

國立交通大學

工學院精密與自動化工程學程

碩士論文

氫氣電漿前處理對於合成
奈米碳管之研究



Effects of Hydrogen Plasma Pre-treatment
on the Growth of CNTs

研究生：張淵德

指導教授：尹慶中 教授

共同指導：周長彬 教授

中華民國九十五年十月

氫氣電漿前處理對於合成奈米碳管之研究

Effects of Hydrogen Plasma Pre-treatment

on the Growth of CNTs

研究生: 張淵德

Student : Yuan-Te Chang

指導教授: 尹慶中

Advisor : Dr Ching-Chung Yin

共同指導: 周長彬

Dr Chang-pin Chou

國立交通大學

工學院精密與自動化工程學程

碩士論文

A Thesis

Submitted to Degree Program of Automation and Precision Engineering

College of Engineering

National Chiao Tung University

in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Master of Science

In

Automation and Precision Engineering

October 2006

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十五年十月

氫氣電漿前處理對於合成奈米碳管之影響

學生：張淵德

教授：尹慶中

周長彬

國立交通大學 工學院精密與自動化工程學程 碩士班

摘 要

本實驗使用 6 吋矽晶圓 (100) 型，使用標準 RCA 製程清洗，除去晶圓上之塵粒和化學污染。鎳(Ni) 觸媒厚度 (1、5、7 nm)，以 800 watt 微波功率沉積緩衝層氮化鈦(TiN)、氮化鈮(TaN)，並以微波電漿化學氣相沉積 (MP-CVD) 系統進行前處理。

合成奈米碳管時，鎳觸媒使用 500、600°C 及不同的氫氣量 (100、200、300sccm) 作前處理 (10 min)。嘗試在不同溫度、不同氣體流量，以及不同觸媒層厚度、不同緩衝層的參數下，藉由此全面性比較，以尋求前處理後，觸媒顆粒性質對奈米碳管成長的影響。

前處理後，利用掃描式電子顯微鏡 (SEM) 觀測前處理後觸媒層表面形貌，使用原子力顯微鏡 (AFM) 進行觸媒粗糙度分析，高解析穿透式電子顯微鏡 (HRTEM) 進行晶格結構分析。

實驗結果顯示，在無緩衝層的狀態下，即使改變觸媒層厚度，也不易成長出理想的奈米碳管。氮化鈮緩衝層不僅能增加觸媒活性，而且能防止鎳與矽基材產生矽化鎳，適當的氫電漿前處理能夠提升鎳觸媒在氮化鈮 (TaN) 緩衝層上的顆粒化；。鎳觸媒層經氫電漿前處理十分鐘後，能有效提升鎳觸媒顆粒化與合成 CNTs；結果顯示，密集的觸媒顆粒有助於合成 CNTs 的陣列。

Effects of Hydrogen Plasma Pre-treatment on the Growth of CNTs

Student: Yuan-Te Chang

Advisors: Dr Ching-Chung Yin
Dr Chang-pin Chou

Degree Program of Automation and Precision Engineering
College of Engineering
National Chiao Tung University

Abstract

The substrates used in the experiments were 6-inch p-type (100) orientated silicon wafers and cleaned using standard RCA cleaning procedures in order to remove chemical impurities and particles.

The Nickel-coated (10,50,70Å), TiN and TaN buffer layers were deposited with a power of 800 Watt at a sputtering pressure of 6.4m Torr. The uniform nanosized catalytic seeds were formed by A 915 MHz micro-wave plasma chemical vapor deposition (MP-CVD) system.

During the deposition of CNTs, the substrates were heated using a graphite heater. The nickel-coated substrates were first pretreated with hydrogen plasma at 550, 600°C for 10 minutes with various hydrogen flow ratio (100,200,300 sccm). The nickel-nanoparticles were examined by scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM) and high resolution transmission electron microscopy (HRTEM).

The suitable hydrogen plasma treatment can enhance the nucleation of Ni catalytic seeds on the TaN buffer layer. This result reveal the role of TaN layer not only induce the activity but also prevent Ni atom which were diffused to the silicon substrate.

The catalyst films were pretreated in H₂ plasma for 10 min to promote the formation of catalyst particles and growth of CNTs . They showed densely and enhanced the growth of the carbon nanotubes (CNTs) arrays.

誌 謝

在此篇論文定稿前，首先要感謝指導教授尹慶中、周長彬兩位老師悉心指導；不論是實驗的方向、疑問的解答、論文的撰寫等方面，均付出了全心的關懷，同時感謝蘇程裕老師及李義剛先生撥空擔任學生口試委員，給予教導與指正，使學生能順利的完成碩士論文。

一路下來還要感謝實驗室伙伴們在這段期間的關懷與協助，特別是溫華強學長，因為有他的帶領與適時的建議，實驗進度才能如期完成；還有葉耀宗學弟在相關研究上所提供的資訊及鼓勵，讓研究室的過程中充滿著愉快的學習氣氛。最後感謝父母多年來的照顧及奉獻，讓我得以順利完成學業。僅以此論文獻給我摯愛的父母及研究伙伴們，再次謝謝你們，謝謝。



目 錄

中文摘要.....	i
英文摘要.....	ii
謝誌.....	iii
目錄.....	v
表目錄.....	vi
圖目錄.....	vii
第一章 緒論	1
第二章 文獻回顧	2
2-1 奈米碳管的構造	2
2-2 奈米碳管的成長機制性.....	7
2-3 奈米碳管的製造方式.....	12
2-3-1 電弧放電法.....	12
2-3-2 雷射氣化法	13
2-3-3 化學氣相沉積法.....	13
2-4 觸媒沉積及觸媒顆粒化	14
第三章 實驗過程	15
3-1 實驗動機與目的	15
3-2 實驗設備及原理	16
3-2-1 電子迴旋共振微波電漿輔助化學氣相沉積法	16
3-2-2 微波電漿輔助化學氣相沉積法	17
3-2-3 掃瞄式電子顯微鏡	19
3-2-4 透式電子顯微鏡	21

3-2-5 原子力顯微鏡	23
3-3 實驗步驟	25
3-3-1 實驗材料	25
3-3-2 矽基材標準清洗流程	25
3-3-3 沉積步驟及流程	26
3-4 製程規劃	27
3-5 影響前製程之主要參數	28
3-6 製程變數之設定方向	34
3-7 試件編號及實驗參數	35
第四章 結果與討論	36
4-1 相同試件，不同製程 AFM 圖面分析	36
4-2 相同前處理製程之 AFM & SEM 圖面分析	39
4-3 奈米碳管 SEM 圖面分析	43
4-4 結果分析	45
4-5 相同試件，不同製程之 AFM 圖面	46
4-6 相同製程前處理之 SEM & AFM 圖面	51
4-7 奈米碳管之 SEM 圖面	71
4-8 試片 TEM 圖面	77
4-9 前處理 AFM 表面粗度分析	79
第五章 結論	80
第六章 未來展望	81
參考文獻	82

表 目 錄

表 1-1	奈米碳管的應用.....	1
表 3-1	製程規劃表.....	27
表 3-2	使不同前處理蝕刻功率鎳觸媒粒徑比較.....	31
表 3-3	試件編號及實驗參數表.....	35
表 4-1	AFM 觸媒表面粗糙度 (Rms) 表	79



圖 目 錄

圖 2-1	奈米晶體結構圖	2
圖 2-2	奈米碳管之結構圖	3
圖 2-3	奈米碳管之旋度向量圖	4
圖 2-4	奈米碳管向量圖	4
圖 2-5	奈米碳管之結構 3D 示意圖	5
圖 2-6	多層奈米碳管的層疊排列方式 示意圖	6
圖 2-7	鎳與碳 鍵結能圖 (一)	8
圖 2-8	鎳與碳 鍵結能圖 (二)	10
圖 2-9	尖端生長模型與底部生長模型	11
圖 3-1	ECR-CVD 照片	16
圖 3-2	微波電漿化學氣相沉積系統 示意圖	18
圖 3-3	掃描式電子顯微鏡 照片	19
圖 3-4	掃描式電子顯微鏡 示意圖	20
圖 3-5	穿透式電子顯微鏡 照片	21
圖 3-6	穿透式電子顯微鏡 示意圖	22
圖 3-7	原子力顯微鏡 照片	23
圖 3-8	原子力顯微鏡 示意圖	24
圖 3-9	前處理 SEM 圖	29
圖 3-10	前處理 AFM 圖	29
圖 3-11	以鎳為觸媒層時，不同觸媒厚度之前處理 SEM 圖	30

圖 3-12	鎳觸媒層使不同前處理蝕刻功率之 SEM 圖	31
圖 3-13	前處理氫氣通入時間與觸媒粒徑之變化	32
圖 3-14	550°C 前處理 SEM、AFM 圖面	33
圖 4-1	各製程 試件 1 AFM 圖	46
圖 4-2	各製程 試件 2 AFM 圖	47
圖 4-3	各製程 試件 3 AFM 圖	48
圖 4-4	各製程 試件 4 AFM 圖	49
圖 4-5	各製程 試件 5 AFM 圖	50
圖 4-6	製程 A 無緩衝層試件(1、2、3) SEM 圖(30、70 kx)	51
圖 4-7	製程 A 無緩衝層試件(1、2、3) AFM 圖	52
圖 4-8	製程 B 無緩衝層試件(1、2、3)SEM 圖 (30、70 kx)	53
圖 4-9	製程 B 無緩衝層試件(1、2、3) AFM 圖	54
圖 4-10	製程 C 無緩衝層試件(1、2、3)SEM 圖面 (30、70 kx)	55
圖 4-11	製程 C 無緩衝層試件(1、2、3) AFM 圖	56
圖 4-12	製程 D 無緩衝層試件(1、2、3)SEM 圖 (30、70 kx)	57
圖 4-13	製程 D 無緩衝層試件(1、2、3) AFM 圖	58
圖 4-14	製程 E 無緩衝層試件(1、2、3)SEM 圖 (30、70 kx)	59
圖 4-15	製程 E 無緩衝層試件(1、2、3) AFM 圖	60
圖 4-16	製程 A 有緩衝層對照組 試件(4、5) SEM 圖	61
圖 4-17	製程 A 有緩衝層對照組 試件(4、5) AFM 圖	62

圖 4-18 製程 B 有緩衝層對照組 試件(4、5) SEM 圖63
圖 4-19 製程 B 有緩衝層對照組 試件(4、5) AFM 圖64
圖 4-20 製程 C 有緩衝層對照組 試件(4、5) SEM 圖65
圖 4-21 製程 C 有緩衝層對照組 試件(4、5) AFM 圖66
圖 4-22 製程 D 有緩衝層對照組 試件(4、5) SEM 圖67
圖 4-23 製程 D 有緩衝層對照組 試件(4、5) AFM 圖68
圖 4-24 製程 E 有緩衝層對照組 試件(4、5) SEM 圖69
圖 4-25 製程 E 有緩衝層對照組 試件(4、5) AFM 圖70
圖 4-26 製程 A 無緩衝層 試件(1、2、3) 奈米碳管 SEM 圖71
圖 4-27 製程 B 無緩衝層 試件(1、2、3) 奈米碳管 SEM 圖72
圖 4-28 製程 C 無緩衝層 試件(1、2、3) 奈米碳管 SEM 圖73
圖 4-29 製程 A 有緩衝層對照組 試件(4、5) 奈米碳管 SEM 圖	...74
圖 4-30 製程 B 有緩衝層對照組 試件(4、5) 奈米碳管 SEM 圖75
圖 4-31 製程 C 有緩衝層對照組 試件(4、5) 奈米碳管 SEM 圖76
圖 4-32 試件 1(Ni1) 前製程觸媒 TEM 圖77
圖 4-33 試件 3 (Ni7) 前製程觸媒 TEM 圖77
圖 4-34 試件 4 (Ni7/TiN 20) 前製程觸媒 TEM 圖78
圖 4-35 試件 5 (Ni7/TaN 10) 前製程觸媒 TEM 圖78
圖 4-36 AFM 觸媒表面粗度圖79