

第二章 文獻回顧

2.1 奈米結構材料

奈米科技是 21 世紀最富顛覆性的科技，目前正廣泛地受到全世界學者及工業界的重視，它之所以受到重視主要是因為具有許多原子級和巨觀塊材前所未有的性質。而奈米科技的主體就是材料本身，所以欲了解奈米科技首先需要先了解奈米結構材料。組成物質的特殊結構材料中只要有一維的尺寸約在 1~100 nm 之間，且具有獨特的物理和化學性質就是所謂的”奈米結構材料”。所以有學者說奈米科技將是本世紀影響人類最大的一門技術，也是橫跨各種學門的綜合科學。但是要達到人類所期望的目標，其中最重要的技術之一是如何將奈米結構材料及其元件有效的製造出來。以下將介紹幾種奈米結構材料的製造、特性與應用前景，並將本論文所研究的碳質奈米尖錐/針尖做為主要之介紹重點。

2.2 尖錐/針尖形結構材料

2.2.1 簡介

自從 1999 年韓國三星公司成功的製造出以碳奈米管為場發射源之 4.5 英吋大小的顯示器後^[Choi-99-3129]，許多研究者便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)的碳質尖錐

/針尖形結構材料，以期發展出具有更優異場發射性質的材料。事實上，場發射技術並不是一個相當新穎的技術，早在 1960 年Shoulders就提出了利用微米製造技術製備場發射源陣列元件的概念^[Shoulders-61-135]。隨後在 1968 年，Spindt等人將此概念實現於場發射顯示技術上，製備出以鉬(Mo)金屬為發射端子的場發射陣列(Field Emitter Arrays, FEA)，稱之為Spindt型場發射子(Spindt-type Emitters)^[Itoh-02-514]。Spindt型場發射子元件的結構是利用半導體薄膜製程，在玻璃基板上製作出二維分布的場發射陣列，為了提高場發射電流的密度，在每個像素中排列數以千計的發射尖端，但是它的陣列特性卻限制了顯示器的尺寸，因為它的結構是在每一個陣列單元上包含一個圓孔，圓孔內含一個鉬金屬錐，如圖 2-1 所示。這種結構的大小受在基材上製作圓孔所需的微影技術與製作金屬錐的蒸鍍技術的限制，因而嚴重地限制了顯示器成品的大小。此外，Spindt型場發射子的尖端也容易因為損耗而降低壽命，因此將此缺點加以改善之新材料與新製程(如：電子束、聚焦離子束(Focus-Ion-Beam)微影製程技術及乾蝕刻(dry etching)技術)隨後便在 1970 年代陸續被研究探討。

2.2.2 矽尖錐/針尖

根據文獻記載^[Thomas-72-384]，1972 年，Thomas首先提出以Si為基材

製備場發射陣列，隨後Smith等人^[Smith-3,970,887]便將此概念應用於閘極元件(gate electrode)上。1980年，Gray利用了氧電漿蝕刻技術製備出Si基場發射陣列元件，並於文獻中報導其結構與電性^[Gray-82-p.24]。此後，對於Si尖錐/針尖之製備^[Yuan-98-382; Her-98-1673; Seeger-99-1627; Chen-00-527; Resnik-03-591]、特性(如：場發射性質^[Matsumoto-01-539; Bai-03-185; She-03-2671]、熱性質(thermal instability)^[Yu-99-125]、附著力^[Agache-02-2623]...等)、改質(沉積非晶質碳^[Xu-98-3668]或鑽石^[Givargizon-95-24; Tarnair-00-1207]或非晶質鑽石(amorphous diamond)^[She-02-4257]或銀奈米顆粒^[Chattopadhyay-05-553]或氮化碳(carbon nitride, C₃N₄)^[Li-04-253]於Si尖錐/針尖表面或成長氮化Si尖錐(silicon nitride cones)^[Chen-00-527]...等)均陸續被研究與發表。2003年，Lo等人^[Lo-03-1420]於電子迴旋共振化學氣相沉積(ECRCVD)系統中，通入氫氣(H₂)、氬氣(Ar)、甲烷(CH₄)、矽烷(SiH₄)，低溫(~200°C)成長出高密度尖端修飾矽化碳奈米針尖陣列(SiC-capped nanotips)，如圖 2-2 所示。並以self-masked乾蝕刻技術証明了SiC-capped nanotips之成長機制。無論是利用氣-液-固機制(Vapor-Liquid-Solid, VLS)^[Givargizon-96-938]、化學溶液蝕刻法(chemical solution etching)^[Yuan-98-382; Li-04-253]、雷射脈衝法(laser pluses)^[Her-98-1673; Evtukh-02-401]、或者電漿蝕刻技術(plasma etching)^[Seeger-99-1627; Kichambare-00-2722; Hsu-03-471]等所製備出的Si尖錐/針尖，均可經由表面改質而進一步應用於顯微鏡之針尖或場發射電子元件。

利用乾蝕刻技術在覆蓋光罩的基材上製備出錐型 Si 針尖的方法雖克服了製備尖錐/針尖尖端半徑之極限與解析度問題，但由於 Si 尖錐/針尖之尖端製程不易，且最小只能做到 1 微米平方的尺寸，密度亦無法更為提升；此外，Si 元素本身不具場發射特性，必須依賴其尖端結構以及表面所沉積或濺鍍的材料來決定，故製備步驟瑣碎繁雜。因此自 2000 年開始，許多研究者便紛紛轉而研究如何以簡單的製程條件與技術，合成出具有極小尖端曲率半徑以致於擁有優異場發射性質材料。於是，另一新的尖錐/針尖形結構材料：碳質奈米尖錐/針尖，便陸續的被製造出並逐漸的受到重視與發展。



2.2.3 碳質奈米尖錐/針尖

由於隨著沉積方法、製程參數與反應氣體種類等條件的不同，將可成長出不同型貌、組成與性質的碳質奈米尖錐/針尖結構。以下將概略分類介紹自 2000 年至 2005 年，不同研究團隊製備碳質奈米尖錐/針尖之方法與成果，同時將針對碳奈米尖錐/針尖之特性與應用前景做一整理報導。

(a) 碳奈米尖錐/針尖(Carbon Nanocone/Carbon Nanotip, CNC/CNTP)

Merkulov 等人 [Merkulov-00-3555; Merkulov-01-1178; Merkulov-01-2970; Merkulov-01-381;

Merkulov-02-10570; Merkulov-02-476; Merkulov-02-492; Baylor-02-4602] 在 2000 至 2002 年間，發表

了一系列以鎳(Ni)當作觸媒，於直流電漿輔助化學氣相沉積系統(dc-PECVD)中通入乙炔(C₂H₂)及氨氣(NH₃)，成長準直性碳奈米纖維(Vertical Aligned Carbon Nanofiber, VACNF)或稱準直性碳奈米尖錐(Vertical Aligned Carbon Nanocone, VACNC)的報導，如圖1-3所示。

Merkulov團隊利用改變不同的製程參數，如：乙炔與氨氣的比例、沉積時間、電漿功率、反應性離子蝕刻(Reactive Ion Etching, RIE)後處理等，深入研究影響VACNF/ VACNC之成長速率、尖端與底部半徑、化學組成、長度、場發射性質等因素。Merkulov團隊提出，乙炔與氨氣的含量比例多寡將是影響VACNF/VACNC形貌和化學組成的重要因素。其於文獻中說明如下：當乙炔含量增加時，含碳粒子除了會進行垂直成長(i.e., 碳擴散進入金屬觸媒顆粒中，進而析出進行頂端成長機制(tip growth mechanism))，同時也將於結構物側壁進行析出與成長(i.e., 碳於VACNF/VACNC外壁析出與成長)，這是因為過量的乙炔氣體造成了碳的沉積速率大於其他粒子(如：氨氣)所造成的蝕刻效應之速率所致。然而，不同於中性粒子之無方向性移動，電漿中的離子乃延著電場方向移動，因此當氨氣含量增加時，扮演蝕刻角色的反應性離子轟擊VACNF/VACNC效應增強，因此將造成其石墨片層結構的損壞，或將得到管壁較小的VACNF/VACNC，也將形成VACNF/VACNC頂端同時存在圓柱狀物之結構，Merkulov團隊稱之為cylinder-on-cone shapes。由

於Merkulov團隊於實驗結果發現，VACNF/VACNC之底部半徑與高度將隨沉積時間增加而增加，但其尖端半徑卻並非沉積時間的函數，反而是由存在於VACNF/VACNC頂端之金屬觸媒顆粒大小所決定，因此特地針對了金屬觸媒顆粒大小、存在與否及存在位置對於所製備出VACNF/VACNC之形貌與是否具準直性做了詳盡的分析與比較。研究結果顯示，金屬觸媒薄膜因熱分解而形成的奈米級觸媒顆粒將決定VACNF/VACNC可成長的最大長度。越大的觸媒顆粒將可成長出較長的VACNF/VACNC。Merkulov團隊解釋，造成VACNF/VACNC垂直方向停止成長的關鍵在於：位於其頂端之觸媒粒子不見所致。存在於VACNF/VACNC頂端之觸媒顆粒因不斷的受到電漿中的離子轟擊與蝕刻而逐漸變小，不斷的變小觸媒顆粒將使得VACNF/VACNC頂端部分的成長逐漸變為細小，因此當觸媒顆粒被”蝕刻殆盡”，或因無法承受強烈的離子蝕刻效應而從VACNF/VACNC頂端脫落時，VACNF/VACNC垂直方向的成長即終止，然而，此時VACNF/ VACNC之側向成長仍是持續發生的。此外，Merkulov團隊也提到了，準直性VACNF/VACNC的成長必須由頂端成長機制所支配，i.e., 當觸媒粒子存在於VACNF/VACNC底部時，則所成長出的VACNF/VACNC將不再具有準直特性。由於Merkulov團隊亦於VACNF/VACNC內部觀察到了藉由觸媒輔助成長碳奈米纖維時所遺留的內部通道(channel)，因此更進一步證明了

其所製備出的VACNF/VACNC的確是經由”成長”而得。在場發射性質的研究，Merkulov團隊提出經過RIE處理之VACNF/VACNC將具有增加其場發射特性的論點。Merkulov團隊的研究為日後VACNF/ VACNC的發展提供了重要的依據與貢獻。

2004年，Chen等人^[Chen-04-5373]針對外加偏壓對於在dc-PECVD系統中，通入乙炔與氨氣所成長出的碳奈米尖錐形貌之影響做了研究。研究結果顯示，在某一臨界偏壓之下，具有固定管徑之準直性碳奈米管將可順利的被製備出；然而若超過此臨界偏壓，尖錐形結構物則將被獲得。造成此二形貌轉變的主要原因正是位於碳奈米管頂端之金屬觸媒粒子受到電漿蝕刻而不斷變小所致。因此，Chen團隊提出，若欲製備出碳奈米尖錐頂端同時存在碳奈米管之雙結構物(dual-structure)形貌，則可藉由兩階段控制不同大小之偏壓來獲得，如圖 2-3 所示。

2005年，Tan等人^[Tan-05-902]利用控制不同的乙炔與氨氣的比例於dc-PECVD中成長出準直性的碳奈米尖錐陣列。為了鑑定碳奈米尖錐內部之微結構，Tan團隊利用氦-氖雷射(He-Ne laser)將碳奈米尖錐從中切斷，結果赫然發現碳奈米尖錐竟全是由竹節狀的管狀結構物自組裝成錐形結構所組成，如圖 2-4所示。由於Tan團隊觀察到該錐狀結構物之垂直成長速率較管狀結構物為慢，因此提出了造成此錐形管束結構形貌的機制乃由於成長之前驅物(precursors)無法擴散至內部的管狀結構

物所致。

Tsai等人^[Tsai-02-721; Tsai-02-182]與Wang等人^[Wang-05-907]分於2002年與2005年嘗試利用另一種沉積系統：微波化學氣相沉積系統(MPCVD)，亦成功的製備出碳奈米針尖/尖錐，如圖1-4、圖2-5所示。Tsai團隊以甲烷(CH₄)與二氧化碳(CO₂)為反應氣體，於白金(Pt)薄膜上選擇性成長碳奈米針尖，同時針對其場發射性質做了研究，證實了其所成長出的碳奈米針尖具有高電流穩定性之特質，因此將可進一步應用於三極體元件上。而Wang團隊則是針對製程條件(如：外加偏壓、氫氣/甲烷比例)與碳奈米尖錐成長之形貌及其場發射性質的關係做了研究與報導，提出碳奈米尖錐的成長必須在某一高偏壓下，同時配合適當的氫氣與甲烷之比例才可順利的被製備出。

(b)類鑽碳奈米針尖(Diamond-Like Carbon nanotips, DLC nanotip)與非晶質碳奈米針尖(amorphous Carbon nanotip, a-C nanotip)：

類鑽碳(DLC)是非晶質碳的一種，由於類鑽碳的結構介於鑽石與石墨之間，因此擁有類似鑽石高硬度的性質；然而其真正的結構目前尚未下定論，但可以確定其同時具有50%以上的sp³鍵結模式和小於50%的sp²結構。2001年，利用MPCVD系統的Lin等人^[Lin-01-126]與Yeh等人^[Yeh-01-3609]，分別成功的製備出DLC nanotips，如圖2-6、2-7所示。Lin

團隊針對在無外加負偏壓之環境下，電漿鞘位能降(plasma sheath potential drop)對於DLC nanotips成長之影響做了研究。其於文獻中指出，電漿中含碳粒子(如： C^+ 、 CH^+ 、 CH_2^+ 、 CH_3^+ 、 $C_xH_y^+$...)因受到plasma sheath potential drop的電場加速作用，將撞擊基材表面之 sp^2 團簇(clusters)而使其形成 sp^3 clusters，部分的 sp^3 clusters則進而形成diamond clusters，而電漿中的氫原子亦將使得碳原子間的 sp^2 鍵結轉變成 sp^3 鍵結。此外，含碳粒子與氫原子及電漿中其他高能量的離子亦具有等向性蝕刻 sp^2 clusters與非晶質碳的功能；而帶正電之氫離子則是扮演著非等向性蝕刻 sp^2 clusters與非晶質碳的角色。於是，DLC nanotips便是在這蝕刻與沉積之競爭機制下形成。

然而，於斜切的Si(111)基材上成長出DLC nanotips的Yeh團隊則於文獻提出了如下所述之另一種DLC nanotips的成長機制：電漿中的含碳粒子會先和Si基材反應形成一很薄的碳化Si層(silicon carbide, SiC)，由於基材中有足夠的Si擴散出來和碳反應，故碳化Si層會不斷的成長，最後因含碳粒子濃度在局部區域分佈不均的緣故，使其表面形成了許多尖釘(spikes)，由於尖端結構在高電場環境下易集中電荷，因此spikes前端將比其他的沉積區域擁有更多的機會吸引及收集反應粒子，進而繼續向上成長形成更為尖銳之尖端，接著此一尖端又將造成了更為集中之局部電場，故使得DLC的尖端結構隨沉積時間增加持續不斷成

長，而反應終止時所觀察到的DLC nanotips便是如此形成。

Lin團隊與Yeh團隊雖分別提出了不同的DLC nanotips之成長機制，然而對於成長DLC nanotips之環境，二團隊卻都提到了一必須發生的條件，即”電場”的存在。無論是利用plasma sheath potential drop所造成的電場效應，或是外加負偏壓，在DLC nanotips的成長過程中，電場確實扮演了不可或缺的角色。

一般而言，非晶質碳可依照 sp^3 、 sp^2 與H含量的不同細分為，ta-C、ta-C:H、a-C:H、a-C...等^[Robertson-02-246]，如圖 2-8所示。非晶質碳的化學和物理性質會根據成長的方式(如：濺鍍(sputter)、化學氣相沉積法(CVD)...等)、通入的氣體種類及比例(C_xH_y 、 H_2 、 N_2 、Ar...等)、沉積時的各項參數(如：溫度、壓力、時間...等)的不同，而成長出不同性質的非晶質碳。2003年，同樣利用MPCVD法的Huang等人^[Huang-03-6797]，於銅(Cu)基材上合成出具有與碳奈米管相似之場發射特性的a-C nanotips(圖1-5)，並於文獻中報導其所合成出的a-C nanotips之場發射起始電場為 $1.6 \text{ V}/\mu\text{m}$ ，且電流密度於每微米公尺4伏特的電場下可高達 $32.5 \text{ mA}/\text{cm}^2$ ，a-C nanotips具有增加場發射性質之優點，適合應用於當作場發射電子元件的材料。2004年，Wei^[Wei -04-p.43]針對氮氣(N_2)與偏壓對a-C nanotips之製備與場發射性質效應的影響做了研究與探討，提出雖增加氮氣流量可使得在a-C nanotips中可參與場發射的電子數目增

多，但同時亦會破壞a-C nanotips之結構而使得其場發射效應變差；而外加偏壓大小則將影響著a-C nanotips之成長速率與密度。隨後，2005年，Chuang等人^[Chuang-05]更歸納出於MPCVD系統中有利於生成a-C nanotips的製程條件為一低的甲烷與氫氣流量比($\text{CH}_4/\text{H}_2=1/100$ (sccm/sccm))與高負偏壓(>-240 V)之環境。此外，Chuang團隊也對a-C nanotips之成長機制做了假設與說明，指出a-C nanotips的形成乃由於金屬觸媒粒子因受到電漿中的離子蝕刻效應而不斷變小，加上其遮蔽效應所支配而成長。

(c)管狀石墨尖錐(Tubular Graphite Cone, TGC)：

管狀石墨尖錐最早是由Zhang等人^[Zhang-03-472]於2003年在MPCVD中，無外加偏壓下，通入甲烷與氫氣在鐵質針狀物(iron needle)表面所成長出的另一種新的中空狀碳奈米結構，如圖 2-9。Zhang團隊針對其所合成出的管狀石墨尖錐之石墨晶格結構所了分析與研究，指出該管狀石墨尖錐為具有相同旋度之鋸齒型(zigzag type)石墨片層結構所組成。而同樣利用MPCVD系統的Mani等人^[Mani-03-671]則是以氫氣與甲烷為反應氣體，白金線(Pt wire)當基材，製備出形貌與管狀石墨尖錐相似之中空狀碳奈米移液管(carbon nanopipettes)，如圖 2-10所示。近年，Sun等人^[Sun-04-9811]則嘗試利用不同的方法，如：觸媒熱解還原製程

(catalytically thermal reduction process)，以多晶乙烯乙二醇 (poly(ethylene glycol))及 乙 烯 乙 二 醇 (ethylene glycol) 當 作 碳 源，鎂 (magnesium)和 鐵 (ferrocene)為 還 原 劑 與 觸 媒 來 源，亦 成 功 的 合 成 出 管 狀 石 墨 尖 錐 結 構，如 圖 2-11所 示。

(d)錐形碳奈米纖維(Cone-shaped Carbon Nanofiber, CCNFs)：

近年來，Hayashi 等人^[Hayashi-04-2886; Hayashi-04-1189]及 Zhong 等人^[Zhong-04-315]，以氫氣與甲烷為反應氣體，於MPCVD系統中，合成出另一種新的碳奈米結構，如圖 1-6、圖 1-7所示之錐形碳奈米纖維。Hayashi 團隊利用電壓誘導成長方法於鎳觸媒上成長CCNFs，並針對溫度與外加電場對於影響CCNFs之形貌與性質做了分析與比較。研究結果顯示，該CCNFs乃由晶格間距~0.34 nm之石墨片層所組成，而其尖端之角度會隨著製程的溫度的升高而逐漸變小，i.e., 位於尖端之五角環 (pentagons)數目會隨著溫度上升而增加，這與文獻中曾記載^[Sattler-95-915]，存在於錐狀結構尖端之五角環數目越多時，將可得到尖端角度較小的尖錐/針尖形結構似乎是相符合的(圖 2-12)。此外，基材溫度高低亦是影響含碳粒子於金屬觸媒顆粒表面的沉積速率之重要參數。在外加電場方面，Hayashi團隊提出，電漿中的氫離子在高電場的作用下扮演著”修飾”尖錐表面的重要角色，i.e., 由於氫離子的蝕刻效應將使得尖錐表

面之碳原子形成碳氫團簇(hydrocarbon clusters)，而CCNFs便是在此成長與蝕刻同時進行之環境下所形成。Hayashi團隊特地假設了一模型來說明於MPCVD系統中成長CCNFs之機制，如圖 2-13所示。首先鎳觸媒顆粒因受到燒結(sintering)與電子靜電吸引力(electrostatic force)所產生的均勻張應力(tensile stress)作用而形成錐形之顆粒，接著電漿中的含碳粒子開始於其表面進行沉積與分解，碳原子藉由擴散作用不斷的進入觸媒顆粒內部，最後當碳原子於觸媒顆粒內部達飽和後，便開始析出成長CCNFs。Hayashi團隊同時也提出了，錐形尖端的形成乃由於含碳粒子受到電子靜電吸引力與基材溫度誘導作用所發生，而尖端角度則可能受鎳觸媒顆粒之形貌所影響。

利用鐵(Fe)觸媒成長CCNFs的Zhong團隊，則提出了施加於基材之強直流偏壓將是造成所成長出的結構物為CCNFs而非CNTs之主要原因。由於CNTs的成核將會進一步增加局部電場強度，使得往CNTs成核點處移動的含碳粒子數逐漸增加，因此在外加偏壓環境下，電漿中的含碳粒子除持續於CNTs之垂直方向進行成長外，同時亦將於其底部進行成核，於是便促使了側向成長的發生，CCNFs也因此逐漸生成。此外，Zhong團隊亦針對製程條件與錐形碳奈米纖維密度、長度與尖端角度之關係做了分析與探討，並以數學表示法說明了錐形碳奈米纖維之最高密度(ρ)與其底部直徑(r_{root})之關係，如(2-1)式；以及錐形碳奈米

纖維成長長度(L)與其尖端角度(θ)之關係，如(2-2)式。

$$\rho \approx (\pi r_{\text{root}}^2)^{-1} \quad (2-1)$$

$$L = (r_{\text{root}} - r_{\text{tip}}) / \tan\theta. \quad (2-2)$$

2.2.4 碳奈米尖錐/針尖之特性與應用前景

近年來，具有獨特結構、機械性質與電性的碳質奈米結構材料被廣泛的應用於各領域中。其中最受矚目的便是擁有低臨界電壓、高發射電流密度及良好的機械強度和環境(化學、熱)等優異之場發射性質，可進一步應用於製作高性能平板顯示器的碳奈米管與碳奈米尖錐/針尖。由於根據文獻報導 [Jang-01-1682; Merkulov-01-381; Tsai-02-721; Lim-02-356; Huang-03-6796; Hayashi-04-2886; Zhong-04-315; Wang-05-907]，碳奈米尖錐/針尖具有奈米級發射尖端、高深寬比、良好的機械強度和環境(化學、熱)穩定性以及較大的場效增強因子(field enhancement factor, β)，同時又具有與基材間良好的附著力之性質，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。

2001 年，Jang 等人 [Jang-01-1682] 利用高密度電漿化學氣相沉積法 (HDP-CVD)，以氫氣與乙炔當反應氣體，在 Si 化鎳 (Nickel silicide, NiSi) 上成長碳奈米針尖，如圖 2-14 所示。經過光發射(light emission)性質

的測試，Jang團隊所成長出的碳奈米針尖其所發射出的電子將可成功的使陽極塗覆的磷光粉均勻放光，如圖 2-15 所示。隔年，Lim等人^[Lim-02-356]同樣利用HDP-CVD系統所成長出的碳奈米針尖當發射源，成功的製備出具有高發光性的場發射顯示照明燈(high luminance field emission display lamp)，如圖 2-16 所示。在經過場發射性質測試結果顯示，Lim團隊所成長的碳奈米針尖其電子發射臨限電壓值可低於 0.3 V/ μm ，並且可長時間維持穩定且高的發射電流密度。此外，利用碳奈米針尖所製造的FED lamp不但具有極優異的電流穩定性，且其亮度更可高達 $>32000\text{cd}/\text{m}^2$ ，同時，於長時間操作時亦顯示出了碳奈米針尖與基材間具有強附著力之特性。Jang團隊與Lim團隊的研究成果，不但證明了碳奈米針尖在真空場發射電子元件應用上潛力無窮，也為日後碳奈米針尖的發展提供了重要的依據。

2.3 碳奈米管與碳奈米纖維

碳奈米管(Carbon Nanotube，CNT)與碳奈米纖維(Carbon Nanofiber，CNF)乃管徑為0.4~500 nm，長度在數微米到數毫米範圍之間的石墨細絲/晶鬚(graphitic filaments/whiskers)結構。依照石墨細絲相對於其軸向所夾的角度可將該細絲結構可分為三種排列方式^[Rodriguez-95-3862]，即垂直的(片層狀，stacked)、成一定角度的(鯁魚骨狀，

herring bone or cup-stacked)和平行的(管狀，nanotubular)，如圖 2-17所示。一般而言，片層狀與鯊魚骨狀的石墨細絲結構習慣被歸類為CNF，而平行於細絲結構軸向的管狀石墨層結構則稱之為CNT。然而，亦有部分研究者將具有高度結晶性的管狀結構或管狀結構半徑分布在~20 nm及以下者稱為CNT，而具有部份缺陷結構或管徑分布在20 nm以上者則歸為CNF^[Kenneth-03-p.1]。

CNT與CNF的成長方式為，含碳氣體(或被蒸發的碳)於金屬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，便以石墨細絲/晶鬚結構析出成長^[Baker-72-51; Oberlin-76-355; Rodriguez-95-3862]，如圖 2-18所示。圖 2-18(a)為Baker所提出的成長機制，由於觸媒顆粒中存在一溫度梯度，使得碳原子於其內部的固溶度不同，故碳原子藉由體擴散方式不斷進入觸媒顆粒，最後因過飽和而於溫度較低的觸媒顆粒底部析出形成CNT/CNF。圖 2-18(b)為Oberlin所提出的成長機制，此機制與Baker所提的機制大致相似，均需借助碳氫氣體在催化金屬的活化表面上進行沉積與分解，生成的碳再經由擴散進而析出形成CNT/CNF。碳原子的擴散同時在觸媒顆粒的表面與內部進行，不同的是Oberlin等人認為表面擴散速率將遠大於體擴散速率，因而使得CNT/CNF形成中空的管狀形態。圖 2-18(c)則為Rodriguez所提出的CNF之成長機制，此機制主要

概念在於，首先形成一多面體的觸媒顆粒，接著碳氫氣體選擇性地在觸媒顆粒的某些特定晶面上進行沉積與分解，生成的碳原子經由這些特定晶面快速擴散，最後在固態觸媒顆粒不同的晶面上析出，形成了一層層與管徑軸向成一傾斜角度的平行石墨片層結構，此即為所成長出之CNF形貌。此外，Nolan等人^[Nolan-98-4165]亦曾提出，在CNF的成長過程中氫氣扮演了一重要的角色。其於文獻中指出，在大量氫氣存在的環境下，CNF之石墨片層邊緣多數的懸蕩鍵(dangling bond)將得以與氫氣互相結合；反之，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。Delzeit等人^[Delzeit-02-6027]即曾藉由改變電漿參數來控制氣相中相對氫氣的量。實驗結果顯示，在逐漸提高氫氣含量的環境下，其所成長出之結構物將由CNT形貌轉變為鯊魚骨狀的CNF結構，進一步證明了高氫氣存在之環境將較利於CNF之成長。對於特殊形貌的CNT/CNF，如：Y型(Y-shaped)或更多分支結構(branched structure)等，在過去在研究中即有部分團隊分別嘗試了不同的方法來合成，如：於高溫(>1000°C)下藉由銅(Cu)觸媒或混有銅金屬之觸媒來輔助成長^[Chambers-95-10581; Gan-00-897; Satishkumar-00-2530; Ting-02-324]，或藉由Y型的陽極氧化鋁(Anodic Aluminum Oxide, AAO)模版之孔洞來製備^[Li-99-253]，或於觸媒中參雜Si或鈣(Ca)元素來加以製造^[Li-01-1879]等。然而，近年來亦有研究者指出^[Kenneth-03-p.17]，造成分支結構的CNT/CNF主要是因為，在其成長

過程中出現一溫度降所致，溫度降的發生將使得碳原子於觸媒顆粒中的溶解度下降，因此出現過飽和現象觸媒粒子只能藉由產生更多的表面積來驅散(析出)其內部之過多的碳原子，故存在於CNT/CNF頂端之觸媒粒子終將發生分離(分裂)現象，於是分支結構的CNT/CNF便因而產生，如圖 2-19所示。

CNT與CNF於1960年便已成功的被製備出。CNT是由碳原子中 sp^2 混成為主，混合有 sp^3 混成所構築的理想結構，因其獨特的幾何結構，而使其具有許多獨特及優異的特性，如：高的導電性、熱傳導性與機械強度等，如表 2-1 所示。由於CNT表面僅有極少的開放邊緣(open edge)與dangling bond，故其石墨片層僅會與其他粒子發生物理性的吸附而不易發生化學反應，因此具有極佳之物理化學穩定性。此外，均為共價鍵所構成的CNT，亦將不易發生在金屬中常出現的電子遷移(electro-migration)與原子擴散之情形。同時，奈米級的直徑、高深寬比以及大的場效增強因子等獨特的性質，均使得CNT在真空電子場發射元件與機械領域方面的應用，如：場發射顯示器^[Choi-01-1547]、X射線管^[Chang-02-355]、顯微技術或微影技術的電子源^[DeJonge-02-393]、氣體放電管^[Rosen-00-1668]及顯微鏡針尖^[Dai-96-147]等，成為重要的材料。藉由催化熱裂解(pyrolysis)烴類(CH)所生成的CNF，由於直徑介於CNT和氣相生長碳纖維(Vapor Grow Carbon Nanofiber, VGCF)之間，因此不僅具有VGCF所

具有的特性，而且在結構、性能和應用等方面又與CNT相似。此外，CNF亦具有低密度、高比模量(specific modulus)、高比強度(specific strength)、高導電性等特性，因此將可望應用於催化劑擔體(toyonite)^[Rodriguez-93-3233]、儲能材料^[Liu-99-1127]、聚合物添加劑^[Merkulov-01-949]、電子元件，如：鋰離子二次電池、雙電層電容器和燃料電池之電極材料等^[Endo-01-1287]、微波吸收及電磁波吸收材料^[成-04-p.607]等諸多領域。近年來在聚合物複合材料中常填充質輕且具備優異機械性質的CNT與CNF，目的用以增加聚合物材料的強度、硬度及使其多功能化^[Chung-01-279,1119; Kymakis-02-112]。由於在不同應用領域上將需要不同形貌的CNT/CNF，如：顯微鏡針尖需要高深寬比的CNT，而若欲增加聚合物材料之強度，則需大量叢集的CNT/CNF。適量且具準直性之CNT/CNF為理想的場發射材料，然而在電子傳輸或電晶體領域的應用，則需水平成長的CNT等。在眾多製備CNT/CNF的方法中，利用化學氣相沉積法(CVD)所生成的CNT/ CNF不但純度高、不需純化、可大面積及選區成長，且製程溫度可降至 700°C 以下等優點，因此對於上述CNT與CNF在發展電子元件之製程與技術以及物理、化學、機械等眾多領域方面的應用，著實是最適合用來製備二者之方法。

2.4 場發射理論

碳質結構材料的場發射性質始於鑽石材料，當鑽石表面碳原子與氫鍵結時，在表面附近形成的電子親和位能(electron affinity potential)是負值，即材料導電帶中的電子不需穿過任何位能障就可逸出到真空中。但實際上，由於電子補給及傳輸困難，鑽石材料的場發射性質受到很大的限制。其它類型的碳質結構材料，如：碳奈米尖錐/針尖、非晶質碳材料、類鑽石材料、管狀石墨尖錐、錐形奈米碳纖維、碳奈米管、碳奈米纖維...等，也具有一定的場發射能力。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。由於碳奈米尖錐/針尖具有極小尖端曲率半徑、高深寬比、良好的機械強度和環境穩定性以及較大的場效增強因子，同時又具有與基材間強附著力之性質，故使得碳奈米尖錐/針尖成為更理想的場發射材料，其可望在真空電子場發射元件^[Lim-02-356]、冷陰極材料(cold cathode material)^[成-04-431]等眾多領域中獲得應用，顯示出其廣闊的前景。

2.4.1 場發射基本原理

當一個足夠大外加的電場施與一個具有負電位能的材料表面時，在材料/真空介面形成一薄的位能障，如此表面電子有高的機率穿透能障進入真空，產生所謂的量子穿隧效應(quantum tunneling effect)，

這樣的現象稱為電子的場發射(electron field emission)。場發射是一種量子-機械現象，其中電子在足夠大外加電場的作用下穿透固體表面位能障(surface potential barrier)進入真空中。通常這種情形發生在低溫且外加高電場的情形下。一般金屬約需 10^7 V/cm之電場強度才能產生可量測的電流^[郭-04-p.6-2]。金屬材料的場發射方程式最早由福樂(Fowler)和諾德漢(Noedheime)推導出來^[Fowler-28-173]。碳奈米結構材料的場發射性質研究也採用了此一公式。1928年，Fowler和Noedheim對於在低溫下，電子如何在外加電場下穿隧過金屬表面進行研究。圖2-20是金屬材料表面位能對表面距離之關係圖^[Cheng-03-1021]，其中 ϕ 是金屬材料的功函數(work function)，它是定義在絕對零度(0K)時，金屬內部自由電子由費米能階(Fermi-level, E_f)移動至材料之外(真空能階, E_{vac})所需給予的最小能量，即 $\phi = W_a - E_{F0}$ 。式中， W_a 為表面位能障， E_{F0} 為0K時的金屬費米能階。圖 2-20中亦顯示當一個外加電場施於材料表面時，會改變它的能障形狀曲線，在材料/真空介面形成一薄的位能障，亦即使得功函數降低 $\Delta\phi$ ，如此表面電子有高的機率穿透能障離開材料，產生所謂的量子穿隧效應而進入真空中，這樣的現象稱為電子的場發射：

$$\Delta\phi = \left(\frac{qE}{4\pi\epsilon_0} \right)^{1/2} \quad (2.3)$$

其中 q 是電子電荷， E 為電場強度， ϵ_0 為真空之介電常數(permittivity)。

由此能障形狀曲線，可以計算電子場發射穿越的機率，即電流密度 J ，

可以由Fowler-Nordheim方程式表示之：

$$J = \frac{AE^2}{\phi t^2(y)} \exp\left[-\frac{B\phi^{3/2}v(y)}{E}\right] \quad (2.4)$$

式中， $A = 1.54 \times 10^{-10}$ (A V⁻² eV)， $B = 6.83 \times 10^9$ (V eV^{-3/2} m⁻¹)， $y = 3.7947 \times 10^{-4} E^{1/2} / \phi$ ， $t^2(y) \sim 1.1$ 。此外， $v(y)$ 可約略表示成：

$$v(y) = \cos(0.5\pi y) \quad \text{or} \quad v(y) = 0.95 - y^2 \quad (2.5)$$

由於實際量測的數據為電流 (I) 與電壓 (V) 的關係，故可將 (2.4)

式中的電流密度 J 以 I/α 來代替，電場強度 E 以 $\beta V/d$ 代入。其中 V 是電壓，

α 是有效發射面積， β 是場效增強因子， d 為電極到試片的距離。所以(2.4)

式變為：

$$I = \frac{A\alpha\beta^2V^2}{d^2\phi t^2(y)} \exp\left[-\frac{Bd\phi^{3/2}v(y)}{\beta V}\right] \quad (2.6)$$

此外，對 (2.6) 式取對數，其結果可表示為：

$$\ln\left(\frac{I}{V^2}\right) = \ln\left[\frac{A\alpha\beta^2}{d^2\phi t^2(y)}\right] - \frac{Bd\phi^{3/2}v(y)}{\beta V} \quad (2.7)$$

設 $v(y) \sim 1$ 代入 (2.7) 式中可得到：

$$\ln\left(\frac{I}{V^2}\right) = \ln\left[\frac{A\alpha\beta^2}{d^2\phi t^2(y)}\right] - \frac{Bd\phi^{3/2}}{\beta V} \quad (2.8)$$

故對 $\ln(I/V^2)$ 及 $1/V$ 做圖，可以得一線性直線，稱做F-N plot，由此可作

為判斷電子場發射性質的依據(符合F-N理論的發射體其 $\ln(I/V^2)$ 與 $1/V$

做圖(F-N plot)將可得一直線)。此外，由(2.8)式亦可得F-N plot的斜率為：

$$S = -\frac{Bd\phi^{3/2}}{\beta} \quad (2.9)$$

當場發射體的功函數已知時，我們可以利用量測F-N plot的斜率(S)，來估算 β 值。一般來說一個場發射體的F-N plot會明顯分成兩個區段，右側 $1/V$ 較大區域為開始測量初始，其所施加的電壓較小，故未超過該場發射體之電子產生量子穿隧效應的最小起始電場(turn-on field，本研究中定義為電流密度達到 1 mA/cm^2 時的所施加電場；另一為當場發射體的電流密度較小，我們則以F-N plot中，線段轉折點之相對施加電壓大小來當作該場發射體之電子產生量子穿隧效應的最小起始電壓)。然而當施加電壓超過最小的起始電壓時，我們會發現F-N plot中的線段轉折成斜率為負的一直線，我們將取此段的斜率來計算 β 值。當 β 值越大時，將造成尖端電場越大而能障彎曲更大，使得更多的電子在較低的起始電壓下便可穿隧至真空。此外，碳質結構材料之場發射性質與其排列密度有關。密度太高的碳質結構材料會因場遮蔽效應(field-screening effect)的影響而使其場發射性質變差。文獻中曾報導^[Nilsson-00-2071]，場遮蔽因子(field-screening factor， S_F)有著以下之關係式：

$$S_F = h_1/d_1 \quad (2.10)$$

h_1 與 d_1 分別代表碳質結構材料之高度及彼此間的距離。當 S_F 值小於0.5

時，場遮蔽效應的影響將可被忽略；然而當碳質結構材料的高度大於其電子發射端彼此間之距離時 (i.e., $S_F > 0.5$ ^[Adamsky-59-350] 或 $S_F > 1.0$ ^[Lee-01-2075])，則碳質結構材料之有效的場效增強因子及場發射性質將受到場遮蔽效應的影響而降低，如圖 2-21 所示。

2.4.2 場發射應用

除了碳奈米管之外，還有許多碳質結構材料如：碳奈米尖錐/針尖、碳纖維、鑽石材料、類鑽石材料、非晶質碳材料、奈米結構碳... 等，也表現出一定的場發射能力。碳質結構材料已經成為目前場發射研究領域中的熱潮，尤其在真空電子領域的應用更是備受矚目，相信在不久的將來傳統的金屬場發射陰極材料將會被一一取代。



(a) 場發射顯示器 (Field Emission Display, FED) :

傳統的熱發射陰極射線管 (cathode-ray tube, CRT) 具有高亮度、高解析度、對比度好、視角寬、可全彩顯示、電路較為簡單等優點，但由於體積大、笨重、耗功率高等缺點，使得在攜帶型資訊產品、多媒體終端顯示、大螢幕電視、高清晰度電視數位化電視等產品中的應用面臨新一代產品的嚴峻挑戰。利用高性能場發射材料製作的矩陣陣列、高解析度、高效率、長壽命的場發射平板顯示器便成了新一代的主流產品。

場發射技術與傳統熱電子槍的差異在於場發射是利用電場降低電子發射物質的表面能障，使得電子容易發射出來，而非使用熱能，所以場發射又稱為冷陰極(cold cathode)發射。電子場發射的技術使得場發射電子束的能量分佈範圍較傳統熱電子束窄，且使顯示幕呈現較高的亮度，即使在有其他高亮度光源存在下也可以輕易判讀。此外，當場發射裝置的電場提供不足時，電子的射出立即就被停止，因此反應相當迅速，不會產生影像殘留的現象。事實上，場發射技術並不是一個相當新穎的技術，在以前就有人使用Si、鉬或鎢製造成點狀的陰極陣列發射源(cathode emitter arrays)^[Itoh-02-514; Smith-3,970,887]，遺憾的是在高電壓操作下，其使用壽命太短，因此著力於研究新的陰極場發射材料，來改進舊有材料的缺點，使其能夠在適當的操作電壓下，提供出更高且穩定的電流密度便成為開發之重點。

作為一個良好場發射電子源的材料必須滿足幾項要求：(1)能夠在低電場下操作便可達 0.01 mA/cm^2 的場發射電流密度；(2)能夠在較低真空的環境下有穩定的場發射電流；(3)電流均勻度佳；(4)能夠大面積化，且製程花費低廉。舊有的Spint-type FED其場發射電子源多由Si或鉬針尖所組成，由於其製程之成本高而不利於商業應用，若以碳奈米尖錐/針尖、碳奈米管或碳奈米纖維等碳質結構材料取代為場發射電子源，將有機會降低FED之製作成本，並將大大的提高其之可應用性。

(b)冷發射陰極射線管：

場發射顯示器可被視為許多微型冷陰極射線管組成。若將這些微型場發射陰極射線管放大，就可得到冷發射陰極射線管(cold emission CRT)。這種冷發射陰極射線管可應用於如：像素管(pixel tube)、光源管等，多種真空電子元件。冷陰發射陰極射線管的基本結構圖如圖 2-22所示。在碳奈米管陰極發射材料與陽極鋁(Al)膜之間加一定電壓，發射出的電子可使陽極塗覆的螢光粉發光。採用不同的螢光粉可得到不同顏色的冷發射陰極射線管^[成-04-431]。

此外，場發射技術還可應用於如：微波放大器(microwave amplifier)、真空電源開關、場發射電子槍、製版技術等。具有獨特結構、機械性質與電性的碳奈米尖錐/針尖、碳奈米管及碳奈米纖維等碳質結構材料均具有優異的場發射性質，並在場發射發光單元、場發射平板顯示器、場發射電子槍等方面已獲得市場應用或即將有產品投入市場或正受到學術界及工業界積極的研究與開發，再再顯示這些碳質結構材料在場發射領域具有很大的發展潛力。然而，要實現碳質結構材料在場發射領域的廣泛應用，仍有許多問題需要解決，無論在理論模型，或是實驗室與工業生產技術相結合等方面，都需要基礎研究工作者和產品研發人員的共同努力。

Table 2-1 Properties of carbon nanotubes [Kenneth-03-p.2]

Mechanical properties		Thermal properties at room temperature	
Young's modulus of multiwall nanotubes	~1–1.2 TPa [25, 26]	Thermal conductivity of single wall nanotube	1750–5800 W mK [28]
Young's modulus of single wall nanotube ropes	~1 TPa [27]	Thermal conductivity of multiwall nanotube	>3000 W mK [29]
Tensile strength of single wall nanotube ropes	~60 GPa [25]		
Electrical properties		Electronic properties	
Typical resistivity of single and multiwall nanotube	10^{-6} Ω m [22, 30]	Single wall nanotube bandgap— whose $n-m$ is divisible by 3	0 eV [22] (metallic)
Typical maximum current density	10^7 – 10^9 A cm ² [31, 32]	whose $n-m$ is nondivisible by 3	0.4–0.7 eV [20, 21] (semiconducting)
Quantized conductance, theoretical/measured	$(6.5 \text{ k}\Omega)^{-1}/(12.9 \text{ k}\Omega)^{-1}$ [22, 33]	Multiwall nanotube bandgap	~0 eV [22] (nonsemiconducting)



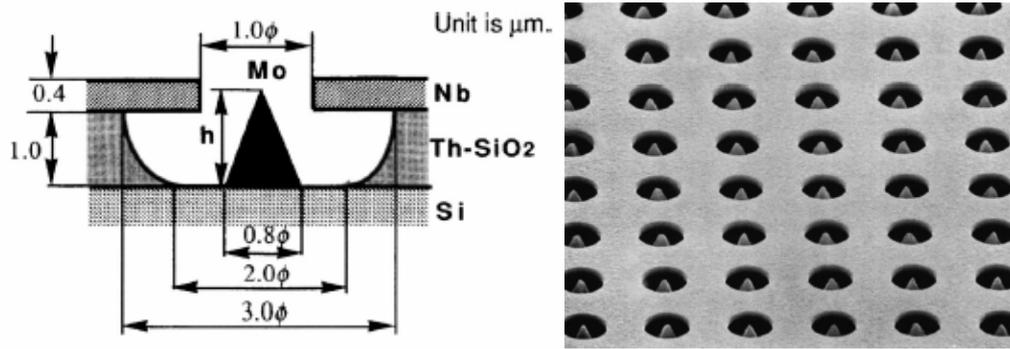


Fig. 2-1 Structure and SEM image of a Spindt-type field emitter [Itoh-02-514].

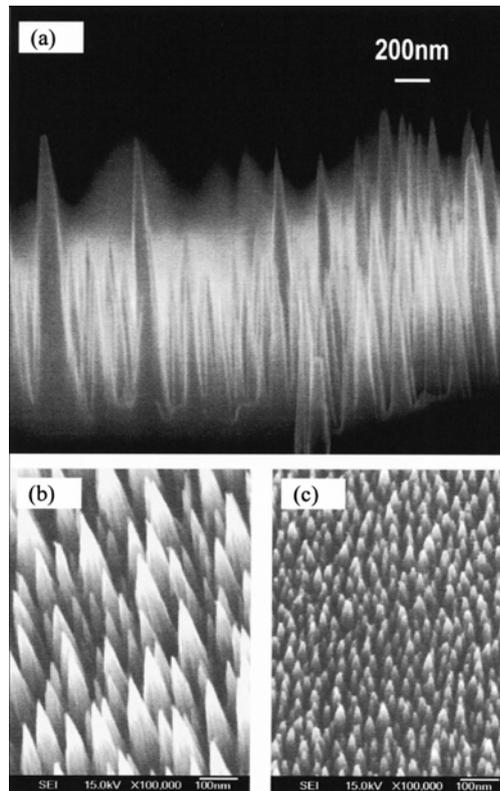


Fig. 2-2 Typical SEM micrograph of the silicon nanotips (a)The cross-section view of nanotips of 1 mm height with an aspect ratio of 1000, (b) and (c) show the tilted top views of nanotips demonstrating the high density nature of the arrays of 3×10^{10} and $1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$, respectively [Lo-03-1420].

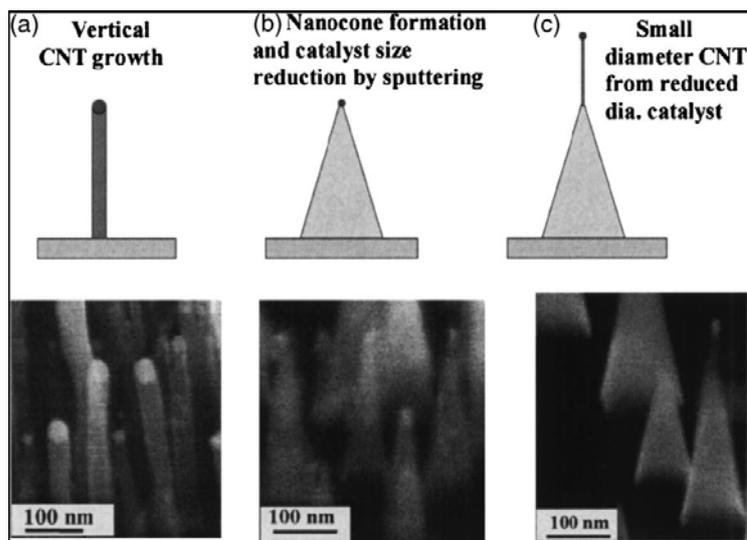


Fig. 2-3 Controlled nanotube tip geometry: (a) straight nanotube, (b) nanocone with small-diameter catalyst, and (c) dual-structured nanotubes synthesized by high-field and low-field two-stage CVD [Chen-04-5373].

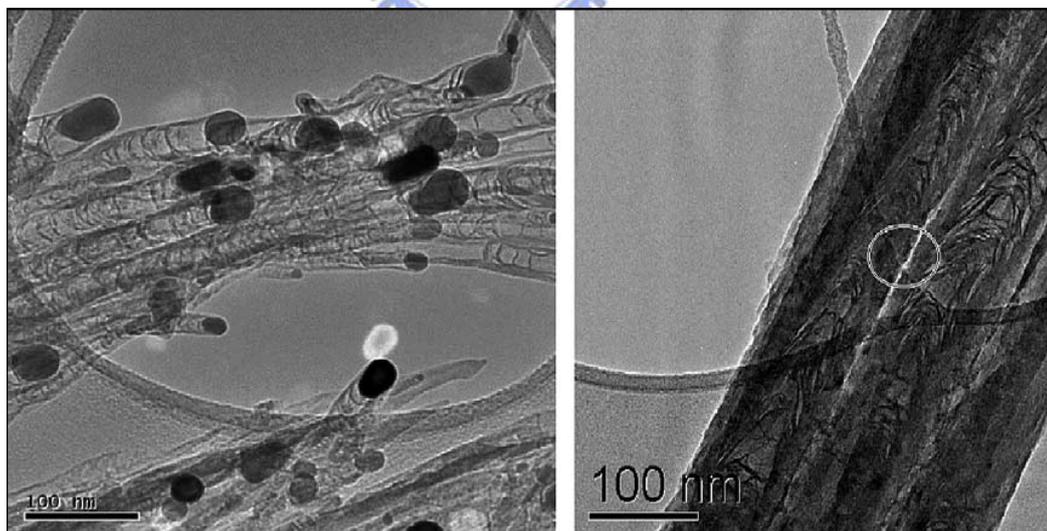


Fig. 2-4 TEM images showing that the nanocone grown using 30% C₂H₂ actually consists of bundles of tightly packed, bamboo-like carbon nanotubes [Tan-05-902].

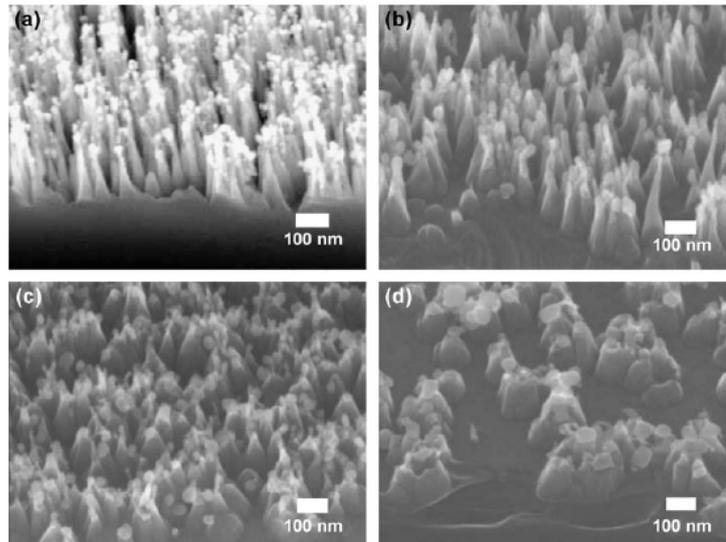


Fig. 2-5 Typical SEM micrographs of the as-grown CNCs synthesized under different CH_4 flow rates at 80 sccm H_2 : (a) 1, (b) 5, (c) 10, and (d) 15 sccm CH_4 ^[Wang-05-907].

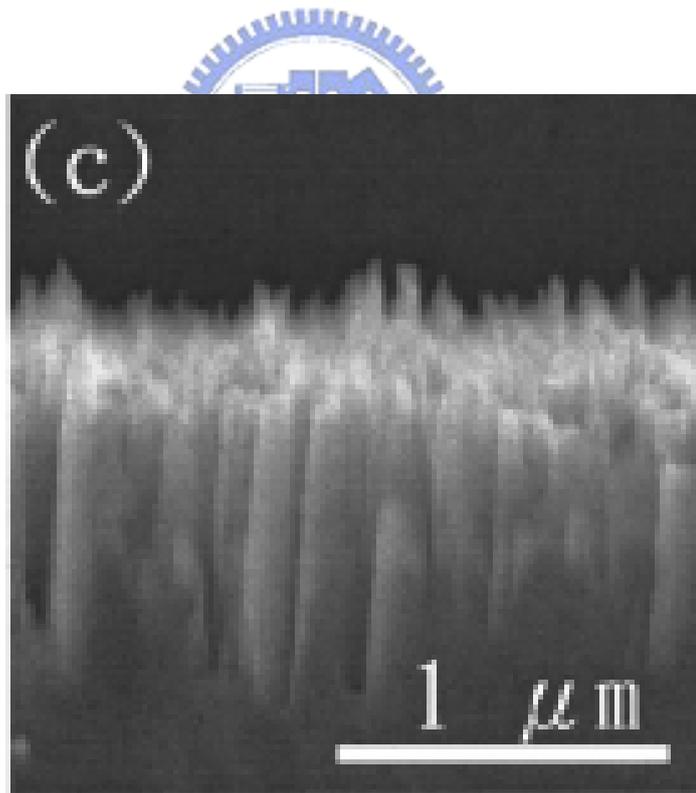


Fig. 2-6 Cross-sectional FESEM micrographs of cleaved DLC films deposited on different oblique-cut Si (111) substrates. Corresponding Si (111) terrace widths are (c) 21.1 Å ^[Lin-01-126].

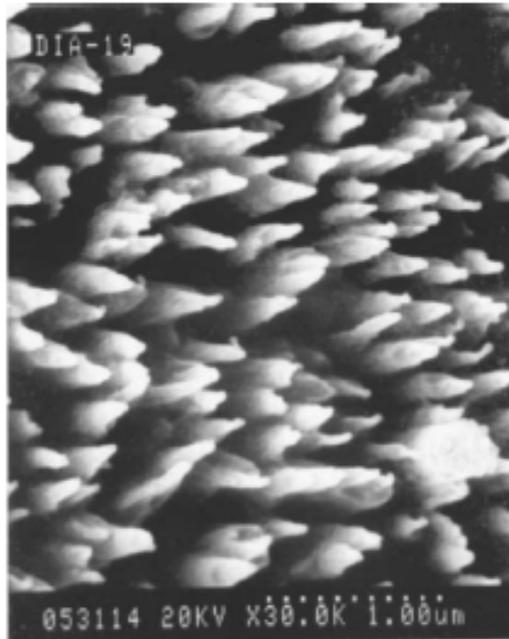


Fig. 2-7 SEM image of the upper parts of the tips. The upper parts of the tips are bent or distorted. The growth of tips from second nucleation sites is found on the upper parts of the tips [Yeh-01-3609].

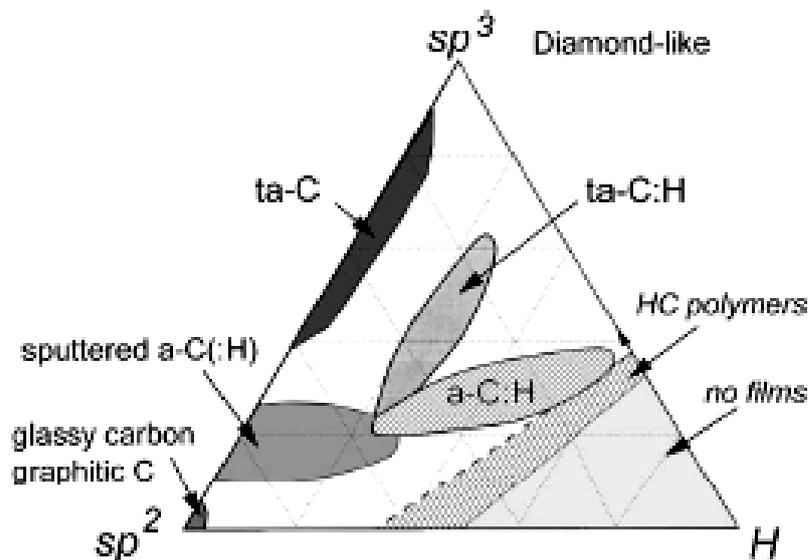


Fig. 2-8 Ternary phase diagram of bonding in amorphous carbon-hydrogen alloys [Robertson-02-246].

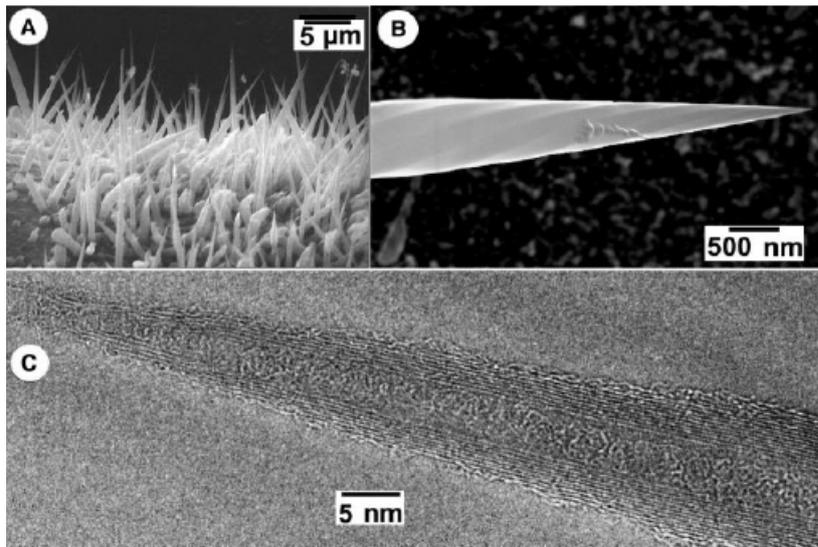


Fig. 2-9 SEM and HRTEM images. (A) Aligned TGCs grown on an iron needle surface. (B) A high-resolution view of one TGC shows the faceted and helical appearance. (C) TGC tip. The graphite sheet steps can be clearly seen on the surface of the cone in (C) [Zhang-03-472].

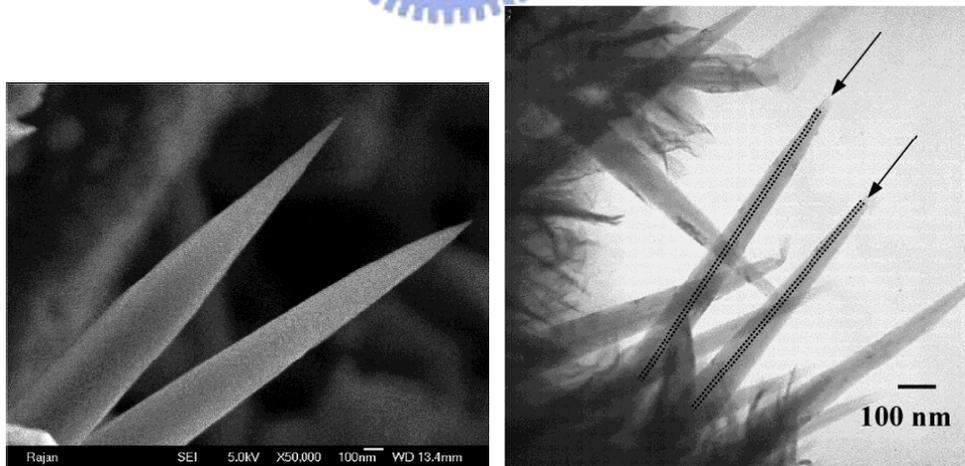


Fig. 2-10 SEM image of the carbon nanowhiskers [Mani-03-671].

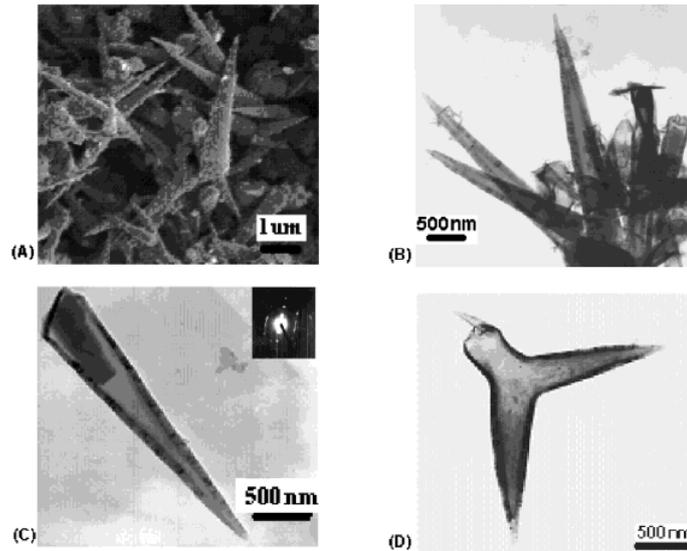


Fig. 2-11 (A) SEM image of TGCs; (B) TEM image of TGCs; (C) TEM image of a typical TGC, the inset is the ED pattern of the walls of TGC; (D) TEM image of a representative of Y-junction TGCs; and (E) EDAX analysis of TGC in (C) ^[Sun-04-9811].

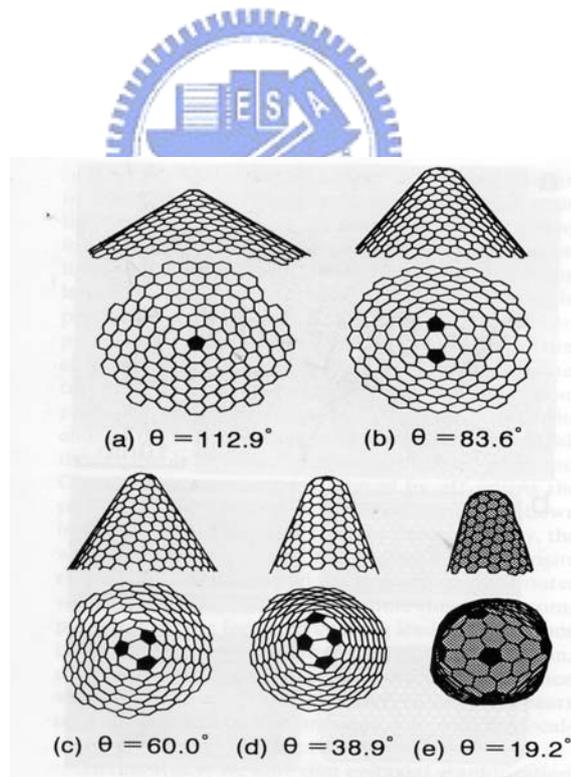


Fig. 2-12 The possible tip structure with cone shape, in which the pentagons are included ^[Sattler-95-915].

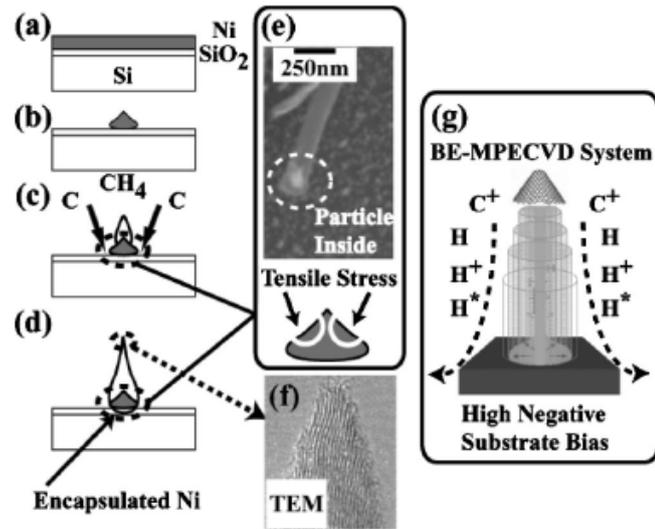


Fig. 2-13 Summary of the proposed growth model of the CCNFs. (a) Si substrate with a thin SiO₂ barrier layer and the Ni catalyst layer, (b) fragmentation of catalyst into nano-particles by sintering and electrostatic force, (c) decomposition of CH₄ on the surface of the Ni nano particle, and (d) growth of CCNF. (e) and (f) The high resolution SEM and TEM images, respectively. (g) The alignment process of CCNFs during growth [Hayashi-04-1189].

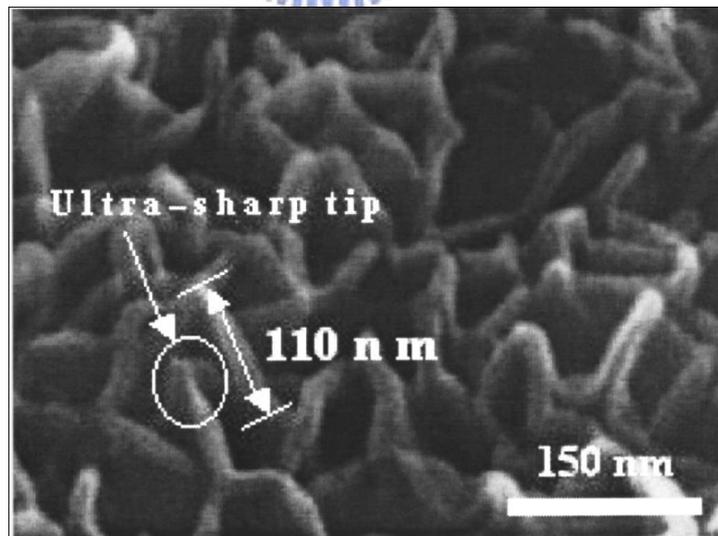
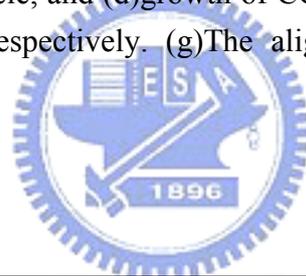


Fig. 2-14 Plane SEM image of the carbon nanotips [Jang-01-1682].

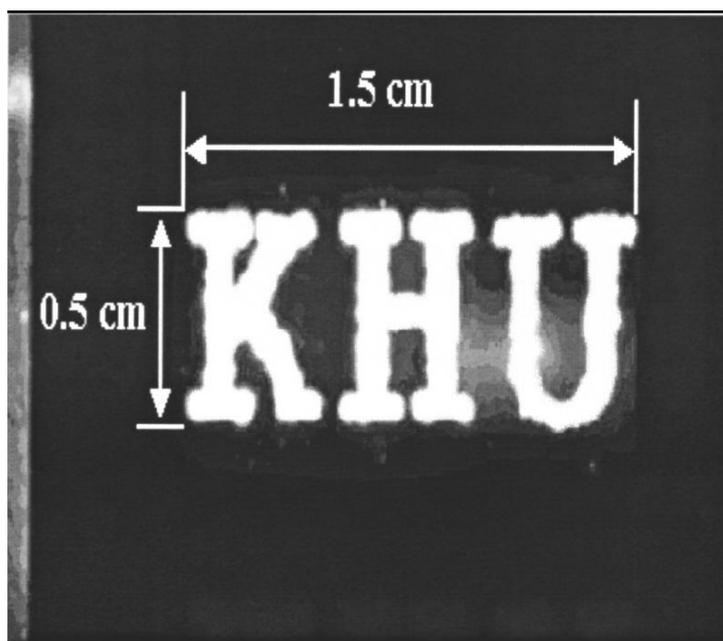


Fig. 2-15 Photoimage of light emission from a phosphor screen using the carbon nanotips [Jang-01-1682].

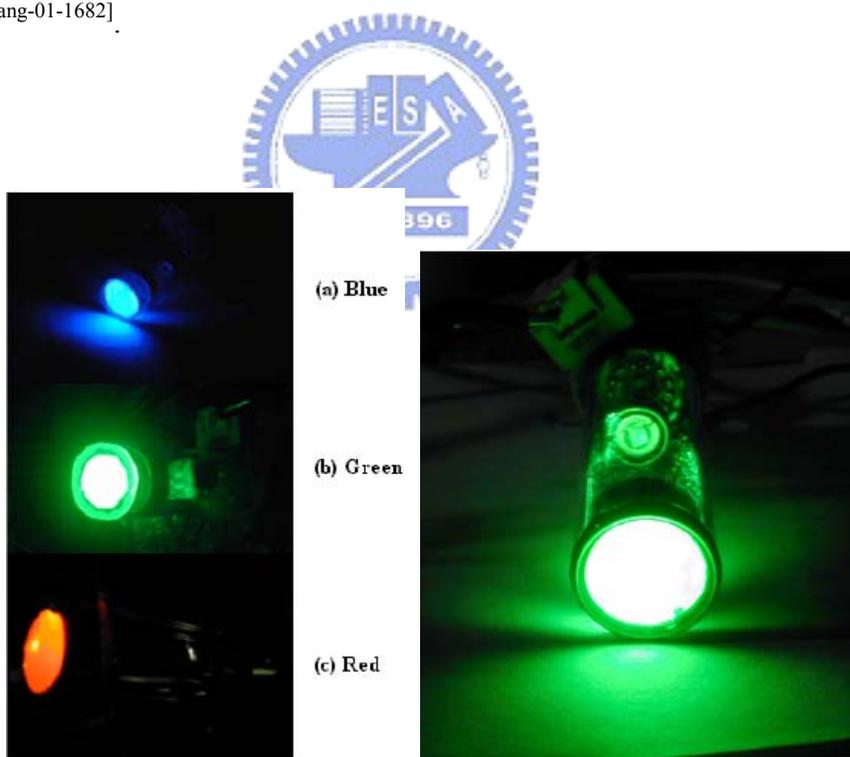


Fig. 2-16 (Left) The photo images of three lamps under operation with carbon nanotips, which emit light in the three primary colors: blue(a), green(b) and red(c). (Right) The photo image of a FED lamp made of carbon nanotips after tip-off [Lim-02-356].

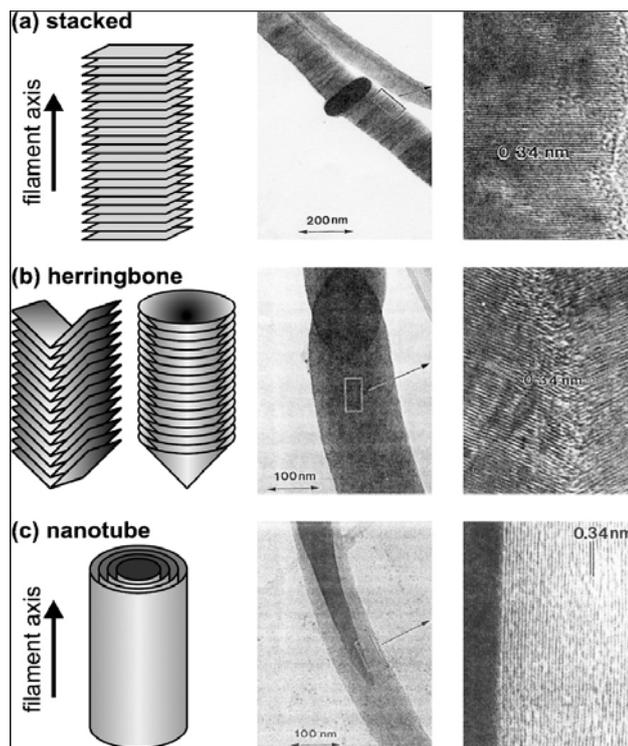


Fig. 2-17 The three structural forms of carbon nanofibers, classified by the angle of the graphene layers/platelets with respect to the filament axis [Rodriguez-95-3862].

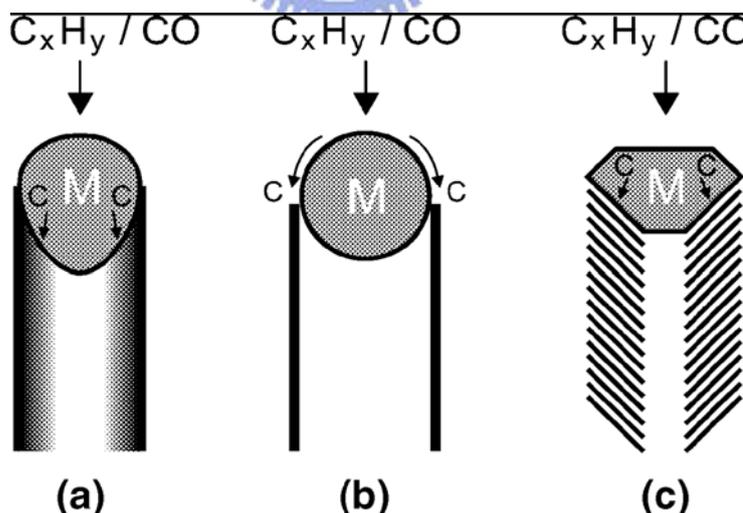


Fig. 2-18 The growth of carbon nanotubes and nanofibers involves the catalytic decomposition of a carbon feedstock (hydrocarbon or CO), carbon diffusion, and its precipitation as a filament [Baker-72-51; Oberlin-76-355; Rodriguez-95-3862].

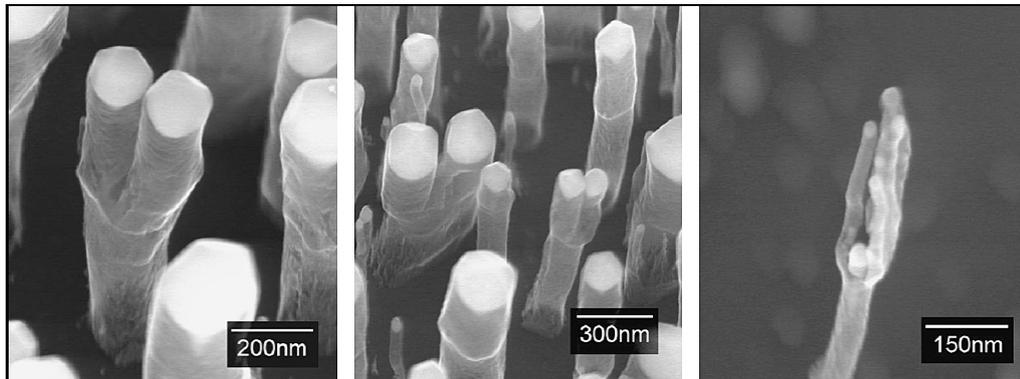


Fig. 2-19 Branched structures as a result of a rapid drop in temperature from 700 to 550 °C during growth [Kenneth-03-p.17].

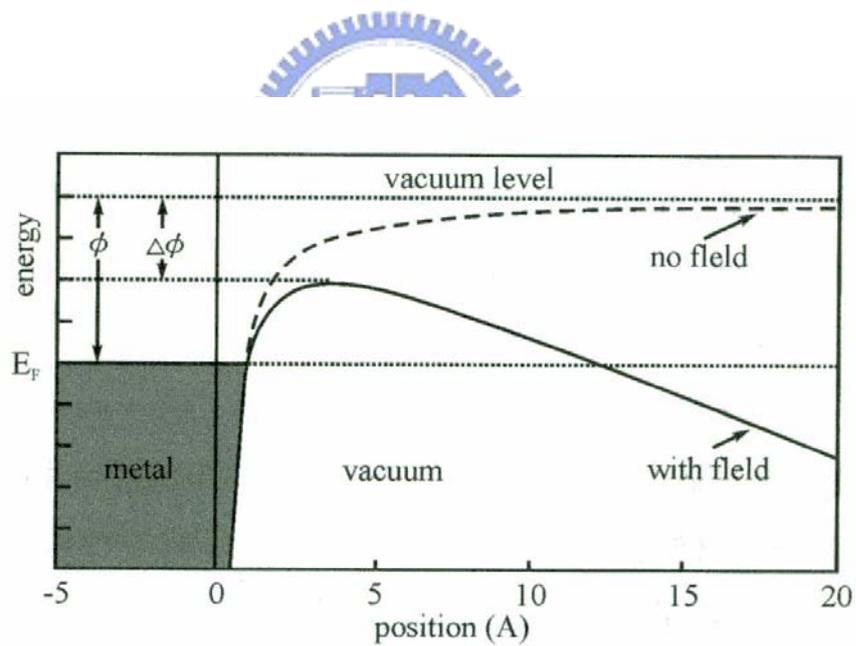


Fig. 2-20 Potential-energy diagram illustrating the effect of an external electric field on the energy barrier for electrons at a metal surface [Cheng-03-1021].

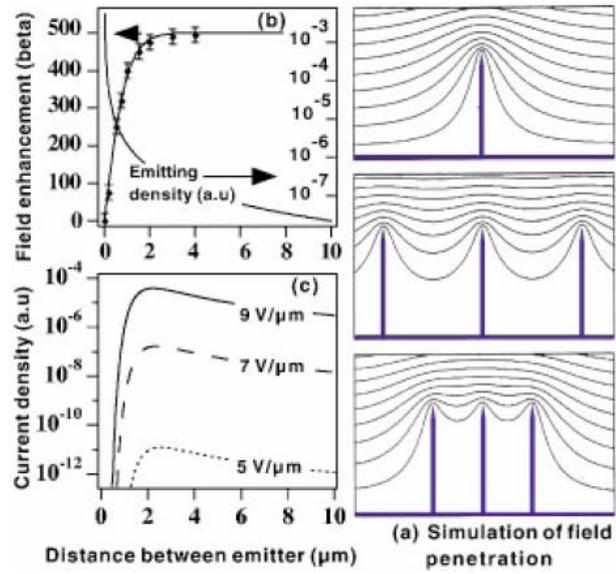


Fig. 2-21 (a) Simulation of the equipotential lines of the electrostatic field for tubes of 1 μm height and 2nm radius, for distance between tubes of 4, 1, and 0.5 μm; along with the corresponding changes of the field enhancement factor β and emitter density (b), and current density (c) as a function of the distance [Nilsson-00-2071].

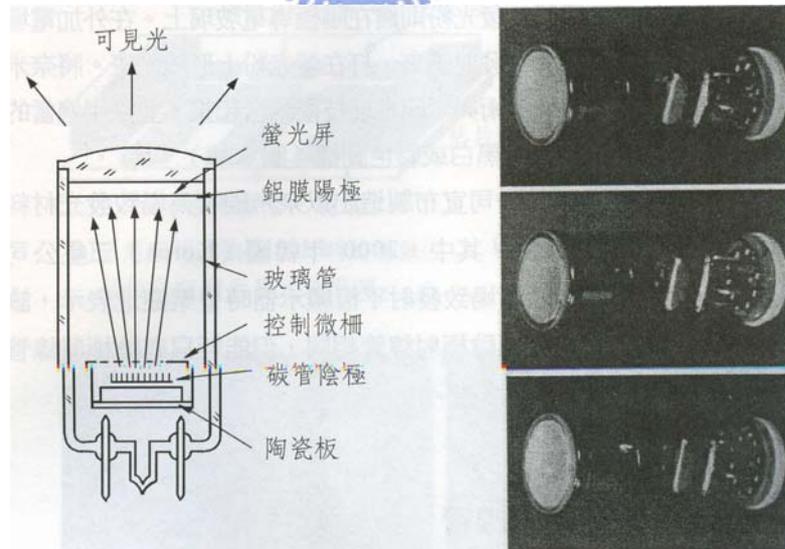
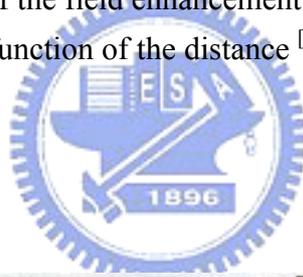


Fig. 2-22 Cold emission CRT [成-04-431].