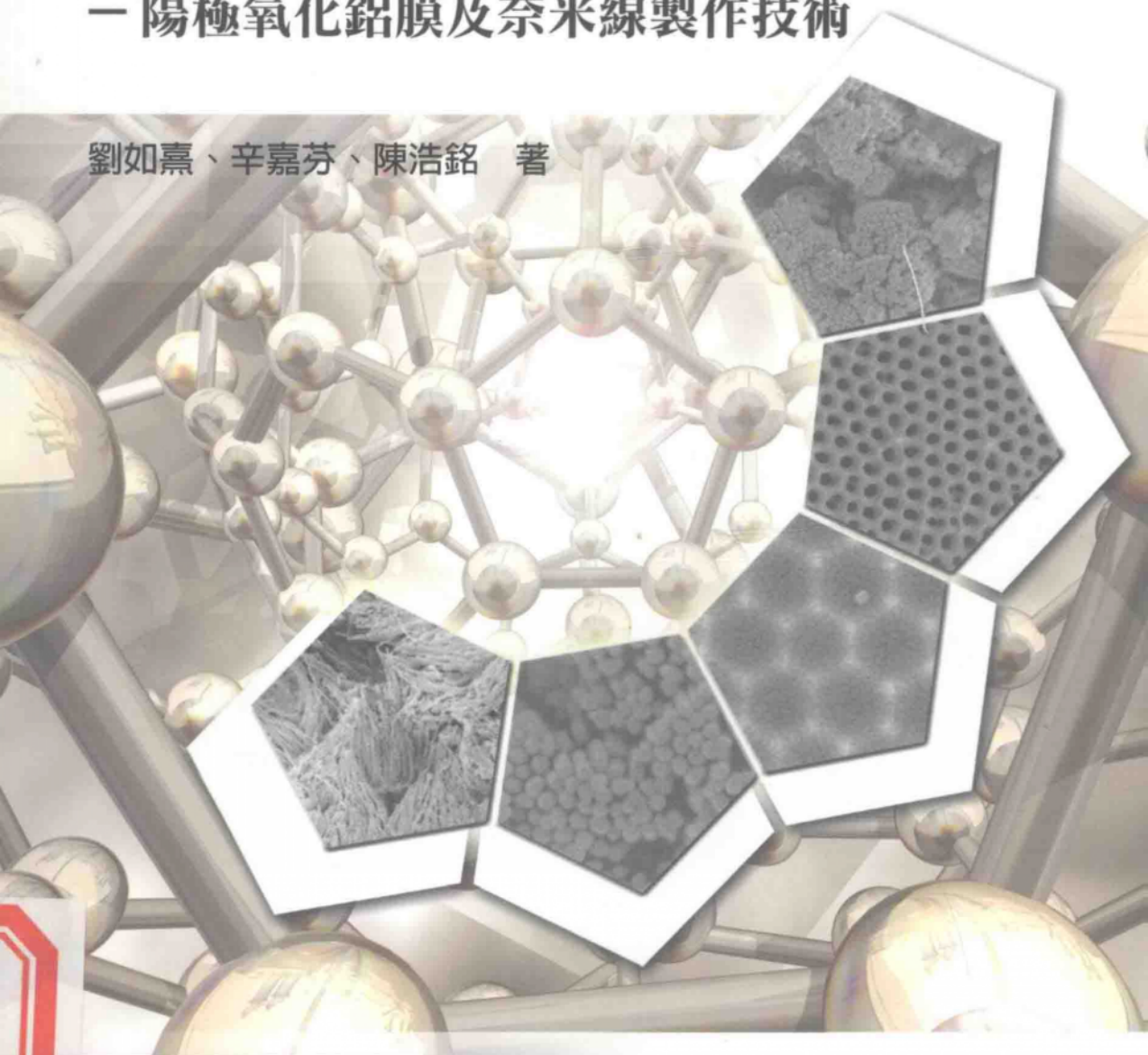
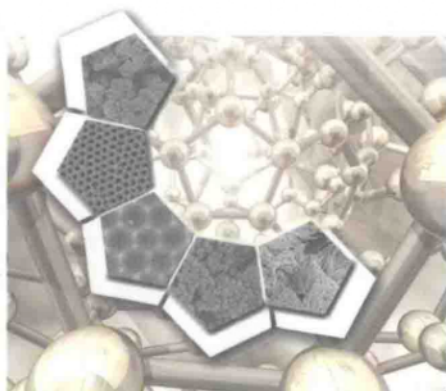


奈米材料的製作與應用

— 陽極氧化鋁膜及奈米線製作技術

劉如熹、辛嘉芬、陳浩銘 著

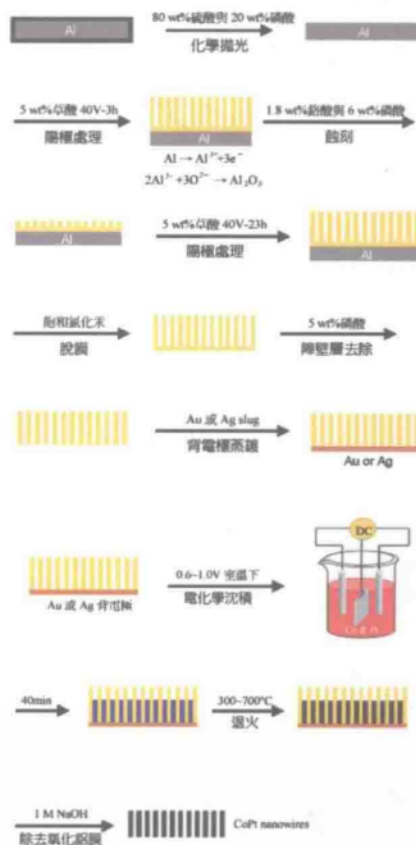




奈米材料的製作與應用

—陽極氧化鋁膜及奈米線製作技術

1. 本書主要介紹以鋁為基板，藉由陽極氧化法製作具多孔性氧化鋁膜模版，再以電化學沈積法將鈷鉑或鎳還原於氧化鋁膜孔洞中，即可得鈷鉑或鎳奈米線。藉由熱處理鈷鉑奈米線探討微結構與磁特性之變化，而調控實驗參數於鎳奈米線可獲得不同之表面顏色，且其顏色隨視角而變。
2. 本書將可對以簡易之化學方法製作奈米線及相關之應用有所瞭解。
3. 本書將提供一維（空間中有二維尺度處於奈米尺寸）奈米材料之製作與應用技術資料。



ISBN 978-957-21-6096-1

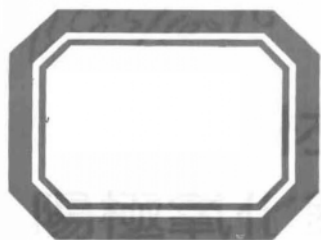


9 789572 160961

NT / 250



00250



料的製作與應用－ 鋁膜及奈米線製作技術

劉如熹、辛嘉芬、陳浩銘 著

 全華圖書股份有限公司 印行

國家圖書館出版品預行編目資料

陽極氧化鋁膜及奈米線製作技術 / 劉如熹, 辛嘉芬, 陳浩銘編著. -- 初版. -- 臺北縣土城市: 全華圖書, 2007.12
面; 公分

ISBN 978-957-21-6096-1(平裝)

1. 奈米技術 2. 薄膜工程

440.7

96022903

奈米材料的製作與應用－ 陽極氧化鋁膜及奈米線製作技術

著 劉如熹、辛嘉芬、陳浩銘
執行編輯 黃馨瑩
發行人 陳本源
出版者 全華圖書股份有限公司
地址 236 台北縣土城市忠義路 21 號
電話 (02) 2262-5666 (總機)
傳真 (02) 2262-8333
郵政帳號 0100836-1 號
印刷者 宏懋打字印刷股份有限公司
圖書編號 06013
初版一刷 2008 年 3 月
定價 新台幣 250 元
I S B N 978-957-21-6096-1

全華圖書
www.chwa.com.tw
book@ms1.chwa.com.tw

全華科技網 OpenTech
www.opentech.com.tw

有著作權·侵害必究

序 言

PREFACE

奈米材料乃指其尺寸均介於 1~100 nm 而言。因其尺寸小、比表面積大及量子尺寸效應，使之具有一般塊材所不具備之特殊性能，即於光吸收、敏感、催化及其它功能特性等方面展現出引人注目之應用前景。奈米晶粒中原子排列已非長程有序結構，一般塊材之連續能帶分裂成類似分子軌域之不連續能階，高濃度晶界原子之特殊結構導致材料之力學性能、磁性、介電性、超導性、光學乃至於熱力學性能之改變。其中磁性奈米材料以應用於儲存媒體與感測方面之研究為主，因磁性奈米材料具有塊材並未具備之磁特性，如超順磁性、極高之矯頑磁力、較低之居禮溫度與飽和磁化率等，此外磁性奈米線於不同方向之矯頑力存在顯著差異，當奈米線之長寬比(aspect ratio)增加時，一般而言其平行長軸之矯頑磁力將隨之增大，因其具備上述之特點，使得此些奈米材料已成為現今發展之重點。

然於此奈米尺度下，原先應用傳統微影(lithography process)製程之技術將面臨大面積與高長寬比之技術瓶頸，有鑑於此必須尋求新解決方案，目前以模版(template)電化學沈積合成單一金屬、合金與多層金屬結構之磁性奈米線因具備小尺寸及優異磁特性，已成為發展磁性材料之重點。一般常見之模版為多孔性氧化鋁膜與高分子膜，而本書之重點將著重於多孔性氧化鋁膜之介紹，因其具高儲存密度、孔洞排列規則與製程易控制等優點。本書以高純度之鋁箔作為基板，藉由陽極氧化法合成具多孔性氧化鋁膜作為模版，再以電化學沈積法將鈷鉑或鎳還原於氧化鋁膜孔洞中，即可得鈷鉑或鎳奈米線，其中鈷鉑合金奈米線藉由不同之退火溫度探討其微結構與磁性之相關變化，而鎳奈米線可藉由實驗參數調控獲得不同之鋁表面顏色變化，且其顏色隨視角而變。

於本書中以循環伏安儀(cyclic voltmmetry ; CV)測量金屬還原電位；

以 X 光粉末繞射儀(X-ray diffraction ; XRD)鑑定樣品之晶體結構；以穿透式電子顯微鏡(transmission electron microscopy ; TEM)、掃描式電子顯微鏡(scanning electron microscopy ; SEM)與能量散布 X 光光譜儀(energy dispersive X-ray spectrometer ; EDS)進行樣品表面、線體直徑大小、表面成分以與原子排列之晶格影像分析；以同步輻射 X 光吸收光譜(X-ray absorption spectroscopy ; XAS)之 X 光近吸收邊緣結構(X-ray absorption near edge structure ; XANES)決定樣品中元素之價數與電子結構以及延伸 X 光吸收精細結構(extended X-ray absorption fine structure ; EXAFS)瞭解吸收原子周圍之原子級短程有序結構；以震動樣品磁度(vibrating sample magnetometer ; VSM)測量奈米線體之磁滯曲線；以反射式紫外線/可見光光譜儀(reflectance ultraviolet/visible spectrophotometer ; Reflectance UV/Vis)與國際照明委員會色度座標圖(CIE color coordination)測量電解變色樣品之色澤變化。

本書編撰主要乃介紹陽極氧化鋁膜的發展歷程與應用，並探討磁性奈米線之合成及分析。本書得以順利完成，感謝中央大學光電系李正中教授於光學模擬的指導，增加此書於電解變色實驗部分的完整性。於此亦非常感謝台灣大學化學系鄭淑芬教授、台灣大學凝態中心林麗瓊博士、同步輻射研究中心陳錦明博士及清華大學工科系李志浩教授精闢的指正。此外亦誠摯感謝禾申科技股份有限公司的協助及詹念祖總經理、鍾時俊博士與郭美君小姐於電解變色研究的指導，使此部分實驗得以完成。

編輯部序

奈米材料的製作與應用－陽極氧化鋁膜及奈米線製作技術

「系統編輯」是我們的編輯方針，我們所提供給您的，絕不只是一本書，而是關於這門學問的所有知識，它們由淺入深，循序漸進。

近年來由於奈米已被多方面研究發展，其中又以磁性奈米材料具有塊材未具備之磁特性，如超順磁性、極高之矯頑磁力、較低之居禮溫度與飽和磁化率等功能特性，使得奈米材料已成為現今發展之重點。

本書主要介紹以鋁為基板，藉由陽極氧化法製作多孔性氧化鋁膜模板，並以電化學沈積法來獲得鈷鉑或鎳奈米線，再由熱處理鈷鉑奈米線探討微結構與磁特性之變化。

本書由台大化學系劉如熹教授帶領完成的，由奈米的起源、樣品製作與儀器分析原理到氧化鋁膜應用之結果與討論都有詳盡的解說。本書適用於從事奈米材料產業之工程人員及學術研究者所或是有興趣的人士閱讀。

同時，為了使您能有系統且循序漸進研習相關方面的叢書，我們以流程圖方式，列出各有關圖書的閱讀順序，以減少您研習此門學問的摸索時間，並能對這門學問有完整的知識。若您在這方面有任何問題，歡迎來函連繫，我們將竭誠為您服務。

目 錄

CONTENTS

第 1 章 簡 介	1-1
1.1 奈米之起源 ⁽¹⁾	1-1
1.1.1 奈米材料與其維度之定義 ⁽²⁾	1-2
1.1.2 奈米材料之特性 ⁽²⁾	1-3
1.1.3 奈米材料之應用	1-5
1.2 多孔性氧化鋁膜	1-12
1.2.1 多孔性氧化鋁膜之發展	1-13
1.2.2 多孔性氧化鋁膜之成長機制	1-16
1.2.3 多孔性氧化鋁膜之應用 ⁽¹⁶⁾	1-18
1.3 磁性鈷鉑金屬奈米線	1-22
1.3.1 磁性物質之分類 ⁽²²⁾	1-22
1.3.2 鐵磁性材料之磁性理論	1-26
1.3.3 鐵磁性金屬奈米線之應用 ⁽²⁴⁾	1-29
1.4 陽極處理－電解變色	1-31
1.4.1 電解變色之歷史 ⁽²⁵⁾	1-31
1.4.2 電解變色之理論－光學薄膜 ⁽²⁹⁾	1-31
1.4.3 電解變色之應用 ⁽²⁵⁾	1-35
1.5 文獻回顧	1-36
1.6 本書目的	1-40
1.6.1 磁性鈷鉑金屬奈米線	1-40
1.6.2 電解變色	1-40

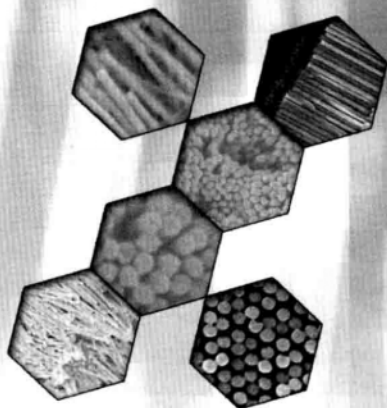
第 2 章 樣品製作與儀器分析原理.....2-1

- 2.1 化學藥品 2-1
- 2.2 多孔性氧化鋁膜之製備 2-3
- 2.3 磁性奈米線體製備 2-5
- 2.4 解變色試片之製備 2-6
- 2.5 樣品之鑑定與分析 2-7
 - 2.5.1 循環伏安儀(Cyclic voltmmetry : CV)⁽³¹⁾ 2-8
 - 2.5.2 X 光粉末繞射儀(X-ray diffraction : XRD)⁽³²⁻³⁴⁾ 2-9
 - 2.5.3 電子顯微鏡(Electron microscopy)⁽³⁶⁻³⁹⁾ 2-12
 - 2.5.4 能量散布 X 光光譜儀(Energy dispersive X-ray spectrometer ; EDS)⁽⁴⁰⁾ 2-16
 - 2.5.5 同步輻射光源⁽⁴¹⁻⁴⁶⁾ 2-17
 - 2.5.6 震動樣品磁度儀(Vibrating sample magnetometer ; VSM)⁽⁴⁷⁾ 2-22
 - 2.5.7 反射式紫外線/可見光光譜儀 (Reflectance ultraviolet/visible spectrophotometer ; Reflectance UV/Vis)⁽⁴⁸⁾ 2-23
 - 2.5.8 國際照明委員會色度座標圖 (CIE color coordination)⁽⁴⁹⁻⁵⁰⁾ 2-24

第 3 章 氧化鋁膜應用之結果與討論.....3-1

- 3.1 多孔性氧化鋁膜 3-1
 - 3.1.1 表面型態與孔徑分析 3-1
 - 3.1.2 擴孔與膜厚分析..... 3-6
- 3.2 鈷鉑磁性奈米線之製備 3-9
 - 3.2.1 電鍍液循環伏安法分析..... 3-9
 - 3.2.2 掃描式電子顯微鏡與能量散佈 X 光光譜儀分析 3-12
 - 3.2.3 X 光粉末繞射儀分析..... 3-20

3.2.4	X 光吸收精細結構分析	3-24
3.2.5	震動樣品磁度儀分析	3-36
3.2.6	鈷鉑奈米線退火之反應機制	3-40
3.3	電解變色	3-42
3.3.1	掃描式電子顯微鏡與能量散佈 X 光光譜儀分析	3-42
3.3.2	穿透式電子顯微鏡分析	3-46
3.3.3	反射式紫外線/可見光光譜儀與色度座標圖分析 ...	3-49
3.3.4	Macleod 程式模擬光譜分析	3-57
3.3.5	震動樣品磁度儀分析	3-66
參考文獻		參-1



Chapter 1

簡 介

1.1 奈米之起源⁽¹⁾

西元 1970 年代末期，隨著科技進步，科學家發現奈米級大小介於巨觀(macrospectropic)與微觀(microspectropic)間之「介觀」(mesospectropic)物理現象，值得進一步探討。西元 1980 年代，電子掃描穿隧顯微鏡(scanning tunneling microscope; STM)、原子力顯微鏡(atomic force microscope; AFM)與近場光學顯微鏡(near-field microscope; NFM)之出現，提供科學家觀測、操控奈米尺寸原子與分子；80 年代後期，已有大量科學家投入奈米相關基礎領域。首先由政府公開將奈米列為重點發展項目之國家為日本，於西元 1990 年代初期投入大筆經費，「奈米(nanometer)」一詞即為日本提出；美國因經費與人力充足，其發展方向廣泛涵蓋奈米領域，故亦維持相當領先之地位。

1.1.1 奈米材料與其維度之定義⁽²⁾

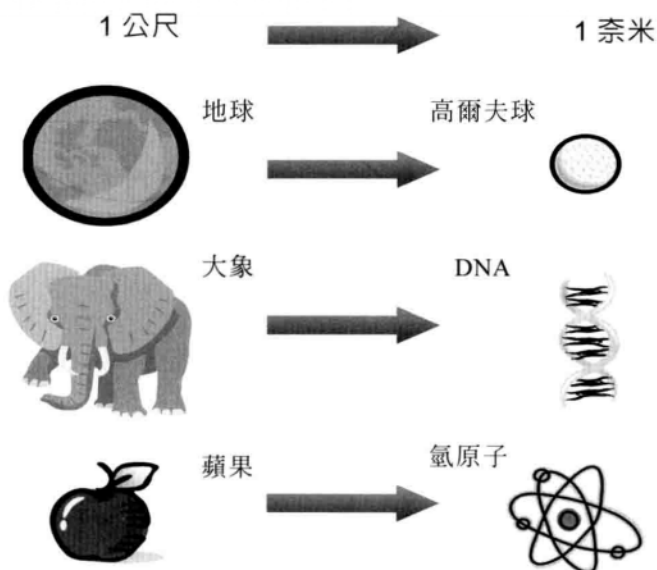


圖 1-1 奈米尺寸世界

由尺寸概念分析，奈米材料即為關於原子團簇(cluster)、奈米顆粒、奈米薄膜與奈米管之總稱。故於奈米材料尺寸之區分上，常僅將包含數個至數百個原子或尺度小於 1 nm 之粒子稱為『簇』，其為界於單個原子與固態塊材間之原子集合體。原子團簇不同於具特定大小與形狀之分子，其分子間以弱結合力結合之鬆散分子團簇與週期性強之晶體，原子團簇之形狀具多種可能形式，絕大多數原子團簇之結構仍未瞭解，然已知存在線狀、層狀、管狀、洋蔥狀、骨架狀與球狀等，其均尚未形成規則之晶體，除惰性氣體以外其均為以化學鍵緊密結合之聚集體。「奈米」(nanometer)之長度為十億分之一米或十的負九次方米，亦約為十個氫原子之直徑，如圖 1-1 所示。奈米材料(nanomaterials)之定義乃材料之特徵長度介於 1 ~ 100 nm，此長度乃為粒子直徑、晶粒尺寸、薄膜厚度、電子元件中導線寬度等；廣義而言，材料或其建構單元(building block)中一維度之特徵尺寸

介於其中，即可稱為奈米材料，當特徵尺度為 $100\text{ nm} \sim 100\text{ }\mu\text{m}$ ，則稱為介觀尺度(meso-scale)。

奈米材料依其幾何特性分為零維(0-dimension)、一維(1-dimension)與二維(2-dimension)之奈米材料。零維奈米材料又稱奈米粒子或奈米粉體，為採用物理、化學或生物學方法所製備由分子或原子組成 100 nm 以下之固體粒子粉末。於所有奈米材料中，奈米粒子研發之時間最久，技術亦最成熟，其依不同材質製造金屬氧化物、氮化物、碳化物與其他有機材料之奈米微粒。一維材料又稱奈米纖維，涵蓋有奈米線(nano-wire)與空心奈米管(nano-tube)，其直徑為奈米尺度，而長度則為較大尺度之線狀材料，可用於服裝、導線與光纖等領域。二維奈米材料則僅有一維屬奈米範圍，外觀為薄膜或帶狀，由不同成分奈米尺度薄層所組成之薄膜與帶狀之奈米帶等，則屬二維奈米材料之範疇。

1.1.2 奈米材料之特性⁽²⁾

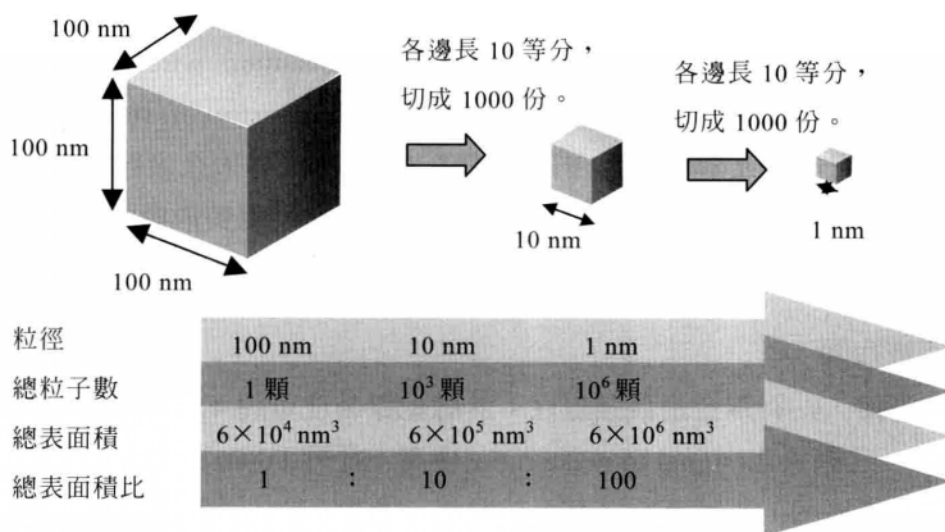


圖 1-2 材料奈米化效應

當一材料縮小至奈米尺度時，即具小尺寸效應與表面效應。此乃因比表面積增大，位於表面與介面之原子數增多，如圖 1-2 所示，表面位能大幅提高，表面原子較內層原子更活潑，故奈米粒子具高化學活性，導致材料之光、聲、力、電、磁及熱學等特性皆因奈米化而有所變化，於下列各點探討。

A. 催化性質方面

因奈米粒子體積小，故導致材料表面原子對整體材料原子個數之比值極大，而固體表面原子之熱穩定性與化學穩定性均較內部原子差，故表面原子多寡代表催化之活性，即具大表面積之表徵為觸媒材料之基本要素，如 Fe/ZrO_2 奈米觸媒可提升 $\text{CO} + \text{H}_2$ 反應成烴類之催化能力。

B. 光學性質方面

當材料尺寸小至某一程度，此時奈米材料將具量子限量化之效應 (quantum confinement effect)，量子點 (quantum dots) 將如同原子與分子具不連續之能階，且改變粒子之粒徑時，能隙 (energy gap) 將隨其變化。經科學家理論計算，量子點 (quantum dots)、量子線 (quantum wires)、量子井 (quantum well) 與塊材 (bulk materials) 於能階密度 (density of state) 上均不同，此表示可能於光學性質上亦有不尋常之差異。此外因奈米粒徑小於一般紫外光、可見光或紅外光波長，導致粒子對光之反射與散射能力大減，故如 Al_2O_3 、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 TiO_2 等奈米材料均可作透明與隱形材料。

C. 磁性方面

奈米鐵、鈷與鎳合金具強磁性，其磁紀錄密度可達 4×10^6 至 40×10^6 Oe/mm^3 ，且訊雜比 (signal to noise ratio) 極高。此外 Fe_3O_4 奈米粒子間磁性之互相干擾極弱，利用適當之表面活性劑，將其分散於液體時可成為強磁性之磁流體，可應用於含鐵性雜質之連續分離。

D. 複合材料方面

奈米材料之加入，可提昇材料之剛性、抗拉、抗折、耐熱與自身防然性等性質，如加入少許粘土於尼龍與聚亞醯胺，可使吸濕性改善，降低一半水氣之穿透性。

E. 感測方面

奈米粒子所製成之感測器，因表面活性增加造成訊號敏感性變強，另一方面，粒徑小導致孔隙度縮小，故訊號傳遞迅速不受干擾，可顯著增強其訊雜比。

F. 電子傳遞方面

因半導體量子線(quantum wires)具量子化現象，導致習知之傳統導線歐姆電阻觀念已不再適用，奈米級之絕緣層性質將因電子穿隧現象(tunneling effect)而失去絕緣功用，超微小結構之電容量極小，一個電子進入即改變其電位，以致如磁、機械性與熔點等其他物理化學性質之奈米材料均與塊材具全然不同之性質。

綜觀言之，奈米材料具與眾不同之物理化學性質，然以另一角度思考，除發展更好之材料與更簡單生產材料之方法外，同時亦須了解材料之新性質，因當材料進至奈米級尺寸時，原運用於元件上之物理性質即不再適用，如絕緣層具電子穿隧現象破壞電晶體閘極(gate)絕緣功用，奈米材料即因表面原子比例增加，其活性增大，此將使熱與化學性質變差等，此均為未來應用奈米技術所須克服之問題。

1.1.3 奈米材料之應用

因奈米微粒之小尺寸效應、表面效應、量子尺寸效應與宏觀量子隧道效應等使其於磁、光、電、敏感等方面呈現常規材料所不具之特性，故奈米微粒於磁性材料、電子材料、光學材料、高緻密度材料之燒結、催化、

傳感、陶瓷增韌等方面具廣闊之應用前景。以下將奈米材料具潛力之應用歸納如下：

A. 磁性粒子記錄陣列

磁儲存技術被認為高密度記錄方式之一，乃藉由垂直磁矩(perpendicular moment)材料記錄，能有效地增加小記錄磁區之穩定性。另一個優點在於「熱磁寫入」之記錄方式。磁儲存光碟之訊號寫入過程中，以雷射光加熱所欲記錄之區域，降低該區域之矯頑場，使訊號可確實被記錄。其中 2000 年 Sun 等人⁽³⁾成功地製備具磁性之 FePt 奈米超晶格(superlattice)排列。其乃於醚類高溫溶劑中，藉由多元醇將 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 與 $\text{Pt}(\text{acac})_2$ (platinum acetylacetonate)兩種前驅物分解還原製備而得。如圖 1-3 所示，此可作為開發高密度磁記錄媒體之材料。

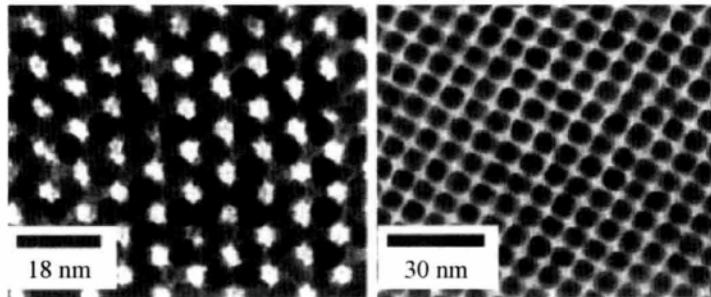


圖 1-3 FePt 奈米粒子之超晶格排列⁽³⁾

B. 單電子元件⁽⁴⁾

奈米電子學為奈米技術之重要組成部分，其主要為以奈米粒子之量子效應設計並製備奈米量子器件，其涵蓋奈米有序(無序)陣列體系、奈米微粒、微孔固體組裝體系與奈米超結構組裝體系。奈米電子學之最終目標為將積體電路進一步減小，研製由單原子或單分子構成且可於室溫下操作之元件。

目前利用奈米電子學已研製成功各種奈米元件，如單電子電晶體，其藉由控制單電子運動狀態而完成特定功能，一個電子即為一個具多功能之器件。於一個針尖可容納此類量子點數十億個。藉由量子點可製成體積小與耗能少之單電子器件，於微電子領域將獲得廣泛應用。奈米電子學立足於最新之物理理論與最先進之技術，依照全新之理念構造電子系統，並開發物質潛在之儲存與處理資訊能力，實現資訊採集與處理能力之革命性突破，奈米電子學為世紀資訊時代之核心。Sato 等人⁽⁵⁾於 1997 年以三顆 10 nm 之金奈米粒子於 30 nm 之閘道橋接成一維鍊狀之電子通路，如圖 1-4 為三結(three-dot junction)之結構，由電性量測觀測單電子晶體穿隧現象，如圖 1-5，於 4.2 K 通過電流隨外加電壓呈現一特殊階梯狀，即庫倫階梯(Coulomb staircase)，且通道電導亦隨閘電極電壓之改變而形成週期性振盪。

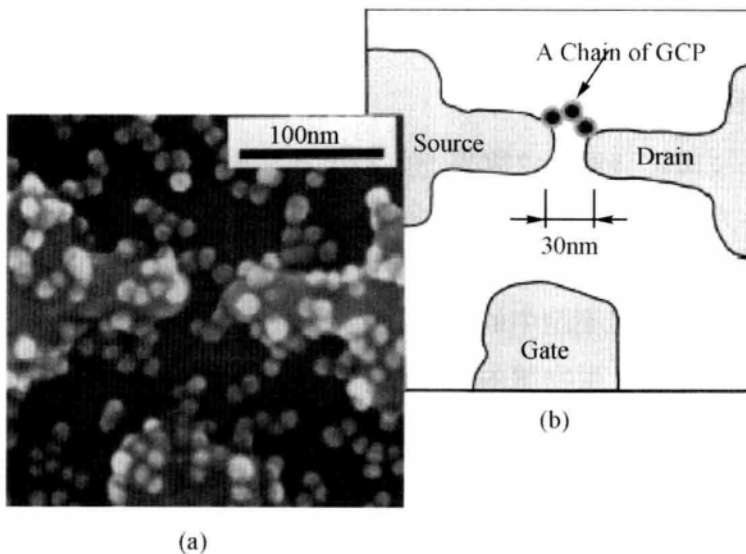


圖 1-4 金奈米粒子於 30 nm 之閘道橋接成一維鍊狀電子通路之
(a) SEM 影像與其 (b) 示意圖⁽⁵⁾