

第一章 緒論

1.1 前言

自從 1991 年飯島澄男(S. Iijima)博士在利用電弧放電法(arc discharge)合成碳六十(C_{60})時，意外發現了碳奈米管(Carbon Nanotube，CNT)後^[Iijima-91-56]，一系列新穎的碳質結構材料便陸續被研究及報導，如：螺旋狀石墨奈米管(helix-shaped graphitic nanotube)^[Amelinckx-94-635]、碳奈米纖維(Carbon Nanofiber，CNF)^[Rodriguez-95-3862; Nolan-98-4165; Fan-00-789,921]、石墨尖錐(graphitic cone)^[Krishnan-97-451; Terrones-01-241; Jaszczak-03-2085; Park-04-1290]、錐形鑽石(conic diamond)^[Jan-99-772]、單壁碳奈米角(single-wall carbon nanohorn)^[Murata-00-14]、石墨多面體晶體(graphite polyhedral crystal)^[Gogotsi-00-317; Gogotsi-02-2263]、碳奈米尖錐(Carbon Nanocone，CNC)^[Merkulov-01-381; Baylor-02-4602; Chen-04-5373; Tan-05-902; Wang-05-907]、碳奈米針尖(Carbon Nanotip，CNTIP)^[Jang-01-1682; Lim-02-356; Tsai-02-721; Tsakadze-04-1923]、類鑽碳奈米針尖(Diamond-Like Carbon nanotip，DLC nanotip)^[Lin-01-126; Yeh-01-3609]、非晶質碳奈米針尖(amorphous Carbon nanotip，a-C nanotip)^[Huang-03-6796; Wei-04-p.43; Chuang-05]、尖端修飾碳化矽奈米針尖(SiC-capped nanotip)^[Hsu-03-471; Lo-03-1420]、管狀石墨尖錐(Tubular Graphite Cone，TGC)^[Zhang-03-472; Mani-03-671; Sun-04-9811]、錐形碳奈米纖維(Cone-shaped Carbon Nanofiber，CCNF)

[Hayashi-04-2886; Zhong-04-315] 等。

在碳質結構材料的眾多性質中，場發射性質是其最富特色的性質之一，並且有望在短期內獲得廣泛的市場應用。因此碳質結構材料的製備與開發，已成為近年來場發射研究領域中的熱潮。1999年，韓國三星公司成功地製造出以碳奈米管為電子發射源之4.5英吋大小的場發射顯示器(Carbon Nanotube Field Emission Display, CNT-FED)，其亮度於每微米公尺3.7伏特的電場下可達 1800 cd/cm^2 [Choi-99-3129]，如圖1-1所示。隨後三星公司又於2002年再次發表5英吋的CNT-FED，其亮度已可高達 510 cd/m^2 [Chung-02-4045]，如圖1-2所示。隨著三星公司這些令人震驚的研究成果發表，國內外各科技業及學術界除了積極投入研究與開發以碳奈米管為電子發射源之場發射元件外，部分研究者亦開始嘗試製備其他較碳奈米管更小之尖端曲率半徑及更高深寬比(aspect ratio)的碳質結構材料，如：碳奈米尖錐/針尖、微米針尖等，以期發展出擁有更優異之場發射性質的材料。

理想的場發射材料應具有良好的場發射性能，包括很低的起始電場、較高的場發射電流密度、電流均勻度佳、良好的機械強度和環境(化學、熱)穩定性等。近年來，場發射材料研究的重點集中在碳奈米管及碳奈米尖錐/針尖，尤其又以二者應用於製作場發射電子元件備受矚目及重視。根據文獻報導 [Jang-01-1682; Merkulov-01-381; Tsai-02-721; Lim-02-356;

Huang-03-6796; Hayashi-04-2886; Zhong-04-315; Wang-05-907]，由於碳奈米尖錐/針尖具有極小的尖端曲率半徑、高深寬比及較大的場效增強因子(field enhancement factor, β)，因此其電子發生場發射之起始電場甚至可小至每微米公尺 0.1 伏特以下。此外，碳奈米尖錐/針尖同時又具有與基材間強附著力之性質，使得碳奈米尖錐/針尖無論是應用於真空場發射電子元件或積體電路製程等，均比碳奈米管具備了更多且更大的優勢。

如同成長碳奈米管之方法，利用直流電漿輔助化學氣相沉積法 (dc-Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition, dc-PE-CVD) [Merkulov-01-381]、微波電漿化學氣相沉積法 (Microwave Plasma CVD, MPCVD) [Tsai-02-721]、電子迴旋共振氣相沉積法 (Electron Cyclotron Resonance CVD, ECRCVD) [Hsu-03-471]、熱燈絲化學氣相沉積法 (Hot Filament CVD, HFCVD) [Yang-04-433]、電感耦合式電漿輔助化學氣相沉積法 (Inductively Coupled Plasma CVD, ICP-CVD) [Tsakadze-04-1923] 等，均可成功的製備出碳奈米尖錐/針尖。2001 年，Merkulov 等人 [Merkulov-01-381] 藉由控制不同的乙炔(C_2H_2)及氨氣(NH_3)之流量比，於 dc-PECVD 中成長出準直性的碳奈米尖錐，如圖 1-3 所示。2002 年，Tsai 等人 [Tsai-02-721] 嘗試利用另一種沉積系統：MPCVD 系統，並以氫氣(H_2)及甲烷(CH_4)為反應氣體，亦成功的製備出碳奈米尖錐，如圖 1-4 所示。然而，近年來有部分團隊同樣利用了 MPCVD 為沉積系統，氫氣與甲烷為反應氣體，卻合成

出其他結構的碳質奈米尖錐/針尖材料，如：非晶質碳奈米針尖(圖 1-5)^[Huang-03-6797]、錐形碳奈米纖維(圖 1-6 和圖 1-7)^[Hayashi-04-2886; Zhong-04-315]等。由此可知，隨著沉積方法、製程參數與反應氣體種類等條件的不同，將可成長出不同形貌、組成與性質的碳質奈米尖錐/針尖結構。

1.2 研究動機

由於碳奈米尖錐/針尖具有獨特結構、機械性質與電性等，因此近年來對於其應用於製備高效率場發射電子元件，如：場發射顯示器照明燈(Field Emission Display lamp, FED lamp)^[Lim-02-356]，或應用於顯微鏡之針尖部分，如：近場光學顯微鏡(Near-Field Optical Microscopy)^[Williams-99-345; Jung-00-399]、高解析度原子力顯微鏡(High-Resolution Atomic Force Microscopy)^[Dai-99-147]、原子級解析度掃描式穿隧電子顯微鏡(Atomic-Resolution Scanning Tunneling Microscopy)^[Snow-02-822]等，均備受矚目及重視。然而，若要發展出更具實用價值及更高效率的真空場發射電子元件或高解析能力的顯微鏡針尖，則需精確的控制碳奈米尖錐/針尖成長之錐數密度、高度、位置、尖端曲率半徑及化學組成等，因此對於如何操控成長碳奈米尖錐/針尖之製程及其場發射性質的研究便成了一門極待探討和發展的重要課題。

之前我們的團隊利用控制不同的偏壓環境，成功在MPCVD系統

中製造出一準直性且具有高電流密度的碳奈米尖錐。然而，對於影響碳奈米尖錐成長之參數以及如何製造出具有更優異場發射性質的碳奈米尖錐，尚未有一系列完整的分析與報導。因此本論文的研究目的之一便是於MPCVD系統中，利用改變不同的製程參數，如：觸媒種類(鈷、鎳、鐵)、沉積時間、工作壓力、氫氣與甲烷流量比例、氫電漿後處理等，發展及統整出一套成長碳奈米尖錐之技術與最佳製程條件，以期製造出一具有奈米級發射尖端、低起始電場、高發射電流密度與極佳之電流穩定度等優異場發射性質的碳奈米尖錐。此外，近年來雖有團隊陸續報導其對於研究碳奈米尖錐/針尖之成果，然而，對於MPCVD系統所成長的碳奈米尖錐之成長機制卻仍無深入之研究與分析，因此本論文另一個研究目的便是對MPCVD系統所成長碳奈米尖錐之成長機制做一探討及報導。