

第五章 結論

本研究以 ECR-CVD 合成相當獨特的高準直性，長度均勻性與結構多樣性等特點之碳奈米結構材料。並與 MPCVD 合成方法及合成物之結構特性作一分析比較。研究結果包括：控制碳奈米結構材料成長的重要參數影響探討，及其合成物結構與性質分析；氮在碳奈米管生成所扮演的角色；近水平碳奈米管成長機制；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及碳奈米結構成長機制等，茲將重要結論整理如下：

- (一) 在以 ECR-CVD 以 Fe、Co 及 Ni 觸媒沉積碳奈米管的過程中，可以分為形成期，成長期及奈米碳片增生期。當 CNTs 長度達到某極限值後，繼續延長沉積時間並不會使其長度增長，但會在 CNTs 管身開始增生奈米碳片。CNTs 成長高度有一極限值存在，在本研究中以 CH₄ 電漿沉積之最長 CNTs 在 < 3.5 μm 以下。此最大長度值會受觸媒種類，基材偏壓及電漿氣體成分等因素影響，基材偏壓越高或稀釋氣體（如：H₂，N₂，NH₃）比例越高，均會使成長之 CNTs 最大長度降低。
- (二) Cu 與 Si 因有限的溶碳能力，因此並無法成長碳奈米管，在無過渡金屬觸媒輔助沉積下，所成長的碳奈米結構為海草狀奈米碳片（seaweed-like carbon nano-sheets）。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。
- (三) 足夠高的基材負偏壓是成長 CNTs 的必要條件。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。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，但成長速率降低。且偏壓越高，CNTs 周圍之非晶質石墨會被選擇

性蝕刻而有減少的趨勢。

- (四) TEM 分析 ECR-CVD 成長之 CNTs 有三個特徵：其一為管身整體趨近直線。其二為中心孔徑平均僅在 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)。其三為 ECR-CVD 成長之 CNTs 易形成 bamboo-like CNTs。
- (五) 以 ECR-CVD 在 CH₄ 電漿下各種觸媒輔助沉積的奈米結構材料之場效發射性質，結果顯示於 10 V/ μm 時之場發射電流及於 10 nA/cm² 時之啟始電場分別為：Co (> 32, 3.0), Ni (19.8, 1.1), Fe (7.1, 4.6), no catalyst (2.5, 4.6) (mA/cm², V/ μm)，其中，分別為 Co 及 Ni 觸媒輔助成長之 VACNTs or RLCNTs，及 Fe 觸媒或無觸媒輔助成長之 SLNSs 所測得之場效發射性質。而相對應之奈米結構的 I(G)/I(D)值，分別為：0.57, 0.55, 0.59 及 0.45。此似乎顯示 I(G)/I(D) 值並非影響場效發射性質的主要因素。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) 及適當的管數密度 (亦即降低所謂的遮蔽效應) 將有利於場效發射性質。
- (六) ECR-CVD 成長之 CNTs 的抗氧化性質分析，顯示 Ni 觸媒成長之 CNTs 優於 Co 觸媒成長者。Co 觸媒成長之 CNTs 在 400 °C 已開始氧化 (與一般結晶性石墨之氧化溫度相同)，Ni 觸媒成長之 CNTs，在 400 °C 則無明顯變化。但兩者在大氣下，600 °C 加熱 30 min，均全部氧化消失。

- (七) 氮在碳奈米管生成所扮演的角色，在電漿前處理製程或奈米結構形成的初始階段，氮的加入基本上因轟擊效應增加使溫度提高，因而促進粒子團聚效應，造成觸媒顆粒尺寸變大，也因而使沉積之奈米結構直徑增大。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。
- (八) 關於以 U 形試片遮蔽板覆蓋住部分試片表面，對形成之奈米結構影響。結果顯示試片表面被覆蓋部分會成長碳膜；未被覆蓋之部分則沉積出平行配向之奈米結構，其中，有觸媒輔助時會成長 CNTs，沒有觸媒時則成長碳奈米片。換言之，U 形試片載具並無改變奈米結構之型態，但會改變奈米結構之配向。本研究認為其可能的成長機制是試片載台周圍的電場改變了流場方向。亦即，U 形金屬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，與電漿中正離子交互作用之結果，在金屬片邊緣外側之試片表面，會長出接近平行基材之 CNTs，若基材無施加觸媒，則會沿著與金屬片邊緣平行之方向，成長出碳片相互間，接近平行有序之 carbon nano-sheets。
- (九) ECR-CVD 成長的碳奈米結構應用在磁性垂直記錄媒體方面，具有以下之優勢：具垂直準直排列碳奈米管或奈米顆粒；磁性奈米顆粒包覆在奈米管頂端且高度均勻；管數密度高(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；可自然

形成具形狀異向性之磁性奈米顆粒及外加磁場可在冷卻過程誘導產生磁晶異向性等特點。

(十) 本研究歸納出碳奈米管成長的幾個準則包括：

- (a) 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。
- (b) 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。
- (c) 觸媒顆粒直徑決定 CNTs 直徑大小。
- (d) 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。
- (e) 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。

(十一) 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。