

東海大學應用物理學系
碩士論文

指導教授：蕭錫鍊 博士

碳奈米片包覆筆直直立矽奈米線陣列之場發射特性研究

Study on the Field Emission Properties of Carbon nanosheets
Coated Vertically Oriented Silicon Nanowire Array

研究生：賴彥升

中華民國一〇四年一月

東海大學碩士班研究生
論文指導教授推薦書

應用物理學系 碩士班 賴彥升 君所提之論文

論文題目：

(中文) 碳奈米片包覆筆直直立矽奈米線陣列之場發射特性研究

(英文) Study on The Field Emission Properties of Carbon
nanosheets Coated Vertically Oriented Silicon
Nanowire Array

係由本人指導撰述，同意提付審查。

指導教授 蕭錫鏗 (簽章)

104 年 1 月 21 日

東海大學碩士班研究生
論文口試委員審定書

應用物理學系

碩士班

賴彥升

君所提之論文

(中文) 碳奈米片包覆筆直直立矽奈米線陣列之場發射特性研究

(英文) Study on The Field Emission Properties of Carbon nanosheets Coated Vertically Oriented Silicon Nanowire Array

論文口試委員會

召集人

江雨龍

(簽章)

委員

洪雪竹

楊文邦

蕭錫鍊

中華民國 104 年 1 月 21 日

誌謝

首先謝謝我的指導教授蕭錫鍊老師這兩年半以來對我耐心的指導與鼓勵、體諒與包容，這兩年半來，您改變了我很多對事情的看法，也讓我知道，縱使情況再不樂觀，也不可以輕言放棄。我很驕傲能從這個實驗室走出去，我會帶著這樣的態度，去認真看待以後人生中的各種挫折，不管再苦，也要相信自己一定熬的過。

謝謝我的好夥伴，書維。這些日子，有歡笑、有淚水，謝謝你的直言不諱點醒了我的偏執，雖然我們處理事情的方法有些不同，也因為這些事情吵過架。但我們一起堅持走過來了，真心地謝謝你的陪伴，豐富了我這兩年半以來的生活。

富收實業的郭大哥，謝謝你幫我們解決了這麼多的問題，明知道我們打過去沒好事，但還是義氣相挺。如果沒有你，我們今天也不會這樣順利。謝謝紹唐、義閔、育佐，最後這幾個月的幫忙，雖知你們有人身體不好，好幾次在無塵室裡累到睡著，但最後還是撐著把加熱器修好、系統組好讓我可以做實驗，心裡的感激，真的無法用言語道盡。謝謝品翰，知道我們沒吃，特地幫我們買飯，雖然知道你有自己的事，但好幾個晚上還是義氣留下來幫忙。謝謝仕傑、俊傑最後這幾個禮拜當我的後勤部隊，讓我可以專心整理系統，完成數據，少了

你們任何一個，我都不可能走完這條路。謝謝家偉、梓鍵、妤珊這段日子所帶來的歡笑，因為你們，讓這實驗室又熱鬧了起來。

謝謝文心，妳的打氣和支持讓我每次快要放棄的時候，都可以站住腳爬起來，雖然跟妳說的抱怨你可能聽不太懂，但還是默默的在身後為我打氣，住實驗室沒有回家妳也不會鬧脾氣，這段日子謝謝妳的包容和體諒，辛苦了。

奕松學長、阿棟學長，謝謝你們當時如此耐心教導我們，把我們的底子打穩。坤昇、偉綸、祖齊、宇志、玟傑、安西，謝謝你們的陪伴，我很懷念大家一起歡笑的那段時光。

謝謝我的同學佑鋁、德邦，雖然我們是末班車，但能和你們一起畢業還是很開心，謝謝你們每次都會見面都會幫我加油打氣。

謝謝媽媽和姐姐的支持，我很抱歉沒辦法常回去看你們，你們在新竹的思念看姐姐打來的來電顯示就可以知道，原諒我的不孝，拖了這麼久才回家，媽，辛苦了。

謝謝身邊的好朋友們，能夠體諒我在實驗室消失的這段時間，沒辦法找你們聚聚。你們的體諒，讓我更深信這份友誼得來不易。

中文摘要

本研究的目的是探討以碳片包覆矽奈米線做為具有應用潛力的可撓式場發射源之可行性。

矽奈米線在場發射應用領域上，具有高深寬比、高穩定度、高元件整合度及低製作成本等優點，然而受限於其本質上的半導體導電特性及其在常溫常壓下的化學惰性不佳等問題，使得其所展現出之場發射特性並不突出。本研究希望透過碳奈米片包覆之方法，改善矽奈米線導電特性及化學惰性，使矽奈米線成為具有應用潛力之場發射材料。

本研究中利金屬觸媒催化合成法並結合電容耦合射頻電漿化學氣相沉積系統合成出筆直直立矽奈米線，然後再以同樣系統合成出碳奈米片包覆在矽奈米線表面上。所製作合成的樣品以掃描式電子顯微鏡、穿透式電子顯微鏡、拉曼光譜儀進行形貌、結構及鍵結組態等特性分析，最後探討其場發射特性。

本研究結果顯示，以碳奈米片包覆筆直直立n型矽奈米線之方法，有效地降低開啟電場、提高發射電流密度，矽奈米線表面所包覆的石墨層成功鈍化了矽奈米線表面，改善了原本矽奈米線在常溫常壓環境之下材料表面會逐漸形成原生氧化層的問題。碳奈米片包覆之筆直直

立n型矽奈米線陣列之場發射體，其開啟電場為 $4.9 \text{ V}/\mu\text{m}$ ；當外加電場為 $6.1 \text{ V}/\mu\text{m}$ 時，所獲得之電流密度為 $85 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。

關鍵字：場發射、矽奈米線、碳奈米片、複合結構、射頻電漿輔助化學氣相沉積



英文摘要

Abstract

The purpose of this study is focus on the fabrication of carbon nanosheets coated silicon nanowires for flexible field emitter applications.

The advantages of silicon nanowires on the field emission devices are as follows; high aspect ratio, high stability, high device integration and low processing cost. However, the applications of silicon nanowires are subjected to the essentially conductivity and the poor chemical inertness to most atmospheres, leading to the poor field emission properties. In this study we devoted to improving the conductivity and chemical inertness of silicon nanowires by using carbon nanosheets coated on the silicon nanowires surface. This method, which realize the potentiality of silicon nanowires on the field emission materials.

Here, metal catalytic synthetic approach combined with capacitively coupled plasma enhanced chemical vapor deposition system were used to synthesize vertically aligned n-type silicon nanowires. Then carbon nanosheets coating was performed in situ. The morphology, bonding configuration and structural properties of fabricated samples were characterized by using scanning electron microscope, Raman scattering spectroscopy and transmission electron microscope. The field emission property was measured by a home-build system with 0.3cm^2 of effective area and $100\mu\text{m}$ of electrode distance.

It is demonstrated that the field emission properties of silicon nanowires was effectively improved by the carbon nanosheets coating. Moreover, the silicon nanowires surface was successfully passivated by the coated graphite layer and native oxide layer problem was prohibited. Fabricated vertically aligned n-type silicon nanowires with carbon nanosheets coating exhibits $4.9\text{V}/\mu\text{m}$ of turn on field and $85\mu\text{A}/\text{cm}^2$ of current density under the applied electric field $6.1\text{V}/\mu\text{m}$.

Keywords: field emission 、 silicon nanowires 、 carbon nanosheets 、
composite structure 、 plasma enhanced chemical vapor deposition



目錄

誌謝.....	i
中文摘要.....	iii
英文摘要.....	v
目錄.....	vii
表目錄.....	x
圖目錄.....	xi
第一章 緒論	1
1-1 前言	1
1-2 場發射原理	3
1-3 Fowler-Nordheim 方程式	5
1-4 場發射參數定義	6
第二章 文獻探討	8
2-1 研究動機	8
2-2 研究目的	15
第三章 研究方法	16
3-1 儀器簡介	16
3-1.1 直流磁控濺鍍系統.....	16
3-1.2 射頻磁控濺鍍系統.....	17

3-1.3 電容式耦合射頻電漿化學氣相沉積系統.....	18
3-1.4 掃描式電子顯微鏡.....	20
3-1.5 穿透式電子顯微鏡.....	21
3-1.6 拉曼光譜儀.....	22
3-1.7 場發射量測系統.....	23
3-2 實驗流程.....	26
3-2.1 筆直直立 n-type 矽奈米線陣列製備.....	26
3-2.2 碳奈米片製備.....	28
3-2.3 以碳奈米片包覆筆直直立 n-type 矽奈米線陣列製備.....	28
 第四章 研究結果.....	 31
4-1 碳奈米片包覆 n 型矽奈米線.....	31
4-1.1 以熱化學氣相沉積之方式合成 n 型矽奈米線.....	31
4-1.2 碳奈米片之合成(550°C).....	31
4-1.3 以碳奈米片包覆 n 型矽奈米線之合成.....	32
4-2 碳奈米片包覆筆直直立 n 型矽奈米線.....	38
4-2.1 筆直直立 n 型矽奈米線之合成.....	38
4-2.2 碳奈米片之合成(600°C).....	38
4-2.3 以碳奈米片包覆筆直直立 n 型矽奈米線之合成.....	38
 第五章 討論.....	 44
5-1 碳奈米片之穿透式電子顯微鏡影像分析.....	44
5-2 以碳奈米片包覆之 n 型矽奈米線拉曼光譜分析.....	47
5-3 以碳奈米片包覆之 n 型矽奈米線場發射特性分析.....	48
5-3.1 n 型矽奈米線場發射特性分析.....	48
5-3.2 碳奈米片包覆 n 型矽奈米線場發射特性分析.....	48

5-3.3 n 型矽奈米線、以碳奈米片包覆之 n 型矽奈米線場發射特性比較.....	48
5-4 以碳奈米片包覆筆直直立 n 型矽奈米線場發射特性分析.....	51
5-4.1 筆直直立 n 型矽奈米線場發射特性分析.....	51
5-4.2 碳奈米片場發射特性分析.....	52
5-4.3 碳奈米片包覆筆直直立 n 型矽奈米線場發射特性分析.....	52
5-4.4 n 型矽奈米線、碳奈米片包覆之 n 型矽奈米線場發射特性比較.....	52
5-4.5 碳奈米片、碳奈米片包覆之 n 型矽奈米線場發射特性比較...	53
第六章 結論與建議.....	58
參考文獻.....	59

表目錄

表 2-1 矽奈米線與奈米碳管之比較.....	10
表 2-2 不同深寬比之奈米線陣列.....	14
表 4-1 n 型矽奈米線合成條件.....	33
表 4-2 碳奈米片合成條件.....	35
表 4-3 以碳奈米片包覆 n 型矽奈米線之合成條件.....	36
表 4-4 n 型筆直直立矽奈米線合成條件.....	39
表 4-5 碳奈米片合成條件.....	41
表 4-6 以碳奈米片包覆筆直直立 n 型矽奈米線之合成條件.....	42

圖目錄

圖 1-1 以 PET 樹脂為基底的透明可撓曲場發射光源.....	1
圖 1-2 CNT-FED 與 LED 顯示器性能比較.....	2
圖 1-3 電子場發射過程示意圖	4
圖 2-1 2000 至 2012 年關於場發射的文獻統計	8
圖 2-2 碳奈米管在場發穩定性上所遇到的挑戰.....	9
圖 2-3 Wang.團隊所合成之碳奈米片	11
圖 2-4 碳奈米片的場發射穩定性.....	11
圖 2-5 不同成長時間之碳片形貌.....	12
圖 2-6 以碳片包覆的不同深寬比奈米線陣列.....	14
圖 3-1 直流磁控濺鍍系統.....	16
圖 3-2 射頻磁控濺鍍系統.....	17
圖 3-3 電容式耦合射頻電漿化學氣相沉積系統.....	19
圖 3-4 內部氣流示意圖	19
圖 3-5 JEOL JSM-6500F 熱場發掃描式電子顯微鏡.....	21
圖 3-6 JEOL JEM-2100 高解析度穿透式電子顯微鏡.....	22
圖 3-7 拉曼光譜儀	23
圖 3-8 場發射量測裝置示意圖	24
圖 3-9 場發射量測裝置實體圖	24

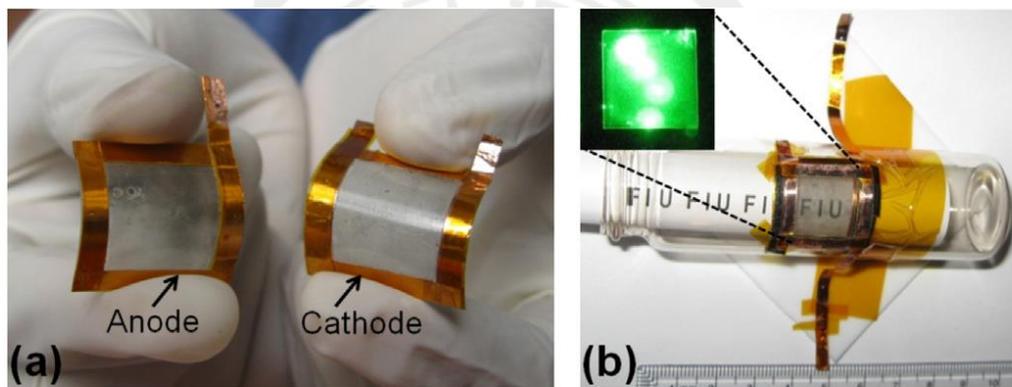
圖 3-10 場發射量測相關儀器	25
圖 3-11 筆直直立 n-type 矽奈米柱陣列製備及分析	29
圖 3-12 碳片製備及分析	29
圖 3-13 以碳奈米片包覆筆直直立 n-type 矽奈米柱陣列.....	30
圖 3-14 以碳奈米片包覆筆直直立 n-type 矽奈米柱陣列結構示意圖	30
圖 4-1 n 型矽奈米線 SEM 俯視圖	33
圖 4-2 n 型矽奈米線 SEM 側視圖	34
圖 4-3 碳奈米片 SEM 影像(550°C).....	35
圖 4-4 以碳奈米片包覆 n 型矽奈米線之 SEM 俯視圖.....	36
圖 4-5 以碳奈米片包覆 n 型矽奈米線之 SEM 側視圖.....	37
圖 4-6 筆直直立 n 型矽奈米線 SEM 俯視圖	39
圖 4-7 筆直直立 n 型矽奈米線 SEM 側視圖	40
圖 4-8 碳奈米片 SEM 影像(600°C).....	41
圖 4-9 以碳奈米片包覆筆直直立 n 型矽奈米線之 SEM 俯視圖.....	42
圖 4-10 以碳奈米片包覆筆直直立 n 型矽奈米線之 SEM 側視圖.....	43
圖 5-1 碳奈米片邊緣之 TEM 影像.....	45
圖 5-2 碳奈米片之繞射圖案與原子影像	45
圖 5-3 碳片包覆 n 型矽奈米線結構之尖端的 TEM 原子影像	46
圖 5-4 以碳奈米片包覆之 n 型矽奈米線之拉曼光譜.....	47

圖 5-5 n 型矽奈米線之場發射 J-E Curve.....	49
圖 5-6 n 型矽奈米線之場發射 F-N Plot.....	49
圖 5-7 以碳片包覆 n 型矽奈米線之場發射 J-E Curve.....	50
圖 5-8 以碳片包覆 n 型矽奈米線之場發射 F-N Plot.....	50
圖 5-9 n 型矽奈米線、以碳片包覆 n 型矽奈米線 J-E Curve 比較.....	51
圖 5-10 筆直直立 n 型矽奈米線之場發射 J-E Curve.....	54
圖 5-11 筆直直立 n 型矽奈米線之場發射 F-N Plot.....	54
圖 5-12 碳奈米片之場發射 J-E Curve.....	55
圖 5-13 碳奈米片之場發射 F-N Plot.....	55
圖 5-14 碳奈米片包覆筆直直立矽奈米線之場發射 J-E Curve.....	56
圖 5-15 碳奈米片包覆筆直直立矽奈米線之場發射 F-N Plot.....	56
圖 5-16 筆直直立矽奈米線、碳片包覆筆直直立矽奈米線 J-E Curve 比較.....	57
圖 5-17 碳奈米片、碳片包覆筆直直立 n 型矽奈米線 J-E Curve 比較	57

第一章 緒論

1-1 前言

隨著智慧型手機的普及及穿戴式電子產品的快速發展，元件的透光性、手持便利性以及可撓曲性等特性成為目前元件應用發展上的一個趨勢，在場發射光源及顯示器的發展過程中，也依然脫離不了這個範疇，Lahiri 團隊[1]成功製作出一個以 PET 樹脂為基底的透明可撓



曲場發射光源，如圖 1-1。

圖 1-1 以 PET 樹脂為基底的透明可撓曲場發射光源，電極為石墨烯，發射源為奈米碳管[1]

以場發射做為光源[2][3][4]或顯示器[5][6]有以下幾個優點：1.輕薄:相較於傳統 CRT(Cathode Ray Tube)顯示器，其龐大的陰極射線管之體積，造成整體產品體積過大且厚重。以場發射源做成的陰極陣列可以有效縮減元件體積，且元件做得越薄，電極間的電場強度越強，功率耗損也隨之降低。2.寬廣的視角:場發射顯示器(Field Emission

Display ; FED)的成像方式是靠場發射所發出的電子撞擊螢光薄膜，螢光薄膜受電子能量激發而發光，其保有了螢光幕高亮度及寬廣視角的兩個特性。3.低功率耗損:相較於目前普遍發展的薄膜電晶體液晶顯示器(TFT-LCD)，FED 不需額外的的功耗於背光及矩陣切換，可以有效的降低整體元件的功率耗損。4.高操作溫度範圍:和目前發展純熟的有機發光二極體 (Organic Light-Emitting Diode ; OLED) 顯示器相比，有機材料製作出的顯示器在高溫的操作環境下可能會使高分子變質，進而影響到成像品質，若以無機材料製作成元件，可以有效增加元件的操作溫度範圍以及顯色的穩定度。圖 1-2 比較了以碳奈米管(Carbon Nanotube ; CNT)做為場發射源之顯示器與目前發展純熟的 LED[6]，

Character display	CNT-FED	RGB-LED	RG-LED
Pixel -pitch	1.8mm 3.0mm	4.0mm 5.0mm	2.5mm 3.0mm
Multi color	○	◎	▲
Luminance (cd/m ²)	ca.1,000	ca.1,200 ca.1,500	ca.650 ca.900
Viewing angle (degree)	170	120	120
Power consumption per character (white)	ca.0.3W ca.0.85W (ca.0.6W) (ca.2.0W)	ca.6W ca.7W (ca.13W) (ca.15W)	ca.2.8W ca.7W (ca.6W) (ca.15W)
Operating temperature (°C)	-40 ~ +85	-20 ~ +60	-10 ~ +60
Weight per character (g)	ca.35, ca.100	ca.100	ca.100
Cost per character (%)	18, 36	100	36
Life time (hours)	ca.50,000 (expected)	50,000	50,000

FED 的優點可見一般。

圖 1-2 CNT-FED 與 LED 顯示器性能比較[6]

然而場發射顯示器受限於材料穩定性、真空封裝及微米級孔洞製

作等技術問題，FED 目前還沒有辦法廣泛應用在我們日常生活中的消費型電子產品中。

有別於發光光源及顯示器，場發射材料應用在微型X光產生器 (Miniature X-ray Tube) [7][8][9]也是非常有潛力的，其原理是將場發射出來的電子做二次加速，再撞擊陽極金屬，產生較高能量的X光，和醫療用的電腦斷層掃描儀(Computed Tomography Scanning) X光產生器相比，其具有較快的掃描速度及較高的解析度，也由於其體積較小，將微型X光產生器整合成手持型的掃描儀(Hand Held X-ray Scanner)可以應用在機場海關做快速的全身掃描及行李掃描[10]。

1-2 場發射原理

圖1-3用來解釋電子如何從材料內部利用場發射的方式發射至真空[11]。金屬材料內部的電子若要脫離材料表面至真空形成自由電子，則須克服在材料表面的位能障壁，其能量大小為材料真空能階 (Vacuum Level)與費米能階(Fermi Level)的能量差，我們這個能量定義為功函數(Work Function)，對一般材料而言這個能量大小大約為3至5個電子伏特(eV)不等，在一般的室溫環境中，溫度所提供的動能為0.0258 eV，無法提供電子克服功函數。如果對材料表面施加一外加電場，電位梯度和真空能階疊加形成一個三角形的能量障壁，施加的

電場越大，能量障壁就越薄，當障壁厚度接近電子物質波波長時，電子

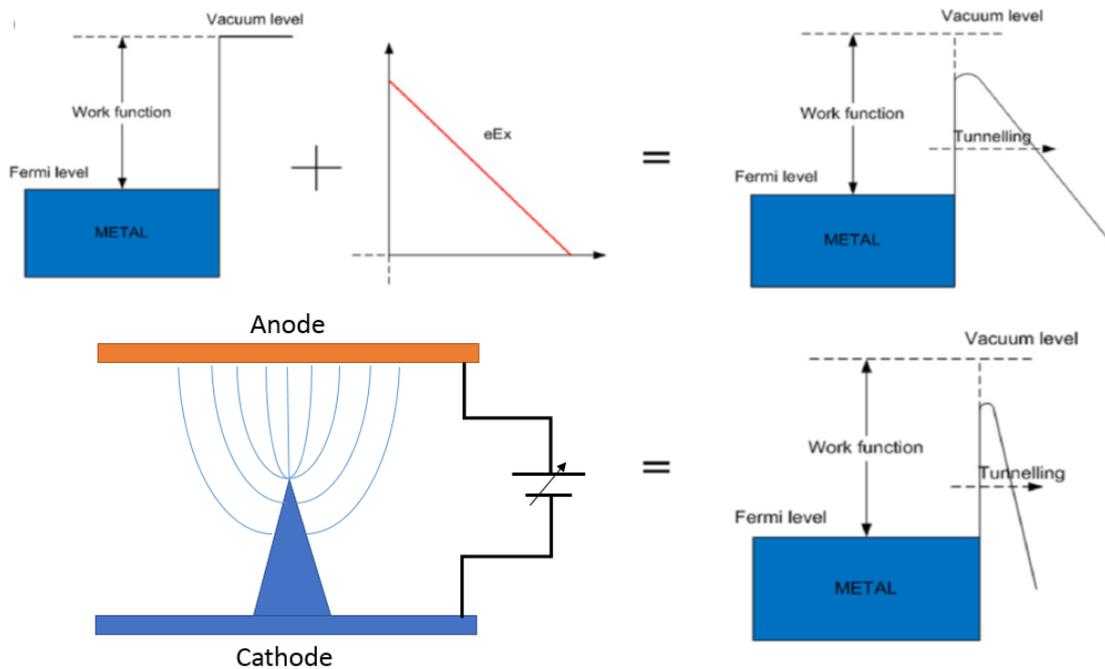


圖1-3 電子場發射過程示意圖[11]

即可不需經由跨越能障的方式發射(熱發射；Thermionic Emission)至真空，而是以量子穿隧效應(Quantum tunnelling effect)，穿過能量障壁至真空。

一般而言，對一個平面式的場發射材料，若欲利用外加電場使電子發射，所需要之電場強度將會非常龐大。而若要施加龐大的電場才能發射出電子，又與我們所希望的低功耗需求背道而馳。若使用高深寬比(High Aspect Ratio)形貌的場發射材料，根據電磁學理論背景可以得知，一個等電位體的材料在尖端單位面積會有較高的電力線密度，使得在材料尖端局部電場增強，利用這樣電場增強的一個特性，即可

達到施加小電場，使電子從材料尖端發射的目的。

1-3 Fowler-Nordheim 方程式

1928年R. H. Fowler和L. Nordheim兩人以量子理論為背景推導電子在強場作用之下出現在材料外部的機率[12]，其理論模型基於五個基本假設: 1.材料為金屬，且無溫度作用(即絕對零度) 2.電子只有一個能帶，其分佈遵守Fermi-Dirac統計分佈定律 3.材料表面光滑，忽略原子尺度不規則 4.材料表面功函數分布均勻 5.考慮古典鏡像力(Image Force)之影響，其推導結果如式1-1，稱為Fowler-Nordheim 方程式(F-N Equation)。

$$J_{FE} = (A\beta^2 E^2 / \varphi) e^{-\frac{B\varphi^2}{\beta E}} \dots\dots\dots \text{式1-1}$$

J_{FE} : 場發射電流密度 $\left(\frac{A}{\text{cm}^2}\right)$ E : 外加電場 $\left(\frac{V}{\mu m}\right)$

A : $1.54 \times 10^{-6} \left(A \cdot \frac{eV}{V^2}\right)$ B : $6.83 \times 10^3 \left(eV^{-\frac{3}{2}} \cdot \frac{V}{\mu m}\right)$

φ : 材料功函數 β : 增強因子

F-N Equation用來說明外加電場與獲得電流密度之關係。將式1-1

同除以 E^2 ，再取對數，可得下列式子

$$\ln\left(\frac{J_{FE}}{E^2}\right) = \ln\left(\frac{A\beta^2}{\varphi}\right) - \frac{B\varphi^2}{\beta E} \dots\dots\dots \text{式1-2}$$

$$\text{令 } x = \ln\left(\frac{J_{FE}}{E^2}\right), y = \frac{1}{E} \dots\dots\dots \text{式1-3}$$

$$x = \ln\left(\frac{A\beta^2}{\varphi}\right) - y\left(\frac{B\varphi^{\frac{3}{2}}}{\beta}\right) \dots\dots\dots \text{式1-4}$$

式1-4所做的x-y平面圖稱為F-N Plot，將其將圖上的點做直線回歸方程式，可得斜率S

$$S = \frac{-B\varphi^{\frac{3}{2}}}{\beta} \dots\dots\dots \text{式1-5}$$

代入材料功函數，可由式1-5即可得到材料場發射的電場增強因子 β (Electric Field-Enhancement Factor)。

1-4 場發射參數定義

一個場發射材料之特性可以由以下幾個性質描述：開啟電場 (Turn-on Field；ETO)、臨界電場(Threshold Field；ETH)、發射電流密度(Emission Current Density；JFE)、電場增強因子(Field Enhancement Factor； β) 及場發射穩定性(Emission Stability)。開啟電場被定義為當材料發射電流密度達到 $10 \mu A/cm^2$ 時所外加的電場大小；臨界電場被定義為當材料發射電流密度達到 $10 mA/cm^2$ 時所外加的電場大小；發射電流密度則是發射體所能夠提供的最高且穩定的電流密度；電場增強因子，可視為是作用在材料尖端局部電場與外加作用的宏觀電場之比值，其大小與材料的深寬比(Aspect Ratio)直接相關；至於場發射穩定性則是與在固定電場作用下，電流密度下降的程度有關，下

降的程度越少，則穩定性越佳。



第二章 文獻探討

2-1 研究動機

Mittal, Gaurav. 和 Indranil Lahiri. 統計了 2000 至 2012 年共 1514 篇關於場發射的研究文獻[11]，其中以奈米碳管做為場發射源的文獻共有 804 篇，佔整體的 54%，如圖 2-1。由此說明，奈米碳管是目前場發射研究領域中的熱門材料，以奈米碳管做為場發射源，開啟電場約 $1 \text{ V}/\mu\text{m}$ 發射電流密度可高於 $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ ，如此優越的場發射特性來自材料本身的幾個特性：1.高電導特性 2.高機械強度 3.在一般環境下的高化學惰性。

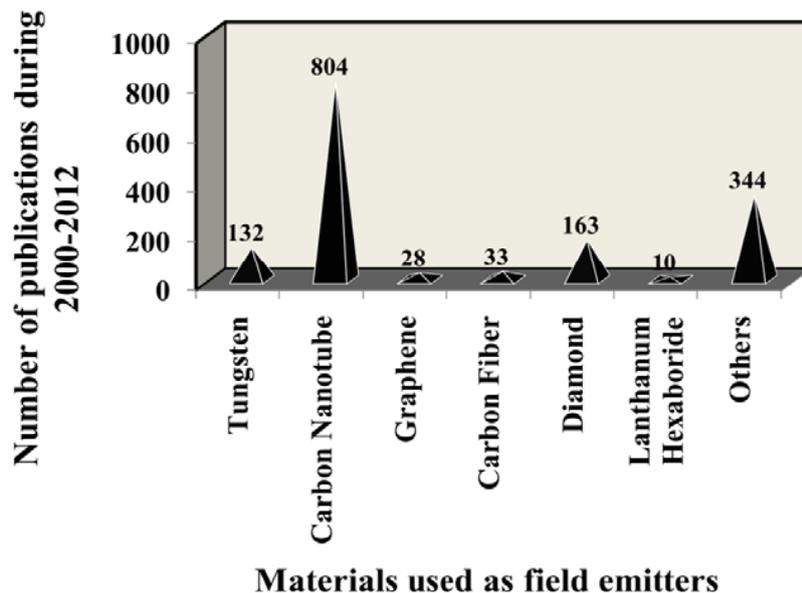
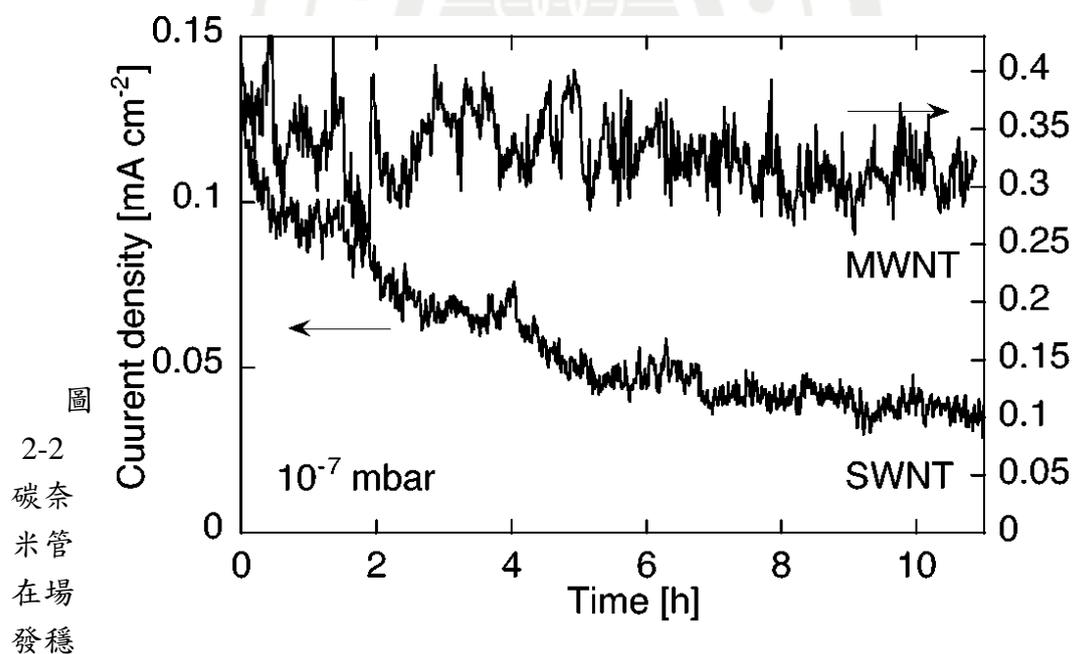


圖 2-1 2000 至 2012 年共 1514 篇關於場發射的文獻統計其中以奈米碳管做為場發射源的文獻佔整體的 54%

然而碳管雖然有如此優異的場發射表現，在實現產品商業化的過程中卻遇到一個瓶頸，Bonard.此團隊在通滿氬氣的氣氛中以石墨當做電極利用電弧放電的方式製備奈米碳管[13]，其結果發現單壁奈米碳管(Single-Walled Carbon Nanotube, SWNT)，在固定電場的場發射的過程中，其電流密度會出現衰減的趨勢，如圖 2-2，而多壁奈米碳管雖然沒有明顯的衰減趨勢，但是其電流密度也在 $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ 的範圍內跳動，此結果說明奈米碳管在場發射穩定性上有很大的改善空間，在元件應用上，場發射穩定性就像是元件的使用壽命，是場發射源能不能實現商業化應用的最後一道關卡。



考量到本實驗室所研究的方向及領域，我們比較了矽奈米線與奈米碳管材料本質上的差異，如表 2-1。

	矽奈米線	奈米碳管
元件整合	Excellent	Poor
電導特性	Poor	excellent
化學惰性	Poor	excellent
穩定性	Excellent	good
製程溫度	400°C -600°C	600°C -800°C
錐狀形貌	Possible	Impossible

表 2-1 矽奈米線與奈米碳管之比較

從表 2-1 可以整理出，若要將矽奈米線做為具應用潛力的場發射源，必須解決本質上導電性不佳以及常溫常壓表面所生成之原生氧化層等問題。

Wang.此團隊使用電感式耦合射頻電漿化學氣相沉積(Inductively Coupled Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition)系統合成碳奈米片[14]，圖 2-3 為碳奈米片形貌之電子顯微鏡影像 (a) SEM 俯視影像 (Top View)；(b) SEM 側視影像(Cross Sectional View)；(c) SEM 大倍率影像；(d) TEM 影像。對此材料做場發射特性量測，其結果發現碳奈米片具有相當高的場發射穩定性，如圖 2-4。和奈米碳管相比，兩者皆是以層狀石墨結構所組成，皆是良好的導電材料，而由於碳片的成長過程無觸媒需求，所以較難控制其發射體的密度，造成發射體間的電場遮蔽效應嚴重，場發射特性較差。

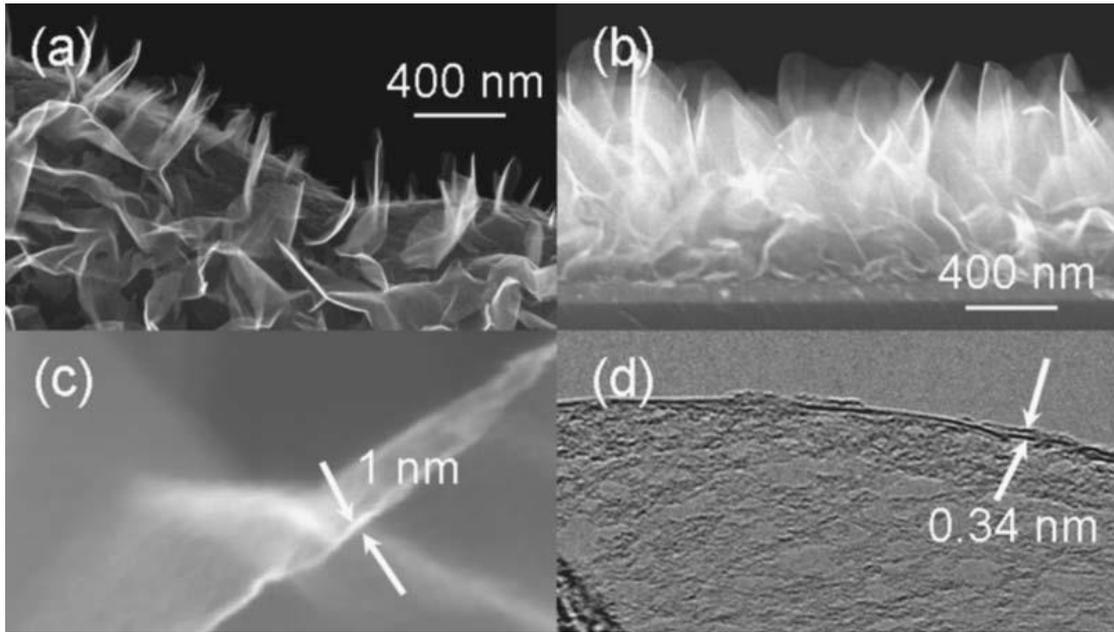


圖 2-3 Wang 團隊所合成之碳奈米片 (a) SEM 俯視影像(Top View)；(b) SEM 側視影像(Cross Sectional View)；(c) SEM 大倍率影像；(d) TEM 影像[14]

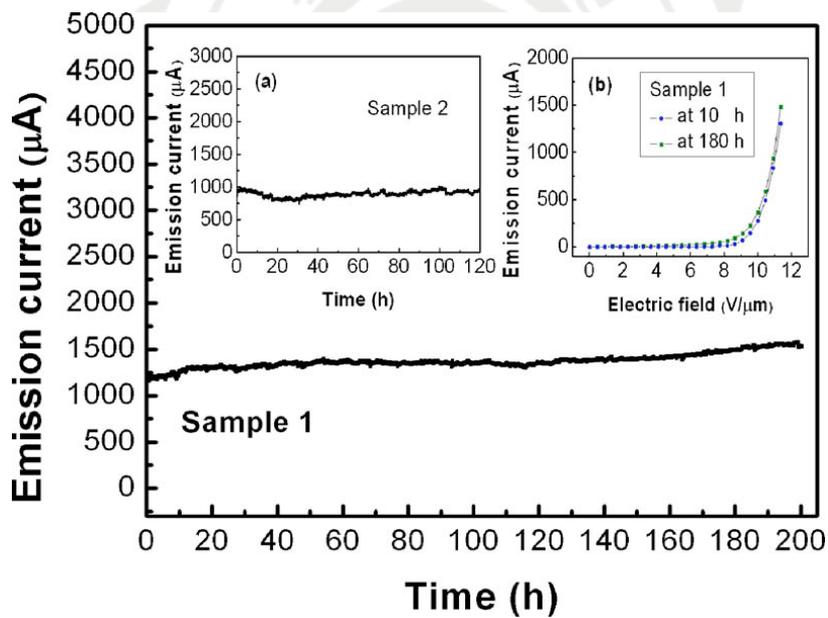


圖 2-4 碳片在長時間場發射的測試下，電流密度依然無衰減趨勢[14]

我們進一步地去了解碳片的成長過程[15], Zhu. 此團隊分別以 1.5 分鐘、4 分鐘、8 分鐘的成長時間去觀察碳奈米片的成長，如圖 2-5 (a)1.5 分鐘；(b)4 分鐘；(c)8 分鐘；(d)剝落下懸空的碳片，其結果顯示在 1.5 分鐘時碳的成長物種會在基板表面擴散形成 10 至 15 奈米(nm) 厚的石墨層(Graphite Layer)，然而 4 分鐘時石墨層會有像上捲曲的現象，受到電漿鞘(Plasma Sheath)電場極化之影響，垂直於基板的成長速度會遠大於水平成長的速度，碳的成長物種在表面快速擴散，8 分鐘後片狀結構逐漸出現，氫氣可將鍵結不完全的碳原子蝕刻掉，使得成長出的碳片形成強鍵結排列整齊。

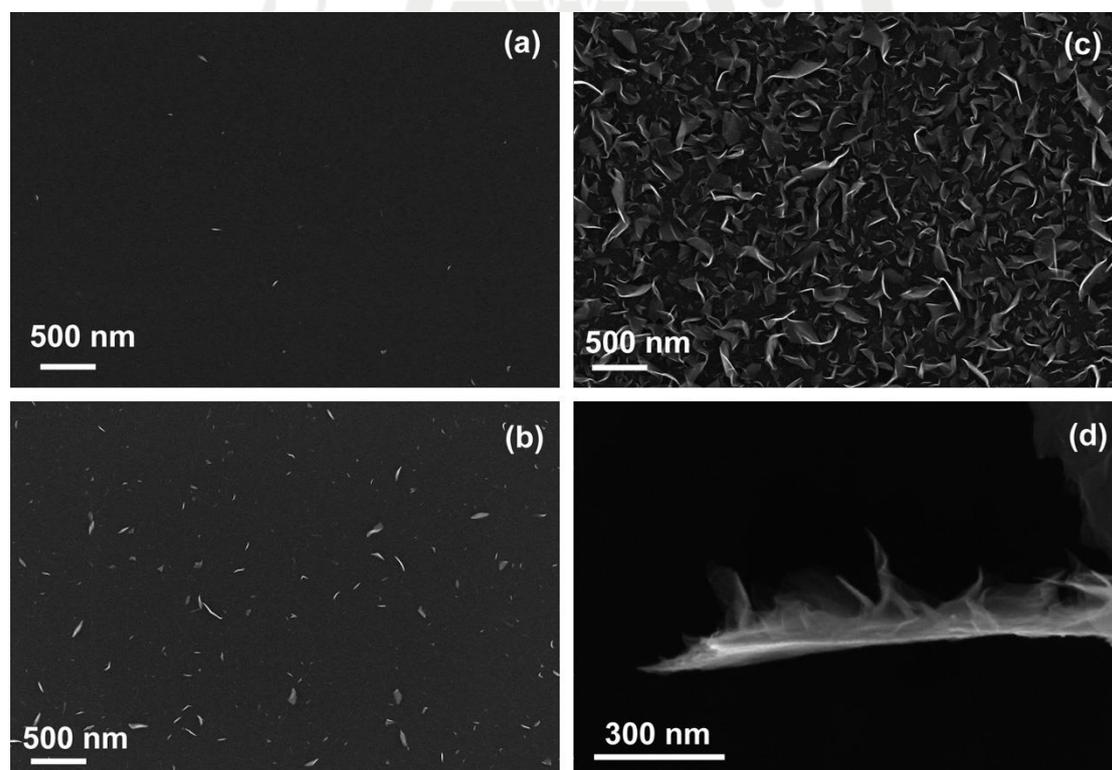


圖 2-5 不同成長時間之碳片形貌 (a)1.5 分鐘；(b)4 分鐘；(c)8 分鐘；(d)剝落下懸空的碳片[15]

從前面兩個文獻回顧可以得知碳奈米片具有以下三個特質：1.在場發射特性上，碳片具有相當高的場發穩定性；2. 由層狀結石墨結構鍵結而成，具有高導電度；3.在碳片成長初期會先在基板表面形成 10 至 15nm 厚之 Graphite Layer。我們希望藉由碳奈米片包覆矽奈米線來改善矽奈米線本質上導電性不佳以及常溫常壓表面所生成之原生氧化層等問題，在矽奈米線外圍包覆片狀石墨結構加速電子流動，再利用碳片成長初期形成的 Graphite Layer 鈍化矽奈米線表面，使其化學惰性增加。

Stratakis E.此團隊利用乾式蝕刻的方式在 n 型矽基板上蝕刻出不同深寬比的奈米線陣列[16]，如表 2-2。再以相同的條件成長的碳奈米片包覆在三個不同深寬比的奈米線外圍，如圖 2-6 (a)、(b) HSi SEM 斜視圖(Tilt View)；(c)、(d) LSi SEM 斜視圖(Tilt View)，再對以碳片包覆的不同深寬比奈米線陣列做場發射特性量測，如圖 2-7，其結果發現具有高深寬比之奈米線陣列具有較高的場發射特性及增強因子，雖然三個樣品發射源都是碳奈米片，但因為矽奈米線有效控制了發射源的密度，以致高深寬比的樣品具備更高的電場增強效果。

Sample	Spike height, h_1 (μm)	Spike tip radius, r_1 (nm)	E_{th} ($\text{V}/\mu\text{m}$)	β	$\beta \times E_{th}$ ($\text{V}/\mu\text{m}$)	$\beta_{1\text{single}}$	$\beta_{1\text{exp}}$	$\beta_{1\text{single}}/\beta_{1\text{exp}}$
FSi	3.8	800	3040
HSi	20.8 ± 3.0	590 ± 100	0.9	3533	3180	35.2	4.4	8.0
LSi	10.9 ± 2.0	1010 ± 300	2.4	1221	2930	10.8	1.5	7.2

表 2-2 以乾式蝕刻的方式在 n 型矽基板上蝕刻出不同深寬比的奈米線陣列[16]

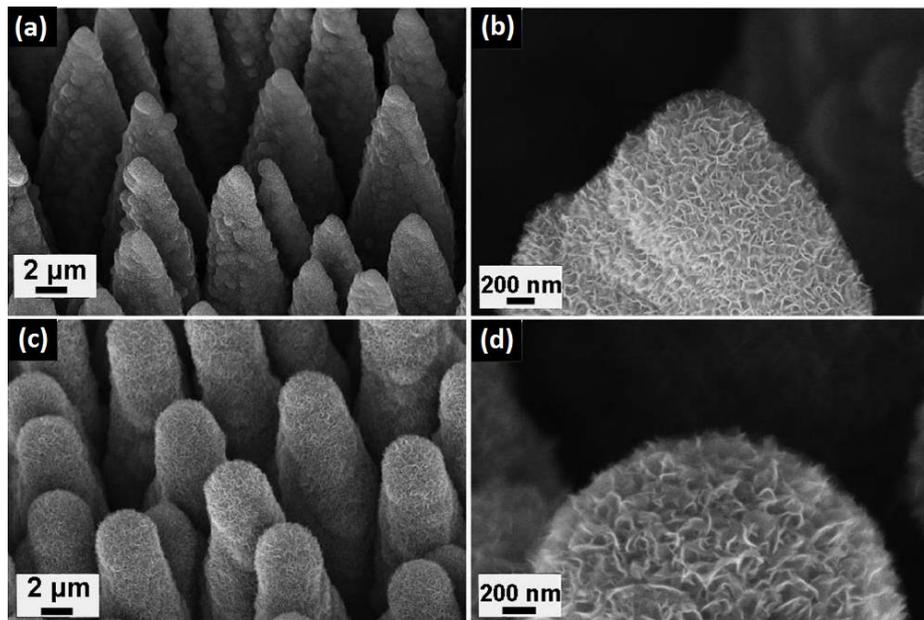


圖 2-6 以碳片包覆的不同深寬比奈米線陣列 (a)、(b) HSi SEM 斜視圖(Tilt View)；
(c)、(d) LSi SEM 斜視圖(Tilt View)[16]

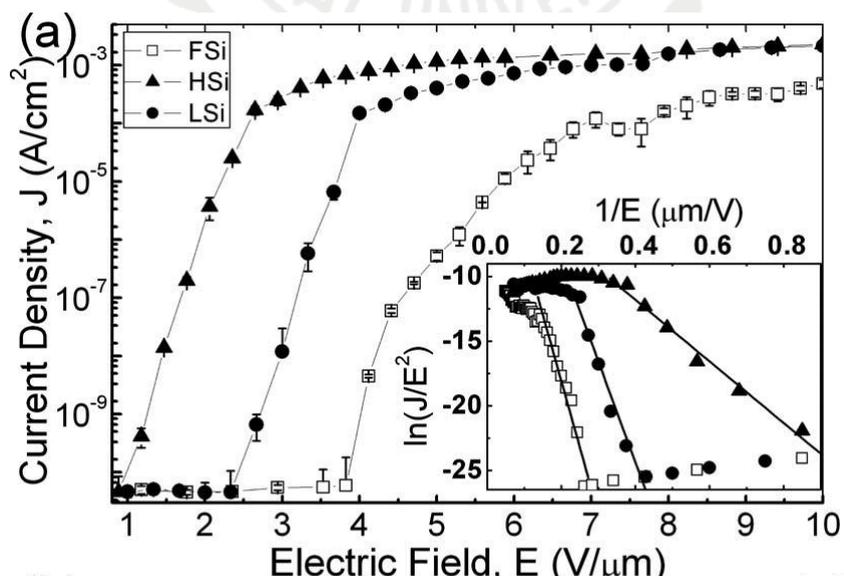


圖 2-7 以碳片包覆的不同深寬比奈米線陣列之場發射特性[16]

而以蝕刻的方式製作碳奈米片包覆之矽奈米線陣列限制了基板的選擇以及發射源面積，本研究希望以 Bottom-up 的成長方式以電漿輔助化學氣相沉積方法製作碳奈米片包覆筆直直立矽奈米線陣列，有效控制奈米線深寬比及發射源密度，相較於蝕刻的製作方式，可擁有較高的基板選擇性以及較大的發射面積，提升此結構之應用潛力。

2-2 研究目的

探討以碳片包覆矽奈米線做為具有應用潛力的可撓式場發射源之可行性。



第三章 研究方法

3-1 儀器簡介

3-1.1 直流磁控濺鍍系統(DC Sputtering System)

本研究所使用之直流磁控濺鍍系統型號為 JEOL JFC-1600，如圖 3-1，此系統利用吹掃(Purge)的方式增進真空度，以機械幫浦抽至 4.5pa 左右之壓力，通入氬氣，藉由兩個平行電極板施加高電壓以使氬氣原子解離成帶正電的氬離子和帶負電的電子，而電子會受到電場加速繼續撞擊其他氬原子使之解離，連鎖反應之後形成電漿。其中氬離子因為帶正電，會受到電場作用往平行電極板的陰極移動，氬離子受磁場作用呈螺旋狀運動軌跡，藉以提升其移動路徑，增加碰撞機率。靶材(Target)置於陰極端，氬離子受電場加速後對其進行轟擊以令靶材上的原子獲得動能而脫落，並鍍膜於基板上。



圖 3-1 直流磁控濺鍍系統 JEOL JFC-1600

3-1.2 射頻磁控濺鍍系統(RF Sputtering System)

本研究所使用之射頻磁控濺鍍系統，如圖 3-2，和直流濺鍍系統同樣屬於物理性沉積系統，差別在於直流濺鍍系統只能濺鍍金屬靶材，原因為直流磁控濺鍍系統在陰極的地方會有正電荷累積的問題。射頻磁控濺鍍系統無論靶材是金屬或是介電材料皆可鍍膜，原因是因為高頻的交流偏壓在正偏壓的時候會吸引電子往靶材移動中和正電荷，為了提升鍍膜品質，在鍍膜前會以渦輪分子幫浦(Turbo Molecular Pump)將真空度抽至 10^{-6} Torr，樣品將使用加熱器加熱，使得靶材原子在樣品表面上仍有足夠動能可以遷移，移至表面位能較低之核點(Nucleation Site)形成結晶品質較佳之薄膜。



圖 3-2 射頻磁控濺鍍系統

3-1.3 電容式耦合射頻電漿化學氣相沉積系統(Capacitively Coupled Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition)

本研究所使用之電容式耦合射頻電漿化學氣相沉積系統，如圖 3-3，主要是利用加在兩平形電極板上之射頻電壓加速電子游離氣體而產生電漿，電漿使氣態反應物種增加，可有效降低製程溫度與增加反應速度。且因為電漿中的電子質量較離子來的小，因此會較快擴散至樣品與腔體表面，所以樣品與腔體相較於電漿會帶有負電位，此現象會使基板產生一個指向電漿體的自生偏壓(Self-Bias)，也會使離子加速轟擊基板表面產生離子轟擊(Ion Bombardment)。我們可藉由改變電漿功率的大小來調變離子轟擊力道的大小，以控制離子轟擊基板的強度，進而加強沉積於基板上之成品的緻密度。

本系統屬於冷壁式的化學氣相沉積系統，腔體先利用機械式幫浦(Rotary Pump)粗抽至 10^{-3} torr 再以渦輪分子幫浦(Turbo Molecular Pump)抽至 10^{-8} torr 之高真空環境。其基板放置於一倒吊懸掛著的加熱器上，此舉是為了避免製程時產生之粉塵堆積於基板上。氣體從腔體外引入後會先經過噴頭(Showerhead)，使內部氣流均勻，如圖 3-4。



圖 3-3 電容式耦合射頻電漿化學氣相沉積系統

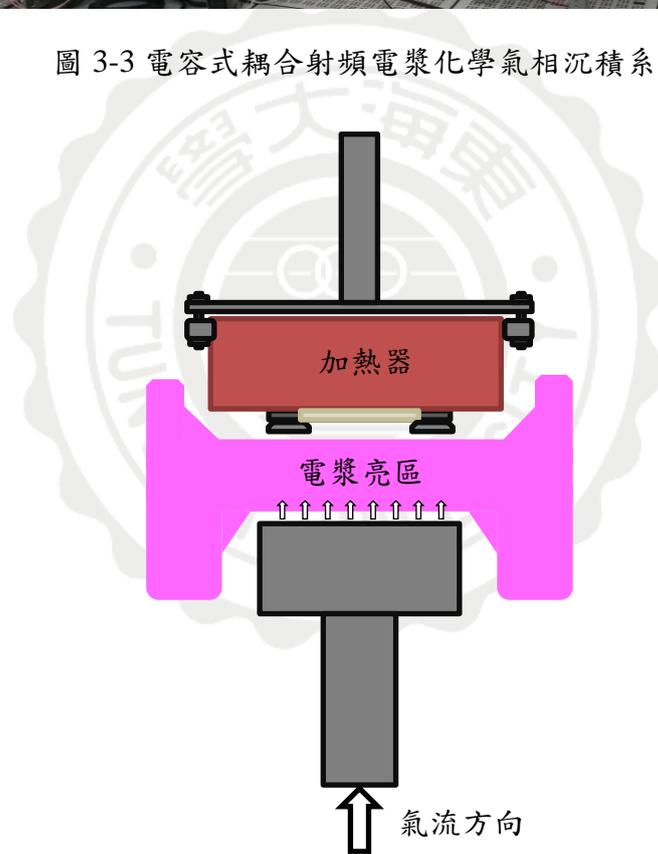


圖 3-4 內部氣流示意圖 氣體從腔體外引入後會先經過噴頭(Showerhead)，使內部氣流均勻

3-1.4 掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscope)

本研究所使用之掃描式電子顯微鏡，型號為 JEOL JSM-6500F 熱場發射掃描式電子顯微鏡，如圖 3-5。其內部構造示意圖如圖 3-6，電子槍場產生穩定的電子束，經過多組電磁透鏡系統聚焦後，最後聚焦成一微小電子束，選擇不同尺寸的遮蔽孔徑可以獲得不同大小的電子束。接著利用掃描線圈所產生的時變磁場使電子束偏折，在樣品上做掃描的動作。電子束掃描樣品時，會產生二次電子(Secondary Electrons)、背向散射電子(Back-scattered Electrons)、歐傑電子(Auger Electrons)、特徵 X 光(Characteristic X-rays)、陰極發光(Cathodoluminescence)...等，而 SEM 主要偵測訊號為二次電子及背向散射電子。

本研究所使用之電子顯微鏡其電子源為鎢絲，同時利用熱能及電場作用於電子源，電子以熱場發射(Thermionic Field Emission)的方式發射至真空，加速電壓為 10KV。外加電場所產生的三角形位能障壁隨著能量越高，障壁之寬度就越窄，電子藉由穿隧效應(Tunneling Effect)離開材料表面之機率就越大。然而因為電子物質波之波長會隨著能量大小而變化，供給熱能越高，電子之能量分布就越廣，所以熱場發射出來之電子能量分布就越廣，一般而言，以鎢絲做為場發射源其電子聚焦點可小於 100 \AA ，發射電流密度可高達 10^6 A/cm^2 。



圖 3-5 JEOL JSM-6500F 熱場發掃描式電子顯微鏡

3-1.5 穿透式電子顯微鏡(Transmission Electron Microscope)

本研究所使用之穿透式電子顯微鏡，型號為 JEOL JEM-2100 高解析度穿透式電子顯微鏡(High Resolution Transmission Electron Microscope)，如圖 3-6。穿透式電子顯微鏡同樣由電子槍產生電子束，加速電壓為 200KV，經過加速與電磁透鏡的聚焦後，打在非常薄的樣品上，電子束的電子會與樣品中的原子碰撞而改變方向產生立體散射角，散射角的大小則會與樣品的厚度、密度等條件相關，穿透樣品之電子束於後方的成像系統成像。一般而言，TEM 結構可分成電子源、電磁透鏡系統、樣品架及成像系統四個部分。有別於掃描式電子顯微鏡，穿透式電子顯微鏡所使用之電子源材料為六硼化鎳(LaB_6)，以六硼化鎳做為電子源有以下幾個特點：1. 功函數較小 2. 電流密度較

高 3.使用壽命較長。電子穿透樣品後，其中一組透鏡會把電子重新聚焦，另外一組透鏡則用於放大影像，及把影像投影至屏幕。屏幕是一個螢光板，受電子撞擊時便會發出螢光。成像過程與一般攝影過程相似。



圖 3-6 JEOL JEM-2100 高解析度穿透式電子顯微鏡

3-1.6 拉曼光譜儀(Transmission Electron Microscope)

本研究所使用之拉曼光譜儀，如圖 3-7。當光照射到物體時產生的散射現象分為兩種，一種為彈性散射，散射的光頻率與入射光相同，稱之為瑞利散射(Rayleigh Scattering)；另一種為非彈性散射，即是散射光頻率與入射光不同，稱為拉曼散射(Raman Scattering)。拉曼散射

產生的原理為當光照射到樣品時，光會與樣品中聲子作用，使光的能量增加或減少，這個能量的變化會因為能量正比於波長的倒數而體現於光的波長變化，藉由偵測這個變化我們可以來鑑定樣品的鍵結形式。

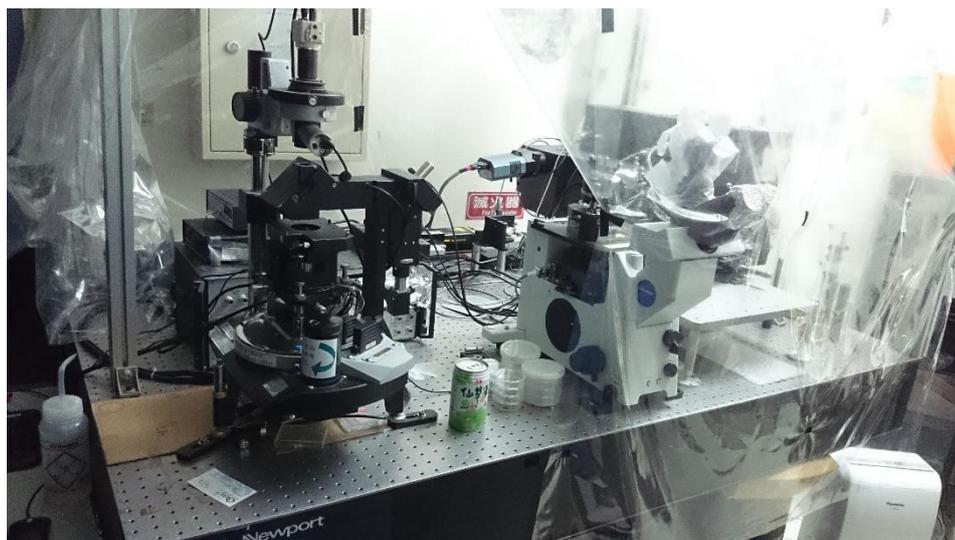


圖 3-7 拉曼光譜儀

3-1.7 場發射量測系統(System of Field Emission Measurement)

為了測量樣品的場發射特性，本研究設計了一個裝置，裝置示意圖如圖 3-8，我們以鉬金屬做為下電極，其面積約為 2.25cm^2 ，在上面鎖上 4 根直徑 1mm 之不鏽鋼螺桿，將螺桿套上鐵氟龍管藉以絕緣上下電極；接著放上樣品，樣品面積為 0.5cm^2 ；上下電極間使用 Kapton 鐵氟龍絕緣膜片做隔絕物(Spacer)，其厚度為 $50\mu\text{m}$ ；上電極為面積 4cm^2 之 304 不鏽鋼片，套上固定用的鐵氟龍片及陶瓷片後，以螺帽鎖緊，實體圖如圖 3-9。電源供應器我們選擇 Keithley2400 Source Meter

(可供電壓範圍 $\pm 210\text{V}$)，進行低電場之場發射特性量測。至於高電場之場發射特性量測我們使用 Stanford Research System Model PS350 (可供電壓範圍 $\pm 50\text{V}$ 至 $\pm 5000\text{V}$) 電源供應器串聯 Keithley 486 Picoammeter 電流計(可測得電流範圍 $\pm 1\text{ pA}$ 至 $\pm 10\text{mA}$) 進行，如圖 3-10。樣品在壓力約為 5×10^{-7} Torr 之真空環境下進行量測。

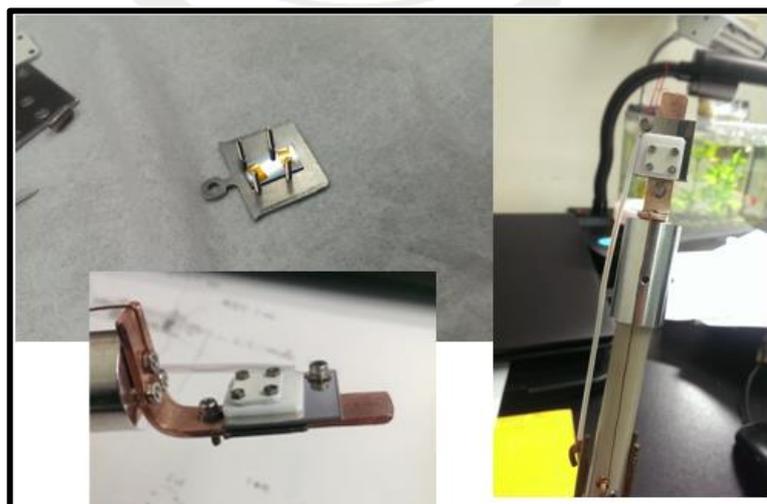
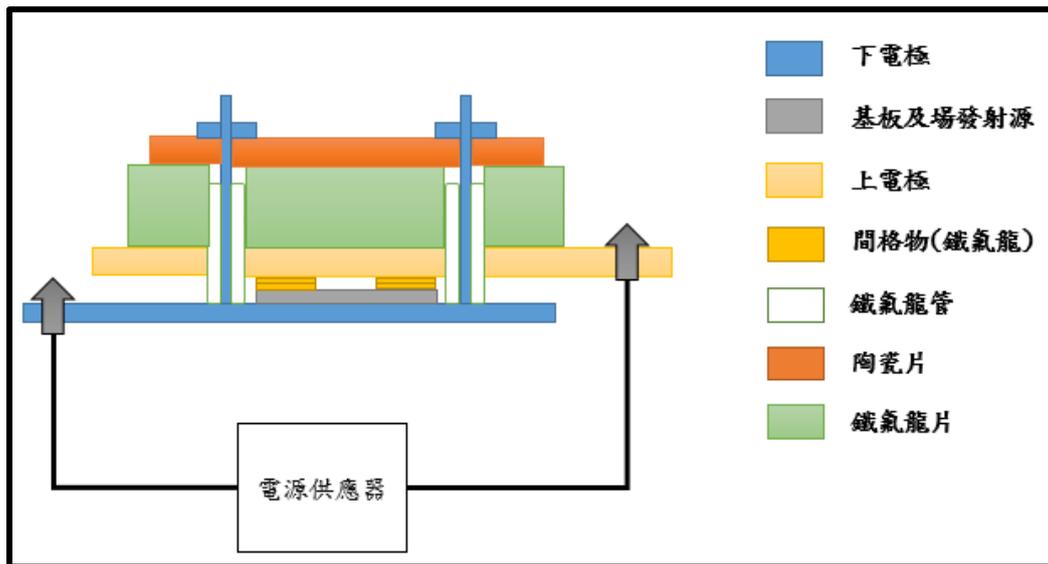


圖 3-9 場發射量測裝置實體圖

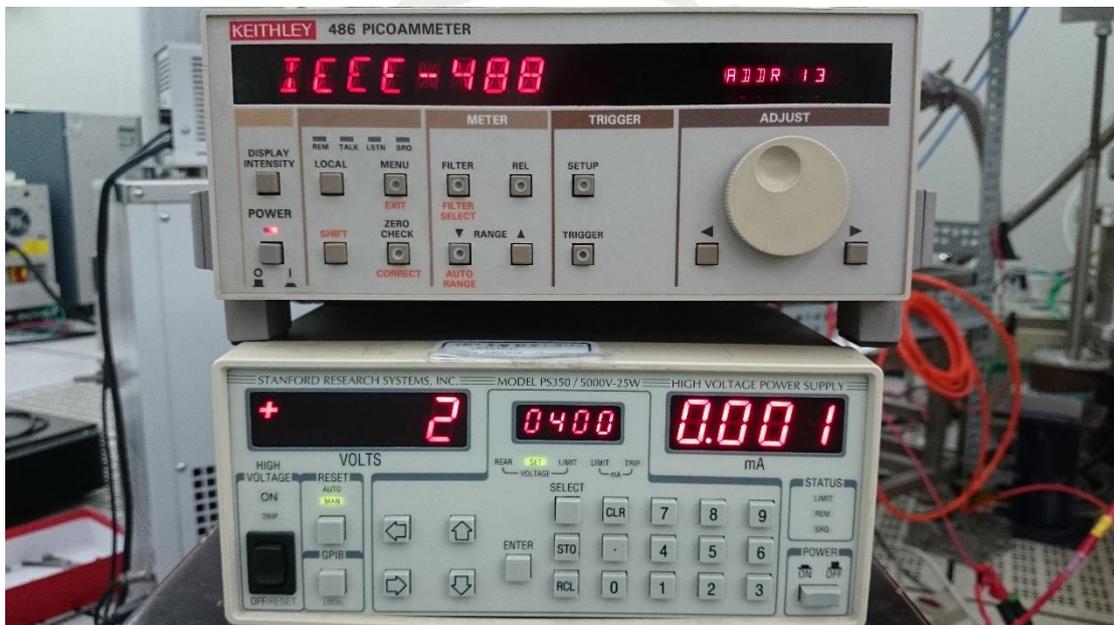


圖 3-10 (上) Keithley2400 Source Meter (中) Keithley 486 Picoammeter (下) Stanford Research System Model PS350

3-2 實驗流程

3-2.1 筆直直立 n-type 矽奈米線陣列製備

使用電容式耦合射頻電漿化學氣相沉積系統，利用自偏壓誘導的方法成長筆直直立 n 型矽奈米線陣列。

3-2.1.1 基板準備

我們所使用之基板為 304 不鏽鋼基板，大小為 5mm×10mm，厚度為 1.2mm。將矽基板(100)切成 10mm×10mm 大小，厚度為 550 微米。

3-2.1.2 基板清洗

將基板分別浸於丙酮、去離子水、異丙醇、去離子水，以超音波震盪機各震洗 10 分鐘，清洗完畢之基板利用氮氣槍吹乾。

3-2.1.3 以射頻磁控濺鍍系統在不鏽鋼基板上沉積 TaN 擴散阻隔層

利用鈮(Tantalum)做為靶材，將洗好的不鏽鋼基板至於載台上，使用渦輪分子幫浦將壓力抽至 10^{-6} Torr 以下，升溫至 640 度，通入氬氣(Argon ; Ar) 50sccm、氮氣(Nitrogen ; N₂) 10sccm，以電漿 90W 之功率成長 TaN 薄膜 30 分鐘。

3-2.1.4 以直流磁控濺鍍系統在不鏽鋼基板上沉積金觸媒

利用金(Gold)做為靶材，將洗好的基板置於載台，使用機械幫浦將壓力抽至 4.5pa 以下之壓力，通入氫氣，電流設定為 10mA，待壓力穩定至 7.5pa 左右，點電漿開始鍍膜 120 秒，厚度約 10 nm。

3-2.1.5 以電容式耦合射頻電漿化學氣相沉積系統在不鏽鋼基板上成長筆直直立 n-type 矽奈米線陣列

將準備好之樣品固定於載台上，送至傳輸腔體(Load-lock Chamber)內以機械式幫浦抽至 10^{-3} Torr，利用傳輸棒(Transfer Rod)將樣品傳輸至較高真空度之化學氣相沉積系統內，電極距離調整至 1.3 公分，升溫 600°C ，40 分鐘後通入氫氣 200sccm、氫氣 200sccm 持續 30 分鐘活化金觸媒，開啟後端氮氣稀釋危險氣體，再通入矽甲烷 50sccm、磷化氫 4sccm 5 分鐘，進行奈米線孵化，點電漿 140 瓦成長筆直直立 n-type 矽奈米線陣列 25 分鐘。

3-2.2 碳奈米片製備

將清洗好之基板固定於載台上，送至傳輸腔體(Load-lock Chamber)內以機械式幫浦抽至 10^{-3} Torr，利用傳輸棒(Transfer Rod)將樣品傳輸至較高真空度之化學氣相沉積系統內，電極距離調整至 1.3 公分，升溫 600°C ，40 分鐘後通入氫氣 100sccm、氫氣 100sccm 持續 15 分鐘，開啟後端氮氣稀釋危險氣體，再通入乙炔 20sccm，2 分鐘後點電漿 100 瓦成長碳奈米片 30 分鐘。

3-2.3 以碳奈米片包覆筆直直立 n-type 矽奈米線陣列製備

將準備好之樣品固定於載台上，送至傳輸腔體(Load-lock Chamber)內以機械式幫浦抽至 10^{-3} Torr，利用傳輸棒(Transfer Rod)將樣品傳輸至較高真空度之化學氣相沉積系統內，電極距離調整至 1.3 公分，升溫 600°C ，40 分鐘後通入氫氣 200sccm、氫氣 200sccm 持續 30 分鐘活化金觸媒，開啟後端氮氣稀釋危險氣體，再通入矽甲烷 50sccm、磷化氫 4sccm 5 分鐘，進行奈米線孵化，點電漿 140 瓦成長筆直直立 n-type 矽奈米線陣列 25 分鐘。奈米線製程結束後，關閉製程氣體，待真空度抽至 5×10^{-7} Torr 以下，再通入氫氣 100sccm、氫氣 100sccm 持續 15 分鐘後，通入乙炔 20sccm，2 分鐘後點電漿 100 瓦成長碳奈米片 30 分鐘。

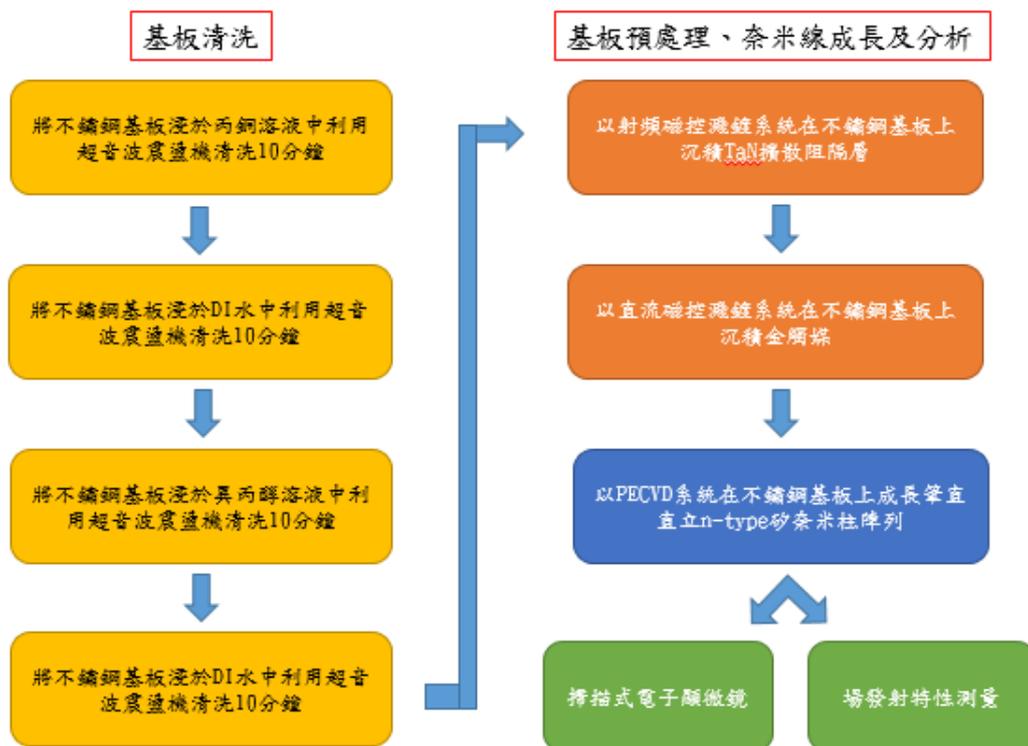


圖 3-11 筆直直立 n-type 矽奈米柱陣列製備及分析

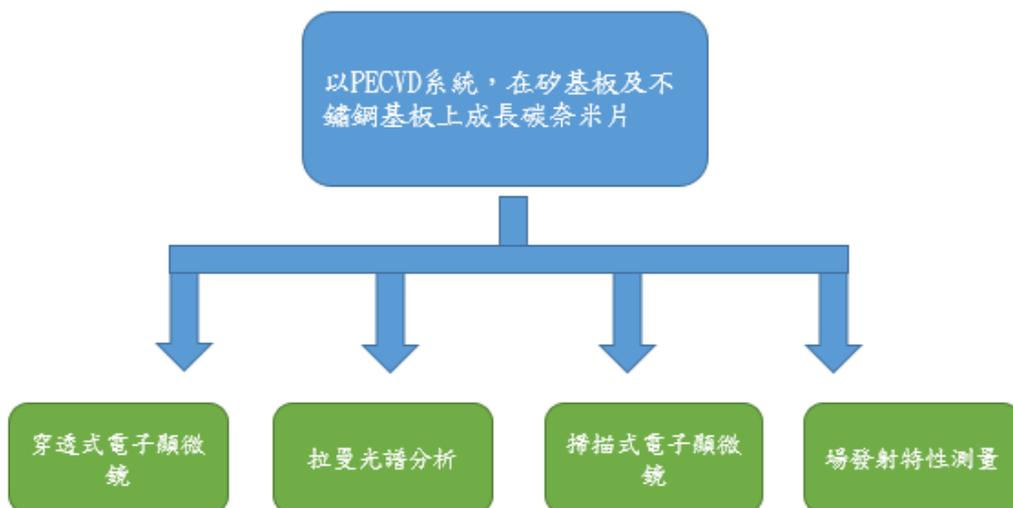


圖 3-12 碳片製備及分析

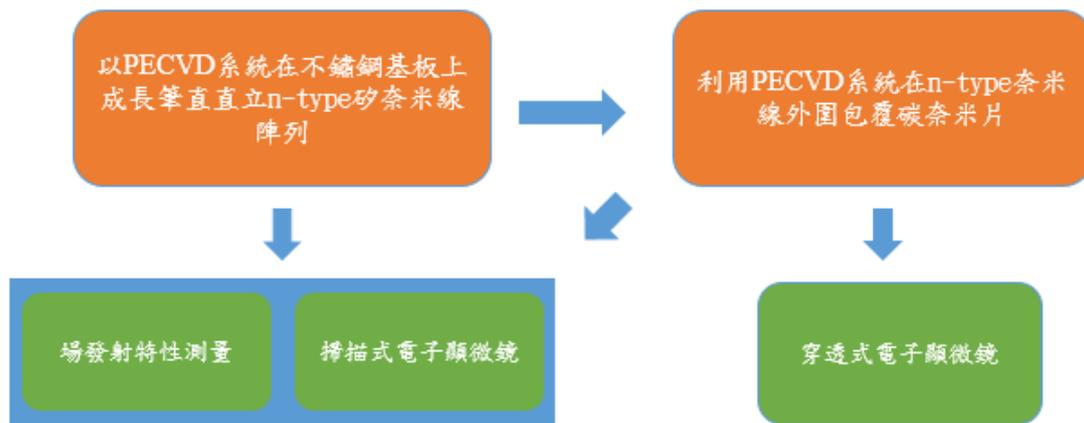


圖 3-13 以碳奈米片包覆筆直直立 n-type 矽奈米柱陣列

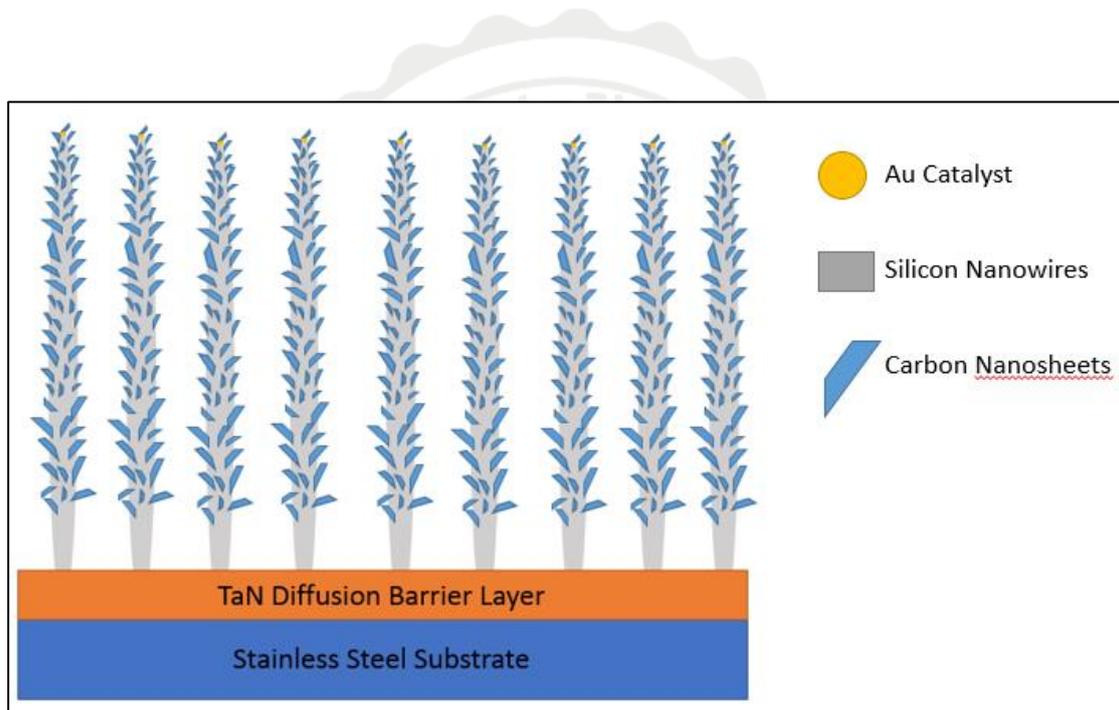


圖 3-14 以碳奈米片包覆筆直直立 n-type 矽奈米柱陣列結構示意圖

第四章 研究結果

4-1 碳奈米片包覆 n 型矽奈米線

為了確認碳片包覆矽奈米線後對場發射特性及矽奈米線表面鈍化效果之影響，本研究首先以熱化學氣相沉積(Thermal CVD)之方式合成 n 型矽奈米線，而後將之包覆上以相同溫度條件下所成長的碳奈米片，藉以了解以碳片包覆矽奈米線後，對材料本身場發射特性的影響。

4-1.1 以熱化學氣相沉積(Thermal CVD)之方式合成 n 型矽奈米線

我們使用 PECVD 系統，以不加電漿之方式合成 n 型矽奈米線，合成條件如表 4-1，以熱化學氣相沉積(Thermal CVD) 方式所合成之矽奈米線，其奈米線成長方向無外力誘導，呈隨機(Random)方向成長。所成長出的奈米線直徑約 100nm，高度約 15 μ m。其 SEM 俯視圖，如圖 4-1；SEM 側視圖，如圖 4-2。

4-1.2 碳奈米片之合成(550 $^{\circ}$ C)

我們使用 PECVD 系統合成碳奈米片，合成溫度和以熱化學氣相沉積(Thermal CVD) 方式所合成之矽奈米線相同，合成條件如表 4-2。所合成之碳奈米片高度約 725nm，其 SEM 影像，如圖 4-3。

4-1.3 以碳奈米片包覆 n 型矽奈米線之合成

我們使用 PECVD 系統，在以熱化學氣相沉積(Thermal CVD) 方式所合成的矽奈米線外圍包覆碳奈米片，兩者以同一製程完成，合成條件如表 4-2。高度約為 15 μm ，其 SEM 俯視圖，如圖 4-1；SEM 側視圖，如圖 4-2。



H ₂	Ar	SiH ₄	PH ₃	製程溫度	電極距離	製程時間	壓力
200sccm	200sccm	50sccm	4sccm	550°C	2.5cm	0.5 hr	5Torr

表 4-1 n 型矽奈米線合成條件

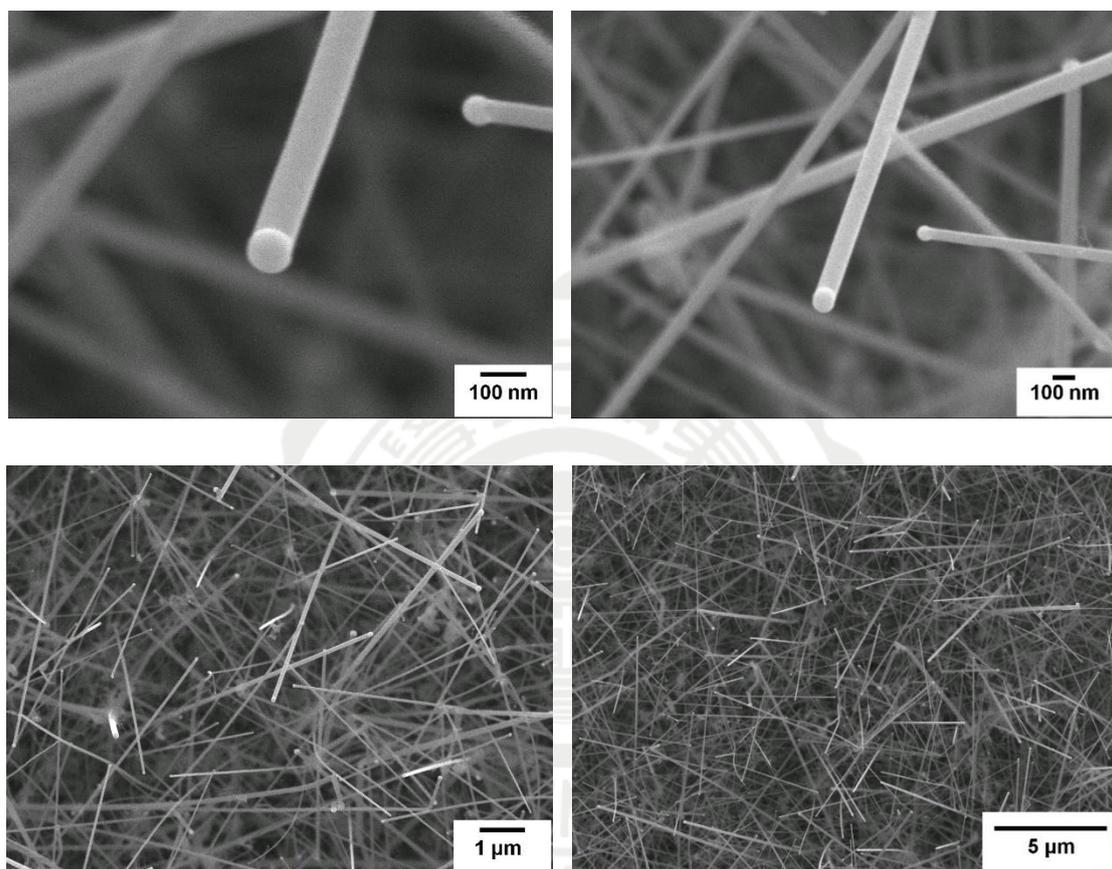


圖 4-1 n 型矽奈米線 SEM 俯視圖

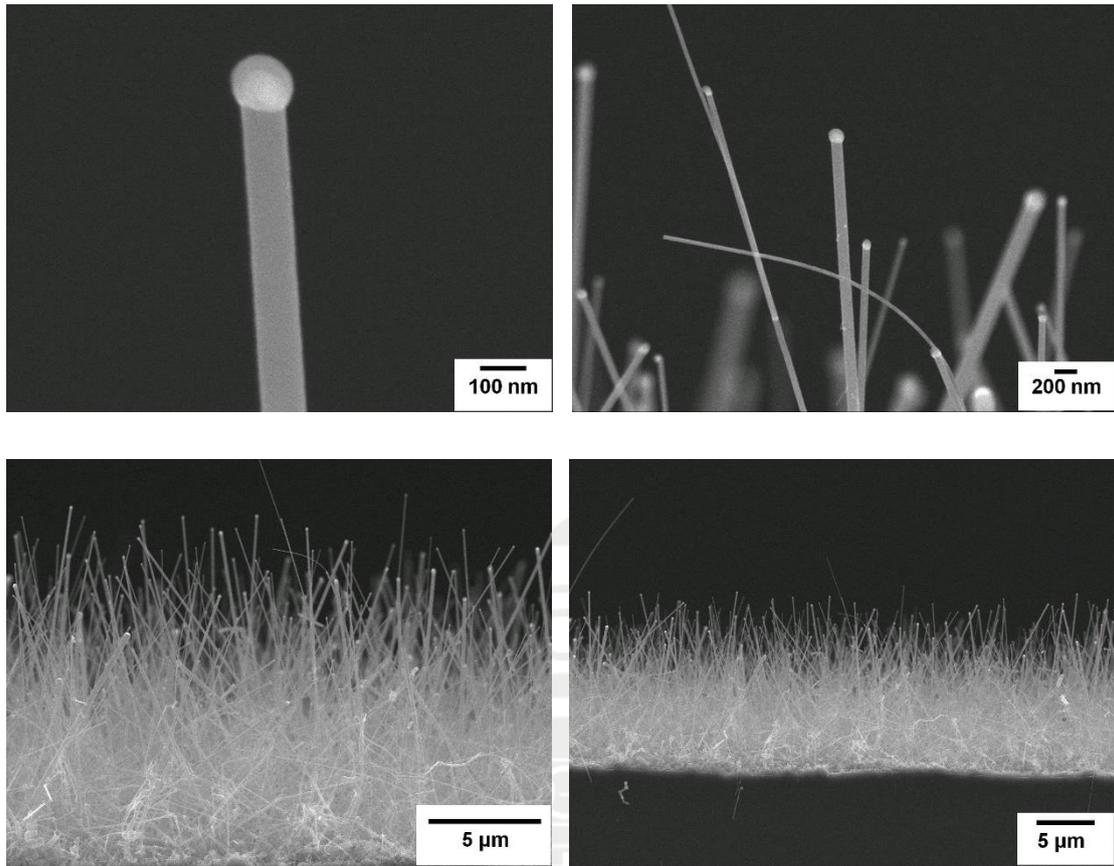


圖 4-2 n 型矽奈米線 SEM 側視圖

H ₂	Ar	C ₂ H ₂	電漿瓦數	製程溫度	電極距離	製程時間
100sccm	100sccm	20sccm	100w	550°C	2.5cm	0.5 hr

表 4-2 碳奈米片合成條件

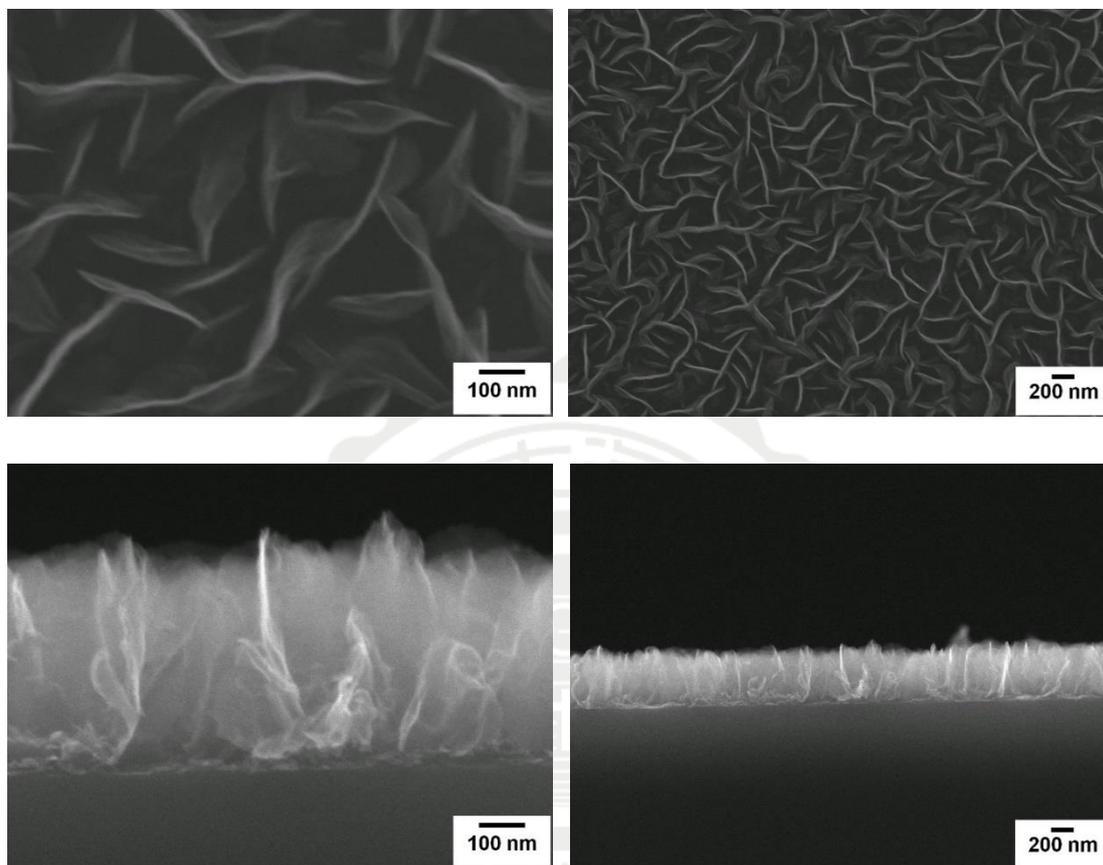


圖 4-3 碳奈米片 SEM 影像(550°C)

H ₂	Ar	SiH ₄	PH ₃	製程溫度	電極距離	製程時間	壓力
200sccm	200sccm	50sccm	4sccm	550°C	2.5cm	0.5 hr	5Torr
H ₂	Ar	C ₂ H ₂	電漿瓦數	製程溫度	電極距離	製程時間	
100sccm	100sccm	20sccm	100w	550°C	2.5cm	0.5 hr	

表 4-3 以碳奈米片包覆 n 型矽奈米線之合成條件

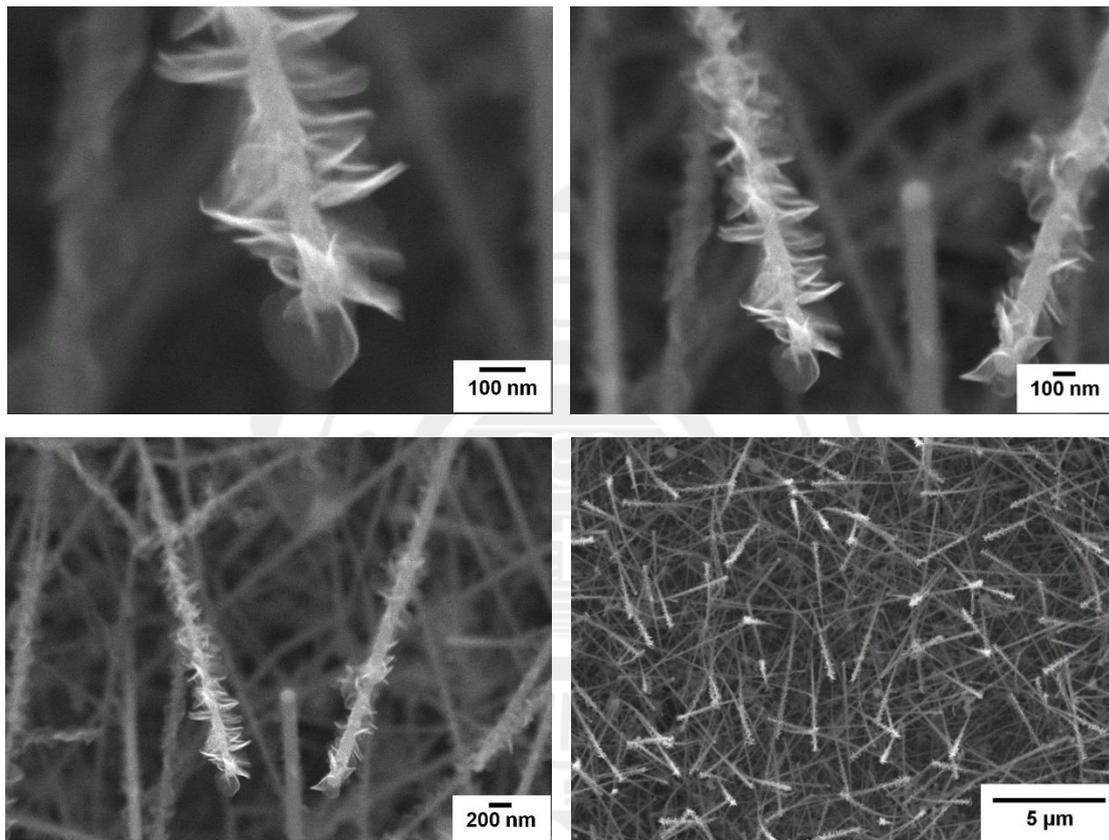


圖 4-4 以碳奈米片包覆 n 型矽奈米線之 SEM 俯視圖

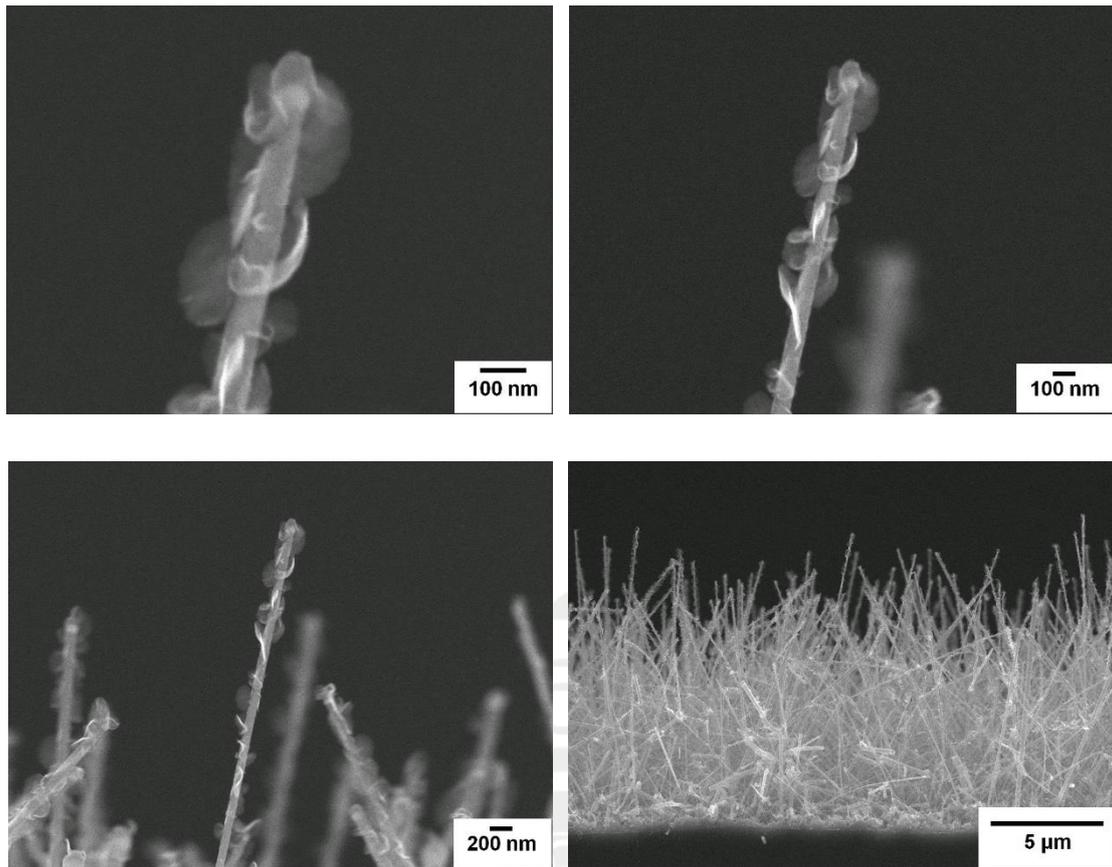


圖 4-5 以碳奈米片包覆 n 型矽奈米線之 SEM 側視圖

4-2 碳奈米片包覆筆直直立 n 型矽奈米線

4-2.1 以電漿輔助化學氣相沉積(PECVD)之方式合成筆直直立 n 型矽奈米線

我們使用 PECVD 系統合成 n 型矽奈米線，利用電漿鞘所產生之自偏壓效應，誘導奈米線以電場的方向成長。合成條件如表 4-4。所成長出的奈米線直徑約 30nm，高度約 27 μ m。其 SEM 俯視圖，如圖 4-6；SEM 側視圖，如圖 4-7。

4-2.2 碳奈米片之合成(600 $^{\circ}$ C)

我們使用 PECVD 系統合成碳奈米片，合成溫度和以電漿輔助化學氣相沉積(PECVD)之方式合成的筆直直立 n 型矽奈米線相同，合成條件如表 4-5。所合成之碳奈米片高度約 270nm，其 SEM 影像，如圖 4-8。

4-2.3 以碳奈米片包覆筆直直立 n 型矽奈米線之合成

我們使用 PECVD 系統，在筆直直立 n 型矽奈米線外圍包覆碳奈米片，兩者以同一製程完成，合成條件如表 4-6。高度約為 27 μ m，其 SEM 俯視圖，如圖 4-9；SEM 側視圖，如圖 4-10。

H ₂	Ar	SiH ₄	PH ₃	製程溫度	電極距離	製程時間	電漿瓦數
200sccm	200sccm	50sccm	4sccm	600°C	2.5cm	0.5 hr	140W

表 4-4 n 型筆直直立矽奈米線合成條件

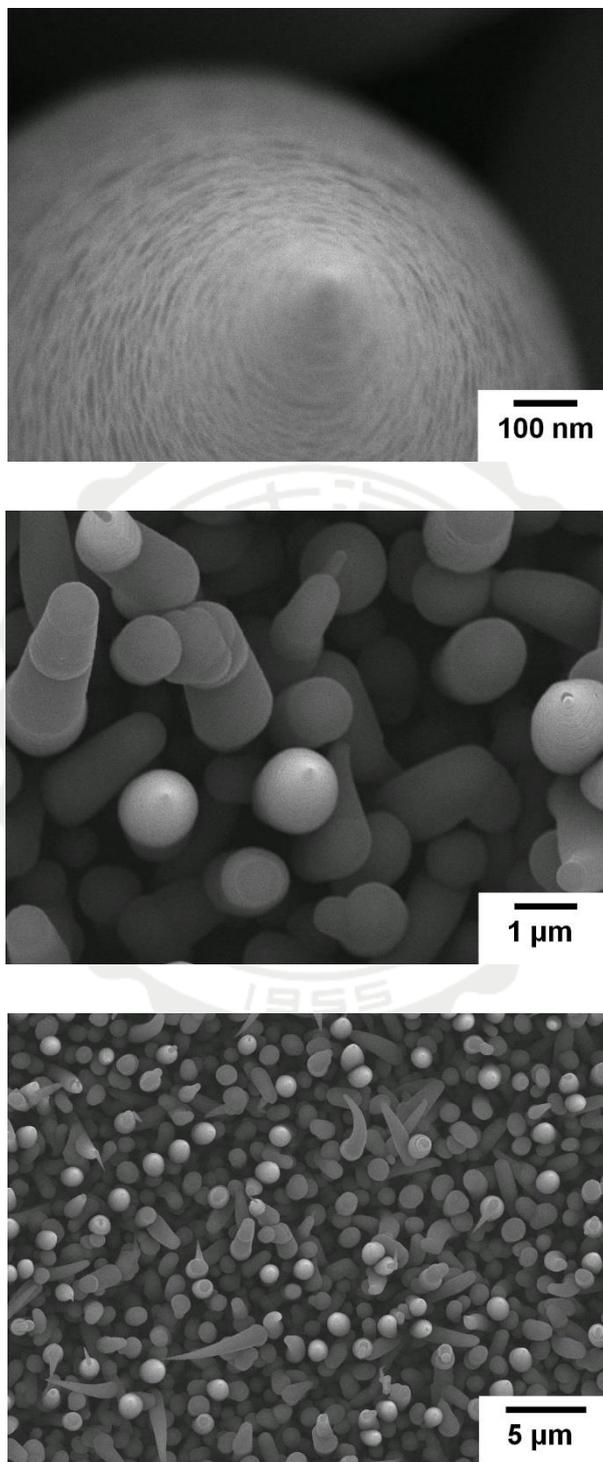


圖 4-6 筆直直立 n 型矽奈米線 SEM 俯視圖

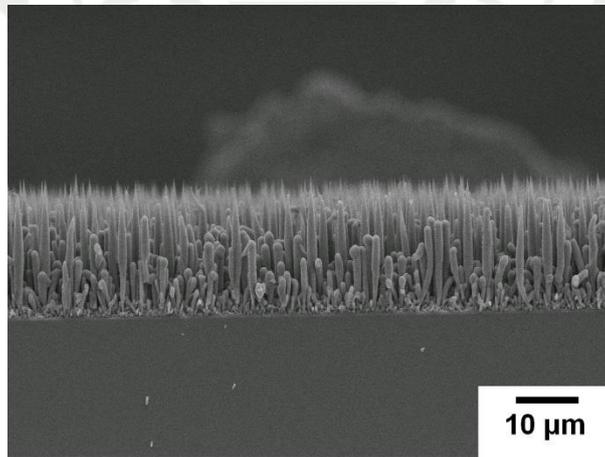
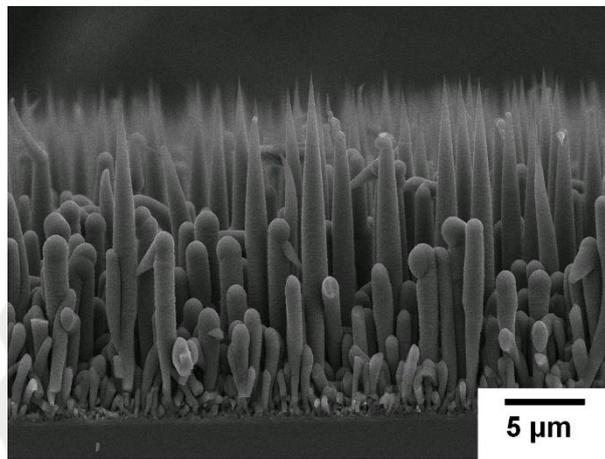
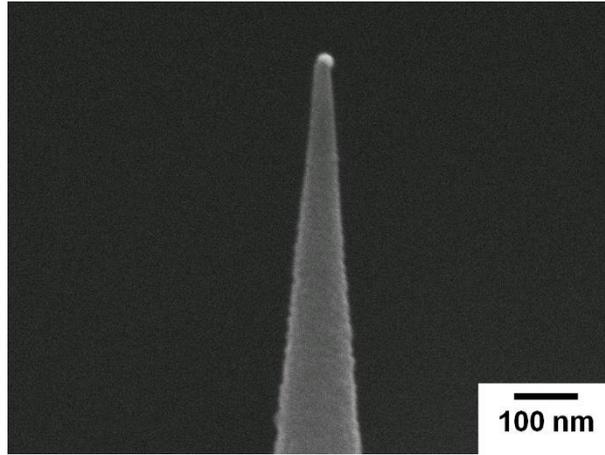


圖 4-7 筆直直立 n 型矽奈米線 SEM 側視圖

H ₂	Ar	C ₂ H ₂	電漿瓦數	製程溫度	電極距離	製程時間
100sccm	100sccm	20sccm	100w	600°C	2.5cm	0.5 hr

表 4-5 碳奈米片合成條件

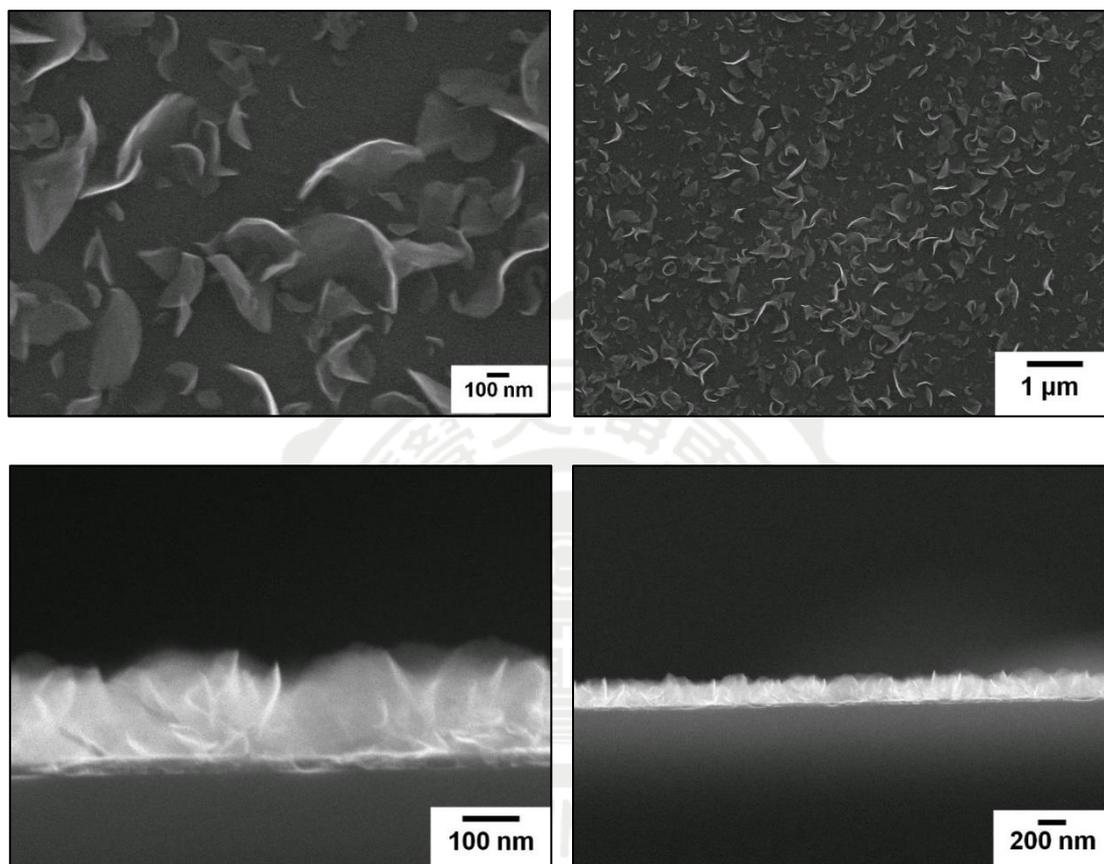


圖 4-8 碳奈米片 SEM 影像(600°C)

H ₂	Ar	SiH ₄	PH ₃	製程溫度	電極距離	製程時間	電漿功率
200sccm	200sccm	50sccm	4sccm	600°C	1.3cm	0.5 hr	140W
H ₂	Ar	C ₂ H ₂	電漿瓦數	製程溫度	電極距離	製程時間	
100sccm	100sccm	20sccm	100w	600°C	2.5cm	0.5 hr	

表 4-6 以碳奈米片包覆筆直直立 n 型矽奈米線之合成條件

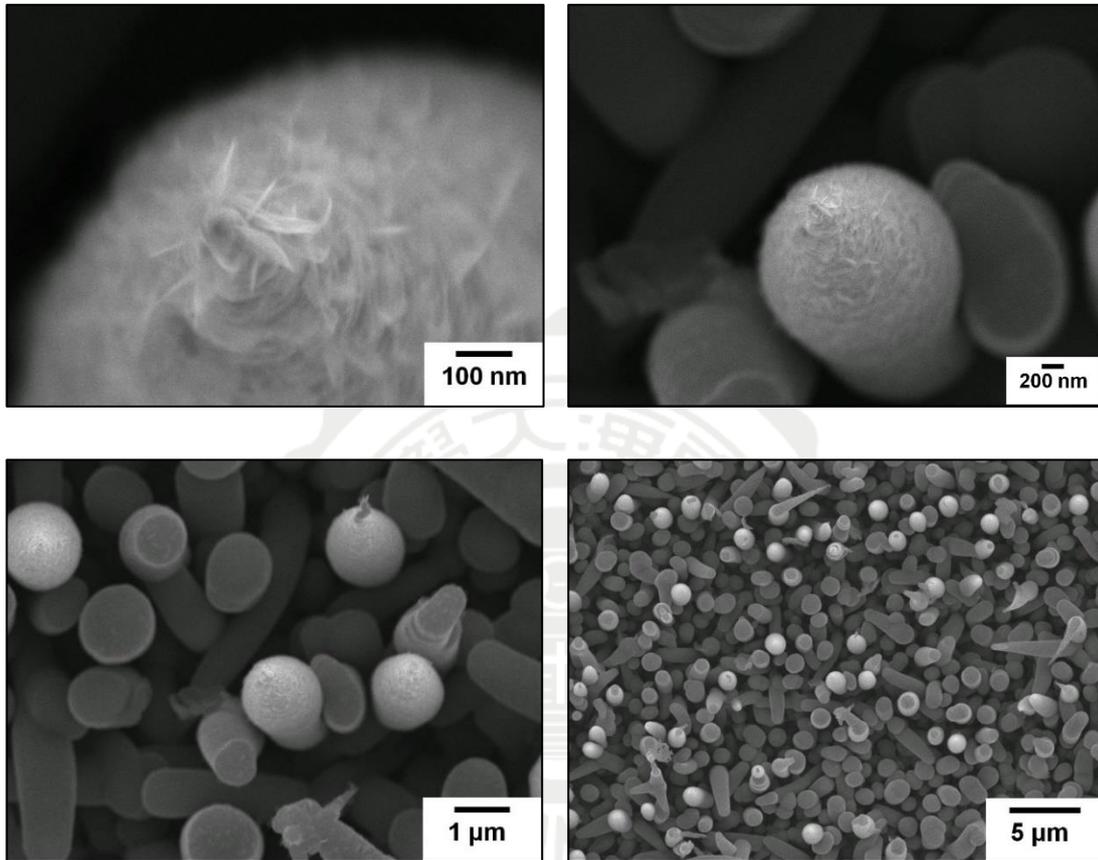


圖 4-9 以碳奈米片包覆筆直直立 n 型矽奈米線之 SEM 俯視圖

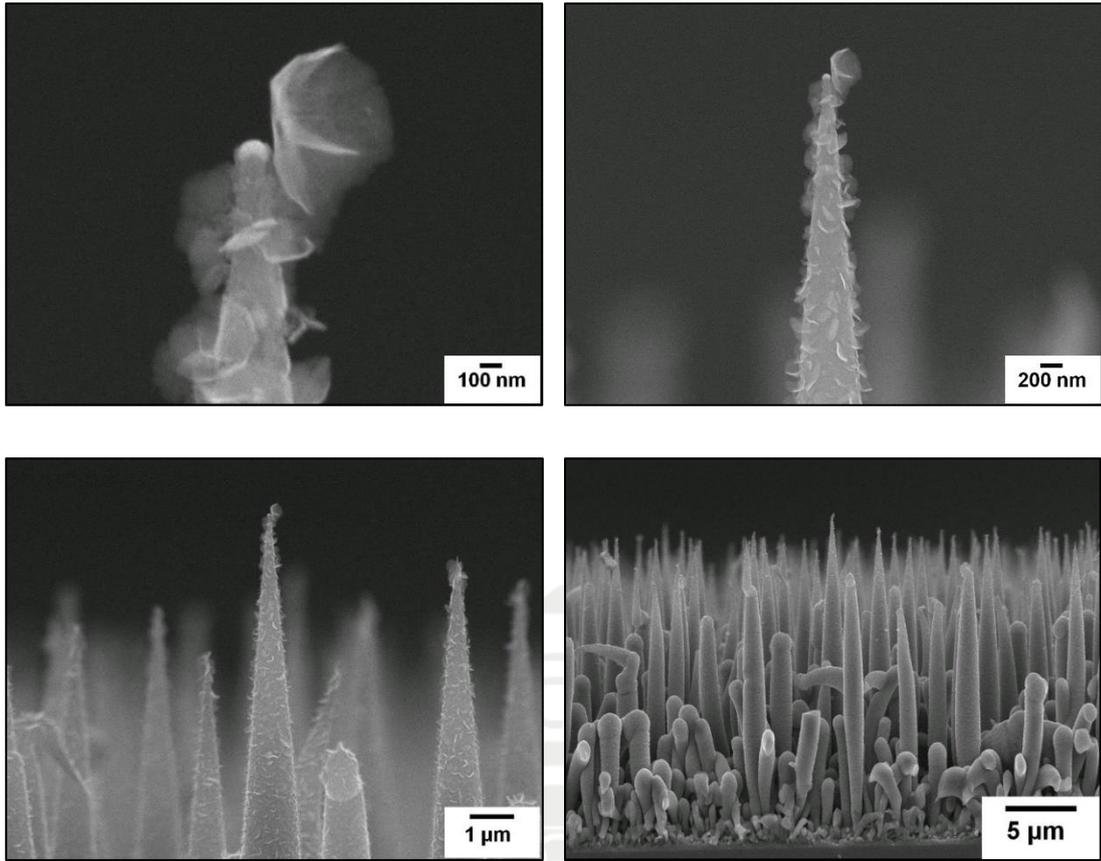


圖 4-10 以碳奈米片包覆筆直直立 n 型矽奈米線之 SEM 側視圖

第五章 討論

5-1 碳奈米片之穿透式電子顯微鏡影像分析

為了有效確認碳奈米片結晶性及和其包覆在矽奈米線表面之鈍化效果，我們使用穿透式電子顯微鏡，對其做結晶性分析及原子影像分析。圖 5-1 為碳奈米片邊緣的石墨層 TEM 影像，從圖 5-1，我們可以確認，層狀石墨結構之層與層間距為 3.4\AA 。圖 5-2 為碳奈米片之繞射圖案與原子影像。從圖 5-2 我們可以知道碳奈米片為單晶結構，其原子以 $[-110]$ 方向排列，晶格面間距為 2.13\AA 。

圖 5-3 為碳片包覆 n 型矽奈米線結構之尖端的 TEM 原子影像，從原子影像我們可以發現，在矽奈米線的外圍因為有 Graphite Layer 包覆，經過長時間暴露在常溫長壓下，矽奈米線表面依然無氧化跡象，相較於無碳片包覆之奈米線，表面已生成約 1 奈米厚之原生氧化層。此現象說明碳奈米片可以有效鈍化矽奈米線表面，增強其化學惰性。

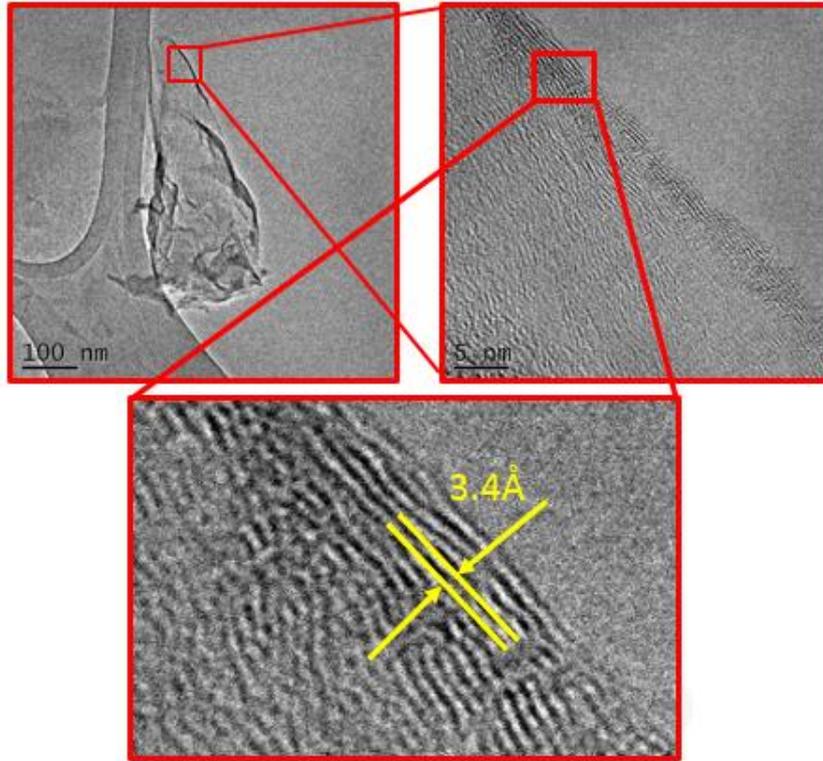


圖 5-1 碳奈米片邊緣之 TEM 影像

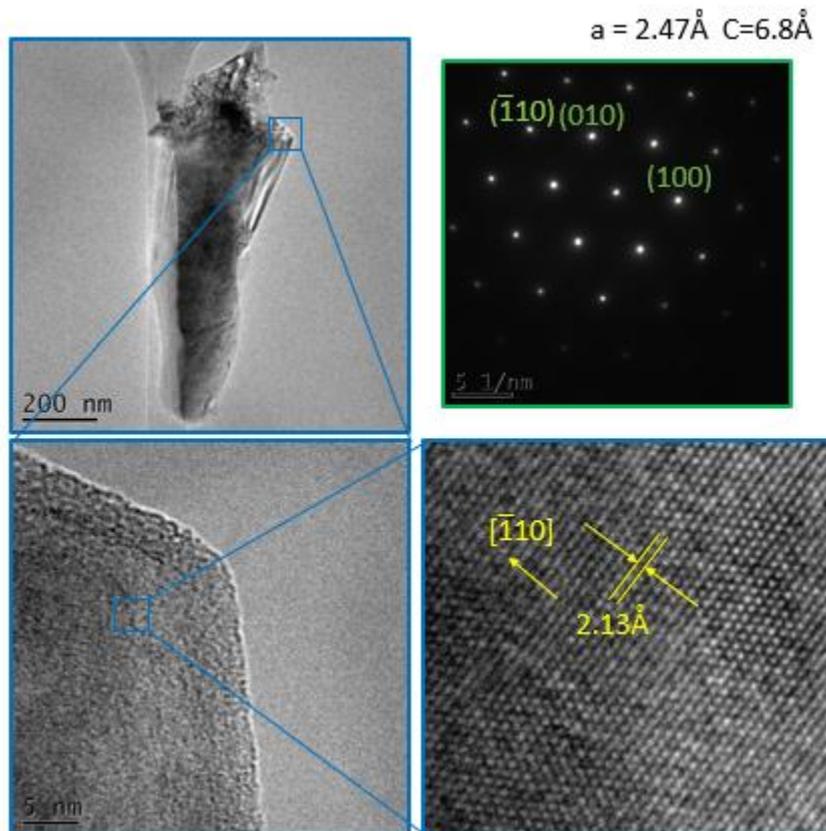


圖 5-2 碳奈米片之繞射圖案與原子影像

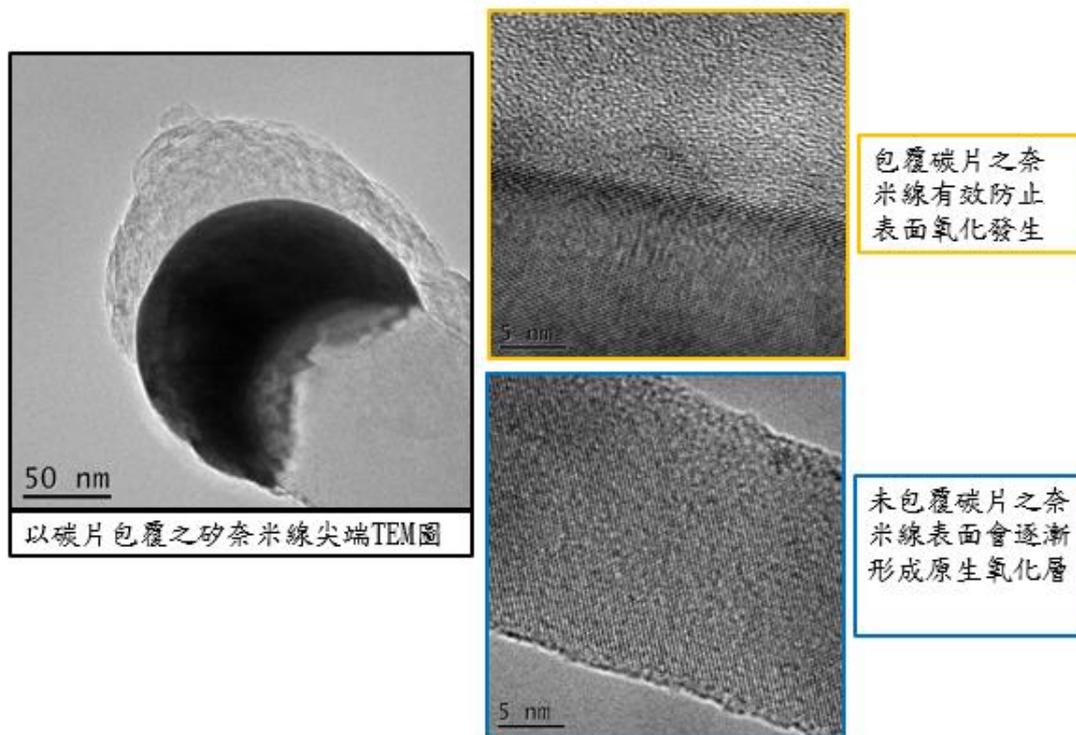


圖 5-3 碳片包覆 n 型矽奈米線結構之尖端的 TEM 原子影像



5-2 以碳奈米片包覆之 n 型矽奈米線拉曼光譜分析

圖 5-4 為以碳奈米片包覆之 n 型矽奈米線之拉曼光譜，一般而言，奈米碳片的拉曼光譜會有兩個特徵波峰，在 1350 cm^{-1} 及 1580 cm^{-1} 附近，分別稱為 D-band 及 G-band。D-band 波峰表示在結構上有缺陷或者是較小的微晶石墨的無序結構，而 G-band 波峰則表示碳類材料的石墨化程度。我們定義 G-band 強度與 G-band、D-band 強度相加之比值 (I_G/I_D+I_G) 為碳奈米片之結構因子，此結構因子越接近 1，則代表碳奈米片之結構越完整。以碳奈米片包覆之 n 型矽奈米線結構因子為 0.279，此數值說明碳片結構中仍有許多缺陷及晶界在結構內。波數為 520 cm^{-1} 之訊號則為單晶矽的拉曼特徵峰值。

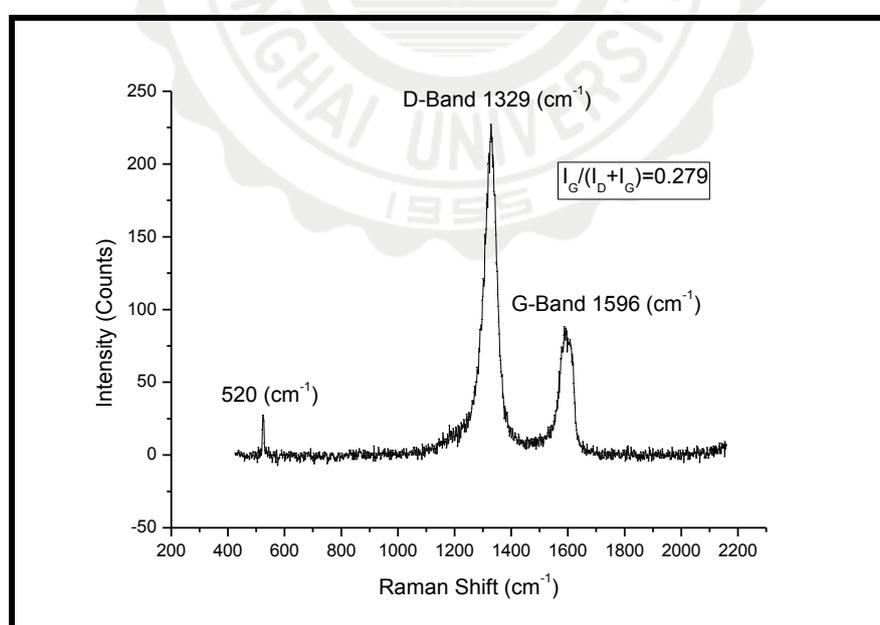


圖 5-4 以碳奈米片包覆之 n 型矽奈米線之拉曼光譜

5-3 以碳奈米片包覆之 n 型矽奈米線場發射特性分析

5-3.1 n 型矽奈米線場發射特性分析

我們對以熱化學氣相沉積(Thermal CVD)之方式合成 n 型矽奈米線測量場發射特性，其外加電場對應電流密度之曲線(J-E Curve)，如圖 5-5。所測得之場發射曲線在 10 V/ μm 之外加電場下測得之場發射密度為 3.4 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ，以這樣子的 J-E Curve 繪製之 F-N Plot 如圖 5-6。代入 n 型矽奈米線之功函數 4.05eV，可求得電場增強因子(Field Enhancement Factor) $\beta=601.85$ 。

5-3.2 碳奈米片包覆 n 型矽奈米線場發射特性分析

我們對以碳奈米片包覆之 n 型矽奈米線測量場發射特性，其外加電場對應電流密度之曲線(J-E Curve)，如圖 5-7。所測得之場發射曲線開啟電場(Turn On Field)為 5.4 V/ μm ，根據 J-E Curve 繪製之 F-N Plot 如圖 5-8。代入碳奈米片之功函數 5.0 eV，可求得電場增強因子(Field Enhancement Factor) $\beta=1552.74$ 。

5-3.3 n 型矽奈米線、以碳奈米片包覆之 n 型矽奈米線場發射特性比較

圖 5-9 為 n 型矽奈米線及以碳片包覆之 n 型矽奈米線場發射特性比較，從此圖我們可以得知，以碳片包覆 n 型矽奈米線表現出較佳的

場發射特性。碳片包覆於矽奈米線上，增加了發射源密度，電子也因為矽奈米線外表之鈍化效果流動地更加順暢。材料的場發射能力有了顯著的提升。

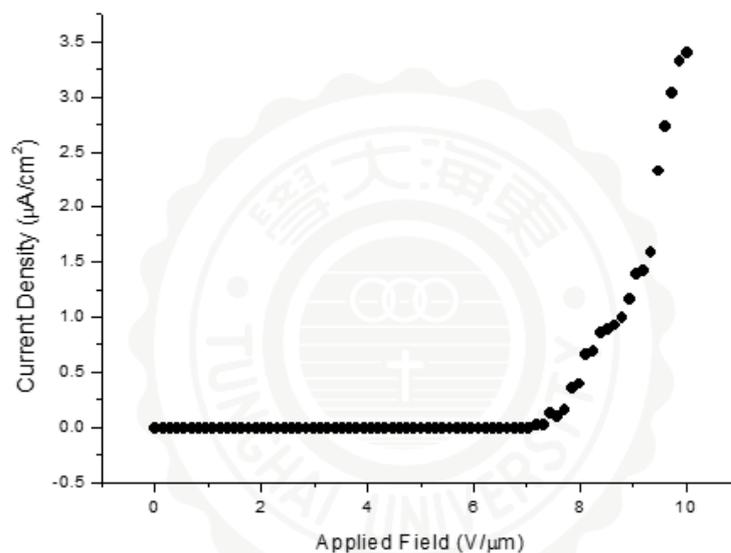


圖 5-5 n 型矽奈米線之場發射 J-E Curve

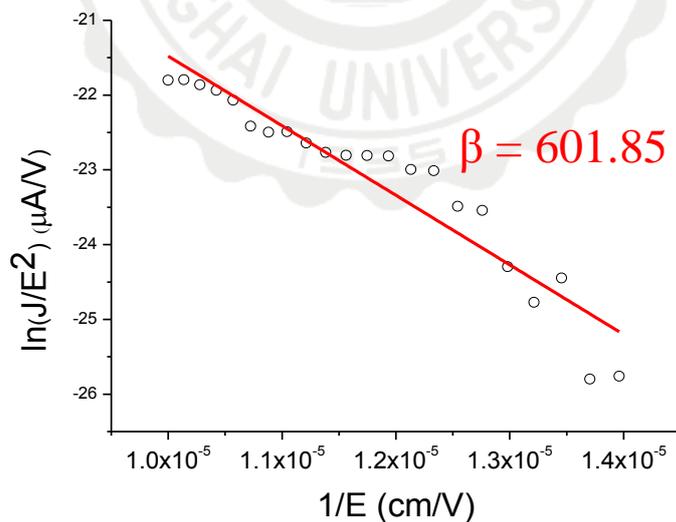


圖 5-6 n 型矽奈米線之場發射 F-N Plot

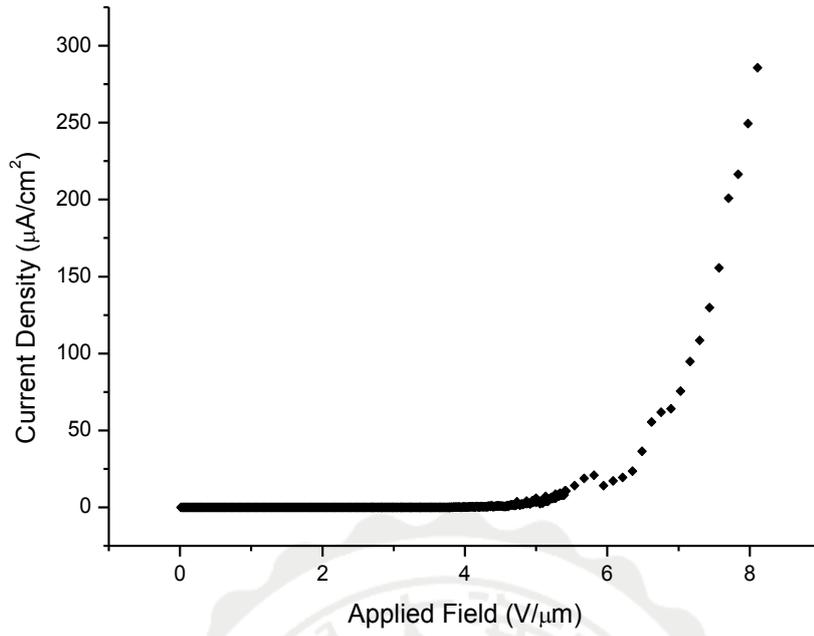


圖 5-7 以碳片包覆 n 型矽奈米線之場發射 J-E Curve

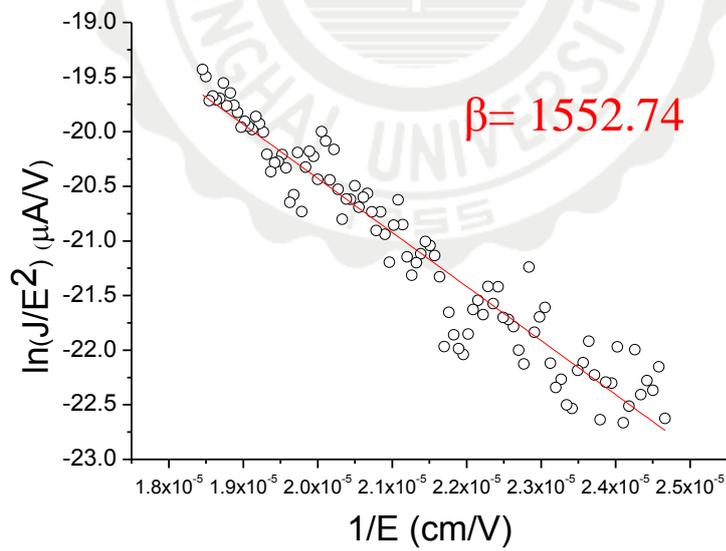


圖 5-8 以碳片包覆 n 型矽奈米線之場發射 F-N Plot

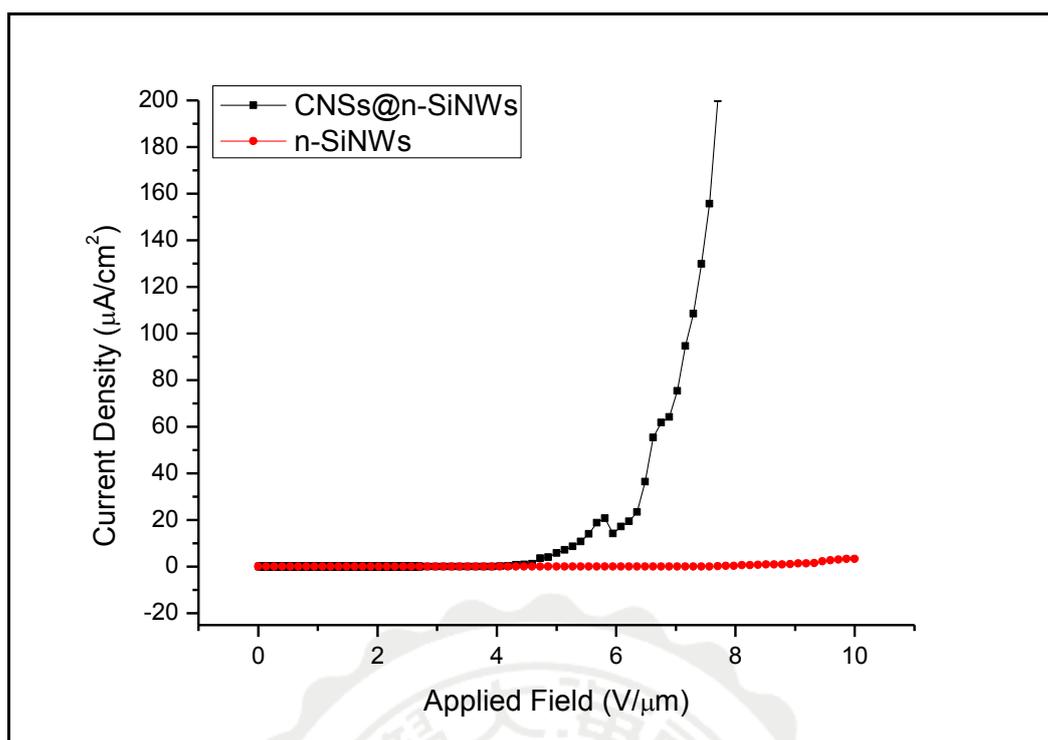


圖 5-9 n 型矽奈米線、以碳片包覆 n 型矽奈米線 J-E Curve 比較

5-4 以碳奈米片包覆筆直直立 n 型矽奈米線場發射特性分析

5-4.1 筆直直立 n 型矽奈米線場發射特性分析

我們對筆直直立 n 型矽奈米線測量場發射特性，其外加電場對應電流密度之曲線(J-E Curve)，如圖 5-10。所測得之場發射曲線開啟電場(Turn On Field)為 5.7 V/μm，根據 J-E Curve 繪製之 F-N Plot 如圖 5-11。代入 n 型矽奈米線之功函數 4.05eV，可求得電場增強因子(Field Enhancement Factor) $\beta=1183.31$ 。

5-4.2 碳奈米片場發射特性分析

我們對碳奈米片測量場發射特性，其外加電場對應電流密度之曲線(J-E Curve)，如圖 5-12。所測得之場發射曲線開啟電場(Turn On Field)為 $10.2 \text{ V}/\mu\text{m}$ ，根據 J-E Curve 繪製之 F-N Plot 如圖 5-13。代入碳奈米片之功函數 5.0eV ，可求得電場增強因子(Field Enhancement Factor) $\beta=1074.37$ 。

5-4.3 碳奈米片包覆筆直直立 n 型矽奈米線場發射特性分析

我們對以碳奈米片包覆之比直直立 n 型矽奈米線測量場發射特性，其外加電場對應電流密度之曲線(J-E Curve)，如圖 5-14。所測得之場發射曲線開啟電場(Turn On Field)為 $4.9 \text{ V}/\mu\text{m}$ ，根據 J-E Curve 繪製之 F-N Plot 如圖 5-15。代入碳奈米片之功函數 5.0 eV ，可求得電場增強因子(Field Enhancement Factor) $\beta=1587.30$ 。

5-4.4 n 型矽奈米線、以碳奈米片包覆之 n 型矽奈米線場發射特性比較

圖 5-16 為筆直直立 n 型矽奈米線及以碳片包覆筆直直立 n 型矽奈米線場發射特性比較，從此圖我們可以得知，以碳片包覆筆直直立 n 型矽奈米線表現出較佳的場發射特性。相較於之前結果，由於筆直直立形貌之矽奈米線密度較疏，所以碳片所增強的場發射能力較無筆

直形貌差。整體而言，以碳片包覆矽奈米線，無論奈米線筆直與否，在本研究中都得到了場發射能力提升之結果。

5-4.5 碳奈米片、以碳奈米片包覆之 n 型矽奈米線場發射特性比較

圖 5-17 為碳奈米片及以碳片包覆筆直直立 n 型矽奈米線場發射特性比較，從此圖我們可以得知，以碳片包覆筆直直立 n 型矽奈米線表現出較佳的場發射特性。筆直直立矽奈米線有效控制了發射源密度，使得碳片間的電場遮蔽效應降低，電場增強效果上升。相較於直接長在不銹鋼基板上之碳奈米片，深寬比(Aspect Ratio)較低，且因為發射體高度均勻，電場增強效果較弱。

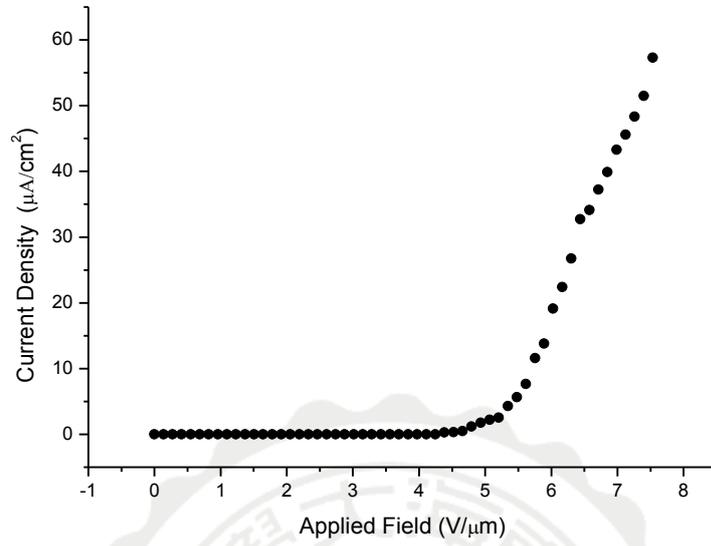


圖 5-10 筆直直立 n 型矽奈米線之場發射 J-E Curve

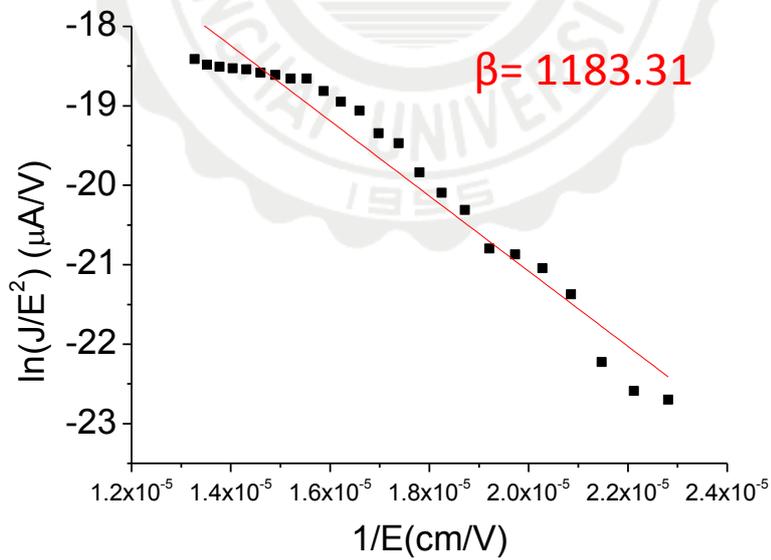


圖 5-11 筆直直立 n 型矽奈米線之場發射 F-N Plot

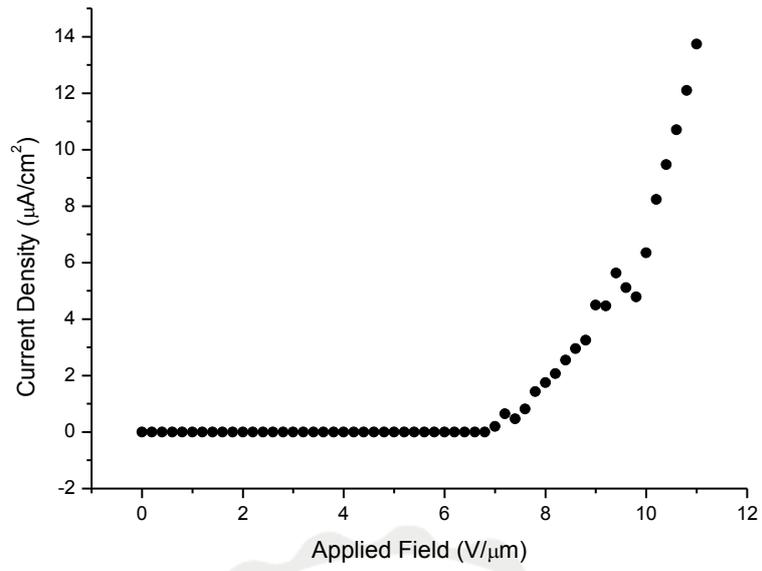


圖 5-12 碳奈米片之場發射 J-E Curve

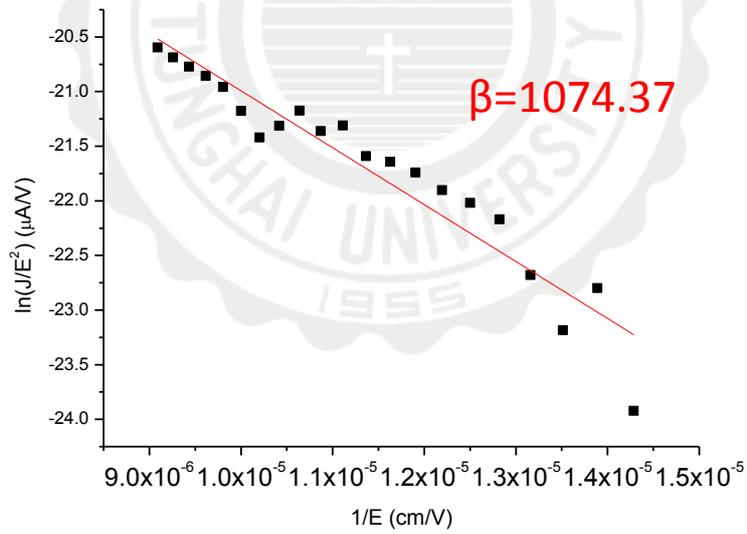


圖 5-13 碳奈米片之場發射 F-N Plot

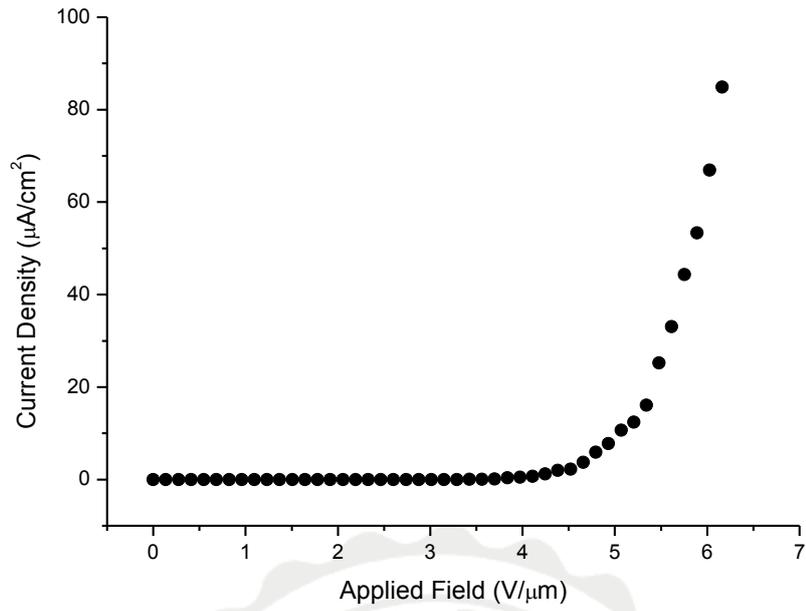


圖 5-14 碳奈米片包覆筆直直立矽奈米線之場發射 J-E Curve

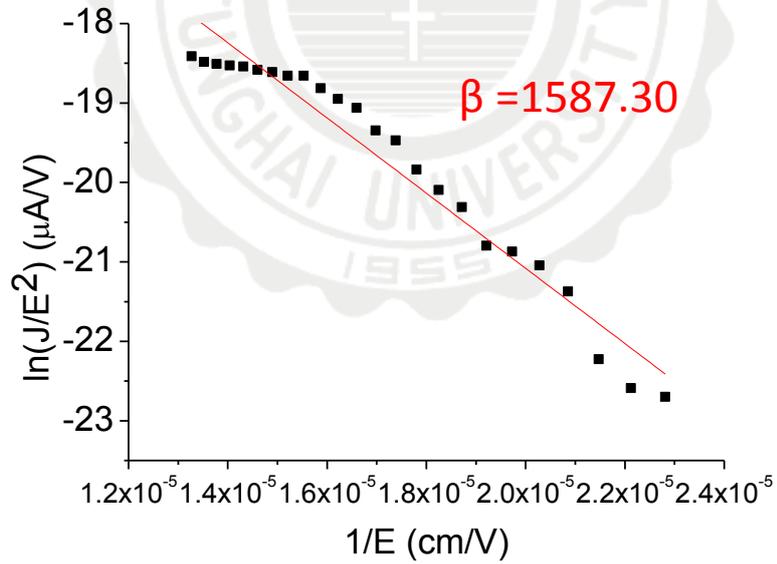


圖 5-15 碳奈米片包覆筆直直立矽奈米線之場發射 F-N Plot

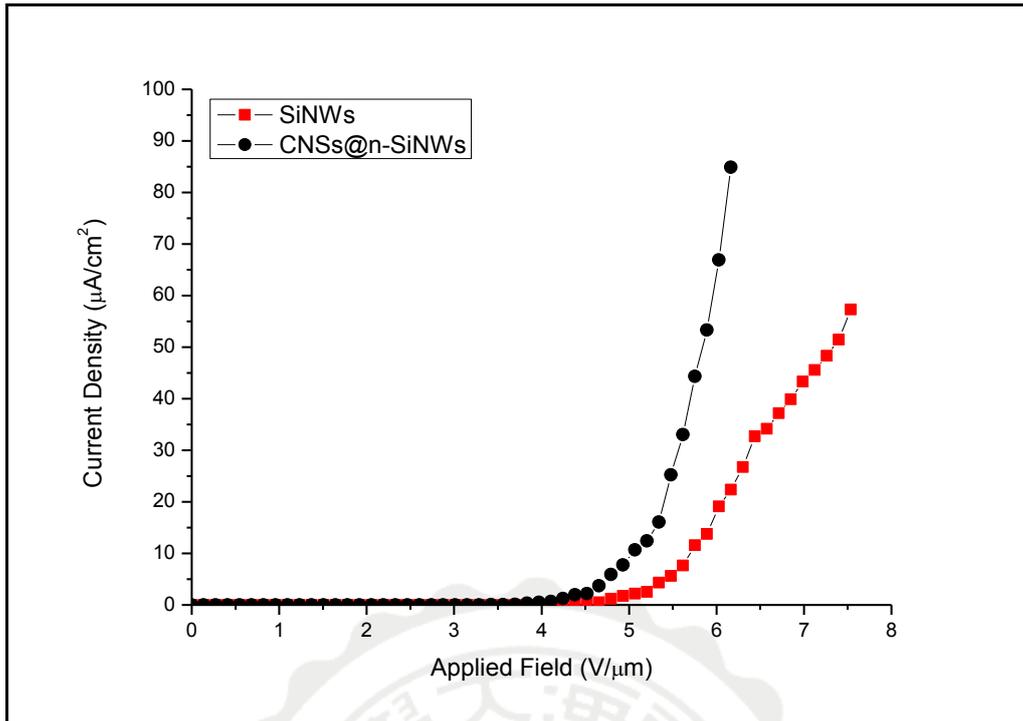


圖 5-16 筆直直立 n 型矽奈米線、碳片包覆筆直直立 n 型矽奈米線 J-E Curve 比較

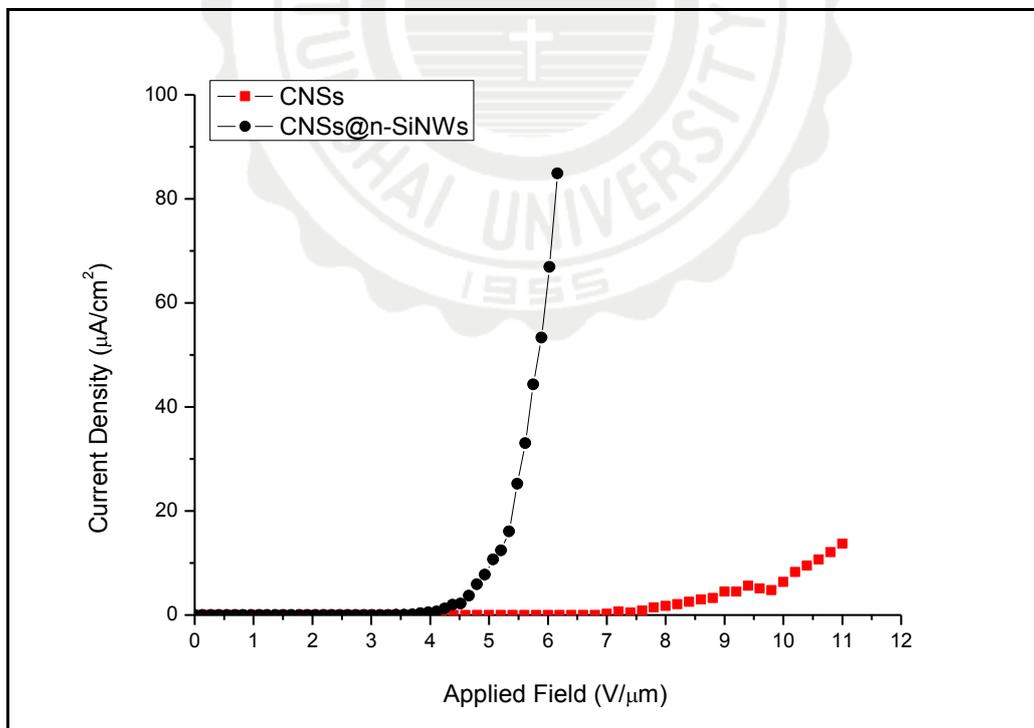


圖 5-17 碳奈米片、碳片包覆筆直直立 n 型矽奈米線 J-E Curve 比較

第六章 結論與建議

本研究成功利用電容式耦合射頻電漿化學氣相沉積系統合成以碳奈米片包覆筆直直立 n 型矽奈米線陣列場發射體。從場發射特性分析結果可得以下結論：

1. 有筆直直立形貌 n 型矽奈米線(Turn-On Field:5.7 V/ μm)場發射特性較無筆直形貌 n 型矽奈米線(10 V/ μm \rightarrow 3.4 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$)佳
2. 碳奈米片包覆筆直直立 n 型矽奈米線(Turn-On Field:4.9 V/ μm)之場發射特性較無碳片包覆的筆直直立 n 型矽奈米線(Turn-On Field:5.7V/ μm)佳
3. 碳奈米片包覆筆直直立 n 型矽奈米線(Turn-On Field:4.9 V/ μm)之場發射特性較平面式的碳奈米片(Turn-On Field:10.2 V/ μm)佳

本研究所合成之碳奈米片包覆筆直直立 n 型矽奈米線陣列之場發射特性，在場發射材料研究領域中並非特別突出。若欲提升其應用潛力，則需進一步提升材料的結構完整性。

參考文獻

1. Lahiri, Indranil, Ved Prakash Verma, and Wonbong Choi. *Carbon* 49.5 (2011): 1614-1619.
2. Agarwal, Sanjay, B. Yamini Sarada, and Kamal K. Kar. *Nanotechnology* 21.6 (2010): 065601.
3. Cho, Woo-Sung, et al. *Electron Device Letters, IEEE* 28.5 (2007): 386-388.
4. Saito, Yahachi, and Sashiro Uemura. *Carbon* 38.2 (2000): 169-182.
5. Liu, Peng, et al. *Nano letters* 12.5 (2012): 2391-2396.
6. Uemura, S., et al. *Vacuum Nanoelectronics Conference, 2009. IVNC 2009. 22nd International. IEEE, (2009).*
7. Jeong, Jin-Woo, et al. *Applied Physics Letters* 102.2 (2013): 023504.
8. Kim, Hyun Suk, Edward Joseph D. Castro, and Choong Hun Lee. *Materials Research Bulletin* (2014).
9. Cao, G., et al. *Physics in medicine and biology* 54.8 (2009): 2323.
10. Merali Z 2009 Nanotubes sharpen x-ray vision *Nature News* 744
11. Mittal, Gaurav, and Indranil Lahiri. *Journal of Physics D: Applied Physics* 47.32 (2014): 323001.
12. Fowler, R. H., & Nordheim, L. (1928). *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 173-181.
13. Bonard, Jean-Marc, et al. *Applied physics letters* 73.7 (1998): 918-920.
14. Wang, Sigen, et al. *Applied physics letters* 89.18 (2006): 183103-183103.
15. Zhu, Mingyao, et al. *Carbon* 45.11 (2007): 2229-2234.
16. Stratakis, E., et al. *Applied Physics Letters* 96.4 (2010): 043110.

應用物理學系 碩士論文
東海大學

碳奈米片包覆筆直直立矽奈米線陣列之場發射特性研究

賴彥升撰

西元二〇一五