



修正替換本  
92年7月7日

# 發明專利說明書 568883

(填寫本書件時請先行詳閱申請書後之申請須知，作※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：91137590 ※IPC分類：C01B33/02, C23C16/02, 16/513,  
& 11B5/00  
※ 申請日期：91.12.27

## 壹、發明名稱

(中文) 控制包覆磁性材料之碳基奈米結構製程

(英文) Method to control the magnetic alloy-encapsulated carbon-base nanostructures

## 貳、發明人(共4人)

發明人 1 (如發明人超過一人，請填說明書發明人續頁)

姓名：(中文) 郭正次

(英文) \_\_\_\_\_

住居所地址：(中文) 新竹市東美路91巷54號

(英文) \_\_\_\_\_

國籍：(中文) 中華民國 (英文) \_\_\_\_\_

## 參、申請人(共1人)

申請人 1 (如發明人超過一人，請填說明書申請人續頁)

姓名或名稱：(中文) 國立交通大學

(英文) \_\_\_\_\_

住居所或營業所地址：(中文) 新竹市大學路1001號

(英文) \_\_\_\_\_

國籍：(中文) 中華民國 (英文) \_\_\_\_\_

代表人：(中文) 張俊彥

(英文) \_\_\_\_\_

續發明人或申請人續頁 (發明人或申請人欄位不敷使用時，請註記並使用續頁)

發明人 2

姓名：(中文) 林兆焄  
(英文)

住居所地址：(中文) 桃園縣八德市大成里建國路 1089 號  
(英文)

國籍：(中文) 中華民國 (英文)

發明人 3

姓名：(中文) 駱安亞  
(英文)

住居所地址：(中文) 臺北市信義路 5 段 150 巷 22 弄 11 號 5 樓  
(英文)

國籍：(中文) 中華民國 (英文)

發明人 4

姓名：(中文) 駱伯遠  
(英文)

住居所地址：(中文) 台北市北投區大業路 280 巷 29 號 3 樓  
(英文)

國籍：(中文) (英文)

發明人 5

姓名：(中文)  
(英文)

住居所地址：(中文)  
(英文)

國籍：(中文) (英文)

發明人 6

姓名：(中文)  
(英文)

住居所地址：(中文)  
(英文)

國籍：(中文) (英文)

## 捌、聲明事項

本案係符合專利法第二十條第一項  第一款但書或  第二款但書規定之期間，其日期為：\_\_\_\_\_

本案已向下列國家（地區）申請專利，申請日期及案號資料如下：

【格式請依：申請國家（地區）；申請日期；申請案號 順序註記】

1. \_\_\_\_\_
2. \_\_\_\_\_
3. \_\_\_\_\_

主張專利法第二十四條第一項優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；日期；案號 順序註記】

1. \_\_\_\_\_
2. \_\_\_\_\_
3. \_\_\_\_\_
4. \_\_\_\_\_
5. \_\_\_\_\_
6. \_\_\_\_\_
7. \_\_\_\_\_
8. \_\_\_\_\_
9. \_\_\_\_\_
10. \_\_\_\_\_

主張專利法第二十五條之一第一項優先權：

【格式請依：申請日；申請案號 順序註記】

1. \_\_\_\_\_
2. \_\_\_\_\_
3. \_\_\_\_\_

主張專利法第二十六條微生物：

國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

1. \_\_\_\_\_
2. \_\_\_\_\_
3. \_\_\_\_\_

國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

1. \_\_\_\_\_
2. \_\_\_\_\_
3. \_\_\_\_\_

熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

#### 肆、中文發明摘要

本發明係一種控制包覆磁性材料之碳基奈米結構製程，係以電子迴旋共振微波電漿沉積法（化學氣相沉積法），成長包覆磁性材料之碳奈米結構及其後處理時，施以適當的磁場以改進磁性異向性；並以表面具有觸媒和添加物之基材通以直流偏壓源及加熱，做電漿前處理使進行基材表面蝕刻，再使反應氣體進行化學氣相沉積；藉此，達到控制奈米結構材料之尺寸、形狀、形成具方向性排列成長之奈米結構，可有效提高磁記憶媒體之紀錄密度，並具保護隔離效果以避免相互干擾，而且具磁異方性和矯頑磁力高的效果。

#### 伍、英文發明摘要

The method to control the magnetic alloy-encapsulated carbon-base nanostructures apply an appropriate amount of magnetic field during magnetic alloy-encapsulated nanostructure deposition and post treatment for improved magnetic anisotropy by electron cyclotron resonance chemical vapor deposition (ECR-CVD), the catalyst and additive on surface of substrate use DC bias and heating treatment and then etching the substrate during plasma pretreatment. The present invention is to provide control of the size and shape of

the nanostructures, capability to be effectively manipulated the magnetic anisotropy and coercive force of the encapsulated magnetic nanoparticles, capability to store the magnetic signals with nano-resolution.

陸、(一)、本案指定代表圖為：第 1 圖

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

柒、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

## 玖、發明說明

(發明說明應敘明：發明所屬之技術領域、先前技術、內容、實施方式及圖式簡單說明)

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係一種控制包覆磁性材料之碳基奈米結構製程，尤指一種可達到控制奈米結構材料之尺寸、形狀、形成具方向性排列成長之奈米結構，可有效提高磁記憶媒體之紀錄密度，並具保護隔離效果以避免相互干擾，而且具磁異方性和矯頑磁力高的效果。

### 【先前技術】

由於目前奈米科技之運用廣泛，因此許多與奈米相關之技術便不斷產生，而其中希望藉由奈米碳管之技術，突破目前製作磁記憶媒體之極限乃為各相關業者及學者所研發之重點；目前的磁記憶媒體主要為水平記錄媒體，當其位元大小(bit size)小至相鄰位元(bit)互相干擾使磁頭無法準確讀取時或其內之磁矩無法承受外在環境溫度之變化而無法儲存資料時，將產生所謂的超順磁現象(Superparamagnetism)，使磁記憶之密度提升面臨極限，為突破該物理極限便有相關學者研發出垂直記錄媒體之概念，稱為「非連續性磁性薄膜」，而目前製作「非連續性磁性薄膜」之方法多以微影製程為主，但由於密度受限且成本過高，故僅具有學術研究的價值。

而目前以電子迴旋共振化學氣相沉積(ECR-CVD)所成長

□ 續次頁 (發明說明頁不敷使用時，請註記並使用續頁)

之碳奈米管中所包覆之磁性粒子，正屬於非連續性磁膜之一種，而習知之碳奈米管製程是利用物理氣相沉積(PVD)法將金屬觸媒沉積在指定基材上，再利用化學氣相沉積(CVD)法以氫電漿做前處理，接著通入碳氫化合物氣體，改變沉積條件成長碳奈米管(如第 4 圖所示之碳管形貌)；其缺點為無法有效控制奈米結構之尺寸、形狀，且奈米碳管頂端之磁性觸媒顆粒矯頑磁力低或磁性異向性小，因而限制其應用之範圍，例如：高密度垂直式磁記憶媒體之應用。

#### 【發明內容】

爰是，本發明之主要目的在於可達到控制奈米結構材料之尺寸、形狀、形成具方向性排列成長之奈米結構。

本發明之另一目的在於可有效提高磁記憶媒體之紀錄密度，並具保護隔離效果以避免相互干擾，而且具磁異方性和矯頑磁力高的效果。

為達到上述目的，本發明係一種控制包覆磁性材料之碳基奈米結構製程，係以電子迴旋共振微波電漿沉積法（化學氣相沉積法），成長包覆磁性材料之碳奈米結構及其後處理時，施以適當的磁場以改進磁性異向性；並以表面具有觸媒和添加物之基材通以直流偏壓源及加熱，做電漿前處理使進行基材表面蝕刻，再使反應氣體進行化學氣相沉積；藉此，達到控制奈米結構材料之尺寸、形狀、形成具方向性排列成

□ 續次頁 （發明說明頁不敷使用時，請註記並使用續頁）



長之奈米結構，可有效提高磁記憶媒體之紀錄密度，並具保護隔離效果以避免相互干擾，而且具磁異方性和矯頑磁力高的效果。

#### 【實施方式】

請參閱『第 1 ~ 3 圖』，第 1 圖為本發明使用 Fe+Pt 為觸媒所得奈米結構之掃描式電子顯微鏡(SEM)形貌圖、第 2 - 1 圖及第 2 - 2 圖分別為其對應之原子力顯微鏡(AFM)影像圖和磁力顯微鏡(MFM)影像圖、第 3 圖係本發明與習用法添加觸媒之性質比較表。如圖所示：本發明係一種控制包覆磁性材料之碳基奈米結構製程，可藉以達到控制奈米結構材料之尺寸、形狀、形成具方向性排列成長之奈米結構，可有效提高磁記憶媒體之紀錄密度，並具保護隔離效果以避免相互干擾，而且具磁異方性和矯頑磁力高的效果。

其係以電子迴旋共振微波電漿沉積法（化學氣相沉積法），該電子迴旋共振微波電漿系統所使用之功率為 500 ~ 5000 W，電子迴旋共振微波電漿系統所使用之合成壓力範圍小於  $5 \times 10^{-3}$  Torr，藉此成長包覆磁性材料之碳奈米結構及其後處理時，施以適當的磁場以改進磁性異向性；並以表面具有觸媒及合適的添加物之基材可以為矽晶片，不銹鋼，石英玻璃等耐高溫之金屬及非金屬基材，通以直流偏壓源及加熱，做電漿前處理使進行基材表面蝕刻，再使反應氣體進行

續次頁（發明說明頁不敷使用時，請註記並使用續頁）

化學氣相沉積，而該基材表面之觸媒及合適的添加物可為磁性金屬或合金，該觸媒包含可溶碳的金屬或合金，例如鐵(Fe)、鈷(Co)、鎳(Ni)與其合金如鐵鉑合金(FePt)、鈷鉑合金(CoPt)與非金屬矽(Si)等元素，且觸媒包含可溶碳的稀土永磁合金，如  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ， $\text{Sm}(\text{Co},\text{Cu})_5$ ，又，觸媒可為含有鑼系或其合金元素，另該觸媒之添加物包含，銅(Cu)，金(Au)，鉑(Pt)以及鑼系元素等可改變觸媒活性或碳基奈米結構之形狀及大小以控制碳奈米結構之尺寸、形狀、排列以及磁性質之元素，例如鐵，鈷(Fe，Co)中添加鉑(Pt)，且觸媒之添加物包含銅(Cu)，金(Au)，鉑(Pt)，氮(N)，鉻(Cr)，硼(B)，鈦(Ti)，釩(V)，鋯(Zr)，鈮(Y)以及鑼系元素等可改變觸媒之矯頑磁力、單磁域晶粒尺寸以及磁性異向性之元素。

而電漿前處理可改變觸媒之尺寸、形狀、活性，又電漿前處理為控制碳奈米結構之尺寸、形狀及排列之重要參數；另，該基材表面之觸媒為利用物理和化學氣相沉積法、電化學法、塗佈法或轉印法，將金屬或金屬化合物鍍在基板上，該物理氣相沉積法為濺鍍法或蒸鍍法，且該化學氣相沉積法為電漿輔助化學氣相沉積法或一般化學氣相沉積法，該電化學法為電鍍法或無電鍍法，該塗佈法為將含觸媒之金屬鹽或含其合金之鹽類溶液以旋轉塗佈法或浸鍍法塗佈於基材表面，於電漿前處理可用含氫之電漿前處理氣體加熱還原得到金屬或合金觸媒，該轉印法為將含觸媒之金屬鹽或含其合金

續次頁 (發明說明頁不敷使用時，請註記並使用續頁)

之鹽類溶液以橡膠彈性體沾附轉印於基材表面，於電漿前處理可用含氫之電漿前處理氣體加熱還原得到金屬或合金觸媒，該基材表面圖案化之觸媒金屬薄膜或顆粒可以使用光蝕刻微影法、電子束微影法、印刷法或轉印法、離子植入法製作，該基材表面觸媒金屬可以為連續或均勻分佈之薄膜或顆粒，該基材表面觸媒金屬可以為非連續或非均勻分佈之圖案化薄膜或顆粒，該基材之加熱溫度為 400 至 850°C，所使用之反應氣體為含碳之氣體或含氮之氣體，該含碳之氣體為甲烷、乙烷、丙烷、乙炔、苯及其混合物之族群，該含氮之氣體為氨氣、氮氣、含氨基的化合物與甲烷、乙烷、丙烷、乙炔、苯及其混合物之混合氣體；如是，藉由上述之方法構成一控制包覆磁性材料之碳基奈米結構製程。

今就本發明控制包覆磁性材料之碳基奈米結構製程之較佳實施例作一說明如后：

首先，利用 PVD 法（由於 PVD 法為習用碳奈米管製程之技術，故在此不多贅言），並使用添加 Pt 之 Fe 靶於 400°C 下沉積一層厚約 5 ~ 15 nm 之薄膜於矽晶片上，並於 600°C 下退火 10 分鐘；之後再將鍍有磁性合金(或純金屬)及添加物之試片置入 CVD 之腔體中並外加 875 Gauss 之磁場，先於 600 ~ 750°C、80 ~ 200 V 之基材偏壓下進行 0 ~ 20 分鐘之氫電漿前處理(氫氣流量 5 ~ 15 sccm)；最後在此外加磁場中通入甲烷及氫氣(15:15 sccm / sccm)之混合氣體成長奈米結構，該沉積之奈米結構再施加磁性退火後處理，所得之奈米結構之

續次頁（發明說明頁不敷使用時，請註記並使用續頁）

SEM 形貌如第 1 圖所示；第 2 - 1 圖及第 2 - 2 圖則分別為其對應之 AFM 和 MFM 影像，其中第 2 - 1 圖中之 AFM 為碳管之表面形貌影像(以亮度代表表面之高低，亮者為高，暗者為低)，而第 2 - 2 圖則為第 2 - 1 圖中之磁力分佈影像(試片與 MFM 磁力探針間若為斥力，則顯示亮紅色，若為吸力，則顯示暗綠色)因此，由該第 2 - 1、2 - 2 圖可以明顯的看出奈米顆粒及磁力訊號之分佈，這可證明了包覆磁性材料之碳基奈米結構的確可以作為磁記憶媒體(利用磁記憶之方向代表 0 和 1)，且添加鉑 (Pt) 可以改善鐵 (Fe) 顆粒之矯頑磁力由 750 Oe 變成 802 Oe (如第 3 圖之表所示)，添加 875 Gauss 之外加磁場下，鐵 (Fe) 或添加鉑 (Pt) 之鐵 (Fe) 顆粒皆比該表中之數據(無外加磁場)有較好之磁性質。第 4 圖係習用法製造之奈米結構圖，其準直性不佳且磁性質不如本發明。

綜上所述，本發明具備原創性、新穎性及進步性，任何熟習此技術者，在不脫離本發明之精神和範圍內，當可作為些許之更動與潤飾，因此本發明之保護範圍當視後附之申請專利範圍所界定為準。

惟以上所述者，僅為本發明之較佳實施例而已，當不能以之限定本發明實施之範圍，即大凡依本發明申請專利範圍所作之均等變化與修飾，皆應仍屬本發明專利涵蓋之範圍內。

**【圖式簡單說明】**

第 1 圖，係本發明奈米結構之掃描式電子顯微鏡(SEM)形貌圖。

第 2-1 圖，係本發明奈米結構之原子力顯微鏡(AFM)影像圖。

第 2-2 圖，係本發明奈米結構之磁力顯微鏡(MFM)影像圖。

第 3 圖，係本發明與習用法添加觸媒之性質比較表。

第 4 圖，係習用法製造之奈米結構圖。

# 公告申請專利範圍

1. 一種控制包覆磁性材料之碳基奈米結構製程，其特徵在於係以電子迴旋共振微波電漿沉積法（化學氣相沉積法），在合成壓力範圍小於  $5 \times 10^{-3}$  Torr 及使用功率為 500 ~ 5000 W 間，成長包覆磁性材料之碳奈米結構及其後處理時，施以磁場以改進磁性異向性；並以表面具有觸媒及添加物之基材通以直流偏壓源及 400 至 850°C 的加熱，做電漿前處理使進行基材表面蝕刻，再使反應氣體進行化學氣相沉積，藉此形成奈米結構。
2. 如申請專利範圍第 1 項所述之控制包覆磁性材料之碳基奈米結構製程，其中，基材表面之觸媒可為磁性金屬或合金。
3. 如申請專利範圍第 1 項所述之控制包覆磁性材料之碳基奈米結構製程，其中，觸媒包含可溶碳的金屬或合金，例如鐵(Fe)、鈷(Co)、鎳(Ni)與其合金如鐵鉑(FePt)、鈷鉑(CoPt)與非金屬如矽(Si)等元素。
4. 如申請專利範圍第 1 項所述之控制包覆磁性材料之碳基奈米結構製程，其中，觸媒包含可溶碳的稀土永磁合金，如  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ,  $\text{Sm}(\text{Co},\text{Cu})_5$ 。
5. 如申請專利範圍第 1 項所述之控制包覆磁性材料之碳基奈米結構製程，其中，觸媒為含有鑷系或其合金元素。
6. 如申請專利範圍第 1 項所述之控制包覆磁性材料之碳基奈米結構製程，其中，觸媒之添加物包含銅(Cu)，金(Au)，鉑(Pt)以及鑷系元素等可改變觸媒活性或碳基奈米結構

續次頁（發明說明頁不敷使用時，請註記並使用續頁）

之形狀及大小以控制碳奈米結構之尺寸、形狀、排列以及磁性質之元素，例如鐵，鈷(Fe，Co)中添加鉑(Pt)。

- 7.如申請專利範圍第 3 項所述之控制包覆磁性材料之碳基奈米結構製程，其中，觸媒之添加物包含銅(Cu)，金(Au)，鉑(Pt)，氮(N)，鉻(Cr)，硼(B)，鈦(Ti)，釩(V)，銩(Zr)，釔(Y)以及鑼系元素等可改變觸媒之矯頑磁力、單磁域晶粒尺寸以及磁性異向性之元素。
- 8.如申請專利範圍第 1 項所述之控制包覆磁性材料之碳基奈米結構製程，其中，電漿前處理可改變觸媒之尺寸、形狀、活性。
- 9.如申請專利範圍第 1 項所述之控制包覆磁性材料之碳基奈米結構製程，其中，電漿前處理可控制碳奈米結構之尺寸、形狀及排列。
- 10.如申請專利範圍第 1 項所述之控制包覆磁性材料之碳基奈米結構製程，其中，表面具有觸媒之基材可以為矽晶片，不銹鋼，石英玻璃等耐高溫之金屬及非金屬基材。
- 11.如申請專利範圍第 1 項所述之控制包覆磁性材料之碳基奈米結構製程，其中，基材表面之觸媒為利用物理和化學氣相沉積法、電化學法、塗佈法或轉印法，將金屬或金屬化合物鍍在基板上。
- 12.如申請專利範圍第 11 項所述之控制包覆磁性材料之碳基奈米結構製程，其中，該物理氣相沉積法為濺鍍法或蒸鍍法。

續次頁(發明說明頁不敷使用時，請註記並使用續頁)

- 13.如申請專利範圍第 11 項所述之控制包覆磁性材料之碳基奈米結構製程，其中，該化學氣相沉積法為電漿輔助化學氣相沉積法或一般化學氣相沉積法。
- 14.如申請專利範圍第 11 項所述之控制包覆磁性材料之碳基奈米結構製程，其中，該電化學法為電鍍法或無電鍍法。
- 15.如申請專利範圍第 11 項所述之控制包覆磁性材料之碳基奈米結構製程，其中，該塗佈法為將含觸媒之金屬鹽或含其合金之鹽類溶液以旋轉塗佈法或浸鍍法塗佈於基材表面，於電漿前處理可用含氫之電漿前處理氣體加熱還原得到金屬或合金觸媒。
- 16.如申請專利範圍第 11 項所述之控制包覆磁性材料之碳基奈米結構製程，其中，該轉印法為將含觸媒之金屬鹽或含其合金之鹽類溶液以橡膠彈性體沾附轉印於基材表面，於電漿前處理可用含氫之電漿前處理氣體加熱還原得到金屬或合金觸媒。
- 17.如申請專利範圍第 11 項所述之控制包覆磁性材料之碳基奈米結構製程，其中，該基材表面圖案化之觸媒金屬薄膜或顆粒可以使用光蝕刻微影法、電子束微影法、印刷法或轉印法、離子植入法製作。
- 18.如申請專利範圍第 1 項所述之控制包覆磁性材料之碳基奈米結構製程，其中，該基材表面觸媒金屬可以為連續或均勻分佈之薄膜或顆粒。
- 19.如申請專利範圍第 1 項所述之控制包覆磁性材料之碳基

續次頁（發明說明頁不敷使用時，請註記並使用續頁）



奈米結構製程，其中，該基材表面觸媒金屬可以為非連續或非均勻分佈之圖案化薄膜或顆粒。

20.如申請專利範圍第 1 項所述之控制包覆磁性材料之碳基奈米結構製程，其中，所使用之反應氣體為含碳之氣體或含氮之氣體。

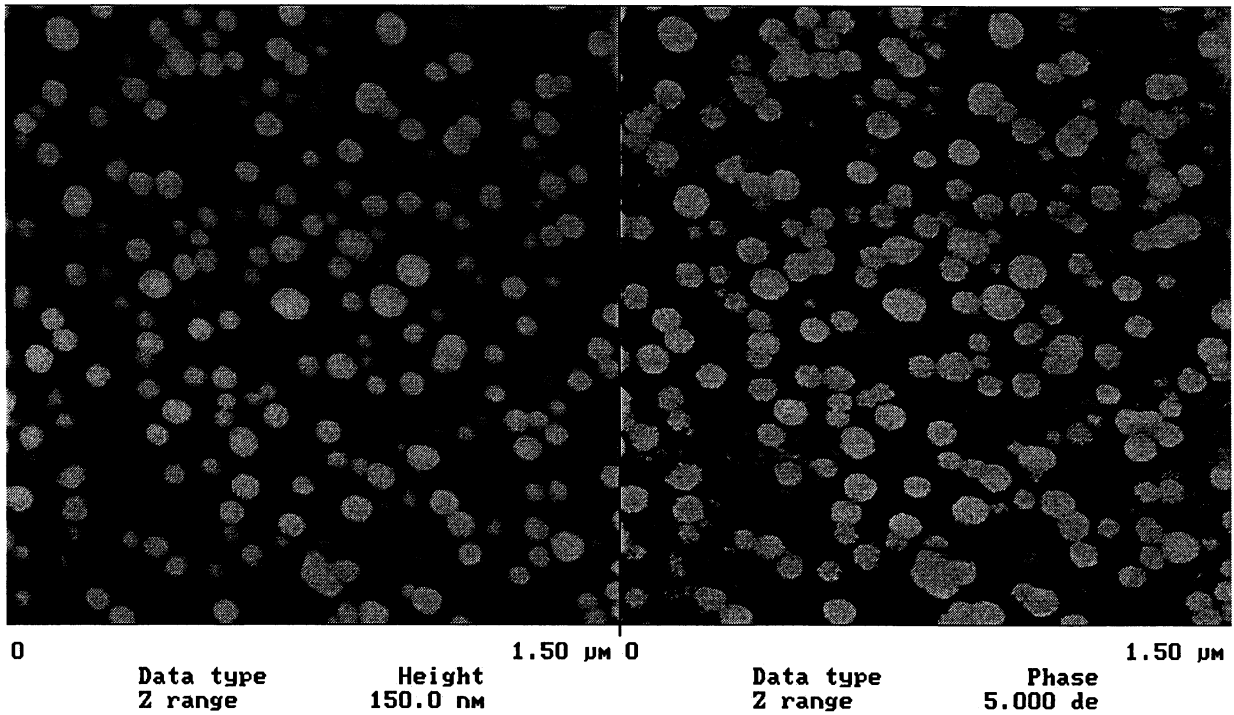
21.如申請專利範圍第 20 項所述之控制包覆磁性材料之碳基奈米結構製程，其中，該含碳之氣體為甲烷、乙烷、丙烷、乙炔、苯及其混合物之族群。

22.如申請專利範圍第 20 項所述之控制包覆磁性材料之碳基奈米結構製程，其中，該含氮之氣體為氨氣、氮氣、含氨基的化合物與甲烷、乙烷、丙烷、乙炔、苯及其混合物之混合氣體。

公告本



第1圖



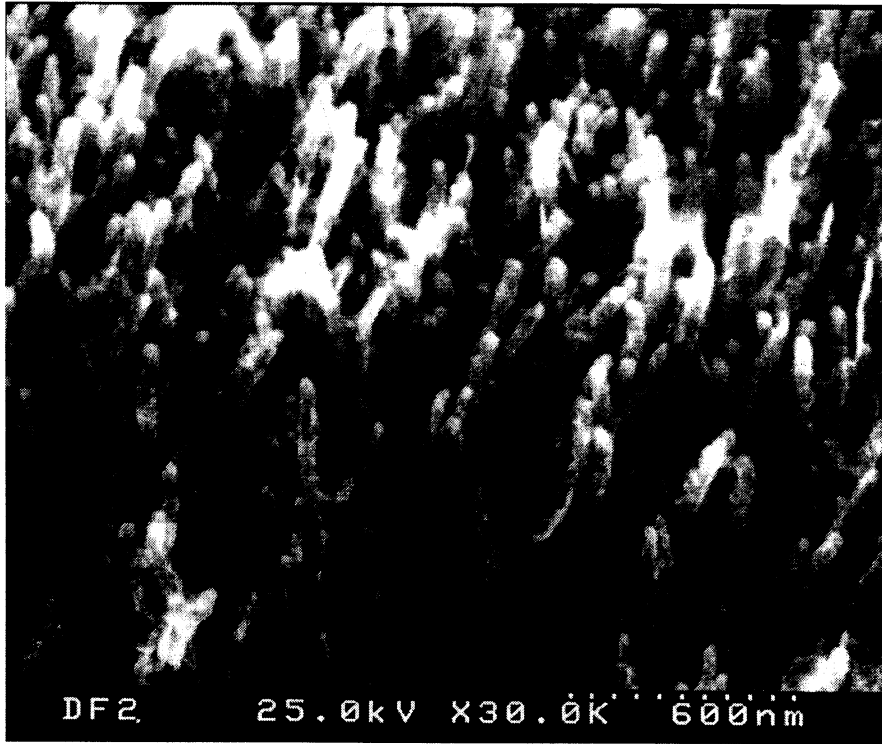
第2-1圖

第2-2圖

觸媒(奈米結構形貌)	$H_{cv}$ (Oe)	$H_{cp}$ (Oe)	$H_{cv} - H_{cp}$ (Oe)
*鐵鉑合金 FePt (垂直 配向排列之奈米管)	802	543	259
鐵 Fe (奈米管)	750	450	300
鎳 Ni (奈米線)	180	129	51
鐵 Fe (奈米線)	~520	~420	100
鈷 Co (奈米顆粒)	~700	~500	~200
鐵錳合金 FeMn ( 垂直 配向排列之奈米管)	~70	~60	~10
鑲嵌金屬之 碳奈米顆粒	鐵 Fe	626	-
	鈷 Co	703	-
	鎳 Ni	295.5	-
鑲嵌鈷金屬之石墨狀 碳奈米顆粒	370	-	-
充填鐵金屬之碳奈米 管	500	-	-

\*本發明之實施例

第3圖



第4圖