

用 MPCVD 法合成碳奈米尖錐及其他奈米結構 之製程開發和場效發射性質

研究生：鄧伊茹

指導教授：郭正次 教授

國立交通大學

材料科學與工程研究所

摘要

本研究利用微波電漿化學氣相沉積法(MPCVD)，以甲烷(CH_4)與氫氣(H_2)為反應氣體，鈷(Co)、鎳(Ni)與鐵(Fe)為觸媒，成功的開發出於矽晶片上合成各種不同形貌，如：管狀、錐狀及纖維狀之具有優異場發射性質的碳奈米結構製程。各種碳奈米結構的可能成長機制將於稍後說明。首先，利用物理氣相沉積法(PVD)於Si晶片上鍍一層金屬觸媒薄膜，接著將試片進行氫電漿前處理，目的用以得到均勻分布的奈米觸媒粒子。試片完成氫電漿前處理後，便開始於MPCVD系統中進行奈米結構的合成。各製程步驟所得到的奈米結構及其性質將藉由掃描電子顯微技術(SEM)、穿透電子顯微技術(HRTEM)、拉曼光譜技術(Raman spectroscopy)、歐傑電子頻譜技術(AES)以及場發射J-E測量法加以分析探討。從本研究中可獲得下列結論。

由上述的沉積條件中，藉由操控不同的製程參數可得到的奈米結構包括：(1)碳奈米尖錐(CNCs)包覆矽奈米尖錐(SNCs)，(2) CNCs包覆SNCs結構頂端成長碳奈米纖維(CNFs)，(3)碳奈米管(CNTs)等。實驗結果顯示，具有(1)與(2)之形貌的奈米結構表現出了極優異的場發射性質。二者在電流密度到達 1 mA/cm^2 時的起始電場強度範圍分別為， $0.53 - 0.63$ 與 $0.18 - 0.56 \text{ V/}\mu\text{m}$ 。而當電場強度固定於 $10 \text{ V/}\mu\text{m}$ 時，二者亦表現出了超過 35 mA/cm^2 之儀器所能量測的最大發射電流密度。就本人所知，在目前被發表的文獻中，似乎尚未有較本研究更為優異的場發射性質被報導。此外，在對奈米結構進行了超過 10 次以上的場發射性能測試後，仍不見其出現損壞的現象，這也間接證明了本研究所成長出的奈米結構與基材間具有強鍵結之特性。

在各製程參數的影響方面，最有利合成出具有最優異場發射性質的CNCs包覆SNCs結構頂端成長CNFs結構之條件為：較低的 CH_4/H_2 流量比($\sim 1/100 \text{ sccm/sccm}$)與工作壓力($\sim 9 \text{ Torr}$)、沉積時間約 10 分鐘、較高的基材負偏壓(-320 V)及以Fe為成長觸媒。在較高的基材負偏壓環境中，當 CH_4 濃度從 100%逐漸減少時，結果顯示所生成的奈米結構會由CNTs先變成CNCs包覆SNCs結構，再轉變為SNCs表面覆蓋非晶質碳(a-C)之結構，最後當氣相中沒有 CH_4 存在時，便只有SNCs結構的形成。隨著沉積時間的增加，所形成的奈米結構會由CNCs包覆SNCs結構，逐

漸變成CNCs包覆SNCs結構頂端成長CNFs的結構。系統中的壓力則主要影響是否促使CNCs頂端成長CNFs結構的形成。

在不同的奈米結構之成長機制方面，錐狀奈米結構的形成主要是因為，觸媒顆粒表面的蝕刻速率大於沉積速率，因而使得觸媒顆粒逐漸變小，於是錐狀形貌便逐漸形成。此外，觸媒顆粒因溶碳而造成其熔點下降亦將是使得觸媒顆粒逐漸變小的原因之一。換句話說，奈米結構的形貌變化是由蝕刻速率與沉積速率的比例所決定。當蝕刻速率逐漸小於沉積速率時，所製備出的奈米結構會由SNCs結構變成SNCs表面覆蓋a-C結構，再變成CNCs包覆SNCs結構，進而變成CNCs包覆SNCs結構頂端成長CNFs的結構，最後將形成CNTs。CNCs頂端成長的CNFs乃一支狀結構。造成分支狀結構的可能原因為，反應氣體中帶正電物種強烈轟擊觸媒的效應將使得觸媒顆粒的部分表面產生擾動而形成多處鬆散且附屬性差的突起，於是CNFs便藉由這些突起的觸媒析出成長。換句話說，越容易使觸媒表面受到擾動的條件，將是越有利分支狀結構形成的製程條件，如：處於易變形狀態之接近奈米尺度的觸媒顆粒。關於這一點可以由，越高的工作壓力環境將造成較高的溫度，亦將存在著較多的粒子，因此在觸媒表面將造成較大的擾動，使得觸媒顆粒越容易形成多處鬆散且附屬性差的突起，於是便促使了分支結構的提早發生得到證明。比較Co、Ni和Fe三種觸媒，由

於 Fe 觸媒在氫電漿前處理完後形成了較小的觸媒顆粒，奈米尺度效應將使得 Fe 的熔點下降顯著，故 Fe 觸媒顆粒勢必較 Co 和 Ni 觸媒快達到熔融狀態(即易變形的狀態)，故分支狀結構也就越容易產生。此外，由觸媒造成 CNFs 的成長模式乃頂端成長機制所主導亦證明了以上的說法。

藉由電子選區繞射的分析可證明奈米結構中具有 CNCs 結構的存在，然而卻沒有偵測出 SNCs 同時存在的資訊，這是因為存在於 SNCs 與 Si 基材間的強鍵結使得在製備 TEM 試片的過程中無法得到 SNCs 結構所致。



Process development and field emission properties of carbon nanocones and other nanostructures by MPCVD

Student: I-Ju Teng

Advisors: Prof. Cheng-Tzu Kuo

Department of Materials Science and Engineering
National Chiao Tung University

Abstract

In this work, processes to synthesize carbon nanostructures of various tube-like, cone- and fiber-shapes on Si wafer with excellent field emission properties were successfully developed by microwave-plasma chemical vapor deposition (MPCVD), using CH₄ and H₂ as source gases, Co, Ni and Fe as catalysts. The possible growth mechanisms were proposed. The catalysts were first deposited on Si wafer by physical vapor deposition (PVD), and then followed by H-plasma pretreatment to obtain well-distributed nanoparticles of catalysts. The pretreated specimens were then deposited with nanostructures in MPCVD system. The nanostructures and their properties after each processing step were characterized by scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), Raman spectroscopy, Auger electron spectroscopy (AES) and field emission J-E measurements. The following conclusions can be drawn from these studies.

In the present deposition conditions, the following nanostructures can be obtained by manipulating the process parameters: (1) Si nanocones (SNCs)-embedded carbon nanocones (CNCs), (2) carbon nanofibres (CNFs)-ended CNCs with the embedded SNCs, (3) carbon nanotubes (CNTs) et al. The results indicate that the first two nanostructures possess excellent field emission properties with turn-on field strength ranging from 0.53 – 0.63 at 1 mA/cm², and 0.18 – 0.56 V/μm, respectively. Where the current densities at 10 V/μm are beyond the instrument capacity of 35 mA/cm². As far as my knowledge, these are the best field emission properties in the literature. Furthermore, the bonding between the

nanostructures and the substrate exhibits good adhesion, which can be estimated from more than 10-time repeated J-E measurements without being damaged.

Regarding effects of process parameters, the favor conditions to synthesize the second nanostructures with the best field emission properties are: a lower CH₄/H₂ flow ratio (~ 1/100 sccm/sccm) and working pressure (~ 9 Torr), deposition time around 10 min, a higher substrate bias (>- 320 V), and using Fe as catalyst. Under a higher negative substrate bias and by progressively decreasing the CH₄ concentration from 100%, the results indicate that the deposited nanostructures can be changed from CNTs, then SNCs -embedded CNCs, amorphous carbon (a-C) -coated SNCs, and finally to become SNCs only with no carbon source. By progressively prolonging the deposition time, it reveals that the nanostructures can be varied from SNCs -embedded CNCs to become CNFs -ended CNCs with the embedded SNCs. Effect of system pressure is basically to promote the CNFs-ended CNCs formation.

On growth mechanisms of various nanostructures, the cone shape of the nanostructures is essentially resulted from a progressive reduction in catalyst particle sizes under the conditions of higher etching rate than deposition rate on the catalyst surfaces, which may be partially due to a reduction in the catalyst melting temperature by the presence of carbon in the catalyst matrix. In other words, the ratio between etching rate and carbon deposition rate may determine the morphology development of the nanostructures. A decrease in the ratio from a higher value can vary the morphologies from SNCs, amorphous-C-coated SNCs, SNCs-embedded CNCs, CNFs-ended and SNCs-embedded CNCs, and finally to CNTs morphologies. The structure of the CNFs-ended CNCs is essentially a branched structure. The possible reason may be due to a strong bombardment of the positive species in the reaction atmosphere to perturb the catalyst surface to become few loosely attached extrusions, which acts as the catalyst to grow CNFs. In other words, the favor process conditions to form a branched structure are the conditions which can perturb the catalyst surface more easily, such as, near nano-sized catalysts in soft deformable state. This mechanism is supported by the facts that a higher reaction pressure may result in a slightly higher temperature and higher species density to cause a greater perturbation on the catalyst surface to promote formation of a branched structure; by comparing the catalyst materials of Ni, Co and Fe, the results indicate that a branched structure is

more often found in nanostructures with Fe as catalyst due to a much smaller particle size after H-plasma pretreatment to reach the soft deformable state more readily. This mechanism is also supported by the fact that the CNFs are tip-growth structures with catalysts on the tips. The CNCs structures are supported by ED examination, where no SNCs signals can be detected due to missing of SNCs structure from TEM preparation, because of a strong bonding between SNCs with Si wafer.



致謝

首先感謝 郭正次老師您這兩年來的指導，與在實驗及論文寫作技巧方面的悉心教誨，更感謝您提供了如此齊全的實驗設備與環境資源，讓我可以自由的盡情發揮。同時也感謝交大材料系潘扶民教授、中興材料系薛富盛教授與北科大機械系林啟瑞教授等口試委員的親臨指導。有了你們寶貴的意見與指導，使得本論文更具完整性。

感謝必愷學長在論文寫作、實驗方法、軟體教學等提供精闢的建議與幫助，同時在生活上提供了不少的冷笑話，讓我記起了每個實驗失敗的經驗。感謝威翔學長對本論文提供寶貴的意見，以及總是盡力的配合與滿足我在實驗過程中的需求。感謝貞君學姊的交友廣闊以及平時累積的許多人情債，讓我在分析儀器的需求上總是多些管道得以滿足，更要感謝您這兩年在生活上的照顧與貼心的問候。感謝淑芸在行政上的大力協助，以及在其他方面的有求必應，讓我深深的感受少了妳該怎麼辦。感謝兆焄學長在實驗方法及儀器設備方面提供專業的技術及知識。感謝文綬學長工作與生活經驗的分享。感謝安亞學長與立群學長在預約分析儀器上的大力幫忙。感謝我最愛的年輕郭實驗室學長姐弟妹：李姐、峻愷學長、國銘學長、奕同學長、柏林學長、怡芬學姊，雖然你們已經畢業了，但對你們的感謝永遠都像思念你們的心情一樣。還有崇獻、洪蔡與煌凱，你們三不五時的無厘頭與少根筋讓我真的更愛年輕郭實驗室了耶。當然更要感謝我最好的夥伴玉容、祐君與瑤真，謝謝你們這兩年的陪伴，不管曾經在一起互發牢騷、互訴心事或者互相分享喜悅，和你們在一起的這段日子是我念碩班最美好的回憶，真的~有你們真好!其中我要特別跟玉容說聲謝謝，謝謝妳這兩年的陪伴，尤其在這最後的幾個月一起全省走透透的日子，我永遠都不會忘記。也要感謝奎府和阿財的在實驗上幫忙和各方面的協助。同時也要感謝佳莉姐姐、小樊、淑怡還有其他朋友一路以來的開導、支持和鼓勵。另外也要感謝海洋大學心心學姐、中研院鐘宜娟小姐、中科院范師傅、中山大學王良珠小姐、顏志坤學長、蕭繼聖學長，謝謝你們在分析儀器的鼎力幫助。兩年的交大碩士班生活雖然遇到了一些不可抗拒的事情而使得實驗嚴重落後，但是卻都很幸運的可以遇到一些貴人的幫助，在此表達我深深的感謝。

最後深深感謝我的爸爸、媽媽、阿嬤、堡堡、妹妹、哥哥，有你們的全心全意的支持及生活的照顧，我才能順利得到碩士學位。同時也感謝那些一路為我打氣與加油的親朋好友們。在此我將這份小小的榮耀獻給我深愛的家人與敬重的老師，希望你們以我為榮。隨著寫完致謝的這一頁，我的交大碩士班生活也正式畫下了句點。逐漸模糊的視線道盡了心中萬般的不捨，但離別終將來臨，在跟大伙到別離前，也再一次由衷的跟大家說聲謝謝!