

第一章 前言

碳是自然界中非常獨特的元素之一，和碳有關的化合物已被鑑定出來的就有五十萬種以上，家庭燃燒的瓦斯、汽車使用的汽油、人們穿在身上的人造纖維、以及日常生活中俯拾可得的塑膠製品，都是以碳為主體的有機化合物。富勒烯(fullerene)、碳奈米管(carbon nanotube)、碳纖、石墨、竹碳以及鑽石，則都是碳元素形成的同素異形體。鑽石是碳以 sp^3 鍵結所構成具有接近等方向性的三維空間材料，形成自然界中硬度最高的材料；石墨是碳以 sp^2 鍵結形成六重對稱的層狀結構，具有高的非等向性；碳奈米管則被認為是由二維石墨層捲曲形成直徑在奈米尺度範圍之一維管狀碳材；富勒烯則是碳之六元環與五元環所形成的零維碳奈米結構材料，其中最具代表性者為 C_{60} ，它是由 20 個碳六元環與 12 個碳五元環所形成的碳奈米球。

奈米結構材料的定義是指特徵長度在 100 nm 以下，此特徵長度可以是粒子直徑、晶體尺寸或鍍膜厚度等，且具有與一般物質不一樣性質的材料，方稱為奈米結構材料。富勒烯、碳奈米管及碳奈米粒子(carbon nanoparticles)均屬於碳奈米結構材料，由於其表面之 π 電子具有快速運動能力，以及在奈米尺度下之量子效應，使得這些材料具有獨特及優異的物理及化學特性。以碳奈米管為例，在某一直徑及螺旋角(chiral angle)下會呈現金屬的特性，但在其他條件下則又會有半導體的特性出現。

碳奈米結構材料的應用範圍包括：電子、能源、化學、材料、機械...等，如奈米電子元件、場效發射顯示器、離子電池、儲氫材料、高功率電化學電容、金屬粒催化劑之支撐體、強化複合材料、磁性墨水 (magnetic ink)、奈米記憶體、超導材料、AFM 探針、奈米機械元件等，這些應用有些已經實驗證實，也有些仍在理論推導或概念階段。碳奈米管應用於

場效發射顯示器 (CNT-FED) 是目前被認為可能較快達到實用化的應用之一，早期的研究為了能達到大面積的需求，常以碳奈米管與銀膠調配成漿料，再以網印方式印製於玻璃基板，經燒結製成陰極場效電子發射陣列，但結果顯示其發光均勻性及壽命仍不夠理想，位元解析度也受網印製程精度限制而無法提昇。因此，以鍍膜配合微影製程(lithography)將觸媒製作於玻璃基板之線路上，再以低溫 CVD(chemical vapor deposition) in-situ 選擇性沉積碳奈米管，製成大面積之 CNT 場效發射陣列，成為目前發展的新趨勢。

奈米碳管的合成方法有許多種，如電弧放電法、雷射蒸發法及觸媒輔助化學氣相沉積法(如 thermal CVD, MPCVD, ECR-CVD)等，前兩種方法並無法 in-situ 選擇性沉積碳奈米管，只有觸媒輔助化學氣相沉積法可以達 in-situ 選擇性沉積碳奈米管的要求。但其中 thermal CVD 法的沉積溫度通常高於顯示器用玻璃基板 660 °C 的最高軟化溫度，因此並不適用。MPCVD 法以非平衡態電漿(non-equilibrium plasma)輔助沉積，雖可在低於玻璃軟化溫度下合成 CNT，但其合成面積則受限於電漿形成特性，並無法達到大面積的要求。電子迴旋共振化學氣相沉積法 (ECR-CVD) 也是藉助非平衡態電漿輔助沉積，因此可以低於玻璃軟化溫度下合成 CNT，且其電漿具有大面積及均勻性佳之優點，極適合於低溫選擇性沉積大面積的碳奈米管。

因此，本研究的第一個目的/步驟，是開發 ECR-CVD 合成包覆各種金屬之碳基奈米結構材料之製程技術，以及分析所合成之碳基奈米結構材料之性質。主要研究的製程參數包括：觸媒金屬材料成分、觸媒施加方法、沉積時間、基材偏壓、基材溫度、電漿氣體成分等控制因數。分析之結構與性質包括：沉積之碳奈米結構材料之形貌、尺寸、管數密度、鍵結結構、磁性、及場發射性質等。

本研究的第二個目的，是要瞭解高壓成長環境與低壓成長環境中，所形成之碳奈米結構材料的變化，以及氮在碳奈米結構材料成長過程所扮演的角色。這是因為在研究過程中發現，沉積製程之壓力範圍以及氮之添加，會影響觸媒之反應性及碳之擴散行為，使得在不同壓力範圍或氣氛中含氮與否，對於所合成之碳奈米結構材料之結構、方向性、尺寸等，將產生重大之改變。本研究所謂之高壓成長環境是相對於 ECR-CVD 之低成長壓力 ($10^{-4}\sim 10^{-3}$ Torr) 而言，因此選擇與 ECR-CVD 一樣以微波電漿輔助之 MPCVD 製程 (工作壓力 5~30 Torr) 來做比較，並且改變前處理及沉積氣氛中之氮含量，由觸媒顆粒之變化與合成物之結構與形貌之變化，來釐清沉積壓力與氮對碳奈米結構材料成長之影響。

本研究第三個目的，則是要瞭解碳奈米管之成長機制。由成長機制之瞭解，才能進一步控制合成物之結構與特性，最終達到實用化之目標。

