

行政院國家科學委員會專題研究計畫 期中進度報告

子計畫二:各種型態之奈米碳基材料開發及場發射元件之製
作(1/3)

計畫類別：整合型計畫

計畫編號：NSC91-2216-E-009-030-

執行期間：91年08月01日至92年07月31日

執行單位：國立交通大學材料科學與工程學系

計畫主持人：陳家富

報告類型：精簡報告

處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 92 年 6 月 10 日

行政院國家科學委員會補助專題研究計畫期中報告

一、 前言

在二十一世紀高科技發展的競爭中，奈米科技的發展將是國家高科技發展政策中不可或缺的一環，各國政府無不投入大量研發人力與資金積極從事相關研究，目前台灣亦已將奈米技術列為推動產業科技轉型的重要方向。本計畫即是利用化學氣相沈積法(CVD)成長碳奈米管與碳奈米尖錐來作為場發射微電子元件。主題是利用奈米技術形成碳奈米管(carbon nanotube)與碳奈米尖錐(carbon tip)研究各類型態之場發射矩陣(FED)元件與顯示器製作及其特性研究，並進行大型低溫化可能性之評估。

二、 研究目的

場發射微電子元件在工業上有很重要的應用，可用以製造平面顯示器(包括電腦、電視螢幕、抬頭顯示器)和攜帶式投影機的電子源以取代傳統的陰極射線管，也可做為微波元件如速調管的電子發射源，以及微波頻段信號的電晶體放大器。場發射微三極體做為電子源的優點主要在於功率消耗少、能瞬間啟動、易於控制而且所佔體積很小。場發射顯示器的亮度與解析度有賴於微三極體的設計和製造技術上的改進，才能滿足在低閘極電壓下就有足夠大之發射電流及較小之電子束發散。因此本計畫主要研究目的在於開發各類不同型態之奈米碳基材料及其在場發射、發光元件上之應用。

三、 結果與討論

成果(1):

利用熱燈絲化學氣相沈積法即時成長碳奈米管及碳奈米纖

這個直接式的熱燈絲化學氣相沈積法最重要的特點是，在放大設計及連續生產上幾乎沒有技術上的阻礙。這個簡單的設計有許多優點，例如載氣無爆炸性，使用無毒的酒精，又不需要複雜的真空密封。因此此法有可能低成本且連續地大量合成碳奈米管。

1. 結合化學氣相沈積法與物理氣相沈積法的原理，不需要預先在基材上鍍上觸媒，可即時成長碳奈米管，比其他碳奈米管成長的方法相對簡單。
2. 特別尋找成長時所需用的原料及器材，使其容易取得，同時符合在安全性及環保的要求。
3. 相關文獻調查後已發現此方法為本實驗室所獨創。
4. 此方法已成功長出直徑 10 nm 的實心碳奈米纖，直徑較以往文獻報告更細。

成果(2)

使用甲烷-二氧化碳混合氣體以微波電漿在觸媒上沈積奈米碳管

本實驗使用 $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ 混合氣體，先用氫氣預處理活化觸媒，在適當的調整參數，可在低溫於條件下，成長出高品質奈米碳管，並探討降低溫度對奈米碳管管徑、成長速率，場效發射性之影響。

- 1、以甲烷和二氧化碳混合氣體取代一般製備奈米碳管常用之反應氣體，如 氫氣-甲烷，氫氣-乙炔，氫氣-苯...等。結果顯示，以 CO_2 取代氫氣可得品質極佳之奈米碳管，可在低溫的成長條件下得高產率、對直性良好 管徑約 10~20 nm 的多層管壁奈米碳管。
- 2、使用電漿放射光譜儀 分析氣相反應中主要的電漿物種，電漿成分明顯影響奈米碳管成長的反應機制，在 $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ 混合系統中包含 CO 電漿成分，CO 成分的存在可增加電漿物種中 C_2 的含量，在含大量 C_2 電漿中， C_2 根種會促進石墨的沉積，而加強奈米碳管在含觸媒基板上的成長與品質，進而探討在觸媒引導以及 $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ 混合氣體環境氣氛下多層管壁奈米碳管之成長模式。
3. 不同的金屬觸媒 Fe, Ti, Fe/Ti 以 $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ 為氣體源來成長奈米碳管，Fe 對 $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ 氣體有極佳之吸附性及脫氫能力、適當的調整參數，以 Fe 為觸媒可成長出品質高產率對直性佳之奈米碳管，而 Ti 則不太適用於成長奈米碳管。
- 4、使用 Fe 為主要的觸媒，探討基板先以 H_2 電漿預處理後對奈米碳管成長之影響，經過 H_2 電漿預處理後明顯觸媒產生燒結現象，而使觸媒顆粒變大，而觸媒顆粒大小控制奈米碳管之管徑。隨 H_2 電漿預處理時間增加奈米碳管之管徑變大。而使用 $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ 混合氣體成長之不同管徑奈米碳管均有極佳之場效發射性。
- 5.使用 $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ 混合氣體在適當的控制壓力、功率、以及反應氣體的流量，可在低於 350°C 條件下，成長出高產率且對直性極佳之奈米碳管

成果(3)

新穎碳基奈米材料在場發射應用上的合成與改良

1. 利用磷酸三甲酯 $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ 和硼酸三甲酯 $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ 中的磷和硼作為摻雜源可以顯著的增加材料本身的電性。而奈米矽尖錐在經過碳化處理後，尖錐上方會形成許多微小的類鑽碳顆粒和 β 型態的碳化矽。藉由類鑽碳具有的負電子親和力及其本身奈米尺寸效應的影響下，場發射特性也有明顯的提升。
2. 在外部改質方面則是形成具有垂直基板的新奈米材料，或是在場發射源上方自發性形成一個奈米顆粒。奈米級大小的碳化銻在場發射量測中提供了較佳的表面電子傳輸與其本身的量子尺寸效應，明顯的也增加了場發射電流。這種自發性對位形成的微小奈米顆粒將可以被應用在許多方面。
3. 實驗中發現，偏壓效應不僅可提升奈米材料的成長速度，也因為在電漿中所形成的電場促使其成長方向一致且又能垂直基板。而且，氫電漿除了用來清潔試

片表面外，也在奈米材料合成中扮演一個重要的角色。實驗結果顯示，氫電漿可將試片表面上的金屬薄膜活化並形成微小的奈米金屬顆粒，藉由這些奈米顆粒的尺寸限制，我們可以形成許多種不同的碳基奈米材料。

4. 利用本實驗室的研究專利，甲烷與二氧化碳做為反應氣體來形成碳基奈米材料。並進一步地與傳統的反應氣體所合成的材料來相互做比較。由於在電漿中能夠形成較多的碳離子，我們發現利用這個新的反應氣體可以快速的提升成長速度與改變其特性。但是相對地，由拉慢光譜分析中指出甲烷與二氧化碳形成的碳基奈米材料因成長速度較快而擁有較多的 sp^2 鍵。
5. 本實驗利用半導體技術我們製造了一具有低孔徑（4 微米）和金屬/絕緣體/半導體 (MIS) 的三極場發射元件。藉由這種三極結構，奈米碳材料可以達到具備低的起始電壓與高電流的場發射特性。

四、已發表之期刊論文

在國科會補助本計畫下，本實驗室已發表三篇 SCI 論文於國際期刊上,目前亦有二篇在審核中

(A)已接受

1. Chen CF, Tsai CL, Hsu JH; Self-Embedded Nanocrystalline Chromium Carbides on Well-aligned Carbon Nanotips. *Accepted for publish* on June in Applied Physics Letters
2. Chen CF, Tsai CL; Characterization of bias-controlled carbon nanotubes. *Accept for publish* in Diamond and Related Material.
3. Chen CF, Tsai CL; Modification of new Carbon Based Nano-Materials for Field Emission Devices. IEICE TRANS. ELECTRON, VOL.E86-C, NO.5 May 2003

(B)審核中

1. Chen CF, Lin CL. and Wang CM; Field emission from aligned carbon nanofibers grown in situ by hot filament chemical vapor deposition. Submitted to Applied Physics Letters.
2. Chen CF, Chen M, Chen CM; Growth of carbon nanotubes by microwave plasma chemical vapor deposition using CH_4 and CO_2 . Submitted to Thin Solid Film.