

## 第一章 前言

從鉛筆筆心到鑽石，從碳纖維到碳奈米管(CNTs)，“碳”家族每一次新的成員一出現就使全世界的相關科技的研發沸沸騰騰，其中鑽石是目前所知最硬之材料。而由碳衍生出串聯的材料研究並計算出比 C-C 鍵結更短的 C-N 鍵結材，造成理論預測之  $C_3N_4$ ，預估將具有比鑽石更高的硬度及切削能力，持續受世人注意並研發中<sup>[郭-2004-p.4-2]</sup>。而日本 NEC 研究員飯島澄南在 1991 年發現自然界目前最細的碳奈米管，自此奈米技術蓬勃發展。

碳奈米管之發現是引發奈米研究熱潮之開端，也是目前最被重視的奈米材料之一。一奈米的長度是一公尺的十億分之一，而碳奈米管其分子結構是由二維石墨片構成三維分子圓管。依合成環境不同成長出直徑範圍在埃( $\text{\AA}$ )到一百奈米之間，由一層或多層石墨層所構成。而長度範圍則數百奈米到數百微米。其具有熱傳導性、導電性、強度佳及化學性穩定而且又柔軟等特質。

具高深寬比之碳奈米管被認為可用來當作場發射顯示器、陰極射線管、室外顯示器或交通號誌的場電子發射源，但如何控制製程以獲得能符合上述需求的碳奈米管是相當值得研究之主題。其中控制成長密度減低碳奈米管之間遮蔽效應的產生是一重要前提。本研究工作主要探討不同氣氛對碳奈米管成長之影響，實驗之進行是利用電子迴旋共振化學氣相沉積法

(Electron Cyclotron Resonance Chemical Vapor Deposition)。主要在具有鈷和鎳觸媒鍍層之底材成長碳奈米管。以掃描式電子顯微鏡觀察碳奈米管之成長外觀、拉曼光譜量測  $I_D/I_G$  比並利用場發射測量其場發射能力。

以不同載入碳源與氣體反應，將成長出不同形貌之碳奈米管。利用載入氣體之性質可控制成長密度，並設法使碳奈米管選擇性沉積。而一般利用金屬催化劑將碳氫化合物去氫化後，重新將碳進行排列組合，所生成之碳奈米管雖然純度高，但具有較多缺陷之特徵，缺陷過多造成當場發射源時有起始電壓過高以及低電流密度。這種現象以目前實驗設備除了提高成長溫度減少缺陷外，利用載入氣體去改變碳奈米管使成較完整石墨結構之改進空間似乎不大。基於此問題本論文將初成長之碳奈米管進行後處理。

碳奈米管後處理之研發本研究主要為電漿後處理及無電鍍鎳後處理。電漿後處理以氫電漿及氧電漿進行比較及觀察，無電鍍鎳後處理則主要利用以鎳觸媒初成長之碳奈米管進行反應觀察。以改善場發射能力為主，經場發射量測及 SEM 形貌觀察，探討經過後處理後，提高或降低場發射能力之原因。

## 第二章 文獻回顧

### ● 2.1 各種碳奈米管結構及其成長方法

碳奈米管(CNTs)之結構是由石墨層所組成，藉由成長層數多寡決定該碳管為單壁碳奈米管(SWNTs)或多壁碳奈米管(MWNTs)，單壁碳奈米管由於具更高深寬比以及更佳物性吸引更多研究學者注意。其他還有包括竹節狀 CNTs、T 形、Y 形和 H 形接合 CNTs、似鳥嘴帽 CNTs 及捲曲狀 CNTs 等各種不同結構<sup>[郭-2004-p.4-21]</sup>。CNTs 結構隨著石墨層捲曲方向不同造成 CNTs 呈現不同之金屬性或半導體性，由於控制不易為所有學術研究所難以克服。

合成 CNTs 的主要方式包括電弧放電法、熱分解、火焰法、電漿輔助或熱裂解式化學氣相沉積法等，其中利用 CVD 合成 CNTs 因其可產生較高純度、高產量、成長可控制以及可垂直排列成長出 CNTs，因此相關文獻最多。

針對這四種合成方法文獻中之合成條件舉例做一簡介：

1. 電弧放電法(Arc discharge)為陰陽極皆為石墨棒，距離非常接近約 1 mm，在純氬氣的環境下反應，壓力維持約 500 Torr，電壓 20 V，電流約 100 A 條件下，當兩石墨電極非常靠近，電弧電漿便產生而使得陽極石墨棒被解離蒸發，所得之碳質產物會沉積在陰極上，其沉積速率為  $46 \mu\text{m/s}$ <sup>[Wang-1997-3308]</sup>。
2. 熱分解法(Pyrolysis methode)生產 CNTs，以鈷鉬膠體溶液當觸媒與甲苯在約 1200°C 的爐管內進行氣相熱分解，少量的硫茂添加可得到單管壁

或多管壁碳奈米管，其中單管壁碳奈米管直徑可小到 1.1-1.9 nm<sup>[Hiroki-2002-306]</sup>、另外將苯加溫汽化後直接與~3 μm 顆粒尺寸的鎳在高溫(約 1000°C)生成 CNTs<sup>[Benito-1998-681]</sup>。也可以使用金屬雙環戊二烯化合物(如 (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Fe, (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Co, (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Ni))混合苯(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)成長出 CNTs，金屬雙環戊二烯化合物同時擔任觸媒以及碳氫化合物之碳源<sup>[Sen-1997-276]</sup>。

3. 火焰法(Flame methode) 是利用火焰來製造，較為常用的是利用鈍氣氣體將已經氣化之苯類氣體輸送至噴嘴與金屬觸媒混合後，射入含氧氣之不銹鋼槽內，並開始燃燒，而形成單管壁碳奈米管。2001 年起也有文獻提出可利用此法來生產多管壁碳奈米管，以甲烷-空氣擴散火焰(Methane-air diffusion flame)利用鎳-鉻線收集沉積物，此沉積物為純度頗高的多管壁碳奈米管，直徑分布在 20~60 nm，值得一提的是氧的存在促使觸媒顆粒形成並具在製程中熱分解甲烷之效應，因此在此製程氧濃度的控制是在形成 CNTs 與避免形成煤灰之一重要考量<sup>[Yuan-2001-237]</sup>，此作者之後也利用乙烯火燄生產 CNTs，其產量達 3 mg/min，並在火焰中添加氮氣發現原本糾纏混亂的 CNTs 合成外觀，因為氮氣的添加造成較低反應溫度並獲得較直的外觀，以此法生成之 CNTs 長度為 10 μm<sup>[Yuan-2001-23]</sup>。
4. 一般化學汽相沉積法碳源氣體主要為甲烷或乙炔居多，一起通入之氣體種類包括氫氣、鈍性氣體、二氧化碳、氮氣或氨氣等。任一氣體之加

入對 CNTs 之成長扮演不同角色，並影響 CNTs 成長品質及外觀

[Young-2000-1864, Hoshi-2001-254, Nolan-1998-4165, Jung-2001-1235, Cui-2000-6072]。載入氣體經由微波解離或加熱反應分解，透過觸媒反應成長出 CNTs。化學氣相沉積法以觸媒輔助成長 CNTs 由於觸媒位置不同有不同成長機制，又分做基底成長和端點成長模式，本實驗室利用不同觸媒處理 CVD 方式成長出之 CNTs 都曾觀察到此兩種不同成長機制。

## ● 2.2 原材料對 CVD 法合成碳基奈米結構材料之影響

CNTs 成長的行為與環境的氣體組成影響甚大，環境的化學反應重要地影響觸媒表面反應甚至決定碳管的成長，其中 CNTs 成長包含兩大步驟：第一步驟碳源氣體與金屬觸媒反應，並分解出固態碳和氫氣，第二步驟碳原子通過觸媒擴散到一出口形成 CNTs 或碳纖維。其中氫與碳氫在反應氣體的比例和反應溫度為重要之製程參數，因此在觸媒的擴散和碳氫化物在觸媒表面未鈍化時的分解必須被控制<sup>[Jung-2001-1235]</sup>。低溫時乙炔組成需降低避免過量的表面分解反應有利於非晶質碳的形成，而高溫時密度降低造成具有足夠空間使奈米管彎曲成任何方向形成非準直排列成長之 CNTs<sup>[Shyu-2001-223]</sup>。

乙炔與甲烷成長速率不同，由於乙炔成長速率較快，因此載入氣體的加入為成長出 CNTs 重要參數之一，否則只通乙炔氣氛成長的環境下容易形成碳膜<sup>[Han-2002-120]</sup>。如圖 3.1 所示。載入乙炔大於原料比例 30% 時容易有非晶質碳產生，而在 30% 以下則無非晶質碳被偵測到<sup>[Teo-2001-79]</sup>。

### 氧當載入氣體之影響：

CNTs 成長過程氣體來源為通入混合的甲烷氫氣，少量的氧(0~12%)將通入為了改善 CNTs 的純度並在高溫時(610°C)可顯著地得到較高的 CNTs 品質，並以 OES(Optical emission spectroscopy) 觀察 CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> 電漿，OH, CH, Ha 和 C<sub>2</sub> 其波長範圍 300~800 nm，分析氧含量達 12%時，CH, Ha 和 C<sub>2</sub> 強度逐漸減少以及 OH 基強度明顯的增加，這種情形將以富足的 OH 基造成蝕刻缺陷結構的效應增加，並且可抑制超飽和的碳分子在邊緣成長 [Lee-2002-569]。

### 氮氣當載入氣體之影響：

氮氣環境重大地改善 CNTs 的成長行為。所有加氮氣當反應氣體的論文都下同樣的結論。以氮氣和氫氣相同於氮氣比例進行反應(H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>+N<sub>2</sub>=0.75) 則只有碳層形成並無 CNTs 成長，顯然氮氣環境具較寬的溫度範圍和乙炔濃度去成長 CNTs。此論文在乙炔氮氣環境下以及乙炔氫氣環境下都有竹節狀的結構出現。

歐傑電子顯微鏡結果顯示具氮氣比例進行反應觸媒前處理發現有氮結合在 SiO<sub>2</sub> 的底材，和氮氣和氫氣(H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>+N<sub>2</sub>=0.75) 同比例處理則明顯減少很多，XRD 光譜則顯示觸媒在氮氣環境下形成 Ni<sub>3</sub>N 的相。氮氣較氫氣更容易分解，所以環境中 N 和 H 原子的濃度增加，此現象並改變觸媒表面的組成和結構，並且改變了鎳觸媒表面的組成(在觸媒表面發現氮化物)和結構，

而加強了 CNTs 成長，作者認為此機理值得進一步研究。其提出之觀點認為氮化物表面的形成加強沉積碳從觸媒表面析出並成長出竹節狀 CNTs，且觸媒的鈍化將被抑制。比起氮氣和氫氣在氮氣環境下，CNTs 的成長將被加強，因為熱分解的氮氣將在觸媒表面形成氮化物表面層可降低乙炔分解動能，可能之原因如下：

第一個可能性是氮抑制碳從鎳粒子邊緣表面或塊材擴散流量，最後的可能性是在氮氣環境下較高濃度的氮原子將抑制乙炔的分解，並阻止鎳粒子的鈍化，這兩種可能性將減低 CNTs 的成長速度，但不管如何阻止觸媒鈍化將是在熱分解式 CVD 時影響 CNTs 成長的重要因素。其機理尚未十分清楚但氮化物表面扮演一重要角色 [Jung-2001-1235]。

NH<sub>3</sub> 也被拿來當作稀釋氣體以及觸媒，C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 固定 60 sccm，NH<sub>3</sub> 提高至 300 sccm 時，成長 CNTs 速率增加直徑未增加但 CNTs 的密度減少。且若用 N<sub>2</sub> 取代 NH<sub>3</sub> 將長不出 CNTs，所以被認為氮氣在形成 CNTs 時扮演一主要角色。C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 當碳源時若沒有 NH<sub>3</sub> 的添加將沒有 CNTs 而被有 20 - 30 nm 直徑的洋蔥狀石墨結構的碳膜取代，氮氣電漿將提供大量的氮氣造成抑制碳源供應，並提供氮氣之蝕刻效應加強 CNTs 的形成 [Han-2002-120]。

在成長時氮氣加入有時將使 CNTs 形成竹節狀結構 [Chang-2002-4638]。氮氣容易在高微波功率下分解。分解之氮電漿可能造成觸媒之改變，其一氮氣改變觸媒結晶結構，因此觸媒溶碳析出碳的效率有所不同，其二較重之氮

分子解離後離子撞擊觸媒表面，其三蝕刻性較強的氮氣經電漿解離後使觸媒表面較乾淨維持觸媒活性，將有助於增強碳原子之體擴散速率，進而促進碳源熔碳析出量，也因此成長出之形貌較粗狀<sup>[Lin-2003-1851]</sup>。

#### 氫當載入氣體之影響(乙炔為前趨物)：

氫在 CNTs 成長將改變乙炔分解動能，當氫比例提高時分解乙炔形成  $2C+H_2$  的速度被抑制，在純氫環境下則具有 CNTs 較高的成長速度，乃因減低分解速度不至於是 CNTs 成長速度限制因素，乙炔較低分解速度避免過多的碳分解造成觸媒表面的鈍化，並增加 CNTs 的成長<sup>[Jung-2001-1235]</sup>。

### ● 2.3 成長碳奈米結構之觸媒效應

觸媒的加入可使碳原子以較低之活化能形成石墨結構。觸媒之影響，其特有能能力包括碳氫氣體的分解、過渡金屬結合碳原子形成介穩態碳化物、碳的擴散和石墨層的形成<sup>[Choi-2000-4898]</sup>。過渡金屬具有熔碳作用，造就觸媒與碳鍵結反應。其成長機制為 VLS 成長機制 (Vapor-Liquid-Solid)。反應過程包括觸媒熔融與碳形成合金，經過一段時間後飽和然後析出形成 CNTs，因此觸媒被碳管頂出底材其外觀將影響 CNTs 成長形貌，石墨層將沿著觸媒層析出成長。

針對觸媒種類而言，鐵、鈷、鎳過鍍金屬為各種製備法中有效率之觸媒成分。成長時成長速率、直徑、結晶性可利用觸媒種類的選擇而控制操縱之，以熱分解式 CVD 成長 CNTs 為例，不同

觸媒其成長速率  $Ni > Co > Fe$ ，平均成長直徑  $Fe > Co > Ni$ ，直徑分佈部分以 Fe 當觸媒具廣大直徑分布，用 TEM 觀察其結晶性  $Fe > Ni > Co$ ，值得一提的是成長速率與觸媒種類對碳之擴散係數無關，因為在  $950^{\circ}C$  時用 Bulk Fe、Co、Ni 量測出對碳之擴散係數分別為 Fe： $1.1 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ，Co： $8 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ，Ni： $1.6 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  而平均之成長速率則  $Ni > Co > Fe$  [Lee-2002-250]。

以鐵當觸媒分解甲烷，為尋找出最佳反應溫度提供最大碳產量反應溫度從  $650^{\circ}C$  到  $800^{\circ}C$  進行觀察，被氧化的鐵觸媒在升溫過程將經過不同的轉換，從  $Fe_2O_3$  在  $231^{\circ}C$  時反應成為  $Fe_3O_4$ ，在升溫至  $404^{\circ}C$  時轉換為  $FeO$ ，最後到  $676^{\circ}C$  形成  $\alpha\text{-Fe}$ ，所以在奈米級薄膜沉積之觸媒，鐵觸媒反應有可能經過相同轉換過程而形成  $\alpha\text{-Fe}$  相進行碳沉積及析出，反應過程發現在  $670^{\circ}C$  以下碳纖維產量仍低，需到達溫度範圍為  $680^{\circ}C$  到  $700^{\circ}C$  將是  $\alpha\text{-Fe}$  分解甲烷之最適溫度將有最多的碳量析出 [Ermakova-2001-183]。

## ● 2.4 ECR-CVD 法成長碳奈米結構之其他製程變數

起始觸媒需利用高溫退火可使觸媒因為表面張力形成奈米顆粒或島狀分佈，乃因 Si 和 Ni 的熱膨脹係數不匹配造成壓應力 [Chhowalla-2001-5308]。因此觸媒需經過電漿前處理，前處理之氣體電漿使用主要以較強還原性電漿氫電漿為主，文獻指出使用之前處理氣氛曾有試過氮氣，但卻面臨長不出 CNTs 之結果 [Jung-2001-1235, Han-2002-120]，而氨電漿尤其在使用乙炔當碳源時最常

被使用，看來具蝕刻性之特質在乙炔當前驅物時最被需要。

為了使沉積的鎳薄膜改變成小顆粒，試片必須在氫氣環境下 800°C 退火 15 分鐘，鎳粒子直徑由 15 到 90 nm 均勻的分布在基材，粒子的大小和數目密度與鎳薄膜的厚度有關，厚度增加粒子尺寸增加但數目則減少 [Jung-2001-1235]。

#### 氫電漿前處理：

氫電漿處理鈷觸媒使形成密度極大的和奈米尺寸的觸媒顆粒形成，且鈷觸媒尺寸及外形將隨著電漿處理時間而變化，本來為觸媒層轉換為觸媒顆粒將隨著處理時間增加尺寸減少，且處理時間越久尺寸越均勻，但密度較低因為微波長時間處理可能蝕刻掉鈷的表面，且觸媒顆粒大小與 CNTs 的直徑分布有關 [Lee-2002-569]。



在混合氫氣和氮氣的環境下，氫氣濃度增加將使 CNTs 的成長加強。在純氫的環境下將獲得使纏結並無秩序的 CNTs 成長。並在氮氣的氣體環境下將更加強 CNTs 的成長。

#### 氮氣當前處理氣體之影響：

Fe 沉積前需先以  $\text{NH}_3$  氣電漿 4 min 預處理，此動作之目的在轉換原本平坦薄膜形成不連續島狀並且在 100~200 nm 的範圍 [Cui-2000-6072]。但氮前處理及功率增加造成缺陷的量也增加，可能原因是氮前處理時間增加從氮分解出氮的量也隨之增加，導致於植入鎳表面的氮量也隨之增加，而 C-N 將

可具有強鍵結力，且植入的氮干擾碳原子在鎳表面的擴散，造成缺陷量的增加<sup>[Chio-2003-318]</sup>。

XRD 數據顯示  $\text{NH}_3$  比  $\text{N}_2$  更容易分解，容易熱分解的氮氣在鎳觸媒表面形成氮化物表面層，並且改變了鎳觸媒表面的組成和結構，而加強了 CNTs 成長，氮氣環境下氮化物在觸媒表面層的形成將影響 CNTs 成長行為。

文獻中提及若將氮氣當作前處理氣氛將無法生成 CNTs，是否代表氮氣無法將觸媒還原成奈米粒子提供 CNTs 之成核點<sup>[Han-2002-120]</sup>，因此對於氮分解之電漿是否具有蝕刻性似乎仍具有討論空間，而本實驗成長時載入氣體將使用氮氣電漿進行觀察。

- 2.5 初成長 CNTs 之後處理效應 (石墨化，抗氧化測試，表面處理)

### 石墨化

純化方式中石墨化是提高退火溫度至  $1000^\circ\text{C}$  左右，因 CNTs 之尺寸石墨化相對降低，將成長後之 CNTs 再加高溫進行熱處理。使原本  $\text{sp}^3$  鍵結強度過高的趨勢，藉由此熱處理有效地降低  $\text{sp}^3$  鍵結，並提高石墨結構的  $\text{sp}^2$  鍵結強度。結果退火溫度增加石墨化越佳 G-peak 增加，因此石墨化之溫度是重要的，在  $1000^\circ\text{C}$  時拉曼頻譜 G-peak 強度超過 D-peak<sup>[Jong-2002-1019]</sup>。

日本學者 Ando<sup>[Ando-2001-569]</sup> 則指出以 DC 電弧放電法方式成長之 CNTs 利用紅外線加熱系統將 CNTs 在  $500^\circ\text{C}$  加熱 30 分鐘後將可有效純化 CNTs，不

過由於電弧放電法生長出之 CNTs 原本就因成長溫度較高，因此 sp<sup>2</sup> 鍵結強度也高，至於是否可因後來之熱處理而降低甚或消除 sp<sup>3</sup> 之無序鍵結，該篇文章並未進行比較，因此仍需實驗進行驗證。

### 抗氧化測試

實驗室曾經利用惰性氣氛爐及大氣爐進行抗氧化測試，測試結果以鈷類溶液還原當觸媒所成長出之 CNTs 在大氣中加熱至 300°C，可有效燒掉非晶質的碳粒，使奈米管結構更加純化，而至 450°C 則會產生嚴重燒結變形，而使用醋酸鎳還原之觸媒成長 CNTs 則在 300°C 結果與鈷觸媒類似，但升溫至 450°C 則出現較不同之現象，奈米碳管本身並未因氧化而變形，因此推論鎳觸媒所形成之 CNTs 抗氧化性較鈷觸媒為佳，且認為碳管結構完整性較佳 [蔡明和-2001]。



### 表面處理-電漿後處理

以微波氧電漿後處理暴露的 CNTs 束頂端和外形，當未經氧電漿後處理的 CNT，電場測試為 5 V/μm，30 min 電漿後處理後變為 3.3 V/μm，而 120 min 和 360 min 則皆為 0.8 V/μm，如此低起始電場歸因於試片表面的高場加強因素可能因為 1. 大部分的 CNTs 在電漿後處理後有 sharp 或 open 的頂端 2. 尖銳的頂端之曲率半徑能少於 2 nm. 3. CNTs 在表面分散良好。(假使鄰近頂端距離太小，產生遮蔽導致發射效果降低)<sup>[Wang-1997-3308]</sup>。

### 表面後處理-無電鍍膜、電子束蒸鍍

最近顯示以 CNTs 為基礎，加入高分子複合材料的發展引起學術界廣大的興趣，但如何使 CNTs 在聚合物基材中均勻分散分布，以及改善 CNTs 和基材界面強鍵結與否以及其間的濕潤性和黏著性，在奈米複合材料的製程中具關鍵性的問題。其中若 CNTs 添加在金屬基底之複合材料前若無經過任何表面後處理，將難以達到高強度界面附著，乃因為 CNTs 之密度與金屬差異性極大，若 CNTs 未進行任何後處理，在反應過程若經過加熱製程，造成金屬熔融狀態時，低密度 CNTs 將因此而與基材分散，失去複合材之意義。而電鍍膜針對 CNTs 之後處理有其困難點，因此使用無電鍍膜之改質將使 CNTs 藉由改質進而與複合材反應，避免與基材分散之情形，達到複合材料之基本要求，其中利用無電鍍鎳使纖維表面金屬化之製程被拿來進行 CNTs 鍍膜後處理<sup>[Kong-2002-33]</sup>。



無電電鍍原理：無電電鍍（Electroless plating）或稱為化學鍍，是金屬沉積技術中的一種方式。電鍍前要在纖維表面上加一層極薄的重金屬催化層，使它能引發還原反應，使溶液中的銅(或鎳)離子在纖維表面發生還原反應生成金屬，沈積在纖維表面，這個程序稱為敏化或活化。敏化是將粗化後的基布放置於  $\text{SnCl}_2$  溶液中(10 g/l  $\text{SnCl}_2$ ，20~40 ml/l 鹽酸)處理 3~5 min，使纖維表面吸附  $\text{SnCl}_2$ ，然後，用清水洗去游離的  $\text{SnCl}_2$ ，再浸入氯化鈀( $\text{PdCl}_2$ )的酸性水溶液中(0.2~0.5 g/l  $\text{PdCl}_2$ ，2~5 ml/l 濃鹽酸)1~3 min，將發生下列反應：



在纖維表面形成有催化作用的鈀微粒層。在無須外加電壓的情形下，把溶液中的金屬離子藉由自動催化（Autocatalytic）的化學反應方式，將金屬沉積在固體表面之上。這種反應程序與電鍍（Electroplating）極為類似，不同的是反應發生時的電子傳遞不經由外部電路，而是藉由溶液中的物質在固體表面發生反應時，於表面上直接進行傳遞而有別於外加電路的電鍍。

而在 CNTs 表面化學鍍上一層鎳，其步驟如後：CNTs 在起始步驟時在活化的位置預處理 CNTs 可使鎳奈米顆粒沉積，接下來隨著反應時間的增加形成連續膜，最後一均勻的鎳層約 20~30 nm 被塗附上 CNTs。當 CNTs 表面不易附著上鎳時，可先以濃硝酸或氫氟酸進行表面純化後處理<sup>[Kong-2002-33]</sup>。

另一種金屬塗附在 CNTs 表面的方法是利用電子束蒸鍍(Electron-beam evaporation)其中 Ti、Ni 和 Pd 可在 CNTs 表面形成連續或半連續塗附。而 Au、Al 和 Fe 則只有形成島狀分開的粒子沉積在 CNTs。其中提到 Fe、Co 和 Ni 等金屬含有少數 d-軌域空位而在特定溫度下存在有限的碳溶解度。而在 3d 和 4d 有許多 d-空位如 Ti 和 Nb 可與碳形成強的化學鍵結並形成高穩定性的碳化物。其中 Ni 由於含有與碳 sp<sup>2</sup> 軌域再混和引起的曲率，導致鎳與 SWNTs 具強的交互作用<sup>[Zhang-2000-35]</sup>。

這樣的結論顯示不管是以無電鍍鎳或電子束蒸鍍，以鎳為主的後處理似乎具其先天的優勢。

## ● 2.6 碳奈米結構材料結構及性質分析方法

1. SEM：掃描式電子顯微鏡主要是用來觀察物體表面形態，利用電子槍產生入射電子束，與試片相互作用激發出二次電子與散射電子，偵測器收集訊號後處理放大得到試片表面的資料。主要利用二次電子成像，放大倍率比傳統光學顯微鏡高上數千倍數萬倍，景深則可高出數百倍，SEM可輕易觀察到 CNTs 形貌包括 CNTs 頂端觸媒包覆或毒化與否情形，管徑成長狀況傾斜試片後管長觀察等等，實是觀察 CNTs 最直接之利器。
2. TEM：穿透式電子顯微鏡之最佳分辨率可到 2~3 nm 之間，可輕易觀察到原子的世界，其缺點是試片製作不易，需為極薄的薄片以利電子束的穿透，方可顯示出原子排列的影像。以漿料合成出觸媒( $\text{LaCoO}_3$ )，在流體床觸媒反應器利用觸媒分解甲烷或乙炔，由 TEM 圖示由甲烷和乙炔長出之碳管直徑分別是 ca. 10~30 nm 及 10-40 nm，且碳管成長外型甲烷較乙炔規則，另外乙炔可長出螺旋外型的碳管<sup>[Liu-2001-225]</sup>。
3. HRTEM：可提供材料內部型態、晶體原子結構並顯示部分成分之訊息，在穿透式電子顯微鏡中，高能量的入射電子(100 kV~1 MeV)通過樣品後發生了彈性散射及非彈性散射，由彈性散射電子得到材料內部微結構及原子結構的訊息，而非彈性散射之電子則攜帶有材料內部成分及鍵結的訊息。近年來配有能量過濾器(Energy filter)可以選擇不同能量損失的電子成像得到材料內部成分分佈或鍵結之影像。利用 HRTEM 的觀察可得

到 CNTs 石墨層沉積狀況，層數較少之 CNTs 垂直觸媒方向成長，層數較多者則平行觸媒外部析出沉積而成。尤其成長速度較慢之 CNTs 成長形貌多在截面形成非連續石墨層，據觀察平行觸媒外層成長之 CNTs 多屬此類外觀。

4. XRD: X 光繞射測量被用來作為薄膜結構分析方法，X 光是一種短波長的電磁輻射，其吸收譜途中知躍昇梯度可用來決定均勻薄膜樣品中元素之相對含量，採用對稱性布拉格繞射法時，容易因薄膜僅佔有很低的比例易被基板散射所產生的背景輻射遮掩，需改用掠角 X 光入射法，可明顯增強薄膜的繞射訊號，近年來被廣泛應用於薄膜分析。XRD 光譜可顯示觸媒在氮氣環境下形成  $\text{Ni}_3\text{N}$  的相，這樣的觀察結果認為氮化物表面的形成加強沉積碳從觸媒表面析出並成長出竹節狀 CNTs，且觸媒的鈍化將被抑制<sup>[Jung-2001-1235]</sup>。
5. EELS: 電子能量損失能譜儀分析可鑑定微區域的化學組成，除了利用圖譜可讀出氮化非晶質碳、石墨與鑽石之不同能譜之外，在 CNTs 部分，不同管徑時，當電子束平行管軸與垂直管軸實在能譜上將有不同之變化。
6. FTIR: 紅外線光譜學研究某一化學分子或化學物種因吸收或發射紅外線輻射而在某些振動模式下產生振動或振動-轉動能量的變化，藉助於紅外線光譜的分析，化合物的鑑定與含量得以決定。紅外線光譜分為近、

中、遠紅外線等三個區域，近紅外線光譜區域為  $12800\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ ，尤其涉及-OH及-NH伸縮振動的倍頻及-CH伸縮振動與碳基變形振動的組合譜帶。

7. Raman：原子和原子間有共價鍵相連結成網狀，原子即在平衡位置上振動而顯示拉曼光譜，早期在量測鑽石薄膜時拉曼光譜可供給結晶性質及原子間鍵結的訊息，碳原子以  $sp^3$  混成軌域與其他四個碳原子所組成，其 C-C 鍵振動的拉曼光譜線在  $1332\text{ cm}^{-1}$ ，而晶形石墨則以  $sp^2$  的混成軌域組成，其 C-C 及 C=C 鍵振動的拉曼光譜線各在  $1380$  及  $1580\text{ cm}^{-1}$ ，當譜線變寬變弱表組成成分變少及組成不佳，如分子有 C-H 鍵、>C=O 等原子團可在  $3000$ 、 $1900\text{ cm}^{-1}$  位置上策到譜線。應用雷射光為光源加上電子儀器的發展，使拉曼光源的測定更方便、光譜的品質更好使拉曼光譜有更多的發展空間<sup>[汪-1998-659]</sup>。

拉曼光譜之激發源為波長  $632.8\text{ nm}$  的 He - Ne 雷射，G-line ( $1580\text{ cm}^{-1}$ ) C-C 範圍模式，寬的 D-line ( $1360\text{ cm}^{-1}$ ) 與缺陷石墨層或含碳粒子有關，當 8% 的混合氧氣通入時  $I_G/I_D$  相對強度比徹底地增加，這結果顯示黏著到管壁之非晶質含碳和在多壁層的缺陷有明顯減少<sup>[Lee-2002-569]</sup>。

$\text{NH}_3$  扮演的角色是蝕刻副產品如非晶質碳，所以加入氨氣成長的 CNTs 將在拉曼 peak 有 G-band peak 較高的情形產生<sup>[Chhowalla-2001-5308]</sup>。

8. SIMS：二次離子質譜儀使用  $0.5\sim 20\text{ KeV}$  的離子入射於材料表面，離子

種類可以是  $O^-$ 、 $Cs^+$ 、 $Xe^+$ 、 $Ar^+$ 、 $Ga^+$ 和  $O^{2+}$ ，這些離子將試片表面原子離子濺射出來，所獲得之二次離子加以分析而獲得質譜。可鑑別出元素或同位素、雜質或摻雜的濃度分佈、決定界面層與層之間成份的變化等，本實驗利用 SIMS 觀察觸媒塊材金屬滲碳之濃度分佈的程度。

9. ESCA：ESCA(Electron spectroscopy for chemical analysis)技術是利用 X-射線(XPS)或紫外線等照射在試片上，使得原子成為激發的狀態並釋出光電子(Photoelectron)，其動能與試片的鍵結有關，因此可用以檢測材料之鍵結能量或成份。

10. AES(Auger)：一具有足夠能量之入射電子可以把試片表面的原子之心部電子撞出來，歐傑電子具特定動能可顯示原來原子的特定能階。其能量可鑑別元素的種類<sup>[郭-2004-p5-11]</sup>。

11. I-V measurement：持續十年間形成不同碳薄膜如鑽石、類鑽石、四面體非均質碳等等被發現從外觀平坦表面展現特別的場發射特性。異軍突起的 CNTs 因高深寬比的外觀，被相信為加強場發射關係到具薄膜的電子特性之特殊材料，從一技術觀點自從結合如此材料在一閘極(Gated)結構就像一平坦面板顯示器(FED) 是非常有希望的，並能在低價位下使用標準 CVD 技術容易地做出大面積沉積，在具有便宜和簡單的技術具再現性及選擇性沉積碳場加強結構當陰極將更具競爭性，且其必要條件為具均勻性及電流密度。

高密度薄膜的弱發射被解釋因為鄰近管過於接近使誘發電靜學的遮蔽效應，管之間的距離繼續存在一決定性的變數使場發射可更完美，而管之間零距離的極限將與一平面金屬表面類似，將不具場滲透，如圖 2.4~2.5 所示。高密度 CNTs 堆疊將與此現象類似，場發射測試有亮點區只因為在圖案外有少部分分叉所造成。而低密度無場發射之原因在於 CNTs 過短且彎曲且並不突出於基材。只有非常少的有足夠的場加強因子( $\beta$ )才具有適當發射，因此管的個別外形在場發射特性為確實重要角色。結論是中間密度及高深寬比的管將展示最佳的場發射成績。

比較電流密度相對距離與場發射地圖結果有三結論：低密度 CNTs 有弱場發射因為有少的發射位置得不足夠的場加強因子( $\beta$ )，而高密度堆疊的 CNTs 薄膜因為遮蔽效應減少場加強因子，中間密度 CNTs 之間的距離足以到達本質上的區域場，有效的發射密度仍然充分的為適當的發射電流 [Nilsson-2000-2071]。

其中利用電弧放電法生成之 CNTs 由於製造過程是經由近距離高電流供給下高溫合成，在製造同時高溫環境促使 CNTs 石墨化更為完整，因此利用電弧放電法成長出之 CNTs 具有較佳之起始電場 [Jun-2002-168]。太低溫(<400 °C) 化學氣相沉積成長出之奈米顆粒並無法具場發射現象 [Yu-2002-433]。

場發射的原理是當真空中施加一個足夠大的外加電場於金屬或半導體表面時，將會改變物質和真空位能的分佈，使得物質和真空介面附近形成

一個薄的位能障。如此物質表面的電子就有很高的機率穿透表面能障而進入真空之中。因為不考慮熱效應的影響，在此假設在高電場低溫的環境下來探討。以場發射電流密度  $J(\text{A}/\text{cm}^2)$  供應電場函數  $E(\text{V}/\mu\text{m})$  來看金屬表面供應電場遵循 Fowler-Nordheim 方程式

$$J = \text{const } E_{\text{local}}^2 \exp [-6.83 \cdot 10^9 \phi^{3/2} / E_{\text{local}}] \quad (2.2)$$

一般 MWNTs 的功函數( $\phi$ )被決定於 5 eV， $E_{\text{local}} = \beta E$ ， $\beta$  為場加強因子，以  $1/E$  當 X 軸， $\ln(J/E^2)$  當 Y 軸可畫出 F-N 關係圖。可以做為判斷 CNTs 有無電子場發射射特性依據 [Sveningsson-2001-409]。



## 第三章 實驗方法

### ● 3.1 實驗系統與流程圖

本實驗採用電子迴旋共振化學氣相沉積系統進行 CNTs 之沉積，實驗裝置如圖 3.1 所示。其中主要裝置包括微波源系統、導波管(Waveguide)、真空系統、石英鐘罩、質流控制系統、試片放置台(Substrate holder)與冷卻循環系統等。微波源系統為日本東京電子株式會社所製造之 1.3 kW、2.45 GHz 微波產生器(Microwave generator)。真空系統包含石英鐘罩、不鏽鋼腔體、愛德華生產之機械幫浦和超高真空的擴散幫浦。石英管為內徑 95 mm、外徑 100 mm 中國石英公司生產之石英管。質流控制系統(Mass flow control system)為 MKS type 247 型，本實驗透過此流量控制系統，調整沉積時所需之各氣體流量，可控制在 1 sccm 到 20 sccm 的範圍之間。氣體使用氫氣前處理，成長時使用甲烷、乙炔、氫氣、二氧化碳、氮氣。反應室的壓力利用機械幫浦先進行粗抽後，再利用擴散幫浦將背景壓力降至約 $\sim 4 \times 10^{-4}$  Torr，並進行試片加熱設定溫度固定在 750°C。試片放置台，為直徑 150 mm 不銹鋼之金屬板所構成。由於 ECR-CVD 系統可進行較大面積成長，試片座具外接加熱系統，可先將試片加熱至設定溫度以利後續實驗進行。試片反應溫度來源包括加熱系統所提供及在反應時電漿本身之離子溫度也將提高反應溫度。反應時系統提供負偏壓，其作用將產生一電場吸引陽離子撞擊試片表面。冷卻循環系統是由密閉水冷式之循環水冷凍機與管線組成，用

以冷卻腔體中電源供應器、電漿反應時所產生之高溫以及電磁鐵作用時之溫度<sup>[許智明-2002]</sup>。

而在成長碳奈米材之試片中,過渡金屬觸媒的施加方式雖有物理氣相蒸鍍(PVD)、旋鍍(spin coating)、溶膠凝膠(sol-gel)...等諸多方法,但仍以 PVD 法具有分布均勻及厚度容易控制等優點而被大量採用。不同觸媒厚度沉積濺射系統主要請銖德公司 PVD 濺鍍系統如圖 3.2 所示進行觸媒沉積。沉積金屬主要為鈷、鎳二種過渡金屬觸媒沉積厚度包括非連續膜 5 nm、連續膜 10 nm、15 nm,而鐵金屬則沉積厚度 10、15、20 nm。



### ● 3.2 CNTs 成長步驟

本實驗採用 p-type (100) 方向之矽晶片。實驗流程如圖 3.3 所示。矽晶片經由銖德公司進行觸媒沉積後,進行氫電漿前處理,反應利用加熱器及程式控制將載台上的試片進行加熱,載台上放置熱電偶以測量試片溫度,前處理主要通入具強還原性之氫電漿進行前處理,蝕刻觸媒形成奈米顆粒以利 CNTs 成長。碳源以甲烷為主並加入不同載入氣氛進行觀察。探討載入氣氛對 CNTs 成長之影響,相關氣氛組成、成長時反應氣體比例及試片編號如表 3.1(a) &(b) 所示。CNTs 沉積步驟如下:

1. 開啟冷卻循環水機電源,置入試片前先將腔體以及石英鐘罩以酒精清潔,避免過多碳源殘留干擾,將處理好的試片置入載台上,關閉反應腔

體門與洩氣閥門。

2. 啟動機械幫浦抽真空至低真空度約 $\sim 10^{-3}$  Torr 以下，切換擴散幫浦使腔體達更低真空度，其背景壓達 $\sim 4 \times 10^{-4}$  Torr 以下，並開啟加熱器約一小時之後可達設定溫度  $750^{\circ}\text{C}$ 。
3. 開氫氣氣體閥門與設定流量後，設定電磁鐵電流量、負偏壓值，最後開啟微波電源供應器設定微波啟動功率(750W)以點燃氫氣電漿進行前處理，反應時間約 15 分鐘。
4. 若反應氣體不用氫氣時，通入甲烷及其他載入氣體後關掉氫氣。並隨時調整調節鈕(tuner)控制電漿反射電流降至較低值。
5. 達預定沉積時間後，關閉微波源、偏壓設定、關掉電磁鐵及反應氣體，將反應室抽真空，使試片於真空的環境下爐冷(避免試片於高溫的環境下與外界氣體反應成多餘的氧化層)，降溫至  $100^{\circ}\text{C}$  以下後，關掉擴散及機械幫浦後，即可破真空取出試片分析。

成長時系統加偏壓產生一相對電流量，將隨著通入氣體不同而有相異之電流值，針對偏壓系統電流及載台溫度分佈做紀錄如表 3.2 所示。

### ● 3.3 後處理步驟

由於機台的限制，成長出之 CNTs 其場發射的品質一直進步不大，因此成長完後之 CNTs 之後處理將是本實驗另一重點之一，後處理部分主要為電漿蝕刻以及無電鍍鎳後處理，其試片編號請參考表 3.3 所示，試片成長 CNTs

條件請參考表 3.4 & 表 3.5 所示。

將初成長完後之 CNTs 進行電漿後處理，長時間電漿後處理將對其形貌及原有特性有所影響。本實驗採用具還原特性之氫電漿，及具純化效果之氧電漿進行電漿後處理，並在不影響 CNTs 品質下將溫度提高至 300°C 下進行反應，可有效燒掉非晶質的碳粒，使奈米管結構更加純化，且 CNTs 形貌並未有重大改變<sup>[蔡明和-2001]</sup>，並可增加反應速度縮短反應時間，故電漿後處理溫度選用之。

另外利用已成長完後之 CNTs 進行無電鍍鎳後處理，無電鍍鎳之製程配方很多，適用的範圍廣泛，選用之無電鍍鎳配方原用在纖維表面金屬化，使用之配方如表 3.6 所示。



### ● 3.4 分析方法及數據推導

#### 1. 原子力顯微鏡(AFM)

利用探針與試片間相互作用力的變化，得到試片表面的起伏資料。將前處理後觸媒還原尺寸做觀察。

#### 2. 二次離子質譜儀(SIMS)

利用二次離子質譜儀觀察觸媒薄片在反應時融碳情形，以觸媒薄片進行與碳源反應後，進行二次離子信號反應出組成分佈。在縱深方向的元素組成分佈中，觀察碳濃度之分佈可反應出觸媒與碳源之反應性。

#### 3. 掃描式電子顯微鏡(SEM)

掃描式電子顯微鏡(Scanning electron microscopy)：本研究是利用 HITACHI S-4100 SEM 以及熱場發射式電子顯微鏡 JEOL JSM-6500F 之二次電子影像，來觀察 CNTs 表面形貌及其與基材界面之影像。

#### 4. 能量散佈光譜儀(EDS)

能譜圖之觀察可作元素定性分析，觀察觸媒與 CNTs 之訊號。

#### 5. 穿透式電子顯微鏡(TEM)

穿透式電子顯微鏡 (Transmission Electron Microscopy)，使用日本 JEOL JEM-2000FX TEM (此機台之加速電壓：80~200 keV；放大倍率：50 ~ 1.2 × 10<sup>6</sup> 倍；點分辨率：0.25 nm、lattice：0.14 nm)來觀察試片截面之影像，及 CNTs 之微結構影像。TEM 試片準備方面，首先將試片放在含有酒精或丙酮溶液之玻璃試樣瓶中，以超音波震盪器震盪約 10 分鐘，以滴管吸其溶液滴在市售銅網上，自然乾燥後試片準備即完成

#### 6. 拉曼散射光譜儀(Raman spectroscopy)

本實驗所採用的拉曼光譜是使用氬離子雷射，雷射光波長為 514.5 nm 的綠光，機型為 Jobin Yvon HABRAM HR。綠光頻率較高，散射光強度也較強。一般光譜可以由光譜線位置測定物質的成份和構造，而由光譜線強度可測定成份的濃度。作定性分析方面拉曼的光譜線由於其測試為非破壞性檢測，可避免不必要的破壞，且拉曼光譜在測量碳的化合鍵結已經是相當成熟的技術，因此在量測碳家族定性分析是很好的工具。

## 7. I-V 量測

在真空環境下之 I-V 電性量測，可以求得薄膜之電子場效發射的特性，示意圖如圖 3.4 所示，將量測試片放置於量測載台並接至負極，正極與試片表面距離為 100  $\mu\text{m}$ ，使用美商 KEITHLEY 公司所生產 6517 型儀器，以 0 ~ 1000 V 的偏壓加於正極，同時並收集由試片表面所發射出的電子流與偏壓關係圖，藉以評估 CNTs 之電子場效發射特性。



## 第四章 結果與討論

### ● 4.1 氫電漿前處理基材溫度之影響

氫電漿前處理之主要目的是要將觸媒薄膜變成奈米顆粒。本研究發現基材溫度將影響前處理的效果甚大。本研究使用 ECR-CVD 系統，若單以氫電漿前處理試片，試片只能到達約 280 °C，經 SEM 觀察試片表面觸媒較不易形成奈米顆粒。如果試片載台先加熱至 600°C，再通入氫氣進行前處理，前處理後基材表面之 AFM 影像如圖 4.1 所示，觸媒顆粒尺寸主要分佈在 100 nm 以下。在此條件下的製程能成功地成長 CNTs。可見基材溫度的重要性。其理由如下：CNTs 於試片表面的成長需要觸媒的輔助沉積於底材，不同的製備方法將影響觸媒的熱穩定性與反應活性。而用物理氣相濺鍍法將觸媒濺鍍於矽晶片表面，觸媒表面如曝露於空氣時，易被氧所鈍化，嚴重氧化之觸媒表面，不易被還原。因氫電漿具有強之還原性及加熱效果，因此在成長 CNTs 之前，多利用氫電漿進行前處理。而在 ECR-CVD 單靠氫電漿加熱不足以提昇試片表面溫度至可使觸媒還原成奈米顆粒之反應溫度。且系統溫度需提高至 600°C 時甲烷的分解率較快<sup>[Ermakova-2000-61]</sup>因此提高基材溫度可促進觸媒薄膜反應成為奈米尺寸顆粒具其重要性。

## ● 4.2 碳源反應性對 CNTs 成長之影響

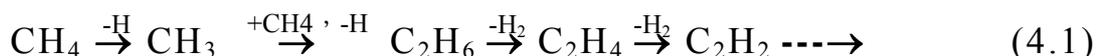
為比較不同碳源之反應性對 CNTs 成長之影響，本研究比較甲烷和乙炔兩種碳源氣體。試片 A1、B1 通入氫氣 20 sccm 前處理 10 分鐘後，以 90% 比例的甲烷氫氣混合氣體 (18 sccm 甲烷、2 sccm 氫氣) 進行 30 分鐘反應，結果發現試片表面成長出之典型的 CNTs 形貌如圖 4.2(a)&(b) 所示。

試片 A2、B2 先經氫電漿前處理 10 分鐘後，以 25% 比例的乙炔氫氣混合氣體 (5 sccm 乙炔、15 sccm 氫氣) 反應 30 分鐘，結果發現試片 A2、B2 表面可順利成長出 CNTs，如圖 4.3(a)&(b) 所示。試片 C3 氫氣前處理 20 分鐘後，以 33% 比例的乙炔氫氣混合氣體 (10 sccm 乙炔、20 sccm 氫氣) 反應 30 分鐘，結果如圖 4.4(a) 所示，在此條件下試片表面生成 CNTs 和厚厚的碳膜。試片 B4 採用二階段成長，經 20 分鐘氫電漿前處理後，CNTs 成長條件先通入 33% 比例的甲烷氫氣混合氣體 (10 sccm 甲烷、20 sccm 氫氣) 成長 25 分鐘後，再通入 33% 比例的乙炔氫氣混合氣體 (10 sccm 乙炔、20 sccm 氫氣) 成長 25 分鐘後，結果發現試片成長外觀如圖 4.4(b) 所示，底部成長初期呈現 CNTs 成長，成長後期 CNTs 上方則形成碳膜。由以上結果可知，以高濃度甲烷當碳源在 ECR-CVD 系統可順利成長出 CNTs；而乙炔卻需要在 25% 的低濃

度方可順利成長出 CNTs，大於 25%之高濃度量較易形成碳膜。

乙炔為什麼具較高反應性主要原因如下：比較甲烷和乙炔等含碳物，其中只有乙炔具有直接加熱或在過渡金屬的催化下聚合得到六角苯環的特性。使得甲烷和乙炔成長 CNTs 條件明顯不同。

碳氫化物在電漿下分解反應<sup>[Benzinger-1996-1465]</sup>主要路徑如下：



甲烷由於需要更多次之分解反應後，方得以形成 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 型態進行沉積，與乙炔當碳源相比的確有明顯成長速率較低之情形產生。因此反應速度較慢較易控制，氣體組成變化之觀察以甲烷為主探討之。而早已經是 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 型態的乙炔其具有高擴散係數，造成沉積速度遠快於甲烷，所以若利用乙炔當碳源其反應時間與甲烷當碳源時明顯有所不同，而控制乙炔成長 CNTs 速度的方式，需減低乙炔通入比例 25% 以下後、加入大量載體(如氫氣或氮氣)及縮短反應時間以減低嚴重之碳膜產生。

#### ● 4.3 含碳量對 CNTs 成長之影響

本研究為比較反應氣體中含碳量對 CNTs 成長之影響，將比較三種 CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> 流量比例(10:1、1:1 和 1:10；氣體總流量固定)。以鈷當觸媒的試片 B5~B7，其 CNTs 試片成長外觀側視圖如圖 4.5(a)~(c)所示，俯視圖如圖 4.5(d)~(f)所示。當甲烷含量比例較多

的條件下時，較易在 CNTs 旁有非晶質碳沉積之現象。而流量比例 1:1 時成長之 CNTs 並無非晶質碳沉積。當甲烷含量比例降低，亦即碳源較少時，雖不再有非晶質碳沉積發生，但相對成長速度降低，碳管長度降低。當碳源減少時，氫電漿含量較高，優先蝕刻非晶質碳同時蝕刻 CNTs 效應突顯，使 CNTs 之成長減緩。

此外，以鎳當觸媒的試片 A5~A7 側視圖如圖 4.6(a)~(c)所示，俯視圖如圖 4.6(d)~(f)所示。試片 A6 為  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  流量比例 1:1 的 CNTs 成長結果如圖 4.6(e)所示，俯視圖上觀察不到非晶質碳沉積之外觀，且 CNTs 成長狀況較佳，在 CNTs 特性表 4.1(a)中可看出其碳管長度較其他氣氛長。由圖 4.6 可發現以鎳當觸媒在低碳源含量下，較能耐大量氫電漿蝕刻，除了成長密度降低之外仍有 CNTs 成長。

足夠碳源與適量氫氣載體將使 CNTs 穩定成長，而過多的碳源並不會使 CNTs 長度增加，尤其通入更多碳源的二氧化碳取代氫氣，反而易使觸媒熔碳析出速度不及，導致形成非晶質碳沉積之外觀。這種現象在成長時間增加時也會產生。因此通入之反應氣體的含碳量及時間需加以控制，以避免非晶質碳產生。而碳源相對氫氣量太少則容易使成長密度降低。在不同載入甲烷氫氣比例下，由表 4.1 中 CNTs 長度值觀察到不同比例之碳氫含量，對 CNTs

成長速率之影響不大。目前以 1:1 流量比例(11 sccm 甲烷、11 sccm 氬氣)可生成具準直性良好且具較快成長速率之成長外觀。

#### ● 4.4 含氧量對 CNTs 成長之影響

通入二氧化碳在高溫下可分解成氧離子、碳基及一氧化碳等，學者研究發現，氧電漿可以優先去除非晶質碳，使 CNTs 在高溫時(610°C)得到較高的品質<sup>[Lee-2002-330]</sup>。為著探討含氧量對 CNTs 成長形貌及性質之影響，本研究以二氧化碳代替氬氣在 CH<sub>4</sub> 環境下成長 CNTs。三種 CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> 流量比例(10:1、1:1 和 1:10；氣體總流量固定)。以鈷當觸媒的試片 D8~D10，其 CNTs 試片成長外觀側視圖如圖 4.7(a)~(c)所示，俯視圖如圖 4.7(d)~(f)所示。在鈷觸媒試片中，試片 D8(氣氬比例 10:1)其 CNTs 成長在碳源充足的氣氬比例下，觸媒來不及熔碳析出形成 CNTs，過量的碳形成少量非晶質碳沉積，這種現象在足夠觸媒厚度(如 15 nm)時才會減低，如圖 4.9(b)所示，將成長時間提高至 30 分鐘後可順利量測到其場發射，將於 4.10 節討論之。

而試片 D9 (氣氬比例 1:1)在此氣氬下造成鈷觸媒成長 CNTs 之速度明顯降低，除了氧電漿含量較多之效應，一氧化碳組成之可能性提高。試片 D10(氣氬比例 1:10)其 CNTs 成長相較於之前的成長氣氬，由於氧電漿量最高，因此成長密度降低，但 CNTs

成長外觀比氣氛比例 1：1 時為佳。

鎳當觸媒試片 E8~E10，其 CNTs 試片成長外觀側視圖如圖 4.8(a)~(c)所示，俯視圖如圖 4.8(d)~(f)所示。CNTs 成長密度隨氧電漿含量增加而減少，試片 E10 更出現較粗管徑之 CNTs，鎳觸媒較耐腐蝕，但電漿推擠效應造成觸媒顆粒集中，形成直徑超過 100 奈米之粗碳管成長。

合成 CVD 鑽石之反應氣體中可提供氧讓非晶質碳優先生成二氧化碳以利鑽石之成長。氧電漿在 CNTs 和鑽石合成所扮演的角色看來類似。在固定碳源量下，但當二氧化碳到達較多量時，其出現非晶質碳的沉積也將減少。當較多的二氧化碳解離出氧電漿造成明顯蝕刻外觀。雖以固定氫電漿前處理觸媒，但在成長時導入氧氣氛仍將對觸媒成長 CNTs 有所影響，造成成長密度降低。

學者研究發現<sup>[Zhang-1998-161, Ermalova-2000-61]</sup>CO 的存在容易造成觸媒毒化。本研究也呈現類似的結果，當碳氧分解比例達 1：1 時，鈷觸媒在此成長氣氛其成長密度最低。毒化觸媒的一氧化碳的生成在 1：1 的氣氛下極易形成。因一氧化碳為一強配位基，本身所帶之孤對電子易與金屬配位。當多量一氧化碳覆蓋在金屬表面，將使觸媒失去其溶碳能力。特別針對穩定性較差的鈷觸媒，其成長速率在此氣氛下顯得偏低，這種現象在二氧化碳載入比例提高

或下降時才有所改變。

表 3.2 列舉在固定偏壓 -100 V 基材偏壓之下成長 CNTs，氣氛對系統電流量的影響。比較其他氣氛如甲烷或者氫氣，同樣固定輸入偏壓量 -100 V 之下，當通入較多二氧化碳時所量測到之電流量最低，氫氣次之。在 CNTs 成長後單以氧氣後處理時，也觀察到電漿環境中反應出之電流量更低只有 0.007 A。氧電漿氣氛之解離將易使觸媒氧化，氧電漿解離使導電性降低加上氧化物的形成造成偏壓系統電阻提高電流量降低，導致成長速率明顯降低。而氫氣的加入分解出之氫電漿解離，電漿氣氛若使觸媒形成氮化物，與觸媒氧化物有類似效應產生。

#### ● 4.5 含氮量對 CNTs 成長之影響

為控制 CNTs 成長密度，加入蝕刻性較強之氫氣，以觀察其對 CNTs 成長之影響，是否可有效減低成長密度進而增加 CNTs 之間的距離。比較試片 B5、B8 和 B11 為固定甲烷量為 20 sccm 變換載入氣體分別為氫氣、二氧化碳和氫氣各 2 sccm，CNTs 成長結果側視圖如圖 4.9(a)~(c)所示，俯視圖如圖 4.9(d)~(f)所示。試片 B11 其 CNTs 成長密度與以相同比例之甲烷/氫氣或甲烷/二氧化碳所成長的 CNTs 密度相比較，有明顯降低之趨勢。這顯示氫氣的加入減低 CNTs 成長之密度。而通入更多之氫氣時此趨勢更明顯。三種

CH<sub>4</sub>/NH<sub>3</sub> 流量比例(10 : 1、 1 : 1 和 1 : 10 ; 氣體總流量固定)。以鈷當觸媒的試片 B11~B13，其 CNTs 試片成長外觀側視圖如圖 4.10(a)~(c)所示，以鎳當觸媒的試片 A11~A13，其 CNTs 試片成長外觀側視圖如圖 4.10(d)~(f)所示。相較於氧氣之影響，氨氣解離出之氣氛具更強之蝕刻性，因此不管是鈷或鎳觸媒所成長出之 CNTs，通入較多量的氨氣時，其蝕刻作用使部分觸媒無法順利成長出 CNTs。也因此密度明顯更為稀疏，且成長狀況較不均一。

氨氣一般多用於以乙炔當碳源時比例相當高之載入氣體，除了氨氣電漿也提供 N、NH、NH<sub>2</sub>、N<sub>2</sub> 等電漿成分。國外文獻曾經利用 XRD 數據顯示 NH<sub>3</sub> 比 N<sub>2</sub> 更容易分解，並且改變了鎳觸媒表面的組成(在觸媒表面發現氮化物)和結構，在乙炔當碳源時可加強了 CNTs 成長<sup>[Jung-2001-1235]</sup>。據觀察由於乙炔成長速度過快易有非晶質碳堆積，若氨氣之添加其蝕刻效應減緩非晶質碳沉積速率，進而加強 CNTs 的成長。在本實驗氨氣蝕刻效應明顯，微量添加時可有效降低成長密度。但隨著氨氣載入量增加，碳源也減少之下，氨氣電漿蝕刻效應明顯，造成降低成長速率之外觀。

在表 3.2 中觀察到，一般通入氨氣或二氧化碳時不管通入量多寡，電漿溫度變化量不大，但若通入氣氛為氨氣時，則不管量多寡其溫度範圍通常較其他氣體來的低，而氮是一良好之熱交換氣

體具有將熱帶走的特質，因此不管以氫氣或氮氣當載入氣體之一，其成長密度都明顯偏低，氮氣將熱帶走的同時也使觸媒的表面溫度降低，降低碳在觸媒之飽和析出速率，因此成長速度在此時也相對降低。

歸納出氮氣效應有三：

1. 氮氣蝕刻效應較氫氣或二氧化碳添加都來的明顯。因此有微量添加可有效降低密度。
2. 氮氣添加所解離出之氮電漿氣氛將提供氮化物的形成，系統在此環境下也產生電阻偏高電流量降低之現象，間接影響其成長速度。
3. 氮氣電漿解離出較重的氮離子撞擊觸媒，造成觸媒可能被帶離試片表面，造成密度降低之成長外觀，同時系統降溫效應對成長速度也將有所影響。

#### ● 4.6 氫含量對 CNTs 選擇性成長之影響

載入氣體為氫時，分解之電漿所擔任之工作以蝕刻觸媒居多，否則觸媒熔碳速率降低時將造成大量非晶質碳形成，因此氫電漿的加入可避免非晶質碳沉積。且矽晶片表面懸浮鍵與氫反應降低其表面能，將有利 CNTs 可選擇性成長。矽晶片以乾膜顯影曝光後區隔出預濺鍍觸媒區及非濺鍍區。並鍍鎳觸媒後進行

ECR-CVD 成長，在成長氣氛中持續加入適量之氫氣，將可有效使 CNTs 進行選擇性沉積。圖 4.11(a)~(c)所示為依此經驗應用由氫氣氛及時間的控制，可將成長區及非成長區成功地區格出來，而不再於無觸媒區也具有碳膜沉積。

氫電漿由於不像二氧化碳或氫氣具明顯離子撞擊之效質，使得氫電漿特性較易控制。因此除非觸媒厚度夠且碳源量豐富否則甲烷載入氣體的選用仍以氫氣居多。在成長鑽石時添加大量氫氣具提供  $sp^3$  鍵結之作用。雖然提供較多  $sp^3$  鍵結形成懸浮鍵對平行基材成長出之 CNTs 其場發射性質似乎有正面之效果。但氫氣提供與碳原子形成  $sp^3$  鍵結是否造成大量缺陷存在，是值得繼續觀察之論點。以前之成長經驗認為氫氣的加入可去除觸媒表面的石墨層，此石墨層將阻礙過渡金屬觸媒融碳析出碳。以成長速率來觀察較高比例(例如 10 sccm)之氫氣將降低各層薄膜沉積速率 [劉子龍-2000-p23]，此論點在 CNTs 成長部分降低非晶質碳形成之功效得以驗證。

#### ● 4.7 觸媒種類對 CNTs 成長之影響

觸媒之有無影響 CNTs 之成長。本研究比較鐵、鈷、鎳三種觸媒對 CNTs 成長之影響。由於文獻中 CNTs 的成長使用不同機台與不同成長氣體、溫度與時間等條件，導致 CNTs 的成長有不同的結

果，因此何種觸媒為最佳觸媒並無一般性結論。固定之基材溫度探討不同觸媒成長 CNTs 的效果各異，除了解鐵觸媒不易成長 CNTs 之問題外，將鈷、鎳觸媒在不同成長氣氛下做一比較。

試片 F7(甲烷 2 sccm、氫氣 20 sccm)以鐵 40 nm 成長 CNTs，其典型成長外觀如圖 4.12(a)所示。所成長出來之外觀不是明顯碳膜聚集狀就是類觸媒聚集狀。另外以圖 4.13 所示 SIMS 結果來觀察鐵材溶碳情形與鈷或鎳材在 ECR-CVD 同樣成長環境下觀察具明顯不同，鐵觸媒溶碳濃度明顯偏低。沉積觸媒時在試片邊緣，較易出現觸媒分布不均勻現象。取此類試片 F6(甲烷 11 sccm、氫氣 11 sccm)成長的 CNTs 結果如圖 4.12(b)&(c)所示。發現有碳膜和部份區域 CNTs 成形的外觀。因此判斷鐵觸媒需在特定的觸媒厚度及相對之溫度才會有 CNTs 析出的情形產生。試片 G14~I14 同樣通入甲烷氫氣各 11 sccm 下進行 CNTs 成長 20 分鐘，並提高試片表面溫度至 650°C ( $\gamma$ -Fe 轉換溫度區附近) 增加活性，並縮小觸媒厚度範圍至 10、15、20 nm，結果如圖 4.14(a)~(c)所示。果然較易出現 CNTs 成長。

上述結果其原因之一是鐵的熔點較鈷或鎳都高，因此或許反應溫度不足以使鐵觸媒熔融，無法發揮鐵當觸媒之角色，因此溶碳效率不佳之餘，碳氫化物掩蓋住觸媒形成碳膜。此外觀察 SIMS

質譜分析結果如圖 4.13 所示，其中碳熔於鐵濃度比例都較碳熔於鈷或鎳量來的低，較易失去其觸媒之效果。文獻指出若反應溫度過低，鐵觸媒將不易析出碳而成長出 CNTs，相對地將具有較低成長速率。而  $\alpha$ -Fe 分解甲烷的最佳溫度分佈在 680~700 °C [ Ermakova-2001-183 ]，且根據觸媒活性來看  $\alpha$ -Fe 活性較  $\gamma$ -Fe 或鎳來的低，所以要提高鐵觸媒反應性溫度需較鈷或鎳觸媒來的高，並可將反應溫度提高至使觸媒可到  $\gamma$ -Fe 轉換溫度區以上為佳。

另外以鈷和鎳觸媒做比較，得到以下之結果：

1. 鎳觸媒成長 CNTs 之速度高於鈷和鐵。較低熔點的鎳最容易形成熔融液態，因此還原成觸媒粒子的數量較鈷觸媒來的多，且成長速度也相對較快，如表 4-1(a)所示。
2. ripening 現象使觸媒極易因壓力所致形成聚集狀，因此熔點較低的鎳觸媒所成長的 CNTs 其管徑分布較不均勻。
3. 如表 4-1(a)&(b)所示為各種條件 CNTs 直徑特性表及  $I_D/I_G$  比。鈷觸媒具有成長出 CNTs 準直性、直徑均勻性較佳以及結晶性較以鎳觸媒為佳之特性。
4. 鈷當觸媒的 CNTs 在低觸媒厚度形成碳膜前兆的分支比鎳更容易發生。較低熔點的鎳有較高溶碳量，而較高熔點的鈷在相同溫度下相對降低其溶碳量，溶解不及的碳極易形成懸浮

鍵造成非晶質碳分支結構。

5. 以觸媒薄膜穩定性而言鈷在空氣中較易被腐蝕，尤其若用鈷觸媒進行 CNTs 成長氣氛中有氧含量時，觸媒薄膜厚度須加以控制，否則將會有 CNTs 不易成長的現象產生。
6. 以目前成長經驗 15 nm 連續膜觸媒層具有較穩定之結果。

#### ● 4.8 TEM 分析結果

利用穿透式電子顯微鏡觀察 CNTs 形貌，頂端之觸媒將直接影響 CNTs 成長良好與否之重要關鍵。如圖 4.15(a)所示甲烷當碳源時成長速度較慢，觸媒因毛細現象較易呈現三角形或菱形之外觀，由於 CNTs 石墨層將沿著觸媒面成垂直或平行或某一角度析出成長，觸媒形狀較規則將析出較直且較均勻之 CNTs。而乙炔當碳源時，觸媒在碳管頂端呈現較不同於甲烷當碳源之形貌，如圖 4.15(b)所示，由於乙炔成長速度較快，因此觸媒被碳管頂出成長也較快，離開較高溫的表面時間更短，使觸媒外觀則呈現大頭釘或圓形等之形貌。

觀察不同成長氣氛之 CNTs，由結果顯示觸媒成不規則狀將易形成準直性不佳且不規則成長之 CNTs 外觀。而在不同氣體成長下 TEM 觀察結果如圖 4.16(a)~(c)所示，以 ECR-CVD 成長之 CNTs 中間管徑隨著石墨層增加而減少。少數 CNTs 之石墨層數較少，呈

現管徑較寬之外觀。

#### ● 4.9 Raman 頻譜比較：

本研究使用的拉曼頻譜儀可使用兩種雷射激發光源，分別為波長 514.5 nm 的氬離子雷射和 632.8 nm 的氬氬雷射。為了解不同雷射激發光源的差異性將一 CNTs 試片 E11（成長氣氛為甲烷 20 sccm 氬氣 2 sccm）以兩種不同激發光源進行拉曼頻譜測試，結果如圖 4.17 所示，愈接近 UV 光之波長所測得之螢光背景值愈弱，若以激發光源到物鏡之功率來看，氬氬雷射功率較高之入射激發光源將分子激發至激態而得到螢光之訊號，而且一般螢光強度將比拉曼強度強  $10^6$  倍以上，泛頻(overtone)的訊號將無法測到，因此主要選用氬離子雷射激發光源進行頻譜比較。

本研究工作所得到之 CNTs 含有 D-band 與 G-band 兩種結構。表 4-1(c)為各種 CNTs 條件其拉曼頻譜  $I_D/I_G$  比。歸納出圖 4.18(a) 鈷觸媒、(b)鎳觸媒在相同比例 10:1、但不同成長氣氛所成長的 CNTs 頻譜強度比較分析圖。由缺陷或非晶質碳表現出來之 D-band 與石墨層之 G-band 之強度比值 ( $I_D/I_G$ ) 來看，以 ECR-CVD 成長之 CNTs 其  $I_D/I_G$  比值多大於 1，系統大量離子撞擊效果嚴重，造成其缺陷含量較高於完整石墨結構。

圖 4.19(a)鈷觸媒、(b)鎳觸媒在相同氣氛比例 10:1 所成長的

CNTs 其拉曼頻譜之  $I_D/I_G$  比值比較分析圖，相較於三種成長氣氛，解離後之二氧化碳如預期的提供最多之碳源。但是相對地由缺陷表現出之 D-band 其強度也高於其他載入氣體。

在氫氣添加時，由於氫氣可蝕刻非晶質碳之副產品，所以加入氫氣成長的 CNTs 將在拉曼頻譜分析有 G-band 波峰較高的情形產生 [Chhowalla-2001-5308]。以拉曼光譜  $I_D/I_G$  比的確有較低之趨勢，但氫氣電漿之蝕刻性降低 CNTs 之密度，導致相對強度降低。

如圖 4.20 所示拉曼頻譜量測之  $I_D/I_G$  比值歸納不同氣氛成長 CNTs 之結果，加上表 4-1(c) 觀察到以下之現象：

1. 觸媒層越厚，缺陷所表現出來之 D-band 強度較低。
2. 較薄觸媒厚度除了熔碳能力較差，易造成缺陷或非晶質碳的機會也較高。
3. 碳含量比例較高時所反應出之頻譜強度中，其 D-band 的強度往往較高，這樣的結果證實過多碳源供給並不一定可以得到較好的 CNTs 品質。

#### ● 4.10 CNTs 之場效發射效應

試片 A15 的 CNTs(氫電漿前處理 15 分鐘，成長氣氛為 20 sccm 甲烷與 2 sccm 二氧化碳，30 分鐘)成長後量測場發射特性，結果如圖 4.21 所示，起始電場在  $5.37 \text{ V}/\mu\text{m}$ 。CNTs 高深寬比之場發

射效應降低起始電場，可在  $10 \text{ V}/\mu\text{m}$  以下，由此結果可確知 CNTs 當場發射陰極之可行性。

將試片 E16 (氫電漿 20 sccm 前處理 10 分鐘，成長氣氛為 18 sccm 甲烷與 2 sccm 氫氣成長時間 20 分鐘) 成長之 CNTs 當作陰極，陽極利用螢光粉漿料網印塗佈於 ITO 導電玻璃燒結掉黏結劑後，螢光粉以凡得瓦爾力附著於導電玻璃，陰陽極間隔則利用  $150 \mu\text{m}$  的玻璃至於其間，放到真空腔體抽真空達  $10^{-5} \text{ Torr}$  以下進行兩極場效發光測試。

利用二極式測試場發射之效應後，試片觀察如圖 4.22 所示。測試時發現有發光現象但並不均勻，而且發光區測試後以 SEM 觀察其表面形貌，發現 CNTs 有脫落現象，CNTs 不再垂直於底材而呈現無序排列。量測時也觀察到發光區在進行測試持續發光，直到某大量電流通過使得 CNTs 脫離底材而停止發光。這結果顯示奈米管與底材附著力不佳。因此加強 CNTs 與底材附著力及改善發光的均勻性、避免局部集中發光是未來應克服的重點。

#### ● 4.11 CNTs 後處理

##### 電漿後處理：

電漿後處理是利用電漿蝕刻能力進行 CNTs 之後處理。選用一批已成長 CNTs 之試片，分別在  $300^\circ\text{C}$  進行氫電漿後處理 30、10 及 5 分鐘。原試片

C17 (氫電漿前處理 15 分鐘, 通甲烷 20 sccm 成長 20 分鐘) 之形貌如圖 4.23(a) 所示, 經過氫電漿蝕刻作用 30 分鐘後 CNTs 如圖 4.23 (b)&(c), 由於蝕刻時間較長, 偏壓提高至 -150 V, 因此蝕刻效應明顯, CNTs 由原來管狀被蝕刻後呈現密度降低、尖錐狀外觀及頂端觸媒消失等外觀。SEM 俯視圖更觀察到有些較粗的 CNTs 似乎被氫電漿蝕刻並去掉觸媒後呈現中空之管狀。

另取試片分別作 10 分鐘及 5 分鐘蝕刻觀察, 試片 D6(氫電漿前處理 15 分鐘, 通甲烷 11 sccm、氫氣 11 sccm 成長 20 分鐘)經 10 分鐘蝕刻效果與 30 分鐘類似如圖 4.24(a)所示, 頂端觸媒也已被移除, CNTs 外觀呈較高尖錐狀, 經場發射電性量測如圖 4.24(b)所示顯示並無改善之效, 而試片 B6(氫電漿前處理 15 分鐘, 通甲烷 11 sccm、氫氣 11 sccm 成長 20 分鐘)經 5 分鐘蝕刻, 結果如圖 4.24(c)觀察無尖錐狀外觀。為保有 CNTs 較高深寬比, 因此選用 5 分鐘電漿蝕刻時間進行測試和比較。

成長出 CNTs 試片 J1 和 A1 (氫電漿前處理 10 分鐘, 通甲烷 18 sccm、氫氣 2 sccm 成長 30 分鐘)經過 5 分鐘氫電漿蝕刻, 其縮小管壁之趨勢並不明顯如圖 4.25(a)&(b)所示。在表 4.2 電漿蝕刻 5 分鐘後尺寸比較表可以觀察到尺寸變化。其中試片 A1 觀察到有少數觸媒附著力不佳之 CNTs 有被氫電漿蝕刻掉之現象, 使頂端直徑較 CNTs 本身直徑來的小, 如圖 4.25 (c)所示。

氫電漿蝕刻 5 分鐘之試片 A1 利用 SEM 觀察氫電漿後處理前圖 4.26(a) 以及氫電漿後處理後如圖 4.26(b)俯視圖所示, 發現碳管密度有明顯降低之

現象，氫電漿將大量非晶質碳蝕刻或反應掉，且由俯視圖觀察出原本觸媒析出不及而造成碳膜在碳管側壁析出或沉積在碳管底部，經由氫電漿反應後將可有效率移除，在後處理仍具減低碳管密度之效應。

另外以試片 D1 (氫電漿前處理 10 分鐘，通甲烷 18 sccm、氫氣 2 sccm 成長 30 分鐘)進行氫電漿反應前之場發射量測，由圖 4.27(a)所示，可看出原來在  $7.21 \text{ V}/\mu\text{m}$  時具有起始電場，經過氫電漿 5 分鐘後處理後由圖 4.27 (b) 所示，反而降低電流密度甚至並無起始電場，氫電漿蝕刻掉 sp<sup>2</sup> 結構使 CNTs 造成結構破壞並喪失其場發射能力。

從長時間蝕刻到短時間蝕刻結果觀察，認為氫電漿蝕刻方向為由上往下之蝕刻方向，並未選擇性蝕刻。缺陷較多的碳管及觸媒將首當其衝被蝕刻，因此可以觀察到觸媒被蝕刻掉之現象，甚至產生中空之 CNTs 外觀。但若只蝕刻 5 分鐘是無法使大部分的觸媒脫離 CNTs，而較長時間蝕刻才會造成觸媒掉落的情形。在成長鑽石時由於氫電漿的加入將蝕刻掉 sp<sup>2</sup> 鍵結，因此加入大量氫氣蝕刻，而只加入約 5% 的碳源。而在此氫電漿後處理將造成 CNTs 中 sp<sup>3</sup> & sp<sup>2</sup> 結構明顯破壞，表 4.2 為氫電漿蝕刻後直徑尺寸比較，由比較結果來看氫電漿蝕刻後觸媒顆粒尺寸與 CNTs 直徑差異不大。以氫電漿蝕刻後 SEM 圖中觀察，氫電漿蝕刻模式應是由上往下造成 CNTs 深寬比減低或 CNTs 本身結構破壞，因此其場發射能力未升反降。

以相同作用時間 5 分鐘而換用氧電漿進行 CNTs 後處理，相同條件成長

出 CNTs 之試片(氫電漿前處理 10 分鐘，通甲烷 18 sccm、氫氣 2 sccm 成長 30 分鐘)J1 和 A1 經氧電漿後處理試片結果可參考圖 4. 25(c)&(d) 所示。氧電漿在 CNTs 壁的作用較為明顯，作用後 CNTs 壁直徑明顯減低，觸媒仍然頂在上方，但密度由之前糾結或傾斜在一起的 CNTs，經由蝕刻後較獨立並變細，並觀察到內管距離因氧電漿反應後有加大之現象。表 4.2 氧電漿蝕刻後直徑尺寸觀察，發現 CNTs 直徑明顯縮小。觸媒尺寸及 CNTs 直徑尺寸產生明顯差異，觸媒較少被蝕刻掉，經過 5 分鐘蝕刻仍在 CNTs 頂端，圖 4.28 J-E 曲線顯示經過氧電漿蝕刻 5 分鐘後，場發射量測比較由原來 7.21 V/ $\mu\text{m}$  時具有起始電場可降低到 7.1 V/ $\mu\text{m}$ ，其最高電流密度由原來 0.084 mA/ $\text{cm}^2$  提高至 0.115 mA/ $\text{cm}^2$ 。

這驗證了曲率半徑減少和 CNTs 在反應後造成表面分散良好時將有助於提高場加強因素。而氧電漿蝕刻則將 CNTs 管壁蝕刻掉，使 CNTs 變成較細的外觀，這樣的效應產生場發射效應提高之現象，因此氧電漿後處理較氫電漿蝕刻為佳。

#### 無電鍍鎳：

圖 4.29(a) 是試片 A18(氫電漿前處理 20 分鐘，甲烷 18 sccm、氫氣 2 sccm 成長 45 分鐘)初成長之 CNTs 形貌，CNTs 成長原為垂直於底材，並呈現因較長時間成長有碳膜出現之外觀。上述試片經無電鍍鎳後處理後進行觀察，發現 CNTs 頂部觸媒區有聚集之現象如圖 4.29 (b)所示。比較此試片進

行無電鍍鎳後處理前後之場發射特性，後處理前量測結果如圖 4.30(a)所示，並無明顯起始電場。圖 4.30(b)是試片經無電鍍鎳後處理後之場發射量測的結果。起始電場在  $6.36 \text{ V}/\mu\text{m}$  出現，最後在電場  $10 \text{ V}/\mu\text{m}$  時電流密度提高到約  $2.5 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 。與未經後處理的試片比較，經無電鍍鎳後處理之試片電流密度明顯提高。

無電鍍鎳後處理對不同製程條件所得到的 CNTs 有相同的作用。如試片 A14(氫電漿前處理 15 分鐘，甲烷 20 sccm、氫氣 2 sccm 成長 30 分鐘)原 CNTs 形貌如圖 4.31(a) 所示，利用無電鍍鎳液反應後，CNTs 同樣產生聚集現象，如圖 4.31(b) 所示。為了解此聚集現象之穩定性，即此聚集現象是否因外力作用而破壞，將無電鍍鎳後處理後之試片進行超音波震盪約 10 分鐘後，取樣進行 TEM 觀察，CNTs 仍保有無電鍍鎳後處理後聚集之現象，如圖 4.31(c) 所示。此結果得知此反應具有高穩定性。

圖 4.32 是試片 A19(氫電漿前處理 10 分鐘，甲烷 20 sccm、二氧化碳 4 sccm 成長 30 分鐘)為 CNTs 及碳膜密度較高的試片，無電鍍鎳後處理後頂端聚集效應仍會出現，但成長密度高的 CNTs 經無電鍍鎳後處理後，其場發射特性的改善不如低 CNTs 成長密度者。

而以鈷觸媒成長之試片 B20(氫電漿前處理 10 分鐘，甲烷 20 sccm、氫氣 2 sccm 成長 30 分鐘)其 CNTs 如圖 4.33(a)所示。無電鍍鎳反應後俯視圖並未發現頂端鈷觸媒聚集。但利用 EDX 分析反應後之 CNTs 成分如圖 4.33(b)

所示，除了原有之鈷觸媒含量，也發現鎳元素出現，因此仍有鍍鎳反應，但場效特性改善不彰。

由實驗結果發現，無電鍍鎳液與以鎳觸媒成長完之 CNTs 的任何密度之 CNTs 都具有反應性。出現 CNTs 聚集之現象，觸媒在 CNTs 上方，此觸媒磁性屬於軟磁，抗磁力本身很低，因此不會有異性相斥的情形產生。但過高密度之 CNTs 成長反應後，聚集作用主要發生在觸媒附近，觸媒雖仍聚集，但卻形成一類似連續膜的外觀，在此情形下，聚集效應並無提高場發射能力之效應。因此需選用較低 CNTs 成長密度試片進行無電鍍鎳反應。在無電鍍鎳後處理過程產生之化學反應由於觸媒表面碳膜很薄，經過具有鹽酸和氯化錫之敏化溶液之反應可以將表面碳膜進行改質。促使 CNTs 尖端少量觸媒出現聚集效應。較短之 CNTs 則在管壁沉積鎳時，奈米級之鎳顆粒因具磁性，加上化學吸附而使反應完後之 CNTs 成聚集現象。這種現象因 CNTs 區域性聚集減少遮蔽效應，集中 CNTs 場發射能力，使原來在供應電場(10 V/ $\mu\text{m}$ )下無起始電場之 CNTs 明顯出現降低起始電場 6.36 V/ $\mu\text{m}$ ，並藉由集中效應看到電流密度提高到約 2.5 mA/cm<sup>2</sup> 之改善。

## 第五章 結 論

本研究利用 ECR-CVD 載入不同氣體探討成長 CNTs 時之反應性，並將初成長之 CNTs 進行電漿及無電鍍鎳後處理，以期達到場發射效應之改進。首先了解以甲烷、乙炔當主要碳源時探討其反應性，然後以反應性較易控制之甲烷為主，載入不同比例之氫氣量探討較佳碳源比例。載入二氧化碳時，探討固定碳源時具純化效果的氧電漿在成長 CNTs 時之影響；另外較強蝕刻性之氫氣通入則為了解為何以乙炔當碳源時多以氫氣當稀釋氣體之原因。電漿後處理結果以氧電漿後處理為佳，無電鍍鎳後處理也將有效降低起始電場提高電流密度。實驗結果可歸納以下結論：

1. 氫電漿前處理的效應的重要性在蝕刻觸媒薄膜，且其結果顯示在前處理時基材溫度需提高至  $600^{\circ}\text{C}$  方可順利獲得半球型的奈米顆粒，並將有利於 CNTs 成長。
2. 利用 ECR-CVD 成長之 CNTs 主要為端點成長模式。
3. 乙炔較甲烷有較快沉積速率，所以當主要碳源供給時，甲烷在高通入量仍可生成 CNTs。而乙炔則需大量載入氣體使其含量降至 25% 以下為佳，方可順利成長出 CNTs。且適量碳源供給及沉積時間不宜過久，可避免觸媒析出不及造成碳膜的產生。
4. 二氧化碳之加入可提供較多之碳源，適當提高反應時間，方可增加氧電漿純化速率，提高場發射能力。通入量較多時將可進行低密度成長，唯

需適當控制其比例避免觸媒毒化，減低鈷觸媒輔助成長之能力。而鎳觸媒較耐腐蝕因此有較穩定之成長。

5. 在微量添加富蝕刻效應的氮氣當載入氣體時，使 CNTs 成長密度降低。但加入氮氣量較多時，此反應氣體具將熱帶走之特質。且解離出之氮電漿易使觸媒形成氮化物，造成反應速率降低成長明顯減緩。
6. 以碳氮比例及時間控制成長 CNTs 可成功進行選擇性區域成長。氣氛控制機制主要利用矽晶片表面懸浮鍵與氮鍵結。除了減低碳源避免過多 a-C 沉積之外，足夠氮量與非觸媒區的基材作用，可達到選擇性沉積。
7. 鐵觸媒在 ECR-CVD 系統可成長 CNTs 的區域較小，不易成長的原因包括成長溫度過低、觸媒厚度與成長環境不匹配。因此失去當觸媒之角色扮演。但由於以鐵當觸媒成長出之 CNTs 結晶性較佳，因此找出其可成長區仍具高研究價值。
8. 較低熔點的鎳觸媒有較高之成長速率。而鈷觸媒則具較均勻 CNTs 直徑成長之優勢。但鈷觸媒耐蝕性差，易受電漿環境蝕刻或毒化失去觸媒之效果。且低觸媒厚度具較低之熔碳量，較易形成非晶質碳析出。除了提高膜厚以加強其耐蝕性，否則鈷觸媒所使用氣氛須加以控制選用之。以目前成長經驗 15 nm 連續膜觸媒層具有較穩定之結果。
9. 在 ECR-CVD 成長 CNTs 時，由於成長溫度較低，再加上系統離子撞擊效應破壞 CNTs 石墨結構之完整性。使成長出之 CNTs 以拉曼頻譜分析

大多呈現 D-line 波峰高於 G-line 之頻譜強度，在 ECR-CVD 製程的條件下要面對較多缺陷之問題。

10. 碳含量比例較高時所反應出之頻譜強度中，其 D-band 的強度往往較高。這樣的結果證實過多碳源供給並不一定可以得到較好的 CNTs 品質。因此碳源供給量不宜過高。
11. ECR-CVD 成長之 CNTs 具有場發射能力，密度控制將是影響場發射之重要因素之一，而利用反應時通入氣氛改變將可有效控制成長密度，減少場發射量測時遮蔽效應產生。相較於較高密度之成長，低密度較易量測到場發射訊號。但場發射測試後 CNTs 發光區有掉落之現象，CNTs 與底材附著力仍有待加強。
12. 電漿後處理中氧電漿可使 CNTs 管徑縮小及加大 CNTs 之間的管徑距離，促使其場發射效應提高。
13. 無電鍍鎳後處理可以改善 CNTs 的場發射特性，此一效應對低密度的 CNTs 尤其顯著。利用無電鍍鎳方式將以鎳當觸媒之 CNTs 反應成管束聚集狀排列，可有效提高其場發射能力。在將來利用 CVD 方式成長出 CNTs 性質改進將有所助益。

## 第六章 未來展望

1. 乙炔當前趨物時，由於其具有天生之雙鍵，在成長為石墨層時有其優勢。但載入氣體相對具其重要性，乃因觸媒對碳源溶碳析出碳之速率若不夠快時，將導致碳膜沉積與形成。因此文獻中常以蝕刻性較強之氫氣或氮氣當載入氣體，因其具有較強之蝕刻性能將觸媒表面進行清潔，進而提高觸媒溶碳析出碳之效率。且乙炔當碳源具有成長速率更快、反應時間可縮短、可減少碳膜產生的載體可降低生產成本等優點。利用乙炔當碳源以 ECR-CVD 成長 CNTs 這部分的研究值得再進行。
2. CNTs 與底材附著力不佳，據了解 CNTs、觸媒與底材之熱膨脹係數差異，在沉積時熱應力變化，殘留壓應力跟著變化所造成附著性因而變差，在進行二極式場發射測試時有 CNTs 脫落的情形產生，因此附著力之問題仍待解決。
3. 垂直排列成長 CNTs 之場發射性質不佳，可能無良好導電性。找出一擴散阻礙層可擔任接著層工作促進與矽基材附著力良好又可兼具導電性及阻隔觸媒與底材反應之效果。成長 CNTs 後此擴散阻礙層減少在電量供給時電流只從少數區域發光之缺點，而進行均勻發光之效果，相信將具有一體兩面之效，除了增加並改善其場發射能力，由於均勻發光將減少只有少數區域電量供給之現象，可避免因電流過大而造成 CNTs 被帶

離底材之現象產生，進而附著力之問題也被改進。

4. CNTs 在 FED 的應用已在學術界及業界努力研發中，學術研究至今已走向 CNTs 後處理製程以加強 CNTs 之特性。以實驗室生產之 CNTs 來看在 300°C 時可加強電漿後處理效應又未破壞 CNTs 本質，而電漿後處理效應已被肯定，唯電漿種類需加以選擇方可達到所需之加強場發射能力之效應。



## 參 考 文 獻

- (1) Ago, Hiroki, Satoshi Ohshima, Kunio Uchida, Toshiki Komatsu, and Motoo Yumura, *Physica B.* 323 (2002) 306-307, “Carbon nanotube synthesis using colloidal solution of metal nanoparticles”.
- (2) Ando, Y., X. Zhao, and H. Shimoyama, *Carbon.* 39 (2001) 569-574, “Structure analysis of purified multiwalled carbon nanotubes”.
- (3) Bae, Jun Cheol, Young Joon Yoon, Se-Jong Lee, and Hong Koo Baik, *Physica B.* 323 (2002) 168-170, “Field emission properties of carbon nanotubes deposited by electrophoresis”.
- (4) Benito, A. M., Y. Maniette, E. Munoz and M. T. Martinez, *Carbon.* 36 (1998) 681-683 “Carbon nanotubes production by catalytic pyrolysis of benzene”.
- (5) Benzinger, W., and K. J. Huttinger, *Carbon.* 34 (1996) 1465-1471, “Chemical vapor infiltration of pyrocarbon : I some kinetic considerations”.
- (6) Chang, H. L., C. M. Hsu, and C. T. Kuo, *Appl. Phys. Lett.* 80 (2002) 4638-4640, “Forming silicon carbon nitride crystals and silicon carbon nitride nanotubes by microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition”.
- (7) Chhowalla, M., K. B. K. Teo, C. Ducati, N. L. Rupesinghe, and G. A. J. Amaratunga, *J. Appl. Phys.* 90 (2001) 5308-5317, “Growth process conditions of vertically aligned carbon nanotubes using plasma enhanced chemical vapor deposition ”.
- (8) Choi, J. H., T. Y. Lee, S. H. Choi, J-H Han, J-B Yoo, C-Y Park, T. Jung, S-G Yu, W. Yi, I. T. Han, and J. M. Kim, *Thin Solid Films.* 435 (2003) 318-323, “Density control of carbon nanotubes using NH<sub>3</sub> plasma treatment of Ni catalyst layer”.
- (9) Choi, Young Chul, Young Min Shin, Seong Chu Lim, Dong Jae Bae, Young Hee Lee, and Byung Soo Lee, *J. Appl. Phys.* 88 (2000) 4898-4903, “Effect

of surface morphology of Ni thin film on the growth of aligned carbon nanotubes by microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition ”.

- (10) Chio, Young C., D. J. Bae, Y. H. Lee, and B. S. Lee, *J. Vac. Sci. Technol. A.* 18 (2000) 1864-1868, “Growth of carbon nanotubes by microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition at low temperature”.
- (11) Cui, H., O. Zhou, and B. R. Stoner, *J. Appl. Phys.* 88 (2000) 6072-6074, “Deposition of aligned bamboo-like carbon nanotubes via microwave plasma enhanced chemical vapor deposition”.
- (12) Dresselhaus, M. S., G. Dresselhaus, A. Jorio, A.G., Souza Filho and R. Saito, *Carbon.* 40 (2002) 2043-2061, “Raman spectroscopy on isolated single wall carbon nanotubes”.
- (13) Ermakova, M. A., D. Yu. Ermakov, and G. G. Kuvshinov, *Appl. Catal. A.* 201 (2000) 61-70, “Effective catalysts for direct cracking of methane to produce hydrogen and filamentous carbon Part I. Nickel catalysts”.
- (14) Ermakova, Marina A., Dmitry Yu. Ermakov, Andrey L. Chuvilin, and Gennady G. Kuvshinov, *Journal of Catalysis.* 201 (2001) 183-197, “Decomposition of Methane over Iron Catalysts at the Range of Moderate Temperature : The Influence of Structure of the Catalytic Systems and the Reaction Conditions on the Yield of Carbon and Morphology of Carbon Filaments”.
- (15) Han, Jae-hee, Chong Hyun Lee, Duk-Young Jung, Chul-Woong Yang, Ji-Beom Yoo, Chong-Yun Park, Ha Jin Kim, SeGi Yu, Whikun Yi, Gyeong Su Park, I. T. Han, N. S. Lee, and J. M. Kim, *Thin Solid Films.* 409 (2002) 120-125, “NH<sub>3</sub> effect on the growth of carbon nanotubes on glass substrate in plasma enhanced chemical vapor deposition”.
- (16) Hoshi, Fumiyuki, K. Tsugawa, A. Goto, T. Ishikura, S. Yamashita, M. Yumura, T. Hirao, K. Oura, and Y. Koga, *Diamond and Related Materials.* 10 (2001) 254-259, “Field emission and structure of aligned carbon nanofibers deposited by ECR-CVD plasma method”.
- (17) Jong, W. J., S. H. Lai, K. H. Hong, H. N. Lin, and H. C. Shih, *Diamond and Related Materials.* 11 (2002) 1019-1025, “The effect of catalysis on

the formation of one-dimensional carbon structured materials ”.

- (18) Jung, M., K. Y. Eun, J-K. Lee, Y-J. Baik, K-R. Lee, and J. W. Park, *Diamond and Related Materials*. 10 (2001) 1235-1240, “Growth of carbon nanotubes by chemical vapor deposition”.
- (19) Kim, Jong Min., Won Bong Choi, Nae Sung Lee and Jae Eun Jung, *Diamond and Related Materials*. 9 (2000) 1184-1189, “Field emission from carbon nanotubes for displays”.
- (20) Kong, F. Z., X. B. Zhang, W. Q. Xiong, F. Liu, W. Z. Huang, Y. L. Sun, J. P. Tu, and X.W. Chen, *Surface & Coatings Technology*. 155 (2002) 33-36, “Continuous Ni-layer on multiwall carbon nanotubes by an electroless plating method”.
- (21) Lee, Cheol Jin, Jeunghee Park, Seung Youl Kang and Jin Ho Lee, *Chem. Phys. Lett.* 323 (2000) 554-559, “ Growth of well-aligned carbon nanotubes on a large area of Co-Ni Co-deposited silicon oxide substrate by thermal chemical vapor deposition”.
- (22) Lee, H., T. S. Kang, P. S. Lee, and J-Y Lee, *J. Alloys and Compounds*. 330-332 (2002) 569-573, “Hydrogen plasma treatment on catalytic layer and effect of oxygen additions on plasma enhanced chemical vapor deposition of carbon nanotube”.
- (23) Lee, Cheol Jin, Jeunghee Park, and Jeong A. Yu, *Chem. Phys. Lett.* 360 (2002) 250-255, “ Catalyst effect on carbon nanotubes synthesized by thermal chemical vapor deposition”.
- (24) Lin, C. H., H. L. Chang, C. M. Hsu, A. Y. Lo and C. T. Kuo, *Diamond and Related Materials*. 12 (2003) 1851-1857, “The role of nitrogen in carbon nanotube formation”.
- (25) Lin, C. H., S. H. Lee, C. M. Hsu, M. H. Tsai and C. T. Kuo, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 776 (2003) Q11.11.2, “Electric field induced carbon nanostructures for electronics and high surface area applications”.
- (26) Liu, B. C., L. Z. Gao, Q. Liang, S. H. Tang, M. Z. Qu and Z. L. Yu, *Cata.*

- Lett. 71 (2001) 225-228, "A study on carbon nanotubes prepared from catalytic decomposition of C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> or CH<sub>4</sub> over the pre-reduced LaCoO<sub>3</sub> perovskite precursor".
- (27) Nilsson, L., O. Groening, C. Emmenegger, O. Kuettel, E. Schaller, and L. Schlapbach, H. Kind, J-M. Bonard, and K. Kern, Appl. Phys. Lett. 76 (2000) 2071-2073, "Scanning field emission from patterned carbon nanotube film".
- (28) Nolan, Peter E., David C. Lynch, and Andrew Hall Cutler, J. Phys. Chem. B. 102 (1998) 4165-4175, "Carbon deposition and hydrocarbon formation on group VIII metal catalysts".
- (29) Sen, R., A. Govindaraj, and C.N.R. Rao, Chem. Phys. Lett. 267 (1997) 276-280, "Carbon nanotubes by the metallocene route".
- (30) Shyu, Y-M, and F. C-N Hong, Mat. Chem. and Phys. 72 (2001) 223-227, "Low-temperature growth and field emission of aligned carbon nanotubes by chemical vapor deposition".
- (31) Sveningsson, M., R-E Morjan, O. A. Nerushev, Y. Sato, J. Backstrom, E. E. B. Campbell, and F. Rohmund, Appl. Phys. A (Materials Sciences & Processing). 73 (2001) 409-418, "Raman spectroscopy and field-emission properties of CVD-grown carbon-nanotube films".
- (32) Teo, K. B. K., M. Chhowalla, G. A. J. Amaratunga, and W. I. Milne, Appl. Phys. Lett. 79 (2001) 1534-1536, "Uniform patterned growth of carbon nanotubes without surface carbon".
- (33) Wang, Q.H., T. D. Corrigan, J.Y. Dai, and R.P.H. Chang, Appl. Phys. Lett. 70 (1997) 3308-3310 "Field emission from nanotube bundle emitters at low fields".
- (34) Yuan, L., K. Saito, W. Hu, and Z. Chen, Chem. Phys. Lett. 346 (2001) 23-28, "Ethylene flame synthesis of well-aligned multi-walled carbon nanotubes".
- (35) Yuan, L., K. Saito, C. Pan, F. A. Williams, and A. S. Gordon, Chem. Phys. Lett. 340 (2001) 237-241, "Nanotubes from methane flames".

- (36) Yu, J., J. Ahn, Q. Zhang, S. F. Yoon, Rusli, Y. J. Li, B. Gan, K. Chew, and K. H. Tan, J. Appl. Phys. 91 (2002) 433-436 “Catalyzed growth of carbon nanoparticles by microwave plasma chemical vapor deposition and their field emission properties”.
- (37) Zhang, T. and M. D. Amiridis, Appl. Cata. A. 167 (1998) 161-172, “Hydrogen production via the direct cracking of methane over silica-supported nickel catalysts”.
- (38) Zhang, Y., Nathan W. Franklin, Robert J. Chen, and Hongjie Dai, Chem. Phys. Lett. 331 (2000) 35-41, “Metal coating on suspended carbon nanotubes and its implication to metal-tube interaction”.
- (39) 汪建民主編，“材料分析”，中國材料科學學會，1998.
- (40) 郭正次和朝春光-“奈米結構材料科學”，全華科技圖書股份有限公司印行，p4-21~4-27, p5-11~p5-60，2004.
- (41) 許智明，交大材料所碩士論文，“方向性奈米碳管之製程控制及其鈷觸媒與矽基材界面反應”，2002.
- (42) 張惠林，交大材料所博士論文，“含 Si, N 之碳基晶體及奈米結構材料之合成及其鑑定”，2002.
- (43) 蔡明和，交大材料所碩士論文，“大面積定向性奈米碳管之成長機制及性質-觸媒輔助電子迴旋共振化學汽相沉積法”，2001.
- (44) 劉子龍，交大材料所碩士論文，“微波電漿化學氣相沉積法在矽基材上合成 Si-C-N 三元和二元薄膜及其性質分析”，2000.

表 2.1: 各種碳奈米結構之拉曼頻譜比較 [Chhowalla-2001-5308 · Choi-2000-4898 · Han-2002-120 ·

Hoshi-2001-254 · Kim-2000-1184 · Lee-2000-554 · Lee-2002-250 · Liu-2001-225 · Wright-2003-23]

雷射光源	波長(nm)	CNTs 成長方式	CNTs 種類	D-peak( $\text{cm}^{-1}$ )	G-peak( $\text{cm}^{-1}$ )
Ar	514.5	PECVD( $\text{C}_2\text{H}_2/\text{NH}_3$ )	MWNTs	1350	1600
UV	244		MWNTs	-	1600
Ar	514.5	Thermal CVD	MWNTs	1335,1350(D)	1588,1592
Ar	514.5	PECVD( $\text{NH}_3/\text{C}_2\text{H}_2$ )	MWNTs	1339.2~1368	1593~1596.6
Ar	514.5	ECR-CVD	MWNTs	1340	1612
Ar	514.5	Arc discharge	SWNTs	~1340(低) (石墨層缺陷)	1566(S)1591
He-Ne	632.8	Thermal CVD	MWNTs	~1335	~1580~1620(Fe)
He-Ne	632.8	Thermal CVD	MWNTs	1326.8	1573.2
	780	層流 CVD	MWNTs	1304	1598
Nd : YAG	1064	MPCVD	MWNTs	1290	1599
Nd : YAG	1064	Thermal CVD	MWNTs	1290	1602
Dilor XY $800 \text{ cm}^{-1}$		Fluidized-bed catalytic reactor	MWNTs	1350	1582
-	-	MPCVD	MWNTs	1345	1575

- $1566\text{cm}^{-1}$  為 SWNTs 特有之多出來的波峰、 $1750\text{cm}^{-1}$  形成極小量 second order 之拉曼散射以及  $180\text{cm}^{-1}$  有 breathing mode peak 時為 SWNTs<sup>[Kim-2000-9]</sup>
- $190.5\text{cm}^{-1}$  有 breathing mode peak ,  $1720\text{cm}^{-1}$  有 second order 時為 SWNTs  
 $463.1$  和  $655.8\text{cm}^{-1}$  則與 CNTs 的長度有關<sup>[Lee-2000-323]</sup>
- 若 D-peak 或 G-peak 有位移代表結晶性有所改變, 如 D peak 往下飄移至  $1332\text{cm}^{-1}$  或 G peak 往上飄移至  $1605\text{cm}^{-1}$  被認為與低溫成長時小的結晶尺寸與更高之缺陷密度有關

表 3.1(a) CNTs 試片編號及其沉積條件表

Specimen designation	Catalyst (thickness , nm)	Pretreatment Conditions (H <sub>2</sub> plasma)	Gas ratio and Flow rate (sccm/sccm)	Growth Time(min)	As-grown Morphology of CNTs	Fig. No.
A1	Ni(15)	10min , 20sccm	CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> (18/2)	30	略彎	4.2(a)
B1	Co(15)	10min , 20sccm	CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> (18/2)	30	筆直	4.2(b)
A2	Ni(15)	10min , 20sccm	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> (5/15)	30	略彎	4.3(a)
B2	Co(15)	10min , 20sccm	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> (5/15)	30	筆直 , a-C	4.3(b)
C3	Co(7.5)	20min , 20sccm	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> (10/20)	30	直立 , a-C	4.4(a)
B4	Co(15)	20min , 20sccm	CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> (10/20) + C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> (10/20)	50	直立 , a-C	4.4(b)
A5	Ni(15)	15min , 20sccm	CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> (20/2)	20	直立 , a-C	4-6
B5	Co(15)	15min , 20sccm	CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> (20/2)	20	直立 , a-C	4-5
A6	Ni(15)	15min , 20sccm	CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> (11/11)	20	直立	4-6
B6	Co(15)	15min , 20sccm	CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> (11/11)	20	直立	4-5
A7	Ni(15)	15min , 20sccm	CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> (2/20)	20	稀疏、直立	4-6
B7	Co(15)	15min , 20sccm	CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> (2/20)	20	直立、略彎	4-5
A8	Ni(15)	15min , 20sccm	CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub> (20/2)	20	直立 , a-C	4-18
B8	Co(15)	15min , 20sccm	CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub> (20/2)	20	直立 , a-C	4-9
D8	Co(10)	15min , 20sccm	CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub> (20/2)	20	直立 , a-C	4-7
E8	Ni(10)	15min , 20sccm	CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub> (20/2)	20	直立 , a-C	4-8
D9	Co(10)	15min , 20sccm	CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub> (11/11)	20	短碳管	4-7
E9	Ni(10)	15min , 20sccm	CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub> (11/11)	20	稀疏、直立	4-8
D10	Co(10)	15min , 20sccm	CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub> (2/20)	20	稀疏、傾斜	4-7
E10	Ni(10)	15min , 20sccm	CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub> (2/20)	20	稀疏、直立	4-8

試片編號代號：英文字母表示觸媒種類及厚度，數字表示成長 CNTs 條件

A 表示鎳觸媒 15nm，B 表示鈷觸媒 15nm，C 表示鈷觸媒 15nm，

D 表示鈷觸媒 7.5nm，E 表示鎳觸媒 10nm，

數字表示氣氛之流量比(單位 sccm : sccm)：

1 是 CH<sub>4</sub> : H<sub>2</sub> = 18 : 2，2 是 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> : H<sub>2</sub>=5 : 15，3 是 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> : H<sub>2</sub>=10 : 20，

4 是 CH<sub>4</sub> : H<sub>2</sub>=10 : 20 成長 25 分鐘+C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> : H<sub>2</sub>=10 : 20 成長 25 分鐘

5 是 CH<sub>4</sub> : H<sub>2</sub>=20 : 2，6 是 CH<sub>4</sub> : H<sub>2</sub>=11 : 11，7 是 CH<sub>4</sub> : H<sub>2</sub>=2 : 20，

8 是 CH<sub>4</sub> : CO<sub>2</sub>=20 : 2，9 是 CH<sub>4</sub> : CO<sub>2</sub>=11 : 11，10 是 CH<sub>4</sub> : CO<sub>2</sub>=2 : 20，

Pretreatment conditions : Substrate temperature : ~590°C，microwave power : 750 W，15 min。

Other deposition conditions : Substrate temperature : ~600°C，microwave power : 750 W，20 min，bias : -100V，base pressure : ~4x10<sup>-4</sup> Torr，operation pressure : ~7x10<sup>-3</sup> Torr。

表 3.1(b) CNTs 試片編號及其沉積條件表

Specimen designation	Catalyst (thickness, nm)	Pretreatment Conditions (H <sub>2</sub> plasma)	Gas ratio and Flow rate (sccm/sccm)	Growth Time(min)	As-grown Morphology of CNTs	Fig.
B11	Co(15)	15min, 20sccm	CH <sub>4</sub> /NH <sub>3</sub> (20/2)	20	直立較低密度	4-10
B12	Co(15)	15min, 20sccm	CH <sub>4</sub> /NH <sub>3</sub> (11/11)	20	短管狀	4-10
B13	Co(15)	15min, 20sccm	CH <sub>4</sub> /NH <sub>3</sub> (2/20)	20	稀疏、傾斜	4-10
A11	Ni(15)	15min, 20sccm	CH <sub>4</sub> /NH <sub>3</sub> (20/2)	20	稀疏、直立	4-10
A12	Ni(15)	15min, 20sccm	CH <sub>4</sub> /NH <sub>3</sub> (11/11)	20	稀疏、短管	4-10
A13	Ni(15)	15min, 20sccm	CH <sub>4</sub> /NH <sub>3</sub> (2/20)	20	更稀疏、直立	4-10
E11	Ni(10)	15min, 20sccm	CH <sub>4</sub> /NH <sub>3</sub> (20/2)	20	稀疏、直立	4-17
F6	Fe(40)	15min, 20sccm	CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> (11/11)	20	碳膜	4-11
F7	Fe(40)	15min, 20sccm	CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> (2/20)	20	觸媒聚集狀	4-11
G14	Fe(10)	15min, 20sccm	CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> (11/11)	20	稀疏碳管, a-C	4-13
H14	Fe(15)	15min, 20sccm	CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> (11/11)	20	稀疏碳管, a-C	4-13
I14	Fe(20)	15min, 20sccm	CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> (11/11)	20	稀疏碳管, a-C	4-13
A15	Ni(15)	15min, 20sccm	CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub> (20/2)	30	直立	4-21
E16	Ni(10)	15min, 20sccm	CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> (18/2)	20	直立、略彎	4-22

試片編號代號：英文字母表示觸媒種類及厚度，數字表示成長 CNTs 條件

A 表示鎳觸媒 15nm，B 表示鈷觸媒 15nm，E 表示鎳觸媒 10nm，F 表示鐵觸媒 40nm，G 表示鐵觸媒 10nm，H 表示鐵觸媒 15nm，I 表示鐵觸媒 20nm

數字表示氣氛之流量比(單位 sccm : sccm)：

6 是 CH<sub>4</sub> : H<sub>2</sub>=11 : 11，7 是 CH<sub>4</sub> : H<sub>2</sub>=2 : 20，11 是 CH<sub>4</sub> : NH<sub>3</sub>=20 : 2，

12 是 CH<sub>4</sub> : NH<sub>3</sub>=11 : 11，13 是 CH<sub>4</sub> : NH<sub>3</sub>=2 : 20，

14 是 CH<sub>4</sub> : H<sub>2</sub>=11 : 11(基材溫度~650°C)

15 是 CH<sub>4</sub> : CO<sub>2</sub>=20 : 2 成長時間 30 分鐘，16 是 CH<sub>4</sub> : H<sub>2</sub>=18 : 2 成長時間 20 分鐘

Pretreatment conditions : Substrate temperature : ~590°C，microwave power : 750 W，15 min。

Other deposition conditions : Substrate temperature : ~600°C，microwave power : 750 W，20 min，bias : -100V，base pressure : ~4x10<sup>-4</sup> Torr，operation pressure : ~7x10<sup>-3</sup> Torr。

表 3.2 在 -100V 基材偏壓之下成長 CNTs，氣氛對系統電流量及溫度之變化情形。

氣體與氣氛比例 (sccm/sccm)	偏壓系統電流 (A)	載台溫度分佈 (°C)
CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> 20/2	0.213 ~ 0.215	588 ~ 616
CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub> 20/2	0.162 ~ 0.165	593 ~ 615
CH <sub>4</sub> /NH <sub>3</sub> 20/2	0.149 ~ 0.153	585 ~ 602
CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> 11/11	0.287 ~ 0.298	578 ~ 621
CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub> 11/11	0.071 ~ 0.075	583 ~ 601
CH <sub>4</sub> /NH <sub>3</sub> 11/11	0.094 ~ 0.096	546 ~ 577
CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> 2/20	0.403 ~ 0.434	559 ~ 656
CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub> 2/20	0.022 ~ 0.024	580 ~ 606
CH <sub>4</sub> /NH <sub>3</sub> 2/20	0.066 ~ 0.068	537 ~ 574



表 3.3 後處理實驗之 CNTs 試片編號及其製程條件表

Specimen designation*	Pretreatment Conditions #	CNTs Deposition Condition	Post treatment Etch time(min)♥	Post treatment Temp. (°C)	Fig No.
C17	PT1	CDC1	H- plasma (30)	300	4-23
D6	PT2	CDC2	H- plasma (10)	300	4-24(a)
B6	PT2	CDC2	H- plasma (5)	300	4-24(c)
J1	PT1	CDC3			4-25(a)
E1					-
A1					4-25(b)
D1					-
J1	PT1	CDC3	O- plasma (5)	300	4-25(c)
E1					-
A1					4-25(d)
D1					-
A18	PT3	CDC4	Electroless Ni♦	RT	4-29
A14	PT2	CDC5			4-31
A19	PT1	CDC6			4-32
B20	PT1	CDC7			4-33

試片編號代號：英文字母表示觸媒種類及厚度，數字表示成長 CNTs 條件並說明於表 3.4 & 3.5

A 表示鎳觸媒 15 nm，B 表示鈷觸媒 15 nm，C 表示鈷觸媒 15 nm，D 表示鈷觸媒 7.5 nm，E 表示鎳觸媒 10 nm，J 表示鎳觸媒 5 nm。

♥:電漿蝕刻條件載入氣體流量 10 sccm，微波功率~550 W。

#：如表 3.4

\*：如表 3.5

◆：如表 3.6

表 3.4 前處理條件表

Condition designation	Bias(V)	Treatment time(min)
PT1	-100	10
PT2	-100	15
PT3	-150	20

Other conditions : H<sub>2</sub> flow rate : 20 sccm , microwave power : 750 W ,  
pressure :  $\sim 10^{-3}$  Torr , substrate temperature :  $\sim 600^{\circ}\text{C}$

表 3.5 後處理實驗用之 CNTs 試片沉積條件表

Specimen designation	CNTs deposition Condition	Gas ratio and flow rate(sccm/sccm)	Sub.Temp.( $^{\circ}\text{C}$ )	Bias(V)	Growth time (min)
C17	CDC1	CH <sub>4</sub> (20)	$\sim 630$	-195	20
D6	CDC2	CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> (11/11)	$\sim 600$	-100	20
B6	CDC2	CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> (11/11)	$\sim 600$	-100	20
J1	CDC3	CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> (18/2)	$\sim 600$	-100	30
E1	CDC3	CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> (18/2)	$\sim 600$	-100	30
A1	CDC3	CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> (18/2)	$\sim 600$	-100	30
D1	CDC3	CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> (18/2)	$\sim 600$	-100	30
A18	CDC4	CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> (18/2)	$\sim 600$	-150	45
A14	CDC5	CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> (11/11)	$\sim 650$	-100	20
A19	CDC6	CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub> (20/4)	$\sim 600$	-100	30
B20	CDC7	CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> (20/2)	$\sim 600$	-100	20

Microwave Power : 750 W

表 3.6 化學鍍鎳配方及步驟

步驟	配方	反應溫度( $^{\circ}\text{C}$ )	反應時間(min)
1 敏化	0.1M of SnCl <sub>2</sub> /0.1M of HCl	室溫(15~20)	30
2	D.I. water clean	RT	數分鐘
3 活化	0.0014M of PdCl <sub>2</sub> /0.25M of HCl	室溫(15~20)	30
4	D.I. water clean	RT	數分鐘
5 鍍鎳	NiSO <sub>4</sub> •6H <sub>2</sub> O 25g/l NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> •2H <sub>2</sub> O 15g/l NaHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> •2H <sub>2</sub> O 5g/l NH <sub>4</sub> Cl 60g/l	室溫(15~20)	15~20
6	D.I. water clean	RT	數分鐘

表 4.1(a) 各種條件下成長之 CNTs 高度(H)及直徑( $\phi$ )表

Gas ratio & Flow rate(sccm/sccm)	Catalyst (thickness , nm)							
	Co(5)	Co(10)	Co(15)	Co(15)	Ni(5)	Ni(10)	Ni(15)	Ni(15)
	H( $\mu$ m)	H( $\mu$ m)	H( $\mu$ m)	$\phi$ (nm)	H( $\mu$ m)	H( $\mu$ m)	H( $\mu$ m)	$\phi$ (nm)
CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> (20/2)	~0.50	~1.14	~1.36	35.0~70.3	~1.73	~1.59	~1.84	41.6~88.5
CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> (11/11)	~0.59	~1.77	~1.75	51.2~80.6	~1.59	~1.14	~1.96	56.2~103.4
CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> (2/20)	~0.21	~1.27	~1.50	30.3~72.4	~1.64	~1.27	~1.55	43.2~90.9
CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub> (20/2)	~0.60	~1.86	~1.55	31.9~66.7	~1.86	~1.95	~1.74	37.9~68.4
CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub> (11/11)	~0.18	~0.23	~0.32	42.4~70.3	~0.68	~1.46	~1.05	36.2~75.4
CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub> (2/20)	~0.09	~0.61	~0.73	25.2~61.2	~1.18	~1.11	~1.07	29.1~87.3
CH <sub>4</sub> /NH <sub>3</sub> (20/2)	0.36~0.82	~0.77	~1.00	23.2~44.1	~1.18	~1.64	~1.77	34.7~92.0
CH <sub>4</sub> /NH <sub>3</sub> (11/11)	-	~0.82	~0.23	25.3~41.2	0.41~1.14	0.54~0.91	~0.64	34.7~80.8
CH <sub>4</sub> /NH <sub>3</sub> (2/20)	-	0.23~0.5	~0.48	22.8~68.2	~0.73	~0.80	~1.00	30.2~157.5

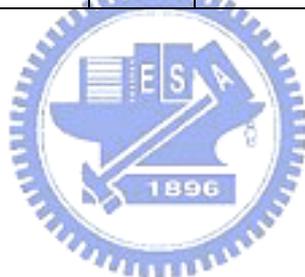


表 4.1 (b) 各種條件下成長之 CNTs 特性表( $I_D/I_G$  ratio)

Gas ratio & Flow rate(sccm/sccm)	Catalyst (thickness , nm)					
	Co(5)	Co(10)	Co(15)	Ni(5)	Ni(10)	Ni(15)
CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> (20/2)	1.26	1.20	1.21	1.24	1.26	1.22
CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> (11/11)	1.2	1.19	1.17	1.18	1.37	1.21
CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> (2/20)	1.16	1.18	1.11	1.14	1.12	1.12
CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub> (20/2)	1.29	1.25	1.23	1.35	1.44	1.25
CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub> (11/11)	1.19	1.31	1.18	1.17	1.35	1.18
CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub> (2/20)	1.18	1.12	1.12	1.16	1.13	1.15
CH <sub>4</sub> /NH <sub>3</sub> (20/2)	1.13	1.13	1.15	1.17	1.15	1.13
CH <sub>4</sub> /NH <sub>3</sub> (11/11)	1.16	1.11	1.11	1.12	1.09	1.12
CH <sub>4</sub> /NH <sub>3</sub> (2/20)	1.1	1.11	1.09	1.09	1.09	1.08



表 4.2: CNTs 經電漿後處理蝕刻 5 分鐘，前後尺寸變化表

試片編號	電漿種類	後處理前 CNTs 直徑範圍(nm)	後處理後 CNTs 直徑範圍(nm)	碳管與觸媒粒 直徑差 (nm)
J1	H <sub>2</sub>	37.5~72.3	27.1~64.7	-1.0 (49.1-50.1)
				6.8 (42.7-35.9)
E1		44.3~64.7	27.2~83.7	-2.4(34.2-36.6)
				-6.1(83.7-89.8)
A1		44.7~75.3	25~57.2	13.9(38.8-24.9)*
J1		O <sub>2</sub>	37.5~72.3	22.7~48.9
	-25.8(23.2-49)			
	-28.3(22.7-51)			
	-19.1(42.2-61.3)			
E1	44.3~64.7		22.6~45.9	-36.4(26.1-62.5)
				-37.8(41.4-79.2)
				-18.8(22.6-41.4)
A1	44.7~75.3		22.5~60.7	-27(23.5-50.5)
				-36.9(22.8-59.7)

\* 所屬之 CNTs 頂端部分觸媒已被部份蝕刻掉

表 5.1：CNTs 電漿後處理外觀比較

試片編號*	後處理	CNTs 成長形貌	後處理之形貌	反應後場效電流之變化
C17	H- plasma etch 30min	直立	尖錐狀	-
D6	H- plasma etch 10min	直立	尖錐狀	-
B6	H- plasma etch 5min	直立	直立	-
J1		直立	直立	-
E1		直立	直立	-
A1		直立	直立	-
D1		直立	直立	降低
J1	O- plasma etch 5min	直立	直立較細	-
E1		直立	直立較細	-
A1		直立	直立較細	-
D1		直立	直立較細	提高
A18	Electroless Ni	直立	聚集狀	提高
A14		直立	聚集狀	提高
A19		直立、碳膜分支	連續聚集狀	-
B20		直立、碳膜分支	直立、碳膜分支	-

\*場發射測試條件：供應電壓值：0~1000 V，陰陽極間距：100 μm