

第四章 結果與討論

4.1 沉積時間對碳奈米結構形貌之影響

沉積時間長短對於所製備出的碳奈米結構之形貌(如：高度，底部半徑，管/錐數密度等)會有所差異。因此本節將探討沉積時間的改變對碳奈米結構形貌之影響。使用的觸媒有Co、Ni和Fe三種。此外，為了確定在製備碳奈米結構的過程中觸媒存在的必要性，額外放置了一組未鍍有任何觸媒的Si晶片於沉積系統中。試片編號及處理條件見表3-1所示。

圖4-1、4-2、4-3和4-4分別為 Co、Ni和Fe觸媒試片以及未鍍有任何觸媒的Si晶片在不同的沉積時間下所出現的奈米結構之SEM形貌。表4-1則列出在不同的沉積時間下，使用Co、Ni和Fe三種觸媒製備奈米結構所得到的結果。根據圖4-1~4-3及表4-1顯示，隨著沉積時間的增長，Co、Ni和Fe觸媒試片上逐漸出現尖錐結構物，且沉積時間越長，尖錐結構物的高度越高，底部半徑也越大，然而由於尖錐結構物的底部半徑會不斷的隨沉積時間增長而增加，因此使得尖錐結構物在單位面積裡所能出現的最大密度受到限制，故隨著沉積時間的增加，尖錐結構物的密度反而逐漸減少。由此可知，尖錐結構物之底部半徑與其在單位面積裡所能出現的最大密度乃存在一反比關係。由圖4-4發現，

未鍍觸媒的Si晶片上沒有出現如Co、Ni和Fe觸媒試片上所出現的尖錐結構物，由此可推測，在相同的沉積條件下，觸媒將伴演著尖錐結構物出現與否不可或缺的角色。由圖4-1(a)、4-2(a)和4-3(a)可看出，在沉積時間僅1分鐘時，試片A1、B1和C1均尚未有明顯的尖錐結構物出現，然而卻可發現具有高度的奈米結構逐漸由三個試片的觸媒底下形成(圖4-1(a)、4-2(a)和4-3(a)之放大圖見圖4-5(a)、(b)和(c)所示)，由於尖錐結構物的製備過程乃於一高負偏壓(-320 V)之環境下進行，因此猜想，這些具有高度的奈米結構應與電漿中反應性離子蝕刻基材之效應有關，故在觸媒顆粒尚未溶解過多的碳而達飽和析出之前，可能先伴演了hard-mask的角色，使得電漿對Si基材產生了乾蝕刻效應，造成了觸媒底下出現具有高度的奈米結構，因此這也是為什麼在未鍍觸媒之Si晶片上無法形成尖錐結構物的原因。由此可知，尖錐結構物的製備過程中，將涉及了電漿中反應性離子蝕刻基材的效應，且該效應於一反應開始即持續存在。當沉積時間達5分鐘以上，Fe觸媒試片上的尖錐結構物頂端開始有分支狀結構物出現，且隨著沉積時間的增加該分支狀結構物之高度與密度有越發成長的趨勢，尤其在沉積時間為20分鐘時所出現分支狀結構物更具有不錯之準直性，如圖4-3(e)所示。分支狀結構物的出現亦可在沉積時間達20分鐘以上之試片A5和B5上的尖錐結構物頂端發現。對於分支狀結構物出現的可能原因與機制將於稍後再做說

明。然而當將沉積時間由20分鐘延長至40分鐘時，試片A6和B6上的分支狀結構物密度持續增加，且混雜部分顆粒狀結構物叢集存在於尖錐結構物頂端。相反的，試片C6上的分支狀結構物不但所剩無幾，且尖錐結構物亦出現了損壞的現象。關於上述之情形猜想這是因為，位於尖錐結構物頂端的分支狀結構物長時間首當其衝受到電漿中因電場誘導效應而加速前進的反應性離子不斷轟擊，而造成其形貌的改變；同時分支狀結構物甚至尖錐結構物本身所含之成份原子及存在於其內部的觸媒顆粒，亦有機會因電漿的蝕刻效應濺射出來，而沉積於尖錐結構物上。此外，由於電漿中同時存在著具有等向性(如：含碳粒子、氫原子)與非等向性蝕刻(如：氫離子)能力的粒子存在，因此尖錐結構物本身亦將可能受到電漿中反應性離子的轟擊與蝕刻而逐漸出現損壞的現象。進一步出現於Co、Ni和Fe觸媒試片上的尖錐結構物密度可以發現，在沉積時間20分鐘以下，出現於Fe觸媒試片上的尖錐結構物密度均較Co和Ni觸媒試片高，猜測這與Fe觸媒試片在進行完氫電漿前處理後，形成了較小的奈米粒子有關(見圖3-5所示)。這與在製備碳奈米管的過程中，前處理完的觸媒顆粒小，所成長出的碳奈米管管徑將越小的意義相同，因此氫電漿前處理完後形成較小觸媒顆粒的Fe觸媒試片，將成長出底部半徑較小的尖錐結構物，故單位面積裡的尖錐結構物密度勢將提高。為了了解出現於Co、Ni和Fe觸媒試片上的尖錐結構

物及其頂端分支狀結構物之內部微結構與晶體原子排列情形，將透過高解析度穿隧式電子顯微鏡(HRTEM)來加以分析探討。

圖 4-6(a)和(b)分別為試片 A4(沉積時間 10 分鐘)與試片 A5(沉積時間 20 分鐘)的 TEM 影像。由圖 4-6(a)觀察到，出現於試片 A4 的尖錐結構物不但具有極小的尖端曲率半徑，且其本體有連續的 Co 觸媒顆粒分布，該觸媒顆粒將有可能是存在於尖錐結構物的內部或表面。而由試片 A5 的尖錐結構物 TEM 影像可發現其內部有一通道(channel)存在(如圖 4-6(b)所示)，猜測這應該是藉由觸媒輔助成長尖錐結構物時所遺留的，因此在圖 4-6(a)所觀察到的觸媒顆粒將有可能是，在尖錐結構的成長過程中，觸媒顆粒因持續受到碳原子的擴散與析出，而被週期性的拉長、縮短，最後部分觸媒顆粒便遺留於尖錐結構物的內部通道裡。此外，由於在試片 A4 的尖錐結構物頂端觀察到有一極小之觸媒顆粒存在，故可證明，Co 觸媒造成尖錐結構物的成長模式乃頂部成長機制(tip-growth mechanism)所主導。值得一提的是，在觀察尖錐結構物的 TEM 影像過程中發現，同一試片上的不同尖錐結構物頂端所存在的觸媒顆粒大小並非完全相同，也並非都有觸媒顆粒存在，因此猜測尖錐結構物頂端之觸媒顆粒大小及存在與否亦將與電漿中的反應性離子的蝕刻效應有關。此外，在上一段文章中曾提及，當沉積時間達 20 分鐘以上時，Co 觸媒試片上的尖錐結構物頂端會開始出現分支狀結構物(圖

4-1(e))，由於該分支狀結構物並非一開始就先出現，因此推測，分支狀結構物應是藉由存在於尖錐結構物頂端的觸媒顆粒所輔助成長的，然而也因為分支狀結構物的出現，使得尖錐結構物頂端將不再是具有曲率半徑極小的尖端(圖 4-6(b))。對於上述尖錐結構物內部有一通道存在的現象，不僅在利用 Co 觸媒所輔助成長的尖錐結構物中發現，同時也在 Ni 觸媒試片(試片 B4，沉積時間 10 分鐘)的 TEM 影像中觀察到，如圖 4-7(b)所示。雖然無法在圖 4-7(b)中的內部通道裡清楚的看到觸媒顆粒填充其中或存在於頂端(這也許是因為尖錐結構物在成長過程中並未發生觸媒顆粒遺留於內部通道的情形，而尖錐結構物頂端之觸媒顆粒也可能因受到電漿中反應性離子的蝕刻效應而已脫落)，但試片 B4 的尖錐結構物內部同樣存在著一通道的現象，再一次證明了本實驗所製備出的尖錐結構物的確是藉由觸媒輔助”成長”所得，並非只是電漿蝕刻基材效應所造成的錐狀形貌。圖 4-8(a)則為藉由 Fe 觸媒所輔助成長的尖錐結構物之 TEM 影像(試片 C4，沉積時間 10 分鐘)。值得一提的是，仔細比對試片 A4、A5、B4 和 C4 的尖錐結構物在 TEM 影像中的長度與 SEM 影像中的高度發現，前者似乎較短於後者所呈現的高度，這似乎證明了尖錐結構物的成長過程中的確涉及了電漿中反應性離子蝕刻基材的效應，故 SEM 影像中的尖錐結構物高度將有一部分是來自 Si 基材的貢獻，因此關於當尖錐結構物頂端已成長出分支狀結構物

後，為何尖錐結構物之高度仍會有繼續增加之現象，似乎也得到了解釋。由此可知，尖錐結構物的成長將可能包含了以下兩種競爭機制：(1) 電漿中含碳粒子同時進行著垂直成長與側向沉積(或成核成長)，(2) 電漿中反應性蝕刻離子亦不斷的對觸媒顆粒及 Si 基材產生蝕刻效應，與對尖錐結構產生表面修飾效應。

接下來將藉由 HRTEM 的微結構分析及選區繞射(SADP)圖比對之結果，進一步鑑定與探討該尖錐物之內部微結構及晶體原子排列情形。由圖 4-6(c)、4-7(c)和 4-8(b)顯示，三種觸媒所成長出的尖錐物其晶格間距約為~0.34 nm，這個數值與單晶石墨片層間的距離(0.355 nm)非常接近，因此這也證明了 Co、Ni 和 Fe 觸媒所成長出的尖錐結構物乃由石墨片層排列而成。此外由圖 4-8(b)中可明顯發現尖錐結構物兩側壁處存在著一連續無序結構，由此推測，在石墨片層堆疊成尖錐結構的過程中亦將伴隨著非晶質碳的沉積。接著分別將三種觸媒所成長出的尖錐結構物進行電子選區繞射分析，結果得到了具有石墨結晶性質的(200)、(100)、(004)、(110)四個繞射環，如圖 4-6(d)、4-7(d)和 4-8(c)所示。經由以上分析之結果，本實驗所製備出的尖錐結構物為碳奈米尖錐(CNCs)包覆矽奈米尖錐(SNCs)或者 CNCs 包覆 SNCs 結構的頂端成長分支狀結構物(對於 TEM 影像中無法觀察到 SNCs 之形貌主要原因為，本實驗乃藉由超音波震盪的方法製備 TEM 試片，因此與矽基材本

身晶格無異的 SNCs 結構，勢必無法不會發生脫落之現象)，其中 CNCs 的結構為石墨片層排列成一傾斜角度所構成的管狀(tubular)結構物。

鑑定完碳奈米尖錐之本體結構後，接著將針對碳奈米尖錐頂端所出現的分支狀結構物之內部微結構與組成進行分析。圖4-9為試片C5的分支狀結構物所呈現的HRTEM影像。由圖4-9(a)發現，存在於該分支狀結構物頂端之觸媒顆粒乃呈現出一五邊型之形貌，這與碳奈米管頂端所常被觀察到的顆粒型或水滴型觸媒粒子似乎很不相同，但可以確定的是，觸媒造成該分支狀結構物的成長亦頂部成長機制所主導。

此外由圖4-9(b)和(c)中發現，該分支狀結構物石墨片層相對於其軸向成一定角度延著觸媒顆粒的某些特定晶面排列而成，這與2.3節中曾介紹的，習慣被歸類為碳奈米纖維(CNF)之一的”鯊魚骨狀”石墨細絲結構極為相似(圖2-15)^[Rodriguez-95-3862]，這是碳奈米纖維相較於碳奈米管所具有的獨特結晶結構，由此可知，碳奈米尖錐頂端所成長的分支狀結構物正是鯊魚骨狀(herring bone)的碳奈米纖維。然而對於造成碳奈米尖錐頂端成長出分支狀碳奈米纖維的可能原因為，由於觸媒顆粒會因為電漿中反應性離子的蝕刻效應而逐漸變小，顆粒越小的觸媒由於奈米尺度效應其熔點將越低，因此當觸媒顆粒小到某一程度且接近其熔點時，持續發生的反應性離子強烈轟擊觸媒的效應，將使得觸媒顆粒的部分表面因產生擾動而形成多處鬆散且附屬性差的突起，於是碳奈米纖維

便藉由這些突起的觸媒析出成長。換句話說，越容易使觸媒表面受到擾動的條件，將是越有利分支狀結構形成的製程條件，如：處於易變形狀態之接近奈米尺度的觸媒顆粒。因此對於之前所觀察到的，沉積時間達5分鐘時，存在於Fe觸媒試片上的碳奈米尖錐頂端已成長出碳奈米纖維，而Co和Ni觸媒試片卻必須在沉積時間超過20分鐘以上才會有管徑較小的碳奈米纖維析出，造成這個現象的主要因為：由於Fe觸媒在氫電漿前處理完後形成了較小的觸媒顆粒，奈米尺度效應將使得Fe的熔點下降顯著，故Fe觸媒顆粒勢必較Co和Ni觸媒快達到熔融狀態(即易變形的狀態)，故分支狀結構也就越容易產生。此外對於何以碳奈米尖錐頂端會成長出碳奈米纖維而非碳奈米管?其可能因為：(1)由於Nolan等人^[Nolan-98-4165]曾於文獻中指出，在大量氫氣存在的環境下，碳奈米纖維之石墨片層邊緣多數的懸蕩鍵將得以與氫氣互相結合，因此高氫氣存在之環境將有利於碳奈米纖維的成長；反之，氫氣含量較少的環境下，碳細絲將捲曲成表面無懸蕩鍵存在之穩定管狀石墨層結構。由於本實驗正是在高氫氣(氫氣/甲烷=100/1 (sccm/sccm))含量的環境下進行，因此便造就了碳奈米纖維的成長。也可能是，(2)因電漿中反應性離子強烈轟擊觸媒的效應，而使得觸媒顆粒的表面因產生擾動而形成突起時，該突起部份將有可能以多面體的形貌出現，於是碳原子便經由這些特定晶面快速擴散與析出，鯁魚骨狀的碳奈米纖維結構也因

此形成。

綜合以上之結果可知，沉積時間的長短將影響著所生成的奈米結構為CNCs包覆SNCs結構，或者CNCs包覆SNCs結構的頂端成長CNFs之結構。因此藉由沉積時間的改變不但可以了解碳奈米尖錐結構的成長變化情形，亦可控制所成長出的碳奈米尖錐結構之高度、底部半徑與錐數密度。此外，雖然不同的觸媒所成長出的碳奈米尖錐在結構上並無太大之差異，然而對於碳奈米尖錐及其頂端之碳奈米纖維的成長速率、錐數/管數密度以及底部半徑/管徑等形貌卻將造成影響。

4.2 工作壓力對碳奈米尖錐結構成長之影響

欲了解存在於電漿中粒子數多寡對於碳奈米尖錐結構成長之影響，本節將藉由改變腔體中的工作壓力來加以探討。使用的觸媒仍為Co、Ni和Fe三種。表3-2為試片編號及其處理條件。圖4-10、4-11和4-12分別為Co、Ni、Fe觸媒試片在沉積時間20分鐘，不同的工作壓力下所成長的碳奈米結構之低倍率與高倍率SEM形貌。表4-2則列出在不同的工作壓力下，使用Co、Ni和Fe三種觸媒製備碳奈米結構所得到的結果。由圖4-10、4-11和4-12與表4-2顯示，碳奈米尖錐之高度與其頂端所成長出的碳奈米纖維高度之比，以及碳奈米尖錐的底部半徑，其值均會隨著工作壓力的增加逐漸減小，尤其當工作壓力提

高至 30 Torr 時，三組試片上均不再有碳奈米尖錐結構出現，而僅有較短的碳奈米纖維析出(圖 4-10 和 4-11 之(e)與(f))或被碳膜包覆的觸媒顆粒存在(圖 4-12 之(e)與(f))。這似乎說明了，在相同的沉積時間裡，氬氣與甲烷流量比固定下，工作壓力越高的環境，將越有利碳奈米纖維的成長。比較 Co、Ni 和 Fe 觸媒在不同的工作壓力下，所成長的碳奈米結構發現，在工作壓力 16 與 23 Torr 下，仍是以 Fe 觸媒所成長出的碳奈米纖維具有最高密度與最佳準直性，同時成長速率也是三者中最快的。此外，由圖 4-10 和 4-11 之(a)~(d)發現，藉由 Co、Ni 觸媒所成長出的碳奈米尖錐結構中，存在於頂端未有碳奈米纖維成長的碳奈米尖錐之觸媒顆粒平均大小，似乎隨著工作壓力的增加有逐漸變大的趨勢。對於以上由 SEM 圖所觀察到的種種現象其解釋如下：由於在 4.1 節中曾提及，碳奈米尖錐結構的形成除了與電漿中含碳粒子進行垂直成長及側向沉積(或成核成長)有關，同時與反應性蝕刻離子進行蝕刻與表面修飾之效應亦有密切的關係。然而，當腔體中的工作壓力的增加時，電漿中的總粒子數變多，彼此間的平均自由徑變小，於是電漿中延著電場方向移動離子與無方向性移動之中性粒子間互相碰撞的機率提升，同時將伴隨著能量的損失與電荷的轉移，因此反應性蝕刻離子對於觸媒顆粒或基材的蝕刻效應，以及對於尖錐結構的表面修飾效應勢將減弱，如此一來，觸媒顆粒達過飽和的時間將延長，於是使得碳

奈米尖錐的析出與成長速率下降，這也是為何在較高的工作壓力下，存在於頂端未有碳奈米纖維成長的碳奈米尖錐之觸媒顆粒平均大小會較低工作壓力時大的緣故。故在相同沉積時間裡，工作壓力越高的環境下，將只能製備出高度及底部半徑均較小的碳奈米尖錐。然而，對於碳奈米纖維的成長提早發生主要原因可能是，越高的工作壓力環境將造成較高的溫度，亦將存在著較多的粒子，因此不但因為溫度越高觸媒顆粒越快達到熔融狀態，且因為存在於腔體中粒子數變多了，因此在此在觸媒表面將造成較大的擾動，使得觸媒顆粒越容易形成多處鬆散且附屬性差的突起，於是便促使了分支結構的碳奈米纖維提早形成。而當工作壓力持續增加達 30 Torr 時，碳奈米尖錐結構的消失代表了電漿中反應性蝕刻離子的蝕刻與表面修飾效應已不存在，然而在此階段亦不見碳奈米纖維的大量成長，這可能是因為在如此高的工作壓力環境下，含碳粒子在單位時間裡到達觸媒表面的量急遽增加，不但使得觸媒表面可溶解碳原子的面積減少，也造成了較少的碳原子被分解析出，因而減緩了碳奈米纖維的成長速率。此外，由於過多的含碳粒子存在，使得多數的觸媒顆粒因來不及析出而發生毒化現象，因此造成了較少且短的碳奈米纖維析出或僅有被碳膜包覆的觸媒顆粒存在。

綜合以上之結果可知，在相同沉積時間裡，存在於電漿粒子數的多寡，將影響著碳奈米尖錐及其頂端碳奈米纖維的高度比，以及碳

奈米尖錐的底部半徑大小，與最後存在於碳奈米尖錐頂端的觸媒顆粒大小，因此碳奈米尖錐結構的成長形貌，將可藉由改變腔體中的工作壓力來加以操控。

4.3 氫氣與甲烷流量比對碳奈米尖錐結構成長之影響

根據部分團隊的研究報導指出^[Merkulov-01-381; Chhowalla-01-5308; Teo-02-116; Zhong-04-315; Kim-05-835; Tan-05-902; Wang-05-907]，電漿中反應氣體的流量比例是影響碳奈米尖錐結構成長的重要參數之一，故本節將藉由改變氫氣與甲烷的流量比來觀察所成長出的碳奈米尖錐結構形貌的變化情形。使用的觸媒仍為Co、Ni和Fe三種。表 3-3 為試片編號及其處理條件。圖 4-13、4-14 和 4-15 分別為 Co、Ni和Fe觸媒試片在其他製程條件均相同下，僅改變氫氣與甲烷流量比例，最後所成長出的碳奈米結構。表 4-3 則列出在不同的氫氣與甲烷的流量比，使用Co、Ni和Fe三種觸媒製備碳奈米結構所得到的結果。由圖 4-13、4-14 和 4-15 和表 4-3 顯示，隨著甲烷流量的增加，Fe觸媒試片上所出現的碳奈米結構之形貌及成長趨勢與Co和Ni觸媒試片似乎較不相同，故以下將分開討論。圖 4-13 和 4-14 之(a)與(b)分別為試片E1、E2、F1 和F2 在氫氣流量保持不變(100 sccm)，甲烷流量由 5 sccm增加至 10 sccm之SEM形貌。很明顯的，隨著甲烷流量的增加，碳奈米尖錐頂端開始出現連續碳膜的沉積，而當甲烷流量

增加至 20 sccm時，碳奈米管似乎逐漸於二者之碳膜上析出成長(圖 4-13 和 4-14 之(c))，此時仍可隱約看見碳膜底部依舊有碳奈米尖錐結構存在；若甲烷流量繼續增加至 30 sccm時，出現於Co和Ni觸媒試片上的結構物將不再有碳奈米尖錐，取而代之的是管徑粗細不一的細管狀(tubule-like)碳奈米管，與被碳膜包覆的觸媒顆粒(圖 4-13 和 4-14 之(d))。約略估計了此階段所出現之管徑最小的碳奈米管，發現其值約小於 2 nm以下，這與文獻中所記載的單壁碳奈米管管徑(0.7~1.6 nm)分布範圍極為接近^[Iijima-93-603]，為了進一步確定該沉積條件下是否確實已有單壁碳奈米管的成長，將藉用拉曼光譜儀來進行鑑定，此部分將留待 4.5 節討論。隨著甲烷流量持續增加，小管徑之碳奈米管與被碳膜所包覆之大小不一的觸媒顆粒有越發出現的趨勢，而管徑較大之細管狀碳奈米管則逐漸消失(圖 4-13 和 4-14 之(e)與(f))。然而當甲烷流量增加至 85 sccm時，被碳膜包覆的觸媒顆粒有明顯減少的趨勢，相反的，碳奈米管的成長速率似乎在此階段有明顯增加的趨勢(圖 4-13 和 4-14 之(g))；於是當甲烷流量繼續增加至與氫氣流量相同之 100 sccm時，兩組試片上均出現了高密度之似義大利麵條(Spaghetti-like)的碳奈米管，如圖 4-13 和 4-14 之(h)所示。接下來將探討Fe觸媒試片上所出現的碳奈米結構之形貌及其成長趨勢。由圖 4-15(a)~(h)顯示，隨著甲烷流量持續增加，以Fe為成長觸媒之試片，仍出現了碳膜沉積、碳奈米尖錐結構

消失、被碳膜包覆的觸媒顆粒形成以及碳奈米管的出現等成長趨勢。然而不同於以Co和Ni為成長觸媒之試片，甲烷流量僅需提高至 20 sccm 即可生成碳奈米管，Fe觸媒試片必須在甲烷流量增加至 50 sccm時，才會開始有碳奈米管的析出成長，且隨著甲烷流量的增加，出現於Fe觸媒試片上的碳奈米管無論是成長速率或管數密度均小於Co和Ni觸媒試片。此外，於Fe觸媒試片上所觀察到的被碳膜包覆的觸媒顆粒，則具有較小之粒徑且均勻分佈於試片上。對於Fe觸媒試片較難成長出碳奈米管有以下的解釋：由於文獻中曾指出^[Ermakova-01-183]， α -Fe分解甲烷的最佳溫度分布在 680~700°C，且 α -Fe觸媒的活性相較於 γ -Fe、Co和Ni觸媒均為低，因此在Fe觸媒試片上成長碳奈米管所需的反應性溫度將較Co或Ni觸媒來的高。然而，在本實驗中的反應溫度均低於 660°C，因此當反應溫度過低時，熔點較Co(1493°C)或Ni(1455°C)觸媒都高Fe觸媒(1537°C)，將因不易形成熔融狀態而導致溶碳效率降低，於是便延遲了碳奈米管析出成長的速率。此外，因溫度不足而造成Fe觸媒溶碳能力變差的結果，也將促使過多的碳氫氣體更易掩蓋住觸媒表面形成碳膜，進而造成觸媒毒化的現象發生，因此限制了碳奈米管的析出成長。此外值得一提的是，由以上三組試片之SEM圖發現，即便於實驗過程中持續施加一 320 V的高負偏壓於載台上，仍舊絲毫不見所

成長出的碳奈米管具有準直特性，猜測這與高負偏壓所造成電漿中活化離子的強烈轟擊效應，使得碳奈米管的不但管徑逐漸變小，同時亦將發生彎曲或倒塌有關。由此證明，在MPCVD系統中，高負偏壓存在的環境下反而無法成長出準直性的碳奈米管。對於為何隨著甲烷流量的增加便不再有碳奈米尖錐結構的成長，相反的，碳奈米管不但越發快速的析出，且其形貌亦逐漸由 tubule-like 碳奈米管轉變成 Spaghetti-like 碳奈米管？這是因為當電漿中的甲烷氣體流量增加時，氫氣於總氣體中所佔的比例便相對降低，因此當氫活化粒子對於結構物的蝕刻與表面修飾效應速率遠不及含碳粒子使觸媒顆粒達到飽和析出碳奈米管的速率時，碳奈米尖錐結構便不再出現，這也間接證明了，電漿中的氫活化粒子乃是對結構物產生蝕刻與表面修飾效應的主要反應性蝕刻物種。此外，碳奈米管之成長速率隨甲烷流量增加而變快，以及其形貌 tubule-like 碳奈米管轉變成 Spaghetti-like 碳奈米管主要是因為，在高濃度的甲烷環境下電漿中將形成較多的碳活化粒子，因此在單位時間內到達觸媒表面的碳活化粒子數變多，於是便於觸媒顆粒表面連續發生沉積，使得觸媒顆粒在更短的時間內便可達到飽和，故 Spaghetti-like 碳奈米管便因而生成。然而，為何含碳量增加卻沒有使得觸媒顆粒的毒化現象提早發生？猜測這是因為本實驗是在一高負偏壓的環境下進行，因此即便氫氣因為甲烷氣體流量的增加，而於總氣體

中所佔的比例降低，高負偏壓所造成電漿中活化離子的強烈轟擊效應，亦將達到清除沉積於觸媒顆粒表面之過多的非晶質碳的效果，因此便延遲了觸媒的毒化現象。

為了更加確定碳奈米尖錐的成長確實是電漿中含碳粒子進行沉積成長及氫活性離子進行蝕刻與表面修飾效應之競爭機制，而並非其中之一所為。以下將藉由在實驗過程中僅通入甲烷及僅以氫氣為反應氣體兩組實驗來加以證明，試片編號及其處理條件如表 3-4 與 3-5 所示。圖 4-16、4-17 和 4-18 分別為 Co、Ni 和 Fe 觸媒試片在不同的沉積時間裡，於工作壓力 9 Torr 下，僅通入 1 sccm 之甲烷為反應氣體，最後所成長出的碳奈米結構之 SEM 形貌。表 4-4 則列出了在氫氣/甲烷=0/1 (sccm/sccm)，使用 Co、Ni 和 Fe 三種觸媒製備碳奈米結構所得到的結果。很明顯的，由圖 4-16、4-17 和 4-18 可證明，實驗過程中僅通入甲烷為反應氣體無法成功的製備出碳奈米尖錐結構，這證明了氫活性離子在成長碳奈米尖錐結構的過程中確實扮演了不可或缺的角色。同時，也間接證明了，電漿中的含碳粒子並非對結構物產生蝕刻與表面修飾效應的主要的反應性蝕刻物種。此外，由圖 4-16、4-17 和 4-18 和表 4-4 可以發現，隨著沉積時間的增加，Co、Ni 和 Fe 觸媒試片上開始出現管徑粗細不一的線狀結構物，經 HRTEM 分析結果證明，該線狀結構物為竹節狀碳奈米管，如圖 4-22(試片 H5)、4-23(試片 I5)

和 4-24(試片 J5)所示。比較 Co、Ni 和 Fe 觸媒所成長出的碳奈米管發現，藉由 Ni 觸媒所輔助成長出的碳奈米管，具有最高密度與極佳之準直性，稍後將利用拉曼光譜儀來鑑定其是否亦具有不錯之石墨化程度，同時也將藉由場發射性質的量測來判定在沒有氫氣存在下所成長出的碳奈米管之場發射能力。對於為何在沒有外加任何氣體的環境下，觸媒顆粒不但沒有發生毒化現象，且隨著沉積時間的增加，反而析出更多的碳奈米管？猜測這仍與本實驗是在一高負偏壓的環境下進行有關，高負偏壓所造成電漿中活化離子的強烈轟擊效應，亦將達到清除沉積於觸媒顆粒表面之過多的非晶質碳的效果，因此便延遲了觸媒顆粒的毒化現象，使得碳奈米管得以析出成長。然而，當沉積時間過長時，因觸媒顆粒的毒化以及非晶質碳的沉積而抑制了碳奈米管的成長亦將是無可避免的。在僅以氫氣為反應氣體方面，圖 4-19、4-20 和 4-21 分別為 Co、Ni 和 Fe 觸媒試片在不同的製程時間裡，於工作壓力 9 Torr 下，僅以 100 sccm 之氫氣為反應氣體，最後所製備出的奈米結構之 SEM 形貌。表 4-5 則列出氫氣/甲烷=100/0 (sccm/sccm)，使用 Co、Ni 和 Fe 三種觸媒製備奈米結構所得到的結果。很明顯的，由圖 4-19、4-20 和 4-21 可證明，實驗過程中僅通入氫氣為反應氣體亦無法成功的製備出具有極小尖端曲率半徑的奈米尖錐結構，這證明了含碳粒子在製備出具有極小尖端曲率半徑的奈米尖錐結構過程中亦扮演了

重要的角色。由圖 4-19、4-20 和 4-21 與表 4-5 顯示，隨著製程時間的增加，逐漸出現於 Co、Ni 和 Fe 觸媒試片上的具有高度之奈米結構說明了氫活性離子所具有的強烈蝕刻能力，同時也證明氫活性離子在碳奈米尖錐成長的過程中，不僅會對觸媒和結構物產生轟擊效果，同時也將對基材產生乾蝕刻效應。此外由本實驗亦證實了觸媒顆粒亦具有伴演 hard-mask 角色的功能。

綜合以上三組實驗之結果可知，在較高的基材負偏壓環境中，當 CH_4 濃度從 100%逐漸減少時，結果顯示所生成的奈米結構會由CNTs先變成CNCs包覆SNCs結構，再轉變為SNCs表面覆蓋非晶質碳(a-C)之結構，最後當氣相中沒有 CH_4 存在時，便只有SNCs結構的形成。

由此證明，電漿中氫氣與甲烷的流量比例不但是影響碳奈米尖錐成長之形貌的重要參數，且藉由改變氫氣與甲烷的流量，將可以順利成長出管徑極小之碳奈米管，亦可於氫氣不存在之高偏壓環境下，成功的製備出碳奈米管。此外，在製備碳奈米尖錐的過程中的確需要含碳源氣體與具有蝕刻能力之氣體(如：氫氣)同時存在，且在一定的比例之下才會成長，已由上述之實驗得到證明

4.4 氫電漿後處理對碳奈米尖錐結構形貌之影響

曾經有文獻報導^[Baylor-02-4602]，經過反應性離子蝕刻(RIE)製程後的

碳奈米尖錐，在場發射性質的測試中表現出未經RIE處理時更好的場發射能力。此外，亦有文獻曾經探討^[林-04-p.58]，適當時間的後處理過程將有助於增加碳奈米管之場發射性質。有鑑於此，在本實驗中，分別將試片A5、B5、C5、H4、I4 和J4 進行不同時間的氫電漿後處理，以期達到如文獻所證實之效果。表 3-6 氫電漿後處理條件。圖 4-25、4-26 和 4-27 分別為試片A5、B5 和C5 經過不同時間的氫電漿後處理所得到的SEM形貌。表 4-6 則列出試片A5、B5 和C5 經過不同時間的氫電漿後處理所得到的結果。由圖 4-25、4-26 和 4-27 與表 4-6 顯示，隨著後處理時間的增加，碳奈米尖錐結構因氫電漿的蝕刻效應而逐漸出現了損壞現象；此外也發現了碳奈米尖錐結構的高度似乎有先減後增的現象，這是因為電漿中具有非等向性蝕刻能力的氫活性離子同時間也對Si基材產生了轟擊與蝕刻效果，使得具有高度的Si結構逐漸產生，因而造成了碳奈米尖錐結構的高度增加，尤其隨著後處理時間增長效果將更為顯著，因此當氫電漿後處理時間超過 10 分鐘後，碳奈米尖錐結構的高度反而較先前為高。圖 4-28(a)為經過 10 分鐘氫電漿後處理之試片A5 的TEM影像，由圖中可以明顯的看出碳奈米尖錐的結構與形貌的確因氫電漿的蝕刻效應而有所損壞。此外，由圖 4-28(b)可以發現，經過氫電漿後處理的碳奈米尖錐結構已從原先排列整齊的石墨片層結構變成了短程有序且多方向之無序結構。

探討完氫電漿後處理對碳奈米尖錐結構形貌之影響，接著要探討碳奈米管在經過不同時間的氫電漿後處理其形貌與結構的變化情形。圖 4-29、4-30 和 4-31 分別為試片 H4、I4 和 J4 經過不同時間的氫電漿後處理所得到的 SEM 形貌。表 4-7 則列出試片 H4、I4 和 J4 經過不同時間的氫電漿後處理所得到的結果。由圖 4-29、4-30 和 4-31 與表 4-7 顯示，在氫電漿後處理時間 5 分鐘以下，隨著後處理時間的增加，碳奈米管的高度與間距均有增加及變大之趨勢，推測這與碳膜或非晶質碳因氫電漿蝕刻效應，而造成其含碳粒子與氫粒子結合形成碳氫化合物揮發，而使得底部原先被碳膜覆蓋的碳奈米管得已顯露有關。然而當後處理時間超過 7 分鐘後，碳奈米管底部開始出現錐狀結構，這與前段所提及的氫電漿蝕刻 Si 基材之效應相同；此外，由於實驗所成長出的碳奈米管並非完美無缺陷，因此長時間受到電漿中的氫離子轟擊亦將造成其形貌的損壞，同時構成碳奈米管的碳原子與存在於內部的觸媒粒子亦有機會因電漿的蝕刻效應濺射出來，而沉積於尖錐結構物上。這也是為何 Si 尖錐頂端會有顆粒狀結構物存在的原因。

綜合以上的結果可知，適當時間的氫電漿後處理將有助於清除碳奈米結構表面之非晶質碳的沉積，然而當氫電漿後處理時間過長時則將造成碳奈米結構形貌的損壞。

4.5 碳奈米結構之拉曼光譜分析

以碳質材料來說，除了可利用 SEM、TEM 來觀察其外在形貌的改變或藉由 HRTEM 了解其晶格結構資料外，文獻中廣被使用的還有利用拉曼光譜來判定其石墨化(或非晶質化)之程度。在準一維的單壁碳奈米管中，因量子侷限效應所引致的特徵共振模式(characteristic resonance mode)，建立起拉曼光譜學在碳管界的地位，因此透過拉曼光譜的分析不僅可以得到單壁碳奈米管的直徑分佈，還可以了解其一維結構資訊，這說明了拉曼光譜確實是研究碳質材料結構特性不可或缺的重要資訊。



圖 4-32~4-37 為將在各種不同的製程條件下(如：觸媒種類、沉積時間、工作壓力、不同的氫氣與甲烷流量比例與氫電漿後處理)，分別藉由 Co、Ni 和 Fe 觸媒所成長出的碳奈米結構進行拉曼光譜分析所得到的拉曼光譜圖。其中 I_D/I_G 比值用來表示各個碳奈米結構在拉曼圖譜上所出現的 D-band 與 G-band 之面積比。 I_D/I_G 比值越小代表該碳質材料石墨化程度越好，相反的，當 I_D/I_G 比值越大時，則表示該碳質材料有著較多無序結構存在或較多的非晶質碳沉積。為了了解不同觸媒所成長出的碳奈米尖錐結構在拉曼光譜的表現上有何差異，選擇了試片 A5、B5 和 C5 來進行比較，圖 4-38 為三者之拉曼光譜圖。圖中最明顯的兩個吸收峰，D-band 與 G-band，分別位於 1350 cm^{-1} 及 1590 cm^{-1} 附近，

由於試片A5、B5 和C5 之沉積條件均相同僅差異於成長觸媒的不同，因此由三者之拉曼光譜圖可得知，不同觸媒所成長出的碳奈米尖錐結構在拉曼光譜的表現上並無太大差異。在改變沉積時間方面發現，Co、Ni和Fe觸媒在沉積時間為 20 分鐘時所成長出的碳奈米尖錐結構具有最小之 I_D/I_G 比值(I_D/I_G (Co、Ni、Fe)=1.76、1.65、1.38)，這表示在該沉積時間下所成長出的碳奈米尖錐結構具有較佳之石墨化程度。此外值得注意的是，沉積時間達 5 分鐘以上的Fe觸媒試片所成長出的碳奈米尖錐結構其 I_D/I_G 比值均較Co和Ni觸媒試片，比照Fe觸媒試片於該製程條件下之SEM圖顯示，沉積時間達 5 分鐘以上，Fe觸媒試片上的碳奈米尖錐頂端均已成長出碳奈米纖維，尤其又以在沉積時間 20 分鐘下具有最高之密度，因此可以推斷，Fe觸媒試片之所以具有三組試片中最小之 I_D/I_G 比值，或許與碳奈米尖錐頂端之高密度且具有規則排列之石墨層結構的碳奈米纖維貢獻有關。而當沉積時間持續增加至 40 分鐘時，明顯提高的 I_D/I_G 比值代表了所成長出的碳奈米尖錐結構有著較多無序結構存在或較多的非晶質碳沉積。在改變腔體中的工作壓力方面，可以由圖 4-33 可以明顯的看出，對於同一種觸媒在不同工作壓力下所成長出的碳奈米尖錐結構其石墨化程度並無太大之差異。而在該製程條件下仍是以Fe觸媒所製備出的碳奈米結構具有最小之 I_D/I_G 比值(i.e., 石墨化程度最佳)，這也許亦可歸因於如上述碳奈米纖維所貢獻導

致。

欲了解氫氣與甲烷流量比例的改變對於所製備出的尖錐結構之形貌是否造成影響，乃設計了三組實驗來加以探討，分別為，實驗(1)：在沉積時間 10 分鐘下將氫氣流量固定為 100 sccm，並改變甲烷流量由 5 sccm 逐漸增加至 100 sccm；實驗(2)：固定氫氣/甲烷=0/1 (sccm/sccm)，改變不同的沉積時間由 1 分鐘逐漸增加至 20 分鐘；實驗(3)：固定氫氣/甲烷=100/0 (sccm/sccm)，改變不同的沉積時間由 1 分鐘逐漸增加至 20 分鐘。三組實驗所製備出的奈米結構經由拉曼光譜分析得到以下結果，實驗(1)：當甲烷流量超過 30 sccm 以上，Co 和 Ni 觸媒所成長出的碳奈米管在 RBM 區均有明顯的吸收峰出現，而 Fe 觸媒試片則是在甲烷流量超過 50 sccm 時，可由拉曼圖譜的 RBM 區觀察到明顯的吸收峰，如圖 4-39 所示。由於出現於拉曼圖譜低頻區的 RBM 訊號是單壁碳奈米管相較於多壁碳奈米管所具有的独特吸收峰，因此這也間接證明了先前在 SEM 圖所看到管徑極小的細管正是單壁碳奈米管。此外，當氫氣/甲烷=100/50 (sccm/sccm) 時，Co、Ni 和 Fe 觸媒所成長出的碳奈米管表現在該製程條件下最小之 I_D/I_G 比值，其值分別為 0.66(試片 E5)、0.79(試片 F5) 與 0.91(試片 G5)，如圖 4-34 所示。對於在該氫氣與甲烷之流量比下之所以可生成具有極佳之石墨化程度的碳奈米管，猜想這或許與製程溫度有關，由於由表 3-3 觀察到，出現於試片 E5、F5 和 G5 的碳奈米管

是在基材溫度達 658°C 下所製備而得，這個溫度相較於其他試片均來的高，而或許正是因為在較高溫的環境中，碳原子得以獲得較多的能量進行重組與排列，故便可生成品質較佳之碳奈米管。實驗(2)之試片經由拉曼光譜分析的結果顯示，在沉積時間 5 分鐘以下，Co、Ni和Fe觸媒所成長出的碳奈米結構其 I_D/I_G 比值會隨著沉積時間的增加而逐漸下降，這是因為沉積時間拉長，電漿中帶有能量的粒子變多，在電場的誘導下進而轟擊基材使基材溫度提高，因此覆蓋於觸媒顆粒表面無序結構的碳逐漸揮發，使得觸媒顆粒得以再次活化，並重新溶碳進而析出石墨細絲結構(碳奈米管)。而當沉積時間達 5 分鐘時，Co、Ni和Fe觸媒試片所成長出的碳奈米結構均表現出在該製程條件下最小之 I_D/I_G 比值，其值分別為 1.01、1.66 與 1.69。由於在 4.3 節中已證明，三組試片在該條件下所成長出的碳奈米結構乃竹節狀碳奈米管，由此可證明，即便在沒有氫氣存在的環境下，仍可製備出具有不錯之石墨化程度的碳奈米管(尤其以Co觸媒所成長出的碳奈米管品質為最佳)。然而，若將沉積時間持續延長，由於環境中缺少氫氣扮演蝕刻的角色，因此非晶質碳的沉積效應將更為顯著，故使得其 I_D/I_G 比值逐漸上升，如 4-35 所示。由於在實驗(3)中並未通入任何含碳源之氣體，因此Co、Ni和Fe觸媒試片上所出現的奈米結構並非碳質材料，故在拉曼光譜圖上並不會有D-band與G-band這兩個明顯的吸收峰。

在 4.4 節中設計了兩組實驗來探討氫電漿後處理對碳奈米結構形貌之影響，分別為，實驗(4)：將試片A5、B5 和C5 進行不同時間的氫電漿後處理；實驗(5)：將試片H4、I4 和J4 進行不同時間的氫電漿後處理。將以上後處理完之試片進行拉曼光譜分析得到以下之結果，實驗(4)：由圖 4-36 顯示，經過氫電漿後處理之試片其石墨化程度明顯變差(與未經後處理之試片相比其 I_D/I_G 比值變大，A5、B5 和C5 的 I_D/I_G 比值分別為 1.76、1.65、1.38)，若氫電漿之蝕刻效應具有將碳奈米結構表面之非晶質碳移除之作用，那麼經過氫電漿後處理之試片其 I_D/I_G 比值理當變小，然而的分析結果卻並非如此，關於這一點的解釋如下：電漿中受到了電場誘導效應而加速前進的氫活化離子不斷的轟擊與蝕刻碳奈米尖錐結構，因此逐漸破壞了其原先排列完整之石墨層結構。故若要使非晶質碳的沉積得以因氫電漿的蝕刻效應而被移除，則需將後處理時間控制得當，以避免碳奈米結構因過長的氫電漿後處理時間而損壞，進而影響本身之石墨化程度。實驗(5)：由圖 4-37 可以發現，碳奈米管在進行不超過 5 分鐘以上之氫電漿後處理時，其 I_D/I_G 比值有逐漸變小的趨勢，尤其在經過 5 分鐘氫電漿後處理之碳奈米管，其 I_D/I_G 比值不僅表現出在該製程條件下之最小值(Co、Ni和Fe分別為 1.17、1.08 與 1.40)，其值甚至更小於未經氫電漿後處理之試片(H4、I4 和J4 的 I_D/I_G 比值分別為 1.72、1.73 與 1.76)，這證明了碳奈米管表面之非晶質碳的

沉積，得以因氫電漿的蝕刻效應而被移除。然而，當氫電漿後處理時間超過 7 分鐘以上時，明顯變大的 I_D/I_G 比值代表了碳奈米管的石墨層結構已被破壞，比照超過 7 分鐘氫電漿後處理之碳奈米管的SEM圖顯示，碳奈米管因無法承受氫離子長時間不斷的加速轟擊已明顯出現了損壞現象，尤其當後處理間超過 10 分鐘後，三組試片上幾乎均已不見碳奈米管存在。此外，過長的氫電漿後處理時間也將使得碳奈米管底部逐漸出現因氫電漿蝕刻Si基材效應所造成的錐狀結構。由此可知，造成碳奈米管石墨化程度變差的主要原因，正是由於其結構因受到氫電漿的蝕刻效應而破壞所致。

藉由拉曼光譜的分析，可以進一步的了解所成長出的碳奈米結構之石墨化程度、非晶質碳存在與否、是否有單壁碳奈米管成長等資訊。憑藉分析的結果進而調整製程參數將有助於成長出更理想及更有應用價值的碳奈米結構材料。

4.6 碳奈米尖錐結構之 AES 分析

經過了 4.1~4.4 節SEM、TEM、HRTEM與ED的觀察，4.5 節拉曼光譜的分析，對於統整出一套觸媒輔助成長碳奈米尖錐結構的製程條件、成長趨勢及其石墨化程度似乎越來越可把握，然而為了更加了解碳奈米尖錐結構之界面元素分布的資訊，因此進而選擇將試片C5 進

行歐傑電子能譜儀的表面掃描與縱深分析，其結果如圖 4-40~4-42 所示。圖 4-41(a)和(b)分別為圖 4-40(b)之局部放大圖譜，及文獻中曾報導不同的碳質結構材料之表面掃描參考圖譜^[Lin-01-126]。比較圖 4-41(a)與圖 4-41(b)可發現，若將試片在進行表面掃描時因試片本身導電度不佳而造成的充電(charge)現象故使得曲線往右位移 4 eV的情形扣除，那麼碳奈米尖錐結構位於 252 eV與 275 eV的兩個尖峰與文獻記載代表石墨結構位於 248 eV與 271 eV之兩尖峰似乎是相吻合的，因此這也初步證明了所成長出的碳奈米尖錐結構將具有石墨結構存在。此外，亦可在圖 4-40(b)中觀察到，大約位於 597 eV、647 eV與 702 eV有三個明顯的尖峰，這是用來成長碳奈米尖錐的Fe觸媒所表現出來的訊號，而位於 510 eV附近的尖峰則由於O元素存在所致。然而值得一提的是，位於 1615 eV處出現了代表Si元素存在的訊號，同樣的，在開始進行縱深分析時，也偵測到了Si元素的訊號，曾經有文獻報導指出這可能是因為部份Si原子從基材擴散到碳奈米尖錐結構內部所致^[Yeh-01-3609]，也可能是當初在反應過程中，被電漿蝕刻濺鍍出的部份Si原子因偏壓誘導效應再次沉積到碳奈米尖錐結構表面所造成的結果^[Bai-03-185]。然而除了文獻所曾提及的兩種可能，在此亦將提出以下之猜測：由於碳奈米尖錐結構的錐狀形貌所造成的”基材效應”似乎可以用來解釋何以Si元素一直存在於整個蝕刻的過程中(圖 4-42)。由於所成長出的碳奈米尖錐結構底部並非完

全緊密相連沒有空隙，因此來自基材的Si元素訊號用來說明無論是試片進行表面掃描後所出現的Si元素訊號，亦或是縱深分析一開始即存在的少許Si含量似乎是可以理解的。此外，當試片在進行縱深分析時，Ar離子源是與試片表面呈 60° 左右進行蝕刻，然而碳奈米尖錐結構之錐狀形貌將使得蝕刻順序並非由上而下依序進行，也就是說，當蝕刻完成在收集試片所釋出的歐傑電子訊號時，該訊號包含了來自尖錐結構的各部位，因此當尖錐結構底部被蝕刻掉越多，則裸露出的Si基材範圍也越大，於是在偵測歐傑電子訊號時所謂的”基材效應”便越明顯，關於這一點可以由圖 4-42 得到證明。當蝕刻時間達 220 秒時，Si元素的含量從原先的 17%突然增加到 49%，且隨蝕刻時間增加快速成長，然而來自尖錐結構的碳含量卻是在蝕刻時間達 300 秒後才完全消失，猜測在蝕刻時間 220~300 秒之間仍有碳奈米尖錐結構存在，而Si含量的快速增加主要原因應並非尖錐結構內部存在大量的Si成份，而是來自基材中的Si貢獻所致。由以上AES分析之結果將更加可以確定本實驗所製備出的碳奈米尖錐結構確實為一石墨片層結構。

4.7 碳奈米尖錐結構之場發射性質分析

圖 4-43、4-44 和 4-45 分別為Co、Ni和Fe觸媒在不同的沉積時間下所成長出的碳奈米尖錐結構之J-E curves和相對應的F-N plots。比較

不同的觸媒所成長出碳奈米尖錐結構之場發射能力，其中就起始電場而言(電流密度到達 1 mA/cm^2 時)，沉積時間 5 分鐘：Fe ($\sim 0.56 \text{ V}/\mu\text{m}$) > Ni = Co($\sim 0 \text{ V}/\mu\text{m}$)，沉積時間 10 分鐘：Fe ($\sim 0.18 \text{ V}/\mu\text{m}$) > Ni ($\sim 0.53 \text{ V}/\mu\text{m}$) > Co($\sim 0.63 \text{ V}/\mu\text{m}$)，沉積時間 20 分鐘：Ni ($\sim 0.24 \text{ V}/\mu\text{m}$) > Fe = Co($\sim 0.39 \text{ V}/\mu\text{m}$)。就場效增強因子(β)而言：沉積時間 5 分鐘：Fe (~ 20095) > Ni = Co(x)，沉積時間 10 分鐘：Fe (~ 70605) > Ni (~ 75595) > Co(~ 70205)，沉積時間 20 分鐘：Co (~ 70705) > Fe (~ 30423) > Ni (~ 21389)。而就發射電流密度而言(電場強度固定於 $10 \text{ V}/\mu\text{m}$)，凡具有場發射能力的試片均表現出了具有高發射電流密度的性能($> 35 \text{ mA/cm}^2$)。值得一提的是，重複對以上之試片進行了超過 10 次以上的場發射性能測試，結果發現這些試片依舊表現出具有極低的啟始電場與高的發射電流密度，這證明了所成長出的碳奈米尖錐結構不但具有優異的場發射能力，且亦具備了與基材間具有強附著力的特性以及良好的環境穩定性。

綜合以上之結果可得知，試片A5、B5 和C4 分別為Co、Ni和Fe觸媒試片中表現出最優異之場發射能力的試片，在比對了這三個試片進行場發射性質測試前的SEM圖後發現，存在於試片A5、B5 和C4 上的碳奈米尖錐頂端已開始出現碳奈米纖維的成長，因此推測，試片A5、B5 和C4 之優異的場發射能力除了與其具有更小之曲率半徑的尖端外，或許亦與碳奈米尖錐頂端成長了適量的碳奈米纖維因而提高了該

結構之深寬比有關。此外，值得注意的是，存在於試片C4 與試片C5 上的碳奈米尖錐頂端均已成長出碳奈米纖維，然而試片C4 卻有著優於試片C5 的場發射能力，關於這點有以下兩點猜測：(1)密度過高的碳奈米纖維成長於碳奈米尖錐頂端，使得試片C5 的場發射性質因受到場遮蔽效應^[Nilsson-00-2071]的影響而降低；(2)由於試片C4 的石墨化程度較差 ($I_D/I_G(\text{試片C4})=1.53$ ， $I_D/I_G(\text{試片C5})=1.38$)，代表了存在於其結構本身的缺陷與無次序石墨將較多，而根據文獻記載^[Chen-02-2469]，缺陷本身也是一種場發射源，因此較多缺陷的存在提高試片C4 的場發射能力。由此可知，影響一結構材料的場發射能力將包含了，深寬比、發射體的密度、結構完整性、氧化程度等。

對於觸媒輔助成長的碳奈米尖錐結構在場發射性質測試中之所以得以表現出如此優異的場發射性能，可歸因於其具有奈米級尖端、高深寬比、完整的結構與適當的密度等特性。然而，為何同樣具有奈米級尖端、高深寬比與結構完整之特性的碳奈米管，在目前的場發射研究領域中被報導所需的最低工作電場乃遠高於碳奈米尖錐結構？猜想這應與碳奈米尖錐結構擁有較碳奈米管更小的尖端曲率半徑，因而造成其結構本身具有極大的場效增強因子有關。這個說法由所成長出的碳奈米尖錐結構具有超過碳奈米管至少 10 倍以上之 β 值似乎可以得到證實。

圖 4-46 為試片 I4、I5、I6 和 I7 之 J-E curves 和相對應的 F-N plots。

由圖中顯示，試片 I4、I5、I6 和 I7 在電流密度到達 1 mA/cm^2 時的起始電場與場效增強因子分別為， E_{to} (試片 I4) $\sim 7.76 \text{ V}/\mu\text{m}$ ， $\beta = \dots$ ； E_{to} (試片 I5) $\sim 5.00 \text{ V}/\mu\text{m}$ ， $\beta \sim 912$ ； E_{to} (試片 I6) $\sim 5.61 \text{ V}/\mu\text{m}$ ， $\beta \sim 841$ ， E_{to} (試片 I7) $\sim 9.98 \text{ V}/\mu\text{m}$ ， $\beta = \dots$ 。比對這四個試片在進行場發射性質測試前的 SEM 圖可以發現，試片 I4 因沉積時間較短，故僅有少許的碳奈米管析出，因此表現出較差的場發射能力，不但所需的起始電場高達 $\sim 7.76 \text{ V}/\mu\text{m}$ ，且其電流密度在電場強度固定於 $10 \text{ V}/\mu\text{m}$ 時只能達 $\sim 6.94 \text{ mA/cm}^2$ 。而存在於試片 I5 與試片 I6 上的碳奈米管，因具有極佳之準直性，故表現出了具有較低的起始電場及較高的發射電流密度 ($> 35 \text{ mA/cm}^2$ at $10 \text{ V}/\mu\text{m}$) 之不錯的場發射性質。此外，試片 I5 之所以有著優於試片 I6 的場發射能力主要原因有二：(1) 試片 I6 因沉積時間較長，故得以成長出密度較高的碳奈米管，然而最後卻因所成長出的碳奈米管密度過高，因而使得試片 I6 場發射性質受到場遮蔽效應的影響而降低；(2) 由於在成長碳奈米管的過程中均沒有氫氣存在，故非晶質碳因成長時間延長而沉積更多是可想而知的，因此沉積時間較長的試片 I6 其場發射性質勢必受到影響。由此可知，發射體的密度與非晶質碳的沉積與否將深切著影響著一結構材料的場發射能力。由試片 I7 在進行場發射性質測試前的 SEM 圖可以得知，沉積時間 20 分鐘下所成長出的碳奈米管不但不具有

準直性且還呈藤蔓狀糾結在一起，因此使得試片I7 在場發射性質量測中所表現出的起始電場($\sim 9.98 \text{ V}/\mu\text{m}$)，與所測得的場發射電流密度($< 3 \mu\text{m}/\text{cm}^2$)都因其值過小以致於無法顯示於J-E curve中。綜合以上之結果可得知，在沒有氫氣存在的環境下所成長出的碳奈米管其電子發生場發射的最低起始電場約為 $5 \text{ V}/\mu\text{m}$ 左右，雖然這個數值乃遠高於碳奈米尖錐結構所表現出的結果，但在碳奈米管的場發射研究中已屬具有不錯場發射能力之碳奈米管，這也更加肯定了利用此方法來成長碳奈米管在日後確有進一步研究的空間與價值。

圖4-47、4-48和4-49分別為試片A5、B5和C5經過不同時間的氫電漿後處理並進行場發射性質測試後所得到之J-E curves和相對應的F-N plots。由圖中顯示，試片A5、B5和C5在經過3分鐘以下之氫電漿後處理仍具有一定的場發射能力(E_{to} (試片A5) $\sim 0.59 \text{ V}/\mu\text{m}$ ， $\beta \sim 19603$ ； E_{to} (試片B5) $\sim 0.40 \text{ V}/\mu\text{m}$ ， $\beta \sim 18395$ ； E_{to} (試片C5) $\sim 0.81 \text{ V}/\mu\text{m}$ ， $\beta \sim 10061$)，這是因為存在於試片A5、B5和C5上的碳奈米尖錐結構受到電漿中氫離子轟擊與蝕刻的時間較短，故形貌仍保持完整，奈米級之尖端亦尚未出現明顯之損壞現象，甚至部分尖錐頂端仍有碳奈米纖維的存在，因此得以在場發射性質測試中仍表現出不錯之場發射能力。然而，當將此結果與未經後處理之試片所表現出的場發射性質相比時卻發現，氫電漿後處理過程並不會使得碳奈米尖錐結構的場發射

性質變好，這似乎與文獻中曾經提到的，碳奈米尖錐在經過反應性離子蝕刻 (RIE) 處理後，其場發射性質將會變好的結果恰好相反 [Baylor-02-4602]。關於這點猜測其可能原因為，碳奈米尖錐結構在進行氫電漿後處理的過程中，並沒有出現如文獻中所提的：碳奈米尖錐的針尖將因蝕刻效應而出現曲率半徑更為細小，甚至小到難以被觀察到的尖端。相反的，在本實驗中，尤其是經過長時間氫電漿後處理的碳奈米尖錐結構，其形貌與奈米級之尖端終將因無法承受電漿中氫離子的轟擊與蝕刻而逐漸損壞，因此便失去了場發射的能力。

圖 4-50 為試片 H4、I4 和 J4 經過 20 分鐘之氫電漿後處理，並進行場發射性質測試後所得到的 J-E curves。由圖 4-51 可以很明顯的看出，試片 H4、I4 和 J4 在經過 20 分鐘之氫電漿後處理幾乎不再具有場發射能力。在比對了這三個試片進行場發射性質測試前的 SEM 圖後發現，原先存在於試片 H4、I4 和 J4 上的碳奈米管已因無法承受電漿中氫離子長時間不斷的轟擊與蝕刻而嚴重損壞，甚至幾乎已不見碳奈米管的形貌存在，而出現於試片上之尖錐狀結構乃因氫電漿蝕刻矽基材效應所造成(尖錐狀結構頂端之顆粒狀結構物可能為，碳奈米管本身所含之成份原子及存在於其內部的觸媒顆粒因氫電漿的蝕刻效應而濺射出來，並再次發生沉積所致)。雖然氫電漿後處理過程使得試片 H4、I4 和 J4 出現了尖錐狀結構，然而這三個試片在經過場發射測試後卻不見

其具有場發射之能力，這不但說明了並非所有尖錐狀結構均具有優異的場發射性質(除了要有奈米級的尖端、高深寬比、結構完整性、適當的密度等特性，尖錐結構的組成元素亦扮演了重要的角色)，同時也證實了 Si 元素本身確實不具有任何場發射能力。因此這也再次證明了，本實驗所製備出的尖錐結構物乃”成長”所得，並非只是單純的電漿蝕刻 Si 基材效應所造成的尖錐狀形貌。

4.8 碳奈米尖錐結構的成長機制

根據以上各節之實驗數據與分析結果，證實了碳奈米尖錐結構的成長確實包含了：(1)電漿中含碳粒子同時間進行著垂直成長與側向沉積(或成核成長)，(2)電漿中反應性蝕刻離子亦不斷的對觸媒顆粒及 Si 基材產生蝕刻效應，與對尖錐結構產生表面修飾效應兩種競爭機制。換句話說，奈米結構的形貌變化是由蝕刻速率與沉積速率的比例所決定。當蝕刻速率逐漸小於沉積速率時，所製備出的奈米結構會由 SNCs 結構變成 SNCs 表面覆蓋 a-C 結構，再變成 CNCs 包覆 SNCs 結構，進而變成 CNCs 包覆 SNCs 結構的頂端成長 CNFs 之結構，最後將形成 CNTs。以下將對上述所提的兩種競爭機制詳述其各步驟之形成原因。

(1)電漿中的反應性蝕刻離子因電場的誘導效應加速到達了基材表面，

此時觸媒顆粒扮演了 hard-mask 的角色，使得反應性蝕刻離子得以對 Si 基材產生蝕刻效應，於是觸媒顆粒底部便逐漸出現具有高度的奈米結構。

→ SNCs 結構形成。

(2) 電漿中的碳氫氣體開始於觸媒顆粒表面進行沉積與分解，接著碳原子藉由擴散作用進入觸媒顆粒內部，最後當碳原子於觸媒顆粒內部達飽和後，便以石墨片層結構析出成長。然而在同一時間裡，觸媒顆粒將因反應性蝕刻離子的蝕刻效應而逐漸變小，同時，反應性蝕刻離子蝕刻 Si 基材之效應亦持續發生。

(3) 外加偏壓效應將使得碳原子同時會在碳奈米結構底部成核，於是側向成長逐漸發生。此外在高電場的環境下，具有非等向性蝕刻功能的氫離子亦扮演了表面修飾的角色。此時尖錐結構已逐漸形成。

→ 蝕刻速率 \approx 沉積速率：SNCs 表面覆蓋 a-C 結構或 CNCs 包覆 SNCs 結構。

(4) 由於觸媒顆粒會因為電漿中反應性離子的蝕刻效應而逐漸變小，顆粒越小的觸媒由於奈米尺度效應其熔點將越低，因此當觸媒顆粒小到某一程度且接近其熔點時，持續發生的反應性離子強烈轟擊觸媒的效應，將使得觸媒顆粒的部分表面因產生擾動而形成多處鬆散且附屬性差的突起，於是碳奈米纖維便藉由這些突起的觸媒析出成長。

→ 蝕刻速率 \ll 沉積速率：CNCs 包覆 SNCs 結構的頂端成長 CNFs 之結構。

