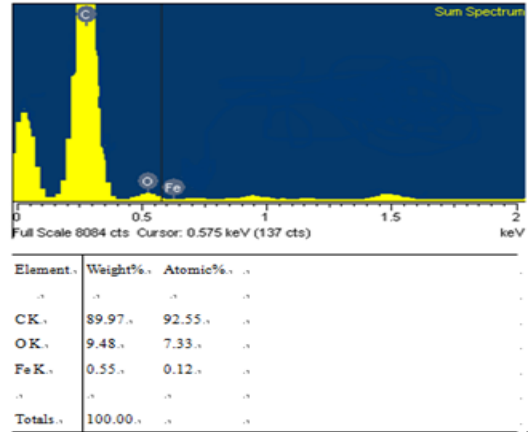


圖 4-12(c) 氧氣電漿 15 分鐘 30W

EDS 成份

EDS 成份

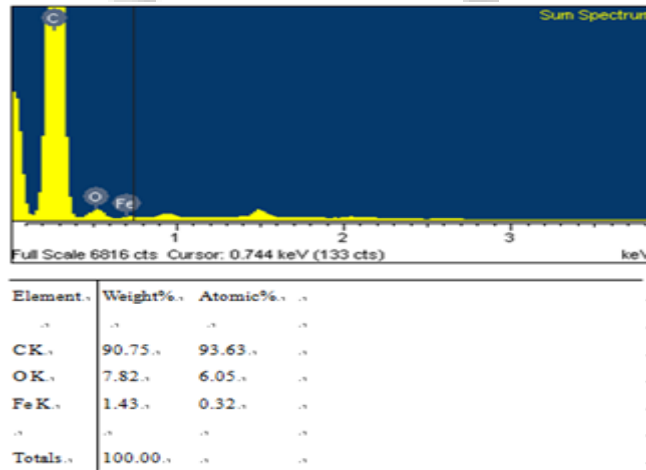


圖 4-13(a) 氮氣電漿 5 分鐘 30W EDS 成份

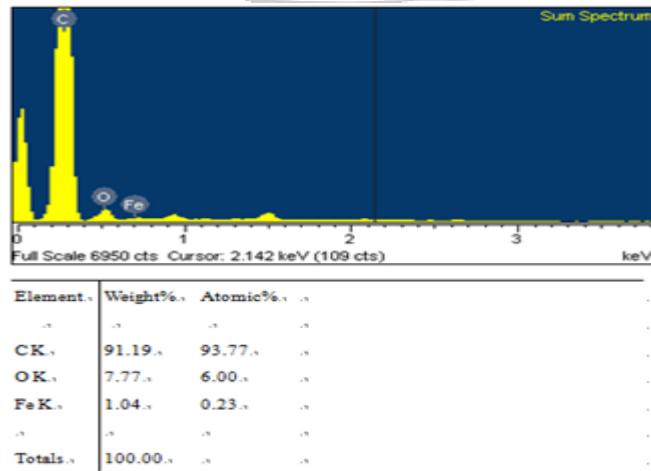


圖 4-13(b) 氮氣電漿 10 分鐘 30W EDS 成份

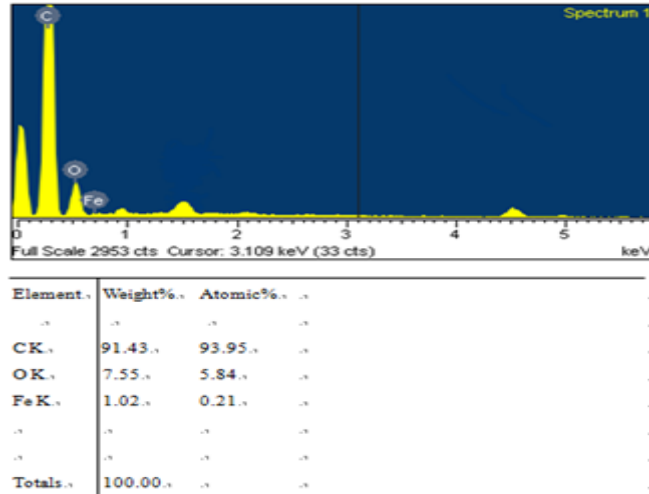


圖 4-13(c) 氮氣電漿 15 分鐘 30W EDS 成份

## 4.2 低溫電性量測分析

一般而言，導體會隨溫度下降而電阻漸減，此現象為正溫度係數，而半導體則隨著溫度上升而電阻漸增，此現象為負溫度係數，半導體的遷移率主要是因為載子傳輸機制不同，由於半導體晶格結構良好，原子間長程有序堆積並且緊密靠近形成能帶，使得遷移率較高，相較於奈米碳管，碳和碳之間以  $sp^2$  軌域形成鍵結混有  $sp^3$ ，碳和碳之間的  $\sigma$  鍵由 s 軌域組成， $\pi$  鍵是由 p 軌域組成，當  $\pi$  鍵重疊時形成電子雲，電子就能利用電子雲的重疊而移動，而未經改質之奈米碳管所組成的巴克紙，以 100% 多壁奈米碳管組成，其大部分會呈偏半導體之性質。

將未經過電漿改質之奈米碳管所組成的巴克紙進行低溫電性量測其真空度在  $5 \times 10^{-5}$  torr 下，量測絕對溫度 40K 至 300K 之間的電阻率從下列圖表中顯示電阻率會隨著溫度的變化產生不一樣之趨勢，在絕對溫度 300K 時電阻率為 0.061ohm-cm，而當溫度下降至 40K 時電阻

率為 0.068 ohm-cm，圖 4-14 至圖 4-16 是經過氬氣電漿改質奈米碳管所組成之巴克紙，在短時間下，其效果為將奈米碳管表面之非結質碳與雜質去除，清潔效果隨著時間而增長，致使奈米碳管之  $\pi$  電子跳躍得更順利，電阻因而下降在長時間下，電機之物理轟擊會使表面產生凹凸不平之缺陷，發生史東-威爾斯形變，化學反應會帶走表面之碳原子，種種影響下，造成反效果，致使電阻隨著時間上升。

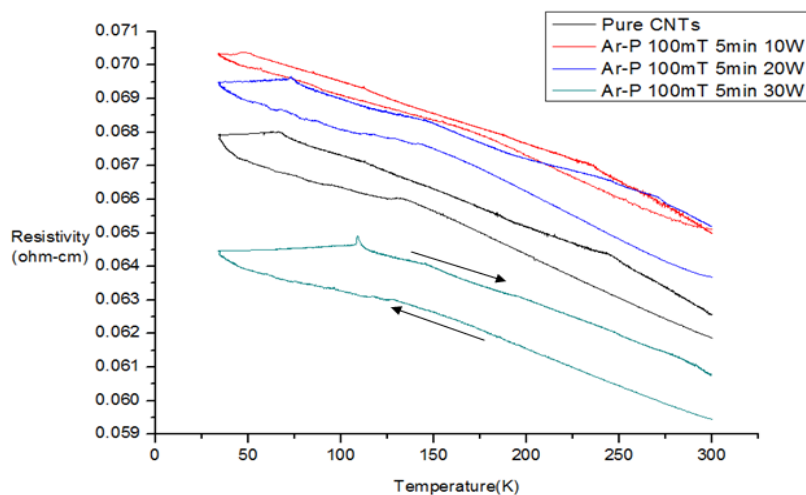


圖 4-14 氬氣電漿之 5 分鐘低溫電性量測

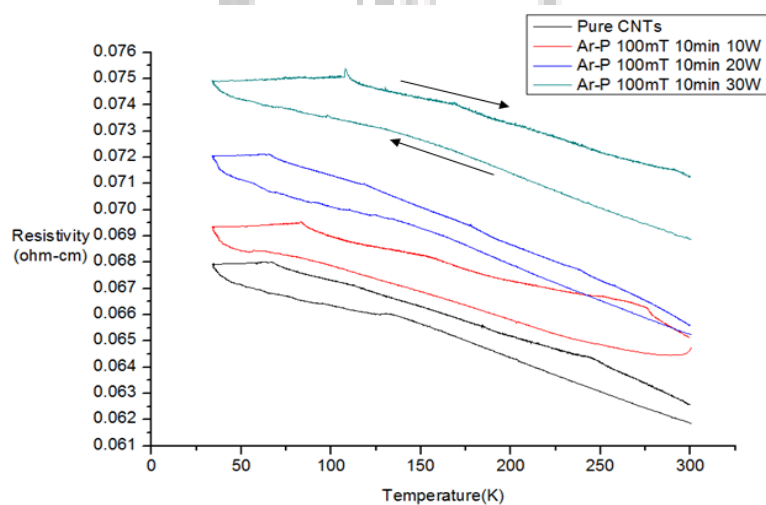


圖 4-15 氬氣之電漿 10 分鐘低溫電性量測



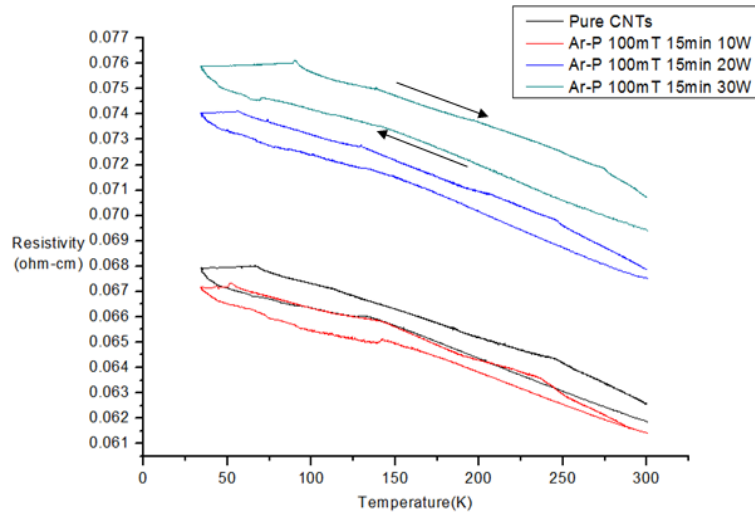


圖 4-16 氬氣電漿之 15 分鐘低溫電性量測

圖 4-17 至圖 4-19 是在經過氧氣電漿改質奈米碳管所組成之巴克紙所進行的低溫電性量測，明顯看到隨著時間其電阻漸漸增加，最後趨於飽和，推測為碳管會吸收電漿中的氧原子自由基造成在表面形成 C-O 鍵結，因氧原子高電負度(3.44)，因原子與強電負度性原子結合，會造成自身電子雲密度下降，因而造成奈米碳管的  $\pi$  電子，較難遷移，故電阻明顯上升。

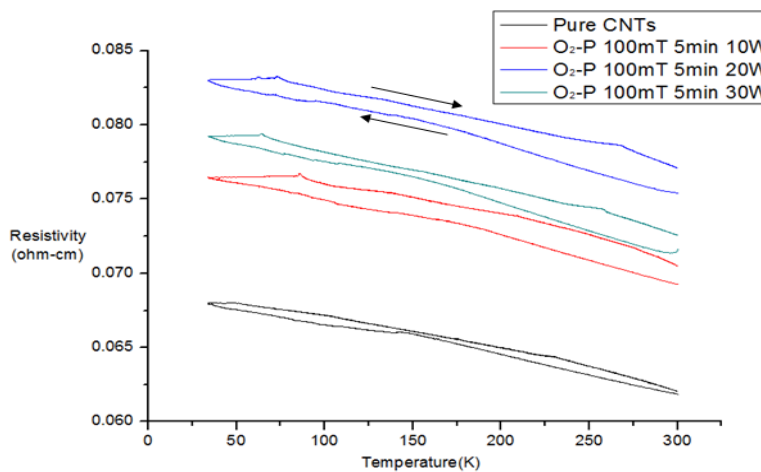


圖 4-17 氧氣電漿之 5 分鐘低溫電性量測

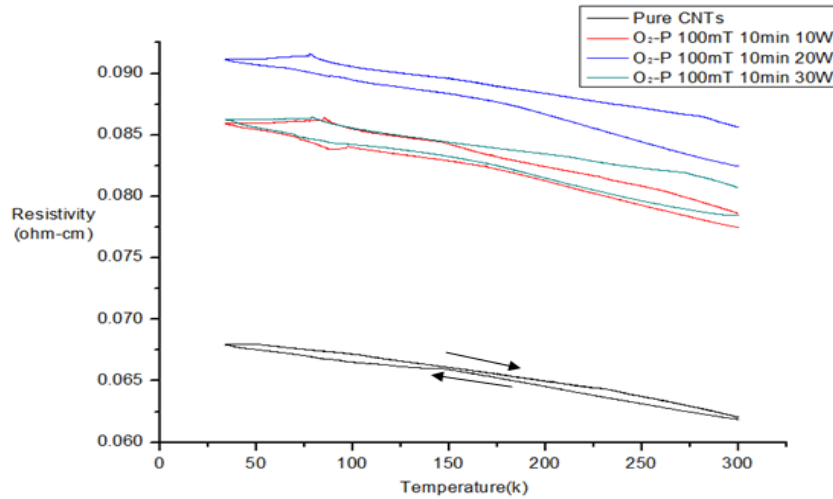


圖 4-18 氧氣電漿之 10 分鐘低溫電性量測

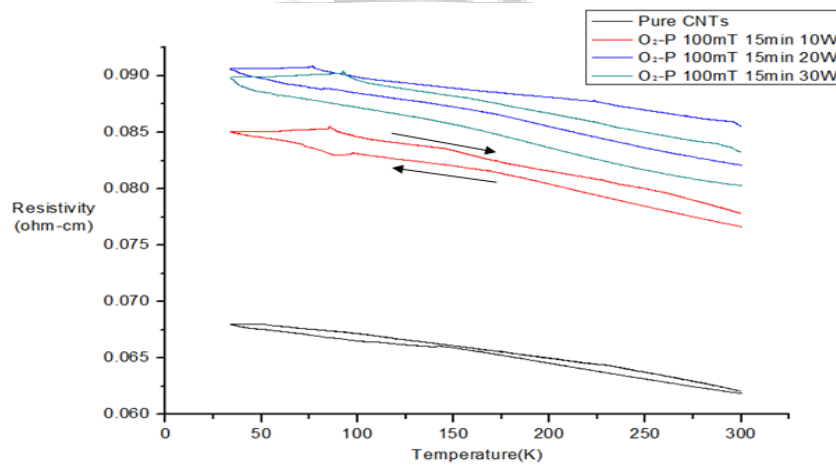


圖 4-19 氧氣電漿之 15 分鐘低溫電性量測

圖 4-20 至圖 4-22 是在經過氮氣電漿改質奈米碳管所組成之巴克紙所進行的低溫電性量測，明顯看到隨著時間其電阻漸漸增加，最後同樣趨於飽和，推測為碳管會吸收電漿中的氮原子自由基造成在表面形成 C-O 鍵結，因氮原子高電負度(3.04)，因原子與強電負度性原子結合，會造成自身電子雲密度下降，因而造成奈米碳管的  $\pi$  電子，較難遷移，故電阻明顯上升。但其效果較弱於氧之鍵結。

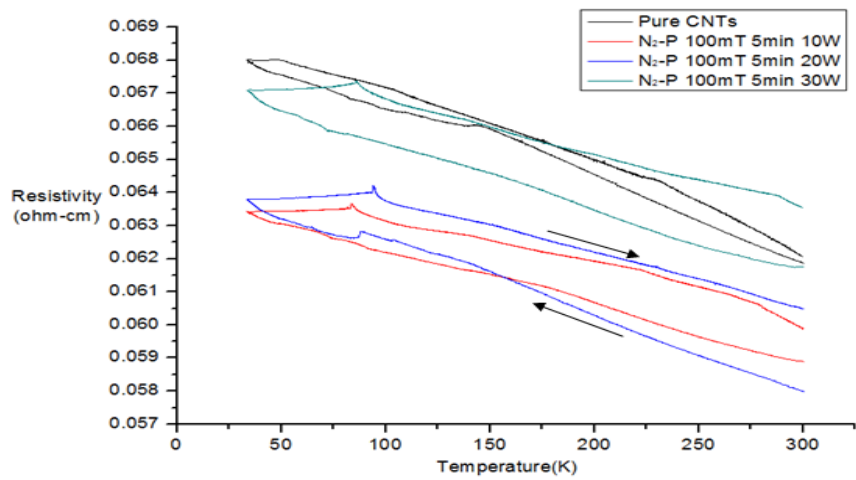


圖 4-20 氮氣電漿之 5 分鐘低溫電性量測

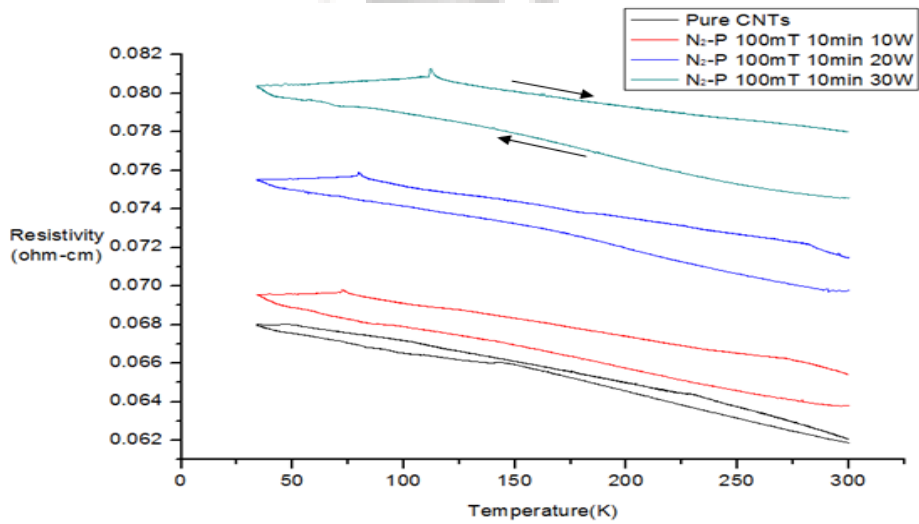


圖 4-21 氮氣電漿之 10 分鐘低溫電性量測

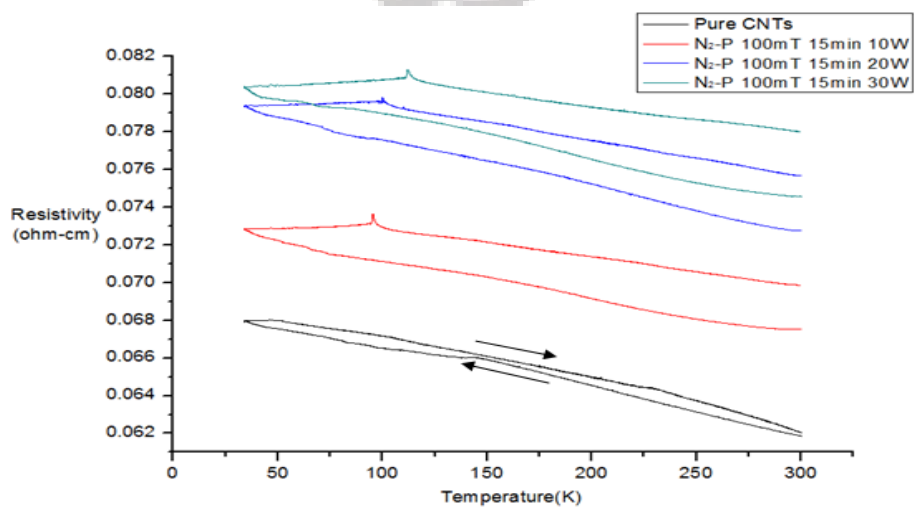


圖 4-22 氮氣電漿之 15 分鐘低溫電性量測



### 4.3 I-V 曲線分析

此實驗在探討單位電場作用下，其輸出電流之大小，其樣品為  $1\text{cm} \times 1\text{cm}$ ，使用兩點式探針量取，給電壓 0 至 1 伏特，從圖 4-23 至圖 4-25 可得知其趨勢大致一樣，並無因氣體之不同有太大之變化，只有與未改質之奈米碳管所組成之巴克紙所量電流有差異性，氫氣下降程度較小，氮氣下降程度次之，氧氣下降程度最大，因氣體游離能之不同，氧的游離能( $1313.9\text{kJ/mol}$ )較低，易產生離子，較多離子與碳管表面結合的更多，氧原子越多，越需要高電場來推動載子，而氮的游離能( $1402.3\text{kJ/mol}$ )較氧高，較少離子與碳管表面做結合，低電場即可推動載子，而氫原子並不會與碳管表面結合，故與未改質差異不大。

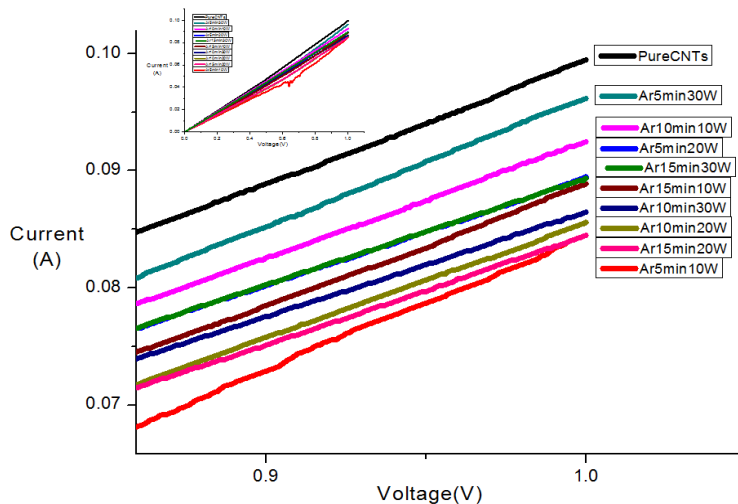


圖 4-23 氫氣電漿之 I-V 曲線

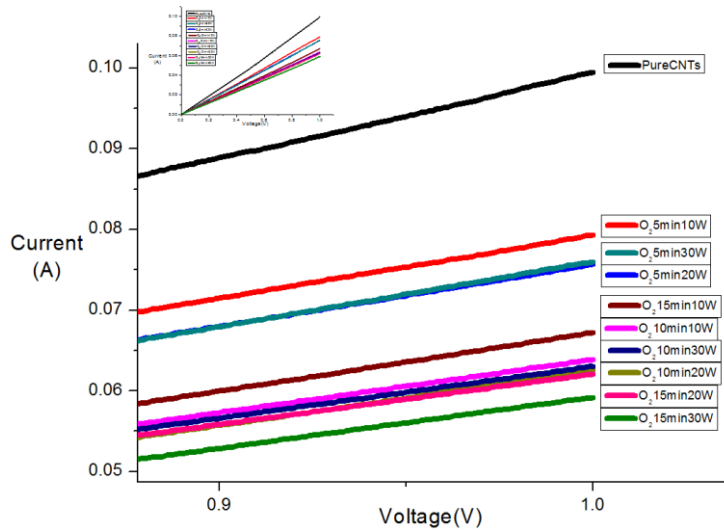


圖 4-24 氧氣電漿之 I-V 曲線

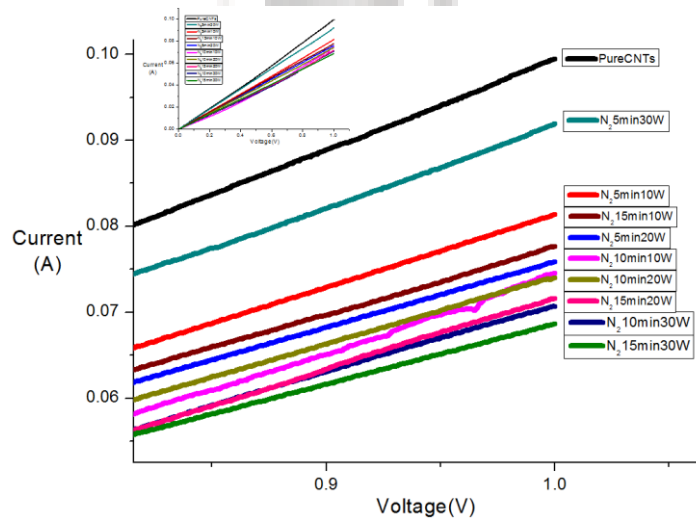


圖 4-25 氮氣電漿之 I-V 曲線

#### 4.4 拉曼光譜分析

拉曼光譜儀在分析奈米碳管結構完整度，可判斷奈米碳管之品質，一般而言，多壁奈米碳管會有兩個峰值為 D-band 與 G-band，D-band 通常的波數為  $1350\text{cm}^{-1}$ ，此代表為奈米碳管之石墨層不連續，彎曲缺陷或不純物顆粒都會造成其強度的變化，G-band 出現在  $1580\text{cm}^{-1}$ ，此代表結晶性及完整度，所以使用 D-band 與 G-band 強度比值 ( $I_d/I_g$ )

來判斷奈米碳管之石墨程度，可做為定量分析，圖 4-26 至圖 4-27 為氬氣電漿處理過之奈米碳管拉曼光譜圖，明顯可看到其 G-band 與強度都有下降，這表示由於氬氣電漿之效果，氬氣原子的分子量較大，電場加速後產生的動能也較高，所以轟擊效果會比其他氣體來的效應更強，致使其結構更為不完整，而其外層的曲率會因轟擊效果漸漸的減小，而逐漸地由曲面結構趨近於平面結構，導致奈米碳管的外層較近似於石墨的平面層狀結構，致使 D-band 也同時下降。

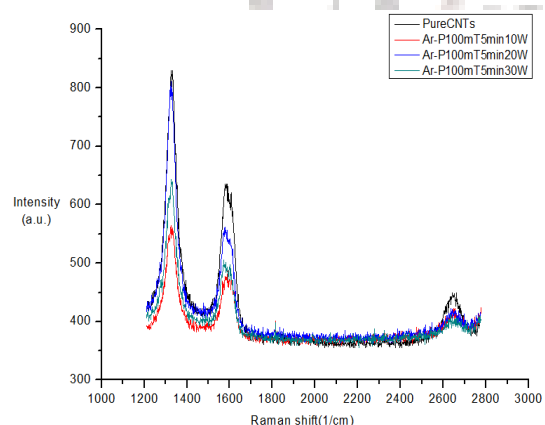


圖 4-26(a) 氬氣電漿之 5 分鐘

拉曼光譜

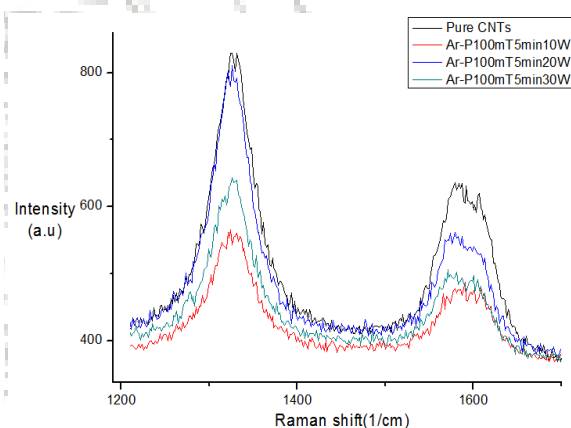


圖 4-27(a) 氬氣電漿之 5 分鐘

拉曼光譜 G 帶 D 帶

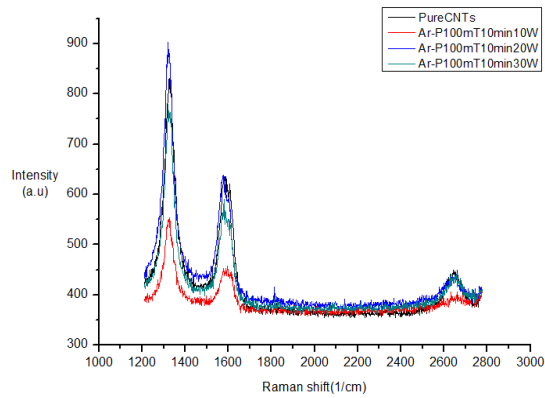


圖 4-26(b) 氬氣電漿之 10 分鐘

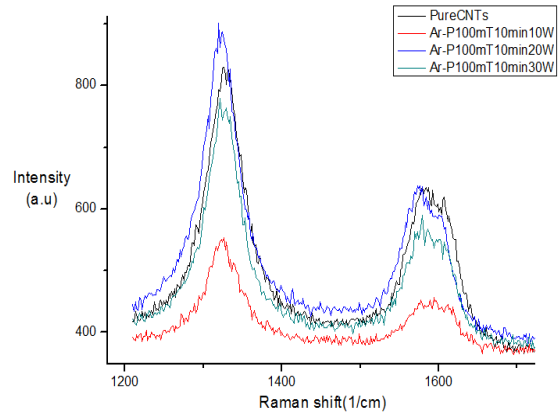


圖 4-27(b) 氬氣電漿之 10 分鐘

拉曼光譜

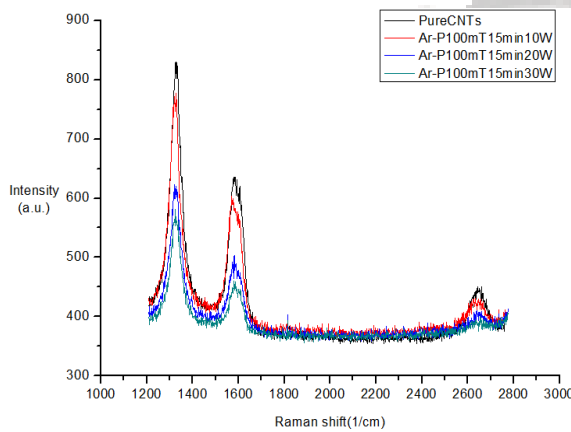


圖 4-26(c) 氬氣電漿之 15 分鐘

拉曼光譜 G 帶 D 帶

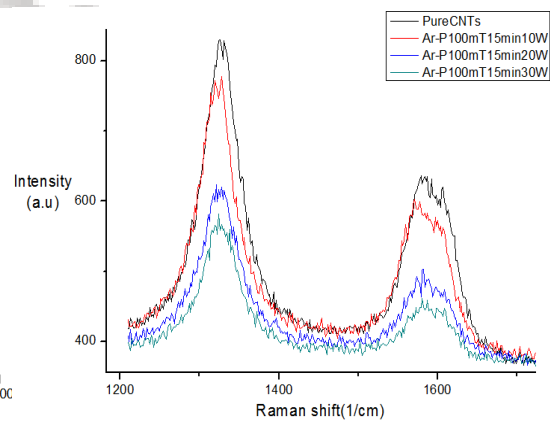


圖 4-27(c) 氬氣電漿之 15 分鐘

拉曼光譜

拉曼光譜 G 帶 D 帶

圖 4-28 至圖 4-29 為氧氣電漿處理過之奈米碳管拉曼光譜圖，隨著時間之拉長，其效果有遞增之現象，可看出 D-band 與 G-band 皆有上升之趨勢，猜測應為碳管表面結合之氧原子自由基程度的差異，從圖 4-30 可知其強度比值都比未改質之奈米碳管來的大，反應較其他氣體劇烈，因氧的反應活性大，尤其氧氣電漿中會產生臭氧，臭氧本身活性反應就強，故造成此現象發生。

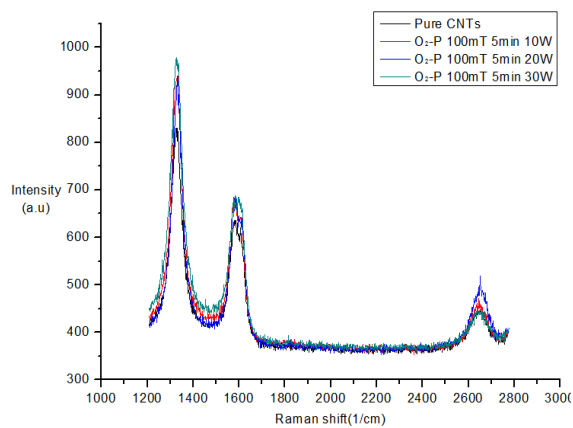


圖 4-28(a) 氧氣電漿之 5 分鐘

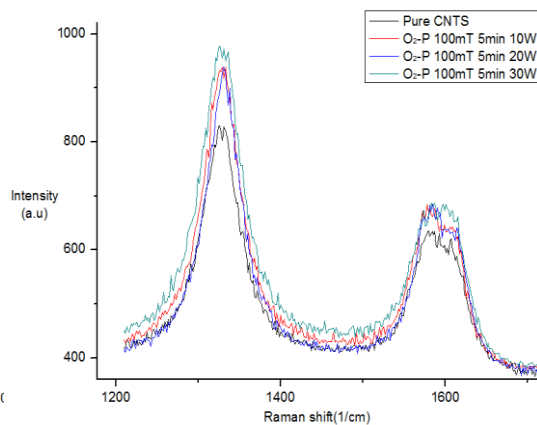


圖 4-29(a) 氧氣電漿之 5 分鐘

拉曼光譜

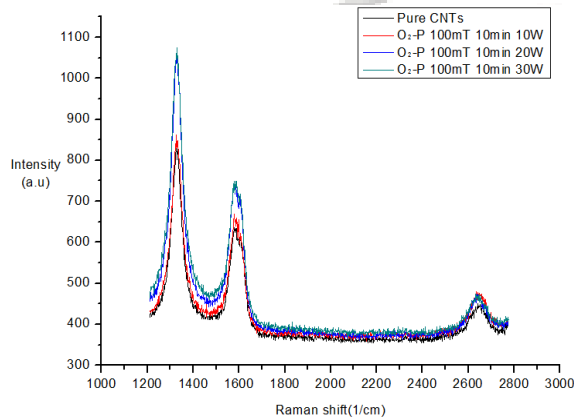


圖 4-28(b) 氧氣電漿之 10 分鐘

拉曼光譜 G 帶 D 帶

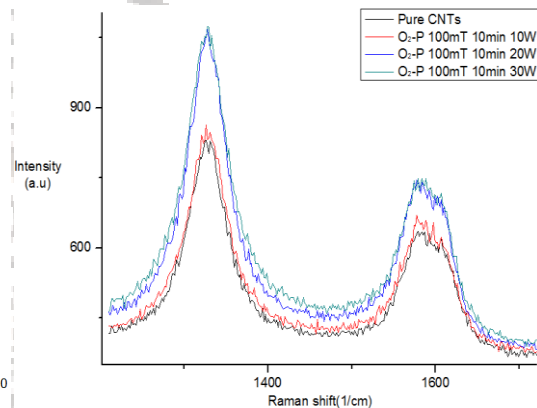


圖 4-29(b) 氧氣電漿之 10 分鐘

拉曼光譜

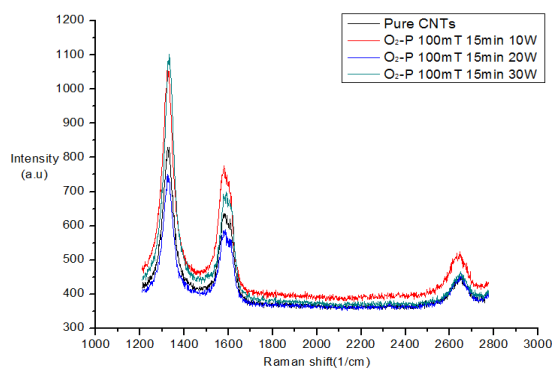


圖 4-28(c) 氧氣電漿之 15 分鐘

拉曼光譜 G 帶 D 帶

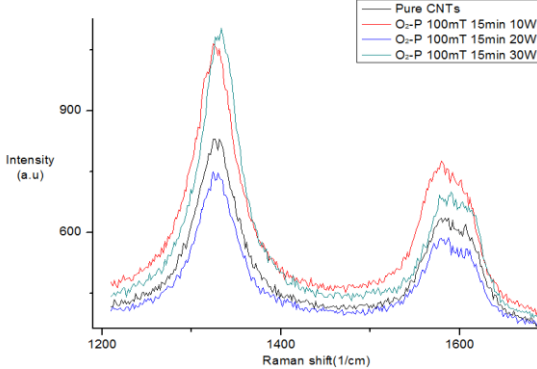


圖 4-29(c) 氧氣電漿之 15 分鐘

拉曼光譜

拉曼光譜 G 帶 D 帶

圖 4-30 至圖 4-31 為氮氣電漿處理過之奈米碳管拉曼光譜圖，可知 D-band 與 G-band 都較未改質之奈米碳管低，可知因氮氣反應活性介於氫氣跟氧氣之間，所以其碳管與氮原子之自由基結合程度較氧氣弱，並無如氧氣那樣劇烈，也可發現頻寬有越來越窄，顯示碳管品質有增加趨勢，其頻帶也有些許位移，代表有分子鍵結之改變。

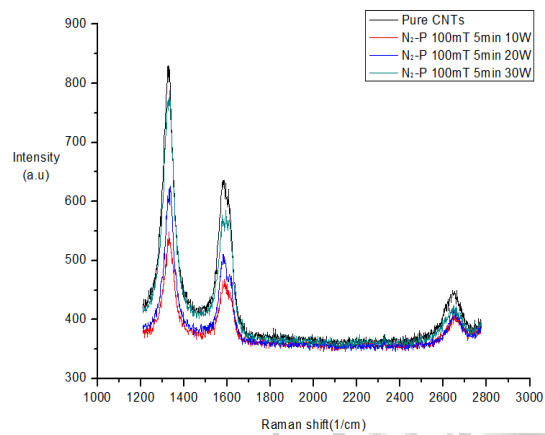


圖 4-30(a) 氮氣電漿之 5 分鐘

拉曼光譜

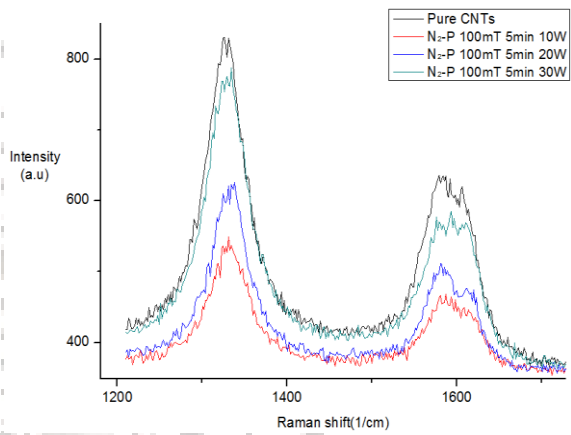


圖 4-31(a) 氮氣電漿之 5 分鐘

拉曼光譜 G 帶 D 帶

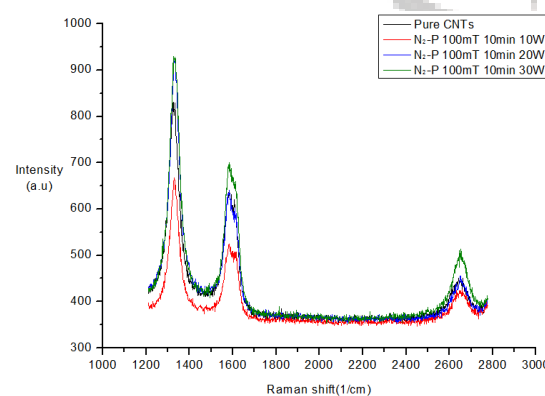


圖 4-30(b) 氮氣電漿之 10 分鐘

拉曼光譜

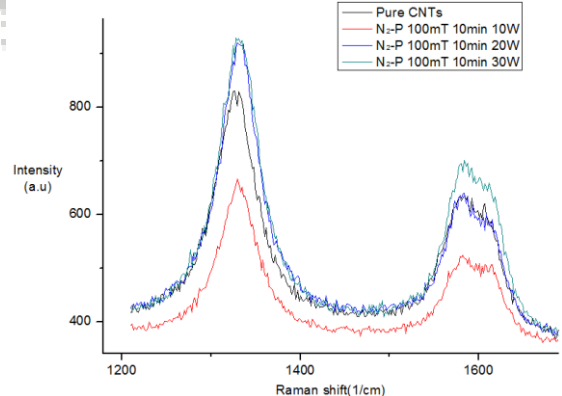


圖 4-31(b) 氮氣電漿之 10 分鐘

拉曼光譜 G 帶 D 帶

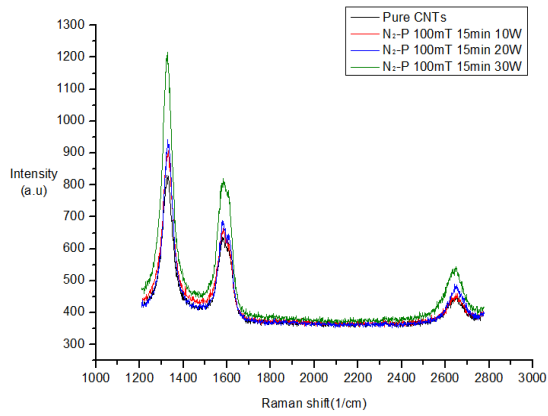


圖 4-30(c) 氮氣電漿之 15 分鐘

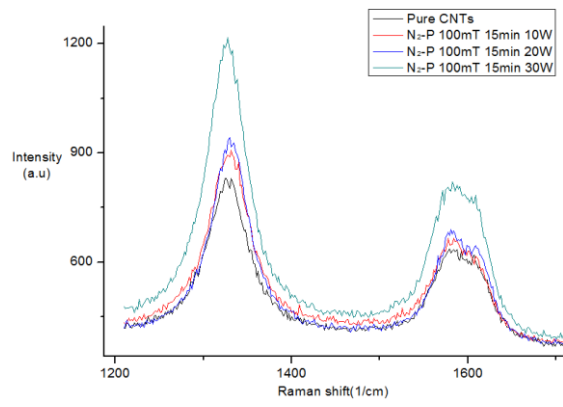


圖 4-31(c) 氮氣電漿之 15 分鐘

拉曼光譜

拉曼光譜 G 帶 D 帶

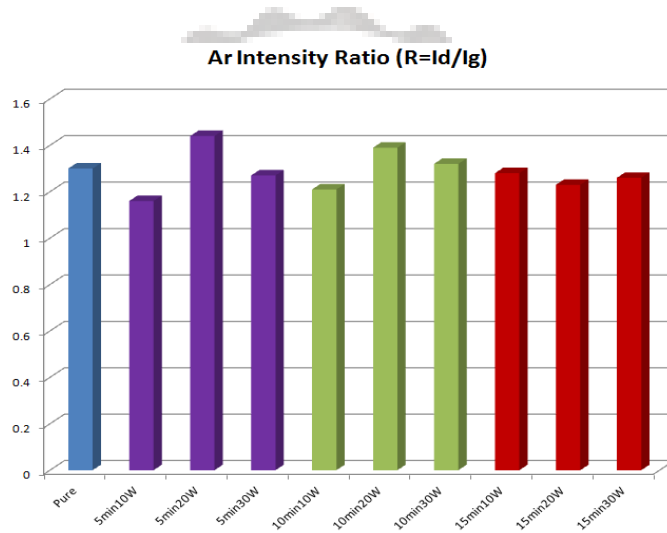


圖 4-32 氮氣電漿之強度比(R=Id/Ig)

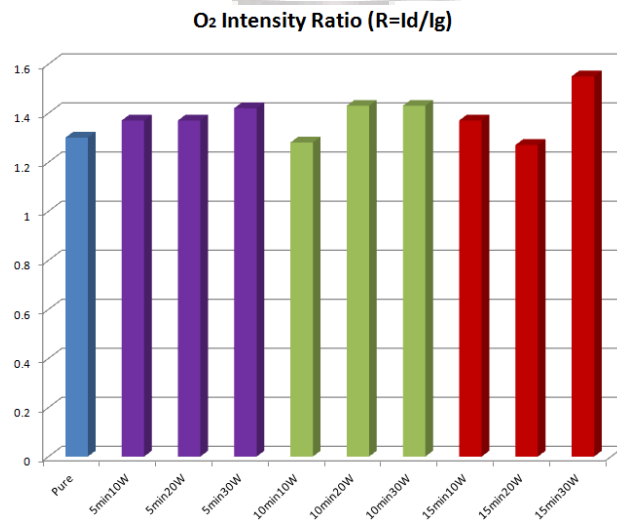


圖 4-33 氧氣電漿之強度比(R=Id/Ig)

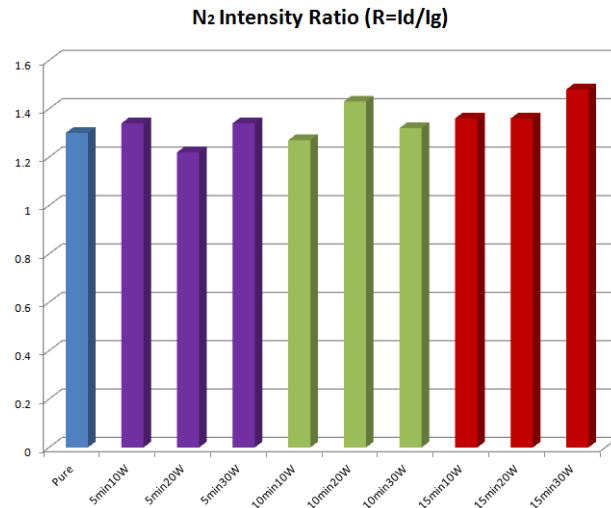


圖 4-34 氮氣電漿之強度比( $R=I_d/I_g$ )

#### 4.5 傅立葉轉換紅外光譜分析

圖 4-35 為奈米碳管經過氮氣電漿處理後之紅外光譜分析圖，明顯的在 C-H(烯)鍵結之波數範圍  $675\text{ cm}^{-1}\sim 995\text{ cm}^{-1}$  有出現連續波峰，可推測奈米碳管因氮氣電漿解離之氮原子轟擊，產生懸鍵，致使與腔體中些微大氣下之空氣產生鍵結，而在 C=C(烯)鍵結之波數範圍  $1610\text{ cm}^{-1}\sim 1680\text{ cm}^{-1}$  及 C=C(芳香族)鍵結之波數範圍  $1500\text{ cm}^{-1}\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ ， $\text{C}\equiv\text{C}$ (炔)鍵結之波數範圍  $2100\text{ cm}^{-1}\sim 2260\text{ cm}^{-1}$  皆有出現連續波峰，推測為奈米碳管本身就是由碳原子中 SP2 混合些微 SP3 構成，故為自身之成份，而波數  $3500\text{ cm}^{-1}$  之後，推測為雜訊，故不加以討論。



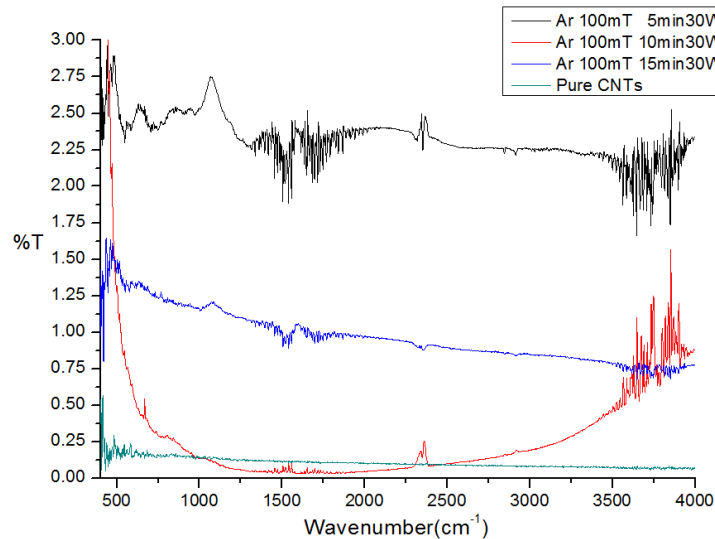


圖 4-35 氬氣電漿之 30W 紅外光譜

圖 4-36 為經過氧氣電漿處理之紅外光譜分析圖，明顯看到 C-H(烯)鍵結之波數範圍  $675\text{ cm}^{-1}\sim 995\text{ cm}^{-1}$  有出現連續波峰，可推測奈米碳管因氬氣電漿解離之氧原子轟擊，產生懸鍵，致使與腔體中些微大氣下之空氣產生鍵結，而看到 C-O(醇醚)鍵結之波數範圍  $1050\text{ cm}^{-1}\sim 1300\text{ cm}^{-1}$  有其波峰出現，可推測奈米碳管與氧氣電漿解離之氧原子產生 C-O 官能基，在 C=C(烯)鍵結之波數範圍  $1610\text{ cm}^{-1}\sim 1680\text{ cm}^{-1}$  及 C=C(芳香族)鍵結之波數範圍  $1500\text{ cm}^{-1}\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ ， $\text{C}\equiv\text{C}$ (炔)鍵結之波數範圍  $2100\text{ cm}^{-1}\sim 2260\text{ cm}^{-1}$  皆有出現連續波峰，推測為奈米碳管本身就是由碳原子中 SP2 混合些微 SP3 構成，故為自身之成份，而波數  $3500\text{ cm}^{-1}$  之後，推測為雜訊，故不加以討論。

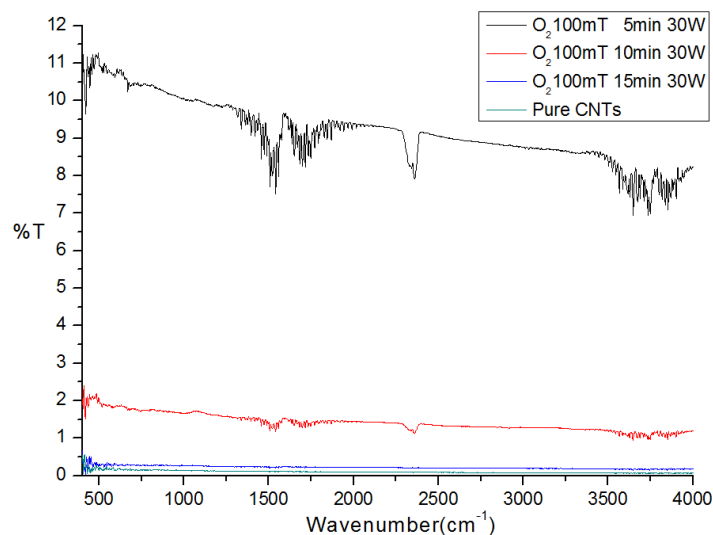


圖 4-36 氧氣電漿之 30W 紅外光譜

圖 4-37 為經過氮氣電漿處理之紅外光譜分析儀，可看到 C-H(烯)鍵結之波數範圍  $675\text{ cm}^{-1}\sim 995\text{ cm}^{-1}$  有出現連續波峰，可推測奈米碳管因氮氣電漿解離之氮原子轟擊，產生懸鍵，致使與腔體中些微大氣下之空氣產生鍵結，C-N(芳香族胺)鍵結之波數範圍  $1180\text{ cm}^{-1}\sim 1360\text{ cm}^{-1}$  有出現其波峰，可推測奈米碳管與氮氣電漿解離之氮原子產生 C-N 官能基，在 C=C(烯)鍵結之波數範圍  $1610\text{ cm}^{-1}\sim 1680\text{ cm}^{-1}$  及 C=C(芳香族)鍵結之波數範圍  $1500\text{ cm}^{-1}\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ ， $\text{C}\equiv\text{C}$ (炔)鍵結之波數範圍  $2100\text{ cm}^{-1}\sim 2260\text{ cm}^{-1}$  皆有出現連續波峰，推測為奈米碳管本身就是由碳原子中 SP2 混合些微 SP3 構成，故為自身之成份，而波數  $3500\text{ cm}^{-1}$  之後，推測為雜訊，故不加以討論。

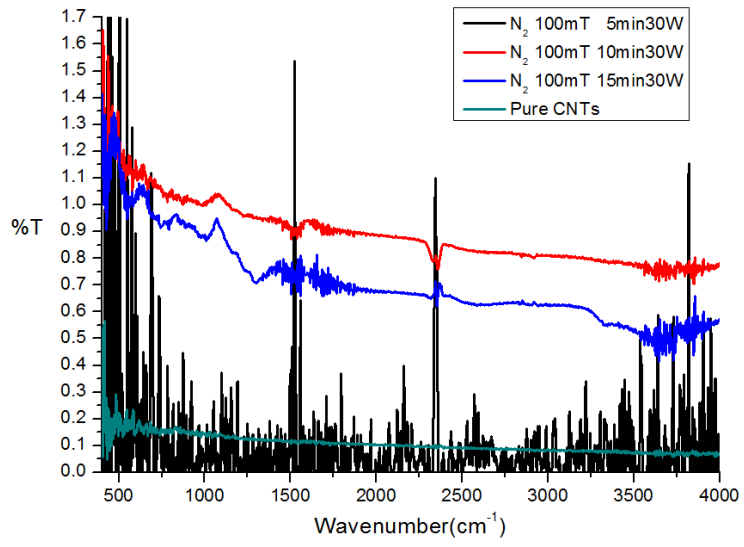


圖 4-37 氮氣電漿之 30W 紅外光譜



# 第五章 結論與未來展望

## 5.1 結論

一. 未改質之奈米碳管經拉曼光譜分析，確實 D-band 與 G-band 強度比值較高，尚有需要改進之空間。

二. 經過氫氣電漿改質，確有使奈米碳管之品質上升現象，在短時間內效果最為明顯，而氧氣電漿效果著重於離子佈值，有含氧官能團之出現，造成奈米碳管品質下降，而含氮官能團效果也著重於離子佈值，有含氮官能團之出現，但無氧氣電漿之劇烈。

三. 總反應時間短，電漿密度高處理速度快，產物為穩定性佳的揮發性物質，相較其他改質方法較為安全，所需設備簡單，成本降低，少有害物質，不會產生污染

## 5.2 未來展望

本研究期望將物質的第四態-電漿與新興材料-奈米碳管做結合，以離子佈值方式，改善其特性，以便於研究中加以應用，使其特性能更明顯，好使其利用層面可以越來越廣，致使這塊領域能更加於茁壯，有朝一日能讓奈米碳管應用於日常生活。



## 參考文獻

- [1] Yukio Hiramoto, Eij Kamitsubo” Centrifuge Microscope as a Tool in the Study of Cell Motility” Volume157, 1995, Pages99-128
- [2] N. F van Hulst, F. B Segerink, B. Bolger” High resolution imaging of dielectric surfaces with an evanescent field optical microscope” Vplume87, Issues5-6, 15February1992, Pages212-218
- [3] D. K. Hamilton, T. Wilson” Infrared sub-band-gap photocurrent imaging in the scanning optical microscope of defects in semiconductor devices” Volume18, Issue2, 1987, Pages77-80
- [4] J. R. Jinschek, S. Helveg” Image resolution and sensitivity in an environmental transmission electron microscope” Volume43, Issue11, November2012, Pages1156-1168
- [5] Hengyu Ma, Ye Tian, Xiaolin Wang” In situ optical microscopy observation of the growth and rearrangement behavior of surface holes in the breath figure process” Volume52, Issue2, January2011 Pages489-496
- [6] A. Weidner, F. Pyczak, H. Biermann” Scanning and transmission electron microscopy investigations of defect arrangements in a two-phase  $\gamma$ -TiAl alloy” Volume571, June2013, Pages49-56
- [7] P. X Hou, S bai, Q. H Yang, C Liu, H. M Cheng” Multi-step purification of carbon nanotubes” Volume40, Issue1, January2002, Page81-85
- [8] X. Wang; Guoxing Lu, Y. J. Lu” Buckling of embedded multi-walled carbon nanotubes under combined torsion and axial loading” Volume 44, Issue 1, 1 January2007, Pages 336 - 351
- [9] 奈米碳管簡介，黃建盛，雲林科技大學。
- [10] 奈米碳管之發展與應用趨勢，林冠男、林鴻明，大同大學。
- [11] 奈米碳管成長的起始階段，張德智，國立清華大學。
- [12] 奈米碳管接觸阻抗與電場效應研究，張志廉，國立交通大學。
- [13] Kinghong Kwok, Wilson K. S Chiu” Continuous deposition of carbon nanotubes on a moving substrate by open-air laser-induced chemical vapor deposition” Volume43, Issue12, October2005, Pages2571-2578
- [14] 奈米碳管，成會明。
- [15] 電漿原理，張銀祐，明道管理學院。
- [16] 蝕刻技術，謝光宇，旺宏電子前瞻技術實驗室。
- [17] 高氣壓微波電漿源之研究，劉佳甄，國立清華大學。

- [18] J. B. Kamdem, M. Kraml, J. Keller, F. Henjes-Kunst” Cameroon Line magmatism: conventional K/Ar and single-crystal laser  $^{40}\text{Ar} / ^{39}\text{Ar}$  ages of rocks and minerals from the Hossere Nigo anorogenic complex, Cameroon” Volume35, Issue1, July2002, Pages99-105
- [19] Fusheng Sun, Ralph E. Sturgeon” Furnace atomization plasma emission spectrometry with He/Ar mixed gas plasmas” Volume54, Issue14, 31 December1999, Pages2121-2141
- [20] Egle H Krosniunas, Geoffrey E Gerstner” A model of vertebrate resting metabolic rate: balancing energetics and  $\text{O}_2$  transport in system design” Volume134, Issue2, 3March2003, Pages93-113
- [21] Daryl P. Wilkerson, Nicolas J. A. Berger, Andrew M. Jones” Influence of hyperoxia on pulmonary  $\text{O}_2$  uptake kinetics following the onset of exercise in humans” Volume153, Issue1, August2006, Pages92-106
- [22] Chiu Hong Lee, Edward L Loechler” Molecular modeling of the major benzo[*a*]pyrene  $\text{N}^2$ -dG adduct in cases where mutagenesis results are known in double stranded DNA” Volume529, Issues1-2, 28August2003, Pages59-76
- [23] Arnd Vogler, Horst Kunkely” Chapter 8 - Photochemical activation and splitting of  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ , and  $\text{N}_2$  induced by CT excitation of redoxactive metal complexes” Volume63, 2011, Pages345-370
- [24] 半導體元件物理與製作技術，施敏。
- [25] 高密度電漿之後處理對奈米碳管場發射特性之影響，王文彬，國立交通大學。
- [26] 電漿後處理對於奈米碳管表面特性之影響，葉耀琮，國立交通大學。
- [27] D. S. Rickerby and A. Matthews” Advanced Surface Coatings: a Handbook of Surface Engineering” Blackie & Son Ltd., London (1991) 196.
- [28] 電漿離子佈植對於奈米碳管場發射性質之影響，廖美枝，國立清華大學。
- [29] Eui-Chul Shin, Goo-Hwan Jeong “Plasma functionalization of as grown carbon nanotubes for efficient dispersion” Department of Advanced Materials Science & Engineering, Kangwon National University, Chuncheon, Gangwon-do 200-701, Republic of Korea
- [30] 電漿處理及沉積矽薄膜以改良奈米碳管場發射特性，黃振邦，大同大學。
- [31] 四點探針 電阻量測，科豐國際有限公司。
- [32] 奈米科技網 <http://nanotechweb.org/cws/article/tech/20149>
- [33] 奈米科技，徐子民，國立中央大學。
- [34] 不同氣體電漿處理後之奈米碳管特性研究，葉忠信，建國科技大學。
- [35] 電漿源原理與應用之介紹，張家豪、魏鴻文、翁政輝、柳克強、李安平、寇



崇善、吳敏文、曾錦清、蔡文發、鄭國川。

- [36] Byeong-Joo Lee, Eui-Chul Shin, Goo-Hwan Jeong” Structure modifications of vertically grown carbon nanotubes by plasma ion bombardment” Vacuum 84 (2010) 1398 - 1401
- [37] Bin Zhao, Lei Zhang, Xianying Wang, Junhe Yang” Surface functionalization of vertically-aligned carbon nanotube forests by radio-frequency Ar/O<sub>2</sub> plasma” CARBON 50(2012) 2710 - 2716
- [38] Annemie Bogaerts, Erik Neyts, Renaat Gijbels, Joost van der Mullen” Gas discharge plasmas and their applications” Spectrochimica Acta Part B 57 (2002) 609 - 658
- [39] Changlun Chen, Akihisa Ogino, Xiangke Wang, Masaaki Nagatsu” Oxygen functionalization of multiwall carbon nanotubes by Ar/H<sub>2</sub>O plasma treatment” Diamond & Related Materials 20(2011)153 - 156

