

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：94109062

※ 申請日期：94.3.24

※IPC 分類：C30 B29/62

一、發明名稱：(中文/英文)

製造奈米線的方法和儀器/METHOD AND APPARATUS FOR FABRICATING NANOWIRES

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 CHANG

住居所或營業所地址：(中文/英文)

新竹市大學路 1001 號/NO. 1001, DASYUE RD., 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)

1 朝春光/ CHUEN-GUANG CHAO

2 郭金國/ CHIN-GUO KUO

3 陳建仲/ CHIEN-CHON CHEN

4 陳蓉萱/ JUNG-HSUAN CHEN

國 籍：(中文/英文) 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：93 年 11 月 17 日、94 年 03 月 08 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。

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：93 年 11 月 17 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：

一種製造奈米線的方法，是以一液壓使熔融材料進入模板之奈米通道，再凝固熔融材料，以形成數個奈米線。本發明可製作各種成份之合金奈米線且對環境污染性低。再者，本發明所製作出的合金奈米線之純度高、缺陷少、製程簡單且效率高。另外，本發明之方法亦適用於製作高分子、陶瓷及複合材料等奈米線。

六、英文發明摘要：

A method for fabricating nanowires is provided to force a molten material into a plurality of nanochannels of a template by a hydraulic pressure and then solidify the molten material for forming a plurality of nanowires. The method can fabricate various alloy nanowires and has low pollution for the environment. And, the fabricated alloy nanowires have the advantages of high purity, low defect, simple process and high efficiency. Besides, the method of the present application is also suitable for polymer, ceramic and composite nanowires fabrications.

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：圖(2)。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

200~230：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】

本發明是有關於一種奈米技術，且特別是有關於一種製造奈米線的方法和儀器。

【先前技術】

奈米科技是未來科技和產業發展最主要的驅動力，隨著新特性的發現，新應用的產生，世界各國皆不敢掉以輕心，均將其技術列為最優先研發領域。

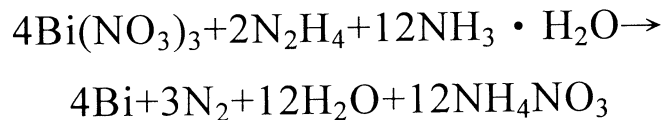
雖然奈米技術為國內外科技發展之重點，唯奈米線之製作不易且再現性低，目前國內外正積極發展以金屬、半導體或氧化物之奈米線來做為導線、記憶、感測或場發射元件。以下為近來提出的幾種奈米線的製造方法。

在文獻 Z. Zhang, J. Y. Ying, J. Mater. Res., Vol. 13, No. 7, (1998), 1745.中提到，將金屬鉍置於真空腔體內加熱熔化後，利用高壓氣體，使融熔鉍 (Bi) 進入鋁陽極處理氧化膜 (Aluminum Anode treatment Oxide film, AAO)，凝固後成鉍奈米線。然而，高壓氣體之壓力，受限於氣體壓縮機，且因操作於高壓下，真空腔體、閥門、管路等配件，需用能承受高壓之材料製作，故成本較高，且操作時較危險。

而在文獻 P. Forrer, F. Schlotting, J. Appl. Electrochem. Vol. 30, (2000), 533.中則是利用電鍍法將金(Ag)離子填入鋁陽極處理氧化膜中，製作金之奈米線，但合金之奈米線是不易以電鍍法方式形成的。另外，因電鍍液中除了主成

份之金屬離子外，尚包含其它添加劑之正離子，所以添加劑之正離子於電鍍時將隨主成份之金屬離子進入鋁陽極處理氧化膜中，造成奈米線的成份不純。

再者，如文獻 Y. Li, J. Wang, J. Am. Chem. Soc., Vol. 123, (2001), 9904.所述，利用化學合成反應，其反應式如下：



反應於壓力鍋內進行，反應溫度 120°C，反應時間 12 小時。反應完成後將溶液中之鈹過濾取出，再將鈹進行真空乾燥 60°C，4 小時。然而，此製程複雜，花費時間長，且所製得之鈹奈米線為散亂狀。

另外，在美國專利公開號第 20020001977 號案中揭露一種以氣相蒸鍍法製造奈米線的方法。但所製得之奈米線不具整齊性排列，且結晶結構缺陷較多，此外其製程之溫度高且時間長。

此外，如美國專利公開號第 20030213428 號所述，其以有機金屬化學氣相沉積法成長氧化鋅奈米線，但卻不易製作合金奈米線，而且有機金屬對環境污染嚴重，奈米線的成長速率慢。

【發明內容】

有鑑於此，本發明的目的就是在提供一種製造奈米線的方法，可製造各種不同材料之奈米線，且奈米線之結晶缺陷低，合金奈米線之合金純度易控制。

本發明的再一目的是提供一種製造奈米線的方法，操

作時之安全性較高，儀器材料成本較低，且對環境無污染性。

本發明的又一目的是提供一種製造奈米線的儀器，可於短時間內製作出數個奈米線。

本發明提出一種製造奈米線的方法，包括以液壓使熔融材料進入模板之奈米通道，再凝固熔融材料，以形成數個奈米線。

本發明再提出一種製造奈米線的方法，包括先提供一真空腔體，真空腔體內具有模板，其中模板具有數個奈米通道。然後，將熔融材料放在模板上方，再以液壓設備施力於熔融材料，使其進入模板的奈米通道中。之後，凝固熔融材料以形成奈米線。

依照本發明的較佳實施例所述之製造奈米線的方法，上述熔融材料例如金屬、合金、高分子、陶瓷或複合材料。而液壓例如是在 0.1 噸以上。另外，製得的奈米線直徑，視奈米通道孔徑而定，而製得的奈米線長度，視模板厚度而定。

本發明又提出一種製造奈米線的儀器，包括真空腔體、位於真空腔體上端之液壓設備、位於真空腔體內的下端之模板以及與真空腔體相連之凝固系統。其中，模板具有數個奈米通道。

依照本發明的較佳實施例所述之製造奈米線的儀器，上述模板之材料例如為鋁陽極處理氧化膜、蝕刻多孔矽或多孔碳材，而真空腔體之材料例如為金屬、合金、高

分子、陶瓷、複合材料中至少擇一使用之。此外，模板可包括一鋁板以及位於鋁板上的陽極處理氧化膜，且經由鋁陽極處理氧化膜模板所壓鑄形成的奈米線可為陣列式奈米線。

依照本發明的較佳實施例所述製造奈米線的方法，上述將熔融材料放在模板上方之步驟包括先加熱原料，以使原料成為熔融材料；或者是將原料直接放在模板上方，然後在真空腔體內加熱原料，以使原料成為熔融材料。

依照本發明的較佳實施例所述製造奈米線的方法，上述以液壓設備施力於熔融材料前，更包括將真空腔體內部之真空度例如控制在範圍 10^{-1} 至 10^{-10} 托。

依照本發明的較佳實施例所述製造奈米線的方法，上述將真空腔體內部之真空度控制在範圍 10^{-1} 至 10^{-10} 托的步驟前，更包括去除真空腔體內之氧氣。

依照本發明的較佳實施例所述製造奈米線的儀器，上述奈米線的直徑，視奈米通道的孔徑而定，而奈米線的長度，視模板的厚度而定。

依照本發明的較佳實施例所述製造奈米線的儀器，更包括加熱器，其位於真空腔體之下端，用以加熱模板。

依照本發明的較佳實施例所述製造奈米線的儀器，更包括真空幫浦，其與真空腔體相連，用以抽去真空腔體內氣體。

依照本發明的較佳實施例所述製造奈米線的儀器，上述之液壓設備包括位於真空腔體上端之沖頭以及與沖頭相

連之油壓機。

本發明由於方法簡單，因此全程約數分鐘即可完成。此外，本發明更可得陣列式合金奈米線。另外，由於本發明可利用液壓力做為推力，使熔融材料進入模板之奈米通道內，因此在操作期間因為真空腔體內處於負壓之情況，所以本發明具有高安全性且儀器材料成本較低。再者，本發明之奈米線由於在以液壓力作為推力之高壓下成型，因此奈米線之結晶缺陷低，且對環境無污染性。另外，本發明方法之合金成份，不需添加額外之助熔劑(Flux)，因此合金之純度易控制。

為讓本發明之上述和其他目的、特徵和優點能更明顯易懂，下文特舉較佳實施例，並配合所附圖式，作詳細說明如下。

【實施方式】

本發明之概念是利用液壓使一熔融材料進入一模板之數個奈米通道，再凝固熔融材料，以形成奈米線。本發明主要應用之原理如下所述：

當液體欲進入微細管時，需先行克服液體與細管間之表面排斥力，而表面排斥力與細管之孔徑成反比，其關係式為 $P=F/A=2\gamma\cos\theta/r$ ，其中 P 為外加液壓， F 為正向力， A 為承載正向力 F 之試片的面積， γ 為液體之表面張力， θ 為液體與細管間之接觸角， r 為奈米通道管徑。舉例來說，當應用前述原理製作合金奈米線時，且其製程條件為：熔融材料為 56wt% 的鈹與 44 wt% 的鉛、熔融材料的 γ 值為

416.5dyne/cm， θ 為 106 度，所以外加液壓 P 與奈米通道管徑 r 之關係曲線如圖 1 所示。另外，此實例之模板面積 A 為 0.6 立方公分，且奈米通道管徑為 60 奈米，即 r 為 30 奈米。因此，如欲將鈹-鉛合金壓入孔徑 60 奈米之奈米通道所需克服的臨界液壓為 458 公斤。

經由理論計算值所得，臨界外加力需達 458 公斤才能克服鈹-鉛合金進入奈米通道洞口之排斥力。而為確保使熔融材料能確實填滿整個模板，因此實際操作之液壓較佳是大於臨界液壓。

而本發明根據上述之理論，所提出之製造奈米線的方法如圖 2 所繪示，是依照本發明之一較佳實施例之一種製造奈米線的步驟流程圖。

請參照圖 2，於步驟 200 中，提供一真空腔體，真空腔體內具有模板，其中模板具有數個奈米通道。然後，進行步驟 210，將熔融材料放在模板上方，其中熔融材料例如金屬、合金、高分子、陶瓷或複合材料。接著，於步驟 220 中，以液壓設備施力於熔融材料，使其進入模板的奈米通道中，其中液壓設備所施加的液壓在 0.1 噸以上。之後，於步驟 230 中，凝固奈米通道中的熔融材料，以形成奈米線。

上述之步驟 210 包括先加熱材料，以使材料成為熔融材料，再將熔融材料放在模板上方。或者是將材料直接放在模板上方，然後在真空腔體內加熱材料，以使材料成為熔融材料。

另外，在以液壓設備施力於熔融材料之步驟 220 之前，更可選擇去除真空腔體內之氧氣。而前述去除真空腔體內氧氣之方法例如先通入氬氣到真空腔體內，再將真空腔體內部之真空度控制在例如 10^{-1} 至 10^{-10} 托之範圍。

另外，在本實施例之方法中，製得的奈米線直徑，視奈米通道孔徑而定，製得的奈米線長度，視模板厚度而定。舉例來說，當奈米通道孔徑之範圍例如為 1 至 500 奈米時，奈米線直徑之範圍例如為 1 至 500 奈米。而當模板厚度之範圍為 0.1 至 200 微米時，奈米線長度之範圍因而為 0.1 至 200 微米。此外，經由鋁陽極處理氧化膜模板所製造形成的奈米線為陣列式奈米線。或是利用蝕刻多孔矽或多孔碳材模板可製得大量之各種成分合金線奈米線

本發明之方法所製作出的奈米線的可應用之產業 (Applicable Industries)，例如超導體、熱電材料應用、半導體產業、光電技術或生物醫學等。而可應用之產品 (Applicable Products) 例如場發射顯示器、大容量資料記錄器或高敏感度氣體偵測器。本發明解決了目前奈米技術對製作合金奈米線之困難，並且不像化學氣相沉積法 (CVD) 或物理氣相沉積法 (PVD) 一樣，需預先置入晶種成長奈米線，也不用像以有機金屬化學氣相沉積法製做奈米線一樣會污染環境。

圖 3 繪示為依照本發明之另一實施例之一種製造奈米線的儀器的結構示意圖。此儀器至少包括真空腔體 300、液壓設備 310、模板 320 以及凝固系統 330。上述之真空腔

體 300 之材料例如在金屬、合金、高分子、陶瓷、複合材料中至少擇一使用。液壓設備 310 是位於真空腔體 300 上端，例如包括位於真空腔體 300 上端之沖頭 312 以及與沖頭 312 相連之油壓機 314。其中，油壓機 314 帶動沖頭 312 下壓至模板 320 上。模板 320 則具有數個奈米通道，其中模板 320 之材料例如為鋁陽極處理氧化膜、蝕刻多孔矽或多孔碳材。此外，模板 320 也可以是一鋁板以及位於鋁板上的陽極處理氧化膜，並可藉此模板形成的陣列式奈米線；或是利用蝕刻多孔矽或多孔碳材模板可製得大量之各種成分合金線奈米線。而凝固系統 330 則是與真空腔體 300 相連，可包括一冷卻水出口與一冷卻水入口。

本實施例的儀器中，奈米通道的孔徑決定了奈米線的直徑，模板 320 的厚度決定了奈米線的長度。因此當模板 320 具有的奈米通道孔徑之範圍例如為 1 至 500 奈米時，奈米線直徑之範圍為 1 至 500 奈米。又，當模板 320 厚度之範圍例如為 0.1 至 200 微米時，奈米線長度之範圍為 0.1 至 200 微米。

另外，如圖 3 所示，上述儀器更包括加熱器 340，位於真空腔體 300 之下端，用以加熱模板 320。

此外，如圖 3 所示，上述儀器還可包括真空幫浦 350，其與真空腔體 300 相連，用以抽去真空腔體內 300 之氣體。其中真空幫浦 350 例如機械幫浦、分子式渦輪幫浦或擴散幫浦。

綜上所述，本發明之製造奈米線的方法和儀器，至少

具有下述之優點：

1.本發明不用像化學氣相沉積法(CVD)或物理氣相沉積法(PVD)一樣，需預先置入晶種成長奈米線，也不會像以有機金屬化學氣相沉積法製做奈米線一樣污染環境，因此本發明具有污染性低、效率高、成本低等優點。

2.此外，本發明之方法所製作出的奈米線於可應用之產業，例如超導體、熱電材料應用、半導體產業、光電技術或生物醫學等。而可應用之產品例如場發射顯示器、高容量資料記錄器或高敏感度氣體偵測器。

3.本發明研發製造出各種材料成份之奈米線，並同時解決目前奈米技術對製作合金奈米線之困難。

4.另外，本發明所製造之合金奈米線，不需添加額外之助熔劑來形成，因此合金奈米線之純度易控制。

5.另外，本發明利用液壓設備使融熔之合金進入模板之奈米通道內。操作時，真空腔體內處於負壓情況，因此本發明之安全性高且儀器材料成本低。再者，奈米線於液壓設備之推力的低壓下成型，因此奈米線之結晶缺陷低。

6.本發明之儀器體積小、操作方便及可方便攜帶，且由於儀器結構可使用鋁陽極處理氧化膜模板，因此可製造陣列式奈米線。或是利用蝕刻多孔矽或多孔碳材模板可製得大量之各種成分合金線奈米線。

雖然本發明已以較佳實施例揭露如上，然其並非用以限定本發明，任何熟習此技藝者，在不脫離本發明之精神和範圍內，當可作些許之更動與潤飾，因此本發明之保護

範圍當視後附之申請專利範圍所界定者為準。

【圖式簡單說明】

圖 1 為外加液壓與奈米通道管徑之關係曲線圖。

圖 2 是依照本發明之一較佳實施例之一種製造奈米線的步驟流程圖。

圖 3 繪示為依照本發明之另一實施例之一種製造奈米線的儀器的結構示意圖。

【主要元件符號說明】

200~230：步驟

300：真空腔體

310：液壓設備

312：沖頭

314：油壓機

320：模板

330：凝固系統

340：加熱器

350：真空幫浦

十、申請專利範圍：

1. 一種製造奈米線的方法，包括以一液壓使一熔融材料進入一模板之多數個奈米通道，再凝固該熔融材料，以形成多數個奈米線。

2. 一種製造奈米線的方法，包括：

提供一真空腔體，於該真空腔體內具有一模板，其中該模板具有多數個奈米通道：

將一熔融材料放在該模板上方；

以一液壓設備施力於該熔融材料，使該熔融材料進入該模板的該些奈米通道中；以及

凝固該熔融材料，以形成多數個奈米線。

3. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述之製造奈米線的方法，其中該熔融材料包括金屬、合金、高分子、陶瓷或複合材料。

4. 如申請專利範圍第 1 項所述之製造奈米線的方法，其中該液壓在 0.1 噸以上。

5. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述之製造奈米線的方法，其中該液壓設備所施加的液壓在 0.1 噸以上。

6. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述之製造奈米線的方法，其中該些奈米通道之孔徑的範圍為 1 至 500 奈米。

7. 如申請專利範圍第 6 項所述之製造奈米線的方法，其中該些奈米線之直徑的範圍為 1 至 500 奈米。

8. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述之製造奈米線的方法，其中該模板之厚度的範圍為 0.1 至 200 微米。

9. 如申請專利範圍第 8 項所述之製造奈米線的方法，其中該些奈米線之長度的範圍為 0.1 至 200 微米。

10. 如申請專利範圍第 2 項所述之製造奈米線的方法，其中將該熔融材料放在該模板上方之步驟前包括加熱一原料，以使該原料成為該熔融材料。

11. 如申請專利範圍第 2 項所述之製造奈米線的方法，其中將該熔融材料放在該模板上方之步驟包括：

將一原料放在該模板上方；以及

在該真空腔體內加熱該原料，以使該原料成為該熔融材料。

12. 如申請專利範圍第 2 項所述之製造奈米線的方法，其中以該液壓設備施力於該熔融材料前，更包括將該真空腔體內部之真空度控制在範圍 10^{-1} 至 10^{-10} 托。

13. 如申請專利範圍第 12 項所述之製造奈米線的方法，其中將該真空腔體內部之真空度控制在範圍 10^{-1} 至 10^{-10} 托的步驟前，更包括去除該真空腔體內之氧氣。

14. 如申請專利範圍第 13 項所述之製造奈米線的方法，其中去除該真空腔體內之氧氣之方法包括於該真空腔體內通入氫氣。

15. 一種製造奈米線的儀器，適於製作出多數個奈米線，包括：

一真空腔體；

一液壓設備，位於該真空腔體之上端；

一模板，位於該真空腔體內之下端，該模板具有多

數個奈米通道；以及

一凝固系統，與該真空腔體相連。

16.如申請專利範圍第 15 項所述之製造奈米線的儀器，其中該模板之材料包括鋁陽極處理氧化膜、蝕刻多孔矽或多孔碳材。

17.如申請專利範圍第 15 項所述之製造奈米線的儀器，其中該模板包括：

一鋁板；以及

一陽極處理氧化膜，位於該鋁板上。

18.如申請專利範圍第 17 項所述之製造奈米線的儀器，其中該些奈米線包括陣列式奈米線。

19.如申請專利範圍第 15 項所述之製造奈米線的儀器，其中該些奈米通道之孔徑的範圍為 1 至 500 奈米。

20.如申請專利範圍第 19 項所述之製造奈米線的儀器，其中該些奈米線之直徑的範圍為 1 至 500 奈米。

21.如申請專利範圍第 15 項所述之製造奈米線的儀器，其中該模板之厚度的範圍為 0.1 至 200 微米。

22.如申請專利範圍第 21 項所述之製造奈米線的儀器，其中該些奈米線之長度的範圍為 0.1 至 200 微米。

23.如申請專利範圍第 15 項所述之製造奈米線的儀器，其中該真空腔體之材料包括金屬、陶瓷、高分子及複合材料中至少擇一使用之。

24.如申請專利範圍第 15 項所述之製造奈米線的儀器，更包括一加熱器，位於該真空腔體之下端，用以加熱

該模板。

25.如申請專利範圍第 15 項所述之製造奈米線的儀器，更包括一真空幫浦，與該真空腔體相連，用以抽去該真空腔體內的氣體。

26.如申請專利範圍第 25 項所述之製造奈米線的儀器，其中該真空幫浦包括機械幫浦、分子式渦輪幫浦或擴散幫浦。

27.如申請專利範圍第 15 項所述之製造奈米線的儀器，其中該液壓設備包括：

一沖頭，位於該真空腔體之上端；以及

一油壓機，與該沖頭相連，用以帶動該沖頭下壓至該模板上。

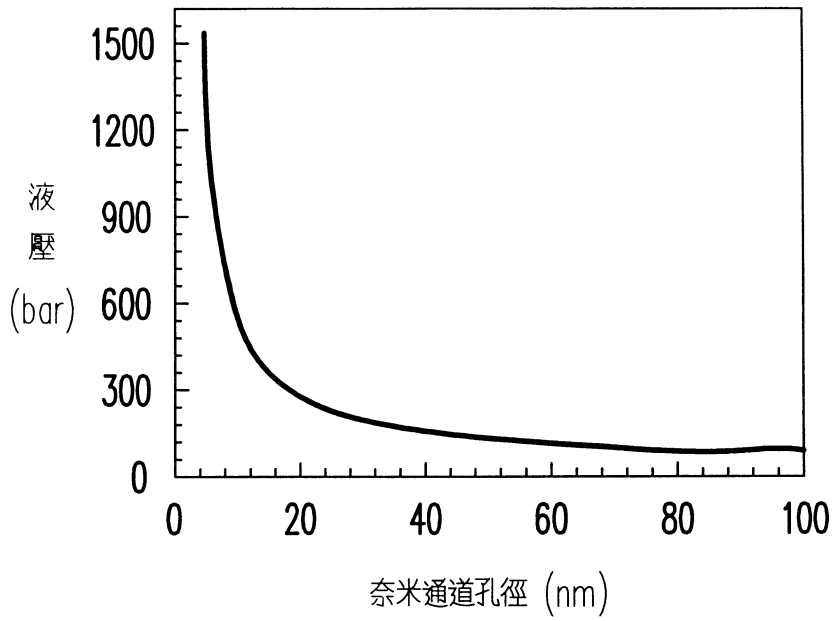


圖 1

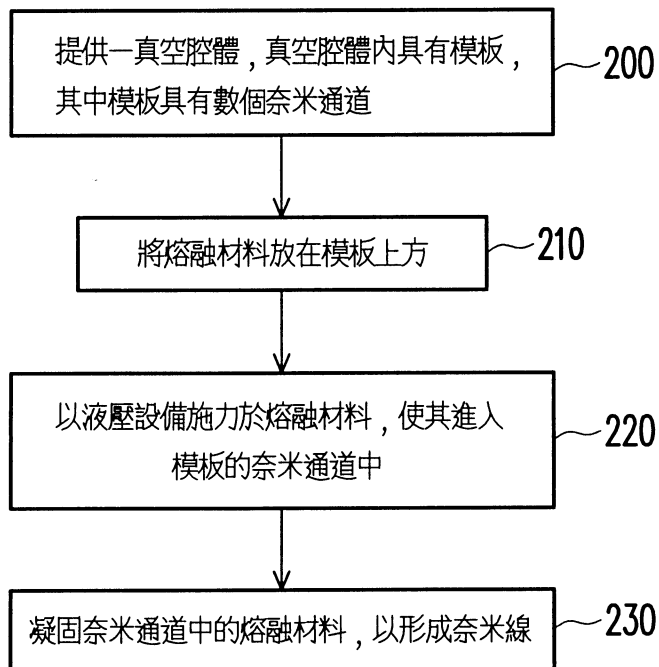


圖 2

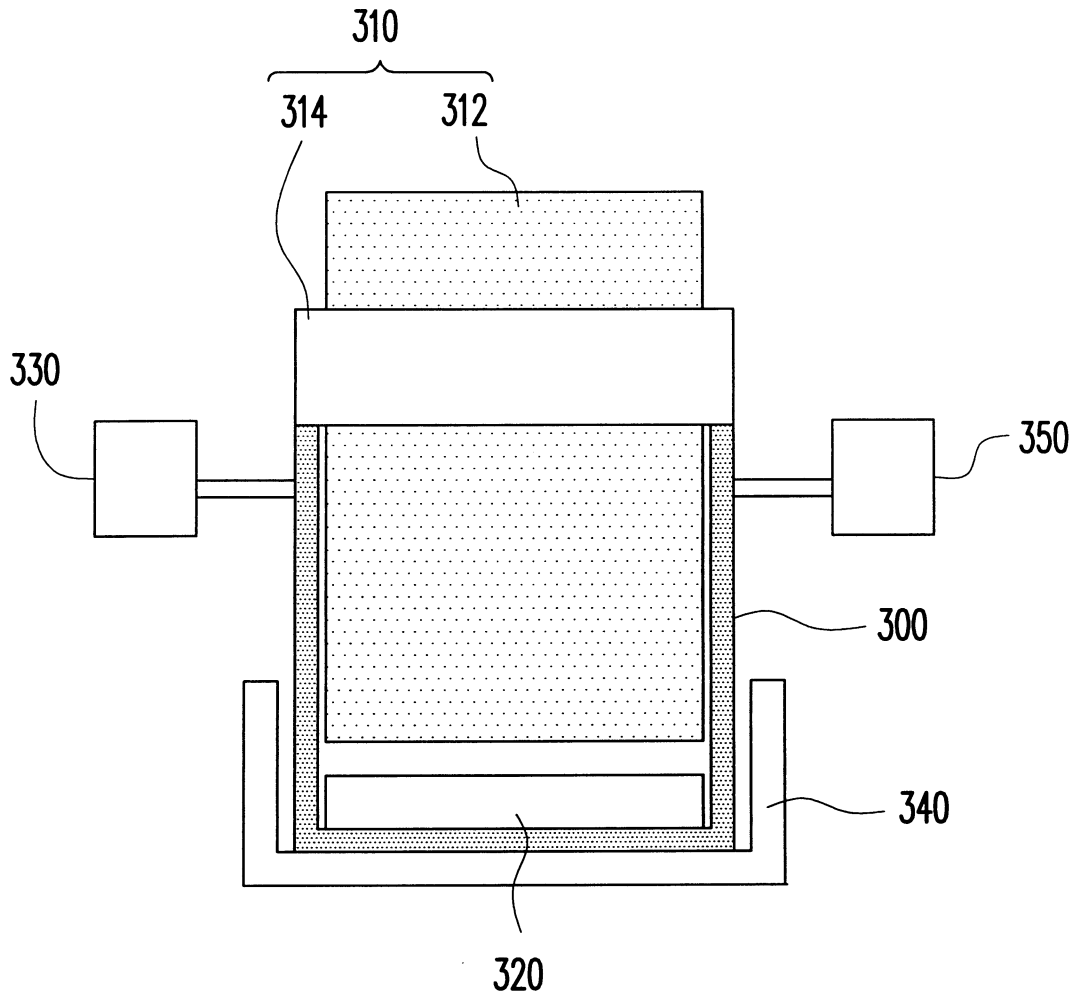


圖 3