

國立交通大學

材料科學與工程學系

碩士論文

以陽極氧化鋁輔助合成奈米碳管場發射陣列之研究

Using Anodic Aluminum Oxide (AAO) as a Template to

Fabricate Carbon Nanotube Field Emitter Arrays

研究生：張凱鈞

指導教授：潘扶民 教授

中華民國九十五年七月

以陽極氧化鋁輔助合成奈米碳管場發射陣列之研究
Using Anodic Aluminum Oxide (AAO) as a Template to
Fabricate Carbon Nanotube Field Emitter Arrays

研究生：張凱鈞 Student : Kai-Chun Chang

指導教授：潘扶民 教授 Advisor : Prof. Fu-Ming Pan

國立交通大學

材料科學與工程學系

碩士論文

A Thesis

Submitted to Department of Materials Science and Engineering

College of Engineering

National Chiao Tung University

in partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master

in

Materials Science and Engineering

June 2006

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十五年七月

以陽極氧化鋁輔助合成奈米碳管場發射陣列之研究

研究生：張凱鈞

指導教授：潘扶民

國立交通大學材料科學與工程學系

摘要

場發射顯示器一直是眾人認為最有潛力的奈米碳管商品，其需要的場發射源便是擁有高度準直的奈米碳管。奈米碳管最為人詬病的即是排列紊亂及缺乏方向性，本實驗利用熱蒸鍍鋁之兩階段陽極氧化處理，在矽基材上製備出高規則排列的陽極氧化鋁奈米孔洞作為模板，並利用電化學電鍍法沉積觸媒於陽極氧化鋁孔洞內，利用電子迴旋共振化學氣相沉積法，以氫氣與甲烷為製程氣體合成奈米碳管陣列。由於奈米碳管的成長受到模板孔洞的限制與外加偏壓或電漿自我偏壓的影響，因而具有優異的準直性，且由於電子迴旋共振化學氣相沉積法有較低的合成速率，奈米碳管的長度可利用成長時間做調控。本實驗則利用改變電鍍觸媒時間的長短，固定前處理和成長時間，得到不同奈米碳管之管束密度，奈米碳管密度在鋁膜上隨時間增加而降低；在陽極氧化鋁模板上隨時間增加而增加。此外，本實驗使用兩種方法製備奈米碳管三極體結構，在陽極氧化鋁模板的輔助下，三極結構內的奈米碳管具獨立性、準直性與密度可控性，此外本實驗亦直接在 4 吋晶圓上以陽極氧化鋁為模板輔助合成奈米碳管，本研究之奈

米碳管三極體結構易大面積製備，有利於與半導體製程技術整合，可促進碳管相關商品及場發射顯示器技術的發展。最後奈米碳管陣列的場發射特性亦為矚目焦點，此性質為奈米碳管做為場發射源的重要考量之一，本實驗對不同密度的奈米碳管做場發射量測，並加以做定性與定量分析，包括掃描式電子顯微鏡、穿透式電子顯微鏡拉曼光譜儀等。

Using Anodic Aluminum Oxide (AAO) as a Template to Fabricate Carbon Nanotube Field Emitter Arrays

Student : Kai-Chun Chang

Advisor : Dr. Fu-Ming Pan

Institute of Materials Science and Engineering
National Chiao Tung University

Abstract

For the practical field emission display (FED) applications, growth of vertically aligned carbon nanotubes (CNTs) as field emitters is very essential. However, with the traditional synthesis methods, CNTs usually show poor arrangement and disordered direction. To grow CNTs as field emitters for FED applications, we utilize nanoporous anodic aluminum oxide (AAO) with highly ordered pore channels to template the growth of CNT field emitter arrays. The AAO template is prepared by two-step anodization of the Al film on the silicon substrate. After electro-deposition of the Co catalyst on the bottom of the AAO pore channel, multiwall CNTs were synthesized in electron-cyclotron-resonance chemical-vapor-deposition (ECR-CVD) system using the gas mixture of CH₄ and H₂. CNTs thus prepared were highly aligned because the nanopore channels of the AAO template constrained the CNTs growth along the axis of the pore channels, and CNTs overgrown out of the pore surface remained in the vertical growth direction due to the applied DC bias and the plasma self-bias under the ECR plasma condition. The growth rate of CNTs in the AAO template by

ECR-CVD is considerably low, and therefore, the tube length can be suitably controlled by tuning the growth time. In addition, the CNTs tube number density was found to be a function of the Co electro-deposition time. The number of CNTs extending out of AAO nanopores increases linearly with the Co electro-deposition time. On the contrary, the tube number density of CNTs on the Al film decreases with reducing the Co electro-plating time. The field emission property of CNT arrays was investigated in an electrical measurement system under a vacuum condition of 10^{-6} torr. The electrical measurement showed that the field emission of the AAO-CNT emitter arrays followed Fowler-Nordheim (F-N) field emission behavior. In this work, the carbon nanotube field emission triode was fabricated by two methods, which will be described in the thesis. With the assistance of the AAO template, the mono-dispersed CNTs array in triode structures showed good alignment and well controlled tube number density. The fabrication methods of the CNT-triode structure used in our research are suitable for large-area substrates. The large-area fabrication capability is essential for the implementation of this AAO-CNT triode structure in the FED technology for industrial purpose.

致 謝

承蒙潘扶民教授的督促與悉心的教導，口試委員郭正次教授、許鈺宗教授、謝嘉民博士、莫啟能處長的寶貴意見，以及貞君學姊的協助與建議，使我能順利完成本篇論文，也很榮幸能參予中華映管與交通大學產學合作計畫，使我有機會能貢獻一己心力。感謝實驗室同仁致宇、德銘、協宗、常鉉、志豪、建融、智傑、瑞易、宜芳、泰銓、冠榮、全雯、靜雯在實驗與課業上的關心與指導，使我在碩士的短短兩年期間能有所成長，從懵懂無知的大學生，也能漸漸瞭解實驗的方法、機台的操控。感謝碩二戰友們吉峯、小偉、阿光、老豪、慶哥、宜輝、矮傑等在實驗上給予的幫助與鼓勵。另外，有王董、柯董、劉董你們這些酒肉朋友使我的求學生活更多彩多姿。最感謝的是我家人與筱筠，給我生活、物質、心靈上的資助，讓我安心地作研究；最後將此論文獻給親愛的爺爺，雖然您沒能夠親眼看我畢業，但感謝您對我們家無條件的付出，以及二十五年來的支持與陪伴。

目錄

摘要.....	I
Abstract.....	III
誌謝.....	V
目錄.....	VI
圖目錄.....	IX
表目錄.....	XII
第一章 前言.....	1
第二章 文獻探討.....	5
2-1 電化學簡介.....	5
2-1-1 電化學電鍍.....	6
2-1-2 陽極氧化反應.....	7
2-2 陽極氧化鋁.....	8
2-2-1 陽極氧化鋁結構.....	9
2-2-2 陽極氧化鋁成長機制與製備.....	10
2-2-3 陽極氧化鋁的製備.....	13
2-2-4 陽極氧化鋁的應用.....	16
2-3 奈米碳管.....	18

2-3-1 奈米碳管的結構.....	19
2-3-2 奈米碳管的合成.....	21
2-3-4 電子迴旋共振化學氣相沉積法.....	24
2-3-5 以觸媒輔助奈米碳管成長的機制.....	25
2-3-6 奈米碳管的特性與應用.....	28
第三章 實驗方法.....	35
3-1 實驗簡介.....	35
3-2 實驗流程圖.....	36
3-3 陽極氧化鋁模板製作.....	37
3-4 AAO 模板輔助成長奈米碳管.....	39
3-5 AAO-CNT三極體結構製程.....	40
3-6 儀器分析.....	42
3-6-1 掃描式電子顯微鏡與穿透式電子顯微鏡.....	42
3-6-2 拉曼光譜儀.....	43
3-5-3 真空電性量測系統.....	43
第四章 結果與討論.....	44
4-1 AAO 模板製備與電化學沉積金屬觸媒.....	44
4-1-1 AAO模板製備.....	44
4-1-2 電化學沉積金屬觸媒.....	47

4-2 以陽極氧化鋁模板輔助成長奈米碳管.....	51
4-2-1 奈米碳管長度控制.....	52
4-2-2 奈米碳管密度控制.....	56
4-2-3 大面積奈米碳管製備.....	69
4-3 AAO-CNT 之三極體結構.....	70
4-3-1 AAO-CNT 三極體製作法.....	70
4-3-2 先沉積薄膜式之三極體製作法.....	71
4-3-3 先成長 AAO-CNT 結構式之三極體製作法.....	74
第五章 結論與未來展望.....	79
5-1 結論.....	79
5-2 未來展望.....	80
參考文獻.....	81

圖目錄

圖1-1 不同電解液在最佳電壓下所生成之AAO(a)硫酸：25V，(b)草酸：40V，(c) 硫酸：195V.....	3
圖1-2 不同奈米碳管的成長圖式及實際SEM照片，當奈米碳管方向準直，且獨立成長，長度與間距比大於1($S/H > 1$)時，可降低場遮蔽效應的影響。.....	4
圖1-3 (a)奈米碳管的電場分布模擬結果，碳管長1 mm、半徑2 nm，間距分別為4、1、0.5 mm。(b)場發射增強因子與奈米碳管場發射源密度關係圖。(c)電流密度與奈米碳管場發射源間距關係圖。.....	4
圖2-1 陽極氧化鋁結構，左圖為剖面，右為俯視圖。.....	9
圖2-2 鋁在陽極氧化處理的變化情形。.....	10
圖2-3 定電壓下，在酸性電解液中，陽極處理的電流密度對時間的示意圖。.....	12
圖2-4 鋁陽極氧化處理過程中電化學與離子反應路徑示意圖。.....	14
圖2-5 孔洞大小與外加電壓之關係。.....	15
圖2-6 以AAO為模板製備各式奈米材料。.....	17
圖2-7 (a)以電化學方法在AAO模板內製備Ni奈米線。(b)以MBE(molecular beam epitaxy)藉由AAO模板在GaAs基材上成長GaAs奈米點。.....	18
圖2-8 (a)單層奈米碳管(SWNTs)與(b)多層奈米碳管(MWNTs)。.....	20
圖2-9 SWNTs三種的分類(a) arm-chair、(b)zigzag 與(c)chiral 及組成奈米碳管的石墨平面。.....	20
圖2-10 以直流電弧放電法合成奈米碳管設備圖。.....	22
圖2-11 Iijima以電弧放電製得之奈米碳管。.....	22
圖2-12 雷射蒸鍍法示意圖。.....	23
圖2-13 觸媒輔助化學氣相沉積法。.....	24
圖2-14 電子迴旋共振化學氣相沉積系統儀器圖。.....	25
圖 2-15 CNT 藉由碳氫氣體在金屬顆粒上熱裂解方式成長。.....	27
圖 2-16 基底成長模式示意圖。.....	27
圖 2-17 (a)金屬-真空能帶示意圖(未加電場)。(b)金屬-真空能帶示意圖(外加高電場).....	30
圖 2-18 三星電子在 2002 年所發表奈米碳管平面顯示器(CNT-FED) 。.....	32
圖2-19 CNT背光源。.....	34
圖 3-1 AAO 製具與試片。.....	38
圖 3-2 兩階段陽極處理過程示意圖。.....	38
圖 3-3 電子迴旋共振化學氣相沉積系統儀器圖。.....	39
圖 3-4 方法一，先沉積薄膜式之奈米碳管三極體製作流程圖。.....	41
圖 3-5 方法二，先成長 AAO-CNT 結構式之三極體製作流程圖。.....	41

圖 4-1 AAO 的二階段製作流程，(a)第一階段陽極氧化處理，(b)去除不規則的 AAO 後鋁膜表面殘留的凹痕，(c)第二階段陽極氧化處理所得準直的奈米孔洞。與 SEM，(d)第一階段陽極氧化處理剖面圖，(e)表面凹痕俯視圖，(f)二階段後的俯視圖及(g)剖面圖。...	46
圖 4-2 陽極氧化處理的電流與時間關係圖，在終點處降電壓，電流隨時間下降。.....	48
圖 4-3 (a)未降電壓處理底部氧化層厚，(b)氧化處理終點，電壓由 40V 降至 10V 可有效減少氧化層厚度，(c)鈷均勻電鍍在孔洞底部而非沉積在不導電的 AAO 表層。.....	49
圖 4-4 改變電化學沉積鈷觸媒於 AAO 孔洞內的時間。(a)30 秒、(b)45 秒、(c)60 秒 (d)75 秒、(e)90 秒、(f)10 分鐘、(g)20 鐘、(h)移除 AAO 基板之鈷奈點。.....	50
圖 4-5 在微波功率(a)500 瓦(b)750 瓦高密度電漿下，AAO 管壁被蝕刻的情形。.....	51
圖 4-6 使用 ECR-CVD 在 AAO 基板上以鈷觸媒輔助成長奈米碳管側視圖，成長時間(a)30 分鐘(b)35 分鐘(c)40 分鐘。.....	54
圖 4-7 CNT 之 HRTEM，(a)CNT 在 AAO 管壁內剖面圖，(b)高倍率 CNT 管徑。.....	55
圖 4-8 在鋁膜上不同電鍍鈷時間 CNT 的分布情形。電鍍時間(a)30 秒、(b)45 秒、(c)60 秒、(d)75 秒、(e)90 秒。.....	58
圖 4-9 在不同電鍍鈷時間下 CNT 成長出 AAO 孔洞外密度分佈情形。電鍍鈷時間(a)30 秒、(b)45 秒、(c)60 秒、(d)75 秒、(e)90 秒。.....	60
圖 4-10 以不同電鍍鈷時間 45、60、75、90 秒成長 CNT 的拉曼光譜圖。.....	61
圖 4-11 CNT/AAO 數目比對電鍍鈷時間作圖。.....	63
圖 4-12 CNT 在 AAO 模板內的生長情形。Stage I：CNT 初成長。Stage II：成長較快的 CNT 長出 AAO 孔洞外，碳膜開始堆積。Stage III：孔洞外的 CNT 繼續成長，而來不及成長出 AAO 孔洞的 CNT 被碳膜阻擋。.....	63
圖 4-13 碳纖成長方式。.....	64
圖 4-14 不同電鍍時間下，鈷的表面形貌。.....	66
圖 4-15 在 AAO 管壁內含碳氫氣體在觸媒表面與體擴散示意圖。(a)交流電鍍時間長，鈷觸媒晶界多，(b)碳原子在多晶觸媒體擴散較快，使 CNT 成長速率增加，(c)碳原子界表面擴散，在高曲率半徑的觸媒邊緣偏析，外層石墨成長。.....	66
圖 4-16 (a)不同電鍍鈷時間(CNT 密度)的 J-E 曲線圖，圖示 60 秒有較好的場發射特性。(b)電鍍鈷時間 60 秒之 F-N plot。.....	68
圖 4-17 (a)大面積 AAO 電鍍鈷情形。(b)大面積 AAO-CNT。.....	69
圖 4-18 以交流電鍍觸媒於 triode 結構內之側視圖。(a)以 ECR-CVD 成長出準直的 CNT。(b)小倍率下，整體欠缺均勻性，某些 triode 坑洞內 CNT 密度高，某些 triode 無 CNT。.....	71
圖 4-19 (a)在三極體結構內沉積鋁膜的剖面圖。(b)做完二階段陽極氧化處理的剖面圖。(c)二階段陽極氧化處理後的俯視圖。(d)成長完 CNT 的側視圖。(e)圖(d)pattern 內 CNT 的放大圖。.....	73
圖 4-20 (a)AAO-CNT 結構側視圖。(b)沉積絕緣層與上電極於 AAO-CNT 結構上之剖面圖。(c)蝕刻出 pattern 後之 triode 陣列側視圖。(d)放大倍率單一 AAO-CNT triode 側視圖。(e)triode 結構內之 AAO-CNT 側視圖。(f) AAO-CNT triode 結構剖面圖。.....	76

圖 4-21 AAO-CNT triode 結構側視圖(a)CNT 成長時間 35 分鐘，CNT 高出 AAO 孔洞約 500nm，薄膜粗糙度大。(b)CNT 成長時間 25 分鐘，CNT 高出 AAO 孔洞約 200~300nm，薄膜粗糙度較小。(c) CNT 成長時間 20 分鐘，CNT 高出 AAO 孔洞約 100nm，薄膜粗糙度漸小。.....	77
圖 4-22 成長時間 25 分鐘之 CNT 受 RIE 前後拉曼能譜圖。.....	78

表目錄

表 2-1 陽極氧化鋁的成長條件一覽表。.....	8
表 2-2 AAO 在不同電解液、電壓下的孔洞密度比較。.....	15
表 2-3 各種場發射材料之臨界電場。.....	32
表 4-1 碳管長度隨ECR-CVD成長時間增加，受AAO限制，有均一管徑與密度。.....	55
表 4-2 不同電鍍鈷時間之CNT密度與 I_G/I_D 比關係。.....	61

第一章 前言

近年來積體電路製程技術為了追隨摩爾定律的腳步，已引領人們邁進奈米尺度的境界，也令許多學者紛紛踏入奈米結構材料的研究領域，學界對奈米材料的電子、光學以及微機械特性感到振奮。為了使奈米結構材料能夠廣泛的應用，可利用大範圍的奈米結構模板作為成長的基材，進而製備出大面積、規則排列、密度均一的奈米導線或奈米點等；使用模板技術可藉由調控模板的孔洞大小、孔洞間距、深寬比等來製備特定需求的奈米結構材料。一般常見的奈米尺度模板有陽極氧化鋁(anodic aluminum oxide)與多孔矽(porous silicon)等。其中陽極氧化鋁AAO是一種具有六邊形高規則孔洞陣列結構之氧化鋁，可經由電解高純度鋁金屬得到，其孔洞直徑依陽極氧化反應條件以及電解液的種類的不同而改變，可有數十奈米大小的變化^{[1][2]}，如圖1-1，並且具有筆直的奈米通道，因此可藉由轉印方式製作出高規則排列的奈米結構材料，例如奈米碳管及奈米點材料，是一種極具發展潛力的奈米結構製作方法。

目前多數以AAO為模板的研究方法是直接以鋁箔來製備，並將奈米材料以氣相沉積或電化學等方法，填入AAO鋁箔孔洞內而得到排列規則、分佈均勻的奈米結構材料；或是將AAO薄膜自鋁箔上蝕刻下來，附著在特定固態材料表面，並翻印AAO孔洞圖案至固態材料之上^[3-6]，但由於AAO薄膜

和鋁基材有熱膨脹係數的差異，以及操作、搬運AAO薄膜上的困難，使AAO容易發生破損剝落的情形。而本研究直接在矽晶圓或玻璃基板上製備出AAO薄膜便可避免此問題，並可有效整合現今產業半導體與面板製程技術。

自奈米碳管被發現以來，其優越的場發射特性在平面顯示器領域中被視為具潛力且高應用價值的技術。一般以電弧放電法^[7]、熱裂解碳氫氣體法^[8-10]製備奈米碳管，這些方法的優點是可合成大量的奈米碳管，然而這些大量碳管若是以叢聚或雜亂的方式成長^[11]，如圖1-2，將會面臨場遮蔽效應(field- screening effect)的問題造成整體電性降低，而限制往後的應用；當奈米碳管獨立成長且方向準直有最好的場發射特性，根據文獻模擬^[12]，圖1-3，奈米碳管的場發射增強因子隨奈米碳管密度降低而增加，電流密度隨碳管間距增加而增加，當碳管間距為長度的兩倍時，有最佳的場發射特性。因此本研究為達到控制奈米碳管成長方向及密度，利用陽極氧化鋁模板配合化學氣相沉積(CVD)的方式製備出排列規則、獨立分佈與垂直成長的奈米碳管陣列，並改變不同的電化學電鍍金屬鈷觸媒於AAO內的時間來控制奈米碳管密度，另外，在分析方面，使用電子顯微鏡技術對奈米碳管形貌、結構作微觀分析；拉曼光譜儀研究奈米碳管作鍵結、性質等，最後對奈米碳管作真空場發射量測。

在光學、電子等元件的應用上，選區成長的模板技術是重要的課題，本研究亦嘗試將AAO-CNT結構與三極體(triode)元件結合，利用奈米碳管作

為場發射電子源製作場效發射三極體元件，期望將奈米碳管應用到場發射顯示器以及微電子元件。此外，前人及文獻所探討在矽基材上以AAO製備奈米材料大多以小面積破片為主，為了推動此技術達到量產能力，本研究亦將AAO-CNT相關結構材料建構在4吋或6吋大面積晶圓上，以利現代IC產業以及微機電技術上的應用。

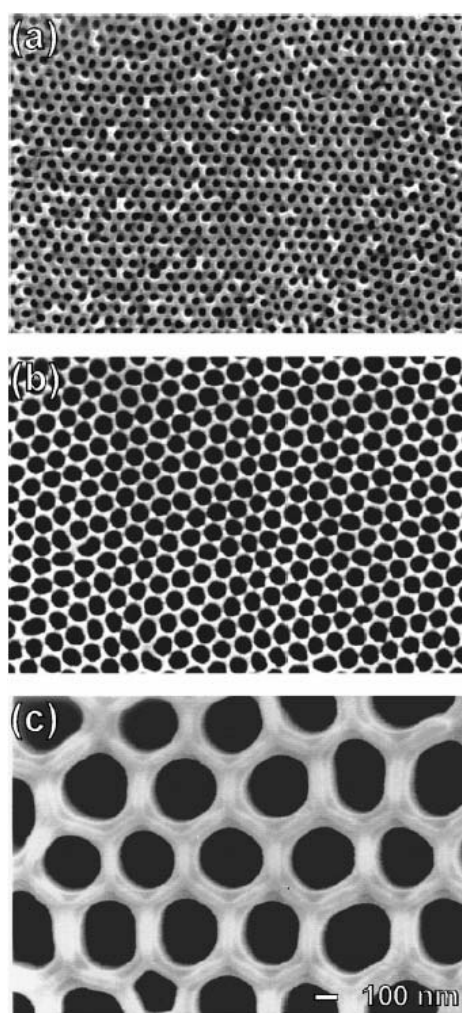


圖1-1 不同電解液在最佳電壓下所生成之AAO(a)硫酸：25V，(b)草酸：40V，(c)硫酸：195V^[1]。

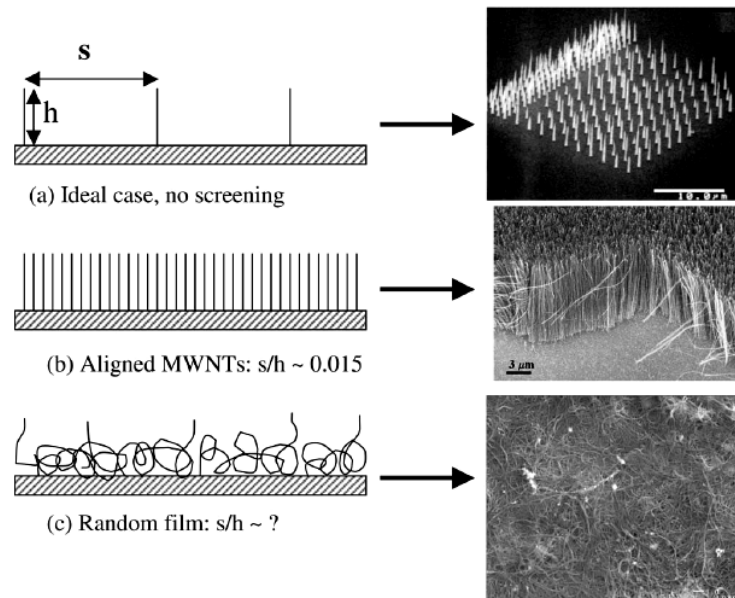


圖1-2 不同奈米碳管的成長圖式及實際SEM照片，當奈米碳管方向準直，且獨立成長，長度與間距比大於1($S/H > 1$)時，可降低場遮蔽效應的影響^[11]。

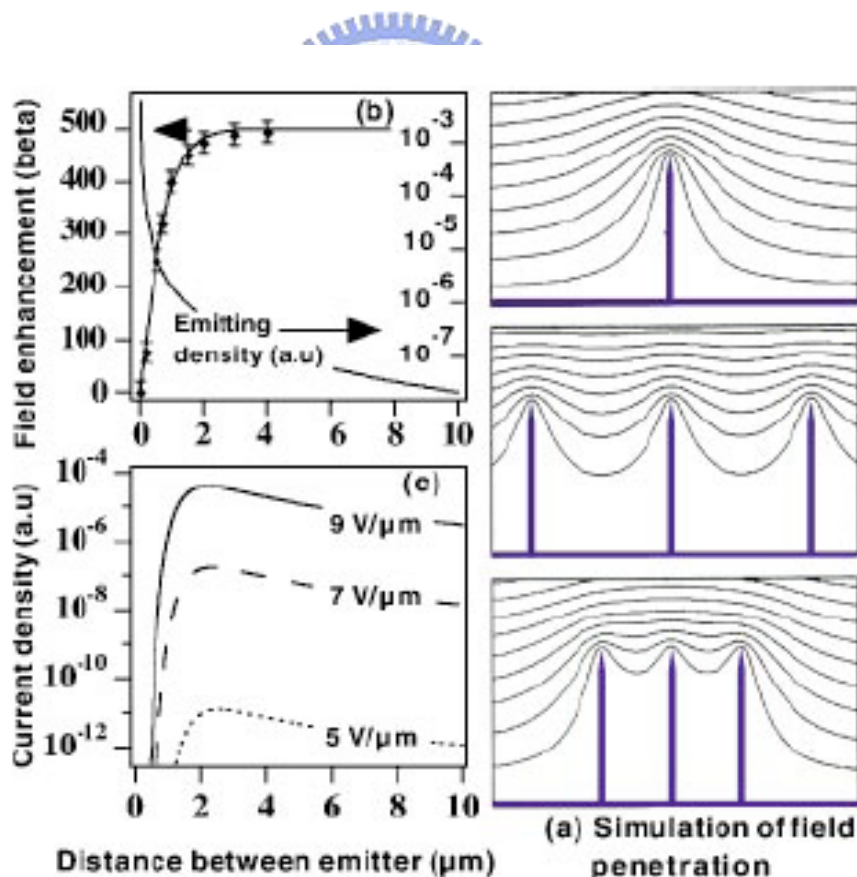


圖1-3 (a)奈米碳管的電場分布模擬結果，碳管長1 mm、半徑2 nm，間距分別為4、1、0.5 mm。(b)場發射增強因子與奈米碳管場發射源密度關係圖。(c)電流密度與奈米碳管場發射源間距關係圖^[12]。

第二章 文獻探討

2-1 電化學簡介

西元一八三三年，法拉第發表法拉第電解定律，定量的算出電能與化學能之間互換的關係，為電化學奠定了定量基礎。此後，其他科學家利用伏特電池與法拉第電解定律，又發明了電解、電鍍等技術，開創了電化學的時代。

電化學是一門研究電子與化學反應交互作用之科學，在電化學系統中，電子在兩電極間的外部金屬導線中移動；而在溶液部分的傳輸則是依賴離子。這種電子與離子的同步移動，構成了基本的電路迴圈。簡單來說，在此兩電極中，當電子流出時，該電極會發生氧化現象，稱為陽極，溶液中帶陰電荷的陰離子(anions)會朝向陽極(anode)移動；當電子流入時，該電極會發生還原現象，稱為陰極，溶液中帶正電荷的陽離子(cations)會朝向陰極(cathode)移動。

電化學在表面處理上的應用，大致可分為兩類。

1. 陰極反應(電鍍 Electroplating)：

為一種電沈積過程，是利用電極通過電流，使金屬附著於物體表面上，其目的是在改變物體表面之特性或尺寸，可以增加物品的光澤，提升機械強度以及防止鏽蝕等功能。

2. 陽極反應 (陽極處理 Anodic treatment) :

將欲處理之金屬浸入能提供氧離子的適當電解質溶液，並連接在陽極位置，通入電流後會使陽極之金屬表面產生陽極氧化，應用最多者為鋁與鎂。

2-1-1 電化學電鍍

電鍍是在製品的外表上產生一層均勻金屬薄膜的製程技術，其原理是將鍍件當成陰極，浸於含欲鍍金屬離子的電解液中，另一端置適當陽極，施加電壓，當鍍件表面偏壓至較負的電位時，金屬離子便會還原成金屬原子而沈積在物體表面上。

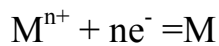
在電鍍過程中，一般都僅使用直流電流，直流電源是用直流發電機或交流電源經整流器產生，其電子向一個方向流通，可以電沈積金屬。而交流電流因在反向電流時金屬沈積又再被溶解，所以兼具沈積與蝕刻的效應。僅在某些特殊情況會使用交流電流，交流電鍍可改善鍍層品質、降低鍍層內應力、鍍層分佈等。

2-1-2 陽極氧化反應

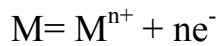
陽極氧化反應主要為電解質中之氧離子與基材金屬離子於界面處產生氧化物之反應，因此電解液中必須有氧離子存在。然而水分子本身解離程度相當低，所以電解液中氧離子來源主要來自水分子與電解液中其他種類因離子之間的作用。對酸性溶液而言，陽極氧化反應通常僅於多質子酸中發生。

電化學過程中當外電流通過電解液時，在陽極和陰極上分別進行氧化和還原反應。

在陰極發生還原反應：



而陽極則發生氧化反應：



2-2 陽極氧化鋁(Anodic Aluminum Oxide ; AAO)

近年來，各方研究對於奈米結構材料有相當濃厚的興趣，因其獨特的特性可應用在各種領域範圍內，而陽極氧化鋁的特殊多孔性結構，以及低成本，簡易製作等優點，也在此領域被廣泛的應用。陽極氧化鋁模板(AAO)是以酸性電解液所製作的規則性孔洞結構，其擁有10~200nm範圍的奈米孔洞直徑，且孔洞長度可達到1~100 μm ，顯示出高深寬比特性，另外孔洞密度更可達至 $10^{10}\sim 10^{12}\text{cm}^{-2}$ 的範圍^{[3][13-17]}，此外穩定的熱傳及化學特性也都是陽極氧化鋁模板(AAO)成為製備奈米結構模板首選的主要原因。若以不同的電解液製備，可獲得不同孔徑的陽極氧化鋁(AAO)，如表2-1所示，作為模板以利後續不同的製程，如輔助合成規則排列的奈米線、奈米碳管、製作奈米點等。



Electrolyte	Temperature	Voltage	Pore diameter
1.2 M Sulfuric	1 °C	19 V	15 nm
0.3 M Sulfuric	1 °C	26 V	20 nm
0.3 M Oxalic	14 °C	40 V	40 nm
0.3 M Oxalic	14 °C	60 V	60 nm
1.0 M Phosphoric	3 °C	95 V	90 nm

表2-1 陽極氧化鋁的成長條件一覽表^[18]。

2-2-1 陽極氧化鋁結構

1953年Keller等人^[19]首先提出多孔性氧化鋁模型，指出理想多孔性氧化鋁應由最密六方堆積之cell所組成，而每一槽室中中央均具一星形孔洞，然而後續研究指出，cell中央孔洞應為圓形，如圖2-1所示。基本上多孔質氧化鋁由兩個部分組成：接近氧化鋁/金屬鋁界面處為一緻密氧化鋁層，一般稱為阻擋層，阻擋層上則為一多孔層。當陽極氧化於定電壓下達到穩定狀態時，阻擋層厚度便為一定值，而多孔層厚度大小是取決於時間、電流密度、電解液的溫度，如果拉長時間和加大電流密度即可獲得比較厚的多孔氧化層。

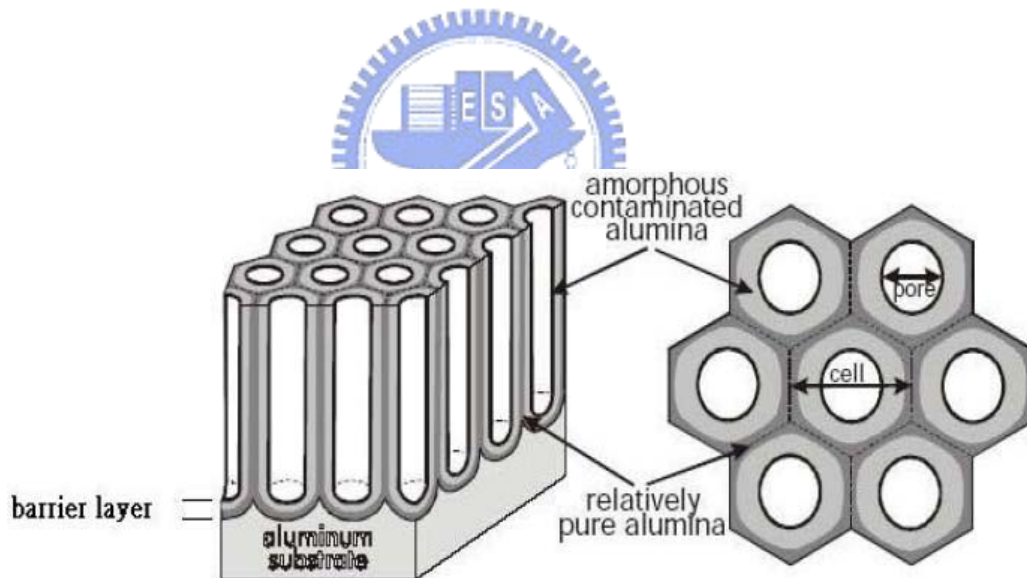


圖2-1 陽極氧化鋁結構，左圖為剖面，右為俯視圖^[20]。

2-2-2 陽極氧化鋁成長機制與製備

Setoh和Miyata^[21]提出陽極氧化鋁模板(AAO)的成形機制，他們認為一開始新的阻擋層是由於水中氧離子和鋁基材反應生成，而孔洞則是由於陰離子的侵蝕和氧離子被鎖在孔洞的阻擋層中以避免金屬和溶液的反應，且孔洞的成長方向會垂直基材表面是因為平衡電場的影響，如圖2-2所示。

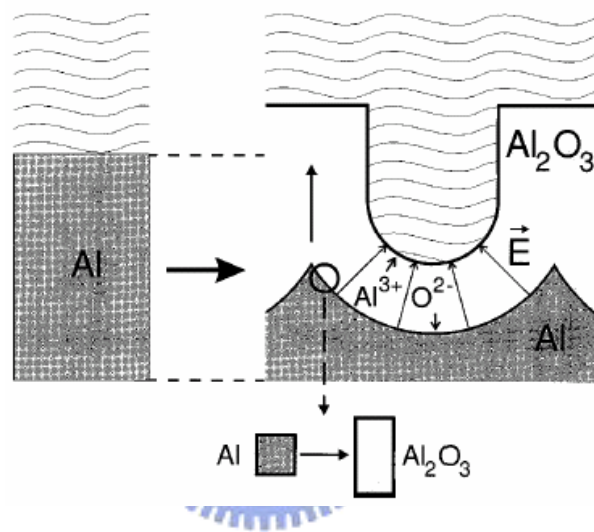


圖2-2 鋁在陽極氧化處理的變化情形^[22]。

影響多孔性氧化鋁之孔洞成核及成長機制之最主要因素為電場輔助溶解。其生長機制根據圖2-3可分為I.II.III.三個階段^{[22][23]}：

I. 氧化鋁形成與孔洞成核

在鋁金屬陽極氧化反應初期，鋁金屬表面開始形成連續性的氧化鋁薄膜，使表面電阻急速上升，因此電流急速下降。在薄膜形成時，由於金屬表面突起處有較大之電場，具有較高之氧化物成長速率，此外，暴露於空

氣中所形成之天然氧化鋁於鋁金屬突起處產生裂縫，加上前處理時金屬中之雜質往往偏析至突起處，造成突起處易因裂縫與雜質造成電流集中之現象，造成整體氧化物厚度不均勻，因此在後續孔洞形成過程中，氧化物厚度較薄之區域具會有較高之電場而具有較高之電化學溶解速率，電場由此將 O^{2-}/OH^- 離子從電解液中推入金屬－電解液介面，即將 Al^{3+} 從金屬溶出至電解液介面中而形成緻密的障壁層，此為孔洞的成核。

II. 孔洞成長

孔洞之成長可視為氧化物成長及溶解兩項反應的競爭，並顯示於電流變化上。當孔洞成核後，電流與電解液的作用路徑大抵形成，電場及電流大多集中在孔洞下方的阻障層中，由於此區域的氧化層厚度較小，因而有較小的電阻，此段電流將呈現上升的趨勢。當孔洞成長未達穩定狀態前，短時間內電化學溶解速率可能大於氧化鋁成長速率，因此電流將出現 overshooting 現象。

III. 穩態成長

穩態成長的多孔氧化鋁膜，膜面上的電場分布決定了氧化鋁膜的生長情形。在孔洞底部的電解液－氧化鋁膜界面處有較集中的電場，使電化學溶解區域速率較高，此區域因而氧化物較薄，電阻較小，因此亦有較高之氧化鋁成長速率，藉由此電化學溶解與氧化物成長之競爭達到一動態平衡，此時電流亦呈現一平衡狀態。在穩態成長下，只要電壓與溫度維持恆

定，氧化膜的結構參數即固定，若陽極處理時間越久，單胞的底部互相擠壓而形成六角形並愈趨規則，此為孔洞之間自我組構所致。

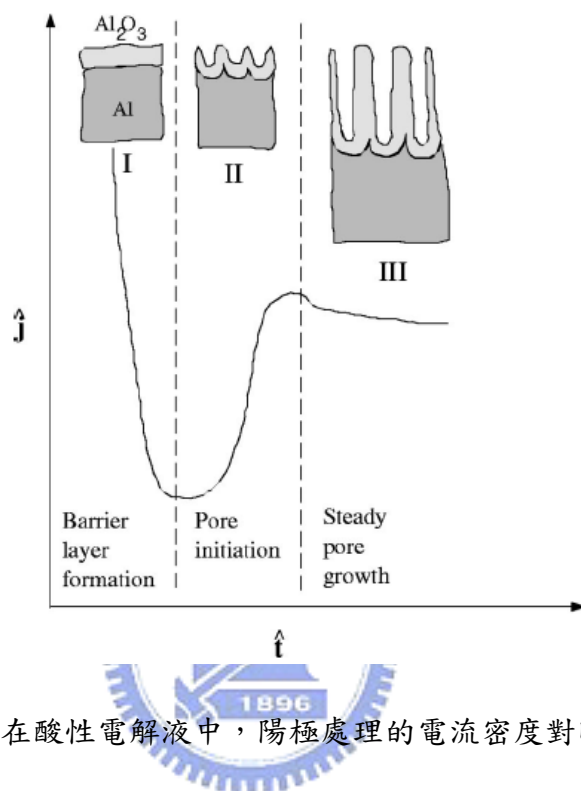


圖2-3 定電壓下，在酸性電解液中，陽極處理的電流密度對時間的示意圖^[24]。

2-2-3 陽極氧化鋁的製備

在鋁金屬上所形成的氧化鋁薄膜的製作過程是以鋁作為陽極，白金或碳棒作為陰極，在適合的酸液電解質中(硫酸、草酸、磷酸)，施予足夠的直流電壓，產生電化學反應。反應過程中電解液提供氧離子使陽極的鋁金屬形成氧化鋁，同時伴隨的氫氣在陰極生成，其反應式如下^[25]，反應發生界面如圖2-4所示，o/e為電解液與氧化層界面，m/o為金屬與氧化層界面。

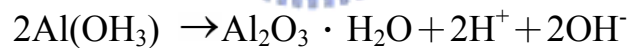
(a) 離子化反應：Al³⁺離子在m/o介面形成並移動至氧化層中。



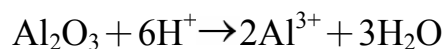
(b) 化學反應：Al³⁺離子與陰離子結合，形成初產物Al(OH₃)



(c) 時效過程：Al(OH₃)分解成氧化鋁



(d) 溶解反應：與電解液接觸的氧化鋁受電場影響溶解



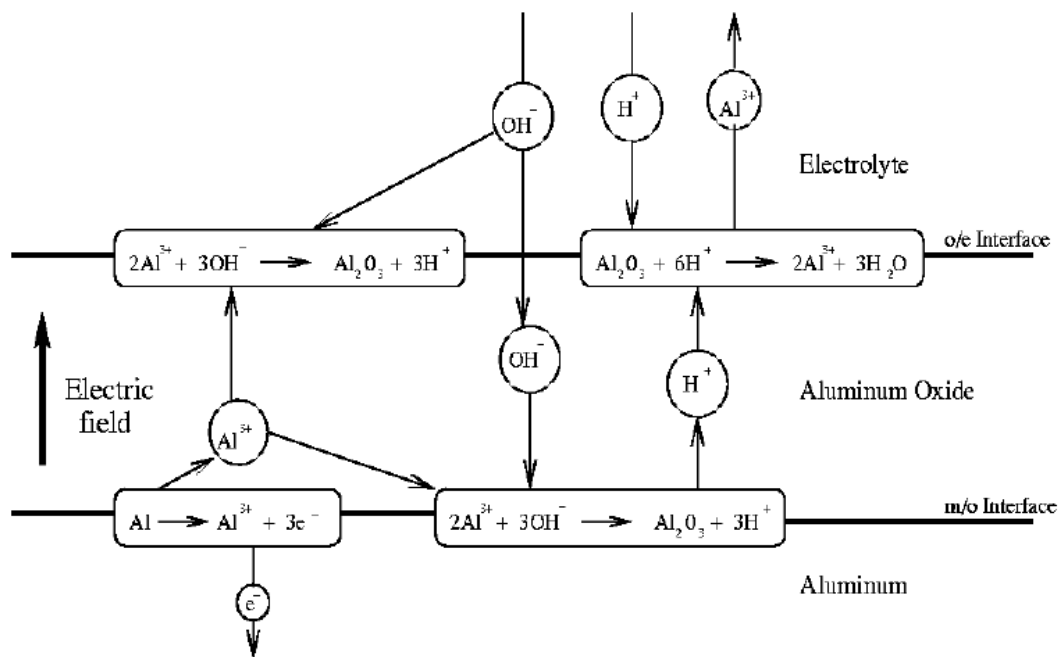


圖2-4 鋁陽極氧化處理過程中電化學與離子反應路徑示意圖^[24]。

在氧化鋁結構形成時，鋁表面的粗糙程度影響電場的一致性，電解液溫度影響氧化鋁反應的速率，電解液的濃度並且直接影響氧化鋁的品質，電解液的種類也改變孔洞的大小與密度，外加電壓與孔洞間距亦有線性的關係如圖2-5、表2-2，孔洞間距隨電壓增加，孔洞密度隨之下降。

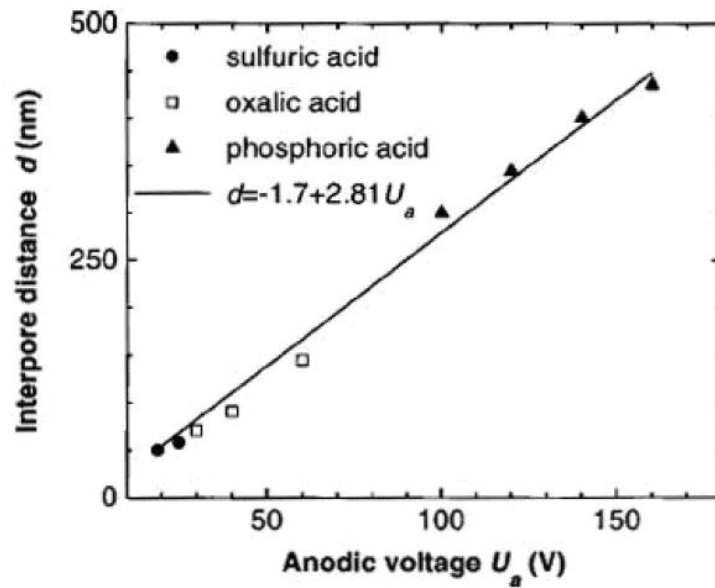


圖2-5 孔洞大小與外加電壓之關係^[1]。

電解液	電壓(Volts)	孔洞數($10^9/\text{cm}^2$)
硫酸 15%，10°C	15	76
	20	52
	30	28
草酸 2%，25°C	20	35
	40	11
	60	6
硫酸 4%，25°C	20	19
	40	8
	60	4

表2-2 AAO在不同電解液、電壓下的孔洞密度比較^[26]。

2-2-4 陽極氧化鋁的應用

由於陽極氧化鋁(AAO)的優點^[27]有：1.孔洞大小(10nm~200nm)與間距可調控性。2.孔洞週期性的規則分佈。3.高孔洞密度($10^9\sim 10^{12}\text{ cm}^{-2}$)。4.高深寬比，孔洞長度可依製作時間調整。5.價格低廉可大面積製作。6.製程簡易，不須在無塵環境下操作。7.在晶圓上製作AAO具備與現今IC製程技術相容性。大大的增添將材料奈米化的可行性，並改質材料本身特性，製作出規則的奈米材料陣列，如奈米線、奈米管、奈米柱、奈米點等，如圖2-6。利用氣相沉積或電化學方法，以AAO為模板便能有轉印功能，較e-beam lithography步驟簡單、省時、省錢，且可大範圍製作。若是將此模板技術應用於現今當紅的奈米碳管的基板，可大幅增加其應用價值，奈米碳管雖擁有優良的電性、化性、熱穩定性、高機械強度、化學穩定性，但因其成長紊亂，低方向性，使實用性降低，然而藉由AAO的輔助^[28-38]，不但可獲得單一方向外，還得到高密度規則排列奈米碳管(CNTs)，應用性變得更廣泛，譬如：場發射顯示器、掃描探針顯微鏡、儲存電池和場效電晶體。

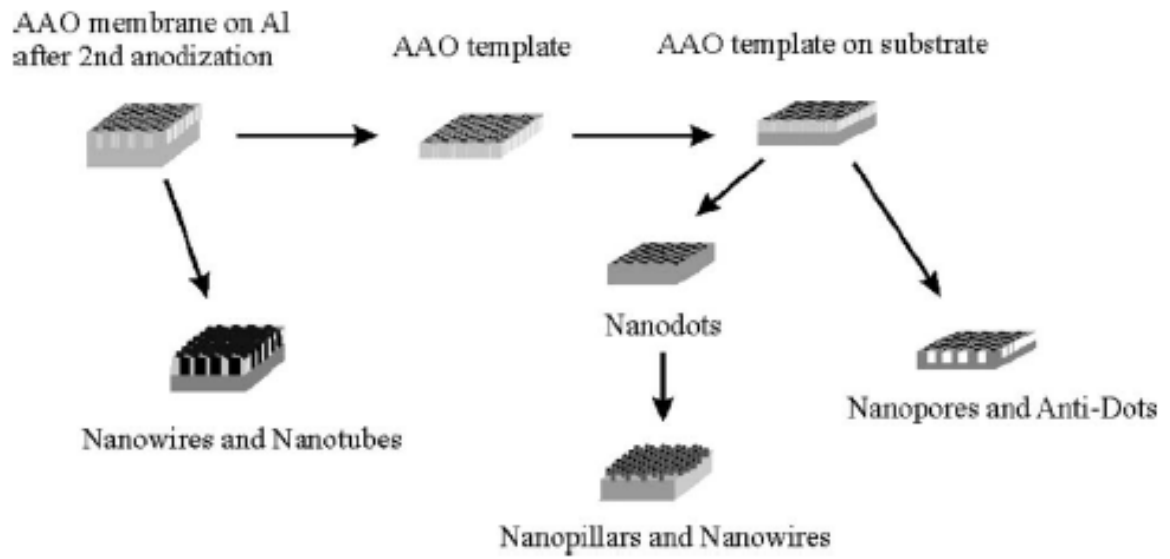
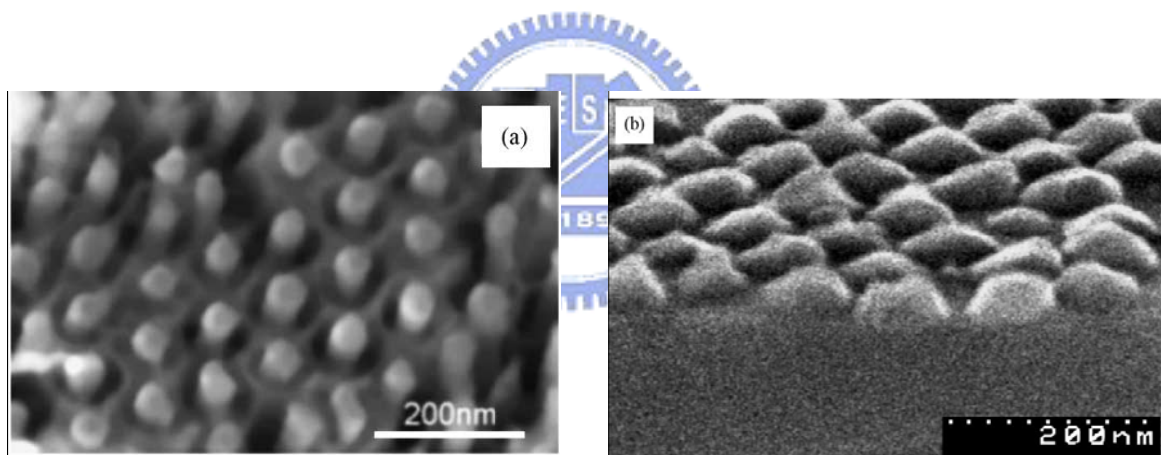


圖2-6 以AAO為模板製備各式奈米材料^[27]。



圖

2-7 (a)以電化學方法在AAO模板內製備Ni奈米線。(b)以MBE(molecular beam epitaxy)藉由AAO模板在GaAs基材上成長GaAs奈米點^[39]。

2-3 奈米碳管(Carbon Nanotubes)

自從 1991 年飯島澄男教授利用碳電極棒電弧放電的方法(arc-discharge evaporation method)在低壓惰性氣體下製得奈米碳管^[40]後，其優越的特性吸引科學家與業界紛紛投入研究。由於奈米碳管在各方面應用上有卓越的潛能，獨特的物性、化性，使得奈米碳管成為二十一世紀最關鍵的奈米結構材料之一。

2-3-1 奈米碳管的結構

理想的碳奈米管是碳原子以 sp^2 鍵鍵結，並形成六邊型網狀結構累積成長成細小中空石墨圓柱管，末端或轉折部分則由五圓環或七圓環鍵結成半球狀。奈米碳管內徑可從0.4奈米至數十奈米，外徑由一奈米至數百奈米左右，長度則為數百奈米至數十微米之間。奈米碳管的結構以石墨層數來分，可分為單層奈米碳管(SWNTS)與多層奈米碳管(MWNTS)。而單層奈米碳管又可依石墨層所捲曲的方式不同分為三大類：(a) arm-chair (b) zigzag (c) chiral^[41]；如圖2-9所示；圖中並表示以六碳環組成之平面，當某一向量 $C_n=(n, m)$ 之六碳環捲成圓桶狀且與 $(0, 0)$ 六碳環重合，即可得一SWNTs，當螺旋族角 $\theta=0^\circ$ 時，即 $(n, m)=(P, 0)$ 而 P 為整數時，為zigzag型；當 $\theta=30^\circ$ 時或 $(n, m)=(2P, -P)$ 或 (P, P) 時，為arm-chair型；當 $0^\circ < \theta < 30^\circ$ 為chiral型之SWNTs。研究證實有1/3的C向量組成之SWNTs為金屬性，而2/3為半導體性^[42-44]，奈米碳管依碳鍵結方式的不同其特性也不同，可以是金屬性或半導

體性；一般來說，若一個奈米碳管的(n,m)滿足 $|n-m|=3q$ ，其中m, n, q 均為整數，則這個奈米碳管就具有金屬性，而由圖可知所有armchair 型奈米碳管都是金屬性的，而ziagzag 和chiral 則只有1/3 是金屬性。另外在多層奈米碳管方面，假若由二個金屬性(或半導體性)的單層奈米碳管形成的同軸雙層奈米碳管與一個半導體性質的奈米碳管形成的雙層奈米碳管時，兩種不同的單層碳管仍然維持之前的特性，這種有趣的結果或許可以用來製造同軸的金屬-半導體元件。但也有科學家計算出多層奈米碳管間會相互作用，當兩個單層的奈米碳管形成一雙層碳管時，電性能可能發生變化，依照不同的直徑，螺旋性及其它差異性，可以製作出奈米尺寸的電子元件。



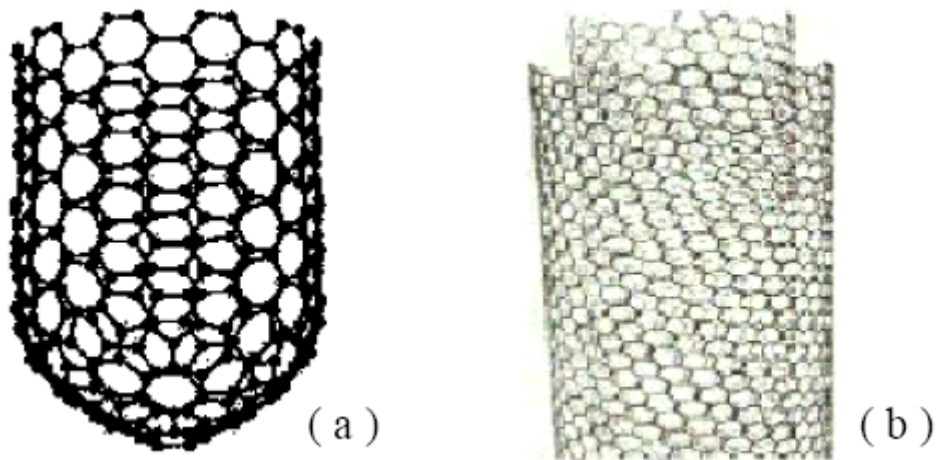


圖2-8 (a)單層奈米碳管(SWNTs)與(b)多層奈米碳管(MWNTs)。

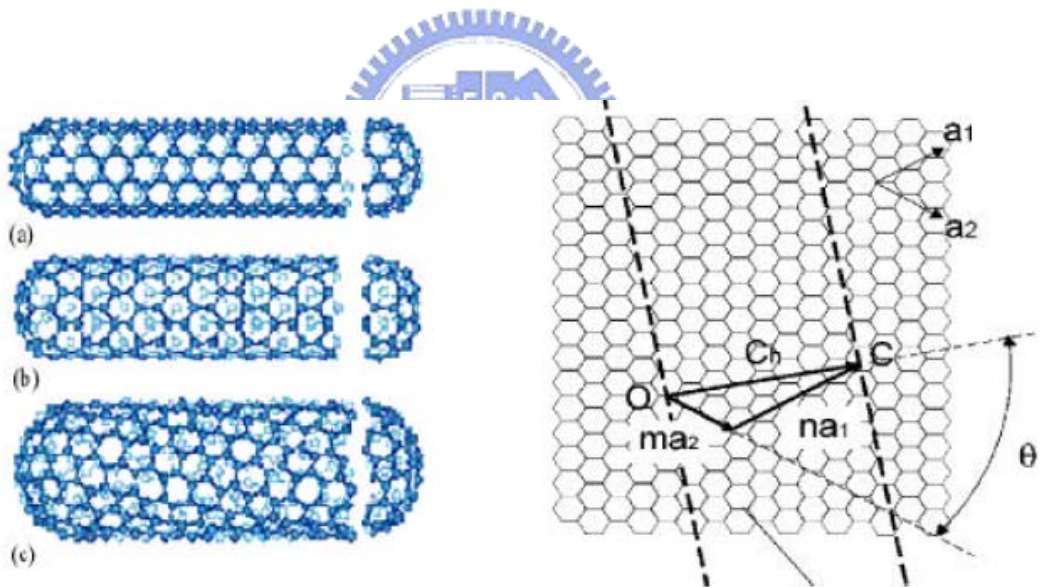


圖2-9 SWNTs三種的分類(a) arm-chair、(b)zigzag 與(c)chiral 及組成奈米碳管的石墨平面 [41]。

2-3-2 奈米碳管的合成

奈米碳管使用之碳原料常見的有甲烷(CH_4)、石墨(Graphite)、乙炔(C_2H_2)，通常也會通入不同的載流氣體，氮(Ar)、氫(H_2)等，來改善所得到奈米碳管品質。製備過程中，過渡金屬元素可作為觸媒以輔助成長，通常加入鐵(Fe)、鈷(Co)、鎳(Ni)、鉬(Mo)...等。奈米碳管主要的製成方法有三種：石墨的電弧放電(arc discharge)^[45-47]，雷射剝蝕(laser ablation)^[48]，化學氣相沉積(chemical vapor depositions ; CVD)^[49-58]。

1. 電弧放電(arc discharge)

電弧放電法是最早發現奈米碳管所使用的方法，當需要量產大量的奈米碳管粉末，得到高產率的奈米碳管，利用摻有催化劑的電弧放電法來製備為首要選擇。直流電弧放電設備如圖2-10^[59]，以石墨當陰陽兩極，供給10~30V的直流電壓，60~100A的電流，在反應腔體內通入鈍氣(Ar或He)，壓力維持300~600torr，並在陽極石墨上加金屬顆粒催化劑(如鐵、鈷、鎳等)，此時兩極會發生電弧放電，利用電弧所產生的強大熱能，將陽極石墨在高溫之下汽化，並在陰極獲得許多的黑色碳沈積物，沉積物中包含了非晶質碳、奈米碳管、 C_{60} 、石墨碎片等，經純化後可得到奈米碳管，圖2-11即是Iijima以電弧放電所製得的奈米碳管TEM圖^[40]。

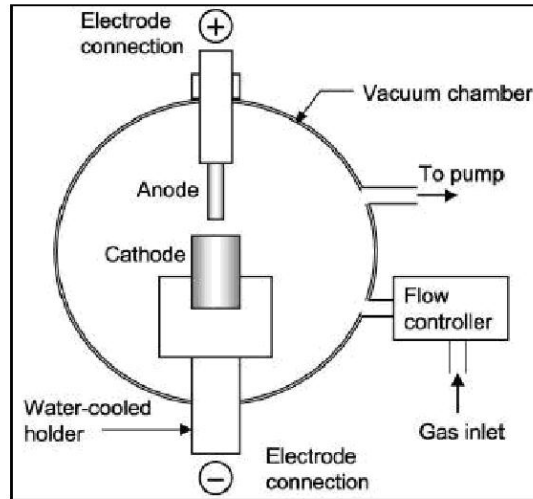


圖2-10 以直流電弧放電法合成奈米碳管設備圖^[59]。

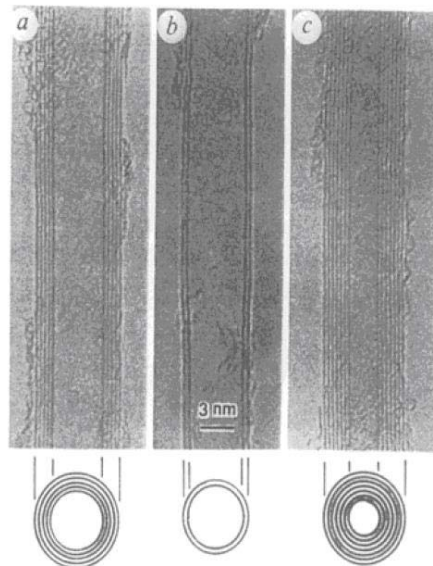


圖2-11 Iijima以電弧放電製得之奈米碳管^[40]。

2. 雷射剝蝕(laser ablation)

由Andreas Thess^[60]等人所提出的雷射剝蝕裝置如圖2-12，以高能雷射取代電弧放電，含觸媒(鈷、鎳等)的石墨置於石英管中以電氣爐加熱至1200°C瞬間氣化後，通入Ar，再以脈衝雷射532nm照射，冷卻後得到奈米碳管，用此方法之優點在於可生成產率超過七成以上的單層奈米碳管(SWNTs)。

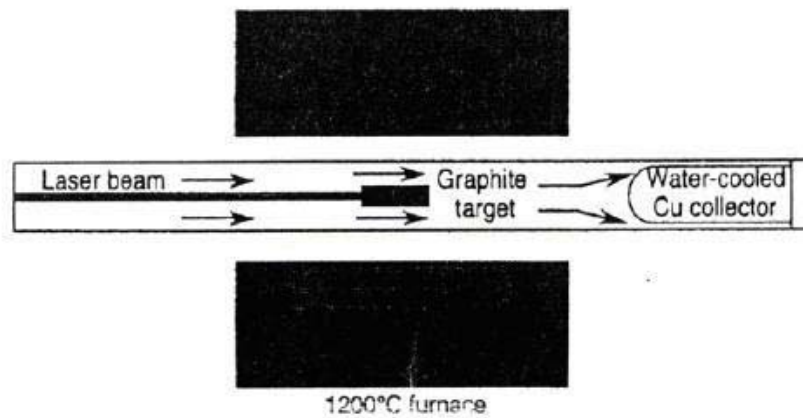


圖2-12 雷射蒸鍍法示意圖^[61]。

3. 化學氣相沉積(CVD)

以化學氣相沈積方式可製備出排列整齊的奈米碳管陣列，其方法是將過渡金屬(鎳、鈷、鐵等)以濺鍍、熱蒸鍍、液相等方法均勻塗佈在基板上，再把基板置於高溫爐中退火或還原，使過渡金屬成為奈米及金屬顆粒或矽化物等催化劑，最後通入碳氫化合物氣體，如甲烷(CH_4)、乙炔(C_2H_2)等做為碳源，並加入氫氣或氨氣等稀釋氣體混合，混合氣體以加熱方式裂解，進行化學氣相沉積，反應後在催化劑的作用下形成奈米碳管。此法優點是製程溫度低($550\sim 900^\circ\text{C}$)，純度高，大面積，產品有高可控性等。

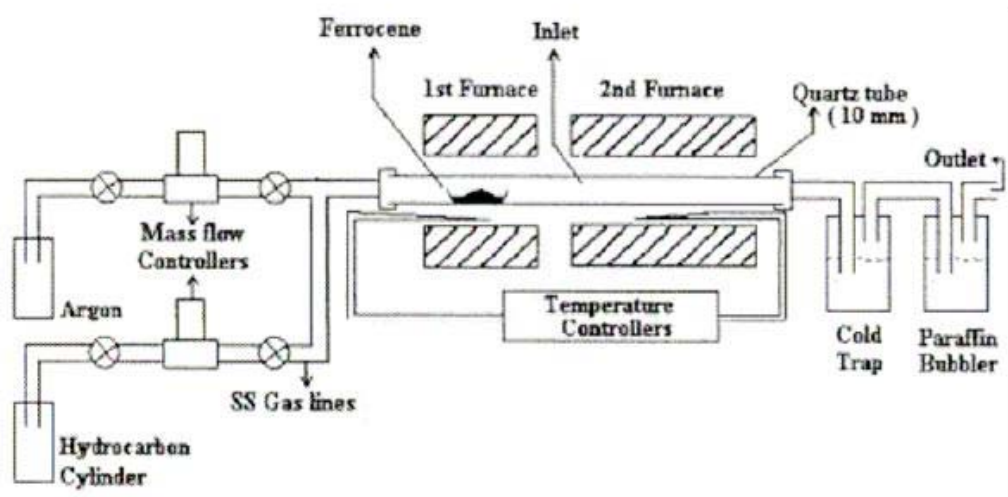


圖2-13 觸媒輔助化學氣相沉積法^[62]。

2-3-4 電子迴旋共振化學氣相沉積法(ECR-CVD)

電子迴旋共振化學氣相沉積法(electron cyclotron resonance chemical vapor deposition, ECR-CVD)之裝置如圖2-14所示，在反應腔外圍加一875 G之磁場，產生垂直電場，使電子繞磁場做圓周迴旋運動，當電子的運動角頻率與微波頻率2.45GHz相同時，便發生電子迴旋共振現象，此時電子能有效吸收微波能量，使系統中反應氣體的解離率提高達0.3~1(一般電漿的解離率僅約 $10^{-5} \sim 10^{-1}$)，ECR-CVD的操作壓力約在 $10^{-4} \sim 10^{-3}$ Torr，在此低壓環境下，不純物污染程度低，且氣體分子的平均自由徑也較大，氣體充分加速得到較高能量，因而可降低製程溫度。此外，系統電漿受磁場之作用可以均勻分佈於較大面積，利於大範圍沉積，因此以ECR-CVD進行製程，具備高解離率、低製程溫度、大面積合成之優點。

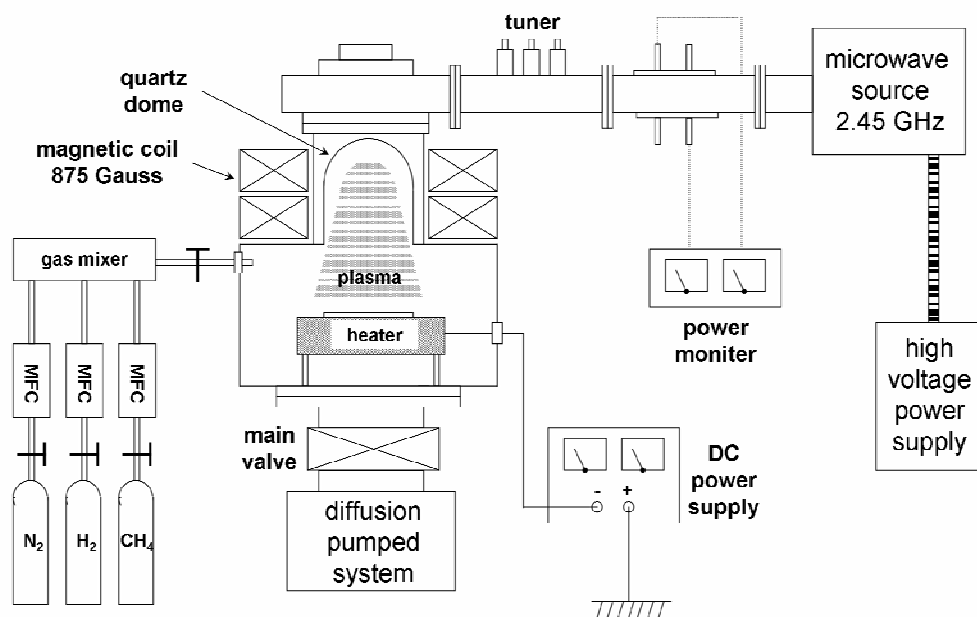


圖2-14 電子迴旋共振化學氣相沉積系統儀器圖^[63]。

2-3-5 以觸媒輔助奈米碳管成長的機制

以化學氣相沉積法成長奈米碳管而言，大部分的機制是建立在Baker^[64]所提出的奈米碳纖維(carbon nanofibres)成長模型，然而大多數的成長模型缺乏充分、有系統的實驗來證實，也無物理機制佐證，因此現今奈米碳管成長的機制仍是眾說紛紜。目前較為人們所接受的觸媒輔助成長奈米碳管的方法有兩種：tip-growth mode和base-growth mode。

A. Tip-growth mode：

tip-growth mode 是指奈米碳管成長時，觸媒顆粒脫離基材，伴隨著管壁向上移動，最後仍停留在管壁針尖。當基材有金屬觸媒時，含碳源的氣體會在金屬的奈米顆粒上熱烈解，如圖 2-15，含碳源的碳氫化合物氣體在金屬觸媒表面分解出氫氣以及碳原子，碳原子在觸媒表面融溶，並沿著觸媒

表面擴散或在觸媒內部體擴散，當碳原子擴散至觸媒顆粒末端時便開始析出，析出的產物便是碳管管壁。此機制的驅動力是由於碳源氣體分解的放熱反應使金屬觸媒表面產生溫度梯度。析出作用會發生在較低溫區，也就是觸媒顆粒下方，碳管由此堆疊成長，此成長過程會持續到金屬觸媒被完全毒化(poisoned)，也就是表面完全被碳覆蓋。

B. Base-growth mode :

base-growth mode是觸媒顆粒在CNT成長後，因與基材附著力大，仍停留在基材表面，base-growth mode成長機制如圖 2-16， C_2H_2 吸附在觸媒表面後分解產生碳原子，碳原子藉由觸媒顆粒表面或本體擴散，形成一層層覆蓋於觸媒表面的石墨，如圖(a)，當石墨形成後，碳原子會加速擴散至觸媒表面析出區，堆疊成長的結果使原先生成的石墨罩脫離觸媒表面，並形成一中空且封閉的管路，如圖(b)。此現象的驅動力是由於石墨罩表面應力的堆積，使其邊緣的石墨呈垂直成長，並提起石墨罩。同時由觸媒體擴散的碳原子也在觸媒的內表面堆積，形成一個新的且獨立的石墨罩，此獨立的石墨藉由與管壁接合而成長，由於應力的關係，當管壁持續生長，此石墨罩變遠離金屬觸媒。當碳源持續供應，環境到達平衡狀態，此循環可週期性的進行。

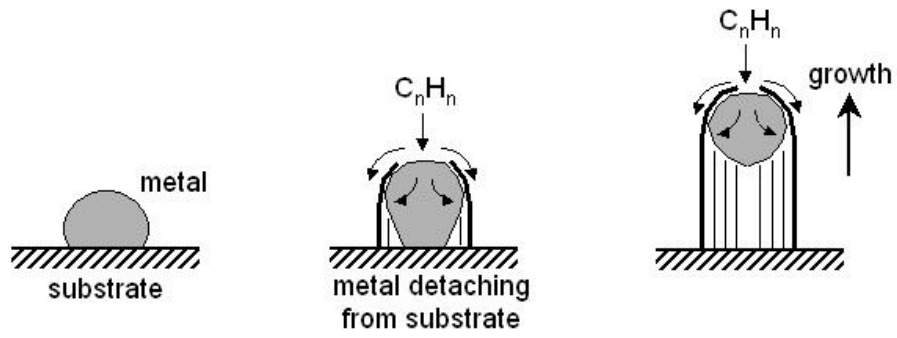


圖 2-15 CNT 藉由碳氫氣體在金屬顆粒上熱裂解方式成長^[65]。

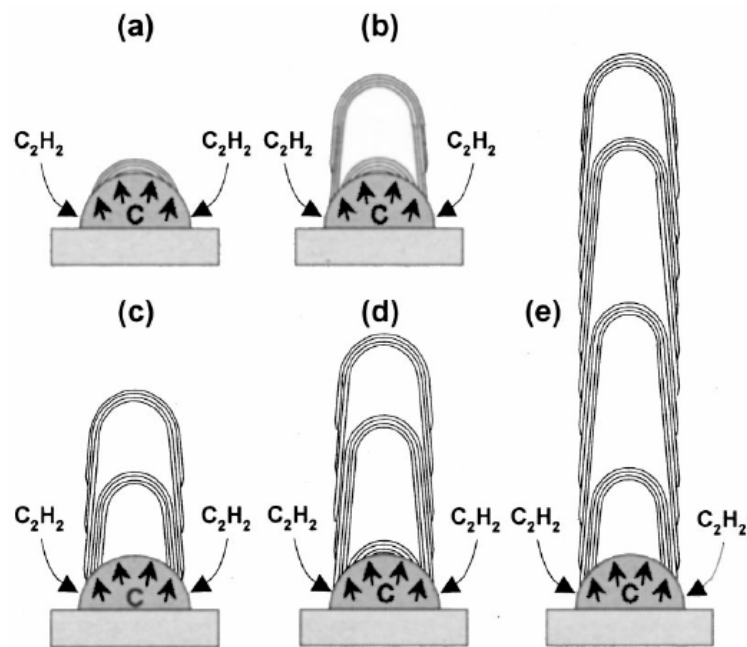


圖 2-16 基底成長模式示意圖^[66]。

2-3-6 奈米碳管的特性與應用

奈米碳管有各項優異的物理、化學性質，具高強度低重量，其張力強度高於鋼絲百倍；高導熱、導電性，且兼具金屬與半導體的性質，故也可應用於電路與元件設計。電子場發射的應用是目前奈米碳管的應用中，最可行也最具商業化潛力的部份，由於碳管有高深寬比及尖端具備小的曲率半徑，使其可做為場發射電子源。飯島澄男教授也預估，2005年至2010左右，就可製造出省電、超薄型奈米碳管場發射顯示器。

1. 電子場效發射原理

利用一個外加電場使電子克服表面能障，離開表面物質而進入真空能階稱做場發射。當外加一個強電場於導體或半導體時，會改變此物質和真空位能的分佈狀況，使得物質和真空界面位能障降低如圖2-17，如此電子就有較大的機率克服其功函數，發生穿隧效應。由量子學電子穿透機率的觀點，當一金屬表面受到一外加電場，電子由表面被激發出，發射電流可以由發射的電子個數乘以電子的帶電量 e 來得到：

$$J(E, T) = e \int_0^{\infty} N(W, T) D(W) dW$$

其中 E, T 表示外加電場強度及溫度， $N(W, T)dW$ 表示在溫度為 T 時，能量介於 W 和 $W+dW$ 之間的電子數目， $D(W)$ 則表示能量 W 的電子穿透表面位能障的機率。若對上式積分及化簡，並假設在低溫度的狀態下，且當外加電場非常大時，會得到有名的Fowler-Nordheim方程式^[67]：

$$J = AE^2\phi^{-1} \exp(-B\phi^{3/2} / E)$$

J是場發射電流密度(A/cm²), J=I/α, α是有效場發射面積, E為外加電場(V/cm)

定義為 $E = \frac{\beta V}{d}$, β是場發射增強因子 (field enhancement factor), d 為陰

極場發射材料的頂端到陽極板的距離, φ為材料之功函數而A和B為常數

$$A \equiv \frac{e}{16\pi^2 \eta \phi^2(y_0)}, \quad B \equiv \frac{4}{3e} \left(\frac{2m}{\eta^2} \right)^{1/2} v(y_0)$$

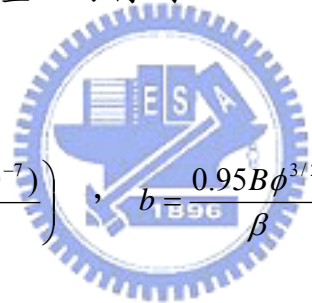
在場發射情形下, t²(y)趨近1.1、v(y)趨近0.95-y², $y_0 = \frac{3.79E^{1/2}}{\phi}$ 。將常數及

v(y)和t(y)的趨近函數帶入Fowler-Nordheim方程式中, 並將式中的J與E分別

以I/α與βV/d 代替, 分析整理可得到:

$$I = aV^2 \exp\left(-\frac{b}{V}\right)$$

$$\text{且 } a = \frac{\alpha A \beta^2}{1.1\phi} \exp\left(\frac{B(1.44 \times 10^{-7})}{\phi^{1/2}}\right), \quad b = \frac{0.95B\phi^{3/2}}{\beta}$$



對上式取自然對數ln, 可得:

$$\ln\left(\frac{I}{V^2}\right) = \ln A - B\left(\frac{1}{V}\right)$$

其中 $A=1.54 \times 10^{-6}$, $B=6.87 \times 10^7$

以ln(I/V²)為縱軸對1/V作圖 (稱為F-N plot), 可得一負斜率: $S = -\frac{Bd\phi^{3/2}}{\beta}$,

藉由此斜率可分析出材料的功函數或增強因子, 且由此圖的一階微分為零

的點可分析出樣品的起始電場E₀。場發射增強因子β是場發射材料尖端半徑

及曲率的函數, 可作為判斷場發射特性優劣的依據, 而場發射電流密度J 和

材料表面功函數φ、外加電場E有指數性的關係, 由此可知影響場發射電流

特性最大的參數是材料功函數和尖端到陽極板的距離。

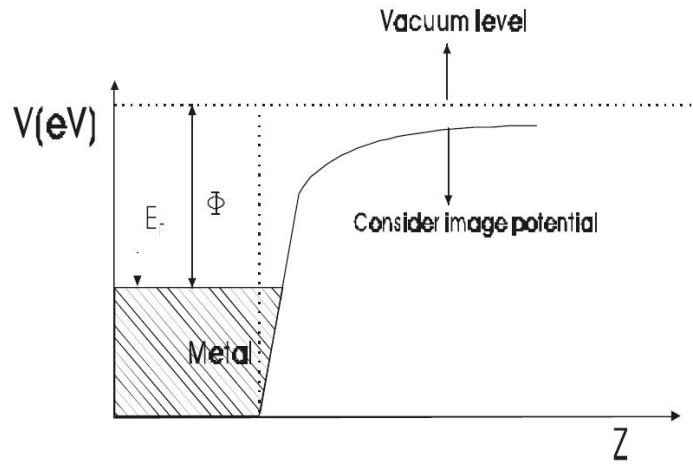


圖2-17 (a)金屬-真空能帶示意圖(未加電場)。

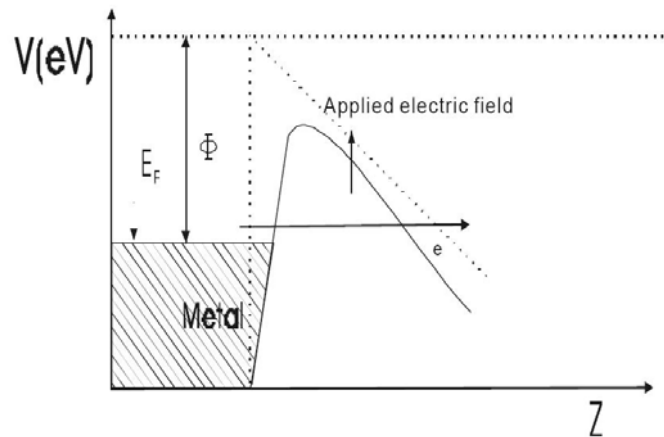


圖2-17 (b)金屬-真空能帶示意圖(外加高電場)。

2. 奈米碳管應用於場發射平面顯示器

物質藉由加熱方式激發出電子所需之溫度大約為 $1000\sim 3000^{\circ}\text{C}$ [68]，其耗電量極高，若改為非熱能方式的電場激發使用來降低表面能障而達到場發射的目的稱為冷陰極(cold cathode)發射。一般要使物體表面射出電子，除施加高電壓外，亦需要物體本身高深寬比、導電性與小的曲率半徑，奈米碳管即同時符合這些條件，其頂端有極大的場加強作用，而有助於電

子的發射，為目前首選之場發射冷陰極材料。

目前製作場發射平面顯示器(FED)亟需克服的困難即是場發射電子源，電子源必須具備低臨界電場、高發射電流、耐高溫、化學安定性；一般臨界電場（threshold field； E_{thr} ）是被定義為在於施加電場下，能夠產生 10 mA/cm^2 的電流密度，與表2-3^[69]為各種場發射材料比較，除了金屬尖錐與鑽石薄膜，奈米碳管有最低的臨界電場，此特性使場發射平面顯示器相較於目前主流的薄膜電晶體液晶顯示器(TFT-LCD)，具有重量輕、寬工作溫度範圍、應答速度快和低耗電率等優點，也因此以奈米碳管做為場發射平面顯示器的冷陰極材料受到各界的青睞，業界也開始投入研發，圖2-18為三星電子在2002年所發表的5吋奈米碳管平面顯示器(CNT-FED)。CNT-FED的運作原理與傳統CRT類似，但卻有如TFT-LCD般輕薄的優點，Iijima教授也預估2005至2006年左右就可製造出省電、厚度僅數公厘的大面積奈米碳管顯示器。

Emission threshold fields for various emitter materials

Material	Threshold field ^a (V/ μ m)
Mo tips [1]	50-100
Si tips [1]	50-100
p-type semiconducting diamond [22]	160
Undoped, defective CVD diamond [22]	30-120
Amorphous diamond [6]	20-40
Cesium-coated diamond [27]	20-30
Graphite powders (< 1 μ m size) [28]	17
Nanostructured diamond particles [25]	
As-coated	Arcing-no emission
Heat-treated in hydrogen gas	Arcing-no emission
Heat treated in hydrogen plasma	3-5
Carbon nanotubes (both SWNTs and MWNTs)	1-5

^a Field required to generate an emission current density of 10 mA/cm².

表 2-3 各種場發射材料之臨界電場^[69]。



圖 2-18 三星電子在 2002 年所發表奈米碳管平面顯示器(CNT-FED)^[70]。

3. 奈米碳管應用於背光模組

背光模組(Back light module)為液晶顯示器面板(LCD panel)的關鍵零組件之一，2004 年在 30 吋液晶電視的成本中，背光模組約佔三分之一左右^[71]。背光模組主要是由光源、燈罩、反射板(Reflector)、導光板(Light guide plate)、擴散片(Diffusion sheet 1-2 片)、增亮膜(Brightness enhancement film 1-2 片)及外框等組件組裝而成，其中光學膜片與導光板為最主要之技術和成本所在。目前大尺寸背光模組一般以冷陰極管當背光源，而小尺寸面板則採用LED作為光源，以這兩種材料做為背光源，其所需的薄膜元件材料佔了背光模組成本約 80%左右的比例，導致面板模組整體成本無法獲得有效的降低，且線光源與點光源光耗損率高，可用率僅約 4%，若採用面光源，其可用率可達兩倍之多，因此未來期望利用奈米碳管的場發射性質做為面光源。除了不需高亮度就可達到現今面板的需求外，其製程簡易，低活性，不易氧化，可提供足夠的亮度與分佈均勻的光源，亦有不錯的電性，穩定性佳；此外，以奈米碳管做為背光模組可省去光學薄膜結構，可降低液晶面板成本，大幅提升研究者的興趣與商業競爭力。

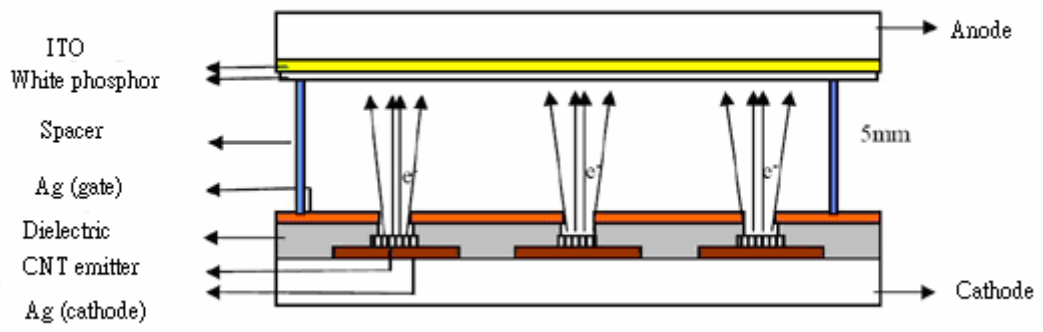


圖2-19 CNT背光源^[72]。

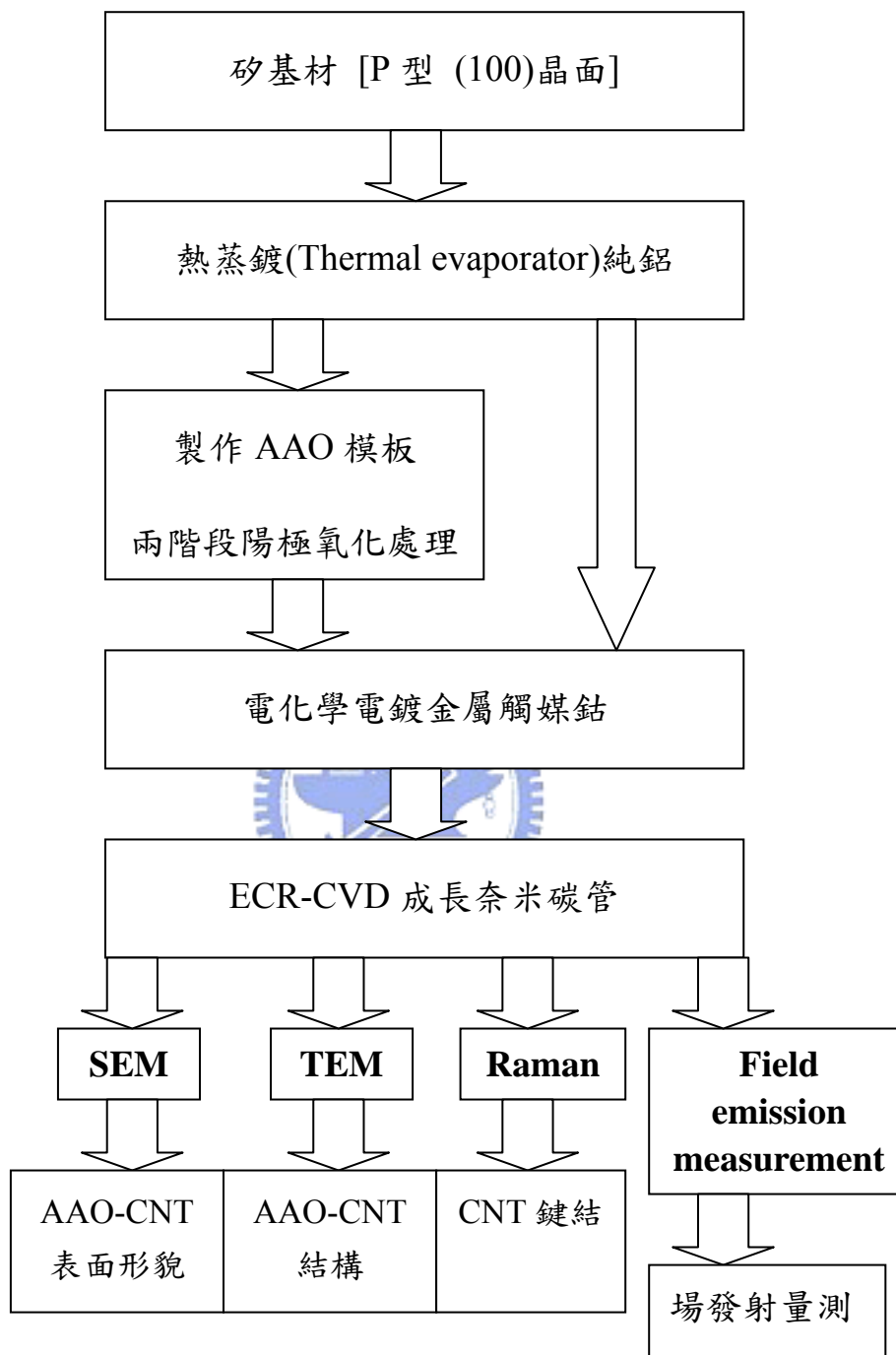


第三章 實驗方法

3-1 實驗簡介

本研究的實驗內容有兩個主軸，一是以陽極氧化鋁為模板輔助成長不同密度、長度的奈米碳管，其二是將陽極氧化鋁輔助成長的奈米碳管與三極體結構結合。在陽極氧化鋁輔助成長奈米碳管的實驗分為三個步驟，首先是陽極氧化鋁的製備，在矽基材上以高純度的鋁錠(99.999%)以熱蒸鍍(thermal evaporation)的方式沉積鋁膜，並選定一製程參數，固定後續製程的模板結構；第二步是電化學電鍍金屬鈷在 AAO 底部作為奈米碳管的觸媒，在這個步驟中，改變鈷觸媒的電鍍時間；最後一個步驟是以電子迴旋共振化學氣相沉積系統(electron cyclotron resonance chemical vapor deposition, ECR-CVD)合成奈米碳管，在此階段改變不同的成長時間。而在奈米碳管三極體的製程整合方面有兩個不同的製程方法，一是在基材上先經微影蝕刻製作出直徑 4 μm 深的圓形孔洞圖案(pattern)，再沉積鋁膜於 pattern 內，製作 AAO-CNT，第二個方法是先製備 AAO-CNT 結構，再沉積薄膜，蝕刻出 pattern。最後利用掃描式電子顯微鏡(SEM)來觀察表面形貌，使用真空電性量測系統來研究碳管的場發射性質，最後以拉曼光譜儀以及穿透式電子顯微鏡分析碳管的微結構與鍵結等。

3-2 實驗流程圖



3-3 陽極氧化鋁模板製作

在陽極氧化鋁模板(AAO)製程中，本研究所使用試片的基材為正型(100)面的矽基材，先利用熱阻絲蒸鍍系統(Thermal Evaporator, ULVAC EBX-6D)在高真空環境下($< 4 \times 10^{-6}$ Torr)蒸鍍 1.5~2 μ m的純鋁。之後把試片切割約為 20 mm \times 25 mm大小的長方形，進行鋁陽極氧化處理。本實驗所使用製具為抗酸鹼的PVC材質電解槽，並在一端開出直徑 1.2cm的圓孔做為反應區域，將試片接上陽極，使用白金片當作陰極如圖 3-1 所示，並以直流電源供應器 Keithley2400 供給穩定的直流電壓。

本實驗使用兩階段的陽極處理法如圖 3-2，先利用 0.3M的草酸當作電解液，外加電壓 40 伏特進行第一階段的陽極氧化反應，反應時間為 10 分鐘，留下所需厚度的純鋁，再利用 1.5wt%鉻酸，加上 6wt%磷酸，在 70°C 下浸泡 40 分鐘移除第一階段所生成不規則的AAO。由於AAO孔洞底部會有規則的阻擋層結構在氧化鋁及純鋁界面生成，因此將第一階段生成的AAO 移除後，便會在表面留下具有高規則性凹痕結構的純鋁，如圖 3-2(b)，在第二階段的陽極處理時，電解液便會依照凹痕的位置向下反應，形成規則的AAO奈米孔道，其製備條件與第一階段相同，但反應時間為 5 分鐘，在第二階段終點，施予降電壓處理，將電壓慢慢降至 10 伏特，以減低底部阻擋層膜厚，最後浸泡在 30°C下 5wt%的磷酸 40 分鐘蝕刻管壁及移除阻擋層，結果可得到洞間距約為 100nm，大小約 70nm的高規則，且長度均一的奈米

孔洞。

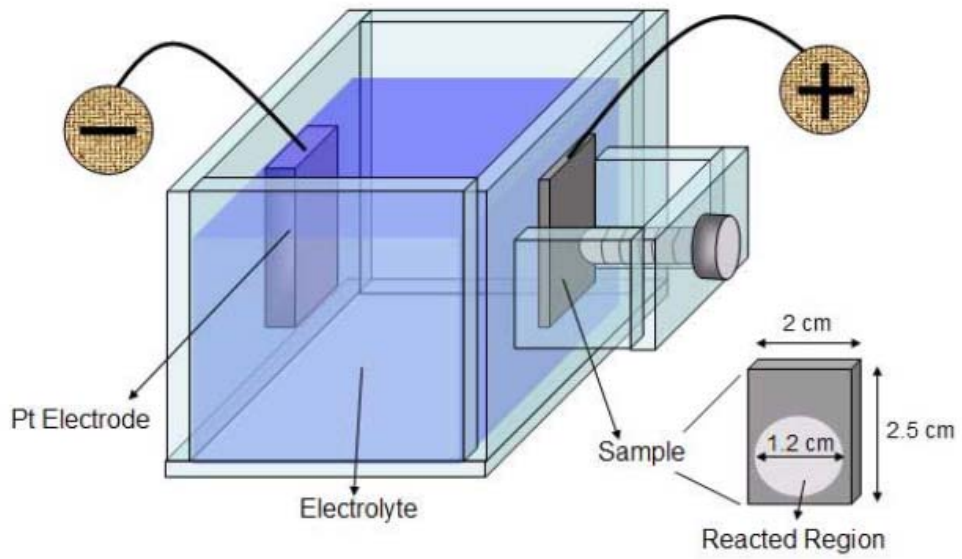
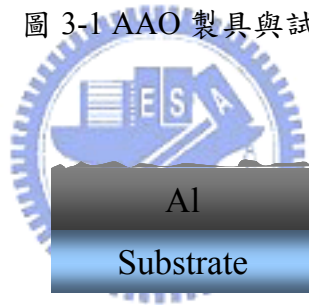
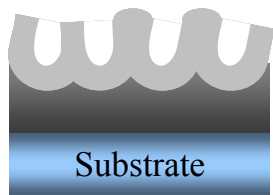


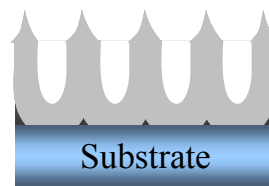
圖 3-1 AAO 製具與試片。



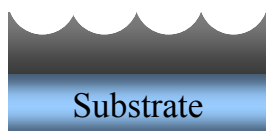
a) 1st-step Anodization



c) 2nd-step Anodization



b) 1st-step AAO Removal



d) Pore Widening Treatment

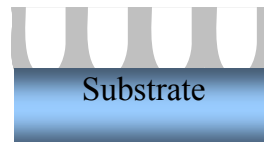


圖 3-2 兩階段陽極處理過程示意圖。

3-4 AAO 模板輔助成長奈米碳管

實驗在製備完AAO模板且確實將阻障層移除後，先將金屬鈷電鍍進AAO孔洞底部，實驗的條件是以 5% $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ + 2% H_3BO_3 為電解液，施加AC交流電壓 $12.5 \text{ V}_{\text{rms}}$ ，頻率100Hz，電鍍時間30、45、60、75、90秒。最後使用電子迴旋共振化學氣相沉積系統(ECR-CVD)成長奈米碳管。碳管在ECR-CVD系統下的成長環境為：微波功率750W、製程溫度 600°C 、工作壓力約 $\sim 2 \times 10^{-3} \text{ Torr}$ 、-100V的偏壓、磁場強度875-G、碳管成長時間20~40分鐘、氣體流量 $\text{CH}_4:\text{H}_2=5:25 \text{ sccm}$ 。此外，本實驗也將鈷觸媒層直接電鍍在未接受陽極氧化處理的鋁膜上作為對照組，互相探討比較。

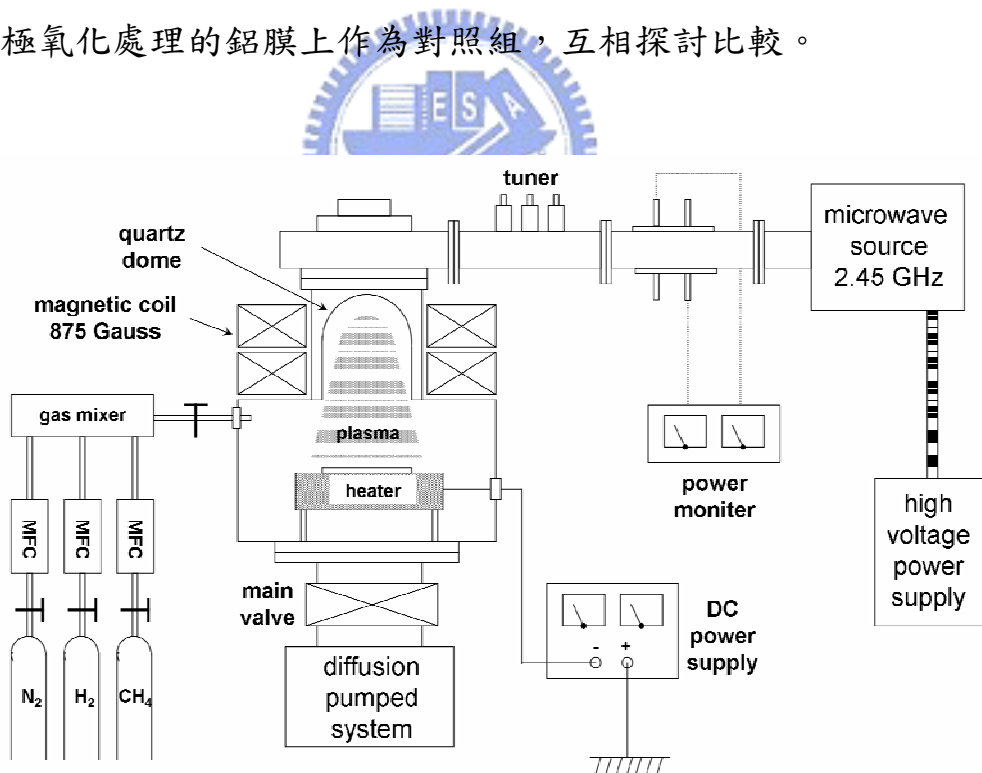


圖 3-3 電子迴旋共振化學氣相沉積系統儀器圖^[63]。

3-5 AAO-CNT 三極體結構製程

製作AAO-CNT三極體結構的製程方法有二，如圖 3-4，第一個製程方法是先沉積薄膜，以垂直爐管沉積源極(emitter)、以低壓化學氣相沉積系統沉積絕緣層(dielectric)、再以垂直爐管沉積閘極(gate)，分別是複晶矽(poly-Si)、氧化矽(SiO₂)、複晶矽(poly-Si)，之後黃光微影製程、乾式蝕刻出三極體結構，再沉積鋁膜，陽極氧化處理後，電鍍鈷成長奈米碳管；第二個方法是先製作出AAO-CNT結構、後以集結式電漿輔助化學氣相沉積系統(PECVE)沉積絕緣層及閘極在AAO-CNT結構之上如圖 3-5，在此結構是直接以AAO底部金屬鋁當作源極，最後蝕刻出元件圖案。



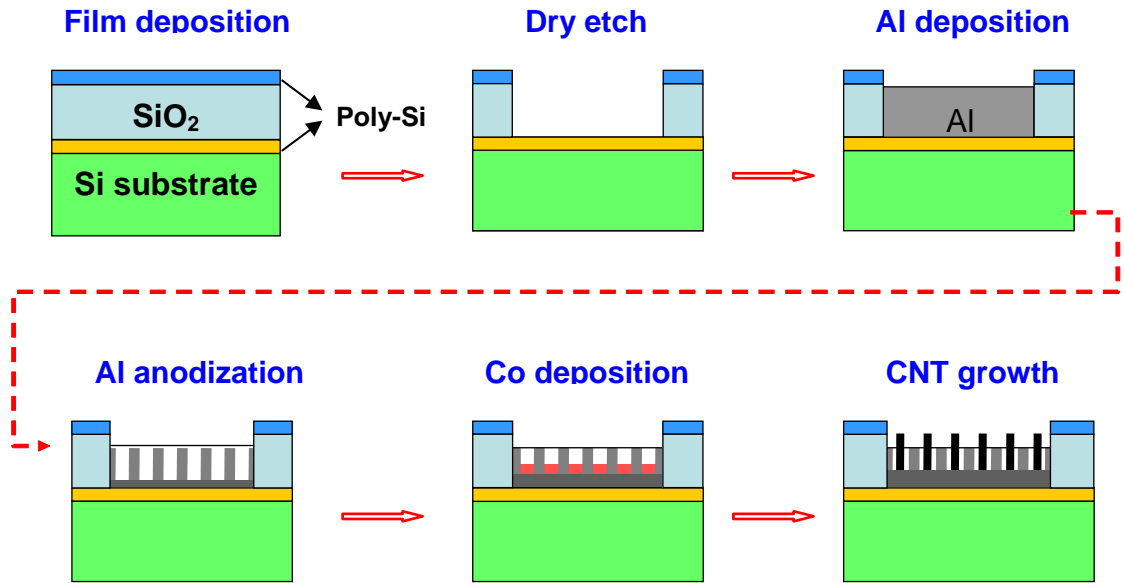


圖 3-4 方法一，先沉積薄膜式之奈米碳管三極體製作流程圖。

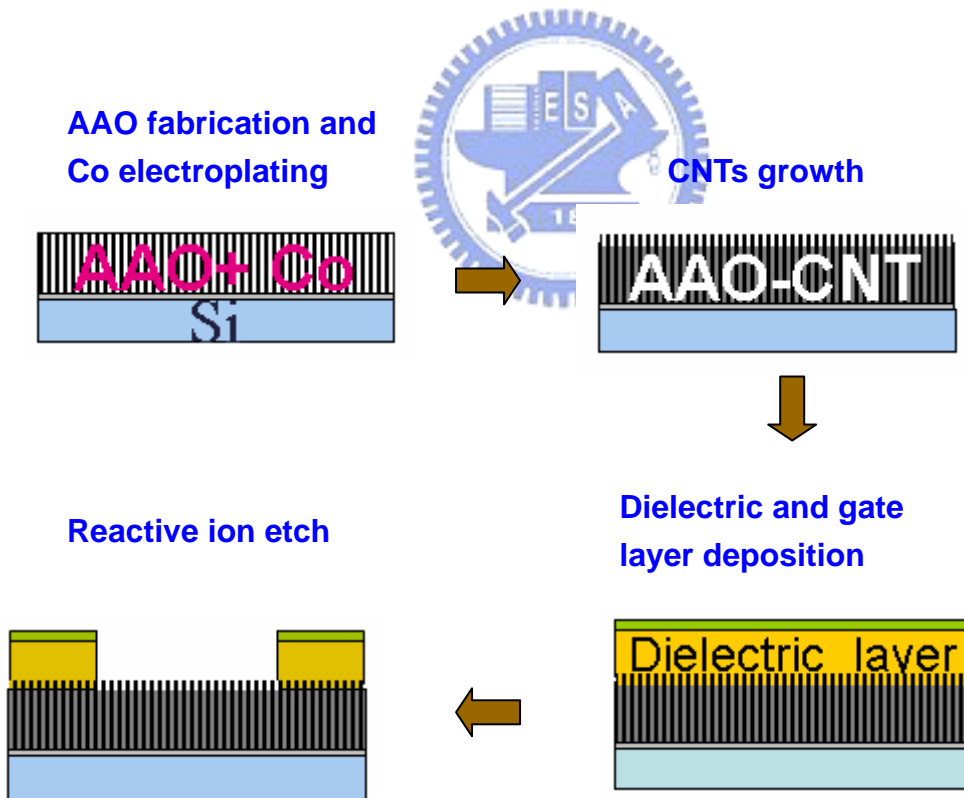


圖 3-5 方法二，先成長 AAO-CNT 結構式之三極體製作流程圖。

3-6 儀器分析

本研究所使用的主要分析儀器包括掃描式電子顯微鏡、穿透式電子顯微鏡、拉曼光譜儀與真空電性量測系統，分別應於用於觀察奈米碳管陣列的各種微觀結構、形貌、鍵結和場發射性質的量測。

3-6-1 掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscope , SEM) 與穿透式電子顯微鏡(Transmission Electron Microscope , TEM)

掃描式電子顯微鏡為觀察試片形貌的一項利器，其系統設計由上而下，由電子槍 (Electron Gun) 發射電子束，經過一組磁透鏡聚焦 (Condenser Lens) 聚焦後，用遮蔽孔徑 (Condenser Aperture) 選擇電子束的尺寸(Beam Size)後，通過一組控制電子束的掃描線圈，再透過物鏡 (Objective Lens) 聚焦，打在試片上，在試片的上側方裝有訊號接收器，用以擇取二次電子 (Secondary Electron) 或背向散射電子 (Backscattered Electron) 成像。在本研究中，陽極氧化鋁的奈米孔洞以及奈米碳管外在形貌的觀測皆是利用掃描式電子顯微鏡達成。TEM 則可顯現出材料內部形態與電子繞射圖案，由於 TEM 是分析穿透式片的散射電子，所以可定量材料內部成分及鍵結分佈 (mapping)，進而得知材料之晶體結構與原子排列，本實驗以研磨與超音波震盪的方式研究 AAO-CNT 的形貌以及 CNT 的微結構。

3-6-2 拉曼光譜儀 (Raman Spectroscopy)

當光束照射到一樣品，光子與分子發生碰撞，若發生非彈性碰撞，即光子能量改變，稱為拉曼散射(Raman scattering)，拉曼光譜儀即是利用光散射現象來測定分子振動的光譜學，藉由入射光子所失去的能量，也就是分子能階差來決定譜線位置，即所謂拉曼位移 (Raman shift)，來檢定物質的成分及構造。本實驗使用氬-氬雷射光源(波長：632.8nm)之拉曼光譜儀研究多壁奈米碳管的鍵結，其拉曼位移出現在約 1330cm^{-1} (D band)及 1590cm^{-1} (G band)。D band訊號來自於非晶質碳以及多晶石墨，碳原子以 sp^3 方式振動；G band來自奈米碳管之石墨層，碳原子以 sp^2 方式振動。



3-6-3 真空電性量測系統(Vacuum Electrical Measurement System)

本真空電性量測系統整合Keithley電源供應器與真空設備並配合Labview量測軟體，可進行元件(二極體、三極體、電晶體、IC...)量測，並繪製元件特性、分析元件參數等功能。本研究主要利用此系統量測奈米碳管陣列的I-V特性，即場發射性質，並經由換算可推算出碳管的場發射增強因子。此真空量測系統真空度可達 10^{-6} Torr，偵測電極與試片間距為 $100\mu\text{m}$ ，偵測探針為直徑 2mm的圓。

第四章 結果與討論

4-1 AAO 模板製備與電化學沉積金屬觸媒

4-1-1 AAO 模板製備

為了建構有序排列的奈米模板，本研究以熱阻絲蒸鍍系統在矽晶圓上蒸鍍約 $2\mu\text{m}$ 的高純度鋁後，便進行二階段的陽極氧化處理。圖 4-1 為陽極氧化處理流程與每步驟的微觀結構 SEM 影像，圖 4-1(a) 是鋁膜首先在 0.3M 的草酸室溫下進行第一階段陽極處理，受到鋁膜表面影響，AAO 孔洞分佈與垂直性不佳，如圖 4-1(a)，流程圖 4-1(b) 是將試片放入 70°C 的 1.5wt% 鉻酸加上 6wt% 磷酸浸泡 40 分鐘，移除第一階段生成的不規則 AAO。圖 4-1(e) 為移除 AAO 後鋁膜表面形貌，由於受 AAO 底部的氧化層形貌影響，AAO 移除後鋁膜表面會有均勻的半球形凹痕，第二階段的 AAO 孔道便沿此處凹痕成長。圖 4-1(c) 為第二階段陽極氧化處理，實驗參數與第一階段相同，而 AAO 的管長由陽極氧化處理的時間決定，最後浸泡在 30°C 下 5wt% 的磷酸 40 分鐘蝕刻管壁及移除阻障層處理，由圖 4-1(f) 可知，二階段處理後可得到高規則孔洞分佈，圖 4-1(g) 為 AAO 剖面圖，其長度約 800nm 、直徑約 70nm 、洞間距約 100nm ；但此分佈並非長程有序，而是由許多短程有序的領域 (domain) 組成，這是由於第一階段陽極處理時間短所致。然而相較於在鋁基材或鋁箔上做長時間陽極處理的文獻報導^[73]，本實驗直接在矽基材上成長

AAO模板利於後續製程應用，且省去電解拋光、前Pattern處理與退火等步驟，以經濟簡單的製程，仍能得到規則分佈與準直奈米孔洞模板。

本實驗步驟中值得注意的是鋁陽極氧化過程中的體積膨脹效應，由文獻^[74]指出鋁在草酸溶液，40V外加電壓下，陽極氧化處理過程中的體積膨脹率約 1.35~1.4，本實驗經由二階段陽極處理的AAO管長以及底部殘留鋁膜厚度推算亦與文獻探討大致符合，此結果將可決定沉積後續三極體製程的鋁膜厚度。



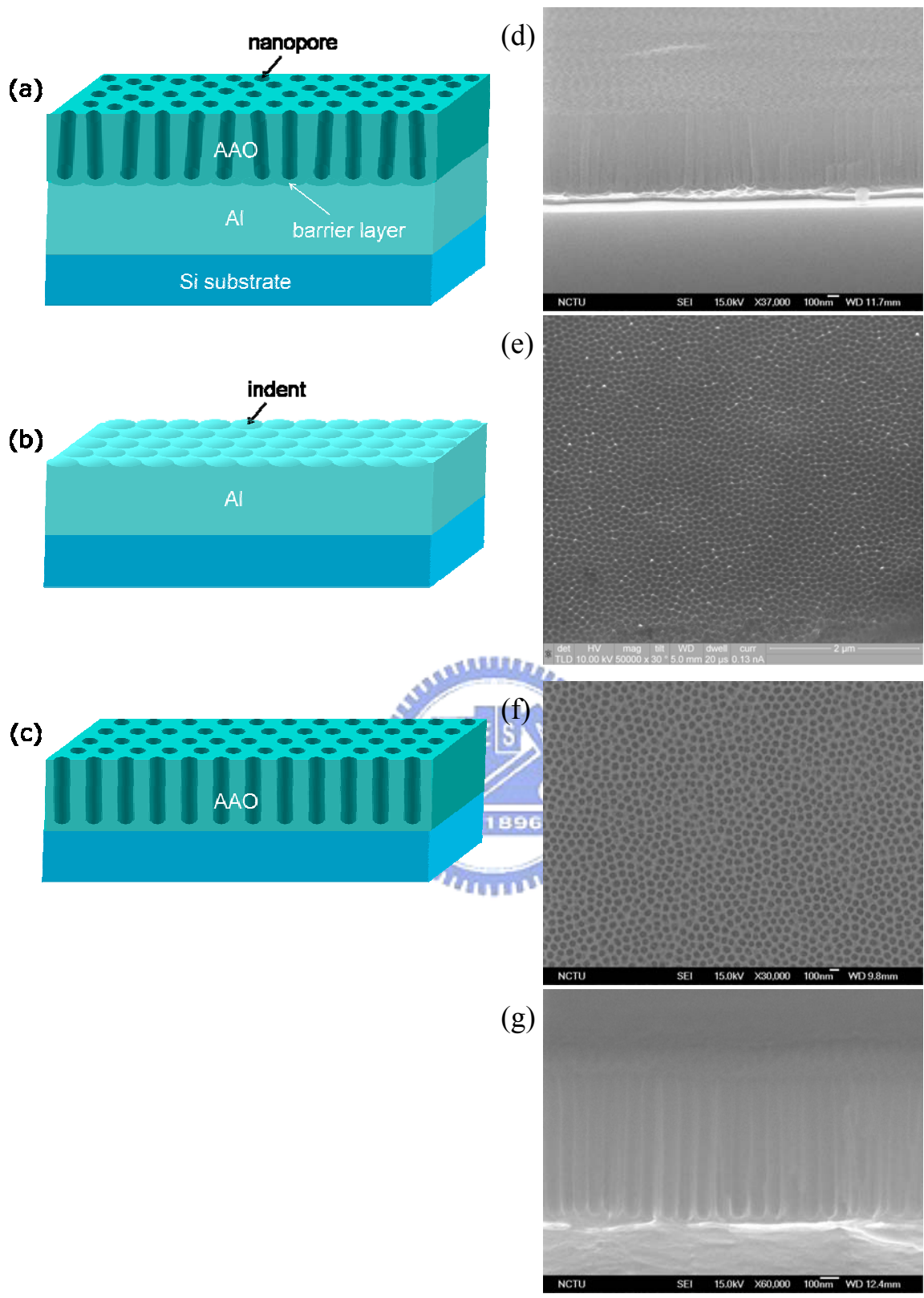


圖 4-1 AAO 的二階段製作流程，(a)第一階段陽極氧化處理，(b)去除不規則的 AAO 後鋁膜表面殘留的凹痕，(c)第二階段陽極氧化處理所得到的準直的奈米孔洞。與 SEM，(d)第一階段陽極氧化處理剖面圖，(e)表面凹痕俯視圖，(f)二階段後的俯視圖及(g)剖面圖。

4-1-2 電化學沉積金屬觸媒

一般成長奈米碳管的金屬觸媒是以溶碳量高材料為主(例如：鐵、鈷、鎳)，本實驗選定鈷作為催化觸媒，以電化學選擇性沉積於AAO孔洞底部，以AAO為基板成長規則排列的奈米碳管；而為了促使電化學反應發生達到選擇性沉積，本實驗在第二階段陽極氧化處理終點以逐漸降電壓的方式，使電流隨之降低，如圖 4-2，抑制底部阻擋層的生成，並在AAO浸泡磷酸時去除孔洞底部氧化層，由Sunil^[24]所提出，阻擋層膜厚與外加電壓在pH值 1.19~2.31 範圍內成正比，因本實驗所使用的草酸pH值約 1.5，所以降電壓的方式可有效降低其厚度。如圖 4-3，當氧化層厚度降低，下層鋁的導電性增加，因此鈷可以均勻電鍍在孔洞底部而非沉積在不導電的AAO表層。

電化學沉積鈷金屬觸媒在AAO孔道底部所使用的電解液是 5 wt% $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + 2 \text{ wt}\% \text{H}_3\text{BO}_3$ 的混合溶液，提供頻率 100Hz、12.5V_{rms}的交流電壓，由於交流電鍍兼具沈積與蝕刻的效應，所以可增進觸媒品質，且在AAO孔洞底部可得到均勻的顆粒分佈。

在電化學沉積鈷金屬觸媒的過程中，改變電鍍時間，會影響底部鈷顆粒的大小形貌，如圖 4-4，沉積時間由 30 秒增加到 90 秒，鈷由薄層漸漸堆積成圓球形，在增加電鍍時間至 10~20 分鐘，柱狀的奈米線(nanowire)開始成形。但在電鍍時間 20 分鐘時，鈷奈米柱高度開始有明顯差距，可能是底部氧化層厚薄不均，使下層鋁導電性有差異，長時間電鍍下，導電性的影

響越趨顯著，而沉積出長短不一的奈米柱。由於受到 AAO 基板的侷限，電化學沉積的鈷奈米線或奈米點有均一密度與直徑。若以 NaOH 將 AAO 基板移除，便可依電鍍時間長短獨立出不同大小與長度的鈷奈米線或奈米點。

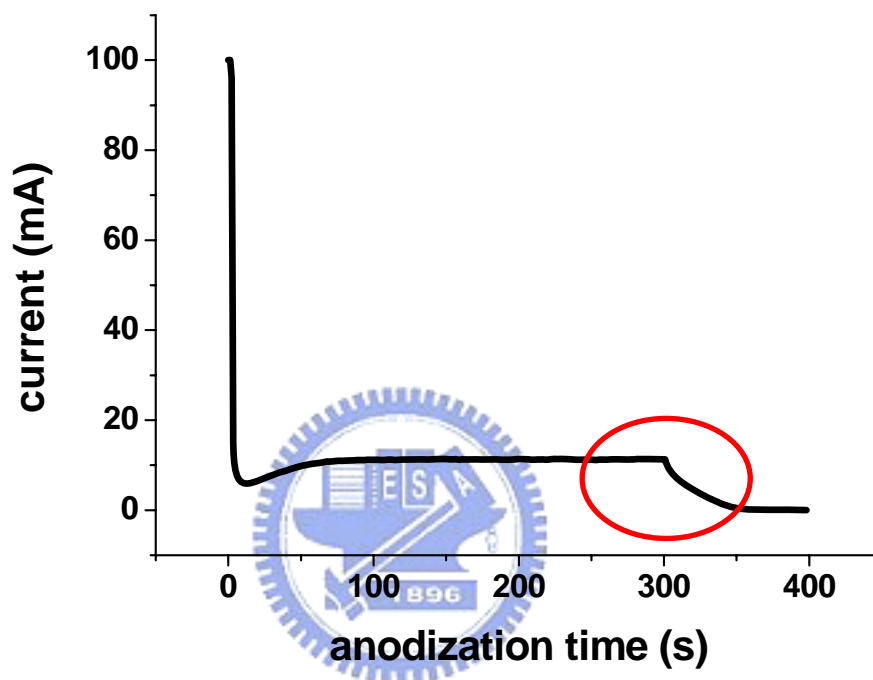
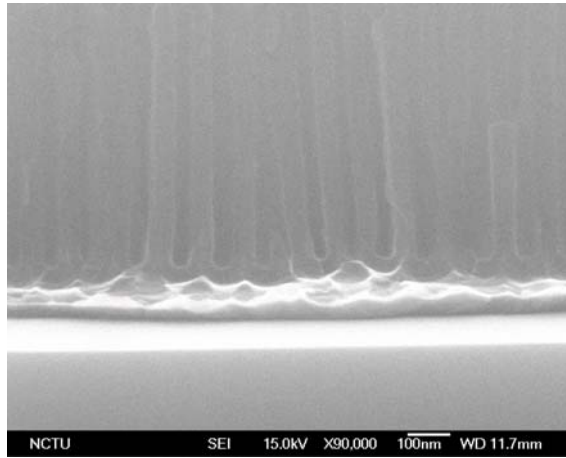
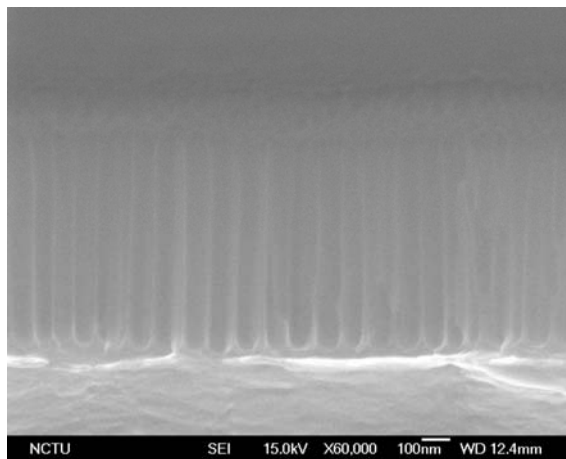


圖 4-2 陽極氧化處理的電流與時間關係圖，在終點處降電壓，電流隨時間下降。

(a)



(b)



(c)

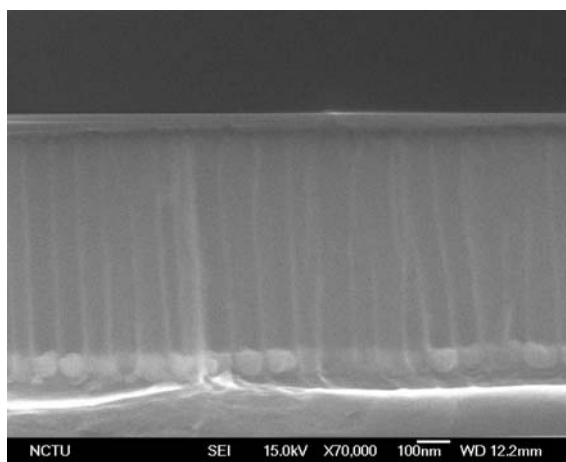


圖 4-3 (a)未降電壓處理底部氧化層厚，(b)氧化處理終點，電壓由 40V 降至 10V 可有效減少氧化層厚度，(c)鈷均勻電鍍在孔洞底部而非沉積在不導電的 AAO 表層。

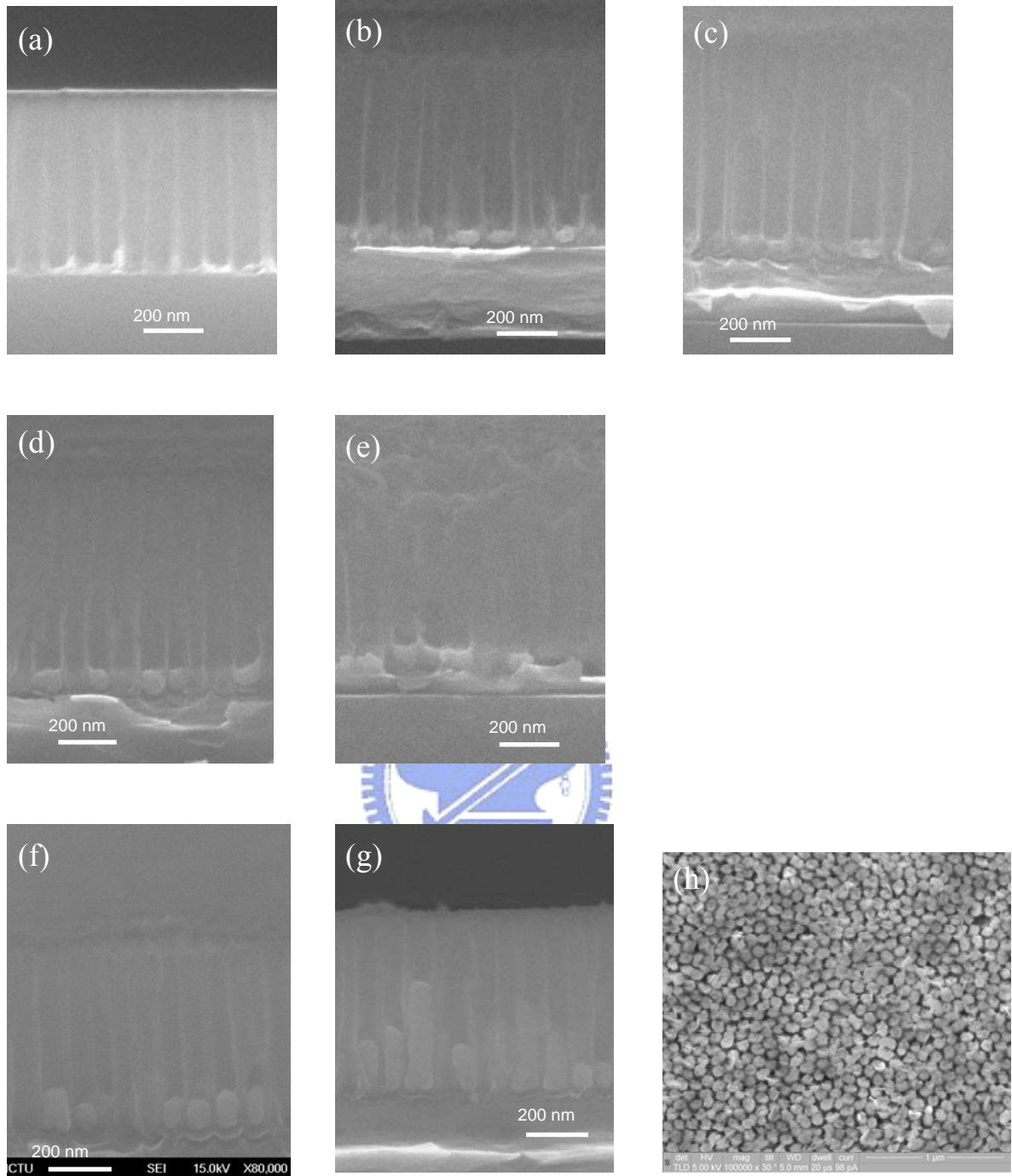


圖 4-4 改變電化學沉積鈷觸媒於 AAO 孔洞內的時間。(a)30 秒 (b)45 秒 (c)60 秒 (d)75 秒 (e)90 秒 (f)10 分鐘 (g)20 鐘 (h)移除 AAO 基板之鈷奈米點。

4-2 以陽極氧化鋁模板輔助成長奈米碳管

本實驗利用多孔性奈米材料AAO為模板，在電子迴旋共振化學氣相沉積系統(ECR-CVD)成長奈米碳管，由於ECR-CVD具備高密度電漿，可增添反應氣體解離率，使製程溫度下降；本實驗製程溫度為 600°C ，相較於傳統碳管製備低約 500°C 左右，但也由於在高密度電漿環境下，AAO頂端管壁亦會遭受離子轟擊、蝕刻效應，而呈現圖 4-5 形狀，分別是在微波功率 500 瓦與 750 瓦下，AAO管壁被蝕刻的情形。本實驗在成長碳管前先通入 30sccm 氫氣，固定氫電漿前處理 10 分鐘，目的是使鈷觸媒顆粒化，形成奈米級的小顆粒，並將部份氧化態的鈷還原成金屬態，利於後續催化反應進行。碳管成長使用的碳源氣體是 CH_4 ，並以 H_2 為載流氣體。

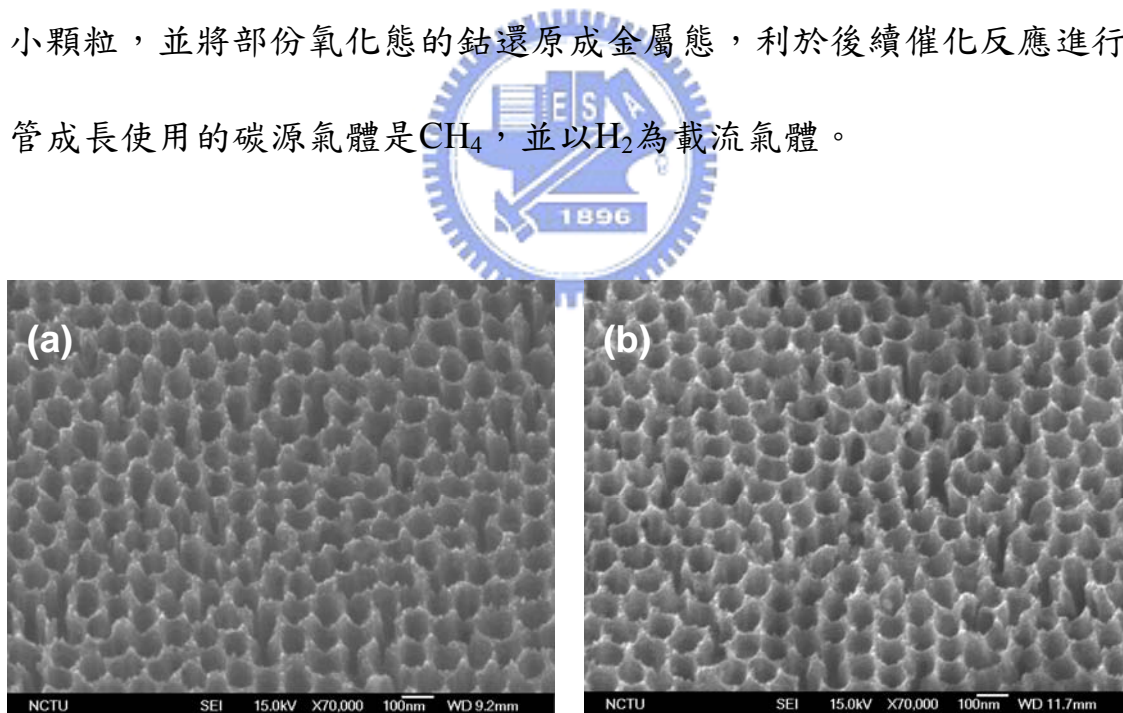


圖 4-5 在微波功率(a)500 瓦(b)750 瓦高密度電漿下，AAO 管壁被蝕刻的情形。

4-2-1 奈米碳管長度控制

在長度控制方面，本實驗由CNT在ECR-CVD系統下成長時間來控制。在CNT成長初期，CNT的成長方向與管徑受到AAO模板管壁的限制，朝基板垂直方向成長，如圖 4.6(a)，當CNT成長出AAO模板，CNT仍然保持垂直成長，如圖 4.6(b)(c)，這是由於受到外加偏壓以及ECR-CVD系統電漿的自我偏壓影響所致。從圖 4-6(a)，當成長時間 30 分鐘，CNT仍低於AAO管壁約 200nm，僅有少數CNT成長出孔洞外；而圖 4-6(b)當成長時間增加至 35 分鐘，大部份的CNT都成長超過AAO孔洞約 300nm；圖 4-6(c)，成長時間再增加至 45 分鐘，CNT長度已超過孔洞 500nm以上，但若再繼續延長成長時間，碳管長度增加率會趨緩，這是因觸媒漸漸被毒化^[75]的結果。為了製備出理想CNT三極體結構，CNT必須具有垂直方向性且長度不能高於閘極^[76]，本實驗結果發現在ECR-CVD系統下，以AAO輔助成長奈米碳管的成長速率低(<100nm/min)，所以可利用成長時間的調變有效控制碳管長度，且在電場效應下，所製備的碳管具極佳的準直性。此外利用AAO模板技術可製備高密度、高規則、獨立成長的CNT，數目約 $6.68 \times 10^9/\text{cm}^2$ ，管徑受AAO侷限，與AAO管壁直徑一致，約 70nm，如表 4-1 所示。

根據文獻探討所述^[64]，觸媒輔助CNT成長包含tip growth mode和base growth mode兩個機制，圖 4-7 顯示出以AAO為模板成長CNT的微觀HRTEM剖面圖，由圖(a)看到儘管在管徑中以及碳管底部仍有少數殘留鈷，但在碳

管頂端明顯包覆著鈷的觸媒顆粒，這說明本實驗成長機制較偏向tip growth。若考慮base growth，碳源氣體必需不斷傳輸至AAO孔洞底部使碳管成長，而在AAO模板內，當碳管開始成長，便會漸漸阻礙氣體傳輸，使成長中斷，由圖 4-6(c)高密度及長度的碳管佐證下，base growth mode較不可能。相對地，當觸媒在頂端，氣體的傳輸較不受干擾，故推測本實驗的CNT為tip growth mode。圖 4-7(b) 高倍率HRTEM照片中CNT管徑亦可見管路中殘留鈷，且CNT管壁外包覆著非晶質碳，CNT管路呈竹節狀結構 (bamboo-like)，周圍有較多缺陷，造成此現象是由於觸媒移動速度較CNT管壁慢所致^[77]，且在ECR系統中亦常出現此結構^[78]，本實驗所製備CNT的石墨層約 40 層，石墨層間距約 3Å。



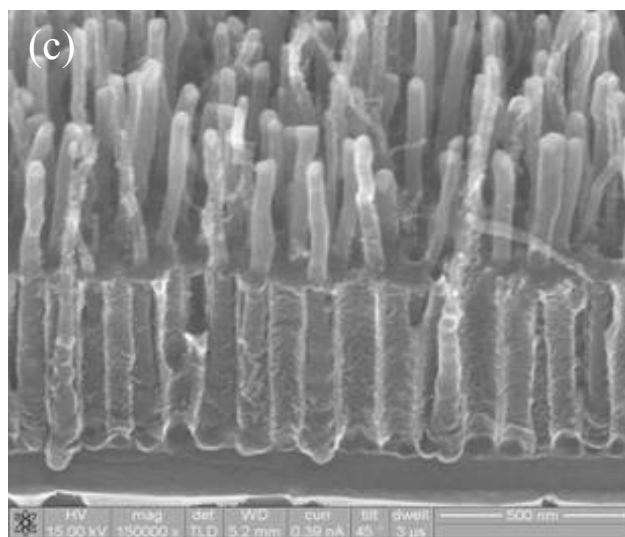
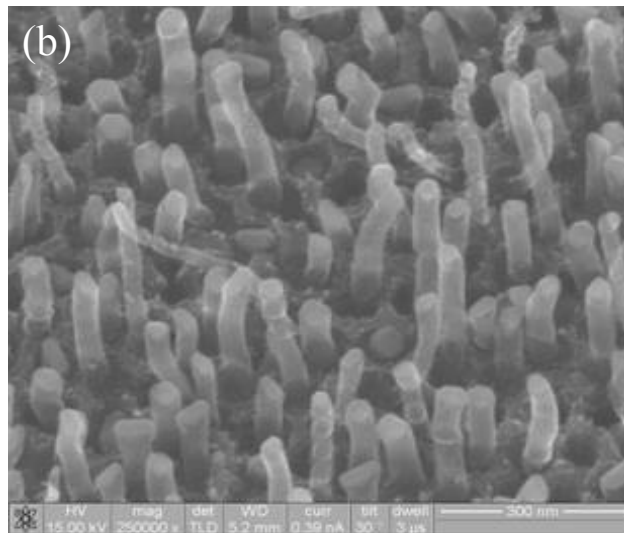
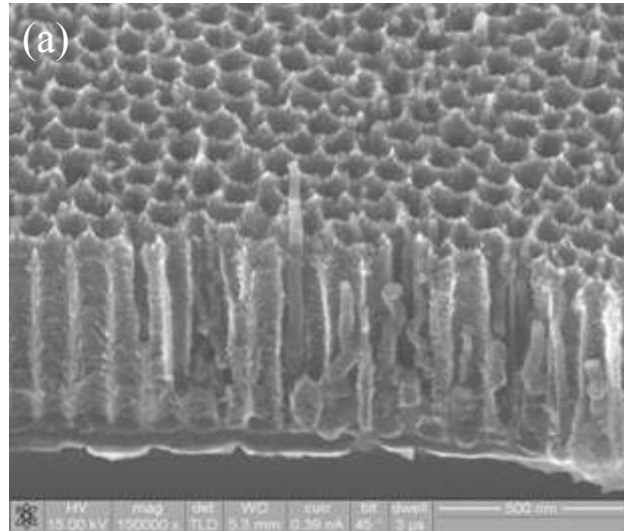


圖 4-6 使用 ECR-CVD 在 AAO 基板上以鈷觸媒輔助成長奈米碳管側視圖，成長時間(a)30 分鐘(b)35 分鐘(c)40 分鐘。

Growth time (min)	Length (nm)	Diameter (nm)	Density (tubes/cm ²)
30	~400 in pore	70	~6.68×10 ⁹
35	~300 out of pore		
45	~500 out of pore		

表 4-1 碳管長度隨 ECR-CVD 成長時間增加，受 AAO 限制，有均一管徑與密度。

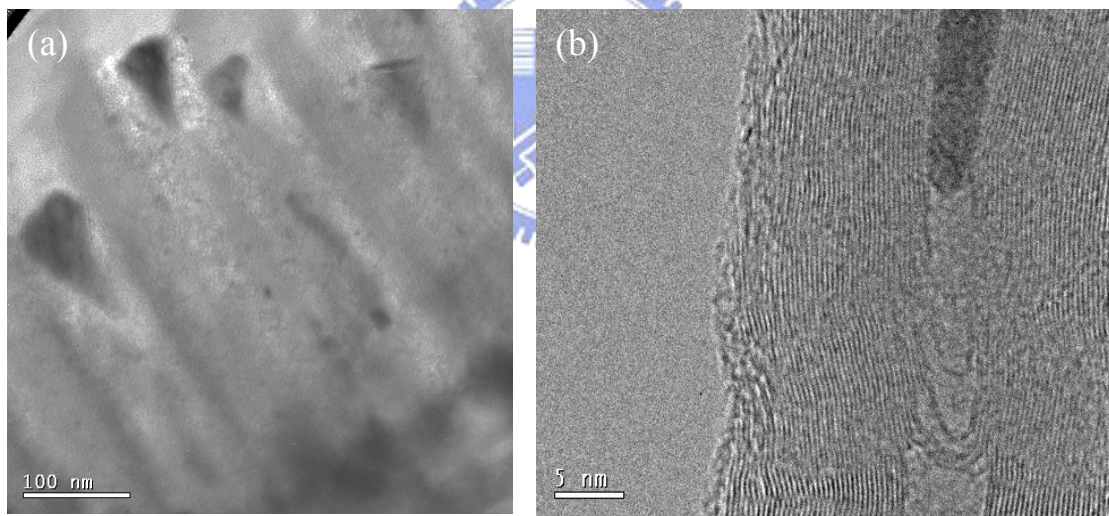


圖 4-7 CNT 之 HRTEM，(a)CNT 在 AAO 管壁內剖面圖。(b)高倍率 CNT 管徑。

4-2-2 奈米碳管密度控制

奈米碳管具備穩定的場發射特性、低臨界電場、長壽命等優點，使其被視為下一代場發射顯示器、真空微電子元件以及奈米場效電晶體等材料。現今奈米碳管應用於冷陰極面板技術多是使用網印法，網印法的好處是產量大，生產速度快，利於工業界使用，然而這些大量的碳管缺乏方向性，且易互相干擾，降低電性。如上一節所討論，利用陽極氧化鋁模板技術，奈米碳管的成長方向可受控制，本節即是討論在奈米碳管密度的控制，如第三章流程圖所示，以碳管在鋁膜上的分布作為對照組，探討碳管在 AAO 模板上的密度，以尋求最佳場發射特性。

I. 奈米碳管在鋁膜上的密度控制

本實驗將鈷觸媒以交流電鍍法的方式沉積於鋁膜表面鋁膜，電鍍條件與在 AAO 模板上的環境相同，作為以改變電鍍時間控制碳管密度的對照組。電鍍時間分別是 30、45、60、75、90 秒，固定氫電漿前處理時間 10 分鐘，CNT 成長時間 35 分鐘；文獻^{[79][80]}利用物理氣相沉積(PVD)改變金屬觸媒厚度與改變氫電漿處理時間控制 CNT 的密度，其 CNT 密度隨觸媒厚度增加而減少，隨氫電漿處理時間增加而增加，本實驗結果如圖 4-8 所示，當電鍍鈷時間從 30 秒增加到 90 秒，碳管密度漸漸減少、且長度漸漸降低，其中電鍍時間 60、75、90 秒的 CNT 密度較看不出減緩趨勢，推測是因電鍍時間 30 秒的觸媒厚度較薄，在相同氫電漿處理環境與時間下，較電鍍時間

長的厚層觸媒易於還原、顆粒化，而加速CNT成長，所以在相同的成長時間下，電鍍時間 30 秒有較密、較長的CNT。然而電鍍時間 60 秒以後的觸媒，因氫電漿處理時間不夠長，使 60、75、90 秒三者觸媒皆無法完全被活化，CNT密度較無趨勢。



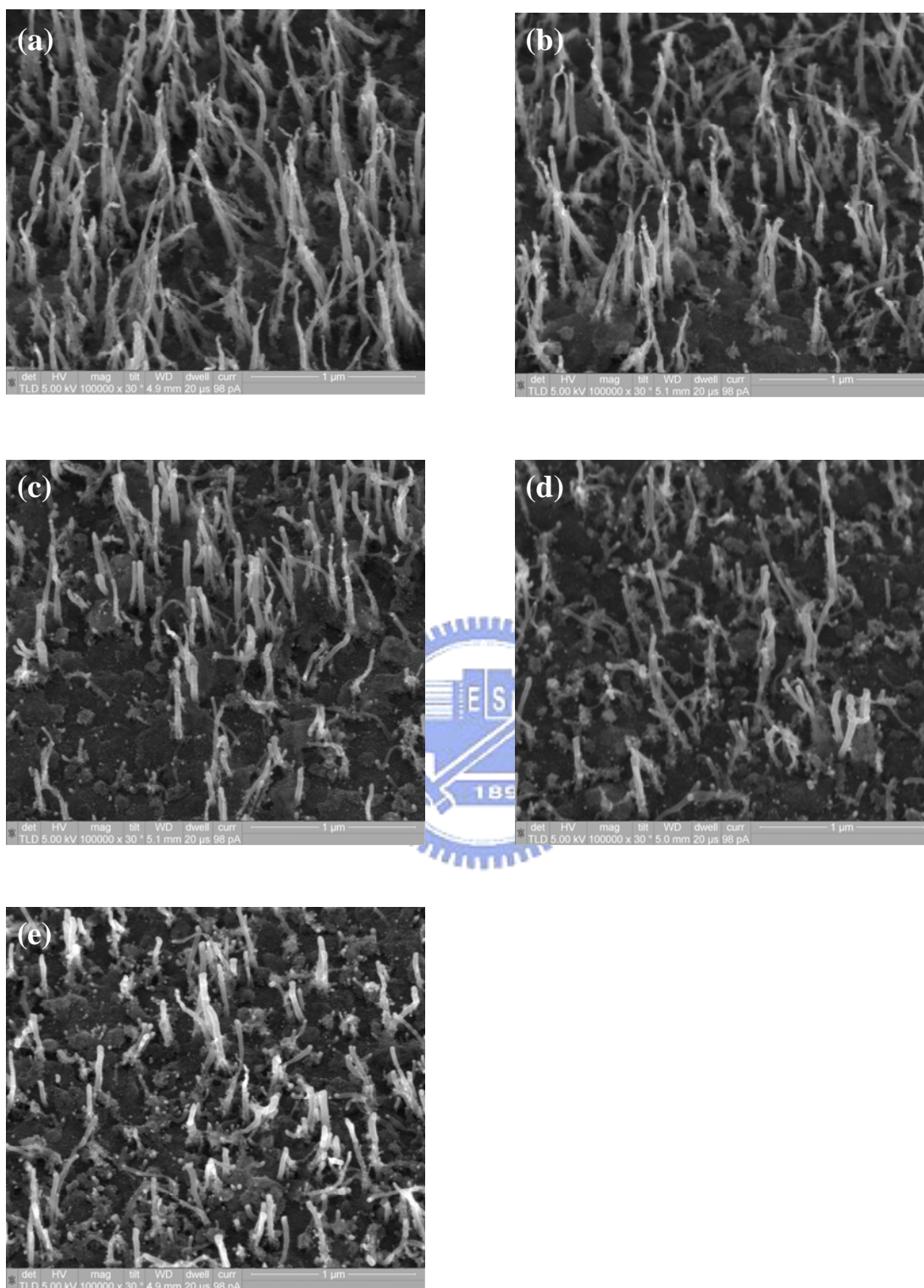


圖 4-8 在鋁膜上不同電鍍鈷時間 CNT 的分布情形。電鍍時間(a)30 秒、(b)45 秒、(c)60 秒、(d)75 秒、(e)90 秒。

II. 奈米碳管在陽極氧化鋁膜板上的密度控制

在探討奈米碳管在陽極氧化鋁模板上的密度控制時，固定氫電漿前處理時間與CNT成長時間 35 分鐘，目的是為使大部分CNT成長出AAO孔洞外，以便做密度分佈觀察。如圖 4-9，碳管密度隨電鍍時間而增加，此結果與上一節鋁膜上的碳管密度及文獻報導相反^{[79][80]}。此外，在SEM可發現一有趣的現象是碳膜的沉積會伴隨CNT的成長^[81]。圖 4-9 所示，電鍍時間 30 秒的AAO無CNT成長，表面亦無碳膜沉積；而電鍍時間增加，碳膜開始覆蓋在成長出CNT周圍的AAO孔洞，推測可能是電鍍時間 30 秒，AAO表面堆積的碳膜在高載流氣體流量的電漿環境下，很快的遭受氫離子蝕刻^[82]，反觀 45 秒以後的AAO表面，CNT已成長出AAO孔洞外，在電漿環境下，CNT可屏蔽周圍碳膜被氫離子蝕刻，所以可見碳膜殘留。由圖 4-9 去做拉曼能譜分析，以波長 632.8nm的氬-氬雷射為入射光，得圖 4-10 結果。拉曼位移 (Raman shift) 譜峯約座落在 1330cm^{-1} (D band) 以及 1590cm^{-1} (G band)，G band 表示碳原子以 sp^2 方式振動，即是完美單晶石墨層，而D band則是不規則之六碳環做拉伸振動，含不穩定的懸鍵(dangling bond)，由非晶質碳或是有缺陷的石墨層組成，由兩者相對強度的比值(I_G/I_D)可定性出奈米碳管的品質。本實驗不同密度的 I_G/I_D 比如表 4-2 所列，即使密度改變， I_G/I_D 比仍維持在 0.39 左右(誤差皆 $< 10\%$)，這或許可解釋 4-9 的SEM中碳膜沉積會伴隨CNT成長的現象。然而比較低的 I_G/I_D 比值是來自AAO孔洞上的碳膜以及CNT表層覆

蓋的碳膜所影響。

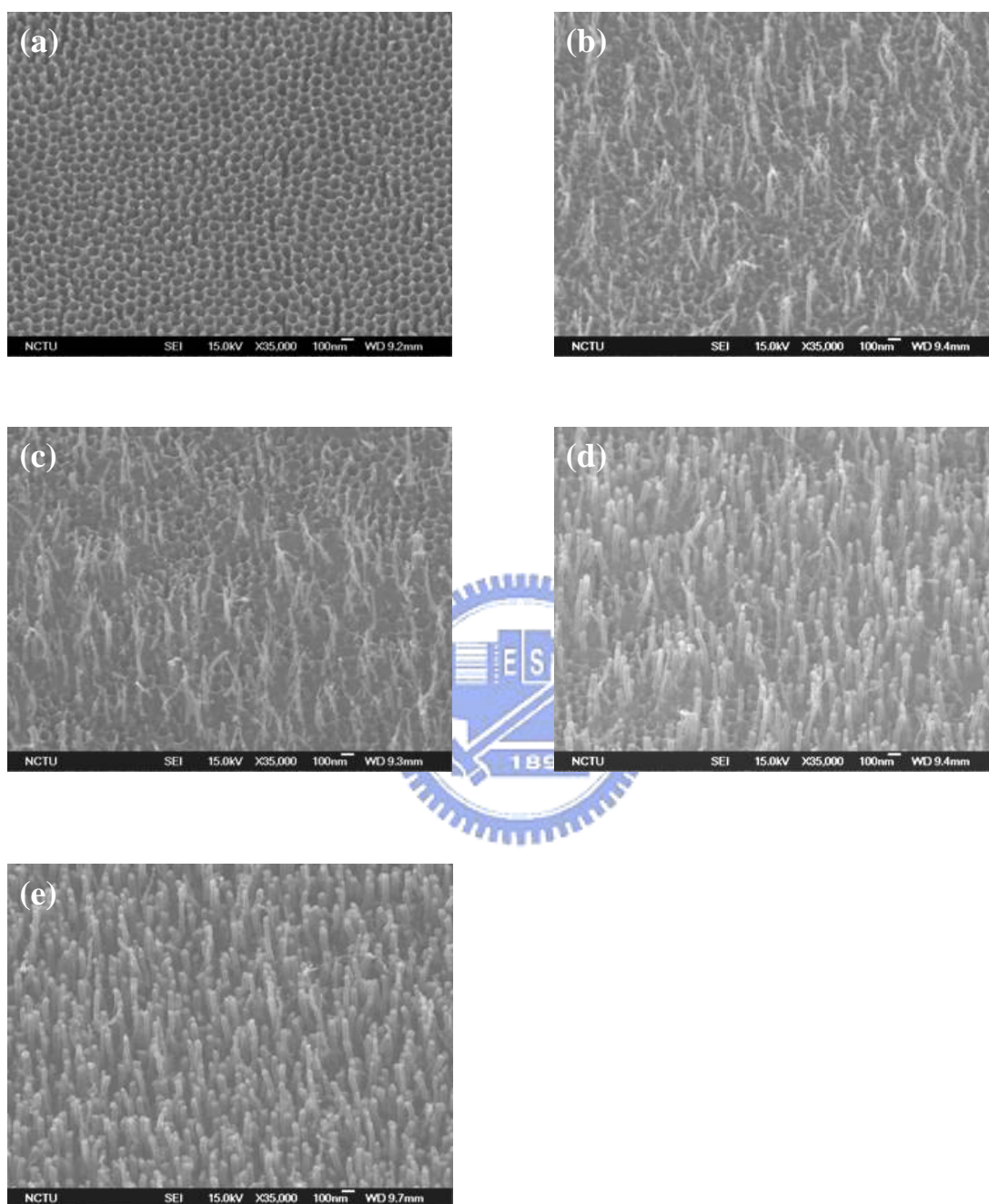


圖 4-9 在不同電鍍鈷時間下 CNT 成長出 AAO 孔洞外密度分佈情形。電鍍鈷時間(a)30 秒、(b)45 秒、(c)60 秒、(d)75 秒、(e)90 秒。

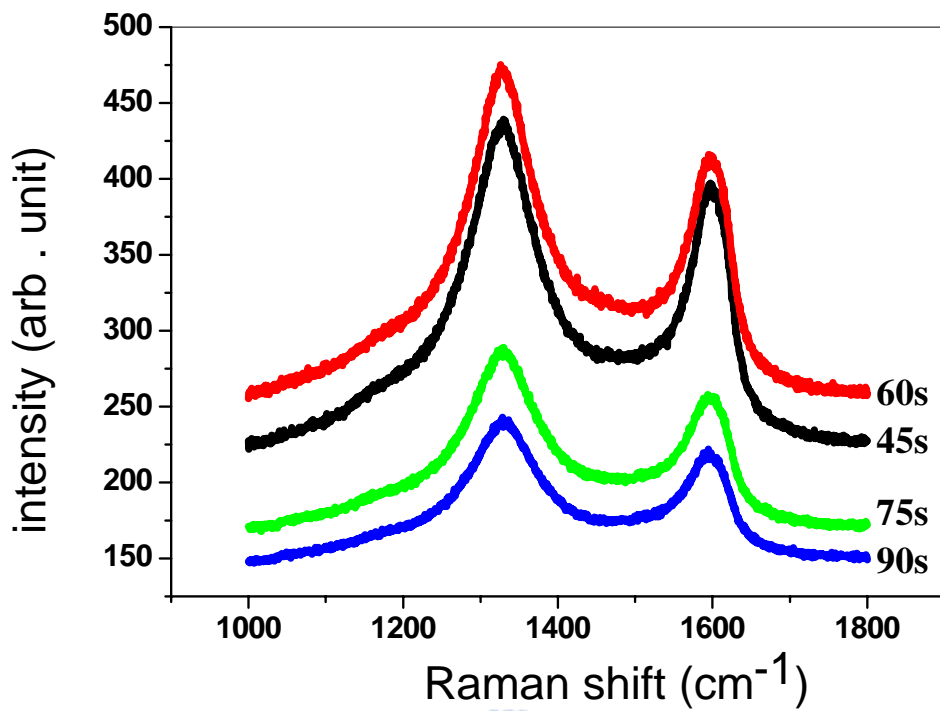


圖 4-10 以不同電鍍鈷時間 45、60、75、90 秒成長 CNT 的拉曼光譜圖。



Co deposition time(s)	Packing density	I_G/I_D
45	0.185	0.392
60	0.23	0.366
75	0.544	0.390
90	0.811	0.410

表 4-2 不同電鍍鈷時間之CNT密度與 I_G/I_D 比關係。

由 4-9 SEM 顯示，CNT 的密度隨電鍍鈷時間增加，電鍍時間 30 秒因無觸媒鈷沉積(圖 4-4(a))，而無 CNT；當電鍍時間增加至 90 秒，CNT 密度已提高到幾乎已看不見 AAO 表面。所以可由電鍍鈷觸媒時間來控制，由表 4-1，將 CNT/AAO 數目比對電鍍鈷時間作圖 4-11，CNT 密度與電鍍鈷時間成一線性關係，利用此方法便能快速且有效控制 CNT 密度，對於三極體結構、背光板或是 CNT-FED 的應用製程上，可大大節省時間以及製作成本。

若要探討在 AAO 孔洞底部電鍍觸媒時間改變 CNT 密度的因素，必先考慮 CNT 在 AAO 孔洞內成長的機制，藉由圖 4-12 來推測，

Stage I：CNT 成長初期，氫電漿不但可增加甲烷分子的解離率，促使 CNT 成長，同時高氫氣流量也有蝕刻 AAO 及阻止碳膜在 AAO 表面堆積的效應。

Stage II：當某些成長速率較快的 CNT 長出 AAO 孔洞，非晶質的碳膜 (a-carbon) 便開始在 CNT 管壁上以及周圍 AAO 表面沉積，CNT 的存在有減緩、保護周圍 AAO 及 a-carbon 遭受離子轟擊的作用。

Stage III：CNT 持續成長的結果，a-carbon 開始覆蓋 AAO 孔洞，阻止含碳的活性離子擴散接觸鈷觸媒，因此 CNT 被包覆在 AAO 孔洞內，停止成長。

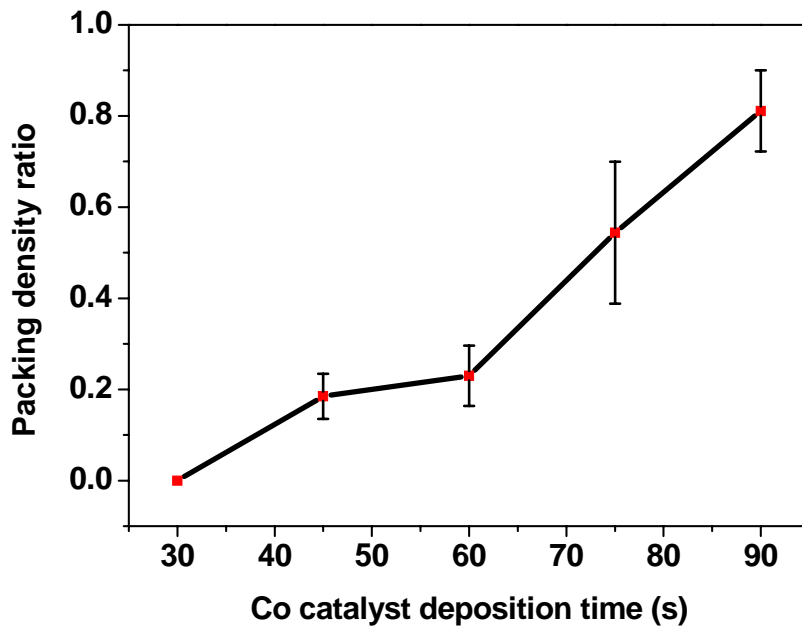


圖 4-11 CNT/AAO 數目比對電鍍鈷時間作圖。

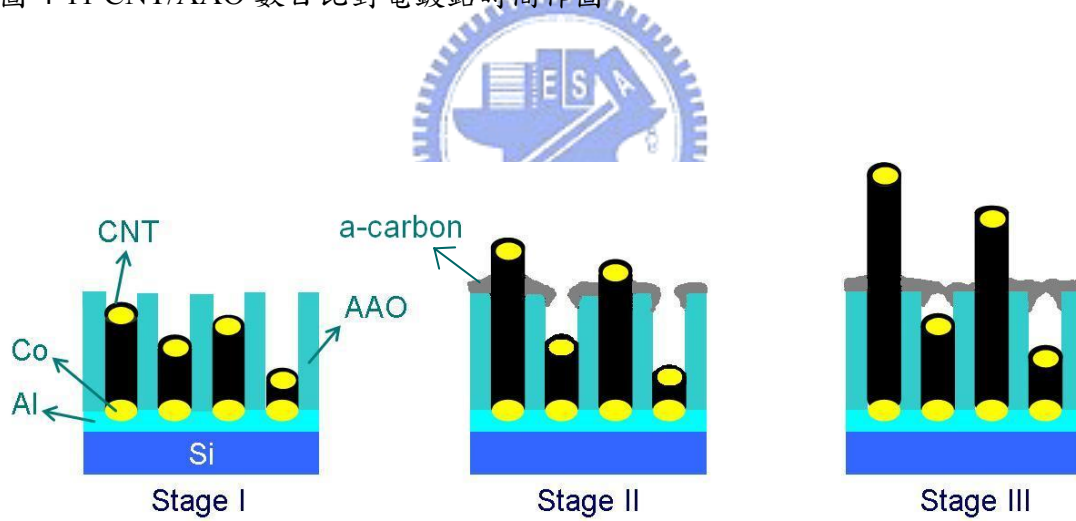


圖 4-12 CNT 在 AAO 模板內的生長情形。Stage I：CNT 初成長。Stage II：成長較快的 CNT 長出 AAO 孔洞外，碳膜開始堆積。Stage III：孔洞外的 CNT 繼續成長，而來不及成長出 AAO 孔洞的 CNT 被碳膜阻擋。

顯然的，若由上述CNT在AAO的成長模型觀點，CNT的密度控制是取決於CNT的成長速率，而為何電鍍鈷的時間可以改變CNT的成長速率呢？造成成長速率改變因子很多，可簡單的以鍍層厚度來解釋^[83]，在相同AAO的孔道長度下，電鍍時間拉長，觸媒層厚，相對離孔洞表面距離短，因此平均下來有較快的成長速率。若以擴散方面來看，由Baker的碳纖成長觀點^[64]，圖 4-13，他認為碳原子在觸媒顆粒的傳輸包含體擴散及表面擴散，碳原子會在觸媒末端較低溫區析出形成CNT的石墨管壁，由於電鍍時間較長，會沉積出較厚的觸媒顆粒，在AAO模板的保護下，其顆粒底部的溫度低，因此存在一大的溫度梯度，造成碳原子低溫過飽和度增加，使碳原子擴散驅動力(driving force)上升，促進碳原子擴散，石墨層快速的堆積，CNT因此成長速率相對較快。

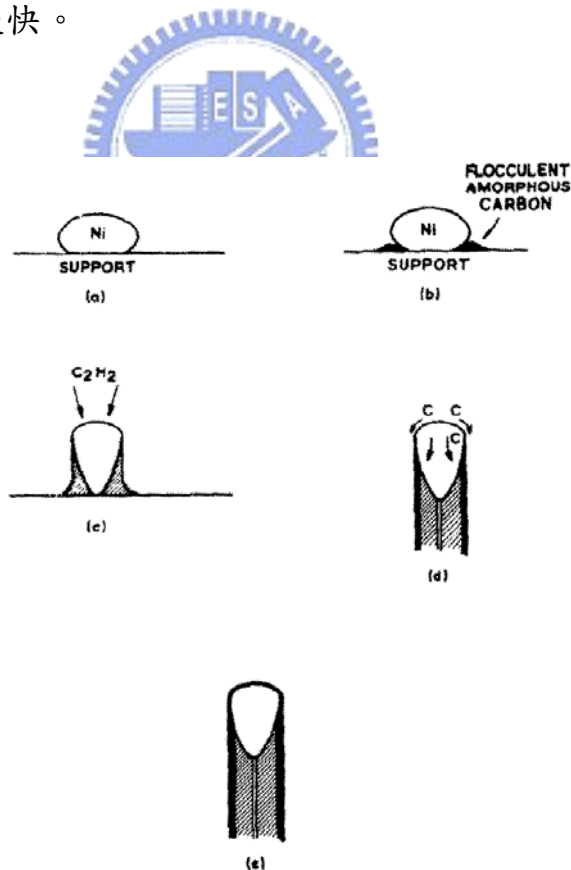


圖4-13 碳纖成長方式^[64]。

碳原子在觸媒內的擴散將決定 CNT 成長速率，以擴散速率來推論，需考慮兩種擴散情形。圖 4-14 電鍍時間 45 秒與 75 秒為例，由於交流電鍍兼具蝕刻與沉積的效應，隨電鍍時間增長，鈷顆粒組成包含更多晶界，圖 4-15(a)，當碳氫化合物在液態觸媒顆粒表面分解，碳原子溶於觸媒時，碳原子會在觸媒內部藉由溫度或濃度梯度體擴散，此時藉由多晶的貢獻，碳原子擴散至觸媒底部，析出形成石墨層速度較少晶界觸媒快，圖 4-15(b)，並將觸媒推昇離開基材，4-13(c)。由於隨電鍍時間增加，鈷顆粒漸成球形，表面曲率半徑增加，圖 4-14，又因受限於 AAO 管壁，腔體內熱流傳輸大多來自於 AAO 孔洞上方，使得靠近管壁周圍的觸媒表面溫度較低，碳原子在溫度梯度的驅動力下，當 CNT 成長後，碳原子易沿著曲率半徑大的觸媒表面擴散形成外石墨層，圖 4-15(c)。表面擴散與體擴散兩者作用結果使電鍍觸媒的成長時間增加，會有較高的 CNT 成長速率。

當 CNT 成長出 AAO 孔洞後，由於碳原子在觸媒表面的分解速率比碳原子擴散穿越觸媒在另一面的速率還要快，因此 CNT 表面可能會造成積碳，造成觸媒表面可吸附及分解碳氫源的表面減少，則觸媒內部溫度梯度及碳的擴散速率均會下降，觸媒開始毒化，觸媒內部溫度梯度及碳的擴散速率下降，導致 CNT 成長末期緩慢。最後觸媒表面將會被碳膜完全包覆失去活性，此時再延長 CNT 成長時間，CNT 的長度也不會有顯著的改變。

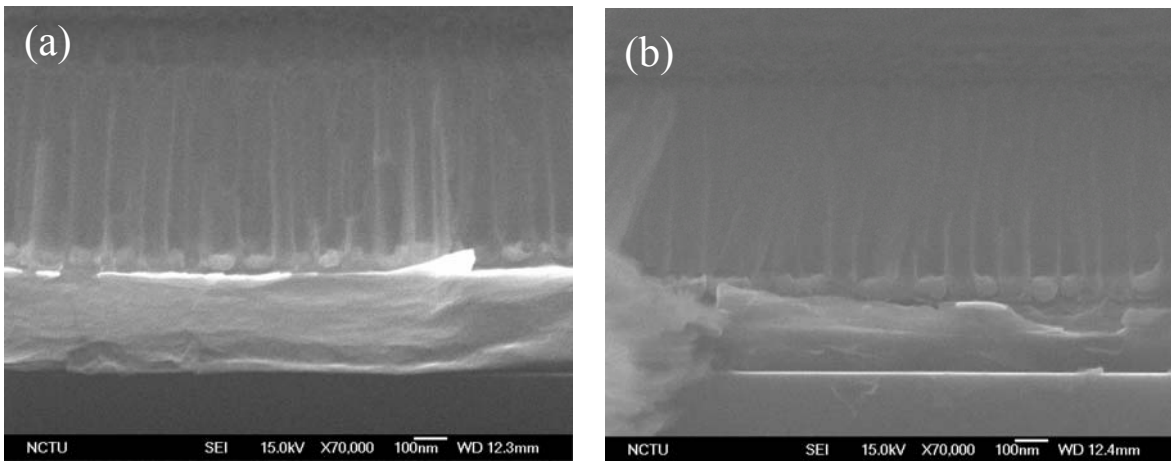


圖 4-14 不同電鍍時間下，鈷的表面形貌。(a)電鍍時間 45 秒，(b)電鍍時間 75 秒。

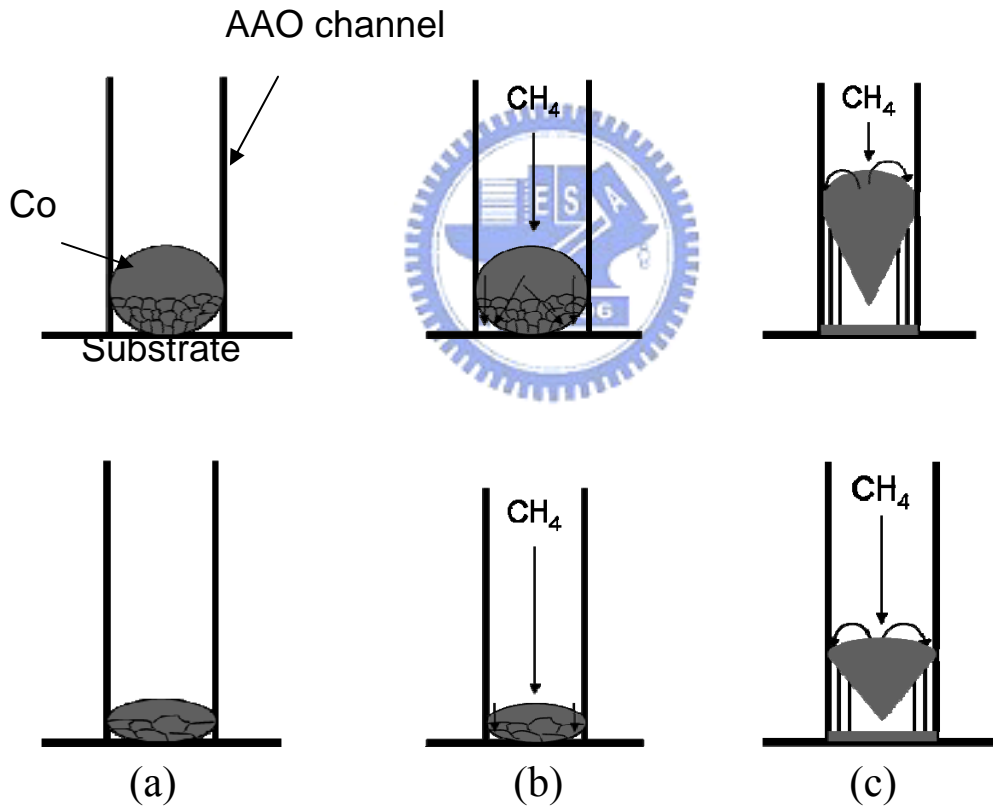


圖 4-15 在 AAO 管壁內含碳氫氣體在觸媒表面與體擴散示意圖。(a)交流電鍍時間長，鈷觸媒晶界多。(b)碳原子在多晶觸媒体擴散較快，使 CNT 成長速率增加。(c)碳原子界表面擴散，在高曲率半徑的觸媒邊緣偏析，外層石墨成長。

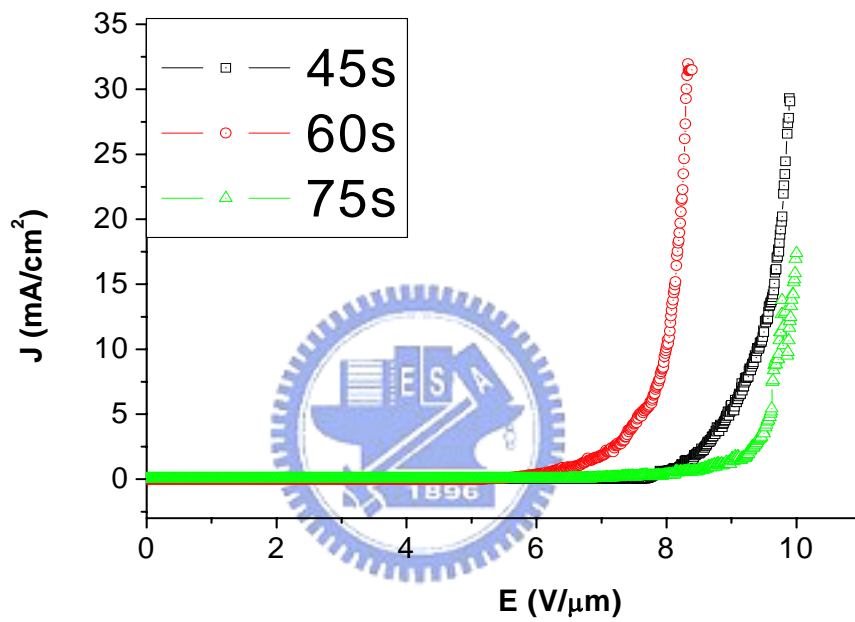
將AAO模板上不同密度的CNT(電鍍鈷時間 45、60、75 秒)置於真空度 10^{-6} 的環境下作二極場發射量測，CNT與陽極間距 $100\mu\text{m}$ ，偵測正極為 2mm 的圓面，4-15 為場發射電流密度與電場強度關係圖。定義當電流密度達 $10\mu\text{A}/\text{cm}^{-1}$ 為起始電場(turn-on electric field, E_{to})，當電流密度達 $10\text{mA}/\text{cm}^{-1}$ 為臨界電場(threshold electric field, E_{thr})電鍍鈷時間 75 秒的CNT密度(packing density 0.544)有較差的 E_{to} 值(E_{to} 約 $7.98\text{ V}/\mu\text{m}$)，當電鍍鈷時間減為 60 秒(packing density 0.23)， E_{to} 明顯增加(E_{to} 約 $5.88\text{V}/\mu\text{m}$)，且在 E_{thr} 值為 $8.0\text{ V}/\mu\text{m}$ 時可達臨界電流 $10\text{mA}/\text{cm}^{-1}$ 。然而電鍍鈷時間減為 45 秒(packing density 0.185)， E_{to} 值開始衰退(E_{to} 約 $7.82\text{ V}/\mu\text{m}$)。將 60 秒的數據以 $\ln(I/V^2)$ 為縱軸對 $1/V$ 作圖，可得一線性的Fowler-Nordheim (F-N) plot，由 4-15(b)F-N plot的斜率(S)換算出場發射增強因子 β (field enhancement factor)：

$$S = - \frac{Bd \varphi^{3/2}}{\beta}$$

其中B為常數 $6.87 \times 10^{-9} \text{VeV}^{-3/2} \text{m}^{-1}$ ，d為CNT與陽極間距 $100\mu\text{m}$ ，CNT功函數 φ 設為石墨功函數 5eV ，運算出 β 值為 1135，此值略低於文獻結果^[84]，可能是導因於表層非晶質碳的覆蓋和bamboo-like結構造成CNT缺陷，改變整體功函數以及增加電子躍入真空態的能障，使電子較難脫離碳管表面發射，此結果可由調整製程氣體流量改善^[85]。比較三者CNT的電性，在 75 秒的電鍍鈷時間下，高密度的CNT鄰近的碳管會相互干擾，而發生場遮蔽效應^[84](field-screening effect)，降低其場發射效率；CNT密度較低情況下，

field-screening effect的效應大大的降低，因此電鍍鈷時間 60 秒的CNT有較好 β 值；而若密度持續降低，作為場發射源的CNT太少，場發射性質也明顯變差。

(a)



(b)

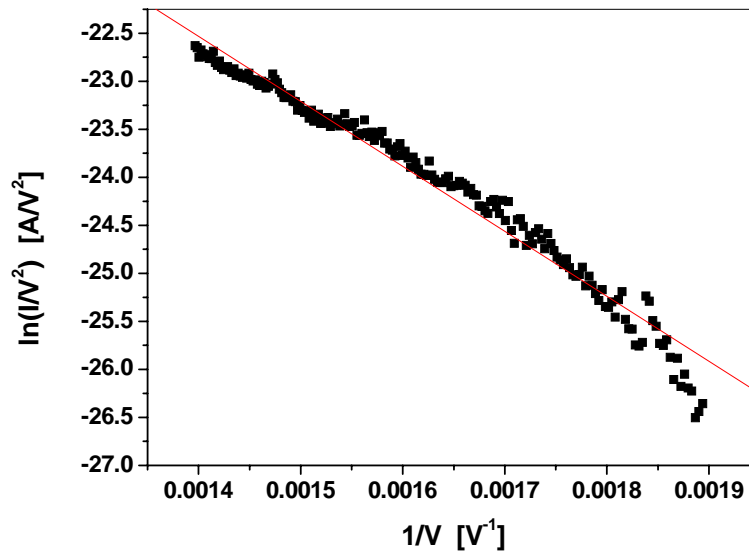


圖 4-16 (a)不同電鍍鈷時間(CNT 密度)的 J-E 曲線圖，圖示 60 秒有較好的場發射特性。(b) 電鍍鈷時間 60 秒之 F-N plot。

4-2-3 大面積奈米碳管製備

本實驗經由改變 CNT 密度來探討其電性的方法可提供未來 CNT-FED 製程利用，但是要將 AAO-CNT 技術導入商業化，只在小面積破片上進行研究是不夠的，因此本實驗嘗試以 4 吋晶圓為基材，製作大面積 AAO-CNT。為求製程穩定，本實驗步驟與小面積 AAO-CNT 相似，僅將電解槽擴大，增加電化學反應面積，所得結果如圖 4-17，與小面積相似，然而由於鋁膜厚度不一或是電化學操作面積增大，使電場分布不均勻的關係，會使 AAO 長度不一，往後須在蒸鍍鋁膜前，先沉積導電層改善，若能增加 AAO 均勻性，且再以觸媒電鍍時間改變 CNT 密度，相信往後對於 LCD 背光源，或冷陰極面板研究上，大面積的 AAO-CNT 都有很高的商用價值。

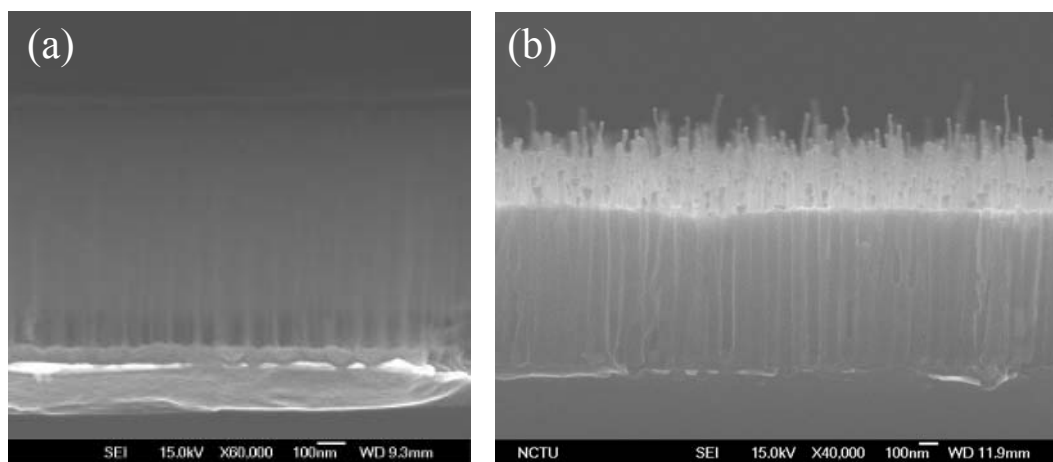


圖 4-17 (a)大面積 AAO 電鍍鈷情形。(b)大面積 AAO-CNT。

4-3 AAO-CNT 之三極體結構

自 1995 年CNT的場發射性質^{[86][87]}被發現後，CNT開始被廣泛應用，如場發射顯示器^[88]、掃描探針^[89]、真空微電子元件^[90]、氣體偵測器^[91]應用等；但若要使CNT商品化，須進一步將CNT與元件整合，如CNT電晶體、CNT三極體等，然而，此製程最大的挑戰即為CNT的方向性、規則性，本實驗提供一簡易的方法：以陽極氧化鋁作為規範CNT成長的模板，控制方向及密度，並研發出AAO-CNT三極體結構(triode)。

4-3-1 AAO-CNT 三極體製作法

文獻中^{[92][93]}已有報導以PVD直接濺鍍觸媒於triode結構內，並成長CNT做場發射量測，利用觸媒膜厚以及前處理時間可控制CNT密度但卻缺乏方向性、規則性，而本實驗直接以電鍍方式將觸媒電鍍於三極體(Poly Si-SiO₂-Poly Si)底部，利用doped-poly Si做下電極，SiO₂為絕緣層，再加上doped-poly Si當上電極，經黃光微影後將上電極及絕緣層蝕刻出 4 μ m的圓形坑洞，露出下電極層，在電鍍時與下電極連接，選擇性將鈷觸媒沉積在三極體的底部，再放入ECR-CVD成長CNT，可成功的達到選擇性成長的CNT，且方向準直，圖 4-18(a)，但在每個坑洞中的CNT密度、高度、大小仍缺乏均勻性，圖 4-18(b)，這可能是受電場分布不均影響，導致整體密度不一，因此本實驗使用AAO為模板來改善CNT的問題且下層鋁亦有提升整體導電性的作用，為了成功製備出AAO-CNT三極體結構，本研究嘗試用兩種方法，以下

將一一探討其優缺點。

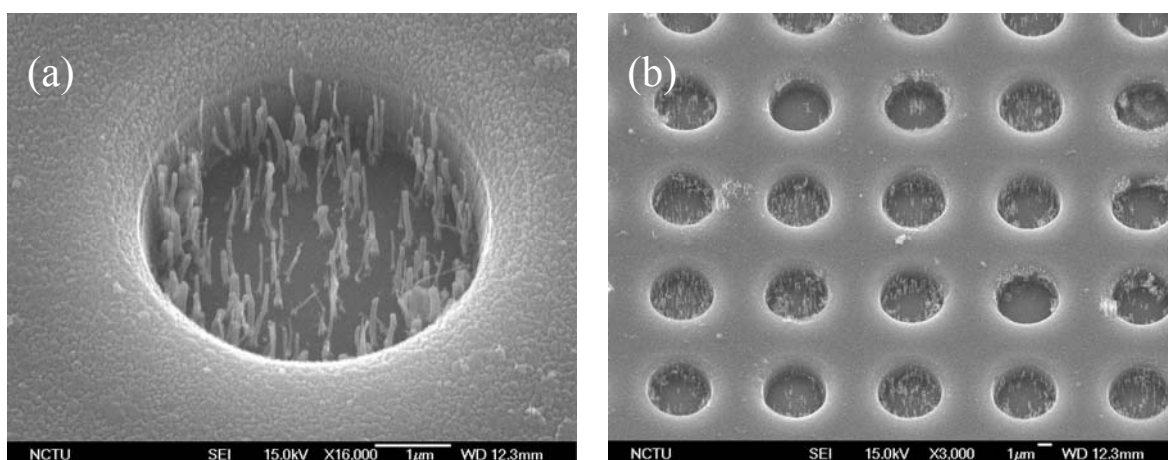


圖 4-18 以交流電鍍觸媒於 triode 結構內之側視圖。(a)以 ECR-CVD 成長出準直的 CNT。(b)小倍率下，整體欠缺均勻性，某些 triode 坑洞內 CNT 密度高，某些 triode 無 CNT。

4-3-2 先沉積薄膜式之三極體製作法

本實驗流程如圖 3-4，在矽基材上，先以垂直爐管(Verticle furnace)沉積 doped-poly Si，厚度 5000Å 為下電極，再以低壓化學氣相沉積系統(Low Pressure Chemical Vapor Deposition, LPCVD)沉積 20000Å 的 TEOS 為絕緣層 (dielectric layer)，之後以 5000Å 的 doped-poly Si 作為閘極層 (gate layer)；完成薄膜沉積後，以黃光微影製程出三極體圖形(pattern)，利用 TCP Poly-Si Etcher 及 TEL Oxide Etcher 蝕刻上電極與絕緣層得到直徑 4μm 的圓，如此便完成 triode pattern，接著以熱阻絲蒸鍍系統(Thermal Evaporation Coater)沉積鋁膜，作陽極氧化處理，之後電鍍鈷，成長 CNT，圖 4-19。

圖 4-19(a)為三極體結構內沉積鋁膜後的剖面圖，由 SEM 影像可知，鋁

膜會同時沉積於pattern底部及邊緣，此現象可能會使上下電極導通，造成元件短路，且在陽極氧化處理完後，由於鋁及氧化鋁的體膨脹係數不同^[74]，pattern邊緣會生成不規則，方向紊亂的AAO，甚至造成剝落，圖 4-19(b)(c)，因此，僅剩中間部分有垂直的AAO管道可使用，也局限了CNT成長的範圍，圖 4-19(d)。此外，若是熱蒸鍍鋁膜過高，超過絕緣層並與上電極連接，在電鍍過程中會有來自上電極四周的電場干擾，而非單純的垂直電場，結果會生成雜亂的AAO。

由於此結構作為場發射源的 CNT 數量有限，且在兩階段陽極處理完後，pattern 邊緣和 pattern 表面有殘留的鋁膜、AAO，以及在 ECR-CVD 系統內，成長 CNT 的同時，pattern 表面會附著非晶質碳(a-carbon)，這些因素都大大的影響此結構的電性，因此本研究研製另一方法—先成長 AAO-CNT 結構式之三極體製作法來解決此問題。

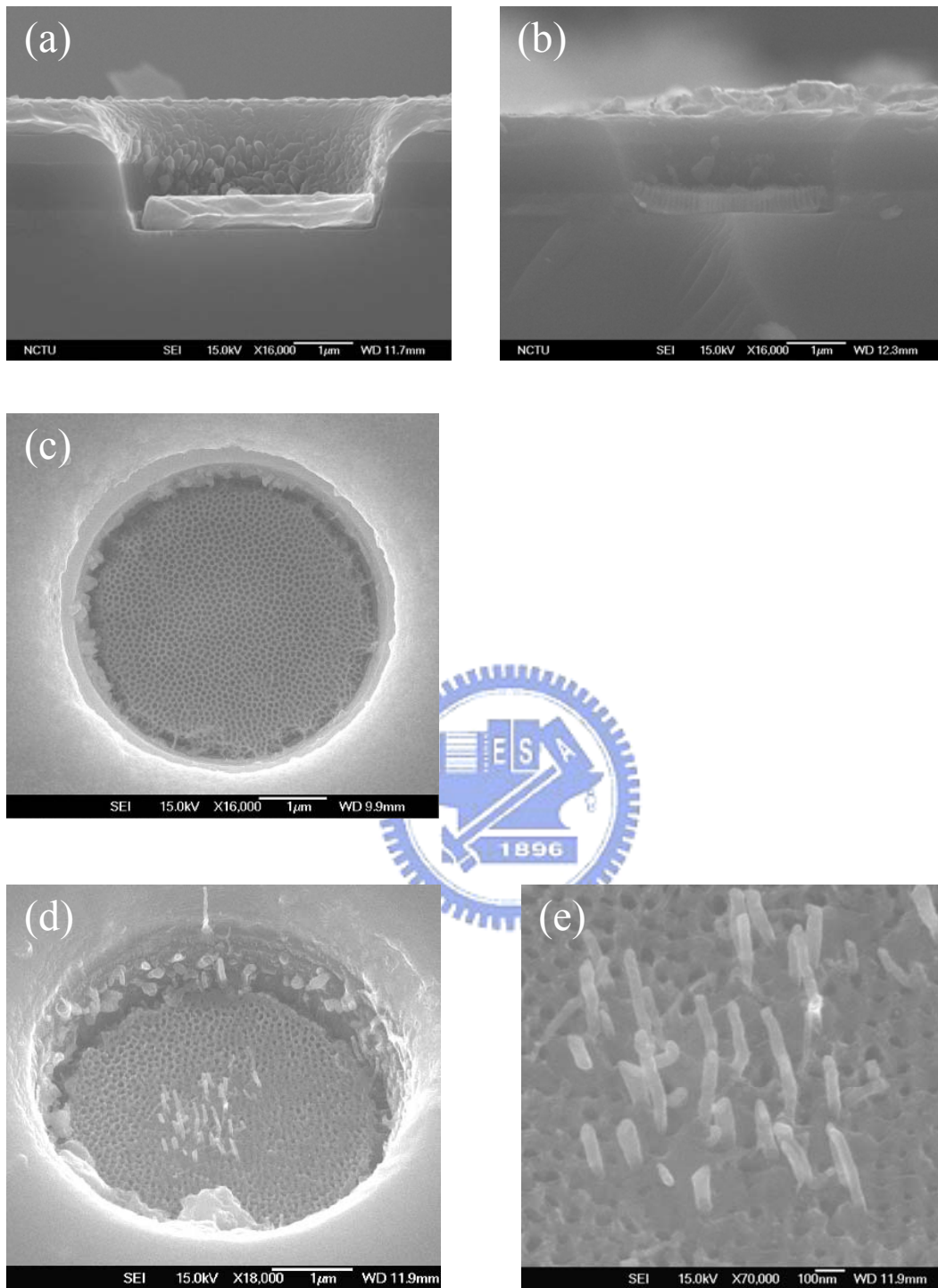


圖 4-19 (a)在三極體結構內沉積鋁膜的剖面圖。(b)做完二階段陽極氧化處理的剖面圖。(c) 二階段陽極氧化處理後的俯視圖。(d)成長完 CNT 的側視圖。(e)圖(d)pattern 內 CNT 的放大圖。

4-3-3 先成長 AAO-CNT 結構式之三極體製作法

本實驗製作流程如圖 3-5，先熱蒸鍍鋁膜製作 AAO 模板，再鍍鈷成長 CNT，完成 AAO-CNT 結構後於集結式電漿輔助化學氣相沉積系統 (Multiplex Cluster System, PECVD) 沉積 7000\AA 的 Nitride 為絕緣層， 4000\AA 的 n-type Amorphous Si 退火後為上電極，之後黃光微影出 $5\mu\text{m}$ 寬的 pattern，於 RIE 蝕刻出三極體結構，圖 4-20。

圖 4-20(a) 為製備完成的 AAO-CNT 側視圖，本實驗以 75 秒電鍍鈷時間成長密度較高的 CNT，以便 SEM 觀測。此處 CNT 長度須謹慎控制，若是 CNT 長度過高，絕緣層與上電極的薄膜沉積會嚴重受到 CNT 形貌影響，如圖 4-21(a)，當 CNT 成長時間為 35 分鐘時，突出 AAO 孔洞約 500nm ，絕緣層以包覆 CNT 的方式沉積，使表面粗糙度很大，無法做後續黃光蝕刻等製程，而當 CNT 長度控制在 300nm 以下，可得較平整的表面，圖 4-20(b)，由圖 4-21 可知，控制 CNT 長度可決定 triode 表面粗糙度。圖 4-20 為 RIE 蝕刻出 pattern 後的結果，(c) 為蝕刻出 pattern 後之 triode 側視圖，(d) 是放大倍率單一 AAO-CNT triode 陣列側視圖，(e) triode 結構內之 AAO-CNT 陣列側視圖，(f) AAO-CNT triode 結構剖面圖。與前一節的結構相比，雖然 triode 結構表面並不平整，但已解決殘留鋁膜、AAO 以及非晶質碳的問題，可避免上下電極的短路，且無體積膨脹導致 AAO 損壞的麻煩，此外，CNT 遍佈整個 triode 結構，已不僅被侷限在中央，因此可利用調整 CNT 密度的方式來決定元件的

電性；與原先直接電鍍觸媒於三極結構的CNT triode比較，AAO模板的存在除了提供準直性外，整體在於triode結構內CNT分布一致，具重複性，且密度可藉由觸媒電鍍時間或氣體流量^[83]等不同方式調控，所以利用這個製程可成功的製備出準直、可控性的AAO-CNT三極體結構，相信此突破對未來CNT-FED與CNT電子元件產業的應用上，將有很大的貢獻。

由於RIE兼具物理與化學蝕刻的效應，若絕緣層蝕刻時間過長，CNT結構會遭受過量離子轟擊而損壞，因此RIE蝕刻的時間在本實驗中也是重要的控制參數。以拉曼光譜儀簡單對此結構中CNT的碳原子的鍵結受RIE離子轟擊前後分析，如圖 4-22 所示，D band譜峯座落在 1330cm^{-1} ，G band譜峯座落在 1600cm^{-1} ， I_G/I_D 的比值並沒有明顯變化，且由蝕刻前後的SEM判斷，在適當的蝕刻時間下，閘極與絕緣層的蝕刻氣體對AAO-CNT結構無顯著影響。

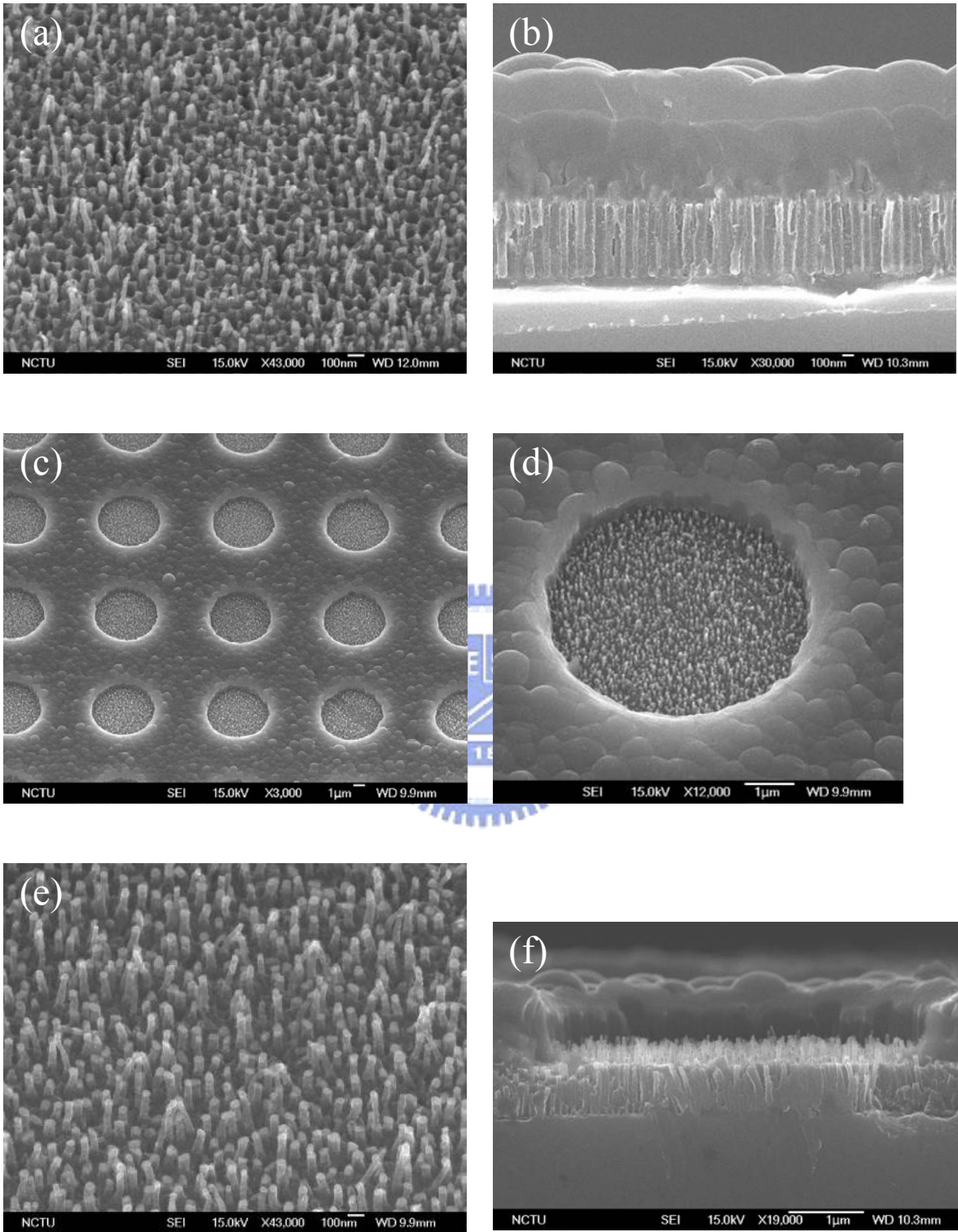


圖 4-20 (a)AAO-CNT 結構側視圖。 (b)沉積絕緣層與上電極於 AAO-CNT 結構上之剖面圖。 (c)蝕刻出 pattern 後之 triode 陣列側視圖。 (d) 放大倍率單一 AAO-CNT triode 側視圖。 (e)triode 結構內之 AAO-CNT 側視圖。 (f) AAO-CNT triode 結構剖面圖。

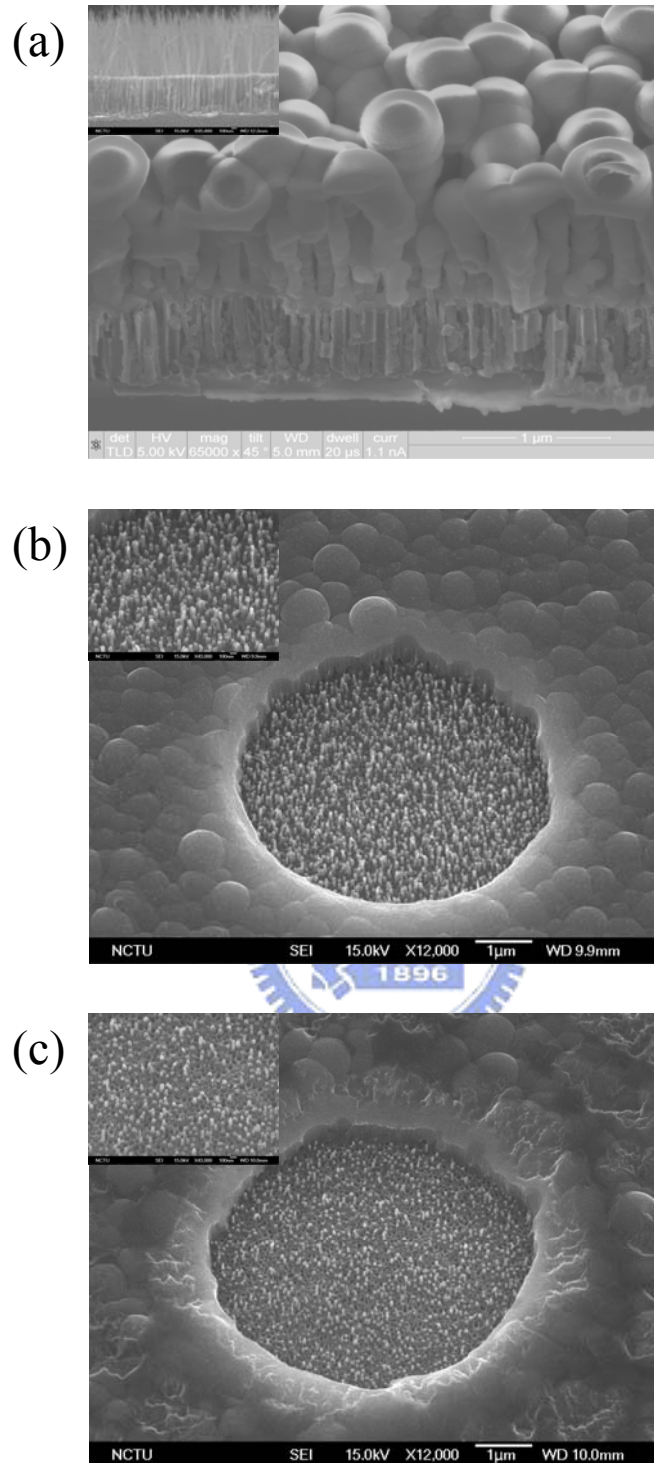


圖 4-21 AAO-CNT triode 結構側視圖(a)CNT 成長時間 35 分鐘，CNT 高出 AAO 孔洞約 500nm，薄膜粗糙度大。(b)CNT 成長時間 25 分鐘，CNT 高出 AAO 孔洞約 200~300nm，薄膜粗糙度較小。(c) CNT 成長時間 20 分鐘，CNT 高出 AAO 孔洞約 100nm，薄膜粗糙度漸小。

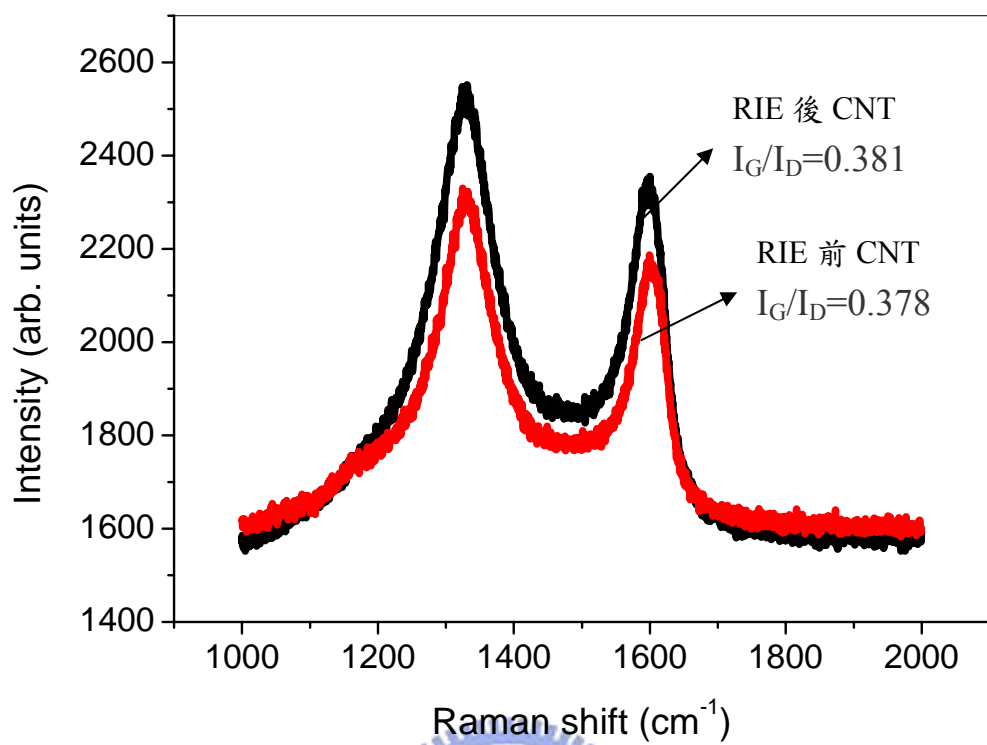


圖 4-22 成長時間 25 分鐘之 CNT 受 RIE 前後拉曼能譜圖。

第五章 結論與未來展望

5-1 結論

本研究成功在矽基材上利用二階段陽極氧化處理製備出孔洞直徑 75nm，長度 500~800nm 的高規則 AAO 模板，並以電鍍法在 AAO 模板內選擇性沉積出鈷的奈米柱與奈米點；此外，鈷的奈米點可做為觸媒，使用 ECR-CVD，在 600°C 下以 CH₄ 及 H₂ 為製程氣體，配合 AAO 模板的輔助，合成高準直性的多壁奈米碳管陣列，其中 CNT 的管徑大小及方向，受到 AAO 模板所規範。若調整 ECR-CVD 合成時間，可控制 CNT 長度；若改變電鍍鈷時間，在鋁膜上，CNT 密度隨電鍍鈷時間增加而下降；在 AAO 模板上，CNT 密度隨電鍍鈷時間增加而增加，當電鍍鈷時間 60 秒時，得到最佳 CNT 場發射特性，其起始電場為 5.88V/μm，場發射增強因子 β 值為 1135。本研究亦成功製備出 AAO-CNT 的三極結構，利用 AAO 模板的輔助，其 CNT 方向具準直性、密度有可控性。本研究亦能直接在 4 吋晶圓上製備出 AAO-CNT，未來的目標是在 4 吋晶圓上成功的製備出 AAO-CNT 三極體結構。

5-2 未來展望

1. 調整 CNT 製程參數及掌控 AAO-CNT 的成長製程，尋求最佳場發射特性，再以不同電鍍鈷時間改變 CNT 密度，探討其場發射變化。
2. 對 AAO-CNT 三極體結構做電性量測。並在三極體結構內，改變 CNT 長度，在維持低表面粗糙度的原則下，探討 CNT 長度與場發射的關聯性。以電鍍鈷時間改變 CNT 密度，尋求最佳 AAO-CNT 三極體結構場發射特性的製程參數。



參考文獻

- [1] A. P. Li, F. Müller, A. Birner, K. Nielsch, U. Gösele, *J. Appl. Phys.*, 84 (1998) 6023.
- [2] Itoh, N., Kato, K., Tsuji, T., Hongo, M., *J. Membrane Sci.*, 117 (1996) 189.
- [3] Sui, Y.C., Cui, B.Z., Martínez, L., Perez, R., Sellmyer, D.J., *Thin Solid Films.*, 406 (2002) 64.
- [4] Xinyi Zhang, Baodian Yao, Lixia Zhao, Changhao Liang, Lide Zhang, Yongqiang Mao, *J. Electrochem. Soc.*, 148 (2001) G398.
- [5] Hiroaki Imai, Yuko Takei, Kazuhiko Shimizu, Manabu Matsuda, Hiroshi Hirashima, *J. Mater. Chem.*, 9 (1999) 2971.
- [6] Y. Lei, L. D. Zhang, G. W. Meng, G. H. Li, X. Y. Zhang, C. H. Liang, W. Chen, S. X. Wang, *Appl. Phys. Lett.*, 78 (2001) 1125.
- [7] Y. C. Choi, S. C. Lim, D. J. Bae, Y. H. Lee, B. S. Lee, G. S. Park, W.B. Choi, N. S. Lee, J. M. Kim, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 18 (2000) 1864.
- [8] O. M. Kuttel, O. Groening, C. Emmenegger, L. Schlapbach, *Appl. Phys. Lett.*, 73 (1998) 2113.
- [9] L. C. Qin, D. Zhou, A. R. Krauss, D. M. Gruen, *Appl. Phys. Lett.*, 72 (1998) 3437.
- [10] Y. H. Lee, S. G. Kim, D. Tománek, *Phys. Rev. Lett.*, 78 (1997) 2393.
- [11] Yuan. Cheng, Otto Zhou. *Physique*, 4 (2003) 1021.
- [12] Nilsson, L., O. Groening, C. Emmenegger, O. Kuettel, E. Schaller, L. Schlapbach, H. Kind, J.-M. Bonard, K. Kern, *Appl. Phys. Lett.*, 76 (2000) 2071.
- [13] Xin Wang, Gao-Rong Han, *Microelectronic Engineering*, 66 (2003) 166.
- [14] Hideki Masuda, Haruki Yamada, Masahiro Satoh, Hidetaka Asoh, Masashi Nakao, Toshiaki Tamamura. *Appl. Phys. Lett.*, 71 (1997) 2770.
- [15] Wang, Z., Su, Y.-K., Li, H.-L, *Appl. Phys. A.*, 74 (2002) 563.
- [16] N. V. Gaponenko *Synthetic Metals*, 124 (2001) 125.
- [17] Yu Cheng Sui, Jose M. Saniger *Materials Letters*, 48 (2001) 127.
- [18] Y. Li, G. W. Meng, L. D. Zhang, F. Phillipp, *Appl. Phys. Lett.*, 76 (2000) 15.
- [19] F. Keller, M. S. Hunter, D. L. Robinson, *J. Electro. Soc.* 100 (1953) 411.
- [20] Dmitri Routkevitch, Alexander N. Govyadinov, Peter P. Mardilovich, *MEMS*. 2 (2000) 39.
- [21] Setoh, S. Miyata, *Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res.*, Tokyo 1932.

- [22] Jessensky O., F. Müller, U. Gösele, Appl. Phys. Lett., 72 (1998) 1173.
- [23] G.E. Thompson, Thin solid films, 297 (1997) 192.
- [24] S. K. Thamida, H. C. Chang Chaos, 12(1) (2002) 240.
- [25] 陳思安, 陽極氧化電壓及冷封之諸因素對鋁陽極氧化膜的影響, 碩士論文, 大同大學, 1997
- [26] 尤光先編譯, “鋁的陽極處理技術”, 徐氏基金會, 民72.
- [27] Materials Science and Engineering R, 43 (2004) 103.
- [28] Yu-Guo Guo, Li-Jun Wan, Chuan-Feng Zhu, De-Liang Yang, Dong-Min Chen, Chun-Li Bai, Adv. Mater., 15 (2003) 664.
- [29] E.J. Bae, W.B. Choi, K.S. Jeong, J.U. Chu, G.-S. Park, S. Song, I.K. Yoo, Adv. Mater. 14 (2002) 277.
- [30] Hattori Y., Watanabe Y., Kawasaki S., Okino F., Pradhan B.K., Kyotani T., Tomita A., Touhara H., Carbon, 37 (1999) 1033.
- [31] W. Xu, T. Kyotani, B.K. Pradhan, T. Nakajima, A. Tomita, Adv. Mater., 15 (2003) 1087.
- [32] Mun Ja Kim, Tae Young Lee, Jong Hyong Choi, Jong Bae Park, Jin Seung Lee, Seong Kyu Kim, Ji-Beom Yoo, Chong-Yun Park, Diamond and Relat. Mater., 12 (2003) 870.
- [33] Sui, Y.C., González-León, J.A., Bermúdez, A., Saniger, J.M., Carbon, 39 (2001) 1709.
- [34] Li. Meng-Ke, Lu. Mei, Kong. Ling-Bin; Guo. Xin-Yong, Li. Hu-Lin, Mater. Sci. and Engin. A, 354 (2003) 92.
- [35] Wang Chengwei, Li Menke, Chinese Science Bulletin, 45 (2000) 15.
- [36] Suh Jung Sang, Lee Jin Seung, Kim Hoseong, Synthetic Metals, 123 (2001) 381.
- [37] Kim, Mun Ja, Choi, Jong Hyung, Park, Jong Bae, Kim, Seong Kyu, Yoo, Ji-Beom, Park, Chong-Yun., Thin Solid Films, 435 (2003) 312.
- [38] W.B. Choi, B.-H. Cheong, J.J. Kim, J. Chu, E. Bae, Adv. Mater., 13 (2003) 80.
- [39] X. Mei, M. Blumin, D. Kim, Z. Wu, H.E. Ruda, J. Cryst. Growth 251 (2003) 253.
- [40] s.Iijima, Nature, 354 (1991) 56.
- [41] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, Carbon, 33 (1995) 883.
- [42] J. C. Charlier, J. P. Issi, Appl. Phys. A., 67 (1998) 79.
- [43] M. D. Haus, G. Dresselhaus, P. Eklund, R. Saito, Phys. World, 33 (1998).
- [44] J. W. Mintmire, C. T. White, Appl. Phys. A, 67 (1998) 65.
- [45] O. Groning, O. M. Kuttel, C. H. Emmenegger, P. Groning, L. Schlapbach, Journal of Vacuum Science & Technology B, 18 (2000) 665.

- [46] T. W. Ebbesen, P. M. Ajayan, H. Hiura, K. Tanigaki, *Nature*, 367 (1994) 519.
- [47] T. W. Ebbesen, P. M. Ajayan, *Nature*, 358 (1992) 220.
- [48] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y. H. Lee, S. G. Kim, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, G. E. Scuseria, D. Tomanek, J. E. Fischer, R. E. Smalley, *Science*, 273 (1996) 483 .
- [49] M. Endo, K. Takeachi, S. Igarashi, K. Kobori, M. Shiraishi, H. W. Kroto, *J. Phys. Chem. Solids*, 54 (1993) 1841.
- [50] B. C. Statishkumar, A. Govindaraj, C. N. R. Rao, *Chem. Phys. Lett.*, 307 (1999) 158.
- [51] V. Ivanov, J. B. Nagy, Ph. Lambin, A. Lucas, X. B. Zhang, X. F. Zhang, D. Bernaerts, G. Van Tendeloo, S. Amelinckx, J. Van Landuyt, *Chem. Phys. Lett.*, 223 (1994) 329.
- [52] Y. C. Choi, Y. M. Shin, S. C. Lim, D. J. Bae, Y. H. Lee, B. S. Lee, D. Chung, *J. Appl. Phys.* 88 (2000) 4898.
- [53] Y. Chen, L. P. Guo, D. J. Johnson, R. H. Prince, *J. Cryst. Growth*, 193, (1998) 342.
- [54] C. Bower, W. Zhu, S. Jin, O. Zhou, *Appl. Phys. Lett.*, 77 (2000) 830.
- [55] V. I. Merkulov, D. H. Lowndes, Y.Y. Wei, G. Eres, E. Voelkl, *Appl. Phys. Lett.*, 76 (2000) 3555.
- [56] Z. F. Ren, Z. P. Huang, J. W. Xu, J. H. Wang, P. Bush, M. P. Siegal, P. N. Provencio, *Science*, 282 (1998) 1105.
- [57] C. Bower, O. Zhou, W. Zhu, D. J. Werder, S. Jin, *Appl. Phys. Lett.*, 77 (2000) 2767.
- [58] Shoushan Fan , Michael G. Chapline, Nathan R. Franklin, Thomas W. Tomblor, Alan M. Cassell, Hongjie Dai, *Science*, 283 (1999) 512.
- [59] H.J. Lai, M.C.C. Lin, M.H. Yang, A.K. Li, *Materials Science and Engineering*, 16 (2001) 23.
- [60] D. S. Bethune, C. H. Klang, M. S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, R. Beyers, *Nature*, 363 (1993) 605.
- [61] B. I. Yakobson, R. E. Smalley, *American Scientist* 85 (1997) 324.
- [62] B. C. Statishkumar, A. Govindaraj, C. N. R. Rao, *Chem. Phys. Lett.*, 307 (1999) (1995) 158.
- [63] 陳柏林, Anodic aluminum oxide template assisted growth and electron field emission of carbon nanotubes and titanium oxide nanodots , 博士論文 , 交通大學 2005.
- [64] Baker R. T. K., *Carbon*, 27, (1989), 315.
- [65] Ebbesen, Thomas W., CRC press, 1997, pp.56.

- [66] Lee, Cheol Jin, Jeunghee Park, Appl. Phys. Lett. 77 (2000) 3397.
- [67] Fowler, R. H., L. W. Nordheim, Proc. Roy. Soc., Ser. A 119 (1928) 173.
- [68] Iannazzo, S. Solid-State Electronics, 36 (1993) 301.
- [69] W. Zhu, C. Bower, G. P. Kochanski, S. jin, Solid-State Electronics, 45, (2001) 921.
- [70] Chung, Deuk-Seok, S. H. Park, H. W. Lee, J. H. Choi, S. N. Cha, J. W. Kim, J. E. Jang, K. W. Min, S. H. Cho, M. J. Yoon, J. S. Lee, C. K. Lee, J. H. Yoo, Jong-Min Kim, J. E. Jung, Y. W. Jin, Y. J. Park, J. B. You, Appl. Phys. Lett. 80 (2002) 4045.
- [71] <http://www.displaysearch.com>
- [72] <http://www.digitimes.com.tw> 盧慶儒製圖。
- [73] J. Li, C. Papadopoulos, and J. M. Xu, M. Moskovits, Appl. Phys. Lett., 75, (1999), 367.
- [74] I. Vrublevsky, V. Parkoun, V. Sokol, J. Schreckenbach, G. Marx, Appl. Surf. Sci., 222 (2004) 215-225
- [75] Qian, Weizhong, Fei Wei, Tang Liu, Zhanwen Wang, Yongdan Li, J. Chem. Phys., 118 (2003) 878.
- [76] Lee Yun-Hi,* Yoon-Taek Jang, Dong-Ho Kim, Jin-Ho Ahn, Byeong-kwon Ju, 13 (2001) 479-482.
- [77] V. V. Kovalevski, A. N. Safronov, Carbon, 36 (1998) 963.
- [78] Chao Hsun Lin, Hui Lin Chang, Chih Ming Hsu, An Ya Lo, Cheng Tzu Kuo, Diamond Relat. Mater., 12 (2003) 1851–1857.
- [79] M. Chen, C. Chen, H. Koo, C. F. Chen, Diamond Relat. Mater. 12 (2003) 1829.
- [80] K. Lee, K. Baik, J. Bang, S. Lee, W. Sigmund, Solid State Commun., 129 (2004) 583.
- [81] Jeong, Soo-Hwan, Hee-Young Hwang, Kun-Hong Lee, Yongsoo Jeong, Appl. Phys. Lett. 78 (2001) 2052.
- [82] Kuttel, O. M., O. Groening, C. Emmenegger, L. Schlapbach, Appl. Phys. Lett. 73 (1998) 2113.
- [83] J. H. Yen, I. C. Leu, M. T. Wu, C. C. Lin, M. H. Hon, Electrochemical and Solid-State Letters, 7 (8) (2004) H29-H31.
- [84] Suh, Jung Sang, Kwang Seok Jeong, Jin Seung Lee, Intaek Han, Appl. Phys. Lett. 80 (2002) 2392.
- [85] Po-Lin Chen, Jun-Kai Chang, Cheng-Tzu Kuo, Fu-Ming Pan, Appl. Phys. Lett. 86 (2005) 123111.
- [86] A.G. Rinzler, J.H. Hafner, P. Nikolaev, L. Lou, S.G. Kim, D. Tomanek, P. Nordlander, D.T. Colbert, R.E. Smalley, Science 269 (1995) 1550.

- [87] W.A. de Heer, A. Chatelain, D. Ugarte, *Science* 270 (1995) 1179.
- [88] W.B. Choi, D.S. Chung, J.H. Kang, H.Y. Kim, Y.W. Jin, I.T. Han, Y.H. Lee, J.E. Jung, N.S. Lee, G.S. Park, J.M. Kim, *Appl. Phys. Lett.* 75 (1999) 3129.
- [89] J. Hafner, C. Cheung, C. Lieber, *Nature* 398 (1999) 761–762.
- [90] J. Robertson, W.I. Milne, K.B.K. Teo, M. Chhowalla, XVI International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials, Kirchberg, Austria, 2002 (2–9 March), pp. 537–542.
- [91] Y.M. Wong, W.P. Kang, J.L. Davidson, A. Wisitsora-at, K.L. Soh, *Sens. Actuators, B* 93 (2003) 326–331.
- [92] Y.M. Wong, S. Weib, W.P. Kanga, J.L. Davidsona, W. Hofmeisterb, J.H. Huangc, Y. Cuid, *Diamond & Relat. Mater.*, 13 (2004) 2105.
- [93] Hyung Soo Uh, Sang Sik Park, *Thin Solid Film*, 504 (2006) 50.

