

# 微波電漿化學氣相沉積系統製作混合 碳奈米纖維／碳化矽錐形奈米結構

## Fabrication of Cone-Shaped CNF/SiC-Coated Si-Nanocone Structures by Microwave Plasma Chemical Vapour Deposition

鄧伊茹、簡贍瑞

I-Ju Teng, Sheng-Rui Jian

本文介紹以微波電漿化學氣相沉積系統製備出一結合碳奈米纖維與碳化矽且具有優異場發射性質的新穎錐形複合結構。穿透式電子顯微鏡分析結果顯示，該新開發的錐形複合結構其頂端的碳奈米纖維乃鯡魚骨狀類型同時包含竹節狀結構，而底部的奈米錐為碳化矽層包覆單晶矽平頂結構。利用此碳奈米結構作為場發射元件時，其驅動電場強度可下降到  $0.32 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$  (於電流密度達  $10 \text{ mA cm}^{-2}$ )，發射電流密度在電場強度  $1.05 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$  下可上升至  $668 \text{ mA cm}^{-2}$ ，且具有極大的場效增強因子  $\sim 48349$ 。此外，在電場強度  $1 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$  條件下，電流密度仍可維持在  $200 \text{ mA cm}^{-2}$  超過 260 分鐘沒有明顯的衰退。該結構具有優異的場發射特性可歸因於具有竹節狀結構的鯡魚骨類型碳奈米纖維有著更多開放的石墨片層邊緣以及頂端具有尖角形貌，同時底部錐形的碳化矽/矽結構提高與基材間的附著力。此結果意味著該錐狀複合結構乃一極佳場發射材料。

Novel cone-shaped carbon nanofiber (CNF)/silicon carbide (SiC)-coated Si-nanocone (Si-NC) composite structures with excellent field emission (FE) performance have been fabricated by microwave plasma chemical vapour deposition (MPCVD). Transmission electron microscopy analyses reveal that the newly developed cone-shaped composite structures are composed of bamboolike herringbone CNFs grown vertically on the tips of conical SiC layers with a flat-top Si cone embedded underneath. For this CNF/SiC-coated Si-NC composite array, a ultra-low threshold field of  $0.32 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$  (at  $10 \text{ mA cm}^{-2}$ ), a large emission current density of  $668 \text{ mA cm}^{-2}$  at  $1.05 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ , and a field enhancement factor as high as  $\sim 48349$  are obtained. In addition, the FE lifetime test performed at a large emission current density of  $200 \text{ mA cm}^{-2}$  under an applied field of  $1 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$  shows no discernible decay during a period of over 260 minutes. We deduce that this superior FE performance can be attributed to the specific bamboo-like herringbone CNFs with numerous open graphitic edges and a faceted top end, and the conical base SiC/Si structures with sufficient adhesion to the substrate surface. Such a novel structure with promising emission characteristics makes it a potential material for electron field emitters.

## 一、前言

過去十餘年間，奈米結構材料之相關研究與發展無論在國內或國外都呈現大幅成長，這是因為奈米材料的應用範疇相當廣泛，從民生消費性產業到尖端的高科技領域，幾乎都能找到各類型奈米結構材料的技術開發與整合應用。在眾多奈米結構材料中，碳奈米管(纖維)結構由於具備許多特殊且優異性質(如：高熱和電傳導性、高耐熱性、高強度、化學性能穩定等特性)以及潛在用途(如：結構材料、光電工程、顯示器、航空航太、廣播通訊、醫療、發光/感測元件等領域)，尤其在很多極端環境下(如：高熱、高電壓、高功率、高腐蝕、高磨耗、高衝擊等環境)，仍可保持穩定的性能且正常運作，使得此該結構材料及其相關元件受到熱切關注並吸引全世界積極投入研發。其中，將此結構材料應用於場發射元件上，如：發光照明燈、X光源、微波放大器電子源等<sup>(1)</sup>，更是逐漸的被視為具有高度的潛力與發展性。然而，對基板的附著力不佳、成長均勻性不易控制、電極的屏蔽效應、電流的穩定度等問題，使得直接成長於不同基板上的碳奈米管(纖維)在作為場發射電子源的實際應用上仍面臨到使用壽命、再現性、可靠度等挑戰課題。為了克服這些問題並增加奈米結構材料的場發射特性，新形貌之碳奈米管(纖維)結構<sup>(2-7)</sup>，以及其所衍生出來的複合結構<sup>(8-17)</sup>，便因應興起。

目前為止，文獻報導有關製備適用於場發射應用之新型碳基複合材料的合成方法仍存在著製程步驟多、試片準備費時、需遮罩或圖形化技術製作、需模板輔助成長、需高溫製備等缺點<sup>(8-17)</sup>，因此，本文將介紹以單一步驟直接於基板上製備出一新型的碳基複合材料，過程中將不使用任何化學溶劑(液)、蝕刻微影技術、及圖案模板輔助成長等，以實現製程簡單穩定、省能省時、生產成本低、符合環境效益之目標。該材料結合了碳奈米纖維與碳化矽兩種奈米結構，且其底部呈現一錐形結構，因此有效的增加了材料與基材間的附著力，進而使得其所展現出的場發射特性更為突出。對於該新穎碳奈米纖維/碳化矽錐形複合結構的製備參數、形貌結構、形成機制、材料特性、以及其所表現出優異的場發射特性的原因等，都是本文分析與探討的主題。

## 二、實驗細節

### 1. 微波電漿化學氣相沉積系統

本文介紹以微波電漿化學氣相沉積系統作為開發與製備碳奈米纖維/碳化矽錐形複合結構的技術乃基於微波電漿具有可產生高密度電漿、較高的電漿反應及解離率、可利用離子轟擊控制沉積材料的應力的優點，尤其微波電漿化學氣相沉積製程更是具備了穩定且再現性良好、高沉積速率、低溫處理、生成材料品質及均勻性佳、電漿鞘的電位較低可減少製程污染、利於導入半導體製程等優勢，加上在製程中，氣體種類、流量、壓力大小、電漿源功率、基板偏壓等參數都是可以改變的。因此，藉由改變各項參數不只可滿足製程上的需求亦可達到適當的成長結果，進而將有助於實現優質碳奈米纖維/碳化矽錐形複合結構的可控製備技術。本文所使用之自組裝微波電漿化學氣相沉積系統，包括真空系統、壓力控制系統、氣體流量控制系統、電漿源電源供應器、偏壓系統、以及冷卻循環系統等。

如圖 1 裝置示意圖所示，透過磁控管產生微波源，導波管傳送特地震盪模式的微波(頻率為 2.45 GHz)，再透過石英視窗，於真空腔體產生電漿區。而電漿之生成係因微波能量激發反應室的氣體，使其崩潰解離為原子，再形成電子、離子、及自由基等在常態下不安定的活性物種，解離的電子再受微波電場加速，碰撞氣體產生更多離子、電子或激發狀態的原子與分子、以及自由基等活性物種，如此反覆循環，氣體急速成為高度電離狀態，當系統內物種的產生與損耗達平衡時，穩定的球型電漿即可產生。

### 2. 成長碳奈米纖維/碳化矽錐形複合結構之參數與材料特性鑑定

用來成長碳奈米纖維/碳化矽錐形複合結構的基材為鍍有一層 10 nm 厚的鐵薄膜之矽單晶基板。膜厚的測定則利用穿透式電子顯微技術、X 光光電子光譜技術、原子力掃描技術、以及表面粗度儀等多重技術。接著將基材置入微波電漿化學氣相沉積系統中進行氫電漿前處理，目的用以活化鐵薄膜使其形成奈米粒子，其參數為：氫氣流量 100 sccm，微波功率 400 W，腔體壓力  $\sim 1.2 \times 10^3$  Pa，

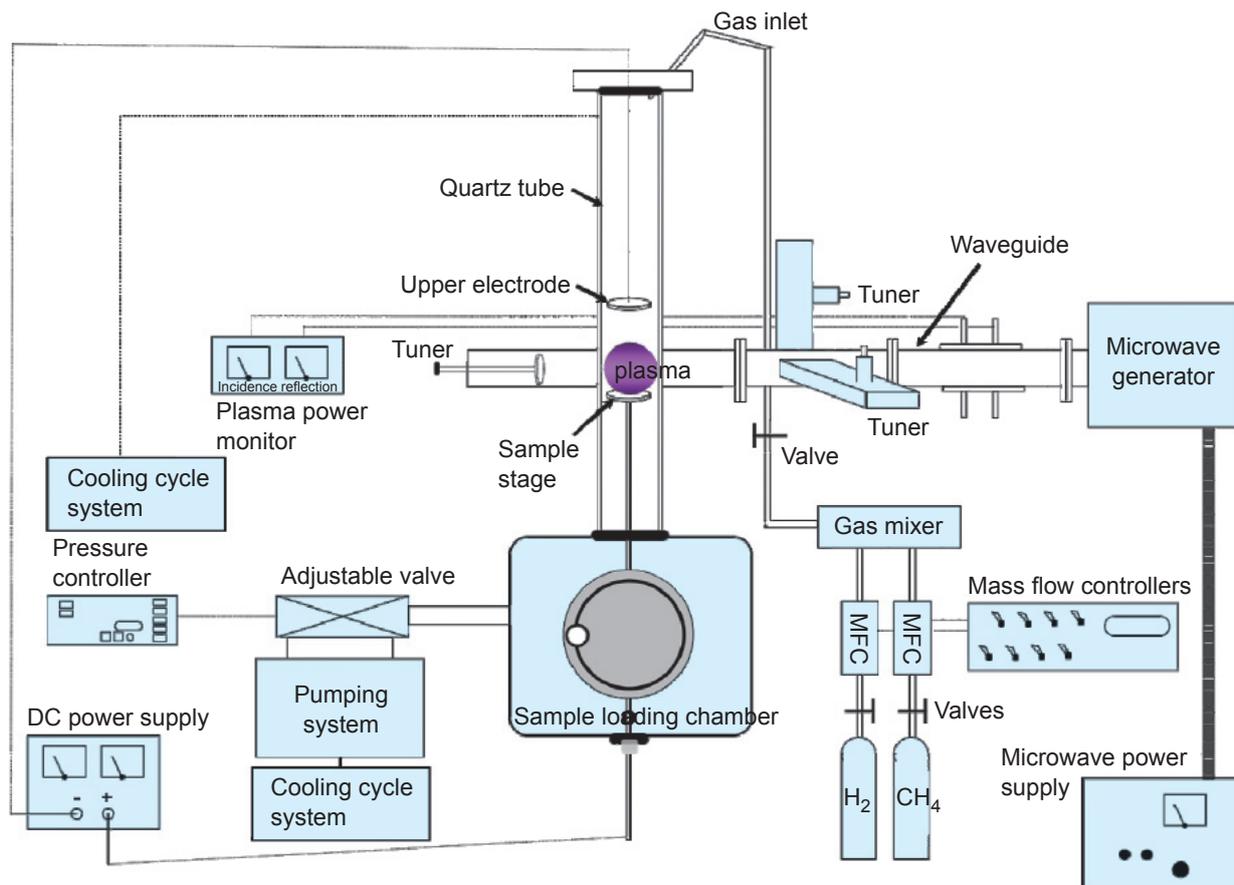


圖 1. 微波電漿化學氣相沉積系統示意圖。

前處理時間 10 分鐘。到達前處理時間後，接續通入 1 sccm 甲烷氣體作為碳源使形成甲烷－氫氣 (1–100 sccm–sccm) 電漿，同時調高微波功率至 750 W 並施予基材一高負偏壓 (–320 V)，直到成長時間消耗完畢。試片的表面形貌、微觀結構、晶體內部型態、原子排列方式等，將藉由掃描式電子顯微鏡、穿透式電子顯微鏡、拉曼光譜儀等分析技術輔助完成。

### 3. 場發射電性量測系統

為了量測場發射特性，我們設置了一套真空場發射電性量測系統，如圖 2 所示。此系統包含：不銹鋼腔體、渦輪幫浦、機械幫浦同時連接渦輪幫浦與不銹鋼腔體，分別以前置閥與粗抽閥隔開，而渦輪幫浦與不銹鋼腔體則以主抽閥隔開。不銹鋼腔體跟管路之間裝有熱離子真空計與低真空計用以觀察腔體壓力。將欲量測之試片放置於自行研製之分厘卡座上並連結使為陰極，陽極部分為直徑 2 mm 之

圓面，作為接收場發射電子端源，正極與試片表面間隔距離可以調整，例如：固定陽極與陰極間距為 100  $\mu\text{m}$  來定義量測時的電場。兩極連接至系統外部之 Keithley 237 型電源供應器提供電壓 (範圍從 0–1000 V) 並擷取電流值，於  $\sim 1.3 \times 10^{-5}$  Pa 真空環境下量測奈米結構材料陣列之場發射特性 I-V 曲線。材料場發射性質的優劣可由起始與驅動電場大小及電流密度高低判斷。起始與驅動電場越低及電流密度越高對場發射的應用更具意義。起始電場定義為電流密度達到  $10 \mu\text{A cm}^{-2}$  時的電場，而驅動電場定義為電流密度達到  $10 \text{mA cm}^{-2}$  時的電場。

場發射電流穩定性與生命週期持久性亦是影響奈米結構材料是否有機會實際發揮在產業所需之應用的關鍵因素，因此我們亦將對所製備出的碳奈米纖維／碳化矽錐形複合結構進行長時間場之發射電流穩定度與生命週期測試，量測方式為：在一固定電場下長時間量測，觀察材料場發射電流密度變化。

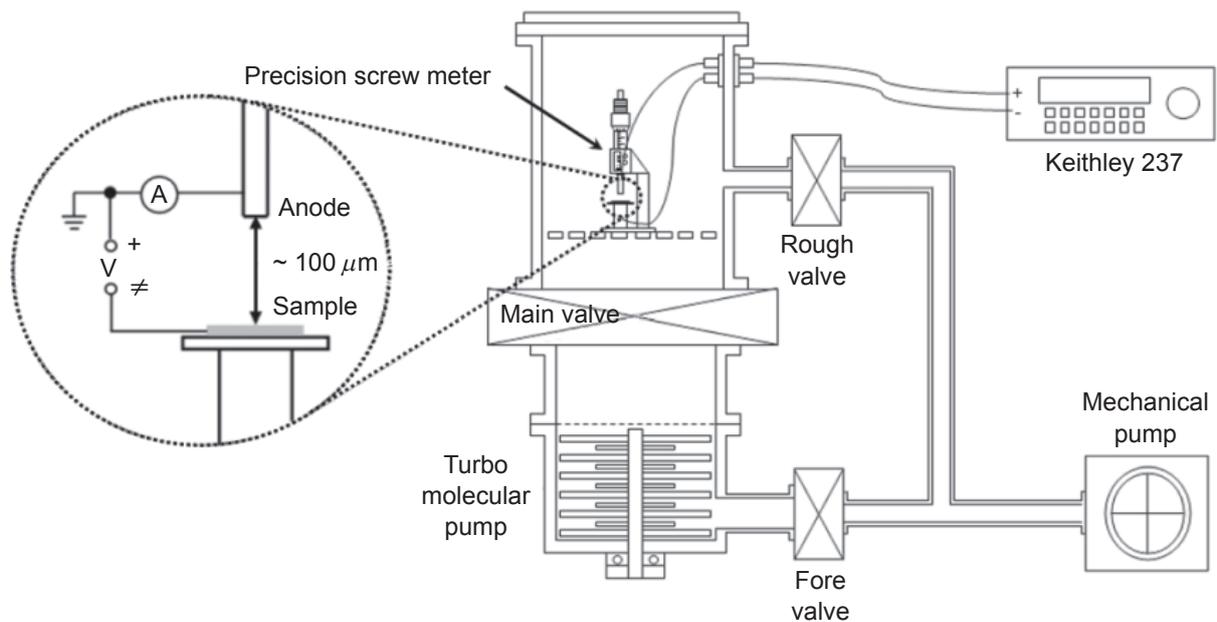


圖 2. 場發射電性量測系統示意圖。

### 三、結果與討論

#### 1. 不同沉積時間的影響

以掃描式電子顯微鏡觀察改變不同的沉積時間所得到的奈米結構形貌，其結果如圖 3 所示。在沉積時間一分鐘下，只有不規則的島狀結構產生 (圖 3(a))。當沉積時間延長至三分鐘時，錐狀奈米結構出現 (圖 3(b))，我們以拉曼光譜儀分析該階段所生成的奈米錐，結果並未得到碳材料位於  $1200\text{ cm}^{-1}$  與  $1700\text{ cm}^{-1}$  附近的兩個特徵峰，因此推測在我們設計的製程下所形成的奈米錐主要應為含矽的結

構，而非如同文獻中所述，錐形結構主要是含碳成分或由碳奈米纖束的聯合所致<sup>(9-10)</sup>。隨著沉積時間的增加，奈米錐的高度與基部直徑亦隨之成長，值得注意的是，當沉積時間延長為五分鐘時，可發現奈米錐頂端開始出現細絲狀結構 (圖 3(c))，該結構的長度與密度隨著沉積時間增加，準直且呈束狀的出現在奈米錐頂端 (圖 3 (d)–(e))。然而，當沉積時間長達四十分鐘時，電漿的蝕刻作用明顯的破壞了細絲狀結構與奈米錐之形貌 (圖 3(f))。我們將不同沉積時間所得到之奈米結構的形貌特徵，包含：長度、深寬比、密度、基部直徑等資訊整理於表 1。

表 1. 不同沉積時間所製備出的奈米結構之幾何特性與場發射性質。

沉積時間 (分)	碳奈米纖維幾何特性			奈米錐幾何特性		整體結構 深寬比 ( $l + L/D$ )	場發射性質		
	長度 ( $l$ , nm)/ 直徑 ( $2r$ , nm)	深寬比	密度 ( $10^9\text{ cm}^{-2}$ )	長度 ( $L$ , nm)	基底 直徑 ( $D$ , nm)		驅動 電場 ( $\text{V}\mu\text{m}^{-1}$ )	電流 密度 ( $\text{mA cm}^{-2}$ )	場增強因 子
1	n/a / n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a
3	n/a / n/a	n/a	n/a	97	49	~2.0	n/a	$4 \times 10^{-7}$	~1622
5	97 / 36	2.7	7.4	139	76	~3.1	0.61	185	~25277
10	163 / 33	5.0	15.6	285	105	~4.3	0.35	273	~33197
20	349 / 32	10.9	28.8	344	130	~5.4	0.32	> 668	~48349
40	n/a / n/a	n/a	n/a	1439	405	~3.5	10	$4 \times 10^{-5}$	~1231

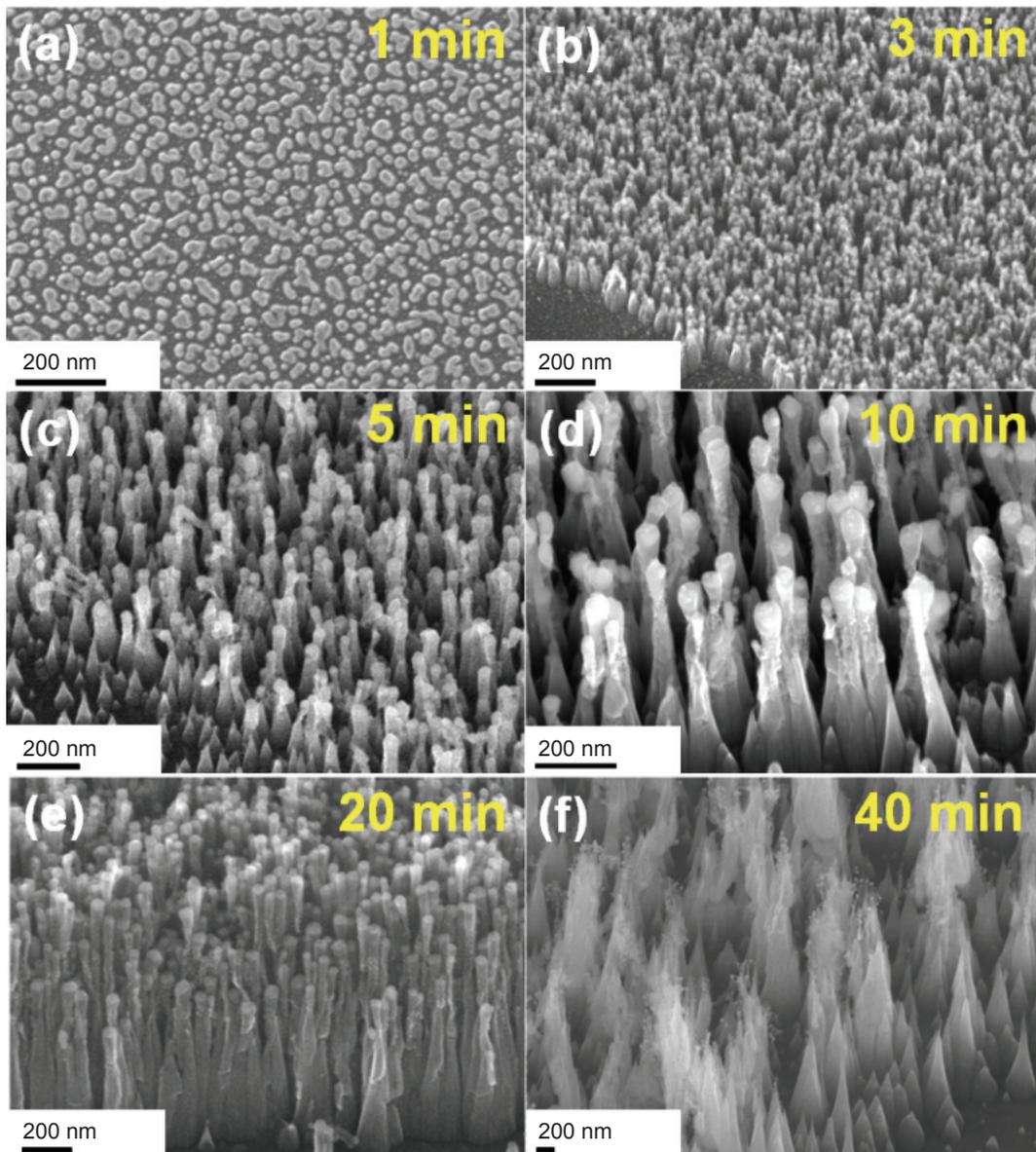


圖 3. 不同沉積時間所製備出的奈米結構之掃描式電子顯微鏡影像：(a) 1 min，(b) 3 min，(c) 5 min，(d) 10 min，(e) 20 min，(f) 40 min。

由上述結果可知，在我們的設計的製程下，藉由調變不同的沉積時間，可成功的製備出不同尺寸或密度的奈米錐頂端成長細絲狀結構之錐形複合材料。

## 2. 顯微結構分析與形成機制探討

進一步使用穿隧式電子顯微鏡對在沉積時間二十分鐘時所製備出的新穎錐形複合材料之微觀結構進行觀察分析，結果如圖 4 所示。從圖 4(a) 可明顯看到細絲狀結構成長於奈米錐頂端，而奈米

錐內部包覆了一平頂結構。由選區繞射圖譜以及晶格影像分析結果證實，該平頂為單晶矽結構 (圖 4(b))；然而外部的錐狀層則為多晶碳化矽結構 (圖 4(c))。此外，對於細絲狀結構，在高倍率的穿隧式電子顯微鏡影像中顯示 (圖 5(a))，其具有竹節狀結構且頂端包覆著具刻面的觸媒顆粒。基於細絲狀結構的石墨片層相對於其軸向呈一定角度且晶格間距約為  $3.35 \text{ \AA}$ ，證實該結構為鯊魚骨狀型的碳奈米纖維，生長機制為頂端成長模式<sup>(18)</sup>。

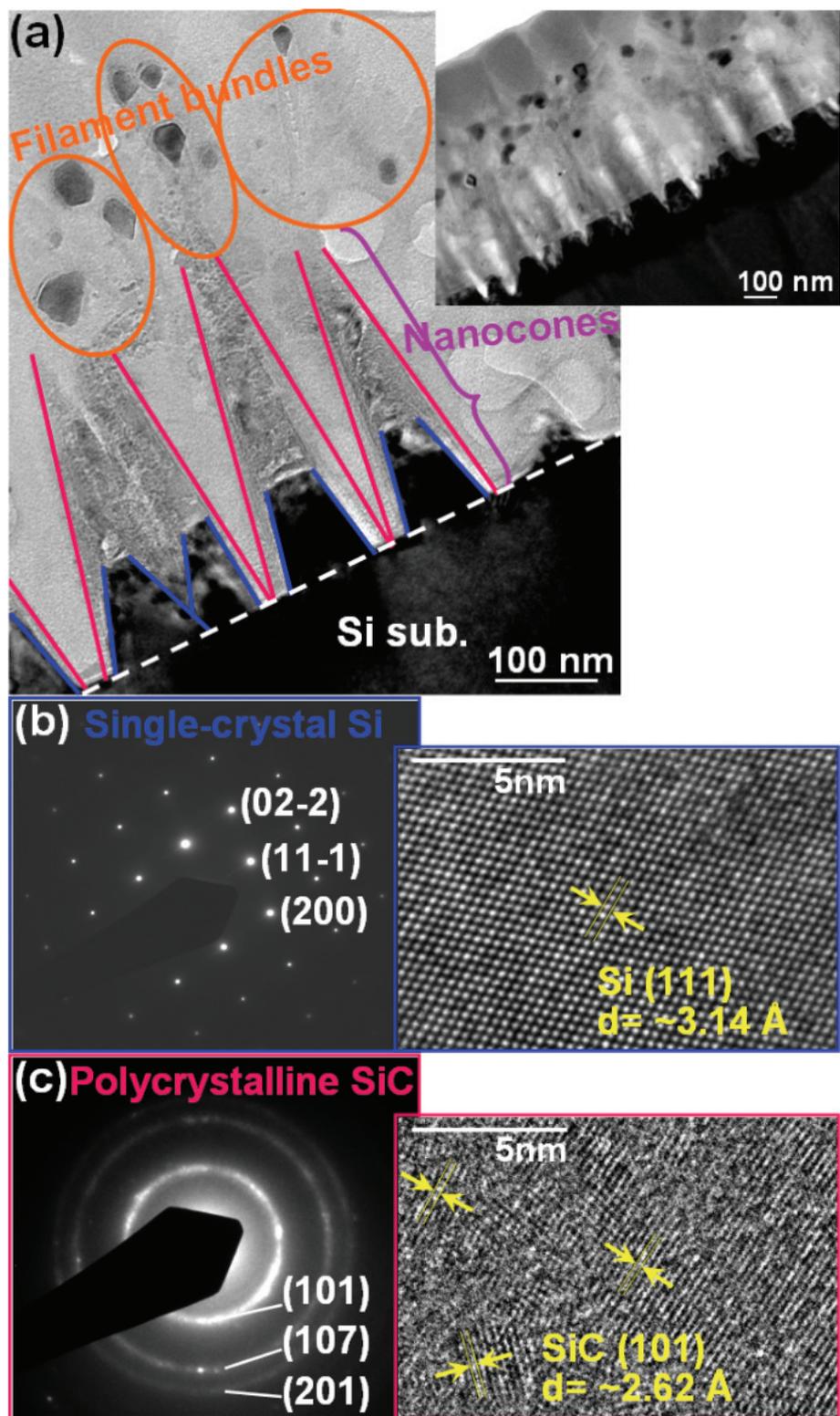
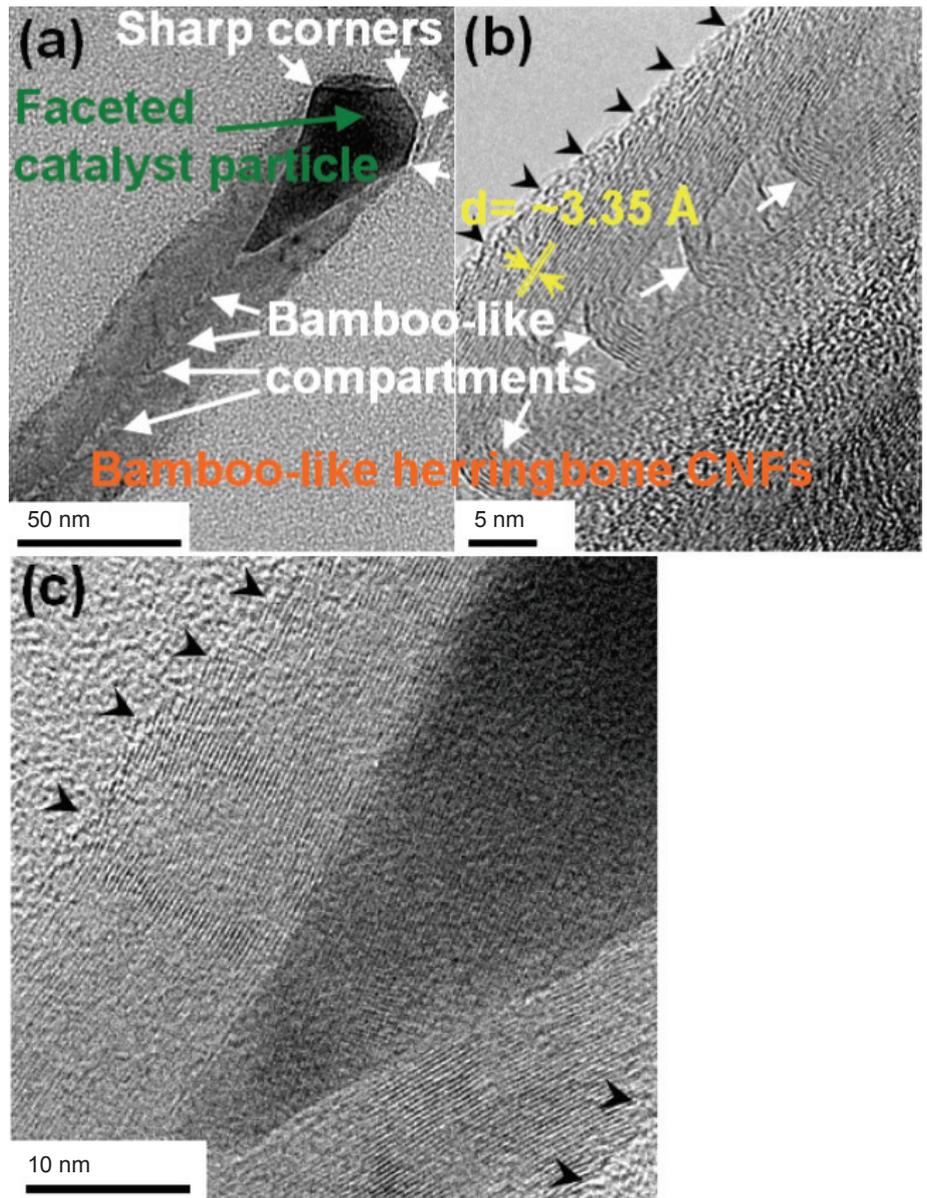


圖 4. (a) 碳奈米纖維／碳化矽錐形複合結構橫截面穿隧式電子顯微鏡影像。(b) 奈米錐內部包覆之平頂結構的選區繞射圖譜與晶格影像，顯示其為單晶矽結構。(c) 奈米錐上半部的選區繞射圖譜與晶格影像，顯示外部的錐狀層為多晶碳化矽結構。



(d)

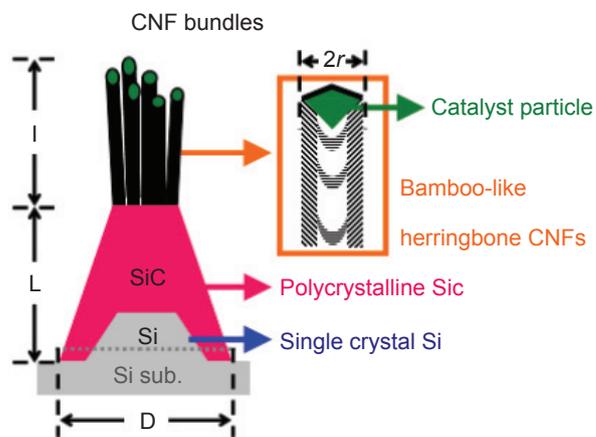


圖 5.

(a) 細絲狀結構的高解析度穿隧式電子顯微鏡影像，顯示其為具有竹節狀結構的鯊魚骨類型碳奈米纖維，且頂端包覆著具有刻面的觸媒顆粒。(b-c) 碳奈米纖維表面有許多開放的石墨片層邊緣 (黑色箭頭處) (d) 準直性碳奈米纖維成長於碳化矽/矽奈米錐頂端的錐狀複合結構示意圖。

值得注意的是，從圖 5(b)–(c) 可明顯看到碳奈米纖維表面有許多開放的石墨片層邊緣 (圖中黑色箭頭處)，這些開放邊緣預期將利於元件之電性表現。由上述分析結果可知，我們所新開發的錐形複合結構乃由準直成長的碳奈米纖維以及碳化矽／矽奈米錐組成，圖 5(d) 為其結構示意圖。關於此新穎錐形複合結構的成長機制，我們初步推論，在製程初期觸媒顆粒扮演了遮罩的角色，電漿中高能離子的轟擊對矽基材產生蝕刻效應也致使觸媒顆粒逐漸縮小，於是平頂錐形基底逐漸生成。此外，由於碳源氣體的持續提供，在錐體結構形成的同時亦伴隨著碳化矽結構的沉積，隨著成長時間增加因此生成碳化矽層包覆平頂單晶矽結構的奈米錐。然而，當碳源在觸媒顆粒中達到飽和濃度時，便開始析出具有石墨構造的碳，反覆形成細長纖維，最終形成準直性碳奈米纖維成長於碳化矽／矽奈米錐頂端的錐狀複合結構。

### 3. 場發射性質量測及特性比較

為了確認該新穎碳奈米纖維／碳化矽錐形複合結構應用於場發射元件是否具有高度的潛力與發展性，我們對不同的沉積時間所得到的奈米結構進行

場發射性質的量測及特性比較。如圖 6 所示，沉積時間分別在五、十、二十分鐘的驅動電場為 0.61，0.35，及 0.32  $\text{V}\mu\text{m}^{-1}$  (於電流密度達  $10\text{ mA cm}^{-2}$ )，這些數值比文獻所記載以不同碳基奈米結構當作場發射源時所測得的驅動電場還要更低<sup>(2-17)</sup>。其中，沉積時間二十分鐘時所製備出的錐形複合結構其發射電流密度在電場強度  $1.05\text{ V}\mu\text{m}^{-1}$  甚至可上達儀器所能量測之最大極限值  $\sim 668\text{ mA cm}^{-2}$ 。然而，沉積時間分別在一、三、四十分鐘所生成的奈米結構其場發射效果不佳，我們將不同沉積時間所得到的奈米結構的場發射性質整理於表 1。

從表 1 可知，隨著沉積時間的增加，碳奈米纖維與奈米錐的長度、深寬比、密度、及基底直徑均明顯增加，然而，各試片的場發射性質表現似乎尤其受到奈米錐頂端的碳奈米纖維幾何特性影響。換句話說，例如沉積時間四十分鐘的試片，雖然具有最大長度與基底直徑的奈米錐結構，但缺少碳奈米纖維的存在致使該試片表現出的場發射特性不佳。由於碳奈米纖維特殊的一維結構提供了本質上就具有的高深寬比特性 (即長度遠大於直徑)，且每根碳奈米纖維都可作為電子場發射源，因此，當沉積時間由一分鐘增加到二十分鐘時，因奈米錐頂端成長

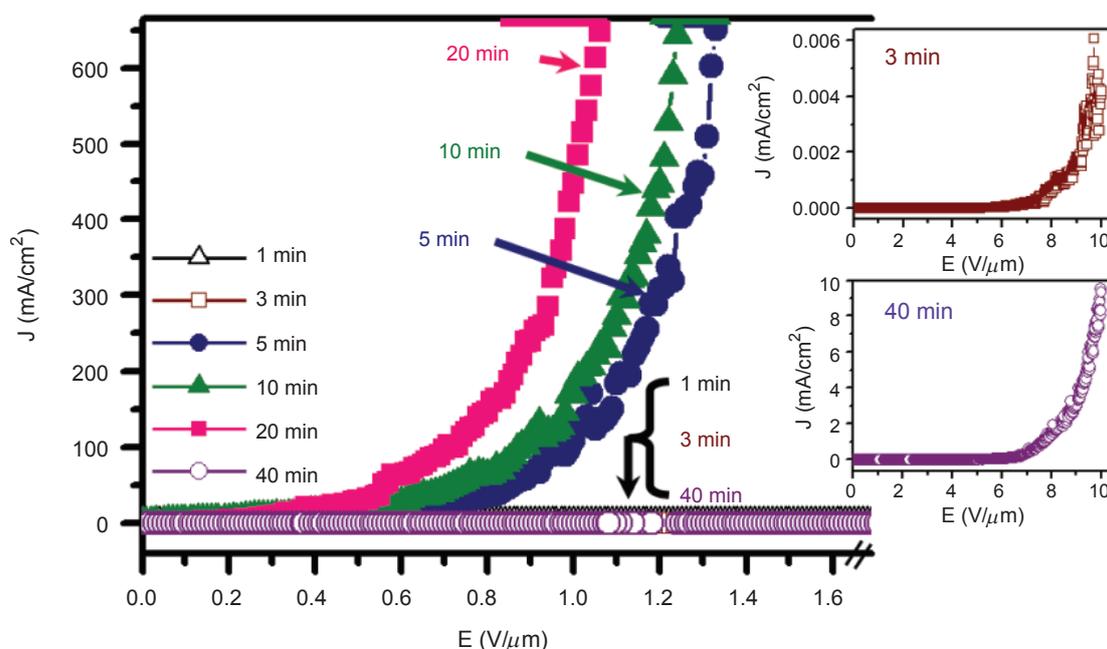


圖 6. 不同沉積時間所製備出的奈米結構所量測到之場發射電流密度—電場曲線圖。

出最大值 (理想) 的碳奈米纖維長度與密度，提供了更多的電子供應源，使得該試片表現出最佳的場發射特性。雖然奈米錐的幾何特性對於各試片的場發射性質影響程度不若頂端的碳奈米纖維顯著，但比較沉積時間三分鐘與四十分鐘的試片仍可發現，奈米錐的長度與基底直徑增加時可獲得相對優異的場發射性質。

除了碳奈米纖維的長度與密度外，我們認為其頂端所包覆具有刻面的觸媒顆粒也是提升奈米結構場發射能力的因素之一。碳奈米纖維因為包覆著具有刻面的觸媒顆粒致使其頂端出現多處突出尖角 (見圖 5(a))，每個尖角處不僅都可作為電子場發射點，也由於尖端具有更小的曲率半徑，只需施加很小的電壓即可產生很強的局部電場而放射出電子，因此可大幅提升奈米結構的場發射能力。奈米結構因具有細小刻面 (或尖角處) 而表現出更好的場發射特性在過去文獻中亦有相關報導<sup>(19-20)</sup>。

經由穿隧式電子顯微鏡分析結果，我們確認了在我們設計的製程下，奈米錐頂端所成長出的碳奈米纖維屬於鯊魚骨類型同時又具有竹節狀結構 (見圖 5 (b)–(c))。過去已有許多文獻報導指出<sup>(21-29)</sup>，鯊魚骨狀或竹節狀的碳管／碳纖維本質上即具有許多缺陷點，也就是說此二結構的石墨片層終止於最外層管壁處，使得管壁表面呈現連續尖細的開放邊緣，這些開口尖端具有很強的電場集中效應，因此在相對低的局部電場下即可獲得高發射電流密度。以此為基礎我們推論，沉積時間二十分鐘時所製備出的新穎錐形複合結構由於具有最大值的碳奈米纖維長度與密度，可預期將有著更多開放的石墨片層邊緣 (端面) 與缺陷活性位點利於降低電子發射的驅動電場及提高場發射電流密度，因此表現出優異於其他沉積時間之奈米結構的場發射特性。

#### 4. 場增強因子推算與場發射電流穩定性測試

場發射電流密度與外加電場的關係可利用 R. H. Fowler 和 L. W. Nordheim 於 1928 年根據量子力學的理論所推導出的方程式進一步加以分析。由於 Fowler-Nordheim 理論是在金屬電極為平板時所推導出來，要套用在碳奈米纖維或結構尖端需導入幾何效應，經修正後的方程式如下所示<sup>(30)</sup>：

$$J = \left[ \frac{(1.54 \times 10^{-6}) \beta^2 E^2}{\phi} \right] \exp \left[ - \frac{(6.83 \times 10^9) \phi^{3/2}}{\beta E} \right] \quad (1)$$

式中  $J$ ， $\beta$ ， $E$ ，以及  $\phi$ ，分別代表場發射電流密度，發射源的場增強因子，外加電場，以及發射源的功函數。由式 (1) 以  $\ln(J/E^2)$  為  $y$  軸， $1/E$  為  $x$  軸作圖可得到 Fowler-Nordheim 圖 (F-N 圖)，如圖 7(a) 所示。在 F-N 圖中，高電場區得到的是一條斜率為負的斜直線，代表奈米結構的發射行為符合 Fowler-Nordheim 場發射理論。我們假設碳奈米纖維的功函數為  $5 \text{ eV}^{(12)}$ ，透過由 F-N 圖所得的斜率，可求得各試片的場增強因子參考值。很明顯的，我們所製備的碳奈米纖維／碳化矽錐形複合結構 (沉積時間 5–20 分鐘) 具有相當大的場增強因子 (25277–48349)。奈米結構的場增強因子越大越有利於電子在更低的起始電場下即可克服表面能障逸出形成場發射電流，這也說明了為何沉積時間 5–20 分鐘的試片，在電場強度僅  $1.05 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$  下，即可獲得大的發射電流密度 ( $185–668 \text{ mA cm}^{-2}$ )。

長時間穩定的場發射電流特性是場發射材料是否能達到實際應用的功效 (尤其當作陰極電子源) 其中一項很重要因素。我們將表現出最優異場發射特性的試片 (沉積時間 20 分鐘) 在固定電場為  $1 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$  下作長時間的測試觀察其電流穩定性。如圖 7(b) 所示，電流密度可維持在  $200 \text{ mA cm}^{-2}$  超過 260 分鐘沒有明顯的衰退。我們相信，底部錐形的碳化矽／矽結構有效提高材料與基材間的附著力是該試片得以表現出良好的場發射電流穩定性的原因之一，這也是奈米結構作為場發射材料不可缺少的要素。由以上結果可知，我們所新開發的碳奈米纖維／碳化矽錐形複合結構可表現出高電流密度、低驅動電場、以及長時間穩定的電流密度等優異的場發射特性，因此具有極大潛力成為新型的場發射電子源材料。

#### 四、結論

本文所製備之新穎錐形複合結構乃由具有竹節狀結構的鯊魚骨類型碳奈米纖維與錐形的碳化矽／

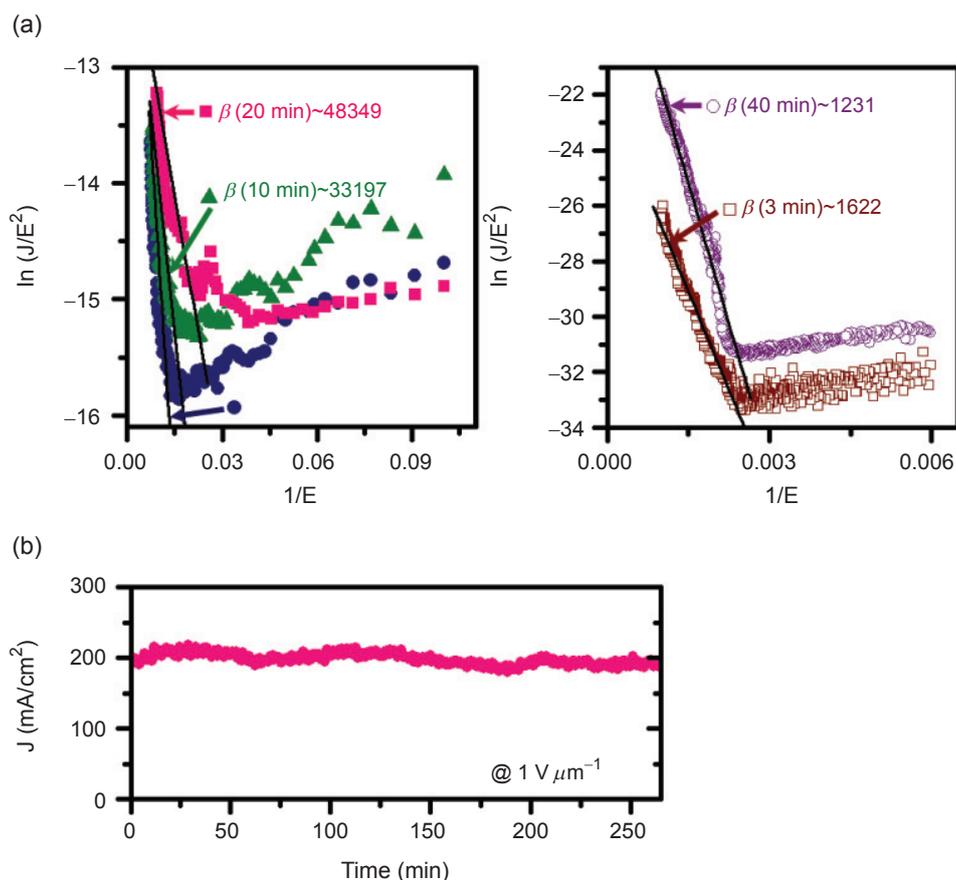


圖 7. (a) 將圖六結果轉換成 F-N 圖。(b) 沉積時間二十分鐘之試片在電場  $1 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$  下的場發射電流穩定度測試。

矽所組成。在碳奈米纖維結合碳化矽的錐形複合結構材料製備過程，未藉助任何微影蝕刻或模板輔助技術、也未使用到任何化學溶劑(液)、亦未經由多步驟分段程序來完成”錐形結構”的製備以及兩種不同奈米材料的「集合」，而是僅利用微波電漿化學氣相沈積系統一步驟直接於基板上製備特定形貌的錐形奈米複合結構材料，使得此新穎碳奈米纖維／碳化矽錐形複合結構材料在製備與製程設計上具有簡易性、低成本、高效率、與再現性良好之優點，同時也符合節能與環保概念。電子場效發射量測顯示該錐形複合結構具有優異的場發射性質，包含：極低的驅動電場強度 ( $0.32 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ )、在  $1.05 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$  的電場強度下發射電流密度可達  $668 \text{ mA cm}^{-2}$ 、產生極大的場效增強因子  $\sim 48349$ 、以及

在電場強度  $1 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$  下電流密度可維持在  $200 \text{ mA cm}^{-2}$ ，260 min 沒有明顯的衰退。如此優異的場發射特性可歸因於，具有竹節狀結構的鯨魚骨狀碳奈米纖維有著更多開放的石墨片層邊緣以及頂端具有尖角形貌，且底部錐形的碳化矽/矽結構提高與基材間的附著力。由以上結果可見，該新穎碳奈米纖維／碳化矽錐形複合結構具有潛力成為新型的場發射電子源材料。

## 誌謝

本研究感謝科技部 MOST 105-2112-M-214-001 研究計畫之資助。

## 參考文獻

1. A. V. Eletskii, *Phys.-Usp.*, **53**, 863 (2010).
2. X. Calder'on-Col'on, H. Geng, B. Gao, L. An, G. Cao and O. Zhou, *Nanotechnology*, **20**, 325707 (2009).
3. S. H. Lim, H. S. Kim, C. H. Lee, S. M. Pietruszko and J. Jang, *J. Non-Cryst. Solids*, **299**, 864 (2002).
4. I. Sameera, R. Bhatia, V. Prasad and R. Menon, *J. Appl. Phys.*, **111**, 044307 (2012).
5. K. S. Hazra, P. Rai, D. R. Mohapatra, N. Kulshrestha, R. Bajpai, S. Roy and D. S. Misra, *ACS Nano*, **3**, 2617 (2009).
6. J. J. Li, Q. Wang and C. Z. Gu, *Ultramicroscopy*, **107**, 861 (2007).
7. C. H. Weng, K. C. Leou, H. W. Wei, Z. Y. Juang, M. T. Wei, C. H. Tung and C. H. Tsai, *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 4732 (2004).
8. W. F. Jiang, H. S. Hao, Y. S. Wang, L. Xu and T. J. Zhang, *Appl. Surf. Sci.*, **257**, 633 (2011).
9. C. M. Yeh, M. Y. Chen, J. Hwang, J. Y. Gan and C. S. Kou, *Nanotechnology*, **17**, 5930 (2006).
10. C. J. Huang, C. M. Yeh, M. Y. Chen, J. Hwang and C. S. Kou, *J. Electrochem. Soc.*, **153**, H15 (2006).
11. L. H. Chen, J. F. AuBuchon, A. Gapin, C. Daraio, P. Bandaru, S. Jin, D.W.Kim, I. K.Yoo and C.M.Wang, *Appl.Phys. Lett.*, **85**, 5373 (2004).
12. T. T. Tan, H. S. Sim, S. P. Lau, H. Y. Yang, M. Tanemura and J. Tanaka, *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 103105 (2006).
13. W. Y. Sung, W. J. Kim, H. Y. Lee and Y. H. Kim, *Vacuum*, **82**, 551 (2008).
14. B. R. Huang, Y. K. Yang, T. C. Lin and W. L. Yang, *J. Nanomater.*, **2012**, DOI: 10.1155/2012/369763, article ID 369763, 6 pages (2012).
15. M. Y. Chen, C. M. Yeh, J. S. Syu, J. Hwang and C. S. Kou, *Nanotechnology*, **18**, 185706 (2007).
16. C. K. Park, J. P. Kim, S. J. Yun, S. H. Lee and J. S. Park, *Thin Solid Films*, **516**, 304 (2007).
17. Y. Sakai, D. Tone, S. Nagatsu, T. Endo, S. Kita, F. Okuyama and N. Kobayashi, *Appl. Phys. Lett.*, **95**, 073104 (2009).
18. K. B. K. Teo, C. Singh, M. Chhowalla and W. I. Milne, *Encycl. Nanosci. Nanotechnol.*, **10**, 1 (2003).
19. K. Nose, R. Fujita, M. Kamiko and Y. Mitsuda, *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, **30(1)**, 011204 (2012).
20. G. Shen, Y. Bando, C. Ye, B. Liu and D. Golberg, *Nanotechnology*, **17**, 3468 (2006).
21. G. Y. Zhang, X. C. Ma, D. Y. Zhong and E. G. Wang, *J. Appl. Phys.*, **91**, 9324 (2002).
22. S. K. Srivastava, V. D. Vankar, D. V. S. Rao and V. Kumar, *Thin Solid Films*, **515**, 1851 (2006).
23. J. J. Li, Q. Wang and C. Z. Gu, *Ultramicroscopy*, **107**, 861 (2007).
24. P. J. Cao, Y. S. Gu, F. Liu, H. W. Liu, H. R. Zhang, F. Shen, Q. F. Zhang, D. Y. Zhong, J. Q. Li, S. Liu and H. J. Gao, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.*, **80**, 195 (2005).
25. S. K. Srivastava, V. D. Vankar and V. Kumar, *Nanoscale Res. Lett.*, **3**, 25 (2008).
26. N. G. Shang, C. P. Li, W. K. Wong, C. S. Lee, I. Bello and S. T. Lee, *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 5024 (2002).
27. X. Ma, E. Wang, W. Zhou, D. A. Jefferson, J. Chen, S. Deng, N. Xu and J. Yuan, *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 3105 (1999).
28. A. V. Melechko, K. L. Klein, J. D. Fowlkes, D. K. Hensley, I. A. Merkulov, T. E. McKnight, P. D. Rack, J. A. Horton and M. L. Simpson, *J. Appl. Phys.*, **102**, 074314 (2007).
29. C. E. Banks and R. G. Compton, *Analyst*, **131**, 15 (2006).
30. R. H. Fowler and L. Nordheim, *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, **119**, 173 (1928).



鄧伊茹博士為國立交通大學材料科學與工程學系博士，目前為義守大學材料科學與工程學系博士後研究員。

I-Ju Teng received her Ph.D.in department of materials science and engineering, National Chiao Tung University. She currently serves as a postdoctoral researcher at I-Shou University .



簡贖瑞教授為國立交通大學電子物理博士，目前為義守大學材料科學與工程學系。

Sheng-Rui Jian received his Ph.D.in department of electroPhysics, National Chiao Tung University. He currently serves as a professor at I-Shou University .