

# 發明專利說明書

(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：95122170

※ 申請日期：95.6.20

※IPC 分類：C30B 29/06, I29/60

I1101L 21/208, I21/368, I23/00

T09K 71/54, I21/64 (2006.01)

## 一、發明名稱：(中文/英文)

高度陣列式排列的氧化鋁-氧化鋅複合奈米線的製備方法

Method for producing highly arrayed AlO<sub>x</sub>-ZnO nanorods

## 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) 張俊彥 / Chun Yen Chung

住居所或營業所地址：(中文/英文)

新竹市大學路 1001 號

No.1001, Da-syue Rd., Hsinchu City 300, Taiwan (R.O.C.)

國籍：(中文/英文) 中華民國 / Taiwan (R.O.C)

## 三、發明人：(共 2 人)

姓名：(中文/英文)

1. 陳三元 / San-Yuan Chen

2. 蕭繼聖 / Chi Sheng Hsiao

國籍：(中文/英文)

1. 中華民國 / Taiwan (R.O.C)

2. 中華民國 / Taiwan (R.O.C)

#### 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：

本發明主要揭示了在一種高度陣列式排列的氧化鋁-氧化鋅複合奈米線的製備方法，其步驟至少包括：在鍍有氧化鋅薄膜的矽基板上，經由一種簡單的化學溶液法，在低溫(60-95°C)成長氧化鋅奈米線(或奈米柱)，再經過浸入 Al 離子解膠水溶液，最後再置入氣氛爐中做快速熱處理退火。如此可得到具有單晶的 wurtzite 結構的氧化鋅奈米線陣列，由 SEM 分析可以得知，此複合奈米線直徑約為 20-100nm。

## 六、英文發明摘要：

This invention relates to a highly arrayed  $\text{AlO}_x\text{-ZnO}$  nanorods, wherein the Highly arrayed  $\text{AlO}_x\text{-ZnO}$  nanorods were fabricated on Si buffered with ZnO film after wet-chemical process at a low temperature (60-95°C), post- immersed in the precursor sol of  $\text{Al}^{+3}$  and treated in atmosphere by rapid thermally annealing. The highly arrayed ZnO nanorods show a single-crystal wurtzite structure with a homogeneous diameter of approximately 20-100 nm.

**七、指定代表圖：**

(一)本案指定代表圖為：第(六)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

**八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：**

## 九、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種高度陣列式排列的氧化鋁-氧化鋅複合奈米線的製備方法，特指製作出具藍光特性之氧化鋁-氧化鋅奈米線的低溫製程。

### 【先前技術】

由於氧化鋅是一種直接能隙半導體，具有較寬的能隙(約  $3.37\text{eV}$ )及較高的激子結合能(約  $60\text{meV}$ )，摻雜進入適當的元素，就能自發出三原色光，並且，又有著材料價值低廉的優勢，非常適合作為發光材料及紫外光雷射。但由於其材料特性存在過多的問題，使得其發光性質變得不容易控制，因此最近科學界許多的研究，都著重於如何穩定控制氧化鋅的發光，諸如世界專利組織第 WO2004114422 號、美國專利公開第 US2003052318 號、日本第 JP7262801 號專利等先前技術。相對於此，目前有關在鋁摻雜進入氧化鋅奈米線或奈米棒，大略可以分成兩大系統，一是物理法，另外是水熱法(Hydrothermal)，其各有利弊，一般而言，物理法如 MOCVD、PVD 與 Vapor-liquid-solid(VLS)等這些製程技術，目前已有相當多的研究及報導，但是都必須要較高的能量(溫度)及特殊的製程環境下，才能反應生成，另外一方面，則是涉及液相溶液的合成反應，大部分由於僅涉及水解及水合等較低能量轉移過程，因此其可以在較低溫度產生反應，然而此一方法卻無法產生出具高亮度藍

光性質之氧化鋁-氧化鋅複合奈米線，故無法擁有顯著之產業價值。所以，在製備氧化鋁-氧化鋅複合奈米線或奈米棒上，即存有上述之改善空間。

### 【發明內容】

有鑑於先前技術於製備氧化鋁-氧化鋅複合奈米線或奈米棒上缺失，本發明之主要目的，即在於揭示一種可在任何基板，如塑膠、矽或氧化物上，且在低溫下，可製作出高度陣列式排列的氧化鋁-氧化鋅(ZnO)奈米線或奈米柱的製程，以此製程完成的氧化鋁-氧化鋅奈米線具有超越先前技術之優越特性，光激發光光譜(PL)更顯示本發明經過快速熱處理退火後，可以有效的降低本質性紫外光區訊號(UV peak @ 377 nm)，使此氧化鋅奈米線之光學性質變好，並可放射很強的藍光。本發明次一目的乃揭露了可利用低溫水溶液製程所製作出的氧化鋁-氧化鋅奈米線因其具有表面缺陷特性，乃可加以運用其他離子例如錳、鎂、等離子的添加，進而發生如綠光、紅光等其他光譜之發光。簡言之，本發明乃是結合此簡易液相溶液法，再配合以水溶液解膠法鍍上氧化鋁在氧化鋅奈米線或奈米棒上，使其變成複合奈米材料，並具有高亮度和高純度的藍光特性。

### 【實施方式】

首先用射頻磁控電鍍機沉積氧化鋅薄膜在矽基板，靶材是純度 99.99 %的氧化鋅。矽基板先用一般的半導體程序清洗後再放入腔體，最好的濺鍍條件是基板溫度 50°C，交流

功率 50 W，濺鍍壓力 10mTorr，濺鍍時間 40 分鐘。之後，把覆蓋氧化鋅薄膜的矽基板置入含有 0.005M 硝酸鋅 ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 和六亞甲四酸 ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ , HMT) 水溶液的玻璃瓶中，接著在烘箱中維持  $75^\circ\text{C}$ ，10 小時生長氧化鋅奈米線。然後取出基板，用清水沖洗並在室溫下乾燥，如同預期，長出排列成陣式的氧化鋅奈米線。第二步，調配氧化鋁解膠溶液，先將  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  1.5g 加入 10ml 的去離子水中，接著，再加入氨水控制其 pH 值到 10，搖晃均勻混合，產生凝固現象，再將此凝固體離心清洗數次，再加入 100ml 水中，加入稀  $\text{HNO}_3$  控制 pH 值到 6.0~7.0 之間，解膠溶液調配完成。第三步，將先前氧化鋅奈米線加入解膠溶液中，靜置數秒，即可製造出  $\text{AlO}_x\text{-ZnO}$  複合奈米線。

爲了更加清楚展示本發明之各階段態樣，請參閱圖一，其爲將氧化鋅奈米線放置不同 pH 值的解膠溶液中的掃描式電子顯微鏡圖 (SEM)。圖一 (a) 是未放入解膠溶液的氧化鋅奈米線。圖一 (b) 是將氧化鋅奈米線放置在 pH = 4 ~ 6 之間的解膠溶液中，圖中係顯示出氧化鋅奈米線被侵蝕聚合的情形，已轉變成奈米的顆粒 (如圖所示)，其直徑約爲 10-20nm。圖一 (c) 是將氧化鋅奈米線放置 pH 6.0~7.0 之間的解膠溶液中，如圖所示，如此係可使氧化鋁薄膜附著於高度陣列式排列的氧化鋅奈米線或奈米柱表面上，並且垂直於基板上。

接著請參閱圖二，其爲氧化鋁薄膜附著氧化鋅奈米線橫

截面的高解析穿透式電子顯微鏡圖，從圖中可以看到氧化鋅奈米線直徑約為 20 nm，而其上附著的氧化鋁薄膜厚度約為 7 nm，由氧化鋅奈米線的電子顯微鏡週期結構及繞射圖可以判斷出，此為高度單晶奈米線，其成長方向為 [0002]，而其氧化鋁薄膜層為非結晶相結構，包覆著整根氧化鋅奈米線，並且，沒有破壞原先氧化鋅奈米線的結構。當分別對氧化鋅奈米線和氧化鋁薄膜層，進行元素分析(EDS)。氧化鋅奈米線的元素分析，只有呈現非常微弱鋁的訊號，但是，直接對於薄膜層進行元素分析，則可發現有微少量的氧化鋅訊號，然而，鋁元素訊號卻非常明顯，故可以得知，其薄膜層為非計量化氧化鋁薄膜。

接著請參閱圖三，其為傅立葉轉換紅外光譜學 (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, 簡稱 FTIR 圖)，其重要波峰值所代表的鍵結，均標示於圖上。其中鋁離子在酸性水溶液中容易形成  $\text{Al-OH}_2^+$ ，此離子團易於跟水溶液中的  $\text{NO}_3^-$  互相吸引，而  $\text{NO}_3^-$  離子團在水溶液中，易於吸附在氧化鋅材料的表面，故在酸性溶液下，容易形成一層氧化鋁薄膜層，但是在酸性的溶液中 ( $\text{pH} < 6$ )，有非常強的硝酸根離子訊號，而當將氧化鋅奈米線放入此 pH 值溶液中，將會被腐蝕，所以，由 SEM(圖一(b))的結果，沒有辦法看到完整的氧化鋅奈米線。但是將氧化鋅奈米線置於  $\text{pH} = 6 \sim 7$  之間，發現其不容易被腐蝕，所以，就形成高度陣列式排列的  $\text{AlO}_x\text{-ZnO}$  複合奈米線。而  $\text{pH} = 8 \sim 9$  之間，鋁離子則容易形



成 Al-OH 的離子團，就不容易形成一層薄膜吸附在氧化鋅奈米線上。

接下來以圖四至圖六來說明如何找出最佳氣氛快速退火熱處理的操作條件並同時說明，圖四是以水溶液法成長氧化鋅奈米線的光子激發光 ( photoluminescence ) 光譜圖。可看出當 As-grown ZnO nanorods 未經過熱處理，其本質特性光 (380nm) 係相當微弱的，而在綠光波段 (550nm) 的波峰反而較強。但是當經過 600°C，氧氣熱處理下，本質光波段，則變的非常強且尖銳，而綠光波段幾乎沒有。但是並沒有看到任何藍光的波段。

圖五與圖六分別是 AlO<sub>x</sub>-ZnO 奈米線在氮氣及氧氣下，經 200、400、600、800°C 持溫 20 分鐘，快速退火熱處理之後，再直接取出空冷至室溫，所量測的光子激發光 ( photoluminescence ) 光譜圖。從圖中可發現不論是在氮或氧氣下處理，都能看到明顯氧化鋅本質發光為 378~382nm 的紫外光波段的訊號，這表示即使經熱處理後，氧化鋅的結構並沒有改變，而且由氧化鋅奈米線的氧空缺陷所發出的綠-黃光 (在 550nm 附近的波段)，也因 ZnO 奈米線經 AlO<sub>x</sub> 表面塗層 ( coating ) 及熱處理後，很明顯地下降，微弱至幾乎看不到，大大地提昇光學品質。但是在氮氣處理下 (圖五)，可以看得到的，當此 AlO<sub>x</sub>-ZnO 奈米線，經熱處理溫度在 200°C 以上時，已經能夠看到微弱的藍光訊號 (450nm)。而在氧氣處理下如圖六所示，可發現

$\text{AlO}_x\text{-ZnO}$  奈米線在氧氣下，隨著熱處理溫度的增加，藍光波段訊號(450nm)逐漸增強，在  $600^\circ\text{C}$ ，可產生很明顯且很尖銳的藍光波峰。這表示在這熱處理溫度狀況下， $\text{AlO}_x$  已與  $\text{ZnO}$  奈米線產生反應，而發出此很強的藍光，同時也證明，我們成功地利用低溫水溶液製程，輔以氣氛快速退火熱處理，成長出可發出藍光特性之氧化鋁-氧化鋅複合奈米線及高度方向性陣列式的奈米結構。

綜上所述，本發明以一個簡易的化學溶液合成，並配合鋁離子解膠水溶液，加以快速退火熱處理，即可製作出具有藍光特性的氧化鋁-氧化鋅複合奈米線結構，本發明製作出之氧化鋁-氧化鋅複合奈米線或奈米棒，進而更可發展出藍光  $\text{ZnO}$  奈米元件，使之應用於高功率、高純度光的場發式發光元件。故本發明實具有相當大的創新性與進步性，同時也極具產業利用性，敬請核予專利。

#### 【圖式簡單說明】

圖一(a)至圖一(c)為本發明製程之掃描式電子顯微鏡圖(SEM)。

圖二為本發明之高解析穿透式電子顯微鏡圖。

圖三為本發明之傅立葉轉換紅外光譜學示意圖(Fourier Transform Infrared Spectroscopy) (FTIR)

圖四是以水溶液法成長氧化鋅奈米線的 photoluminescence 光譜圖。

圖五與圖六分別為本發明之光子激發光

200801263

( photoluminescence ) 光 譜 圖

【 主 要 元 件 符 號 說 明 】

無

## 十、申請專利範圍：

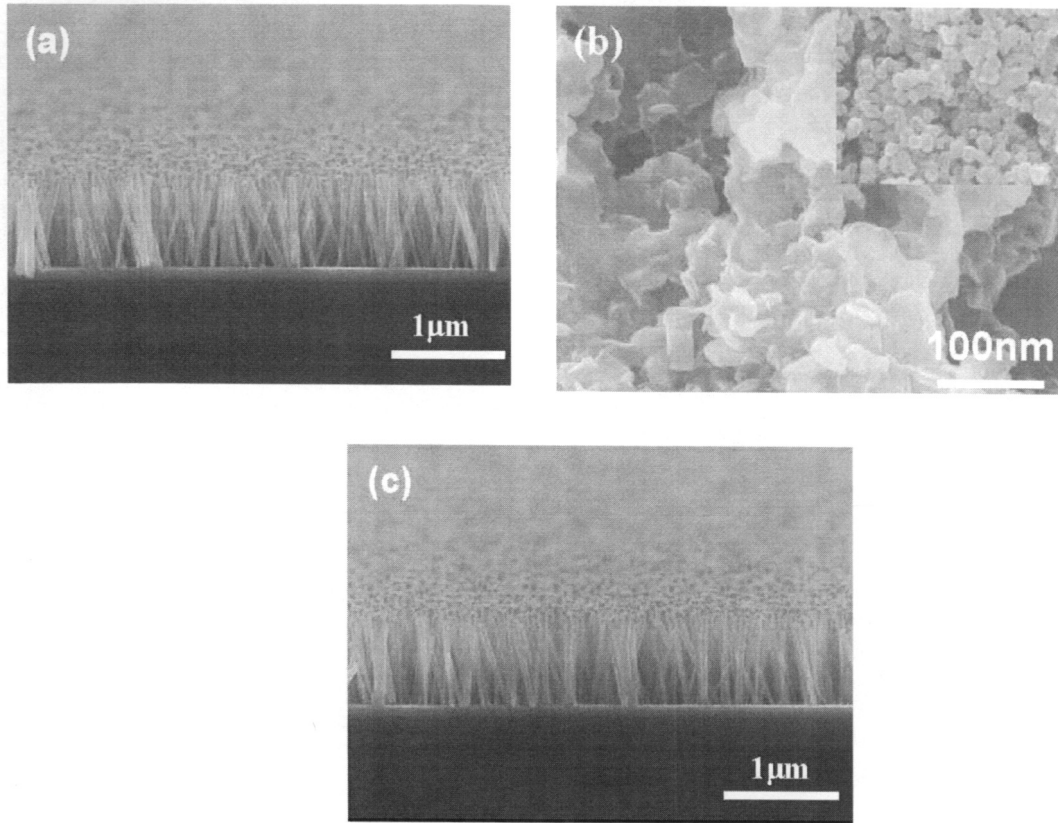
1. 一種高度陣列式排列的氧化鋁-氧化鋅複合奈米線的製備方法，包含有下列步驟：
  - (1) 將一種經由表面處理並鍍有氧化鋅薄膜的基板，置入含有 Zn 離子之金屬鹽類化學水溶液的容器中，並在低溫成長出氧化鋅奈米線(柱)；
  - (2) 將此氧化鋅奈米線(柱)，置入含有 Al 離子的水溶液中反應後，再經不同氣氛下快速退火熱處理，即可製作出高度陣列式排列的氧化鋁-氧化鋅複合奈米線(nanowire)或奈米柱(nanorod)。
2. 如申請專利範圍第 1 項之高度陣列式排列的光氧化鋁-氧化鋅複合奈米線的製備方法，其中該奈米線經過快速氣氛熱處理退火後，可降低氧化鋅奈米線的可見光放射強度，使得光學性質提昇，並且可產生強烈的藍光性質(450 nm)。
3. 如申請專利範圍第 1 項之高度陣列式排列的氧化鋁-氧化鋅複合奈米線的製備方法，其中表面處理之薄膜可為高分子聚合物、金屬或氧化物薄膜；除了薄膜結構之外，其表面亦可為有相當程度粗糙結構之物質所構成，像是有機或無機之微細顆粒。
4. 如申請專利範圍第 1 項之高度陣列式排列的氧化鋁-氧化鋅複合奈米線的製備方法，其中基板，可為矽基板、塑膠、金屬、玻璃、氧化物、III-V 及 II-VI 族化合物。
5. 如申請專利範圍第 1 項之高度陣列式排列的氧化鋁-氧化

鋅複合奈米線的製備方法，其中含有 Zn 離子之金屬鹽類化學溶液可為硝酸鋅 ( $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ )、氯化鋅、醋酸鋅等。

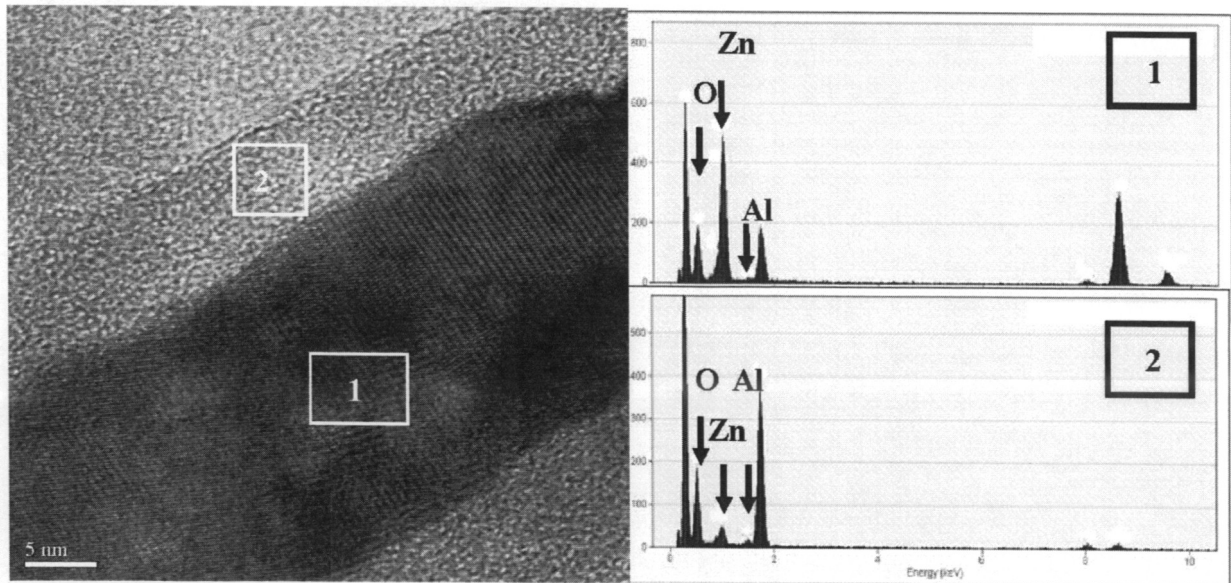
6. 如申請專利範圍第 1 項之高度陣列式排列的氧化鋁-氧化鋅複合奈米線的製備方法，其中氧化鋅奈米線或奈米柱製程溫度為  $20^\circ C$  至  $200^\circ C$ ，而最佳的溫度為  $55$  至  $95^\circ C$ 。
7. 如申請專利範圍第 1 項之高度陣列式排列的氧化鋁-氧化鋅複合奈米線的製備方法，其中該氧化鋅奈米線或奈米柱，其成長時間為 1 分鐘至 100 小時。
8. 如申請專利範圍第 1 項之高度陣列式排列的氧化鋁-氧化鋅複合奈米線的製備方法，其中該氧化鋅奈米線或奈米柱，其相對於基板的成長角度可為  $0$  至  $90$  度。
9. 如申請專利範圍第 1 項之高度陣列式排列的氧化鋁-氧化鋅複合奈米線的製備方法，其中該氧化鋅奈米線或奈米柱，其直徑可以從  $10\text{ nm}$  至  $1000\text{ nm}$ ，其長度可以為直徑之  $10$  至  $100$  倍。
10. 如申請專利範圍第 1 項之高度陣列式排列的氧化鋁-氧化鋅複合奈米線的製備方法，其中水溶液所用的含有 Al 金屬離子化學溶液，可為  $Al(NO_3)_3$ 、 $Al(CH_3COO)_3$ 、 $AlCl_3$  等。
11. 如申請專利範圍第 1 項之高度陣列式排列的氧化鋁-氧化鋅複合奈米線的製備方法，其中氣氛熱處理溫度可為  $20$  至  $1000^\circ C$ ；而最佳的溫度為  $400-800^\circ C$ ，其氣氛可為  $N_2$ 、 $O_2$ 、 $H_2/N_2$ 、真空。

12. 如申請專利範圍第 1 項之高度陣列式排列的氧化鋁-氧化鋅複合奈米線的製備方法，其中水溶液浸泡處理時間可從 1 秒至 10 小時。
13. 如申請專利範圍第 1 項之高度陣列式排列的氧化鋁-氧化鋅複合奈米線的製備方法，其中該奈米線成長的方法與個別製程中，亦可以用其他離子，如：Mg、Mn、Ga、Ge 等，來發出不同光譜，如綠光和紅光等。

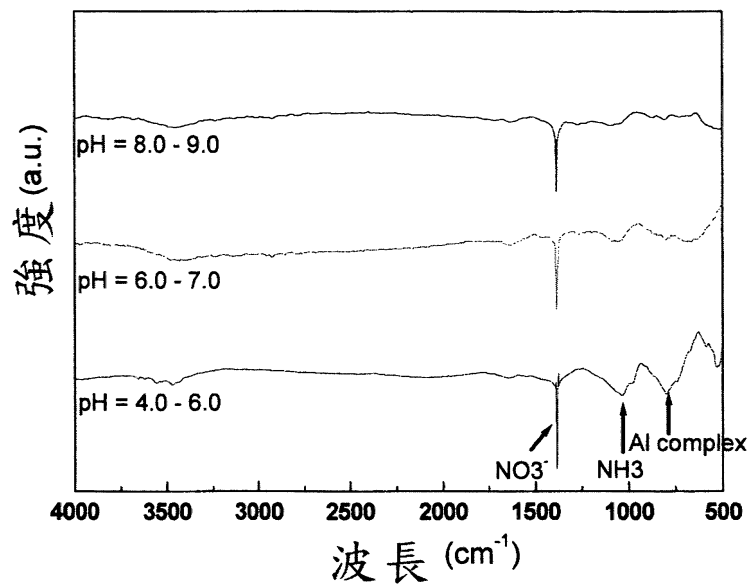
十一、圖式



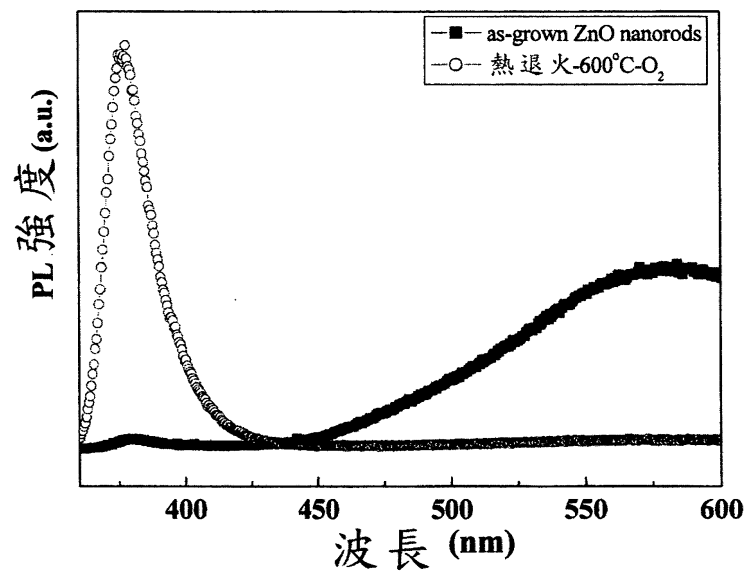
圖一



圖二

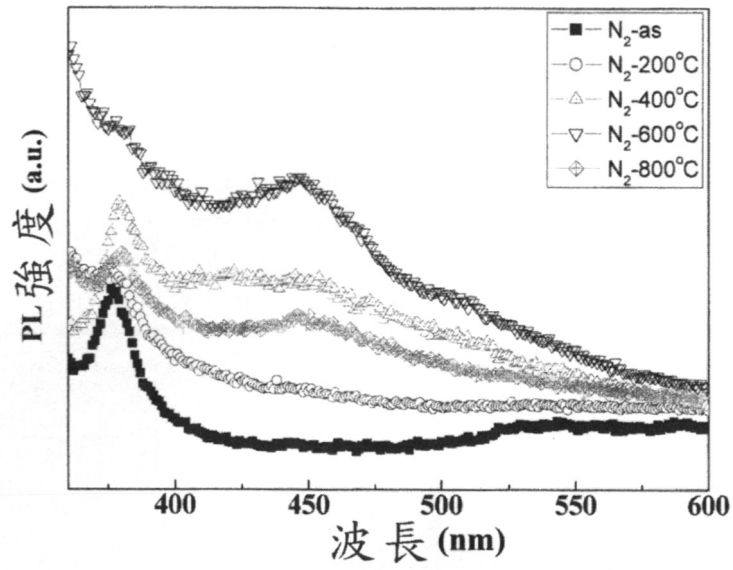


圖三

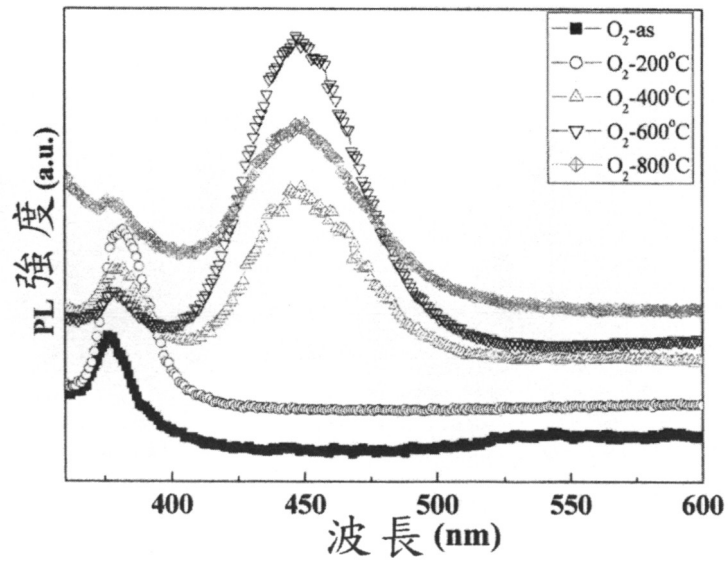


圖四





圖五



圖六