

利用氧化鋁膜為模板製備自組裝奈米結構於矽基材之研究

研究生：楊慶榮

指導教授：陳 智 教授

謝嘉民 博士

國立交通大學

材料科學與工程學系博士班

摘 要

本研究利用陽極氧化鋁薄膜作為模板輔助成長奈米碳管與氧化鋅奈米柱之規則陣列並探討其電子場效發射性質。具有規則排列奈米孔洞的陽極氧化鋁模板利用熱阻絲蒸鍍鋁膜之兩階段陽極氧化鋁處理所得，本研究在陽極氧化鋁與矽基材間鍍上一層鎳薄膜當作成長碳管的金屬觸媒，再以此為模板進行以乙烯與氫氣為製程氣體的熱化學氣相沉積法來合成奈米碳管，而奈米碳管將成長於陽極氧化鋁薄膜的奈米孔洞內。奈米碳管的成長受到奈米孔洞的限制，而具有較佳的垂直準直性。電子場效發射量測顯示以陽極氧化鋁輔助成長的奈米碳管陣列具有優異的場發射性質，歸因於其均勻的尺寸分佈、較佳的準直性等特性。此方式能有足夠的反應物產生高擴散率，不但促進碳氫反應物的裂解也較容易蝕刻反應所產生之副產物非晶質碳。得到奈米碳管成長之活化能為 0.55 eV。我們相信利用高氫含量將有助於氣-液-固與固相擴散機制，也相對降低成長溫度。

高度規則排列的氧化鋇奈米點陣列可直接由鋁與氮化鋇薄膜之陽極氧化鋁處理獲得。氮化鋇薄膜之陽極氧化被侷限於首先形成之陽極氧化鋁奈米孔洞內，因而得到奈米尺度的柱狀氧化鋇陣列。奈米點之排列與形狀能直接的複製陽極氧化鋁模板之奈米孔洞，且奈米點之尺寸可藉由調整陽極處理之參數準確的控制。

我們利用陽極氧化鋁模板與原子層化學氣相沉積在矽基材上製備出高品質且自我組織之氧化鋅奈米柱，此方式不需要任何催化劑或觸媒層並在低溫下。由光激發光圖譜結果發現在 480 nm 位置具有一個藍/綠可見光。氧化鋅奈米柱場發射性質量測結果得到較低的起始電場。如此優異之場發射性質乃由於每根氧化鋅奈米柱皆垂直排列於矽基材。此方式提供一個較佳的控制方法對於製作大尺寸面積自我排列氧化鋅奈米柱，這將可以應用於許多重要的奈米技術上。

Study of self-organized nano structure using anodic aluminum oxide on silicon substrates

Graduated Student : Ching-Jung Yang

Advisor: Prof. Chih Chen

Dr. Jia-Min Shieh

Institute of Materials Science and Engineering
National Chiao Tung University

Abstract

In this study, anodic aluminum oxide film was used as a template to grow carbon nanotubes (CNTs), Ta₂O₅ nanodots and ZnO nanorod arrays. AAO nanopore templates are obtained by Al film with a two-step anodization process. Between the AAO film and Si substrate, a Ni thin film was coated as a metal catalyst for growing CNTs. Regular arrays of CNTs grown by C₂H₄ and H₂, which are gaseous reactants in thermal chemical vapor deposition process. The growth of CNTs was limited by nanopores, and it possessed a better verticality. These CNT array exhibited excellent field emission characteristics. This approach enables sufficient reactants with high diffusivity, promotes dissociation of hydrocarbon reactants, as well as facilitates etching of amorphous carbon by-products. In addition, the activation energy for CNT growth on blank Si substrates was determined to be 0.55 eV. We believe that high hydrogen content is beneficial to the VLS and SPD processes, which leads to relatively reduced growth temperature.

Highly ordered nanodot arrays of Ta_2O_5 can be obtained directly from AAO process of Al and TaN films. Anodization of Ta_2O_5 films was restricted into the prior formed AAO nanopores, and thus, Ta_2O_5 nanorods were fabricated. Arrangement and shape of nanodots were able to duplicate nanopores of AAO template. Also, the scale of nanodots was controllable precisely by tuning the parameters in the anodization process.

High-quality self-aligned ZnO nanorods have been prepared on a Si substrate using the AAO template and ALD process on Si substrates without any catalyst or seed layer at temperature as low as 250 °C. Results from photoluminescence spectrum indicated that a blue/green luminescence was located around 480 nm. Field-emission measurements on the ZnO nanorods showed a low turn-on field emission. The observed excellent field-emission quality may be attributed to the fact that every nanorod was perpendicular to the Si substrate. This approach provides a well-controlled method for fabricating large-scale self-aligned ZnO nanorods for many important applications in the field of nanotechnology.

致 謝

首先誠摯的感謝指導教授陳智博士、吳樸偉博士及謝嘉民博士，三位老師悉心的教導使我得以一窺利用氧化鋁膜為模板製備自組裝奈米結構於矽基材之研究領域的深奧，不時的討論並指點我正確的方向，使我在這些年中獲益匪淺。老師對學問的嚴謹更是我輩學習的典範。

本論文的完成另外亦得感謝成功大學學材料科學及工程學系的劉全璞教授、清華大學材料科學與工程學系嚴大任教授、清華大學動力機械工程學系饒達仁教授、國立交通大學奈米科技研究所范士岡教授、交通大學材料科學與工程學系張立教授、交通大學材料科學與工程學系陳三元教授對我研究上的指教評點。因為有你們的體諒及幫忙，使得本論文能夠更完整而嚴謹。

五年裡的日子，實驗室裡共同的生活點滴，學術上的討論、言不及義的閒扯、讓人又愛又怕的宵夜、趕報告的革命情感，感謝眾位學長姐、同學、學弟妹的共同砥礪，你/妳們的陪伴讓五年的研究生生活變得絢麗多彩。

感謝建仲、超哥、邵棟樑學長們不厭其煩的指出我研究中的缺失，且總能在我迷惘時為我解惑，也感謝劉書宏同學的幫忙，恭喜我們順利走過這五年。實驗室的鈺庭(如痴如夢)、昆和(愛跳鬼)、聖翔(歪

一邊)、程昶、詠湟、翔耀、舜民、世緯(大包)、健民、宗寬、誠風(migration 風)、永昌、旻峰、宗憲學弟、筱芸、佩君、明慧學妹們當然也不能忘記，妳的幫忙及搞笑我銘感在心。

女朋友盈君在背後的默默支持更是我前進的動力，沒有盈君的體諒、包容，相信這五年的生活將是很不一樣的光景。

最後，謹以此文獻給我摯愛的家人。



目錄

中文摘要	I
英文摘要	III
誌謝	V
目錄	VII
表目錄	X
圖目錄	X I
第一章 緒論	1
1-1 前言	1
1-2 研究動機	3
參考文獻	5
第二章 文獻回顧	7
2-1 陽極氧化鋁(Anodic Aluminum Oxide, AAO)	7
2-1-1 AAO 製備方法與結構	7
2-1-2 AAO 之成長機制	12
2-1-3 AAO 之應用與優勢	15
2-2 奈米碳管(Carbon Nanotubes, CNTs)	17
2-2-1 CNTs 的結構與分類	17

2-2-2 CNTs 的特性	20
2-2-3 CNTs 的合成方法	24
2-2-4 CNTs 的成長機制	29
2-2-5 CNTs 的應用	33
2-3 氧化鋅(Zinc Oxide)	36
2-3-1 氧化鋅基本性質與應用	36
2-3-2 氧化鋅奈米結構的合成方式	38
2-4 原子層化學氣相沉積(Atomic Layer Deposition, ALD)	40
參考文獻	43
第三章 陽極氧化鋁模板製備與研究	49
3-1 AAO 模板製備	49
3-2 不同深寬比 AAO 模板的研究	53
3-3 結論	55
第四章 利用氧化鋁模板與矽基材製作奈米碳管陣列之場發射性質 研究	56
4-1 前言	56
4-2 實驗步驟	57
4-3 結果與討論	62
4-4 結論	79

參考文獻	80
第五章 利用氧化鋁模板製作規則排列氧化鋇奈米點陣列於矽基材	
之研究	83
5-1 前言	83
5-2 實驗步驟	85
5-3 結果與討論	88
5-4 結論	99
參考文獻	100
第六章 利用原子層化學氣相沉積與氧化鋁模板輔助於低溫成長氧化	
鋅奈米柱在矽基材之研究	103
6-1 前言	103
6-2 實驗步驟	104
6-3 結果與討論	107
6-4 結論	119
參考文獻	120
第七章 總結	123
第八章 未來展望	125
附錄一 實驗設備與分析儀器	126

表目錄

表 2.1 各種奈米碳管合成方法原理與優缺點比較	28
表 4.1 本研究成長 CNTs 實驗參數	61
表 4.2 本研究成長 CNTs 與其他研究團隊實驗參數、場發射性質比較 表	71
表 4.3 CNTs 成長 10 與 15 分鐘在(a) $C_2H_4:H_2=1:4$ 與(b) $C_2H_4:N_2=1:4$ 的 成長高度對應於成長率之總結	78



圖目錄

圖 2.1 陽極氧化鋁結構，左圖為橫截面圖，右圖為平面圖	10
圖 2.2 不同電解液在最佳電壓下所生成之 AAO(a)硫酸:25V，(b)草 酸:40V，(c)硫酸:195V	10
圖 2.3 孔洞大小與外加電壓的關係	11
圖 2.4 定電壓之下於酸性電解液中，陽極氧化鋁處理電流密度對時間 的示意圖	14
圖 2.5 陽極氧化鋁孔洞形成之機制	14
圖 2.6 利用 AAO 為模板製備各式奈米材料	16
圖 2.7 (a)單層奈米碳管(SWNTs)與(b)多層奈米碳管(MWNTs)	19
圖 2.8 SWNTs 三種的分類(a) arm-chair、(b)zigzag 與(c)chiral 及組成 奈米碳管的石墨平面	19
圖 2.9 (a)金屬-真空能帶示意圖(未加電場)	23

圖 2.9 (b)金屬-真空能帶示意圖(外加高電場).....	23
圖 2.10 (a)奈米碳管的電場分布模擬結果，碳管長 1 mm、半徑 2 nm， 間距分別為 4、1、0.5 mm。(b)場發射增強因子與奈米碳管場發射源 密度關係圖。(c)電流密度與奈米碳管場發射源間距關係圖.....	23
圖 2.11 電弧法製造碳管裝置圖.....	26
圖 2.12 雷射蒸發法製作碳管示意圖.....	26
圖 2.13 熱裂解式化學氣相沉積法示意圖.....	27
圖 2.14 圓頂小帽機制示意圖.....	29
圖 2.15 側向表面擴散成長機制示意圖.....	30
圖 2.16 管基與管頂成長機制示意圖.....	31
圖 2.17 竹結狀碳管成長機制示意圖.....	32
圖 2.18 日本伊勢電子的場發射電子元件.....	35
圖 2.19 利用奈米碳管做為 AFM 探針頭.....	35
圖 2.20 氧化鋅晶體結構.....	37

圖 2.21 利用 ALD 成長 ZnO 晶種層配合水溶液成長 ZnO 奈米柱與奈米管	39
圖 2.22 利用 ALD 沉積 ZnO 晶種層配合 VS 成長機制	42
圖 3.1 AAO 製具與試片示意圖	50
圖 3.2 兩階段陽極氧化處理過程示意圖	50
圖 3.3 AAO 的 FESEM 影像圖:(a)(b)平面圖，(c)橫截面圖。陽極氧化處理條件為 25 °C，0.3 M 草酸，40 V，孔洞直徑約 75 nm，孔洞間距約 100 nm	52
圖 3.4 低中高三種深寬比的 AAO 模板:(a)低深寬比 3.33，(b)中深寬比 11.67，(c)高深寬比 22.22	54
圖 4.1 利用陽極氧化鋁模板成長 CNTs 製程示意圖	60
圖 4.2 利用兩階段陽極氧化鋁處理形成的 AAO 奈米孔洞之 FESEM 平面圖(a)與橫截面圖(b)	64
圖 4.3 利用熱化學氣相沉積於 AAO 模板中成長 CNTs 之 FESEM 平面圖(a)成長 10 分鐘(b)成長 15 分鐘	65

圖 4.4 CNTs 成長在空白矽基材上於 500 °C 加熱 15 分鐘之 FESEM 平面圖	66
圖 4.5 利用熱化學氣相沉積將 CNTs 同時成長 AAO 模板與空白矽基材上之場發射性質曲線。插圖為兩曲線之 F-N 特性	66
圖 4.6 固定 C ₂ H ₄ 流量 125sccm，H ₂ 流量為(a)100sccm 與(b)500sccm 之 FESEM 平面圖	68
圖 4.7 固定 C ₂ H ₄ 流量 125sccm，H ₂ 流量為 500 sccm、300 sccm 與 100sccm 之場發射性質曲線。插圖為兩曲線之 F-N 特性。	69
圖 4.8 CNTs 成長在空白矽基材加熱 15 分鐘於各種不同溫度之 FESEM 橫截面圖(a)500 °C，(b)550 °C，(c)600 °C，(d)650 °C，(e)700 °C，(f)750 °C	75
圖 4.9 本實驗表一試片 A-F 在空白矽基材於 650 °C 下 CNTs 成長率與 Ducati 等人文獻之比較	75
圖 4.10 根據 Arrhenius 將 CNTs 成長率相對成長溫度倒數作圖與 Ducati 等人文獻之比較	76
圖 5.1 利用兩階段陽極氧化鋁處理製做出規則性排列之 Ta ₂ O ₅ 奈米點	

陣列實驗流程圖:(a)先在 p-type 矽基材上利用真空濺鍍系統沉積 TaN 50 nm 繼續以熱阻絲蒸鍍系統蒸鍍 Al 1.5 μm ，(b)第一階段陽極氧化鋁反應所生成的 AAO 奈米孔洞表面較不規則，(c)利用 1.8 wt% 鉻酸加上 6.0 wt% 磷酸混合，在 60 $^{\circ}\text{C}$ 下浸泡 40 分鐘移除第一階段所生成的不規則 AAO，並留下表面具有凹痕結構的純鋁，(d)第二階段陽極氧化鋁反應形成規則一致的 AAO 奈米孔洞，奈米孔洞底部 TaN 薄膜因高電場的驅動力而氧化形成 Ta₂O₅ 奈米點，(e)未移除 AAO 奈米孔洞之 Ta₂O₅ 奈米點陣列，(f)移除 AAO 奈米孔洞後之 Ta₂O₅ 奈米點陣列87


圖 5.2 利用草酸作為電解液的陽極氧化鋁反應時之 I-t (陽極電流密度與時間)關係曲線圖(a)Al 1.5 μm / TaN 0.05 μm / p-type Si 進行完整兩階段陽極氧化鋁處理反應所需時間，(b)第一階段陽極氧化鋁處理反應時之 I-t 關係曲線圖，(c)第二階段陽極氧化鋁處理反應時之 I-t 關係曲線圖90

圖 5.3 (a)在移除 AAO 奈米孔洞後所留下 Ta₂O₅ 奈米點陣列之 FESEM 橫截面圖，(b) 利用草酸作為電解液所得到直徑為 80 nm 的 Ta₂O₅ 奈米點陣列之 FESEM 平面圖，(c)利用硫酸作為電解液所得到直徑為 30 nm 的 Ta₂O₅ 奈米點陣列之 FESEM 平面圖93

圖 5.4 (a)利用草酸作為電解液配合兩階段陽極氧化鋁處理形成的 AAO 奈米孔洞直徑為 80 nm、高度為 800 nm 之 TEM 橫截面圖，(b) 為 AAO 模板孔洞底部之高倍率 TEM 橫截面圖與 Ta₂O₅ 奈米點之繞射圖形94

圖 5.5 (a)Ta₂O₅ 奈米點在矽基材上之 XRD 繞射圖形，初鍍 Ta₂O₅ 薄膜為結晶相並具有(111)(200)繞射平面，(b) 經過第兩階段陽極氧化鋁處理移除 AAO 模板後所生成之 Ta₂O₅ 繞射圖形95

圖 5.6 (a)Ta₂O₅ 奈米點經過濺鍍 10 秒所觀察到的 XPS Ta 4f 的訊號圖譜，(b)Ta₂O₅ 奈米點經過濺鍍 60 秒所觀察到的 XPS Ta 4f 的訊號圖譜98

圖 6.1 ZnO 奈米柱製程示意圖：(a)在矽基材上生成 AAO 模板，(b)利用原子層化學氣相沉積在 250 °C 沉積 ZnO 後，(c)經過拋光之後，(d)將試片泡到 0.4 wt% NaOH 溶液中將 AAO 模板去除 106

圖 6.2 (a)為 AAO 模板在未沉積 ZnO 奈米柱於矽基材之 FESEM 平面圖，(b)利用原子層化學氣相沉積在 250 °C 沉積 ZnO 後，(c)在拋光與選擇性蝕刻 AAO 模板後之 FESEM 平面圖，(d)為 ZnO 奈米柱陣列之 FESEM 橫截面圖 108

圖 6.3 ZnO 薄膜與奈米柱於矽基材上之光激發光圖譜.....	110
圖 6.4 ZnO 奈米柱之電流密度相對於電場之曲線圖。插圖為 ZnO 奈米柱之 F-N 曲線圖	112
圖 6.5 (a)ZnO 奈米柱陣列經過真空退火處理前之 FESEM 斜視圖，(b) ZnO 奈米柱陣列經過真空退火處理後之 FESEM 斜視圖	113
圖 6.6 (a)ZnO 奈米柱退火前之 TEM 橫截面圖與繞射圖形，(b)ZnO 奈米柱退火後之 TEM 橫截面圖與繞射圖形	115
圖 6.7 (a)ZnO 奈米柱退火前的暗視野影像，(b)ZnO 奈米柱退火後的暗視野影像	116
圖 6.8 未經過真空退火處理 ZnO 奈米柱之光激發光圖譜.....	118
圖 6.9 經過真空退火處理 ZnO 奈米柱之光激發光圖譜.....	118