

以新型微波輔助化學氣相沉積法成長不同旋度單壁碳奈米管

A novel MPCVD process to synthesize SWNTs with different chiralities

曾文綏¹, 王威翔¹, 洪蔡豪¹, 郭正次^{2*}

¹ 國立交通大學材料科學與工程研究所

² 明道大學材料暨系統工程研究所

e-mail: kuoct@mdu.edu.tw

摘要

此研究目的係利用新型微波電漿輔助化學氣相沉積法(MPCVD)分解 CoCrPt 氧化層以形成奈米觸媒顆粒，據以成長垂直排列之單壁碳奈米管，並檢視其氧化層之厚度對於碳奈米管旋度結構的影響。本實驗以物理性蒸鍍系統(PVD)在氧氣環境中進行 CoCrPtO_x 觸媒氧化層(1~10 nm)的沉積，並以氫電漿(H-plasma)將觸媒前驅物進行表面還原，使得 PtO₂ 還原為 Pt，並因爆炸現象形成大小約為 2~3nm 之均勻 Pt 奈米觸媒顆粒。同時，Cr₂O₃ 扮演抑制觸媒顆粒因聚集而成長的角色，而 Co 則做為溶碳及偏析的功能以成長緻密且垂直之單壁碳奈米管。此外碳奈米管之旋度結構則藉由拉曼光譜技術進行解析。結果顯示，當 CoCrPt 觸媒層厚度小於 2 nm 時，則可成長出單壁碳奈米管。此外當觸媒層厚度由 2 nm 減少至 1 nm 時，會使碳管由金屬性變為金屬性與半導體性之混合型碳管。另一方面，結果亦顯示出緩衝層對於碳奈米管之旋度結構並無明顯之影響，但卻可以提高單壁碳奈米管之產率及純度。另言之，藉由減小觸媒層厚度可同時減少觸媒顆粒之粒徑並可成長出單壁碳奈米管，同時，藉由觸媒層材料及其厚度之控制則可成長出不同旋度值之單壁碳奈米管。

關鍵字：旋度值(chirality)，單壁碳奈米管(single-walled carbon nanotubes)，拉曼光譜，微

波電漿輔助化學氣相沉積法

Abstract

The purpose of this work was to use a novel process which involves forming catalytic nanoparticles by the decomposition of oxidized CoCrPt thin film to synthesize vertically aligned SWCNT film. Thickness effect of the oxidized film thickness on the chirality of deposited SWNTs was also examined. The process steps included depositing the catalyst layers under oxygen atmosphere by physical vapor deposition (PVD) to form oxidized thin film (1~10 nm). Small nanoparticles with diameters of 2 ~3 nm were formed in the explosion associated with the reduction of PtO₂ in the CoCrPtO_x film during H-plasma process. Meanwhile, Cr₂O₃ played the role to inhibit the nanoparticles from agglomeration and Co involves the dissolution and precipitation of carbon species to grow dense and vertically aligned SWNT. The chiralities of SWNTs were determined by Raman spectroscopy. The results show that the SWNTs can be synthesized when CoCrPtO_x film below 2 nm in thickness, and their chiralities may vary from metallic types to the mixing types of metallic and semiconducting SWNTs by decreasing from 2 to 1 nm in film thickness. The results also indicate that buffer layer has ability to synthesize

SWNT with high purity and yield rate other than the effect on chirality types. In other words, to fabricate SWNTs requires reducing the thickness of CoCrPtO_x film in order to form small enough catalytic nanoparticles. Meanwhile to obtain different chirality of the nanotubes could be done through controlling the process conditions, including buffer material, catalyst material and its thickness.

Keywords: chirality, carbon nanotubes, Raman spectroscopy, microwave plasma chemical vapour deposition.

1. 前言

近年來單壁碳奈米管被視為製造奈米級電子及光電元件之最理想材料[1~6]。而此類應用往往需要單壁碳奈米管能夠具有均勻之旋度值 [6~8]。石墨層之旋度值為決定單壁碳奈米管之電性特性為金屬性抑或半導體性之重要參數[8~10]。然而，截至目前為止，如何合成具有均勻旋度值之單壁碳奈米管仍為一項待克服的技術課題[7, 8]。此課題因而限制了大部份元件之技術發展，很幸運的，由於不同旋度值會使得碳奈米管於管束中具有不同的能隙值及介電特性 [7, 8]，因而使得單壁碳奈米管可藉由 Krupke 團隊之交流介電泳方式將不同旋度之碳管分離，然而，此類方法則衍生出溶液廢棄物的處理及成本的問題，因此，本研究乃藉由微波輔助化學氣相沉積法來成長單壁碳奈米管，同時藉由製程參數之改變以直接成長特定旋度之單壁碳奈米管。

2. 實驗方法：

在本實驗中，觸媒輔助成長之奈米結構乃藉由微波輔助化學氣相沉積法將之成長於矽

(Si)基板上。首先於矽基板上利用物理性蒸度 (PVD)以沉積不同厚度(1 ~ 10 nm)之 CoCrPtO_x 觸媒氧化層，其中使用 CoCrPt (57 wt % Co, 11 wt % Cr, and 32 wt % Pt) 作為靶材且於 Ar/O₂ (流量比為 10/30 sccm/sccm)的環境下濺鍍。此觸媒氧化層隨後於微波輔助化學氣相沉積系統中以氫電漿進行還原 10 分鐘 (H₂ 流量 100 sccm，微波功率 600 W，工作壓力 30 Torr，基板溫度 600°C) 以獲得均勻分佈之奈米粒子。此氧化還原程序的主要概念如下：Pt 的氧化相 PtO_x 相當容易被還原為金屬態以形成極細之 Pt 顆粒，Co 對碳物種(carbon species) 具相當優良之溶解特性，同時 Cr₂O₃ 扮演抑制觸媒顆粒成長之重要角色[11-12]。隨後，將經過氫電漿前處理之試片於通入壓力為 24 Torr 之 CH₄/H₂ 氣體中(混合流量比為 CH₄/H₂=5/40 sccm/ sccm) 以 750W 之微波功率加熱至 600°C 並持續 6 分鐘以產生碳奈米結構。同時，為了檢視緩衝層對於奈米結構之成長效應，亦另準備試片於沉積觸媒層之前，在矽基板上以直流反應濺鍍系統(DC reactive sputtering，Unaxis Cube Trio)，並且使用鋁靶，在 O₂/N₂/Ar (流量比為 10/10/10 sccm/sccm/sccm) 的氣體環境下鍍上一層厚度為 10nm 之 AlON 膜層以作為緩衝層。以上程序之試片編號及相關製程參數詳列於表 1 中。

在前述每一製程程序之間皆以場發射電子顯微鏡 (FESEM)、穿透式電子顯微鏡 (TEM) 以及拉曼光譜 (Raman spectroscopy，JOBIN YVON LabRam HR800，632.8 nm He-Ne laser) 等技術進行結構分析。而單壁碳奈米管之旋度結構則藉由拉曼光譜技術，利用緊束縛理論及 Kataura 圖進行解析 [10, 13 ~ 15]。其中拉曼散射光譜圖之徑向呼吸模式(RBM) 被用來作為單壁碳奈米管的驗證，計算單壁碳奈米管之管徑，以及決定旋度值之重要依據。另外，單壁碳奈米管管徑(d, nm)與徑向呼吸頻率值 ω_{RBM} 之關係式如下：

$$\omega_{RBM} = \frac{A}{d_t} + B$$

其中 A 為 234 或 248 cm^{-1}nm 同時 B 為 10 或 0 cm^{-1} ， A 與 B 之前項為矽基板上單壁碳奈米管管束之參數值，而後者則為單一碳奈米管之參數值[10]。

3. 結果與討論

3.1 奈米結構之表面形貌

如圖 1，由穿透式電子顯微鏡觀察結果，顯示出利用氫電漿前處理之觸媒層可形成極為均勻之奈米顆粒，其粒徑大小約為 2~3nm。其原理乃因還原後之 Pt 奈米顆粒極為不穩定，因而在高溫環境下因爆炸而形成極細小之奈米顆粒。雖然，部份的 Co 奈米顆粒亦可由 CoO 還原而得，然相對於 Pt 則佔少數[11]。

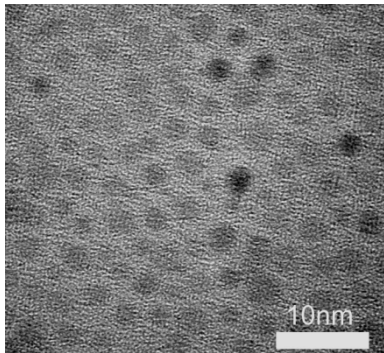


圖 1 經氫電漿前處理後之奈米顆粒之穿透式電子顯微鏡觀察結果

此方法所形成之奈米顆粒大小適合於單壁碳奈米管之成長，圖 2(a) 至 2(b) 為當觸媒層厚度為 1、2 以及 3 奈米(對照表 1 之試片編號 A1, A2 以及 A3)，且未使用緩衝層時，所沉積之奈米結構的電子顯微鏡表面形貌觀測結果。圖 2(a)與 2(b) 顯示出所成長之奈米結構乃為高度大約 60 微米並整齊排列之碳奈米管。相較於前述結果，圖 2(a) 之結果顯示出當觸媒層厚度為 3nm，所成長之奈米結構為麵條樣(spaghetti-like)外觀之碳奈米結構。同時

穿透式電子顯微所觀察之結果亦證實圖 2(b) 至 2(c)中之碳奈米結構為基端成長單壁碳奈米管 [11]。此部份，可能於低溫(~600°C)時由觸媒頂部所吸附之碳原子於觸媒表面具有較快的擴散速度，因而使得碳於觸媒顆粒底面析出而形成石墨層。此實驗所產生之單壁碳奈米管之管徑將以拉曼光譜決定。

3.2 奈米結構之拉曼光譜

圖 3 與圖 4 為針對不同觸媒層厚度所成長之奈米結構所量測之拉曼散射圖譜。在圖 3 部份，所列出之拉曼散射圖譜為當觸媒層厚度為 3 至 10nm 時(對應試片邊號 A3, A5 及 A10)所成長之碳奈米管，同時，由於在 RBM 並未發現共振波峰，因而，其結果僅列出 1200 至 1700 cm^{-1} 部份。相較於前者，如圖 4 所示(頻率範圍為 150 ~ 1700 cm^{-1})，當觸媒層厚度等於 2 奈米時(對照表一試片編號 A1, A2 與 B1)，此時其拉曼散射圖譜則出現明顯的徑向呼吸頻率峰值。另外試片編號 B1 為使用觸媒層度 1 nm 並沉積於厚度為 10 nm 之緩衝層上。如前一章節所敘述，所成長之單壁碳奈米管乃藉由拉曼散射之徑向呼吸頻率值來決定其旋度值及其管徑大小，其徑向呼吸頻率值之量測及分析結果詳列於表 1。表 1 的結果顯示出，當觸媒層厚度小於等於 2nm 時，所成長的奈米結構為單壁碳奈米管，且其管徑分佈為 0.87~1.30 nm；而相較於前者，當觸媒層厚度大於 3 奈米時，則為多壁碳奈米管。同時，結果亦顯示出，當觸媒層厚度由 2 nm 減少至 1 nm 時，會使碳管之旋度值由 (11, 8)之金屬性，變為旋度值為(11, 8), (10, 3)(半導體性)與(7, 6) (半導體性)之混合型碳管，亦即產生小管徑且具半導體性之單壁碳奈米管，此部份原因可能為氧化厚度減少時可造成更多極細小之 Pt 奈米顆粒。兩種不同電性之碳管可能成長自不同之觸媒材料，因其特殊之材料結構或表面特性

所產生，此部份尚待進一步之實驗結果驗證。另一方面，由試片 B1 的結果，顯示出增加氧化氮化鋁緩衝層，對於碳管之旋度值並無明顯的

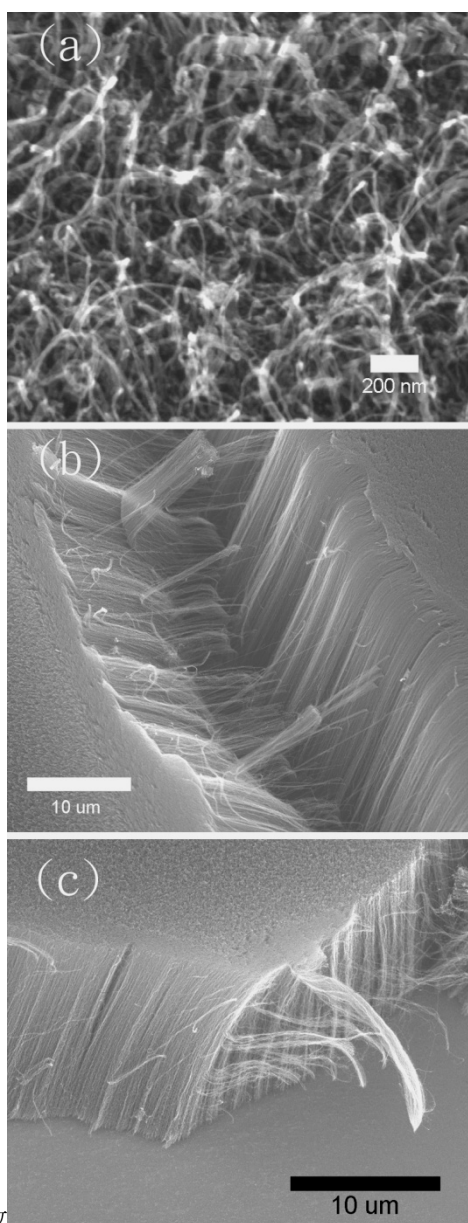


圖 2 為利用不同觸媒層厚度(a)3nm，(b)2nm，以及(c)1nm(對應試片編號 A3，A2，以及 A1)成長碳奈米結構之 SEM 表面形貌觀測結果。

變，但卻能產生較大的 RBM 峰值以及較高的 I_G/I_D 比。換言之，緩衝層的主要作用乃藉由提供奈米級之表面粗糙度，在氫電漿還原的階段，增加奈米觸媒顆粒細化的程度，使得單壁

碳奈米管之純度及產率因而提高。

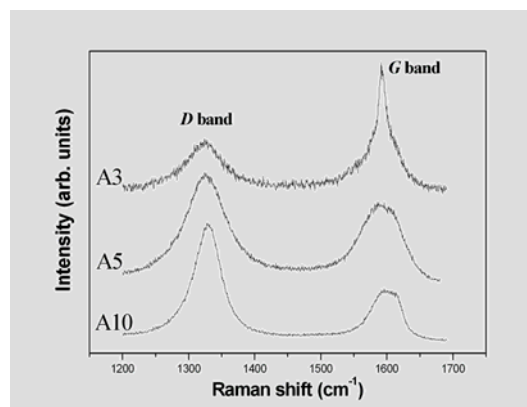


圖 3 在未使用緩衝層下針對觸媒層厚度為：10nm，5nm，以及 3nm(對應試片編號 A10，A5，以及 A3)成長碳奈米結構之拉曼散射圖譜。

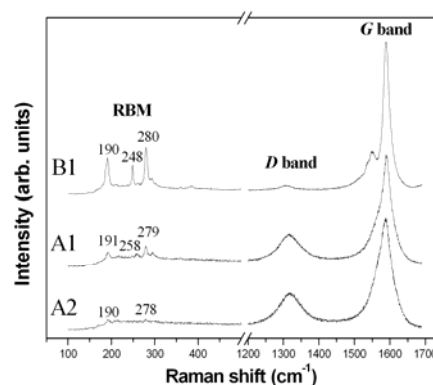


圖 4 針對觸媒層厚度為：1nm，2nm，以及 1nm(試片編號 B1，A2，以及 A1)成長碳奈米結構之拉曼散射圖譜，其中除 B1 外(10nm AlON)，另兩片未使用緩衝層。

4. 結論

本實驗中，藉由新型微波輔助化學氣相沉積法，藉由還原 PCoCrPt 氧化層中之 P_2O_5 以及 Pt 奈米粒子在高溫中音爆炸而形成更為細化之奈米顆粒，來成長單壁碳奈米管之製程參數對碳管旋度結構的影響，其中針對觸媒氧化層厚度以及 AlON 緩衝層對於碳管旋度之影響亦做一驗證。根據實驗結果，藉由使用 CoCrPt

觸媒氧化層厚度以及 AlON 緩衝層可成功的成長具有不同旋度值之高純度單壁碳奈米管。而形成單壁碳奈米管的主要製程參數在於使經前處理後之奈米觸媒顆粒細化且能在碳奈米管沉積之前能夠維持在小於一定程度之粒徑。經由本實驗，此參數可藉由將觸媒層度控制在 2nm 或以下，亦或使用緩衝層來防止經前處理之奈米觸媒顆粒在碳奈米管沉積之前，避免觸媒顆粒聚集以維持其顆粒尺寸的目的。同時，實驗結果亦發現，當觸媒層厚度由 2 奈米

減少至 1 奈米時，單壁碳奈米管之旋度值會由金屬性奈米管變為金屬性與半導體性混合之單壁碳奈米管，兩種不同電性之碳管可能成長自不同之觸媒材料，此部份將於後續實驗來驗證不同材料對於單壁碳奈米管之影響。雖然，使用緩衝層對於單壁碳奈米管之旋度值並無顯著的影響，卻可使得單壁碳奈米管之純度因而提高，此點可由 RBM 訊號之強度以及 I_G/I_D 之比值的提高而獲得驗證。

表 1 試片編號，沉積條件，奈米結構及其性質

試片編號 ^a	觸媒材料 ^b (厚度: nm)	緩衝層材料 ^c (厚度: nm)	ω_{RBM} ^d (cm^{-1})	d_t ^e (nm)	旋度值 ^f	備註
A1	CoCrPt (1)	None	190	1.30	(11,8)	Metallic SWNTs
			258	0.94	(10,3)	Semiconducting SWNTs
			279	0.87	(7,6)	Semiconducting SWNTs
A2	CoCrPt (2)	None	190	1.30	(11,8)	Metallic SWNTs
A3	CoCrPt (3)	None	None	None		MWNTs
A5	CoCrPt (5)	None	None	None		MWNTs
A10	CoCrPt (10)	None	None	None		MWNTs
B1	CoCrPt (1)	AlON (10)	190	1.30	(11,8)	Metallic SWNTs
			248	0.98	(9,5)	Semiconducting SWNTs
			280	0.87	(7,6)	Semiconducting SWNTs

^a 碳奈米管沉積條件： 600°C，微波功率 750 W， CH_4/H_2 流量比 = 5/40 sccm/sccm，24 Torr 以及沉積時間 6 分鐘。

^b 觸媒層沉積條件：物理性蒸鍍系統(PVD)，靶材材料 CoCrPt (Co: 57 wt %，Cr: 11 wt % 以及 Pt: 32 wt %)，使用 Ar/O_2 流量比 10/30 sccm/sccm 進行氧化；之後以氫電漿進行還原反應(600°C，微波功率 600 W，30 Torr，100 sccm H_2 ，反應時間 10 分鐘)。

^c 氧氮化鋁(AlON)緩衝層沉積條件: 直流反應濺鍍機，靶材材料：Al，氣體環境 $O_2/N_2/Ar$ 流量比=10/10/10 sccm/ sccm / sccm。

^d ω_{RBM} 為拉曼散射之徑向呼吸頻率值。

^e d_t 為碳奈米管之管徑。

^f (n, m) 為碳奈米管之旋度向量值，其公式為 $C_h = na_1 + ma_2$ 。

參考文獻

1. B. Mahar, C. Laslau, R. Yip, Y. Sun, IEEE Sens. J. 7 (2007) 266.
2. P.G. Collins, M.S. Arnold, P. Avouris, Science 292 (2001) 706.
3. A. Bachtold, P. Hadley, T. Nakanishi, C. Dekker, Science 294 (2001) 1317.
4. X. Liu, C. Lee, C. Zhou, Appl. Phys. Lett. 79 (2001) 3329.
5. B.J. Landi, R.P. Raffaele, S.L. Castro, S.G. Bailey, Prog. Photovolt. 13 (2005) 165.
6. H. Dai, Surf. Sci. 500 (2002) 218.
7. R. Krupke, F. Henrich, H. V. Lohneysen, M. M. Kappes, Science 301 (2003) 344.
8. M. J. O'Connell, E. E. Elibergen, S. K. Doorn, Nat. Mater. 4 (2005) 412.
9. R. Saito, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, Physical Properties of Carbon Nanotube, Imperial College Press, London, 2004.
10. M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, A. Jorio, Phys. Rep. 409 (2005) 47.
11. W. H. Wang, T. H. Hong, C. T. Kuo, Carbon 45 (2007) 97.
12. M.M. Shaijumon, N. Bejoy, S. Ramaprabhu, Appl. Surf. Sci. 242 (2005) 192.
13. A. Jorio, C. Fantini, M.A. Pimenta, R.B. Capaz, G.G. Samsonidze, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, J. Jiang, N. Kobayashi, A. Grüneis, R. Saito, Phys. Rev. B 71 (2005) 075401.
14. H. Son, Reina, G.G. Samsonidze, R. Saito, A. Jorio, M.S. Dresselhaus, J. Kong, Phys. Rev. B 74 (2006) 073406.
15. H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, I. Umezu, S. Suzuki, Y. Ohtsuka, Y. Achiba, Synth. Met. 103 (1999) 2555.