

1-1 碳奈米管的簡介

碳(carbon)，是週期表中第六個元素，也是定義原子量標準的元素(相對原子質量(原子量)是指元素的平均原子質量與核素 ^{12}C 原子質量的 1/12 之比)。在大自然界中，碳存在於不同的結構之中，就目前而言已發現許多種了，而碳奈米管則是在近十幾年間才被發現的。

碳奈米管(carbon nanotube)的起源須由奈米的世界說起，何謂奈米？奈米是一種計量單位，它代表『十億分之一公尺』。在 1959 年的時候，美國物理學家諾貝爾得主理查費曼(Richard Philips Feynman)，他提出了一個劃時代的概念「如果有朝一日，人類若能把百科全書全部儲存在一根針大小的空間內，並且能夠按人類自己的意志自由地移動一個個原子與分子，如此的科技將會給科學帶來什麼呢？」1962 年，日本物理學家久保良武發現超微細的金屬粒子，即使在巨觀的觀測下就能夠明顯呈現微觀的量子特性及異於常態的性質，此重大的發現引發了學術界在之後的十多年間，許多科學家對超微細粒子的結構與性質進行了極為廣泛有系統的研究。1986 年 Eric Drexler 在其新著作「Engines of Creation」首度提及「Nanotechnology」這個名詞，奈米技術頓時成為最尖端、先進科技發展的時髦詞彙。各界對於這個熱門研究主題所投入的大量心力和經費更是與日遽增。1989 年伊格(D. Eigler)在美國 IBM 公司利用掃描穿隧式顯微鏡探針，將 35 個氙(Xe)原子排列成 IBM 三個英文字母。此結果首次驗證了理查費曼的概念不再只是理論學家的空談，而是人類能夠移動個別原子、分子最實際的成果表現。

而碳奈米管(carbon nanotube)是在 1991 年由日本 NEC 實驗室科學家飯島澄男(Iijima)在高解析度穿透式電子顯微鏡(HRTEM)中，觀察到奈米級的多管壁碳奈米管。而這就是碳奈米管的起源，而後

也有許許多多的科學家埋入奈米以及碳奈米管的世界之中，對此樂此不疲。這也是因為碳奈米管本身擁有獨一無二的物理與化學的性質，在 1992 年開始有文章討論碳奈米管的導電性 [Mintmire 1992-631; Hamada 1992-1579]; 1993 年結構剛性 [Overney 1993-93]; 1995 年場效發射源 [Rinzler 1995-1550]; 1997 年量子電導性 [Tans 1997-474]; 1999 年儲氫奈米管 [Liu 1999-1127]; 2000 年熱導體 [Berber 2000-4613]; 2001 年超導性 [Kociak 2001-2416] 等等，使得碳奈米管成為被眾人所爭先恐後的研究對象。

1-2 微胞的簡介

微胞(micelle)是由界面活性劑(surfactant)所排列形成的組織。界面活性劑若以表面活性物質可大至分為四類，分別是陰離子型，陽離子型，非離子型以及雙重離子型四種。由界面活性劑組織形成微胞的過程稱之為微胞化(micellization)，而界面活性劑組織形成微胞的起始濃度稱為臨界微胞濃度。也就是說在濃度達到臨界微胞濃度以上，微胞就會產生了。在微胞的應用中，常用於奈米粒子應用的微胞通常為有兩種，一為”微胞”(micelle); 另一種為”反微胞”(reverse micelle)。而不論是微胞或是反微胞都只是界面活性劑對自身分子結構與環境溶液狀態所調配的最低自由能狀態，也就是說自發性的擇優堆積排列的結構組織。

微胞擁有許多的特性。如自我組裝、選擇性吸附、尺寸可控制、形狀結構可控制等等，微胞會因為不同的濃度、酸鹼度、界面活性劑種類、溶劑種類等等，而改變尺寸或形狀。微胞的歷史相較於碳奈米管較為悠久，而利用微胞的特性來製備金屬奈米粒子的應用，也已經相當成熟了。

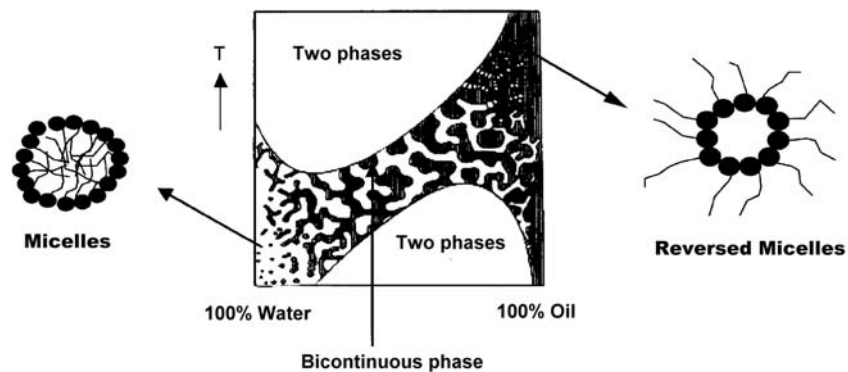


圖 1.1 微胞與反微胞^[Eriksson 2004-207]。在圖中左邊為微胞結構 (micelle)，右邊為反微胞結構(reversed micelle)。

1-3 研究動機

本實驗的研究目的是成長出細小的碳奈米管。當利用觸媒來輔助成長碳奈米管時，觸媒的尺寸往往會影響碳奈米管的直徑。一般來說觸媒尺寸越小，其輔助成長出的碳奈米管之直徑越小。

對於輔助成長碳奈米管所使用的觸媒，一般為奈米尺寸的粒子，即 1~100 奈米(nanometer)的直徑大小稱之。奈米觸媒粒子的製備方式有許多種，如化學還原法^[Sun 2000-1989; Harrell 2001-4393; chen 2003-8; Hyeon 2001-12798; Ago 2003-25]，熱還原法(如利用化學氣相沉積法^[Chhowalla 2001-5308]，...)，電解還原法(如利用陽極氧化鋁模板^[Chen 2003-2796])等...。以化學製備的方式有許多種，其中若利用微胞(micelle)的方法來製備的奈米粒子，其尺寸可控制，且可得到非常小的尺寸，故嘗試利用微胞來製備出奈米粒子，當作觸媒以輔助碳奈米管成長。如圖 1.2 是以微胞(micelle)方法所製備而得的鈷(cobalt)奈米粒子的 TEM 影像，圖 1.3 則是將微胞法所製備的鈷(cobalt)奈米粒子，當作觸媒以輔助成長出的碳奈米管之 SEM 影像。於微胞(micelle)方法所製備得到的奈米粒子的尺寸可以達到數個奈米等級，且其金屬種類的限制亦不大，一般為金屬鹽類，其經還原反應之後，在微胞的輔助之下，就可能可形成奈米級的金屬粒子。

成長碳奈米管的方法可利用觸媒的使用與否來分類。若是使用觸媒，則可降低製程的溫度，若再配合 MPCVD 的輔助，則可在更低的溫度成長碳奈米管。且若利用微胞來製備觸媒粒子，則可控制觸媒粒子的大小。因此希望能得到直徑小的碳奈米管，且當觸媒的直徑很小時，亦有機會可以成長出單壁碳奈米管。

在分析方面，將以掃描式電子顯微鏡(SEM)、穿透式電子顯微鏡(TEM)、拉曼光譜儀(micro-Raman spectrator)以及 Field-emission 來量測碳奈米管的形貌、結構以及場效發射性質。

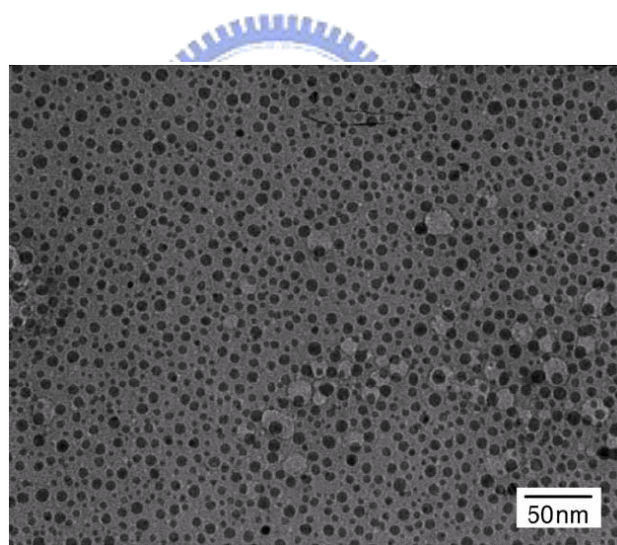


圖 1.2 鈷奈米觸媒粒子的TEM影像^[Ago 2003-25]。在影像中，鈷(cobalt)的奈米觸媒粒子是以微胞的方法製備而成的。

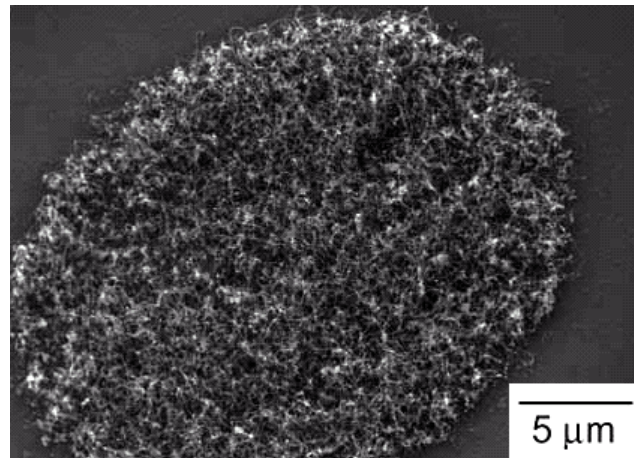


圖 1.3 碳奈米管的SEM影像^[Ago 2003-25]。在影像中，其碳奈米管是在熱裂解化學氣相沉積系統(Thermal CVD)中成長出來的。而輔助碳奈米管成長的觸媒粒子則是利用微胞的方法所製備而成的。

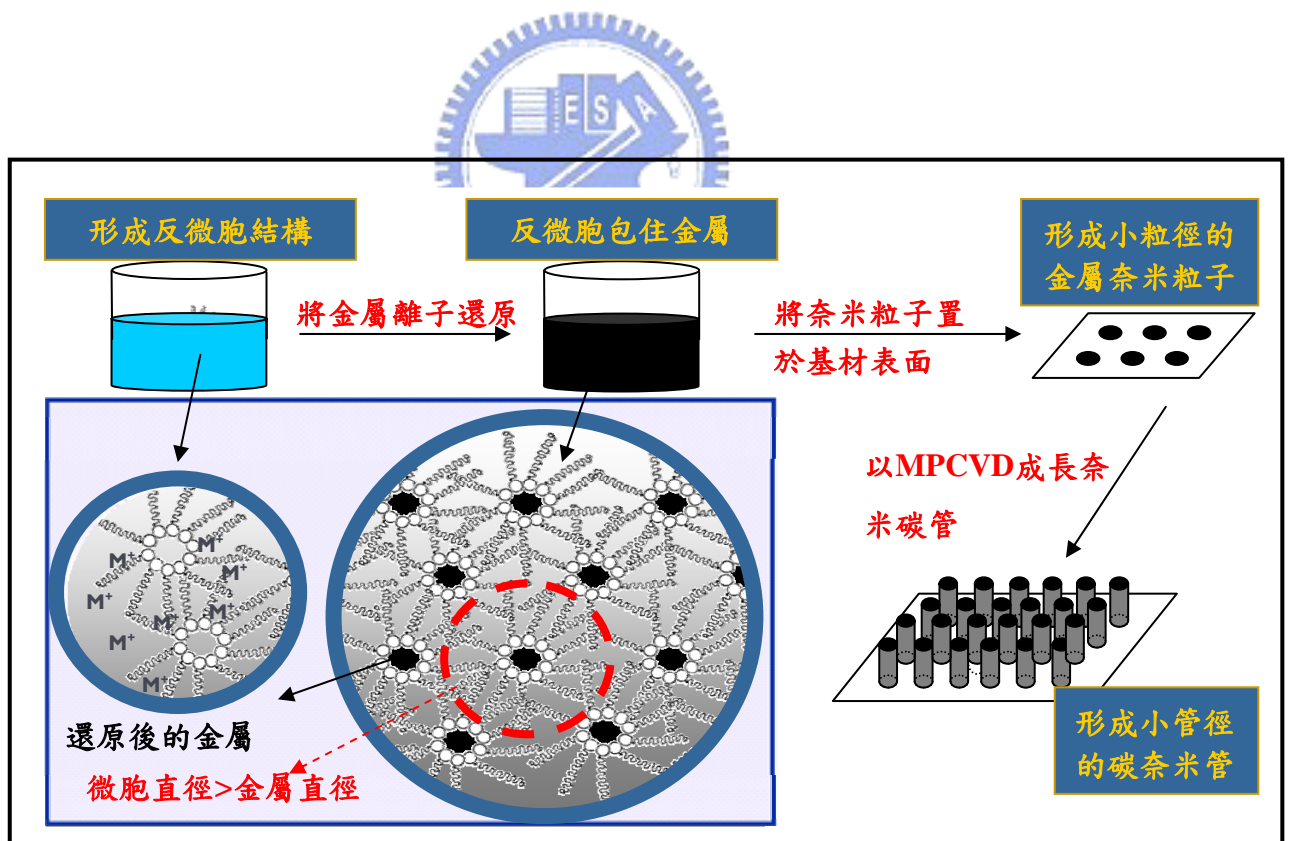


圖 1.4 構想之實驗方法示意圖

本實驗研究碳奈米管的製程與性質，故在文獻回顧中，先介紹與瞭解碳奈米管的結構與性質。而本實驗製程中可分為兩個部分，一為金屬奈米觸媒粒子的合成與塗佈，二為氫電漿前處理與碳奈米管生成。故而介紹界面活性劑如何形成微胞，並用以合成金屬奈米觸媒粒子與其塗佈在基材的方法，以及一般合成碳奈米管的方式，最後則是介紹碳奈米管的應用。

2-1 碳奈米管的結構與性質

在材料科學之中結構、製程、性質是息息相關的。故可以由碳奈米管的結構進而瞭解到它的性質。碳奈米管中每個碳原子和相鄰的三個原子相連，形成六角型的石墨結構，因此碳奈米管中的碳原子以 sp^2 混成鍵結為主。因為碳奈米管可視為由二維石墨所卷曲成的管狀結構，而此以不同的卷曲基準線所形成的結構，也會產生不同的性質。接下來就介紹碳奈米管的旋度向量與碳奈米管的性質關連。

2-1-1 旋度向量

何謂旋度向量(chiral vector, C_h)? 旋度向量就是二維石墨卷曲成為碳奈米管的方向，即 C_h 向量的方向；而卷曲的基準線，則是圖 2.1 中T向量的方向。在理論上，碳奈米管可以利用電子能帶結構來計算^[Saito 1992-2204]，它為金屬性或是半導體性，其取決於石墨的晶格向量 a_1 和 a_2 ，晶格向量定義如圖 2.1 所示。而碳奈米管的旋度向量由 na_1 及 ma_2 來決定。旋度向量的公式如下。

$$\mathbf{C}_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2 \equiv (n, m)$$

\mathbf{C}_h	旋度向量
\mathbf{a}_1 、 \mathbf{a}_2	石墨的晶格向量
n 、 m	為正整數的係數

[Saito 1992-2204]

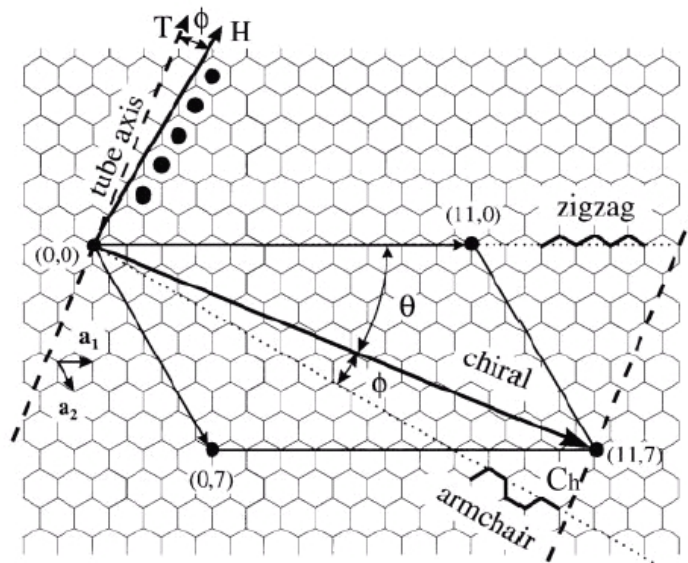


圖 2.1 旋度向量^[Saito 1992-2204]。此為2D的石墨層平面，晶格向量為 \mathbf{a}_1 和 \mathbf{a}_2 。旋度向量 $\mathbf{C}_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2 \equiv (n, m)$ 。由 $(n, 0)$ 方向捲起來的碳管如鋸齒般；由 (n, n) 方向捲起的碳管如椅臂般。

2-1-2 碳奈米管的分類

碳奈米管若由形狀來分類，可由旋度向量(Chiral vector)分為鋸齒形碳奈米管、椅臂形碳奈米管以及旋形碳奈米管三種。

1. 鋸齒形奈米管(zigzag nanotube)

\mathbf{C}_h 為 $(n, 0)$ ，即圖 2.3(a)由 $(n, 0)$ 方向捲起的碳管。

2. 椅臂形奈米管(armchair nanotube)

\mathbf{C}_h 為 (n, n) ，即圖 2.3(b)由 (n, n) 方向捲起的碳管。

3. 旋形奈米管(chiral nanotube)

C_h 為 (n, m) ，即鋸齒形與椅臂形以外的碳奈米管皆為旋形奈米管，如圖 2.3(c)所示。

碳奈米管若由電性來分類，可由分為半導體性與金屬性兩種。而圖 2.4 即為電性和旋度向量的關係圖。

1. 半導體性

當 $n-m=3q$ ， $q \neq 0$ 時，為半導體性，但其能障較小。

當 $n-m \neq 3q$ 時，為半導體性。

2. 金屬性

當 $n-m=0$ 時，為金屬性。即 (n, n) 型碳奈米管，故椅臂形奈米管為金屬性。

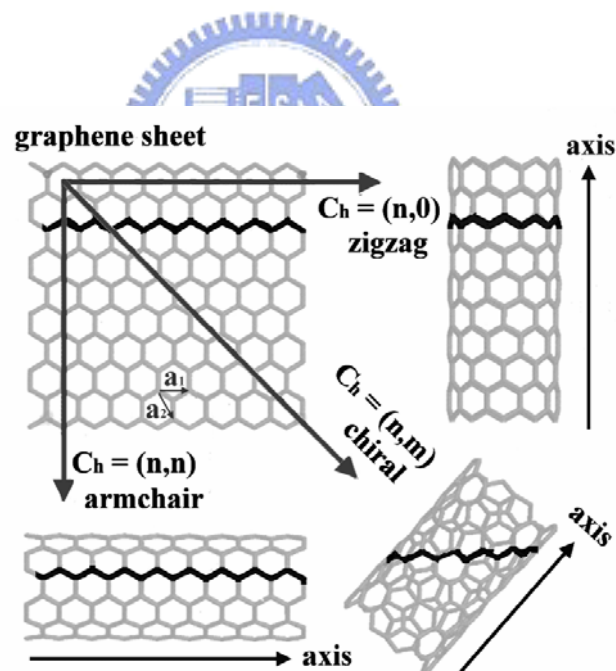


圖 2.2 石墨層捲曲為碳奈米管的示意圖。[Saito 1992-2204]

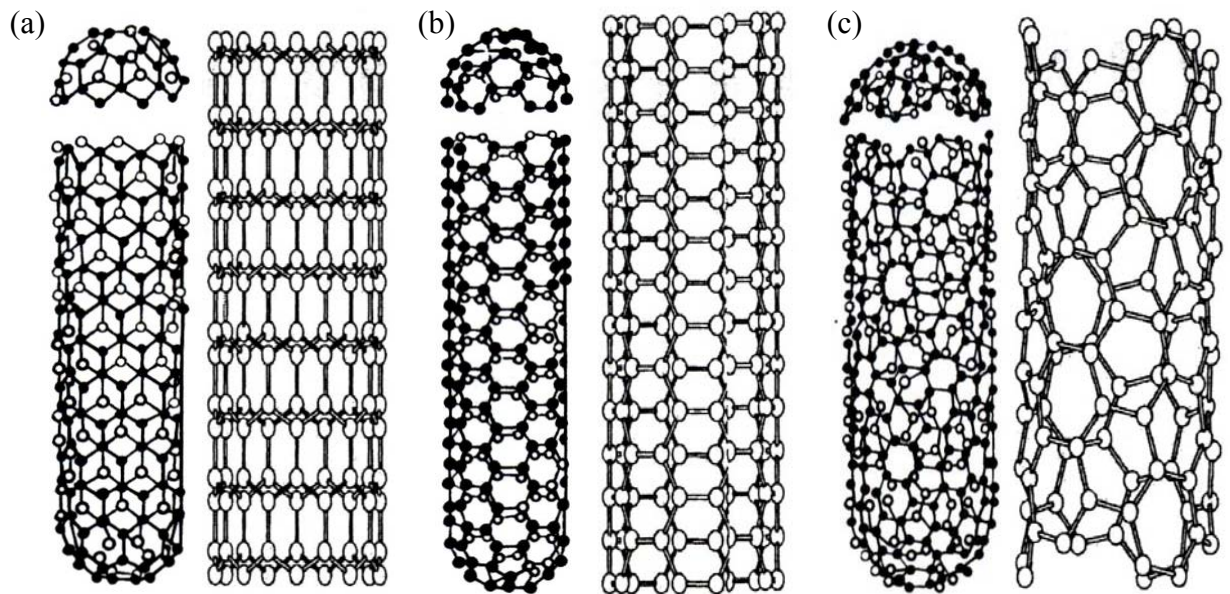


圖 2.3 依旋度不同而分類的碳奈米管。(a)鋸齒形奈米管。(b)椅臂形奈米管。(c)旋形奈米管。[Dresselhaus 1996-756]

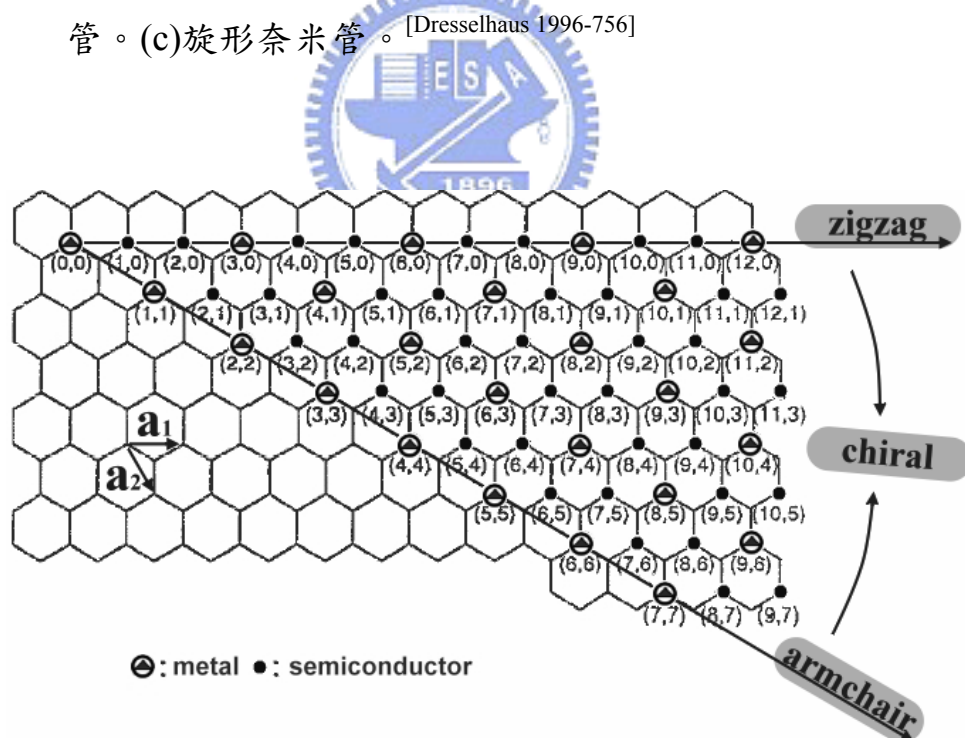


圖 2.4 電性和旋度向量的關係。[Saito 1992-2204]

2-2 界面活性劑微胞化與奈米粒子合成方法

界面活性劑是由”surfactant”所譯，而 surfactant 是由 surface active agent 縮寫而成的。其 surface active agent 意思是指使一個表面活化。換句話說，界面活性劑具有的一種特性，就是它會吸附存在於表面(surface)或界面(interface)上。界面(interface)這個專有名詞是指任意兩種不互相混合相的邊界；表面(surface)這個專有名詞是指兩個相中，有一個為氣相。總而言之，界面一共有以五種存在。

固體-氣體(solid-vapour)

固體-液體(solid-liquid)

固體-固體(solid-solid)

液體-氣體(liquid-vapour)

液體-液體(liquid-liquid)

2-2-1 界面活性劑的特性

兩性分子(amphiphilic)是界面活性(surface active)的物質，而界面活性劑由”surface active agent”所譯，其簡寫為”surfactant”，即界面活性劑(surfactant)為兩性分子(amphiphilic)，顧名思義是指其分子結構同時具有極性與非極性兩個部分，其一端可溶於指定的液體；另一端則為不溶。可溶端稱為親液端(lyophilic part)，為極性端(polar group)或稱為頭部(head group)；不溶端稱之為疏液端(lyophobic part)，為非極性端或稱為尾鍊(tail group)。若指定的液體為水(H_2O)時，其兩端分別稱為親水端(hydrophilic)與疏水端(hydrophobic)。

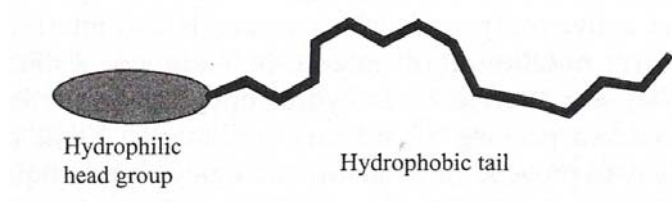


圖 2.5 界面活性劑示意圖。[Holmberg 2003-3]

2-2-2 界面活性劑的分類

一般將界面活性劑分類的慣例上，是以其極性端(polar group)的物質種類或電荷來分類。可以很傳統地分為陰離子型(anionics)，陽離子型(cationics)，非離子型(non-ionics)，雙重離子型(zwitterionics)四種。至最近的界面活性劑在分類上，一般狀態下就只分成陰離子型(anionics)與陽離子型(cationics)兩類。

a. 陰離子型(anionics)

其表面活性物質為陰離子。

其在陰離子型界面活性劑的極性部分，通常會有羧基(carboxylate)或是硫酸基(sulfate)、硫酸胺基(sulfonate)、磷酸基(phosphate)的存在。

b. 陽離子型(cationics)

其表面活性物質為陽離子。如圖 2.6 的 CTABr。

大多數的陽離子型界面活性劑，其基本成份多有氮原子(nitrogen)的存在，其氮原子的功能在於提供陽離子型電荷。其通常為胺基(amine)或是四氦鹽基(quaternary ammonium)所構成。

c. 非離子型(non-ionics)

這種類型的界面活性劑，其親液性部分包含氫氧基(hydroxyl)或者是多氧乙烯基(polyoxyethylene)。

d. 雙重離子型(zwitterionics)

這種類型的界面活性劑會隨著溶液中酸鹼性的不同，而變成陽離子型、陰離子型或是非離子型的界面活性劑。



圖 2.6 Cetyltrimethylammonium bromide。簡稱CTABr，其為陽離子型界面活性劑，化學式為 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Br}^-$ 。

表 2.1 陰離子型界面活性劑的特性

-
1. 陰離子型為第一大類的界面活性劑.
 2. 陰離子型不與陽離子型界面活性劑相容.
 3. 陰離子型一般對硬水(hard water)較敏感。
-

表 2.2 陽離子型界面活性劑的特性

-
1. 陽離子型為第三大類的界面活性劑.
 2. 陽離子型不與陰離子型界面活性劑相容.
 3. 陽離子型在水解中所產生的毒性較其他類別的界面活性劑高.
 4. 陽離子型有很強的表面吸附能力。
-

2-2-3 界面活性劑的微胞化

界面活性劑(surfactant)的一個特性特徵是他們的在界面吸附的狀態，另外十分重要的特性就是界面活性劑的單元分子(unimer)，會在溶液之中形成聚集，而由許多的單元分子所排列形成的組織便稱之為微胞(micelle)。由界面活性劑組織形成微胞的過程則稱之為微胞化(micellization)。微胞化是指界面活性劑在溶液中，其疏液端由溶液中而轉向吸附於界面的機制行為。也由於疏液端接觸的是界面，而不是溶液，使其自由能可以降低而自發性地穩定存在。

一般微胞(micelle)存在於較低的界面活性劑濃度，而在微胞開始形成的濃度稱之為臨界微胞濃度(the critical micelle concentration)，簡稱為 CMC。臨界微胞濃度是界面活性劑非常重要的特性之一。且當界面活性劑超過一定的濃度，其微胞數目將不會再增加。

當要使用微胞時，必須要瞭解並考慮到會影響臨界微胞濃度值的因子。一般量測臨界微胞濃度的方法為兩個因子，一為

表面張力(surface tension)以及溶解度(solubilization)。然而微胞的研究歷史也相當悠久了，已經有許多的文獻或是書籍可以查到界面活性劑的 CMC 值。表 2.3 為一些界面活性劑的 CMC 值。

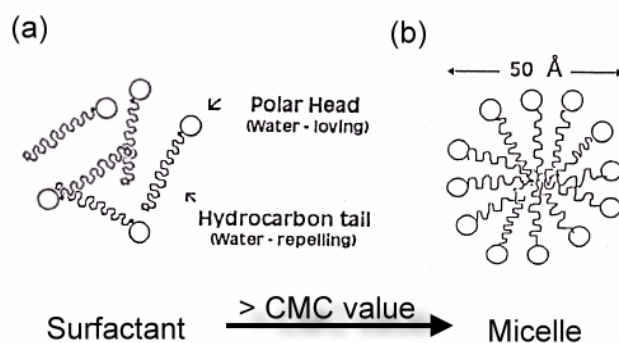


圖 2.7 界面活性劑微胞化的示意圖^[Goyal 2001-972]。(a)為界面活性劑，(b)為微胞結構。

表 2.3 一些界面活性劑的 CMC 值

^[Holmberg 2003-43]

Dodecyltrimethylammonium chloride	$2.03 \times 10^{-2} \text{M}$
Decyltrimethylammonium bromide	$6.5 \times 10^{-2} \text{M}$
Dodecyltrimethylammonium bromide	$1.56 \times 10^{-2} \text{M}$
Hexadecyltrimethylammonium bromide	$9.2 \times 10^{-4} \text{M}$
Sodium tetradecyl sulfate	$2.1 \times 10^{-3} \text{M}$
Sodium dodecyl sulfate	$8.3 \times 10^{-3} \text{M}$
Sodium octyl sulfate	$1.33 \times 10^{-1} \text{M}$
Sodium octanoate	$4 \times 10^{-1} \text{M}$
Sodium nonanoate	$2.1 \times 10^{-1} \text{M}$
Sodium decanoate	$1.09 \times 10^{-1} \text{M}$
Sodium <i>p</i> -octylbenzene sulfonate	$1.47 \times 10^{-2} \text{M}$
Sodium <i>p</i> -dodecylbenzene sulfonate	$1.20 \times 10^{-3} \text{M}$
Dimethyldodecylamineoxide	$2.1 \times 10^{-3} \text{M}$
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9(\text{OCH}_2\text{CH})_6\text{OH}$	$9 \times 10^{-4} \text{M}$
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_6$	$2.05 \times 10^{-4} \text{M}$
Potassium perfluorooctanoate	$2.88 \times 10^{-2} \text{M}$

In mol/dm^3 (M) or $\text{mol/kg H}_2\text{O}$ (m)

2-2-4 微胞的結構

界面活性劑(surfactant)自我組裝形成微胞的過程中，其自我組裝反應取決於排斥力的存在。若界面活性劑存在於極性溶液中，其排斥力來自疏液端與極性溶液的作用，而此時界面活性劑的聚集就會由疏液端(非極性端)形成。因為疏液端若可以減少與極性溶液接觸，就能降低不利的排斥力，使界面活性劑有自我組裝(self-assembly)的特性。若界面活性劑存在於非極性溶液中，則反之。

在超過臨界微胞濃度後，有一個很大的濃度範圍，微胞(micelle)能可以在此濃度範圍存在。因為微胞成形的驅動力來自於烷基鍊(alkyl chains)排斥與水的接觸。微胞形成的大小，將會因為碳氫鍊(CH)與水(OH)的接觸增加變多，使得微胞的尺寸下降。

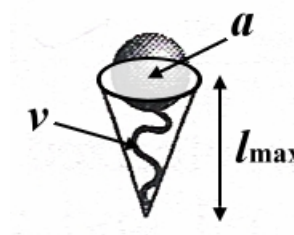
微胞的形狀是來自於兩種驅動力量的競爭結果。第一種是指界面活性劑的疏水性尾鍊因排斥力所產生的聚集力量；第二種是指界面活性劑的頭部所擁有的電荷產生的靜電力量。其可控制而獲得微胞的尺寸大小。換句話說，界面活性劑的分子結構與頭部電荷可以決定微胞的形狀(shape)。

對於微胞而言，有一個特別的因子就是緊密堆積因子(the critical packing parameter, CPP)，其是指界面活性劑分子擇優堆積結構的幾何堆積元素。

$$CPP = v / al_{max}$$

CPP	the Critical Packing Parameter
v	the volume of one chain
a	the volume of one chain
l_{max}	the volume of one chain

[Holmberg 2003-91]



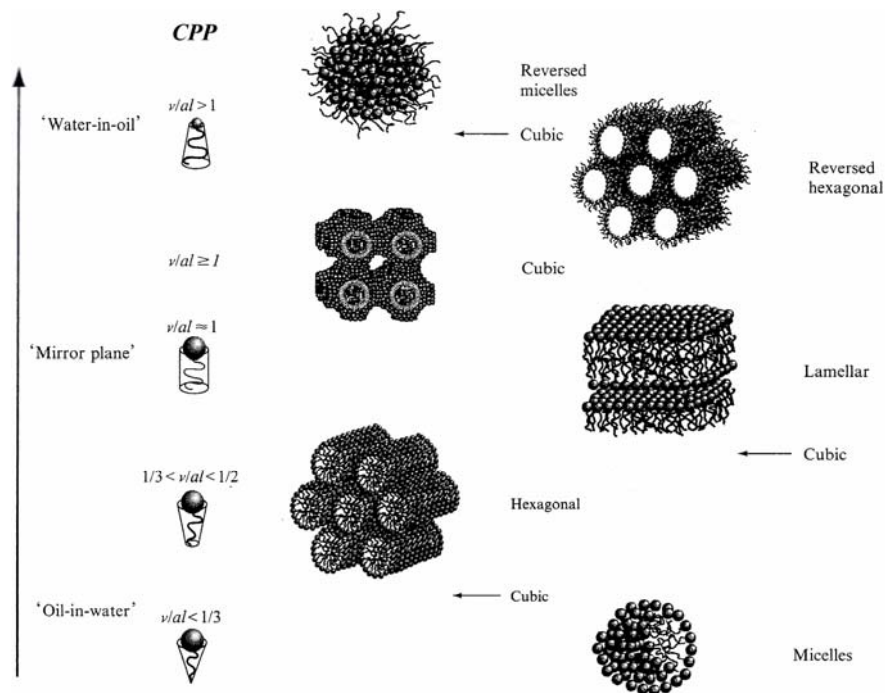


圖 2.8 微胞的結構與種類 [Holmberg 2003-91]

2-2-5 微胞化與奈米粒子合成

至今為止，利用微胞法(micelle method)來製備奈米粒子的方法已經有很多種了，但其目的都是為了能控制其合成出來的粒子大小，且能達到大小均一、形狀一致的最佳狀態。

在文獻中，可以找到很多種利用微胞化來製備奈米粒子的方法，但大多數都是以反微胞的方式形成奈米粒子 [Kumbhar 2001-2216; Goyal 2001-073; Nagayma 2001-1413; Ago 2003-25]。其詳細地說，通常以界面活性劑，在油性(非極性)有機溶劑。使界面活性劑在溶液中呈反微胞(reverse-micelle)的組織，其界面活性劑如CTABr，DDAB，TOPO，AOT等等...。而前驅物(precursor)則是以金屬鹽類(metal salt)為主，還原劑則是強還原劑如氫硼化鈉(NaBH_4)或氫氧化鈉(NaOH)。用強還原劑來還原金屬鹽類，使金屬在還原時，立即被反微胞所包覆，而形成金屬奈米粒子。利用此方法製備而成的奈米粒子如圖 2.10 所示。

另外也有蠻著名的方法，是由IBM group首先發表的 [sun

2000-1989]，其製作方法較複雜，儀器較難架設，且所耗的時間與金錢也較多，但其微胞化所製備的奈米粒子，不論是均一性或大小均可精準的控制。其詳細的製作方法是，以含羰基的金屬化合物或 acetylacetonate 的金屬化合物($\text{Metal}_x(\text{acac})_y$)為前驅物。以油酸(oleic acid)及油胺(oleyl amine)為界面活性劑，以分散奈米粒子並防止其氧化。以 -diol 為還原劑，如 1,2-hexadecane-diol 來還原 acetylacetonate 金屬化合物。在 N_2 的保護性氣氛下進行反應，形成奈米粒子的膠體，再以 ethanol 等溶劑使奈米粒子析出。即利用離心方式將奈米粒子萃取出後，就是以再分散(re-dispersing)的方式製備奈米粒子溶液，如添加己烷(hexane)，辛烷(octane)等等。再添加界面活性劑以免再洗滌與離心的時候，將其去除過頭了。其製備形成的奈米粒子形貌如圖 2.11 所示。[Harrell 2001-4393; chen 2003-8; sun 2000-1989; Hyeon 2001-12798]

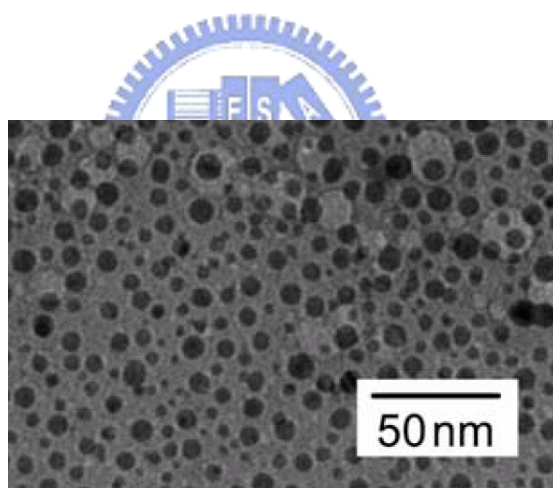


圖 2.9 奈米粒子的TEM影像 1^[Ago 2003-25]

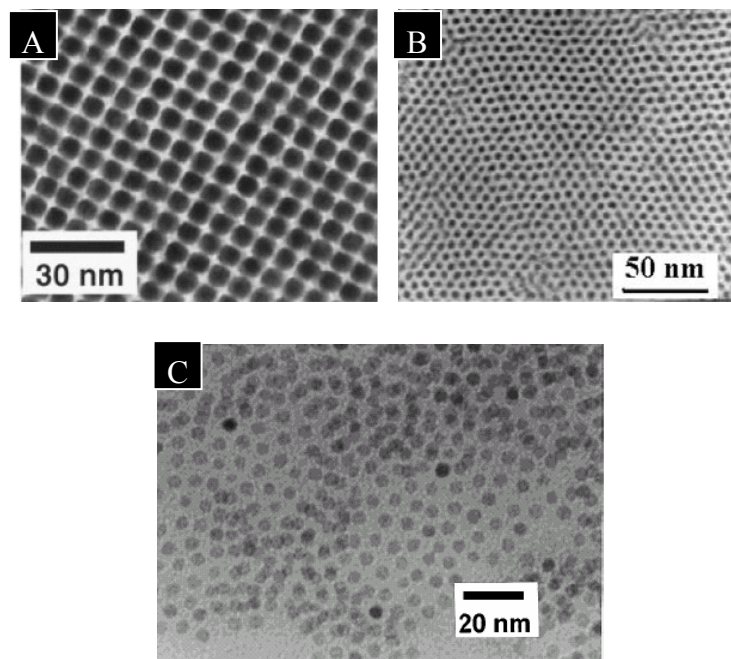


圖 2.10 奈米粒子的TEM影像 2。此為IBM發表的製備法，所製備奈米粒子的TEM影像。A圖^[sun 2000-1989]，B圖^[chen 2003-8]，C圖^[Hyeon 2001-12798]



2-2-6 奈米粒子的塗佈方法

工業上，界面活性劑的吸附性在應用於固體的表面是很受重視的。界面活性劑的吸附性由兩個主要的因素來測定。

1. 表面對界面活性劑的相互作用
2. 界面活性劑的疏液性

臨界表面張力可以應用在塗層領域，對於固體的臨界表面張力概念來說，是一個既實際也非常有用的應用。為了要在基材(substrate)上將液體塗佈均勻，則液體的臨界表面張力必須要小於基材(固體)的。

在實驗中一般使用的是直接將奈米粒子溶液倒在基材之上(cast on)，等其自然乾燥^[Harrell 2001-4393; Sun 2000-1989; Hyeon 2001-12798; Ago 2003-25]，或是使用旋轉塗佈的方法。而在此有一較適合用於具有兩性分子特性的塗佈方法，是由Langmuir及Blodgett所發明，故

稱之為Langmuir-Blodgett法^[Langmuir-Blodgett有機分子薄膜之製備與鑑定; Han 2004-8091]。此方法是利用兩性(amphiphilic)分子結構同時具極性(親水)與非極性(疏水)的特性，是界面活性(surface active)的物質，於水溶液與氣相界面透過機械力壓縮，可形成緊密規則的分子排列，並可將其轉移至固體基板，若把一個適當的固體基板浸入(或移出)液面，便可將單分子層從液面轉移到固體基板上，形成一層規則、緊密排列、且具方向性的分子薄膜。如圖 2.12 所示。

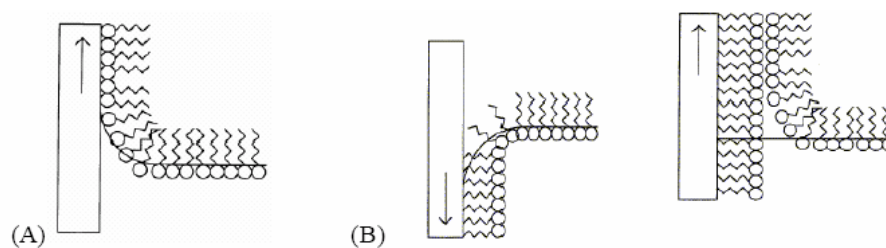


圖 2.11 Langmuir-Blodgett分散法示意圖^[Langmuir-Blodgett有機分子薄膜之製備與鑑定]



2-3 碳奈米管的合成方法

碳奈米管的合成方法主要有電弧法(arc discharge method)，雷射

蒸發法(laser vaporization method)，氣相催化熱解法(thermal chemical vapor deposition method)，微波電漿化學氣相沉積法(plasma enhanced chemical vapor deposition method)等等...，這些方法是目前較為使用來成長碳奈米管的方法。

2-3-1 電弧法

電弧放電法是飯島博士發現碳奈米管所使用的方法[Iijima 1991-354]，適合大量生產但是其缺點定必須經過純化，機台設備如圖 2.13 所示，當兩石墨電極非常靠近，電弧電漿便產生而使得陽極石墨棒被解離蒸發，所得之碳質產物會沉積在陰極上，這些碳質產物成份含有大量非晶質碳、碳粒、fullerenes及碳奈米管，電弧放電法是一個簡單可大量製造碳奈米管的方法。

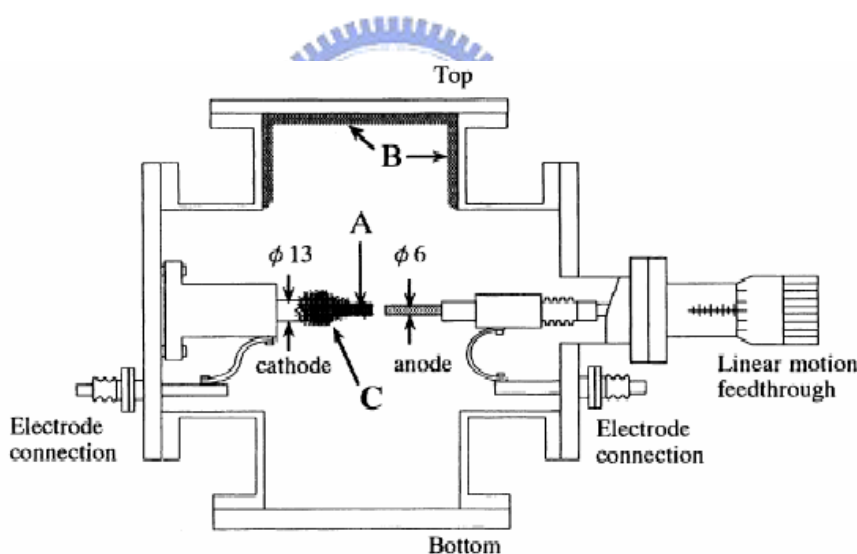


圖 2.12 電弧放電法系統 [Ebbesen 1992-220]

2-3-2 雷射蒸發法

雷射蒸發法首先由 Guo's group 在 1995 年發表，其製程方法如圖 2.14，其雷射在壓力 500 Torr 之下，於墮性氣體 Ar 或 He 中，入射於石墨靶材(graphite target)使靶材蒸發。而蒸發的產物將被墮性氣體載運並沉積至由銅製的水冷收集器上，因此稱之為雷射蒸發法。

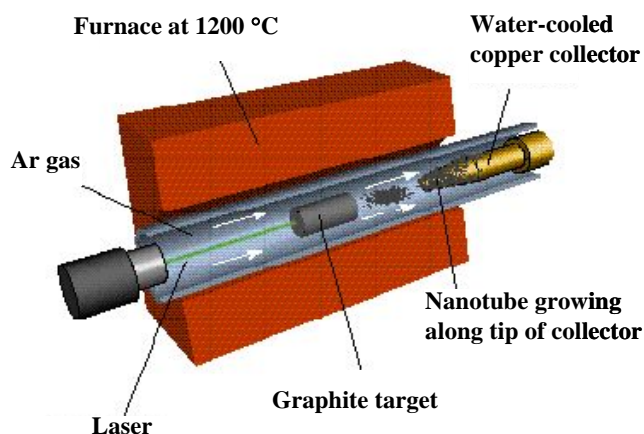


圖 2.13 雷射蒸發法系統 [Guo 1995-49]

2-3-3 氣相催化熱解法

此方法是在溫度約 1100°C 的石英管，通入碳源，使其裂解並與放置管中過渡金屬觸媒產生碳化物後，形成過飽和之金屬而析出多餘的碳，進而形成碳奈米管，構造如圖 2.15 所示。目前方法需要克服是成長溫度，由於未來若要直接成長並應用在奈米電子元件上，想必其成長溫度必需降低至 600°C 以下。

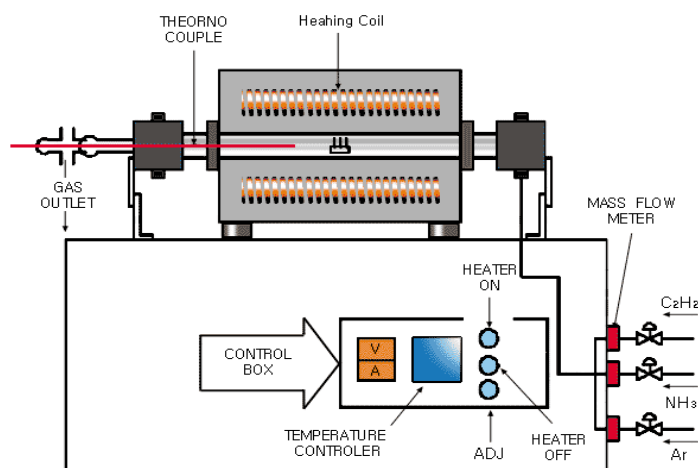


圖 2.14 氣相催化熱解法系統 [Lee 2001-245]

2-3-4 微波電漿化學氣相沉積法

電漿技術日新月異，而目前報導利用電漿成長碳奈米管的文

章非常多，但其成長技術不外乎是通入碳氫化合物氣體，並利用電漿使其解離，而形成沉積所要的碳離子，並與金屬觸媒發生過飽反應，而析出碳管，構造裝置如圖 2.16 所示。此方法的優點為成長溫度較度低，且可容易成長出碳奈米管。

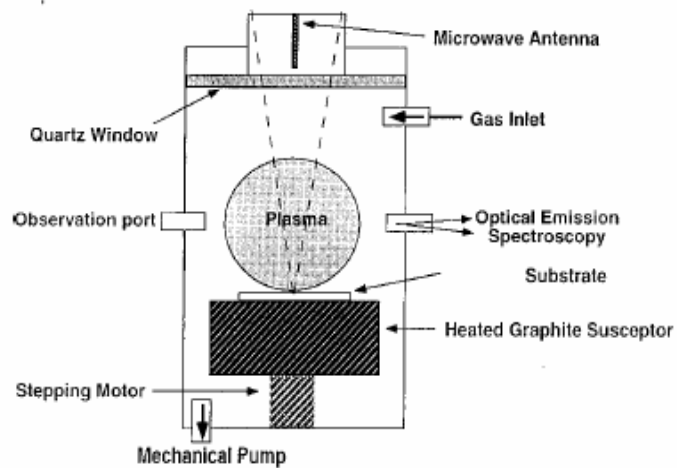


圖 2.15 微波電漿化學氣相沉積系統^[Qin 1998-3437]

2-4 碳奈米管的成長機制

碳奈米管的成長機制在分類後有很多種方式，可利用是否有觸

媒輔助成長分類，再利用石墨層數分類等等...，此章節將介紹少許的成長機制。而表中則為常見的碳奈米管成長機制。

表 2.4 碳奈米管的成長機制^[Kuo 2004-9]

無觸媒		
		Maxwellian 及方向性排列離子競爭模式
		閉合端雙碳-吸附模式(close end dimer-adsorption)
		開口端雙碳或三碳-吸附模式(dimer, trimer)
		唇對唇反應橋接模式(lip-lip interaction bridging)
		準液態尖端模式(quasi-liquid tip)
有觸媒	單管壁	球與棒觸媒急走機制 (ball-and-stick catalyst scooting)
		根莖成長機制 (root growth)
		圓頂小帽機制 (yarmulke)
	多管壁	汽-液-固相成長機制(vapor-liquid-solid)
		穿晶及表面擴散成長機制
		側向表面擴散成長機制
		最低自由能成長機制
		管基與管頂成長機制(base and tip)
		竹結狀碳管成長機制
	其他結構成長機制	

2-4-1 穿晶及表面擴散成長機制

依Baker穿晶及表面擴散成長機制^[Baker 1989-315]，觸媒的成長有四個步驟，如圖 2.17 所示，其碳奈米管在成長時，因為碳在觸媒內的擴散，使其外層形貌如較為寬厚，而內層中空直徑較為細窄。

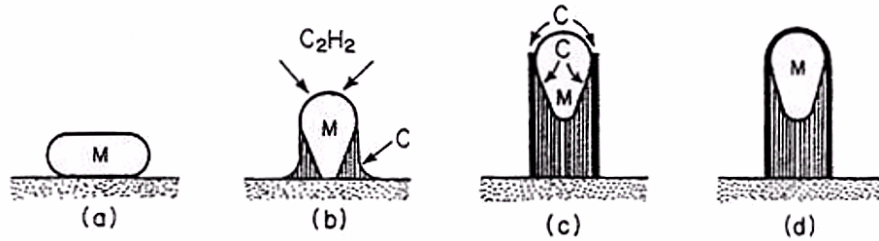


圖 2.16 穿晶及表面擴散成長機制^[Baker 1989-315]

2-4-2 側向表面擴散成長機制

碳氫化合物沿著液態金屬觸媒顆粒表面擴散，在觸媒與基材的接觸角落分解，並形成最初的碳殼。後續的碳氫化合物會在觸媒與基材的接觸角落邊緣繼續分解，碳層是沿著觸媒顆粒側向成長。此成長機制會使碳奈米管的內層中空直徑較大。

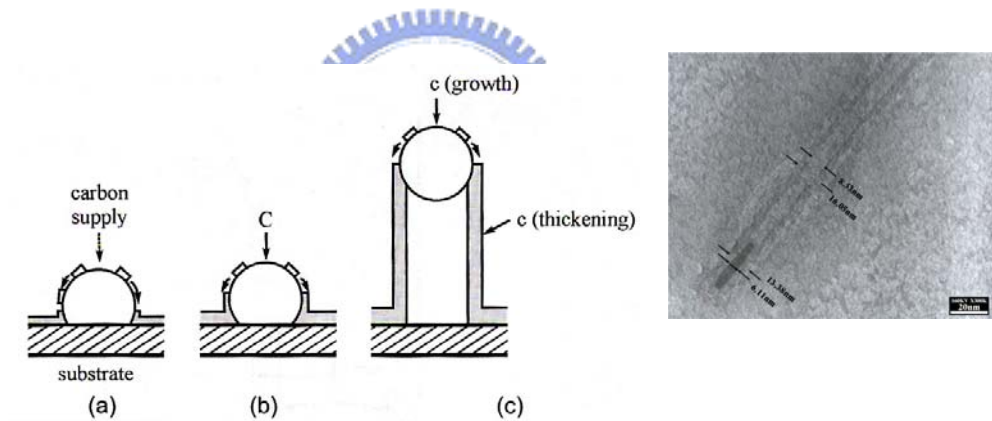


圖 2.17 側向表面擴散成長機制^[Oberlin 1976-335]

2-4-3 管基與管頂成長機制

管基與管頂成長機制是指成長後之碳奈米管，金屬觸媒分別存在管的基部與頂部。當觸媒與基材之間形成較強鍵結時，較易形成管基成長機制(base growth mechanism); 否則則易形成管頂成長機制(tip growth mechanism)。

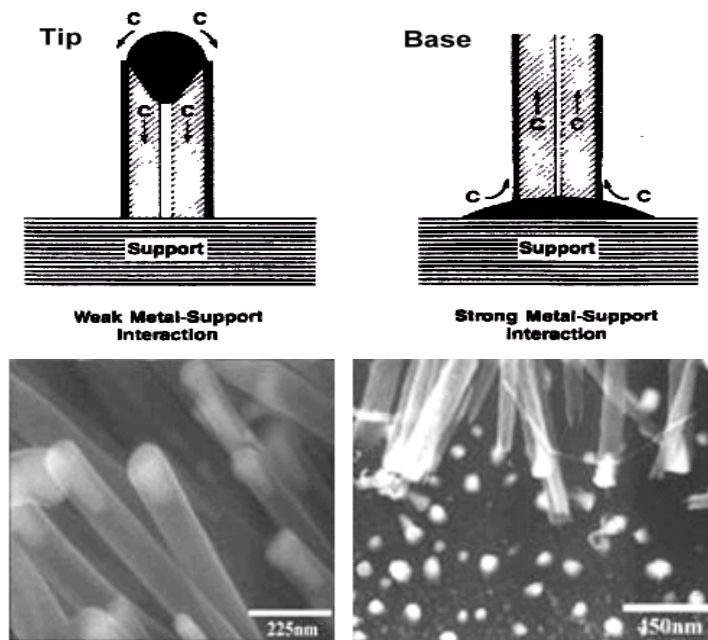


圖 2.18 管基與管頂成長機制^[Kuo 2004-9]

2-4-4 竹結狀碳管成長機制

當碳原子在觸媒上析出一石墨層，且碳管繼續成長時，此石墨層和觸媒之間會因為應力的存在而脫離，之後會有另一層石墨層在觸媒上析出，並因碳管之繼續成長而脫離，此周期性之隔層形成竹節狀的碳奈米管。

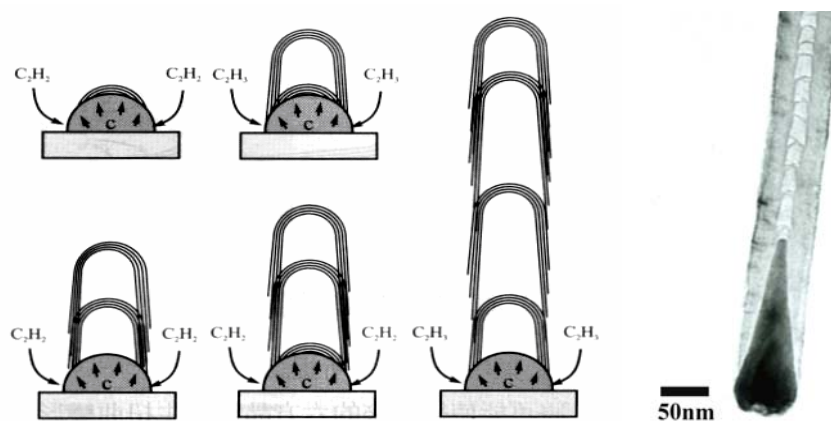


圖 2.19 應力誘導石墨鞘套彈滑成長機制^[Endo 1996-159]

2-5 碳奈米管的應用

近年來，碳奈米管的研究非常盛行，而在其應用的領域^[Baughman 2002-787]也很廣闊，如碳奈米管複合材料(carbon nanotube composites); 電化學元件(electrochemical devices)^[Mccreey 1991; Britto 1996; Che 1998]; 儲氫材料(hydrogen storage)^[Dillon 1997; Chen 1999-91; Liu 1999-1127]; 場發射元件(field emission devices)^[Choi 1999-3129; Dijon 2003]; 奈米級電子元件(nanometer-sized electronic devices)，如場效電晶體(FET)^[Martel 1998-2447]; 感測器^[Kong 2000-622; Kim 1999-2148; Baughman 1999-1340]以及探針^[Dai 1996-147; Orgass 2001-281]。因本實驗主要在碳奈米管的製程，其應用的詳細介紹便不多加筆墨。

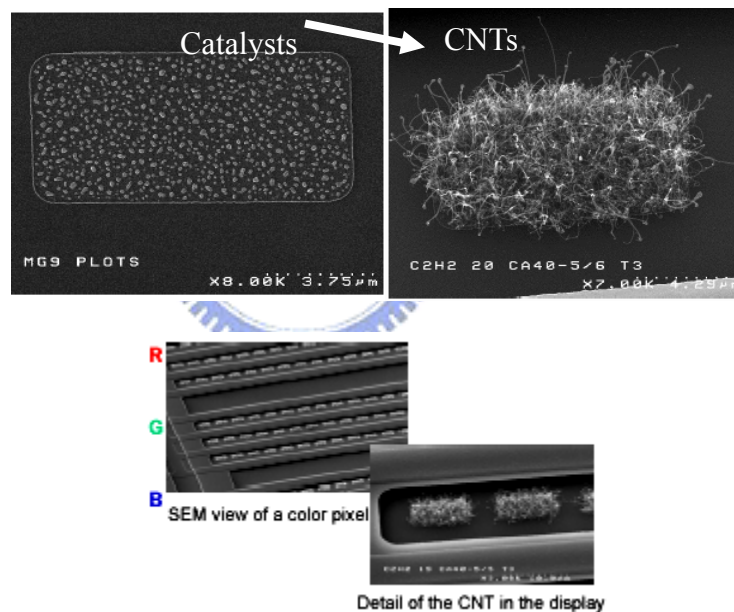


圖 2.20 碳奈米管場發射元件^[Dijon 2003]

本實驗方法可以大致分為四個過程：第一個過程是包覆觸媒之微胞溶液配製，第二個過程是散佈含觸媒之微胞於基材上，第三個過程是以氫電漿前處理製備觸媒顆粒，第四個過程是碳奈米管成長，以及儀器分析。實驗的流程如圖 3.1 中所示。

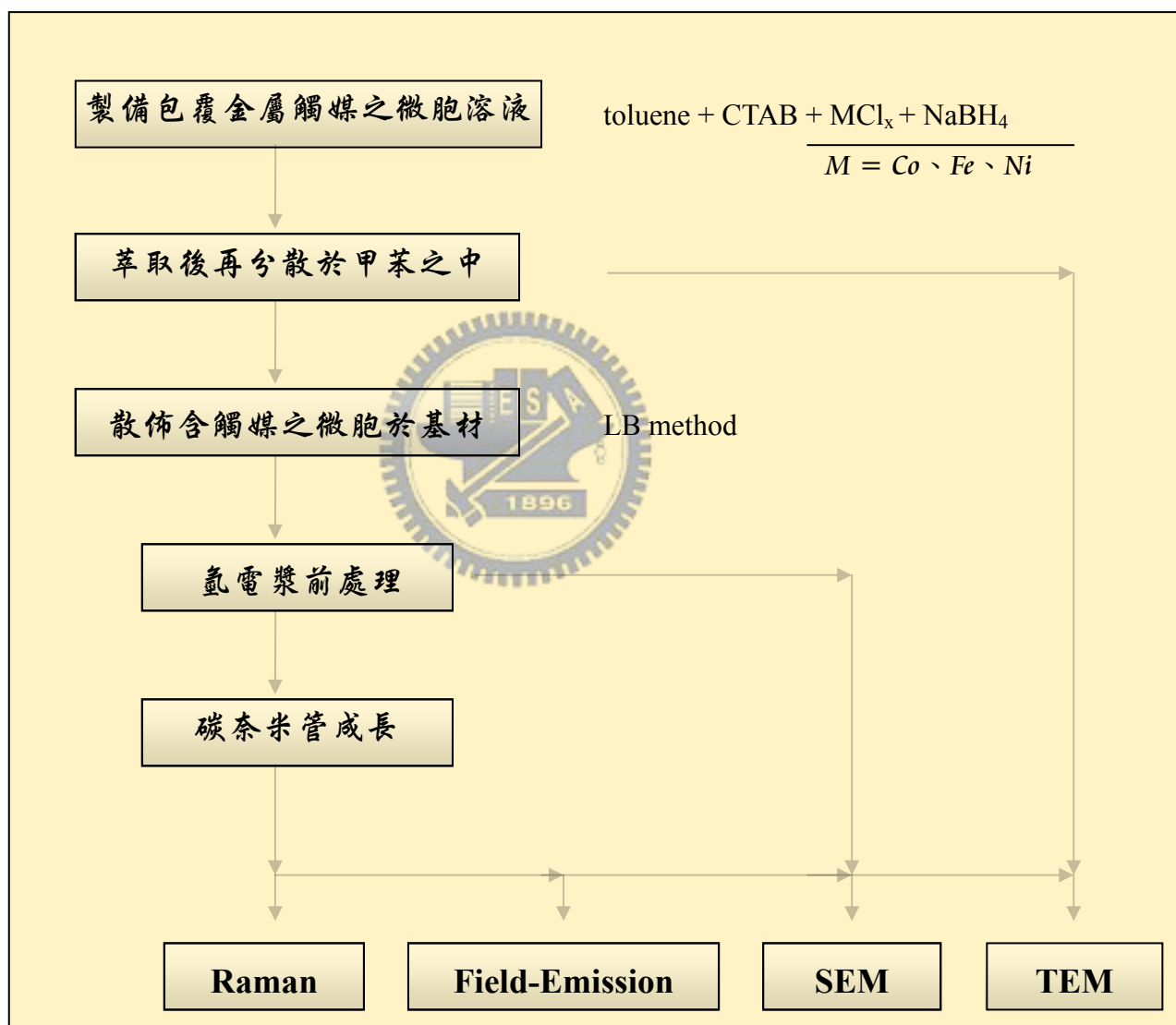


圖 3.1 實驗流程圖

包覆觸媒之微胞溶液配製是以甲苯為溶劑，加入金屬鹽類與界面活性劑，並以氫硼化鈉來還原金屬鹽類。經過萃取後，再度分散於甲苯之中，則完成溶液的配製。金屬鹽類有鐵、鈷、鎳三種，分別配製成

三種含不同觸媒之微胞溶液。並且在鍍碳銅網上，以 TEM 來分析配製完成的微胞溶液。

散佈含觸媒之微胞於基材上的方式，是利用Langmuir-Blodgett法將含觸媒之微胞溶液覆蓋於Si基材以及SiO₂、a:Si、a:Si/Si₃N₄、AAO等緩衝層(buffer layer)上。

氫電漿前處理製備觸媒顆粒，是以氫電漿產生熱能，使包覆觸媒之微胞溶液，形成奈米粒子。在奈米粒子形成後也有 SEM 的分析，以觀測其奈米粒子的形貌與大小。

碳奈米管成長，是以甲烷當做碳源，以沉積成長出碳奈米管。而碳奈米管之分析有 SEM，TEM，Raman，Field-emission 四種。

3-1 實驗原料

為了製作包覆觸媒之微胞溶液，所使用的原料包括了溶劑甲苯、界面活性劑 CTABr、前驅物(金屬鹽類)、還原劑氫硼化鈉四種。氫電漿前處理及碳奈米管成長所用的氣體為 99.9% 氫氣及 99.9% 甲烷。而詳細的資訊列於表 3.1 中。

表 3.1 實驗原料

	Raw material	Formula	Maker	Purity
Solvent	Toluene	C ₆ H ₅ CH ₃	TEDIA	99.8%
Surfactant	CTABr	C ₁₉ H ₄₂ BrN	ACROS	99+%
Precursor	Iron chloride	FeCl ₃ · 6H ₂ O	Showa chemical Co. LTD.	97%
	Cobalt chloride	CoCl ₂ · 6H ₂ O	Mallinckrodt	99+%
	Nickel chloride	NiCl ₂ · 6H ₂ O	Shimakyu's pure chemicals	99+%
Reducer	Sodium borohydride	NaBH ₄	Riedel-de Haen	95%
Gas	Hydrogen	H ₂	San Fu	99.9%
	Methane	CH ₄	San Fu	99.9%

實驗中所使用的Si基材為n-type (100)。SiO₂緩衝層是由Si基材加熱氧化而得，厚度約 1 nm。a:Si緩衝層是在Si基材上，沉積非晶質Si而得，厚度約 1000 nm。a:Si/Si₃N₄緩衝層是Si基材上沉積 100 nm 的Si₃N₄後，再沉積 50 nm 的a:Si，並再利用微影蝕刻的方式形成 a:Si/Si₃N₄的pattern。AAO緩衝層是利用鍍Al之Si基材浸泡在草酸溶

液中，通入直流電產生陽極氧化形成的第一層的氧化鋁孔洞，再泡入鉻酸以清除第一層氧化鋁，再泡入草酸中，通入直流電產生陽極氧化形成的第二層的氧化鋁孔洞後，即完成AAO緩衝層，其厚度約 750 nm。

3-2 MP-CVD系統

本實驗室之微波電漿化學氣相沉積系統(MPCVD)的裝置如圖 3.2 所示。其中反應腔體即為石英管(quartz tube)內之空間，而電漿球也將存在於石英管內。在圖中，可以看見有三個微波頻率調整器(tuner)。這三個調整器的作用是在不同微波功率、壓力及氣氛等環境下，用以控制電漿的穩定性，若調整可達最大的入射功率與最小的反射功率，即為最穩定的狀態。質流控制器(MFC)可以控制氣體進入腔體的流量。蝴蝶葉片閥(butterfly valve)可以改變葉片的傾斜角度達到對壓力的控制。溫度是由緊黏於試片載臺下方的熱電偶量測而得。

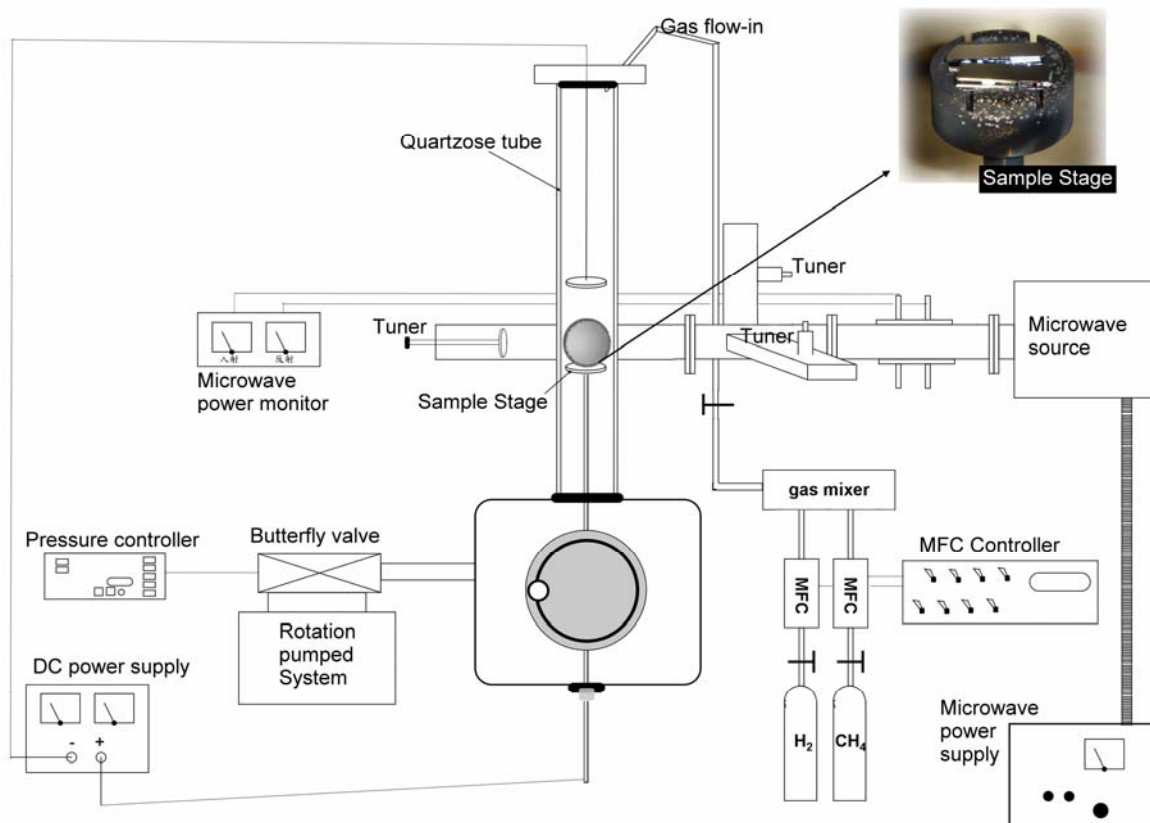


圖 3.2 MPCVD 系統示意圖

3-3 實驗步驟

實驗步驟大致如流程圖(圖 3.1)可以分為四個過程.

第一過程 包覆觸媒之微胞溶液配製

第二過程 散佈含觸媒之微胞於基材上

第三過程 氫電漿前處理製備觸媒顆粒

第四過程 碳奈米管成長及儀器分析.

3-3-1 包覆觸媒之微胞溶液配製

在此過程將分別配製三種包覆觸媒之微胞溶液，其分別包覆鐵、鈷、鎳這三種不同的金屬觸媒。製備完成後，再置於鍍碳銅網上，以 TEM 及 EDS 分析之。步驟如下.

1. 前驅物溶液的配製

- a. 將界面活性劑 CTABr (10%wt)加入小燒杯中，小燒杯內已有量好的 16.67 ml 的甲苯(toluene)溶劑。
- b. 將還原劑氫硼化鈉(NaBH_4)加入純水中，配製成 5M 的 NaBH_4 水溶液。
- c. 將金屬鹽類($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)稱重為 0.005M。

2. 金屬鹽類的還原過程

- a. 將儀器架設如圖 3.3 所示。在 N_2 手套箱的環境之中。在小燒杯內放入磁石攪拌棒，再將小燒杯利用隔水加熱的方法，將燒杯放置在攪拌加熱平台上，使溫度不會突然飆高。且在充滿 N_2 的手套箱中，進行金屬鹽類的還原步驟，可確保污染源的減少。
- b. 當溫度達 70~80°C 時，加入 0.005M 的金屬鹽類，等待金屬鹽類的溶解，其中 Fe 會呈亮橘紅色; Co 呈亮藍色; Ni 呈亮綠色。
- c. 加入 0.005ml 還原劑(5M NaBH_4)，將金屬鹽類還原成金屬奈米粒子，且被包覆於微胞之中而形成黑色膠質溶液

3. 奈米粒子的萃取(extracting)與再分散(re-dispersing)

利用多次的離心與清洗(以 ethanol + toluene 為溶劑清洗),將過多的 CTABr 洗去而留下金屬奈米粒子(nano-particles),最後再加入 toluene 將金屬奈米粒子再度分散。

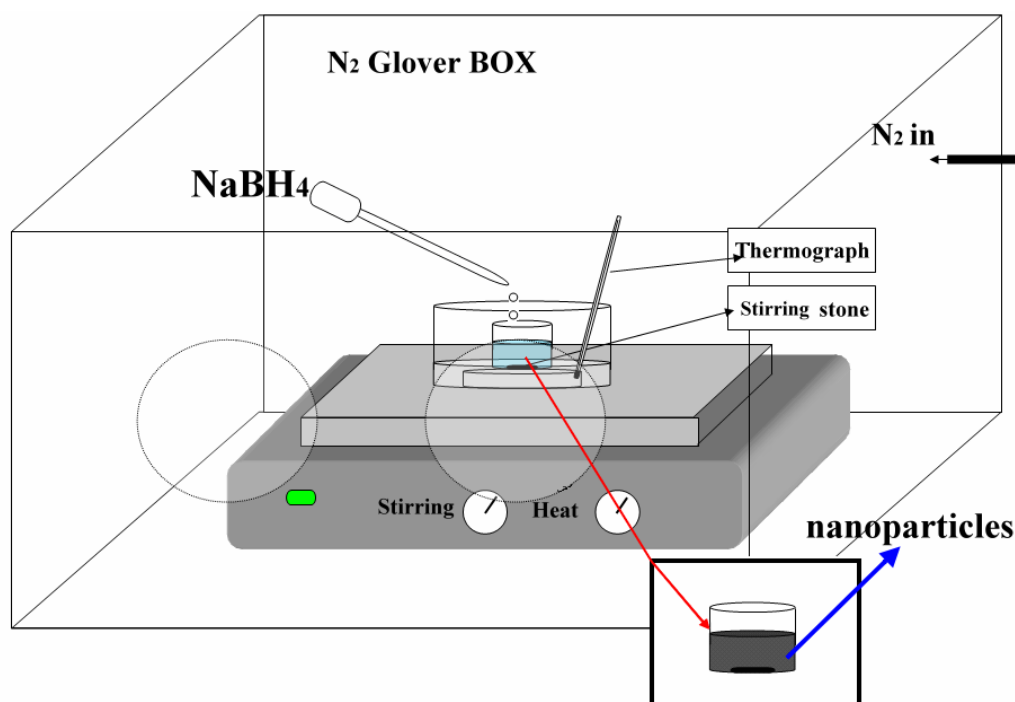


圖 3.3 配製包覆觸媒微胞溶液之設備示意圖

3-3-2 散佈含觸媒之微胞於基材上

在此過程將把三種不同含觸媒的微胞，分別塗佈於Si基材以及 a:Si, SiO₂, AAO, a:Si/Si₃N₄ 四種緩衝層之上。利用 Langmuir-Blodgett法，其如第二章文獻回顧中，圖 2.12 所示。

本過程利用自製塗佈設備，如圖 3.4 所示。其馬達的轉速是利用控制直流電壓的來控制；以陶瓷彈簧承受移動平臺的位移量；以自動切換開關來控制向上或向下的起點與終點。在穩固的夾具上放上試片，使其非常緩慢地(約 10 分鐘移動 0.5 cm)浸入溶液中，緩慢地拉出溶液，進而形成金屬奈米粒子薄膜。

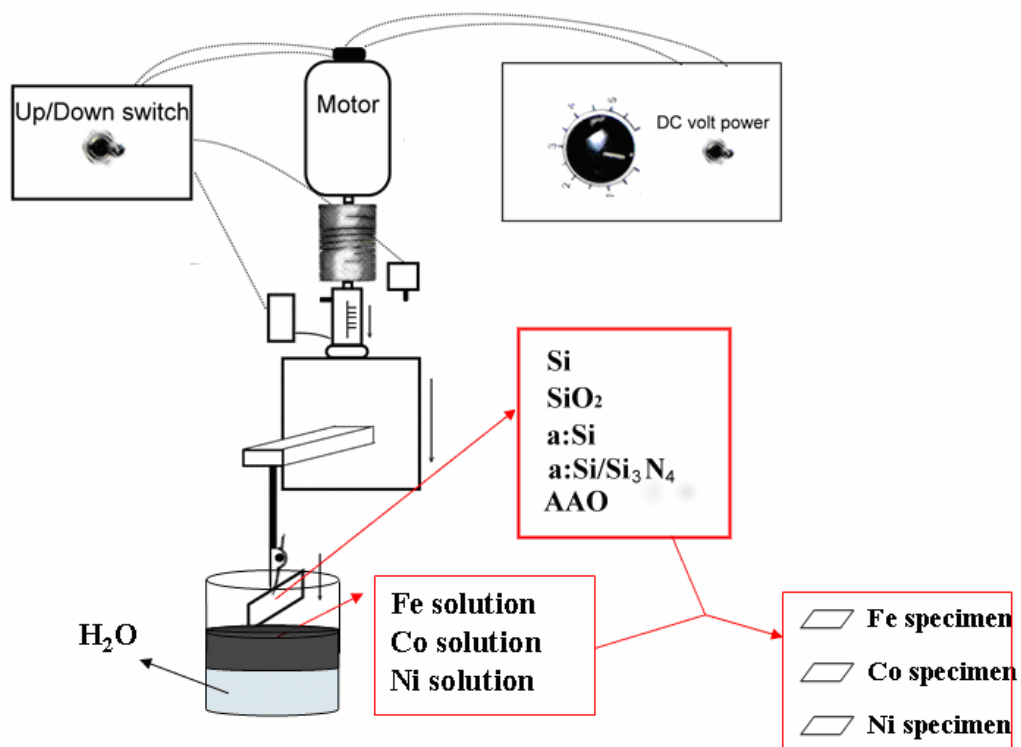


圖 3.4 自製的塗佈設備示意圖

3-3-3 製備觸媒顆粒之過程

在此過程，將會把基材上的微胞去除，以製備金屬奈米觸媒粒子。本過程是在 MPCVD 系統(如圖 3.2)中進行。步驟如下。

1. 將試片置於載台之上，上升平台後，開始抽真空。
2. 當壓力達真空 20 mTorr 時，通入氫氣使氣氛純化(purge)後，再將氫氣關閉，再將壓力抽至 10mTorr。
3. 當腔體為真空環境下，就可開始氫電漿的前處理了。首先通入氫氣 100 sccm，並以蝴蝶閥控制壓力至 30 Torr 後，再將微波功率調至 200 mA(約 400W)，時間設定為 10 分鐘。此即為氫電漿處理。

3-3-4 碳奈米管成長

本過程是用MPCVD系統來進行沉積。將會以三種條件分別地改變，來達到碳奈米管成長的目的。這三種條件分別為壓力 (pressure)、沉積時間(deposition time)以及氫氣與甲烷的比例(H_2 and CH_4 ratio)。壓力分別為 16、20 以及 24 Torr; 沉積時間為 6 與 12 分鐘; 氫氣與甲烷的比例為 50:5 與 75:5。步驟如下:

1. 承續MPCVD氫電漿處理後，立即將氣氛改變為 H_2 與 CH_4 的混合氣體。比例為 50:5 或 75:5。
2. 再改變腔體的壓力。壓力為 16 或 20 或是 24 Torr.
3. 微波功率增加到 350 mA(約 800 W).
4. 沉積時間設為 6 或 12 分鐘.

表 3.2 是本研究中試片之編號及其處理過程和條件表。



表 3.2 試片編號及其處理條件表

Specimen Designation ^{1,2}	Catalyst ³	Buffer layer (thickness, nm)	Pressure (Torr)	Dep. time (min)	H ₂ /CH ₄ (sccm/sccm)	Temp. (°C)
A2	Co	no buffer layer	16	6	50 / 5	550
A3	Co	no buffer layer	16	12	50 / 5	610
A4	Co	no buffer layer	16	6	75 / 5	580
A5	Co	no buffer layer	20	6	50 / 5	590
A6	Co	SiO ₂ (~1)	20	6	50 / 5	580
A7	Co	no buffer layer	24	6	50 / 5	600
A8	Co	SiO ₂ (~1)	24	6	50 / 5	590
B2	Fe	no buffer layer	16	6	50 / 5	570
B3	Fe	SiO ₂ (~1)	16	6	50 / 5	570
B4	Fe	a:Si (~1000)	16	6	50 / 5	570
B5	Fe	no buffer layer	20	6	50 / 5	585
B6	Fe	SiO ₂ (~1)	20	6	50 / 5	585
B7	Fe	a:Si (~1000)	20	6	50 / 5	585
B8	Fe	no buffer layer	24	6	50 / 5	595
B9	Fe	SiO ₂ (~1)	24	6	50 / 5	595
B10	Fe	a:Si (~1000)	24	6	50 / 5	595
C3	Ni	no buffer layer	16	6	50 / 5	583
C4	Ni	SiO ₂ (~1)	16	6	50 / 5	583
C5	Ni	a:Si (~1000)	16	6	50 / 5	583
C6	Ni	no buffer layer	16	12	50 / 5	610
C7	Ni	SiO ₂ (~1)	16	12	50 / 5	610
C8	Ni	a:Si (~1000)	16	12	50 / 5	610
C9	Ni	no buffer layer	16	6	75 / 5	580
C10	Ni	no buffer layer	20	6	50 / 5	564
C11	Ni	no buffer layer	24	6	50 / 5	600
C12	Ni	SiO ₂ (~1)	24	6	50 / 5	561
C13	Ni	a:Si (~1000)	24	6	50 / 5	561
D1	Co	no buffer layer	16	6	50 / 5	580
D2	Co	no buffer layer	20	6	50 / 5	590
D3	Co	no buffer layer	24	6	50 / 5	600
E1	Co	AAO (~750)	20	6	50 / 5	590
E2	Fe	AAO (~750)	20	6	50 / 5	590
F1	Co	a:Si/Si ₃ N ₄ (~150)	24	6	50 / 5	589

¹H plasma pretreatment conditions: H₂ 100 sccm, pressure 30 Torr, microwave 400 W, time 10 min, temp. 350~450°C.

²Other CNTs deposition conditions: microwave 800 W, base pressure 8~15 Torr, substrate Si wafer.

³Micelle was stacked 2~3 layers, the thickness about 10~15 nm.

3-4 分析方法

3-4-1 掃描式電子顯微技術(SEM)

用以觀察表面形貌，可得到形狀、直徑、大小、長短、方向性、管數密度等訊息，是分析碳奈米管最快最直接的儀器。本實驗使用的 SEM 有兩種機型，分別為 Hitachi 的 S-4000 及 S-2500。

3-4-2 穿透式電子顯微技術(TEM)與元素分析(EDS)

穿透式電子顯微鏡用於觀察金屬奈米粒子的尺寸以及分佈狀態，並以 TEM 附加之 EDS 做金屬粒子的元素分析。用於觀察碳奈米管時，可得到其直徑大小，中空內徑以及觸媒位置等等訊息，以鑑定碳奈米管的成長機制。本實驗使用的 TEM 機型有三種，分別為 Jeol 的 JEM-2010(附加 EDS，中正及中央大學貴儀)、Philips 的 TECNAI 20(交大貴儀)、Zeiss 的 10C (成大貴儀)。

金屬奈米粒子的 TEM 試片準備方法：

1. 將銅網利用 TEM 夾具夾好，將配備好的溶液以滴管取一滴滴於銅網之上，自然乾燥，即完成試片準備。

碳奈米管的 TEM 試片準備方法：

1. 將試片放入 0.2 ml 無水乙醇溶液之玻璃試樣瓶裡。
2. 超音波震盪器震盪 10 分鐘。
3. 滴管吸其溶液，將其滴入鍍碳之銅網上，自然乾燥，即完成試片準備。

3-4-3 拉曼光譜分析

拉曼光譜上的譜線位置可檢定物質的成分及構造，不同的

元素鍵結會在拉曼光譜上有特定的波長訊號，而譜線強度可測定成分的濃度。作定性分析方面，拉曼的譜線是一個很好的工具。拉曼光譜在量測碳的化合鍵結已經是相當成熟的技術。

對於碳奈米管的拉曼量測，將以 $150\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 以及 $1100\sim 1800\text{ cm}^{-1}$ 為主。 $150\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 為徑向呼吸模(RBM)的訊號區，此區的訊號為單壁碳奈米管的貢獻 [Jorio 2001-1118; Dresselhaus 2002-1070; Dresselhaus 2002-2061]。 $1100\sim 1800\text{ cm}^{-1}$ 為碳的 sp^2 及 sp^3 鍵結的訊號區，以 1330 cm^{-1} 為主峰的(D band)為碳的 sp^3 鍵訊號區，以 1590 cm^{-1} 為主峰的(G band)為碳的 sp^2 鍵訊號區。即G band相對於D band越高時，石墨結構越多 [Jorio 2003-139.1]。

由單壁碳奈米管的拉曼光譜 RBM 理論，可利用其公式推算出單壁碳奈米管(SWNT)的直徑大小。其推算的公式如下：

$$\omega_{\text{RBM}} = \alpha / d_t$$

$\alpha \sim 248\text{ cm}^{-1}\text{ nm}$ for Si/SiO₂ substrate
 ω_{RBM} is frequency of RBM zone
 d_t is diameter of nanotube.

[Dresselhaus 2002-1070]

本實驗所使用的拉曼光譜儀為 Jobin Yvon LABRAM HR，其雷射源可為 He/Ne 雷射($\lambda = 632.8\text{ nm}$)。

3-4-4 場發射性質量測

在真空的環境下量測I-V曲線，可以求得碳奈米管電子場發射的特性。將量測試片放置量測器之負極，正極與試片表面(補償碳奈米管的平均高度)距離為 $100\text{ }\mu\text{m}$ ，以 $0\sim 1000\text{ V}$ 的偏壓加於正極，同時收集由試片表面所發射出的電子流與偏壓的關係圖，藉以電子場效發射特性，而電極面積為 0.0314 cm^2 ，系統結構如圖 3.5 所示。

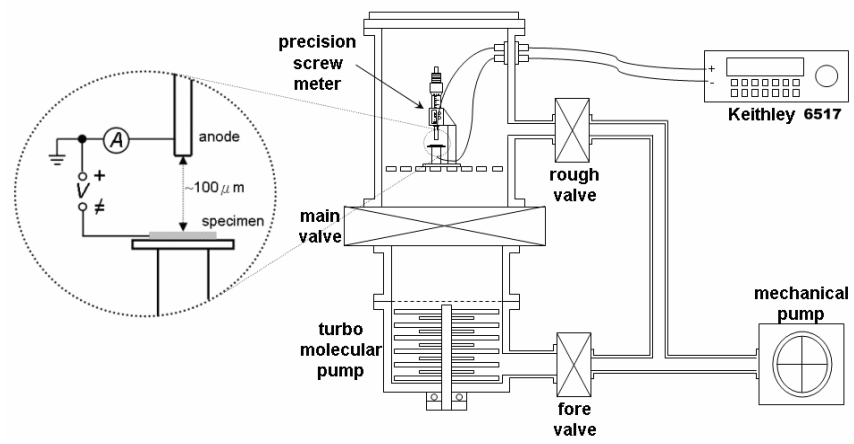


圖 3.5 場發射性質量測設備示意圖

