

# 行政院國家科學委員會專題研究計畫 期中進度報告

## 子計畫一：碳基奈米結構材料之製程及其在場效發射顯示上 之應用(2/3)

計畫類別：整合型計畫

計畫編號：NSC92-2216-E-009-010-

執行期間：92年08月01日至93年07月31日

執行單位：國立交通大學材料科學與工程學系

計畫主持人：郭正次

報告類型：精簡報告

處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 93 年 5 月 28 日

# 行政院國家科學委員會專題研究計畫期中進度報告

## 碳基奈米結構材料之製程及其在場效顯示器上之應用(2/3)

執行期限：92年8月1日至93年7月31日

計畫編號：NSC92-2216-E-009-010

主持人：郭正次 國立交通大學 材料科學與工程學系

### 一、摘要

本研究藉由微波電漿輔助電子迴旋共振化學氣相沉積法(ECR-CVD)在陽極處理氧化鋁(AAO)模版的垂直孔洞中成功備製了高配向奈米碳管(CNTs)。本研究利用掃描式電子顯微鏡(SEM; scanning electron microscopy)和穿透式電子顯微鏡(TEM; transmission electron microscopy)分析奈米碳管的微結構。同時所得奈米碳管具有非常高的堆積密度和均勻的尺寸分布以及良好的石墨結構。經由本實驗所得之CNTs的成長速率非常低，因此很容易經由調整合成的時間重製相同長度的CNT。同時經由場發射的量測可以推論出本實驗所製作的CNTs具有場發射性質、均一的尺寸分布、良好的配向以及良好的石墨特性。  
關鍵詞：碳奈米管、石墨、微波電漿化學氣相沉積法、場發射

### Abstract

Highly aligned carbon nanotubes (CNTs) have been successfully grown in vertical channels of the anodic aluminum oxide (AAO) template by microwave plasma electron cyclotron resonance chemical vapor deposition (ECR-CVD). Nanoporous AAO templates with hexagonal pore pattern were prepared by the two-step anodization of Al films. Following the electroplating of Co catalyst into the pore bottom, multiwalled CNTs were synthesized in the ECR-CVD system using a gas mixture of CH<sub>4</sub> and H<sub>2</sub>. The microstructure of the CNTs was studied by scanning electron microscopy

(SEM) and transmission electron microscopy (TEM). The CNTs with a very high packing density and a uniform size distribution are well-graphitized. The segments of CNTs stretching out of the AAO nanopores still maintain relatively good alignment, and have a very slow growth rate, which allows us to obtain reproducible tube length by tuning the growth time. Field emission measurements of the CNTs showed derivable electron emission properties, attributed to their uniformity in size, good alignment, and good graphitization properties.

Keywords: nanotubes, graphite, plasma CVD, field emission

### 二、計畫緣由與目的

在過去的幾十年間，奈米碳管(CNTs)因為具有優秀的場發射特性，已經變成下一個世代冷陰極平面面板顯示器以及真空微電子裝置最有潛力的材料之一[1-3]。當作電子發射材料必須具有需多特性，例如高的長寬比、小的曲率半徑、優良的化學穩定性以及高的熱穩定性和大的機械強度。然而，由於受限於上述的條件，因而諸多製程不相容於目前的半導體製程。對照上，同樣是電漿製程，冷電漿卻大量的使用在半導體製程中。故本研究計劃電子迴旋共振化學汽相沉積法(ECR-CVD)來合成碳基材料奈米結構。此方法不僅可直接沉積奈米結構於所選定的基材上(Si晶片，或導電玻璃)，且可符合低溫的製程需求。亦將利用多孔氧化鋁做為奈米結構成

長的模板來開發選擇性沉積製程技術。

### 三、結果與討論

圖 1a 顯示出兩步驟陽極氧化和孔洞擴大後的 AAO 薄膜奈米孔洞 SEM 上視影像。均勻尺寸分布的自組織奈米孔洞的直徑大約 60 nm，而內部孔洞之間的距離約 100 nm。圖 1b 則是鈷觸媒電鍍前 AAO 薄膜的橫截面 SEM 影像。垂直的圓柱型孔洞深度大約是 740 nm，並且在每一個孔洞底部的絕緣氧化鋁障礙層經過擴孔的階段完全被移除。之後 Co 觸媒顆粒均勻被電鍍在 AAO 孔洞的底部 (如圖 1c)。

Lee et al. [8] 曾經報導過不管有無觸媒在孔洞底部的 AAO 模板均可以生長 CNTs。但是 Co 對碳氫化合物分解,是具有非常高的活性 [9], 所以 Co 應該是最主要的催化者。圖 2 顯示出微波電漿 ECR-CVD 經 Co 觸媒催化 CNTs 生長於 AAO 模板的 SEM 側視影像。同樣類似於先前的情形, CNTs 也會長出孔洞的外面, 但是長出孔洞外面的奈米碳管整齊排列並垂直於 AAO 的表面, 同時相互糾結在一起。圖 1 所示的是 CNT 的管徑大於 AAO 在 CNT 成長之前的奈米孔洞的直徑, 這可能的原因是 AAO 模板經過 CVD 製程處理時, 因為加熱造成水分散失, 使得 AAO 的奈米孔洞孔徑變大, 因此後來所成長的 CNTs 直徑會比原來 AAO 奈米孔洞的孔徑大。 [4]。

從圖 2 可以看出 CNTs 的長度隨成長的時間增加而增加。圖 2a 所顯示的是, 當 CNTs 成長 7 分鐘時大部分的 CNTs 都比 AAO 的奈米孔洞高度短,

僅有少部分的 CNTs 長出 AAO 奈米孔洞之外; 如果 CNT 成長的時間是 15 分鐘 (如圖 2b 所示) 則大部分的 CNT 都超過了 AAO 奈米孔洞, 超過的長度大約是 300-700 nm; 如果是 30 分鐘 (如圖 2c 所示) 大部份生成的碳管長度都超過模板 700nm 到 1.5  $\mu\text{m}$ , 但之後再增加 CNT 成長的時間, 奈米碳管並未有再增加的趨勢, 此時我們判斷 Co 觸媒已經遭到毒化。CNTs 製造三極體場發射器的主要挑戰是控制 CNTs 的長度、高配向和在次微米級裝置其長度不會超過閘極的孔深度 [10]。由 ECR-CVD 在 AAO 模板內成長的 CNTs 成長速率相當低, 大約是每分鐘~60 nm, 所以碳管的長度反而容易利用成長時間來控制, 因此利用此法所生長的 CNTs 非常適合作場發射器的應用。

圖 3a 所顯示的是圖 2a 試片的 TEM 橫截面影像, 從圖中可以很清楚看出來 Co 觸媒顆粒被封包在碳管的頂部, 並且表面整個被石墨所覆蓋。雖然殘存的 Co 觸媒顆粒也可能在碳管底部被觀察到, 但是我們認為整個奈米碳管的成長機制傾向於 Tip growth 而不是 base growth。如果是 base growth 成長機制, 碳氫化合物的前軀體必須連續不斷的傳遞到孔洞底部的 Co 觸媒進行催化反應成長 CNTs。但是在我們的實驗條件之下, 每個奈米孔洞內部整個被多管壁奈米碳管完全填充。再者, 每一根奈米碳管都僅有一個封閉端, 同時 Co 奈米顆粒被封包在頂部也可能會阻塞住氣體的擴散, 因此結果意味著 base growth 不是一個可能的成長機制。相反 tip growth 的成長機制, 因為奈米碳管的成長位置是在碳管的頂端, 所以氣體的擴散將不會被

阻塞。

圖 3b 所顯示的是對圖 3a 上生長超出 AAO 孔洞外的 CNTs 所進行的一個選區電子繞射的圖形。由圖形中可以看出三個繞射環，經由鑑定它們所代表的分別是石墨的(002), (100), 和 (110)的三個面。這些碳管具有一個石墨的結構，其內壁之間的距離 ( $d_{002}$ ) 接近  $3.6 \text{ \AA}$ ，這比石墨  $d_{002}$  的值 ( $d_{002}=3.35 \text{ \AA}$ ) 還大，可能是碳管管壁曲率的因素所造成。圖 3c 所顯示的是 CNT 在 AAO 模板孔洞內部的高解析度(HRTEM) 正視影像，此管大約有 70-80 個石墨層所組成，並且碳管管徑的大小被 AAO 孔洞的幾何形狀所限定住，值得注意的是石墨層的數目和成長時間無關；而且也不像是 Yao 等人 [5]所提出的 layer-by-layer growth 的成長機制。從圖 2 上我們可以觀察出 Co 觸媒催化成長的 CNTs，成長時間增加的速度比 CNT 長度增加的速度快。因此，我們認為在我們的實驗條件下 AAO 扮演觸媒的角色是遠低於 Co 觸媒的地位。

圖 4 所顯示的是，AAO 模板是基於三種不同合成生長時間的 CNT，其場發射電流密度和外加電場呈現一個函數關係。很明顯的合成時間 30 分鐘的 CNTs (超出 AAO 模板長度:  $700 \text{ nm}$ - $1.5 \text{ \mu m}$ ) 出現最好的場發射性質比合成時間 15 分鐘(超出 AAO 模板長度:  $300$ - $700 \text{ nm}$ ) 和 7 分鐘。合成時間 7 分鐘的電流密度最低 ( $< 3 \text{ \mu A/cm}^2$ )。圖 4 內的插圖是試片的 Fowler-Nordheim (FN)圖。圖中我們假設 CNT 的功函數是  $5 \text{ eV}$ ，而其斜率即是場強化因子  $\beta$ 。合成時間 30 分鐘和 15 分鐘的  $\beta$  值分別是 2600 和

1900。Suh[22]在他的實驗結論中發現當暴露在 AAO 模版外面的 CNTs 長度相當於 AAO 模板內部碳管之間的距離 (大約  $100 \text{ nm}$ ) 時可以得到一個最佳的  $\beta$  值 ( $\beta \sim 2650$ )。而我們實驗的碳管堆積密度是較低的 (CNT 填充 AAO 孔洞的比例  $\sim 70\%$ ) 因此造成內部碳管之間的距離增加。最佳的場發射條件是從超過 AAO 模板  $1 \text{ \mu m}$  長的 CNT 中得到。為了避免造成場屏蔽效應[11],反而是,較低堆積密度的 CNTs 是比較好的。

#### 四、計畫成果自評

本研究已經成功的藉由微波電漿輔助電子迴旋共振化學氣相沉積法在 AAO 模板內合成垂直排列的奈米碳管。其中 AAO 模版的效應和 DC 直流電偏壓以及電漿誘導自我偏壓對碳奈米管的垂直對準排列具有相當程度的影響。從本研究可以得到非常高堆積密度的奈米碳管(超過  $10^9 \text{ tubes/cm}^2$ ) 以及較小的碳管直徑的分布(約  $75 \text{ nm}$ )。本實驗所合成出來的 CNTs 是多管壁的 CNTs 有良好的石墨化 和場發射特性。因此非常有潛力應用在 冷陰極平板顯示器上。

#### 五、參考文獻：

- [1] S. Iijima, Nature 354 (1991) 56.
- [2] Yahachi Saito and Sashiro Uemura, Carbon 38 (2000) 169.
- [3] Niels de Jonge, Yann Lamy, Koen Schoots, and Tjerk H. Oosterkamp, Nature 420 (2002) 393.
- [4] Jung Sang Suh and Jin Seung Lee, Appl. Phys. Lett. 75 (1999) 2047.

[5] B. D. Yao and N. Wang, *J. Phys Chem. B* 105 (2001) 11395.

[6] Po-Lin Chen, Cheng-Tzu Kuo, Tzeng-Guang Tsai, Bo-Wei Wu, Chiung-Chih Hsu, and Fu-Ming Pan, *Appl. Phys. Lett.* 82 (2003) 2796.

[7] Chao-Hsun Lin, Hui-Lin Chang, Ming-Her Tsai, and Cheng-Tzu Kuo, *Diamond Relat. Mater.* 11 (2002) 922.

[8] Jin Seung Lee, Geun Hoi Gu, Hoseong Kim, Kwang Seok Jeong, Jiwon Bae, and Jung Sang Suh, *Chem. Mater.* 13 (2001) 2387.

[9] Soo-Hwan Jeong, Hee-Young Hwang, Kun-Hong Lee, and Yongsoo Jeong, *Appl. Phys. Lett.* 78 (2001) 2052.

[10] Yun-Hi Lee, Yoon-Taek Jang, Dong-Ho Kim, Jin-Ho Ahn, and Byeong-kwon Ju, *Adv. Mater.* 13 (2001) 479.

[11] L. Nilsson, O. Groening, C. Emmenegger, O. Kuettel, E. Schaller, L. Schlapbach, H. Kind, J.-M. Bonard, and K. Kern, *Appl. Phys. Lett.* 76 (2000) 2071.

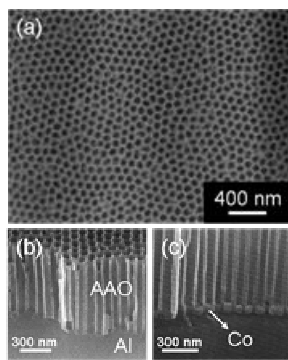


圖 1. (a) 奈米孔洞 AAO 薄膜的 SEM 上視影像。 (b) Co 觸媒電鍍前，AAO 薄膜的 SEM 截面影像； (c) Co 觸媒電鍍後，AAO 薄膜的 SEM 截面影像。

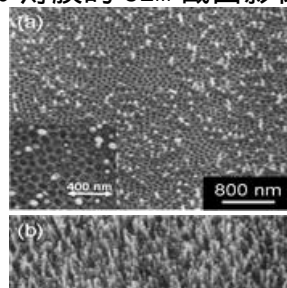


圖 2. 在 AAO 模板內 CNTs 的 SEM 側視圖影像，成長時間 (a) 7 min, (b) 15 min, 和 (c) 30 min。

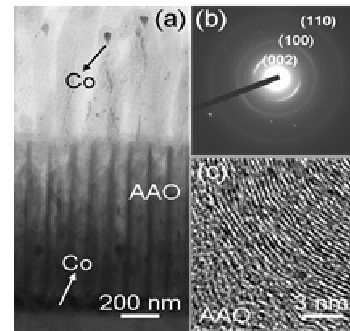


圖 3. (a) 為圖 2b 試片橫截面的 TEM 影像。 (b) 圖(a)生長超過 AAO 孔洞 CNTs 的電子繞射圖形。 (c) 鑲嵌在 AAO 孔洞的 CNTs 之 HRTEM 正視圖影像

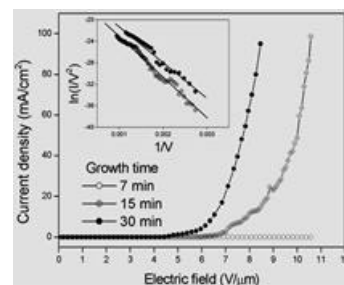


Fig. 4. 場發射電流密度 vs. CNTs 生長時 AAO 奈米孔洞之電場強度。