

# 氣體組成和後處理對 ECR-CVD 觸媒輔助 碳奈米管成長及特性之影響

研究生：李淑幸

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

本研究利用電子迴旋共振化學汽相沉積(ECR-CVD)觸媒輔助成長碳奈米結構，探討反應氣體組成及後處理對碳奈米結構成長之影響。探討之反應氣體包括甲烷+氫氣、乙炔+氫氣、甲烷+二氧化碳、和甲烷+氫氣、等。所使用之觸媒材料包括 Fe、Co 和 Ni。另外初成長之碳奈米管(CNTs)分別做如下之後處理包括氫電漿蝕刻、氧電漿蝕刻及無電鍍鎳、等。在各種製程條件與參數之下，包括基材溫度、氣體流量、沉積時間和不同的電漿處理及後處理，碳奈米結構利用下列檢測技術，包括掃描式電子顯鏡(SEM)、穿透式電子顯鏡(TEM)、拉曼光譜儀(Raman spectroscopy)及以場效發射 I-V 量測儀，來探討其特性。從這些研究可以得到下列結論。

氫電漿前處理的效應基本上是在蝕刻觸媒薄膜形成有利於 CNTs 成長的良好分佈奈米顆粒。結果顯示在前處理時基材溫度需提高至 600°C 以上方可順利獲得半球型有利於 CNTs 成長的奈米顆粒。

以碳源氣體而言，奈米結構取決於反應氣體混合的碳濃度。低碳濃度較易形成 CNTs 但其成長速率較低，而較高碳濃度易形成形成海草狀奈米結構。換句話說在同樣氣體的比例下，乙炔與甲烷相比，因每分子具兩個碳原子所以較易在管周圍有碳薄片沉積。基本上二氧化碳之效應可當碳源並供應具有優先蝕刻非晶質碳之氧電漿。所以碳沉積速率與氫電漿或氧電漿

蝕刻速率之相互競爭決定最後奈米結構。因此  $\text{CH}_4$  與  $\text{C}_2\text{H}_2$  相較之下，在形成 CNTs 時無碳薄片在管周圍之條件下， $\text{CH}_4$  具有較高濃度容許度。

氫電漿除了具有蝕刻非晶質碳的效應之外，也具有將觸媒表面維持活性之效果可延長 CNTs 成長時間。在較高氫濃度時成長之 CNTs 長度較長，特別在鈷當觸媒的試片。由於氫電漿具蝕刻效應，所以較高氫濃度，在具觸媒圖案的基材成長 CNTs 時將具較佳選擇性成長。

氮氣效應基本上是提供氮氣，其具有明顯形成氮化物之趨勢，並且比氫氣具較大質量所以產生較大轟擊效應。因此之故，在甲烷氮氣的環境下具較低管數密度及較短 CNTs 長度。這可能與氮氣形成氮化物，所以具較大毒化效應相一致。形成氮化物之證明可由在氮氣的環境下，氮化物可能增加系統電阻，所以系統電流明顯減少。類似的結論可應用在  $\text{CO}_2$  氣氛下氧化物的形成。

關於奈米結構的場發射特性量測結果指出，在目前成長之 CNTs 氣氛其 FE 特性普遍不佳。但以  $\text{CH}_4$ +微量  $\text{NH}_3$  氣氛下稍微較易量測到 J-E 曲線。並發現在  $\text{CH}_4+\text{CO}_2$  氣源下拉長沉積時間至 30 分鐘將量測到較佳的場發射效果。其原因有待進一步研究。

將初成長之 CNTs 以氫電漿後處理，基本上是優先蝕刻 CNTs 頂端部分，使得長時間蝕刻後將變成較短並具尖錐外型的 CNTs。氫電漿經過長時間蝕刻也會破壞 CNTs 骨架。相對而言，氧電漿與 CNTs 管外的碳一層一層反應，因此延長氧電漿後處理時間將使管直徑逐漸減少。其影響造成氧電漿處理後 CNTs 的深寬比變高，且管與管之間的距離變大可減少場發射的遮蔽效應。

以鎳當觸媒初成長的 CNTs 經過無電鍍鎳後處理，其結果顯示從垂直排列外觀變成管束聚集狀排列；並改善場發特性。CNTs 的聚集似乎是由於鎳觸媒及無電鍍鎳的化學吸附所造成，因此此聚集現象並未在以鈷當觸媒成長出之 CNTs 鍍鎳時產生。

# Effects of gas compositions and post treatment on the catalyst-assisted growth and properties of CNTs by ECR-CVD

Student: Shu-Hsing Lee

Advisor: Dr. Cheng-Tzu Kuo

Institute of Materials Science and Engineering  
National Chiao Tung University

## ABSTRACT

Effects of gas compositions and post-treatment on the catalyst-assisted growth of carbon nanostructures via ECR-CVD were investigated. The reactant gases include  $\text{CH}_4 + \text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$  and  $\text{CH}_4 + \text{NH}_3$ , respectively. The catalysts are Co, Ni or Fe. The post-treatments of the as-grown CNTs include H-plasma, O-plasma and electroless Ni plating. The nanostructures and their properties under various process conditions and parameters, including substrate temperature, gas ratio, deposition time, different plasma pretreatment and post-treatments, were characterized by SEM, TEM, Raman spectroscopy and field emission J-E measurements. The following conclusions can be drawn from these studies.

Effect of H-plasma pretreatment is essentially to etch the film catalyst to become the well-distributed nano-particles for CNTs growth. The results show that the substrate temperature above  $\sim 600^\circ\text{C}$  during pretreatment is required to obtain the nano-particles with semi-spherical shape, which are favor for CNTs growth.

As to the carbon gas source, the nanostructures are depending on the carbon concentration in the gas mixture. A lower carbon concentration has a greater tendency to grow CNTs but at a lower growth rate; and a higher one is more favor to form rattan-like nanostructures with carbon sheets around the tubes. In other words, at the same gas ratio, the tendency of  $\text{C}_2\text{H}_2$  to form the carbon sheets around the tubes is higher than  $\text{CH}_4$  due to two carbons in a molecule of  $\text{C}_2\text{H}_2$ . Effects of  $\text{CO}_2$  as a reactant gas are essentially to act as a carbon source and to supply the oxygen to etch amorphous carbon preferentially. As a consequence, the competition between carbon deposition rate and etching rate of H-plasma or O-plasma determines the final nanostructures. Therefore,  $\text{CH}_4$  has a

higher concentration tolerance than  $C_2H_2$  to form CNTs without carbon sheets around the tubes.

In addition to etching effect of H-plasma on amorphous carbon, hydrogen can keep catalyst surface clean to prolong the CNTs growth. In other words, a higher H concentration generally gives rise to a longer tube length, especially for Co catalyst. Furthermore, due to etching effect of H-plasma, the growth selectivity of CNTs on a substrate with catalyst pattern will be higher under a higher H concentration.

Effect of ammonia gas is basically to supply nitrogen, which has a greater tendency to form nitrides and a higher bombardment effect than hydrogen due to a greater mass. Consequently, the tube number density and CNTs length are generally smaller under  $CH_4$  + ammonia atmosphere. This may be in agreement with greater poisoning effect of nitrogen due to nitride formation. The evidence of nitride formation may be demonstrated by a tremendous decrease in system current under ammonia atmosphere, where nitrides may cause an increase in system electrical resistance. Similar conclusions can be applied to oxide formation due to presence of  $CO_2$ .

Regarding field emission (FE) properties of the nanostructures, the results indicate that FE properties under the present conditions are generally poor. However, FE properties of the CNTs grown under  $CH_4$  + ammonia atmosphere are slightly better. It is found that the CNTs grown under  $CH_4$  +  $CO_2$  gas sources can be much better by extending the deposition time to 30 min. Further study is required to clarify the reasons.

Effect of H-plasma post-treatment on morphology of the as-grown CNTs is essentially to preferentially etch the top parts of CNTs to become a shorter cone-shaped CNTs after a long etching time. The H-plasma may also damage the stems of CNTs at longer etching time. In contrast, effect of O-plasma is basically to react with the carbon on the tube surface layer by layer. Therefore, the tube diameter gradually decreases by prolonging O-plasma post-treatment. Consequently, the aspect ratio of CNTs become higher after O-plasma treatment, and inter-tube distance becomes larger to reduce the screening effect of field emission.

After the electroless Ni plating post treatment, the results show that morphologies of the as-grown Ni-assisted CNTs can be changed from the well aligned tube arrays to agglomerated CNTs bundle arrays; and the FE properties are improved. Agglomeration of tubes seems to be due to chemical attraction between Ni catalyst and Ni coating. Therefore, the tube agglomeration phenomenon was not found for the Co-assisted CNTs after Ni plating.

## 致 謝

古人說：要感謝的人太多了，只好謝天。我深有同感！這三年很感謝郭正次教授對十年後重回學校的我辛勤指導與照顧。寫論文時教授總是安慰我說第一次寫論文很辛苦，讓我趕論文時再接再厲！感謝口試委員陳家富教授、林啟瑞教授和薛富盛教授細心指導，正確地指正論文內容不足之處，令人佩服！感謝職場上組長、主任及同仁在我進修時的承擔，讓我全心全意完成進修。感謝我親愛的家人，父母的鼓勵、兄嫂弟妹的支持，而工作唸書之餘看到家人是我最大的動力來源！兩個小女兒常常跑來看正在苦讀的我並安慰說：媽媽好辛苦喔！現在想起剛重拾書本時，第一次期末考完，老公還偷偷跑到系辦看我通過考試了沒有?!覺得眼淚都快掉下來！

而我或許生命中天生有眾多貴人相助，從兆焄學長孜孜不倦帶領著我做實驗，祈廷、得山同學在修課時諸多照顧，柏林睿智的觀點及志忠精闢的理論充實我論文的內容，及陳智老師的鼓勵加上榮萱、淵明、重光、穎超對我在不同領域上的支援。當然或許我天生會壓榨同門，從錦裕學長、惠林、明和、靜華、智明、榮倫、安亞、伯遠、利群到奕同、怡芬、國銘、峻愷、俊翰、威翔、貞君、必愷、淑芸、玉容、伊茹和祐君，無不在我求學過程中給了我幫助和成長，這麼多人照顧我，想一想自己真幸福！成就我修得碩士學位這件美事多麼不易，感謝您們在我求學過程鼓勵與支持、付出與協助，讓我順利地畢業！

太極門師父說：要想到自己比其他人幸運之處。走筆至此時，忍不住嘴角微笑起來，身為太極門弟子的我懂得有了您們使我更加歡喜面對人生。再次感謝以上這三年出現在我求學生涯中的貴人，並以感恩的心祝福

**平安 健康 快樂！**

# 目 錄

中文摘要.....	I
英文摘要.....	III
致謝.....	V
目錄.....	VI
符號表.....	VIII
表目錄.....	IX
圖目錄.....	X
第一章 前言.....	1
第二章 文獻回顧.....	3
2.1 各種碳奈米管結構及其成長方法.....	3
2.2 原材料對 CVD 法合成碳基奈米結構材料之影響.....	5
2.3 成長碳奈米結構之觸媒效應.....	8
2.4 ECR-CVD 法成長碳奈米結構之其他製程變數.....	9
2.5 初成長 CNTs 之後處理效應.....	11
2.6 碳奈米結構材料結構及性質分析方法.....	15
第三章 實驗方法.....	21
3.1 實驗步驟與流程圖.....	21
3.2 CNTs 成長步驟.....	22

3.3	後處理步驟.....	23
3.4	分析方法及數據推導.....	24
第四章	結果與討論.....	27
4.1	氫電漿前處理基材溫度之影響.....	27
4.2	碳源反應性對 CNTs 成長之影響.....	28
4.3	含碳量對 CNTs 成長之影響.....	29
4.4	含氧量對 CNTs 成長之影響.....	31
4.5	含氮量對 CNTs 成長之影響.....	33
4.6	氫含量對 CNTs 選擇性成長之影響.....	35
4.7	觸媒種類對 CNTs 成長之影響.....	36
4.8	TEM 分析結.....	39
4.9	Raman 頻譜比較.....	40
4.10	CNTs 之場效發射效應.....	41
4.11	CNTs 後處理.....	42
第五章	結論.....	48
第六章	未來展望.....	51
參考文獻	.....	53
表	.....	58
圖	.....	68

## 符 號 表

a-C	非晶質碳(Amorphous carbon)
$\beta$	場加強因子(Field enhancement factor)
CNTs	碳奈米管(Carbon nanotubes)
CVD	化學汽相沉積(Chemical vapor deposition)
ECR-CVD	電子迴旋共振化學汽相沉積(Electron cyclotron resonance chemical vapor deposition)
E	供應電場 ( $V/\mu\text{m}$ )
$E_{\text{local}}$	發射位置的局部電場( $V/m$ )= $\beta E$
FED	場發射顯示器(Field emission display)
F-N	Fowler-Nordheim(equation)
$\phi$	功函數(Work function)(eV)
J	場發射電流密度(Current density) ( $A/\text{cm}^2$ )
MWNTs	多層碳奈米管(Multi-walled carbon nanotubes)
OM	光學顯微鏡(Optical microscopy)
SEM	掃描式電子顯微鏡(Scanning electron microscopy)
SIMS	二次離子質譜儀(Secondary ion mass spectroscopy)
SWNTs	單層碳奈米管(Single-walled carbon nanotubes)
TEM	穿透式電子顯微鏡(Transmission electron microscopy)

## 表 目 錄

表 2.1	各種碳奈米結構之拉曼頻譜比較.....	58
表 3.1	CNTs 試片編號及其沉積條件表.....	59
表 3.2	在-100V 基材偏壓之下成長 CNTs，氣氛對系統電流量及溫度之變化情形.....	61
表 3.3	後處理實驗之 CNTs 試片編號及其製程條件表.....	62
表 3.4	前處理條件表.....	63
表 3.5	後處理實驗用之 CNTs 試片沉積條件表.....	63
表 3.6	無電鍍鎳配方及步驟.....	63
表 4.1	(a) 各種條件下成長之 CNTs 高度及直徑表, (b) 各種條件下成長之 CNTs 特性表( $I_D/I_G$ ratio).....	64
表 4.2	CNTs 經電漿後處理蝕刻 5 分鐘，前後尺寸變化表.....	66
表 5.1	CNTs 電漿後處理外觀比較.....	67

## 圖目錄

圖 2.1	乙炔氫氣反應後表面成分 Auger 分析.....	68
圖 2.2	單壁碳奈米管拉曼頻譜示意圖.....	69
圖 2.3	雷射光源波長與表現之強度位移區.....	69
圖 2.4	影響場效發射示意圖.....	70
圖 2.5	場發射效果不佳可能之外觀.....	70
圖 3.1	ECR-CVD 系統.....	71
圖 3.2	觸媒濺鍍系統(銻德).....	72
圖 3.3	實驗流程圖.....	73
圖 3.4	場發射量測系統.....	74
圖 4.1	觸媒薄膜經過前處理後 AFM 觀察顆粒大小.....	75
圖 4.2	(a)鎳觸媒 和(b)鈷觸媒以甲烷為碳源成長 30 分鐘初成長 CNTs 之 SEM 形貌(試片編號分別為 A1, B1).....	76
圖 4.3	(a)鎳觸媒 和(b)鈷觸媒將乙炔控制載入比例降到 25%, 成長 30 分鐘初成長 CNTs 之 SEM 形貌(試片編號分別為 A2, B2).....	77
圖 4.4	鈷觸媒載入碳源(a) $C_2H_2/H_2=10/20$ sccm/ sccm 成長 30 min, (b)先以 $CH_4/H_2=10/20$ sccm/ sccm 成長 25 min, 再通入 $C_2H_2/H_2$ 同比例成長 25 min 初成長 CNTs 之 SEM 形貌(試片編號分別為 C3, B4)....	78
圖 4.5	以鈷觸媒在不同 $CH_4/H_2$ 比例下, 初成長 CNTs 之 SEM 形貌變化, (a)&(d) 20/2, (b)&(e) 11/11 和(c)&(f) 2/20 sccm/ sccm(試片編號分	

	別為 B5, B6 和 B7).....	79
圖 4.6	以鎳觸媒在不同 CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> 比例下, 初成長 CNTs 之 SEM 形貌變化, (a)&(d) 20/2, (b)&(e) 11/11 和(c)&(f) 2/20 sccm/ sccm(試片編號分別為 A5, A6 和 A7).....	80
圖 4.7	以鈷觸媒在不同 CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub> 比例下, 初成長 CNTs 之 SEM 形貌變化, (a)&(d) 20/2, (b)&(e) 11/11 和(c)&(f) 2/20 sccm/sccm(試片編號分別為 D8, D9 和 D10).....	81
圖 4.8	以鎳觸媒在不同 CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub> 比例下, 初成長 CNTs 之 SEM 形貌變化, (a)&(d) 20/2, (b)&(e) 11/11 和(c)&(f) 2/20 sccm/sccm (試片編號 E8, E9 和 E10) .....	82
圖 4.9	以鈷觸媒在相同比例(20/2 sccm/ sccm)不同氣氛下, 初成長 CNTs 之 SEM 形貌變化, (a)&(d)CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> , (b)&(e)CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub> 和(c)&(f)CH <sub>4</sub> /NH <sub>3</sub> (試片編號分別為 B5, B8 和 B11).....	83
圖 4.10	不同 CH <sub>4</sub> /NH <sub>3</sub> 比例下, 初成長 CNTs 之 SEM 形貌變化, (a)&(b) 20/2, (c)&(d) 11/11 和(e)&(f) 2/20 sccm/sccm(以上皆為側視圖, 試片編號分別為 B11, A11, B12, A12, B13 和 A13, A 為鎳觸媒, B 為鈷觸媒).....	84
圖 4.11	(a)光阻圖案之 OM 照片及其放大圖(b) 成長碳奈米結構後之 SEM 圖案影像及其放大圖(c) 成長碳奈米結構後之另外兩種 SEM 圖案影像((b) & (c) 白色區域為碳奈米結構).....	85
圖 4.12	600°C 基材溫度下,以鐵觸媒初成長之奈米結構 SEM 形貌:(a)觸媒聚集狀, (b)邊緣觸媒膜厚不均勻處成長之外觀, (c)為(b) 圖 c 區之放大圖(試片編號分別為 F7 和 F6).....	86
圖 4.13	以不同觸媒材料薄片為基材, 初成長 CNTs 後在基材界面之 SIMS 分析結果:(a)鐵, (b)鈷 和(c)鎳薄片基材.....	87
圖 4.14	在 650°C 溫度且不同鐵觸媒之厚度下, 初成長 CNTs 之 SEM 形貌	

比較：(a) 10, (b) 15 和(c) 20 nm 厚度(試片編號分別為 G14, H14 和 I14).....	88
圖 4.15 不同碳源和觸媒條件下，初成長之 CNTs TEM 結構圖(a)CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> =20/2, (b)CH <sub>4</sub> /NH <sub>3</sub> = 20/2, (c)和(d) C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> = 5/15 sccm/sccm(試片編號分別為 B6, A11 和 A2).....	89
圖 4.16 以鎳觸媒在相同比例(20/2 sccm/ sccm)不同載入氣體初成長之 CNTs TEM 結構圖(a)CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> , (b) CH <sub>4</sub> / CO <sub>2</sub> 和(c)CH <sub>4</sub> /NH <sub>3</sub> (試片編號分別為 A5, A8 和 A11).....	90
圖 4.17 以兩種雷射激發光源( $\lambda=632.8, 514.5$ nm)量測初成長之 CNTs 拉曼頻譜結果比較(試片編號 E11).....	91
圖 4.18 以不同成長氣氛相同比例 10:1 初成長 CNTs 之拉曼頻譜圖之比較 (a) 鈷觸媒, 和(b)鎳觸媒.....	92
圖 4.19 觸媒厚度對初成長 CNTs 拉曼頻譜之 I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub> 比的影響:(a)鈷觸媒 和 (b)鎳觸媒.....	93
圖 4.20 在不同的鈷和鎳觸媒厚度下，初成長的 CNTs 拉曼頻譜之 I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub> 比與原料氣體比例之關係, (a) 5, (b) 10 和(c)15 nm 觸媒厚度.....	94
圖 4.21 本研究條件下，最佳之場效發射性質初成長之 CNTs (CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub> =20/2 sccm/ sccm), (a) SEM 形貌 和(b) J-E 曲線圖(試片編號 A15).....	95
圖 4.22 以 ITO 玻璃與初成長 CNTs 基板形成之兩極場效發光測試前後 CNTs 之 SEM 形貌變化圖, (a)測試前側視圖, (b)測試後 CNTs 無發光且未掉落區俯視圖, (c)和(d)測試後發光區 CNTs 脫落底材之外觀(試片編號 E16).....	96
圖 4.23 氫電漿後處理前後 CNTs 之 SEM 形貌比較, (a)初成長, (b)後處理後和(c)為(b)之俯視圖(試片編號 C17).....	97

圖 4.24	(a)氫電漿後處理 10 分鐘後 CNTs 之 SEM 形貌圖, (b)為(a)後處理前、後場效發射性質之比較 和(c)氫電漿後處理 5 分鐘後 CNTs 之 SEM 形貌圖(試片編號分別為 D6, B8).....	98
圖 4.25	以兩種試片, 比較氫和氧電漿後處理 CNTs 特性之差異, (a)&(b)經氫電漿 和(c)&(d)經氧電漿後處理 CNTs 5 分鐘後之 SEM 形貌 (試片編號為(a)&(c): J1, (b)&(d): A1).....	99
圖 4.26	(a)初成長, (b)經氫電漿後處理 和(c)經氧電漿後處理 5 分鐘後, CNTs 之 SEM 形貌比較圖(試片編號 A1).....	100
圖 4.27	(a)初成長 和(b)經氫電漿後處理 5 分鐘後 CNTs 之場效發射測試(試片編號 D1).....	101
圖 4.28	經氧電漿後處理 5 分鐘後之 CNTs 場效發射測試(試片編號 D1).....	102
圖 4.29	(a)初成長 和(b)經無電鍍鎳後處理 CNTs 之 SEM 形貌(試片編號 A18).....	103
圖 4.30	(a)初成長 和(b)經無電鍍鎳後處理 CNTs 場發射測試結果之比較 (試片編號 A18).....	104
圖 4.31	(a)鎳當觸媒初成長, (b)經無電鍍鎳後處理 CNTs 之 SEM 側視圖 和 (c)為(b)之 TEM 結構圖 (試片編號 A14).....	105
圖 4.32	鎳當觸媒成長 CNTs 經無電鍍鎳後處理之 SEM 側視圖 (試片編號 A19).....	106
圖 4.33	(a)鈷當觸媒初成長 CNTs, (b)經無電鍍鎳後處理之 SEM 俯視圖, (c)和(d)分別為經無電鍍鎳後處理後 EDX 成分分析結果及其對應之能譜圖(試片編號 B20).....	107