

國立交通大學

應用化學系分子科學碩士班

碩 士 論 文

利用陽極氧化鋁製作金屬介電超材料及其光學
特性量測

Fabrication and Optical Characterization of
Metal-dielectric Metamaterial

研究生：黃允中

指導教授：孫建文 博士

中華民國 101 年 8 月

中文摘要

陽極氧化鋁因為具有奈米級、孔洞規則性排列等特質，而被廣泛運用在各種材質的奈米線製程，而近來人們發現利用奈米金屬顆粒鑲嵌在氧化膜裡，出現一些有趣的光學性質，如負向折射率等等。

本論文利用二次陽極氧化技術，以及不同電解液，成功製作出 100nm、60nm 孔洞空間分布的陽極氧化鋁，並利用不同的參數控制，探討各種生長條件，以符合後續實驗目的。並且在後續使用電化學方法在孔洞內沈積銀金屬顆粒，觀察在不同氧化膜厚度、金屬線填充度其光學反應的。

首先在反射率表現上，包含銀的氧化膜，在波長小於、等於可見光下，反射率大約都是在 10% 以下，但在波長 325nm 出現了一道波峰，原因來自於銀的表面電漿共振，並且在角度變化上激發特定波峰。另外在紅外光以上的波段出現了干涉的現象，並隨角度改變波峰之間的相位差。

包含銀的氧化膜，在穿透率及吸收率上，都出現了以波長做為分隔線的兩種材質行為，推測原因可能與氧化膜孔洞大小有關，並且也觀察到表面電漿共振有力的證據，如強放光、低吸收等行為，在光學行為上如同特定光的通道一般。

ABSTRACT

Owing to the characteristics of regular arrangement pore structures in nanoscale, anodic aluminum oxide (AAO) has been widely used in the process of nanowires of a variety of materials. Recently, it was uncovered that the use of metallic nanoparticles embedded in the oxide film resulted to some interesting optical properties, such as negative refractive index, light-induced conductivity.

In this thesis, by combining the secondary anodic technology with different electrolyte, we successfully fabricated spatially distributed nanopores with sizes of 100nm and 60nm in AAO. Silver metal particles were deposited subsequently in the pores on the AAO templates to form metallic nanowires using the electrochemical methods. Dependence of the optical response on degree of metal filling, thickness of oxide film, and metallic wire were reported. The reflectance spectra of AAO films with silver particles show a reflectance of less than 10% at visible and UV. Resonance peaks are observed due to the surface plasma resonance of the embedded metallic nanowires when the measurements were taken at various the angles. Interference phenomenon was observed below the near infrared due to the multiple reflections. The phase of the interference patterns also varied with the angles of the incident light. For oxide films containing silver nanowires, the transmittance and absorption behave distinctively for wavelengths above and below 500 nm. At wavelengths above 500 nm, the films shows low reflectivity and exhibit several strong surface plasma resonances. We speculate that this may be related to the pore sizes of the oxide films.

誌謝

翻開一頁又一頁的論文，腦中不斷浮現當時做實驗、寫報告的景象，但又進一步地回想，發現我要感謝的人實在太多，首先我要感謝我的指導老師孫建文教授，讓我可以自由地去做自己想要研究的題目，並提供所有可能的資源，包括知識上面、設備方面等等，不斷地與我討論實驗方向、現象解釋的修正。所以假若沒有老師的支持，便不會產生這篇論文，也不會讓我從中學學習到那麼多。另外我要感謝陳俊太教授，因為他的幫忙與指導讓我進入陽極氧化鋁的世界，以及我要感謝黃郁潔同學，能夠不厭其煩地接受我的叨擾。

我同時也要謝謝我同實驗室的學長們，昭愷學長、庭育學長和政元學長，幫忙訓練我操作各項儀器，如何訂購各項所需的藥品、材料，以及提供光學上面的知識。還有跟我同屆的學亨、俊曄、志昇，陪我度過這兩年的碩士生活，以及我那群充滿幹勁的學弟，沛睿、志恆以及銘鴻為我碩士生活的最後一年添加許多歡樂的色彩。

最後我要謝謝我的家人，我的爸爸、媽媽和妹妹，在我心煩、沮喪的時候，給我加油打氣，我開心的時候與我一起分享，提供我心靈上永遠的後盾，讓我可以不顧一切地往前邁進。

最後感謝在這一路上幫忙過我的人們，不管是有形無形的協助，我都希望把我的心情傳達給出去，謝謝你們的幫忙。

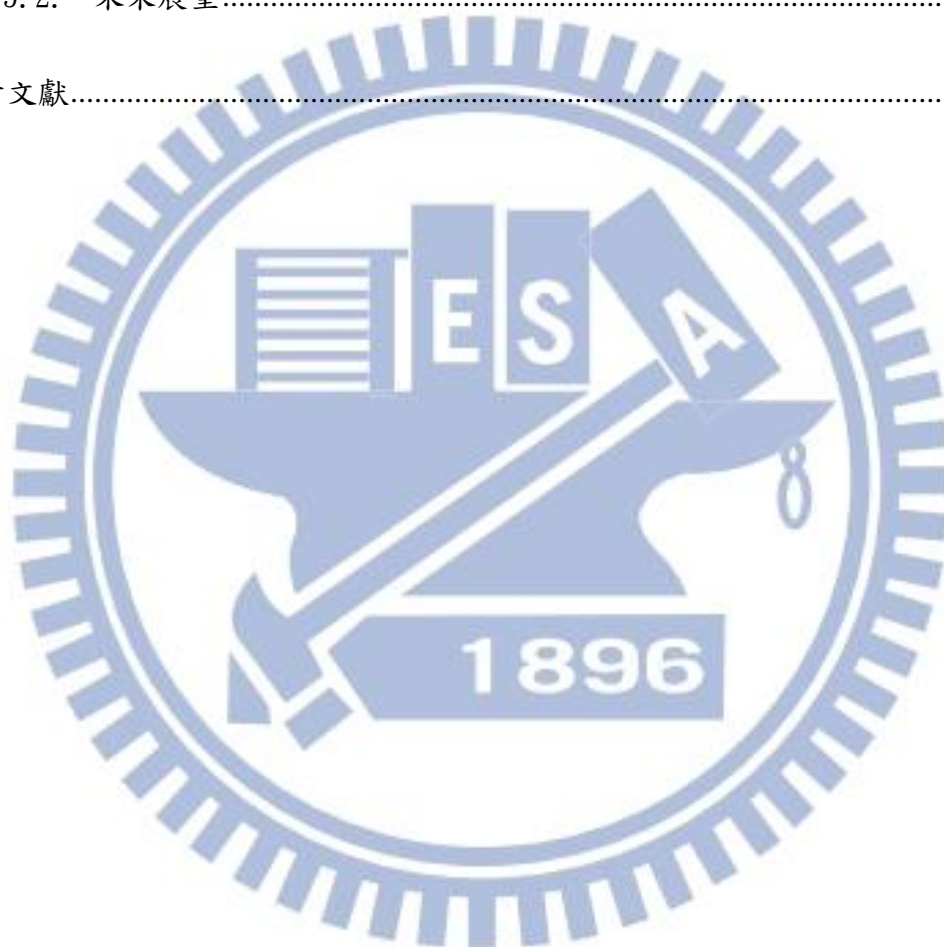
目錄

口試委員會審定書.....	#
中文摘要.....	2
ABSTRACT.....	3
誌謝.....	4
目錄.....	5
圖目錄.....	9
表格目錄.....	14
第一章 緒論.....	15
1.1. 前言.....	15
1.1.1. Nanotechnology.....	15
1.1.2. 金屬介電複合材料.....	17
1.2. 研究背景與動機.....	19
1.3. 研究目的及方法.....	20
第二章 文獻回顧及理論基礎.....	21
2.1 電化學拋光.....	21
2.2 陽極氧化鋁.....	25
2.2.1. 陽極氧化膜結構.....	25
2.2.2. 陽極氧化膜成長機制.....	26

2.2.3. 陽極氧化膜成長控制變因	30
2.2.4. 控制陽極氧化膜的排列孔洞陣列	33
2.3 電化學沈積.....	35
2.3.1. 直流電 Direct Current(DC)	35
2.3.2. 交流電(Alternating Current)	38
2.3.3. 脈衝電壓(Pulse Electro-Deposition)	39
2.4 金屬介電材料光學性質探討.....	41
2.4.1. 光學散射與抗反射原理	41
2.4.2. 陽極氧化鋁的特殊光學性質	42
2.4.3. 表面電漿及表面電漿共振簡介	47
2.4.4. 有關在陽極氧化鋁上表面電漿共振研究	49
第三章 實驗方法與架構.....	53
3.1. 實驗整體架構.....	53
3.2. 實驗步驟.....	54
3.2.1. 鋁材前處理	54
3.2.2. 電化學拋光	54
3.2.3. 第一次陽極氧化	55
3.2.4. 化學溶解陽極氧化膜	55
3.2.5. 第二次陽極氧化	56

3.2.6. 電化學沈積	56
3.2.7. 化學蝕刻鋁背板及去除阻隔層	57
3.3. 量測儀器介紹及原理	58
3.3.1. 場發射掃描式電子顯微鏡(SEM)	58
3.3.2. 紫外/可見/紅外光 分光光譜儀	61
3.4. 藥品介紹	64
3.5. 其他設備介紹	65
第四章 實驗結果與討論	66
4.1. 陽極氧化鋁製程探討	66
4.1.1. 一次與二次陽極氧化	66
4.1.2. 陽極氧化鋁可調控變數因子	70
4.2. 利用電化學在陽極氧化膜沈積金屬	74
4.2.1. 直流電沈積法(DC)	75
4.2.2. 脈衝電壓電鍍(Pulse-Electro Chemical Deposition; PECD)	79
4.3. 光學抗反射層	84
4.3.1. 鋁的反射率	84
4.3.2. AA0/A1 的反射率	85
4.3.3. 金屬介電複合材料	87
4.4. 特殊光導通現象	94

4.4.1. 陽極氧化鋁	94
4.4.2. 金屬介電材料	97
第五章 結論.....	107
5.1. 結論.....	107
5.2. 未來展望.....	109
參考文獻.....	110



圖目錄

圖 1-1、奈米現象	16
圖 1-2、負折射係數示意圖(TE、TM mode).....	18
圖 1-3、基本光學電路展示圖	18
圖 2-1、金屬電化學拋光示意圖	22
圖 2-2、溫度對於電化學拋光的的影響	22
圖 2-3、電流密度對於電化學拋光的影響	23
圖 2-4、電化學拋光後的影響	23
圖 2-5、電化學拋光不同電壓及時間所造成的圖案	24
圖 2-6、拋光電壓對比圖案大小	24
圖 2-7、1953 年 Keller 所提出的模型	25
圖 2-8、陽極氧化膜模型	26
圖 2-9、陽極氧化膜成長的化學反應示意圖	27
圖 2-10、多孔氧化鋁的氧化物成長示意圖 (a) 恆電流(b) 恆電壓	28
圖 2-11、不同條件下的陽極氧化鋁的正面 SEM 圖	31
圖 2-12、不同酸性電解液，陽極氧化孔洞間距與電壓關係圖	32
圖 2-13、二次陽極氧化膜成長方式	34
圖 2-14、利用 FIB 的陽極氧化膜成長方式	34
圖 2-15、利用 AFM 的陽極氧化膜成長方式.....	34

圖 2-16、利用 SiC 凸球陣列壓印的陽極氧化膜成長方式	34
圖 2-17 利用膜剝離法、DC 電鍍沈積金屬	36
圖 2-18 利用電化學去除底部阻隔層，步驟、實體示意圖	37
圖 2-19 電化學去除法，反應過程的機制圖	37
圖 2-20、利用酸性溶液擴孔、AC 電鍍步驟圖	38
圖 2-21、AC 電鍍出來結果	38
圖 2-22、利用 PED 在金屬沈積成長與外加電壓的對應圖	39
圖 2-23、利用 PED 方法製作出的多節性奈米線	40
圖 2-24、具有線性折射率之非均質層示意圖	42
圖 2-25、Fabry-Perot Etalon 光路徑示意圖	42
圖 2-26、不同 Finesse 高(紅色)及低(藍色)對應的穿透、反射光譜圖	44
圖 2-27、光在氧化鋁的光路徑(正、反照射)以及對應的光譜圖	45
圖 2-28、光學反射示意圖	46
圖 2-29、不同觀察角度下及未被填充長度，反射率的變化	46
圖 2-30、在外加電磁場作用下，在垂直電場分布不連續下，自由電子會沿著金 屬表面形成面電荷分布 $\sigma_s(x,t)$	48
圖 2-31、金粒子長短軸比產生之吸收光譜分裂	49
圖 2-32、不同角度入射奈米銀柱/陽極氧化膜的穿透率	50
圖 2-33、利用多重多極模擬各種角度下的波峰及共振位置	50

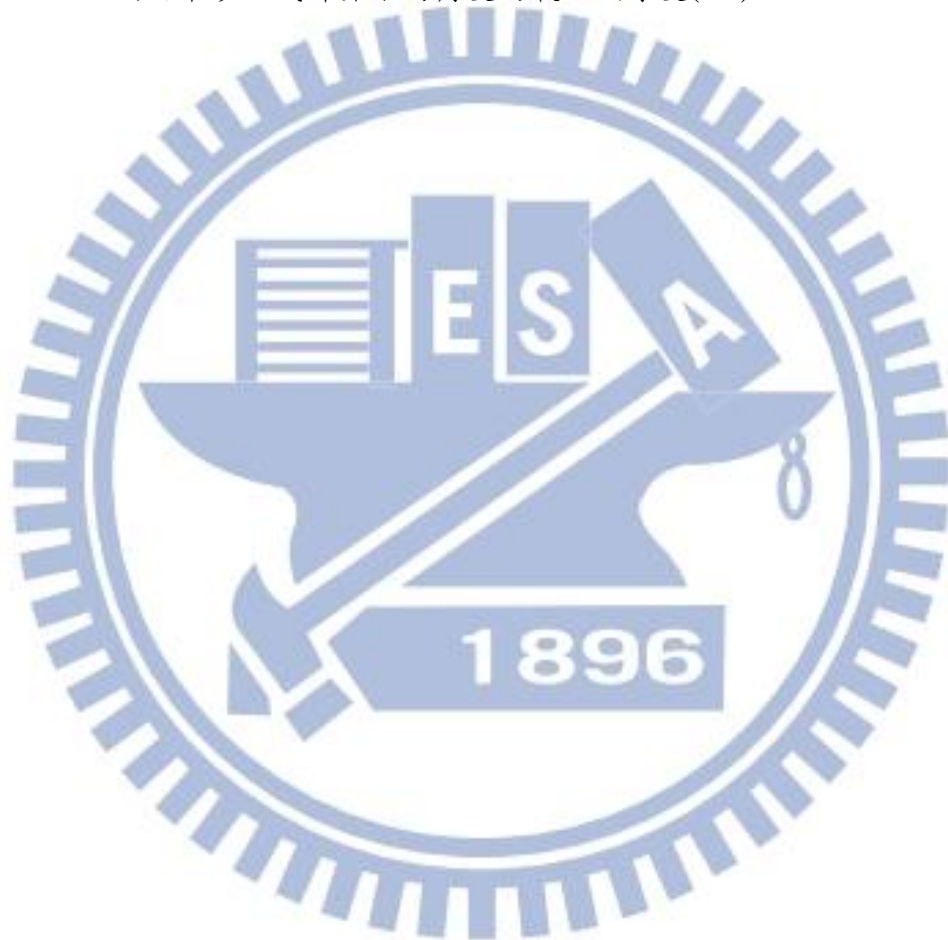
圖 2-34、(a)單純(b)包含 Ag 的氧化膜反射率	52
圖 2-35、反射光路徑表示圖(a)單純 AAO(b)包含 Ag 的 AAO.....	52
圖 3-1、(A)電化學拋光前 (B)電化學拋光後	54
圖 3-2、(A)電化學沈積前(B)電化學沈積後	57
圖 3-3、(A)去除鋁背板前(B)去除鋁背板後	57
圖 3-4、SEM 儀器	58
圖 3-5、SEM 結構圖	59
圖 3-6、EDS 分析原理.....	60
圖 3-7、U4100 分光光譜儀	61
圖 3-8、變角度測量穿透率	62
圖 3-9、變角度測量反射率	62
圖 3-8、變角度測量穿透率	62
圖 3-10、積分球測量原理	63
圖 4-1、一次陽極氧化 AAO 的正面(100k).....	67
圖 4-2、二次陽極氧化 AAO 的(A)正面(B)反面(100k).....	68
圖 4-3、二次陽極氧化 AAO 的結構圖(100k).....	69
圖 4-4、二次陽極氧化 AAO 的側面圖(50k).....	69
圖 4-5、二次陽極氧化 AAO 的正面(20k).....	70
圖 4-6、利用硫酸當作電解液 AAO 的正面(100k).....	70

圖 4 - 7、陽極氧化鋁成長時間與厚度關係圖	71
圖 4 - 8、多次氧化製作 AAO 側面圖，(A)200nm (B)660nm 針頭(100k).....	73
圖 4 - 9、(A)多次氧化 AAO 製作側面圖(15k) (B)為兩個不同口徑的管道的交接處(100k).....	73
圖 4 - 10、電化學去除法，外加電壓 3V、10m(100k).....	76
圖 4 - 11、電化學去除法，外加電壓 4V、10m (100k).....	76
圖 4 - 12、電化學去除法，外加電壓 5V、10m (100k).....	76
圖 4 - 13、(A)不完全(B)完全去除阻隔層下進行直流電鍍	78
圖 4 - 14、去除阻隔層下進行直流電鍍的(A)正面(B)背面(100k).....	78
圖 4 - 15、底部阻隔層因為電鍍而結構開始改變(50k).....	79
圖 4 - 16、管壁因金屬結核顆粒過大而結構開始被破壞(100k).....	80
圖 4 - 17、隨著時間經過逐漸形成混和層(50k).....	80
圖 4 - 18、混和層元素分析圖(EDS).....	80
圖 4 - 19、在電壓(A)極化(B)非極化狀況下進行電鍍(100k).....	82
圖 4 - 20、(A)Sine 波 (B) 方波電壓電鍍後，去除 AAO 模板情況(10k).....	83
圖 4 - 21、銀奈米線元素分析圖(EDS).....	83
圖 4 - 22、鋁的反射光譜圖	84
圖 4 - 23、AAO 的反射光譜圖.....	85
圖 4 - 24、特殊 AAO 結構的反射光譜圖.....	87

圖 4 - 25、16 μm 電鍍過後 AAO 的反射光譜圖	88
圖 4 - 26、3.3 μ 長時電鍍下，不同角度下的反射光譜(A)10°、20° (B)30°、40° (C)50°、60°	89
圖 4 - 27、3.3 μ 短時電鍍下，不同角度下的反射光譜(A)10°、20° (B)30°、40° (C)50°、60°	91
圖 4 - 28、不同角度下，AAO 的穿透率.....	95
圖 4 - 29、不同角度下，AAO 的反射率.....	96
圖 4 - 30、不同角度下，AAO 的吸收率.....	96
圖 4 - 31、包含銀奈米線的 AAO 穿透率.....	99
圖 4 - 32、包含銀奈米線的 AAO 反射率.....	100
圖 4 - 33、包含銀奈米線的 AAO 吸收率.....	100
圖 4 - 34、填充度造成正反兩面穿透率差異性(A)較低(B)較高	101
圖 4 - 35、不同孔洞填充率的穿透率(A)較低(B)較高	104
圖 4 - 36、不同孔洞填充率的反射率(A)較低(B)較高	105
圖 4 - 37、不同孔洞填充率的吸收率(A)較低(B)較高	106

表格目錄

表格 3 - 1、實驗流程圖.....	53
表格 3 - 2、實驗藥品清單.....	65
表格 3 - 3、實驗儀器清單.....	65
表格 4 - 1、利用干涉公式計算不同角度的氧化膜厚度(nm)	93



第一章 緒論

1.1. 前言

1.1.1. Nanotechnology

隨著科技的進步，藉由精密機械製造、光學科技廣泛應用，人們得以在微觀尺度下，進行研究、設計元件等等。在1970年末期的研究發現，在奈米級(Nanometer)、次微米級(Sub-micrometer)，觀察出許多特殊的光、電物理現象，圖 1-1。這些都是異於我們對於傳統物理、化學的認識，如表面效應、小尺寸效應、隧道效應、異質界面效應、透明效應、量子局限效應等等。當中又以表面效應、尺寸效應量子局限以及量子穿隧效應最被廣泛應用、研究。

(1)表面效應：奈米粒子表面原子數與總原子數比，隨粒子直徑變小而級距增大後所產生性質上的變化。例如由於前述奈米量子尺寸效應，粒子表面原子鍵結狀態可能因失去配對或重組，導致新的化學平衡系統，與原先傳統化學平衡大相逕庭。

(2)小尺寸效應：隨著顆粒尺寸的量變，在一定條件下會引起顆粒性質的質變，當中包括光學性質、熱學性質、磁學性質等改變。這些由顆粒尺寸變小所引起的巨集觀物理性質的變化稱為小尺寸效應。

(3) 量子侷限效應：在巨觀下(Macro-scope)尺度下，塊材(Bulk Material)的能階是連續的，但介於原子、分子與塊材間的奈米粒子

而言，原本在塊材內連續的能階，會隨尺寸縮小而使能階的間距增大，最後將分裂為離散的能階。

(4)量子穿隧效應：當在奈米尺度下，電子有一定機率穿過比本身高的位能障礙，此機率會隨位能障礙越低越薄而提高，此現象稱為量子穿隧效應。

而利用上述利用特殊物現象，人們得以用微觀的幾何設計、金屬的選擇，造成宏觀物理、化學的改變，也同時改寫原本元件、原物料的製程，更進一步的往科學技術極限邁進。

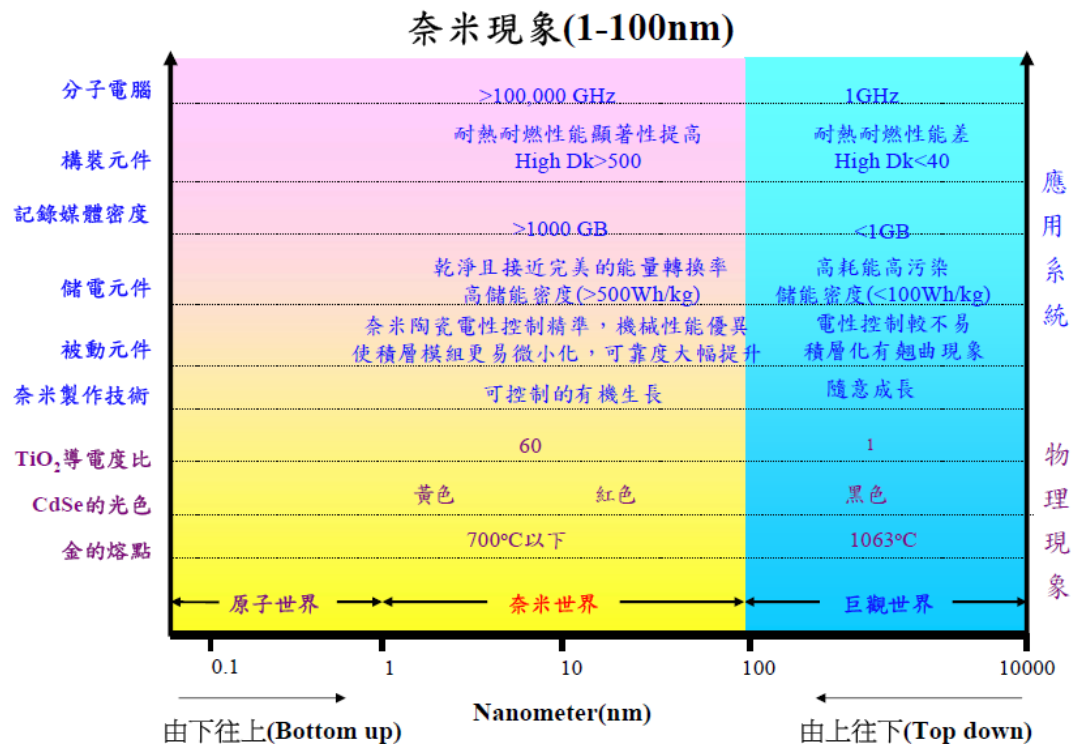


圖 1 - 1、奈米現象

1.1.2. 金屬介電複合材料

金屬介電複合材料，通常泛指具有金屬奈米粒子鑲嵌的介電材料，而此種材料通常具有結構性、均勻性，對特定物理刺激有高度敏感性（光性、電性、磁性等等），而因為其具有特殊光電性質，而被大量廣泛研究，如負折射系數[1-5]、光學電路[6]、快速光學反應[7]乃至於新式電容[8]，圖 1-2、圖 1-3。而之所以會有這些特殊光電效應，主要原因在於金屬奈米粒子以及其結構性的排列。近來研究已證實，金屬奈米粒子以特定波長電磁波照射，會產生局部性表面電漿共振，強化金屬粒子之間的近場電場[9]，而粒子間的介電材料，剛好提供所需的距離及介電常數，因此也同時改變原本的光電性質。

在現今金屬介電複合材料製作中，大致上使用多孔性物質(如 TiO_2 、 Al_2O_3)，當作模板(Template)，加以加工製作[10-11]，而製程的方式可分為：化學氣相沈積法(CVD)[12]、真空加壓法[13]、無電化學沈積法[14]、脈衝雷射沈積法[15-16]、電化學沈積法[17]等等，不同的製程方法，所能操作的金屬種類、介電材料、結構、均一性也截然不同。

而對於金屬介電複合材料而言，最重要的均一性、完整性。而在上述的方式中，以電化學沈積法最為廣泛發展，原因在於其製程簡單、快速，但同時也可達到多樣性的參數控制，並具有高度重現性。

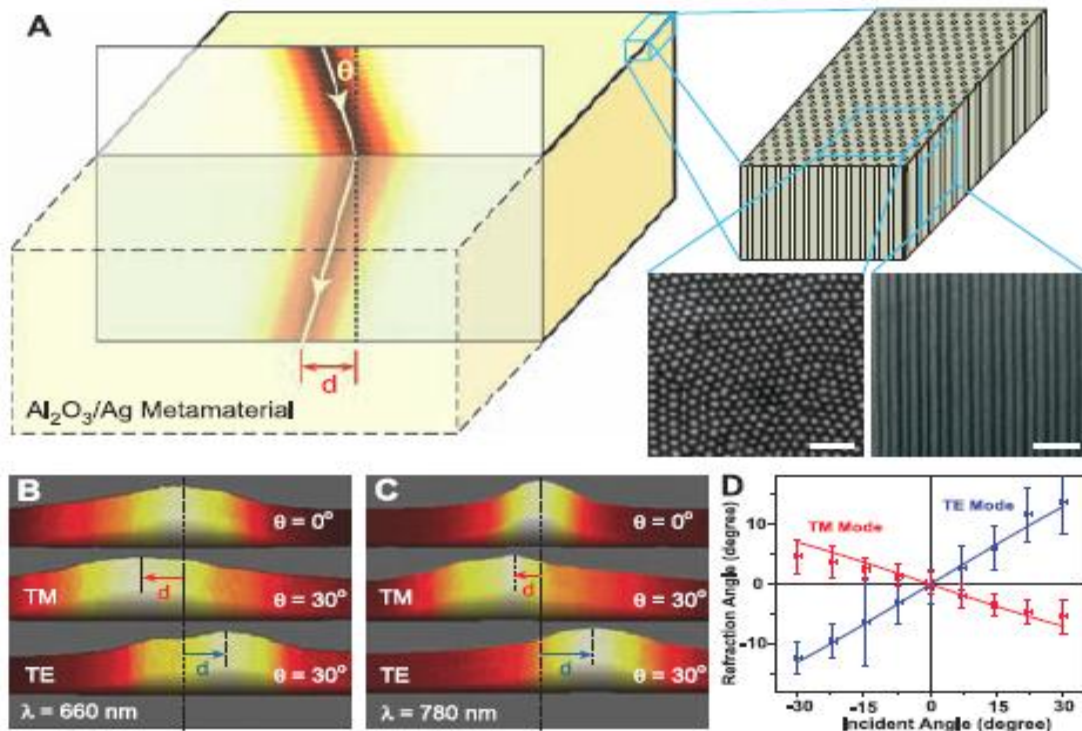


圖 1 - 2、負折射係數示意圖(TE、TM mode)

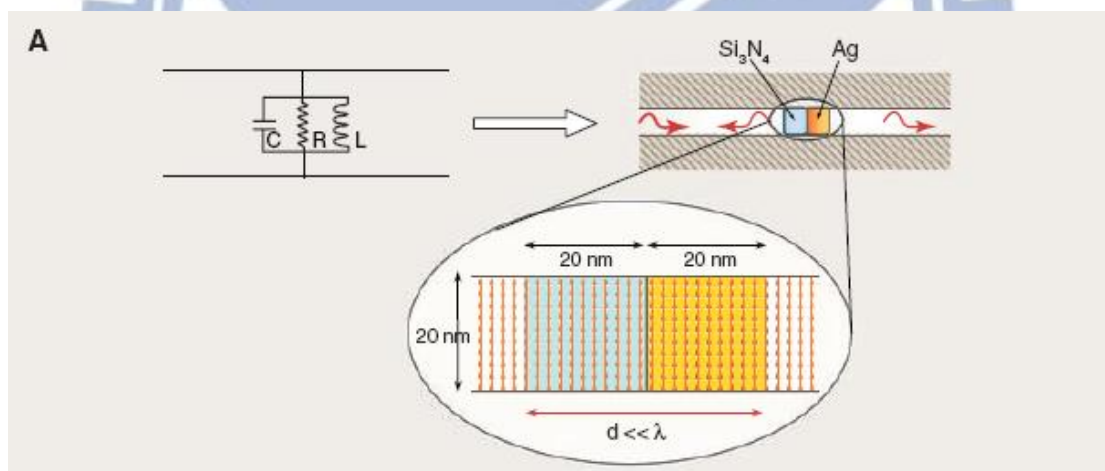


圖 1 - 3、基本光學電路展示圖

1.2. 研究背景與動機

陽極氧化技術在 1920 年就已經被研究探討並運用在工業方面，主要是運用在鋁合金的薄膜製作上，做為絕緣層、提高抗腐蝕性及著色上面的處理，在 1995 年 Masuda 及 Fukuda 等人提出，高純度的鋁金屬在適當條件下，經由二次陽極氧化後，可得到高度規則性奈米陣列的多孔質氧化鋁[18]，而獲得相關研究人員高度重視。

目前研究出陽極氧化鋁出幾個具有發展性的特點：

- (1) 具有六角最密堆積的薄膜，孔洞之間的距離是固定的，但可透過不同的電鍍液的選擇改變單位面積分布
- (2) 孔徑大小可利用電壓，或後續製程來進行改變
- (3) 在室溫以下，膜厚與陽極氧化時間是呈現線性正比關係
- (4) 便宜、大規模製造，可將它當作合成奈米材料的製程模板

根據上述優點，所以在研究、製作金屬介電複合材料時，以陽極氧化鋁薄膜當作介電材料提供者是在適合不過的，因為提供了觀察金屬奈米粒子最重要的幾個參數：金屬粒子沈積大小、形狀、規則粒子分布情形以及在二維狀況下粒子間交互作用情形。

1.3. 研究目的及方法

在本實驗中以陽極氧化鋁薄膜及銀做為觀察複合式材料主要研究對象，實驗分為兩部分，一個是如何有效在氧化膜管道內沈積金屬，形成不同大小 Particle、Rod、Wire 等等，而此部分觀察的辦法是利用掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscope)，簡稱 SEM，並結合 X 光能譜分析儀(Energy-dispersive X-ray spectroscopy)，簡稱 EDS 或是 EDX，來提供有效的證明。另一部分是進行光學量測探討其光電特性，而主要是利用可變角度 紫外/可見/紅外光分光光譜儀(Variable-angle UV/VIS/NIR Spectrophotometer)來進行不同參數下的量測。最後結合這兩部分，歸納整理後，提出我們的結論。

第二章 文獻回顧及理論基礎

在本章節藉由文獻探討、回顧，介紹如何製作出金屬介電複合式材料。內容共分為三個部分，首先是如何製作出 Anodic Aluminum Oxide (這裡簡稱 AAO) 以及奈米孔洞形成機制，第二部分是回顧利用電化學沈積的相關文獻，最後整理各種不同形狀的金屬奈米線所展現出的光學現象

2.1 電化學拋光

在學術、工業界電化學拋光主要是應用在移除機械拋光後所留下的缺陷，因為其可處理拋光的尺度很小，促使金屬表面平坦化($1\ \mu\text{m}$)、亮光化($<0.01\ \mu\text{m}$)而被廣泛應用。電化學拋光的原理[19-21]：

- (1) 將欲拋光的金屬浸泡在拋光電解液中，氧化還原中當作陽極，並與任意電極當作陰極使用
- (2) 開啟電源後，陽極部分會發生氧化反應，此時金屬會變成離子溶入電解液中，而陰極則發生還原反應，大部分是發生氫氣還原反應
- (3) 因為施加電壓後，在不平坦的尖端會造成電流聚焦化，此時氧化反應會快於平坦部分，進而造成差異性溶解，最終達到拋光的效果

Fig. 2-1 為金屬表面電化學拋光說明圖。當金屬浸入電解液中，在表面會形成拋光層，以電通性而言可分為，電解液、絕緣層、導體，由圖可知在拋光電阻層中 β 的距離小於 α ，這也表示電阻較小，較大

電流會聚焦尖端部分，提高溶解反應速率，因此造成平坦化的效果。

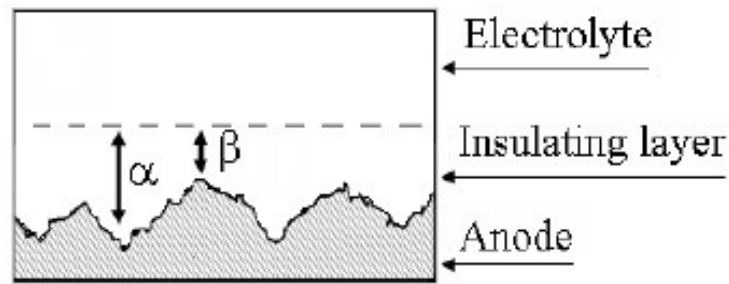


圖 2 - 1、金屬電化學拋光示意圖

其他會影響電化學拋光的幾個因素：

(1) 電解液

電化學拋光通常使用高黏稠、附著性高的電解液，如磷酸、硫酸，不同的金屬拋光選擇的電解液也不同，如鋁進行拋光通常是使用無水酒精加上過濾酸

(2) 溫度[20]

溫度最明顯的就是影響反應速率，以常規來講溫度越高，在單位時間內所進行拋光效果越好，但溫度一旦過高時，就反而會破壞原本拋光效果，原因在於可能會破壞原本的平坦面，造成進一步的溶蝕。

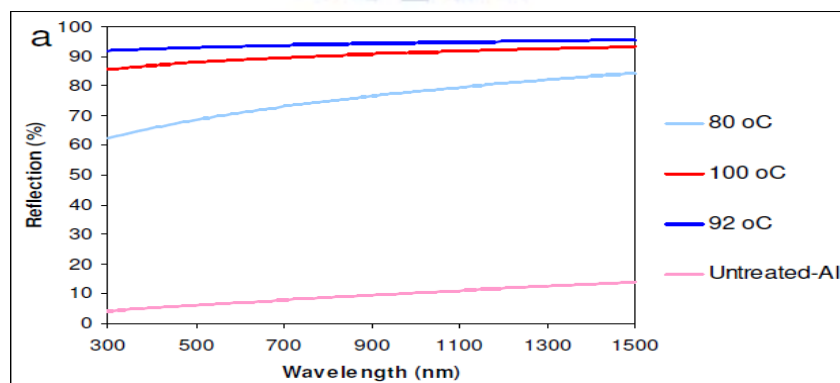


圖 2 - 2、溫度對於電化學拋光的的影響

(3) 電流[20]

電流影響的主要還是反應速率，與溫度不同的地方在於，電流密度必須高於數值，才能進行有效拋光，否則反而降低其亮度。

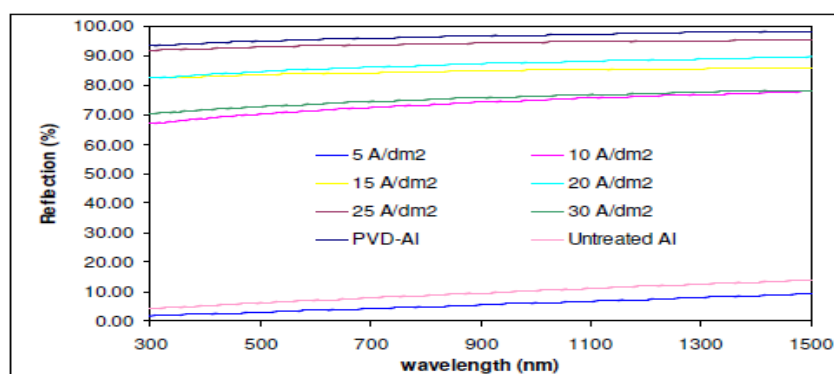


圖 2 - 3、電流密度對於電化學拋光的影響

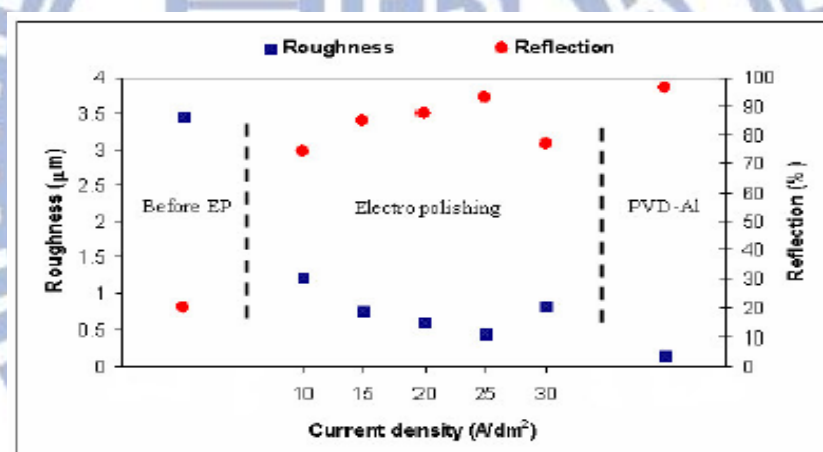


圖 2 - 4、電化學拋光後的影響

(4) 電壓[21]

在拋光時，因為使用的電壓不同，其容許進行的化學反應也不盡相同。

在 1997 年 Yuzhakov 提出在不同的電壓、時間下，金屬表面會形成不同的微小結構，此現象可能與電場輔助溶解有關，圖 2-5、2-6。

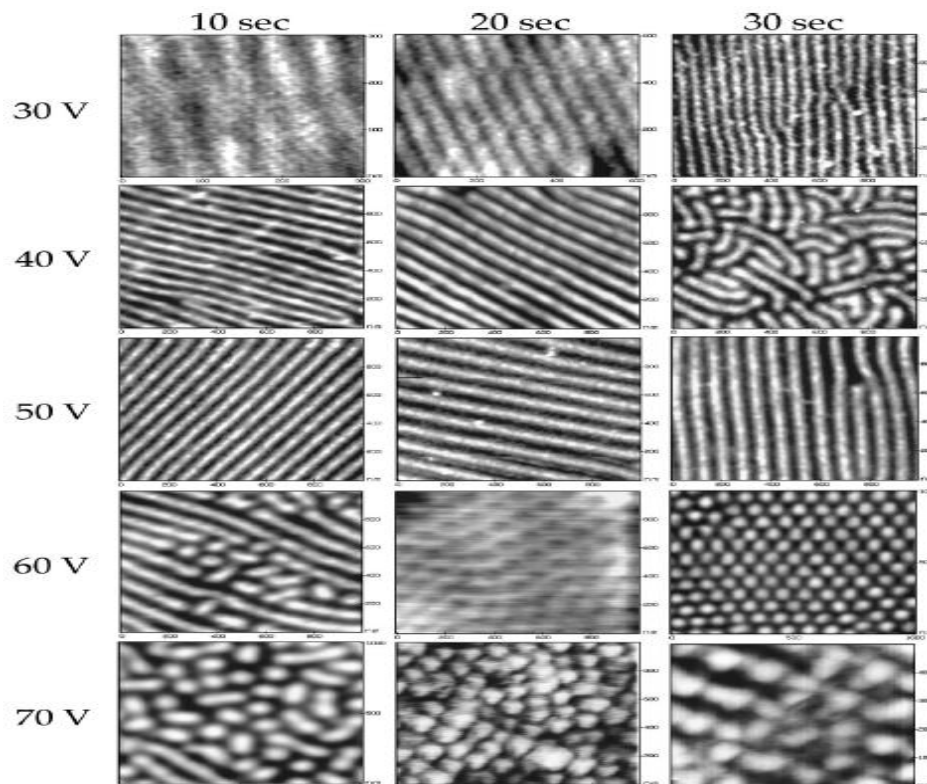


圖 2 - 5、電化學拋光不同電壓及時間所造成的圖案

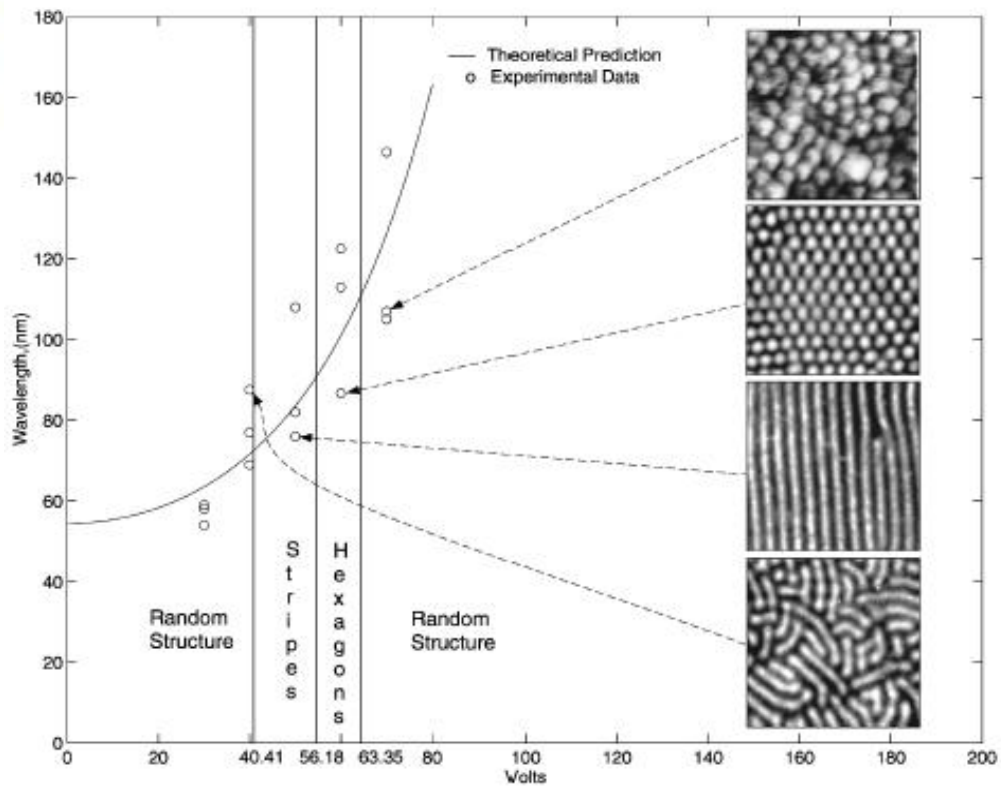


圖 2 - 6、拋光電壓對比圖案大小

2.2 陽極氧化鋁

2.2.1. 陽極氧化膜結構

陽極氧化鋁技術已發展許久，而依電解液的不同大致可分為兩種結構[22]：(1)非孔洞阻礙型，在陽極氧化時以中性或是鹼性溶液($\text{PH}>5$)當作電解液，會在底部生成與金屬介面之間半球型的緻密阻礙層，稱為 Barrier Type Film (BTF)；(2)孔洞阻礙型，在陽極氧化時以酸性溶液($\text{PH}<5$)當作電解液，氧化層會以管道聚集而成的蜂槽式結構，稱為 Pore Type Film (PTF)，在這邊我們主要是討論 AAO 的 PTF 型態。

在 1953 年，Keller 等人[23]提出，氧化膜的結構是由密集式的六角型核(Cell)所聚集而成的蜂巢性結構，每一個單一核(Cell)為六角型，在中間會保留一星型孔洞，圖 2-7。而 1998 年，Feiyue 團隊中[22]的所提出的多孔氧化膜模型，為目前大家所熟悉的模型，圖 2-8， D_c :單一核(Cell)大小； D_p :六角形孔洞大小； t_b :氧化膜與底部鋁阻隔層厚度。

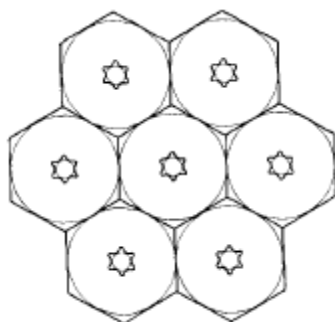


圖 2 - 7、1953 年 Keller 所提出的模型

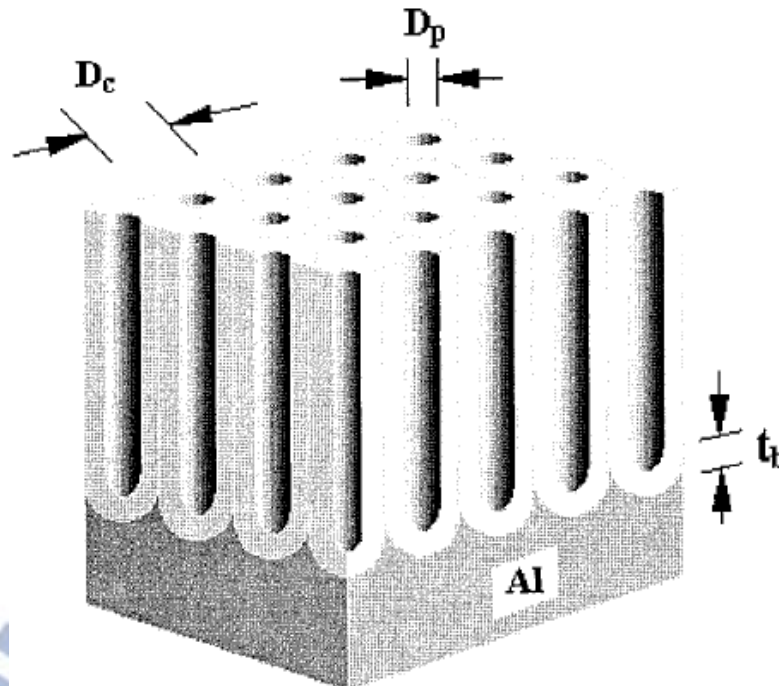


圖 2 - 8、陽極氧化膜模型

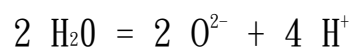
2.2.2. 陽極氧化膜成長機制

以下介紹陽極氧化通道成長的化學反應[22, 24-26]，圖 2-9:

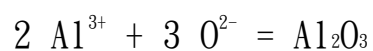
- A. Al 氧化變成 Al^{3+} 離子 並且從金屬/氧化層的介面(Interface)逐漸擴散到氧化層/金屬介面



- B. 在孔洞底部的與電解液發生水的裂解反應

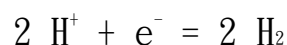


- C. 因為有電場的存在，吸引氧離子從原本的電解液/阻隔層介面擴散到阻隔層內部，與鋁離子結合成氧化鋁



D. 同時也因為電場，強化了原本在電解液/氧化層介面的溶解反應，

不過大部分的氫離子會在陰極發生還原反應



也因為這種具有顯著差異性的還原反應，使得表層的氧化鋁得以保留原本結構不被破壞，而底部因為電場增強效應，持續的進行溶解/生成的反應，若生成速率大於溶解速率，則底部增後逐漸降低電場影響，到最後表層與底部的溶解率反而出現反轉，反之溶解大於生成，則會原本的管道持續成長。

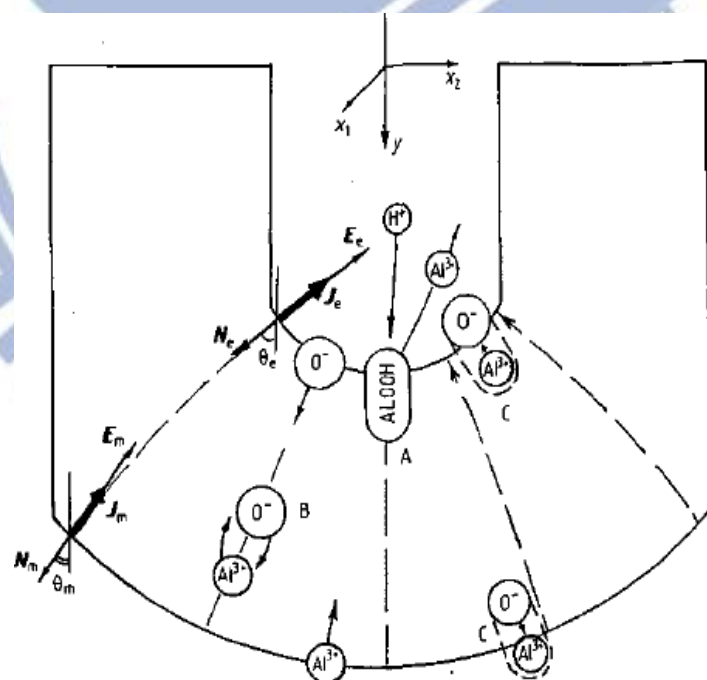


圖 2 - 9、陽極氧化膜成長的化學反應示意圖

多孔陽極氧化鋁成長可分為四個階段，圖 2 - 10 將詳細說明其過程：

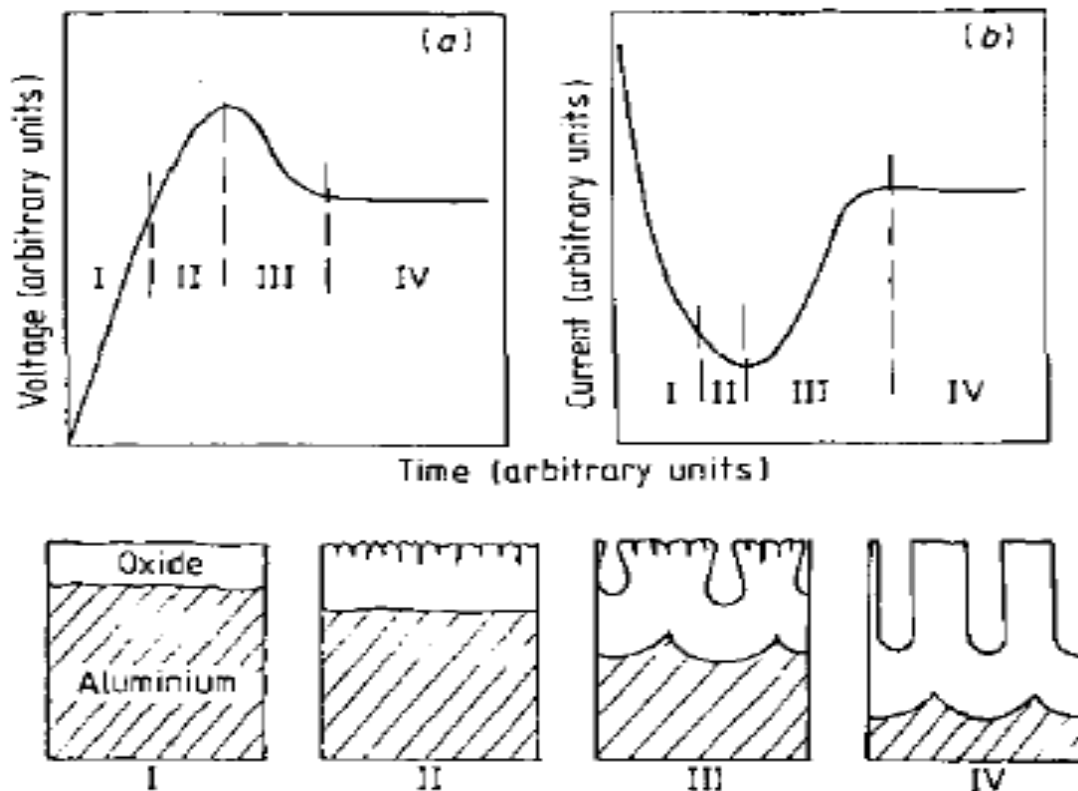


圖 2-10、多孔氧化鋁的氧化物成長示意圖 (a) 恆電流(b) 恆電壓

■ Stage I

在一開始的陽極氧化反應，電解液中 O^{2-}/OH^- 的受電場影響開始往金屬/電解液介面移動，此時鋁金屬被氧化為 Al^{3+} 鋁離子，與其結合成最初的氧化層（阻隔層，barrier layer）。

陽極電流曲線圖：

因為隨著氧化膜厚度增加、電阻上升，所以通過的電流開始減少

■ Stage II

隨者氧化層逐漸增厚，部分外層因為電解液中的 H^+/OH^- 開始出現溶解、龜裂，而出現的裂痕會在底部造成電場聚焦，形成更強的電場，隨者

時間拉長，電場聚焦的情況會越明顯，而表面的裂痕開始慢慢集中於某些區域。

陽極電流曲線圖：

由電流的圖可知，雖然電流持續下降，但趨勢慢慢變緩

■ Stage III

當形成的電場越集中時，強電場會讓 Al-O 鍵結發生極化，產生局部焦耳 (Joule) 熱效應並加速了溶解速度，此現象稱為電場輔助溶解效應。這種差異性融解率的效應，周而復始之下，表層逐漸出現小孔，最後進入到下個階段

陽極電流曲線圖：

開始有電流經由孔洞流向電解液，造成整體通過的電流陡然上升，並到達穩定值

Stage IV

在最後階段當中，孔洞之間會自組裝 (Self-Ordered) 形成的最穩定的距離，而溶解反應將被大量限制在孔洞的中心，圖 2-9。這時規則性蜂巢結構將會出現並穩定成長。

陽極電流曲線圖：

電流藉由固定單位面積數量的孔洞流到電解液中，因此整體的電阻值持續保持一定值，而對應電流也是一樣的情形

2.2.3. 陽極氧化膜成長控制變因

對於陽極氧化鋁有五項重要成長條件[27]：(1) 電解液 (2) 時間 (3) 外加電壓(4) 電流密度 (5) 陽極氧化溫度

(1) 電解液

電解液為這四項條件中最重要條件，因為不同的電解液所對應的孔洞密度與大小也不相同，目前最常使用的三種電解液，：

硫酸 ($D_p > 10\text{nm}$; $D_c = 60\text{nm}$)、草酸 ($D_p > 30\text{nm}$; $D_c = 100\text{nm}$)、磷酸 ($D_p > 100\text{nm}$; $D_c = 500\text{nm}$)而通常電解液固定，也決定了孔洞大小的極限，圖 2-11。

另外一個重點是濃度，濃度越高會提高電解液對氧化膜的溶解率，使其生長緩慢、硬度較低；反過來說，濃度越低氧化膜成長速率越快、硬度也較高。所以不同的電解液所需要的濃度也不盡相同。

另外在相同的成長條件，氧化膜的成長速率：

硫酸>草酸>磷酸>鉻酸

(2) 時間

一般來說，時間對於陽極氧化膜的影響只在於膜厚度的增長，在一定時間內，膜的成長速度會呈現固定斜率，但隨時間增長，則會下降，主要問題在於孔洞深度越深，電解液越難擴散進去，電流在導通上也更加困難，所以在氧化膜的生成速度上也跟著變慢

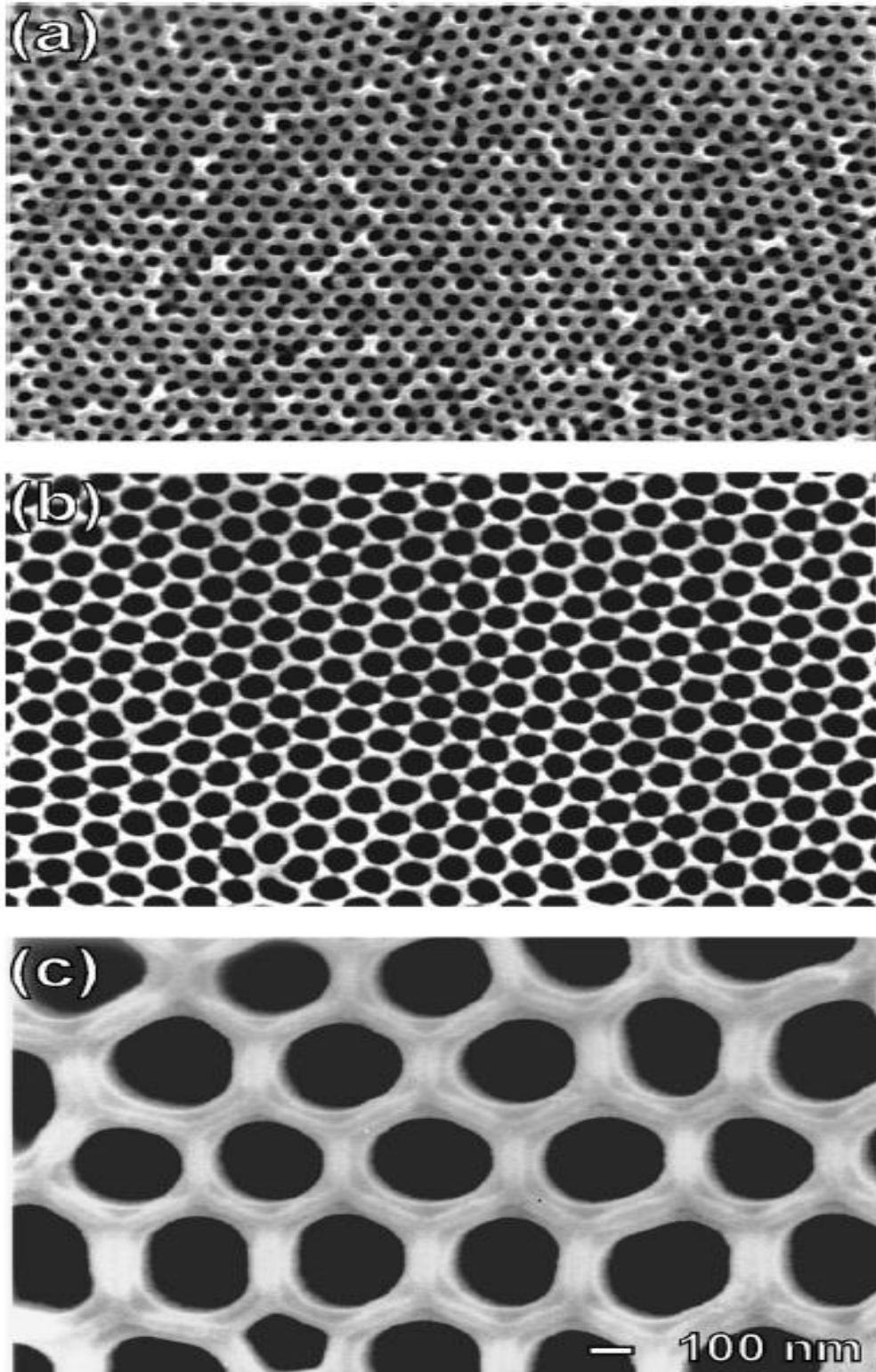


圖 2 - 11、不同條件下的陽極氧化鋁的正面 SEM 圖

(a)0.3M 硫酸，10℃，25V (b)0.3M 草酸，1℃，40V

(c)10wt% 磷酸，1℃，160V

(3) 外加電壓

外加電壓組要是影響孔洞大小[28]，圖 2-12，隨者操作電壓上升而增加，整體呈現線性成長之斜率，而如同上述所述必須對應符合之電解液，結合兩者可自由控制孔徑大小與孔洞分布。

而在 1998 年 Jessensky 等人提出了外加電壓是造成規律性自組裝氧化膜的主因[29]。這種效應主要是由兩個因素組成(1)電壓依賴性的體積膨脹氧化物成長過程以及(2)氧化物的電流生成效率。因為鄰近毛孔所引起在金屬/氧化物界面之間的機械應力(排斥力)，促進形成有序的六角形孔陣列。

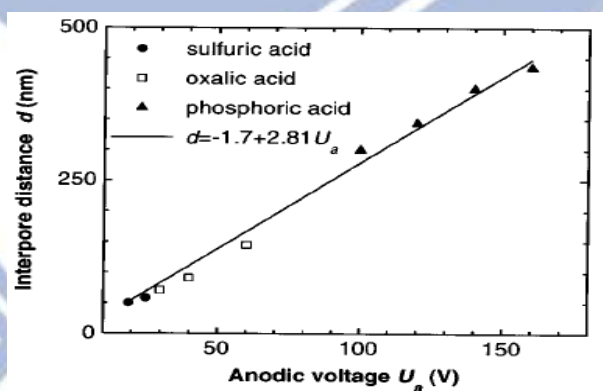


圖 2 - 12、不同酸性電解液，陽極氧化孔洞間距與電壓關係圖

(4) 電流密度

電流密度對於氧化膜的生長速度影響很大[22]。在相同條件下，提高電流密度，會加快氧化膜的生長速度，但伴隨而來的是孔隙率較高，反之則是生長緩慢、孔隙率低。若單純利用提高電流密度來增加成長速度是有限的，當電流密度越高，則是電流熱效應上升，電解液對於

氧化膜的溶解率也跟著增高，而破壞結構，然而不同的電解液所需求的電流密度也不相同

(5) 陽極氧化溫度

陽極氧化的溫度對於成長過程的影響與濃度類似，但不同的地方在於影響層面更廣。當溫度低於 10°C ，氧化膜的厚度增大、孔洞小、硬度高，膜的成長速度低。到了 10°C - 25°C 之間，氧化膜呈現多孔、高吸附性但硬性表現較差，膜的成長速度為前者快。溫度一旦超過 25°C ，整體的自主裝蜂巢性結構將會受到破壞，原因在於電解液的溶解率，足以破壞原本結構。

2.2.4. 控制陽極氧化膜的排列孔洞陣列

而對於控制氧化膜的孔洞陣列，目前除了利用二次陽極氧化[18、30]，圖 2-13，造成六角最密堆積(蜂巢型)，同時也可利用 Pre-Texturing 的方法，可孔洞陣列轉印在鋁的表面，然後再進行陽極氧化，其原理與二次陽極氧化相同，利用表層凹凸的差異，改變電場分布，形成與先前所講電場輔助溶解效應，進而限制孔洞成長行為

目前使 Pre-Texturing 使用的技術：

聚焦離子束(FIB)[31]，圖 2-14；原子力顯微鏡(AFM)[32]，圖 2-15；規則排列 SiC 凸球陣列[33]，以下為各種不同的成長氧化膜方式



圖 2 - 13、二次陽極氧化膜成長方式

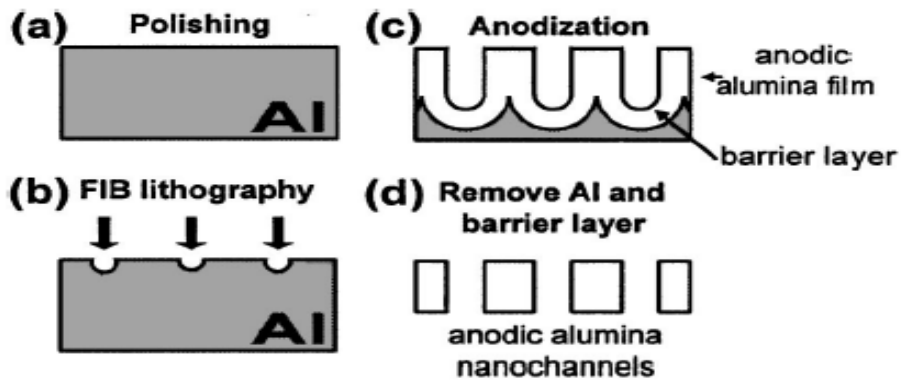


圖 2 - 14、利用 FIB 的陽極氧化膜成長方式

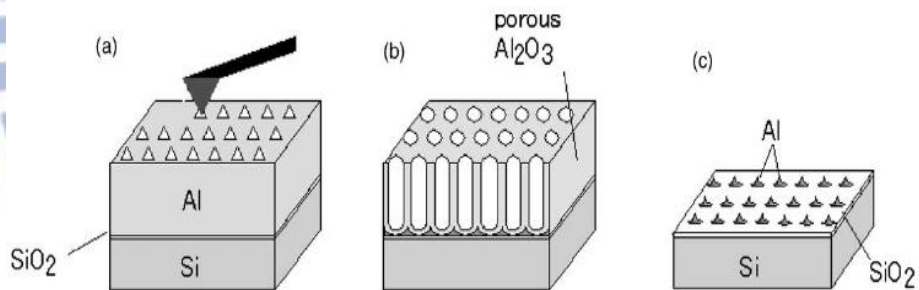


圖 2 - 15、利用 AFM 的陽極氧化膜成長方式

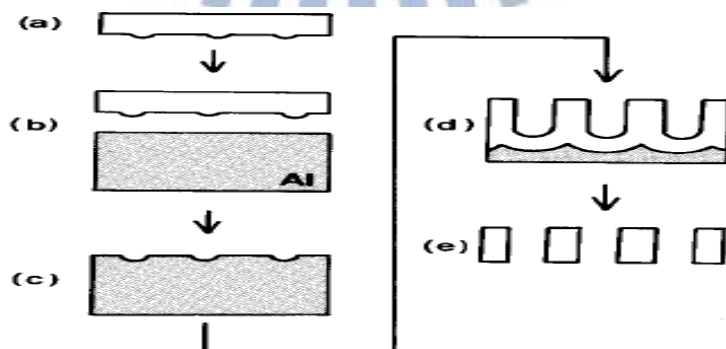


圖 2 - 16、利用 SiC 凸球陣列壓印的陽極氧化膜成長方式

2.3 電化學沈積

在傳統電化學沈積(電鍍)，是利用電解反應在具有導電性的基板上沈積金屬，其方法是將欲鍍物放在陰極，特定電極放在陽極，浸入含金屬離子的電解液中，由外部提供電流經由兩個電極形成的閉合迴路，電解液中的金屬離子在陰極被還原附著在電極上，在陽極發生氧化反應可能是金屬溶解(電解液金屬離子濃度不變)或是氧氣產生。

在 1970 年開始有研究在模板上利用電化學沈積小尺度金屬線[34]，自此展開大規模研究利用各種口徑模板製作奈米線，不過最多的還是氧化膜，因為其可大規模製造、製做參數控制容易、準確，所以現今大至以氧化膜成長奈米線。而目前利用電化學沈積法可依據外加電壓分為：直流電(Direct Current)[35-37]、交流電(Alternating Current)[38-40] 以及脈衝電壓 (Pulse Electro-Deposition)[41-43]，依據不同的外加電壓，在成長奈米線的製程也有所不同。

2.3.1. 直流電 Direct Current(DC)

若要在陽極氧化膜使用直流電化學沈積，必須要經過一些前處理，原因在於在孔洞的底部存在一層阻隔層(barrier layer)，而阻隔層為一種高電阻的介電材料(10^{11} - $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$)，所以一般使用電流很從導

電基板流入電解液中，所以必須針對阻隔層進行薄化、去除，目前使用的方法有兩種：

膜剝離法[35]，是將原本導電基板捨棄掉，然後移除阻隔層，再重新蒸鍍一層導電基板，進行電鍍，不過這種方法操作空間有其限制，原因在於去除掉背板後，氧化膜過於脆弱導致操作不易，圖 2-17。

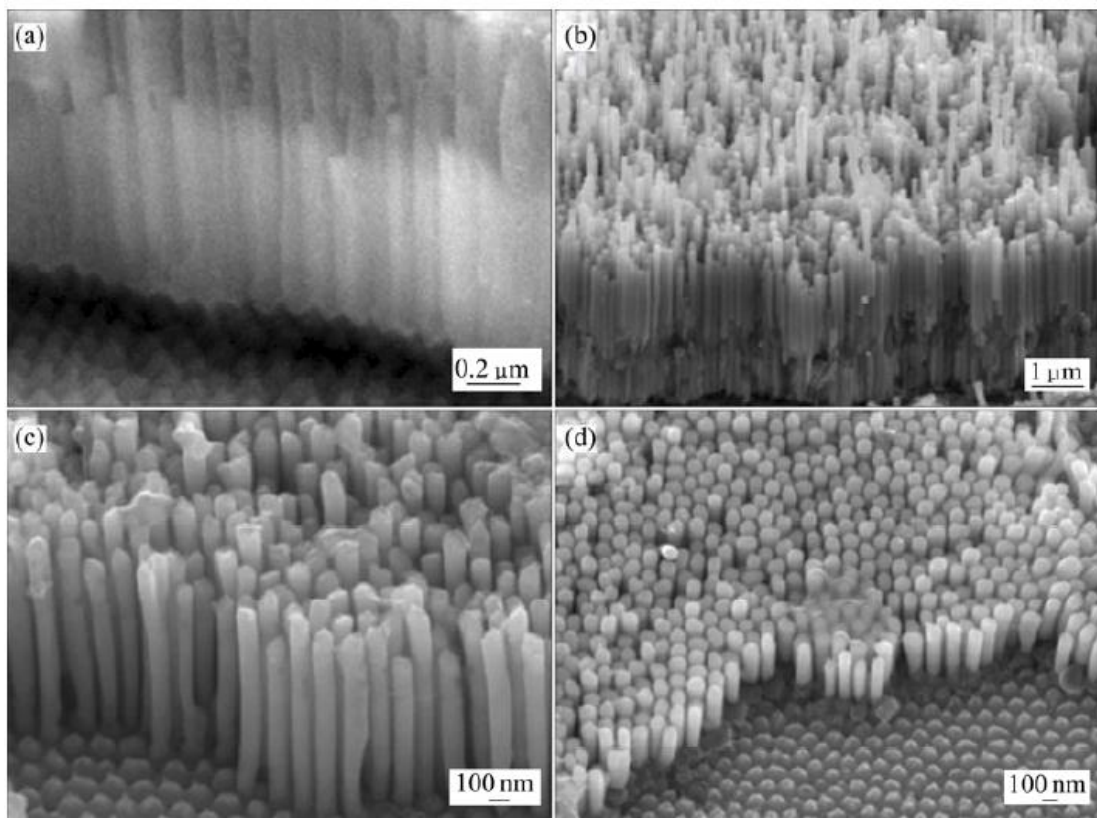


圖 2 - 17 利用膜剝離法、DC 電鍍沈積金屬

不剝離膜法[36]，保留原本基板，指對阻隔層進行薄化、去除，這邊介紹兩種

- 酸性溶液擴孔[36]

將 AAO 至於酸性溶液(如:磷酸)，進行蝕刻底部，缺點主要在於會使

原本孔徑變大

- 電化學去除法[37]

利用中性溶液 (KCl 0.5mol)，施以電壓差溶解，因為 AAO 具有單向導電性，當 AAO 為陽極時，氧化電流比較小，當為陰極時，水分子(氫離子)在阻隔層外被還原，水溶液中性時，再陰極稱成(OH^-)進而溶解氧化鋁，電壓加大可加快速度、但可能會發生局部腐蝕

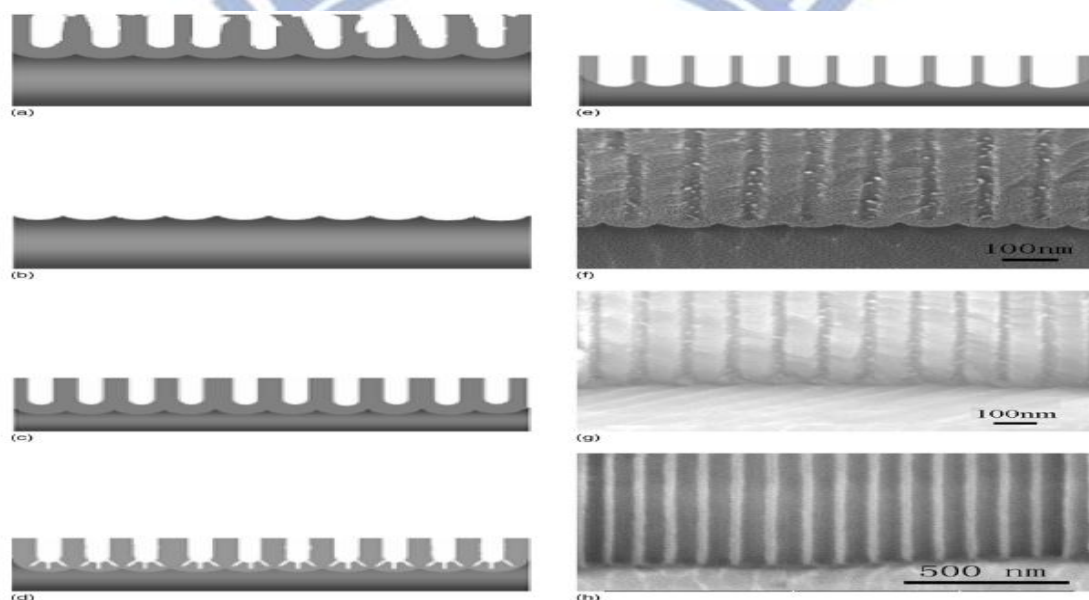


圖 2 - 18 利用電化學去除底部阻隔層，步驟、實體示意圖

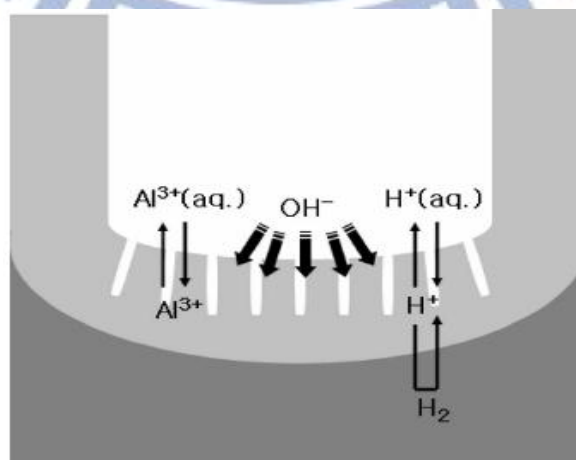


圖 2 - 19 電化學去除法，反應過程的機制圖

2.3.2. 交流電(Alternating Current)

在電化學沈積中，交流電理論上是不會出在一般電鍍情況裡，但因為陽極氧化鋁的特殊結構，也就是阻隔層，因具有差異性的導通率，剛好提供在電壓反轉時阻擋的作用，這種差異性的中使得之前沈積的金屬再被氧化掉的量大幅降低，不過為了提高製程良率，還是需要薄化阻隔層[38]，這邊引入了階梯式電壓下降薄化法[39-40]。其方法是在最後一次陽極氧化過程中，利用阻隔層厚度與氧化電壓成正比，通過逐步降低氧化電壓，直至電壓為 0V，缺點：只能去除部分阻隔層。

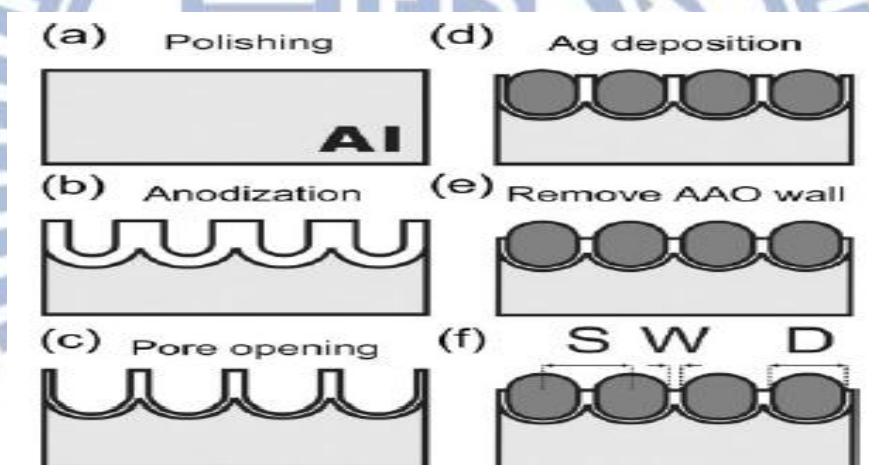


圖 2 - 20、利用酸性溶液擴孔、AC 電鍍步驟圖

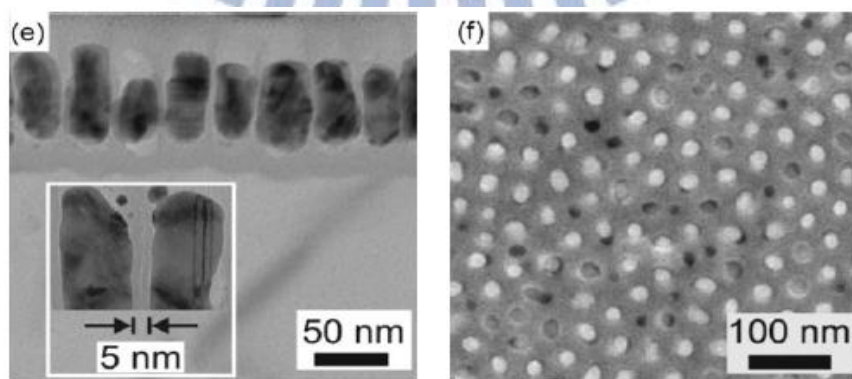


圖 2 - 21、AC 電鍍出來結果

2.3.3. 脈衝電壓(Pulse Electro-Deposition)

脈衝電壓法(這邊我簡稱 PED)與交流電壓運作原理類似，但因為幾點的不同使得脈衝電壓更被廣泛應用在電鍍沈積奈米線上[41-43]

(1) 電壓波形：

交流電使用的是弦波(Sine-Wave)，而 PED 通常使用方波(Square-Wave)，因為可以準確的控制沈積金屬的電壓，使得結核大小相同，結果成長的奈米線均一性也較高

(2) 沈積時間、頻率控制：

PED 的另外一項優勢，在於可準確控制沈積金屬的顆粒大小、成長速度，藉由調控不同時間外加電壓，可以出現不同的還原、氧化電位，利用這點製作多節性不同金屬的奈米線，圖 2-22、圖 2-23。

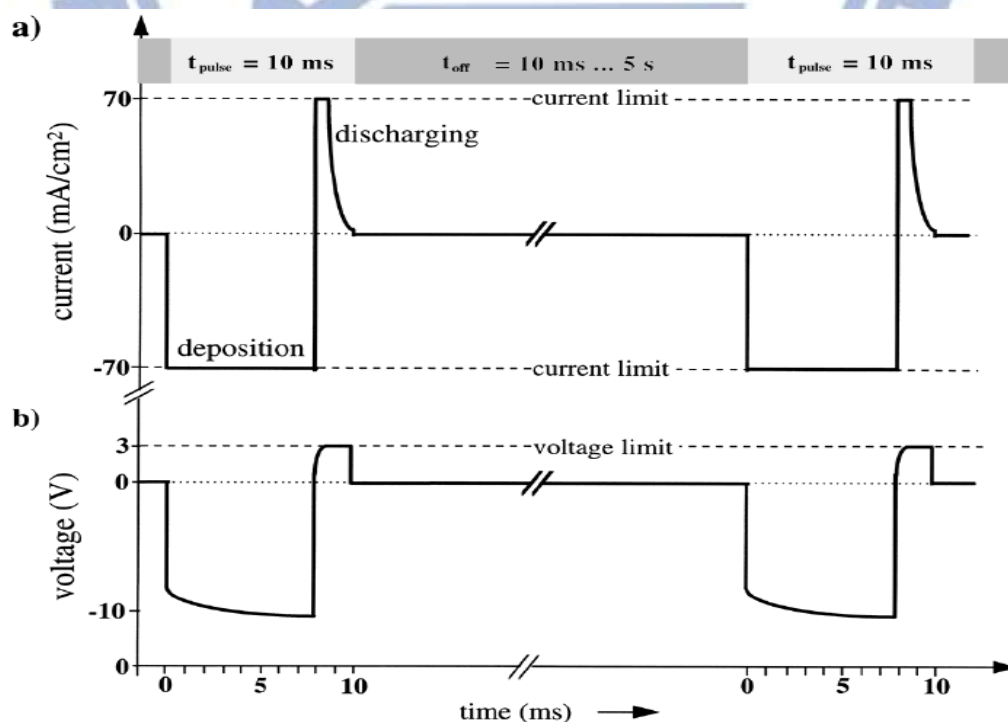


圖 2-22、利用 PED 在金屬沈積成長與外加電壓的對應圖

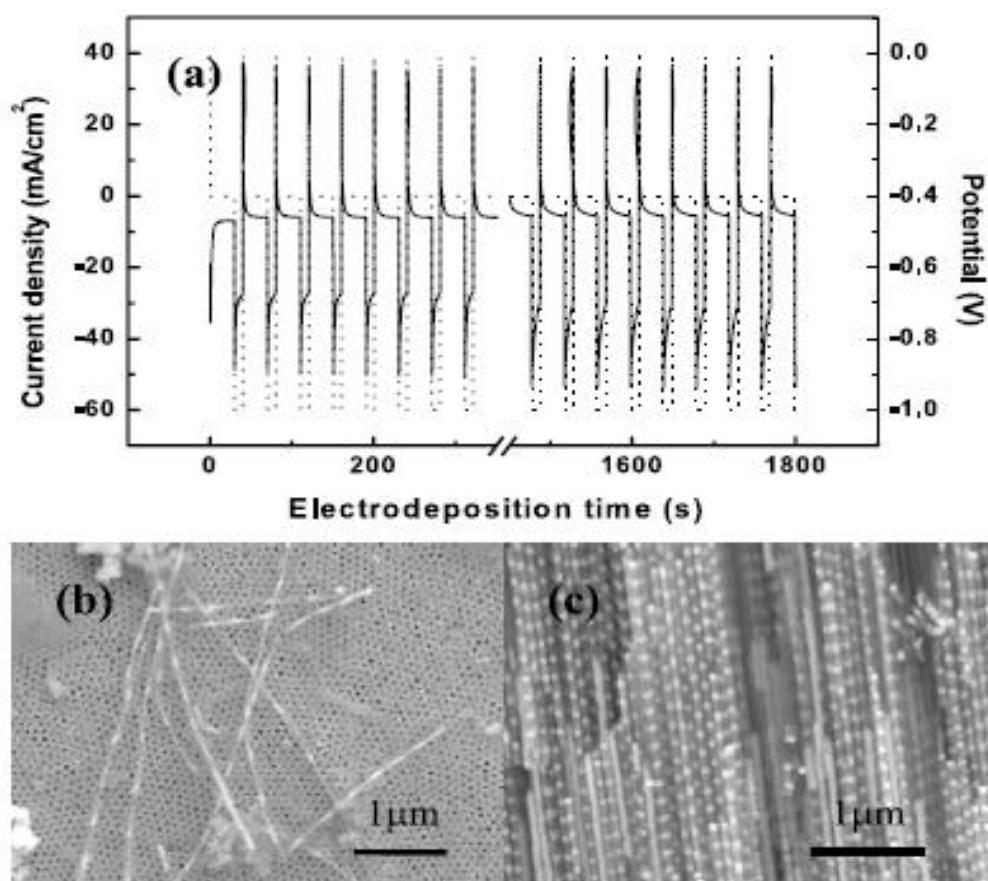


圖 2-23、利用 PED 方法製作出的多節性奈米線

2.4 金屬介電材料光學性質探討

2.4.1. 光學散射與抗反射原理

在微觀尺度下，表面粗糙度對於光的散射比較少見，與巨觀尺度的表面不完全相同，當不規則表面變化尺度遠小於入射光波長時，光會被視為對全部照射面產生作用，而不是分別對單一表面粗糙點作用，換言之，轉換成巨觀尺度來看，入射光是照射在一層介質或是多層介質的類似情況[44]。

目前許多文獻記載[45]，如果具有小於光波長的次波長的表面結構，入射光照射表面結構，將視為一層抗反射膜結構，不僅抑制光的反射，並且能增加光之穿透率。另外非均質光學結構也有這種現象，從 1950 年開始相關研究[46-48]，陸續探討非均質層中的反射率，以及證明梯度折射率物質具有抑制反射率的效果。

以圖 2-24 來說明[49]，一層非均質材料，其折射率從 n_2 改變至 n_2' ，反射光有 R_o 及 R_d ，當 n_2 等於基板折射率時， R_d 降低；若 n_2 等於空氣折射率時 R_o 一樣降低，但 n_2 不可能與空氣一樣的折射率，中間的折射系數會隨厚度增加而變大，而產生複合層。因為綜合還看 $R_o + R_d > R_o' + R_d'$ 所以反射率整體來看是降低的。

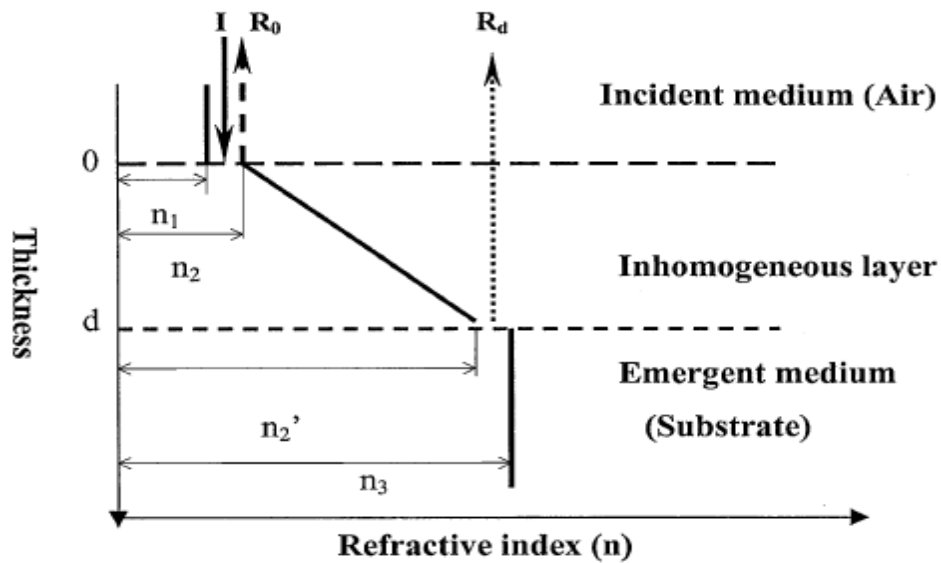


圖 2-24、具有線性折射率之非均質層示意圖

2.4.2. 陽極氧化鋁的特殊光學性質

● Fabry-Perot Etalon effect

這種干涉現象主要源於兩個非常靠近且透明的反射面，在面與面之間產生多次反射、折射產生相互干涉現象[50]，圖 2-25。

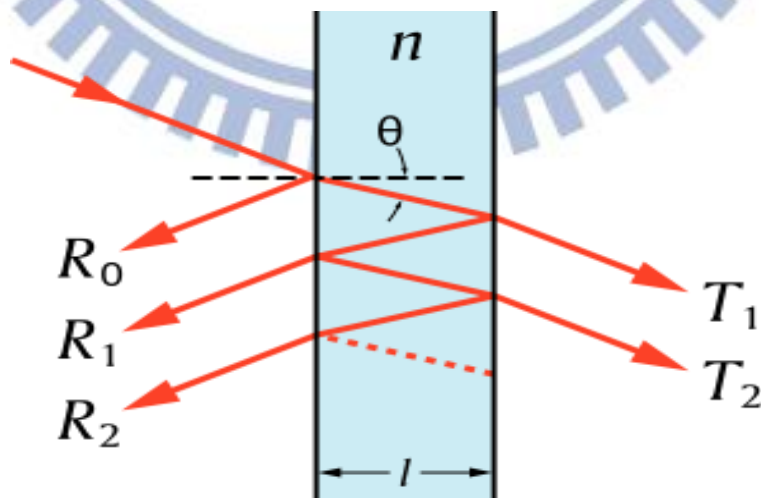


圖 2 - 25、Fabry-Perot Etalon 光路徑示意圖

一個基本 Fabry-Perot Etalon 干涉現象包含建設性干涉、破壞性干涉。中間影響的參數包含波長(λ)、介質折射率(n)、介質的厚度(1)、入射後折射的角度(θ)。

每一次反射的相位差 δ ：

$$\delta = \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right) 2nl \cos \theta \quad [2.1]$$

而在兩表面皆有反射的穿透率表示式：

$$T_e = \frac{(1-R)^2}{1+R^2-2R \cos \delta} = \frac{1}{1+F \sin^2(\delta/2)} \quad [2.2]$$

而當中的 finesse 係數 F：

$$F = \frac{4R}{(1-R)^2} \quad [2.3]$$

所以在最大穿透率下($T_e=1$)，光路徑差距為 $2nl \cos \theta$ 是波長的整數倍，

而與吸收、反射之間的關係式 $1=T_e+R_e$ ，所以最大反射率時($\delta=\pi$)，

在此種狀況時，光路徑差為半波長的奇數倍

$$R_{max} = 1 - \frac{1}{1+F} = \frac{4R}{(1+R)^2} \quad [2.4]$$

利用此種公式計算出的相鄰的波長差稱為自由光譜範圍(free spectral range、FSR) $\Delta \lambda$ ，其中 λ_0 為中心波峰波長：

$$\Delta \lambda = \frac{\lambda_0^2}{2nl \cos \theta + \lambda_0} \approx \frac{\lambda_0^2}{2nl \cos \theta} \quad [2.5]$$

以下為 FSR 與半高寬 $\delta \lambda$ 的關係式，而這同時也表示量化後的穿透障礙(finesse)：

$$F = \frac{\Delta \lambda}{\delta \lambda} = \frac{\pi}{2 \sin^{-1}(1/\sqrt{F})} \quad [2.6]$$

通常利用另外一種方式去趨近、描述(如 $R > 0.5$)

$$F = \frac{\pi\sqrt{F}}{2} = \frac{\pi\sqrt{R}}{1-R} \quad [2.7]$$

圖 2-26 為不同 Finesse 示意圖，可看出當你的 Finesse 越高(紅色)，你的波峰越尖，半高寬隨之越窄，反觀越低(藍色)的話，則是越平越寬。我們可藉由光入射角度、厚度(1)來改變干涉波長的波峰。

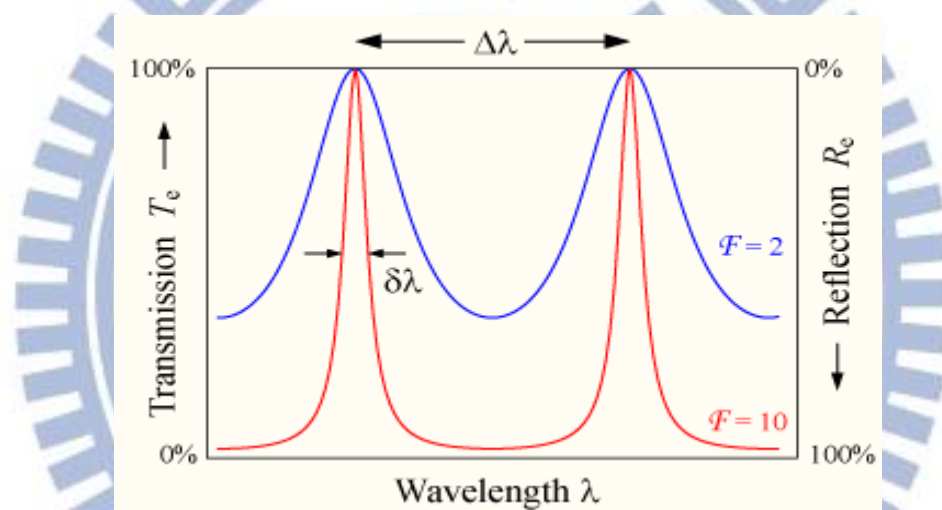


圖 2 - 26、不同 Finesse 高(紅色)及低(藍色)對應的穿透、反射光譜圖

● 氧化鋁薄膜非對稱性光學反射

而上述所描述的現象，也在陽極氧化鋁薄膜上被研究著，在 2011 年 Kai Huang 等人觀察到氧化鋁非對稱光學反射現象[51]。如果單純測量光穿透氧化鋁的顏色，正、反兩面是一樣的，但如果是測量反射

光時，正反兩面出來的顏色是互補色，而這種現象可歸因於特殊的幾何結構。圖 2-27 解釋了這種現象，當光再穿透氧化鋁，正、反兩面都是循著相同的光路徑，但在反射光時，光從正、反兩面會出現一個 π 相位差，而這個相位差除了證實了正、反之間互補的關係，也解釋氧化膜提供以 π 為基數的相位改變。

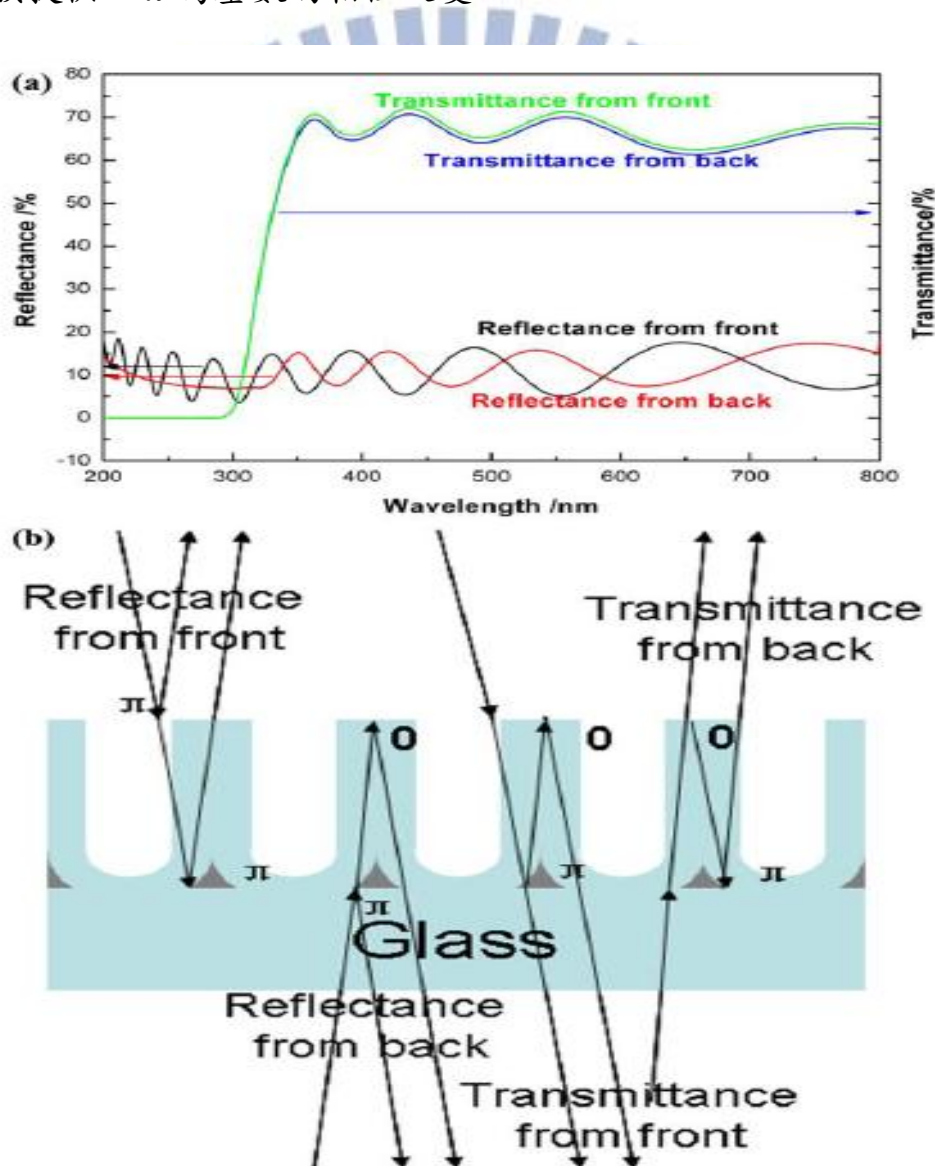


圖 2 - 27、光在氧化鋁的光路徑(正、反反射)以及對應的光譜圖

● 陽極氧化鋁結合奈米線之光學反射特性

與上述情況類似，但相異的地方在於有金屬線鑲嵌在管道內，使得原本的反射方式更加不一樣[52]。圖 2-28 為其示意圖，其中 d 為實驗控制的唯一變因，在管道內尚未被填充的長度。根據此項報告，指出顏色的改變，與觀察者的角度強烈有關，主要是因為不同角度下光在接收與反射的路徑不同，因此允許我們在觀察同一片樣品時，會隨角度出現不同的顏色，圖 2-29。不過除了角度以外其他影響顏色的因素也包括金屬的種類、孔徑，因為不同奈米金屬線，所反射出來的光也截然不同，而機制更為複雜。

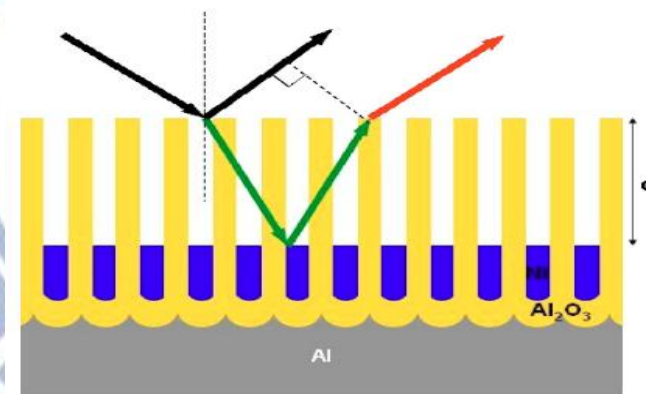


圖 2 - 28、光學反射示意圖

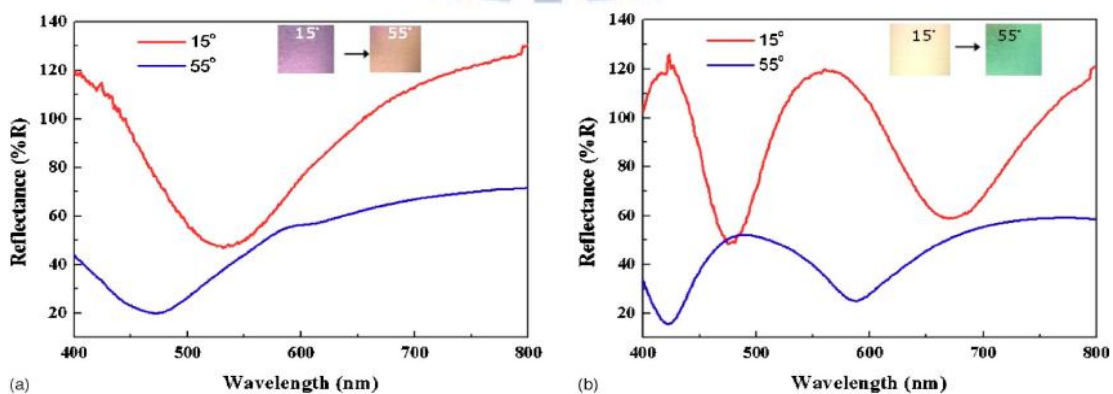


圖 2 - 29、不同觀察角度下及未被填充長度，反射率的變化

2.4.3. 表面電漿及表面電漿共振簡介

● 表面電漿簡介[53-55]

在近代物理中，光子、聲子是指光和熱量子化後的準粒子，而表面電漿子是指量子化後的表面電漿共振。通常表面電漿子大部分性質可以直接以古典物理電磁學 Maxwell' s equations 來推導。

金屬內部的自由電子，可因入射的電磁場產生震盪，稱為體積電漿震盪，而如果自由電子只在表面產生電磁場震盪，則稱為表面電子集體震盪。對於入射的電磁波，可分為 TM(Transverse Magnetic, P-polarize)極化光及 TE(Transverse Electric, S-polarize)極化光，而判別的標準在於若電磁波的磁場與金屬平行則稱 TM 極化；電磁波的電場與入射波平行則稱 TE 極化。

以下分別探討各別激發行為：

入射 TM 極化(P-polarize)光，會在切線方向呈現連續的電場分量，而在法線方向呈現不連續的電場分量，內外法線的電場差異會造成電荷在金屬表面累積成為極化電荷，所以當電荷空間分部受到外加電磁波(PM 極化)而在金屬表面產生縱波形式震盪，則稱為金屬介電質表面電漿震盪，圖 2-30。

入射 TE 極化(S-polarize)光，因為只有在平行於金屬表面方向有電場分量，而沒有垂直於表面的電場分量，所以無法產生表面電荷，

因此並不會誘發表面電漿共振。

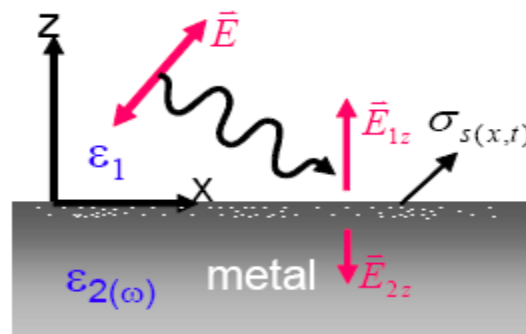


圖 2 - 30、在外加電磁場作用下，在垂直電場分布不連續下，自由電子會沿著金屬表面形成面電荷分布 $\sigma_s(x, t)$

- 區域型表面電漿共振[56]

若電子振動的尺寸限制在奈米尺度下，則稱為區域性表面電漿共振 (Localized surface plasmons resonance)，而通常發生在奈米金屬粒上，主要原因在於當奈米金屬球尺寸遠小於入射波長時，集膚效應 (Skin depth effect) 可以忽略，奈米球上的自由電子，在集體震盪時，會被局限在奈米球附近無法在介面上傳播。

在幾何形狀的探討，主要是利用 Gans Theory 當作理論基礎，當粒子形狀由球形產生改變，往一方向延伸，則對應的表面電漿吸收光譜也將分裂成兩個吸收波段，當長短軸比 R (Aspect ratio) 增加，能差將增大，長軸表面電漿吸收波段將往常波長移動，圖 2-31。

在影響單一粒子區域型表面電漿共振，主要分為金屬種類、粒子尺

寸、粒子形狀以及介質環境等等。不同金屬的表面電漿吸收波段是不一樣的，而金屬粒子形狀與對稱性也會造成吸收波段的偏移，若金屬粒子在較大折射系數的介質中，吸收光譜也發現有紅位移現象。

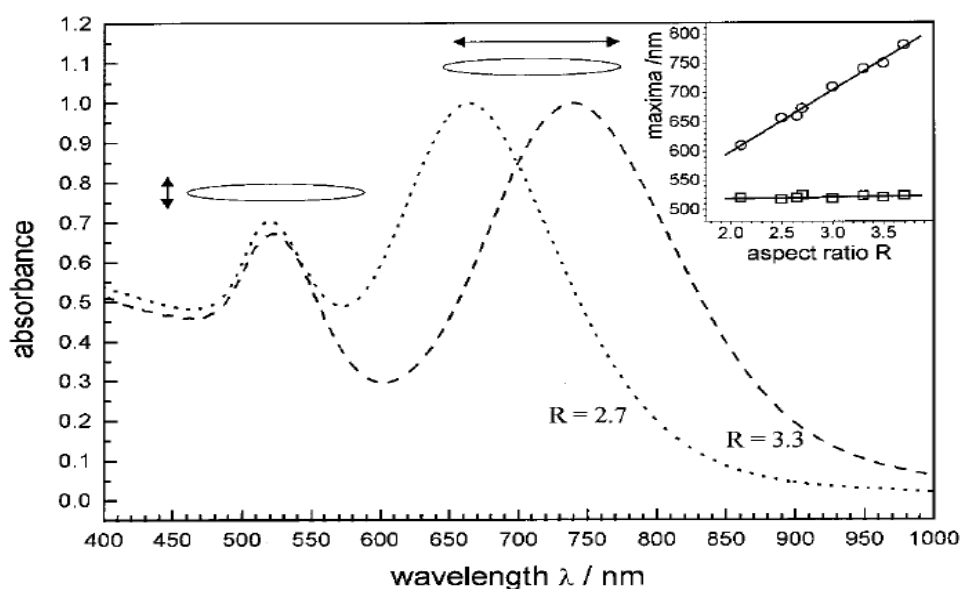


圖 2 - 31、金粒子長短軸比產生之吸收光譜分裂

2.4.4. 有關在陽極氧化鋁上表面電漿共振研究

因為陽極氧化特殊的幾何結構，以及再調控參數的便利性、準確性（孔徑大小、長度、空間分布），使得被廣泛應用在研究表面電漿共振上[57、58]，而底下為一種理論模型來解釋此種現象。

● 多重多極共振[57]

首先利用電化學製備的二維銀納米棒陣列薄膜，並測量其不同角度下的穿透光譜，發現個穿透光的波峰的高度和位置的不同與銀納米棒

陣列的入射角度有高度的正相關。而研究者利用多元多極的方法來模擬其與 P-polarize 和金屬陣列的光學特性。

在垂直照射時只有銀柱間產生強烈的耦合效應，所以並沒有觀察到第二波峰，但一旦改變入射角度，單一的銀柱會聚集其他銀柱共振效應而激發出第二共振。綜合以上所述解釋了光的波峰會隨者入射光的激發而改變共振位置，圖 2-32、2-33。

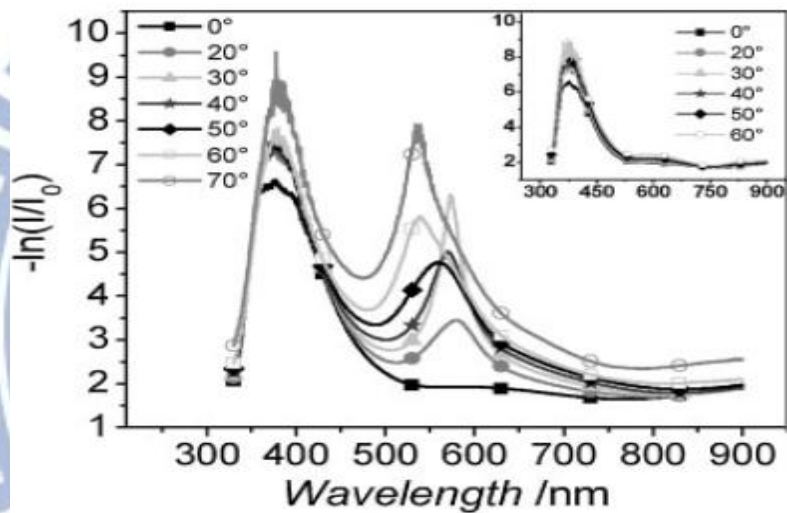


圖 2 - 32、不同角度入射奈米銀柱/陽極氧化膜的穿透率

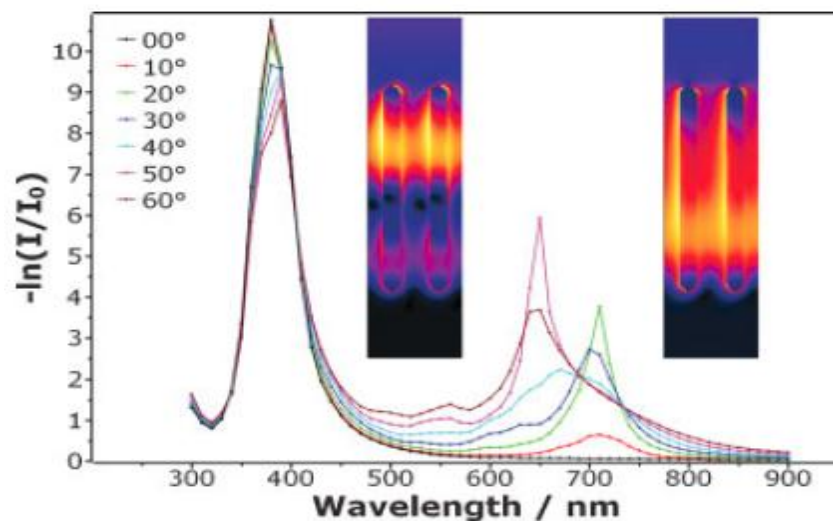


圖 2 - 33、利用多重多極模擬各種角度下的波峰及共振位置

● 表面電漿共振對於干涉現象的影響[40]

在我們瞭解上述干涉現象後(背後有鋁)，圖 2-34，我們可以利用光路徑圖，圖 2-35，來做觀察。首先入射光(ray 1)以角度(θ)打到 AAO，其中一部分反射回去(ray 2)，另外一部分折射進 AAO 內(ray 3)，並且在與鋁板接觸後反彈回去(ray 4)，最後折射回空氣中(ray 5)，在這邊 ray 2、ray 5 具有相同的頻率、不同的震幅(A_2 、 A_5)，因為相同的傳播方向、不一樣的相位(路程差)，所以產生了干涉現象，而利用以上關係我們得到以下式子：

$$A = \sqrt{A_2^2 + A_5^2 + 2A_2A_5 \cos \Delta\varphi} \quad [2.8]$$

當中的 $\Delta\varphi$ 為相位差，當其等於 1(建設性干涉)，我們得到 $A_{\max} = A_2 + A_5$ ，而當其等於 -1(破壞性干涉)，得到 $A_{\min} = A_2 - A_5$ 。因此我們可利用薄膜干涉條紋這點來計算 AAO 的厚度 d ：

$$d = \frac{\Delta m}{2\sqrt{n^2 - \sin^2 \theta}} \frac{1}{\frac{1}{\lambda_2} - \frac{1}{\lambda_1}} \quad [2.9]$$

當中 Δm 為單位波段內建設性波峰的數量，波長 $\lambda_1 > \lambda_2$ ， n 為氧化鋁的折射率， θ 為入射角。

相同的公式也可用在包含銀奈米粒子，我們也可以得到建設性干涉 $A_{\max}' = A_2' + A_5'$ ，破壞性干涉 $A_{\min}' = A_2' - A_5'$ ，不過這邊比較不一樣的地方在於雖然 $A_2 = A_2'$ ，但是 $A_5' > A_5$ ，原因在於 A_5' 是受表面電漿共振所產生增益效果，因此大於原本 A_5 ，造成的結果就是

$A_{\max}' > A_{\max}$ 、 $A_{\min}' < A_{\min}$ ，建設性與破壞性的更加明顯。

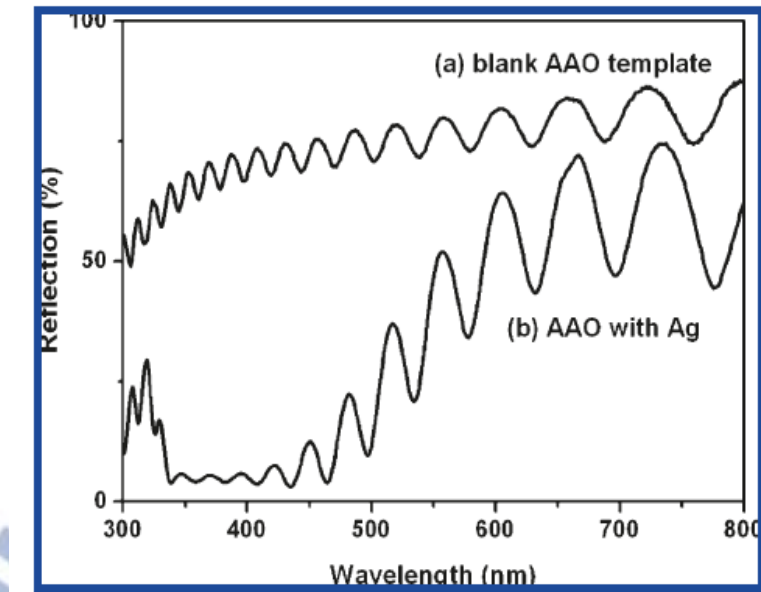


圖 2 - 34、(a)單純(b)包含 Ag 的氧化膜反射率

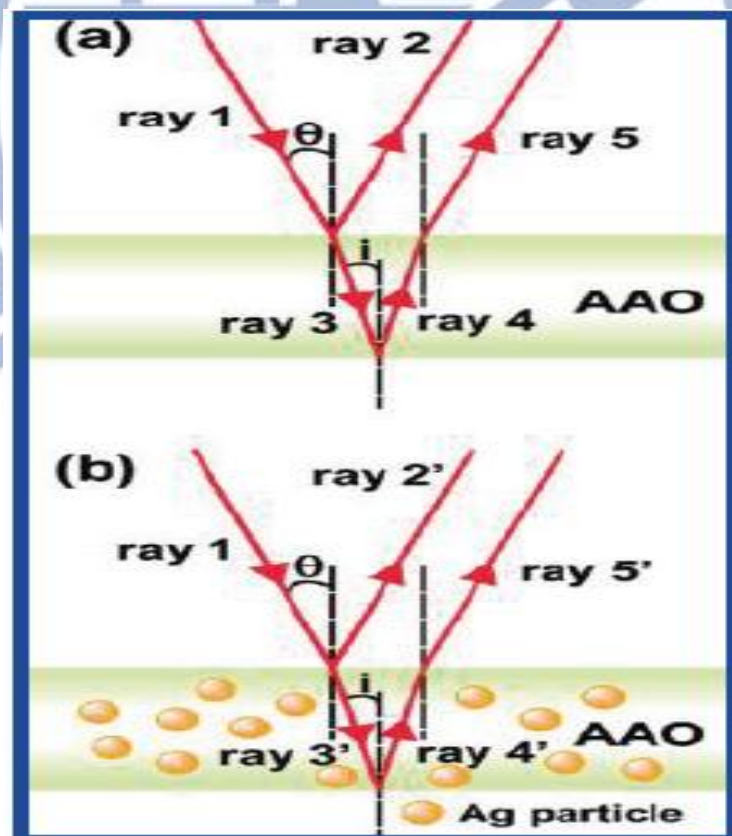
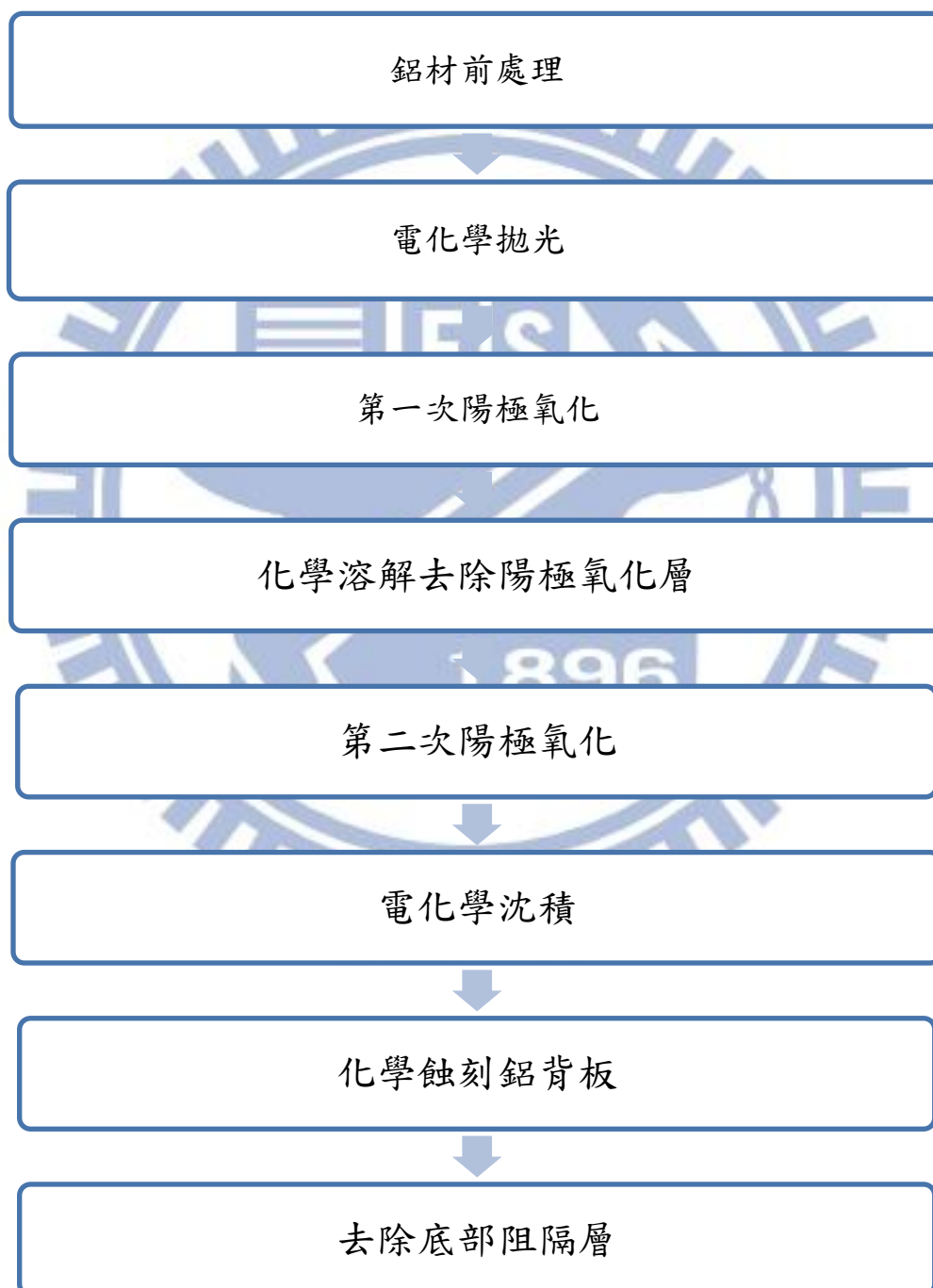


圖 2 - 35、反射光路徑表示圖(a)單純 AAO(b)包含 Ag 的 AAO

第三章 實驗方法與架構

本章節將分別介紹整個實驗步驟、使用器材、藥品，以及最後量測儀器及量測理論方法

3.1. 實驗整體架構



表格 3 - 1、實驗流程圖

3.2. 實驗步驟

3.2.1. 鋁材前處理

將高純度的鋁材(99.99%)裁切至 1.25cm X 5.00cm 的長方形鋁片，置入丙酮超音波震盪 10 分鐘，此舉是為了去除掉表層的油污，以免干擾到後續製程，隨後用去離子水沖洗陰乾並封裝在設計的載具上。

3.2.2. 電化學拋光

固定參數

電解液：40wt% 硫酸、40wt% 磷酸、20wt% 去離子水

將鋁片置入電解液中接上陽極、碳棒接上陰極，靜置 5 分鐘等待鋁片與電解液溫度相同，接著打開電源，依序施以 40V、3 分鐘；30V、10 分鐘；20V、20 分鐘，施以不同的電壓的原因在於，不同電壓對應拋光、平坦的區域不同，越高的電壓對應的尺度越大，所以從大尺度到小尺度按順序拋光，拋光結束後，移除電壓以去離子水大量沖洗乾淨，並泡入去離子水隔離空氣氧化。

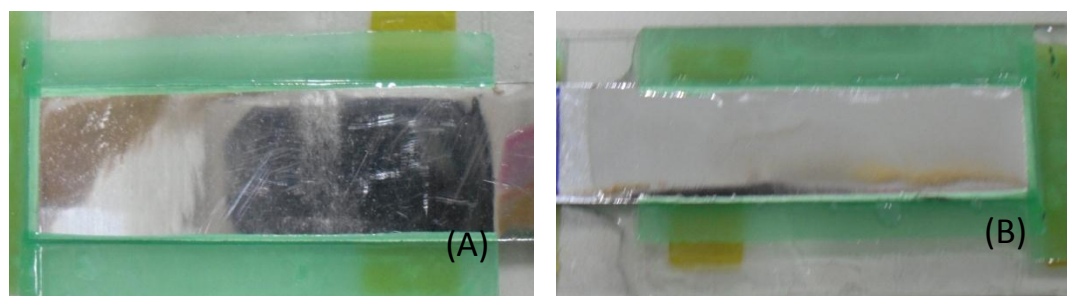


圖 3-1、(A)電化學拋光前 (B)電化學拋光後

3.2.3. 第一次陽極氧化

固定參數

電解液：0.3M 硫酸或 0.3M 草酸

溫度：4 °C 或 6 °C 電壓：25V 或 40V

將鋁片置入電解液中，接上陽極、碳棒接上陰極，靜置 10 分鐘等待鋁片與電解液溫度相同，接著打開電源，依照不同的電解液，施以不同的電壓，例如電解液為硫酸則施以 25V、4 °C；電解液為草酸則施以 40V、6 °C，持續 1 小時，結束時以去離子水沖洗。

3.2.4. 化學溶解陽極氧化膜

固定參數

電解液：10wt%磷酸 溫度：40 °C

將氧化鋁/鋁片置入磷酸中，正面朝上、靜置 1 小時。

在這一步驟中，最理想的蝕刻溶液為磷酸加上鉻酸在室溫下進行，而我們因為環保考量故選擇了磷酸當作蝕刻液，另外需注意，提高蝕刻溫度可使整體反應速度變快，但也有機會讓在第一步陽極氧化所留下的凹痕變形、破壞。

3.2.5. 第二次陽極氧化

固定參數

電解液：0.3M 硫酸或 0.3M 草酸

溫度：6 °C 或 15 °C 電壓：25V 或 40V

與第一次陽極氧化相同，可依照實驗需求成長至目標厚度，提高溫度可使整體成長速度變快，但犧牲部份結構強度，一旦超過 25 °C 就可能破壞整體結構。

3.2.6. 電化學沈積

電解液：3.5g/L 硝酸銀+30g/L 硼酸+3g/L 硫酸、0.5M 氯化鉀溶液

將之前所製作的 AAO 裁切並且利用醋酸丁酯進行封裝，限定大約 1.0 X 1.0cm 的反應面積，將電極置入電解液待溫度保持平衡時，開始施加電壓。這步驟依實驗設計，分為 DC 或是脈衝電壓，若是脈衝電壓可直接使用 110Hz 9V 方形脈衝電壓電鍍，在實驗過程中可觀察到不同的顏色變化，從黃棕色、紅色，到最後的深棕色，不同的顏色表示不同程度的填滿率。硼酸在這邊所扮演的角色是緩和劑，用來維持整體電解液的酸鹼度。若使用 DC 電鍍，則須在電鍍之前，先在氯化鉀溶液中進行電化學去除阻隔層，隨後再施以 4.5V 進行電鍍

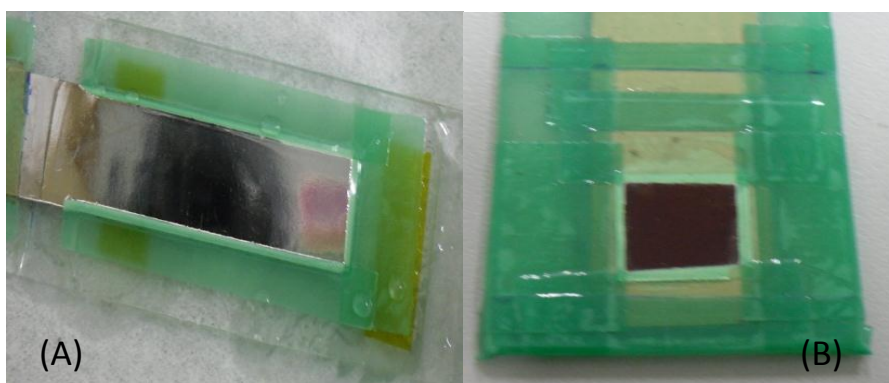


圖 3 - 2、(A)電化學沈積前(B)電化學沈積後

3.2.7. 化學蝕刻鋁背板及去除阻隔層

蝕刻溶液為 2.0M 鹽酸加 5%的氯化銅，整體溶液呈現綠色，將樣品放入溶液中，反應過程中析出紅色的銅，溶液顏色逐漸變淡，此反應利用差異性溶解速率，將鋁氧化至溶液中，溶液可重複使用，只需補充銅離子。不過在這邊有幾點需注意，(1)因為其氧化還原反應會產生大量的熱和氣體，請注意實驗安全。(2)溶液中，銅離子濃度與溫度嚴重影響反應速率，反應過快可能會使氧化膜破裂。

最後就是將樣品的阻隔層(直流電沈積不需要)利用 5wt%氫氧化鈉水溶液去除，就完成了相關的製作。

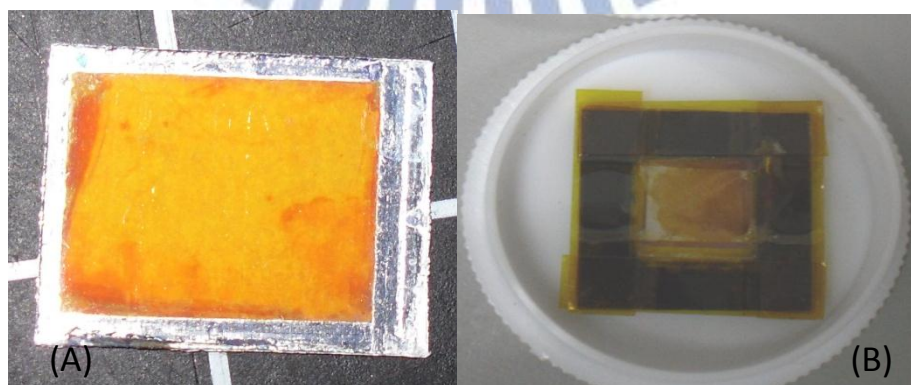


圖 3 - 3、(A)去除鋁背板前(B)去除鋁背板後

3.3. 量測儀器介紹及原理

3.3.1. 場發射掃描式電子顯微鏡(SEM)

- 儀器介紹



圖 3 - 4、SEM 儀器

儀器中文名稱：場發射掃描式電子顯微鏡

儀器英文名稱：Field Emission Scanning Electron Microscope

廠牌及型號：日本 JEOL JSM-7401F

主要附件：EDS system (Oxford INCA Energy 350)

重要規格：

- Gun：cold field emission type

- Resolution A：1.0nm (Acc.V=15kV, Mag=300K)

B：1.5nm (Acc.V=1kV, GB mode, Mag=200K)

● 原理介紹

SEM

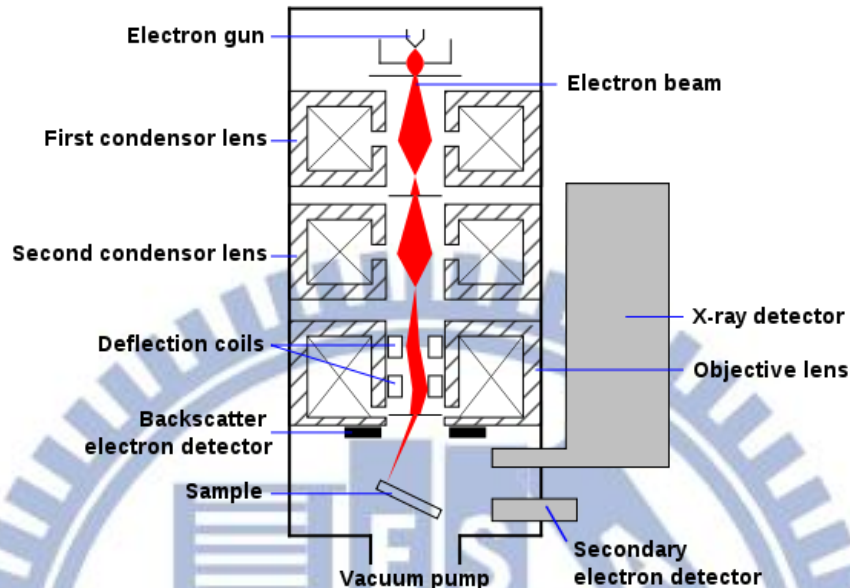


圖 3 - 5、SEM 結構圖

圖3-5為SEM結構圖，主要分為電子鎗系統、電磁透鏡組與掃瞄線圈等。SEM的主要工作原理為電子鎗透過熱游離或是場發射原理產生高能電子束，經過電磁透鏡組後，可以將電子束聚焦至樣品上，利用掃瞄線圈來偏折電子束，在樣品表面上做二度空間的掃瞄。當電子束與樣品作用時，會產生各種不同的訊號，如二次電子、背向散射電子、吸收電子、歐傑電子、特徵X光等等。

一般電子束聚焦在樣品上，因此表面的電子會被撞擊而釋放出來，稱為二次電子，其能量約為50eV，大約只有樣品表面下約5~50nm的二次電子，才有機會脫離試片表面被偵測。而這些電子帶有表面形貌的訊息，並被二次電子偵測器接收，就可得到樣品表面凹凸的影像。

能量分散光譜儀(Energy Dispersive Spectroscopy ; EDS or EDX)

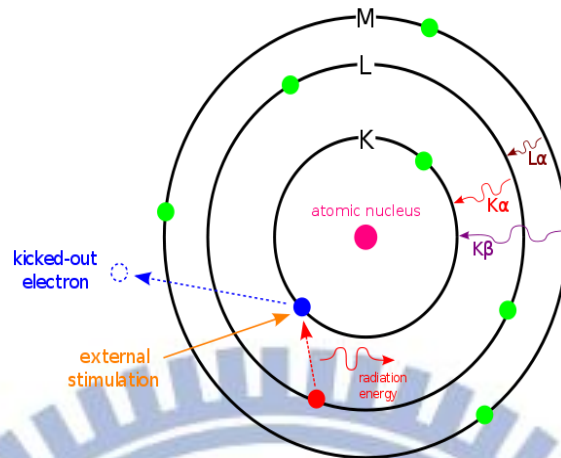


圖 3 - 6、EDS 分析原理

它主要是利用X射線激發樣品產生交互作用進而作元素分析。其原理在於每個元素都具有獨特的原子結構，存在獨立的X-射線波峰光譜。為了刺激從一個樣品的X射線特徵光譜，具有高能帶電粒子如電子或質子，或X射線束，聚焦到樣本上。在一般情況下，樣品中的原子包含在分立能階或基態（或未被激發）電子綁定在原子核的電子殼中。入射光激發內殼中的電子，使它被擊出外殼，同時創造一個電子空位。一個在外層的高能電子，因此去填充位能空位，當中高能量的外層到低能量的內層可以X射線的形式釋放不同的能量。

從一個樣品發出的X射線的數量及能量，可以得到一個能譜儀。因為每個元素的能譜儀，當中的數量和能量是兩兩不同，所以我們利用發出能量特性，使得可以測量樣品的元素組成。

3.3.2. 紫外/可見/紅外光 分光光譜儀

● 儀器介紹



圖 3 - 7、U4100 分光光譜儀

儀器中文名稱：紫外/可見/紅外光 分光光譜儀

儀器英文名稱：UV/VIS/NIR Spectrophotometer

廠牌及型號：日本，Hitachi U-4100

主要附件：變角度量測套件，圖 3-8、3-9

重要參數：

- 波長範圍：240~2600nm
- 可變角度：10 to 60 deg. (in 10 deg. steps)
- 樣品尺寸：Max. 430 x 430 mm
- 偵測器：光電倍增管(UV/Vis)、恆溫冷卻式 Pbs(NIR)，60mm 直徑積分球硫酸鋇鍍膜

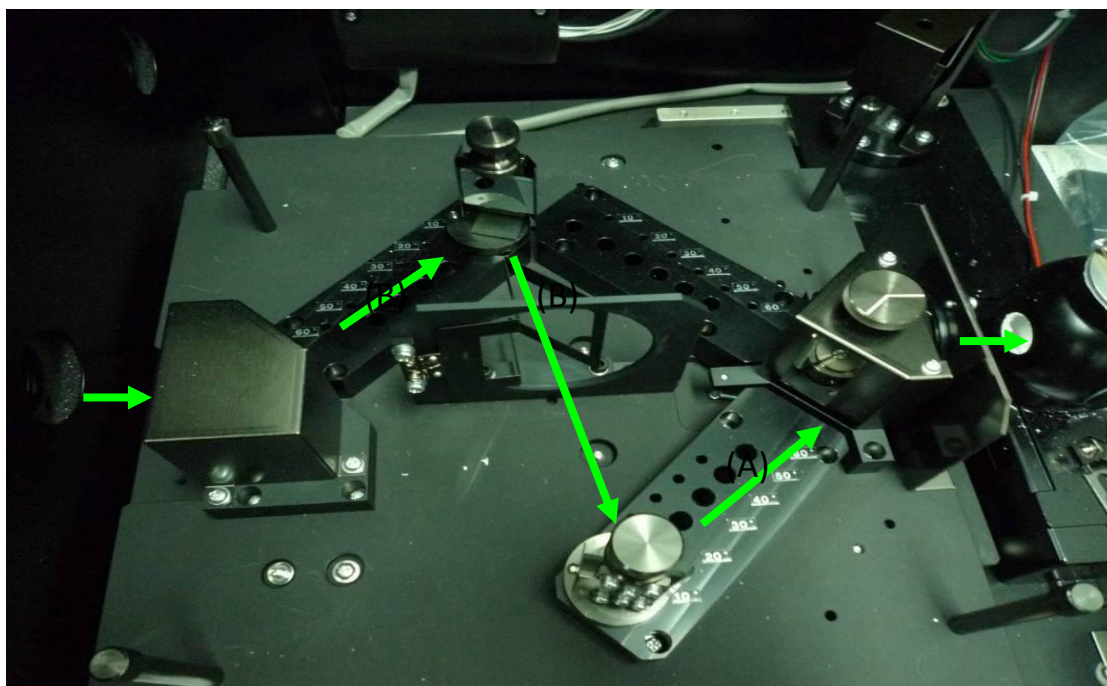


圖 3-8、變角度測量穿透率

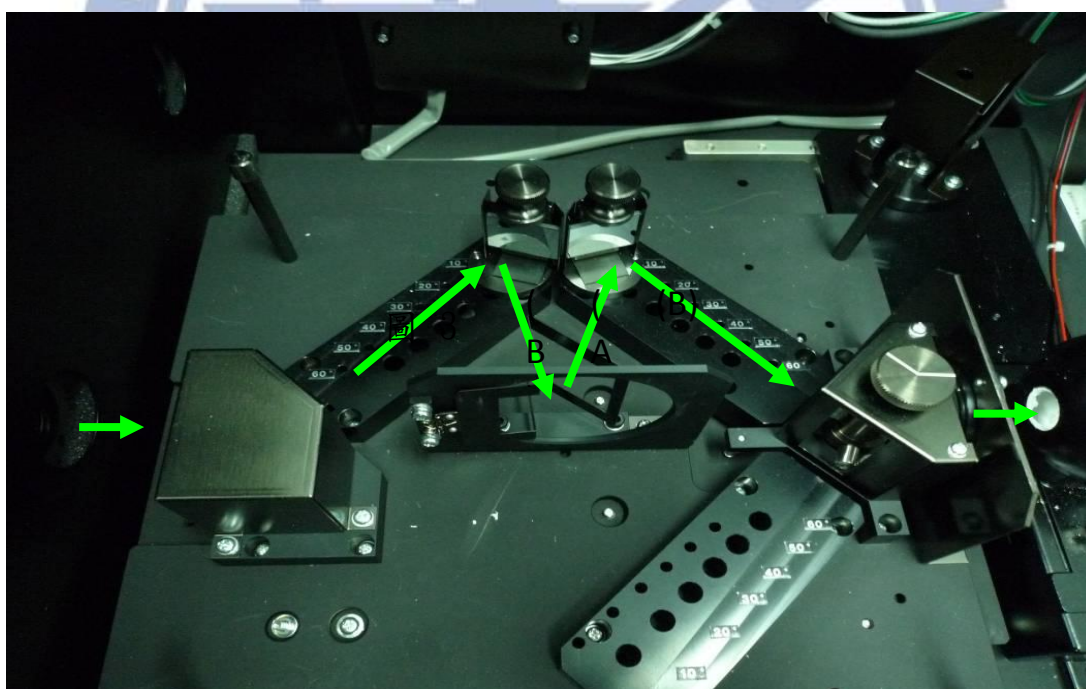


圖 3-9、變角度測量反射率

黃色箭頭為光的路徑，中間為擺放樣品的載具，最後由積分球收光

● 原理介紹

積分球

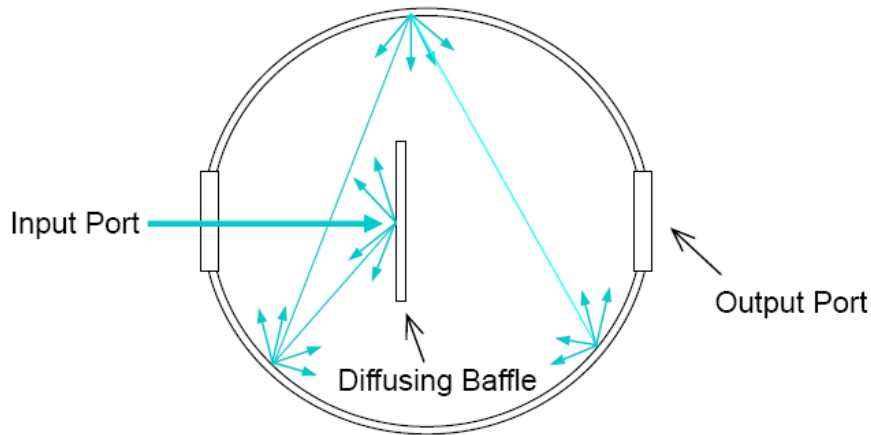


圖 3 - 11、積分球測量原理

積分球之基本工作原理如圖 3-10 所示；光線由輸入孔入射後，光線在此球內部被均勻的反射及漫射，因此輸出孔(偵測器)所收集的光線為均勻漫射光束。而且入射光之入射角度、空間分布及極化皆不會對輸出的光束強度及均勻度造成影響。也因為光線經過積分球內部的積分後才被射出，因此積分球亦可當作一個光強度衰減器。其輸出強度與輸入強度比約為：光輸出孔之面積/積分球內部之表面積。

3.4. 藥品介紹

名稱	分子式	純度	廠商品牌
鋁片 Aluminum foil	Al	99.99	Alfa
草酸 Oxalic Acid	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	99.8%	J. T. Baker
磷酸 Phosphoric Acid	H_3PO_4	85.5%	J. T. Baker
氯化鉀 Potassium chloride	KCl	100%	J. T. Baker
硫酸 Sulfuric Acid	H_2SO_4	96%	TAIMAX
丙酮 Acetone	CH_3COCH_3	100%	J. T. Baker
氫氧化鈉 sodium hydroxide	NaOH	98.9%	J. T. Baker
氯化銅 Copper(II) chloride	CuCl_2	98%	Alfa
鹽酸	HCl	35%	J. T. Baker

hydrochloric acid

硫酸銅 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ >99.0% J. T. Baker

Copper Sulfate

硼酸 H_3BO_3 99.8% SIGMA

Boric Acid

硝酸銀 AgNO_3 99.9% MBI

Silver Nitrate

乙酸正丁酯 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$ 99.6% J. T. Baker

n-Butyl Acetate

表格 3 - 2、實驗藥品清單

3.5. 其他設備介紹

儀器名稱

廠商公司、型號

恆溫循環槽

DEMG YNG、D-610

直流電供應器

MOTECH

磁石攪拌器

Thermo

超音波震盪器

DELTA、D150

訊號產生器

固緯電子、GFG-8200A

表格 3 - 3、實驗儀器清單

第四章 實驗結果與討論

在這章節裡，會分為兩個主要方向去討論，第一大部分是探討有關於金屬介電複合材料的製程，可分為陽極氧化鋁以及用電沈積金屬。第二大部分是探討不同製程下，對光學表現的影響。

4.1. 陽極氧化鋁製程探討

4.1.1. 一次與二次陽極氧化

在一般陽極氧化鋁的製備中，為了有效控制氧化膜的孔洞大小、空間分布(排列方式)的均一性，通常會在陽極氧化前先做一次的 Pre-Texturing，而方法有許多種，其中二次陽極氧化方法，最為被廣泛使用。

原理非常簡單，在進行第一次陽極氧化時，因為就算經過電化學拋光，表面依然存在不均勻性，除非是利用 PVD 的方式才有可能避免，所以在初步成長是表面的孔洞大小及分布一定是不規則的，但隨著時間成長，管道會相互擠壓，到最後在底部會以最平衡、密集的六方最密堆積型。而去除第一次氧化層並進行二次氧化時，因為有第一次氧化層所留下的凹痕，所以在一開始的成長就有電場輔助溶解效應，利用這種差異性的蝕刻與生成，使管道直接以最密六方堆積方式成長。

● 一次、二次陽極氧化的差異

在實驗中，我們使用的電解液為草酸，施加的氧化電壓為 40V，對

應的孔洞間距為 100nm。

圖 4-1 為經過 1 小時的陽極氧化鋁(AAO)，由圖可觀察，整體孔洞間距相當的不均勻，成長完全以成長不完全的孔洞分布在表面，孔洞的直徑從 44nm 到 60nm 不等。

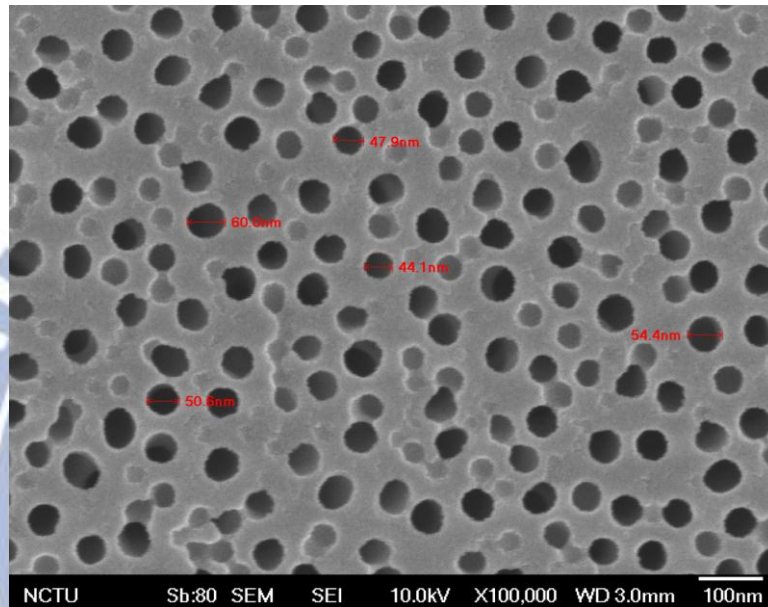


圖 4 - 1、一次陽極氧化 AAO 的正面(100k)

圖 4-2 為經過二次陽極氧化總共歷時 2 小時，AAO 的正面、反面。由圖可知正面孔洞已成規則性排列，孔洞的間距已成固定的範圍，孔洞大約為 30nm，而在背面也幾乎為六方最密堆積的排列，不過有少數並沒完整緊密相鄰，不過也藉此可觀察到在形成最密堆時，單一管道 (cell) 與管道相互作用的關聯性。

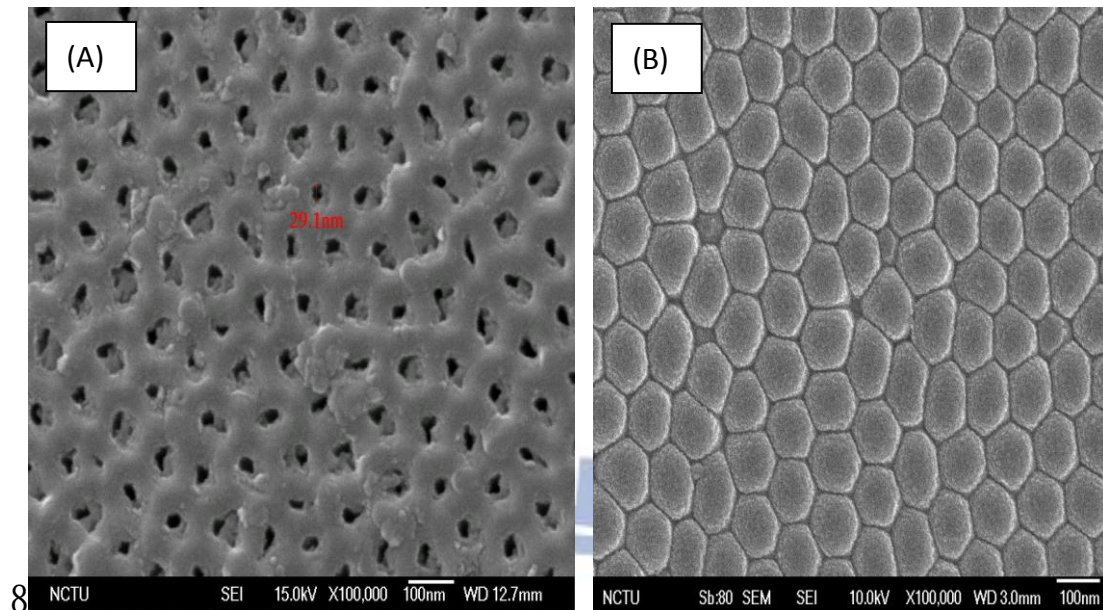


圖 4 - 2、二次陽極氧化 AAO 的(A)正面(B)反面(100k)

● 二次陽極氧化鋁的結構

以圖 4-3、4-4 來做說明，一個完整最密堆積的管道為六角型，單邊常 26nm、對角線長為 110nm 也是單一管道的直徑，孔洞大小為 29.8nm。這片 AAO 的厚度大約為 708.8nm，陽極氧化時間為 5m，可以觀察到在管道頂部都是呈現三角形，而從尖端延伸下去則是管道的開口，這足以表示在一開始氧化的時候，表面的已有半圓形凹痕，所以並不是平坦的，因為幾何形狀的關係，電場剛好聚集三角形之間的相鄰的底部，而強化了電場輔助溶解，並由焦點開始形成管道，由從底部可觀察到明顯 U 形結構。圖 4-5 以 20k 的倍率大小來觀察整體孔洞排列情況。

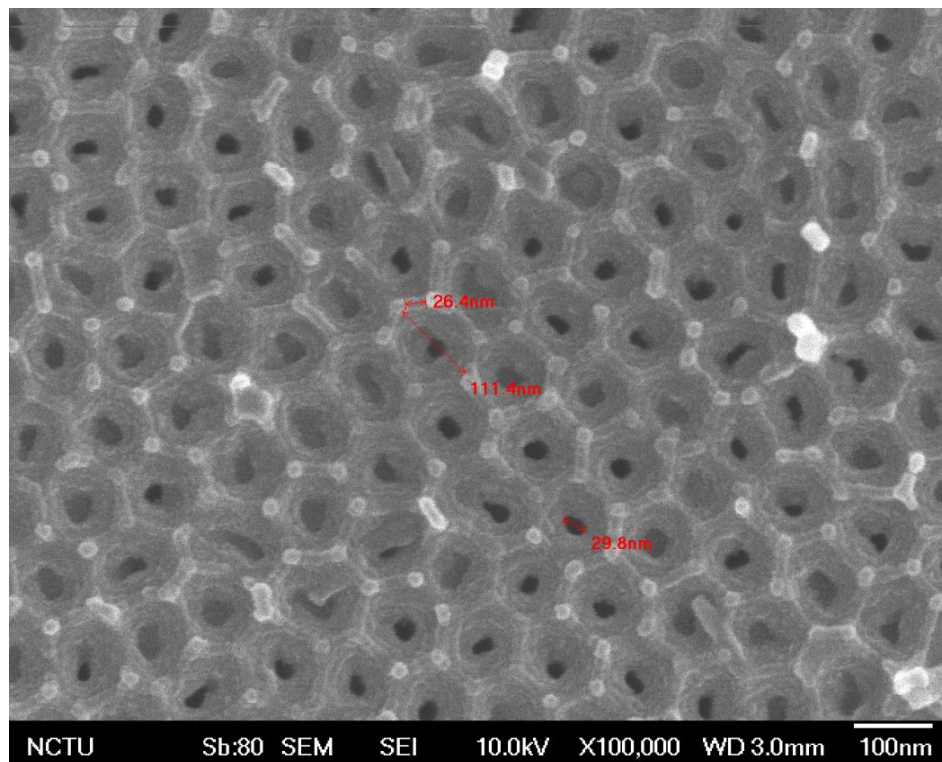


圖 4 - 3、二次陽極氧化 AAO 的結構圖(100k)

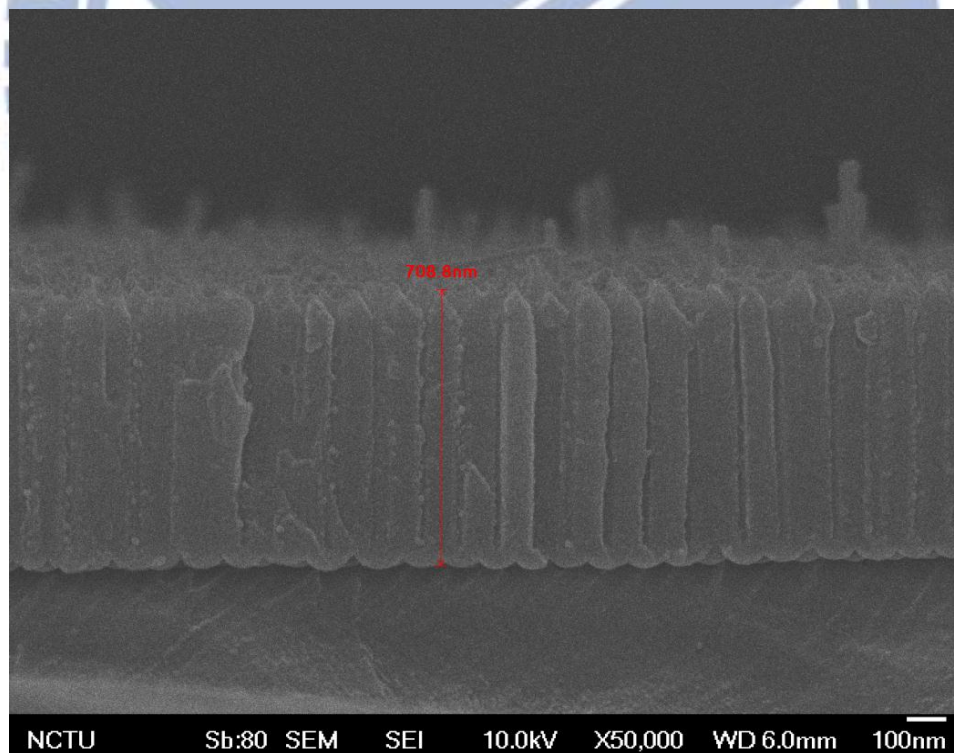


圖 4 - 4、二次陽極氧化 AAO 的側面圖(50k)

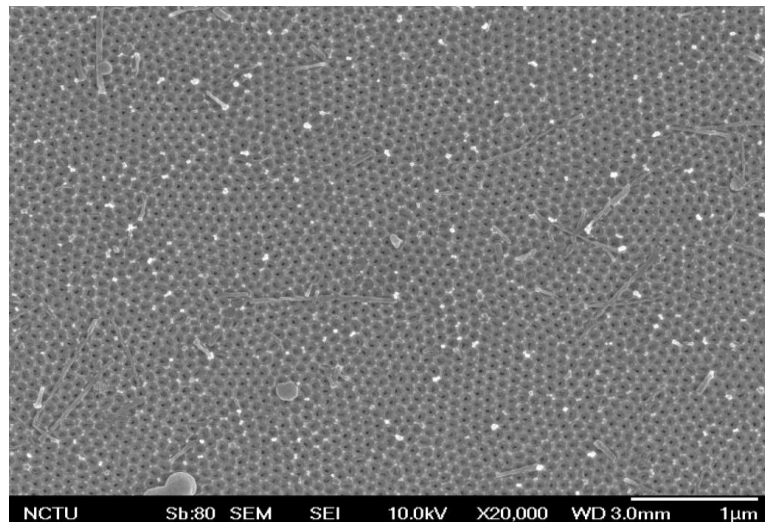


圖 4 - 5、二次陽極氧化 AAO 的正面(20k)

4.1.2. 陽極氧化鋁可調控變數因子

● 電解液

在其他可調控的變因中，電解液的選擇應該是影響最廣的，原因在於它是控制了口徑的最大值，這也同時控制了孔洞之間的分布情形，圖 4-6 為利用硫酸、氧化電壓 25V，並經過磷酸擴孔後的 AAO。

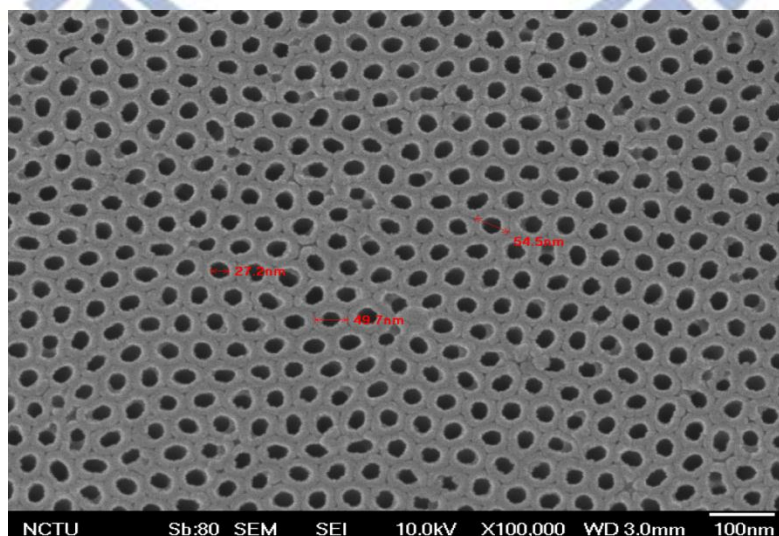


圖 4 - 6、利用硫酸當作電解液 AAO 的正面(100k)

● 時間與成長溫度

針對這兩項的變因，我們調控了電解液溫度、已經成長時間作為觀察的對象，圖 4-7 為 AAO 成長時間、厚度對應圖，電解液為草酸、調控的溫度 4°C 、 15°C ，紅點及藍點分別代表樣品、實線代表 Fitting 的成長厚度。平均成長速度： 4°C 、 $56\text{nm} / \text{m}$ ； 15°C 、 $141\text{nm} / \text{m}$ ，另外對於口徑的影響 15°C 平均比 4°C 略增 5nm 。不過在後續的製程中發現，在越短的時間內，陽極氧化成長的厚度越不穩定，普遍偏高，原因可能在一開始氧化膜出現全面性的成長，初生的管道與溶液充分接觸快速成形，而到後期隨著管道加深，與溶液接觸難度提高但面積固定，也因此成長一段時間後，才会有固定斜率成長速度。

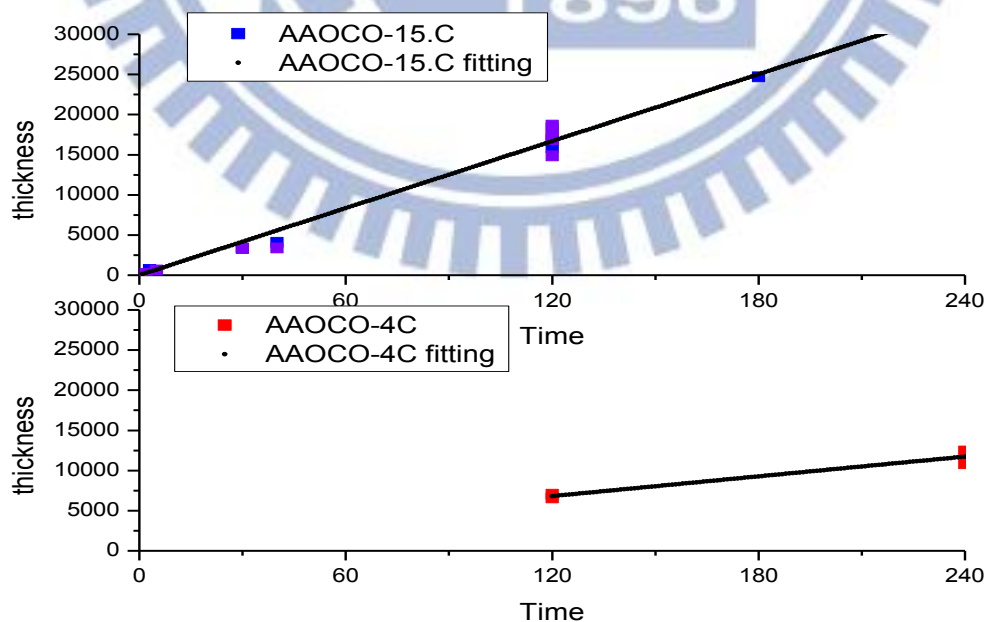


圖 4 - 7、陽極氧化鋁成長時間與厚度關係圖

● 陽極氧化鋁的加工、運用

利用 AAO 的成長特性，我們可以利用其他手法加以加工來改變管道的形狀，主要的方法是重複的經過擴孔、氧化來改變管道特徵。

圖 4-8(A)、(B)，是二次氧化後再進行磷酸擴孔，然後再一次氧化，調控的三次氧化時間可以準確的控制成長長度，在這裡圖(A)的三次氧化時間為 3m，長度 200nm；圖(B)的三次氧化時間為 5m，長度 660nm。最後形成一個具有針頭形狀的管道，整體的結果比例大約是 1:22、1:7.2(針頭長度:管道全長)。未來以這為模板可以嫁接出多段、不同寬度的奈米線，而目前也有相關研究利用此多次氧化、擴孔製造出錐形形狀的陽極氧化鋁。

圖 4-9 (A)為整個氧化膜的側面圖，全部厚度是 $4.8\mu\text{m}$ ，管道的參數為上段 $4.069\mu\text{m}$ 、寬度為 70nm，針頭部分長度為 660nm、寬度為 28. nm。附帶一提再觀察 AAO 的側面圖時，需考慮是否能完全呈現整個半面，要不然寬度可能小於實際值。

圖 4-9 (B)為兩個不同口徑的管道的交接處，可觀察到交接處呈現漏斗形狀並垂直往下延伸，上下口徑比 2.3:1。

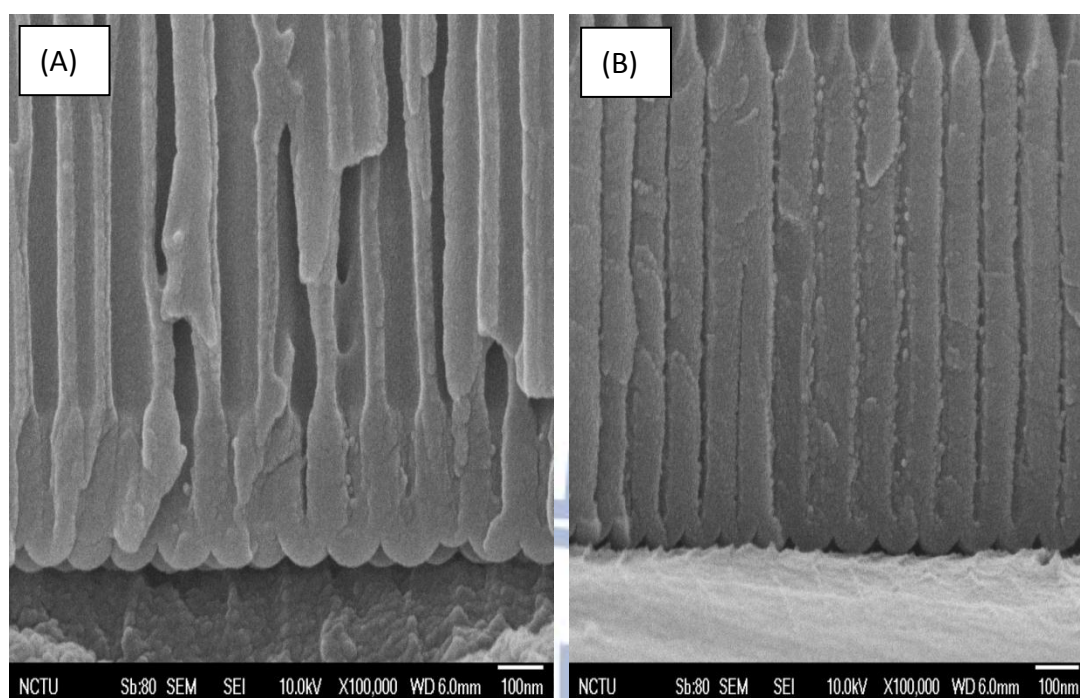


圖 4-8、多次氧化製作 AAO 側面圖，(A)200nm (B)660nm 針頭(100k)

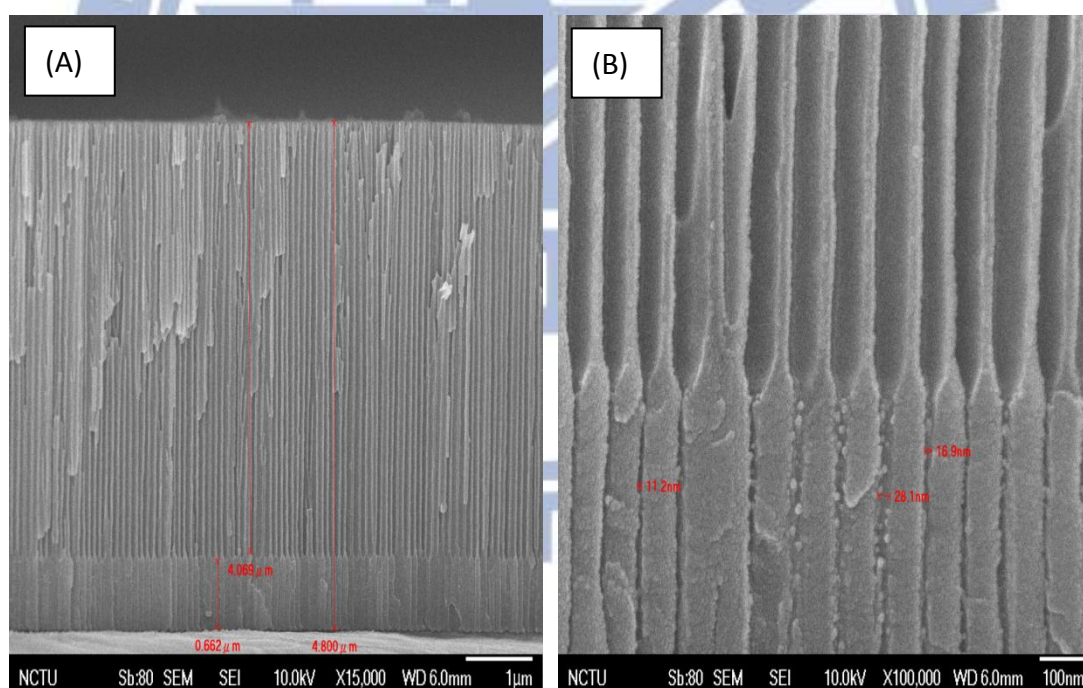
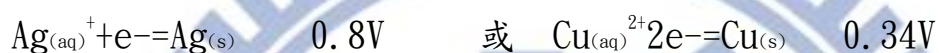


圖 4-9、(A)多次氧化 AAO 製作側面圖(15k) (B)為兩個不同口徑的
管道的交接處(100k)

4.2. 利用電化學在陽極氧化膜沈積金屬

目前利用 AAO 沈積金屬的方法有很多種，在這小節會介紹利用兩種方式沈積金屬(1)DC(2)Pulse-Electro Deposition(PED)以及相關現象討論。

在一般氧化還原反應中，金屬離子需克服原本的氧化電位才有可能還原成金屬，例如以下為自發性還原反應：



但是如果我們要在限定範圍以及有其他阻隔電壓層存在的話，就必須借助外在電壓來提供能量來進行沈積，而提供的電壓以及電流密度也會影響整體電鍍的均勻性、沈積顆粒大小等等。

不管是直流電鍍或是脈衝電壓電鍍，都需在電鍍進行薄化阻隔層的動作，而進行薄化的方式有兩種，一種是在二次陽極氧化時直接用階梯降電壓法進行薄化動作，優點是不會破壞原本孔徑、均一性較高，缺點在於無法有效控制薄化程度、管道長度以及製程較為繁複，另外一種是直接利用磷酸進行薄化阻隔層的，因為磷酸對於 AAO 具有等向蝕刻的特性，所以在薄化時，依然可以對於上、下管道的孔徑保持一樣，而且對於管壁蝕刻速率是線性關係，利用此點可有效控制管道孔徑大小來符合實驗目標，所以這也是被廣泛使用的原因，但缺點依然是薄化後孔洞放大、均一性等問題，所以通常是結合兩種方法一起使用。

4.1. 直流電沈積法(DC)

這討論直流電沈積前，除了上述的方法，在這邊我們引用另外一種方法來進行薄化動作。

● 電化學去除法

在原理部分主要是利用電解中性容易產生鹼進而腐蝕底部，但必須知道原先阻隔層電阻厚度，再施以適當電壓，以免無法進行薄化動作或是直接破壞管壁。不過使用這方法最大的好處在於可利用導通電確定薄化程度，在移除外加電源時，甚至於可直接量測到鋁的氧化電流及電壓。

而在這邊呈現的是相同 AAO 在不同電壓、相同時間所造成的結果：

圖 4-10，是在外加電壓 3V、溫度 1 ° C、10m，從圖可知管道口徑約為 60nm、管壁結構完整，底部阻隔層管道為 40nm，與原先去除前後度無所差異。

圖 4-11，是在外加電壓 4V、溫度 1 ° C、10m，從圖可知管道口徑約為 70nm、底部阻隔層降低為 15-25nm、管壁變薄、結構強度下降。

圖 4-12，是在外加電壓 5V、溫度 1 ° C、10m，從圖可知管道口徑約為 90nm、底部阻隔層已消失、管壁出現破損、原始結構已開始被破壞。

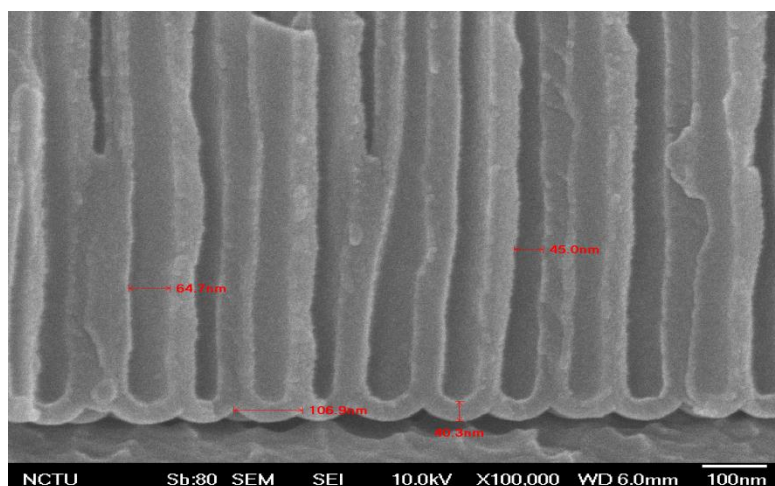


圖 4 - 10、電化學去除法，外加電壓 3V、10m(100k)

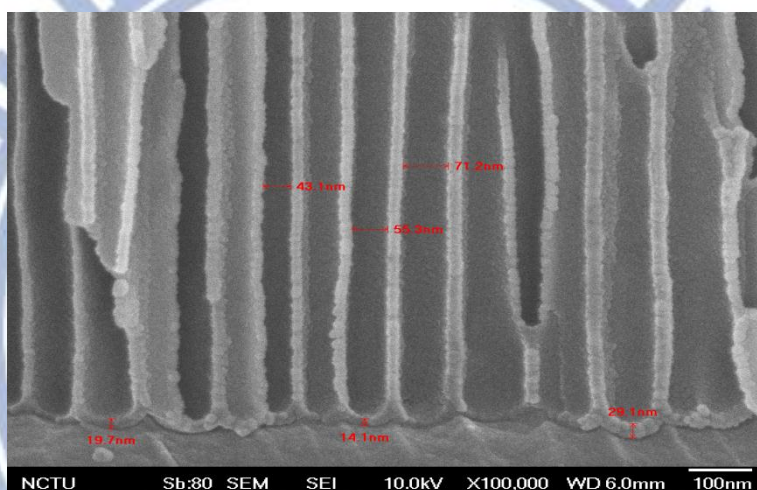


圖 4 - 11、電化學去除法，外加電壓 4V、10m (100k)

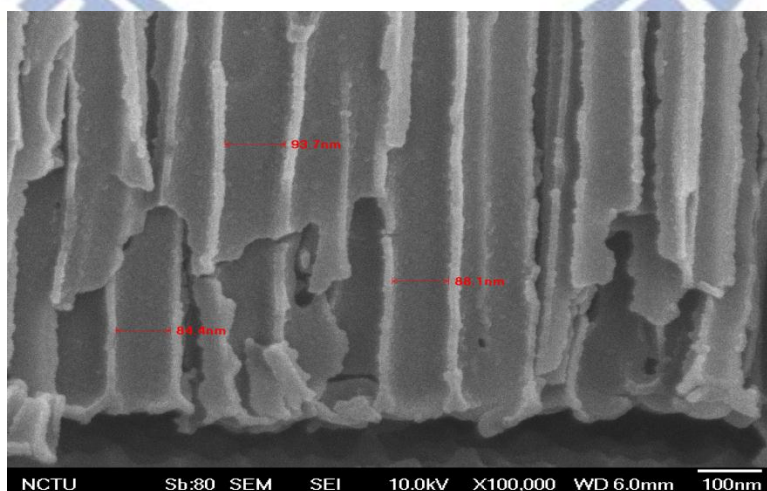


圖 4 - 12、電化學去除法，外加電壓 5V、10m (100k)

根據以上觀察，我們可以知道當外加電壓越強，其腐蝕力越強，每增加 1V 的外加電壓，就會對管壁提升將近 20nm/10m 底部及 10m/10m 的側向蝕刻厚度，並隨電壓提高而縮小差距，但是當電壓為 3V 時，並沒有產生蝕刻，原因可能在於阻隔層導通電壓以高於外加電壓而無法導通。在利用此方法前必須要了解每片樣品最適當的外加電壓，才有機會在不破壞口徑大小，完整去除阻隔層的動作。

● 直流電電鍍

去除阻隔層完不完整會嚴重影響後續電沈積的結果，如圖 4-13(A)，因為阻隔層依然存在著，無法讓穩定導通電流的通過阻隔層，所以沈積的金屬顆粒(導通電流密度過大)、不連續造成無法聚集成奈米金屬線，而當中的電流密度過大會影響金屬沈積方式，當電流密度高於某值時，垂直金屬沈積速度會大於水平，這也是為什麼我們觀察到金屬顆粒是由管壁堆積而成。而圖(B)，完整去除完阻隔層後進行電鍍，我們可觀察到明顯金屬線沈積而成，寬度大約 60nm。

圖 4-14(A)、(B)，分別代表直流電電鍍完 AAO 的正面圖以及背面，在這邊我們也觀察到孔洞，隨著與電解液的接觸時間越長有擴孔的趨勢。

綜合實驗討論，直流電在進行 AAO 膜板電鍍金屬時，需考慮到電解液、阻隔層的存在、電流密度、電壓、等等，而且在制每個孔洞內結

核成長均勻性困難度高，因此逐漸被更快速、簡單的 AC、PECD 所取代。

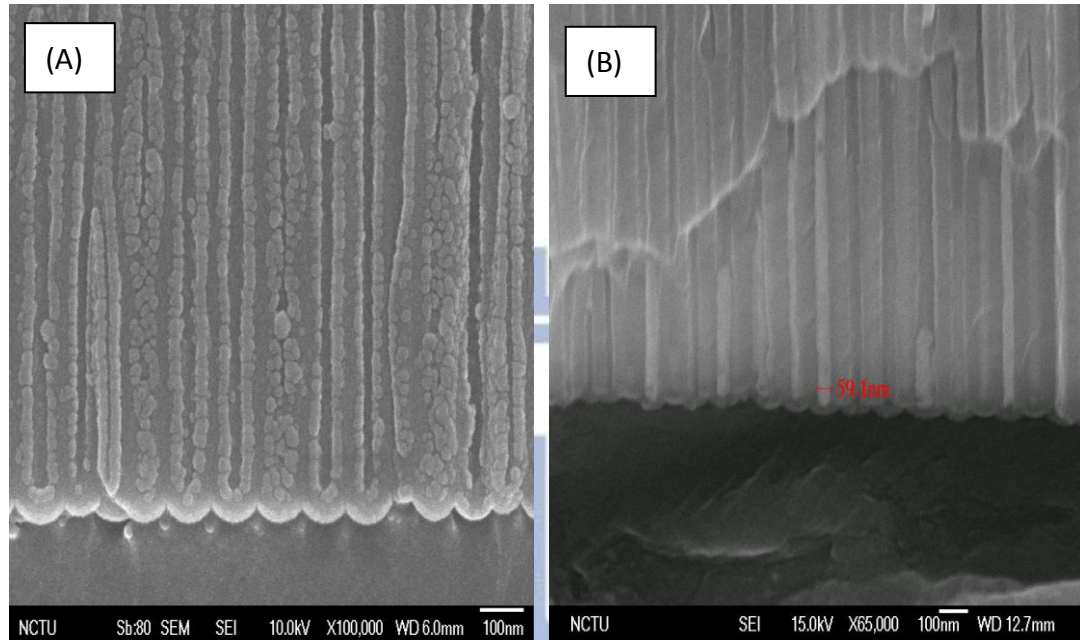


圖 4 - 13、(A)不完全(B)完全去除阻隔層下進行直流電鍍

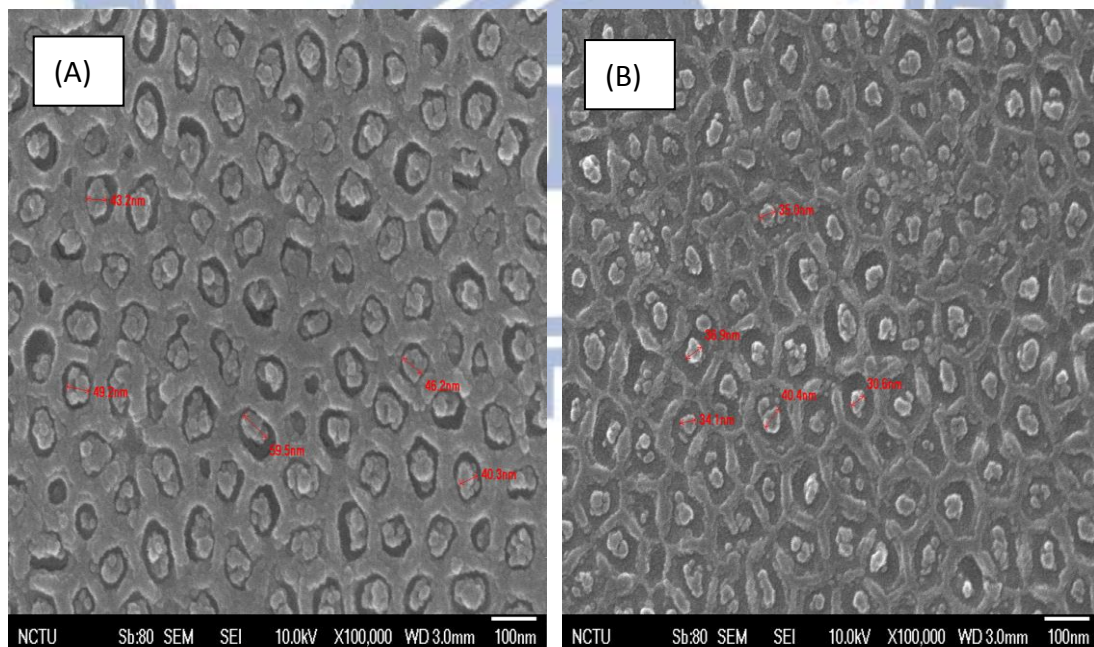


圖 4 - 14、去除阻隔層下進行直流電鍍的(A)正面(B)背面(100k)

4.2. 脈衝電壓電鍍(Pulse-Electro Chemical Deposition; PECD)

脈衝電壓電鍍是近來新興起的電鍍方法，主要原因是因為脈衝電壓結合 AC 電鍍及 DC 電鍍的優點：簡單、快速、可調控不同成長速度、均勻性高等等，而在段落裡會分為三部分，會針對電鍍阻隔層薄化、變形現象、金屬還原成長時間以及電壓波形進行不同的探討。

● 電鍍阻隔層薄化、變形現象

這個現象主要發生原因主要是因為，在利用交互電壓電鍍時，阻隔層會被電解液、外加電壓融膠化、變形，增加電流導通機會，如圖 4-15，U 字型底部開始逐漸改變形狀、結構開始顆粒化。

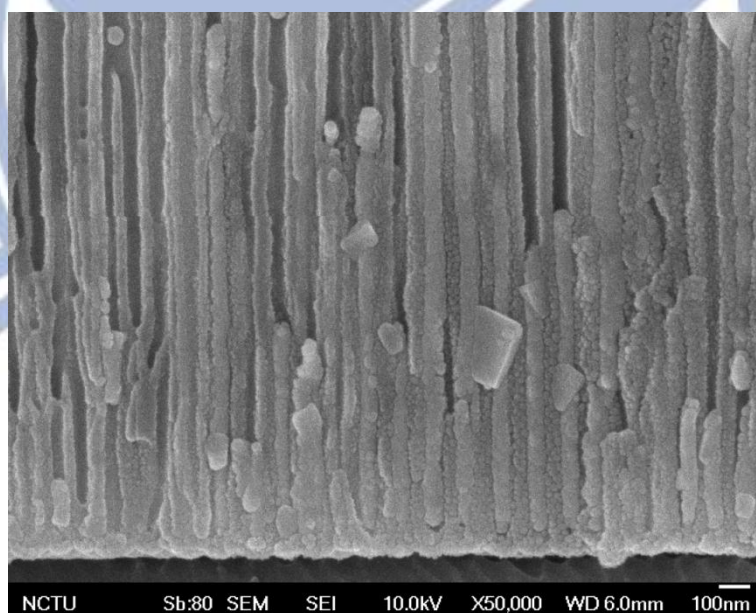


圖 4 - 15、底部阻隔層因為電鍍而結構開始改變(50k)

在實驗的過程中，發現在某一條件下，特別是溶液過酸、瞬間結合顆粒過大，融膠層會逐漸擴大並破壞管壁與欲電鍍金屬結合成一緻密混和層，如圖 4-16、4-17，以肉眼觀察呈現全黑色的。圖 4-18，為

EDS 圖，當中的 Atomic % :Cu 12.39%、Al 38.67%、O 45.11%

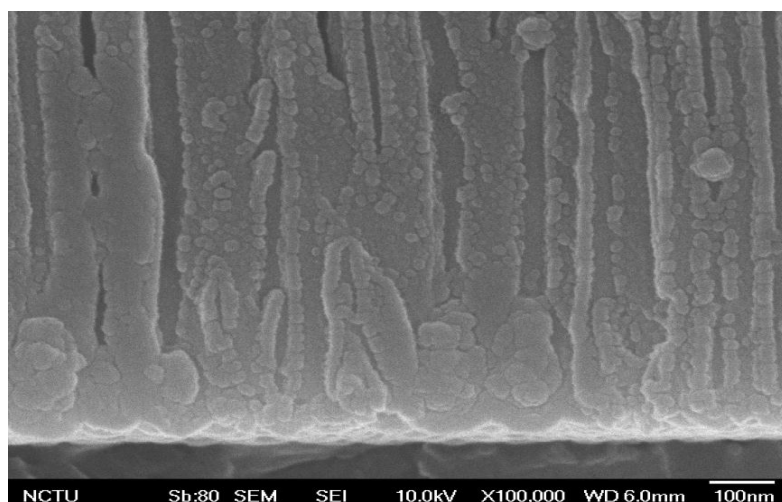


圖 4 - 16、管壁因金屬結核顆粒過大而結構開始被破壞(100k)

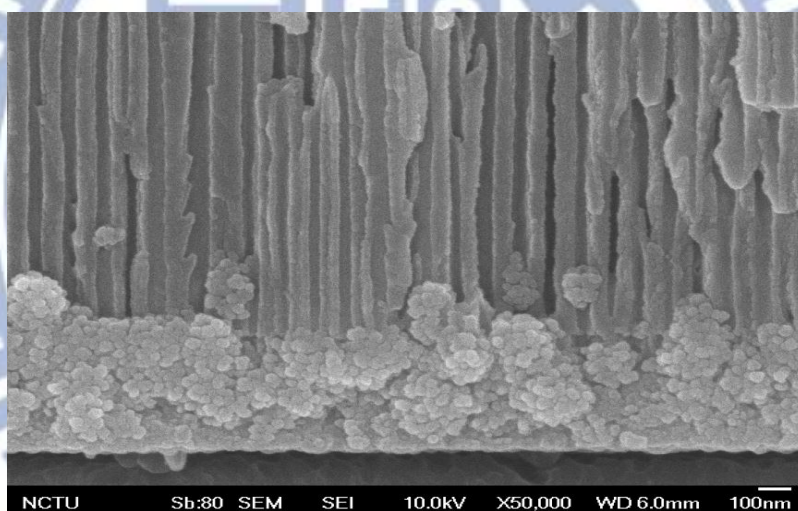


圖 4 - 17、隨著時間經過逐漸形成混和層(50k)

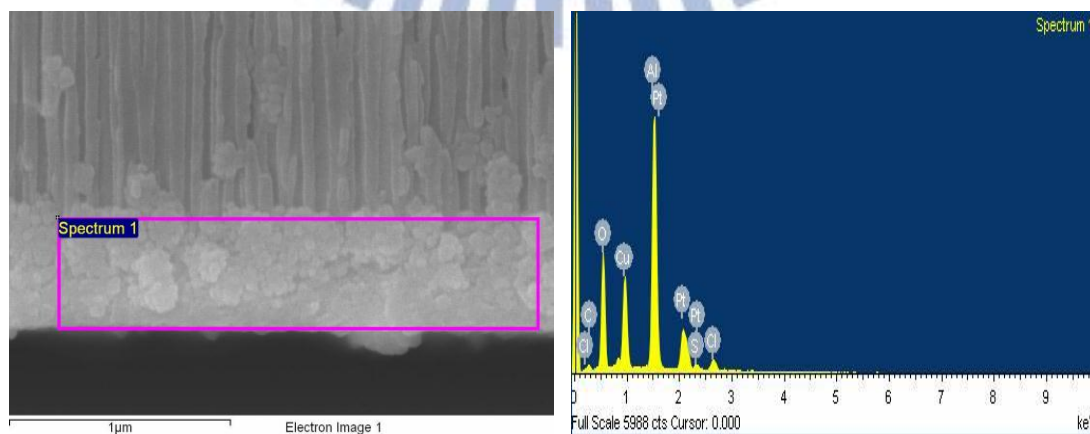


圖 4 - 18、混和層元素分析圖(EDS)

● 金屬還原成長時間

利用脈衝型電壓我們可以控制在單位時間內電流的密度，以及氧化/還原的時間。然後而阻隔層中電荷轉換機制是複雜的，需加入波形才能完整的敘述當中的轉換，而在這邊我們將實驗簡單化，直接利用 110Hz 方形波，極化與非極化條件下去觀察最後的結果。

以下兩張圖，皆是在相同電解液、電壓以及時間完成電鍍的工作，並且利用氫氧化鈉慢慢將 AAO 溶解去除、稀釋並且陰乾，盡量保持孔洞內殘留物的結果。圖 4-19(A)，是在電壓加上 Duty Cycle 80%極化(還原 80%、氧化 20%)狀況下的結果，從圖上觀察發下有許多銀粒子殘存著，但並無所謂沈積成奈米線的情形。圖(B)，是電壓沒有極化(還原 50%、氧化 50%)狀況下的結果，從圖上觀察可發現明顯的奈米銀線，直徑約 70nm，更細微觀察可發現是由許多銀粒子堆積而成。

在這邊我們做出初步的結論是，隨著單位時間內還原電流增加，銀粒子快速結核而成並快速堆積，但因為橫向堆積力的缺乏以及是以結核成較大顆粒，所以雖然快速堆積到管道口，但顆粒與顆粒接觸、連接薄弱，在去掉 AAO 模板後，直接分散成小顆粒，反觀在非極化電鍍下，因為具有微小顆粒、足夠的時間進行沈積，使得在橫向堆積速度大於縱向的，所以得到緻密的奈米銀線。

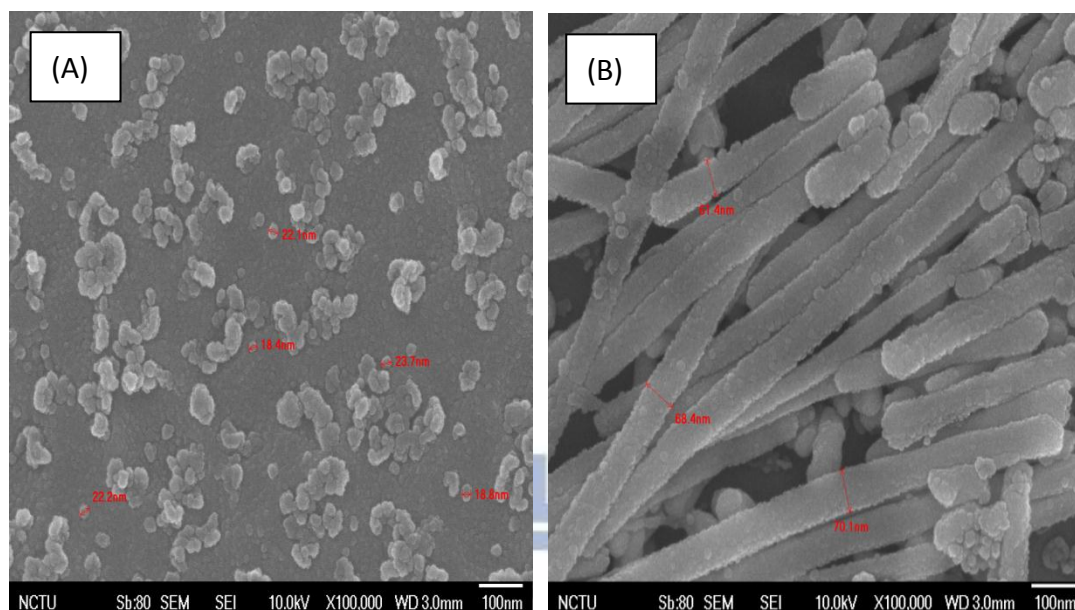


圖 4 - 19、在電壓(A)極化(B)非極化狀況下進行電鍍(100k)

● 電壓波形

依據電壓的波形，我們分為兩種，一種是 Sine 弦波也就是傳統 AC 的波形，另外一種也就是方形波。最受波形影響的管道內奈米線成長的均一性。圖 4-20(A)為利用 Sine 波電壓進行電鍍後，去除掉模板的情況；圖(B)為利用方形波電壓進行電鍍後，去除掉模板的情況，而模板的去除方式與先前一樣。

綜合比較下，利用方形波電壓沈積出來的奈米線長度較為均一而且相當密集，反觀利用 Sine 波電壓沈積出來的結果，出現長短不均，甚至於大規模小顆粒的情況，原因可能在於每個阻隔層微小的差異，因為 Sine 波電壓是恆變的，在穿越阻隔層的能量消耗不均，所以才會出現此情形。圖 4-21 是沈積出來銀奈米線的元素分析圖。

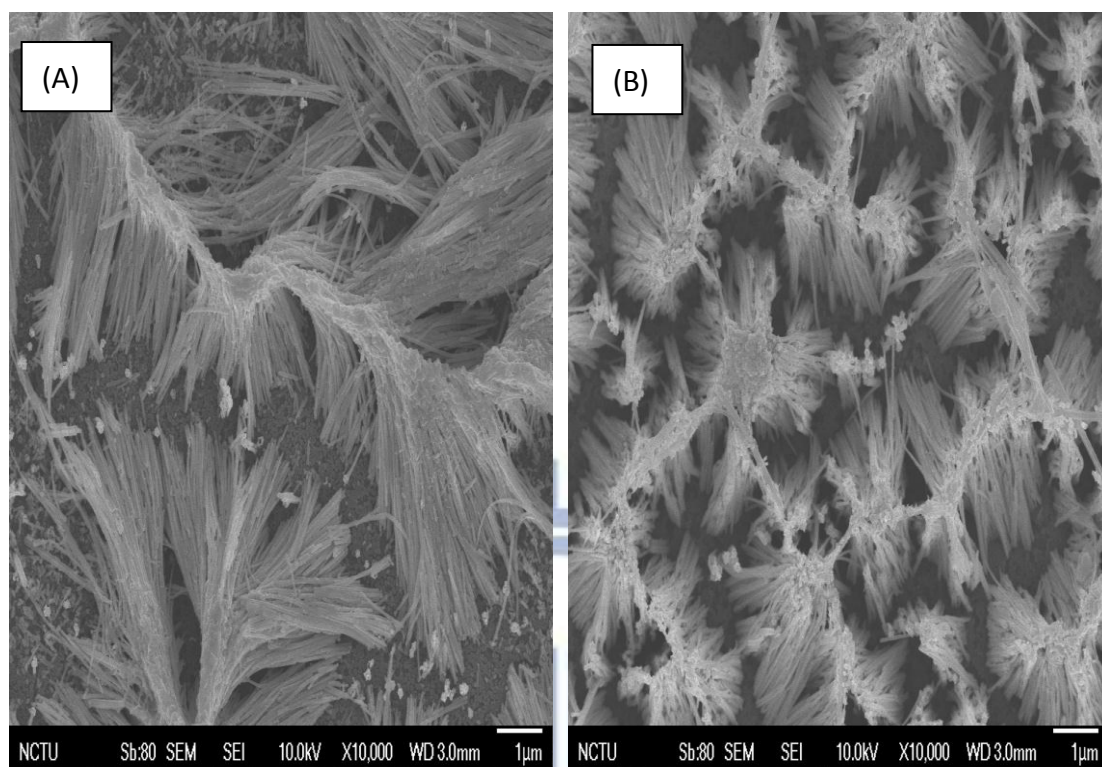


圖 4 - 20、(A)Sine 波 (B) 方波電壓電鍍後，去除 AAO 模板情況(10k)

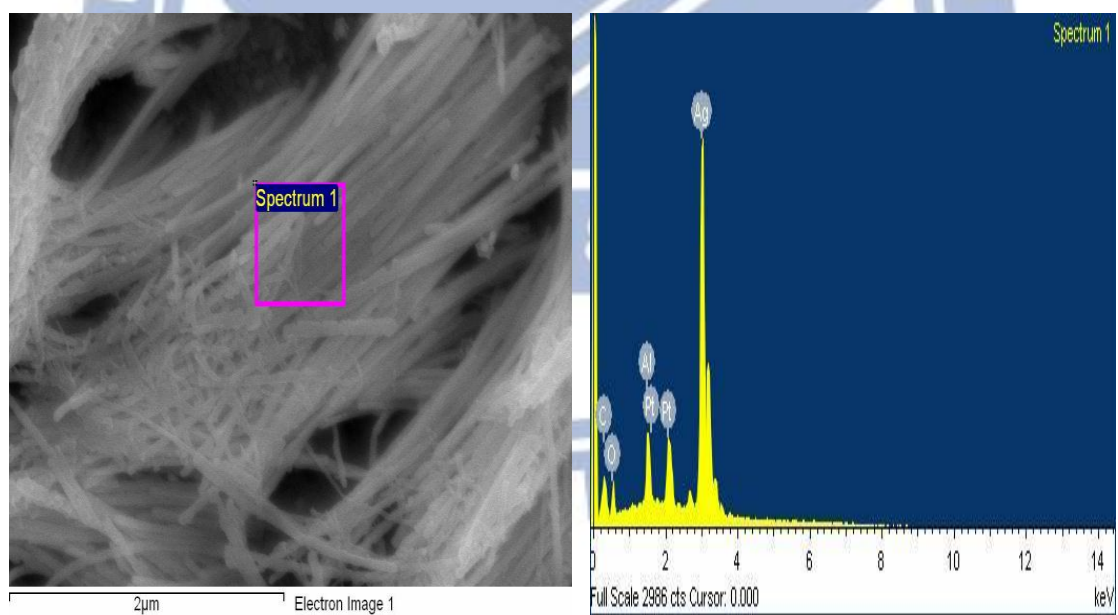


圖 4 - 21、銀奈米線元素分析圖(EDS)

4.3. 光學抗反射層

利用氧化膜著色技術，來降低反射率已是廣泛運用的技術。在這個小節中我們利用不同入射光角度進行量測，來觀察這種金屬介電材料，也就是非勻質材料，其在反射率的光學現象，以下的實驗皆使用鋁當作背板，當作背景資訊，而光源照射是使用全波段、非極化光照射，而因為樣品關係，所以只測量 0° 角以外入射光的影響。另外在圖譜中有些為量測系統的雜訊，會附加說明。

4.3.1. 鋁的反射率

在進行相關測試前我們必須先釐清各個材質對於反射率的影響，才能逐一篩檢各項變因，所以第一步就先從 Al 的反射率量起。

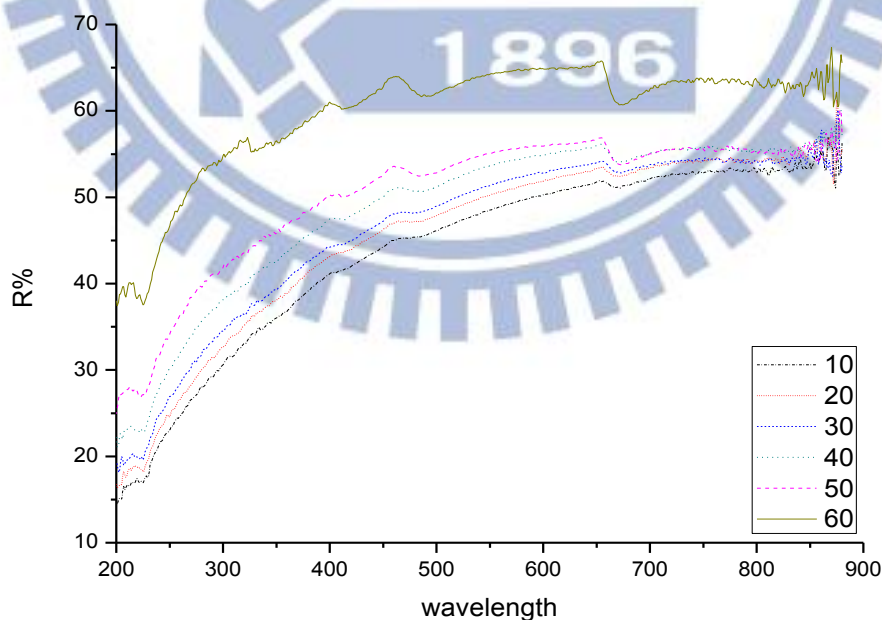


圖 4 - 22、鋁的反射光譜圖

圖 4-22 中，首先我們先觀察到反射率隨著角度提高而上升，而另一方面反射率隨著入射光的波長縮短也跟著下降，這也表示越短波長的光被鋁吸收的程度越高，而此種現象在 60° 時更加明顯，以 400nm – 350nm ，中間差距 15%。

在這些訊號中我們觀察到，在波長 400nm 以及 460nm ，隨著角度的提升逐漸形成兩個波峰，尤其到了 40° 更加明顯。

(背景訊號:更換鎢燈 325nm ；鎢燈強弱轉換 650nm)

4.3.2. AAO/A1 的反射率

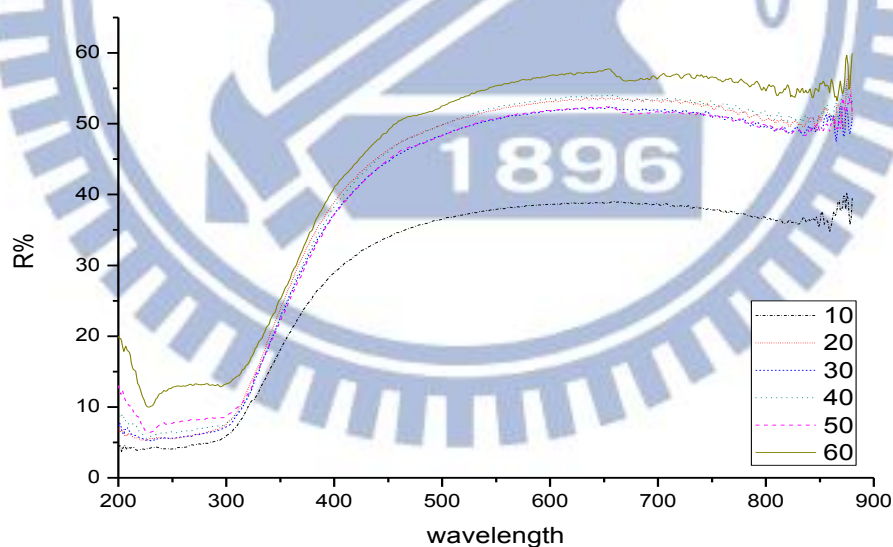


圖 4 - 23、AAO 的反射光譜圖

圖 4-23，這是以厚度為 $16\mu\text{m}$ 的 AAO 及鋁背板照射出來的結果。

當中與單純鋁相同的地方在於，反射率依然隨著角度提高而上升、也

隨著入射光的波長縮短也跟著下降，比較不同的地方是在 10° 時，快速下降的波段紅移到 400nm，隨著角度提高紅移更加明顯。而除了快速下降部分外，光譜整體表現與單純鋁板是差不多的。另外在其他樣品量測時，AAO 的反射率隨厚度增高而下降，但基本光譜特徵並沒有改變，不過一旦越薄氧化鋁會出現所謂的共振腔上下震盪曲線，原因在於中間的光路徑太短而 λ 太長，導致出現相位差。

在圖中，我們並沒有觀察到任何特殊訊號，連出現在 400nm 及 460nm 訊號也跟著消失(此部分後續會再討論)，但在波長 230nm 左右，隨著角度的提升逐漸有上升趨勢，但因為缺乏後續資料無法去做探討。

另外我們也做了特殊結構的 AAO 量測，圖 4-24。這是在先前展示過具有 660nm 針頭的 AAO。從圖中可發現，因為這微小結構的關係，造成的光路徑有所改變，使原本平滑的曲線，開始出現了干涉的現象，例如在同一波長下， 10° 與 20° 之間震幅差了 180° 的相位，但此種相位差，會隨著角度增大逐漸改變，而且與一般不同的地方在於，他的干涉曲線過於密集且振幅很小，另外利用公式[2.9]去計算厚度為 $5.4\mu\text{m}$ ，而實際全長是 $4.7\mu\text{m}$ ，所以因為此種結構修飾使得在光學角度上變厚，而增加的厚度大約原本尖端的長度。

(背景雜訊:更換鎢燈 325nm；鎢燈強、弱轉換 650nm)

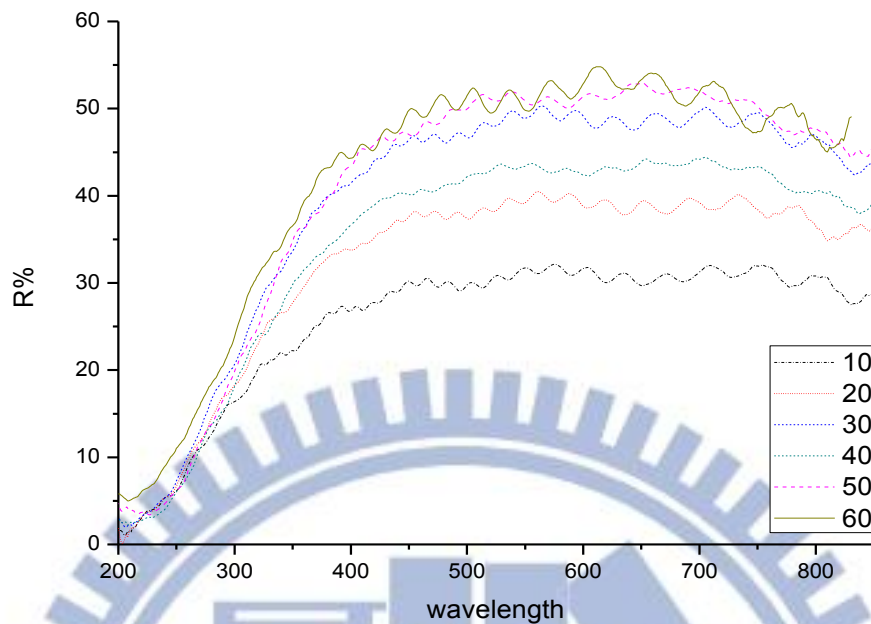


圖 4 - 24、特殊 AAO 結構的反射光譜圖

4.3.3. 金屬介電複合材料

在這部分會分三個重點，陽極氧化膜厚度、電鍍時間、孔洞空間分布等面向去探討。

■ 陽極氧化膜厚度

- AAO 的厚度: $16\ \mu\text{m}$

圖 4-25 是厚度 $16\ \mu\text{m}$ 經過長時間電鍍出來的結果。這張圖可分為兩部分，第一部分是 λ 介於 200nm - 650nm ，另一部份是 λ 大於 650nm 以後，在 650nm 以後出現了一些有趣現象，就是出現明顯干涉的波形圖，而可能的原因與長波長、相位差有關。

針對 200nm-650nm 波段討論，除了整體出現低反射率外，另外就是原本 AAO 的光譜特徵消失，在低角度下呈現著水平的反射率，不過 225nm 又與 AAO 時狀況相同，反射率出現了提升，而在 325nm 出現一小波峰。

而圖中我們觀察到原本在 400nm 及 460nm 消失的又出現了，在 40° 角左右開始成形，到 60° 角到達最高峰。

(背景雜訊:更換鎢燈 325nm；鎢燈強、弱轉換 650nm)

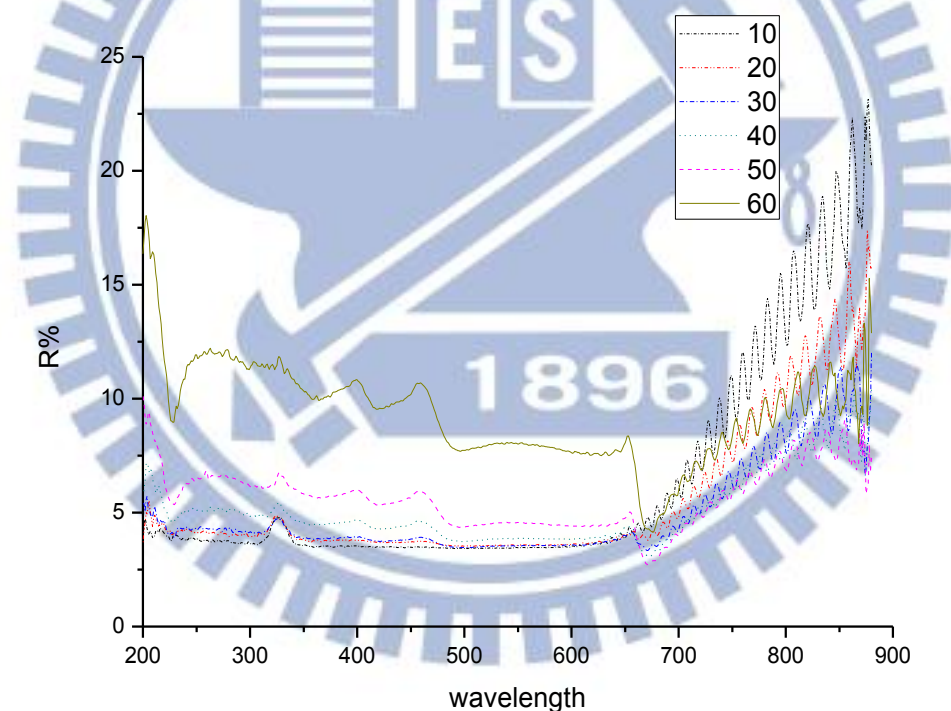


圖 4 - 25、16 μm 電鍍過後 AAO 的反射光譜圖

在以下圖表中，將變角度反射率分成三張圖來探討角度之間的關係：

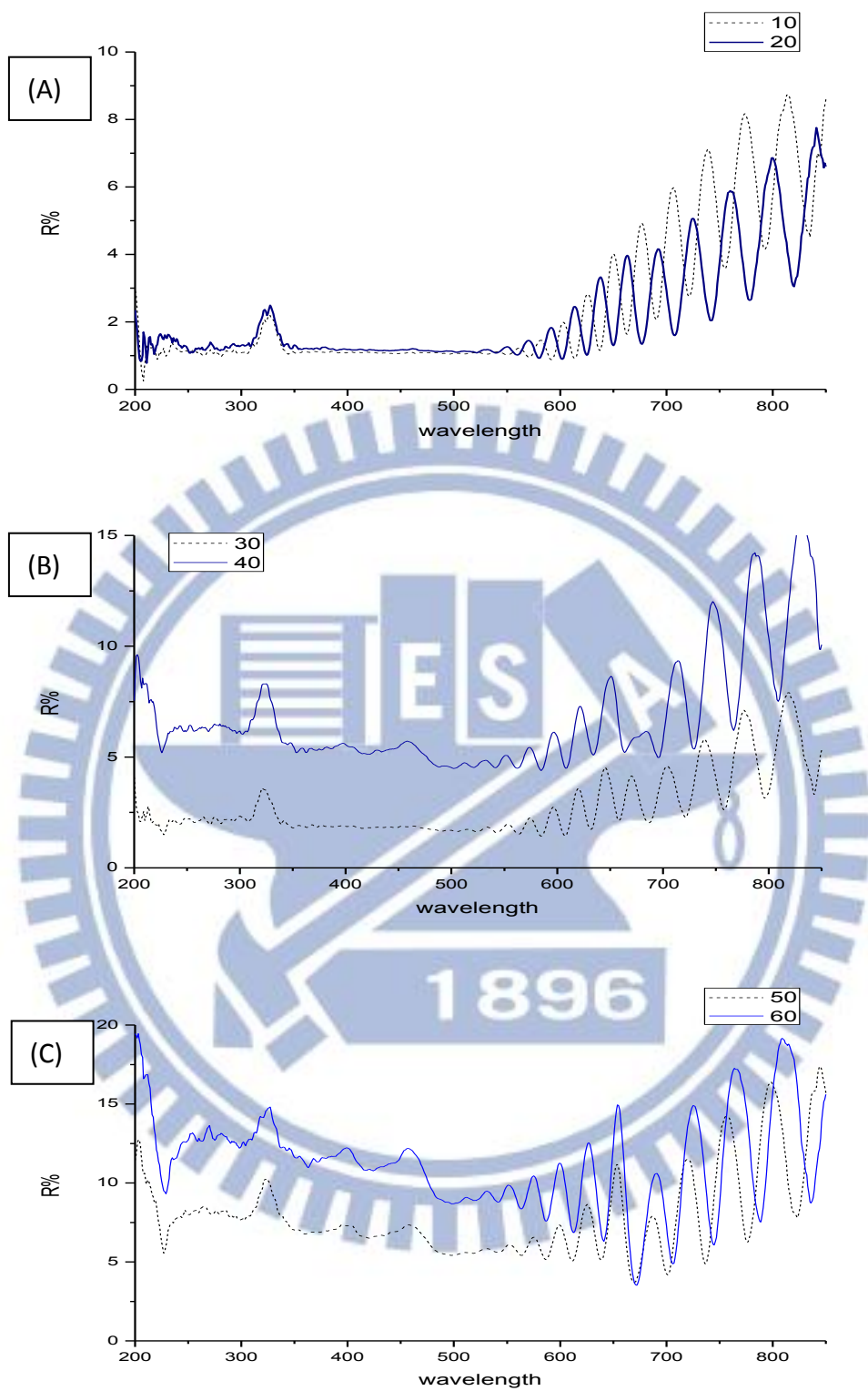


圖 4-26、3.3 μ 長時電鍍下，不同角度下的反射光譜(A)10°、20°

(B)30°、40° (C)50°、60°

- AAO 的厚度: $3.3\mu\text{m}$

圖 4-26 是厚度 $3.3\mu\text{m}$ 經過長時間電鍍出來的結果。利用這張圖我們可以清楚觀察到不同角度下波峰的相位差，以及中間轉變的情況。以 800nm 作為觀察點，可歸納出大概每 10° 的相位差大概是 90° ，到了 600nm 左右，就無所謂的相位差。與先前 $16\mu\text{m}$ 相同， 400nm 及 460nm 在 40° 角左右開始成形， 60° 到達最高值。

而綜合而言，不同厚度的 AAO 對於整體影響在於影響反射率強度，以 10° 與 60° 來做參考點，就 10° 時， $16\mu\text{m}$ 整體反射率都在 2.5% 以上，但 $3.3\mu\text{m}$ 只有 1% 左右，但隨者角度上升卻以每 10° 增加 5% 反射，反觀 $16\mu\text{m}$ 卻是以微弱的速度在增長，只有在 60° 時大幅提升，但依然小於 $3.3\mu\text{m}$ 。

另外利用薄膜干涉原理去計算厚度[2.9]， $3.3\mu\text{m}$ AAO 經過長效電鍍後，對於光學厚度為 $10^\circ:5063\text{nm}$ 、 $60^\circ:4569\text{nm}$ ，似乎隨著角度提升改變了光學上入射薄膜的厚度，同時經過電鍍後，在計算光學厚度上，足足至少比原本實際增加了 $1.2\mu\text{m}$ 的厚度。

(背景雜訊:更換鎢燈 325nm ；鎢燈強、弱轉換 650nm)

- 不同電鍍時間

以下 3 張圖，是與上面 $3.3\mu\text{m}$ 一樣的樣品，但差異是只有上面一半的電鍍時間，期望平均銀奈米線只有上面的一半。

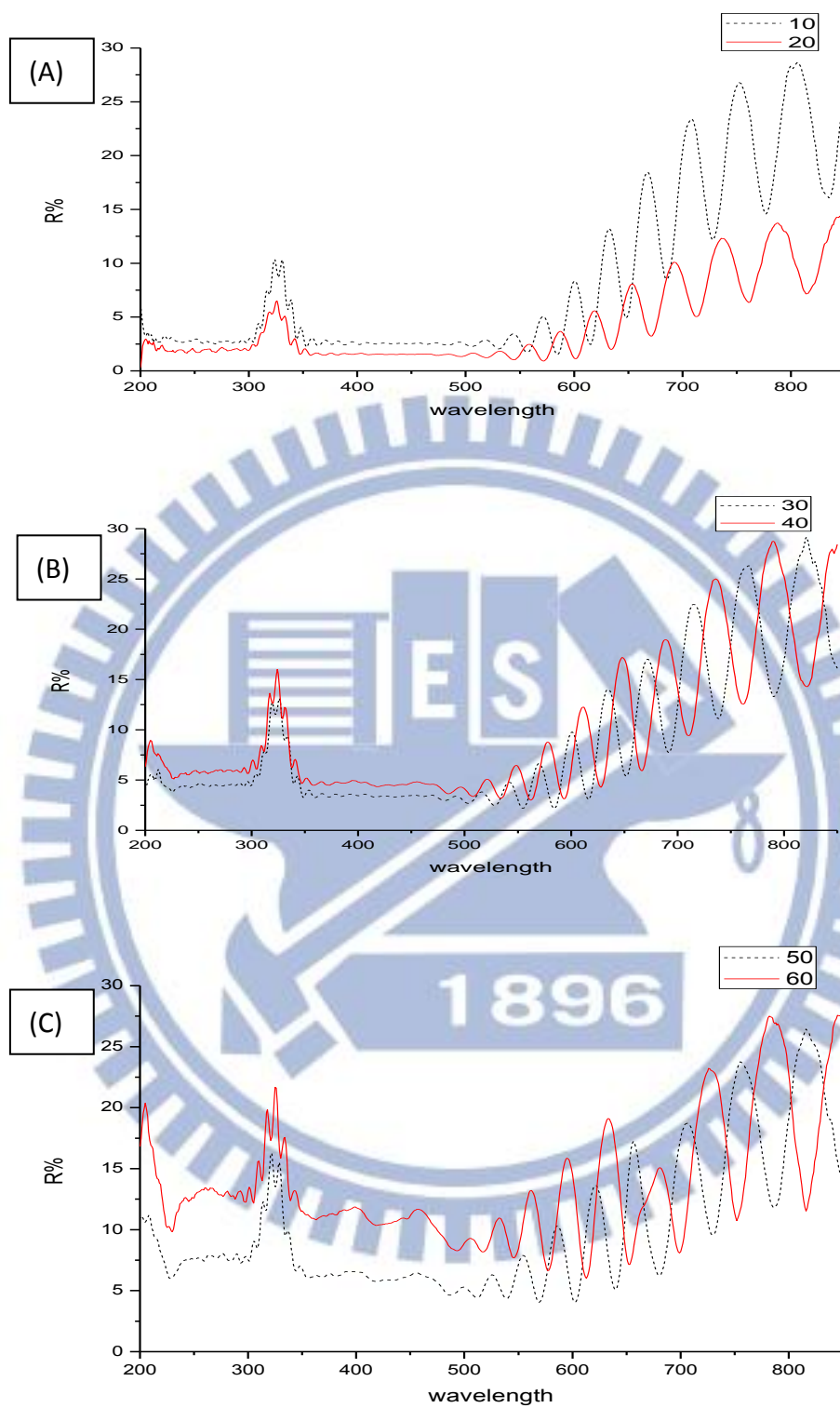


圖 4 - 27、3.3 μ 短時電鍍下，不同角度下的反射光譜(A)10°、20°

(B)30°、40° (C)50°、60°

在與前者比較我們發現最大的不同在於相位差，以 10° 、 20° 為例，在長時間電鍍下，相位差大概是 90° ，但在短時間電鍍下卻有 180° ，中間的相位差異直到 500nm 才結束。

而其原因在於不同電鍍時間，對於奈米銀線成長的情況也不一樣，時間越長相對的孔洞填充率越高、奈米線越長，而中間空乏的距離越短，以這兩片樣品為例，假設從上層開口到銀線的光路徑距離為 D ，來回表示就是 $2D$ ，而相位差為 δ ，同樣的若以較高的填充度，上層開口到銀線的光路徑距離會小於原本 D ，也同時表示相位差也改變了，在這邊剛好約為長時電鍍的一半相位差。利用公式[2.9]去計算光學上膜的厚度， 10° :3670nm、 60° :3426nm，在這邊短時電鍍後，平均比長時電鍍來的小、對角度的敏感性比較低，而且在 60° 計算較為貼近實際膜厚。

綜合而言，電鍍時間越長會降低氧化膜的反射率外，對於相位差的影響也很大，利用此點我們可以更動電鍍時間，讓在同一片樣品中，依不同角度改變外觀顏色，而對於光的路徑來講，隨著膜中金屬填充的比率越高，意味著路徑越長，在角度變化上差距越大，反觀在短時來講，在角度變化上差距越小，這些都提供了電鍍後，光學路徑改變的證據。

● Comparing Optic Theory & SEM Measurement

以下為利用上述干涉現象的數據所計算出來的結果，取樣及計算的方法：固定選取從 650nm 左右開始，三個連續的波峰，利用公式[2.9]，計算單一波峰後，相加後平均所得到的結果。

SEM 量測值：3385nm

Deposition time	10 °	20 °	30 °	40 °	50 °	60 °
Long	5063	4866	4854	4839	4667	4569
Short	3670	3619	3567	3472	3424	3426

表格 4 - 1、利用干涉公式計算不同角度的氧化膜厚度(nm)

另外在計算的過程中，我們發現不同波峰在同一角度下計算出來的結果也不一樣，不同的參數及取樣、平均都會影響到最後的數值，但是我們經過多次計算方法，發現的共同點都是，經過電鍍後氧化膜的厚度增加，改變角度後通常以 10° 為最大值並隨角度提升而變小，所以不影響整體觀察的結果。

4.4. 特殊光導通現象

為了要了解金屬介電材料在上一節所描述光學行為，我們將鋁背板去除、修飾並觀察其在穿透率、反射率以及吸收率，找出期可能貢獻的原因。

4.4.1. 陽極氧化鋁

首先第一步先觀察 AAO 的基本光學性質，這邊我們選用厚度為 $3.3\ \mu\text{m}$ 作為量測對象。

- 穿透率

圖 4-29，根據光譜圖我們首先了解到 AAO 在低角度的狀況下，具有良好的穿透性，必須到了 350nm 開始快速下降並且維持低穿透率到 200nm ，推估這個波段為氧化膜的吸收波長。當然隨著角度的提高，也表示入射光的 AAO 經過的路徑越長，中間損耗的能量越多，這也是為什麼從 40° 開始，穿透率急遽下降的原因。

- 反射率

圖 4-30，因為缺乏鋁背板的支持，所以整體的維持低反射率，但隨著角度提高、照射面積變大而慢慢增加反射率，所以反射率從 30° 的 5% 到 60° 的 8% 左右。不過最令人好奇的地方，在於第一，在 400nm 及 460nm 出現了隨角度激發的波峰，另外就是 225nm ，出現了波谷後，快速直線上升，在 400nm 及 460nm 我們推測可能為 AAO 受光激發的波

峰，因為確實有研究發現其為 AAO 受光激發波段[59]，但因為缺乏 PL 量測而無法證實。

● 吸收率

圖 4-31，吸收率的公式為： $A\% = 100 - T\% - R\%$ ，利用這個公式我們得到每段波長 AAO 對其的吸收率。以這片為例，最高的吸收率出現在 60° ，而最低在 10° ，一般 AAO 的 Energy band gap 大約是 4.5eV，對應的波長為 276nm 左右，符合在 300nm 附近波段的高吸收率，另外隨著氧化膜厚度增厚變動的只有降低入射光的穿透率，並且一樣是在 350nm 開始快速被吸收，更加證明了氧化鋁的吸收作用範圍。

這邊我們可將此圖當作觀察加入奈米銀線的基準，來判別中間的差異性。。

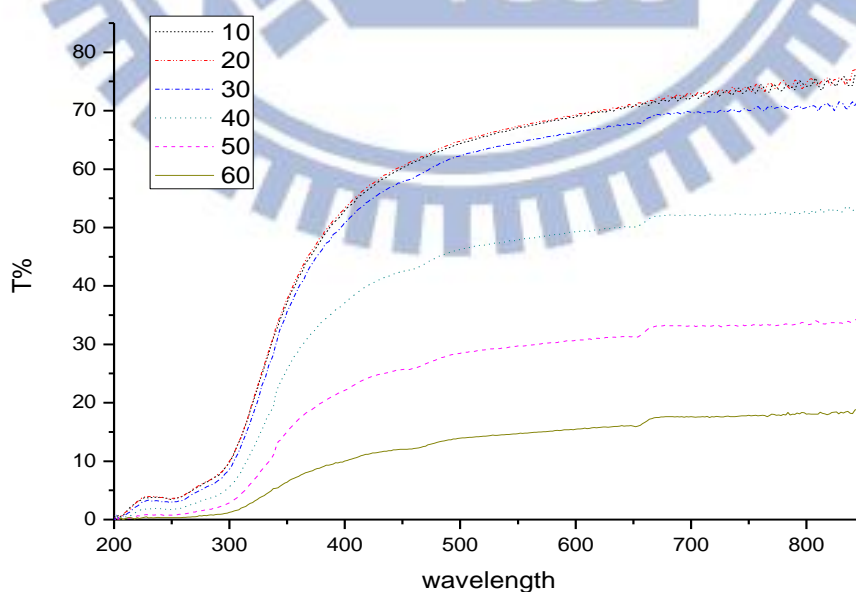


圖 4 - 28、不同角度下，AAO 的穿透率

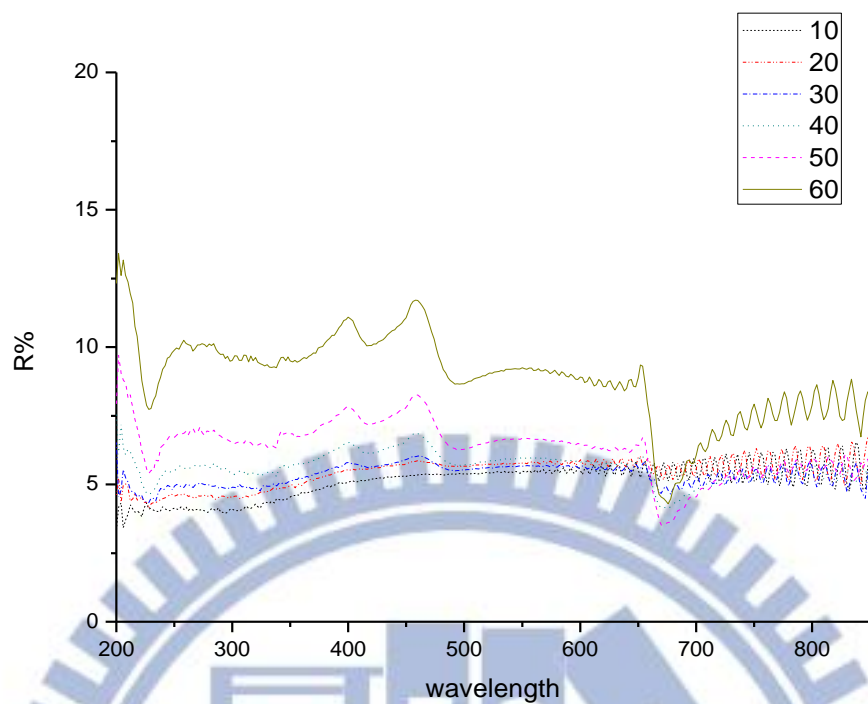


圖 4 - 29、不同角度下，AAO 的反射率

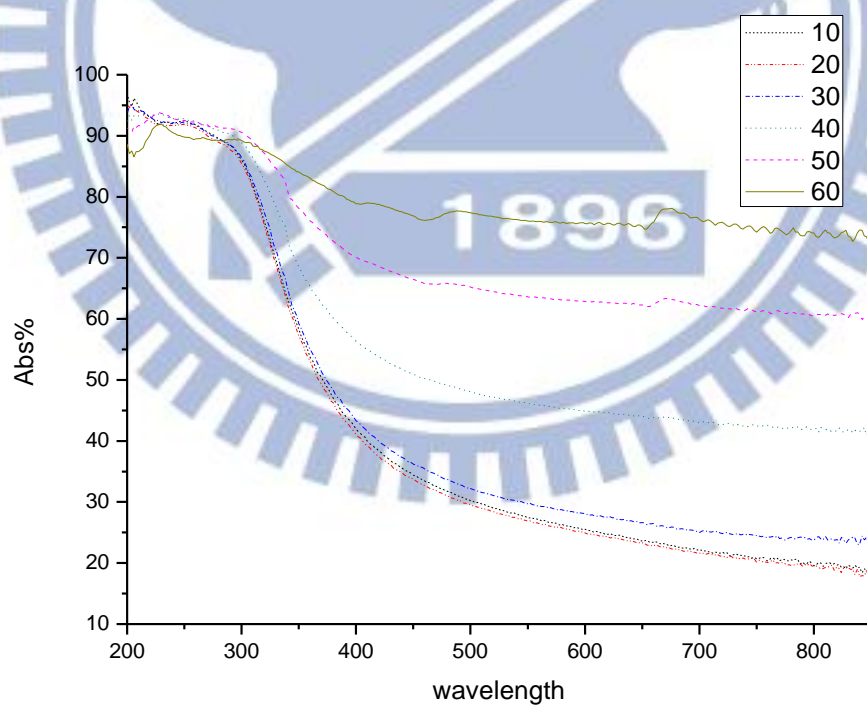


圖 4 - 30、不同角度下，AAO 的吸收率

4.4.2. 金屬介電材料

■ AAO 填充銀奈米線的光學性質

以下為探討在電鍍過後的 AAO 的光學性質，這邊我們選用厚度為 $6\mu\text{m}$ 厚的 AAO 經過長時電鍍下的結果。

● 穿透率

圖 4-31，與 AAO 光譜圖比較之下，我們發現最大的改變是整體穿透率的大幅度下降，並以 600nm 作為明顯的區隔波長。首先探討為什麼以 600nm 作為分界點，這就必須回到 AAO 的結構來做說明，以孔洞大小為 60nm 為例，而 600nm 剛好是其 λ 的 10 倍，在這種比例下入射光會將金屬及介電質混和成新的均勻物質，並擁有新的折射係數，這也是為什麼隨 λ 的增長穿透率越好，因為在比例越懸殊下，入射光越是將它視為相同物質。而隨角度的提升，其對應的穿透率下降也與一般的均勻物質相同，符合原本的預期。

另外一部分就是 λ 小於 600nm ，這時入射光已能區分金屬及介電質的不同，因為是不均勻的結構，所以入射光不停的在銀柱間反射、折射，導致整體的光路徑變長，而許多能量被消耗、吸收的機會增加，所以穿透率幾近於 0。然而也因為是在奈米尺度下，此時會激發奈米銀粒子的表面電漿共振，所以為什麼會在 325nm 出現一個明顯波峰，看上去如同特殊光通道一樣。

● 反射率

圖 4-33，首先最明顯的是位在 360nm 的波峰，形成的原因是主要是因為奈米銀粒子表面電漿共振所造成的，並隨角度的提升出現輕微藍移現象，而與穿透率所激發的波峰差距為 30nm，我們在這邊的解釋為因為表面電漿共振的一大特點是強吸收、具增益性的強放光，所以我們在偵測反射率是接收到表面共振的訊號，但因為在比較厚 AAO 下，因為奈米銀柱間互相激發的能量提高，而導致共振位置改變，所以會出現 λ 之間的差異性，而這種在越厚的 AAO 更加明顯。而同時我們也觀察先前在 AAO 的特徵反射訊號:225nm、460nm。

● 吸收率

圖 4-34，利用之前的公式我們得到以下圖表，在先前有研究者針對不同的銀奈米顆粒的表面電漿共振吸收做計算，銀奈米粒子在真空 ($n=1$) 的吸收峰為 380nm(3.27eV)，而在水溶液 ($n=1.33$) 的吸收峰值為 400nm，並且隨著奈米顆粒越大，紅位移的現象越明顯。而我們的銀奈米線是由不同顆粒大小沈積而成，並在鑲嵌在 AAO 裡面，而 AAO 本身的折射係數為 1.7 就會觸發紅位移現象，綜合上述理由以及再加上隨著光路徑增加的條件下，導致觸發不同吸收 λ ，最後形成 200nm-600nm 的連續吸收波段。

角度的變化在這邊，我們可觀察到分裂的波峰逐漸合在一起，原因

在於入射光角度增大，導致表面電漿共振的位置改變，而無法形成第二個電漿共振位置。同時因為角度變更的關係，反射層厚度增加、光路徑變短，增加反射比例，降低了能量吸收。

另外在 600nm 以上的表現行為如同一均勻介質，隨角度的增大，吸收率越高，角度越小，吸收率越低。以入射光 800nm 為例，在 60° 時，吸收率為 94%，但到了 10° ，吸收率已降到 90% 以下。

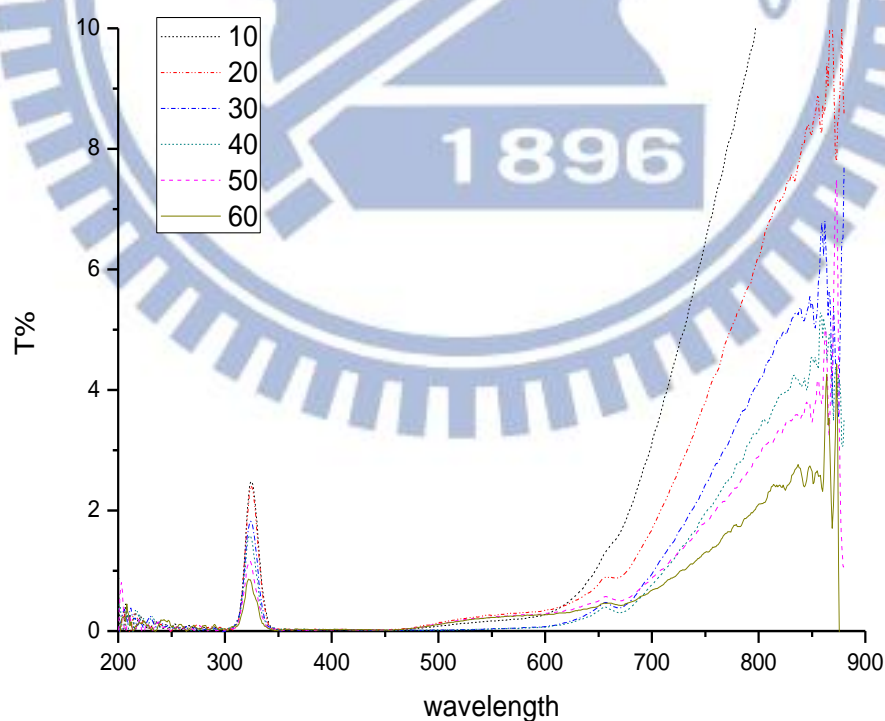


圖 4 - 31、包含銀奈米線的 AAO 穿透率

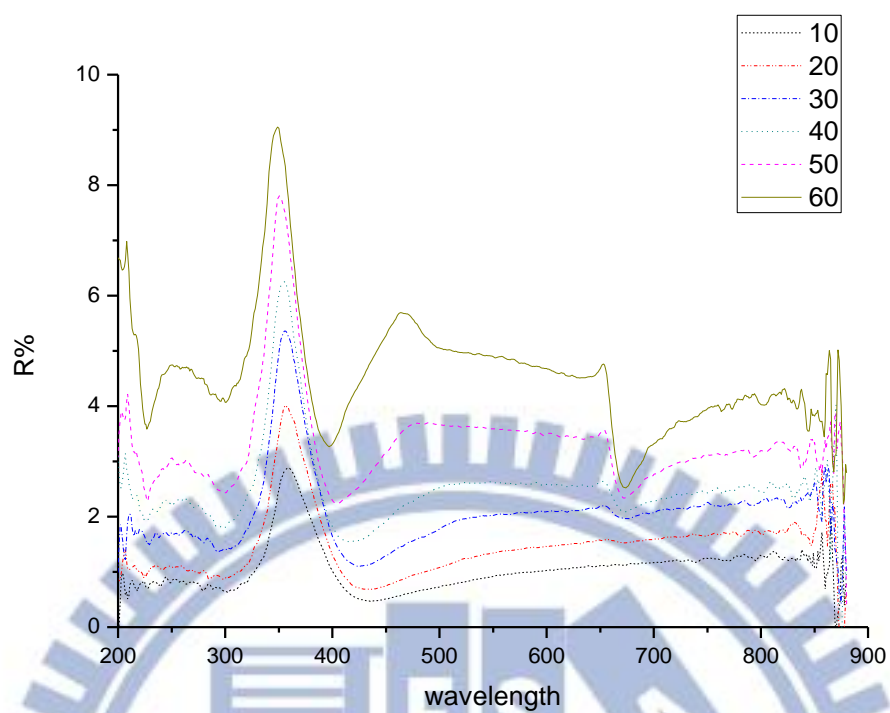


圖 4 - 32、包含銀奈米線的 AAO 反射率

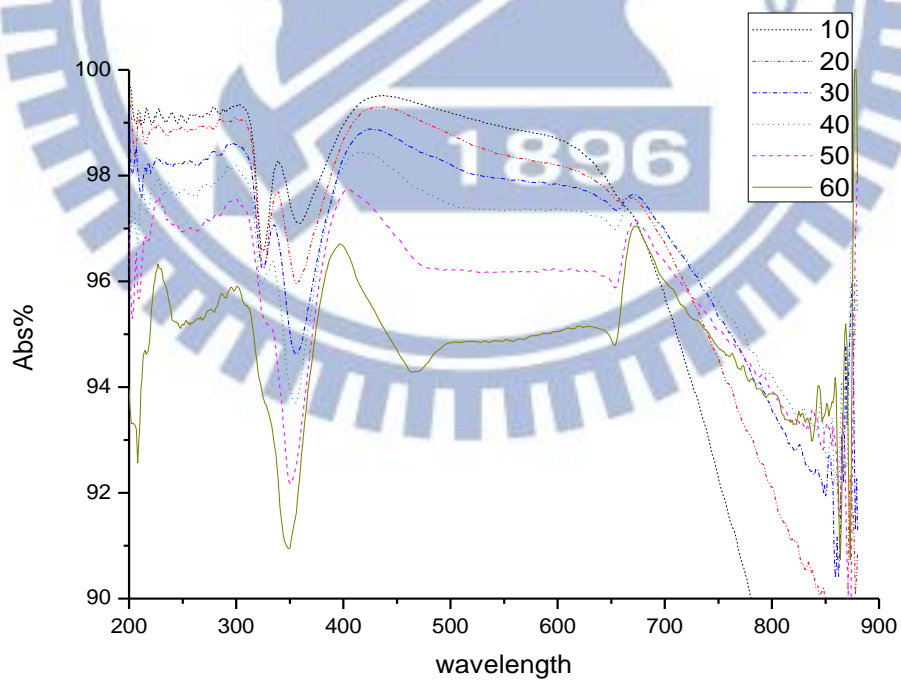


圖 4 - 33、包含銀奈米線的 AAO 吸收率

■ 奈米線長度的影響

在開始探討金屬奈米線的影響前，就必須考慮整體金屬線在 AAO 成長的情況，因為利用電鍍法，金屬沈積是從底部(反面)開始，隨著電鍍時間不同，沈積的長度也不一樣，為了觀察當中的差異性，所以在這邊進行正反兩面穿透率的量測，入射光分別從正面、反面進入。如果兩線重疊，圖 4-34(A)，表示正反兩面填充度是一樣的，因為一樣是同時接觸金屬/AAO，在穿透出去，如果兩線不重疊，圖(B)，則表示填充率不一樣，而兩者不同的地方是，反面是先經過共振激發再穿透，而正面是先穿透在共振激發，所以背面的穿透率略高於正面。

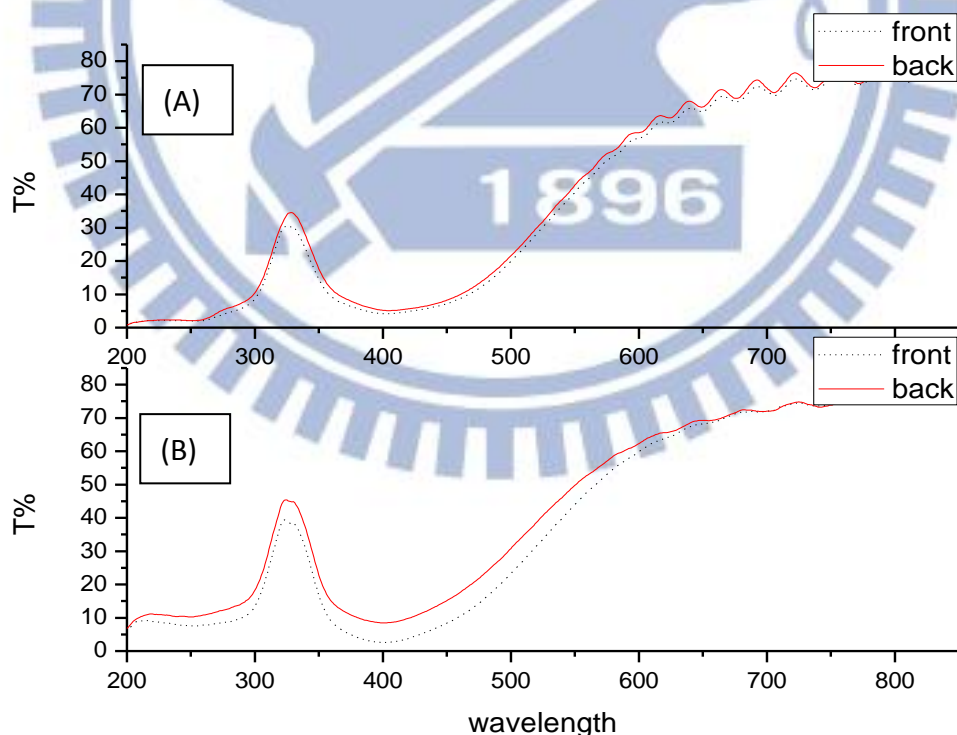


圖 4 - 34、填充度造成正反兩面穿透率差異性(A)較低(B)較高

● 穿透率

圖 4-35(A)、(B)，首先兩樣品在穿透率的差異為 5%，原因可能是隨著奈米銀線成長越完整，對於光的吸收率越好，雖然有表面共振的行為提升穿透率，但依然無法整體宏觀行為，這也是不完全填充度的穿透率整體優於完整填充度。

另外這兩片孔洞大小及線的直徑大約在 50nm，所以對應的分界是在 500nm，與圖相差不多，另外填充度越高其在勻質光學反應波段越是一致性，同樣六條角度斜率，在較高的填充度差異小於較低的填充度。同時也因為填充度較高，奈米線長度越接近洞口，由於緻密度高所以近似於一層反射層(對於長波長而言)，造成連續性的反射，並且穿透緻密層，最後形成類似於先前光學反射現象:因為為光路徑些許的差異，所以產生了相位差。

同樣的在 325nm 出現了利用表面電漿共振，所出現特殊光的通道，並隨角度提高而變弱。

● 反射率

圖 4-36，如同上面所講因為緻密的電鍍填充孔洞，會形成類似於反射層的光學現象，在長波段產生相位差，而同時在反射率也擁有比較高的表現。

在表面電漿共振上雖然在 349nm 有一波峰，但訊號薄弱，並且隨角

度上升，在 λ 更小的位置，逐漸被激發，而融合在一起。

● 吸收率

圖 4-36，從吸收率的圖譜來觀察，長波長的吸收波段更加明顯，以 800nm，較低的填充率在 30° 時吸收率已降至 50%，但在較高的填充率大約在 52%，而且在觀察斜率的差異性也比較明顯。不過在較低填充率的情況下，勻質與非勻質光學分隔線在高角度下出現藍位移，表示部分孔洞內的填充度不均勻，導致出現不同大小的奈米粒子混和層，所以逐漸位移到 400nm 左右。

不過在表面電漿共振表現下，較低的填充度比較高的填充度更加明顯，原因在於較低的填充度，越是充滿微小銀奈米粒子的，整體充滿強烈的表面電漿共振，而同時也降低吸收的機會，但較高的填充度，其表現行為越接近塊材(Bulk)，表面電漿共振也會比較小，吸收度高，因此較小填充率越能展現特殊光通道現象。

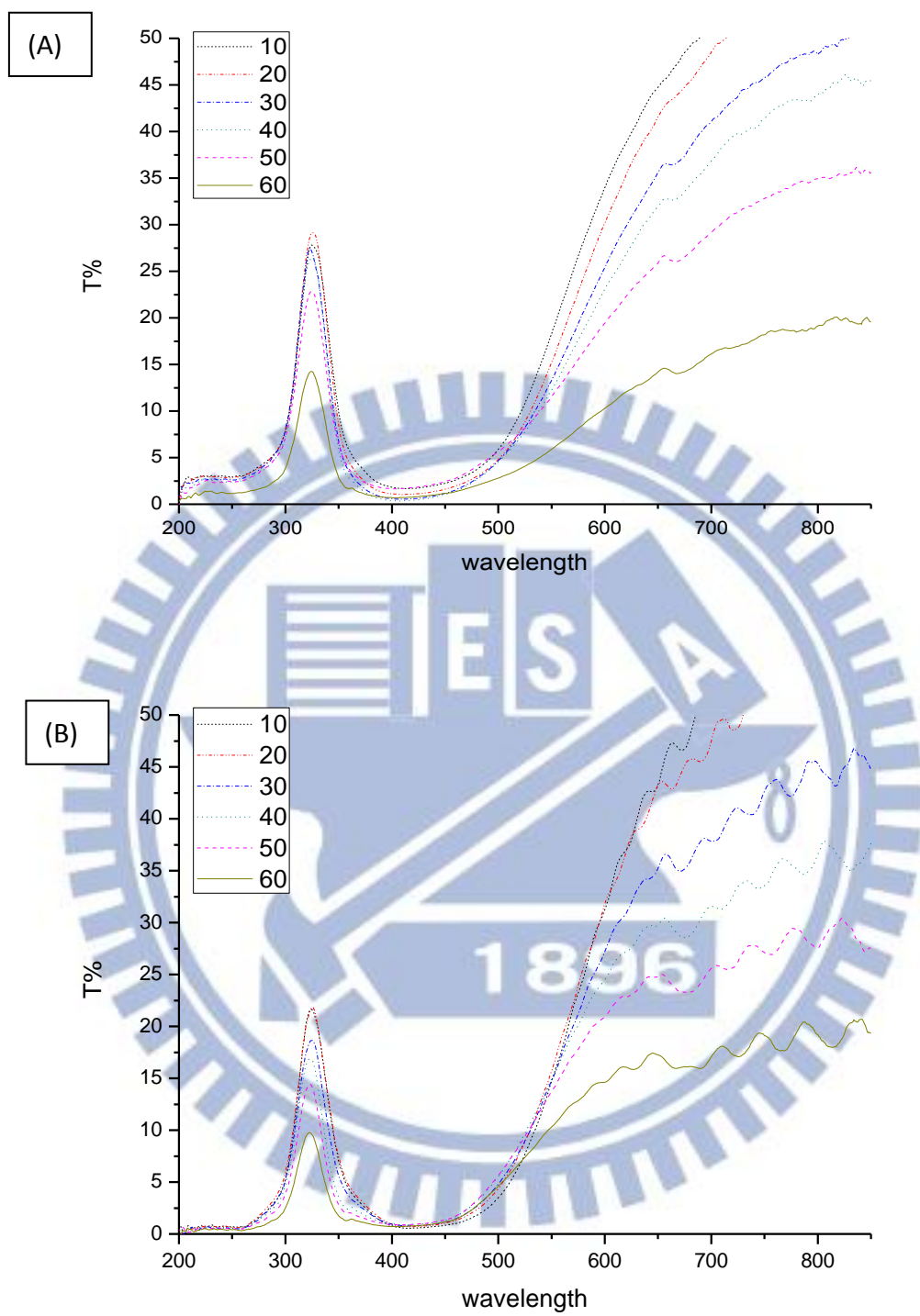


圖 4 - 35、不同孔洞填充率的穿透率(A)較低(B)較高

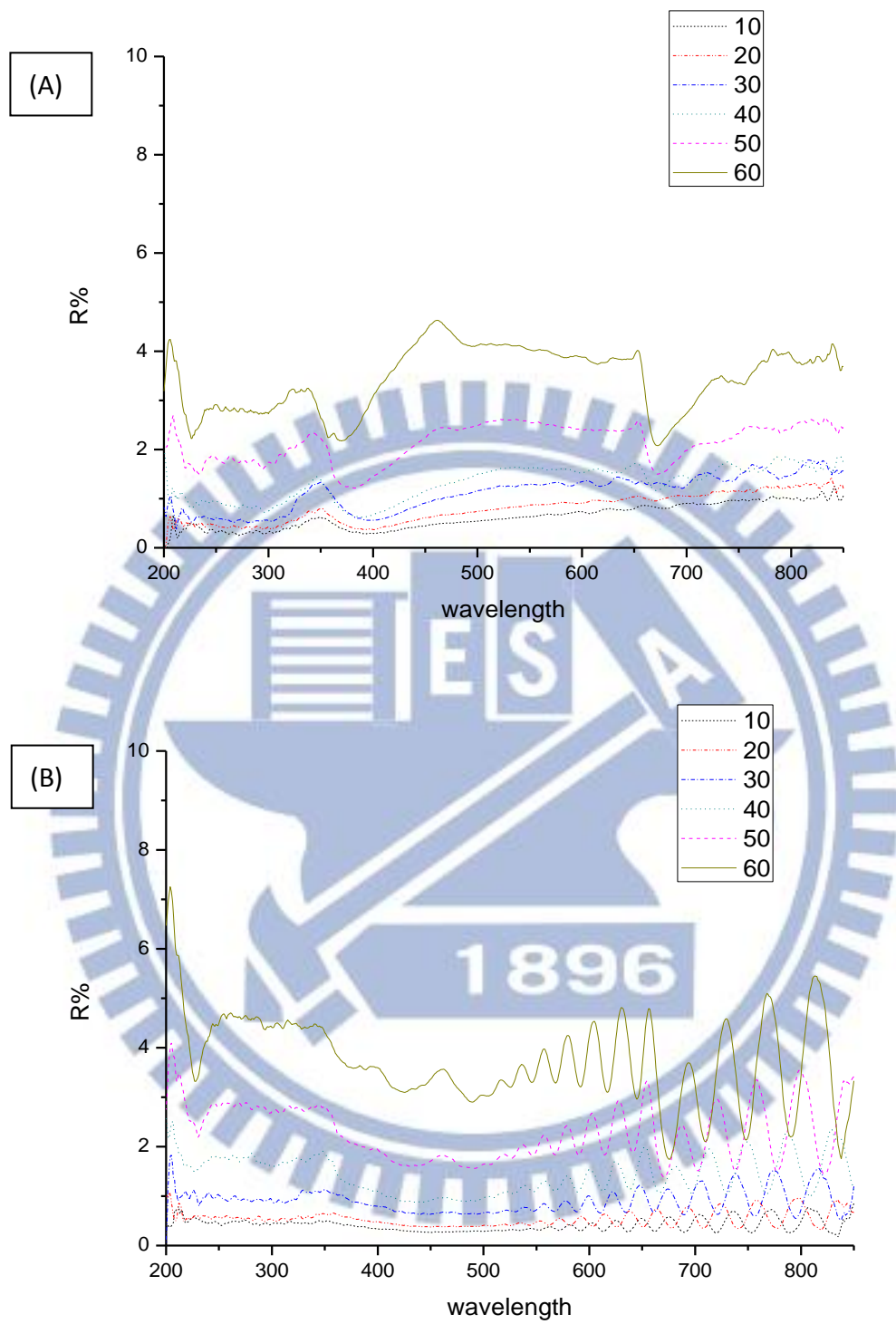


圖 4 - 36、不同孔洞填充率的反射率(A)較低(B)較高

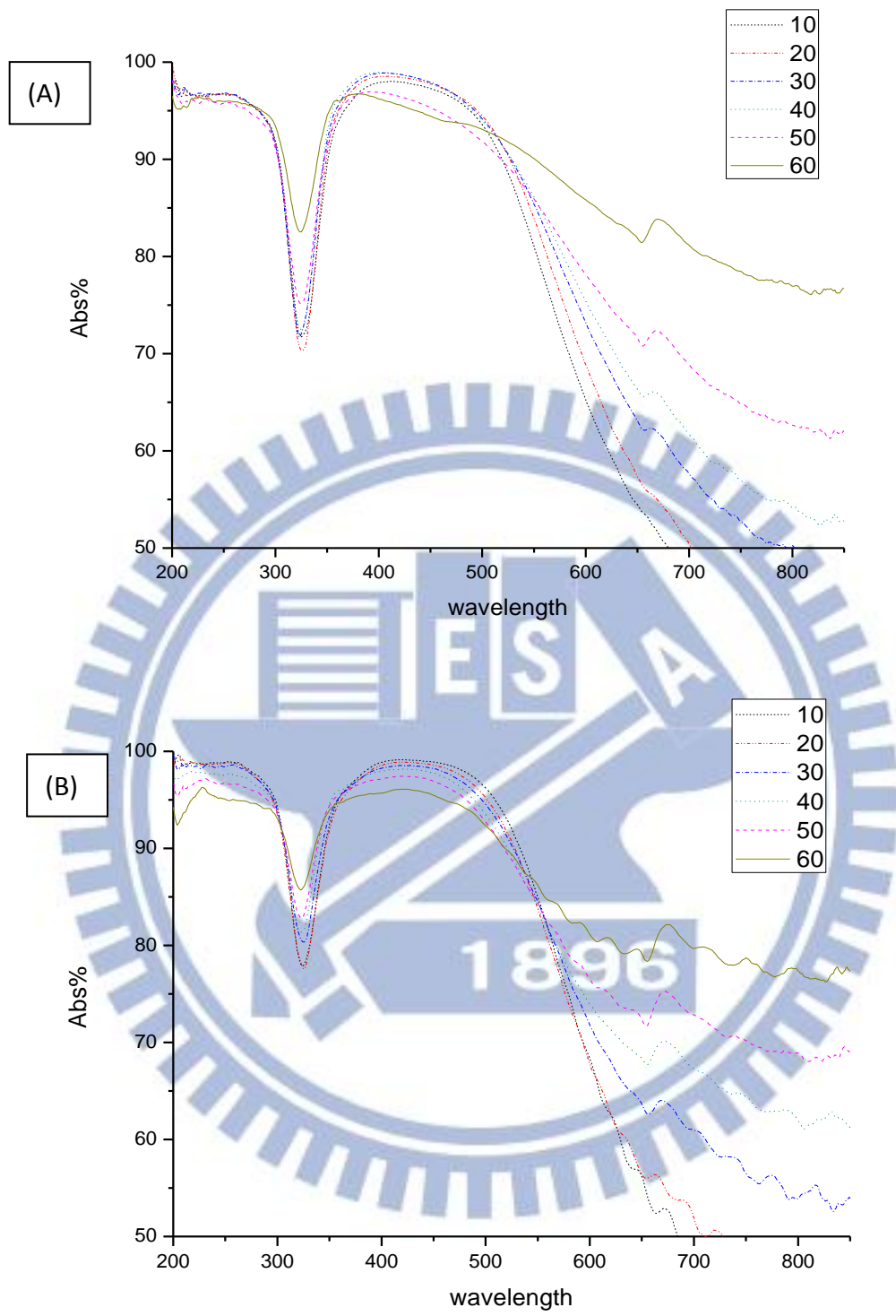


圖 4 - 37、不同孔洞填充率的吸收率(A)較低(B)較高

第五章 結論

5.1. 結論

■ 陽極氧化鋁

1. 在進行陽極氧化之前，必須先確定鋁金屬表面的平坦，因為平坦與否會影響後續氧化膜成長的均勻性及規則性
2. 利用二次陽極氧化法所製作出來的氧化膜為六方最密堆積的排列組合
3. 利用不同參數組合，可準確控制孔洞大小、氧化膜的厚度以及空間分布以符合後實驗需求

■ 電化學沈積

1. 不管是否為 DC、AC 或是 PECD，都需要對阻隔層進行薄化，甚至於將其移除，因為會嚴重影響後續製程的良率
2. 直流電鍍相對於交流電鍍，需要較多參數、步驟調控，而且後續孔洞填充度也較難掌握，不利於大規模測試實驗
3. 在進行 AC 電鍍時，在特定條件下，氧化膜的管壁會被變形、破壞，導致與電鍍金屬形成緻密混合層
4. 從實驗中我們發現，利用方形電壓進行電鍍，擁有最高的孔洞填充率、均一性，而極化的電鍍還原時間，會影響到顆粒大小進而改變整體堆積形狀

■ 光學抗反射層

1. 從光學的量測中發現，氧化膜在低波長、低角度下是具有良好穿透率材質，並隨角度、膜厚度的提升而下降，而其吸收波段大概從 400nm 以下
2. 在包含奈米金屬後的 AAO 具有非常低的反射率，而電鍍時間越長（孔洞填充率越高），反射率越低
3. 在光譜中，我們發現部分反射波段有明顯干涉行為，而形成的原因主要是因為光路徑有所差別，不同電鍍時間改變路徑差異也不境相同，而觀察者角度的改變也會造成此現象，導致我們可以在同一片樣品中，隨角度可觀察到不同的顏色。

■ 特殊光導通現象

1. AAO 在可見光以上的波段具有高穿透性、低反射率及低吸收率的性質，影響上述三者的因素有氧化膜厚度、角度。在角度方面我們觀察到在 400nm 及 460nm 隨角度激發的波峰
2. 在填充後的奈米金屬線的氧化膜，穿透率大幅下降，並有明顯穿透率區隔波長，對應波長波段大約是孔洞大小的 10 倍，在其以上光會視其為均勻材質，並隨角度提升而下降
3. 針對小於區隔波長，光在材質內不斷折射、被金屬粒子吸收，造成低反射率，但同時也激發了金屬表面電漿共振。

4. 在 AAO 厚度越厚的光譜中，我們發現分裂的共振波峰，並隨角度提高而合二為一，也推估為奈米金屬線共振位置改變
5. 因為表面電漿共振高吸收及高放光的性質中，我們發現其對於入射光有篩選性穿透，從圖上觀察如同特殊光通道一樣
6. 隨著電鍍時間越長，不同角度入射在均勻質波段反應越是一樣、而且反射率較高，但光導通現象卻是衰弱的。

5.2. 未來展望

1. 經過多次擴孔、陽極氧化可以製作出其他形狀的氧化膜，對於將其當作模板可合成其他形狀的奈米級粒子、線，以及利用光導通現象製作出光學元件。
2. 針對不同金屬如具有二價自由電子金屬：銅，可進行類似的實驗，探討自由電子數量在光學激發的行為上扮演何種角色
3. 雖然經過一系列的實驗，但對於其反應機制還不是很透徹，如表面電漿共振起始、轉換的時間等等，需借助 PL、時間解析(Time Result)分析系統來達成此目的
4. 目前我們只使用白光(非極化)來觀察，未來可再增加 P-polarize、S-polarize 條件觀察，看是否能觀察到第二共振點，甚至於負向折射係數

參考文獻

1. H. J. Lezec, J. A. Dionne, H. A. Atwater, "Negative Refraction at Visible Frequencies", *Science* 316, 430 (2007)
2. R. Wangberg, J. Elser, E. E. Narimanov and V. A. Podolskiy , "Nonmagnetic nanocomposites for optical and infrared negative-refractive-index media", *J. Opt. Soc. Am. B.* 23, 498 (2006)
3. J. Yao, Z. Liu, Y. Liu, Y. Wang, C. Sun, G. Bartal, A. M. Stacy and X. Zhang, "Optical Negative Refraction in Bulk Metamaterials of Nanowires", *Science* 321, 930 (2008)
4. M. A. Noginov, Y. A. Barnakov, G. Zhu, T. Tumkur, H. Li and E. E. Narimanov, "Bulk photonic metamaterial with hyperbolic dispersion", *Appl. Phys. Lett.* 94, 151105(2009)
5. M. A. Noginov, H. Li, Y. A. Barnakov, D. Dryden, G. Nataraj, G. Zhu, C. E. Bonner, M. Mayy, Z. Jacob and E. E. Narimanov, "Controlling spontaneous emission with metamaterials", *Opt. Lett.* 35, 1863(2010)
6. N. Engheta, "Circuits with Light at Nanoscales: Optical Nanocircuits Inspired by Metamaterials", *Science* 317, 1698 (2007)
7. R. F. Haglund, Jr., L. Yang, R. H. Magruder III, J. E. Wittig, K. Becker, and R. A. Zuhr, "Picosecond nonlinear optical response of a Cu: silica nanocluster composite", *Opt. Lett.* 18, 373(1993)
8. P. Banerjee, I. Perez, L. Henn-Lecordier, S. B. Lee, and G. W. Rubloff, "Nanotubular metal–insulator–metal capacitor arrays for energy storage", *Nature Nanotechnology* 4, 292(2009)
9. C. Gohren, D. Huffman, "Absorption and Scattering of Light by

Small Particles”, (Wiley, New York, 1983)

10. B. I. Seo, U. A. Shaislamov, S. W. Kim, H. K. Kim, S. K. Hong and B. Yang, “Fabrication of electrode Pt nanotubes for semiconductor capacitors”, *Physica E*. 37, 279 (2007)
11. P. Aranda and J. M. Garcia, “Porous membranes for the preparation of magnetic nanostructures”, *J. Magn. Magn. Mater.* 249, 214 (2002)
12. M. S. Gudixsen and J. Lincoln, ”Growth of nanowire superlattice structures for nanoscale photonics and electronics”, *Nature* 415, 617 (2002)
13. C. C. Chen, C. G. Kuo, J. H. Chen and C. G. Chao, “Nanoparticles of Pb-Bi eutectic nucleation and growth on alumina template”, *J. J. Appl. Phys.* 43, 8354 (2004)
14. X. Li, D. Wang, L. Tang, K. Dong, Y. Wu, P. Yang and P. Zhang, “Controllable synthesis of Ag nanorods using a porous anodic aluminum oxide template”, *Appl. Surf Science* 255, 7529 (2009)
15. D. Dalacu, L. Martinu, “Temperature Dependence of the Surface Plasmon Resonance in Au/SiO₂ Films”, *Appl. Phys. Lett.* 77, 4283 (2000)
16. W. T. Wang, Z. H. Chen, G. Yang, D. Y. Guan, G. Z. Yang, Y. L. Zhou and H.B Lu “Resonant absorption quenching and enhancement of optical nonlinearity in Au:BaTiO₃ composite films by adding Fe nanoclusters”, *Appl. Phys. Lett.* 83, 1983(2003)
17. G. Kartopu, O. Yalçın, “Fabrication and Applications of Metal Nanowire Arrays Electrodeposited in Ordered Porous Templates” *Electrodeposited Nanowires and Their Applications*, 228(2010)

18. H. Masuda, K. Fukuda, "Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina", *Science* 268, 1466 (1995)
19. C. Wagner, "Contribution to the Theory of Electropolishing" *J. Electrochem. Soc.* 101, 225 (1954)
20. H. Adelkhani, S. Nasoodi and A. H. Jafari, "A study of the Morphology and Optical Properties of Electropolished Aluminum in the Vis-IR region", *Int. J. Electrochem. Sci.* 4, 238(2009)
21. V. V. Yuzhakov, H. C. Chang and A. E Miller, "Pattern formation during electropolishing", *Phys. Rev. B.* 56, 12608(1997)
22. F. Li, L. Zhang, and R. M. Metzger, "On the Growth of Highly Ordered Pores in Anodized Aluminum Oxide", *Chem. Mater.* 10, 2470(1998)
23. F. Keller, M. S. Hunter and D. L. Robinson, "Structural Features of Oxide Coatings on Aluminum" *J. Electrochem. Soc.* 100, 411(1953)
24. G. E. Thompson, G. C. Wood, "Anodic films on aluminum," in *Corrosion: Aqueous Processes and Passive Films—Treatise of Material Science Technology*, J. C. Scully, Ed, New York: Academic Press 23, 205(1983)
25. V. P. Parkhutik, V. I. Shershulsky, "Theoretical modelling of porous oxide growth on aluminium", *J. Phys. D: Appl. Phys.* 25, 1258 (1992)
26. O. Jessensky, F. Müller and U. Gösele, "Self-organized formation of hexagonal pore arrays in anodic alumina", *App. Phys. Lett.* 72, 1173 (1998)

27. A. P. Li, F. Müller, A. Birner, K. Nielsch and U. Gösele, "Hexagonal pore arrays with a 50–420 nm interpore distance formed by self-organization in anodic alumina", J. Appl. Phys. 84, 6023(1998)
28. K. Ebihara, H. Takahashi and M. Nagayama, "Structure and Density of Anodic Oxide Films Formed on Aluminum in Oxalic Acid Solutions", J. Met. Finish. Soc. Jpn. 34, 548 (1983)
29. O. Jessensky, F. Müller, U. Gösele, "Self-organized formation of hexagonal pore arrays in anodic alumina", Appl. Phys. Lett. 72, 10(1998)
30. H. Chik, J.M. Xu, "Nanometric superlattices: non-lithographic fabrication, materials, and prospects", Materials Science and Engineering R 43, 103(2004)
31. C. Y. Liu, A. Datta and Y. L. Wang, "Ordered anodic alumina nanochannels on focused-ion-beam-prepatterned aluminum surfaces", Appl. Phys. Lett. 78, 120(2001)
32. S. Shingubara, Y. Murakami, K. Morimoto and T. Takahagi, "Formation of aluminum nanodot array by combination of nanoindentation and anodic oxidation of aluminum", Surface Science 532, 317 (2003)
33. H. Masuda, H. Yamada, M. Satoh, H. Asoh and M. Nakao, "Highly ordered nanochannel-array architecture in anodic alumina", Appl. Phys. Lett. 71, 2770 (1997)
34. G. E. Possin, "A Method for Forming Very Small Diameter Wires", Rev. Sci. Instrum. 41, 772 (1970)

35. B. H., In-Soo KIM, M. G. LEE and B. H. PARK, "Electrodeposited Ni, Fe, Co and Cu single and multilayer nanowire arrays on anodic aluminum oxide template", *Trans. Nonferr. Met. Soc. Chi.* 19, 83(2009)
36. S. Shingubara, O. Okino, Y. Sayama, H. Sakaue and T. Takahagi, "Ordered Two-Dimensional Nanowire Array Formation Using Self-Organized Nanoholes of Anodically Oxidized Aluminum", *Jpn. J. Appl. Phys.* 36, 7791(1997)
37. X. Zhao, S. K. Seo, U. J. Lee and K. H. Lee, "Controlled Electrochemical Dissolution of Anodic Aluminum Oxide for Preparation of Open-Through Pore Structures", *J. Electrochem. Soc.* 154, 553(2007)
38. H. H. Wang, C. Y. Liu, S. B. Wu, N. W. Liu, C. Y. Peng, T. H. Chan, C. F. Hsu, J. K. Wang and Y. L. Wang, "Highly Raman-Enhancing Substrates Based on Silver Nanoparticle Arrays with Tunable Sub-10 nm Gaps", *Adv. Mater.* 18, 491(2006)
39. R. L. Zong, J. Zhou, B. Li, M. Fu, S. K. Shi and L. T. Li, "Optical properties of transparent copper nanorod and nanowire arrays embedded in anodic alumina oxide", *J. Chem. Phys.* 123, 94710 (2005)
40. N. Ji, W. Ruan, C. Wang, Z. Lu and B. Zhao, "Fabrication of Silver Decorated Anodic Aluminum Oxide Substrate and Its Optical Properties on Surface-Enhanced Raman Scattering and Thin Film Interference", *Langmuir* 25, 11869(2009)
41. N. J. Gerein and Joel A. Haber, "Effect of ac Electrodeposition

- Conditions on the Growth of High Aspect Ratio Copper Nanowires in Porous Aluminum Oxide Templates”, J. Phys. Chem. B. 109, 17372 (2005)
42. K. Nielsch, F. Müller, A. P. Li and U. Gösele, “Uniform Nickel Deposition into Ordered Alumina Pores by Pulsed Electrodeposition”, Adv. Mater. 12, 582(2000)
 43. Y. Peng, T. Cullis, G. Möbus, X. Xu and B. Inkson, “Nanoscale characterization of CoPt/Pt multilayer nanowires”, Nanotechnology 18, 485704 (2007)
 44. Tompkins and G Harland, “A User’s Guide to Ellipsometry”, Academic Press, New York(1993)
 45. E. B. Grann, M. G. Moharam and D. A. Pommet, “Artificial uniaxial and biaxial dielectrics with use of two-dimensional subwavelength binary gratings”, J. Opt. Soc. Am. 11, 2695(1994)
 46. V. A. BAILEY, “Refiection of Waves by an Inhomogeneous Medium”, Phys. Rev. 96, 865(1954)
 47. S. MONAC, “Reflectance of an Inhomogeneous Thin Film”, JOSA. 51, 280(1961)
 48. W. H. Southwell, “Gradient-index antireflection coatings”, Opt. Lett. 8, 584(1983)
 49. D. Chen, “Anti-reflection (AR) coatings made by sol-gel processes: A review” ,Solar Energy Materials & Solar Cells 68, 313(2001)
 50. Lipson S.G., Lipson H., Tannhauser D.S., Optical Physics (3rd ed.). London: Cambridge U.P., 248(1995)
 51. K. Huang, Y. Li, Z. Wu, C. Li, H. Lai and J. Kang, “Asymmetric light

- reflectance effect in AAO on glass”, *Optics Express* 19, 1301(2011)
52. H. M. Chen, C. F. Hsin, R. S. Liu, S. F. Hu and C. Y. Huang, “Controlling Optical Properties of Aluminum Oxide Using Electrochemical Deposition”, *J. Electrochem. Soc.* 154, 11(2007)
53. H. Raether, “Surface Plasmons on Smooth and Rough Surfaces and on Gratings”, *Springer Tracts in Modern Physics*(Springer-Verlag, Berlin; New York,1988)
54. 邱國斌, 蔡定平, “金屬表面電漿簡介”, *物理雙月刊* 28, 472(2006)
55. J. A. Porto, F. J. García-Vidal and J. B. Pendry, “Transmission Resonances on Metallic Gratings with Very Narrow Slits”, *Phys. Rev.* 83, 2845 (1999)
56. S. Link and M. A. EL-Sayed, “Shape and size dependence of radiative, non-radiative and photothermal properties of gold nanocrystals”, *Int. Rev. Physical Chem.* 19, 409(2000)
57. P. R. Evans, R. Kullock, W. R. Hendren, R. Atkinson, R. J. Pollard and L. M. Eng, “Optical Transmission Properties and Electric Field Distribution of Interacting 2D Silver Nanorod Arrays”, *Adv. Funct. Mater.* 18, 1075(2008)
58. R. L. Zong, J. Zhou, B. Li, M. Fu and S. K. Shi, “Optical properties of transparent copper nanorod and nanowire arrays embedded in anodic alumina oxide”, *J. Chem. Phys.* 123, 94710 (2005)
59. G. H. Li, Y. Zhang, Y.C. Wu and L. D. Zhang, “Wavelength dependent photoluminescence of anodic alumina membranes”, *J. Phys.: Condens. Matter* 15, 8663(2003)