

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

奈米碳管合成與機械性質研究

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC94-2216-E-009-027-

執行期間：94年08月01日至95年07月31日

執行單位：國立交通大學機械工程學系(所)

計畫主持人：周長彬

共同主持人：吳文發

報告類型：精簡報告

處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 95 年 10 月 3 日

奈米碳管合成與機械性質研究

Study of synthesis of carbon nanotubes and mechanical property

計畫編號：NSC-94-2216-E-009-027

執行期限：94年8月1日至95年7月31日

主持人：周長彬 交通大學機械系（所）

計畫參與人員：溫華強、羅仁聰 交通大學機械所

一、中文摘要

奈米碳管由 Iijima 在 1991 年發現之新奇產物，許多特性及運用已廣泛探討，其優異的物理、化學特性一直備受矚目，在各方面的應用也日漸增廣。奈米碳管的製程常使用的方法有電弧放電法、雷射氣化法、太陽能法及催化劑化學氣相沉積法四種方法。各個製程均具優缺點，若以大面積、較低溫度、高效率與高純度為考量，則以化學氣相沉積法為較合適。

在本計畫中，選擇以熱化學氣相沉積法合成奈米碳管和研究參數的影響，此外在量測奈米維度之碳管，為實驗中的挑戰，藉由原子力顯微鏡 (AFM) 針尖 (tip) 與奈米碳管的互相接觸和相對運動，使奈米碳管產生撓度變形。以碳針作為施力來源，記錄碳管撓度位移，並利用懸臂樑公式，求得力學性質常數。

關鍵詞：熱化學氣相沉積、奈米碳管、前處理、位移

Abstract

Since Iijima's discovery of carbon nanotubes in 1991, nanometer-scale tubular forms have been the subjects of intensive research due to their unique properties. Various methods, such as arc discharge, laser ablation, chemical vapor deposition (CVD), template-directed synthesis, have been used for the growth of carbon nanotubes in the presence of catalyst particles. Among them,

CVD technique is a simple and low-cost method, and can be operated at relatively low temperatures, especially with plasma enhancement.

In this plan, thermal chemical vapor deposition will be use for growth of carbon nanotubes, and the effect of growth parameters are discussion. Moreover, due to the nanometer scale of dimensions, it is a challenge to experimentally measure mechanical properties of carbon nanotubes. An AFM was then used to scratch the surface at the "free" end of the nanotube and the lateral force and displacement were measured. Beam theory, assuming a solid cross section, was used to reduce the data.

Keywords: Thermal chemical vapor deposition, Carbon nanotubes, Displacement

二、緣由與目的

奈米碳管的發展，隨著對各種產品微小化的需求，衍生許多運用，科技由微米時代逐步進入所謂的奈米時代。碳是元素週期表 IV 族中最輕的元素，共有四個電子可供與其他元素進行鍵結。奈米碳管的中空結構是第三種純碳結構。隨著近來一些奈米級材料與結構，如 carbon nanotubes、molecular motors、DNA-based assemblies、quantum dots 及 molecular switches 等的發展，以及許多奈米新現象，如 magnetoresistance 及 size

confinement 等的發現,已為奈米級材料與結構的未來應用建構了一些光明的遠景。各種奈米材料中,二維的薄膜與 quantum well 結構已經在過去 20 年來有許多發展,零維的 quantum dots 也在過去 10 年來有實質的進展,因為量子點材料在處理上與塊材相同,所以發展較容易。相較之下,一維的奈米結構如奈米管(nanotube)、奈米線(nanowires)及奈米柱(nanorods)等因其結構特殊,其處理與研究較具挑戰性,也是最具發展空間的一環。

其中在奈米碳管電性方面,因為結晶方向或彎曲角度的變化具有不同的金屬性或半導體性[1],而以高長寬比,小尖端曲率半徑,較佳化學穩定性,高機械強度[2]奈米碳管可以用來製造強度是鐵的 100 倍的光纖,而且重量只有鐵的六分之一,具吸附特性[3]和良好場發射特性[4]最被重視。也由於其特殊的結構具有質量輕、高韌性、可撓曲[5],因此也衍生許多新的應用。

本研究目的在於運用奈米碳管之優良材料特性,研究奈米碳管於製程中合成最佳成長參數與品質之奈米碳管,亦研究機械性質測機制與最佳參數建立,未來若運用在半導體元件研究發展將具創新之潛力。

三、結果與討論

3.1 前處理製程參數對鎳觸媒形態之影響

如圖 1 所示為前處理參數在氫氣(H_2)為 100 sccm 分別以 3, 5, 10, 15 分鐘處理之結果,當熱源所提供的足夠的能量進行解離,氫氣離子到達晶圓表面需能在表面停留一定的時間,這些氫氣氣態離子在晶圓表面失去部分的動能之後,將與對觸媒發生去氧化物與蝕刻效應,形成之奈米顆粒觸媒,此為合成奈米碳管前所必須掌握

的製程。觸媒結構與預計處理所得到的奈米級顆粒現象相符,適當的前處理製程將有助於決定奈米碳管的直徑與品質。

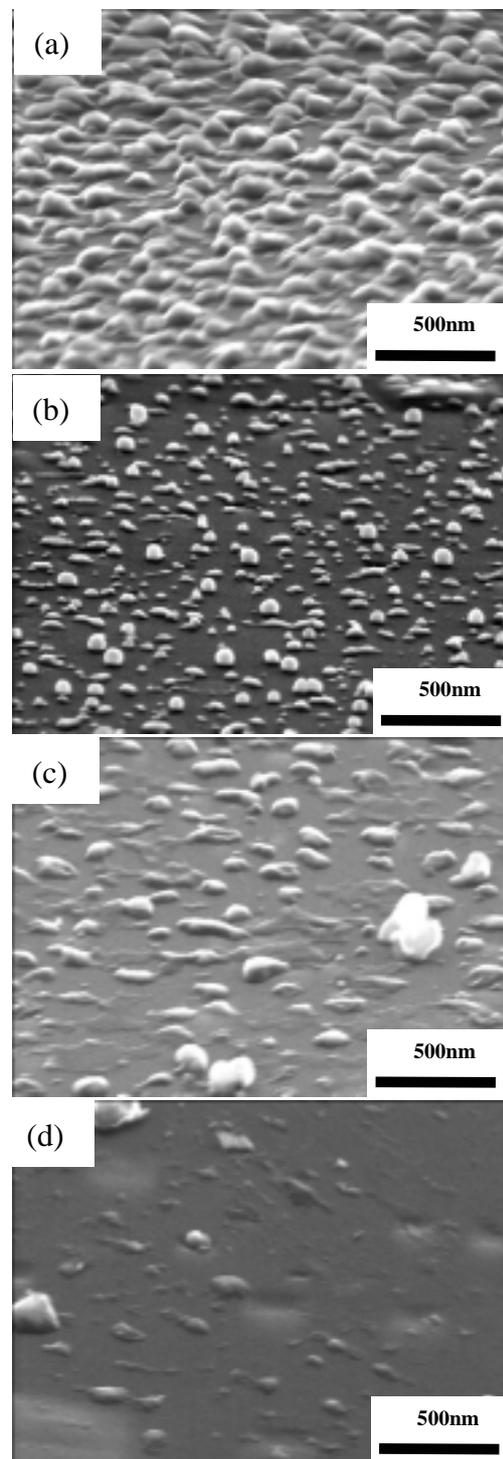


圖 1 掃描式電子顯微鏡得到的奈米級顆粒現象,前處理參數為 (a) 3, (b) 5, (c) 10, and (d) 15 分鐘。

3.2 製程處理合成奈米碳管與成長機制之影響

如圖 2 所示為熱化學氣相沉積法 (Thermal-CVD) 合成之奈米碳管，此法可應用於大表面積的生產或擁有多種產物型態的特質。其參數為 H_2 (60 sccm)、 C_2H_2 (20 sccm)，通入高溫的爐中反應 (500-600)，碳氫化合物的氣體因溫度使得碳源擴散析出而催化分解成碳，吸附在基板催化劑表面而進行沉積成長。由化學氣相沉積法所得到的碳管直徑約 25~130nm 不等，長度 10~30 μm 。

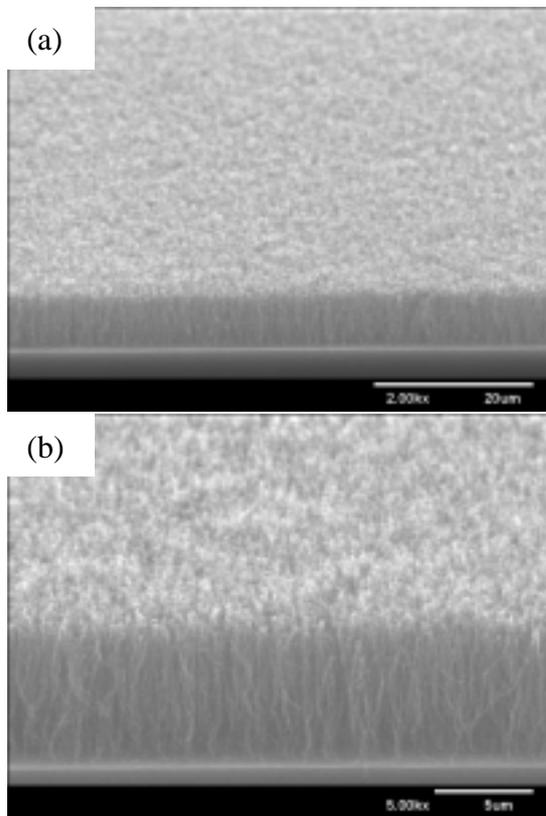


圖 2 掃描式電子顯微鏡得到的均勻之奈米碳管，並將以此薄膜做機械性質量測。

如圖 3 所示為奈米碳管作微結構分析，由穿透式電子顯微鏡得到的結果，圖 3 (a)為氮化鈦之斷面影像，圖 3(b)多層奈米碳管與觸媒形成的底部成長機制，有此可證實，在適當的前處理控制下，可讓後續

的奈米碳管之合成在品質及排列上獲得控制。而整齊排列的奈米碳管可讓後續的探針量測變化預做準備。

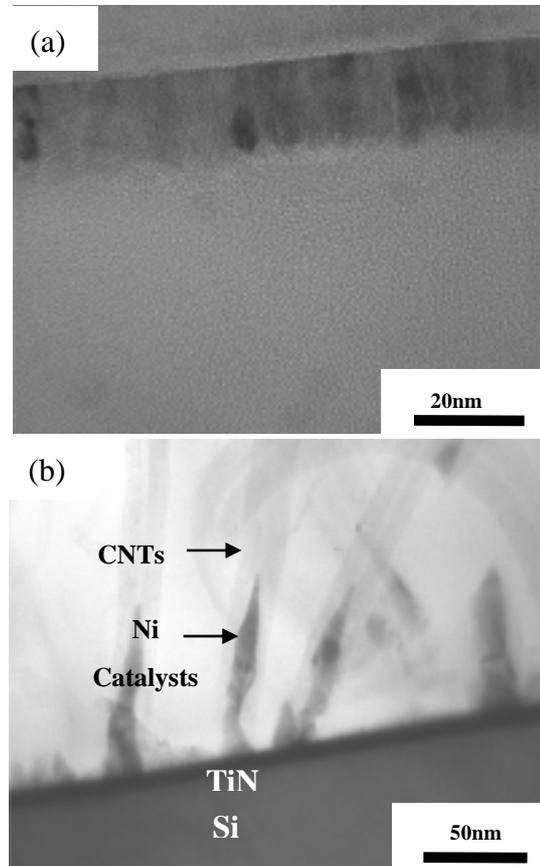


圖 3 穿透式電子顯微鏡得到的斷面影像(a)氮化鈦 (b)多層奈米碳管與觸媒形成的底部成長機制。

3.3 合成之奈米碳管與探針量測之變化

欲測量奈米碳管的楊氏係數，及強度則必須使奈米碳管彎曲達到塑性變形。我們控制最初步驟的觸媒層生長，使奈米碳管的管徑縮小，再來做彎曲變形量測，如此可減小所施加的力，使碳管塑性變形容易達成。

彎矩值和撓度位移有以下的平衡關係

$$EI \frac{d^4 y}{dx^4} = -f + p\delta(x-a)$$

其中 I 為奈管的 moment inertia, p 為所施加的力, f 則為在 p 作用下所相對生成的摩擦力, x 為碳管長度所對應方向, y 為

碳管受力所產生的撓度，E 為欲求的楊氏係數。將上式積分並重排可得下式受力和楊氏係數簡單關係式：

$$P_{(x,y)} = 3EI \frac{y}{x^3} + \frac{f}{8} (x - 4L - 6\frac{L^2}{x})$$

L為碳管的總長度。實驗所求得之值為y，

而f則可引入一力常數 $k(x) = \frac{3\pi r^4}{4x^3} E$ ，將其消除掉，如此便可計算出我們要的楊氏係數E。

以奈米壓痕機(nanoindenter)做奈米碳管結構和機械彎曲度的測試實驗步驟如下：

a、金屬觸媒經微影製程沉積，使後續成長的準直奈米碳管(vertically aligned carbon nanotubes)能規則排列矗立於矽基材上，並聚集成森林狀(forest like)。我們以 SEM 及 TEM 用來觀測奈管的物理現象，量測碳管外直徑、內直徑、長度及矽基材上單位面積分布的碳管數，並以不同府角度觀測碳管外貌。

b、奈米壓痕機的針頭由不銹鋼所製成，成鑽石四角錐狀，高度約為 $1 \mu m$ 。由於用於量測奈米碳管，因此選用的探針頭的頭頂半徑必須小於 $25nm$ ，探針下壓的響應頻率為 $55\sim 60kHz$ 。

c、奈米壓痕機的下壓程序如下：先以光學顯微鏡找出試片上感興趣下針的區域，當開始下針時，奈米壓痕針頭先稍微提升(約 $300nm$)至試片表面上。探針由 piezo-scanner 所驅動，設定要穿刺的深度，當達到深度後，針頭即提升至原位置。記錄施力和穿刺深度值，並繪成圖，歸納出一線性曲線圖。

d、當探針下壓接觸奈米碳管後，碳管開始產生彎曲變形(bending deformation)，變形情況示意圖如圖 5 所示。受到探針壓迫而變形的撓度值可由實驗並搭配公式計算得出。而碳管自由端受力值，亦可經奈米壓痕機記錄值經公式換算而求得。再根據樑

理論 $EI \frac{d^2w}{dx^2} = T x + P (w_o - w)$ 其中 w 為碳管彎曲撓度；T 為奈米壓痕機記載的施力

值；P 為碳管自由端受力值；EI 為所欲求的值。

圖 4 所示為整齊排列的奈米碳管做探針量測，圖 4(a)為預下探針之量測點，圖 4(b) 為下探針量測點變化，此結果可推測探針因為在量測過程，無法抓到實際的硬度值，此肇因於長度為 $5 \mu m$ 的奈米碳管為一維方向，只提供探針側向推力，故而在實際實驗上無法取得較準確的數據，如圖 4(c)測得側向機械性質變化，推測當量測過程持續下探，探針會對奈米碳管在側向發生壓力，在大於 $500nm$ 之下探距離會有大於 $10^2 GPa$ 的反作用，量測機制如圖 5 所示

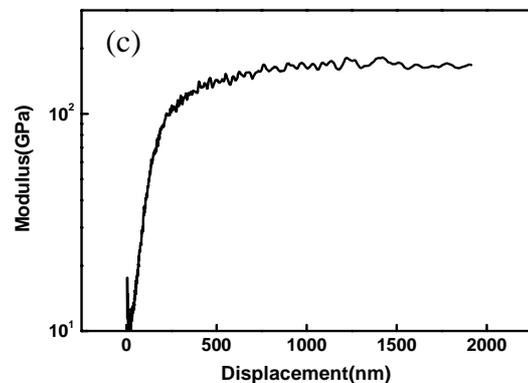
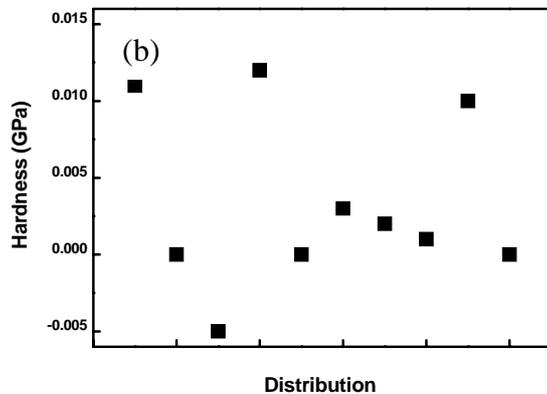
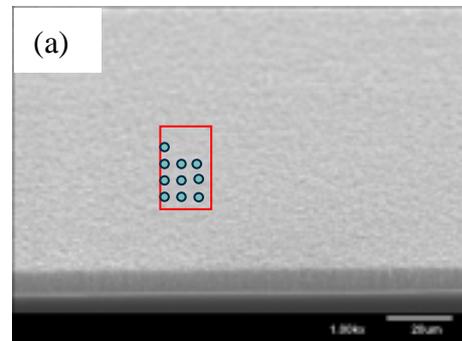


圖 4 (a)整齊排列的奈米碳管欲下針區域
(b)量測變化得到的極低之硬度機械性質(c)測得側向機械性質變化。

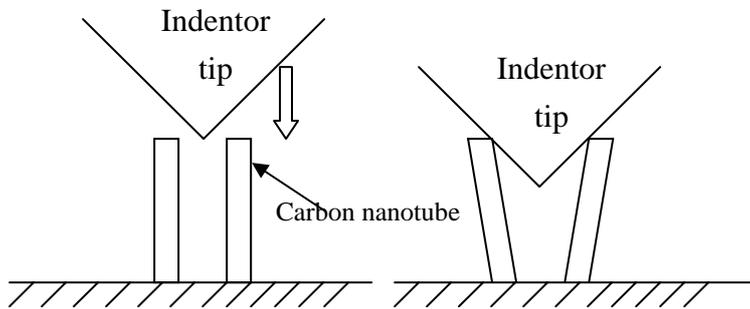


圖 5 當量測過程持續下探，探針會對奈米碳管在側向發生壓力之機械性質變化。

四、計畫成果自評

1. 前處理製程由適當的控制下，可讓後續的奈米碳管之合成在品質及排列上獲得控制。
2. 由穿透式電子顯微鏡得到的結果可證實，多層奈米碳管與觸媒形成的底部成長機制。
3. 整齊排列的奈米碳管可讓後續的探針量測變化預做準備。

五、參考文獻

- [1] Amitesh Maiti, Alexei Svizhenko, and M. P. Anantram, 2002, "Electronic Transport through Carbon Nanotubes: Effects of Structural Deformation and Tube Chirality", Physical Review Letters, Vol 88 25 March, Number 12.
- [2] Tobias Hertel, Robert E. Walkup, and Phaedon Avouris, 1998, "Deformation of carbon nanotubes by surface van der Waals forces", Physical Review B, Vol 58, Number 20, 15 November.
- [3] Ashish Modi, Nikhil Koratkar, Eric Lass, Bingqing Wei, Pulickel M. Ajayan, 2003, "Miniaturized gas ionization sensors using carbon nanotubes", Nature vol 424, 10 July.

[4] Keat Ghee Ong, Kefeng Zeng, and Craig A. Grimes, Member, 2002, "A Wireless, Passive Carbon Nanotube-Based Gas Sensor", IEEE Sensor Journal, vol 2, No. 2, April.

[5] Shoushan Fan, Michael G. Chapline, Nathan R. Franklin, Thomas W. Tomblor, Alan M. Cassell, Hongjie Dai, 1999, "Self-Oriented Regular Arrays of Carbon Nanotubes and Their Field Emission Properties", Science, 22 January, vol 283.