



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101880025 B

(45) 授权公告日 2012.09.19

(21) 申请号 201010210005.9

应用进展.《化学试剂》.2006,第28卷(第12期),717-723.

(22) 申请日 2010.06.26

审查员 段珂瑜

(73) 专利权人 上海交通大学

地址 200240 上海市闵行区东川路 800 号

(72) 发明人 丁桂甫 邓敏 王艳 崔雪梅

(74) 专利代理机构 上海交达专利事务所 31201

代理人 王锡麟 王桂忠

(51) Int. Cl.

B82B 3/00(2006.01)

(56) 对比文件

US 2008293321 A1, 2008.11.27,

US 2006057927 A1, 2006.03.16,

CN 101656486 A, 2010.02.24,

张旭志,等.碳纳米管在电化学传感器中的

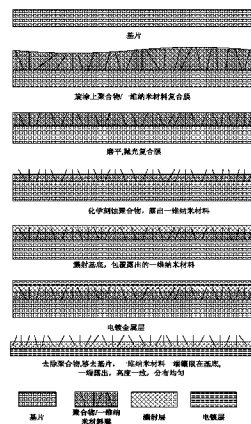
权利要求书 2 页 说明书 6 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一维纳米材料植入金属电极表面的方法

(57) 摘要

一种纳米材料技术领域的一维纳米材料植入金属电极表面的方法,首先对一维纳米材料进行包含切短、纯化、表面改性的预处理;然后将预处理后的一维纳米材料与聚合物介质混合后进行研磨;并将研磨后的混合体进行除气处理;再将处理后的一维纳米材料和聚合物介质的混合体流平在基片上;并烘胶固化复合薄膜,并经磨平抛光后使用刻蚀液对整平后的复合薄膜表层进行化学刻蚀;最后在刻蚀过的复合薄膜上依次进行沉积处理和电镀处理,采用刻蚀剂释放聚合物介质,获得一维纳米材料植入金属电极表面。本发明能使一维纳米材料一部分根植于在金属中,与金属形成牢固结合,其余部分暴露在外,最终使一维纳米材料形成植入并均匀分布在金属表层的植布效果。



1. 一种一维纳米材料植入金属电极表面的方法,其特征在于,包括如下步骤:
  - 第一步、对一维纳米材料进行包含切短、纯化、表面改性的预处理;
  - 第二步、将预处理后的一维纳米材料与光刻胶混合后进行研磨;
  - 第三步、将研磨后的混合物进行除气处理;
  - 第四步、将处理后的一维纳米材料和光刻胶的混合物流平在基片上;
  - 第五步、烘胶固化复合薄膜,并经磨平抛光后使用刻蚀液对整平后的复合薄膜表层进行化学刻蚀;
  - 第六步、在刻蚀过的复合薄膜上依次进行沉积处理和电镀处理;
  - 第七步、采用刻蚀剂释放光刻胶,获得一维纳米材料植入金属电极表面;所述的沉积处理是指:沉积 30nmCr-50nmCu 的金属种子层;  
所述的电镀处理是指:在金属种子层上电镀一层 10-50 微米的基体金属层,该基体金属层具体为 Ni、Cu、Zn、Al 易电镀的金属元素。
2. 根据权利要求 1 所述的一维纳米材料植入金属电极表面的方法,其特征是,所述的预处理包括:
  - 1.1) 采用行星球磨机以转速 200-600rpm 球磨时间 2-10 小时,将一维纳米材料球磨至平均长度 1-15  $\mu\text{m}$ ;
  - 1.2) 用强酸或强碱对一维纳米材料煮沸 3-10 小时后用去离子水洗涤至中性,然后用高速离心机分离;
  - 1.3) 对一维纳米材料进行纯化处理以去除一维纳米材料制备过程中残余的杂质,具体步骤为:用强酸或强碱对一维纳米材料煮沸 5-21 小时后用去离子水洗涤至中性,然后用高速离心机分离;
  - 1.4) 将一维纳米材料冷冻干燥备用。
3. 根据权利要求 1 所述的一维纳米材料植入金属电极表面的方法,其特征是,所述的研磨是指:把一维纳米材料和光刻胶混合物按 1:5-1:20 加入行星球磨机研钵中以转速 200-600rpm 球磨时间 2-10 小时。
4. 根据权利要求 2 所述的一维纳米材料植入金属电极表面的方法,其特征是,所述的除气处理包括:
  - 3.1) 将装有混合体的研钵放入真空箱,进行真空抽气 30-60 分钟;
  - 3.2) 将研钵放入超声箱进行超声除气 15-30 分钟。
5. 根据权利要求 2 所述的一维纳米材料植入金属电极表面的方法,其特征是,所述的流平在基片是指:
  - 4.1) 将经过研磨除气后的一维纳米材料与光刻胶混合物倒在基片中央,用甩胶机把基片上的混合物甩平,甩胶机转速为 400-500rpm,甩胶时间为 3-5 分钟;
  - 4.2) 对甩胶后的基片进一步进行抽真空除气处理,时间为 30-60 分钟,除气后用超声机进行超声,时间为 20-60 分钟。
6. 根据权利要求 1 或 5 所述的一维纳米材料植入金属电极表面的方法,其特征是,所述的基片可以是硅片、玻璃或陶瓷,其粗糙度为 0.001 ~ 50 微米。
7. 根据权利要求 1 所述的一维纳米材料植入金属电极表面的方法,其特征是,所述的刻蚀液为 pH 值在 8.5-13.5 的 NaOH 或  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  水溶液。

8. 根据权利要求 1 所述的一维纳米材料植入金属电极表面的方法,其特征是,所述的刻蚀是指:刻蚀 5-300 秒后用盐酸中和,再用去离子水洗涤。

## 一维纳米材料植入金属电极表面的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及的是一种纳米材料技术领域的方法,具体是将一种一维纳米材料植入金属电极表面的方法。

### 背景技术

[0002] 二十世纪初,一维纳米材料研究取得了突出进展,特别是将其组装成了电极,《Science》杂志将其列为当年的重大科学突破,如今一维纳米材料已经成为纳米材料研究中最热门的领域。一维纳米材料主要包括纳米线、纳米棒、纳米带、纳米管、纳米纤维等,由于其不仅具有通常纳米材料所具有的表面效应、量子尺寸效应和小尺寸效应等,还具有其独特的热稳定性、机械性、电子传输和光子传输性、光学性质、光电导和场发射效应等,使其具有广泛的应用前景。

[0003] 得意于这些独特的性能,将其植布于金属表面作为电极,可制备性能优异的场发射器件、气体离化传感器、电化学传感器等多种器件。

[0004] 经对现有技术的文献检索发现, J. Justin Gooding, *Electrochimica Acta* (电化学学报) 50 期, 2005 年 3049-3060 页, “Nanostructuring electrodes with carbon nanotubes: A review on electrochemistry and applications for sensing,” (碳纳米管修饰纳米结构电极: 电化学机制及其在传感领域的应用), Jung Inn Sohn 等在《*Current Applied Physics*》1(2001), 61-65 上发表的文章“Large field emission current density from well-aligned carbon nanotube field emitter arrays” (定向碳纳米管场发射阵列的高密度场发射电流研究), Peidong Yang 等在《*ADVANCED FUNCTIONAL MATERIALS*》(2002), 323-331 上发表的文章“Controlled Growth of ZnO Nanowires and Their Optical Properties” (ZnO 纳米线的控制生长及它们的光学性质), 在将一维纳米材料植入金属电极表面主要通过以下技术途径实现:

[0005] (1) 在金属表面用光刻技术做出一层特定分布的催化剂薄膜,再用化学气相沉积(CVD)或其它方法在催化剂图形表面生长一维纳米材料。

[0006] (2) 将一维纳米材料分散在浆料中,用丝网印刷的方法将其印在金属电极上,然后去除溶剂,将粘合物材料烧结,硬化;

[0007] (3) 对一维纳米材料进行表面改性后,自组装至电极表面。

[0008] (4) 制备聚合物一维纳米材料复合材料或纯一维纳米材料薄膜直接用作电极。

[0009] (5) 用 Nasion 等粘接剂等将一维纳米材料粘合在电极表面或无粘接剂的条件下,将一维纳米材料分散液直接滴在金属电极表面;

[0010] 分析上述技术可以发现,在一维纳米材料与金属电极的电连接,机械结合以及与此相关的器件寿命等方面存在比较明显的不足。

[0011] 丝网印刷法工艺成本低,适合于大面积制备,但是有机残留物难以彻底清除,高温烧结处理的工艺兼容性差,电极表面平整性差,加工精度低。直接生长法通过在衬底材料上的催化剂作用生长出一维纳米材料,这种方法制备的一维纳米材料形态良好,分布可控,

但是工艺成本高,工艺兼容性差,容易对先形成的部件造成损伤。使用粘接剂时,粘接剂容易包覆在一维纳米材料表面,影响了器件的灵敏度和精度,而不采用粘接剂时,一维纳米材料在金属表面的含量有限,结合不牢固,会对器件寿命产生不利影响。采用聚合物基复合材料作为电极同样会由于机体导电性能差而造成器件性能的下降。纯一维纳米材料薄膜造价高,单根一维材料与电极表面的结合强度低,自组装法虽然可以实现一维纳米材料在电极表面的垂直组装,但是同样难以确保一维纳米材料与电极之间的牢固结合,因而影响器件寿命。

## 发明内容

[0012] 本发明针对现有技术存在的上述不足,提供一种一维纳米材料植入金属电极表面的方法,能使一维纳米材料一部分根植于在金属中,与金属形成牢固结合,其余部分暴露在外,形成功能界面,最终使一维纳米材料形成植入并均匀分布在金属表层的“植布”效果。本发明可以用于制备高性能场发射器件,气体离子传感器和电化学传感器等多种以一维纳米材料与金属基底结合的修饰电极为核心结构的器件中。

[0013] 本发明是通过以下技术方案实现的,本发明包括如下步骤:

[0014] 第一步、对一维纳米材料进行包含切短、纯化、表面改性的预处理;

[0015] 所述的预处理包括:

[0016] 1. 1) 采用行星球磨机以转速 200-600rpm 球磨时间 2-10 小时,将一维纳米材料球磨至平均长度 0.1-15  $\mu\text{m}$ ;

[0017] 1. 2) 用强酸或强碱对一维纳米材料煮沸 3-10 小时后用去离子水洗涤至中性,然后用高速离心机分离;

[0018] 1. 3) 对一维纳米材料进行纯化处理以去除一维纳米材料制备过程中残余的杂质,具体步骤为:用强酸或强碱对一维纳米材料煮沸 5-21 小时后用去离子水洗涤至中性,然后用高速离心机分离;

[0019] 1. 4) 将一维纳米材料冷冻干燥备用。

[0020] 第二步、将预处理后的一维纳米材料与聚合物介质混合后进行研磨;

[0021] 所述的研磨是指:把一维纳米材料和聚合物介质混合物按 1 : 5-1 : 20 加入行星球磨机研钵中以转速 200-600rpm 球磨时间 2-10 小时。

[0022] 第三步、将研磨后的混合体进行除气处理;

[0023] 所述的除气处理包括:

[0024] 3. 1) 将装有混合体的研钵放入真空箱,进行真空抽气 30-60 分钟;

[0025] 3. 2) 将研钵放入超声箱进行超声除气 15-30 分钟。

[0026] 第四步、将处理后的一维纳米材料和聚合物介质的混合体流平在基片上;

[0027] 所述的流平在基片是指:

[0028] 4. 1) 将经过研磨除气后的一维纳米材料与聚合物介质混合体倒在基片中央,用甩胶机把基片上的混合体甩平,甩胶机转速为 400-500rpm,甩胶时间为 3-5 分钟;

[0029] 4. 2) 对甩胶后的基片进一步进行抽真空除气处理,时间为 30-60 分钟,除气后用超声机进行超声,时间为 20-60 分钟。

[0030] 所述的基片可以是硅片、玻璃或陶瓷,其粗糙度为 0.001 ~ 50 微米。

[0031] 第五步、烘胶固化复合薄膜,并经磨平抛光后使用刻蚀液对整平后的复合薄膜表层进行化学刻蚀;

[0032] 所述的刻蚀液为 pH 值在 8.5-13.5 的 NaOH 或  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  水溶液。

[0033] 所述的化学刻蚀是指:刻蚀 5-300 秒后用盐酸中和,再用去离子水洗涤。

[0034] 第六步、在刻蚀过的复合薄膜上依次进行沉积处理和电镀处理;

[0035] 所述的沉积处理是指:沉积 30nmCr-50nmCu 的金属种子层。

[0036] 所述的电镀处理是指:在金属种子层上电镀一层 10-50 微米的基体金属层,该基体金属层具体为 Ni、Cu、Zn、Al 等易电镀的金属元素。

[0037] 第七步、采用刻蚀剂释放聚合物介质,获得一维纳米材料一部分裸露在外、一部分根植于金属基体之中的金属基一维纳米材料复合微结构。

[0038] 与现存的一维纳米材料电极的制备技术相比,如气相化学沉积和丝网印刷法,本发明具有以下有益效果:

[0039] (1) 本发明采用聚合物作为复合薄膜牺牲层,具有易刻蚀易去除的优点。

[0040] (2) 电极表面植布的一维纳米材料的量可控,通过调节聚合物与一维纳米材料重量的比例,可以控制电极表面一维纳米材料的密度和分布。

[0041] (3) 一维纳米材料根植在电极表面,低电阻的金属作为复合薄膜基体材料为一维纳米材料提供了良好电子通道。高强度的机械连接确保了电极表面一维纳米材料与基体金属之间在电连接和机械连接方面高度的可靠性和稳定性,有助于提高电极的使用寿命。

[0042] (4) 一维纳米材料基本上以单根竖直的方式植入金属基底中,分布均匀,结合牢固。

#### 附图说明

[0043] 图 1 为本发明步骤示意图。

#### 具体实施方式

[0044] 下面对本发明的实施例作详细说明,本实施例在以本发明技术方案为前提下进行实施,给出了详细的实施方式和具体的操作过程,但本发明的保护范围不限于下述的实施例。

[0045] 实施例 1

[0046] 镍 / 碳纳米管复合薄膜的制备流程如下:

[0047] 1. 对碳纳米管进行包含切短、纯化、表面改性的预处理,具体步骤包括的预处理:

[0048] (1) 采用行星磨磨机以转速 300rpm 球磨时间 2 小时,将碳纳米管球磨至平均长度  $6\ \mu\text{m}$

[0049] (2) 熔融氢氧化钾煮沸 5 个小时,去离子水洗涤,离心分离;

[0050] (3) 用 98% 浓硫酸和 68% 硝酸混合煮沸 5 个小时;

[0051] (4) 去离子水洗涤至中性,然后用高速离心机分离。

[0052] 预处理后,纳米管结构体端部开口,纯度  $\geq 95\%$ 。

[0053] 2. 将经过预处理的碳纳米管与光刻胶混合,研磨。碳管与光刻胶按 1 : 15 的重量比例混合,混合后用行星磨磨机以转速 200rpm 球磨时间 5 小时,研磨后碳管在光刻胶中分

布均匀,挑起混合体成丝状,流动性好。

[0054] 3. 将研磨后的混合体进行除气处理,具体步骤包括:

[0055] 将装有混合体的研钵放入真空箱,对其进行真空抽气处理,除气时间为 30 分钟;抽真空后将研钵放入超声箱进行超声除气,时间为 15 分钟。

[0056] 4. 将处理后的碳纳米管与光刻胶的混合体流平在粗糙度为 0.2 微米的玻璃基片上,具体步骤如下:

[0057] 将经过研磨除气后的碳纳米管与光刻胶的混合体倒在玻璃基片中央,用甩胶机把玻璃基片上的混合体甩平,甩胶机转速为 400rpm,甩胶时间为 3 分钟;对甩胶后的玻璃基片进一步进行抽真空除气处理,时间为 30 分钟,除气后用超声机进行超声,时间为 20 分钟,处理后的混合体无气泡,流动性好。

[0058] 5. 烘胶固化复合薄膜,并经磨平抛光后使用刻蚀液对整平后的复合薄膜表层进行化学刻蚀,具体步骤如下:

[0059] 将玻片放入烘箱,进行烘胶。温度时间设定参数如下:

[0060]

温度 (°C)	50	60	65	70	75	80	100	30
升温时间 (h)	1	1	1	1	1	1	2	2
保温时间 (h)	2	1	1	1	1	1	1	24

[0061] 烘胶完成后,胶体应具有以下特征:无孔隙,无裂隙,颜色均匀,表面较平整。

[0062] 烘胶后先用 1500 号的砂纸粗磨,再用 2000 号的砂纸细磨,然后用 3W 钻石研磨膏抛光,抛光后镀层表面平均粗糙度在 200nm 左右。

[0063] 对复合膜表面光刻胶进行刻蚀,刻蚀液为 pH 值是为 12.5 的 NaOH 溶液,时间为 40 秒,刻蚀后用稀盐酸中和,再用去离子水洗涤。

[0064] 6. 在刻蚀过的复合薄膜上依次进行沉积处理和电镀处理

[0065] 首先在复合膜上溅射一层 Cr/Cu (30/50nm) 金属种子层,选用镍板作为阳极极板,将溅射了种子层的复合薄膜作为阴极,电镀一层 50 微米 Ni,电镀工艺如下:

[0066]

镀液组分	NiSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O :150/L NaCl :8g/L H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> :30g/L 十二烷基硫酸钠 :0.1ml/L 糖精 1g/L
阴电极电流密度 (A/dm <sup>2</sup> )	1.5
搅拌方式	电磁搅拌
pH	5.5

温度 (°C)	30
镀层厚度 (μm)	10

[0067] 7. 用丙酮刻蚀光刻胶, 将碳纳米管金属电极从玻璃片上释放。

[0068] 实施例 2

[0069] 铜 / 碳纳米纤维复合薄膜的制备流程如下:

[0070] 1. 对碳纳米纤维进行包含切短、纯化、表面改性的预处理, 具体步骤包括的预处理: 碳纳米纤维的预处理:

[0071] (1) 采用行星球磨机以转速 300rpm 球磨时间 2 小时, 将碳纳米纤维球磨至平均长度 10 μm;

[0072] (2) 熔融氢氧化钾煮沸 5 个小时, 去离子水洗涤, 离心分离;

[0073] (3) 用 98% 浓硫酸和 68% 硝酸混合煮沸 10 个小时, 去离子水洗涤至中性, 然后用高速离心机分离。

[0074] 预处理后, 纳米纤维结构体端部开口, 纯度 ≥ 98%。

[0075] 2. 将经过预处理的碳纳米纤维与光刻胶混合, 研磨。碳纳米纤维与光刻胶按 1 : 20 的重量比例混合, 混合后用行星球磨机以转速 200rpm 球磨时间 3 小时, 研磨后碳纳米纤维在光刻胶中分布均匀, 挑起混合体成丝状, 流动性好。

[0076] 3. 将研磨后的混合体进行除气处理, 具体步骤包括:

[0077] 将装有混合体的研钵放入真空箱, 对其进行真空抽气处理, 除气时间为 30 分钟; 抽真空后将研钵放入超声箱进行超声除气, 时间为 15 分钟。

[0078] 4. 将处理后的碳纳米纤维与光刻胶的混合体流平在粗糙度为 0.2 微米的玻璃基片上, 具体步骤如下:

[0079] 将经过研磨除气后的碳纳米纤维与光刻胶的混合体倒在玻璃基片中央, 用甩胶机把玻璃基片上的混合体甩平, 甩胶机转速为 400rpm, 甩胶时间为 3 分钟; 对甩胶后的玻璃基片进一步进行抽真空除气处理, 时间为 30 分钟, 除气后用超声机进行超声, 时间为 20 分钟, 处理后的混合体无气泡, 流动性好。

[0080] 5. 烘胶固化复合薄膜, 并经磨平抛光后使用刻蚀液对整平后的复合薄膜表层进行化学刻蚀, 具体步骤如下:

[0081] 将玻片放入烘箱, 进行烘胶。温度时间设定参数如下:

[0082]

温度 (°C)	50	60	65	70	75	80	100	30
升温时间 (h)	1	0.5	0.5	0.5	0.5	1	2	2
保温时间 (h)	2	0.5	0.5	0.5	0.5	1	1	24

[0083] 烘胶完成后, 胶体应具有以下特征: 无孔隙, 无裂隙, 颜色均匀, 表面较平整。

[0084] 烘胶后先用 1500 号的砂纸粗磨, 再用 2000 号的砂纸细磨, 然后用 3W 钻石研磨膏抛光, 抛光后镀层表面平均粗糙度在 200nm 左右。

[0085] 对复合膜表面光刻胶进行刻蚀, 刻蚀液为 pH 值是 12.5 的 NaOH 溶液, 时间为 40 秒,



刻蚀后用稀盐酸中和,再用去离子水洗涤。

[0086] 6. 溅射、电镀

[0087] 在复合膜上溅射一层 Cr/Cu (30/50nm) 金属种子层,选用铜板作为阳极极板,将溅射了种子层的复合薄膜作为阴极,电镀一层 50 微米 Cu,电镀工艺如下:

[0088]

镀液组分	CuSO <sub>4</sub> · 5H <sub>2</sub> O :30g/L H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> :70g/L PAA :3ml/L
阴电极电流密度 (mA/cm <sup>2</sup> )	12
搅拌方式	电磁搅拌
pH	5
温度 (°C)	30
镀层厚度 (μ m)	30

[0089] 电镀完成后,将阴极从镀液中取出,水洗。

[0090] 7. 刻蚀光刻胶,用丙酮将碳纳米纤维金属电极从玻璃片上释放。

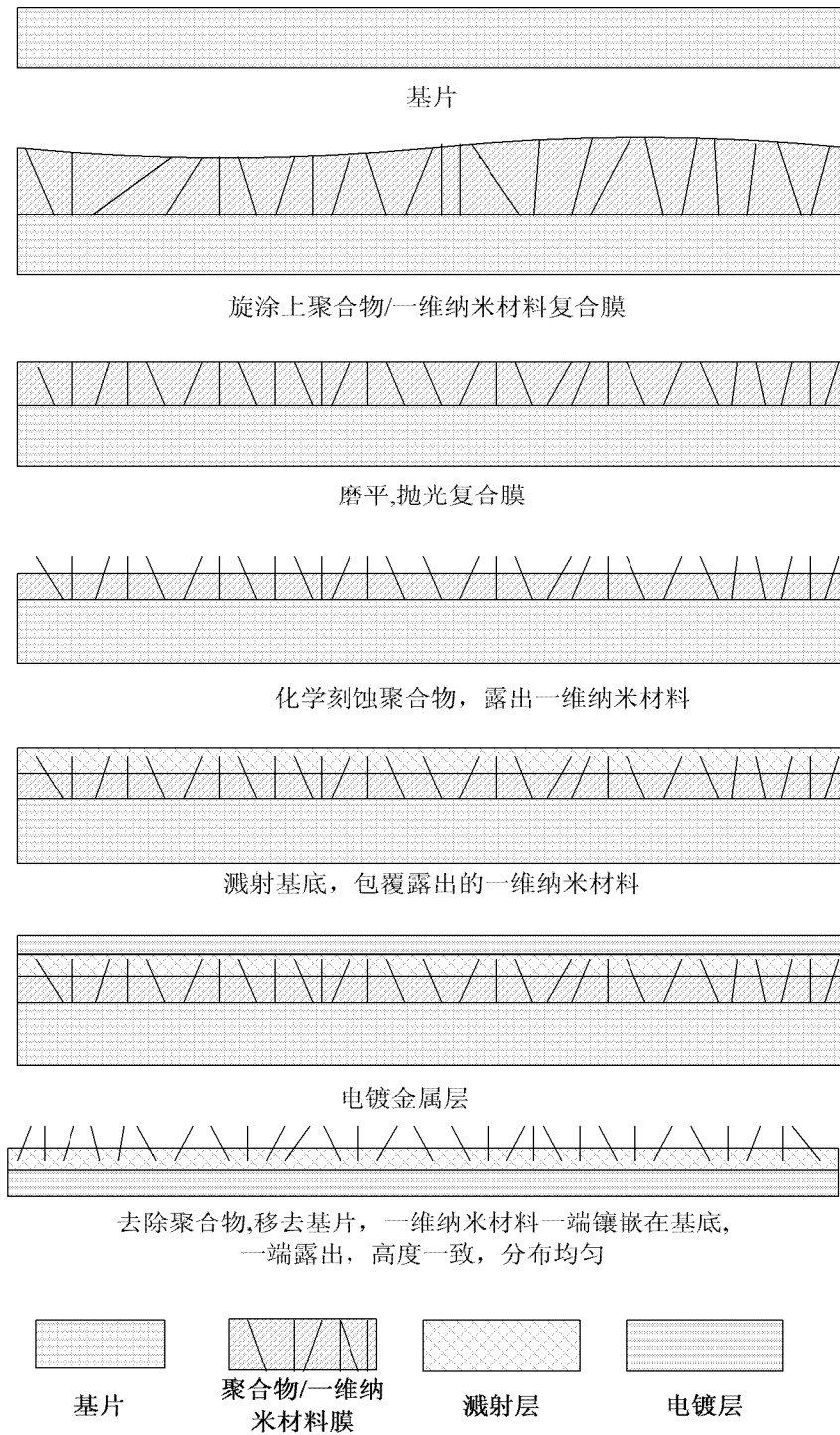


图 1