

## 第五章 總結

本研究以 MPCVD 法開發合成碳奈米尖錐(CNCs)及其他奈米結構之製程技術並探討其場效發射性質。選擇的觸媒為 Co、Ni 和 Fe 三種，並於成長過程中持續施加-320 V-偏壓於基材上。由實驗結果可得到下列結論：

1. 結果顯示製程主要參數為：觸媒種類，沉積時間， $\text{CH}_4/\text{H}_2$ 流量比，工作壓力。而所製備出的碳奈米結構包括：碳奈米尖錐(CNCs)包覆矽奈米尖錐(SNCs)、CNCs 包覆 SNCs 結構的頂端成長碳奈米纖維(CNFs)、SWNTs+MWNTs、竹節狀CNTs。
2. 就觸媒種類之影響而言：在本研究使用條件下，Co、Ni 和 Fe 觸媒對於奈米結構之成長趨勢並無明顯差異，唯一不同是沉積速率，視奈米結構種類而異。
3. 就沉積時間之影響而言：沉積過程中，先形成 CNCs 包覆 SNCs 結構，隨沉積時間增加，會逐漸變成 CNCs 包覆 SNCs 結構頂端成長 CNFs 之結構。奈米結構形貌轉變的可能原因為，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。此外，變換奈米結構所需沉積時間，視觸媒種類而異，大致上  $Fe < Co \approx Ni$  觸媒。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。

4. 就  $CH_4/H_2$  流量比之影響而言：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。對於  $CH_4/H_2$  流量比增加，使得 CNCs 包覆 SNCs 結構轉變為 CNTs，其形貌發生轉變先後次序分別為，Co 與 Ni (100/20 (sccm/sccm)) → Fe (100/50 (sccm/sccm))，其可能原因為，在相同的反應溫度下，熔點較高的 Fe 觸媒 ( $1537^\circ C$ )，因較不易形成熔融狀態而導致溶碳效率降低，於是便延遲了 CNTs 析出成長的速率。以  $I_D/I_G$  比值大小來比較，結果顯示有最佳形成 SWNTs 之  $CH_4/H_2$  流量比之趨勢。以 Co 觸媒為例，沉積時間為 10 分鐘時， $CH_4/H_2 = 50/100$  時之  $I_D/I_G$  比值最小(0.66)。

5. 就 $\text{CH}_4/\text{H}_2=0/1$  (sccm/sccm)，改變沉積時間之影響而言：在沒有外加任何氣體下，僅以 $\text{CH}_4$ 為反應氣體，並施與基材一高負偏壓(-320 V)，竹節狀CNTs可被合成。其可能原因為，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，便延遲了觸媒的毒化現象，使得CNTs得以成長。以觸媒種類來比較，結果顯示有最佳成長觸媒之趨勢。Ni觸媒所輔助成長出的碳奈米管具有最高之管數密度、最佳之準直性與最優異的場發射能力(起始電場 $\sim 5 \text{ V}/\mu\text{m}$  at  $1 \text{ mA}/\text{cm}^2$ ，電流密度 $>35 \text{ mA}/\text{cm}^2$  at  $10 \text{ V}/\mu\text{m}$ )。
6. 就工作壓力之影響而言：系統中的壓力則主要影響是否促使CNCs頂端成長CNFs結構的形成。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。其中最有利合成CNCs包覆SNCs結構的頂端成長CNFs結構之條件為：較低的 $\text{CH}_4/\text{H}_2$ 流量比( $\sim 1/100$  sccm/sccm)與工作壓力( $\sim 9$  Torr)、沉積時間約 10 分鐘、較高的基材負偏壓(-320 V)及以Fe為成長觸媒
7. 奈米尖錐結構的成長機制乃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。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。蝕刻速率  $\gg$  沉積速率：SNCs 結構。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。蝕刻速率  $\ll$  沉積速率：CNCs 包覆 SNCs 結構的頂端成長 CNFs 之結構。蝕刻速率  $\lll$  沉積速率：CNTs。

8. 場發射性質量測結果顯示，CNCs 包覆 SNCs 或 CNCs 包覆 SNCs 結構的頂端成長 CNFs 結構，因具有奈米級之尖端與高深寬比，因此表現出具有極優異的場發射性質，包括，極低的啟始電場(0.18 ~0.63 V/ $\mu$ m)、高的發射電流密度( $>35$  mA/cm<sup>2</sup>)與極大的場效增強因子( $\beta=20095\sim75000$ )。同時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。

