

第四章 結果與討論

4.1 觸媒施加方法的影響

觸媒的施加方式，本研究採用濃度 1M 之觸媒前驅物（金屬鹽）的水溶液旋轉塗佈，或以觸媒金屬靶材利用 PVD 濺鍍於矽晶片上兩種方式。結果顯示 CNTs 的成長與否，和觸媒的施加方式無關，但與其厚度有關，觸媒厚度太薄，例如：PVD 鍍膜厚度 $<50 \text{ \AA}$ 時，容易在前處理階段被電漿蝕刻掉；觸媒厚度太厚，例如：PVD 鍍膜厚度 $>1000 \text{ \AA}$ 時，前處理階段形成不連續之奈米顆粒的數量減少，會使成長的 CNTs 管數密度下降，甚至不成長。經驗顯示在 ECR-CVD 中沉積碳奈米結構時，因其電漿蝕刻力較強，觸媒厚度以 $100\sim 200 \text{ \AA}$ ($10\sim 20 \text{ nm}$) 最為適宜。採用 MPCVD 時，則以 $50\sim 100 \text{ \AA}$ 之觸媒厚度，可以得到很好的結果。

旋轉塗佈法之優點為：（一）金屬鹽類種類眾多，取得容易且價格便宜。（二）觸媒成份可以單一元素或調配成不同合金組成。（三）可以製作大面積試片且成本低，不僅適合實驗室使用，量產使用性亦高。然而，其缺點則有：觸媒前驅物分佈均勻性不佳、厚度不均及環境污染的問題。此外，純矽之表面是疏水性的，因此使用旋轉塗佈法時，會保留矽晶片表面自然形成之氧化矽薄膜（native oxide），由於氧化矽之親水性質，才能使金屬鹽水溶液附著於矽晶片表面。有些研究者則將矽晶片進行加熱氧化，使水溶液可以更均勻附著。

PVD 法可以精確控制薄膜厚度，因此在進行變數影響比較時，會以此法來精確控制觸媒金屬鍍膜厚度，以提高數據精確度。其唯一缺點是設備及靶材價格高，試片製備時間長。

4.2 觸媒成份與沉積時間的影響

在碳奈米結構材料合成條件中，觸媒被公認為最具關鍵性的角色，且以過渡金屬中的鐵、鈷及鎳最常被使用。在以 ECR-CVD 合成碳奈米管的研究過程中，曾嘗試過 Co, Ni, Invar(Fe-36Ni), SUS316, Fe, Pd, Ta, Mo, Cu 等金屬，發現 Co, Ni, Invar(Fe-36Ni)及 SUS316 可以成長碳奈米管，Fe 則僅少數實驗中曾發現碳奈米管，大部分實驗條件下以形成碳膜或粗短尖錐物為主，其他材料則無法合成出碳奈米管。有趣的是 Fe 在 MPCVD 中非常容易成長 CNTs，但在 ECR-CVD 中則否，其可能的原因亦將於本研究中加以探討。

本節所示之結果是以醋酸鎳 (nickel acetate)，硫酸鈷(cobalt sulfate)，硝酸鈷 (cobalt nitrate)，硝酸鐵 (iron nitrate) 及硝酸銅(copper nitrate)之觸媒前驅物溶液旋轉塗佈於矽基材，或無施加任何觸媒的矽晶片，以氫電漿前處理及甲烷 (CH₄) 電漿沉積碳奈米結構，詳細之條件如 Table 3-1 (試片編號：A1~F3) 所示。結果顯示 Co 及 Ni 觸媒可以成功合成垂直準直配向之碳奈米管 (VACNTs, vertically aligned carbon nanotubes)，且隨著沉積時間增長，在 VACNTs 管身會開始增生奈米碳片，形成如藤蔓狀之碳奈米管 (RLCNTs, rattan-like carbon nanotubes)。Fe 觸媒則顯得較難以控制，在大部分條件下以形成碳膜結構，或是在觸媒顆粒表面長出海草狀奈米碳片 (SLNSs, seaweed-like carbon nano-sheets) 的情形，雖偶有成長出 CNTs，但機率不高。Cu 觸媒及無觸媒的情形下，也會成長出海草狀奈米碳片 (SLNSs)，以下章節即為本研究之實驗結果。

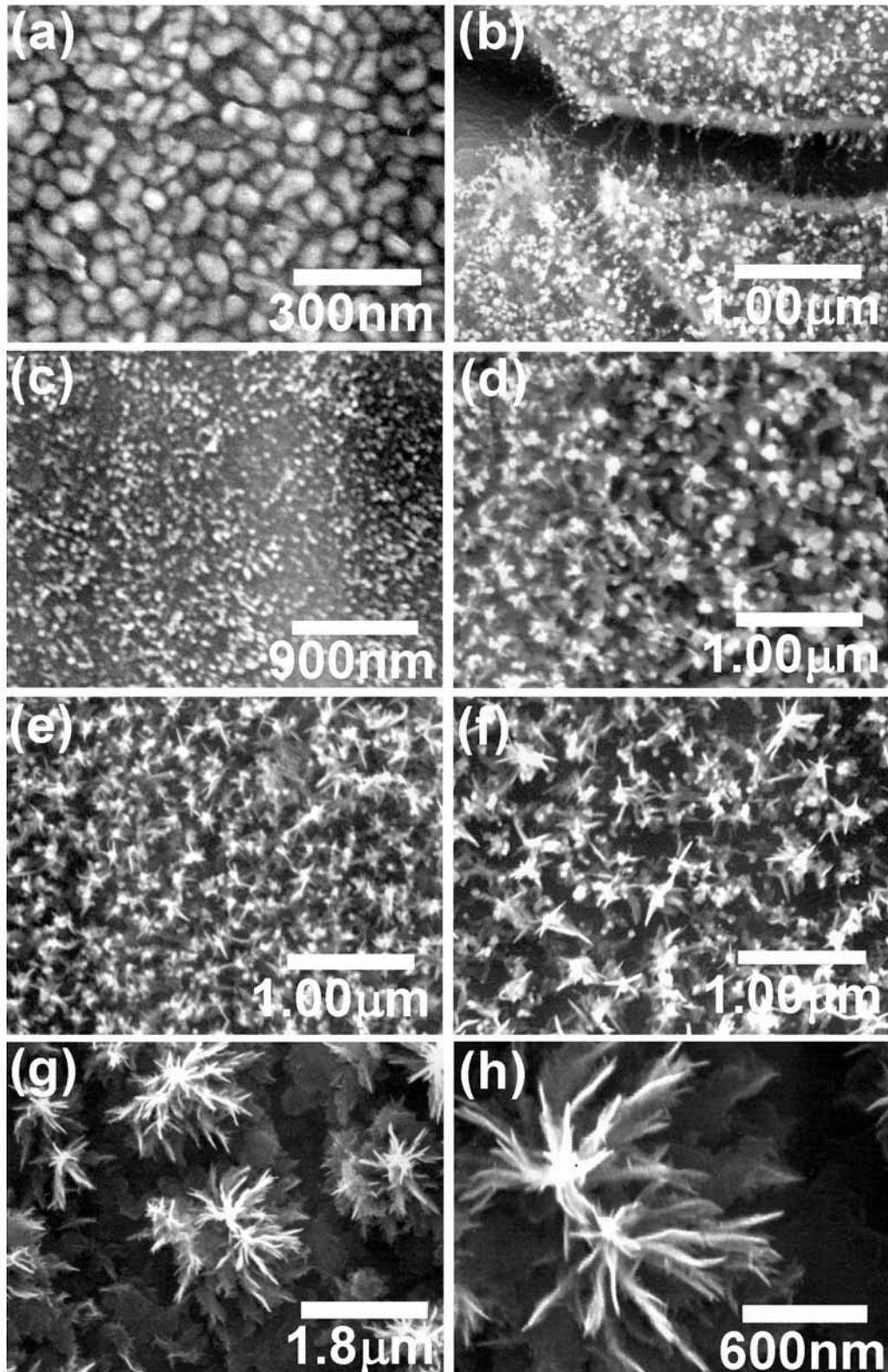


Fig.4-1 SEM top view morphologies of the Ni(Ni acetate)-assisted carbon nanostructures under different deposition times by ECR-CVD: (a)0 min ,(b)5 min, (c)10 min, (d)15 min, (e)20 min, (f)30 min and (g)-(h) 60 min deposition times, respectively (corresponding Spe. No. A1 to A7, respectively).

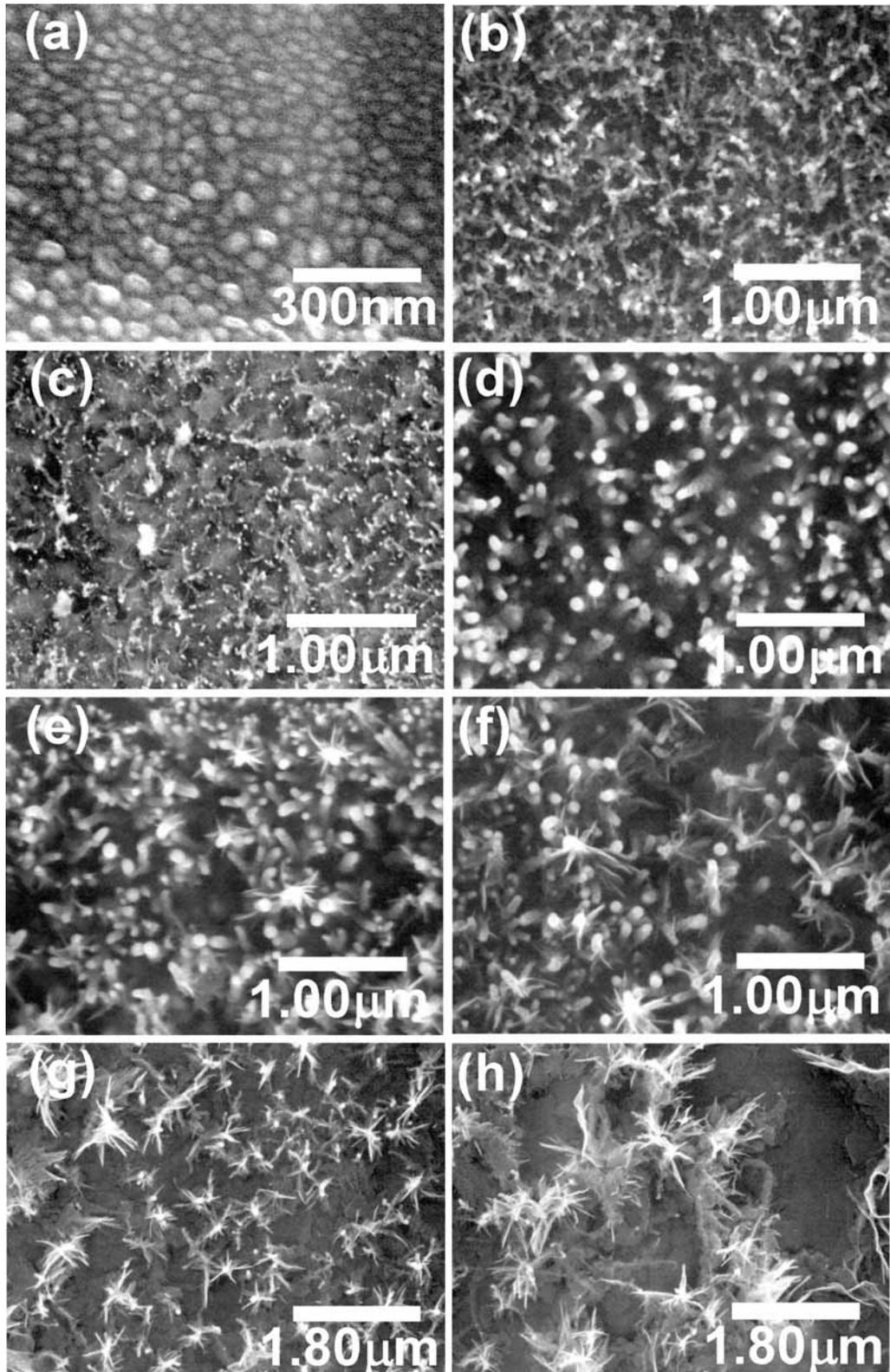


Fig. 4-2 SEM top view morphologies of the Co(Co sulfate)-assisted carbon nanostructures under different deposition times by ECR-CVD: (a)0 min ,(b)5 min, (c)10 min, (d)15 min, (e)20 min, (f)30 min and (g)-(h) 60 min deposition times, respectively (corresponding Spe. No. B1 to B7, respectively).

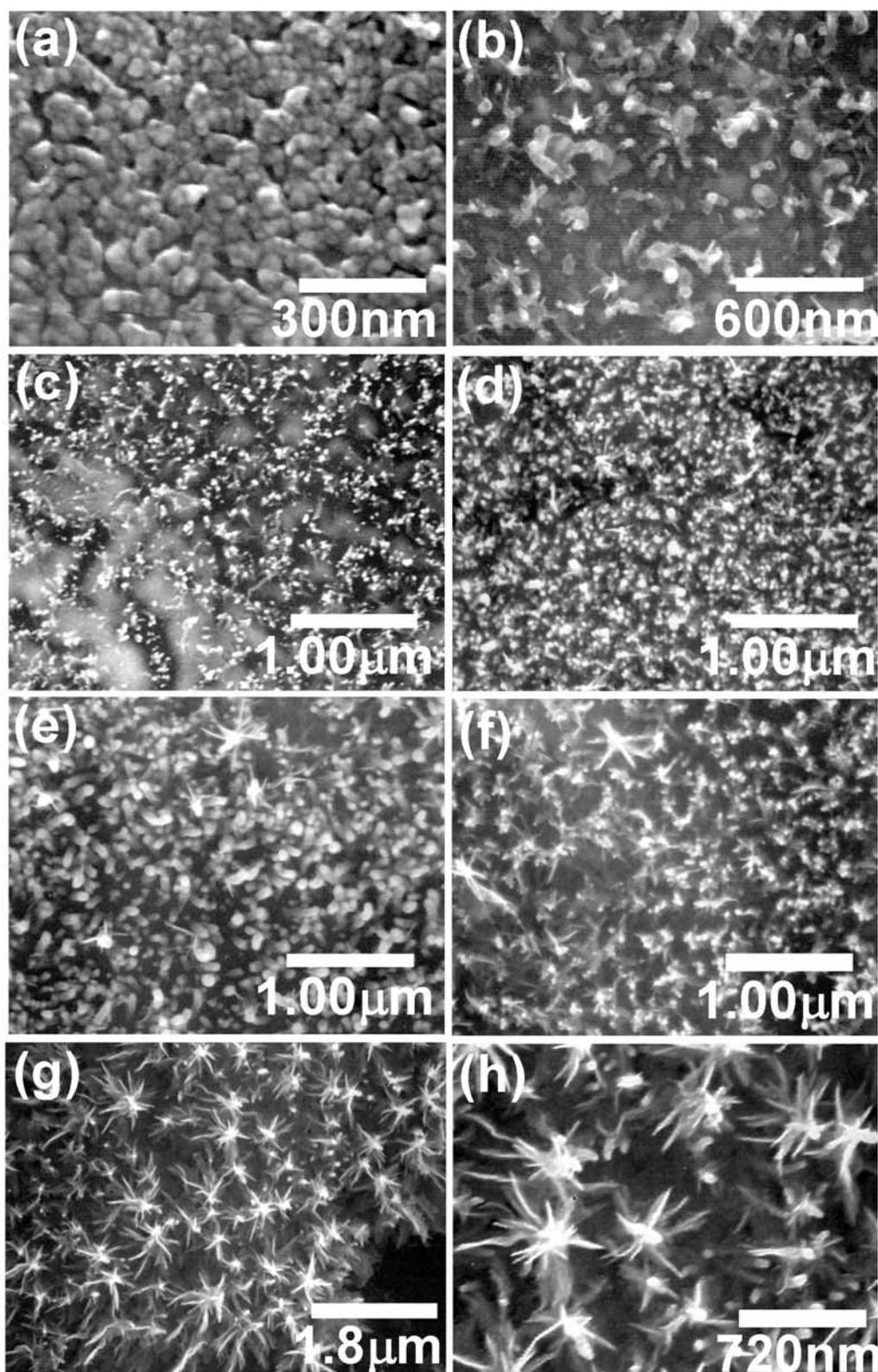


Fig. 4-3 SEM top view morphologies of the Co(Co nitrate)-assisted carbon nanostructures under different deposition times by ECR-CVD: (a)0 min ,(b)5 min, (c)10 min, (d)15 min, (e)20 min, (f)30 min and (g)-(h) 60 min deposition times, respectively (corresponding Spe. No. C1 to C7, respectively).

4.2.1 Co 及 Ni 觸媒成長之 CNTs

由 Fig. 4-1(a)至 Fig. 4-3(a)可以觀察被氫電漿還原後之 Ni 及 Co 觸媒顆粒尺寸分佈在 30~80 nm 之間，與成長後之 CNTs 直徑範圍接近。若仔細觀察 Fig. 4-1(a)之氫電漿前處理後 Ni 顆粒尺寸主要分佈範圍在 50~60 nm 之間，Fig. 4-2(a)及 Fig.4-3(a)之 Co 顆粒範圍則在 30~50 nm 之間，還原後之 Ni 觸媒顆粒似乎比 Co 觸媒顆粒為大。但由 Fig. 4-1(e)， Fig. 4-2(e) 及 Fig. 4-3(e)可觀察到醋酸鎳觸媒成長之 CNTs 直徑分佈在 30~60 nm 之間，硫酸鈷與硝酸鈷成長之 CNTs 直徑分佈在 30~80 nm 之間，亦即 Ni 觸媒所成長之 CNTs 直徑卻比鈷觸媒所成長者還細。如 Table 4-1 數據所示，Ni 及鈷觸媒成長之 CNTs 管數密度平均值也有所差別，分別為 36~39 Gtubes/in² 及 29-32 Gtubes/in² 左右。造成這些差異的原因，目前並沒有非常明確的理論依據，但推測與觸媒金屬在熔融以及含碳狀態下之內聚力有關。意即，假設 Ni 在該狀態下之內聚力高於 Co，則會形成較細之液態金屬顆粒，而成長出較細之 CNTs。

至於 Co 及 Ni 觸媒在 ECR-CVD 沉積之碳奈米結構隨沉積時間變化之情形，大致可分成碳奈米管形成期，成長期及奈米碳片增生期三階段。第一階段之 CNTs 形成期，大約在開始沉積 CNTs 的最初 5 min 內，如 Fig. 4-1(b)， Fig. 4-2(b)及 Fig. 4-3(b)所示，此階段碳管管壁逐漸析出，將觸媒顆粒慢慢向上推昇離開基材表面，由於觸媒形狀尚處於非穩定狀態，因此碳管成長方向亦不穩定，常可發現扭曲或匍匐基材生長的現象。隨著沉積時間繼續增長，觸媒顆粒脫離基材表面，成長方向逐漸趨於穩定，ECR 電漿之正離子沿磁力線方向向基材方向擴散之特性，以及基材偏壓之輔助，使得在 ECR-CVD 中成長之 CNT 具有高準直性且垂直基材表面

成長，此為第二階段之 CNT 穩定成長期，大約從開始沉積 CNT 後的幾分鐘~20 min 之間，如 Fig. 4-1(c)-(d)、Fig. 4-2(c)-(d) 及 Fig. 4-3(c)-(d) 所示。此階段之 CNT 成長速率及最高成長高度，與觸媒成份及沉積氣氛、偏壓等沉積條件有關。結果顯示以純 CH_4 成長 CNT 可達最高長度 $3.5 \mu\text{m}$ ，CNT 成長速率以 Ni 觸媒成長者較高約 $0.2 \mu\text{m}/\text{min}$ 左右，Co 觸媒則約 $0.15 \mu\text{m}/\text{min}$ 左右。

在 ECR-CVD 中沉積 CNT 的第三階段為奈米碳片增生期或稱為 CNTs 停止成長期，這是此法一個非常特殊的現象，即當 CNTs 長度隨著沉積時間而增長，到某個長度後會停止成長，此時若持續維持沉積條件，則可以發現碳管的管身周圍開始有如葉片般的奈米碳片增生。另一件特殊但尚未完全理解的現象是，本研究中以 ECR-CVD 成長之 CNTs 長度從未發現超過 $3.5 \mu\text{m}$ 。也就是說，在 ECR-CVD 環境中所成長的 CNTs，在成長到某個長度後即會停止成長，若再繼續沉積則會在 CNTs 管身增生奈米碳片，但整個碳管高度則幾乎不再增加，這也是將其稱為奈米碳片增生期或稱為 CNTs 停止成長期的原因。

這個現象在鎳觸媒成長 CNTs 時，因所成長之 CNTs 管徑較細，相對長度增長速率較快，因此在開始沉積後 15 min 左右，即達到停止成長之高度，進入奈米碳片增生期，如 Fig. 4-1(d) 中已可以找到部分有奈米碳片增生的 CNTs。當時間繼續增長可以發現增生奈米碳片的 CNTs 數量迅速增加，約 20 min (Fig. 4-1(e)) 已接近最大值。若繼續沉積，則可明顯觀察到增生的奈米碳片尺寸繼續成長，如 Fig. 4-1(f)。當沉積時間達 60 min，(如 Fig. 4-1(g)&(h))，已不易觀察到 CNTs 之頂端，而形成如盛開之花朵般的形貌，其結構上，中心應為 CNT，周圍為增生之奈米碳片。且值得注意的是，花朵狀之 CNTs 周圍應該存在之其他 CNTs 已看不到，取而

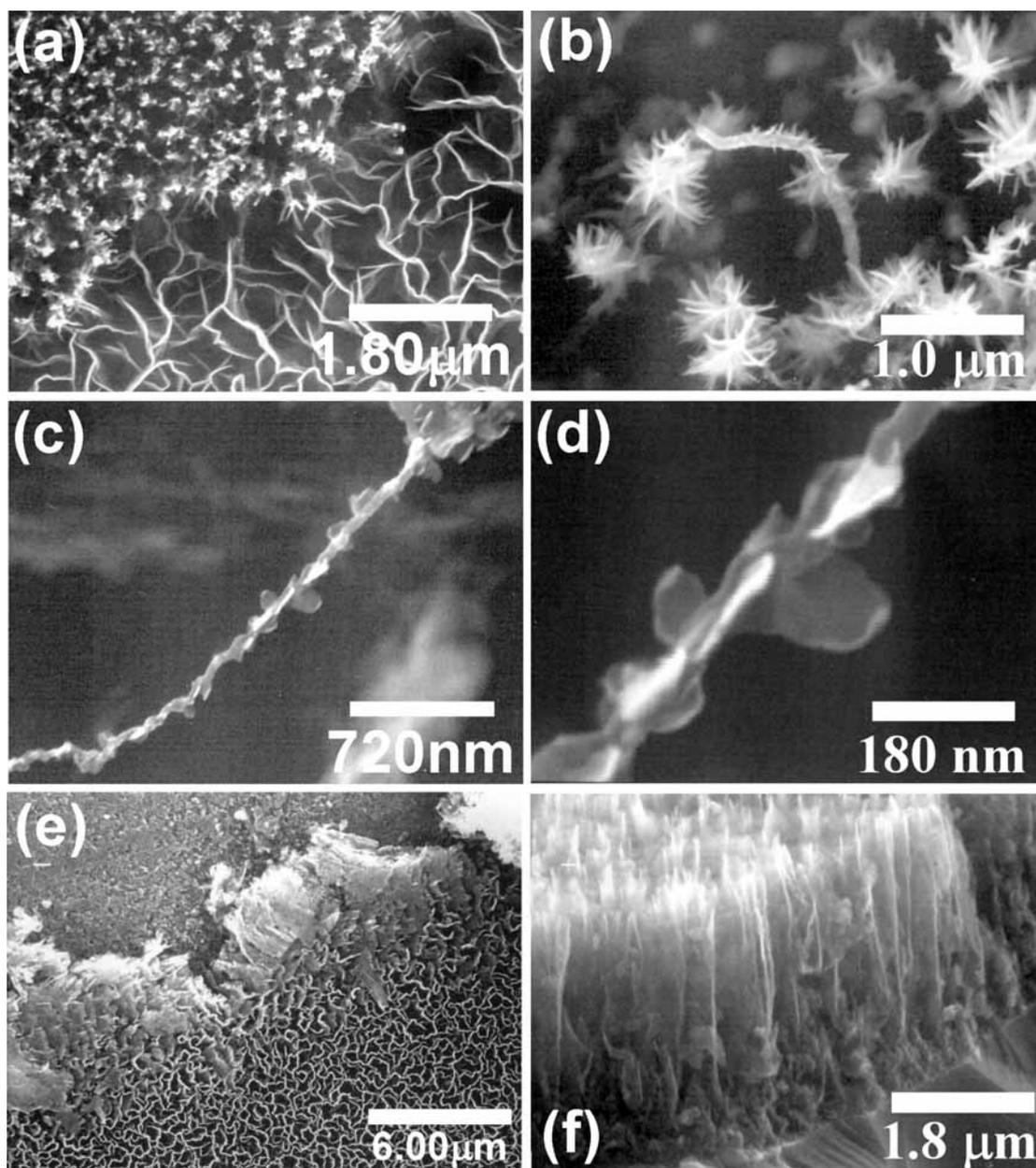


Fig. 4-4 SEM morphologies of Co-assisted carbon nanostructures and without using catalyst grown seaweed-like carbon nano-sheets by ECR-CVD: (a) Co, 20min, CNTs and carbon nano-sheets co-exist, (b) Co, 30 min, some rattan-like CNTs; (c)-(d) Co, 60min, a part of rattan-like CNT, (e)-(f) Si wafer without catalyst, 60min, seaweed-like carbon nano-sheets, respectively(corresponding Spe. No. C5 to C7 and F3, respectively).

代之的是大量的非晶質石墨沉積。若再由 Fig. 4-2(g)&(h) 及 Fig. 4-3(g) &(h)觀察，可以發現一共同趨勢，即先發生奈米碳片增生之 CNTs 為高度較高之 CNTs，且後續之成長似會集中在這些先長奈米碳片之 CNTs

上，使其奈米碳片繼續增長，但其周圍較矮之 CNTs 的成長有被抑制的趨勢，並未繼續成長高度或奈米碳片，而是最後被覆蓋在非晶質石墨中。鈷觸媒成長的 CNTs 直徑較大，成長速率也較慢，因此上述現象約比鎳觸媒延後 5 min 發生，在沉積 20 min 後才開始有奈米碳片增生現象出現(Fig. 4-2(e) 及 Fig. 4-3(e))。

為了更清楚瞭解奈米碳片增生方式，可以由 Fig. 4-4(b)中較不準直的 CNTs 觀察到奈米碳片生長在 CNTs 管身之情形。Fig. 4-4(c)及(d)則是刮取下來之 CNTs 側視形貌，可以清楚看到如葉片之奈米碳片附生在 CNT 上，如同藤蔓般，因此將這種 CNTs 稱為藤蔓狀碳奈米管(RLCNTs, rattan-like CNTs)，由於這些“葉片”是以葉面平行碳管軸向，葉身沿碳管徑向輻射狀向外生長，因此若由垂直成長且高準直性之 rattan-like CNTs 頂端觀察，有時會像一朵盛開的花般如 Fig. 4-1(g)&(h)，Fig. 4-2(g)&(h)及 Fig. 4-3(g)&(h)所示。

為了進一步釐清 CNTs 停止成長的原因，且為了排除觸媒厚度變異所可能造成的影響，因此改採可精確控制鍍膜厚度的 PVD 法，濺鍍 10 nm 之 Co 及 Ni 薄膜為觸媒，並在 CH₄ 碳源氣體中加入 CO₂，且也改變基材偏壓大小 (-100V 及 -150V) 來觀察 CNTs 成長情形，詳細條件如 Table 3-2，結果如 Fig.4-5、 Fig.4-6 及 Fig.4-7 所示。Fig.4-5 為 Ni 觸媒輔助成長的 CNTs，圖中左側為頂視圖，右側為斷面側視圖，由斷面圖可以量測 CNTs 在不同時間及偏壓下成長的高度。 Fig.4-6 為 Co 觸媒輔助成長的 CNTs，圖中可以發現添加微量 CO₂ (CH₄/CO₂=20/2 sccm)，使 CNTs 之密度及長度均明顯下降，長度僅在 1.8 μm 以下 (參見 Fig. 4-7)，且 Co 輔助成長的 CNTs 奈米碳片增生也有提前到沉積 10 min 時即出現的現象 (參見 Fig. 4-6(c))。

Fig.4-5(g)&(h)及 Fig.4-6(g)&(h)則分別為 Ni 及 Co 觸媒以更高的基材偏壓 (-150V) 所沉積之 CNTs，其長度有進一步明顯減短，奈米碳片增生現象則也有密度提高的趨勢。將上述實驗所得之數據，以沉積時間及碳管平均長度的變化，作圖如 Fig. 4-7 所示。Ni 觸媒成長 CNTs 之速率仍然高於 Co 觸媒，但兩者仍有最高碳管成長高度的限制 (bias -100V 時，約 1.8 μm max.)。在相同條件下，僅提高基材偏壓至-150V，Ni 及 Co 觸媒成長 30 min 後的碳管平均高度分別下降至 1.45 μm 及 1.13 μm 。

由上面兩組實驗結果顯示，奈米碳片增生現象與沉積時間有關，CNTs 最大高度則與觸媒種類、成長氣氛及基材偏壓有關，與觸媒施加方式則無明顯相關。由含 CO₂ 氣氛成長之 CNTs，最大高度低於純 CH₄ 氣氛成長之 CNTs；奈米碳片增生時間也有提早的現象，但其合理機制則尚未明瞭。



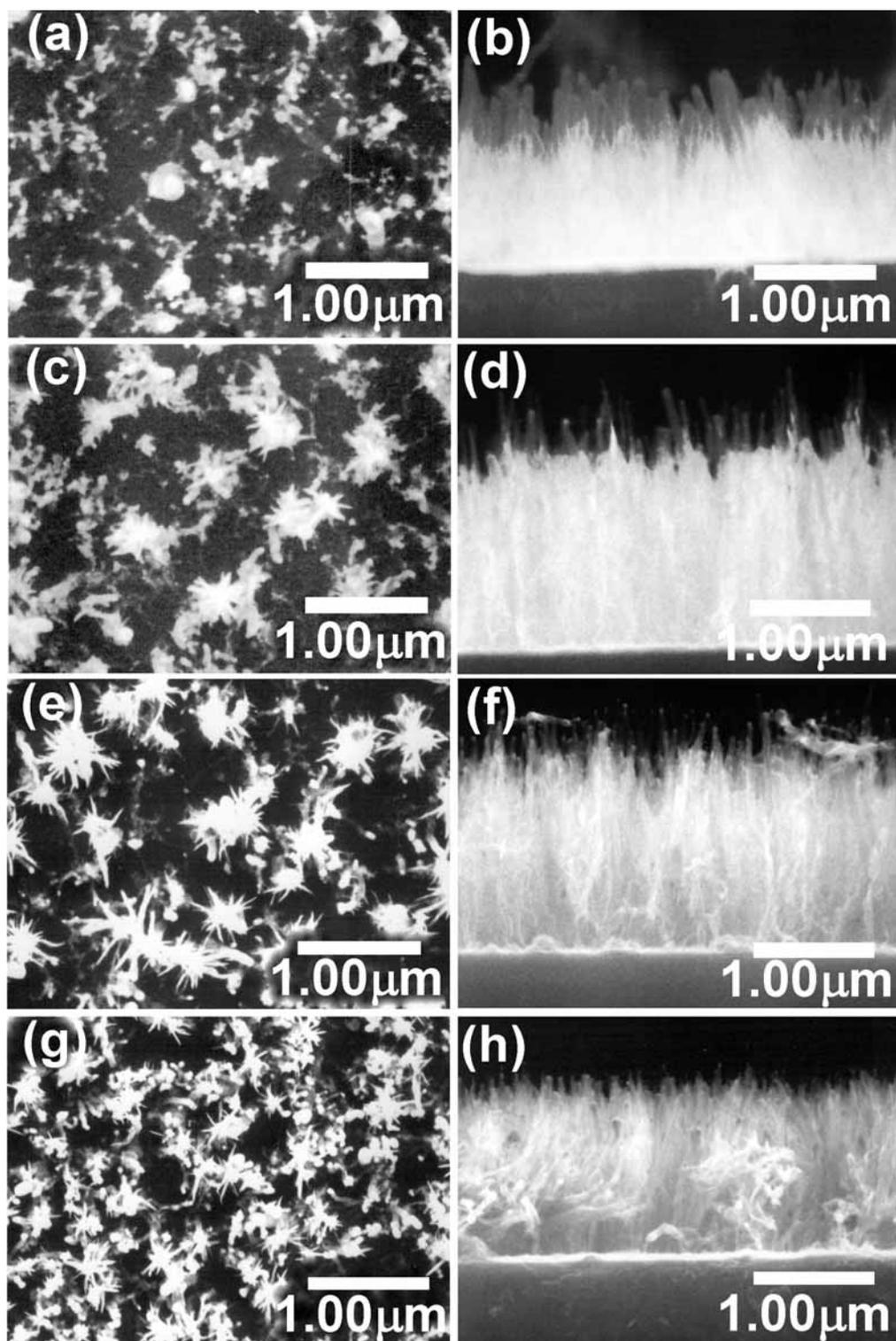


Fig. 4-5 Effect of substrate bias and deposition times on SEM morphologies of Ni-assisted carbon nanostructures by ECR-CVD: (a)-(b) -100V, 5 min, (c)-(d) -100V, 10min, (e)-(f) -100V, 20min, (g)-(h) -150V, 30min. (left column: top view, right column: cross section view) (corresponding Spe. No. N1 to N3 and N9, respectively).

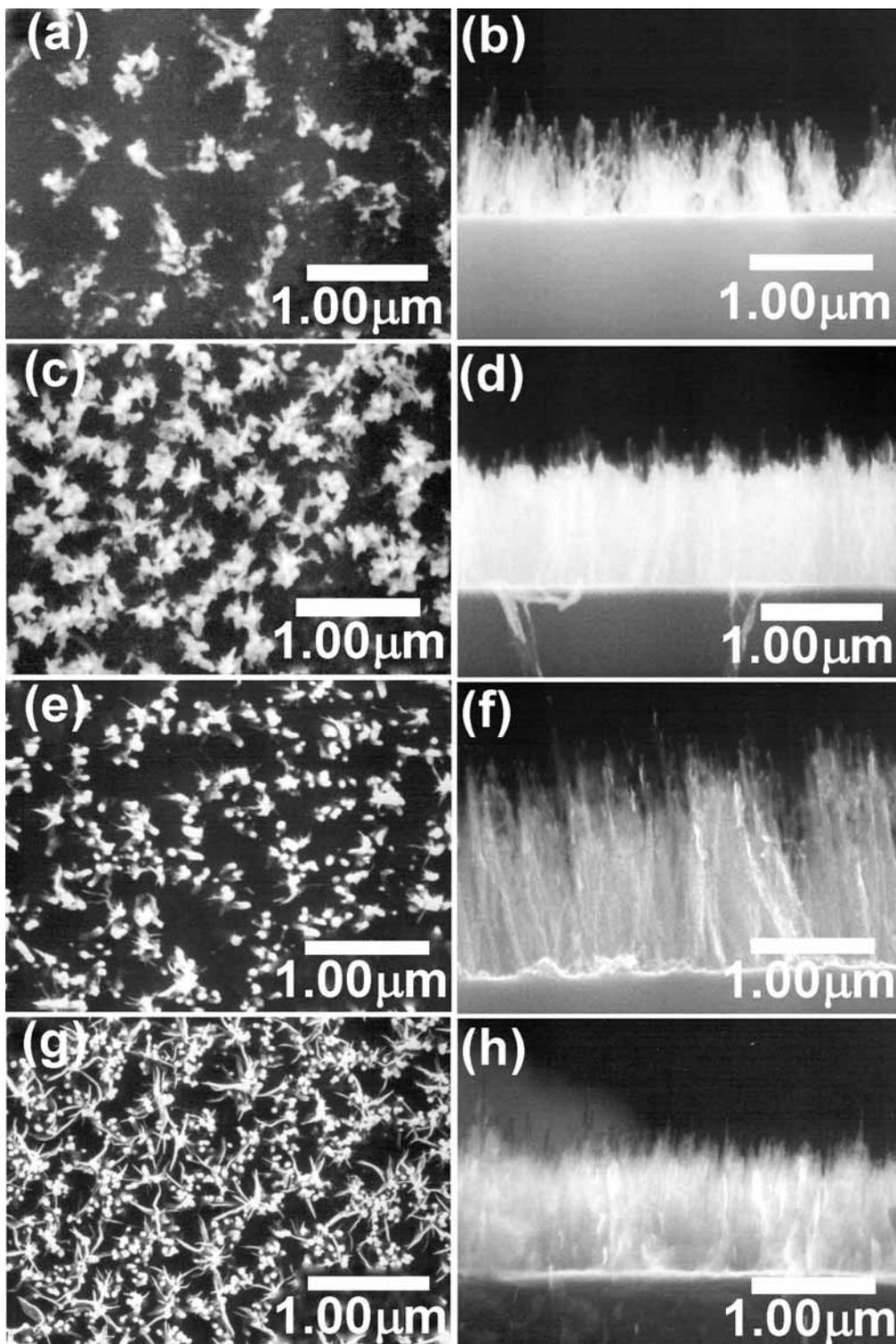


Fig. 4-6 Effect of substrate bias and deposition times on SEM morphologies of Co-assisted carbon nanostructures by ECR-CVD: (a)-(b) -100V, 5 min, (c)-(d) -100V, 10 min, (e)-(f) -100V, 20 min, (g)-(h) -150V, 30 min. (left column: top view, right column: cross section view) (corresponding Spe. No. N5 to N7 and N10, respectively).

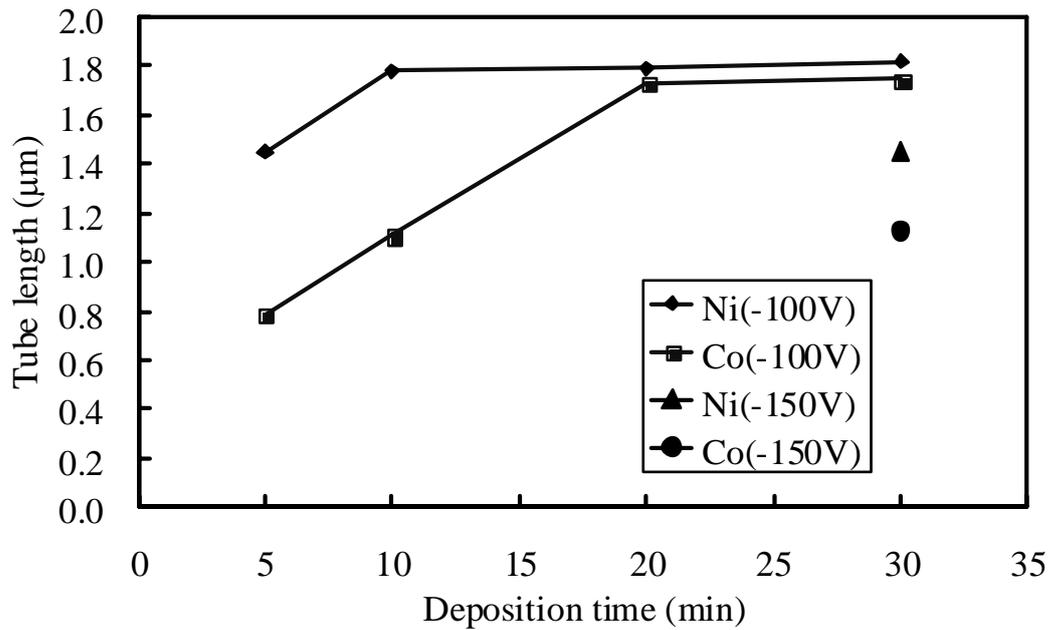


Fig. 4-7 Effects of deposition time and substrate bias on length of the CNTs by ECR-CVD and using CH₄/CO₂ as source gases (Spec. No. N1 to N10).

4.2.2 Fe 觸媒成長之碳奈米結構

使用 Fe(硝酸鐵)成長的 CNTs 之 SEM 照片如 Fig. 4-8 所示。由 Fig. 4-8(a)可觀察到硝酸鐵經氫電漿前處理過之 Fe 顆粒尺寸分佈範圍主要介於 30~50 nm 之間。如 Fig. 4-8(b)所示，在以 CH₄ 電漿沉積 5 min 時仍可看到初生 CNT 之形貌，但沉積 10 min 後卻變成大量碳沉積物覆蓋其上，如 Fig. 4-8(c)所示。如 Fig. 4-8(d)所示沉積 15 min 後，在碳膜上長出碳奈米片 (carbon nano-sheets)，並夾雜少數增生碳片之 CNTs。隨著沉積時間繼續長，如 Fig. 4-8(e)-(h)所示，CNTs 增生碳片的尺寸及密度繼續增加，且非晶質碳的沉積量也比 Co 及 Ni 者為高。本研究通常將塗佈 Fe、Co、Ni 觸媒之試片在相同沉積時間及環境下成長 CNT，因此大部分試片均為碳膜所覆蓋，但在一些未加碳源的還原實驗中，卻常發現鐵觸媒基材上可以憑藉系統中少量之殘碳而沉積出細且密之初生碳管。因此，可以合

理推論 Fe 觸媒之 CNT 成長速率將遠高於 Ni 及 Co ($Fe \gg Ni > Co$)，因此在最初的 5 min 沉積時間內，Fe 觸媒成長的 CNT 已經歷初生期、穩定成長期及停止成長/奈米碳片增生期等三個 CNT 成長階段，最後被大量碳膜覆蓋。其進一步推論將於後面章節中繼續討論。

4.2.3 Cu 及無觸媒 (Si 基材) 成長之碳奈米結構

Cu 及未施加觸媒之 Si 基材，因溶碳量極低，並無觸媒催化能力，因此並無法成長碳奈米管，Fig. 4-9 及 Fig. 4-10 分別為以硝酸銅 (1M) 旋轉塗佈於矽晶片上，及未施加任何觸媒的矽晶片(晶背)，在 ECR-CVD 中以 H_2 電漿前處理及 CH_4 電漿沉積 5~60 min 之形貌 (詳細條件如 Table 3-1)。圖中可觀察到在無過渡金屬觸媒輔助沉積下，所成長的碳奈米結構形貌，如垂直生長於矽石上之海草般的奈米碳片(參見 Fig. 4-4(e)-(f))，因此將之稱為海草狀碳奈米片 (SLNSs, seaweed-like carbon nano-sheets) [Lin-2002-922]，Woo^[Woo-2003-6789]等則將其稱為碳奈米牆 (carbon nanowalls)。奈米碳片之厚度估計約在 10~20 nm 之間，長度約 0.5~2 μm ，高度則與沉積時間有關。Fig. 4-9(d)&(e) 中白色橢圓形之顆粒應為銅金屬顆粒，在其周圍形成之 carbon nano-sheets 密度與 Fig. 4-9(d) 中靠近照片邊緣無銅顆粒處相比，較為寬鬆且大致沿著顆粒邊緣成長，推測與銅顆粒表面較為平滑，因此僅能由顆粒之間的介面成核所致。Fig.4-10(b) 則可以看到均勻且緻密的 carbon nano-sheets 完整的披覆在高低起伏的矽晶片表面，Fig. 4-4(e)&(f) 則為 carbon nano-sheets 之側視及由基材截面觀測之 SEM 形貌，其在 CH_4 電漿中成長 60 min 的高度約在 3 μm 左右。

Fig. 4-4(a) 所示，有些試片表面會同時成長出 carbon nano-sheets 及 CNTs，應與旋轉塗佈之觸媒前驅物分佈不均所造成。一個有趣的現象是它們的高度幾乎相等，或有時 CNTs 稍高於 carbon nano-sheets，但從未發

現後者高於同時成長的 CNTs。會提出此一現象是因為，一般認為 CNTs 停止成長是因為觸媒被碳膜完全包覆而毒化時，但在 carbon nano-sheets 之成長並無觸媒作用，因此其成長高度應該有機會高於 CNTs。這是因前面所觀察到 CNTs 開始增生奈米碳片時，高度已停止增加，也就是一般所說的觸媒已被毒化，但此時 carbon nano-sheets 並不存在觸媒毒化的問題，因此其長度應可繼續增長而超過旁邊的 CNTs。可是，實際狀況並非如此，顯然在 ECR-CVD 的成長環境中，還有其他因素控制碳奈米結構之最終高度，這些問題將在後面繼續討論。



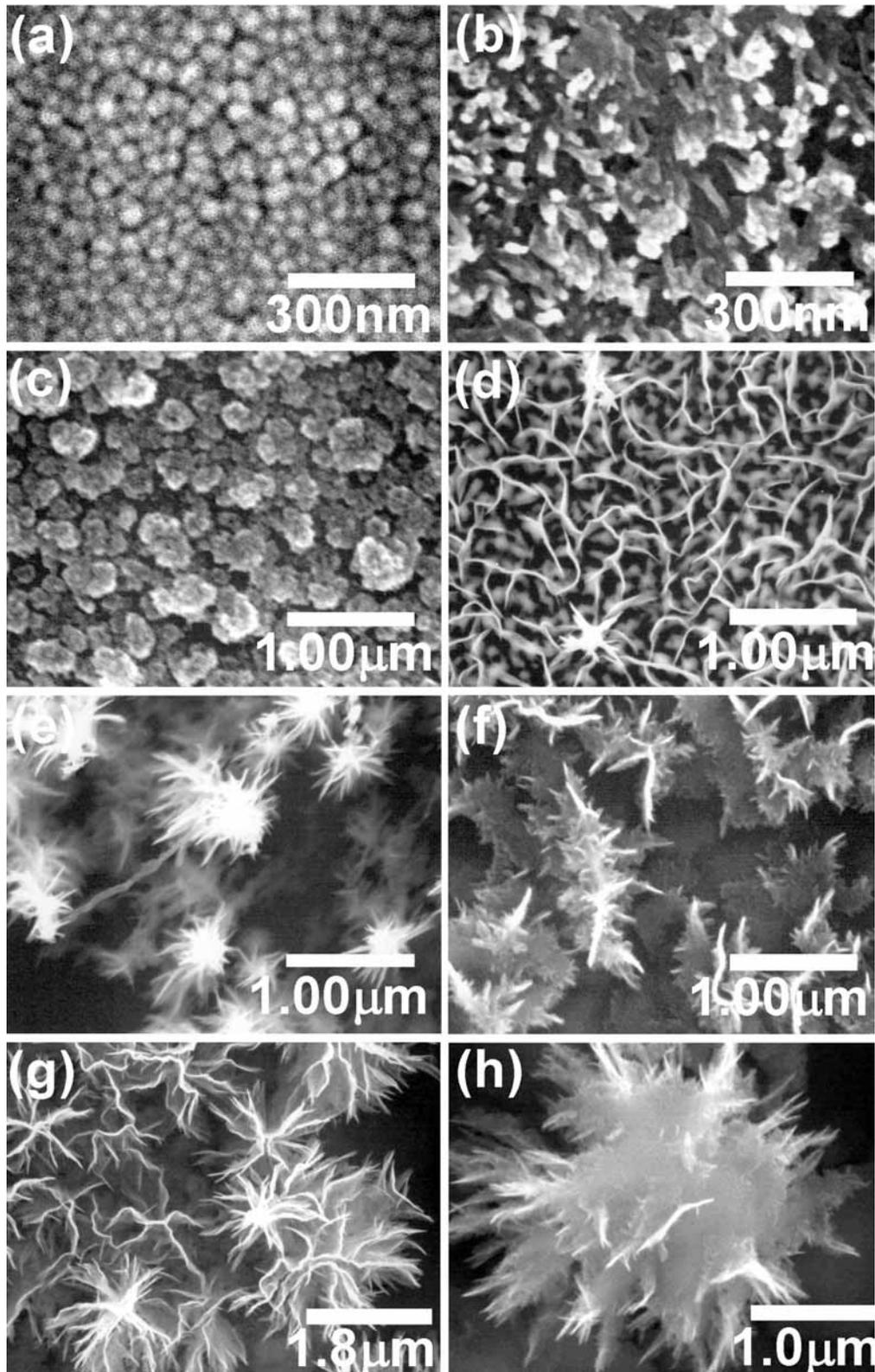


Fig. 4-8 SEM top view morphologies of the Fe(Fe nitrate)-assisted carbon nanostructures under different deposition times by ECR-CVD: (a)0 min ,(b)5 min, (c)10 min, (d)15 min, (e)20 min, (f)30 min and (g)-(h) 60 min deposition times, respectively (corresponding Spe. No. D1 to D7, respectively).

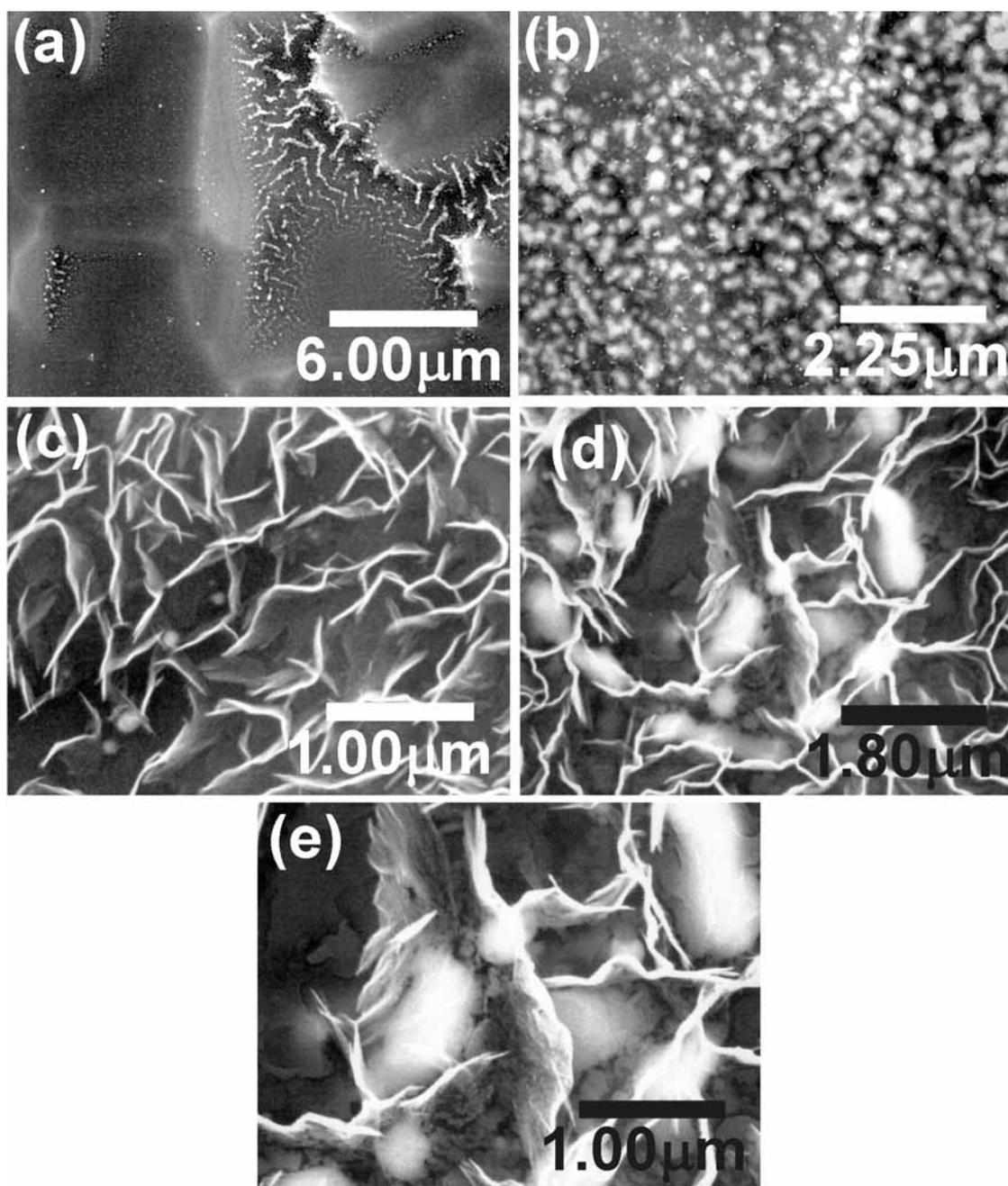


Fig. 4-9 SEM top view morphologies of the Cu(Cu nitrate)-assisted carbon nanostructures under different deposition times by ECR-CVD: (a)0 min, (b)10 min, (c)20 min, and (d)-(e)60 min deposition times, respectively (corresponding Spe. No. E1 to E4, respectively).

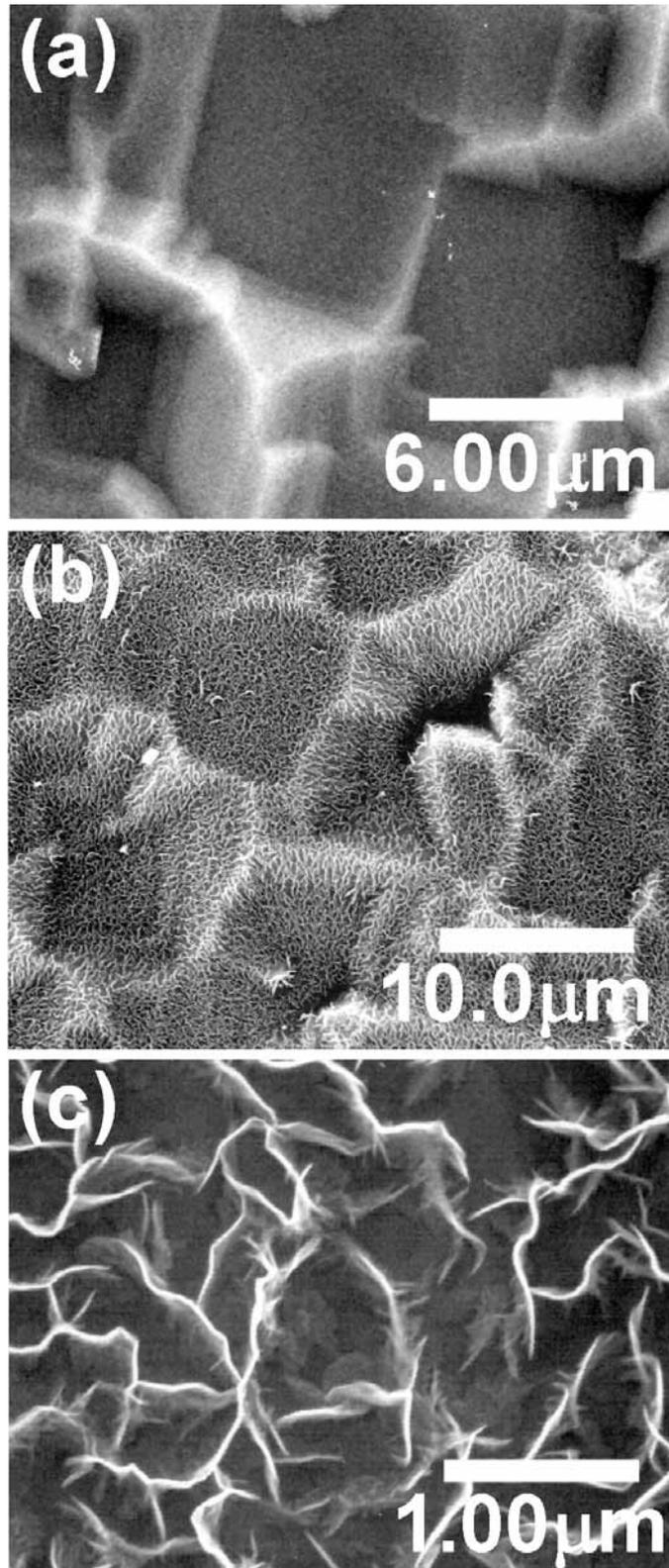


Fig. 4-10 SEM top view morphologies of carbon nanostructures without using catalyst under different deposition times by ECR-CVD: (a) 0 min, (b) 15 min and (c) 60 min deposition times, respectively (corresponding Spe. No. F1 to F3, respectively).

4.3 基材負偏壓 (negative bias) 對碳奈米結構成長的影響

在 MPCVD 中只要有觸媒金屬，不需外加基材偏壓即可成長 CNTs，外加偏壓之目的通常是為了使 CNTs 具有方向性成長，或藉由高偏壓產生的離子轟擊蝕刻效應，生成尖錐狀之碳奈米結構^[鄧-2005]。但在 ECR-CVD 中成長 CNT，基材偏壓與過渡金屬觸媒經實驗證實兩者皆為必要條件。

如 Fig. 4-11 所示，以 Co 觸媒及 CH₄ 電漿在 ECR-CVD 中成長 20 min 的碳奈米結構形貌 (Table 3-1, 試片 G1&G2)，其中 Fig. 4-11(a)-(b) 為無施加基材偏壓之成長情形，Fig. 4-11(c)-(d) 為施加 -50V 偏壓所成長之碳奈米結構形貌，結果顯示基材偏壓在 -50Vdc 以下時，即使有過渡金屬輔助催化，仍無法成長 CNTs，而是以應變能較小的 carbon nano-sheets 方式成長。值的注意的是，雖然在 0V~-50V 的偏壓下均無法輔助觸媒顆粒克服將石墨層捲曲的應變能，形成碳奈米管。但是由 Fig. 4-11(a)-(b) 及 Fig. 4-11(c)-(d) 兩組金相仔細比較，仍可發現加了負偏壓的試片，其 carbon nano-sheets 成長的密度有明顯增加的趨勢。

Fig. 4-12 為使用 Fe 及 Co 觸媒，及 -200V 之更高基材負偏壓，以及 CH₄ 電漿中沉積 20 min (Table 3-1, 試片 H1&H2) 的形貌。Fig. 4-12(a)-(b) 顯示原來很容易被非晶質碳膜包覆之 Fe 觸媒，在高基材偏壓下，由於離子轟擊能量的提高，使電漿的蝕刻性增加，在沉積與蝕刻作用競爭下，形成粗矮的尖錐狀奈米結構。Fig. 4-12(c)-(d) 則為 Co 觸媒成長之 CNTs，由 Fig. 4-12(c) 之頂視圖中可以發現有些 CNTs 僅看到頂端的一個白圓點，意味著其成長方向幾乎垂直於基材，且管身之準直度也接近直線，而且在碳管周圍及其本身也相當乾淨，無非晶質碳的沉積。意即基材的負偏壓提高，可以使加速至基材之碳氫離子方向性更高，且離子蝕刻性

也更強。但是蝕刻性越強也表示碳管的成長速率也會下降，這是可以理解也已被證實的現象。

另一個實驗，則是在 CH_4 碳源氣體中加入少量的 NH_3 氣體，在一樣是 -200V 負偏壓下成長 CNTs (Table 3-1, 試片 I1 & I2)。 NH_3 是大家所熟知具有強蝕刻性與還原性之電漿氣體，在 Table 3-1 中雖然僅列出 Ni 觸媒，但實際實驗中還放入不同成分與厚度之觸媒，但因為電漿蝕刻性太強，使厚度較薄之觸媒幾乎被蝕刻殆盡，僅厚度較高的 Co (100 nm) 及 Ni (100 nm) 可以看到如 Fig. 4-13(b)-(c) 所示之零星尖錐狀碳奈米結構，Fig. 4-13(a) 則為醋酸鎳塗佈較厚處之觸媒層沉積而得。比較兩者之碳奈米尖錐成長密度差異，應與其成核點密度差異有關，由 Fig. 4-13(b)-(c) 可觀察到尖錐底部成長位置大致在 Ni 膜晶粒邊界交會處，意即在膜的缺陷處才有機會成核。相對的，以醋酸鎳塗佈還原的鎳層，本身即為許多小顆粒組成，只要基材加熱過程，晶粒未過度燒結粗大化，即有機會提供更多的缺陷/晶界成核成長。

在此將 ECR-CVD 中基材偏壓的影響簡要的歸納如下幾點：

- (一) 基材負偏壓是成長 CNTs 必要的條件。在 0~-50V 之偏壓下僅能成長海草狀奈米碳片，且偏壓在此範圍內，奈米碳片的密度會隨偏壓的提高而增加。
- (二) 基材偏壓在 -100V 以上，可以輔助 Co, Ni 觸媒合成 CNTs。偏壓越高 CNTs 之方向性及準直性越高，但成長速率及長度降低。且偏壓越高，CNTs 周圍之非晶質石墨會被選擇性蝕刻而減少。
- (三) Fe 觸媒在基材偏壓提高時 (> -200V) 會由被非晶質碳膜包覆之形貌轉變為粗短的奈米尖錐。
- (四) 高偏壓下若輔以高分子量之蝕刻/還原氣體 (如 NH_3)，可以合成尖

錐狀碳奈米結構。但此情形下觸媒厚度必須足夠厚，以承受強烈的電漿蝕刻效應。

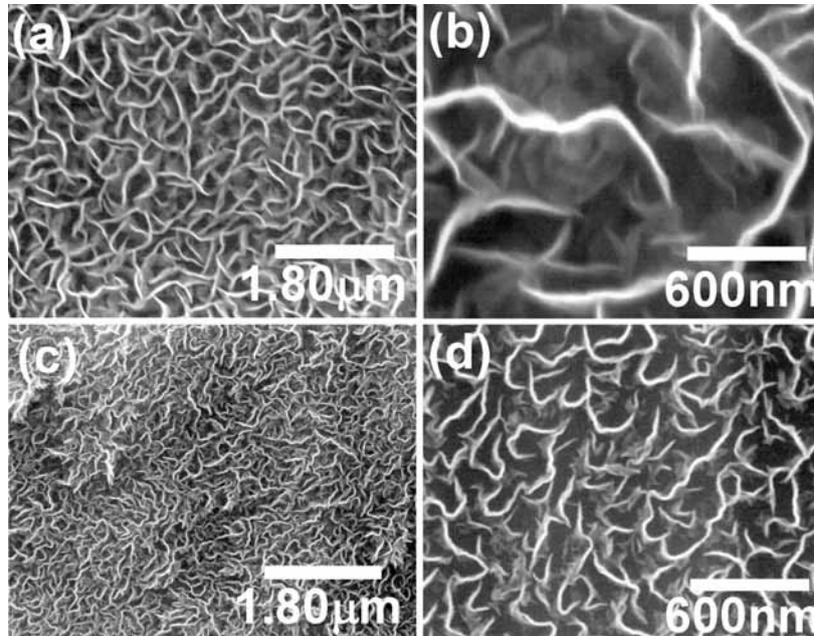


Fig. 4-11 SEM top view morphologies of the Co(Co nitrate)-assisted carbon nanostructures under different substrate bias by ECR-CVD: (a)-(b) 0 V and (c)-(d) -50 V as deposited, respectively (corresponding Spe. No. G1 to G2, respectively).

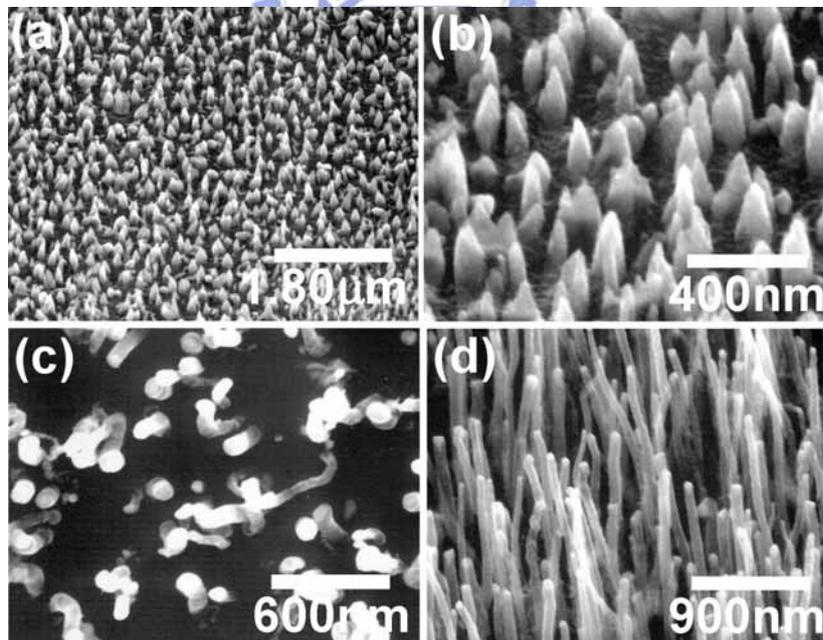


Fig. 4-12 SEM morphologies of different catalyst assisted carbon nanostructures under -200V substrate bias by ECR-CVD: (a)-(b) Fe(Fe nitrate) and (c)-(d) Co(100nm) ((a),(b)&(d) side view, (c) top view, respectively) (corresponding Spe. No. H1 and H2, respectively) .

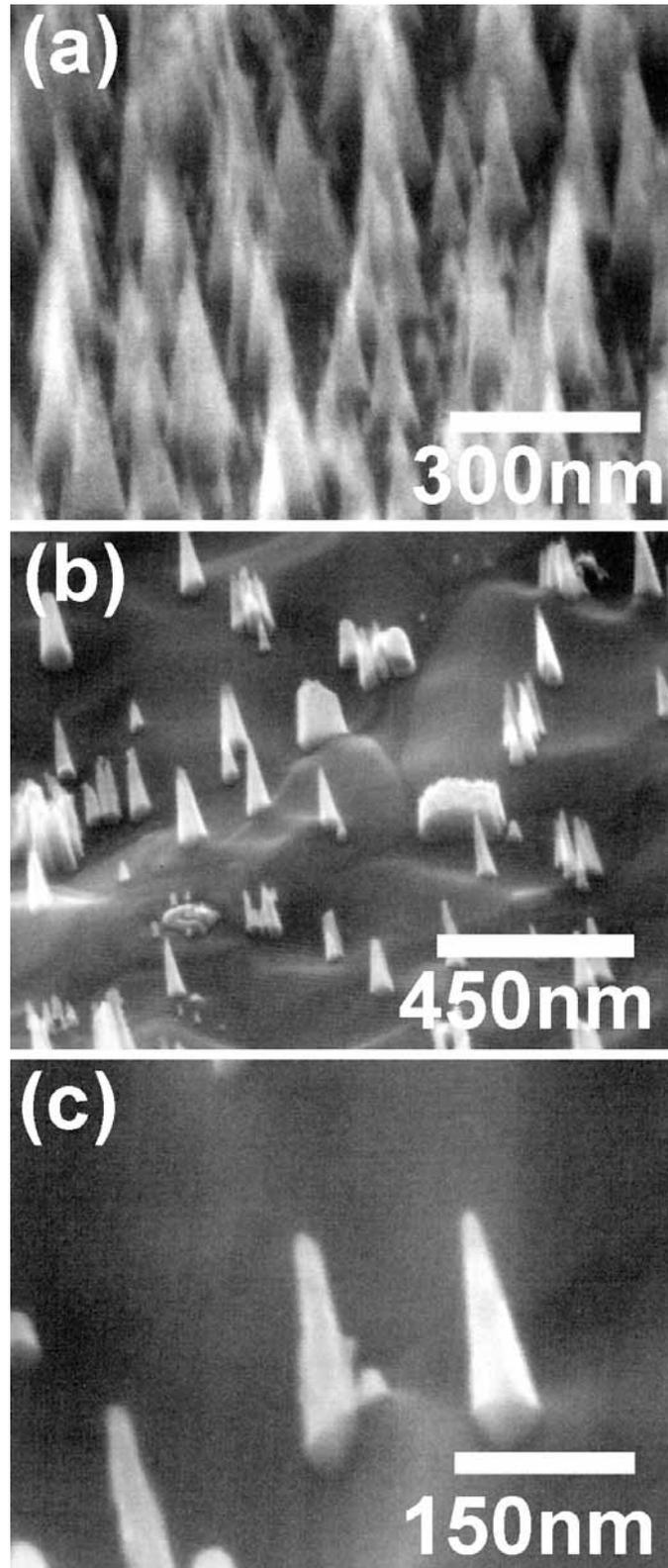


Fig. 4-13 SEM morphologies (tilt 45°) of the Ni-assisted carbon nanostructures by ECR-CVD under different catalyst application methods: (a) spin coated Ni acetate, (b)PVD coated Ni, and (c)higher magnification of (b), respectively (corresponding Spe. No. I1 to I2, respectively).

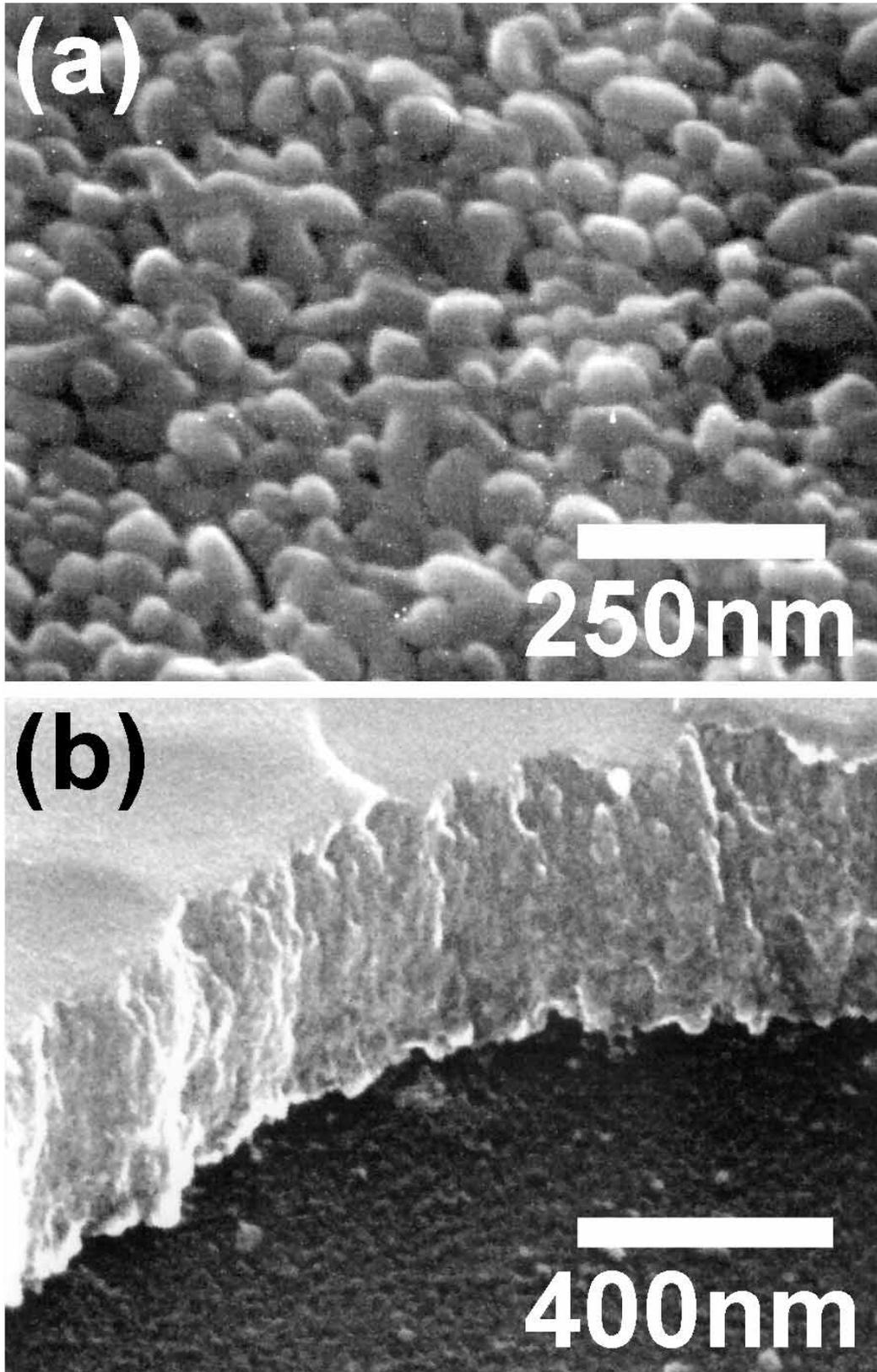


Fig. 4-14 Typical SEM morphologies of Co-assisted carbon nanostructures under lower substrate temperatures (485~503 °C) by ECR-CVD: (a) top view and (b) side view, respectively (corresponding Spe. No. J1).

4.4 基材溫度對碳奈米結構成長的影響

在 ECR-CVD 系統中，基材溫度也是一個相當關鍵的控制參數，實驗結果顯示，當基材溫度約 $<560^{\circ}\text{C}$ 以下時，不論何種觸媒或基材，以及有無偏壓，均只能沉積出碳膜。Fig. 4-14(a)-(b)為鈷觸媒在約 485°C 的基材溫度下，於 $\text{CH}_4/\text{H}_2=20/5$ sccm/sccm 之電漿下沉積 20 min (Table 3-1，試片 J1)所得到的碳膜，厚度約在 $1.1\ \mu\text{m}$ 。

由此結果顯示，欲在 ECR-CVD 中成功合成 CNTs，必須具備適當基材溫度 ($>560^{\circ}\text{C}$)，基材負偏壓 ($|\text{bias}|> 100\ \text{V}$) 及過渡金屬觸媒 (Fe, Co, Ni) 三者均滿足的條件下，才能合成出 VACNTs。符合基材溫度 $>560^{\circ}\text{C}$ 及基材負偏壓 $0 \leq |\text{bias}| \leq 50\ \text{V}$ 兩條件下，則將成長出垂直於基材之海草狀奈米碳片 (SLNSs)。

4.5 氫氣含量對碳奈米結構成長的影響

如眾所周知，氫電漿與先前提到的氨 (NH_3) 電漿均對觸媒/碳層具有還原/蝕刻作用，但 H_2 電漿離子質量低，相對的離子轟擊能量較低，因此常被用於觸媒的前處理，以及 CNTs 成長時之碳源稀釋氣體。

如 Fig. 4-15 所示，以 Co 觸媒在 $-100\ \text{V}$ 之基材偏壓下，改變 CH_4/H_2 比例：分別為 20/2，11/11，2/20 sccm/sccm，在 ECR-CVD 中沉積 20 min 所得到之 CNTs 形貌 (Table 3-1，試片 K1, K2 及 K3)。由圖中左側之頂視圖可以觀察到，原來 Co 觸媒在純 CH_4 電漿中沉積 20 min 即會出現的，奈米碳片增生情形 (Fig. 4-2(e) 及 Fig. 4-3(e))，會因為 H_2 的加入而減少 (Fig. 4-15(a))。但隨著 H_2 含量的提高或 CH_4 含量減少，CNTs 的管數密度也隨之減少，如 Fig. 4-15(c) 及 Fig. 4-15(e)所示，而且在高度方面也逐漸減低^[蔡明和-2001-p68]。

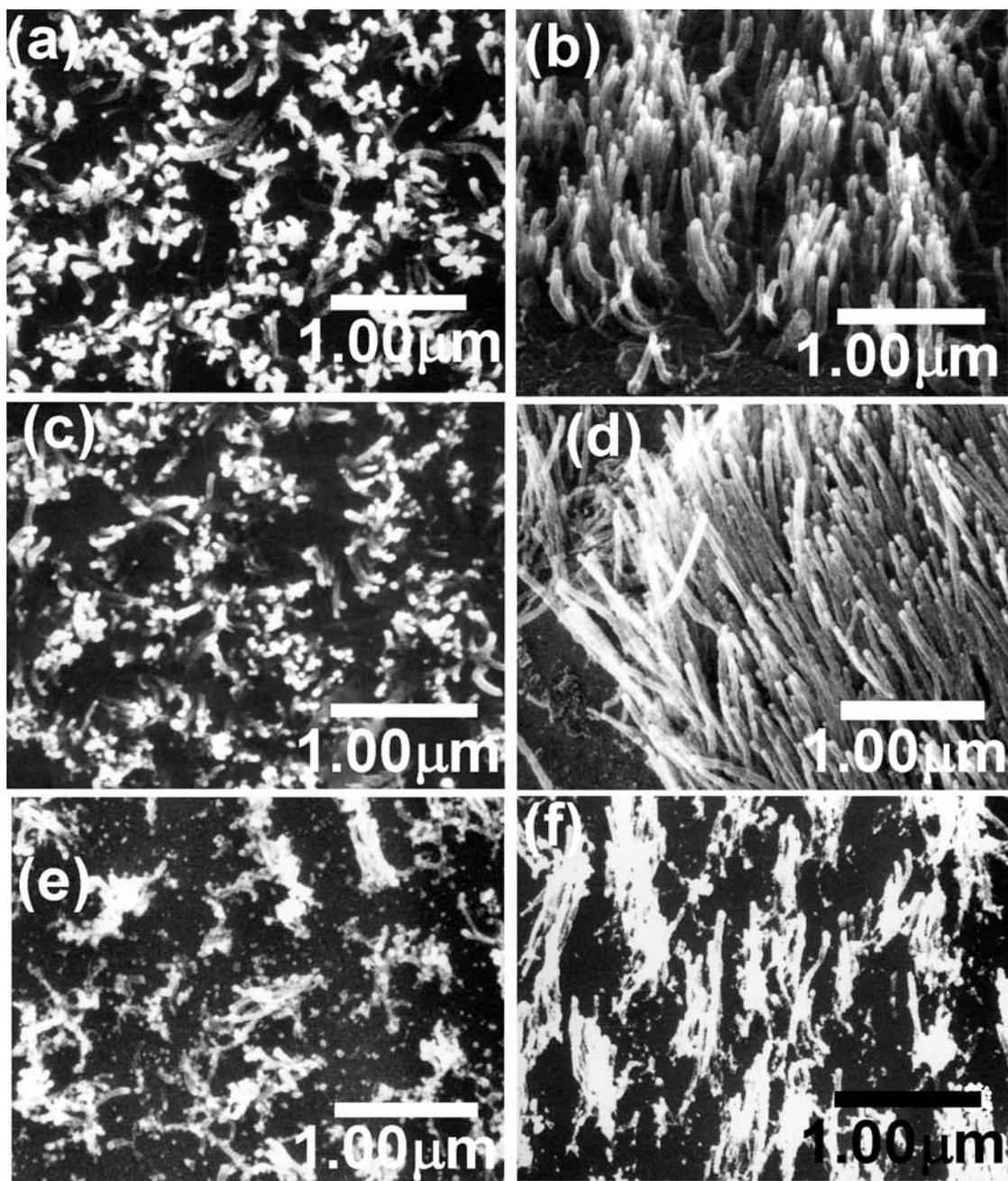


Fig. 4-15 Effect of CH₄/H₂ ratio on SEM morphologies of Co-assisted carbon nanostructures by ECR-CVD: (a)-(b)20/2, (c)-(d) 11/11 and (e)-(f)2/20 sccm/sccm, respectively ((a), (c) and (e) are top views; (b), (d) and (f) are the corresponding side views)(corresponding Spe. No. K1 to K3, respectively).

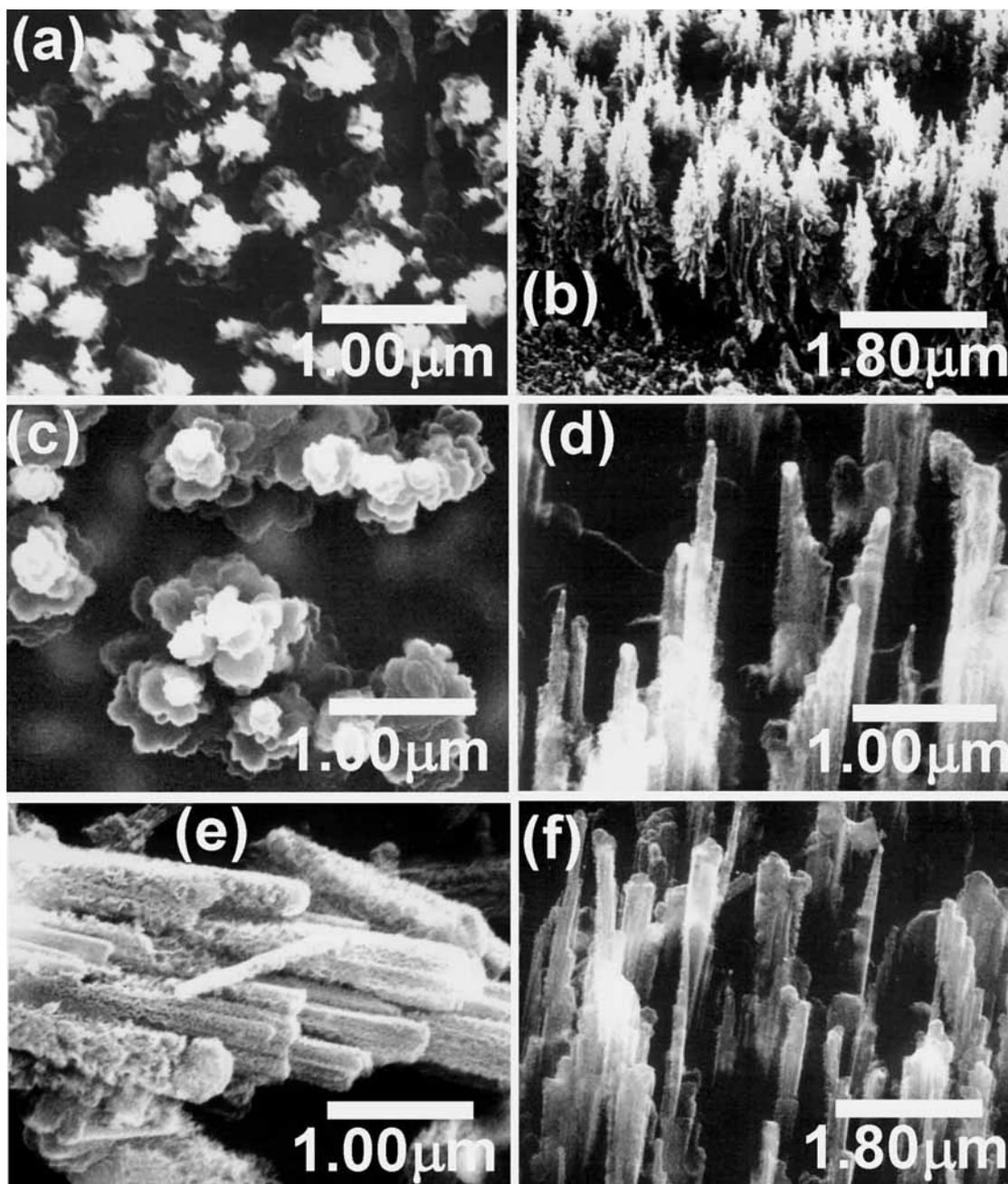


Fig. 4-16 Effect of C_2H_2/H_2 ratio and catalyst metals on SEM morphologies of carbon nanostructures by ECR-CVD: (a)-(b)Co, 5/15, (c)-(d)Co, 10/10 and (e)-(f)Ni, 10/10 sccm/sccm, respectively ((a)&(c)are top views; (b), (d), (e) and (f) are side views) (corresponding Spe. No. L1 to L3, respectively).

4.6 乙炔 (C₂H₂) 氣體對碳奈米結構成長的影響

乙炔 (C₂H₂) 氣體分解後產生之 C₂ 二聚物 (dimer) 有利於形成石墨層，因此常被用於 thermal CVD 之碳氫源。但用於 MPCVD 及 ECR-CVD 時，很容易在石英管或石英鐘罩內壁沉積形成一層黑色之碳膜，因此需採用較低濃度之 C₂H₂/H₂ 比例，以減少石英管或鐘罩污染現象。

Fig. 4-16(a)-(b) 為以 Co(10 nm) 觸媒，-100 V 偏壓及 C₂H₂/H₂ = 5/15 sccm/sccm 比例下成長 30 min (Table 3-1, 試片 L1) 之形貌。可以觀察到整個管狀物外圍長滿了片狀石墨，形成類似聖誕樹的形貌。試片 L2 及 L3 則分別為 Co(20 nm) 及 Ni(20 nm) 觸媒，以 -500 V 偏壓及 C₂H₂/H₂ = 10/10 sccm/sccm 比例下成長 20 min。Fig. 4-16(e) 是將沉積物刮下後觀察到的形貌，基本上其結構明顯地與一般 CNT 不同，應類似於碳纖之魚鱗狀石墨層堆疊結構。由 Fig. 4-16(d) 及 Fig. 4-16(f) 之側視圖中，可以在一些碳纖頂端看到觸媒顆粒，其結構似以觸媒成長之碳纖/CNT 為核心，周圍再沉積一圈碳沉積物而成，由 Fig. 4-16(c) 則可以觀察到這些碳纖結構如摩天樓的高塔結構，塔頂為觸媒顆粒，然後往下分為好幾層，越往下層 (基材方向) 之尺寸越寬大。由這些結果，可以發現 C₂H₂ 在 ECR-CVD 的環境下，並不適合用來沉積 CNTs。

4.7 二氧化碳 (CO₂) 氣體對碳奈米結構成長的影響

使用 CO₂ 氣體之目的，是希望藉由其分解產生之氧電漿，將沉積過程中較易與氧反應之非晶質碳除去，得到純度較高之 CNTs。如 Fig. 4-17 所示，為以 Ni(10nm) 觸媒在 -100 V 之基材偏壓下，改變 CH₄/CO₂ 比例：分別為 20/2，11/11，2/20 sccm/sccm，在 ECR-CVD 中沉積 20 min 所得到之 CNTs 形貌 (Table 3-1, 試片 M1, M2 及 M3)。Fig. 4-17(a) 所示為

加入 2 sccm CO₂ 氣體所成長之 CNTs，顯示奈米碳片增生情形仍然存在，Fig. 4-17(b)顯示 CNTs 高度約 2 μm。隨著 CO₂ 比例提高，CNTs 管數密度下降，長度也減少。

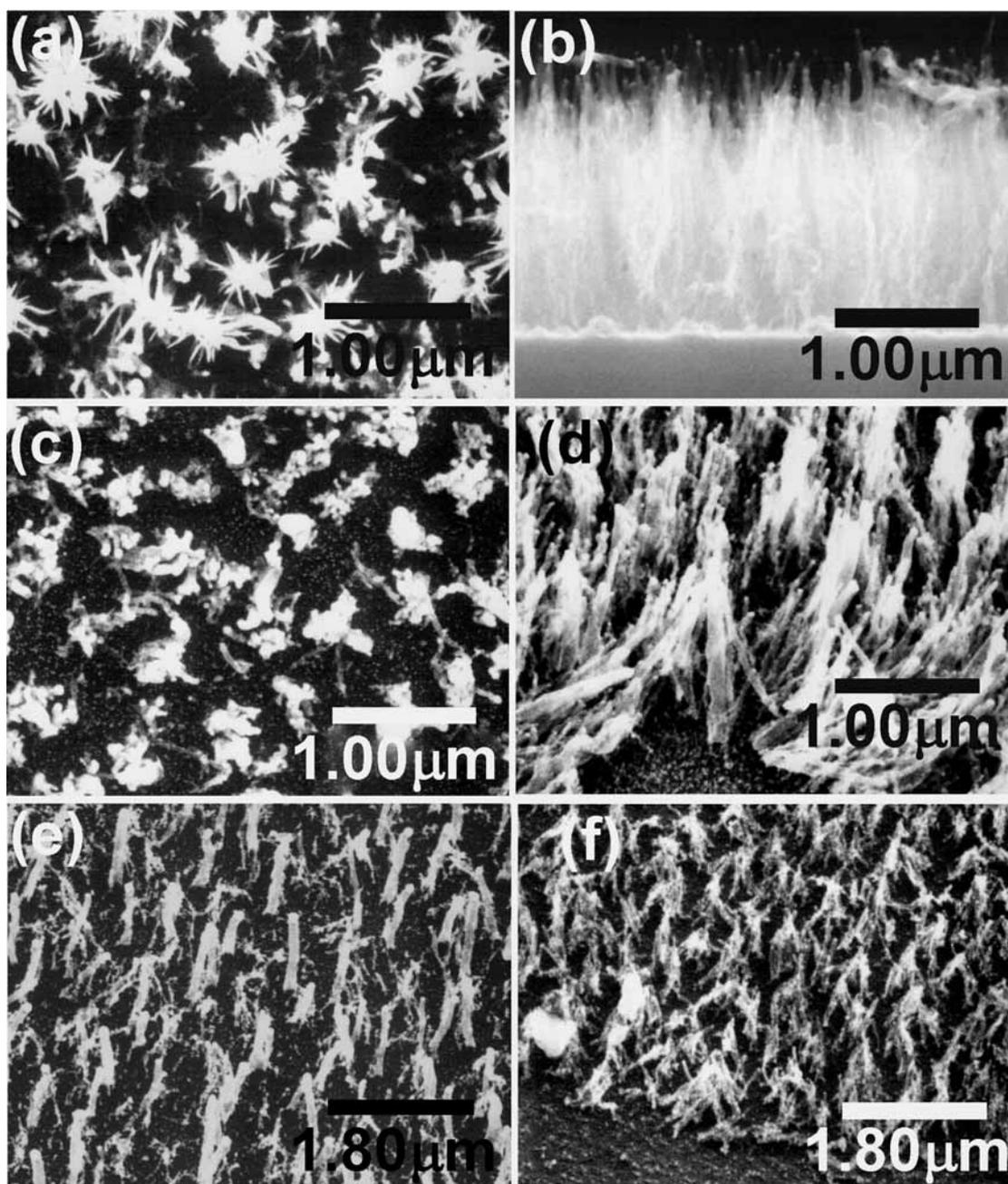


Fig. 4-17 Effect of CH₄/CO₂ ratio on SEM morphologies of Ni-assisted carbon nanostructures by ECR-CVD: (a)-(b)2/20, (c)-(d) 11/11 and (e)-(f)2/20 sccm/sccm, respectively ((a) and (c)are top views; (b), (d), (e) and (f) are side views) (corresponding Spe. No. M1 to M3, respectively).

整體效果而言，還是以 H₂ 對降低奈米碳片增生效果較明顯，且因離子轟擊損害較低，CNTs 之品質可以維持在較佳之狀態。

4.8 碳奈米管之 TEM 微觀結構

HRTEM 可以觀察 CNTs 之石墨層結構與觸媒形狀。Fig. 4-18 所示為在一 CNT 頂端之觸媒顆粒周圍之石墨層結構 (Specimen: C7)，經測量計算出石墨層之間的間距為 0.34 nm，與文獻所報導之 CNT 石墨層間距吻合^[Ajayan-2000-377]。Fig. 4-19 為 Co 觸媒在 ECR-CVD 中成長之 CNTs 的 TEM 形貌，圖中顯示所有的觸媒都在 CNTs 的頂端，意即為 Tip growth CNTs。Fig. 4-19(a)-(b) 中有許多 CNTs 頂端之觸媒已脫落，可能是在製備試片時為超音波震落，顯示觸媒顆粒與 CNTs 之間的附著力並不強。原因推測為觸媒在冷卻時之體積收縮量高於石墨層，使兩者之間產生間隙。當外力夠大時即可將觸媒震落。另外在 CNTs 管身可以觀察到附著一些形狀不規則之石墨，可能就是 CNTs 上增生之奈米碳片。Fig. 4-20 及 Fig. 4-21 則為以 Ni 觸媒成長之 CNTs。圖中蒐集了各種觸媒之形貌，包括圓頂，平頂及錐形頂等幾種常見之觸媒顆粒頂面形貌。倒梨形圓頂觸媒以不含 N 之電漿下，較易出現，錐形頂之觸媒則在含 N 之電漿中出現機率很高。

由觸媒顆粒最大外徑處與 CNTs 外徑接近的現象，再次印證觸媒顆粒決定 CNTs 直徑的理論。ECR-CVD 成長之 CNTs 有三個特徵：其一為管身整體趨近直線，雖然有些 CNTs 局部管身會因成長過程中，觸媒顆粒形狀不穩定而產生波浪狀（如 Fig. 4-19(a)-(b)），但整體而言仍接近直線。第二個特徵為其中心孔徑平均僅在 3~8 nm 之間，但外徑通常介於 30~80nm，亦即其外徑與內徑的比值平均在 10 以上（OD/ID ratio ≥ 10），所以其壁厚與一般之 CNTs 比較，顯的厚實許多。其三為 ECR-CVD 成長之 CNTs，若仔細觀察可以發現是 Bamboo-like CNTs，也就是說，

在其中心管狀部分，存在著竹節狀之石墨隔層 (compartments)，只是其隔層比一般之 CNTs 細小許多，若未仔細觀察或 TEM 照片不夠清晰時，不容易注意到此現象。

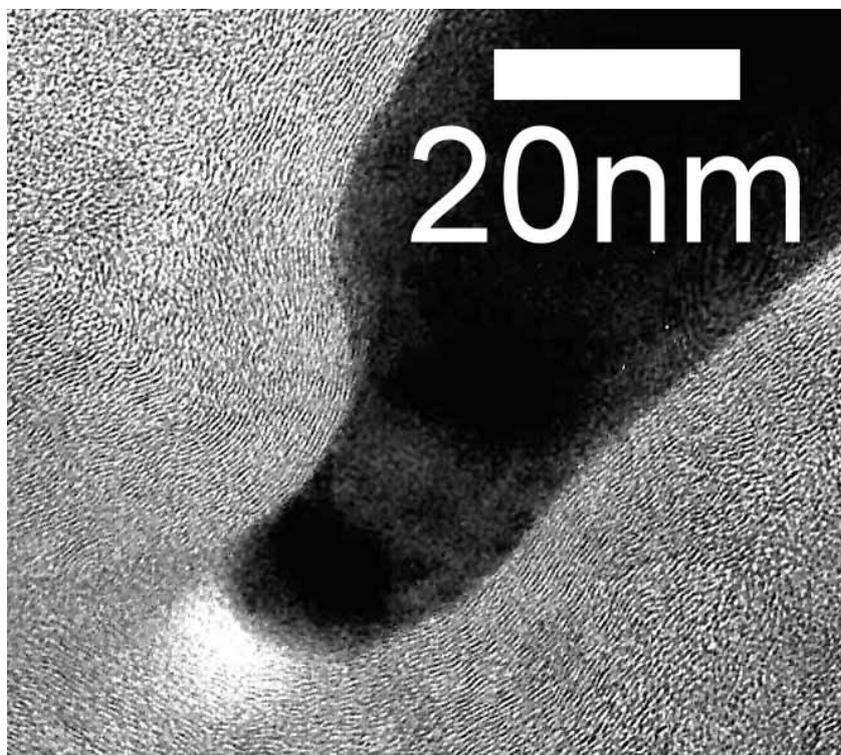


Fig. 4-18 HRTEM micrograph of CNT lattice image around Co catalyst (Spec. No. C7).

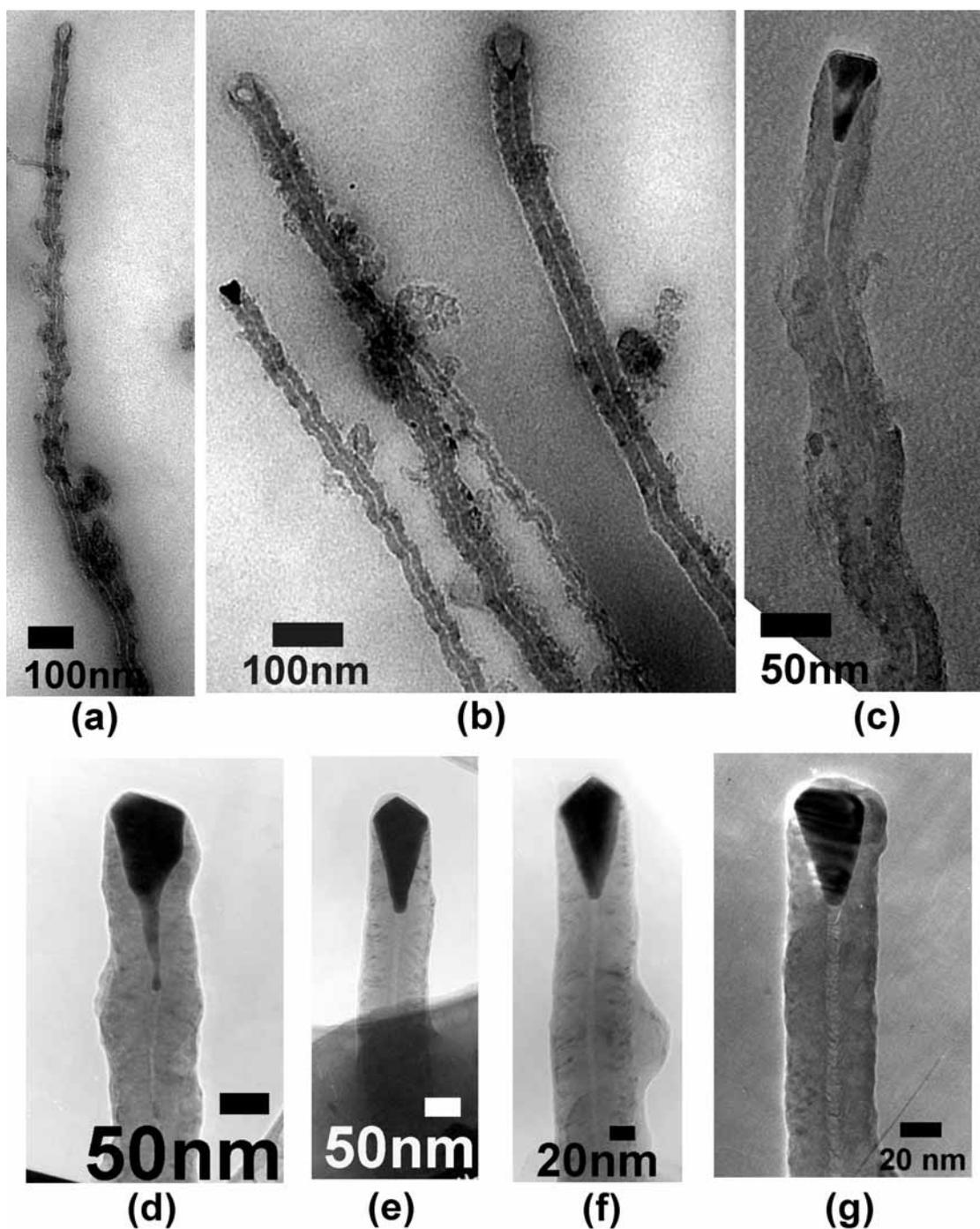


Fig. 4-19 Typical TEM micrographs for Co-assisted CNTs by ECR-CVD under different source gas composition and deposition time: (a)-(c) CH_4 20sccm, 30min, (d)-(f) CH_4/N_2 20/2 sccm/sccm, 20min, (g) CH_4/H_2 11/11 sccm/sccm, 20min (corresponding Spe. No. C6, M5 and K1, respectively).

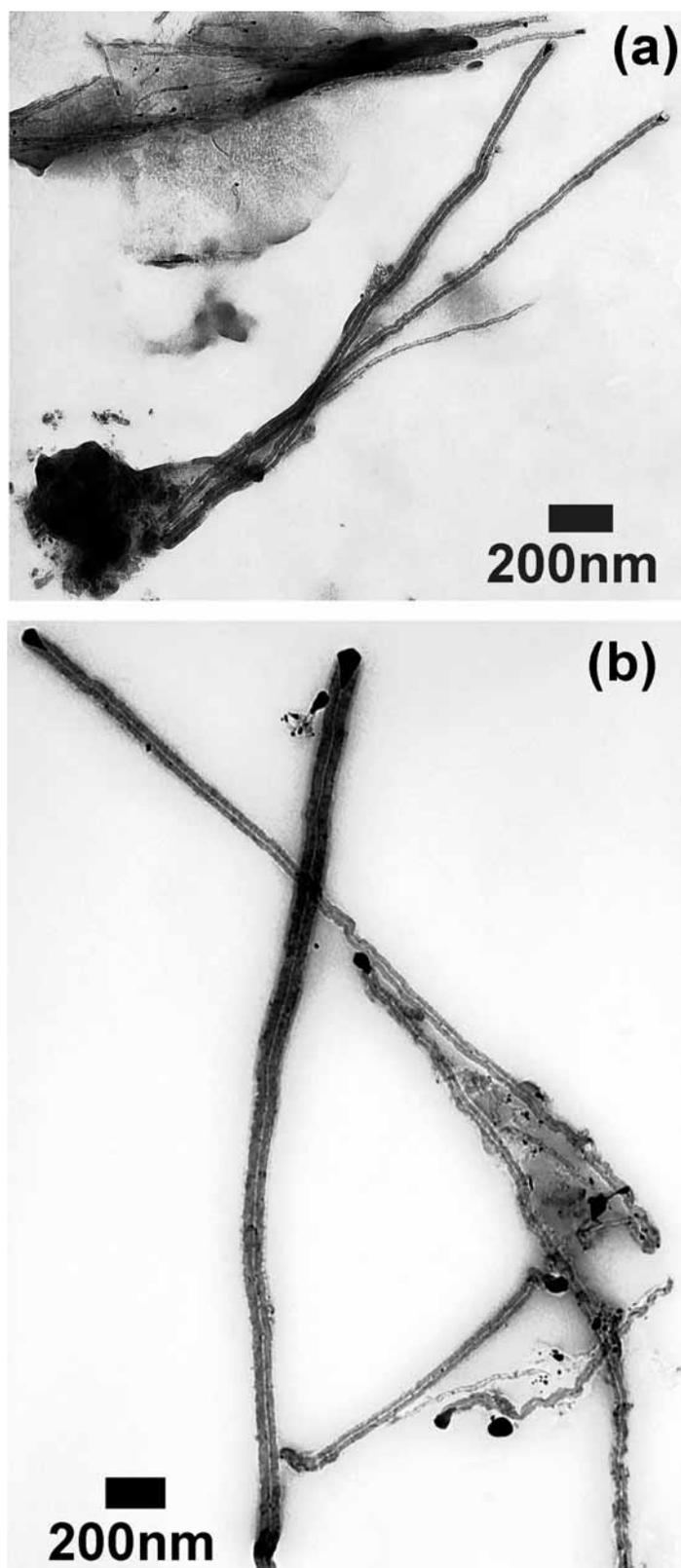


Fig. 4-20 TEM micrographs of Ni-assisted CNTs by ECR-CVD under different source gas composition and deposition time :(a) CH₄ 20sccm, 30min, (b) CH₄/N₂ 18/2 sccm/sccm, 15min (corresponding Spe. No. A6 and M4, respectively).

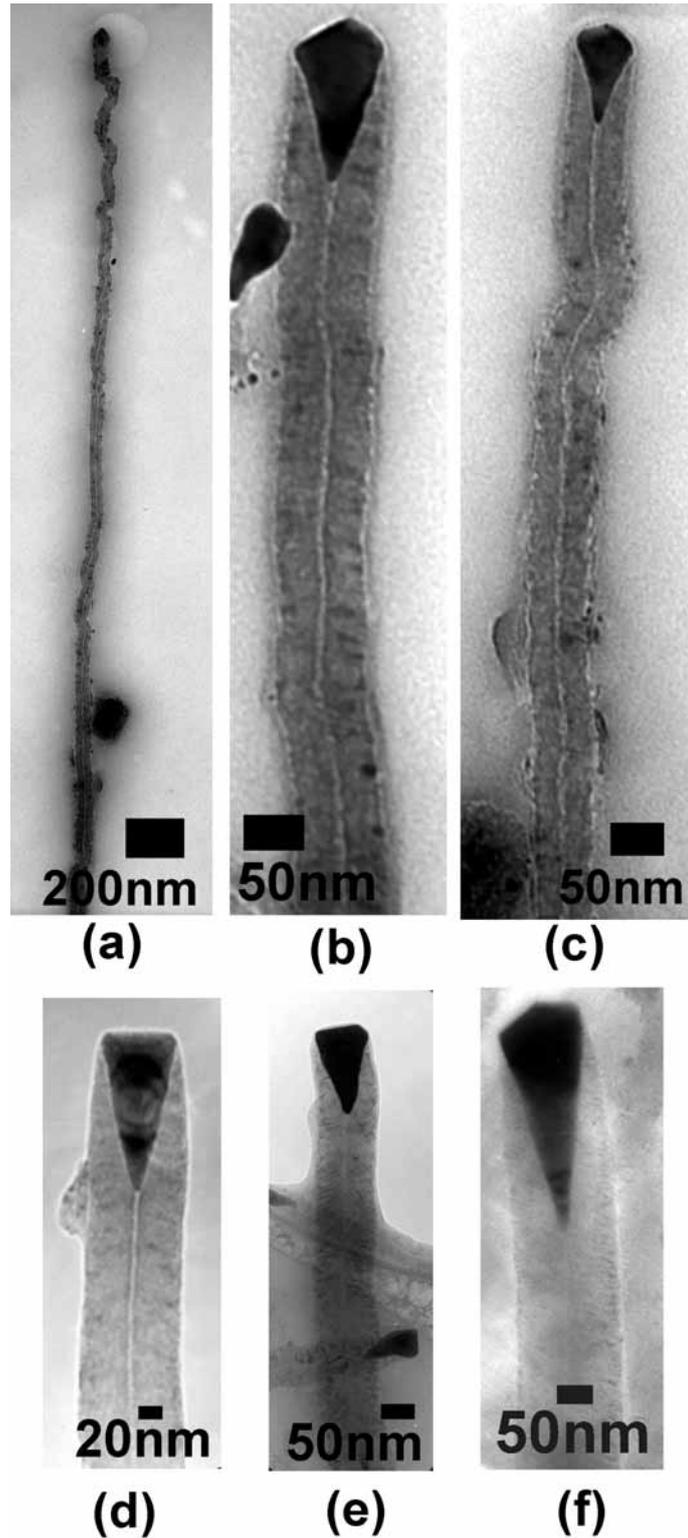


Fig. 4-21 TEM micrographs of Ni-assisted CNTs by ECR-CVD under different source gas composition and deposition time: (a)-(c) CH_4 20sccm, 15min, (d) CH_4/CO_2 20/2sccm, 20min, (e) CH_4/N_2 18/2 sccm/sccm, 15min, (f) CH_4/NH_3 12/2sccm, 30min (corresponding Spe. No. A4, M1, M4 and I2, respectively).

4.9 碳奈米結構材料之拉曼頻譜 (Raman spectra)

拉曼頻譜 (Raman spectra) 分析技術，在 CNTs 結構之分析應用上幾乎已成為必備之工具。在 CNTs 結構分析時 D-line ($\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$) 強度被認為是代表 CNTs 結構中的缺陷 (sp^3 鍵結) 數量，G-line ($\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$) 強度則用以評斷 CNTs 之石墨化 (sp^2 鍵結) 程度。Fig. 4-22 為使用波長 514.5 nm 之 Ar-ion laser 測得之 micro-Raman 頻譜，試片為 Ni (spec. A4)，Co (spec. C4)，Fe (spec. D4) 觸媒及無觸媒 (F2) 之 Si 晶片，在 CH_4 電漿下沉積 15 min，所得到之 CNTs 或 carbon nano-sheets。圖中顯示其 D-line，2nd order D-line 及 G'-line 分別介於 $1349\text{-}1354 \text{ cm}^{-1}$ ， $2694\text{-}2702 \text{ cm}^{-1}$ 及 $3228\text{-}3244 \text{ cm}^{-1}$ 。G-line 及 combination of D- and G-line 則分別在 $1585\text{-}1603 \text{ cm}^{-1}$ 及 $2942\text{-}2946 \text{ cm}^{-1}$ 。Fe 及 Si 所成長之 carbon nano-sheets 的 G-line 及 D-line 比 Co，Ni 所成長之 MWNTs 有較高的波數。根據 Cooper^[Cooper-2000-93] 等人之研究指出，在 CNTs 中的張應力 (tensile stress) 會促使 Raman 頻譜之峰值位置往低波數的方向偏移。此意味著 CNTs 之石墨層比 carbon nano-sheets 多承受了張應力，因為 carbon nano-sheets 可視為未承受彎曲應力的平板狀石墨。而 CNTs 一般被認為是將奈米碳片捲曲而成，因此這樣的推論應屬合理。此外，SWNTs 必須對石墨層施加更大的彎曲應力才能形成，亦即會有更高的殘留張應力，因此 Raman 頻譜之峰值位置會比 MWNTs 往更低波數方向偏移，在 Cooper^[Cooper-2000-93]，Chung^[Chung-2001-92]，Kim^[Kim-2000-1184] 及 Bacsa^[Bacsa-2000-566] 等人之研究文獻所量測到之 CNTs 的 D-line 及 G-line 分別在 $1308\text{-}1349 \text{ cm}^{-1}$ 及 $1532\text{-}1594 \text{ cm}^{-1}$ ，再次支持此一論點。換言之，以 ECR-CVD 成長之 CNTs 之 D-line (1349 cm^{-1}) 及 G-line (1585 cm^{-1}) 是落在高波數之側，意即管內之殘留張應力較 SWNTs 為低。

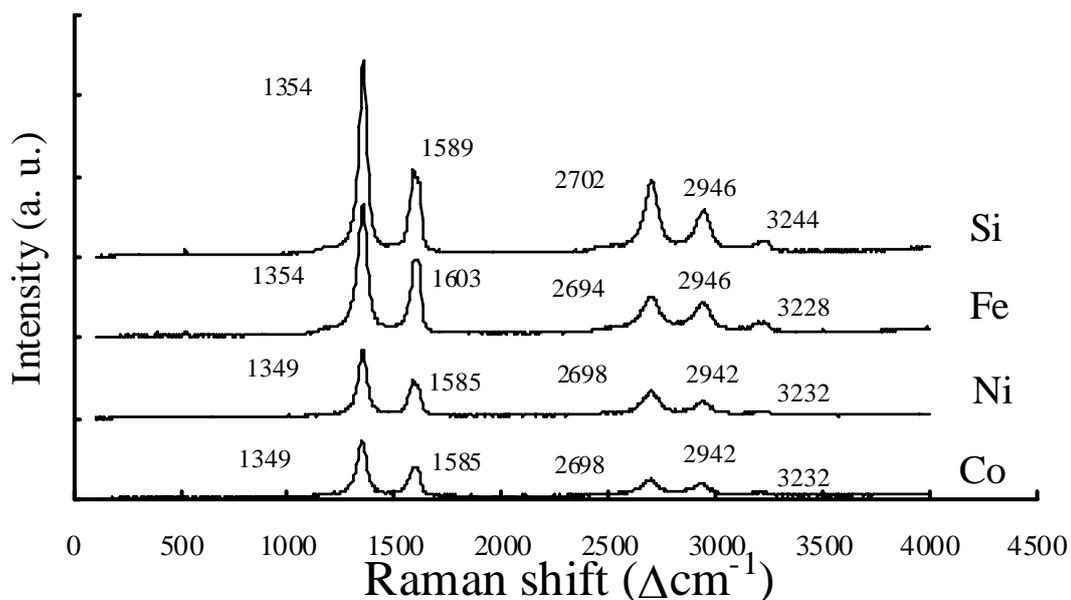


Fig. 4-22 Raman spectra of the Co and Ni catalytic grown CNTs, the Fe catalytic grown nano-sheets, and the carbon nano-sheets grown on Si substrate without catalyst application, respectively (deposition time 15 min, 20 sccm CH_4) (corresponding Spe. No. C3, A3, D3 and F2, respectively).

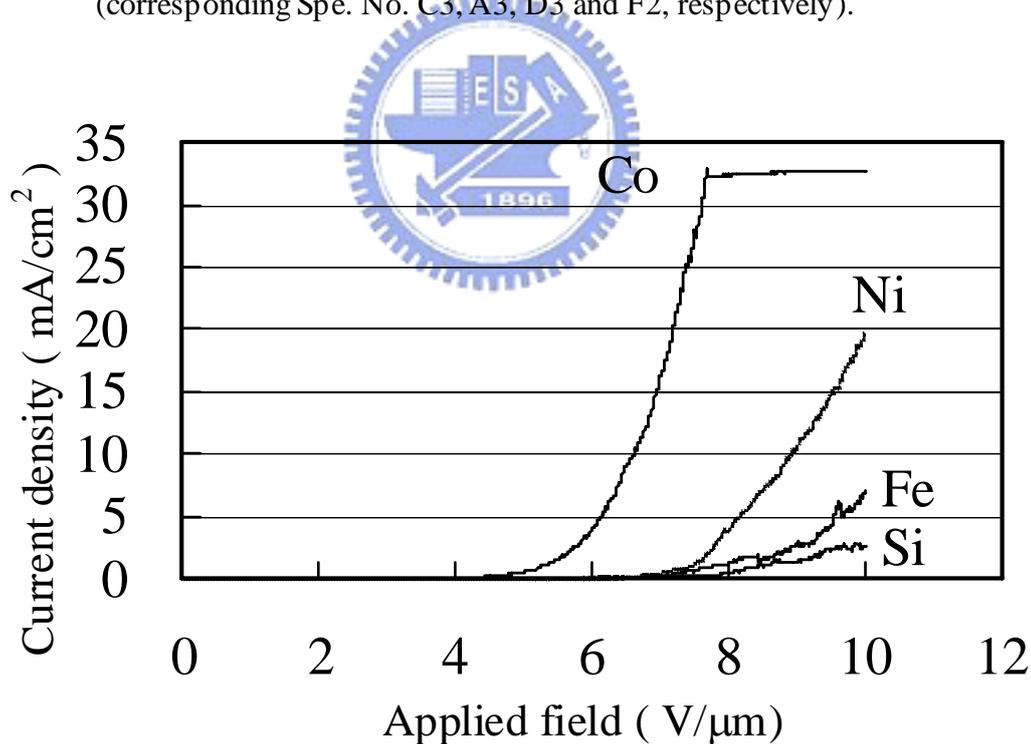


Fig. 4-23 Field emission I-V curves of the Co and Ni catalytic grown CNTs, the Fe catalytic grown nano-sheets, and the carbon nano-sheets grown on Si substrate without catalyst application, respectively (deposition time 15 min, 20 sccm CH_4) (corresponding Spe. No. C3, A3, D3 and F2, respectively).

關於 I_G/I_D 比值，同常用來評斷 CNT 石墨化程度。一般 SWNT 之 $I_G/I_D \gg 1$ ，MPCVD 成長之 MWNT 之 $I_G/I_D \approx 1$ ，而 ECR-CVD 成長之 MWNT，其 $I_G/I_D \approx 0.6$ 。由上述數據顯示由 ECR-CVD 合成的 CNT 擁有較多的缺陷。如 Fig. 4-22 中由 ECR-CVD 沉積之碳奈米結構之 I_G/I_D 比值，Ni 及 Co 觸媒輔助成長之 CNTs 分別為 0.55 及 0.57，相對的，以 Fe 觸媒及無觸媒 (Si) 下成長之 carbon nano-sheets 之 I_G/I_D 比值分別為 0.59 及 0.45。意即，以觸媒輔助成長之 CNTs 或 carbon nano-sheets 擁有較高之石墨鍵結。換句話說，觸媒除了輔助 CNTs 形成外，還有增強石墨鍵結形成的功用。

4.10 碳奈米結構材料之場發射性質

場發射性質是以直徑 2 mm 之金屬平面為陽極，試片為陰極。陰極-陽極間距 100 μm ，真空度在 10^{-6} Torr，陽極電壓由 0 V ~ +1000 V 連續變化所測得之 I-V 曲線。通常未測試過之試片 (as-deposited) 表面會有些不穩定之 CNTs 或其他沉積物，因此初期測試之數據並不穩定。為求數據之穩定可信，這裡所示之數據為取該試片第五次之測試值來做比較，測試結果如 Fig. 4-23 所示。圖中顯示 Co 觸媒輔助成長之 CNTs 具有最佳之場發射性能，其最大場發射電流已超過實驗室之儀器可量測範圍，因此 $>32 \text{ mA/cm}^2$ 之數值呈一水平線。

結果顯示場發射性質與觸媒種類有關，如上一節所述之四種以不同觸媒/基材成長之碳奈米結構之場發射電流大小，依序為 Co ($> 32 \text{ mA/cm}^2$) $>$ Ni (19.8 mA/cm^2) $>$ Fe (7.1 mA/cm^2) $>$ Si(無觸媒) (2.5 mA/cm^2) at 10 V/ μm 之電場強度下。啟始電場強度 (turn-on voltages) 則依序為 Ni ($1.1 \text{ V}/\mu\text{m}$) $<$ Co ($3.0 \text{ V}/\mu\text{m}$) $<$ Si(無觸媒) ($4.6 \text{ V}/\mu\text{m}$) = Fe ($4.6 \text{ V}/\mu\text{m}$)。

比較 Co 及 Ni 觸媒成長之 CNTs，如 Table 4-1 中所示各種奈米結構材料之幾何尺寸效應對場效發射性質之影響比較如下：Co 及 Ni 輔助成長之 VACNTs 的管徑、管長及管數密度分別為 Co(30~80 nm, 1.8~2.5 μm , 29~32 Gtubes/in²)及 Ni(30~60 nm, 2.1~2.7 μm , 36~39 Gtubes/in²)。此顯示具有較高的長徑比 (aspect ratio) 將具有較高之場效強化因子 (field enhancement factor, β)，但還要有適當的管數密度，亦即降低所謂的電場遮蔽效應 (screening effect)，將有利於場效發射性質。

在本研究中，Ni 觸媒成長之 CNTs 之場效強化因子 (field enhancement factor, β) 高於後 Co 成長之 CNTs，但場效發射性質反而比 Co 觸媒成長之 CNTs 低，推測與兩者所成長之 CNTs 管數密度有關。Ni 觸媒成長之 CNTs 管數密度高，相鄰 CNTs 間之電場遮蔽效應增強，反而不利於電子之場發射。因此，欲得到較佳之場發射性能，除了降低 CNTs 之尖端曲率半徑外，適當的管數密度控制也是必要之參數。上述之 Co 觸媒成長的 CNTs，在 7.6 V/ μm 下可達 32 mA/cm²。臨限電場強度 E_{th} (threshold field strength) 為 6.6 V/ μm 。

Table 4-1 Features of the typical catalyst-assisted carbon nanostructures by ECR-CVD.

Spec. design.	Catalyst	Tube Dia. (nm)	Tube length (μm)	Tube no. density* (Gtubes/in ²)	Morphologies	Micrographs figure no.
A5	Ni	30-60	2.0-2.7	36-39	CNTs	4-1(e)
C5	Co	30-80	1.8-2.5	29-32	CNTs	4-3(e)
D5	Fe	-	-	-	Petal-like carbon nanostructures	4-8(e)
E3	Cu	-	-	-	carbon nano-sheets	4-9(c)
F2	N/A	-	-	-	carbon nano-sheets	4-10(b)

Pretreatment conditions: H₂ 10sccm, M.W. 800 W, 10 min.

Deposition conditions: CH₄ 20 sccm, M.W. 800 W power, -100V bias.

* Gtubes/in² = 10⁹ tubes/in².

4.11 碳奈米結構材料之抗氧化性質

ECR-CVD 成長之 CNTs 的抗氧化性質分析，是將 Ni 及 Co 觸媒在 CH₄ 電漿沉積 20 min 之試片 (Table 3-1: A5, B5, C5) 於大氣中熱處理 30 min/60 min，溫度由 300 °C，400 °C，500 °C 至 600 °C 變化。Fig.4-24 所示為以 Co(硫酸鈷)觸媒成長之 CNTs (spec. B5) 在不同溫度熱處理後之形貌。Fig.4-24(a) 為未處理前之形貌，經 300 °C，30 min 處理後如 Fig.4-24(b) 所示，除雜質減少外，CNTs 本身尚無明顯差異。經 400 °C，30 min 處理後之 CNTs，發生相當有趣的變化，由 Fig.4-24(c) 中可以觀察到有些 CNTs 頂端之觸媒形成比 CNTs 管徑還大之圓形顆粒，使其有如“金針菇”狀之形貌。為了確認是觸媒顆粒“變形”形成圓形顆粒，或是 CNTs 管壁被氧化變小，而露出觸媒顆粒。經量測 CNTs 之管身以及頂端之圓球直徑，發現管身最大直徑在 80 nm 左右，與未熱處理前之直徑分佈符合 (30~80 nm)，但頂端之圓形顆粒直徑有些高達 100~120 nm，因此可以斷定是觸媒顆粒變形成較大直徑之顆粒。此現象有幾種可能原因：其一為觸媒顆粒在空氣中加熱氧化所造成；第二種可能原因為奈米尺度之觸媒顆粒的熔點，可能降到 400 °C 以下，因此加熱至 400 °C 時，觸媒顆粒重熔及內聚力而形成圓形，這個熔點降低的效應除了尺寸效應外，應該還包括碳含量提高，所造成的共晶溫度下降的貢獻；第三種推測則是奈米顆粒之熔點下降，但並未低於 400 °C，在 400 °C 形成圓形顆粒，可能是燒結效應所形成。由於無進一步之分析結果，因此只有待後續研究加以證明。在 Fig.4-24(c) 中可以觀察到 CNTs 還保持完整型態，但若在 400 °C 加熱 60 min，如 Fig.4-24(d)，可以發現許多 CNTs 已經從管身部位斷落，證實此 CNTs 在 400 °C 已開始氧化，與一般結晶性石墨之氧化溫度相同。Fig.4-24(e) 是在 500 °C 熱處理 30 min，顯示還有 CNTs 存在，Fig.4-24(f) 是在 600 °C 熱處理 30 min 之試片，顯示所有

CNTs 已被氧化殆盡。Ni 觸媒成長之 CNTs 比 Co 觸媒成長者之抗氧化性稍微好些，在 400 °C 尚無明顯變化，但在 600 °C，30 min，一樣被完全氧化，詳細之 SEM 照片可參考本實驗室先前發表之研究論文^[蔡-2001-p48]。Co 觸媒成長之 CNTs 較不耐氧化之原因，推測與其管身較多因觸媒形狀變異所產生之波浪形變化有關（如 Fig.4-19(a)-(c)），這些位置相信會存在較多之缺陷，氧化反應也較易由這些缺陷產生所致。

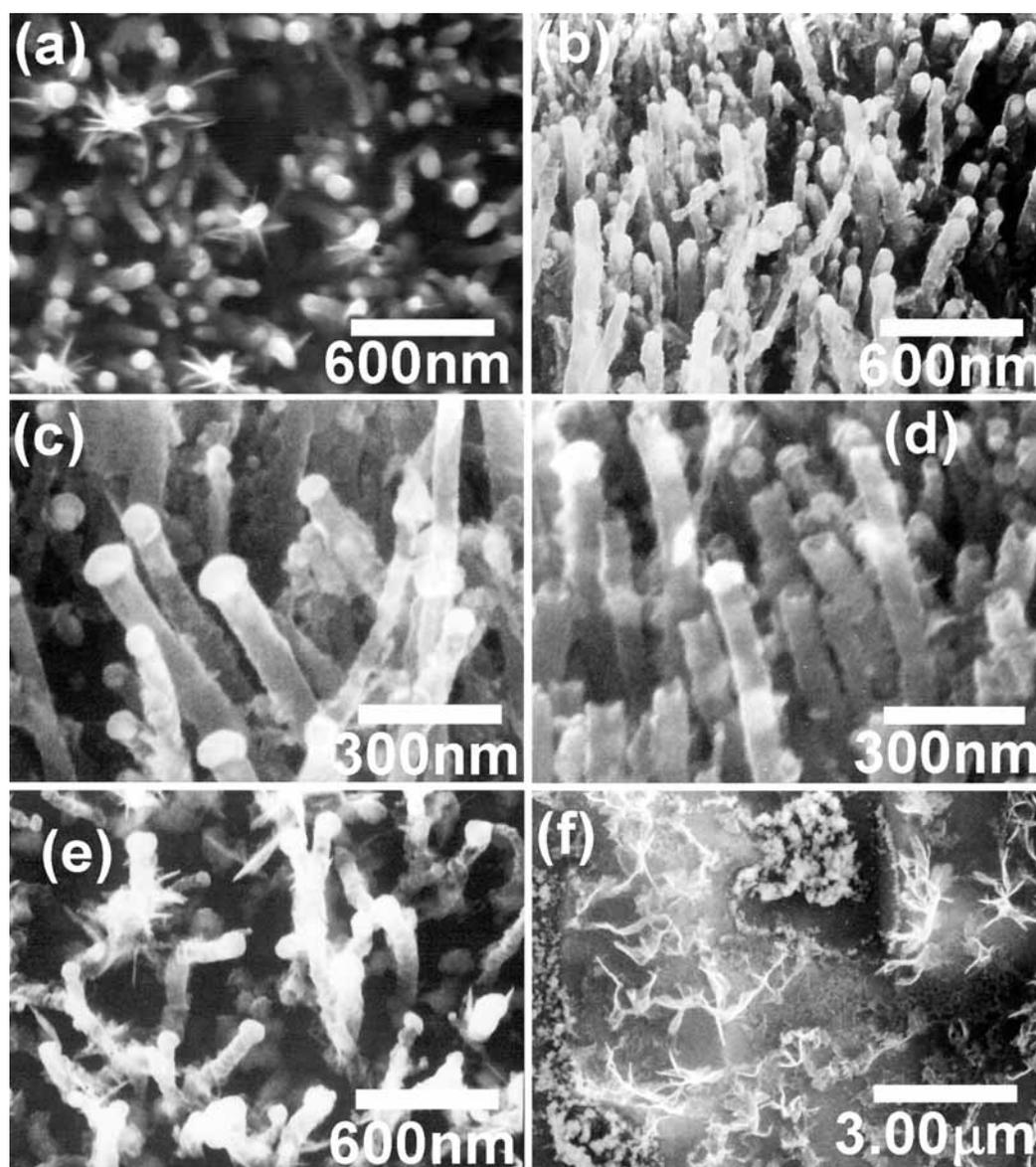


Fig. 4-24 SEM morphologies of the Co-assisted CNTs after oxidation resistance experiments under different temperatures and durations: (a) as deposited, (b) 300 °C, 30min, (c) 400 °C, 30min, (d) 400 °C, 60min, (e) 500 °C, 30min, (f) 600 °C, 30min, heat-treated in atmosphere. (Spe. No. B5)

4.12 氮在碳奈米管生成所扮演的角色

在研究許多方向性沉積 CNTs 之文獻時，發現大部分沉積方向性 CNTs 時，都會在觸媒前處理或 CNTs 沉積時使用到 NH_3 或 N_2 。而在含氮氣氛下成長的 CNTs 幾乎都是 bamboo-like CNTs，只是這種趨勢並未被大部分作者察覺。因此，本章節將探討氮在碳奈米管生成所扮演的角色。

為了驗證氮之影響，首先是在 MPCVD 系統進行，採用表面濺鍍鈷及鎳薄膜之矽晶片基材，在三種不同氣體組成，即： H_2 ， H_2/N_2 ，及 NH_3 之電漿下進行前處理，以比較前處理過之觸媒表面形貌，詳細之條件如 Table 3-3 所示。接著是以高純度之鐵、鈷、和鎳金屬薄片經過氮電漿前處理，並分別在 CH_4/H_2 及 CH_4/N_2 兩種氣體下進行 CNT 之成長，詳細之條件如 Table 3-5 所示，然後將其表面之 CNT 擦拭洗淨，再以二次離子質譜儀(SIMS, secondary ion mass spectrometry)進行碳元素之縱深分佈(depth profiles)分析，以瞭解碳及氮在金屬中的擴散情形。另外則是以表面濺鍍鈷及鎳之矽基材，分別以 MPCVD 及 ECR-CVD 兩種系統及不同含氮量之氣體下，進行觸媒前處理及 CNT 成長。MPCVD 及 ECR-CVD 之實驗條件分別詳列於 Table 3-5 及 Table 3-1(Spec. No. M4 to M6)。

4.12.1 氮含量對觸媒電漿前處理之影響

如一般所知觸媒由氣相前驅物吸附碳源，再經由觸媒分解、擴散析出碳原子而形成碳管，但這只是整個 CNT 成長過程中一部份的觸媒反應過程而已。在整個 CNT 成長過程還包含許多複雜的觸媒反應階段，如電漿觸媒前處理時觸媒與電漿反應所得到的表面狀況。為了瞭解電漿

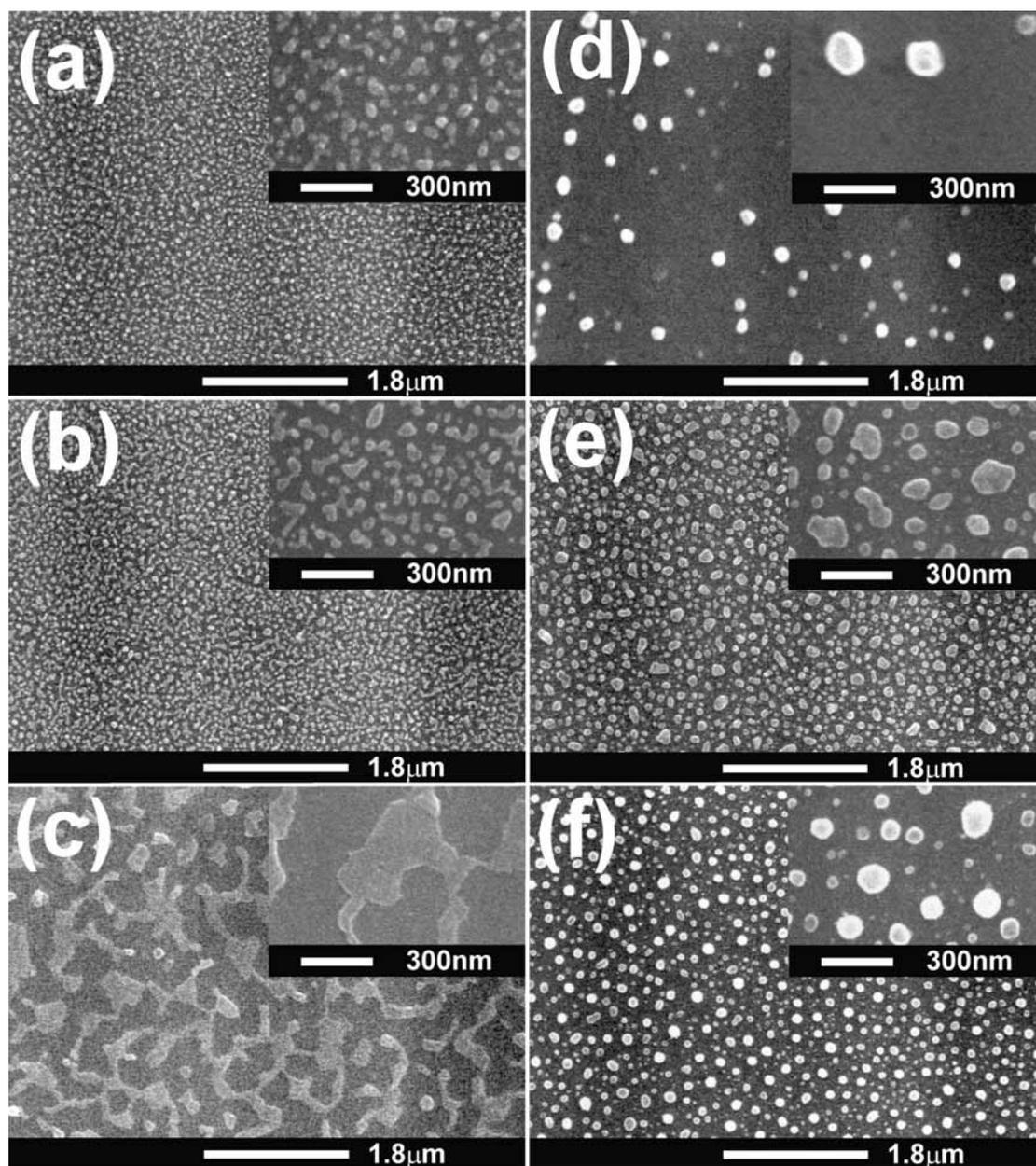


Fig. 4-25 SEM micrographs of the pretreated catalyst surfaces for different catalyst materials and pretreatment conditions by MPCVD: (a) Co, H₂ 100 sccm, (b) Co, H₂/N₂, 90/10 sccm/sccm, (c) Co, NH₃, 100 sccm, (d) Ni, H₂ 100 sccm, (e) Ni, H₂/N₂, 90/10 sccm/sccm, and (f) Ni, NH₃, 100 sccm, the corresponding insets are at the higher magnifications (corresponding Spe. No. P1 to P6, respectively).

前處理時，氮的含量對於觸媒的影響，採用三種不同含氮量(詳列於 Table 3-3)的前處理氣氛來進行觸媒前處理，Fig. 4-25 為經過前處理後之觸媒

SEM 顯微照片。其中 Figs. 4-25 (a), 4-25 (b) 及 4-25 (c) 分別是鈷觸媒經過三種不同電漿氣氛處理後之照片，Fig. 4-25 (c) 是經由氫氣電漿處理後之形貌，此氣氛在三者中具有最高的氮含量，其處理過的觸媒表面形貌也與其他兩者有明顯差異。換言之，原子量較高之氮電漿擁有較高之轟擊能使得觸媒表面溫度提高，造成更多的奈米顆粒聚集及熔融而形成較大之顆粒，並形成互相連結之島狀觸媒形貌。對於鎳觸媒亦可由 Figs. 4-25 (d), 4-25 (e) 及 4-25 (f) 觀察到類似之現象，Fig. 4-25 (f) 顯示鎳薄膜經氫氣電漿處理後形成球狀顆粒，明確地印證觸媒薄膜在前處理過程中發生熔融的情形。另外值得注意的是 Fig. 4-25 (d) 所示鎳經氫氣電漿處理後之顆粒密度，為此六種實驗試片中最小者，此現象應與氫電漿之能量較低以及鎳之表面能有關係。此實驗結果顯示改變前處理之電漿氣體組成，可以得到想要的觸媒表面形貌，以利於後續之 CNT 成長。



4.12.2 氮對於 CNT 成長過程碳之擴散影響

有許多文獻直接^[Ma-1999-3105]或間接^{[Lee-2000-3397] [Jung-2001-150] [Cui-2000-6072]}證實含氮的電漿會造成竹節狀 CNTs 之生成，為了瞭解其可能的反應機制則有賴於針對氮之加入對於電漿及觸媒的影響作深入之分析。影響觸媒反應的因素相當複雜，其中之一為觸媒的選擇性效應(selectivity effect) 或謂成分效應 (composition effect)，例如相同的前驅物經過不同的觸媒催化，所產出的生成物就可能不同。其二為觸媒之表面能量及電子分佈狀態之改變，觸媒表面物理或化學性的吸附或吸收其他微量的元素，即可能改變其表面能量及電子狀態而使其反應性改變，甚至毒化而失去催化作用。第三個影響觸媒反應的特性為其結構敏感性(structure sensitive)，例如觸媒之顆粒尺寸、晶體結構、表面成分等之結構變化，

皆可能改變觸媒的反應性。

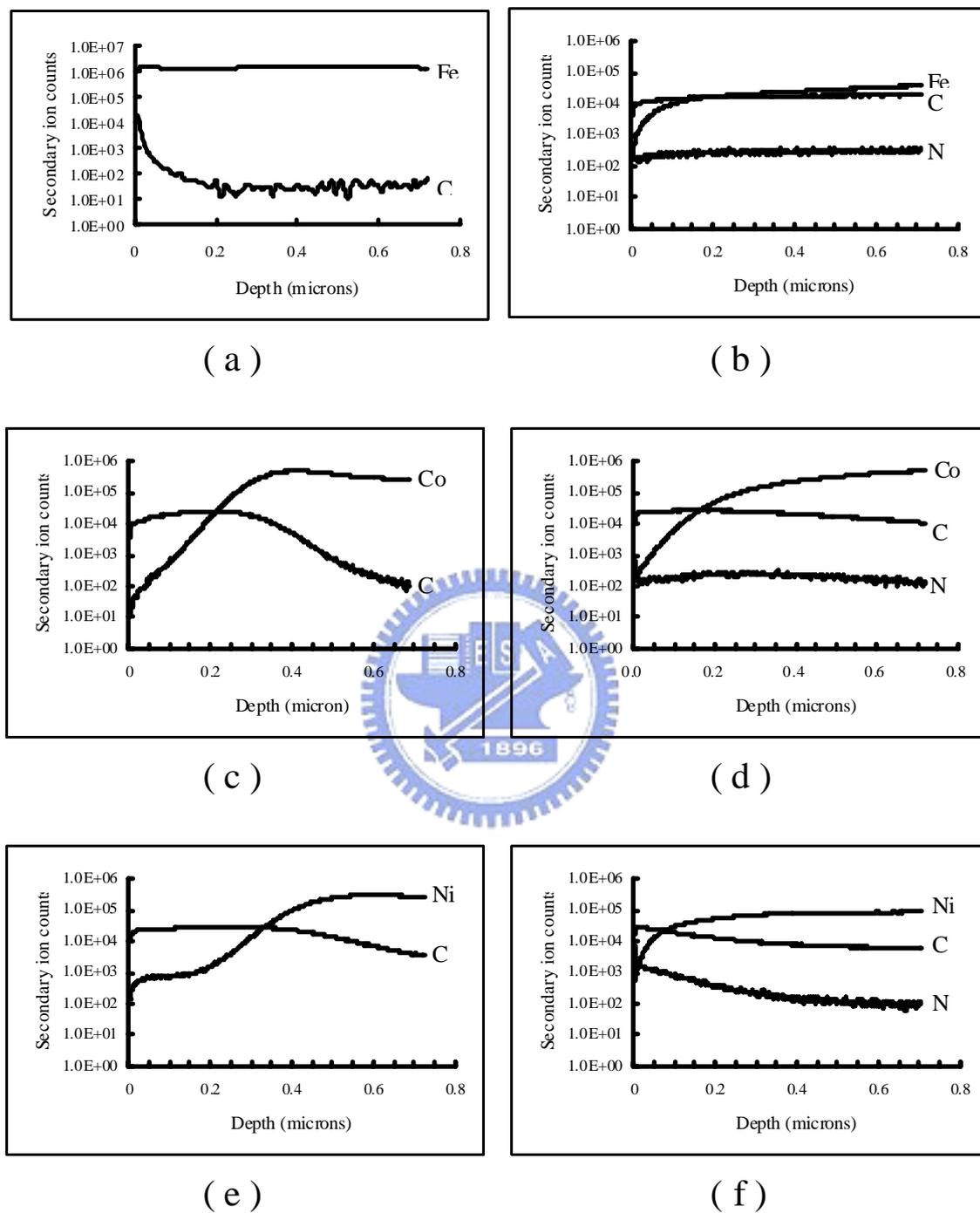


Fig. 4-26 SIMS depth profiles of the metal foil substrates (Fe, Co and Ni foils) after wiping off the catalyst-assisted CNTs deposited under two different atmospheres ($\text{CH}_4/\text{H}_2 = 10/100$ sccm/sccm, or $\text{CH}_4/\text{N}_2 = 10/100$ sccm/sccm): (a) Fe foil, CH_4/H_2 , (b) Fe foil, CH_4/N_2 , (c) Co foil, CH_4/H_2 , (d) Co foil, CH_4/N_2 , (e) Ni foil, CH_4/H_2 , (f) Ni foil, CH_4/N_2 (corresponding Spe. No. Q1 to Q6, respectively).

為了瞭解氮氣對於 CNT 成長時之影響，厚約 0.5mm 之鐵、鈷及鎳純金屬薄片經過 MPCVD 氫電漿前處理，再分別以 CH_4/H_2 及 CH_4/N_2 電漿進行 CNT 成長(Table 3-4, 試片 Q1 到 Q6)。然後再將薄片表面之 CNT 擦拭掉，並浸泡於酒精中以超音波洗淨。洗淨後之試片再用 SIMS 以 $5 \text{ \AA}/\text{sec}$ 之濺蝕速率進行元素之縱深分佈分析。三種金屬在 CH_4/H_2 電漿中成長之試片分析結果分別示於 Figs. 4-26(a), 4-26 (c) 及 4-26 (e)，而經 CH_4/N_2 電漿處理之結果則分別示於 Figs. 4-26 (b), 4-26 (d) 及 4-26 (f)。在 CH_4/H_2 電漿氣氛條件下之結果顯示碳之濃度隨深度增加呈迅速下降之趨勢，特別是深度大於 $0.2 \mu\text{m}$ 時，碳之濃度即急遽降低。相對地，在 CH_4/N_2 電漿下成長的試片，碳在薄片深度方向之濃度變化呈緩慢降低的趨勢，且即使在 $0.7 \mu\text{m}$ 之深度，碳之濃度依然明顯可察。換言之，電漿中含有氮時，可以促進碳擴散進入鐵、鈷、鎳等金屬的速率。其可能的原因之一是氮之電漿比氫電漿有較高之轟擊能，因此觸媒表面之溫度也會較高，溫度的增高將會使碳之擴散速率提高；而且適當能量的轟擊可使觸媒表面保持在較乾淨的狀態，以提供更多碳之吸收及擴散的位置，並可能使觸媒表面保持活性的期間增長；觸媒表面吸附/吸收氮原子也可能改變其反應性。此外，分析結果也顯示氮亦可能擴散進入觸媒金屬中，這意味著觸媒金屬之晶體結構或化學組成也可能因氮的加入而改變，因而造成觸媒之反應性改變。然而這些猜測仍有待進一步之驗證。

4.12.3 氮在竹節狀 CNT 成長過程所扮演的角色

由前一節的 SIMS 分析結果顯示電漿中的氮對於提高碳在觸媒中的擴散速率有很大的幫助。為了進一步研究氮在竹節狀 CNTs 成長過程所扮演的角色，本研究採用 MPCVD 及 ECR-CVD 兩種系統，並使用不同

氮含量的氣氛進行 CNT 的成長，詳細的條件分別示於 Tables 3-4 及 Table 3-1(Spec. No. M4 to M6)。結果顯示當以 MPCVD 方法成長 CNT 時，必須含有氮才會長出竹節狀的 CNTs。相對地，當採用 ECR-CVD 方法時，氣氛中不論有沒有含氮都會長出竹節狀的 CNTs。Fig. 4-27 為一組典型的竹節狀 CNT 的 TEM 照片，分別以 ECR-CVD 及 MPCVD 方法合成，Fig. 4-27 (a)到 Fig. 4-27 (e) 是依序由試片編號 M4, M5, R1, R2 及 R3 取樣拍攝而得。Fig. 4-27 (a)及 Fig. 4-27 (b)為以 ECR-CVD 且分別在不含氮及含氮的氣氛中成長，其主要特徵為管長在 3 μm 以內，管壁厚，管中心直徑小，竹節結構之隔層(compartment)薄，乍看之下並不明顯。反之，以 MPCVD 成長之竹節狀 CNT，其管長可由數 μm 至數百 μm ，管壁相對較薄且竹節結構之隔層亦較厚而明顯，如 Fig. 4-27(c) 及 Fig. 4-27(e)所示。 ECR-CVD 方法成長之碳管長度短而均勻，且垂直於基材成長，Fig. 4-28 為其 SEM 相片，為了便於觀察因此特意將其推壓使其傾倒，圖右上角之插圖為試片傾斜 45 度之情形，可以清楚看到頂端觸媒之形狀。Fig. 4-29 為以含氮之氣氛($\text{CH}_4/\text{N}_2 = 10/100 \text{ sccm/sccm}$) 在 MPCVD 中成長得到的竹節狀 CNT 之 TEM 照片，其管形為典型的捲曲如義大利麵狀的 CNTs。

由 Fig. 4-27 中值的注意的是觸媒顆粒之形狀，大致可以分為倒梨形(pear-like)、尖錐形(pyramid-like)、及軟木塞形(cork-like)，此三種形狀應為 Tip-growth CNT 之頂端觸媒顆粒。第四種則如 Fig. 4-27(e)所示，為 base-growth CNT 之觸媒顆粒，因底部與基材緊密結合而形成芽尖狀(bud-like)之形貌。結果顯示 Fig. 4-27(a)所示之倒梨形觸媒大部分是在 MPCVD 或 ECR-CVD 方法成長，但氣氛中未含有氮的條件下生成的 CNTs 頂端之觸媒形狀。當氣氛中有含氮時，以 ECR-CVD 合成之 CNT 頂端觸媒形成 Fig. 4-27(b)所示之尖錐狀顆粒的機率升高，而以 MPCVD

合成者其形狀出現如 Fig. 4-27(c) 所示頂部齊平如軟木塞狀之顆粒的現象也會提高。氮的加入造成觸媒形狀改變的機制尚未完全明瞭，但相信與觸媒表面吸附氮原子造成其表面能之改變，或因氮擴散進入觸媒造成其結晶結構之改變有關。

關於觸媒或 CNTs 直徑方面，結果顯示不論是 MPCVD 或 ECR-CVD 方法，使用 CH_4/H_2 成長之 CNT 尺寸平均會比用 CH_4/N_2 氣體成長者來得小，此趨勢在 MPCVD 尤其明顯。其原因相信亦與氮電漿之轟擊能較高，造成觸媒溫度提高及團聚效應所產生。

對於為何以 ECR-CVD 系統成長的 CNTs 均為竹節狀結構，認為原因如下：由於 ECR-CVD 系統的工作壓力僅在數 mTorr 的範圍，遠低於一般 CVD 或 MPCVD 的數 Torr 至數百 Torr 的壓力範圍。意即在 ECR-CVD 電漿中，即使其分子解離率相當高，但其碳濃度相對遠低於一般 CVD。換言之，在 ECR-CVD 系統中，觸媒顆粒的表面可以保持較高的活性及清淨度，因此觸媒表面可以提供更多碳族吸附及/或停留位置 (accommodation sites)，使碳可以經由整個觸媒體積擴散，結果將促使碳由觸媒的另一端全面性地析出形成竹節狀的 CNTs。

由前述之結果，歸納出下列之參數將可以促進竹節狀 CNTs 之形成：(1) 氣氛中含有氮或原子量較重的氣體元素時，(2) 觸媒顆粒的頂面/反應區保持較高的活性及清淨度，(3) 增強碳由觸媒內部全面性體擴散之能力，(4) 較大的觸媒顆粒，及(5) 避免反應氣氛在觸媒顆粒表面產生鈍化層 (passivation layer)。條件(2)及(3)可以用來解釋為何 ECR-CVD 容易成長竹節狀 CNTs 的原因。而氮的存在則有助於上列條件的達成，因此可以促進竹節狀 CNTs 的形成。

在此對電漿中氮的影響做一簡要結論如下：

- (一) 經由改變電漿前處理氣體之氮含量可以調控觸媒顆粒的表面形貌，以利於後續之 CNTs 成長。
- (二) 電漿中含有氮時，可以促進碳擴散進入鐵、鈷、鎳等金屬的速率，可能的原因是氮之電漿比氫電漿有較高之轟擊能，因此觸媒表面之溫度也會較高使碳之擴散速率提高；而且適當能量的轟擊可使觸媒表面保持在較乾淨的狀態，以提供更多碳之吸收及擴散的位置；觸媒表面吸附/吸收氮原子也可能改變其反應性；此外觸媒金屬之晶體結構或化學組成也可能因氮的加入而改變，因而造成觸媒之反應性改變。
- (三) 當以 MPCVD 方法成長 CNTs 時，必須含有氮才會長出竹節狀的 CNTs。相對地，當採用 ECR-CVD 方法時，氣氛中不論有沒有含氮都會長出竹節狀的 CNTs。
- (四) 所有能使觸媒反應區保持活性，且維持碳原子可以藉由體擴散全面性地進入觸媒內部而由另一端析出之因子，均會促成竹節狀 CNTs 的形成。

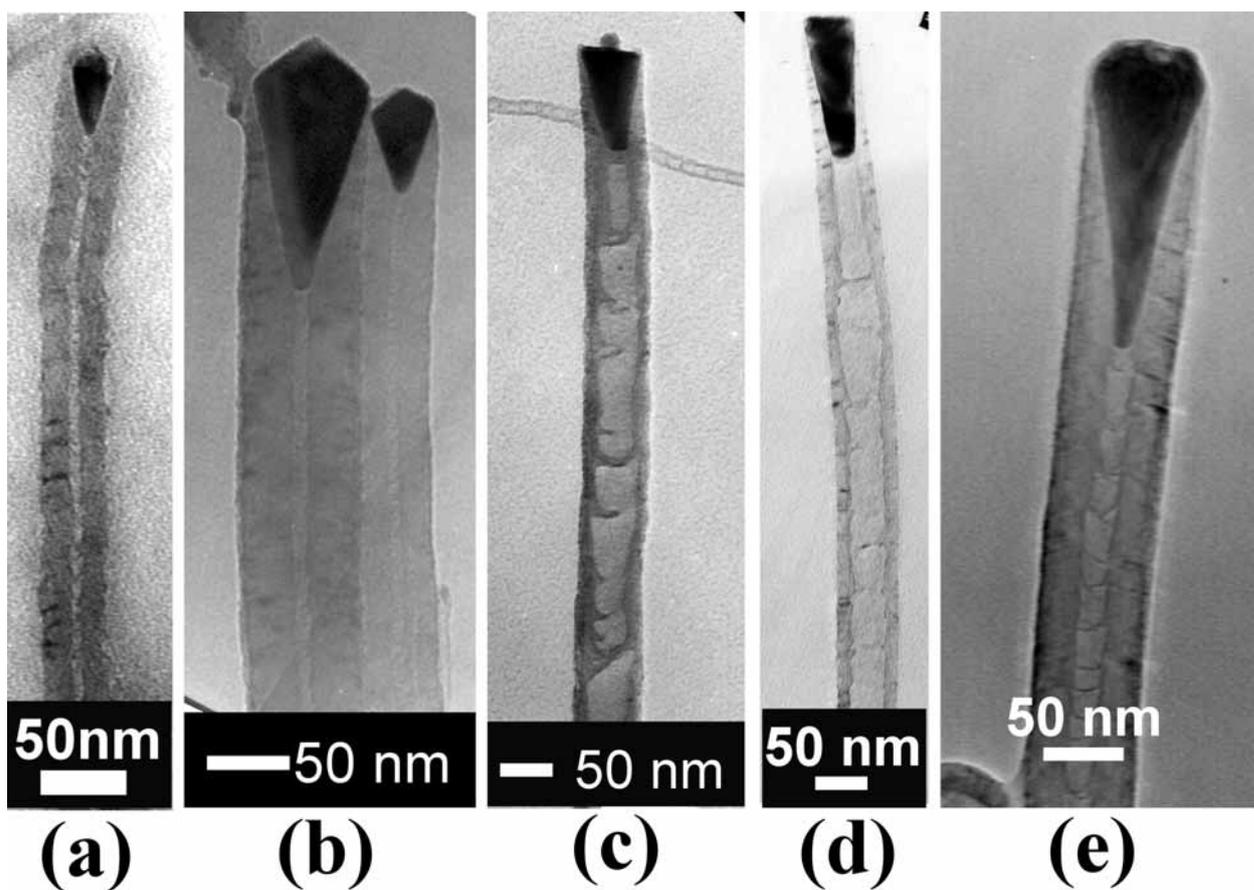


Fig. 4-27 TEM micrographs of the bamboo-like CNTs deposited by ECR-CVD or MPCVD under different gas compositions: (a) Ni, CH₄, (b) Co, CH₄/N₂, (c) Co, CH₄/N₂, (d) Co catalyst, CH₄/N₂, (e) CoSi_x, CH₄/N₂ (corresponding Spe. No. A6, M5, R1, R2 and R3, respectively).

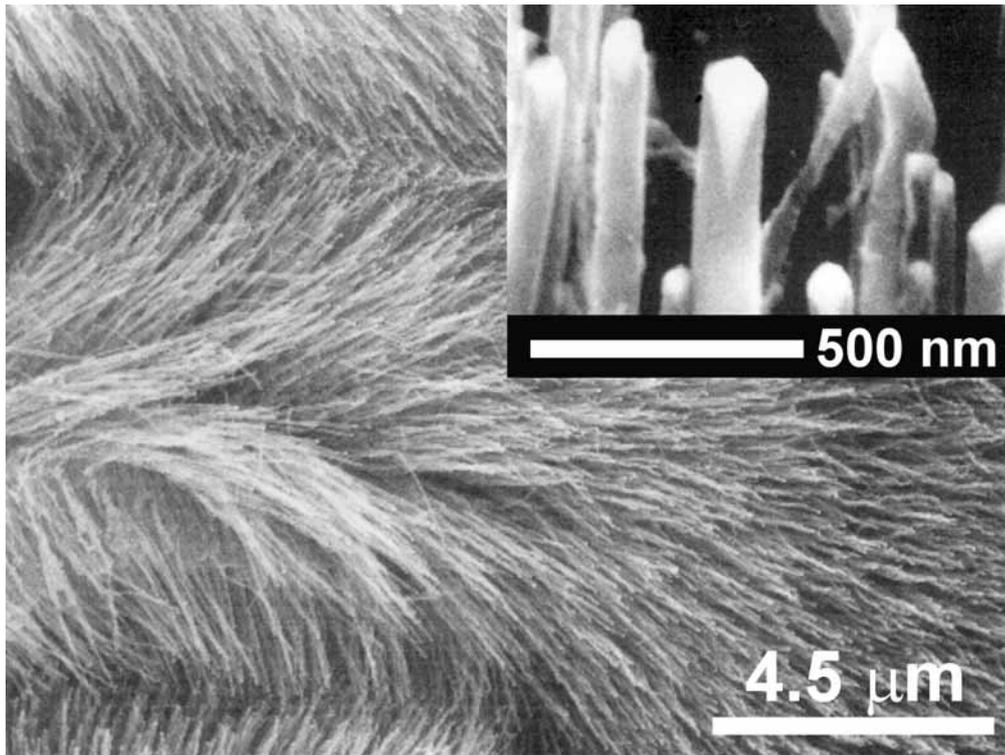


Fig.4-28 Typical SEM micrographs of the Co-assisted CNTs deposited by ECR-CVD, the tubes were pressing down for observation conveniently. (Spe. No. M5)

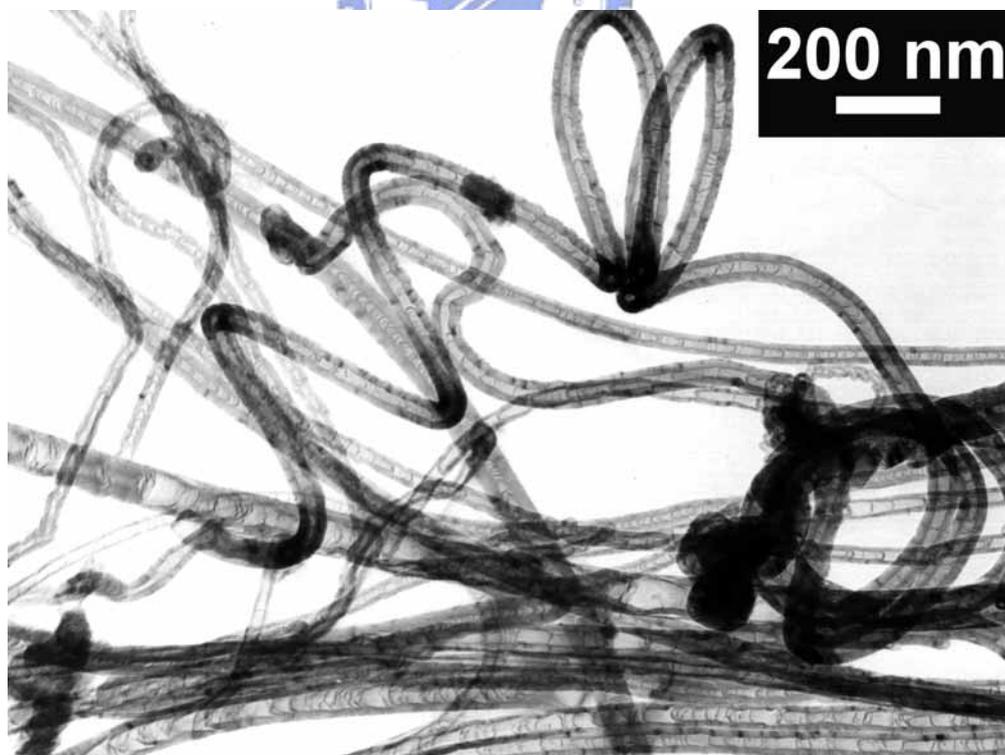


Fig.4-29 Typically bamboo-like CNTs grown by MPCVD (Spe. No. R1).

4.13 水平碳奈米管 (horizontally grown CNTs) 成長機制

在 MPCVD 中成長 CNTs 時，若在試片表面適當距離覆蓋一金屬片(通常用一 U 形試片遮蔽板)，可以在金屬片遮蔽下之試片表面且有觸媒處長出整齊垂直配向的 CNTs array。將此構想應用在 ECR-CVD 時，發現在 U 形試片遮蔽板正下方被遮蔽處，並不會長出 CNTs，但在 U 形試片遮蔽板邊緣外側之試片表面，卻會長出接近平行基材之 CNTs^[Hsu-2002-225]^[許-2002-p43]，若基材無施加觸媒，則會沿著與金屬片邊緣平行之方向，成長出接近平行有序之 carbon nano-sheets，如 Fig. 4-30 所示^[駱-2002-p104]。

形成接近平行基材生長之 CNTs 原因，有兩種說法，其一認為是 U 形試片遮蔽板與基材之間形成的間隙，引導其周圍的氣流改變流向所致，吾人則認為是 U 形試片遮蔽板邊緣之電場與基材表面之偏壓電場兩者所合成之吸引力，與正離子交互作用之結果。如 Fig. 4-31 所示，在本實驗中，呈 U 形之 Ti 金屬板（曾使用 Ti, Mo, Ta, Cu 或 Invar，證實與電極材料無關）平放在試片載台，試片則放於 U 形試片遮蔽板開口內，並使試片尺寸大於 U 形試片遮蔽板遮蔽之範圍，因此試片外露之區域會成為近似“C”形之區域。由於基材偏壓是由 U 形試片遮蔽板施加，因此，U 形試片遮蔽板與試片表面具有相同的負偏壓電位，但是因為電荷集中效應，使得 U 形試片遮蔽板（可視為電極）邊緣之電場分佈密度高於基材平面。如圖中所示，當正離子在基材上方有一段距離時，是受載台偏壓引導均勻分佈且朝垂直基材方向接近，但當正離子到達 U 形試片遮蔽板邊緣之負電荷集中區時，受到側向之電場吸引力，向量 F_x ，將高於基材平面之均衡電場強度之吸引力，向量 F_y ，使得正離子之運動方向改變，以接近平行之角度加速到達觸媒顆粒頂端。如前面所提

到碳源供應方向即為 CNTs 成長方向，也就是說，在金屬電極附近之 CNTs 成長方向(-F)，是由向量 F_x+F_y 所共同決定。

為了驗證此理論，以 SEM 詳細觀察試片 M6 (Table 3-1) 之 CNTs 成長方向。Fig. 4-32 為由 Fig. 4-32(d)中之空心箭頭方向所示，試片“C”字形區域之下側邊（垂直紙面觀察試片時之方位），如 Fig. 4-32(a)-(c)所示，所有 CNTs 之成長方向均以垂直於 U 形試片遮蔽板邊緣，但接近平行於基材平面向外生長，在基材邊緣可以清楚看到 CNTs 亦水平成長，並超出基材邊緣。Fig. 4-33 則為試片“C”字形區域左側之 CNTs (Fig. 4-33(d)空心箭頭所示方向)，Fig. 4-33(a)為接近圖示中左上角之區域，因受到部分左上側電場之影響，因此其方向稍微往左上方偏斜，Fig. 4-33(b)&(c)則在“C”字形區域左側中央附近，因此成長的 CNTs 方向垂直金屬電極頂端往左平行生長。Fig. 4-34 為往試片左上角方向之 SEM 照片 (4-34(d)空心箭頭所示方向)，Fig. 4-34(a)中可以看到 CNTs 有兩種成長方向，圖中右側之 CNTs 應受金屬電極左上角之電場影響，約成 45° 往左上方成長，但左側之 CNTs 則以約垂直試片邊緣方向往左生長，顯示試片邊緣之電荷也會影響該區域之 CNTs 生長。Fig. 4-34(c)則是在 U 形試片遮蔽板直角正下方之區域 (4-34(d)中指標“C”所示位置)，此區域為金屬電極電荷密度最高之處，也是會吸引最多正離子之處，理論上應該長出最密/最長之 CNTs，但實際上卻是厚實的碳膜，因此，證明碳源濃度超過觸媒所能處理之某一極限值時，觸媒將來不及成長 CNTs，而被大量的碳源覆蓋而形成毒化。

在這一實驗中，由 CNTs 成長方向之變化觀察，可以確認適當的局部電場，可以調控 CNTs 之成長方向，這對於奈米電子元件或線路之應用，是一個非常值得繼續研究的方向！

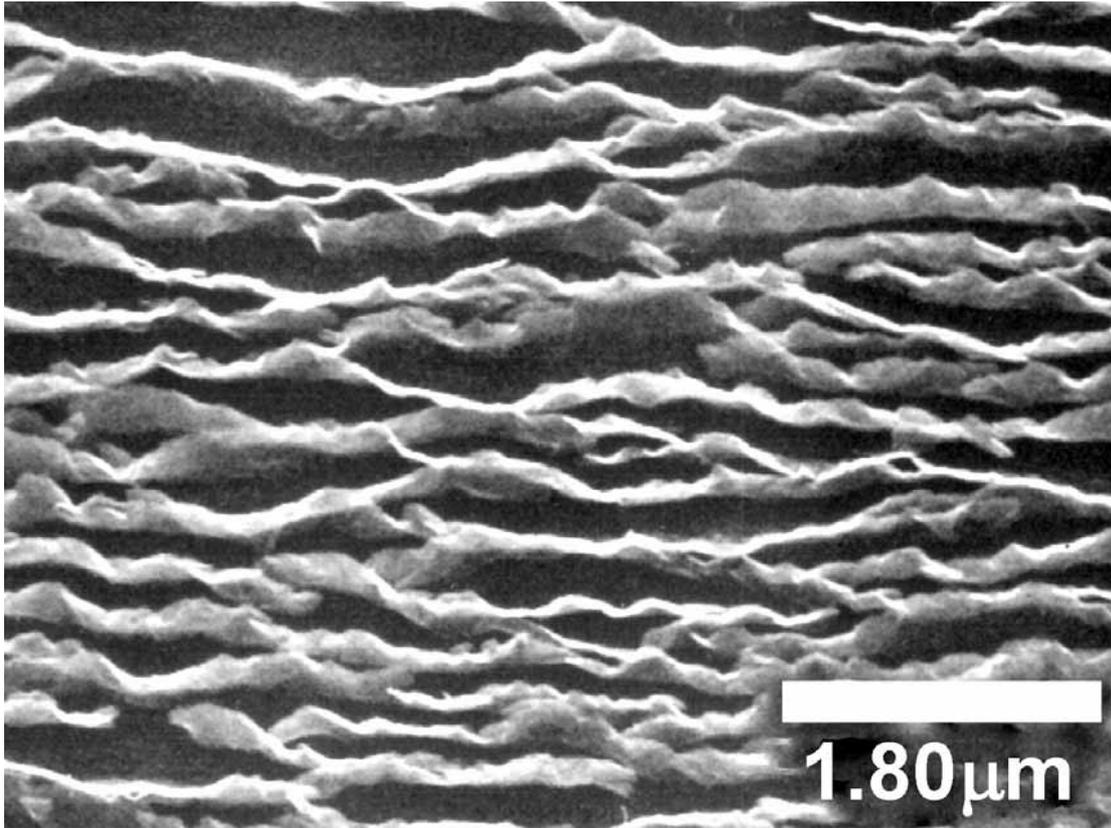


Fig.4-30 SEM morphology of the near parallel seaweed-like carbon nano-sheets vertically-oriented nanostructures on Si wafer deposited under the guided metal foil [88-2002-p104]

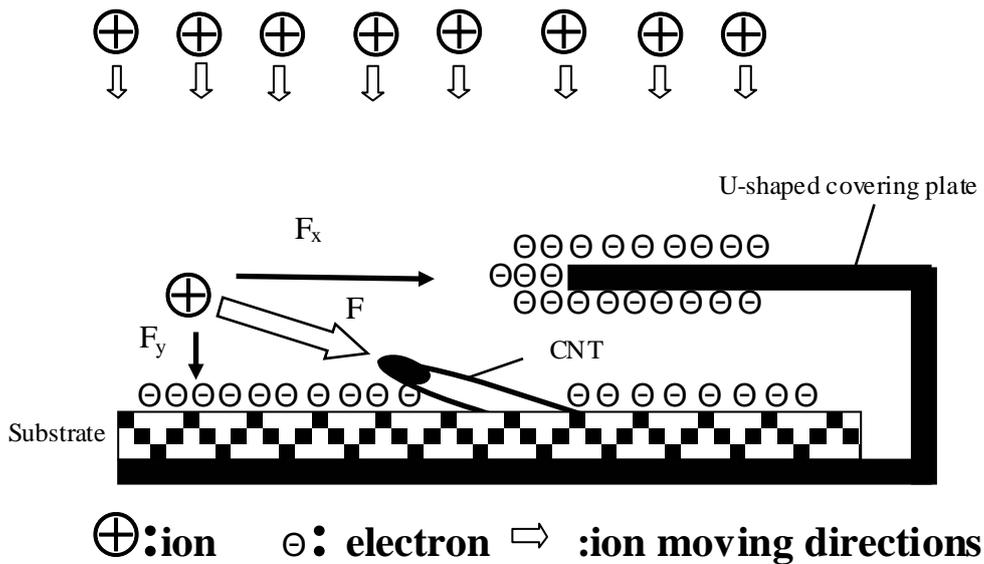


Fig.4-31 Electric field guided near-horizontally CNTs formation mechanism.

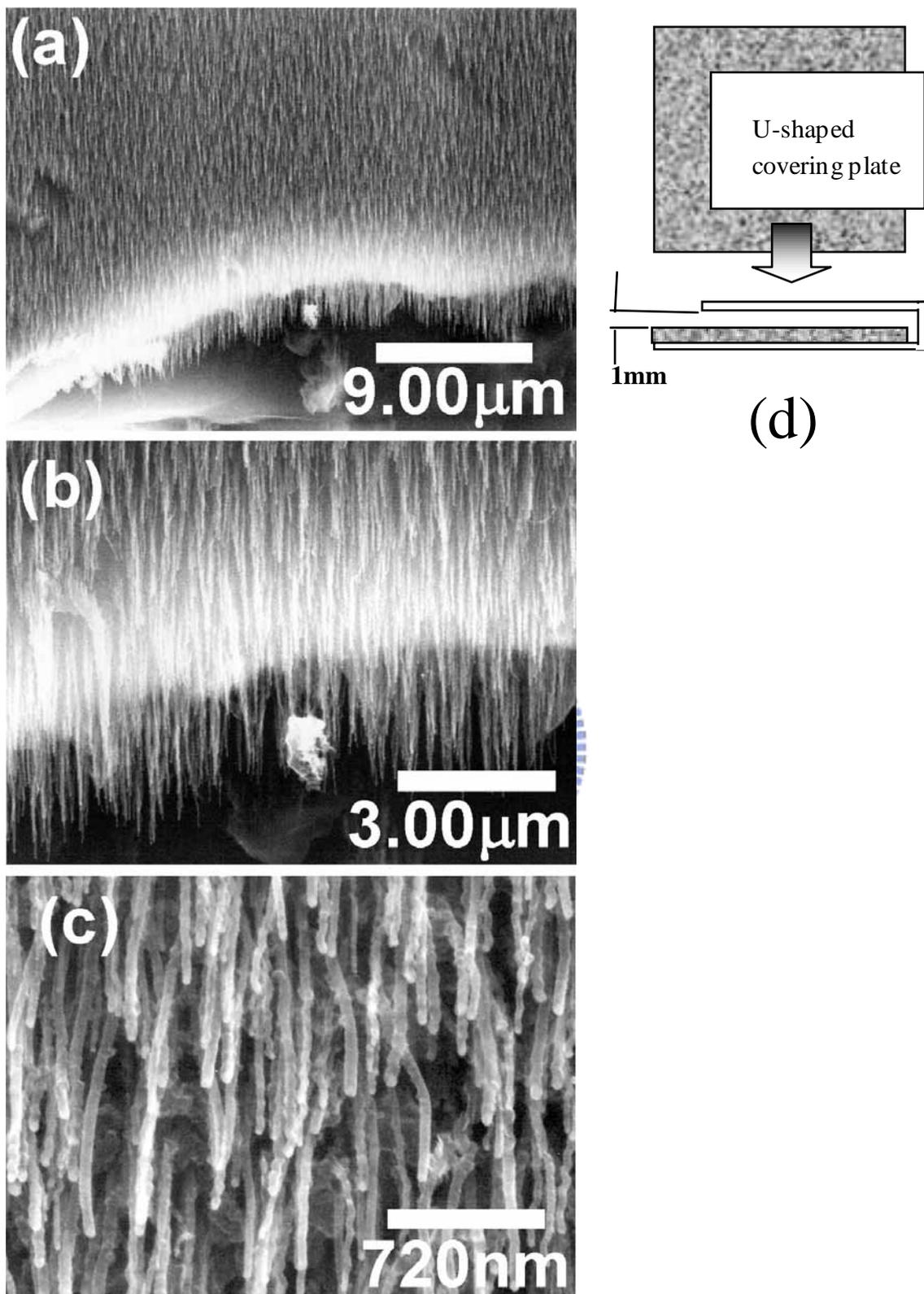


Fig.4-32 Metal foil guided horizontally grown CNTs by ECR-CVD:(a), (b) and (c) were the SEM morphologies taken from the edge shown in the sample arrangement schematic (d) by the arrow indicated.(Spe. No. M6).

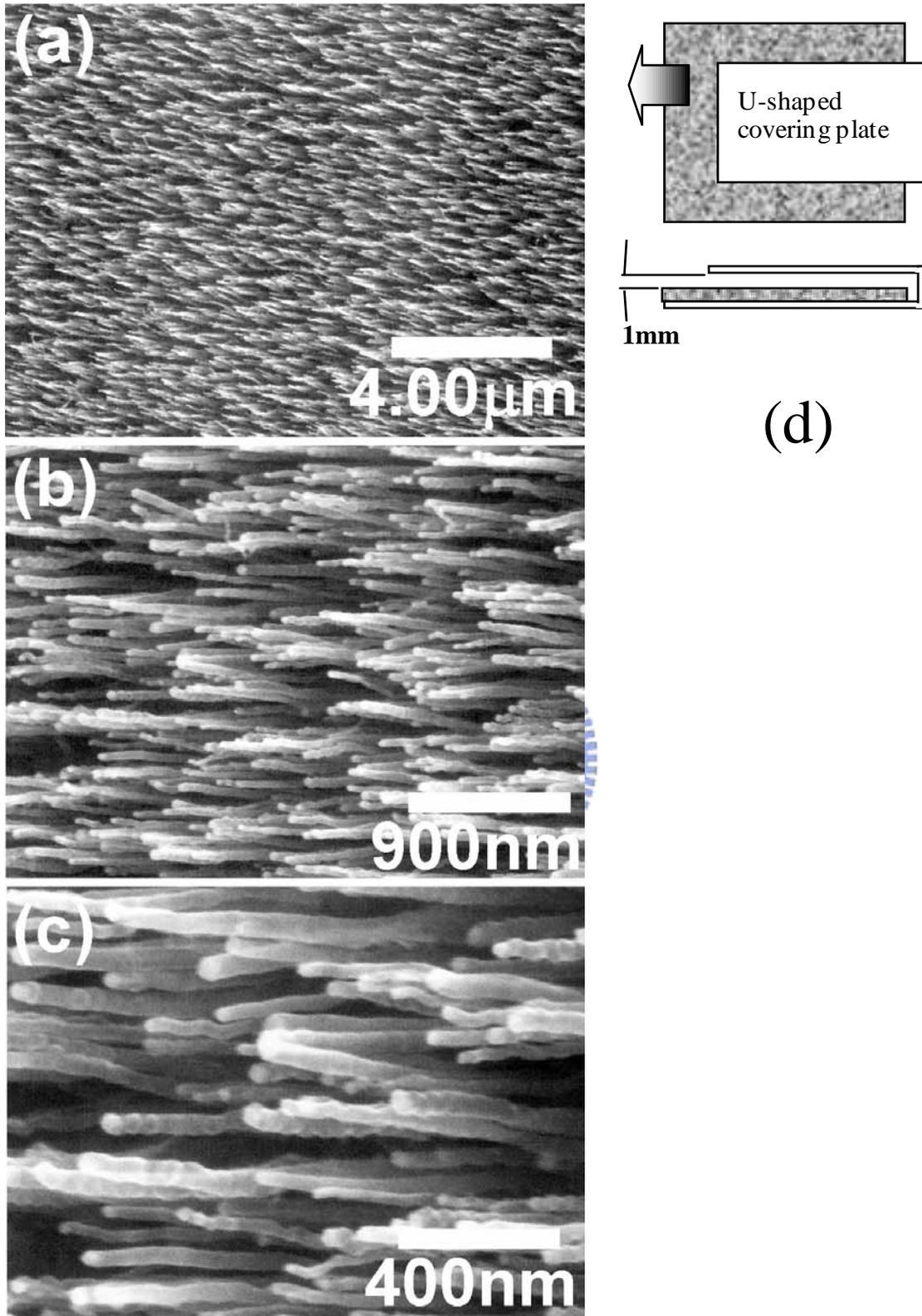


Fig.4-33 Metal foil guided horizontally grown CNTs by ECR-CVD: (a), (b) and (c) were the SEM morphologies taken from the edge shown in the sample arrangement schematic (d) by the arrow indicated.(Spe. No. M6).

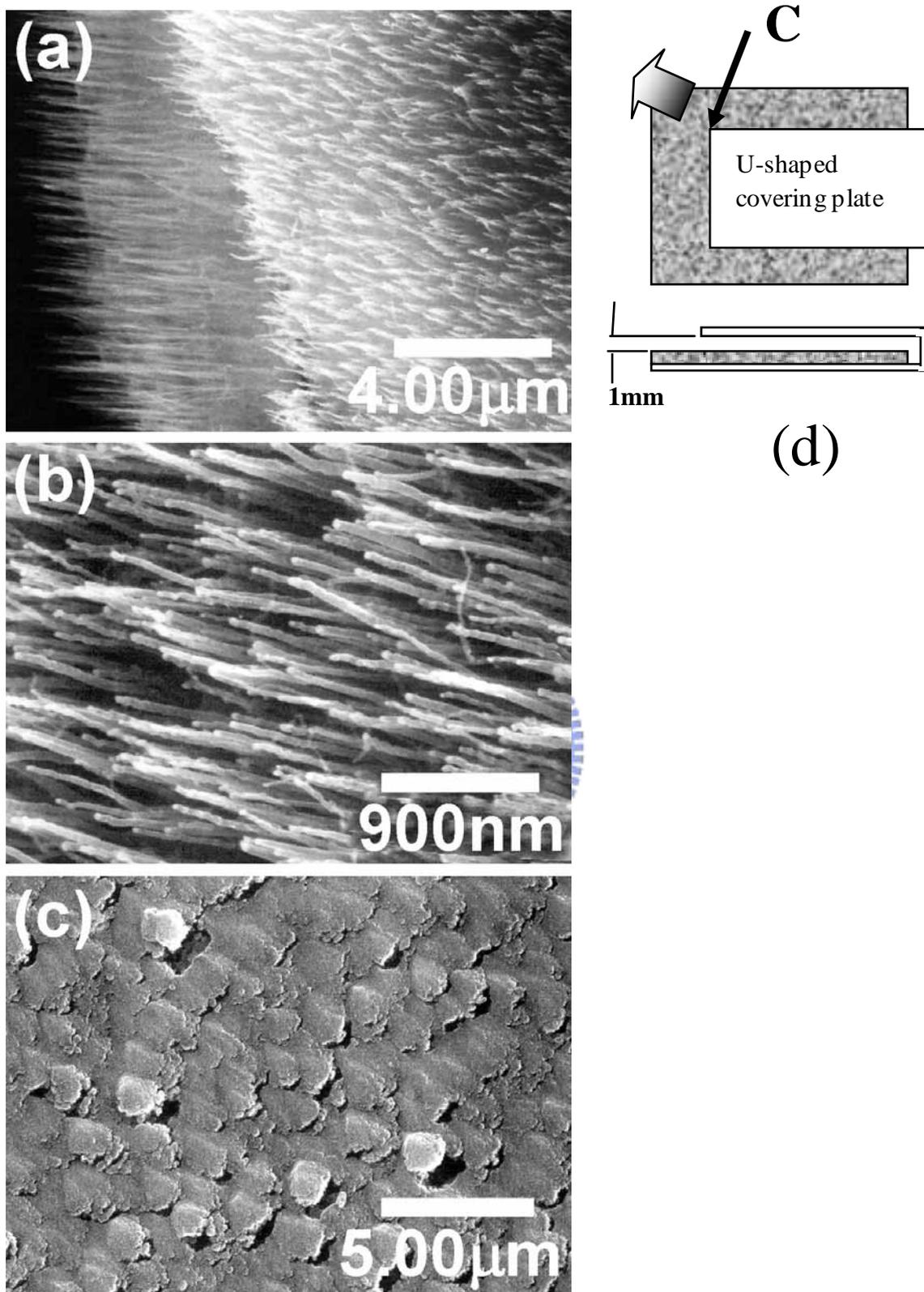


Fig.4-34 Metal foil guided horizontally grown CNTs by ECR-CVD: (a), (b) and (c) were the SEM morphologies taken from the edge shown in the sample arrangement schematic (d) by the arrow indicated. Where (c) was under the corner of metal cap as indicated “C” position (Spe. No. M6).

4.14 鑲埋磁性顆粒之碳奈米管在垂直磁記錄媒體 應用之可行性

在研究 ECR-CVD 成長的碳奈米結構特性中，發現此製程就應用在磁性垂直記錄媒體方面，具有以下之優勢：(一) 具垂直準直排列碳奈米管或奈米顆粒，(二) 磁性奈米顆粒包覆在奈米管頂端且高度均勻，(三) 管數密度高，例如：包覆 Fe 之奈米顆粒其密度可達 $134 \text{ Gtubes/inch}^2$ ，且磁性奈米顆粒分佈均勻，(四) 可自然形成具形狀異向性之磁性奈米顆粒，(五) 外加磁場可在冷卻過程誘導產生磁晶異向性等特點，而提出此研究構想。希望利用奈米結構製造技術，在基材上沉積磁性奈米粒子/薄膜，並將其做為觸媒，以沉積碳奈米管作為保護層。

初步結果顯示，奈米尺度之磁性顆粒，可成功地當做觸媒，利用 ECR-CVD，以 CH_4 和 H_2 為原料，在矽晶片上合成鑲埋磁性顆粒之碳奈米管或奈米顆粒。所使用的磁性材料，包括： FePt ， CoPt ， $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ，Fe 和 FeNi ，是利用物理汽相沉積法，先將磁性材料沉積在矽晶基材上。然後利用氫氣電漿做前處理，使變成均勻分佈之奈米顆粒，緊接著通入含碳之前驅物氣體，在奈米顆粒之觸媒作用下沉積出鑲埋磁性顆粒之碳奈米管或奈米顆粒。結果發現主要的製程參數包括觸媒材料種類、氫氣電漿前處理和沉積奈米管之溫度。相關之初步研究結果，在已發表之文獻^[Kuo-2003-799] [郭-2002-148] [郭-2004-1] 及論文^[略-2002-p40] 中有詳細之數據及圖片可供進一步參考。目前此構想已取得中華民國專利（公告號：568883），美國專利亦在最後之引證資料答辯作業中。垂直磁記錄技術是未來更大容量之記錄媒體發展主流，將奈米結構材料合成技術應用在磁記錄媒體，是一個非常重要且值得繼續研究的課題。

4.15 碳奈米結構成長機制

在本章將討論本論文最重要的一個目的，即找出一個真正宰制碳奈米管/奈米結構材料成長的機制，雖然所使用的微波電漿製程只是 CNTs 合成方法之一，但是碳奈米結構材料在 ECR-CVD 與 MPCVD 兩種在極低壓力與一般壓力下的成長行為模式，可以讓本研究有更寬廣的視野來討論此一課題。

4.15.1 碳奈米管在 ECR-CVD 中的成長過程

由 4.2.1 節之研究結果顯示以 Co 及 Ni 觸媒在 ECR-CVD 沉積之碳奈米管的成長過程，可以分為形成期，成長期及奈米碳片增生期三階段，本節將詳細探討其成長過程：

第一階段：CNTs 形成期，大約在開始沉積 CNTs 的最初幾分鐘內，此時液態觸媒顆粒表面吸附電漿中之碳源物種(carbon species)，碳源物種經觸媒分解-溶解-擴散-析出過程，逐漸由觸媒與基材接觸面的圓週析出形成碳管，由於在 ECR-CVD 中成長的 CNTs 幾乎都是觸媒顆粒在頂端的 tip-growth CNTs，因此將如 Yoon^[Yoon-2001-1214]之成長機制所示，MWNT 之管壁由最外層先形成，再往內逐漸析出第二、第三層，形成的碳層將觸媒往上推擠，觸媒顆粒受管壁推昇及基材附着力作用逐漸引伸變形成為倒梨形，最後脫離基材表面。在這個 CNT 形成期間，因為存在著觸媒與基材的附着力、觸媒與析出石墨層的附着力、觸媒本身的內聚力、以及介於觸媒與基材之間不斷增長的碳管管壁推力四者的交互作用，觸媒顆粒形狀呈非穩態且持續改變，使得在觸媒圓周之碳管管壁析出速率呈非等向性 (non-isotropy)，因此，形成期之碳管方向性較低，常可發現扭曲

或歪斜生長的現象。

第二階段：CNTs 成長期，對觸媒在碳管頂端之 CNTs (tip-growth CNTs)而言，將其定義為當觸媒顆粒完全脫離基材時；對對觸媒在碳管底部之 CNTs (base-growth CNTs)而言，則定義為觸媒顆粒形狀趨於穩定均衡時，為開始進入 CNT 之成長期。在本實驗主要為前者之狀況，此時觸媒與基材之作用力消失，電漿屏蔽 (plasma sheath) 電場及基材偏壓電場的作用力逐漸顯現，引導碳源離子垂直於基材表面之方向加速，當離子接近基材表面時，初生成之 CNTs 頂端因電荷集中效應，會吸引更多正離子附著於觸媒頂端而加速碳管之成長，此局部電場引致的碳源離子方向性及選擇性之沉積機制，是形成 CNT 垂直基材成長的最主要因素。綜而言之，碳源供應方向與分佈均勻性，以及觸媒形狀穩定性決定 CNTs 之成長方向與準直性 (straightness)。如表 2-1 所示在 10^{-3} mbar (1 mbar=0.75 Torr) 的真空中，氣體分子的平均自由徑為 6.8 cm，每秒鐘的碰撞速率約為 6.7×10^3 次。因此，在 $10^{-4} \sim 10^{-3}$ Torr 之低工作壓力下，ECR-CVD 電漿形成並非藉由碰撞來產生，電子在磁場作用下橫向擴散被抑制 (第二章 2.2.3 節)，碳源分子/離子可以由電漿體 (plasma bulk) 向下 (down stream) 擴散至基材表面而無碰撞發生，在基材負偏壓的吸引加速，會垂直落在觸媒頂面，自然形成垂直基材的 CNTs。

第 4.13 節中所成長之碳管，碳源離子在接近觸媒頂端附近時，受局部負電場的吸引而改變其趨近至觸媒表面之方向，例如由原來垂直基材的方向改變成接近平行基材的方向趨近觸媒，使垂直基材成長的 CNT 變成平行基材成長，是印證碳源供應方向決定碳管成長方向的最直接證據。另一方面，若碳源在觸媒整個圓週供應量皆均等，且觸媒之形狀與在整個圓週區域之析出速率也都均等時，則可以形成高準直度的碳管，

否則，碳管管身即會有局部扭曲之情形。此現象在觸媒顆粒越大時越容易發生，這是因為觸媒尺寸越大時越容易受力而變形所致。另外，電漿的均勻性及成長過程中的環境局部擾動，如電漿或氣流不穩定等因素，相信也會造成準直性的影響。Fig.4-2(d)即可明顯觀察到，當 CNT 完全準直時，從 SEM 之 top view 中應只會看到 CNT 頂端的圓點，但在該金相圖中卻可明顯看到部分 CNTs 之管身，即說明了上述之情形。

第三階段：奈米碳片增生期或 CNTs 停止成長期，當 CNTs 長度隨著沉積時間而增長，到某個長度後會停止成長，此時若持續維持沉積條件，則可以發現碳管的管身周圍開始有如葉片般的奈米碳片增生。由 4.2.1 節之觀察可以發現增生之奈米碳片，並不在觸媒顆粒頂端，也不會高出觸媒，而是在 CNTs 管身周圍，且奈米碳片表面平行碳管軸向輻射生長。因此可以肯定，非單純觸媒毒化所造成，因為若只是單純觸媒毒化，則增生之奈米碳片可以在觸媒頂端，也可以像正常花瓣的成長方式，包圍碳管管徑生長，而非輻射方向成長。因此，推測與碳管高度差異造成偏壓電場分佈的改變有關：當碳管在初期及中期成長階段，長度幾乎相等，因此在整個 CNTs 陣列頂端之電場分佈可以視為均等的，因此碳源離子將朝垂直觸媒頂面方向運動，使 CNT 朝垂直基材方向成長。但當隨著沉積時間增長，某些成長速度高於 CNT 陣列平均成長速度之 CNTs，其高度將逐漸突出於 CNT 陣列，當高度差異大到足以改變偏壓電場分佈時，將使偏壓電場重新分佈且集中於突出 CNT 陣列頂端之 CNTs，由於突出 CNT 陣列之碳管數量相對較少，被強化的使電荷集中效應使其與相鄰較突出的碳管之間產生新的電場分佈，且電場強度大到足以使碳源離子被吸引到這些碳管之管身上沉積，因管身並無觸媒，因而形成葉面平行碳管軸向且葉身沿半徑方向向外輻射生長的碳奈米片增生行為。此推論可以合理解釋為何碳奈米片增生現象是集中在部分碳

管；且整個 CNT 陣列的高度不再增長，是因為碳源被吸引到較長度較高的 CNTs 管壁沉積。

此現象的另一推論為：碳管成長後，隨管身增長而使電流阻抗提高，觸媒頂端之偏壓電場逐漸減弱，最後碳源離子將被較接近基材，偏壓電場較高之碳管管身吸引，但因無觸媒存在，因而長出奈米碳片。當然這兩個推論，都是發生在僅高 2~3 μm ，相距數百 nm 之 CNTs 上面，需對 ECR-CVD 成長的 MWNTs 的導電性，以及偏壓電漿中 CNT 表面電荷分佈的變化有更進一步之研究或模擬分析，才能有更明確的答案。

4.15.2 碳奈米片在 ECR-CVD 中的成長過程

由 4.1 至 4.4 節所得到之結果顯示在以 ECR-CVD 合成的碳奈米結構中，除了垂直基材的 VACNTs 外，還有另一種獨特的奈米結構即為垂直基材生長如海草狀的碳奈米片 (SLNSs)。在基材溫度足夠高的低壓電漿環境中，是形成碳奈米片的基本條件。在無過渡金屬觸媒輔助下將無法合成 CNT 而是形成 SLNS，而是否有施加基材負偏壓均會形成 SLNS，基材負偏壓越高會使 SLNS 的密度越高；在有過渡金屬觸媒輔助下，基材負偏壓低於 50 V 以下時，一樣會形成 SLNS，但更高的基材負偏壓將使片狀石墨邊緣的懸空鍵 (dangling bond) 獲得足夠的能量，在觸媒輔助下捲曲結合形成 CNT。奈米碳片的成長過程，在此推論如下：

(一) 最初到達基材表面之碳源，因無觸媒輔助、或觸媒表面形成緻密之連續膜、或無足夠的能量而失去形成管狀結構之作用，因此會在基材晶格缺陷 (step) 或晶粒邊緣成核形成 C_2 (C-C bond) 鍵結結構，自然形成片狀之石墨結構。

(二) 因突出基材表面之初形成結構物，在電荷集中效應下使偏壓電場重分佈而產生選擇性沉積效應，使繼續到達之碳源受吸引受電荷密度較高的初形成結構物頂端繼續沉積，最後形成海草狀般垂直基材成長的 SLNSs。此偏壓即使只有電漿之自我偏壓即已足夠，外加的基材偏壓將促使表面初形成結構物的成核密度提高，因而生成密度更高的 SLNSs。

4.15.3 低壓電漿與高壓電漿對碳奈米管成長的影響

在 4.12.3 節研究結果中，得到以 MPCVD 方法成長 CNTs 時，必須含有氮才會長出竹節狀的 CNTs，但當採用 ECR-CVD 方法時，氣氛中不論有沒有含氮都會長出竹節狀的 CNTs。因此認為是由於 ECR-CVD 系統的工作壓力僅在數 mTorr 的範圍，遠低於一般 CVD 或 MPCVD 的數 Torr 至數百 Torr 的壓力範圍。意即在 ECR-CVD 電漿中，即使其分子解離率相當高，但其碳濃度相對遠低於一般 CVD。換言之，在 ECR-CVD 系統中，觸媒顆粒的表面可以保持較高的活性及清淨度，因此觸媒表面可以提供更多碳源吸附及/或停留位置(accommodation sites)，使碳可以經由整個觸媒體積擴散，結果將促使碳由觸媒的另一端全面性地析出形成竹節狀的 CNTs。

另外，根據第 2.5.1.2 節 Saito^[Saito-1994-526]，Alvarez^[Alvarez-2001-7]，Laplaze^[Laplaze-2002-1621]等人所提出之理論，碳管之成長與觸媒金屬之碳溶解度及其碳平衡相圖中之共晶溫度有關。Fe、Ni 及 Co 之碳平衡相圖的共晶溫度，分別為 1148 °C，1316 °C 及 1321 °C，在其共晶溫度下之溶碳量分別為 17 at%(4.3 wt%)，9 at%(1.97 wt%)及 12.8 at%(2.68 wt%)。由數據可知 Fe 具有較低的共晶溫度及較高的溶碳能力，因此應該最容易成長 CNTs。此趨勢在 MPCVD 或一般壓力下的 CVD 中確實如此，在 4.2.2 節

中，也可發現 Fe 觸媒在 ECR-CVD 沉積的 CNT 似乎比 Ni 及 Co 觸媒更快達到停止成長階段，因此在與 Ni 及 Co 觸媒相同沉積時間及氣氛下，反而因碳過度的沉積而形成碳膜。

由這些結果顯示在 ECR-CVD 等極低壓電漿成長環境，與 MPCVD 等相對較高壓的電漿環境中沉積碳奈米管時，還有其他機制影響所沉積之 CNT 的結構、形貌及成長行為。在此引入 Bond^[Bond-1997-3]所提出在金屬觸媒表面之“碳沉積物 (carbon deposits)”對觸媒活性 (activity) 及選擇性 (selectivity) 之影響的觀念。意即觸媒金屬與碳氫氣體反應過程中，有些反應物易形成強碳-金屬 (C-M) 鍵結，在觸媒顆粒表面形成一層沉積物，此沉積物使觸媒表面局部毒化 (partial poisons) 或去活性 (partial deactivation)。在一般應用下，常會想盡辦法避免觸媒失去活性，但在某些反應中，這些部分覆蓋在觸媒表面之沉積物，卻可以改變觸媒反應之選擇性而產生不同的產物。因此，Bond 引用莎士比亞所說的一句名言：「There is some soul of goodness in things evil.」來詮釋某些通常被認為不好的成長環境或反應，在某種特殊狀況下反而可以生成被認為是好的東西，也就是台灣俚語的：「歹竹出好筍」吧！這句話應用在 CVD 沉積 sp^3 鍵結的類鑽薄膜與 sp^2 鍵結的碳奈米管兩種產物是最為貼切的寫照，因為兩者所用的設備，觸媒及碳氫氣體均類似，只是反應氣體比例不同。但在碳奈米管被發現之前， sp^2 鍵結是沉積類鑽薄膜者所亟欲除之的產物，但在成長 CNTs 時，則反而要極力營造形成 sp^2 鍵結之環境！

在此將此一概念應用於說明，為何 Fe 觸媒在 MPCVD 中可以輕易長出細又長的 CNTs^[張-2002-p121]，但在 ECR-CVD 中卻常長出碳膜或矮短的奈米顆粒！雖然這些推測並無直接證據佐證，但吾人認為 MPCVD 比 ECR-CVD 容易成長細長 CNTs 的原因，是 MPCVD 常用成長環境壓力在

10~20 Torr 左右，充足的碳氫源可能在觸媒顆粒頂端形成局部的碳沉積層，根據 Bond 的推論，碳沉積物較易於平坦面形成^[Bond-1997-3]，如前面所述，此沉積層可能使觸媒頂端中央較平坦部位局部毒化而失去吸附與分解碳氫源的能力，但觸媒邊緣因形狀因素有較多低配位數之原子，有利於強化碳氫氣體之吸附反應。此外，MPCVD 中較低的離子轟擊能也有避免觸媒顆粒增大之趨勢。在觸媒之尺寸與形狀效應二者之作用下，MPCVD 所成長之 CNTs 除了較細長外，其管壁厚度也較薄。

相對的，目前所使用之 ECR-CVD 系統，基材必須外加輔助熱源（電阻加熱）才能達到 CNTs 成長溫度，此加熱時間約需一小時，長時間加熱有可能讓觸媒顆粒燒結成長至較粗粒徑。另一方面，ECR-CVD 之成長氣氫壓力在 $10^{-4} \sim 10^{-3}$ Torr，在如此稀薄的碳氫源以及 ECR 電漿所具有較強的離子轟擊能量下，因電漿蝕刻性強，小顆粒容易被蝕刻掉，或離子轟擊產生的局部高溫，使小顆粒團聚粗化形成較大觸媒顆粒均會使觸媒顆粒粗化。且觸媒顆粒表面因稀薄的碳源及較強的離子轟擊將保持相對的乾淨，而失去上述形成“碳沉積物”所產生的選擇性沉積效應，因此在 ECR-CVD 中沉積的 CNTs 明顯的特徵即：管徑較粗、長度較短且管壁較厚。

此現象也因此啟發本研究一個很重要之概念，即碳在觸媒顆粒中央與週圍區域之體擴散速率差異，將決定奈米結構之型態。隨著體擴散速率差異逐漸增加，所產生的奈米結構將依序由實心的纖維狀 (filament- or fiber-like)、竹節狀 (bamboo-like) 演變至空心狀 (hollow-like)。換言之，如果接觸電漿之觸媒表面在沉積期間被碳膜局部毒化，將有利於形成空心狀奈米結構。

4.15.4 碳奈米管成長機制的幾個準則

根據前面之結果與討論，以下為吾人認為碳奈米管成長機制中，必然存在的幾個準則：

(一) 具有較高碳溶解度的觸媒，例如過渡金屬及其合金，可以促進管狀 (tube-like) 奈米結構的形成：

雖然有些文獻或模擬結果認為無觸媒輔助也可以形成 CNTs，但從能量的觀點，若無觸媒輔助克服形成 CNTs 所需捲曲石墨層 (graphene layer) 的應變能，則將形成更為穩定的片狀石墨，而非管狀之奈米結構。此可由 ECR-CVD 在無觸媒輔助下，會自然形成片狀之 carbon nano-sheets 來得到印證。

(二) 碳奈米管之石墨層 (graphene layers) 主要是碳在觸媒內部經由體擴散 (bulk diffusion) 之路徑形成：

換言之，CNTs 成長將遵循 Baker^{[Baker-1972-51] [Baker-1989-315]} 之汽-液-固 (VLS, vapor-liquid-solid) 成長機制，而且經過觸媒顆粒分解之碳氫源所產生的碳原子必須溶入觸媒顆粒，再經體擴散而析出者，才會形成 CNTs 之管壁。這是與準則三觸媒顆粒直徑決定 CNTs 直徑大小相呼應的，若未遵循此準則，則將如 Oberlin^[Oberlin-1976-335] 所提之機制，碳原子可由表面擴散析出形成石墨層，而長出外徑比觸媒大之碳纖，此與目前所觀察到之 CNTs 特徵是相違背的。

(三) 觸媒顆粒直徑決定 CNTs 直徑大小：

更精確一些的講法，是在奈米管初始成長階段後期，奈米觸媒顆粒

趨於穩定後之尺寸，基本上將決定最終之奈米結構直徑。這是目前較無爭議的準則之一，而且觸媒顆粒需足夠小才有機會形成 SWNTs，也是被一致認同的。雖然在根莖（root growth）成長機制中，巨觀上奈米碳管似由比它直徑還大的奈米顆粒所成長，但吾人認為這只是 base growth 的一個特例，基本上每一根成長出來的 CNT 底部，還是受一顆與其直徑相當的觸媒顆粒或突出點作用而決定其直徑，只是該觸媒顆粒或突出點底部是附著在一個比它直徑大很多的觸媒金屬顆粒上。

（四）碳在觸媒顆粒中央與週圍區域之體擴散速率差異，將決定奈米管之結構型態：

碳在觸媒顆粒中央與週圍區域之體擴散速率差異，將決定奈米結構之型態。亦即，隨著體擴散速率差異逐漸增加，所產生的奈米管結構將依序由實心纖維狀（filament- or fiber-like）、竹節狀（bamboo-like）演變至空心狀（hollow-like）。換言之，如果在接觸電漿之觸媒表面，於沉積期間被碳膜局部毒化，將有利於形成空心狀奈米結構。這是吾人提出的一個觸媒局部毒化或去活性（partial poisons or deactivation）所造成的 CNTs 選擇性成長機制。因為由準則二之體擴散成長模式，所有 CNTs 都將會形成 bamboo-like CNTs。理論上，這樣的推論是成立的，SWNTs 為何沒有發現“bamboo”結構？合理的理由是，在觸媒顆粒很小的情況下，扣除觸媒圓週析出面積後，頂面中央區域已所剩無幾，且因觸媒體積非常小，因此體擴散路徑也非常短，因此 SWNTs 之成長速率自然會很快，因此即使有“bamboo”之隔層（compartments）經觸媒中央部位析出，其隔層節距（compartment pitch）也會非常大而不易被觀察到，若隔層節距大於該 CNTs 成長期間所能成長的長度，就會形成真正的 hollow-CNTs。而且由許多文獻結果顯示，許多 SWNTs 或較細之 CNTs，

常以 base growth 的模式成長，在此模式下觸媒中央受基材的屏蔽，碳源無法直接由觸媒中央吸附及析出，產生與前述碳沉積物相同之效應，相對也較容易形成 hollow-CNTs。

換言之，MWNTs 要形成 hollow-CNTs 是 bamboo-like CNTs 的一個特例，且必藉助碳氫氣體在觸媒的碳源溶入區形成碳沉積物或基材的屏蔽，以抑制碳原子由觸媒中央部位，擴散析出形成橫向之石墨隔層。反之，所有會增強碳由觸媒中央區域吸附、擴散及析出的因素，都可以視為 bamboo-like CNTs 形成的促進者 (promoter)，例如，氮加入觸媒金屬可能會提高碳在觸媒中的體擴散速率；或氮/氫氣體電漿較高之離子轟擊能，使碳沉積物減少；或碳源稀薄的電漿使觸媒表面維持高潔淨度，如 ECR-CVD，ICP-CVD 等，均易於形成 bamboo-like CNTs。

(五) 奈米結構之成長方向由碳源物種接近觸媒表面之流動方向所決定：

此準則由 4.13 節之結果，碳奈米由基材偏壓所產生的垂直配向，轉變為局部電場改變碳離子流場方向，而形成水平配向之碳奈米結構，是最有力的證據。因此，氣流方向、自我偏壓 (self-biasing)、基材偏壓或局部電場均可能改變碳源最後到達觸媒表面之方向。

以上即為吾人認為可以適用於 CNTs 成長機制的五個共通的準則。

4.15.5 竹節狀碳奈米管成長機制及其特例

根據上述五個準則以及本研所得之結果分析，吾人認為所有碳奈米管的成長機制都可以竹節狀碳奈米管的成長機制模型來加以解釋，也就是說竹節狀碳奈米管是 CNTs 成長的通例，而空心的碳奈米管

則是其特例之一。當大部分討論 CNT 成長模型的文獻，把注意力放在管壁的變化時，吾人卻認為真正的主角是在觸媒顆粒本身，碳原子則忠實地從觸媒開始成核、成長到結束活動的整個過程，記錄下觸媒所走過的足跡-管壁和它的剪影-石墨隔層。Fig. 4-35(a)-(g)即為吾人所提出以觸媒為主體的竹節狀碳奈米管成長機制模型，其成長過程為：(a)觸媒形成非連續性之奈米金屬顆粒；(b)碳氫源吸附於觸媒，經觸媒分解且溶入觸媒金屬，形成固溶大量碳之金屬液滴，繼續溶入之碳藉濃度梯度或溫度梯度之驅動力，經體擴散在低濃度或低溫端析出，以此圖例而言，碳管壁將由觸媒液滴與基材接觸面所形成之圓週最外圍最先析出，然後由外而內逐漸析出第一、第二...層管壁，逐漸將觸媒往上推昇，觸媒形狀因管壁推力及與基材附着力作用，被引伸成倒梨形；(c)觸媒形狀因素使圓週體擴散路徑較短或觸媒中央有局部碳沉積物生成，因此周圍管壁成長較快，且一般認為碳之析出為吸熱反應，因此析處部位之溫度會進一步下降，使溫度梯度更大，而加速該部位之碳析出速率，這也可以說明管壁析出速率通常高於中央區域的其中一個原因。但即使如此，觸媒中央仍會有碳原子擴散，於其非電漿接觸面析出，逐漸形成仿觸媒底部形狀之石墨層；(d)因管壁之主要成長點位於與觸媒接觸之圓錐面，而觸媒中央析出之石墨層跟不上管壁成長速度，而留在原地。但石墨層與觸媒顆粒之間的附着力 (adhesive force) 會將觸媒尾端緊緊拉住，因此隨著管壁繼續成長以及新的石墨層繼續析出，會使觸媒液滴形狀被沿碳管軸向拉伸，橫向石墨層厚度也逐漸增厚；(e)當觸媒液滴被引伸到某個臨界點時，其內聚力 (cohesive force) 將克服橫向石墨層施加於觸媒顆粒的附着力，使觸媒液滴尾端脫離石墨層，彈回到原來自由之狀態；(f)由觸媒液滴彈回之處到下一個橫向石墨層再度將液滴尾端固定之處，即為竹節狀隔層之節距；(g)不斷重複上述之過程，即形成竹節狀碳奈米管。

由 Fig. 4-35(h)&(i) 為所謂的 hollow CNTs，若仔細觀察觸媒底部之橫向析出物，就可以理解他們還是有機會變成 bamboo-like CNTs，由 Fig. 4-35 (i) 更可以發現在觸媒底端之碳析出物，也會自行沉積到碳管中空內徑之表面，而形成另一石墨層或非晶質層。Fig. 4-35(j)&(k) 為兩種型態之 bamboo-like CNTs，由隔層之形狀與節距，可以清楚瞭解觸媒顆粒形狀不僅決定 CNTs 管徑，也同時影響隔層之結構與形狀。Fig. 4-35(l) 為另一種 bamboo-like CNTs 之特例，本研究稱之為“split catalyst CNTs”，即觸媒液滴在脫離石墨隔層時，有部分觸媒被撕裂留在石墨隔層上。Fig. 4-35(m)&(n) 為典型之 ECR-CVD 成長之 CNTs，在高清晰度之 TEM 照片中，可以發現其看似中空的中心孔中，也有隔層存在，但因其中心孔徑很小，可以使觸媒液滴變形的空間很小，因此所形成的隔層石墨層數幾乎在一至二層左右，因此不易觀察到。

以上即為竹節狀碳奈米管之成長機制模型，以及空心碳奈米管與觸媒分裂之竹節狀碳奈米管的形成原因與實例說明。

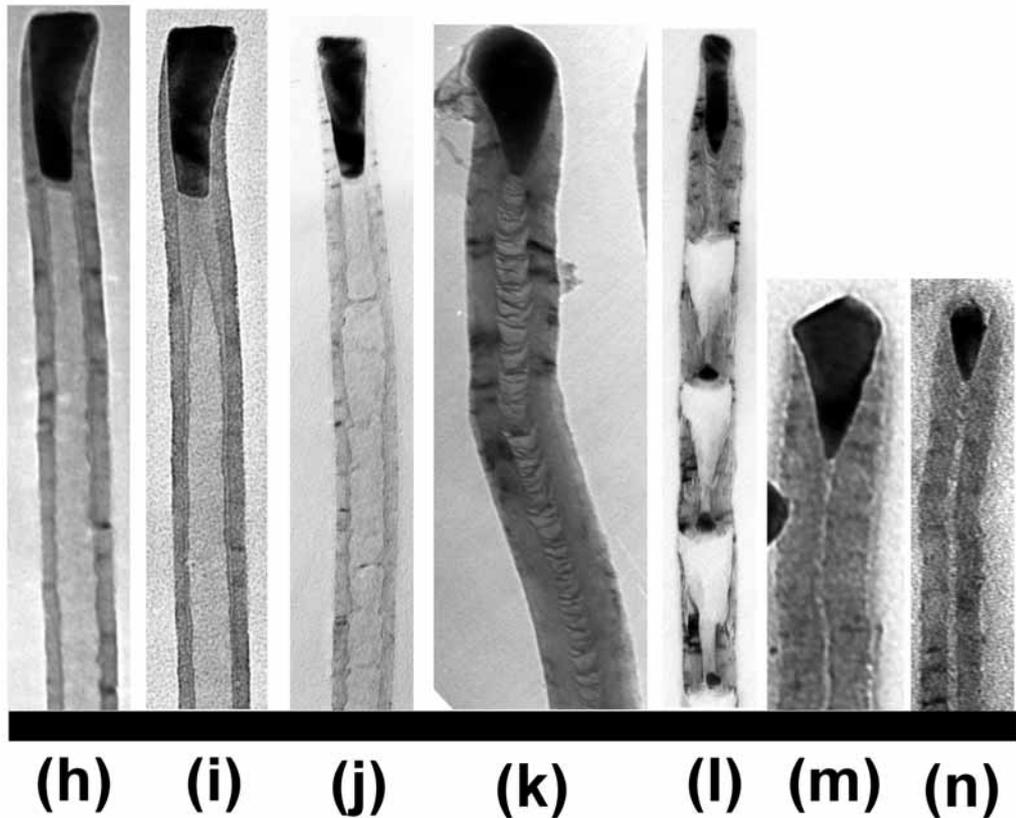
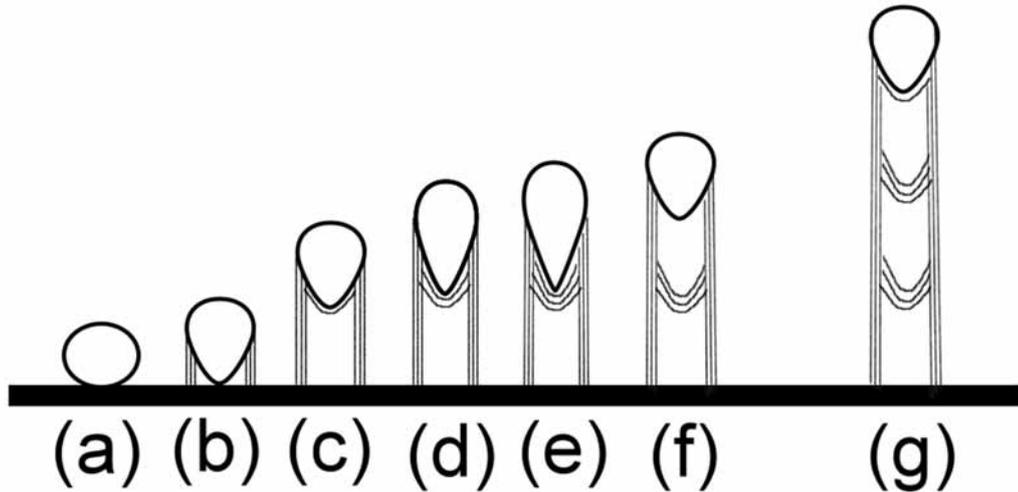


Fig. 4-35 The Bamboo-like CNTs growth model and some typical TEM micrographs of metal-encapsulated CNTs. The growth model is: (a) nano-sized catalyst particle nucleated, (b) carbon precipitated and tube wall formed, (c) tube growth and graphite layer formed on the inner surface of catalyst particle, (d)-(e) more graphite layers formed and catalyst particle elongated along tube axis, (f) catalyst particle depart from graphite layers due to its cohesive force, (g) repeat (c) to (f) became a bamboo-like CNTs. (h)-(i) hollow CNTs (Spe. R4), (j)-(k) bamboo-like CNTs (Spe. R2), (l) split catalyst CNTs (Spe. R2), (m)-(n) ECR-CVD grown CNTs (Spe. M5 & A6, respectively).