

國立交通大學

材料科學與工程研究所

碩 士 論 文

水溶液法選擇性成長一維氧化鋅奈米陣列

Selective Growth of One-Dimensional Zinc Oxide Nano-array

by Aqueous Solution Method



研究生：李紹睿

指導教授：韋光華 博士

中華民國九十五年六月

國立交通大學

材料科學與工程研究所

碩士論文初稿

水溶液法選擇性成長一維氧化鋅奈米陣列

Selective Growth of One-Dimensional Zinc Oxide Nano-array

by Aqueous Solution Method



研究生：李紹睿

指導教授：韋光華 博士

中華民國九十五年六月

水溶液法選擇性成長一維氧化鋅奈米陣列

Selective Growth of One-Dimensional Zinc Oxide Nano-array

By Aqueous Solution Method

研 究 生：李紹睿

Student：Shao-Jui Li

指導教授：韋光華 博士

Advisor：Dr. Kung-Hwa Wei

國立交通大學
材料科學與工程研究所

碩士論文

A Thesis

Submitted to Department of Material Science and Engineering

College of Engineering

National Chiao Tung University

in partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Master

in

Materials Science & Engineering

June 2006

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十五年六月

水溶液法選擇性成長一維氧化鋅奈米陣列

研究生：李紹睿

指導教授：韋光華 博士

國立交通大學材料科學與工程研究所

摘 要

本論文以水溶液法在氧化鋅摻雜鋁(ZnO: Al, AZO)基材上，合成出高順向性一維氧化鋅奈米陣列，探討不同合成參數對氧化鋅表面形態的影響，並利用塊式高分子模板達到選擇性成長的目的，提升氧化鋅奈米陣列在穿透度上的表現。

實驗以硝酸鋅與 HMT 濃度比 1:1，反應時間 18hrs，合成出高品質與高長寬比之一維氧化鋅奈米陣列。在 PS-b-PEO (polystyrene-b-poly (ethylene oxide)) 基質中，以混入同相高分子的方式加入水溶性高分子 PEG (poly (ethylene glycol))，經移除 PEG 後形成多孔性 PS-b-PEO 塊式高分子模板材料，將此模板應用於水溶液法長氧化鋅的研究中，取代傳統光阻複雜的曝光顯影，成功地在 AZO 基材上選擇性成長出一維氧化鋅奈米陣列。而除了選區成長氧化鋅奈米陣列之外，模板材料的導入亦具備侷限氧化鋅成長範圍，將氧化鋅尺度極限控制至 $48.38 \pm 10.50 \text{ nm}$ 。在光學應用上，模板化選擇性成長氧化鋅奈米陣列，能有效提升氧化鋅奈米陣列的穿透率，使氧化鋅不論在太陽能電池及其他光電元件的應用上，具有更高的應用價值。

Selective Growth of One-Dimensional Zinc Oxide Nano-array

By Aqueous Solution Method

Student : Shao-Jui Li

Advisor : Dr. Kung-Hwa Wei

Department of Materials Science and Engineering

National Chiao Tung University

Abstract

In this study, the aqueous solution method was employed to synthesize one-dimensional well-aligned ZnO nano-array on Al doped ZnO (AZO) buffer layer, and the influences of reactants concentration on the surface morphology were also investigated. By utilizing the block copolymer templates, the selective growth of the ZnO nano-array was achieved, and the transmittance of the ZnO nano-array was also improved.

The optimized quality and aspect ratio of ZnO nano-array was obtained while the reactants ratio and reaction time were 1:1 and 18 hrs, respectively. As to the template system, after removing water-soluble PEG from PS-b-PEO matrix, the mixtures of homopolymer and block copolymer formed a porous block copolymer template. The ZnO nano-array was grown at selected area by applying the template system mentioned above instead of the traditional photolithography techniques. In addition, besides the selective growth of ZnO nano-array, the applications of the template was also able to confine the growth area and restrain the diameter on ZnO nano-structure to 48.38 ± 10.50 nm. The transmittance of ZnO nano-array was improved by using the block copolymer template system, and this would be significant result for ZnO nano-array in the applications of solar cell and the other optical devices.

誌謝

碩士班兩年的研究生生涯，也將在 2006 夏天畫下耐人尋味的休止符，邁向人生的另一個旅程；回想這短短的兩年在實驗室的照顧下，學了不少也做了不少，讓我對未來更具信心也更有希望。

能順利完成論文的研究，首先要感謝的是指導老師韋光華教授在課業及研究上的指導，指引出一條非常不錯的研究方向；以及口試委員：許千樹、黃華宗與張立教授在論文上的指導。除了老師們的指導外，最重要的就是實驗室眾多伙伴的支持，感謝已畢業的錦成與孝蔚學長，讓我瞭解到機車以及酒量的重要；剛畢業的中斌學長，由他的人生經上學習到很多不一樣的見解，讓我在實驗上提起勇氣繼續往下做；愛微笑的老周學長謙虛的個性，為學者的楷模；善良的耀德學長在各方面的優點都值得學習；滿腹經書的阿茂學長不斷地鼓勵讓我獲益良多；車神旭生學長在各方面獨到的見解以及熱心的幫忙所給予的支持與鼓勵；認真的茂源學長在實驗上以及儀器的幫忙讓我省下不少的時間；碩麟學長讓我知道做實驗開心的一面；纖細的冠宇學長讓我天天都有無憂無慮的心情；同學阿平與世莉的共患難精神讓我有咬緊牙根的原動力；曉文以及芝吟學妹讓我的生活充滿著樂趣；紘揚以及傑元學弟讓我看到實驗室的未來；還有新進的學妹立華以及我的好伙伴明鑫由於妳加入讓我得以離開；還有我們可愛的助理姊妹檔克瑤與克瑜在我不省人事時用心的照顧；已經離開實驗室的國峰學長，以

及娘子軍團婉琪、靜宜、孟庭、含章等學姊的照顧。另外特別感謝仁豪學長在濺鍍基材以及實驗上的指導與幫忙，與帥帥的慶榮學長在儀器上的訓練與支援，在生活上以及實驗上都有很大的幫助。

最後要感謝家人的支持以及”哥哥”的鼓勵，讓我能無憂無慮的完成學業，以及周遭曾幫助過我的人，謝謝你們；誠摯的獻上我的祝福，希望大家都能朝著自己的理想與目標邁進。



目錄

| | |
|--|----|
| 目錄..... | I |
| 表目錄..... | IV |
| 圖目錄..... | V |
| 第一章 簡介..... | 1 |
| 1-1 奈米材料 | 1 |
| 1-1-1 表面效應(surface area effect) | 1 |
| 1-1-2 量子侷限效應(quantum confinement effect) | 2 |
| 1-2 透明導電膜(transparent thin film)..... | 2 |
| 1-3 模板化製備之奈米材料 | 3 |
| 1-3-1 陽極氧化鋁模板 (AAO)..... | 4 |
| 1-3-2 軟性高分子模板 [15] | 4 |
| 1-3-3 塊式高分子模板[15] | 5 |
| 1-4 塊式高分子(Block Copolymer)..... | 5 |
| 1-4-1 塊式高分子在熱熔溶狀態下的相行為 | 6 |
| 1-4-2 塊式高分子在稀薄溶液中的相行為 | 7 |
| 1-4-3 塊式高分子薄膜之相行為 | 7 |
| 1-4-4 塊式高分子之應用 | 8 |
| 第二章理論基礎與文獻回顧 | 9 |

| | |
|--------------------------------------|----|
| 2-1 氧化鋅摻雜鋁薄膜 (ZnO:Al, AZO) 之應用 | 9 |
| 2-1-1 ZnO:Al 薄膜之晶體結構[41] | 10 |
| 2-1-2 ZnO:Al 薄膜之電學性質[38] | 10 |
| 2-2 水溶液法合成一維氧化鋅奈米結構 [42,43,44] | 11 |
| 2-3-1 單軸成長機制 | 11 |
| 2-4 水溶液法合成一維氧化鋅之演進暨文獻回顧 | 13 |
| 2-4-1 水溶液法合成氧化鋅之演進與理論架構 | 13 |
| 2-4-2 以水溶液法在基材上合成一維氧化鋅奈米陣列 | 13 |
| 2-4-3 塊式高分子模板 | 16 |
| 2-4-4 氧化鋅在有機太陽能電池上的發展與應用 | 17 |
| 2-5 動機與目的 | 18 |
| 第三章 實驗步驟及分析方法 | 20 |
| 3-1 實驗架構 | 20 |
| 3-2 實驗藥品與設備 | 21 |
| 3-2-1 藥品與耗材 | 21 |
| 3-2-2 實驗設備 | 24 |
| 3-3 實驗儀器 | 25 |
| 3-4 實驗步驟 | 30 |
| 3-4-1 氧化鋅摻雜鋁基材之製備 | 30 |
| 3-4-2 水溶液法製備一維氧化鋅奈米陣列 | 30 |

| | |
|-----------------------------------|----|
| 3-4-3 PS-b-PEO 塊式高分子模板製備一維氧化鋅奈米陣列 | 31 |
| 第四章 結果與討論 | 33 |
| 4-1 氧化鋅摻雜鋁緩衝層薄膜分析 | 33 |
| 4-1-1 氧化鋅摻雜鋁薄膜之表面形態 | 33 |
| 4-1-2 氧化鋅摻雜鋁薄膜之結構鑑定 | 34 |
| 4-1-3 氧化鋅摻雜鋁薄膜之光學量測 | 34 |
| 4-1-4 氧化鋅摻雜鋁薄膜之電性量測 | 35 |
| 4-2 水溶液法製備一維氧化鋅之成長結果與特性分析 | 35 |
| 4-2-1 時間參數對一維氧化鋅奈米陣列的影響 | 36 |
| 4-2-2 濃度參數對一維氧化鋅奈米陣列的影響 | 37 |
| 4-2-3 一維氧化鋅奈米陣列之結構鑑定 | 38 |
| 4-2-4 一維氧化鋅奈米陣列之成分分析 | 39 |
| 4-3 塊式高分子模板選擇性成長一維氧化鋅 | 40 |
| 4-3-1 模板材料的選擇與製備 | 40 |
| 4-3-2 塊式高分子模板在選擇性成長上的應用 | 42 |
| 4-3-3 PEG 含量多寡對孔徑大小造成的影響 | 42 |
| 4-4 一維氧化鋅奈米陣列之光學量測 | 44 |
| 第五章 結論 | 45 |
| 參考文獻 | 47 |
| 附錄 | 89 |

表目錄

| | |
|--|----|
| 表 1 - 1 奈米晶粒表面原子佔總原子數之比例與粒徑大小之間的關係 | 52 |
| 表 2 - 1 氧化鋅物理特性 | 52 |
| 表 3 - 1 射頻磁控制式濺鍍成長 AZO 薄膜主要參數 | 53 |
| 表 4 - 1 一維氧化鋅奈米陣列成長時間與長度、直徑間的比較 | 53 |
| 表 4 - 2 一維氧化鋅奈米陣列 HMT 濃度與長度、直徑間的比較 | 53 |
| 表 4 - 3 一維氧化鋅奈米陣列鋅離子濃度與長度、直徑間的比較 | 54 |
| 表 4 - 4 PEG 添加量與孔徑大小以及氧化鋅直徑的比較 | 54 |
| 表 4 - 5 一維氧化鋅奈米陣列之可見光區平均穿透度 | 54 |



圖目錄

| | |
|---|----|
| 圖 1 - 1 (a)半導體之能量與能階密度關係圖，(b)能量與能階密度依晶體結構而呈現不同之函數關係。 | 55 |
| 圖 1 - 2 不同種類之塊式高分子材料 | 56 |
| 圖 1 - 3 PS 分子量變化對微相分離形貌之臨界體積分率 $f_{(PS)}$ 圖 | 57 |
| 圖 2 - 1 氧化鋅晶體結構 | 58 |
| 圖 2 - 2 (a)直接型能隙、(b)間接型能隙電子能隙圖 | 58 |
| 圖 2 - 3 氧化鋅晶體成長機制圖 | 59 |
| 圖 2 - 4 一維氧化鋅奈米結構熔合成長之機制圖 | 60 |
| 圖 2 - 5 一維氧化鋅奈米結構熔合成長之 SEM 表面形態圖 | 60 |
| 圖 2 - 6 為選擇性成長過程 a 為基材表面、b 為利用基材成長之一維氧化鋅奈米陣列、c 為選擇性成長之平面、d 為斜面以及 e、f 的放大 SEM 圖；其中圖 g 為利用光阻達到選擇性成長目的的機制流程圖 | 61 |
| 圖 2 - 7 為利用多次成長得到更具身寬比一維氧化鋅奈米結構的示意圖，其中 a~d 分別為直接成長、一次加料、二次加料以及三次加料之 SEM 圖，而 e 為數值統計之長短軸比較圖。 | 62 |
| 圖 2 - 8 為利用 PS-b-PMMA 塊式高分子模板，侷限鈷奈米線選擇性成長之機制圖。a 為利用電場排列柱狀 PMMA 相塊式高分子之 | |

| | |
|---|----|
| 示意图，b 為移除 PMMA 相塊式高分子形成模板材料的示意图， | |
| c 為利用模板材料成長成長鈷奈米線之示意图。..... | 63 |
| 圖 2 - 9 利用 PS-b-PEO 塊式高分子微胞溶液製備出二氧化鈦量子點 | |
| 奈米陣列之示意图..... | 63 |
| 圖 2 - 10 為利用有機無機摻混製備之太陽能電池示意图，a 為無機氧 | |
| 化鋅量子點，b 為有機 MDMO-PPV，c 為元件之能帶結構，d | |
| 為元件之示意图。..... | 64 |
| 圖 3 - 1 射頻磁控制式濺鍍系統..... | 65 |
| 圖 3 - 2 四點探針量測..... | 65 |
| 圖 3 - 3 SEM 與 EDS 主要構造示意图..... | 66 |
| 圖 3 - 4 電子束撞擊試片表面所產生的訊號種類..... | 66 |
| 圖 3 - 5 Grazing incident X-ray diffraction 示意图..... | 67 |
| 圖 3 - 6 ESCA 儀器構造與原理示意图..... | 68 |
| 圖 3 - 7 水溶液法長氧化鋅實驗示意图..... | 68 |
| 圖 3 - 8 塊式高分子微胞溶液示意图..... | 69 |
| 圖 3 - 9 製備 PS-b-PEO 塊式高分子模板示意图..... | 69 |
| 圖 3 - 10 為利用 PS-b-PEO 塊式高分子模板材料選擇性成長氧化鋅之 | |
| 流程图，(a)為在 AZO 基材上塗佈之 PS-b-PEO 摻雜 PEG 塊式高 | |
| 分子，(b)為移除摻雜相 PEG 高分子後之示意图，(c)為利用 | |
| PS-b-PEO 塊式高分子模板選擇性成長氧化鋅之示意图。..... | 70 |

| | |
|--|----|
| 圖 4 - 1 氧化鋅摻雜鋁薄膜 SEM 之(a)平面圖(b)截面圖 | 71 |
| 圖 4 - 2 氧化鋅摻雜鋁薄膜之低略角 X 光繞射圖 | 71 |
| 圖 4 - 3 氧化鋅摻雜鋁薄膜之穿透率圖 | 72 |
| 圖 4 - 4 水溶液法長 1.5hrs SEM 之(a)平面圖(b)截面圖 | 72 |
| 圖 4 - 5 水溶液法長 3hrs SEM 之(a)平面圖(b)截面圖 | 73 |
| 圖 4 - 6 水溶液法長 6hrs SEM 之(a)平面圖(b)截面圖 | 73 |
| 圖 4 - 7 水溶液法長 12hrs SEM 之(a)平面圖(b)截面圖 | 73 |
| 圖 4 - 8 水溶液法長 18hrs SEM 之(a)平面圖(b)截面圖 | 74 |
| 圖 4 - 9 水溶液法長 24hrs SEM 之(a)平面圖(b)截面圖 | 74 |
| 圖 4 - 10 一維氧化鋅奈米陣列成長時間與長短軸之關係圖 | 75 |
| 圖 4 - 11 以 HMT 濃度(a) $5 \times 10^{-2} \text{M}$ 、(b) $2 \times 10^{-2} \text{M}$ 、(c) $5 \times 10^{-3} \text{M}$ 、(d) $2 \times 10^{-3} \text{M}$ ，將鋅離子濃度固定在 10^{-2}M 的狀況下，以 90°C 反應 6hrs 探討 HMT 濃度對氧化鋅表面形態的影響；而(e)、(f)、(g)、(h) 分別為不同濃度下之截面圖截面圖。 | 76 |
| 圖 4 - 12 HMT 濃度對長短軸影響的關係圖 | 77 |
| 圖 4 - 13 以鋅離子濃度 (a) $5 \times 10^{-2} \text{M}$ 、(b) $2 \times 10^{-2} \text{M}$ 、(c) $5 \times 10^{-3} \text{M}$ 、(d) $2 \times 10^{-3} \text{M}$ ，將 HMT 濃度固定在 10^{-2}M 以 90°C 反應 6hrs，探討鋅 離子濃度對氧化鋅表面形態的影響；而(e)(f)(g)分別為不同濃度 之截面圖。 | 78 |
| 圖 4 - 14 鋅離子濃度對長短軸影響的關係圖 | 79 |

| | |
|--|----|
| 圖 4 - 15 水溶液法反應 3hrs~24hrs 之 X 光繞射圖 | 79 |
| 圖 4 - 18 氧化鋅之 XPS 綜觀能譜圖 | 82 |
| 圖 4 - 19 氧化鋅 ($\text{Zn}_{2p_{3/2}}$)之 XPS 能譜圖 | 82 |
| 圖 4 - 20 氧化鋅 (O_{1s})之 XPS 能譜圖 | 83 |
| 圖 4 - 21 添加 10wt%PEO 的 PS-b-PEO 塊式高分子薄膜以(a)水、(b) 甲醇移除額外的 PEO 高分子之 SEM 圖 | 83 |
| 圖 4 - 22 添加 0.001wt%PEG 的 PS-b-PEO 塊式高分子薄膜 (a) AFM (phase)，(b) 60000 倍，(c) 30000 倍，與(d) 10000 倍之 AFM 與 SEM 表面形態圖 | 84 |
| 圖 4 - 23 添加 0.001wt% PEG 之 PS-b-PEO 塊式高分子模板，在 AZO 緩衝層上成長一維氧化鋅奈米陣列，(a)為模板材料、(b)為平面、 (c)為截面之 SEM 圖 | 85 |
| 圖 4 - 24 添加 (a) 0.1wt% (b) 0.05wt% (c) 0.01wt% (d) 0.001wt% PEG 之 PS-b-PEO 塊式高分子模板材料 SEM 圖 | 86 |
| 圖 4 - 25 利用添加 (a) 0.1wt% (b) 0.05wt% (c) 0.01wt% (d) 0.001wt% PEG 之 PS-b-PEO 塊式高分子模板所長的長氧化鋅 SEM 圖 | 87 |
| 圖 4 - 26 氧化鋅奈米陣列之穿透率圖 | 88 |
| 圖 4 - 27 模版化製備之氧化鋅奈米陣列穿透率圖 | 88 |

第一章 簡介

在半導體發展的帶動下，尺寸微小化為一種備受期待的未來趨勢；而奈米科技就是利用原子或分子由下而上（Bottom-up）的方式，克服傳統製程上所面臨的問題，組裝成所需結構，而如何利用此特有的性質，將製程推向另一個新的里程碑，就是目前眾所矚目的焦點。

1-1 奈米材料

奈米材料在結構上可區分為以下三種形式：顆粒狀(代表零維材料，0D)、柱狀或線狀(代表一維材料，1D)與層狀(為二維材料，2D)，以一維奈米材料為例，即表示於三維空間當中有一個維度的長度超過量子侷限範圍。



當材料尺寸縮小到奈米維度時，古典理論已不敷使用，量子效應成為不可忽視的因素，再加上表面積以及電子結構的改變，在磁、光、電的特性上皆會與塊材有所異同[1,2]，形成的原因包括有：表面效應（surface effect）、量子侷限效應（quantum confinement effect）、尺寸效應（size tunable effect）等。

1-1-1 表面效應(surface area effect)

當尺寸遞減至一定程度時，暴露於表層的原子數相對於粒子總

原子數的比例大為增加，相較於內部原子，表面的原子配位數較小，化學鍵屬不飽和狀態，所以能量較大，也使得化學性遠大於塊狀材料 (bulk materials)[3]，表 1-1 表示隨著尺寸遞減時，表面原子數比率隨之增大的情形。晶體表面缺陷(surface defect)則來自於激發時陷入 (trapped)的電子或電洞，其影響光學性質甚巨，所以提升表面品質，可有效改善材料的量子效率。

1-1-2 量子侷限效應(quantum confinement effect)

當尺寸接近激子波耳半徑 (exciton Bohr radius) 時，電子能帶逐漸量化成不連續的電子能階，能隙的大小，隨材料尺寸的下降而遞增，往高能量的方向移動，產生藍位移(blue shift)現象[4]。若以分子軌域及能帶的角度而言，塊材內部原子數較多，電子數趨近於無窮大，能階間距小能階密度(density of states, DOS)大，故可視為連續性能帶，當材料尺寸下降到某一程度一下時，因為原子數減少能階密度降低，能隙間距增加呈現非連續式能階狀態[5]，圖 1-1 說明材料能量與能階密度之間的關係。

1-2 透明導電膜(transparent thin film)

當半導體薄膜材料之能帶大於3.1ev以上時，可見光將不具激發價帶(valance band)電子的能力，可降低材料對可見光的吸收率，因此

一般而言均選用寬能隙半導體(wide band gap)作為透明導電膜材料。但純的寬能隙半導體在常溫的電性表現並不盡理想，倘若以雜質原子(dopant)做一些摻雜(doping)，將可改善其常溫導電特性，而常見的透明導電膜材料有：n型半導體：ITO與ATO，分別為在氧化銦中摻錫以及在氧化錫中摻銻的透明導電膜。p型半導體：FTO，在氧化錫中摻氟的透明導電膜。非計量平衡式(nonstoichiometric)的半導體化合物：使半導體內產生陰離子空缺而形成之透明導電膜。

透明導電膜必須同時具備有高透光度以及低電阻率，並且能在不同的光波段範圍使可見光穿透、反射紅外光、吸收紫外光，具有良好的光選擇性(optical selectivity) [6]。

目前製造透明導電膜之方法有噴霧熱解法(spray pyrolysis)[7]、金屬有機化學氣相沉積法(MOCVD)[8]、蒸鍍法(evaporation)[9,10]、溶膠-凝膠浸鍍法(sol-gel)[11]、磁控濺鍍法(magnetron sputtering)[10,12]等。

1-3 模板化製備之奈米材料

奈米模板(nano-template)，為一具有均勻空孔結構之奈米材料，一般而言是利用其特殊的空孔結構作為模板化奈米材料的製備工具，在模板侷限的範圍內得到一高度規則有序的奈米微結構。此系統

固有材料製備的特性與能力(<100nm)，相較於目前的黃光微影(photolithograph)技術而言，其獨特的尺寸特性勢必將可超越原有的微影蝕刻極限[13,14]。

模板材料的選用上通常是以多孔膜(porous membrane)為主，常見的有金屬氧化物模板、軟性高分子模板(track-etch polymeric membranes)、塊式高分子模板等[15]。

1-3-1 陽極氧化鋁模板 (AAO)

陽極氧化鋁模板是一種較常使用的人工合成奈米模板[16]；利用陽極處理(Anodization)法，將金屬鋁置入電解液中並通入適當的電壓，進行俗稱的陽極氧化步驟，在鋁表面可得到一層二維有序(2-D order)的柱狀孔洞結構，此即為所謂的陽極氧化鋁奈米模板。

模板上的柱狀孔洞結構具有高度的孔洞規則性，依其製程參數上的差異，在模板上可得到直徑分別由 5nm 到 200nm 不等的柱狀孔洞結構，此結構是近似以六方最密方式排列的二維陣列(hexagonal array)，具有極高的孔洞密度，可達成高度規則排列奈米材料量產的目的[17]。

1-3-2 軟性高分子模板 [15]

大多數的軟性高分子模板(polymeric membranes)，都牽涉到一個孔徑蝕刻(Track-etch)的過程，並且也均已達到商品化的程度；而所謂

的孔徑蝕刻，就是先利用破片轟擊(bombarding)的方式，在平整的片狀高分子膜上先預留下孔徑，再以化學蝕刻的方式，在孔徑的位置上蝕刻出孔洞；而常見的軟性高分子模板材料有聚碳酸酯(polycarbonate)及聚酯類(polyester)等。(孔徑密度約 10^9 cm^{-2} ，孔徑大小約10 nm)

1-3-3 塊式高分子模板[15]

塊式高分子材料固有的自身組織 (self-assembled) 特性，可使塊式高分子在極微小的奈米尺度下，有顯著的相分離 (phase-separated) 現象[18,19]；並且可依其所需不同，任意的將兩種以上、特性不同的高分子鏈段，以共價鍵的方式結合在一起，形成多功能性的共聚高分子，為一極優異的模板材料。

雖然塊式高分子材料在奈米模板的研究上發展的比較晚，但在合成步驟簡單、製程方便、功能性廣以及精準的尺寸分佈等幾近完美的特性，使得塊式高分子在奈米模板的研究具有相當崇高的地位，其功能性並不亞於金屬氧化物模板與軟性高分子模板。

1-4 塊式高分子(Block Copolymer)

自組裝塊式高分子(self-assembled block copolymers)，顧名思義為在一個高分子材料中，同時由兩種以上不同性質的高分子鏈段所組成者，有線性(linear)、雙塊式(di-block)、三塊式(tri-block)、多塊式

(mutiblock)、星狀(starblock)、接支狀(graft)高分子...等，如圖1-2所示。

並且具有許多維妙維肖的相行為，諸如以下所簡介者：

1-4-1 塊式高分子在熱熔溶狀態下的相行為

在熱熔狀態下相分離而自身組織成不同形貌並具有週期性排列之奈米微結構，為塊式高分子材料引人注目的特性之一；此週期性之微相分離行為是因為高分子鏈段與鏈段間的組成不同，熱力學狀態上亦有所不同，造成相與相之間的不互容性所致，但又因為兩段不同的鏈段之間是以共價鍵連結，不致於會產生巨大的相分離行為，因此形成了多種不同的高分子相型態(morphology)，塊式高分子的相型態與鏈段間的相容度、組成比例、溫度、分子量有關[20]。

微相分離除了層狀結構(lamellar)、柱狀結構(cylinder)、球狀結構(sephere)、六方堆積(HEX)、體心(BCC)、面心(FCC)等形貌外，另可自身組織成螺旋狀(gyroid)、hexagonally perforated lamellar(HPL)等。以PS-PI為例PS體積分率(f_{PS})小於0.17時，PS呈現BCC奈米結構， $0.17 < f_{PS} < 0.28$ 時PS呈現HEX結構， $0.28 < f_{PS} < 0.34$ 時PS呈現gyroid結構， $0.34 < f_{PS} < 0.62$ 呈現lam結構， $0.62 < f_{PS} < 0.66$ 時PI為gyroid結構， $0.66 < f_{PS} < 0.77$ 時PI為HEX，當 $f_{PI} < 0.77$ 時為BCC結構。如圖1-3所示。

1-4-2 塊式高分子在稀薄溶液中的相行為

自組織塊式高分子在稀薄溶液中相行為是眾所矚目的，倘若所選用的溶劑對特定高分子鏈段具有選擇性的能力時，塊式高分子會因為該鏈段具有較高的溶解度而較易展開此鏈段，相反的，另一鏈段則會因為溶解度較差而捲曲，使溶液傾向於形成微胞(micelle)溶液。因此，兩特性不同的塊式高分子鏈段，藉由塊式高分子在稀薄溶液中特有的性質，可輕易的以微胞或乳化的形式在微米（或奈米）尺度上均勻的分散開來，而使此材料同時具有兩種高分子鏈段的特性。一般而言微胞現象皆發生在具有狹窄的分子量分佈以及均勻的分子量大小之塊式高分子所形成的一種動態平衡系統。此核-殼(core-shell)微胞的結構與高分子兩鏈段間分子量差亦有絕對的關係，當核部分的分子量增加時，核相對於核-殼微胞的比例則增加，反之亦然。

1-4-3 塊式高分子薄膜之相行為

塊式高分子材料除了在塊材以及溶液中，有自身組織的能力外，在薄膜型態上亦具有自身組織成奈米級規則有序結構的能力。塊式高分子薄膜的研究上，大面積化與以及方向性(orientation)是一個很大的議題，最常探討的方式是以外加驅動力(driving force)來促使方向性與大面積化；一般而言，較常使用的方式分別有：外加電場(electric

field)[21]、側向力誘導 (shear force induced)[22]、結晶方向誘導 (crystallization induced) [23] 與基材限制方向性誘導 (substrate confined)[24]等，目標皆在利用外來驅動力使層狀、柱狀或球狀薄膜具有一定的方向性以增加其應用價值。

1-4-4 塊式高分子之應用

塊式高分子為一種由下而上、由小而大、由內而外可按照設計進行排列與組裝的優勢材料，其規則的週期排列結構，在塊材的部分不但可運用在光子晶體(Photonic Crystall)與光學效應上的研究，並可利用塊式高分子薄膜作為奈米光罩(nano-mask)運用在微影製程上，以及利用塊式高分子薄膜作為奈米模板[29~36]，製備奈米金屬(metal) [25~28]、金屬氧化物(metal oxide)、量子點(quantum dot)、奈米陣列(array)等。

第二章理論基礎與文獻回顧

氧化鋅屬於六方晶系(HCP)P63mc對稱之纖維鋅礦結構(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2-1所示。

氧化鋅有極佳的熱穩定性熔點為 1975°C ，具高激子結合能(exciton binding energy)，為直接型(direct bandgap)半導體，圖2-2，能隙約 3.37eV ，屬寬能帶n型半導體；在功能性上，有高透光性、高折射率、以及高壓電、聲光、電光與非線性光學係數上的特質，並且同時在介電、壓電、焦電、聲光及電光上具有極優異的性能，為一功能性極強的多功能材料，因此在材料的發展上具有極大的潛力，其他物理性質如表2-1所示。

一般合成氧化鋅奈米線之方法有：電鍍、電泳、VLS法、物理氣象沈積法、化學氣象沈積、雷射沈積法、與水溶液法等，並且由於其姣好的性質可廣泛的應用在太陽能電池、氣體感應器、UV光感應器、光子晶體、LED、光波導...等方面上[42]。

2-1 氧化鋅摻雜鋁薄膜 (ZnO:Al, AZO) 之應用

氧化鋅屬於II-VI 族半導體，未摻雜之純氧化鋅薄膜阻值較高，

藉非計量平衡式的陰離子缺陷來導電；帶電載子是由氧空缺(oxygen vacancies)及格隙鋅原子(interstitial zinc)之淺層受體能階(shallow donor levels)所提供。摻入鋁、鎵、銦等雜質之氧化鋅薄膜，其導電性質會大為提高[38,39,40]。且摻雜不單單只可以增加其導電特性，更可以增進其高溫穩定性。

近年來由於面臨到ITO在原物料短缺的問題，因此與透明導電膜相關的研究便絡繹不絕；而ZnO:Al薄膜之所以眾所矚目，不單只因其姣好的光電特性，其無毒、低成本、低污染的考量，可說是物美價廉的透明導電材料。

2-1-1 ZnO:Al 薄膜之晶體結構[41]

氧化鋅中摻雜入鋁原子，晶體結構基本上仍為六方最密堆積的纖鋅礦結構(Wurzite hexagonal structure)，如圖2-1 所示，當鋁原子摻雜後，部份鋁原子將取代鋅原子的位子，由於 Al^{3+} 為0.054nm 較 Zn^{2+} 離子半徑0.074nm 來的小，所以會使得ZnO:Al 薄膜晶格常數略小於氧化鋅。

2-1-2 ZnO:Al 薄膜之電學性質[38]

由於摻雜的鋁原子(Al^{3+})取代了原本鋅原子(Zn^{2+})的格隙位置，形成n型摻雜(n-type doping)，使ZnO:Al具較高的載子濃度以及較低的載

子遷移率。

2-2 水溶液法合成一維氧化鋅奈米結構 [42,43,44]

水溶液法(aqueous solution)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、ligand、pH質、metal counter-ion、離子張力(ionic strength)等都有關係。

水溶液法合成氧化鋅奈米材料，具有低溫以及大尺寸化(scale up)上的潛力，在經濟效應上佔有絕對的優勢。並且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，提供了一個良好的成長環境，更添加了高順向性氧化鋅奈米陣列(high orientation ZnO nano-array)的風采[42]。

2-3-1 單軸成長機制

氧化鋅奈米線有極性與非極性兩種結晶平面，極性結晶平面有末端是鋅原子(Zn-terminated)及末端是氧原子(O-terminated)的(0001)與(000 $\bar{1}$)，而非極性的結晶平面有(11 $\bar{2}$ 0)與(10 $\bar{1}$ 0)；前者的熱力學穩定

度較低，後者較高。且由於極性與非極性平面在熱力學平衡上的差異，迫使氧化鋅奈米線在晶體成長的過程中，必須經歷一段降低表面自由能 (surface energy) 的熱力學重整過程 (thermodynamic rearrangement)[44]，使其表面電子重新分佈，得到一個熱力學較穩定的平面，而其中涉及到表面再造(surface reconstruction)、表面間的電子轉移以及表面的非計量式平衡(surface nonstoichiometry)，藉吸附帶電粒子來中和其表面電荷，等三種穩定機制 (stabilization mechanisms) [45]，其中以表面再造機制出現機率最高，用以降低表面自由能[44]。而此過程通常具有加速單軸成長的能力，藉降低極性平面的表面積來降低晶體的表面自由能。

水溶液法合成氧化鋅的成長機制裡，是利用以下三種方法達到單軸成長的目的：

- (1). 溶液中的分子容易吸附在剛開始成長的{0001}平面上，以形成完整晶面的方式，達穩定晶體結構的功效。
- (2). {0001}面的表面能與尺寸大小有關，當微結構厚度夠薄時，將有利於{0001}面的成長，但當尺寸大到某一程度以上後，便以 kinetically locked-in 的方式限制{0001}成長。
- (3). 在沈積初期，晶體表面的單層原子可逃脫熱力學上限制，自由的轉換到(0001)方向，以利單軸成長機制的進行。

2-4 水溶液法合成一維氧化鋅之演進暨文獻回顧

2-4-1 水溶液法合成氧化鋅之演進與理論架構

Anderson 研究團隊，在 1991 年首先利用醋酸鋅(Zinc acetate)與氫氧化鈉(NaOH)，在 80°C 的乙醇中合成出氧化鋅奈米粒子，並且在該研究中，初步建立了水溶液法合成氧化鋅奈米材料的理論架構[46]；報導指出，氧化鋅是依 Aggregation 以及 Ostwald growth 兩種理論架構成長，如圖 2-3 所示，慢慢地由 Monomer、Dimer、Unit cell、Cluster 成長到最後的奈米顆粒；其中 Aggregation 是傾向於形成氧化鋅團簇，而 Ostwald growth 則是形成單晶氧化鋅奈米顆粒的主要機制。2002 年間，Horst Weller 研究團隊在濃縮粒徑大小分佈在 3nm 左右的氧化鋅奈米顆粒過程中發現到，氧化鋅不單只是以 Ostwald growth 形成奈米顆粒，取而代之的是以 oriented attach 的方式做單軸成長，由該研究中發現到氧化鋅沿單軸成長的趨勢[47]。此外，Bin Liu 等人，利用硝酸鋅(Zinc nitrate)與乙二氨(ethylenediamine,EDA)的酒精溶液，在常溫下與氫氧化鈉反應，可成功地製備出具深長寬比的氧化鋅奈米棒[48]。

2-4-2 以水溶液法在基材上合成一維氧化鋅奈米陣列

2001 年瑞士的 Lionel Vayssieres 研究團隊，首先以水溶液的方

式，在基材上合成出氧化鋅奈米陣列的相關報導[49]，該研究是利用硝酸鋅鹽以及HMT (hexomethylenetetramine)作為反應的前趨物，在ITO導電玻璃上合成出氧化鋅奈米陣列。隨後即在2001年底，利用反應時間的差異，在ITO及FTO玻璃上合成出管狀氧化鋅奈米結構[50]；並且在2003年，以相同的方式直接在矽基材上長出氧化鋅奈米陣列，成果相當顯著[51]；繼該團隊之後，與水溶液法在基材上長氧化鋅奈米結構相關的研究便受到熱烈的討論。

2002年Zhengrong R. Tian等人，在這一系列相關的報導當中，首先以晶種(seeds)的方式在基材上合成出氧化鋅奈米結構。Zhengrong R. Tian等人，利用預合成好的棒狀氧化鋅基材做二次成長的反應過程中，加入檸檬酸鈉(sodium citrate)作為改質劑參與反應，分別得到螺旋狀以及碟狀兩種氧化鋅奈米結構[52]。這是水溶液法合成氧化鋅的歷史上，第一次以晶種的方式合成出氧化鋅奈米結構，此後也廣泛的應用在氧化鋅的水溶液合成法上。繼Zhengrong R. Tian之後，2003年楊培東研究團隊，也將氧化鋅奈米粒子以旋轉塗佈的方式灑(spray)在矽基材上，利用90°C的硝酸鋅與HMT的水溶液，首次以晶種長晶的方式，在基材上製備出棒狀氧化鋅奈米陣列[53]。

2005年間，楊培東研究團隊又利用經過熱處理過的醋酸鋅，作為水溶液法長晶時的晶種層，以一個簡單的方式製備出品質更好的一維氧化鋅奈米陣列[53]。該研究是先將醋酸鋅的乙醇溶液均勻地塗佈在

矽基材上，然後再利用爐管以高溫氧化的方式，在350°C做熱處理動作；經高溫熱處理後的醋酸鋅離子，已氧化成具(0002)優選方向的氧化鋅晶種層，利用此晶種層再搭配上HMT與硝酸鋅的水溶液，可以以一種簡單的方式，在矽基材上製備出具更高規則度的一維氧化鋅奈米陣列。

西北大學 Quanchang Li 等人，利用水溶液法在氧化鋅摻雜鋁 (Al-doping ZnO, AZO) 的透明導電膜上製備出氧化鋅奈米棒 (nano-rods)[42]。以 AZO 為緩衝層(buffer layer)合成氧化鋅奈米棒，不但仍保有氧化鋅透明與導電的優勢，並且同時解決了其他緩衝層材料晶格不匹配(lattice mismatch)的問題，增添了氧化鋅奈米棒在光電上的應用價值。在報導中指出，氧化鋅奈米棒在成長的過程中，當晶體與晶體間接觸在一起時，為了達到降低表面能的目的，原本獨立的氧化鋅有傾向於熔合(fused bundle) 成長的趨勢，形成較大根的奈米棒，如圖 2-4 與圖 2-5 所示；因此，在該系統下的研究，倘若成長的時間過長，將恐怕有影響其表面形態的可能性。

Kuveshni Govender 等人的研究指出，以 HMT 合成氧化鋅，同時具備有「(1)基材選擇性高，可在 ITO、FTO、Si wafer、ZnO、GaN...等多種基材上，合成出氧化鋅奈米陣列。(2) 低 pH 值，接近中性反應，易於結晶平面的成長；並且便於調整反應濃度，改變合成環境之離子張力(ionic strength)，能有效地控制棒狀氧化鋅的表面形態。(3)

反應達析出點(precipitation point)之後，再將基材置入溶液中參與反應，可有效的提升基材的透光度。(4)利用 HMT 做反應物，可製備出更具高規則度的棒狀氧化鋅奈米陣列。(5)較長及較粗的氧化鋅奈米棒，有傾向於熔合(fused bundle)在一起的成長趨勢。」等多項特點[44]。

Youngjo Tak 等人以光阻作阻絕層，利用曝光顯影的方式，在鋅緩衝層上達到選區成長的目的，如圖 2-6 所示，其圖騰大小範圍座落在 50 μm 左右；並且在報導中提到，如果以多次成長的方式合成氧化鋅，圖 2-7，可避免氧化鋅直徑過份成長，在基材上得到更具更深長寬比(deep aspect ratio)的氧化鋅奈米線[54]。

2-4-3 塊式高分子模板



隨著塊式高分子模板技術的演進，近年來與塊式高分子模板相關的研究報導也在持續的增加中，尤其就以 PS 為基質(matrix)之塊式共聚高分子反應最為熱烈，常見的有 PS-b-PMMA、PS-b-PVP、PS-b-PEO...等塊式高分子模板。由於塊式高分子在稀薄溶液，具有明顯的微胞的現象，因此可依製程所需，製備出不同的塊式高分子模板材料。

T. P. Russell group利用電場驅動的方式，首先將PS-b-PMMA塊式高分子應用在模板技術上[37]；如圖2-8所示，PS-b-PMMA經過簡單的UV曝光及酸洗過程之後，可選擇性移除PMMA相，形成多孔結構

的高分子模板，並且以此模板長出高密度的金屬鈷奈米線，可有效的提升奈米線的單位密度(1.9×10^{11} wire cm^{-2})以及材料的表面積。

Dong Ha Kim 等人利用 PS-b-PEO 的稀薄溶液，圖 2-9，在 PEO 微胞相中加入預先以異丙醇(IPA, Iso-propanol)溶好的鹽酸(HCl)以及鈦金屬鹽類(TTIP, Titanium tetra-iso-propoxide)，形成均勻的 PS-b-PEO 微胞溶液，旋轉塗佈後可在基材上得到 PS-b-PEO 模板材料圖騰化的二氧化鈦量子點陣列。該團隊也利用 PS-b-PVP 塊式高分子，以類似的方式在基材上合成出金與二氧化鈦量子點[31]，隨後便發表了一系列相關的報導 [32~37]。並且實驗室中葉孝蔚[55,56]、翁錦成[57]、李中斌[58,59]等三位學長也都分別投注在不同種類的塊式高分子模板材料的相關研究上。



2-4-4 氧化鋅在有機太陽能電池上的發展與應用

有機太陽能電池，主要是由一個導電子的無機材料搭配上一個導電洞的共軛高分子所組成的光電儲存設備；其工作原理是利用光照的方式，讓有機與無機材料的異質接面(hetero-junction)產生電子電洞分離，亦即所謂的激子(exciton)，在做好有效的電荷儲存工作後，便成為時下最熱門的太陽光電池，此結構同時具備有低成本上的考量，並能達到大面積化以及高能量轉換率上的優勢[43,60]。

在這個能源議題高張的時代，如何有效利用太陽光，成為一個必

須要去克服的議題；而在太陽能電池的研究領域上，氧化鋅，其半導體特性剛好可有效的與共扼高分子結合，應用在有機太陽能電池的這方面研究上，具有相當高的討論價值。但是傳統的氧化鋅有機太陽能電池大多以混摻(blend)的方式組成，圖 2-10，無機材間引力造成的聚集現象，將對其性質造成不可預期的影響[61~63]。假設能將導電子的無機材直接接在電極上，將可免除傳統有機太陽能電池無機材料在分散不均上的問題，更可一並改善無機材無法有效導出電子的能力，為目前有機太陽能電池的一種趨勢 [64,65]。

2-5 動機與目的



一維氧化鋅選擇性成長(selective growth)機制，幾乎都與催化劑(catalyst)脫不了關係，最常使用的方法不外乎以圖案化的金屬粒子做催化劑(catalyst-patterned) [66~68]，再利用VLS的方式在高溫氣氛的成長環境中合成線狀或棒狀氧化鋅奈米材料 [54]。

；也利用微影的方式在鋅金屬緩衝層上，選擇性成長出氧化鋅奈米棒者

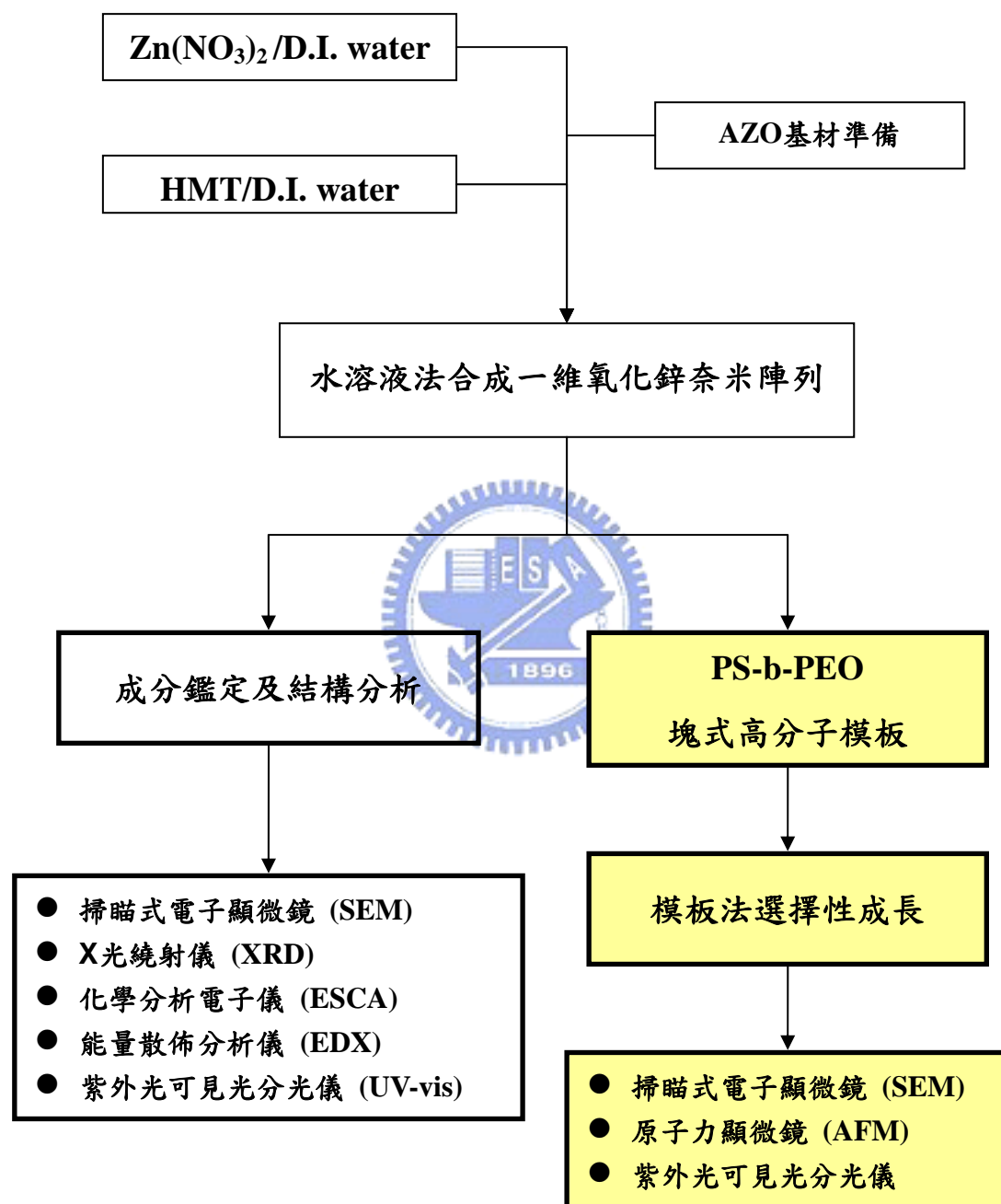
氧化鋅選擇性成長的研究中，大部分仍以黃光微影為主要的技術，但製程普遍都過於複雜；因此，本研究期望以一個簡單的方式，將水溶液法結合塊式高分子模版，在高功能性的 AZO 基材上，選擇性成長具高順向性的棒狀氧化鋅奈米材料，並期望能改善氧化鋅無機

材料在有機太陽能電池上的不足，將所製備成之一維氧化鋅奈米陣列，運用在有機太陽能電池之應用上。



第三章 實驗步驟及分析方法

3-1 實驗架構



3-2 實驗藥品與設備

3-2-1 藥品與耗材

1. Zinc Nitrate Hexahydrate

分子式： $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 分子量：297.48

熔點：36°C 純度：98%

製造商：Riedel-de-Haën

2. Methenamine Granular (Hexamethylenetetramine,HMT)

分子式： $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ 分子量：140.19

閃點：250°C 純度：99%

製造商：Mallinckrodt Chemicals

3. Methyl alcohol

分子式： CH_3OH 分子量：32.04

沸點：64.7°C 密度：0.791 g/cm³

純度：99.9% 製造商：TEDIA

4. Toluene

分子式： $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$

分子量：92.14

沸點： 110.6°C

密度： 0.865 g/cm^3

純度：99.9%

製造商：TEDIA

5. IPA (Iso-propanol)

分子式： $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$

分子量：60.1

沸點： 81°C

密度： 0.79 g/cm^3

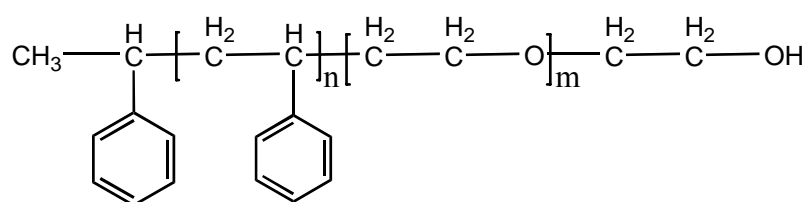
純度：99.9%

製造商：TEDIA



6. PS-b-PEO (polystyrene-b-poly(ethylene oxide))

分子結構式：



分子量：PS：19000(g/mol)

PDI： $M_w/M_n = 1.04$

PEO：6300(g/mol)

製造商：Polymer Source, Inc

7. PEO (poly(ethylene oxide))

分子式： $\text{CH}_3-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{CH}_3$ 分子量：ca. 4000

沸點： 110.6°C

製造商：Aldrich

8. PEG (poly(ethylene glycol))

分子式： $\text{H}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{OH}$ 分子量：ca. 200

軟化點： -65°C

製造商：Aldrich

9. 玻璃



密度： 2.1g/cm^3

型號：OA-10

廠商：NEG

10. Si wafer

直徑：4 inch

厚度： $500\mu\text{m}\sim 550\mu\text{m}$

Type：p-type

Dopant：Boron

電阻率： $1\sim 100\Omega\cdot\text{cm}$

廠商：WAFER WORKS CORP.

3-2-2 實驗設備

旋轉塗佈機(Spin Coater)

廠牌：LAURELL

型號：MODEL WS-400B-6NPP/LITE

超音波震盪器 (Ultrasonic Cleaner)

廠牌：DELTA


型號：D150

真空烘箱 (Vacuum Oven)

廠牌：CHANNEL

型號：VO30L

射頻磁控制式濺鍍系統 (R.F. Magnetron Sputtering)



本實驗所使用之射頻磁控制式濺鍍系統，真空系統是由一機械幫浦與另一冷吸附幫浦(Cryo Porr-8)所組成，如圖 3-1 所示，真空度可達 2×10^{-6} 以下，機板溫度是以鹵素燈管背面加熱基座，旋轉式基座之旋轉數率為 10rpm，並配合一可程式溫控之溫控器控制溫度，為了增進加熱系統均勻性、穩定性與加熱效率，加裝了一抗輻射加熱陶瓷基座，其性質有顯著的提升。濺鍍槍為 3 吋，與水平程 60° 角，濺鍍槍與試片中心距離為 4.5cm。

3-3 實驗儀器

四點探針電性量測儀 (4-point probe measurement)

廠牌： 型號：

用途：主要是利用四點探針法量測薄膜的片電阻值，進而推算出氧化鋅摻雜鋁透明導電膜的電阻率；其基本原理是以四根平行探針，外側兩根探針對試片通以固定電流，再由內部的兩根探針測其相對電壓，依(3-1)式計算得到試片之電阻係數，如圖 3-2 所示。

$$\rho = (V / I) \times T \times CF \text{ (3-1 式)}$$

T：薄膜厚度

CF：校正因子



紫外光-可見光分光光譜儀 (UV-Visible Spectroscopy)

廠牌：HP

型號：Agilent-8453

用途：量測樣品對紫外光及可見光的穿透及吸收，用以測量樣品在 200nm 至 800nm 之間的光穿透圖譜；而本研究利用紫外光-可見光分光光譜儀，在去鹼玻璃上執行一維氧化鋅奈米陣列可見光穿透率 (VIS Transmittance) 的量測。

掃描式電子顯微鏡 (Scanning Electron Microscopy, SEM)

廠牌：JOEL

型號：JSM-6500F & JSM-6700F

工作距離：10mm & 8mm

加速電壓：15kV

電子束電流：86 μ A & 10 μ A

X 光能量分散光譜儀 (Energy Dispersive Spectrometer, EDS)

廠牌：OXFORD

用途：SEM用以觀察材料表面型態及電子分布狀況，而X光能量分散光譜儀則是藉由偵測試片表面激發之特性X光，來做材料的成分組成分析。




圖3-3為SEM與EDS主要構造示意圖，以外加電場以及加速電壓，讓電子槍產生電子束後，利用電磁透鏡將電子束聚焦，並用以控制電子束是之激發出試片之二次電子、背向散射電子、穿透電子、繞射電子、歐傑電子、非彈性碰撞電子以及特性X光、螢光等訊號，如圖3-4所示。一般掃描式電子顯微鏡所偵測的訊號為二次電子與背向散射電子，由於二次電子微弱鍵結電子，因此只有在距離試片表面50~500Å 的範圍內的二次電子才有機會逃出表面而被偵測到，所以二次電子的數量會受到材料表面起伏影響，這些電子經偵測器偵測後會將訊號放大處理，然後由螢幕輸出影像，因此透過二次電子影像 (Secondary Electron Image, SEI) 可觀察到試片表面的表面型態。

原子力顯微鏡 (AFM)

廠牌：Digital Instrument

型號：D.I. 4000

用途：研究塊式高分子模板材料之表面形態。

高解析度 X 光繞射儀(High Resolution X-ray Diffractometer)

廠牌：BEDE

型號：D1

工作電壓：40 kv

電流：2 mA

繞射角度：20~70度

掃描速率：4 度/min

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

用途：藉低掠角X光繞射(Grazing incident X-ray diffraction , GIXRD)的方式，觀察材料之結晶結構，利用低掠角X光入射的方式可明顯的增強薄膜材料之繞射訊號，因此被廣泛用於薄膜分析。

圖3-5為低掠角X光繞射法的幾何關係示意圖，由於入射光束與試片表面的夾角很小，所以X光進入試片後主要行進路線在薄膜內，量測時可得到較明顯的薄膜繞射訊號。而本實驗主是要選用全功率80W機台之Microsource Tube入射源，作為X光分析之入射源。

化學分析電子能譜術 (Electron spectroscopy of chemical analysis)

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%

用途：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。ESCA 原理之示意圖如圖 3-6 所示。

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_i)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。其動能為入射電磁波的能量，減去該電子在原子內的束縛能，遵循 Einstein 光電效應方程式：

$$E_B = h\nu - KE \dots\dots(3-2 \text{ 式})$$

$h\nu$ ：X 光源之能量

KE ：光電子動能

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。然而在真實的量測情況下，光電子的束縛能並不等於 X 光能量與光電子動能的差異

$$E_B = h\nu - KE - \phi_{sp} \dots\dots(3-3 \text{ 式})$$

ϕ_{sp} ：儀器本身的功函數

試片經過 X 光激發出的光電子將會被與 X 光源相距一固定角度之電磁透鏡聚焦，聚焦後經過半球型能量分析儀後經由一多通道偵測器 (Multi-channel detector) 接收後轉換成能譜訊號而顯示在電腦螢幕上。一般的半球型能量分析儀由兩同心半球殼所組成，其外徑與內徑的大小分別為 R_1 與 R_2 ；橫跨內外兩徑間施加一電壓差 ΔV (內徑為正，外徑為負)，經過中間徑 $(R_1 + R_2)/2$ 的電壓值稱為 Pass energy，此為 XPS 之一重要參數。XPS 在量測時都採取固定 Pass energy 的模式，而分析儀的能量解析度取決與 $\Delta E/E$ ： E 為經過能量分析儀的光電子動能。當 Pass energy 越小， ΔE 也就相對越小。一般而言，Pass energy 取 5 ~ 25 V 即可得到高解析度的 XPS 能譜圖。



3-4 實驗步驟

3-4-1 氧化鋅摻雜鋁基材之製備

本研究所使用之 AZO 基材，主要是利用交通大學材料所林鵬老師實驗室所提供之射頻磁控制式濺鍍系統所製備，並特別感謝該實驗室李仁豪學長，在 AZO 濺鍍基材製備上所提供之指導與幫忙，其濺鍍主要參數如表 3-1 所示。

3-4-2 水溶液法製備一維氧化鋅奈米陣列

1. 預先取 1.487g 的硝酸鋅與 0.7g 的 HMT，分別溶於 50ml 的去離子水中，配製成 0.1M 的硝酸鋅與 0.1M 的 HMT 水溶液。
2. 依其濃度所需，配製成 0.05M~0.002M 不等的硝酸鋅與 HMT 水溶液。
3. 將已預先用丙酮/異丙醇清洗好的 AZO 基材，黏在自製的載台上，以懸空的方式將基材置入反應樣品瓶中，裝置如圖 3-7 所示，目的是為了防止析出物的污染。
4. 利用烘箱控制 90°C 的反應環境，將樣品瓶置入烘箱分別反應 1.5hrs~24hrs 不等的時間；反應完成後以去離子水將樣品洗淨，並在室溫下將樣品晾乾。

3-4-3 PS-b-PEO 塊式高分子模板製備一維氧化鋅奈米陣列

1. 配製塊式高分子微胞溶液 (如圖 3-8 所示)

(1). PS-(PEO-PEO)微胞溶液

取 10mg 的 PS-b-PEO 與 1mg 之 PEO4000 加入 1.1g 的甲苯中，利用磁性攪拌子先以水浴法在 60°C 下 30 攪拌分鐘，再降至常溫攪拌 48hrs 後，配製成 1wt%-之 PS-(PEO-PEO)微胞溶液。

(2).PS-(PEO-PEG)微胞溶液

取 10mg 的 PS-b-PEO 塊式高分子加入 1g 的甲苯中，利用磁性攪拌子先以水浴法在 60°C 下 30 攪拌分鐘，再降至常溫攪拌 48hrs 後，配製成 1wt%-之塊式高分子-甲苯溶液。加入相對於 PEO 相分別為 0.001wt%~1wt%-之 PEG200，再攪拌 48hrs，配製成 PS-(PEO-PEG)微胞溶液。

2. 以旋轉塗佈的方式製備塊式高分子膜

將配製好的微胞溶液，以 5000rpm 旋轉塗佈的方式塗佈在基材上，並利用 AFM 測得所製備的塊式高分子膜膜厚為 32nm。

3.製備塊式高分子模板材料

(1) PS-(PEO-PEO) 塊式高分子模板材料之製備

將製備完成的高分子膜，在 60°C 的環境下以甲醇浸泡 16hrs，將 homo 相的 PEO 膨潤(swelling)開來，取得一多孔性 PS-b-PEO 塊式高

分子模板材料。

(2) PS-(PEO-PEG) 塊式高分子模板材料之製備

將製備完成的高分子膜，浸泡於 85°C 的去離子水中 6hrs，將 homo 相 PEG 以膨潤的方式溶入水中，製備出一多孔性 PS-b-PEO 塊式高分子模板材料，如圖 3-9 所示。

4. 模板化成長一維氧化鋅奈米陣列

將模板化後的 AZO 基材，重複 3-4-2 的步驟，將可製備出利用塊式高分子模板材料選擇性成長之一維氧化鋅奈米陣列，其示意圖如圖 3-10 所示。




第四章 結果與討論

本研究主要將實驗分成兩個系統分開進行，第一個部分是以水溶液法在 AZO 緩衝層上合成一維氧化鋅奈米陣列，探討不同的時間以及濃度參數對其扁面形態之影響，第二個部分為 PS-b-PEO 塊式高分子模板材料的製備，探討不同 PEG 含量對孔徑大小之影響，最後再將兩個系統結合在一起，製備出選擇性成長的一維氧化鋅奈米結構。

4-1 氧化鋅摻雜鋁緩衝層薄膜分析

4-1-1 氧化鋅摻雜鋁薄膜之表面形態



以 ZnO:2wt%Al 靶材濺鍍完成後之 AZO 薄膜，可藉由 SEM 觀察其表面形態，如圖 4-1 所示。圖 4-1(a)為 AZO 薄膜之平面(Plane View) SEM 觀察圖，由圖 4-1(a)可發現到 AZO 薄膜表面並非完全平整，有大小約 30nm 左右的結晶顆粒存在，且為一連續成長晶粒分佈均勻的 AZO 薄膜。圖 4-1(b)為 AZO 薄膜之截面(Cross-section) SEM 觀察圖，可藉由橫截面的觀察得知，濺鍍後的基材上沈積了一層膜厚約 100nm 左右的 AZO 薄膜。

4-1-2 氧化鋅摻雜鋁薄膜之結構鑑定

圖 4-2 為氧化鋅摻雜鋁薄膜之 X 光繞射圖，試片僅在 2θ 為 34.4° 時有繞射峰出現，其半高寬為 4.939×10^{-3} radian，經 JCPDS 卡比對後發現，此為氧化鋅 Wurtzite 結構之(002)面特徵繞射峰，因此斷定 AZO 薄膜在沉積過程中，有朝 c 軸成長的趨勢，並具有(002)面的優選方向。

AZO 薄膜的晶粒大小可藉由 Sherrer equation 來表示[70]：

$$D = (0.94\lambda) / (\beta \cos\theta) \quad (\text{式 4-1})$$

D：晶粒大小(Grain Size)， λ ：X 光的波長， β ：繞射峰之半高寬(full width at half maximum, FWHM)；可推算出 AZO 薄膜晶粒大小為 30.59nm，

結果與 SEM 相符。



4-1-3 氧化鋅摻雜鋁薄膜之光學量測

當半導體薄膜材料之能隙大於 3.1eV 以上時，可見光將不具激發價電子的能力；而氧化鋅之能隙 3.27eV 剛好大於此範圍，因此 AZO 薄膜具有很好的可見光穿透度。

本實驗利用濺鍍的方式將 AZO 薄膜鍍在透明玻璃上，對 AZO 薄膜做穿透率的量測，而圖 4-3 即為 AZO 薄膜穿透率曲線圖。圖中(a)曲線為 AZO 透明導電玻璃的穿透率曲線，其可見光區(400nm~800nm)平均穿透率為 84.7%，具有超過 80%以上的實力；而(b)曲線為扣除掉

玻璃空白試片後，純 AZO 薄膜的穿透率曲線，可見光區之平均穿透率為 87.2%。

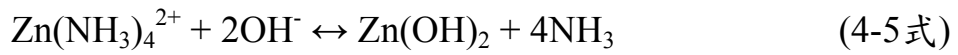
4-1-4 氧化鋅摻雜鋁薄膜之電性量測

本研究是以四點探針電性量測儀，針對 AZO 薄膜做片電阻量測，將所測得的 I-V 數據帶入 3-1 式中，經數據處理後可求得其片電阻；並且由於本實驗所使用的 AZO 薄膜膜厚約為 1000 Å，因此可推算出 AZO 電阻率大約在 $4.7 \times 10^{-3} \Omega\text{-cm}$ 上下。

4-2 水溶液法製備一維氧化鋅之成長結果與特性分析

水溶液法主要是利用異質成核的方式合成氧化鋅，而實驗中所選用的 HMT 會以水解的方式產生 amine，然後再利用 amine 在水中所產生的 OH⁻ 與鋅離子反應形成氧化鋅，4-2 式~4-3 式。而且反應中 HMT 會與鋅離子形成錯和物(Complex)，吸附在成長中的氧化鋅奈米晶體周圍產生游移，有幫助一維氧化鋅奈米陣列單軸成長的功效，4-4 式~4-6 式；因此利用 HMT 所合成出的氧化鋅奈米陣列，具有較優異的表面形貌 [54]。





4-2-1 時間參數對一維氧化鋅奈米陣列的影響

在水溶液法合成一維氧化鋅奈米陣列的過程中，有溫度、濃度、時間、pH 值與基材等多種造成表面形態改變的反應參數；本實驗就先以反應時間的長短對表面形態的影響來做探討。

將濃度與溫度控制為 10^{-2}M 以及 90°C ，在 AZO 緩衝層上依序做時間 1.5hrs~24hrs 不等的反應；圖 4-4~圖 4-9 分別為反應時間 1.5hrs、3 hrs、6 hrs、12 hrs、18 hrs 及 24 hrs 之 SEM 平面及截面圖，利用數值統計的方式將 SEM 所觀察到的長度與直徑的統計於表 4-1 中。由一系列了 SEM 圖中可發現，反應 1.5hrs 的 AZO 緩衝層上，並未有氧化鋅奈米結構出現；但當反應達 3hrs 之後，AZO 緩衝層上便生成長 $149\pm 16\text{nm}$ 與寬 $56.91\pm 9.31\text{nm}$ 的氧化鋅奈米結構，由此斷定反應時間必須在 3hrs 以上，方能合成出一維氧化鋅奈米陣列。並且所製備出的氧化鋅是以一根接著一根的方式，在 AZO 緩衝層上由內而外向上生長。

表 4-1，經數據整理分析出，反應時間的長能有效控制氧化鋅的長寬比，反應時間越長，長寬比也越大。在圖 4-10 時間對長短軸的比較圖中發現，反應時間對短軸的影響並不明顯，但反應時間拉長有

驅使氧化鋅沿單軸成長的趨勢，其成長速率為 81.748nm/hr，並且當反應達 18hrs 之後，可得到一長度與品質兼具的氧化鋅奈米結構。

圖 4-9 為反應 24hrs 之 SEM 圖，由表面形貌觀察發現，當晶體與晶體間相互接觸時，為了降低表面能有傾向於熔合成長的趨勢，形成較大根且較彎曲的氧化鋅奈米結構，破壞了原本姣好的表面形態，此結果有類似文獻記載的情況產生[42]。

4-2-2 濃度參數對一維氧化鋅奈米陣列的影響

● HMT 濃度的影響

將鋅離子濃度固定為 10^{-2}M ，調變 HMT 濃度以 90°C 反應 6hrs，探討 HMT 濃度變化對氧化鋅表面形態的影響，圖 4-11 分別為(a) $5\times 10^{-2}\text{M}$ 、(b) $2\times 10^{-2}\text{M}$ 、(c) $5\times 10^{-3}\text{M}$ 、(d) $2\times 10^{-3}\text{M}$ 濃度下之 SEM 圖，而(e)、(f)、(g)、(h)為其截面圖。將 SEM 觀察所得的氧化鋅表面形態，經量測與數值統計後記錄於表 4-2 中。

藉由圖 4-12 HMT 濃度對長短軸影響的關係圖得知，雖然 HMT 濃度增加會使短軸成長，但幅度並不明顯；更值得討論的是長軸與濃度間的關係，發現當 HMT 濃度高於 $2\times 10^{-2}\text{M}$ 時，氧化鋅的長度並沒有隨著 HMT 濃度的增加而成長，反而從 $2\times 10^{-2}\text{M}$ 的 $467.29\pm 41.25\text{nm}$ 掉到 325.26 ± 30.91 ，短了許多，不論 HMT 濃度增加或減少都有使長軸變短的現象。並且由表 4-2 的數據分析出，當 HMT 濃度為 10^{-2}M

時，所得的氧化鋅有最佳的長寬比 7.07。

● 鋅離子濃度的影響

將 HMT 濃度固定為 10^{-2}M ，調變鋅離子濃度以 90°C 反應 6hrs，探討鋅離子濃度變化對氧化鋅表面形態的影響，圖 4-13 分別為(a) $5\times 10^{-2}\text{M}$ 、(b) $2\times 10^{-2}\text{M}$ 、(c) $5\times 10^{-3}\text{M}$ 、(d) $2\times 10^{-3}\text{M}$ 濃度下之 SEM 圖，而(e)、(f)、(g)、(h)為其截面圖。將 SEM 觀察所得的氧化鋅表面形態，經量測與數值統計後記錄於表 4-3 中；發現當鋅離子濃度在 $2\times 10^{-3}\text{M}$ 以下時，將無法生成氧化鋅，如圖 4-13(d)，其中，圖 4-13(e)利用鋅離子濃度 $5\times 10^{-2}\text{M}$ 製備出的氧化鋅，更已失去了原本的表面形態，無法形成一維氧化鋅奈米結構。

圖 4-14 為鋅離子濃度對氧化鋅長短軸影響的關係圖，由曲線得知鋅離子配比增加，對氧化鋅的長短軸皆造成影響，使氧化鋅的直徑與長度都有變大的趨勢；而由長寬比發現，當鋅離子濃度為 5×10^{-3} 時製備出的氧化鋅有最大的長寬比 7.93。但由利用於此濃度所生成的氧化鋅長度過於雜亂，品質不一，因此水溶液法合成氧化鋅時，仍是以鋅離子與 HMT 濃度 1:1 的方式反應，方能得到品質最好的一維氧化鋅奈米陣列。

4-2-3 一維氧化鋅奈米陣列之結構鑑定

本實驗經 SEM 初步觀察氧化鋅奈米陣列的表面形態後，進而以

XRD 對氧化鋅做更進一步的結構鑑定；圖 4-11 為反應 3hrs、6hrs 以及 24hrs 之 X 光繞射圖譜，最強繞射峰皆出現在峰值 34.4° 處，經 JCPDS Card 比對得知，此峰值應為氧化鋅 Wurtzite 結構(002)面特徵繞射峰所貢獻，峰強度有隨反應時間增加而越來越強的趨勢；由繞射圖譜分析出，氧化鋅在晶體成長階段沿 c 軸成長，使之成為高順向性的一維氧化鋅奈米陣列。

4-2-4 一維氧化鋅奈米陣列之成分分析

在 SEM 表面形態觀察的過程中，為了確認所製備出的樣品成分組成，利用 SEM 附設的 EDS 對樣品做元素分析。圖 4-16 為氧化鋅水溶液法反應 18hrs 的樣品 EDS 線掃描分析圖，經由分析線掃描圖譜可知，鋅原子訊號主要是來自於生成的氧化鋅奈米結構，因此針對圖 4-17 中的 c 點做 EDS 成分分析，可偵測出 c 點的鋅原子與氧原子含量分別為 34.42at%/45.87at%，可知樣品中確實有氧化鋅的成份存在。

XPS 主要是針對試片表層做元素鑑定的動作，並且可以對樣品做出更精確的定量分析，為一種得以信賴的分析工具。圖 4-18 為氧化鋅 XPS 的綜觀(Survey)譜圖，入射光能量為 1254.3eV，並利用 C_{1s} 284.6eV 來做能譜校準，可解析出 Zn_{3d} 、 Zn_{3p} 、 Zn_{3s} 、 Zn_{2p} 、 Zn_{LMM} 與 O_{1s} 、 O_{KLL} 等不同能階之電子束縛能，藉此更進一步鑑定出樣品成分的確為氧化鋅；並由圖 4-19 與圖 4-20，依序對 $Zn_{2p_{3/2}}$ 與 O_{1s} 能階電子

做更深入的探討[69,70]。

束縛能 1022eV 的訊號，與金屬鋅的訊號相較下有明顯的偏移，主要為氧化鋅晶體內鋅原子 $Zn_{2p_{3/2}}$ 能階電子所貢獻。而 O_{1s} 的主要峰值出現在 530eV 左右，經由配峰(Curve Fitting)後可將訊號解析為 530.4eV 與 531.6eV 兩個峰包，前者是鋅原子與氧原子鍵結之電子束縛能，主要為氧化鋅晶體內的氧原子所提供，而後者為氫原子與氧原子鍵結之電子束縛能，為表面化學吸附的水汽以及未完全反應的氫氧根所造成；鑑定出樣品內所含的成分分別為二價的鋅原子與氧原子，並且有一部份的 O-H 鍵結存在。



4-3 塊式高分子模板選擇性成長一維氧化鋅

以塊式高分子薄膜取代傳統的光阻(Photoresist)，作為模板材料合成出高表面密度的奈米材料，不僅可以免除金屬網罩(Metal Mask)曝光以及顯影的過程，更可達到尺寸微小化以及大面積化的功效[37]。

4-3-1 模板材料的選擇與製備

由於氧化鋅易受酸鹼腐蝕的材料限制，造成塊式高分子模板材料選擇上的困擾，模板的使用必須盡量避免酸鹼洗滌的動作，方能達到氧化鋅選擇性成長的目的。因此，本實驗以「加入同相高分子(Homo-Polymer)」的方式 [71]，避免掉一般塊式高分子模板材料酸洗

的動作，(如 PS-b-PMMA)，首先在 PS-b-PEO 塊式高分子中加入 PEO，經甲醇移除 Homo PEO 後，讓原本平整的表面產生多孔結構，如圖 4-21 所示。發現運用簡單的極性溶劑選擇，可將額外添加在基質 (Matrix) 中的高分子移除形成多孔結構；但由於額外加入 PEO 的方式，所能選擇的溶劑沸點較低，而且也較不易移除，製備出的模板材料在品質上並不如預期。由上述的結果發現，倘若能仔細評估並慎選額外加入的高分子，改善 PEO 不易移除的缺點，勢必能製備出更優異的模板材料。

因此選擇以較易移除的水溶性高分子 PEG，少量加入 PS-b-PEO 塊式高分子基質中，以去離子水選擇性移除 Homo PEG 後，利用 SEM 及 AFM (phase) 來觀察其表面形態，得到圖 4-22；由圖 4-22(a) AFM (phase) 圖可分析出，添加 0.1wt% PEG 的塊式高分子薄膜，表面開始有微小的孔洞出現，與純 PS-b-PEO 塊式高分子薄膜有所不同；由圖 4-22(b) SEM 的觀察可以發現，基材表面確實有大小 $45.42 \pm 12.59 \text{ nm}$ 的孔洞存在，並且可在孔洞下方觀察到 AZO 晶粒，如圖 4-1(a) 所示。

由 AFM 與 SEM 探討的結果得知，額外添加的 PEG 經移除後，確實可在 PS-b-PEO 塊式高分子薄膜上形成微小的孔洞，使之具有成為塊式高分子模板材料的能力，如圖 4-22(c) SEM 截面圖所示。另外利用圖(d)低倍率 SEM 的觀察更可確定，以此方式製備之 PS-b-PEO 塊式高分子模板，的確能達到尺寸微小化以及大面積化的作用。

4-3-2 塊式高分子模板在選擇性成長上的應用

本實驗首先以 0.1wt% PEG 的 PS-b-PEO 塊式高分子模板，在 AZO 緩衝層上選擇性成長一維氧化鋅，如圖 4-23 所示，圖中 (a) 為模板材料，(b) 為平面 (c) 截面選擇性成長氧化鋅之 SEM 圖；經圖 (a) 與 (b) 的交互觀察可得知，AZO 緩衝層上的氧化鋅，確實受到孔洞位置所侷限，僅能在模板的孔洞位置上，選擇性生成一維氧化鋅奈米陣列，與圖 4-6 (a) 沒有 PS-b-PEO 塊式高分子模板輔助成長的結果有所差異；並且可由 SEM 截面圖 (c) 中發現，晶體與晶體之間並不是連續生成氧化鋅，成長方式與圖 4-6 (b) 截然不同，更加證明了 PS-b-PEO 塊式高分子模板材料，確實有侷限氧化鋅達選擇性成長的能力。成功的以 PS-b-PEO 塊式高分子作為模板材料，在 AZO 緩衝層上達到選擇性成長一維氧化鋅奈米陣列的目的。

4-3-3 PEG 含量多寡對孔徑大小造成的影響

圖 4-24 為移除 PEG 後之 PS-b-PEO 塊式高分子 SEM 圖，其中 PEG 含量分別為 (a) 10wt%、(b) 5wt%、(c) 1wt%、(d) 0.1wt% 等。經由 SEM 照片觀察以及孔徑量測與統計後發現，移除 PEG 後所殘留下來的孔洞，有隨著 PEG 含量增加而變大的趨勢，孔徑大小分別為 (a) $166.20 \pm 27.51 \text{ nm}$ 、(b) $76.48 \pm 13.34 \text{ nm}$ 、(c) $66.22 \pm 14.26 \text{ nm}$ 與 (d)

45.42±12.59nm，並將數據整理於表 4-3；可知控制孔洞大小的關鍵，取決於 PEG 添加量的多寡，如欲得到較大的孔洞面積，在本系統中，可利用增加 PEG 含量的方式，達到增大孔洞的目的。

圖 4-25 為含(a) 10wt%、(b) 5wt%、(c) 1wt%與(d) 0.1wt% PEG 之塊式高分子模板水溶液法長氧化鋅之 SEM 圖，可依其配比不同成長出單根、多根以及叢狀的氧化鋅，皆能有效的選擇性成長出一維氧化鋅奈米陣列。在觀察圖 4-25 氧化鋅奈米陣的表面形態後，將量測所得的氧化鋅直徑整理於表 4-3 中，其直徑分別為(a) 63.56±16.41nm、(b) 66.23±10.64nm、(c) 56.32±7.27nm、(d) 48.38±10.50nm 等；發現當 PEG 含量小於 0.01wt%之後，以模板生成的氧化鋅將隨 PEG 含量的減少而變細，並且更甚於反應 6hrs 的 64.10±15.11nm，表 4-1，兩者唯一的差異，就是塊式高分子模板的使用與否，因此初步判斷此現象應為塊式高分子模板所造成。

表 4-4，經由比較模板孔徑的大小以及氧化鋅直徑的結果分析出，當模板孔徑小於原本氧化鋅奈米陣列應有的尺寸 64.10±15.11nm 時，以模板材料選擇性成長的氧化鋅，將受到孔徑尺寸縮小的影響，限制住氧化鋅晶體成長的空間形成較小的奈米晶體；此結果表示，塊式高分子模版材料不僅能侷限氧化鋅成長的區域，更具備有利用孔洞大小，限制氧化鋅尺寸極限的能力。

4-4 一維氧化鋅奈米陣列之光學量測

氧化鋅寬能帶之半導體特性，在光電產業上具有高度的光學應用價值，因此氧化鋅的光學性質相當受人矚目。而圖 4-26 及為氧化鋅奈米陣列在透明玻璃上的的穿透率曲線圖，圖中(b)曲線為水溶液法長 3hrs 之穿透率曲線，(c)曲線則為 6hrs 之穿透率曲線，兩曲線在可見光區之平均穿透率分別為 74.4%與 14.1%，與 AZO 薄膜之 87.2%有很大的落差，此結果勢必對氧化鋅奈米陣列在光電應用上造成很大的影響。

圖 4-27 為使用 0.1wt% PEG 塊式高分子模板，製備成的氧化鋅奈米陣列穿透率曲線圖，(a)曲線為反應 3hrs、(c)曲線為反應 6hrs 之穿透率曲線，兩材料在可見光區之平均穿透率分別為 84.1%與 46.0%；經數據整理於表 4-5 後的結果可以得知，模版化製備的氧化鋅奈米陣列，在穿透度上的表現有明顯的提升，反應 3hrs 的試片在可見光區平均穿透率由 74.4%提升到 84.1%，而 6hrs 者更是由 14.1%提升到 46.0%。由此可知，將塊式高分子模板的技術運用在氧化鋅晶體的成長上，具有大幅提升穿透度的能力，將使的氧化鋅奈米陣列不論是在太陽能電池、透明 UV 光感測器以及各種光電元件上的應用，具有更高的競爭力。

第五章 結論

本實驗在預鍍好之 AZO 緩衝層上成長氧化鋅奈米結構，藉由不同製程參數來探討氧化鋅表面形態的改變，並以 PS-b-PEO 作為模板材料，免除傳統光阻的曝光顯影，僅以而外添加 PEG 的方式，達到選擇性成長的功效；並針對本實驗所得的結果，歸納出底下的幾項結論：

1. 經由磁控濺鍍的方式可製備出一具有(002)優選方向的 AZO 薄膜，並且此薄膜同時具備有高透光率以及低電阻率的優點。
2. 不須使用精密的製程設備利用簡單的水溶液法，以低溫合成的方式，便可成功地在 AZO 緩衝層上成功地製備出氧化鋅奈米結構；將濃度控制在 10^{-2}M ，反應溫度 90°C ，反應 18hrs 可得到一兼具品質與長寬比(18.81)的一維氧化鋅奈米陣列。
3. 經由時間參數探討發現氧化鋅長軸有隨時間增加而變長的趨勢，並可藉由反應時間長短來操控氧化鋅奈米結構的長度。而在濃度參數上的探討整理出，將鋅離子與 HMT 濃度固定在 1:1 的狀況下，可得到最佳的氧化鋅表面形態。
4. 以水溶性高分子 PEG 先導入再移除的方式，使 PS-b-PEO 塊式高分子形成多孔模板材料；並可利用 PEG 含量的多寡來控制模板孔

徑大小，尺寸最小可以控制到 0.1wt%PEG 的 $45.42 \pm 12.59 \text{ nm}$ 。以自身組織方式製備的模板材料，不須曝光顯影，具有降低成本以及簡化製程的功效。

5. 在本系統中，PS-b-PEO 塊式高分子模板材料，確實有侷限氧化鋅成長的能力，可在 AZO 緩衝層上，依其配比不同合成出單根、多根以及叢狀的氧化鋅奈米結構，達到選擇性成長的目的。並且當模板孔徑小於氧化鋅原有的尺寸時，將可侷限其成長範圍，製備出直徑僅有 $48.38 \pm 10.50 \text{ nm}$ 的氧化鋅奈米結構，有限制氧化鋅尺寸極限的能力。

6. 氧化鋅奈米陣列在穿透率上的表現，結果並不如預期，藉由 PS-b-PEO 塊式高分子模板的使用，能有效提升可見光區之平均穿透率，反應 6hrs 的試片穿透率由原本的 14.1% 提升到 46.0%，改善了穿透率上的不足，讓氧化鋅奈米陣列在光電產業上的應用具有更高的應用價值。

參考文獻

- (1) C. F. Landes, S. Link, M. B. Mohamed, B. Nikoobakht, M. A. El-Sayed, *Pure Appl. Chem.*, **2002**, 74, 1675.
- (2) M. B. Mohamed, C. Burda, M. A. El-Sayed, *Nano Lett.*, **2001**, 1, 589.
- (3) 莊萬發編撰，*超微粒子理論應用*，復漢出版社，台灣，**1995**。
- (4) R. Rosseti, S. Nakahara, L. E. Brus, *J. Chem. Phys.*, **1983**, 79, 1086.
- (5) A. P. Alivisatos, *J. Phys. Chem.*, **1996**, 100, 13226.
- (6) J. L. Vossen, *Physics of Thin Film*, **1977**, 9, 1
- (7) C. Eberspacher, A.L. Fahrenbruch, R.H. Bube, *Thin Solid Films*, **1986**, 136, 1
- (8) J. Hu, R. G. Gordon, *J. Appl. Phys.*, **1992**, 71, 880
- (9) H. U. Habermeier, *Thin Solid Films*, **1981**, 80, 157
- (10) Z. C. Jin, I. Hamberg, C. G. Grangvist, *J. Appl. Phys.*, **1988**, 64, 5117
- (11) F. Furusaki, J. Takahashi, K. Kodaira, *J. of the Ceramic Society of Japan*, **1994**, 102, 200
- (12) T. Minami, H. Satoo, T. Sonoda, H. Nanto, S. Takata, *Thin Solid Films*, **1989**, 171, 307
- (13) G. A. Ozin, *Adv. Mater.* **1992**, 4, 612.
- (14) Engineering a Small World: From Atomic Manipulation to Microfabrication, special section of *Science*, **1991**, 254, 1300
- (15) J. C. Hulthen, C. R. Martin, *J. Mater. Chem.*, **1997**, 7, 1075
- (16) (a) A. Despic, V. P. Parkhutik, in *Modern Aspects of Electrochemistry*, ed. J. O'M. Bockris, R. E. White and B. E. Conway, Plenum Press, New York, **1989**, vol. 20, ch. 6. (b) P. Hoyer, *Langmuir*, **1996**, 12, 1411. (c) H. Imai, Y. Takei, K. Shimizu, M. Matsuda, H.

Hirashima, *Mate. Comm.*, **1999**, 9, 2971.

(17) W. Liang, C. R. Martin, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 9666

(18) F. S. Bates, G. H. A. Fredrickson, *Rev. Phys. Chem.*, 1990, 41, 525.

(19) F. S. Bates, *Science*, **1991**, 251, 898.

(20) I. W. Hamley, *J. Phys: Condes. Matter.*, **2001**, 13, R643.

(21) A. Bolker, A. Knoll, H. Elbs, V. Abetz, A. H. E. Muller, G. Krausch, *Macro.*, **2002**, 35, 1319

(22) L. Zhu, P. Huang, W. Y. Chen, X. Weng, S. Z. D. Cheng et al., *Macro.*, **2003**, 36, 3180

(23) C. Park, C. D. Rosa, E. L. Thomas, *Macro.*, 2001, **34**, 2602

(24) J. Y. Cheng, C. A. Ross, E. L. Thomas, *App. Phys. Letters*, **2002**, 81, 3657

(25) M. Park, P. M. Chaikin, R. A. Register, D. H. Adamson, *Appl. Phys. Lett.*, **2001**, 79, 257

(26) M. Park, C. Harrison, P. M. Chaikin, R. A. Register, D. H. Adamson, *Science*, **1997**, 276, 1401

(27) J. Y. Cheng, C. A. Ross, V. Z. H. Chan, E. L. Thomas, R. G. H. Lammertink, G. J. Vancso, *Adv. Mater.*, **2001**, 13, 1174

(28) J. Y. Cheng, C. A. Ross, E. L. Thomas, I. S. Henry, G. Vancso, *J. Appl. Phys. Lett.*, **2002**, 81, 3657

(29) X. Li, K. H. A. Lau, D. H. Kim*, W. Knoll*, *Langmuir*, **2005**, 21, 5212

(30) S. H. Yun, B. H. Sohn, J. C. Jung, W. C. Zin, M. Ree, J. W. Park, *Nanotechnology*, **2006**, 17, 450

(31) D. H. Kim, Z. Sun, T. P. Russell, W. Knoll, J. S. Gutmann*, *Adv. Fun. Mater.*, **2005**, 15, 1160

- (32) S. Yoo, B. H. Sohn*, W. C. I Zin, S. J. Ana, G. C. Yia, *Chem. Commun.*, **2004**, 2, 850
- (33) X. Li, K. H. A. Lau, D. H. Kim*, W. Knoll*, *Langmuir*, **2005**, 21, 5212
- (34) Z. Sun, D. H. Kim, M. Wolkenhauer, G. G. Bumbu, W. Knoll, J. S. Gutmann*, *ChemPhysChem*, **2006**, 7, 370
- (35) D. H. Kim, X. Jia, Z. Lin, K. W. Guarini, T. P. Russell *, *Adv. Mater.*, **2004**, 16, 702
- (36) X. Li, P. Göring, E. Pippel, M. Steinhart, D. H. Kim*, W. Knoll, *Macromol. Rapid Commun.*, **2005**, 26, 1173
- (37) T. T. Albrecht, J. Schotter, G. A. Kästle, N. Emley, T. Shibauchi, L. Krusin-Elbaum, K. Guarini, C. T. Black, M. T. Tuominen,* T. P. Russell*, *Science*, **2000**, 290, 2126
- (38) C. Agashe, O. Kluth, J. Hüpkes, U. Zastrow, B. Rech, M. Wuttig, *J. Appl. Phys.*, **2004**, 95, 1911
- (39) K. Wasa, "Handbook of Sputter Deposition Technology", 1992, 98
- (40) B. Chapman, "Glow Discharge Processes", John Wiley & Sons. Inc. N.Y., **1980**, chap. 6
- (41) H. L. Hartnagel, A. K. Jagadish, "Semiconducting Transparent Thin Films", **1995**, published by Institute of Physics Publishing
- (42) Q. Li, V. Kumar, Y. Li, H. Zhang, T. J. Marks, R. P. H. Chang*, *Chem. Mater.*, **2005**, 17, 1001
- (43) L. E. Greene, M. Law, D. H. Tan, M. Montano, J. Goldberger, G. Somorjai, P. Yang*, *Nano Lett.*, **2005**, 5, 1231
- (44) K. Govender, D. S. Boyle, P. B. Kenway, P. O'Brien*, *J. Mater. Chem.*, **2004**, 14, 2575

- (45) R. W. Nosker, P. Mark, J. D. Levine, *Surf. Sci.*, **1970**, *19*, 291
- (46) L. Spanhel*, M. A. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 2826.
- (47) C. Pacholski, A. Kornowski, H. Weller*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, *41*, 1188.
- (48) B. Liu, H. C. Zeng*, *Langmuir*, **2004**, *20*, 4196.
- (49) L. Vayssieres*, K. Keis, S. E. Lindquist, A. Hagfeldt, *J. Phys. Chem. B.*, **2001**, *105*, 3350
- (50) L. Vayssieres*, K. Keis, A. Hagfeldt, S. E. Lindquist, *Chem. Mater.*, **2001**, *13*, 4395
- (51) L. Vayssieres, *Adv. Mater.*, **2003**, *15*, 464
- (52) Z. R. Tian, J. A. Voigt, J. Liu*, B. Mckenzie, M. J. Mcdermott, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 12954.
- (53) L. E. Greene, M. Law, J. Goldberger, F. Kim, J. C. Johnson, Y. Zhang, R. J. Saykally, P. Yang*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, *42*, 3031
- (54) Y. Tak, K. Yong*, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109*, 19263
- (55) S.W. Yeh, K. H. Wei, Y. S. Sun, U. S. Jeng, K. S. Liang, *Macro.*, **2003**, *36*, 7903
- (56) S. W. Yeh, T. L. Wu, K. H. Wei, *Nanotechnology*, **2005**, *16*, 683
- (57) C. C. Weng, K. F. Hsu, K. H. Wei*, *Chem. Mater.*, **2004**, *16*, 4080
- (58) C. P. Li, K. H. Wei, *Small*, **2006**, *2*, 359
- (59) C. P. Li, K. H. Wei, J.Y. Huang, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, *45*, 1449
- (60) P. Ravirajan, S. A. Haque, J. R. Durrant, D. D. C. Bradley, J. Nelson*, *Adv. Funct. Mater.*, **2005**, *15*, 609
- (61) W. J. E. Beek, M. M. Wienk, R. A. J. Janssen, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 1009.

- (62) W. J. E. Beek, M. M. Wienk, M. Kemerink, X. Yang, R. A. J. Janssen, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 9505.
- (63) W. J. E. Beek, M. M. Wienk, **R. A. J. Janssen**, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 2985.
- (64) M. Law, L. E. Greene, J. C. Johnson, R. Saykally, P. Yang, *Nature Mater.*, **2005**, *4*, 455
- (65) P. Ravirajan, A. M. Peiro, M. K. Nazeeruddin, D. D. C. Bradley, J. R. Durrant, J. Nelson*, *J. Phys. Chem. B*, **2006**, *110*, 7635
- (66) X. Wang, C. J. Summers, Z. L. Wang, *Nano Lett.* **2004**, *4*, 423
- (67) E. C. Greyson, Y. Babayan, T. W. Odom, *Adv. Mater.* , **2004**, *16*, 1348
- (68) H. Chik, J. Liang, S. G. Cloutier, N. Kouklin, J. M. Xu, *Appl. Phys. Lett.* ,**2004**, *84*, 3376.
- (69) P. Humbert, J. P. Deville. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **1987**, *20*, 4679
- (70) J. Ye, S. Gu*, S. Zhu, T. Chen, L. Hu, F. Qin, R. Zhang, Y. Shi, Y. Zhang. *J. Crystal Growth*, **2002**, *243*, 151
- (71) U. Jeong, D. Y. Ryu, D. H. Kho, D. H. Lee, J. K. Kim*, T. P. Russell*. *Macro.*, **2003**, *36*, 3626

表 1 - 1 奈米晶粒表面原子佔總原子數之比例與粒徑大小之間的關係

| 粒子大小 nm | 金 (Au) | | 鈀 (Pd) | |
|------------|---------|----------|---------|----------|
| | 原子數 | 表面原子比率 % | 原子數 | 表面原子比率 % |
| 1 | 30 | 99 | 70 | 97 |
| 2 | 250 | 64 | 600 | 48 |
| 5 | 4,000 | 25 | 10,000 | 19 |
| 10 | 30,000 | 13 | 70,000 | 10 |
| 20 | 250,000 | 6 | 600,000 | 5 |

[王崇人 科學發展 2002, 6, 354, p48.]

表 2 - 1 氧化鋅物理特性



Properties of wurtzite ZnO

| Property | Value |
|--|---|
| Lattice parameters at 300 K | |
| a_0 | 0.32495 nm |
| c_0 | 0.52069 nm |
| a_0/c_0 | 1.602 (ideal hexagonal structure shows 1.633) |
| u | 0.345 |
| Density | 5.606 g/cm ³ |
| Stable phase at 300 K | Wurtzite |
| Melting point | 1975 °C |
| Thermal conductivity | 0.6, 1–1.2 |
| Linear expansion coefficient(/°C) | a_0 : 6.5×10^{-6} c_0 : 3.0×10^{-6} |
| Static dielectric constant | 8.656 |
| Refractive index | 2.008, 2.029 |
| Energy gap | 3.4 eV, direct |
| Intrinsic carrier concentration | $< 10^6$ cm ⁻³ (max n-type doping $> 10^{20}$ cm ⁻³ electrons; max p-type doping $< 10^{17}$ cm ⁻³ holes) |
| Exciton binding energy | 60 meV |
| Electron effective mass | 0.24 |
| Electron Hall mobility at 300 K for low n-type conductivity | 200 cm ² /V s |
| Hole effective mass | 0.59 |
| Hole Hall mobility at 300 K for low p-type conductivity | 5–50 cm ² /V s |

[Prog. Mater. Sci. 2005,50, 293]

表 3 - 1 射頻磁控制式濺鍍成長 AZO 薄膜主要參數

| AZO | |
|--------------------------|---|
| Target | 2wt%Al ₂ O ₃ : 98wt%ZnO |
| Base Pressure | <5x10 ⁻⁶ torr |
| Working Pressure | 10 mtorr |
| Ar/O ₂ (sccm) | 20/0 |
| Power Density | 3.29w/cm ² |
| Deposition Temperature | 100°C |
| Film Thickness | 1000Å |

表 4 - 1 一維氧化鋅奈米陣列成長時間與長度、直徑間的比較

| Growth Time (hrs) | Length (nm) | Diameter (nm) | Aspect Ratio |
|-------------------|-------------|---------------|--------------|
| 1.5 | × | × | × |
| 3 | 149±16 | 56.91±9.31 | 2.62 |
| 6 | 453±31 | 64.10±15.11 | 7.07 |
| 12 | 938±82 | 70.12±19.94 | 13.38 |
| 18 | 1290±149 | 68.56±16.88 | 18.81 |
| 24 | 1705±614 | 69.82±18.98 | 24.42 |

表 4 - 2 一維氧化鋅奈米陣列 HMT 濃度與長度、直徑間的比較

| [HMT] (M) | Length (nm) | Diameter (nm) | Aspect Ratio |
|--------------------|--------------|---------------|--------------|
| 5×10 ⁻² | 325.26±30.91 | 70.70±11.53 | 4.60 |
| 2×10 ⁻² | 467.29±41.25 | 68.41±17.48 | 6.83 |
| 10 ⁻² | 453.04±31.02 | 64.10±15.11 | 7.07 |
| 5×10 ⁻³ | 264.80±29.98 | 55.81±11.54 | 4.74 |
| 2×10 ⁻³ | 209.01±20.98 | 56.23±14.89 | 3.72 |

[Zn²⁺]10⁻²M/90°C/6hrs

表 4-3 一維氧化鋅奈米陣列鋅離子濃度與長度、直徑間的比較

| $[\text{Zn}^{2+}]$ (M) | Length (nm) | Diameter (nm) | Aspect Ratio |
|------------------------|---------------|---------------|--------------|
| 5×10^{-2} | 1051.88±13.31 | 117.06±27.73 | × |
| 2×10^{-2} | 481.46±10.25 | 91.73±19.24 | 5.24 |
| 10^{-2} | 453.04±31.02 | 64.10±15.11 | 7.07 |
| 5×10^{-3} | 448.74±69.89 | 56.56±16.09 | 7.93 |
| 2×10^{-3} | × | × | × |

[HMT] 10^{-2} M/90°C/6hrs

表 4-4 PEG 添加量與孔徑大小以及氧化鋅直徑的比較

| [PEG] (wt%) | Pore Size (nm) | ZnO Diameter (nm) |
|-------------|----------------|-------------------|
| 0.1 | 45.42±12.59 | 48.38±10.50 |
| 1 | 66.22±14.26 | 56.32±7.27 |
| 5 | 76.48±13.34 | 66.23±10.64 |
| 1 | 166.20±27.51 | 63.56±16.41 |
| 50 | 203.23±36.24 | 67.13±12.11 |

表 4-5 一維氧化鋅奈米陣列之可見光區平均穿透度

| Sample | $T_{\text{vis}(400\text{nm} \sim 800\text{nm})}$ (%) |
|-------------------|--|
| AZO | 87.2 |
| 3hrs | 74.4 |
| 3hrs (0.1wt% PEG) | 84.1 |
| 6hrs | 14.1 |
| 6hrs (0.1wt% PEG) | 46.0 |

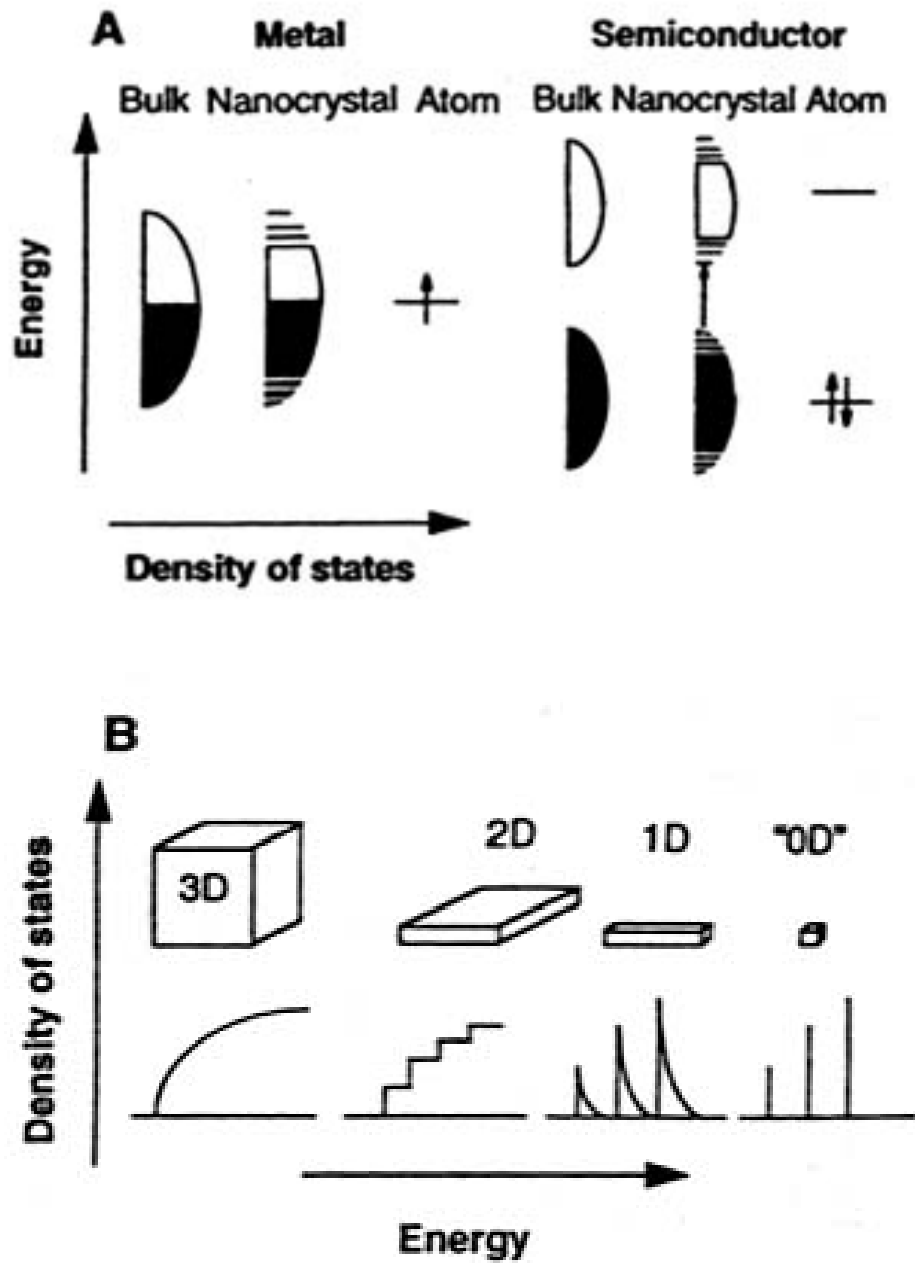


圖 1 - 1 (a)半導體之能量與能階密度關係圖，(b)能量與能階密度依晶體結構而呈現不同之函數關係。

[*Science* **1995**, 271, 933.]

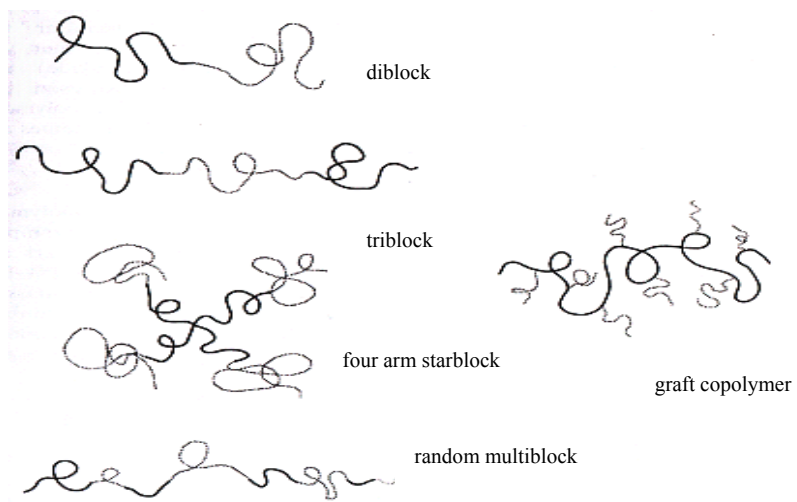


圖 1 - 2 不同種類之塊式高分子材料



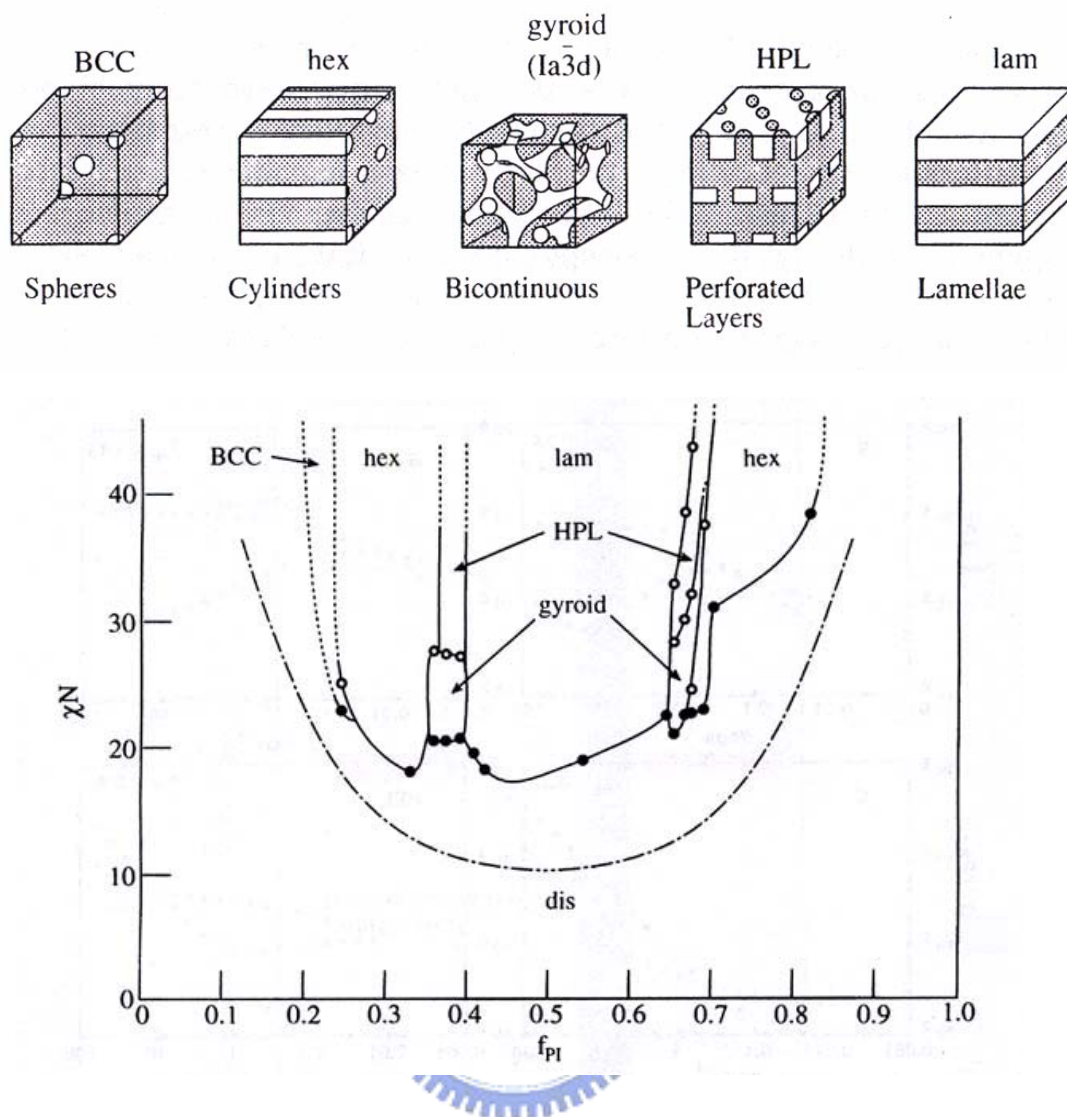


圖 1 - 3 PS 分子量變化對微相分離形貌之臨界體積分率 $f_{(PS)}$ 圖

[*Block Copolymers: Synthetic Strategies, Physical Properties, and Applications.2003.*]

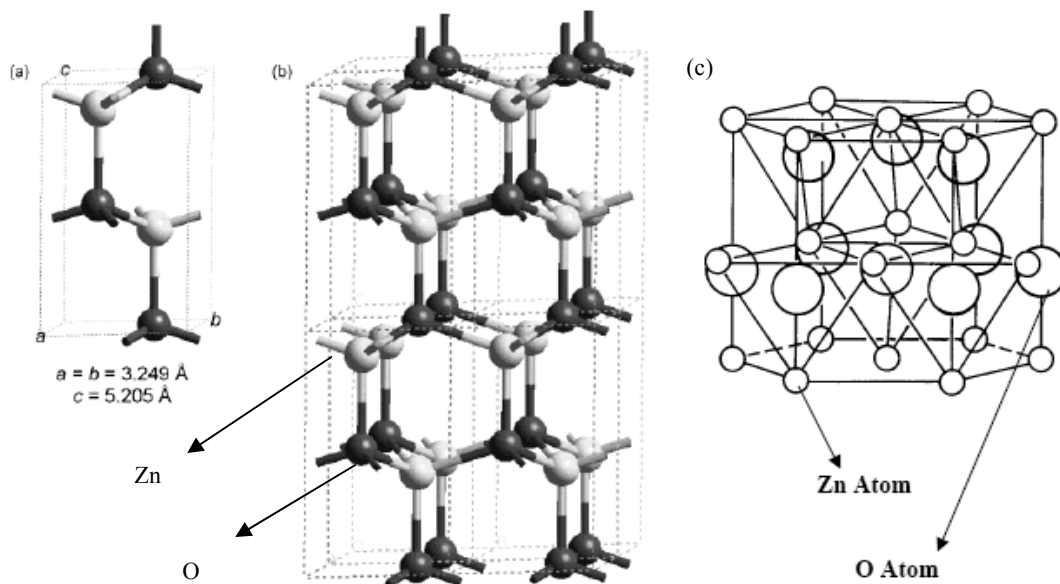


圖 2 - 1 氧化鋅晶體結構

[Chem. Mater. 2004, 16, 3279]

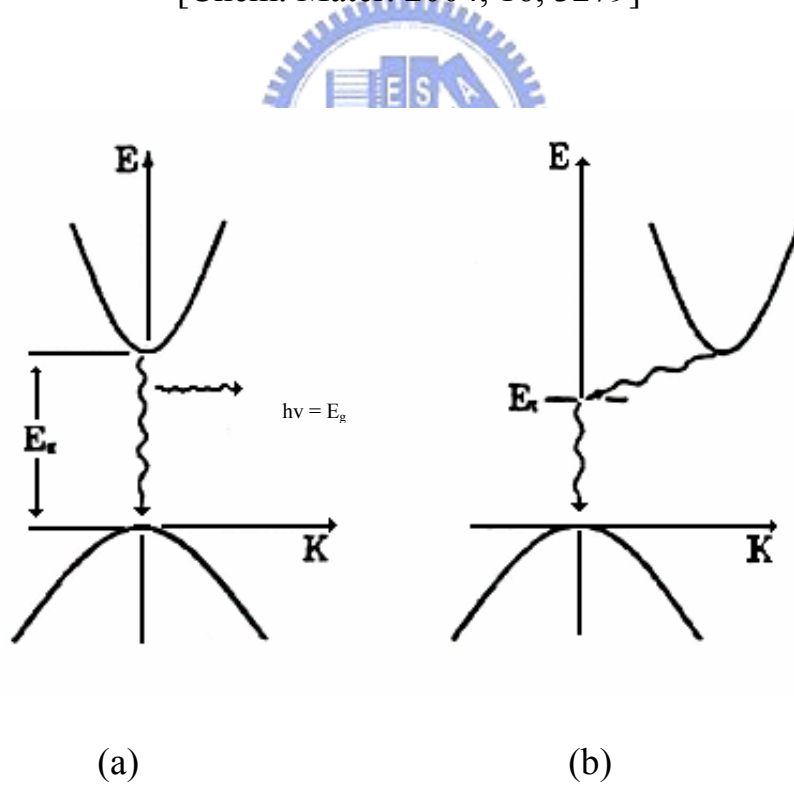


圖 2 - 2 (a)直接型能隙、(b)間接型能隙電子能隙圖

ZnO Monomer \longrightarrow Dimer \longrightarrow Unit Cell \longrightarrow Cluster

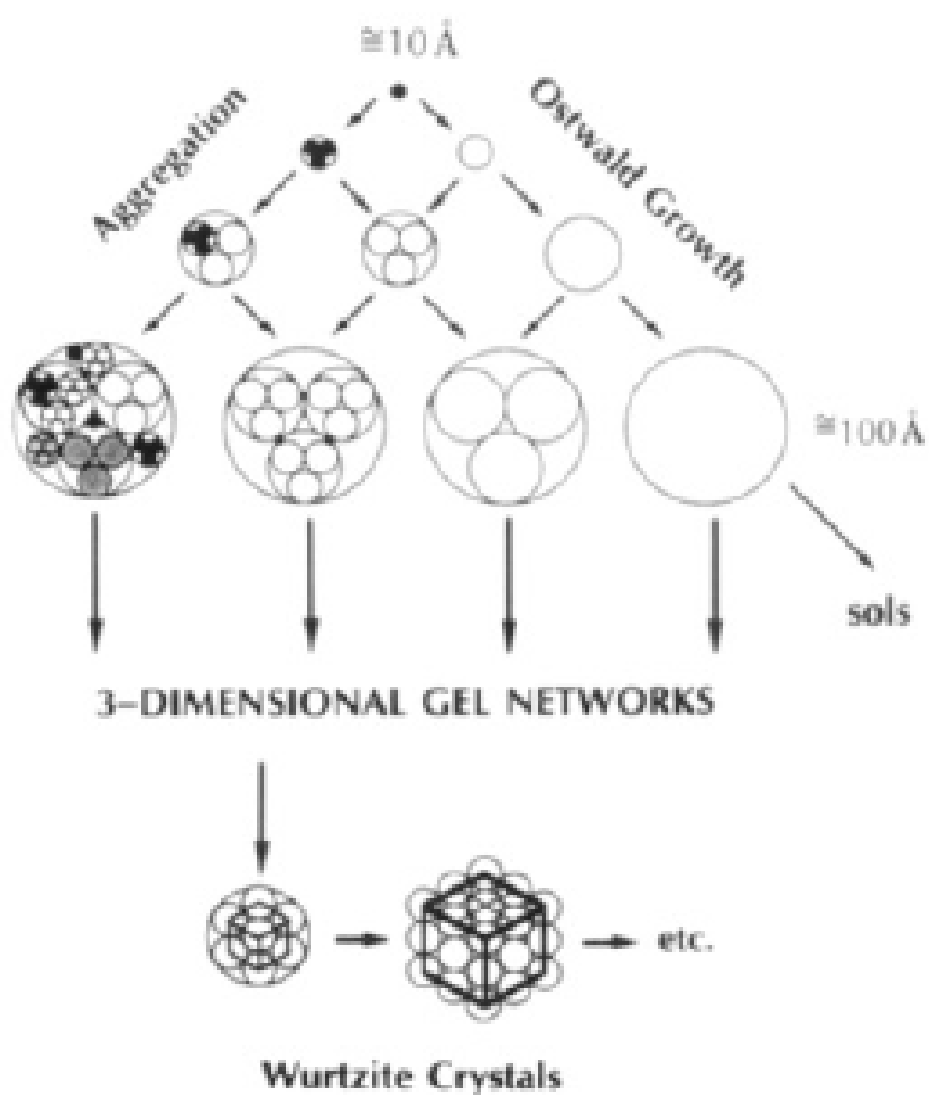


圖 2 - 3 氧化鋅晶體成長機制圖

[*J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 2826.]

Growth Mechanism of ZnO Rods: (a) NRs grow as a bundle but are independent, (b) NRs begin to coalesce, and (c) a single NR results.

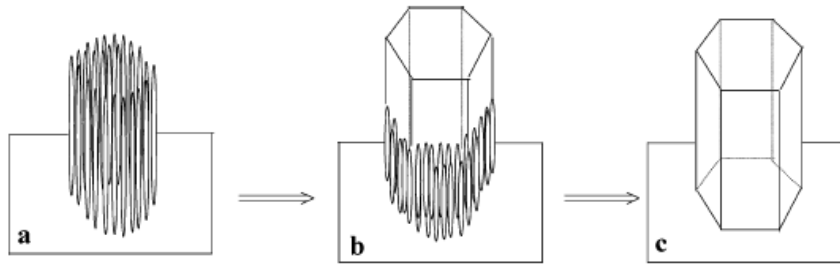


圖 2 - 4 一維氧化鋅奈米結構熔合成長之機制圖

[*J. Mater. Chem.*, **2004**, 14, 2575]

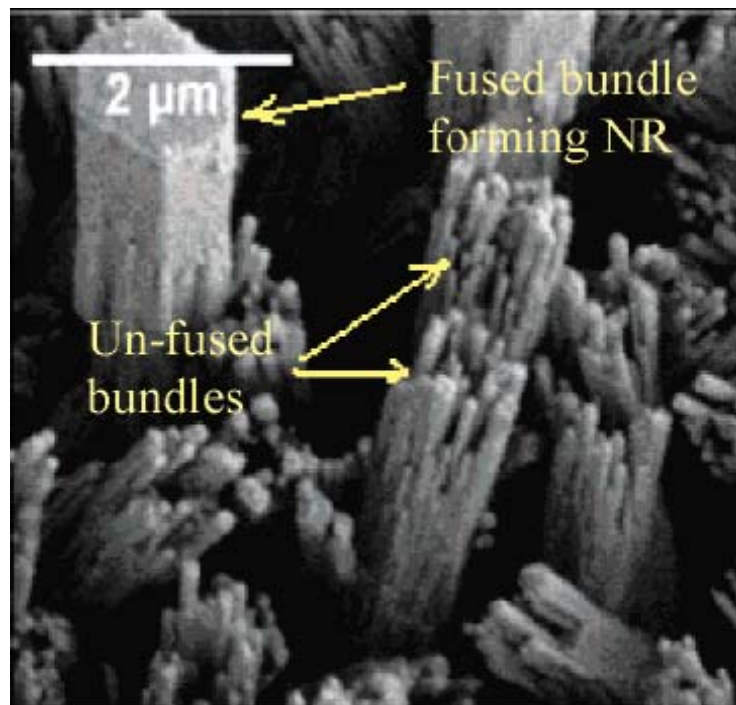


圖 2 - 5 一維氧化鋅奈米結構熔合成長之 SEM 表面形態圖

[*J. Mater. Chem.*, **2004**, 14, 2575]

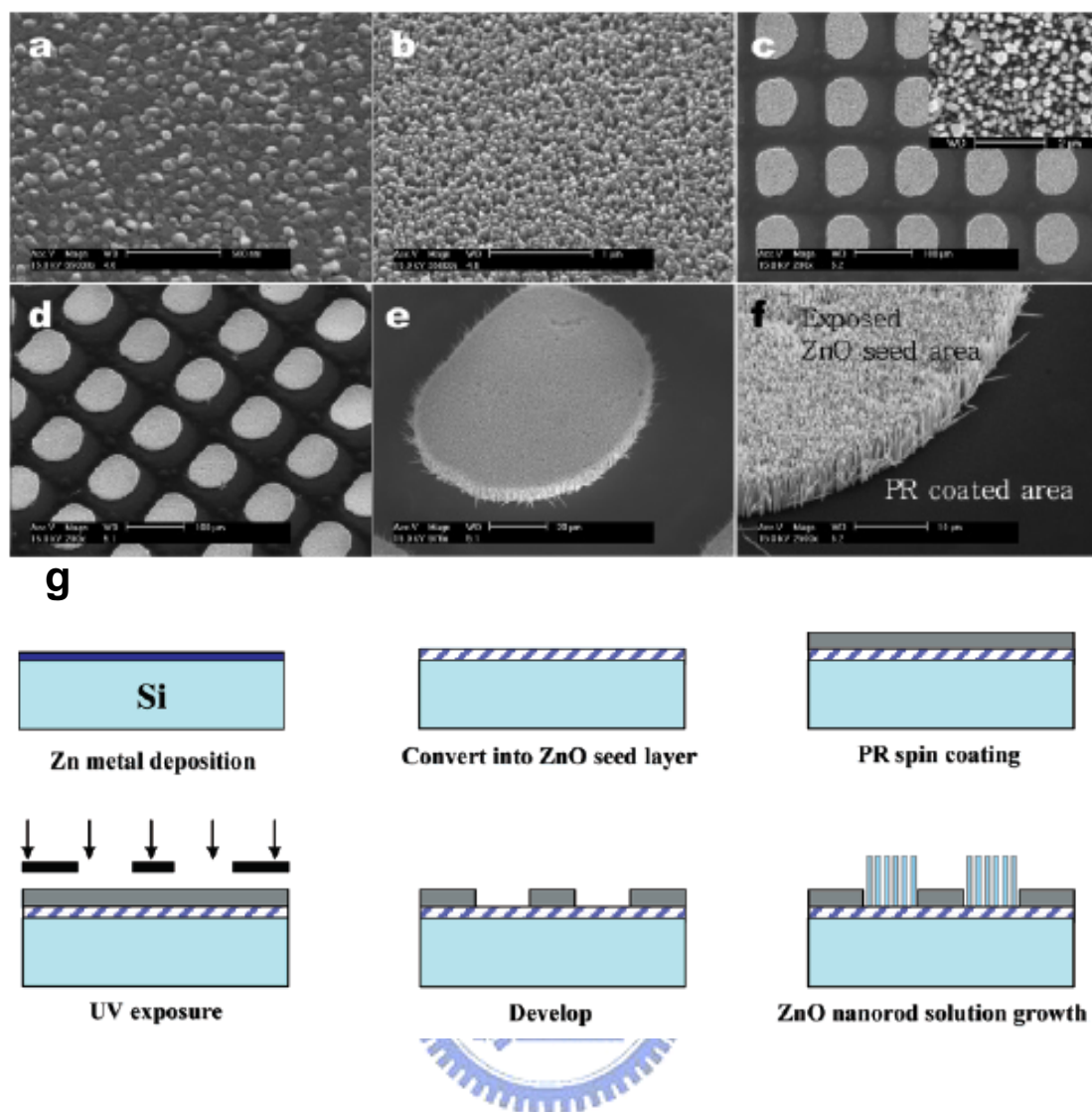


圖 2-6 為選擇性成長過程 a 為基材表面、b 為利用基材成長之一維氧化鋅奈米陣列、c 為選擇性成長之平面、d 為斜面以及 e、f 的放大 SEM 圖；其中圖 g 為利用光阻達到選擇性成長目的的機制流程圖

[*J. Phys. Chem. B*, 2005, 109, 19263]

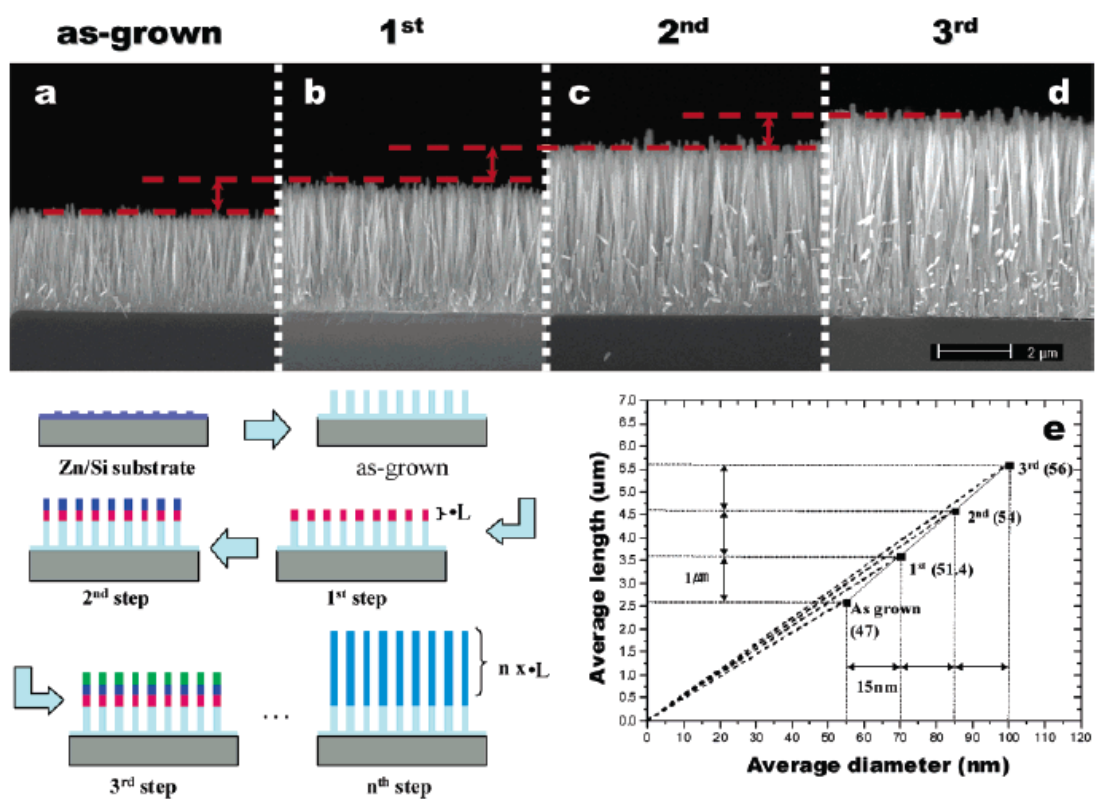


圖 2-7 為利用多次成長得到更具身寬比一維氧化鋅奈米結構的示意圖，其中 a~d 分別為直接成長、一次加料、二次加料以及三次加料之 SEM 圖，而 e 為數值統計之長短軸比較圖。

[*J. Phys. Chem. B*, 2005, 109, 19263]

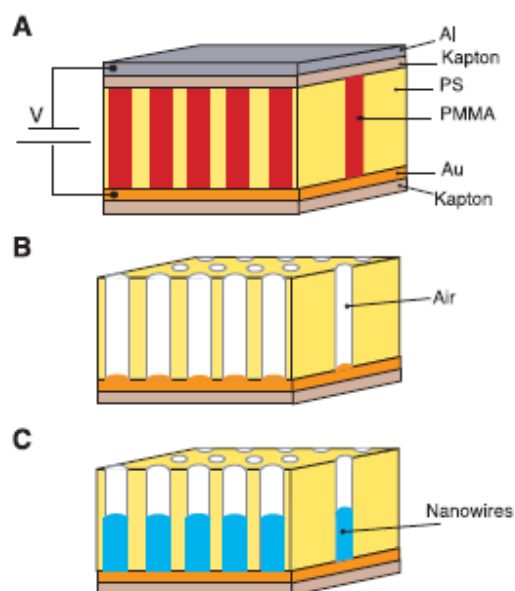


圖 2 - 8 為利用 PS-b-PMMA 塊式高分子模板，侷限鈷奈米線選擇性成長之機制圖。a 為利用電場排列柱狀 PMMA 相塊式高分子之示意圖，b 為移除 PMMA 相塊式高分子形成模板材料的示意圖，c 為利用模板材料成長成長鈷奈米線之示意圖。

[*Science*, **2000**, 290, 2126]

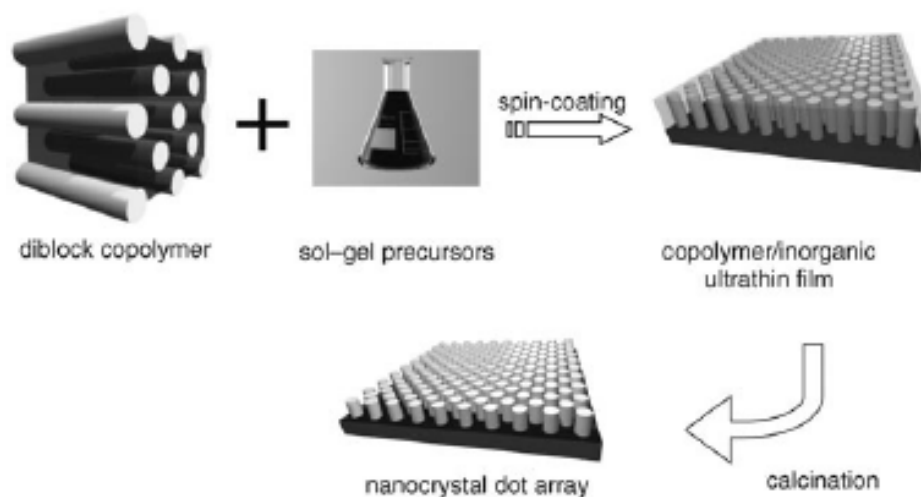


圖 2 - 9 利用 PS-b-PEO 塊式高分子微胞溶液製備出二氧化鈦量子點奈米陣列之示意圖

[*ChemPhysChem* **2006**, 7, 370]

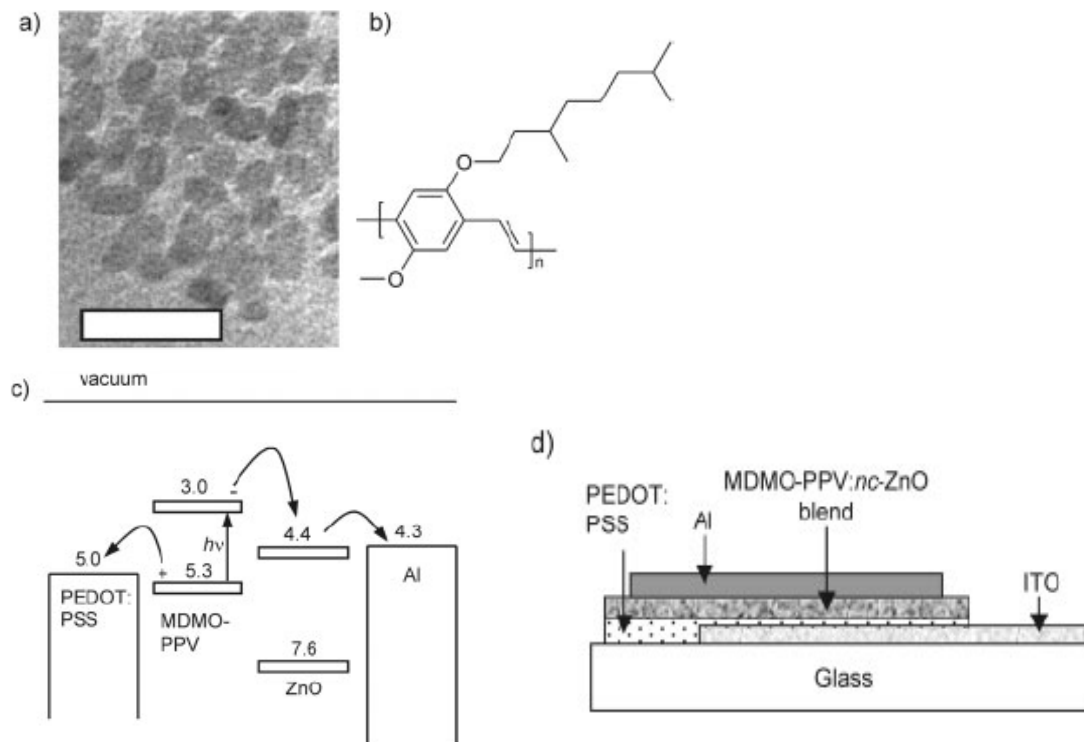


圖 2 - 10 為利用有機無機摻混製備之太陽能電池示意圖，a 為無機氧化鋅量子點，b 為有機 MDMO-PPV，c 為元件之能帶結構，d 為元件之示意圖。

[*Adv. Mater.*, **2004**, 16, 1009]

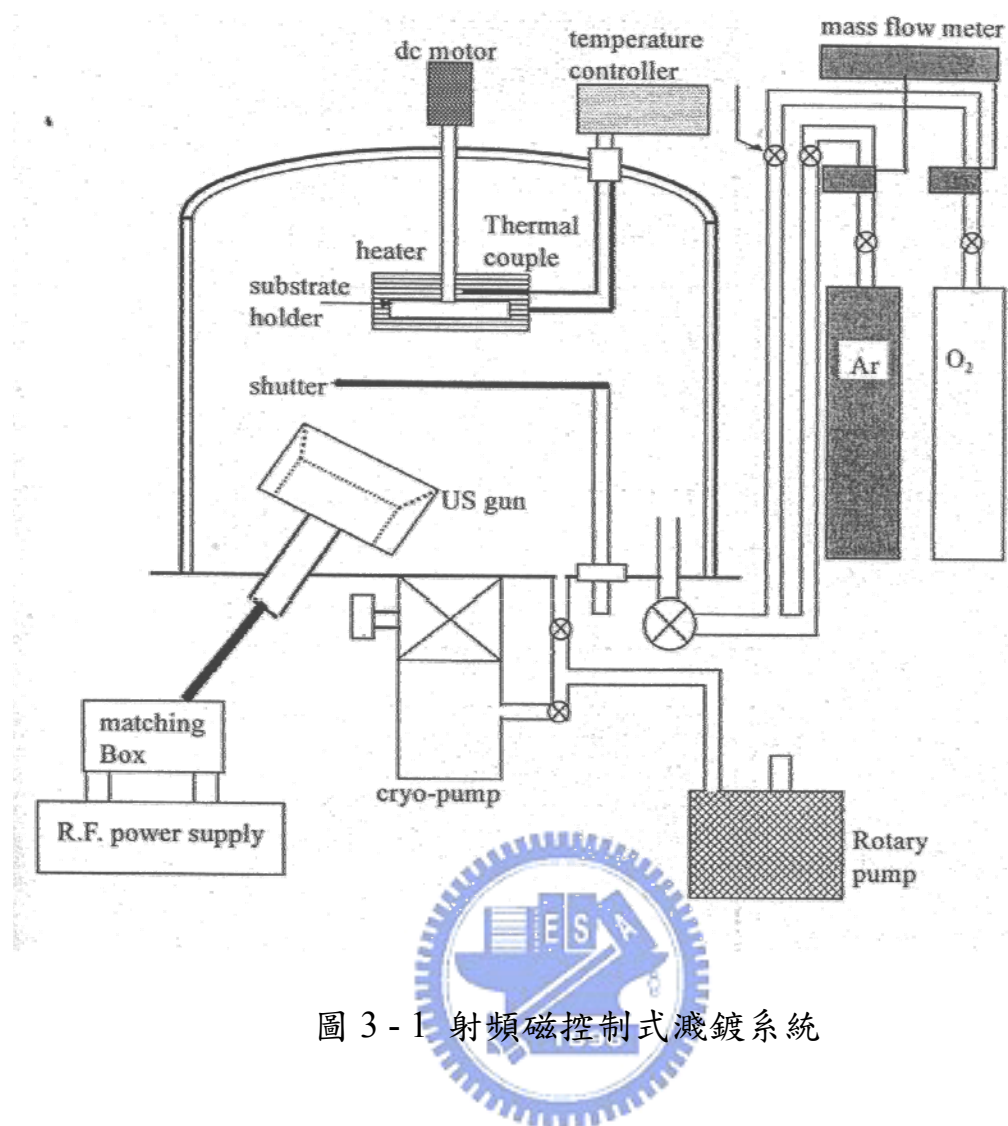


圖 3 - 1 射頻磁控制式濺鍍系統

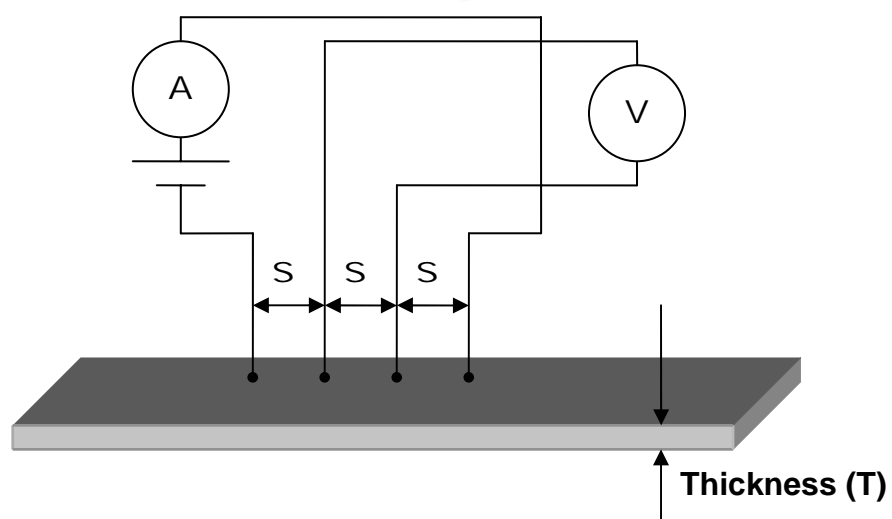


圖 3 - 2 四點探針量測

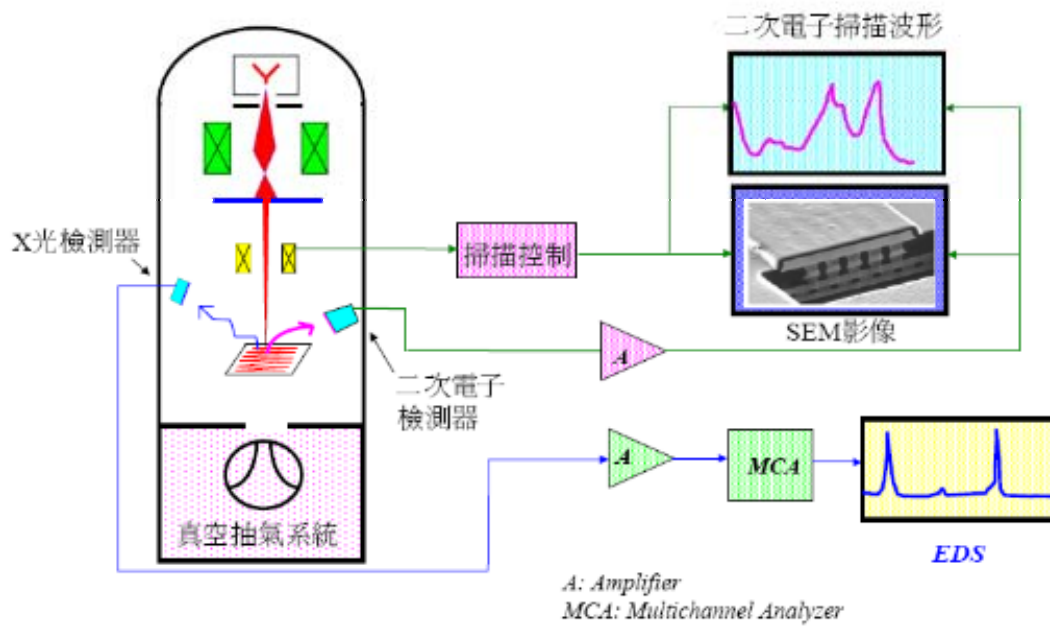


圖 3 - 3 SEM 與 EDS 主要構造示意圖

[潘扶民老師表面分析授課講義]

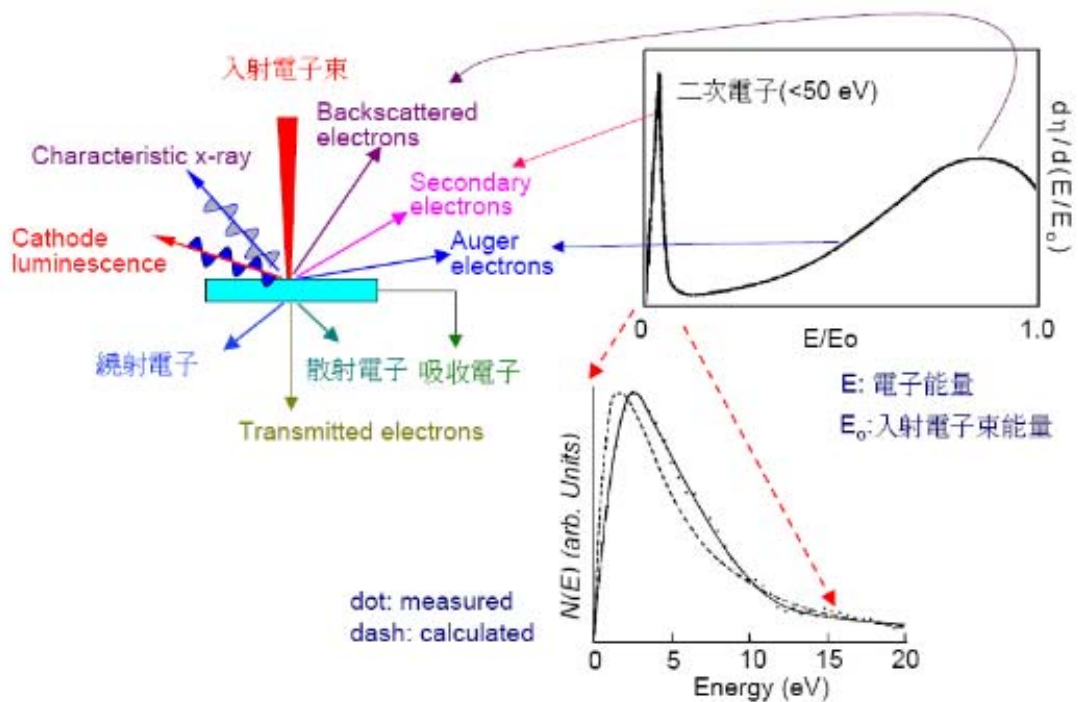


圖 3 - 4 電子束撞擊試片表面所產生的訊號種類

[潘扶民老師表面分析授課講義]

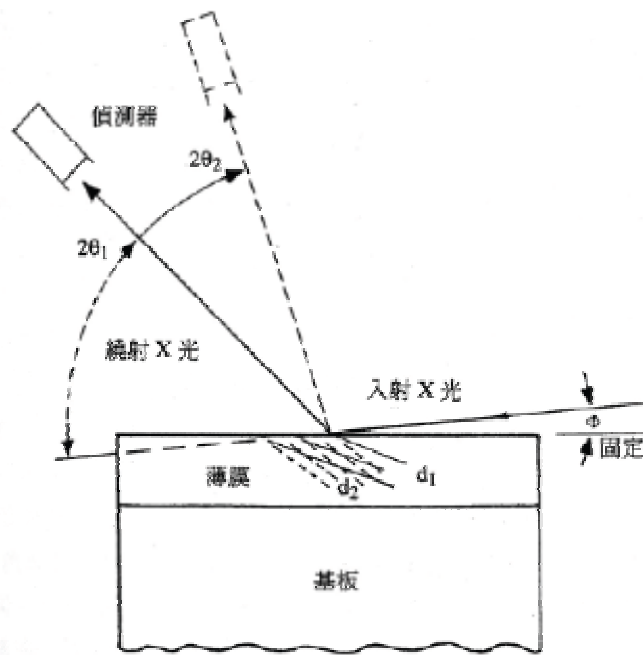


圖 3 - 5 Grazing incident X-ray diffraction 示意圖

[汪建民 材料分析 中國材料科學協會 p78]



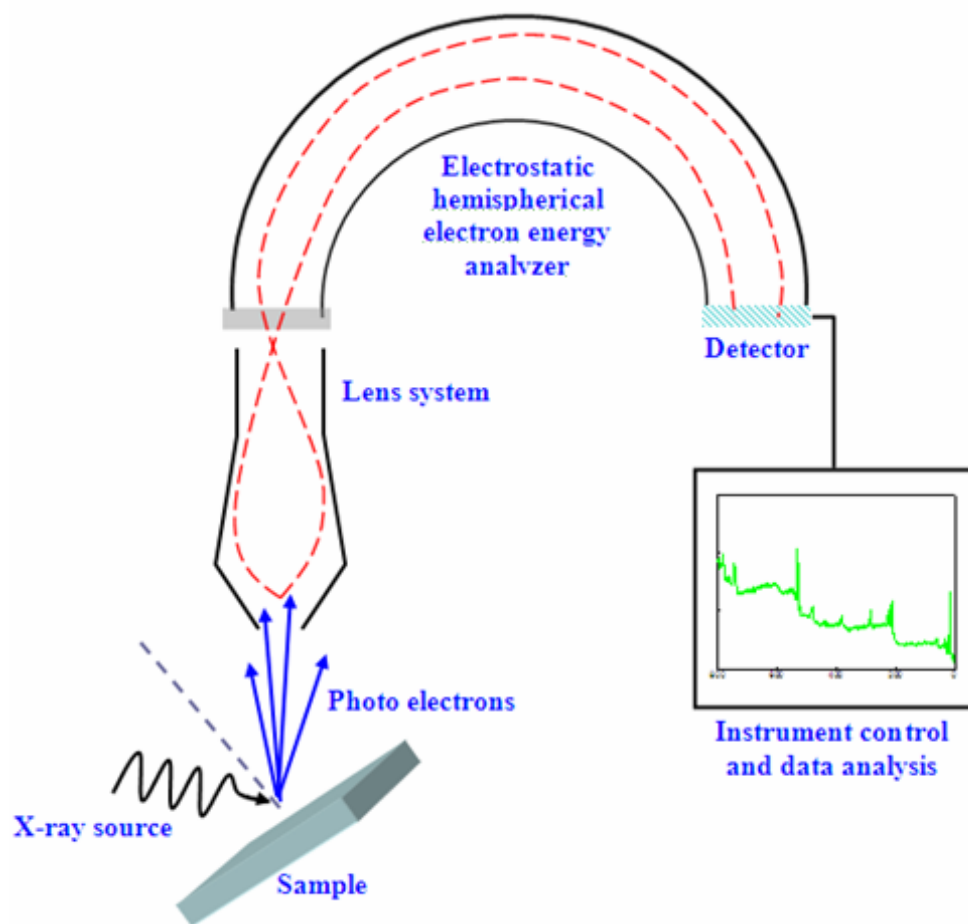


圖 3 - 6 ESCA 儀器構造與原理示意圖

[潘扶民老師表面分析授課講義]

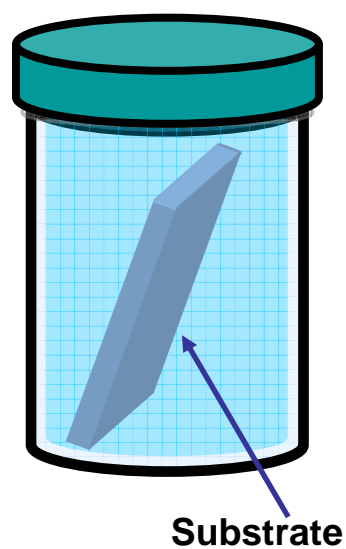


圖 3 - 7 水溶液法長氧化鋅實驗示意圖

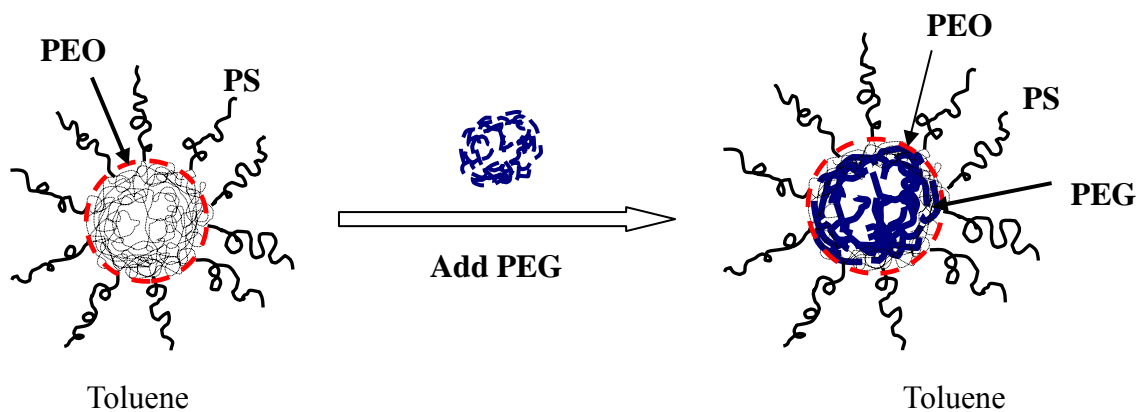


圖 3 - 8 塊式高分子微胞溶液示意圖

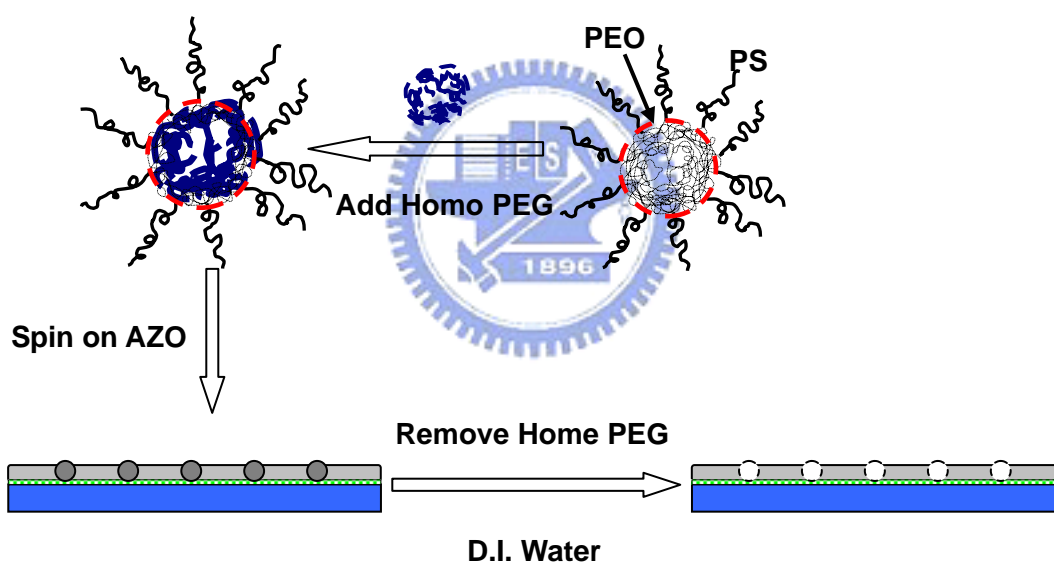


圖 3 - 9 製備 PS-b-PEO 塊式高分子模板示意圖

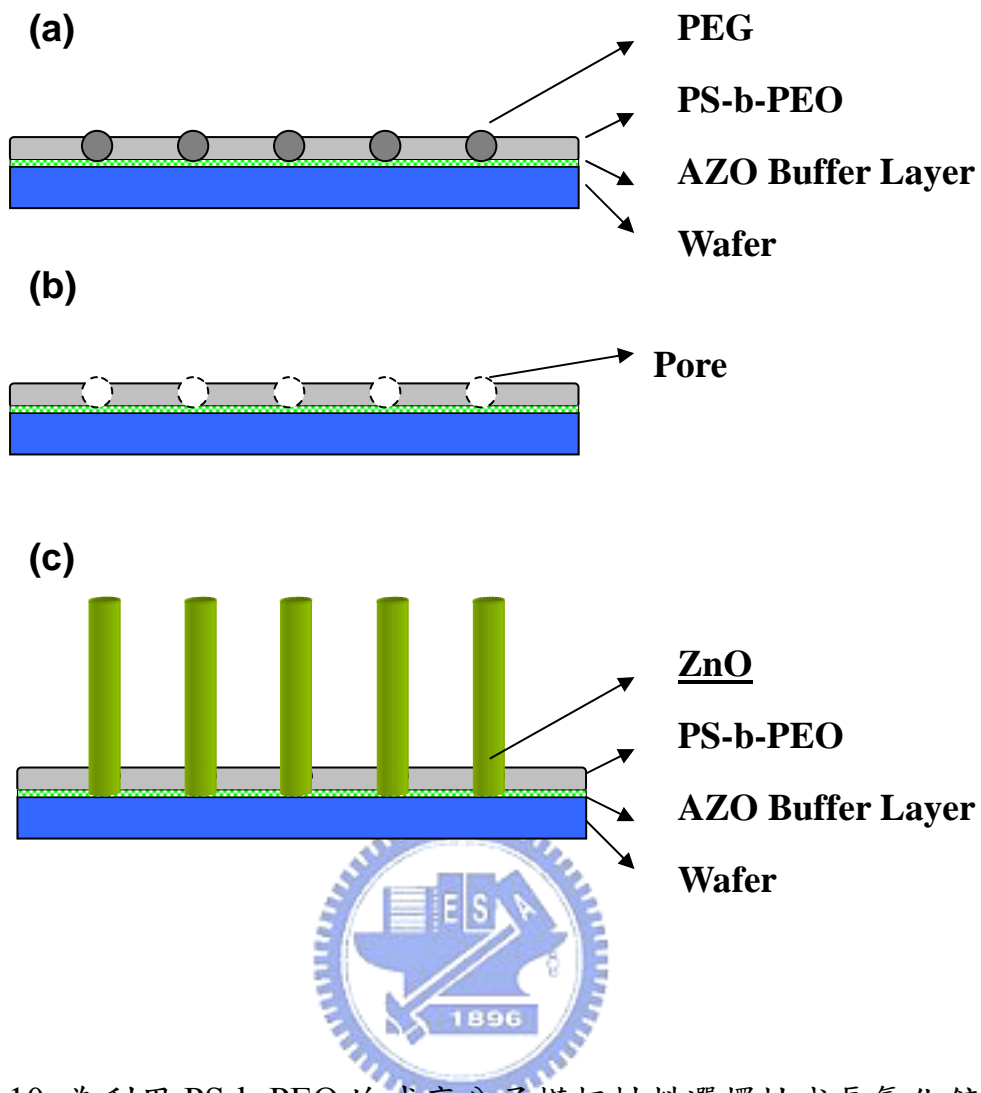


圖 3 - 10 為利用 PS-b-PEO 塊式高分子模板材料選擇性成長氧化鋅之流程圖，(a)為在 AZO 基材上塗佈之 PS-b-PEO 摻雜 PEG 塊式高分子，(b)為移除摻雜相 PEG 高分子後之示意圖，(c)為利用 PS-b-PEO 塊式高分子模板選擇性成長氧化鋅之示意圖。

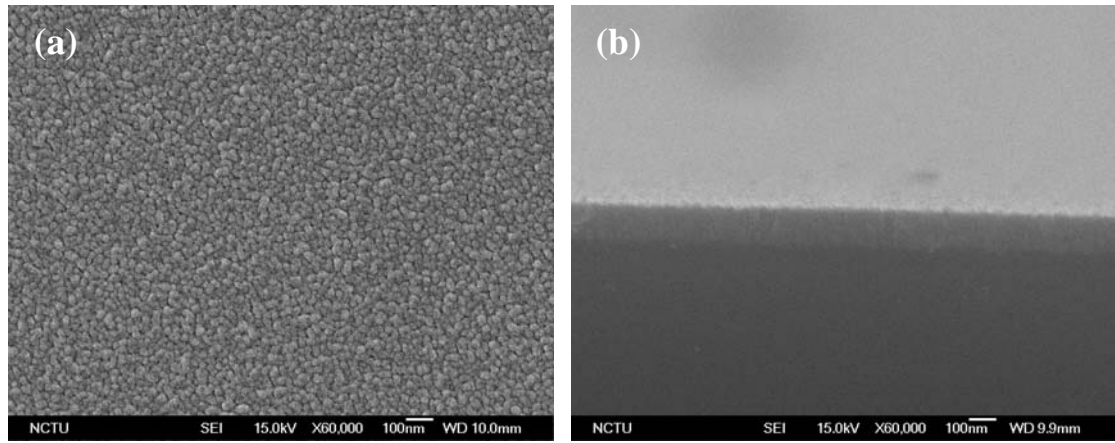


圖 4 - 1 氧化鋅摻雜鋁薄膜 SEM 之(a)平面圖(b)截面圖

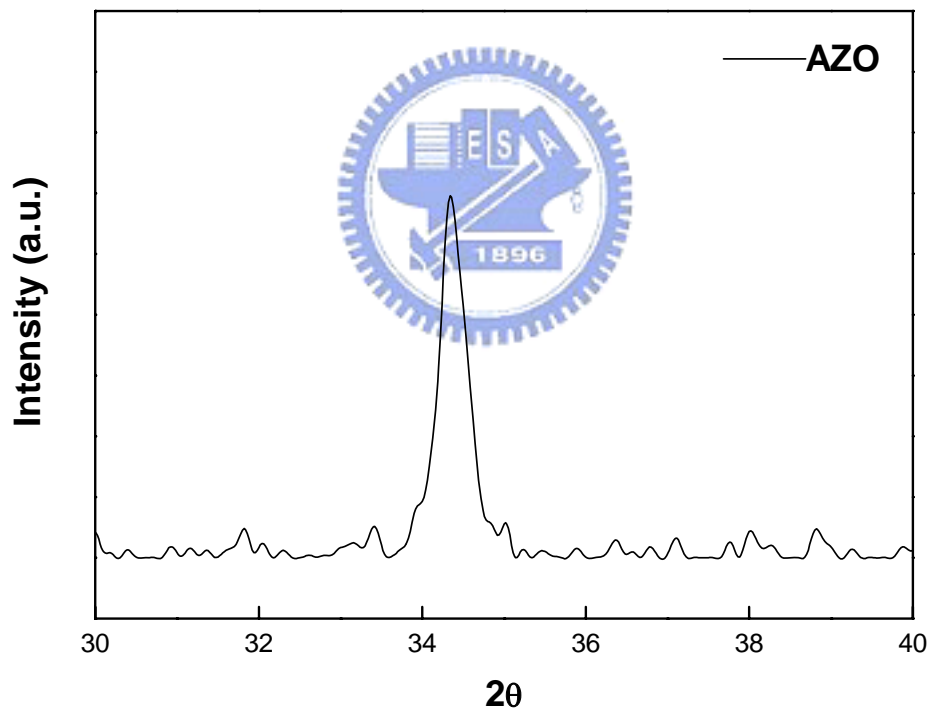


圖 4 - 2 氧化鋅摻雜鋁薄膜之低略角 X 光繞射圖

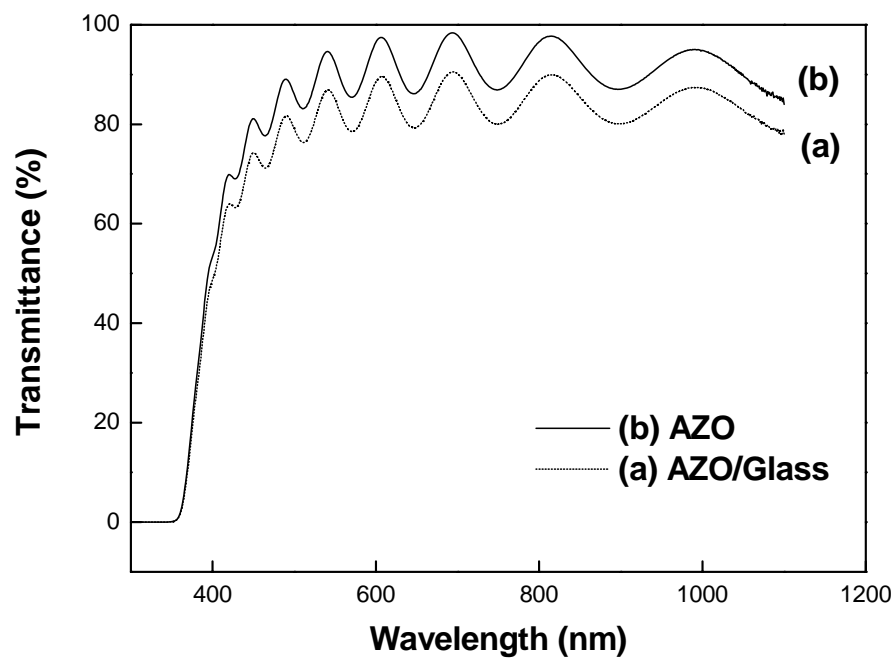


圖 4 - 3 氧化鋅摻雜鋁薄膜之穿透率圖

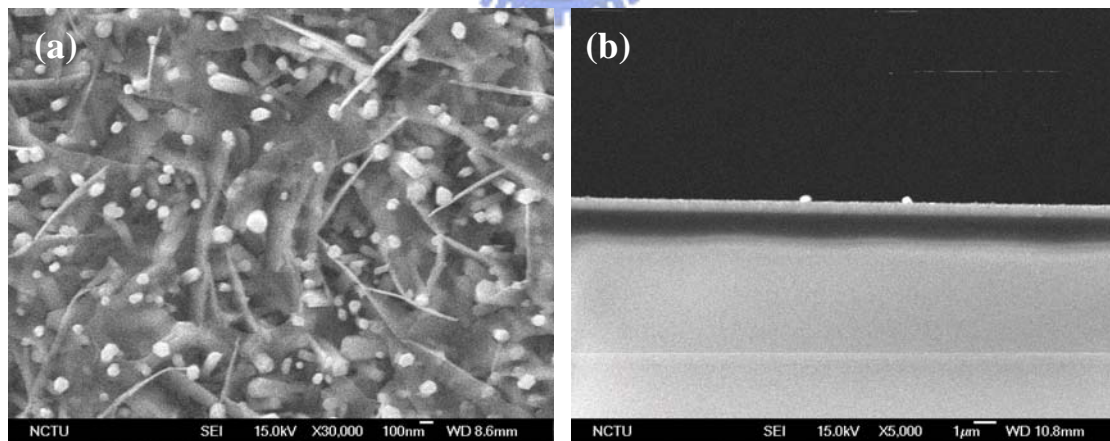


圖 4 - 4 水溶液法長 1.5hrs SEM 之(a)平面圖(b)截面圖

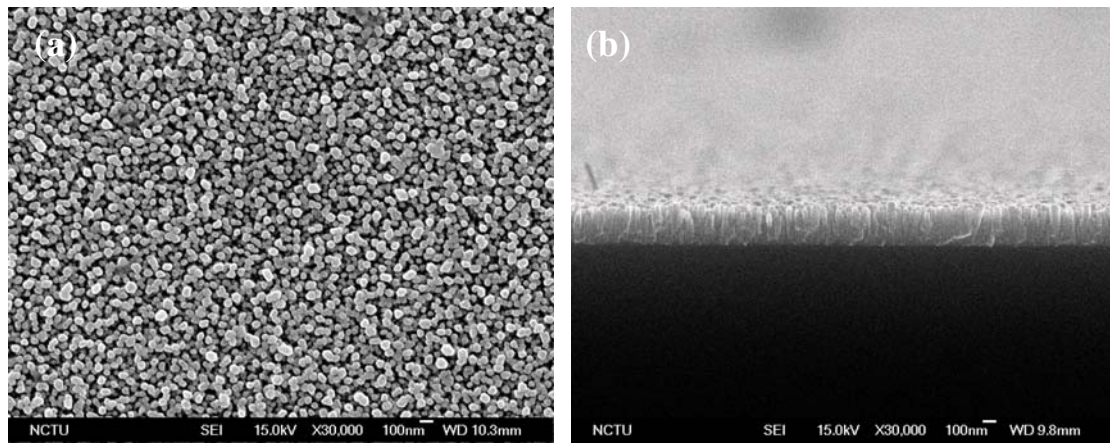


圖 4 - 5 水溶液法長 3hrs SEM 之(a)平面圖(b)截面圖

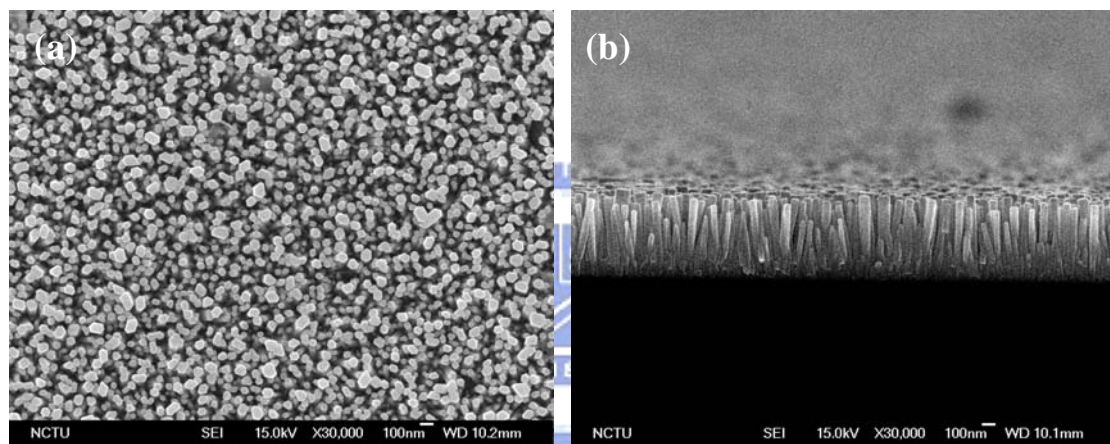


圖 4 - 6 水溶液法長 6hrs SEM 之(a)平面圖(b)截面圖

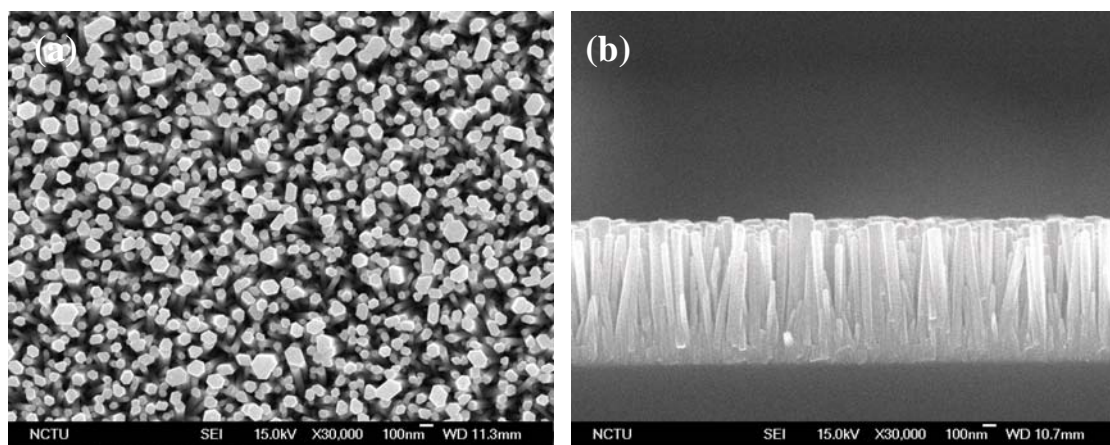


圖 4 - 7 水溶液法長 12hrs SEM 之(a)平面圖(b)截面圖

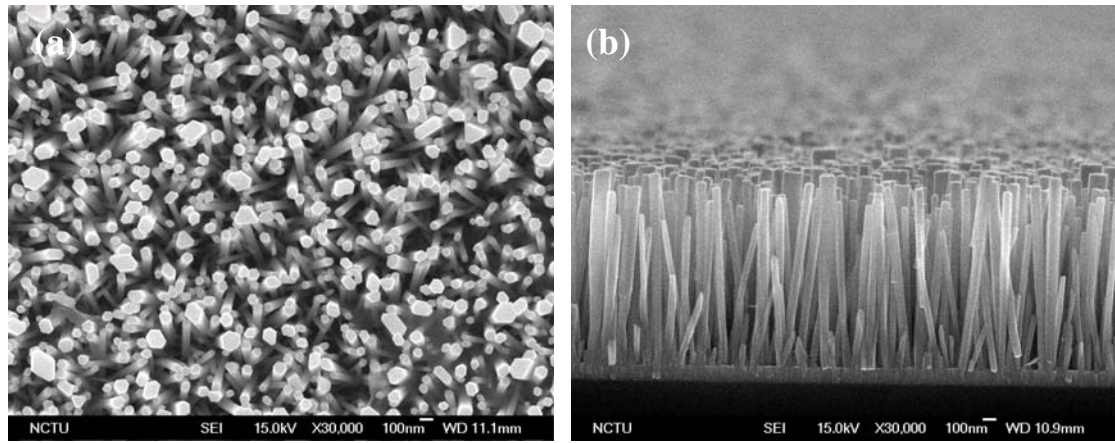


圖 4 - 8 水溶液法長 18hrs SEM 之(a)平面圖(b)截面圖

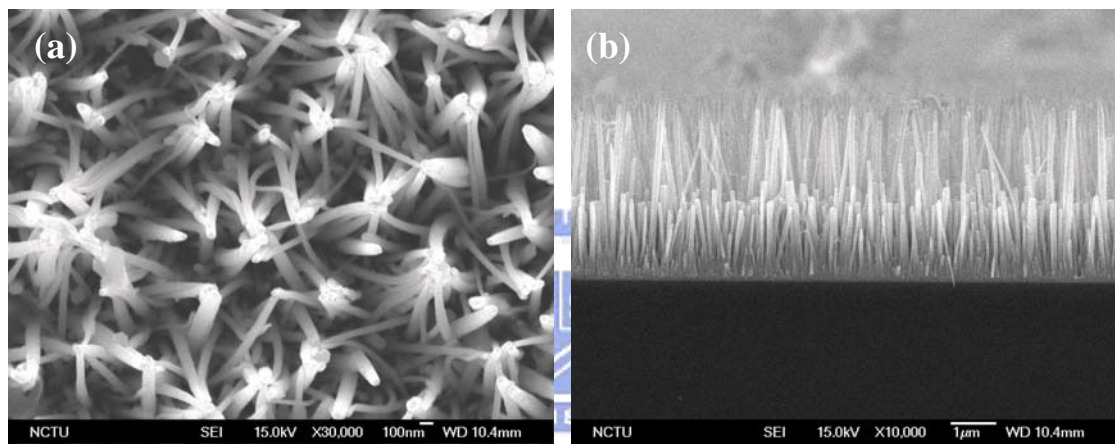


圖 4 - 9 水溶液法長 24hrs SEM 之(a)平面圖(b)截面圖

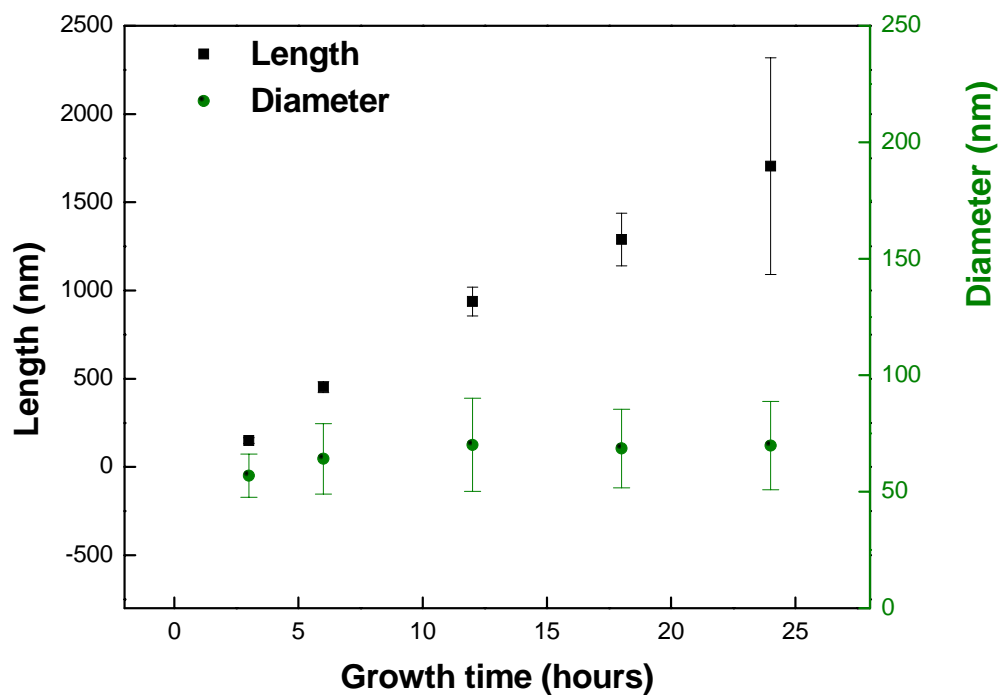


圖 4 - 10 一維氧化鋅奈米陣列成長時間與長短軸之關係圖

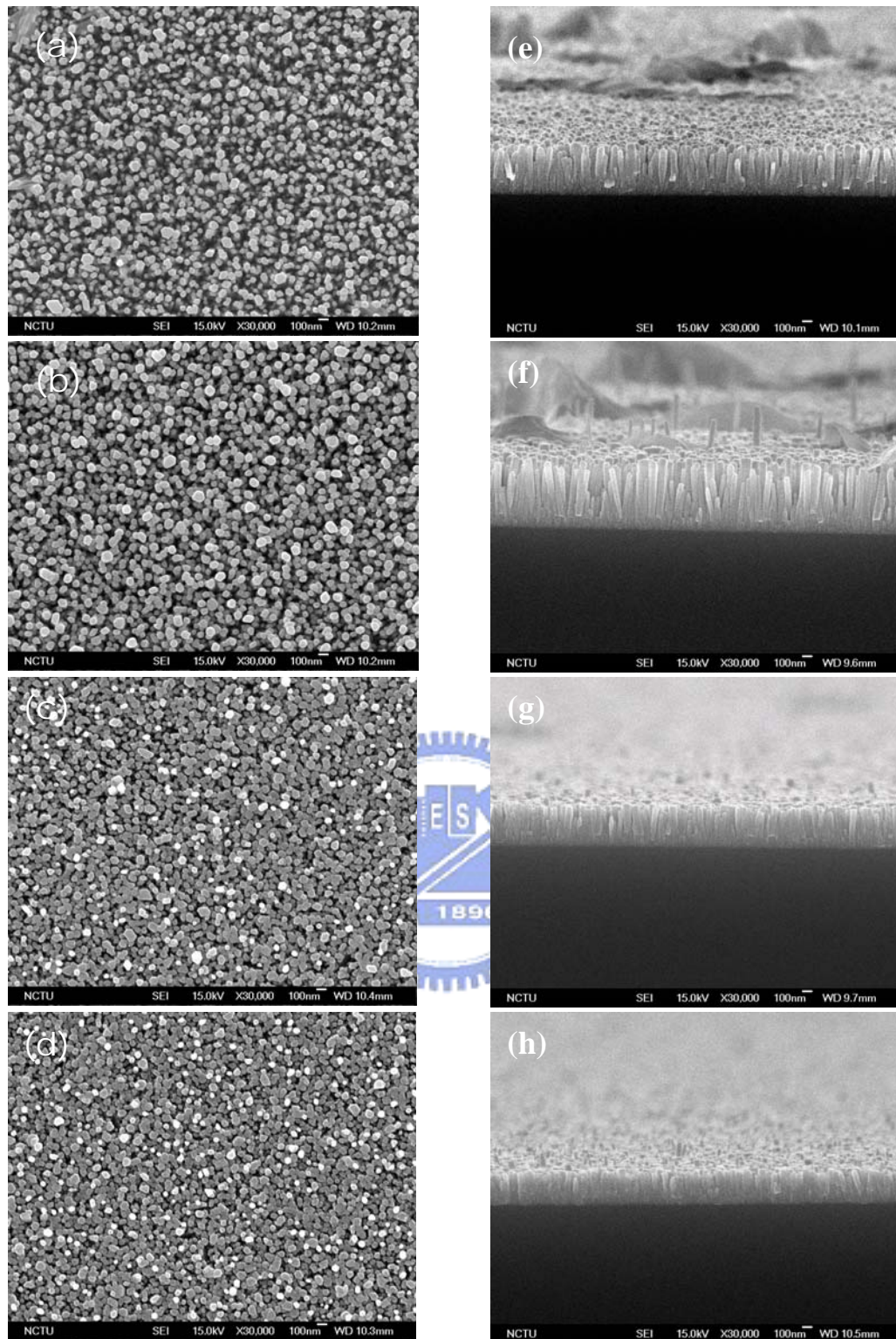


圖 4 - 11 以 HMT 濃度(a) $5 \times 10^{-2} \text{M}$ 、(b) $2 \times 10^{-2} \text{M}$ 、(c) $5 \times 10^{-3} \text{M}$ 、(d) $2 \times 10^{-3} \text{M}$ ，將鋅離子濃度固定在 10^{-2}M 的狀況下，以 90°C 反應 6hrs 探討 HMT 濃度對氧化鋅表面形態的影響；而(e)、(f)、(g)、 (h)分別為不同濃度下之截面圖。

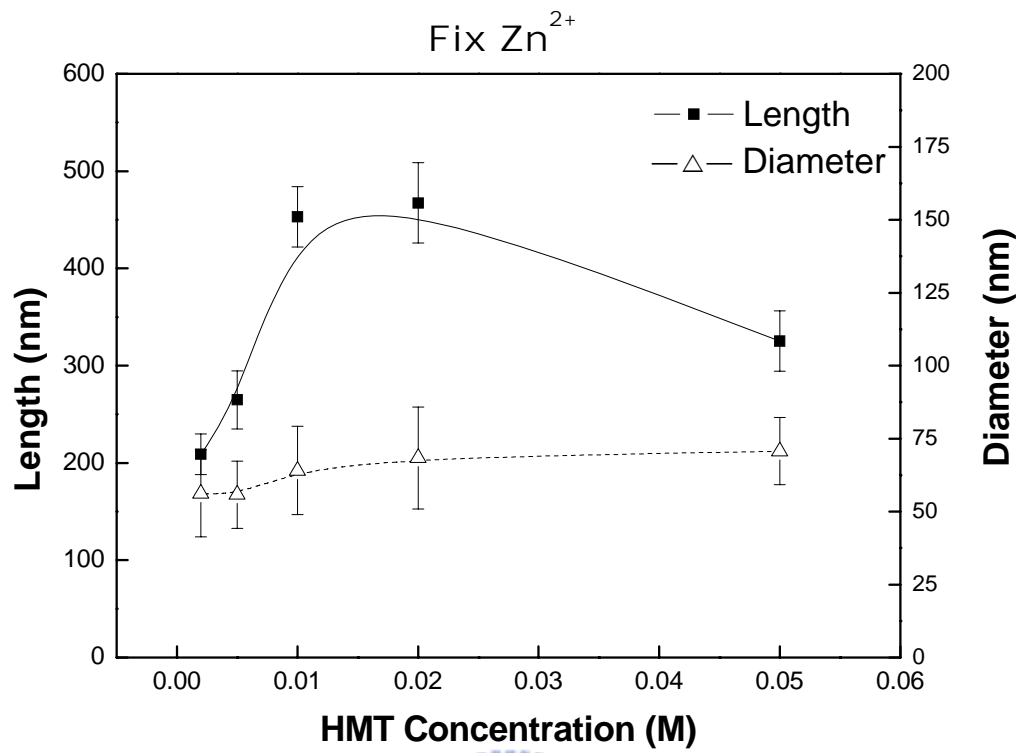


圖 4 - 12 HMT 濃度對長短軸影響的關係圖

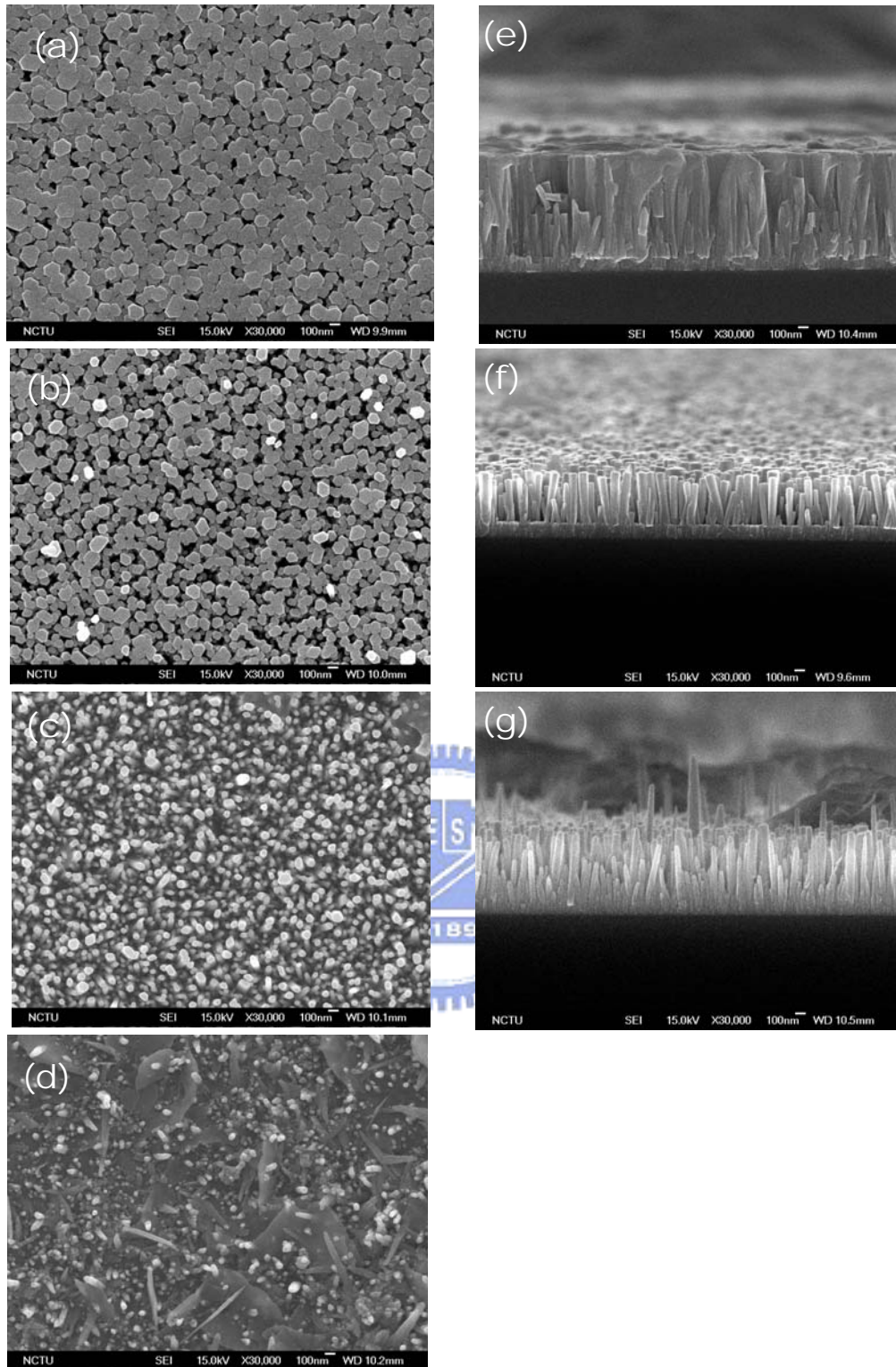


圖 4 - 13 以鋅離子濃度 (a) $5 \times 10^{-2} \text{M}$ 、(b) $2 \times 10^{-2} \text{M}$ 、(c) $5 \times 10^{-3} \text{M}$ 、(d) $2 \times 10^{-3} \text{M}$ ，將 HMT 濃度固定在 10^{-2}M 以 90°C 反應 6hrs，探討鋅離子濃度對氧化鋅表面形態的影響；而(e)(f)(g)分別為不同濃度之截面圖。

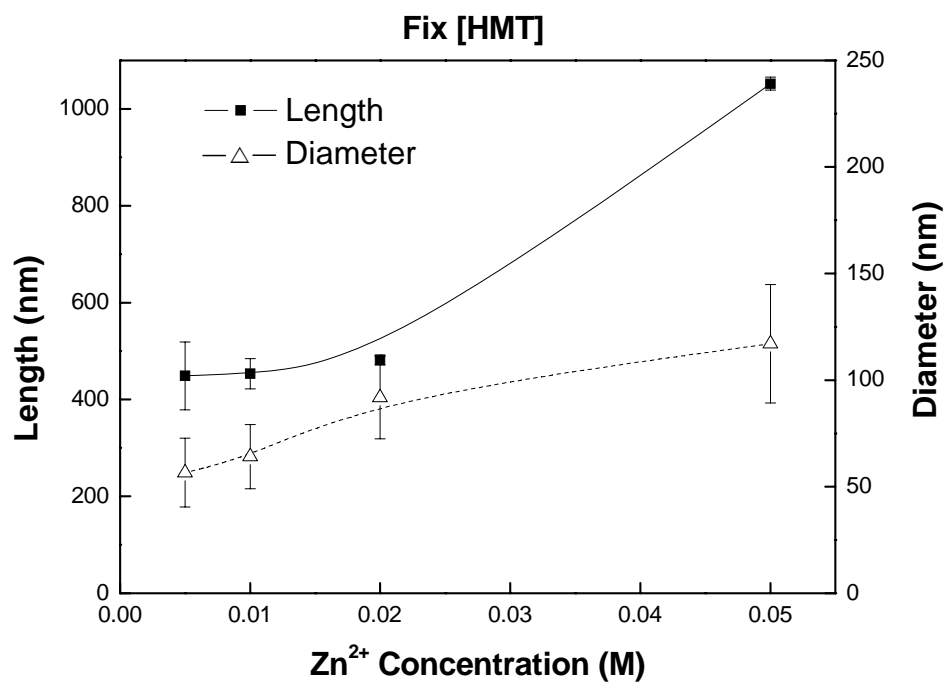


圖 4 - 14 鋅離子濃度對長短軸影響的關係圖

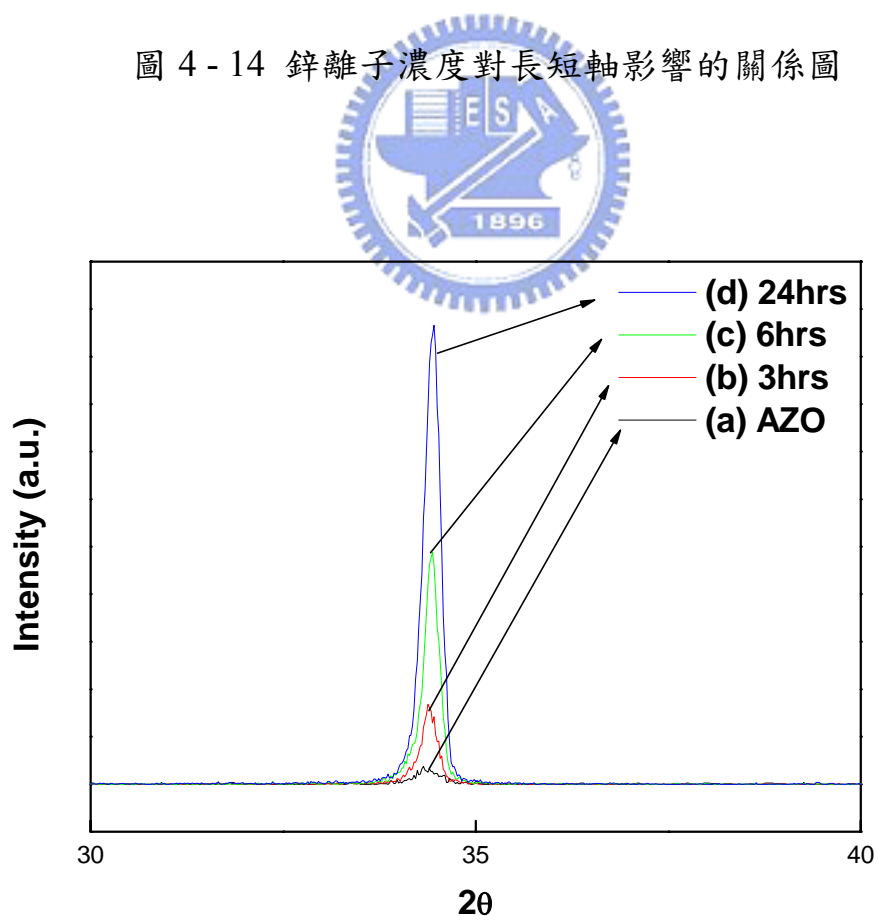


圖 4 - 15 水溶液法反應 3hrs~24hrs 之 X 光繞射圖

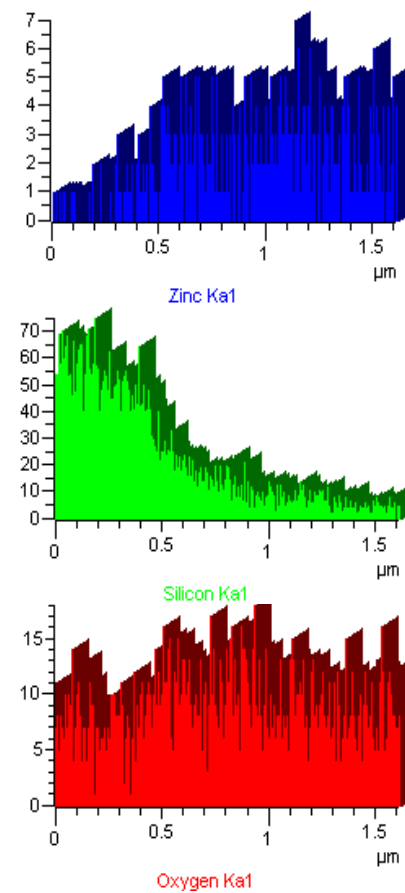
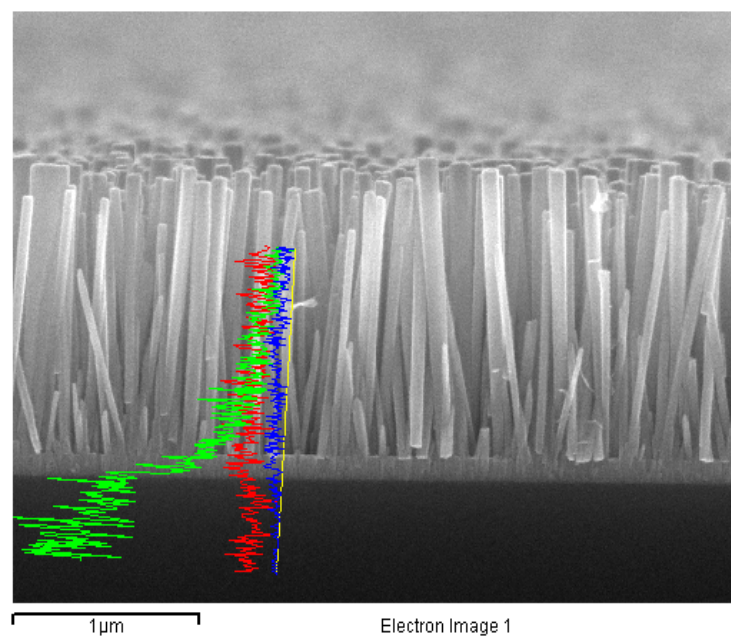


圖 4 - 16 一維氧化鋅奈米陣列之 EDS 線掃描分析

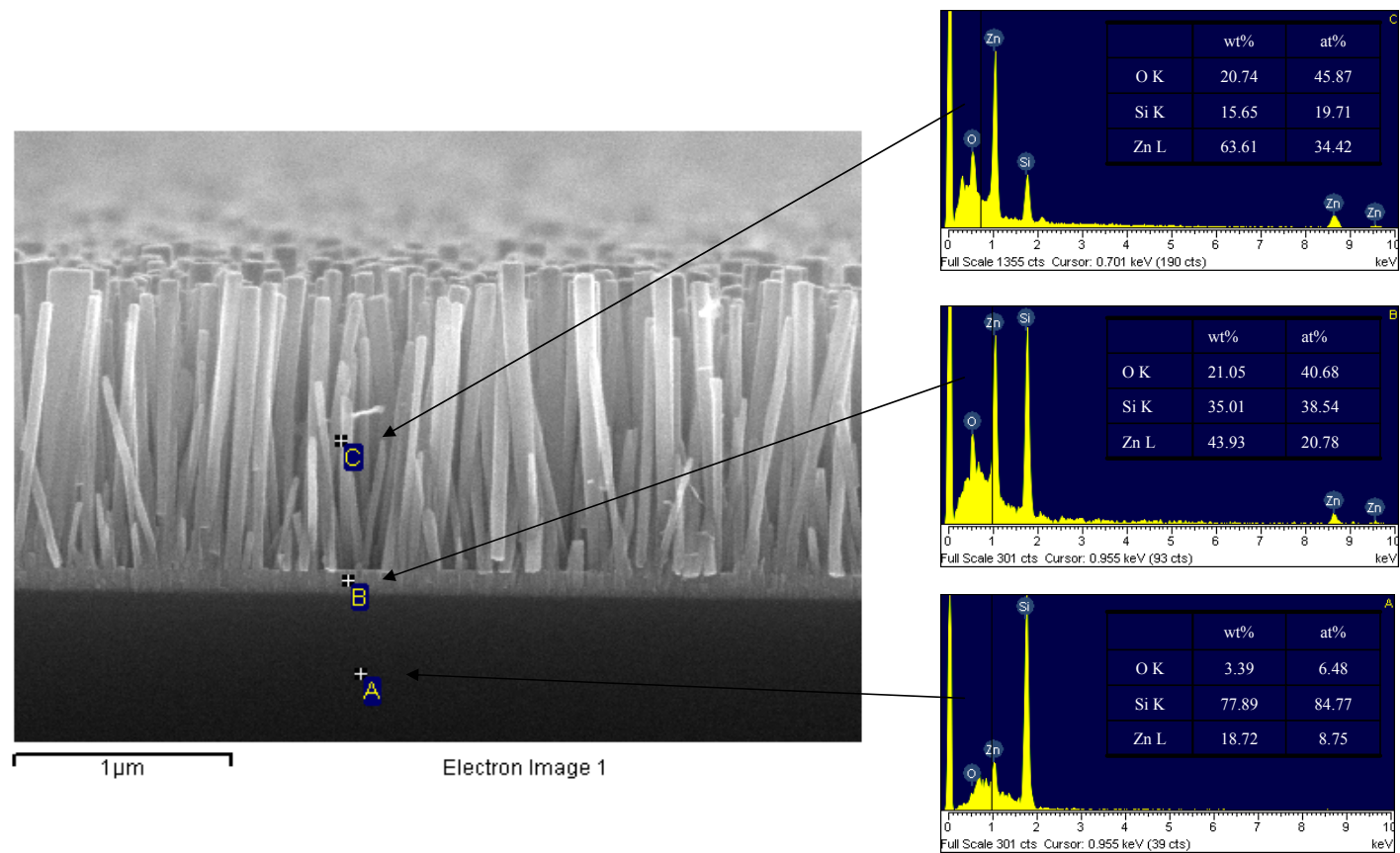


圖 4 - 17 一維氧化鋅奈米陣列之 EDS 成分分析

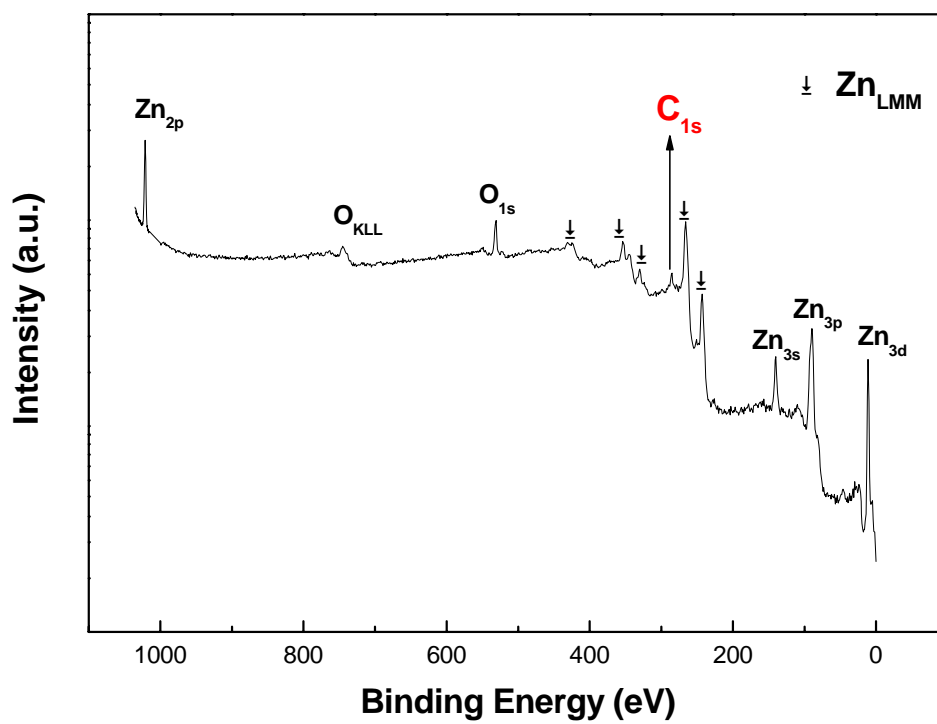


圖 4 - 18 氧化鋅之 XPS 綜觀能譜圖

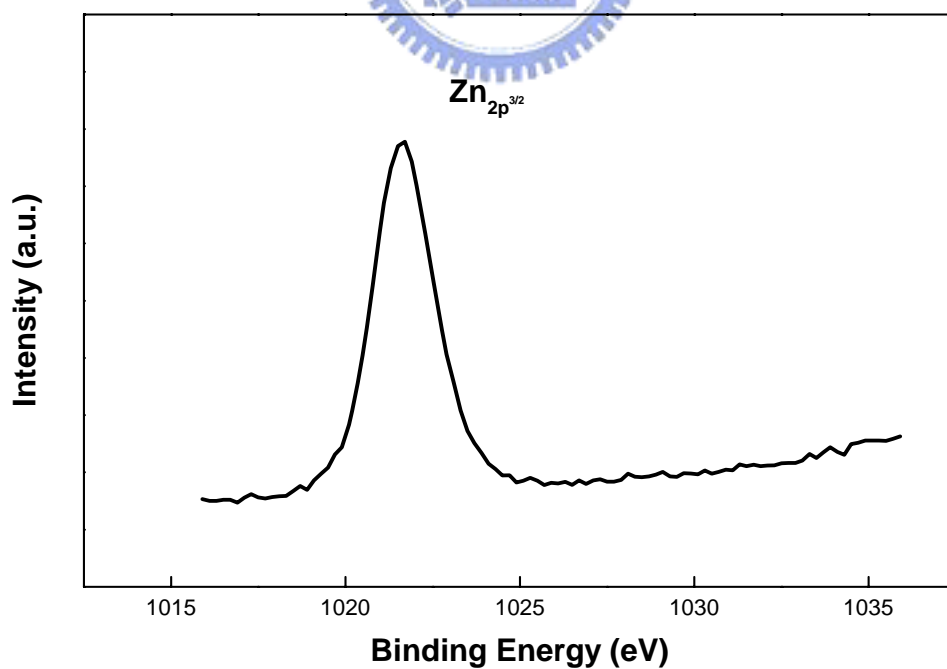


圖 4 - 19 氧化鋅 ($\text{Zn } 2p_{3/2}$)之 XPS 能譜圖

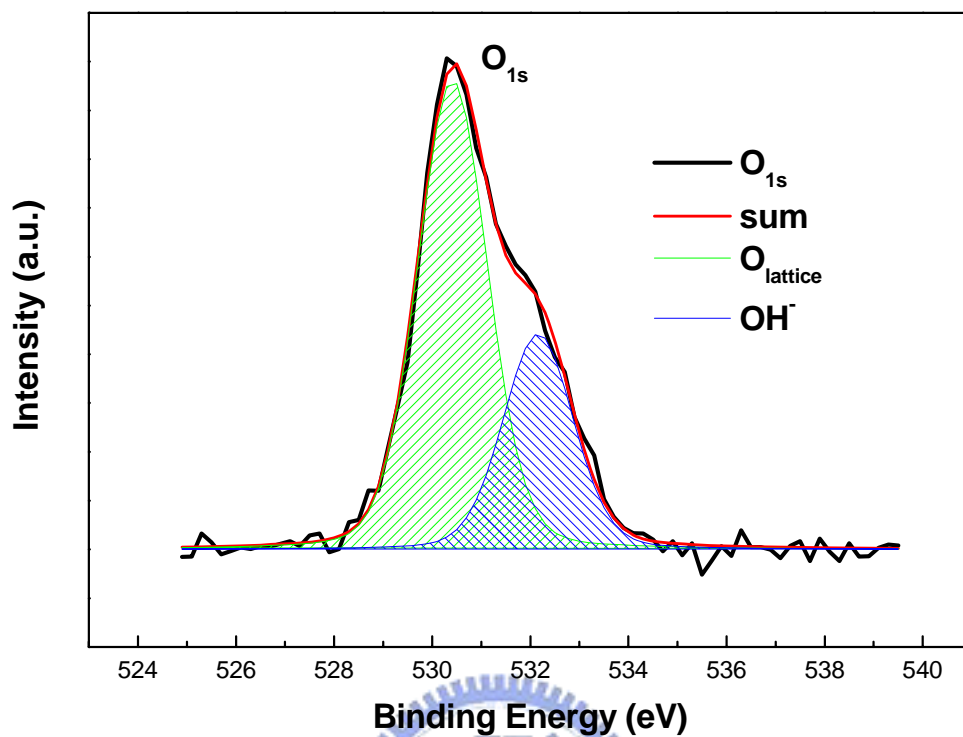


圖 4 - 20 氧化鋅 (O_{1s})之 XPS 能譜圖

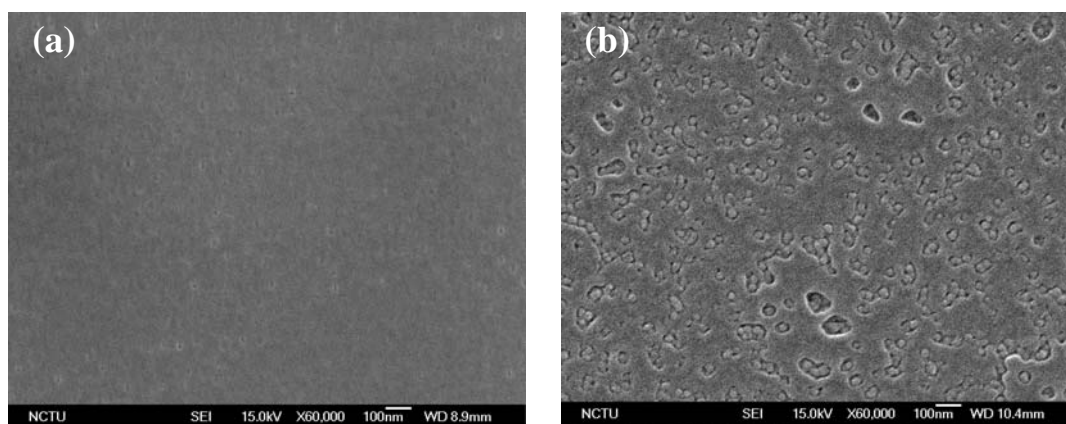


圖 4 - 21 添加 10wt%PEO 的 PS-b-PEO 塊式高分子薄膜以(a)水、(b)

甲醇移除額外的 PEO 高分子之 SEM 圖

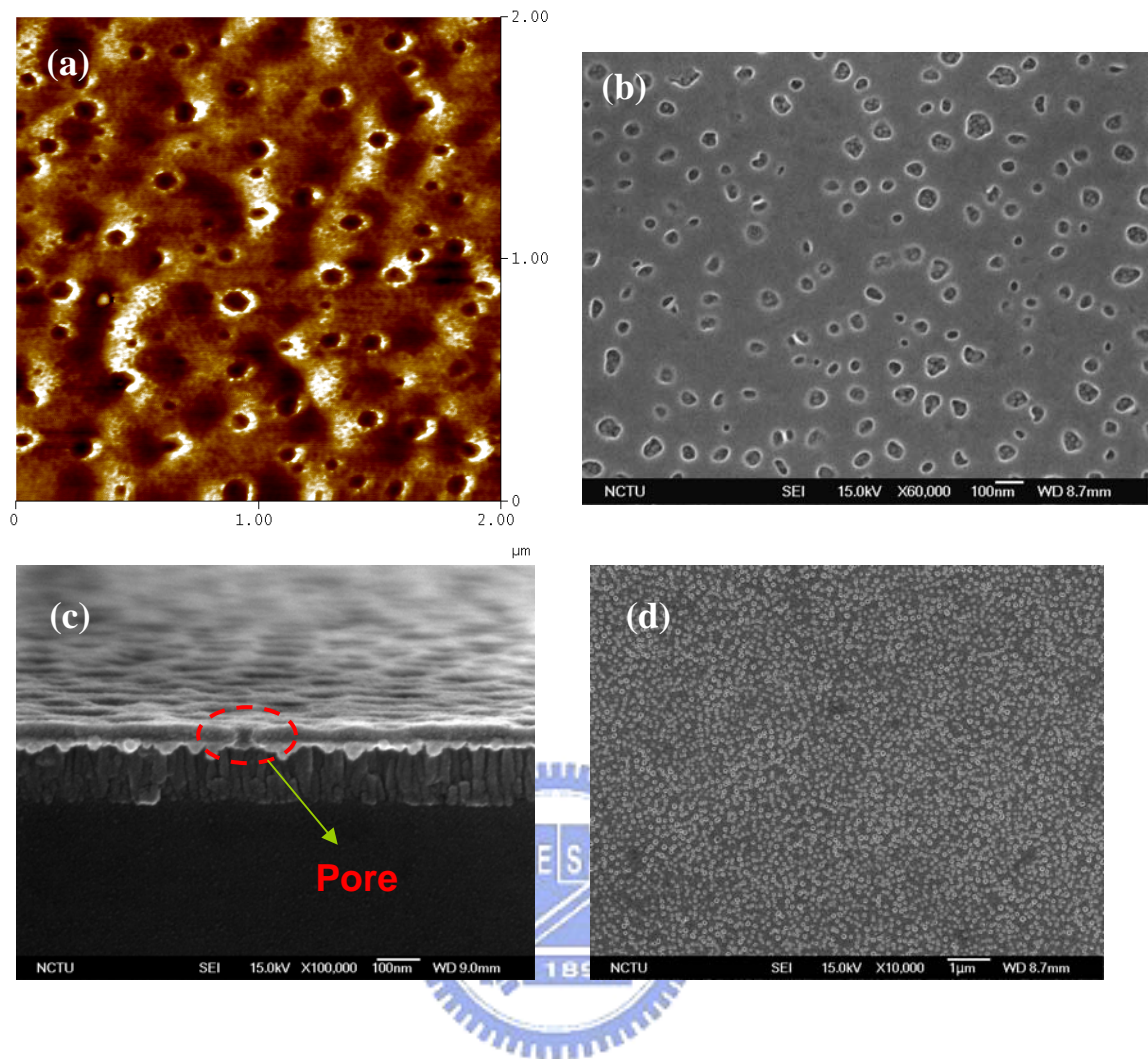


圖 4 - 22 添加 0.1wt%PEG 的 PS-b-PEO 塊式高分子薄膜 (a) AFM (phase)，(b) SEM-60000 倍，(c) cross-section，與(d)SEM-10000 倍之表面形態圖

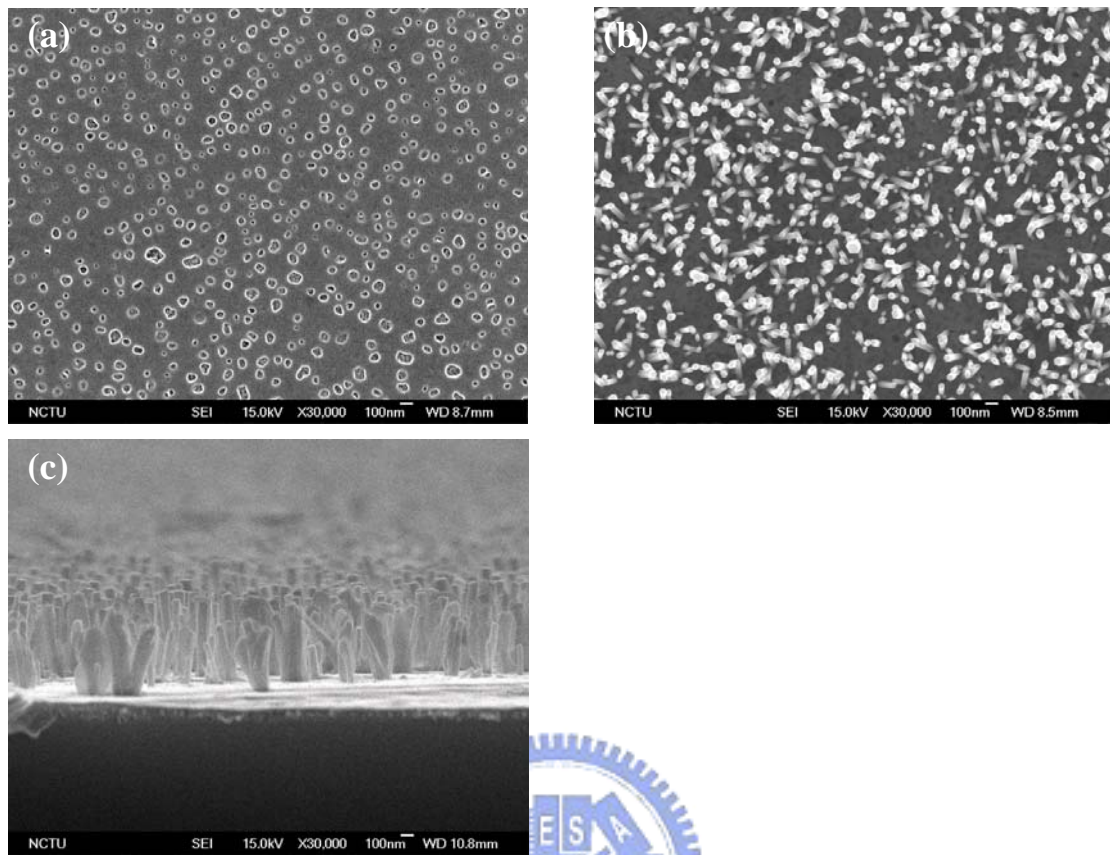


圖 4 - 23 添加 0.1wt% PEG 之 PS-b-PEO 塊式高分子模板，在 AZO 緩衝層上成長一維氧化鋅奈米陣列，(a)為模板材料、(b)為平面、(c)為截面之 SEM 圖

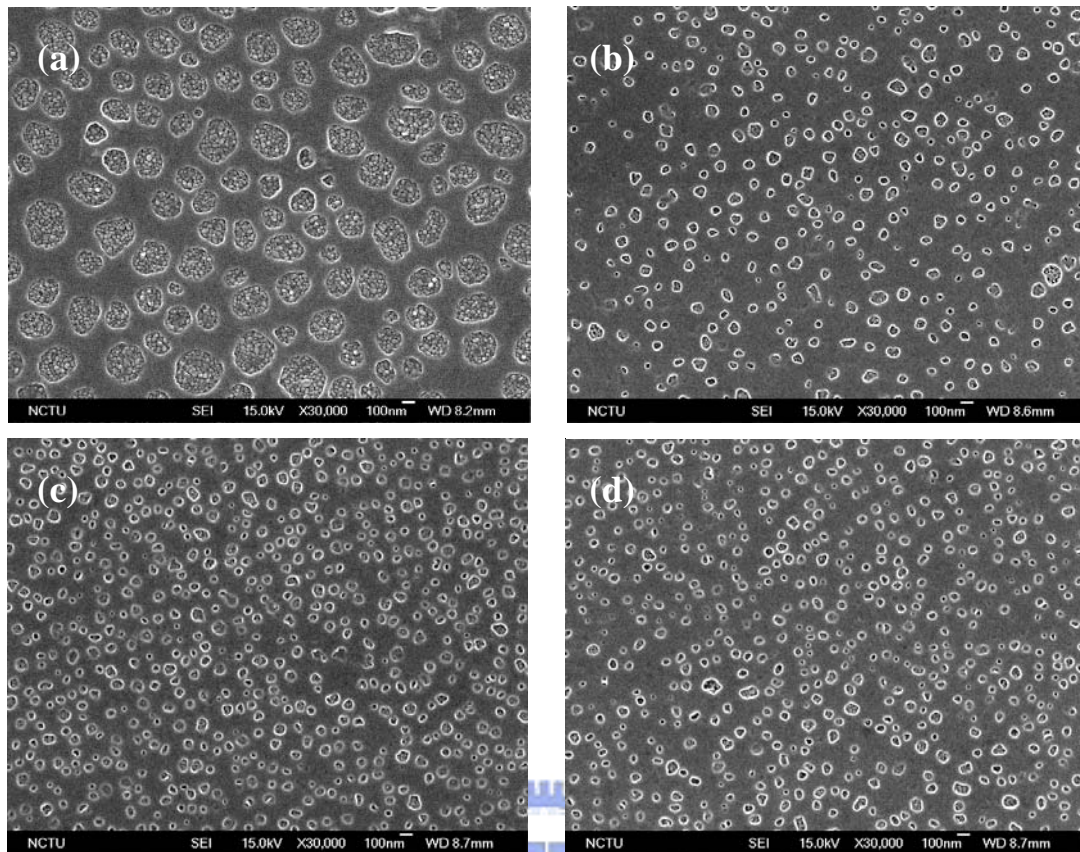


圖 4 - 24 添加 (a) 10wt% (b) 5wt% (c) 1wt% (d) 0.1wt% PEG 之

PS-b-PEO 塊式高分子模板材料 SEM 圖

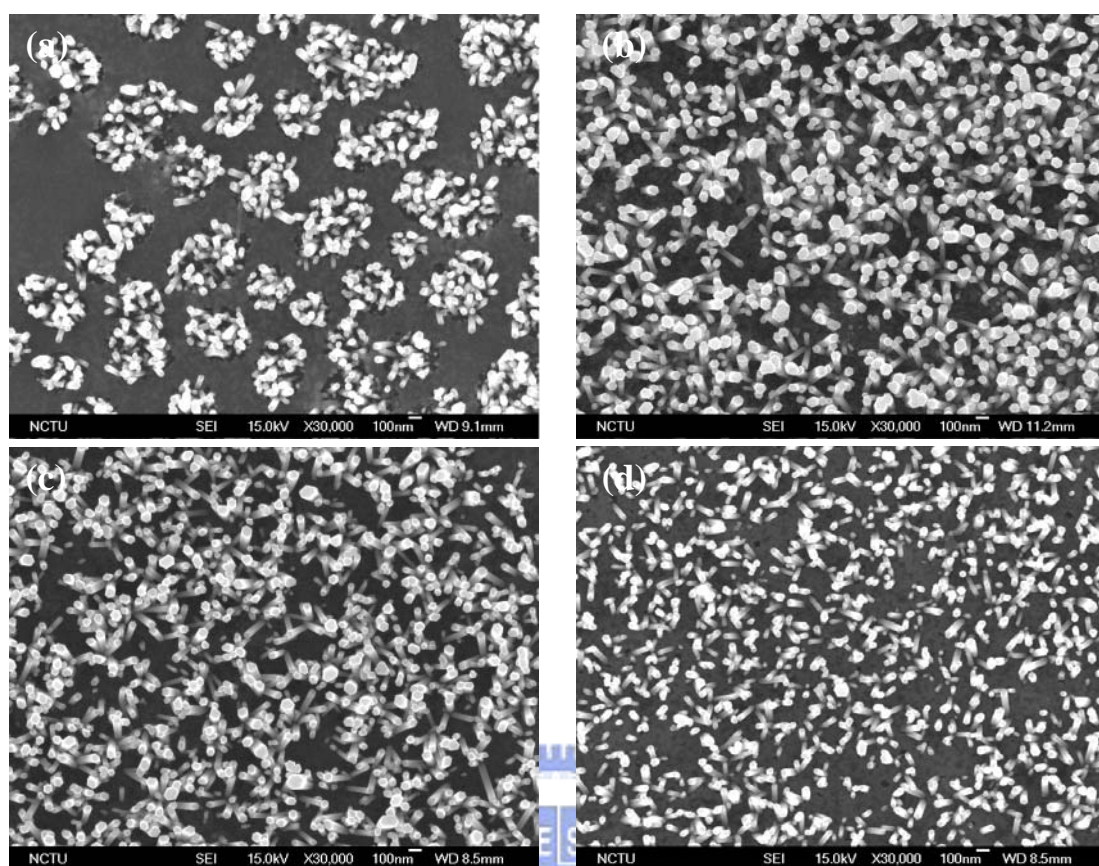


圖 4 - 25 利用添加 (a) 10wt% (b) 5wt% (c) 1wt% (d) 0.1wt% PEG 之 PS-b-PEO 塊式高分子模板所長的長氧化鋅 SEM 圖

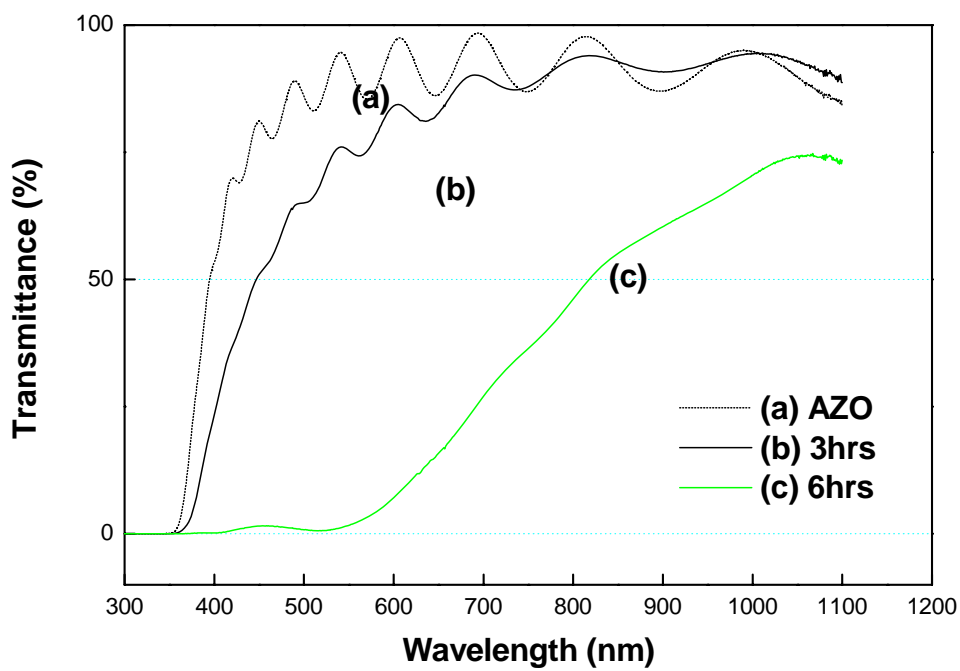


圖 4 - 26 氧化鋅奈米陣列之穿透率圖

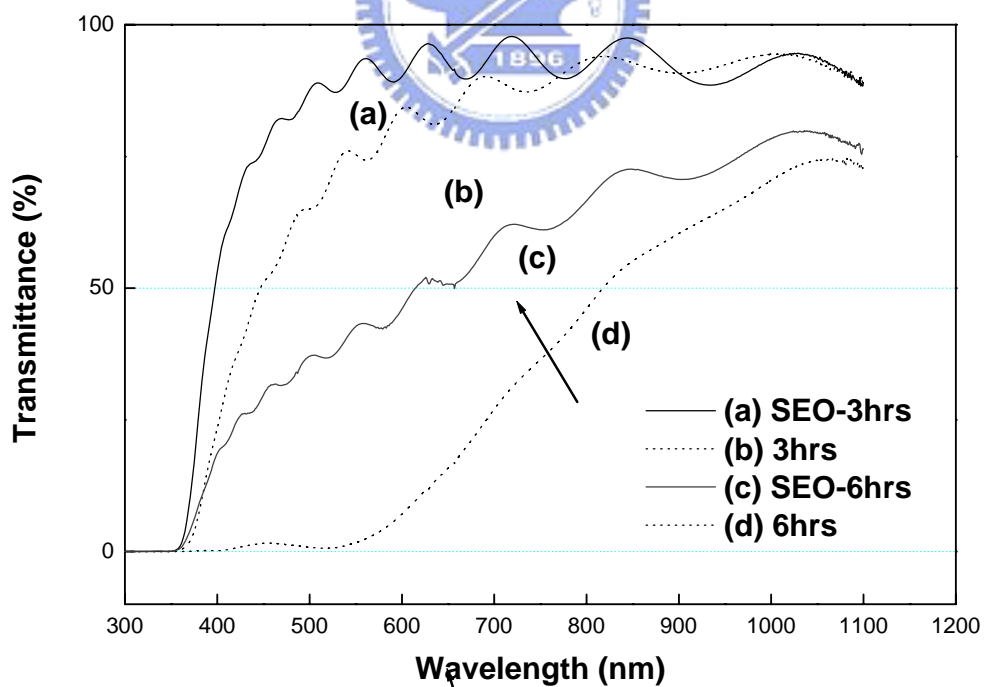


圖 4 - 27 模版化製備之氧化鋅奈米陣列穿透率圖

附錄

