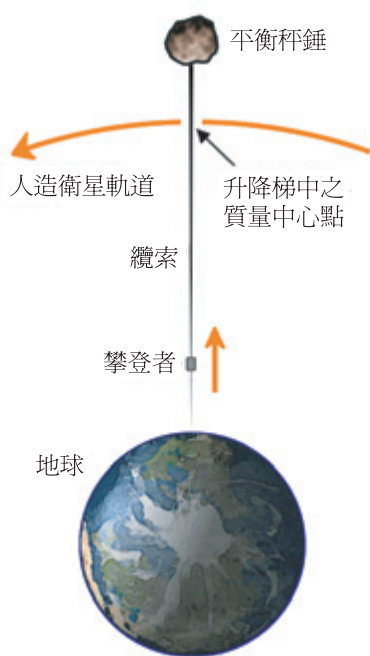


# 奈米碳管簡介

## 前言

還記得小時候的童話故事「傑克與魔豆」嗎？神奇的魔豆在一個晚上就發芽，不斷的往天際成長。順著魔豆的豆莖往上爬的傑克，最後到達天上的魔宮，展開了一連串的冒險故事……在 21 世紀的科學時代，許多童話或天方夜譚中的想像故事，隨著新材料與技術的發展，尤其是奈米科技的進步，正慢慢具體化的出現在我們的生活周遭。神奇的魔豆，在未來的世界中可能搖身一變成為往返地球與太空站的超級電梯呢（圖一）！



▲圖一 太空電梯之示意圖<sup>6)</sup>

目前世界最高的臺北 101 大樓裡有著世界最

E=MC<sup>2</sup> 黃建盛／雲林科技大學電子工程系

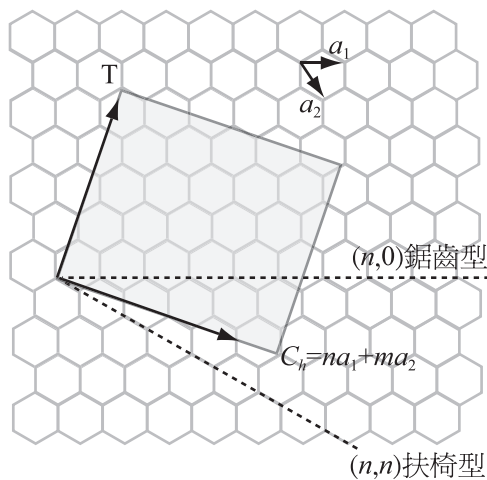
快的電梯，每分鐘跑一千公尺，相當時速 60 公里。不過地面大樓的高度只有五百多公尺，纜線的長度所具有的重量還不會顯現太大的影響。但是太空電梯裡的纜線如果以現有的鋼材來製造，其本身的重量就有可能造成太大的張力而自行斷裂了。經過估計，太空電梯所使用的纜線必須比現有鋼材的強度還要強上 30 倍以上。今天要介紹的主角，奈米碳管(Carbon nanotubes)，其強度可是遠超過鋼材達 100 倍，所以要建造太空電梯已經不是找不到材料了。

## 奈米碳管的發現與特性

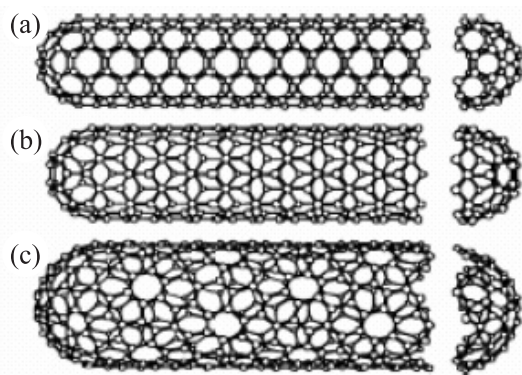
介紹奈米碳管之前，先談談它的發現過程。日本電氣公司(Nippon Electric Company, NEC)飯島澄男博士(Dr. S. Iijima)在 1991 年自然雜誌(Nature)發表了一篇高解析度穿透式電子顯微鏡(High resolution transmission electron microscope, HRTEM)下電弧放電後石墨陰極沉積物中一些針狀物的影像，顯示出這些針狀物的結構是一種長形中空纖維，長約 1 微米，直徑為 4~30 奈米，由 2~50 個同心管構成。目前奈米碳管主要分成單壁(single-walled carbon nanotubes, SWNTs)與多壁(multi-walled carbon nanotubes, MWNTs)兩大類，其中單壁奈米碳管的製程條件必須有較嚴苛的控制。這兩類的奈米碳管在製造過程中也可能集結成束(bundle)，或依照 R. E. Smalley 首先提出的「繩(ropes)」來稱呼。



奈米碳管的每一層都可以看成是捲曲成無縫中空管狀的石墨烯(graphene)，但是有著不同的螺旋向量  $C_h = na_1 + ma_2$  (chiral vector)，其中  $a_1$ 、 $a_2$  是石墨烯的單位向量。一般以(n, m)來表示每一單層的捲曲方向，如圖二所示。根據奈米碳管中碳六邊形沿管軸的偏向(orientation)可區分成三種結構：若  $m = n$ ，(n, n)則稱為扶椅型(armchair)奈米碳管；若  $m = 0$ ，(n, 0)則稱為鋸齒型(zigzag)奈米碳管；其他(n, m)則為螺旋型(chiral/helix)奈米碳管(圖三)。



▲圖二 組成碳管之石墨烯結構<sup>7)</sup>



(a)扶椅型 (b)鋸齒型 (c)螺旋型

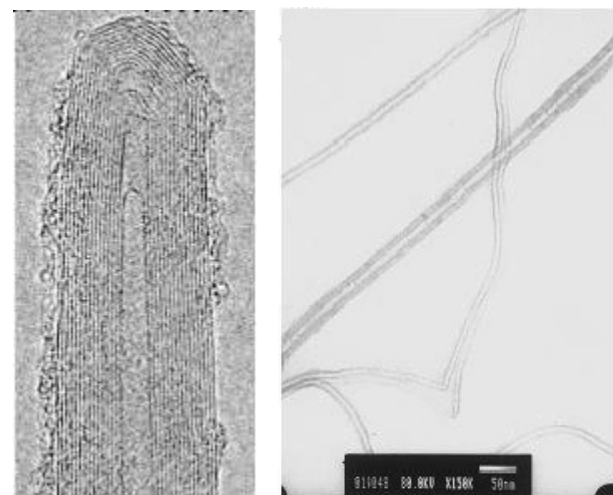
▲圖三 三種不同結構之奈米碳管<sup>2)</sup>

奈米碳管的許多性質與此螺旋向量息息相關，譬如導電性，一個(n, m)的單壁奈米碳管，若  $2n + m = 3q$  ( $q$  為整數)，則呈現金屬特性，

否則即呈現半導體特性。因此所有扶椅型單壁奈米碳管皆呈現金屬導電性，而(5, 0)、(6, 4)、(9, 1)等單壁奈米碳管則表現半導體特性。多壁奈米碳管可視為不同管徑的單壁奈米碳管以共管軸的方式多層組合而成。

圖四是在實驗室中利用乙炔合成的多壁奈米碳管高解析度穿透式電子顯微鏡影像，可以明顯的看到層狀中空的奈米結構，並在上端有封閉的蓋子(cap)。若是經過一些物理或化學的處理，可以將兩端的蓋子去掉，成為開口狀的奈米碳管，做為特定目的使用，譬如在管中以填充法製造一維奈米結構的材料。

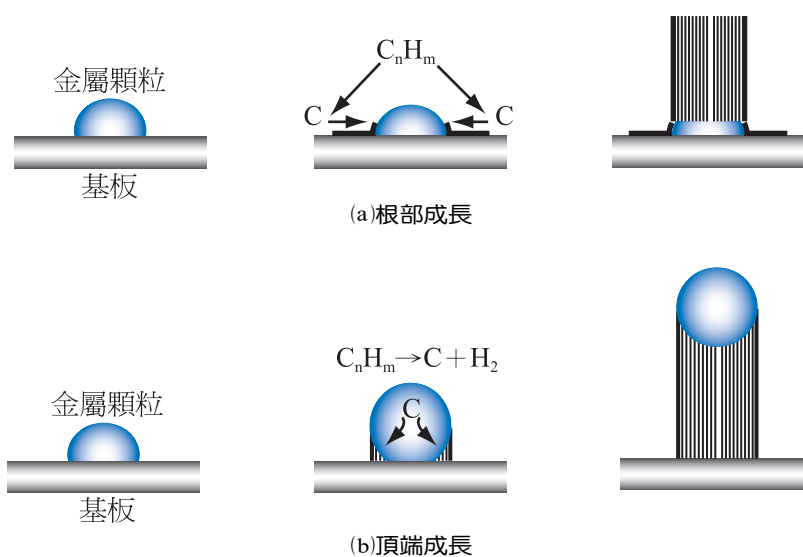
截至目前為止，合成奈米碳管的方法主要有電弧放電法(arc discharge method)、雷射蒸發法(laser ablation/vaporization)與有機化學氣相沉積法(organic chemical vapor deposition)等三種，其中除了電弧放電法外，其他方法都必須有奈米級的金屬顆粒當作催化劑，且因為基板與催化劑附著力大小不同，形成催化劑在底部或是頂端的奈米碳管，如圖五所示。表一列出三種主要的奈米碳管合成方法與它們的特徵，表二列出一些單壁奈米碳管主要的物理特性。



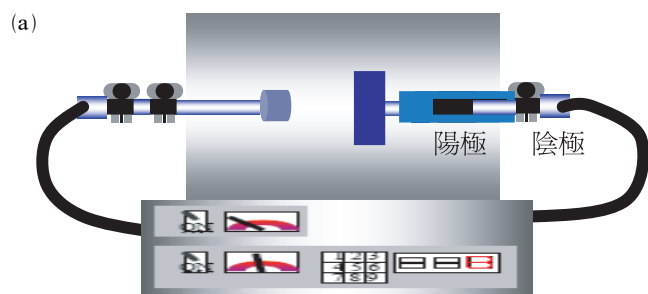
(a)局部放大

(b)奈米碳管有很大的長徑比

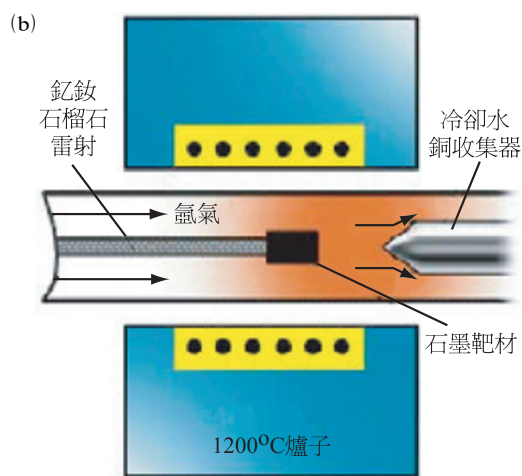
▲圖四 在實驗室中合成之多壁奈米碳管 TEM 圖。(引用自 P. Collins and P. Avouris, Scientific American, Dec. 2000, 38.)



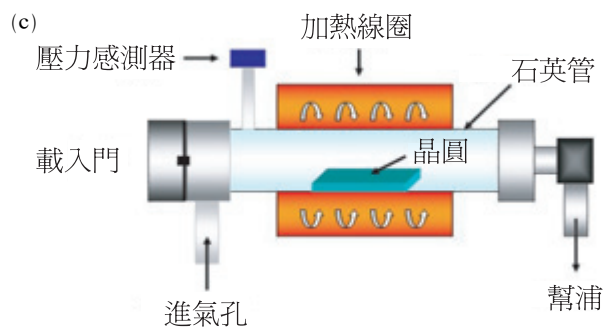
▲圖五 以金屬催化劑成長奈米碳管機制圖



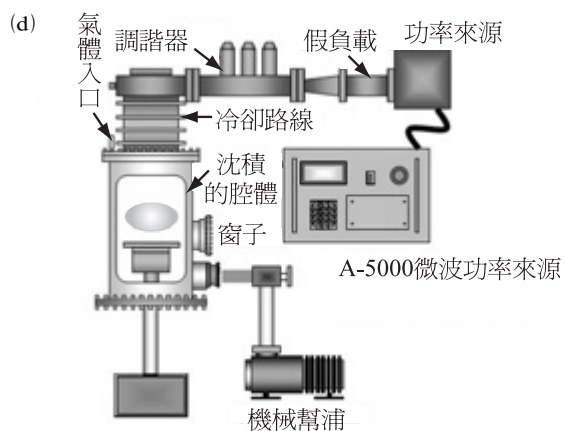
(a)電弧放電法



(b)雷射蒸發法 (引用自 P. Collins and P. Avouris, Scientific American, Dec. 2000, 38.)



(c)熱解氣相沉積法



(d)微波電漿輔助氣相沉積法

▲圖六 合成奈米碳管裝置示意圖



表一 奈米碳管合成方法

名稱	電弧放電法	雷射蒸發法	有機化學氣相沉積法
方式	反應腔中兩個石墨電極連接至電源供應器，兩者相距約幾個毫米，打開電源。在電流約100安培時，碳被氯化且形成熱電漿。	以高能量脈衝雷射而非電流的方式轟擊石墨靶，取得形成奈米碳管所需的碳源。嘗試不同成長參數以找出能大量生成碳管的條件。	將含有金屬催化劑之基板放入反應腔，加熱至600°C。通入含碳之氣體，如甲烷。當氣體裂解時釋放出碳，並經由催化劑在基板上形成奈米碳管。
產率	30%~90%	Up to 70%	20%~100%
單壁奈米碳管	直徑0.6~1.4奈米之短管	單管直徑1~2奈米，長約5~20微米之管束(bundles, ropes)	直徑0.6~4奈米之長管
多壁奈米碳管	內徑1~3奈米，外徑約10奈米之短管	因成本高，故以合成單壁奈米碳管為主	直徑10~240奈米之長管
優點	容易合成SWNT或MWNT，且SWNT缺陷少，合成MWNT時不必使用催化劑。成本低，且可在大氣下操作。	以合成SWNT為主，缺陷少且可有效控制其直徑。生成產物中含有較高的SWNT純度。	製程簡單，可合成長碳管，設備容易轉型成工業化生產。可合成純度高之SWNT，且可有效控制其直徑。
缺點	生成之碳管較短且大小與方向難控制。生成物需做純化處理。	因使用高能量的脈衝雷射，成本較高，但已不斷改進。	主要生成物為MWNT，且常帶有缺陷。
裝置示意圖	圖六(a)	圖六(b)	圖六(c)
備註			裂解含碳氣體之反應腔一般使用熱爐管加熱，稱為熱解氣相沉積(Thermal CVD)，但是亦有使用電漿或熱燈絲輔助方式，計有電漿輔助氣相沉積(Plasma-enhanced CVD)，微波電漿輔助氣相沉積(Microwave Plasma-enhanced CVD)，與熱燈絲氣相沉積(Hot filament CVD)。

由表二可看出奈米碳管有許多獨特的特性與優異的性質，例如，奈米碳管的質量非常輕，卻有非常高的拉伸強度及彈性模數，被預測為最強的纖維；可撓性大，可反覆大角度彎曲而沒有缺陷產生；由於其中空的毛細管特性，可儲存大量的氫氣或鋰離子，可作為燃料電池等；其長徑比(aspect ratio)很高(1,000~10,000)，適合做場發射電極、場發射電晶體、顯微探針等應用；SWNT之直徑約0.33~1.8奈米，而電子束蝕刻線寬卻只能達到約50奈米；在機械性質方面，SWNT之拉伸強度為 $4.5 \times 10^{10}$  帕，優於高強度合金鋼( $2 \times 10^9$  帕)，且SWNT可大角度彎曲又重新

拉直後無缺陷，但金屬及碳纖維在高應變下會在晶界破裂；在電性上，SWNT之電流承載估計值約 $10^9$  安培/公分<sup>2</sup>，遠遠超出目前積體電路上應用之銅導線( $10^6$  安培/公分<sup>2</sup>)；此外，奈米碳管另一項頗受矚目之場發射特性，即是SWNT在電極間距1微米條件下僅需1~3伏特即可激發磷元素，而鉬尖端卻需要50~100伏特/微米且壽命很短；SWNT之熱傳導性預測在室溫下約6,000 瓦特/公尺-K，亦遠優於高純度鑽石(3,320 瓦特/公尺-K)。

表二 單壁奈米碳管主要的物理特性

項目	描述	與其他材料比較
長度	1 微米	
SWNT 能隙	金屬性：0 電子伏特 半導體性：~0.5 電子伏特（隨管徑大小呈反比） 隨機成長，約 $\frac{1}{3}$ 金屬性， $\frac{2}{3}$ 半導體性	
管徑	0.33 奈米（最小單壁奈米碳管）~ 50 奈米（多壁奈米碳管）	電子束蝕刻寬約 50 奈米，厚約數奈米
密度	1.33~1.4 公克/公分 <sup>3</sup> （類似羊毛或棉花）	鋁密度約 2.7 公克/公分 <sup>3</sup>
電子傳導特性	電阻率： $10^{-3} \sim 10^{-4}$ 歐姆-公分（類似半導體鍺） $5.1 \times 10^{-6}$ 歐姆-公分（類似金屬銅） 最大電流密度： $10^9$ 安培/公分 <sup>2</sup> 電導量子： $n \times 12.9$ （千歐姆） <sup>-1</sup>	銅線只能承載 $10^6$ 安培/公分 <sup>2</sup>
場發射特性	1~3 伏特即可激發磷元素，電子放出個數為鉬的 100 倍	鉬尖端需要 50~100 伏特/微米，壽命短
熱傳導特性	導熱係數：大於 2800 瓦特/公尺-K（類似鑽石），理論預測室溫下達 6000 瓦特/公尺-K 聲子平均自由路徑：~100 奈米	高純度鑽石約 3,320 瓦特/公尺-K
熱穩定性	真空下 2800°C，空氣中 700°C 燒毀	微晶片中之金屬線熔點 600~1000°C
機械特性	楊氏係數：單壁 ~1 太帕，多壁 1.28 太帕 最大拉伸強度：~45 吉帕	碳纖維的 8 倍，鋼約 420 兆帕，高強度合金鋼只能承受 2 吉帕
儲存鋰離子之指標 Li/C	1/1~2(MWNT)	石墨約 1/6
氫氣儲存	5~7 wt%	金屬合金可達 5.3wt%
售價	US\$500~100/克	黃金 US\$10/克

## 結論

奈米碳管許多特性在全世界研究人員的努力下，在場發射顯示器、化學與基因探針、機械式記憶體、奈米鑷子、超敏感性感測器、儲存氫氣及離子（燃料電池）、掃描式顯微鏡等等多方面用途上已經有一些實際的應用成果，另外奈米碳管更可廣泛的應用，如表三所示。

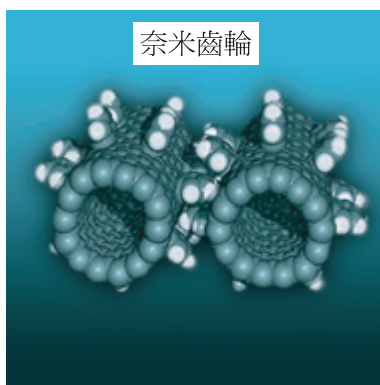
此外，奈米碳管具有彈道傳輸(ballistic transport)的特殊電學特性，類似光子在光纖中傳輸但是能量損失極小，加上低溫下奈米尺度造成的庫侖阻塞效應(Coulomb blockade effect)，因此

許多學者致力於研究其在微電子電路上的潛在應用，譬如單電子電晶體、奈米開關，甚至是更為複雜的邏輯閘或是將來的量子電腦。而奈米碳管卓越的力學性能也促成奈米碳管成為複合材料的明日之星，做為結構複合材料的增強劑。此外，奈米碳管還可做為功能增強劑，提高複合材料的導電性、散熱能力等。從發現奈米碳管至今已經十多年，不過我們仍處於奈米碳管科學發展的初期，許多驚奇的發展，譬如奈米機器(nano machine)（圖七），在理論研究與應用開發人員的共同努力下，是值得加以期待的。



表三 奈米碳管之應用

應用	說明	舉例
場發射顯示器	玻璃基板上塗佈或成長奈米碳管陣列，藉由其超細尖端放電，可得比金屬好之發射特性。	我國工研院電子所 2003/2/14 新聞
化學與基因探針	奈米碳管當探針之原子力顯微鏡可追蹤 DNA，並鑑別可顯示基因序列中不同之化學標記。	Science, vol. 302, 28 Nov., 2003
機械式記憶體	在支撐物上之奈米碳管為二元記憶元件，通電壓可使某特定碳管保持距離而其他分開之。	哈佛 Lieber 研究團隊，TRN 2000/7/12 <sup>30</sup>
奈米鑷子	將兩根碳管固定在玻璃棒之兩個電極上，藉著改變電壓可以使其張開或閉合，可夾 500 奈米大小之物品。	加州柏克萊與哈佛研究團隊，BBC news 1999/12/13 <sup>31</sup>
超敏感感測器	1. 在室溫下當奈米碳管接觸到鹼性物質時（例如鹵素或其他氣體），半導體性奈米碳管之電阻會劇烈變化，期望能得到最佳化學感測器。 2. 另在不同的氣體環境，奈米碳管場發射起始電壓也不同。	奈米碳管中性氦原子感測器，劍橋大學研究團隊，Nanotechnology 30, September, 2003 <sup>32</sup>
儲存氫氣與鋰離子	奈米碳管可儲存氫氣或鋰離子於其中空部分，增加貯能效率，可應用於製造長效且平價的燃料電池或二次鋰電池。	美國 NASA 能源計畫，NASA Glenn Research Center，Nanotechnology Project <sup>33</sup>
奈米模板	將碳管中空部分填入金屬或金屬氧化物，則可作為一維量子線、磁性記憶體材料或其他奈米容器。	奈米溫度計，日本研究團隊，Physics World, 10 Oct., 2003 <sup>34</sup>
敏銳掃描式顯微鏡	固定在掃描式探針顯微鏡尖端的碳管能增進儀器側面的解析度 10 倍以上，並得到蛋白質或其他大分子更清楚的影像。	Nano Letters 2005, vol.5, No.1, p. 11-14 <sup>35</sup>



▲圖七 以奈米碳管實現奈米齒輪之製造

## 參考資料

1. 成會明，奈米碳管，初版，五南出版社，2004
2. X. E. E. Reynhout et al., The Wondrous World of Carbon Nanotubes, Eindhoven University of Technology, 2003.
3. <http://www.pa.msu.edu/cmp/csc/ntproperties/>
4. [http://www.itri.org.tw/chi/news\\_events/feature/2001/fe-0900601.jsp](http://www.itri.org.tw/chi/news_events/feature/2001/fe-0900601.jsp)
5. P. Collins and P. Avouris, Scientific American, Dec. 2000, 38.
6. [http://en.wikipedia.org/wiki/Space\\_elevator](http://en.wikipedia.org/wiki/Space_elevator)
7. [http://en.wikipedia.org/wiki/Carbon\\_nanotube](http://en.wikipedia.org/wiki/Carbon_nanotube)
8. [http://www.itri.org.tw/chi/news\\_events/feature/2003/fe-0920214.jsp](http://www.itri.org.tw/chi/news_events/feature/2003/fe-0920214.jsp)
9. [http://www.andrew.cmu.edu/user/sramaswa/first % 2010/10.pdf](http://www.andrew.cmu.edu/user/sramaswa/first%2010/10.pdf)
10. [http://www.trnmag.com/Stories/071200/Nanotube\\_memory.html](http://www.trnmag.com/Stories/071200/Nanotube_memory.html)
11. <http://news.bbc.co.uk/1/hi/sci/tech/557388.stm>
12. <http://www.nanotechweb.org/articles/news/2/9/16/1>
13. <http://www.grc.nasa.gov/WWW/AERO/base/nano.htm>
14. <http://physicsweb.org/articles/news/7/10/7>
15. <http://www.unc.edu/~zhou/doc/rapidafm.pdf>
16. [http://web.nmsu.edu/~jcecil/current-initiatives/NanoTechnology\\_Research/Carbon\\_Nano\\_Tubes.html](http://web.nmsu.edu/~jcecil/current-initiatives/NanoTechnology_Research/Carbon_Nano_Tubes.html)