

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：97 年 6 月 14 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。

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線及其製作方法，特別是指一種核殼結構奈米線及其製作方法。

【先前技術】

奈米線是泛稱 100 奈米以下、且在兩個維度受到限制的奈米材料，此時因為電子在橫向受到量子束縛能級不連續，而呈現例如非連續的電阻值等特殊的物理性質，所以在例如：奈米電子元件、奈米光元件、微形半導體元件，和奈米電機元件中，具有重要的應用，目前廣為週知的，是作為量子器械中的連線、場發射器，和生物分子奈米感應器等，而近年來由於奈米電子元件的應用，因此有關奈米結構的場發射特性的研究也越來越受到重視。

例如「Synthesis and growth mechanism of pentagonal Cu nanobats with field emission characteristics」(J-H Wang 等人；Nanotechnology 17, 2006, 719-722)一文中揭示了一種以有機化學氣相沉積方法(MOCVD)製得的銅奈米線，且製得的銅奈米線在電流密度(current density)為 $1\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 條件下，出現導通電場(turn-on field)為 $4\text{V}/\mu\text{m}$ 的電子特性表現；另外，在「Field emission properties of electrochemistry deposited gold nanowires」(A. Dangwal 等人；Applied Physics Letters 92, 063115, 2008)一文中則揭示一種以電化學(electrochemically)沉積方法製作長度為 $6\sim 15\mu\text{m}$ 、直徑為 $120\sim 265\text{nm}$ 金奈米線的技術，且製作出的金奈米線在電流密度為 $0.1\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 的條

件下，導通電場表現是 $4\text{V}/\mu\text{m}$ 。

由上述文獻可知，經由不同成長方法可得到的由不同材料所構成，且具有場發射特性的奈米線，但如何調控、摻雜奈米線的整體結構使其達到更佳場發射性能及如何簡化製程，大量製作具場發射性能的奈米線，使其可實際運用於元件製作，則為目前該領域者積極研究發展的方向。

【發明內容】

因此，本發明之目的，即在提供一種核殼結構奈米線。

此外，本發明之另一目的，即在提供一種核殼結構奈米線的製作方法。

於是，本發明一種核殼結構奈米線是包含一凸端，及一由該凸端底部向下延伸的延伸段。

該凸端為由單晶結構的貴重金屬構成，該延伸段具有一線狀的核心及一圍繞於該核心的殼層，該核心為由單晶結構的貴重金屬構成，該殼層由單晶的金屬氧化物構成。

另外，本發明一種核殼結構奈米線的製作方法包含以下兩步驟。

首先，將複數平均粒徑分佈均勻，且為奈米尺度範圍的貴重金屬微粒分散於一具有非晶態二氧化矽的載板上。

接著，將該具有貴重金屬微粒的載板與複數高純度且融點不高於 400°C 的金屬粉末置於一低壓環境中，並以一預設的昇溫速率加熱到一不低於 700°C 的反應溫度下持溫至少 15 分鐘，使金屬粉末與該載板反應生成線狀的單晶金屬氧化物，且同時貴重金屬微粒自線狀之金屬氧化物一端向另一端

軸向垂流延伸形成一線狀的核心與一位於該線狀單晶金屬氧化物外的凸端，即可製得該核殼結構奈米線。本發明之功效在於：提供易於控制、製程簡便，且可大量生產製造的方法，製作具有凸端與延伸段之結構的異質核殼結構奈米線，且製得之異質核殼結構奈米線利用延伸段的殼層降低電子導通時的電子散射效應，並以凸端使經由核心導通的電流集中後而向外發出，而具有較目前之奈米線更優越的場發射特性。

【實施方式】

有關本發明之前述及其他技術內容、特點與功效，在以下配合參考圖式之一個較佳實施例的詳細說明中，將可清楚的呈現。

參閱圖 1，本發明一種核殼結構奈米線的一較佳實施例為包含一凸端 2，及一由該凸端 2 底面向下延伸的延伸段 3，該延伸段 3 具有一線狀的核心 31 及一圍繞於該核心 31 的殼層 32。

該凸端 2 是選自金、銀等單晶結構的貴重金屬為材料所構成；該核心 31 是由與該凸端 2 相同的貴重金屬材料所構成；該殼層 32 是選自低融點金屬構成的金屬氧化物，例如：三氧化二鎵 (Ga_2O_3)、二氧化錫 (SnO_2)，或三氧化二銦 (In_2O_3)。

當施以外加電場時，電流由該核心 31 導通，該圍繞於該核心 31 的殼層 32 可視為隔絕層，避免電流於該核心 31 導通時的電子散射效應，因此可讓產生的電流沿著該核心 31 集中至該凸端 2 而向外發出，因此，可得到極佳的場發射特

性。

上述核殼結構奈米線在配合以下核殼結構奈米線製作方法的一較佳實施例說明後，當可更清楚明白。

參閱圖 2，首先進行步驟 101，滴取含有貴重金屬微粒的溶液於一鍍有非晶態二氧化矽的矽載板上，讓溶劑揮發後，使該貴重金屬微粒均勻地佈設於該載板上，該等貴重金屬微粒的平均粒徑介於 80 奈米到 250 奈米尺度範圍，且具有類似之表面電漿共振效應 (Surface Plasmon Resonance Effects, SPR Effects)，較佳地，該等貴重金屬微粒是由平均粒徑為介於 80~250nm 的金，或銀為材料所構成。

接著進行步驟 102，將該佈設有貴重金屬顆粒之非晶態二氧化矽載板與純度不小於 99.99% 且熔點不高於 400°C 的金屬粉末置於一低壓 (不大於 10^{-2} Torr) 的加熱環境中，以 700°C~800°C 的溫度持溫不低於 15 分鐘。此時，由該金屬粉末產生的蒸氣與該非晶態二氧化矽載板反應生成第一金屬氧化物，然後該第一金屬氧化物沿著該多數貴重金屬微粒與該非晶態二氧化矽載板交界的周緣，經過非均勻過飽和作用過程，轉換成呈奈米線型態之單晶金屬氧化物，形成該殼層，且同時將該貴重金屬微粒向遠離該二氧化矽載板方向推升，並讓該貴重金屬微粒向該非晶態二氧化矽載板方向垂流延伸形成該線狀的核心，殘留的貴重金屬微粒部分則形成該凸端，製得該核殼結構奈米線。

上述本發明核殼結構奈米線的較佳實施例，在配合以下具體例的說明後，當可更加清楚的明白。

【具體例】

在本具體例中，該貴重金屬微粒 4 是選自平均粒徑為 200~250nm 的金，滴取該含有平均粒徑為 250nm 的貴重金屬微粒 4 的溶液在一鍍有非晶態二氧化矽 52 的矽載板 51 上，待溶劑揮發後，即可使該等貴重金屬微粒 4 均勻地佈設於該非晶態二氧化矽 52 上。

參閱圖 3、圖 4，將佈設有該等貴重金屬微粒 4 的非晶態二氧化矽 52 的矽載板 51，與多數純度不低於 99.9999% 的鎳粉末 6 置於石英管中，並放入加熱爐內，在真空度 10^{-2} Torr 的條件下，以 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的昇溫速率加熱到 800°C ，接著在 800°C 的溫度下持溫 30 分鐘；此時，鎳粉末 6 產生的蒸氣與該非晶態二氧化矽 52 反應生成一氧化二鎳 ($4\text{Ga}_{(g)} + \text{SiO}_{2(s)} \rightarrow 2\text{Ga}_2\text{O}_{(g)} + \text{Si}_{(s)}$)，該一氧化二鎳再進一步沿著該等貴重金屬微粒 4 與該非晶態二氧化矽 52 交界的周緣反應，形成固態三氧化二鎳的單晶金屬氧化物 7 ($3\text{Ga}_2\text{O}_{(g)} \rightarrow \text{Ga}_2\text{O}_{3(s)} + 4\text{Ga}_{(s,l)}$)，並將該等貴重金屬微粒 4 向遠離該矽載板 51 方向推升，該三氧化二鎳的單晶金屬氧化物 7 是以單晶斜方 (monoclinic) 堆積，形成一殼層結構並產生一雙晶界 (twin boundary)，同時，於此溫度下，該等貴重金屬微粒 4 會以類似熔融狀態，沿著該雙晶界向該非晶態二氧化矽 52 方向垂流延伸，逐漸形成線狀的核心結構，最後未垂流的貴重金屬微粒的殘留部分凸出於殼層結構外，即製得如圖 4 所示，包含有一凸端 2，及一由該凸端 2 底面向下延伸並成一線狀的核心 31，及一圍繞於該核心 31 之殼層 32，的該核殼結構奈

米線。

參閱圖 5，圖 5 為該具體例的穿透式電子顯微鏡(以下簡稱 TEM)的高角度環狀暗視野(HAADF)影像，由該影像分析可知，該核殼結構奈米線的核心直徑約為 60~100nm，殼層直徑約為 250nm，且該凸端的直徑約為 100~200nm。

參閱圖 6、圖 7，由該具體例的 TEM 影像可確知該核殼結構奈米線的結構，以及該核殼結構奈米線的凸端詳細影像。

參閱圖 8、圖 9，及附件 1，圖 8、圖 9 分別是圖 6 中點框標示區域的能量散射光譜(EDX)元素分析圖，以及高解析度穿透式電子顯微鏡影像，附件一則為圖 8 的彩色圖片，由圖 8 及附件一可更清楚的看到該標示區域內的氧、鎵，及金元素的分布情形，其中，氧元素以及鎵元素在殼層分布較多，而金元素則是在中間核心分布較多。由圖 9 中可以清楚的看到核心與殼層的高解析電子顯微鏡圖，內層核心為金元素，外面包覆著三氧化二鎵殼層。

參閱圖 10、圖 11，圖 10、圖 11 分別是為了圖 9 的下方點框標示區域的快速傅立葉轉換(fast Fourier transformation，簡稱 FFT)，及反向快速傅立葉轉換(inverse fast Fourier transformation，簡稱 IFFT)的分析影像圖，由圖中的微結構影像可清楚的看到沿[112]晶帶軸(zone axis)的態樣，且經鑑定後可確認殼層為單斜方晶(monoclinic)的 β -Ga₂O₃，且可得到(20 $\bar{1}$)及(110)面的間距分別為 0.46nm 及 0.29nm。

關於該具體例的場發射特性分析，簡單的說明如下。

將該具體例製得的核殼結構奈米線，及一當成對照實驗的純三氧化鎵奈米線，分別置入真空腔體內，並保持壓力在 10^{-6} torr 下量測該核殼結構奈米線，及該三氧化鎵奈米線的場發射特性。

參閱圖 12、圖 13，圖 12 是該核殼結構奈米線，與該三氧化鎵奈米線的發射表面與該電極的間距為 100nm 時，所分別量測的施加電場(applied field)與發射電流密度(emission current density)曲線圖，圖 13 則是圖 12 的部分放大圖。由圖中曲線得知，該具體例製得的核殼結構奈米線的導通電場為 $0.12\sim 2.4\text{V}/\mu\text{m}$ ，與目前發展中之奈米線（例如：矽奈米線(導通電場為： $7.4\sim 11.5\text{V}/\mu\text{m}$)、銅奈米結構(導通電場為： $4\text{V}/\mu\text{m}$)、金奈米線(導通電場為： $4\text{V}/\mu\text{m}$)，及奈米碳管(導通電場為： $0.94\sim 2.77\text{V}/\mu\text{m}$)的場發射特性相較均具有較佳的場發射特性。

縱上所述，本發明提供一種製程簡單的一階段成長方法，以易於控制、製程簡便，且可大量生產的過程製作異質核殼結構奈米線，製得的該異質核殼結構奈米線藉由單晶結構金屬構成的核心進行電流的導通，並利用圍繞於該核心的殼層來降低電子導通時的電子散射效應，且利用單晶金屬構成的凸端使導通的電流集中後向外發出，而可得到比目前發展的奈米線更優越的場發射特性；確實達成本發明的創作目的。

惟以上所述者，僅為本發明之較佳實施例而已，當不能以此限定本發明實施之範圍，即大凡依本發明申請專利範圍

及發明說明內容所作之簡單的等效變化與修飾，皆仍屬本發明專利涵蓋之範圍內。

【圖式簡單說明】

圖 1 是一示意圖，說明本發明核殼結構奈米線的較佳實施例；

圖 2 是一流程圖，說明圖 1 本發明較佳實施例的製作方法；

圖 3 是一示意圖，說明鎳粉末與非晶態二氧化矽反應的過程；

圖 4 是一示意圖，說明鎳粉末與非晶態二氧化矽反應生成本發明核殼結構奈米線；

圖 5 是一 TEM(HAADF)影像，說明本發明該具體例製得的核殼結構奈米線；

圖 6 是一穿透式電子顯微鏡影像，說明該具體例製得的核殼結構奈米線；

圖 7 是一穿透式電子顯微鏡影像，補充說明圖 5 該具體例製得的核殼結構奈米線的端部結構；

圖 8 是一 EDX 影像，補充說明圖 6 點框處的元素分析影像；

圖 9 是一高解析度穿透式電子顯微鏡影像，補充說明圖 6 點框處的細部結構分析影像；

圖 10 是一快速傅立葉轉換分析影像，補充說明圖 9 點框處的細部結構分析影像；

圖 11 是一反向快速傅立葉轉換分析影像，補充說明圖 9

點框處的細部結構分析影像；

圖 12 是一施加電場與發射電流密度曲線圖，說明本發明該具體例製得的核殼結構奈米線的場發射特性；及

圖 13 是一施加電場與發射電流密度曲線圖，為圖 12 的部分放大圖。

附件一：說明圖 8EDX 的彩色圖片。

【主要元件符號說明】

101	步驟	4	貴重金屬微粒
102	步驟	51	矽載板
2	凸端	52	非晶態二氧化矽
3	延伸段	6	鎳粉末
31	核心	7	三氧化二鎳單晶
32	殼層		金屬氧化物

五、中文發明摘要：

本發明提供一種核殼結構奈米線，包含一凸端，及一由該凸端底部向下延伸的延伸段，該凸端為由單晶結構的貴重金屬構成，該延伸段具有一線狀的核心及一圍繞於該核心的殼層，該核心為由單晶結構的貴重金屬構成，該殼層由單晶的金屬氧化物構成，藉此結構讓本發明的核殼結構奈米線具有優越的場發射特性；另外，本發明亦提供一種穩定、且可大量生產該核殼結構奈米線的製作方法。

六、英文發明摘要：

十一、圖式：

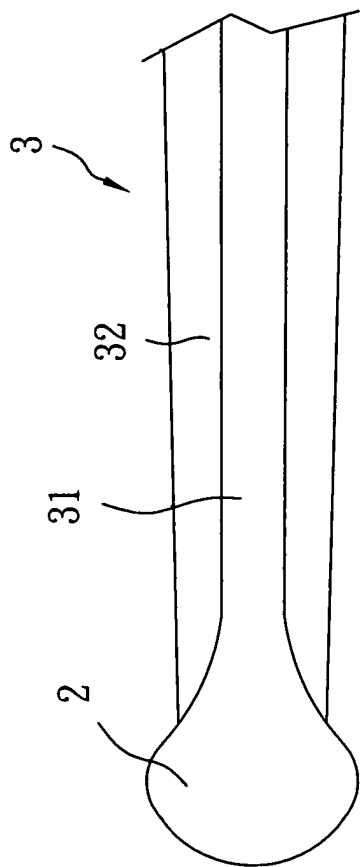


圖1

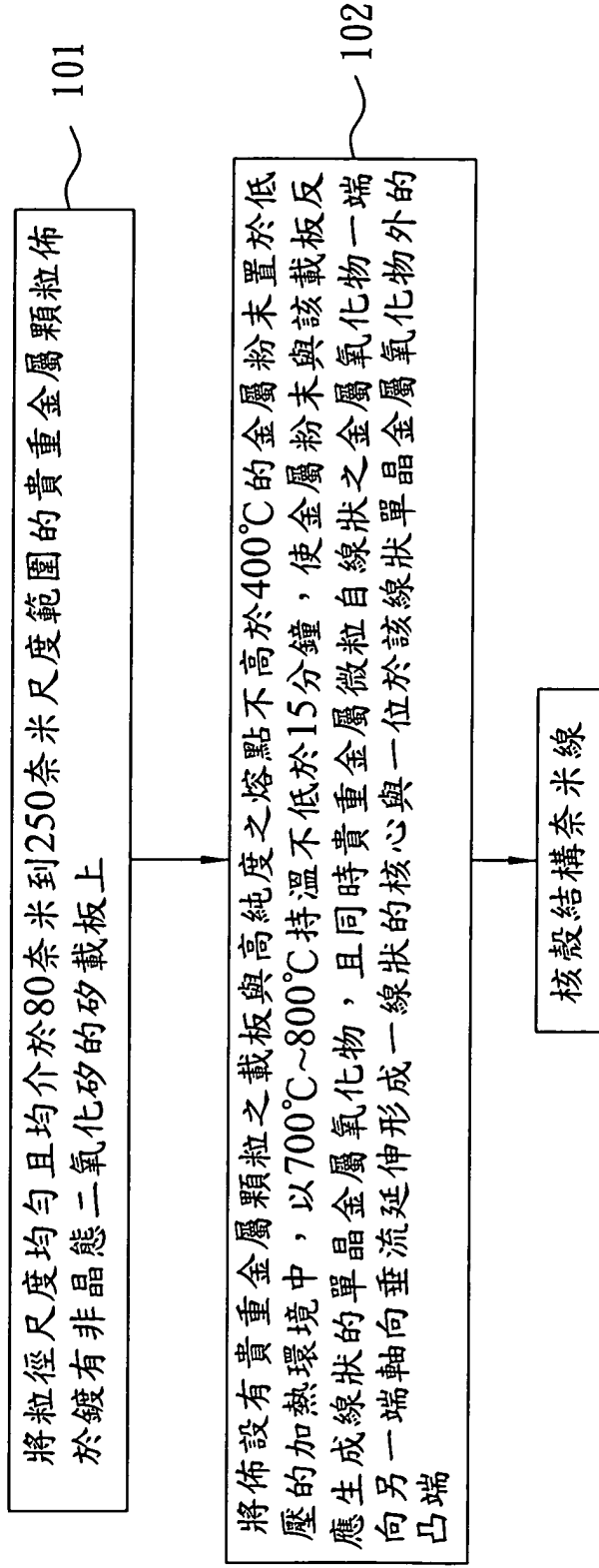


圖2

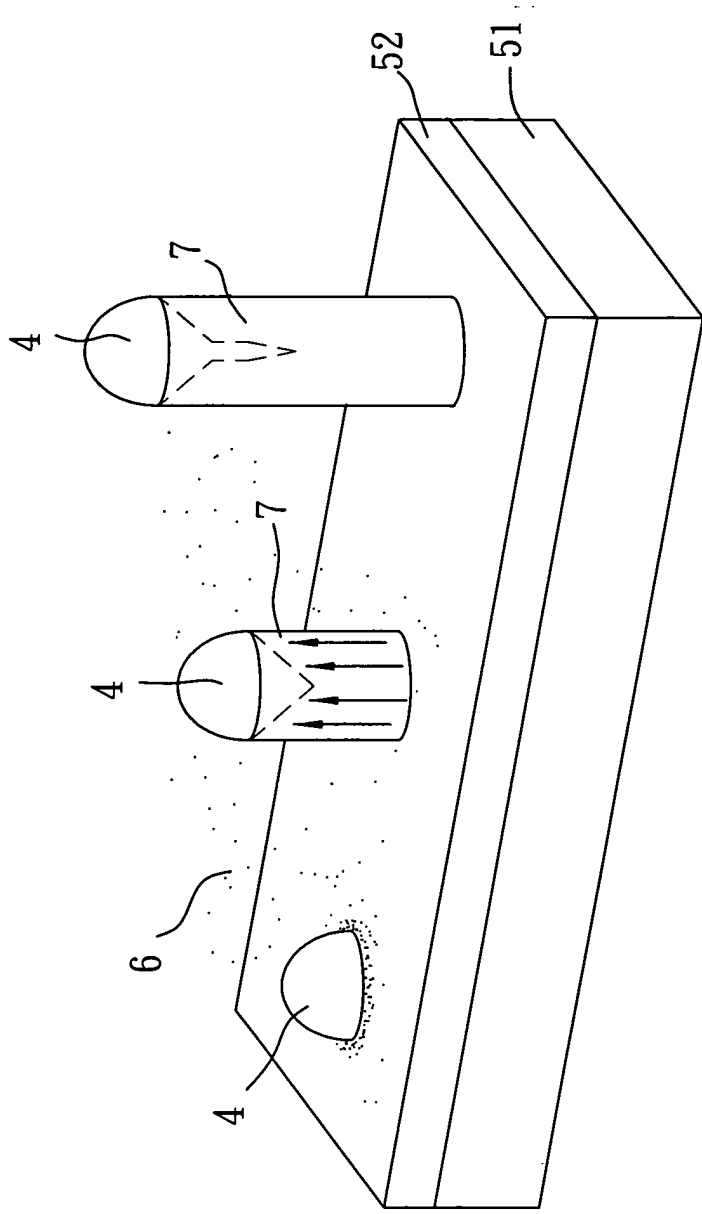


圖3

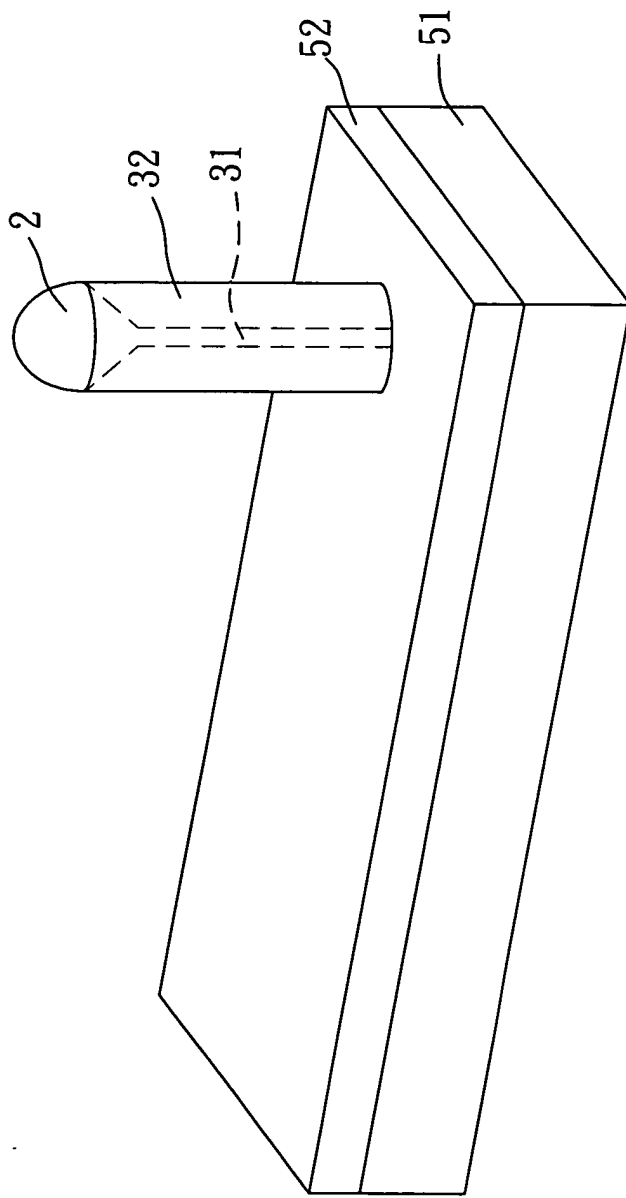


圖4

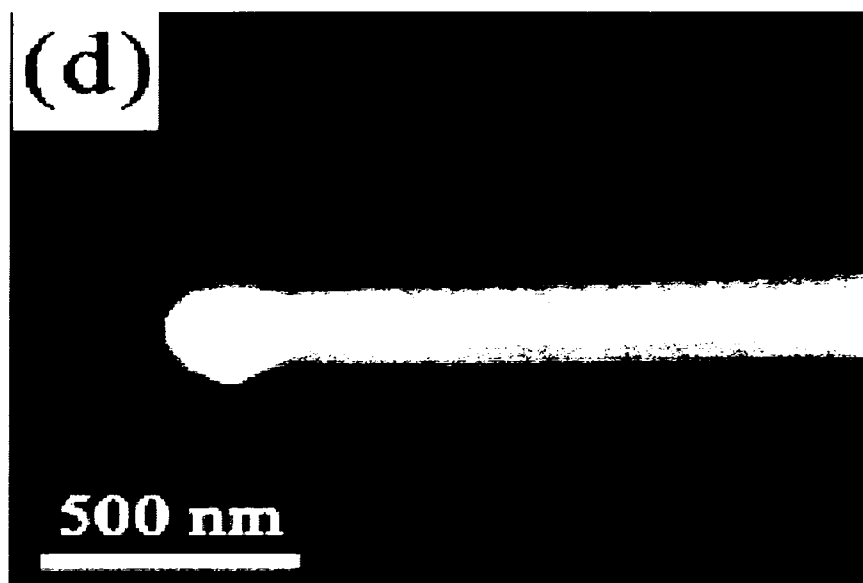


圖5

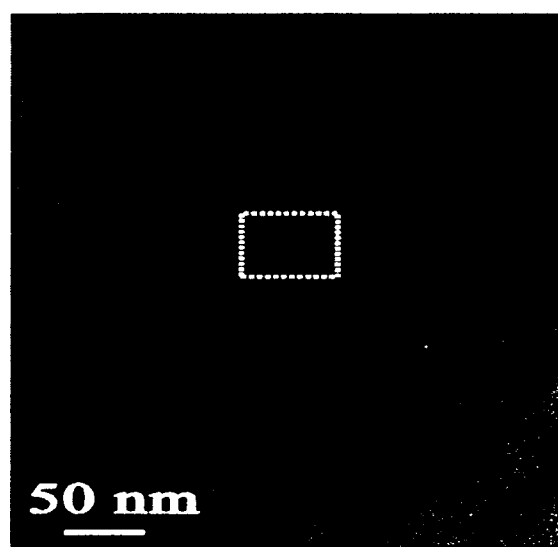


圖6

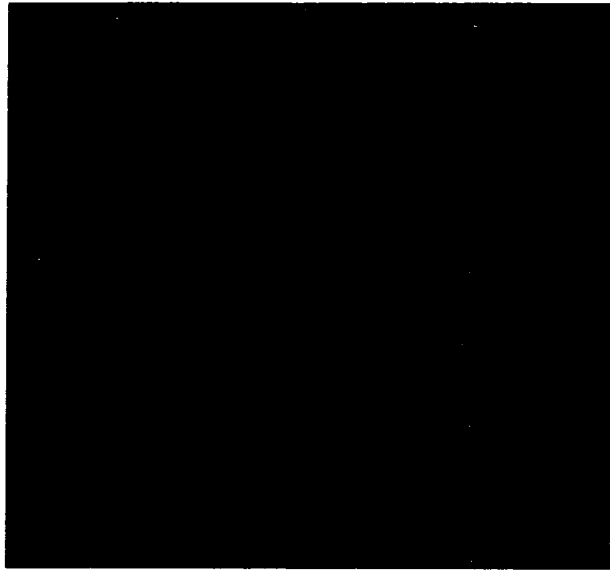


圖 7

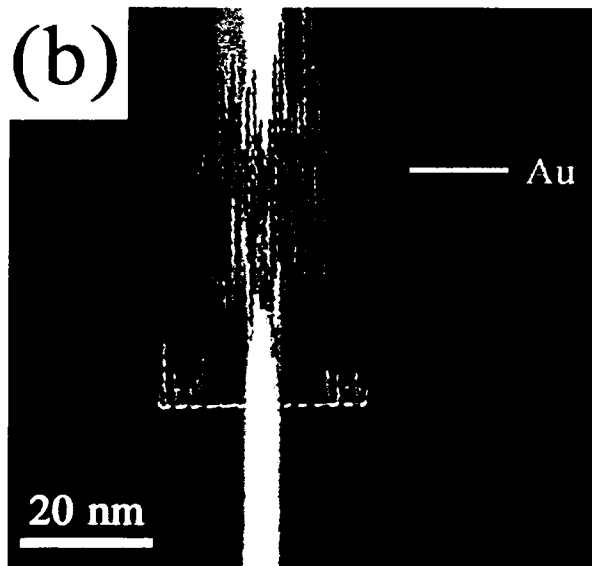


圖 8

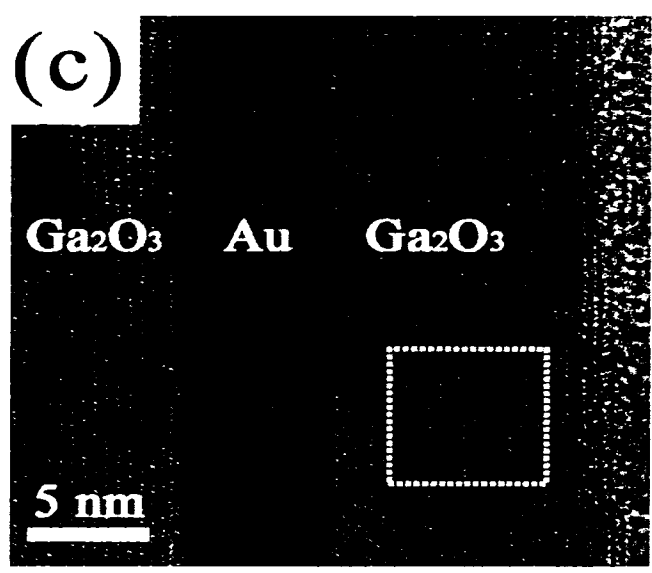


圖 9

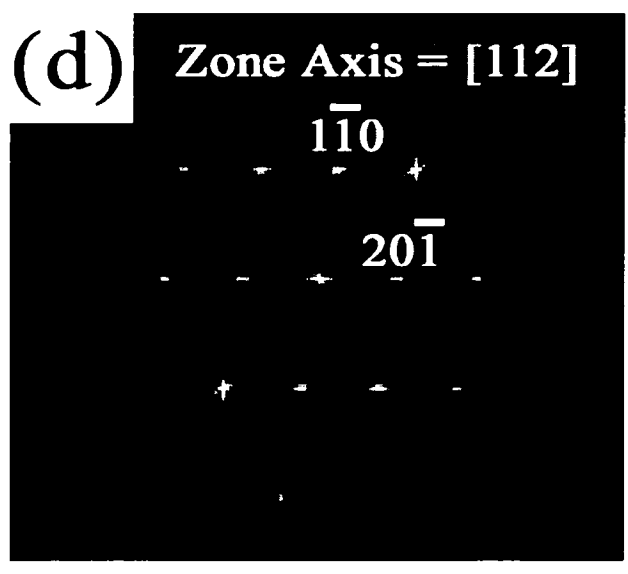


圖 10

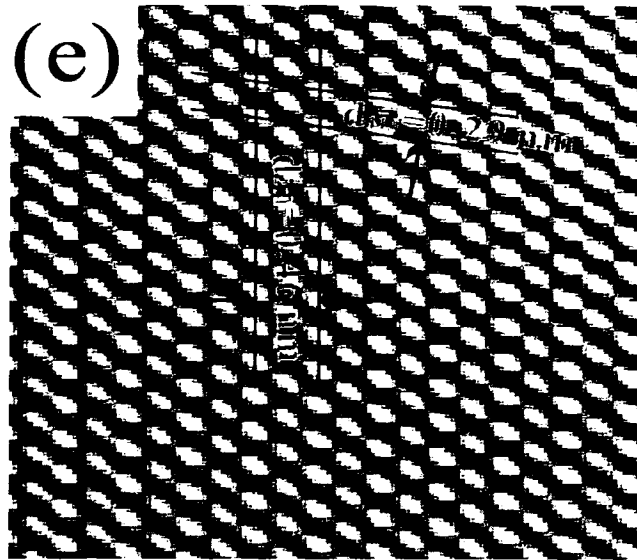
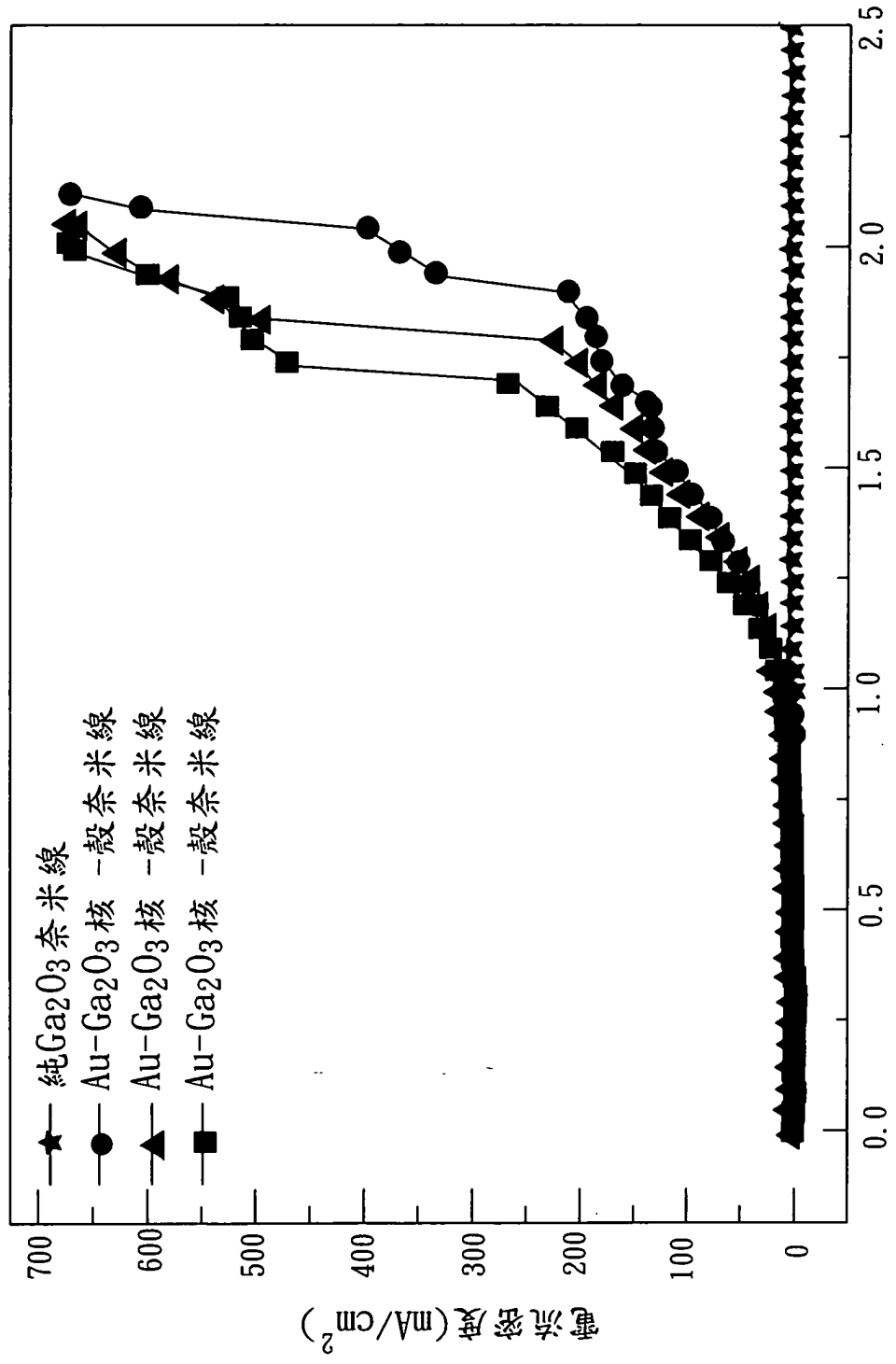


圖 11



施加電場(V/μm)

圖12

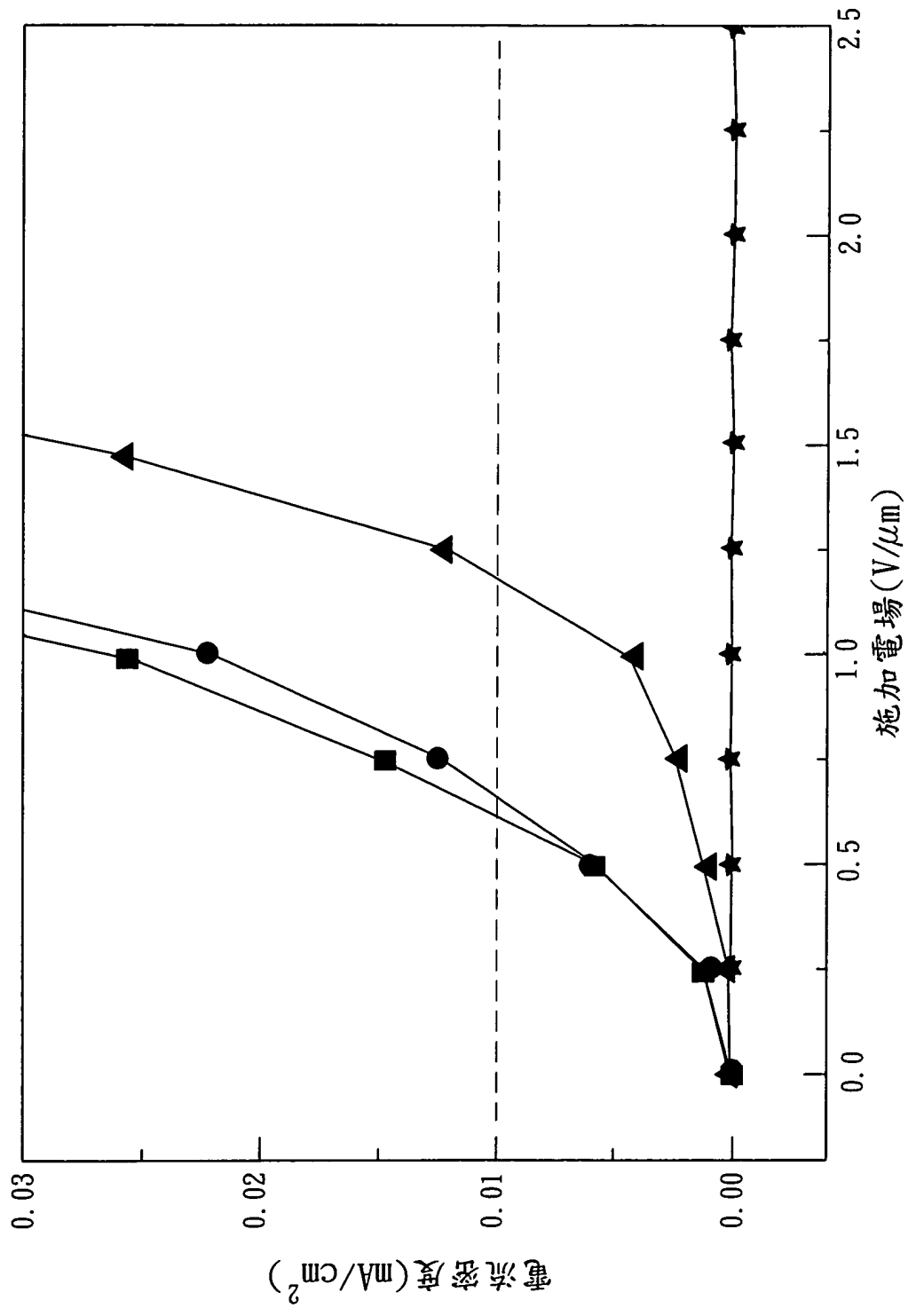


圖13

發明專利說明書

(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：**097143498**

※ 申請日期：**97.11.11**

※IPC 分類：**B82B 1/00 (2006.01)**

一、發明名稱：(中文/英文)

B82B 3/00 (2006.01)

核殼結構奈米線及製作方法

C30B 29/60 (2006.01)

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

國立清華大學

代表人：(中文/英文)

陳力俊

住居所或營業所地址：(中文/英文)

(30013) 新竹市光復路二段 101 號

國 籍：(中文/英文)

中華民國

三、發明人：(共 2 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 周立人

2. 謝進華

國 籍：(中文/英文)

1. 中華民國

2. 中華民國

十、申請專利範圍：

1. 一種核殼結構奈米線的製作方法，包含：

(a) 將複數平均粒徑分佈均勻，且為奈米尺度範圍的貴重金屬微粒分散於具有非晶態二氧化矽的載板上；

(b) 將分散有貴重金屬微粒的載板與高純度且熔點不高於 400°C 的金屬粉末置於低壓環境中，並以一預設的昇溫速率加熱到不低於 700°C 的反應溫度下持溫至少 15 分鐘，使金屬粉末與該載板反應生成線狀的單晶金屬氧化物，且同時貴重金屬微粒自線狀之金屬氧化物一端向另一端軸向垂流延伸形成一線狀的核心與一位於該線狀單晶金屬氧化物外的凸端，製得該異質核殼結構奈米線。

2. 依據申請專利範圍第 1 項所述的核殼結構奈米線製作方法，其中，該步驟(b)的反應溫度為 700~800°C。

3. 依據申請專利範圍第 2 項所述的核殼結構奈米線製作方法，其中，該步驟(b)為在不大於 10^{-2} torr 的低壓環境中。

4. 依據申請專利範圍第 3 項所述的核殼結構奈米線製作方法，其中，貴重金屬微粒的平均粒徑為 80~250nm。

5. 依據申請專利範圍第 4 項所述的核殼結構奈米線製作方法，其中，金屬粉末選自鎳、鈦，或錫。

6. 依據申請專利範圍第 5 項所述的核殼結構奈米線製作方法，其中，該步驟(b)為持溫 15~30 分鐘。

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (2) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

101 步驟

102 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：