

第一章 序論

當金屬材料尺寸進入奈米尺度時，其顏色與導電性已不再符合規範。舉例來說，不同形狀或大小的金奈米材料，可展現出可見光區各個波段的顏色^[1,2]，如此明顯的視覺變化，僅僅是金屬奈米材料小小特色之一。因此，為了探究材料於光、電、磁、機械等物理性質受形狀、尺寸大小影響的特殊量子侷限效應，促使我們不斷發現並設計新奇與便捷的方式，來製備各種不同形狀與大小的奈米材料。

1991年，日本飯島澄男博士發現奈米碳管後^[3]，由於其深具應用潛力與方便製作成元件，於是開啟了研究一維奈米材料的熱潮。近年來各式各樣的一維金屬材料、半導體材料、磁性材料以及光電材料陸續被研究發現，因此推動科學家不斷思索未來世界將是一個革命性的新世代，更微小、更高效率的奈米尺度化積體電路將付諸實現。而本論文研究主題，乃在於液相系統中控制奈米銅線與銅帶之形成，以期對目前奈米金屬科學與積體電路中的銅製程技術有所貢獻。

由於金屬銅是立方晶系的結構，若是要得到一維奈米結構，需要提供侷限能量使晶格排列成非等向性成長 (anisotropic growth)。回顧至目前為止的文獻報導，此侷限方式主要分為硬式模板與軟式模板法：在軟式模板方面，2000年法國 Pileni 利用 AOT (bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinate) 界面活性劑在加入微量氯鹽之去離子

水與異辛烷溶劑系統下使其自組裝 (self-assembly) 形成棒狀逆微胞 (reverse micell) , 接著再加入銅離子與 N_2H_4 後就可在此軟式模板的輔助下得到棒狀奈米銅^[4]。但是形成棒狀軟式模板條件太過嚴苛, 且不易得到高長寬比的奈米線, 因此有了硬式模板法之發展。2001 年德國 Neumann 團隊利用離子撞擊聚碳酸酯(polycarbonate)得到多孔洞的聚合物固態模板, 再以電化學沉積法將金屬銅沉積在長柱狀的孔道裡, 去掉模板後就能得到金屬銅線^[5]。不過由於此模板孔徑大且大小不均一, 此固態模板已慢慢被多孔洞性陽極氧化鋁(Anodic Aluminum Oxide, AAO)所取代, 2002 年中國 Gao 團隊便利用多孔洞陽極氧化鋁模板製作了高密度、高長寬比、均一線寬的奈米銅線陣列^[6]。除此之外, 改變陽極氧化鋁的製備條件就可得到不同寬度與長度的筆直孔道^[7], 因此, 此法已成為製作各種奈米線最普遍的方法; 然而, 必須以酸或鹼液來去除模板成為此方法的最大缺點。

最近, 化學氣相沉積法(CVD)常被使用做為直接成長一維奈米線的方法, 但多半研究的方向為半導體材料^[8]。2004 年 Hyungsoo Choi 首次發表利用化學氣相沉積法合成出銅奈米線^[9], 他發現以 $Cu(etac)[PEt_3]_2$ (etac = ethyl 3-oxobutanoate) 揮發性液體做為反應的前驅物時, 能在 250 °C 的反應溫度下於矽基材上成長出[111]方向的單晶銅奈米線, 線寬約在 70-100 nm 間。

本實驗室成功利用氣固相反應成長法 (Vapor-Solid Reaction Growth (VSRG))來成長奈米銅線^[10]，其中 VSRG 是利用異相反應 (heterogeneous reaction)使氣態還原劑將固態金屬鹽還原成為金屬，並於低壓封管的環境下，以高分子材料 poly(dimethylsiloxane) (PDMS) 為晶面成長控制劑合成出高產率如電纜般保護的奈米銅線。之後更成功的利用此 VSRG 反應途徑合成出高產率的奈米銀線^[11]。

此發現不同於傳統的勻相反應(homogeneous reaction)系統，促使我們不斷開發新的異相反應系統，並調控實驗條件以得到新奇型態的產物。本實驗室就利用簡易的賈凡尼置換反應，以 CTAC 做為晶面成長控制劑的條件下，於銅網上將 AgNO_3 還原成大量的奈米銀帶^[12]。本篇論文亦顯示於 Al-Cu 置換反應溶液中，添加 CTAC 與 HNO_3 亦可得到大量的銅奈米帶。

Z. L. Wang 發表了許多帶狀結構的奈米材料^[13,14]，大部分是以氣相蒸鍍法(Vapor-phase evaporation)合成半導體性質的金屬氧化物。而 Younan Xia 也曾以實驗證實銀奈米粒子於液相溶液中經熱迴流後可以形成帶狀奈米結構^[15]，不過產率有限。而本實驗利用簡易賈凡尼置換反應進行 Al-Cu 氧化還原反應，結果發現反應系統在不添加十六烷基三甲基氯化銨(CTAC)界面活性劑時，會得到樹狀結構的奈米銅；當加入適量的 CTAC 時，中間產物會先形成顆粒狀再進一步生長成線

狀奈米結構；若在反應系統中再加入 HNO_3 後，便可得到高產率的奈米銅帶，本論文將針對其合成方法探討此帶狀結構形成的原因。



第二章 實驗

2.1 試劑及其來源

無水氯化銅	$\text{CuCl}_{2(s)}$	Strem GC grade
藥用酒精	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}_{(aq)}$	Fisher Chemicals
鹽酸(1N)	$\text{HCl}_{(aq)}$	TEDIA
十六烷基三甲基氯化銨	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}_{(aq)}$	台界化學
TEM 專用鋁網	Al grid (200 mesh)	Agar
硝酸(60% w.t.)	$\text{HNO}_{3(aq)}$	SHOWA
磷酸(85% w.t.)	$\text{H}_3\text{PO}_{4(aq)}$	Riedel-de Ha'e'n

2.2 分析儀器



場發射掃描式電子顯微鏡 (Hitachi S-4000 FESEM at 25 kV)

電子源為冷陰極電子槍，加速電壓為 0.5 – 30 keV，放大倍率為 $20 - 3 \times 10^5$ ，解析度最高為 1.5 nm。

場發射掃描式電子顯微鏡 (FE-SEM JEOL JSM-6330F)

電子源為冷陰極電子槍，加速電壓為 0.5 – 30 keV，放大倍率為 $10 - 5 \times 10^5$ ，解析度最高為 1.5 nm (at 15 keV)，5.0 nm (at 1 keV)。

X 射線能量散佈分析儀 (EDX OXFORD Link Pentafet)

偵測器窗口為鈹窗，厚度為 7.8 – 8.0 μm ，對於鈉元素的 K X

光(1.041 keV)來說，可以有 60 % 的量穿過 8.0 μm 厚的鈹窗；但氧元素的 K X 光(0.52 keV)只有 1 %能通過。

穿透式電子顯微鏡 (TEM JEOL JEM-2000)

電子源為 LaB_6 ，加速電壓為 80-200 keV，放大倍率為 50-1.2 $\times 10^6$ ，解析度為 0.25 nm。

高解析穿透式電子顯微鏡 (HRTEM JEOL JEM-4000EX)

電子源為 LaB_6 ，加速電壓為 400 keV，放大倍率為 50-2 $\times 10^6$ ，解析度為 0.18 nm。

X 光射線粉末繞射儀 (XRD BURKER AXS D8 ADVANCE)

以銅靶為光源，功率為 3 kW，銅 X 光 K₁ 波長為 0.15405 nm，操作時電壓電流為 40 kV 及 40 mA，2 繞射角掃描範圍 20-100 度，掃描速度為 2 度/分。

X 光光電子光譜儀(XPS Perkin PHI-1600)

X-ray 光源為 Al/Mg dual anode，最大能量 15kV，400 Watt，Al anode 能量為 1486.6 eV，Mg anode 為 1253.6 eV。能量分析儀採 10-360 型 spherical capacitor analyzer 加上 multichannel detector E/E 為 0.1 - 0.8 %。

2.3 產物之合成

2.3.1 樹狀奈米銅與奈米銅線之製備

為了得到以 CTAC 做為添加劑對於產物型態的影響，本實驗設計不同濃度之 CTAC 溶液以期得到最佳之結果，實驗參數如表一所示(樣品 A1-A6)。首先，配製 50 mL 不同濃度的 CTAC 水溶液於 50 mL 樣品瓶中。於手套箱秤取 33.5 mg 深褐色無水 CuCl_2 粉末，在大氣環境下加入配置好的 CTAC 水溶液中，並予以攪拌，此時無水 CuCl_2 粉末快速溶解成為 5 mM CuCl_2 水溶液，接著以滴管吸取溶液注入 4mL 樣品瓶中，然後置入預先控溫(17 °C)的水浴瓶裡以備用。

接著將 TEM 規格的鋁網泡入酒精，在超音波震盪器下清洗 2 min 以除去表面有機物，再泡入 5 % 磷酸溶液，在超音波震盪器下震盪 2 min 以去除表面氧化物，然後取出鋁網，以去離子水清洗殘存的磷酸，並用無塵紙拭乾鋁網。最後將鋁網浸入事先製備好的 CuCl_2 溶液中進行反應。隨著時間增加，可看到鋁網表面有暗紅色產物生成，在到達所須的反應時間後，將溶液吸出並注入大量去離子水以中止反應。從樣品瓶中取出鋁網，用無塵紙將吸附於鋁網上的去離子水吸除，然後置於大氣下風乾。

2.3.2 奈米銅帶之製備

溶液的配置大致與 2.3.1 之敘述相同，為了得知 pH 值對於產物

之影響，於反應中加入不同濃度的 HNO_3 溶液，實驗參數如表二所示 (樣品 B1-B5)。首先配製 1.78 mM 的 CTAC 50 mL 水溶液，再加入所需的 HNO_3 溶液(60 % w.t.)。在磁石的攪拌下加入 33.5 mg CuCl_2 粉末以配置成 5 mM CuCl_2 水溶液。接著以滴管吸出溶液注入 4 mL 樣品瓶中，然後置入預先控溫的水浴瓶裡(17 °C)以備用。

鋁網的清潔過程如 2.3.1 所述。清潔後的鋁網迅速浸入溫度 17°C 的反應溶液中，隨著時間的增加，可看到鋁網表面有暗紅色產物生成，到達所須的反應時間後，將溶液吸出並注入大量去離子水以中止反應。從樣品瓶中取出鋁網，用無塵紙將吸附於鋁網上的去離子水吸除，然後置於大氣下風乾。



第三章 實驗結果

3.1 利用置換反應合成奈米樹狀銅

3.1.1 利用 SEM 及 EDS 分別觀察產物形態與分析組成元素

於 CuCl_2 水溶液中進行置換反應(樣品 A1)。反應過程中可以發現鋁網邊緣上不斷有暗紅色的沉積物生成，置換反應速率明顯比其它區域快。利用掃描式電子顯微鏡(SEM)觀察這些產物，發現外貌皆是有規律性的樹狀結構。圖一(a)為樹狀結構的側視角 SEM 成像圖，可以見到樹枝主幹往上生長達約 $8 \mu\text{m}$ ，左右兩邊長出垂直主幹的分枝，長約 $1 \mu\text{m}$ ；圖一(b)為俯視角 SEM 成像圖，更清楚見到主幹是以四方柱狀往上衍生，四個邊再長出四個方向的分枝。若是增加反應時間，主幹並無明顯增長，反倒是分枝上形成新成長點，繼續以四轉軸對稱方式成長更細小的分枝。

利用能量分散光譜儀(EDS)對此樹狀產物進行組成元素分析，得到圖一(c)光譜圖，可知樣品包含了 Cu、Al、O 三種元素，猜測 Cu 為樹狀產物的組成，而 Al 和 O 訊號則來自於鋁網和鋁氧化物貢獻。

反應完成後，基材表面上也可以看到群聚顆粒。圖二(a)的顆粒粒徑大於 $5 \mu\text{m}$ 以上，型態明顯不同於樹狀產物，EDS 分析其成分為 Al 和 O(圖二(b)所示)，猜測為 Al 基材氧化後所形成的氧化鋁沉積物。除了表面上有沉積物外，鋁網邊緣上可見凹凸不平整的表面，如圖二

(c)所見，反應進行時會造成某些區域表面有挖蝕現象，若放大圖二(c)的凹洞(圖二(d)所示)，方正的蝕刻洞清楚可見，由於侵蝕時間不同，因此方型洞大小不一。

3.1.2 利用 TEM 與 ED 分別觀察產物形態與鑑定組成結構

由於樹狀產物生長在 TEM 專用鋁網上，因此直接將樣品 A1 置入穿透式電子顯微鏡(TEM)下做觀察。圖三(a)為樣品 A1 的 TEM 影像圖，若是比較圖一(a)SEM 影像圖，顯然圖三(a)樹狀結構比圖一小，推測其樹狀產物成長點較晚形成，成長時間較短所致，不過樹狀形態仍然符合 SEM 的觀察；分枝延著垂直主幹方向生長。由於樹狀產物交錯綜橫於鋁網上，因此對其進行全光束電子繞射(ED)，得到圖三(b)ED 影像，利用多晶繞射圈判定其結構，由內而外分別量測繞射圈與中心點距離，計算出層間距(d-spacing)的距離分別為 0.247 nm、0.208 nm、0.181 nm、0.128 nm、0.1.09 nm，顯示第二圈至第五圈繞射圈分別為面心立方銅(111)、(200)、(220)、(311)晶面所貢獻(圖三(b)左邊箭頭所指)，晶格常數 a 為 0.362 nm 符合 JCPDS 資料庫金屬銅的晶格常數值 0.362 nm^[16]；而最內圈對應的層間距為 0.247 nm，推測為 Cu₂O (111)晶面所貢獻(圖三(b)右邊箭頭所指)^[17]。此部分實驗證實樹狀產物為典型的金屬銅面心立方結構；而銅表面容易與空氣和水接觸後氧化成 Cu₂O。

3.1.3 利用 XRD 鑑定組成結構

將樣品 A1 進行 X 射線粉末繞射(XRD)鑑定，得到圖四 XRD 圖譜，其上的 Cu $K\alpha_1$ 繞射群峰分為兩組：第一組訊號出現於 $2\theta = 38.5^\circ$ 、 44.7° 、 65.1° 與 78.2° 分別為面心立方結構 Al (111)、(200)、(220)與(311)晶面所貢獻，晶格常數 a 為 0.404 nm 吻合 JCPDS 資料庫金屬鋁的晶格常數值 0.404 nm^[18]；第二組訊號出現於 $2\theta = 43.3^\circ$ 與 50.5° 分別為面心立方結構 Cu (111)與(200)晶面所貢獻，晶格常數 a 為 0.361 nm 接近 JCPDS 資料庫金屬銅的晶格常數值 0.362 nm^[16]。X 射線粉末繞射鑑定進一步確定鋁網上的樹狀產物為面心立方結構銅。



3.2 利用 CTAC 做為晶面成長控制劑合成奈米線狀銅

3.2.1 利用 SEM 及 EDS 分別觀察產物形態與分析組成元素

嘗試添加 0.45 mM CTAC 界面活性劑於 CuCl_2 反應溶液中(樣品 A2)，觀察是否對產物形態有所影響。仔細觀察反應過程，發現置換反應於鋁網表面上較均勻發生，不再出現鋁網邊緣迅速沉積的情形。利用掃描式電子顯微鏡(SEM)觀察表面上的沉積物，發現樹狀結構不再出現，取而代之的是顆粒狀沉積物覆蓋成膜，如圖五(a)所見。在圖五(b)更高倍率下可見其顆粒呈現扁長狀。從樹狀結構轉變為顆粒狀產物，顯然微量 CTAC 發生了作用，我們嘗試增加 CTAC 濃度達 1.78 mM(樣品 A3)時，再去觀察產物形態。令人驚訝於原本是顆粒覆蓋成

膜的表面，生長出細線狀物。圖六(a)即為樣品 A3 於低倍下觀察大範圍的鋁網表面，一維線狀產物生長於基材上；圖六(b)為高倍率下觀察線狀產物形態，發現以此方法製備出的線狀產物不僅線徑小且分布均勻，寬約 20-40 nm 大小，長度可達 1 μm ，長寬比(aspect ratio)約 30。仔細觀察線狀產物週遭環境，仍然有顆粒狀的沉積層，且此顆粒狀沉積層上才能生長出線狀產物，兩者關係相當密切。圖六(c)為顆粒產物與線狀產物之大範圍能量分散光譜圖(EDS)，可知樣品包含了 Cu、Al、O 三種元素，猜測顆粒與線狀產物組成元素為 Cu，Al 元素的來源為基材，微量的 O 元素來自於氧化鋁。

以上結果得知添加 CTAC 幫助線狀產物的形成，接著嘗試增加 CTAC 濃度達 3.56 mM(樣品 A4)觀察對產物的影響，其結果為圖七(a)、(b)所見，仍然有線狀產物生成，不過產率不如樣品 A3 高，產物多為顆粒狀。若繼續提高 CTAC 濃度，結果都顯示並不利於銅線生成，因此我們認為 1.78 mM CTAC 濃度是鋁網基材上生長奈米銅線最佳的實驗條件。

為了研究奈米銅線起始成長情形，將反應時間減少為 2.5 h(樣品 A5)。由 SEM 影像圖八(a)可知，原本鋁網上覆蓋的銅顆粒層漸漸生長出短線狀產物。此觀察支持了之前提出的論點，必須先生長顆粒層才能再成長銅線，顆粒層顯然是銅線的晶種。

接著嘗試拉長反應時間達 3.5 h(樣品 A6)，圖九(a)、(b)仍然可以看見表面生長出銅線，不過產率與線長並沒有明顯增加。圖上也可看到一團團的糊狀物，它隨機著落於鋁基材表面，甚至覆蓋於銅線上，干擾銅線的觀察。進一步利用能量分散光譜儀(EDS)辨識糊狀物的組成元素，於圖九(a)選了兩個不同區域做比較，分別標示為 A、B 區域(圖上圓圈處)；A 區域是銅線生長區，B 區域是糊狀物覆蓋區。圖九(c)為 A 區域的 EDS 光譜圖，說明了線狀產物為銅，圖九(d)為 B 區域的 EDS 光譜圖，糊狀物明顯多了 Al、O 和 C 的訊號，因此猜測糊狀物為氫氧化鋁吸附 CTAC 而產生共沉澱，此現象將於 4.2 進一步探討

從以上的實驗結果發現，銅線的生長受限於氫氧化鋁的生成，反應時間越長，氫氧化鋁干擾越多。因此要在鋁網基材上製備大量奈米銅線，除了控制 CTAC 濃度外，反應時間的拿捏也相當重要。

3.2.2 利用 TEM 及 SAED 進行產物形態與微結構的鑑定

在線狀奈米銅的 TEM 分析中，也同樣將樣品 A3 直接置入穿透式電子顯微鏡(TEM)觀察產物形態與鑑定組成結構。低倍率 TEM 下觀察鋁網邊緣的產物形貌，圖十(a)可清楚看見鋁網邊緣上長出線狀產物，線徑與線長皆符合 SEM 的觀察；於高倍率下觀察圖十(b)單根奈米線，線徑約 20 nm，顏色均一表示擁有均一線寬。在結構分析方面，圖十(c)為單根奈米線之選區電子繞射(selected area electron diffraction;

SAED)圖，週期性點狀繞射圖形說明此單根奈米線為單晶結構。利用繞射點與中心位置的距離計算出層間距分別為 0.181 nm、0.109 nm、0.109 nm，符合銅面心立方結構(200)、 $(13\bar{1})$ 與 $(\bar{1}3\bar{1})$ 晶面的層間距，晶格常數 a 為 0.362 nm 符合 JCPDS 資料庫金屬銅的晶格常數值 0.362 nm^[16]，其 Zone axis 為[013]方向，且 [100]為銅線成長方向；然而於圖十(c)箭頭所指繞射點對應的層間距為 0.246 nm，推測為 Cu₂O (111)晶面所貢獻^[17]，顯然氧化現象也發生在奈米銅線的表面。

3.2.3 利用 XRD 鑑定組成結構

將樣品 A3 進行 X 射線粉末繞射(XRD)鑑定，得到圖十一 XRD 圖譜，其上的 Cu K α_1 繞射群峰分為兩組：第一組訊號出現於 $2\theta = 38.6^\circ$ 、 44.8° 、 65.3° 與 78.3° ，分別為面心立方結構 Al (111)、(200)、(220)與(311)晶面所貢獻，晶格常數 a 為 0.404 nm 接近 JCPDS 資料庫金屬鋁的晶格常數值 0.405 nm^[18]；第二組訊號出現於 $2\theta = 43.4^\circ$ 與 50.6° ，分別為面心立方結構 Cu (111)與(200)晶面所貢獻，晶格常數 a 為 0.361 nm 接近 JCPDS 公認金屬銅的晶格常數值 0.362 nm^[16]。X 射線粉末繞射鑑定進一步確定鋁網上的顆粒與線狀產物為面心立方結構銅。

3.2.4 利用 X 光光電子能譜分析組成成分

圖十二為樣品 A3 的廣域 X 光光電子能譜圖，實線與虛線分別為

Ar⁺離子濺射前與濺射後的鑑定，圖中顯示無論樣品有無濺射，都可看到 Cu、Al 與 O 的組成，C 來源為固定樣品於基座上的碳膠。圖十三為圖十二之高解析度 X 光光電子能譜圖，Cu 2p_{3/2} 束縛能在 932.6 eV 為金屬態銅^[19]，經過 Ar⁺離子濺射後，氧化銅訊號消失且金屬態銅訊號增強；Al 2p 與 O 1s 束縛能分別出現在 74-76 eV 與 530-536 eV，為多價態的氫氧化鋁組成^[19]。利用 X 光光電子能譜鑑定進一步證實置換反應後得到的奈米顆粒與奈米線為金屬銅，而鋁網表面釋放電子後氧化形成氫氧化鋁。

3.3 於溶液中添加 HNO₃ 合成奈米帶狀銅

3.3.1 利用 SEM 及 EDS 分別觀察產物形態與分析組成元素

為了降低氫氧化鋁干擾銅離子還原，於溶液中加入 0.5 mM HNO₃(樣品 B1)幫助溶解氫氧化鋁。在酸性環境下置換反應明顯變慢，因此將樣品 B1 的反應時間控制為 20 h。圖十四(a)為 B1 樣品於低倍率 SEM 下觀察鋁網表面的情形，可知表面上不再形成氫氧化鋁的覆蓋物，只見零星分散的團簇。若將團簇放大觀察，圖十四(b)中可以看到團簇表面生長出短線狀物。嘗試提高 HNO₃ 濃度達 5 mM(樣品 B2)，反應時間為 20 h。肉眼可以觀察反應後的鋁網表面顏色轉變為暗紅色，顯然 HNO₃ 濃度較高之樣品 B2 置換反應明顯比樣品 B1 來的快速。圖十五(a)SEM 觀察發現，B2 樣品隨處可見鋁網表面佈滿

了交織成網的一維產物，產率甚高。圖十五(b)展示產物為扁長形結構，完全不同於之前樹狀與線狀形貌(詳見圖十九 TEM 影像圖)。帶狀產物寬度約 30-100 nm，厚度小於 10 nm，長度可長達數十微米。若是對圖十五(b)一維產物進行 EDS 組成元素分析，得到圖十五(c)的結果，可知產物主成分為 Cu，些許的 Al 和 O 訊號來自於鋁基材與氧化鋁，C 的訊號則來自於碳膠。

由此可知，5 mM HNO_3 確實產生作用，完全改變產物形態與產率。接著嘗試增加 HNO_3 濃度達 10 mM 甚至 30 mM(樣品 B3 與 B4)時，反應 20 h 後，仍然可以看到帶狀結構產物(圖十六(a)與(b))，不過帶狀產物的成長速率隨著 HNO_3 濃度增加而變慢。

為了研究帶狀產物生成的原因，將反應時間縮短為 6 h(樣品 B5)以方便觀察奈米銅帶初步的生長情形。圖十七可以清楚看到基材表面形成 500 nm 大小的團簇，扁長型產物從團簇中往外生長。觀察所有奈米銅帶樣品，成長奈米銅帶的區域就可見團簇的存在。

接著觀察反應溫度對產物型態的影響，嘗試降低反應溫度至 10 °C 時(樣品 B6)，圖十八(a)顯示由於置換反應速率變慢，帶狀產物產率甚低；若是升高反應溫度達 26 °C(樣品 B7)時，帶狀產物不再是主產物，形態多轉為圖十八(b)短棒狀結構。比較不同溫度對奈米銅帶產率的影響，發現溫度 17 ± 3 °C 是較有利於帶狀結構的形成。

3.3.2 利用 TEM、SAED 及 HRTEM 進行產物形態與微結構的鑑定

在帶狀奈米銅的 TEM 分析中，也同樣將樣品 B2 直接置入穿透式電子顯微鏡(TEM)觀察產物形態與鑑定組成結構。在形態方面，圖十九(a)為其低倍率下 TEM 影像圖，大量一維結構產物分佈於鋁網上，細小且均一的寬度清楚可見；圖十九(b)展現了其形貌與線狀的外貌截然不同，屬於扁長形的緞帶結構，圖上可見帶狀結構扭曲 180 度角造成高明暗對比的條紋，稱作應力條紋，為帶狀結構於 TEM 下經常觀察到的現象。在微結構方面，圖二十(a)為其高倍率下單根奈米帶之 TEM 影像圖，對其進行選區電子繞射(SAED)鑑定，得到圖二十(b)的結果，週期性點狀繞射圖形解釋此帶狀產物為單晶結構，利用繞射點與中心位置的距離計算出層間距分別為 0.180 nm、0.128 nm、0.181 nm，接近銅面心立方結構(200)、(220)與(020)晶面的層間距，晶格常數 a 為 0.362 nm 符合 JCPDS 公認金屬銅的晶格常數值 0.362 nm^[16]，Zone axis 為[001]方向；圖二十(c)為圖二十(a)長方形虛線內的高解析 TEM 影像圖，可以看見垂直生長方向的晶面，計算層間距約為 0.18 nm，與理論計算的(200)晶面間距 0.18 nm 相符，證實為(200)晶面；由以上的數據推論，奈米銅帶為 Cu 面心立方結構，帶面為(002)晶面，延著[100]方向成長。

3.3.3 利用 XRD 鑑定組成結構

將樣品 B2 進行 X 射線粉末繞射(XRD)鑑定, 得到圖二十一 XRD 圖譜, 其上的 Cu $K\alpha_1$ 繞射群峰分為兩組: 第一組訊號出現於 $2\theta = 38.4^\circ$ 、 44.8° 、 65.1° 與 78.2° , 分別為面心立方結構 Al (111)、(200)、(220)與(311)晶面所貢獻, 晶格常數 a 為 0.405 nm 符合 JCPDS 資料庫金屬鋁的晶格常數值 $0.405 \text{ nm}^{[18]}$; 第二組訊號出現於 $2\theta = 43.4^\circ$ 、 50.6° 與 74.2° 分別為面心立方結構 Cu (111)與(200)晶面所貢獻, 晶格常數 a 為 0.361 nm 接近 JCPDS 資料庫金屬銅的晶格常數值 $0.362 \text{ nm}^{[16]}$ 。利用 XRD 鑑定進一步證實置換反應後得到的奈米帶狀產物為金屬銅。

3.3.4 利用 X 光光電子能譜分析組成成分

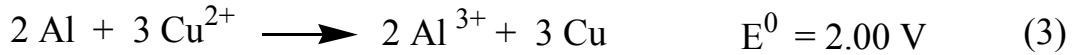
圖二十二為樣品 B2 的廣域 X 光光電子能譜圖, 圖中顯示樣品組成為 Cu、Al 與 O 元素, C 來源為固定樣品於基座上的碳膠。圖二十三(a) (b) (c)分別為 Cu、Al、O 區域之高解析度 X 光光電子能譜圖, Cu $2p_{3/2}$ 束縛能在 932.5 eV 為金屬態銅^[19]; Al $2p$ 與 O $1s$ 束縛能分別出現在 75.2 eV 與 532.4 eV , 為多價態的氫氧化鋁組成^[19]。綜合以上的結果, 我們認為置換反應後得到的奈米帶狀產物為金屬銅, 而鋁網表面釋放電子後氧化形成氫氧化鋁。

第四章 反應機制之研究

賈凡尼置換反應即是異相氧化還原置換反應，通常可分為五個過程^[20]，如圖二十四所示：

- (1) 液相待還原金屬離子 M_1^{a+} (本實驗為 Cu^{2+}) 從溶液相經過擴散邊界層 (Diffusion boundary layer) 擴散至沉積區。
- (2) 金屬 M_2 (本實驗為 Al) 釋放電子至沉積區。
- (3) 液相待還原金屬離子 M_1^{a+} (本實驗為 Cu^{2+}) 接受電子，在金屬 M_2 (本實驗為 Al) 表面形成結晶體。
- (4) 金屬 M_2 (本實驗為 Al) 形成 M_2^{b+} (本實驗為 Al^{3+})，釋放至溶液中。
- (5) M_2^{b+} (本實驗為 Al^{3+}) 穿過擴散邊界層，然後擴散至整個溶液相。

將簡易化學置換反應應用於此實驗，透過自發性氧化還原反應，鋁網上的鋁原子氧化釋出電子，水溶液的銅離子接受電子而被還原，其半反應式分別為式(1)、式(2)^[21]，將這兩個式子相加可以得到一個氧化還原全反應式(3)，總反應電位差為 2V，由熱力學自由能定義 $G = -nFE$ ，可以得到 $G_{\text{reaction}} = -1158 \text{ kJ/mol}$ ，從理論觀點說明此反應為自發性氧化還原過程，而實驗過程的觀察也支持此結果。在無須外加電壓下，我們利用此反應來觀察鋁網上還原銅形貌，更進一步改變反應條件達到控制產物的形態。



4.1 銅奈米樹狀結構形成機制之研究

當以純去離子水為溶劑而沒有外加其他成分控制產物形態時，產物呈現四轉軸對稱的樹狀結構。在典型的非平衡反應^[22] (如電化學沉積過程)中，常造成晶體生長成複雜型態，舉凡常見的樹狀(dendritic)^[23]、碎形(fractal)^[24]與密集分枝(dense-branching)^[25]等結構，許多團隊試圖尋找共通的理論架構來表現這些結構形成的原因。一般認為，微觀界面動態學(interfacial dynamics)與巨觀熱力學相互作用而造成這些型態的成長^[22]。而大部分的研究專注於擴散場(diffusion field)對結構的效應，因此發展 diffusion limited aggregation (DLA) model^[26, 27, 28]來解釋其生長機制，這些模型假設金屬團簇形成後會隨機擴散，直到與晶種碰觸而附著其上，由於前端金屬碰觸到金屬團簇的機率比側面要高，因此會慢慢變成樹狀結構。但是，這似乎與本實驗略有不同，因為樹狀產物是由銅離子慢慢還原堆積出來，而非由金屬團簇聚集所形成，因此提出另一個假設的說法。

之前曾經提到，Al-Cu 置換反應擁有高反應位能，反應過程中清楚看到鋁網邊緣上迅速沉積暗紅色的金屬銅，顯然反應系統處在一個

非平衡狀態(non-equilibrium condition)下^[22]，由於銅晶粒生長過於快速以至於無法慢慢由小晶粒堆積成為最穩定的大晶粒，而造成半穩定狀態(metastable)的分岔結構，接下來則類似 DLA 模型所述，其情形於圖二十五描繪樹狀產物成長示意圖，由於尖端接觸到 Cu^{2+} 的機率比側面要高，加上尖端容易累積電荷的緣故，鋁所提供的電子會傾向集中在棒狀結構的尖端，導致銅離子在尖端部份也以同樣機制不斷伸長，這些過程不斷的循環之後，導致此樹狀產物的生成。

至於其規則性分岔的原因尚不清楚。期望進一步利用界面的微觀動態學觀點^[22]，包括表面張力(surface tension)、表面動力學(surface kinetics)以及非等向(anisotropy)效應，來闡述此樹狀成長的原因。

4.2 銅奈米線狀結構形成機制之研究

當加入 0.45 mM CTAC 後，產物由原本樹狀結構變成顆粒狀形貌。在積體電路的鍍銅製程裡，所採用的鍍銅液常添加界面活性劑，已達到銅顆粒均勻覆蓋的目的。由於界面活性劑可降低表面能，使顆粒銅有較好的潤濕性， Cu^{2+} 離子能夠均勻擴散至每個晶面上使晶核等向性生長，成為顆粒狀結構。

當增加 CTAC 達 1.78 mM 時，發現銅顆粒長成線狀結構。銅線底部的顆粒層是銅線成長時必經過程，代表銅顆粒為奈米銅線的成長點。2002 年 Murphy 等人建構起晶種輔助成長法(seed-mediated growth

method)來合成金奈米線^[1]；其方法是以粒徑約 3-5 nm 的 Au 或 Ag 奈米粒子作為晶種，藉由 cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) 界面活性劑來控制產物形態，合成奈米金棒與銀線。研究中提到，反應時若沒有外加晶種的輔助就無法合成出金屬棒狀與線狀產物。2004 年本實驗室也提出相同觀點，認為形成 Ag 晶種是奈米銀帶成長過程中必要的過程^[12]。綜合上述兩個例子，我們認為鋁網上先形成銅顆粒晶種層，再進行接下來的成長。

接著探討造成銅顆粒非等向成長的驅使力。由 3.2.1 的部份得知，添加 0.45 mM CTAC 於反應溶液中只能得到顆粒狀產物，當 CTAC 增加到 1.78 mM 時，顆粒層紛紛長成線狀結構，顯然多量的 CTAC 造成了晶種顆粒非等向成長。

Murphy 團隊對於他們經由界面活性劑 CTAB 來控制產物形狀的機制中所提出的兩種可能性^[28]，第一種是此界面活性劑在水溶液中，由於自組裝排列成棒狀的微胞，然後以此棒狀微胞做為軟式模板，金屬離子在此模板內進行還原反應將金屬原子慢慢填入此模板中，最後形成棒狀金屬材料；另一種則是以 CTAB 做為晶面成長控制劑，由於此界面活性劑傾向於吸附在金屬原子排列的某些面而抑制這些面的堆積，結果造成了晶種只能延著某各方向成長，最後成為棒狀結構。根據 Murphy 建構的第二個推論，本實驗室也發展利用 CTAC 做為晶

面成長控制劑來合成奈米銀帶，實驗結果發現， AgNO_3 與 Cu 進行自發性氧化還原過程中，CTAC 扮演晶面成長控制劑的角色，傾向吸附於銀(001)晶面，抑制此晶面的成長，使得銀原子只能沉積於(100)晶面而延著[100]方向生長為帶狀結構^[12]。

本實驗合成奈米銅帶所使用的界面活性劑也是 CTAC，根據文獻上的記載，CTAC 要形成棒狀的微胞濃度必須達 25%以上^[30]，我們所使用的濃度遠小於此值，因此排除以軟式模板法成長的可能性。目前傾向 CTAC 做為晶面成長控制劑的說法。

在 3.2.2 的微結構鑑定中，發現奈米銅線是延著[100]的方向成長，也就是說銅(100)面為活性較大的晶面，銅離子傾向(100)面上的堆積，而其餘的晶面皆被 CTAC 所吸附，抑制了其生長，造成了晶種非等向性的成長。

根據晶種輔助成長法與晶面成長控制劑之說法，再配合實驗觀察，將奈米銅線產生的途徑做一個示意圖，如圖二十六所示。首先，金屬 Al 置入 CuCl_2 水溶液時，鋁金屬會釋出電子還原表面的 Cu^{2+} 形成銅顆粒，此銅顆粒即為晶種，接著銅顆粒會匯聚電子形成帶負電的表面，因此陽離子型界面活性劑 CTAC 以雙層結構吸附於銅顆粒表面^[31、32]，且推測(200)面屬於活性較大的晶面，因此銅離子傾向於在銅(200)面進行還原沉積，成長為線狀結構。

以上述討論為基礎,進而對 CTAC 濃度與反應時間影響奈米銅線產率,做合理的推論。在 CTAC 濃度的部份,實驗結果發現要形成線狀產物的 CTAC 濃度條件極為嚴苛,0.45 mM CTAC 不足以吸附於銅表面,因此無法長成線狀結構;增加 CTAC 達 3.56 mM 時,過量的 CTAC 離子有機會吸附於活性較大的(100)晶面上,可能會同時抑制此方向的生長,因此奈米銅線的產率下降。在反應時間方面,在反應前 2 h 為晶種層的生長,隨後的時間才漸漸生長出銅線;當反應時間拉長為 3.5 h 時,推測大量的 Al 原子氧化成 Al^{3+} 離子,於水溶液中與水分子水合成大量的氫氧化鋁,進而吸附溶液中的 CTAC 形成共沉積物^[33],干擾銅線的生長,因此產率無法提高。

4.3 銅奈米帶狀結構形成機制之研究

近年來不斷有新奇的奈米帶狀物質被研究發現,多屬於金屬氧化物,舉凡 ZnO、 In_2O_3 、 SnO_2 等^[13、14]。利用氣相蒸鍍法(Vapor-phase evaporation)將其固體粉末於高溫區氣化,傳遞至低溫區結晶,可得到帶狀產物。但是本實驗為水溶液系統,不同於氣固相反應,溶液中的添加物是決定產物型態最重要因素。

當 HNO_3 濃度達 5mM 時,產物展現緞帶狀奈米結構。從 3.3.1 實驗觀察,鋁表面形成銅團簇為第一步驟,此現象與本論文利用晶種輔助成長奈米銅線不謀而合,需要銅顆粒做為一維結構的成長點。接

著將探討促使成長為帶狀結構的驅動力。

回顧奈米銅線形成之機制，1.78 mM CTAC 扮演最重要的角色。在添加 HNO₃ 系統中，CTAC 與 HNO₃ 能夠穩定存在於水溶液中，因此推測 1.78 mM CTAC 仍然是造成晶種成長為一維結構的主因。

由 3.3.2 帶狀產物微結構分析發現，帶狀結構為[100]方向生長，可以綿延數十微米長，帶狀薄面為(002)晶面，也就是[001]方向的生長被抑制住，推論 CTAC 仍然為晶面成長控制劑，置換反應中 CTAC 傾向吸附的晶面無法成長，銅離子往活性高的晶面進行還原沉積。

因此，於圖二十七描繪奈米銅帶形成之示意圖，HNO₃ 存在的環境下，氫氧化鋁可以溶解於水中不再干擾銅還原。當晶種團簇形成時，其表面會匯聚電子，吸引帶正電荷的 CTAC 於其上，CTAC 以雙層結構^[31、32]吸附於銅(002)晶面，除了此面之外，CTAC 也會於銅帶兩端(020)晶面略有吸附，造成了銅離子只能擴散至(200)晶面進行還原沉積，如此便延著[100]方向生長。

根據以上推論，進一步探討 HNO₃ 濃度與反應溫度對奈米銅帶產率的影響。當加入 0.5 mM HNO₃ 時，由於溶液存在較多 H⁺離子濃度，鋁金屬釋放電子將還原部份的 H⁺離子產生氫氣，因此反應速率明顯比不加 HNO₃ 時慢；當 HNO₃ 濃度達 5 mM 時，雖然有更高 H⁺離子濃度，不過更可以溶解表面的氫氧化鋁，使 Cu²⁺離子容易擴散至鋁金屬

表面以接收電子，加速帶狀產物形成。然而 10 mM 以上的 HNO_3 濃度使得 H^+ 離子濃度甚高，因此奈米銅帶形成速率變慢。在溫度效應方面， 17°C 能得到高產率的奈米銅帶；溫度低至 10°C 時， Cu^{2+} 離子擴散速率甚慢，因此奈米銅帶生長情形不佳；若是溫度高至 26°C 時，推測 CTAC 離子擁有較高動能，使晶面上的吸附趨於不穩定，形成短且粗的銅棒，不利於奈米銅帶的生長。



第五章 結論

在本篇論文中，於水溶液相中透過簡易的賈凡尼置換反應，合成出樹狀、線狀以及緞帶狀奈米銅。當反應溶液裡不添加 CTAC 界面活性劑時，沉積銅呈現出四轉軸對稱的樹狀結構，主幹長度依反應時間長短而不同，但是長度不會超過 $8\ \mu\text{m}$ 以上，分枝寬度最細可以小到 $100\ \text{nm}$ 以下；當加入 CTAC 做為晶面成長控制劑時，藉由選擇性地吸附於銅晶種表面，侷限晶體成長，造成一維線狀結構的生長，如此得到奈米銅線寬約 $30\ \text{nm}$ ，長度可達 $1\ \mu\text{m}$ ；當加入 HNO_3 於溶液中，鋁網表面上生長出大量的奈米帶狀銅，其寬度大約分布在 $30\text{-}100\ \text{nm}$ 間，厚度小於 $10\ \text{nm}$ ，長度可達數十微米，推測其形成的原因與奈米銅線相似。本實驗室發展簡易置換反應合成一維奈米銅帶，期望此簡易合成方法可應用於各種金屬奈米帶之製備。

參考文獻

1. C. J. Murphy, N. R. Jana, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 80.
2. S. S. Chang, C. W. Shih, C. D. Chen, W. C. Lai, C. R. C. Wang, *Langmuir* **1999**, *15*, 701.
3. S. Iijima, *Nature* 1991, *354*, 56.
4. A. Filankembo, M. P. Pileni, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 5865.
5. M. E. Toimil Molares, V. Buschmann, D. Dobrev, R. Neumann, R. Scholz, I. U. Schuchert, J. Vetter, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 62.
6. T. Gao, G. Meng, Y. Wang, S. Sun, L. Zhang, *J. phys.: condens. Matter.* **2002**, *14*, 355.
7. O. Jessensky, F. Müller, U. Gösele, *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *72*, 1173.
8. J. Hu, T. W. Odom, C. M. Lieber, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 435.
9. H. Choi, S. H. Park, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6248.
10. M. Y. Yen, C. W. Chiu, C. H. Hsia, F. R. Chen, J. J. Kai, C. Y. Lee, H. T. Chiu, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 235.
11. C. H. Hsia, M. Y. Yen, C. C. Lin, H. T. Chiu, C. Y. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9940.
12. 鄭子厚、裘性天、李紫原，特殊形貌銀奈米結構之成長，國立交通大學碩士論文，民國九十三年。
13. Z. W. Pan, Z. R. Dai, Z. L. Wang, *Science* **2001**, *291*, 1947.
14. X. Wen, W. Zhang, S. Yang, Z. R. Dai, Z. L. Wnag, *Nano Lett.* **2002**, *2*, 1397.
15. Y. Sun, B. Mayers, Y. N. Xia, *Nano Lett.* **2003**, *3*, 675.

16. Joint Committee for Powder Diffraction (JCPDS) File No. 04-0836.
International Center for Diffraction Data, **1953**.
17. Joint Committee for Powder Diffraction (JCPDS) File No. 05-0667.
International Center for Diffraction Data, **1953**.
18. Joint Committee for Powder Diffraction (JCPDS) File No. 04-0787.
International Center for Diffraction Data, **1953**.
19. J. F. Moulder, W. F. Sticke, P. E. Sobol, K. D. Bomben, Handbook of
X-ray photoelectron Spectroscopy, Perkin-Elmer, Minnesota.
20. S. A. Nosier; S. A. Sallam, *Separation and Purification Technology*
2000, 18, 93.
21. P. Atkins, L. Jones, *Chemical Principles*, 2nd edition, W. H. Freeman
and Company, New York, p. A20-A21.
22. B. J. Eshel, P. Garik, *Nature* **1990**, 343, 523.
23. J. S. Langer, *Rev. Mod. Phys.* **1980**, 52, 1.
24. T. Vicsek, *Fractal Growth Phenomena*, World Scientific, New York,
1998.
25. E. Ben-Jacob, G. Deutscher, P. Garik, N. D. Goldenfeld, Y. Lereah,
Phys. Rev. Lett. **1986**, 57, 1903.
26. S. Wang, H. Xin, *J. Phys. Chem. B.* **2000**, 104, 5681.
27. Y. Zhou, S. H. Yu, C. Y. Wang, X. G. Li, Y. R. Zhu, Z. Y. Chen, *Adv.*
Mater. **1999**, 11, 850.
28. T. A. Witten, L. M. Sander, *Phy. Rev. Lett.* **1981**, 47, 1400.
29. C. J. Johnson, E. Dujardin, S. A. Davis, C. J. Murphy, S. Mann, *J.*
Mater. Chem. **2002**, 12, 1765.

30. K. Esumi, K. Matsuhisa, K. Torigoe, *Langmuir* **1995**, *11*, 3285.
31. J. Gao, C. M. Bender, C. J. Murphy, *Langmuir* **2003**, *19*, 9065.
32. B. Nikoobakht, M. A. El-Sayed, *Langmuir* **2001**, *17*, 6368.
33. 蔣本基，化學混凝處理單元設計與操作，中國技術服務社，民國七十九年。

