



國立臺灣大學應用力學研究所

碩士論文

Graduate Institute of Applied Mechanics

College of Engineering

National Taiwan University

Master Thesis

快速大氣噴射電漿燒結奈米孔隙氧化鈮/奈米碳管複合材料

Rapid Atmospheric-Pressure-Plasma-Jet Sintered Nanoporous

$Y_2O_3$ /Carbon Nanotube Composites

吳志鴻

Chih-Hung Wu

指導教授：陳建彰 博士

Advisor: Jian-Zhang Chen, Ph.D.

中華民國 104 年 6 月

June, 2015



國立臺灣大學碩士學位論文  
口試委員會審定書

快速大氣噴射電漿燒結奈米孔隙氧化鈮/奈米碳管  
複合材料

Rapid Atmospheric-Pressure-Plasma-Jet Sintered  
Nanoporous  $Y_2O_3$ /Carbon Nanotube Composites

本論文係吳志鴻君（學號：R02543050）在國立臺灣大學應用力學研究所完成之碩士學位論文，於民國 104 年 6 月 29 日承下列考試委員審查通過及口試及格，特此證明

口試委員：

陳建彰 陳建彰  
(指導教授)

陳奕君 陳奕君

張世航 張世航

所長 張家歐



# 誌謝



兩年的碩士生涯即將告一段落，在這兩年當中有許多的酸甜苦辣，回想剛搬來台北的情況，既興奮又害怕。興奮的是能來台大學習與生活，應該是我這輩子最好的回憶。害怕的是不知道能不能達成大家對我的期待，不讓關心我的人失望。隨著日子一天一天的過去，在我前方的難題也一一被我克服，也許成績沒有特別突出，但我參與其中並盡力去做，很高興這一切都成為我的一部分。

在面對每次的期中考、期末考，大家都說應力所的課很難修，對，真的不好修，所以在考試前的幾個夜晚，那個挑燈夜戰的日子，與實驗室同屆王競、蔣宇皓一起奮戰討論，回想起來，真的不容易。

非常感謝我的指導老師陳建彰教授，還有台大光電所的陳奕君教授，在碩士研究中的指導與教導。讓我在半導體領域的相關知識有深刻的了解。也要感謝博班學長至弘、光電所博班學長義忠、昀軒，在實驗上的問題、半導體專業知識的問題都給我很多提點和幫助。也要感謝上屆學長宗翰、冠華，在實驗上的幫助和教學，讓我能更快了解各種實驗儀器的操作。也感謝同屆王競、宇皓，在實驗室公共事務的分工，與實驗上的討論上互相幫忙。感謝同屆光電所鈞棋，在電漿蝕刻儀器的實驗上幫忙。也感謝同屆光電所挺睿，在半導體的知識和實驗製程上的討論與幫助。我也謝謝實驗室的同仁振軒、柏言，在研究過程中彼此互相鼓勵與討論。也謝謝學弟一汎和昶漢，在實驗室事務的分擔。也謝謝光電所學弟承哲、乙岱、易安、書銘，在實驗室打球和娛樂的加入。我也非常感謝化工所博班學長耀楨，在 SEM 拍攝和大氣電漿各種實驗的幫助非常多，也感謝化工所柏韋、旻均，在大氣電漿儀器操作上的幫助。

最後，感謝我的老爸、老媽，讓我無後顧之憂的求學，教導我人生态度，並給予金錢上的幫助。也謝謝我的女友文萱，在我兩年碩士生涯，給予我非常多的

鼓勵和支持。在此，我由衷的感謝這兩年所遇到的人事物，讓我成長並在人生的旅途，向前邁進一步。

感謝國立臺灣大學奈米機電系統研究中心的相關設備支援，讓本論文研究可以順利進行。



# 中文摘要



本研究利用快速大氣電漿燒結製程，製作氧化鈮/奈米碳管複合材料，其具有導電性和抵抗低壓電漿侵蝕的能力。快速大氣電漿燒結製程所需的時間只需要3秒至5秒，即可燒結完成。在摻入奈米碳管後的複合材料，其電導率也會因此顯著的增加。用網印法製作而成的試片，試片裡所組成的奈米碳管和含碳物質會與氮氣大氣電漿產生劇烈反應在快速燒結的過程中。然而，此複合材料在低壓三氟甲烷感應耦合電漿(CHF<sub>3</sub> ICP)的蝕刻下，表現很好的抗電漿侵蝕能力。並在低壓三氟甲烷感應耦合電漿侵蝕30分鐘後，複合材料的電導率維持在同一個級距。說明這個塗層可做為保護層在低壓電漿裝置中，且在低壓電漿系統中，有高電導率的材料有利於防止電弧發生與累積電荷。

**關鍵字：** 氧化鈮、奈米碳管、大氣電漿

# Abstract



We developed an ultrafast sintering process for a conductive low-pressure-plasma-resistant  $Y_2O_3$ /carbon-nanotube composite using an atmospheric pressure plasma jet.

The processing time can be as short as 3 to 5 s. The incorporation of carbon nanotubes (CNTs) significantly improves the conductivity.  $N_2$  APPJ reacts violently with the CNTs and carbonaceous materials in the screen-printed pastes, rendering ultra-short processing. However, the synthesized films show great erosion resistance to low-pressure  $CHF_3$  inductively coupled plasma (ICP). The conductivity remains in similar level after exposing to the  $CHF_3$  ICP for 30 min. This coating can serve as a protection layer in low-pressure plasma environment. The high conductivity ( $>0.01 \text{ S cm}^{-1}$ ) is advantageous in preventing arcing or charging effects in the low-pressure plasma environment.

**Keyword :  $Y_2O_3$  、 Carbon nanotube 、 APPJ**



# 目錄

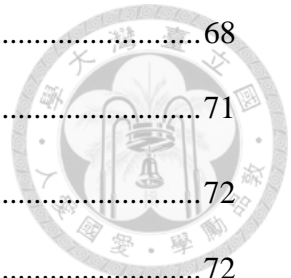


誌謝.....	i
中文摘要.....	iii
Abstract.....	iv
目錄.....	v
圖目錄.....	viii
表目錄.....	xiii
第一章 緒論.....	1
1.1 前言.....	1
1.2 研究動機.....	2
1.3 論文架構.....	3
第二章 理論與文獻回顧.....	4
2.1 氧化釷(Yttrium Oxide, $Y_2O_3$ )之基本性質.....	4
2.1.1 氧化釷之晶體結構.....	4
2.1.2 抗電漿能力.....	5
2.2 奈米碳管(CNT)之基本性質.....	9
2.2.1 導電性與機械性質.....	10
2.3 常壓電漿.....	11
2.3.1 大氣電漿種類與工作原理.....	12
2.3.2 常壓電漿的優勢.....	15
第三章 實驗方法與流程.....	16
3.1 實驗藥品與量測儀器.....	16
3.2 實驗規劃.....	18

3.3	實驗流程.....	20
3.3.1	基板清洗.....	20
3.3.2	氧化鈮/奈米碳管漿料製作.....	21
3.3.3	以網印法製備氧化鈮/奈米碳管試片實驗流程.....	23
3.3.4	奈米碳管/氧化鈮於 ITO 玻璃網印製程(上電極).....	25
3.3.5	奈米碳管/氧化鈮於 ITO 玻璃網印製程(下電極).....	26
3.4	製程儀器與原理.....	27
3.4.1	迴旋濃縮機.....	27
3.4.2	網版印刷機.....	28
3.4.3	大氣電漿(Atmospheric pressure plasma jet, APPJ)退火處理.....	29
3.4.4	電子束蒸鍍機(E-beam evaporator).....	31
3.4.5	感應耦合電漿蝕刻系統(Inductively coupled plasma, ICP).....	33
3.5	量測儀器與原理.....	35
3.5.1	紫外光-可見光光譜儀(UV-Visible spectrometer).....	35
3.5.2	掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscopy, SEM).....	36
3.5.3	X 光繞射儀(X-ray Diffraction, XRD).....	38
3.5.4	傅立葉轉換紅外光光譜儀(Fourier-Transform Infrared Spectrometer, FTIR) 40	
3.5.5	光放射頻譜儀.....	42
3.5.6	兩點探針電性量測.....	43
第四章	實驗結果與討論.....	44
4.1	大氣噴射電漿溫度變化趨勢.....	44
4.2	大氣電漿放光頻譜分析.....	46
4.3	SEM 表面形態分析.....	48
4.4	光學性質分析.....	55
4.5	X 光繞射分析.....	58
4.6	傅立葉轉換紅外線光譜.....	62
4.7	抗電漿電性分析.....	64



4.8	抗電漿蝕刻分析.....	68
第五章	結論與未來展望.....	71
第六章	附錄.....	72
6.1	附錄 A 電子束蒸鍍氧化鈮薄膜基本性質分析.....	72
6.1.1	X 光繞射分析.....	72
6.1.2	穿透率分析.....	75
6.1.3	薄膜表面型態分析.....	76
6.1.4	電子束蒸鍍氧化鈮薄膜於藍寶石基板上之 SEM 圖與 XRD 分析.....	79
6.2	附錄 B 溶膠-凝膠法製備氧化鈮薄膜之實驗結果.....	81
6.2.1	氧化鈮溶膠-凝膠法溶液配製.....	81
6.2.2	X 光繞射分析.....	86
6.2.3	穿透率分析.....	87
6.2.4	SEM 薄膜截面型態分析.....	88
6.3	附錄 C 氧化鈮/奈米碳管複合材料 EPMA 分析.....	89
6.4	附錄 D 氧化鈮/奈米碳管複合材料光響應之實驗結果.....	91
6.5	附錄 E 聚二甲基矽氧烷製備.....	94
	參考文獻.....	98



# 圖目錄



圖 2-1 $Y_2O_3$ 晶體結構示意圖，晶體沿[001]方向排列。圖中裡大顆亮色球為 $Y_1$ ；大顆暗色球為 $Y_2$ ；小顆的球是氧原子 [18]。.....	5
圖 2-2 電漿蝕刻速率圖，Alumite:耐酸鋁，A1: $Al_2O_3$ (粉末粒徑 29.6 $\mu m$ )，A2: $Al_2O_3$ (粉末粒徑 25.8 $\mu m$ )，Y1: $Y_2O_3$ (粉末粒徑 39 $\mu m$ )，Y2: $Y_2O_3$ (粉末粒徑 36.3 $\mu m$ )，Y3: $Y_2O_3$ (粉末粒徑 42.8 $\mu m$ )，電漿蝕刻功率為 80 W [19].....	6
圖 2-3 氧化鋁、氧化鈮電漿蝕刻後 SEM 圖，Alumite:耐酸鋁，A1: $Al_2O_3$ (粉末粒徑 29.6 $\mu m$ )，A2: $Al_2O_3$ (粉末粒徑 25.8 $\mu m$ )，Y1: $Y_2O_3$ (粉末粒徑 39 $\mu m$ )，Y2: $Y_2O_3$ (粉末粒徑 36.3 $\mu m$ )，Y3: $Y_2O_3$ (粉末粒徑 42.8 $\mu m$ )，電漿蝕刻功率為 80 W [19].....	7
圖 2-4 (a)矽基板與(b)氧化鈮摻奈米碳粉燒結後的塊材，經電漿蝕刻後側截面 SEM 圖[14].....	8
圖 2-5 單壁奈米碳管與多壁奈米碳管[20].....	9
圖 2-6 各種氣體之崩潰電壓[24].....	12
圖 2-7 電子溫度、中性氣體溫度與操作壓力之關係圖[25].....	14
圖 2-8 不同類型之常壓電漿與低壓電漿的氣體溫度與電子溫度關係圖[24].....	14
圖 3-1 $Y_2O_3$ -CNT 實驗流程圖.....	19
圖 3-2 迴旋濃縮機圖.....	27
圖 3-3 網版印刷示意圖[26].....	28
圖 3-4 大氣噴射電漿架構示意圖.....	30
圖 3-5 電子束蒸鍍示意圖 [27].....	32
圖 3-6 感應耦合電漿(ICP)示意圖[32].....	34
圖 3-7 掃描式電子顯微鏡架構示意圖 [33].....	37

圖 3-8 電子束撞擊表面所產生之不同訊號分布圖 [34].....	37
圖 3-9 布拉格定律示意圖[35].....	38
圖 3-10 XRD 掃描方式[36].....	39
圖 3-11 傅立葉轉換紅外光光譜-穿透光譜圖[37] .....	40
圖 3-12 FTIR 儀器示意圖[38].....	41
圖 3-13 光放射頻譜儀架構示意圖 .....	42
圖 3-14 兩點電極圖示，l為電極間距，W 為電極寬度 .....	43
圖 4-1 大氣噴射電漿在 0-100 秒之溫度變化圖 .....	45
圖 4-2 大氣電漿處理 $Y_2O_3$ - 5wt% CNT 隨時間變化之氮氣電漿光放射頻譜圖 .....	47
圖 4-3 快速大氣電漿處理 $Y_2O_3$ - 5wt% CNT、 $Y_2O_3$ - 1wt% CNT 與純氧化鈮之光 頻譜在 388 nm 處的光強度趨勢分析圖 .....	47
圖 4-4 純 Porous $Y_2O_3$ 在不同大氣電漿處理時間之 SEM 圖(1000 倍) .....	49
圖 4-5 純 Porous $Y_2O_3$ 在不同大氣電漿處理時間之 SEM 圖(5000 倍).....	49
圖 4-6 純 Porous $Y_2O_3$ 在不同大氣電漿處理時間之 SEM 圖(3 萬倍).....	50
圖 4-7 純 Porous $Y_2O_3$ 在不同大氣電漿處理時間之 SEM 圖(10 萬倍).....	50
圖 4-8 $Y_2O_3$ - 1wt% CNT 在不同大氣電漿處理時間之 SEM 圖(1000 倍).....	51
圖 4-9 $Y_2O_3$ - 1wt% CNT 在不同大氣電漿處理時間之 SEM 圖(5000 倍).....	51
圖 4-10 $Y_2O_3$ - 1wt% CNT 在不同大氣電漿處理時間之 SEM 圖(3 萬倍).....	52
圖 4-11 $Y_2O_3$ - 1wt% CNT 在不同大氣電漿處理時間之 SEM 圖(10 萬倍).....	52
圖 4-12 $Y_2O_3$ - 5wt% CNT 在不同大氣電漿處理時間之 SEM 圖(1000 倍).....	53
圖 4-13 $Y_2O_3$ - 5wt% CNT 在不同大氣電漿處理時間之 SEM 圖(5000 倍).....	53
圖 4-14 $Y_2O_3$ - 5wt% CNT 在不同大氣電漿處理時間之 SEM 圖(3 萬倍).....	54
圖 4-15 $Y_2O_3$ - 5wt% CNT 在不同大氣電漿處理時間之 SEM 圖(10 萬倍).....	54
圖 4-16 純 Porous $Y_2O_3$ 在不同大氣電漿處理時間下之穿透光譜.....	56
圖 4-17 $Y_2O_3$ - 1wt% CNT 在不同大氣電漿處理時間下之穿透光譜.....	56

圖 4-18 $Y_2O_3 - 5wt\%$ CNT 在不同大氣電漿處理時間下之穿透光譜.....	57
圖 4-19 $Y_2O_3 - 1wt\%$ CNT、 $Y_2O_3 - 5wt\%$ CNT 在不同大氣電漿處理時間下之圖 片.....	57
圖 4-20 純多孔隙 $Y_2O_3$ 在不同大氣電漿處理時間下之 X 光繞射圖譜.....	59
圖 4-21 $Y_2O_3 - 1wt\%$ CNT 在不同大氣電漿處理時間下之 X 光繞射圖譜.....	59
圖 4-22 $Y_2O_3 - 5wt\%$ CNT 在不同大氣電漿處理時間下之 X 光繞射圖譜.....	60
圖 4-23 X 光繞射儀分析在純 Porous CNT 與 $Y_2O_3 - 5wt\%$ CNT .....	61
圖 4-24 純多孔隙 $Y_2O_3$ 在不同大氣電漿處理時間下之傅立葉轉換紅外線吸收頻 譜圖.....	62
圖 4-25 $Y_2O_3 - 1wt\%$ CNT 在不同大氣電漿處理時間下之傅立葉轉換紅外線吸收 頻譜圖.....	63
圖 4-26 $Y_2O_3 - 5wt\%$ CNT 在不同大氣電漿處理時間下之傅立葉轉換紅外線吸收 頻譜圖.....	63
圖 4-27 接觸電極在複合材料上方之電流-電壓曲線圖(a)未受 ICP 處理(b)ICP 處 理 6 分鐘(c)ICP 處理 30 分鐘，(d)為(a)取對數後的圖形，(e)為(b)取對數後的 圖形，(f)為(c)取對數後的圖形 .....	65
圖 4-28 接觸電極在複合材料下方之電流-電壓曲線圖(a)未受 ICP 處理(b)ICP 處 理 6 分鐘(c)ICP 處理 30 分鐘，(d)為(a)取對數後的圖形，(e)為(b)取對數後的 圖形，(f)為(c)取對數後的圖形 .....	66
圖 4-29 接觸電極在複合材料上方之電導率變化 .....	67
圖 4-30 接觸電極在複合材料下方之電導率變化 .....	67
圖 4-31 氧化鈮摻入 5wt% 奈米碳管之複合材料經過 ICP 電漿蝕刻 30 分鐘後之 SEM 截面圖(a) 3 萬倍(b)10 萬倍 .....	69
圖 4-32 氧化鈮摻入 5wt% 奈米碳管之複合材料經過 ICP 電漿蝕刻 30 分鐘後之 SEM 上視圖(a)1000 倍(b)5000 倍(c)1 萬倍.....	70

圖 6-1 電子束蒸鍍法氧化鈮薄膜經大氣電漿退火製程、爐管退火製程 XRD 圖	73
.....	.....
圖 6-2 電子束蒸鍍法氧化鈮薄膜經大氣電漿退火製程、爐管退火製程 XRD 圖 (222)繞射峰.....	73
圖 6-3 電子束蒸鍍法氧化鈮薄膜經大氣電漿退火製程、爐管退火製程 XRD 圖 (222)繞射峰，由 scherrer's equation 估算之晶粒大小(grain size).....	74
圖 6-4 電子束蒸鍍法氧化鈮薄膜經大氣電漿退火製程、爐管退火製程後之穿透 光譜圖。.....	75
圖 6-5 電子束蒸鍍法氧化鈮薄膜經大氣電漿退火製程、爐管退火製程後之 SEM 圖(3 萬倍).....	76
圖 6-6 電子束蒸鍍法氧化鈮薄膜經大氣電漿退火製程、爐管退火製程後之 SEM 圖(10 萬倍).....	77
圖 6-7 電子束蒸鍍法氧化鈮薄膜未經退火處理(a)30 萬倍(b)10 萬倍(c)3 萬倍..	78
圖 6-8 電子束蒸鍍法氧化鈮薄膜經快速大氣電漿退火處理 30 秒(a)30 萬倍(b)10 萬倍(c)3 萬倍.....	78
圖 6-9 電子束蒸鍍法氧化鈮薄膜在藍寶石基板上經爐管退火製程後之 SEM 圖(a) 未處理(b)空氣退火 575°C(c)空氣退火 900°C(3 萬倍).....	79
圖 6-10 電子束蒸鍍法氧化鈮薄膜在藍寶石基板上經爐管退火製程後之 SEM 圖 (a)未處理(b)空氣退火 575°C(c)空氣退火 900°C(10 萬倍).....	80
圖 6-11 電子束蒸鍍法氧化鈮薄膜在藍寶石基板上經爐管退火製程後之 XRD 圖 .....	80
圖 6-12 醋酸鈮混入異丙醇溶劑之溶液狀態.....	81
圖 6-13 醋酸鈮混入乙醇溶劑之溶液狀態.....	82
圖 6-14 醋酸鈮混入甲醇溶劑之溶液狀態.....	83
圖 6-15 醋酸鈮混入甲醇溶劑並加入乙醇胺之溶液狀態.....	83

圖 6-16 旋轉塗佈法製作氧化鈮薄膜在不同濃度與不同塗佈次數之情況 .....	85
圖 6-17 醋酸鈮與乙醇胺莫耳數比 1:2 混入甲醇溶劑之塗佈狀態 .....	85
圖 6-18 溶膠-凝膠法製備氧化鈮薄膜經爐管退火 XRD 圖 .....	86
圖 6-19 溶膠-凝膠法製備氧化鈮薄膜經爐管退火之穿透光譜圖。 .....	87
圖 6-20 溶膠-凝膠法氧化鈮薄膜經爐管退火後之 SEM 截面圖(10 萬倍).....	88
圖 6-21 $Y_2O_3 - 1wt\%$ CNT 在不同大氣電漿處理時間下之 EPMA 成份分析圖 ..	89
圖 6-22 $Y_2O_3 - 5wt\%$ CNT 在不同大氣電漿處理時間下之 EPMA 成份分析圖 ..	90
圖 6-23 $Y_2O_3-5wt\%$ CNT, IR850nm 光響應圖(ITO 電極).....	92
圖 6-24 $Y_2O_3-5wt\%$ CNT, IR850nm 光響應圖(Ti 電極).....	92
圖 6-25 $Y_2O_3-5wt\%$ CNT, 黃光與綠光光響應圖(Ti 電極).....	93
圖 6-26 $Y_2O_3-5wt\%$ CNT, 藍光與 UV365 nm 光響應圖(Ti 電極).....	93
圖 6-27 PDMS 拉伸載具示意圖 .....	95
圖 6-28 PDMS 波紋 AFM 圖.....	96
圖 6-29 PDMS 鍍上金屬層後, 浸入 2M KCl 溶液之情況 .....	97



# 表目錄

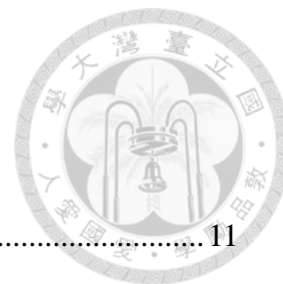


表 2-1 電漿碰撞反應式[23].....	11
表 2-2 各類電漿之帶電粒子密度[24].....	13
表 3-1 實驗藥品與基材 .....	16
表 3-2 實驗儀器設備 .....	17
表 4-1 大氣電漿特定電漿下之溫度 .....	44
表 4-2 氧化鈮/奈米碳管複合材料在不同快速大氣電漿處理時間下之晶粒大小 估算值.....	60



# 第一章 緒論



## 1.1 前言

氧化鈮( $Y_2O_3$ , Yttrium oxide)是鈮的氧化物，而鈮是一種銀白色的過度金屬，常被歸類為稀土金屬，鈮在自然界中並不會單獨出現，會在稀土礦中與鏷系元素結合狀態。鈮於地殼中的含量為百萬分之 31，在所有元素排位第 28 名，鈮元素在現階段最大的用途為磷光體的製作，在紅色發光二極體與陰極射線銀幕中紅色磷光體皆有應用。其他的應用像是電極、電解質、電子濾波器、雷射器和超導體等。在 1843 年，卡爾·古斯塔夫·莫桑德在卡爾·阿克塞爾·阿列紐斯於瑞典伊特比村發現一塊黑色大石中找到氧化鈮。氧化鈮不溶於水和鹼，但溶於酸和醇，且外觀為白色具結晶性的粉末，其熔點  $2425\text{ }^\circ\text{C}$ ，沸點  $4300\text{ }^\circ\text{C}$ ，氧化鈮具有非常好的化學穩定性和在真空狀態下不易揮發等特性。氧化鈮具有高硬度、高相對介電常數( $K=14\sim 18$ )和在中紅外光區穿透率高的性質，並應用於許多領域 [1-10]。氧化鈮也可用於導彈裝備上，因為高硬度和中紅外光透明特性可加強導彈內紅外光鏡頭的作用。擁有高折射率( $n=2$ )的氧化鈮，應用於波導(Waveguide)的研究也很多。在電學領域中，由於氧化鈮擁有良好的絕緣特性，因此被應用於金氧半場效電晶體(CMOSFET)的介電層中、薄膜電晶體(TFTs)的閘極絕緣層與金屬氧化物半導體電容(MOSCAP)等元件中 [11-13]。

## 1.2 研究動機

因為氧化鈮在低壓電漿系統中有良好的抗電漿蝕刻能力，可提升裝置裡更換零件的耐用壽命，並減少每次替換的時間。但氧化鈮也同時擁有非常好的絕緣性質，會造成電荷累積和電弧產生在低壓電漿裝置裡。為此，在許多研究裡，用許多方式去提升氧化鈮的電導率，防止產生電荷累積與電弧發生 [14-16]。而在氧化鈮中混入碳材是一個有效的方式，可顯著提升氧化鈮的導電率。



## 1.3 論文架構

本論文之基礎架構為緒論、理論及文獻回顧、實驗方法與流程、實驗結果與討論及結論共五章節。第一章為整體論文的緒論，第二章則是使用材料的基本介紹與原理應用相關之文獻整理，第三章為實驗流程及使用儀器之基本原理介紹，第四章為實驗的結果和討論分析，最後第五章總結整篇論文並討論未來的展望。

## 第二章 理論與文獻回顧



### 2.1 氧化釔(Yttrium Oxide, $Y_2O_3$ )之基本性質

#### 2.1.1 氧化釔之晶體結構

氧化釔是稀土元素氧化物，晶體結構可看作扭曲的螢石( $CaF_2$ ) [17]，然而螢石的結構與方錳鐵礦類似，皆為立方晶(Cubic)結構，一個單位晶胞中含有 80 個原子。而其形態為  $Ia\bar{3}$ ，I 代表體心立方晶格；a 代表垂直方向[100]方向(立方晶系中  $a=b=c$ ，與[010]和[001]同義)有一沿軸方向移動的射移面(A-glide)；3 代表平行[111]方向有一三重旋逆軸(Rot-inversion axis)，表示具旋轉  $360/3=120^\circ$  的對稱性。

單位晶胞中陽離子釔(Y)有兩個不同的位置，如圖 2-1 所示，一個釔原子( $Y_1$ )為大顆亮色球，一個釔原子( $Y_2$ )為大顆暗色球，而陰離子氧(O)微小顆暗色球。其晶格常數為  $a=1.0604\text{ nm}$ 。氧化釔的晶體如圖所示。一個單位晶胞是由 64 個迷你立方體(Minicubic)組成。而每個迷你立方體是由 6 個氧原子以一個釔原子為中心排列，並分別位在 8 面體的六個角落。

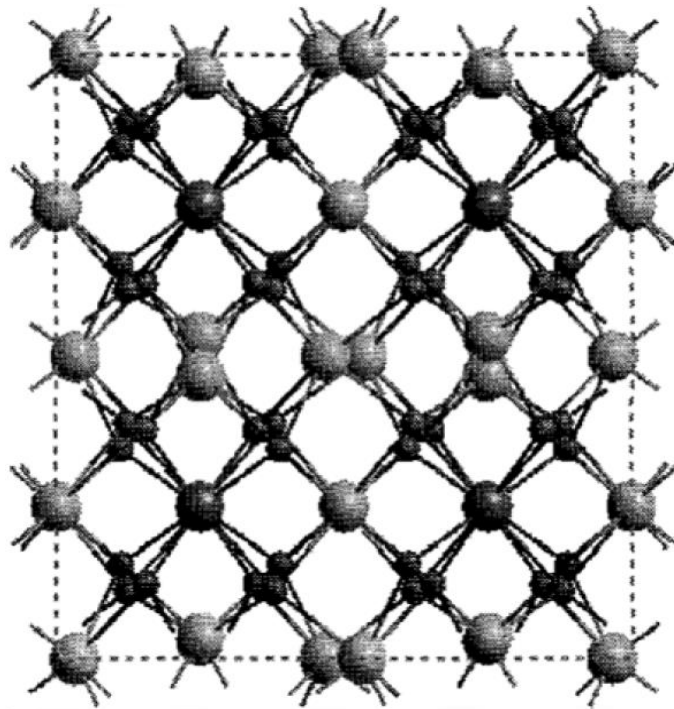


圖 2-1  $Y_2O_3$  晶體結構示意圖，晶體沿[001]方向排列。圖中裡大顆亮色球為  $Y_1$ ；大顆暗色球為  $Y_2$ ；小顆的球是氧原子 [18]。

### 2.1.2 抗電漿能力

氧化鈮被證實抗電漿蝕刻的能力非常強。圖 2-2 為不同氧化鋁、氧化鈮粉末大小所燒結而成的靶材，分析其在電漿蝕刻功率 80 W 的環境下處理，其被侵蝕情況和速率。可明顯看到氧化鈮比氧化鋁還要更耐電漿侵蝕， $Y_1$  的被蝕刻速率為 0.4 nm/min，Alumite 的被蝕刻速率為 3.2 nm/min。圖 2-3 為電漿蝕刻前與蝕刻後的掃描式電子顯微鏡(SEM)表面型態圖，可發現氧化鋁的表面有明顯的蝕刻痕跡，氧化鈮則有些許蝕刻情形，但與氧化鋁相比，比較沒有太大、太深的蝕刻痕跡[19]。

圖 2-4 為氧化鈮粉末摻入奈米碳粉經過燒結製程後，經過電漿蝕刻後側面 SEM 圖。為了達到跟矽基板有相當的電導率，摻入奈米碳粉濃度和燒結溫度時間為製程參數。由圖 2-4 可發現氧化鈮摻奈米碳粉複合材料其蝕刻速率大約為矽

基板的五分之一倍[14]。

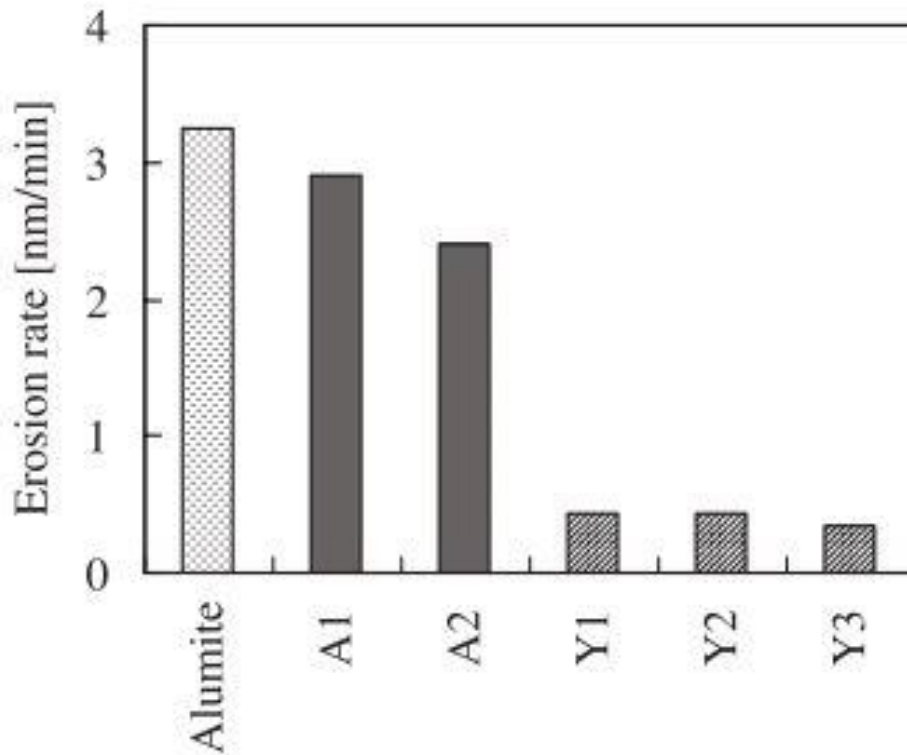


圖 2-2 電漿蝕刻速率圖，Alumite:耐酸鋁，A1:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ (粉末粒徑  $29.6 \mu\text{m}$ )，A2:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ (粉末粒徑  $25.8 \mu\text{m}$ )，Y1:  $\text{Y}_2\text{O}_3$ (粉末粒徑  $39 \mu\text{m}$ )，Y2:  $\text{Y}_2\text{O}_3$ (粉末粒徑  $36.3 \mu\text{m}$ )，Y3:  $\text{Y}_2\text{O}_3$ (粉末粒徑  $42.8 \mu\text{m}$ )，電漿蝕刻功率為  $80 \text{ W}$  [19]



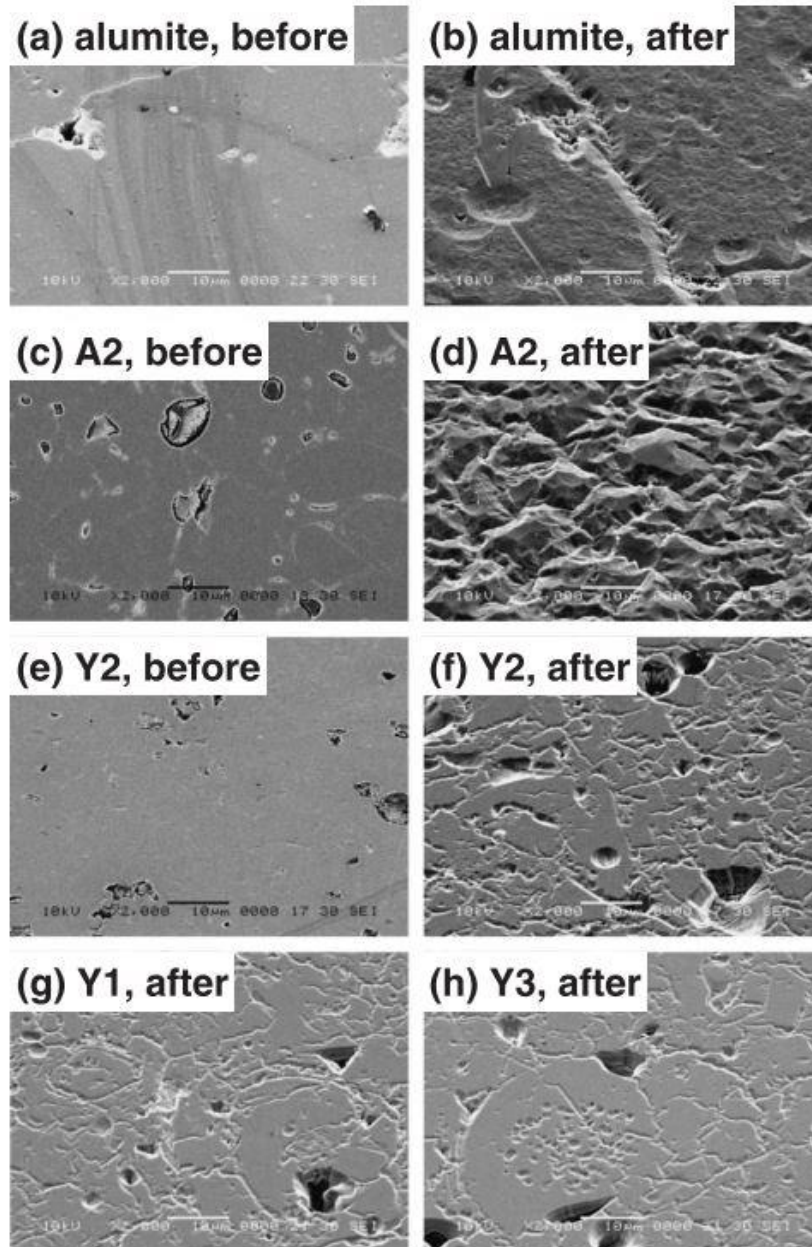


圖 2-3 氧化鋁、氧化鈮電漿蝕刻後 SEM 圖，Alumite:耐酸鋁，A1:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ (粉末粒徑  $29.6 \mu\text{m}$ )，A2:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ (粉末粒徑  $25.8 \mu\text{m}$ )，Y1:  $\text{Y}_2\text{O}_3$ (粉末粒徑  $39 \mu\text{m}$ )，Y2:  $\text{Y}_2\text{O}_3$ (粉末粒徑  $36.3 \mu\text{m}$ )，Y3:  $\text{Y}_2\text{O}_3$ (粉末粒徑  $42.8 \mu\text{m}$ )，電漿蝕刻功率為  $80 \text{ W}$

[19]

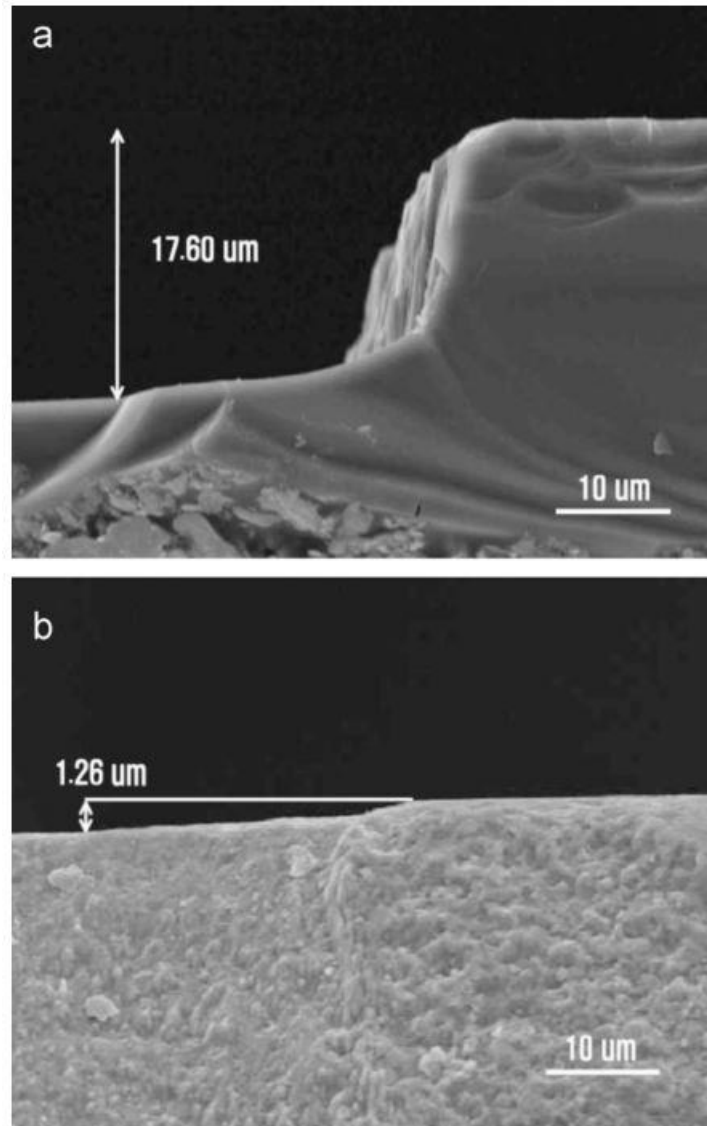


圖 2-4 (a)矽基板與(b)氧化鈮摻奈米碳粉燒結後的塊材，經電漿蝕刻後側截面  
SEM 圖[14]

## 2.2 奈米碳管(CNT)之基本性質

奈米碳管最早在 1991 年日本科學家飯島澄男(Sumio Iijima)所發現[20]，根據奈米碳管碳壁層數，可分為多壁奈米碳管(multi-walled carbon nanotube, MWCNT)和單壁奈米碳管(single-walled carbon nanotube, SWCNT)，如圖 2-5 所示。依製作方式與製程條件的不同，其奈米碳管的直徑有 1 nm 至數百奈米的不同。

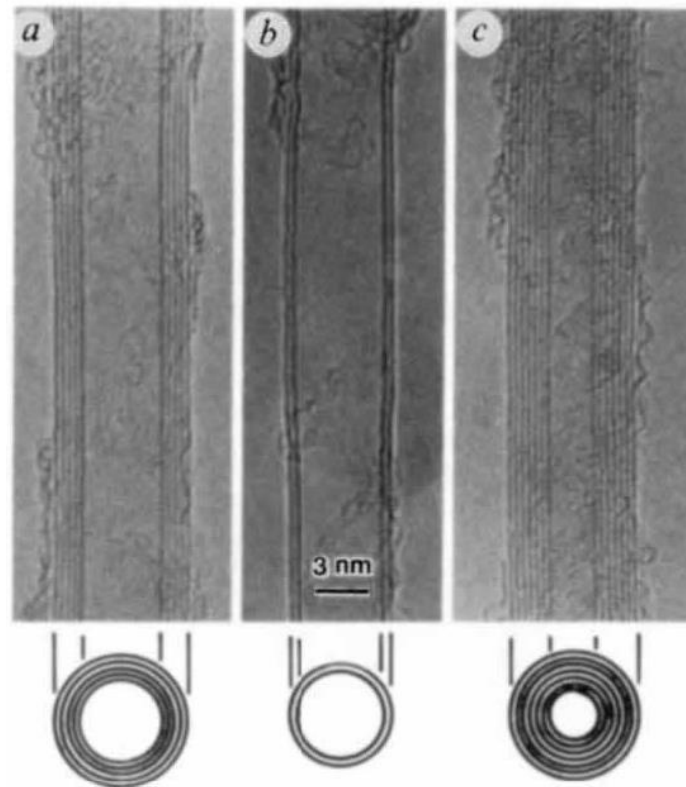


圖 2-5 單壁奈米碳管與多壁奈米碳管[20]

### 2.2.1 導電性與機械性質

奈米碳管具有衝擊傳輸(ballistic transport)的性質，讓電子在碳管的傳輸速度比金屬快許多，且傳導電子沿著奈米碳管軸一維方向。碳管電性可由其螺旋性質來分類，其最小能隙小於 0.01eV，所以在室溫下電子非常容易藉由熱能越過此能隙，可視為一維金屬導體。而螺旋性不同的能隙較大，則可視為半導體性質的奈米碳管。其奈米碳管電流密度可達至  $10^9 \text{ A/cm}^2$ ，是銅的 1000 倍左右，載子遷移率大約  $10000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  [21]。機械性質方面，其楊氏係數可達 270~950 GPa，抗拉強度為 11~63 GPa[22]。



## 2.3 常壓電漿



電漿是一種氣體物質於電場被解離成自由電子和帶電離子的狀態，常被視為是物質除固態、液態、氣態之外的第四態。一般而言，電漿裡頭含有陰離子、陽離子、電子、中性粒子和高反應的自由基。存在於電場中的電子由於其平均自由路徑(mean free path)較大，因此就被電場急遽加速並帶有高能量，當高能電子和氣體分子或原子發生碰撞後，打斷分子內的鍵結進而形成高反應性的自由基，或是將原子或分子發生解離並驅使分解反應的發生。在解離過程中所產生的電子會再次受到電場加速並與氣體中的原子和分子發生撞擊，形成連鎖反應，最後形成高反應性的自由基、高能粒子的電漿狀態。以下表 2-1 電漿可能發生碰撞的反應式：

表 2-1 電漿碰撞反應式[23]

離子化	$e^{-} + A_2 \rightarrow A_2^{+} + 2e^{-} \text{ (Ionization)}$ $M^{*} + A_2 \rightarrow A_2^{+} + M + e^{-} \text{ (Penning Ionization)}$
激發	$e^{-} + A_2 \rightarrow A_2^{*} + e^{-} \text{ (Excitation)}$
再結合	$e^{-} + A_2^{+} \rightarrow A_2 \text{ (Recombination)}$ $A^{-} + B^{+} \rightarrow AB \text{ (Ion Recombination)}$ $A + B + M \rightarrow AB + M \text{ (Neutral Recombination)}$
解離	$e^{-} + A_2 \rightarrow 2A + e^{-} \text{ (Dissociation)}$ $e^{-} + A_2 \rightarrow A^{+} + A + e^{-} \text{ (Dissociative ionization)}$ $A + B + M \rightarrow AB + M \text{ (Penning Dissociation)}$
電荷轉移	$A^{+} + B \rightarrow A + B^{+} \text{ (Charge Transfer)}$

### 2.3.1 大氣電漿種類與工作原理



電漿的成因為高偏壓電場下使電極附近的氣體分子發生離子化或激發躍遷等現象，帶有放光性和熱能等高能的氣體分子因此產生。為了將氣體分子激發躍遷至更高的能階，其電極電壓必須大於崩潰電壓(Breakdown voltage)，而崩潰電壓公式如下[24]:

$$V_b = \frac{B(p \cdot d)}{\ln[A(p \cdot d)] - \ln[1 + 1/\gamma_{se}]}$$

其中  $p$  為氣體壓力， $d$  為兩電極之間距， $A$  和  $B$  為實驗經驗常數， $\gamma_{se}$  為電極二次電子放光常數。圖 2-6 為各種氣體之崩潰電壓，若氣體崩潰電壓愈低，電漿產生之操作電壓低，則可以降低電漿溫度。

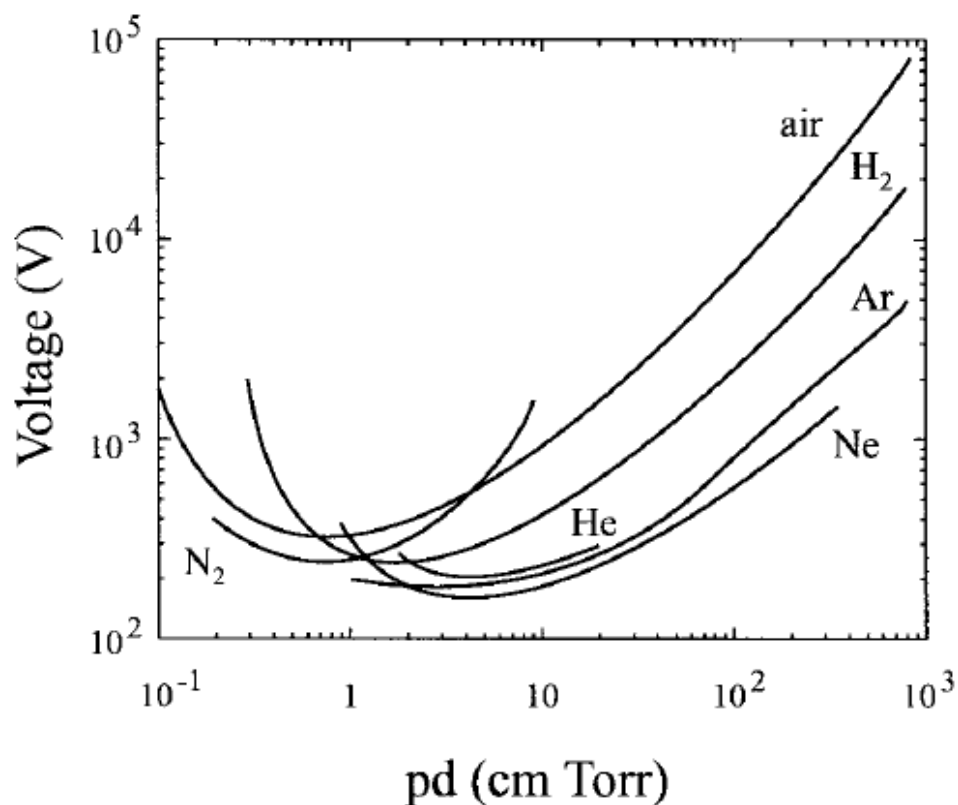


圖 2-6 各種氣體之崩潰電壓[24]

常壓大氣電漿可依照放電形式不同，所產生的電漿特性會有很大的差異，以操作氣體壓力的差別可分為非熱平衡電漿和熱平衡電漿。熱平衡電漿有電弧放電(Arc discharge)、電弧電漿火炬(Arc plasma torch)和高溫電弧電漿噴流(Thermal arc plasma jet)，非熱平衡電漿則有電暈放電(Corona discharge)、介電質放電(Dielectric barrier discharge)、噴射大氣電漿(Plasma jet)。各類電漿中帶電粒子的密度比較如表 2-2 所示。

表 2-2 各類電漿之帶電粒子密度[24]

電漿種類	帶電粒子密度
低壓電漿系統	$10^8 \sim 10^{13}$
電暈放電	$10^9 \sim 10^{13}$
介電質放電	$10^{12} \sim 10^{15}$
電弧放電與電弧電漿火炬	$10^{16} \sim 10^{19}$
噴射大氣電漿	$10^{11} \sim 10^{12}$

(單位:  $\text{cm}^{-3}$ )

非熱平衡電漿之定義為電子溫度( $T_e$ )遠大於氣體溫度( $T_g$ )，由碰撞頻率與平均自由路徑可得到，在比較低的操作氣體壓力(小於 100 torr)時，電子與氣體分子間碰撞頻率會較低，因此平均自由路徑會增加，造成氣體分子和電子之間較難以達至熱平衡的狀態。若當操作氣體壓力加大時，氣體分子與電子間碰撞頻率會增加，因此平均自由路徑會減少，讓氣體分子和電子能較快速地達至熱平衡狀態。圖 2-7 為電漿之電子的溫度、中性氣體的溫度與操作氣體壓力之關係圖。圖 2-8 為氣體溫度與電子溫度之關係圖。

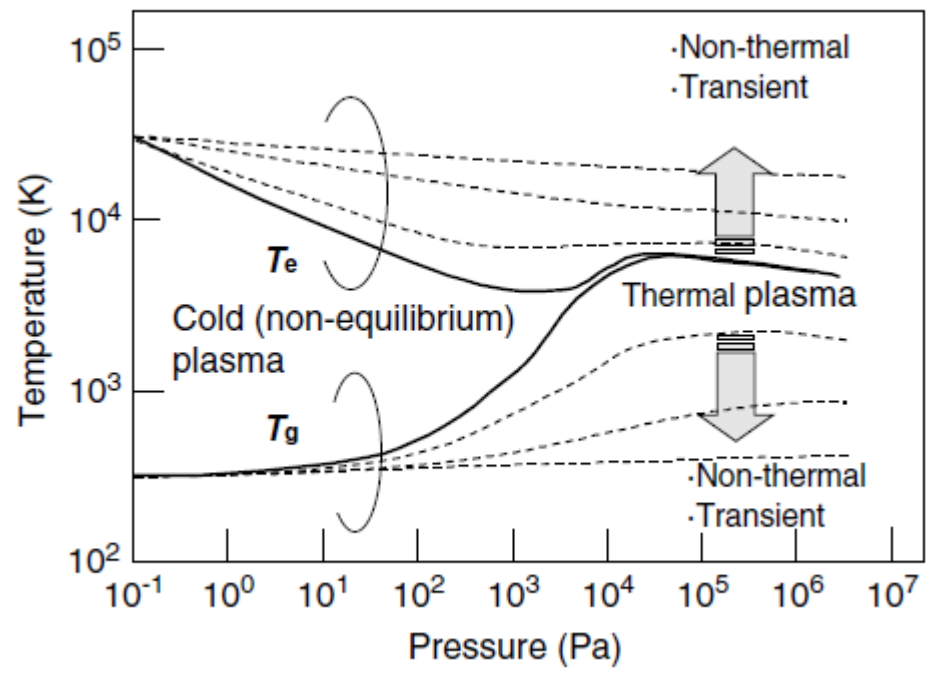


圖 2-7 電子溫度、中性氣體溫度與操作壓力之關係圖[25]

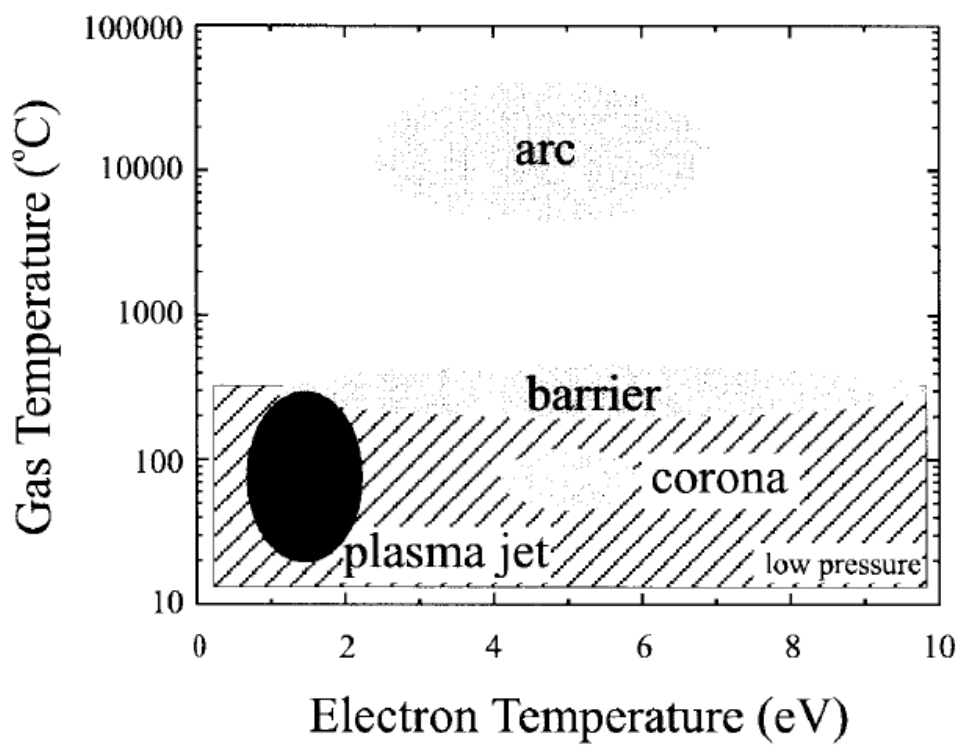


圖 2-8 不同類型之常壓電漿與低壓電漿的氣體溫度與電子溫度關係圖[24]



### 2.3.2 常壓電漿的優勢

電漿在一個大氣壓的環境下產生是最經濟和有效的方式之一。低壓電漿製程為使電漿穩定產生，因此整個系統需要昂貴的真空腔體和真空幫浦維持低壓的環境，且需花費一段時間等待真空環境的形成，還需花費金錢去維護真空機械設備。在常壓電漿裡不需要昂貴的真空設備，對欲處理之物件大小也不會受到真空腔體的限制，因此可做為大面積卷軸式製程之設備。也間接降低產品的製造成本。本研究所使用的電漿系統為直流脈衝式非熱平衡噴射電漿系統，此電漿系統可長時間的輸出穩定電漿噴流，並藉由調整工作電壓和氣體流量，達到控制電漿反應性和電漿溫度。

### 第三章 實驗方法與流程



#### 3.1 實驗藥品與量測儀器

表 3-1 實驗藥品與基材

藥品/耗材名稱	化學式	廠商	備註
氧化釷粉末 Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> powder	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	昇美達	粒徑: 32~36 nm, 純度: 99.9%
奈米碳管 Carbon nanotube(CNT)	C (CNT)	高達光	直徑: 40~90 nm, 長度: >10 μm, 純度: 99.5 %
乙基纖維素 Ethyl cellulose(#46070)	[C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> (OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>n</sub>	SIGMA	黏度: 30-70 mPa.s, 5 % in toluene/ethanol 80:20(25 °C)
乙基纖維素 Ethyl cellulose(#46080)	[C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> (OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>n</sub>	SIGMA	黏度: 5-15 mPa.s, 5 % in toluene/ethanol 80:20(25 °C)
松油醇 Terpineol	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	ALDRICH	
酒精 Ethanol	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	景明化工	純度: 95%
康寧玻璃 Corning glass XG	SiO <sub>2</sub>		
P-type 矽晶圓 P-type silicon wafer	Boron/Si		電阻率: 1 ~ 5 Ω · cm
網版 Screen		荳安網版	T150(1 英寸/158), 24 X 34 , 10 mm X 10 mm

表 3-2 實驗儀器設備



儀器設備	規格型號
迴旋濃縮機 Rotary-evaporator	EYELA N-1200A
光放射頻譜儀 Ocean optics USB 4000	Ocean optics USB 4000
薄膜表面分析儀 Alfa-step 500	Alfa-step 500
X 光粉末繞射儀 X-ray powder diffraction	PANalytical X'PertPRO
紫外光/可見光 光譜儀 UV-Vis Spectrophotometer	JASCO V-670
掃描式電子顯微鏡 Scanning electron microscope	Nova Nano SEM 230FEI
傅立葉轉換紅外線光譜 Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR	ThermoNicolet, NEXUS470
電性量測 Keithley 4200	Keithley 4200
網印機 Screen Print Machine	
噴射大氣電漿 Atmospheric pressure plasma jet	

## 3.2 實驗規劃



本實驗所使用的網版印刷法具有製程便宜、不需要真空環境、適合應用於大面積製作等優點，且應用於氧化鈮、氧化鈮摻入奈米碳管複合材料薄膜。首先透過藥品的比例和攪拌、濃縮的動作製作出適合網印法的漿料，並找到穩定調配方式，讓每次調配的漿料組成誤差能降到最低。接著將調配好的漿料印刷在康寧基板上，在進行快速大氣電漿燒結的動作。

將經過大氣電漿燒結的試片利用 X 光繞射儀(X-ray Diffraction, XRD)分析薄膜的結晶性質、掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscopy, SEM)探討網印薄膜表面型態顯微分析、紫外光-可見光光譜儀(UV-Visible spectrometer)進行光穿透率的量測、傅立葉轉換紅外線光譜(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)分析薄膜物質分子鍵結、光放射頻譜儀(Optical emission spectra, OES)量測在大氣電漿下與薄膜的反應。

在鍍好 ITO 電極的康寧玻璃基板上網印氧化鈮-奈米碳管的薄膜，透過電感耦合式乾蝕刻系統(Inductively Coupled Plasma, ICP)進行蝕刻實驗，並利用 Keithley 4200 進行電流-電壓特性量測，分析薄膜經過乾蝕刻後的導電率。

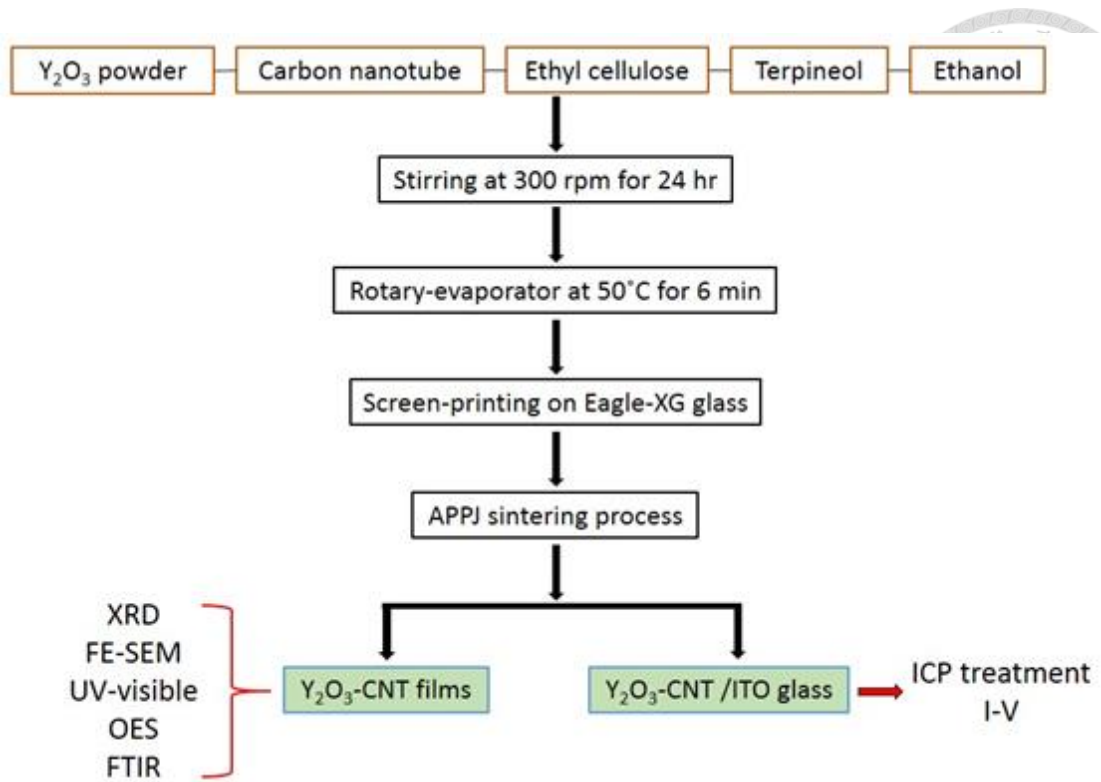


圖 3-1  $Y_2O_3$ -CNT 實驗流程圖



## 3.3 實驗流程

### 3.3.1 基板清洗

本實驗使用之基板為康寧玻璃(Corning glass XG，厚度：0.7 mm), Si 晶圓 (p-type<100>，厚度：525  $\mu\text{m}$ )，本節將介紹玻璃基板的標準清洗流程。

#### 康寧玻璃(Corning glass XG)

- (1) 以去離子水(DI water)潤洗(rinsing)基板，潤洗 5 分鐘
- (2) 以 98% 濃硫酸( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )與 30% 過氧化氫( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) 按照體積比 3：1 混合成 Piranha solution，並將基板浸入溶液中，浸泡 15 分鐘
- (3) 將基板拿出，以去離子水沖洗後，確認使形成水膜，接著再潤洗 15 分鐘
- (4) 以氮氣槍( $\text{N}_2$ )將基板吹乾
- (5) 再將基板放於 100 °C 加熱板上 5 分鐘，烤乾殘餘水氣

#### Si 晶圓基板

- (1) 以去離子水(DI water)潤洗(rinsing) Si 晶圓基板，潤洗 5 分鐘
- (2) 以 98% 濃硫酸( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )與 30% 過氧化氫( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) 按照體積比 3：1 混合成 Piranha solution，並將 Si 晶圓基板浸入溶液中，浸泡 15 分鐘
- (3) Si 晶圓基板拿出，以去離子水沖洗後，接著再潤洗 5 分鐘
- (4) 再將 Si 晶圓基板浸入 BOE 溶液中 1 分鐘
- (5) 以去離子水沖洗 5 分鐘，將殘餘 BOE 和硫酸雙氧水帶走
- (6) 以氮氣槍( $\text{N}_2$ )將基板吹乾
- (7) 再將基板放於 100 °C 加熱板上 5 分鐘，烤乾殘餘水氣



### 3.3.2 氧化釔/奈米碳管漿料製作

#### Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 漿料調配

- (1) 將漿料瓶用酒精清洗，在放置烘箱中，以 80°C 烘烤 10 分鐘
- (2) 於漿料瓶中加入 10wt% 乙基纖維#46070 酒精溶液 2.8g
- (3) 於漿料瓶中加入 10wt% 乙基纖維#46080 酒精溶液 2.2g
- (4) 加入 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder 1 g
- (5) 加入松油醇(Terpineol) 4 g, 酒精 5 ml
- (6) 加入磁石攪拌石，以 300 rpm 下旋轉 24 hr
- (7) 用迴旋濃縮機，濃縮漿料 6 分鐘即可

#### Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-1wt% CNT 漿料調配

- (1) 將漿料瓶用酒精清洗，在放置烘箱中，以 80°C 烘烤 10 分鐘
- (2) 於漿料瓶中加入 10wt% 乙基纖維#46070 酒精溶液 2.8g
- (3) 於漿料瓶中加入 10wt% 乙基纖維#46080 酒精溶液 2.2g
- (4) 加入 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder 0.99 g
- (5) 加入 Carbon nanotube 0.01 g
- (6) 加入松油醇(Terpineol) 4 g, 酒精 5 ml
- (7) 加入磁石攪拌石，以 300 rpm 下旋轉 24 hr
- (8) 用迴旋濃縮機，濃縮漿料 6 分鐘即可

#### Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5wt% CNT 漿料調配

- (1) 將漿料瓶用酒精清洗，在放置烘箱中，以 80°C 烘烤 10 分鐘
- (2) 於漿料瓶中加入 10wt% 乙基纖維#46070 酒精溶液 2.8g
- (3) 於漿料瓶中加入 10wt% 乙基纖維#46080 酒精溶液 2.2g

- (4) 加入  $\text{Y}_2\text{O}_3$  powder 0.95 g
- (5) 加入 Carbon nanotube 0.05 g
- (6) 加入松油醇(Terpineol) 4 g, 酒精 5 ml
- (7) 加入磁石攪拌石，以 300 rpm 下旋轉 24 hr
- (8) 用迴旋濃縮機，濃縮漿料 6 分鐘即可







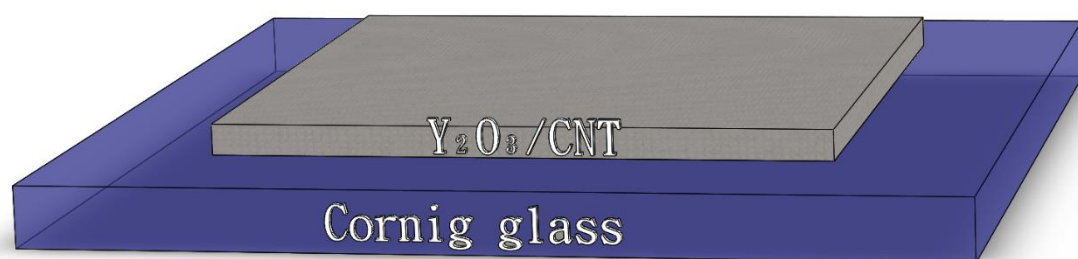
### 3.3.3 以網印法製備氧化鈮/奈米碳管試片實驗流程

#### 康寧基板試片

首先將康寧玻璃經過標準清洗流程，把玻璃基板上可能殘留的有機物和顆粒清除，讓基板盡可能地保持乾燥和潔淨。



利用網印機刷上將三種不同成分的漿料：純  $Y_2O_3$ 、 $Y_2O_3$ -1wt% CNT、 $Y_2O_3$ -5wt% CNT。本實驗的網版圖形為正方形 10 mm X 10 mm，網版的網線間距為 90  $\mu\text{m}$ ，網線寬度為 64  $\mu\text{m}$ 。

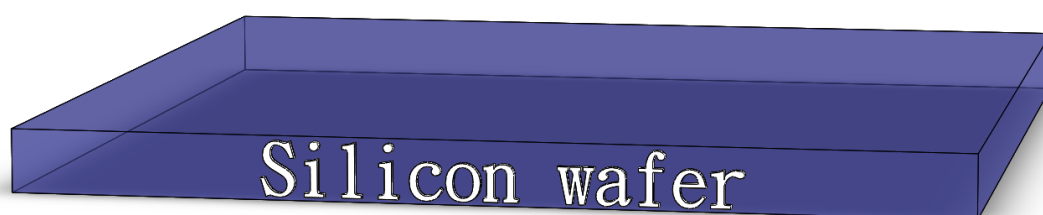


將製作好的試片以大氣電漿處理 3、5、10、30 秒。再將經過大氣電漿處理完的試片進行 XRD、SEM、UV-visible 等量測分析。



## FTIR 試片製作

首先將 Si 晶圓經過標準清洗流程，將基板上可能殘留的有機物和顆粒清除，讓基板盡可能地保持乾燥和潔淨，在清洗中使用 BOE 的目的為將晶圓上薄薄一層  $\text{SiO}_2$  消除，為了在量測傅立葉轉換紅外線光譜時，將氧化矽的影響降至最低。

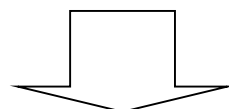
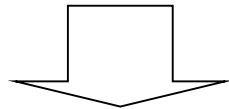


將清洗完成的 Si 晶圓迅速進入網印的步驟，以免氧化矽薄膜會再生成，影響實驗量測。利用網印機刷上將三種不同成分的漿料：純  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ -1wt% CNT、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ -5wt% CNT。本實驗的網版圖形為正方形 10 mm X 10 mm，網版的網線間距為 90  $\mu\text{m}$ ，網線寬度為 64  $\mu\text{m}$ 。



將製作好的試片以大氣電漿處理 3、5、10、30 秒。再將經過大氣電漿處理完的試片進行傅立葉轉換紅外線光譜(FTIR)量測分析。

### 3.3.4 奈米碳管/氧化鈮於 ITO 玻璃網印製程(上電極)



以網印的方式將

(1)  $Y_2O_3$ -1wt% CNT

(2)  $Y_2O_3$ -5wt% CNT

的漿料，利用網版上的圖形刷在玻璃基板上。

快速燒結處理製程：

大氣電漿處理：3 s、5 s、10 s、30 s

將試片在 ICP 的環境下，進行電漿處理

(1) CHF<sub>3</sub> 流量：50 sccm

(2) 槍體壓力：1.2 Pa

(3) 電漿功率：100 W

(4) 處理時間：6、30 min

以電子束蒸鍍機沉積一約 100 奈米之導電氧化物 ITO 作為電極，並搭配遮罩定義其圖形，電極之間的距離為 0.25 mm

最後以 Keithley 4200 做電性量測，並做電導率的分析

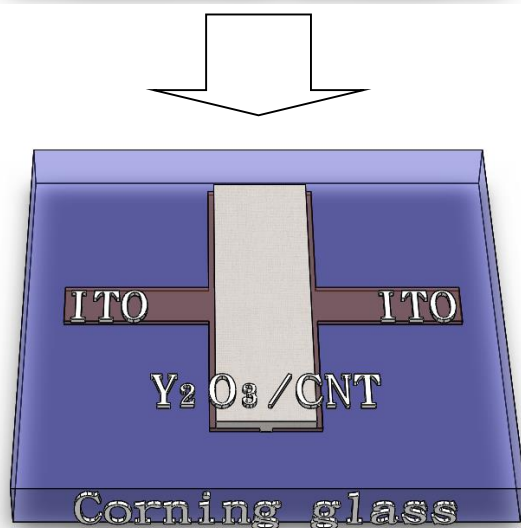


### 3.3.5 奈米碳管/氧化鈮於 ITO 玻璃網印製程(下電極)



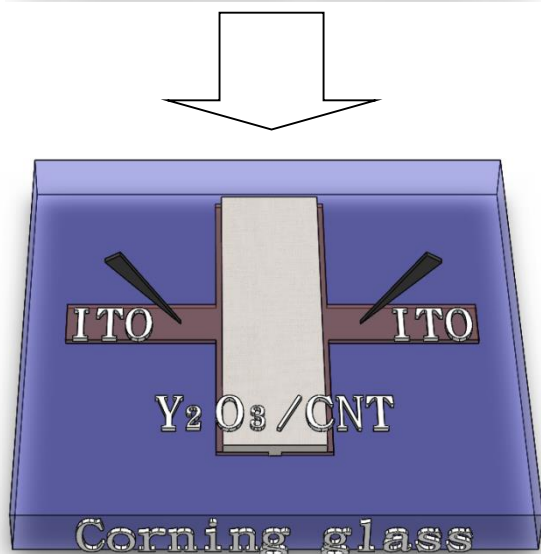
以電子束蒸鍍機沉積一約 100 奈米之導電氧化物 ITO 作為電極，並搭配遮罩定義其圖形，電極之間的距離為 0.25 mm

將鍍上 ITO 電極的試片，進行爐管退火  
(1) 500°C X 30 min  
(2) 環境氣體 : Air



以網印的方式將  
(1)  $Y_2O_3$ -1wt% CNT  
(2)  $Y_2O_3$ -5wt% CNT  
的漿料，利用網版上的圖形刷在 ITO 電極上。

快速燒結處理製程：  
大氣電漿處理 : 3 s、5 s、10 s、30 s



將試片在 ICP 的環境下，進行電漿處理  
(5)  $CHF_3$  流量 : 50 sccm  
(6) 槍體壓力 : 1.2 Pa  
(7) 電漿功率 : 100 W  
(8) 處理時間 : 6、30 min

最後以 Keithley 4200 做電性量測，並做電導率的分析



## 3.4 製程儀器與原理

### 3.4.1 迴旋濃縮機

利用將待抽瓶的壓力降低，使瓶內的液體沸點降低，讓瓶內的溶液沸騰。在待抽瓶的下方擺放熱水，可讓瓶內液體更快到達沸點。同時待抽瓶須不斷旋轉，以避免溶液突沸造成大量溶液回衝管路，造成溶液損失與管線中。被移除的液體透過蒸發沸騰形成氣體態。再經由抽氣管路帶至冷凝管的部分，經冷凝管冷卻後的氣體凝結成液體，流至下方的溶液集結瓶。上述步驟不斷重複，可將液體大量且快速移除，達至均勻濃縮溶液的目的。



圖 3-2 迴旋濃縮機圖



### 3.4.2 網版印刷機

所謂的網版印刷，就是將絹、尼龍、特多龍等纖維或不銹鋼金屬線所織成的布料，張佈在方形框架上並張緊固定，所以會有預張力在網版上。以手工或光學感光方法形成版膜，把印紋形狀以外的網目完全阻塞封閉，並用能防止酒精和有機物侵蝕的膠保護網板，形成鏤空的有形狀孔洞的網版，在框架內倒入漿料，利用橡皮製刮刀在框架內之網屏上加壓刮動，漿料由鏤空之網目透過而到達被印刷之基板上，如圖 3-3 所示。而本研究所使用的網版規格:網線寬度  $64\ \mu\text{m}$ 、網線高度  $106\ \mu\text{m}$ 、網線間距  $90\ \mu\text{m}$ ，網版上的網格圖形為  $10\ \text{mm} \times 10\ \text{mm}$  的正方形，面積為  $100\ \text{mm}^2$ 。

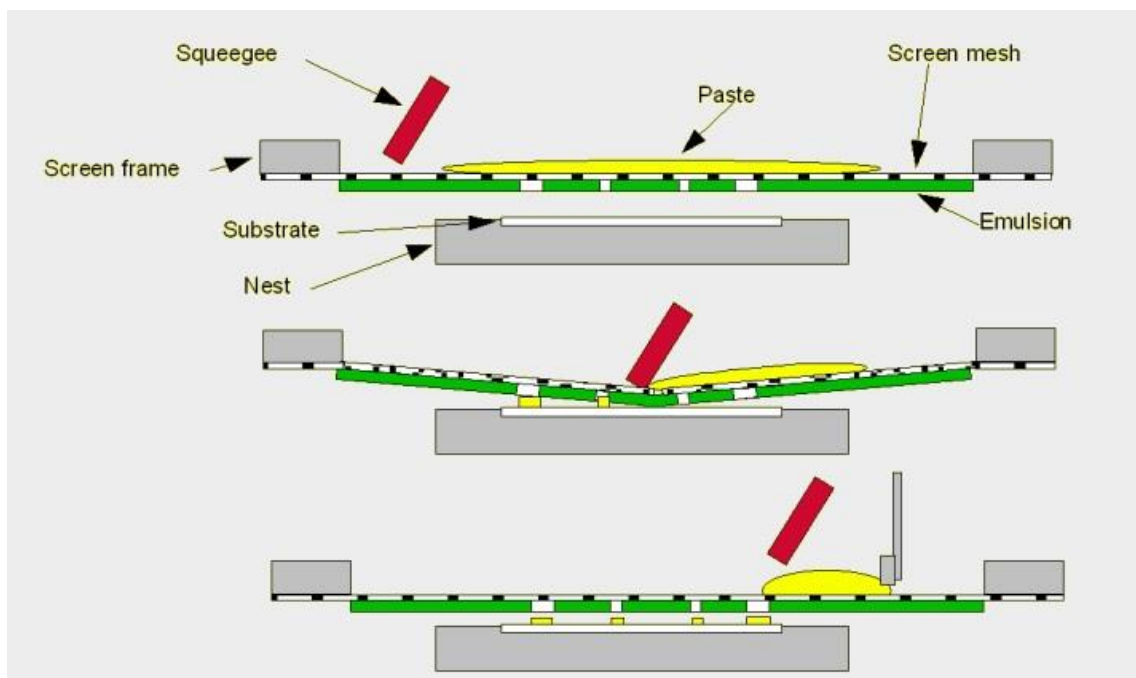


圖 3-3 網版印刷示意圖[26]



### 3.4.3 大氣電漿(Atmospheric pressure plasma jet, APPJ)退火處理

本實驗所使用之大氣電漿系統為大氣噴射電漿，為運用直流脈衝式電源產生的電弧噴射式電漿，系統可維持長時間的穩定電漿噴流。此系統的特性為在每個脈衝週期內都會產生輝光放電轉變為電弧放電的過程，而藉由脈衝電源調整輸入的能量，達到控制電弧產生的時間及電流大小，使得系統能維持高反應性且盡可能保持在較低的溫度。其架構如下 3-4 圖所示，大氣噴射電漿系統之電源系統包含直流電源供應器、脈衝控制器與變壓器。而直流電源供應器(Taiwan Power Tech DC 0505A)最大輸出電壓可達 500 V。脈衝控制器(SPIK 2000A)則可調控之施加電壓、工作週期(duty cycle)以及脈衝信號模式(pulse mode)：positive(+)、negative(-)及 bipolar(+/-)。脈衝變壓器的升壓比率為 1：60，適用頻率範圍為 25 kHz  $\pm$  10%，變壓器出口端最高電壓為 30 kV。電漿噴嘴主體中心是一金屬圓柱形的內電極(作為加壓電極其直徑 15 mm，長度 20 mm)，外電極為金屬殼(做為接地電極，外徑 42 mm，內徑 37 mm，長度 40 mm)，而電極間的距離約為 10 mm。噴嘴的內徑大小由 37 mm(產生電漿區)縮為 4 mm(噴嘴出口)，出口則處設置一陶瓷套環防止電弧流出管口。系統操作壓力維持在一大氣壓，電漿產生在電極之間並隨著氣體從出口噴出。

在此製程中使用的氣體為氮氣(99.999 %)，電漿參數操作範圍為施加電壓 275 V、氣體流量為 38 slm (standard liter per minute)、工作週期 17.5 %及脈衝頻率 25 kHz。電漿反應管為一石英玻璃製圓形縮口管(長 20 mm)，管底與載台保留 1 mm 間隙。



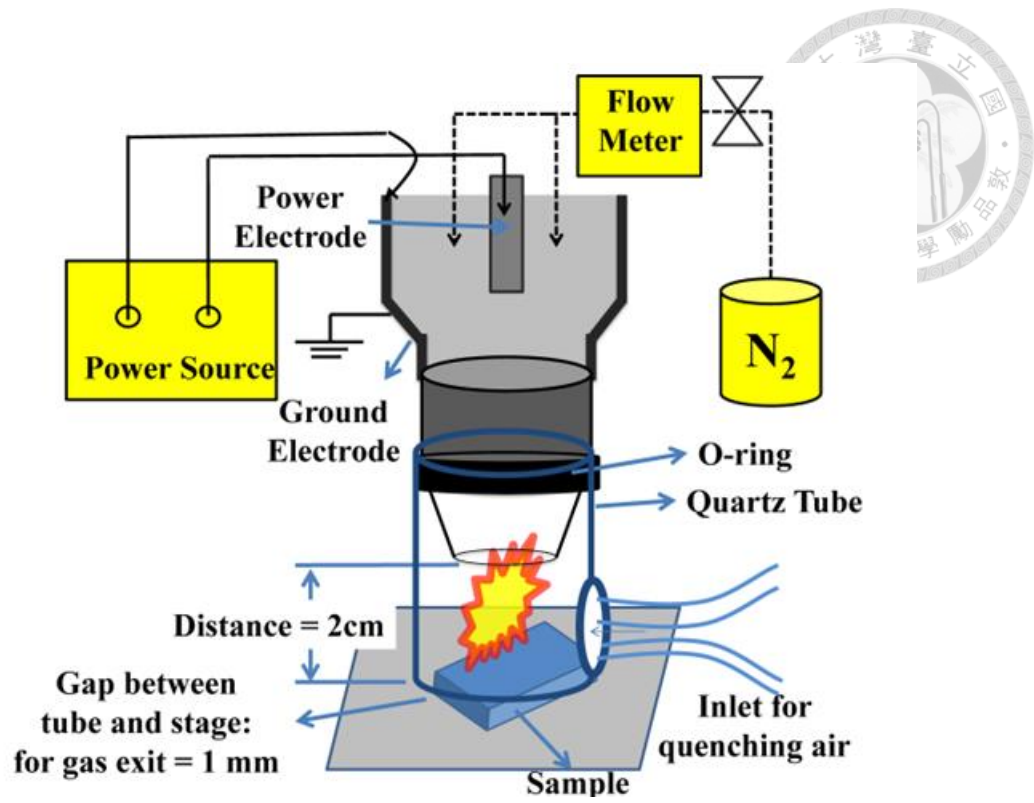


圖 3-4 大氣噴射電漿架構示意圖





### 3.4.4 電子束蒸鍍機(E-beam evaporator)

電子束蒸鍍為物理氣相沉積法的一種，藉由電子束轟擊加熱靶材，使其蒸發並在試片上成長薄膜。在真空腔體中，首先放置靶材於一由耐高溫材料所製成的坩鍋中，利用高電流加熱一鎢絲，由於電子具備高於束縛能之能量，因此由鎢絲上游離而出，接著使其經過一高電場加速電子成為高能電子束，並加以用磁場控制，令電子束受到磁場作用力以控制其軌跡，讓電子束轉向並集中落於預先放置的靶材中，此時電子的動能轉化成熱能加熱靶材，使其達到熔點，進而蒸發至基板上沉積，如下圖 3-5 所示。整個蒸鍍過程中皆用石英振盪片來監控其膜厚，此石英振盪片具有壓電特性，會因受到蒸鍍材料的覆蓋使震盪頻率有所變化，此時，膜厚儀會偵測到震盪頻率的變化，再根據輸入的該蒸鍍材料的係數，去換算出蒸鍍速率和以蒸鍍之厚度。

使用電子束蒸鍍相較其他系統之優點為：蒸鍍速率快、可應於多種材料、製程成本較低、具大面積製程、相較熱蒸鍍較不易產生汙染等，但其最大缺點為階梯覆蓋性不佳，以及比較不適合蒸鍍熔點過高之材。本論文中即採用此法沉積銻錫氧化物(ITO)做為導電電極。

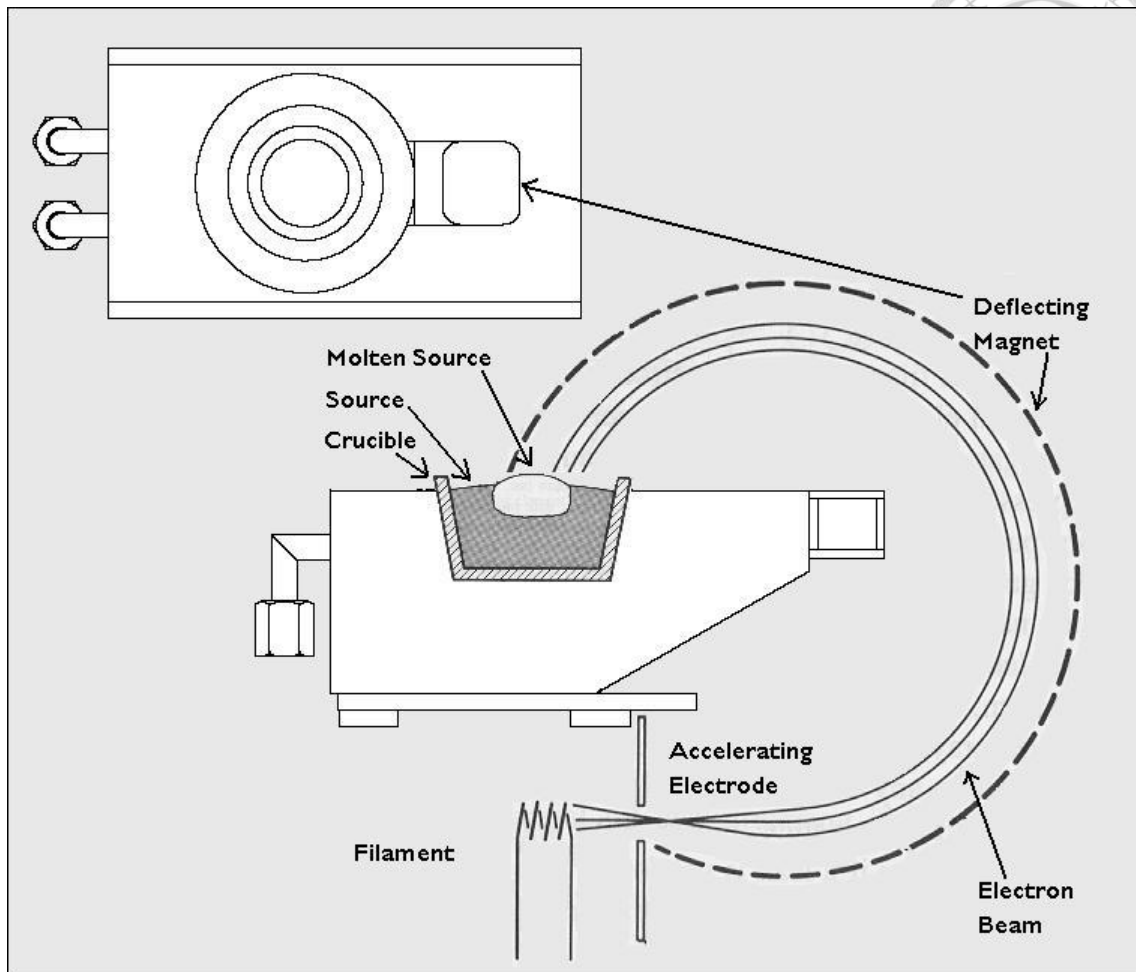


圖 3-5 電子束蒸鍍示意圖 [27]

### 3.4.5 感應耦合電漿蝕刻系統(Inductively coupled plasma, ICP)

在晶圓工業上，感應耦合電漿蝕刻系統(ICP)是常被使用的製程儀器。因為相較其他電漿蝕刻系統例如:直桶式電漿蝕刻系統[28]、平行板電漿蝕刻系統[29]、反應性離子蝕刻系統、電子迴旋共振式蝕刻系統(Electron cyclotron resonance, ERC)[30]、變壓耦合式電漿蝕刻系統(Transformer Coupled Plasma, TCP)[31]等系統，感應耦合電漿的構造相對簡單，且具有高密度電漿蝕刻的能力。如下圖 3-6 示，當上方 RF 電源提供電流經過感應線圈後，線圈產生相對應的磁場，磁場可經由介質產生次級感應電流，將使得腔體內部氣體分子被加速移動，可激發氣體分子裡的電子，進而形成高密度的電漿態；再利用晶座下方的 RF 電源，於晶座上產生偏壓，使腔體中的電漿離子獲得足夠的能量，並對晶座上的晶圓試片進行離子轟擊，達至蝕刻圖形的效果。對於不同的製程參數，透過改變電漿密度和離子轟擊能量能達到所需。

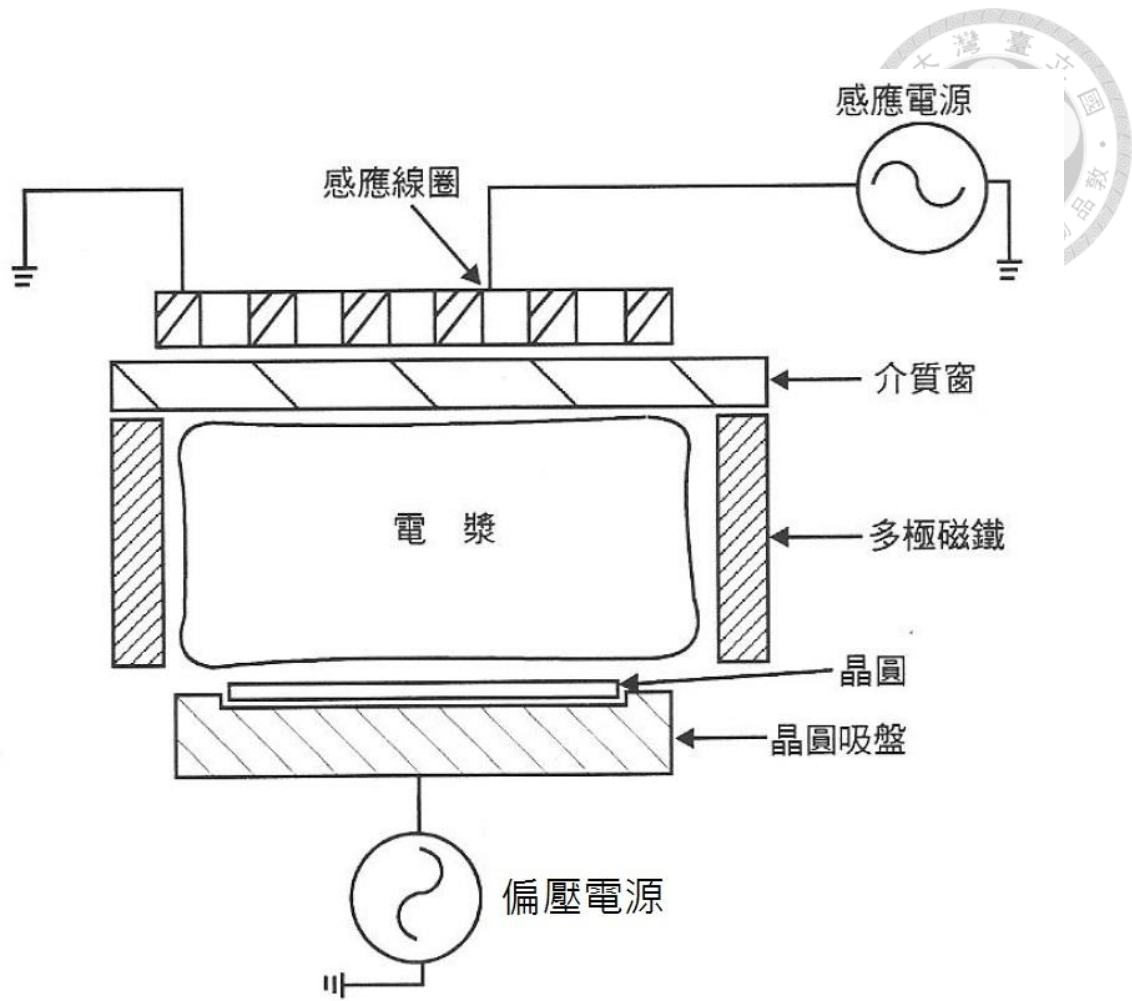


圖 3-6 感應耦合電漿(ICP)示意圖[32]



## 3.5 量測儀器與原理

### 3.5.1 紫外光-可見光光譜儀(UV-Visible spectrometer)

本實驗使用之紫外光-可見光光譜儀型號為 JASCO UV-VIS 670，其工作原理為將單一光源通過單光器濾波後，依序發出不同波長之光，藉著利用內部分光鏡將其一分為二，分別通過基準區和參考區。基準區光束通過乾淨空氣後由感測器接收；參考區光束則通過要測試的試片後由另一感測器接收，如此一來，比較兩者之正向光前度便可得知試片的穿透度(transmittance)。在量測試片前必須做先行校正，也就是兩道光源都不放任何樣品的情況下，將兩者的光源強度都校正程一樣，才可保證實驗之精準性。而為了將散射(scattering)的因素也列入考量以提升實驗準確性，我們採用積分球(integrating sphere)量測方法，其架構如下圖所示。量測參數為：量測波段=200~2500 nm、量測間距=1 nm、掃描速度=1000 nm/min、紫外光可見光光源頻寬=10 nm、紅外光光源頻寬=40 nm。

### 3.5.2 掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscopy, SEM)

掃描式電子顯微鏡可用來觀察試片表面的型態，其因高解析度、高放大倍率(10~30 萬倍)，並且極具景深可提供立體感，故被廣泛應用在表面檢測上。本論文使用之掃描式電子顯微鏡機台為 Nova™ NanoSEM 230，其工作原理為電子槍透過場發射源以產生高能量電子束，接著經過數個電子透鏡組後，會在試片表面聚焦成奈米級的電子束，利用掃描線圈來偏折電子束使其在表面做掃描，架構圖如下圖 3-7 所示。當電子束與試片作用時會激發出電子訊號而被偵測器接收，如二次電子、被向散射電子、吸收電子、歐傑電子、特徵 X 光等訊號，如圖 3-8 上所呈現的。最後再經由數位放大和像素掃描後顯示於螢幕上。當電子束照射在試片上時，試片表面的電子會被撞擊而釋放，其中較弱鍵結的電子則稱為二次電子(secondary electron)，其能量約為 50 eV，因此只有在表面深度 5~50 nm 範圍內的二次電子，才有機會脫離表面被偵測到。而二次電子的數量會受試片表面高低起伏的影響，故觀察二次電子的多寡便可判斷試片表現的型態。

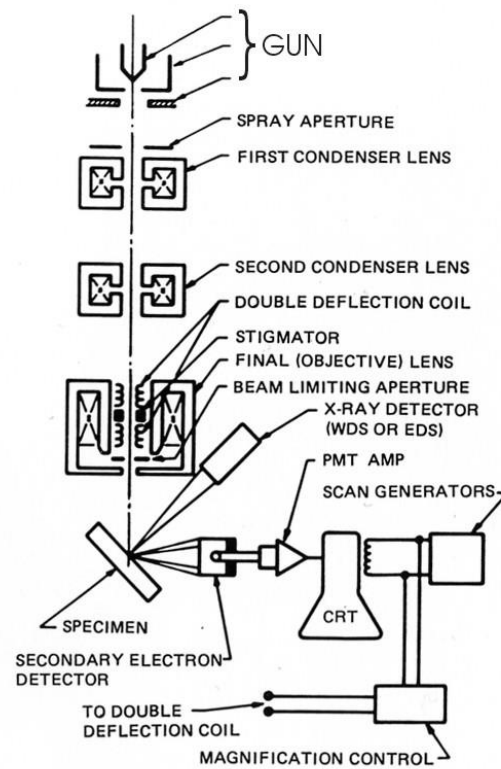


Figure 1.11. Schematic drawing of the electron and x-ray optics of a combined SEM-EPMA.

圖 3-7 掃描式電子顯微鏡架構示意圖 [33]

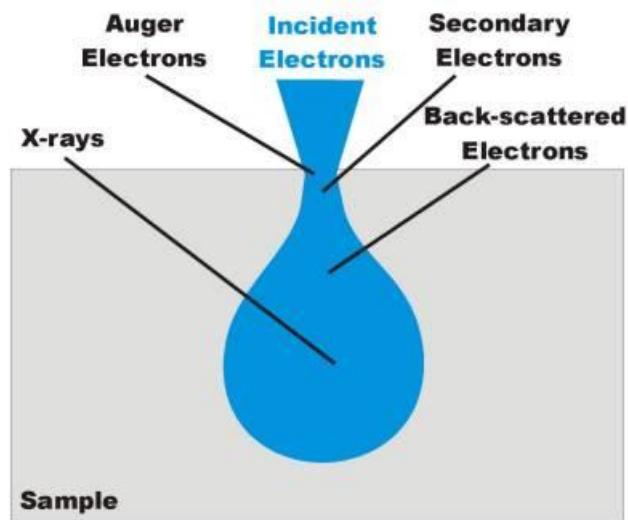


圖 3-8 電子束撞擊表面所產生之不同訊號分布圖 [34]



### 3.5.3 X 光繞射儀(X-ray Diffraction, XRD)

X 光繞射儀，是利用 X 光的繞射來偵測晶體結構之儀器。在 1913 年，Bragg 父子兩人於晶體結構分析的實驗中，觀察到材料晶體產生的 X 光反射時，在入射的 X 光波長和角度的配合下，可產生強烈的反射波峰現象，此現象則被稱為布拉格繞射(Bragg's scattering)。認為可以將繞射現象視為入射光被晶面反射，假設其與鏡面反射相同，即入射角等於反射角，某些散射角下相鄰的晶面散射波彼此互為相等，光程差為波長之整數倍，因而產生建設性干涉，稱為布拉格定律(Bragg's law)。其可用來描述 X 光繞射角度和晶體原子能與曾之間的距離關係，方程式為： $2d \sin \theta = n\lambda$ ，其中  $\lambda$  為 X 光波長， $d$  為鄰近平行結晶面(hkl)兩平行面間之距離、 $\theta$  為入射光與平面夾角、 $n$  為任意正整數，如下圖 3-9 所示：

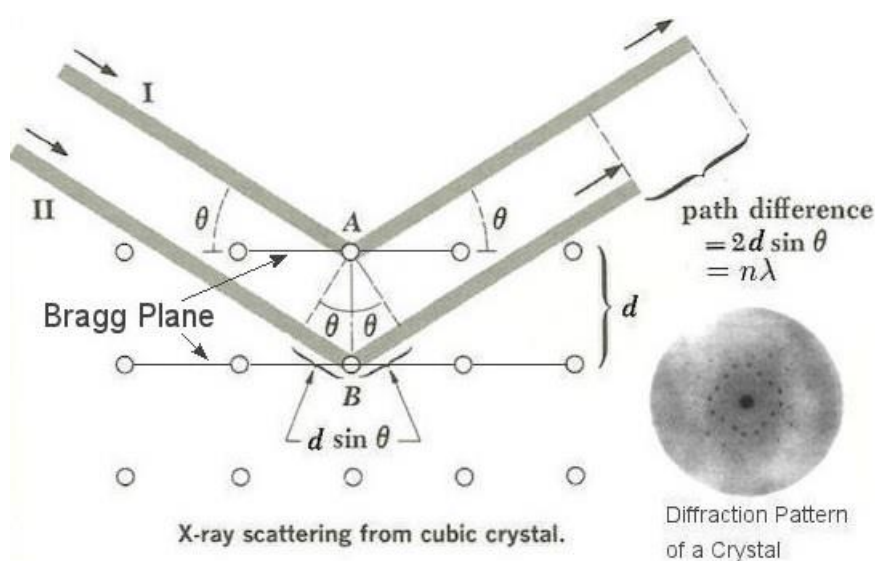


圖 3-9 布拉格定律示意圖[35]



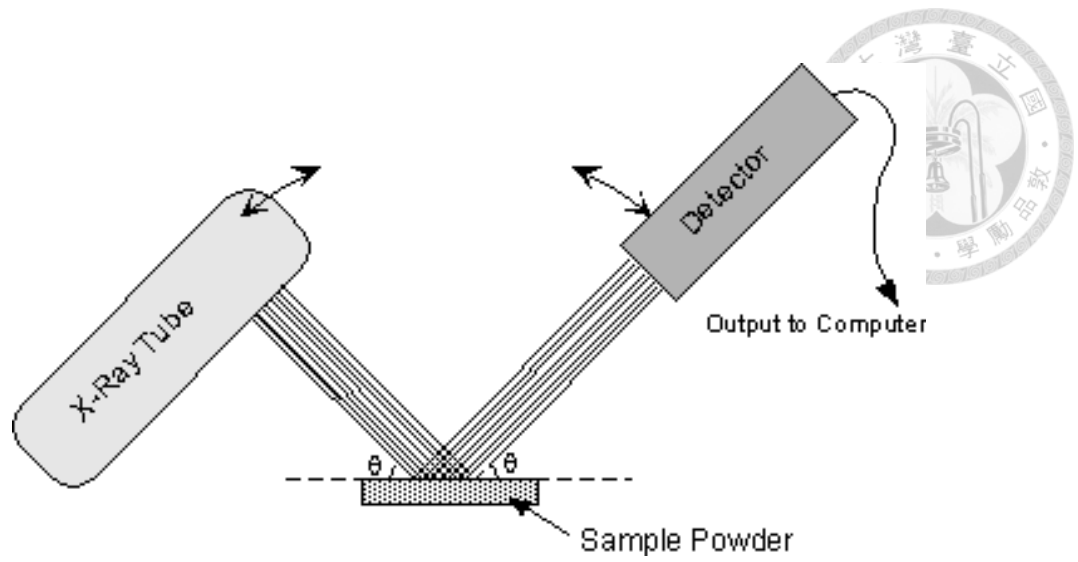


圖 3-10 XRD 掃描方式[36]



### 3.5.4 傅立葉轉換紅外光光譜儀 (Fourier-Transform Infrared Spectrometer, FTIR)

本實驗使用之傅立葉轉換紅外光光譜儀為 ThermoNicolette 公司的儀器，其型號為 NEXUS470。其原理為各種分子中存在許多不同鍵結結構，而不同鍵結發生振動與轉動時，就會吸收其對應的紅外線能量，進而形成紅外線光譜。在量測傅立葉轉換紅外光光譜時，需先取待測物以外的紅外光光譜作為背景掃描，檢測待測物試片的紅外線光譜後，再將試片紅外線光譜扣除背景紅外線光譜，即可得到試片的穿透紅外線光譜，如下圖 3-11 透過特定分子鍵結的震動和轉動，其會吸收特定紅外光波長，因此傅立葉轉換紅外光光譜可做為分析分子結構的儀器。圖 3-12 轉換紅外光光譜儀示意圖。

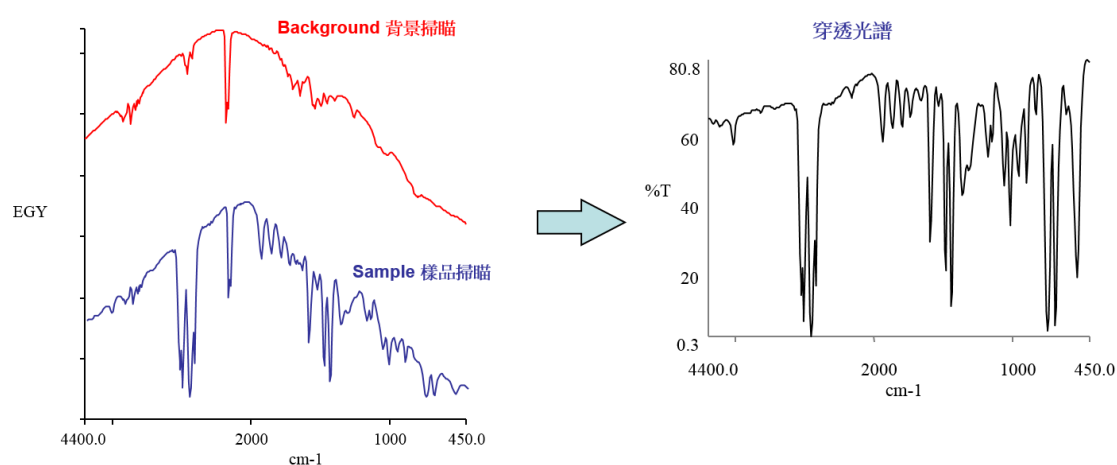


圖 3-11 傅立葉轉換紅外光光譜-穿透光譜圖[37]

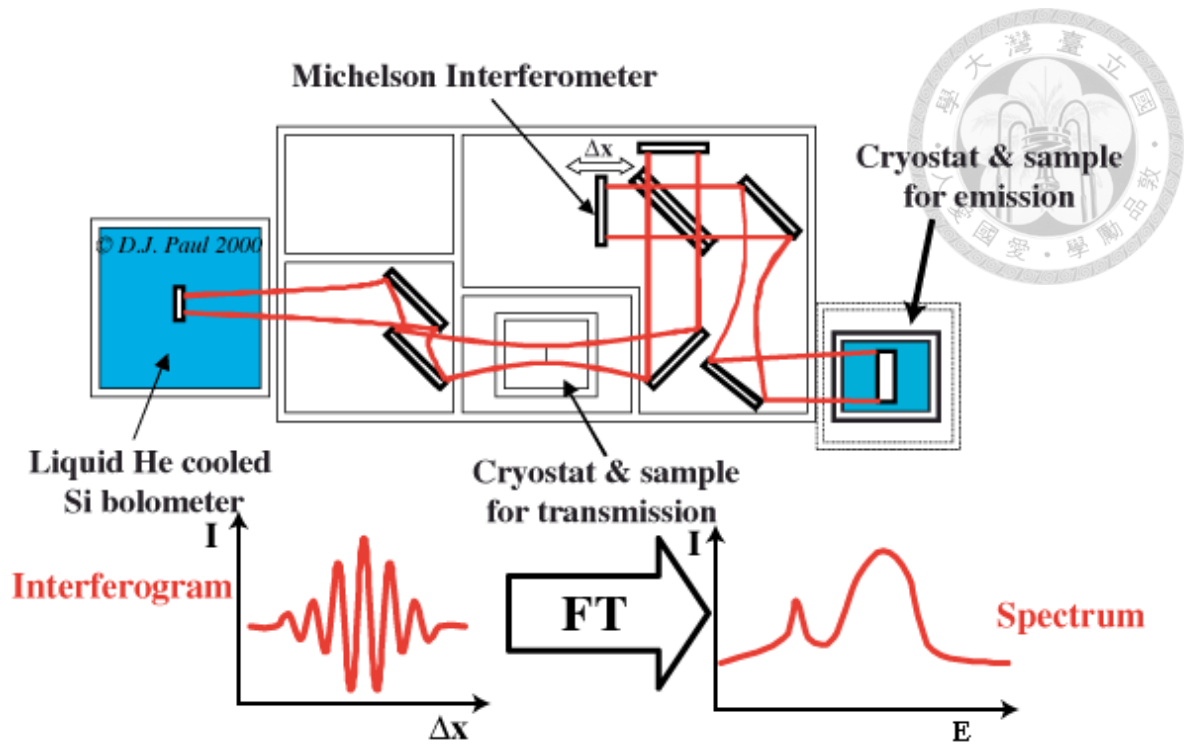


圖 3-12 FTIR 儀器示意圖[38]



### 3.5.5 光放射頻譜儀

光放射頻譜儀用來檢測電漿光學性質的一種方式，於本研究中，光放射頻譜儀用來量測大氣電漿電漿下游的放光光譜。設備架設：先將前端裝有光圈和透鏡的光纖線纜對準電漿噴流下方，以利直接將電漿放光光譜量測。再將光纖線纜與電漿噴流的距離調整成適當的位置，並把光圈調整至適當大小，避免光譜儀的訊號過大過強，超出可量測範圍。光譜儀為掌上型 Ocean Optics USB4000。其可量測波長範圍為 200 nm ~ 900 nm。

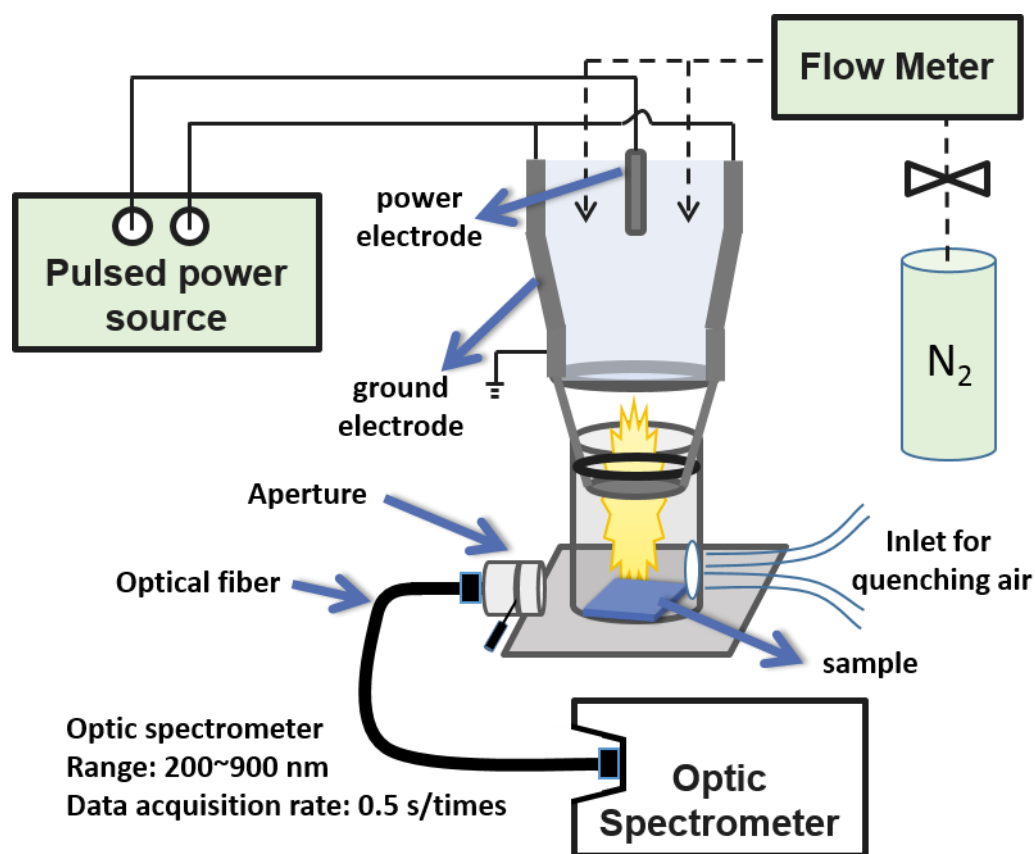


圖 3-13 光放射頻譜儀架構示意圖



### 3.5.6 兩點探針電性量測

為了得到複合材料的電阻率和電導率數據，利用電子束蒸鍍機並結合蔭罩板定義圖形，蒸鍍一層 ITO 電極 100 nm，其圖形為 T 字形，如圖 3-14 所示。再使用 Keithley 4200 電源電錶測量複合材料的電流-電壓曲線數據，並利用  $R = \rho \frac{l}{A}$  和  $\sigma = \frac{1}{\rho}$  可計算電阻率和電導率。其中  $R$  為電阻， $l$  為電極間距， $A$  為複合材料截面面積， $\rho$  為電阻率， $\sigma$  為電導率。

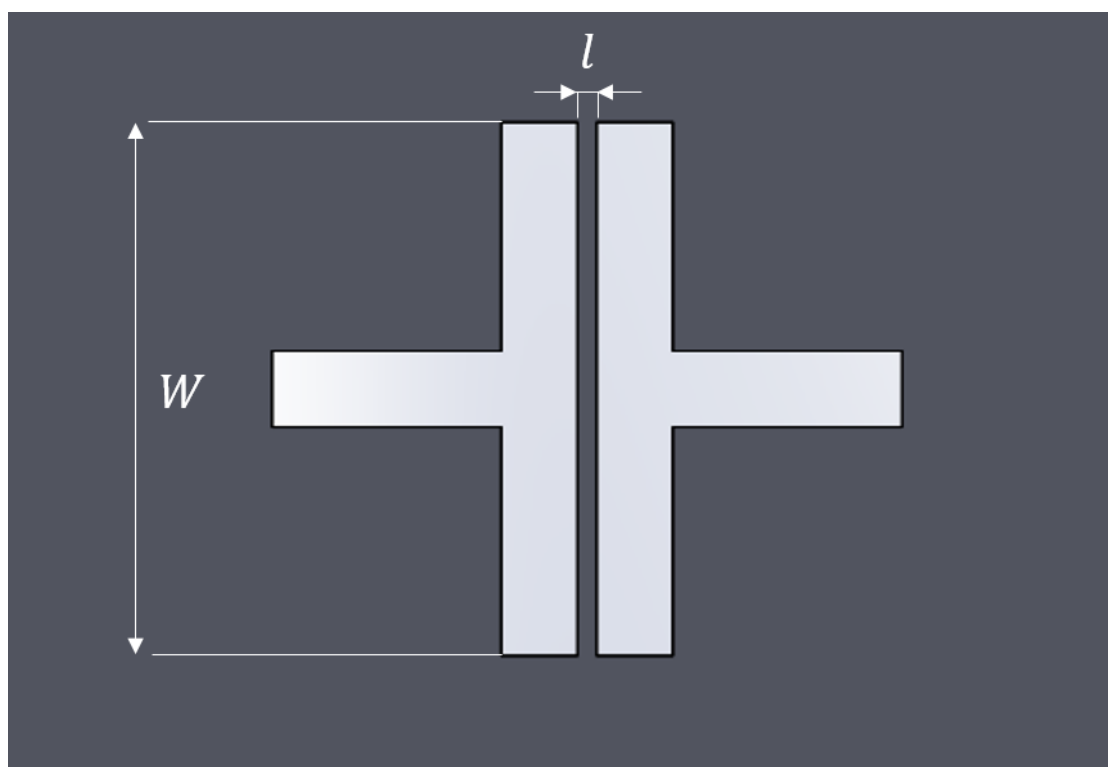


圖 3-14 兩點電極圖示， $l$  為電極間距， $W$  為電極寬度

## 第四章 實驗結果與討論



### 4.1 大氣噴射電漿溫度變化趨勢

在大氣電漿製程中使用的氣體為氮氣(99.999%)，電漿參數操作範圍為施加電壓 275 V、氣體流量為 38 slm (standard liter per minute)、工作週期 17.5 % 及脈衝頻率 25 kHz。電漿反應管為一石英玻璃製圓形縮口管(長 20 mm, 管口到噴嘴的距離)，管底與載台保留 1 mm 間隙。為了得到在大氣電漿實驗中溫度，利用 K 型熱電偶貼附於減少漿載台上，並盡量將熱電偶接近載座減少實驗誤差。再搭配數據擷取器 (USB-6221, National Instrument) 以每 0.33 秒擷取一次溫度，並將數據即時顯示於電腦以利觀察。

由圖 4-1 升溫趨勢圖可知，在電漿開啟後 0~2 秒其溫度急遽上升至 337 °C，而經過快速上升 2 秒後升溫速率趨於緩慢，溫度隨時間穩定增加。在經過 100 秒後，大氣電漿溫度達至 406 °C。在表 4-1 顯示不同時間之大氣電漿溫度。

表 4-1 大氣電漿特定電漿下之溫度

大氣電漿處理時間	溫度
3 秒	341 °C
5 秒	345 °C
10 秒	353 °C
30 秒	377 °C
60 秒	392 °C
100 秒	406 °C

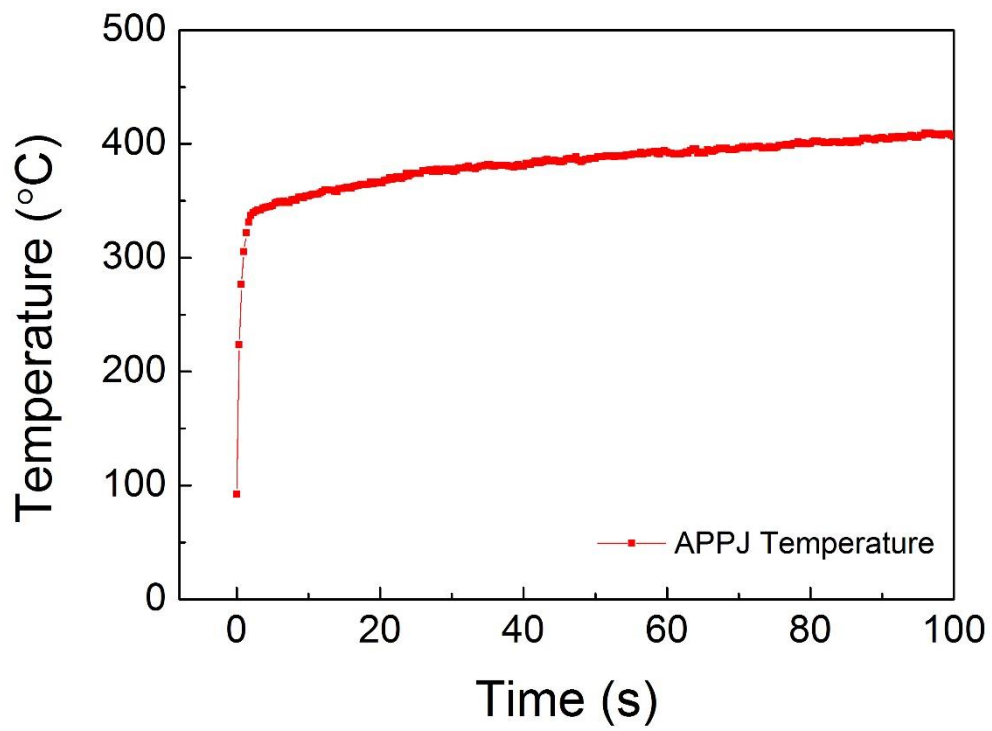
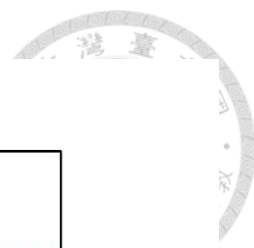


圖 4-1 大氣噴射電漿在 0-100 秒之溫度變化圖



## 4.2 大氣電漿放光頻譜分析

圖 4-2 為大氣電漿處理氧化鈮摻入 5wt% 奈米碳管試片的光放射頻譜(Optical Emission Spectroscopy, OES)。在圖中，可清楚地看到碳氮劇烈反應系列峰值(CN violent system,  $B\Sigma \rightarrow X^2\Sigma$ )。大氣電漿噴流中的高能粒子，在出大氣電漿系統的噴嘴後，高能態降至低能態，產生熱能和放光。而在高能粒子到達試片表面與試片中的有機化合物和奈米碳管產生反應後，所放出的光，經由透鏡光纖傳遞至光譜儀，分析出大氣電漿放光頻譜圖。從圖 4-2 可看出，碳氮放光強度(CN emission)在前 6 秒的變化，從 2 秒光強度最強，在 6 秒後 CN emission 光強度即減少很多。這說明氮氣電漿與存在於漿料中的有機化合物，在短短數秒間發生劇烈地反應。而這些含碳物質與氮氣電漿和大氣中氧氣劇烈反應後的產物，會隨著大氣電漿的快速噴流一併帶走。

圖 4-3 為電漿光譜於 388 nm 光強度比較時間分析圖，將純氧化鈮、 $Y_2O_3 - 1wt\%$  CNT 與  $Y_2O_3 - 5wt\%$  CNT 試片皆進行電漿光放射頻譜分析。每一個大氣電漿處理不同時間和奈米碳管含量多寡的光放射頻譜圖，並將 CN emission 中最強峰值位於 388 nm，將其光強度最大值定為 100%，其餘大氣電漿時間下的 388 nm 光強度與最大光強度做比值，即可得到不同奈米碳管濃度於大氣電漿處理時間的比較圖。從圖上可得知，在純氧化鈮漿料於大氣電漿處理 2 秒至 3 秒後，其 388 nm 光強度驟減，4 秒至 5 秒後，其光強度為一定值，推測漿料中的含碳化合物和有機溶劑與大氣電漿劇烈反應。而在摻入奈米碳管的漿料在 388 nm 光強度則維持 5 秒左右，代表位在表面的奈米碳管也與大氣電漿產生劇烈反應，在 6 秒後，其光強度則與純氧化鈮漿料相近。由此可知，在快速大氣電漿燒結下，4 秒至 5 秒即可將存於複合材料中的含碳化合物移除。



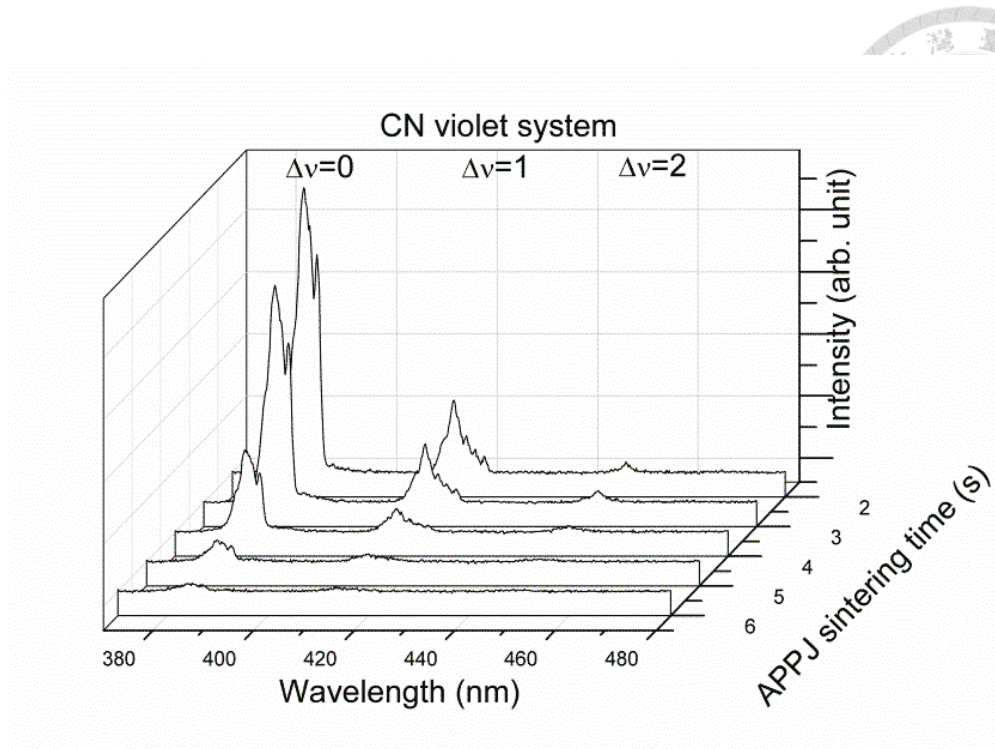


圖 4-2 大氣電漿處理  $Y_2O_3$  - 5wt% CNT 隨時間變化之氮氣電漿光放射頻譜圖

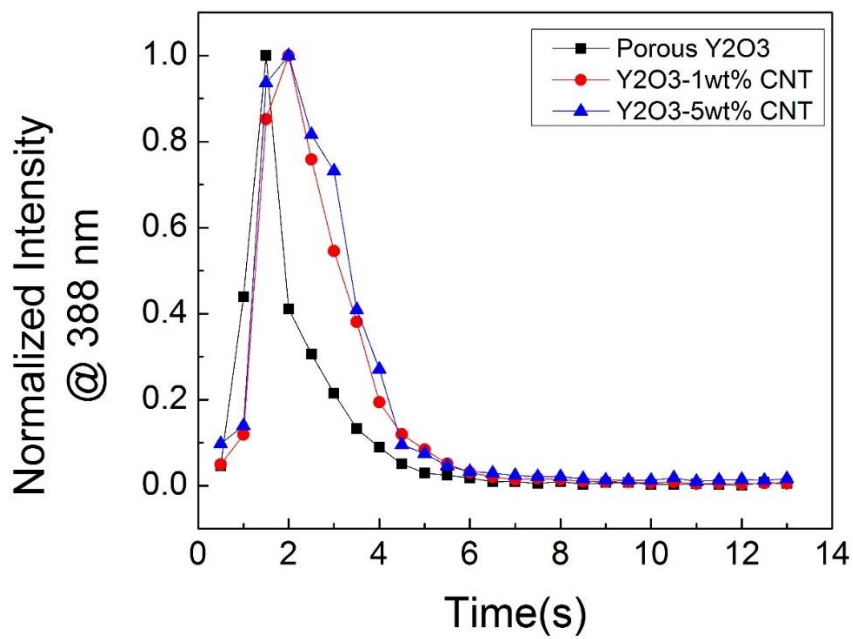


圖 4-3 快速大氣電漿處理  $Y_2O_3$  - 5wt% CNT、 $Y_2O_3$  - 1wt% CNT 與純氧化鈮之光  
頻譜在 388 nm 處的光強度趨勢分析圖



### 4.3 SEM 表面形態分析

在本研究中，利用掃描式電子顯微鏡(SEM)觀察在不同快速大氣電漿時間的處理下，其複合材料的表面型態(morphology)。於 SEM 放大倍率為 1000 倍時，純氧化鈮未加奈米碳管與氧化鈮/奈米碳管複合材料相比，有摻入奈米碳管的試片會有明顯表面不平整的樣貌。而在 5000 倍、3 萬倍和 10 萬倍 SEM 觀察下，皆可發現表面有許多孔洞。在未處理的純氧化鈮和氧化鈮/奈米碳管 SEM 圖中，可發現其表面型態中顆粒較為鬆散，因為未處理之試片中還含有有機化合物。當經過快速大氣電漿燒結後，其氧化鈮奈米粉末有較為聚集的效果，因為存在於複合材料中的有機化合物被大氣電漿移除，使氧化鈮粉末更加靠近。

在 SEM 放大倍率 10 萬倍下，可清楚看到奈米碳管的形貌，將氧化鈮/奈米碳管複合材料 1wt% 和 5wt% 做比較，發現 5wt% 中的奈米碳管有多條聚集的情形，而在 1wt% 的試片下則比較不容易看到奈米碳管聚集的情形。於大氣電漿處理 30 秒後，從 SEM 的觀察下，在試片表面的奈米碳管已經很難被發現，表面的碳管已和氮氣電漿反應，並隨著電漿噴流被移除。

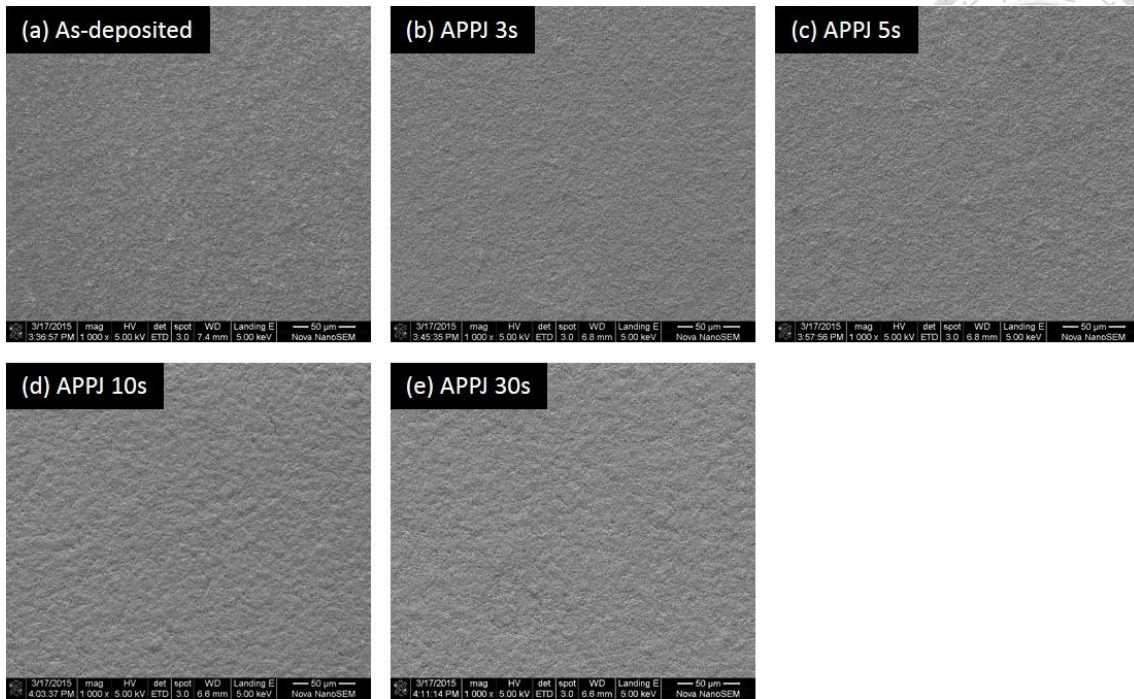


圖 4-4 純 Porous  $Y_2O_3$  在不同大氣電漿處理時間之 SEM 圖(1000 倍)

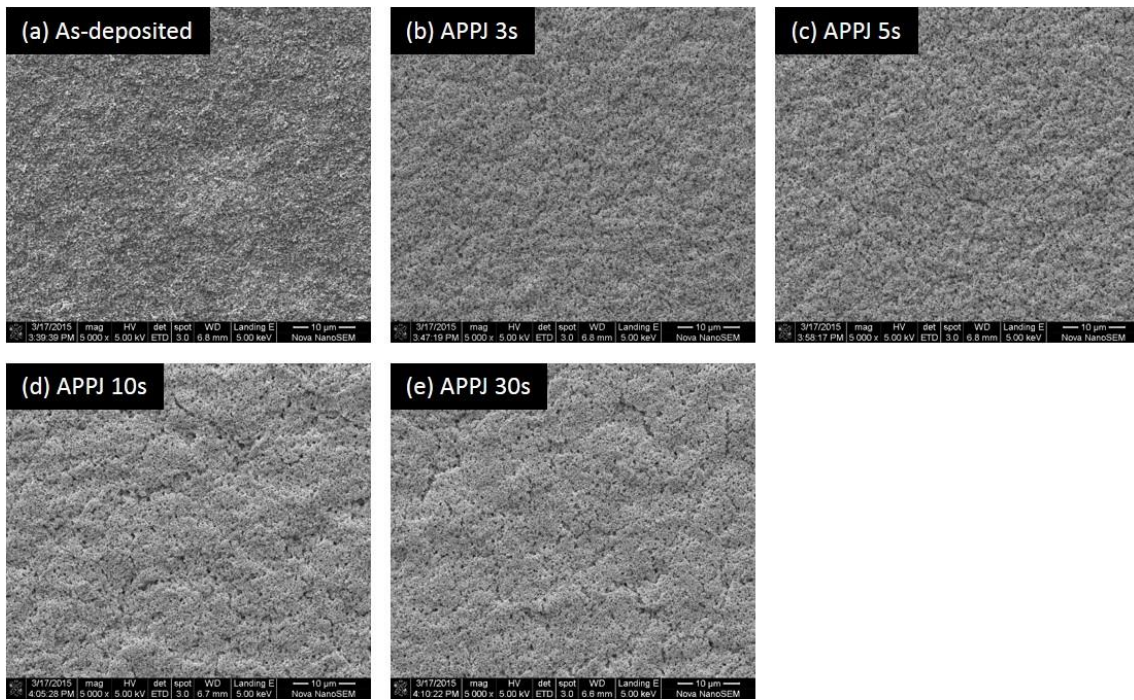


圖 4-5 純 Porous  $Y_2O_3$  在不同大氣電漿處理時間之 SEM 圖(5000 倍)



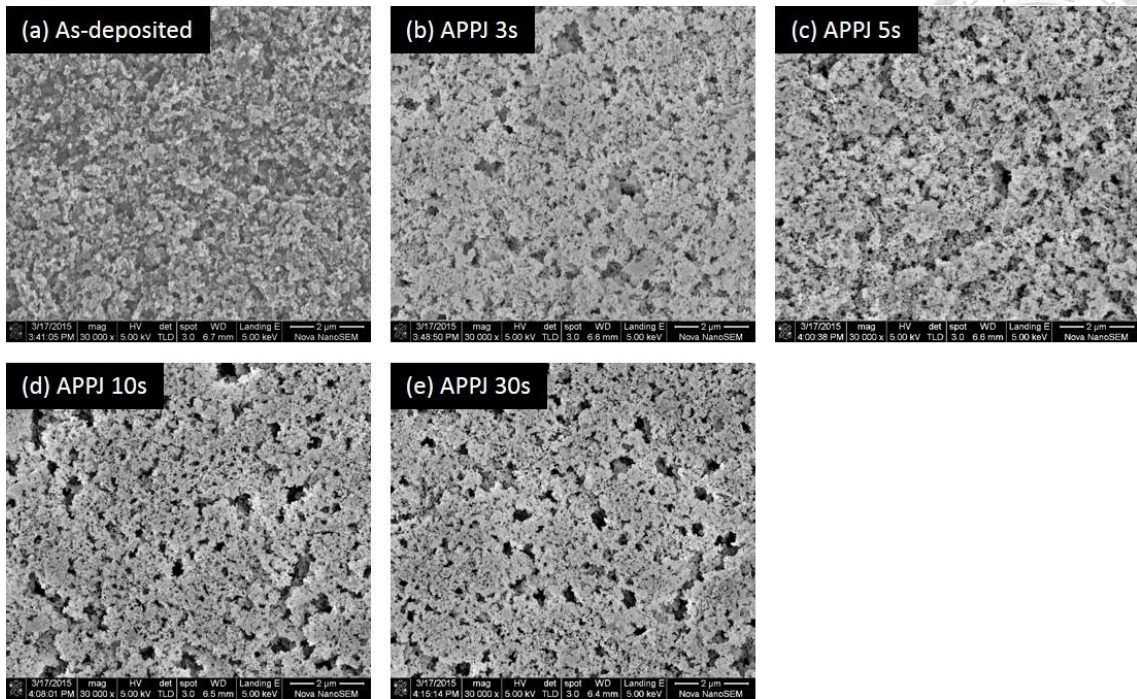


圖 4-6 純 Porous  $Y_2O_3$  在不同大氣電漿處理時間之 SEM 圖(3 萬倍)

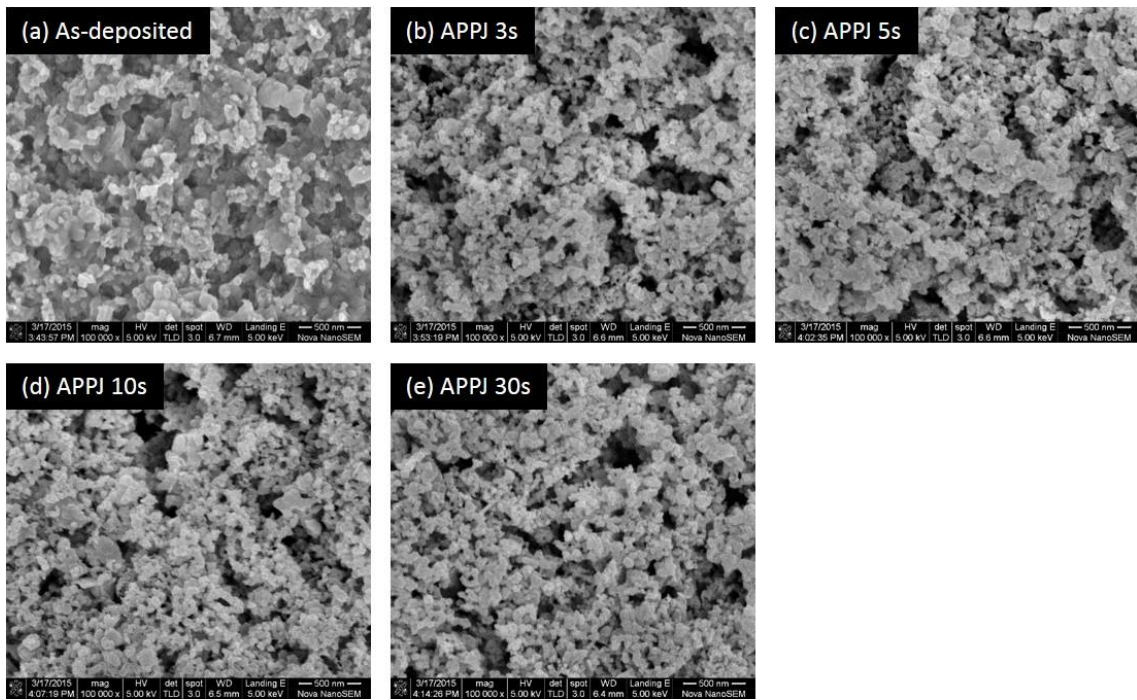


圖 4-7 純 Porous  $Y_2O_3$  在不同大氣電漿處理時間之 SEM 圖(10 萬倍)

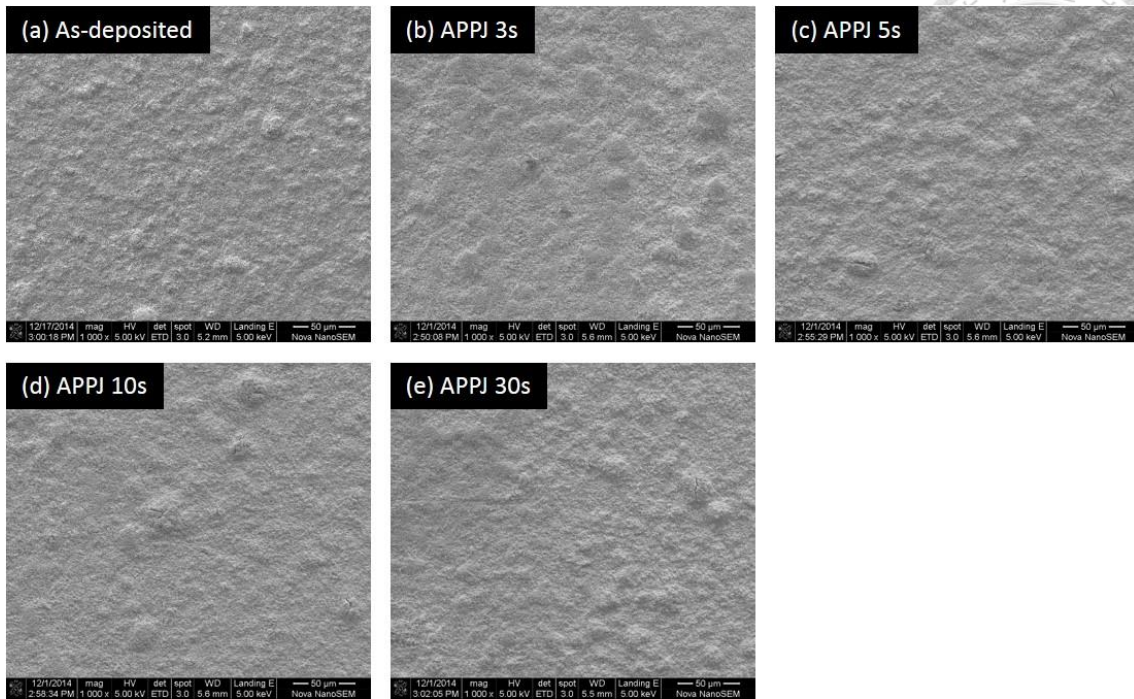


圖 4-8  $Y_2O_3-1wt\%$  CNT 在不同大氣電漿處理時間之 SEM 圖(1000 倍)

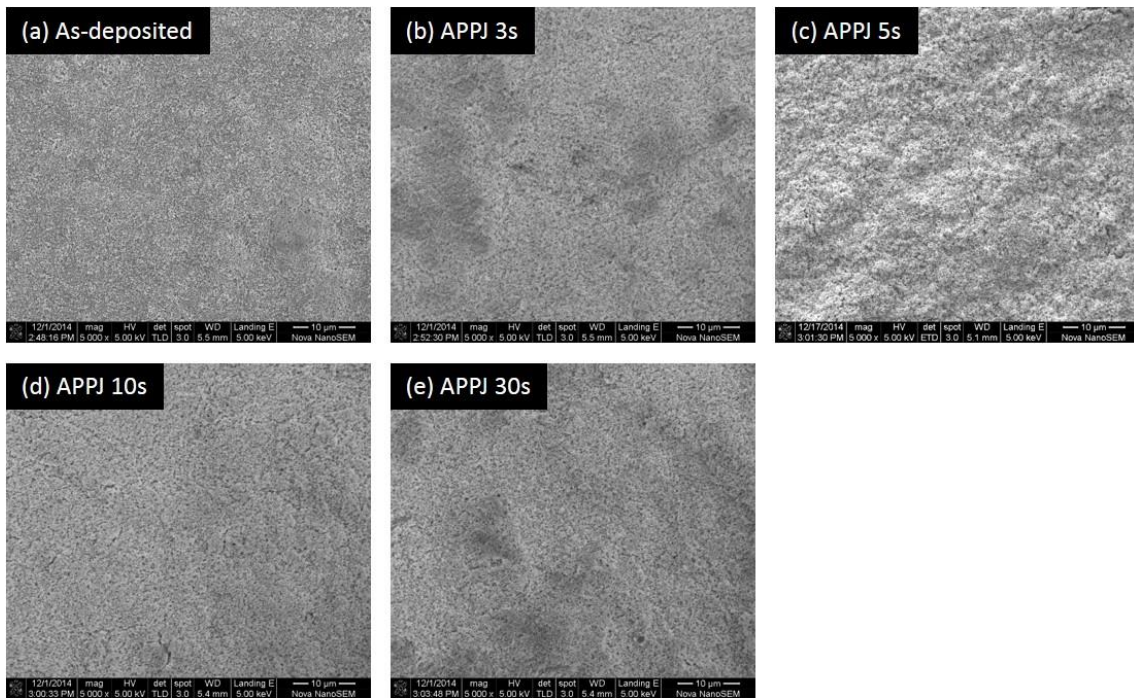


圖 4-9  $Y_2O_3-1wt\%$  CNT 在不同大氣電漿處理時間之 SEM 圖(5000 倍)



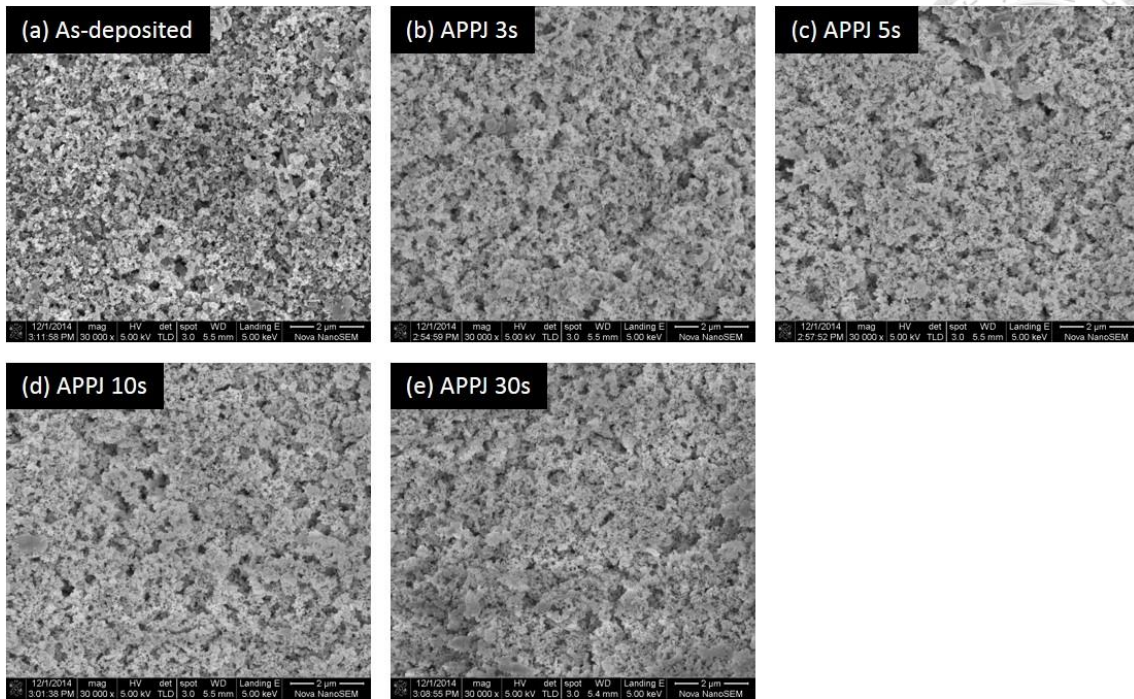


圖 4-10  $Y_2O_3-1wt\%$  CNT 在不同大氣電漿處理時間之 SEM 圖(3 萬倍)

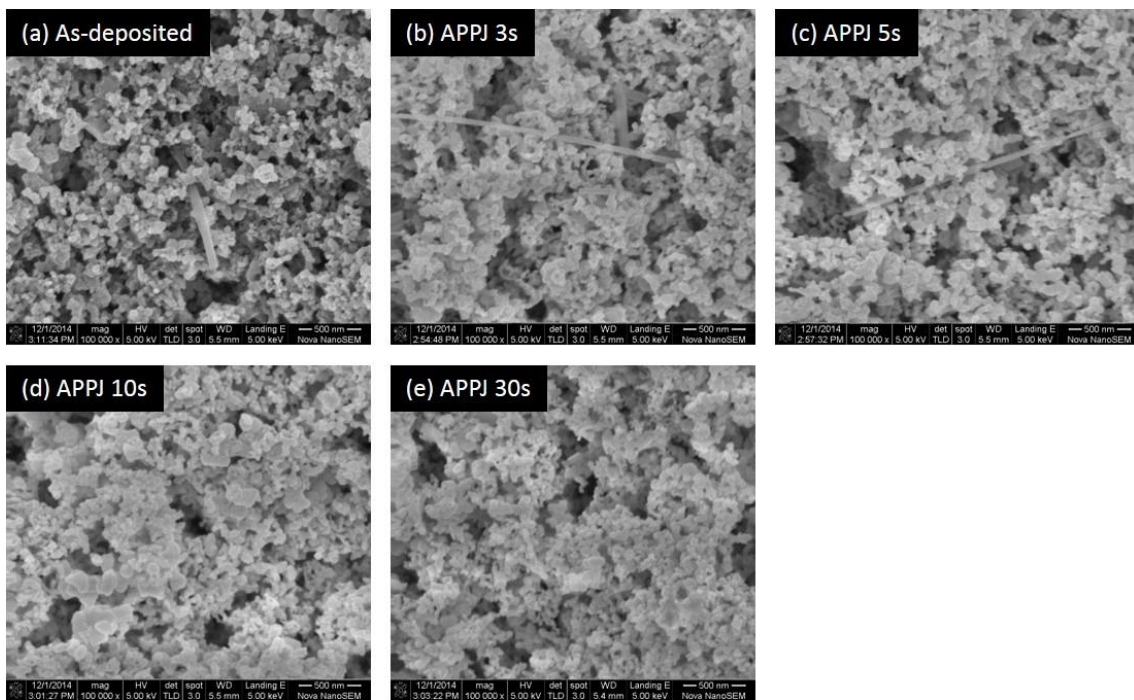


圖 4-11  $Y_2O_3-1wt\%$  CNT 在不同大氣電漿處理時間之 SEM 圖(10 萬倍)

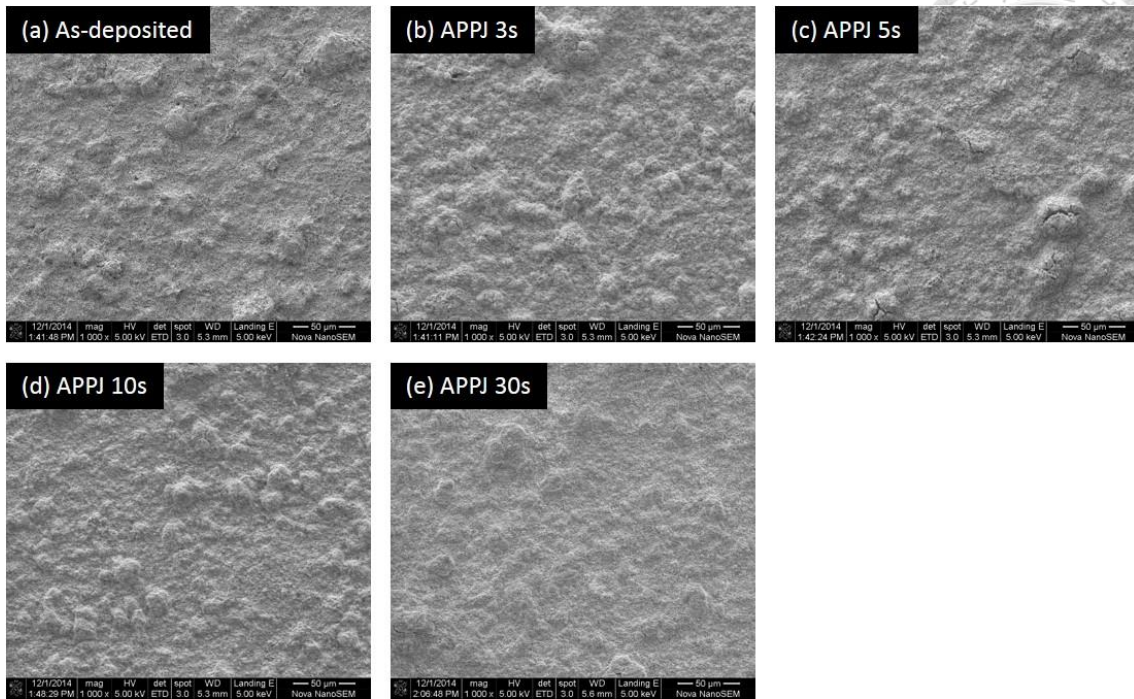


圖 4-12  $Y_2O_3-5wt\%$  CNT 在不同大氣電漿處理時間之 SEM 圖(1000 倍)

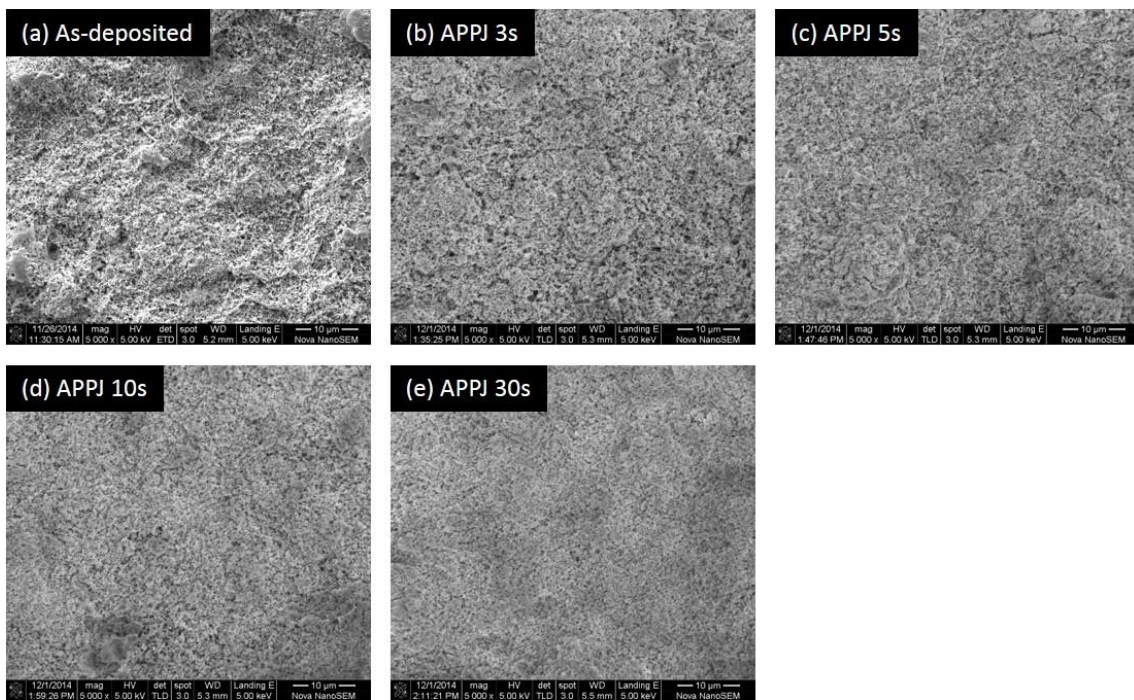


圖 4-13  $Y_2O_3-5wt\%$  CNT 在不同大氣電漿處理時間之 SEM 圖(5000 倍)



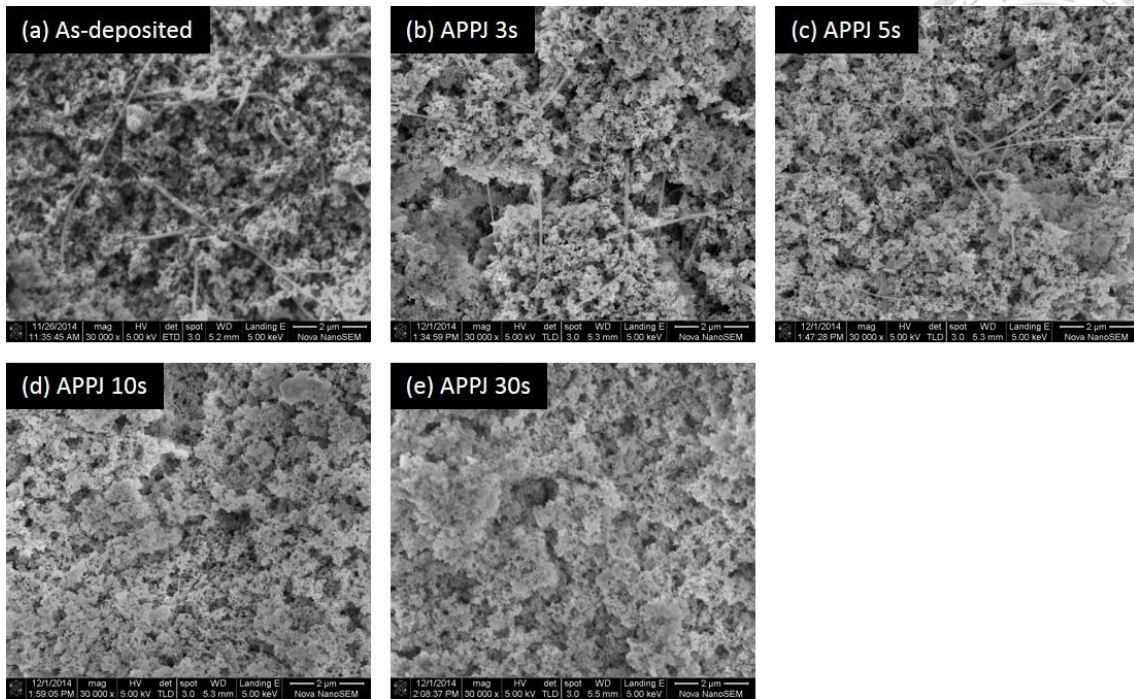


圖 4-14  $Y_2O_3-5wt\%$  CNT 在不同大氣電漿處理時間之 SEM 圖(3 萬倍)

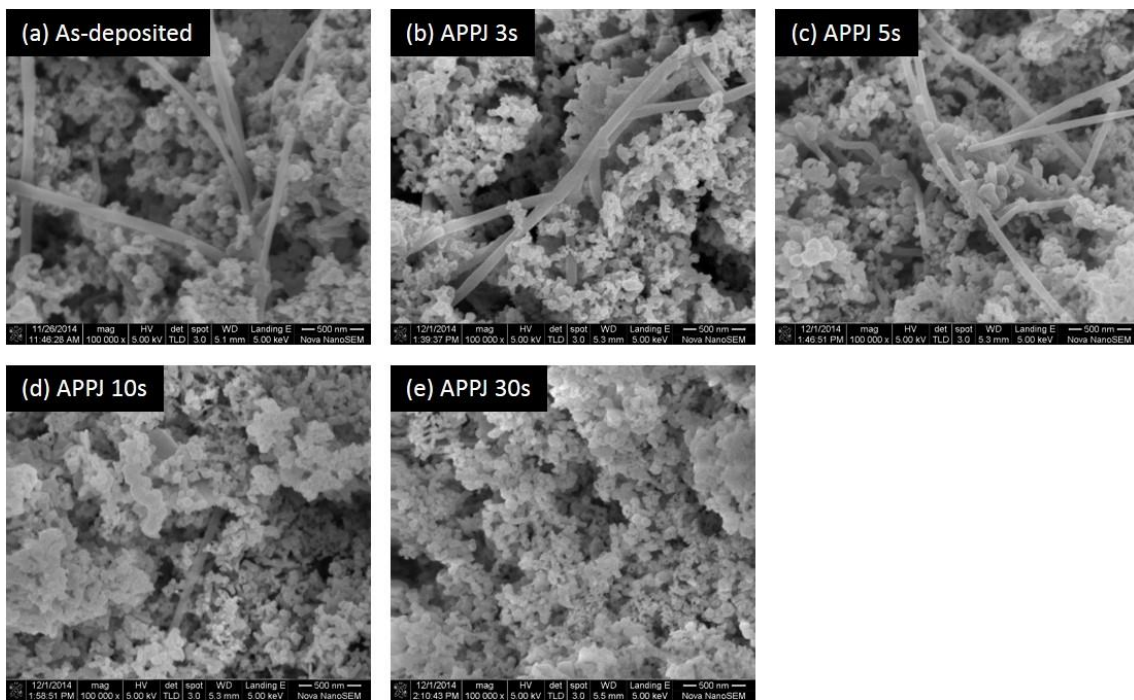


圖 4-15  $Y_2O_3-5wt\%$  CNT 在不同大氣電漿處理時間之 SEM 圖(10 萬倍)





## 4.4 光學性質分析

本研究中，以積分球的方式量測純氧化鈮和氧化鈮/奈米碳管複合材料的光學穿透光譜。圖 4-16 為純氧化鈮在不同大氣電漿處理時間下之穿透光譜，在未處理的氧化鈮試片，於 300 nm~800 nm 間的穿透率比大氣電漿處理 3 秒後還高許多，我們懷疑為未處理試片中含有含碳化合物和有機溶劑，讓氧化鈮奈米粉末較為鬆散，使得 300 nm~800 nm 左右的光能穿過試片。經過快速大氣電漿處理的試片，因為含碳化合物和溶劑被移除，氧化鈮奈米粉末緊密聚集形成薄膜，阻擋並反射 300 nm~800 nm 左右的光，穿透率下降。隨著大氣電漿處理時間增加，其整體穿透光譜並無明顯變化。

摻入奈米碳管的複合材料，其隨著加入碳管的多寡，決定整體穿透率的大小。在  $Y_2O_3-1wt\% CNT$  的近紅外光光學穿透率大約在 60%~75%，如圖 4-17 所示，與純氧化鈮的穿透率相比下降 10%~20% 左右，隨著大氣電漿處理時間增加，其整體穿透率也隨之上升，原因為試片表面的奈米碳管因為大氣電漿處理而消失，導致整體穿透率的提升。而在  $Y_2O_3-5wt\% CNT$  的近紅外光光學穿透率大約在 10%~30%，如圖 4-18 所示，與 1wt% 的分析一樣，在增加大氣電漿時間下，其整體穿透率也會因此上升。

圖 4-19 可清楚發現與穿透光譜有一致的結果，尤其在摻入 5wt% 奈米碳管的圖片可發現，未處理的複合材料其背後圖案較大氣電漿處理 3 秒後的試片還明顯，而在大氣電漿燒結時間增加，其複合材料後的圖案則越明顯。

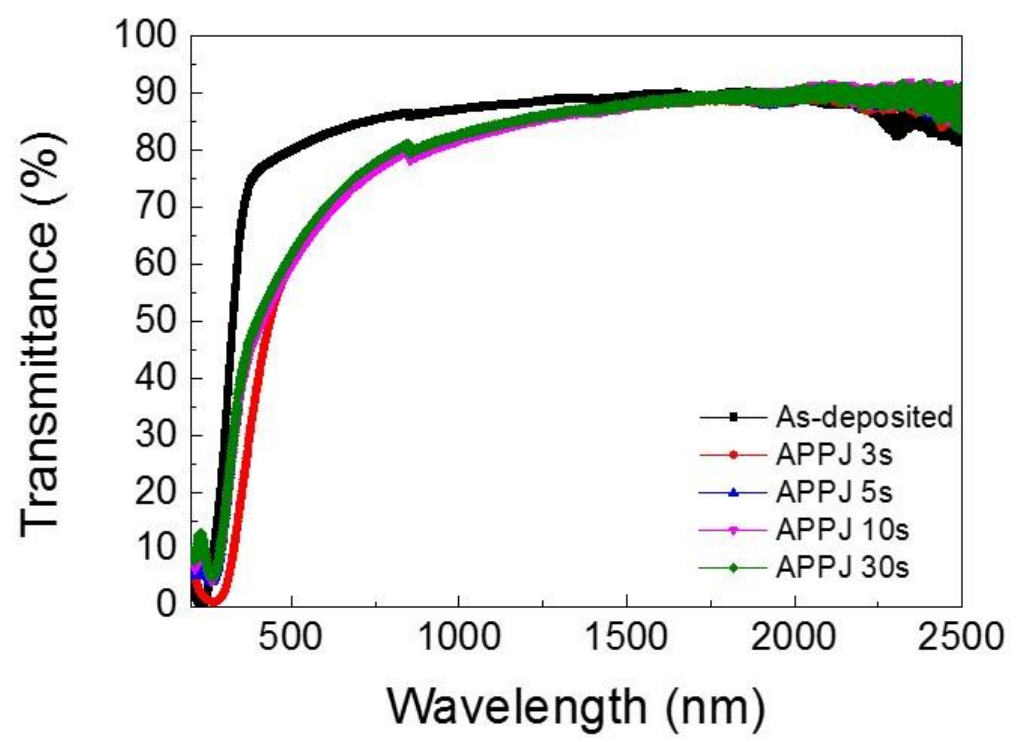
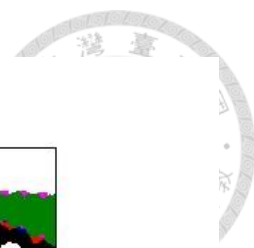


圖 4-16 純 Porous  $Y_2O_3$  在不同大氣電漿處理時間下之穿透光譜

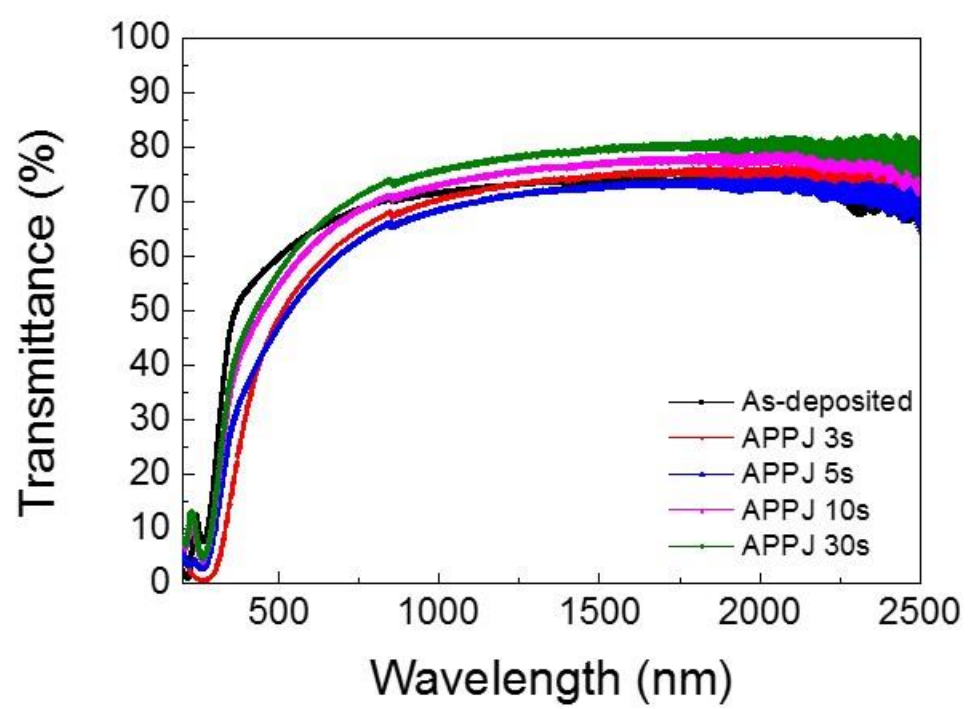


圖 4-17  $Y_2O_3$  - 1wt% CNT 在不同大氣電漿處理時間下之穿透光譜

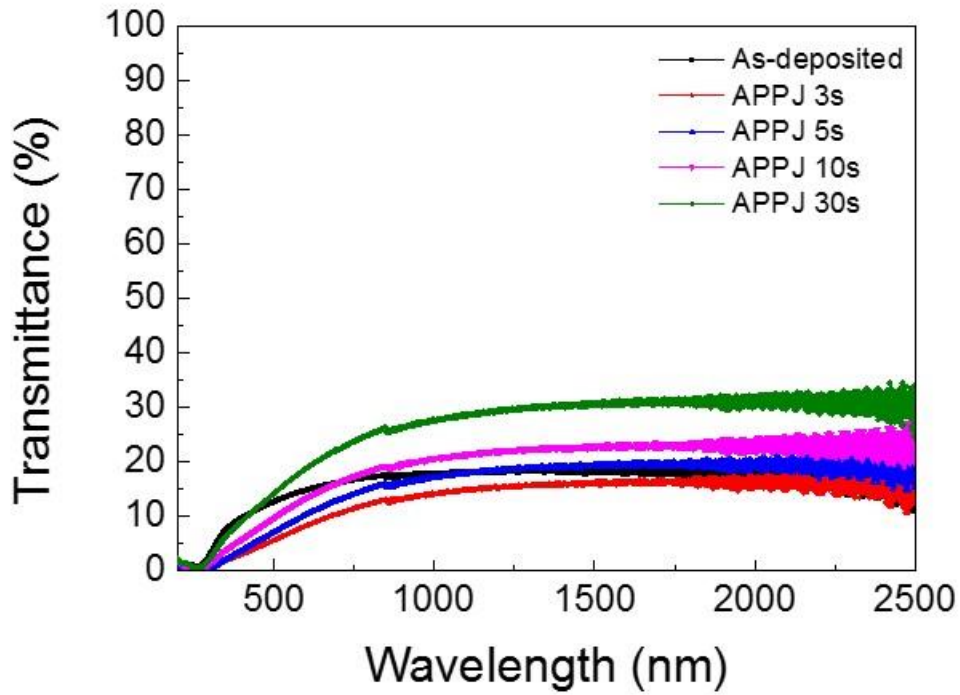
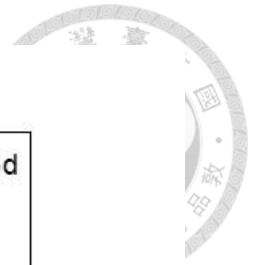


圖 4-18  $Y_2O_3 - 5wt\%$  CNT 在不同大氣電漿處理時間下之穿透光譜

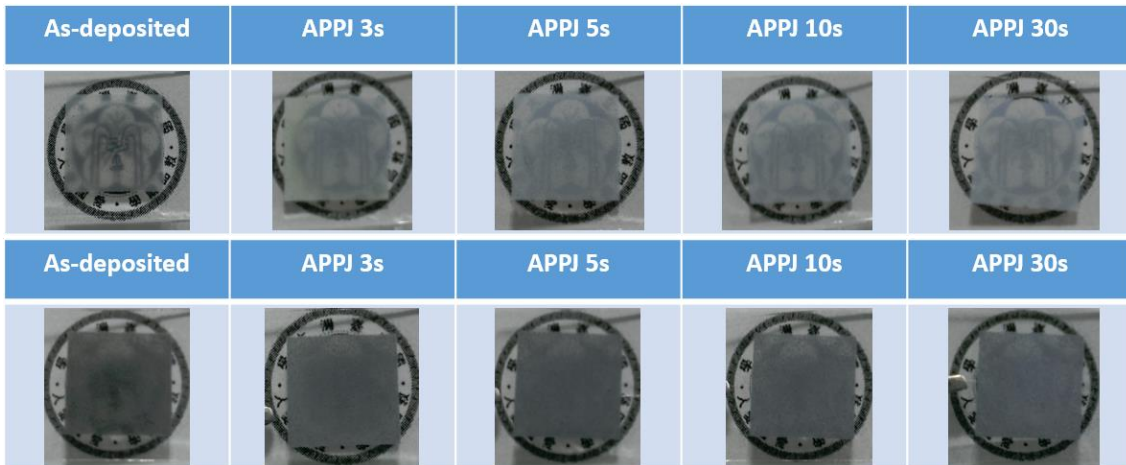


圖 4-19  $Y_2O_3 - 1wt\%$  CNT、 $Y_2O_3 - 5wt\%$  CNT 在不同大氣電漿處理時間下之圖片



## 4.5 X 光繞射分析

將純氧化鈮和摻入不同濃度奈米碳管進行 X 光繞射分析。從圖 4-20，4-21，4-22 可得到，在利用快速大氣電漿處理前、處理後的氧化鈮/奈米碳管複合材料中，在  $2\theta$  值為  $20.6^\circ$ 、 $29.4^\circ$ 、 $33.9^\circ$ 、 $48.7^\circ$ 、 $57.9^\circ$  有 X 光繞射峰 (JCPDS 74-1828)，其氧化鈮(222)的繞射峰值特別明顯，為優選方位(preferred orientation)。將 X 光繞射分析圖經由 Scherrer's equation[39, 40]去估算複合材料之平均晶粒大小，其計算公式如下：

$$D = \frac{0.9\lambda}{W \cos \theta} \quad (4-1)$$

其中  $\lambda$  為 X 光之波長，本 X 光繞射儀器是使用銅做為激發 X 光之靶材(波長為  $0.154 \text{ nm}$ )， $W$  為繞射峰之半高寬， $\theta$  為繞射峰之位置， $D$  即為平均晶粒大小。其經由公式得到平均晶粒大小列表在表 4-2 中，未經快速大氣電漿處理的氧化鈮，其平均晶粒大小為  $21 \text{ nm}$ ，而經過處理後的氧化鈮晶粒大小為  $23 \text{ nm}$ 。將大氣電漿處理時間增加，晶粒大小並無明顯改變。圖 4-23 為純 CNT 和氧化鈮/奈米碳管的 X 光繞射圖之比較，本實驗所使用的奈米碳管在  $2\theta$  為  $26.6^\circ$  (002) 時有繞射峰，對應複合材料也有其微小繞射峰 (JCPDS 25-0284)。

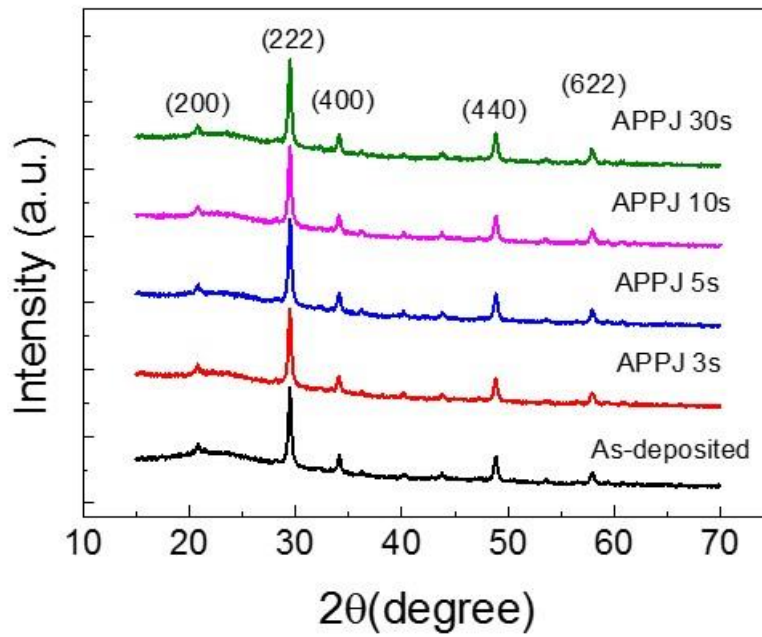


圖 4-20 純多孔隙  $Y_2O_3$  在不同大氣電漿處理時間下之 X 光繞射圖譜

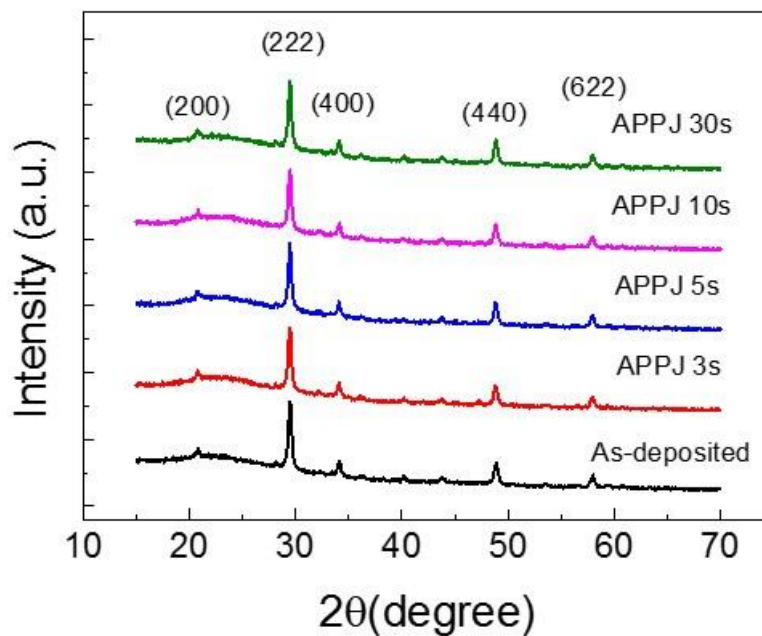


圖 4-21  $Y_2O_3-1\text{wt}\% \text{CNT}$  在不同大氣電漿處理時間下之 X 光繞射圖譜

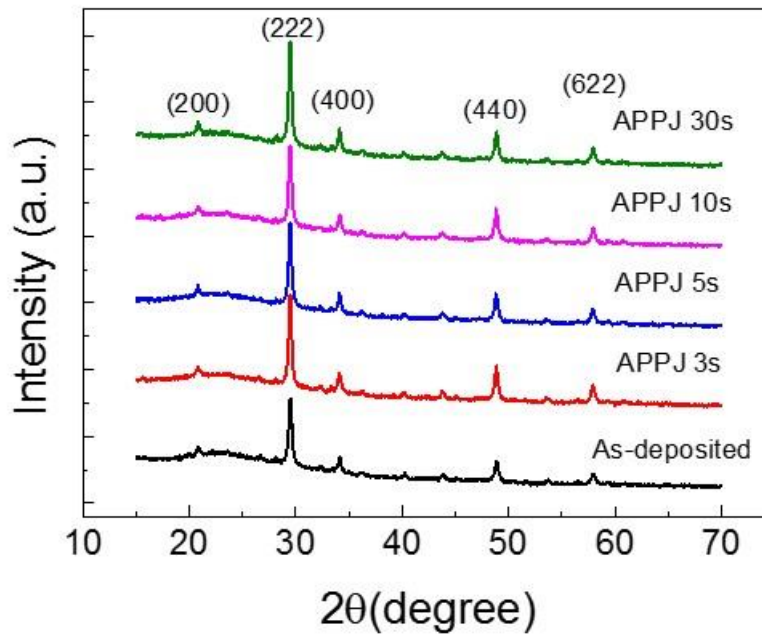


圖 4-22  $Y_2O_3 - 5wt\%$  CNT 在不同大氣電漿處理時間下之 X 光繞射圖譜

表 4-2 氧化鈮/奈米碳管複合材料在不同快速大氣電漿處理時間下之晶粒大小估

算值

Treated time	As -deposited	APPJ 3 s	APPJ 5 s	APPJ 10 s	APPJ 30 s
Porous $Y_2O_3$	21.85	22.99	23.22	23.39	23.10
$Y_2O_3$ -1 wt% CNT	21.65	22.70	23.35	22.54	23.12
$Y_2O_3$ -5 wt% CNT	21.74	23.38	23.28	23.47	23.71

Grain size (nm)

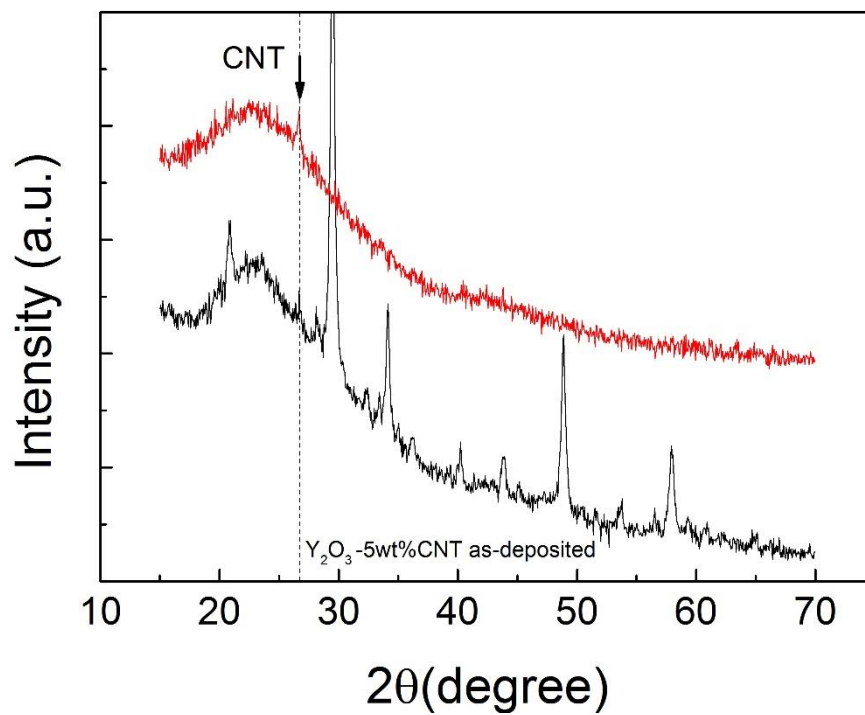
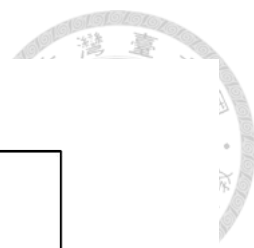


圖 4-23 X 光繞射儀分析在純 Porous CNT 與  $Y_2O_3-5wt\%$  CNT



## 4.6 傅立葉轉換紅外線光譜

圖 4-24，4-25，4-26 為純氧化鈮和氧化鈮/奈米碳管複合材料的傅立葉轉換紅外線吸收頻譜圖，在不同快速電漿處理時間下。從紅外線吸收頻譜可觀察吸收鍵結為 C-H bonding( $2975\text{ cm}^{-1}$ 、 $2873\text{ cm}^{-1}$ )，O-H vibration( $3424\text{ cm}^{-1}$ )， $\text{CO}_2$  bonding( $2300\text{ cm}^{-1}$ )，C-O stretching( $1050\text{ cm}^{-1}$ 、 $1100\text{ cm}^{-1}$ 、 $1542\text{ cm}^{-1}$ 、 $1395\text{ cm}^{-1}$ )，C=C stretching( $1634\text{ cm}^{-1}$ )，Y-O vibration( $560\text{ cm}^{-1}$ )[41-44]。其中 C-H bonding 的吸收鍵結會隨著快速大氣電漿燒結時間的增加，而吸收強度明顯下降，甚至消失。推測是試片中的含碳化合物提供 C-H bonding 的吸收鍵結，所以在含碳化合物被移除後，此鍵結吸收強度也因此下降。另一方面，隨著大氣電漿處理時間增加，C-O 的鍵結吸收峰有變化的現象。 $1542\text{ cm}^{-1}$ 、 $1395\text{ cm}^{-1}$  的吸收峰出現，而  $1050\text{ cm}^{-1}$  吸收峰則變小，應該是大氣電漿造成奈米碳管或含碳化合物的氧化反應現象。

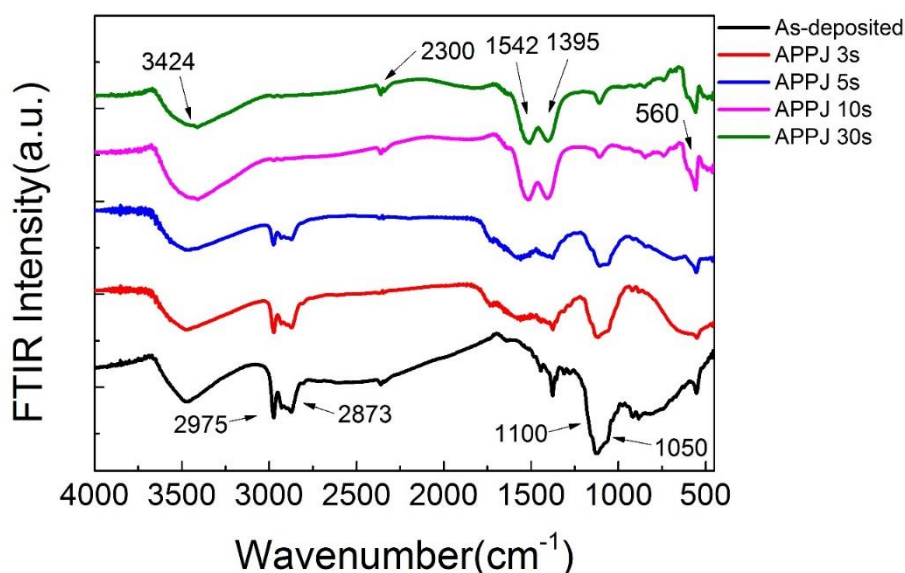


圖 4-24 純多孔隙  $\text{Y}_2\text{O}_3$  在不同大氣電漿處理時間下之傅立葉轉換紅外線吸收頻譜

圖



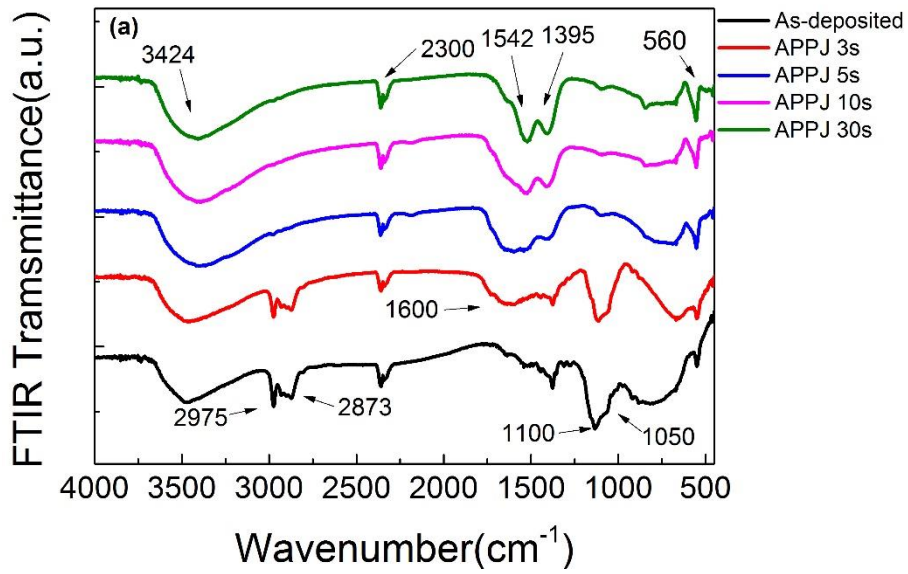


圖 4-25  $Y_2O_3-1wt\% CNT$  在不同大氣電漿處理時間下之傅立葉轉換紅外線吸收  
頻譜圖

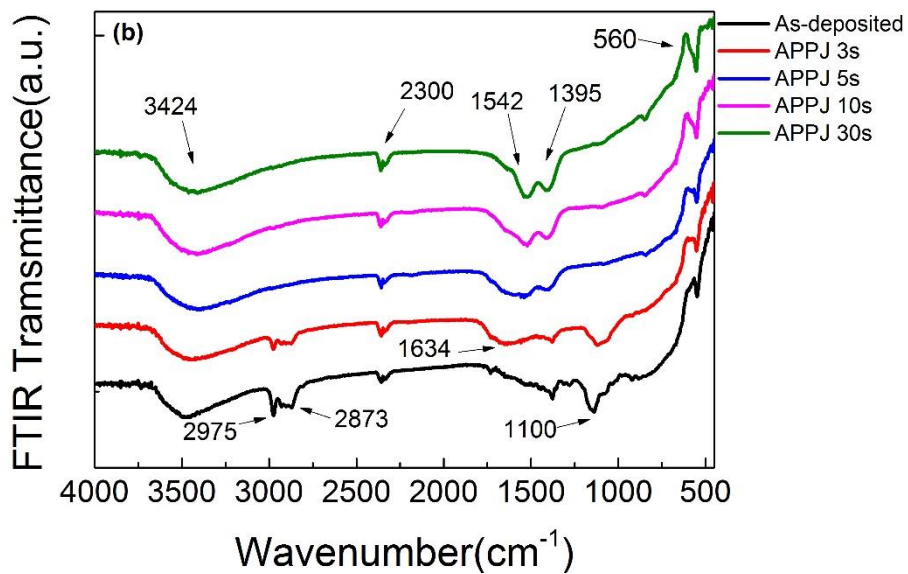


圖 4-26  $Y_2O_3-5wt\% CNT$  在不同大氣電漿處理時間下之傅立葉轉換紅外線吸收  
頻譜圖



## 4.7 抗電漿電性分析

從圖 4-27 與圖 4-28 可發現，在分析複合材料的電性時，將電極直接蒸鍍於複合材料上，其量測的電壓-電流圖並非斜直線，可能是複合材料表面不夠平整造成的。但將 ITO 電極先蒸鍍於基板上，在進行退火後。再網印氧化鈮/奈米碳管複合材料，進行完整製程。就可將電壓-電流圖非斜直線的問題排除。且電流值比上電極的方式要高，因為複合材料表面為多孔隙，增加傳導電子的障礙。

圖 4-29 是經過計算後得到的導電率，可發現快速大氣電漿未處理和處理後，其電導率隨處理時間增加而減少。推測在大氣電漿處理時，其表面的奈米碳管會被移除，導致電阻值增加。將試片做感應耦合電漿蝕刻 6 分鐘、30 分鐘實驗後，其電導率的變化不大。

圖 4-30 的接觸電極為下電極，將圖換算成電導率的分析，其電導率皆維持在大約 0.01 S/cm，電導率隨大氣電漿處理時間增加有稍稍減少，經過感應耦合電漿蝕刻 6 分鐘、30 分鐘實驗後，電導率變化不大，氧化鈮具有抵抗電漿侵蝕的作用，而奈米碳管則提供電子傳導的路徑。

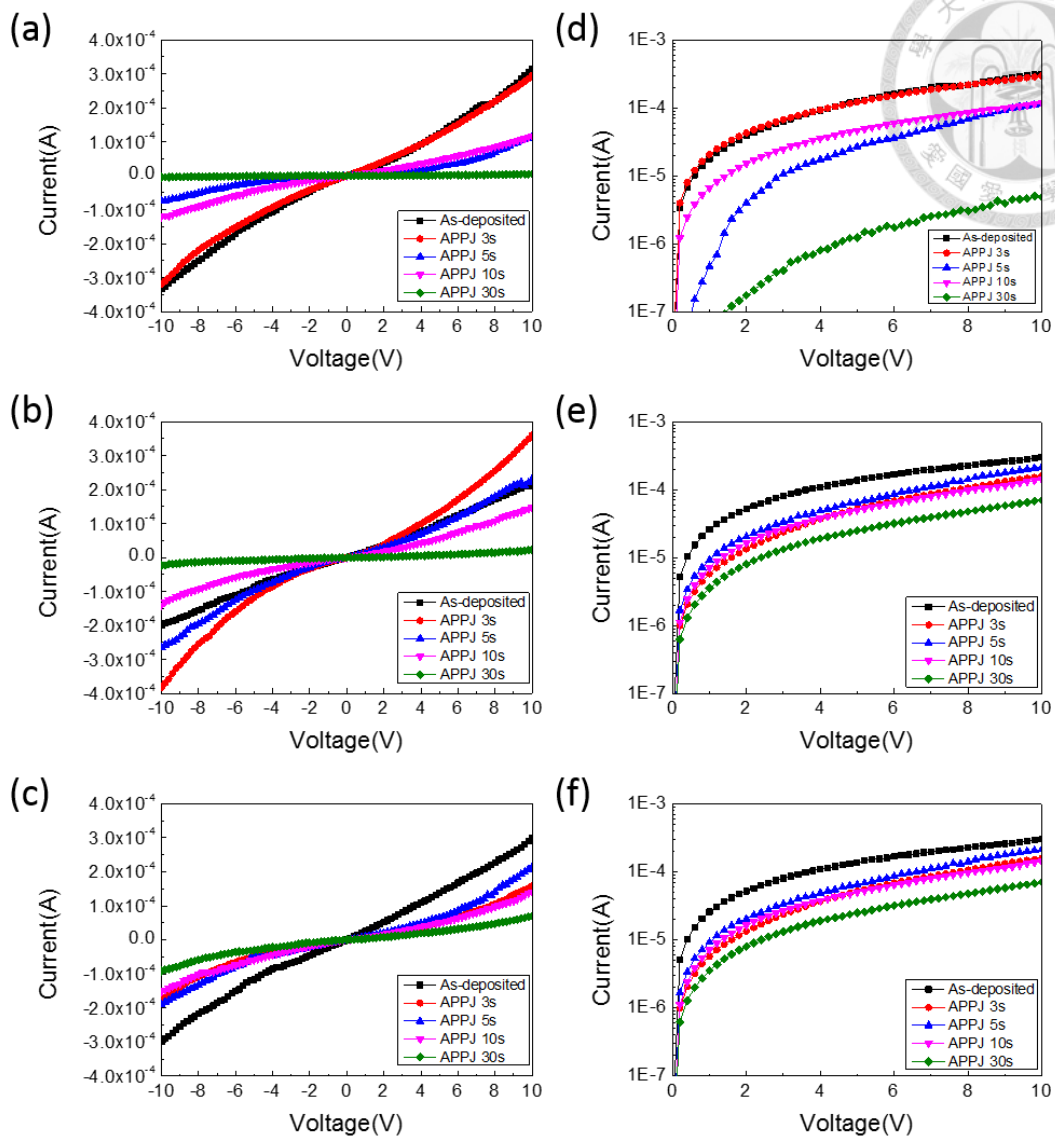


圖 4-27 接觸電極在複合材料上方之電流-電壓曲線圖(a)未受 ICP 處理(b)ICP 處理 6 分鐘(c)ICP 處理 30 分鐘，(d)為(a)取對數後的圖形，(e)為(b)取對數後的圖形，(f)為(c)取對數後的圖形

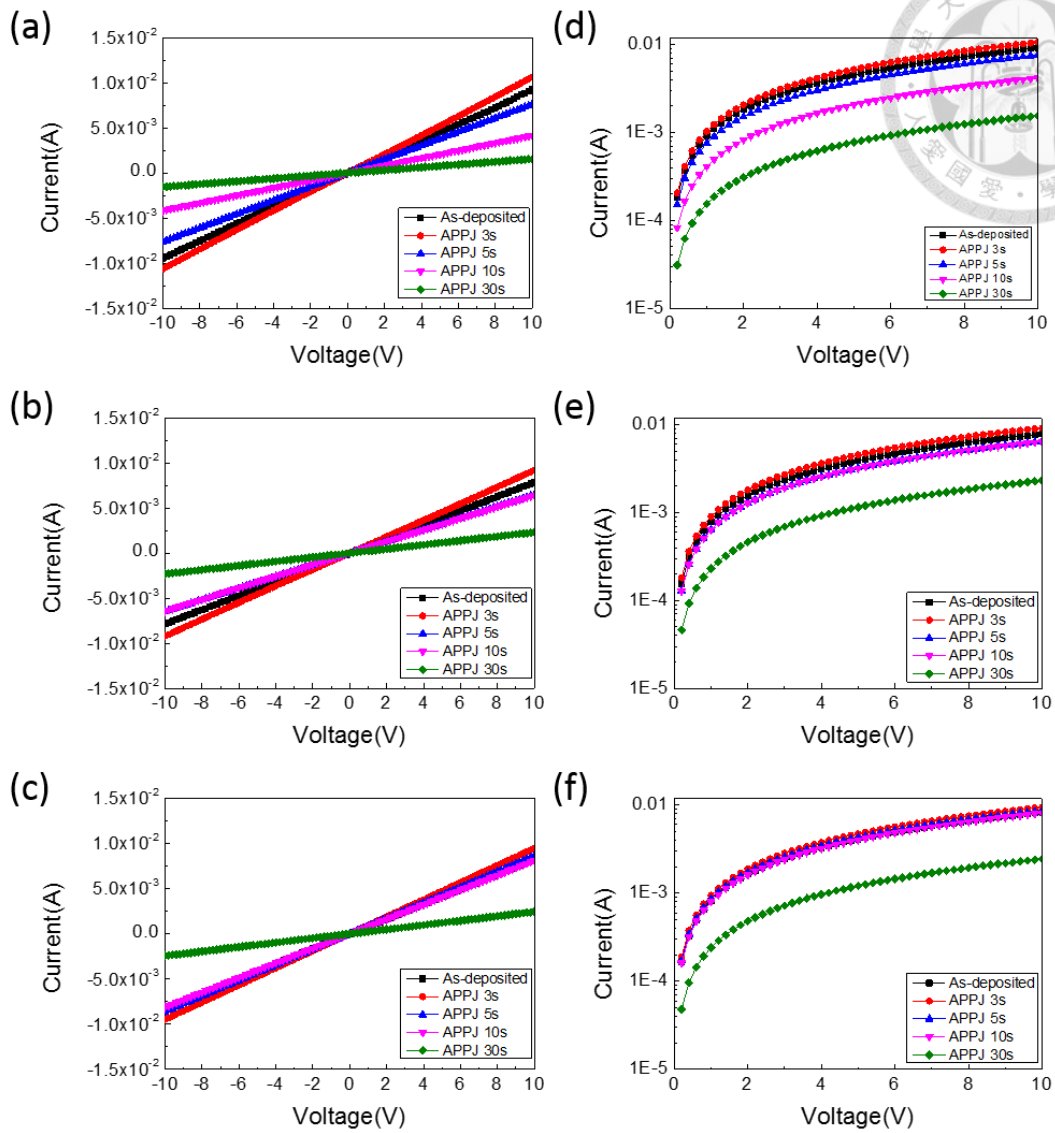


圖 4-28 接觸電極在複合材料下方之電流-電壓曲線圖(a)未受 ICP 處理(b)ICP 處理 6 分鐘(c)ICP 處理 30 分鐘，(d)為(a)取對數後的圖形，(e)為(b)取對數後的圖形，(f)為(c)取對數後的圖形

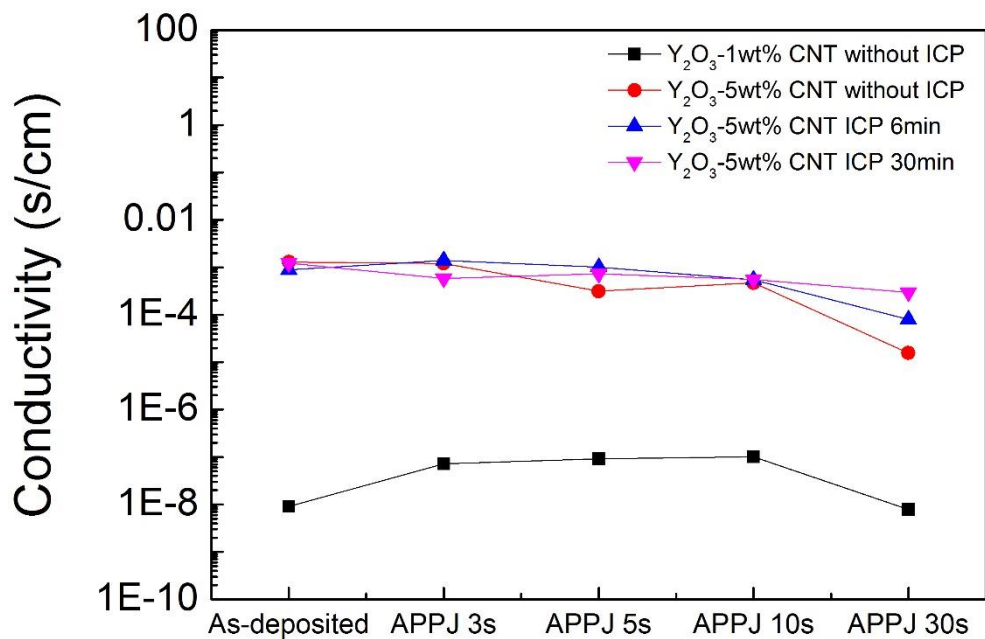


圖 4-29 接觸電極在複合材料上方之電導率變化

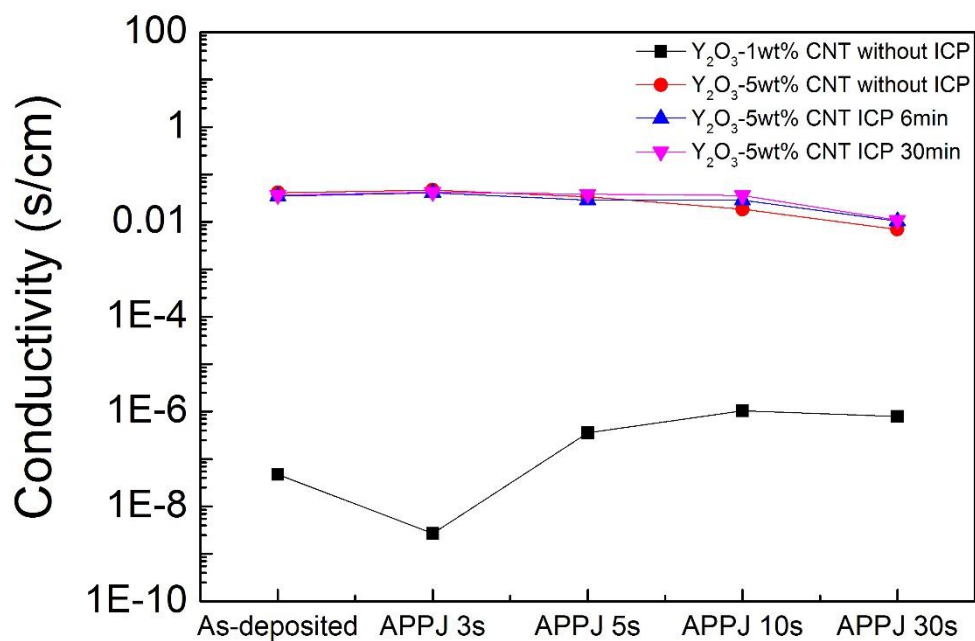


圖 4-30 接觸電極在複合材料下方之電導率變化



## 4.8 抗電漿蝕刻分析

圖 4-31 為複合材料氧化鈮摻入 5wt% 奈米碳管網印在矽晶圓上並經過快速大氣電漿燒結 30 秒後的試片，再經過感應耦合電漿蝕刻系統蝕刻 30 分鐘的 SEM 截面圖。從圖上可發現，在右側上方為複合材料的塗層，左邊為沒有塗層的矽晶圓表面。在 10 萬倍 SEM 下的矽晶圓截面，觀察到左側表面和右側有複合材料塗層的表面，其相對高度相差 379 nm，而在右側因為有抗電漿複合材料的覆蓋，其覆蓋表面呈現完美保護，而矽晶圓在 ICP  $\text{CHF}_3$  電漿蝕刻 30 分鐘下，其蝕刻深度約為 379 nm。複合材料覆蓋區域與未覆蓋區域，在 SEM 下可觀察到其截面有明顯階梯的樣貌。而蝕刻所造成的壁，其並沒有非常垂直，且蝕刻壁的形貌也並非平整，推測為複合材料在網印製成時，其邊界並非完美直線，造成蝕刻邊界非直線。另外，網印所用的漿料，其組成為氧化鈮粉末和奈米碳管為主，從 SEM 上可觀察到一團一團氧化鈮顆粒所形成的塗層。在塗層邊界的氧化鈮顆粒會發生塗布不均的情形，所以造成電漿蝕刻下方的矽晶圓，讓塗層邊界也發生些許蝕刻樣貌。

圖 4-32 為複合材料氧化鈮摻入 5wt% 奈米碳管網印在矽晶圓上並經過快速大氣電漿燒結 30 秒後的試片，再經過感應耦合電漿蝕刻系統蝕刻 30 分鐘的 SEM 上視圖。因為從 SEM 截面圖無法看到電漿蝕刻複合材料的樣貌，所以拍攝 SEM 上視圖可觀察電漿蝕刻的情況。圖中有 3 種不同的倍率分別是 1000 倍、5000 倍和 1 萬倍。在 1000 倍的 SEM 圖可清楚看到一條略白的長條圖案，在這略白的長條圖案的左側是未受電漿蝕刻的矽晶圓，右側為經電漿蝕刻 30 分鐘後的矽晶圓。因為將鐵氟龍膠帶遮住左半邊的矽晶圓和複合材料塗層，只露出右半邊的矽晶圓和複合材料被電漿蝕刻。用膠帶做擋電漿的遮罩，但因為其膠帶並未緊密服貼於晶圓和複合材料上，所以電漿粒子會進入膠帶與晶圓間的細縫中，造成部分蝕刻，而略白的長條圖案就是因此產生。從圖上方矽晶圓的部分和下方複合材料的部分做比較，

可以清楚的發現到矽晶圓經過電漿蝕刻後，中間有一條明顯的略白長條圖案，但摻入奈米碳管的氧化鈮複合材料則沒有明顯的邊界相較於矽晶圓。所以可以推斷電漿蝕刻對於複合材料的作用是不明顯的，再次證明摻入奈米碳管的氧化鈮複合材料有很好的抗電漿性質。

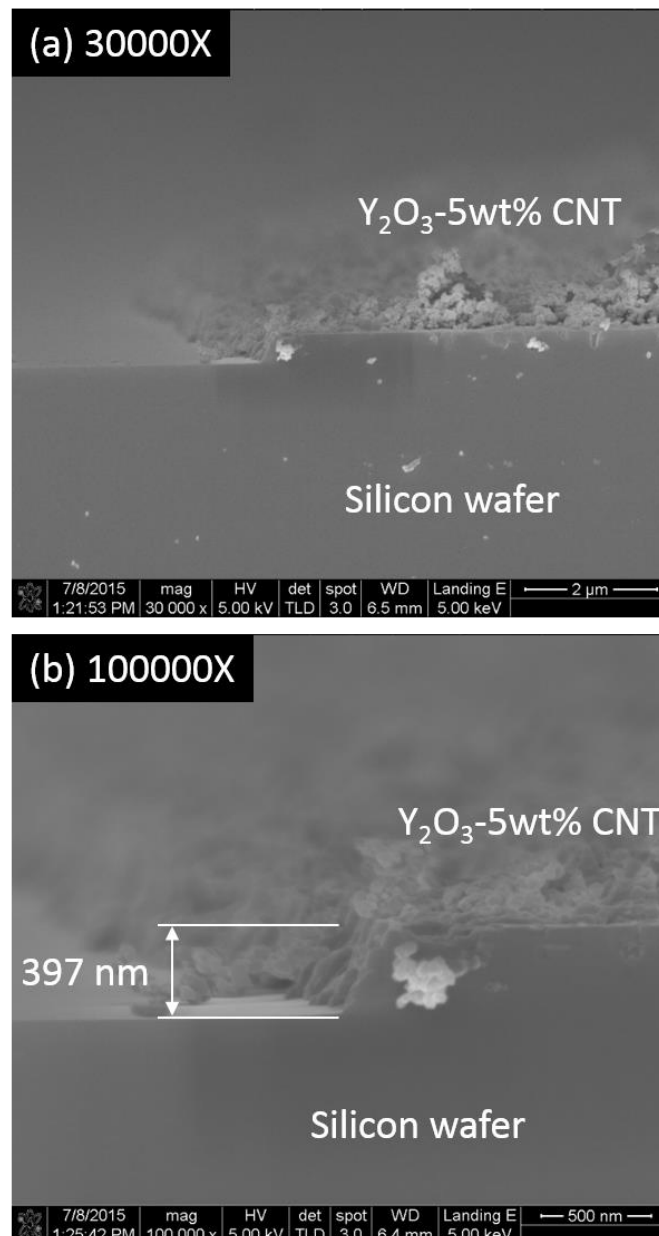


圖 4-31 氧化鈮摻入 5wt% 奈米碳管之複合材料經過 ICP 電漿蝕刻 30 分鐘後之 SEM 截面圖(a) 3 萬倍(b)10 萬倍

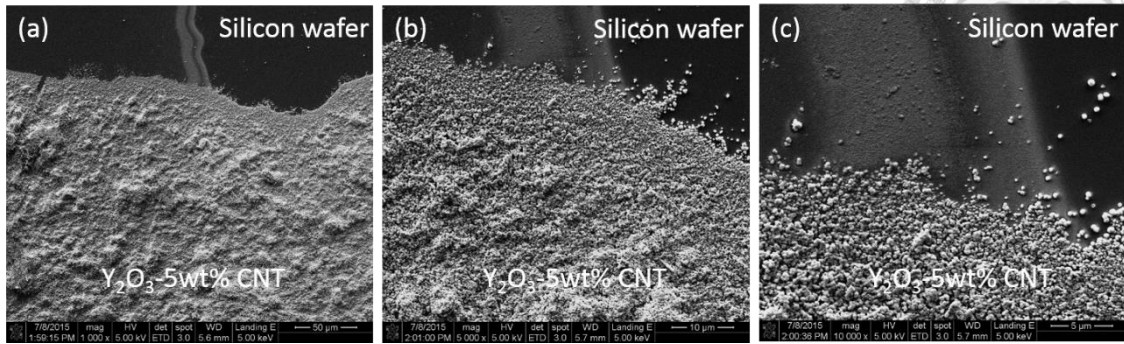


圖 4-32 氧化鈮摻入 5wt% 奈米碳管之複合材料經過 ICP 電漿蝕刻 30 分鐘後之 SEM 上視圖(a)1000 倍(b)5000 倍(c)1 萬倍



## 第五章 結論與未來展望



在本研究中，我們開發出快速大氣電漿燒結製程處理導電多孔隙氧化鈮/奈米碳管複合材料。從實驗上得知大氣電漿燒結氧化鈮/奈米碳管複合材料只需短短的 3 秒至 5 秒即可。在複合材料中，氧化鈮提供很好抗電漿侵蝕，而奈米碳管則提供導電性質。而在本研究中，氧化鈮摻入 5wt% 的奈米碳管可達到大約  $0.03 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  的電導率，並將大氣電漿燒結後的複合材料經過 100W  $\text{CHF}_3$  ICP 持續 30 分鐘的電漿蝕刻，其電導率並未明顯下降。證實此複合材料可長時間的抵抗 ICP 電漿蝕刻，並維持一定的電導率。在複合材料中，經過大氣電漿燒結後的氧化鈮，可保護複合材料裡的奈米碳管不受 ICP 電漿侵蝕。而從最後 SEM 截面圖和上視圖發現，氧化鈮/奈米碳管複合材料也表現很好的抵抗電漿蝕刻的能力。

而本實驗所使用的快速大氣電漿燒結可擴大應用於卷軸式大面積製程或適用於其他大面積製造。然而在大氣電漿 5 秒所需的單位面積能源為大約  $500 \text{ J}/\text{cm}^2$ ，是傳統爐管燒結製程所需能量的  $\frac{1}{5}$ 。這說明快速大氣電漿燒結製程是一種減少能源使用和製程時間縮短的方式。氧化鈮/奈米碳管複合材料在低壓電漿環境下可作為抗電漿薄膜，提升零件的壽命和減少維護成本。

## 第六章 附錄



### 6.1 附錄 A 電子束蒸鍍氧化鈮薄膜基本性質分析

#### 6.1.1 X 光繞射分析

本實驗利用電子束蒸鍍法製備氧化鈮薄膜。在康寧玻璃基板上沉積大約 300 nm 的氧化鈮薄膜。並利用快速大氣電漿退火製程，在大氣電漿製程中使用的氣體為氮氣(99.999 %)，電漿參數操作範圍為施加電壓 275 V、氣體流量為 38 slm (standard liter per minute)、工作週期 17.5 % 及脈衝頻率 25 kHz。電漿反應管為一石英玻璃製圓形縮口管(長 20 mm，管口到噴嘴的距離)，管底與載台保留 1 mm 間隙。於氧化鈮薄膜退火 30 秒、1 分鐘、3 分鐘、5 分鐘、10 分鐘。與傳統爐管退火相比，製作了在空氣下爐管退火 30 分鐘的試片，溫度控制在 575 °C 左右，與大氣電漿的溫度相仿。

圖 6-1 為不同退火條件下的氧化鈮薄膜 X 光繞射分析圖，在圖中(222)的繞射峰可得到快速大氣電漿退火時間愈長，其峰值愈明顯，於圖 6-2 放大圖可清楚發現。將(222)繞射峰經由 Scherrer's equation 估算晶粒大小，在圖 6-3 可明顯發現，隨者大氣電漿退火時間增加，其晶粒大小也會增加，其爐管退火的晶粒大小為最大，經由大氣電漿退火 10 分鐘的晶粒大小略小於傳統爐管退火。證明大氣電漿可讓電子束蒸鍍的氧化鈮薄膜，其結晶性變佳、晶格大小成長。

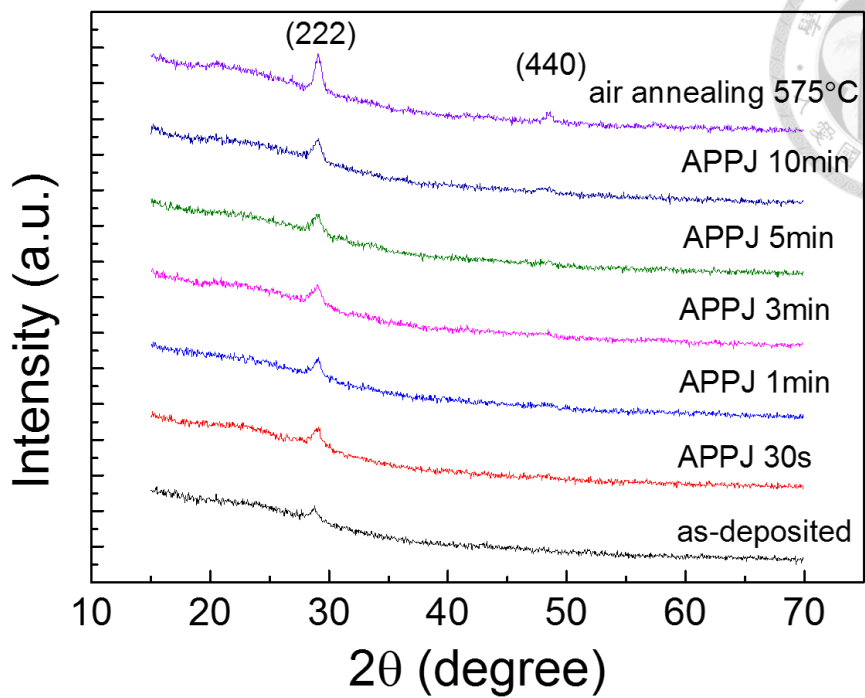


圖 6-1 電子束蒸鍍法氧化鈮薄膜經大氣電漿退火製程、爐管退火製程 XRD 圖

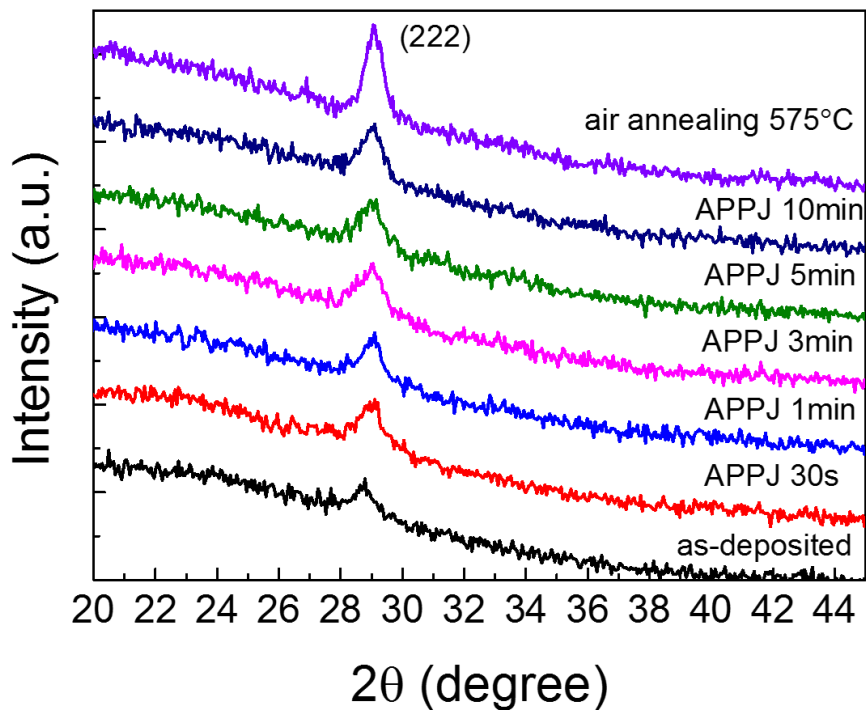


圖 6-2 電子束蒸鍍法氧化鈮薄膜經大氣電漿退火製程、爐管退火製程 XRD 圖

(222)繞射峰

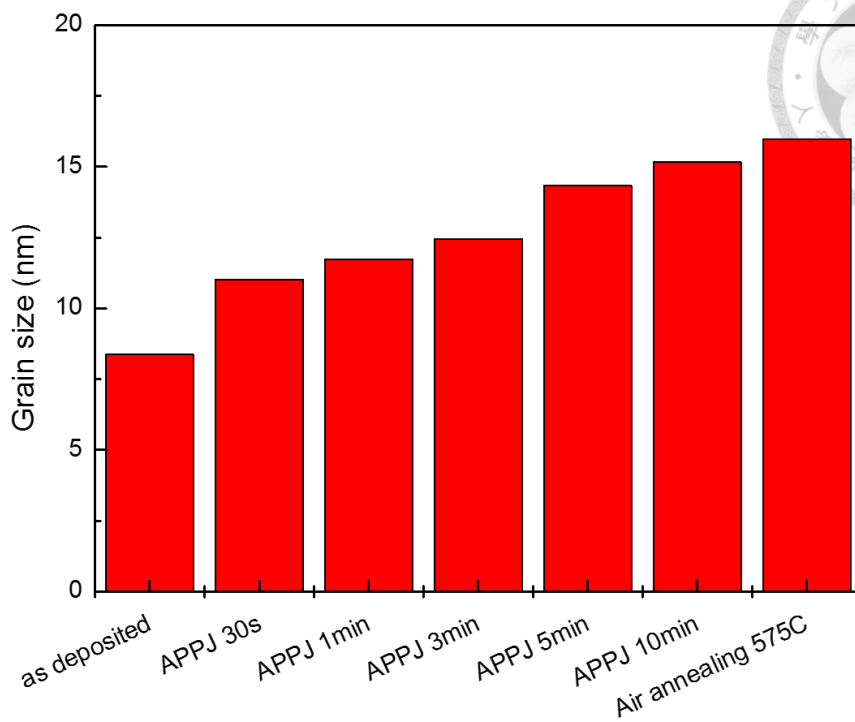


圖 6-3 電子束蒸鍍法氧化鈮薄膜經大氣電漿退火製程、爐管退火製程 XRD 圖 (222)繞射峰，由 Scherrer's equation 估算之晶粒大小(grain size)



### 6.1.2 穿透率分析

圖 6-4 為電子束蒸鍍法氧化鈮薄膜經大氣電漿退火製程、爐管退火製程後之透光譜圖。從圖上可發現，隨著大氣電漿退火時間的增加，其透光譜整體往低波長偏移。在 350nm 到 800nm 的波長範圍，其整體穿透率隨著大氣電漿退火時間增加而有稍微下降的趨勢。而爐管退火的部分，其整體穿透率下降幅度最明顯，光譜圖也往短波長移動。

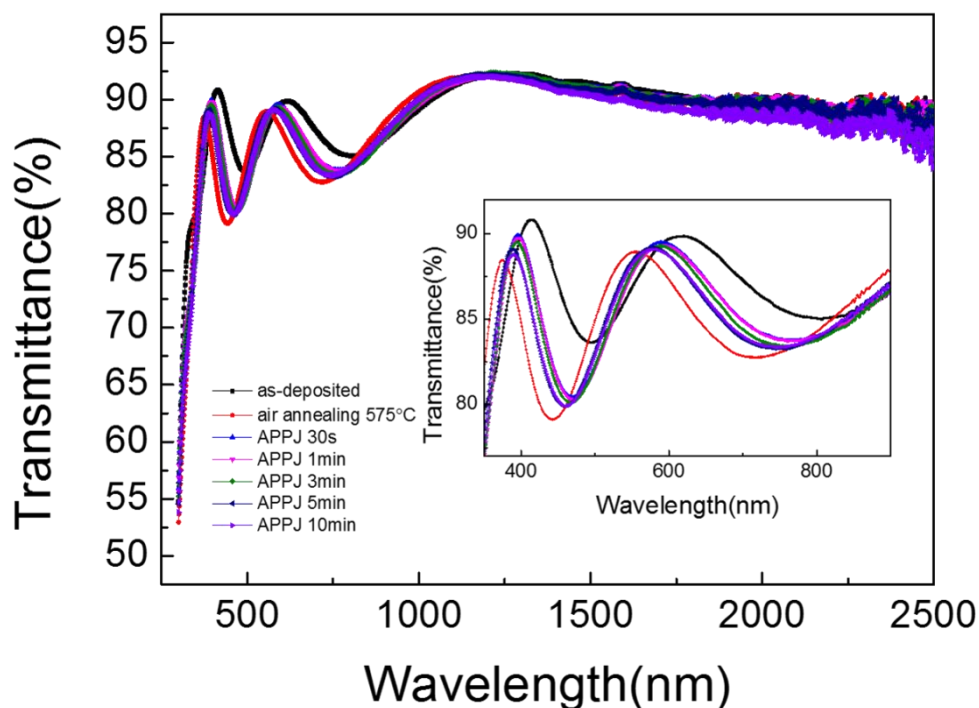


圖 6-4 電子束蒸鍍法氧化鈮薄膜經大氣電漿退火製程、爐管退火製程後之透光譜圖。



### 6.1.3 薄膜表面型態分析

圖 6-5 與圖 6-6 為電子束蒸鍍法氧化鈮薄膜經大氣電漿退火製程、爐管退火製程後之 SEM，分別為 3 萬倍與 10 萬倍。從圖上的表面型態可清楚的發現，有經過快速大氣電漿退火和傳統爐管退火的試片，其表面有許多不規則的裂痕。推測是在退火的過程中，因為氧化鈮薄膜存在許多缺陷，導致應力集中，進而發生破裂。相對在未退火處理的試片，其表面型態比較平整且均勻。

在圖中也可發現到，在裂痕附近有比較亮的情形，原因為氧化鈮是屬於不導電的材料，所以電子容易殘留在薄膜表面，導致在拍攝 SEM 圖形時，有特別亮的部分。

對於 SEM 拍攝的結果，不管是快速大氣電漿退火還是傳統爐管退火，對電子束蒸鍍法氧化鈮薄膜都造成表面的破壞，對後面漏電流的量測分析上也有造成影響。電子容易在這些表面裂痕和缺陷通過，造成漏電增加，也影響金屬-絕緣體-金屬電容的形成不易。

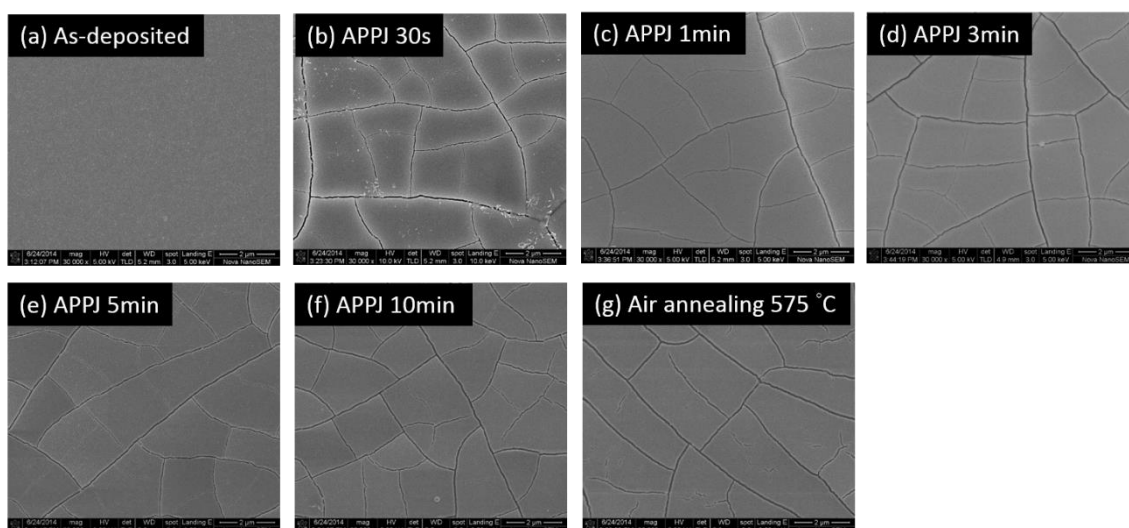


圖 6-5 電子束蒸鍍法氧化鈮薄膜經大氣電漿退火製程、爐管退火製程後之 SEM

圖(3 萬倍)

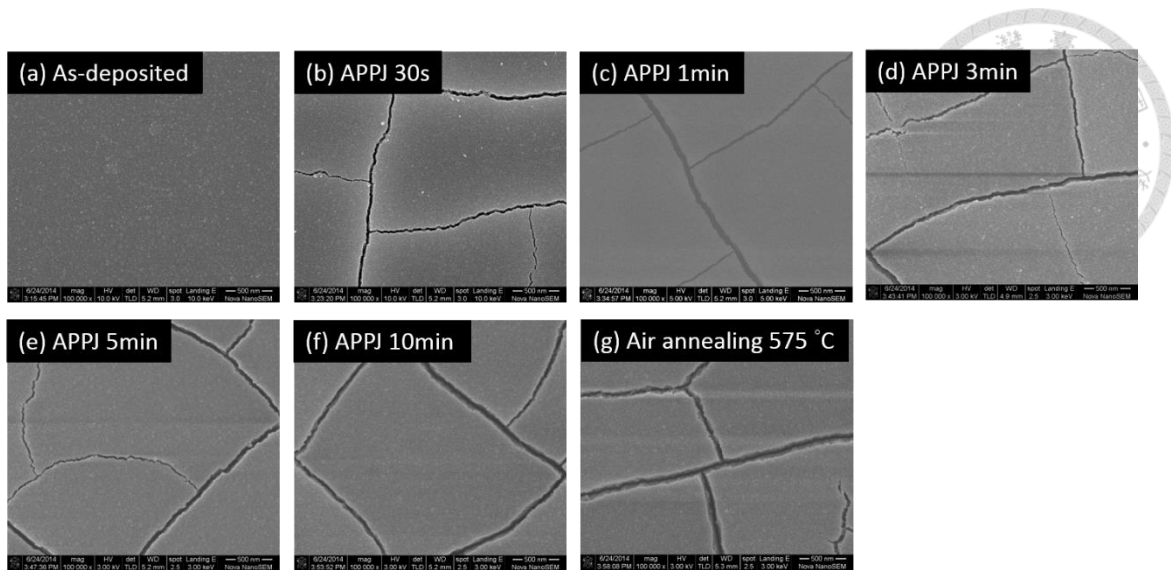


圖 6-6 電子束蒸鍍法氧化鈦薄膜經大氣電漿退火製程、爐管退火製程後之 SEM 圖(10 萬倍)

圖 6-7 為電子束蒸鍍法氧化鈦薄膜未經退火處理，在 SEM 下 30 萬倍、10 萬倍、3 萬倍所觀察到表面型態。在 3 萬倍觀察薄膜表面呈現平整且並無明顯顆粒生成，10 萬倍則可看到其表面有一些粒徑形貌，而 30 萬倍則可清楚看到大約 20 奈米大小的粒徑樣貌，分布均勻。

圖 6-8 為電子束蒸鍍法氧化鈦薄膜經快速大氣電漿退火處理 30 秒在 SEM 下 30 萬倍、10 萬倍、3 萬倍所觀察到表面型態。3 萬倍下的 SEM 可清楚看到有許多不規則且大小不一的裂痕，在大氣電漿短短 30 秒的時間裡就產生眾多裂痕，說明這薄膜內可能有許多缺陷，在鍍膜時就產生，並在短時間且迅速升溫的狀態下，由熱分布不均所導致的應力破壞。在 10 萬倍下，可觀察到其裂痕寬度大小約略 20nm~50nm。經過大氣電漿 30 秒的退火後，其粒徑大小與未處理的粒徑大小，在 SEM 30 萬倍的觀察中，其並沒有明顯的變化。

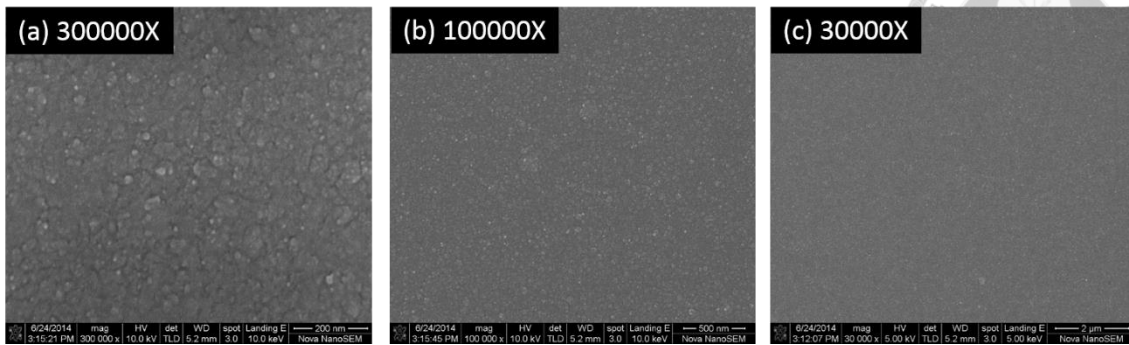


圖 6-7 電子束蒸鍍法氧化鈮薄膜未經退火處理(a)30 萬倍(b)10 萬倍(c)3 萬倍

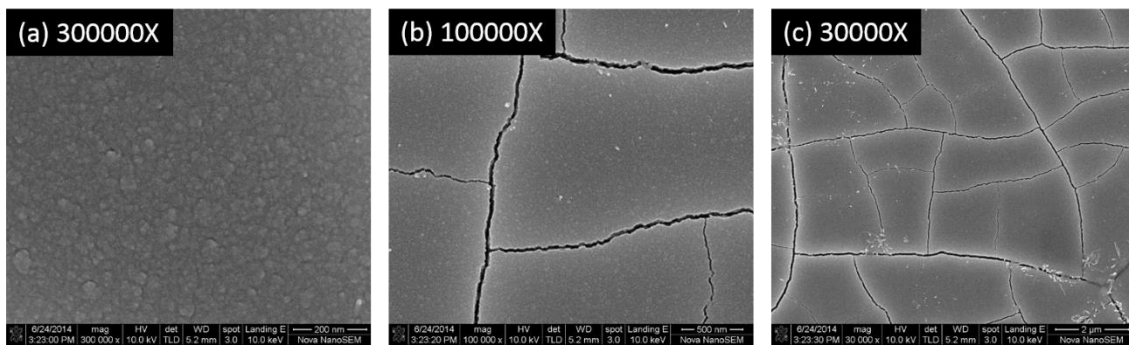


圖 6-8 電子束蒸鍍法氧化鈮薄膜經快速大氣電漿退火處理 30 秒(a)30 萬倍(b)10 萬倍(c)3 萬倍





## 6.1.4 電子束蒸鍍氧化鈮薄膜於藍寶石基板上之 SEM 圖與 XRD 分析

利用電子束蒸鍍法製備氧化鈮薄膜。在藍寶石基板上沉積大約 300 nm 的氧化鈮薄膜。並利用爐管退火 30 分鐘，溫度分別為 575°C 與 900°C。從圖 6-9 與圖 6-10 可發現，在退火 575°C 下與未經退火的 SEM 圖，其表面型態未有太大的變化，皆呈現平整無明顯裂痕的形態。但將退火溫度上升至 900°C 後，其表面就出現明顯的裂痕。與鍍在玻璃上的氧化鈮相比，可明顯發現，在玻璃上的氧化鈮經退火後，其表面有明顯裂痕，但在藍寶石基板上則未發生。可知道用電子束蒸鍍法製備氧化鈮薄膜，會因為基板選用不同，而有不同的 SEM 表面形態。而在藍寶石基板上退火 900 度下的氧化鈮薄膜，其出現的裂痕的長度與玻璃上出現的裂痕長度，有很大不同，藍寶石基板上的氧化鈮薄膜裂痕較短，而玻璃上的氧化鈮薄膜裂痕較長。

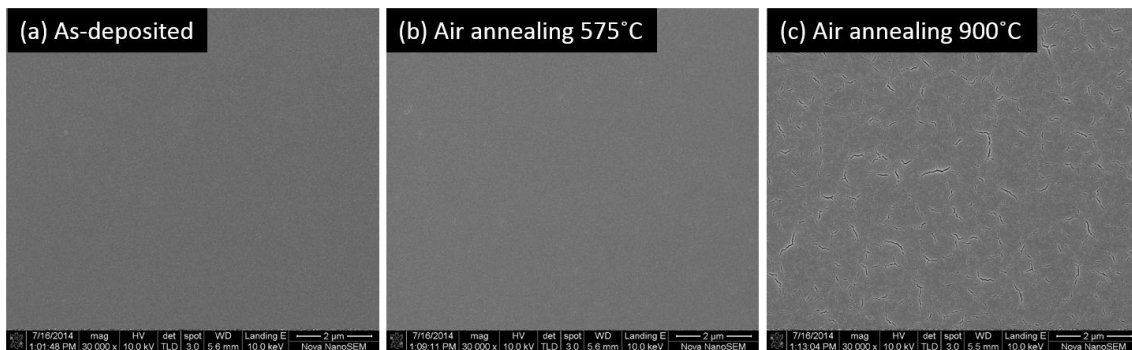


圖 6-9 電子束蒸鍍法氧化鈮薄膜在藍寶石基板上經爐管退火製程後之 SEM 圖(a)未處理(b)空氣退火 575°C(c)空氣退火 900°C(3 萬倍)

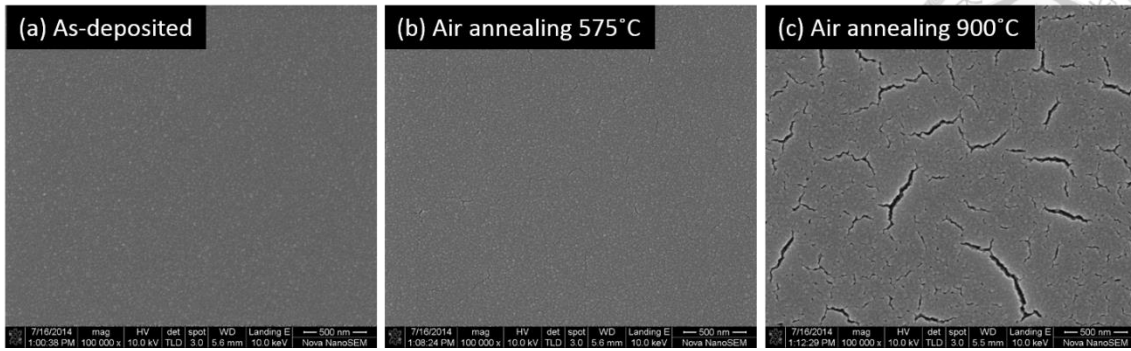


圖 6-10 電子束蒸鍍法氧化鈮薄膜在藍寶石基板上經爐管退火製程後之 SEM 圖(a) 未處理(b)空氣退火 575°C(c)空氣退火 900°C(10 萬倍)

圖 6-11 為不同退火條件下的氧化鈮薄膜在藍寶石基板上之 X 光繞射分析圖，在圖中(222)的繞射峰可得到退火溫度越高，其峰值愈明顯，而未退火的氧化鈮薄膜在藍寶石基板上呈現無結晶的狀態。將(222)繞射峰經由 Scherrer's equation 估算晶粒大小，退火 575°C 的晶粒大小為 15.39 nm，退火 900°C 的晶粒大小為 24.81 nm。而在退火 900°C 下的 X 光繞射分析圖中可發現(200)的繞射峰。

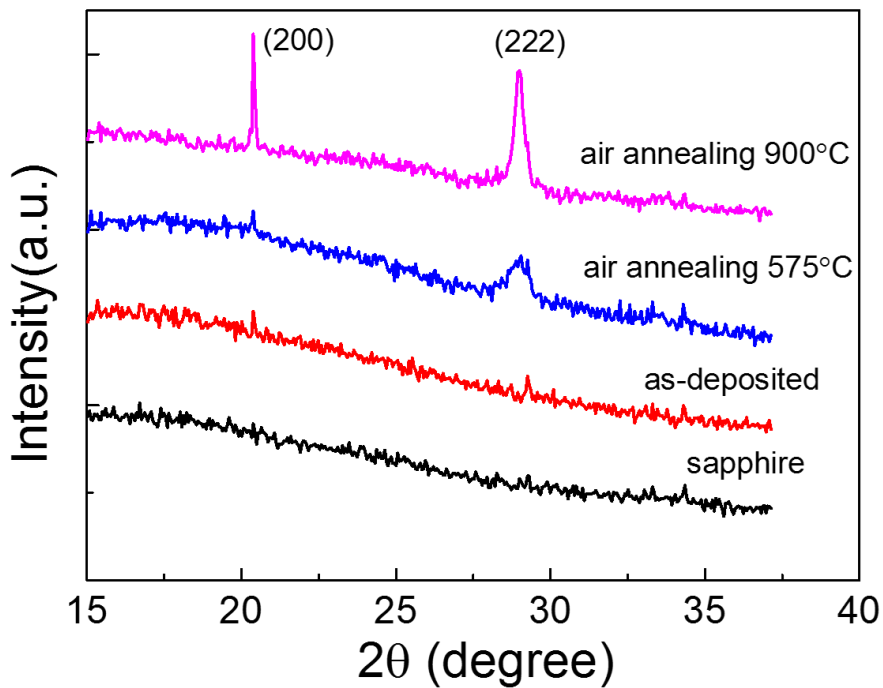


圖 6-11 電子束蒸鍍法氧化鈮薄膜在藍寶石基板上經爐管退火製程後之 XRD 圖



## 6.2 附錄 B 溶膠-凝膠法製備氧化鈮薄膜之實驗結果

### 6.2.1 氧化鈮溶膠-凝膠法溶液配製

本實驗所製作的氧化鈮前驅液，其溶質為醋酸鈮( $\text{Y}(\text{OOCCH}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )，溶劑則用異丙醇、乙醇、甲醇進行一系列的測試。製作出可用於旋轉塗佈的氧化鈮前驅液。

圖 6-12 為醋酸鈮混入異丙醇中，溶液配製的情況。其莫耳濃度從 0.01M 至 0.3M，並利用磁石在 50°C 下以 300rpm 攪拌 1 小時。發現其前驅液不論在低濃度或高濃度皆呈現果凍狀，推測醋酸鈮並不溶於異丙醇，導致溶液呈現白色混濁狀。明顯不行用於旋轉塗佈法製作氧化鈮薄膜。

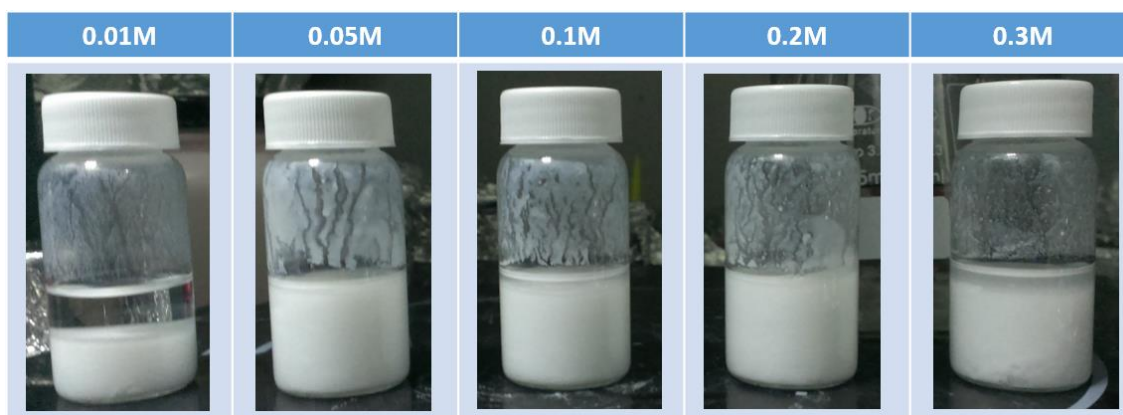


圖 6-12 醋酸鈮混入異丙醇溶劑之溶液狀態

圖 6-13 為醋酸鈮混入乙醇中，溶液配製的情況。其莫耳濃度從 0.01M 至 0.3M，並利用磁石在 50°C 下以 300rpm 攪拌 1 小時。發現其前驅液在 0.01M 濃度時，其前驅液呈現清澈透明，但將濃度提高至 0.05M 甚至更高，其溶液呈現溶解不易的狀態，醋酸鈮粉末明顯存在於乙醇中，推測醋酸鈮也不易溶於乙醇，導致溶液呈現

白色混濁粉狀。明顯不利於旋轉塗佈法製作氧化鈮薄膜。

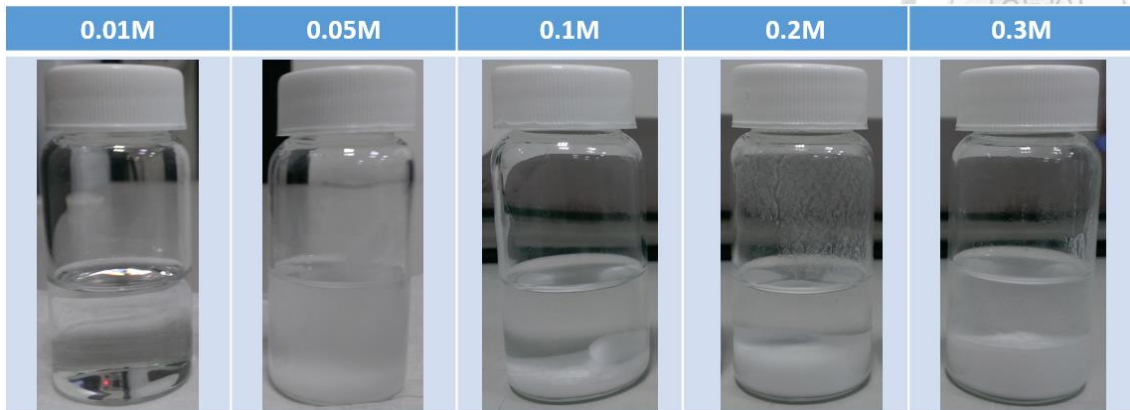


圖 6-13 醋酸鈮混入乙醇溶劑之溶液狀態

圖 6-14 為醋酸鈮混入甲醇中，溶液配製的情況。其莫耳濃度從 0.01M 至 0.2M，並利用磁石在 50°C 下以 300rpm 攪拌 1 小時。發現其前驅液在 0.01M 至 0.15 濃度時，其前驅液呈現清澈透明，但將濃度提高至 0.2M 甚至更高，其溶液呈現溶解不易的狀態，些許醋酸鈮粉末明顯存在於甲醇中，濃度加至 0.5M 也可明顯發現醋酸鈮粉末在甲醇溶劑中。但比之前異丙醇與乙醇的前驅液狀態有明顯改善，於是嘗試將穩定劑乙醇胺(ethanolamine, MEA)加入前驅液中，其醋酸鈮與乙醇胺的莫耳濃度比為 1:1，增加醋酸鈮在甲醇的溶解狀況。從圖 6-15 可發現，在加入乙醇胺後，其溶液皆變為清澈透明，在室溫下靜置 12 小時，使其凝膠化，即完成可旋轉塗佈的氧化鈮前驅液。而在使用氧化鈮前驅液前，需用 0.45  $\mu\text{m}$  之針筒過濾器(springe filter)將前驅液中的微小顆粒過濾移除。

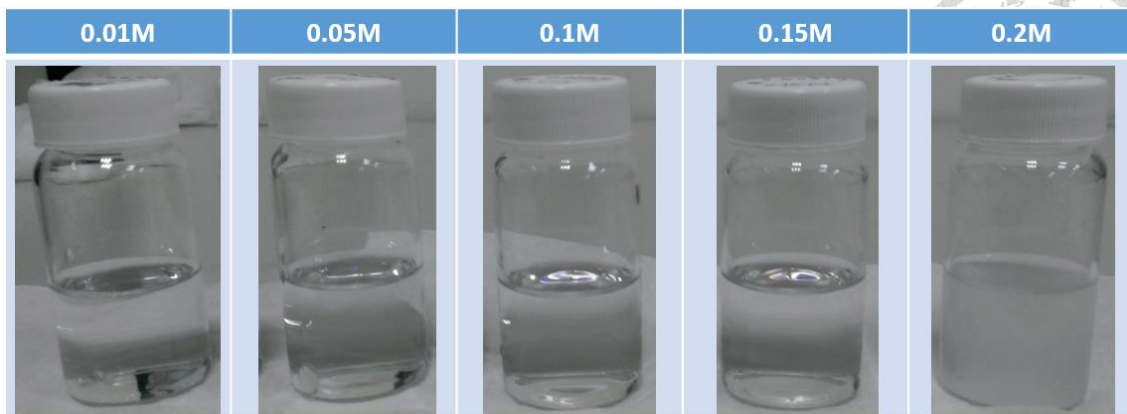
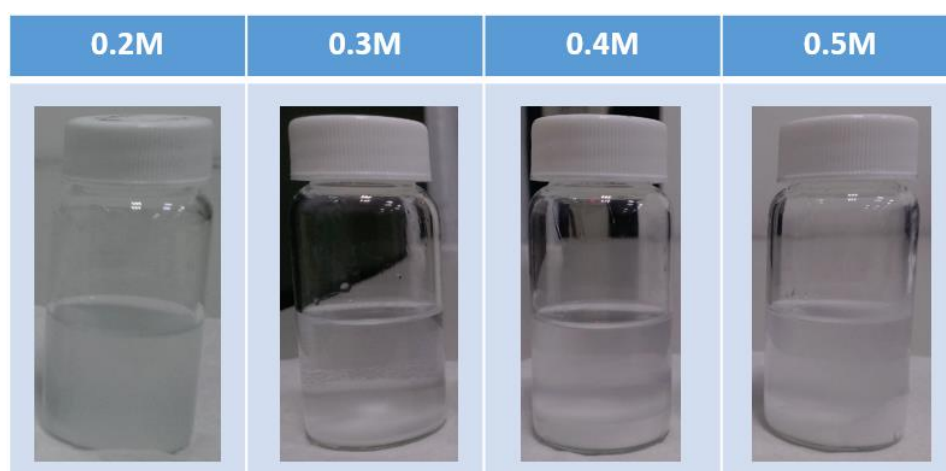


圖 6-14 醋酸鈮混入甲醇溶劑之溶液狀態



↓ 加入乙醇胺

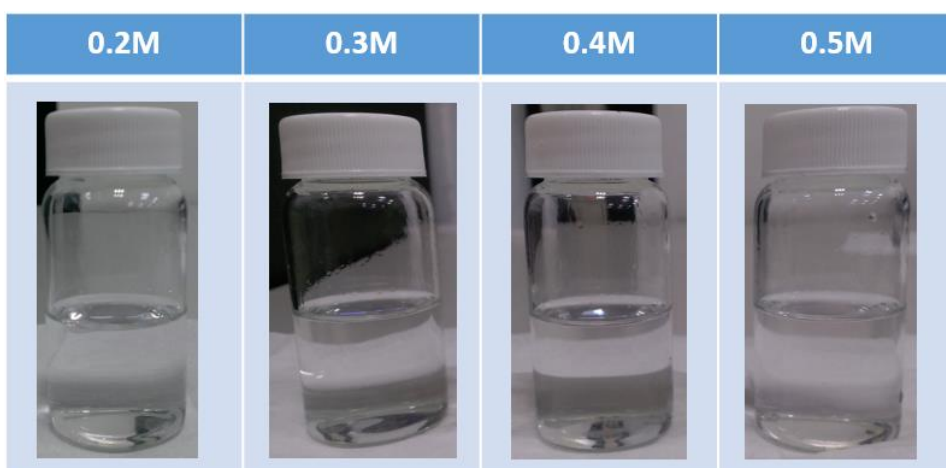
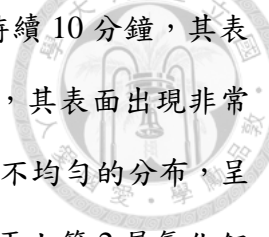


圖 6-15 醋酸鈮混入甲醇溶劑並加入乙醇胺之溶液狀態

圖 6-16 為氧化鈮前驅液在不同濃度與不同塗佈次數的薄膜形態，在 0.2M 氧



化鈮前驅液所旋轉塗佈 1 次的薄膜狀態，並乾燥溫度為 100°C 持續 10 分鐘，其表面呈現透明且均勻的樣貌。但在旋轉塗佈 2 至 4 次的薄膜形態，其表面出現非常多的白色點狀物，隨著塗佈次數越多，其白色點狀物就越多，且不均勻的分布，呈現不完全透明的薄膜，推測為旋轉塗佈 1 層時，其溶劑揮發後，再上第 2 層氧化鈮前驅液時，造成表面顆粒快速析出，造成白色點狀顆粒形成。另外在不同濃度的氧化鈮前驅液，0.3M 至 0.5M 的薄膜表現，表面也有許多白色點狀物，造成薄膜不完整透明的狀態。推測為甲醇溶劑不適合帶有太多的醋酸鈮溶劑，在塗佈時太快反應，造成氧化鈮顆粒快速產生聚集，無法形成完美均勻薄膜。

圖 6-17 為嘗試將乙醇胺的添加量增加，達到更穩定的氧化鈮前驅物，其醋酸鈮與乙醇胺的莫耳濃度比為 1:2，所製作的旋轉塗佈氧化鈮薄膜。發現在塗佈 1 層氧化鈮薄膜時，其表面還保持清澈透明的樣貌，但在塗佈 2 至 3 次後，還是呈現有白色點狀物狀態，改善幅度並不大。而之後若繼續實驗，其改善方案可往溶劑的放向著手，可以嘗試利用乙二醇單甲醚製作，或是利用混和溶劑，例如甲醇混異丙醇等配方，達到改善只能塗佈 1 層的情況。



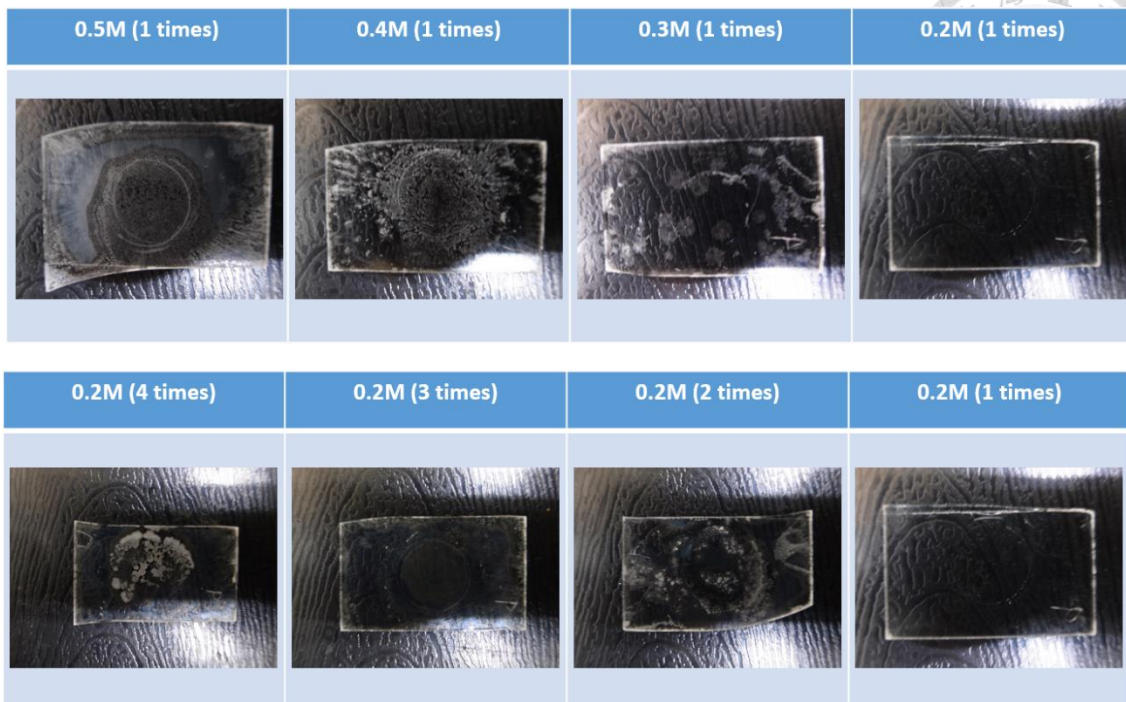


圖 6-16 旋轉塗佈法製作氧化鈦薄膜在不同濃度與不同塗佈次數之情況

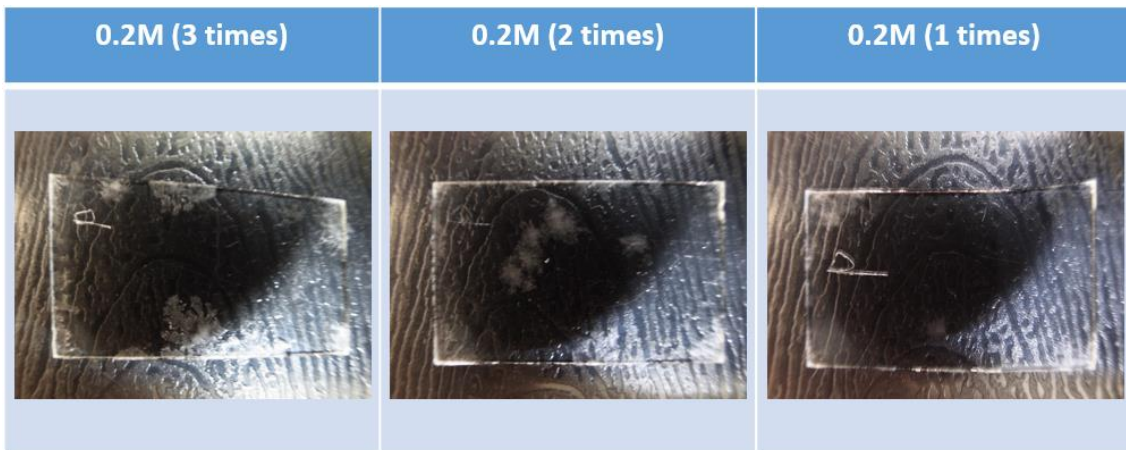


圖 6-17 醋酸鈦與乙醇胺莫耳數比 1:2 混入甲醇溶劑之塗佈狀態



## 6.2.2 X 光繞射分析

圖 6-18 為溶膠-凝膠法製備氧化鈮薄膜經爐管退火 XRD 圖，其氧化鈮薄膜為旋轉塗佈 1 次，並乾燥溫度為 100°C 持續 10 分鐘，再經過高溫後處理 300°C、400°C、500°C 下 1 小時，氣氛為空氣。從圖上可發現在 300°C 和 400°C 下退火後的氧化鈮薄膜與未退火的氧化鈮薄膜皆呈現未結晶的狀態，在 500°C 退火下的氧化鈮薄膜在(222)有一明顯峰值，將(222)繞射峰經由 Scherrer's equation 估算晶粒大小，其晶粒大小約為 5.84 nm，而 300°C 與 400°C 則因為峰值不明顯，所以未估算其晶粒大小。

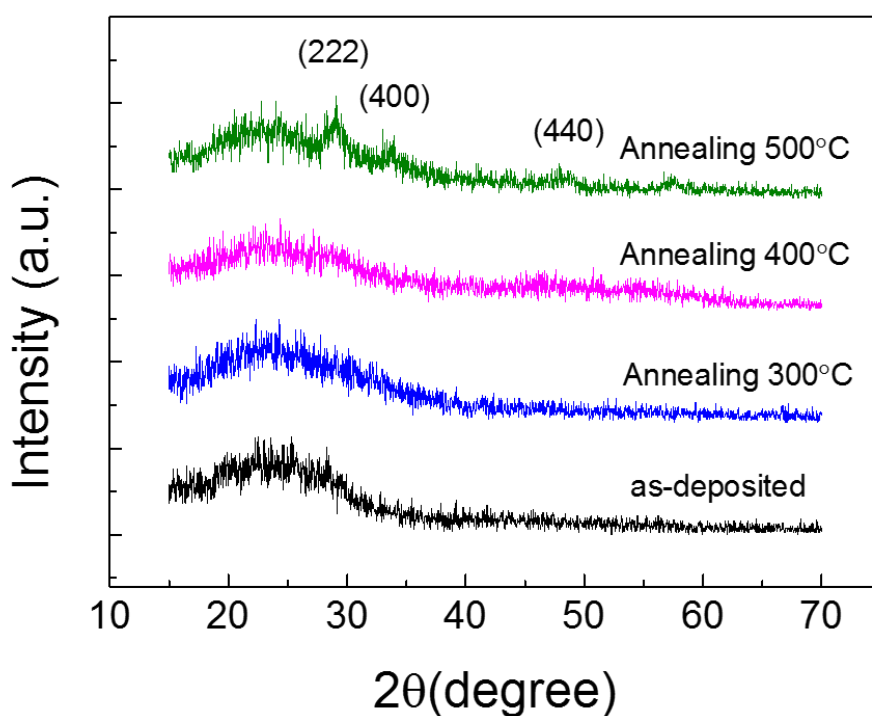


圖 6-18 溶膠-凝膠法製備氧化鈮薄膜經爐管退火 XRD 圖





### 6.2.3 穿透率分析

圖 6-19 為溶膠-凝膠法製備氧化鈮薄膜經爐管退火穿透光譜圖，其氧化鈮薄膜為旋轉塗佈 1 次，並乾燥溫度為 100°C 持續 10 分鐘，再經過高溫後處理 300°C、400°C、500°C 下 1 小時，氣氛為空氣。從圖中可發現，隨著退火溫度的升高，其整體穿透率有下降的趨勢，與純玻璃比較，其穿透率下降 5% 左右，推測隨著退火溫度增加，其薄膜緻密程度增加，造成穿透率下降。

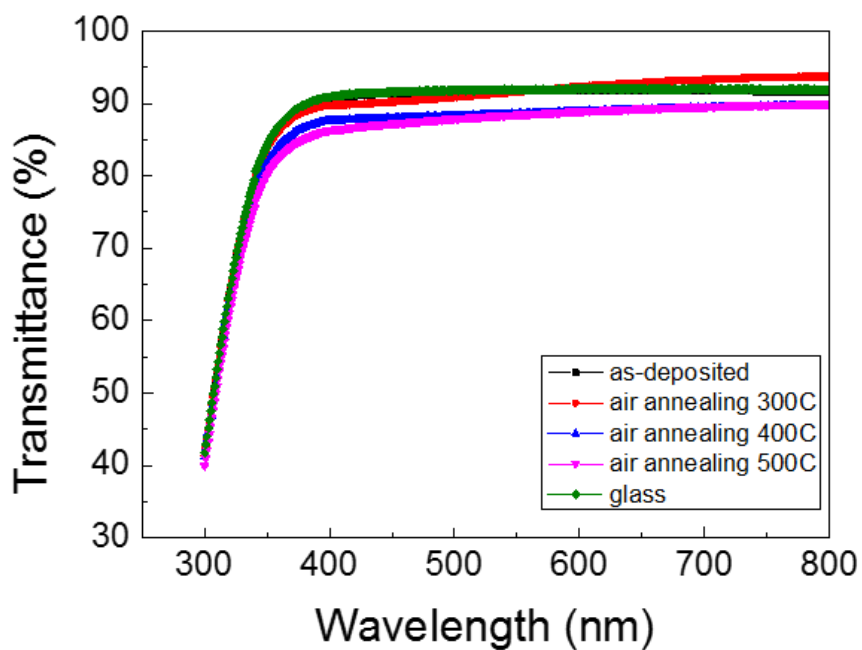


圖 6-19 溶膠-凝膠法製備氧化鈮薄膜經爐管退火之穿透光譜圖。



## 6.2.4 SEM 薄膜截面型態分析

圖 6-20 為溶膠-凝膠法製備氧化鈮薄膜經爐管退火 SEM 截面圖，其氧化鈮薄膜為旋轉塗佈 1 次，並乾燥溫度為  $100^{\circ}\text{C}$  持續 10 分鐘，再經過高溫後處理  $300^{\circ}\text{C}$ 、 $400^{\circ}\text{C}$ 、 $500^{\circ}\text{C}$  下 1 小時，氣氛為空氣。在未處理的氧化鈮薄膜，其薄膜樣貌比較鬆散且薄膜內可能還有未反應完全的氧化鈮化合物，厚度也較厚，達至 330nm 左右。在退火  $300^{\circ}\text{C}$  下，其 SEM 截面厚度為 150nm 左右，在退火  $400^{\circ}\text{C}$  下，其 SEM 截面厚度為 80nm 左右，在退火  $500^{\circ}\text{C}$  下，其 SEM 截面厚度為 70nm 左右，可以發現其厚度隨著退火溫度上升而下降。且從截面圖可發現，隨退火溫度增加，其緻密程度有變好的情況。

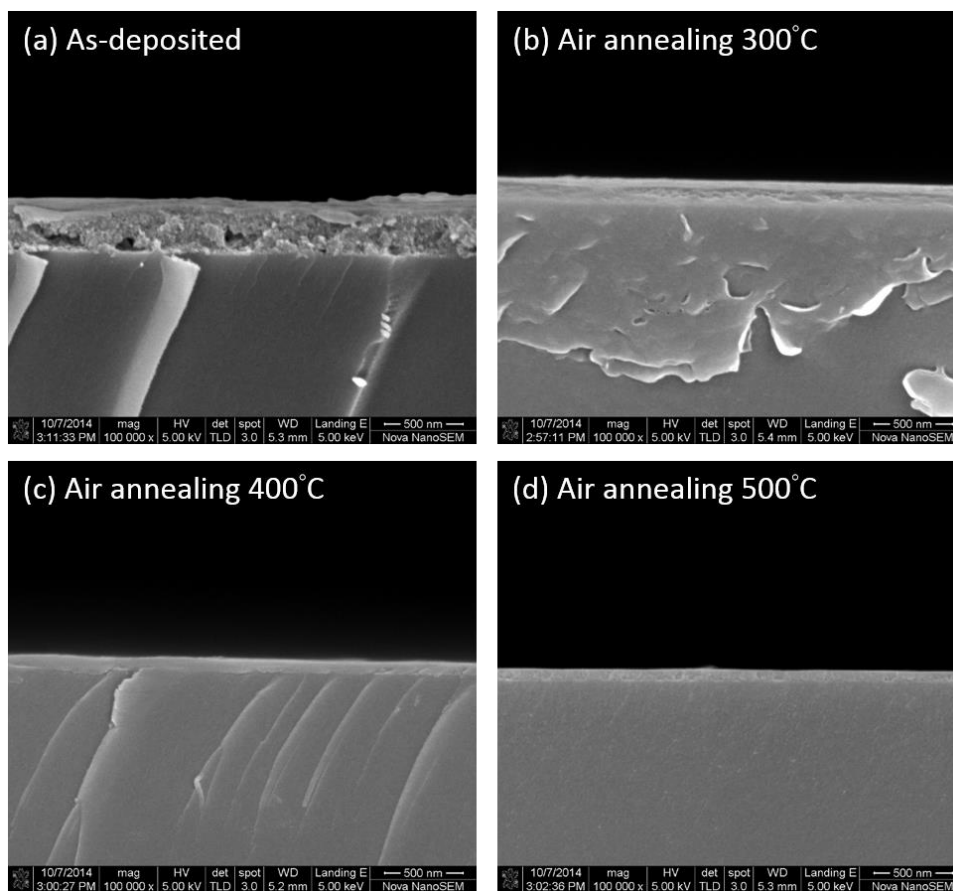


圖 6-20 溶膠-凝膠法氧化鈮薄膜經爐管退火後之 SEM 截面圖(10 萬倍)



## 6.3 附錄 C 氧化鈮/奈米碳管複合材料 EPMA 分析

圖 6-21 為氧化鈮摻入 1wt% 奈米碳管在不同快速大氣電漿時間燒結下的 EPMA 成份分析圖，從圖上可清楚發現，隨著退火時間增加，其碳含量有下降的趨勢，尤其在大氣電漿燒結 3 秒，其碳含量下降幅度最大，在大氣電漿退火 30 秒後，其碳含量為 3% 左右，反之鈮元素的含量則相反，隨著燒結時間增加而增加。

圖 6-22 為氧化鈮摻入 5wt% 奈米碳管在不同快速大氣電漿時間燒結下的 EPMA 成份分析圖，從圖上可清楚發現，其趨勢與摻入 1wt% 的奈米碳管相同，但在大氣電漿燒結 5 秒時，其碳含量下降幅度最大，推測為加入奈米碳管濃度較高，導致在濃度變化時間向後推遲。在大氣電漿燒結 30 秒後，其碳含量較 1wt% 多，達至 11% 左右，原因為奈米碳管濃度較高。

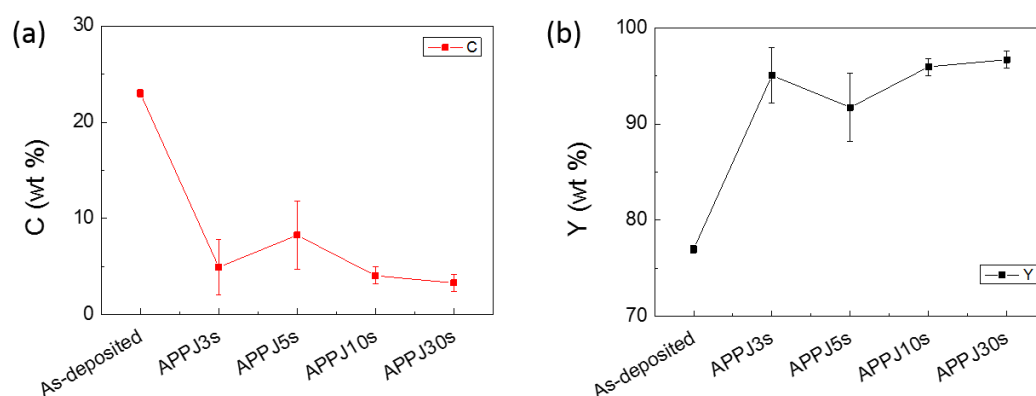


圖 6-21 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 1wt% CNT 在不同大氣電漿處理時間下之 EPMA 成份分析圖

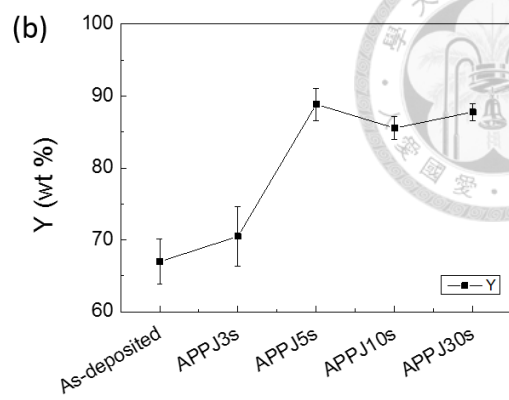
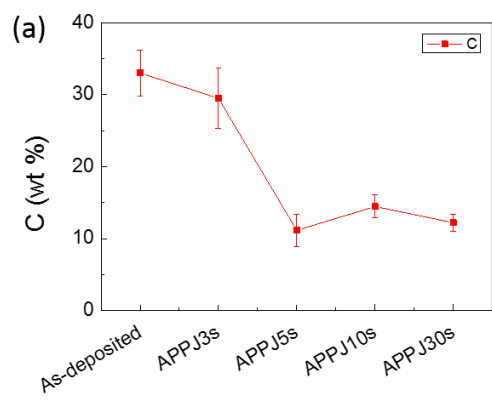


圖 6-22  $Y_2O_3 - 5wt\%$  CNT 在不同大氣電漿處理時間下之 EPMA 成份分析圖

## 6.4 附錄 D 氧化鈮/奈米碳管複合材料光響應之 實驗結果



本實驗將氧化鈮摻入 5wt% 奈米碳管複合材料，利用網印法塗佈在金屬指叉狀電極上，並利用照不同波長的光，去了解不同波長的光對氧化鈮/奈米碳管的光電影響。指叉狀電極一共有 8 對指叉圖形，每指電極長度為 300  $\mu\text{m}$ ，寬度為 30  $\mu\text{m}$ ，指與指間距為 30  $\mu\text{m}$ ，利用曝光顯影與舉離製程來定義其圖形。再電極間刷上複合材料，在進入烘箱 100°C 10 分鐘的烘烤，將溶劑移除。再利用 Keithley 4200 做電性量測，量測照光下，且光源會做 10 秒一周期的開關動作，觀察其電流的變化。

圖 6-23 為指叉電極為 ITO 電極，在照 IR 850 nm 近紅外光下，電流會隨時間一直微微增加，但 IR 850 nm 的光源開關，並不會對複合材料有任何的光電反應，其電流也未有明顯改變。

圖 6-24 為指叉電極為金屬鈦電極，在照 IR 850 nm 近紅外光下，其電流並不會像 ITO 電極一樣電流微微增加，但 IR 850 nm 的光源開關，並不會對複合材料有任何的光電反應，其電流也未有明顯改變。

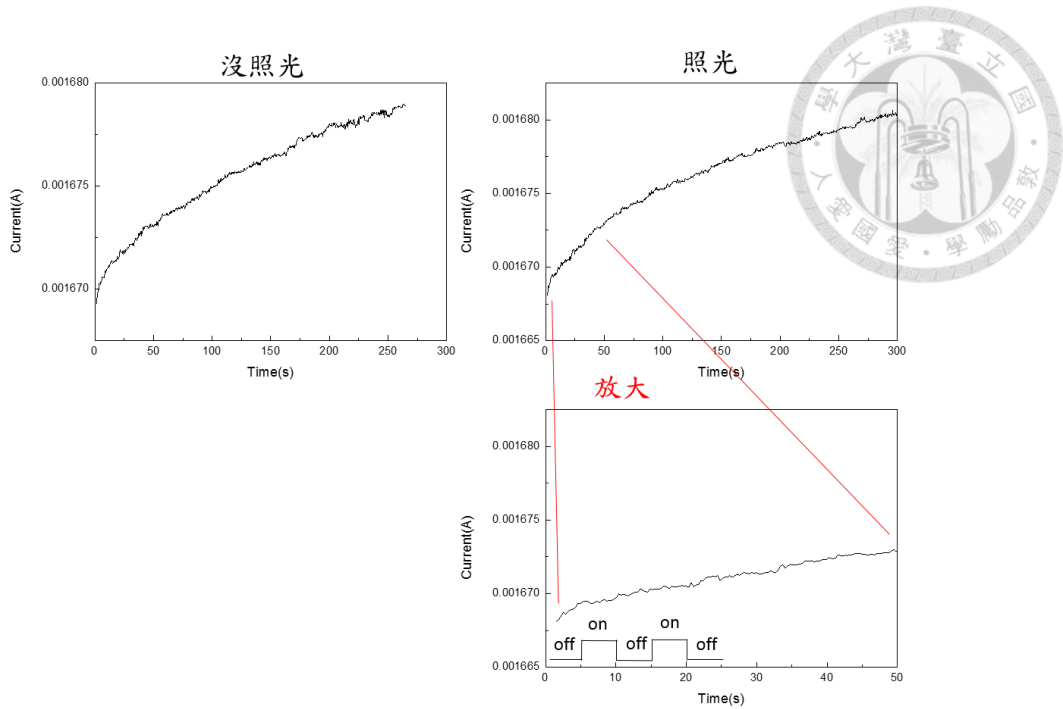


圖 6-23  $Y_2O_3$ -5wt%CNT，IR850nm 光響應圖(ITO 電極)

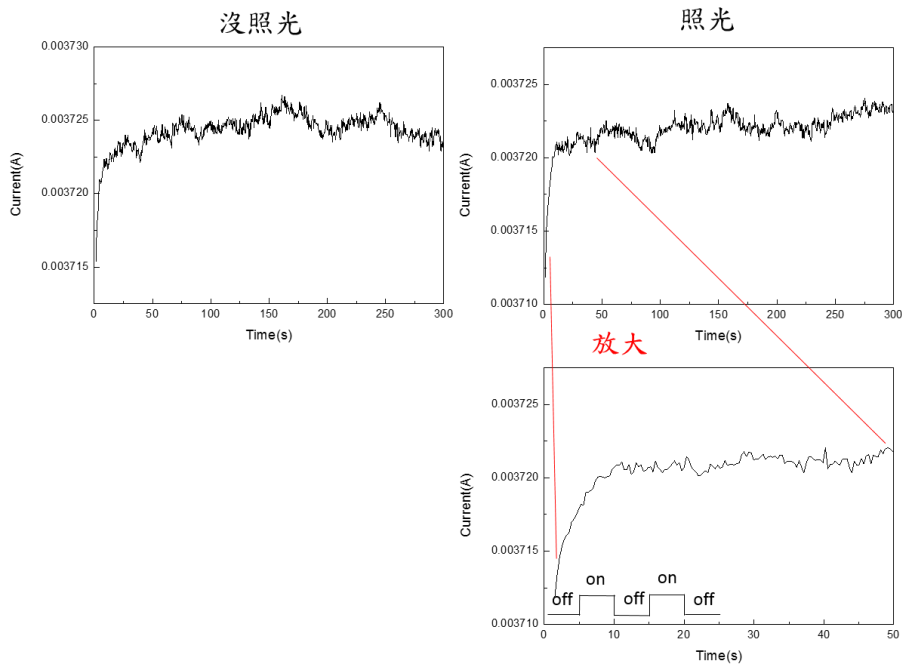


圖 6-24  $Y_2O_3$ -5wt%CNT，IR850nm 光響應圖(Ti 電極)

圖 6-25 為指叉電極為金屬鈦電極，在照黃光與綠光下，光源的週期開關，並不會對複合材料有任何的光電反應，其電流也未有明顯改變。圖 6-26 為照藍光與紫外光 365nm 的光源下的光響應圖，也與上述結果一樣，未有明顯電流變化。其

說明用網印法所製作的氧化鈮/奈米碳管複合材料對光並沒有任何明顯的反應。

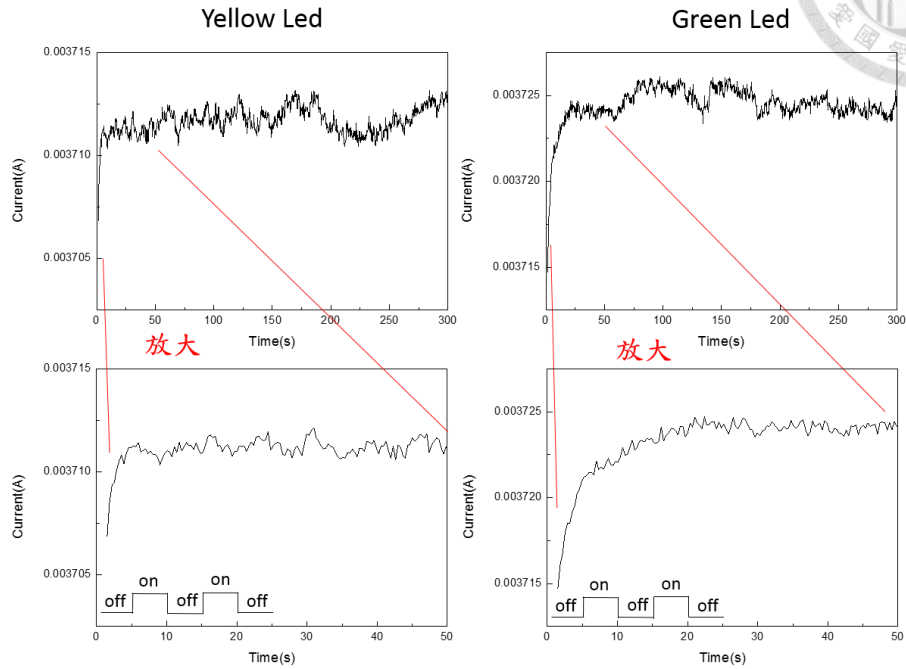


圖 6-25  $Y_2O_3$ -5wt%CNT，黃光與綠光光響應圖(Ti 電極)

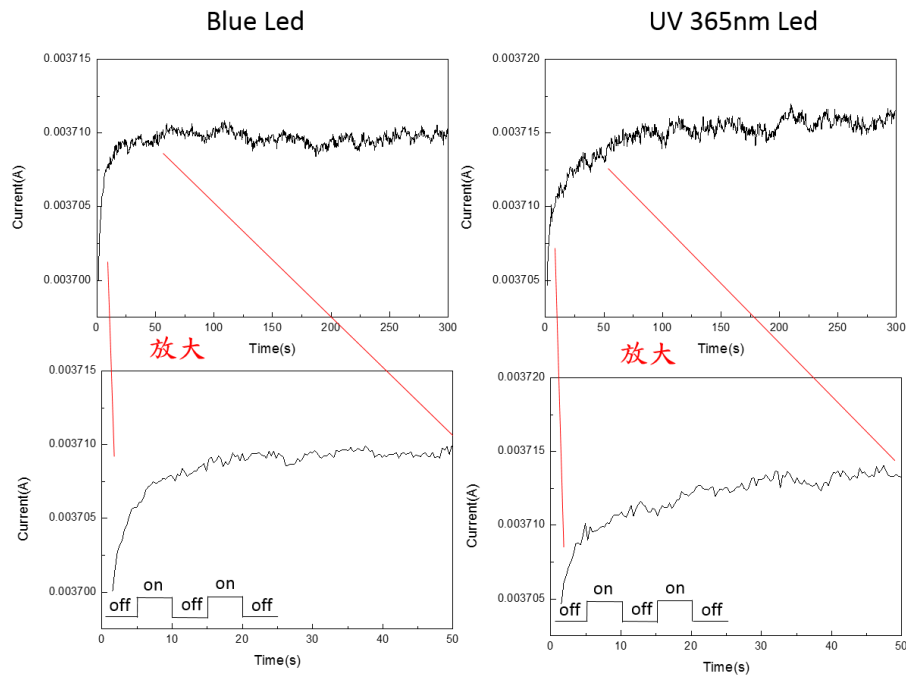


圖 6-26  $Y_2O_3$ -5wt%CNT，藍光與 UV365 nm 光響應圖(Ti 電極)



## 6.5 附錄 E 聚二甲基矽氧烷製備

本實驗為聚二甲基矽氧烷波紋結構的製作，首先謝謝機械所柯秉良同學帶我做這個實驗，也謝謝董奕鐘老師提供藥品與儀器讓我操作，謝謝董老師的學生廖威豪學長實驗上的幫助。

首先製作 PDMS 膠體溶液，先將 PDMS A 劑與 B 劑以 10:1 的重量比倒入塑膠杯中，再利用攪拌器均勻攪拌，這時溶液充滿 PDMS A 劑、B 劑和空氣氣泡，在使用真空皿抽真空 30 分鐘將 PDMS 中的空氣抽出。在倒入準備好的模具中。其模具為兩片防爆玻璃(一般玻璃行即可買入)，規格為 20 cm X 10 cm X 0.5 cm，將兩片玻璃中間夾厚度為 0.5 mm 的墊片，這樣製作出的 PDMS 厚度即為 0.5 mm。在利用膠帶緊密封住玻璃的邊條，防止倒入的 PDMS 從夾縫中流出。整個模具最困難的地方，即為邊條的黏貼，若貼黏不密不緊，即會造成 PDMS 的流漏。所以一定要避免邊條貼黏不佳，建議多上幾層防護。在倒入 PDMS 之前，將兩片玻璃微微張開 20 度的角度，讓 PDMS 能順利流入，在迅速將玻璃闔上，並利用膠帶將邊條緊密貼黏，最後將預留的上面通道，將剩餘 PDMS 倒入，填滿整個玻璃模具。裝好 PDMS 的模具在烘箱中以 60°C 5 小時，將 PDMS 固化，烘完後的模具再利用工具撬開，即可拿出 0.5 mm 厚的 PDMS。

圖 6-27 為預拉伸 PDMS 的載具示意圖，首先將 PDMS 裁切成 2 cm X 8 cm 的大小，再利用膠帶將 PDMS 貼黏在載具上，載具是利用 2 片小載玻片與 1 片大載玻片所製作而成，如圖 6-27 所示。拉長後的 PDMS 為 8.8 cm，再利用膠帶固定載具，且貼黏一定要牢固，防止在氧電漿的轟擊下，其膠帶脫落，導致 PDMS 波紋不成功。最後將整個載具和 PDMS 送入氧電漿中，氧流量為 20 sccm，腔體壓力為 300 mtorr，RF 功率為 300 W，製程時間為 10 分鐘。將氧電漿完後的 PDMS 上會有一層氧化矽，利用氧化矽與 PDMS 的楊氏係數差異，將載具慢慢釋放，即可得



到 PDMS 波紋。

圖 6-28 為 PDMS 波紋在 AFM 下的圖案，AFM 掃描的面積分別為  $65\ \mu\text{m} \times 65\ \mu\text{m}$  與  $20\ \mu\text{m} \times 20\ \mu\text{m}$ ，可以發現其波紋方向為一致且規則，波至波的距離約為  $1\ \mu\text{m}$  至  $1.5\ \mu\text{m}$  左右，其高低落差有  $200\ \text{nm}$  左右。從肉眼看去 PDMS 波紋結構，可發現有彩虹的情況，能作為光柵的應用。

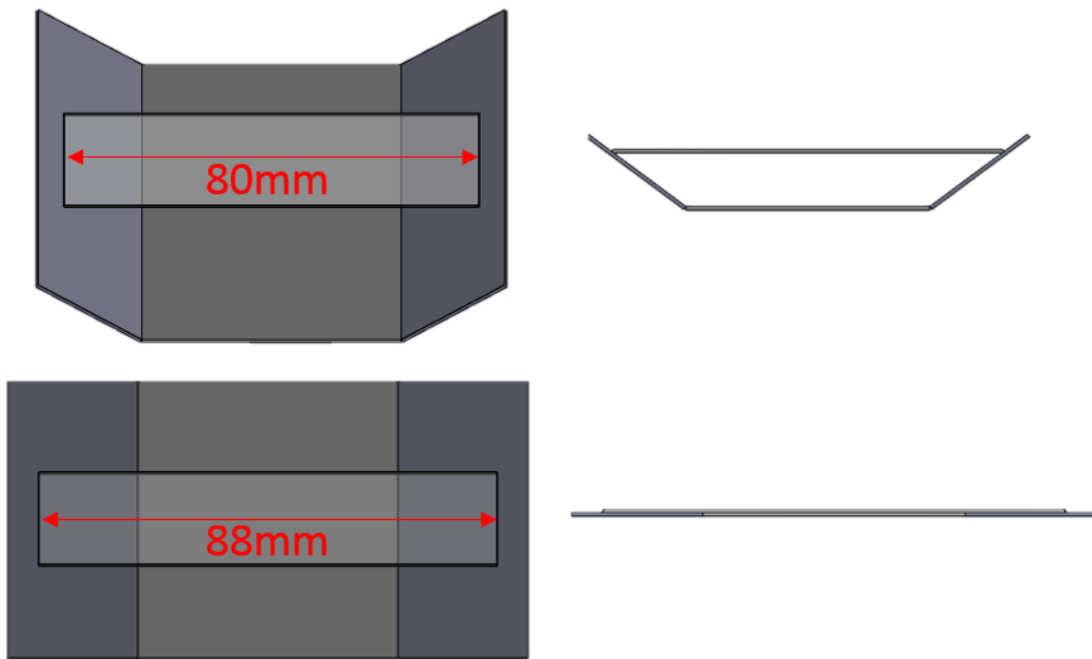


圖 6-27 PDMS 拉伸載具示意圖

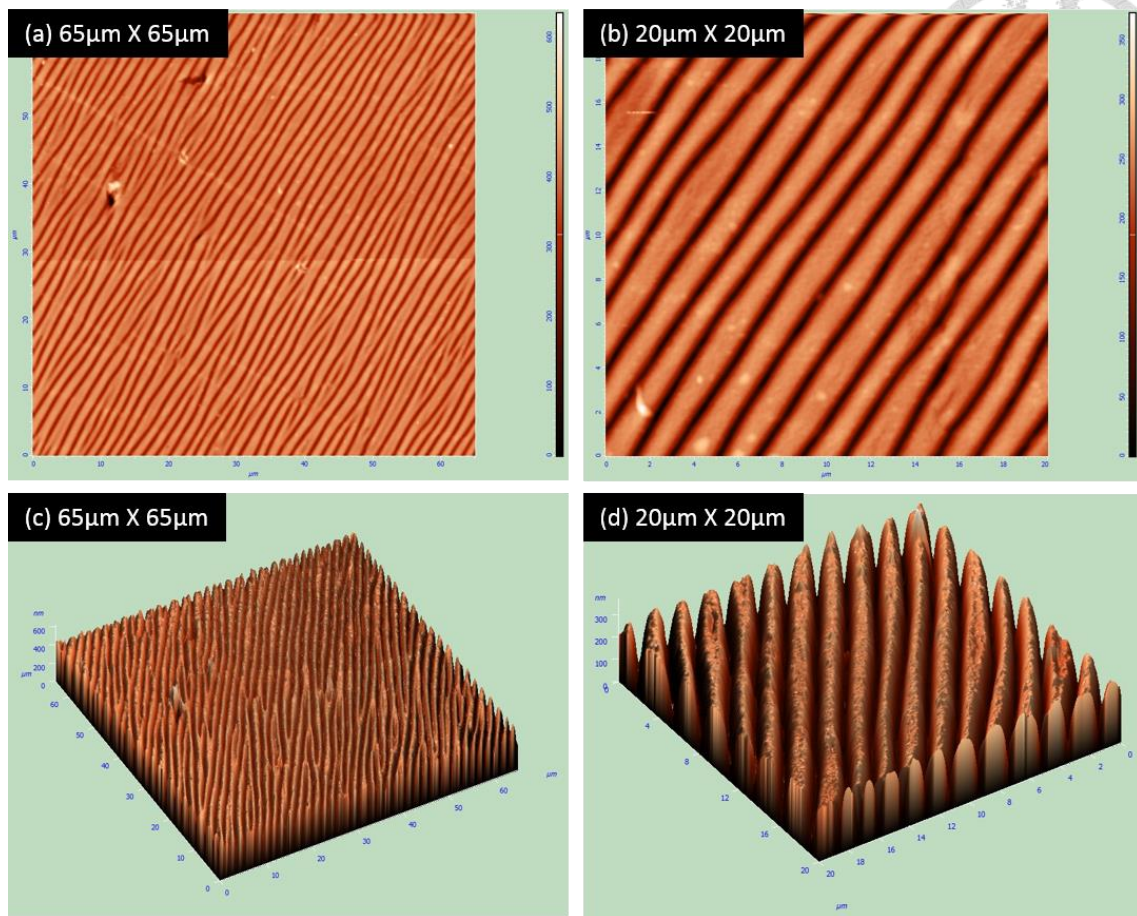


圖 6-28 PDMS 波紋 AFM 圖

為了製作可撓性超級電容，此研究嘗試將 PDMS 鍍上電極，當作超級電容的可撓性電極。從圖 6-29(a)為 PDMS 直接利用電子束蒸鍍上 100nm 的銀薄膜，在滴上 100 $\mu$ l 2M KCl 後。其銀薄膜表面呈現裂痕，並有薄膜翻掀的問題，造成銀薄膜不能成為一平整導電層。圖 6-29(b)為銀薄膜上網印 1 層氧化鐵摻入奈米碳管複合材料當作超級電容材料，但在滴上 100 $\mu$ l 2M KCl 後。其氧化鐵摻入奈米碳管複合材料則整個浮在 KCl 上，且銀電極也發生與(a)一樣的薄膜翻掀的問題。圖 6-29(c)為鍍銀薄膜時，先將 PDMS 拉伸 10%，再鍍上銀後釋放，其表面呈現霧面產生。圖 6-29(d)為(c)銀薄膜滴上 100 $\mu$ l 2M KCl 後的情況，也發生薄膜翻掀的問題。一樣無法於超級電容上使用。圖 6-29(e)為銀薄膜滴上 100 $\mu$ l 2M KCl 3 天後的情況，發生氧化的現象，導電性下降十分之一左右。

圖 6-29(f)分別為先鍍上鉻金屬 100 nm 後，再鍍上銀金屬 100 nm，與先鍍上鈦金屬 100 nm 後，再鍍上銀金屬 100 nm。在 2M KCl 的浸泡下情形，從圖上可發現先鍍上鉻金屬的試片，其表面發生一些薄膜翻掀的情況。但先鍍鈦金屬再鍍上銀金屬的表現比先前實驗的結果都好上許多。證明先在 PDMS 鍍上一層鈦金屬，再鍍上銀金屬能在 2M KCl 的溶液下保持良好，且較不會有薄膜翻掀的情況，而電阻也小於 100  $\Omega$  左右。

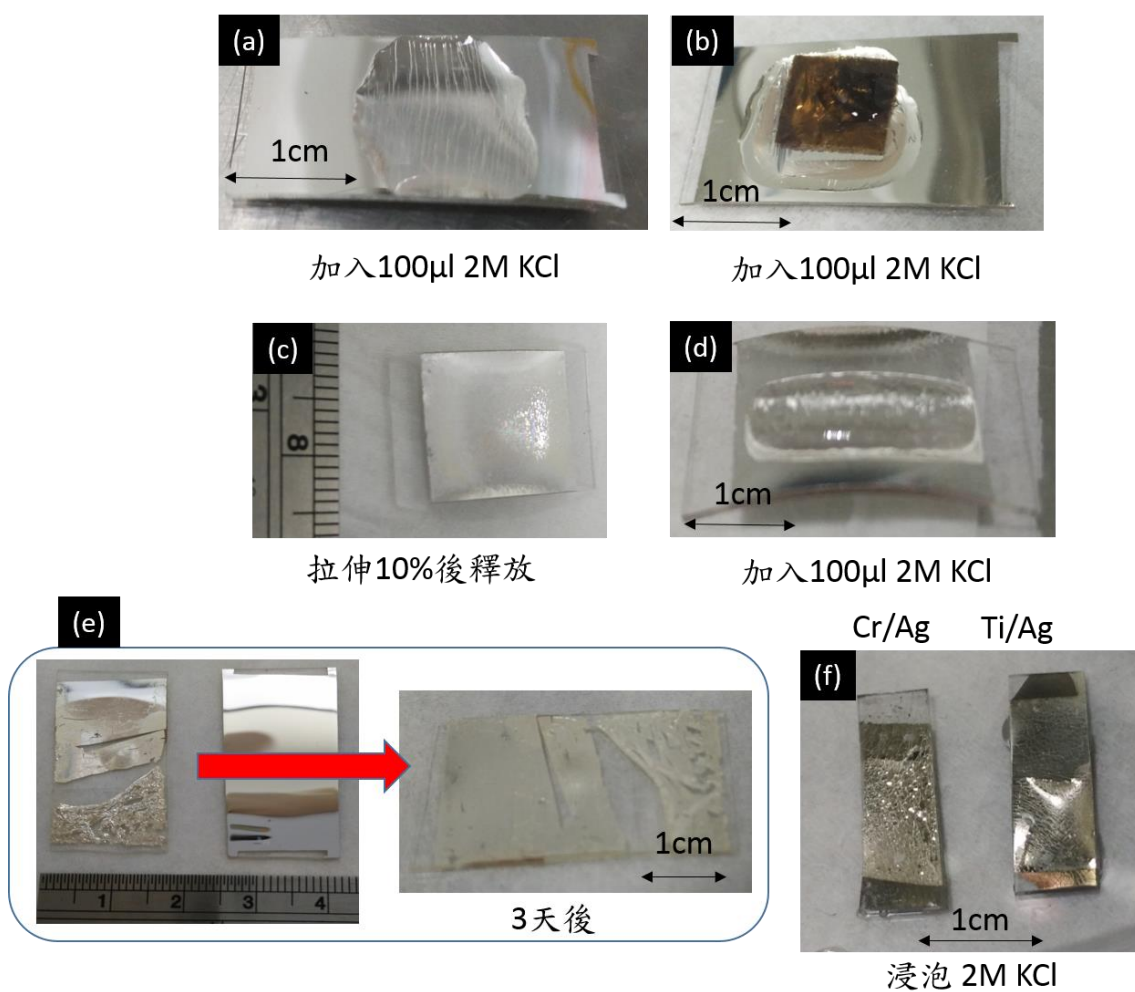
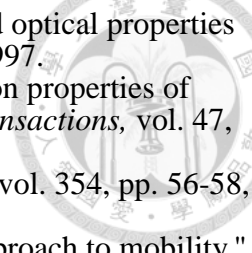


圖 6-29 PDMS 鍍上金屬層後，浸入 2M KCl 溶液之情況

## 參考文獻



- [1] A. Dahal, R. Addou, A. Azcatl, H. Coy-Diaz, N. Lu, X. Peng, *et al.*, "Seeding Atomic Layer Deposition of Alumina on Graphene with Ytria," *ACS applied materials & interfaces*, vol. 7, pp. 2082-2087, 2015.
- [2] D. C. Harris, "Durable 3–5 mm transmitting infrared window materials," *Elsevier Science*, 1998.
- [3] D. C. Harris, *Materials for infrared windows and domes: properties and performance*: SPIE press, 1999.
- [4] H. J. Quah and K. Y. Cheong, "Retardation Mechanism of Ultrathin Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Interlayer on Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Passivated Gallium Nitride Surface," *ACS applied materials & interfaces*, vol. 6, pp. 7797-7805, 2014.
- [5] T. Kusunose and T. Sekino, "Increasing Resistivity of Electrically Conductive Ceramics by Insulating Grain Boundary Phase," *ACS applied materials & interfaces*, vol. 6, pp. 2759-2763, 2014.
- [6] M. Bera, Y. Liu, L. Kyaw, Y. Ngoo, S. Singh, and E. Chor, "Positive Threshold-Voltage Shift of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Gate Dielectric InAlN/GaN-on-Si (111) MOSHEMTs with Respect to HEMTs," *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, vol. 3, pp. Q120-Q126, 2014.
- [7] B.-Y. Tsui, H.-H. Hsu, and C.-H. Cheng, "High-Performance Metal–Insulator–Metal Capacitors With Stacked Dielectric," *Electron Device Letters, IEEE*, vol. 31, pp. 875-877, 2010.
- [8] L. Wang, X. Chen, Y. Wang, Z. Wu, W. Li, Y. Han, *et al.*, "Modification of electronic properties of top-gated graphene devices by ultrathin yttrium-oxide dielectric layers," *Nanoscale*, vol. 5, pp. 1116-1120, 2013.
- [9] Z. Wang, H. Xu, Z. Zhang, S. Wang, L. Ding, Q. Zeng, *et al.*, "Growth and performance of yttrium oxide as an ideal high- $\kappa$  gate dielectric for carbon-based electronics," *Nano letters*, vol. 10, pp. 2024-2030, 2010.
- [10] W.-H. Chang, S.-Y. Wu, C.-H. Lee, T.-Y. Lai, Y.-J. Lee, P. Chang, *et al.*, "Phase Transformation of Molecular Beam Epitaxy-Grown Nanometer-Thick Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on GaN," *ACS applied materials & interfaces*, vol. 5, pp. 1436-1441, 2013.
- [11] Y.-J. Cho, J.-H. Shin, S. Bobade, Y.-B. Kim, and D.-K. Choi, "Evaluation of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gate insulators for a-IGZO thin film transistors," *Thin Solid Films*, vol. 517, pp. 4115-4118, 2009.
- [12] X. Cheng, Z. Qi, G. Zhang, H. Zhou, W. Zhang, and M. Yin, "Growth and characterization of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films," *Physica B: Condensed Matter*, vol. 404, pp. 146-149, 2009.
- [13] F. Zhu, S. J. Rhee, C. Y. Kang, C. H. Choi, M. S. Akbar, S. Krishnan, *et al.*, "Improving channel carrier mobility and immunity to charge trapping of high-K NMOSFET by using stacked Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HfO<sub>2</sub> gate dielectric," *Electron Device Letters, IEEE*, vol. 26, pp. 876-878, 2005.
- [14] K.-Y. Choi, Y.-S. Oh, S. Kim, and S.-M. Lee, "High erosion resistant Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-carbon electroconductive composite under the fluorocarbon plasma," *Ceramics International*, vol. 39, pp. 1209-1214, Mar 2013.
- [15] T. Maeda, Y. Makino, H. Nakano, and I. Uehara, "Conductive, plasma-resistant member," ed: Google Patents, 2007.
- [16] J. Y. Sun, K. S. Collins, R.-G. Duan, S. Thach, T. Graves, X. He, *et al.*, "Plasma-resistant ceramics with controlled electrical resistivity," ed: Google Patents, 2013.
- [17] S. Ikeda and K. Ogawa, "Structure Images of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Corresponding to the Shift of Y-atoms," *Journal of electron microscopy*, vol. 41, pp. 330-336, 1992.

- 
- [18] Y.-N. Xu, Z.-q. Gu, and W. Ching, "Electronic, structural, and optical properties of crystalline yttria," *Physical Review B*, vol. 56, p. 14993, 1997.
- [19] J. Kitamura, H. Mizuno, N. Kato, and I. Aoki, "Plasma-erosion properties of ceramic coating prepared by plasma spraying," *Materials Transactions*, vol. 47, pp. 1677-1683, Jul 2006.
- [20] S. Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon," *nature*, vol. 354, pp. 56-58, 1991.
- [21] S. Hong and S. Myung, "Nanotube Electronics: A flexible approach to mobility," *Nature Nanotechnology*, vol. 2, pp. 207-208, 2007.
- [22] M.-F. Yu, O. Lourie, M. J. Dyer, K. Moloni, T. F. Kelly, and R. S. Ruoff, "Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load," *Science*, vol. 287, pp. 637-640, 2000.
- [23] B. Eliasson and U. Kogelschatz, "Nonequilibrium volume plasma chemical processing," *Plasma Science, IEEE Transactions on*, vol. 19, pp. 1063-1077, 1991.
- [24] A. Schütze, J. Y. Jeong, S. E. Babayan, J. Park, G. S. Selwyn, and R. F. Hicks, "The atmospheric-pressure plasma jet: a review and comparison to other plasma sources," *Plasma Science, IEEE Transactions on*, vol. 26, pp. 1685-1694, 1998.
- [25] K. Tachibana, "Current status of microplasma research," *IEEE Transactions on Electrical and Electronic Engineering*, vol. 1, pp. 145-155, 2006.
- [26] A. Hobby, "Screen printing for the industrial user," *DEK Printing Machines Ltd*, 1997.
- [27] "<http://www.cleanroom.byu.edu/metal.phtml>."
- [28] "Michael Kohler, Etching in Microsystem Technology, chap 4, MILEY-VCH, 1999.."
- [29] "A.J.van Roosmalen, J.A.G.Baggerman and S.J.H. Brader, Dry Etch for VLSI, chap 5, Plenum Press, New York, 1991.."
- [30] "Michael Quirk and Julian Serda, Semiconductor manufacturing technology, chap 16, pp.450~452, Prentice-Hall, 2001.."
- [31] "Gary S. May and Simon M. Sze, Fundamentals of Semiconductor Fabrication, chap 5, John Wiley & Sons, 2004.."
- [32] 林世凱 and 柯富祥, "研究電漿蝕刻技術製作奈米級光阻線," 2010.
- [33] "[http://serc.carleton.edu/research\\_education/geochemsheets/techniques/SEM.html](http://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/SEM.html)."
- [34] "[http://www.microscopy.ethz.ch/sem\\_detectors.htm](http://www.microscopy.ethz.ch/sem_detectors.htm)."
- [35] "https://universe-review.ca/F13-atom04.htm."
- [36] "[http://pruffle.mit.edu/atomiccontrol/education/xray/xray\\_diff.php](http://pruffle.mit.edu/atomiccontrol/education/xray/xray_diff.php)."
- [37] "https://www.google.com.tw/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=2&cad=rja&uact=8&ved=0CCoQFjABahUKEwjm0sCs0YzGAhXNLrwKHejDAKY&url=http%3A%2F%2Fwww.sivs.tc.edu.tw%2F125%2F20120919020307.pt&ei=RB18VeagBc3d8AXoh4OwCg&usq=AFQjCNHemMPXaG1Vgmh0FjKoin\_XDzsPuQ&sig2=xXT4zsFbZRXs2bdPnUXnow."
- [38] "<http://faculty.sdmiramar.edu/fgarces/LabMatters/Instruments/FTIR/FTIR.htm>."
- [39] P. Scherrer, "Estimation of the size and internal structure of colloidal particles by means of röntgen," *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen*, vol. 2, pp. 96-100, 1918.
- [40] A. Patterson, "The Scherrer formula for X-ray particle size determination," *Physical review*, vol. 56, p. 978, 1939.
- [41] S. Som and S. K. Sharma, "Eu<sup>3+</sup>/Tb<sup>3+</sup>-codoped Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanophosphors: Rietveld refinement, bandgap and photoluminescence optimization," *Journal of Physics D-Applied Physics*, vol. 45, Oct 17 2012.
- [42] Y. S. R. Venkatalakshmi\*1, M.Mohan Varma1, and C. S. C. Madhuchudana Chetty3, "[http://www.priory.com/pharmacy/carvedilol\\_film.htm](http://www.priory.com/pharmacy/carvedilol_film.htm)."
- [43] "<http://www.senseair.se/senseair/gases-applications/ethanol/>."

- [44] C. Cunha, S. Panseri, D. Iannazzo, A. Piperno, A. Pistone, M. Fazio, *et al.*, "Hybrid composites made of multiwalled carbon nanotubes functionalized with Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles for tissue engineering applications," *Nanotechnology*, vol. 23, Nov 23 2012.

