

奈米碳管之結構與應用物理特性研究

Study of structural and applied physical characteristics of carbon nanotubes

計畫編號：96-2112-M-214-001

執行期限：2007年01月01日至2007年12月31日

主持人：簡贍瑞 義守大學材料科學與工程學系

一、中文摘要

本研究使用氫電漿對鎳觸媒作前處理，在氫化鈦緩衝層上形成奈米粒子，製程中以氫氣與甲烷比(9:1)使用微波電漿化學氣相沉積法，將奈米碳管合成於鎳粒子上，藉由粒子的聚集可控制奈米碳管相對的密度和的準直性，因此，可以在緩衝層合成出排列整齊的多壁奈米碳管。在分析上使用原子力顯微鏡、高解析穿透式電子顯微鏡觀察奈米粒子的結構和特性，而用場發射掃描式電子顯微鏡和穿透式電子顯微鏡觀察奈米碳管的結構。比較前處理，結果顯示當氫電漿之氫流量增加，鎳薄膜形成之奈米粒子，拉曼光譜證實非晶質碳的減少將，顯示藉由氫電漿可控制觸媒粒子密度且其對合成碳管扮演重要之角色。

關鍵詞：奈米碳管、前處理、氫電漿、拉曼光譜

Abstract

The effects of H₂ plasma pretreatment on the growth of vertically aligned carbon nanotubes (CNTs) by varying the flow rate of the precursor gas mixture during microwave plasma chemical vapor deposition (MPCVD) have been investigated in this study. Gas mixture of H₂ and CH₄ with a ratio of 9:1 was used as the precursor for synthesizing CNTs on Ni-coated TiN/Si(1 0 0) substrates. The structure and composition of Ni catalyst nanoparticles were investigated by using scanning electron microscopy (SEM) and cross-sectional transmission electron microscopy (XTEM). Results indicated that, by manipulating the morphology and density of the Ni catalyst nanoparticles via changing the flow rate of the precursor gas mixture, the vertically aligned CNTs could be effectively controlled.

The Raman results also indicated that the intensity ratio of the G and D bands (I_D/I_G) is decreased with increasing gas flow rate. TEM results suggest H₂ plasma pretreatment can effectively reduce the amorphous carbon and carbonaceous particles and, thus, is playing a crucial role in modifying the obtained CNTs structures.

Keywords: Carbon nanotubes; Pretreatment, H₂ pretreatment; Raman spectroscopy

二、緣由與目的

1.前言

奈米碳管由於材料本身具有獨特的電子與機械特性，在目前為止，被視為最重要的材料之一[1]，而如何掌控奈米碳管的結構將是一項重要的技術與科技，因奈米碳管結構差異會導致不同的電子、機械和物理特性，而此特性使奈米碳管在電晶體[2-3]、感測器[4]、場發射顯示器[5-6]和奈米尺寸內連線[7]等領域中，皆被考慮用來替代現有材料。合成奈米碳管中，以金屬觸媒經過前處理後在基材上會形成金屬奈米粒子。然而金屬粒子之間的作用力對合成奈米碳管的影響是研究焦點。在本研究中，運用微波電漿化學氣相沉積法，在鎳/氫化鈦/矽(Ni/TiN/Si)基材上合成金屬奈米粒子，探討鎳觸媒做前處理後之間的影響，表面鎳觸媒會因氫電漿的作用而產生體積變小，因此觸媒粒子會團聚在阻障層上。而粒子達到奈米尺寸範圍的比較，將是值得探討的地方。

2.實驗設計

在本實驗中使用六吋P型(100)矽晶圓作基材，並使用標準清洗流程(RCA Cleaning)來除去化學雜質，基材的製作上，以物理氣相沉積法在濺鍍壓力

6.4mTorr(0.85Pa)及 800 瓦特之電漿功率，沉積了 7 奈米的鎳和 20 奈米的氮化鈦。奈米碳管的製作上，以 915MHz 的微波電漿化學氣相沉積(MPCVD)，系統的壓力小於 2×10^{-3} Torr 之壓力下作沉積，基材部分使用石墨加熱器(Graphite heater)來加熱，而鎳觸媒層則是用氫電漿在 550°C，分別經過 200，300 和 400 sccm 來做前處理。在微波電漿化學氣相沉積系統中，基材由電阻石墨加熱器直接加熱，而基材溫度是用熱電偶直接在表面上方來測量。觸媒粒子分別用場發射掃描式電子顯微鏡(FE-SEM)和高解析穿透式電子顯微鏡(HR-TEM)來觀察。

三、結果與討論

3.1 觸媒的前處理

由場發射掃描式電子顯微鏡看到的鎳觸媒層除了有被蝕刻之外，觸媒粒子和觸媒粒子之間還會相互的聚集。圖 1.(a)是經由氫電漿處理 200 sccm 的圖，300 sccm 時，由於加熱和電漿處理使得鎳薄膜轉換成較大的鎳粒子(圖 1.(b))，因此，我們可以知道，鎳奈米粒子的尺寸大小和位置分佈受到了電漿處理時間的影響。在 200 sccm 時，因為蝕刻的關係，小的鎳奈米粒子開始移動而大的粒子則是開始收縮(圖 1.(c))。小的鎳奈米微粒因互相聚集在一起而聚集，成為較大的鎳粒子。

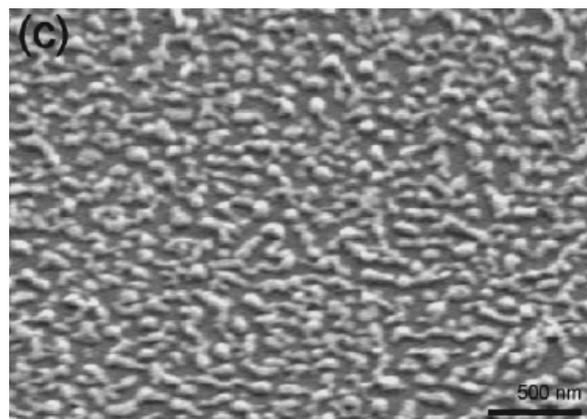
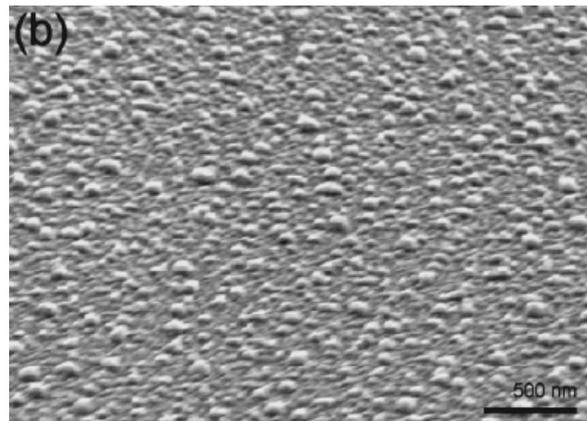
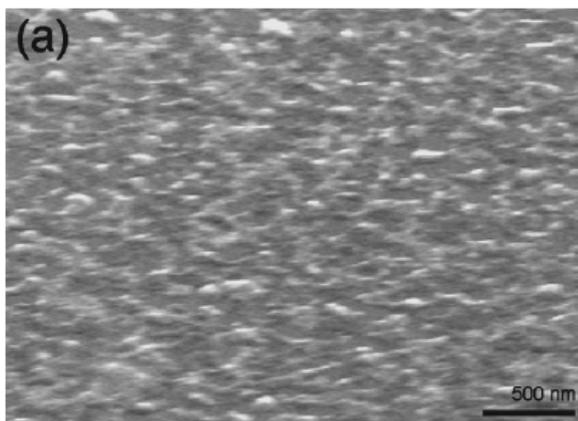


圖 1. 鎳觸媒層的前處理在(a)200，(b)300 和(c) 400 sccm 時，鎳觸媒層除了有被部分蝕刻外，觸媒粒子之間會相互的聚集。

圖 2.是由高解析穿透式電子顯微所觀察到鎳金屬粒子從初始的前處理(圖 2.(a))，由於氫電漿處理過程產生高溫，金屬薄膜會轉變成滴狀而在阻障層上變成島狀粒子。當持續加熱到 300 sccm 時(圖 2.(b))，滴狀物的尺寸會減小，由於平面上產生大小適合且達到平衡的表面張力，所以滴狀物的尺寸會縮到最小，此時為鎳奈米粒子從薄膜上形成較佳的條件(圖 2.(c))。以上可知，增加前處理的時間，會同時增加金屬核團在體積上的改變，而圓錐狀的粒子也會在前處理的過程中形成，其元素成分由 EDS 分析證實(圖 2.(d))。

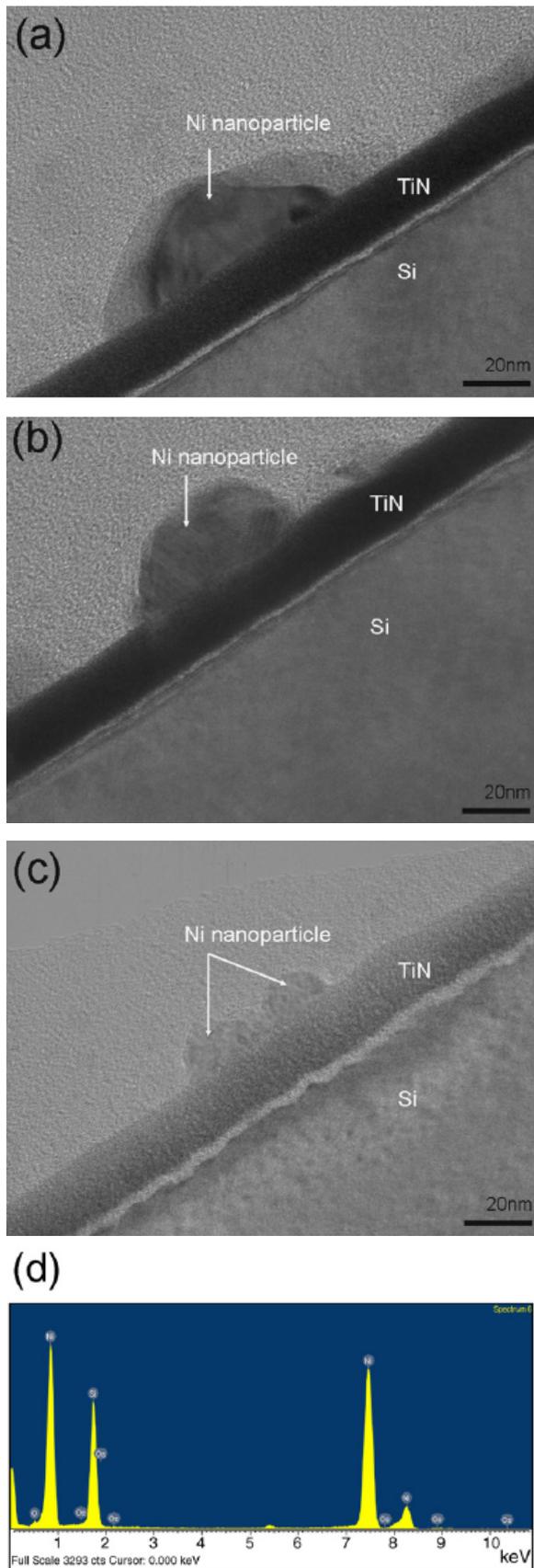
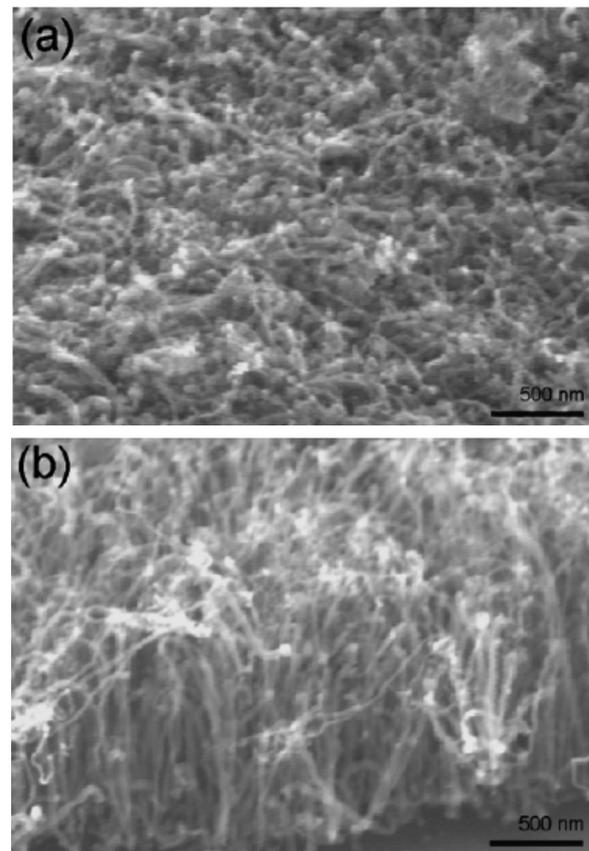


圖 2. 基材表面上的鎳觸媒分別在(a)200，(b)300 和(c) 400 sccm 處理後時，觸媒粒子

被蝕刻與聚集的情形，其元素成分由(d) EDS 分析證實。

圖 3.是用場發射掃描式電子顯微鏡的圖，在層鎳觸媒分別經過 200, 300 和 400 sccm 的前處理，然後在 550°C 通入氫氣和甲烷 (9:1) 十分鐘，奈米碳管被觀察出有不同的長度、直徑、和形態。奈米粒子的尺寸大小根據前處理的時間增加而會改變，因此，當的前處理時間固定在 400 sccm 時，可以得到準直性相當好的奈米碳管。當在用氫電漿前處理加熱，可讓觸媒擴散與群聚，讓蝕刻成為很小的奈米粒子，可用來決定合成奈米碳管的密度。



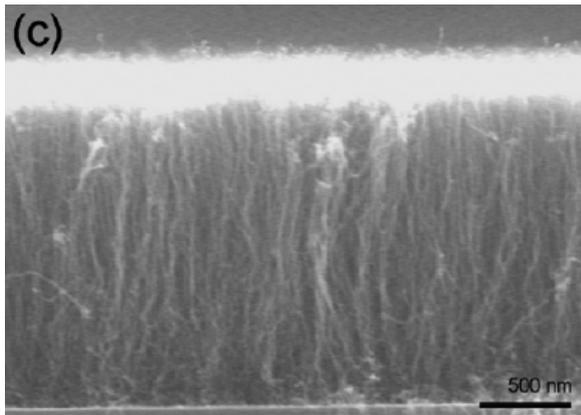


圖 3. 在小島狀的鎳觸媒粒子上，經過 (a)200，(b)300 和 (c) 400 sccm 所長出的奈米碳管。

根據前處理，用拉曼光譜儀(Raman spectra)來測量奈米碳管的結晶結構，圖 4. 為Ni/TiN上合成奈米碳管的拉曼光譜圖，這些樣本的拉曼光譜圖顯示出D-band和G-band的波峰分別在 1350cm^{-1} 和 1590cm^{-1} 的位置出現，隨著前處理的時間增加，強度也會跟著增加。D-band和G-band相當於碳原子在 sp^2 和 sp^3 軌域上的形態，它們的相對強度是由奈米碳管上碳粒子所影響，D-band會受到在碳管末端的含非晶質碳和缺陷所影響。在這些樣本中，D-band波峰的強度都比G-band要來得高，可知在奈米碳管中含有較多的非序結構。D-band和G-band的相對強度(I_D/I_G)中 I_D 和 I_G 的比會隨著時間的減少而增加，這個結果顯示出前處理時間的增加，讓 I_D/I_G 比值減小，顯示在奈米碳管上的非晶質碳和含碳品質量，而這個結果也可與場發射掃描式電子顯微鏡的結果作比較。

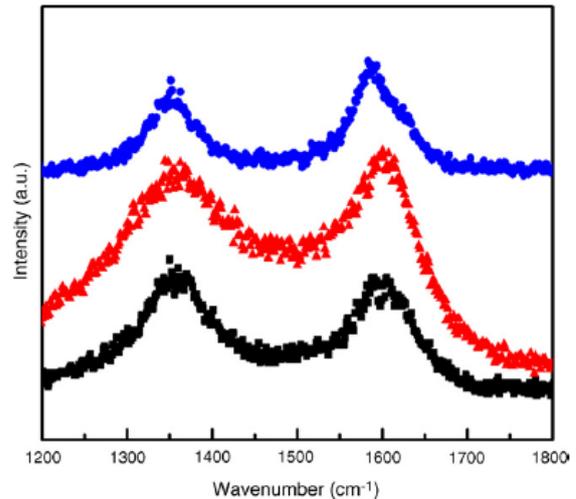


圖 4. 在合成奈米碳管的拉曼光譜圖，此拉曼光譜圖顯示出 D-band 和 G-band 的波峰，隨著前處理的時間增加，強度也跟著增加。

四、計畫成果自評

111

1. 本研究針對矽、鈮與氮化鈮薄膜材料之前處理物理性質做了深入的探討，並建立合成碳管之實驗相關流程，未來將研究如何以較小負載獲得碳管的機械性質，以及比較實驗與理論之間的差異。
2. 實驗中提出前處理時間的增加所帶來的影響，從場發射掃描式電子顯微鏡圖觀測，前處理時間的增加會讓鎳觸媒粒子的直徑變小。穿透式電子顯微鏡也得知前處理時，鎳奈米粒子的細微結構。奈米碳管的密度和垂直性可藉由調整鎳奈米粒子的密度來控制。從拉曼光譜儀可以得到 I_D/I_G 會隨著時間的減少而增加，奈米碳管上的非晶系碳和含碳粒子會減少，使奈米碳管品質提升。

3. 實驗成果目前已發表一篇期刊：

Wen-Pin Wang, Hua-Chiang Wen, J. C. Huang, Sheng-Rui Jian*, Kuan-Ting Chen, Wen-Fa Wu, Chang-Pin Chou, Chien-Huang Tsai "The effects of hydrogen plasma pretreatment on the formation of vertically aligned carbon nanotubes", Applied Surface Science,

2007, in press. (SCI)

五、參考文獻

- [1] S. Iijima, *Nature* (London), 1991, 354, 56.
- [2] S. J. Wind , M. Radosavljevic', J. Appenzeller, and Ph. Avouris, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 2003, 21(6), 1071.
- [3] Bae-Horng Chen, Horng-Chih Lin, and Tiao-Yuan Huang, Jeng-Hua Wei, Hung-Hsiang Wang and Ming-Jinn Tsai, Tien Sheng Chao, *J. Appl. Phys. Lett.*, 2006, 88, 093502.
- [4] Yoon-Taek Jang , Seung-Il Moona, Jin-Ho Ahnb, Yun-Hi Lee, Byeong-Kwon Ju, *Sensors and Actuators B*, 2004, 99, 118.
- [5] A.S. Teh , S.-B. Lee , K.B.K. Teo , M. Chhowalla , W.I. Milne , D.G. Hasko , H. Ahmed,G.A.J.Amaratunga,*Microelectron ic Engineering*, 2003, 67-68, 789.
- [6] Chuan-Ping Juan, Chun-Chien Tsai, Kuei-Hsien Chen, Li-Chyong. Chen and Huang-Chung Cheng, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2005, 44(4B), 2612.
- [7] Yun-Hi Lee, Y. T. Jang and B. K. Ju, *Appl. Phys. Lett.*, 2005, 86, 173103.