

陽極氧化鋁基板浸鍍奈米碳管製備場發射陰極之研究

范雲智^{1*} 劉益銘² 蒲念文² 葛明德²

¹國防大學理工學院國防科學研究所

²國防大學理工學院應用化學及材料科學系

摘 要

本研究探討硫酸及磷酸之陽極氧化鋁(AAO)基板，浸鍍於碳管-SDS 改質之分散液，用以製作場發射陰極，並評估陽極處理時間對於場發射陰極效能之影響。實驗顯示，浸鍍方式製作之碳管鍍層具有良好之黏附性。其中，以磷酸處理之 AAO 基板碳管鍍層之場發射電流大於以硫酸處理者，其發射電流可達 10 mA/cm^2 等級；發光效果亦以磷酸處理之試片其亮點較多、光度較強，分佈也較為均勻，其中以磷酸陽極處理 10 分鐘之試片浸鍍碳管鍍層後具有最佳之場發射效果。

關鍵字：奈米碳管，陽極氧化鋁薄膜，場發射

Carbon Nanotube Field Emission Cathodes Fabricated on Anodized Aluminum Oxide Substrates Using a Dip Coating Process

Yun-Chih Fan^{1*}, Yih-Ming Liu², Nian-Wen Pu², and Ming-Der Ger²

¹Graduate School of Defense Science, Chung Cheng Institute of Technology, National Defense University

²Department of Applied Chemistry and Materials Science, Chung Cheng Institute of Technology, National Defense University

ABSTRACT

In this study, different anodized aluminum oxide (AAO) films prepared with sulfuric acid or phosphoric acid, were used as cathode substrates. To fabricate the field emission cathodes, these AAO substrates were dipped into the solution of well-dispersed CNTs, which were pre-modified with SDS. The field emission performance of the cathodes on AAO prepared with different anodizing time were evaluated. The results reveal that the CNT coating has good adhesion with the AAO and exhibits field emission characteristics. The current density of CNT cathodes fabricated with AAO substrates prepared with phosphoric acid is higher than those prepared with sulfuric acid. In addition, CNT cathodes coated on the phosphoric-acid prepared AAO have more lighting spots, higher lightness, and more uniform spot distribution than those on sulfuric-acid prepared AAO. The CNT cathode with its substrate prepared with phosphoric acid for 10 min has the best field emission efficiency with the current density reaching 10 mA/cm^2 .

Keywords: carbon nanotubes, anodic aluminum oxide, field emission

文稿收件日期 98.6.4; 文稿修正後接受日期 98.09.22; *通訊作者

Manuscript received Jun 4, 2009; revised September 22, 2009; * Corresponding author

一、前言

奈米碳管(Carbon Nanotube; CNT)是由碳原子以石墨鍵結方式,捲曲成中空管狀結構的一維尺度奈米材料[1],世界各國的學者已發現奈米碳管具有非常獨特的物理特性,如:熱傳導性佳[2]、導電性優[3]、強度佳[4]與化學穩定性高等優點,它是目前發現最細的管狀物體並且具有非常優異且獨特的機械、電子、光電和化學等特性。例如,以機械性質而言,奈米碳管是一個非常強韌的物質,它的機械強度非常好而且有可反覆彎曲後並不會斷裂的特性,以單壁奈米碳管為例,它的強度約為鋼的10-100倍,但是重量卻只有鋼的1/6,是一種輕且機械強度非常好的材料[5];此外奈米碳管的長徑比例非常大,在外加電場作用下大幅增進電場效應,使得碳管尖端容易發射電子[6],運用奈米碳管作為場發射顯示器的發射體,可以大大的改善場發射特性,使得奈米碳管場發射陰極成為目前極熱門之研究焦點。除了在平面顯示器的應用之外,奈米碳管場發射陰極在照明工業亦有極大的發展潛力,因為白熾燈泡存在已久之能源效率不佳的問題,而最盛行的日光燈管則含有有毒的汞蒸氣作為電漿源發出紫外線激發螢光而產生光源,然而在全世界綠色環保及高效率、節省能源之趨勢潮流下,世界地球村已漸漸成為人類之共識,這些照明產品將慢慢不敷人類之需求。在各種可能的替代方案中,奈米碳管場發射燈具因為具備可連續調光、可立即點亮以及不需要汞蒸氣等優點,符合目前世界環保節能之潮流,自2001年 Bonard 等人開始,即陸續有各國學者提出奈米碳管燈源之相關文獻發表[7-11]。

目前世界上發展中的奈米碳管場發射陰極製作技術主要有化學氣相沉積(CVD)法在鐵、鈷及鎳等觸媒顆粒表面直接生長碳管[12,13]、網印法[14-16]以及電泳法等製程[17,18],這些方法目前都各自面臨一些問題,例如 CVD 法直接生長奈米碳管製程雖然具有可在基板上藉由催化性金屬觸媒表面直接均勻的成長奈米碳管、可成長定向排列(Well Aligned)的碳管,以及可藉由催化劑顆粒圖案化(Pattern)而選區定址成長碳管等優點,但若欲成長出場發射性能良好之碳管,其製程較繁複且設備昂貴,不僅碳管生長溫度通常高於玻璃基板之軟化溫度(T_g , 約為 550 °C),而且碳

管與基板之黏著性亦不佳,壽命較短,亦無法控制單一碳管之品質,此製程目前多屬於研究的階段,工業上較少實際的運用;相反的,網印法(Screen Printing)是目前工業上應用於大尺寸化最有潛力之主流技術,其具有製程簡單、無尺寸放大限制以及製程較 CVD 直接生長碳管法便宜的優點,但是碳管與基板之黏著性不佳、場發射電流密度較低、壽命較短、需要移除漿料中的有機溶劑及部分燒損碳管之後製程,以及場發射點不均勻、發光均勻性差等,均為其面臨之技術瓶頸。電泳法(Electrophoretic Method)雖然可改善網印法碳管分佈均勻性不佳之問題,但碳管與基板之黏著性仍然不是很好,而且鍍層之厚度平坦均勻性亦不足,場發射源壽命及發光均勻性仍有改善之空間。因此,就現有之技術而言,如何面對低成本、減化製程、大型化的需求、改善碳管與基板之黏著性以增加場發射源壽命以及發光均勻度的問題等,都是目前產業發展的亟需解決之改善目標。

針對上述問題,目前世界上所發表之文獻顯示,以噴鍍(Spraying Coating)或是浸鍍(Immersion Coating)方式來製作碳管場發射顯示器[19,20],具有良好的碳管分佈均勻性以及場發射特性,而且製程極為簡單、碳管陰極之發光特性佳,惟碳管必須經過改質和分散處理,才能在場發射陰極基板製作過程中均勻分散在基板表面,並且與基板有良好之黏著性。作者所屬之研究團隊亦曾經發展化學鍍及浸鍍等類似之相關濕式製程以製作碳管場發射陰極,並獲得良好結果[21,22]。作者先前之研究顯示:基板表面的型態對於浸鍍法所製作之碳管場發射陰極之奈米碳管分佈均勻性和附著性具有極重要的影響。

在各種製作碳管場發射陰極之基板材料中,陽極氧化鋁(Anodic Aluminum Oxide; AAO)因為其表面孔洞之型態可藉由改變陽極處理之不同電解質與時間等參數來控制,且氧化鋁表面帶有正電之表面電位特性[23],可增加與帶負電電位之奈米碳管的黏著性,為一極具可行性之材料,以往亦多有將 AAO 應用於直接成長束狀奈米碳管叢之文獻報導[24,25]。而在各種 AAO 之陽極製程中,利用硫酸或磷酸作為電解質溶液,將可得到孔洞大小與型態不同之孔洞,故本研究即以硫酸與磷酸兩種電解質溶液製作之不同孔徑 AAO 基板,並藉由碳管

改質後呈現表面負電位而 AAO 基材呈現帶正電之表面電位特性，以靜電作用力之方式浸鍍製備奈米碳管場發射陰極，並探討其電壓-電流關係與發光特性。

二、研究方法

本研究使用純度為 99% 以上、厚度為 1 mm 之 1015 鋁箔作為陽極處理成長 AAO 膜之基板，基板尺寸為 3 cm x 5 cm。陽極處理前鋁箔試片需先在 10^{-2} Torr 真空下 400 °C 溫度退火 3 小時，以消除金屬內部之殘餘應力，陽極處理後方可得到較均勻規則之孔洞排列。退火後之鋁箔試片分別置於丙酮、酒精與去離子水等溶液，各以超音波震洗 3 分鐘，以去除鋁試片之表面油脂。去脂後之鋁箔試片利用夾具固定，並分別經由 1wt% 的氫氧化鈉水溶液與去離子水再次沖洗後，浸入 15wt% 磷酸-乙醇電解液中，並將鋁箔連接電源供應器之陽極，石墨板連接陰極，進行電解拋光，拋光過程中並以磁石攪拌溶液以促進電解液濃度分布均勻，電解拋光溶液溫度 25°C，拋光時間為 3 分鐘，電壓為 10 V。

經過電解拋光後之鋁箔試片用去離子水沖洗乾淨後，接著進行陽極氧化處理，陽極處理過程中，鋁箔試片連接於電源供應器之陽極，而陰極連接石墨板，電解液為 4 wt% 硫酸與 12 wt% 磷酸水溶液，溫度固定為 20 °C，過程中並以磁石攪拌以維持電解液之溫度與濃度均勻分佈，陽極處理之電壓為 10 V，處理時間分別為 10、20 及 60 分鐘，藉由不同時間參數來控制 AAO 表面孔洞之大小及型態，以利後續探討多孔氧化鋁基板形態對於奈米碳管場發射之影響。經過陽極處理後之鋁箔試片，使用去離子水清洗後烘乾，其在表面會形成一層灰白色之奈米多孔薄膜。

本研究採用之多壁奈米碳管為美國 Xintek Co. 公司之商品，其外徑約為 3~8 nm，長度為 10~20 μm 。由於碳管粉體具有疏水性且受凡德瓦爾作用力之影響容易聚集，造成粉體分散不易，因此如何確保奈米碳管均勻分布於溶液中為一重要的前處理程序。經過多次實驗之後，本研究以 1 g/L 奈米碳管與 5 g/L 界面活性劑 SDS (Sodium Dodecylsulfate)，共同溶於水溶液，並輔以超音波棒震盪功率 15 W 時間 3 小時，並經由離心機轉速 3000 rpm 處

理 1 小時後，將大顆粒之碳管聚集物沉澱析出，抽取懸浮溶液 2 ml 後經光散射粒徑分析儀檢測其平均粒徑，另並以界面電位分析儀 (Zeta Potential Analyzer) 量測碳管溶液之表面電位，以確保 SDS 改質之效果。

陽極氧化鋁試片完成前述處理步驟後，用去離子水稍微沖洗，隨即以垂直懸掛方式浸入奈米碳管分散水溶液內靜置 3 分鐘後取出，再用去離子水輕微沖洗試片後，置於 90°C 烘箱內，放置 2 hr 烘乾水份即完成奈米碳管場發射陰極板之製作。

製作完成之奈米碳管場發射陰極板隨即進行場發射特性測試，本研究所採用之場發射測試系統主要有兩大部分：一為高真空系統；二為電性量測系統。高真空系統是提供場發射特性量測所需之真空環境，系統由一個真空腔體、機械式泵浦和渦輪泵浦所組成，腔體真空度可達 5×10^{-6} Torr 以上真空度。電性量測系統則是由 Keithley 2410 電源供應器供給電壓、電流，並經由程式軟體控制電壓電流之量測，量測過程中電壓變化由 0V 逐步升壓到 1100 V，機台可量測之最大電流則為 20 mA。場發射電流量測的方式是用 ITO (Indium Tin Oxide) 玻璃基板塗佈 (P22) 螢光粉 (ZnO:Al) 作為陽極，而浸鍍塗佈奈米碳管的多孔性氧化鋁基板則作為陰極，陰陽兩極間的距離為 160 μm ，於腔體內 5×10^{-6} Torr 真空度之下，兩電極間通入 0 至 1100 V 的電位差而量測並記錄其場發射電流，此外並可透過透明之視窗觀察螢光亮點之分佈情形並照像記錄。

三、結果與討論

3.1 陽極氧化鋁與浸鍍沉積奈米碳管之形貌

AAO 之陽極製程為將金屬鋁板置於硫酸、磷酸或草酸電解質溶液中，經過陽極氧化後可產生多孔性之薄膜[26]，此薄膜具有高規則孔洞陣列的結構，且孔道筆直均勻(其示意圖如圖 1[27]所示)。AAO 之孔洞型態與直徑大小可藉由實驗參數來改變與控制，依陽極反應條件的不同，可有數十奈米大小的變化，直徑約從 10 nm 到數百奈米，孔洞分佈的密度則可從 $10^9/\text{cm}^2$ 到 $10^{12}/\text{cm}^2$ 。

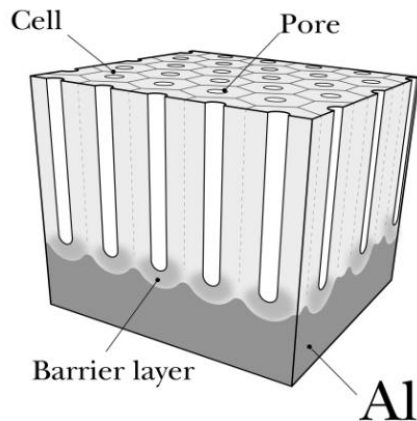
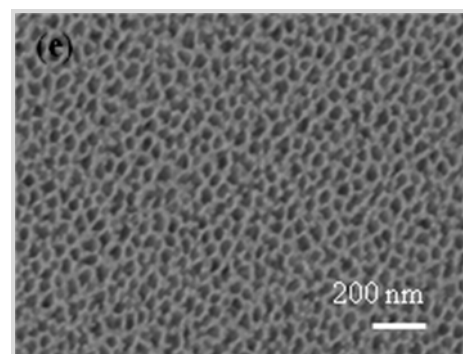
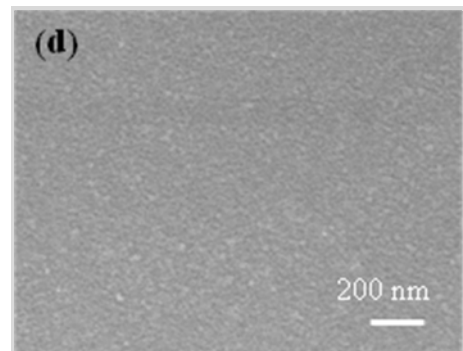
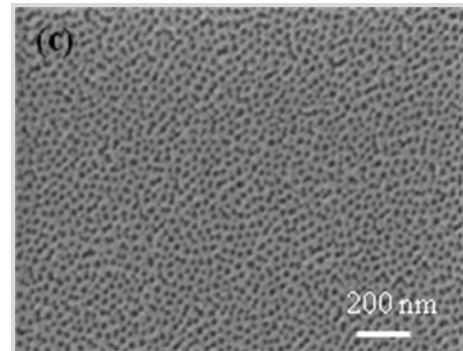
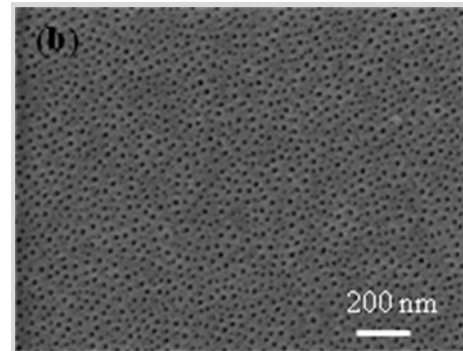
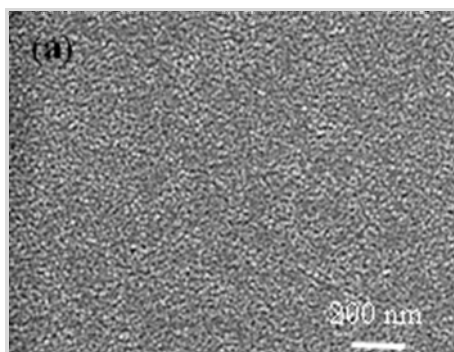


圖 1. AAO 之結構圖[27]。

圖 2 是分別以 12 wt% 硫酸與 4 wt% 磷酸濃度的電解質溶液，對鋁箔經由不同時間陽極處理所生成之 AAO 表面形貌 SEM 觀察圖，其中圖 2 (a)~(c) 為鋁箔經由 12 wt % 硫酸電解質、電壓 10 V 以及陽極處理時間 10、20、60 分鐘，所生成之 AAO 薄層。由圖中觀察，陽極處理時間不同將影響多孔膜的孔洞直徑。圖 2(a) 為陽極處理 10 分鐘之試片，鋁箔表面具有不規則零星分佈之 3~5 nm 直徑微孔，但尚未形成明顯之多孔層。隨著陽極處理時間之增長，多孔膜形態漸趨成形，圖 2(b) 為經過 20 分鐘陽極處理的試片，試片表面已可清楚觀察出多孔之形態，其孔洞直徑約 15~20 nm，孔洞之間的壁厚約為 30 nm，孔洞排列具有規則性；當處理時間增長為 60 分鐘時，陽極膜孔洞直徑可達 30 nm，如圖 2(c) 所示。此外，陽極膜的厚度亦會隨處理時間增長而增厚，上述陽極處理時間 10、20、60 分鐘之試片，其 AAO 層厚度經膜厚儀檢測後，厚度分別約為 0.5 ± 0.1 、 1.5 ± 0.3 、 4.0 ± 0.5 μm 。



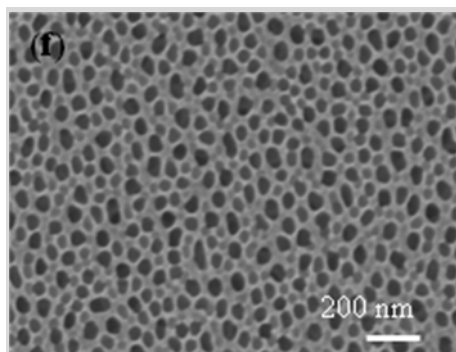


圖 2. AAO 膜表面型態 SEM 觀察圖：12 wt% 硫酸陽極處理(a)10 分鐘，(b)20 分鐘，(c)60 分鐘；4 wt% 磷酸陽極處理(d)10 分鐘，(e)20 分鐘，(f)60 分鐘。

圖 2(d)~(f)為採用 4 wt% 磷酸電解質進行陽極處理之 AAO 表面形貌 SEM 觀察圖，其處理參數亦為電壓 10 V 以及陽極處理時間 10、20、60 分鐘。圖 2(d)為陽極處理 10 分鐘之試片，由圖中觀察，其表面尚未有孔洞生成。當陽極處理時間增長為 20 分鐘後，可觀察鋁箔試片表面佈滿直徑約 40~50 nm 之多孔層狀結構，如圖 2(e)所示。在陽極處理時間增長為 60 分鐘時，多孔膜孔徑則增加至 70~80 nm，如圖 2(f)。4 wt % 磷酸與 12 wt% 硫酸進行陽極氧化處理之 AAO 膜相互比較，在相同之陽極處理電壓和時間下，磷酸陽極氧化處理之 AAO 膜孔洞形狀較不規則，孔洞密度較高且孔洞之間之壁膜較薄。圖 2(d)~(f)之 AAO 膜層厚度則僅有 0.5~1 μm ，其厚度遠較硫酸電解質陽極處理者為薄。

上述鋁箔試片在兩種不同電解質陽極處理後 AAO 孔洞形態、密度以及厚度之差異乃是由於氧化鋁膜在磷酸與硫酸溶液的溶解速率具有明顯差異性，磷酸陽極處理之多孔膜孔洞大而壁薄，陽極膜厚度隨電解處理的時間增加而增厚，但因 AAO 在成長之同時亦會溶於磷酸電解質內，其溶解速率較硫酸溶液為高，因此膜層厚度以硫酸電解質陽極處理之 AAO 膜厚度為較厚。此結果與 Brace 等人針對鋁基板於硫酸及磷酸等無機酸水溶液電解質中陽極處理之形貌與厚度研究結果相符合[30]。

在 AAO 基板浸鍍碳管之前，由於奈米碳管為奈米尺寸，其粉體易受凡德瓦吸引力之影響而聚集分散不易，且碳管表面具有疏水性，必需添加適當的界面活性劑共同溶於水中，以助碳管分散。文獻顯示：SDS 界面活性劑對於奈米碳管具有良好之分散性[28]，作者研究團

隊先前研究經驗亦顯示，以 1 g/L 奈米碳管與 5 g/L SDS 界面活性劑共同加入水溶液中，形成穩定的分散碳管懸浮溶液。此外，SDS 為負電性之界面活性劑，其與奈米碳管混合後，可加大碳管之負電位，其 Zeta Potential 量測平均值為 -0.19 mV。因為 AAO 基材在水相溶液中具有帶正電之表面電位[29]，且其表面具有奈米孔洞，可改善基材表面之親水性，因此若將 AAO 浸入奈米碳管之分散溶液中，即可藉由靜電吸引力之作用，使奈米碳管附著於 AAO 的表面。本研究結果顯示，吸附奈米碳管之 AAO 基板，經過 90 $^{\circ}\text{C}$ 烘乾後，奈米碳管已牢牢附著於 AAO 的表面，如圖 3(a)~(d)所示。此層附著之奈米碳管鍍層雖經膠帶黏貼後處理，仍可牢固吸附於 AAO 表面，顯示其具有良好之附著強度。

圖 3(a)與(b)係 12 wt% 硫酸電解質溶液陽極處理 10 與 60 分鐘之 AAO 膜浸鍍沉積奈米碳管後之表面形貌 SEM 圖，顯示硫酸處理之 AAO 膜所沉積之奈米碳管鍍層表面形貌沒有明顯差異性，其 AAO 膜雖然具有不同孔徑的奈米孔洞，而奈米碳管沉積層具有平滑而連續之層狀薄膜，奈米碳管以稀疏而交錯的方式分布於陽極膜表面；而圖 3(c)與(d)係 4wt%磷酸溶液陽極處理 10 與 60 分鐘之 AAO 膜所沉積之奈米碳管 SEM 圖，碳管呈現規則方向之叢聚狀排列。此結果顯示，不同電解質所處理出之 AAO 膜因為表面孔洞形態不同，對於浸鍍吸附之碳管將造成不同之層積型態，以磷酸處理之 AAO 膜因為其孔徑較以硫酸處理之 AAO 膜者為大，而且孔洞密度小，因此造成所沉積之奈米碳管以團簇叢聚之方式層積於 AAO 膜表面；相反的，在較為平滑而孔洞密度高之硫酸處理 AAO 膜表面，碳管與 SDS 界面活性劑則以層狀薄膜的方式層積於 AAO 膜表面上，其碳管密度較低而且平躺於薄膜表面上。這兩種不同的的碳管層積型態對於 CNTs/AAO 場發射陰極之場發特性，將有重要的影響。

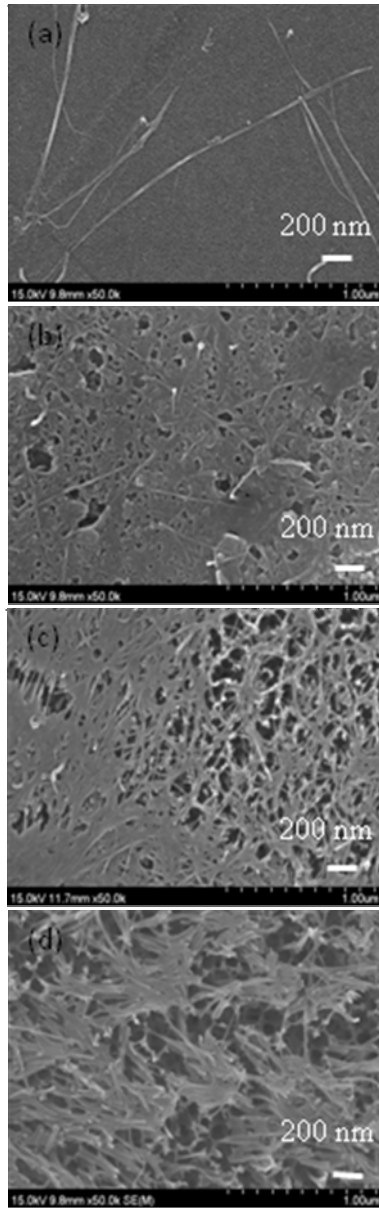


圖 3. 奈米碳管場發射陰極之 SEM 觀察圖：12 wt% 硫酸陽極處理(a) 10 分鐘、(b) 60 分鐘，基材浸覆奈米碳管；4 wt% 磷酸陽極處理(c) 10 分鐘，(d) 60 分鐘，基材浸覆奈米碳管。

3.2 場發射陰極板製備與測試

圖 4(I) 係以浸鍍方法沉積奈米碳管之硫酸處理 AAO 膜在 0~7 V/ μm 的電場條件下之場發射電流圖，圖中顯示，以硫酸電解液陽極處理 10 分鐘之 AAO 膜，其啟始電場(Initial Electric Field, 產生 10 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 電流密度所需之電場強度)為 0.5 V/ μm ，隨 AAO 膜陽極處理的時間增長，奈米碳管場發射之啟始電壓則隨之迅速增高且場發射效能大為下降，即使在

7 V/ μm 之電場時亦僅有 1~10 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 的電流密度，分析其原因可能是硫酸處理之 AAO 膜較厚，其較厚之絕緣層(barrier layer)會影響鍍層之導電性，進而影響碳管之場發射效果。因陽極處理時間較短之試片(圖 2(a)處理 10 分鐘試片)，其 AAO 膜尚未成形，因而浸鍍碳管層電子傳輸之障礙較小，故仍有明顯之場發射效果，電場強度在 1.5 V/ μm 時即可產生 100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 之電流密度，隨陽極處理時間增加到 20 或 60 分鐘，AAO 膜厚度增加，膜之絕緣性亦漸增，因此碳管層電子傳輸之阻抗遽增，造成場發射效應大為降低，既使電場強度增加為 7 V/ μm 時，所產生之場發射電流密度亦僅達 1 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 左右。

圖 4 (II) 為浸鍍沉積奈米碳管之磷酸電解質處理 AAO 膜在 0~7 V/ μm 的電場條件下之場發射電流圖，圖中顯示，類似於圖 4(I) 硫酸處理 AAO 膜之場發射趨勢，場發射之啟始電壓及門檻電壓(Threshold Electric Field, 產生 1 mA/cm^2 電流密度所需之電場強度)均隨陽極處理時間增加而增高，而相同電壓下之場發射電流則隨基板陽極處理時間增加而遞減，例如陽極處理 10 分鐘之試片其啟始電場為 0.6 V/ μm ，其門檻電場則為 6.25 V/ μm ；當 AAO 膜陽極處理的時間增長到 20 分鐘時，其啟始電場增為 5 V/ μm ，在 7 V/ μm 電場時之電流則為 2.5 mA/cm^2 ；當陽極處理時間為 60 分鐘時，電場為 7 V/ μm 下之場發射電流密度則僅剩 1 mA/cm^2 。其原因可能亦類似以硫酸電解質處理 AAO 膜之機制，在陽極處理過程中隨著 AAO 膜厚度增加，其絕緣層厚度亦漸增，雖然磷酸溶液對於 AAO 膜具有較高之溶解度，以至於隨陽極處理時間之增加，AAO 膜之厚度仍保持在 1 μm 以下，但反應過程中不斷溶去的是外層的多孔氧化鋁層，因此絕緣層仍呈現厚度隨處理時間增加之趨勢，導致基板之電阻亦隨處理時間而增加；經四點探針量測，硫酸陽極處理之試片其電阻值均已超過量測上限($10^5 \Omega$)，而磷酸陽極處理 10、20、60 分鐘之試片其電阻值依序為 10 $\text{m}\Omega$ 、1 $\text{k}\Omega$ 、100 $\text{k}\Omega$ ，因此碳管層電子傳輸之阻抗隨基板處理時間而增加，造成場發射效應亦隨之降低。

比較圖 4 (I) 與 (II) 硫酸與磷酸兩種不同陽極處理溶液處理後 CNTs/AAO 層之場發射效果可知：雖然兩者之場發射效率均隨基板陽極處理時間之增長而衰退，但在同樣的陽極處理時間及場發射電壓條件下，磷酸溶液所處理之 AAO 基板其碳管鍍層之場發射電流遠大於以硫酸溶液所處理之 AAO 基板者，其場發射電流之差異甚至達到 3 個冪次的等級，此結果顯示硫酸溶液所處理之 AAO 膜因硫酸對氧化鋁之溶解速率小，因此造成 AAO 皮膜厚度大且其所蝕刻之孔洞孔徑小，造成 AAO 膜層之阻抗大，場發射之電子傳輸不易，進而影響電流密度之大小。相對於硫酸陽極處理之 AAO 膜，磷酸溶液所陽極處理之 AAO 膜皮膜厚度薄，蝕刻孔洞直徑大，其電阻率較小，因此對場發射電子之傳遞影響小，所以電流密度仍可以保持於 $1\sim 10\text{ mA/cm}^2$ 之間。

圖 5(a)~(f)為上述圖 4 中各試片之場發射亮點圖，其場發射電壓固定為 1000V，亮點則是因為由 CNTs/AAO 發射出之場發射電子經電場加速後撞擊塗佈 P22 螢光粉(ZnO:Al)之 ITO 玻璃基板陽極所發出之亮光，圖中(a)~(c)為硫酸溶液陽極處理之 AAO 膜浸鍍碳管後之場發射亮點圖，圖 (d)~(f)則為磷酸溶液陽極處理之 AAO 膜浸鍍碳管後之場發射亮點圖。由圖中可知，以硫酸溶液處理之 AAO 膜試片場發射亮點少、亮度低而且不均勻，而以磷酸溶液處理之試片除了亮點較多、光度較強之外，其分佈也較均勻，此結果與圖 4 兩種不同溶液處理試片之場發射電流密度結果相吻合。觀察相同溶液但處理時間不同試片之場發射亮點，其結果亦與圖 4 之趨勢一致，亮點隨著試片陽極處理時間增長反而降低。上述各種條件所製作出之場發射陰極中，以磷酸溶液陽極處理 10 分鐘之試片具有最佳之場發射效果。

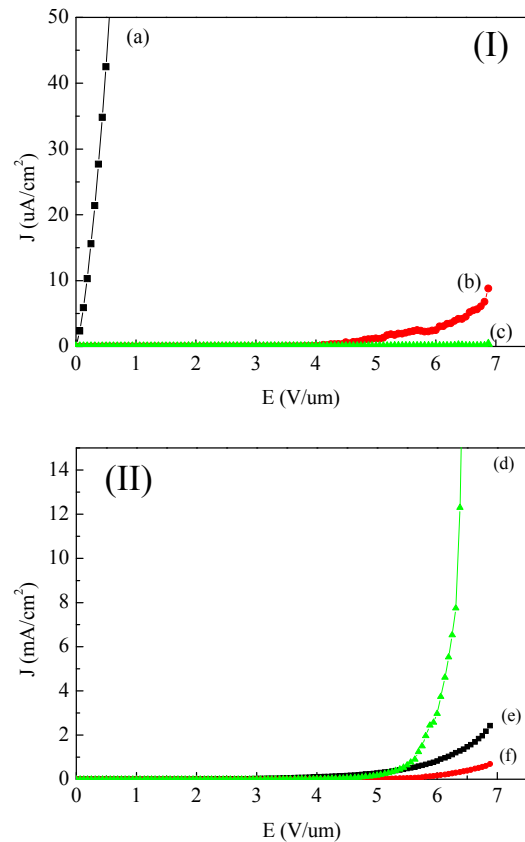
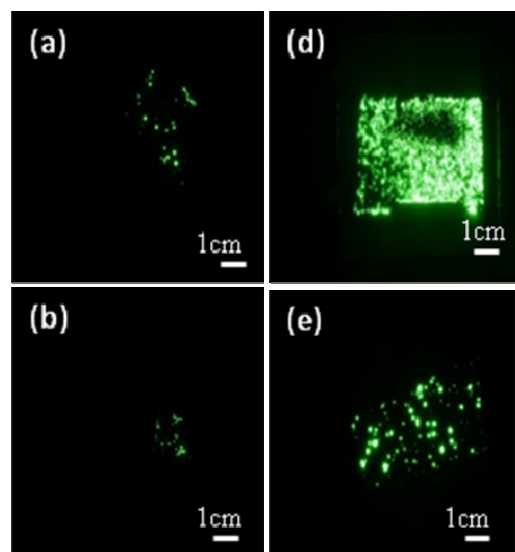


圖 4. 奈米碳管沉積於各種陽極氧化鋁基板之場發射 I-V 圖：[I] 12 wt% 硫酸陽極處理(a)10 min，(b)20 min，(c)60 min；[II] 4wt % 磷酸陽極處理 (d)10 min，(e)20 min，(f)60 min。



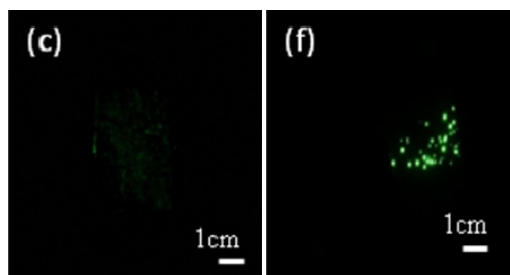


圖 5.(AAO 基材沉積 CNT 陰極發光圖) 12wt%硫酸陽極處理(a) 10min, (b) 20min, (c) 60min; 4wt%磷酸陽極處理(d) 10min, (e) 20min, (f) 60min。

四、結論

本研究以硫酸與磷酸溶液陽極處理製作不同孔徑之 AAO 膜，並將其置於奈米碳管分散懸浮溶液中以浸鍍奈米碳管後製作碳管場發射陰極，並評估各不同電解質溶液及陽極處理時間等製程參數對於碳管場發射陰極之場發效率的影響。研究結果顯示，由於 AAO 膜帶正電性且改質後之碳管帶負電性，因靜電吸引力的作用，基板浸鍍後奈米碳管可牢固附著於 AAO 膜的表面，並且具有場發射效果。而場發射電壓-電流曲線與發光亮點之測試結果則顯示，以磷酸溶液所處理之 AAO 基板其碳管鍍層之場發射電流遠大於以硫酸溶液所處理之 AAO 基板者，其場發射電流之差異甚至可達到 3 個冪次的等級。酸溶液處理之試片其場發射亮點較多、光度較強，亮點分佈也較為均勻。但兩者所處理之試片其場發射亮點均會隨著試片陽極處理時間增長而降低，其中以磷酸溶液陽極處理 10 分鐘之試片浸鍍碳管鍍層後具有最佳之場發射效果，且其場發射亮點圖亦顯出相同之趨勢。

誌謝

本研究幸得國科會計畫（編號 NSC 97-2221-E-606 -002 -）之經費補助方得以順利進行，謹此表達感謝之意。

參考文獻

[1] Iijima, S., "Helical Microtubules of Graphitic Carbon," *Nature*, Vol. 354, pp. 56-58, 1991.
[2] Berber, S., Kwon, Y. K., and Tomanek, D., "Unusually High Thermal Conductivity of Carbon Nanotubes," *Phys. Rev. Lett.* Vol.

84, pp.4613-4616, 2000.
[3] Hamada, N., Sawada, S., and Oshiyama, A., "New One-Dimensional Conductors: Graphitic Microtubules," *Phys. Rev. Lett.* Vol. 68, pp.1579-1581, 1992.
[4] Overney, G., Zhong, W., and Tomanek, D., "Structural Rigidity and Low Frequency Vibrational Modes of Long Carbon Tubules," *Z. Phys. D*, Vol. 27, pp. 93-96, 1993.
[5] Thess, A., Lee, R., Dai, H. J., Petit, P., Robert, J., Xu, C., Lee, Y. H., Kim, S. G., Colbert, D. T., Scuseria, G., Tomanek, D., Fischer, J. E., and Smalley, R. E., "Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotube," *Science*, Vol. 273, pp. 483-487, 1996.
[6] Rinzler, A. G., Hafner, J. H., Nikolaev, P., Lou, L., Kim, S. G., Tomanek, D., Nordlander, P., Colbert, D. T., and Smalley, R. E., "Unraveling Nanotubes: Field Emission from an Atomic Wire," *Science*, Vol. 269, pp. 1550-1553, 1995.
[7] Bonard, J. M., Stockli, T., Noury, O., and Chatelain, A., "Field Emission from Cylindrical Carbon Nanotube Cathodes: Possibilities for Luminescent," *Appl. Phys. Lett.* Vol. 78, pp. 2775-2777, 2001.
[8] Croci, M., Arfaoui, I., Stockli, T., Chatelain, A., and Bonard, J. M., "A fully sealed luminescent tube based on carbon nanotube field emission," *Microelectron J.* Vol. 35, pp. 329-336, 2004.
[9] Wei, Y., Xiao, L., Zhu, F., Liu, L., Tang, J., Liu, P., and Fan, S. S., "Cold linear cathodes with carbon nanotube emitters and their application in luminescent tubes," *Nanotechnology* Vol. 18, pp. 325702-325707, 2007.
[10] Obraztsov, A. N., Volkov, A. P., Zakhidov, A. A., Lyashenko, D. A., Petrushenko, Y. V., and Satanovskaya, O. P., "Field emission characteristics of nanostructured thin film carbon materials," *Appl. Surf. Sci.* Vol. 215, pp. 214-221, 2003.
[11] Chen, J., Liang, X. H., Deng, S. Z., and Xu, N. S., "Flat-panel luminescent lamp using carbon nanotube cathodes," *J. Vac. Sci. Technol. B* 21, pp. 1727-1729, 2003.
[12] Juan, C. P., Tsai, C. C., Chen, K. H., Chen, L. C., and Cheng, H. C., "Fabrication and characterization of lateral field emission device," *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 44, No.

- 4B, pp. 2612-2617, 2005.
- [13] Juan, C. P., Chen, K. J., Tasi, C. C., Lin, K. C., Hong, W. K., Hsieh, C. Y., Wang, W. P., Lai, R. L., Chen, K. H., Chen, L. C., and Cheng, H. C., "Improved field-emission properties of carbon nanotube field-emission arrays by controlled density growth of carbon nanotube," *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 44, No. 1A, pp. 365-370, 2005.
- [14] Choi, W. B., Chung, D. S., Kang, J. H., Kim, H. Y., Jin, Y. W., Han, I. T., Lee, Y. H., Jung, J. E., Lee, N. S., Park, G. S., and Kim, J. M., "Fully sealed, High-Brightness Carbon-Nanotube field-emission display," *Appl. Phys. Lett.* Vol. 75, pp. 3129-3131, 1999.
- [15] Lee, H. J., Lee, Y. D., Cho, W. S., Ju, B. K., Lee, Y. H., Han, J. H., and Kim, J. K., "Field-Emission Enhancement from Change of Printed Carbon Nanotube Morphology by an Elastomer," *Appl. Phys. Lett.* Vol. 88, pp. 93115-1_93115-3, 2006.
- [16] Ito, F., Tomihari, Y., Okada, Y., Konuma, K., and Okamoto, A., "Carbon-Nanotube-Based Triode-Field-Emission Displays Using Gated Emitter Structure," *IEEE Electron Device Letters*, Vol. 22, pp. 426-428, 2001.
- [17] Choi, W. B., Jin, Y. W., Kim, H. Y., Lee, S. J., Yun, M. J., Kang, J. H., Choi, Y. S., Park, N. S., Lee, N. S., and Kim, J. M., "Electrophoresis Deposition of Carbon Nanotubes for Triode-type Field Emission Display," *Appl. Phys. Lett.* Vol.78, pp. 1547-1549, 2001.
- [18] Gao, B., Yue, G. Z., Qiu, Q., Cheng, Y., Shimoda, H., Fleming, L., and Zhou, O., "Fabrication and Electron Field Emission Properties of Carbon Nanotube Films by Electrophoretic Deposition," *Adv. Mater.* Vol. 13, pp. 1770-1773, 2001.
- [19] Jeong, H. J., Choi, H. K., Kim, G. Y., Song, Y. I., Tong, Y., Lim, S. C., Lee, Y. H., "Fabrication of Efficient Field Emitters with Thin Multiwalled Carbon Nanotubes Using Spray Method," *Carbon* Vol. 44, pp. 2689-2693, 2006.
- [20] Lee, Y. D. , Lee, K. S. , Lee, Y. H. , Ju, B. K., "Field Emission Properties of Carbon Nanotube Film Using a Spray Method," *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 254, pp513-516, 2007.
- [21] Liu, Y. M., Sung, Y., Chen, Y. C., Lin, C. T., Chou, Y. H., Ger, M. D., "A Method to Fabricate Field Emitter Using Electroless Co-deposited Composite of Multi-wall Carbon Nanotubes and Nickel," *Electrochem. Solid State Lett.* Vol. 10, pp. J101-J104, 2007.
- [22] Fan, Y. C., Liu, Y. M., Chen, Y. C., Sung, Y., and Ger, M. D., "Carbon Nanotube Field Emission Cathodes Fabricated with Chemical Displacement Plating," *Appl. Surf. Sci.*, Vol. doi:10.1016/j.apsusc.2009.04.164
- [23] Paria, S., Khilar, K. C., "A Review on Experimental Studies of Surfactant Adsorption at the Hydrophilic Solid-Water Interface," *Advances in Colloid and Interface Science*, Vol. 110 , pp. 75- 95, 2004.
- [24] Kim, M. J., Choi, J. H., Park, J. B., Kim, S. K., Yoo, J. B., Park, C. Y., "Growth Characteristics of Carbon Nanotubes via Aluminum Nanopore Template on Si Substrate Using PECVD," *Thin Solid Films*, Vol. 435 , 312-317, 2003.
- [25] Lin, C. C., Chang, K. C., Pan, F. M., Kuo, C. T., Liu, M., Mo, C.N., "Growth of Carbon Nanotube Field Emitters in the Triode Structure Using Anodic Aluminum Oxide as the Template," *Diamond & Related Materials*, Vol. 16, pp. 1388-1392, 2007.
- [26] S.S. Abdel Rehim, H.H. Hassan and M.A. Amin, "Galvanostatic Anodization of Pure Al in Some Aqueous Acid Solutions Part I: Growth Kinetics, Composition and Morphological Structure of Porous and Barrier-Type Anodic Alumina Films," *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol 32, pp. 1257-1264, 2002.
- [27] Asoh, H., Nishio, K., Nakao, M., Tamamura T., and Masuda, H., "Conditions for Fabrication of Ideally Ordered Anodic Porous Alumina Using Pretextured Al," *J. Electrochem. Soc.* Vol. 148, pp. B152-B156, 2001.
- [28] Vaisman, L., Wagner, H. D., Marom, G., "The Role of Surfactants in Dispersion of Carbon Nanotubes," *Advances in Colloid and Interface Science*, pp. 37-46, 2006.
- [29] Myers, D.: *Surfactant Science and Technology*, Wiley-Interscience, New

范雲智等

陽極氧化鋁基板浸鍍奈米碳管製備場發射陰極之研究

Jersey, 2006.

- [30] Brace, A. W., and Sheasby, P. G.: The technology of anodizing aluminium, Stonehouse, England, 1979.