

第四章 結果與討論

4.1 緩衝層材料初鍍膜之 XRD 及 AFM 分析結果

為了解緩衝層材料初鍍膜之結構特性，故分別在矽基材上沉積 10nm 厚的 Al_2O_3 、 AlN 、 $\text{Al}_{0.405}\text{O}_{0.570}\text{N}_{0.025}$ 、 ZnS-SiO_2 、 TiN 及 Si_3N_4 等緩衝層材料，以X-Ray繞射分析上述各項緩衝層材料。得到所有緩衝層之初鍍膜皆為非晶質材料，這與一般PVD系統所沉積之薄膜特性是相符合的，緩衝層材料的X-Ray繞射分析之代表圖，如圖 4-1 所示(Al_2O_3)。

另外，實驗結果發現只有在鋁基緩衝層材料上可以觸媒輔助成長單壁碳奈米管，為了解鋁基緩衝層對觸媒的影響，因此我們量測其初鍍膜之表面粗糙度，結果如表 4-1 所示，其初鍍膜粗糙度大小依序為 AlON (5nm), 1.9 nm > Al_2O_3 (10nm), 1.5 nm > AlON (10nm) = Al_2O_3 (5nm), 1.0 nm > AlN (10nm), 0.4 nm > AlN (5nm), 0.3 nm，至於實際粗糙度對於成長單壁碳奈米管的影響將在後續章節探討。

表 4-1 鋁基緩衝層材料沉積後之表面粗糙度(AFM 量測)

Buffer layer materials	Buffer layer thickness (nm)	Avg. roughness (nm)
Al_2O_3	5	~1.0
	10	~1.5
AlN	5	~0.3
	10	~0.4
$\text{Al}_{0.405}\text{O}_{0.570}\text{N}_{0.025}$	5	~1.9
	10	~1.0

4.2 觸媒於緩衝層材料上經氫電漿處理後之形貌

文獻報導觸媒薄膜先經前處理使其成為顆粒狀，在接續沉積過程中是有助於碳管的成長，一般微波電漿化學汽相沉積系統是以氫電漿作為觸媒的前處理，一來可將已氧化之觸媒還原成元素態，二來使觸媒薄膜形成顆粒狀。為了解緩衝層材料對於觸媒薄膜經氫電漿前處理形貌之影響，因此在矽晶片分別先沉積不同緩衝層材料 10 nm 厚，再沉積不同觸媒(Co、Fe)與厚度(5、10nm)，在相同的氫電漿前處理的條件下來探討觸媒形貌的變化，其結果如下：

4.2.1 Co 觸媒前處理後之形貌

表 4-2 之試片編號A1、B1、C1、D1 和E1 分別代表無緩衝層、ZnS-SiO₂、Al₂O₃、AlN以及Al_{0.405}O_{0.570}N_{0.025} (以下以AlON作為簡稱)搭配Co觸媒 5nm 厚的試片，同理A2~E2 則為觸媒厚度 10nm的試片。其前處理後之形貌如圖 4-2 與圖 4-3 所示。以觸媒厚度為 5 nm言，粒徑大小依序Al₂O₃ ≃ AlON, 60 nm > AlN, 46 nm > ZnS-SiO₂ ≃ 無緩衝層, 35 nm，相對粒子分佈密度 46、66、109、115、294 G particles/in²；以觸媒厚度為 10 nm言，粒徑大小依序與相對粒子分佈密度如下：AlON, 180 nm > Al₂O₃, 177 nm > AlN, 157 nm > 無緩衝層, 125 nm > ZnS-SiO₂, 47 nm 和 7、10、8、17、270 G particles/in²。由上述可以很清楚得知，緩衝層種類與觸媒厚度皆會影響觸媒顆粒的大小與分佈密度，就緩衝層材料而言，鋁基緩衝層是傾向使觸媒形成大尺寸顆粒；

ZnS-SiO₂之觸媒粒徑則與無緩衝層的觸媒粒徑相近，其原因推估為觸媒與接觸材料界面作用力的影響。就觸媒厚度而言，在無緩衝層與鋁基緩衝層上之觸媒隨其厚度的增加，觸媒粒徑也相對增大且尺寸的增加量約為原先的二倍，粒子分佈密度明顯降低，反觀在ZnS-SiO₂ 上觸媒粒子的尺寸並沒有隨觸媒厚度的增加而有明顯增大，因此粒子分佈密度是上升的。

4.2.2 Fe 觸媒前處理後之形貌

表 4-4 之試片編號FA1、FB1、FC1、FD1 和EE1 分別代表無緩衝層、Si₃N₄、TiN、Al₂O₃、以及AlN搭配Fe觸媒 5nm厚的試片；FA4、FC4、FD4 為觸媒厚度 10nm在無緩衝層、Al₂O₃與AlN之試片，其前處理後之形貌如圖 4-4 和圖 4-5 所示。以觸媒厚度為 5 nm言，在Si₃N₄及 TiN上觸媒分別以連續島狀及膜的形貌呈現；no buffer layer(Si)、Al₂O₃與AlN則形成分散的顆粒，其平均粒徑分別為 30nm、23nm與 15nm，相對的粒子分佈密度為 605、1985 和 1855 G particles/in²，當觸媒厚度增加為 10nm時，觸媒平均粒徑大小與分佈密度變化為 108nm、28nm和 25nm以及 11、774 和 738 G particles/in²。由上述結果可知緩衝層材料種類對觸媒前處理後形貌的影響很大，Fe觸媒可能與Si₃N₄及 TiN的潤濕性較好，因此沒有形成顆粒狀，反觀在鋁基緩衝層上，或許緩衝層表面提供了適當的成核點以及在觸媒與緩衝層材之間的作用力之影響下，使得Fe觸媒形成較小尺寸與高密度且分佈均勻的粒子。至於觸媒厚度對其粒子形貌之影響，粒徑是隨著厚度的增而增

大，尤其在Si上，觸媒粒子尺寸明顯增加為先前大小的 3.6 倍之多，相對粒子分佈的密度是明顯下降，而 Al_2O_3 與 AlN 上觸媒尺寸增加量小，所以粒子分佈密度下降程度沒有比在Si上來的多。

4.2.3 比較 Co 與 Fe 觸媒前處理後形貌之差異

綜合上述結果，得到在Si上Co、Fe之粒徑大小以及隨觸媒厚度增加的趨勢是相似的，表示Co和 Fe與Si基材的潤濕性應是相近的，Fe可能因熔點較Co高故粒子不易流動而聚集，因此呈現較不均一的粒徑分佈。但在鋁基緩衝層上兩觸媒表現的形貌結果有明顯之差異，以 Al_2O_3 為例，Co會形成更大尺寸的顆粒(~62nm)分散在 Al_2O_3 表面；Fe則形成更小顆粒(~23nm)，呈現高密度且尺寸均一的分佈。即Co觸媒在鋁基材料上更容易聚集成更大的粒子，Fe則相反。觸媒顆粒的形成與觸媒本身的材料特性與厚度、處理溫度、電漿環境及觸媒與基材之間的作用力等有關。由於溫度與電漿的條件在本實驗是相同的，所以影響Co與Fe在 Al_2O_3 或 AlN 上經氫電漿前處理後之觸媒形貌，可能與觸媒的熔點及觸媒與鋁基緩衝層材之間的作用力有關。

4.3 Co 觸媒於緩衝層材料上成長碳奈米結構之形貌

4.3.1 緩衝層材料種類與成長壓力對形貌之影響

選用 ZnS-SiO_2 、 Al_2O_3 、 AlN 以及 AlON 作為緩衝層材料，分別沉積 10 nm 厚度於矽基材上，並搭配兩種Co觸媒厚度(5nm與 10nm)作為實驗的試片，另外直接在矽基材上沉積兩種觸媒厚度作為參考試片，再以不同成長壓力(8

Torr和 32 Torr)沉積碳奈米結構，詳細實驗參數如表 3-2 所示。各試片沉積後之碳結構形貌與特性如圖 4-6~4-9 及表 4-2 所示。由實驗結果顯示，只有 ZnS-SiO₂、Al₂O₃以及AlON作為緩衝層的試片有碳管的生成，其形貌與成長壓力有關。

以ZnS-SiO₂而言，只在 8 Torr成長壓力下，兩種觸媒厚度可成長直徑約 30-40nm的長條蟲狀的碳奈米結構，如圖 4-6(b)及圖 4-7(b)所示[試片編號 B1,B2]。至於在 32 Torr則皆為碳包覆觸媒粒子的形貌，可能因高Torr數有較多碳量，所以有較多非晶質碳的沉積而不利碳管的成長。

以Al₂O₃與AlON而言，在 8 Torr只有Co觸媒厚度為 10nm的試片[試片編號C2,E2]，有細小的管狀結構從觸媒顆粒表面生成，分別由圖 4-7 之(c)及(e)中箭頭所示。而在 32 Torr下，兩種觸媒厚度皆有碳管的生成，尤其以觸媒厚度 5nm的試片[試片編號C3,E3]，有許多細的碳管從觸媒表面生成並與鄰近觸媒相連形成網狀碳管結構[圖 4-8(c)、(e)]，以及還有直徑約 30nm的管狀物(經由HRTEM分析後為觸媒分裂生成的碳管)。我們先以拉曼光譜作檢測，在 100-300cm⁻¹出現單壁碳管的特徵訊號所以研判網狀結構的碳管可能為單壁碳管，其詳細結構分析將在 4.5.1 節討論。Lacerda et al.^{Lacerda-04-1156}

曾在 1000°C的溫度下成長網狀結構的單壁碳奈米管，而本實驗則在~640°C就能成長出類似的形貌，從SEM圖中可以發現觸媒與觸媒之間以碳管作為連結，這樣結構的發現很有趣，將來有機會可以應用在半導體中作為

interconnect之用途。另外觸媒厚度 10nm的試片[試片編號C4,E4]，所生成的結構與在 8 Torr時的結構相似[C2,E2]，觸媒是被石墨層所包覆，偶爾在石墨層表面出現細小的管狀結構，不同之處為包覆觸媒的碳層變厚了以及粒子有團聚的現象，如圖 4-9(c)、(e)。從上述結果可知，較厚的Co觸媒不利於碳管的形成。

4.3.2 觸媒厚度、AION 緩衝層的厚度以及不同成長條件對網狀碳管形成之影響

由上述 4.3.1 的結果知道，AION及Al₂O₃在 32Torr的成長壓力下，有碳管與鄰近觸媒相連的網狀架構形成，由於兩者生成碳管的形貌及拉曼分析結果相似，因此本節將針對AION緩衝層來討論觸媒與緩衝層的厚度以及不同成長條件對於網狀碳管結構生成的影響。

首先我們先討論觸媒與緩衝層厚度的影響，延續上節的成長參數(32Torr)，變更 AION 的厚度(5nm、20nm)及搭配不同 Co 觸媒厚度(5nm、10nm)，其碳結構形貌與特性如圖 4-10、圖 4-11 和表 4-3 所示。就觸媒厚度言，5nm 比 10nm 更易成長碳管且管數密度較高，其中 Co 為 5 nm 的試片[試片編號 E5、E7]皆可生成網狀碳管，形貌與 E3 相似，而觸媒厚度 10 nm 之試片[試片編號 E6、E8]只有 E8 有碳管生成，形貌如 E4。就 AION 緩衝層厚度而言，以碳管生成密度之排序為 10 nm > 20 nm > 5 nm。綜合以上的結果可形成較多網狀碳管之最佳試片條件為 Co 觸媒(5nm)與 AION 為 10nm。

鋁基緩衝層厚度對於碳管生成的影響，認為較低粗糙度的緩衝層（如 AlN, 0.3-0.4 nm），不足以讓觸媒粒子表面形成小突起，因此無碳管的生成。至於有較高的粗糙度之緩衝層厚度（如 AlON 在 5 nm 厚時其粗糙度為 1.9nm），雖然有單壁碳管的生成，但是生成的量有並不多，認為太過粗糙的表面使觸媒表面突起尺寸大反而不適合單壁碳管的生成。因此適當的緩衝層厚度其表面粗糙度能讓觸媒表面能有合適的成核點，進而增進碳管的生成。另外 Co 觸媒在 5nm 時可以生成較多碳管的原因，可能因為 Co(10nm) 所形的觸媒粒子遠大於 Co(5nm)，所以成長碳管的機會減少了。

第二部分為討論成長條件對網狀碳管生成的影響，以上述之最佳緩衝層與觸媒厚度作為試片的條件即 AlON(10nm)/Co(5nm)，變更成長壓力 (23torr 及 16Torr)。圖 4-12(b)及 4-12(a)分別為在 23 及 16 Torr 所成長的 SEM 圖[試片編號 E9、E10]，可以很清楚看到 23 Torr 的結果為生成碳管管數比在 32 Torr 還多，形貌為單一觸媒粒子有多個不同方向的碳管生成而且與觸媒粒子之間形成架橋(更大倍率觀察如圖 4-13)，另外也發現觸媒分裂生成較粗管徑碳管的量明顯減少許多，這是因為在 32 Torr 的成長壓力下，伴隨著是溫度的升高以及更多碳源解離，因此高溫讓觸媒粒子表面不穩定而容易造成觸媒分裂生成多壁碳管，而且觸媒表面之小突起也容易因非晶質碳的沉積而降低單壁碳管的生成，然而在適當的壓力如 23 Torr，提供合適的溫度與碳源使觸媒表面之小突起可以大量生成碳管，至於 16 Torr 的成長壓

力，因為碳源解離量不足且溫度也較低，碳管成核的位置相對較少，因此沒有碳管的生成。由上述實驗的結果得到 23 Torr 是成長網狀碳管結構的最佳工作壓力。

另外我們觀察 AlN(10nm)/Co(5nm 或 10nm) 在 8 Torr 以及 32 Torr 試片的 SEM 圖 [試片編號 D1~D4]，發現其形貌與 Al₂O₃ 或 AlON 的形貌相似，即容易形成碳包覆結構，但是卻沒有碳管的生成，從 AlN(10nm)/Co(10nm) 在 32 Torr 生長條件之試片 [D4] 的拉曼光譜分析結果，得到 RBM 區 190cm⁻¹ 處有微弱的單壁碳管的特徵訊號，所以我們進一步確認其條件參數，將 AlN 厚度增加至 15nm 搭配 Co 厚度 10 nm，以 32 Torr 條件成長 [試片編號 D5]，得到與 AlON(10nm)/Co(10nm) [E4] 或 Al₂O₃(10nm)/Co(10nm) [C4] 相似的結構，如圖 4-14 所示，有些許細小的碳管出現而且 RBM 訊號也增加了。所以 AlN 其實是可以增進碳管的生成只是其成長參數條件比 AlON 及 Al₂O₃ 更窄，至於其增進單壁碳管生成的能力還需要再進一步確認。

4.3.3 結果整理

由前述的結果得到鋁基緩衝層材料可以增進小管徑碳管的生成，最佳的生長試片條件為 AlON(10nm)/Co(5nm)，成長壓力為 23Torr。

我們觀察 4.3.1~4.3.2 的實驗結果，有以下發現，(一) 鋁基緩衝層材料較易形成厚且均一的碳包覆結構(經由 HRTEM 分析為石墨層包覆觸媒)，表示觸媒在鋁基材料上的溶碳量較在 Si 上的高，所以有較多石墨層析出[圖

4-7(a)相對於(c)、(d)及(e)]。(二)能形成較多網狀碳管的觸媒都較圓[圖4-6(c)、(e)相對於圖4-8(c)、(e)]，而且被石墨層包覆的層數較少[圖4-12(a)與圖4-12(b)]。(三)隨著 Torr 數的增加也發現觸媒越圓(Co 為 5nm 時)[圖4-6(e)、4-12(a)與 4-12(b)分別為 8、16、23 Torr 的形貌]。詳細碳管的結構與生成機制將在 4.5 及 4.6 節作分析與探討。

4.4 Fe 觸媒於緩衝層材料上成長碳奈米結構之形貌

4.4.1 緩衝層材料種類對形貌之影響

本實驗所選用的緩衝層材料為 Si_3N_4 、TiN、 Al_2O_3 及AlN等，在相同的緩衝層厚度(10nm)、Fe觸媒厚度(5nm)及成長條件下(CH_4/H_2 為 5/50 sccm/sccm, 16Torr)，來比較緩衝層種類對成長碳奈米結構的影響，詳細實驗參數如表 3-3 所示(試片編號FA1、FB1、FC1、FE1 和FD1，其中FA1 為無緩衝層之對照組試片)。結果顯示觸媒在這些緩衝層材料上之碳結構形貌有很大的不同，諸如： Al_2O_3 和AlN上觸媒輔助成長平均管徑約 12nm的準直性碳管，且成長速率以 Al_2O_3 最快(13.16 $\mu\text{m}/\text{min}$)，其次是AlN (5.10 $\mu\text{m}/\text{min}$)，其形貌分別如圖 4-17(a)及 4-18(a)所示[試片編號FD1、FE1]。至於沒有緩衝層的對照組[試片編號FA1]，只有少數觸媒生成平均管徑約 11 nm的碳管並呈現捲曲形狀，如圖 4-16(a)。另外 Si_3N_4 的試片[試片編號FB1]是形成連續島狀的觸媒被碳包覆之結構[圖 4-15(a)]，而TiN的試片[試片編號FC1]則生成管徑約 15~32nm的多壁碳管連著碳包覆結構之觸媒，如圖

4-15(b)。對於緩衝層材料上碳結構形貌有如此不同的表現，認為與觸媒前處理後之形貌有關，在AlN和Al₂O₃上的Fe觸媒經氫電漿處理後呈現粒徑小(15和23 nm)且均勻分佈的形貌，在Si上則為粒徑分佈不均與平均粒徑約30nm的形貌，所以在AlN和Al₂O₃上碳管的成長速度較Si快，並因碳管之間的推擠效應而成準直性排列。反觀Si₃N₄與TiN，前者Fe觸媒形成連續島狀而後者為膜狀，因此成長後的形貌與其他三種不同。綜合上述之結果，鋁基緩衝材是有助於鐵觸媒形成均勻分佈的顆粒進而可增進碳管的成長速率。

4.4.2 CH₄/H₂流量比對於碳管成長速率以及碳管管徑之影響

(1) 碳管成長速率



由於鐵在氧化鋁及氮化鋁上成長碳奈米管的速率很快，碳管品質經拉曼光譜分析後其石墨化品質並不佳，因此我們試著降低碳量，以降低成長速率來提高碳管品質，經實驗結果發現降低成長速率是有助於提升碳管品質的，詳細實驗細節如下：實驗條件組為無緩衝層(Si)、Al₂O₃以及AlN，搭配Fe不同觸媒厚度(5和10 nm)，改變反應氣體之CH₄/H₂流量比(5/50、1.5/50及1.5/100)來比較碳管之成長速率。結果如圖4-16、圖4-17及圖4-18和表4-4所示。無緩衝層的參考試片，其形貌隨著碳量的改變沒有明顯變化，反觀在Al₂O₃或AlN上其碳管成長速率對於碳量的敏感度相當高，隨著CH₄/H₂流量比逐漸降低時，碳管高度亦隨之下降，下降速率又以Al₂O₃為最快。其

中也可發現當成長速率降低時，碳管的準直性也相對下降，之所以可以生成準直性的碳管，是因為高成長速率使得碳管之間產生推擠效應所造成的結果，另外觀察在 CH_4/H_2 為 50/5(sccm / sccm)的成長試片[試片編號FE1]，其碳管頂部是呈現隨意彎曲的方向，而碳管底部為準直性並垂直於基材的方向，如圖 4-19 所示，因此可以說明有推擠效應的現象。

(2) 碳管管徑

由試片編號FD3[Al_2O_3 , Fe(5nm), CH_4/H_2 比為 1.5/100]的SEM俯視圖可發現有細小碳管的形貌出現(圖 4-20)，經拉曼光譜檢測有單壁碳管的生成，因此進一步降低 CH_4/H_2 為 1.5/200 (sccm/sccm)，固定Fe觸媒厚度為 5nm，變化AlN及 Al_2O_3 緩衝層厚度(5nm、10nm、15nm)，其實驗條件與結果如表 3-3 及表 4-5 所示。從SEM觀察得到AlN緩衝層在此碳量條件下有很多小管徑的碳管生成，小管徑碳管的生成量與AlN緩衝層厚度沒有很大關係，只是在AlN為 15nm時有較多一點的趨勢，如圖 4-21(a)、(c)、(e)。相較於AlN的結果， Al_2O_3 緩衝層上的小管徑生成量很少甚至難以觀測，如圖 4-21(b)、(d)、(f)所示。推論是因為Fe(5nm)在AlN上經前處理後之粒徑(~15nm)較在 Al_2O_3 上(~23nm)小，所以相對小管徑碳管的生成量會比較多。

4.4.3 結果整理

由 4.2.2、4.4.1 及 4.4.2 節的結果可知，鋁基緩衝層可促使Fe觸媒在前處理階段形成更小的觸媒顆粒進而可增進碳管的成長速率，而且可藉由

CH₄/H₂流量比的調整來控制碳管成長速率及小管徑碳管的生成量。

氧化鋁緩衝層可生成較多小管徑碳管的條件為Al₂O₃(10nm)/Fe(5nm)，CH₄/H₂ 為 100/1.5(sccm / sccm)。氮化鋁緩衝層在CH₄/H₂ 為 200/1.5(sccm /sccm)的條件下，3種緩衝層厚度(5、10及15nm)都有小管徑的碳管生成，整體而言都比氧化鋁在最佳條件(試片編號FD3)所生成的量還多，實際生成碳管的結構與品質將在下一節作分析。

至於鋁基緩衝層厚度對於Fe生長碳管的影響，它與Co觸媒是不同的，因為Co觸媒粒徑大所以需要藉由緩衝層的粗糙度來增進觸媒表面的成核點來增進碳管的生成，而Fe觸媒在前處理階段是形成更小的觸媒顆粒，且Fe在不同鋁基緩衝層厚度上，其觸媒粒徑沒有明顯變化(見表4-5)，所以緩衝層厚度對於單壁碳管生成的影響是不明顯，反而緩衝層材質是影響單壁碳管生成的主要因素，因為緩衝層材質影響了觸媒粒徑大小，觸媒粒徑大小決定了碳管的直徑。

4.5 觸媒於緩衝層材料上成長碳奈米結構之 Raman 及 HRTEM 分析結果

4.5.1 以 Co 為觸媒之 Raman 和 HRTEM 分析結果

(1)Raman 分析結果

在4.3.1節中得知在8 Torr成長壓力下，只有四個試片有碳管的生成，分別是B1、B2、C2及E2，其拉曼分析結果如圖4-22所示。B1和B2是兩種觸媒厚度在ZnS-SiO₂沉積碳結構的試片，其I_G/I_D比值大約為0.4，表示直

徑約 30-40nm長條蟲狀的碳結構之石墨化不佳，有較多缺陷存在。另外觸媒厚度 10nm在 Al_2O_3 及AION的試片(C2、E2) 其 I_G/I_D 比值分別為 4.2 與 2.2，圖中RBM區出現與單壁碳管管徑相依的特徵譜線，所以認為在SEM上觀察到的由大顆觸媒表面析出的細小碳管是有單壁碳管的存在，經由換算後其直徑大約在 0.9~1.3nm左右，以SEM的解析度應該看不到此直徑大小的碳管，因此單壁碳管可能以成束的方式呈現。

在 32 Torr成長壓力下，只有用 Al_2O_3 及AION作為緩衝層的試片有碳管析出(C3、C4、E3 及E4)，其拉曼分析如圖 4-23 所示。在觸媒厚度為 5nm的試片(C3，E3)出現很強的單壁碳管特徵訊號，表示試片單壁碳管的量比先前 8 Torr試片的量多而且碳管品質更好(C3、E3 試片其 I_G/I_D 比值分別為 8.5 與 15.7)，由RBM之拉曼位移換算後的直徑分佈大約也在 0.9-1.3 nm範圍。所以認為試片中那些架在觸媒之間的網狀碳管可能是單壁碳管管束所構成的。至於觸媒厚度 10nm的試片(C4、E4)在RBM區有微弱的訊號但其碳管品質並不佳(I_G/I_D 比值分別為 0.9 與 1.0)，可能有符合小管徑碳管的出現。

在探討觸媒與AION緩衝層的厚度對網狀碳管形成之影響實驗中，得知網狀碳管的生成量最多是在觸媒厚度為 5nm及AION為 10nm時，其碳管品質如上述提及 (E3)，其次是 AION(20nm)/Co(5nm)[E7]，再來為 AION(5nm)/Co(5nm)[E5]，拉曼光譜分析也得到此趨勢如圖 4-23 中E3 及圖 4-24 中E7 與E5 所示。這是因為Raman光譜的強度在特定相同的條件下與有

拉曼活性物種的量有關^[孫逸民-P. 275-283]，因此拉曼光作譜可以作半定量分析。本實驗是在儀器狀態相同下量測試片的拉曼光譜，所以可以得到RBM與G-band的強度是隨單壁碳管的生成量增加而增加的。另外E7 與E5 試片的 I_G/I_D 比值分別為 3.3 與 6.5，因此碳管石墨化品質還是以E3 為佳。至於試片AlON(20 nm)/Co(10nm)[E8]的 I_G/I_D 比值約 0.9，與AlON(10nm)/Co(10nm) [E4]相似。

在成長壓力對網狀碳管生成的影響實驗中，得到最多的網絡碳管的生成量是在成長壓力為 23 Torr，碳管品質分析結果如圖 4-24 中[E10]所示，確實單壁碳管的拉曼特徵譜線相當強而且其 I_G/I_D 比值為 27.4，比先前試片[E3]的品質更好。

於 4.3.2 節有提及以AlN作為緩衝層時在其他條件是可增進單壁碳管的生成，圖 4-25 說明在隨著調整緩衝層厚度及觸媒厚度後之碳管品質，可知在AlN厚度為 15nm及Co為 10nm時開始在RBM區有訊號，表示有單壁碳管的生成，其 I_G/I_D 比值為 2.1。由上述的結果得到以AlN作為緩衝層輔助生成單壁碳管的形貌與試片(C4)及(E4)相似，碳管的品質則與試片(E2)相似。

(2) HRTEM 分析結果

選擇在 32 Torr 成長壓力下可以生成較多網狀碳管結構的 E3 試片來作 HRTEM 分析，試片由 SEM 觀察有單一觸媒形成多束小管徑碳管並與鄰近觸媒連接形成網狀的結構以及直徑約 30nm 的管狀結構[如圖 4-8(e)]，經

Raman 分析結果顯示其單壁碳管的特徵譜線相當強，表示其有相當一定程度的量存在，希望藉由 HRTEM 來鑑定構成網狀碳管的結構為何以及其他構形。其結果如下：

在 SEM 所觀察到直徑約 30nm 的管狀結構，其實為大觸媒分裂成多個小觸媒所形成的多壁碳管結構，如圖 4-26 所示。至於與觸媒相連的網狀碳管則為單壁碳管管束所構成如圖 4-27 所示，圖中的單壁碳管徑約 1nm，管束直徑約 6nm。除了單壁碳管管束之外，我們更發現還有單根單壁碳管(直徑約 1.1nm)在兩觸媒之間如圖 4-28 所示，這可以說明在 SEM 觀測下其碳管密度少但 Raman 光譜之單壁碳管特徵訊號卻很強的試片，如 E5。

4.5.2 以 Fe 為觸媒之 Raman 和 HRTEM 分析結果

(1) Raman 分析結果

在探討緩衝層材料對 Fe 觸媒輔助之碳結構形貌的影響實驗中，結果顯示在 TiN、Al₂O₃、AlN 以及 Si 上有碳管生成，碳結構經由拉曼分析後，其石墨化品質並不佳，I_G/I_D 比在 0.7-0.8 左右，如表 4-4 中 FC1、FD1、FE1 及 FA1 所示。

至於 CH₄/H₂ 流量比對成長速率的影響實驗中，經由拉曼分析後確實可以利用降低成長速度來提升碳管品質，以無緩衝層 Si/Fe(5nm) 作為參考的試片 [FA1、FA2、FA3]，隨 CH₄/H₂ 比的變化 50/5 → 1.5/50 → 1.5/100，其 I_G/I_D 比變化為 0.9 → 0.9 → 1.0；Al₂O₃(10nm)/Fe(5nm) [FD1、FD2、FD3] 其 I_G/I_D 比的

變化為 0.7→1.1→10；而 AlN (10nm) /Fe(5nm)[FE1、FE2、FE3] 則為 0.7→1.7→10.5，由上可知碳管品質的提升率，以鋁基緩衝層較為顯著，尤其在CH₄/H₂流量比為 1.5/100 時，原因在於此時RBM區有單壁碳管的特徵訊號出現，表示因單壁碳管的存在而貢獻G-band的強度，一般而言多壁碳管的G-band強度遠低於單壁碳管，若碳管量如同試片FD1，如此高密度，其G-band強度還是一樣低，所以在此G-band訊號主要來自於單壁碳奈米管。當Fe厚度為 10nm時，在鋁基緩衝層上其碳管的品質提升率就沒有Fe(5nm)明顯，主要是因為SWNTs的生成量低，而且其中只有AlN緩衝層有出現微弱的RBM區訊號，I_G/I_D比為 2.9，這個結果與前處理後觸媒粒子大小之趨勢相同，即粒子小而SWNTs的生成量就多。詳細不同CH₄/H₂比之碳管拉曼光譜圖及成長速率對I_G/I_D比的關係圖請參閱圖 4-29~4-33。

當進一步降低CH₄/H₂流量比至 1.5/200(sccm/sccm)時，Fe(5nm)在不同AlN厚度(5nm、10nm、15nm)都有小管徑碳管出現，經由拉曼分析後有很強的單壁碳管特徵譜線如圖 4-34 所示，因此那些小管徑的碳管可能為束狀單壁碳管所構成，依特徵譜線之強度，AlN緩衝層厚度依序為 15nm > 10nm > 5nm，此排序接近在SEM所觀測的小管徑碳管的量之次序，另外也得到單壁碳管直徑範圍為 0.9~1.3nm，I_G/I_D比分別為 27.3、31.5、19.7，至於不同Al₂O₃緩衝層厚度(5nm、10nm、15nm)[FD7、FD8、FD9]，則只有偵測到微量的RBM訊號，I_G/I_D比分別為 3.2、1.6、2.3，如圖 4-35 所示。

綜合以上結果，AlN較Al₂O₃更能增進單壁碳管的生成，與在SEM下所觀察的結果相同，原因在於前處理後之粒徑大小，粒徑愈小愈有成長單壁碳管的優勢。另外Fe觸媒成長單壁碳管的條件傾向於在低CH₄/H₂流量比(<1.5/100 sccm/sccm)。對於微小觸媒粒子而言，低流量比表示碳量少，不易有非晶質碳的生成而阻礙單壁碳管的成長。反之，高流量比(>1.5/50 sccm/sccm)，則利於較大觸媒粒子形成多壁碳管。不同鋁基緩衝層可成長單壁碳管的條件如下所列：

(i) Al₂O₃(10nm)/Fe(5nm)可有較多單壁碳管生成的臨界條件在CH₄/H₂為 1.5/100 (sccm/sccm)。

(ii) AlN(10nm)/Fe(5nm)可成長單壁碳管的條件在CH₄/H₂流量比為 1.5/100 (sccm /sccm)以及AlN(5、10、15nm)/Fe(5nm)在CH₄/H₂流量比為 1.5/200 (sccm /sccm)，其中品質又以 AlN(10nm)/Fe(5nm)為佳。

(2) HRTEM 分析結果

選擇AlN(15nm)/Fe(5nm)在CH₄/H₂為 1.5/200(sccm /sccm)的成長條件之試片FE9 作為HRTEM分析試片，經由SEM及Raman分析顯示，此試片有較多單壁碳管量因所以比較利於分析，其結果如圖 4-36 所示。在圖 4-36(a)中可以看到有由單壁碳管直徑約 0.9nm所聚集而成的管束、直徑約 2.1nm單壁碳管、內徑約 3.5nm的雙壁碳管以及還有觸媒粒子在雙壁碳管的頂端。圖 4-36(b)則顯示由 4 層石墨層所構成之多壁碳管，直徑約 8.6nm。所以Fe在

AlN上所生成的碳管從單壁到多壁都有分佈，多壁碳管徑大約在 15nm以下。

4.6 觸媒於鋁基緩衝材料上成長單壁碳管之機制解析

為了推論Co與Fe觸媒在鋁基緩衝層材料上成長單壁碳管的機制，因此試著將可能的原因加以釐清，其中Govindaraj^{Govindaraj-99-2567}報導CoAl₂O₄、FeAl₂O₄是有助於成長單壁碳管的生成，故以XPS分析觸媒在鋁基緩衝層上經氫電漿前處理後之化學態，以鑑定是否有CoAl₂O₄、FeAl₂O₄相的存在。我們由文獻得知CoAl₂O₄之Al的束縛能(73.6 eV)會比Al₂O₃或AlN之Al的束縛能(74.4 eV)還低^[McGuire-73-2451, Nefedov-82-29, Patterson-76-1702]，比對我們的分析結果，沒有發現此現象，而且Al之束縛能與對照組(AlN及Al₂O₃的初鍍膜)相同，如圖4-37所示。因此排除觸媒在前處理過程中有與鋁基材形成CoAl₂O₄或FeAl₂O₄等相。至於其生長機制，如下所推論。

4.6.1 以 Co 為觸媒之機制解析

其機制示意圖如 4-38 所示，鋁基緩衝層上的 Co 觸媒在氫電漿處理的過程中(~500°C)，因為電漿的溫度以及氣體離子的碰撞後使得觸媒薄膜形成顆粒狀之形貌，由於緩衝層表面的粗糙度使得觸媒表面也存在著相似的粗糙度(圖 4-38 ,b)，接著進入通碳源的沉積過程，溫度將被繼續加熱約~620°C，觸媒將繼續聚集而呈現更立體的形貌，由於試片是倒置的方式，所以矽基材與緩衝層是接近電漿的一方，因此靠近緩衝層之觸媒表面的溫度較高，而觸媒兩側未與緩衝層接觸所以相對是屬於低溫區，碳源沿著緩衝層

材料表面流動，在觸媒表面高溫區進行吸附脫氫而擴散溶進觸媒內(圖 4-38 ,c)，當觸媒粒子溶碳量達過飽和時，碳原子將在觸媒低溫區析出，由於緩衝層造成觸媒表面有許多奈米級的成核點，因此促使單壁碳管的生成。觸媒持續不斷的溶碳所以碳管能得以繼續成長，直到觸媒失去活性或碳管接觸到其他表面而停止生長，觸媒表面生成的單壁碳管容易因為凡得瓦爾力而吸附在一起形成束狀(圖 4-38 ,d)。在時間足夠長的成長時間下，觸媒內部過飽和的碳原子也會由內部向外析出形成石墨層，進而將觸媒與單壁碳管分開(圖 4-38 ,e)，所以在 SEM 圖中會看見碳管接在碳包覆觸媒的表面上。由 HRTEM 圖也可說明單壁碳管與石墨層之界面如圖 4-39(a)、(b)、(c)所示，圖 4-39(a)為單壁碳管管束一端與觸媒表面連結的低倍率形貌，圖 4-39(b)為(a)圖中 1 位置之放大圖，可以知道為直徑約 2.6nm 的單壁碳管所組成的管束。圖 4-39(c)為單壁碳管管束與石墨層連接的位置即圖 4-39(a)所標示 2 的位置，可看出在部分單壁碳管管束斷裂位置，其石墨層有受損的跡象，如箭頭所標示，表示石墨層受損的位置應是石墨層與單壁碳管管束連結的位置。經由以上之說明，鈷觸媒在鋁基緩衝層上成長單壁碳管的機制歸為一般所知的根莖成長機制。

4.6.2 以 Fe 為觸媒之機制解析

Fe觸媒在鋁基緩衝層上經氫電漿前處理後，從它可以生成小粒徑顆粒 (~15nm)且分佈均勻(1985 G particles/in²)的形貌可知，觸媒粒子大小是決定

單壁碳管生成的原因之一，再者Lacerda^{Lacerda-04-1156}觀察鐵為 1nm厚時在適當條件下可以分散在氧化鋁上而不聚集成較大粒子，進而可生成單壁碳管。雖然未在HRTEM直接觀測到單壁碳管的頂部有無觸媒粒子，不過有看到雙壁碳管頂部的觸媒粒子[圖 4-38(a)]的間接證據，所以推估Fe在鋁基緩衝層上成長單壁碳管的機制為Baker機制，是由小觸媒粒子所成長的，而觸媒粒徑大小決定了管徑大小。簡單的示意圖如圖 4-40 所示。

4.7 以 Fe 為觸媒之碳管場發射性質

由上述之實驗結果可知，以Fe為觸媒在鋁基緩衝層上可以成長準直性之多壁碳管，因此藉由I-V量測來了解碳管之場發射的特性。選用在CH₄/H₂ 為 50/5(sccm / sccm)的成長試片如試片編號為FE1、FE4、FD4 及FA1，前二項是以AlN為緩衝層，觸媒厚度 5 和 10 nm，FD4 是Al₂O₃/Fe(5nm)，而FA1 則為無緩衝層之矽基材鍍有 5nm Fe的參考試片，其結果如圖 4-41 所示，FA1、FE1 和FD4 具有相似的曲線以及起始電壓約 3-4 V/ μ m，而FE4 的起始電壓則較高為 4-5V/ μ m。一般認為若以絕緣材質作為緩衝層，應會對碳管場發射特性有所影響，不過由量測結果顯示，其影響不大。值得注意的是FE1、FD4 和FE4 都是準直性碳管的形貌，高度分別為 30.57、23.42 和 3.42 μ m，因此FE1 和FD4 場發射特性優於FE4 是可以理解的。但是FA1 試片其碳管量稀疏並捲曲形貌，大部分是顆粒子狀之結構，仍有與FE1 及FD4 相同的場發特性，進一步去確認以Co為觸媒之試片且形貌為

顆粒狀如E10，結果為幾乎無場發射之性質，所以認為可能這些稀疏捲曲狀的碳管提供有效的場發射面積。

