

發明專利說明書

200616890

(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：P31351P

※申請日期：P3.11.17

※IPC 分類：

C01B 31/02
B82B 3/00.

一、發明名稱：(中文/英文)

控制奈米碳管管束密度的方法與奈米碳管的製造方法

METHOD FOR CONTROLLING THE TUBE NUMBER

DENSITY OF CARBON NANOTUBES AND METHOD FOR

MANUFACTURING CARBON NANOTUBES

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/NO. 1001, DASYUE RD., HSINCHU CITY, 300,
TAIWAN (R. O. C.)

國 籍：(中文/英文) 中華民國/TW

三、發明人：(共 4 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 郭正次 /KUO, CHENG-TZU

2. 潘扶民 /PAN, FU-MING

3. 陳柏林 /CHEN, PO-LIN

4. 張峻愷 /CHANG, JUN-KAI

國 籍：(中文/英文) 中華民國/TW

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：

☐ 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：

一種控制奈米碳管管束密度的方法，適於利用一化學氣相沉積法在一氧化物模板的奈米級孔洞內成長奈米碳管，其特徵在於氧化物模板係經由兩階段陽極氧化處理，以形成具有陣列排列的奈米級孔洞；以及利用控制化學氣相沉積法的反應氣氛之種類與比例，來控制奈米碳管之管束密度。因此，本發明能有效提昇奈米碳管之應用性。

六、英文發明摘要：

A method for controlling the tube number density of carbon nanotubes is for growing nanotubes in nanopores of an oxide template by chemical vapor deposition (CVD). The features of the method are that the oxide template is prepared by two-step anodic oxidation for forming an array of the nanopores, and the tube density of the nanotubes is controlled by controlling the species and feed ratio of CVD precursor gases. Therefore, this invention can effectively improve the applicability of carbon nanotubes.

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：圖(1)。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

100～150：步驟

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式： 無。

五、中文發明摘要：

一種控制奈米碳管管束密度的方法，適於利用一化學氣相沉積法在一氧化物模板的奈米級孔洞內成長奈米碳管，其特徵在於氧化物模板係經由兩階段陽極氧化處理，以形成具有陣列排列的奈米級孔洞；以及利用控制化學氣相沉積法的反應氣氛之種類與比例，來控制奈米碳管之管束密度。因此，本發明能有效提昇奈米碳管之應用性。

六、英文發明摘要：

A method for controlling the tube number density of carbon nanotubes is for growing nanotubes in nanopores of an oxide template by chemical vapor deposition (CVD). The features of the method are that the oxide template is prepared by two-step anodic oxidation for forming an array of the nanopores, and the tube density of the nanotubes is controlled by controlling the species and feed ratio of CVD precursor gases. Therefore, this invention can effectively improve the applicability of carbon nanotubes.

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：圖(1)。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

100～150：步驟

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式： 無。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明是有關於一種奈米碳管(carbon nanotubes, CNTs)的製造方法，且特別是有關於一種經濟且有效的方法，用以控制奈米碳管的管束密度。

【先前技術】

奈米碳管由於具有優異的電子場效發射性質已經成為下一世代冷陰極平面顯示器(cold-cathode flat panel displays)的熱門候選者。要實際應用奈米碳管作為電子發射源，必須有效的控制其直徑、長度與密度。尤其在高管束密度(tube number density)的情況下，非常容易引起場遮蔽效應(field screening effect)，因而降低其場增效(field enhancement)與發射電流。

過去主要藉由調變過渡金屬觸媒顆粒的密度來達到控制奈米碳管管束密度的目的。常見的方法有電子束微影法(e-beam lithography)、光學微影(photolithography)、微接觸印刷(micro contact printing)、遮光罩(shadow mask)等，然而這些方法不是需要昂貴的設備就是無法大面積控制管束密度。

【發明內容】

本發明的目的就是在提供一種控制奈米碳管管束密度的方法，不需要微影與蝕刻製程即可控制奈米碳管的管束密度，進而降低場遮蔽效應，達到降低奈米碳管的場發射啟始電壓與增加電流密度等功效，且可大幅提昇奈米碳管

與基材之附著性。

本發明的再一目的是提供一種奈米碳管的製造方法，以簡單製作出具有均勻的直徑分佈、垂直準直性(vertical alignment)與優良附著性等優點的奈米碳管。

本發明提出一種控制奈米碳管管束密度的方法，適於利用一化學氣相沉積法在一氧化物模板的奈米級孔洞內成長奈米碳管，其特徵在於氧化物模板係經由兩階段陽極氧化處理，以形成具有陣列排列的奈米級孔洞；以及利用控制化學氣相沉積法的反應氣氛之種類與比例，來控制奈米碳管之管束密度。

依照本發明的較佳實施例所述控制奈米碳管管束密度的方法，上述之氧化物模板係陽極氧化鋁。而化學氣相沉積法可以是電子迴旋共振化學氣相沉積法(electron cyclotron resonance CVD)、微波電漿化學氣相沉積法、熱化學氣相沉積法等，且控制化學氣相沉積法的反應氣氛之比例係控制反應氣氛之流量比，而其反應氣氛係碳氫氣體與氫氣混合氣體。

本發明再提出一種奈米碳管的製造方法，包括提供一基底，再於基底上形成一金屬層。接著，對金屬層進行兩階段陽極氧化處理，以使金屬層表面氧化形成一氧化金屬層，其中氧化金屬層具有陣列排列的奈米級孔洞。然後，移除奈米級孔洞底部之氧化金屬層，以於各奈米級孔洞底部沈積一過渡金屬觸媒。隨後，以一化學氣相沉積法於奈米級孔洞內成長奈米碳管，之後藉由控制化學氣相沉積法

的反應氣氛之種類與比例，來控制奈米碳管之管束密度。

依照本發明的較佳實施例所述奈米碳管的製造方法，上述之過渡金屬觸媒係鐵、鈷、鎳之純金屬及其合金、化學氣相沉積法則是電子迴旋共振化學氣相沉積法(ECR CVD)、微波電漿化學氣相沉積法、熱化學氣相沉積法等。且控制化學氣相沉積法的反應氣氛之比例係控制反應氣氛之流量比。此外，反應氣氛係碳氫氣體與氫氣混合氣體，其中碳氫氣體係甲烷、乙烷、丙烷、乙炔、苯及其混合物之族群。

本發明因為利用兩階段陽極氧化處理，所以能夠形成具有陣列排列的奈米級孔洞之氧化物模板，並提昇奈米碳管與基底之附著性。然後，再配合控制化學氣相沉積法的反應氣氛之種類與比例，以精確控制奈米碳管之管束密度。因此，本發明不需要微影與蝕刻製程即可控制奈米碳管的管束密度、製作出具有均勻的直徑分佈、垂直準直性與優良附著性的奈米碳管，以有效提昇奈米碳管之應用性。而且，本發明之製程尚可應用於製備大面積奈米碳管陣列。

為讓本發明之上述和其他目的、特徵和優點能更明顯易懂，下文特舉較佳實施例，並配合所附圖式，作詳細說明如下。

【實施方式】

圖 1 是依照本發明之一較佳實施例的奈米碳管之製造流程步驟圖。

請參照第 1 圖，先於步驟 100，提供一基底，如矽基底或玻璃基底等。然後，於步驟 110，於基底上形成一金屬層，其中金屬層材料例如係鋁。而形成金屬層之方法譬如熱蒸鍍法或其它合適的方法。此外，金屬層之厚度可以在 4 至 6 微米之間。

接著，於步驟 120，對金屬層進行兩階段陽極氧化處理(two-step anodic oxidation)，以使金屬層表面氧化形成一氧化金屬層，其中氧化金屬層具有陣列排列的奈米級孔洞(nanopores)。於一實例中，前述氧化金屬層可以是陽極氧化鋁(anodic aluminum oxide, AAO)，而且氧化金屬層之厚度例如在 700 至 800 奈米之間。再者，於兩階段陽極氧化處理之前，更包括進行一電解拋光步驟。

隨後，於步驟 130，移除奈米級孔洞底部之氧化金屬層，以將底面的金屬層暴露出來。接著，在步驟 140 中，於各奈米級孔洞底部沈積一過渡金屬觸媒，其中過渡金屬觸媒例如是鐵、鈷、鎳之純金屬及其合金。而沈積過渡金屬觸媒的方法可以是電鍍法或其它合適的方法。

之後，於步驟 150，以一化學氣相沉積法(chemical vapor deposition, CVD)於奈米級孔洞內成長奈米碳管，並藉由控制化學氣相沉積法的反應氣氛之種類與比例，來控制奈米碳管之管束密度。其中，化學氣相沉積法譬如電子迴旋共振化學氣相沉積法、微波電漿化學氣相沉積法、熱化學氣相沉積法等。而控制化學氣相沉積法的反應氣氛之比例可以是指控制反應氣氛的流量比。此外，當化

學氣相沉積法的反應氣氛例如是碳氫氣體與氫氣的混合氣體時，其中碳氫氣體可以是甲烷、乙烷、丙烷、乙炔、苯及其混合物之族群，且反應氣氛中碳氫氣體之濃度在 5% 至 95% 之間。

由於本實施例先利用兩階段陽極氧化處理得到具有陣列排列的奈米級孔洞之氧化物模板。然後，再配合控制化學氣相沉積法的反應氣氛之種類與比例，以精確控制奈米碳管之管束密度，因此可控制奈米碳管的管束密度、製作出具有均勻的直徑分佈、垂直準直性與優良附著性的奈米碳管。為證實本發明之功效，請參考下面的實驗例及其結果。

實驗例

本發明的實驗例是先沉積一金屬鋁層於矽基底上，較佳的形成方法是熱蒸鍍法，而沉積溫度在 100~200℃ 之間，且形成的金屬鋁層厚度在 5~6 微米之間。然後，以電解拋光步驟進行金屬鋁層之表面平坦化過程。上述電解拋光步驟較佳係以過氯酸/乙醇溶液為電解液，而過氯酸：乙醇的容量比係 1：4，電壓為 40 伏特(V)，且於室溫中進行 5~10 秒。

然後，進行金屬鋁層之兩階段陽極氧化處理，以將金屬鋁層氧化成具有規則陣列排列之奈米級孔洞的陽極氧化鋁(AAO)。請參照圖 2A-1 至圖 2C-1，其係本發明實驗例之兩階段陽極氧化處理的製造流程示意圖。而圖 2A-2 至圖 2C-2 則分別顯示相對圖 2A-1 至圖 2C-1 的掃描式電子

顯微鏡(SEM)照片。前述兩階段陽極氧化處理是先將具有金屬鋁層 200 之矽基底置於如草酸(0.3~0.4 莫耳/升)之電解液中，加以適當電壓，例如：40 伏特(V)，並在室溫下進行陽極氧化反應約 30 分鐘，即可獲得多孔性(porous)的陽極氧化鋁 210，如圖 2A-1 所示。第一階段形成之孔洞 220 排列如圖 2A-2 顯示較為雜亂。因此，之後需進行濕式蝕刻步驟，以移除第一階段形成之陽極氧化鋁(如圖 2B-1)，而較佳之蝕刻條件係以磷酸 6 wt%以及鉻酸 1.5 wt%，在溫度 60°C 蝕刻 1 小時，而此時於圖 2B-2 所示的圖形係金屬鋁層 200a 表面。接著，再執行一次與上述相同條件之陽極氧化處理，進行時間約 5 分鐘，即獲得具規則排列孔洞陣列之陽極氧化鋁模板(template)230(如圖 2C-1 與圖 2C-2)，其中孔洞 240 深度約為 740 奈米(nm)，並於陽極氧化鋁模板 230 底下留有金屬鋁層 200b。

接著，如圖 3A 至圖 3C 所示，其係完成兩階段陽極氧化處理之後的製造流程剖面之掃描式電子顯微鏡照片。請先參照圖 3A，於陽極氧化鋁模板 230 底部存在有絕緣之氧化鋁阻障層(barrier layer)232，因此為進行後續製程，需將此阻障層 232 移除。

之後，請參照圖 3B，較佳方式為於上述第二階段陽極處理(如圖 2C-1)之終點，將電壓逐漸降低至 5~10 伏特，例如每秒降低 0.1 伏特，如此可將氧化鋁阻障層 232 厚度降低。然後，將基底 200b 置於蝕刻液中蝕刻移除阻障層，較佳之蝕刻條件係以磷酸 5 wt%、室溫、時間 1 小時。結

果如圖 3B 所示，氧化鋁阻障層已被完全移除。

接著，請參照圖 3C，以電鍍法於陽極氧化鋁模板 230 之孔洞底部沈積成長奈米碳管所需之過渡金屬觸媒 (catalyst)，如鈷(Co)。上述電鍍步驟較佳者為以硫酸鈷 5 wt%/硼酸 2 wt%水溶液為電解液，交流電壓則在 11~13 伏特之間，並於室溫中進行大約 1 分鐘。結果如本圖所示，金屬觸媒 Co 已被均勻鍍於孔洞底部。

然後，以電子迴旋共振化學氣相沉積法(ECR-CVD) 成長奈米碳管，其中成長條件例如是磁場 875 高斯 (Gauss)、微波功率 600 瓦特(W)、工作壓力 0.25 Pa、基材溫度 400~600℃、成長時間 30 分鐘，並以甲烷(CH₄)/氫氣(H₂)混合氣體為反應氣氛，總氣體流量 22 sccm。再者，藉由調整甲烷與氫氣的流量比可直接控制之管束密度 (tube number density)。所得到的結果如圖 4A 至圖 4C 所示，其係改變反應氣氛的流量比而得到之奈米碳管的掃描式電子顯微鏡(SEM)照片，其中圖 4A 是甲烷於反應氣體之濃度為 9%、圖 4B 是甲烷於反應氣體之濃度為 50%、圖 4C 是甲烷於反應氣體之濃度為 91%時所得到的奈米碳管照片。

由圖 4A 至圖 4C 可知，隨著增加甲烷於反應氣體之濃度，成長出陽極氧化鋁孔洞的奈米碳管數量明顯降低而且奈米碳管的長度也隨之縮短。在較高甲烷濃度的成長氣氛下，奈米碳管的成長速率較為緩慢且非晶質碳 (amorphous carbon)副產物的沈積速率快速，導致大部分

的奈米碳管被非晶質碳埋藏於陽極氧化鋁奈米孔洞內而停止生長，如圖 4C 所示。相反的，如圖 4A 所示，在低甲烷濃度的情況下，沈積的非晶質碳將被高氫氣濃度的電漿蝕刻移除，再加上奈米碳管的成長速率較快，因此大部分的奈米碳管將自由生長出孔洞外，因而得到一超高的管束密度(約 9×10^9 tubes/cm²)。

而圖 5 顯示甲烷或氫氣濃度對管束密度與奈米碳管長度之關係圖。由圖 5 可得奈米碳管的管束密度與甲烷濃度呈現一線性反比之關係。因此，可藉由調整並控制甲烷/氫氣反應氣體的流量比，即可達到控制管束密度的目的。

綜上所述，本發明之特點是將奈米碳管生長在陽極氧化鋁(AAO)模板的奈米孔洞內，藉由簡單地控制成長奈米碳管時的反應氣氛種類與比例，即可有效的控制生長出奈米孔洞外的奈米碳管數量。此外，受到陽極氧化鋁模板孔洞的限制，所以本發明所形成的奈米碳管具有均勻的直徑分佈、垂直準直性與優良附著性等優點，並可進一步降低場遮蔽效應，達到降低奈米碳管的場發射啟始電壓與增加電流密度等功效。同時，本發明之製程可應用於製備大面積奈米碳管陣列。

雖然本發明已以較佳實施例揭露如上，然其並非用以限定本發明，任何熟習此技藝者，在不脫離本發明之精神和範圍內，當可作些許之更動與潤飾，因此本發明之保護範圍當視後附之申請專利範圍所界定者為準。

【圖式簡單說明】

圖 1 是依照本發明之一較佳實施例的奈米碳管之製造流程步驟圖。

圖 2A-1 至圖 2C-1 係本發明實驗例之兩階段陽極氧化處理的製造流程示意圖。

圖 2A-2 至圖 2C-2 是分別顯示相對圖 2A-1 至圖 2C-1 的掃描式電子顯微鏡照片。

圖 3A 至圖 3C 係完成兩階段陽極氧化處理之後的製造流程剖面之掃描式電子顯微鏡照片。

圖 4A 至圖 4C 係改變反應氣氛的流量比而得到之奈米碳管的掃描式電子顯微鏡(SEM)照片。

圖 5 顯示本發明實驗例之甲烷或氫氣濃度對管束密度與奈米碳管長度之關係圖。

【主要元件符號說明】

100~150：步驟

200、200a、200b：金屬鋁層

210：陽極氧化鋁

220、240：孔洞

230：陽極氧化鋁模板

232：氧化鋁阻障層

十、申請專利範圍：

1.一種控制奈米碳管管束密度的方法，適於利用一化學氣相沉積法在一氧化物模板的多數個奈米級孔洞內成長多數個奈米碳管，其特徵在於：

該氧化物模板係經由兩階段陽極氧化處理，以形成具有陣列排列的該些奈米級孔洞；以及

利用控制該化學氣相沉積法的反應氣氛之種類與比例，來控制該些奈米碳管之管束密度。

2.如申請專利範圍第 1 項所述之控制奈米碳管管束密度的方法，其中該兩階段陽極氧化處理之前更包括一電解拋光步驟。

3.如申請專利範圍第 1 項所述之控制奈米碳管管束密度的方法，其中該氧化物模板係陽極氧化鋁。

4.如申請專利範圍第 1 項所述之控制奈米碳管管束密度的方法，其中該氧化物模板之厚度為 700 至 800 奈米。

5. 如申請專利範圍第 1 項所述之控制奈米碳管管束密度的方法，其中該化學氣相沉積法係電子迴旋共振化學氣相沉積法、微波電漿化學氣相沉積法或熱化學氣相沉積法。

6. 如申請專利範圍第 1 項所述之控制奈米碳管管束密度的方法，其中控制該化學氣相沉積法的反應氣氛之比例係控制反應氣氛之流量比。

7. 如申請專利範圍第 1 項所述之控制奈米碳管管束密度的方法，其中該化學氣相沉積法的反應氣氛係碳氫氣

體與氫氣混合氣體。

8. 如申請專利範圍第 7 項所述之控制奈米碳管管束密度的方法，其中該化學氣相沉積法的反應氣氛中碳氫氣體係甲烷、乙烷、丙烷、乙炔、苯及其混合物之族群。

9. 如申請專利範圍第 7 項所述之控制奈米碳管管束密度的方法，其中該化學氣相沉積法的反應氣氛中碳氫氣體於反應氣氛之濃度為 5% 至 95%。

10. 一種奈米碳管的製造方法，包括：

提供一基底；

於該基底上形成一金屬層；

對該金屬層進行兩階段陽極氧化處理，以使該金屬層表面氧化形成一氧化金屬層，其中該氧化金屬層具有陣列排列的多數個奈米級孔洞；

移除該些奈米級孔洞底部之該氧化金屬層；

於各該奈米級孔洞底部沈積一過渡金屬觸媒；以及

以一化學氣相沉積法於該些奈米級孔洞內成長多數個奈米碳管，並藉由控制該化學氣相沉積法的反應氣氛之種類與比例，來控制該些奈米碳管之管束密度。

11. 如申請專利範圍第 10 項所述之奈米碳管的製造方法，其中形成該金屬層之方法係熱蒸鍍法。

12. 如申請專利範圍第 10 項所述之奈米碳管的製造方法，其中該金屬層材料係鋁。

13. 如申請專利範圍第 10 項所述之奈米碳管的製造方法，其中該金屬層之厚度為 4 至 6 微米。

14.如申請專利範圍第 10 項所述之奈米碳管的製造方法，其中該兩階段陽極氧化處理之前，更包括進行一電解拋光步驟。

15.如申請專利範圍第 10 項所述之奈米碳管的製造方法，其中該氧化金屬層係陽極氧化鋁。

16.如申請專利範圍第 10 項所述之奈米碳管的製造方法，其中該氧化金屬層之厚度為 700 至 800 奈米。

17.如申請專利範圍第 10 項所述之奈米碳管的製造方法，其中沈積該過渡金屬觸媒的方法係電鍍法。

18.如申請專利範圍第 10 項所述之奈米碳管的製造方法，其中該過渡金屬觸媒係鐵、鈷、鎳之純金屬及其合金。

19.如申請專利範圍第 10 項所述之奈米碳管的製造方法，其中該化學氣相沉積法係電子迴旋共振化學氣相沉積法、微波電漿化學氣相沉積法、熱化學氣相沉積法。

20.如申請專利範圍第 10 項所述之奈米碳管的製造方法，其中控制該化學氣相沉積法的反應氣氛之比例係控制反應氣氛的流量比。

21.如申請專利範圍第 10 項所述之奈米碳管的製造方法，其中該化學氣相沉積法的反應氣氛係碳氫氣體與氫氣的混合氣體。

22.如申請專利範圍第 21 項所述之奈米碳管的製造方法，其中碳氫氣體係甲烷、乙烷、丙烷、乙炔、苯及其混合物之族群。

23.如申請專利範圍第 21 項所述之奈米碳管的製造方

法，其中該化學氣相沉積法的反應氣氛中碳氫氣體之濃度為 5%至 95%。

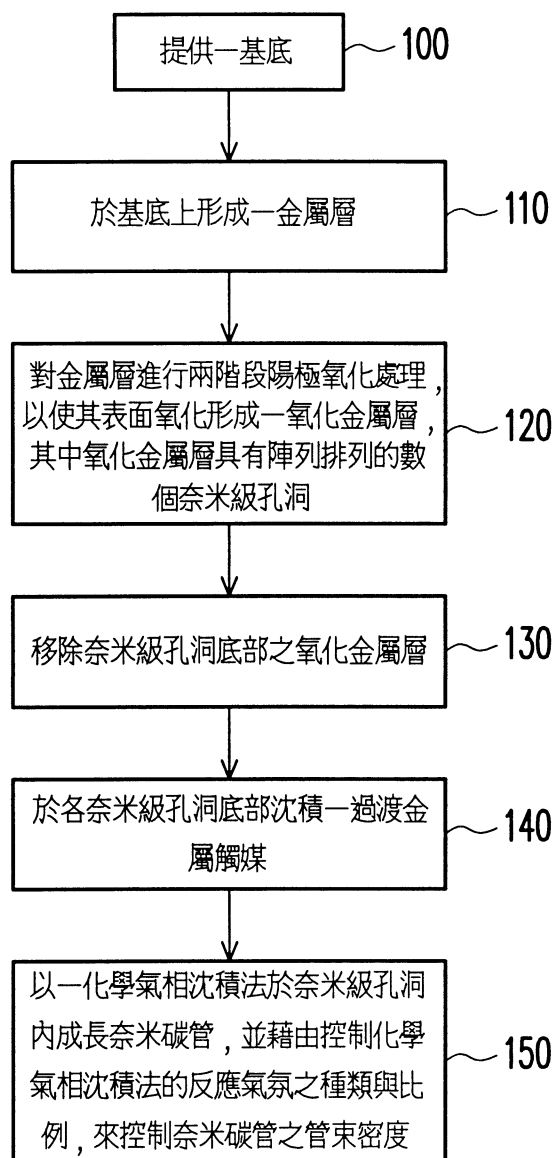


圖 1

14801TW_T

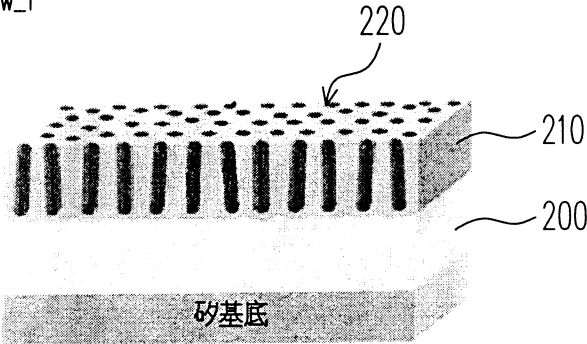


圖 2A-1

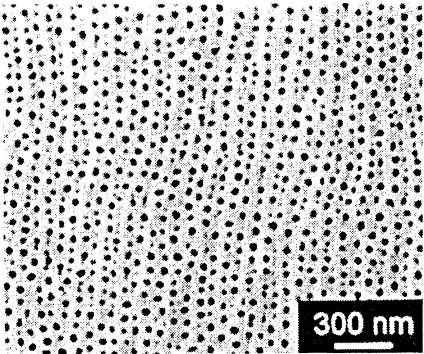


圖 2A-2



圖 2B-1

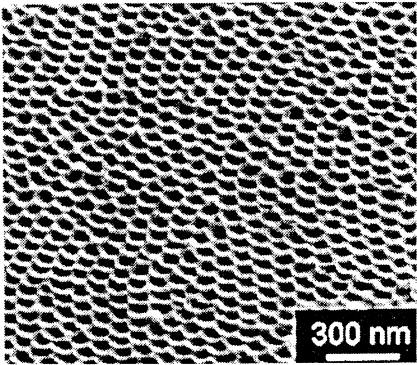


圖 2B-2

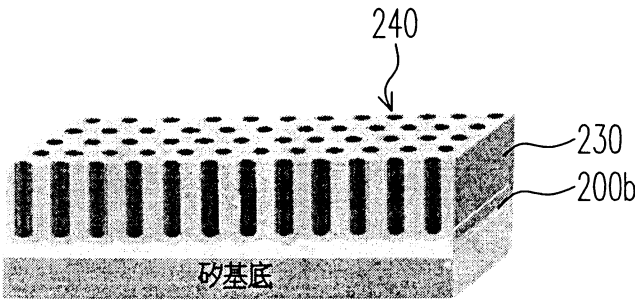


圖 2C-1

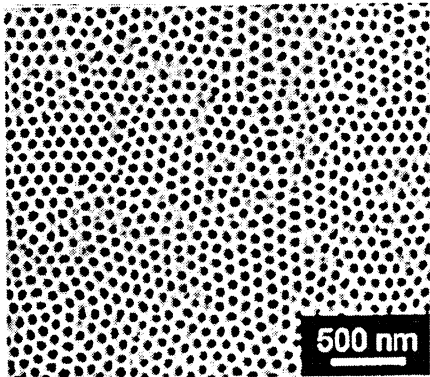


圖 2C-2

14801TW_T

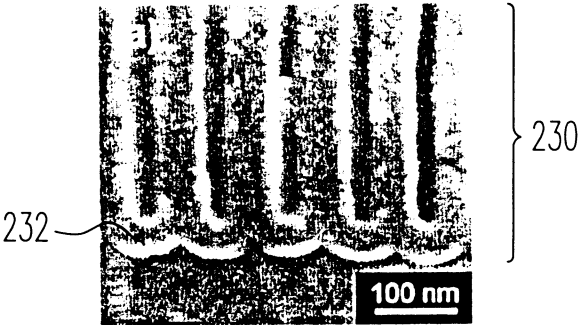


圖 3A

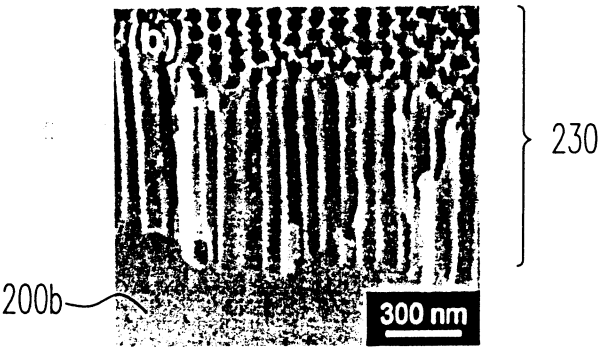


圖 3B

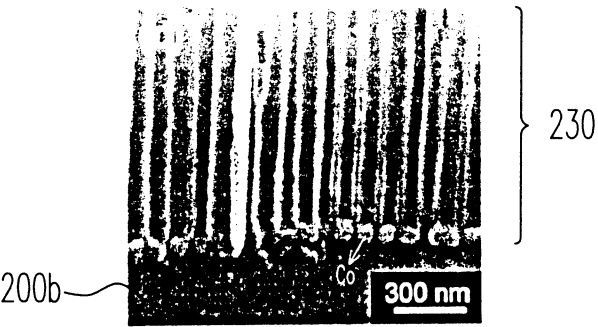


圖 3C

14801TW_T

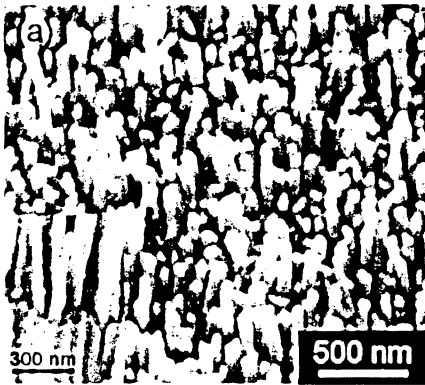


圖 4A

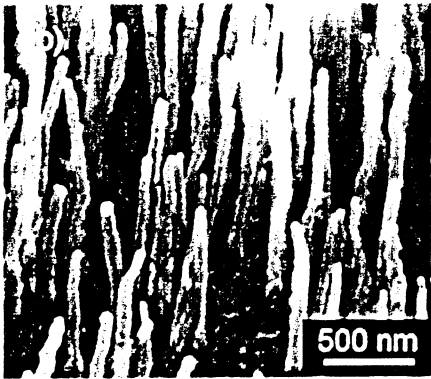


圖 4B

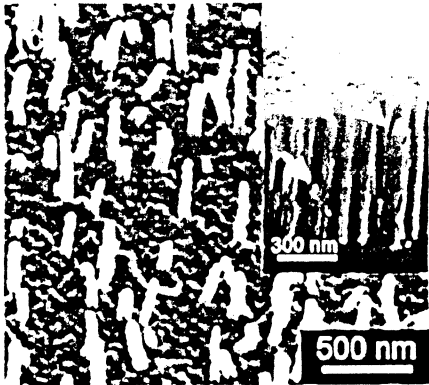


圖 4C

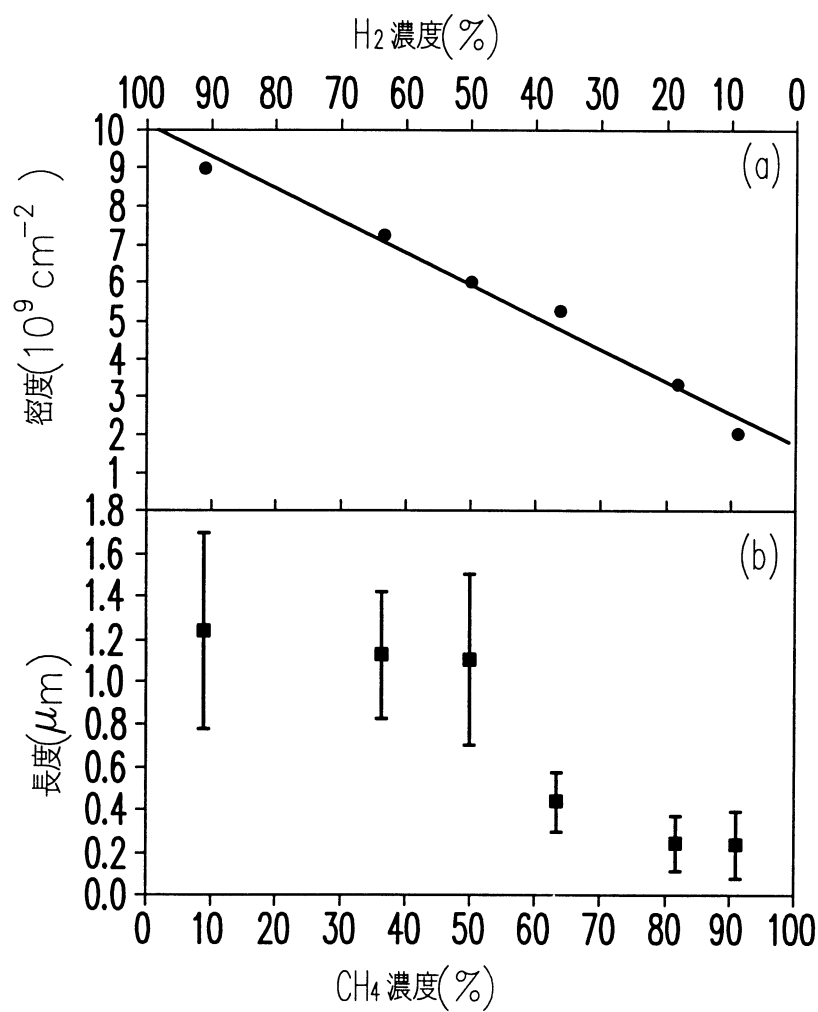


圖 5