

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(1/3)

計畫類別：整合型計畫

計畫編號：NSC91-2216-E-009-028-

執行期間：91年08月01日至92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：本計畫涉及專利或其他智慧財產權，2年後可公開查詢

中 華 民 國 92 年 6 月 2 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(1/3)

執行期限：91年8月1日至92年7月31日

計畫編號：NSC91-2216-E009-028

主持人：郭正次 國立交通大學 材料科學與工程
學系

一、摘要

有效的選擇性控制碳奈米管成長的位置對奈米元件的未來應用是一項重要的論點，本研究將提出一個以自我組裝分子層 N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilane 的技術來控制碳奈米管選區成長的方法。首先為了達到選區沉積分子層的目標，矽晶片將以低壓化學氣相沉積法與微影蝕刻技術製備出非晶質矽/氮化矽的圖案分佈。由於化學選擇性上的不同，分子層表面活性的前端官能基反應性與非晶質矽作用會大於與氮化矽的作用，因此分子層可達到選區的分佈。形成選區分佈的分子層末端官能基乙二胺會先鉗合住鐵離子，之後鐵離子由化學還原劑還原成奈米粒子。結果，鐵的奈米粒子選擇性沉積在想要的微圖案上。最後，選擇性圖案分佈的碳奈米管將可由微波電漿化學氣相沉積法成長出來。分子層在基材的沉積結果將可由接觸角量測儀得知。原子力顯微鏡與掃描式電子顯微鏡分別可用來觀察鐵奈米粒子與碳奈米管的分佈。以此奈米選擇性的創新製程與可能在奈米結構元件上的應用將會被討論

關鍵詞：碳奈米管、自我組裝分子層、微

波電漿化學氣相沉積法、選區成長

Abstract

The well controllable selective growth of carbon nanotubes (CNTs) on the desired area is an important issue for their future applications. In this study, a novel method for selective growth of CNTs was proposed by using the technology of self-assembly monolayers (SAMs). The Si wafers with the a-Si/Si₃N₄ layer patterns were first prepared by low pressure chemical vapor deposition (LPCVD) and lithography techniques to act as the substrates for selective deposition of SAMs. The selectivity of SAMs (N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilane) is based on its greater reactivity of head group on a-Si than Si₃N₄ films. The SAMs first chelate the Fe ions by their diamine-terminated group. The Fe ions were then reduced to nanoparticles by sodium boron hydride. As a result, the Fe-nanoparticles could be selectively deposited to form the desired pattern. Finally, the CNTs were selectively grown on sites with Fe nanoparticles as catalyst by microwave plasma-chemical vapor deposition (MP-CVD).

Keywords: carbon nanotubes (CNTs); self-assembled monolayers (SAMs); microwave plasma chemical vapor deposition (MPCVD); selective growth

二、前言

自從 Iijima 在 1991 年發現碳奈米管後，碳奈米管之獨特結構、化學和物理性質的應用潛力開始引起廣泛的注意。高熱傳導性、良好的機械性質與場發射等碳奈米管的優良性質在平面顯示器、掃描碳針與分子元件上的應用陸續被提出來。為了有效控制碳奈米管的成長以促使未來碳奈米管的應用，大部分的議題還是專注於碳奈米管的成長位置、成長方向與排列方式的控制技術。目前研究發表控制碳奈米管選區成長的位置方法有三大類 1. 由具有圖案分布的觸媒來選擇性成長碳奈米管。 2. 由具有圖案分布的基材來達到選擇性成長碳奈米管。 3. 由具有多孔性的陽極鋁膜模板來控制碳奈米管的擇區成長。在規劃各式各樣觸媒與基材圖案分布的技術上，目前主要還是仰賴傳統矽晶片微影蝕刻的方法。這是由於矽晶片微影技術上在過去的三十年一直被廣泛的應用與發展，另外隨著元件製程上的小型趨勢化，矽晶片的微影蝕刻技術對於小線寬元件的製備也一直有可信賴的穩定性。

為了更能控制碳奈米管的擇區分布，一個創新的碳奈米管技術是必須的。因此，本篇研究將提出以自我組裝分子層的技术達到碳奈米管的擇區分佈的方法。本實驗上將以自我組裝分子層 N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilane (APTMS) 的表面化學特性為出發點，並藉由自我組裝方式得到選區分布的觸媒，接著再以化學氣相沉積法成長碳奈米管。這些製程技術上將由接觸角量測儀觀察巨觀的自我組裝分子層的表面行為，並以化學分析電子能譜儀 (ESCA) 鑑定自我組裝分子層與鐵觸媒的成分，最後再由掃描式電子顯微鏡觀察碳奈米管的擇區分佈情形。

三、實驗方法

(100) 的矽晶片在氣相沉積系統完成沉積之後，非晶質矽的圖案分佈再由 i-line 光學佈進機進行光學微影與反應性離子蝕刻而得到。圖 1(a) 中是可使自我組裝分子層產生擇區沉基的基材 a:Si/Si₃N₄。此圖案的疊層設計是為了達到自我組裝分子層 N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilane (APTMS) 的選擇性沉積(圖 1(b))。APTMS 可達到擇區沉基的目的主要是因為其表面活性頭部官能基甲氧基 3(OCH₃)與非晶質矽的表面化學反應性會遠大於氮化矽的反應性。經由此步化學反應的過程後，自我組裝分子層的擇區沉積圖案將在非晶質矽的表面形成 2-D 的模板。

當自我組裝分子層的沉積完成後，試片泡入 Fe(NO₃)₃·6H₂O 溶液中。此時已經形成 2-D 模版之自我組裝分子層的乙二安界面會與溶液中的 Fe³⁺離子產生鉗合作用(如圖 1(c) 所示)，並加入 NaBH₄ 試劑使被乙二安鉗合的 Fe³⁺離子開始固化而形成鐵基的奈米粒子沉積(如圖 1(d)所示)。試片經氫電漿前處理後再以 甲火完與氫氣作為氣體來源來成長碳奈米管(如圖 1(e) 所示)。

四、結果與討論

如圖 2 所得接觸角量測儀的資料顯示，此分子層在非晶質矽晶片表層所形成的 2-D 界面具有相很強的親水性質 (~30°)。由於分子層末端的乙二安化學官能基具有較強的親水性的效果，因此在分子層的製備上可很容易作初步的判斷。另外，分子層的表面與固化沉積後的鐵基奈米粒子的化學成分鑑定可由化學分析電子能譜儀 (ESCA) 得到確認。由圖 3(a) 中的資料顯示氮 1s 的訊號峰值出現在 402eV 左右，而氮的峰值強度隨著自我組裝分子層的沉積時間而增強。另外，圖 3(b) 中之 Fe³⁺離子固化後的鐵基奈米粒子呈現的 Fe2p_{3/2} 訊號峰值約落於 713 eV，這顯示被固化後的鐵離子並無法達到金屬態而是以氧化態的形式沉積在自我組裝分子層的表面。

圖 4(a)-4(c) 為擇區成長碳奈米管後的掃描式電子顯微鏡圖(SEM)，在圖 4(a)中可看出梳形圖案分布的碳奈米管。在圖 4(b)、4(c)中碳奈米管僅成長在非晶質矽的表面而非氮化矽的表面，這表示以自我組裝分子層之技術來達到碳奈米管擇區成長具有很高的效率。而圖中不規則碳奈米管方向？符合文獻中不加偏壓所成長的碳奈米管形貌。的圖 5 所呈現的是碳奈米管在穿透式電子顯微鏡下(TEM)的碳奈米管的影像，由 TEM 的照片中可清楚看出圖中似竹節狀的碳奈米管之末端包覆著一顆鐵奈米觸媒，因此碳奈米管的成長機制可被確認是由觸媒頂端開始成長的模式。

五、結論

本實驗成功的將自我組裝分子層與碳奈米管的技術整合起來並達到擇區成長碳奈米管的構想。此技術主要是以自我組裝分子層 APTMS 為界面來完成擇區長碳奈米管。由 APTMS 之甲氧基與其他基材的化學反應差異性與 APTMS 之末端官能基乙二月安與金屬離子的鉗合作用下，以化學液相方法來達到製備碳奈米管所需觸媒圖案分佈或其它奈米結構將會是另一種選擇。以此方法成長碳奈米管將具有低成本、高選擇性與不受面積限制的優點。

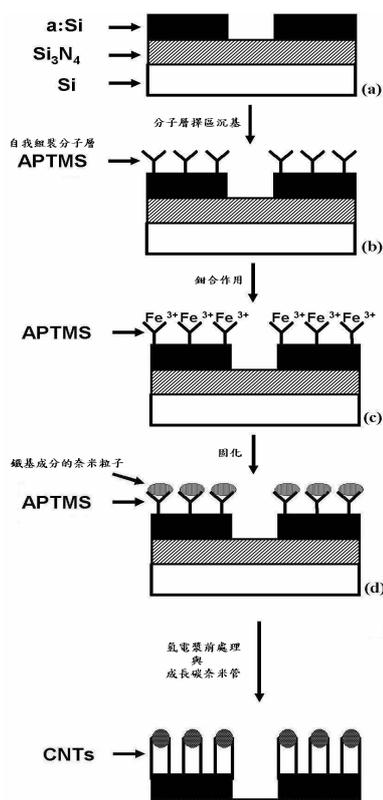


Fig.1 以自我組裝分子層技術成長碳奈米管的實驗流程圖

Fig.2 以接觸角測量儀量測自我組裝分子層 APTMS 沉積在基材表面後的表面親水性之結果

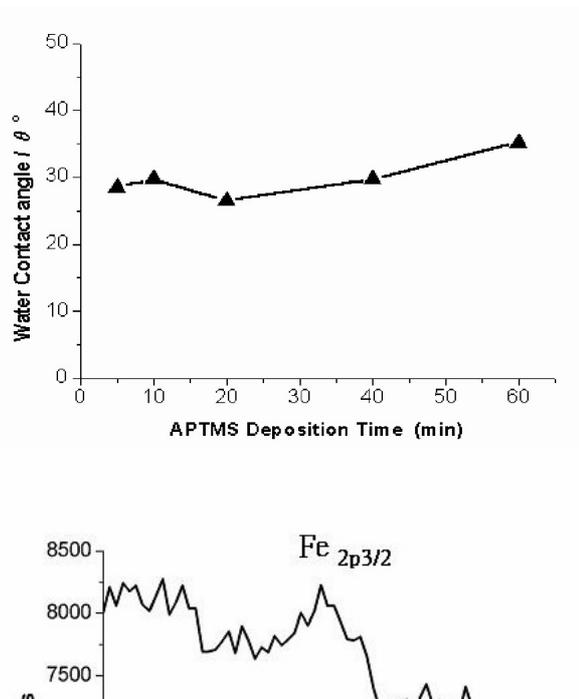


Fig.3 化學分析電子能譜儀(ESCA)鑑定分子層與鐵基粒子的化學成分。(a)自我組裝分子層 APTMS 之 N_{1s} 的訊號。(b)鐵基奈米粒子之 $Fe_{2p^{3/2}}$ 之訊號

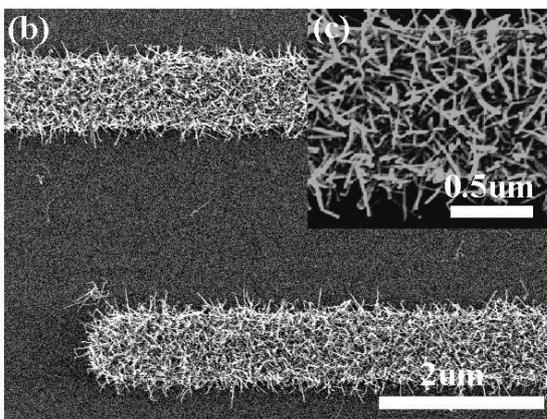
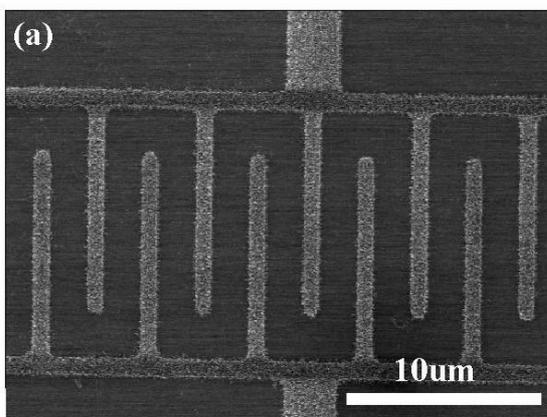


Fig.4 擇區成長碳奈米管後的 SEM 照片 (a)10 μm 。(b)2 μm 。(c)0.5 μm

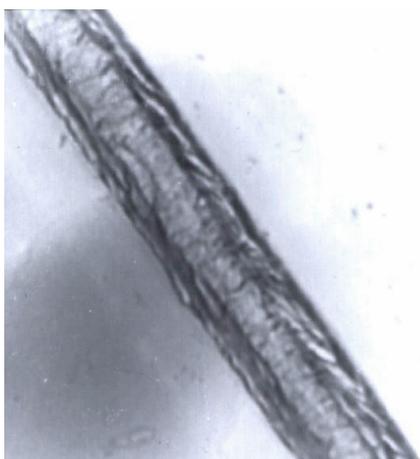


Fig.5 碳奈米管的 TEM 照片

