

行政院國家科學委員會補助專題研究計畫 成果報告
 期中進度報告

(計畫名稱)

低成本高性能高可靠度先進氧化鋅奈米線場發射 元件之研究

計畫類別： 個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：NSC 97-2221-E-009-150-MY3

執行期間：98年8月1日至99年7月31日

計畫主持人：曾俊元

共同主持人：

計畫參與人員：

成果報告類型(依經費核定清單規定繳交)： 精簡報告 完整報告

本成果報告包括以下應繳交之附件：

- 赴國外出差或研習心得報告一份
- 赴大陸地區出差或研習心得報告一份
- 出席國際學術會議心得報告及發表之論文各一份
- 國際合作研究計畫國外研究報告書一份

處理方式：除產學合作研究計畫、提升產業技術及人才培育研究計畫、
列管計畫及下列情形者外，得立即公開查詢

涉及專利或其他智慧財產權， 一年 二年後可公開查詢

執行單位：國立交通大學

中華民國 99 年 5 月 28 日

摘要

本實驗中我們利用奈米球微影術來製作圖案化的氧化鋅晶種層。奈米球微影術的特色是經濟、簡單且具高產量的一種製程技術。我們利用聚苯乙烯奈米球作為遮罩，其直徑為460 nm來製造出蜂巢狀形狀的氧化鋅晶種層並利用水溶液法來成長一維氧化鋅奈米結構，得到定位式的氧化鋅奈米棒，氧化鋅奈米棒陣列經X-光繞射分析、穿透視電子顯微鏡觀察結果具備有(002)的優選成長方向。而掃描式電子顯微鏡的實驗結果證實利用奈米球微影術與水溶液成長法所製備的氧化鋅奈米棒可達到定位式成長，在未來具有應用於光電元件和場發射元件的潛力。

關鍵字：氧化鋅奈米棒、奈米球微影術、聚苯乙烯奈米球

Abstract

Controllable ordered patterned ZnO (zinc oxide) seeding layers were achieved by polystyrene nanosphere lithography at room temperature. Nanosphere lithography is an inexpensive, simple, and high throughput fabrication technique. We have employed monodisperse polystyrene spheres with a diameter of 460 nm to fabricate honey-comb patterned ZnO seeding layer, then using aqueous solution method for growing position-controlled ZnO nanorod arrays. The morphology and crystal structure of the ZnO nanorods exhibited the preferred (002) orientation measured by X-ray diffraction and transmission electron microscopy. Combining nanosphere lithography and aqueous solution method, we selectively grew ZnO nanorod arrays on the substrate. Such bottom-up assembly method would benefit potential applications of ZnO nanorods in optic-electric and field-emission device.

Keyword: ZnO nanorods、Nanosphere lithography、Polystyrene sphere

1. 簡介

一維奈米結構材料，由於幾何形態不同及構造特殊，在工業技術上將呈現高潛在的應用價值。隨著新系統材料的開發，許多 II-VI 半導體材料因而開始被注意，其中又以無毒性、成本低廉、製備容易的氧化鋅(ZnO)最廣受矚目。氧化鋅具有高化學穩定性、低介電常數、光催化特性、大能帶間隙等優點，可應用於場發射電晶體(field-effect transistor, FET)、發光二極體(light-emitting diode, LED)、氣體感測器(gas sensor)¹⁻³ 等方面，而且由於氧化鋅尺寸、形貌與結構上不同會對於其在元件應用上產生很大的影響，成為當前以及未來重要的研究課題。

於在半導體製程一般觀念上，主要是由top down的製程為主，大多是利用光罩、蝕刻等技術去製備，生產的元件結構會受限於光波的波長⁴，而造成元件縮小至奈米尺度下時將遇到相當大的障礙。為克服此一問題，許多新穎的製作技術與方法正蓬勃發展。近年來有越來越多研究採用bottom up 方式來製作奈米尺寸的元件結構。此類方法從原子或分子出發來建造奈米材料，利用bottom up 成長所得的奈米材料，可以在奈米甚至原子尺度相當精確的控制生成物的尺寸、成分或結構等特性。延續光微影製程的光罩(mask)概念，在許多文獻中所提及的bottom up方法中，利用奈米球去進行自我組裝的大面積的有序陣列且奈米球之間的排列一定會有固定的間隙，這個間隙很容易達到奈米大小的程度，進而形成一種新形式的遮罩達到奈米尺度元件的需求，因此，奈米球微影術(nanosphere lithography, NSL)技術在未來的半導體製程中具備有極大的發展潛能。

目前有關製備一維氧化鋅選擇性成長，幾乎都與催化劑(catalyst)脫不了關係，藉由各類的微影技術來得到圖案化的金屬粒子做催化劑，如光微影、電子束微影(e-beam lithography)

等方式，並利用氣-液-固(vapor-liquid-solid, VLS)法在高溫氣氛的成長環境中合成氧化鋅奈米材料⁵⁻⁷，但由於製程普遍都過於複雜、儀器設備昂貴等問題限制了其發展空間。因此，本研究主要著重在以簡易經濟的合成方式，來製作一維氧化鋅奈米結構。在製程上不需使用高溫設備，而是藉由奈米球微影技術及水溶液法，便可以在低溫溶液中製作出定位式的一維氧化鋅奈米結構陣列，並觀察與探討其結構和特性。

2. 實驗流程

試片製備流程

本實驗主要的目的可分為：一、利用奈米球微影術做為遮罩(Mask)製造圖案化的氧化鋅晶種層，二、以水溶液法成長定位式之氧化鋅奈米結構。首先排列大面積的奈米球需要基板具備良好的清水性質，實驗中我們為使矽基板(100)的表面具有良好的親水性質，先以酸洗及鹼洗的方式來去除基材表面雜質。首先配置Piranha solution，即 $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{SO}_4 = 1 : 3$ 的溶液在 80°C 下浸泡30分鐘後以去離子水清洗，除去表面殘留雜質，並在 $\text{H}_2\text{O} : \text{NH}_4\text{OH} : 30\% \text{H}_2\text{O}_2 = 1 : 1 : 5$ 的溶液中以超音波震盪一小時後再用去離子水清洗以除去表面殘留 NH_4OH ，達到具備親水性的矽基板，並將清洗完的基板置於甲醇中備用。

實驗所使用的聚苯乙烯奈米球其粒徑大小為460 nm，首先為配置聚苯乙烯奈米球的水溶液，將聚苯乙烯奈米球與酒精以1：2的比例稀釋並混合均勻，接著以旋轉塗佈的方式，以約為1600 rpm 轉速，時間約為40秒，在清洗過的矽基材每次滴入溶液 $10 \mu\text{L}$ 的稀釋聚苯乙烯奈米球，便可成功地將單層聚苯乙烯奈米球均勻地排列在基板上，再利用射頻磁控濺鍍將 ZnO 沉積到基板表面上，即可得到大面積高度週期有序排列的氧化鋅陣列薄膜，後續使用甲苯舉離聚苯乙烯奈米球並熱處理後，進行水溶液法成長氧化鋅奈米結構。在此成長氧化

鋅奈米線的水溶液水是由0.025 M 硝酸鋅溶液(zinc acetate dihydrate)與0.025 M 環六亞甲基四胺(hexamethylenetetramine)組成，成長條件為80°C成長3小時。

檢測方法

首先將經由前述方法所得之試片先利用X光繞射儀(Rigaku Corporation DMAX2000)觀察氧化鋅的相組成及結晶方向，並利用原子力顯微鏡(Veeco diCP II)、場發射電子顯微鏡(FE-SEM, Hitachi S-4700I, Japan)觀察單層聚苯乙烯球及定位式成長氧化鋅奈米棒的表面形貌，並且以電子顯微鏡儀器所附設的能量散佈光譜儀(EDS, HORIBA)，做輔助定性及半定量分析。穿透式電子顯微鏡試片製作是利用超音波震盪將氧化鋅奈米棒分散於鍍碳銅網上，最後利用場發射穿透式電子顯微鏡(TEM, JEOL 2100F, Japan)觀察氧化鋅奈米棒的微觀結構與結晶性。

3. 實驗結果與討論

圖 1 (a)、(b)為 460 nm 聚苯乙烯奈米球單層排列之結果，通常球狀膠體粒子會形成兩種排列方式，一種為最密堆積的方式為(111)平面排列(類似 FCC 最密堆積面的方式)，另一種為沿(100)平面排列，其中由於(111)的排列所需能量較低而較為穩定，故大多數親水性之基板主要沿(111)的形式來排列；但由於兩種排列之間自由能(free energy)差異很小，故在實驗中也可以觀察奈米球沿(100)排列的堆積現象。以目前實驗結果，當旋轉塗佈機轉速為 1600 rpm 應為最佳的製備條件，可以得到大面積且最密堆積的單層聚苯乙烯球陣列，如圖 1(a)所示，因此，後續利用磁控濺鍍機製備較小的氧化鋅粒子於其陣列之間隙中，即可得到整齊規律的排列陣列。圖 1 (c)、(d)為磁控濺鍍在排有聚苯乙烯球之基板上沉積氧化鋅晶種層，可以清楚顯示出聚苯乙烯球上有一層披覆物存在，即為氧化鋅晶種層；隨後將試片浸放在甲苯溶液中震盪使聚苯乙烯球舉離(Lift-off)，因為聚苯乙烯球為有機物

質可使用甲苯震盪將聚苯乙烯球完全舉離，舉離後結果如圖 1 (e)、(f)所示，所得的氧化鋅晶種層圖案化為類似蜂巢狀圖案(honeycomb pattern)。利用原子力顯微鏡觀測 $460\ \mu\text{m}$ 聚苯乙烯奈米球表面形態，可知氧化鋅晶種層確實沉積在各不同大小尺寸的聚苯乙烯球陣列之孔隙中，且氧化鋅晶種層厚度約為 $15.2\ \text{nm}$ ，如圖 2 所示。

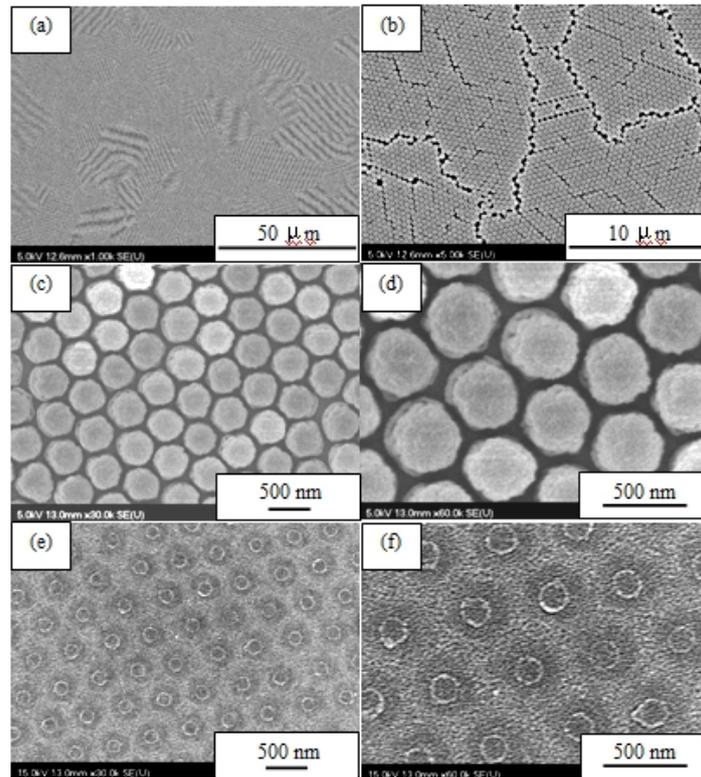


圖 1 (a)、(b)單層 $0.46\ \mu\text{m}$ 聚苯乙烯球陣列；
(c)、(d)聚苯乙烯奈米球上沉積氧化鋅晶種層；
(e)、(f)聚苯乙烯奈米球以甲苯舉離後所留之氧化鋅晶種層之 SEM 影像圖

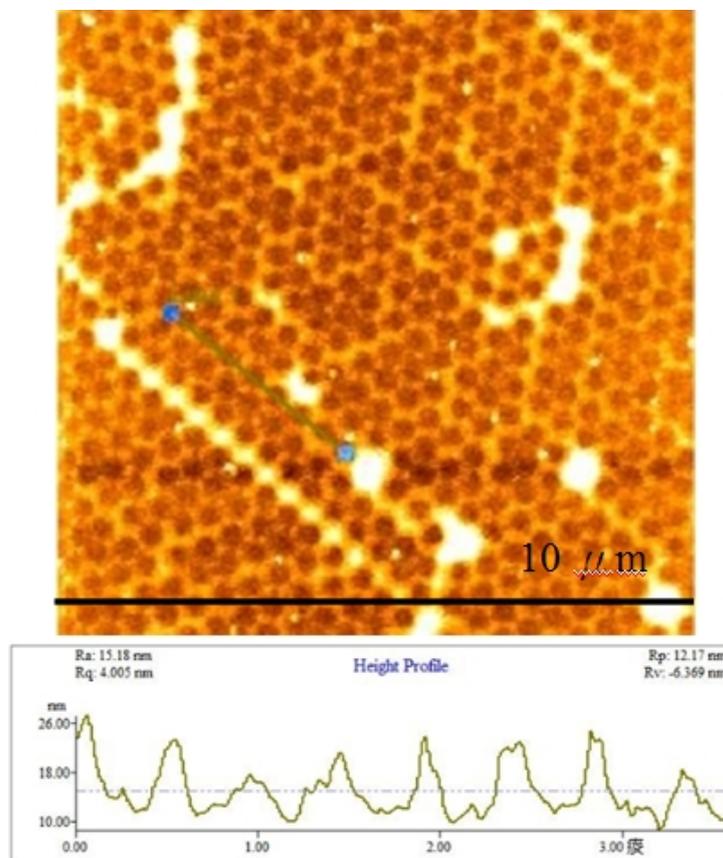


圖 2 原子力顯微鏡觀測 460 nm 聚苯乙烯球舉離後之圖案化氧化鋅晶種層表面形態

圖 3 為製備完成的氧化鋅奈米結構之 XRD 分析，其繞射峰位置與 JCPDS Card 之卡號為 36-1451 比對之結果，所得的峰值皆屬於氧化鋅的特徵峰值。顯示出氧化鋅奈米棒在 $2\theta = 34.4^\circ$ 具有(0002)的優選方位；圖 4 (a)、(b)為將氧化鋅晶種層沉積在基材上，使用甲苯舉離聚苯乙烯球後，經過熱處理後以水溶液法成長氧化鋅奈米棒，可觀察所成長的奈米棒直徑約 70 nm、長度約 710 nm，並具有圖案化的氧化鋅一維結構陣列出現，確實得到定位式的氧化鋅奈米棒；圖 4 (c)是使用 SEM 所加裝之 EDS 的成份分析結果，出現鋅與氧、比例將近 1:1，並未包含其他的雜質成分出現，而 TEM 觀察氧化鋅奈米棒之顯微結構結果如圖 5(a)、(b)所示，圖中觀察到以水溶液法在 80°C 中成長 3 小時所生成之氧化鋅奈米棒，直徑約 60 nm、長度約 633 nm 與 SEM 結果相似，而利用選區繞射(Selected Area Diffraction, SAD)的分析結果可得知為氧化鋅奈米棒為單晶結構並由高解析(High Resolution, HR)影像中得知奈米棒具有良好的結晶性質其成長方向沿[0001]方向，而平面晶格間距則為 0.26

nm。圖 5(c)則是使用 TEM 所加裝之 EDS 的成份分析結果，出現鋅、氧、銅元素，其中銅元素是由 TEM 之銅網所提供，而奈米棒的組成僅含有鋅與氧元素，比例將近 1：1，並未包含其他的雜質成分出現，由 SEM 與 TEM 的分析結果顯示出以奈米球排列搭配水溶液成長法可製出具有一陣列式、高純度且當量化之一維氧化鋅奈米棒陣列。

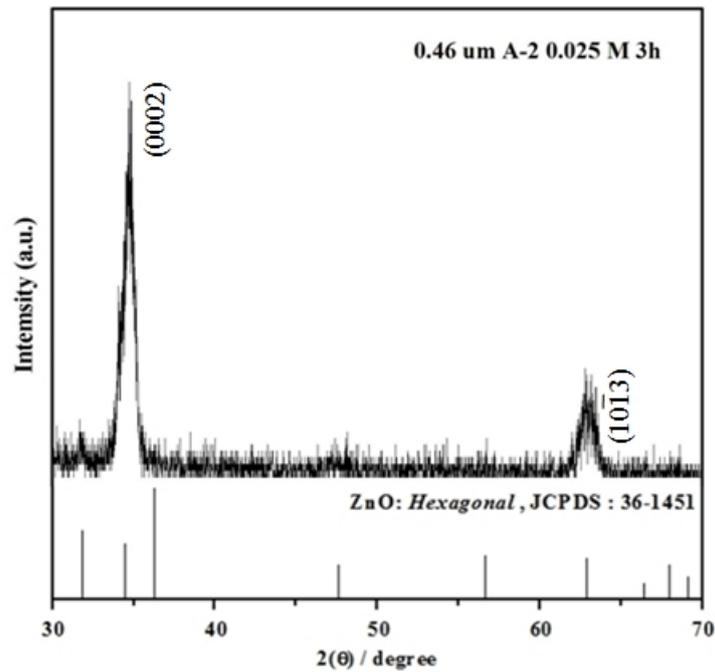


圖 3 水溶液法成長氧化鋅奈米棒之 XRD 分析圖

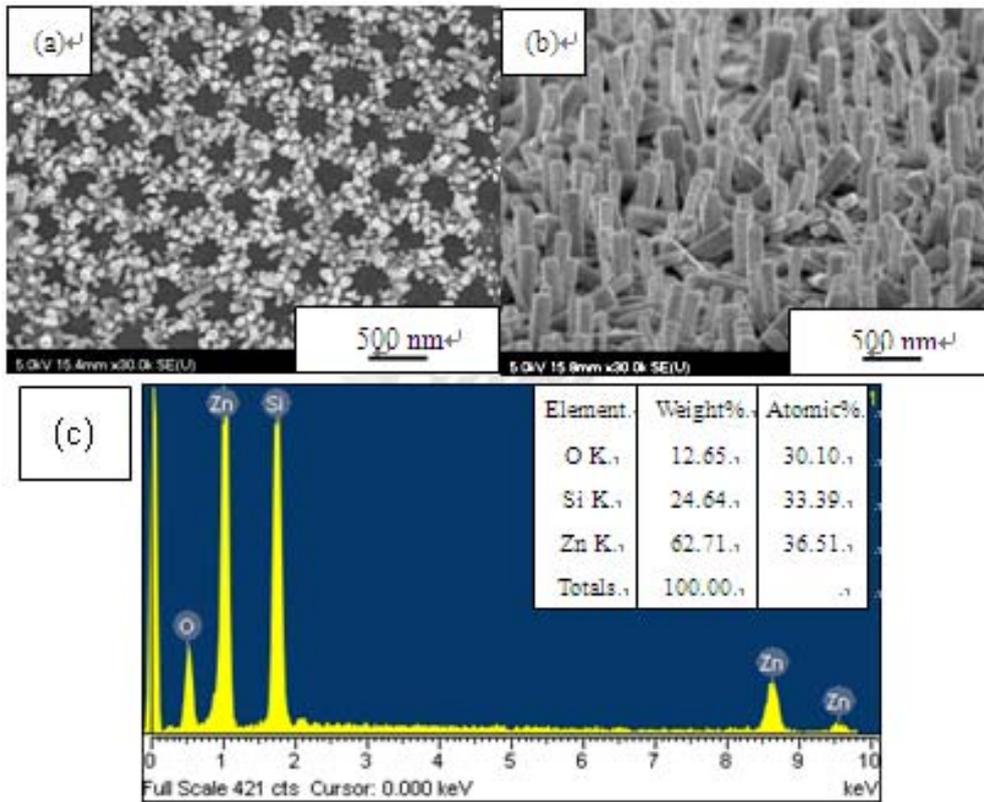


圖 4 (a)、(b)為將氧化鋅晶種層沉積在基材上，使用甲苯振盪舉離聚苯乙烯球後，經過熱處理後以水溶液法成長氧化鋅奈米棒 SEM 影像 (c)為氧化鋅奈米棒 X 光能量散佈光譜與半定量分析

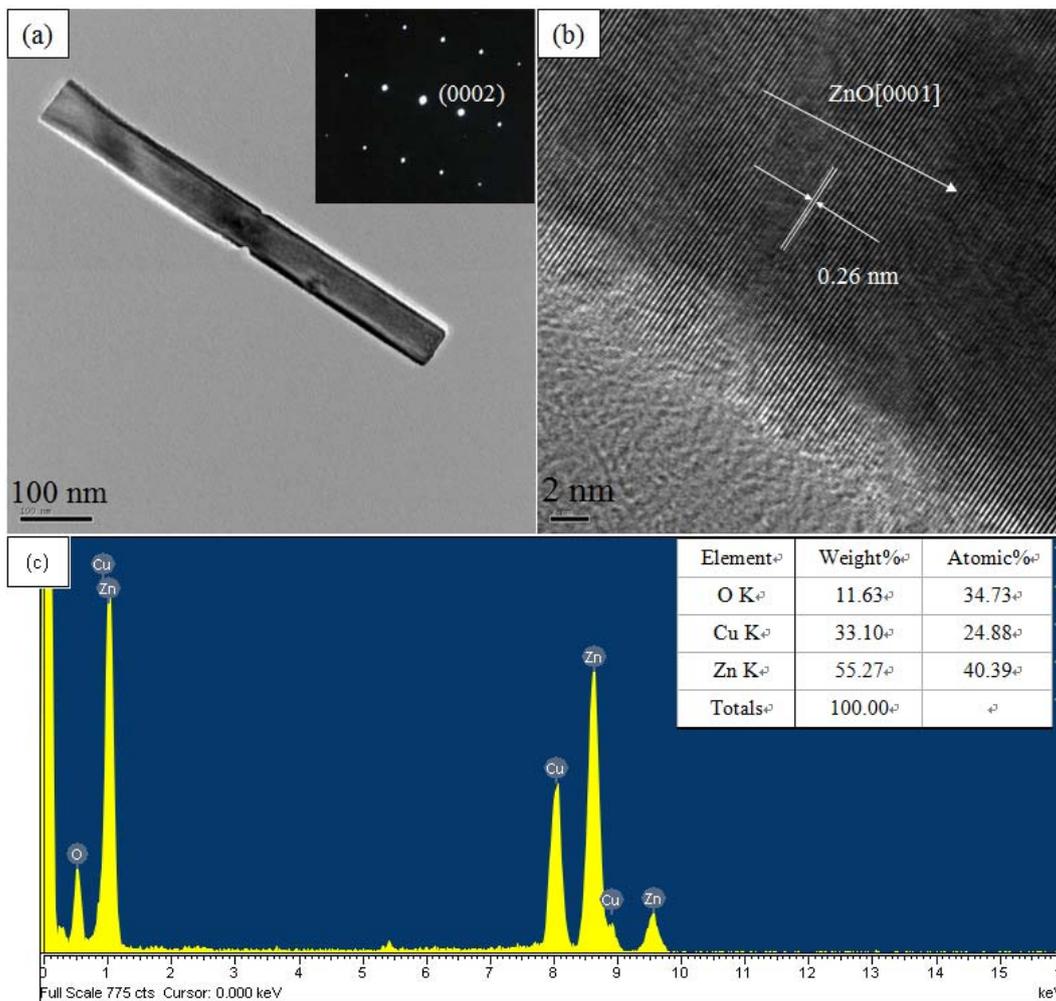


圖 5 (a)氧化鋅奈米棒 TEM 影像，內附為對應之選區繞射 (b)為側邊氧化鋅奈米棒高解析 TEM 影像 (c) 為氧化鋅奈米棒 X 光能量散佈光譜與半定量分析

4. 結論

本實驗使用奈米球微影術可以成功的製造具有圖案化週期性的氧化鋅晶種層陣列，後續搭配水溶液法合成氧化鋅奈米棒的反應，在不需要添加金屬觸媒作為催化劑，亦無需模板輔助，即可以合成沿 c 軸優選取向成長順向性且定位式氧化鋅奈米棒陣列。在未來期許利用不同尺寸的聚苯乙烯球可以製備不同間距大小的氧化鋅奈米棒陣列來做為光電方面的應用。

感謝

感謝行政院國家科學委員會補助之專題研究計劃 - 「低成本高性能高可靠度先進氧化鋅奈米線場發射元件之研究」，計畫編號：NSC 97-2221-E-009-150-MY3。

References

1. C.Y. Lee, S.Y. Li, P. Lin and T.Y. Tseng, *IEEE Trans. On Nanotechnology*, **5** (2006) 216.
2. S.N. Bai and T.Y. Tseng, *Thin solid films*, **515** (2006) 872.
3. S. Yi, S. Choi, J. Jang, J. Kim, and W. Jung, *Journal of Colloid and Interface Science*, **313** (2007) 705.
4. 蔡信行、孫光中, 奈米科技導論, 新京文開發, (2004), 81.
5. Y. Tak and K. Yong, *The Journal of Physical Chemistry B*, **109** (2005), 19263.
6. Y. J. Kim, C. H. Lee, Y. J. Hong and G. C. Yi, *Appl. Phys. Lett.*, **89**, (2006), 163128.
7. B. Weintraub, Y. Deng and Z. L. Wang, *Journal of Physical Chemistry C*, **111** (2007), 10162.