

發明專利說明書²⁰⁰⁶⁰⁹¹¹⁴

(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： 931262FP

※ 申請日期： 93-9-1

※IPC 分類：

B32B 5/00
B32B 3/00

一、發明名稱：(中文/英文)

以離心方式製作奈米材料及所製得之奈米球及奈米線

A CENTRIFUGAL PROCESS FOR FABRICATING NANO MATERIALS, AND
NANOSPHERES NANOWIRES FORMING USING THE SAME

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

國籍：(中文/英文)

中華民國/R.O.C

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)

1. ~ 4. 中華民國/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：

本案未在國外申請專利

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：

本發明關於一種新穎的奈米材料製作方法，包括：(1)置一種或二種以上不同熔點之材料於具保溫效果的管材中並施以密閉封管；(2)抽真空使其處於真空之環境下，以阻止管材內之金屬於加熱時產生氧化；(3)將裝有該材料與奈米模板之真空封閉管材加熱至一種或二種以上材料熔點以上之溫度；(4)放入離心機系統，使其在不同的轉速操作或離心力之大小之條件下而形成奈米材料；依該方法所製得之奈米球、奈米線及奈米元件。

六、英文發明摘要：

This invention relates to a novel process for fabricating nano-materials, including (1) applying one material or at least two materials having different melting points into tube isolated with material of heat resistance and sealing said tube; (2) making the sealed tube be in a vacuum surrounding to prevent the oxidation of metals inside the tube while heating ;(3) heating the sealed vacuum tube having said materials and templates to the temperature above melting point (s) of said material (s) ;(4) placing the heated tube in an centrifuge system and forming various shapes of nano-materials corresponding to different rate of rotation speed or centrifuge force; and to nanospheres, nanowires or nanodevices using the process thereof.

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 1 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

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：

(一)發明所屬之技術領域

本發明係利用新穎之離心法以製作一種或二種以上不同材料之奈米球、奈米線及元件，可準確地控制並製作出任何希冀成分之奈米球、奈米線及元件；本發明方法所製得之微小奈米球、奈米線及元件，具有明顯之量子侷限(Quantum confinement)效應，而提供開創奈米科技應用可能性所需之光學、電學及熱電等性質。

上述微小奈米球、奈米線及元件之應用，包括積體電路、奈米感測器、奈米元件、奈米熱耦等，例如奈米球可作為連接奈米線之錫，及奈米大小之金屬球結晶，其具潛在應用價值而可作為光學、熱電、磁性及結晶性之元件。

(二)先前技術

習知製作奈米材料(包括奈米球、奈米線及元件)之方法，其中奈米球之製作，目前業界常用且較合適之方法有氣噴霧化法、離心霧化法以及超音波霧化法三種，但由於金屬在熔融狀態下受限於表面張力的影響，所以最細的粉末粒徑大約為 $5\sim 10\mu\text{m}$ ，此大小對於IC、LCD、LED覆晶封裝(Flip Chip)等並不足以應付；其次，奈米線及元件之製作，傳統的光微顯影技術不易得到奈米級之要求，而電沉積法、氣相沉積法等，除了具有下述之缺點及技術難題外，也不具有既可製作奈米球，且能製作奈米線及元件之優越特性。

使用電沉積法，可製奈米球、奈米線及元件，例如Zhou, Otto Z. et al 在其申請案 US 20030102222 所揭示，雖然

此種方法非常簡單且容易製得所需的奈米材料，但所得到的奈米線、奈米管或是奈米顆粒，其成分因採傳統金屬粉體霧化技術，金屬在熔融狀態下易受限於表面張力的影響，所以最細的粉末粒徑大約為 $5\sim 10\ \mu\text{m}$ ，故此顆粒大小上不足以達到應用價值。

氣相沉積法製作奈米線件，例如 Chen, Yong et al 在其申請案 US 20030008505 所揭示，首先在基材上鍍上一層多晶的矽薄膜，再利用氣相沉積法，沉積出一層單原子的金薄膜，隨後真空加熱使矽的奈米線在基材上長出，而許多的矽奈米線沿著特定軸向生長結合合成奈米纖維。然而利用此方式所得之矽奈米線，雖具有良好的方向性及排列性，但由於製程步驟繁複且易受環境因素影響，必須在無塵環境中才可進行，其製程參數並不易控制。US 20030072885 揭示，先在基材上長一層絕緣的氧化層，再利用濺鍍法鍍上一層具有自催化性質的鎢薄膜，隨後使用 CVD 爐管法，使薄膜在加熱過程中產生一些熱應力，藉以形成鎢奈米線。利用此方法得到的鎢奈米線具有高密度及能線性排列等特色，但是其直徑分布範圍較廣介在 $10\sim 100\text{nm}$ 之間，作為光學元件用途容易產生誤差。

新近研究中採用模板結合壓力式之技術製作奈米球，L. Xu, W. Zhou, 發表之文獻 (J. Am. Chem. Soc., Vol. 123, (200), 763.)，揭示使用二氧化矽成分的蛋白石作為模板，再利用電鍍或是壓力的方式製作，所得之奈米球呈現規則性的最密堆積排列，但因為球與球之間的作用力較大，所以如何

控制以得到個別獨立的奈米球，卻是有待克服的難題。

Z. Zhang, J. Y. Ying 指出(J. Mater. Res., Vol. 13, No. 7, (1998), 1745.) 利用氣壓法製作鈹的奈米線，所得線材具有良好結晶性且直徑大小及排列方向性均可控制，然而利用氣壓法製作，其成本高且高壓操作較具危險性，因此並不常被使用。

綜上所述，習知技術之缺失與難題，包括無法準確控制各種奈米球、奈米線及元件之成份，不易調配各種材料成份，製程中對環境之污染高，無法得到單位面積中具高密度之各種奈米球、奈米線及元件，奈米球與奈米線的製程複雜、成本高且受環境影響等。

(三)發明內容

本發明之首要目的在於提供新穎的奈米球、奈米線及元件之製造方法，係利用離心方式，可準確地控制任何所希冀成分之奈米球、奈米線及元件。

本發明之次要目的在於該製造方法，透過離心力大小之控制，另人驚訝地單一方法而能完美地既可製作奈米球，且能製作奈米線及元件。

本發明方法，首先利用熔融一種或二種以上不同熔點之材料，並將之與奈米模板同時置於具保溫效果的管材中，再施以密閉封管；接著，抽真空使其處於真空之環境下，以阻止管材內之金屬於加熱時產生氧化；最後，再將該裝該材料與奈米模板之真空封閉管材加熱至一種或二種以上材料熔點以上之溫度，放入離心機系統，使其在不同的轉速操作條

件下而製得奈米球、奈米線及元件。

其中，密閉封管之真空度是利用機械與渦輪幫浦控制，各種奈米球、奈米線及元件於奈米模板上的形成係依所需離心力之大小而定，當離心力較小時易形成奈米球或各種元件，然而，當離心力大時，則熔融之材料進入奈米洞內，凝固後形成奈米線；實施結果之奈米球、奈米線及元件之表面型態影像，藉由掃描式電子顯微鏡觀察之，另外，致使奈米線形成所需之臨界離心力則由表面張力和離心轉速計算與評估。

本發明應用 Washburn 等推導出有關表面張力與接觸角關係式，其噴出速度對時間函數如下：

$$l(t) = ((P_a + 2\gamma_{lv} \cos\theta / r)(r^2 + 4\nu r)t / 4\eta)^{0.5}$$

其中 P_a 係外部壓力； γ_{lv} 係液氣表面張力； θ 係接觸角； r 係通道之半徑； η 係液體之黏度，及 ν 係滑動係數。此方程式可簡化為 $P = -2\gamma \cos\theta / r$ 。而此方程式可作為估算管之內部及外部之壓差 (ΔP)，需填充其半徑為 r 之通道，其中 γ 係液態合金之表面張力，及 θ 係此液態合金與 AAO 之通道壁面間之接觸角。

目前相關文獻並無利用離心力以製作奈米球及奈米線之報導，在本研究中採用一種新穎之真空熔融離心技術以製作奈米球及奈米線，其功效在於依靠該離心力而製得一種封閉的、均一的奈米球及奈米線。故本發明技術可正確地控制合金之組成，操作條件實施簡易方便且成效卓著；再者，物理力之應用相較於電解質之添加具有低污染性，且如此方式

更適合製作大面積之奈米構造。

(四)實施方式

本發明製作之奈米材料，包括一種或二種以上不同熔點之材料，可為一般的單一金屬或合金，或者為高分子材料。本發明揭示如下列之實施例，但不受該實施例所侷限。

實施例

為評估 0 維量子點系統及 1 維量子線系統之性質，模板被用於製作各種的金屬奈米球及奈米線。該模板，係在酸液中以陽極處理一鋁基板(99.7%)而成之多孔性陽極氧化鋁模板。本法係基於經熔融金屬之離心方式，其應用大的作用力以促使該金屬進入 AAO 中。首先，在真空管中融化一種鉛鈹共熔合金，然後該鉛鈹共熔合金及 AAO 被置入鈦管中，其中該真空壓力保持在 10^{-6} Torr，利用分子渦輪幫浦以防止此活性金屬之氧化作用。

接著，在此鈦管被置入離心機之前，將此管加熱至合金之熔點以上。如此，該熔融態之鉛鈹合金可在 AAO 上分散，且由離心力大小來決定在 AAO 之內部及外部所形成的是奈米球或奈米線及元件。

該離心機之半徑為 2 公分，且鈦管，AAO 及金屬之總質量被設定在 10 公克；離心力之計算依照離心機公式而得。在特定旋轉速率下，奈米通道之直徑可由 Washburn 方程式及離心機公式估算而得。

實施結果

封閉的鉛鈹奈米球及奈米線其形態學及結晶構造可由掃描式電子顯微鏡 (SEM, JSM-6500F) 及 X-光繞射 (XRD, D/max 25.50V, Cu $k\alpha$ radiation) 確定其特徵。

由於液態鉛鈹合金具有高的表面張力 (~ 375 dyn/cm), 因此需高的旋轉速率以使其液態鉛鈹合金能進入 AAO 之奈米通道之中。

第 1(a)圖典型之 AAO 模板之電子顯微鏡 (SEM) 平面圖, 其顯示孔洞為整齊地排列且大小約 80nm。該 AAO 之表面影像頂視圖以原子力顯微鏡拍攝 (AFM) 也顯示此六個會切點形成在每一孔洞之六方形角落, 如第 (b)圖所示。因為該離心方法係一種固化方式, 其可以製造具有各種形狀之奈米材料。

當旋轉速度達 3000 rpm, 鉛鈹薄膜在 AAO 表面擴散開來, 其詳如第 2(a)圖所示;

當旋轉速度達 5000 rpm, 其詳如第 2(b)圖所示; 當旋轉速度達 8000rpm, 奈米球顆粒形成, 詳如第 2(c)圖所示。AAO 提供作為形成奈米球之成核場所, 當離心力高到足以分散該熔融態之鉛鈹合金且至整個所有 AAO 之孔洞。再者, 當旋轉速度達 15257 rpm, 該熔融態之鉛鈹合金足以克服奈米通道之斥力效力。因此, 如第 2(d)圖所示, 鉛及鈹合金之奈米線形成。在此雙相圖, 鉛鈹合金之共熔態包括 β (Pb_7Bi_3) 及 Bi 相, 第 3 圖中顯示以 XRD 峰譜確認是 Pb_7Bi_3 及 Bi 相, 因此合金奈米線之組成在離心方法中是可受到控制的。

因為奈米通道具高的深寬比例, 熔融體無法輕易地進入

到孔洞中，除非產生巨大的外力。所用的壓力可單純地以奈米通道產生之斥力如 $\Delta P = -2\gamma \cos\theta / r$. 估計而得。鉛鈹在 AAO 上之接觸角及表面張力與鈹在 AAO 上是相似的。另外，AAO 及液態鈹間之接觸角是 105.8° ，且液態鈹在 AAO 上之表面張力是 375 (dyne/cm). 本發明中 AAO 之孔洞直徑是 80 nm.

當壓力超過 51.05 bar，此熔融之鉛鈹合金被推進 AAO 中，且因而形成奈米線。離心力是一物理力其隨著旋轉速率、離心半徑而增加，且該樣品質量在離心機上。該離心力可由下列公式而得

$$F = m R \omega^2 \dots\dots\dots(1)$$

其中 F 係離心力 (N)，m 係該樣品之質量 (kg)，R 係離心半徑 (m)，及 ω 係角速度 (rad/s)。在實驗中，樣品為 10g，離心半徑為 2 公分，樣品面積為 1 公分²。因此，該離心力是以下列之公式表示之：

$$-2A \gamma \cos\theta / r = m R \omega^2 \dots\dots\dots(2)$$

在前述之方程式中，可以計算出旋轉速度與孔洞直徑的關係，其如第 4 圖所示。對 AAO 內部具 80nm 孔徑下之奈米線成長，特別有意義的旋轉速度是 15,257 rpm, 及離心力是 510.5 N. 此鉛鈹合金奈米球及奈米線排列，已被成功地於 AAO 模板之上或內部製造出來

該具有意義的壓力及旋轉速度分別為 51.05bar 及

15,257rpm,可在具孔徑 80 nm 之 AAO 內部形成奈米線。本實驗結果示範了當離心力為 17.7N (3,000 rpm)時該在 AAO 上之鉛鈹薄膜可被伸展。當離心力為 54.8 N (5,000 rpm)時該鉛鈹薄膜可在 AAO 表面之頂部被伸展，僅少數留存在 AAO 內部。

當離心力為 140.4N (8,000rpm)時形成了奈米球；當離心力為 510.5N (15,257 rpm),時留存在 AAO 內部之熔融鉛鈹形成奈米線。

另外，共熔鉛鈹合金奈米線之組合物以 XRD 檢測為 Bi 及 Pb_7Bi_3 ；再者，使用本方法以製造奈米球及奈米線係非常價廉、簡單及有效之方式。

(五)圖式簡單說明

第 1(a)圖 顯示 AAO 具有孔洞直徑為 80nm 之掃描式電子顯微鏡影像；

第 1(b)圖 顯示 AAO 表面之三維原子力顯微鏡影像 (AFM tapping mode) 影像。

第 2(a)~(d)圖 顯示各種之鉛鈹合金型態之掃描式電子顯微鏡影像；其中(a)為當應用離心力 17.7N (3,000 rpm)下, AAO 上之薄膜擴展情形；(b)為當應用離心力 58.4N(5,000 rpm)，薄膜擴展至 AAO 情形；(c)為當應用離心力 140.4N (8,000 rpm), AAO 上形成封閉奈米球情形；(d)為當應用離心力 510.5N (15,257 rpm),在 AAO 內部形成奈米線之情形。

第 3 圖 顯示包括 Pb_7Bi_3 及 Bi 相鉛鈹合金奈米線之 X-射線繞射峰譜。

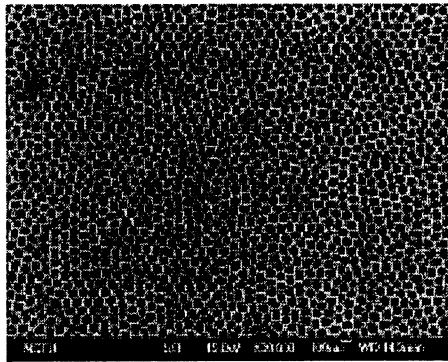
第 4 圖 顯示當熔融態之鉛鈹合金被注入奈米通道，其旋轉速度與孔洞尺寸之曲線。

十、申請專利範圍：

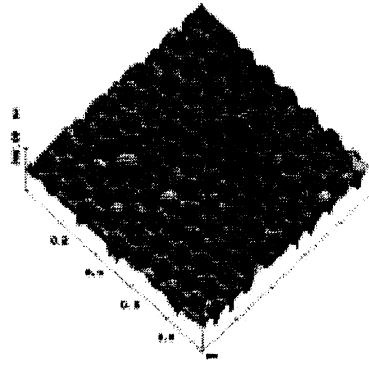
1. 一種奈米材料之製造方法，包括：（1）置一種或二種以上不同熔點之材料於具保溫效果的管材中並施以密閉封管；（2）抽真空使其處於真空之環境下，以阻止管材內之金屬於加熱時產生氧化；（3）將裝有該材料與奈米模板之真空封閉管材加熱至該一種或二種以上材料熔點以上之溫度；（4）放入離心機系統，使其在不同的轉速操作或離心力之大小之條件下而形成奈米材料。
2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中奈米材料包括奈米球、奈米線或奈米元件。
3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中奈米材料，視離心力之大小而分別形成奈米球、奈米線或奈米元件，當離心力小時形成奈米球或元件，當離心力大時，則熔融之材料進入奈米洞內，凝固後形成奈米線。
4. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中奈米材料為一般的單一金屬或合金。
5. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中奈米材料為高分子材料。
6. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中操作溫度範圍低於奈米模板溫度。
7. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其離心機操作轉速最高可至十萬轉/分鐘。
8. 一種如申請專利範圍第 1 項製造方法之奈米球，其特徵在於其材料成分能被準確地控制。

9. 如申請專利範圍第 8 項之奈米球，其中奈米球直徑能被準確地控制，且單位面積具高密度的數量。
10. 如申請專利範圍第 8 項之奈米球，其中奈米球形狀近似真圓、粒徑分布均勻。
11. 一種如申請專利範圍第 1 項製造方法之奈米線，其特徵在於具有良好的方向性、排列性。
12. 如申請專利範圍第 11 項之奈米線，其中奈米線直徑大小可被控制。
13. 一種如申請專利範圍第 1 項製造方法之奈米元件，其特徵在於該元件為任何 3D 以上之複斜面及形狀複雜的各種不同奈米構造。

十一、圖式：



(a)

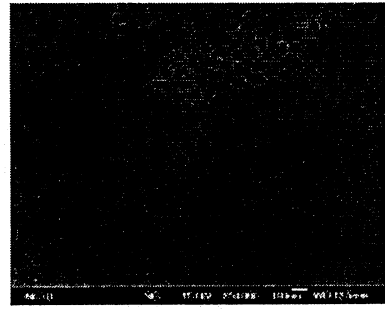


(b)

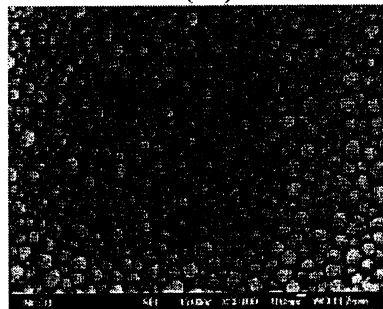
第 1 圖



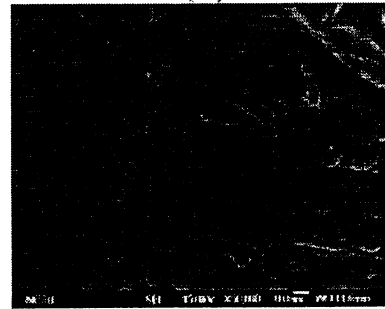
(a)



(b)

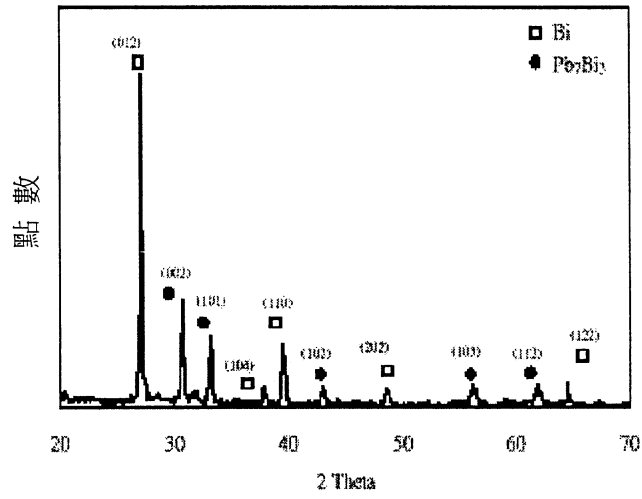


(c)

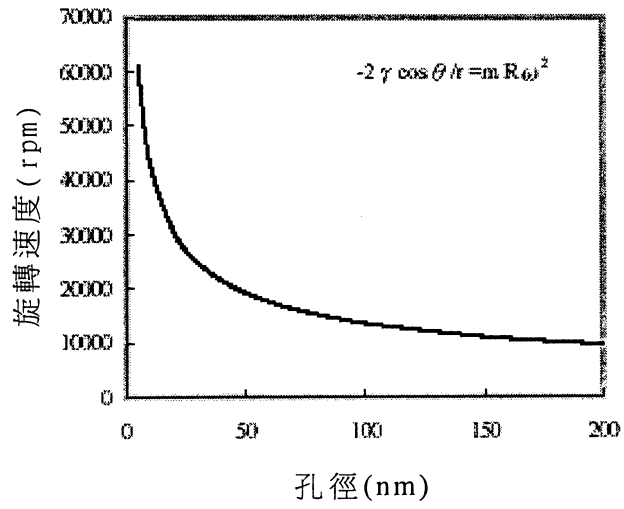


(d)

第 2 圖



第 3 圖



第 4 圖