

## 第二章 基礎理論與文獻回顧

### 2.1 奈米碳管的結構

碳(carbon)在週期表 4A 族原子序為 6，自然界的存在形式從零維結構的  $C_{60}$ ，一維結構的奈米碳管、二維結構的石墨(graphite)、三維結構的鑽石(diamond)，如圖 2.1 所示為基礎架構。

奈米碳管在 1991 年由日本 NEC 實驗室之飯島澄男(Sumio Iijima)在製造  $C_{60}$  的過程中意外發現[2]。其結構主要是捲成圓形的石墨層，內徑可從 0.4nm 至數十 nm，外徑則約由 1nm 到數百 nm，長度則由數  $\mu\text{m}$  至數十  $\mu\text{m}$  間，而由單一和多層石墨層捲曲而成的碳管則分別稱為單壁(single-wall)和多壁(multi-wall)奈米碳管；隨著檢測技術的發展，讓人們有機會可以對奈米碳管的結構，透過相關資料擷取有更深入的了解。

除此之外單壁奈米碳管依據石墨層的寬度與捲曲的方向而異；不同的捲曲方向碳管表現出金屬、半金屬、半導體等不同特性，依石墨層捲曲方向的不同，可將奈米碳管的形態大致區分為三類：

(1) armchair、(2) chiral、(3) zigzag，如圖 2.2[8]。接著可以利用二維石墨平面向量  $n$  和  $m$  表示[9]，如圖 2.3， $n=m$  時為扶椅狀 (armchair)； $n=0$  或  $m=0$  為鋸齒狀 (zigzag)；其他任何之  $n$  與  $m$  皆為不對稱狀 (chiral)，因不同捲曲方式所造成的碳管螺旋性，會使管壁上的六圓環有不同的扭曲程度，進而造成六圓環上未飽和雙鍵間電子傳導的阻力，因此不同的螺

旋性造成奈米碳管間導電性質的差異；全由碳原子所組成的奈米碳管只因結晶結構細微的差異便有導體與半導體之不同，也由於這樣的特性，在線寬要求越來越小的半導體工業裡，奈米碳管同樣受到矚目。

## 2.2 奈米碳管的性質

### 2.2.1 場發射特性

所謂場發射(field emission)即是在高電場作用下，導體表面的有效能障降低，障壁變薄，使得電子易於穿隧能障，而從導體表面放出電子。由於奈米碳管的長度遠比直徑大且具極小的尖端曲率，依尖端放電的理論，只要在奈米碳管上施予極小之電壓，就可以將電子由尖端激發出去，造就了奈米碳管優異的場發射性質，由W. A. de Heer 所做之實驗得知[10]，奈米碳管在 $10\text{V}/\mu\text{m}$  電場下即可有 $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$  之電流密度，將此一特性在平面顯示器上，不但可以縮小顯示器之體積，更可減少耗電量，因此奈米碳管被視為相當具有潛力之下一代場發顯示器材料。

### 2.2.2 機械性質

機械特性方面，由奈米碳管結構來看，其六圓環是由自然界中最穩定由碳-碳共價鍵所構成，因此奈米碳管擁有極佳之力學性質，經科學家的模擬，奈米碳管的強度是一般用鋼的5倍[11]，受到極大應力時也不會產生塑性變形或毀損。由於奈米碳管尺度極微小，實驗時要將其固定、力量量測與變形過程的觀察都非常困難，因此許多材料機械性質量測所得數據差異甚大，且使用的假設條件、計算方程式及實驗方式仍有改善空間。

另外奈米碳管強度高、柔韌性好、質量輕的機械性質，也使它廣為被應用在複合材料之上，希望能取代目前常見的碳纖維與其它複合材料，目前已有科學家將奈米碳管與高分子、金屬或陶磁材料混合製成多種新型複合材料[12]，未來這些材料將可被廣泛應用於航太、汽車、國防工業上。

### 2.2.3 導電性

碳奈米管具有獨特之電性，主要是因為奈米碳管內流動的電子受到量子限域(quantum confinement)所致，因電子在奈米碳管中其傳輸速度變的非常的快，達到所謂的彈道傳輸(ballistic transport)，並可承受很大的電流強度，不同於一般金屬導線在太強的電流密度下會發生電致遷移(electro-migration)。另外碳管可以由不同的石墨層捲曲方式得到不

同之導電性質，如金屬或半導體之性質[13]，因此可藉由控制奈米碳管的石墨結構來控制其導電性，此特性可望被應用在日漸變小的電子元件上。

#### 2.2.4 熱穩定性、熱導性及熱膨脹性

利用熱重分析法(thermogravimetric analysis, TGA)，研究在空氣中奈米碳管及C<sub>60</sub>的熱穩定性，發現在 700 °C 時奈米碳管開始失去重量，至 860 °C 時奈米碳管完全與氧反應生成CO及CO<sub>2</sub>，C<sub>60</sub>則在 600 °C 時完全反應完了。一旦奈米碳管管壁為非完美之石墨平面，熱重損失則在 400~500 °C 開始。

因奈米碳管的結晶性佳，且結晶特性長度很長，有非常大的晶格振動自由徑，熱可藉由晶格的振動有效的傳遞出去，由文獻報導可知，J. Hone 等人發現單壁奈米碳管在室溫下之熱傳導率可達 (6000W/m-k)[14]，甚至比鑽石的熱傳導率還高(3320W/m-k)，由此可知奈米碳管熱傳導性優異。

奈米碳管在熱膨脹性這部份的性質也與石墨及碳纖維不同，其熱膨脹性呈現等向性膨脹，這是因為捲曲的石墨層在徑向的膨脹受到碳鍵結牽制，而層與層間的凡得瓦爾力改變所造成的膨脹性並不那麼明顯。在碳纖維與有機高分子樹脂的複合材料中，會因為碳纖維的熱膨脹是非等向性，而高分子樹脂的熱膨脹是等向性的，這樣的複合材料，

會有熱膨脹不均勻，進而產生熱應力。這個部份如果使用奈米碳管取代碳纖維，可順利解決。但奈米碳管熱膨係數太低，同時可能造成與基材間產生熱應力的問題。

## 2.3 奈米碳管的製備方式

目前被用來製備奈米碳管之方法有很多，但最主要之製程有：(1) 電弧放電法、(2) 雷射剝削法、(3) 化學氣相沈積法等三種，如表2.1，其生長原理都是把具有碳原子之反應物，利用不同方式將碳原子重新排列，使其呈中空結構，以下將針對上述三種方法作簡介。

### 2.3.1 電弧放電法(arc discharge method)

電弧放電法是Iijima在合成C<sub>60</sub>時無意中發現碳管所使用的合成方法，亦是最早被使用來合成奈米碳管的製程方法，圖 2.4 [2]為電弧放電法設備示意圖。

此法主要的基本原理是在陽極碳棒中心添加金屬催化劑(通常為鐵、鈷、鎳)後，將整個系統進行抽真空後通入惰性氣體，接著施以適當的電壓以及電流，再將陽極等速緩慢靠近陰極，當兩電極距離足夠小時(約 1mm)，會於兩極間會產生一高溫(約 4,000K)的電弧，同時將陽極的碳與催化金屬進行高溫氣化並沉積在陰極石墨棒表面，此時所得的陰極沉積物即有碳管的存在。須注意的是：兩電極距離必須保持一

定的適當距離才易生成奈米碳管，否則將會生成大量的奈米碳粒 (carbon nanoparticles)。由電弧放電法所得到的碳管管徑約在 4~30nm 間長度約 1 $\mu$ m 左右，大多為單層的奈米碳管。欲利用電弧法合成多層奈米碳管，則不需在陽極石墨棒中添加金屬催化劑即可。以電弧法合成奈米碳管的<sub>操作</sub>所需注意的變數主要有反應時的環境、電極材料、電壓大小與電極距離等。

### 2.3.2 雷射剝削法(laser ablation method)

雷射剝削法，最早由 Rice 大學 R. E. Smalley 實驗室所發展之技術 [15]，設備構造如圖 2.5 所示[16]。操作原理是利用雷射光束聚焦在置於(約 1200 °C)高溫爐內的石墨塊上，由於聚焦產生的高溫加上高溫爐本身溫度，使石墨上之碳被蒸發出來，所氣化之產物在觸媒之作用下生成奈米碳管，且被氬氣帶出爐體，沈積在水冷銅收集裝置上。這些收集的堆積碳，純化後可以得到奈米碳管，雖然此法產量不高，但可以得到 70% 以上的單壁奈米碳管，碳管直徑約 5~20nm，長度可以達到 10nm 以上的單層奈米碳管，其表面沒有非晶質碳的產生。整個製程的重要參數為溫度、金屬觸媒的成分和比例及惰性氣體的流速等。

### 2.3.3 化學氣相沉積法(chemical vapor deposition, CVD)

此法最初是用來製作碳纖維，為目前製作奈米碳管產量最大的方法，可應用於大表面積的生產或擁有多種產物型態的特質。其設備圖如圖2.6[17]所示。基本設備有：升溫爐、石英管、裝有觸媒前驅物(catalyst precursor)之石英舟(quartz boat)，反應主要原理乃是將提供碳源的碳氫化合物的氣體(如甲烷 $\text{CH}_4$ 、乙炔 $\text{C}_2\text{H}_2$ 等)，通入高溫的石英管爐中反應(約 $1,000\sim 1,200^\circ\text{C}$ )，在溫度上升的同時觸媒前驅物將反應成為奈米級之觸媒粒子，碳氫化合物的氣體會因高溫而催化分解成碳，吸附在基板催化劑表面而進行沉積成長。

利用此法製作碳管，金屬催化劑扮演著相當重要之角色，許多研究均指出金屬或金屬矽化合物的顆粒大小決定是否成長奈米碳管[18]，當催化劑顆粒夠小時能長奈米碳管，所得到的碳管直徑約25至130nm不等，長度10至60nm以上。此製程方法改善了電弧放電法中碳管太短、低產率、低純度及高製作成本等缺點。而催化劑顆粒太大通常只能長出碳纖維，影響製程之原因有觸媒尺寸大小[19]與種類、溫度、氣體及流量[20-21]、升溫速率等。

## 2.4 奈米碳管的成長機制

奈米碳管的成長機制至今仍未定論，以目前化學氣相沈積法合成碳管來討論，催化劑在這種合成法來說為最重要的關鍵點，一般催化劑材料為過渡金屬(鐵-Fe、鈷-Co、鎳-Ni)或其化合物、合金等，催化劑能將碳氫化合物(如甲烷- $\text{CH}_4$ 、乙炔- $\text{C}_2\text{H}_2$ )或含碳氣體(一氧化碳- $\text{CO}$ )催化分解成碳原子，然後碳原子溶解到催化劑顆粒中，經由擴散作用至催化劑顆粒的另一端，當碳在催化劑中之固溶濃度達到過飽和時即析出形成奈米碳管。

而若將催化劑以蒸鍍或濺鍍的方式鍍在基板上，由於催化劑與基板之作用力不同，當催化劑與基板鍵結較強時，催化劑成長奈米碳管後仍留在基板上，稱為底部成長(base growth mechanism)[22]；當催化劑在基板上之附著力較弱時，則會被析出的碳抬起，則為頂端成長機制(tip growth mechanism)如圖 2.7(b)。另外碳原子的擴散又可以分成透過催化劑或是由催化劑表面兩種，以下簡述這兩種機制。

### 2.4.1 碳經由催化劑擴散

碳氫化合物在金屬催化劑表面裂解生成碳及氫氣，如圖 2.9 [23]所示，碳原子經由催化劑顆粒擴散至另一端，由於碳氫化合物之裂解為放熱反應，例如 $\text{C}_2\text{H}_2$ 裂解所放出的熱為 223.6 kJ/mol，碳溶入鎳中所放出的熱為 40.5 kJ/mol，因此在催化劑顆粒中會產生一溫度梯度，而碳

之固容量又受溫度影響，因此溫度梯度的存在使得碳在較冷的一邊析出，又碳之析出為吸熱反應，使碳管得以不斷成長，直到催化劑顆粒被破壞後停止生長。

#### 2.4.2 碳經由催化劑表面擴散

由 Oberlin[24-25]及 Baird [26]提出之生長機制，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處分解，形成最初的碳核，後續的碳氫化合物會在觸媒與基材接觸角邊緣繼續分解。碳層沿著觸媒顆粒側向長，碳纖因此形成，如圖 2.10 所示[27]。

#### 2.5 奈米碳管於電子產業之應用

半導體工業發展始終是朝著元件尺寸越來越小，功能越來越多並降低生產成本這個大方向前進，預計到 2016 年一個電子元件如電晶體 (transistor)，約僅有 25nm[28]。在這樣的小尺寸下，如奈米碳管之電晶體[29-30]、奈米碳管線[31]等，都指出奈米碳管應用於奈米尺寸電子電路呈現出良好電性。

ITRS 並預測 2013 年元件中支電流密度將會達到  $3.3 \times 10^6 \text{ A/cm}^2$ ，到目前為止也僅有奈米碳管可以承受這樣一個電流密度值，甚至奈米碳管可以承受  $10^9 \text{ A/cm}^2$  的電流強度，加上碳管的熱導係數 (thermal conductivity) 是鑽石的兩倍，銅的 15 倍，散熱的效率更是適合用於微電

子產品中，表 2.2[32]列出奈米碳管應用於微電子元件一些重要的特性。

近幾年更把奈米碳管引入金屬內連線(interconnection) [33-36]，事實上碳管的電阻值並不低，但尺寸變小，傳統的金屬會因表面或是晶粒的散射效應(surface and grain scattering effect)，其電阻值會快速的上昇[37]，這種情形再次突顯出奈米碳管在發展微小電子元件為一重點研究材料。

## 2.6 電漿的基本原理[38-40]

電漿(plasma)可以廣泛的定義為具有等量的正電荷與負電荷的離子氣體，更精確一點來說，電漿是有著帶電與中性粒子之部分離子化氣體，這些粒子的集體行為即為電漿本身。自然界中，如地球外圍的電離層、太陽表面、或是星際氣體中，皆存在著電漿；其實電漿在很早就開始使用於日常生活中，如日光燈內的氣體在使用時就是電漿的一種應用。

### 2.6.1 電漿的產生

通常電漿的生成都需要藉助外界的能量來源，在半導體的製程中有使用直流(DC)偏壓系統以及射頻(RF)電漿源，其中射頻電漿源最為普遍使用。如圖 2.11 所示，在真空室中放入兩平行電極，則這兩個電極可以視為電容器中之電極，當此兩電極中通入射頻之高電壓後，兩

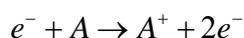
電極中間會生成一交流電場，只要射頻電壓夠大，自由電子便會受到這電場的影響進而被加速，此自由電子得到足夠之能量後，會與反應室中之原子或分子碰撞來產生離子或是另一個自由電子，這樣離子化的碰撞使得反應室中很快的充滿電子與離子，也就是充滿了電漿，這樣離子碰撞產生電子與消耗電子的速率相等時，此一電漿就處於穩定的狀態。

## 2.6.2 電漿的碰撞

電漿的離子碰撞過程可能為電子與中性分子、中性分子與離子、離子與離子、電子與離子之間的碰撞，可以說任何的碰撞在電漿裡都有可能發生，其中有三種碰撞最為重要：離子化碰撞(ionization)、激發和鬆弛碰撞(excitation-relaxing)、分解碰撞(dissociation collision)。

### 2.6.2-1 離子化

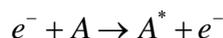
當電子與分子或原子發生碰撞時，它會將部分能量傳遞給受到原子或是分子核所束縛之軌道電子，如果軌道電子獲得足夠的能量可以脫離束縛離開軌道成為自由電子，稱為離子化，如圖 2.12 所示。離子化碰撞可表示為



其中  $e^{-}$  代表電子，A 代表中性原子或分子， $A^{+}$  則表示正離子。

### 2.6.2-2 激發與鬆弛碰撞

如圖 2.13，有時軌道上的電子並沒有從自由電子的碰撞獲得足夠的能量來逃脫原子核的束縛，但碰撞所傳遞的能量仍然足夠使得軌道電子躍升到能量較高之軌道層，此過程稱為激發，可以表示為



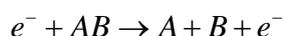
其中  $A^{*}$  表示在激發狀態下之  $A$ ，表示它有一個電子在能量較高之軌道層。如圖 2.14，在激發態原子呈現不穩定的狀態，由於在激發態軌道的電子無法在此能量較高的軌道停留太久，馬上就會掉回最低的能階或是基態，這個過程稱為鬆弛。當激發態的電子回到基態時，原本多餘的能量會以發光的方式釋放出來，可以表示為



其中  $h\nu$  表示光子能量， $h$  為蒲郎克常數， $\nu$  為決定電漿發光顏色的發光頻率，不同的原子有不同的能階，因此發光的頻率也都不相同，這說明了為何不同氣體之電漿會呈現不同的顏色。

### 2.6.2-3 分解

如圖 2.15 所示，當電子與分子碰撞時，若撞擊傳遞的能量比分子鍵結的能量高，就可以打斷分子的化學鍵並產生自由基(free radicals)，表示如下



其中  $AB$  是分子， $A$  和  $B$  為分解碰撞聲成的自由基。由於自由基在

化學上是非常活潑，會搶其他中性原子與分子的電子來形成穩定的分子，因此可以促進蝕刻與反應室中的化學反應。

### 2.6.3 電漿的應用

工業應用上，可利用其粒子的高熱動能，引發熱和融合反應而產生能源；或利用外加電磁場控制粒子雲動狀態，來製造雷射或其他電磁波源，即各型原子、分子、離子、電子束。更可直接利用其間粒子的高能量與活潑化學性質從事化學合成、材料製造、表面處理等工業應用，為近世紀半導體材料製造中不可或缺的重要方式，如濺射鍍膜(sputter)、化學氣相沈積(CVD)、離子蝕刻(RIE)等在半導體中重要的製成機台。利用電漿系統中激態原子、分子、離子放射出的大量光子可製造各種光源，如離子雷射、弧光燈，或縮小至微米尺度製造電漿平面顯示器等。

### 2.6.4 電漿反應過程

在 CNTs 成長當中，會產生一些懸浮的鍵結原子；並附著在碳管當中，如圖 2.16 所示。除了懸浮的原子會參雜於 CNTs 表面，還會有外來的雜質原子，融合並依附於表面層，如圖 2.17 所示。所以利用電漿處理的優越性，將非晶質碳或雜質原子透過電漿作清洗的作業，如圖 2.18 所示，可以得到最後 C-H 原子的鍵結形態。

## 2.6.5 電漿蝕刻過程

C-H 原子的鍵結形態，被連續的離子撞擊後；發現了原始鍵結遭破壞，如圖 2.19 所示。在破壞的情況持續在進行當中，化學反應吸收位置取代了原有原子的形成的組態位置，並有效的構成化學混合和 CNTs 結構損壞，如圖 2.20 所示。

## 2.7 奈米碳管之電漿後處理

由於奈米碳管在成長之後，經常含有許多雜質，因此如何將奈米碳管純化，得到碳管最佳的效能；一直都是科學家致力研究的部份。因此就延伸了許多後處理(post-treatment)的方法包括有：利用化學反應的方式、將碳管曝露於電子輻射、電漿、雷射中以去除雜質[41-43]，而這些方法中又以電漿最受矚目。概論之以電漿處理通常可以達到以下幾種效果。

首先，電漿處理可以消除碳管成長後殘留於表面之非晶質碳(amorphous carbon)以及一些石墨化的雜質顆粒，次之，有機會可以改變奈米碳管的結構組成，例如可以減少奈米碳管之管壁，最後，可以將附著於奈米碳管上的一些鍵結(dangling bond)消除[44-46]。目前利用電漿進行奈米碳管後處理大部分都集中在改善奈米碳管的場發射特性。包括使用不同的反應氣體、功率、電漿源等[47-49]。來得到最後研究人員想探討的實驗結果論。

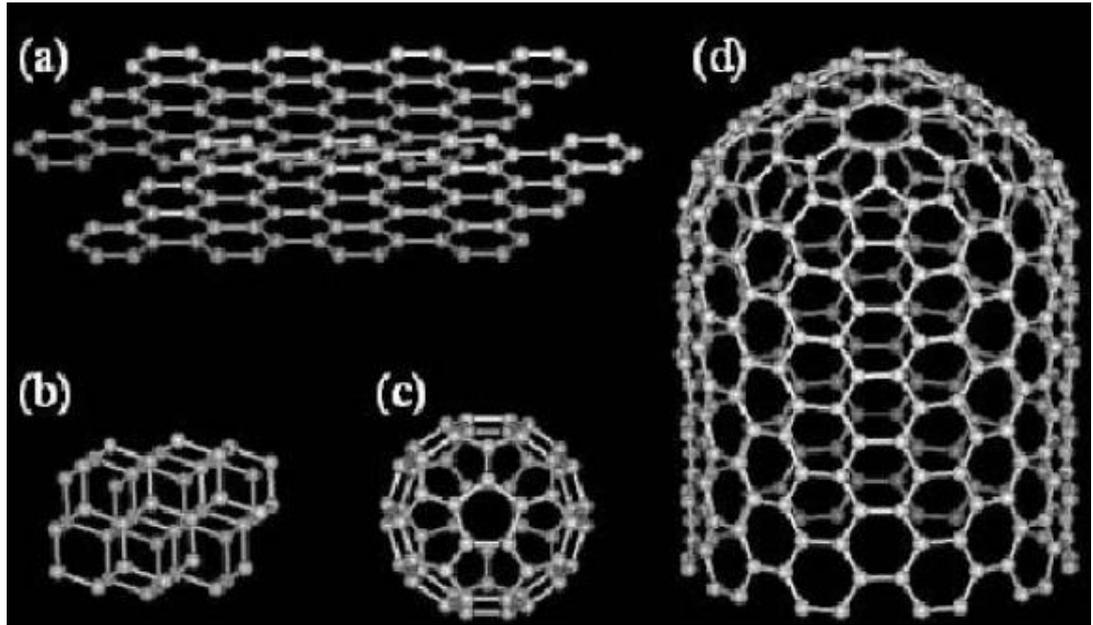


圖 2.1 碳的四種結構(a)石墨(b)鑽石(c) $C_{60}$ (d)奈米碳管

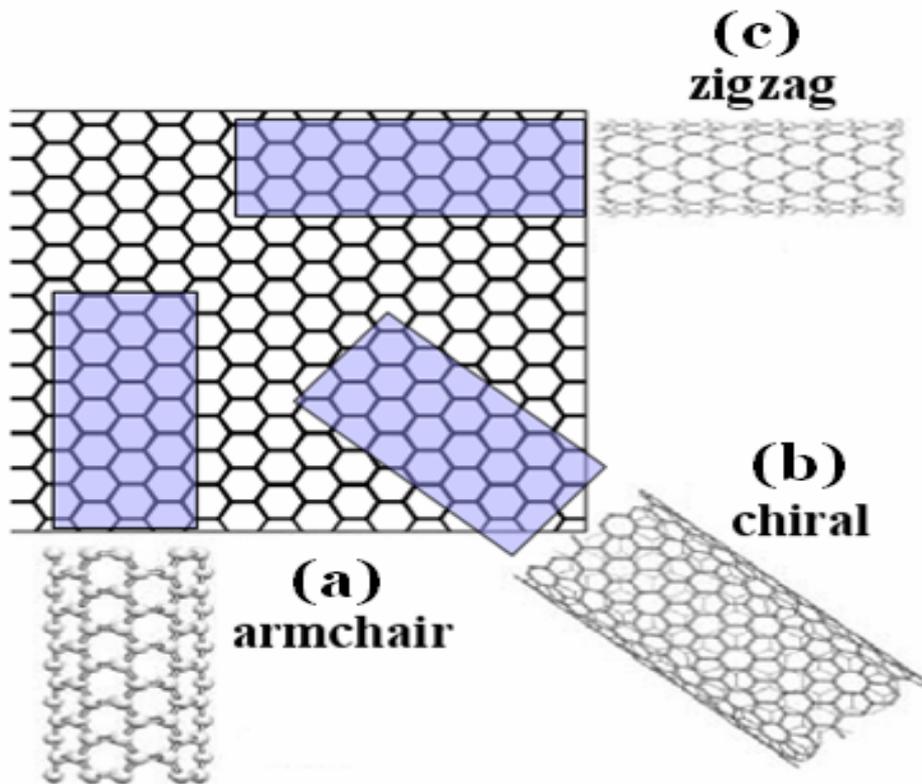


圖 2.2 單層奈米碳管結構示意圖。(a) armchair 碳管；(b) chiral 碳管；  
(c) zigzag 碳管

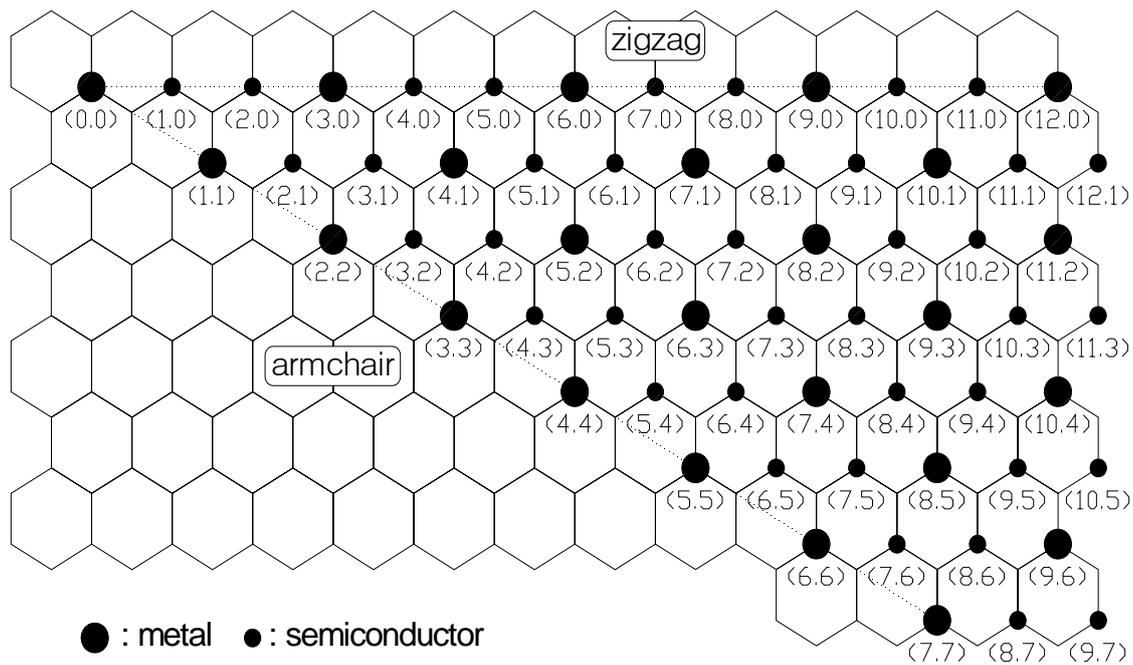


圖2.3 以二維石墨平面向量表示奈米碳管結構

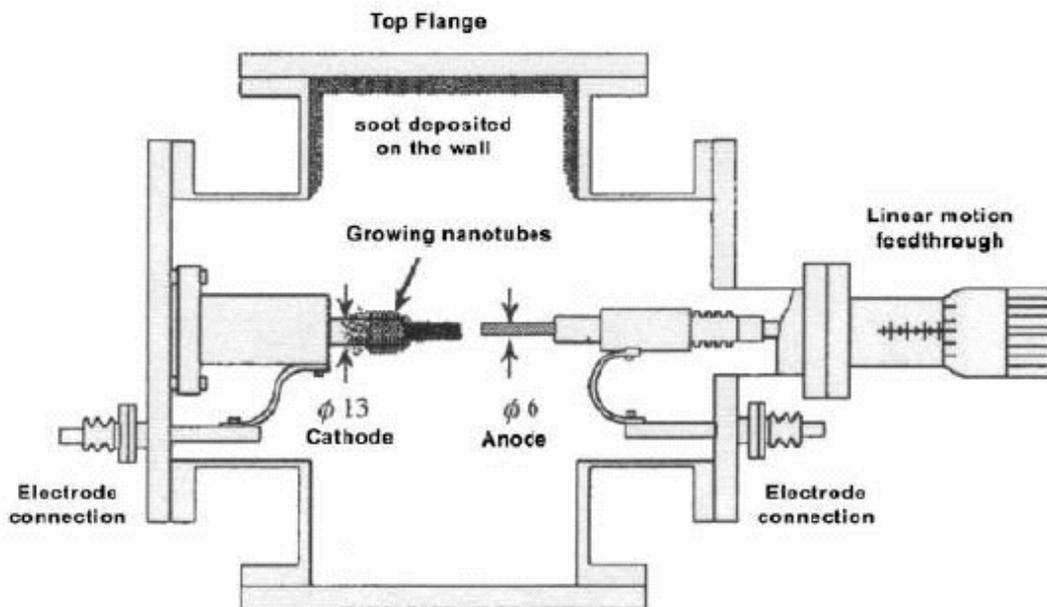


圖 2.4 電弧放電法設備圖

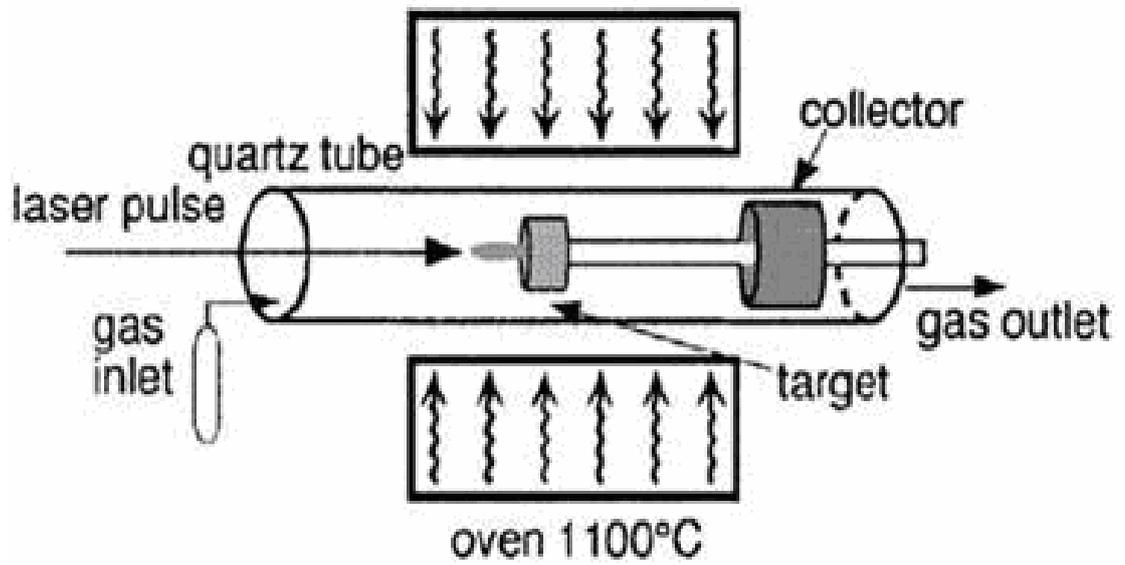


圖 2.5 雷射氣化法設備圖

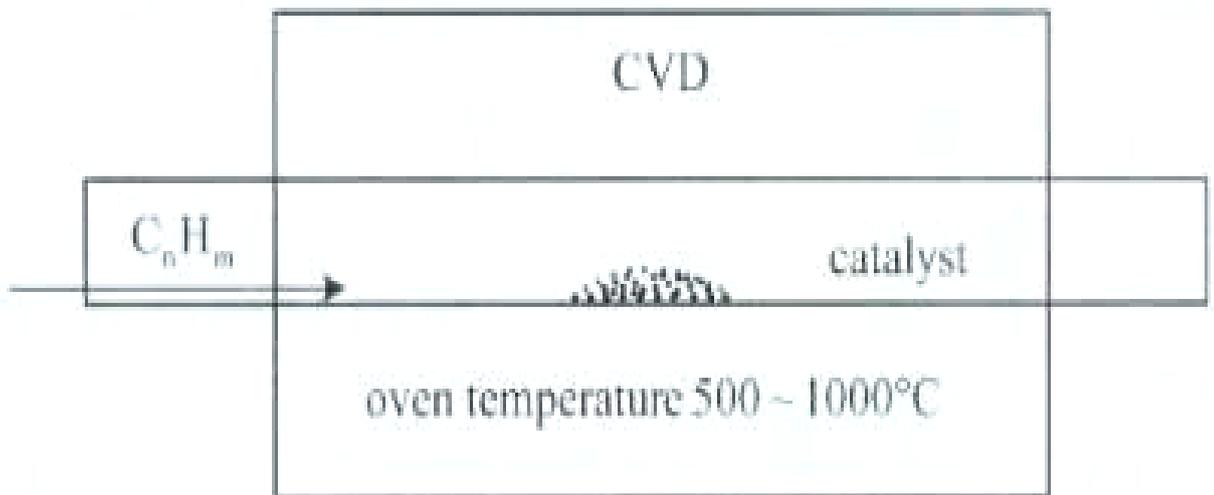


圖 2.6 化學氣相沉積法設備圖

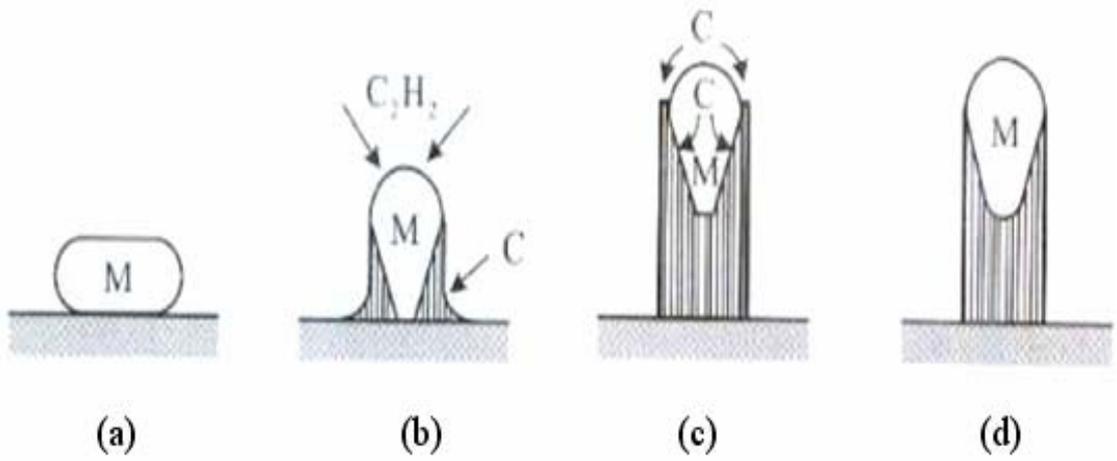


圖 2.7 碳經由催化劑擴散成長機制示意圖

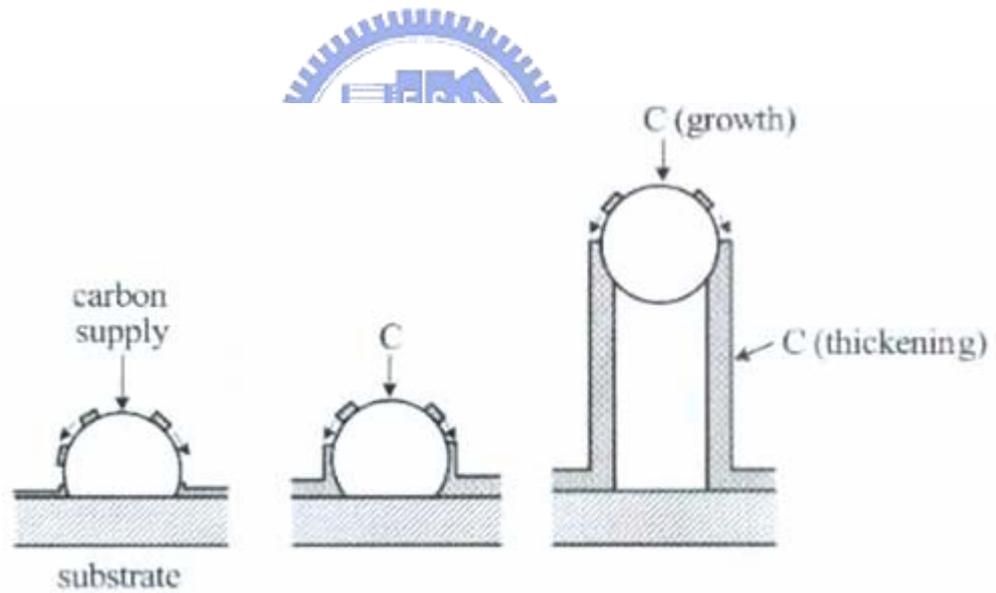


圖 2.8 碳經由催化劑表面擴散機制示意圖

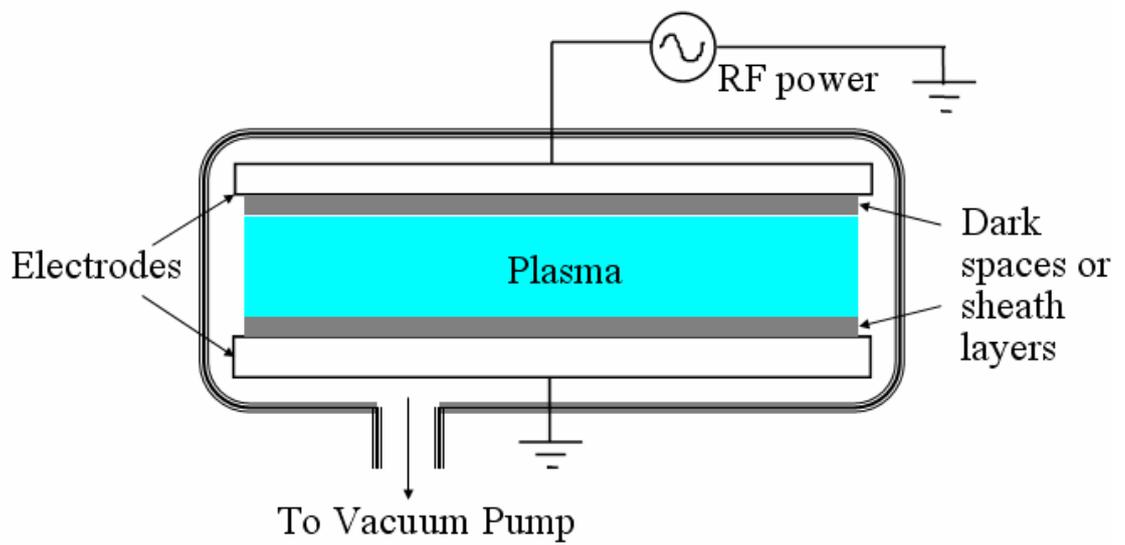


圖 2.9 電漿生成示意圖

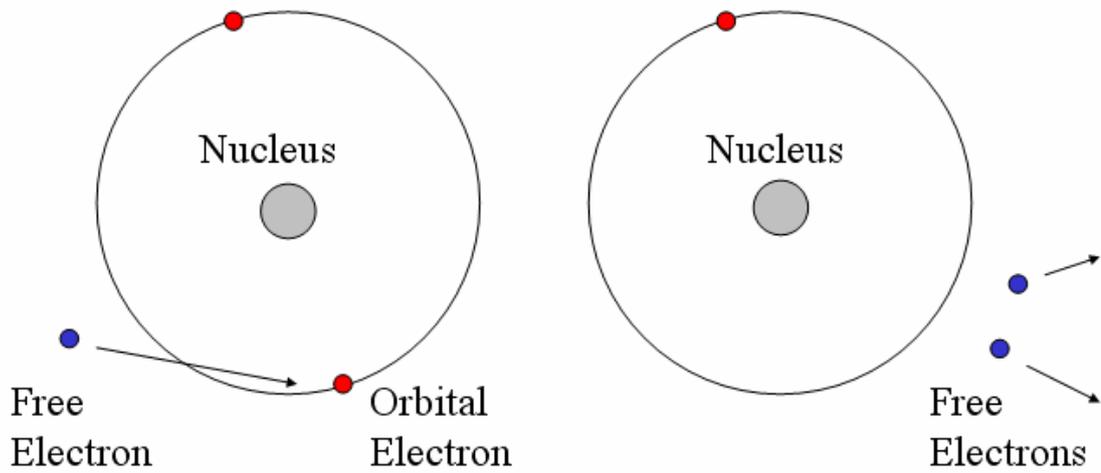


圖 2.10 離子化碰撞示意圖

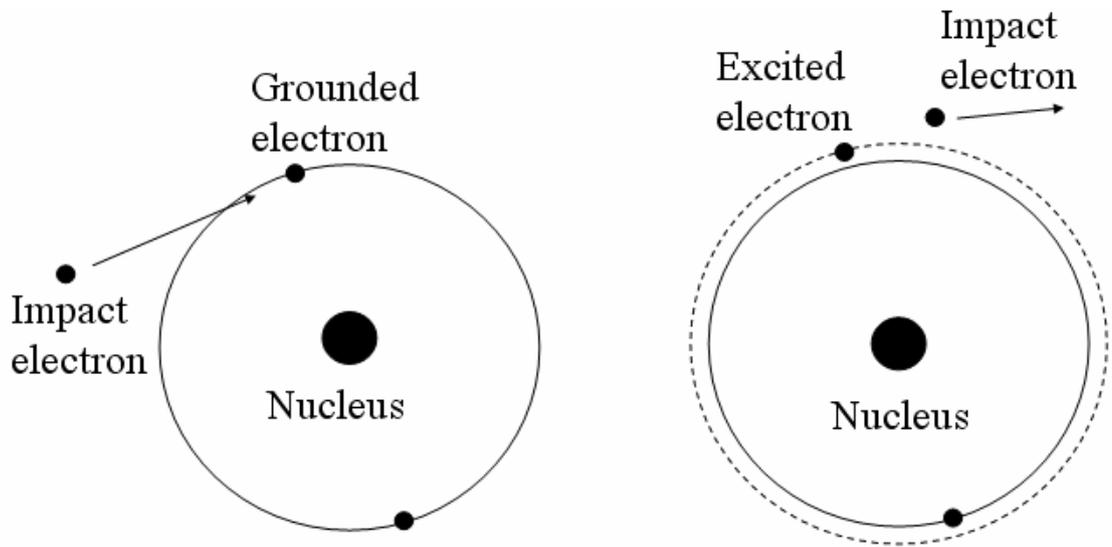


圖 2.11 碰撞後電子呈現激發態示意圖



$h$ : Planck Constant

$\nu$ : Frequency of Light

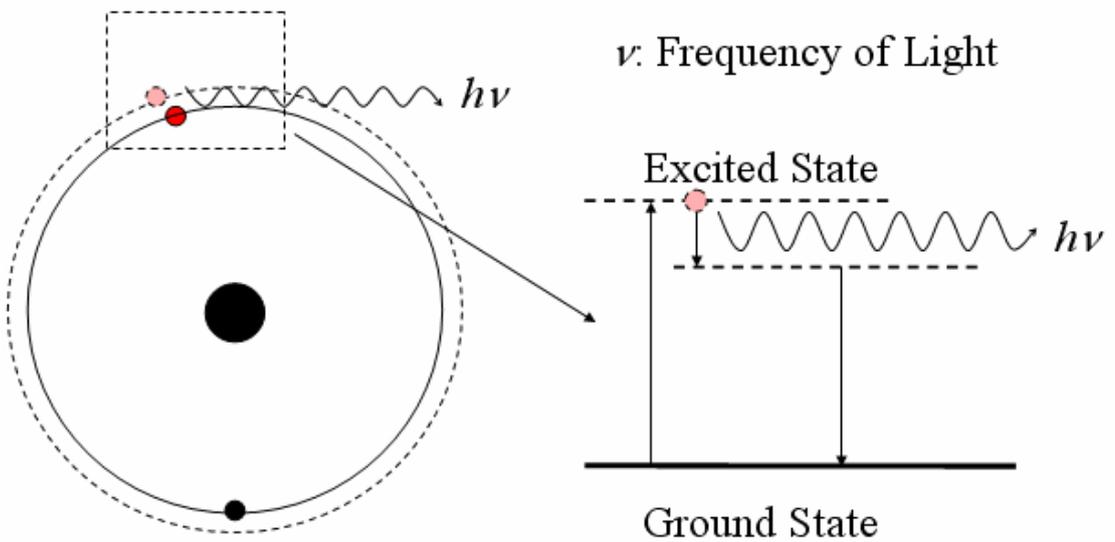


圖 2.12 激發態電子鬆弛後發光示意圖

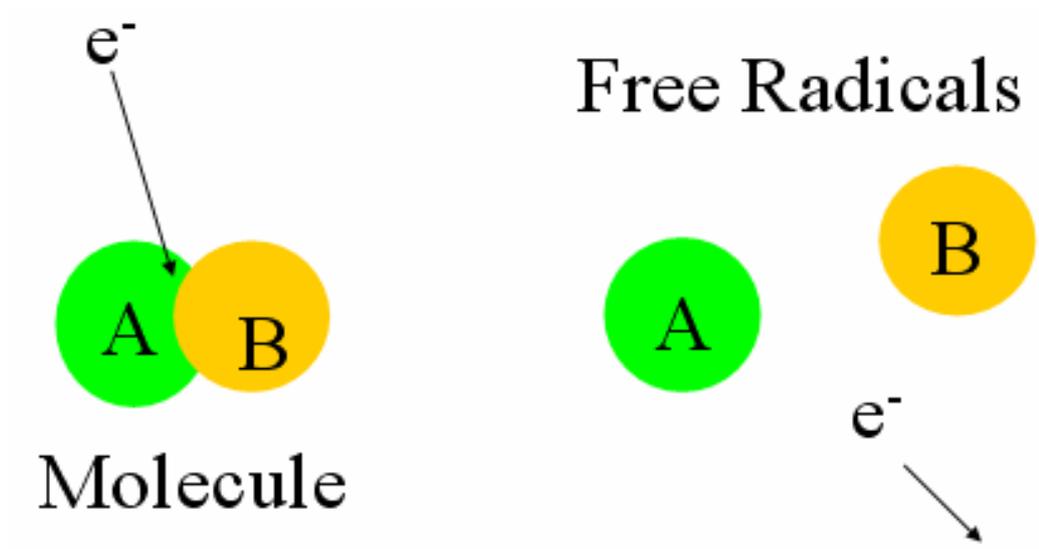


圖 2.13 分解碰撞示意圖

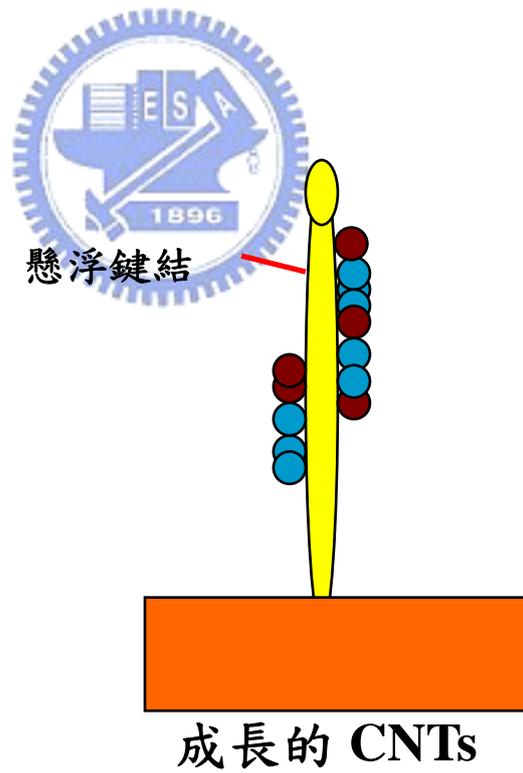
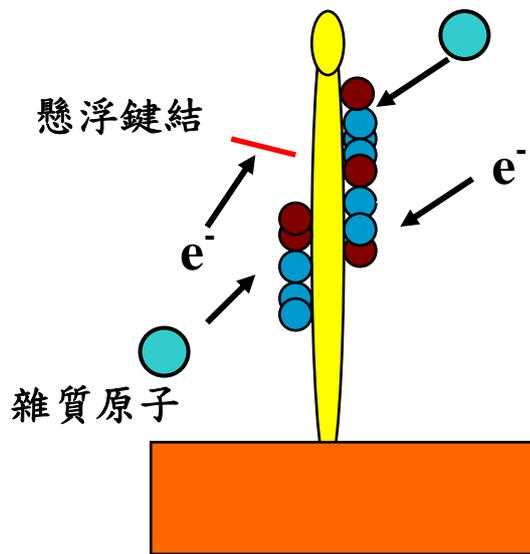
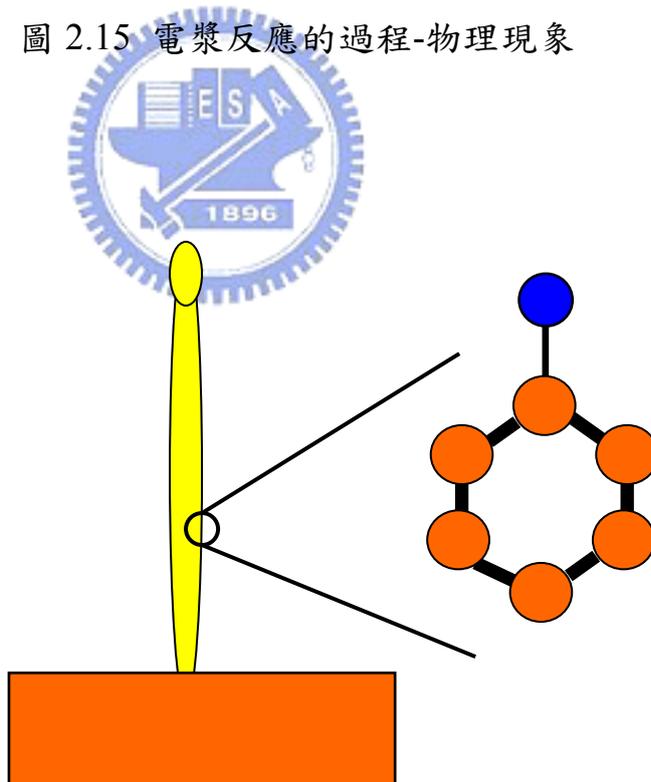


圖 2.14 電漿反應的過程-成長機制



### 在CNT表面的物理現象

圖 2.15 電漿反應的過程-物理現象



### 電漿處理的清潔作用

圖 2.16 電漿反應的過程-清洗作用

連續的離子撞擊將破壞鍵結

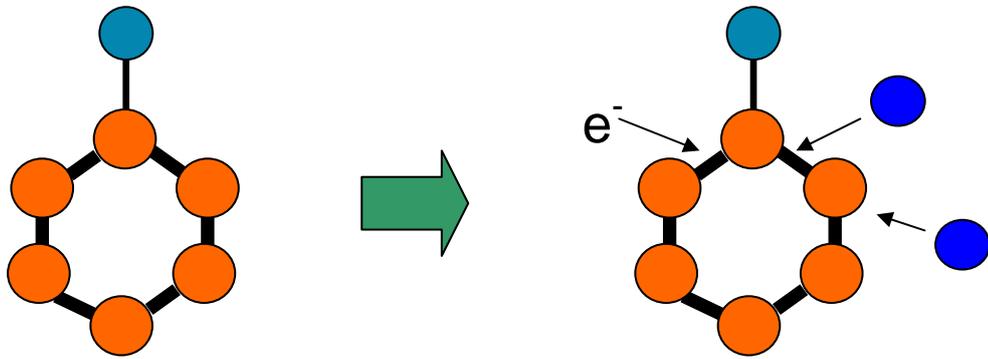
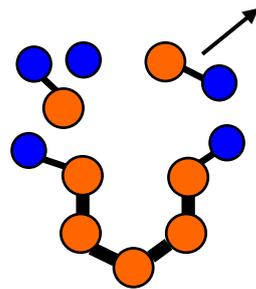
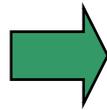
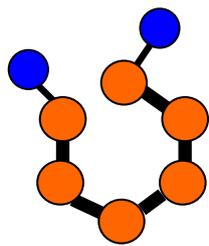


圖 2.17 電漿蝕刻的過程-鍵結破壞



化學反應吸收位置

構成化學混合和



CNT結構損壞

圖 2.18 電漿蝕刻的過程-結構損壞

表 2.1 製備奈米碳管方式比較

Method	Precursor	pressure	Sub-Temp	Catalyst	Structure	Purity
Arc discharge	Ar, He	200~450 torr	3000~4000°C	Graphite Target	SWNTs	Low
Laser	Ar, He	500torr	760~1100°C	Graphite Target	SWNTs	70%
Thermal CVD	CH <sub>4</sub> , N <sub>2</sub> , H <sub>2</sub>	200~450 torr	900~1200°C	Fe, Co, Ni metal-alloy	SWNTs MWNTs	High
MP-CVD	CH <sub>4</sub> , N <sub>2</sub> , H <sub>2</sub>	3×10 <sup>-2</sup> torr	550~900°C	Fe, Co, Ni metal-alloy	SWNTs MWNTs	High



表 2.2 奈米碳管特性整理表

Electrical conductivity	Metallic or semiconducting
Energy gap	$E_g$ (eV) $\approx 1/d$ (nm)
Electrical transport	Ballistic, $\lambda_e > \mu\text{m}$
Maximum current density	$10^{10}$ A/cm <sup>2</sup>
Diameter	1–100 nm
Length	Up to mm
Thermal conductivity	6000 W/(Km)
Maximum strain	0.11% @1 V
E-modulus	1000 GPa