

奈米材料及製程介紹

經由結構的奈米化以提升材料性能的概念已普遍被重視，但以奈米材料為名，使其成為獨立的專業領域則大約始於上世紀八十年代，並納入物理、化學與生物醫藥領域的激盪及整合。奈米材料是泛指材料或其賴以形成的建構單元，其三維空間特徵尺寸中，至少有一維在 1 - 100 奈米範圍內。本文簡要介紹奈米材料及奈米製程的發展現況，首先討論奈米材料的範疇與定義，接著整理各種濕式及乾式奈米材料製程，最後則探討奈米材料未來發展的基礎建設需求及展望。

呂英治、洪敏雄

一、奈米材料的範疇

1. 奈米材料發展沿革

材料科學與工程領域的工作者，長期以來一直以探討材料的組成 (composition)、結構 (structure)、性質 (property) 及性能 (performance)，以及上述四者之間的關係為其主軸，以提升對於現有材料的瞭解與應用，並提供新材料發展的基礎。事實上，材料科學與工程一直因應各產業的需求，提供並協助各科學及工程專業領域之元件及系統所需原材料，扮演著各產業支援性工業的角色。隨著各種層次解析能力的顯微鏡提供的協助、基礎理論的建構及製程能力的進步，材料在結構上的發展，不論在晶體結構 (crystal structure) 及微觀結構 (microstructure，或稱微觀組織) 的鑑定分析及進一步的設計與製造

呂英治先生為國立成功大學材料科學及工程博士，現任國立成功大學材料科學及工程學系博士後研究員。
洪敏雄先生為美國北卡羅萊納州立大學博士，現任國立成功大學材料科學及工程學系教授。

各方面，皆有顯著的進步，也逐步實現人工砌造材料 (artificially tailored materials) 的期望。

事實上，材料相關的製造、加工、組裝、系統或其操作能力邁向更細微的層次或更高的精密度，已經是電子、光電、機械及化工等領域近年來積極努力的目標。以電子領域為例，隨著微電子產業在微細加工 (microfabrication) 能力的提升及高集積度 (integration) 的趨勢下，對於材料及製程更進一步的微細化是必然方向，因此由微米 (micrometer) 層次進入奈米 (nanometer) 層次是近年來的熱門話題之一。其背後的推力一方面基於材料的設計與製造向更微細的層次，可提升元件的密度、降低單一成本，並能增進其元件性能與容量。另一方面，研究顯示當材料的特徵尺寸降低至奈米層次時，將表現出不同於塊材 (bulk materials) 般的性質，尤其趨近量子效應 (quantum effect) 顯著的尺寸大小時，材料展現不同於傳統材料的新奇性質及更優異的性能，提供新元件設計與新應用開發的機會。因此有關奈米材料及奈米技術的研究與發展，吸引各領域的研究與工程人員投入，各工程領域著重於由微米

加工及控制的能力，經由設備提升及理論架構的協助，逐步向奈米層次的加工及操作精密度邁進。

但是讓奈米材料及奈米技術如此受到重視則必須歸因於奈米材料廣泛而深遠的影響層面。一方面，單一學術領域將不足以涵蓋奈米材料的完整發展，另一方面，來自物理、化學與生物醫藥領域的激盪及整合，提供相當大的助益。其中物理方面著重於奈米製造 (nanofabrication)、材料檢測技術與原子操縱 (atom manipulation)；化學方面則提供由小而大、由下而上 (bottom up) 的組裝方式、各式化學方法合成奈米材料；生物方面主要提供仿生 (biomimetic) 概念與生物製造工程的奈米材料合成技術。各領域的交流激盪，勢必為奈米材料的發展前景增添更多樣的色彩與潛力，也將使近半世紀以來一直主宰學術思潮的學術分流，將因應奈米材料的發展朝跨領域、科際整合的方向發展。

有關奈米材料相關研究，雖然可回溯至上世紀的六十年代在奈米粒子或超微粒子 (ultrafine particles) 的研究與開發，甚至是十九世紀中葉關於膠體化學的研究，但真正以奈米為其命名，並使該領域逐漸成為材料科學與工程中一個獨立的專業領域，則大約始於上世紀八十年代。德國 Saarlandes 大學的 Gleiter 教授⁽¹⁾ 首先將奈米級的粉體在真空環境中製備及固結 (consolidate) 成奈米級晶粒的塊材，並系統性探討其結構及物化特性。於此同時，化學領域的研究人員也涉獵奈米粒子的化學合成製程與性質研究；物理方面則自掃描穿隧顯微鏡 (scanning tunneling microscope) 開發成功後，也積極將奈米級加工及鑑定分析與奈米材料的物理性質納入研究興趣。至九十年代，各領域的交流與激盪，無論在研究題材或研究方法學 (methodology)，皆對奈米材料成為新興且獨立的研究學門有積極的貢獻，並建立持續發展的深厚基礎。

2. 奈米材料的範疇與定義

雖然關於奈米材料研究開發的重要性與基本內涵已逐漸釐清，但對於奈米材料及其相關的奈米技術或奈米科學與工程 (nanostructure science) 的範疇及定義仍存在相當大的歧見。材料領域研究人員早期僅將奈米晶體材料 (nanocrystalline materials) 用以

涵蓋奈米材料，但逐漸因應研究範圍的擴大，將奈米粒子 (nanoparticles) 及奈米元件 (nanodevice) 納入奈米結構化材料 (nanostructured materials) 的範圍⁽²⁾。但美國國家科學工程委員會 (National Science and Technology Council, NSTC) 在前幾年所做大規模調查與座談⁽³⁾，則將奈米科學與工程的內容涵蓋奈米粒子、奈米結構化材料及奈米元件。其對於奈米結構化材料的定義和早期材料領域研究人員的定義有別。

實際上，最近奈米相關研究人員逐漸將奈米結構化材料涵蓋至奈米晶體材料及奈米多孔 (nanoporous) 材料⁽⁴⁾，甚至包括有奈米結構化表面 (nanostructured surface) 的塊材亦涵蓋在內。為因應奈米材料未來的發展彈性，也希望匯集更多元的發展背景，在此採用較寬鬆的定義，即奈米材料 (nanomaterials) 是指材料特徵長度在 100 奈米以下，此長度可以是粒子直徑、晶粒尺寸、鍍層厚度或電子元件中導線的寬度⁽⁵⁾。廣義而言，材料或其賴以形成的建構單元 (building block)，其三維空間特徵尺寸中，至少有一維在奈米層次，也就是 1 - 100 奈米範圍內，即屬於奈米材料的研究範圍。

二、奈米材料的製程

實際上，奈米材料及製程涵蓋的範圍實在太廣，在此僅能選擇部分重要項目簡述。奈米材料的製作過程可依其最終應用的形態加以區分，在此以奈米粒子、奈米結構化塊材、奈米多孔材料及奈米組裝系統 (nanoscale assembled system) 三大類，簡述其製程種類及特性。

奈米粒子的用途一般是由不同製程所得的奈米粒子直接使用或僅施以簡單表面改質 (surface modification) 加工即可使用，或加入溶劑調製成膠體溶液再加以利用。前者包括奈米催化劑及顏料用奈米粒子，後者則包括化妝品用抗紫外線溶液及積體電路製程用化學機械研磨 (chemical mechanical polishing) 漿體。亦可以奈米粒子作為第二相添加物，並以一般複合材料的製程將其混於金屬、高分子及陶瓷材料的基材中，形成奈米複合 (nanocomposite) 材料，以提高其機械及其他物理性能。

1. 奈米粒子的製備

由於奈米粒子及部分奈米塊材的製程及應用皆需獲得奈米級粉體原料，因此奈米粒子的製作是關鍵步驟，有必要進一步闡述。奈米粒子的獲得大體上有三種方式，即氣相凝結法 (gas-condensation-based)、機械合金法 (mechanical alloying-based) 及化學溶液合成法 (solution-chemistry-based)⁽⁶⁾。其中氣相凝結方式最早被採用於奈米材料的製作，主要分成物理性凝結及化學性反應沈積兩大類。其中物理性凝結製程大略是以熱或其他電子束、電漿、電弧及雷射光束等高密度能量源將原料於低壓環境中熔融蒸發，再使其凝結於冷卻的基材上，圖 1 所示即為一套氣體凝結設備的示意圖⁽¹⁾。如果僅以奈米粒子的製作為目的，則至此階段即可加以利用，或加一道表面處理步驟，以增加奈米粒子的穩定性。如果要進一步製造奈米結構化塊材，則最好能在真空系統中進行原地壓結成形工作，儘量避免使其暴露於大氣，造成污染，而不利於後續製程與性質。至於化學性反應沈積法和一般化學氣相沈積薄膜製程雷同，藉由通入反應性氣源至化學氣相沈積爐中，經由氣源通過熱源、電漿區或光源等活化區 (activated zone)，使氣源反應產生預期的元素或化合物奈米粒子。但此時的氣相沈積製程是以製作奈米粒子為目的，因此需將製程參數調整成較易氣相凝結反應的高過飽和度 (supersaturation) 範圍。

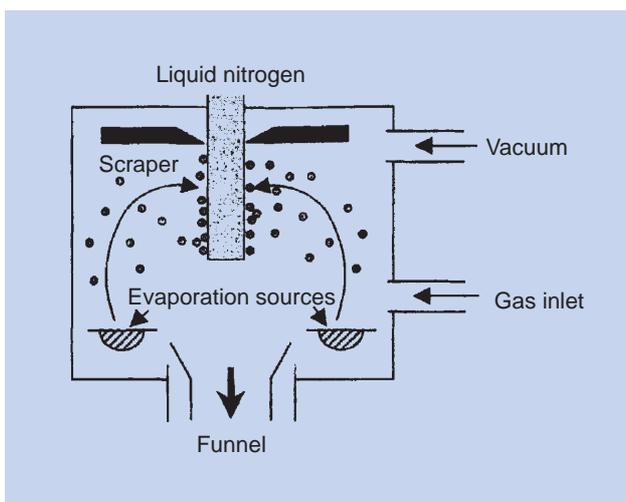


圖 1. 氣體凝結設備示意圖⁽¹⁾。

機械合金法或相關的機械研磨法 (mechanical attrition) 主要是以高能量球磨方式，利用磨球將較粗大的原料粉末施以塑性變形，而至逐漸擊碎，並經由重複地焊合、破裂、再焊合等過程達到合金化的目標，並使其組成均勻。研究顯示只要球磨的時間夠長，包括純金屬、合金、介金屬，甚至原本不互溶的合金等，幾乎所有的材料皆能以高能球磨方式獲得晶粒大小在奈米尺寸的奈米粒子。而此法也是目前唯一能以經濟方式大量生產奈米粒子的製程，但遺憾的是來自磨球、球磨罐及工作氣氛的污染，致使本方法的學術及工業應用價值大大地降低。

傳統上，濕式化學溶液方式的製程是用以製備各式微粒的有效方法，其優點在於濕式化學方法能提供分子層次的化學反應及組成與結構的設計，因此可用於合成金屬、陶瓷、高分子以及上述材料的各種複合粒子，但批量生產能力及價格方面則是其商業化需克服的問題。廣泛採用的方式包括沈澱法 (precipitation)、溶膠凝膠法 (sol-gel)、水熱法 (hydrothermal)、噴霧裂解法 (spray pyrolysis) 或電化學 (electrochemical) 製程等。

2. 奈米結構化材料的組裝與固結

奈米結構化塊材的製程主要可區分為單一步驟 (one-step) 或兩步驟 (two-step) 方式⁽⁷⁾。前者採用如電鍍 (electroplating)、非晶質固體的結晶化 (crystallization from amorphous state)、大量的塑性變形 (plastic deformation) 等單一製程步驟，以形成具有奈米級晶粒尺寸的塊材；後者則首先製作奈米粒子，再施以固結製程步驟，並確保其結構於製作過程中仍然維持奈米大小，以完成奈米塊材的製作。實質上，兩步驟法相當接近傳統的粉末冶金及陶瓷粉胚加工製程，只是此處使用奈米級粉末，且固結過程中須防止晶粒成長。一般而言，單一步驟所製得的奈米塊材，由於是臨場 (*in situ*) 直接產生奈米級晶粒，並未使其暴露於外界，因此相當緻密。反觀兩步驟方式所製得的奈米塊材，需先獲得奈米粒子，再施以加工，鑑於粒子特性及第二階段加工特性，並不容易獲得緻密化的塊材，對於奈米粒子其尺寸小於 20 nm 者，形成孔隙的現象更形嚴重。

在一般結構材料及功能性系統中，奈米粒子必須經過固結過程或和其他材料複合才能加以應用，因此首先需將上述奈米粒子施以成形加工，再以熱製程使其粒子經由擴散形成化學鍵結或由基材提供支撐，才能表現出預期的性能。由於奈米粒子的高比表面積、高表面缺陷及較短的擴散距離，其所需的燒結溫度可比傳統粗顆粒材料低約數百度。奈米結構化材料即是採用上述由小而大 (bottom up) 的組裝結合方式，由於其應用價值在於整體的塊材，因此所需的設計尺寸較寬鬆。但微米或奈米元件則不然，其所應用材料特性一般在微米或奈米量級，因此在製程上比結構材料需要更高精密度的尺寸控制能力。

3. 自組裝技術在奈米材料製備方面的發展

基於七十年代以來微電子產業的蓬勃發展，傳統上微電子產業所採用的微製造技術，包括薄膜沉積、微影及蝕刻等技術，一直因應微細化與高密度需求，積極地使製程能力向更微細的程度努力，至今一般較先進半導體製造廠的基本製程能力已達 0.2 微米以下，至於 0.1 微米或更細微的製程能力也已研發成功。上述微電子元件的製程，採用不同於結構材料由小而大的組裝方式，而是用類似於雕刻的由大而小 (top down) 的方式，其差異如圖 2⁽⁹⁾ 所示。在微電子產業發展的這數十年來，其最大特徵即是因應此需求，在圖案形成 (patterning) 過程中的圖形轉移 (pattern transfer) 步驟所需曝光光源一再地降低其波長，而且其曝光用光罩及曝光系統也需更高的精密度及新一代的光學系統。但隨著由微米元件進入奈米元件，傳統的光學曝光方式即使有更精密的曝光系統，仍將達到其波長的極限。因此新一代的曝光系統有待研發，並使其儘快進入可量產的階段，才能配合奈米元件的發展腳步。

目前發展中預定使用於小於 100 奈米特徵大小的光源或能量束 (energy beam)，包括 X 光、電子束、離子束及近接探針微影光刻術 (proximal probe lithography) 等⁽⁹⁾。除配合曝光系統所需發展的光源 (或能量束) 外，與其搭配的光阻材料，以及所需的薄膜沈積技術與圖案蝕刻技術皆在積極發展中，但與成熟階段仍有相當距離。如果不能有突破性發

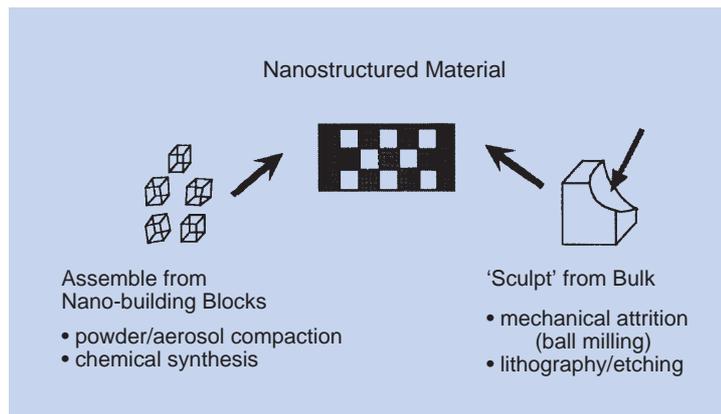


圖 2. 由小而大 (bottom up) 與由大而小 (top down) 製程方式的差異⁽⁹⁾。

展，未來極可能成為奈米元件發展的絆腳石。隨著奈米技術的發展，各種技術的難度或大規模量產的可行性皆考驗著傳統思維模式中由大而小的組裝方式是否已達到其極限。而近年來隨著材料化學理論及製程的蓬勃發展，自組裝 (self-assembly) 製程已逐漸展露其在奈米元件的製備上無限的潛力。

奈米結構的自組裝體系是經由較弱鍵結或方向性較低的氫鍵、van der Waals 鍵及弱離子鍵等非共價鍵，經由其整體協同作用，將原子、離子或分子連結在一起所組成的系統。基於特定化學作用 (chemical specificity) 的影響，自組裝可以控制溶液中奈米粒子間的交互作用與結構，也可用以成長氣相沈積中晶格失配引起成長應力導致量子點的形成。目前自組裝技術由溶液中所成長的量子點陣列 (quantum dot array)，其量子點尺寸變異性已超過一般高解析度光刻術，且其採用化學反應性取代傳統蝕刻製程，能降低對元件的損傷。因此在解析度、量產能力及適用性的考量上，自組裝甚至被視為是奈米電子元件基礎的單電子電晶體 (single electron transistor) 的最可行量產技術之一。

4. 奈米多孔材料及模板輔助合成技術

廣義的奈米結構化材料包括奈米多孔 (nanoporous) 材料，其特徵是具有一定的孔隙率及結構，且其孔徑大小為奈米級，因此有相當高的比表面積及充當分子篩的能力，可應用於催化

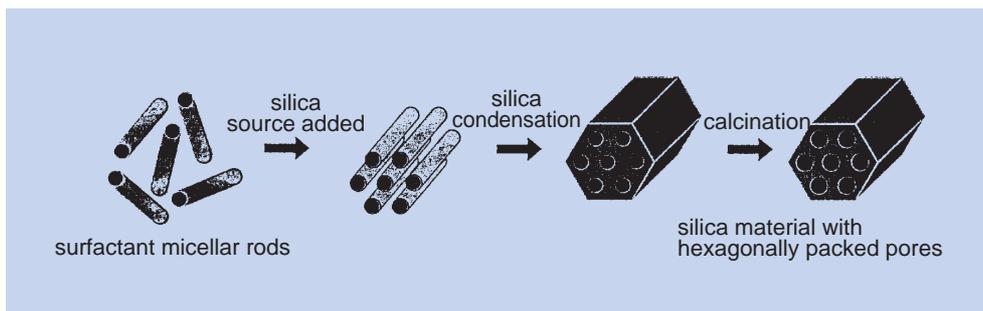


圖 3. 超分子模板劑製備介孔二氧化矽示意圖⁽¹⁰⁾。

(catalysis)、分離 (separation)、感測 (sensing)，以及應用於有限體積內反應的奈米級反應容器 (nanoreactor) 的潛力。依據國際純粹及應用化學聯盟 (IUPAC) 的定義，多孔質材料的孔徑 $< 2 \text{ nm}$ 者稱為微孔 (microporous) 材料，孔徑在 $2 - 50 \text{ nm}$ 者為介孔或中孔 (mesoporous) 材料，孔徑 $> 50 \text{ nm}$ 者為巨孔 (macroporous) 材料。目前相當熱門的奈米多孔材料，其一般孔徑為 $1 - 100 \text{ nm}$ ，其實涵蓋 IUPAC 所定義的部分微孔及巨孔範疇，並完全涵蓋介孔範疇，因此有必要對此容易引起誤會的術語先說明。

奈米多孔材料的合成及應用，事實上有相當久遠的歷史，從沸石材料開始，人類即以這類材料從事相關化學及化工的研究與應用。其合成過程最重要的觀念即是使用模板劑 (template，或稱導向劑)，利用特定分子或其分子集合體 (aggregate) 的幾何結構特徵，擔任多孔材料合成時的架構引導劑 (frame-directing agent)，使其形成具特殊微細結構的材料，然後再將模板材料除去，即形成具有一定孔隙率、孔徑大小及分佈的多孔材料。微孔沸石材料一般是以單一分子為模板劑，介孔及部分巨孔材料則以超分子 (supramolecule) 結構為模板劑。由此概念延伸的模板輔助合成 (template-mediated synthesis) 技術，利用單一分子、超分子、多孔質氧化鋁、多孔質高分子及膠體陣列 (colloidal array) 等模板材料，進行奈米級零維、一維材料或網絡結構材料的合成，以及主 / 客複合體 (host/guest system) 相關奈米結構化組合體系 (nanostructured assembled system) 的研究與開發，是目前奈米材料領域最熱門與最具潛力的方向，未來勢必在奈米材料的發展扮演重要角色。圖 3 是以超分子為模板劑

製備具六方堆積孔洞的介孔二氧化矽的步驟示意圖⁽¹⁰⁾。首先被用為模板劑的界面活性劑形成六方堆積的桿狀微胞，接著在微胞周圍填入二氧化矽前驅物，隨後的熱處理製程將移除微胞材料，並完成具六方排列的管狀多孔材料。

三、結語與展望

奈米材料真正成為一個獨立的學術領域並沒有很長的時間，但經由材料或結構的奈米化以提高其性能，已成為該領域的宗旨，也吸引其他專業學術領域研究人員的積極投入，匯集成奈米材料百家爭鳴的豐富內涵。不論是奈米材料應用於奈米粒子、奈米薄膜、奈米元件及塊狀材料各方面，其基本合成、加工處理方法，或在期間保持其奈米結構與物化性質的穩定性，皆是必須進一步改善的工作項目。另外奈米材料及元件的量產能力與製程監控能力也必須進一步提升，尤其需要掌握製程、結構與性能間的關係，此有賴於統計方法的協助。在分析及模型建立 (modeling) 方面，奈米材料的幾何尺寸相當細微，目前相關分析工具仍在發展階段，有必要進一步改良。至於建立其相關製程與性質的模型，該方面的工作實有賴於基礎材料特性的瞭解，另一方面可藉助電腦輔助工程分析，尤其目前亟需建立多層次模式化 (multiscale modeling) 能力，提升對材料由原子、奈米層次、微米層次及至宏觀層次的模式化能力，以正確預測材料的性質，並藉以推測其反應狀況，期望早日達成經由設計而製備出預定特性的材料，而不再僅靠嘗試錯誤的方式進行材料的合成。另外，基於奈米材料的跨領域特性，相關材料教育理念與課程設計方向，也必須隨之進

行適度修正，方能因應時代需求，以求在該領域有更大的發揮空間。

參考文獻

1. H. Gleiter, *Progress Mater. Sci.*, **33**, 223 (1989).
2. C. Suryanarayanan and C. C. Koch, *Non-equilibrium Processing of Materials*, chap. 12, ed. by C. Suryanarayanan, Elsevier Science, Ltd. (1999).
3. *Nanostructure Science and Technology - A Worldwide Study*, R. W. Siegel, E. Hu, and M. C. Roco (Eds.), Kluwer Academic Publishers (1999).
4. J. Y. Ying, *Science Spectra*, **18**, 56 (1999).
5. A. S. Edelstein and R. C. Cammarata, *Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications*, Chap. 1, Ed. by A. S. Edelstein and R. C. Cammarata, IOP Publishing (1996).
6. L. L. Shaw, *JOM*, Dec., 41 (2000).
7. H. Gleiter, *Acta Metall. Sinica*, **33** (2), 165 (1997).
8. E. A. Dobisz et al., *Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications*, Chap. 20, Ed. by A. S. Edelstein and R. C. Cammarata, IOP Publishing (1996).
9. E. Hu, *Nanostructure Science and Technology - A Worldwide Study*, Chap. 2, R. W. Siegel, E. Hu, and M. C. Roco (Eds.), Kluwer Academic Publishers (1999).
10. J. Y. Ying, *AIChE*, **46** (10), 1902 (2000).