

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

一維奈米碳管/線合成，奈米複合結構及可調式 CMOS 奈米
管振盪器研製--子計畫一：一維奈米線合成，奈米碳管複
材製程及性能量測(3/3)
研究成果報告(完整版)

計畫類別：整合型
計畫編號：NSC 95-2218-E-002-011-
執行期間：95年08月01日至96年10月31日
執行單位：國立臺灣大學機械工程學系暨研究所

計畫主持人：周賢福
共同主持人：張所鎡、楊英杰、呂學士
計畫參與人員：博士班研究生-兼任助理：何俊輝、黃重鈞、朱佳建
碩士班研究生-兼任助理：王逸彬、劉相汝、李明軒

報告附件：出席國際會議研究心得報告及發表論文

處理方式：本計畫可公開查詢

中華民國 97 年 04 月 27 日

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

題目:一維奈米碳管/線合成,奈米複合結構及可調式 CMOS 奈米管振

盪器研製-子計劃一:一維奈米線合成,奈米碳管複材製程及性能量測

計畫編號: NSC95-2218-E-002-011

執行期限: 95 年 8 月 1 日~96 年 10 月 31 日

主持人: 周賢福 教授

e-mail: sfchou727@ntu.edu.tw

中文摘要

奈米碳管具有優異且特殊的物性、化性和材料特性,展現許多應用潛力。目前奈米碳管的製程,還有許多研發空間以及改變碳管性質的參數討論,因此本研究以觸媒氣相沉積法(CVD)所製成的定向多層奈米碳管(aligned multi-wall carbon nanotube)作為研究主題,討論觸媒薄膜厚度與奈米碳管管徑的關係,量測管徑對於彈性係數與硬度的影響。

關鍵字:觸媒氣相沉積法(Chemical Vapor Deposition)、定向多層奈米碳管(aligned multi-wall carbon nanotube)、彈性係數與硬度。

Abstract

As carbon nanotube has superb and unique physical and chemical properties, its potential in various applications is bountiful. Currently, the manufacturing processes and the parameters involved in changing the properties of carbon nanotube are still attracting researchers to devote to. Thus, the aligned multi-wall carbon nanotube made by catalyzed vapor deposition method has been picked as the topics of current study. The relationship between the thickness of the catalytic film thickness and the diameter of the carbon nanotube has been investigated. Measurements have been performed in order to determine the effects of tube diameter on the modulus of elasticity and the hardness of the carbon nanotube.

keywords: chemical vapor deposition, aligned multi-wall carbon nanotube, modulus of elasticity and hardness of carbon nanotube.

一、前言

最早的多層奈米碳管 MWNT(Multi-Wall nanotube)是由 NEC 公司資深研究員 Ijima 在 1991 以電弧法(Arc Discharge)進行富勒烯(Fullerenes)合成實驗

時所發現的[1]。奈米碳管具有許多優異的性質，諸如質量輕、高強度、高韌性、高導電度、表面曲度大等。例如，在電性上，不同管徑及型態的奈米碳管可具有金屬導體或半導體的特性[2]，在機械性質方面，以之具有高楊格係數的材料[3]。奈米碳管的製程方式，目前可分為三大類：電弧法、雷射剝離/蒸發法(Laser Ablation Vaporization)、觸媒氣相沉積法。近年來，觸媒氣相沉積法不僅能方向性的量產多層奈米碳管，並且能利用觸媒的 Patterning 定位成長純度極佳的單層奈米碳管[4][5]，已逐漸成為生產奈米碳管的主流。

想要成長出較好的奈米碳管就必須選擇觸媒、基板和改變不同的觸媒與氣體。Chen et al. [6]就使用 Ni-MgO 觸媒在甲烷氣體中成長多層奈米碳管並且實驗中還顯示了奈米碳管的成長受到了近給氣體的速率有關。根據大量的實驗數據，Cassell et al. [7]指出如何運用理想的觸媒比例，大量的生產定向多層奈米碳管，且高度約有 $100\ \mu\text{m}$ 。多變物理沉積法被應用於觸媒如何蒸鍍於表面，包括電子束蒸鍍或是電磁管噴濺都能成功的成長多層奈米碳管。Kuroda et al. [8]則是有關 Mo/Co/MgO 觸媒動態研究，以及有關觸媒氣相沉積法以甲烷作為碳源對於成長速度的影響，並且告訴我們除了 Fe、Ni 之外還有 Mo、Co 可做為有效的觸媒研究[9][10]。許多的觸媒所產生的差異，不只影響奈米碳管的成長速度與高度。所以我們將研究如何有效的成長一定高度的定向多層奈米碳管，並且改變觸媒厚度來使其增加機械強度。

二、實驗

2.1 預測目標

本研究擬定蒸鍍的鐵觸媒薄膜厚度，並且得到定向多層奈米碳管物理性質

1. 根據之前的實驗參數預測奈米碳管成長的鐵觸媒厚度極限
2. 證明成長高度與量測的機械性質無關
3. 實驗鐵觸媒薄膜越厚得到的機械性質越好
4. 利用 TEM 量測證明鐵觸媒的厚度越厚，奈米碳管的管徑越大

2.2 實驗流程

1. 以 $7\times 7\text{mm}^2\text{Si}$ (500nm 厚的 SiO_2) 的基板鍍上 10nm Al_2O_3 和不同的厚度的鐵薄膜，以 H_2 0.4SLM 和 C_2H_4 40sccm 流量於高溫爐 (750°C) 中成長定向多層奈米碳管。
2. 成長之後利用 SEM 觀測高度以及表面狀態。
3. 利用 AFM 量測其表面粗糙度，挑選可量測於奈米硬度量測機上的定向奈米碳管試片。
4. 奈米硬度測試機量測彈性係數以及硬度與壓力的圖表。
5. 將成長的奈米碳管於 TEM 量測其管徑厚度。
6. 於定向多層奈米碳管中鍍上碳粒子，增加其機械性質

2.3 實驗參數

1. 實驗固定參數

利用前人做過的實驗數據，以 10nm Al_2O_3 和 H_2 0.4SLM、 C_2H_4 40sccm 流量在高溫爐 750°C 之下能成長定向奈米碳管。

2. 實驗控制變數

因為成長時間和鐵薄膜厚度都會影響成長高度，所以必須找出適當的成長時間搭配不同的鐵薄厚度。

三. 結果與討論

3.1 在不同的成長時間、鐵薄膜下，成長高度

- i. 第一組實驗數據，10nm Al_2O_3 和 2nm Fe 在不同的成長時間中，成長高度，計算成長速率

Al_2O_3	Fe	成長時間 (分)	高度 (μm)	成長速率 ($\mu\text{m}/\text{min}$)
10nm	2nm	35min	610	17.4
10nm	2nm	15min	307	20.5

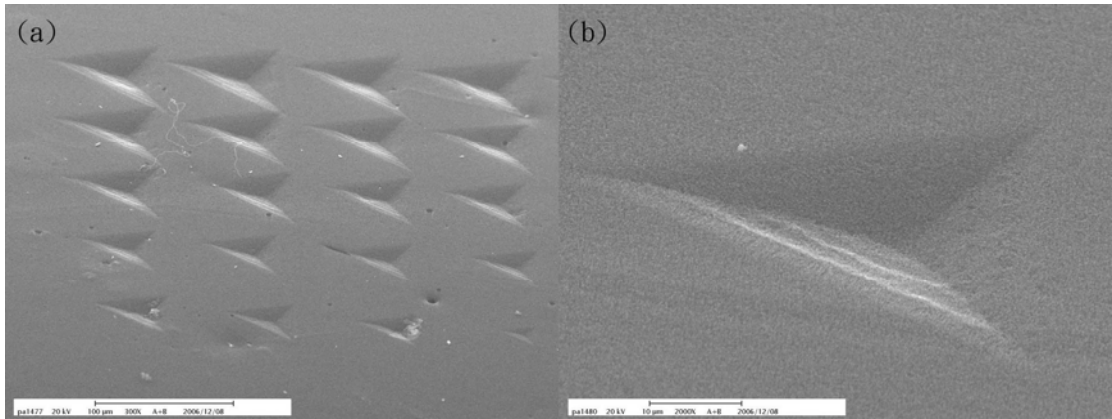
- ii. 第二組數據 10nm Al_2O_3 和不同的鐵薄膜 Fe 在不同的時間下成長。

Al_2O_3	Fe	成長時間 (分)	高度 (μm)	成長速率 ($\mu\text{m}/\text{min}$)
10nm	2nm	35min	610	17.4
10nm	20nm	60min	870	14.5
10nm	40nm	70min	980	14

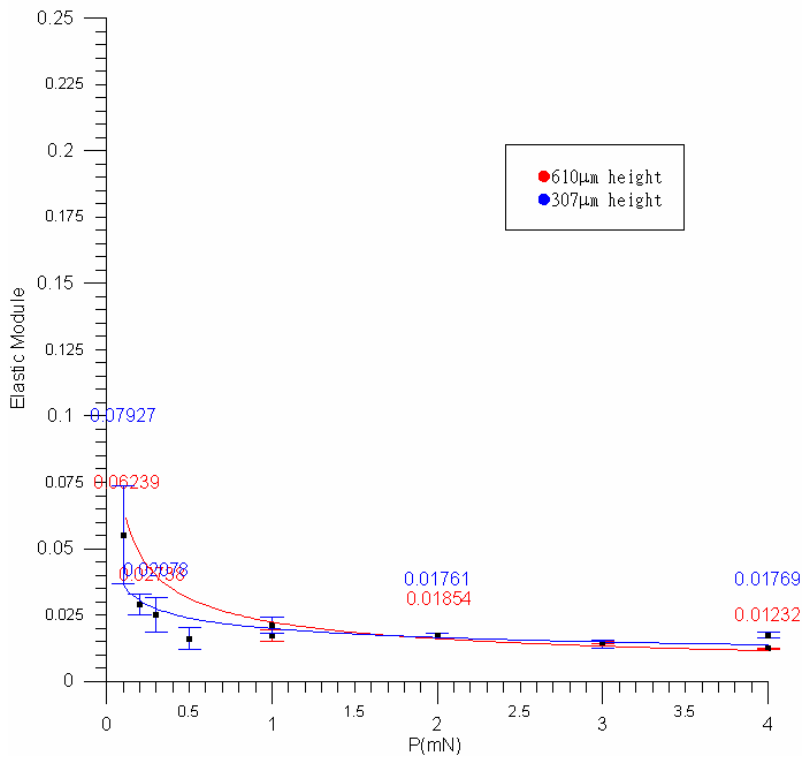
所得到的成長速率將會成為我們以後的實驗參考

3.2 不同的鐵薄膜，彈性係數以及硬度

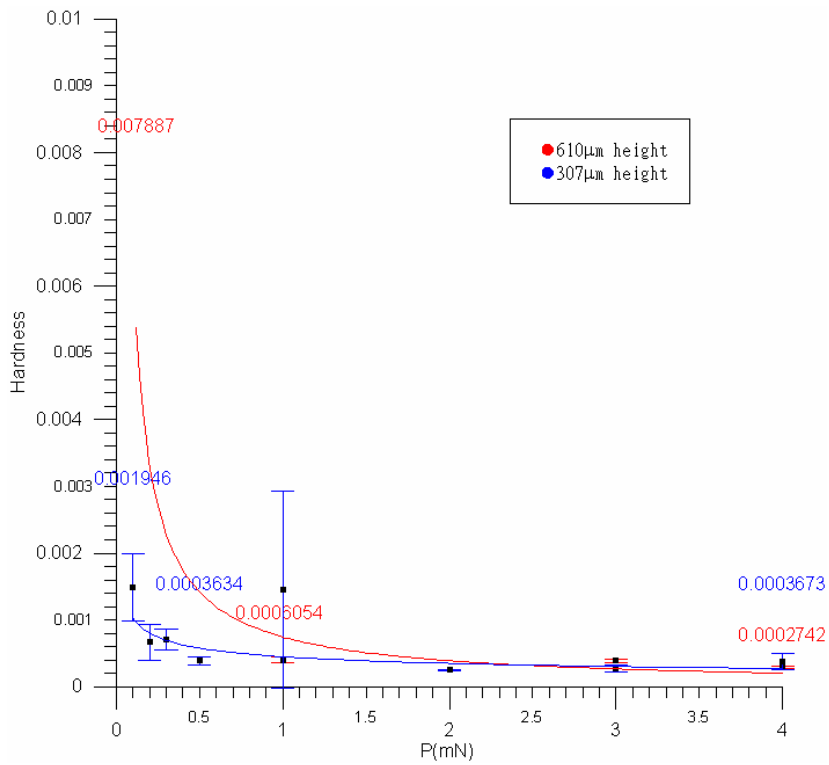
奈米硬度量測機不僅能測量硬度，還能測量各式材料的彈性係數。本實驗使用 Berkovich 針頭壓印定向多層奈米碳管，圖一為 SEM 觀測的壓印圖。將第一組數據，以高度作為變數則可得到彈性係數與硬度的數值，如圖二與圖三所示。在實驗誤差內兩個得到的數值約相同，可以判斷高度不影響定向奈米碳管的彈性係數和硬度。在第一組數據的條件下，實驗第二組探討鐵薄膜對於定向多層奈米碳管的影響，結果如圖四與圖五所示。



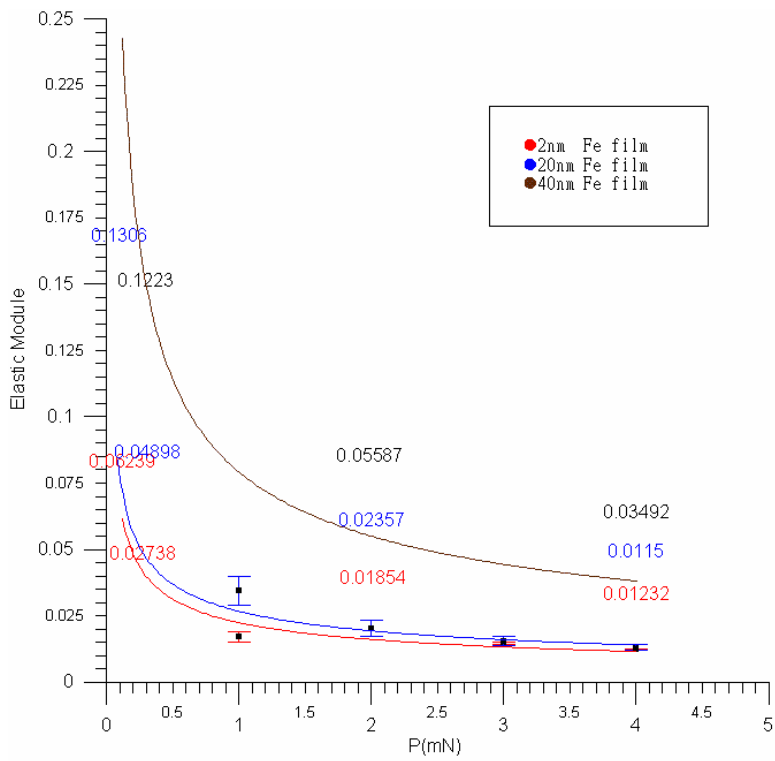
圖一. 奈米硬度測試機壓印出來的 SEM 圖



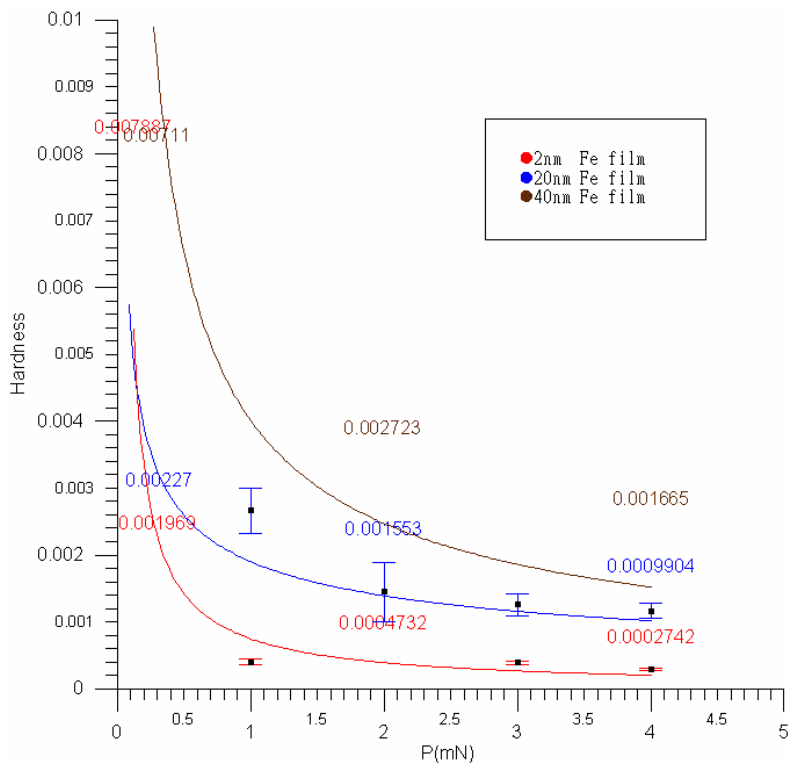
圖二. 以高度作為變數，量測下壓的力與彈性係數



圖三.以高度作為變數，量測下壓的力與硬度值



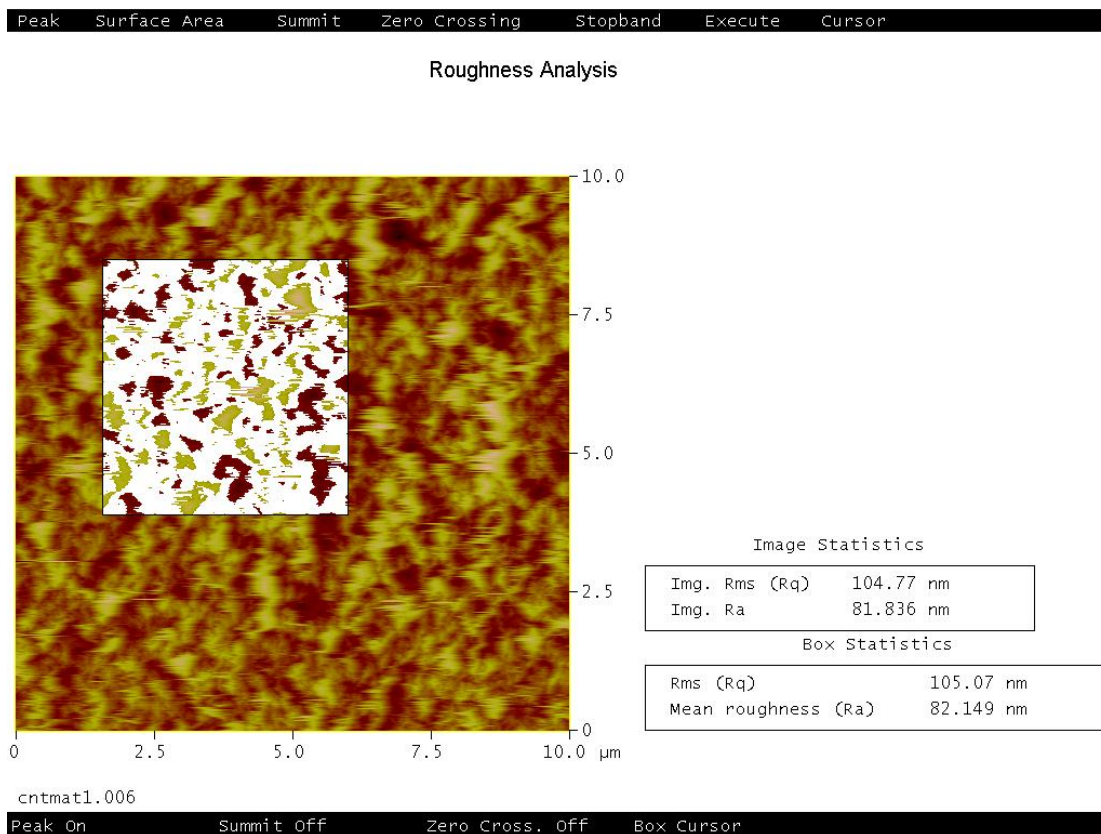
圖四.以鐵薄膜作為變數，量測下壓的力與彈性係數值



圖五.以鐵薄膜作為變數，量測下壓的力與硬度值

3.3 結果與討論

1. 在某些實驗數據中，施的壓力越小，越容易發現數值不穩的情況，於是將所量測的定向奈米碳管於 AFM 上觀測表面狀況，如圖六所示，約在 Roughness 81nm 左右就可能影響施力較小的數值。
2. 於第一組實驗中，發現不同高度的奈米碳管，彈性係數與硬度還是有 30%~50% 的誤差，所以可能與我們預測的條件不相同，較低的奈米碳管反而有較好的彈性係數與硬度。
3. 第二組數據因為受到第一組數據的影響，2nm 和 20nm 鐵薄膜表現的不明顯，但是由 40nm 鐵薄膜的實驗中可以得到，越厚的鐵薄膜，奈米碳管得到的越好的機械強度。
4. 由於 TEM 機台還必須與別的實驗室商借，所以現在還不能確定鐵薄膜是否有影響管徑，另外對於高度的影響，將擬定在未來後續的研究實驗中將此因素的影響控制到最小。



三、参考文献

1. Iijima, S., Nature 354, 56 (1991)
2. Tanaka, Y., Okada, K., Okada, M., and Yamaba, T., Chem. Phys. Letter, 191, 2204 (1992)
3. Treacy, M. J., Ebbesen, T. W., and Gibson, J. M., Nature 381, 678 (1996)
4. Dai, H., Rinzler, A. G., Nikolaev, P., Thess, A., Colbert, D.T., Smalley, R. E., Chem. Phys. Letter, 273(1996)
5. Colmer, J. F., Bister, G., Willems, I., Konya, Z., Fonseca, A., Van Tendeloo, G., Chem. Communication 14(1999)
6. Chen, P., Zhang, H. B., Lin, G. D., Hong, Q., Tsai, K. R., Carbon 35, 1495 (1997)
7. Cassell, A. M., Verma, S., Delzeit, L., Meyyappan, M., Langmuir 17, 266 (2001)
8. Ni, L., Kuroda, K., Zhou, L. P., Kizuka, T., Ohta, K., Matsuishi, K., Carbon 44, 2265(2006)
9. Tran, K. Y., Heinrichs, B., Colomer, J. F., Pirard, J. P., Lambert, S., Appl. Catal. A 318, 63(2006)
10. Liu, K., Feng, C., Chen, Z., Fan, S., Carbon 43, 2850(2005)

行政院國家科學委員會補助國內專家學者出席國際學術會議報告

96年1月31日

報 告 人 姓 名	周賢福	服務機構 及 職 稱	國立臺灣大學機械系教授
會 議 時間 地點	2007年1月17~19日 Gold Coast, Queensland, Australia	本會核定 補助文號	NSC95-2218-E-002-011
會 議 名 稱	(中文)2007年第四屆世界科學與工程學會國際熱質傳學術研討會 (英文)2007 The Fourth WSEAS International Conferences on Heat and Mass Transfer		
發 表 論 文 題 目	(中文)水冷卻冷板性能之提升 (英文)Performance Improvement on Water-Cooled Cold-Plate		

一、參加會議經過

所以會投稿並前往參加 WSEAS(World Scientific and Engineering Academy and Society)主辦的國際熱質傳學術研討會是因去年八月曾前往希臘參加該組織所主辦之流體力學與航空工程學術研討會,由於曾積極參與,表現優良,本次研討會與前次關聯密切,乃被主辦單位邀請為 session chairman.而且研討會時間剛好在寒假,不致耽誤課程,準備時間充裕,主辦單位名稱具全球性,舉辦地點選在澳洲,距離較近,費用較省,且無太大時差,因此在處理完課業後即打理行程前往 Brisbane 南方近郊之 Gold Coast 去發表論文.研討會的地點是在 Gold Coast 最熱鬧的區域 Surfers Paradise 附近 Crown Plaza Hotel 舉辦.

WSEAS(世界科學及工程學院及學會組織)成立於 1996 年,今年剛超越十週年,本次研討會規模較大,除了熱流相關的兩部份,分別是(a) Fluid Mechanics [FLUIDS]以及(b) Heat and Mass Transfer [HEST] 還包含了(c) Mathematical Biology and Ecology [MABE] (d) Computer Engineering and Applications [CEA] (e) Circuits, Systems, Signal and Telecommunications [CISST]三個與熱流不相關的領域.本人所提的論文有關熱傳,因此被安排在第三天議程的 Heat and Mass Transfer session 中.會議日程是 1 月 17 日至 19 日,從第一天上午 8 點開始一直到第三天的下午 2 點才結束,五組議程同時在三間會議室輪流進行,會議室就在 Crown Plaza Hotel 內.Crown Plaza Hotel 位於 Gold Coast 最熱鬧的 Surfer's Paradise,但因稍微偏離海灘,價位不致於太高,不過因附近大大小小旅館林立,與會人士倒有不少是住在附近的旅館.畢竟澳洲是先進國家,整體設施水準高,治安良好,加上一月是南半球的夏季,Gold Coast 緯度適中,天氣溫和,略微走動,感覺甚佳,難怪會成為國際聞名的休閒景點,吸引不少日本人來此投資定居.

會場共有三間研討室供三個議程同時進行,安排上有點交錯. 1 月 17 日上午的第一時段(8:45-11:00) Room A 有一場 CISST 及兩場 HEAT 的 Plenary Lecture, Room B 則排有三場 FLUIDS Plenary Lecture. 第二時段(11:30-2:00)則是 MABE, CEA, CISST 分別宣讀論文.如此一來專注熱流的人可能會覺得主題不配合而中斷議程,但也因此可以到附近沙灘休閒一下.第一天上午的 Plenary Lecture 有臺南崑山科大環工系的吳教授主講“Environmental Concerns with the Evolution of Gasoline Additives”以及成功大學航太系鄭金祥教授主講的“Optimization of Key Parameters of PEM Fuel Cells by Inverse Heat Transfer Theory”和屏東科大環工系黃教授主講的“A Model for Binding of Metals to Surfactant and Polyelectrolyte”,顯示臺灣學者前來參加此次會議的高度熱誠,但也非常可能是時間、地點、費用的配合良好.由於 WSEAS 的主要負責人是希臘教授,下午的議程一直排到 19:30 才結束,幸而有些人沒來,實際上倒沒拖到那麼晚.FLUIDS session 有清華大學劉通敏教授發表“Alteration of Hemodynamics in a Stented Lateral Aneurysm Model by Blocking Ratios”,劉教授曾於 1991 年 7 月與本人共同參與在雪梨舉辦的 4th International Symposium on Transport Phenomena.

1 月 18 日主要是 FLUIDS, CEA 及 CISST 三個議程進行,見到一些臺灣來的資訊學門教授,一方面領域不同,另一方面有許多來自私立大學,因此都不認識,直到第三天下午議程完全結束後看到他們集結要出遊才認真交往,發現原來一伙人是聖約翰大學電資學院的教師同時投稿組團來參加的.有些私立大學相當鼓勵教師到國際研討會發表論文,一方面增加歷練,

另一方面則可提高學校的知名度,尤其近年來新設立或升級的大學相當多,更是需要藉此提升其學術水準。

在全力進展議程的一整天後,1月18日的晚上9點是例行的大會晚宴,每個人的餐費是50歐元,並不便宜,但因含在註冊費內,大半人都會參加,因而又可認識到一些不同的人。同樣是WSEAS主辦,但因地點及時間的差異,此次研討會的歐洲人明顯少許多,東方人變成多數。由於是自助餐式,自行選位,坐下來後彼此交談才發現同桌的人幾乎都說華語,有從逢甲大學畢業後到日本留,指導教授是從哈爾濱移民定居任教於群馬大學的中國人。另外還有一位女士則是來自四川,已然在澳洲任教多年前來參加的,甚至連負責此桌的女服務生也來自中國,顯然佔有世界四分之一人口,確實有其影響力。

第三天1月19日三間研討室都仍然排有一整天的議程,但以CEA為主,與熱流有關的只排有FLUIDS及HEAT各一場次,FLUIDS為Fluid dynamics and applications, HEAT則為Heat and mass transfer,本人的議程即排在此一場次,由Jonas Gylys教授與本人共同主持,一共有六篇論文要宣讀,前兩篇是南臺科技大學鄭慶陽教授的成果,本人的論文排在第四篇,論文標題為“Performance Improvement on Water-cooled Cold-plate”, Gylys教授的論文則排在我之後發表,但時間到了,卻只有鄭慶陽教授與我出現在研討會場,等了一陣子也沒別人出現,結果只好在我們兩人互相說明彼此的研究內容後,草草結束該議程,真是有些令人難以想像,跟上次在希臘的情況差太多了。照理說來,必須先付了註冊費大會才把作者及論文排進研討會議程,怎麼會有這麼多人繳了一筆不算少的註冊費後,不再有後續動作,而只是在Proceedings中掛個名?整體而言,本次會議規模似乎較大,含蓋領域較廣,但也因此議程鬆散雜亂,是相當差的一場國際研討會議。

二、與會心得

本次投稿參與的研討會是由世界科學與工程學會WSEAS (World Scientific and Engineering Academy and Society)所主辦,該學會已成立十年,因以“世界”為名,組織成員較均衡,其board of the directors的成員有來自德國,西班牙,保加利亞,美國,日本,墨西哥,巴西等國人士,但因本次場地在不像大半學術會議由美國主導,因此與會人士較為多元化,來自各方,優點是可以接觸到較少參與的東歐及西亞人士,但也許水準較弱些,不過對於國際地位略遜一籌的臺灣,心理上反而比較能平衡些。

三、考察參觀活動(無是項活動者省略)

因會議期間適逢寒假期間,而澳洲剛好是夏天,天氣暖和,因此會議結束後自行多停留幾天。聯繫到一位三十年前教過的學生周積銘(移民定居於Brisbane),由他安排帶領參觀了The University of Queensland以及Griffith University,由於澳洲地廣人稀,校園均相當寬敞怡人。

四、建議

本人對WSEAS此次所辦會議感覺品質甚差,建議國人盡量避免參加。

五、攜回資料名稱及內容

WSEAS Transactions on Heat and Mass Transfer, Issue 5, Volume 1. May 2006.

Proceedings of the 4th WSEAS International Conferences on Heat and Mass Transfer (HMT'07).