

行政院國家科學委員會專題研究計畫 期中進度報告

氣體壓鑄法製造 ZnO 和 Bi₂O₃ 陣列式奈米線材(2/3)

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC93-2216-E-009-013-

執行期間：93年08月01日至94年07月31日

執行單位：國立交通大學材料科學工程研究所

計畫主持人：朝春光

報告類型：精簡報告

處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 94 年 5 月 25 日

氣體壓鑄法製造 ZnO 和 Bi₂O₃ 陣列式奈米線材(2/3)

交通大學材料科學與工程學系

摘要

本研究利用熱膨脹及快速固化製程製造出直徑為 100 奈米至 300 奈米範圍的奈米錫球。熔融的錫液被鑄入到氧化鋁奈米模板中，待固化後形成奈米錫線，再將此奈米錫線連同氧化鋁模板一起加熱至錫的熔點(~232 °C)，隨後淬火到低溫(8 °C)。由於熔融的錫液具有高的表面張力以及氧化鋁模板的奈米級粗糙表面兩項性質，使得奈米錫球容易形成於氧化鋁模板表面。

一、簡介

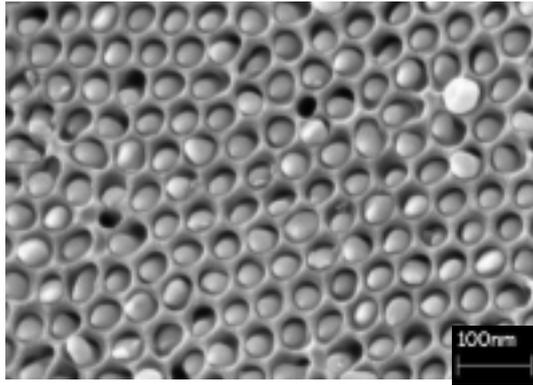
奈米材料不論在光學、生物科技、電磁元件、熱電元件或半導體等科技上均有良好的發展潛能¹⁻⁴，如零維的奈米顆粒可應用於催化劑、光子晶體或焊接劑等，另外如一維的金屬奈米線材也有相當廣泛的應用領域⁵⁻⁸，主要原因在於其具有大的深寬比例（長度/直徑），因此擁有和塊材截然不同的性質。

一般金屬粉末的製備方式有氣相噴霧法（GA）、水噴霧法(WA)⁹、超音波氣體噴霧法（USGA）¹⁰、離心噴霧法(CA)¹¹、雷射旋轉噴霧法(LSA)¹²及旋轉電極法（REP）¹³等，利用上方法很容易製造微米級或次微米級的粉末，然而在奈米尺度下，上述製備方式很難控制粉末的粒徑大小、均勻度和分佈，因此許多奈米製造的方法開始發展，如快速固化製程、電漿製程、內造化學反應、化學氣相蒸鍍、高能量球磨法及溶膠凝膠法¹⁴等，這些製程都能夠產生高品質的奈米顆粒，而其中以快速固化製程在基材上製造合金奈米顆粒最有效率、最符合經濟效益。

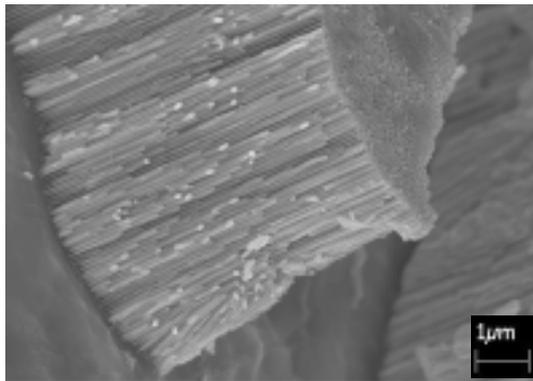
錫塊材具有低的電阻係數¹⁵($11 \times 10^{-8} \Omega \text{m}$, 298K)、低熔點(~232 °C)、高表面張力(544mN/m, 504K)¹⁶，且與銅金等金屬焊接性良好，因此很適合作為積體電路封裝用的焊接材料，現代科技一直朝向奈米元件發展，所以積體電路線寬也必須減小至奈米等級，因此奈米級的焊接材料的需求量將日益增加，以 BGA 錫球為例，目前 BGA 錫球主要用途為焊接點或焊接球，可用來連結電路。本研究的重點在於奈米錫球的製備程序，及透過熱膨脹效應和快速固化製程形成奈米錫球於氧化鋁模板上的機制。

二、實驗方法

氧化鋁模板的製備如同研究者先前的研究¹⁷，簡述如下，選用 99.7% 鋁薄片在 0.3M 草酸中進行陽極處理 1 小時，待陽極處理後對試片施以熱處理及擴孔處理，以得到具有規則的奈米通道之氧化鋁模板。在圖 1(a)及 1(b)中顯示所得的氧化鋁模板孔洞密度為 $\sim 4 \times 10^{11} / \text{cm}^2$ 而其孔徑和長度分別為 60 nm 和 9 μm 。



(a)



(b)

圖 1. 氧化鋁模板之 SEM 影像(a)奈米通道孔徑為 60nm，(b)厚度為 9µm。

為了得到奈米錫球，首先需要將熔融的錫液利用真空熔煉及壓鑄的方式將錫液壓入奈米模板中，為了使熔融的錫液順利進入奈米模板之中，先將一小塊錫塊至於氧化鋁模板之上，再利用分子渦輪幫浦使真空度維持在 10^{-3} Torr 以下，其實驗裝置圖如圖 2 所示，當溫度到達 300 時，錫塊熔解且均勻分佈在奈米模板表面，施加一外力使熔液鑄入奈米通道中，待固化後即形成奈米錫線，隨後利用真空封管技術將此試片封於玻璃管中，其真空度依舊維持在 10^{-3} Torr 以下。此玻璃管加熱至錫的熔 232 ，再水淬到 8 ，於是奈米錫球即形成於氧化鋁模板表面。

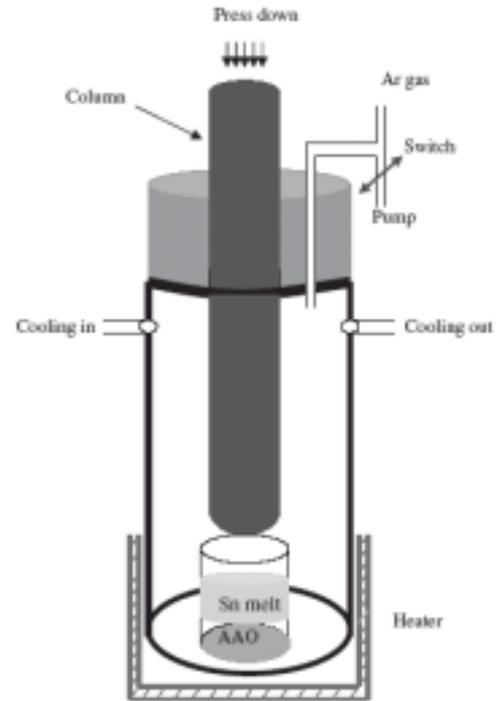


圖 2. 實驗裝置真空腔體之簡圖。

三、結果與討論

使金屬液體進入固體模板之外加壓力正比於金屬液體之表面張力，而施加一外力克服液體之表面張力，使液體進入一微小管內之壓力可由公式 $P = F/A = 2\gamma \cos\theta/r$ ¹⁸ 計算而得，其中 F 為正向力，A 為試片之表面積， γ 為液體之表面張力， θ 為液體與固體間之接觸角，r 為奈米通道之半徑，本實驗中氧化鋁模板管徑為 60 nm，試片表面積為 1cm^2 ，液態錫之表面張力值為 544mN/m，接觸角為 106° ，因此，使熔融錫液進入氧化鋁模板之臨界外加力為 953 Kg。為了得到更緻密、填充率更高的奈米線，實驗中所施加的外力增加為 1500Kg，其奈米線的 SEM 影像如圖 3 所示。圖 4 為氧化鋁模板以 0.5% 磷酸去除後，利用銅網收集的單一奈米錫線的影像。

由於錫具有高的表面張力和氧化

鋁模板表面上有奈米級的粗糙度影響，奈米錫球很容易形成在氧化鋁模板的表面。本實驗中，奈米錫線連同氧化鋁模板在真空中($\sim 10^{-3}$ Torr)加熱至錫熔點以上(235)持續30秒，隨即淬火至8 ，金屬液快速固化在氧化鋁模板表面，造成奈米球形形成，而且此奈米錫球和模板表面的接觸角大於 120° ，如圖5所示。

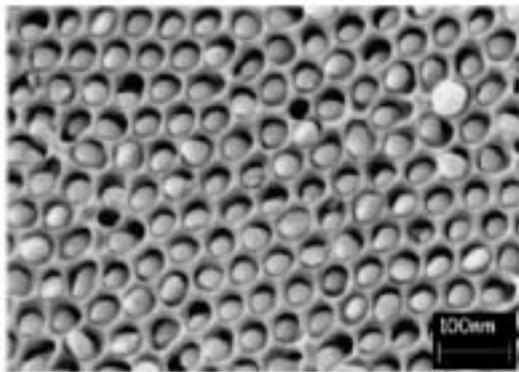


圖 3. 奈米錫線與氧化鋁模板的 SEM 影像。

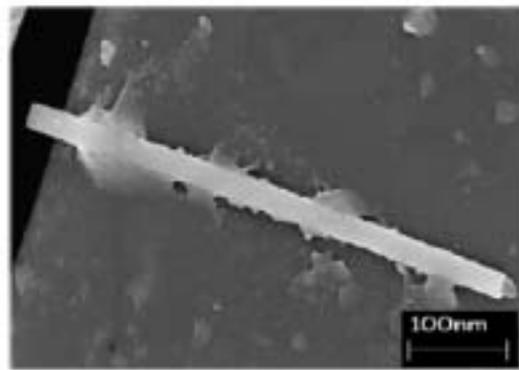


圖 4. 單一奈米錫線的 SEM 影像。

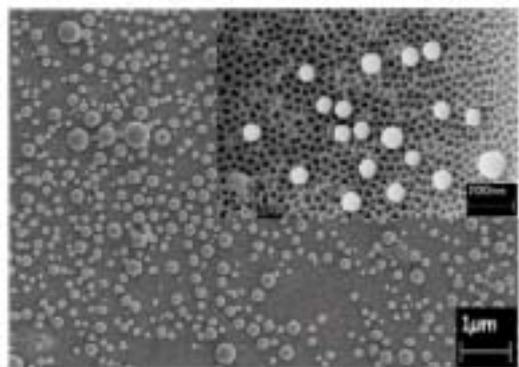


圖 5. 奈米錫球快速固化在氧化鋁模板表面上。

金屬材料的線性熱膨脹程度可由此公式， $l_t = l_0(1 + \alpha \times t)$ 計算，其中 l_0 為溫度298 K時的長度， α 是線膨脹係數， l_t 是溫度為 t 時的長度。本實驗中， $\alpha = 22 \times 10^{-6} / K$ ，奈米錫線的長度為 $9\mu m$ 、直徑為 $60nm$ ，因此當奈米錫線加熱到235 時，其熱膨脹率為11.176%，表示此時有 $315833 nm^3$ 體積的錫液膨脹到模板表面，這些模板外的錫液在固化時會形成直徑為 $84.5 nm$ 的錫球，然而奈米通道的管壁距離($15 nm$)小於管徑($60nm$)，因此會有2~3顆的錫球容易聚集在一起，圖6顯示奈米錫球的直徑介於 $90\sim 300 nm$ 之間，圖7則是這些奈米錫球的直徑分佈圖。

利用示差熱分析儀(DSC)可以偵測出奈米錫線和奈米錫球的熔點，圖8中顯示錫塊材的熔點為 231.91 ，然而在奈米錫球和氧化鋁模板的曲線中出現兩個吸熱峰，首先第一個訊號峰在 227.15 ，推測應該是模板表面奈米錫球的訊號，另一個訊號峰在 231.91 ，應是殘留在氧化鋁模板裡的奈米錫線的訊號。

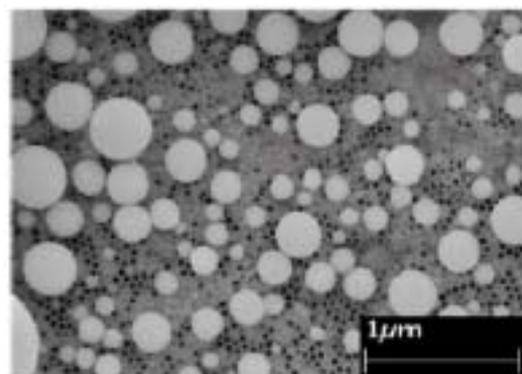


圖 6. 奈米錫球直徑介於 $90\sim 300 nm$ 。

四、結論

熔融的錫液被鑄入到氧化鋁奈米模板中，固化後形成奈米錫線，金屬

錫具有高的表面張力，另外氧化鋁模板表面上存在奈米級的粗糙度影響，奈米錫球很容易形成在氧化鋁模板的表面，藉由熱膨脹效應，熔融的錫液膨脹到氧化鋁模板表面，進而形成錫球，由 DSC 分析可知奈米錫球的熔點 227.15 略低於錫塊材的熔點。

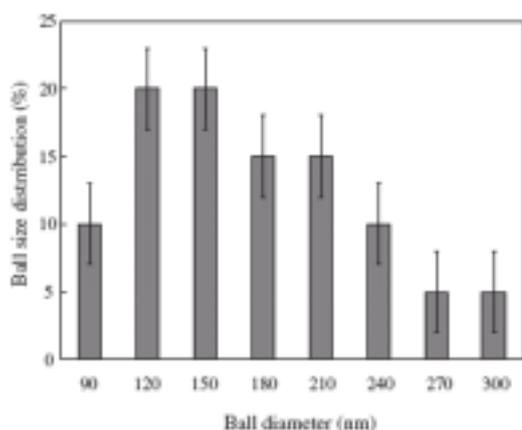


圖 7. 奈米錫球直徑分佈圖。

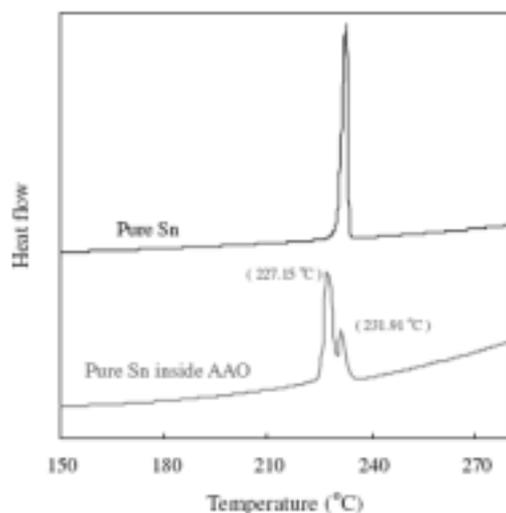


圖 8. 錫塊材與奈米錫球、奈米錫線之示差熱分析曲線。

致謝

感謝國科會 NSC93 - 2216 - E009 - 013 計畫補助與支持。

Reference

1. S. Sun and S., C. B. Murray: Science 287

(2000) 198.

2. A. Moroz: Phys. Rev. Lett. 83 (1999) 5274.

3. A. M. Morales and C. M. Lieber: Science 279 (1998) 208.

4. D. M. Hartmann and M. Heller: J. Mater. Res. 17 (2000) 473.

5. K. Liu and C. L. Chien: Appl. Phys. Lett. 73 (1998) 1463.

6. T. A. Taton and C. A. Mirkin: Science 289 (2000) 1757.

7. K. K. Sandhu: Bioconjugate Chem. 13 (2002) 3.

8. J. Heremans and C. M. Thrush: Phys. Rev. B 59 (1999) 12579.

9. V. A. Tracey and C. P. Cutler: Powder Met. 24 (1981) 32.

10. V. Anand and A. J. Kaufman: Rapid Solidification Processing: Principles and Technologies II (Claitor's Publication, New York 1980) p. 273.

11. A. R. Cox and J. B. Moore: Superalloys Metallurgy and Manufacture (Claitor's Publication, New York 1976) p. 45.

12. L. Konitzer and K. W. Walters: Met. Trans. B 15B (1984) 149.

13. G. Friedman: Proc. AGARD Conf. No. 200 Canada, 1976, p. 1.

14. R. G. Reddy: Rev. Adv. Mater. Sci. 5 (2003) 121.

15. J. A. Dean: Lange's Handbook of Chemistry (McGraw-Hill, New York, 1992) 14th ed.

16. A. Brandes: Semithells Metals Reference Book (Butterworth & Co. Publisher, New York, 1983) 6th ed., Chap. 14, p. 8.

17. C. C. Chen and Chin-Guo Kuo: Jpn. J. Appl. Phys. 43 (2004) 8354.

18. Z. Zhang and D. Gekhtman: Chem. Mater. 11 (1999) 1659.