

# 第一章 緒論

---

---

## 1-1 前言

人類對於微觀世界的追求探討，已經進入奈米( $10^{-9}$  m)尺度的階段，奈米結構材料的研究，也越來越深入且廣泛。在各種奈米材料中，一維的奈米結構如奈米管(nanotubes)、奈米線(nanowires)及奈米柱(nanorods)等因其結構特殊，具有許多優異的光、電、磁及機械物性。近年來奈米結構材料的製作，常常利用大範圍的奈米結構模板作為成長的基材，藉此以得到高密度的奈米管線。奈米結構之模板通常是指具有多孔性之材料，且其孔洞大小大都落在奈米尺度範圍。使用模板來製備奈米結構材料，由於可藉由調控模板的孔洞大小、孔洞間距、孔洞的深寬比與孔洞的表面特性，來達到生產具有特殊結構與均一性之材料。金屬氧化物模板中，陽極氧化鋁(anodic aluminum oxide, AAO)利用其自組裝的特性成長孔洞，形成高密度堆積的六角形(hexagonal)孔洞結構，為一種自我排列的奈米多孔性模板。它具有大小均一的孔洞，並且能隨著需求而改變孔徑的大小，從數十至數百奈米都可以達到<sup>1</sup>，且孔洞長度可到達1~100 μm，並可形成大面積的奈米孔洞陣列(nanopore arrays)，加上其簡單易做且價格低廉，因此廣泛的被應用於成長奈米結構材料。

而目前大部分的AAO薄膜為直接成長在鋁箔或鋁片上<sup>2</sup>，但AAO

薄膜的熱不穩定特性對上述製程造成會嚴重的影響。在以AAO薄膜輔助成長奈米碳管的熱處理過程中，由於AAO薄膜和鋁基材膨脹係數的差異，AAO薄膜容易發生破裂或捲曲的情況；此外，由於AAO模板的密度過高( $10^{10} \sim 10^{12}$  pore/cm<sup>2</sup>)，若模板中每一孔洞皆成長奈米碳管，作為場發射電子源會發生臨場屏蔽效應(field-screening effect)，而增加起始電場及降低電流密度，故本研究直接在矽基材上成長AAO薄膜便可解決上述問題的發生，進而可結合各種後續半導體及面板製程技術。

而在各種模板技術的應用上，如何讓材料沉積到模板奈米孔洞內部是一項重要的課題。本研究嘗試以AAO模板製備出各種奈米材料至奈米孔洞中，進而可以得到各種不同的奈米結構材料陣列。此外，在很多元件應用上如感應器及光學、電子元件，選區成長多孔性模板技術是很重要的<sup>3,4</sup>，如果能利用選區模板成長奈米碳管形成三極體(triode)元件<sup>5,6</sup>，將可更進一步把奈米碳管應用到場發射顯示器以及微電子元件上。

自從Iijima先生在1991年發現奈米碳管<sup>7</sup>，許多研究團體就對於不同的奈米碳管成長方法有著極大的興趣<sup>8-11</sup>，在這些方法中以電弧放電法<sup>12</sup>以及利用熱裂解碳氫氣體<sup>13-15</sup>的方式可以得到大量的碳，然而利用這些方式所得到的奈米碳管通常都是雜亂且不規則的成長，而限

制了之後奈米碳管的應用，因此，對於目前奈米碳管成長方法首要是必須先克服碳管的成長方向與密度。目前對於控制碳管的成長方向已有幾種模板技術可以應用，如多孔矽基板與AAO模板等，而AAO模板技術便是其中一種簡單易行的方法。由於碳原子在觸媒金屬內部由下而上的擴散傳送現象且受AAO管壁侷限，可以產生大量自我對準(self-oriented)的奈米碳管，因此可以控制奈米碳管垂直於基板表面。

除了奈米碳管，另有很多的奈米結構材料被拿來研究其場發射特性，以期望能應用到場發射元件上，如氧化鋠( $\text{IrO}_2$ )<sup>16</sup>、氧化鋅( $\text{ZnO}$ )<sup>17-18</sup>、硫化鉬( $\text{MoS}_2$ )<sup>19</sup>以及氧化鈦( $\text{TiO}_x$ )<sup>20</sup>等，其中以 AAO 為模板製作出的氧化鈦奈米點陣列，表現出不遜於奈米碳管的場發射特性。因此本研究也嘗試利用 AAO 模板配合陽極氧化法，製作出不同成分的奈米結構材料，並且研究其作為場發射平面顯示元件時所需要具備的電學特性指標。

## 1-2 研究動機

在奈米結構材料的發展與應用上，能精確控制尺寸大小、生長方向，且具有周期性排列是必須面對的課題。除了一連串複雜的黃光、微影、蝕刻製程之外，模板技術便是達到此要求的捷徑之一。其中，AAO 模板技術，同時具有高深寬比、大面積製程簡單的優點，較電子束微影(e-beam lithography)步驟簡單、省時、省錢，在成長奈米結

構材料製程上，具有許多令人讚賞的特色。在之前對 AAO 模板的研究中，很多都是在鋁片或鋁箔上成長 AAO，但由於鋁與氧化鋁熱膨脹係數的差異，此類模板對熱處理的忍受度很差，限制了應用範圍；此外，這類以鋁為基材的 AAO 模板也不能直接應用在半導體製程中。因此，本研究將朝向在矽基材上直接成長 4 吋 AAO 模板，並控制其孔洞參數以提升 AAO 模板的應用範圍努力。在本研究中，藉由改變不同的陽極處理條件達到控制 AAO 這種多孔性模板的各項參數，如孔洞大小、孔洞密度與深寬比。如此一來，具備各種不同參數的鋁陽極處理模板便可輕易製成，各種不同的奈米結構材料也就可孕育而生。



## 參考文獻

---

---

1. A. P. Li, F. Müller, A. Birner, K. Nielsch, and U. Gösele, *J. Appl. Phys.*, **84**, 6023 (1998).
2. J. Li, C. Papadopoulos, J. M. Xu, and M. Moskovits, *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 367 (1999).
3. A.P. Li, F. Müller, A. Birner, K. Nielsch, and U. Gösele, *Adv. Mater.*, **11**, 483 (1999).
4. E. J. Bae, W. B. Choi, K. S. Jeong, J. U. Chu, G. Su. Park, S. Song, and I. K. Yoo, *Adv. Mater.*, **14**, 277 (2002).
5. F. Ito, Y. Tomihari, Y. Okada, K. Konuma, and A. Okamoto, *IEEE Elect. Dev. Lett.*, **22**, 426 (2001).
6. H. J.Kim, J. H. Han , W. S. Yang , J. B. Yoo , C.Y. Park , I. T. Han , Y. J. Park , Y. W. Jin , J. E. Jung , N. Lee , and J. M. Kim, *Mat. Sci. and Eng.*, **16**, 27 (2001).
7. S. Iijima, *Nature*, **354**, 56 (1991).
8. A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y. H. Lee, S. G. Kim, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, G. E. Scuseria, D. Tomanek, J. E. Fischer, and R. E. Smalley, *Science*, **273**, 483 (1996).
9. P. G. Collins, A. Zettl, H. Bando, A. Thess, and R. E. Smalley, *Science*, **278**, 100 (1997).
10. Jie Liu, A. G. Rinzler, Hongjie Dai , J. H. Hafner, R. K. Bradley, P. J. Boul, A. Lu, T. Iverson, K. Shelimov, C. B. Huffman, F. Rodriguez-Macias, Y. -S. Shon, T. R. Lee, D. T. Colbert, R. E. Smalley, *Science*, **280**, 1253 (1998).

11. J. Kong, H. T. Soh, A. M. Cassell, C. F. Quate, H. Dai, *Nature*, **395**, 878 (1998).
12. Y. C. Choi, S. C. Lim, D. J. Bae, Y. H. Lee, B. S. Lee, G. S. Park, W.B. Choi, N. S. Lee, and J. M. Kim, *Journal of Vacuum Science & Technology A*, **18**, 1864 (2000).
13. O. M. Kuttel, O. Groening, C. Emmenegger, and L. Schlapbach, *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 2113 (1998).
14. L. C. Qin, D. Zhou, A. R. Krauss, and D. M. Gruen, *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 3437 (1998).
15. Y. H. Lee, S. G. Kim, and D. Tománek, *Phys. Rev. Lett.*, **78**, 393 (1997).
16. R. S. Chen, Y. S. Huang, C. S. Hsieh, D. S. Tsai, and K. K. Tiong, *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 1552 (2004).
17. Y. K. Tseng, C. J. Huang, H. M. Chen, I. N. Lin, K. S. Liu, and I. Cherng, *Adv. Funct. Mater.*, **13**, 811 (2003).
18. S. H. Jo, J. Y. Lao, Z. F. Ren, R. A. Farrer, T. Baldacchini, and J. T. Fourkas, *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 4821 (2003).
19. Y. B. Li, Y. Bando, and D. Golberg, *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 1962 (2003).
20. P. L. Chen, J. K. Chang, C. T. Kuo, and F. M. Pan, *Electrochemical and Solid-State Lett.*, **8**, H83 (2005).
21. D. N. Davydov, P. A. Sattari, D. AlMawlawi, A. Osika, T. L. Haslett, and M. Moskovits, *J. Appl. Phys.*, **86**, 3983 (1999).
22. T. Iwasaki, T. Motoi, and T. Den, *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 2044 (1999).
23. P. L. Chen, J. K. Chang, C. T. Kuo, and F. M. Pan, *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 123111 (2005).

## 第二章 文獻回顧

---

---

### 2-1 陽極氧化鋁(Anodic Aluminum Oxide, AAO)

陽極處理技術在1920年起就已被研究探討並應用於鋁合金之抗氧化層及著色的處理上。近年來，陽極氧化鋁的處理技術，其實是將傳統的陽極處理技術經由改善，提昇應用領域從傳統產業技術進入奈米技術。陽極氧化鋁(anodic aluminum oxide, AAO)具有奈米尺寸的孔洞結構，在將其作為模板結合後續不同製程，即可合成規則排列的奈米碳管、奈米線、奈米點、奈米柱等。此外陽極氧化鋁有自組裝(self-assembly)與高深寬比(aspect ratio)及穩定的熱傳與化學性質，而且可以經由成本便宜、簡易製作的電化學處理方法產生大範圍且一致的孔洞結構。因其獨特的性質可應用在各種領域範圍之內，故各方研究對於奈米結構材料有相當濃厚的興趣。

#### 2-1-1 AAO製備方法與結構

鋁陽極氧化處理為一種電化學反應，在合適的電解液中將鋁金屬當作陽極，惰性金屬為陰極(Pt)，電解液提供氧離子使陽極的鋁金屬形成氧化鋁，同時伴隨的氫氣在陰極生成。奈米級的氧化鋁可由酸性溶液，如硫酸、草酸、磷酸作為電解液，獲得六角形(hexagonal)排列形成的陣列<sup>1</sup>。在氧化鋁形成規則六角形結構時，鋁表面的粗糙程度

影響電場的一致性，電解液溫度影響氧化鋁反應的速率，電解液的濃度並且直接影響氧化鋁的品質。孔洞直徑與外加電壓有線性的關係<sup>2</sup>並且和不同的電解液有關，一般來說使用不同電解液所獲得的孔洞直徑大小為磷酸最大，草酸次之，硫酸最小。為了要讓氧化鋁孔洞有一致性和規則的排列，適當的控制外加電壓、陽極氧化時間、鋁表面的粗糙程度、電解液溫度和電解液濃度是很重要的。在陽極處理初期，反應會由表面的裂縫或缺陷開始進行，因此鋁表面的粗糙程度對AAO的孔洞結構影響很大，而經過足夠長時間的陽極處理後，氧化鋁孔洞結構受鋁表面粗糙程度的影響會漸漸變小，因此為了更進一步增加AAO孔洞的規則性，我們會利用磷酸添加鉻酸(chromic acid)移除第一次陽極處理產生的不規則氧化鋁，留下底部規則的凹痕，進行二次或更多次的陽極處理，產生規則性的氧化鋁孔洞<sup>3-7</sup>。典型草酸溶液所產生的氧化鋁層為多孔性氧化鋁的構成的蜂巢式結構，如圖2.1所示，形成六角形的單胞(cell)與其孔洞(pore)垂直於鋁基材，底部的半圓形阻障層(barrier layer)接鄰著鋁基材。氧化鋁單胞有兩個主要層，第一個是純氧化鋁(relatively pure aluminum)，第二是非晶氧化鋁(amorphous contaminated alumina)它的性質介於純鋁跟氧化鋁之間<sup>8</sup>。

對不同電解液而言，鋁陽極氧化處理分別有一個最佳的外加電壓值來達到最規則的自組裝排列，以磷酸為電解液時，最佳電壓值為

195V；草酸為40V；硫酸則為25V，所得到的AAO結構如圖2.2所示<sup>1</sup>：

孔洞的大小主要受外加電壓與不同種類的電解液所影響，孔洞的大小可以從幾奈米到幾百奈米，並和外加電壓呈線性關係，如圖2.3所示<sup>1</sup>。



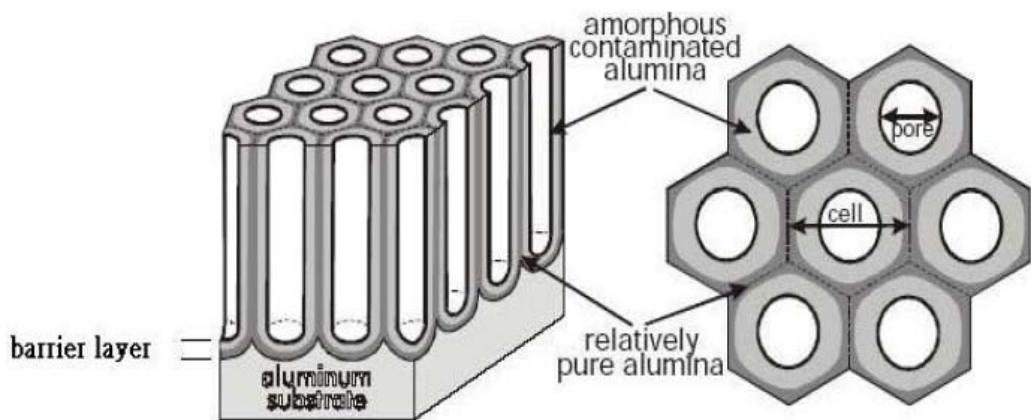


圖 2.1 陽極氧化鋁結構，左圖為橫截面圖，右圖為平面圖<sup>8</sup>。

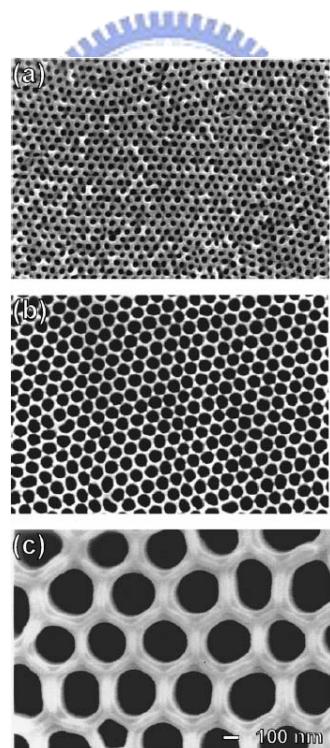


圖2.2 不同電解液在最佳電壓下所生成之AAO(a)硫酸：25V，(b)草酸：40V，(c)硫酸：195V<sup>1</sup>。

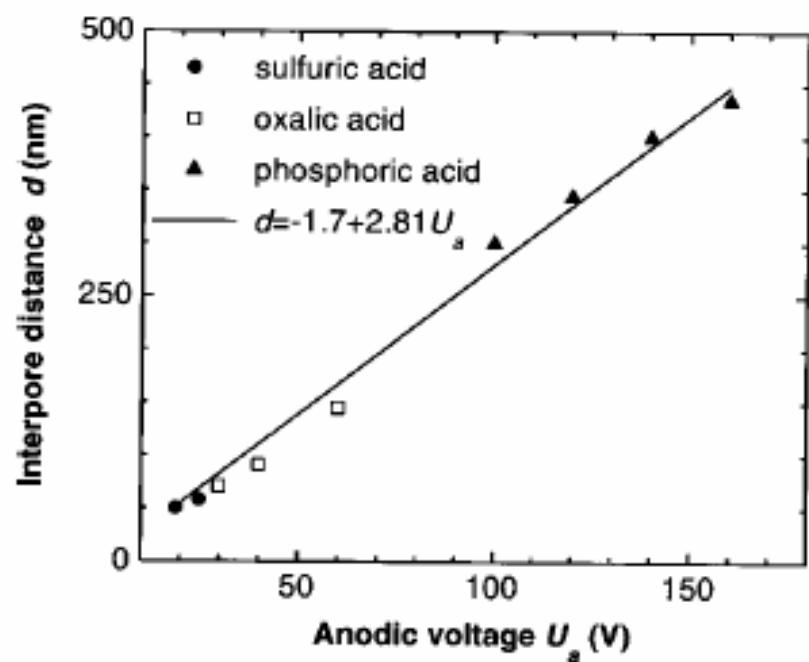


圖 2.3 孔洞大小與外加電壓的關係<sup>1</sup>。



## 2-1-2 AAO之成長機制

根據G.E. Thompson<sup>9</sup>與O. Jessensky<sup>10</sup>的觀點，影響多孔性氧化鋁之孔洞成核及成長機制之最主要因素為電場輔助溶解。其生長機制根據圖可以分為三個階段：I. 氧化鋁形成與孔洞成核 II. 孔洞形成 III. 穩態成長，如圖2.4與圖2.5所示。

### (I) 氧化鋁形成與孔洞成核

在鋁金屬陽極氧化反應初期，鋁金屬表面開始形成連續性的氧化鋁薄膜，使表面電阻急速上升，因此電流急速下降。在薄膜形成時，由於金屬表面突起處有較大之電場，具有較高之氧化物成長速率，此外，暴露於空氣中所形成之天然氧化鋁於鋁金屬突起處產生裂縫，加上前處理時金屬中之雜質往偏析至突起處，造成突起處易因裂縫與雜質造成電流集中之現象，造成整體氧化物厚度不均勻，因此在後續孔洞形成過程中，氧化物厚度較薄之區域具會有較高之電場而具有較高之電化學溶解速率，電場由此將 $O^{2-}/OH^-$ 離子從電解液中推入金屬—電解液介面，即將 $Al^{3+}$ 從金屬溶出至電解液介面中而形成緻密的障壁層，此為孔洞的成核。

### (II) 孔洞形成

孔洞之成長可視為氧化物成長及溶解兩項反應的競爭，並顯示於電流變化上。當孔洞成核後，電流與電解液的作用路徑大抵形成，電

場及電流大多集中在孔洞下方的阻障層中，由於此區域的氧化層厚度較小，因而有較小的電阻，此段電流將呈現上升的趨勢。當孔洞成長未達穩定狀態前，短時間內電化學溶解速率可能大於氧化鋁成長速率，因此電流將出現overshooting 現象。

### (III) 穩態成長

穩態成長的多孔氧化鋁膜，膜面上的電場分布決定了氧化鋁膜的生長情形。在孔洞底部的電解液-氧化鋁膜界面處有較集中的電場使此處的氧化鋁膜快速的被溶解，而與底部形成的阻障層之生長速度相同而達到動態平衡。因此在孔洞底部的氧化膜一直維持固定厚度，而氧化膜的其他部分則持續的向下生長，結果便是形成多孔的氧化鋁膜。在穩態成長下，只要電壓與溫度維持恆定，氧化膜的結構參數即固定，若陽極處理時間越久，單胞的底部互相擠壓而形成六角形並愈趨規則，此為孔洞之間自我組構所致。

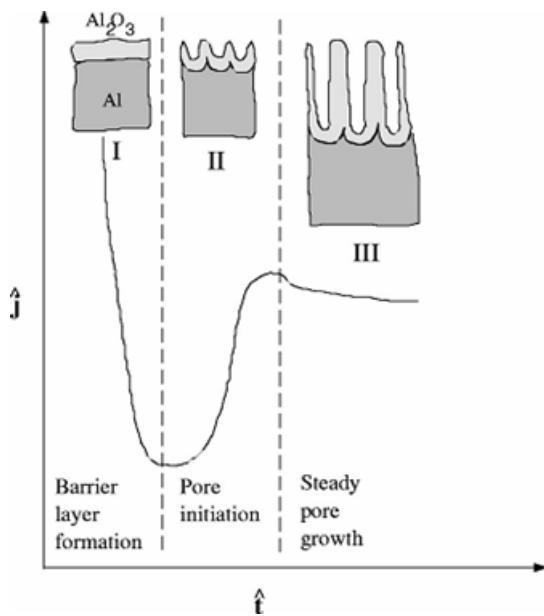


圖2.4 定電壓之下於酸性電解液中，陽極氧化鋁處理電流密度對時間的示意圖<sup>11</sup>。

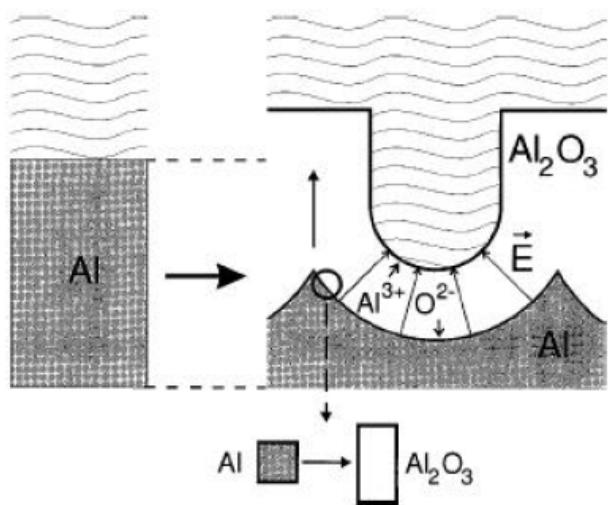


圖2.5 陽極氧化鋁孔洞形成之機制<sup>10</sup>。

## 2-1-3 AAO之應用與優勢

由於陽極氧化鋁(AAO)的優點<sup>12</sup>有：1.孔洞大小(10 nm~200 nm)與間距可調控性。2.孔洞週期性的規則分佈。3.高孔洞密度( $10^9 \sim 10^{12}$  cm<sup>-2</sup>)。4.高深寬比，孔洞長度可依製作時間調整。5.價格低廉可大面積製作。6.製程簡易，不須在無塵環境下操作。7.在晶圓上製作AAO具備與現今IC製程技術相容性。大大的增添將材料奈米化的可行性，並改質材料本身特性，製作出規則的奈米材料陣列，如奈米線、奈米管、奈米柱、奈米點等，如圖2.6。利用氣相沉積或電化學方法，以AAO為模板便能有轉印功能，較電子束微影(e-beam lithography)步驟簡單、省時、省錢，且可大範圍製作。若是將此模板技術用於現今當紅的奈米碳管或氧化鋅的基板，可大幅增加其應用價值。奈米碳管雖擁有優良的電性、熱穩定性、高機械強度、化學穩定性，但因其成長紊亂，低方向性，使實用性降低，然而藉由AAO模板輔助<sup>13-23</sup>，不但可獲得單一方向外，還得到高密度規則排列奈米碳管(CNTs)，應用性變得更廣泛，譬如：場發射顯示器、掃描探針顯微鏡、儲存電池和場效電晶體。

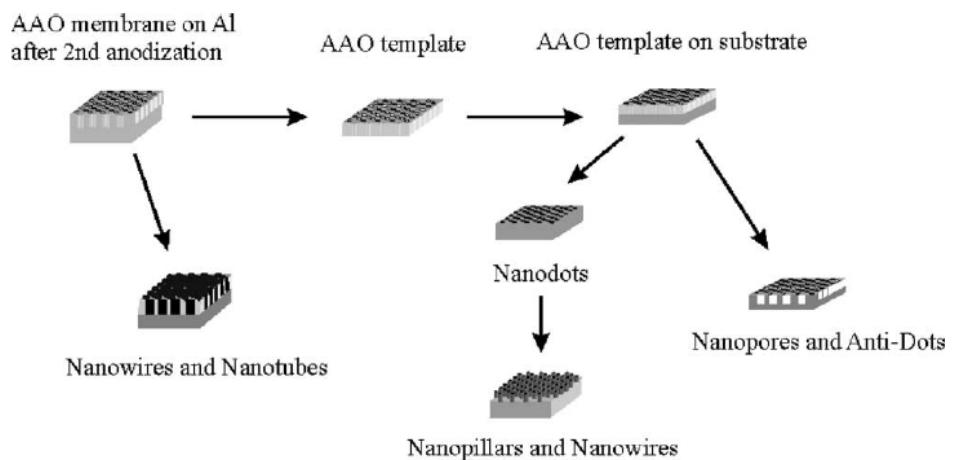


圖2.6 利用AAO為模板製備各式奈米材料<sup>12</sup>。



## 2-2 奈米碳管(Carbon Nanotubes, CNTs)

在1991年Iijima利用碳電極棒電弧放電的方法(arc-discharge evaporation method)在低壓惰性氣體下製得奈米碳管<sup>24</sup>後，由於其各種優秀的性質，促使相關單位朝此領域進行積極的研究與開發。奈米碳管不論在物性、化性或材料特性上均有著顯著非凡的表現，例如：在電性上，不同管徑及形態的奈米碳管可具有金屬導體或半導體的特性，且奈米碳管具有極佳的機械性質與良好的氣體儲存特性，在近幾年引起了全世界上許多的化學、固態物理、材料及電子學家的注意。由於奈米碳管具有多重的特殊性質因此成為21世紀的關鍵材料之一。

### 2-2-1 CNTs的結構與分類

若將奈米碳管以石墨層數來區分，可分為單層奈米碳管(SWNTs)與多層奈米碳管(MWNTs)，如圖2.7。一般將SWNTs 分為三大類：(a)椅臂型(arm-chair) (b)鋸齒型(zigzag) (c)旋型(chiral) 三大類<sup>25</sup>，如圖2.8所示；圖中並表示以六碳環組成之平面，當某一向量 $C_n=(n, m)$ 之六碳環捲成圓桶狀且與  $(0, 0)$  六碳環重和，即可得一SWNTs，當螺旋族角 $\theta=0^\circ$ 時，即 $(n, m)=(P, 0)$ 而P為整數時，為zigzag型；當 $\theta=30^\circ$ 時或 $(n, m)=(2P, -P)$  或  $(P, P)$ 時，為arm-chair型；當 $0^\circ < \theta < 30^\circ$ 為chiral型之SWNTs。研究證實有1/3的C向量組成之SWNTs為金屬性，而2/3為半導性<sup>26-28</sup>，奈米碳管依碳鍵結方式的不同其特性也不同，可以是金屬性或半導體性；一般來說，若一個奈米碳管的 $(n, m)$ 滿足 $|n-m|=3q$ ，其中m, n, q 均為整數，則這個奈米碳管就具有金屬性，而由圖可知所有arm-chair型奈米碳管都是金屬性的，而ziagzag 和chiral

則只有 $1/3$  是金屬性。另外在多層奈米碳管方面，假若由二個金屬性(或半導性)的單層奈米碳管形成的同軸雙層奈米碳管與一個半導體性質的奈米碳管形成的雙層奈米碳管時，兩種不同的單層碳管仍然維持之前的特性，這種有趣的結果或許可以用來製造同軸的金屬-半導體元件。但也有科學家計算出多層奈米碳管間會相互作用，當兩個單層的奈米碳管形成一雙層碳管時，電性能可能發生變化，依照不同的直徑，螺旋性及其它差異性，可以製作出奈米尺寸的電子元件。



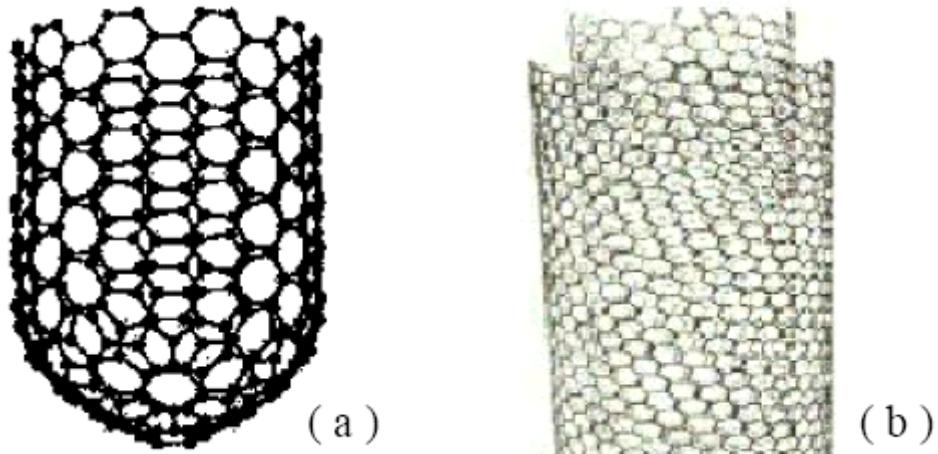


圖2.7 (a)單層奈米碳管(SWNTs)與(b)多層奈米碳管(MWNTs)。

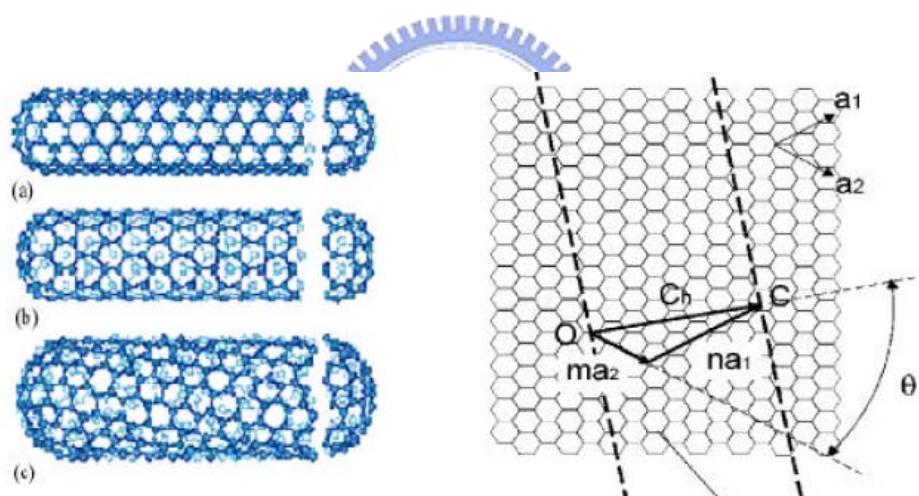


圖2.8 SWNTs三種的分類(a) arm-chair、(b)zigzag 與(c)chiral 及組成奈米碳管的石墨平面<sup>25</sup>。

## 2-2-2 CNTs的特性

奈米碳管之所以受到廣泛研究的原因，不外乎它有許多現今材料所無法達到的性質。舉例而言，單層奈米碳管的強度大約是鋼的100倍，但密度卻只有鋼的1/6；而碳管因為有極大的深寬比(aspect ratio)其功用有如避雷針一般，只需要驅動很低的電壓就可以將電子發射出去。另外，實驗觀察也證明SWNTs具有一定的柔韌性，因此能在極大的應力下也不發生斷裂，彎折角度超過90°仍不會折斷<sup>29</sup>：

奈米碳管也具有良好的電子場發射的特性、因其具有非常高的深寬比(aspect ratio)，以及尖端的曲率半徑很小，所以只要加一小電壓，並在尖端產生極大的電場，而使電子克服表面能障，離開表面物質而進入真空能階稱做場發射。當外加一個強電場於導體或半導體時，會改變此物質和真空位能的分佈狀況，使得物質和真空界面位能障降低如圖2.9，如此電子就有較大的機率克服其功函數，發生穿隧效應。至於電子穿隧效應的機制可由Fowler-Nordheim方程式(2-1)來說明。

$$J = \frac{AE^2}{\varphi t^2(y)} \exp\left[-\frac{B\varphi^{3/2}v(y)}{E}\right] \quad (2-1)$$

式中， $A = 1.54 \times 10^{-6}$  (A V<sup>-2</sup> eV)， $B = 6.83 \times 10^7$  (V eV<sup>-3/2</sup> m<sup>-1</sup>)， $y = 3.7947 \times 10^{-4} E^{1/2}/\varphi$ ， $t^2(y) \sim 1.1$ 。此外， $v(y)$ 可約略表示成：

$$v(y) = \cos(0.5\pi y) \quad \text{or} \quad v(y) = 0.95 - y^2 \quad (2-2)$$

由於實際量測的數據為電流(I)與電壓(V)的關係，故可將(2-1)式中的

電流密度J以 $I/\alpha$ 來代替，電場強度E以 $\beta V/d$ 代入。其中V是電壓， $\alpha$ 是有效發射面積， $\beta$ 是場效增強因子，d為電極到試片的距離。所以(2-1)式變為：

$$I = \frac{A\alpha\beta^2 V^2}{d^2 \varphi t^2(y)} \exp\left[-\frac{Bd\varphi^{3/2} v(y)}{\beta V}\right] \quad (2-3)$$

此外，對(2-3)式取對數，其結果可表示為：

$$\ln\left(\frac{I}{V^2}\right) = \ln\left[\frac{A\alpha\beta^2}{d^2 \varphi t^2(y)}\right] - \frac{Bd\varphi^{3/2} v(y)}{\beta V} \quad (2-4)$$

設 $v(y) \sim 1$ 代入(2-4)式中可得到：

$$\ln\left(\frac{I}{V^2}\right) = \ln\left[\frac{A\alpha\beta^2}{d^2 \varphi t^2(y)}\right] - \frac{Bd\varphi^{3/2}}{\beta V} \quad (2-5)$$

故對 $\ln(I/V^2)$ 及 $1/V$ 做圖，可以得一線性直線，稱做F-N plot，由此可作為判斷電子場發射性質的依據(符合F-N理論的發射體，其 $\ln(I/V^2)$ 與 $1/V$ 做圖(F-N plot)將可得一直線)。此外，由(2-5)式亦可得F-N plot的斜率為：

$$S = -\frac{Bd\varphi^{3/2}}{\beta} \quad (2-6)$$

當場發射體的功函數已知時，我們可以利用量測F-N plot的斜率(S)，來估算 $\beta$ 值。一般來說一個場發射體的F-N plot會明顯分成兩個區段，右側 $1/V$ 較大區域為開始測量初始，其所施加的電壓較小，故未超過該場發射體之電子產生量子穿隧效應的最小起始電場(turn-on field)，

本研究中定義為電流密度達到 $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 時的所施加電場；另一為當場發射體的電流密度較小，我們則以F-N plot中，線段轉折點之相對施加電壓大小來當作該場發射體之電子產生量子穿隧效應的最小起始電壓)。然而當施加電壓超過最小的起始電壓時，我們會發現F-N plot中的線段轉折成斜率為負的一直線，我們將取此段的斜率來計算 $\beta$ 值。當 $\beta$ 值越大時，將造成尖端電場越大而能障彎曲更大，使得更多的電子在較低的起始電壓下便可穿隧至真空。此外，碳質結構材料之場發射性質與其排列密度有關。密度太高的碳質結構材料會因場遮蔽效應(field-screening effect)的影響而使其場發射性質變差。文獻中曾報導<sup>30</sup>，場遮蔽因子(field-screening factor,  $S_F$ )有著以下之關係式：

$$S_F = h_1/d_1 \quad (2-7)$$

$h_1$ 與 $d_1$ 分別代表碳質結構材料之高度及彼此間的距離。當 $S_F$ 值小於0.5時，場遮蔽效應的影響將可被忽略；然而當碳質結構材料的高度大於其電子發射端彼此間之距離時(i.e.,  $S_F > 0.5$ <sup>31</sup> 或  $S_F > 1.0$ <sup>32</sup>)，則碳質結構材料之有效的場效增強因子及場發射性質將受到場遮蔽效應的影響而降低，如圖2.10所示<sup>33</sup>。

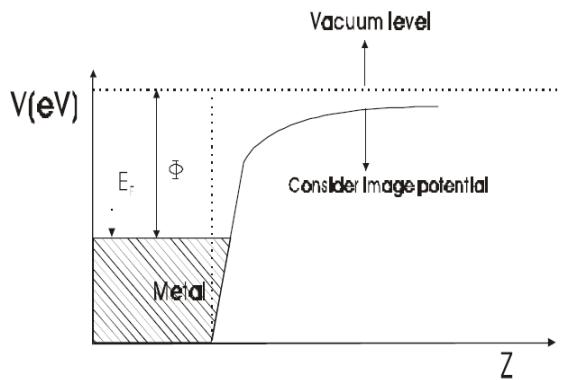


圖2.9 (a)金屬-真空能帶示意圖(未加電場)。

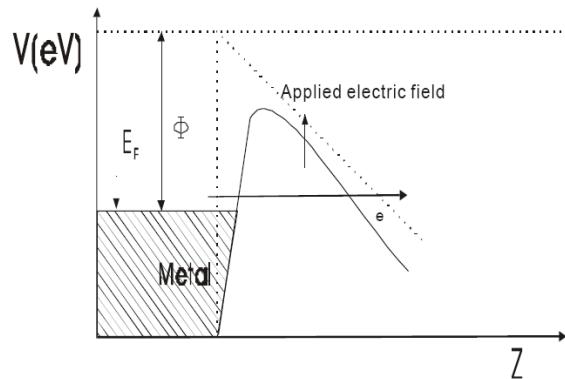


圖2.9 (b)金屬-真空能帶示意圖(外加高電場)。

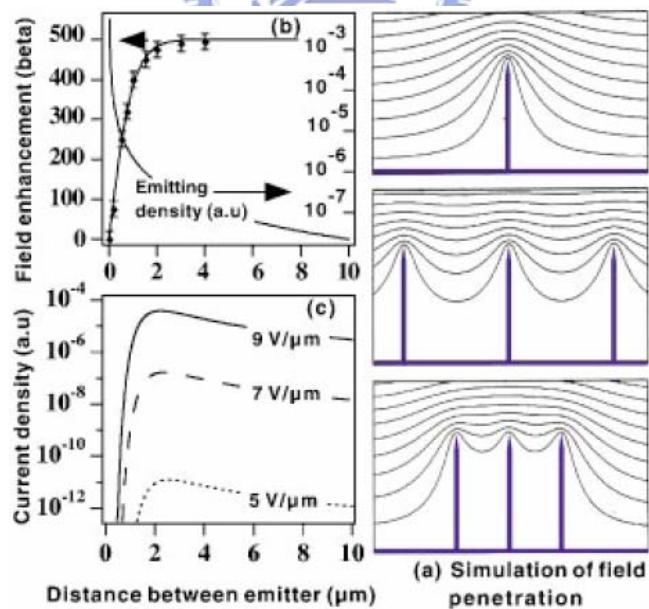


圖2.10 (a)奈米碳管的電場分布模擬結果，碳管長1 mm、半徑2 nm，間距分別為4、1、0.5 mm。(b)場發射增強因子與奈米碳管場發射源密度關係圖。(c)電流密度與奈米碳管場發射源間距關係圖<sup>33</sup>。

## 2-2-3 CNTs的合成方法

製造奈米碳管的必要條件有三，一是碳原子的供給，二是催化劑的存在，最後是足夠的溫度。一般來說大致有三種製程方法：一為利用純石墨(或混有過渡金屬)的電弧放電法<sup>34-36</sup>(arc-discharge)，其二為利用雷射蒸發(laser ablation)<sup>37</sup>金屬和石墨混合的靶材，另一為化學氣相沉積(chemical vapor deposition，CVD)<sup>38-47</sup>。

(a)電弧放電法(arc-discharge method)：

電弧放電法，如圖2.11所示，是以石墨棒作為陰、陽兩極，將反應腔體內通入鈍氣(如He或Ar)，並維持在數百mbar的氣壓下，通入直流電源(20~30 V，75~100 A)，此時兩極間會產生電弧放電，可在陰極上收集到一些碳的產物，通常以電弧放電法所收集得的產物中，除了奈米碳管外還包含如非晶質碳、石墨微粒及煤灰等雜質，因此需經純化後才可得到奈米碳管。用這個方法合成奈米碳管時，通常會在陽極石墨棒中添加過渡金屬顆粒作為催化劑，常用的如鐵、鈷、鎳等，也有以鈀及鎇做催化劑的，而混合的催化劑如鐵/鎳、鈷/鎳及鈷/鉑等，更能有效增加奈米碳管之產率，所以要以大量CNT粉末的量產為目標，電弧放電法顯然是最佳的製程方法，由於需要純化過程去除雜質，且電弧放電法對於CNT的品質、長短、直徑等，無法有效的控制，更無法整合薄膜製程，亦即此方法的產物只有塊材或粉體兩種型態，

而現今電子工業的關鍵技術就是薄膜技術，若奈米碳管日後要成為電子工業的新秀，電弧放電法顯然是無法達到我們所要的目標。

(b)雷射蒸發法(laser ablation method)：

雷射蒸發法製程溫度在 $1200\sim1500^{\circ}\text{C}$ 屬中高溫製程，用於製造單層奈米碳管，如圖2.12所示。雷射蒸發法是由Andreas Thess等人<sup>37</sup>所提出，他們將石墨靶材混合鈷、鎳金屬，放置於石英管中，以高溫爐加熱至 $1200^{\circ}\text{C}$ 後，通入惰性氣體，再以波長532 nm之脈衝雷射照射，結果在高溫爐出口附近以銅柱冷卻收集得到黑色碳灰的堆積，將其萃取純化後可得奈米碳管此法產率雖然不高，但最大之優點在於可製造比率超過70 %以上的單層奈米碳管(SWNT)。

(c)化學氣相沉積(chemical vapor deposition method):

製造奈米碳管的化學氣相沉積法中，除傳統之高溫熱分解法外，還有微波電漿化學汽相沉積法，以及熱燈絲法等數類。這些方法的特點，主要先以濺鍍、熱蒸鍍或者是液相塗佈等方法，將過渡金屬催化劑鍍於基材上，在將基板至於高溫爐中退火或還原，使催化劑成為奈米級金屬顆粒或矽化物，再以乙炔( $\text{C}_2\text{H}_2$ )、甲烷( $\text{CH}_4$ )等含碳元素的氣體作為碳源，進行化學氣相沉積奈米碳管，如圖2.13所示。其優點是製程溫度低( $550\sim900^{\circ}\text{C}$ )，不需純化，大面積、易成長排列整齊之奈米碳管，並且成本低廉。

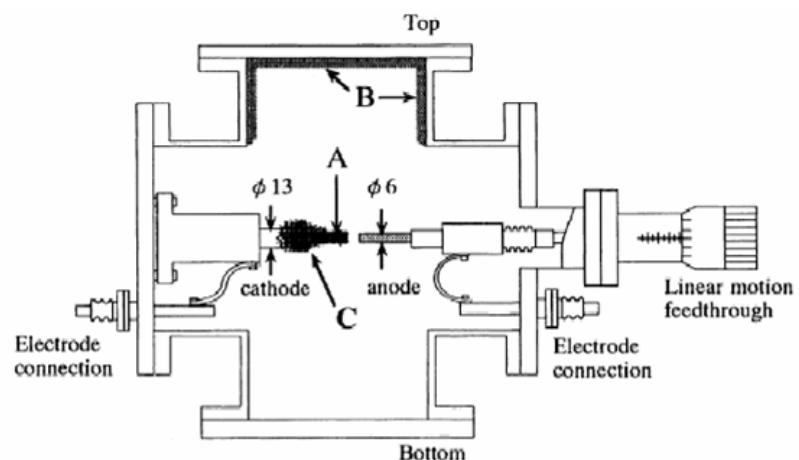


圖2.11 電弧法製造碳管裝置圖。

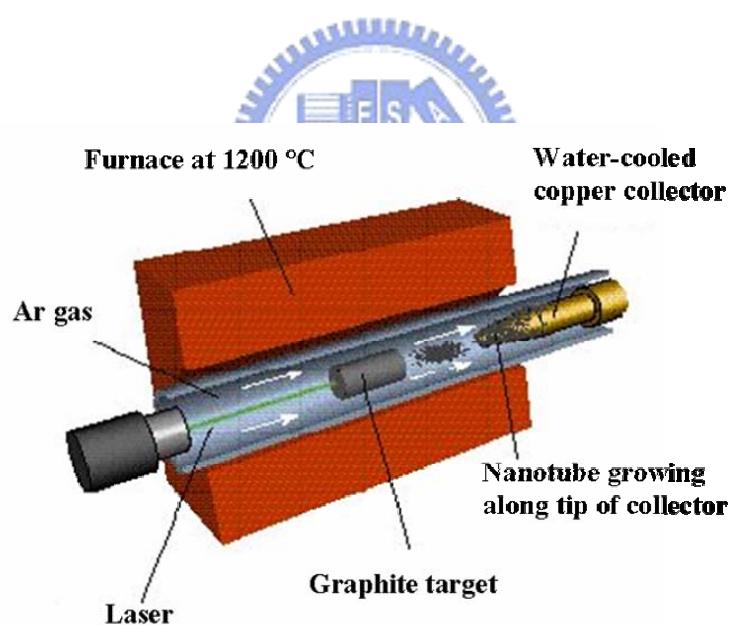


圖2.12 雷射蒸發法製作碳管示意圖。

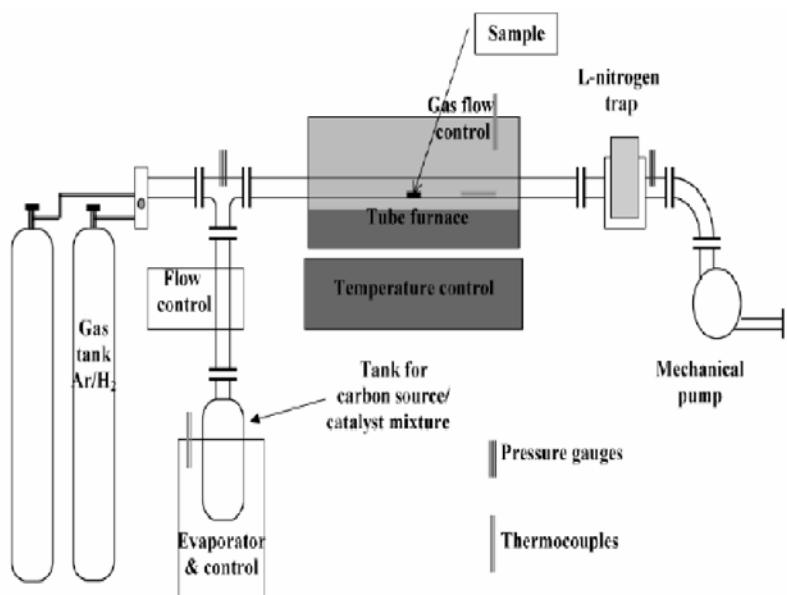


圖 2.13 热裂解式化學氣相沉積法示意圖。



上述三種成長方式其原理與優缺點比較如下：

表 2.1 各種奈米碳管合成方法原理與優缺點比較

製造方法	原理	優點	缺點
電弧放電法	惰性氣氛下石墨棒 直流電弧放電 氣氛：鈍氣 氣壓：200~500 torr 電流：60~100 A 電壓：19~25 V	1. 既能製造多層管，又能製造單層管 2. 合成溫度高 (~4000K) 3. 產量高 4. 碳管直	1. 放電過程劇烈，難以控制製程和產物 2. 碳管易燒結成，且其中夾雜大量碳奈米顆粒和非晶碳，需進行純化處理 3. 碳管雜亂分布，無定向性，難以分散
雷射剝蝕法	在金屬催化劑的作用下，用脈衝雷射剝鍍石墨表面，生長出奈米碳管	1. 適合製造單層碳管 2. 反應溫度高，碳管石墨化程度高 3. 可獲得定向單層奈米碳管	1. 設備昂貴，產率低，成本高 2. 碳管中存在金屬催化劑顆粒
化學氣相沉積法	在金屬催化劑的作用下，碳氫氣體在 550~900 °C 下催化分解成碳原子，碳原子在金屬催化劑顆粒上沈積生長出奈米碳管	1. 反應過程易於控制 2. 反應溫度低，所用裝置易於設計 3. 適用於大量製造 4. 所用原料成本低 5. 易於製造定向碳管	1. 碳管石墨化程度低，碳管表面往往包覆一層非晶碳，缺陷多 2. 碳管之中易夾雜一些金屬催化劑顆粒 3. 碳管尺寸及形貌變化大

## 2-2-4 CNTs 的成長機制

奈米碳管的成長機制在分類後有很多種方式，可利用是否有觸媒輔助成長分類，再利用石墨層數分類…等等，此章節將介紹少許的成長機制。

(a)圓頂小帽機制(yarmulke mechanism):

這是由 Dai 等人<sup>48</sup>所提出的”yarmulke model”，在使用 CO 氣體及 Mo 觸媒的條件下，以熱分解法成長的單壁碳管。在管子的頂端可以見到觸媒生成管徑約 1-5 nm，觸媒粒子是決定管徑的大小。這個機制的特點在於碳管一端與觸媒表面相接另一端並沒有呈現開口狀，管子與觸媒的界面是化學吸附的，當碳源自觸媒表面分解後藉由表面的碳原加入而使碳管變長。圖 2.14 為其機制示意圖<sup>48</sup>。

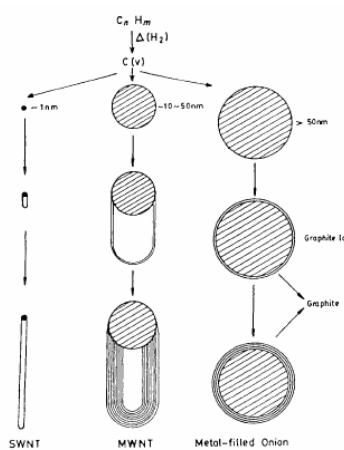


圖 2.14 圓頂小帽機制示意圖<sup>48</sup>。

(b)側向表面擴散成長機制(lateral growth mechanism):

碳氫化合物沿著液態金屬觸媒顆粒表面擴散，在觸媒與基材的接觸角落分解，並形成最初的碳殼。後續的碳氫化合物會在觸媒與基材的接觸角落邊緣繼續分解，碳層是沿著觸媒顆粒側向成長。此成長機制會使碳奈米管的內層中空直徑較大。圖 2.15 為其機制示意圖<sup>49</sup>。

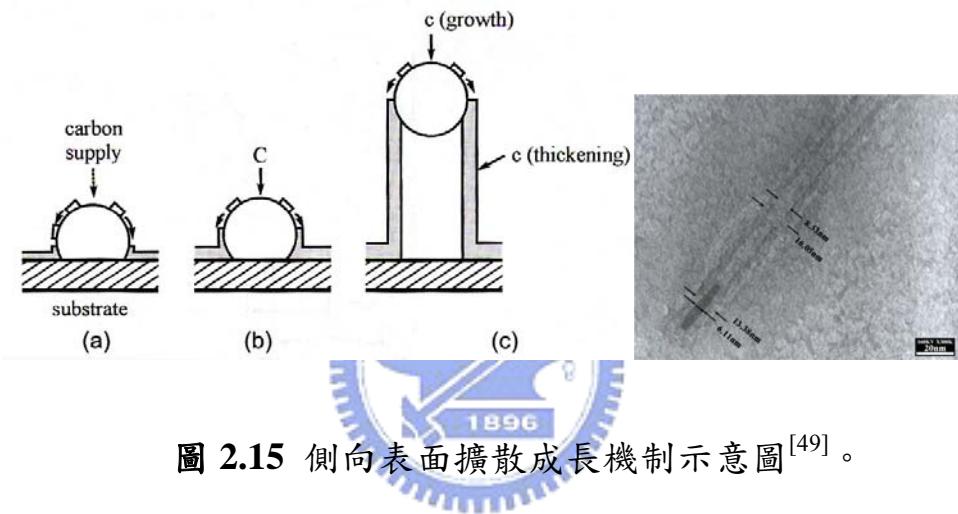


圖 2.15 側向表面擴散成長機制示意圖<sup>[49]</sup>。

(c)管基與管頂成長機制(base-growth and tip- growth mechanism):

管基與管頂成長機制是指成長後之碳奈米管，金屬觸媒分別存在管的基部與頂部。當觸媒與基材之間形成較強鍵結時，較易形成管基成長機制(base-growth mechanism); 否則則易形成管頂成長機制(tip-growth mechanism)。圖 2.16 為其機制示意圖<sup>50</sup>。

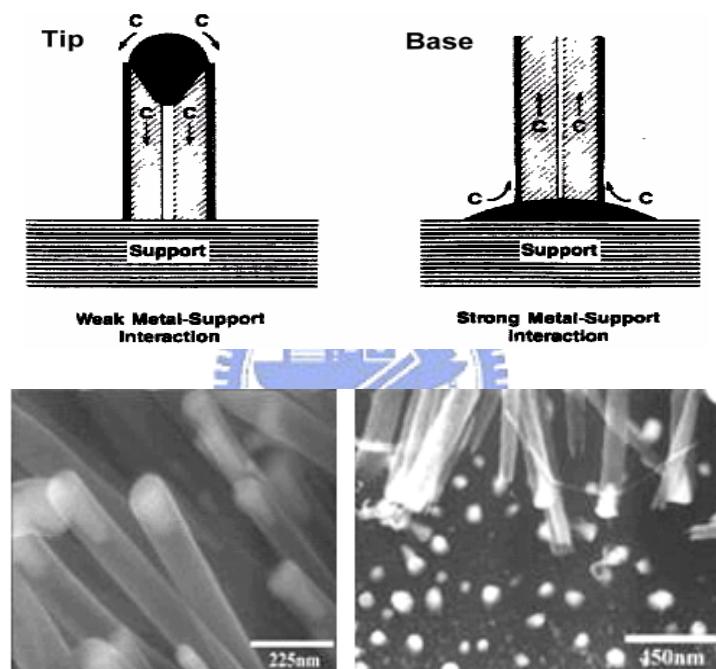


圖 2.16 管基與管頂成長機制示意圖<sup>50</sup>。

(d)竹結狀碳管成長機制(bamboo-like growth mechanism):

當碳原子在觸媒上析出一石墨層，且碳管繼續成長時，此石墨層和觸媒之間會因為應力的存在而脫離，之後會有另一層石墨層在觸媒上析出，並因碳管之繼續成長而脫離，此周期性之隔層形成竹節狀的碳奈米管。圖 2.17 為其機制示意圖<sup>51</sup>。

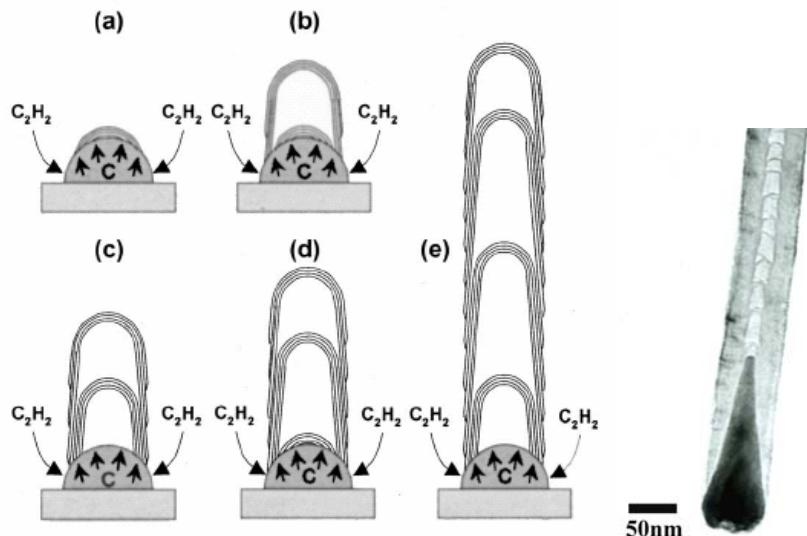


圖 2.17 竹結狀碳管成長機制示意圖<sup>51</sup>。

## 2-2-5 CNTs 的應用

由於奈米碳管的彈性極高，其張力強度比鋼絲強上百倍，但重量卻極輕，且兼具金屬的性質與半導體的性質，故奈米碳管的應用範極廣，可以用作電路中的連接件、可以用作電路開關、可用在平面顯示器等。奈米碳管的發現者飯島澄男預估：2005 年至 2010 年左右就可製造出省電、厚度僅數公釐的大面奈米碳管顯示器。預期在五年至十年內，奈米碳管電池也將開發出來，奈米碳管具有極高儲存電力，但極輕的重量，可改善現有電池所有的缺點，如同電池工業的一場革命，未來對電動汽車工業極有幫助。2010 年左右，以矽為材料的微米級電子電路技術將走到盡頭，奈米碳管將成為替代矽和其他半導體材料的最佳材料，可以開發出比現有傳輸速度與密度高 50 倍至 100 倍，且省電效益高 50 倍至 100 倍的電子設備。

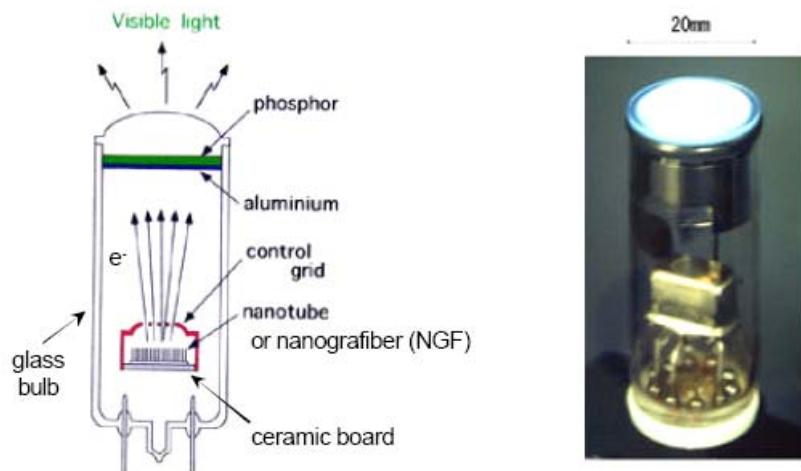
如果奈米碳管生產成本降到每公克三十三美元，且年產量可達一噸，將可供應產值達數十億美元的電腦及電視顯示器。如果價格降到每公克二十二美元，則更多產業都能運用奈米碳管，例如可做雷達無法偵測的隱形飛機的機殼。如果降到 4.4 美元，則可運用於一般日常生活用品，例如手機、筆記型電腦、PDA 的螢幕。2001 年 10 月日本伊勢電子和三重大學共同發表其利用奈米碳管所開發之大型顯示

器，它是屬於一種稱之為場效電晶體顯示器(field emission display, FED)。如圖 2.18，其顯示原理是以所使用的奈米碳管作為電子槍放射出電子束，打在顯示板的螢光體而呈現出來，展現出低耗電、顯示清晰的特色。藉由發展 CNT-FED 技術，除了不僅保留傳統陰極射線影像的品質，並具有省電及薄型(厚度可僅數公釐)等優點，未來再結合碳奈米管其他特性，則有機會發展成為兼具低驅動電壓、高發光效率、低成本、視角大及省電的大尺寸全新平面顯示器。

在儲能材料的應用上也是碳奈米管最近相當熱門的研發重點，根據研究指出，未來不管在鋰離子電池或是汽車燃料電池等用途上，一旦可以成功開發出以碳奈米管為材料基質的相關組件，將可發揮比目前大數十倍之儲能效果。



1998 年 Wong 等人嘗試以奈米碳管做為原子力顯微鏡 (atomic force microscope, AFM) 探針頭的開發如圖 2.19，奈米碳管不論是強度、撓曲度、韌性及導電性皆優於以矽為基礎的探針頭。目前奈米探管探針的顯微鏡由於量產困難，且奈米探管探針在大氣中亦容易氧化斷裂故壽命受限，如何製造一個不易損壞、耐用的探針是奈米產業的另一課題。



*Courtesy of Ise website, www.itron-ise.co.jp*

圖 2.18 日本伊勢電子的場發射電子元件<sup>52</sup>。

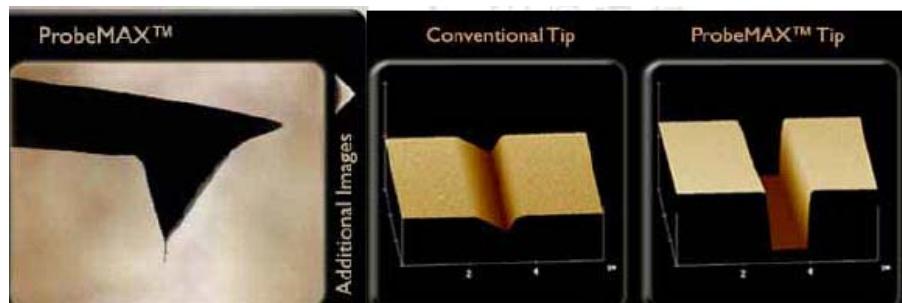


圖 2.19 利用奈米碳管做為 AFM 探針頭<sup>48</sup>。

## 2-3 氧化鋅(Zinc Oxide)

### 2-3-1 氧化鋅基本性質與應用

氧化鋅(ZnO)屬於六方晶系 P63mc 之纖維鋅礦結構(wurtzite structure)，其晶格常數分別為  $a=3.2539\text{\AA}$ ， $c=5.2098\text{\AA}$  等，長短軸比為 1.602，接近完美的 1.633，為非對稱式的晶體結構，結構中並同時具有非計量式的晶體缺陷，如圖 2-20 所示<sup>53</sup>。ZnO 除具有高熔點及熱穩定性外，並有寬能隙(3.37 eV, 298K)與高激子結合能(exciton binding energy, 60 meV)，激子(exciton)是指一電子-電洞對。與其他寬能隙半導體材料(如 GaN:25 meV)相較之下，ZnO 材料的激子結合能較大，因此其在室溫下的發光效率亦較高<sup>54</sup>，適合作為短波長發光材料及紫外線雷射。在鋅和氧的氣氛下形成 ZnO 單晶時，伴隨產生間隙型鋅原子(zinc interstitials)或氧空缺(oxygen vacancies)，成 n 為型半導體，可應用於發光元件上。而 ZnO 材料在透明導電材料上的應用也受到重視，因其具有高穿透率及高導電率，且鋅的取得容易，尤其 ZnO 摻雜鋁(Al-doped ZnO, AZO)薄膜可降低生產成本及解決毒性問題，具有取代 ITO 產品的潛力<sup>55</sup>。在氣體感測器的應用上，目前大多以金屬氧化物半導體材料為主，以 ZnO 氣體感測器為例，ZnO 易與氣體產生吸附作用，造成電性上的變化，可偵測的氣體有 CO、CO<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub> 等，其優點為靈敏度高、操作溫度低<sup>56</sup>。另外 ZnO 結構具六方對

稱，且沒有對稱中心，所以具有高的壓電特性，因此可應用在表面聲波元件(surface acoustic wave, SAW)上<sup>57</sup>。近來也有研究團體發現，將ZnO 製作為特殊奈米結構性質後，其在場發射元件應用上也具有不錯之性能<sup>58</sup>。

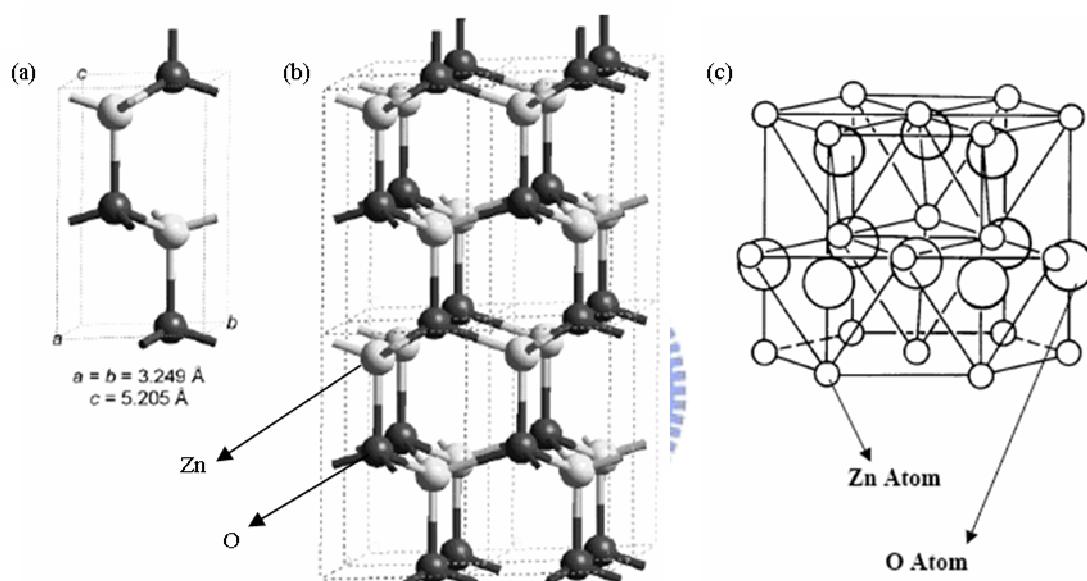


圖 2.20 氧化鋅晶體結構。

## 2-3-2 氧化鋅奈米結構的合成方式

一維 ZnO 奈米結構種類繁多，且已在許多文獻中陸續發表，其中包含：線狀、柱狀、鬚晶、管狀、針狀、帶狀等，近來更有螺旋狀、環狀等特殊形式的 ZnO 奈米結構被發表出來，而製備方式亦多樣化，一般而言，其合成方式可分為三大類：

(a)物理氣相傳輸法(physical vapor-phase transport process):

此法又可稱為熱蒸鍍法(thermal evaporation)是目前最普遍的一種製程方式，其製程設備簡單，成長條件亦不嚴苛，不需要複雜的化學合成反應，所以非常適合成長一維奈米材料。其方法主要是利用高溫將成長源(通常為粉末狀)加熱汽化或分解，藉由載氣將反應氣體輸送到低溫處，透過 VLS、VS 等成長機制製備出奈米線。其中 VS 機制相對於 VLS 機制而言，由於不需低熔點的金屬層作為共晶相，沒有金屬第二相存在對於發光特性量測會得到較佳的性質。目前此方法除了成長一維氧化鋅奈米線<sup>59-60</sup>外，也廣泛的用來成長氧化物奈米線<sup>61-62</sup>、金屬奈米線<sup>63</sup>及 IV 族、II VI 族、II-VI 族、III-V 族等半導體奈米線<sup>64-69</sup>。

(b)水溶液法合成法(aqueous solution method):

利用水溶液法(aqueous solution)<sup>70</sup>合成金屬氧化物，一般而言都是在低過飽和度的過飽和溶液中，利用異質成核(heterogeneous

nucleation)的方式在特定表面上形成奈米晶體，而長晶(crystallization)的關鍵因素掌控在金屬離子及其錯合物(complex)的水解與析出上，與飽和溶液濃度、溫度、pH 值、離子張力(ionic strength)等都有關係。在利用緩衝層合成氧化鋅的系統中，原本薄膜材料固有的表面粗糙度(surface roughness)問題，反而可以作為氧化鋅的異質成核點，提供了個良好的成長環境來成長高順向性氧化鋅奈米陣列，如圖 2-21 所示<sup>71</sup>。

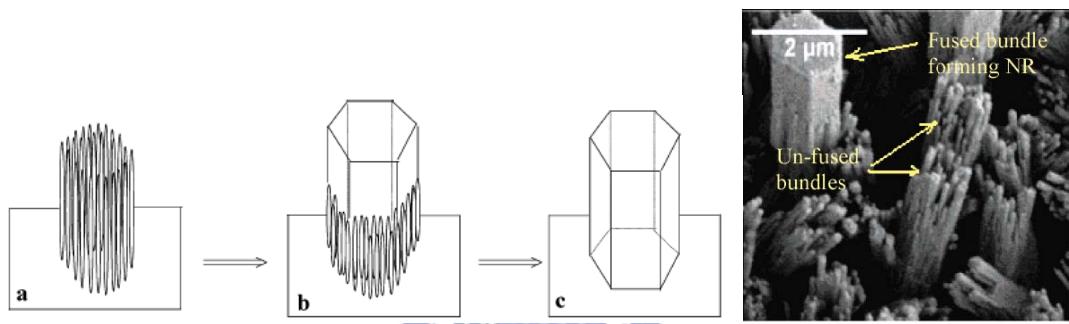


圖 2.21 利用 ALD 成長 ZnO 晶種層配合水溶液成長 ZnO 奈米柱與奈米管<sup>71</sup>。

(c)化學氣相沉積法(chemical vapor deposition):

此種方法是利用化學氣相沈積方式，將還原性氣體或成長源氣體通入管內藉由高溫或電漿環境下產生化學反應並透過 VLS、VS 等成長機制而製備出奈米線。目前已有相當多利用此方法成長奈米線的文獻報導<sup>72-73</sup>。2000 年，成功大學化工系的吳季珍教授利用 CVD 製程在 500 °C 下成長出直徑約 60~80 nm 的氧化鋅奈米柱<sup>74</sup>。

## 2-4 原子層化學氣相沉積(Atomic Layer Deposition, ALD)

ALD 亦屬 CVD 反應，不同之處在於藉由交替通入前驅物與低反應氣體，在試片表面吸附並與試片表面產生化學反應，除此之外其前驅物彼此之間的反應性通常比一般 CVD 來的高，即反應所需活化能較小，故一般製程較低溫。為避免前驅物的裂解所造成薄膜的雜質量增加，前驅物管路及反應腔體的溫度不能太高<sup>75</sup>。對於雙元素 AB 化合物的成長，依序通入前驅物 A、清潔氣體(purging gas)、前驅物 B、清潔氣體這樣即完成一次反應循環。每次通入前驅物時皆使表面達成飽和狀態，前驅物均勻鍍覆並且化學吸附在表面上或者與表面原子反應形成單一層鍵結緊密的原子層，接下來清潔氣體沖掉多餘的反應分子，當另一種前驅物鍍覆上時只有單一種原子層於其反應，如此得到想要的固態產物及氣態副產物。其上所提的成長機制為自我侷限機制

(self-limitation mechanism)，因為每一個循環的固態沉積量取決於在飽和情況下能行成單一原子層之前驅物分子的數量。ALD 的成長特性:1.自我侷限機制，薄膜厚度只與成長循環次數有關，且不需要相當均質的反流場，可以控制精確的材料成份；2.獨立控制反應氣體，沒有氣相的反應，足夠的時間去完成每一個反應循環；3.製程溫度的容許範圍(process window)相當寬，不同的材料可以在相似的製程條件下。ALD 的實際優點:1.準確的控制薄膜厚度；2.可大面積成長，可一次成長相當多數量，具有相當好的一致性；3.對於不穩定固態前驅物的蒸發速率也是可以容許的；4.好的再現性；5.對於高深寬比的凹槽或尖銳的表面可以成長的相當均勻；6.可在低溫下成長高品質的薄膜；7.可以成長多層材料或超晶格。ALD 最大的缺點在於低成長速率，但對於某些 IC 產業而言，薄膜厚度只需要幾奈米厚這相對是個優點<sup>76</sup>。理論上單一次循環成長之厚度應為單一原子層厚度，因此可以精確的控制膜厚且可以大面積鍍覆平坦薄膜。當 ALD 成長出的薄膜為多晶材料時其表面通常較粗糙，因為成長過程包含成核階段類似於一般 CVD 的成長模式，即成長過程不符合 ALD 機制，因每一個循環成長的厚度不足一個原子層。而當成長出的薄膜為磊晶或非晶質時，其表面通常為光滑平整<sup>76, 77</sup>。

1997 年，Yamada<sup>78</sup> 與他的研究團隊，在低於 200 °C 的製程溫度

下於玻璃基板上利用 ALD 成功鍍上 ZnO 薄膜，並利用  $\text{B}_2\text{H}_5$  氣體摻雜硼，如此低溫下沉積出雜質低品質好導電薄膜，對於 LCD 工業取代有毒 ITO 材料的尋找無疑是一大突破。就 ZnO 奈米結構的製程方面，相關文獻即是利用 ALD 技術鍍 ZnO 的晶種層，再配合 VS 製程而生成一維 ZnO 奈米結構<sup>71, 79</sup>，但此方式後續 VS 製程所需溫度太高、製程時間過長，如圖 2.22 所示，雖克服 VLS 不需金屬層作為共晶相即可生成 ZnO 矩陣，但其順向性仍沒有直接以 AAO 模板輔助形成來的好。

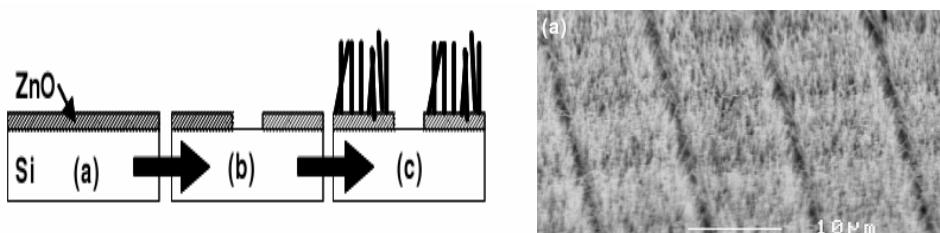


圖 2.22 利用 ALD 沉積 ZnO 晶種層配合 VS 成長機制<sup>71, 79</sup>。

## 參考文獻

---

---

1. A. P. Li, F. Müller, A. Birner, K. Nielsch, and U. Gösele, *J. Appl. Phys.*, **84**, 6023 (1998).
2. A.P. Li, F. Müller, A. Birner, K. Nielsch, and U. Gösele, *Adv. Mater.*, **11**, 483 (1999).
3. Y. Kanamori, K. Hane, H. Sai, H. Yugami, *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 142 (2001).
4. Cheonho Yoon , Jung Sang Suh, *Bull. Korean, Chem. Soc.*, **23**, 1519 (2002).
5. Z.Wang, Y.-K. Su, H.-L. Li, *Appl. Phys. A*, **74**, 563 (2002).
6. Jung Sang Suh and Jin Seung Lee, *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 2047 (1999).
7. Diyaa Almawlawi, Ken A. Bosnick, Anita Osika, and Martin Moskovits, *Adv. Mater.*, **12**, 1252 (2000).
8. Dmitri Routkevitch, Alexander N. Govyadinov, and Peter P. Mardilovich, *MEMS.*, **2**, 39 (2000).
9. G. E. Thompson, *Thin solid films.*, **297**, 192 (1997).
10. O. Jessensky, F. Müller, U. Gösele, *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 1173 (1998).
11. Sunil Kumar Thamida and Hsueh-Chia Chang, *CHAOS*, **12**, 240 (2002).
12. H. Chik, J. M. Xu, *Mater. Sci. and Engin. R*, **43**, 103 (2004).
13. Yu-Guo Guo, Li-Jun Wan, Chuan-Feng Zhu, De-Liang Yang, Dong-Min Chen, Chun-Li Bai, *Adv. Mater.*, **15**, 664 (2003).
14. E. J. Bae, W. B. Choi, K. S. Jeong, J. U. Chu, G. -S. Park, S. Song, I.

- K. Yoo, Adv. Mater., **14**, 277 (2002).
15. Y. Hattori, Y. Watanabe, S. Kawasaki, F. Okino, B. K. Pradhan, T. Kyotani, A. Tomita, H. Touhara, Carbon, **37**, 1033 (1999).
16. W. Xu, T. Kyotani, B. K. Pradhan, T. Nakajima, A. Tomita , Adv. Mater., **15**, 1087 (2003).
17. Mun Ja Kim, Tae Young Lee, Jong Hyong Choi, Jong Bae Park, Jin Seung Lee, Seong Kyu Kim, Ji-Beom Yoo, Chong-Yun Park, Diamond and Relat. Mater., **12**, 870 (2003).
18. Y. C. Sui, J. A. González-León, A. Bermúdez, J. M. Saniger, Carbon, **39**, 1709 (2001).
19. Meng-Ke Li, Mei Lu, Ling-Bin Kong, Xin-Yong Guo, Hu-Lin Li, Mater. Sci. and Engin. A, **354**, 92 (2003).
20. Chengwei Wang and Menke Li, Chinese Science Bulletin, **45**, 15 (2000).
21. Jung Sang Suh, Jin Seung Lee, Hoseong Kim, Synthetic Metals, **123**, 381 (2001).
22. Mun Ja Kim, Jong Hyung Choi, Jong Bae Park, Seong Kyu Kim, Ji-Beom Yoo, Chong-Yun Park, Thin Solid Films, **435**, 312 (2003).
23. W. B. Choi, B. -H. Cheong, J. J. Kim, J. Chu, E. Bae, Adv. Mater., **13**, 80 (2003).
24. S. Iijima, Nature, **354**, 56 (1991).
25. M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and R. Saito, Carbon, **33**, 883 (1995).
26. J. C. Charlier and J. P. Issi, Appl. Phys. A : Materials Science & Processing, **67**, 79 (1998).

27. M. D. Haus, G. Dresselhaus, P. Eklund, and R. Saito, Physics World, January, 33 (1998).
28. J. W. Mintmire and C. T. White, Appl. Phys. A, **67**, 65 (1998).
29. 李元堯，奈米學程教材，國立中正大學，民國九十二年。
30. Nilsson, L., O. Groening, C. Emmenegger, O. Kuettel, E. Schaller, L. Schlapbach, H. Kind, J. -M. Bonard, and K. Kern, Appl. Phys. Lett., **76**, 2071 (2000).
31. R. F. Adamsky, K. M. Merz, Kristallographie, **111**, 350 (1959).
32. W. H. Lee, J. C. Lin, C. Lee, H. C. Cheng, Yew, and T. R. Yew, Diam. & Relat. Mater., **10**, 2075 (2001).
33. Nilsson, L., O. Groening, C. Emmenegger, O. Kuettel, E. Schaller, L. Schlapbach, H. Kind, J.-M. Bonard, K. Kern, Appl. Phys. Lett., **76**, 2071 (2000).
34. O. Groning, O. M. Kuttel, C. H. Emmenegger, P. Groning, L. Schlapbach, J. Vac. Sci. & Techn. B, **18**, 665 (2000).
35. T. W. Ebbesen, P. M. Ajayan, H. Hiura, and K. Tanigaki, Nature, **367**, 519 (1994).
36. T. W. Ebbesen and P. M. Ajayan, Nature, **358**, 220 (1992).
37. A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y. H. Lee, S. G. Kim, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, G. E. Scuseria, D. Tomanek, J. E. Fischer, and R. E. Smalley, Science, **273**, 483 (1996).
38. M. Endo, K. Takeichi, S. Igarashi, K. Kobori, M. Shiraishi, and H. W. Kroto, J. Phys. Chem. Solids, **54**, 1841 (1993).
39. B. C. Statishkumar, A. Govindaraj, and C. N. R. Rao, Chem. Phys. Lett., **307**, 158 (1999).

40. V. Ivanov, J. B. Nagy, Ph. Lambin, A. Lucas, X. B. Zhang, X. F. Zhang, D. Bernaerts, G. Van Tendeloo, S. Amelinckx, and J. Van Landuyt, *Chem. Phys. Lett.*, **223**, 329 (1994).
41. Y. C. Choi, Y. M. Shin, S. C. Lim, D. J. Bae, Y. H. Lee, B. S. Lee, and D. Chung, *J. Appl. Phys.*, **88**, 4898 (2000).
42. Y. Chen, L. P. Guo, D. J. Johnson, and R. H. Prince, *J. Crystal Growth*, **193**, 342 (1998).
43. C. Bower, W. Zhu, S. Jin, and O. Zhou, *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 830 (2000).
44. V. I. Merkulov, D. H. Lowndes, Y.Y. Wei, G. Eres, and E. Voelkl, *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 3555, (2000).
45. Z. F. Ren, Z. P. Huang, J. W. Xu, J. H. Wang, P. Bush, M. P. Siegal, and P. N. Provencio, *Science*, **282**, 1105 (1998).
46. C. Bower, O. Zhou, W. Zhu, D. J. Werder, and S. Jin, *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 2767 (2000).
47. Shoushan Fan , Michael G. Chapline, Nathan R. Franklin, Thomas W. Tombler, Alan M. Cassell, Hongjie Dai, *Science*, **283**, 512 (1999).
48. Dai H., J. H. Hafner, A. G. Rinzler, D.T. Colbert, and R. E. Smalley, *Nature*, **384**, 147 (1996).
49. Oberlin A., M. Endo, and T. Koyama, *J. Crystal Growth*, **32**, 335 (1976).
50. C. T. Kuo, T. K. Chao, Chwa technology books, pp.9-20 2004.
51. M.K. Endo, K. K. Takeuchi, K. Takahashi, H. W. Kroto, and A. Sarkar, *Carbon*, **33**, 873 (1995).
52. Y. Saito, S. Uemura, and K. Hamaguchi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37**, L346 (1998).

53. Timothy J. Boyle, Scott D. Bunge, Nicholas L. Andrews, Laura E. Matzen, Katherine Sieg, Mark A. Rodriguez, and Thomas J. Headley, *Chem. Mater.*, **16**, 3279 (2004).
54. Y. Chen, D. M. Bagnall, H. Koh, K. Park, Z. Zhu, T. Yao, *J. Appl. Phys.*, **84**, 3912 (1998).
55. 楊明輝，工業材料，2001年11月。
56. 郭旭祥，國立成功大學材料科學與工程學系碩士論文，2000。
57. W. S. Hu, Z. G. Liu, R. X. Wu, Y. F. Chen, W. Ji, T. Yu, and D. Feng, *Appl. Phys. Lett.*, **71**, 548 (1007).
58. Y. Zhang, K. Yu, S. Ouyang, Z. Zhu, *Mater. Lett.*, **60**, 522 (2006).
59. Y. C. Kong, D. P. Yu, B. Zhang, W. Fang and S. Q. Feng, *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 407 (2001).
60. Y. Zhang, H. Jia, R. Wang, C. Chen, X. Luo, D. Yu, *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 4631 (2003).
61. H. Z. Zhang, Y. C. Kong, Y. Z. Wang, X. Du, Z. G. Bai, D. P. Yu, *Solid State Communi.*, **109**, 677 (1999).
62. X. S. Peng, Y. W. Wang, J. Zhang, X. F. Wang, L. D. Zhang, *Appl. Phys. A*, **74**, 437 (2002).
63. Y. Wu, P. Yang, *Chem. Mater.*, **12**, 605 (2000).
64. X. C. Wu, Y. R. Tao, *J. Crystal Growth*, **242**, 309 (2002).
65. Y. Wang, L. Zhang, X. Peng, *Chem. Phys. Lett.*, **357**, 314 (2002).
66. F. Kim, P. Yang, *Nano Letter*, **2**, 1109 (2002).
67. Y. F. Zhang, Y. H. Tang, C. Lam, N. Wang, S. T.Lee, *J. Crystal Growth*, **212**, 115 (2000).
68. V. A. L. Roy, A. B. Djuris, W. K. Chan, J. Gao, H. F. Lui ,C. Surya,

- Appl. Phys. Lett., **83**, 141 (2003).
69. W. I. Park, D. H. Kim, S.-W. Jung, Gyu-Chul Yi, Appl. Phys. Lett., **80**, 4232 (2002).
70. S. K. Marathe, P. M. Koinkar, S. S. Ashtaputre, M. A. More, Nanotechnology, **17**, 1932 (2006).
71. Quanchang Li, Vageesh Kumar, Yan Li, Haitao Zhang, Tobin J. Marks, and Robert P. H. Chang, Chem. Mater., **17**, 1001 (2005).
72. H. Y. Peng, X. T. Zhou, S. T. Lee, Chem. Phys. Lett., **327**, 263 (2000).
73. S. R. Qi, X. T. Huang, Z. W. Gan, X. X. Ding, Y. Cheng, Journal of Crystal Growth, **219**, 485 (2000).
74. J. J. Wu, S. C. Liu, Adv. Mater., **14**, 215 (2002).
75. T. Suntola , Thin Solid Films, **216**, 84 (1992).
76. Mikko Ritala and Markku Leskelä, Nanotechnology, **10**, 19 (1999).
77. 柯東杰，國立交通大學材料科學與工程學系碩士論文，2006。
78. Akira Yamada, B. Sang, and Makoto Konagai, Appl. Surf. Sci., **112** 216 (1997).
79. J. F. Conley Jr, L. Stecker, and Y. Ono, Nanotechnology, **16**, 292 (2005).

## 第三章 陽極氧化鋁模板製備與研究

---

---

### 3-1 AAO 模板製備

在陽極氧化鋁模板製程中，本研究所使用試片的基材為 p-type (100)面的矽基材，熱阻絲蒸鍍系統(thermal evaporator coater)在高真空環境下( $< 4 \times 10^{-6}$  Torr)蒸鍍 1~1.5  $\mu\text{m}$  的純鋁(99.999%)。完成上述步驟後，把試片切割為 20 mm×25 mm 大小，便開始正式進行陽極氧化鋁處理，本研究所使用製具為抗酸鹼的 PVC 材質電解槽，並在一端開出直徑 1.2cm 的圓孔做為反應區域，將試片接上陽極，使用白金片當作陰極如圖 3.1 所示。



本研究使用兩階段的陽極氧化處理法，如圖 3.2 所示，先進行第一階段的陽極氧化鋁反應，只留下所需厚度的純鋁，再利用 1.8 wt% 鉻酸(chromic acid,  $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ )加上 6 wt% 磷酸(phosphoric acid,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ )，在 60 °C 下浸泡 40 分鐘移除第一階段所生成的 AAO。由於在 AAO 孔洞底部會有規則的阻障層結構在氧化鋁及純鋁界面生成，因此將第一階段生成的 AAO 移除後，便會留下表面凹痕結構的純鋁，第二階段陽極氧化鋁反應(second anodization)所使用條件與第一階段相同，電解液便會依照凹痕的位置向下反應，形成規則的 AAO 奈米孔洞，最後再利用 5 wt% 的磷酸(phosphoric acid,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ )在 25 °C 下來做擴孔。

及移除阻障層的動作。

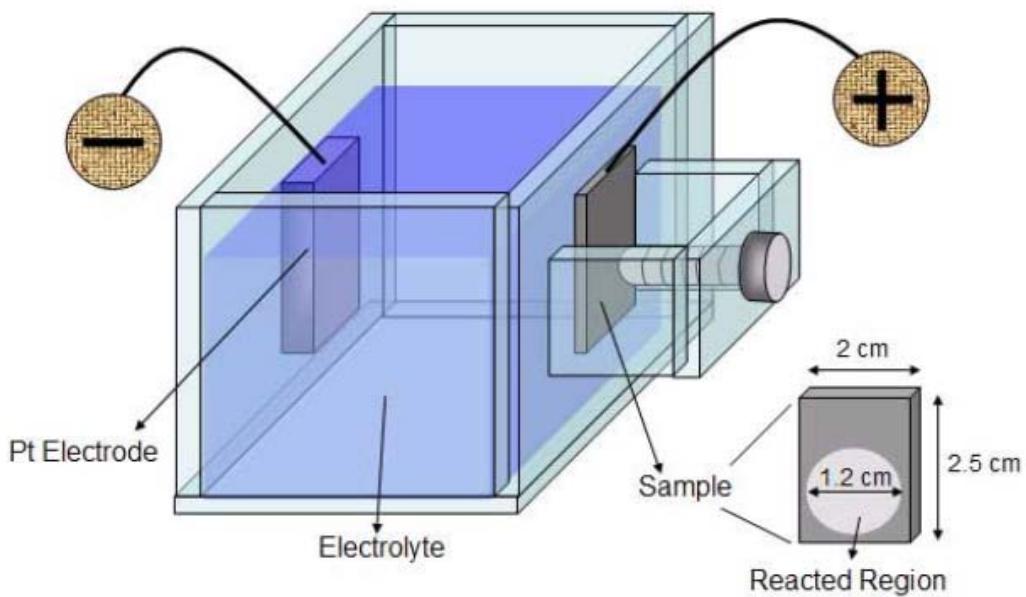
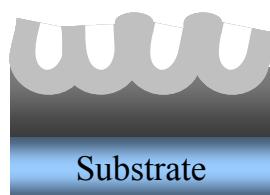


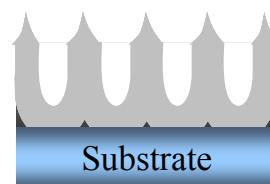
圖 3.1 AAO 製具與試片示意圖。



a) 1st-step Anodization



c) 2nd-step Anodization



b) 1st-step AAO Removal d) Pore Widening Treatment

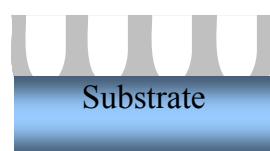
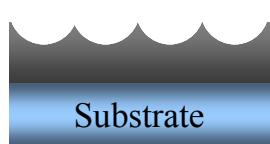


圖 3.2 兩階段陽極氧化處理過程示意圖。

圖 3.3 為使用草酸作為電解液製備 AAO 模板的 FESEM 平面及橫截面圖，所使用的陽極氧化處理條件為在 25 °C 下，草酸濃度為 0.3 M，進行第一階段的陽極氧化處理之後，使用 1.8 wt% 鉻酸加上 6 wt% 磷酸在 60 °C 下浸泡 40 分鐘後，移除第一階段所生成的氧化鋁，再以同樣條件進行第二階段的陽極氧化處理直到將純鋁完全反應完，最後再利用 5 wt% 的磷酸在 25 °C 下做擴孔及移除 AAO 孔洞底部阻障層的步驟。所得到的 AAO 奈米孔洞直徑約 75 nm，孔洞間距約 100 nm。本研究直接在矽基材上製備 AAO 模板，對後續各種應用有較大的方便性；且相較於其他 AAO 文獻，我們省去電解拋光的步驟，且沒有經過事先 pattern 的處理，奈米孔洞便已具有高規則性的六角狀排列，如圖 3.3(a) (b) 所示；但若與一般直接在鋁片 (Bulk) 上製作 AAO 所形成的奈米孔洞規則性相比較，則並沒有在鋁片上的優良，其因為第一階段陽極氧化處理時間的長短，第一階段陽極氧化處理的時間越長，所得到的 AAO 孔洞規則性便越佳。在鋁片上製作 AAO 時，鋁的厚度相對來說相當的厚，便可幾乎無限延長第一階段陽極氧化處理時間，讓孔洞穩定成長達到超高規則性排列；而由於本研究所蒸鍍的鋁膜厚度有限，第一階段陽極氧化處理時間受限於鋁膜厚度，因此得到 AAO 孔洞規則性不若在鋁片上製作佳。如圖 3.3(c) 所示，AAO 孔洞通道排列整齊垂直於矽基材，且孔洞底部的阻障層也在擴孔時順

利移除，以提供後續模板技術應用。

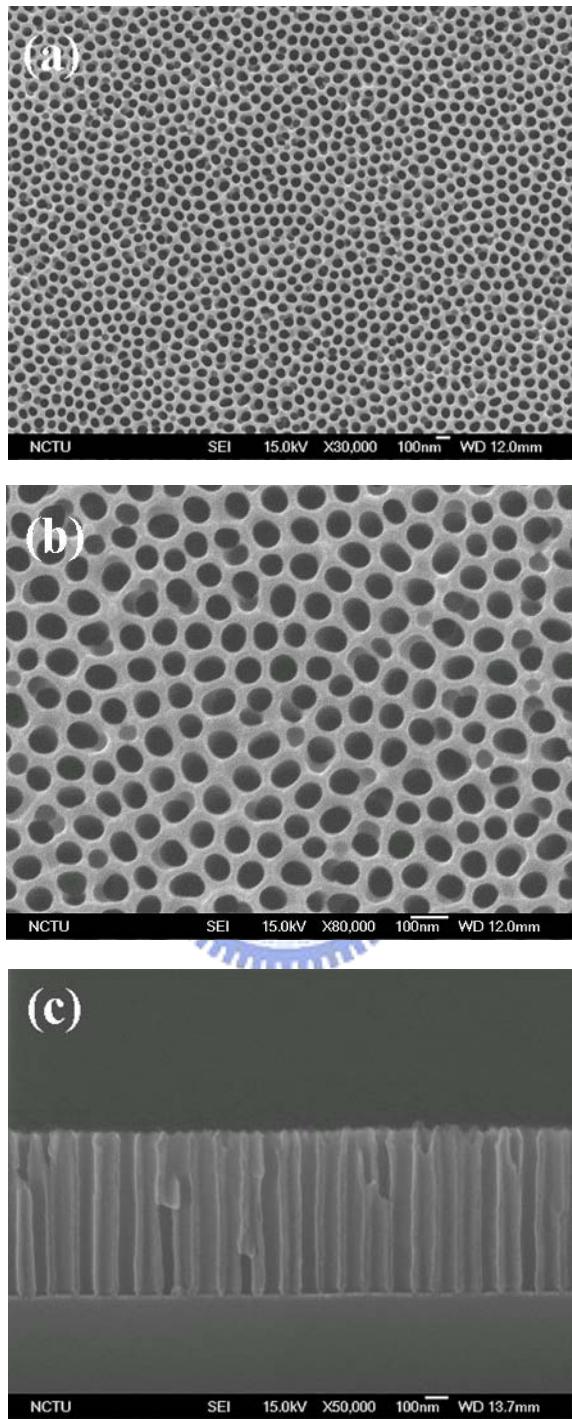


圖3.3 AAO的FESEM影像圖:(a)(b)平面圖，(c)橫截面圖。陽極氧化處理條件為 $25^{\circ}\text{C}$ ， $0.3\text{ M}$ 草酸， $40\text{ V}$ ，孔洞直徑約 $75\text{ nm}$ ，孔洞間距約 $100\text{ nm}$ 。

## 3-2 不同深寬比 AAO 模板的研究

圖 3.4 分別代表出低中高三種深寬比 AAO 模板的 FESEM 平面與橫截面圖。其陽極處理條件為，0.3 M 草酸作電解液，外加電壓 40 V，溫度 25 °C，採用兩階段陽極氧化處理法。(a)圖為深寬比較低的 AAO 模板，我們調整第一階段陽極氧化處理的時間，得到厚度只有 250 nm 的 AAO 模板，再調整擴孔時間得到直徑為 75 nm 的孔洞，其深寬比經過計算可得： $250/75=3.33$ ，同理，我們也可用相同的步驟得到(b)圖中 700 nm 厚，60 nm 孔洞直徑，深寬比為 11.67 以及(c)圖中 1000 nm 厚，45 nm 孔洞直徑，深寬比為 22.22 的 AAO 模板。本研究 AAO 模板深寬比最小可以達到 3.33，這種深寬比較低對模板技術來說有一個好處，因為模板技術成長奈米結構材料中一項主要面對的困難就是材料源無法進入孔洞內部沉積，我們大大降低了深寬比，將可使材料源容易進入奈米孔洞之中，增加以模板技術製作奈米結構材料的容易度。

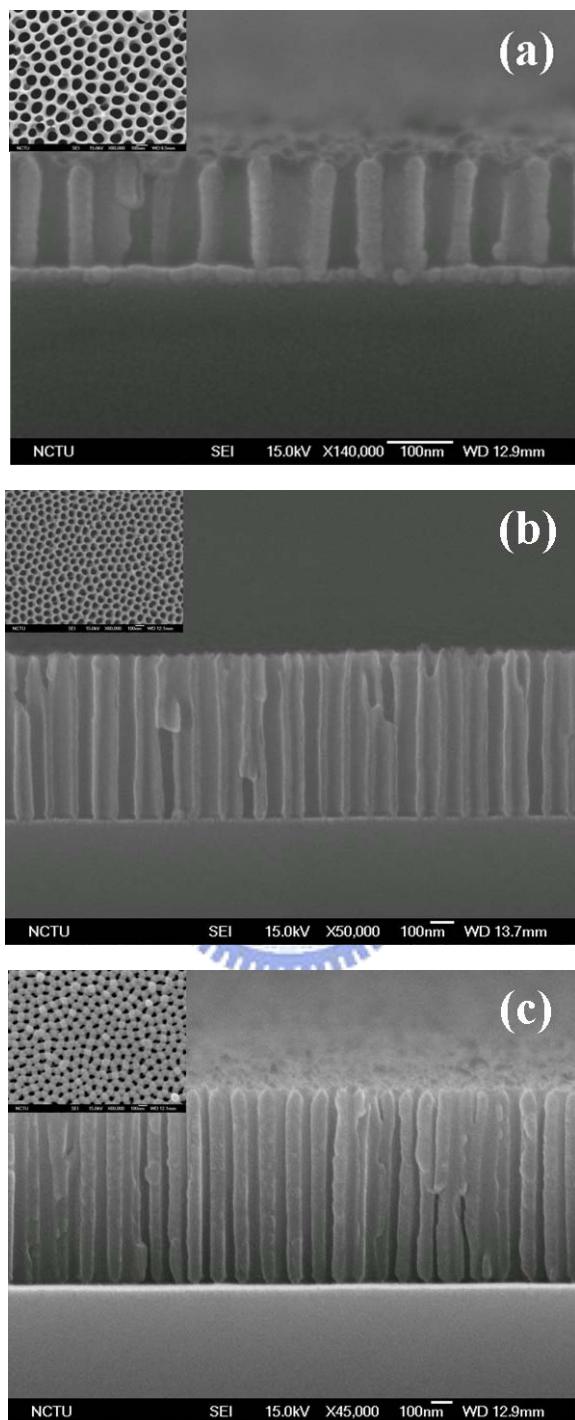


圖 3.4 低中高三種深寬比的 AAO 模板:(a)低深寬比 3.33，(b)中深寬比 11.67，(c)高深寬比 22.22。

### 3-3 結論

本研究成功在矽基材上利用兩階段陽極氧化鋁處理法配合草酸電解液，製備出孔洞直徑為 75 nm 的 AAO 模板。此外，本研究利用調整擴孔時間與第二階段陽極氧化處理時間，製備出低中高三種不同深寬比的 AAO 模板(3.33、11.67、22.22)。



# 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

---

---

## 4-1 前言

一維 CNTs 吸引許多研究團體對於其在奈米光電應用技術上發展，例如電晶體<sup>1</sup>、場發射尖端<sup>2</sup>與先進內連線<sup>3</sup>。為了製備較有實用價值的的 CNT 而言，最好能在適合的製程溫度內確認一可行的方法來生長緻密且具可控性的 CNT 陣列於適當的基材上。利用奈米模板來合成奈米材料可有效定義其形貌與分佈。這些奈米模板包含自組裝(self-assembly)多孔矽沸石(mesoporous)整合三維 Si(Ge)奈米晶體<sup>4</sup>以及 AAO 模板整合二維 CNT 陣列<sup>5, 6</sup>。一般而言，自組裝的模板提供高深寬比的通道與奈米孔洞，其中反應物的傳輸則是考量的關鍵。

近來，多篇報告闡明了奈米結構材料的低溫合成是經由一固態擴散機制<sup>7-9</sup>，而非氣-液-固三態的成長機制<sup>10, 11</sup>。奈米碳纖維(carbon nanofibers, CNFs)於常溫下生長的發現亦被發表過<sup>7</sup>。值得注意的是，由於電漿<sup>4, 7, 8</sup>或氫氣<sup>12</sup>可被利用來增強前驅物的擴散且明顯降低成長溫度以製備結晶薄膜<sup>13</sup>或奈米結構<sup>4, 7-9</sup>。可以預期具有高動能的前驅物能輕易地擴散進入奈米模板的內部，但電漿製程並不適用於需要大尺寸基材面積的應用上。因此，在具有氫氣氣氛下的熱化學氣相沉積

法可以作為可行的技術對於生長 CNT 在大尺寸面積基材上。不幸地，當沉積溫度在 550~900 °C 時對熱化學氣相沉積法來說，其溫度太高而無法使用在玻璃基材上<sup>5,6</sup>。

在此研究中，利用熱化學氣相沉積法在 500 °C 於 AAO 模板上製作高效能場發射 CNT 陣列，我們所用的是一種高含量氫氣來稀釋碳氫前驅物。於 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> 及 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> 中，CNT 成長的活化能是決定於各自的成長機制。前驅混合物搭配氫氣增加製程能直接造成 CNT 成長溫度的下降。同時可量測 CNT 陣列的場發射特性增加他們在顯示科技上的應用潛力。

## 4-2 實驗步驟



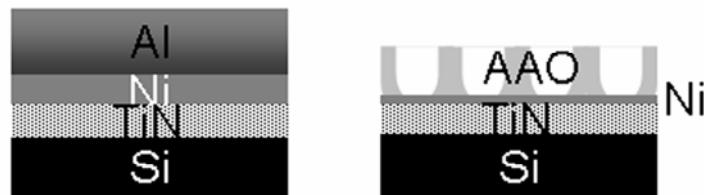
本研究所使用試片的基材為 4 吋 p-type (100)面的矽基材，利用金屬物理氣相沉積系統(metal physical vapor deposition)，以 Ti 靶材(99.999%) 配合混合氣體沉積 TiN 20 nm 與 Ni 10 nm。TiN 作為擴散阻障層防止 Ni 擴散進入矽基材形成矽化物，Ni 作為後續成長 CNT 之金屬觸媒(catalyst)<sup>14</sup>。接下來利用熱阻絲蒸鍍系統(thermal evaporator coater)在高真空環境下( $< 4 \times 10^{-6}$  Torr)蒸鍍 1.5 μm 的純鋁(99.999%)。完成上述這些步驟後，把試片切割為 20 mm×25 mm 開始進行兩階段陽極氧化鋁處理(two-step anodization process)，將試片接上陽極，使用白金片當作陰極。第一階段陽極氧化鋁反應(first

anodization)所使用條件為 25 °C 下，以 0.3 M 草酸(oxalic acid, H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)作為電解液(electrolyte)，定電壓 40 V 進行反應 300 秒。第一階段所生成的 AAO 奈米孔洞表面較不規則且直徑也不同。再利用 1.8 wt% 鉻酸(chromic acid, H<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)加上 6.0 wt% 磷酸(phosphoric acid, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)混合，在 60 °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。第二階段陽極氧化鋁反應(second anodization)所使用條件與第一階段相同，電解液便會依照凹痕的位置向下進行反應 275 秒，形成規則一致的 AAO 奈米孔洞。在第一與第二階段陽極氧化鋁反應過程在電解液中皆使用磁石均勻攪拌。最後再利用 5.0 wt% 的磷酸在 25 °C 下來做擴孔及移除阻障層的動作，使底部 Ni 金屬觸媒裸露出來。為了研究 CNT 成長時活化能與場發射特性，我們也同時在空白矽基材(blank wafer)上利用金屬物理氣相沉積系統沉積 TiN 20 nm / Ni 10 nm 作為與 AAO 模板的對照組。我們利用熱化學氣相沉積(thermal chemical vapor deposition)系統成長 CNTs 同時在 AAO 模板與空白矽基材上。在成長 CNTs 前，我們將兩種試片同時放置於 75% 氢氣與 25% 氮氣混和，在還原氣氛下 500 °C 加熱 10 分鐘。將 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> 或 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> 在不同比例與流量下開始成長 CNT 加熱 15 分鐘溫度範圍為 500~750 °C。表 4.1 為本研究成長 CNTs 製成參數，總流量 625 SCCM。圖 4.1 為利用 AAO 模板成長 CNTs 製程示意圖。

利用場發射掃瞄式電子顯微鏡(field-emission scanning electron microscope)來觀察 AAO 模板與 CNTs 結構與形貌。場發射量測系統利用 Keithley 237 在真空間度  $10^{-6}$  torr。陽極材料為鎢金屬導體材料，直徑為 500  $\mu\text{m}$ 。陽極與試片間距為 100  $\mu\text{m}$ 。在室溫下，將試片放置於載台上給予 0 至 1000 V，使電子自 CNT 尖端發射出。在量測場發射性質之前，我們會先通高電壓 600 V 清除 CNT 表面的吸附分子。



(a) Sample structure (c) Barrier layer removal



(b) Formation of AAO (d) CNTs growth

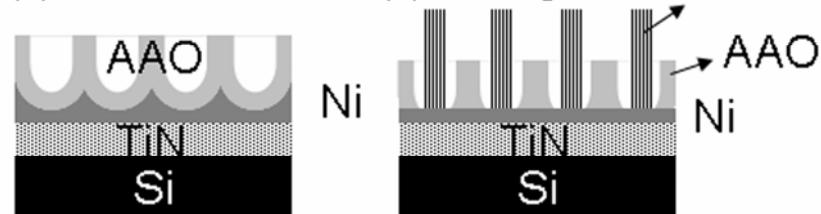


圖 4.1 利用陽極氧化鋁模板成長 CNTs 製程示意圖。



表 4.1 本研究成長 CNTs 實驗參數。

Sample	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> flow rate (SCCM)	H <sub>2</sub> flow rate (SCCM)	N <sub>2</sub> flow rate (SCCM)	H <sub>2</sub> pretreatment (min)
A	125	500	0	10
B	125	0	500	10
C	50	200	0	10
D	50	0	200	10
E	125	50	0	10
F	125	0	50	10



### 4-3 結果與討論

圖 4.2(a)(b)利用兩階段陽極氧化鋁處理形成的 AAO 奈米孔洞之 FESEM 平面圖與橫截面圖。經過兩階段陽極氧化鋁處理<sup>15</sup>後 AAO 模板孔洞之間相互平行且垂直於底部基材，孔洞直徑為 75 nm、孔洞間距為 100 nm，此奈米孔洞深寬比為 10。圖 4.3(a)(b)利用 AAO 模板成長 CNTs 之表面形貌，所使用之參數如表 4.1 中試片 A。由圖 4.3(a)中發現開始成長 10 分鐘時有較少 CNTs 在 AAO 模板中且彼此糾纏在一起。圖 4.3(b)中發現開始成長 15 分鐘後，呈現較稠密的 CNTs，其密度為  $2.2 \times 10^9$  tubes/cm<sup>2</sup> (約 28%)。圖 4.4 為 CNTs 成長在空白矽基材上於 500 °C 加熱 15 分鐘之 FESEM 平面圖。雖然圖 4.3 與圖 4.4 使用相同成長參數，但我們可以發現當 CNTs 成長在空白矽基材上時數量較多且糾纏在一起，其密度為  $6.5 \times 10^{10}$  tubes/cm<sup>2</sup>。圖 4.5 為 CNTs 同時成長在兩種基材上之場發射性質量測結果。利用 AAO 模板輔助成長 CNTs 時，當電場在 8 V/μm 場發射電流密度為 100 mA/cm<sup>2</sup>。在此我們定義當電流密度到達 10 μA/cm<sup>2</sup> 為起始電場(turn-on field)，實驗中所得到之 CNTs 的起始電場值為 2.8 V/μm。當 CNTs 成長在空白矽基材上時相較之下其起始電場值卻只有 4.5 V/μm。圖 4.5 之插圖是將  $\ln(1/V^2)$  為縱軸對  $1/V$  作圖，並計算其斜率。由 Fowler 與 Nordheim 關係式<sup>16</sup>，利用 AAO 模板輔助成長 CNTs 之 β 場效增強因子(field

enhancement factor)為 2700，而 CNTs 成長在空白矽基材上之  $\beta$  場效增強因子為 505。利用 AAO 模板輔助成長 CNTs 之  $\beta$  場效增強因子 2700 高於之前文獻報導<sup>5, 6, 17-19</sup>。Chen 等人也發表過利用 AAO 模板輔助成長 CNT 得到相似的場發射電流密度，其 CNT 密度較高為  $(6-8) \times 10^9$  tubes/cm<sup>2</sup><sup>18</sup>。本研究得到較佳場發射性質之原因為獨特的 CNTs 有較低的場遮蔽效應(field-screening effect)。如同圖 4.3 清楚地表示，CNT 的填充率是 28%，且之間物理的糾纏性被 AAO 模板給降低了。



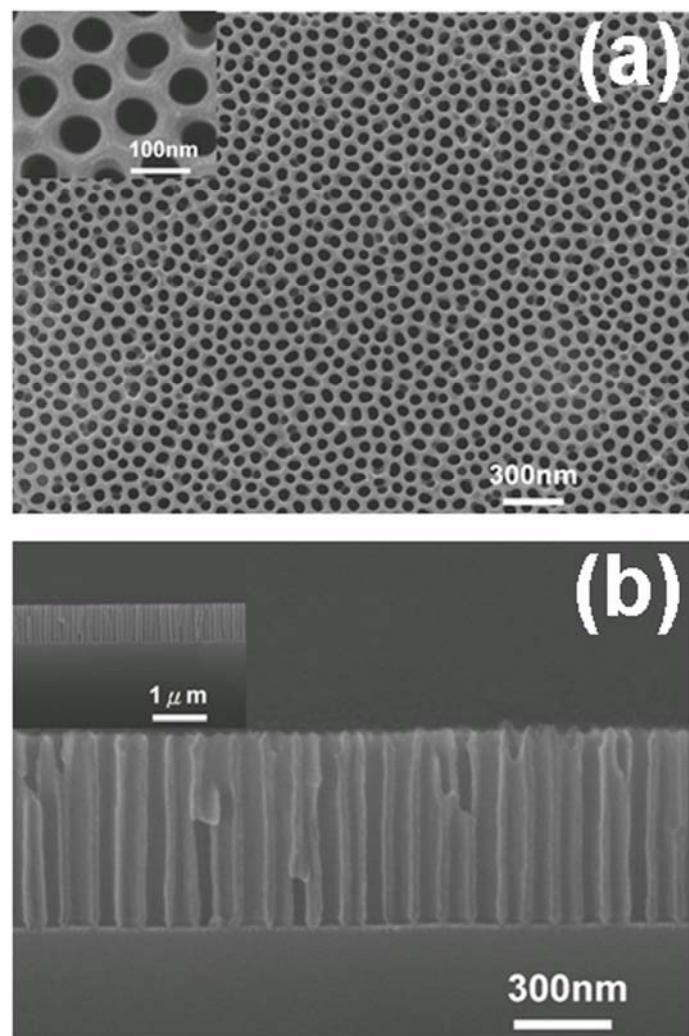


圖 4.2 利用兩階段陽極氧化鋁處理形成的 AAO 奈米孔洞之 FESEM 平面圖(a)與橫截面圖(b)。

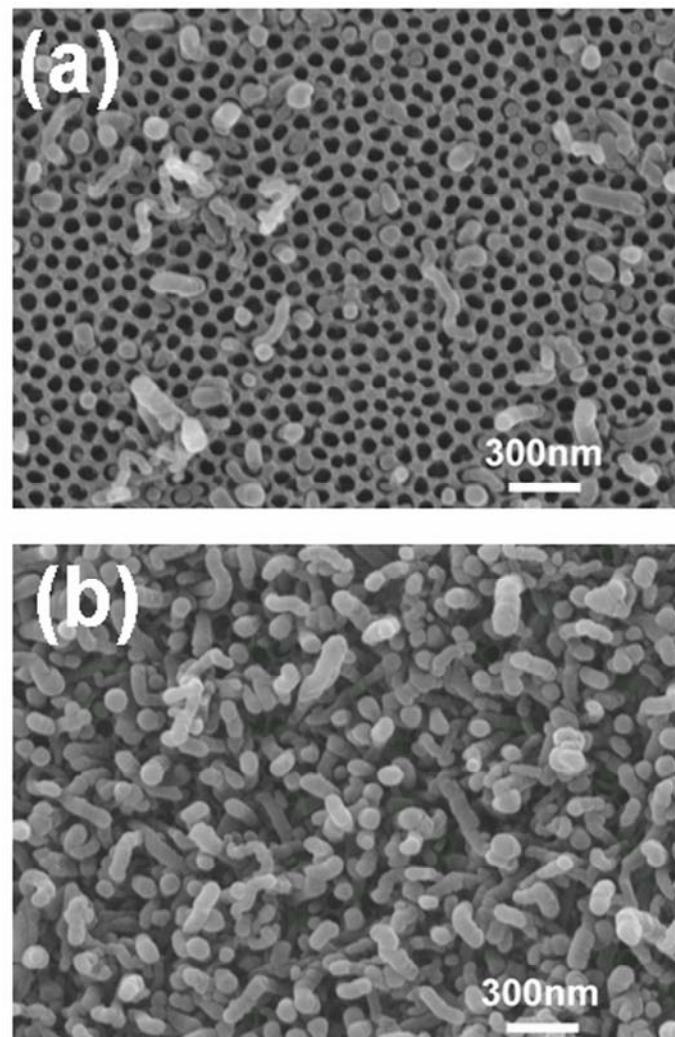


圖 4.3 利用熱化學氣相沉積於 AAO 模板中成長 CNTs 之 FESEM 平面圖(a)成長 10 分鐘(b)成長 15 分鐘。所使用之參數如表一中試片 A。

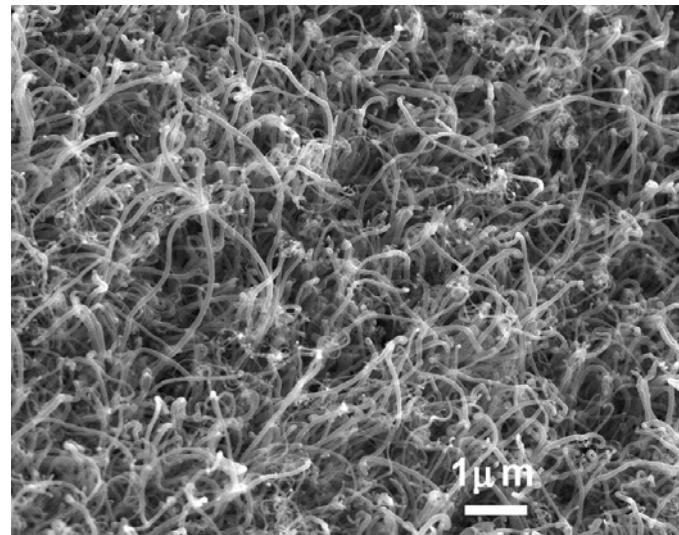


圖 4.4 CNTs 成長在空白矽基材上於  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  加熱 15 分鐘之 FESEM 平面圖。

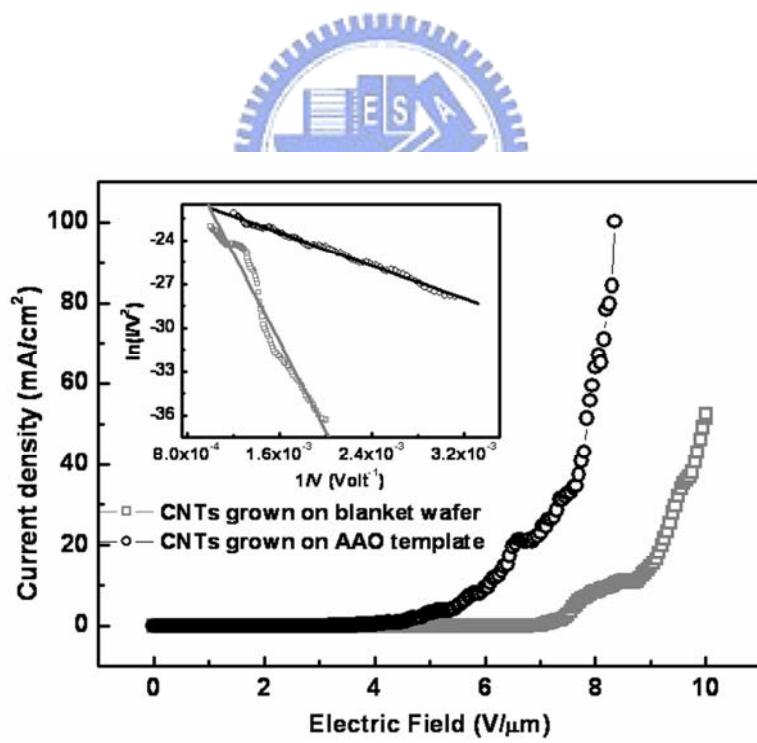


圖 4.5 利用熱化學氣相沉積將 CNTs 同時成長 AAO 模板與空白矽基材上之場發射性質曲線。插圖為兩曲線之 F-N 特性。

本研究也嘗試改變奈米碳管製程氣體流量觀察碳管生長情況以及場發射性質的變化。首先固定  $C_2H_4$  流量 125sccm，改變  $H_2$  流量由 500sccm 降為 300sccm 和 100sccm。圖 4.6(a)、(b) 為氫氣流量 100sccm 與 500sccm 下所得到的 CNTs 生長情況比較。由圖中可以很清楚地比較出，在低  $H_2$  流量下，CNTs 生長密度比在高  $H_2$  流量成長之碳管密度低很多。我們知道  $H_2$  在合成 CNTs 中扮演著促進碳源氣體分解的角色，且  $H_2$  另有分解碳膜的特性<sup>28, 29</sup>，因此在低  $H_2$  流量下，碳源氣體無法被充分分解，將會阻礙 CNTs 的生長；且在以 AAO 為模板合成 CNTs 時，AAO 模板表面容易有非晶質碳(amorphous carbon)沉積的情形<sup>30</sup>，當  $H_2$  流量太低，非晶質碳無法完全被  $H_2$  分解，便會大量沉積在 AAO 模板表面封住孔洞，阻止孔洞內碳管的合成。由以上的研究，我們得知  $H_2$  對 CNTs 的成長有很重要的影響， $H_2$  含量越低所得到的 CNTs 密度越差。圖 4.7 為分別在三種  $H_2$  流量其場發射性質曲線，插圖則為 F-N 特性曲線，由圖中顯示出在 500 sccm、300 sccm 以及 100 sccm 氢氣流量下所得到的起始電場分別由 2.8 V/ $\mu m$  升至 6.6 V/ $\mu m$  以及 7.2 V/ $\mu m$ ；場發射增強因子  $\beta$  則由 2700 降至 768 以及 480，場發射性質明顯地變差，推測其原因，可能是由於碳管密度過低，場發射子太少所造成；此外，非晶質碳除了沉積在 AAO 模板表面，也有可能沉積於碳管上，可能因此造成碳管功函數的改變，使電

子較難脫離碳管表面發射出來，影響場發射性質<sup>30</sup>。

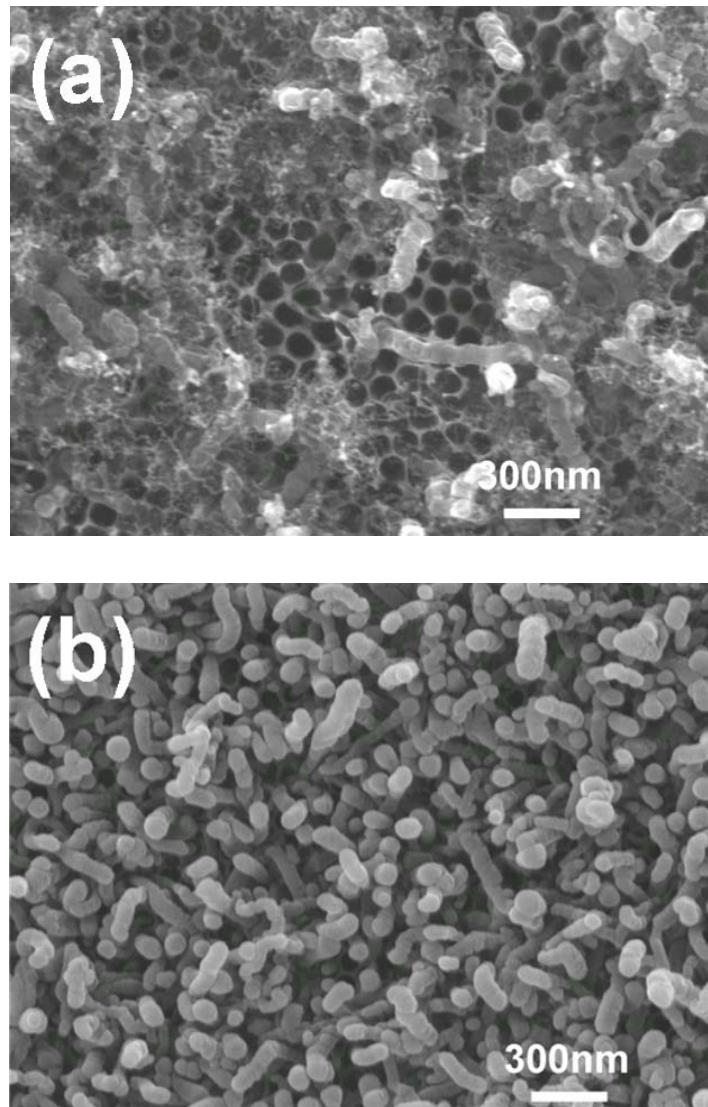


圖 4.6 固定  $C_2H_4$  流量 125sccm， $H_2$  流量為(a)100sccm 與(b)500sccm 之 FESEM 平面圖。

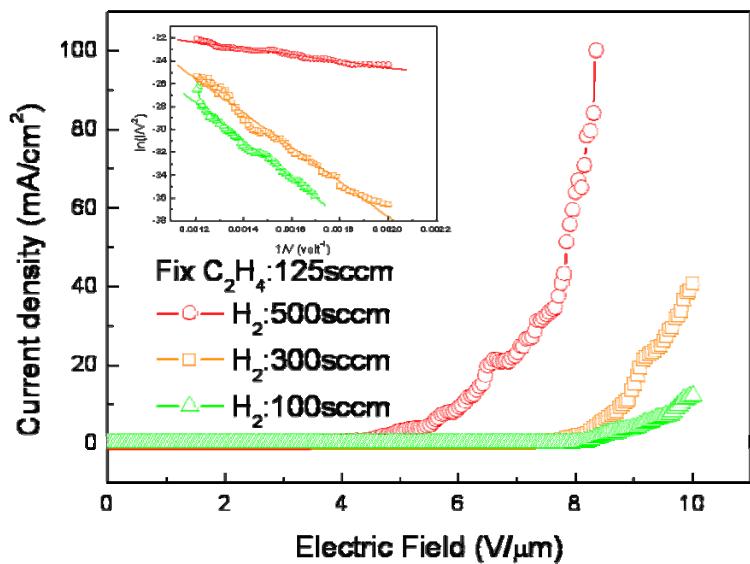


圖 4.7 固定  $\text{C}_2\text{H}_4$  流量 125 sccm， $\text{H}_2$  流量為 500 sccm、300 sccm 與 100 sccm 之場發射性質曲線。插圖為兩曲線之 F-N 特性。



利用本實驗所製備 CNTs 之場發射性質可與利用電漿輔助成長 CNTs 做比較。然而，從表 4.2 所列可知，他們明顯地勝過那利用熱化學氣相沉積法搭配低氫氣含量的前驅混合物所得到。如此獨特的製程使得我們不需藉由電漿輔助直接在 500 °C 成長 CNTs。雖然其他的一維材料，像是奈米碳纖維，雖然是在某些低溫<sup>10, 11, 20</sup>甚至是室溫狀態時合成的<sup>7</sup>，但他們的成果尤其是在場發射顯示科技應用上是不明確的。



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。

		Temperature (°C)	Dilution gas	Field emission	Reference
Thermal CVD	on AAO	550—900	Ar<160 SCCM	$\beta=80\text{--}5600$	
			H <sub>2</sub> <40 SCCM	Current density 24 mA/cm <sup>2</sup>	<a href="#">5</a> and <a href="#">6</a>
			N <sub>2</sub> <100 SCCM		
			NH <sub>3</sub> <60 SCCM		
Plasma technique CVD	On blank	700—800	Ar<60 SCCM	$\beta=800\text{--}7800$	
			H <sub>2</sub> <200 SCCM	Current density 100 mA/cm <sup>2</sup>	<a href="#">15</a> and <a href="#">17</a>
			N <sub>2</sub> <60 SCCM		
			NH <sub>3</sub> <300 SCCM		
Our work	on AAO	500	He<15 SCCM		
				$\beta=1900\text{--}2600$	
			H <sub>2</sub> =2—80 SCCM	Current density 100 mA/cm <sup>2</sup>	<a href="#">18</a>
	On blank	280—700	H <sub>2</sub> =2—270 SCCM	$\beta=3000$	<a href="#">19</a> and <a href="#">27</a>
			CO <sub>2</sub> <30 SCCM	Current density 173 mA/cm <sup>2</sup>	<a href="#">19</a> and <a href="#">27</a>
			N <sub>2</sub> =2—100 SCCM		
				$\beta=2700$	
			H <sub>2</sub> =500 SCCM	Current density 100 mA/cm <sup>2</sup>	

氣-液-固(vapor-liquid-solid, VLS)機制常用來解釋催化劑成長 CNTs<sup>9, 11, 21, 22</sup>。此製程方式需提供足夠能量產生熱熔融催化劑顆粒，並與後續的氣體反應物產生合金。此製程需提供足夠能量使得催化劑顆粒表面熱解析出碳與氣體反應。碳於顆粒底部析出並形成穩定石墨結構<sup>23</sup>。一般認為 CNT 形成氣-液-固機制之最低成長溫度取決於碳與催化劑共熔點溫度(eutectic temperature)。先前對於固相擴散(solid-phase diffusion, SPD)製程研究<sup>7-9</sup>，利用催化劑所合成奈米結構像是 CNFs<sup>7, 8</sup>、ZnSe<sup>10</sup>、GaAs<sup>9</sup> 奈米線都在相對較低的溫度下。他們指出利用電漿<sup>7, 8</sup>或是分子束磊晶(molecular-beam epitaxy, MBE)<sup>10</sup>技術可使得吸附反應物容易沿催化劑顆粒表面進行擴散。一般而言，電漿常用做分解前驅物<sup>8</sup>或在非晶質相表面進行蝕刻材料<sup>7</sup>，也可增加反應的擴散能力<sup>8, 9</sup>。這些製程都被認為有利於固相擴散過程<sup>7-10</sup>。例如，Kamins 等人<sup>24</sup>發表利用化學氣相沉積方式以高流量的前驅物在低於 Si-Ti 共熔點溫度下成長出 Si 奈米線。本研究 CNTs 成長溫度遠低於 C-Ni 共熔點 1311 °C<sup>8</sup>，因此我們對於其成長機制特別有興趣。先前研究<sup>25</sup>認為在降低成長溫度下利用電漿加熱與分解碳氫分子吸附會引起催化劑表面附近局部加熱效應與表面熔化。因此，氣-液-固機制對於我們的製程是有根據的，另一方面固相擴散較適合做為我們的研究。然而，本研究的正確成長機制現在並不是那麼清楚，這是需要在

做進一步的研究。

本研究相較於過去的研究報告<sup>10, 20-22</sup>，在總流量與反應前驅物混和氫氣比例皆較大 2 到 3 倍。如此的混合方式不但可以穩定供給在 Ni 顆粒表面碳原子也可以增加碳氫反應物的裂解<sup>22</sup>。然而，高氫含量可以增加表面自擴散(self-diffusion)<sup>26</sup>，也可以藉由氫氣蝕刻移除非晶質材料<sup>24</sup>。這些被提出的效應，在我們的實驗方法中可被驗證，藉由之前被 Hofmann 等人<sup>11, 20</sup>使用的相同溫度來變更其成長率。圖 4.8(a)-(f)為利用氫氣將 CNTs 成長在空白矽基材加熱 15 分鐘於 500、550、600、650、700、750 °C。我們發現 CNTs 長度會隨溫度的增加而增加。圖 4.9 為本實驗試片 A-F 在 650 °C 下 CNTs 成長率與 Ducati 等人<sup>22</sup>試片之比較。表一為本實驗成長參數。當 CNTs 成長在空白矽基材之成長率約 18 nm/s 遠大於文獻所使用之熱化學氣相沉積(3.5 nm/s)<sup>22</sup>。圖 4.10 為根據 Arrhenius 將 CNTs 成長率相對成長溫度倒數作圖。本實驗利用前驅物配合高氫含量所計算出之活化能為 0.55 eV。此值相較於電漿輔助製程之活化能 0.23 eV 略高，但與標準熱化學氣相沉積之活化能 1.21 eV<sup>11, 21</sup>低許多。當我們將氫氣置換為氮氣時，其成長率降低 2 倍，活化能則增加為 1.02 eV。由圖 4.9 我們可以得知在實驗當中不論將總流量或氫(氮)氣減少皆會降低 CNTs 成長率。因此我們推斷在成長 CNT 使用高流量的前驅物與氫氣稀釋將會

增加成長率及得到較低之活化能，結果也發現 CNT 成長也在較低之溫度。



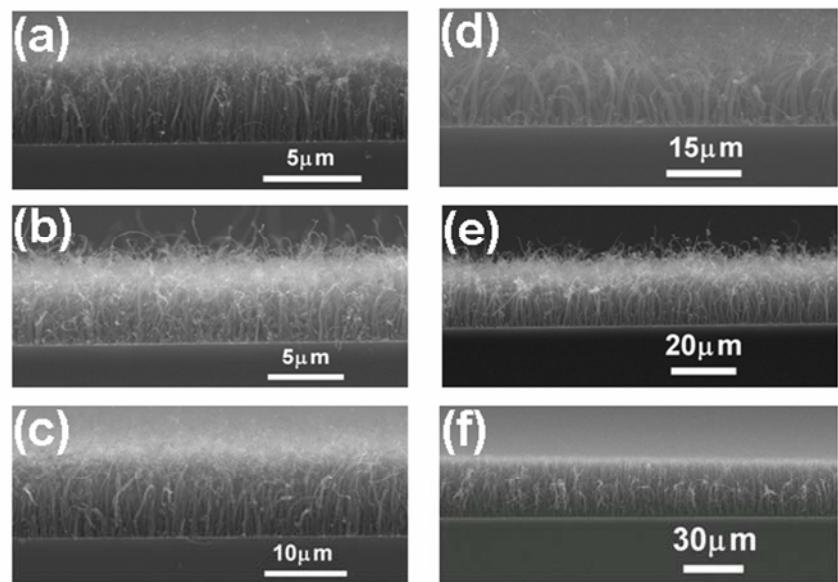


圖 4.8 CNTs 成長在空白矽基材加熱 15 分鐘於各種不同溫度之 FESEM 橫截面圖。(a)500 °C, (b)550 °C, (c)600 °C, (d)650 °C, (e)700 °C, (f)750 °C。

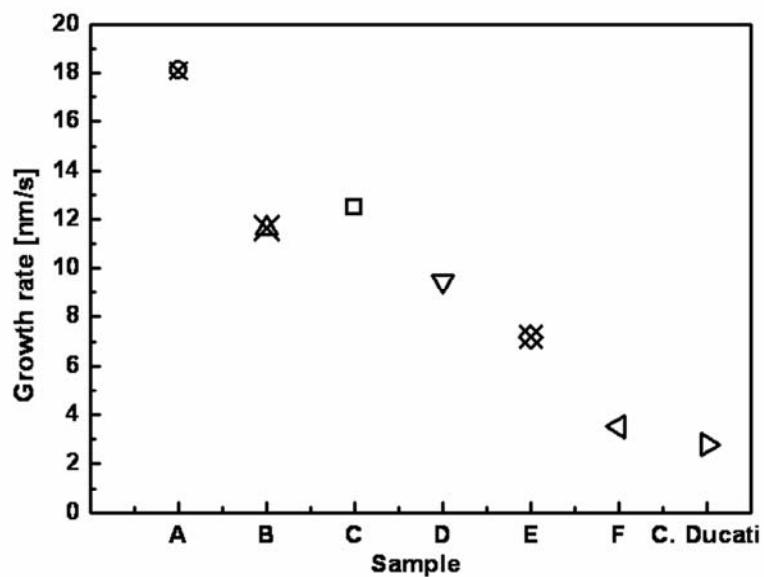


圖 4.9 本實驗表一試片 A-F 在空白矽基材於 650 °C 下 CNTs 成長率與 Ducati 等人<sup>22</sup> 文獻之比較。

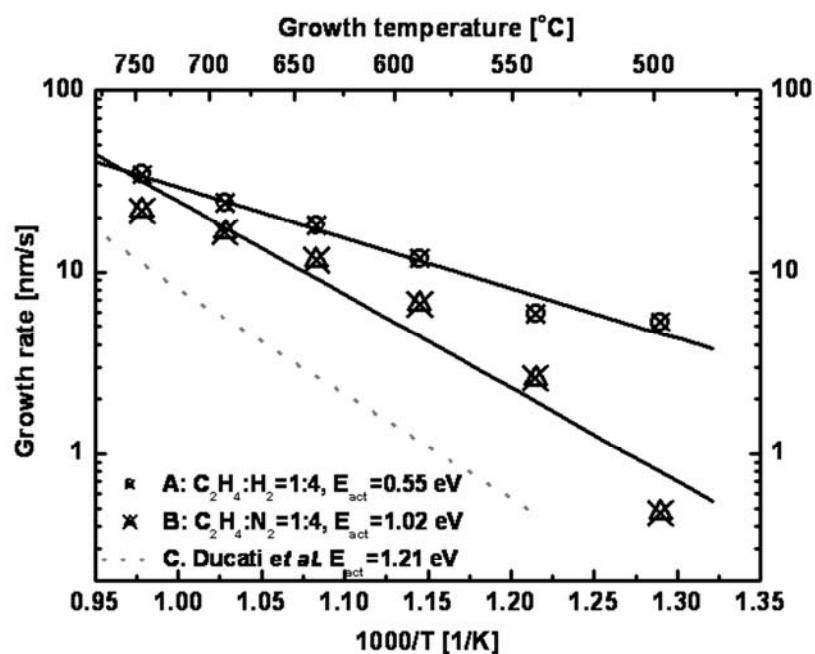


圖 4.10 根據 Arrhenius 將 CNTs 成長率相對成長溫度倒數作圖與 Ducati 等人<sup>11, 21</sup> 文獻之比較。



可得知地，相對於成長時間來看，CNTs 成長率是非線性的。證據顯示出於 10-20 分鐘後，生長率達至飽和狀態。為驗證實驗中的成長率是在達至飽和狀態的之前或之後，我們使用其他試片條件來量測 10 分鐘後的成長率。表 4.3(a)為 CNTs 成長 10 與 15 分鐘在  $C_2H_4:H_2=1:4$  的成長高度對應於成長率之總結。我們量測發現當成長率在 15 分鐘較快於成長 10 分鐘，這表示在成長 15 分鐘時仍未到達飽和狀態。當成長 10 分鐘時其活化能為 0.57 eV，此值接近於成長 15 分鐘之活化能 0.55 eV。表 4.3(b)為利用  $C_2H_4:N_2=1:4$  在未達飽和狀態下成長率之總結。成長 10 分鐘時其活化能為 1.08 eV，此值也接近於成長 15 分鐘之活化能 1.02 eV。因此我們以成長 15 分鐘作為活化能計算為相當可靠的。



特別注意的是我們利用高氫流量來增加反應物進入 AAO 奈米孔洞的傳遞，並移除 AAO 模板表面之非晶質碳。此外過去文獻<sup>14</sup>也報導過利用 AAO 奈米孔洞會促進 CNT 成長。由圖 4.2、4.3 結果得到當我們利用 AAO 模板成長 CNTs 即使在較低溫度下仍可改善其品質。

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。

Growth Temp. (°C)	Growth time: 10 min		Growth time: 15 min	
	CNT height (nm)	Growth rate (nm/s)	CNT height (nm)	Growth rate (nm/s)
(a)				
500	1 980	3.3	4 780	5.31
550	3 150	5.25	5 300	5.89
600	5 350	8.92	10 700	11.89
650	8 150	13.58	16 300	18.11
700	10 868	18.11	21 735	24.15
750	15 546	25.91	31 090	34.54
(b)				
500	213	0.35	426	0.47
550	750	1.25	2 330	2.59
600	1 580	2.63	6 010	6.68
650	3 550	5.92	10 470	11.63
700	6 270	10.45	14 980	16.64
750	11 950	19.92	19 680	21.87

## 4-4 結論

以熱化學氣相沉積方式利用碳氫前驅物配合高氫流量於  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  低溫下成長高效能場發射 CNT 陣列在矽基材上之 AAO 模板中。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。場發射性質量測當電場在  $8\text{ V}/\mu\text{m}$  具有  $100\text{ mA/cm}^2$  場發射電流密度。得到 CNT 成長之活化能為  $0.55\text{ eV}$ 。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。



## 參考文獻

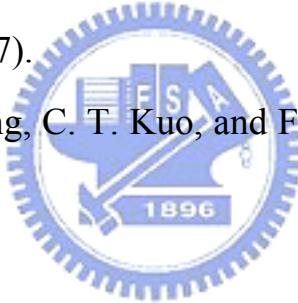
---

---

1. C. Thelander, T. Mårtensson, M. T. Björk, B. J. Ohlsson, M. W. Larsson, L. R. Wallenberg, and L. Samuelson, *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 2052 (2003).
2. N. G. Shang, F. Y. Meng, F. C. K. Au, Q. Li, C. S. Lee, I. Bello, and S. T. Lee, *Adv. Mater.*, **14**, 1308 (2002).
3. Y. Xia, P. Yang, Y. Sun, Y. Wu, B. Mayers, B. Gates, Y. Yin, F. Kim, and H. Yan, *Adv. Mater.*, **15**, 353 (2003).
4. A. T. Cho, J. M. Shieh, J. Shieh, J. F. Lai, B. T. Dai, F. M. Pan, H. C. Kuo, Y. C. Lin, K. J. Chao, and P. H. Liu, *Electrochemical and Solid-State Letters*, **8**, G143 (2005).
5. H. Gao, C. Mu, F. Wang, D. Xu, K. Wu, Y. Xie, S. Liu, E. Wang, J. Xu, and D. Yu, *J. Appl. Phys.*, **93**, 5602 (2003).
6. S. M. Yoon, J. Chae, and J. S. Suh, *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 825 (2004).
7. T. M. Minea, S. Point, A. Granier, and M. Touzeau, *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 1244 (2004).
8. B. O. Boskovic, V. Stolojan, R. U. A. Khan, S. Haq, and S. R. P. Silva, *Nature Materials*, **1**, 165 (2002).
9. A. I. Persson, M. W. Larsson, S. Stenström, B. J. Ohlsson, L. Samuelson, and L. R. Wallenberg, *Nature Materials*, **3**, 677 (2004).
10. A. Colli, S. Hofmann, A.C. Ferrari, C. Ducati, F. Martelli, S. Rubini, S. Cabrini, A. Franciosi, and J. Robertson, *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 153103 (2005).
11. S. Hofmann, C. Ducati, J. Robertson, and B. Kleinsorge, *Appl. Phys.*

- Lett., **83**, 135 (2003).
12. S. Sriraman, S. Agarwal, E. S. Aydil, and D. Maroudas, *Nature*, **418**, 62 (2002).
13. J. H. Wu, J. M. Shieh, B. T. Dai, and Y. C. S. Wu, *Electrochemical and Solid-State Letters*, **7**, G128 (2004).
14. A. M. Rao, D. Jacques, R. C. Haddon, W. Zhu, C. Bower, and S. Jin, *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 3813 (2000).
15. E. J. Bae, W. B. Choi, K. S. Jeong, J. U. Chu, G. S. Park, S. Song, and I. K. Yoo, *Adv. Mater.*, **14**, 277 (2002).
16. R. H. Fowler, L. W. Nordheim, *Proc. R. Soc. Lond. Ser., A* **119**, 173 (1928).
17. S. Wei, W. P. Kang, W. H. Hofmeister, J. L. Davidson, Y. M. Wong, and J. H. Hung, *J. Vac. Sci. Technol., B* **23**(2), 793 (2005).
18. P. L. Chen, J. K. Chang, C. T. Kuo, and F. M. Pan, *Diamond and Related Materials*, **13**, 1949 (2004).
19. C. F. Chen, C. L. Lin, and C. M. Wang, *Thin Solid Films*, **444**, 64 (2003).
20. S. Hofmann, C. Ducati, B. Kleinsorge, and J. Robertson, *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 4661 (2003).
21. S. Hofmann, G. Csányi, A. C. Ferrari, M. C. Payne, and J. Robertson, *Phys. Rev. Lett.*, **95**, 036101 (2005).
22. C. Ducati, I. Alexandrou, M. Chhowalla, G. A. J. Amaratunga, and J. Robertson, *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 3299 (2002).
23. A. V. Melechko, V. I. Merkulov, T. E. McKnight, M. A. Guillorn, K. L. Klein, D. H. Lowndes, and M. L. Simpson, *J. Appl. Phys.*, **97**, 041301 (2005).

24. T. I. Kamins, R. S. Williams, D. P. Basile, T. Hesjedal, and J. S. Harris, *J. Appl. Phys.*, **89**, 1008 (2001).
25. V. Kayastha, Y. K. Yap, S. Dimovski, and Y. Gogotsi, *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 3265 (2004).
26. S. Horch, H. T. Lorensen, S. Helveg, E. Lægsgaard, I. Stensgaard, K. W. Jacobsen, J. K. Nørskov, and F. Besenbacher, *Nature*, **398**, 134 (1999).
27. W. H. Wang, Y. T. Lin, C. T. Kuo, *Diamond and Related Materials*, **14**, 907 (2005).
28. O. M. Kuttel, O. Groening, C. Emmenegger, and L. Schlapbach, *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 2113 (1998).
29. Y. Chen, Z. L. Wang, J. S. Yin, D. J. Johnson and R. H. Prince, *Chem. Phys. Lett.*, **272**, 178 (1997).
30. P. L. Chen, J. K. Chang, C. T. Kuo, and F. M. Pan, *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 123111 (2005).



# 第五章利用氧化鋁模板製作規則排列氧化鉭奈 米點陣列於矽基材之研究

---

---

## 5-1 前言

半導體奈米點擁有特殊的物理性質以及在光電元件或微電子元件上有明顯的效能與優點。特別地，對於奈米級尺寸陣列的研究應在發射器(autoelectron emitters)<sup>1</sup>、場發射顯示器(field emission displays)<sup>2</sup>,<sup>3</sup> 及氣體偵測器(gas sensors)<sup>4</sup> 上的需求性與日俱增。舉例來說，Chen 等人<sup>2</sup> 已經發表出氧化物奈米點具有高幾何形狀提升了特殊的場發射效能。為了整合奈米點的製作更合於商業應用，使奈米點尺寸合於理想形狀及位置於有利的基材上是必須的。為達到量產的需求故須利用低價技術對於開發在次微米及奈米尺寸的製作。許多方法關於控制奈米點的空間排列及尺寸分布皆已被發表<sup>5-8</sup>。於這些方法中，以電化學方式是最具前瞻性的，因為它具備了簡單的設定及步驟。

AAO 可藉著陽極氧化鋁處理於草酸或硫酸電解液中得到。於鋁基材上生長出六角形排列且具有垂直通道的非晶質  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。他的孔徑可以從數十到數百奈米長藉由陽極電壓與電解液的種類來做調整<sup>9</sup>。由於獨特的週期性及化學性，使 AAO 成為最理想的模板對於製作規則性的奈米陣列。舉例來說，Masuda 等人使用 AAO 當作光罩來製備

成規則的 Ag-Au 兩層奈米點結構<sup>8</sup>。大多數 AAO 生成都以鋁箔當作起始基材。因此，必須再多一個處理動作就是將 AAO 在鋁箔上脫離<sup>7, 10</sup>。這額外的脫離動作是無法與現存的 VLSI 製程規範相容的。因此在微電子應用上，較為傾向將 AAO 直接生長在已預先鍍上鋁膜的矽基材上<sup>11-14</sup>。文獻證實在半導體<sup>11</sup>及玻璃<sup>15</sup>上和在鋁箔上取得的 AAO 微結構會有所差別，前者容許較薄的阻障層在 AAO 通道底部上。另一方面，AAO 的成長在鍍有鋁膜的金屬基材上產生較具吸引性的兩層微觀結構<sup>16, 17</sup>。陽極氧化處理實驗有廣泛的說明對兩層金屬中利用陽離子傳遞機制於氧化阻障層<sup>18, 19</sup>。從 Al-Ta 跟 Al-Nb 結構中，Mozalev 等人已提供珍貴的觀點在奈米結構形成的對應機制上<sup>20, 21</sup>。可以認定的是在陽極氧化鋁處理製程中，初步地利用連續氧化步驟使鋁膜形成奈米孔洞的 AAO 並接著使用局部氧化在 AAO 的底部使形成氧化物於金屬基材上。底部金屬和陽極電解液的性質、氧化物的晶體結構跟電阻，以及 AAO 阻障層的特性皆表現出重要的地位，這些都會決定氧化物奈米點的形狀跟空間分佈狀況。

利用 AAO 做為模板，連續性氧化 Al-Ti 兩層在玻璃基材上形成  $TiO_2$  的奈米點及奈米柱已被發表出來<sup>22, 23</sup>。最近有相關於製作氧化物奈米點的新方法已被發表<sup>24</sup>。他提及使用 AAO 做為模板在底層 TiN 膜上做局部陽極氧化處理來合成  $TiO_x$ 。在此篇論文中，我們應用相同

的原理來製作  $Ta_2O_5$  奈米點陣列利用陽極氧化處理 Al-TaN 兩層在矽基材上。這項方法提供一項替代路徑對生長  $Ta_2O_5$  奈米點，有別於傳統使用金屬薄膜 Al-Ta 的途徑<sup>20, 21</sup>。

## 5-2 實驗步驟

圖 5.1 為 AAO 模板製程中實驗微觀結構示意圖。本研究所使用的試片的基材為 6 吋 p-type (100)面的矽基材( $\rho=2\sim100 \Omega\text{-cm}$ )，利用多功能真空濺鍍系統(multifunction sputtering system)，以 Ta 靶材(99.999%)配合混合氣體 Ar/N<sub>2</sub> (30:1.7)沉積 TaN 50 nm。接下來利用熱阻絲蒸鍍系統(thermal evaporator coater)在高真空環境下( $< 4\times10^{-6}$  Torr)蒸鍍 1.5  $\mu\text{m}$  的純鋁(99.999%)，如圖 5.1(a)所示。完成上述這些步驟後，把試片切割為 20 mm×25 mm 開始進行兩階段陽極氧化鋁處理(two-step anodization process)<sup>25</sup> 形成規則  $Ta_2O_5$  奈米結構。圖 5.1(b)為第一階段陽極氧化鋁反應(first anodization)所使用條件為 25 °C 下，以 0.3 M 草酸(oxalic acid, H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)作為電解液(electrolyte)，定電壓 40 V 進行反應 275 秒<sup>17</sup>。第一階段所生成的 AAO 奈米孔洞表面較不規則且直徑也不同。再利用 1.8 wt%鉻酸(chromic acid, H<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)加上 6.0 wt%磷酸(phosphoric acid, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)混合，在 60 °C 下浸泡 40 分鐘移除第一階段所生成的不規則 AAO，並留下表面具有痕結構的純鋁，如圖 5.1(c)所示。第二階段陽極氧化鋁反應(second anodization)所使用條件與第

一階段相同，電解液便會依照凹痕的位置向下進行反應 350 秒，形成規則一致的 AAO 奈米孔洞。當奈米孔洞底部鋁膜完全氧化後，氧會因電場提供一個驅動力<sup>26</sup> 而擴散進入 TaN 薄膜，並將部分 TaN 薄膜氧化，高電場的驅動力也會使 TaN 中的  $Ta^{5+}$  往 AAO 模板底層擴散，此交互擴散的機制形成  $TaO_x$  奈米點，如圖 5.1(d)(e)所示。最後再用 1.8 wt% 鉻酸加上 6.0 wt% 磷酸及 92.2 wt% 去離子水，在 60 °C 下將 AAO 移除。經過局部陽極氧化處理 TaN 會受到 AAO 孔洞限制因而得到奈米點結構，如圖 5.1(f)所示。我們使用化學分析電子能譜儀 (Electron Spectroscopy of Chemical Analysis, ESCA) 分析  $TaO_x$  奈米點化學成分，以 Mg 作為陽極靶，入射光能量為 1253.60 eV，X 光能量為 300 W，並利用 C 1s 284.6 eV 來做能譜校準，分析的結果顯示此奈米點陣列為  $Ta_2O_5$  的結構。 $Ta_2O_5$  奈米點形貌利用場發射掃瞄式電子顯微鏡(FESEM)與穿透式電子顯微鏡(TEM)。利用 XRD 來做  $Ta_2O_5$  奈米點晶體結構鑑定，使用銅靶( $CuK\alpha$ ， $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ )，繞射角度範圍為 20~60 度，藉由 JCPDS 資料庫比對晶體結構。

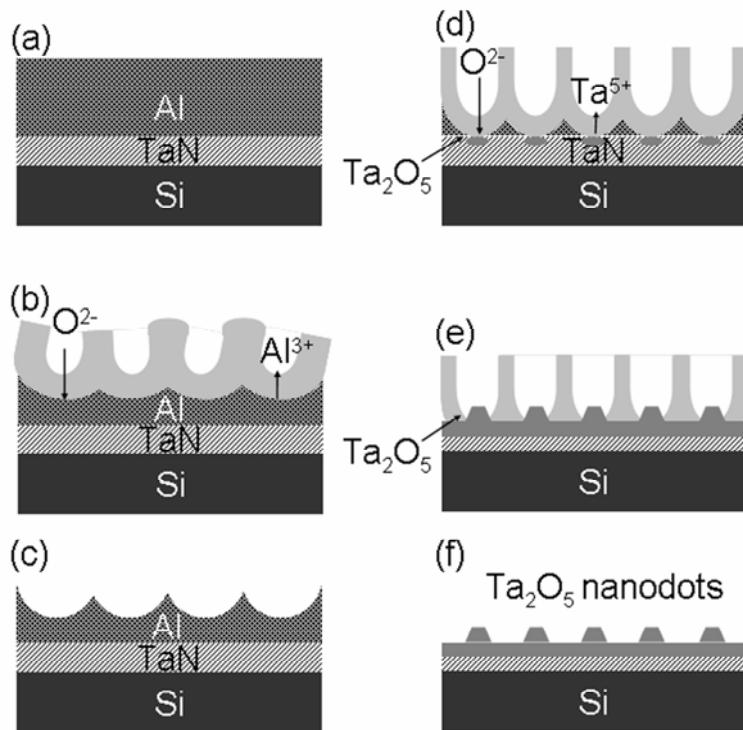


圖 5.1 利用兩階段陽極氧化鋁處理製做出規則性排列之  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  奈米點陣列實驗流程圖:(a)先在 p-type 砂基材上利用真空濺鍍系統沉積  $\text{TaN}$

50 nm 繼續以熱阻絲蒸鍍系統蒸鍍  $\text{Al}$  1.5  $\mu\text{m}$ ，(b)第一階段陽極氧化鋁反應(first anodization)所生成的 AAO 奈米孔洞表面較不規則，(c)利用 1.8 wt% 鉻酸(chromic acid,  $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ )加上 6.0 wt% 磷酸(phosphoric acid,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ )混合，在 60 °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(second anodization)形成規則一致的 AAO 奈米孔洞，奈米孔洞底部  $\text{TaN}$  薄膜因高電場的驅動力而氧化形成  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  奈米點，(e)未移除 AAO 奈米孔洞之  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  奈米點陣列，(f)移除 AAO 奈米孔洞後之  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  奈米點陣列。

## 5-3 結果與討論

圖 5.2 為兩階段陽極氧化鋁處理反應時之  $j-t$ (陽極電流密度與時間)關係曲線圖。試片結構為 Al 1.5  $\mu\text{m}$  / TaN 0.05  $\mu\text{m}$  / p-type Si。根據文獻報告，純鋁經由兩階段陽極氧化鋁處理形成 AAO 模板，其體積會膨脹使高度增加 120%<sup>26</sup>。依據法拉第定律(Faraday's laws)，我們可藉由所提供的電量來調整第一階段與第二階段陽極氧化鋁反應，製備出所需高度之 AAO 模板。圖 5.2(a)為 1.5  $\mu\text{m}$  鋁膜進行完整兩階段陽極氧化鋁處理反應所需時間。將實驗控制在定電壓 40 V 下進行，由陽極電流密度與時間關係曲線圖得知反應剛開始時為不穩定狀態，當反應進行至 60 秒左右可得  $20 \text{ mA/cm}^2$  穩定電流密度。當鋁膜完全地消耗完畢時其電流密度將會激烈下降。1.5  $\mu\text{m}$  鋁膜在  $20 \text{ mA/cm}^2$  穩定電流密度下需要 575 秒之反應時間。圖 5.2(b)為第一階段陽極氧化鋁處理反應時之  $j-t$  關係曲線圖。當我們希望消耗 0.75  $\mu\text{m}$  鋁膜時必須將第一階段陽極氧化鋁處理反應時間在 275 秒停止。在移除第一階段所形成不規則陽極氧化鋁之後，第二階段陽極氧化鋁處理會將剩餘 0.75  $\mu\text{m}$  鋁膜持續反應成氧化鋁。圖 5.2(c)顯示剩餘 0.75  $\mu\text{m}$  鋁膜形成陽極氧化鋁反應時間為 275 秒在  $20 \text{ mA/cm}^2$  穩定電流密度下。在第二階段陽極氧化鋁處理反應時之  $j-t$  關係曲線圖最後，整個陽極電流密度會下降至  $2 \text{ mA/cm}^2$  由於 AAO 模板阻障層變薄足以使 TaN 開始反應形

成  $Ta_2O_5$ 。 $Ta_2O_5$  的形成時間為 50 秒。於奈米點的形成中，電流密度的明顯快速掉落，表現出  $TaN(200\sim5000 \mu\Omega\cdot cm)$  與  $Al(2.7\sim3.2 \mu\Omega\cdot cm)$  的電阻差異。相同的兩階段陽極氧化鋁處理被 Chen 等人<sup>2, 3, 24</sup>用在  $Al-TiN$  的兩層結構，其中類似的電流掉落說明了，當  $TiN$  開始反應生成  $TiO_2$  是發生在第二階段陽極氧化鋁反應的最後階段。



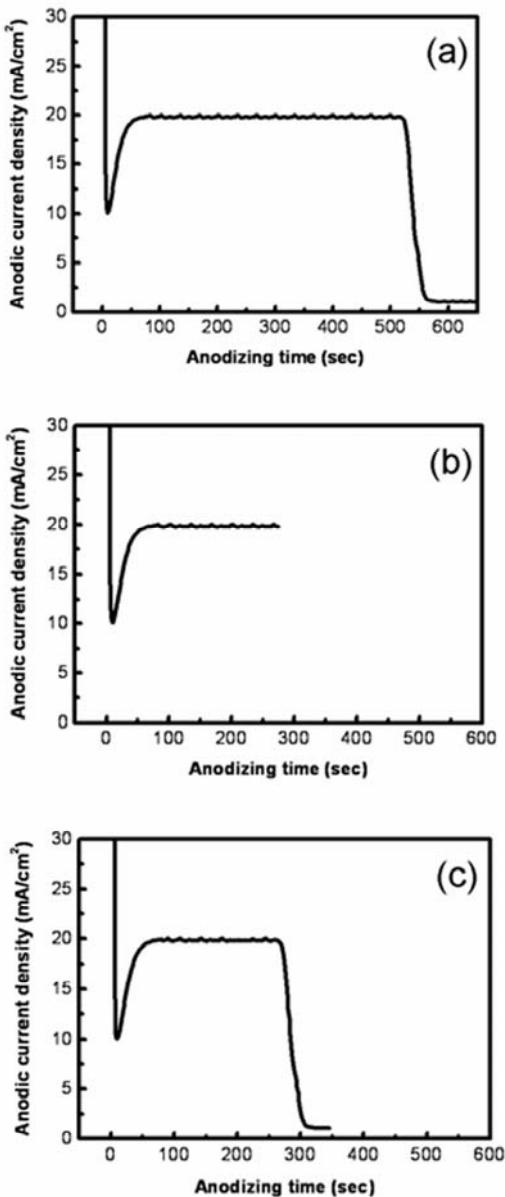


圖 5.2 利用草酸作為電解液的陽極氧化鋁反應時之 j-t (陽極電流密度與時間)關係曲線圖。(a)Al 1.5 μm / TaN 0.05 μm / p-type Si 進行完整兩階段陽極氧化鋁處理反應所需時間，(b)第一階段陽極氧化鋁處理反應時之 j-t 關係曲線圖，(c)第二階段陽極氧化鋁處理反應時之 j-t 關係曲線圖。

圖 5.3(a)(b)為經過兩階段陽極氧化鋁處理後移除 AAO 模板所得  
到  $Ta_2O_5$  奈米點陣列之平面圖與橫截面圖。利用 1.8 wt% 鉻酸(chromic acid,  $H_2Cr_2O_4$ )加上 6.0 wt% 磷酸(phosphoric acid,  $H_3PO_4$ )混合，在 60 °C 下浸泡 40 分鐘移除 AAO 模板。可以清楚發現每一個  $Ta_2O_5$  奈米點直徑為 80 nm、高度為 50 nm。本研究所製備出的  $Ta_2O_5$  奈米點其底部直徑較大頂部直徑較小，且底部直徑約略與 AAO 模板孔洞直徑相同，奈米點排列情況與 AAO 模板孔洞排列相同，類似六角形(hexagonal close-packed crystal)最密堆積排列，即代表每個  $Ta_2O_5$  奈米點是經過兩階段陽極氧化鋁處理後在 AAO 模板孔洞底部生成。如圖 5.3(c)為另一種陽極氧化鋁處理條件，在 10 °C，25 V 定電壓進行反應，以 0.3 M 硫酸(sulfuric acid,  $H_2SO_4$ )作為電解液，所得到平均直徑為 30 nm 的  $Ta_2O_5$  奈米點陣列。由此可以證明利用陽極氧化鋁處理以不同之電解液控制 AAO 模板孔洞來合成特定尺寸之奈米點陣列。圖 5.4(a)(b)為利用草酸為電解液經過兩階段陽極氧化鋁處理後未移除 AAO 模板之 TEM 橫截面圖。由圖 5.4(a)中得知 AAO 模板孔洞之間相互平行且垂直於底部基材。圖 5.4(b)為 AAO 模板孔洞底部之高倍率 TEM 橫截面圖與  $Ta_2O_5$  奈米點之繞射圖形。由  $Ta_2O_5$  奈米點之繞射圖形得知其為非晶結構，且為下層 TaN 所延伸出來。由圖 5.4(a)中得知 AAO 模板高度為 0.80  $\mu m$ 。在經第一階段陽極氧化鋁處理反應 0.81

$\mu\text{m}$  純鋁後，所殘留之純鋁厚度為  $0.69 \mu\text{m}$  再經第二階段陽極氧化鋁反應，其高度將會膨脹增加 120%。由圖 5.2(b)(c)第一階段陽極氧化鋁處理反應掉  $0.75 \mu\text{m}$  純鋁，第二階段陽極氧化鋁處理再反應剩餘  $0.69 \mu\text{m}$  純鋁。利用 XRD 鑑定表面薄膜的相及成分。由圖 5.5(a)顯示將 TaN 鍍在矽基材上之繞射圖形。發現在初鍍 TaN 薄膜為結晶相並具有(111)(200)繞射平面。利用國家奈米元件實驗室多功能真空濺鍍系統沉積 TaN 薄膜，在半導體製程中銅的雙鑲嵌製程常將 TaN 作為擴散阻障層，其電阻率為( $200\sim 5000 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ )。圖 5.5(b)經過第兩階段陽極氧化鋁處理移除 AAO 模板後所生成之  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  繞射圖形。此  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  繞射圖形沒有可以比對之波峰並具有非晶質結構。因此我們推論利用兩階段陽極氧化鋁處理後移除 AAO 模板所得到  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  奈米點為非晶質結構。

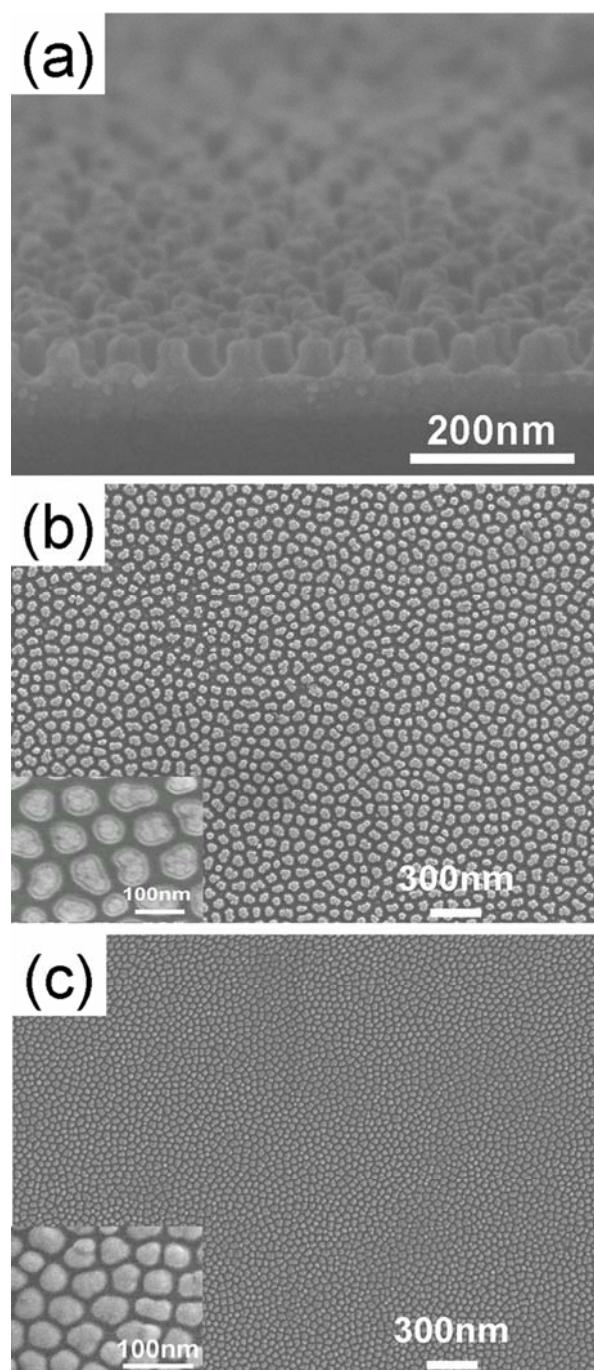


圖 5.3 (a)在移除 AAO 奈米孔洞後所留下  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  奈米點陣列之 FESEM 橫截面圖，(b)利用草酸作為電解液所得到直徑為 80 nm 的  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  奈米點陣列之 FESEM 平面圖，(c)利用硫酸作為電解液所得到直徑為 30 nm 的  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  奈米點陣列之 FESEM 平面圖。

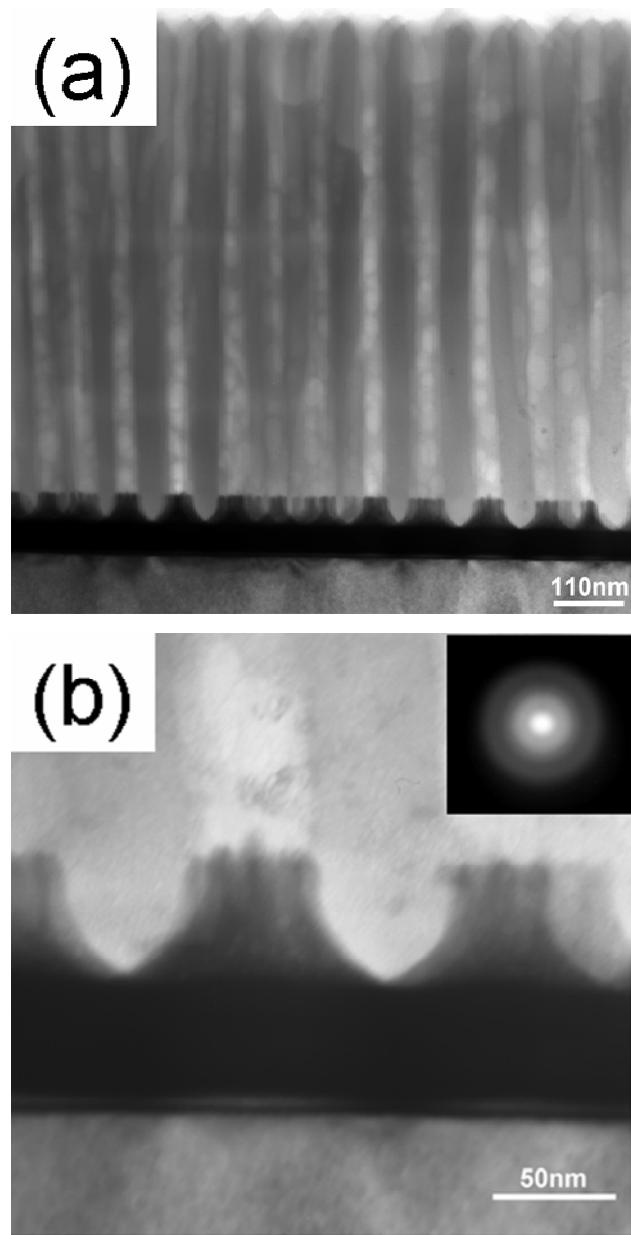


圖 5.4 (a)利用草酸作為電解液配合兩階段陽極氧化鋁處理形成的 AAO 奈米孔洞直徑為 80 nm、高度為 800 nm 之 TEM 橫截面圖，(b) 為 AAO 模板孔洞底部之高倍率 TEM 橫截面圖與  $Ta_2O_5$  奈米點之繞射圖形。

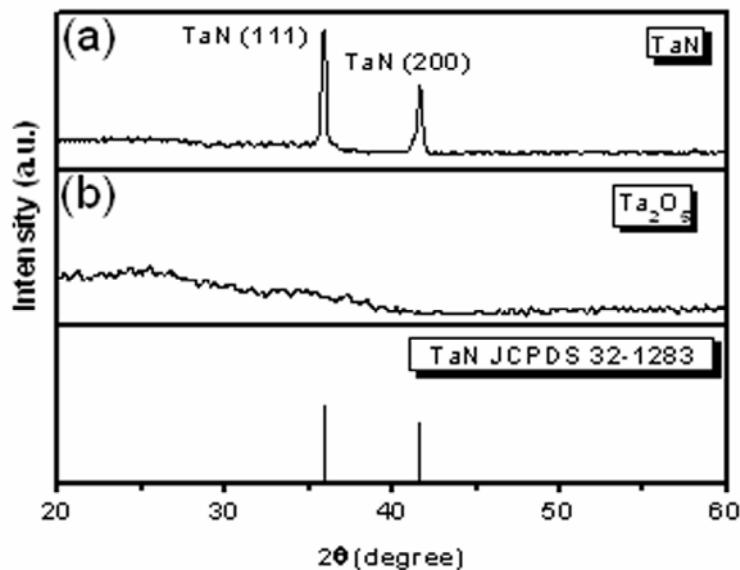


圖 5.5 (a)TaN 鍍在矽基材上之 XRD 繞射圖形，初鍍 TaN 薄膜為結晶相並具有(111)(200)繞射平面，(b)經過第兩階段陽極氧化鋁處理移除AAO 模板後所生成之  $Ta_2O_5$  繞射圖形， $Ta_2O_5$  奈米點為非晶質結構。

接著，我們利用 XPS 來做奈米點陣列化學成分鑑定，圖 5.6(a)是經濺鍍 10 秒所觀察到的 XPS Ta 訊號峰；光電子訊號的訊號峰位置與形狀，會與原子內的電子組態有密切的關係，因自旋角動量和電子軌域角動量會有耦合作用(l-s coupling)，使角動量大於 0 的軌域會分裂成高低兩能階如圖 5.6(a)所示。圖 5.6(a)兩個波峰強度分別是  $42321 : 32600 = 100:77$ ，故兩波峰的高度比是 4 : 3，此比例為 f 軌域(f-orbital)的特性。此外，因化學位移(chemical shift perturbation)的效應的影響，所以圖 5.6(a)在未校正前會有往較高鍵結能(binding energy)位移的現象，這需經由碳元素的校正才是正確的 XPS 訊號位置；C 1s 的位置是在 288.5 eV，與原本相比有往較高鍵結能(binding energy)處位移了 4.0 eV 的位置的現象，所以原本波峰的位置是(31.85 eV)、(29.99 eV)，經過校正後圖 5.6(a)波峰位置在 27.85 eV 與 25.99 eV，即是  $Ta^{5+} 4f_{5/2}$  (27.85 eV)、 $4f_{7/2}$  (25.99 eV)<sup>27, 28</sup>，所以可以確定圖 5.6(a)中兩個波峰是由  $Ta^{5+} 4f_{5/2}$ 、 $Ta^{5+} 4f_{7/2}$  組成。為了更確定產生的  $Ta_2O_5$  奈米點陣列的化學成分需確定兩波峰的相對位置；理論值  $Ta^{5+} 4f_{5/2}$  與  $Ta^{5+} 4f_{7/2}$  的波峰相差 1.91 eV<sup>27</sup>，而圖 5.6(a)兩波峰相差了 1.86 eV (27.85-25.99)是在誤差範圍內，由於相對的位置相同故我們可以發現圖 5.6(a)波峰一樣是代表  $Ta_2O_5$  的訊號，且由以上討論首先可以確定接近表面處會形成  $Ta_2O_5$  奈米點陣列。探討  $TaN$  經過陽極氧化處理後

薄膜的變化情況利用濺鍍方式做縱深分析，以觀察薄膜內 Ta 的訊號；圖 5.6(b)是經過濺鍍方式 60 秒後 Ta 的 XPS 圖形，比較圖 5.6(b)與圖 5.6(a)可以發現隨著縱深越深， $Ta_2O_5$  的兩波峰會越來越不明顯，且在較低鍵結能(binding energy)處會有其他波峰存在。經過矯正圖 5.6(b)中波峰分別存在於  $4f_{5/2}$  27.00 eV、 $4f_{7/2}$  25.40 eV、 $4f_{5/2}$  23.03 eV、 $4f_{7/2}$  21.59 eV 等 4 個位置上，其中  $4f_{5/2}$  27.00 eV、 $4f_{7/2}$  25.40 eV 代表的是  $Ta_2O_5$  中 Ta 原子的波峰而  $4f_{5/2}$  23.03 eV、 $4f_{7/2}$  21.59 eV 則是  $TaN$  中 Ta 原子的訊號。



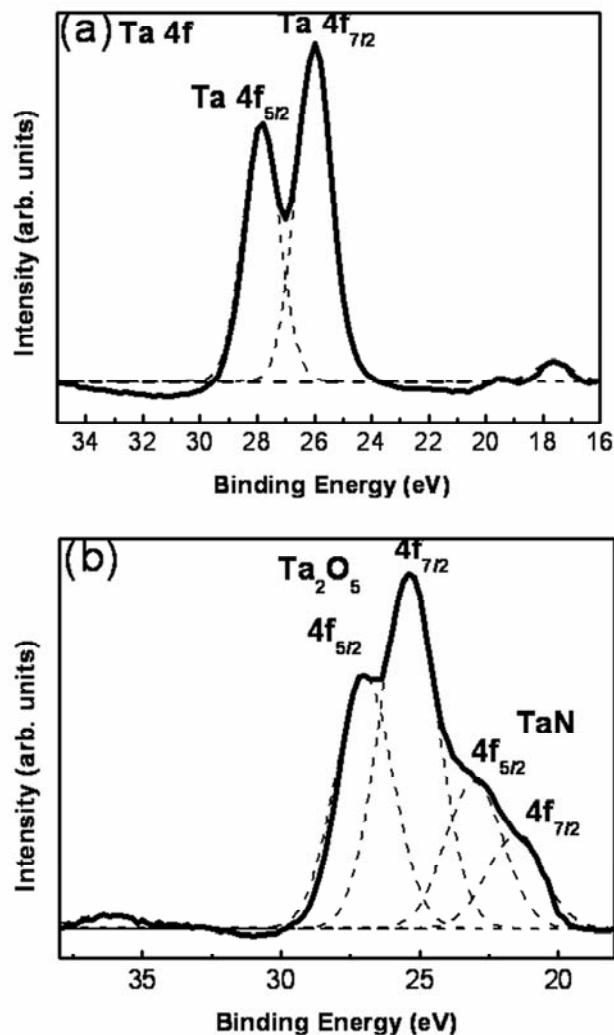


圖 5.6 (a) $\text{Ta}_2\text{O}_5$  奈米點經過濺鍍 10 秒所觀察到的 XPS Ta 4f 的訊號圖譜，(b) $\text{Ta}_2\text{O}_5$  奈米點經過濺鍍 60 秒所觀察到的 XPS Ta 4f 的訊號圖譜。

## 5-4 結論

我們利用兩階段陽極氧化鋁處理，依序將  $\text{TaN}$  50 nm 與  $\text{Al}$  1.5  $\mu\text{m}$  薄膜沉積於 p-type 砂基材，利用原先形成的 AAO 模板輔助將  $\text{TaN}$  薄膜局部氧化產生非晶質的  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  奈米點。 $\text{Ta}_2\text{O}_5$  奈米點呈現為底部直徑 80 nm 以及高度 50 nm 的凸起結構。XPS 鑑定出  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  奈米點陣列的化學成分，而 XRD 則証實  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  奈米點為非晶質結構。傳遞數的計算結果顯示出，在陽極氧化反應中， $\text{Ta}^{5+}$  的擴散經歷了一高電場的作用。此外，奈米點的排列跟尺寸可經由 AAO 模板直接複製出。最後，這項方法提供簡單路徑對使用  $\text{Al-TaN}$  兩層結構在砂基材上生長出規則的  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  奈米點。



## 參考文獻

---

---

1. S. -H. Jeong, H. -Y. Hwang, K. -H. Lee, and Y. Jeong, *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 2052 (2001).
2. P. -L. Chen, W. -J. Huang, J. -K. Chang, C. -T. Kuo, and F. -M. Pan, *Electrochemical and Solid-State Letters*, **8**, H83 (2005).
3. P. -L. Chen, C. -T. Kuo, F. -M. Pan, and T. -G. Tsai, *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 3888 (2004).
4. L. C. Tien, P. W. Sadik, D. P. Norton, L. F. Voss, S. J. Pearton, H. T. Wang, B. S. Kang, F. Ren, J. Jun, and J. Lin, *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 2221061 (2005).
5. G. Jin, J. L. Liu, S. G. Thomas, Y. H. Luo, K. L. Wang, and Bich-Yen Nguyen, *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 2752 (1999).
6. T. Kitajima, B. Liu, and S. R. Leone, *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 497 (2002).
7. X. Mei, D. Kim, H. E. Ruda, and Q. X. Guo, *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 361 (2002).
8. H. Masuda, K. Yasui, and K. Nishio, *Adv. Mater.*, **12**, 1031 (2000).
9. A. P. Li, F. Müller, A. Birner, K. Nielsch, and U. Gösele, *J. Appl. Phys.*, **84**, 6023 (1998).
10. J. Liang, H. Chik, A. Yin, and J. Xu, *J. Appl. Phys.*, **91**, 2544 (2002).
11. D. Crouse, Y. -H. Lo, A. E. Miller, and M. Crouse, *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 49 (2000).
12. S. Shingubara, O. Okino, Y. Murakami, H. Sakaue, and T. Takahagi, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **19**, 1901 (2001).
13. T. Iwasaki, T. Motoi, and T. Den, *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 2044 (1999).

14. W. Hu, D. Gong, Z. Chen, L. Yuan, K. Saito, C. A. Grimes, and P. Kichambare, *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 3083 (2001).
15. S. Z. Chu, K. Wada, S. Inoue, and S. Todoroki, *J. Electrochem. Soc.*, **149**, B321 (2002).
16. A. Mozalev, A. Surganov, and S. Magaino, *Electrochim. Acta*, **44**, 3891 (1999).
17. A. I. Vorobyova, V. A. Sokol, and E. A. Outkina, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process*, **67**, 487 (1998).
18. J. Perriere, S. Rigo, and J. Siejka, *J. Electrochem. Soc.*, **125**, 1549 (1978).
19. J. Perriere and J. Siejka, *J. Electrochem. Soc.*, **130**, 1267 (1980).
20. A. Mozalev, M. sakairi, I. Saeki, and H. Takahashi, *J. Electrochem. Soc.*, **151**, F257 (2004).
21. A. Mozalev, M. sakairi, I. Saeki, and H. Takahashi, *Electrochim. Acta*, **48**, 3155 (2003).
22. S. Z. Chu, S. Inoue, K. Wada, S. Hishita, and K. Kurashima, *J. Electrochem. Soc.*, **152**, B116 (2005).
23. S.-Z. Chu, S. Inoue, K. Wada, S. Hishita, and K. Kurashima, *Adv. Funct. Mater.*, **15**, 1343 (2005).
24. P. -L. Chen, C. -T. Kuo, T. -G. Tsai, B. -W. Wu, C. -C. Hsu, and F. -M. Pan, *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 2796 (2003).
25. H. Masuda and K. Fukuda, *Science*, **268**, 1466 (1995).
26. A. I. Vorobyova and E. A. Outkina, *Thin Solid Films*, **324**, 1 (1998).
27. J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, K. D. Bomben, and J. Chastain, "Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy", Perkin-Elmer Corpor., Minnesota, USA, (1992).

28. Y. Masuda, S. Wakamatsu, and K. Koumoto, J. Eur. Ceram. Soc., **24**, 301 (2004).



# 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

---

---

## 6-1 前言

近年來，一維半導體奈米結構引起人們相當大的興趣由於他們獨特的物理、化學性質<sup>1-10</sup>。因為 ZnO 具有高熔點(~1975 °C)及在高溫下熱與化學穩定性，所以一維 ZnO 奈米結構成為具有長壽命的場發射元件潛能之一者。ZnO 是一種寬能隙 3.37 eV(band-gap)及高激子結合能~60 meV(exciton binding Energy)的半導體物，且 ZnO 屬於直接能隙(direct bandgap)。因此很適合作為光偵測器(photodetector)<sup>11</sup>、場效電晶體(field-effect transistors)<sup>7</sup>，以及其他光電元件(optoelectronic devices)<sup>12-15</sup>。

先前有許多不同製作規則 ZnO 奈米柱或奈米管的技術被報告過。一般而言，ZnO 奈米結構的合成可分為：金屬有機化學氣相沉積法(metal-organic chemical vapor deposition)<sup>11, 12</sup>、紅外線輻射法(infrared irradiation)<sup>10</sup>、熱蒸鍍(thermal evaporation)經由氣-液-固 VLS(vapor-liquid-solid)<sup>4, 9, 15</sup> 或氣-固 VS(vapor-solid)<sup>6</sup> 機制、電化學沉積法(electrochemical deposition)<sup>15</sup> 及模板技術(template technology)<sup>3</sup>,

<sup>16</sup>。此外還有使用原子層化學氣相沉積法沉積觸媒層輔助 VS 機制形

成 ZnO 奈米柱或奈米管陣列<sup>2,6</sup>。此外，AAO 奈米孔洞被廣泛使用為模板去製作一維自我排列奈米結構，因為 AAO 奈米孔洞具有高深寬比。原子層化學氣相沉積對於高深寬比具有極佳覆蓋能力。然而，利用 AAO 模板輔助原子層化學氣相沉積製作 ZnO 奈米柱在矽基材尚未被報導。

在此，我們利用 AAO 模板輔助原子層化學氣相沉積在 250 °C 製作 ZnO 奈米柱於矽基材上。我們得到高規則性排列 ZnO 奈米柱陣列，其平均直徑 70 nm、間距 90 nm。並量測其光激發光與場發射性質。利用此方式成長之低溫 ZnO 奈米柱具有優異之光激發光與場發射性質。

## 6-2 實驗步驟



我們利用多功能真空濺鍍系統(multifunction sputtering system)先在 4 吋 p-type (100) 矽基材上沉積 Ti 20 nm 作為附著層。繼續以熱阻絲蒸鍍系統(thermal evaporation coater)在高真空環境下( $<4\times10^{-6}$  Torr)蒸鍍 1.5  $\mu\text{m}$  鋁膜作為陽極氧化鋁處理。本實驗所使用鋁錠純度為 99.999%。將鋁膜利用 0.3 M 草酸(oxalic acid,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ )作為電解液(electrolyte)並以兩階段陽極氧化鋁處理(two-step anodization process)製做出高規則性排列之奈米孔洞<sup>17</sup>。如圖 6.1(a)所示，新生成 AAO 奈米孔洞平均直徑 70 nm、孔洞間距 90 nm，此奈米孔洞深寬比為 9。接著利用原子層化學氣相沉積法沉積 ZnO 在 AAO 奈米結構中。我們以

$\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  (DEZ)作為前驅物及  $\text{H}_2\text{O}$  (deionized water)反應物，使得  $\text{ZnO}$  沉積至AAO模板中。實驗中反應腔體操作壓力維持在5-8 Torr之間。ALD製程參數(相對於CVD製程而言，ALD的前導物與參予反應的氣體並非同時通入腔體中反應成長  $\text{ZnO}$ ，而是在前導物與反應氣體間有作潔淨的動作。故ALD成長是自我限制(self-limiting)，而膜厚也與循環次數、潔淨/附加時間有絕對關係):  $\text{ZnO}$  沉積溫度為  $250^{\circ}\text{C}$ 、循環沉積次數為550次、DEZ附加時間(pulse time)為1000 ms、DEZ潔淨時間(purge time)為1500 ms、 $\text{H}_2\text{O}$ 附加時間為1000 ms、 $\text{H}_2\text{O}$ 潔淨時間為1500 ms。以此製程參數我們將得到高品質  $\text{ZnO}$  奈米柱結構。因原子層化學氣相沉積為表面反應控制，故  $\text{ZnO}$  會以一層層(layer by layer)的方式沉積至AAO模板中。沉積完成之後， $\text{ZnO}$  會將AAO奈米孔洞填滿並覆蓋在其表面上，如圖6.1 (b)所示。繼續利用拋光的方式，使覆蓋在AAO模板表面的  $\text{ZnO}$ 順利移除，如圖6.1 (c)所示。最後將試片泡到0.4 wt%  $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ 溶液中將AAO模板去除，便可以得到垂直排列在矽基材的  $\text{ZnO}$  奈米柱陣列，如圖6.1 (d)所示。

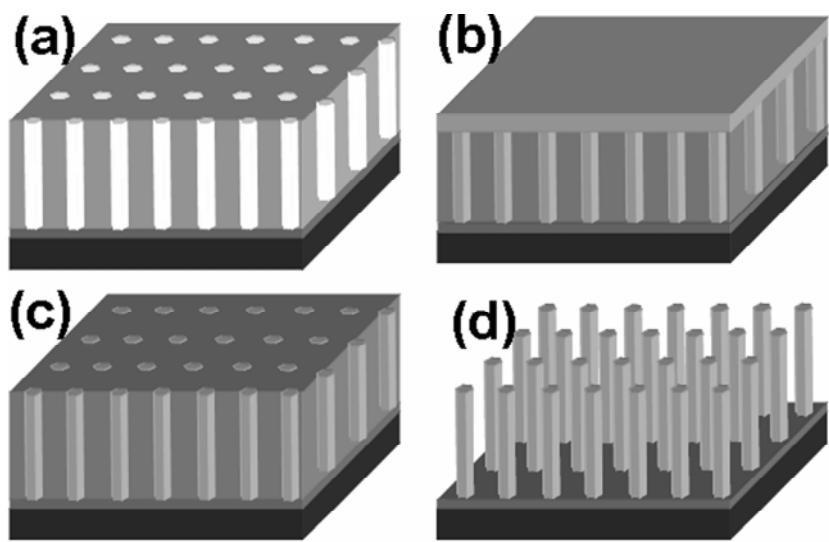


圖6.1 ZnO奈米柱製程示意圖:(a)在矽基材上生成AAO模板，(b)利用原子層化學氣相沉積在250 °C沉積ZnO後，(c)經過拋光之後，(d)將試片泡到0.4 wt% NaOH溶液中將AAO模板去除。



利用場發射掃瞄式電子顯微鏡(field-emission scanning electron microscope)來觀察ZnO奈米柱結構與形貌。光激發光(photoluminescence)量測使用He-Cd 325 nm連續波長作為激發源並在室溫下。場發射量測系統利用keithley 237在真空度 $10^{-6}$  Torr。陽極與試片間距為100 μm。在室溫下，將試片放置於載台上給予0至1000 V，使電子自ZnO奈米柱尖端發射出。

### 6-3 結果與討論

利用AAO模板與原子層化學氣相沉積可製做出高度有序ZnO奈米柱垂直矽基材。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。AAO奈米孔洞之平均直徑為70 nm與間距90 nm。利用原子層化學氣相沉積在250 °C沉積ZnO後，所有奈米孔洞皆填滿並覆蓋於表面上，如圖6.2(b)所示。在拋光與選擇性蝕刻之後，可以清楚觀察到所留下的ZnO奈米柱垂直於矽基材，如圖6.2(c)所示。我們發現所有AAO奈米孔洞都完全填滿ZnO。值得注意的是在移除AAO模板後留下之ZnO奈米柱皆分離並未彼此接觸在一起。圖6.2(d)為ZnO奈米柱陣列之FESEM橫截面圖。ZnO奈米柱陣列高度為470 nm。在靠近試片邊緣有些許ZnO奈米柱破斷，這是為了製備試片所做之劈裂關係。利用此方式所製備出ZnO奈米柱陣列其高度均一致，而且他們彼此都垂直排列於矽基材。因此，由結果可以證明利用AAO

模板輔助原子層化學氣相沉積為優異的製程，可製備出自組裝、高度一致ZnO奈米柱陣列於矽基材上。

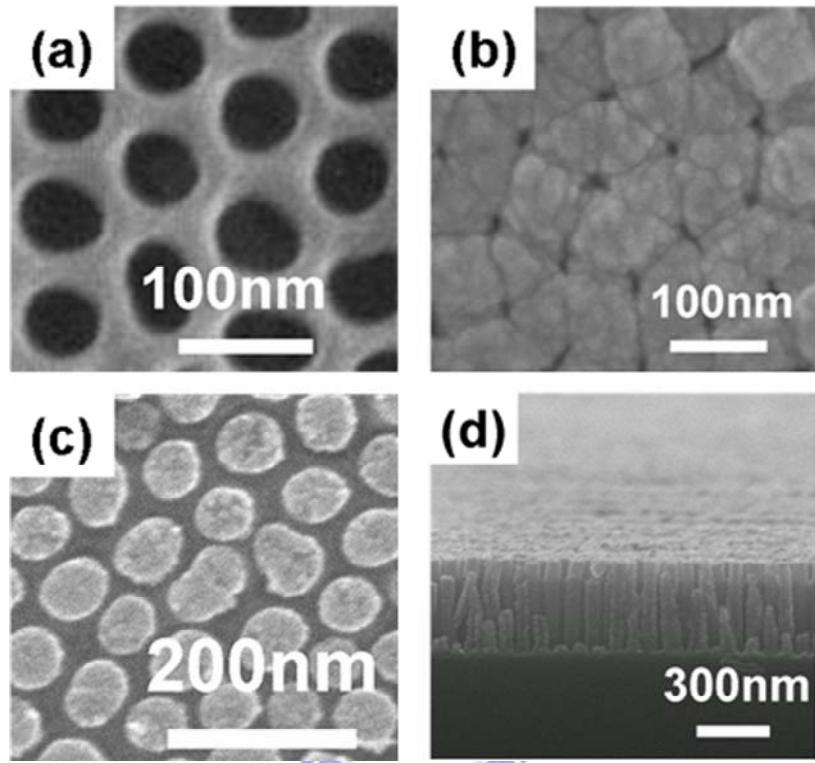


圖6.2 (a)為AAO模板在未沉積ZnO奈米柱於矽基材之FESEM平面圖，(b)利用原子層化學氣相沉積在 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 沉積ZnO後，(c)在拋光與選擇性蝕刻AAO模板後之FESEM平面圖，(d)為ZnO奈米柱陣列之FESEM橫截面圖。可以清楚觀察到所留下的ZnO奈米柱垂直於矽基材。

以相同利用原子層化學氣相沉積所製備出ZnO薄膜與奈米柱之光激發光做比較。圖6.3所示為ZnO薄膜180 nm與奈米柱之光激發光圖譜。ZnO薄膜在相同製程下其沉積溫度為250 °C、循環沉積次數為550次。將ZnO薄膜與奈米柱做比較，我們可以發現在紫外光區379 nm都有強的訊號存在。然而，ZnO奈米柱相對於ZnO薄膜具有更高的光激發光強度。Shen等人<sup>18</sup>有討論過ZnO奈米柱陣列之光激發光圖譜，可以發現光子-電子轉換效應與光效應對於奈米柱結構會因為直徑的下降與表面積的增加而有增強的效果。故ZnO奈米柱陣列相對於ZnO薄膜而言，有更強的光學性質。從光激發光圖譜中，可以發現ZnO薄膜在625 nm位置存在一個紅光區有訊號存在。相較於ZnO奈米柱陣列在480 nm位置具有一個藍/綠光區訊號存在。由文獻中可以得知<sup>19-21</sup>，在480 nm的波峰表示空隙氧和間隙氧間的躍遷，或者也可能由ZnO本質結構中氧和鋅的空隙所造成的。將Ti作為附著層可以製備出品質較佳之ZnO奈米柱。Kim等人<sup>22</sup>曾經提出，ZnO與Ti層的介面處可能會產生反應形成化合物Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>，此化合物與ZnO具有相同之纖鋅礦結構(wurzite structure)，但是與ZnO之間會有些許的晶格不匹配性(lattice mismatch)，在ZnO的(110)平面與Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>的(202)平面間之晶格不匹配性大約為0.722%。然而，在本研究中對於利用原子層化學氣相沉積ZnO奈米柱之方向性方面的探討並不是很清楚，這是我們未來需努力

了解的問題。

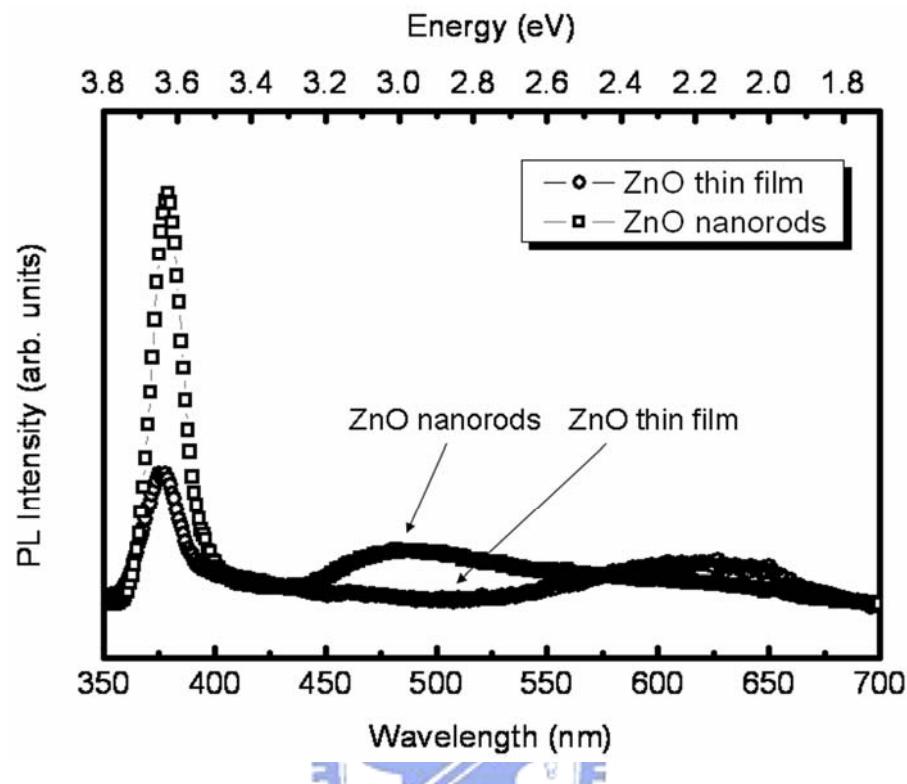


圖6.3 ZnO 薄膜與奈米柱於矽基材上之光激發光圖譜。

此外，ZnO奈米柱也具有優異之場發射性質。圖6.4為ZnO奈米柱之電流密度相對於電場之曲線圖，在此我們定義當電流密度到達 $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 為起始電場(turn-on field)，而電流密度到達 $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 為臨界電場(threshold field)，實驗中所得到之ZnO奈米柱的起始電場值為 $6.5 \text{ V}/\mu\text{m}$ 。場發射性質之分析可以用Fowler與Nordheim公式<sup>23</sup>，總電流( $I$ )為發射端表面之局部電場( $F$ )的函數，其關係為 $I \propto (F^2/\Phi) \exp(-B\Phi^{3/2}/F)$ ，其中 $B=6.83 \times 10^9 [\text{Vm}^{-1}\text{eV}^{-3/2}]$ 、 $\Phi$ 為材料的功函數(ZnO之功函數為 $5.3 \text{ eV}$ )，而通常 $F=\beta E = \beta V/d$ ，其中 $V$ 為外加電壓、 $d$ 是陽極與試片間之距離， $\beta$ 是場效增強因子(field enhancement factor)，電場為 $E=V/d$ 。圖6.4之插圖是ZnO奈米柱之F-N曲線圖，將 $\ln(1/V^2)$ 為縱軸對 $1/V$ 作圖，可得一線性的Fowler- Nordheim圖顯示ZnO奈米柱具有場發射性質。根據先前之研究<sup>15, 24</sup>，如果將一維奈米結構作完美的排列並垂直於基材會獲得較低之臨界電場與較高電流密度的，使場發射性質大幅改善。利用此方式所製作之ZnO奈米柱，幾乎每一個奈米柱皆垂直成長於矽基材。另外，由於我們利用AAO模板使ZnO奈米柱並不會彼此接觸而得到非常低的場遮蔽效應(field-screening effect)。由以上結果證明此ZnO奈米柱擁有的優異場發射性質，這將使得它可能應用於光電元件。

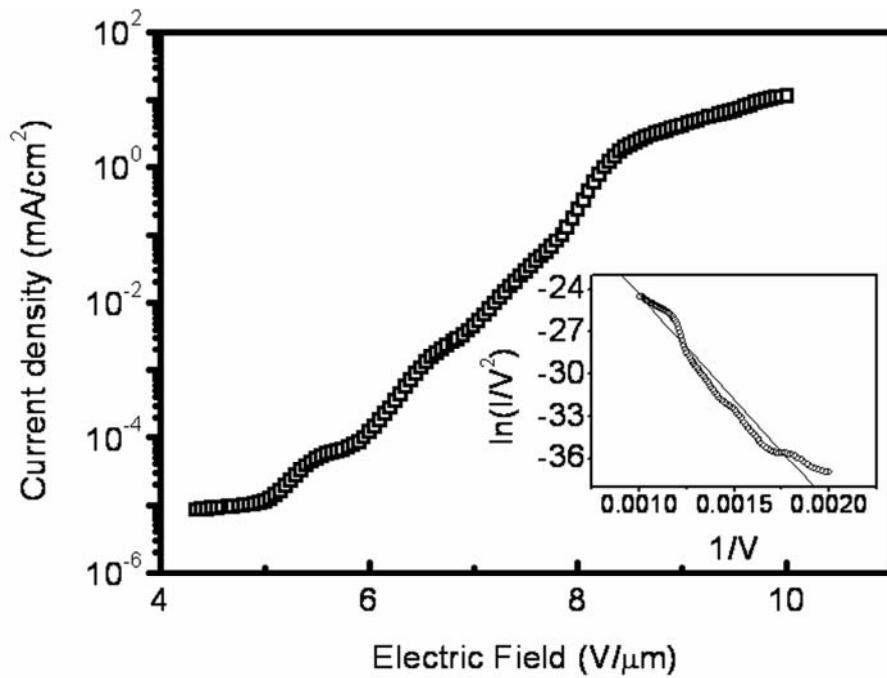


圖6.4 ZnO奈米柱之電流密度相對於電場之曲線圖。插圖為ZnO奈米柱之F-N曲線圖。



將ZnO奈米柱試片放入石英爐管中，進行退火處理700 °C，通入的氣氛為O<sub>2</sub>，退火時間為1小時，真空度為5 torr。圖6.5(a)(b)為ZnO奈米柱陣列平均直徑為70 nm經過真空退火處理前後之FESEM斜視圖。由於ZnO奈米柱缺乏AAO模板束縛及晶粒成長的關係，使得ZnO奈米柱的頂端會有不規則的突出物產生。

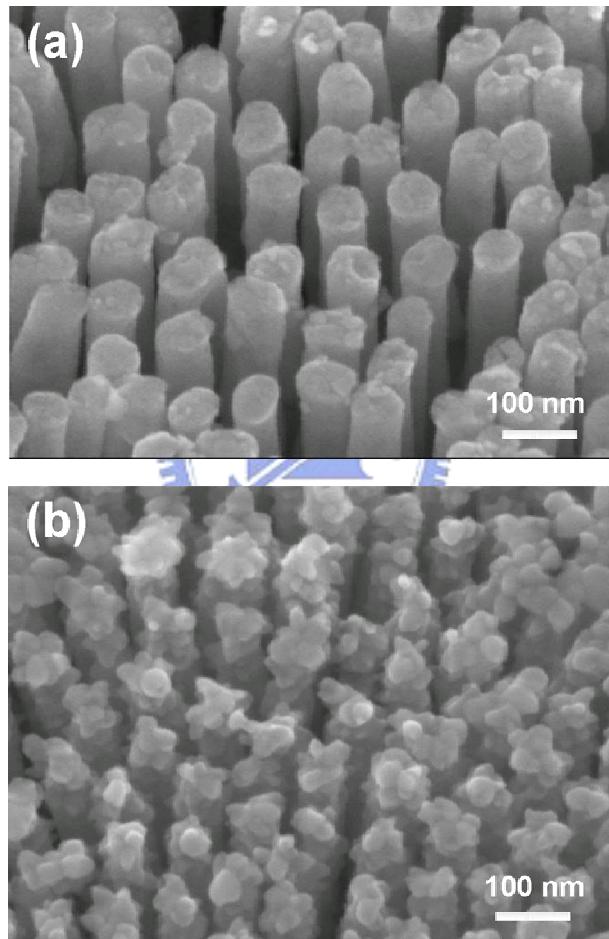


圖6.5 (a)ZnO奈米柱陣列經過真空退火處理前之FESEM斜視圖，(b)ZnO奈米柱陣列經過真空退火處理後之FESEM斜視圖。

ZnO奈米柱退火前後的晶體特徵結構由選區繞射(selected-area diffraction pattern, SADP)，如圖 6.6(a)(b) 所示，觀察到繞射環 (diffraction rings) 指示為(100), (101)及(102)等晶格面。因此得知此多晶 (polycrystalline)ZnO奈米柱為HCP相。圖6.7(a)(b)為ZnO奈米柱退火前和退火後的暗視野影像(dark-field images)，我們計算結果退火前ZnO奈米顆粒平均直徑為12.34 nm，退火後ZnO奈米顆粒平均直徑為16.94 nm。因此得知ZnO奈米柱經1小時真空退火處理後，ZnO奈米顆粒會有晶粒成長的現象。



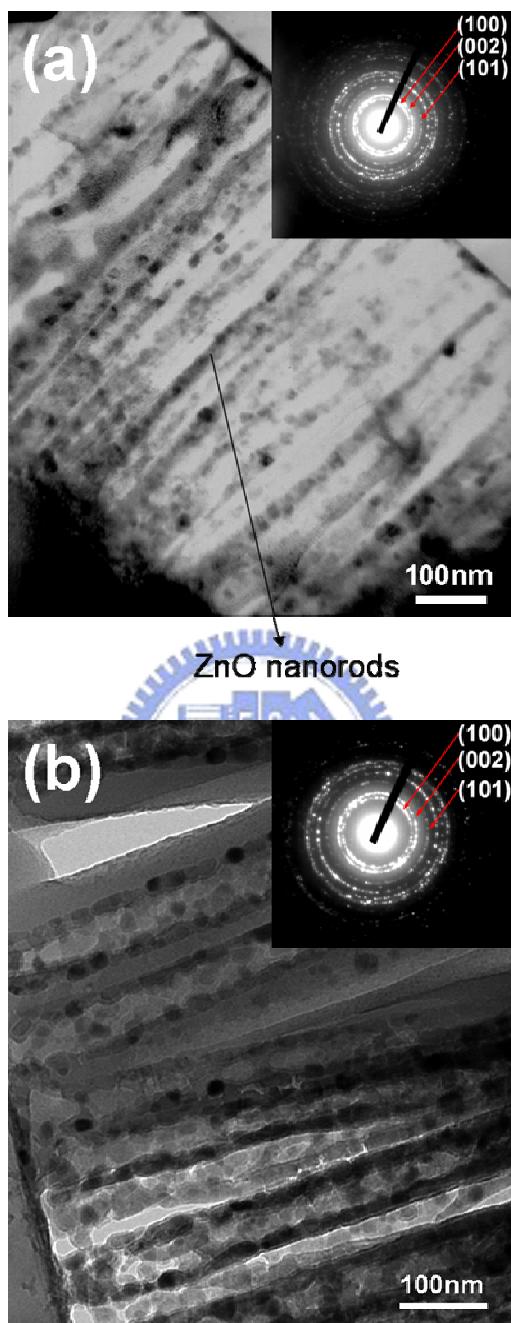


圖6.6 (a)ZnO奈米柱退火前之TEM 橫截面圖與繞射圖形,(b)ZnO奈米柱退火後之TEM 橫截面圖與繞射圖形。

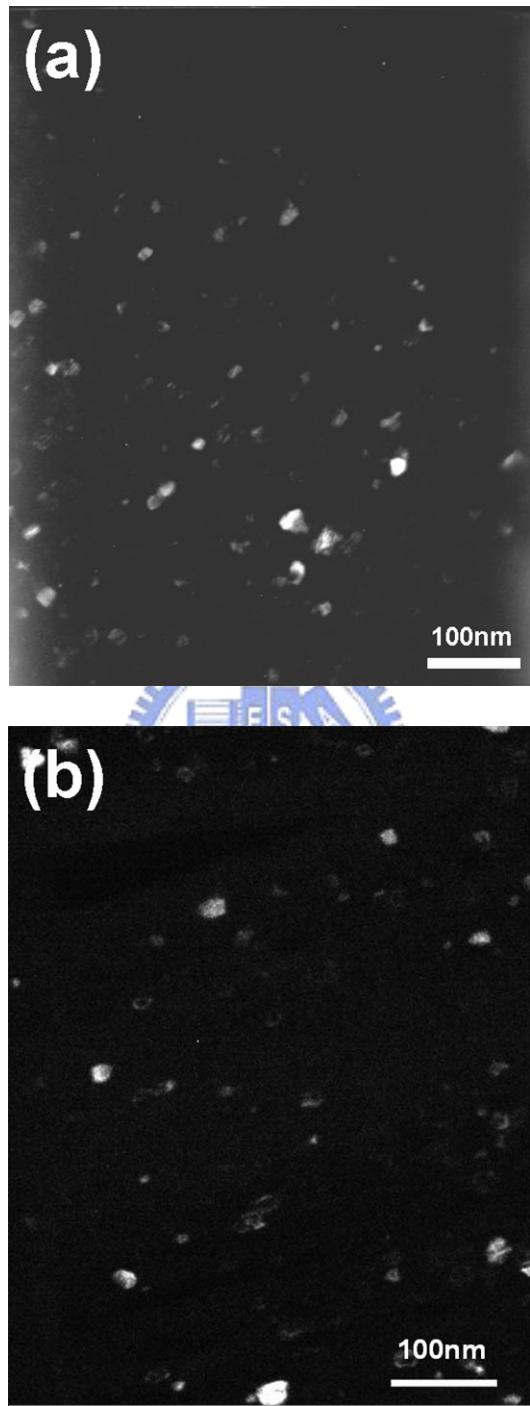


圖6.7 (a)ZnO奈米柱退火前的暗視野影像，(b)ZnO奈米柱退火後的暗視野影像。

在光學特性的研究上，我們發現原始未經過退火處理的ZnO奈米柱，在光激發光光譜的表現上並不是很理想，如圖6.8所示，其本質躍遷[又稱紫外光(UV)]峰值偏低而本質缺陷所引發的綠光峰值訊號偏高，紫外光光波通常歸因於與激子相關的活動(exciton-related activity)<sup>26</sup>，而可見光光波可能是由於本質缺陷躍遷造成的，例如氧空缺或鋅的插入式原子<sup>27</sup>。這些現象表示，原始未經過退火處理的ZnO奈米柱本身存在較多缺陷。但是，當這些充滿缺陷的多晶ZnO奈米柱經過氧氣退火處理之後，如圖6.9所示。我們可以明顯的發現其UV峰值的強度會隨著氧氣退火處理的時間增加而增加。相反的，在綠光峰值的部分其峰值強度會隨著時間的增加而遞減。



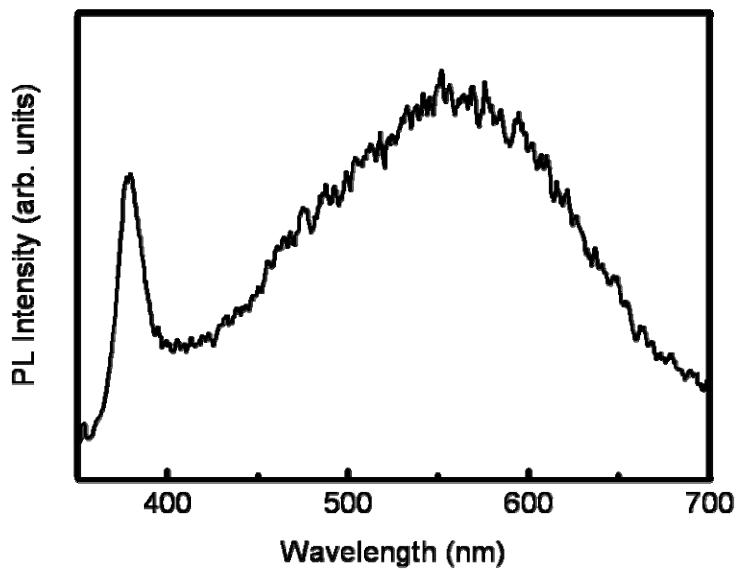


圖6.8 未經過真空退火處理ZnO奈米柱之光激發光圖譜。

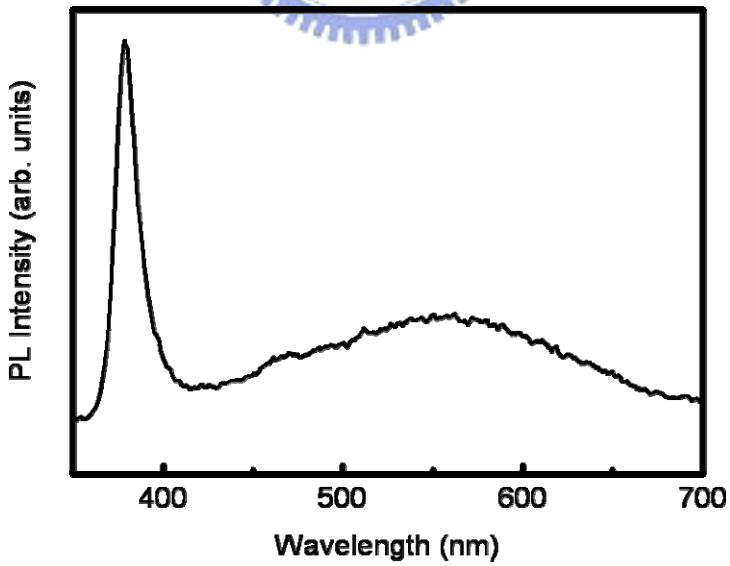


圖6.9 經過真空退火處理ZnO奈米柱之光激發光圖譜。

## 6-4 結論

我們利用AAO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排列之ZnO奈米柱，此方式不需要任何催化劑或觸媒層並在250 °C低溫下。由光激發光圖譜結果發現在379 nm有強的訊號且在480 nm位置具有一個藍/綠可見光。ZnO奈米柱場發射性質量測結果得到當電流密度到達 $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 時具有較低的 $6.5 \text{ V}/\mu\text{m}$ 起始電場。如此優異之場發射性質乃由於每個ZnO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ZnO奈米柱，這將可以應用於許多重要的奈米技術上。



## 參考文獻

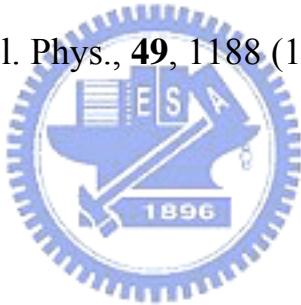
---

---

1. Y. W. Heo, L. C. Tien, D. P. Norton, B. S. Kang, F. Ren, B. P. Gila, and S. J. Pearton, *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 2002 (2004).
2. Q. Li, V. Kumar, Y. Li, H. Zhang, T. J. Marks, and R. P. H. Chang, *Chem. Mater.*, **17**, 1001 (2005).
3. H. Chik, J. Liang, S. G. Cloutier, N. Kouklin, and J. M. Xu, *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 3376 (2004).
4. M. H. Huang, Y. Wu, H. Feick, N. Tran, E. Weber, and P. Yang, *Adv. Mater.*, **13**, 113 (2001).
5. Y. -K. Tseng, C. -J. Huang, H. -M. Cheng, I. -N. Lin, K. -S. Liu, and I. -C. Chen, *Adv. Funct. Mater.*, **13**, 811 (2003).
6. J. F. Conley Jr, L. Stecker, and Y. Ono, *Nanotechnology*, **16**, 292 (2005).
7. M. S. Arnold, P. Avouris, Z. W. Pan, and Z. L. Wang, *J. Phys. Chem., B*, **107**, 659 (2003).
8. Z. L. Wang, *J. Mater. Chem.*, **15**, 1021 (2005).
9. Z. W. Pan, Z. R. Dai, and Z. L. Wang, *Science*, **291**, 1947 (2001).
10. Y. B. Li, Y. Bando, T. Sato, and K. Kurashima, *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 144 (2002).

11. S. Liang, H. Sheng, Y. Liu, Z. Huo, Y. Lu, and H. Shen, *J. Cryst. Growth*, **225**, 110 (2001).
12. C. R. Gorla, N. W. Emanetoglu, S. Liang, W. E. Mayo, Y. Lu, M. Wraback, and H. Shen, *J. Appl. Phys.*, **85**, 2595 (1999).
13. S. C. Minne, S. R. Manalis, and C. F. Quates, *Appl. Phys. Lett.*, **67**, 3918 (1995).
14. R. F. Service, *Materials Science*, **276**, 895 (1997).
15. M. H. Huang, S. Mao, H. Feick, H. Yan, Y. Wu, H. Kind, E. Weber, R. Russo, and P. Yang, *Science*, **292**, 1897 (2001).
16. M. Scharrer, X. Wu, A. Yamilov, H. Cao, and R. P. H. Chang, *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 1511131 (2005).
17. H. Masuda and K. Fukuda, *Science*, **268**, 1466 (1995).
18. X. -P. Shen, A. -H. Yuan, Y. -M. Hu, Y. Jiang, Z. Xu, and Z. Hu, *Nanotechnology*, **16**, 2039 (2005).
19. S. Mahamuni, K. Borgohain, B. S. Bendre, V. J. Leppert, and S. H. Risbud, *J. Appl. Phys.*, **85**, 2861 (1999).
20. J. Q. Hu, X. L. Ma, Z. Y. Xie, N. B. Wong, C. S. Lee, and S. T. Lee, *Chem. Phys. Lett.*, **344**, 97 (2001).
21. A. van Dijken, E.A. Meulenkamp, D. Vanmaekelbergh, and A.

- Meijerink, J. Lumin., **90**, 123 (2000).
22. S. -K. Kim, S. -Y. Jeong, and C. -R. Cho, Appl. Phys. Lett., **82**, 562 (2003).
23. R. H. Fowler, L. W. Nordheim, Proc. R. Soc. Lond. Ser., **A 119**, 173 (1928).
24. Y. Zhang, K. Yu, S. Ouyang, Z. Zhu, Materials Lett., **60**, 522 (2006).
25. 張立德，奈米材料和奈米結構，2002。
26. D. M. Bagnall, Y. F. Chen, Z. Zhu, T. Yao, Appl. Phys. Lett., **70**, 2230 (1997).
27. E. G. Bylander, J. Appl. Phys., **49**, 1188 (1978).



## 第七章 總結

---

---

本研究成功在矽基材上利用兩階段陽極氧化鋁處理法配合草酸電解液，製備出孔洞直徑為 75 nm 的 AAO 模板。此外，本研究利用調整擴孔時間與第二階段陽極處理時間，製備出低中高三種不同深寬比的 AAO 模板(3.33、11.67、22.22)。

以熱化學氣相沉積方式利用碳氫前驅物配合高氫流量於 500 °C 低溫下成長高效能場發射 CNT 陣列在矽基材上之 AAO 模板中。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。場發射性質量測當電場在 8 V/ $\mu$ m 具有 100 mA/cm<sup>2</sup> 場發射電流密度。本研究也嘗試改變奈米碳管製程氣體流量觀察碳管生長情況以及場發射性質的變化。得到 CNT 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。

利用兩階段陽極氧化鋁處理，依序將 TaN 50 nm 與 Al 1.5  $\mu$ m 薄膜沉積於 p-type 矽基材，利用原先形成的 AAO 模板輔助將 TaN 薄膜局部氧化產生非晶質的 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 奈米點。Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 奈米點呈現為底部直徑 80 nm 以及高度 50 nm 的凸起結構。XPS 鑑定出 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 奈米點陣列的化學成分，而 XRD 則証實 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 奈米點為非晶質結構。傳遞數的計

算結果顯示出，在陽極氧化反應中， $Ta^{5+}$ 的擴散經歷了一高電場的作用。此外，奈米點的排列跟尺寸可經由 AAO 模板直接複製出。最後，這項方法提供簡單路徑對使用 Al-TaN 兩層結構在矽基材上生長出規則的  $Ta_2O_5$  奈米點。

利用 AAO 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組裝之 ZnO 奈米柱，此方式不需要任何催化劑或觸媒層並在 250 °C 低溫下。由光激發光圖譜結果發現在 379 nm 有強的訊號且在 480 nm 位置具有一個藍/綠可見光。ZnO 奈米柱場發射性質量測結果得到當電流密度到達  $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  時具有較低的  $6.5 \text{ V}/\mu\text{m}$  起始電場。如此優異之場發射性質乃由於每個 ZnO 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 ZnO 奈米柱，這將可以應用於許多重要的奈米技術上。

## 第八章 未來展望

---

---

我們利用熱化學氣相沉積法，在適當製程參數下獲得較低之活化能數據，並以此製程參數配合低深寬比的陽極氧化鋁模板，使得奈米碳管可避免遮蔽效應下得到最大場致發射性能。

我們也利用兩階段陽極氧化處理所製備氧化鉭奈米點仍在成核階段，所以可將第二階段氧化反應時間持續進行，使得氧化鉭奈米點進入成長階段，並對其場致發射性質加以研究。

利用陽極氧化鋁模板與原子層化學氣相沉積技術依不同的循環沉積次數來控制得到氧化鋅奈米柱或奈米管陣列，在對氧化鋅奈米柱或奈米管的場致發射性能在同等測試條件下做比較，並將氧化鋅奈米柱及奈米管陣列微觀結構做深入分析探討。

## 附錄一 實驗設備與分析儀器

---

---

本研究所使用的主要分析儀器包括掃描式電子顯微鏡、真空電性量測系統，分別應於用於觀察各種微觀結構的形貌和奈米材料陣列的場發射性質的量測。

### 1. ALD實驗機台配置

實驗機台為商業用ALD系統(ASM, F-120)。反應爐體為水平石英管，可以獨立5段控溫，最高反應溫度可到650 °C，試片直立於由小石英晶舟上，最大可放入4吋晶圓，反應基材表面正對通入氣體。氣體的通入時間由電磁閥控制，濃度由針閥開口大小及主氣體流量決定，前驅物的溫度由散熱板調控，流量由MFC控制，最大流量1000 sccm，工作壓力6-7 torr。

### 2. 場發射掃描式電子顯微鏡(Field Emission Scanning Electron Microscope, FESEM)

廠牌: JOEL

型號: JSM-6500F & JSM-6700F

工作距離: 10 mm & 8 mm 加速電壓: 15 kV

電子束電流: 86 μA & 10 μA

掃描式電子顯微鏡為本研究觀察試片表面形貌的一項利器，其系統設計由上而下，由電子槍(electron gun)發射電子束，經過一組磁透

鏡聚焦(condenser lens)聚焦後，用遮蔽孔徑(condenser aperture)選擇電子束的尺寸(bean size)後，通過一組控制電子束的掃描線圈，再透過物鏡(objective lens)聚焦，打在試片上，在試片的上側裝有訊號接收器，用以擇取二次電子(secondary electron)或背向散射電子(backscattered electron)成像。

### 3. 真空電性量測系統(Vacuum Electrical Measurement System, VEMS)

本量測系統整合 HP 及 Keithley 多種儀器並配合 ICS 量測軟體，  
共可進行以下量測:(1)量測元件(二極體，電晶體、IC...)的特性、繪製  
元件特性、分析元件參數及執行通過或失敗的評估。(2)量測 MIS 電  
容的介質層相關參數，如氧化層厚度、Dit、電容值、摻雜濃度等(3) 量  
測介質層經熱及偏壓等外界應力作用後，其中可移動離子(mobile ion)  
的量。本研究主要利用此系統量測奈米材料陣列的 I-V 特性，即為其  
場發射性質。此真空量測系統真空度達到  $10^{-6}$  torr 電極與試片間距為  
100  $\mu\text{m}$ 。

### 4. 化學分析電子能譜術(Electron Spectroscopy of Chemical Analysis, ESCA)

型號: ESCA PHI 1600

靶材: Al/Mg 可變換雙陽極靶，X 光能量分別為 1486.6/1253.6 eV

能量分析儀: 10-360 半球型能量分析儀，搭配 multichannel 訊號偵測

器能量解析度( $\Delta E/E$ ): 0.1%~0.8%。

ESCA 又稱 X 光電子能譜儀(X-ray Photoemission spectroscopy, XPS); 簡而言之，XPS 即為光電效應的應用。利用 X 光撞擊試片表面，原子內某一能階(E<sub>i</sub>)的電子吸收了電磁波的能量，將可自原子內游離出來，稱為光電子。不同元素的光電子，具有特定的動能，因而判定材料表面的元素成份。ESCA 可對試片極表面(< 10 nm)做元素定性與定量分析(H 與 He 除外)，所測得電子能譜之束縛能(binding energy)大小會依據欲量測所處之鍵結環境不同而產生位移，稱作化學位移(chemical shift)，透過 ESCA，可以分析未知試片之表面化學組成、鍵結情況、電子構造等，為表面分析最有力的工具。

## 5. 穿透式電子顯微鏡 (Transmission Electron Microscope, TEM)

廠牌: JOEL

型號: JEM-2010F

加速電壓: 200 kV

TEM 系統可以分成四大部分:(a) 照明系統，(b) 成像電磁透鏡系統，(c) 試片室，(d) 影像訊號偵測記錄系統。其原理為電磁場偏折電子與聚焦電子，使高能量電子撞擊材料產生繞射和散射，以偵測繞射

電子，主要是用來判定物質的結構，解析度極高，可以看到晶格。

## 6. 光激發螢光量測 (Photoluminescence, PL)

雷射源: 325 nm He-Cd Laser, 25 mW, spot size: 100 μm

光激螢光分析可快速又可靠的得到材料中之能階結構以及載子躍遷行為，是一個有力又無破壞的分析技術。藉由分析光激發螢光資料，可以由光譜中的特徵可以得知材料的摻雜雜質種類、能隙大小、化合物中的組成成分，或是奈米材料中之奈米量子點的尺寸、載子傳輸徑與生命週期等重要訊息，同時可以光激發螢光結果為材料結構、成分與品質的判斷依據，為奈米材料發展上之一關鍵量測技術。

## 7. X 光繞射儀 (X-ray Diffractometer, XRD)

廠牌: Rigaku



型號: D/max-3C

工作電壓: 200 kv

電流: 50 mA

繞射角度: 20~60度

掃瞄速率: 4 度/min

靶材: 銅靶(Cu -K $\alpha$ ,  $\lambda=1.54056\text{\AA}$ )

XRD為經常使用的晶體結構鑑定技術，試片製作簡單且為非破壞性分析技術。X光的產生方法有兩種，一種為高能量電子撞擊靶材因而突然減速以X光型式放出能量；另一種為電子加速放出光子。前者又可分為兩種，特徵X光與連續X光。一般XRD使用的繞射源是屬於特徵X光，即入射電子將靶材原子之內層軌域電子激發後，外層電子回

填至內層軌域，電子從不同能階軌域的轉換而放出具有一定波長的X光，不同原子、不同軌域的組合所放出的能量皆不同。連續X光是因為入射電子急遽停止所放出的能量，不涉及能量轉換因此不具有固定的波長，其中最短波長取決於撞擊電子的最高能量。基本的繞射原理即為布拉格定律 (Bragg's law)，使用具有固定波長的X光照射試片，當某些晶面與入射光夾 $\theta$ 角滿足布拉格繞射時，即 $2ds\sin\theta = n\lambda$ ，此時入射光會被此晶面繞射。各種化合物或元素的結晶都會有獨特的X光繞射光譜，可以藉由JCPDS資料庫搜尋。

