

## 第二章 文獻回顧

### 2-1 奈米碳管的構造

奈米結構材料之分類並無統一標準，一個比較簡單的方法如下：奈米結構材料可視為在三維空間中至少有一維處於奈米尺度範圍 ( $10^{-9}\text{m}$ )，即長、寬、高，只要任一維的尺度小至奈米尺度，就可稱此物體為奈米結構材料。由於其尺寸接近光波長，表面能量比例大，因此呈現出來的物理與化學性質相較於巨觀尺度的材料有很大的差異。

如圖2-1所示，奈米結構材料之如依維數可分為

- (a) 零維： $\text{C}_{60}$                       (b) 一維：奈米碳管  
(c) 二維：石墨                        (d) 三維：鑽石

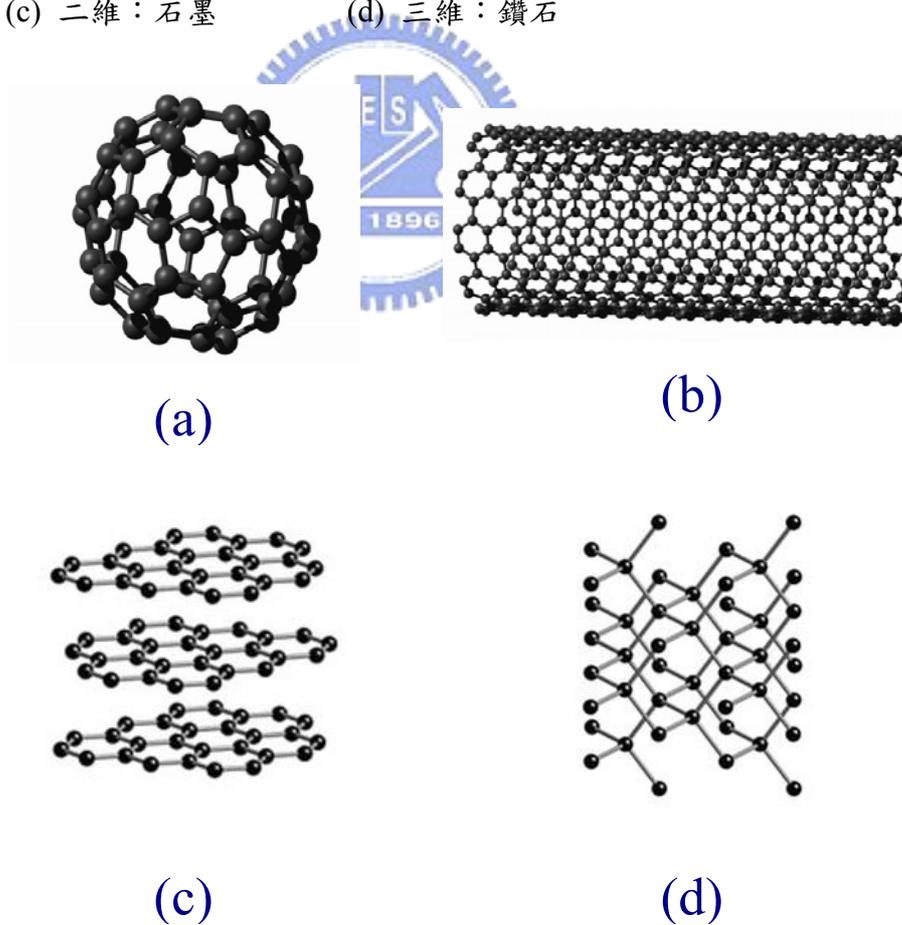


圖 2-1 奈米晶體結構圖 [4] [5]

零維是指長、寬、高三維尺度均在奈米尺寸內，例如奈米粒子、分子團、量子點等；一維是指長、寬、高三維中有二維處於奈米尺寸，例如奈米絲、奈米棒、奈米管和量子線等；二維是指長、寬、高中僅有一維是奈米尺度，例如奈米薄膜和量子井等；三維是指奈米結構組成之塊材，如奈米複合材料。

奈米碳管是很獨特的材料，電性介於半導體及金屬之間，是由其不同的直徑與螺旋性所造成 [6]，目前已發現多種不同形狀的奈米碳管包括：直條、彎曲、螺旋狀、竹結狀、Y 型、T 型、H 型及圓環形狀的奈米碳管 [7~11]。

如圖 2-2 所示，我們可將奈米碳管想像成是由一層二維蜂巢狀碳六元環石墨片捲曲而成，一維中空圓筒狀，再加上兩個富勒烯 (Fullerene) 半圓球帽子分別在碳管的末端合起來，且其直徑只有幾十奈米而長度可達數十微米。只有一層石墨片的碳管稱為單壁奈米碳管 (SWNT)；而由許多重疊的石墨圓柱管組成的碳管稱為多壁奈米碳管 (MWNT)，其範圍可從 2 到 50 層壁。石墨的層狀結構因層末端的懸空鍵比例增大，並非為穩定的結構，所以會捲繞成圓柱管狀以降低空懸鍵數目，達到穩定的結構形態。

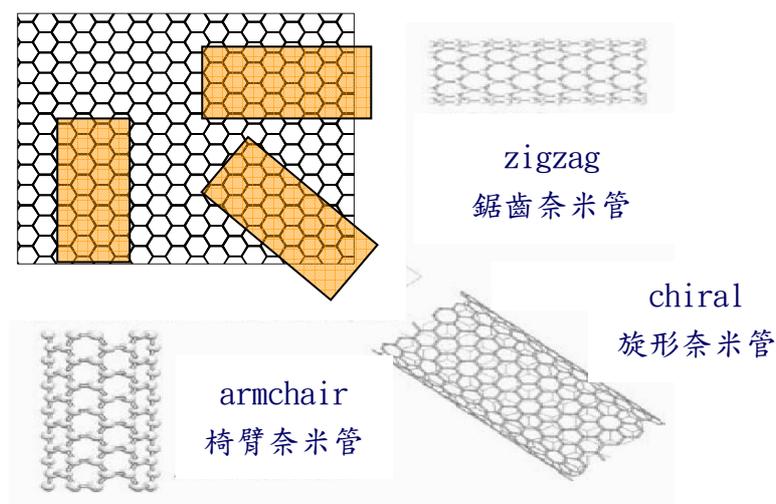


圖 2-2 奈米碳管之結構圖 [12]

圖 2-3 所示，即為單壁奈米碳管的形成結構，其形成方式為：將一片石墨結構的平面沿著某一方向捲繞起來，使成一圓柱狀，這會使得 A 和 A' 及 B 和 B' 重合為一點，圓柱的中心軸則平行於 AB 方向。

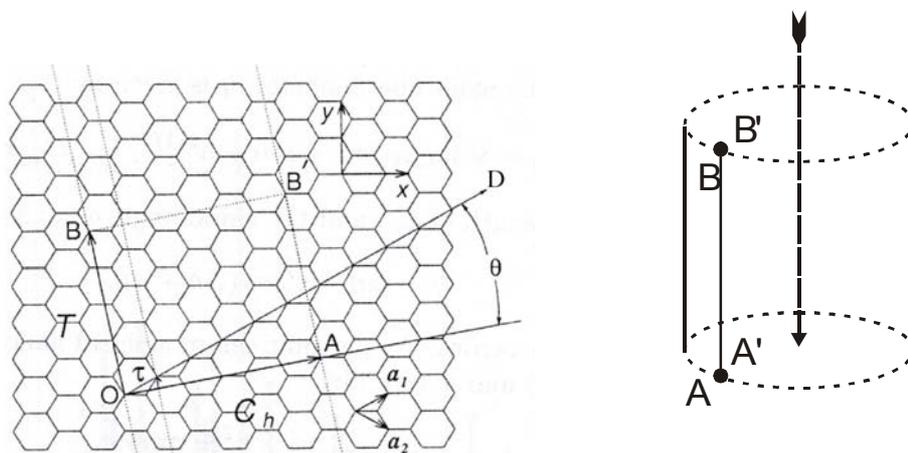


圖 2-3 奈米碳管之旋度向量圖 [13]

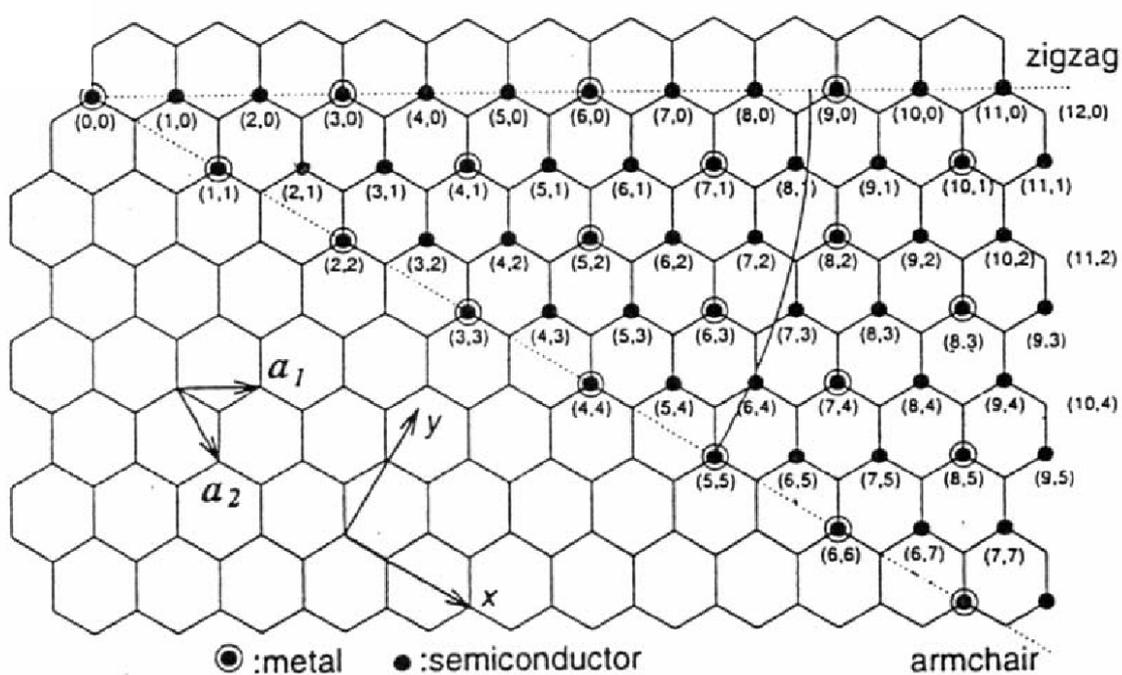


圖 2-4 奈米碳管向量圖 [13]

奈米碳管之旋度向量(Chiral vector)  $Ch$  。

$Ch$  與  $a_1$  的夾角  $\theta$  稱為旋度角 (Chiral angle) 。

$$Ch = n a_1 + m a_2 \quad [14]$$

CNTs 數學上可用一個向量來定義

如 圖 2-4 所示，奈米碳管依旋度相量的不同，會有不同的特性：

(n,n) 型的稱為椅臂形奈米管，其旋度角  $\theta = 30^\circ$  ；如圖 2-5 (a) 所示

(n,0) 或 (0,n) 型的稱為鋸齒形奈米管，其  $\theta$  角  $= 0^\circ$  ；圖 2-5 (b) 所示。

其它稱為旋形奈米管，其  $\theta$  角介於  $0^\circ$  至  $30^\circ$  之間；圖 2-5 (c) 所示。

碳奈米管可為導體或半導體性質，由旋度向量決定之：

(a) 導體性質：

$n - m = 0$ ；為金屬性。

(b) 半導體性質：

$n - m = 3q$ ， $q \neq 0$ ；介於金屬與半導體之間。

$n - m \neq 3q$ ，為半導體。

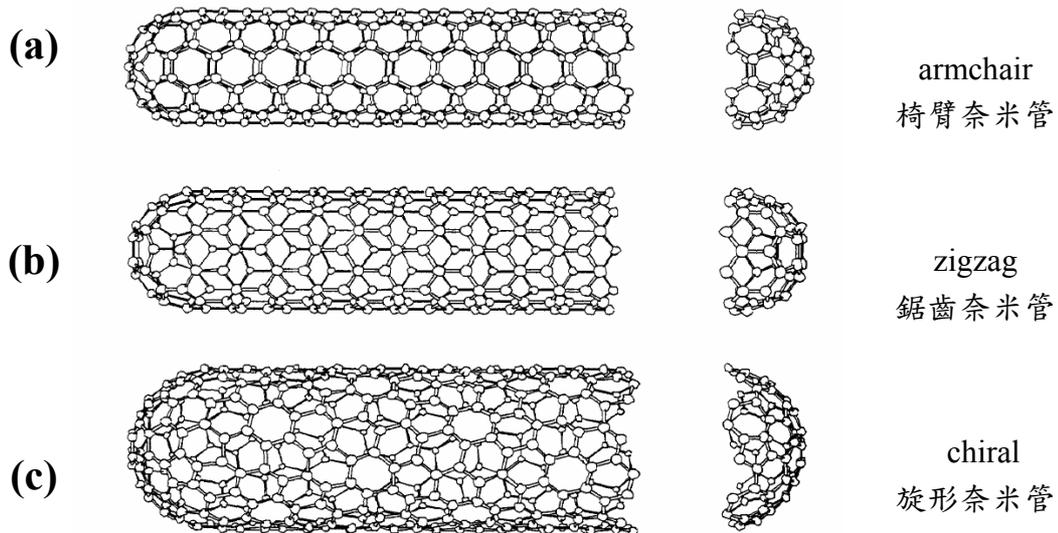


圖 2-5 奈米碳管之結構 3D 示意圖 [15]

由於奈米碳管具有相當完美之結構，隨著不同直徑及螺旋性的不同，可改變不同的導電性或半導體性質。由理論計算和許多實驗証實，在機械性質方面有很好的強度，以同尺寸的不銹鋼比較，奈米碳管是不銹鋼的100 倍，且具有很好的彈性，即使彎曲90。以上也不會折斷，一般預期奈米碳管將是非常好的填充材料，可用來加強複合材料 (Composite materials)的強度。其在特定方向上的物理、化學及機械性質方面也皆有特殊之處，所以如何成長出高純度及排列整齊的碳管是目前相當重要的關鍵技術。

奈米碳管的幾何形狀及性質主要由二個因素來決定，分別為石墨平面的寬度與捲繞方向。寬度決定了奈米碳管的大小，而捲繞方向則決定了碳管的特性；隨著旋度角的變化，碳管可以表現出金屬或半導體之特性。如圖 2-6 (a) 所示為單層奈米碳管利用同心軸捲繞的方式層疊；圖 2-6 (b) 為同心軸層疊，但由於碳的排列方式不同故呈現多邊形的方式層疊；圖 2-6 (c) 則呈現類似捲軸方式，一層一層往外層疊的碳管。

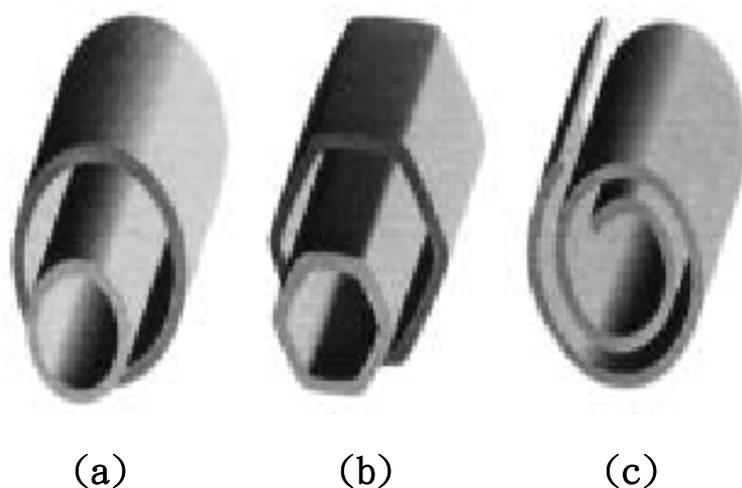


圖 2-6 多層奈米碳管的層疊排列方式 示意圖 [16]

## 2-2 奈米碳管的成長機制 [17]

奈米碳管的成長機制是研究奈米碳管中最根本的問題，碳成長為奈米碳管，是化學變化，所以由化學反應的角度來看，碳要變成碳管需要突破反應的活化能才有可能反應。在傳統電弧放電法中，不添加催化劑即可成長出奈米碳管，但同時也產生了碳六十等碳結構與大量碳灰，這牽涉到化學變化所需要的能量、反應速率以及機率問題。

當能量、溫度足夠時，在電弧放電法中陽極所氣化出的碳，會在空中形成碳灰、碳管或碳六十，這是因為碳所具有的能量皆大於三種化學變化所需的活化能，所以碳會變為何種結構，就是機率的問題。因變為碳灰所需的活化能最小，所以變為碳灰的機率最大，使得電弧放電製程中出現了大量的碳灰，而碳管以及碳六十因活化能較大，所以機率較小，數量也較少。以過渡金屬元素作為成長碳結構時的催化劑已有相當的歷史，電弧放電系統是首先以催化劑來成長奈米碳管的製程，當時並不清楚催化劑在成長碳管時所扮演的角色，只知道在電弧放電系統中加入催化劑似乎有助於單層奈米碳管的成長。然而在 1996 年首度以化學汽相沈積法合成奈米碳管之後，在化學汽相沉積法中使用催化劑幾乎已成為必備的技巧之一[18]。

由於催化金屬在奈米碳管邊緣所扮演的角色，可減低奈米碳管的收斂速度。考慮一個尚未收斂的椅臂奈米管 (Arm-chair) 邊緣，如圖 2-7(a) 所示，可以發現在碳的水平鍵結的附近，催化金屬原子具有較低的鍵結能；因此，這些鎳原子會在碳的水平鍵結附近與鄰近的兩個碳原子形成鍵結，在沒有其他碳原子堆疊的情形之下，這些鎳原子會在這個奈米碳管邊緣隨機的擴散移動而形成五角形或六角形，如圖 2-7(b) 所示。

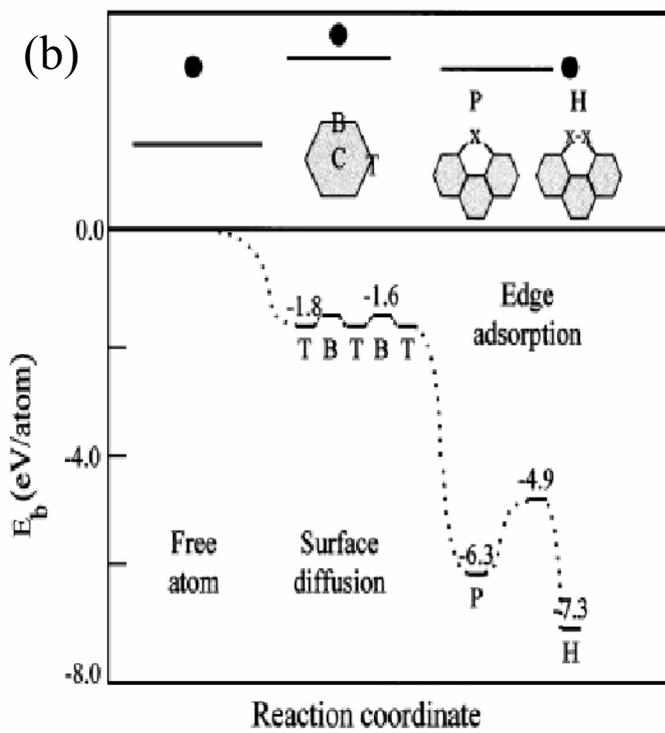
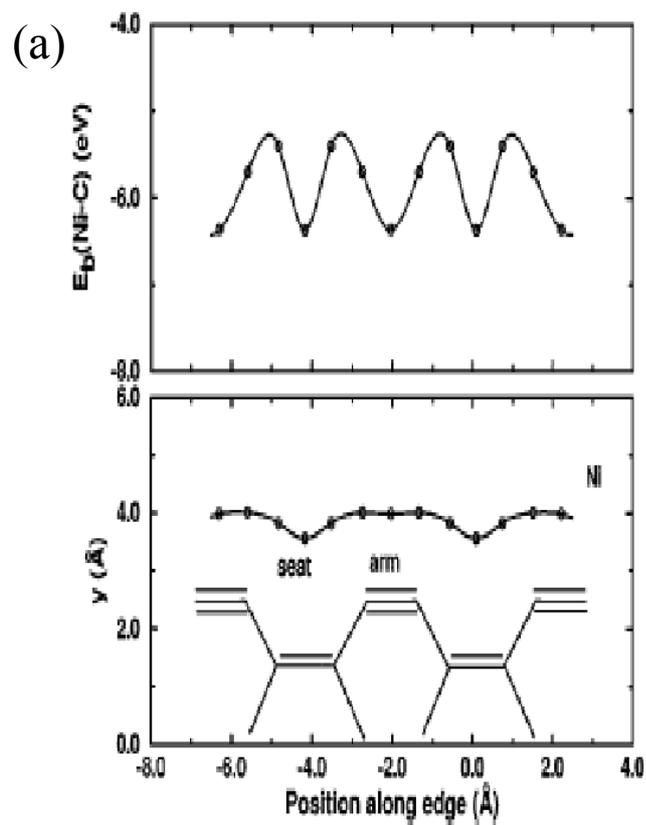


圖 2-7 鎳與碳 鍵結能圖 (一) [19]

接下來考慮有其他碳原子堆疊的情形，在有其他碳原子堆疊的情形之下，亦即外來的碳(C)原子與鎳(Ni)原子共存於同一個邊緣時，這個碳原子將有兩種選擇，第一是在水平鍵結附近與鄰近的兩個碳原子形成鍵結，也就是形成五角形；第二便是等待下一個碳原子來形成六角形。

可想而知，這個碳原子當然不會等待下一個碳原子的到來，它會當下就決定形成五角形。當二維的石墨結構會因為五角形的出現而形成三維的結構，此時這個在邊緣成形的五角形意味著奈米碳管的成長將開始收斂，這情形就相當於圖 2-8 中的(a)-2 的圖示；由圖 2-8 (b)的鍵結能可以發現，此時先前存在於附近的鎳原子會因較低的鍵結能而傾向與這個後來的碳形成六角形。

之後，第二個碳原子也來到奈米碳管的邊緣。因為這個晚來的碳將鎳的位置取代之後可以獲得更低的鍵結能，因此它理所當然的將鎳原子取代而與先前的碳原子形成六角碳環，而這個被取代的鎳原子則因圖 2-7(a)所示的能量分布而繼續在邊緣遊走。之後又有其他的碳到來，則鎳原子與它們之間的互動將會重複之前的行為如圖 2-8 中(a)-1'到(a)-5'所示。簡言之，催化金屬會因為較低的鍵結能而傾向與堆疊的碳原子維持六角形的結構，並且同時扮演替後來的碳原子預先“佔位置”的角色。

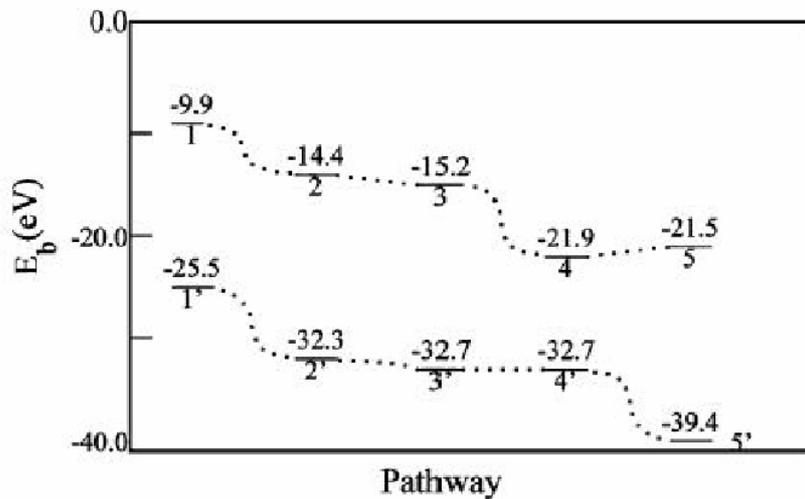
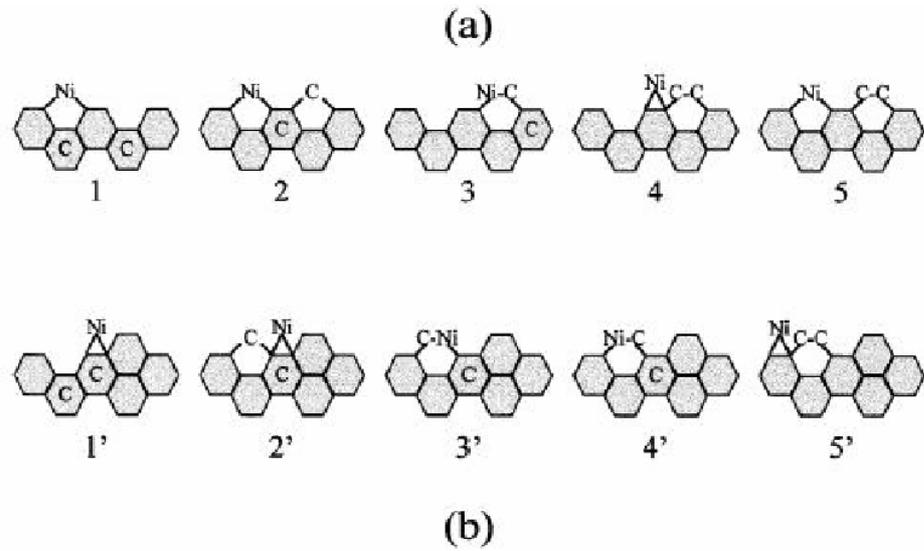


圖 2-8 鎳與碳 鍵結能圖 (二) [20]

奈米碳管的種類相當的多，一般可分為多壁和單壁奈米碳管，其中多壁奈米碳管，在管口的地方都會被封閉起來；然而為何在形成奈米碳管的時候，只會沿著同一個方向生長，而不會朝其他地方，這是令人感到興趣的。奈米碳管的生長機制，有許多人利用分子動力學去模擬生長狀況，而現行的奈米碳管生長機制，主要有兩種模型 [21]：如圖 2-9 所示，圖面上方為尖端生長模型；圖面下方為底部生長模型。

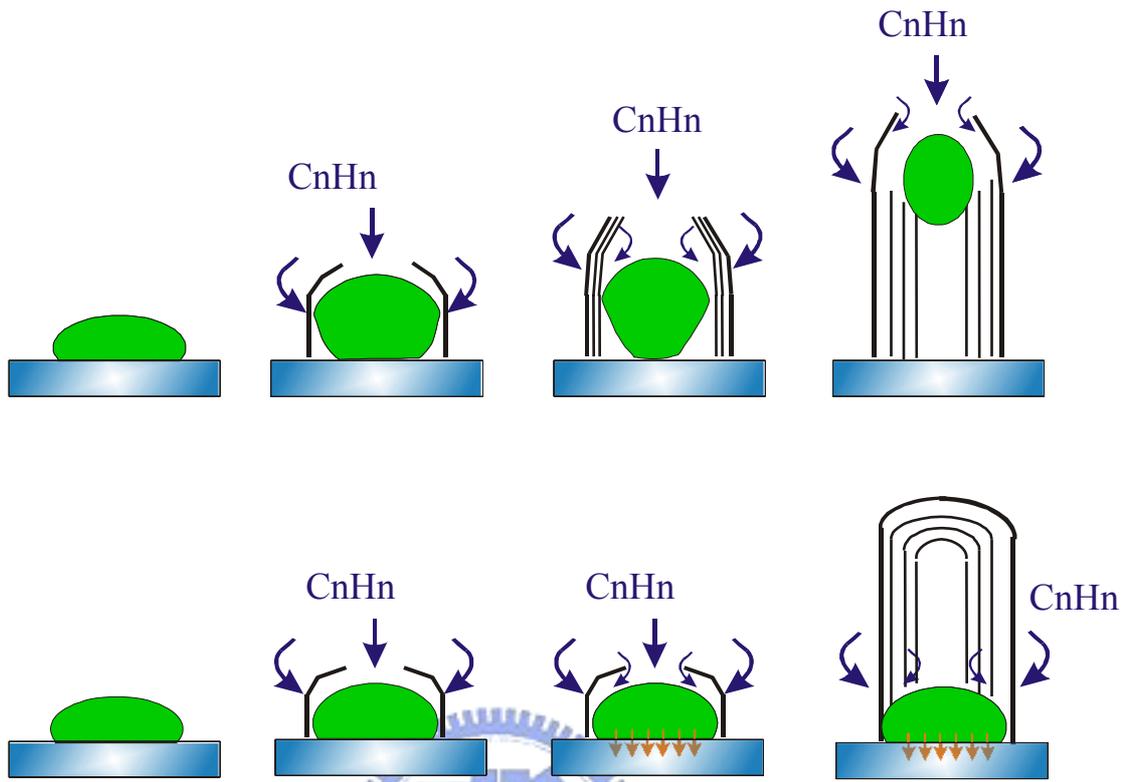


圖 2-9 尖端生長模型與底部生長模型

尖端生長模型是由於觸媒與基材之間鍵結較弱，碳管成長時觸媒顆粒被拉離基材，隨著碳管合成觸媒向上移動，即為尖端成長模型；反之，若觸媒與基材之間形成較強鍵結時，則碳管合成後觸媒仍位於基材上，即為底部生長模型。

## 2-3 奈米碳管的製造方式

自奈米碳管發現以來，許許多多的合成方法都被發展出來，包括電弧放電法、雷射剝蝕法、太陽能法、CVD 法、熱燈絲CVD 法、PE-CVD 法、MP-CVD 法等；為了降低製程溫度，同時控制碳管的直徑、長度，並獲得高密度、高純度的產物，電漿化學氣相沉積法近來被廣泛使用在奈米碳管的製程上。

其中，微波電漿化學氣相沉積 (Micro-Wave Plasma Chemical Vapor Deposition) 除了可控制碳管的直徑、長度外，還可降低製程溫度；且由於微波電漿快速加熱的特性，只需很短的時間就能得到高產量的奈米碳管。

微波電漿化學氣相沉積法 (MP-CVD) 是利用微波電漿輔助外加化學反應，將碳源脫氫並將觸媒金屬膜 (鐵、鈷、鎳) 加熱至製程所需溫度，經由一段時間，觸媒金屬膜在熱能及氣體電漿 (如氫氣、氨氣) 蝕刻作用的作用之下，進一步的裂解成奈米級顆粒。

利用微波產生的電漿具有許多優點，如: [22]

- 
- (a) 微波電漿具有較高的電漿密度(Plasma density)及較高的游離率 (Ionization ratio)。
  - (b) 微波電漿中被活化的分子和化學活性基(Cheical radical)的數量可以高出其他電漿許多。
  - (c)微波電漿不需要電極，另外電漿層(Plasma sheath)的電位較低，因此製程中污染問題較小。

### 2-3-1 電弧放電法 (Arc-discharge)

早在1992年 Ebbesen 和 Ajayan 利用電弧放電法合成出高品質之多壁奈米碳管；經過多年來的改良及發展，已成為合成筆直且晶格化佳之多壁奈米碳管與單壁奈米碳管最普遍的方法之一 [23]。利用墨棒作為陰、陽兩極，通一高電流於陽

極及陰極，將反應腔體內通入，此時兩極間會產生弧光放電，繼而將位於陽極之碳棒蒸發，經由冷卻，於陰極析出碳管；雖然此法可以大量的生產多壁、單壁奈米碳管；但奈米碳管卻伴隨著大量的非晶質碳 (Amorphous carbon)、碳質顆粒等雜質，需進一步做純化的動作才能應用。

### 2-3-2 雷射氣化法 (Laser ablation)

將含有鈷、鎳金屬之石墨靶材放置於通有惰性氣體石英爐管中，以高溫爐加熱至 $1200^{\circ}\text{C}$ ，讓雷射在此環境下對石墨靶材進行加熱而達到蒸發，隨著爐管中高溫區域惰性氣體的流動，結果在高溫爐出口附近以銅柱冷卻收集得到黑色碳灰的堆積，將其萃取純化後可得奈米碳管 [24]。此法合成的奈米碳管，其管壁的碳原子，會以六邊形的排列組合呈現，因此雷射氣化法合成的奈米碳管之管壁較無缺陷，純度也較電弧放電法高。而此法產率雖然不高，但最大之優點在於可製造產率超過70%以上的單層奈米碳管。



### 2-3-3 化學氣相沉積法 (Chemical vapor deposition)

化學氣相沉積法在半導體產業中，大多扮演著沉積薄膜的重要角色，而近年來，大多利用化學氣相沉積法搭配觸媒反應，將反應氣體通入作用，以合成奈米碳管。有很長的一段時間，單壁奈米碳管的合成是用電弧放電法及雷射氣化法所合成的，這兩種方法均是利用高溫（大多高於 $3000^{\circ}\text{C}$ ）將固態的石墨蒸發成氣態以便獲得碳原子，但這麼高的溫度，並無法有效率地提昇產量，且不適用於半導體製程。相較之下，由於化學氣相沉積法屬低溫製程，需純化，大面積，並且成本低廉。漸成為主流 [25]。

## 2-4 觸媒沉積及觸媒顆粒化

本實驗是以微波電漿化學氣相沉積法 (MP-CVD)，觸媒輔助成長奈米碳管，所以觸媒的選擇就相當重要；不同厚度鎳金屬膜於相同預處理條件下分裂、凝縮過程的差異對後續氣相合成奈米碳管的特性有重大影響 [26]。

Choi 等人進一步研究，MP-CVD 配合不同形態的觸媒薄膜，可合成出整齊排列的奈米碳管，並可控制奈米碳管的直徑及奈米碳管的密度 [27]；目前以鐵、鈷、鎳等過渡金屬做為觸媒層，以物理蒸鍍、濺鍍、旋鍍或電鍍附著於基材上。

在前製程過程中，觸媒層經氫電漿離子轟擊的效應下，沉積好的觸媒薄膜層，被熱能以及離子轟擊的能量作用，造成結構破壞；在高溫環境下，經由金屬原子間的碰撞，奈米顆粒開始成長，形成再結晶。而為了減小表面能（鐵、鈷、鎳的表面能分別為 2.9、2.7 與 2.5 J/m<sup>2</sup>，基材矽的表面能為 1.24 J/m<sup>2</sup>），這些奈米顆粒以多面體或球形在基材上面凝結 [28]。

