



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I457474 B

(45)公告日：中華民國 103 (2014) 年 10 月 21 日

(21)申請案號：101129875

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 08 月 17 日

(51)Int. Cl. : C25D5/02 (2006.01)

C23C14/16 (2006.01)

C23C14/34 (2006.01)

(71)申請人：國立交通大學(中華民國) NATIONAL CHIAO TUNG UNIVERSITY (TW)

新竹市大學路 1001 號

(72)發明人：陳昱良 CHEN, YU LIANG (TW)；錢乃瑛 CHIEN, NAI YING (TW)；裘性天 CHIU, HSIN TIEN (TW)；李紫原 LEE, CHI YOUNG (TW)

(74)代理人：林火泉

(56)參考文獻：

TW 201120251A1

CN 101946029A

審查人員：李南漳

申請專利範圍項數：10 項 圖式數：8 共 0 頁

(54)名稱

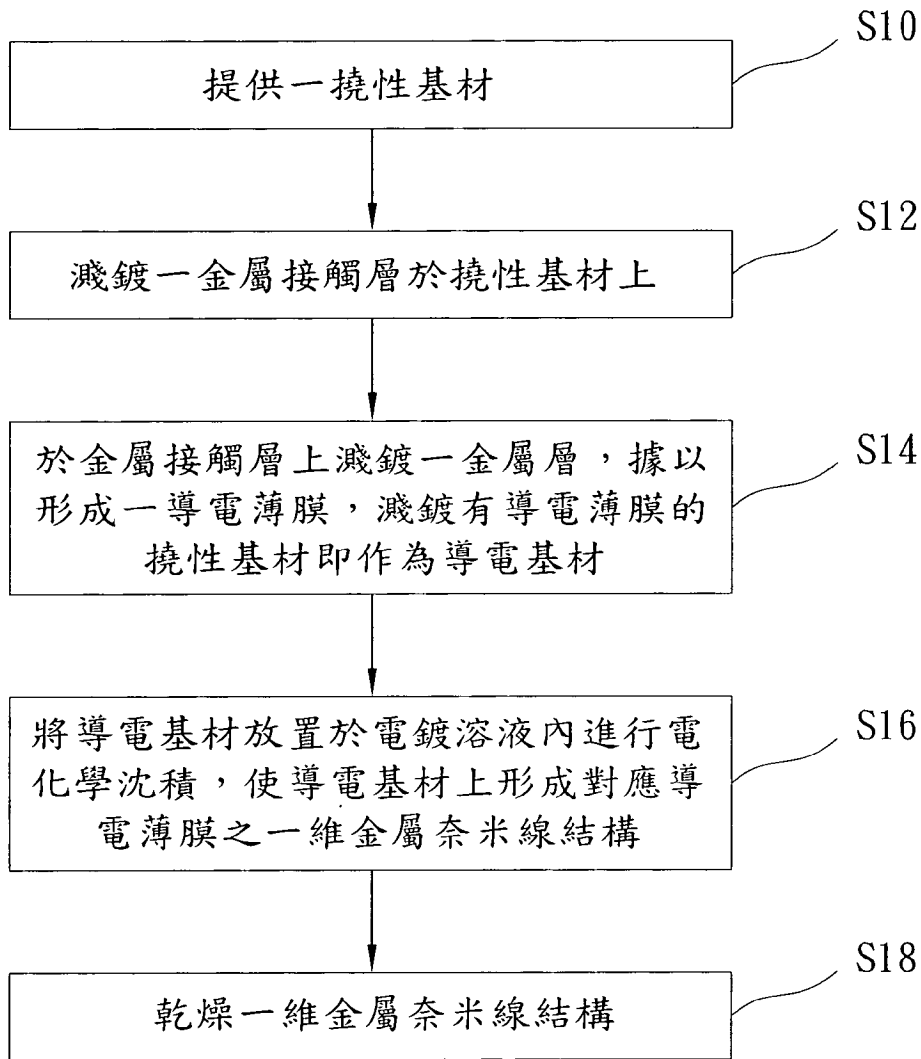
一維金屬奈米結構之製造方法

A METHOD OF FABRICATION TO ONE-DIMENSION METAL NANOMETER STRUCTURE

(57)摘要

本發明提供一種一維金屬奈米結構之製造方法，係利用濺鍍方式濺鍍一層導電薄膜於一撓性基材上，以形成一導電基材；再將導電基材放置於電鍍溶液內進行電化學沈積，使導電基材上形成對應導電薄膜之一維金屬奈米線結構。因此，本發明的材料製作不需要複雜的微影蝕刻技術流程、及金屬奈米結構粉末混漿塗膜於基材上，即可得到具有高表面積的一維金屬奈米線線結構於撓性基材上。

The present invention discloses a method of fabrication to one-dimension metal nanometer structure, which applying a conductive film on a flexible substrate by means of sputtering process to form conductive structure; and then the conductive substrate placed in the electroplating solution within the electrochemical deposition process, so that one-dimension metal nanometer structure of the corresponding conductive film formed on the conductive structure. Material of the present invention neither require complex lithography etching process nor coat metal nanostructures with mixing slurry on the substrate and scale produce can be obtained with high surface area of one-dimensional metal nanowires on flexible substrate.



第 1 圖

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：

101129875

(2006.01)

※申請日：

101. 8. 17

※IPC 分類：

C25D5/02 (2006.01)
C23C14/16 (2006.01)
H3K (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

一維金屬奈米結構之製造方法 / a method of fabrication to one-dimension metal nanometer structure

二、中文發明摘要：

本發明提供一種一維金屬奈米結構之製造方法，係利用濺鍍方式濺鍍一層導電薄膜於一撓性基材上，以形成一導電基材；再將導電基材放置於電鍍溶液內進行電化學沈積，使導電基材上形成對應導電薄膜之一維金屬奈米線結構。因此，本發明的材料製作不需要複雜的微影蝕刻技術流程，及金屬奈米結構粉末混漿塗膜於基材上，即可得到具有高表面積的一維金屬奈米線線結構於撓性基材上。

三、英文發明摘要：

The present invention discloses a method of fabrication to one-dimension metal nanometer structure, which applying a conductive film on a flexible substrate by means of sputtering process to form conductive structure; and then the conductive substrate placed in the electroplating solution within the electrochemical deposition process, so that one-dimension metal nanometer structure of the corresponding conductive film formed on the conductive structure. Material of the present invention neither require complex lithography etching process nor coat metal nanostructures with mixing slurry on the substrate and scale produce can be obtained with high surface area of one-dimensional metal nanowires on flexible substrate.

四、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：

無。

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關一種一維金屬奈米結構，特別是指一種利用電鍍製程將一維金屬奈米結構電鍍於撓性基材上的一維金屬奈米結構之製造方法。

【先前技術】

隨著對各種產品微小化的需求，科技的發展已由微米時代逐步進入所謂的奈米時代。奈米材料的種類相當多，包含了金屬奈米材料、半導體奈米材料、結構奈米陶瓷、奈米高分子材料等，而其結構可分為零維、一維、二維等。近期金屬奈米結構成長於基材的合成策略，大致可以分為微影光阻蝕刻法（photolithography）、直接模板法（hard template method）、晶核成長控制法（seed-mediated growth）及去合金法（de-alloy）等。

舉例來說，微影光阻蝕刻法（photolithography）係在基材上覆蓋一層感光材料的光阻，來自光源的平行光經過光罩，照射在感光材料光阻上，藉以將光罩上之圖案移轉到晶片的感光材料光阻上，此步驟即所謂的曝光。曝光之後再經過顯影，光罩上的圖案即可成功的轉移至感光材料光阻上，然後再去除光阻，即可得到所需要的奈米線結構。然而，此合成方式的缺點是必須使用昂貴的機台、繁雜的製作流程，且製作微小奈米線的尺寸決定於雷射的波長而有限制。

另，使用直接模板法製作金屬奈米結構，其係以高分子化合物、多孔洞模板或生物體物質等，作為成長特殊金奈米結構的模板。利用此模板置於一基材上，以電化學沉積（electrodeposition）、物理氣象沉積（physic vapor deposition, PVD）或溶液還原法，將金屬沉積於模板上，然後去除模板即可

得到金屬奈米結構。然而，此合成方式的缺點是所得到的金屬奈米結構有很多崩塌的缺陷，且奈米結構的尺寸決定於模板微結構的孔洞或者線寬所侷限，必須合成模板再製作奈米結構，使得製作流程相當複雜。

再者，若使用晶核成長控制法製作金屬奈米結構，其係以金屬鹽類加入還原劑與界面活性劑所構成的溶液相合成法。界面活性劑為液相法應控制型態的關鍵，不但可以穩定金屬奈米顆粒於溶液中不至於聚集沉澱，也可以輔助金屬奈米顆粒進行非等向性成長。界面活性劑分子具有親水端與疏水端，於溶劑中會自組裝形成各種幾何形狀的微胞（micelle），利用此微胞作為反應的模板，可以得到特殊的幾合金屬奈米結構。此合成方式的缺點是放大製程後所得到的金屬奈米結構產率相對降低很多，且所得到的金屬奈米結構材料屬於粉末，若要使用於基材上，必須粉末混漿塗佈於基材上，此步驟可能間接改變原來奈米材料結構的特性以及混漿塗佈的均勻性也會影響材料性質。

有鑑於此，本發明遂針對上述先前技術之缺失，提出一種一維金屬奈米結構之製造方法，以有效克服上述之該等問題。

【發明內容】

本發明之主要目的在提供一種一維金屬奈米結構之製造方法，其利用簡易的直流或交流電鍍系統製作高緻密的一維金屬奈米線結構於撓性基材上，使其具有高表面積及可彎曲特性，不僅大幅降低製作成本，又可增加產業應用價值。

本發明之另一目的在提供一種一維金屬奈米結構之製造方法，其利用電鍍方式製作一維金屬奈米結構，可解決微影蝕刻的高成本製作、製作流

程複雜的模板電鍍方式以及利用混漿塗佈所造成改變原來的奈米結構特性及塗佈不均等問題。

本發明之再一目的在提供一種一維金屬奈米結構之製造方法，其具有放大製程的優點，可廣泛應用於超級電容電極、鋰電池電極、燃料電池電極、生物感測電極及發光元件電極等領域，極具市場競爭優勢。

為達上述之目的，本發明提供一種一維金屬奈米結構之製造方法，包括下列步驟：提供一撓性基材；濺鍍一導電薄膜於撓性基板上，以形成一導電基材；及將導電基材放置於電鍍溶液內進行電化學沈積，使導電基材上形成對應導電薄膜之一維金屬奈米線結構。

底下藉由具體實施例詳加說明，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】

近年來，奈米材料的優異特性可以應用於各種領域，又以一維金屬奈米級結構的處理與研究較具挑戰性，也是目前最具發展空間的一環。但現有的技術具有製作金屬奈米結構的製作成本偏高、製程技術困難度高而使技術不易突破等問題，因此本發明提出一種新穎的一維金屬奈米線結構之製作方法，以突破現有製程技術缺失及高成本的問題。

如第 1 圖所示，為本發明製作一維金屬奈米級結構之步驟流程圖，請同時參閱第 2 圖，為一維金屬奈米級結構製作完成後的結構示意圖。首先，如步驟 S10，提供一撓性基材 10，其係為可彎曲的塑膠基材（例如 PET）、導電碳基材、玻璃基材、矽基材或不鏽鋼基材等。接續，為了能撓性基材具有導電性，如步驟 S12，利用電子束蒸鍍機（E-Gun Evaporation）先濺鍍

一金屬接觸層 (metal contact layer) 122 於撓性基材 10 上，金屬接觸層 122 的材質係為具有金屬附著特性良好的鈦或鉻。再如步驟 S14，於金屬接觸層 122 上濺鍍一金屬層 124，其材質為金、鉑、銀或銅等，據以形成一導電薄膜 12，此濺鍍有導電薄膜 12 的撓性基材即作為一導電基材使用。

接續，如步驟 S16，將導電基材放置於電鍍溶液內進行電化學沈積，其中，電化學沈積使用之電鍍系統係為直流兩電極系統、直流三電極系統、交流兩電極系統或交流三電極系統。在此，以使用直流兩電極系統為例，將負極連接於導電基材的金屬層上；而正極連接於導電基材的撓性基材 10，位於金屬層 124 的相對側。於電極與導電基材配置完成後，再一起置入電鍍溶液中，控制偏壓、電鍍溫度及電鍍時間，使導電基材上形成對應導電薄膜 12 之一維金屬奈米線結構 14。其中，電鍍溶液包含金屬鹽類化合物、助導劑及介面活性劑化合物，金屬鹽類化合物選自四氯金酸 (HAuCl_4)、硝酸銀 (AgNO_3) 或氯化銅 (CuCl_2)；助導劑為硝酸鈉 (NaNO_3)；介面活性劑化合物選自十六烷基三甲基氯化銨 (CTAC) 或十六烷基三甲基溴化銨 (CTAB)。一維金屬奈米線結構 14 的材質為金奈米線、銀奈米線、銅奈米線或鉑奈米線。最後，如步驟 S18，乾燥一維奈米線結構，例如使用氮氣吹乾一維金屬奈米線結構，即可完成製作為具有優異的高表面積及導電性的一維金屬奈米結構。如此一來，本發明可於導電基材上製作出一整層的一維金屬奈米線結構 14。

當然，於步驟 S14 中，導電薄膜 12 更可為圖案化導電薄膜，如第 3 圖所示，可視需求設計奈米幾何圖案 (例如條狀奈米線) 形成於導電薄膜 12 上，據以形成圖案化導電薄膜，並將形成有圖案化導電薄膜的撓性基材 10

上作為導電基材使用。接著再經上述步驟 S16-S18，使導電基材上形成對應圖案化導電薄膜之一維金屬奈米線結構 14；如此一來，本發明即可利用最簡易的製程製作出所需要的一維金屬奈米線結構 14。

由於使用配製不同的電鍍溶液及製作條件，可製作不同金屬材質的一維金屬奈米線結構 14，在此，以製作金奈米線材質的一維金屬奈米線結構為例說明，請同時參閱第 4A-4C 圖，為本發明製作一維金奈米結構的 SEM 圖。配製電鍍溶液係包含 HAuCl_4 (aq)、 NaNO_3 (aq) 及 CTAC (aq)，其配製濃度比例範圍約為 1:2:2 至 1:4:2，而最佳配製濃度比例範圍為 1:4:2，在此實施例係使用 5mM HAuCl_4 (aq)、20mM NaNO_3 (aq) 及 10mM CTAC (aq)。其中 CTAC (aq) 係作為晶面抑制成長劑之用途，可以吸附在能量高的不穩定晶面； NaNO_3 (aq) 作為助導劑之用途，其同時參與晶面抑制成長之功效，使得金屬奈米線能夠成等向性的成長；而 HAuCl_4 (aq) 係與金屬層的金進行電化學還原反應。將導電基材放置於所配製的電鍍溶液內進行電化學沈積，其製作條件為：電鍍導電基材之控制偏壓為 0.6V 至 0.75V，如第 2A 所示，為了能控制金屬奈米線朝特定面成長，故最佳偏壓是控制在 0.7V。電鍍溫度控制於 20°C 至 30°C，由於溫度高低取決於反應速率，對於成長金屬奈米線的線寬及長度有直接的影響，如圖 2B 所示，電鍍溫度為 20°C 或 30°C 時，金屬奈米線的線寬及長度較不一致；而電鍍溫度為 25°C 時，金屬奈米線的線寬及長度較為一致，故最佳溫度是控制在常溫 25°C，可以使金屬奈米線能夠近乎一樣。電鍍時間為 12 至 48 小時，此電鍍時間條件下能夠製作高緻密的金屬奈米線，如第 2C 圖所示，最佳的電鍍時間為 24 小時。藉由上述的配製電鍍溶液及製作條件，可使電化學沈積後形成金奈

米線的一維金屬奈米線結構 14。

另外，再舉一個實施例，以製作銀奈米線材質的一維金屬奈米線結構為例說明，如第 5A-5B 圖，為本發明製作一維銀奈米結構的 SEM 圖。配製電鍍溶液係包含 7.5mM $\text{AgNO}_3(\text{aq})$ 、5~15mM $\text{HNO}_3(\text{aq})$ 及 5~6mM CTAC (aq)，在此實施例配製電鍍溶液的較佳的濃度比例範圍是 7.5mM $\text{AgNO}_3(\text{aq})$ 、5mM $\text{HNO}_3(\text{aq})$ 及 5mM CTAC (aq)。將導電基材放置於所配製的電鍍溶液內進行電化學沈積，其製作條件為：電鍍導電基材之控制偏壓為 1.25V 至 1.35V，為了能控制金屬奈米線朝特定面成長，故最佳偏壓是控制在 1.30V。如第 3A 圖所示，電鍍溫度控制於 20°C 至 25°C，最佳電鍍溫度為 23°C；電鍍時間為 12 至 48 小時，再如第 3B 圖所示，最佳電鍍時間為 24 小時，此電鍍時間條件下能夠製作高緻密的金屬奈米線。藉由上述的配製電鍍溶液及製作條件，可使電化學沈積後形成銀奈米線的一維金屬奈米線結構。

經由製作金奈米線、銀奈米線的一維金屬奈米結構之 SEM 圖分析可知，本發明的方法不僅簡易、製程簡單且低成本製作，藉由新穎的電鍍溶液成分及其比例配製、搭配特殊的製作條件，確實可改變為金屬奈米線之線徑，不僅製作成本低廉，且效果相當顯著。再者，本發明所製作的一維金屬奈米結構，其線寬為 20~100nm，長度為 10~50 μm ，可達到製作出更小的奈米線尺寸之功效，且性質更優異於習知的奈米顆粒。

綜上所述，本發明利用簡易的直流或交流電鍍系統製作高緻密的一維金屬奈米線結構於撓性基材上，使其具有高表面積及可彎曲特性，不僅大幅降低製作成本，又可增加產業應用價值。再者，藉由電鍍方式製作一維

金屬奈米結構，可解決習知之微影蝕刻的高成本製作、製作流程複雜的模板電鍍方式以及利用混漿塗佈所造成改變原來的奈米結構特性及塗佈不均等問題。

更進一步而言，本發明藉由電鍍製作一維金屬奈米結構的方法，具有放大製程的優點，能夠將高性能產品或技術往下一世代的奈米科技領域推進，例如可廣泛應用於超級電容電極、鋰電池電極、燃料電池電極、生物感測電極及發光元件電極等領域，極具市場競爭優勢。

唯以上所述者，僅為本發明之較佳實施例而已，並非用來限定本發明實施之範圍。故即凡依本發明申請範圍所述之特徵及精神所為之均等變化或修飾，均應包括於本發明之申請專利範圍內。

【圖式簡單說明】

第 1 圖為本發明之步驟流程圖。

第 2 圖為本發明之結構示意圖。

第 3 圖為本發明之另一結構示意圖。

第 4A-4C 圖為本發明製作一維金奈米結構的 SEM 圖。

第 5A-5B 圖為本發明製作一維銀奈米結構的 SEM 圖。

【主要元件符號說明】

10 撓性基材

12 導電薄膜

122 金屬接觸層

124 金屬層

14 一維金屬奈米線結構

七、申請專利範圍：

1. 一種一維金屬奈米結構之製造方法，包括下列步驟：

提供一撓性基材；

濺鍍一導電薄膜於該撓性基板上，以形成一導電基材；及

將該導電基材放置於電鍍溶液內進行電化學沈積，該電鍍溶液係包含配

製濃度比例範圍為 1:2:2 至 1:4:2 的 $\text{HAuCl}_4(\text{aq})$ 、 $\text{NaNO}_3(\text{aq})$ 及 CTAC

(aq)，該電化學沈積係電鍍該導電基材之控制偏壓為 0.6V 至 0.75V，

電鍍溫度控制於 20°C 至 30°C，電鍍時間為 12 至 48 小時，使該導電基

材上形成對應該導電薄膜之金奈米線的一維金屬奈米線結構。

2. 如請求項 1 所述之一維金屬奈米結構之製造方法，其中於該濺鍍的步驟中，更包括：

濺鍍一金屬接觸層；及

於該金屬接觸層上濺鍍一金屬層，據以形成該導電薄膜。

3. 如請求項 3 所述之一維金屬奈米結構之製造方法，其中該金屬接觸層的材質為鈦或鉻，該金屬層的材質為金、鉑、銀或銅。

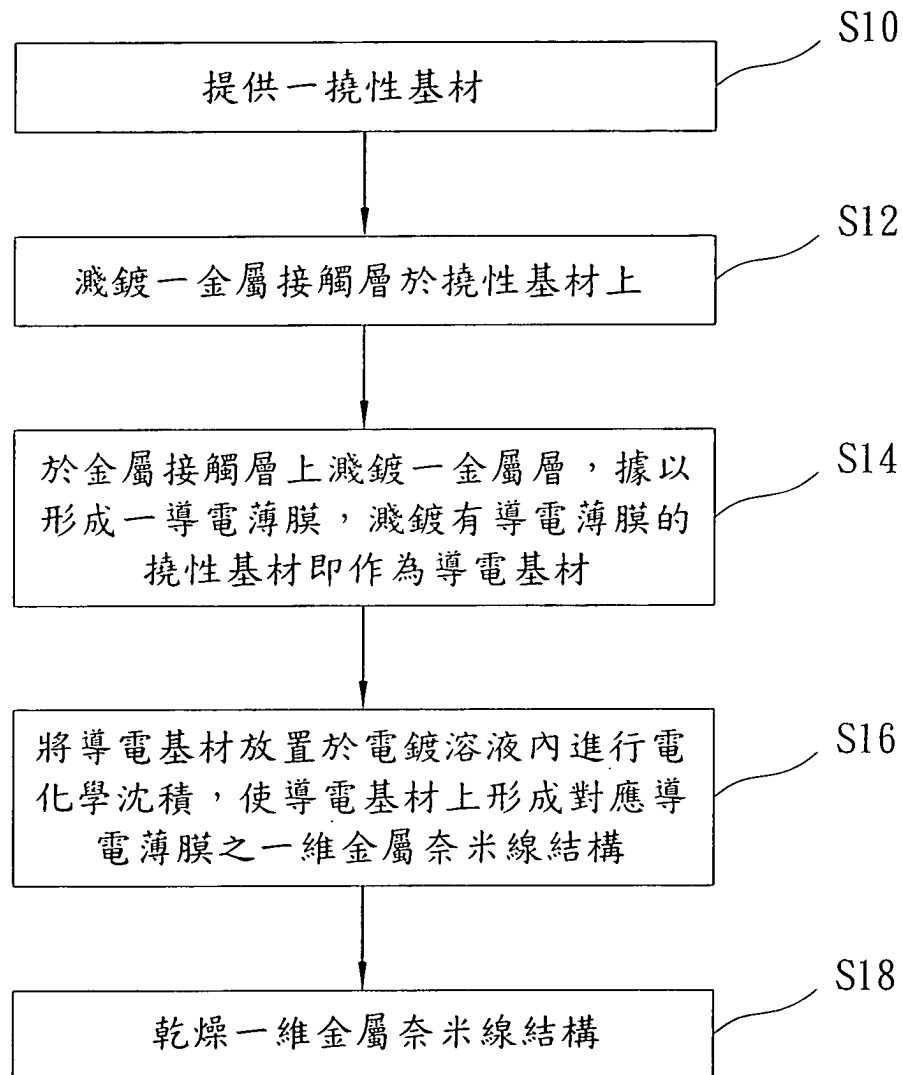
4. 如請求項 1 所述之一維金屬奈米結構之製造方法，其中該電鍍溶液包含金屬鹽類化合物、助導劑及介面活性劑化合物，該金屬鹽類化合物選自四氯金酸 (HAuCl_4)、硝酸銀 (AgNO_3) 或氯化銅 (CuCl_2)，該助導劑為硝酸鈉 (NaNO_3)，該介面活性劑化合物選自十六烷基三甲基氯化銨 (CTAC) 或十六烷基三甲基溴化銨 (CTAB)。

5. 如請求項 1 所述之一維金屬奈米結構之製造方法，其中於該電化學沈積的步驟中，使用之電鍍系統係為直流兩電極系統、直流三電極系統、交

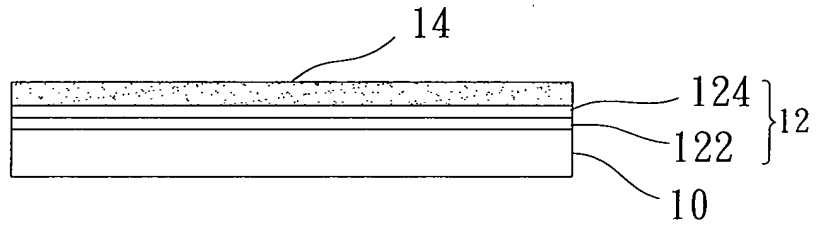
流兩電極系統或交流三電極系統。

6. 如請求項 1 所述之一維金屬奈米結構之製造方法，其中該撓性基材係為可彎曲的塑膠基材、導電碳基材、玻璃基材、矽基材或不鏽鋼基材。
7. 如請求項 1 所述之一維金屬奈米結構之製造方法，其中該一維金屬奈米線結構的線寬為 20~100 nm，長度為 10~50 μ m。
8. 如請求項 1 所述之一維金屬奈米結構之製造方法，其中於該電化學沈積的步驟之後，更包括乾燥該一維金屬奈米線結構之步驟。
9. 如請求項 8 所述之一維金屬奈米結構之製造方法，其中於該乾燥的步驟中，係使用氮氣吹乾該一維金屬奈米線結構。
10. 如請求項 1 所述之一維金屬奈米結構之製造方法，其中該導電薄膜係為圖案化導電薄膜。

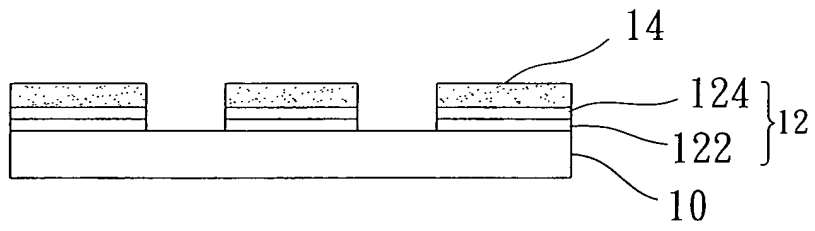
八、圖式：



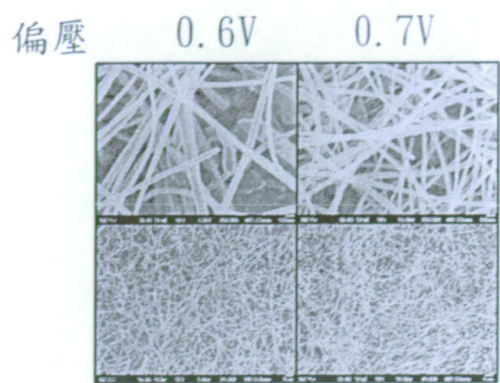
第 1 圖



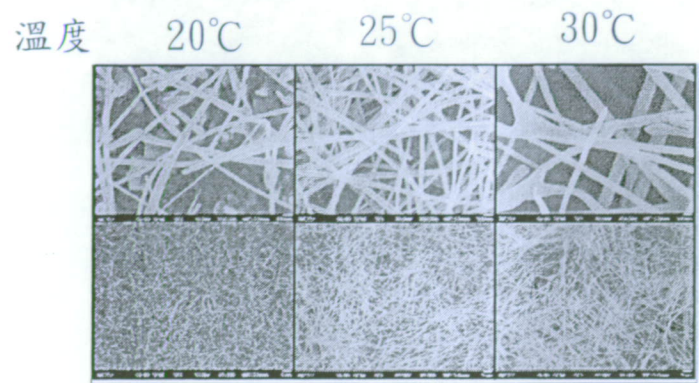
第 2 圖



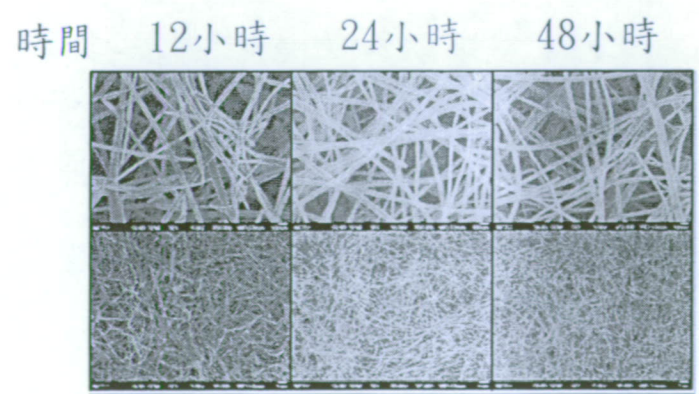
第 3 圖



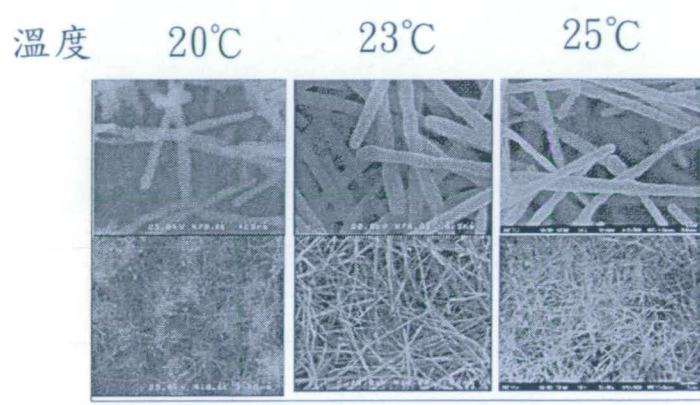
第 4A 圖



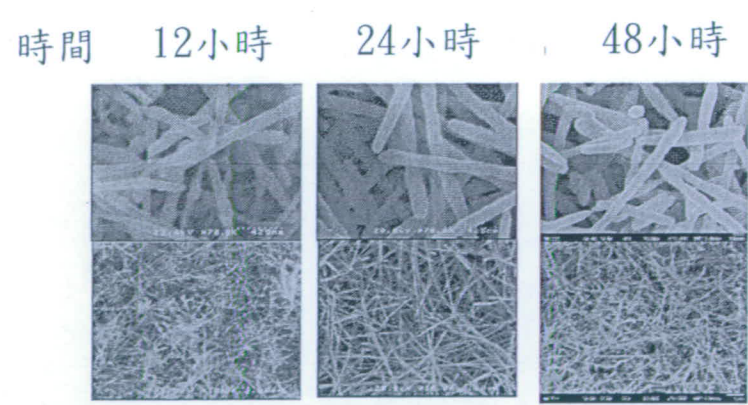
第 4B 圖



第 4C 圖



第 5A 圖



第 5B 圖