

國立交通大學

材料科學與工程學系碩士班 碩士論文

經微胞合作形成觸媒以輔助成長碳奈米管
之製程開發和性質

Process development and properties of carbon nanotubes
assisted by various micelle-incorporated catalysts



研 究 生：劉祐君

指導教授：郭正次 教授

中 華 民 國 九 十 四 年 七 月

經微胞合作形成觸媒以輔助成長碳奈米管之製程開發和性質

Process development and properties of carbon nanotubes assisted
by various micelle-incorporated catalysts

研 究 生：劉祐君

Student: Yiu-Chen Liu

指導教授：郭正次 教授

Advisors: Prof. Chen-Tzu Kuo

國立交通大學

材料科學與工程學系碩士班

碩士論文



*A Thesis
Submitted to Department of Materials Science and Engineering
College of Engineering
National Chiao Tung University
in partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of
Master
in*

Materials Science and Engineering

July 2005

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中 華 民 國 九 十 四 年 七 月

經微胞合作形成觸媒以輔助成長碳奈米管之製程開發和性質

研究生：劉祐君

指導教授：郭正次 教授

國立交通大學

材料科學與工程學系碩士班

中文摘要

本研究研發出一個新的製程，目的是希望合成出小尺寸的碳奈米管，也希望因而成長出單壁的碳奈米管。其製程是在微波電漿化學氣相沉積系統(MPCVD)中，以氫氣及甲烷為氣氛，使用鈷、鐵、鎳當作觸媒，以 SiO_2 、a:Si、AAO和a:Si/Si₃N₄為緩衝層，來進行碳奈米管的成長。而其中的觸媒是利用微胞合作再經過氫電漿前處理所形成分佈均勻的金屬奈米粒子。在MPCVD中，碳奈米管將會成長於前處理完的試片上。而每個步驟中，所形成的奈米結構與性質的特性將會以SEM、TEM、EDX、Raman和Field-emission來量測與分析。由實驗的結果大致可得到以下的結論：

關於含觸媒的微胞製備方面，得到還原劑的種類與濃度是很重要的參數，利用以下的方法可以得到含約 2 nm金屬粒子的微胞溶液：toluene (溶劑) + 10 wt% CTABr (界面活性劑) + 0.005M MCl_x (金屬氯化物) + 5M NaBH_4 (還原劑，添加的濃度 $[\text{BH}_4^-]/[\text{M}^{x+}] = 3:1$)。關於氫電漿前處理的製程，結果顯示本實驗的製程溫度可能太高了，也就是為什麼經過前處理的奈米粒子比微胞中的金屬粒子大很多，但其仍然比傳統PVD法小很多。關於成長碳奈米管的主要參數，包括觸媒種類、緩衝層材質成長壓力、 H_2/CH_4 比例和沉積時間。在比較碳奈米管的直徑與氫電漿前處理後的觸媒大小中，其結果鈷觸媒是 5~15 nm與 19 nm，鐵觸媒數 5~20 nm與 23 nm，鎳觸媒是 10~20 nm與 16 nm。換句話說，碳奈米管的管徑與前處理後的觸媒大小沒有明顯的關聯性。

關於製程條件在成長小直徑碳奈米管的角度而言，發現以AAO為緩衝層，且配合以鐵為觸媒時，可以得到較小直徑的碳奈米管(~5 nm左右)，原因是AAO本身擁有奈米級的粗糙度，在觸媒的分散上，有明顯的幫助，使觸媒達到小尺寸，因而成長出小直徑的碳奈米管。在碳

奈米管於場發射方面的性質而言，當鐵為觸媒以及a:Si為基材時，在壓力為 24 Torr、 H_2/CH_4 比例為 50/5 sccm/sccm和沉積時間為 6 min時，所成長的碳奈米管，其場發射效應最佳，起始電場強度在 0.1 mA/cm^2 時，為 $2.0 \text{ V}/\mu\text{m}$ 。而電流密度超過儀器的極限(35 mA/cm^2)。對應最佳的場發射性質與奈米結構，可以發現碳奈米管是呈準直性成長，且成束排列，而碳管的管徑為 11~25 nm，長度約為 $10 \mu\text{m}$ 。



***Process development and properties of carbon nanotubes
assisted by various micelle-incorporated catalysts***

Student: Yiu-Chen Liu

Advisors: Prof. Cheng-Tzu Kuo

Department of Materials Science and Engineering

National Chiao Tung University

Abstract

In order to synthesize the small sized carbon nanotubes (CNTs) or single-walled CNTs (SWNTs) on Si wafer, a process was successfully developed by microwave plasma chemical vapor deposition (MPCVD) with CH₄ and H₂ as source gases; using Co, Ni and Fe as catalysts; SiO₂, a:Si, AAO, and a:Si/Si₃N₄ as buffer layer materials. Where the catalysts were prepared by micelle method, and followed by H-plasma pretreatment to obtain the well-distributed nanoparticles. The CNTs were then deposited on the pretreated specimens in MPCVD system. The deposited nanostructures and properties in every step of the process were characterized by SEM, TEM, EDX, Raman spectroscopy and field emission J-E measurements. From the experimental results, the following conclusions can be drawn:

About the catalyst-embedded micelles preparation, the results indicate that the reducing agent and its concentration are two important parameters. The following solution was found to be able to obtain ~2 nm sized catalyst-embedded well-distributed micelles: toluene (solvent) + 10 wt% CTABr (surfactant) + 0.005M MCl_x (metal chloride) + 5M NaBH₄ (reducing agent, concentration of [BH₄⁻]/[M^{x+}] = 3:1). Regarding the H-plasma pretreatment process, the results show that the process temperature in this experiment might be too high. This is why that the average particle sizes after pretreatment were much higher than the metal particles in the micelles, though they are much smaller than the conventional PVD methods. On the main process parameters during the CNTs deposition, it includes catalyst and buffer layer materials, pressure, H₂/CH₄ ratio, and deposition time. By comparing the diameters of CNTs with the particle sizes after H-plasma pretreatment, the results reveal that 5~15 nm with 19 nm for Co, 5~20 nm with 23 nm for Fe, 10~20 nm with 16 nm for Ni catalysts, respectively.

In other words, the tube sizes of CNTs are not correlated with the particle sizes after H-plasma pretreatment.

Regarding process conditions to obtain the CNTs or SWNTs with smaller sizes, it indicates that AAO buffer layer material in combination with Fe catalyst gives rise to the smallest tube size (~ 5 nm). This may be due to its nano-sized pores on the AAO surface to cause the nano-sized extrusions on the catalyst surface to assist CNTs growth. In terms of field emission, the following process conditions can result in the best properties (Turn-on field strength of $0.1 \text{ mA/cm}^2 = 2.0 \text{ V}/\mu\text{m}$): Fe as catalyst, a:Si as buffer layer material, higher system pressure (24 Torr), proper deposition time (6 min) and lower H_2/CH_4 ratio (50/5 sccm/sccm), where the current density is beyond the instrument limit, i.e. $> 35 \text{ mA/cm}^2$. The corresponding nanostructures with the best field emission properties are well-aligned bundles of CNTs with 11 \sim 25 nm in diameter and $\sim 10 \mu\text{m}$ in length.



在攻讀碩士生涯中，在指導老師郭正次教授這兩年來的指導與教誨下，使我在待人處世的態度與論文撰寫的方法等方面，有莫大的啟發，畢生必受益匪淺，謹此致以最誠摯的謝意給我的指導老師。感謝清大材料系黃嘉宏教授、交大材料系陳家富教授、北科機械系林啟瑞教授等考試委員的親臨指導。

感謝必愷學長在研究上的帶領與幫助，以及文綬學長對論文提供的寶貴意見。感謝兆焄學長與貞君學姐在實驗上的幫助，以及奕同、峻凱、國銘、怡芬學長姊在實驗室方面的傳承，謝謝伊茹、玉容、立群學長、安亞學長、煌凱、崇獻、洪蔡與淑芸等實驗室的伙伴們，在生活上的協助與鼓勵。同時要感謝國家奈米元件實驗室提供研究設備。另外要感謝大學路的土地公，謝謝您的保佑。

最後，僅將本論文獻給我摯愛的老婆與家人，有你們的支持與鼓勵，我才能順利得到碩士學位。



中文摘要	I
英文摘要	III
誌謝	V
目錄	VI
表目錄	VIII
圖目錄	IX
符號說明	XI
第一章 前言	1
1-1 碳奈米管的簡介	1
1-2 微胞的簡介	2
1-3 研究動機	3
第二章 文獻回顧	6
2-1 碳奈米管的結構與性質	6
2-1-1 旋度向量	6
2-1-2 碳奈米管的分類	7
2-2 界面活性劑微胞化與奈米粒子合成方法	10
2-2-1 界面活性劑的特性	10
2-2-2 界面活性劑的分類	11
2-2-3 界面活性劑的微胞化	12
2-2-4 微胞的結構	13
2-2-5 微胞化與奈米粒子合成	15
2-2-6 奈米粒子的塗佈方法	17
2-3 碳奈米管的合成方法	19
2-3-1 電弧法	19
2-3-2 雷射蒸發法	19
2-3-3 氣相催化熱解法	20
2-3-4 微波電漿化學氣相沉積法	21
2-4 碳奈米管的成長機制	22
2-4-1 穿晶及表面擴散成長機制	22

2-4-2 側向表面擴散成長機制	23
2-4-3 管基與管頂成長機制	23
2-4-4 竹結狀碳管成長機制	24
2-5 碳奈米管的應用	25
第三章 實驗方法	26
3-1 實驗原料	27
3-2 MP-CVD 系統	28
3-3 實驗步驟	29
3-3-1 包覆觸媒之微胞溶液配製	29
3-3-2 散佈含觸媒之微胞於基材上	30
3-3-3 製備觸媒顆粒之過程	31
3-3-4 碳奈米管成長	32
3-4 分析方法	34
3-4-1 掃描式電子顯微技術(SEM)	34
3-4-2 穿透式電子顯微技術(TEM)與元素分析(EDS)	34
3-4-3 拉曼光譜分析	34
3-4-4 場發射性質量測	35
第四章 結果與討論	37
4-1 含金屬觸媒的微胞 TEM 與 EDS 分析結果	37
4-2 不同緩衝層下經氫電漿前處理的觸媒粒子之 SEM 形貌比較	39
4-3 觸媒種類對碳奈米管成長的影響	41
4-4 緩衝層材質對碳奈米管成長的影響	41
4-5 製程條件對碳奈米管成長的影響	42
4-6 碳奈米管的 TEM 分析結果	52
4-7 碳奈米管的拉曼光譜分析結果	54
4-8 碳奈米管的場效發射性質	56
第五章 結論	57
第六章 未來發展	60
參考文獻	61
附錄 I SEM 影像圖	65
附錄 II 拉曼光譜圖	92

表目錄

表 2.1 陰離子型界面活性劑的特性	12
表 2.2 陽離子型界面活性劑的特性	12
表 2.3 一些界面活性劑的 CMC 值	13
表 2.4 碳奈米管的成長機制	22
表 3.1 實驗原料	27
表 3.2 試片編號及其處理條件表	33
表 4.1 鐵、鈷、鎳的擴散活化能值	41
表 4.2 碳奈米管成長的特性表	44
表 4.3 單壁碳奈米管的 RBM Zone 與直徑	55



圖 1.1 微胞與反微胞	3
圖 1.2 鈷奈米觸媒粒子的 TEM 影像	4
圖 1.3 碳奈米管的 SEM 影像	5
圖 1.4 構想之實驗方法示意圖	5
圖 2.1 旋度向量	7
圖 2.2 石墨層捲曲為碳奈米管的示意圖	8
圖 2.3 依旋度不同而分類的碳奈米管	9
圖 2.4 電性和旋度向量的關係	9
圖 2.5 界面活性劑示意圖	10
圖 2.6 Cetyltrimethylammonium bromide	11
圖 2.7 界面活性劑微胞化的示意圖	13
圖 2.8 微胞的結構與種類	15
圖 2.9 奈米粒子的 TEM 影像 1	16
圖 2.10 奈米粒子的 TEM 影像 2	17
圖 2.11 Langmuir-Blodgett 分散法示意圖	18
圖 2.12 電弧放電法系統	19
圖 2.13 雷射蒸發法系統	20
圖 2.14 氣相催化熱解法系統	20
圖 2.15 微波電漿化學氣相沉積系統	21
圖 2.16 穿晶及表面擴散成長機制	23
圖 2.17 側向表面擴散成長機制	23
圖 2.18 管基與管頂成長機制	24
圖 2.19 應力誘導石墨鞘套彈滑成長機制	24
圖 2.20 碳奈米管場發射元件	25
圖 3.1 實驗流程圖	26
圖 3.2 MPCVD 系統示意圖	28
圖 3.3 配製包覆觸媒微胞溶液之設備示意圖	30
圖 3.4 自製的塗佈設備示意圖	31
圖 3.5 場發射性質量測設備示意圖	36
圖 4.1 觸媒奈米粒子的 TEM 影像圖及其 EDS 的元素分析	38

圖 4.2 不同緩衝層經氫電漿處理後的 SEM 形貌比較	40
圖 4.3 觸媒對碳奈米管影響的 SEM 形貌比較	45
圖 4.4 基材對碳奈米管影響的 SEM 形貌比較	46
圖 4.5 緩衝層對碳奈米管影響的 SEM 形貌比較	47
圖 4.6 壓力對碳奈米管影響的 SEM 形貌比較	48
圖 4.7 壓力對碳奈米管影響的 SEM 形貌比較	49
圖 4.8 沉積時間與氫氣對碳奈米管影響的 SEM 形貌比較	50
圖 4.9 其他條件之奈米碳管的 SEM 影像圖	51
圖 4.10 以鐵為觸媒的碳奈米管 TEM 結構圖	53
圖 4.11 以鎳為觸媒的碳奈米管 TEM 結構圖	53
圖 4.12 單壁碳奈米管的拉曼圖譜	55
圖 4.13 碳奈米管的 I-V 曲線圖	56
 附錄 I	 65
1. 編號 A 系列的鈷(Co)觸媒 SEM 影像圖	66
2. 編號 B 系列的鐵(Fe)觸媒 SEM 影像圖	71
3. 編號 C 系列的鎳(Ni)觸媒 SEM 影像圖	78
4. 編號 D、E、F 系列的 SEM 影像圖	87
 附錄 II	 92
1. 編號 A 系列的鈷(Co)觸媒拉曼光譜圖表	93
2. 編號 B 系列的鐵(Fe)觸媒拉曼光譜圖表	93
3. 編號 C 系列的鎳(Ni)觸媒拉曼光譜圖表	94

符號說明

a_1	石墨平面向量(the unit vector of graphene sheet)
a_2	石墨平面向量(the unit vector of graphene sheet)
AAO	陽極氧化鋁孔洞基板(anodic aluminum oxide)
a:Si	非晶質矽(amorphous silicon)
C_h	旋度向量(the chiral vector)
CNTs	碳奈米管(carbon nanotubes)
CTABr	cetyltrimethylammonium bromide (為一種界面活性劑)
CVD	化學氣相沉積法(系統)
d_t	碳奈米管直徑(the diameter of carbon nanotube)
ECRCVD	電子迴旋共振化學氣相沉積系統
FET	場效電晶體
MPCVD	微波電漿化學氣相沉積系統
LB method	Langmuir-Blodgett 法
RBM	徑向呼吸模(radial breathing mode)
SEM	掃描式電子顯微鏡
STEM	掃描穿透式電子顯微鏡
SWNTs	單壁碳奈米管(single-walled carbon nanotubes)
TEM	穿透式電子顯微鏡
V	外加電壓(applied voltage)
α	拉曼 RBM 理論的常數(constant of Raman RBM theory)
ω_{RBM}	RBM zone 的頻率(frequency of RBM zone)