

## 第二章 文獻回顧

### 2.1 碳奈米結構材料之演進簡介

奈米 (nanometer) 是一種長度度量單位，是源自於拉丁文中「*Nano*」矮小的意思。一奈米等於十億分之一公尺 ( $10^{-9}$  m)，以大家比較熟悉的微米 (micrometer,  $10^{-6}$  m) 來說，一微米等於 1000 奈米。以科學研究的觀點，奈米結構材料這名詞背後所代表的意義，是象徵人類科學觀察檢測儀器技術的精進，以及科學研究的觀點由微米尺度進入更微細的奈米尺度的轉捩點。這樣的轉變不僅是尺度上的精細化，物質的特性尺度在奈米尺度下，也會展現全新而獨特的物理或化學特性，更重要的是奈米觀的興起，將人類的想像空間推到更深一層的境界，如 Fig 2.1 之左圖所示，一種由最底層之原子或分子建構而成(bottom up)之奈米材料製造理念 [Siegel-1999-p16]，正逐步孕育發酵中。

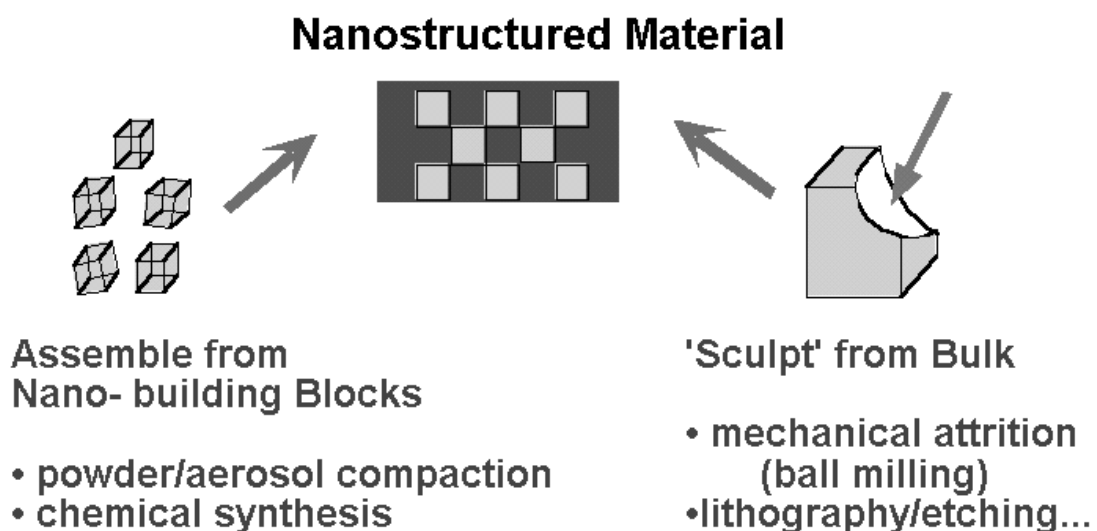


Fig.2-1. Schematic of variety of nanostructure synthesis and assembly approaches. [Siegel-1999-p16]

而這一轉變的開端可溯自 1985 年，由 H. W. Kroto, R. E. Smalley 及 R. F. Curl<sup>[Kroto-1985-162]</sup> 三人發現由碳原子之  $sp^2$  鍵結成球狀體新結構，稱之為 buckminster fullerence，或稱富勒烯(fullerence)。該材料迅速吸引物理、化學、材料學家等各領域的研究人員的重視和研究。首先是 Kroto 等人鑑定出  $C_{60}$  的立體結構出來，接著更發現可以大量合成  $C_{60}$  的方法<sup>[Kratschmer-1990-354]</sup>，使得 fullerence 各方面的性質可以得到更廣泛地研究。因而在相當短的期間內，由富勒烯結構衍生出其他新形態的碳基結構物(carbon-based structure)一一被發現，他們三位也因為共同發現  $C_{60}$  並確認與證實其結構，而獲得 1996 年度的化學諾貝爾獎。然而，真正觸發奈米科學研究熱潮者，當推 1991 年日本 NEC 研究員飯島博士(S. Iijima)<sup>[Iijima-1991-56]</sup>，他在以電弧放電蒸發法合成  $C_{60}$  的設備之陰極沉積物中，發現由石墨層捲曲而成，直徑數奈米至數十奈米的碳奈米管(CNT, carbon nanotube)。發現碳奈米管的重要性，不僅是它本身所表現出獨特的物理與化學特性，以及深具產業應用的潛力<sup>[Collins-2000-62]</sup>，同時，在量子物理學上更是碳元素的同素異形體家族由零維 ( $C_{60}$ ) → 一維 (碳奈米管) → 二維 (石墨) → 三維 (鑽石) 的完整呈現。碳奈米管的發現的啟發性意義，是改變了所有科學家與研究者的思維與研究方向，從原來僅止觀察模擬範疇的奈米結構材料研究，轉變成可以製造及掌控的奈米結構材料/分子機器的製造與分析。這道如同由掌控分子世界的黑箱底層所發出的曙光，徹底吸引全世界的目光，也造就近十幾年來仍持續發燒的研究熱潮！

Iijima 博士所發現的碳奈米管，直徑為 4~30 nm，由雙層至數十層同軸石墨管所構成，稱之為雙壁及多壁碳奈米管(DWNT and MWNT, double-walled and multi-walled carbon nanotube)。隨後 Iijima<sup>[Iijima-1993-603]</sup> 及 Bethune<sup>[Bethune-1993-605]</sup> 的研究群分別成功製造出單壁的碳奈米管

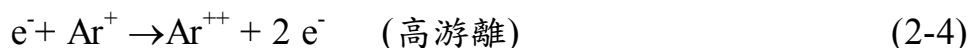
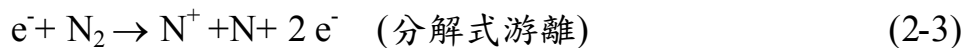
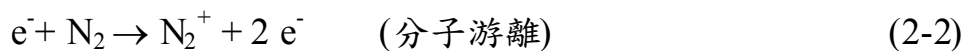
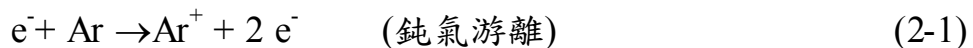
(SWNT, single-walled carbon nanotube)。由於單壁的碳奈米管表現出碳管最最終極的結構特徵及特殊的物性，因而也更引人注意。雖然，現今奈米結構材料的研究與應用，已擴展至奈米金屬、陶瓷、高分子及複合材料等領域，但是碳奈米材料的成長機制、純化方法、操控技術及分析應用各方面，仍有相當大的研究及進步空間，有待持續的努力精進。



## 2.2 電漿原理與特性

### 2.2.1 電漿形成原理與特性

電漿的定義是一團氣體原子或分子，其中包含自由電子、氣體離子、中性的氣體原子或分子、激態的原子和分子以及自由基所共存的一種狀態，且離子所帶之正電荷總數與電子所帶負電荷總數約略相等，使電漿團在正常情形下呈電中性。電漿態是人類繼物質的三態包括氣態、液態及固態後，所發現物質存在的另一狀態，稱為物質的第四態。電漿的產生是靠碰撞(collision)，電子在電場中加速獲得極高的動能，當碰撞到氣體分子或原子時，因為電子質量遠較氣體分子或原子小，所以碰撞造成的結果主要並非增加氣體分子或原子的動能，而是經由非彈性碰撞提高其位能。位能的提高將造成原子內電子的遷移，如果能量足夠使電子脫離原子/分子，即產生游離(ionization)反應，游離反應約可分為：鈍氣游離(noble gas ionization)、分子游離(molecular ionization)、分解式游離(dissociative ionization)以及高游離(higher ionization)等四種，四種反應舉例如下：



解離產生的兩個電子再經電場加速到足夠的動能，進行下一次的碰撞-解離，如此以等比級數增加，最後造成全面性的解離崩潰。一個帶電粒子

在電場作用下所獲得的動能與電場強度及碰撞的頻率有關：

帶電粒子獲得的動能 = 電場對粒子作功的累積

$$= F \times d (\text{作用力} \times \text{距離})$$

$$= q \cdot E \cdot l$$

其中 $q$  表粒子的帶電量； $E$ 表電場強度； $l$ 是粒子的平均自由徑（mean free path）。由於電子的帶電量 $q$ （約為 $-1.602176 \times 10^{-19}$  C）是固定的，所以要提高電子的動能要從增加電場強度或平均自由徑著手。Table 2-1所示為氣體壓力與平均自由徑及碰撞速率之關係，壓力降低可使平均自由徑增加及碰撞速率減少。因此，一般電漿是在高電壓和低氣體壓力的環境下操作。

Table 2-1 Some facts about residual air at 25°C in a typical vacuum used for film deposition. [Waser-2003-202]

$p$ , mbar	Mean free path, cm (between collisions)	Collisions / s (between molecules)	Molecules/(cm <sup>2</sup> s) (sticking surface)	Monolayer/s*
$10^0$	$6.8 \times 10^{-3}$	$6.7 \times 10^6$	$2.8 \times 10^{20}$	$3.3 \times 10^5$
$10^{-3}$	$6.8 \times 10^0$	$6.7 \times 10^3$	$2.8 \times 10^{17}$	$3.3 \times 10^2$
$10^{-6}$	$6.8 \times 10^3$	$6.7 \times 10^0$	$2.8 \times 10^{14}$	$3.3 \times 10^{-1}$
$10^{-9}$	$6.8 \times 10^6$	$6.7 \times 10^{-3}$	$2.8 \times 10^{11}$	$3.3 \times 10^{-4}$

\* Assuming the condensation coefficient is unity

當離子數目到達一定量後，與電子碰撞的機率增加，產生再結合

(recombination) 反應，當電子與正離子進行再結合反應形成單一質點，

在考慮能量及動量守恆的情況下，必須放出光子稱為輻射再結合

(radiative recombination)，例如下式：



若正離子與電子在真空腔壁或真空腔內的各種表面進行再結合反應，則因存在第三者 (third body) 以帶走多餘的再結合能量，因此無須放出光子，而且再結合反應也可生成原子，例如下式所示：

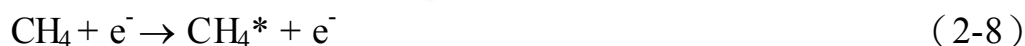


其它的反應還包括：

電子態激發 (excitation of electron state)，例如：



分子分解 (dissociation of molecules)，例如：



附著 (attachment)，例如：



分解式附著 (dissociative attachment)，例如：



在電漿中，電子-離子對產生的速率與消失的速率最後會相等，形成一種



動態平衡。在穩態的電漿中，電子-離子對濃度為一定值，這種穩定的電子-離子對數目(濃度)與原來氣體分子數目的比值定義為離子化程度 (degree of ionization)。不同放電方式及操作條件其離子化程度也不同，一般用在鍍膜的PECVD電漿源，工作壓力約2~10 Torr，其解離率小於1%；MPCVD工作壓力約10~100 Torr範圍，但微波電場可以提高其解離率至5%；ECR-CVD工作壓力在 $10^{-4}$ ~ $10^{-3}$  Torr之間，在如此低壓下，粒子碰撞的速率低到無法維持電漿的產生，因此必須藉助外加磁場，使電子產生螺旋運動來增加其活動路徑長度，使電子獲得足夠的電場加速能量，及與原子或分子碰撞的機率，被解離的分子或原子在如此低壓下平均自由徑很長，在碰撞到基材或腔壁前，幾乎不會與其他粒子發生碰撞，因此可以達到30%~100%的解離率。

## 2.2.2 電漿輔助沉積的重要參數

上面所探討的反應是發生在接近電中性的電漿體中，利用施加直流 (dc)、交流(rf) 或微波 (microwave) 電場加速電子，藉由電子-分子碰撞反應，產生高反應性的氣體離子、電子、自由基 (free radicals) 及激態的原子或分子物種 (species ) 作為薄膜沉積物的來源。同時，在電漿與基材/腔壁之間的一個很小距離的屏蔽場 (sheath field) 對薄膜沉積過程具有非常重要的影響，因此其原理及重要參數有必要加以提出，但詳細推導過程則可參考相關文獻<sup>[Sturrock-1994-6][Smith-1999-453]</sup>。首先介紹的是德拜長度 (Debye length) 或稱德拜屏蔽距離 (Debye shielding distance)，定義為使電漿體中兩帶電粒子之間的電相互作用被消除，所必須分開的最小距離，以物理量來解釋則為離子電位降至  $1/e$  之距離稱之，以 $\lambda_D$  表示。亦即，一帶電粒子均被帶相反電荷的一些粒子包圍著，這些粒子形成了一個靜電屏蔽，在大於或等於 $\lambda_D$  處消除了該粒子的庫倫場。因此德拜長

度規範了形成電漿的容器內部空間尺度， $L$ ，必須大於 $\lambda_D$ （通常  $L \gg \lambda_D$ ）。其關係式經 Chapman 推導出如下式<sup>[Sturrock-1994-6]</sup>：

$$\lambda_D(\text{cm}) = 0.1 \left[ \frac{\epsilon_0 \tilde{T}_e}{n_e q_e} \right]^{1/2} = 743 \sqrt{\tilde{T}_e / n_e} \quad (2-12)$$

其中  $\epsilon_0 =$  真空中的介電常數  $= 8.84 \times 10^{-12}$  F/m

$\tilde{T}_e =$  電子溫度，eV

$n_e =$  電漿密度， $\text{e/cm}^3$

$q_e =$  電子的電荷  $= 1.60 \times 10^{-19}$  C

一般電漿之  $n_e = 1 \times 10^{10}$   $\text{e/cm}^3$  及  $\tilde{T}_e = 3$  eV，因此  $\lambda_D = 0.013$  cm

另一個與電漿中之離子與電子之間的吸引力相關的參數，為電漿頻率（plasma frequency）， $\omega_p$  ( $\text{s}^{-1}$ )，它與電子移動 $\lambda_D$ 距離的速率有關：

$$\omega_p = \frac{\bar{v}_e}{\lambda_D} = 10 \left[ \frac{n_e q_e^2}{\epsilon_e m_e} \right]^{1/2} = 56,400 \sqrt{n_e} \quad (2-13)$$

其中  $\bar{v}_e =$  電子在振盪方向的平均速度

$m_e =$  電子質量  $= 9.10939 \times 10^{-31}$  kg

因此電漿頻率， $\omega_p$ ，僅與電漿密度有關。當一般電漿的密度( $n_e$ )為  $1 \times 10^{10}$   $\text{e/cm}^3$  時， $\omega_p = 5.6 \times 10^9$   $\text{s}^{-1}$ ，除以  $2\pi$  等於，897 MHz 或 0.9 GHz。

在電漿體接近容器表面之附近區域，電漿向外擴散至容器表面，由於電子的擴散速率快於離子，因此會先到達容器表面（包括真空腔壁，電極，



基板等) 導致電荷累積, 產生雙極擴散 (ambipolar diffusion) 電場, 使電子擴散減慢, 離子擴散加快, 形成雙極擴散。當雙極擴散達到穩態時, 電子與離子的擴散速率會相等, 此時的擴散速率稱為雙極擴散速率 (ambipolar diffusion velocity),  $u_a$ 。由於沉積薄膜之電漿通常是在低壓 (離子平均自由徑  $l_i \gg \lambda_D$ ) 高電子溫度 ( $\tilde{T}_e \gg \tilde{T}_i$  離子溫度) 的區域, 在此條件下雙極擴散速率,  $u_a$ , 可表示如下:

$$u_a (\text{m/s}) \cong \left[ \frac{q_e \tilde{T}_e}{m_i} \right]^{1/2} \quad (2-14)$$

其中  $m_i$  為離子質量

電漿體為了維持其電中性和無場狀態, 在和相鄰的介質 (包括真空腔壁, 電極, 基板等) 之間的過渡區域, 形成一個鞘層 (sheath, 或稱 plasma sheath), 此鞘層的特點是厚度為幾個德拜長度 (Debye length), 電位變化很大及電子密度很低。如 Fig. 2-2 所示, 電漿體相對於容器表面 (圖中所示為接地電位) 具有正電位, 稱為電漿電位 (plasma potential),  $V_p$ 。圖中  $\Delta V_p = V_p - 0$ , 可以經由邊界條件進一步推導出輝光放電電漿一個很重要的特性, 即電漿體始終帶有比容器中最正的表面更正的電位 (*the plasma bulk is always more positive than the most positive of the containing surface*), 除了非常小的表面, 例如 a fine-wire Langmuir probe。當被鍍物的表面置於電漿中, 且無接地時 (electrically floating), 則會產生一浮動電位 (floating potential),  $V_f$ , 則在其間的鞘層壓降為:

$$V_f - V_p = \Delta V_f = -\tilde{T}_e \ln(m_i/2.3m_e) = -\tilde{T}_e (6.7 + \ln M_i) \quad (2-15)$$

其中  $M_i$  為離子的分子量 (the ion molecular weight)

例如 Ar ( $M_i = 40$ ),  $\Delta V_f = -10 \tilde{T}_e$ 。

$\Delta V_f, V_p$  的存在，表示在電漿中之表面至少有 10eV 左右之離子加速電位，若表面另外再施加負偏壓，則可以進一步提高離子的加速電位。至於鞘層寬度 (sheath width),  $b$ ，則與壓力、鞘層電壓、及離子電流密度有關，一般在數個  $\lambda_D$  左右，在離子化極限內  $b \propto 1/p$ ，意即在由碰撞反應支配電漿產生的範圍內，鞘層寬度會隨著壓力提高而減小。

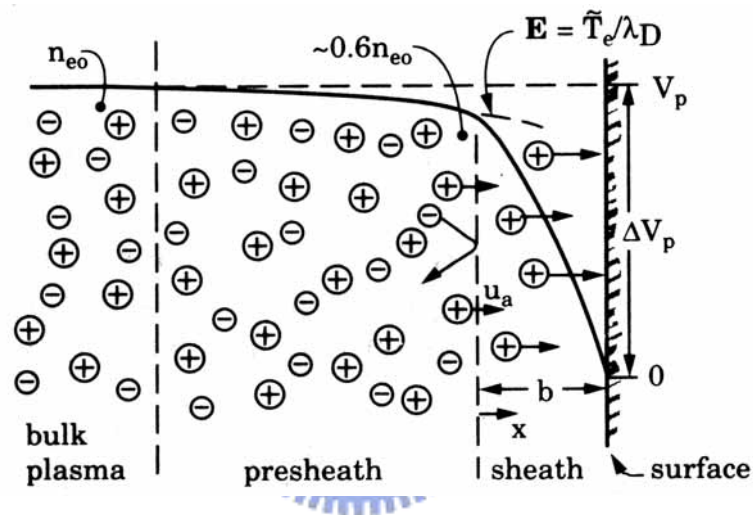


Fig. 2-2 Charge distribution and voltage profile near a surface abutting a glow-discharge plasma.  $\Delta V_p$  is the *minimum* (anode) sheath voltage drop. [Smith-1999-p466]

### 2.2.3 微波電漿之原理與特性

在這裡討論的電漿是利用放電現象所產生的低溫電漿，其電子、離子及中性粒子溫度並不相同，其電子溫度可達 10000K 以上，而離子及中性粒子溫度則小於 500K，因此低溫電漿是一種非平衡態電漿 (non-equilibrium plasma)。相對地，在傳統的熱電漿裡，所有的電子、離子及中性粒子都擁有一樣的高溫，而形成一種熱平衡狀態 (thermal

equilibrium)。因此，低溫電漿輔助沉積的最大優點，是基材可以在較低溫下成膜。微波電漿與 dc 或 rf 等低溫電漿源比較，則又具有不需電極 (electrode-less) 的另一優點，因此不會有電極濺射污染的問題。

微波電漿系統一般使用 2.45GHz (波長約 12 cm)微波來激發氣體分子，其原理可由微波電場作用在真空中的自由電子來說明，如 Fig. 2-3(a) 所示為微波電場之振盪波  $E = E_0 \cos(\omega_0 t)$ ，Fig. 2-3(b) 為自由電子受到微波電場作用力，速度隨時間變化之曲線  $v_e(t)$ ，圖中顯示  $v_e$  與  $E$  成  $90^\circ$  相位差，但並無淨能量的增加 (電子) 或功率損耗 (微波)。然而，當氣體分子存在微波電場中時，電子與分子發生碰撞而改變其運動方向，有些電子則發生相位改變，而得以被微波電場進一步加速。如此使電子能量分佈持續向上擴張，直到有些電子達到離子化的能量。這種功率耦合 (power coupling) 機制在  $\omega_0$  與  $v_e$  相等時會有最高的效率。MPCVD 即是運用這種原理來產生電漿。

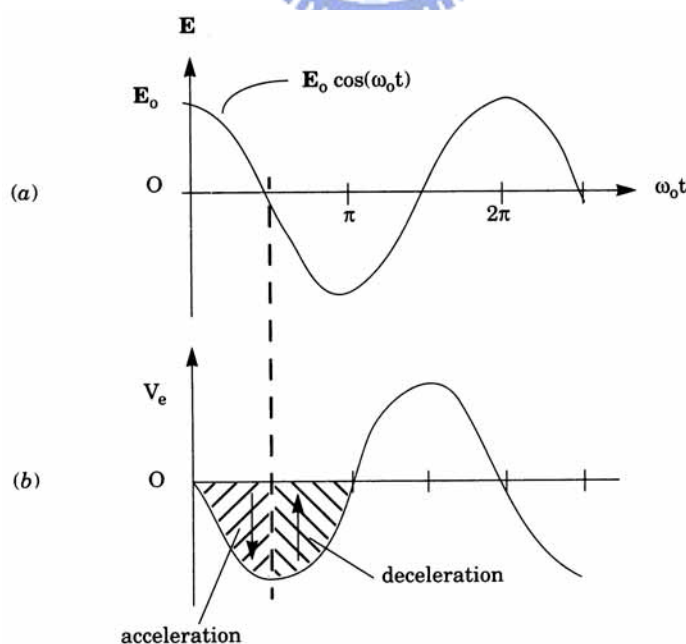


Fig. 2-3 Response of a free electron's velocity in vacuum (b) to the oscillating electric field of a microwave (a), showing the  $90^\circ$  ( $\pi/2$ ) phase shift. [Smith-1999-508]

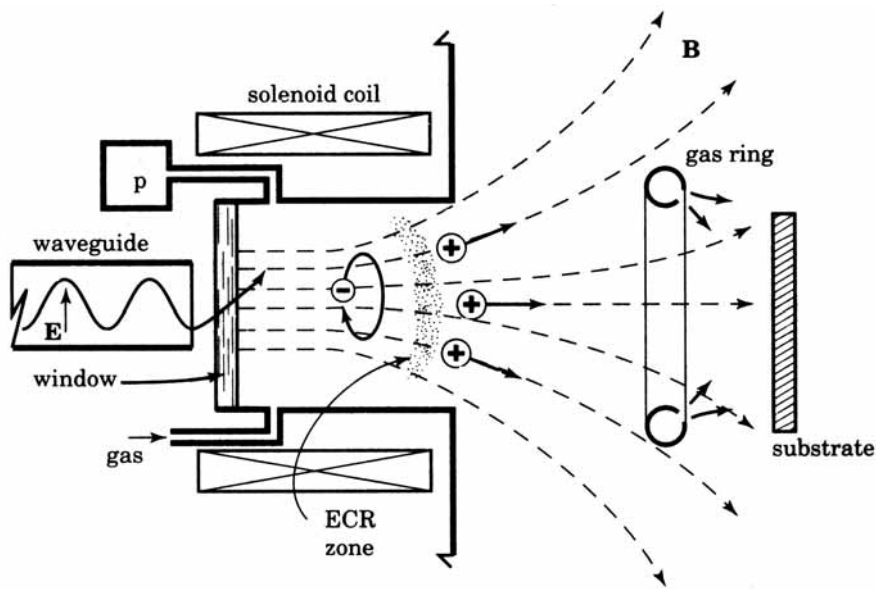


Fig. 2-4 Mirror-field ECR plasma source driven by a waveguide and configured for downstream film deposition. [Smith-1999-508]

當一個足夠強度的磁場， $\mathbf{B}$ ，建立在平行於微波束的方向，亦即垂直於微波電場  $\mathbf{E}$  時，則不需使用碰撞改變電子相位的機制。如 Fig. 2-4 所示微波束在加於腔體外圍之電磁線圈之磁場  $\mathbf{B}$  作用下，通過由硼玻璃、石英、氧化鋁 (sapphire) 或陶瓷製成之介電質窗，進入電漿反應腔體，電子沿著垂直  $\mathbf{B} \times \mathbf{E}$  的方向加速，並在垂直於磁場  $\mathbf{B}$  的平面以式 (2-16) 所示之迴旋半徑 (cyclotron radius)， $r_c$ ，做迴旋運動，則：

$$r_c = m_e v_{\perp} / q_e |\mathbf{B}| \quad (2-16)$$

其中  $r_c$  為電子在磁場中迴旋運動的軌跡半徑，稱為“cyclotron”或“Larmor”半徑，

$v_{\perp}$  為電子運動速度  $\mathbf{v}$  在垂直於磁場  $\mathbf{B}$  方向之分量

當微波的角頻率 (angular frequency)， $\omega_0$ ，與電子運動軌跡 (orbit) 的角

頻率， $v_{\perp}/r_c$ ，相同時，則電子將與電場 $+E_0$ 及 $-E_0$ 同相 (in phase)，此現象即為電子迴旋共振 (electron cyclotron resonance, ECR)，將此條件帶入式 (2-16) 得：

$$|\mathbf{B}| = \omega_0 m_e / q_e = 2\pi\nu_0 m_e / q_e = 3.58 \times 10^{-11} \nu_0 \quad (2-17)$$

其中  $\nu_0$  為電漿驅動頻率 (plasma drive frequency)，當  $\nu_0 = 2.45\text{GHz}$  時， $|\mathbf{B}| = 0.0875\text{T}$  (875 Gauss)。

在壓力夠低的情況下，電子繼續向外迴旋運動，其能量及迴旋半徑也持續增大，直到與氣體分子或腔壁碰撞為止。只要發生離子化碰撞 (ionizing collision) 的數量可以平衡擴散出電漿的電子損失量，即可以維持穩定的電漿，在 ECR 之環境下，電子的橫向擴散 (lateral diffusion) 被磁場  $\mathbf{B}$  抑制，大部分的電子損失是在垂直磁場的端面上 ( $\perp\mathbf{B}$ )，因此 ECR 電漿的低壓限 (low-pressure limit) 在  $10^{-2} \sim 10^{-3}\text{ Pa}$  ( $10^{-4} \sim 10^{-3}\text{ Torr}$ )。當壓力太高時，每個電子軌跡上會發生許多碰撞，則共振現象消失，磁場的影響也變小。扼要言之，ECR 電漿的特點可歸納如下：(1) 工作壓力低，(2) 離子能量低，(3) 電漿密度 ( $n_e > 10^{12}/\text{cm}^3$ ) 及解離率高，(4) 操作控制性高等。



## 2.3 碳奈米管合成方法

自從 1991 年 Iijima 發現碳奈米管，許多碳奈米管的理論計算、結構分析以及應用科學的研究，已經相當完備。但是至今還沒有一個稱得上產業化的商品，其最大問題的根源，仍在於目前還沒有方法可以大量且可控制碳奈米管之結構及性質的生產方法，因此，對於碳奈米結構材料的合成方法與成長機制的深入研究，仍是目前最迫切的議題！本節歸納了近十幾年來所發展之碳奈米管主要合成方法，若以合成溫度及碳源形式可以粗分為高溫固態碳源合成法及低溫碳氫氣體合成法兩大類。高溫固態碳源合成法包括：電弧放電法、電弧電漿噴射法、雷射蒸發法及太陽能蒸發法，皆屬於高溫的熱電漿合成法，由於碳之沸點為  $3825^{\circ}\text{C}$ （熔點為  $3550^{\circ}\text{C}$ ），使碳蒸發之局部溫度可能更高，因此所合成之碳奈米管（SWNTs / MWNTs）石墨化程度很高，管壁缺陷較少，若能進一步控制其管徑、旋度（chirality）與電性，可望應用於奈米電子元件。低溫碳氫氣體合成法又可分為熱催化法如：Flame synthesis，Thermal CVD，及電漿輔助催化法如：MPCVD，ECR-CVD，PECVD 兩大類。以下即針對幾種常被採用的方法，簡介其原理及其特性。

### 2.3.1 電弧放電法（arc discharge synthesis）

電弧放電（arc discharge）法是 1991 年 Iijima<sup>[Iijima-1991-56]</sup>發現碳奈米管所用的方法，由於此法係利用電弧放電產生的高溫將石墨電極蒸發，因此有些研究者稱之為電弧蒸發（arc evaporation）法。Fig 2-5 為其裝置示意圖<sup>[Saito-1996-3026] [Harris-1999-p16]</sup>，典型操作條件為：壓力在 100~500 torr 的氦（He）氣氛，陰極及陽極間通 20-25 V 直流電壓，電流為 50-120 A。當兩石墨電極非常靠近，電弧電漿便產生而使得陽極石墨棒被解離蒸



發，碳質產物會沉積在陰極及腔體上，這些碳質產物成份含有大量非晶質碳、碳粒、fullerenes 及碳奈米管，電弧放電法在兩電極間之電漿區溫度可達 4000 K，足以使石墨昇華<sup>[Journet-1999-2488]</sup>，合成石墨化結構完美之碳奈米管。Iijima 初期使用純石墨棒電極，僅能合成雙壁及多壁碳奈米管。

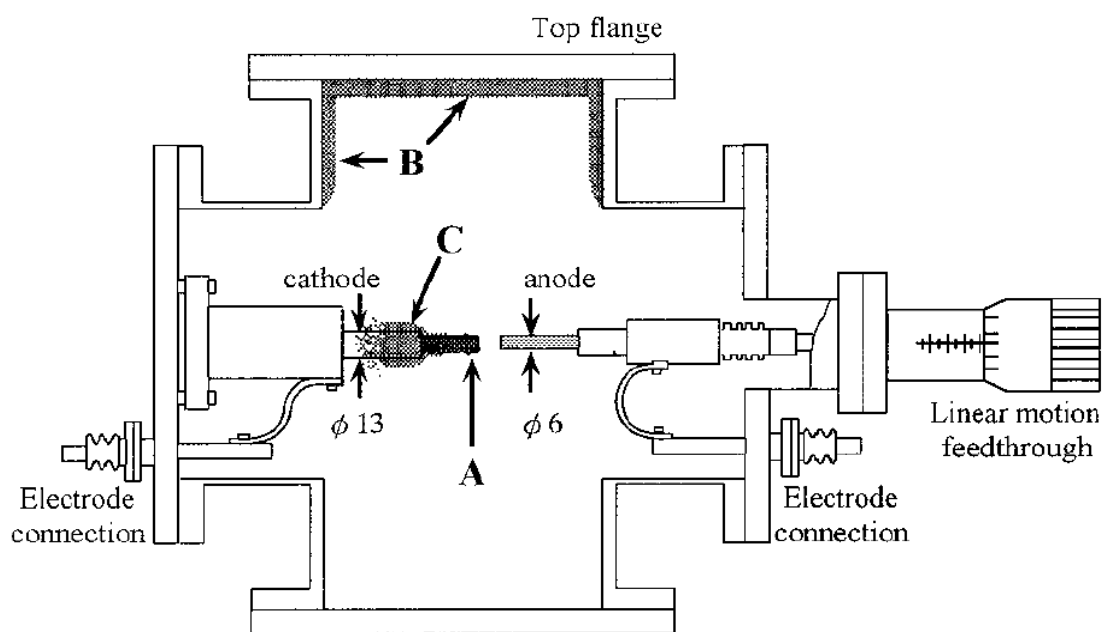


Fig.2-5 Schematic drawing of the arc evaporator used for producing fullerene and carbon nanotubes. A slaglike hard deposit (A) grown on the end of the cathode, soot (B) deposited on the walls of the evaporator, and soot (C) grown on surfaces of the cathode.  
[Saito-1996-3026] [Harris-1999-p16]

1993 年 Iijima<sup>[Iijima-1993-603]</sup> 及 Bethune<sup>[Bethune-1993-605]</sup> 用純石墨作為陽極，但在陰極加入少量 Fe, Co 或 Ni 等過渡金屬觸媒，成功合成單壁碳奈米管，但是產率低，僅 1~4%。為了提高碳奈米管的產率，後續研究改進方向包括<sup>[Journet-1999-2488] [Shi-1999-1449] [Zhao-1999-934] [Ando-2000-847] [Hutchison-2001-761] [Ando-2002-1926] [Park-2002-245] [Wang-2002-2089]</sup>：一、電極位置由步進馬達驅動，利用電極電壓回饋控制電極間距，使維持固定的電極壓降（如 35V dc），達

到電漿溫度穩定效果。二、在石墨電極中混和 4 at% Ni 及 1 at% Y 金屬觸媒，也可以提高碳奈米管產率達 40%~70%。三、將 He 氣氛改成 H<sub>2</sub> 或 Ar +H<sub>2</sub> 混合氣氛，也可以減少非晶值碳奈米顆粒的數量，提高碳奈米管的純度。另一種非傳統電弧放電裝置如 Fig. 2-6 所示<sup>[Bae-2002-2905]</sup>之電漿迴轉電極法 (PREP, plasma rotating electrode process), 在放電過程陽極以 5000~10000 RPM 之速度旋轉，可以使電漿更穩定且離心力增加氣體流速，可以促進單壁碳奈米管的成核及成長，藉由電極轉速的改變可以控制碳管直徑，且轉速越高，碳管的產率也增加。

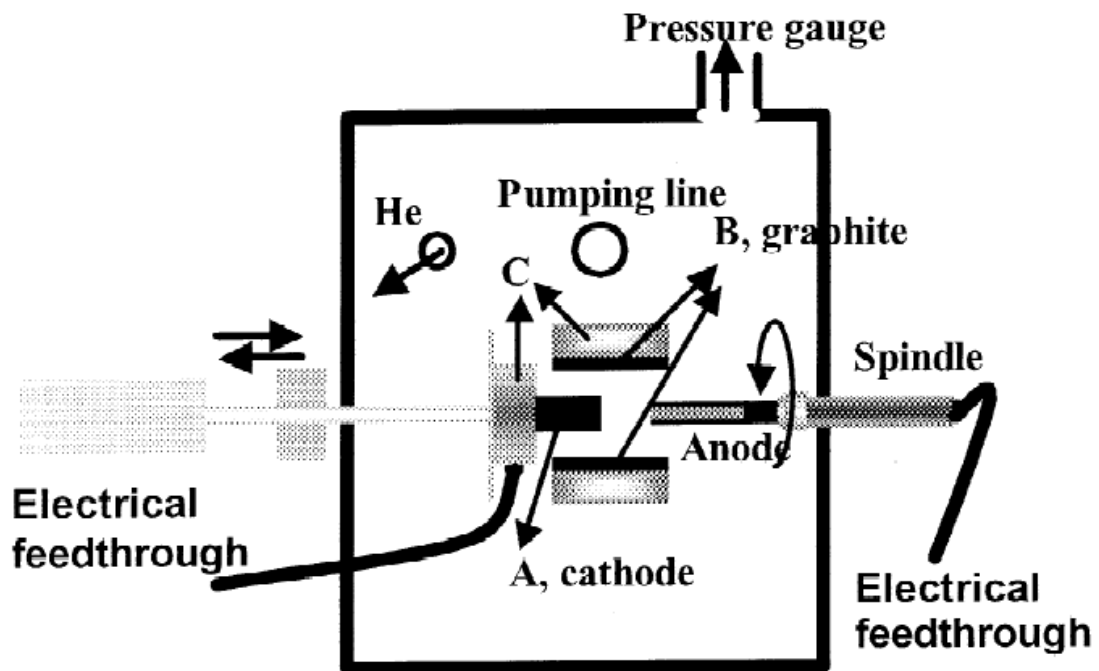


Fig. 2-6 Schematic view of the plasma rotating electrode process (PREP) used for the synthesis of single-walled carbon nanotubes. Soot grown around the cathode surfaces (indicated by arrow A), and those on the substrate (arrow B) and the holder (arrow C) were collected separately.<sup>[Bae-2002-2905]</sup>

此外，Zhu<sup>[Zhu-2002-664]</sup>的研究裝置如 Fig. 2-7，則是將電弧放電電極浸

於純水或含  $\text{CoSO}_4$ ,  $\text{NiSO}_4$  或  $\text{FeSO}_4$  水溶液中，可以不需昂貴的真空設備及氣體，只需簡單的水槽即可製得多壁碳奈米管。

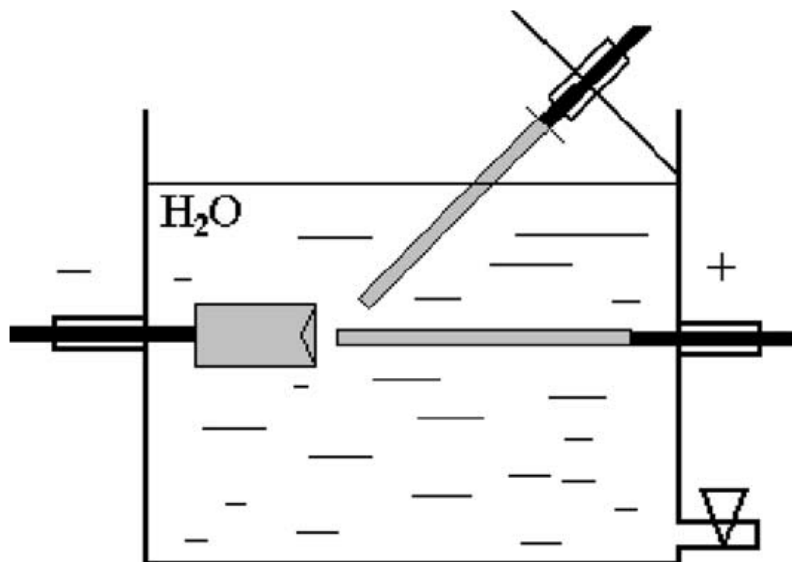


Fig. 2-7 Schematic of water electric-arc technique reaction chamber for nanotube synthesis. [Zhu-2002-664]

### 2.3.2 電弧電漿噴射法(arc plasma jet synthesis)

電弧電漿噴射法 (APJ, arc plasma jet) [Ando-2000-580][Ando-2001-1185] 是改良自傳統電弧放電法，將原本相對成直線的陰極和陽極，改成呈  $30^\circ$  夾角，如 Fig. 2-8 所示，陽極採用摻雜 Ni 4%–Y 1% 石墨棒，陰極為純石墨製成，在 400–700 Torr 之 He 氣氛下，通直流電壓使電弧電流維持在 50–100 A。可產製如棉花狀聚集的單壁碳奈米管，直徑在 1.28~1.52 nm，且產率比傳統電弧放電法高。

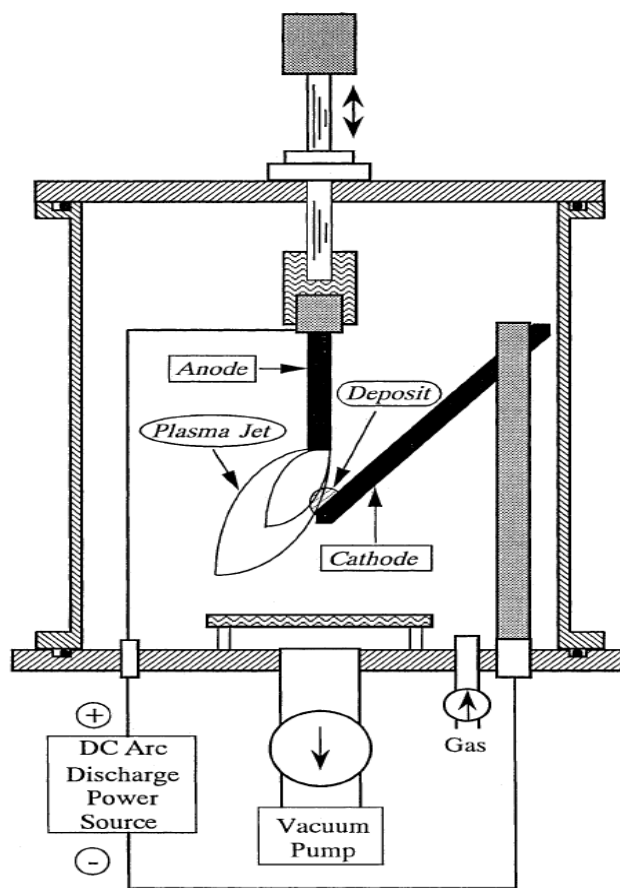


Fig. 2-8 A schematic diagram of the DC arc plasma jet (APJ) apparatus.

[Ando-2000-580]

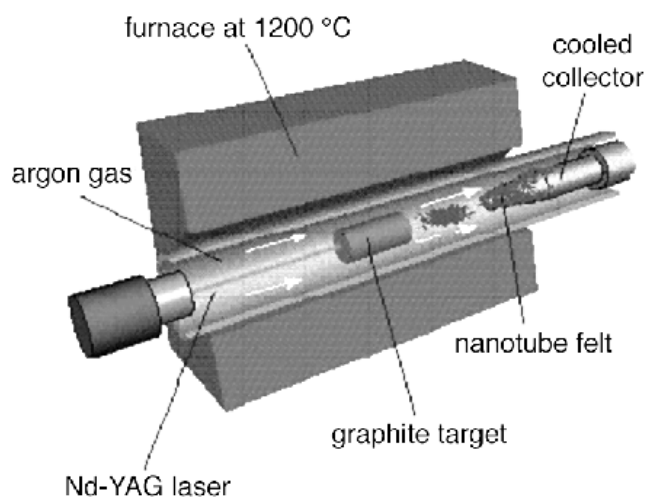


Fig. 2-9 Schematics of a laser ablation set-up. [www.ipn2.]

### 2.3.3 雷射剝法(laser ablation)

雷射剝法 (laser ablation) 或稱雷射蒸發 (laser evaporation) 法是以脈沖式 Nd:YAG 雷射<sup>[Guo-1995-49][Qin-1997-65][Rinzler-1998-29][Puzosky-2000-153][Sen-2000-467][Yudasaka-2000-549]</sup>或連續式 CO<sub>2</sub> 雷射<sup>[Gamaly-2000-161][Zhang-2001-2007][Zhang-2003-224]</sup>照射含碳元素之固體靶使其蒸發，再通入 Ar, He, N<sub>2</sub> 作為輸送氣體，將蒸發物沉積在水冷銅指(copper finger)或銅線上，以成長碳奈米管。如 Fig 2-9 所示，石英反應管需置於 1200°C 之加熱爐中，據研究顯示加熱爐溫度，雷射功率，輸送氣體種類與流率及石墨靶材中添加的觸媒金屬，均為影響單壁碳奈米管的直徑與產率的重要控制因素。Guo<sup>[Guo-1995-49]</sup>之研究結果顯示以 Co/Ni, Co/Pt 等雙金屬觸媒合成單壁碳奈米管，可較單獨使用 Ni, Co, Pt 觸媒高出 10~100 倍之產率。此法可得到 60~90 vol% 的單壁碳奈米管產率<sup>[Rinzler-1998-29]</sup>較電弧放電法高。生產的碳奈米管管徑約 1~數 nm 之間，且會聚集成一束如繩索(ropes)的現象。此製程的缺點是設備費用及操作難度較高。

### 2.3.4 太陽能蒸發法(solar energy evaporation)

太陽能蒸發法<sup>[Journet-1999-2488][Alvarez-2001-7][Guillard-2002-22][Laplaze-2002-1621]</sup>與電弧放電法及雷射蒸發法同屬於高溫蒸發-凝結 (evaporation-condensation) 製程，雖然使用此法研究者不多，但常在成長機制探討中，與其他兩種方法相提並論，因此簡要說明如下。它的原理與雷射蒸發法類似，但以高度聚焦的太陽光束取代雷射光，Fig. 2-10 為 2 KW 太陽能反應器之示意圖，聚焦的太陽光加熱坩堝中之石墨與觸媒金屬 (Y, La, Ni, Co, S...) 之混合物粉末 (Fig.2-10(a)所示)，溫度在 2900k~3700k 之間，被蒸發的

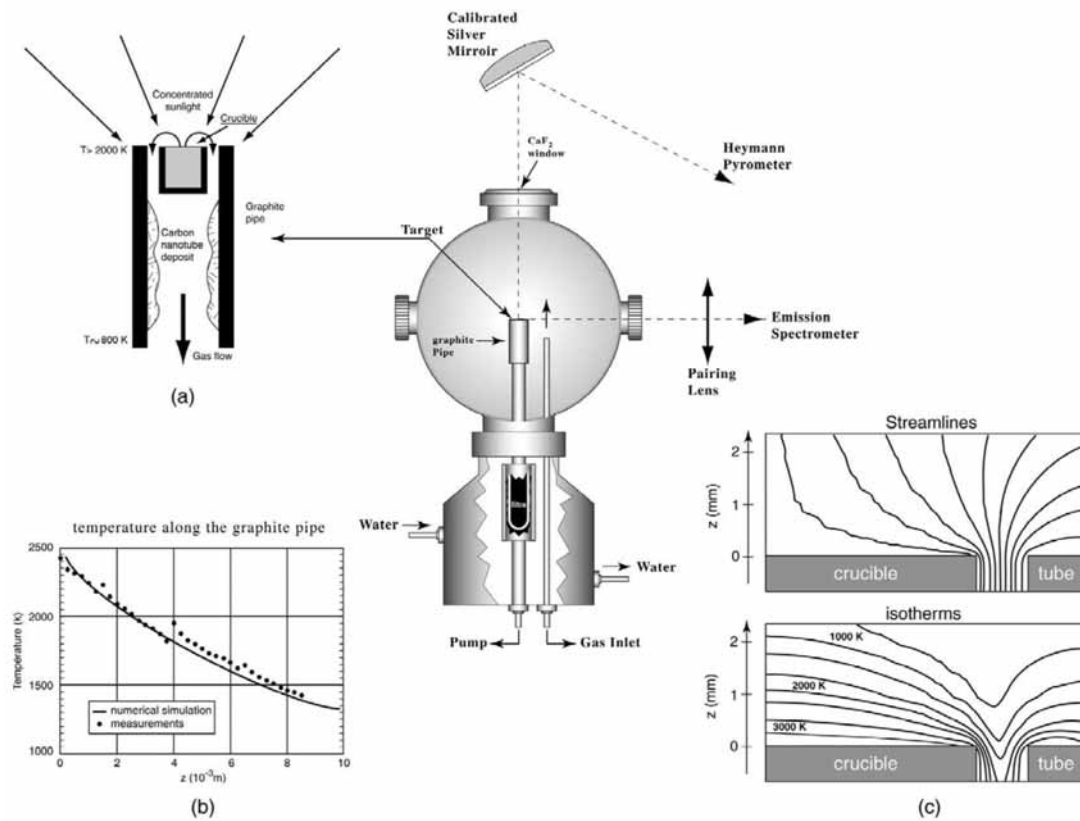


Fig. 2-10 Solar reactor working at the 2-kW solar furnace. Inset (a), details of the target and condensing zone for nanotubes. Inset (b), experimental (...) and calculated (- - -) temperature along the graphite pipe. Inset (c), stream lines and temperature of gas around the target. [Laplaze-2002-1621]

石墨與觸媒金屬，隨輸送氣體 (carrier gas) 帶至坩堝周圍之石墨管，在管壁上冷卻沉積單壁碳奈米管。一般添加在石墨粉中的金屬觸媒約在 1 ~ 2 at%；輸送氣體為氫氣或氮氣；太陽能通量密度 (flux density) 可達  $1600 \text{ W/cm}^2$ ；工作壓力根據 Journet [Journet-1999-2488] 的研究顯示：壓力低於 120 mbar (90 Torr) 時無 CNT 生成；在 250 mbar (190 Torr) 時有 MWNTs 及少許的 SWNTs 產生；壓力在 400 ~ 600 mbar (300 ~ 450 Torr) 時，幾乎為成束 (bundles) 的 SWNTs。Alvarez [Alvarez-2001-7] 比較雷射蒸發法之 fullerene 與 SWNTs 之產率分別為 40% 及 70%，電弧放電法及太陽能蒸發法兩者之產率則大致相同，為 fullerene 10% 與 SWNTs 40 ~ 50%。Table 2-2 列出三種方法生產 SWNTs 的典型條件與蒸發率 (g/h) [Guillard-2002-22]，雖然電



**Table 2-2** Typical process data of high temperature SWNTs synthesis methods. [Guillard-2002-22]

Process	Electric Arc	Pulsed Nd:YAG laser	Continuous CO <sub>2</sub> laser	Solar Energy
Gas Pressure* (hPa)	Ar, He 66	Ar, He 50	Ar, He, Ne 40–50	Ar, He 40–60
Flow rate (l.mn <sup>-1</sup> )	No	0.1	1	0.03–0.3
Power (kW)	2–4	(500 mJ)	0.25	1–2
Flux Density (MW/m <sup>2</sup> )	—	10 <sup>6</sup> –10 <sup>7</sup>	120	9–17
Vaporization rate (g/h)	≈10	0.03–0.05	≈0.1	0.2–4
Ref.	[8]	[9]	[10]	[11]

\*Best results



弧放電法有很高的蒸發率 (~10 g/h)，以及雷射蒸發法有很高的 SWNTs 產率，但兩者欲放大至量產規模均有困難，太陽能法則被認為具有雷射法易於控制成長條件的優點，及足夠的蒸發率，最有可能放大量產。

### 2.3.5 燃燒燄合成法(flame synthesis)

燃燒燄合成法 (flame synthesis) [Diener-2000-9615] [Wal-2000-7209] [Yuan-2003-1889] [Height-2004-2295] [Pan-2004-461] 被廣泛應用於 fullerenes 的合成。由於電弧放電法、雷射剝削法及化學氣相沉積法雖然可以合成單壁碳奈米管，但是受限於批次生產且產率低，無法量產供應如儲能電池等需使用大量碳管之場合。燃燒燄合成法具有工業化連續生產之潛力，而且也已證明可以合成單壁及多壁碳奈米管，因此逐漸受到重視。Fig 2-11 所示即原以苯 (benzene, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) 為燃料，用於合成 fullerenes 的燃燒燄合成裝置，將燃

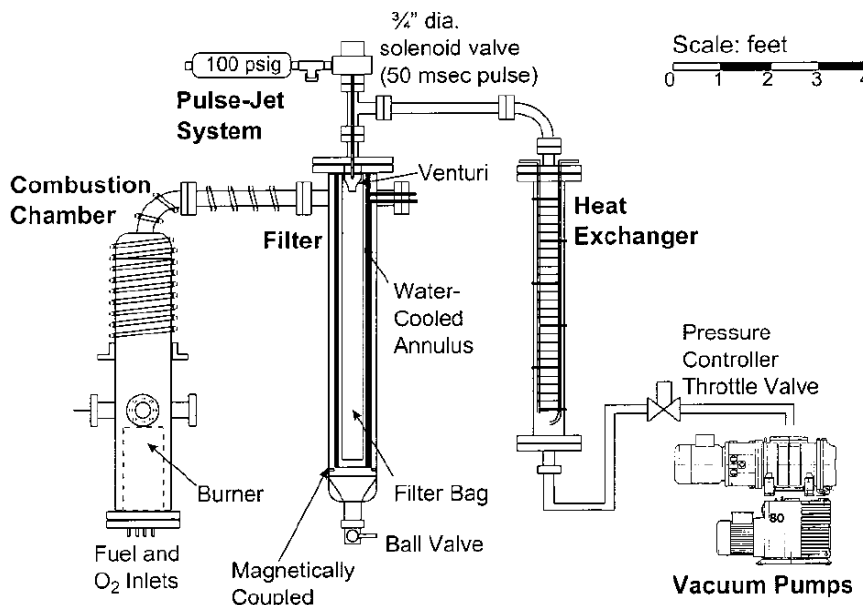


Fig. 2-11 TDA Research's reduced-pressure combustion materials synthesis apparatus, capable of 100 mL/min benzene flow under fullerene-forming conditions. [Diener-2000-9615]

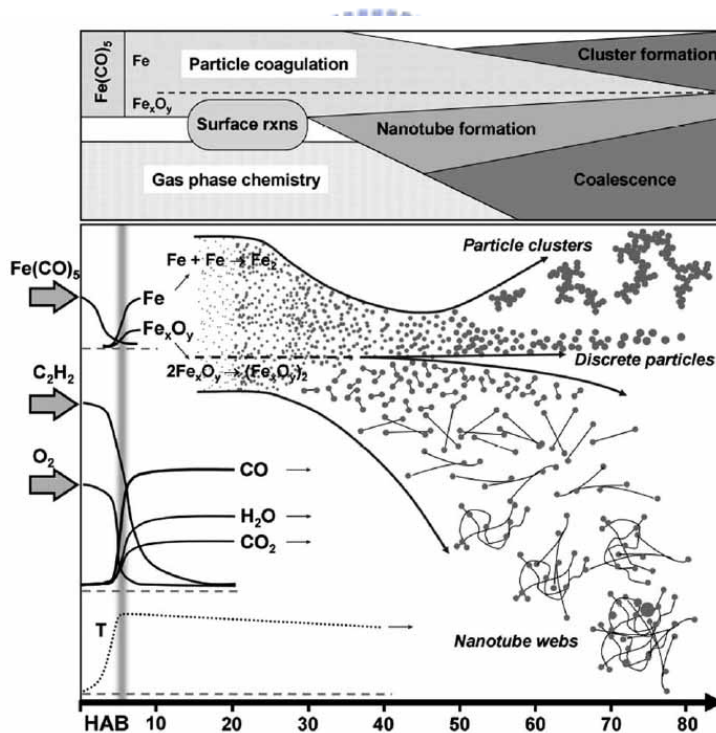




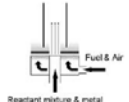
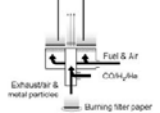





Fig. 2-12 Schematic interpretation of various processes present at various HAB in the flame. The upper box gives a sense of the main process 'zones' and their relative sequence in the flame. The vertical gray band at 5 mm HAB represents the luminous flame zone. [Height-2004-2295]

料改使用甲烷(methane, CH<sub>4</sub>)、乙炔(acetylene, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)、乙烯(ethylene, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)等，與助燃的氧氣及稀釋氣體如氬氣(Ar)或氮氣(N<sub>2</sub>)依比例混合通入燃燒器燃燒，觸媒金屬則以二茂鐵(ferrocene)、二茂鎳(nickelocene)等過渡金屬前驅物加熱昇華並以氬氣帶入燃燒器中，與燃料混合燃燒。在不完全燃燒的燻煙焰(soot flame)中，可得到單壁/多壁碳奈米管及金屬顆粒和 fullerenes 等產物。Table 2-3 為 Height<sup>[Height-2004-2295]</sup>所整理相關研究者所採用之燃燒器型式以及氣體組成，Fig 2-12 則為其實驗歸納在不同氣體組成以及在燃燒焰不同區域所形成之產物示意圖。

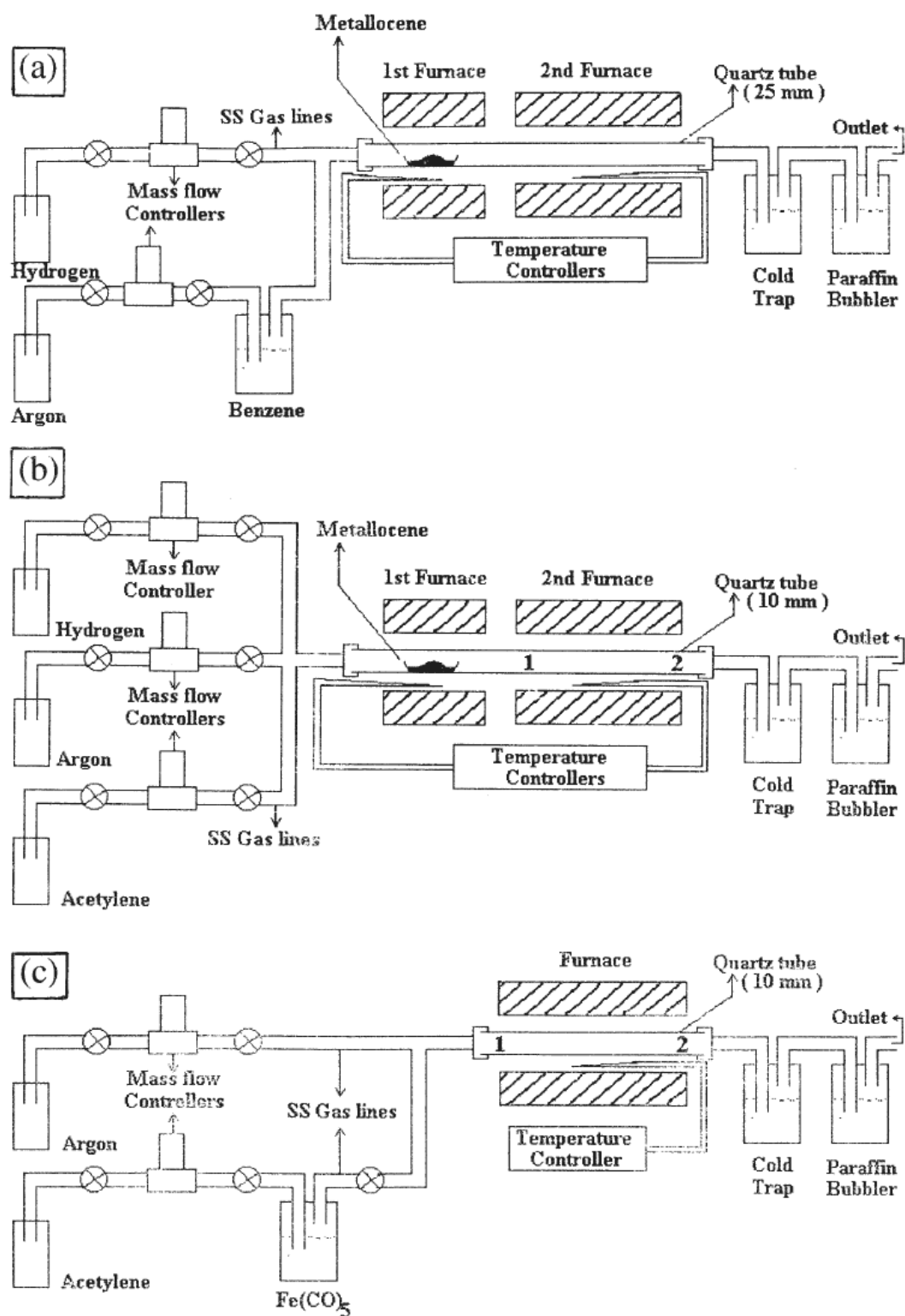
Table 2-3 Summary of nanotube specific flame configurations reported in the literature. <sup>[Height-2004-2295]</sup>



Author	Burner configuration	Flame type	Flow 1	Flow 2	Catalyst
Vander Wal et al. [17]		Diffusion	Fuel flow: 0.15 slm C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> or C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ; 1.75 slm N <sub>2</sub>	Oxygen flow: 0 to 11 slm air (exact flow not specified in paper)	Cobaltocene
Saito et al. [12,15,18,43]		Diffusion	Fuel flow: 0.93 slm CH <sub>4</sub> , or 0.27 slm C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	Oxygen flow: 74.2 slm	Ni-Cr-Fe wire substrate
Merchan-Merchan et al. [16]		Diffusion	Fuel flow: CH <sub>4</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (flow not stated)	Oxygen flow: O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> (Flow not stated)	None
Vander Wal et al. [26-30]		Pyrolysis 'flame' (with outer annular premix flame)	Reactant gas: CO/H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> CO/C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> + diluents	Annular flame: 11.0 slm air; 1.5 slm C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	Fe, Ni (evaporation [27]; colloidal [28]; metallocene [29]; nebulizer [26,30])
Vander Wal et al. [31]		1st stage diffusion flame 2nd stage premixed	Reactant gas: CO/H <sub>2</sub> /He (0.25 slm ea.) + exhaust gas & ambient air	Annular flame: 11.0 slm air; 1.5 slm C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	Fe (iron nitrate on filter paper)
Vander Wal et al. [32,33]		Premixed	Fuel flow: CH <sub>4</sub> ; C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ; C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ; C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> ; C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (flow varied to give various equiv ratios)	Oxygen flow: 1.5 slm Air	Cobalt on stainless steel mesh
Diener et al. [25]		Premixed	Fuel flow: ~3.75 slm C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> and C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	Oxygen flow: O <sub>2</sub> + Ar (Flow not stated)	Fe, Ni (from Ferrocene, Nickelocene vapor)
Height et al. (present study)		Premixed	Fuel flow: ~1.5 slm C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	Oxygen flow: ~1.9 slm O <sub>2</sub> + 15% Ar	Fe (from Fe(CO) <sub>5</sub> vapor)

### 2.3.6 催化熱分解法(thermal CVD)

催化熱分解法(catalytic pyrolysis)亦稱為熱化學氣相沉積法(thermal CVD) [Fonseca-1998-11] [Kong-1998-878] [Pan-1998-394-631] [Rao-1998-128] [Fan-1999-512] [Xie-1999-85] [Ago-2000-79] [Grobert-2000-175] [Lee-2000-277] [Grujicic-2002-247] [Sohn-2002-287] [Yoon-2002-109] [Orlanducci-2003-109] [Singh-2003-359] [Shin-2004-81] [Deck-2005-2608] [Liu-2005-2850] [Zhao-2006-159]，是將含碳氫反應氣體(hydrocarbons)如： $\text{CH}_4$ ， $\text{C}_2\text{H}_2$ ， $\text{C}_2\text{H}_4$ ， $\text{C}_6\text{H}_6$ 等與稀釋氣體如： $\text{Ar}$ ， $\text{N}_2$ ， $\text{H}_2$ ， $\text{NH}_3$ 等，通入加熱至 $600\sim 1100^\circ\text{C}$ 之反應爐管中，與管中的觸媒金屬反應，產生催化熱分解反應，分解產生的碳再經由觸媒金屬顆粒的吸附、擴散、析出過程形成碳奈米管。其中，觸媒金屬可以使用有金屬雙環戊二烯化合物(metallocene, 如：*ferrocene*, *cobaltocene*, *nickelocene*)，醯基鐵(iron carbonyl,  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ )等有機金屬化合物以噴霧(spray pyrolysis)或隨稀釋氣體帶入反應區；或以Sol-gel法、PVD法、spin coating法等將金屬觸媒施加於基板上，加熱反應沉積碳奈米管。Fig. 2-13 為典型之催化熱分解法裝置示意圖。催化熱分解法可以合成單壁及多壁碳奈米管、碳包覆金屬之金屬線或顆粒、方向性成長之碳奈米管、選擇性成長之碳奈米管陣列等多樣化產物，Table 2-4 及 Table 2-5 為 Rao<sup>[Rao-1998-128]</sup>以此法實驗歸納之奈米結構種類。除了觸媒型式與生成物種類多樣化的特點外，催化熱分解法還具有產率高，設備簡單等種種優點，因此為目前最被廣泛應用於奈米結構材料合成的方法。



**Fig. 2-13** Pyrolysis apparatus employed for the synthesis of carbon nanotubes by pyrolysis of mixtures of (a) metalloocene + benzene (b) metalloocene + acetylene and (c) Fe(CO)<sub>5</sub> + acetylene. [RAO-1998-128]

**Table 2-4** Nature of the carbon nanotubes obtained by the pyrolysis of acetylene along with different organometallic precursors<sup>[Rao-1998-128]</sup>

Organometallic precursor	Hydrocarbon source	Nature of carbon nanotubes	
		Inlet	Outlet
Ferrocene	Acetylene	Aligned MWNTs	Metal encapsulated graphite nanoparticles
Nickelocene	Acetylene	MWNTs	SWNTs
Cobaltocene	Acetylene	MWNTs	SWNTs
Ferrocene + Nickelocene	Acetylene	Aligned MWNTs	SWNTs
Ferrocene + Cobaltocene	Acetylene	Aligned MWNTs	SWNTs
Nickelocene + Cobaltocene	Acetylene	MWNTs	SWNTs
Fe(CO) <sub>5</sub>	Acetylene	MWNTs	SWNTs (bundles)

**Table 2-5** Nature of nanotubes and other products obtained by the pyrolysis of mixtures of organometallic precursors with hydrocarbons<sup>[Rao-1998-128]</sup>

Precursor	Hydrocarbon source	Nature of carbon nanotubes and other products
Ferrocene <sup>(a)</sup>	nil	Mostly metal-filled MWNTs
	acetylene	Inlet: aligned nanotube bundles (MWNTs) Outlet: metal encapsulated graphite nanoparticles
Nickelocene <sup>(a)</sup>	nil	Inlet: metal-filled MWNTs Outlet: metal encapsulated graphite nanoparticles
	acetylene	Inlet: MWNTs Outlet: SWNTs
Cobaltocene <sup>(a)</sup>	nil	Inlet: metal-filled MWNTs Outlet: metal encapsulated graphite nanoparticles
	acetylene	Inlet: MWNTs Outlet: SWNTs
Fe(CO) <sub>5</sub>	nil	metal encapsulated graphite nanoparticles
	carbon monoxide	Inlet: uniform sized (1 μm) spherical particles Outlet: nanosized spherical particles
	methane	Inlet: interconnected spherical particles Outlet: spherical particles
	acetylene	Inlet: MWNTs Outlet: SWNTs (bundles)
	benzene	Inlet: rod-like structures (metallic nanorods) Outlet: non-uniform sized particles

(a) with benzene, only MWNTs are obtained when the quartz pyrolysis tube was of 25 mm diameter.

Experiments were not carried out with the narrower quartz tube employed with acetylene.



### 2.3.7 電漿輔助化學氣相沉積法(PECVD)

電漿輔助化學氣相沉積法(plasma enhanced chemical vapor deposition), 簡稱 PECVD, 其原理是在兩平行之平板電極間, 施加直流(dc, direct current)<sup>[chhowalla-2001-5308][Guillom-2001-573][Merkulov-2001-2970][Wei-2001-1394][Ikuno-2002-341][Merkulov-2002-80-3-476][Teo-2002-2011]</sup> 或射頻 (rf, radio frequency, 實驗用頻率一般為 13.5 MHz)<sup>[Jung-2002-129][Kato-2003-422][Shiratori-2004-31]</sup> 電壓, 激發電極間之氣體產生輝光放電 (glory discharge) 形成電漿。有些研究者則在兩電極間增設鎢熱燈絲 (加熱至 1200~1500 °C)<sup>[Kim-2001-27][Cojocaru-2006-227]</sup> 或金屬網格 (metal grid)<sup>[Yoon-2002-344][Gohier-2006-242]</sup> 以輔助氣體分解或導引解離氣體之沉積, Fig. 2-14 為 Cojocaru 所使用之 HW dc PECVD 裝置示意圖。使用之反應氣體為 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, 稀釋氣體為 NH<sub>3</sub>、NH<sub>3</sub> 與 He 之混合氣、或 H<sub>2</sub>; 工作壓力約 2~5 Torr; 基材溫度 400~800 °C。所沉積之碳奈米管之直徑約 30~100 nm, 長度受沉積時間控制, 一般在 2~10 μm。在含 NH<sub>3</sub> 電漿下, 可以成長垂直基材表面具方向性之多壁碳奈米管 (MWNTs); 稀釋/蝕刻氣體為 H<sub>2</sub> 時, 則長出不規則捲曲之多壁碳奈米管<sup>[Jiang-2006-327]</sup>。顯見在 PECVD 系統中, N 在成長方向性碳奈米管仍扮演關鍵角色。2003 年 Kato<sup>[Kato-2003-422]</sup> 在 CH<sub>4</sub>:H<sub>2</sub> 的電漿下, 首次以 PECVD 合成單壁碳奈米管 (SWNTs), 結論是控制觸媒顆粒尺寸為其關鍵因素。Gohier<sup>[Gohier-2006-242]</sup> 在其實驗中亦發現在成長初期 (<15 min) 可以發現單壁碳奈米管, 但成長時間增加後, 只剩下多壁碳奈米管。

PECVD 由於設備較微波電漿 CVD 便宜, 且與 ECR-CVD 一樣具有低溫成長大面積, 高均勻性且具方向性排列之碳奈米管, 對於應用於場發射顯示器等, 需要大面積高均勻性之碳奈米管陣列之場合, 具有相當高之潛力, 因此, 值得進一步深入研究開發。

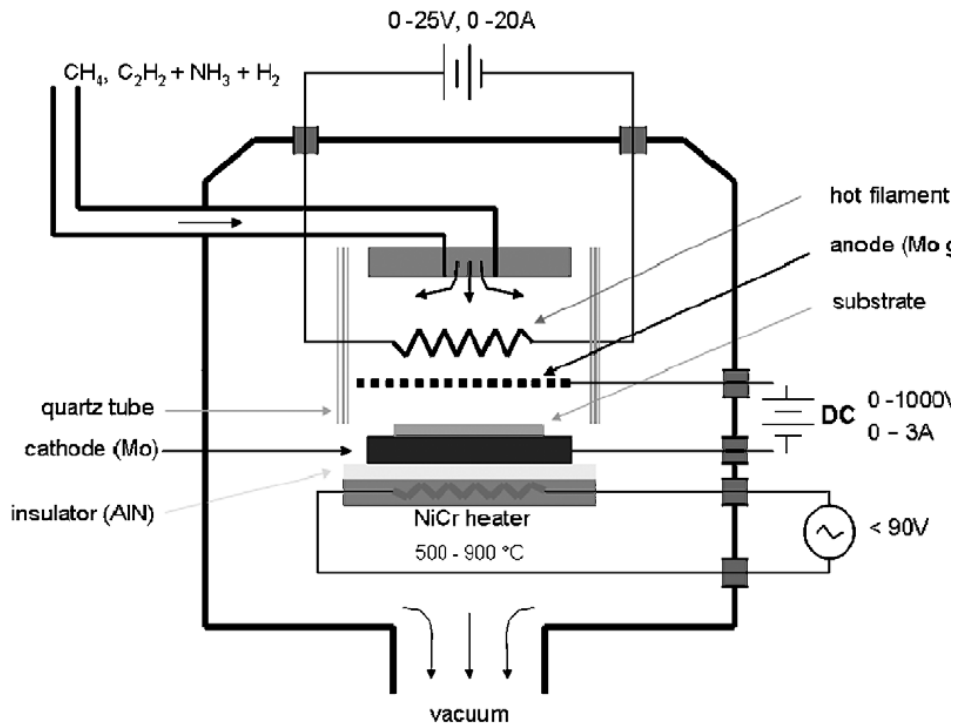
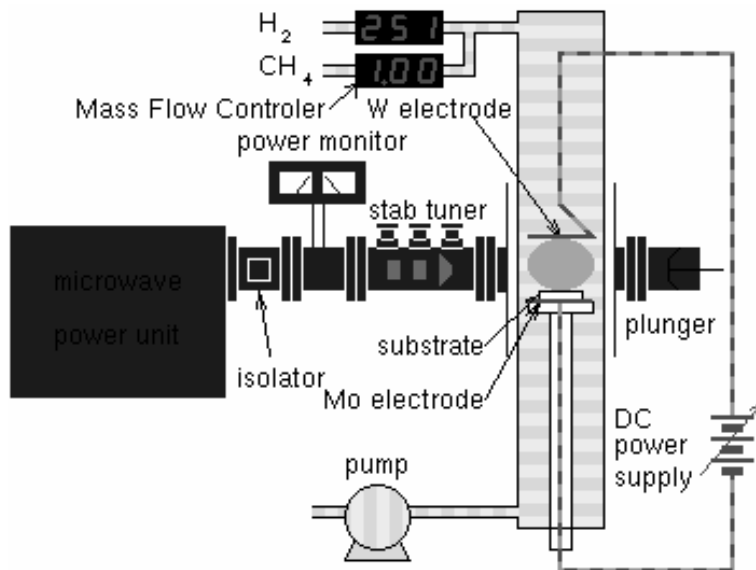


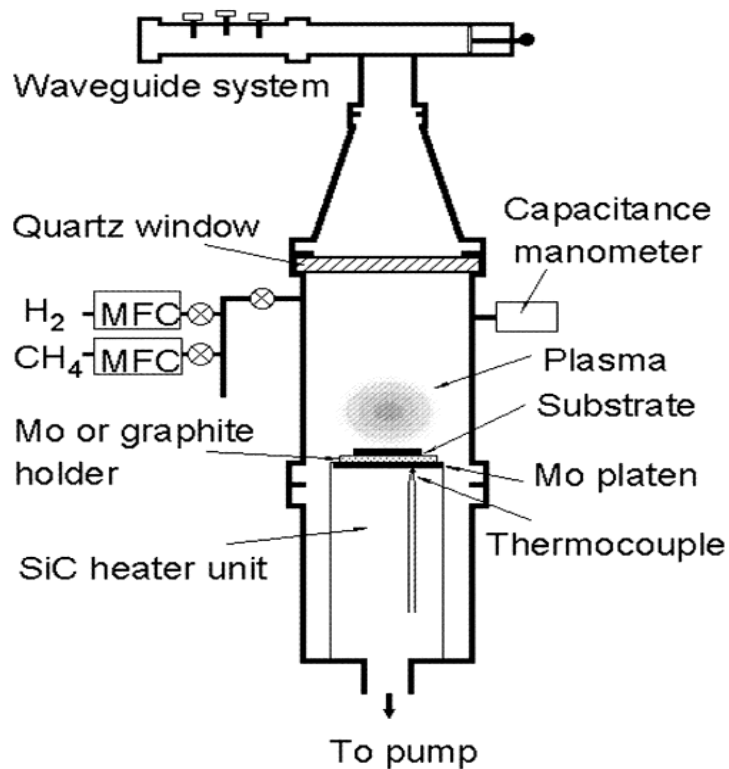
Fig. 2-14 Schematic cross-section of the experimental HW dc PECVD set-up. [Cojocaru-2006-227]

### 2.3.8 微波電漿輔助化學氣相沉積法 (MPCVD)

微波電漿輔助化學氣相沉積法 (MPECVD, microwave plasma assisted chemical vapor deposition) 習稱為 MPCVD。Fig. 2-15 為其設備示意圖，藉由 2.45GHz 之微波源經導波管引導，經過一容許微波通過的石英或氧化鋁介電質窗/管進入反應腔，反應腔中的氣體吸收微波能量分解形成電漿。Fig. 2-15(a) 使用石英管為反應腔，利用三個調協器 (tuner) 調整微波之駐波位置，使形成的電漿球位於石英管中央，此電漿球與微波之頻率有關，在 2.45GHz 之微波下約為 3 cm 直徑。Fig. 2-10(b) [Hiramatsu-2002-18] 為 ASTeX 發展之 MPCVD 型式，微波源由長方形導波管前進，經導波天線引導，進入圓形之共振腔，共振腔與反應腔之間由一石英窗隔離，微波通過石英窗後在反應腔激發反應氣體，形成電漿球。此設計的優點是反應腔尺寸可不受微波之限制，可加裝基材加熱裝置，但價格較前者昂



(a) NIRIM-type MPCVD<sup>[www.flex.]</sup>



(b) ASTeX-type MPCVD<sup>[Hiramatsu-2002-18]</sup>

Fig. 2-15 Schematic of microwave plasma chemical vapor deposition system

(a) NIRIM-type MPCVD, (b) ASTeX-type MPCVD.

貴許多。微波電漿輔助化學氣相沉積法用於碳奈米管的合成，主要的優點是可以藉由微波的輔助降低碳管合成溫度，以解決場發射顯示器玻璃基板溫度的限制（必須 $<660\text{ }^{\circ}\text{C}$ ）。MPCVD 合成碳奈米管<sup>[Tsai-1999-3462]</sup>

[ Bower-2000-830] [ Bower-2000-2767] [ Cui-2000-6072] [ Chang-2002-219] [ Chen-2002-788] [ Lin-2004-2147]

[ Wang-2004-2601] [ Chuang-2005-1911] [ Hsu-2005-140] [ Wang-2005-1906] 的製程常用之條件如下：

反應氣體為： $\text{CH}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_2$  或  $\text{CO}_2$ ；稀釋氣體為： $\text{H}_2$ 、 $\text{N}_2$ 、Ar 或  $\text{NH}_3$ ；壓力約 10~50 Torr；基材偏壓：0~-350V，適度的偏壓可以增進碳管的方向性成長，但偏壓太高會促使離子轟擊能量過高，有形成碳奈米尖錐的趨勢；基材溫度可以電漿加熱不需外加熱源，或輔以電阻式加熱或射頻 (RF) 感應加熱。此方法可以成長單壁及多壁碳奈米管，奈米尖錐等奈米結構材料。在氫氣電漿環境下，易成長捲曲如義大利麵條狀

(spaghetti-like) 碳奈米管，但在有負偏壓或含氮氣電漿環境下，則可以成長具方向性 (aligned) 之碳奈米管。Bower<sup>[Bower-2000-830]</sup> 的研究指出，在微波電漿輔助下，碳管的成長速率可達到 $\sim 100\text{ nm/s}$ ，遠高於熱化學氣相沉積法 (thermal CVD) 的 2~3 nm/min，但是隨著碳管長度增長，成長速率會有逐漸降低的特性。

### 2.3.9 電子迴旋共振化學氣相沉積法 (ECR-CVD)

電子迴旋共振化學氣相沉積法 (electron cyclotron resonance chemical vapor deposition) 簡稱 ECR-CVD。其裝置如 Fig. 2.16 所示，以 2.45GHz 的微波經由類似 Fig. 15(b) 之 ASTeX-type 導波管設計，微波通過石英窗或石英鐘罩激發反應腔內之氣體分子使之解離而形成電漿，但在反應腔外圍另外加一 875 G 之磁場，由軸向磁場產生一與之垂直的電場，電子因而繞磁場做圓周迴旋運動，當電子的運動角頻率與微波的波向量變化頻率相同時，則達到"電子迴旋共振"的情形，此時電子能最有效吸收微波能

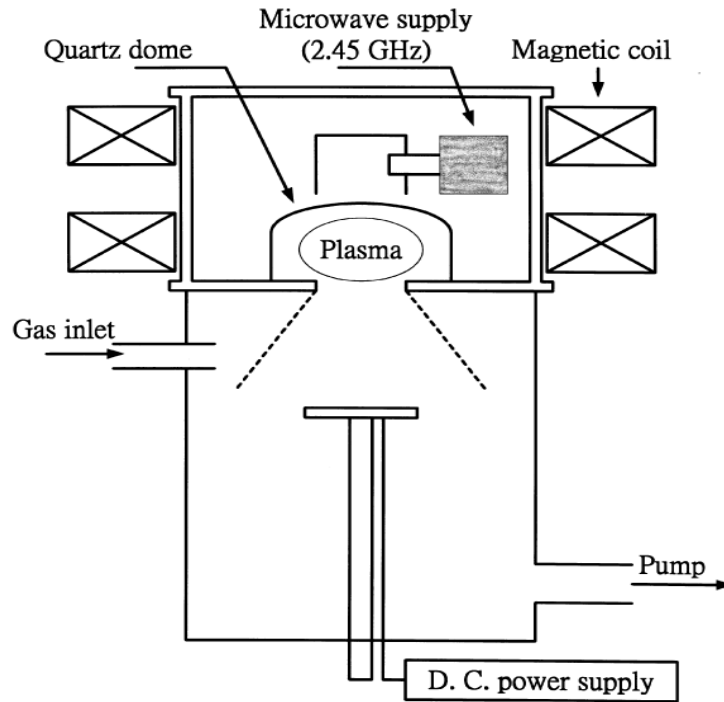


Fig. 2-16 Schematic diagram of the microwave plasma ECR-CVD system. [Tsai-2000-11]

量，使解離率（ionization fraction）提高達 0.3~1，而一般電漿的解離率僅約  $10^{-5} \sim 10^{-1}$ 。ECR-CVD 操作壓力約在  $10^{-4} \sim 10^{-3}$  Torr，在如此低的壓力下，不純物的量較少，自然工件的污染程度較低，而氣體分子的平均自由徑也較大，電子因而充分加速獲得較高能量。而其工件位置遠離電漿球之位置 [Woo-2003-6789] [Woo-2003-1660]，工件不受電漿之直接反應加熱，得以較低的沉積溫度合成碳奈米材料，且電漿受磁場之作用可以均勻分佈於較大面積，以沉積大面積之薄膜。ECR-CVD 除了具有高解離率，低合成溫度，大面積合成之優點外，還有低的離子能量，高的離子密度 ( $n_i > 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ ) 及可分別由微波產生器的功率來控制解離率和基材負偏壓來控制離子轟擊能的高操作控制性，因此常被用於半導體製程之乾蝕刻（dry etching）或類鑽石薄膜之合成。

根據吾人蒐集之文獻顯示，最先用 ECR-CVD 成長碳奈米結構材料

者，為清華大學施漢章教授實驗室，他們是採用多孔陽極氧化鋁膜為模版 (template) 輔助，在其孔洞中沉積出氮化碳 (carbon nitride) [Sung-1999-197] [Liu-2002-212] 或非晶質的碳奈米管狀物 [Tsai-2000-11]。本研究則是在2001年利用  $\text{CH}_4$  及  $\text{H}_2$  為反應氣源，成功地在矽晶片上直接合成大面積 (4 吋直徑) 且垂直基材準直排列的碳奈米管。使用的觸媒材料包括 Fe、Ni、Co 顆粒及  $\text{CoSi}_x$  膜和 Ni 膜等。沉積生成的奈米結構材料包括：碳奈米管、藤蔓狀碳管、海草狀奈米碳片、花瓣狀奈米碳片及碳膜等。而生成的碳奈米管直徑與觸媒顆粒的大小則有密切的關係，直徑一般可在 20~80 奈米左右；管長則與沈積時間有關，約在 1~3 微米間；管數密度由觸媒濃度及施加方式所控制，其每平方公分的管數最高可近一億根 ( $10^8$  tubes/cm<sup>2</sup>)，且是垂直於基板成長，長度也相當一致 [Lin-2002-992][蔡-2001-p37]。此外，更進一步發現在基材上方施加平行基材平面的額外電場 [Hsu-2002-225] [Lin-2003-766]，可以控制碳管成長方向，由原來垂直基材方向改變至幾乎平行於基材平面方向。以及利用此法可以成長高密度且高度一致之包覆磁性顆粒碳奈米管或奈米顆粒，證明其應用於垂直磁記錄媒體之可行性並取得發明專利 [Kuo-2003-799][洛-2001][郭-專利 19387號]。吾人更進一步提出氮在微波電漿中成長碳奈米管所扮演的角色 [Lin-2003-1851]，以及氣體壓力對於碳管成長機制之影響 [Lin-2004-2147] 等一系列研究。本論文即將以此方法為主軸，探討各種成長條件對碳奈米結構與成長機制之影響。



## 2.4 碳奈米管結構與性質

單壁碳奈米管定義為由一層石墨片 (graphene sheet) 捲曲而成直徑在 0.7~10.0 nm 的一維中空圓管，其長徑比 (aspect ratio) 可達  $10^4 \sim 10^5$  [Saito-1998-35]。碳奈米管的結構及性質則是取決於二維的石墨片如何捲成一維的碳奈米管，為了描述單根碳奈米管的晶體結構，可以由碳六元環形成的蜂巢狀二維石墨片，如 Fig. 2-17 所示，定義單位向量  $\mathbf{a}_1$  及  $\mathbf{a}_2$ ，任一根碳奈米管的晶體結構，可由向量  $\mathbf{C}_h$  及  $\mathbf{T}$  來描述，向量  $\mathbf{C}_h$  垂直於碳奈米管的軸向，定義為碳奈米管的旋度向量(Chiral Vector)；向量  $\mathbf{T}$  則與碳奈米管的軸向平行，定義為碳奈米管的平移向量(Translational Vector)。向量  $\mathbf{C}_h$  可以用六元環晶格的單位向量  $\mathbf{a}_1$  及  $\mathbf{a}_2$  來表示：

$$\mathbf{C}_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2 \equiv (\mathbf{n}, \mathbf{m}), \quad (\mathbf{n}, \mathbf{m} \text{ 為整數}, 0 \leq |\mathbf{m}| \leq |\mathbf{n}|) \quad (2-18)$$

則隨著  $\mathbf{n}, \mathbf{m}$  之變化，如 Table 2-6 所示可以把碳奈米管區分為三種不同螺旋性的碳奈米管類型：

- i) 當  $\mathbf{n}=\mathbf{m}$ ，旋度向量  $\mathbf{C}_h$  為  $(\mathbf{n}, \mathbf{n})$ ，其橫截面如 Fig. 2-17 中之圓點線 (dot-line) 方向所示之扶手椅扶手形狀，稱為扶手椅形(Armchair)碳奈米管，其 chiral 角  $\theta = 30^\circ$ 。
- ii) 當  $\mathbf{m}=\mathbf{0}$ ，旋度向量  $\mathbf{C}_h$  為  $(\mathbf{n}, \mathbf{0})$ ，其橫截面如 Fig. 2-17 中之沿著通過  $(11,0)$  之向量方向所示如鋸齒狀，稱為鋸齒形 (Zigzag) 碳奈米管，其 chiral 角  $\theta = 0^\circ$ 。
- iii) 其它  $0 < |\mathbf{m}| < |\mathbf{n}|$  的旋度向量  $\mathbf{C}_h = (\mathbf{m}, \mathbf{n})$ ，稱作螺旋形 (Chiral) 碳奈米管，其  $\theta$  角介於  $0^\circ$  至  $30^\circ$  之間。如 Fig. 2-18 所示，為三種碳管之模型結構示意圖。碳奈米管其他結構參數之計算式，則條列於 Table 2-7 以供參照。

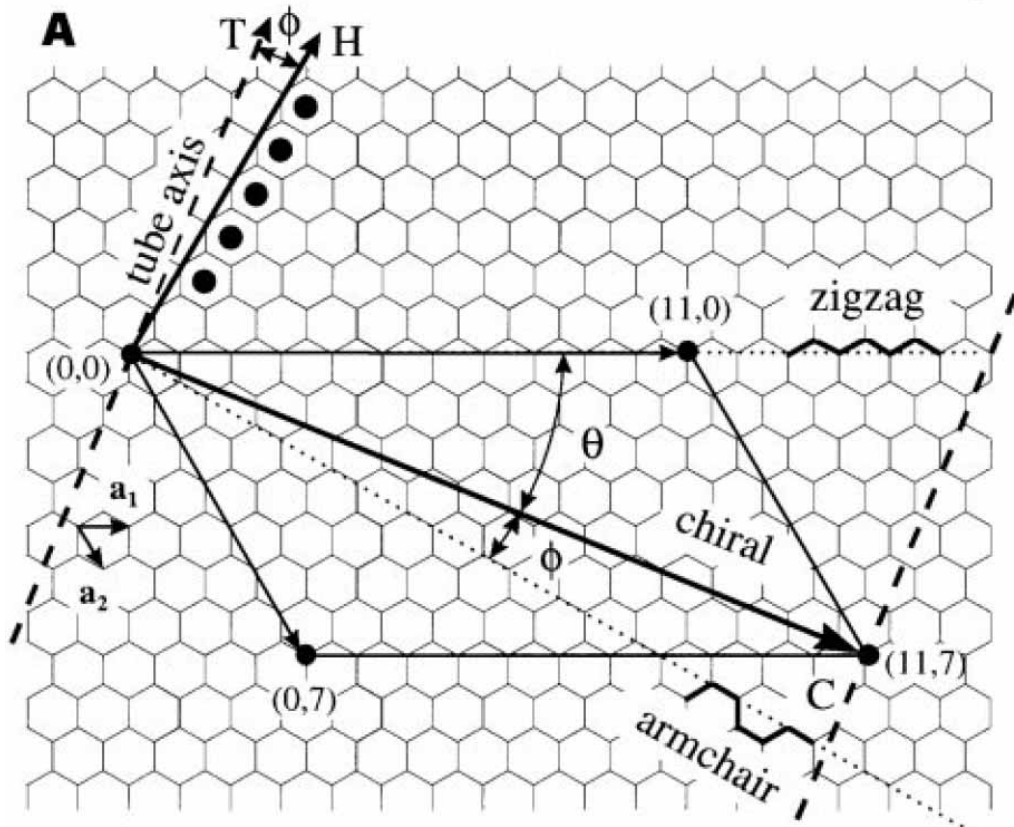




Fig. 2-17 Relation between the hexagonal carbon lattice and the chirality of carbon nanotubes. A, the construction of a carbon nanotube from a single graphene sheet. By rolling up the sheet along the wrapping vector  $\mathbf{C}$ , that is, such that the origin  $(0,0)$  coincides with point  $C$ , a nanotube indicated by indices  $(11,7)$  is formed. Wrapping vectors along the dotted lines lead to tubes that are zigzag or armchair. All other wrapping angles lead to chiral tubes whose wrapping angle is specified relative to either the zigzag direction ( $\theta$ ) or to the armchair direction ( $\phi=30^\circ-\theta$ ). Dashed lines are perpendicular to  $\mathbf{C}$  and run in the direction of the tube axis indicated by vector  $\mathbf{T}$ . The solid vector  $\mathbf{H}$  is perpendicular to the armchair direction and specifies the direction of nearest-neighbour hexagon rows indicated by the black dots. The angle between  $\mathbf{T}$  and  $\mathbf{H}$  is the chiral angle  $\phi$ . [Wildoer-1998-59]

碳奈米管的電性，經由理論計算可由旋度向量  $\mathbf{C}_h$  的  $n$  及  $m$  所決定 [Satio -92-2204] [Wildoer-1998-59]，扶手椅狀的碳奈米管  $(n,n)$  為金屬性質，鋸齒狀的碳奈米管  $(n,0)$  在  $n$  為 3 的倍數時具有金屬特性，而 Chiral 碳奈米管  $(n,m)$ ，當  $n - m = 3i$ ，( $i$  為整數) 時，碳奈米管為導體，其能階為  $0\text{eV}$ ，

若  $n - m \neq 3i$ ，碳奈米管屬於半導體特性，能階約為 0.5~0.6eV。Table 2-8 則為碳奈米管相關的結構參數數值<sup>[www.applied-nanotech.]</sup>，以及光、電、熱傳及機械性質等數據，相關研究成果相當眾多，可參考相關文獻及書籍！

Table 2-6 Classification of carbon nanotubes.<sup>[Saito-1998-35]</sup>

Type	$\theta$	Ch	Shape of cross section
armchair	$30^\circ$	(n, n)	cis-type 
zigzag	$0^\circ$	(n, 0)	trans-type 
chiral	$0^\circ <  \theta  < 30^\circ$	(n, m)	mixture of cis and trans

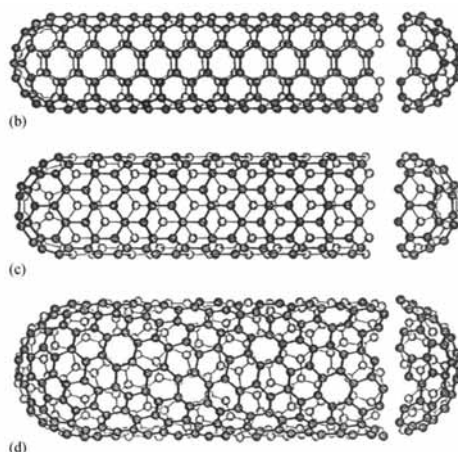


Fig. 2-18 Hybridstructure of fullerene tubules—single-wall carbon nanotubes with hemispherical fullerene caps. The nanotubes can be derived by rolling the graphene sheet at various angles with respect to the hexagonal lattice. The particular angle determines which helicity characterizes the resulting nanotubes—armchair (b), zigzag (c), or an arbitrary chiral angle between the two (d). (B.I. Jacobson, R.E. Smalley, Am. Sci. 85 (1997) 324).<sup>[Burstein-2003-221]</sup>

Table 2-7 Parameters for carbon nanotubes. [Dresselhaus-2002-2043]

Parameters for carbon nanotubes <sup>a</sup>			
Symbol	Name	Formula	Value
$a$	Length of unit vector	$a = \sqrt{3}a_{c-c} = 2.46 \text{ \AA}$ ,	$a_{c-c} = 1.42 \text{ \AA}$
$\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$	Unit vectors	$\left(\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2}\right)a, \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{1}{2}\right)a$	$x, y$ coordinates
$\mathbf{C}_h$	Chiral vector	$\mathbf{C}_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2 \equiv (n, m)$	$(0 \leq  m  \leq n)$
$L$	Length of $\mathbf{C}_h$	$L =  \mathbf{C}_h  = a\sqrt{n^2 + m^2 + nm}$	
$d_r$	Diameter	$d_r = L/\pi$	
$\theta$	Chiral angle	$\sin \theta = \frac{\sqrt{3}m}{2\sqrt{n^2 + m^2 + nm}}$ $\cos \theta = \frac{2n + m}{2\sqrt{n^2 + m^2 + nm}}$	$0 \leq  \theta  \leq \frac{\pi}{6}$ $\tan \theta = \frac{\sqrt{3}m}{2n + m}$
$d$	$\gcd(n, m)^b$	$d_r = \begin{cases} d & \text{if } (n - m) \text{ is not a multiple of } 3d \\ 3d & \text{if } (n - m) \text{ is a multiple of } 3d \end{cases}$	
$d_R$	$\gcd(2n + m, 2m + n)^b$		
$\mathbf{T}$	Translational vector	$\mathbf{T} = t_1\mathbf{a}_1 + t_2\mathbf{a}_2 \equiv (t_1, t_2)$ $t_1 = \frac{2m + n}{d_R}, t_2 = -\frac{2n + m}{d_R}$	$\gcd(t_1, t_2) = 1^b$
$T$	Length of $\mathbf{T}$	$T =  \mathbf{T}  = \frac{\sqrt{3}L}{d_R}$	
$N$	Number of hexagons in the nanotube unit cell	$N = \frac{2(n^2 + m^2 + nm)}{d_R}$	

<sup>a</sup> In this table  $n, m$  are integers and  $d, d_R, t_1, t_2$  and  $N$  are integer functions of these integers.

<sup>b</sup>  $\gcd(n, m)$  denotes the greatest common divisor of the two integers  $n$  and  $m$ .



Table 2-8 Quick facts about carbon nanotubes . [www.applied-nanotech.]

<b>Equilibrium Structure</b>	
Average Diameter of SWNT's	1.2-1.4 nm
Distance from opposite Carbon Atoms (Line 1)	2.83 Å
Analogous Carbon Atom Separation (Line 2)	2.456 Å
Parallel Carbon Bond Separation (Line 3)	2.45 Å
Carbon Bond Length (Line 4)	1.42 Å
C-C Tight Bonding Overlap Energy	~ 2.5 eV
Group Symmetry (10, 10)	C5V
Lattice: Bundles of Ropes of Nanotubes: Triangular Lattice(2D)	
Lattice Constant	17 Å
Density:	
(10, 10) Armchair	1.33 g/cm <sup>3</sup>
(17, 0) Zigzag	1.34 g/cm <sup>3</sup>
(12, 6) Chiral	1.40 g/cm <sup>3</sup>
Interlayer Spacing:	
(n, n) Armchair	3.38 Å
(n, 0) Zigzag	3.41 Å
(2n, n) Chiral	3.39 Å
<b>Optical Properties</b>	
Fundamental Gap:	
For (n, m); n-m is divisible by 3 [Metallic]	0 eV
For (n, m); n-m is not divisible by 3 [Semi-Conducting]	~0.5 eV
<b>Electrical Transport</b>	
Conductance Quantization	$n \times (12.9 \text{ kW})^{-1}$
Resistivity	$10^{-4} \text{ W}\cdot\text{cm}$
Maximum Current Density	1013 A/m <sup>2</sup>
<b>Thermal Transport</b>	
Thermal Conductivity(Room Temperature)	~ 2000 W/m•K
Phonon Mean Free Path	~ 100 nm
Relaxation Time	~ 10-11 s
<b>Elastic Behavior</b>	
Young's Modulus (SWNT)	~ 1 TPa
Young's Modulus (MWNT)	1.28 TPa
Maximum Tensile Strength	~30 GPa



## 2.5 碳奈米管成長機制

自從碳奈米管被發現後，其成長機制即一直被熱烈討論著，早期的機制一直著重在碳奈米管石墨層之結構形成理論探討，但是近期研究者已漸漸將注意力轉移到金屬觸媒顆粒的作用機制，同時亦發現碳管之成長環境，如溫度、壓力等，對於其成長行為與結構，也有重要之影響。本研究第一次以合成碳奈米管所用的碳源前驅物型態及溫度，將合成方法區分為：高溫固態碳源及低溫碳氫前驅物合成法兩大類來歸類整理其成長機制。

### 2.5.1 高溫固態碳源合成法成長機制

高溫固態碳源合成法根據 2.3 節的歸納包括：電弧放電法 (arc discharge)、電弧電漿噴射法 (arc plasma jet)、雷射剝法 (laser ablation) 及太陽能蒸發法 (solar energy evaporation)。其主要特徵是使用固體石墨為碳源，與觸媒金屬混合製成靶材，再利用高能量密度的電弧、雷射光束或太陽光束將靶材蒸發，蒸發物由 He、Ar 或 H<sub>2</sub> 輸送氣體帶至冷卻區冷卻並形成碳管，為典型的熱電漿製程。富勒烯 (fullerene) 及結構完美的 SWNT 都是在此環境下產生，以下列舉出代表性之成長機制模型：

#### 2.5.1.1 開放端成長模式 (open-end growth model)

Iijima 博士在觀察許多碳管的 TEM 影像時，發現大部分的碳管一端附著於多面體石墨 (polyhedral graphite)，另一端為自由端，在自由端上可發現各種形貌的端蓋將碳管封閉，但他也發現少數碳管自由端是開放式的，在開口附近通常會附著一些非晶質碳的小顆粒，因而提出此一開放端成長模式 [Iijima-1992-3100] [Iijima-1993-172]，此模式描述如下：



當碳管在碳電弧電漿中成長時，碳管的前端開口保持開放，但當成長條件因碳電極周圍的溫度、壓力、碳流量或電流密度...等的變動，而不適合碳奈米管成長時，開口會迅速封閉。

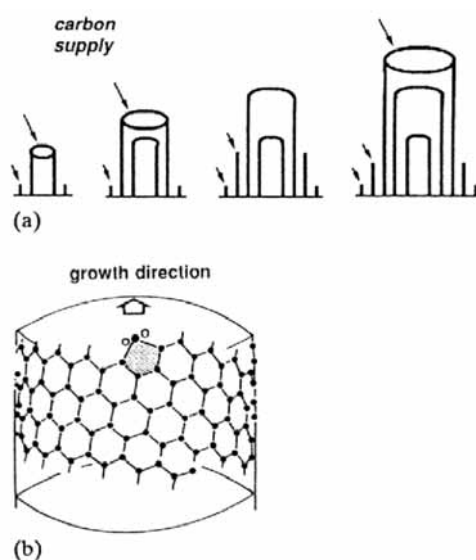


Fig. 2-19 A model for the open-end growth of the graphite tube. (a) The tube end are open while growing by accumulating carbon atoms at tube peripheries in the carbon arc. Once the tube is closed, there will be no more growth on that tube but new shells start on the side-walls. (b) Schematic representation of a kink-site on the tube end periphery. Supplying two carbon atoms (O) to it, the kink advances and thus the tube grows, but the supply of one carbon atom results in a pentagon which transforms the tube to a cone shape. [Iijima-1993-172]

如 Fig. 2-19(a) 所示，當管端在開放狀態下，因為管端之懸空鍵 (dangling bond) 的作用，使碳原子沉積其上而成長。在成長環境變動時，若管端有碳五元環 (pentagons) 形成，就會使由碳六元環 (hexagon) 組成的管壁產生扭曲形成端蓋封閉之碳管，如 Fig. 2-19(b) 所示(O) 位置加入兩個碳原子 ( $C_2$  dimer 或  $C_3$  trimer)，可免於扭曲而使碳管繼續成長，但若只加入一個碳原子，則會形成五元環使管壁往碳管中心方向扭曲，形成圓錐形頂端。當碳管封閉後即停止成長，新的管壁會從封閉碳管外

側重新生成，如此週而復始，形成多壁碳奈米管。

Iijima 為了用此模型解釋 MWNT 的形成，另外引入五元環與七元環 (heptagon) 的作用，以及多壁碳管是一層接著一層生長由內往外成長 (layer by layer growth on tube side-walls) 的假設。Fig. 2-20 所示，其中空心圓及實心圓分別代表五元環和七元環所在位置，五元環使管壁向碳管中心方向扭曲，七元環使管壁向碳管外側扭曲，透過兩者的組合可以如積木般形成各種可能形貌的單壁或多壁碳奈米管。

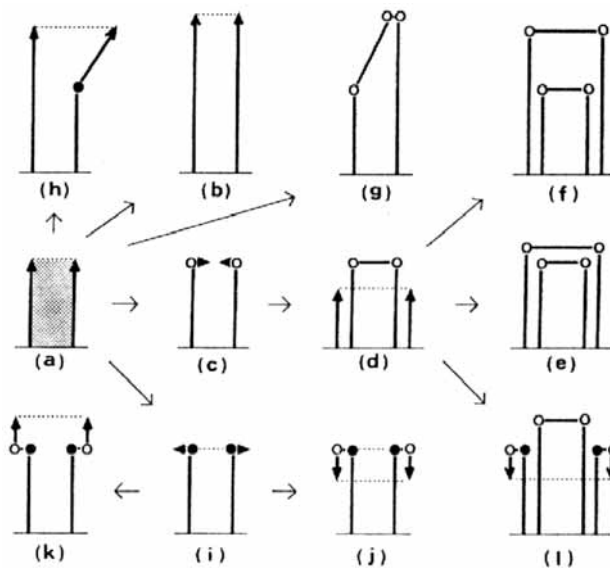


Fig. 2-20 Evolution of carbon nanotube terminations based on the open-end tube growth. Arrows represent passes for the evolution. Arrow heads represent termination of the tubes and also growth directions. Open and solid circles represent locations of pentagons and heptagons respectively. [Iijima-1993-172]

Fig. 2-21(d) 所示為 Iijima 經常觀察到的 MWNT 頂端形貌，為了解釋其成長過程，他又提出一個過衝成長機制 (over-shooting growth) 的假說。因為根據其開口端成長機制，多壁碳管必須由內層先成長，內層封閉後第二層再由內層外側仿其形狀成長，如 Fig 2-21(a)-(b)。但有時外層尖端封閉位置會有過衝 (over-shooting) 情形，如 Fig 2-21(b)-(c)所示，此即為過衝成長機制。

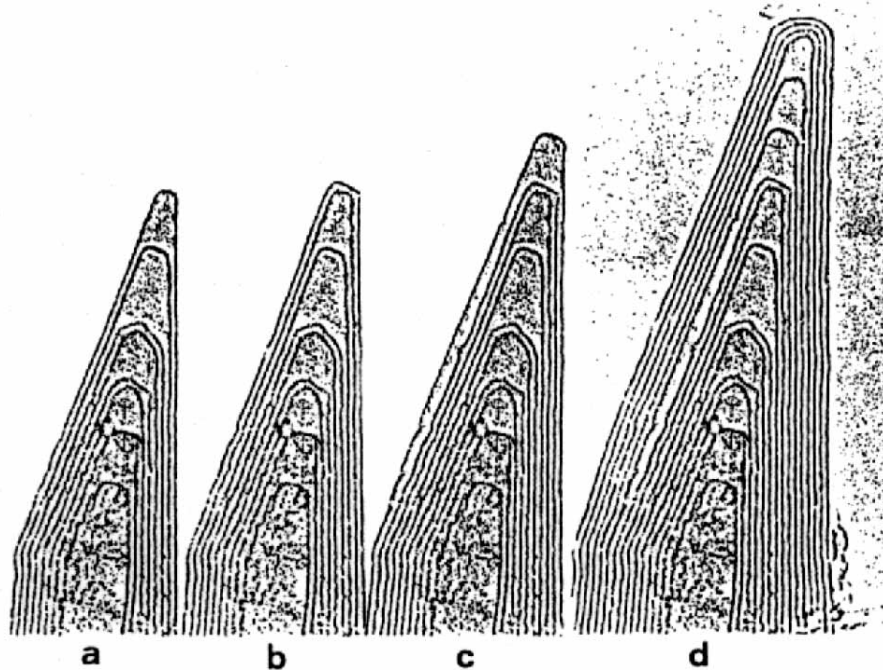
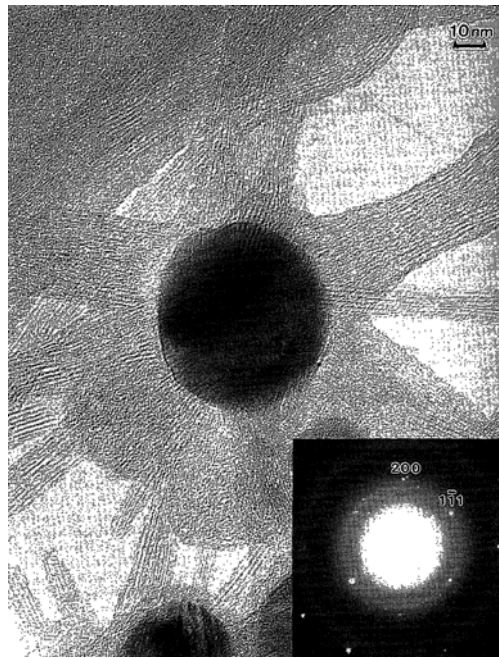


Fig. 2-21 A possible series of micrographs demonstrating over-shooting growth of a conical tube tip, which was forged by decomposing the micrograph of (d). Some of the outer shells extend over their immediate inner shells near the tip, e.g. from (b) to (c). [Iijima-1993-172]

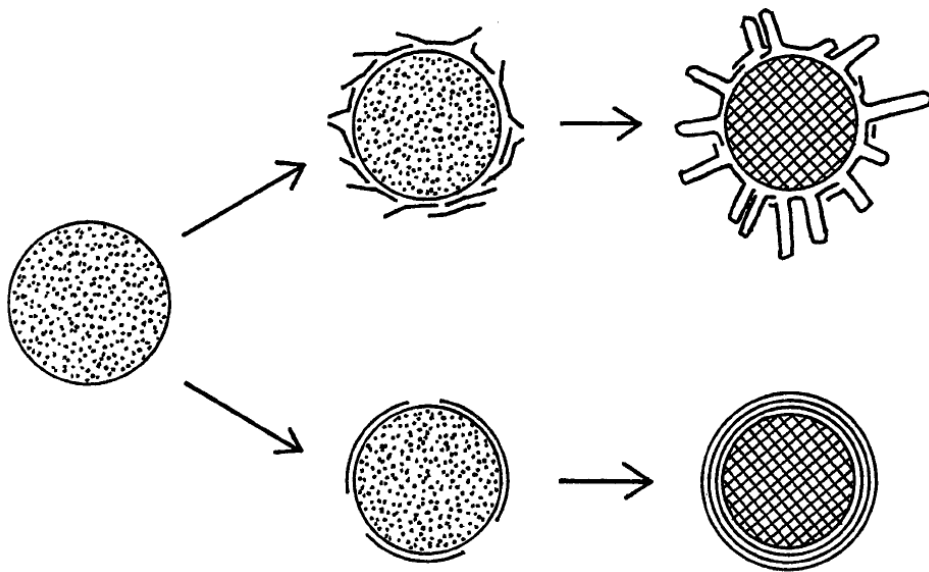
開放端成長模式最大的特點/問題，是不需要觸媒的作用，但由後續的種種研究跡證顯示，此機制存在著許多不合理處。然而，由此機制衍生的許多成長模式 [Guo-1995-49] [Colbert-1995-921] [Brikett-1997-111] [Louchev-1999-194] [Ding-2005-2215] 或理論模擬計算結果 [Maiti-1997-6097] [Bernholc-1998-39] [Lair-2006-447]，對於碳奈米管之理論結構與性質的瞭解，亦具有啟發性之作用。

### 2.5.1.2 根莖成長 (root growth) 機制

Root growth 機制是由 Saito [Saito-1994-526] 首先提出，是用來解釋如 Fig. 2-22(a)所示，在一顆比碳管直徑大許多的觸媒金屬顆粒表面，呈幅射狀地長出許多一束一束的單壁碳奈米管，如同在一顆根莖 (root) 上長出許多鬚根般，後來研究者將其形容成海膽狀 (sea urchin like) 結構。由觀察發現碳管自由端頂部並無觸媒顆粒，因此稱之為根莖成長 (root growth)



(a)



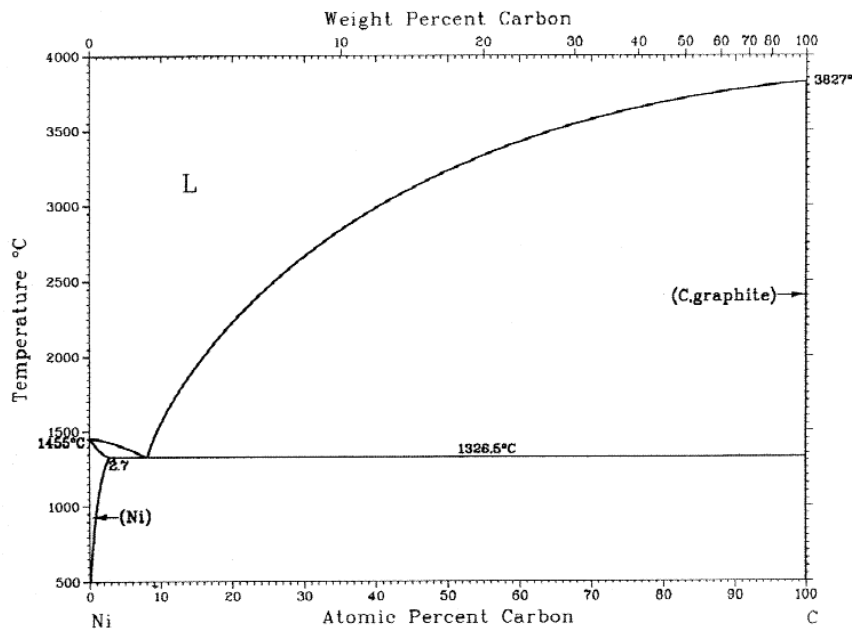
(b)

Fig. 2-22 (a) TEM image of bundles of single-wall tubes emitted from a spherical nickel particle. The diffraction pattern in the inset shows that the particle is of a fcc Ni phase. (b) Hypothetical growth of SW tubes from a Ni particle. Initial particles are Ni-C alloy in a liquid phase. The upper branch shows growth process of SW tubes, and the lower branch, formation process of Ni particle covered with only graphitic layers (no SW tubes).<sup>[Saito-1994-526]</sup>

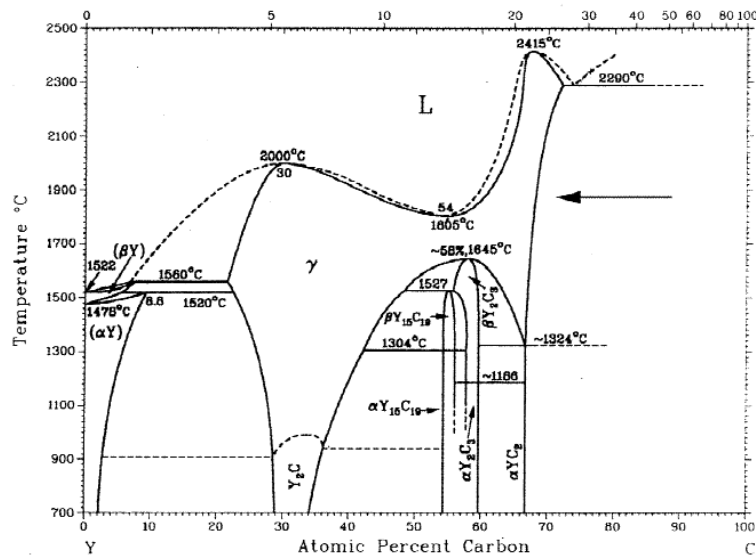
機制。Saito 是以 Ni 為觸媒，利用電弧放電法合成 SWNT 時發現此現象，他所提出的機制如下：

Ni 觸媒顆粒在高溫電弧下是呈液態，在富含碳的環境下會融入超過其 fcc 結構的最高固容量 (2.7 at% C) 的碳，當觸媒冷卻時會有兩種可能性，(a) 若冷卻速率適中，且觸媒顆粒中的過飽和碳含量不是很高，則石墨層會慢慢析出，形成被石墨層包覆的奈米顆粒，如 Fig. 2-22(b) 下方之路徑所示；(b) 若冷卻速率很快，且觸媒顆粒中的過飽和碳含量很高，則根據成核理論，過飽和碳將在觸媒表面大量析出成核，形成極微細之片狀石墨。這些石墨片有些垂直於顆粒表面，為了滿足其邊緣之懸空鍵，這些垂直的石墨片會捲曲且封閉其頂端，形成單壁奈米管的胚胎，這些胚胎繼續成長且保持中空，形成輻射狀的單壁奈米管束如，Fig. 2-22(b) 上方之路徑所示。

Alvarez<sup>[Alvarez-2001-7]</sup> 及 Laplaze<sup>[Laplaze-2002-1621]</sup> 之研究團隊利用太陽能法合成 SWNTs 時，也發現這種輻射狀成長 (radial growth) 的現象，他們認為 SWNTs 是在靶材昇華之後，在成長環境稍微低於靶材昇華溫度，汽相開始凝結形成液滴時開始成長，且在成長環境之溫度低於碳與觸媒金屬共晶(eutectic)溫度時，系統變成固體而停止成長。SWNTs 的成長是石墨片形成的動能(kinetic energy of the sheet)與附著於金屬顆粒所需的工(the work of adhesion with the metal particle) 兩者相互競爭的結果，前者與溫度有關，後者與觸媒的特性有關。兩種能量差距越大，碳管尺寸越小。Fig. 2-23(a),(b)分別為 C-Ni 及 C-Y 之平衡相圖，顯示 C-Ni 及 C-Y 之共晶溫度分別為 1326.5 °C 及 2290 °C，Fig. 2-23(c)歸納 Y，Ni，及 Ni+Co+S 三種觸媒成分合成 SWNTs，顯示 Ni+Co+S 之靶材溫度與共晶溫度差異最大，其次為 Ni，Y 最小，因此生成之碳管直徑 Ni+Co+S < Ni < Y。



a) carbon-nickel



b) carbon-yttrium

Catalyst	Yttrium	Nickel	Ni+Co+S
Target temperature (K)	3900	3550	3350
Eutectic temperature (K)	2563	1600	<1000
Tube diameters (nm)	1.7–1.9	1.35	0.9–1.1
Length of the tubes	Short	Long	Short

c)

Fig. 2-23 Binary phase diagrams: (a) carbon–nickel; (b) carbon–yttrium; (c) Measured target temperature (6100 K), eutectic temperature, diameter and length of SWNTs as a function of the carbon–catalyst mixture used as target. [Laplaze-2002-1621]



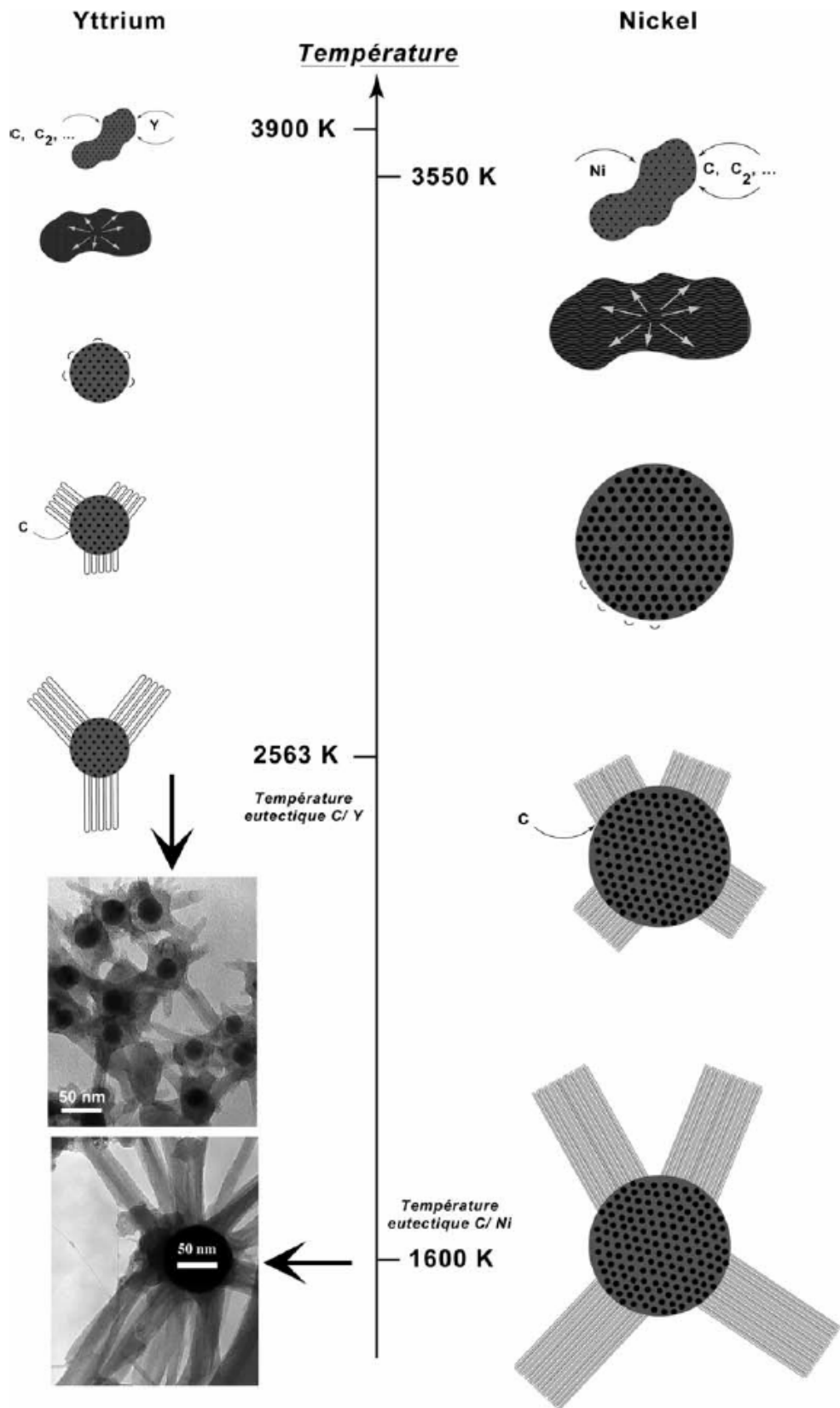


Fig. 2-24 Schematic diagram of the proposed growth mechanisms for SWNTs produced with solar furnace. [Laplaze-2002-1621]

Fig. 2-24 以圖形描述 SWNT 之形成與溫度及觸媒之關係，觸媒液滴形成尺寸以及碳管產率均與觸媒特性有關。Gavillet 等研究者 [Gavillet-2001-275504] [Gavillet-2002-1649] 利用 Ni-Y 觸媒以電弧放電法合成 SWNTs，發現 Y 含量的提高有促進海膽狀結構之形成，他們根據上述被 Saito [Saito-1994-526] 引用，描述海膽狀結構之形成的汽-液-固 (VLS, vapor-liquid-solid) 成長模式，延伸至適用於單一之 SWNT 及成束之 SWNTs 在一“大”觸媒顆粒上成長之機制，如圖 2-25 所示，顯示成長機制的步驟：第一步驟是形成碳含量過飽和的液態金屬顆粒，如圖 2-25(a) 所示，這個顆粒是源自於高溫金屬電漿或蒸汽在適當溫度下凝結而成，金屬顆粒的大小取決於反應參數，如溫度梯度，氣體種類，氣體流量等；當金屬顆粒很小時，例如： $\phi < 50 \text{ nm}$ ，碳在金屬的溶解度會增強。在冷卻過程中，由於碳的溶解度下降並在觸媒表面偏析 (segregation) 出來。第二步驟為成核，在此階段兩種變態 (transformation) 路徑相互競爭，分別為形成石墨層包圍著觸媒顆粒 (Fig. 2-25(b)) 與形成單壁碳奈米管的成核點 (Fig. 2-25(c))。偏析速率被認為是決定變態路徑的驅動力，偏析速率高時，因動態不穩定 (dynamic instability) 才有機會成核形成奈米管。第三步驟為成長，在此階段觸媒金屬的作用是提供一介於新的碳源與碳管之間浮動的金屬-碳鍵，以利於新的碳原子加入碳管，當碳源持續供應到觸媒顆粒，碳奈米管會繼續成長變長 (Fig. 2-25(d))。Fig. 2-25(e) 則是成核後有部分因局部溫度太低停止成長，而形成非晶質碳或圍繞於觸媒顆粒的多層碳膜。此現象也說明了為何使用 Nd:YAG 雷射時，還需有外加的熱源輔助的原因。Fig. 2-25(f) 則是各方向均長出 SWNTs 管束，此時由於外界的碳源不易再進入觸媒顆粒中，因此可以解釋為何此情形生長的碳管長度都較短。最後階段為觸媒顆粒溫度太低而凝固，碳管生長停止。Gavillet 在此成核模式中提出幾個控制此機制的物理參數，包括：(1)

碳的溶解度限(carbon solubility limit)，(2)偏析速率(segregation velocity)及碳的表面/體擴散係數，(3)表面張力效應及與此相關的潤濕性質(wetting properties)，(4)在觸媒顆粒表面引致的應力。所有這些參數均與觸媒本身的自然特性有關。

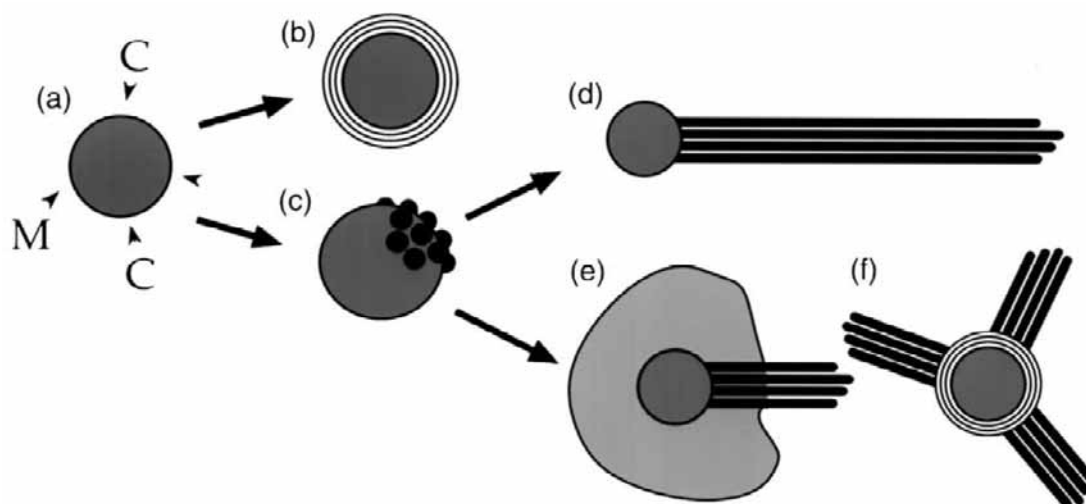


Fig. 2-25 Scenario derived from the V-L-S model for the nucleation and growth of SWNT ropes. [Gavillet-2002-1649]

### 2.5.1.3 固-液-固 (Solid-liquid-solid) 成長機制

Gorbunov<sup>[Gorbunov-2002-113]</sup>根據許多實驗結果亦認為合成溫度及觸媒特性是最重要的參數。他觀察到以石墨金屬觸媒混合製成的靶材，利用雷射蒸發法合成 SWNT 時，當爐子溫度低於 800 °C 或高於靶材共晶溫度時，均無 SWNT 生成。SWNT 最高產率是在爐溫略低於共晶溫度時。他以 fullerene 與觸媒混合，在 1200 °C 退火，發現也可以成長 SWNT<sup>[Gorbunov-2002-113][Scott-2001-573]</sup>。因此認為碳蒸汽並不是形成 SWNT 必要條件，所以開放端成長模式並不恰當。另外他也認為觸媒顆粒在 SWNT 成長過程中是處於熔融狀態，支持的論點包括：(1) 當金屬顆粒半徑小

於 10 nm 以下，表面能影響度增加而使其熔點降低，(2)在理想溶劑(ideal solution)中，熔點的降低大致與溶質的莫耳分率， $\chi$ ，成正比：

$$\Delta T_m \approx -\frac{RT_m^2}{\Delta H_m} \cdot \chi \quad (2-19)$$

其中  $\Delta H_m$  為溶解焓。以 Co-C 合金，當  $\chi=0.5$ ，熔點  $T_m$  可以達 700 °C。根據這些論證，Gorbunov 提出 Solid-liquid-solid 成長機制描述如下：

熔融的觸媒顆粒滲入非晶質碳聚合體中，將其溶解並析出碳原子 (Fig. 2-26a)；這些碳原子形成石墨片 (Fig. 2-26b)，其配向平行於過飽和的金屬-碳液滴表面，而且在能量上並不穩定；石墨片上任何的缺陷都會造成石墨片挫曲 (buckling) (Fig. 2-26c)；而且形成 SWNT 的成核點 (Fig. 2-26d)；進一步析出的碳加入碳管邊緣使碳管成長 (Fig. 2-26e)。

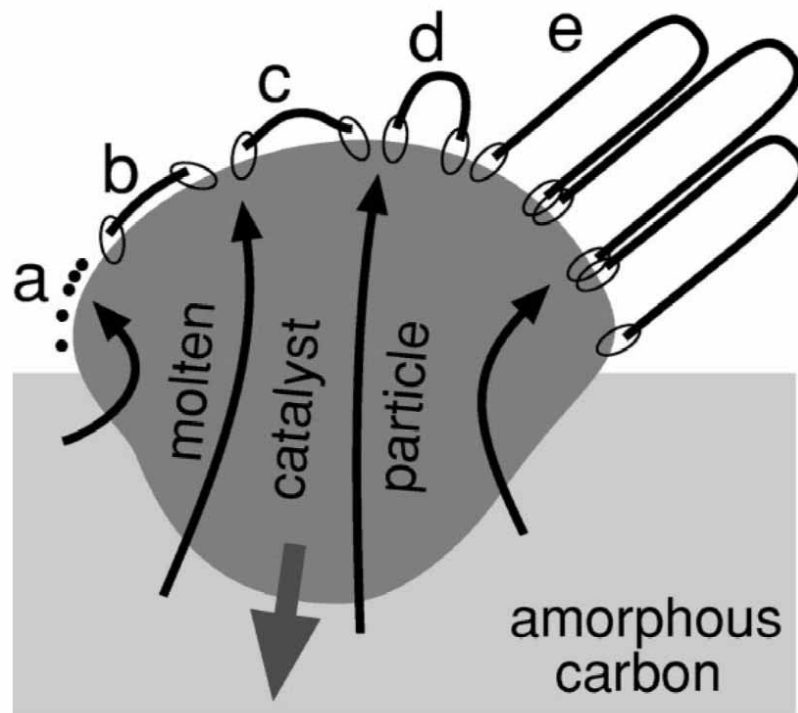


Fig. 2-26 The proposed solid-liquid-solid mechanism of SWNT nucleation and growth by dissolution-precipitation of amorphous carbon condensed at early stages of the reaction. Ellipses symbolize the overlapping metal-carbon electron orbitals. [Gorbunov-2002-113]

## 2.5.2 低溫碳氫前驅物觸媒輔助合成法成長機制

低溫碳氫前驅物觸媒輔助合成法與高溫固態碳源法最大的差別是使用氣態、液態或固態的含碳氫化合物前驅物，在較低溫下藉由熱裂解或電漿輔助分解或燃燒產生含碳物種 (carbon species)，再經由觸媒輔助沉積生成碳管。Catalytic pyrolysis/thermal CVD、flame synthesis、PECVD、MPCVD 及 ECR-CVD 等方法均屬之。此類方法可控制之變數包括：溫度、壓力、電場、觸媒成分、前驅物成分、稀釋氣體/電漿成分...等，以及其生成物形貌種類如：SWNT、MWNT、bamboo NT、aligned array...等，均較高溫法複雜，探討其合成原理與成長機制之文獻，相對也顯得多樣且分歧，在此章節僅將其中較具代表性之成長機制概略說明如下。

### 2.5.2.1 Baker 碳纖成長機制 <sup>[Baker-1972-51]</sup> <sup>[Baker-1989-315]</sup>

Baker <sup>[Baker-1972-51]</sup> 的碳纖成長機制，採用汽-液-固 (VLS) 之成長模式，為最被接受之成長機制。如 Fig. 2-27(b)，Baker 由觀察到 Ni 周圍初期絨毛狀沉積 (flocculent deposit)，因而認為是成長碳纖必要的過程，但在後來修正的機制 <sup>[Baker-1989-315]</sup> 已將此步驟刪除。另外，他由碳纖頂端觸媒形狀呈倒立的梨形 (pear-shaped)，來推論觸媒在碳纖成長過程中為液態。他修正過的碳纖 (filament) 成長機制有四個步驟：第一步驟為碳氫化合物在液態金屬觸媒顆粒表面分解，碳原子接著溶於觸媒中。第二步驟碳原子在觸媒內部藉由溫度或濃度梯度之驅動力進行體擴散，並在相對於分解面的另一邊析出形成碳纖，生成的碳纖並將觸媒推昇離開基材 (Fig. 2-27(c))。碳原子在觸媒內的擴散速率將決定碳纖成長的快慢，因為碳的析出是吸熱反應，因此碳的析出使析出面溫度進一步降低，造成溫度梯度更高使碳纖成長速度進一步加快。第三步驟，碳原子沿著觸媒週圍擴

散形成碳纖外表層 (skin)，觸媒中心區域之體擴散形成碳纖中心體 (Fig. 2-27(d))。第四步驟，由於碳原子在觸媒表面的分解速率比碳原子擴散穿越觸媒在另一面的速率還要快，因此可能造成積碳，或是其他原因（如觸媒毒化）均會造成觸媒表面可吸附及分解碳氫源的表面減少。使觸媒內部溫度梯度及碳的擴散速率均會下降。表現在碳纖成長上，則是成長末期的成長速率減慢。最後觸媒表面 (leading face) 被一層碳膜完全包覆失去活性，成長終止 (Fig. 2-27(c))。

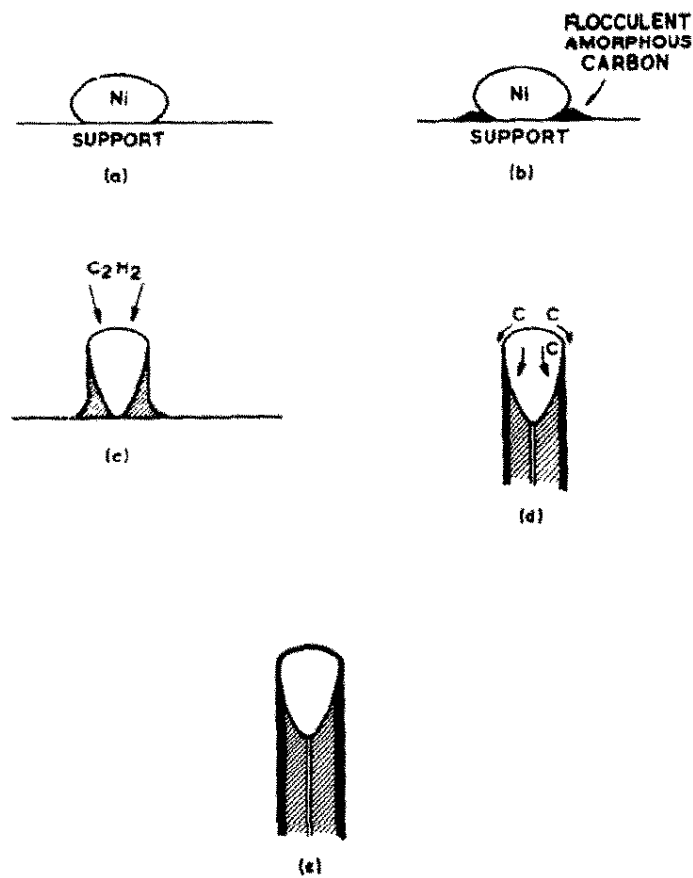


Fig. 2-27 Stage in the growth of filaments. [Baker-1972-51]

### 2.5.2.2 Oberlin 的碳纖成長機制 [Oberlin-1976-335]

Oberlin 的機制認為：碳氫化合物沿著液態金屬觸媒顆粒表面擴散，在觸媒與基材的接觸角分解，並形成最初的碳殼。後續的碳氫化合物會在觸媒與基材的接觸角邊緣繼續分解，碳層是沿著觸媒顆粒側向成長



(lateral growth)。這樣的側向成長會產生一鼓力量將觸媒顆粒向上舉起，並離開基材。碳層持續的成長，碳纖就因此形成。會形成中空管的原因是因為並沒有 C 原子可抵達觸媒的背面。最終當觸媒表面被碳層包圍時，成長終止。(圖 2-28)。

此機制與 Baker 機制最大不同是，Baker 認為碳是經由觸媒內部體擴散再析出，因此碳纖外徑與觸媒顆粒外徑一致，但 Oberlin 認為碳是經由觸媒顆粒表面行表面擴散析出，因此碳纖外徑會有橫向成長增厚的趨勢，使碳纖外徑可能大於觸媒顆粒外徑。Baker 機制與碳奈米管所觀察到的情形較為接近，因此被廣為引用。

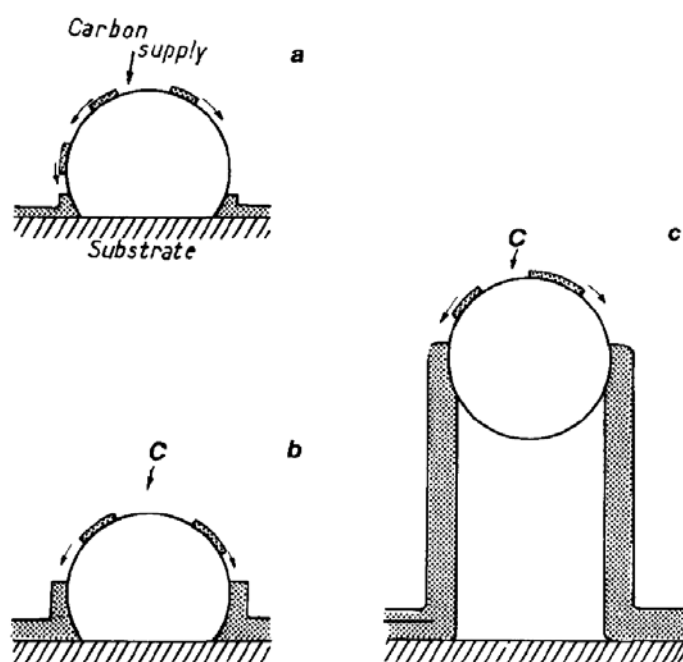


Fig. 2-28 Schematic illustration of fiber growth through catalytic effect. [Oberlin-1976-335]

### 2.5.2.3 小圓帽 (yarmulke) 機制 [Dai-1996-471]

此為 Dai 等人所提出的機制，其研究指出在使用 CO 前驅物氣體與 Mo 觸媒，利用熱裂解法生成單壁奈米管時，發現在管子的頂端都可以見到一顆觸媒，直徑約 1~5 nm 且與觸媒管徑尺寸一致，因此認為在碳管頂

端形狀如小圓帽的觸媒，其外徑大小決定了碳管管徑大小，而提出 yarmulke 機制。這個機制的特色是由於形成圓頂狀的帽-yarmulke，yarmulke 機制可以解決 Iijima 所提出的 open-end 成長機制，在管端有許多未鍵結碳原子，會產生 dangling bond 高能量的問題。碳管與觸媒顆粒界面是藉化學吸附 (chemisorbed)，經由表面碳原子的加入，而使碳管變長。圖 2-29，示意出 yarmulke 碳奈米管的成長示意圖 [Rao, et al., 2001]，當觸媒顆粒小於 10 nm 易形成 SWNT，10~50 nm 會形成 MWNT，觸媒顆粒更大時則易形成包覆石墨層的洋蔥狀奈米顆粒，但圖示中的直徑區間並不是絕對的，僅表示觸媒顆粒越小越能成長 SWNT。

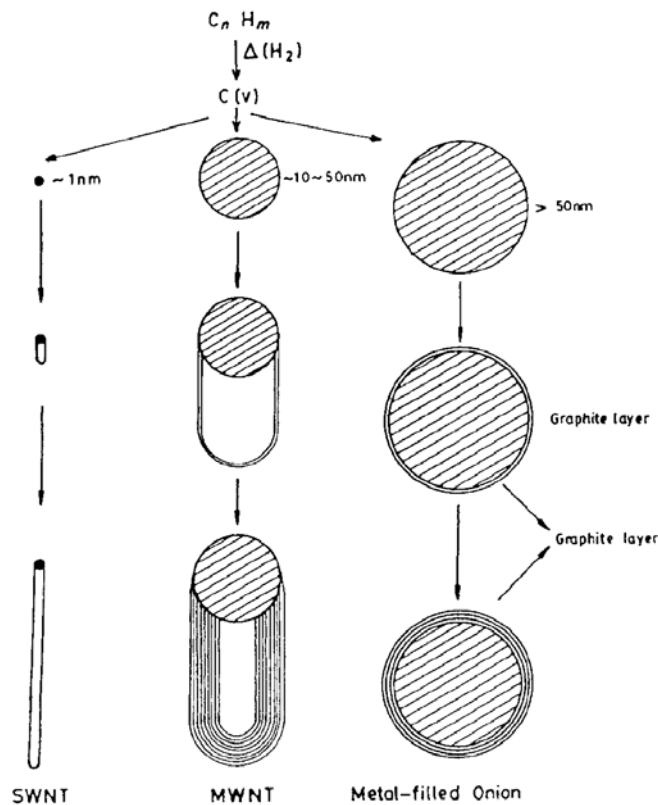


Fig. 2-29 Schematic representation the dependence of carbon nanostructure obtained by hydrocarbon pyrolysis on the size of the metal nanoparticles. [Rao-2001-78]

#### 2.5.2.4 竹節狀 (bamboo-like) 碳奈米管成長機制

竹節狀碳奈米管是在合成碳纖或碳管時，經常出現的一種特殊結構，如 Fig. 2-30(c)及(f)所示，在低溫碳氫前驅物觸媒輔助合成法中，歸納發現合成氣氛或電漿中含有 N 或 NH<sub>3</sub> 成分時，所合成的碳管中幾乎都可以發竹節狀碳奈米管的結構，另外在低壓電漿如：ECR-CVD<sup>[Lin-2003-12-1851]</sup><sup>[Lin-2004-13-2147]</sup> 也可以在沒有 N 的電漿下生成竹節狀碳奈米管。高溫固態碳源合成法比較少相關的文獻，但在 Iijima 以電弧法合成的 MWNT 特殊圓錐狀端部<sup>[Iijima-1993-172]</sup>，以及其中一張 TEM 照片<sup>[Iijima-1992-3100]</sup> 也有類似竹節狀的結構，因此在高溫合成法的氣氛/或碳源中，加入 N 的成分，是否也會形成竹節狀碳管，是一個有趣的課題。

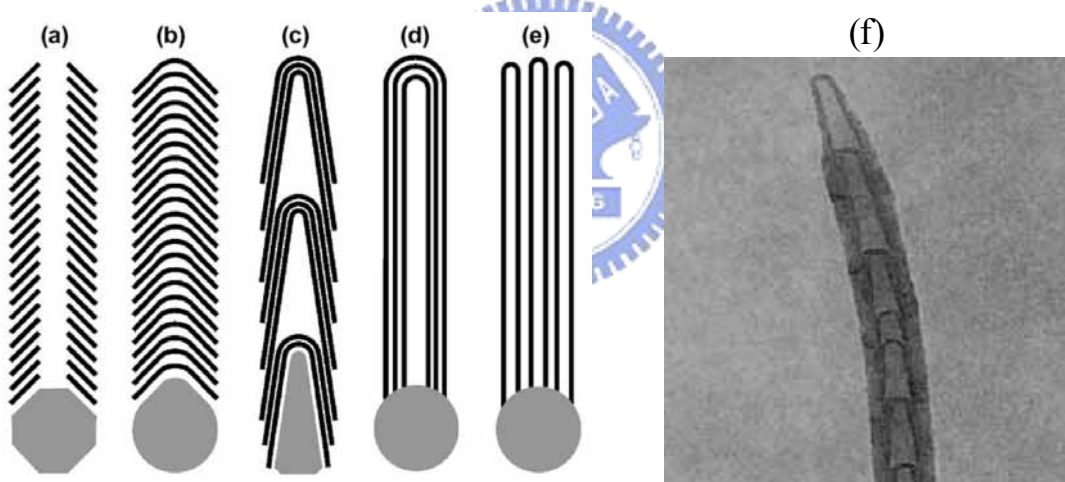


Fig. 2-30 Five morphologies of carbon filaments:(a)-(b) carbon fiber/filament, (c) bamboo-like CNT, (d) MWNT, (e) SWNT bundle, (f) TEM image of bamboo-like CNT.<sup>[Liu-2005-2850]</sup> <sup>[Jung-2001-150]</sup>

竹節狀碳管之成長機制/模型已有許多研究文獻<sup>[Li-1999-2745]</sup> <sup>[Cui-2000-6072]</sup> <sup>[Lee-2000-3397]</sup> <sup>[Lee-2000-554]</sup> <sup>[Lee-2000-560]</sup> <sup>[Jung-2001-150]</sup> <sup>[Wang-2001-1533]</sup> <sup>[Jourdain-2002-27]</sup> <sup>[Yuan-2003-1889]</sup> <sup>[Chen-2004-455]</sup> <sup>[Juang-2004-1203]</sup> <sup>[Juang-2004-2140]</sup> <sup>[Wang-2004-13-1287]</sup> <sup>[郭-2004-p9-20]</sup> , 在此選擇 Li 的模型<sup>[Li-1999-2745]</sup>，如 Fig. 2-31 來作說明，其成長過程如下

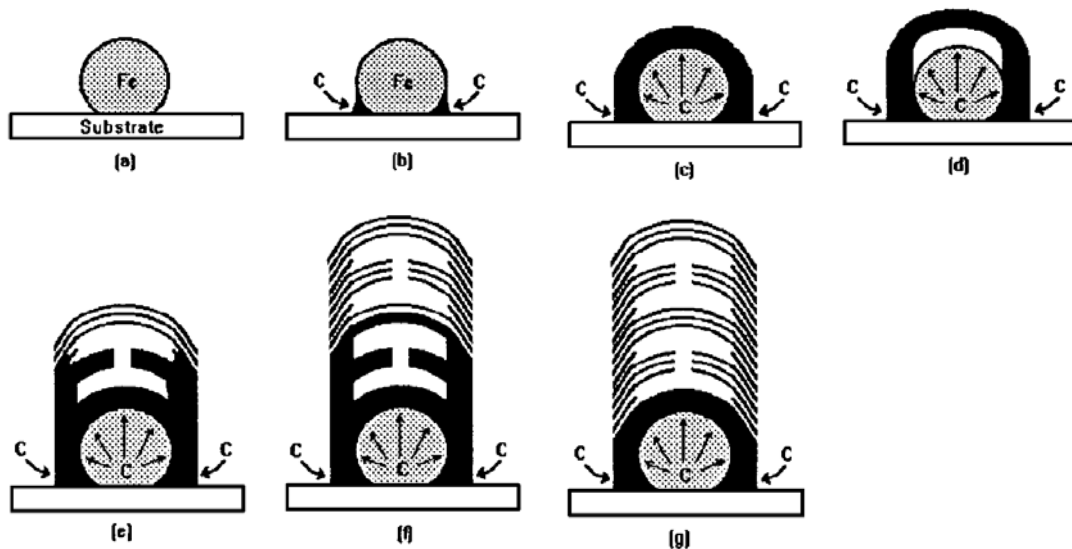


Fig. 2-31 Successive stages of the forming process of bamboo-like carbon nanotubes: (a) an iron particle was located on graphite substrate, (b) carbon atoms resulted from decomposition of acetylene deposited first at the contact region between the iron particle and the substrate, (c) a complete hemi-sphere-like carbon coat has formed, (d) a hemi-sphere-like carbon coat has been raised up by extrusion mode (see the text), (e) an incomplete hemi-sphere-like carbon coat with has formed, (f) a carbon nanotube with many hemi-sphere-like carbon diaphragms has formed. As the forming of the tube, graphitizing of the carbon nanotube was gradually undergoing (g).<sup>[Li-1999-2475]</sup>

列幾個步驟：(a) 在基板上形成微細觸媒顆粒，(b) 碳氫氣體在觸媒顆粒與基板接觸的圓週上分解沉積，(c) 碳原子融入觸媒顆粒並經擴散至顆粒頂面，並逐漸沉積形成半球形石墨鍍層，(d) 碳原子不斷被觸媒分解、溶解、擴散、析出使鍍層越來越厚。但是因為觸媒側面的析出速率比頂面高，因此垂直方向的成長速率很快，同時石墨鍍層受不斷累積的碳原子推擠。如果觸媒與基材附著力很強，則石墨鍍層最後會在另一個鍍層形成前被推擠上升，(e) 如果碳原子在觸媒顆粒頂部區域的擴散速率與析出速率相等，則會形成完全均質的半球狀碳層；但如果擴散速率小於析出速率，則會形成不連續的碳層，(f) 當反應持續進行，逐漸形成內部

具有連續或不連續隔膜層的碳奈米管，(g) 另一方面，當反應溫度及時間足夠時，碳層逐漸石墨化成為竹節狀碳奈米管。本機制清楚描述竹節狀碳奈米管的成長過程，但唯一值得再討論的是此機制中最後一點，即竹節狀之石墨隔層，是在碳由觸媒表面析出時即形成，或者如 Li 所言先析出非晶質碳再石墨化。以個人則認為前者直接析出石墨化隔層較為合理。

### 2.5.2.5 方向性 (aligned / oriented) 碳奈米管成長機制

方向性成長垂直基材或平行基材的碳奈米管是低溫合成法最被重視的一個特點，藉由此一特性，可以選擇性地沉積碳奈米管陣列作為場發射顯示器的陰極，或是水平成長在兩電極間做成奈米場效電晶體等。雖然到目前為止，方向性碳奈米管的成長機制尚未完全清楚，但幾個重要參數則是為大家熟知，如電場的作用包括：電漿的自我偏壓、基材偏壓等 [Bower-2000-830] [Chowalla-2001-5308] [Merkulov-2001-2970] [Srivastava-2001-201] [Jang-2003-305] [Kumar-2003-2075] [Yang-2003-1482] [Dittmer-2004-595] [Liu-2004-125] [Merchan-2004-599] [Shiratori-2004-31] [Blazek-2005-291] [Chung-2005-xxx] [Kaneko-2006-259]，氮 (N) 的作用 [Lin-2003-1851] [Juang-2004-1203] 以及合成方法和成長氣氛壓力的影響等，由於相關文獻眾多，將在結果與討論時再詳細說明。

## 2.6 碳奈米結構材料之分析方法

本章節將對本論文所使用之分析方法與原理作一簡單介紹！

### 2.6.1 掃描式電子顯微鏡 (scanning electron microscope, SEM)

SEM 是利用高能量電子束掃描試片表面產生二次電子及背向散射電子，經過光電倍增管 (PMT) 轉換成像原理，由於二次電子對表面起伏敏感，而背向散射射電子對成分分佈敏感，因此可藉由 SEM 觀察微米或奈米材料及元件表面形貌，包含其形狀、大小、方向性及觸媒顆粒位置。電子束入射試片後，只有距離試片表面約 5~50 nm 之二次電子才有機會逃離試片表面被偵測到，所以由二次電子影像，可觀察到試片表面之形貌特徵。SEM 是分析微米或奈米材料及元件最常用之儀器。

### 2.6.2 穿透式電子顯微鏡 (transmission electron microscope, TEM) 及高解析度穿透式電子顯微鏡 (high resolution TEM, HRTEM)

TEM 利用比 SEM 更高加速電壓的電子束來穿透被測物成像，由於 TEM 的倍率和解析度較大(約 2-3 nm)，所以常用來分析材料之微結構。若使用電子繞射圖譜分析，則可進一步鑑定出晶體結構。HRTEM 解析度更高(約 0.5 nm)可直接觀測碳管的石墨層結構，但要得到單一根單壁碳管清楚的電子影像並不容易，主要原因為在電子束的照射下碳管容易因遭受電子的轟擊而造成結構的破壞，而且單壁碳管是由少數碳原子組成，對於電子散射不明顯，一般 TEM 使用之鍍碳銅網之非晶質碳膜背景會造成干擾，必須採用鏤空的碳網使碳管懸空架在支撐點的兩端，可得到更清楚的影像。



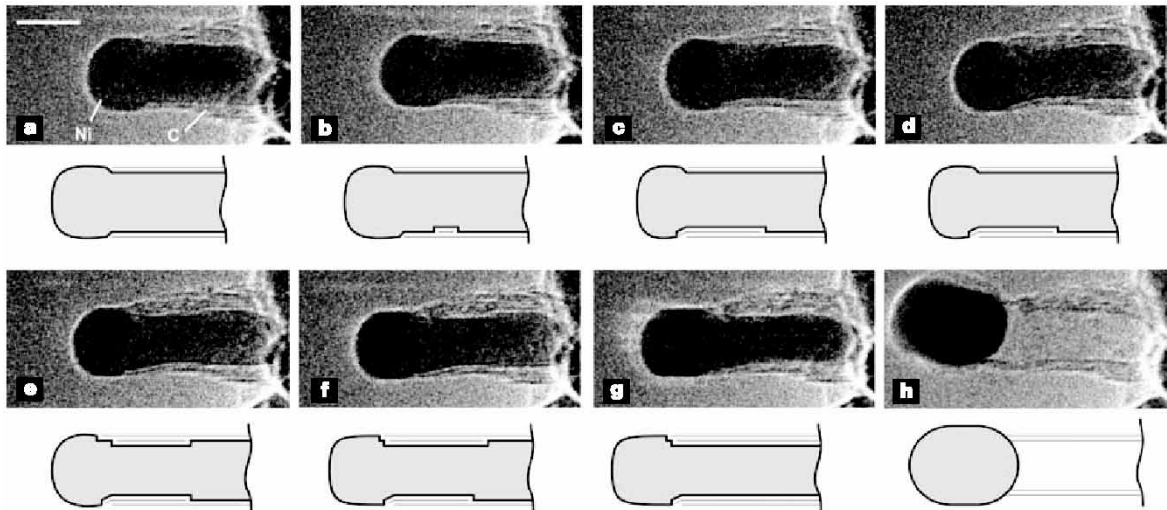


Fig. 2-32 Image sequence of a growing carbon nanofibre extracted from movie N1. Images a–h illustrate the elongation/contraction process. Drawings are included to guide the eye in locating the positions of mono-atomic Ni step edges at the C–Ni interface. The images are acquired in situ with  $\text{CH}_4:\text{H}_2 = 1:1$  at a total pressure of 2.1 mbar with the sample heated to  $536^\circ\text{C}$ . All images are obtained with a rate of  $2 \text{ frames s}^{-1}$ . Scale bar, 5 nm. [Helveg-2004-426]

薄膜或塊材 TEM 試片的製作是非常複雜且精細的加工步驟，一般需研磨至厚度 100 nm 以下電子束才能穿透過去。碳奈米管試片則相對簡單許多，只要將長滿碳奈米管之試片放入含有丙酮溶液之玻璃試樣瓶裡，以超音波震盪器震盪 1~2 min。以滴管吸其溶液，將溶液滴入鍍碳之銅網或特殊鏤空之碳網，自然乾燥即完成。是觀察碳奈米結構材料非常有力的工具。

特殊設計之 in-situ TEM 則可以直接觀察及拍攝 CNT 成長過程，Fig. 2-32 為 Helveg<sup>[Helveg-2004-426]</sup> 利用此裝置所拍攝之 TEM 影像，對於 CNT 動態成長過程之瞭解，具有非常重要之意義與貢獻。

### 2.6.3 原子力顯微鏡 (atomic force microscopy, AFM)

AFM<sup>[www.nanocenter.]</sup> 是由 STM 發明人之一 Binnig、美國史丹福大學教

授 Quate、及 IBM 的 Gerber 率先發展的，主要動機是希望有類似 STM 的空間解析能力，但不必受限於可導電的材料，Table 2-9 為 SEM, TEM, STM 及 AFM 之特性比較表。

Table 2-9 Some characteristics of SEM, TEM, STM and AFM.

	SEM	TEM	STM	AFM
橫向解析度	5nm	0.5nm	原子級	2~10nm
縱向解析度	10nm	N/A	0.01nm	0.1nm
放大倍率	$10\sim 10^6$	$3\times 10^5\sim 10^6$	$5\times 10\sim 10^8$	$5\times 10^2\sim 10^8$
成像範圍	1mm	0.1mm	0.1mm	0.1mm
成像環境	真空	真空	不限	不限
樣品處理	需鍍導電膜	複雜	無	無

Source: [www.nanocenter.nchu.edu.tw/afm/afm\\_1.html](http://www.nanocenter.nchu.edu.tw/afm/afm_1.html)

AFM 的原理是利用探針尖端之原子與樣品表面原子間的微弱作用力來作為回饋訊號，維持針尖在樣品上方以固定高度掃描，從而得知樣品表面的高低起伏。其基本架構與 STM 相似，但探針結構不同，必須能夠量測到原子間的微弱作用力才行。AFM 的操作模式分為：接觸式(contact mode)，非接觸式(non-contact mode)及輕敲式(tapping mode)三種。在接觸式操作模式下，探針與樣品表面間的作用力是原子間排斥力(repulsive force)。由於排斥力對距離非常敏感，所以接觸式 AFM 較容易得到原子解析度，但因探針與樣品間的接觸面積極小，雖然其作用力約只有  $10^{-6}\sim 10^{-10}$  牛頓，仍會損壞樣品，尤其是軟性材質，但是較大的作用力通常會取得較佳的解析度，所以選擇適當的作用力便十分重要。非接觸式利用原子間的長吸引力—凡得瓦力(Van der waals force)來運作，不過此力對距離變化的敏感度小，因此必須使用調變技術來增強訊號雜訊比。非

接觸式 AFM 一般只有 50nm 的解析度，不過在真空中即可得到原子級的解析度，此操作方式的發展原因乃是為了解決接觸式損害樣品的缺點。輕敲式操作模式，探針以高頻在 z 軸方向振動，但其振幅較非接觸式小，而且每一振動週期中，探針在振盪底部和樣品表面接觸一次。與非接觸式比較，由於此式直接接觸樣品表面，因此解析度提高為 5 至 10nm;而與接觸式比較，雖然解析度較差，但破壞樣品的機率卻大為降低，同時也較不受摩擦力的干擾。由於高頻率敲擊的影響，對很硬的物體而言，探針針尖可能受損，而對很軟的樣品，則樣品仍可能會遭到破壞。

碳奈米管由於與基材之附著力不佳，可能會受 AFM 探針破壞，且橫向解析度（2~10 nm）對碳奈米管而言也不足夠，因此一般較常用於基材表面及觸媒顆粒之分析。Fig. 2-33 即為利用 AFM 分析奈米顆粒形貌之一應用例<sup>[Kuo-2003-799]</sup>。



#### 2.6.4 磁力顯微鏡(magnetic force microscopy, MFM)

MFM 是將 AFM 探針換成具有磁性的掃描探針,因此除了可以分析試片的表面形貌,也可以得到磁性試片之磁區分布情況。其工作原理與上述 AFM 類似,首先利用磁性探針在試片表面作第一階段的表面形態掃描取得試片表面形貌,並可在此階段選取要做 MFM 分析的區域;接著提高探針高度,再對試片做第二段掃描,此時探針遠離試片表面,探針所受之力為試片與探針彼此之間的磁性交互作用力,因此在第二段掃描時所得到的為磁力影像,第二段掃描時探針所受到的作用力為磁場的一次微分,而雷射光接收到懸臂樑振動反應到偵測器的變化量為探針所受力之一次微分,亦即得到的是磁場二次微分的變化量。一般 MFM 掃描影像,若磁性探針所受到的磁力為斥力,其影像以亮階呈現,若為吸力則以暗階呈現,可與 AFM 的表面形態作比較。因為 MFM 得到的是磁場的二次微分變化量,因

此在影像的解釋上較為困難,且跟探針的選用與試片的磁性有關,目前所使用的探針為標準的鍍 Co/Cr 探針,矯頑場為 400 Oe,文獻上亦有在不同狀況下使用之特殊探針,如軟磁探針(NiFe),超順磁性探針(Fe/SiO<sub>2</sub>)。MFM 影像之結果會與針的選擇及操作條件的設定有關,使用者應對試片有充份了解,藉以決定最適當之操作條件,進而得到最佳影像。Fig. 2-33 為利用 AFM 及 MFM 影像來分析磁性奈米顆粒之形貌與磁力分佈之應用例

[Kuo-2003-799]。

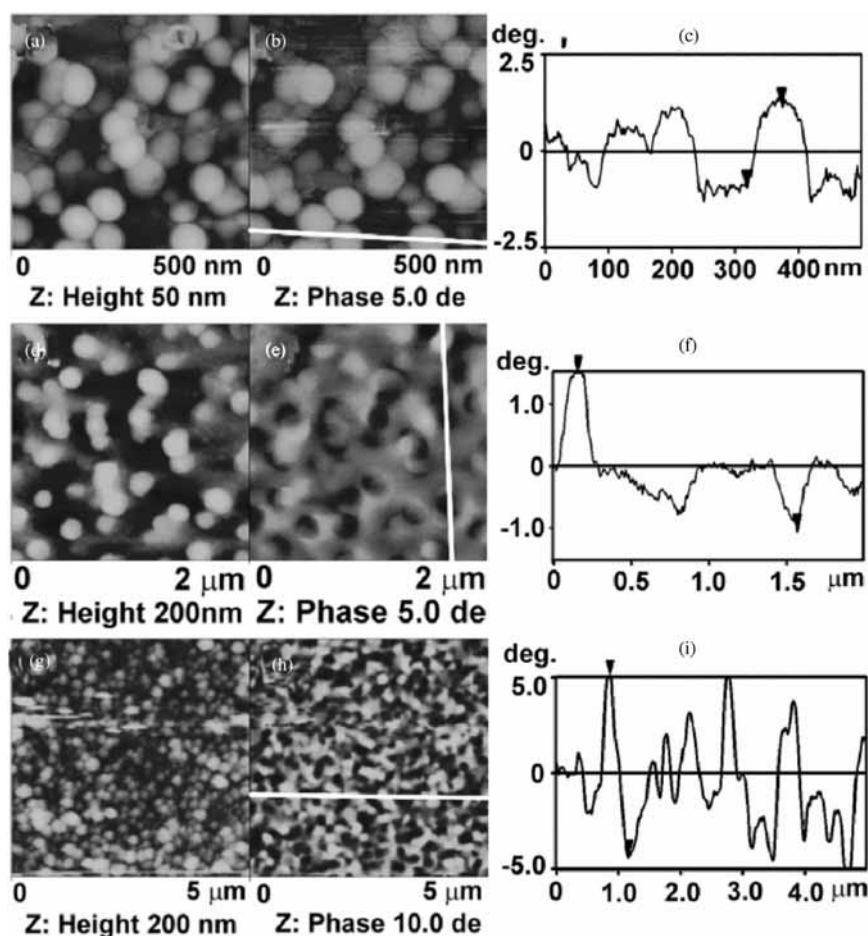


Fig. 2-33 AFM image, MFM image and the corresponding MFM line scan profile for different catalyst-assisted CNTs or nano-particles, respectively: (a,b,c) Fe; (d,e,f) Fe-Pt; (g,h,i) Co-Pt. [Kuo-2003-799]

## 2.6.5 震動樣品磁量儀(vibration sample magnetometer, VSM)

VSM 原理為將待測試片黏貼於 VSM 測試棒之末端使試片位於兩個

電磁鐵中央振盪，由於樣品在磁場中振盪，使通過位於試片附近的偵測線圈(detection coils)的磁通量產生變化，造成偵測線圈內電動勢隨時間變化。測試棒上裝置一標準試片(其飽和磁化量  $M_s$  為已知)，隨著測試棒振動時一起振動，亦可在參考線圈(reference coils)上感應一電動勢，可比較測試線圈與參考線圈內所產生的電動勢差，電動勢差與待測樣品的磁矩成正比。因此藉由改變磁場強度，可偵測到樣品的磁化量變化，並可得出其飽和磁化量、矯頑磁場強度、飽和磁場強度 (磁滯曲線)等磁特性。Fig. 2-34 即為典型以 VSM 測量 CNTs 頂端之磁性顆粒，在平行及垂直基材兩個方向所得到的磁滯迴路曲線 [Kuo-2003-799] 。

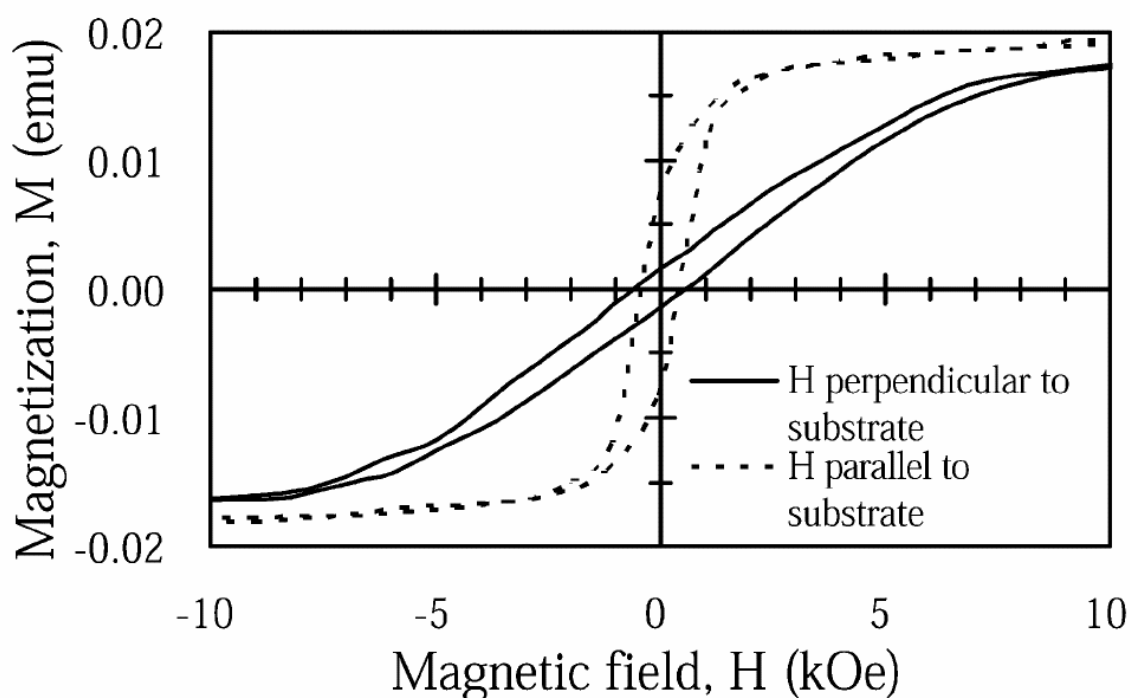


Fig. 2-34 Two typical hysteresis loops of the  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -assisted CNTs in both vertical and horizontal directions to the substrate surface. [Kuo-2003-799]

### 2.6.6 拉曼散射光譜儀 ( Raman spectroscopy )

拉曼散射光譜儀原理是，當入射光照射在物體時，與物質分子產生彈性與非彈性碰撞，當發生彈性碰撞時，能量沒有交換只是改變光子的



運動方向稱為瑞立散射 (Rayleigh scattering)，若為非彈性碰撞，使得過程中發生能量交換，造成散射光子的頻率或波長改變稱為拉曼散射 (Raman scattering)，其中散射光頻率比入射光頻率低的散射分量稱為斯托克司線(stokes line)，散射光頻率比入射光頻率高的散射分量稱為反斯托克司線(anti-stokes line)。拉曼散射效應是影響分子中化學鍵的電子分佈以造成分子暫時的極化，分子是否易於極化則視化學鍵的電子由正常位置發生扭曲的難易來決定，所以一分子可改變其極化性則是具有拉曼活性。散射光頻率與入射光頻率的頻率差稱為拉曼位移(Raman shift)，對於同一物質若用不同頻率的入射光所產生的拉曼光譜線是不同的，但是拉曼位移是一定值，因為拉曼位移是表示物質分子振動及轉動能階特性的一個物理量，也就是分子的能階差。

拉曼光譜常使用氬離子雷射，選用的是 514.5 nm 的綠光，因為頻率較高，散射光強度也較強，一般光譜可以由譜線位置檢定物質的成份和構造，是很好的定性分析工具。由譜線強度可測定成份的濃度，但定量分析方面，因為只量測試片的一小點，同時散射光不強，不是很靈敏，故作定量分析就不是非常容易。

一般單壁碳管之拉曼光譜有三個拉曼特徵，其一為拉伸振動模式 (tangential stretching mode,  $E_{2g}$ ) 即所謂 G-band mode，其拉曼位移出現在  $\sim 1590\text{ cm}^{-1}$ ，其二為 D band mode ( $\sim 1350\text{ cm}^{-1}$ ,  $A_{1g}$ )，來自於排列無序的碳或者是多晶石墨，第三個為徑向呼吸模(radial breath mode,  $A_{1g}$ ) 又稱 RBM，出現在低頻區 ( $100\text{--}300\text{ cm}^{-1}$ ) 與單壁管徑有關。對於多壁碳管之拉曼光譜特徵，因為層與層之間無法形成同調的徑向呼吸振動模，所以一般是無 RBM 區的訊號。Tuinstra<sup>[Tuinstra-1970-1126]</sup> 在量測單晶石墨時發現完美的單晶石墨是無 D-band 訊號，當單晶石墨出現缺陷時，D-band 區開



始出現訊號峰，因此可利用  $I_G/I_D$  的比值來判斷石墨化品質，例如  $I_G/I_D$  的比值愈大，表示石墨化程度愈好即單晶石墨尺寸愈大，由此結果可以將  $I_G/I_D$  的比值更進一步應用在碳管品質的判斷上。Fig. 2-35 為一典型應用拉曼頻譜之強 RBM 徑向呼吸模的訊號，以及高 G-band 強度來判斷 SWNT 之存在 [Wang-2005-1906]。

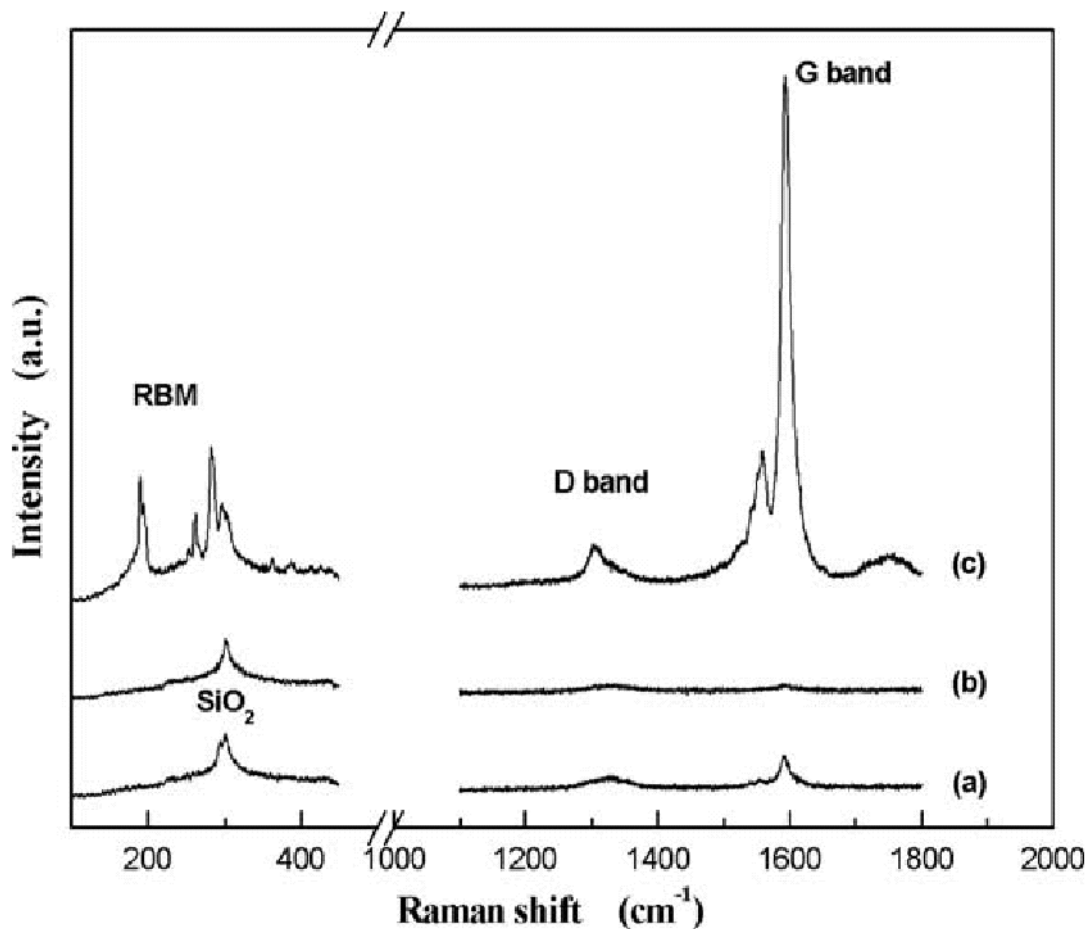


Fig. 2-35 Raman spectra of the deposited carbon nanostructures on silicon wafers under the same AlON buffer and catalyst thickness of 5 nm. (a)  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  ratio, 5/50 sccm/sccm; substrate temperature, 610 °C, (b)  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  ratio, 5/50 sccm/sccm; substrate temperature, 580 °C, and (c)  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  ratio, 5/100 sccm/sccm; substrate temperature, 610 °C. [Wang-2005-1906]

## 2.6.7 二次離子質譜儀 (secondary ion mass spectroscopy, SIMS) [潘-1998-8]

二次離子產生原理是以低能量(<30 keV) 的離子束撞擊固態試片表面，部份原子或原子團被濺離試片表面，其中有少量(<1%)的原子或原子團粒子呈離子形態，為了區別入射離子束之一次離子(primary ion)，這些源自試片表面的離子即稱之為二次離子(secondary ion)，利用質量分析器分析二次離子的質量－電荷比值(m/e)，從而判斷試片表面元素組成，此即為二次離子質譜儀(secondary ion mass spectrometry, SIMS)的工作原理，由於利用靈敏度很高的質量分析器檢測分析二次離子，所以 SIMS 的檢測極限可達 ppm - ppb 範圍內，極為適合分析固態材料表面的微量元素成份，除此之外，SIMS 有如下的優點：(1)可檢測所有元素及同位素、(2)具高平面及縱深解析度、(3)數個級次的訊號範圍、(4)快速的分析能力。

分析試片最表面之單原子層的元素組成時，為了避免激烈的表層濺蝕反應，必須使用低能量及低電流密度的入射離子束，當只有少於 1% 的第一原子層在 SIMS 分析時被濺離試片表面，則此 SIMS 分析稱為靜態 SIMS 分析(static SIMS)；提升離子束能量及電流密度，濺蝕速度因而增加，在短時間內，SIMS 可快速分析自試片表面到一、二微米或更深區域的元素組成，此為動態 SIMS 分析 (dynamic SIMS)，由於濺蝕速率較快，在分析組成均勻的樣品時，可以得到較佳的訊號強度外，動態 SIMS 分析最廣泛的應用乃在所謂之縱深成份分析(depth profiling)，因為這種分析方法可以檢測試片內部組成元素與雜質原子濃度的縱深分佈情形，本研究即以 SIMS 縱深成份分析方法研究 C 元素在觸媒金屬內的擴散行為。

## 2.6.8 場發射 I-V 性質量測 ( field emission I-V measurement )

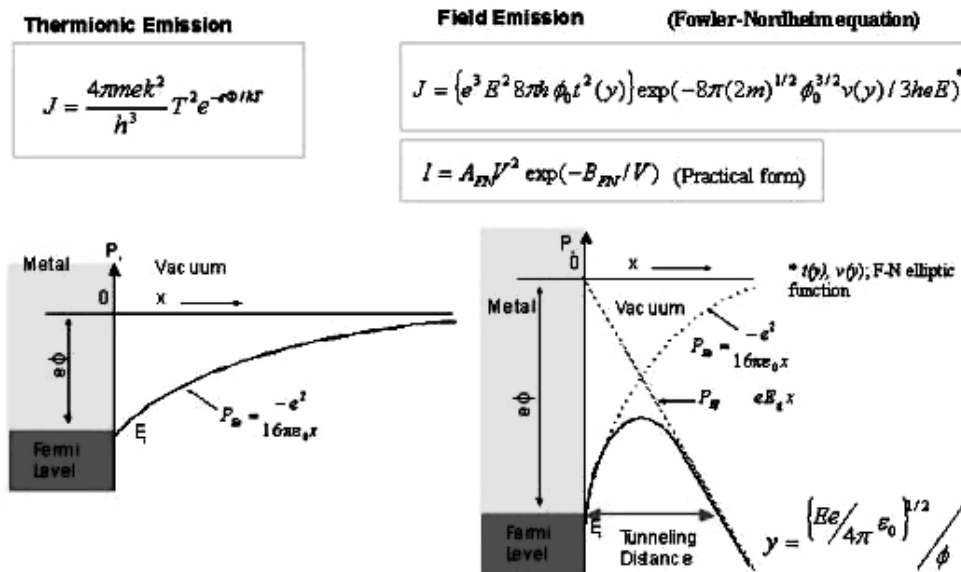


Fig. 2-36 Potential-energy diagrams of thermionic emission and field emission. [[www.plamica.com](http://www.plamica.com)]

場效發射機制，如 Fig. 2-36 右圖所示 [[www.plamica.com](http://www.plamica.com)]，是另一種不同於熱電子發射 (thermionic emission) 的電子發射機制。場發射的原理是當真空中施加一個足夠大的外加電場於金屬或半導體表面時，將會改變物質和真空位能的分佈，使得物質和真空介面附近形成一個薄的位能障，靠近費米能帶 (Fermi level) 附近的電子，能夠克服此能障而脫離材料表面進入真空。這種現象即所謂的量子穿隧效應 (quantum tunneling effect)。場發射電子原理一般用於冷陰極 (cold cathode)，因此不考慮熱效應的影響。1928 年 Fowler 和 Noedheim [<sup>Fowler-28-173</sup>] 對於在低溫下，電子如何在外加電場下穿隧過金屬表面進行研究，推導出 Fowler-Nordheim 方程式表示如下：

$$J(\mathbf{F}) = A \mathbf{F}^2 \exp \left[ \frac{-B \phi^{3/2}}{\mathbf{F}} \right] \quad (2-20)$$

$$\text{其中 } \mathbf{A} \equiv \left[ \frac{e^3}{16\pi^2 \eta \phi t^2(\mathbf{y}_0)} \right], \quad \mathbf{B} \equiv \frac{4}{3e} \left( \frac{2m}{\eta^2} \right)^{1/2} v(\mathbf{y}_0), \quad v(\mathbf{y}_0) = \frac{\sqrt{\frac{e\mathbf{F}}{4\pi\epsilon_0}}}{\phi}$$

以  $\mathbf{J} = \mathbf{I}/\alpha$  和  $\mathbf{F} = \beta\mathbf{V}$  代入(2-20)式中，其中  $\alpha$  是有效發射面積， $\beta$  是電場增強因子(field enhancement factor)， $e$  為電子電荷， $m$  為電子質量， $\eta$  為蒲朗克常數( $0.662 \times 10^{-33} \text{ J}\cdot\text{s}$ )， $\phi$  為功函數， $v(\mathbf{y}_0)$  為 Nordheim elliptic function，得：

$$\mathbf{I} = \mathbf{aV}^2 \exp\left(\frac{-\mathbf{b}}{\mathbf{V}}\right) \quad (2-21)$$

$$\text{其中 } \mathbf{a} = \frac{\alpha\mathbf{A}\beta^2}{1.1\phi} \exp\left[\frac{\mathbf{B}(1.44 \times 10^{-7})}{\phi^{1/2}}\right], \quad \mathbf{b} = \frac{0.95\mathbf{B}\phi^{3/2}}{\beta}$$

$$\mathbf{A} = 1.54 \times 10^{-6}, \quad \mathbf{B} = 6.87 \times 10^7$$

由方程式可以看出，場效發射之電流，與外加電壓大小、有效場發射面積及材料功函數有關。對 (2.21) 式取對數，其結果可表示為：

$$\ln\left(\frac{\mathbf{I}}{\mathbf{V}^2}\right) = \ln\mathbf{a} - \mathbf{b}\left(\frac{1}{\mathbf{V}}\right) \quad (2-22)$$

故對  $\ln(\mathbf{I}/\mathbf{V}^2)$  及  $1/\mathbf{V}$  做圖，可以得一線性直線，稱做 F-N plot，由此可作為判斷電子場發射性質的依據，符合 F-N 理論的發射體其  $\ln(\mathbf{I}/\mathbf{V}^2)$  與  $1/\mathbf{V}$  作圖得到之 F-N plot 將為一直線關係。此外，由 (2-22) 式亦可得 F-N plot 的斜率， $S$ ，為：

$$S = -\frac{\mathbf{Bd}\phi^{3/2}}{\beta} \quad (2-23)$$

當場發射體的功函數已知時，可以利用量測 F-N plot 的斜率(S)，來估算  $\beta$  值。當  $\beta$  值越大時，將造成尖端電場越大而能障彎曲更大，使得更多的電子在較低的起始電壓下便可穿隧至真空。

在場發射性質分析中，兩個電場強度必須加以定義，其一為啟始電場強度(turn on field strength)  $E_{to}$ ：定義為使產生  $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  之場發射電流密度時之電場強度，其二為臨限電場強度(threshold field strength)  $E_{th}$ ：定義為產生  $10 \text{mA}/\text{cm}^2$  之場發射電流密度時之電場強度。這兩個參數經常被用來比較不同材料或碳管的場發射性能，雖然有些研究者的定義並不相同，但為了方便比較起見，實有必要加以統一規範，上述之定義是一般較常被採用者。啟始電場強度在物理/工程上之意義是在此電場下可以產生可被一般儀器合理偵測到的最小電流密度；臨限電場強度則是依據一般被認為足以應用於電子元件所需的最小電流密度所定義出來的。



## 2.7 包覆磁性金屬之碳奈米結構材料在垂直磁記錄媒體之應用

### 2.7.1 磁記錄媒體的發展

磁的發現可遠溯至距今三千年前(西元前 1000 年),但直到西元 1820 年 Oersted 於偶然間發現磁與電的關係,成為馬達、發電機等工廠電氣化及電報、無線電和磁記錄技術發展之開端(西元 1820~1900), Table 2-10 所示為磁學發展的七個重要年代分野<sup>[Coey-2001-2107]</sup>。二十世紀初是磁學發展的黃金時期, Weiss、Bohr、Heisenbger、Pauli、Dirac、Landau 等學者對於電磁學之學理闡明,造就了今日之光速無線通訊以及電腦等高度人工智慧之驚人發展。利用電子自旋 (spin electronics) 原理以及多層薄膜元件 (multilayer thin film devices) 技術,應用於高密度磁記錄媒體及 MRAM (magneto-resistive random access memory) 成為廿世紀末至今最為熱門的課題之一。Table 2-11 所列為主要實際應用於產業上且大量生產之代表性磁性材料<sup>[Coey-2001-2107]</sup>。

Table 2-10 The seven ages of magnetism.<sup>[Coey-2001-2107]</sup>

Age	Time	Key names	Driver	Achievements	Materials	Applications/devices
Ancient	– 1000–1500	Shen Kua Petrus Peregrinus	State	Force field, induced magnetism, thermoremanence	Iron, Lodestone	South-pointer, compass
Early	1500–1820	Gilbert Descartes D. Bernoulli	Navy	Earth's field	Iron, Lodestone	Dip circle, Horseshoe magnet
Electromagnetic	1820–1900	Oersted, Ampère, Faraday, Maxwell, Hertz	Industry (infrastructure)	Electromagnetic induction, Maxwell's equations	Electrical steels	Motors, generators, telegraph, wireless, magnetic recording
Understanding	1900–1935	Weiss, Bohr, Heisenberg, Pauli, Dirac, Landau	Academy	Spin, Exchange interactions	Alnico	
High frequency	1935–1960	Bloch, Pound, Purcell	Military	Microwaves, EPR, FMR, NMR	Ferrites	Radar, television, MRI
Applications	1960–1995	—	Industry (consumers)	New materials miniaturisation of magnetic circuits	Nd–Fe–B, Sm–Co	Consumer electronics
Spin Electronics	1995– ...	—	Industry (consumers)	Thin film devices	Multilayers	High density magnetic recording, MRAM ...



Table 2-11 Practically useful magnetic materials. [Coey-2001-2107]

Material	Type	Form
Silicon-Iron	Soft	Sheet
(Ni, Zn) and (Mn, Zn) ferrite	Soft	Sintered
Metallic glasses	Soft	Melt spun ribbons
Ni-Fe, Fe-Co	Soft	Thin film
Co-Cr	Semihard	Thin film
Co:γFe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Semihard	Powder
CrO <sub>2</sub>	Semihard	Powder
Alnico	Hard	Cast, sintered
Sm-Co	Hard	Sintered
Nd <sub>2</sub> Fe <sub>14</sub> B	Hard	Sintered, bonded
(Sr/Ba)Fe <sub>12</sub> O <sub>19</sub>	Hard	Sintered, bonded

磁記錄技術之發展由百年前 Poulsen 的實驗開始 [Speliotis-1999-29]，1990 年起因高靈敏度之巨磁阻 (GMR, giant magneto-resistive) 感測頭之技術導入，加速磁記錄密度之發展，使硬碟之表面記錄密度 (areal density) 以 60% 之複合年增率增加，如 Fig. 2-37 所示，到 2000 年已達到 14Gbit/in<sup>2</sup> 之水準 [Menon-1999-965]，目前水平記錄面密度在 100 Gbit/in<sup>2</sup> 左右 [楊志信-2005-1]，垂直記錄面密度可以達到 230 Gbit/in<sup>2</sup> [Andreyev-2005-11]。

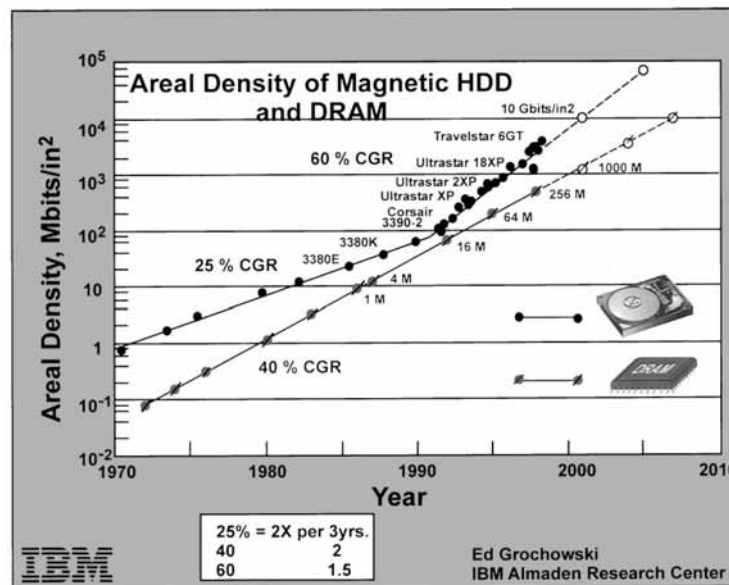


Fig. 2-37 The areal density advancements of magnetic HDD and DRAM [Speliotis-1999-29]

## 2.7.2 磁記錄原理與超順磁極限

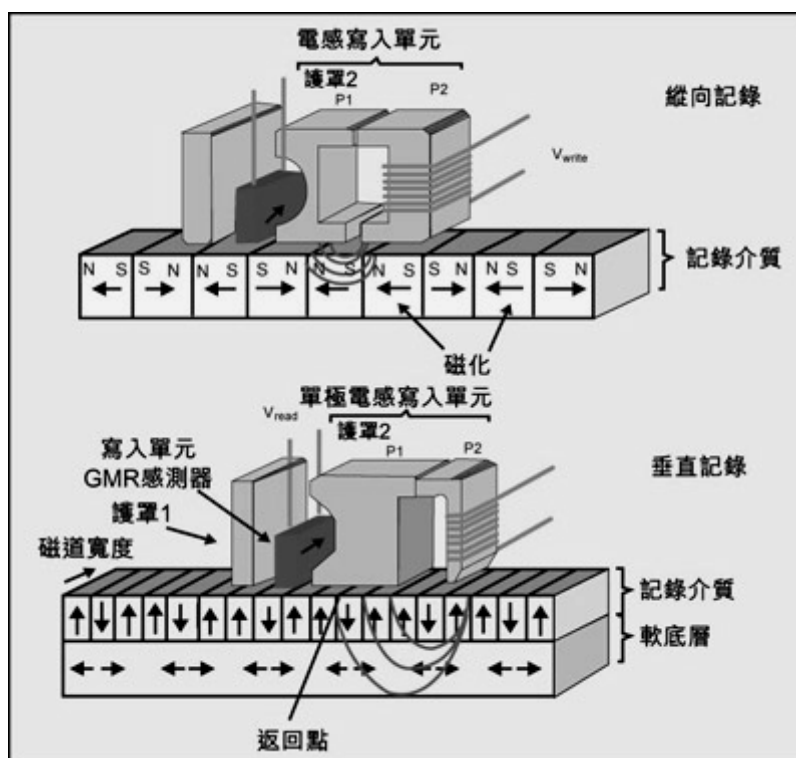


Fig. 2-38 Longitudinal and perpendicular magnetic recording principles.  
[ Andreyev-2005-11]

目前的磁記錄系統主要以採用水平磁記錄方式為主。Fig. 2-38 上方圖形所示為其系統原理示意圖<sup>[ Andreyev-2005-11]</sup>。亦即每一位元之磁化方向均平行於基材方向，媒體材料以連續多晶薄膜呈現。目前的記錄媒體之矯頑磁場強度， $H_c$ ，約在 2000-3000 Oe 之範圍<sup>[White-2000-1]</sup>，一般記錄位元之形狀及位置完全取決於寫頭（write head）之磁場及場之梯度。記錄位元之形狀為矩形。其短邊稱為位元長度（bit length）- 平行於磁軌方向（即媒體運動方向）。長邊稱為位元寬度（bit width）- 方向為垂直於磁軌方向。位元寬度與長度之比受限於讀寫頭之製法與尋軌（tracking）能力，其比值會隨著提高面記錄密度而降低。如 Fig. 2-39 所示，當面記錄密度由  $0.1 \text{ Gbit/in}^2$  增加到  $100 \text{ Gbit/in}^2$  時，每一 bit 之長細比（Aspect ratio）將由 20 降至 4，即每一 bit 之長度與寬度將由  $10.0 \mu\text{m} \times 0.5 \mu\text{m}$  降至  $0.3 \mu\text{m}$

x 0.075  $\mu\text{m}$ 。在此尺度下水平記錄媒體將因熱不穩定性（thermal instability）或稱超順磁極限（superparamagnetic limit），而面臨物理上之極限。這是因為當面記錄密度在數十  $\text{Mbit}/\text{in}^2$  時，每一位元所包含的晶粒數在  $10^5$  之範圍，使得媒體雜訊（media noise）對記錄性能之影響不顯著。媒體雜訊主要是因位元邊緣（bit edge）或位元位置（bit position）之不規則性及媒體晶粒度（granularity）因素所造成。然而，當面記錄密度提高到  $1 \text{ Gbit}/\text{in}^2$  時，每一位元大約包含 1000 顆晶粒，則媒體之晶粒度所造成的雜訊將成為不可忽視之問題。

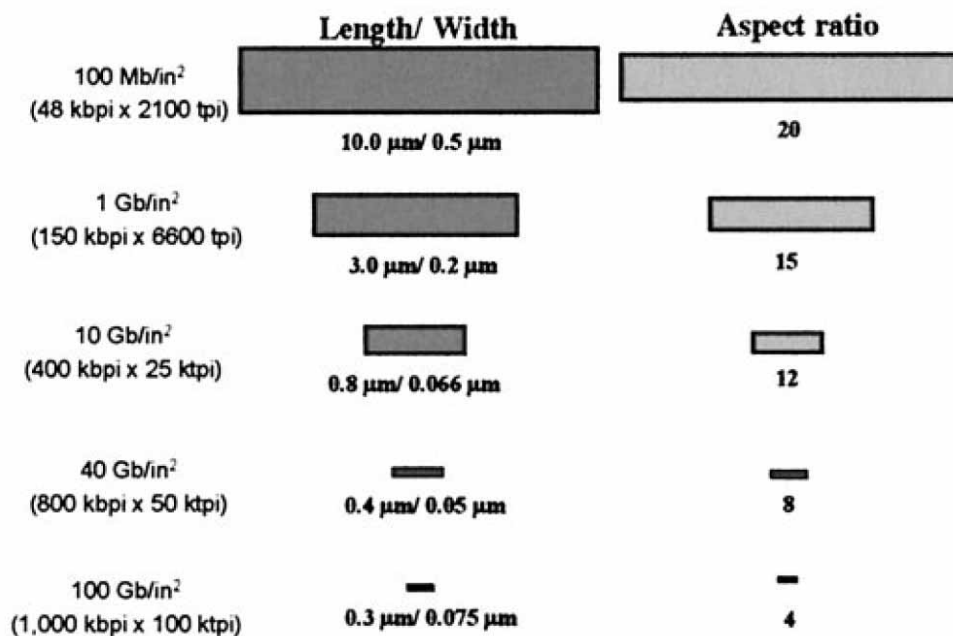


Fig. 2-39 Change in bit dimensions with increasing areal density. The bit aspect ratio decreases by a factor of five with an increase in areal density from 0.1 to 100  $\text{Gb}/\text{in}^2$ . [Menon-1999-965]

這是因為當位元長度縮小後，在該長度內所包含之晶粒數減少，使得個別之晶粒不規則性對位元邊緣之形狀影響度增加，導致媒體雜訊之影響增高。位元邊緣之崎嶇度（raggedness）造成之媒體雜訊將使得超高密度之磁記錄媒體發展遭遇到瓶頸，解決之道似乎只要將媒體之晶粒尺寸降低即可使記錄位元之邊緣平坦化！然而，這個方法是不可行的，因為

在基礎物理特性上，過小的磁性顆粒將面臨熱不穩定性（thermal instability）或稱超順磁極限（superparamagnetic limit）之問題。用以下的說明解釋記錄媒體之超順磁現象的成因：

磁晶異向性（magnetic anisotropy）為該材料在沿著某一特定的結晶軸向特別易於磁化的特性。若將傳統磁記錄媒體上之一晶粒視為一單軸向的鐵磁性粒子，則該晶粒之優選磁化方向必然沿著易磁化軸之方向。若此被磁化之顆粒之磁化方向朝「上」，則其磁晶異向性所產生之能障必須能克服將其磁矩朝「下」反轉之能量。此能障， $\Delta E$ ，的大小可表示如下：

$$\Delta E = K_u V \quad (2-24)$$

其中  $K_u$  為異向性常數（anisotropy constant）

$V$  為磁性顆粒之體積

當此能障太小時（即異向性常數  $K_u$  或磁性顆粒之體積  $V$  太小）即易因熱激化（thermal excitation）而使產生自發性之磁矩方向反轉。此由熱激化產生磁矩反轉之頻率， $f$ ，可以下式表示：

$$f = f_0 e^{-\Delta E/kT} \quad (2-25)$$

其中  $f_0$  = 攻擊磁化能障的頻率（the number assaults the magnetization that makes on the barrier），一般為  $10^9 \text{ s}^{-1}$ ，而更有興趣的是這些顆粒之整體性表現，當然其與個別顆粒之熱磁矩反轉頻率有直接關係。若將全體顆粒時間為  $t$  時的磁化量以下式表示：

$$M(t) = M(0) e^{-t/\tau} \quad (2-26)$$

其中  $\tau$  為顆粒磁化狀態的壽命 (lifetime of the state)，或稱衰減時間（decay time）。它與顆粒之磁矩反轉頻率成倒數關係，即

$$\tau = 1/f = 1/(f_0 e^{-\Delta E/kT}) \quad (2-27)$$

一般被選用為磁記錄媒體之最小  $\Delta E/kT$  約等於 50。將  $\Delta E/kT = 50$

及  $f_0 = 10^9 \text{ s}^{-1}$  代入 (1) 式，可得

$$f = 10^9 e^{-50} = 1.97 \times 10^{-12} \text{ s}^{-1} \quad (2-28)$$

$$\text{或 } \tau = 1/f = 5.07 \times 10^{11} \text{ s} = 1.73 \times 10^4 \text{ year} \quad (2-29)$$

此壽命將足以作為磁記錄材料。然而，當此磁記錄媒體之雜訊太高而欲將其顆粒直徑降至原來的 25% 時，其體積約為原來顆粒的一半，則其壽命與原來之顆粒比較如下：

$$\tau_1 / \tau_2 = e^{(1/2)50} / e^{50} = e^{-25}, \quad \tau_2 = e^{-25} \tau_1 = 69.2 \text{ s}$$

由此計算可瞭解超順磁現象將因磁性顆粒之尺寸變化而急遽接近其物理極限。

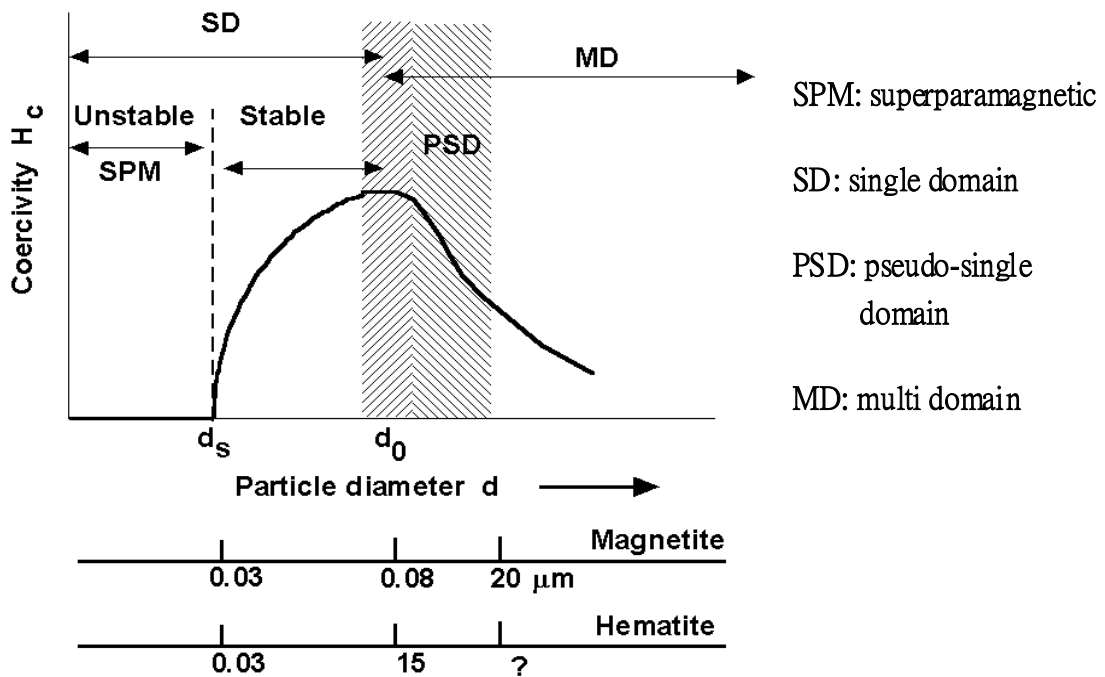


Fig. 2-40 Relationships between coercivity and grain size. [www.irm.]

解釋此現象之另一方式是以磁晶晶粒尺寸與矯頑磁力， $H_c$ ，的變化趨勢來說明，Fig. 2-40 為晶粒尺寸大小與  $H_c$  變化的關係圖。圖中大致可分成多磁區晶粒 (MD, multi domain grain) 和單磁區晶粒 (SD, single domain grain) 兩部份來探討。多磁區晶粒的磁化反轉是藉由磁區壁的運

動 (domain-wall motion) 而發生，因此  $H_c$  通常較小。而其  $H_c$  和磁晶粒尺寸的關係式如下所示：

$$H_c = a + b/d \quad (2-30)$$

其中  $a$  和  $b$  為常數， $d$  為晶粒之直徑

單磁區晶粒意即晶粒大小等於磁區大小 (或是磁區尺寸大於晶粒尺寸)。此部份的磁化反轉是藉由磁矩轉向 (spin rotation) 來完成。由 Fig. 2-40 中可知一個臨界尺寸， $d_0$ ，可區隔開 MD 和 SD 兩大部份。而在 SD 區中又可細分為安定區 (stable) 和不安定區 (unstable)：在安定區內  $H_c$  隨晶粒變小而減少，其關係式如下所示：

$$H_c = g - h/d^{3/2} \quad (2-31)$$

其中  $g$  和  $h$  為常數， $d$  為晶粒直徑。

在不安定區下，單磁區晶粒小到一個臨界尺寸， $d_s$ ，以下時，則該媒體之  $H_c$  迅速趨近於零，此微小單磁區晶粒乃是因受熱激活化效應 (thermal excitation effect)，形成一種自發性去磁場，導致該材料  $H_c$  降為 0，此結果產生順磁的現象。因此定義晶粒尺寸小於或等於  $d_s$  的磁晶粒有超順磁 (superparamagnetism) 現象。以追求高磁記錄密度、高矯頑磁力的磁記錄媒體而言，希望磁晶粒尺寸大小可介於  $d_s$  和  $d_0$  之間；在大於  $d_0$  情況， $H_c$  變小，在  $d_s$  以下則會產生超順磁效應，皆不適宜。目前水平磁記錄面密度在 100 Gbit/in<sup>2</sup> 左右，一般認為 120 Gbit/in<sup>2</sup> 為其超順磁極限。而根據文獻<sup>[郭-2004-p6-16]</sup>顯示之幾種材料之單磁區臨界晶粒尺寸， $d_0$ ，分別為：Co: 70 nm、Fe: 14 nm、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>: 128 nm、 $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 166 nm。以 Co 為例其尺寸 (70 nm) 與 ECR-CVD 成長之 CNT 頂端之 Co 觸媒顆粒範圍(30~80 nm) 相近，顯示適當的製程控制應可達到理想之磁記錄特性。



## 2.7.3 垂直磁記錄原理

垂直記錄媒體之概念早在 1976 即由 S. Iwasaki 教授提出 [Iwasaki-1977-1272]。Fig. 2-38 下方圖形所示為其系統原理示意圖 [Andreyev-2005-11]，垂直記錄方式，記錄位元垂直於基板，因此比水平記錄媒體具有較高之熱穩定性，這是因為垂直記錄位元間之去磁力很小；另一原因是其可為柱狀晶粒，可在記錄平面上 (in-plane) 減小尺寸以適應更高的記錄密度，但仍能以增加厚度的方式擁有較大之晶粒體積。垂直記錄系統進入商品化之應用，遭遇的問題之一是在於讀寫頭，一般用於水平記錄之環形讀寫頭 (ring head) 用於垂直記錄之讀寫效率太低，而被認為適用於垂直記錄之單極式讀寫頭 (monopolar head) (一般在記錄層下方需有一軟磁底層與讀寫頭之磁場耦合，構成一完整之讀寫系統 [Tanaka-2001-253])。在覆寫 (rewriting) 或消磁 (erasing) 時，因周圍磁場之集中以及底層雜訊之影響而造成嚴重之問題。另一原因為晶粒直徑總是隨著膜厚之增加而變大，目前的鍍膜技術並不易成長細且高的柱狀晶粒。另外，連續式粒狀垂直記錄媒體 (continuous granular perpendicular media) 與水平記錄媒體一樣遭遇到顆粒尺寸分佈 (size dispersion) 的問題。因為其困難度相當高，因此直到 2005 年才有商品上市，分別為 Seagate 及 Toshiba 其面密度分別為  $170 \text{ Gbit/in}^2$  及  $133 \text{ Gbit/in}^2$ ，且理論分析預測其面記錄密度將可超過  $1 \text{ Tbit/in}^2$  之潛力 [楊志信-2005-1]。

綜上所示，垂直磁記錄是未來記錄媒體之必然趨勢，其系統及媒體特性如 Table 2-12 所示 [Tanaka-2005-468]。在利用 ECR-CVD 成長碳奈米管時，發現其具有大面積、垂直基材成長、高度均勻、管數密度高、頂端包覆磁性金屬顆粒 (倒梨形或橢圓形，長軸垂直基材平面，具形狀磁異向性) 及外加磁場可引致磁晶異向性等特點，有利於運用於垂直磁紀錄媒體，

