

行政院國家科學委員會專題研究計劃成果報告

共價鍵材料場效發射顯示技術之研究—總計畫(III)

Preparation of NSC Project Reports

計劃編號：NSC 90-2216-E009-035

執行期限：90 年 8 月 1 日至 91 年 7 月 31 日

主持人：郭正次 國立交通大學材料科學與工程系

一、中文摘要

本研究是分別以微波電漿化學氣相沉積法(MPCVD)及電子迴旋共振化學氣相沉積法(ECRCVD)，成長碳奈米管(Carbon nanotubes)。而合成之奈米結構利用掃描式電子顯微鏡(SEM)、穿透式電子顯微鏡(TEM)、電子繞射(ED)、X-ray 繞射(XRD)、拉曼光譜儀(Raman spectroscopy)、歐傑電子能譜儀(AES)和 I-V 量測儀來分析其特性。

在利用微波電漿化學氣相沉積法(MPCVD)成長碳奈米管方面，其結果顯示，通入 CH_4/H_2 氣氛，使用不同 SiO_2 及 Ti 做為中間緩衝層，鈷為觸媒，溫度 590°C 下，成長出中空多管壁碳奈米管，成長速率分別為 $2 \mu\text{m}/\text{min}(\text{SiO}_2)$ 和 $3.5 \mu\text{m}/\text{min}(\text{Ti})$ ，並在 SEM、TEM 和 HRTEM 結構分析下發現，垂直基材排列之多支多管壁碳奈米管成長於單顆鈷觸媒上之結果，並將此成長機制稱為 Tip-root 或 Base root growth 模式。且在管徑中發小顆鈷觸媒，主要原因為碳管之毛細(Capillary)吸力，將位於大顆鈷觸媒上之表面之小突起，吸入管徑中，而表面小突也是幫助成長碳奈米管之成核點。可利用不同中間緩衝層材料與觸媒之不同表面能及擴散機制，達到控制碳奈米管 Tip 或 Base 之成長。

鈷為觸媒，無中間緩衝層，通入 CH_4/N_2 氣氛時，所成長之碳奈米管之石墨結構形貌，具有竹節狀形狀，稱為竹節狀碳奈米管。而其成長為向為垂直基材排列，成長速率為 $1 \mu\text{m}/\text{min}$ ，竹節狀碳奈米管直徑(50 ~ 60 nm)，較中空碳奈米管之直徑(~ 10 nm)大，鈷金屬觸媒顆粒大小，將決定竹節狀多管壁碳奈米管之直徑。在使用 H_2 電漿蝕

刻活化鈷觸媒，溫度 650°C 下，利用 XRD 分析，得知 H_2 電漿處理鈷觸媒時，鈷觸媒與矽基材反應形成少部份鈷矽化物(CoSi_2)及鈷觸媒形成具 $\langle 111 \rangle$ 優選取向之晶體，而在成長竹節狀碳奈米管後，在經過截面 TEM、XRD 及 Auger 分析得知，鈷觸媒依然留在矽基材上，並與矽形成具三角形之矽化物並易形成於矽基材(111)面上。因鈷觸媒與矽基材界面形成矽化物，使得鈷對矽附著力增加，進而成長出 Base growth 模式之竹節狀碳奈米管。

在利用電子迴旋共振電漿化學氣相沉積法(ECRCVD)成長碳奈米管方面，其結果顯示，並通入 CH_4/H_2 氣氛下，在無使用 Ti foil 置於矽基材上方成長碳奈米管，經 SEM 分析為垂直基材成長。若使用 Ti foil 置於矽基材上面一定距離後，發現碳奈米管其成長方向，為平行基材表面成長。TEM 分析顯示水平或垂直方向碳奈米管皆為多管壁結構，且二者其成長機制皆屬於 Tip growth 模式。成長出平行於基材表面之碳奈米管，原因為使用 Ti foil 置於預成長碳管基材上，並導引成長氣流方向及電場輔助下而形成。碳奈米管水平方向成長速率較垂直方向成長速率快。在經過 I-V 量測發現，當電流密度為 $1 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 時，水平方向、垂直方向碳管其啟始電場分別為 $2 \text{ V}/\mu\text{m}$ 、 $3 \text{ V}/\mu\text{m}$ ，在電場 $10 \text{ V}/\mu\text{m}$ 時，水平方向碳管電流密度 $J > 40 \text{ mA}/\text{cm}^2$ ，垂直方向為 $30 \sim 35 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 之間。因此可知，水平方向碳奈米管其場發射性質優於垂直方向之碳管。

Abstract

Vertical and horizontal oriented carbon nanotubes were synthesized by MPCVD and

ECRCVD, respectively. The deposited nano-structures were characterized by SEM, TEM, XRD, Raman spectroscopy, AES and I-V measurements.

The catalytic growth of vertical oriented multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) was deposited on Si substrates with and without interfacial layer, by microwave plasma chemical vapor deposition (MPCVD) with CH_4/H_2 (= 10/100 sccm) as the source gases, SiO_2 and Ti as different buffer layer, and Co as catalyst for growth of CNTs. Vertically-grown, dense MWCNTs attached to a catalytic film reveal that many MWCNTs penetrated the root particles. The diameter of root particles, in the order of 100 nm, is larger than the tube diameters of 10 ~ 15 nm. Base-root growth and tip-root growth are proposed as part of a new CNTs growth model. The interaction between catalytic film and the supporting interfacial layer is suggested as determining whether the catalytic particles are driven up or pinned down on the substrate during the growth.

Vertical oriented Bamboo CNTs were synthesized by MPCVD with CH_4/N_2 (=10/100 sccm) as the source gases. Results of show Co catalyst and Si substrate were interacted for the formation of CoSi_2 .

The horizontal oriented multi-walled carbon nanotubes were synthesized on 4-inch Si wafers by electron cyclotron resonance chemical vapor deposition (ECRCVD) method with CH_4/H_2 (= 15/15 sccm) as the source gases. The Co catalyst for CNTs growth was applied on Si wafer by physical vapor deposition (PVD) method, and followed by hydrogen plasma etching treatment for 15 min to become well-distributed nano-sized catalysts. To produce the horizontal oriented CNTs, a Ti foil about specimen size and ~ 2 mm in thickness was placed 1 ~ 2 mm on top of the specimen to guide the source gases to flow parallel to the specimen surface. A heater was provided in the specimen holder to maintain the deposition temperature. The deposition conditions for the CNTs growth

were: microwave power 800 W, -200 V substrate bias, CH_4/H_2 ratio = 15/15 sccm, deposition times 5 ~ 15 min, and deposition temperature 600°C. The results show that the vertical and horizontal CNTs can be obtained by manipulating the electric field of the substrate and flow direction of the source gases. The horizontal oriented CNTs show better field emission properties than the vertical oriented CNTs, because of the blocking effect of catalysts at the tips and hiding of defect emission from the body of the vertical CNTs. For horizontal oriented CNTs, turn-on electric field ($E_{\text{turn-on}}$) defined at $J = 1 \text{ mA}/\mu\text{m}$ equal to $2 \text{ V}/\mu\text{m}$, $J > 40 \text{ mA}/\text{cm}^2$ (at $10 \text{ V}/\mu\text{m}$); for vertical CNTs, $E_{\text{turn-on}} = 3 \text{ V}/\mu\text{m}$, $J = 30 \sim 35 \text{ mA}/\text{cm}^2$ (at $10 \text{ V}/\mu\text{m}$). This is due to the fact that the field emission of the vertical oriented CNTs is more greatly restricted by the catalysts at the tips and the defect emission from the body of CNTs is effectively hidden, in contrast to field emission from the body instead of tips for the horizontal oriented CNTs.

Keywords: Carbon nanotube、Electron field emission、Plasma.

二、實驗方法

實驗使用 MPCVD 系統，並利用不同緩衝層(SiO_2 , Ti)來探討對碳奈米管之成長與性質之影響。

基材：矽晶圓 Si(100)

反應氣體及原料： H_2 、 N_2 、 CH_4 。

觸媒：觸媒 Cobalt，係利用 PVD 方法鍍在矽基材上，觸媒厚度約為 75 nm。

前處理： H_2 電漿蝕刻活化 10 min。

三、實驗結果與討論

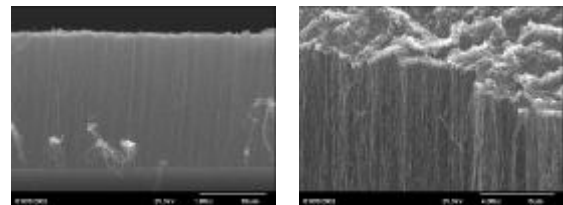
3.1 碳奈米管 SEM 與 TEM 形貌

由圖(a)得知利用微波電漿輔助化學氣相沉積系統之自我偏壓特性，可以容易成長出高準直且垂直於矽基材的多管壁碳奈米管，而經由成長時間 10 min，膜厚 ($20\mu\text{m}$)，可算出碳奈米管在微波電漿系統成長速率為 $2 \mu\text{m}/\text{min}$ 。而圖(b)為碳奈米管薄膜頂端之 SEM 表面形貌，從圖可看出最頂部有一層由鈷觸媒和小部份的非晶質碳所組合而成，明顯看出頂層薄膜之組成。從圖(c)可以看出碳奈米管直徑與鈷觸

媒直徑不盡相同，這種現象與目前所報導多管壁碳奈米管之直徑取決於觸媒顆粒直徑之成長機制完全不同。在矽基材與鈷觸媒薄膜中間，另沉積了一厚度 1000Å 的 SiO₂ 薄膜作為中間層用。因此在成長碳奈米管過程中，溫度為 590°C，SiO₂ 薄膜使得鈷觸媒無法有效擴散至矽基材形成矽化物(Silicide)，且鈷薄膜由於低溫效應，使得無法形成奈米級鈷顆粒，而是形成較大顆鈷觸媒，因而導致大顆鈷觸媒被成長中的碳奈米管整個往上提，而形成了整片鈷觸媒位於碳管薄膜之頂端現象，碳奈米管頂部為鈷薄膜，而底部則是無任何鈷觸媒的存在，是屬於 Tip-growth 成長機制。但是不同的是並非一顆金屬觸媒，成長一根碳奈米管，而是成長出許多根多管壁碳奈米管。其成長機制與目前已報導有關於單管壁 Root-growth 成長機制稍有不同，鈷觸媒薄膜經過 H₂ 電漿活化蝕刻後形成奈米級的顆粒，直徑約為 30~70 nm，如圖 (d) 所示。在經過電漿處理形成奈米級顆粒後，接著通入 CH₄ 氣體，使成長形成碳奈米管，圖(e)為成長 10 min 後之碳奈米管 SEM 形貌，從圖中可以發現，許多一束束自由站立的碳奈米管束，此碳奈米管束的頂端含有大小不同的鈷觸媒顆粒且與其碳奈米管直徑不同，因此可以更確定其成長機制，不只是單純的 Tip-growth 成長機制，且有 Root-growth 的成長機制伴隨。在下一節將以圖示及 TEM 照片來說明新的 Tip-Root growth 的成長機制。

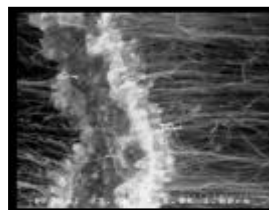
圖(f)明顯示出多管壁碳奈米管其直徑與鈷金屬觸媒直徑大小不同，並可看見每顆金屬觸媒，所成長出碳奈米管之數目不同，並非單顆觸媒成長出單根多管壁碳奈米管之成長機制，這意謂者此結果和已報導過之成長機制不太相同。圖(g)顯示了其為中空多管壁碳奈米管，直徑約 10~15 nm，而圖中並可發現金屬觸媒在於碳管中任意位置，此現象已有學者報導過^[Tsang, et al., 1994]，認為碳奈米管在成長過程中，其金屬觸媒處於半熔融狀態，而碳管內部為中空因此發生了毛細現象(Capillary)，把位於底部或頂部金屬觸媒部份吸引進入碳管

中，而形碳奈米管頭、尾及身體部份皆有金屬觸媒的出現。一顆觸媒可以長出很多的奈米管。這樣的現象很類似單壁碳奈米管的中所提出的 Root growth 模型。Saito 是第一個提出這個機制的人，用來解釋幅射狀的 sea-urchin-like 結構。成長過程中包括碳原子的偏析與成核在觸媒金屬上，造成了很多的奈米管幅射的生長出來。

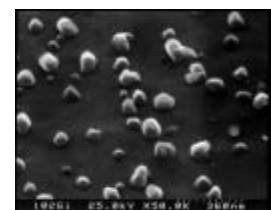


(a)

(b)



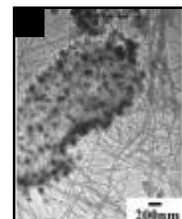
(c)



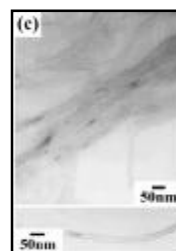
(d)



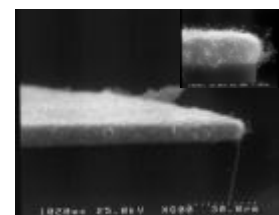
(e)



(f)



(g)



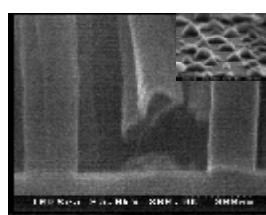
(h)

圖(h)為碳奈米管之 SEM 形貌，表 3 所示，沉積時間 10 min，使用 CH₄ 和 N₂ 氣體。明顯看出因微波電漿本身自有偏壓效應，使碳奈米管且有非常好之垂直排列性，且碳管薄膜之厚度非常均勻，其成長速率約為 1μm/min，與上述利用 CH₄ 和 H₂ 氣體合成中空碳奈米管之成長速率 3.5μm/min 還慢。由圖(i)發現，此次所成

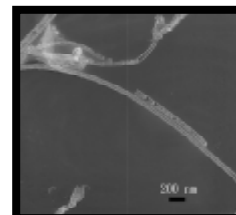
長之碳奈米管其金屬觸媒位於碳管之根部，且碳管根部形狀與金屬觸媒形狀相同。可以確定其成長機制為 Base growth 模式。可顯示金屬觸媒與矽基材之間附着力大於碳管與金屬觸媒之間附着力，而在經過高溫成長過程中，金屬觸媒與矽基材都勢必將形成矽化合物，使得增加二者之間鍵結力，研究報導指出^[Sohn, et al.,2001]，碳奈米管與於基材之接觸電阻之大小，將會影響其電子場發射性，因此若能控制碳奈米管之成長機制 (Tip growth, Base growth)，將有助於碳管在場發射顯示器的利用。

圖(j)碳奈米管 TEM 顯微結構，明顯看出其具有竹節狀結構，且徑大約為 50~60 nm 左右。此碳奈米管屬於 Base growth 成長機制，此碳管外徑非常筆直，且管內具有規律竹節狀石墨結構，從根部延伸至碳管頂端，插圖可更明顯看出碳管根部，有和觸媒形狀之開口。清楚看見竹節狀碳奈米管之整體 TEM 形貌，而其筆直的外徑，造就垂直排列且方向性的成長。金屬觸媒應該是留在矽基材表面上，因此準備了成長碳管後之矽基材橫截面 TEM(XTEM)顯微結構，以利觀察並研究碳管成長機制及金屬觸媒與矽基材界面反應。而圖(k)為竹節狀碳奈米管與矽基材界面之 XTEM 顯微結構影像，圖中可明顯看出，鈷金屬觸媒位於碳管根部並與矽基材緊密連接，並與矽基材形成具{111}面之倒三角形鈷矽化物(Cobalt Silicide; CoSi_2)，而在矽化物上上有一顆鈷金屬觸媒與碳管根部相連，且碳管之竹節狀結構形狀與鈷觸媒形狀相同，由此結果可證明此碳管成長機制為 Base growth 模式，其鈷觸媒與矽基材形成矽化物，而增加碳管與基材之附着力。如圖(k)中三角形較黑部份。而三角形矽化物形成原因為^[Jimenez, et al.,1990]：1. 因矽{111}界面能 $<$ {100}，使得鈷矽化物往低能量面成長。2. 晶格常數{111}較{100}面等於矽化物之晶格常數。且在二者部份界面上產生雙晶(Twin)現象及 Moire fringe 現象，原因是 CoSi_2 和 Si 原子間距離不同，而有彈性應變存在所造成。但大

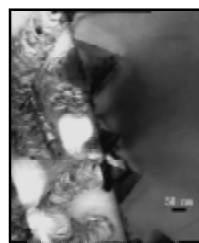
部份 CoSi_2 和 Si 原子是具有非常好的匹配，而形成鈷矽化物磊晶， CoSi_2 原子和 Si 原子具有相同結構與排列，是為{111}面鈷矽化物磊晶。當鈷觸媒吸收碳原子至過飽和後，便開始析出碳，而成長出碳管，圖(l)為磊晶 CoSi_2 電子繞射圖，經過計算確實為 CoSi_2 繞射點，晶格常數=5.44 Å，而圖中在主要繞射點附近有如衛星般之繞射點出現，大至可能原因為 1.雙晶面而造成。2.鈷與矽為部份契合物，因與本底有近似結構關係，析出物繞射點常成為本底繞射點的衛星點。



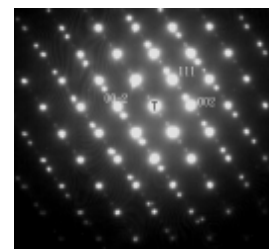
(i)



(j)



(k)



(l)

五、參考文獻

- [1]Tsang, S. C., Y. K. Chen, P. J. F. Harris, and M. L. H. Green, Nature, 372 (1994) 159-162.
- [2]Sohn, J. I., C. J. Choi, S. Lee, and T. Y. Seong, Appl. Phys. Lett., 78 (2001) 3130-3132.
- [3]Jimenez, J. R., L. J. Schowalter, L. M. Hsung, K. Rajan, S. Hashimoto, R. D. Thomson, and S. S. Lyer, J. Vac. Sci. Technol. A, 8 (1990) 3014-3018
- [4]Iijima, S., Nature, 354 (1991) 56-58.
- [5]Iijima, S., T. Ichihashi, Nature, 363 (1993) 603-605.
- [6]Kim, G. B., H. K. Baik, and S. M. Lee, Appl. Phys. Lett., 69 (1996) 3498-3500.