

電解沉積製備具有多段材質之奈米金屬線

許臣翔¹ 張育騰² 李弘彬^{3*} 李春穎⁴

¹大葉大學機械與自動化工程學系

²大葉大學生物產業科技學系

³大葉大學材料科學與工程學系

51591 彰化縣大村鄉學府路 168 號

⁴台北科技大學機械工程系

10608 台北市忠孝東路三段 1 號

摘要

藉由陽極氧化鋁模版運用電化學沉積製備 Cu/Ni 多段奈米線，經光學顯微鏡、場發射掃描式電子顯微鏡觀察 Cu/Ni 多段奈米線其直徑 80 nm、長度各為 10 μm，用 X 光繞射分析儀分析 Cu/Ni 多段奈米線具多晶之立方面心組織。穿透式電子顯微鏡觀察奈米金屬均勻地填滿並排列整齊之陣列形貌，運用擇區繞射鑑定晶體結構為面心立方結構。在溫度 300 K 下，經振動樣品磁度儀對銅/鎳奈米陣列進行磁性量測，垂直底材方向 (H_{\perp}) 施加磁場，其矯頑磁力 (H_c) 為 435 Oe，角形比 (M_r/M_s) 為 0.3，水平底材方向 (H_{\parallel}) 施加磁場，其矯頑磁力為 135 Oe，角形比為 0.066。結果顯示採用多段分別於銅及鎳鍍液電鍍，可獲 Cu/Ni 多段奈米線，且 Cu/Ni 多段奈米線易磁化方向為奈米線軸向。

關鍵詞：陽極氧化鋁模版，電解沉積，Cu/Ni 奈米線

Preparation of Nanowires with Multiple Electrodeposited Segments of Different Metals

CHEN-XIANG XU¹, YU-TENG CHANG², HUNG-BIN LEE^{3*} and CHUN-YING LEE⁴

¹ Department of Mechanical and Automation Engineering, Da-Yeh University

² Department and Graduate Program of BioIndustry Technology, Da-Yeh University

³ Department of Materials Science and Engineering, Da-Yeh University

No. 168, University Rd., Dacun, Changhua 51591, Taiwan, R.O.C.

⁴ Department of Mechanical Engineering, National Taipei University of Technology

No. 1, Chung-Hsiao E. Rd., Taipei 10608, R.O.C.

ABSTRACT

In this study, Cu and Ni nanowire arrays consisting of multiple segments of each element were fabricated by use of an anodic aluminum oxide (AAO) template and an electrodeposition process. The

* 為通訊作者。

nanowires, examined by using an optical microscope (OM) and a field-emission scanning electron microscope (FESEM), had a diameter of 80 nm and a length of 10 μm for the Cu and Ni segments, respectively. An examination of X-ray diffraction (XRD) patterns revealed that both the Cu and the Ni had a polycrystalline structure. Furthermore, transmission electron microscopy (TEM) and selected area diffraction (SAD) patterns showed that the array structure had good deposition quality and both metals had face-centered cubic (FCC) lattices. Vibrating sample magnetometer (VSM) measurements at a temperature of 300K indicated that the coercivity H_c and squareness M_r/M_s in the direction perpendicular to the substrate (H_{\perp}) were 435 Oe and 0.3, respectively. When the measurement direction was shifted to parallel with the substrate (H_{\parallel}), the coercivity H_c and squareness M_r/M_s became 135 Oe and 0.066. Thus, it was demonstrated that the Cu/Ni nanowires each had an easily magnetized axis along their cylindrical axes.

Key Words: AAO template, electrodeposition, Cu/Ni nanowires

一、前言

自從 1985 年，由 Smalley 成功創造發現 “Buckyballs” 的 C_{60} 分子結構，近年奈米技術於光、電、磁性等科技上均有良好的開發潛能。Baibich 等人 [1] 發現低溫下，Fe/Cr 多層薄膜系統隨外磁場的增加，其磁阻變化率遠大於鐵磁性材料的各向異性磁阻，稱為巨磁阻 (giant magnetoresistance, GMR)。Dubois 等人 [3] 從電流垂直多層結構 Co/Cu 及 $Ni_{80}/Fe_{20}/Cu$ 的奈米金屬線，以相似厚度的層狀組成比較，其 GMR 值比例以及自旋不對稱性 $Ni_{80}/Fe_{20}/Cu$ 較 Co/Cu 大的多。Kröll 等人 [8] 利用相同尺寸孔洞的模版沈積 Fe 及 Ni 的奈米金屬線，發現奈米鎳金屬線 GMR 值較奈米鐵金屬線較小。Piroux 等人 [11] 藉由切換不同電位而還原沈積不同之 Co/Cu 奈米線，且層數達 500 層，並具 GMR 效應。Hangarter 及 Myung [6] 分段製備 Ni/Au/Ni 和 Ni/Bi/Ni 奈米線，以定向可控磁裝配技術，控制單一根奈米結構相對於電極的角度從 45° 到 135° ，使奈米線跨越不同基板並連結在一起。Nicewarner-Pena 等人 [10] 藉由不同種類金屬，對不同波長之光存在相異之反射特性，觀察不同波長下其反射率的變化，以辨別金屬之種類，此種多層金屬線可應用於一般商品包裝所標示的條碼，稱為奈米條碼 (nanometer barcode)。

如上所述，運用合成奈米結構的材料已日漸受到各界重視，而以陽極氧化鋁模版合成奈米材料之技術 [4, 5, 9] 是常用方法之一。本研究以陽極氧化鋁膜 (anodic aluminum oxide, AAO) 作為結構模版，此孔徑 (60~100 nm) 的多孔氧化鋁膜具獨特的毛孔架構，孔徑分布均勻，孔洞垂直於膜面排列成蜂巢狀結構，孔與孔之間相互平行且隔絕。本研究

藉由陽極氧化鋁膜作為結構模版，運用電化學沉積法生成銅/鎳奈米金屬線，並對其磁性與成長機制進行探討。

二、實驗方法

本研究利用電解沉積法，在陽極氧化鋁模版的奈米孔洞中，填入銅/鎳奈米金屬線，以光學顯微鏡 (optical microscope, OM)、場發射掃描式電子顯微鏡 (field-emission scanning electron microscope, FESEM) 觀察陽極氧化鋁模版之表面型態與厚度、孔洞直徑大小及填入銅/鎳奈米金屬線後的表面形貌、橫截面外觀與 X 光能譜儀 (energy dispersive spectrometer, EDS) 分析成份，並運用 X-光繞射儀 (X-ray diffraction, XRD) 及穿透式電子顯微鏡 (transmission electron microscopy, TEM) 觀察銅/鎳奈米金屬線之晶體結構，藉由震動樣品磁度儀 (vibrating sample magnetometer, VSM) 鑑定銅/鎳奈米金屬線之磁性特性。

(一) 陽極氧化鋁模版製備

首先將純度 99.999%、厚度 100 μm 、長寬各 1 cm 之鋁箔，置於高溫爐中通以氮氣進行退火，溫度 500°C 持續 3 小時後，再將鋁試片放入超音波震盪清洗 5 分鐘。將洗淨後之鋁箔進行電解拋光處理，電解液成分含硫酸、磷酸與去離子水，其相對之重量百分比為 40 wt% : 40 wt% : 20 wt%，並施以電壓 20 V，持續拋光 10 分鐘後取出鋁箔，以去離子水洗淨。

經電解拋光後，進行陽極氧化處理，使用 0.5 M 草酸、溫度 4°C ，將陽極連接到鋁箔，陰極連接石墨棒，固定提供電壓為 60 V，時間 3 小時。接著以 5 wt% 之氫氧化鈉溶液，清除氧化鋁膜，再進行第二次陽極氧化處理，時間 4 小時，

電壓為 60 V。陽極氧化處理後用 0.1 M 的 $\text{CuCl}_2 \cdot \text{HCl}$ ，移除未氧化之鋁基材，並用 6 wt% 磷酸去除阻障層，最後在陽極氧化鋁模版背面鍍上一導電層 (Ag)，以便爾後作為進行電解沉積之電極。

(二) 銅/鎳奈米金屬線製備

銅奈米線製備是以 50 g/l 硫酸銅、6.2 g/l 硼酸及 25 ml/l 硫酸調配之電鍍液電鍍，溶液 pH 值 4.5、鍍液溫度 30°C。利用精密訊號產生器 (Wave Factory WF1943) 接上電流放大器 (NF TA250) 來提供電流密度 7 mA/dm^2 ，頻率 50 Hz，週期脈衝方波 (10 ms)，進行銅電鍍沉積。鎳奈米線製備以 90 g/l 鎳離子濃度之胺基磺酸鎳，3 g/l 氯化鎳及 40 g/l 硼酸，鍍液溫度 50°C，以白金為陽極，利用精密訊號產生器接上電流放大器來提供電流密度 8 A/dm^2 ，頻率 500 Hz，週期性脈衝方波 (2 ms)，進行鎳金屬電鍍。電解沉積結束後，利用硝酸將導電層銀移除，以便進行磁性量測，探討磁滯曲線圖及外加磁場方向對角形比 (squareness) 之影響。

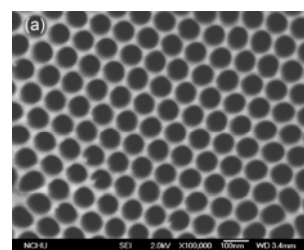
三、結果與討論

(一) 陽極氧化鋁模版表面形貌

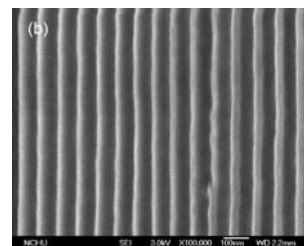
由前述製程製備之陽極氧化鋁膜結構如圖 1(a) 及 (b) 所示，孔洞直徑 80 nm、間距 115 nm，其管壁筆直且連續貫通，厚度為 $27 \mu\text{m}$ ，孔洞密度約 7.9×10^9 個/ cm^2 。圖 2(a) 為完成電鍍製程後之模版橫截面 FESEM 圖，圖中顯示可均勻筆直將奈米線填入陽極氧化鋁模版，緊密排列整齊，且高度均勻排列，每根銅/鎳奈米金屬線和銀基底緊密地接合在一起。銅/鎳奈米金屬線的長度各段為 $10 \mu\text{m}$ 、直徑為 80 nm。圖 2(b) 由光學顯微鏡可清楚看出銅/鎳奈米金屬線經光線反射後呈現各段金屬的顏色。圖 2(c) 經 EDS 分析結果顯示結構中含有多種元素成份，鋁與氧元素之訊號由陽極氧化鋁膜所貢獻，而銅與鎳金屬訊號則為銅/鎳奈米金屬線所致。

(二) 銅/鎳奈米金屬線微結構分析

以 XRD 繞射觀察微結構如圖 3 所示，銅/鎳奈米金屬線有銅 (Cu) 奈米金屬線 (經由 JCPD85-1326 資料庫比對)、鎳 (Ni) 奈米金屬線 (經由 JCPD04-0850 資料庫比對) 及陽極氧化鋁膜 (Al_2O_3) (底材背景訊號)。電鍍銅奈米金屬線為面心立方晶格 (face-centered cubic, FCC) 結構，其結晶面分別為 (111)、(200)、(220) 屬多晶結構。電鍍所生成的鎳奈米金屬線亦為面心立方晶格結構，其結晶面分別為 (111)、(200)、(220) 屬多晶結構。

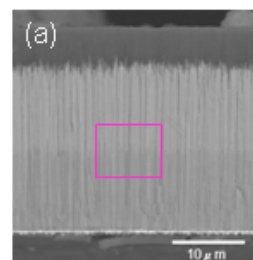


(a) 陽極氧化鋁膜表面形貌



(b) 陽極氧化鋁膜橫截面

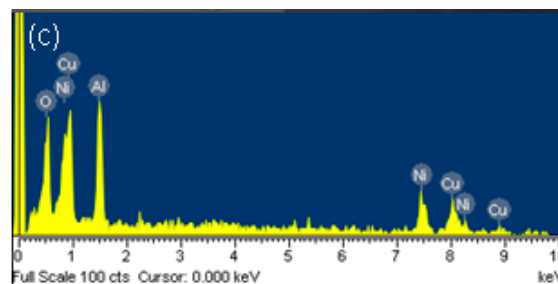
圖 1. 場發射掃描式電子顯微鏡 (FESEM) 觀察



(a) 場發射掃描式電子顯微鏡 (FESEM) 觀察



(b) 光學顯微鏡 (OM) 觀察



(c) EDS 分析圖譜

圖 2. 銅/鎳奈米金屬線

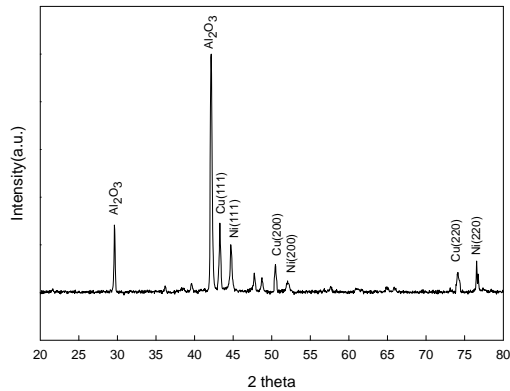
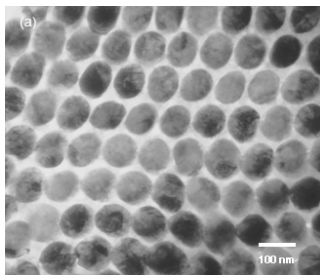
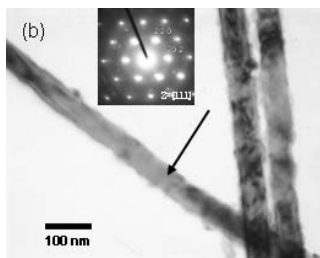


圖 3. 銅/鎳奈米金屬線之 XRD 繞射圖

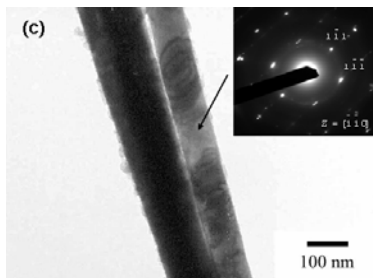
經穿透式電子顯微鏡 (TEM) 觀察銅/鎳奈米金屬線結構與形貌，如圖 4 所示。由圖 4(a) 顯示奈米金屬均勻地填滿並排列整齊之陣列形貌，包覆住奈米金屬之灰色物質為陽極氧化鋁膜，其孔洞直徑為 80 nm。



(a) 奈米金屬線上視圖



(b) 銅奈米金屬線



(c) 鎳奈米金屬線

圖 4. 穿透式電子顯微鏡 (TEM) 觀察

為清楚瞭解奈米金屬線於電鍍過程之成長情況，使用 5 wt% 氫氧化鈉水溶液溶蝕陽極氧化鋁膜，直到陽極氧化鋁膜完全溶解。經溶解出的奈米金屬線粗細均勻並團簇在一起，但經由超音波震盪進行分散後，造成的銅/鎳奈米金屬線幾乎可分散開。銅奈米金屬線段如圖 4(b) 顯示，表面呈現不規則的條紋結構，形成一維多晶系結構，運用擇區繞射 (selected area diffraction, SAD) 鑑定晶體結構為面心立方結構。

鎳奈米金屬線段其結構為類似竹節狀 (bamboo) 狀之多晶系結構，如圖 4(c) 所示，整條鎳奈米金屬線乃由數個圓柱狀並有細小晶粒串連，進而形成一維多晶系結構，運用擇區繞射鑑定晶體結構為面心立方結構，如圖 4(c) 中之插圖所示。

(三) 銅/鎳奈米金屬線磁性分析

本研究使用震動樣品磁度儀 (VSM) 進行磁性量測，其量測溫度為 300K，量測以陽極氧化鋁膜製備銅/鎳奈米金屬線 (直徑為 80 nm、長度各為 10 μm / 10 μm) 之磁滯曲線圖，其中 H_{\perp} 為垂直底材方向施加磁場 (平行鎳奈米線之生長方向) 與 H_{\parallel} 為平行底材方向施加磁場 (垂直鎳奈米線之生長方向)。

由圖 5 得知分別垂直底材方向 (H_{\perp}) 與平行底材方向 (H_{\parallel}) 施加磁場所得結果，其矯頑磁力 (coercivity, H_c) 於垂直與平行底材方向分別為 435 Oe 與 135 Oe，此乃因銅/鎳奈米線之形狀異向性 (shape anisotropy) 所致，故造成磁場垂直底材方向之矯頑磁力較磁場平行底材方向大。此外，比較其於磁場垂直與平行底材方向之角形比 (squareness, 殘存磁化量 (M_r) 除以飽和磁化量 (M_s), M_r/M_s), 垂直方向為 0.3，水平方向為 0.066，可知其易磁化方向為垂直底材方向，如表一所示。一般多晶磁性材料若不具優選結晶方向，則磁晶異向性對整體材料並不顯著。若該材料為非球狀，如：長橢圓體，則此材料之長軸將較短軸易於磁化，此乃短軸方向之消磁場 (demagnetization field) 較長軸方向大所致。故當材料退磁後，其於長軸方向之殘存磁化量將高於短軸，而可獲得較高之角形比，此為衡量磁性材料磁方向性優劣之指標 [2]。本研究製備鎳奈米線因具備深寬比 (aspect ratio) 65:1，故其磁場垂直底材方向 (長軸) 將比平行底材方向 (短軸) 之角形比高。

Whitney 等人 [13] 以電解沈積鎳奈米金屬線，改變不同孔洞的大小，鎳奈米金屬線之矯頑磁力其直徑 50 nm 為

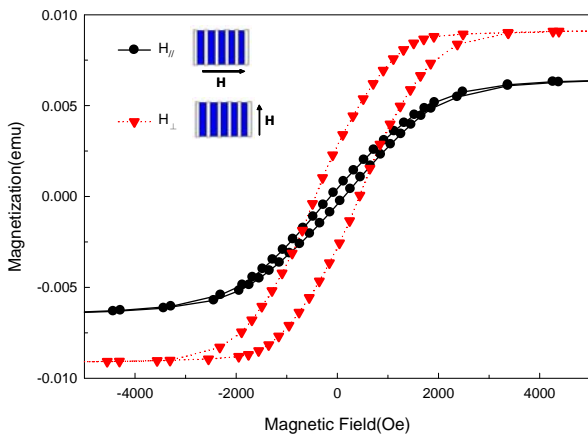


圖 5. 銅/鎳奈米金屬線經水平及垂直磁化之磁滯曲線圖

500 Oe，直徑 200 nm 為 300 Oe，顯示矯頑磁力之數值則隨奈米直徑之增加而減少。本研究銅/鎳奈米金屬線之磁滯曲線，其中磁場垂直方向 (H_{\perp})，其矯頑磁力與角形比之數據如表 1 所示。對非磁性層 (Cu) 對磁性層 (Ni) 之影響，Robinson 等人 [12] 探討鎳層-銅層-鎳層 (Ni-Cu-Ni) 間磁性作用力之影響。量測結果發現，當銅層之厚度逐漸增加，鎳層間之磁性作用力則逐漸減弱，且此作用力為消磁作用力，亦即鎳層與鎳層間傾向反鐵磁偶合，增加銅層厚度可減弱消磁作用力。Hsu 等人 [7] 研究純鎳奈米金屬線直徑 75 nm 長度 5 μm ，矯頑磁力為 642 Oe，受到非磁性作用力影響，銅/鎳奈米金屬線之矯頑磁力減弱為 435 Oe。

四、結論

1. 本研究成功地運用陽極氧化鋁模版以電鍍方式製作多段材質之奈米金屬線結構體。此陽極氧化鋁膜，其管壁筆直且連續貫通，直徑 80 nm、孔洞間距 115 nm、模板厚度 27 μm ；以硫酸銅鍍液，用電流密度 7 A/dm^2 ，製備銅奈米金屬線後，接著以胺基磺酸鎳鍍液，用電流密度 8 A/dm^2 製備的鎳奈米金屬線段，直徑 80 nm，長度各為 10 μm ，具有極佳之均勻性、高深寬比及連續性電鍍的特性。

表 1. 銅/鎳奈米金屬線之矯頑磁力與角形比

銅/鎳奈米金屬線 直徑、長度	磁場方向 (相對於底材)	矯頑磁力 $H_c(\text{Oe})$	角形比 (Mr/Ms)
Ø80nm 10 μm /10 μm	垂直方向 H_{\perp}	435	0.3
	水平方向 H_{\parallel}	135	0.066

- 以 XRD 分析銅奈米金屬線段與鎳奈米金屬線段皆為面心立方結晶屬多晶系結構，經由 TEM 觀察銅奈米金屬線段表面呈現不規則的條紋結構，鎳奈米線段結構由數個圓柱狀並有細小晶粒串連，進而形成一維多晶系結構。
- 以 VSM 量測得知銅/鎳奈米金屬線之矯頑磁力於垂直底材方向施加外加磁場將得到較平行方向較高之角形比。

誌謝

承蒙國科會 (計畫編號: NSC 98-2221-E-027-083-MY3) 經費支助本研究，特此誌謝。

參考文獻

- Baibich, M. N., J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich and J. Chazelas (1988) Giant magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr magnetic super-lattices. *Physical Review Letters*, 61(21), 2472-2478.
- Chu, S. Z., K. Wada, S. Inoue, S. Todoroki, Y. K. Takahashi and K. Hono (2002) Fabrication and characteristics of ordered Ni nanostructures on glass by anodization and direct current electro-deposition. *Journal of Materials Chemistry*, 14(11), 4595-4602.
- Dubois, S., J. M. Beuken, L. Piraux, J. L. Duvail, A. Fert, J. M. George and J. L. Maurice (1997) Perpendicular giant magneto-resistance of NiFe/Cu and Co/Cu multilayered nanowires. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 165(1-3), 30-36.
- Gudixsen, M. S. and J. Lincoln (2002) Growth of nanowire superlattice structures for nanoscale photonics and electronics. *Nature*, 415, 617-620.
- Guo, Y. G., L. J. Wan, C. F. Zhu, D. L. Yang, D. M. Chen and C. L. Bai (2003) Ordered Ni-Cu nanowire array with enhanced coercivity. *Journal of Materials Chemistry*, 15(3), 664-669.
- Hangarter, C. M. and N. V. Myung (2005) Magnetic alignment of nanowires. *Journal of Materials Chemistry*, 17(6), 1320-1324.
- Hsu, C. S., H. B. Lee and C. Y. Lee (2008) Preparation and magnetic properties of electrodeposited Ni nanorod arrays. *Journal of National Taipei University of Technology*, 41(2), 23-29.
- Kröll, M., W. J. Blau, D. Grandjean, R. E. Benfield, F.

-
- Luis, P. M. Paulus and L. J. de Jongh (2002) Magnetic properties of ferromagnetic nanowires embedded in nanoporous alumina membranes. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 249(1-2), 241-245.
9. Masuda, H. (2000) Method of manufacturing porous anodized alumina film. U.S. Patent 6,139,713.
10. Nicewarner-Pena, S. R., R. G. Freeman, B. D. Reiss, L. He, D. J. Pena, I. D. Walton, R. Cromer, C. D. Keating and M. J. Natan (2001) Submicrometer metallic barcodes. *Science*, 294(5540), 137-141.
11. Piraux, L., J. M. George, J. F. Despres, C. Leroy, E. Ferain, and R. Legras (1994) Giant magnetoresistance in magnetic multilayered nanowires. *Applied Physics Letters*, 65(19), 2484-2487.
12. Robinson, A. and W. Schwarzacher (2003) Magnetic interactions in Ni-Cu/Cu superlattice nanowire arrays. *Journal of Applied Physics*, 93(10), 7250-7251.
13. Whitney, T. M., P. C. Searson, J. S. Jiang and C. L. Chien (1993) Fabrication and magnetic properties of arrays of metallic nanowires. *Science*, 261(5126), 1316-1319.
- 收件：98.11.10 修正：99.02.03 接受：99.04.16