

利用陽極氧化鋁模板在矽基材上成長 $Ti_xW_yO$ 的奈米結構材料

研究生：李世宏

指導教授：陳智 博士

國立交通大學工學院半導體材料與製程設備學程

### 中文摘要

現今製造奈米結構的方式有很多，但能夠大面積、低製程溫度、短時間內形成高順向性的奈米結構陣列，模板法製程仍有其優勢存在。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。

而本論文主要的研究方向是以陽極氧化鋁模版法為基礎輔助在矽基材上製備 $Ti_xW_yO$ 的奈米結構陣列，一開始討論關於陽極氧化鋁模板於矽基材上的製程，接著在矽基材與形成氧化鋁奈米管陣列的鋁膜間鍍上TiW墊層，配合電化學陽極氧化處理，順利製造出高密度、大範圍之奈米柱陣列，並配合不同條件的鋁模板和不同成分比的Ti/W墊層討論其對奈米柱結構的影響，也透過SEM/TEM /EDS/XPS分析做初步的結構鑑定與形成機制的探討。

Fabrication and Characterizations of  $Ti_xW_yO$  Self-aligned Nanotube  
Arrays using Anodic Oxidation Method

Student : Shih-Hung Lee

Advisor: Prof. Chih Chen

Degree Program of Semiconductor Material and Process Equipment  
College of Engineering  
National Chiao Tung University

**Abstract**

Nowadays, various technologies have been reported to produce the nanostructure arrays, and the advantages to use the anodic aluminum oxide (AAO) template technology because this technology could form high-ordered and larger range nanostructure arrays with low reaction temperature at shorter reaction time.

In this study, the analysis and the growth process of  $Ti_xW_yO$  nanostructure arrays which manufactured by AAO template technology were investigated. At first of my experiment was prepare AAO template on Si substrate; Second, TiW adhesion layer was sputtered on Si substrates, and then Al film was deposited on TiW / Si substrate. This structure was treated with electrochemical anodization process to form a highly order nanotube arrays. We also analyze the relationship between different TiW composition ratio/AAO template and  $Ti_xW_yO$  nanotubes structure. SEM/EDS/XPS was used to analyze the composition and discuss the forming mechanism.

## 誌 謝

首先誠摯的感謝指導教授陳智 博士悉心的教導使我得以一窺利用氧化鋁膜為模板製備自組裝奈米結構於矽基材之研究領域的深奧，不時的討論並指點我正確的方向，使我在這一年中獲益匪淺。老師對學問的嚴謹更是我輩學習的典範。本論文的完成另外亦得感謝潘扶民 教授和吳樸偉 教授的指教評點。因為有你們的體諒及幫忙，使得本論文能夠更完整而嚴謹。

過去一年來的日子，實驗室裡共同的生活點滴，學術上的討論、言不及義的閒扯、趕報告的革命情感，感謝眾位學長姐、同學、學弟妹的共同砥礪，有你/妳們的陪伴讓一年來的研究實驗生活變得絢麗多彩。感謝詠滄 學長/佳凌 學姐/曉歲 學妹們不厭其煩的指出我研究中的缺失，且總能在我迷惘時為我解惑。還有阿丸學長謝謝啦，總是麻煩你幫我準備報告的小餐點。

最後，謹以此文獻給我摯愛的家人。

# 目錄

中文摘要.....	I
英文摘要.....	II
誌謝.....	III
目錄.....	IV
圖目錄.....	VI
<b>第一章 緒論</b> .....	<b>1</b>
1-1. 前言.....	1
1-2. 研究動機.....	7
<b>第二章 文獻回顧</b> .....	<b>8</b>
2-1. 奈米材料特性.....	8
2-2. 陽極氧化鋁(Anodic Aluminum Oxide, AAO).....	16
2-2-1. AAO 製備方法與結構.....	16
2-2-2. AAO 之成長機制.....	19
2-2-3. AAO之應用與優勢.....	23
<b>第三章 實驗設計與討論</b> .....	<b>25</b>
3-1. 實驗分析設備/儀器/試片.....	25
3-2. 實驗條件設計(一).....	35
3-2-1.實驗(一)結果.....	36

3-2-2. 實驗(一)總結.....	49
3-3. 實驗條件設計與討論(二).....	51
<b>第四章 利用氧化鋁模板製作不同 W/Ti 成分比的奈米結構.....</b>	<b>54</b>
4-1. 實驗試片配製.....	56
4-2. 實驗方法設計.....	56
4-3. 實驗條件設計(一).....	57
4-3-1. 實驗結果與討論(一).....	57
4-4 實驗條件設計(二).....	62
4-4-1. 實驗結果與討論(二).....	62
<b>第五章 成長機制的討論.....</b>	<b>65</b>
<b>第六章 總結.....</b>	<b>73</b>
<b>第七章 未來展望.....</b>	<b>75</b>
<b>參考文獻.....</b>	<b>76</b>

## 圖目錄

[圖 1-1] (a)AAO 板模, (b)利用 CVD, MOCVD, sputter, pulsed laser 充填孔洞, (c) 蝕刻 and 去 AAO 板模型成奈米柱結構.....	5
[圖 1-2] (a)AAO板模, (b)利用CVD, MOCVD, sputter, pulsed laser沉積薄膜, (c) 蝕刻and去AAO板模型成奈米中空結構.....	6
[圖 2-1] 陽極氧化處理鋁膜輔助形成零維奈米點矩陣.....	10
[圖 2-2] Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 奈米柱結構.....	15
[圖 2-3] WO <sub>3</sub> 奈米柱結構.....	15
[圖 2-4] TiO <sub>2</sub> 奈米柱結構.....	15
[圖 2-5] 陽極氧化鋁結構，左圖為橫截面圖，右圖為平面圖.....	17
[圖 2-6] 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.....	18
[圖 2-7] 孔洞大小與外加電壓的關係.....	18
[圖 2-8] 陽極氧化鋁孔洞形成之機制.....	22
[圖 2-9] 氧化鋁表面形成局部電場極中之過程示意圖.....	22
[圖 2-10] 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.....	22
[圖 2-11] (a) 利用 AAO 為模板製備各式奈米材料.....	24
[圖 2-11] (b) 利用ALD沉積ZnO晶種層配合VS成長機制.....	24

[圖 3-1] AAO 製具與試片示意圖.....	27
[圖 3-2] AAO 電流(mA) V.S 時間(t) 曲線圖.....	28
[圖 3-3] (a)~(g) 利用 AAO 膜板成長奈米柱結構示意.....	29
[圖 3-4] 電流-時間的反應關係曲線 (I-t curve) .....	31
[圖 3-5] (a)~(d) 利用 AAO 膜板成長奈米柱結構 SEM 圖片.....	33,34
[圖 3-6] (a)~(f) 各個時間 sample 點 SEM 照片.....	38,39
[圖 3-7] 各個時間點奈米結構柱高度變化曲線.....	40
[圖 3-8] 各個時間點奈米結構柱直徑變化曲線.....	40
[圖 3-9] (a)~(g) 不同 AAO 電壓下/相同金屬陽極氧化奈米柱的 SEM 正視圖.....	42,43
[圖 3-10] 不同 AAO 電壓 V.S 奈米柱直徑的變化圖.....	44
[圖 3-11] 不同 AAO 電壓 V.S 奈米柱 pitch 的變化圖.....	44
[圖 3-12] 不同 AAO 電壓 V.S 奈米柱 Height 的變化圖.....	44
[圖 3-13] (a)-(e) 為各個電壓金屬陽極氧化的 SEM 照片.....	46,47
[圖 3-14] 相同 AAO 下, 不同 2nd 的陽極氧化 VS 奈米柱高度曲線...	48
[圖 3-15] 相同 AAO 下, 不同 2nd 的陽極氧化 VS 奈米柱直徑曲線...	48
[圖 3-16] 中空奈米柱 SEM 正視圖.....	50
[圖 3-17] 中空奈米柱 SEM 剖面圖.....	50
[圖 3-18] 經過 ultra-sonic 震盪後的 SEM 照片.....	52

[圖 3-19] 從 SEM 剖面圖我們也可以觀察到中空的结构.....	53
[圖 3-20] TEM 剖面圖 and EDS 分析.....	53
[圖 4-1] Scanning electron micrographs of the surface and cross-fractures of the nanostructured tantalum oxides formed from the Ta_ Al bilayers.....	54
[圖 4-2] SEM micrographs of the surfaces and cross-fractures of the Nb_ Al bilayer.....	55
[圖 4-3] SEM views of (a, b) the surface and (c, d) cross fractures of the Al/W/Ti/Si sample after anodizing followed.....	55
[圖 4-4](a)~(b) AAO 孔徑對中空奈米柱影響的 SEM 照片 ...	58,59,60,61
[圖 4-5](a)~(e) 不同 Ti/W composition 對中空奈米柱影響的 SEM 照片 .....	63,64
[圖 5-1] 電流下降點.....	68
[圖 5-2] 電流下降 middle 點.....	68
[圖 5-3] 電流 1 mA 點.....	68
[圖 5-4] 金屬陽極氧化 0.5 s.....	69
[圖 5-5] 金屬陽極氧化 10 s.....	69
[圖 5-6] (a) 中空奈米柱與 AAO 相關圖.....	70
[圖 5-6] (b) AAO 結構圖.....	70



[圖 5-7] (a)~(e)奈米中空結構成長示意圖.....71

[圖 5-8] XPS 表面分析結果.....71

[圖 5-9] AES 縱深分析結果.....72

[圖 5-10] PL 分析結果.....72

