

發明專利說明書**公告本**

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：97101114

※ 申請日期：97.1.11

※IPC 分類：B82B 3/00 (2006.01)
C23C 16/00 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

製造奈米結構材料的方法

METHOD OF FORMING NANO-SCALE MATERIAL

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

國立交通大學/NATIONAL CHIAO TUNG UNIVERSITY

代表人：(中文/英文)(簽章) 吳妍華/ Lee Wu, Yan-Hwa

住居所或營業所地址：(中文/英文)

新竹市大學路 1001 號/No.1001, Daxue Rd., East Dist., Hsinchu City 300,
Taiwan, R.O.C.

國 籍：(中文/英文) 中華民國/TW

三、發明人：(共 4 人)

姓 名：(中文/英文)

陳智/ CHEN, CHIH

楊慶榮/ YANG, CHING-JUNG

王舜民/ WANG, SHUN-MIM

謝嘉民/ SHIEH, JIA-MIN

國 籍：(中文/英文)(皆同) 中華民國/TW

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項 第一款或 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

五、中文發明摘要：

一種製造奈米結構材料的方法，應用於形成一維奈米材料。上述方法包括下列步驟：形成一金屬層於一基底及一接著層上並對金屬層進行陽極化處理步驟以形成一具有複數個奈米孔洞的金屬化合物模板，之後再沉積一源材料於奈米孔洞中及金屬化合物模板上。最後依序移除金屬化合物模板上之源材料及金屬化合物模板以形成一維奈米材料。上述步驟中利用了陽極氧化鋁作為模板與原子層化學氣相沉積法沉積源材料，可縮短製造時間並控制材料的品質。

六、英文發明摘要：

A method of forming nano-scale material is applied to the formation of 1-dimensional(1-D) nanostructures arrays. The method includes the steps as follow. Forming a metallic layer on a base and an adhesive layer and treating the metallic layer with anodic treatment are configured for forming a metallic-compound template with nano holes. A source material is then deposited in the nano holes and on the metallic-compound template. Finally, the source material on the metallic layer and the metallic-compound template are sequentially removed and a plurality of 1-D nanostructures (nanorod, nanotube, core-shell) arrays are remained on the base. The anodic aluminum oxide as a template and atomic layer deposition are utilized to reduce time cost and control the qualities of 1-D nanostructures (nanorod, nanotube, core-shell).

七、指定代表圖：

(一)、本案代表圖為：第 1 圖

(二)、本案代表圖之元件代表符號簡單說明：

- 10 提供一基底步驟
- 12 形成一金屬層於基底步驟
- 14 形成具有奈米孔洞結構之金屬化物模板步驟
- 16 沉積源材料於金屬化物模板的奈米孔洞結構中並覆蓋金屬化物模板步驟
- 18 移除於金屬化物模板表面之源材料步驟
- 20 移除金屬化物模板以形成一一維奈米材料 (包含奈米柱、奈米管與核殼型)步驟

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關一種製作奈米結構材料的方法，特別是一種製作一維奈米材料（包含奈米柱、奈米管與核殼型）陣列材料的方法。

【先前技術】

由於人類對微小化材料的殷切需求，已由原來的微米（ 10^{-6} m）範圍進入了奈米（ 10^{-9} m）範圍的時代，舉凡光電、磁性、催化等都須要更有效率、有智慧行為的奈米材料。傳統上，材料科學是以冶金、陶瓷及高分子塑膠為基礎，是以塊材材料(Bulk Material)為對象。然而，以物理與化學前沿研究為基礎的奈米材料(Nanomaterials) 研究的主要方向是重在化學、光電與機械在實際應用上所須的具有特殊及特定功能材料，它的發展須要基礎凝態物理研究與化學合成做有效之整合。

奈米材料大約分為五類：奈米結晶材料(nanocrystalline materials)、奈米孔隙材料(nanoporous material)、奈米纜線、奈米碳管(carbon nanotubes)及奈米粉體。另一種分類係將奈米材料依維度分為零維、一維和二維。零維奈米材料是指長、寬、高三維尺度都在奈米尺寸內，形狀是點狀，例如奈米粒子、分子團、量子點等。一維奈米材料是指長、寬、高三維中的寬與高二維都是奈米尺度，例如奈米絲、奈米棒、奈米管、奈米柱、奈米帶等。二維奈米材料則是指長、寬、高三維中僅有高度是奈米尺度，形狀是平面，例如奈米薄膜、超晶格等。再者，若以形成材料的種類來分，則包含單一成分的奈米材料與兩種物質以上結合的複合奈米材料。一般而言，製作出奈米材料的方法亦有許多種，不同的製作方法有其應用上的限制，簡述如下：

- (1) 利用氣相-固化法形成的奈米結構，雖有成長優選方向但排列混亂不易控制，且奈米管的生成是藉由高溫下奈米線的破壞而形成。
- (2) 以熱蒸鍍的方式成長需較長的時間，且生成的奈米結構直徑較大不易控制。
- (3) 用鋁箔為基材製作陽極氧化鋁(Anodic Aluminum Oxide, AAO)模板之後應用性較低，且有殘留鋁不利分析應用，利用化學氣相沉積成長氧化鋅品質較差且所需的陽極氧化鋁模板孔徑較大。
- (4) 先利用原子層化學氣相沉積法(atomic layer deposition, ALD)鍍氧化鋅當作觸媒層，之後再利用水溶液法不需催化層即可在氧化鋅觸媒層上成長一維奈米材料，但需很長的時間。
- (5) 以原子層化學氣相沉積法鍍上很薄的氧化鋅作為觸媒層，配合作選區的動作後，不需另外鍍上催化層，以氣相-固化法機制只能在高溫下順利於選區區域上成長出奈米線陣列。

【發明內容】

為了解決上述問題，本發明目的之一係在提供一種製造奈米結構材料的方法，利用陽極氧化鋁作為模板配合原子層化學氣相沉積製程，可縮短製作時間。

本發明之目的之一係在提供一種製造奈米結構材料的方法，以剛性或可撓性基材配合原子層化學氣相沉積法成長機制，可以得到品質較佳的奈米材料。

為了達到上述目的，本發明之一實施例提供一種製造奈米結構材料的方法，包括下列步驟：提供一基底；形成一接著層於基底；形成一金屬層於接著層上；對金屬層進行陽極化處理步驟，以形成一金屬化物模板，其中金屬化物模板具有複數個奈米孔洞於

金屬化物模板中；沉積一源材料於奈米孔洞中及金屬化物模板上；移除金屬化物模板上之源材料；及移除金屬化物模板以形成一一維奈米材料。

配合原子層化學氣相沉積法，本發明之一實施例提供一種製造一維奈米材料的方法，包括下列步驟：提供一基底；形成一接著層於基底上；形成一金屬層於接著層上；對金屬層進行陽極化處理步驟，以形成一金屬化物模板，其中金屬化物模板具有複數個奈米孔洞於金屬化物模板中；原子層化學氣相方式沉積一源材料於奈米孔洞中及金屬化物模板上；移除金屬化物模板上之源材料；及移除金屬化物模板以形成一一維奈米材料。

以下藉由具體實施例配合所附的圖式詳加說明，當更容易瞭解本發明之目的、技術內容、特點及其所達成之功效。

【實施方式】

第 1 圖為根據本發明之製造奈米結構材料之步驟示意圖。首先提供一基底（步驟 10）作為承載之用。接著，利用適當的方式，例如蒸鍍或濺鍍的方式形成一金屬層於基底（步驟 12）上。之後，以陽極化處理方式處理金屬層以形成具有奈米孔洞結構之金屬化物模板（步驟 14）。其次，利用沉積的方式沉積源材料(source material)於金屬化物模板的奈米孔洞結構中並覆蓋金屬化物模板（步驟 16）。之後，移除於金屬化物模板表面之源材料（步驟 18）。之後，移除金屬化物模板以形成複數個一維奈米材料（包含奈米柱、奈米管與核殼型）於基底上（步驟 20）。

第 2A 至第 2E 圖為根據本發明方法實現之奈米材料結構之側面示意圖。一基底 21 上依序形成一接著層 22 與一金屬層 23。首先提供基底 21，例如一 P 型（100）單晶、多晶、非晶型的矽基材、

玻璃基材或陽極氧化鋁模板 (AAO) 等剛性基材或是可撓性基材作為承載之用。基底 21 可以為均一基底或是複合基底，例如 P 型 (100) 結構存在於基底 21 表面附近。接著層 22，例如以蒸鍍、濺鍍、化學氣相沉積、電鍍、無電鍍等等之一般沉積技術的方式形成一金屬、氧化物、氮化物等等薄膜材料，例如一厚度約 20nm 的鈦 (Ti)、氮化鈦 (TiN)、鉭 (Ta) 或氮化鉭 (TaN) 材料。之後，利用熱阻蒸鍍系統、濺鍍或化學氣相沉積法的方式，在高真空環境下 ($<4 \times 10^{-6}$ 托耳) 蒸鍍厚度約 1.5 μm 之金屬層 23，例如鋁 (Al)。

之後，以陽極化處理方式，例如兩階段鋁陽極處理方式處理金屬層 23 以形成具有奈米孔洞 241 結構之金屬化物模板 24。參考第 2B 圖，於一實施例中，係經以下步驟後得到陣列式奈米孔洞氧化鋁薄膜：(1) 消除鋁層之內部殘留應力，例如以退火條件 400 至 600 $^{\circ}\text{C}$ ，數分鐘至數小時的方式消除殘留應力；及 (2) 陽極化處理，於本實施例中，電解液為 0.3 莫耳濃度 (M) 的草酸 ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$)，電解液溫度控制於 25 $^{\circ}\text{C}$ ，外加 40 伏特之直流電壓，隨著陽極化處理時間進行反應 3 分鐘形成金屬化物模板 24，例如一陽極氧化鋁 (Anodic Aluminum Oxide, AAO) 模板。再利用鉻酸 (chromic acid, $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$) 加上磷酸 (phosphoric acid, H_3PO_4) 混合，在 60 $^{\circ}\text{C}$ 下浸泡 40 分鐘移除第一階段所生成的陽極氧化鋁，並留下表面具有高規則性凹痕結構的純鋁。在第二階段的陽極氧化反應 (second anodization) 所使用條件與第一階段相同，電解液便會依照凹痕的位置向下進行反應 5 分鐘，形成規則一致的陽極氧化鋁 AAO 奈米孔洞 241，再浸泡 5wt% 的磷酸 (phosphoric acid, H_3PO_4) 50 分鐘進行擴孔，而完成擴孔步驟的奈米孔洞 241 之直徑為 70 奈米 (nm)，高度為 630 奈米，深寬比為 9。

參照第 2C 圖，利用原子層化學氣相沉積法 (atomic layer deposition, ALD) 沉積源材料，源材料可以是純元素、金屬、III-V 族化合物、II-VI 族化合物、氟化物、氧化物、氮化物等，例如氧化鋅 (ZnO) 或二氧化鈦 (TiO_2) 材料於金屬化物模板 24 的奈米孔洞 241 結構中

並覆蓋金屬化物模板 24。於本實施例中，以二乙基鋅 ($\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, DEZ) 作為鋅前驅物，反應氣體是來自去離子水之水蒸氣。首先，製程壓力控制在 5 至 8 托耳(torr)；脈衝時間(pluse time)與吹氣時間(purge time)之比為 1000 毫秒(ms):1500 毫秒；沉積溫度 200 至 300 $^\circ\text{C}$ ；二乙基鋅(DEZ)的脈衝時間與水蒸氣的脈衝時間皆為 1000 毫秒；二乙基鋅(DEZ)的吹氣時間與水蒸氣的吹氣時間為 1500 毫秒；cycles: 150 至 600 循環數，以形成氧化物之一維奈米材料 25，例如氧化鋅奈米柱/奈米管於奈米孔洞 241 結構中，且於金屬化物模板 24 表面上同時覆蓋一源材料層 26。要說明的是，就組合物質種類而言，可以選擇的，除了單一物質所形成的一維奈米材料 25 外，本發明之一實施例亦可應用於由複數物質組成的複合一維奈米材料 25，例如核殼型或混合型。

參照第 2D 圖，利用一般的移除方法，例如機械研磨及拋光的方式，移除金屬化物模板 24 表面上的源材料層 26，並暴露出金屬化物模板 24 與氧化物之一維奈米材料 25 的表面，其中氧化物之一維奈米材料 25 包含複數個奈米棒、奈米柱或奈米管，結構上可以是實心或中空核殼型，組成物質上則可以是單一物質或複合物質。參照第 2E 圖，再利用適當的移除方式，例如低濃度的氫氧化鈉溶液(0.4 wt% NaOH) 移除金屬化物模板 24 並同時保留氧化物一維奈米材料 25，移除製程條件是室溫下進行 1 小時便可以得到垂直排列在基底 21 上的氧化物之一維奈米材料 25。

第 3A 至第 3D 圖為根據本發明之實施例製作金屬氧化物奈米柱之中間結構的電子顯微鏡(SEM)圖。以金屬化物與源材料分別為氧化鋁與氧化鋅為例，第 3A 圖顯示陽極氧化鋁奈米孔洞的上視 SEM 照片。第 3B 圖顯示利用原子層化學氣相沉積法在沉積氧化鋅後的上視 SEM 照片。第 3C 圖顯示在拋光與選擇性蝕刻陽極氧化鋁奈米孔洞模板後的上視 SEM 照片。第 3D 圖顯示氧化鋅奈米柱陣列的剖面 SEM 照片。

第 4 圖所示為根據本發明之實施例得到之氧化鋅奈米柱陣列之場發射特性曲線圖。如圖所示，氧化鋅奈米柱陣列場發射電性量測為當電流密度到達 $10 \mu\text{Acm}^{-2}$ 得一較低啟始電場值 $6.5 \text{ V}\mu\text{m}^{-1}$ 。如此優異的場發射性質乃由於每一個氧化鋅奈米柱皆垂直於矽基材。根據上述，本發明利用原子層化學氣相沉積與氧化鋁模板輔助，不需使用觸媒或晶種層於 $250 \text{ }^\circ\text{C}$ 成長自我組織氧化鋅或其他材料的一維奈米材料在矽基材上，本發明技術相較於一般法之若干特點如下：

(1) 相較於氣相-固化機制，利用 AAO 輔助 ALD 沉積方式可形成整齊、矩陣狀的奈米結構材料，且奈米管的生成不需高溫破壞原本奈米線。

(2) 相較於熱蒸鍍的方式成長，AAO 輔助 ALD 沉積方式所需的時間短很多，且生成的奈米結構材料直徑較小易控制。

(3) 相較於鋁箔為基材之 AAO 模板配合化學氣相沉積製程，可在矽基材上配合 ALD 成長機制，其品質較好且 AAO 也可順利生成奈米結構材料。

(4) 相較於利用 ALD 成長氧化鋅觸媒層，之後再配合水溶液法形成一維奈米材料，以 AAO 輔助 ALD 沉積方式生成時間少很多且易控制。

(5) 相較於利用 ALD 氧化鋅觸媒層配合氣相-固化機制，以 AAO 輔助 ALD 沉積方式可以利用 ALD 製程反應沉積次數控制而在低溫形成不同之奈米結構材料。

本發明所提供之步驟所製造之奈米結構材料，可應用於奈米科技、半導體產業、光電技術與能源科技產業，例如場發射顯示器、光偵測器、表面聲波元件、氣體偵測器或紫外光雷射的產品上。

以上所述之實施例僅係為說明本發明之技術思想及特點，其目的在使熟習此項技藝之人士能夠瞭解本發明之內容

並據以實施，當不能以之限定本發明之專利範圍，即大凡依本發明所揭示之精神所作之均等變化或修飾，仍應涵蓋在本發明之專利範圍內。

【圖式簡單說明】

第 1 圖為根據本發明之製造奈米結構材料之步驟示意圖。

第 2A、2B、2C、2D、2E 圖為根據本發明步驟依序實現之奈米材料結構之側面示意圖。

第 3A、3B、3C、3D 圖為根據本發明之實施例製作金屬氧化物奈米柱之中間結構的電子顯微鏡(SEM)圖。

第 4 圖所示為根據本發明之實施例得到之氧化鋅奈米柱陣列之場發射特性曲線圖。

【主要元件符號說明】

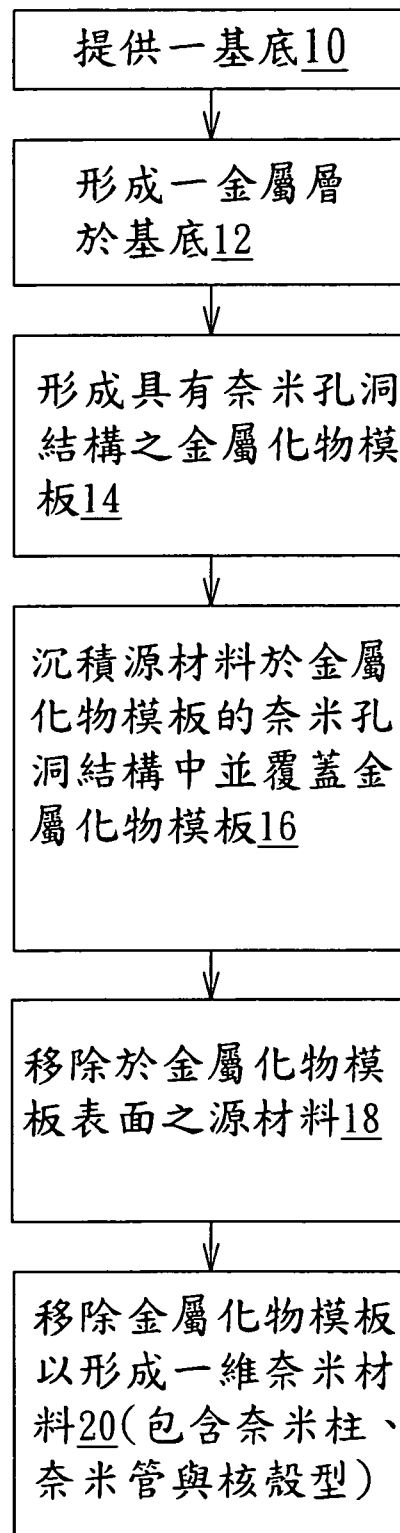
- | | |
|----|---------------------------------------|
| 10 | 提供一基底步驟 |
| 12 | 形成一金屬層於基底步驟 |
| 14 | 形成具有奈米孔洞結構之金屬化物模板步驟 |
| 16 | 沉積源材料於金屬化物模板的奈米孔洞結構中並覆蓋金屬化物模板步驟 |
| 18 | 移除於金屬化物模板表面之源材料步驟 |
| 20 | 移除金屬化物模板以形成一一維奈米材料 (包含奈米柱, 奈米管與核殼型)步驟 |
| 21 | 基底 |

- 22 接著層
- 23 金屬層
- 24 金屬化物模板
- 241 奈米孔洞
- 25 一維奈米材料
- 26 源材料層

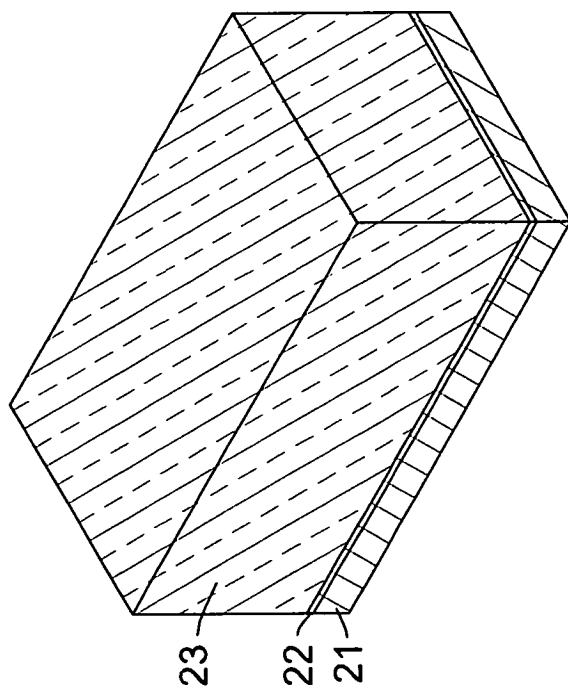
十、申請專利範圍：

1. 一種製造奈米結構材料的方法，包括下列步驟：
 - 提供一基底；
 - 形成一接著層於該基底上；
 - 形成一金屬層於該接著層上；
 - 對該金屬層進行陽極化處理步驟，以形成一金屬化物模板，其中該金屬化物模板具有複數個奈米孔洞於該金屬化物模板中；
 - 沉積一源材料於該些奈米孔洞中及該金屬化物模板上；
 - 移除該金屬化物模板上之該源材料；及
 - 移除該金屬化物模板以形成一一維奈米材料。
2. 如請求項 1 所述之製造奈米結構材料的方法，其中該接著層為一鈦、氮化鈦、鈮或氮化鈮薄膜材料。
3. 如請求項 1 所述之製造奈米結構材料的方法，其中形成該接著層的步驟以蒸鍍、濺鍍、化學氣相沉積、電鍍或無電鍍的方式進行。
4. 如請求項 1 所述之製造奈米結構材料的方法，其中該金屬層材料係鋁。
5. 如請求項 1 所述之製造奈米結構材料的方法，其中該金屬化物模板係陽極氧化鋁。
6. 如請求項 1 所述之製造奈米結構材料的方法，其中該源材料包含純元素、金屬、III-V 族化合物、II-VI 族化合物、氟化物、氧化鋅或二氧化鈦。
7. 如請求項 1 所述之製造奈米結構材料的方法，其中該源材料包含一或複數個材料種類。
8. 如請求項 1 所述之製造奈米結構材料的方法，其中該基底為一矽基材、一玻璃基材、陽極氧化鋁模板或一可撓性基材。
9. 如請求項 1 所述之製造奈米結構材料的方法，其中該陽極化處理的步驟為一一或多階段陽極處理方式。
10. 如請求項 1 所述之製造奈米結構材料的方法，其中該沉積步驟為一原子層化學氣相沉積法。

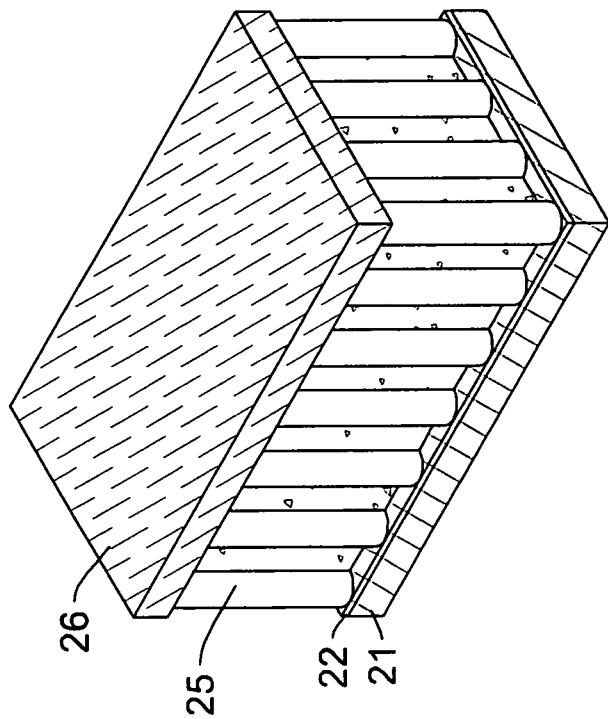
11. 一種製造一維奈米材料的方法，包括下列步驟：
 - 提供一基底；
 - 形成一接著層於該基底上；
 - 形成一金屬層於該接著層上；
 - 對該金屬層進行陽極化處理步驟，以形成一金屬化物模板，其中該金屬化物模板具有複數個奈米孔洞於該金屬化物模板中；
 - 原子層化學氣相方式沉積一源材料於該奈米孔洞中及該金屬化物模板上；
 - 移除該金屬化物模板上之該源材料；及
 - 移除該金屬化物模板以形成一一維奈米材料。
12. 如請求項 11 所述之製造一維奈米材料的方法，其中該基底為一矽基材、一玻璃基材、陽極氧化鋁模板或一可撓性基材。
13. 如請求項 11 所述之製造一維奈米材料的方法，其中該一維奈米材料包含複數個實心奈米柱或中空核殼型的奈米管。
14. 如請求項 11 所述之製造一維奈米材料的方法，其中該接著層為金屬、氧化物或氮化物薄膜材料。
15. 如請求項 11 所述之製造一維奈米材料的方法，其中該金屬化物模板係陽極氧化鋁。
16. 如請求項 11 所述之製造一維奈米材料的方法，其中該陽極化處理的步驟為一一或多階段陽極處理方式。
17. 如請求項 11 所述之製造一維奈米材料的方法，其中形成該接著層的步驟以蒸鍍、濺鍍、化學氣相沉積、電鍍或無電鍍的方式進行。
18. 如請求項 11 所述之製造一維奈米材料的方法，其中形成該金屬層的步驟以熱阻蒸鍍系統、濺鍍或化學氣相沉積法的方式進行。
19. 如請求項 11 所述之製造一維奈米材料的方法，其中該源材料包含純元素、金屬、III-V 族化合物、II-VI 族化合物、氟化物、氧化物或氮化物。



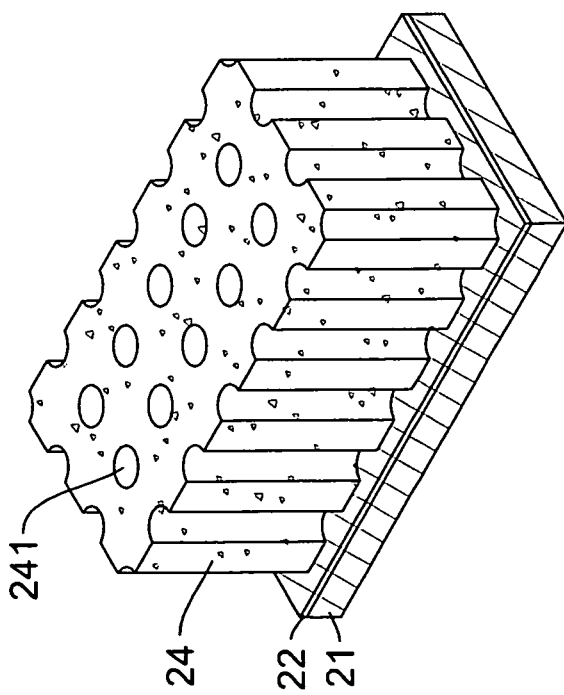
第1圖



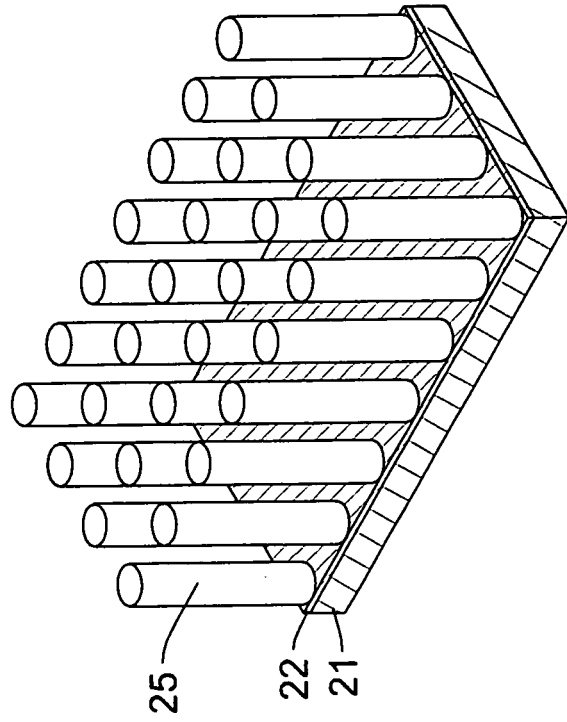
第2A圖



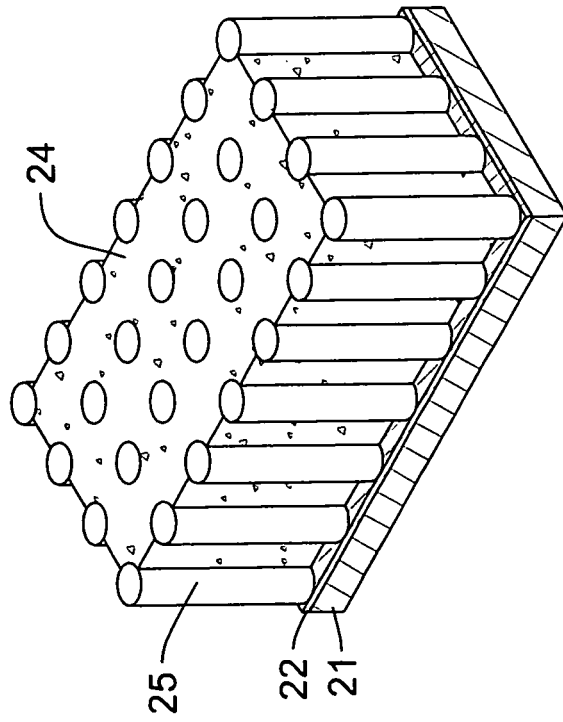
第2C圖



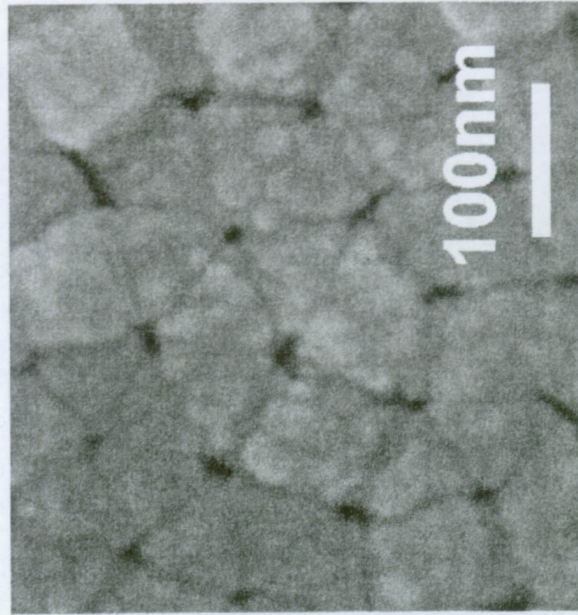
第2B圖



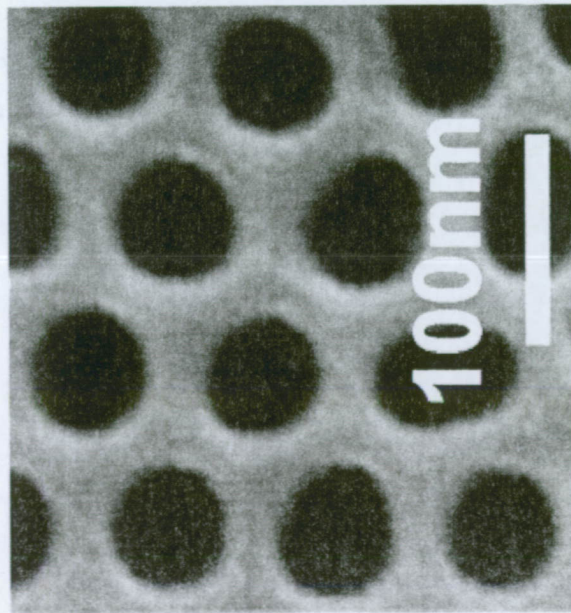
第2E圖



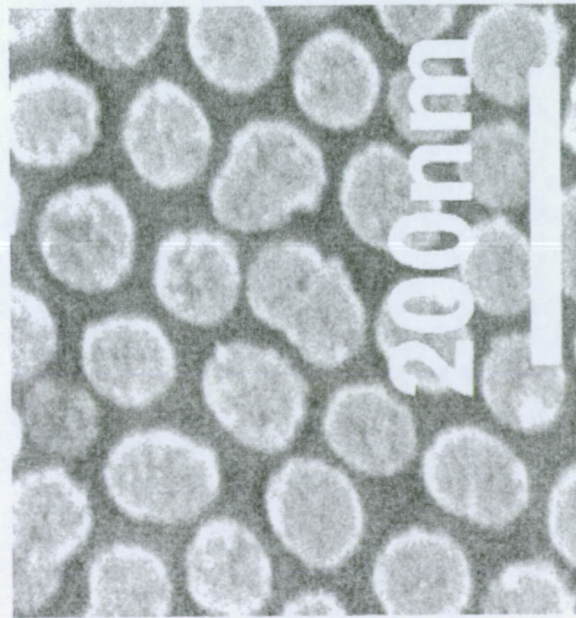
第2D圖



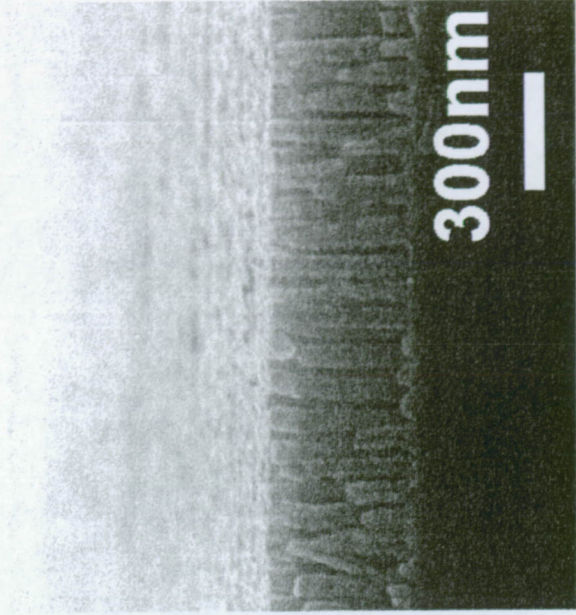
第3B圖



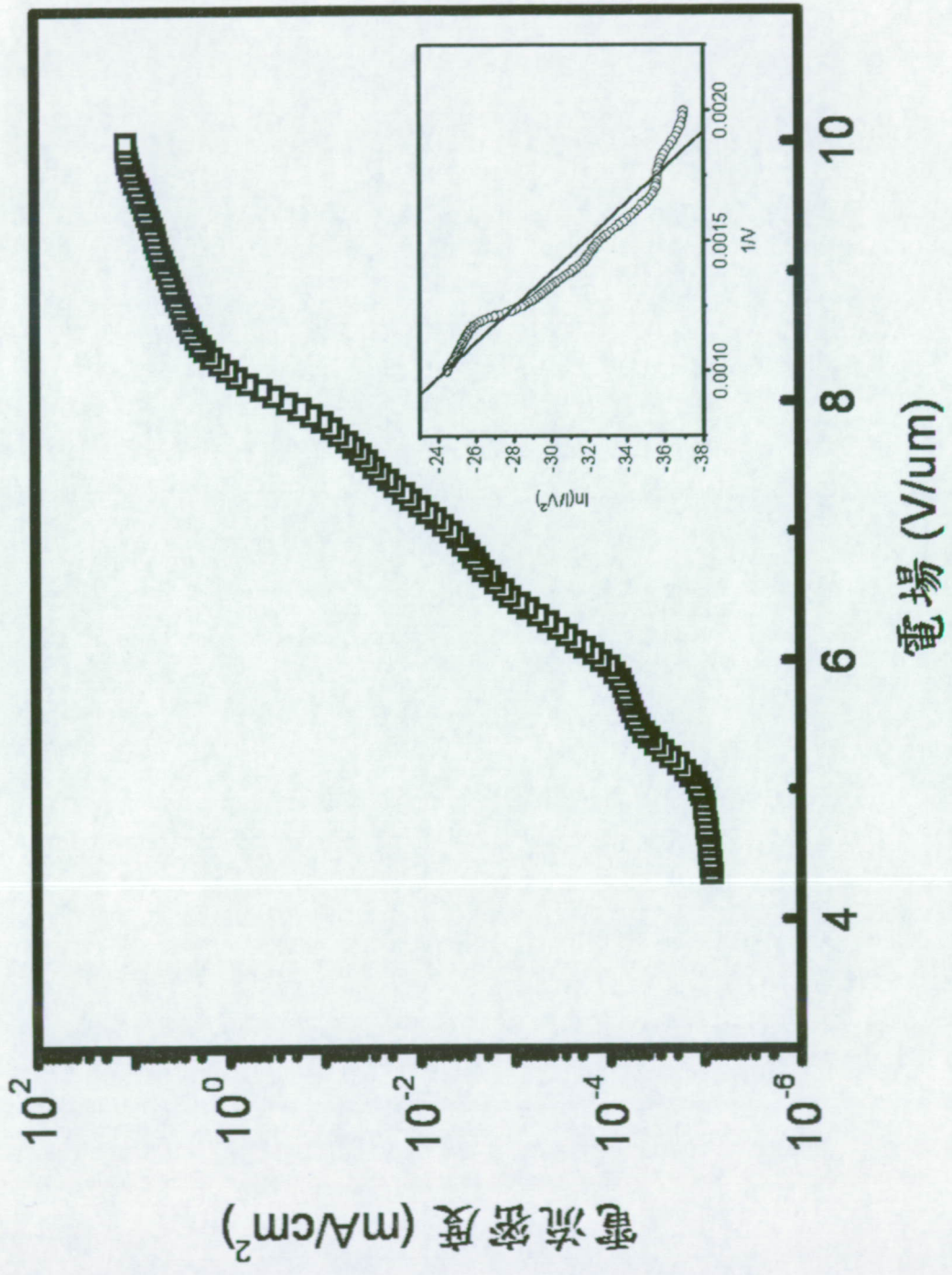
第3A圖



第3C圖



第3D圖



第4圖