

第一章 緒論

1-1 前言

奈米材料是現今奈米科技領域當中相當重要的一支，最早利用奈米材料來命名材料開始於 20 世紀的 80 年代，此時也將奈米材料的顆粒尺寸定義為 1~100nm，然而奈米材料的發展則更早於此時。

1962 年，日本久保等人對金屬超微粒子進行研究，提出相當著名的久保理論，即是超微顆粒的量子限域理論，開啟探索奈米尺度超微顆粒的大門。1987 年，日本豐田研究所成功研發 Nylon6 和 Clay 的奈米高分子複合材料，從而開啟奈米材料的研究風潮。1990 年 7 月在美國巴爾的摩舉辦國際第一屆奈米科學技術學術會議，正式將奈米材料科學劃分為材料科學的另一全新分支。近年來，由於奈米材料表現出不同於以往傳統塊狀材料的物理特性，使得各國科學家們對此現象大感興趣，並積極投入研發的工作。

奈米結構材料具有許多優異的光、電、磁及機械物性。相較於傳統塊狀材料，當一種材料縮小至奈米尺度時，因為比表面積增大，位於表面及介面的原子數增多，表面位能大幅提高，表面原子較內層原子更活潑，所以奈米粒子具有高化學活性，此即為『表面效應』。而『量子穿隧效應』是指當材料隨奈米化，大小趨向奈米尺寸，一些材料的奈米粒子而具有貫穿能障 (barrier) 能力的效應。再者，當材料

隨奈米化，大小趨向奈米尺寸，最高電子占據分子軌道 (valence band) 與最低電子未占據分子軌道 (energy band) 的能階差 (band gap)，也會隨奈米化而變寬，展現絕緣性，此即為『量子尺寸效應』(quantum confinement effect)。此外還有所謂的『庫倫堵塞效應』，指當材料隨奈米化，大小趨向奈米尺寸，一些材料如金屬和半導體呈現充放電和放電過程是不連續的效應。換言之，電流隨電壓的上升不再呈現直線上升，而階梯式上升。這些奈米結構材料特有的『量子尺寸效應』、『量子穿隧效應』及『表面效應』等等的現象，導致材料的光、聲、力、電、磁、熱學與化學等特性皆因奈米化而有所變化。

奈米材料特色

金屬奈米微顆粒對光的反射率很低，通常可低於 1%，大約幾微米的厚度就能完全消光。利用這個特性可以作為高效率的光熱、光電等轉換材料，可以高效率地將太陽能轉變為熱能、電能。微粒尺寸縮小時，光吸收度或微波吸收度都顯著增加，並且產生吸收峰等離子的共振頻移，產生新的光學特性，不同粒徑材料的遮蔽力將隨光波長大小而有所不同；且因能階差變大使激發光譜與發光光譜趨向短波長，產生藍位移 (blue shift) 現象。

在力學上，因為奈米材料具有大的界面，界面的原子排列是相當混亂的，原子在外力變形的條件下很容易遷移，因此表現出甚佳的韌

性與一定的延展性，如陶瓷材料在通常情況下呈脆性，然而由奈米微顆粒壓製成的奈米陶瓷材料卻具有良好的韌性。

在磁學上，由於奈米材料的小尺寸效應，使得磁有序態轉變成磁無序態，超導相轉變為正常相，因而產生新的磁學特性。當顆粒粒徑減小時，其磁化率隨溫度降低而逐漸減少。像是鐵-鈷-鎳合金這樣的強磁性材料的奈米微粒，其信號雜訊比極高，可供做為記錄器使用。

於熱學方面，固態物質在其形態為大尺寸時，其熔點是固定的，超細微化後卻發現其熔點將顯著降低，當顆粒小於 10 奈米量級時尤為顯著；原因是奈米材料表面原子的振幅約為內部原子的 1 倍，隨著粒徑逐漸減小，表面原子的比例也逐漸日增，奈米材料的熔點將會降低。奈米微粒在低溫時，其熱阻很小，熱導性極佳，可做為低溫導熱材料。故此特性有利於材料的緻密化。例如，金的常規熔點為 1064°C ，當顆粒尺寸減小到 10 奈米尺寸時，則降低 27°C ，2 奈米尺寸時的熔點僅為 327°C 左右；銀的常規熔點為 670°C ，而超微銀顆粒的熔點可低於 100°C 因此，超細銀粉製成的導電漿料可以進行低溫燒結，此時元件的基片不必採用耐高溫的陶瓷材料，甚至可用塑膠。

在化學上，奈米粉體的吸附能力較高，表面原子活性增大，易於參與化學反應。於電學方面，奈米金屬的導電性會下降，由導體變成絕緣體，而奈米半導體的介電常數在臨界尺寸時達到最大。

奈米材料的配製

近年來奈米結構常常利用masking的方法加上氣相合成的技術(如: CVD, MOCVD, sputter, pulsed laser)於基材上沉積奈米結構^[1]。奈米結構材料的製作,也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。半導體微影蝕刻的技術也常常被用於基材上製作高密度排列的奈米結構模板^[2]。另一種常用於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,如圖1-1 and 1-2。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。近十幾年來金屬氧化物模板中,尤其已陽極氧化鋁(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,特別為人所重視。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^[3],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^[4],但AAO薄膜的熱不穩定特性對上述製程造成會嚴重的影響。這是由於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，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。

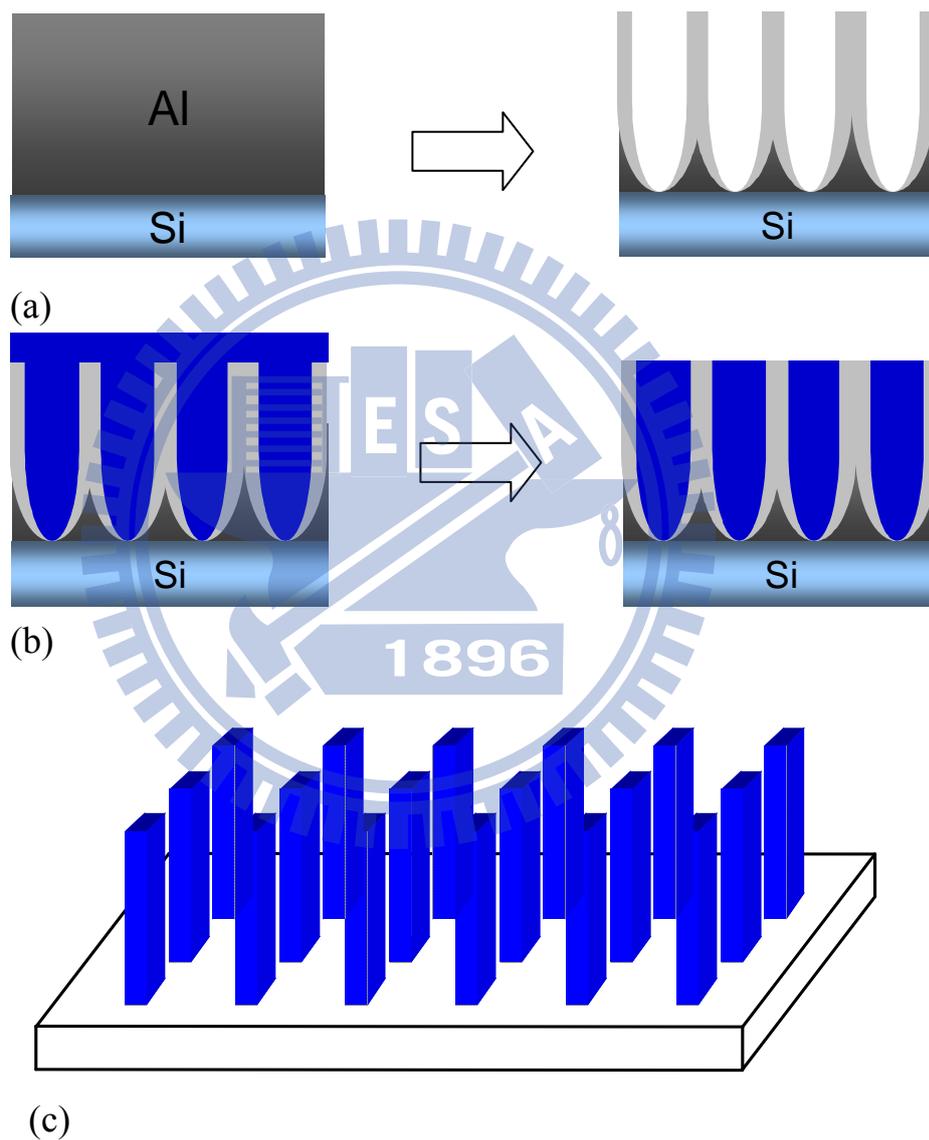


圖1-1 (a)AAO板模, (b)利用CVD, MOCVD, sputter, pulsed laser充填孔洞, (c) 蝕刻and去AAO板模型成奈米柱結構

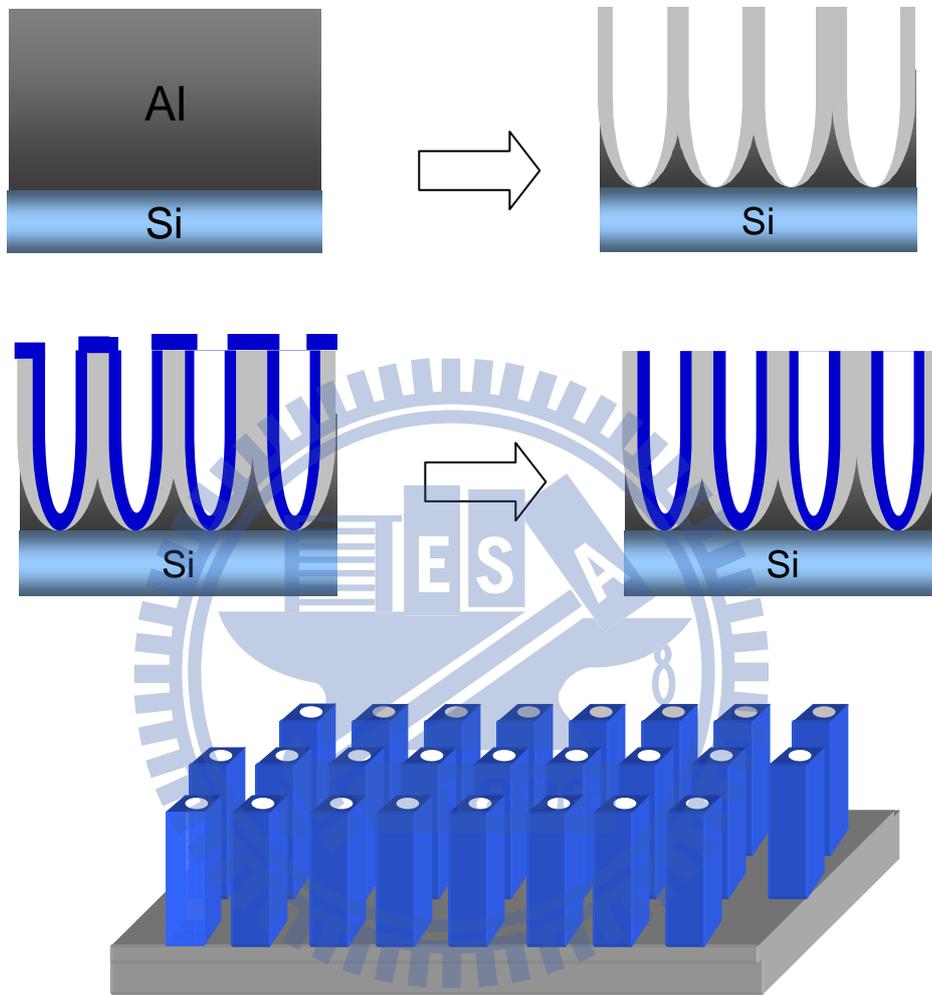


圖1-2 (a)AAO板模, (b)利用CVD, MOCVD, sputter, pulsed laser沉積薄膜, (c) 蝕刻and去AAO板模型成奈米中空結構

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在 AAO 模板，並控制其孔洞參數以提升 AAO 模板的應用範圍努力。且一般配製奈米柱結構大都配合氣相合成的技術(如: CVD, MOCVD, sputter, pulsed laser)於基材上沉積奈米中空結構。在本研究中，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，在利用此 AAO 模板在矽基材上直接成長奈米中空結構柱。也利用不同比例的金屬層和不同的 AAO 版模來了解奈米中空結構柱形成的要件。

第二章 文獻回顧

2-1 奈米材料的特色

奈米材料除了尺寸限制1~100nm之外，奈米材料在結構上可以分為以下三種形式：顆粒狀（代表零維奈米材料）、柱狀或線狀等等（代表一維奈米材料）以及層狀（代表二維奈米材料）。舉例來說，為何稱『一維』奈米材料？因為該材料在空間的三個維度中，有一個維度的長度並不一定局限於奈米尺度。同理，零維奈米材料代表其三維都受限於奈米大小。而二維奈米材料代表材料的三維尺度之中，有一維（如厚度）必須局限於奈米大小。至此，人類關於材料的開發，除了原本利用改變其組成成分、比例外，更可以進一步藉由尺寸的奈米化，而得到與塊材不同的特性。

零維奈米材料

量子點是所謂的「零維」結構，它的三個方向的位能都被侷限了，顯出一個類似原子的分開的能階結構。半導體的量子點是一種人造的奈米結構（由於量子侷限效應會導致類似原子的不連續電子能階結構，因此量子點又被稱為人造原子（artificial atom））。由少量的原子所構成。粗略地說，量子點三個維度的尺寸都在100 nm以下，一個量子點中包含有 10^3 - 10^9 原子。但是並非尺寸小到100 nm以下的材料

就是量子點，而是由電子在材料內的費米波長來決定。因為在量子點內部電子在各方向上的運動都受到侷限，所以量子侷限效應特別顯著。科學家已經發明許多不同的方法來製造量子點，並預期這種奈米材料在二十一世紀的奈米電子學 (nanoelectronics) 上有極大的應用潛力。量子點可視為電子物質波的共振腔，電子在量子點內會有類似電磁波在一般共振腔中的共振現象。當侷限位能壁(potential wall)較薄時，量子點中的電子可因穿隧效應 (tunneling effect) 而逃離，我們稱之為開放式量子點 (open quantum dot)，其類似一開放式共振腔，此時電子能階不再是穩態而是一種準穩態 (quasi-stationary state)；電子停留在準穩態約一個生命週期後，就會逃離量子點。這類量子點在光電方面也有許多應用潛力，例如：可用於藍光雷射、光感測元件、單電子電晶體 (single electron transistor, SET)、記憶儲存、觸媒以及量子計算 (quantum computing) 等^{[5][6][7]}，在醫療上更利用各種發光波長不同的量子點製成螢光標籤，成為生物檢測用的「奈米條碼」。

如圖 2-1^{[9][84]}所示，結合模板法輔助形成奈米點矩陣的製程技術，也是大範圍奈米點矩陣製程的方式之一，相關機制的討論，如 transport number^[8]與製程討論^{[9][10]}，著重在研究電化學反應與製程參數對所形成之一維奈米點的影響，此外近年來包括利用分子束磊晶^[11] (molecular-beam epitaxy) 製程或利用原子層氣相沉積技術^[12]

(Atomic layer deposition) 結合陽極氧化處理鋁模板法等的相关文

獻也陸續在發表。

[9]. A. Mozalev, M. Sakairi, I. Saeki, H. Takahashi, *Electrochimica Acta*, 48, 3155-3170, (2003)

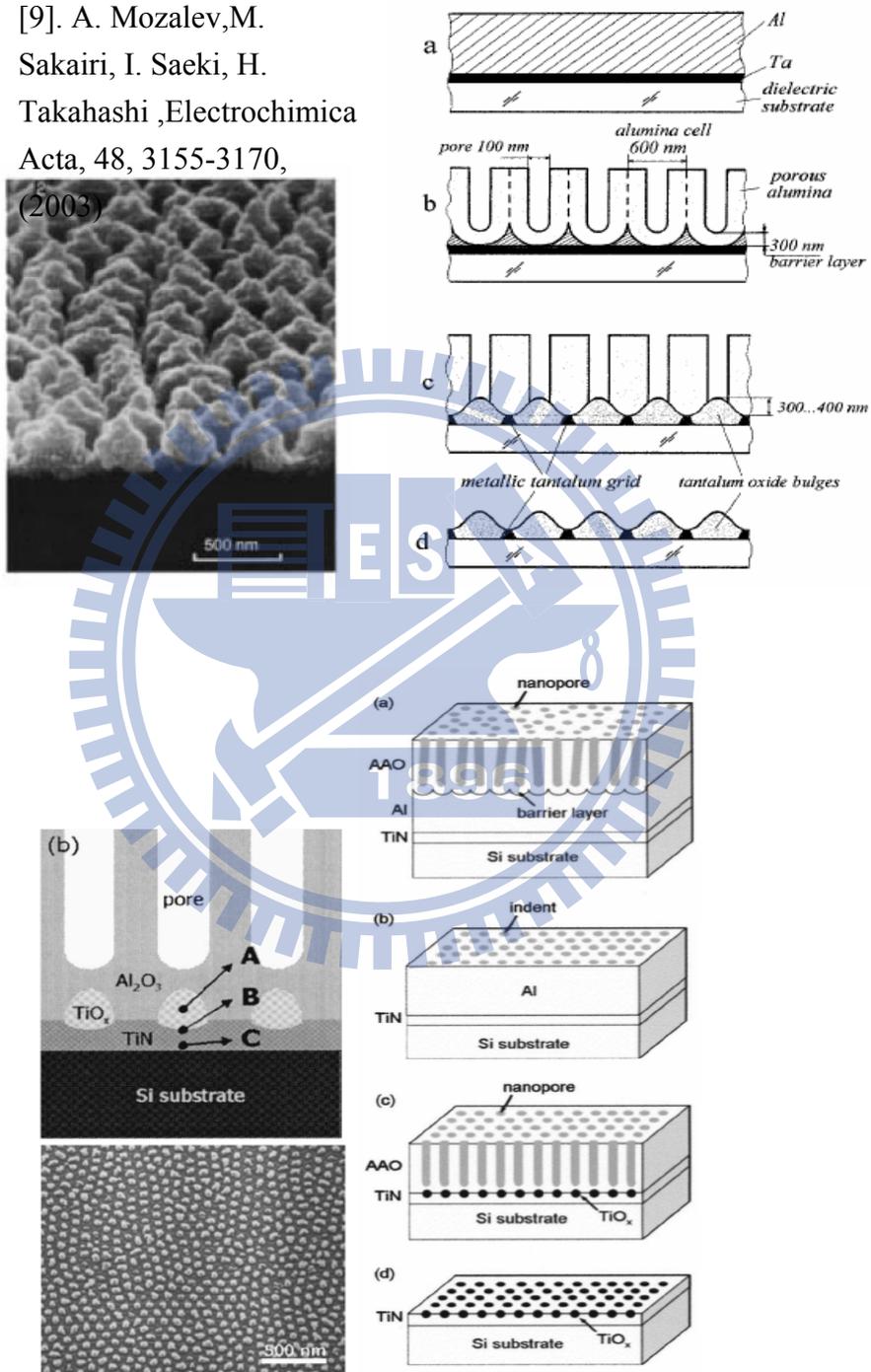


圖 2-1 陽極氧化處理鋁膜輔助形成零維奈米點矩陣

一維奈米結構的發展

要討論一維奈米材料，不可不談的就是奈米碳管（carbon nanotube）。源自一九八五年，Kroto^[13]利用雷射蒸發技術（laser vaporization）照射石墨發現了 C₆₀、特殊的二十面體結構，此發現可以說是正式研究奈米材料的開始，也才有一九九一年，發現所謂的奈米碳管，即 Iijima 纖維結構（Iijima microtubes）^[14]。奈米碳管可以說是一維奈米材料的代表，由碳原子組合而成，形狀是中空管子，直徑約數奈米至數十奈米；難以想像的是，如此的結構硬度比鋼還堅硬，和塑膠一樣有彈性，能量的傳導性幾乎比現今發現的所有材料都還要好，而且可以利用再普通不過的原料如甲烷氣來煉製。奈米碳管的研究如同開啟一扇門，至此之後發展就如雨後春筍般不斷有新的材料被研究討論。雖然此領域許許多多的現象仍待解釋，理論仍待建立甚至發掘，但其表現出特殊的光、聲、力、電、磁、熱學與化學等等的現象，不管是對半導體業、通訊、資訊科技業、醫藥、生科等各方面都帶來極震撼的衝擊，這也是謂何會吸引許許多多學者專家投入奈米材料研究領域的原因，而其中以一維奈米結構因結構特殊，研究、應用潛力高，是近年來最具發展潛力的一環。隨著一維奈米材料發展至今，依形狀而言，大致可分四種，分別是：奈米管、奈米帶、奈米棒與奈米線。也可用組成元素來分類，主要可分為：(1) III-V 半導體

[15][16][17][18][19] (2) 氧化物 (3) 碳、矽^{[20][21][22]}等元素或銅^{[23][24]}、鎢^[25]、銀 (Ag)^[26]、鉍 (Bi)^[27]等金屬的單成份一維奈米結構)。在一九九八年韓國三星公司已經利用奈米碳管的金屬性質，發展出奈米碳管平面顯示器。在二〇〇五年五月摩托羅拉 (Motorola) 公司的應用研究部門 Motorola Labs 更展示了採用奈米碳管 (Carbon Nanotube) 技術的 5 英吋彩色顯示器原型，這種顯示器原型適用於開發大螢幕平面電視顯示螢幕。據稱採用奈米碳管此項突破性的技術，可克服並創造出比目前市面產品品質更高、使用壽命更長且成本更低的大型平面顯示器。相信不久的將來必能發展出薄如紙張、可捲曲的電視機、電腦螢幕與各式大小的平面顯示器，屆時奈米科技的平面顯示器，將取代傳統笨重型的陰極射線管電視或其他種類的平面顯示器。

奈米帶 (nanobelts) 顧名思義是扁平長條狀的奈米結構，於 2001 年 Z.L.Wang^[28]首次發表後，現在至少已有四種氧化物奈米帶，分別為一氧化鋅 (ZnO)^{[28][29][30]}、二氧化錫 (SnO₂)^{[28][29][31][32]}、三氧化二銻 (In₂O₃)^{[28][29][33]}、三氧化二鎵 (Ga₂O₃)^[29]與氧化鎘 (CdO)^{[29][29]}。當然還有其他的半導體氧化物已製成奈米帶，例如氧化鉛 (PbO₂)^{[29][34]}、氧化鎂 (MgO)^[35]、氧化硫 (ZnS)^{[29][36]}等。這些奈米帶因為奈米尺寸所限，相較於一般塊材晶體幾乎沒有雜質、缺陷，且含有較低的差排等等特性，所以奈米帶擁有良好的晶體結構。其中的氧化物

奈米帶又具有半導體性質，可應用在微量有毒氣體的偵測^[37]，性能較一般的傳統氣體偵測器更為靈敏。

奈米棒 (nanorods) 顧名思義是長條柱狀的奈米結構，發展至今數十種材料，如氧化鋅 (ZnO)、二氧化鎢 (WO₂)^[38]、二氧化鈦 (RuO₂)^[39]、二氧化鈦 (TiO₂)^{[40][82]}、二氧化錫 (SnO₂)^[41]、氮化鎵 (GaN)^[42] 甚至銅 (Cu)^[43]、鎢 (W)^{[44][83]}、鉭 (Ta)^[81] 等發展出來，如圖 2-2/2-3/2-4 所示。這些金屬與半導體的奈米棒具有良好的外型，與完整的晶體結構，幾乎沒有雜質、缺陷與差排的存在。其中鎢金屬及二氧化鎢奈米棒^{[38][44]} 在低電場下，具有良好的電子發射特性，足以媲美奈米碳管，所以可作為另一種平面顯示器材料的選擇。而氧化鋅奈米棒則可製成紫外光的奈米雷射，為光電工程創造出一條新路。(值得一提的，二氧化鎢奈米棒^[38] 是由國人在東華大學實驗室首次製作成功，目前學者們正努力了解它的物理與化學性質。

奈米線 (nanowires) 顧名思義是長如線狀的奈米結構。單純的一維碳鏈-碳奈米線 (Carbon Nanowire-CNW)，早在一九九五年，藉由奈米碳管為原料首次製作成功，當時還被誤植為奈米棒，實際應是奈米線。如同奈米碳管，雖然碳奈米線發現較早，不過碳奈米線在電子學方面的應用，若金屬和金屬之間的間距極小時，碳奈米線可為一最佳的媒介，又或者碳奈米線也可作為高同調性的點電子源，故新的研

究仍不斷進行。

除了碳元素一維奈米材料被廣泛深入研究外，因應不同需求，各式各樣的奈米線材也被開始廣泛的研究討論，主要如氮化鎵 (GaN)^{[45][46]}、砷化鎵 (GaAs)^[47]、(InGaAs)^[48]、硫化鎘 (CdS)^[49]、二氧化鉬 (MoO₂)^[50]、氧化鋅 (ZnO)、氧化鎘 (CdO)^[51]、銀 (Ag)^[52]、鉍 (Bi)^[53]、鉬 (Mo)^[50]與銅 (Cu)^[55]等等。一維奈米線與奈米帶、奈米棒一樣，具有良好的外型與完整的晶體結構，沒有雜質、缺陷，但有差排存在，此外奈米線的長度夠長，可達數十毫米，所以可製成奈米級的光電與電子元件，也可以作為另一種奈米平面顯示器的材料，以及用來製作奈米級天秤。相信未來會有更多更多的奈米級半導體元件被研發製作出來。

□ Anodizing Al/Ta layers

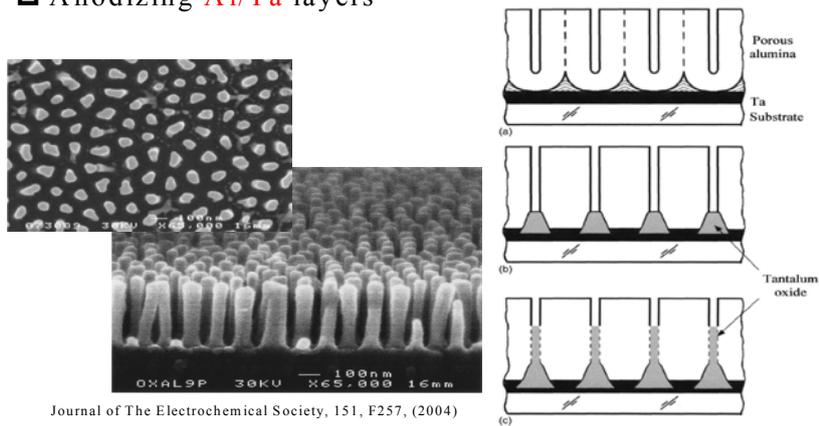


圖 2-2 Ta₂O₅ 奈米柱結構^[81]

□ Anodizing Al/W layers

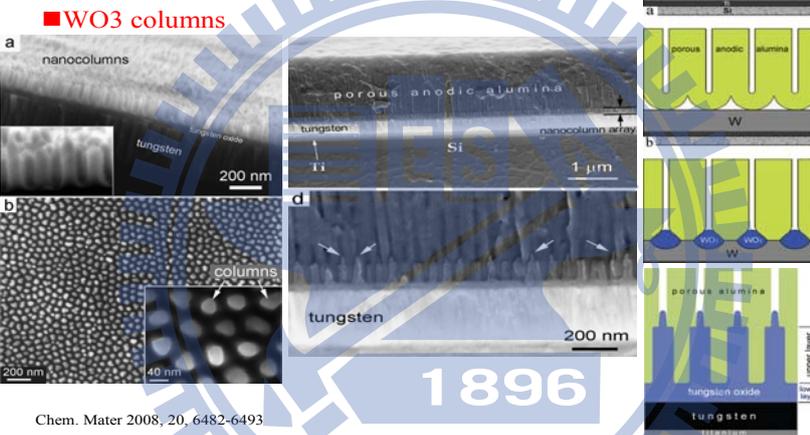


圖 2-3 WO₃ 奈米柱結構^[83]

■ TiO₂

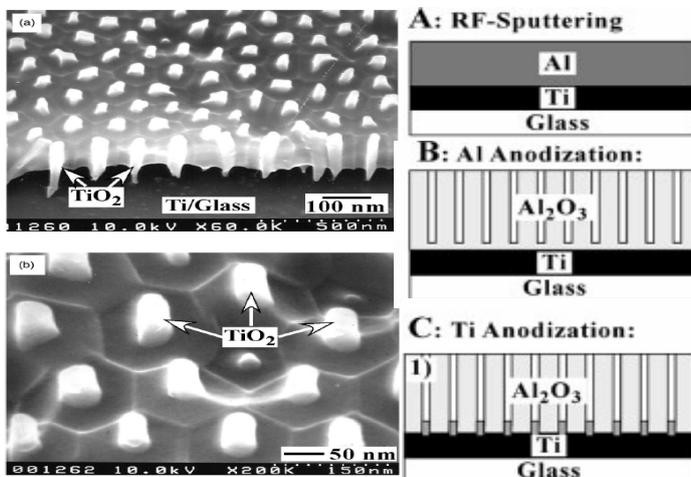


圖 2-4 TiO₂ 奈米柱結構^[82]

2-2 陽極氧化鋁(Anodic Aluminum Oxide,AAO)

2-2-1 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。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。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2-5所示，形成六角形的單胞(cell)與其孔洞(pore)垂直於鋁基材，底部的半圓形屏障層(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^[56]。

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2-6所示^[3]。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2-7所示^[3]。

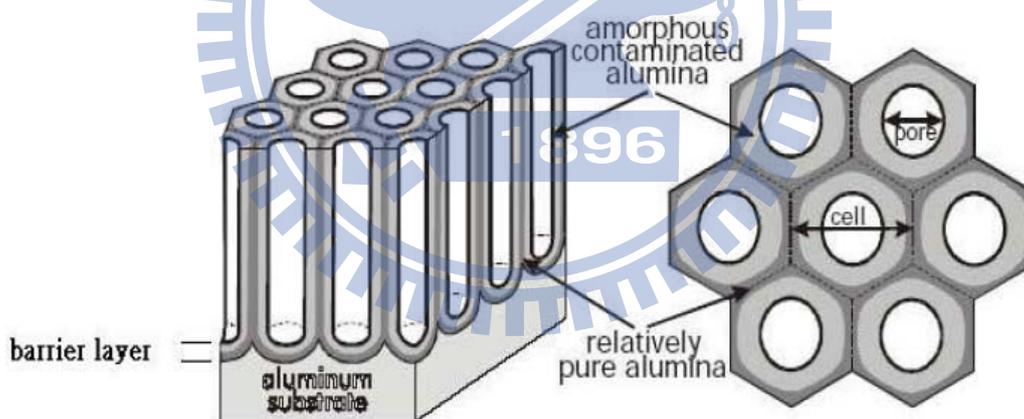


圖 2-5 陽極氧化鋁結構，左圖為橫截面圖，右圖為平面圖

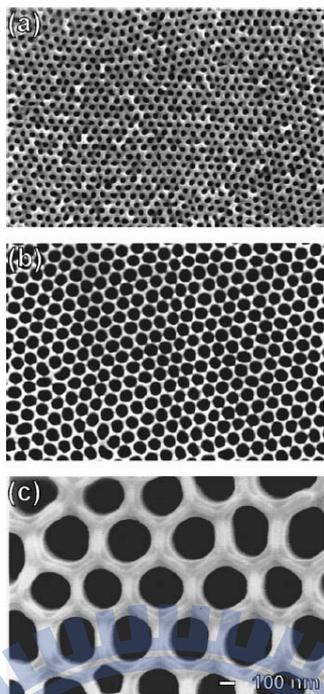


圖 2-6 不同電解液在最佳電壓下所生成之 AAO(a)硫酸：25V，(b)草酸：40V，(c)硫酸：195V

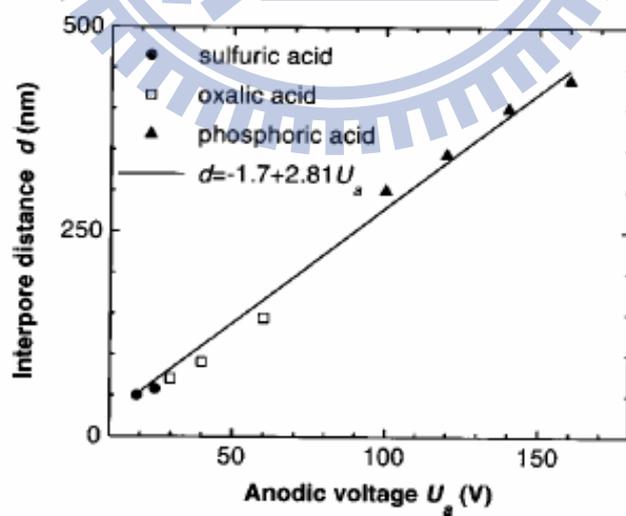


圖 2-7 孔洞大小與外加電壓的關係

2-2-2 AAO之成長機制

根據G.E. Thompson^[57]與O. Jessensky^[58]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2-8與圖2-10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，如圖2-9(a)均勻的電場分布；接著穿透路徑(penetration path)會從表面的裂縫開始形成，圖2-9(b)；很快在路徑下方，電力線開始集中，圖2-9(c)；顯示電廠極中的現象。隨時間的增加，穿透路徑數亦增加，電場極中的現象也越趨明顯，極中的電場有效的將Al-O鍵極化，並產

生局部的焦耳熱效應加速反應，使高電場區相較於低電場區有更多的Al離子被溶解，而導致電場極中區之膜面產生局部溶解的現象，產生最初始的孔洞，此為孔洞的成核。

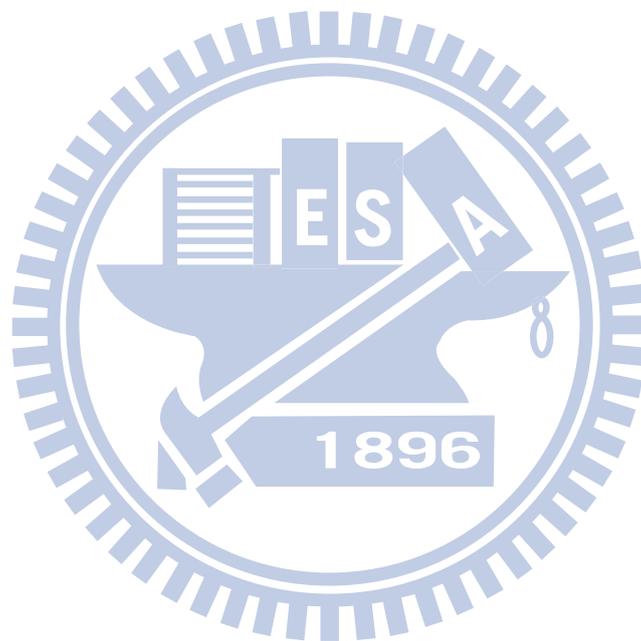
(II)孔洞形成

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，強大的電場持續將 O^{2-}/OH^{-} 離子從溶液中區引至阻障層，而 Al^{3+} 從金屬溶出與氧離子結合成為氧化鋁，因此在電場極中區域，隨著反應的進行，金屬-阻障層界面開始呈現半圓形凹痕，這些凹痕逐漸的擴張成長，直到凹痕側壁與凹痕側壁互相接觸在一起，而進入穩態呈長多孔氧化鋁膜。

(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。



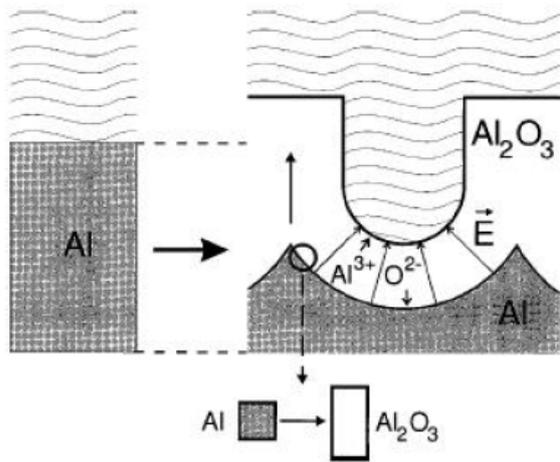


圖2-8 陽極氧化鋁孔洞形成之機制^[60]。

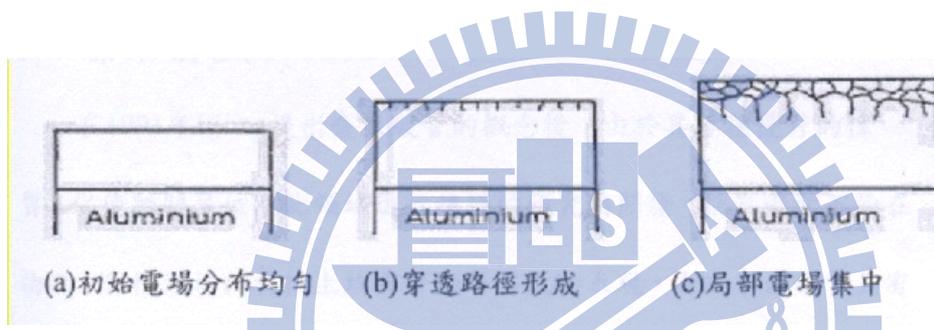


圖2-9 氧化鋁表面形成局部電場極中之過程示意圖^[61]

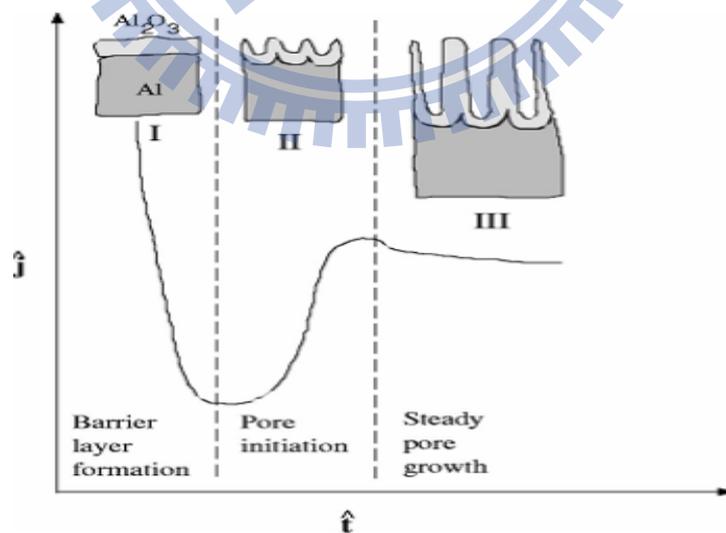


圖2-10 定電壓之下於酸性電解液中，陽極氧化鋁處理電流密度對時間的示意圖^[59]。

2-2-3 AAO之應用與優勢

由於陽極氧化鋁(AAO)的優點^[62]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⁻²)。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2-11(a)/(b)。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，如圖2-8。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^[63-73]，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。

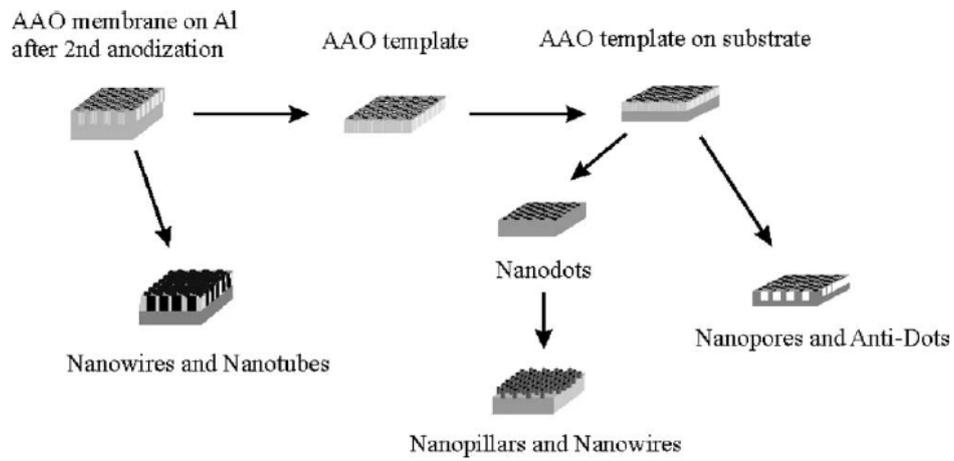


圖2-11(a) 利用AAO為模板製備各式奈米材料^[62]。

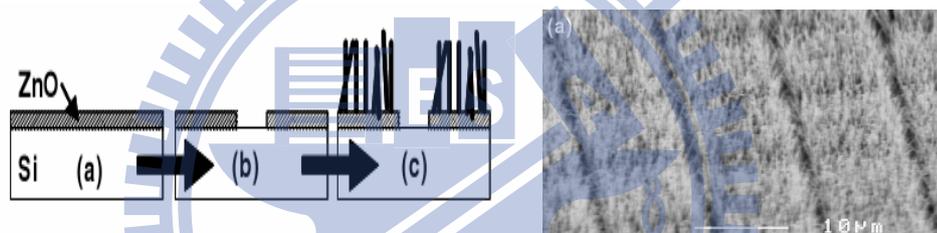


圖 2-11(b) 利用 ALD 沉積 ZnO 晶種層配合 VS 成長機制^[74, 75]。

第三章 實驗設計與討論

3-1 實驗分析設備/儀器/試片：

1.化學分析電子能譜儀

(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。

2.光激發螢光量測 (Photoluminescence)

雷射源：325nm He-Cd Laser, 25mW,

spot size: 100um

用途：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。

3. 掃瞄式電子顯微鏡 (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

4. 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。

5. AAO template 電化學設備：

對於 AAO template 製備我們利用電化學處理，試片為陽極取白金片作為陰極，置於反應溶液中做電化學處理，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。利用此設備配製 AAO 奈米孔洞結構 template。

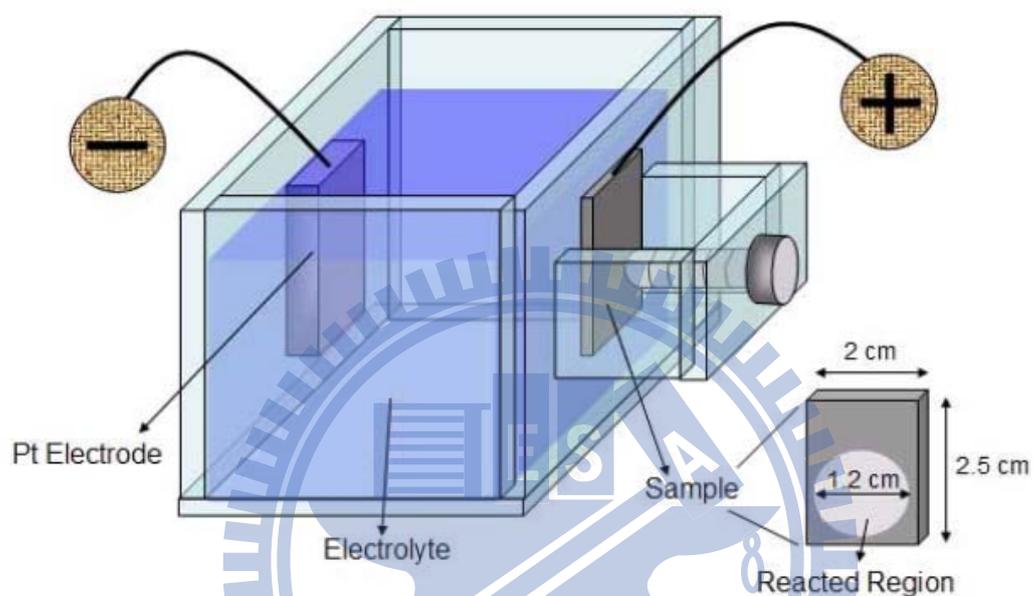


圖 3-1 AAO 製具與試片示意圖

電化學技術的變因不外乎：溫度、壓力、反應溶液的配方、反應溶液的濃度、反應時間、電壓或電流。故首先，在恆溫常壓的環境，本實驗所使用的陽極氧化處理條件為在 25 °C 下，草酸為電解液(0.3M wt% oxalic acid)，並設定定電壓 (constant voltage)，我們可以得到所謂的電流-時間的反應關係曲線 (I-t curve)。(如圖 3-2 所示)

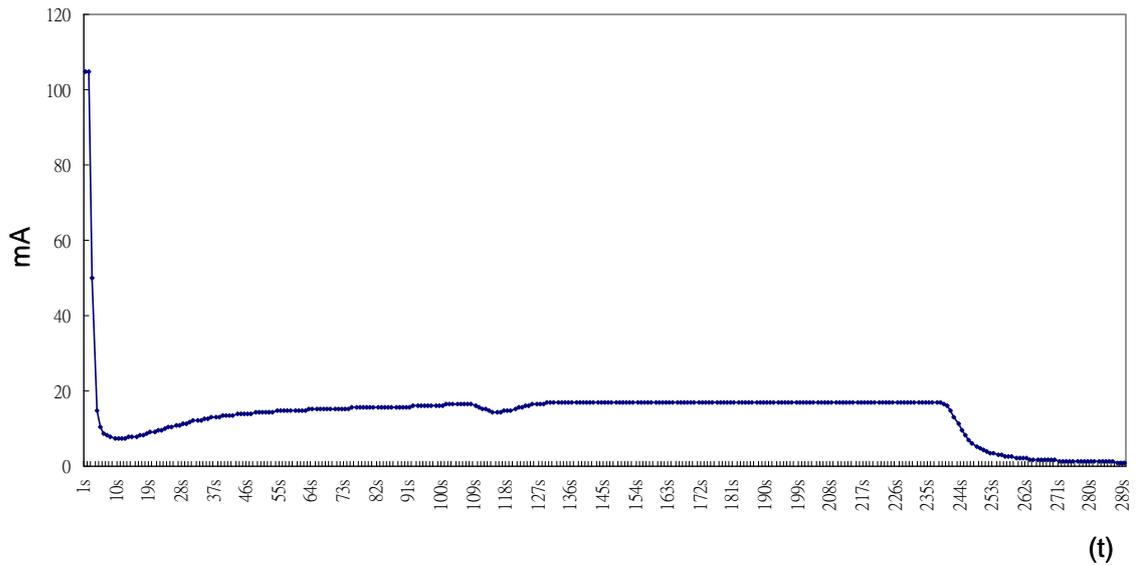


圖 3-2 AAO 電流(mA) V.S 時間(t) 曲線圖

實驗試片配製:

本研究所使用試片的基材為 p-type (100)面的矽基材，利用 double E-gun evaporation sputter 製程分別在 P-type Si (100) wafer 鍍上 40 nm 厚度的相同比例 Ti/W 薄膜，之後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 1~1.5 μm 的純鋁(99.999%)。完成上述步驟後，把試片切割為 20 mm×25 mm 大小。

實驗方法設計:

利用陽極氧化製程的 AAO template 配製奈米結構,如圖 3-3 所示。

One step anodization: AL 陽極氧化(AAO), (a)~(c)

Two step anodization: Metal-oxide 陽極氧化, (d)~(f)

Third step: AAO removal, (g)

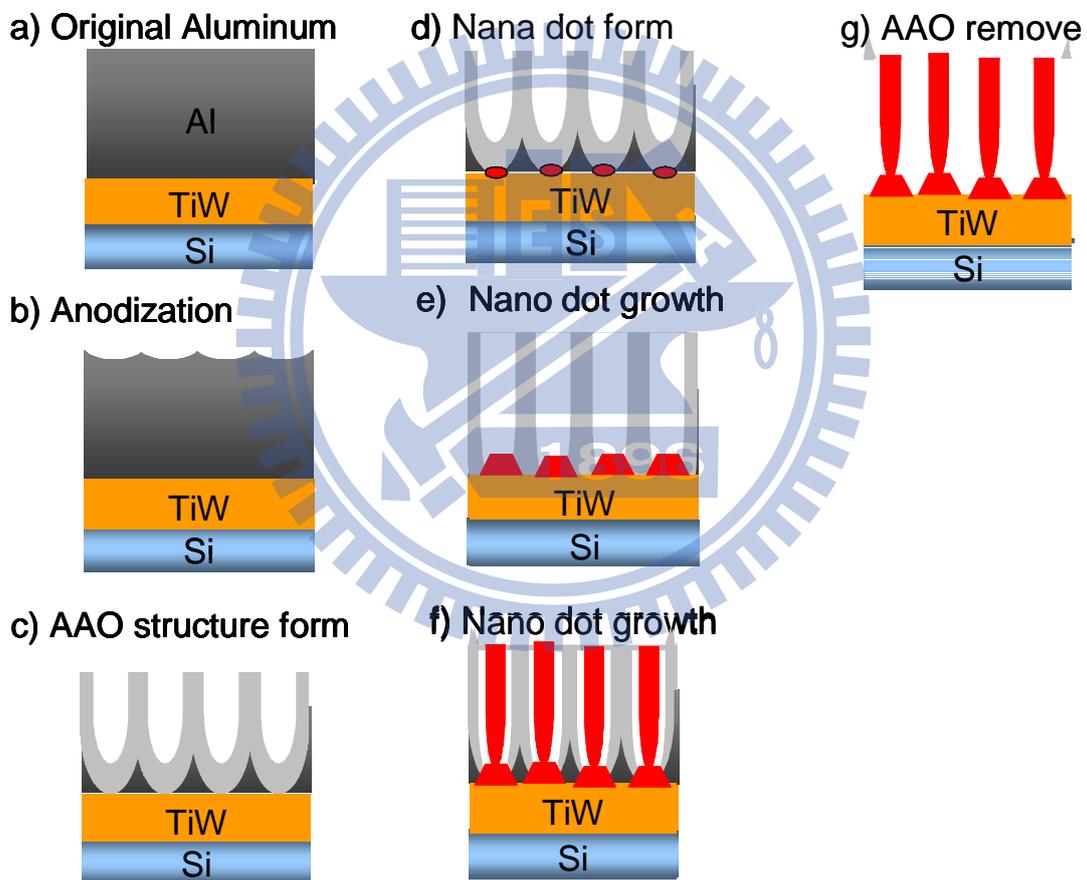
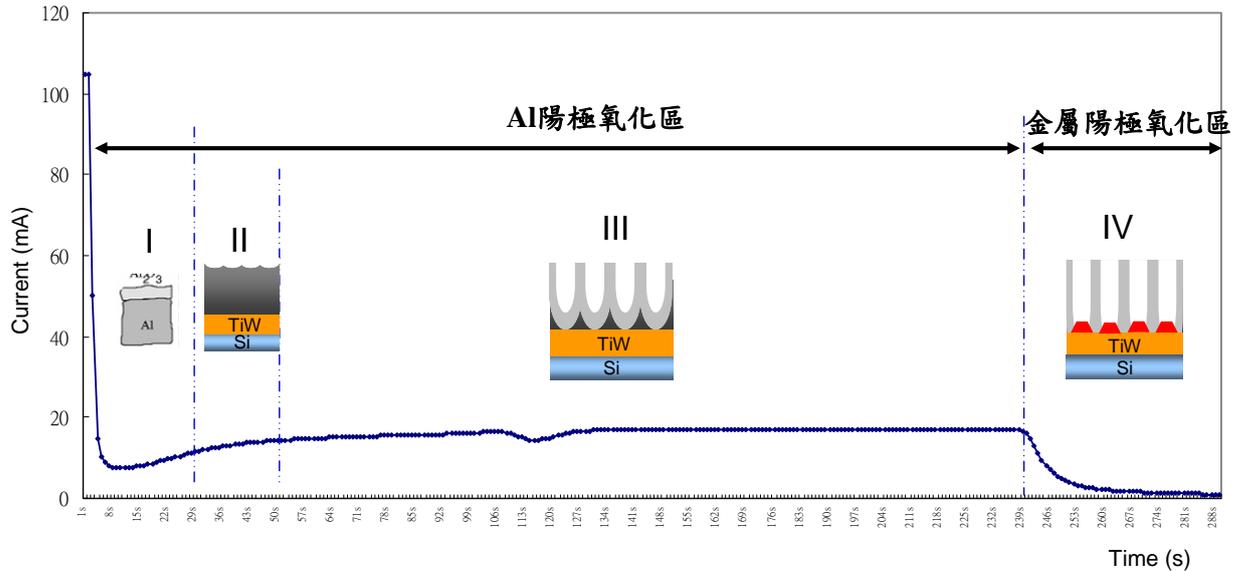


圖 3-3(a)~(g) 利用 AAO 模板成長奈米柱結構示意圖

本研究成功在矽基材上利用陽極氧化鋁處理法配合草酸電解液，製備出 AAO 模板。此外，利用此模板進行 Metal-Oxide 陽極氧

化形成 nanotubes structure。

1) 一開始我們使用草酸做為電解液製備 AAO 模板，所使用陽極處理的條件為 25°C 下，草酸濃度為 0.3M 。如圖 3-4 所示，為陽極氧化反應電流(mA)-時間(t)曲線圖(I-t curve)，我們把整段 I-t 曲線分成四個部分分析，第一部分為陽極反應剛開始進行時，純鋁界面會形成一層薄薄的氧化鋁，由於氧化鋁為非導體，因此會造成電流急遽地下降，接著氧化鋁表面開始蝕刻出孔洞，電阻下降，造成電流微幅上升如第二部分所示，在第三部分，氧化鋁表面的孔洞開始穩定向下成長，電流達到一個穩定的狀態，此穩定的電流大小會隨著電解一不同和陽極處理的外加電壓以及反應溫度產生很大的變化，本實驗於 25°C 下， 0.3M 草酸做電解液，外面電壓為 40V 時，此時穩定電流約為 20mA ，進入第四部分後，未反應的純鋁慢慢消耗殆盡，造成電流再一次地下降，此時有部分的阻障層(barrier-layer)會被先吃穿，使的電解液接觸到底下的金屬 film，下層的金屬 film 會提供金屬離子繼續進行陽極氧化反應，產生金屬的氧化物，電流會達到另一穩定狀態，穩定電流約為 1mA 。此外，由於氧化鋁為一種透明的材料，當純鋁完全反應成氧化鋁後，試片會由原本顯示鋁的銀白色金屬變成為底下基材的顏色，這也提供了一種輔助判別純鋁是否完全反應的方法。



Step I: An overall uniform growth of an alumina film result in current density decrease linearly with time.

Step II: Tiny cracks appear at the oxide/electrolyte

Step III: Further anodization causes the pores growth and attain a constant forming speed

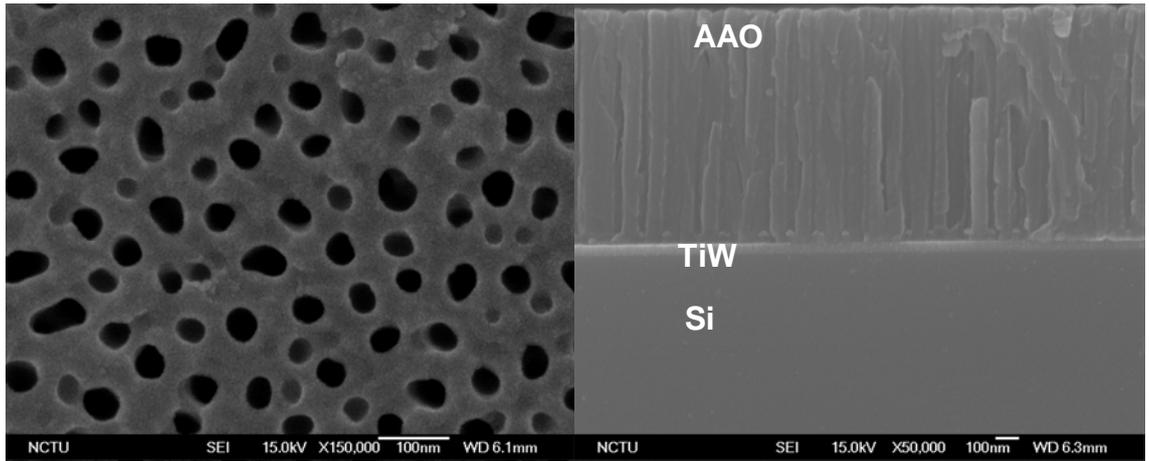
Step IV: Further anodization causes the Ti_xW_yO nano dot structure

圖 3-4 電流-時間的反應關係曲線 (I-t curve)

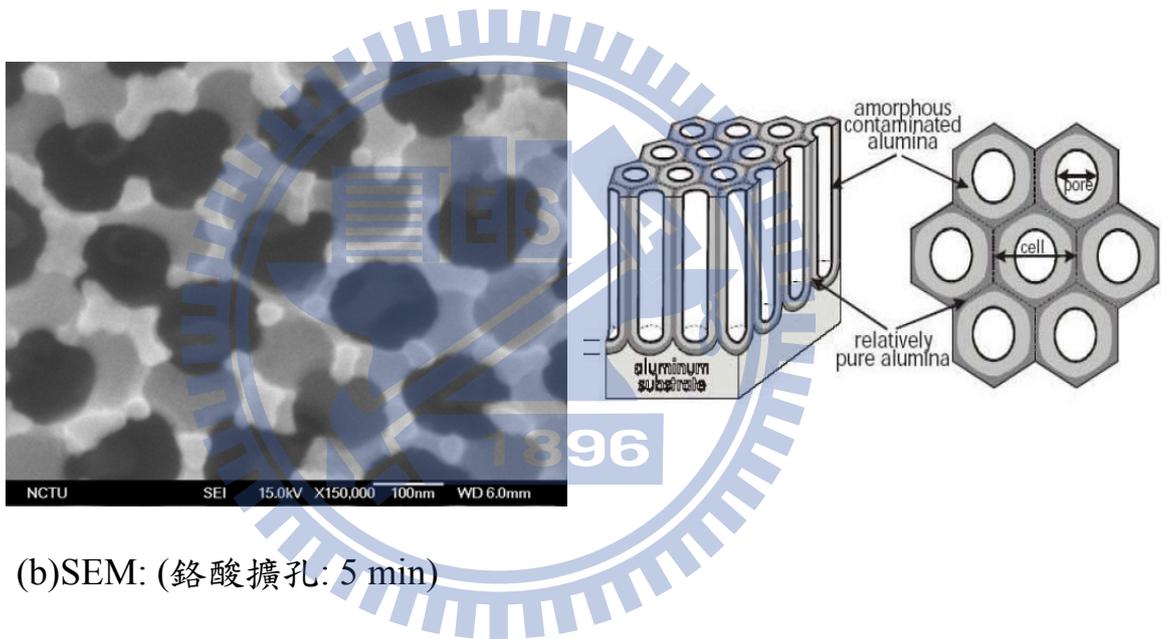
2) 於電流 down 至 1 mA 時, 停止陽極氧化過程。此時將電壓調至 100V, 重新開始執行進一步的 Metal-陽極氧化過程約 20s, 此時 nanodots structure 會迅速的成長藉以形成 nanotubes structure。

3)之後再使用 1.5wt%的鉻酸，在 60⁰C 下浸泡 30 分鐘後，期能完全去除氧化鋁 AAO 的結構，此時僅留下金屬氧化物的 nano-structure。

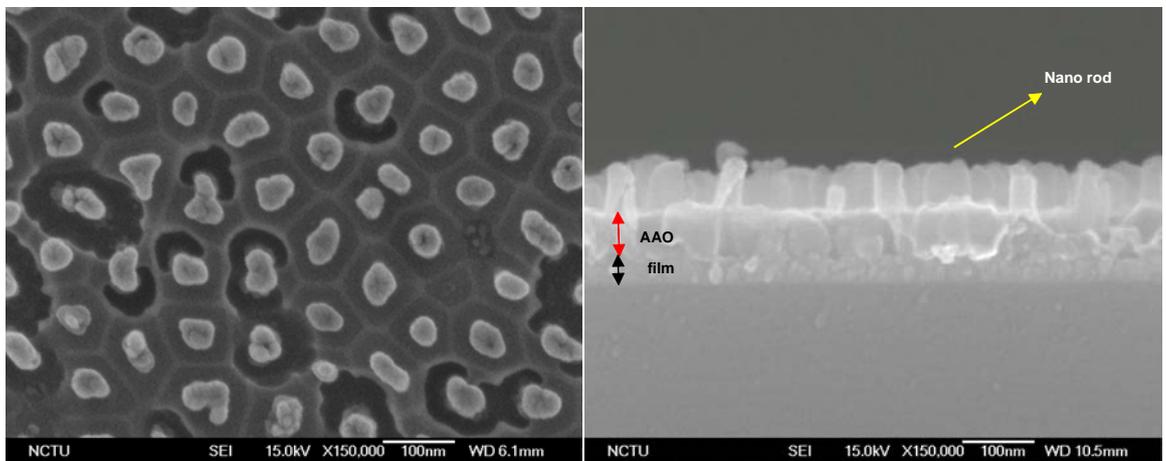
如圖 3-5 所示為經過 1.5wt%的鉻酸去 AAO 結構各階段的 SEM 影像:圖 3-5(a)為浸泡鉻酸浸泡 3min 擴孔，從剖面圖可以很清楚的看到垂直 AAO and 底層金屬 film 與 AAO 間的 barrier-layer 結構，此 AAO 垂直的孔洞結構提供了奈米柱成長的路徑，而得到垂直底層的奈米結構。之後經過浸泡鉻酸浸泡 5min 擴孔後，AAO 孔壁隨著浸泡時間增加而變薄，外圈為紮實的純氧化鋁結構，內圈為 amorphous 的氧化鋁結構，所以內圈蝕刻的速率比外圈快而留下外圈似六角型的 AAO 結構，如圖 3-5(b)所示。經過鉻酸浸泡 15min 後，此時 AAO 已去除了差不多，我們可以看到 nanotubes 的結構是包含在 AAO 孔洞中且沿著孔壁往上成長，如圖 3-5(c)所示。持續增加鉻酸浸泡時間到 30min 後，此時 AAO 結構已被完全的去除了而留下整個 nanotubes 的結構，如圖 3-5(d)所示。



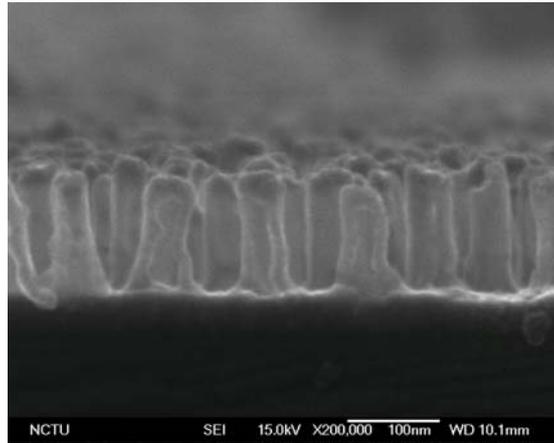
(a)SEM: (鉻酸擴孔: 3 min)



(b)SEM: (鉻酸擴孔: 5 min)



(c)SEM: (鉻酸去 AAO:15 min)



(d) Cross-section (鉻酸去 AAO:30 min)

圖 3-5(a)~(d) 利用 AAO 膜板成長奈米柱結構 SEM 圖片



3-2 實驗條件設計(一):

利用上述的結果, 我們開始將所需要的試片條件製作出來:

Self-organized Ti/W-oxide nanotube arrays

- 40V AAO/Metal-oxide 100V
 - total sampling 6 points

(1st anodization: 電流下降初始點

/middle point/1mA)

(2nd anodization: 0.5s/1s/20s)

- Different voltage in 1st anodization

- 10, 20, 30, 40, 60, 80, 100 V

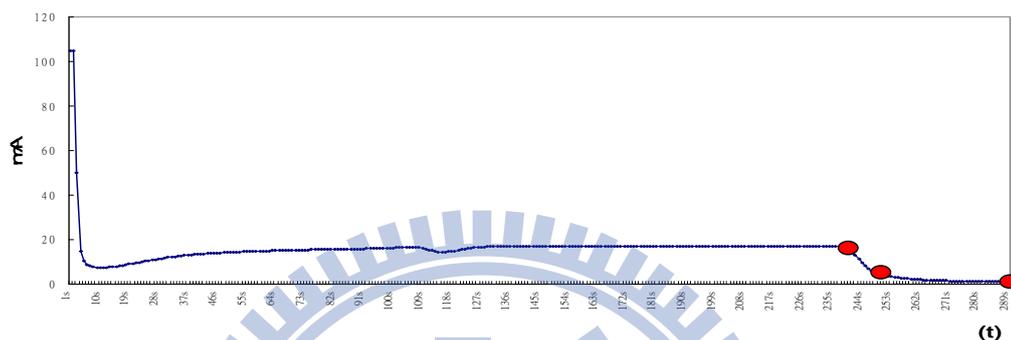
- Different voltage in 2nd anodization

- 40, 60, 80, 100, 117 V

3-2-1 實驗(一)討論:

(1) 40V AAO/Metal-oxide 100V (total sampling 6 points)

---(1st anodization: 電流下降初始點/middle point/1mA and
2nd anodization: 0.5s/1s/20s)

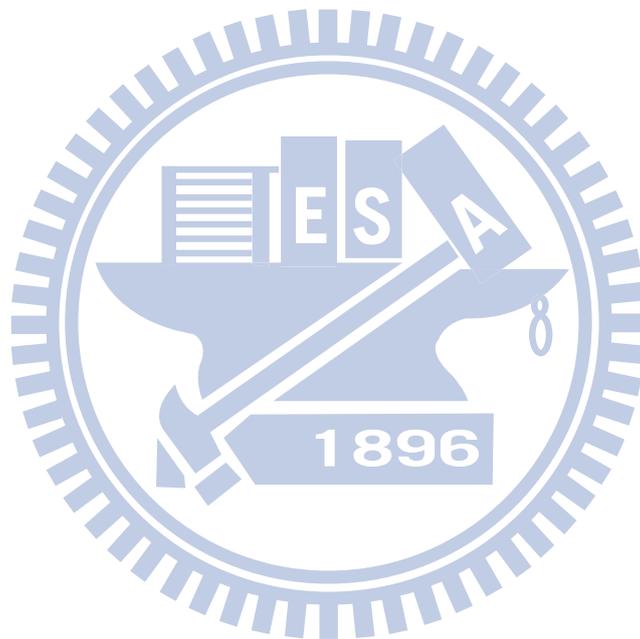


本實驗嘗試著用 40V 鋁的陽極氧化形成 AAO 結構，再利用此 AAO 結構去配製我們所要的 nanotubes structure。在此我們沿著電流與時間的曲線於不同的時間點擷取了六個 sample，藉此討論 nano-structure 的成長特性與機制。從下列的 SEM 俯視圖/側視圖，圖 3-6(a)~(f)，依我們得到的數據作圖，我們可以得到如圖 3-7 所示的結果：

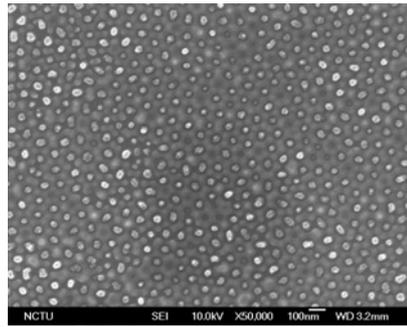
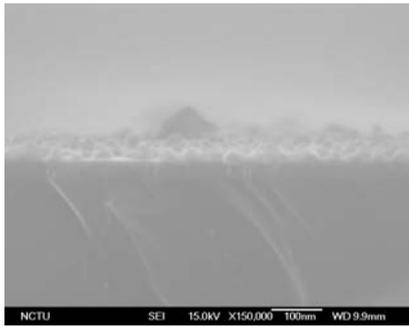
當 AAO 的 barrier layer 與底層 film 接觸時，底層 film 解離出來的金屬陽離子受電場的影響擴散至 barrier-layer 與氧化鋁或電解液解離的氧原子結合形成金屬氧化物沿著 AAO 孔洞向上成長。從我們量測出來不同時間點的數據得知奈米結構的高度於第一階段的陽極氧化電流達 1 mA 之前緩慢上昇。當電壓升至 100 V 進行第二階段陽極

氧化時，奈米柱高度於極短的時間迅速成長達到極限，如圖 3-7 所示。

奈米結構從一開始的 dot 逐漸成長成 rod 其結構直徑的變化於電流下降 middle 點到第二階段陽極氧化間不在有任何的變化，這是因為奈米點於此時突破 barrier layer 進入 AAO 結構孔洞，及受限於 AAO 孔洞的大小使的奈米結構的直徑不在有變化，如圖 3-8 所示。



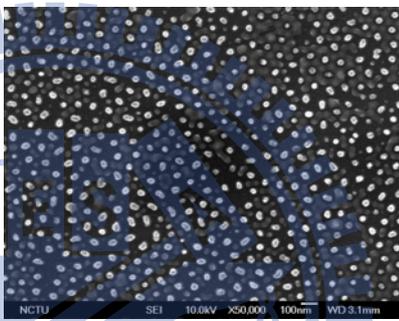
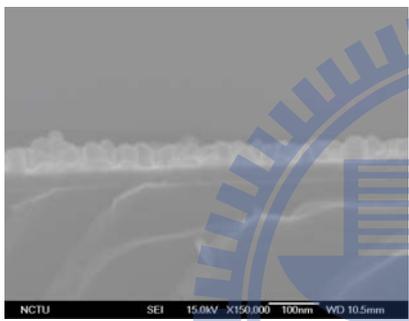
- **Sample 1:**



D: 25~30 nm
H: ~20 nm

(a) 電流下降 point

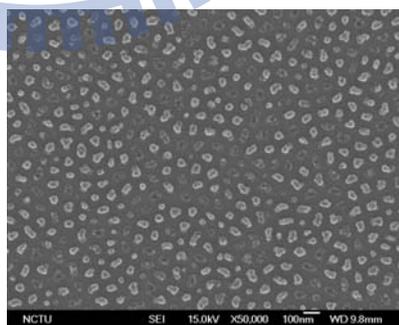
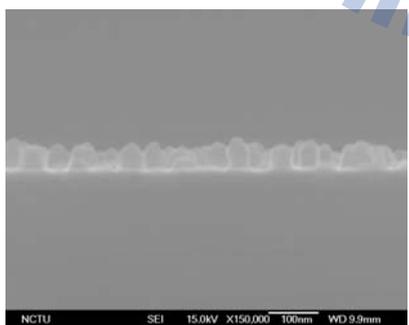
- **Sample 2:**



D: 35~40 nm
H: ~35 nm

(b) 電流下降中 point

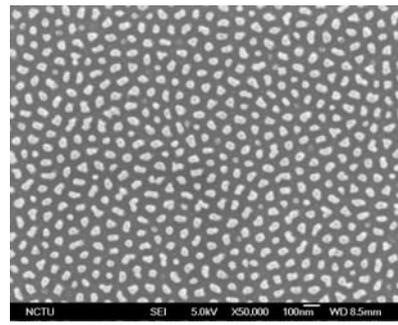
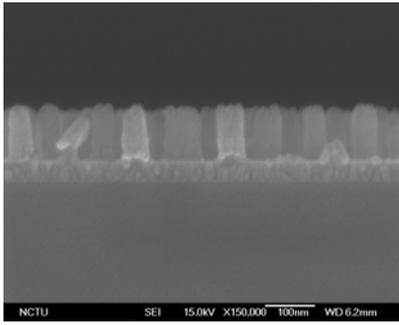
- **Sample 3:**



D: 32~45 nm
H: ~42 nm

(c) 電流下降至 1mA 點

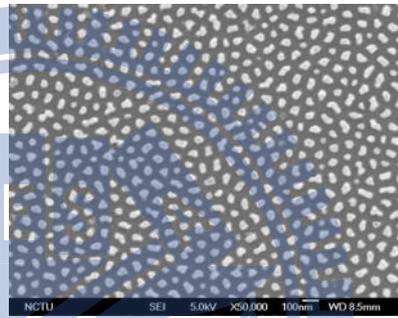
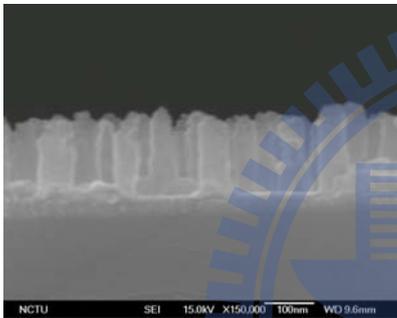
- **Sample 4:**



D: 35~49 nm
H: ~80 nm

(c) 金屬陽極氧化 0.5s

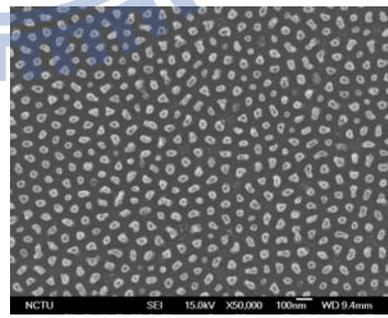
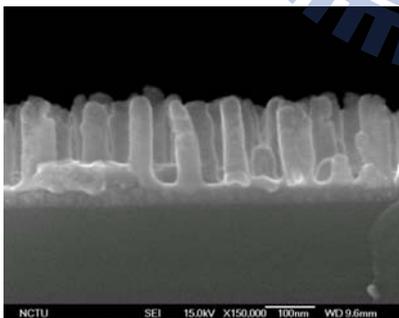
- **Sample 5:**



D: 34~49 nm
H: ~140 nm

(d) 金屬陽極氧化 1s

- **Sample 6:**



D: 35~49 nm
H: ~142 nm

(f) 金屬陽極氧化 20s

圖 3-6 (a)~(f) 各個時間 sample 點 SEM 照片

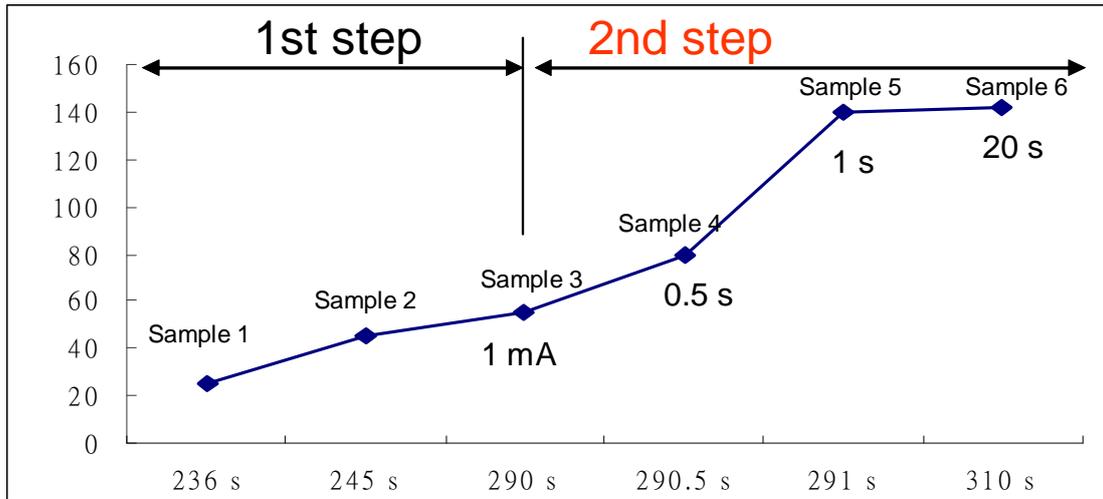


圖 3-7 各個時間點奈米結構柱高度變化曲線

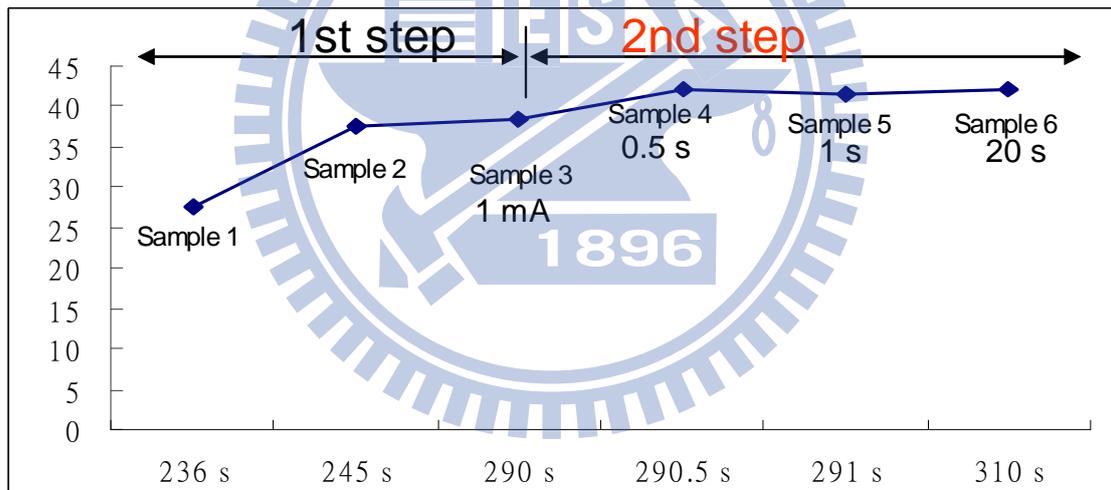
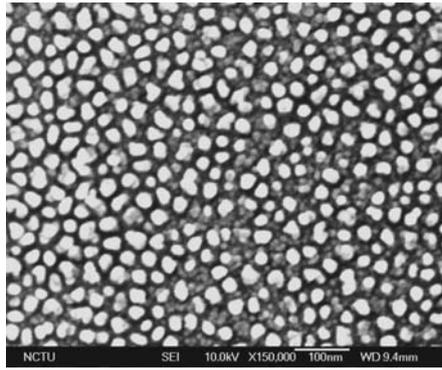


圖 3-8 各個時間點奈米結構柱直徑變化曲線

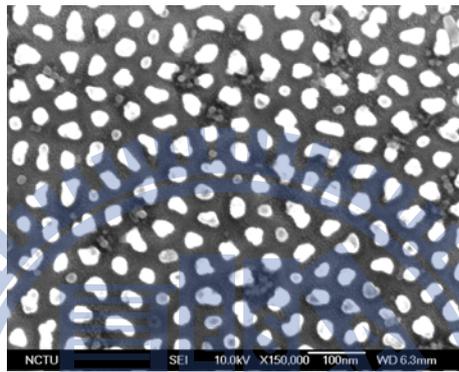
(2) Different voltage in 1st anodization (Same 2nd anodization: 80V)

--- 10, 20, 30, 40, 60, 80, 100 V

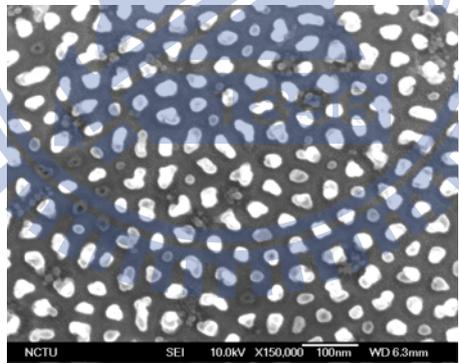
這次的實驗是想了解不同的 AAO 陽極氧化的電壓對奈米結構有何影響。下圖 3-9(a)-(g) 為各不同 AAO 電壓下和相同的第二階段陽極氧化電壓(80 V)下的 SEM 照片。從量測的結果，我們得知奈米結構的直徑隨著 AAO 的電壓有所變化，於 10V~30V 間直徑緩慢遞增，隨著電壓大於 40V 直徑有跳躍式的增加,之後直徑又隨著電壓的增加趨於平緩遞增。從文獻回顧中我們得知，AAO 孔徑隨著鋁的陽極氧化電壓而遞增，加上我們實驗的結果，我們可以知道奈米柱的直徑受限於 AAO 陽極氧化的電壓所形成的孔洞直徑的大小，如圖 3-10 所示。相同的結論也出現在奈柱間的距離，奈米柱間的距離隨著 AAO 氧化電壓的增加而增加，於高電壓而趨於平緩，如圖 3-11 所示。所以我們可以知道奈米結構的直徑與 pitch 皆受限於 AAO 的陽極氧化電壓。且奈米結構的高度也不因不同的 AAO 電壓而有所變化，如圖 3-12 所示。



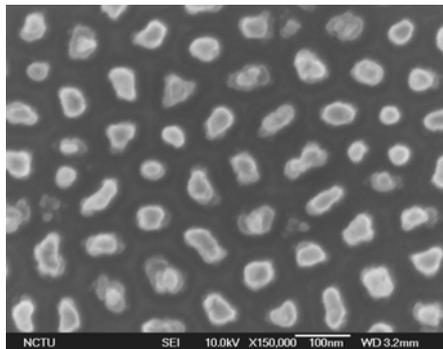
a) 10V AAO



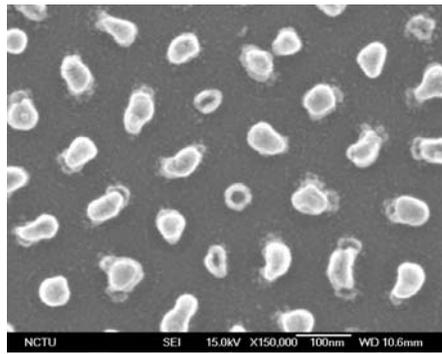
b) 20V AAO



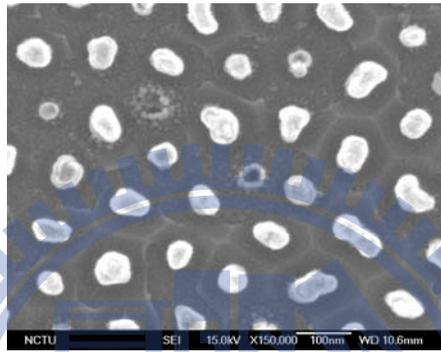
c) 30V AAO



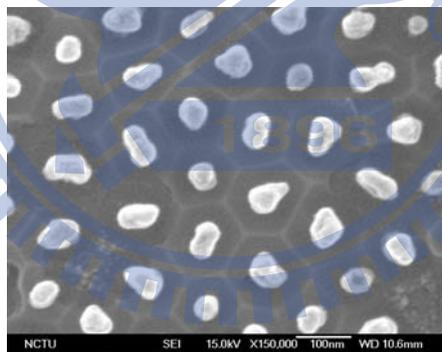
d) 40V AAO



e) 60V AAO



f) 80V AAO



g) 100V AAO

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

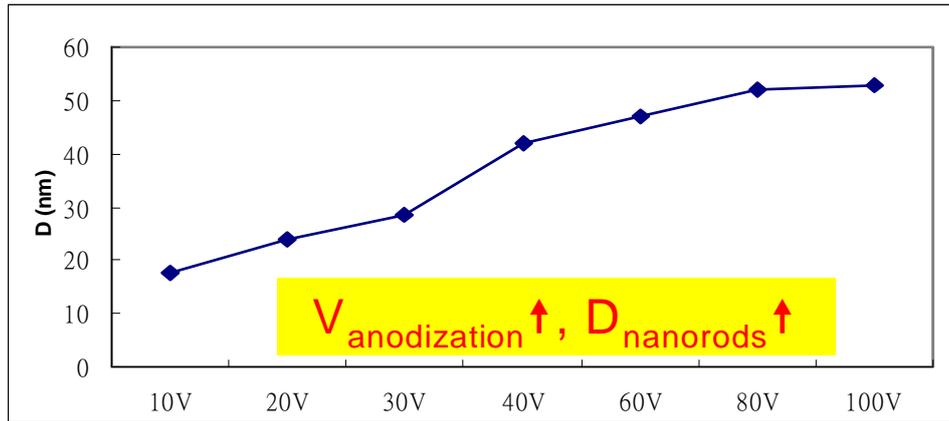


圖 3-10 不同 AAO 電壓 V.S 奈米柱直徑的變化圖

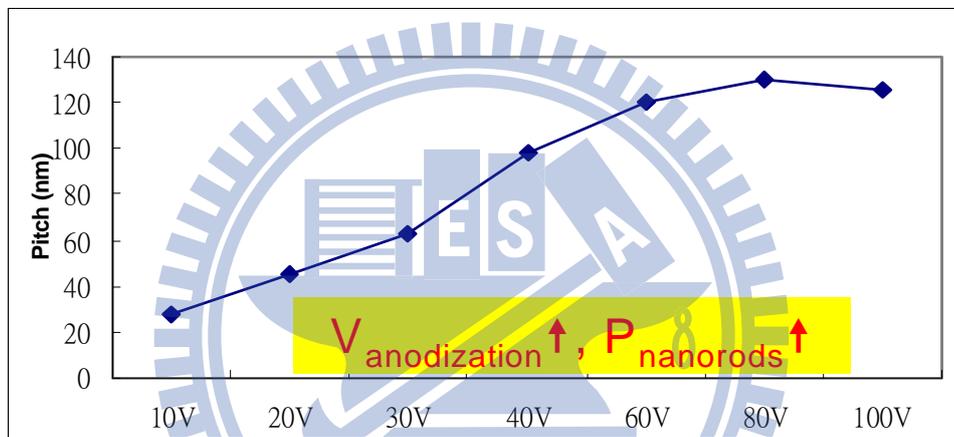
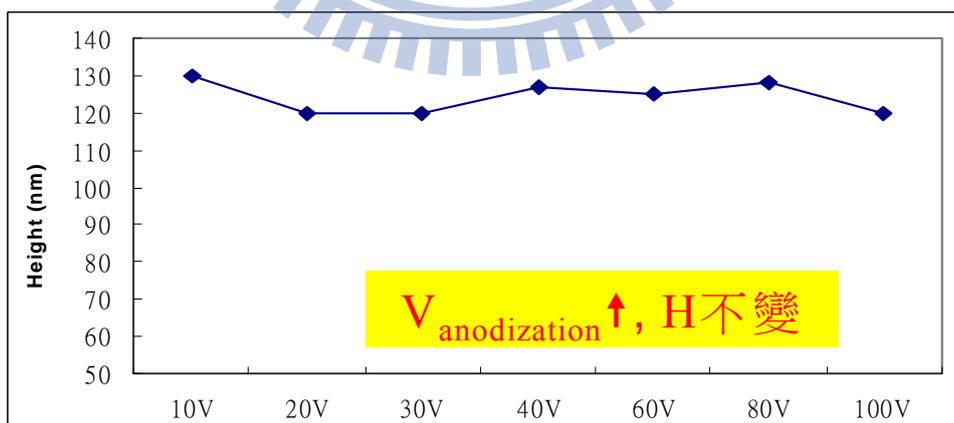


圖 3-11 不同 AAO 電壓 V.S 奈米柱 pitch 的變化圖



1

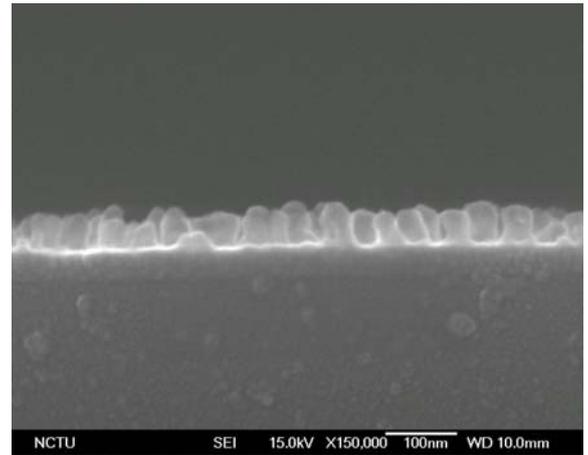
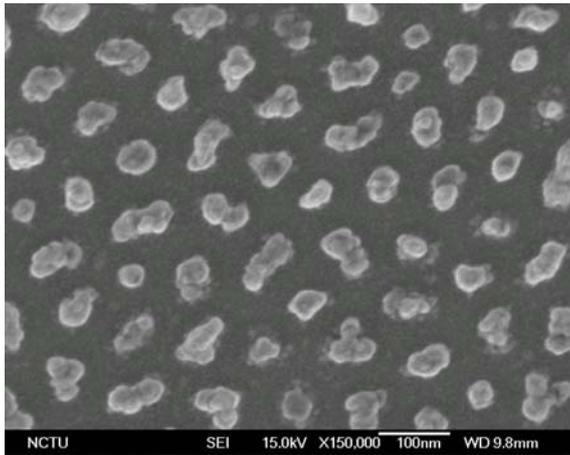
圖 3-12 不同 AAO 電壓 V.S 奈米柱 Height 的變化圖

(3) Different voltage in 2nd anodization (Same 1st anodization:40V)

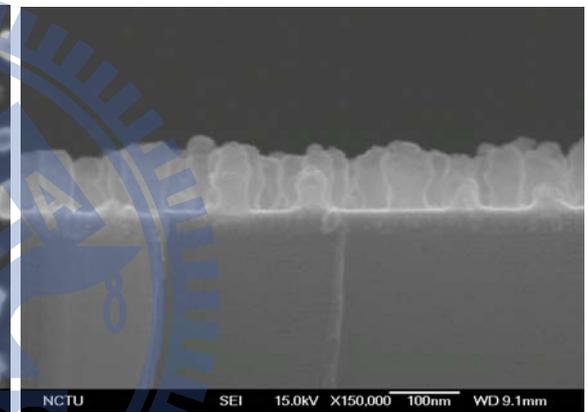
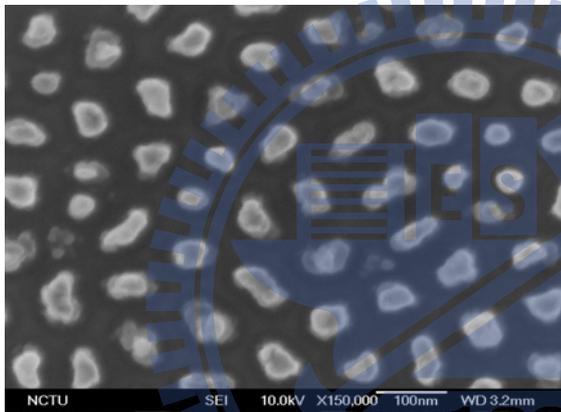
--- 40, 60, 80, 100, 117 V

這次的實驗是想了解不同的 2nd 陽極氧化的電壓對奈米結構有何影響。每一試片都是已 40V AAO 為基礎，當電流直來到 1 mA 時停止 AAO 的陽極氧化，調整電壓值執行 2nd 的陽極氧化過程，圖 3-13(a)-(e) 為各個電壓的 SEM 照片。從實驗的數據結果來看，奈米結構高度隨著電壓的增加而增加且成線性的關希，其高度與電壓 ratio~1.433，如圖 3-14 所示。奈米結構的直徑並不會隨著後續的電壓的改變而有所變化，所以我們可以知道奈米結構的直徑完全決定於當時 AAO 的孔徑大小，如圖 3-15 所示。

a) 40V

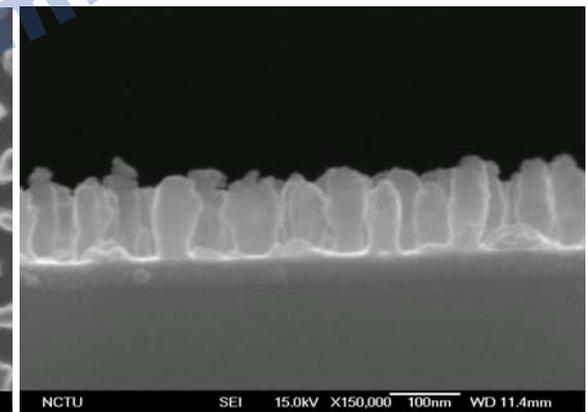
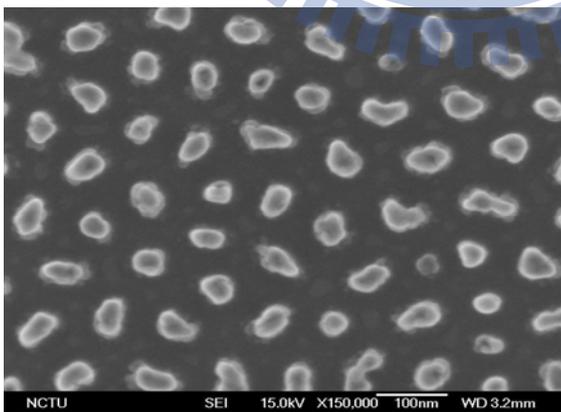


b) 60V



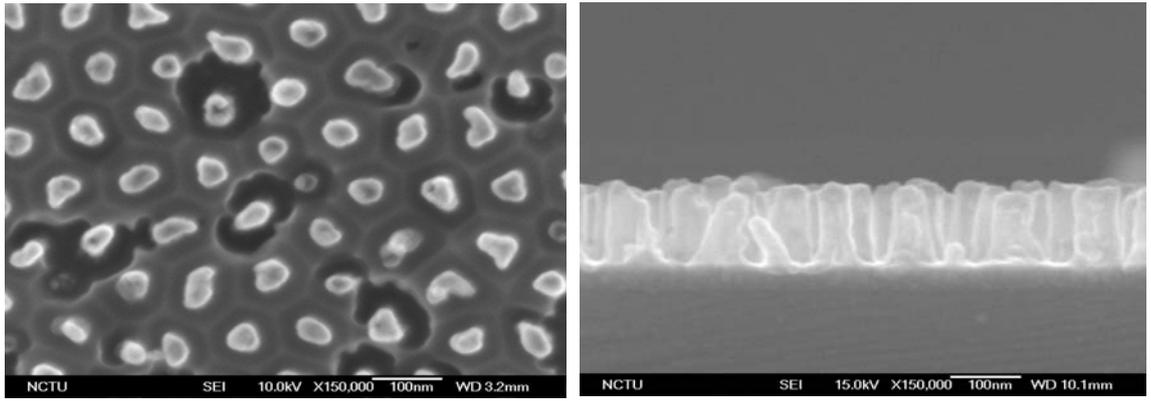
60V

c) 80V



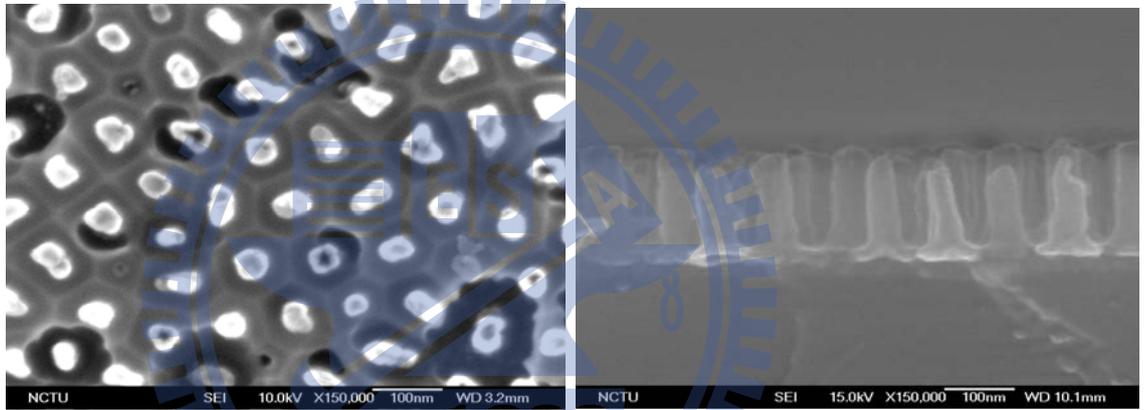
80V

d) 100V



100V

e) 117V



117V

圖 3-13(a)-(e) 為各個電壓金屬陽極氧化的 SEM 照片

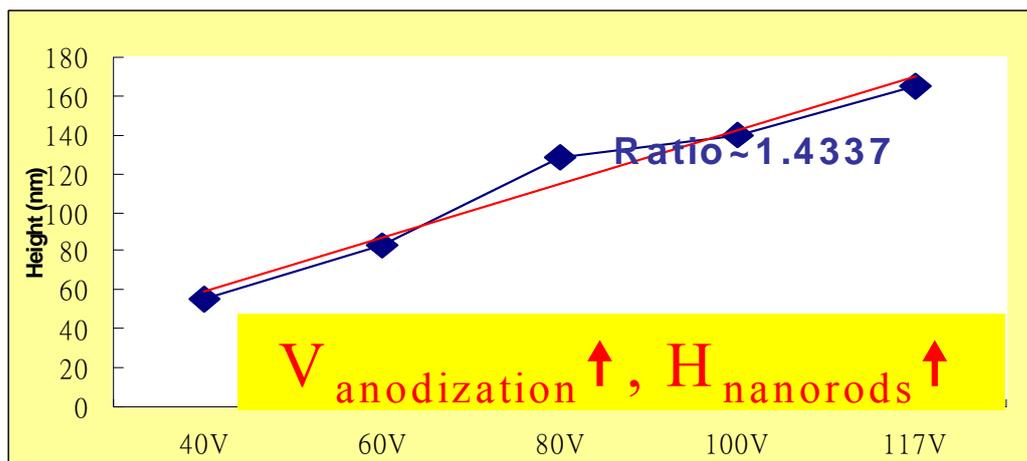


圖 3-14 相同 AAO 下, 不同 2nd 的陽極氧化 VS 奈米柱高度曲線

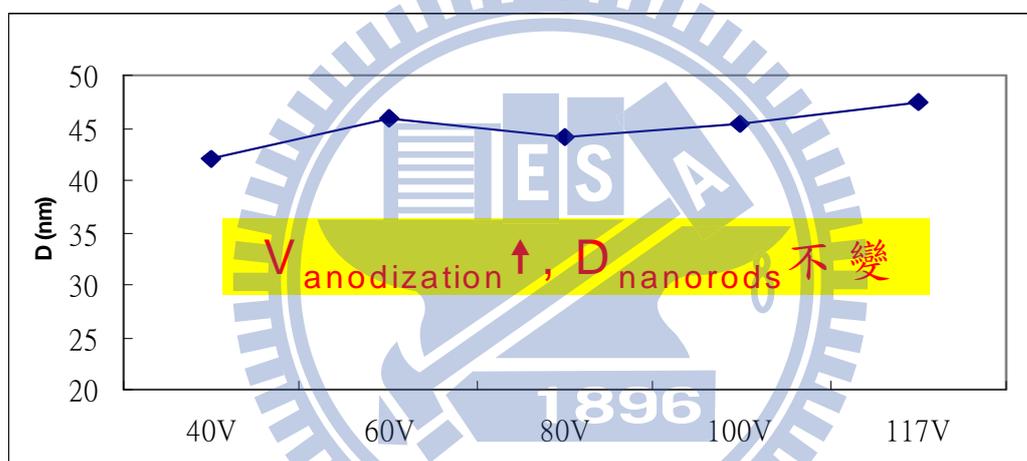


圖 3-15 相同 AAO 下, 不同 2nd 的陽極氧化 VS 奈米柱直徑曲線

3-2-2 實驗(一)總結:

我們成功的利用 AAO 膜板製造出來奈米結構材料，且針對各項奈米結構的一些特性做了一些驗證，綜合上述的實驗結果，針對本實驗的奈米結構我們作了下列簡短的結論:

a) 施加於 AAO 的電壓大小不會影響奈米結構所成長的氧化物高度，孔洞直徑於 10V~30V 緩慢增加,之後隨著施加電壓越高而隨之增加，孔距會隨著 AAO 施加電壓越高，最後趨於穩定。

b) 施加在 Ti/W 氧化的電壓不會影響其成長直徑及 Pitch, Ti/W 氧化物高度和電壓關係是成正比，ratio~1.4337。

c) Ti/W 奈米結構氧化物在相當短的時間內就已經成長至一定高度，Rod height 不隨著 anodizing time 增加而增加。

d) 除了上述的結果外，從奈米結構的 SEM 的照片看來此奈米柱為中空的結構，紅色框框所呈現出為中空的構造，如圖 3-16 所示。從剖面圖我們也可以發現一些奈米柱有些許的缺洞/缺口存在，如圖 3-17 所示。假如真的是中空的結構，這是相當重大的發現，就目前一些文獻上還未曾發現自製成長的中空奈米結構(如同奈米碳管的結構)。且目前一般中空奈米結構都是利用 AAO 板模配合上薄膜沉積的技術，將薄膜度在 AAO 的管壁上，在利用蝕刻與去除 AAO 而得的中空奈米結構。為了證實此是否為中空結構，我們設計了一個簡單

的實驗方法去驗證是否為 tube structure，實驗方法如下章節所示：

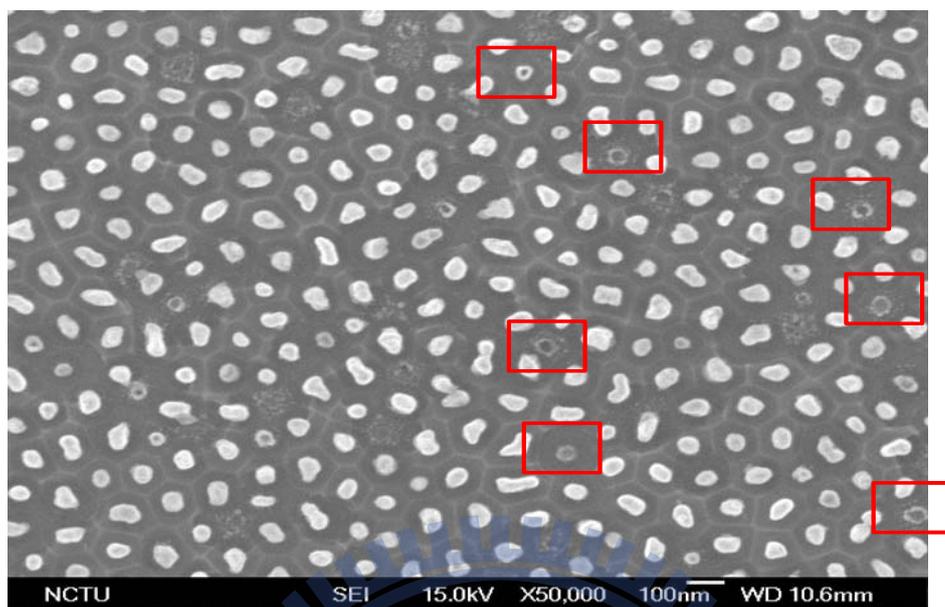


圖 3-16 中空奈米柱 SEM 正視圖

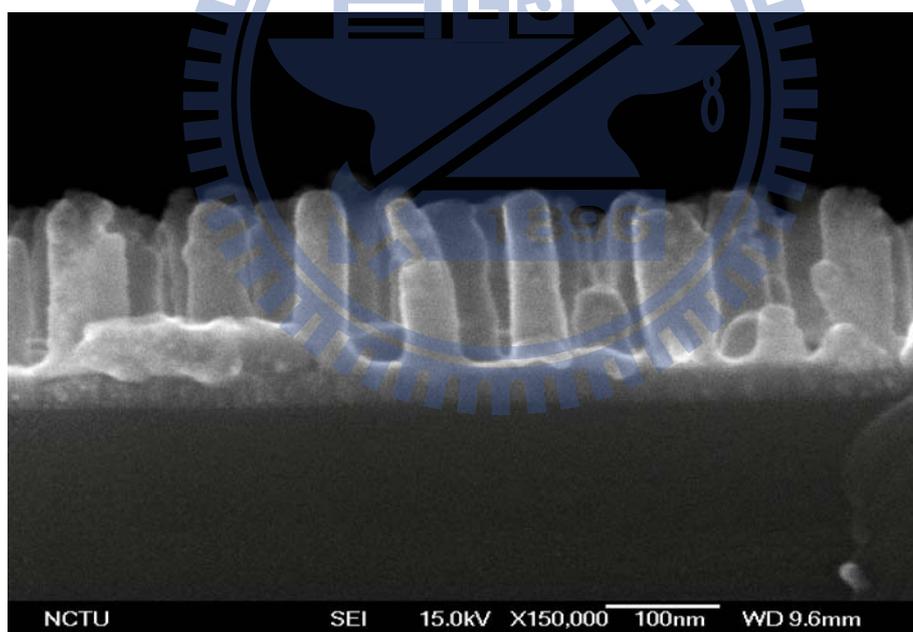
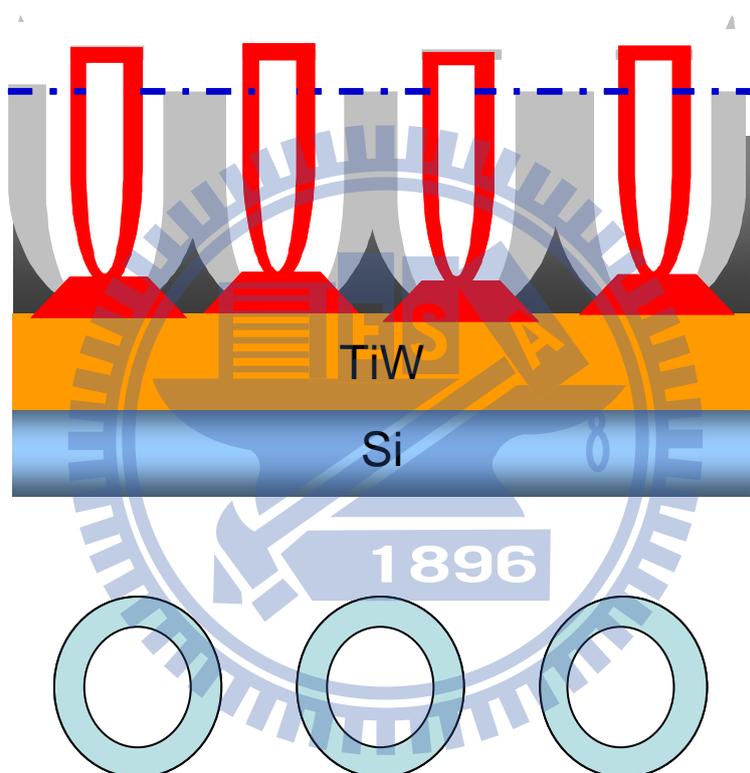


圖 3-17 中空奈米柱 SEM 剖面圖

3-3 實驗條件設計(二)與討論:

為了驗證我們所形成的奈米柱結構為中空狀，我們利用之前已成長完成的奈米結構試片，將其放在 1.5wt%的鉻酸中，在60°C下浸泡 10 分鐘後，利用於 ultra-sonic 下震盪 30 分鐘，促使造成斷口截面，如圖 3-18 所示:



做好的試片經過 ultra-sonic 震盪後，我們從 SEM 照片可見更多的中空的結構出現，如圖所示。而且我們也可從試片的 SEM 剖面圖可以發現中空的 tube 結構，如圖 3-19 所示。將試片進行 TEM and EDS 分析，如圖 3-20 所示，我們可以清楚的發現 tube 奈米結構且由 EDS 分析我們初步知道中空奈米結構其主要成分為鈦/鎢/氧。

所以我們利用 AAO 為板模，成功經過金屬陽極氧化過程自我成長了中空奈米 tube 的結構，這是一次前所未見的新發現，也是目前文獻上未提出的論點。

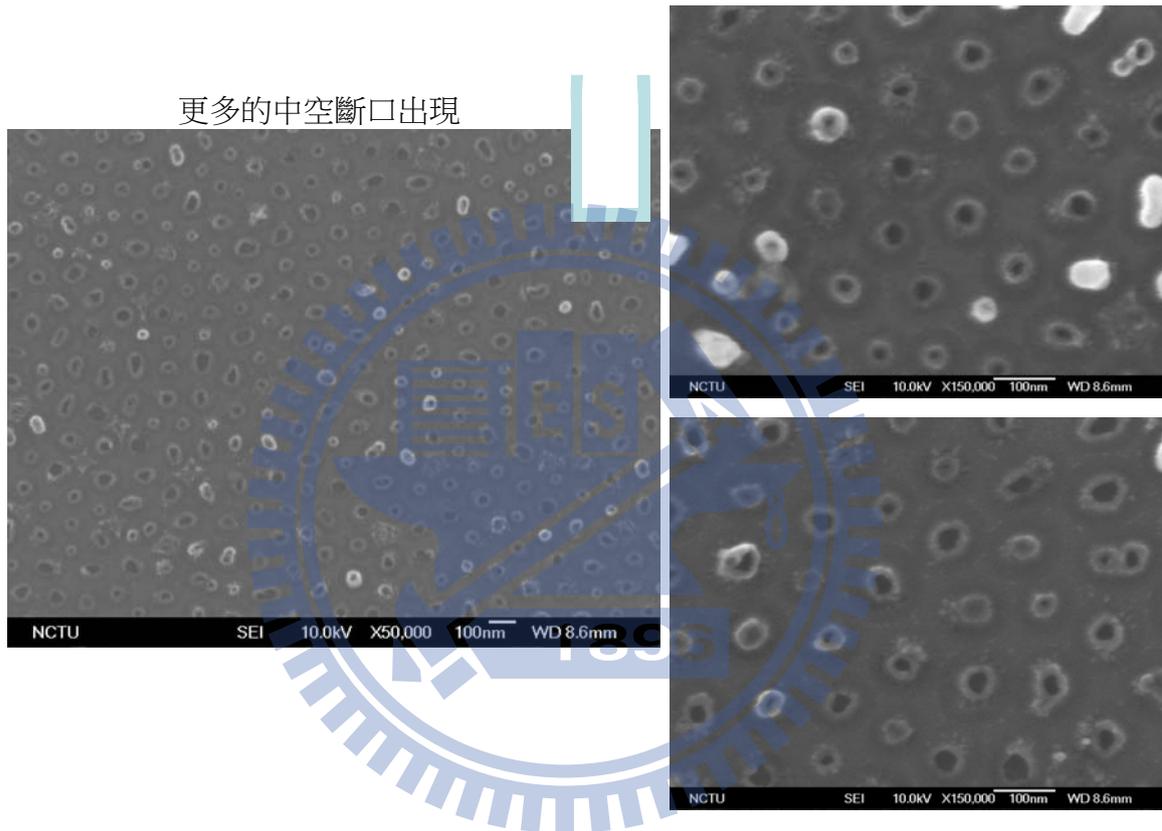


圖 3-18 經過 ultra-sonic 震盪後的 SEM 照片

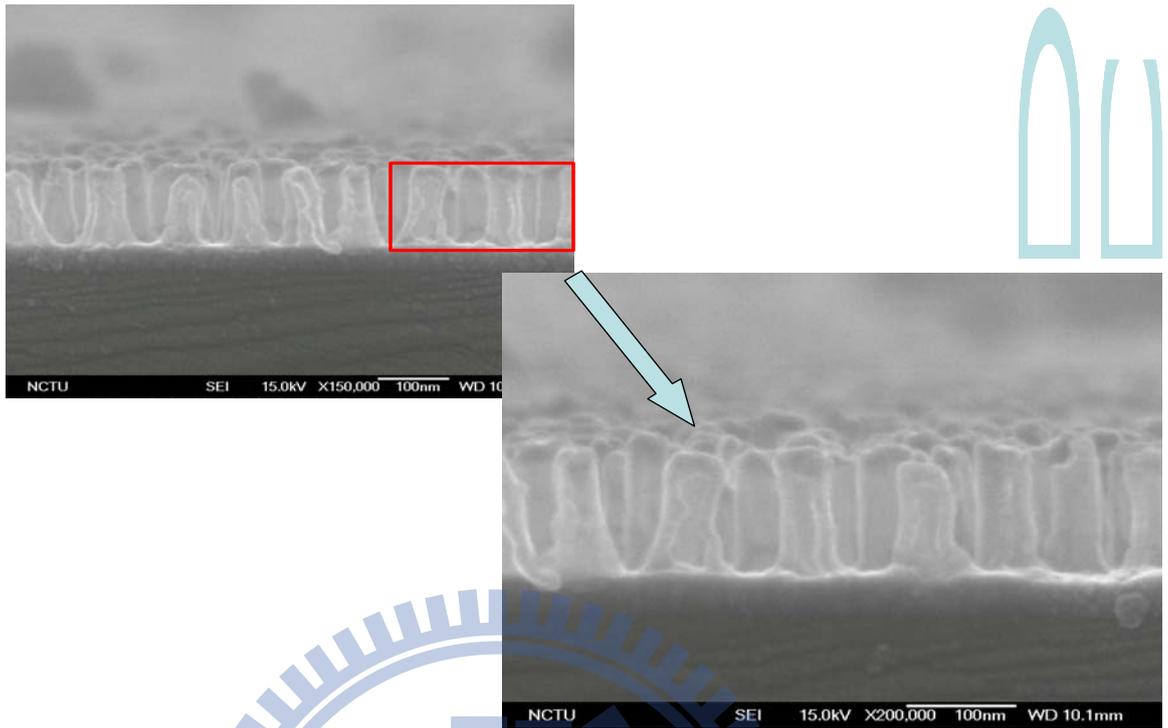


圖 3-19 從 SEM 剖面圖我們也可以觀察到中空的结构

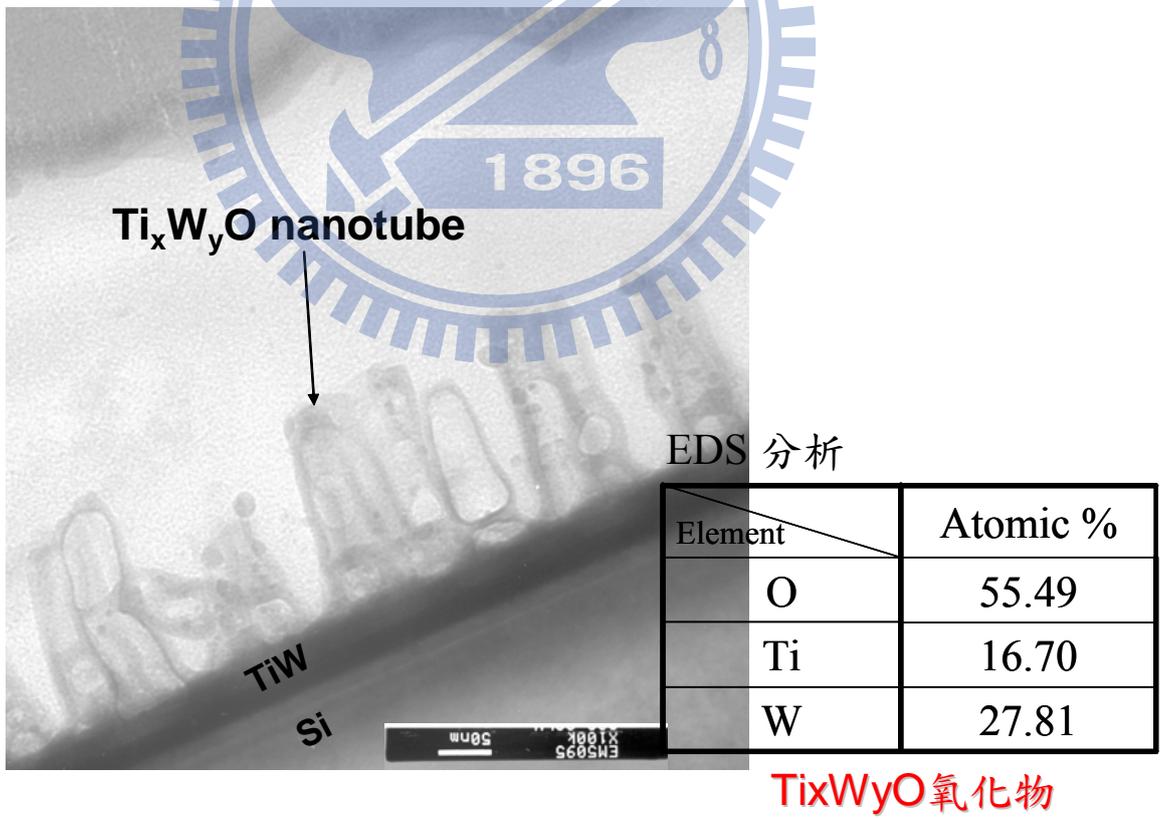


圖 3-20 TEM 剖面圖 and EDS 分析

第四章 利用氧化鋁模板製作不同 W/Ti 成分比的奈米結構

從目前的文獻來看不曾出現過 self-growing tube structure 多是 dot or rod 結構。文獻上發表的中空奈米結構都是利用 AAO 板模配合上薄膜沉積的技術，將薄膜鍍在 AAO 的管壁上，在利用蝕刻與去除 AAO 而得的中空奈米結構。且依組成元素來分類，主要可為氧化銻 (IrO_2)、氧化鋅 (ZnO)、氧化鈦 (TiO_2)、氧化鎢 (W_2O_3) 等金屬的單成份奈米柱結構，如圖 4-1~4-4 所示。故本實驗研究希望利用上章節的結果，進一步的對不同 AAO 板模孔洞的大小對其中空結構的影響和不同 Ti/W 成分比的薄膜使用 AAO 膜板造成奈米結構的變化做探討。

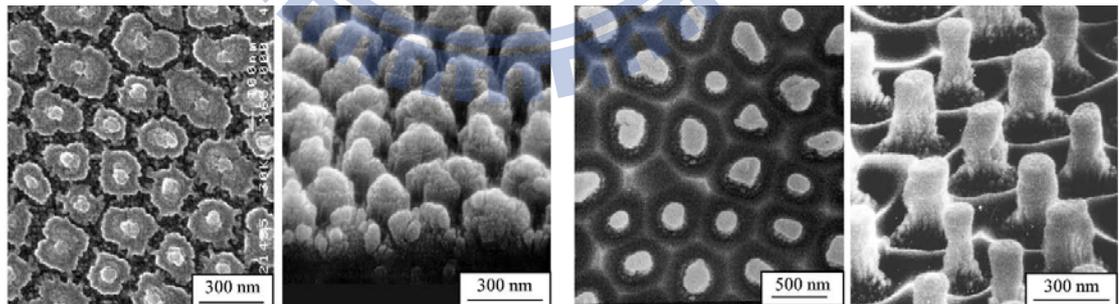


圖 4-1 Scanning electron micrographs of the surface and cross-fractures of the nanostructured tantalum oxides formed from the Ta_ Al bilayers^[76]

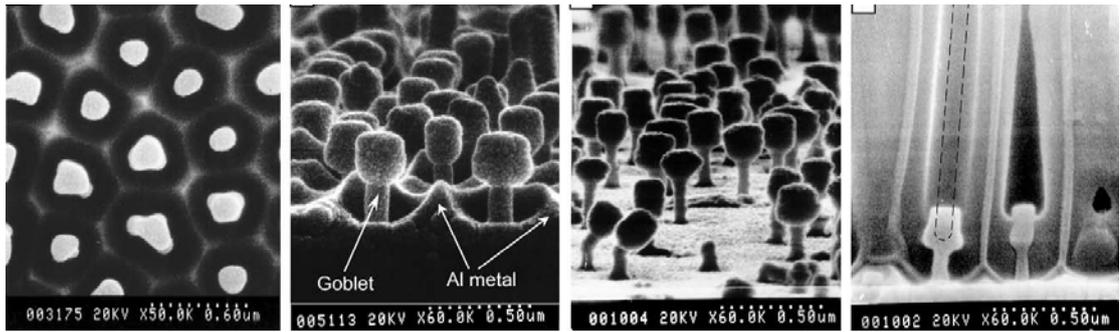


圖 4-2 SEM micrographs of the surfaces and cross-fractures of the Nb_ Al bilayer^[76]

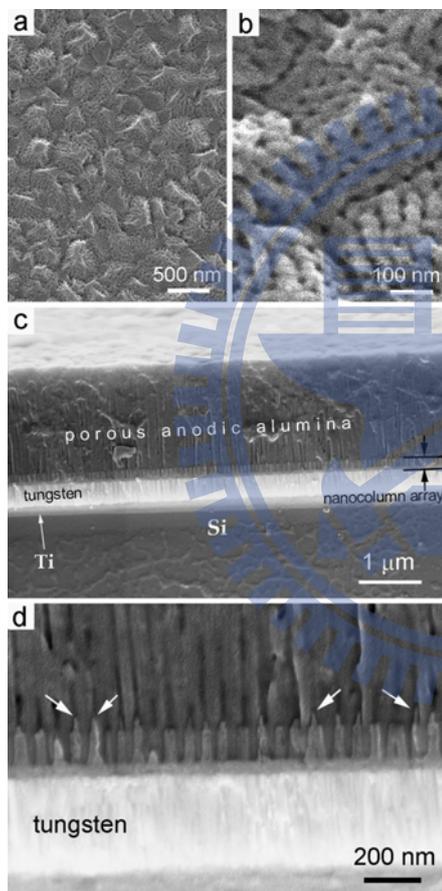


圖 4-3 SEM views of (a, b) the surface and (c, d) cross fractures of the Al/W/Ti/Si sample after anodizing followed.^[77]

4-1 實驗試片配製：

本研究所使用試片的基材為 p-type (100) 面的矽基材，利用 sputter 製程 (Two E-gun evaporation) 分別在 P-type Si (100) wafer 鍍上不同混和比例的 Ti/W layer (共 40 nm, 分別為 4/0, 2/2, 1/3, 3/1, 0/4)，之後利用熱阻絲蒸鍍系統 (thermal evaporator coater) 在高真空環境下 (4×10^{-6} Torr) 蒸鍍 1~1.5 μm 的純鋁 (99.999%)。完成上述步驟後，把試片切割為 20 mm \times 25 mm 大小。(我們所做的試片有經過歐傑電子表面原子分析儀分析，確認其成分比為我們所要的試片)

4-2 實驗方法設計：

利用 AL 的陽極氧化製程的 AAO template

One step: AL 陽極氧化 (AAO)

Two step: Metal-oxide 陽極氧化

Third step: AAO remove

Forth step: ultra-sonic vibration

4-3 實驗條件設計(一):

Self-organized Ti/W-oxide nanotube arrays

- Different anodizing voltage in 1st anodization (10, 20, 30, 40, 60, 80, 100 V) , on same 2nd anodization voltage(80V)

4-3-1 實驗結果與討論(一)

本實驗 AAO 於電流 down 至 1 mA 時, 停止 1st 的陽極氧化過程。此時將電壓調至 80V, 重新開始執行進一步的 2nd 的陽極氧化過程約 10s, 此時 nanodots structure 會迅速的成長藉以形成 nanotubes structure, 之後將試片浸泡在 1.5wt%的鉻酸中, 在 60⁰C 下浸泡 10 分鐘後, 去除一部分 AAO 將其奈米結構裸露出來, 然後在將此試片於 ultra-sonic 下震盪 30 分鐘, 使將中空斷口呈現出來。

從實驗結果來看, 於 10V/AAO 的試片未發現中空結構, 此時的奈米結構為實心的柱狀結構, 如圖 4-4(a)所示。於 20V/AAO and 30V/AAO 的試片有疑似的中空結構, 但大部分的實質上還是實心的柱狀結構, 如圖 4-4(b)/(c)所示。於 40V/AAO 的試片開始出現大量的中空結構, 如圖 4-4(d)所示。進一步的從 60V/AAO, 80V/AAO, 100V/AAO 的試片我們也都發現大量的中空結構, 如圖

4-4(e)/(f)/(g) 。為何中空結構只出現在 AAO 電壓大於 30V 的試片？
我們可以從奈米柱的直徑來說明為何中空結構出現在大於 30V 的試片上，我們觀察到此中空結構的壁厚大約介於 8 nm~12 nm(平均 10 nm) ，而從之前對於 AAO 電壓與奈米結構直徑的關希曲線圖，我們可以知道當 AAO 電壓介於 10V~30V 時，奈米結構柱得直徑介於 18~25 nm 間，此直徑大小不足以建構出壁厚為 10 nm 的中空結構。
當 AAO 電壓介於 40V~100V，其奈米結構直徑介於 40~60 nm，所以此大小的直徑足以建構壁厚為 10 nm 的中空奈米結構出來。所以我們才無法於 AAO/40V 以下的試片上觀察到中空結構。

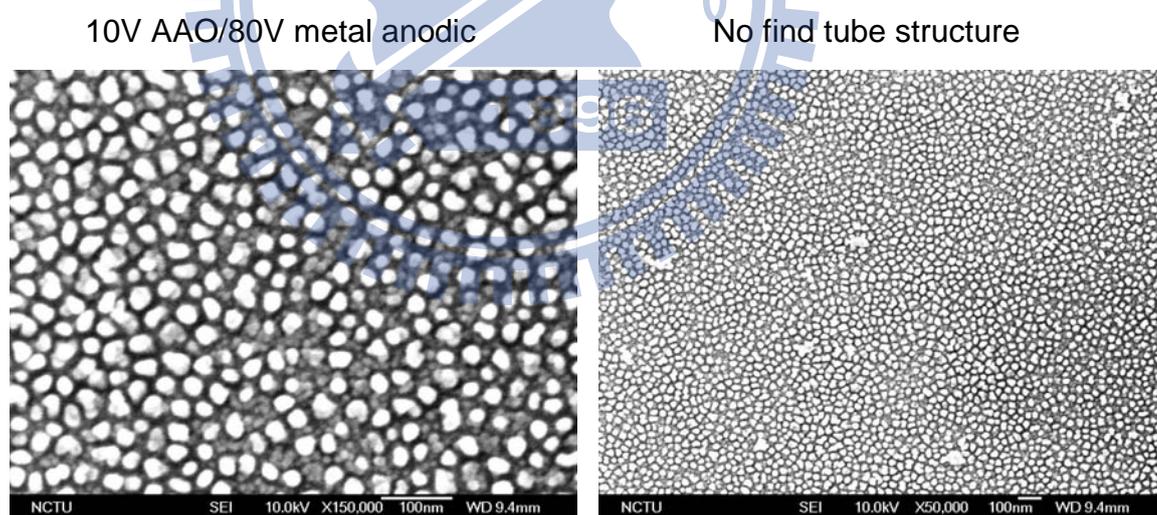
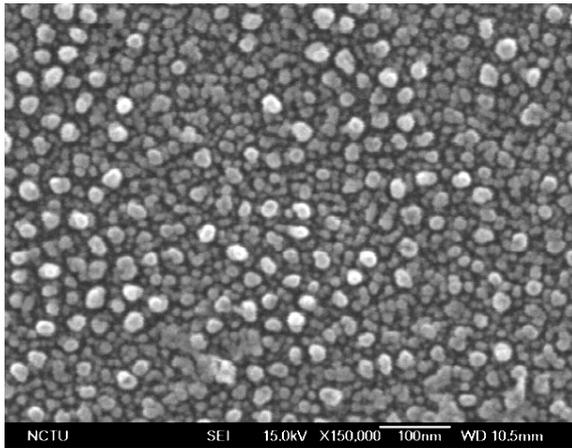


圖 4-4(a)

20V AAO/80V metal anodic



No find tube structure

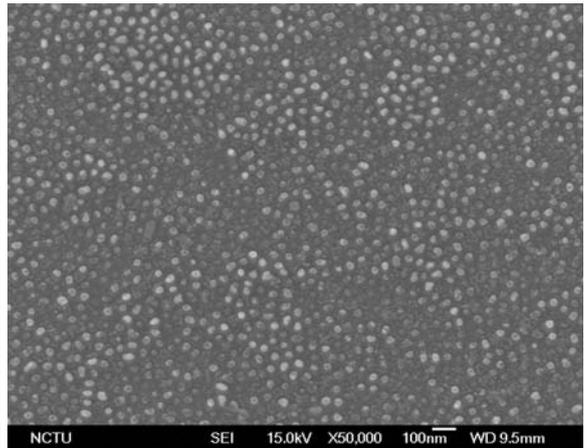
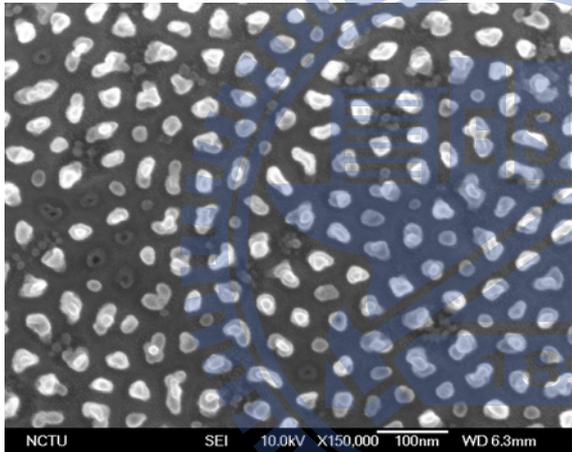


圖 4-4(b)

30V AAO/80V metal anodic



find some tube structure, wall thickness

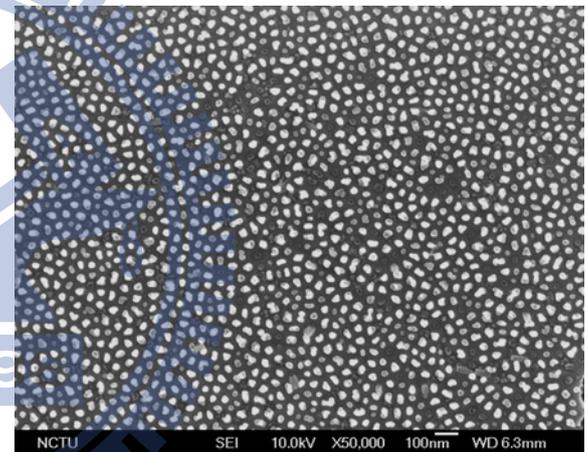
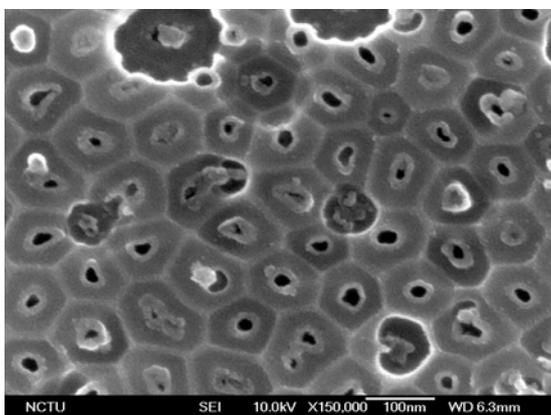


圖 4-4(c)

40V AAO/80V metal anodic



find tube structure, wall thickness~10 nm

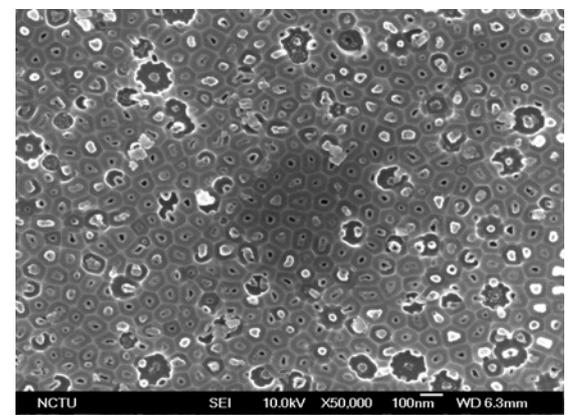


圖 4-4(d)

60V AAO/80V metal anodic

find tube structure, wall thickness~10 nm

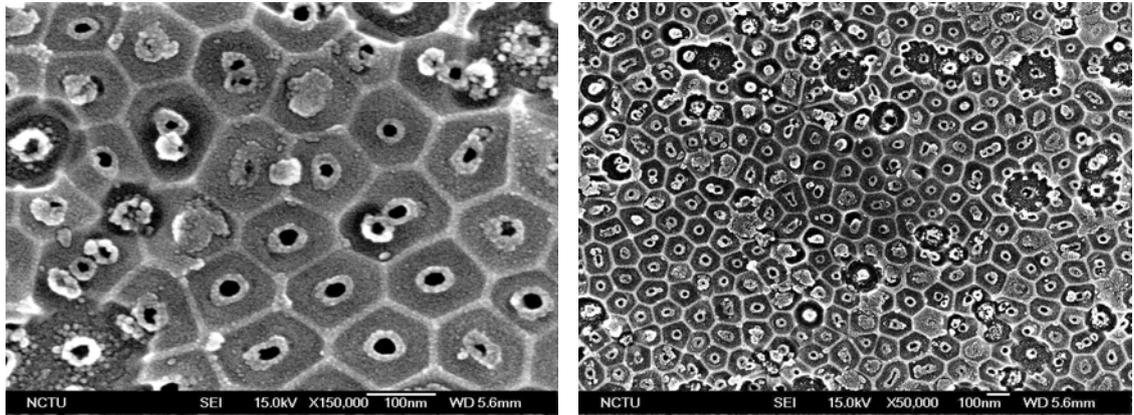


圖 4-4(e)

80V AAO/80V metal anodic

find tube structure, wall thickness~10 nm

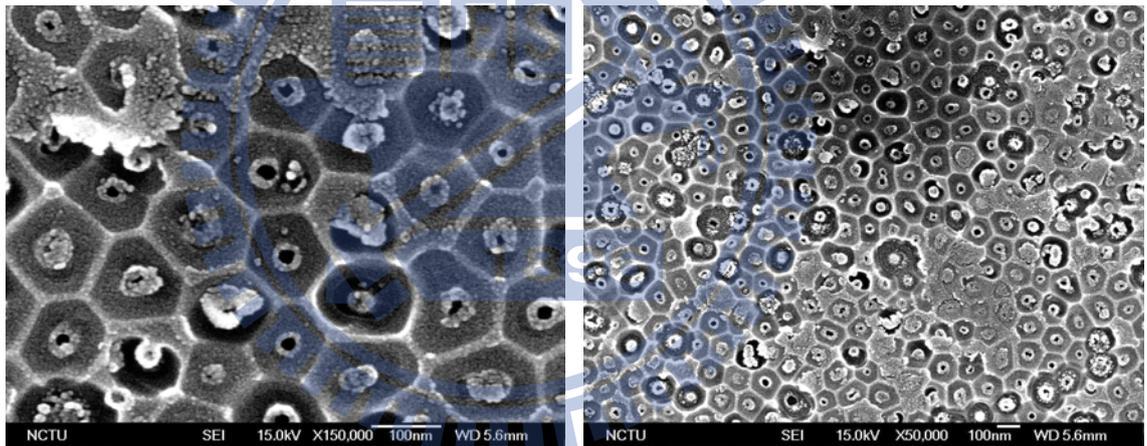


圖 4-4(f)

100V AAO/80V metal anodic

find tube structure, wall thickness~10 nm

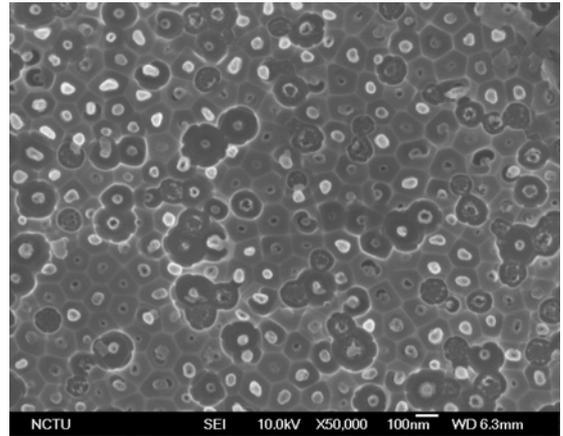
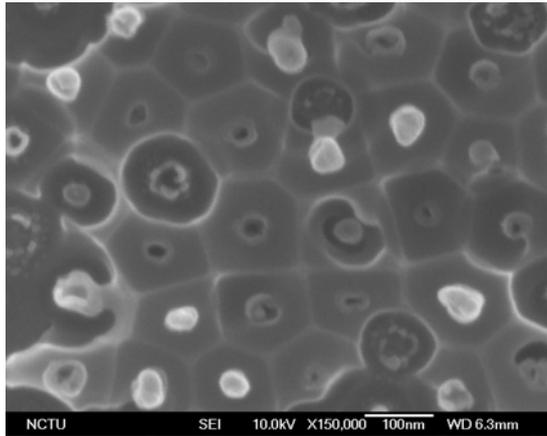
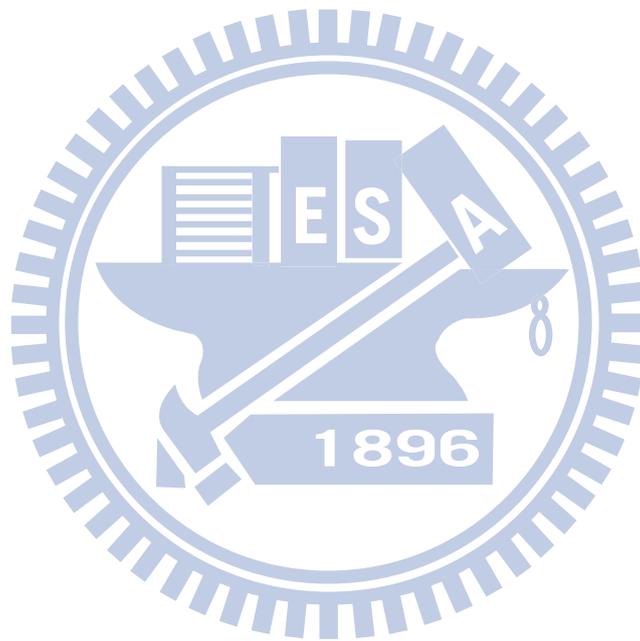


圖 4-4(g)



4-4 實驗條件設計(二):

Self-organized Ti/W-oxide nanorod arrays

- Same 1st anodization:40V /2nd

anodization:100V at different Ti/W composition
ratio

4-4-1 實驗結果與討論(二)

本實驗在於我們想在進一步的了解不同的 Ti/W 比例是否也會影響中空奈米結構的形成。根據上述的結論，我們選擇 40V/AAO 做為我們奈米結構的模板，配合上不同比例的 Ti/W 薄膜，於相同的 2nd 的陽極氧化電壓 100V 下進行 10s 奈米結構的成長，在於 ultra-sonic 下震盪 30 分鐘。從實驗 SEM 照片結果來看，純 Ti 薄膜的試片並沒有出現中空結構，這結果與目前文獻上陳述的是一樣的，如圖 4-5(a) 所示。當 Ti/W 比例為 3:1 時，我們也沒發現任何的中空結構出現，如圖 4-5(b) 所示。當 Ti/W 比例為 1:1 / 1:3 / 0:4 時，我們都可以發現到中空奈米柱狀結構，如圖 4-5(c)/(d)/(e) 所示。我們觀察到純 Ti 薄膜時為實心的柱狀奈米結構，於純 W 時為中空的柱狀奈米結構，我們了解隨著 W 的比例增加，奈米結構的成長機制由 Ti 逐漸的轉為 W 所掌控，所以結構由實心逐漸轉為中空結構。至於為何 W 的奈

米結構為中空和其成長的機制為何有待進一步的分析和研究，於本研究不做論述。

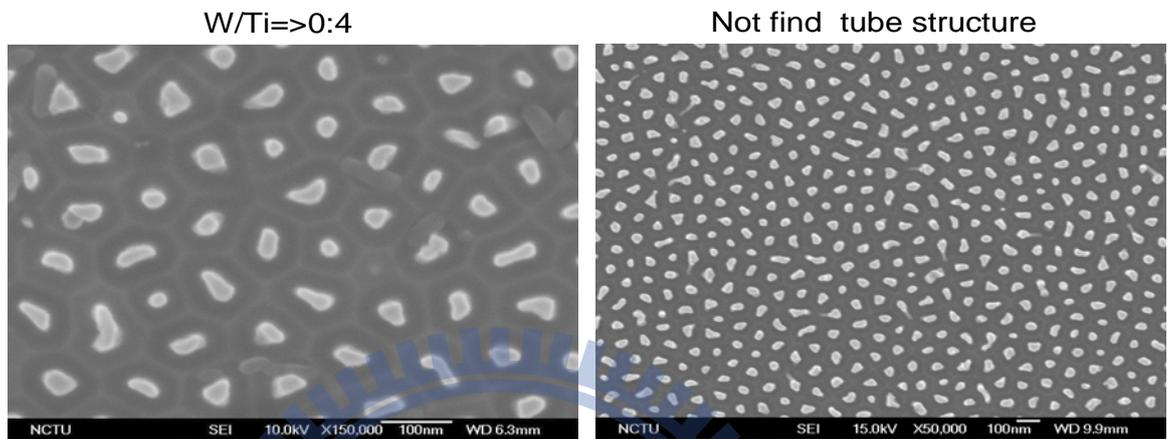


圖 4-5(a)

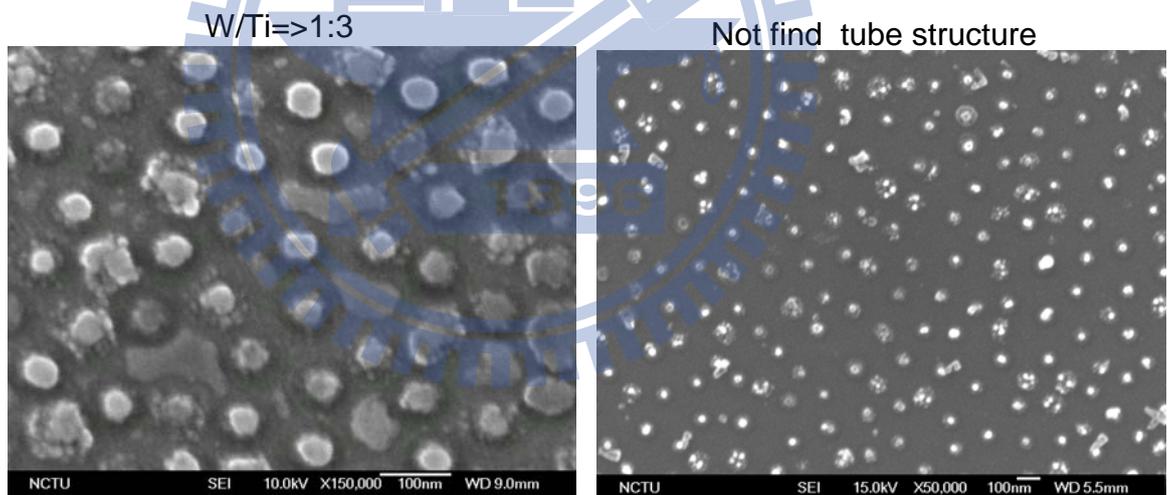


圖 4-5(b)

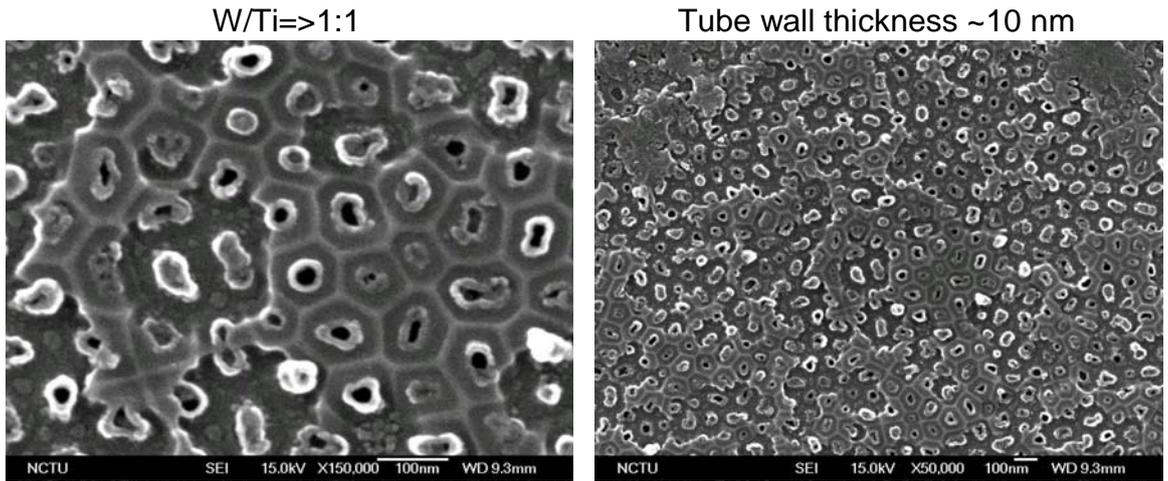


圖 4-5(c)

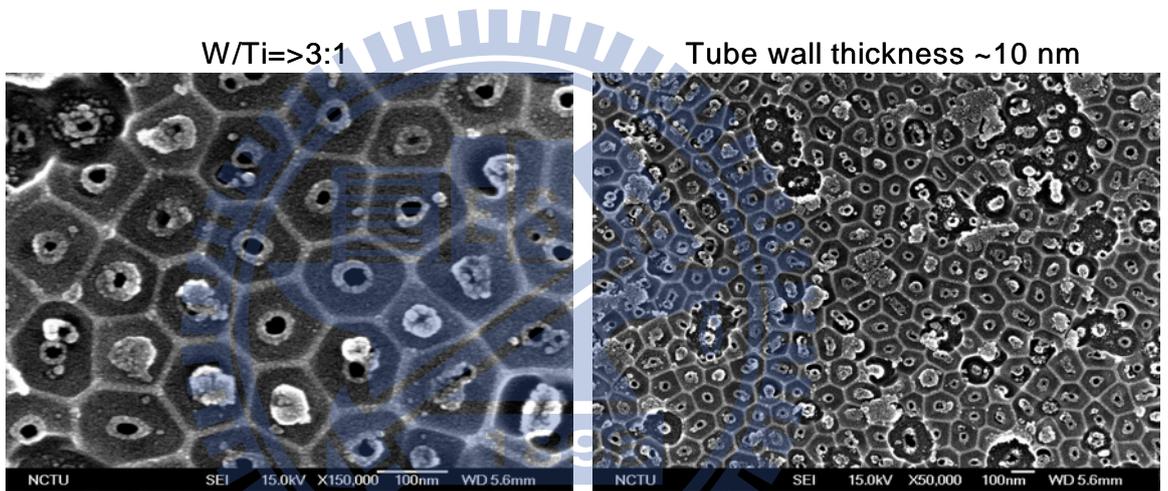


圖 4-5(d)

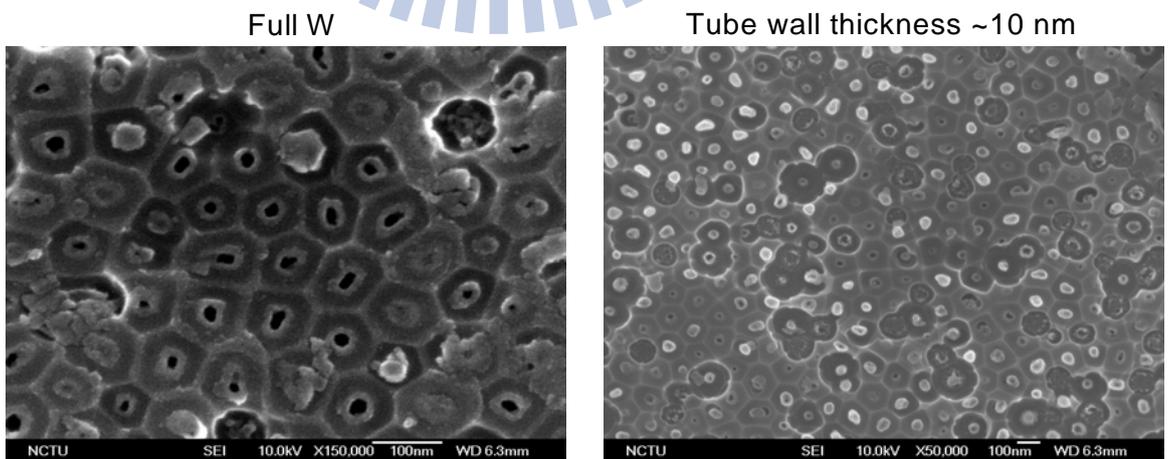


圖 4-5(e)

第五章 成長機制討論

我們已經可以利用陽極氧化鋁模板成功的製造出 nanotubes structure，這個章結我們將對其 nanotubes structure 的成長機制提出我們的看法。我們利用各個時間點 SEM 的剖面圖，對其成長做一些討論：於整個陽極氧化過程中，一開始我們可以看到當電流開始下降時也是 barrier-layer 接觸到底層金屬薄膜時奈米點開始成長，如圖 5-1 所示，此時還未見中空結構。當電流持續下降至 1 mA 間，奈米點持續成長突破 barrier-layer 且開始出現中空結構，如圖 5-2 and 圖 5-3 所示。當我們進行第二階段的陽極氧化其奈米結構迅速從奈米點成長至奈米柱且形成中空的柱狀結構，如圖 5-4 and 圖 5-5 所示。我們也從 SEM 剖面圖也觀察到奈米中空柱結構的外壁直徑大於 AAO 孔洞直徑，奈米中空柱結構的內壁直徑小於 AAO 孔洞直徑，如圖 5-6(b)所示。依據上述觀察的結果，我們提出一個成長機制的假設，一開始我們可以看到當電流開始下降時當 AAO 的 barrier-layer 接觸到底層金屬薄膜時，底層 film 解離出來的金屬陽離子受電場的影響擴散至 barrier-layer 與氧化鋁或電解液解離的氧原子結合形成奈米點結構，如圖 5-7(a)/(b)所示。且從文獻上我們可以知道 AAO 結構於靠近孔洞的結構為 amorphous contaminated alumina，如圖 5-6(b)[編號(3)] [78][79]，於此結構中結構充滿著 physical defects, cation

vacancies, electrolyte species，此結構提供金屬離子游離的通道，在此通道金屬離子有較高的 migrate，假設金屬離子藉由 AAO 管壁擴散速率大於通過氧化物的擴散速率，奈米柱沿著 AAO 孔壁往上成長是可預期的。所以隨著時間增加奈米點結構突破 barrier-layer，金屬離子受電場影響沿著 AAO 管壁通道移動，此時開始出現明確的中空結構，如圖 5-7(c)所示，當我們改變電壓金屬陽離子受電場的影響迅速沿著 AAO 孔洞壁向上擴散與氧化鋁的氧原子結合成金屬氧化物而釋放出鋁離子而向上成長，如圖 5-7(d) and 5-7(e)所示。整個過程我們發現最後形成的奈米中空柱結構的頂蓋與奈米柱壁並非緊密的結合，而是有些許的空隙存在，如圖 5-5 所示，這也說明中空奈米柱成長是可行，因為若是柱內為真空或是電解液經擴散進入空柱內都不足以讓中空奈米柱快速成長，電解液要是經由頂蓋與柱壁間的空隙進入填充中空部分，將使得奈米中空結構成形。這只是我們初步的假設還需要更進一步的驗證實驗才可以真正的去了解其成長的機制。

從之前的 EDS 我們知道其藉由陽極氧化輔助成長的奈米結構主要為鎢/鈦/氧所組成，且從 XPS 表面分析，我們也可以驗證此奈米結構是為鎢/鈦/氧所組成，如圖 5-8 所示，此次我們還未對其細部頻譜做進一步的分析。我們也將此試片進行 AES 縱深分析，如圖 5-9 所示，標示區域(I)為奈米柱的部分，一開始氧原子比重高，在於試片

與空氣接觸後附著些許的氧原子所致，至於一開始 Ti 的比重高於 W，在於 Ti 於 AAO 的擴散速度 > W 於 AAO 的擴散速度，所以奈米結構成長初期 Ti 的氧化物成分比重高些，隨著奈米結構突破 barrier-layer，Ti 和 W 的比重趨於一致，這結果與之前 EDS 的結果是一致的，區域(II)為 Ti/W composite film 的部分，區域(III)為 Si 基材的部分。

為了確認及瞭解其奈米柱成結晶系，我們進一步的利用 XRD 來做分析，但從結果看來此奈米結構柱的結晶性不好，圖譜呈現非晶質狀態，沒有相對 peak 可以比對，所以我們無法得知此奈米結構主要的結晶態為何，故我們認定此藉由陽極氧化輔助成長奈米結構柱為 amorphous 結構。

從另外一項光激發螢光量測 (Photoluminescence, PL) 得知，如圖 5-10 所示，由圖譜可以觀察到， TiO_x 在 372 nm (3.3 eV) 有個小小的 peak， WO_x 在 448 nm (2.77 eV) 有個寬廣的 peak， Ti_xW_yO 在 435 nm (2.85 eV) 有個微弱寬廣的 peak。這可能來之於 W/Ti 為間接能隙和藉由陽極氧化輔助所得到的氧化鈦或氧化鈦鎢或氧化鎢結構其結晶性微弱，所以我們得到的 PL 沒有很明確的 Peak 訊號。但我們可以知到隨著 W 的比重越高，PL 訊號漸漸向右移動來到 WO_x 範圍 and 其放光強度 $WO_x > Ti_xW_yO > TiO_x$ 。

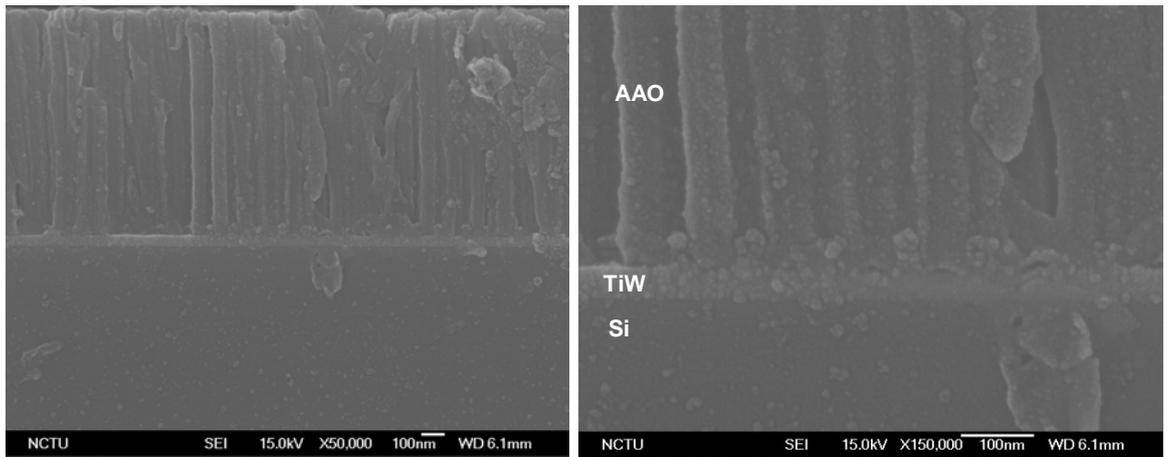


圖 5-1 電流下降點

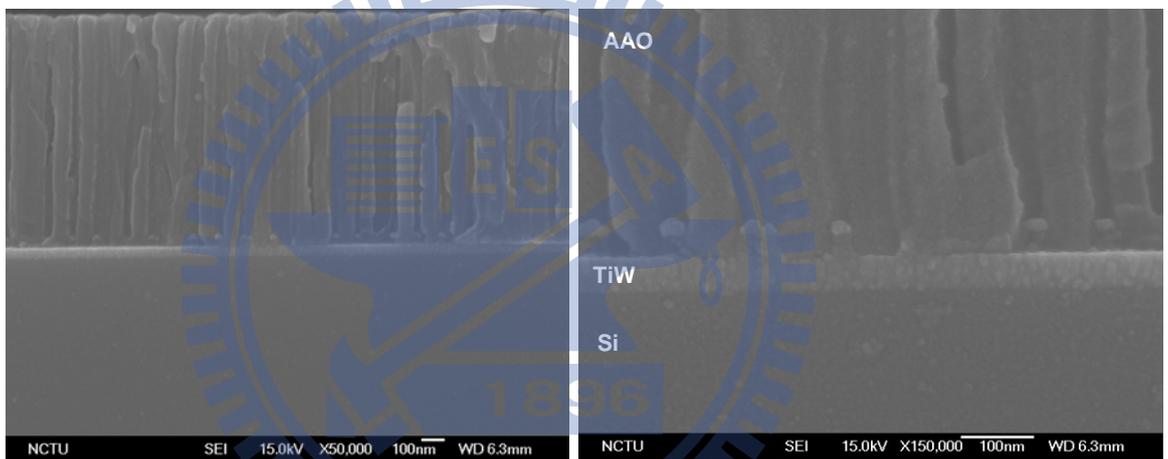


圖 5-2 電流下降 middle 點

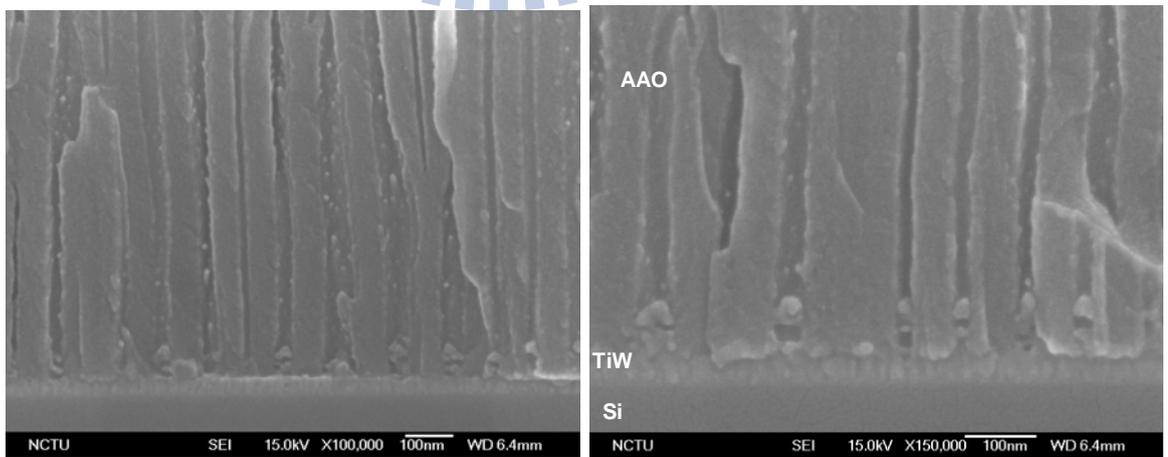


圖 5-3 電流 1 mA 點

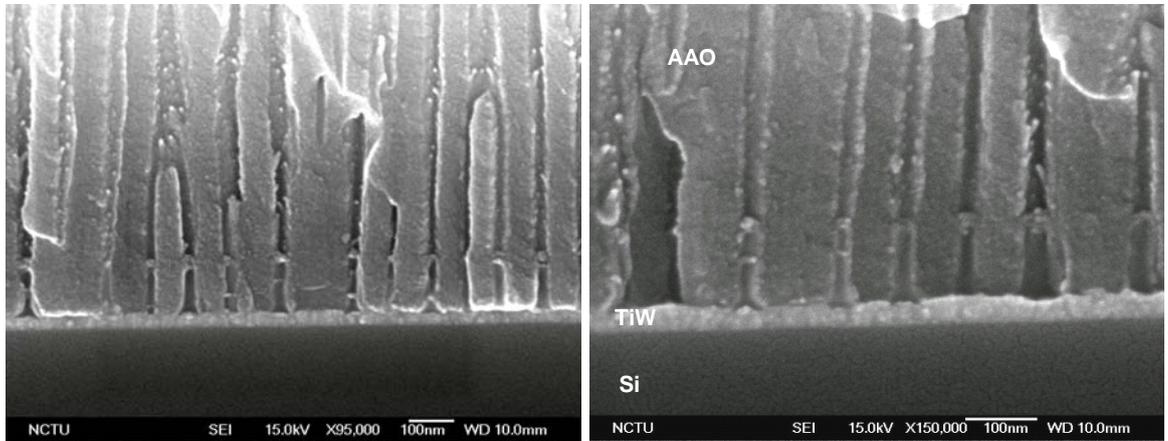


圖 5-4 金屬陽極氧化 0.5 s

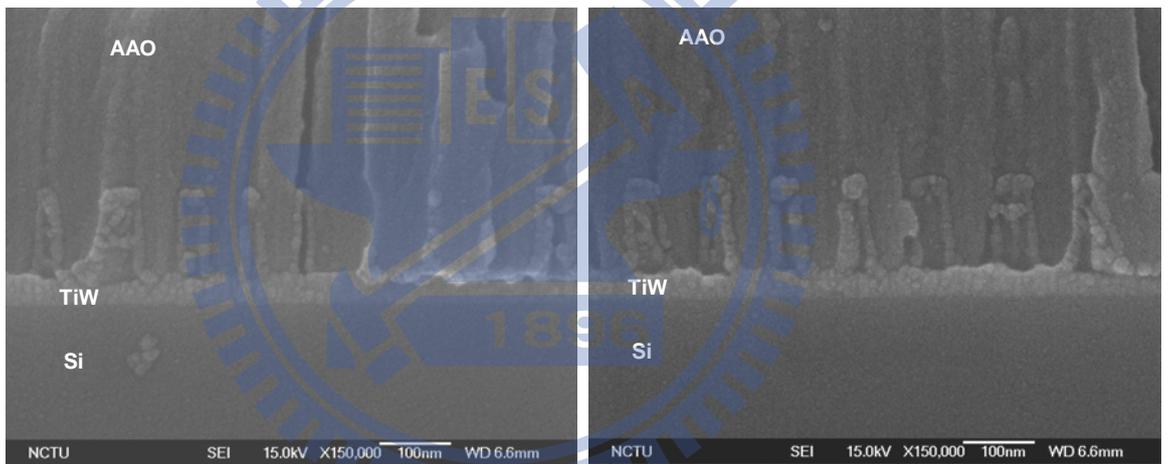


圖 5-5 金屬陽極氧化 10 s

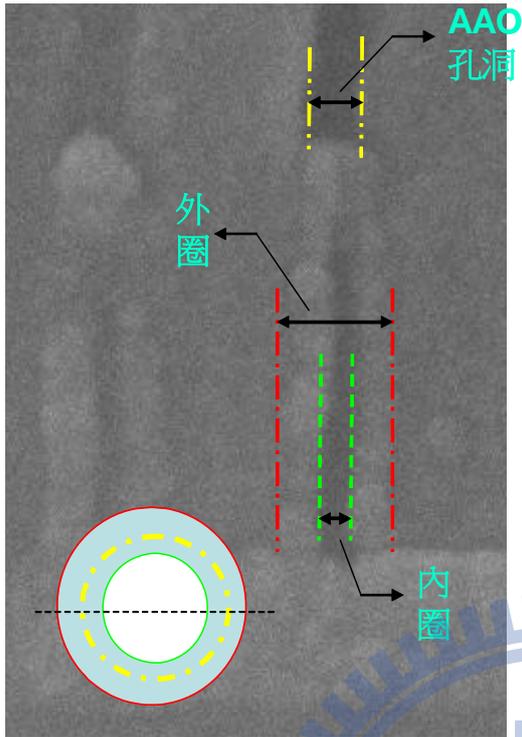


圖 5-6(a) 中空奈米柱與 AAO 相關圖

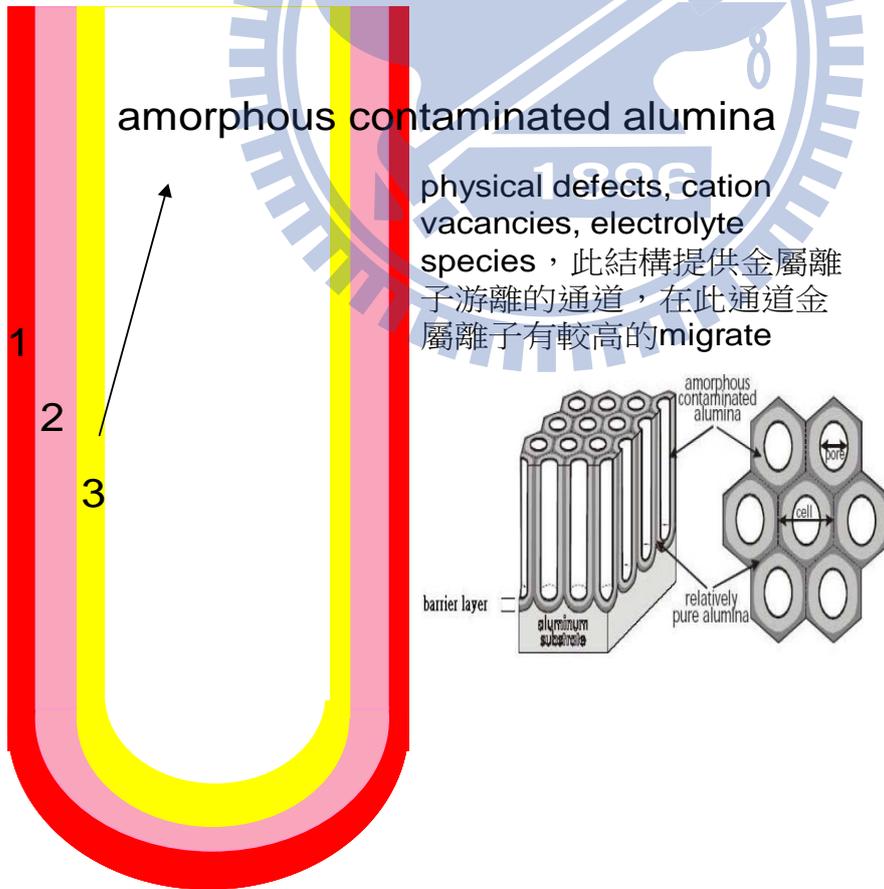


圖 5-6(b) AAO 結構圖 [78][79]

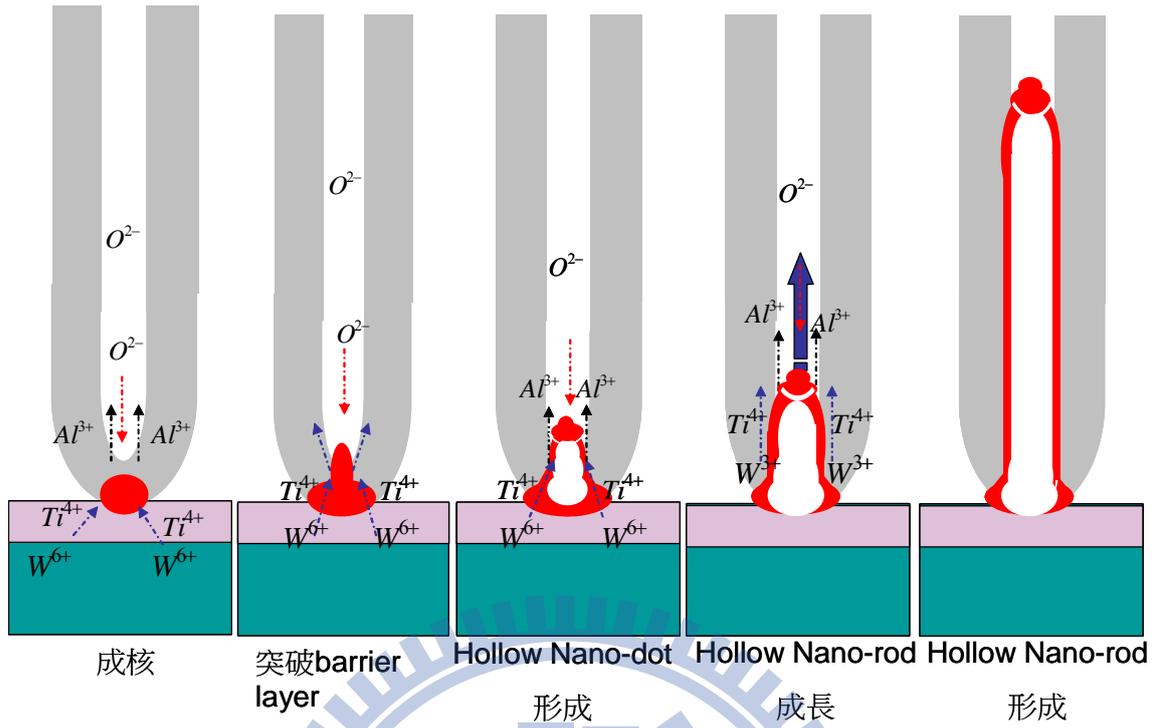


圖 5-7(a)

圖 5-7(b)

圖 5-7(c)

圖 5-7(d)

圖 5-7(e)

圖 5-7-(a)~(e) 奈米中空結構成長示意圖

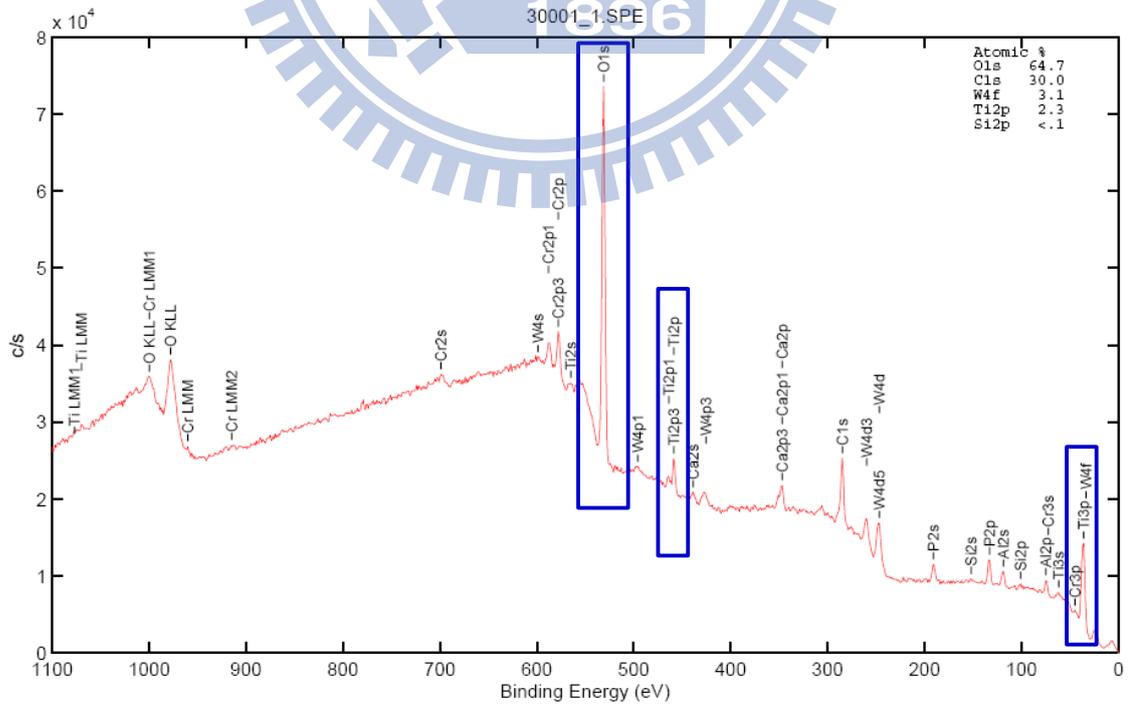


圖 5-8 XPS 表面分析結果

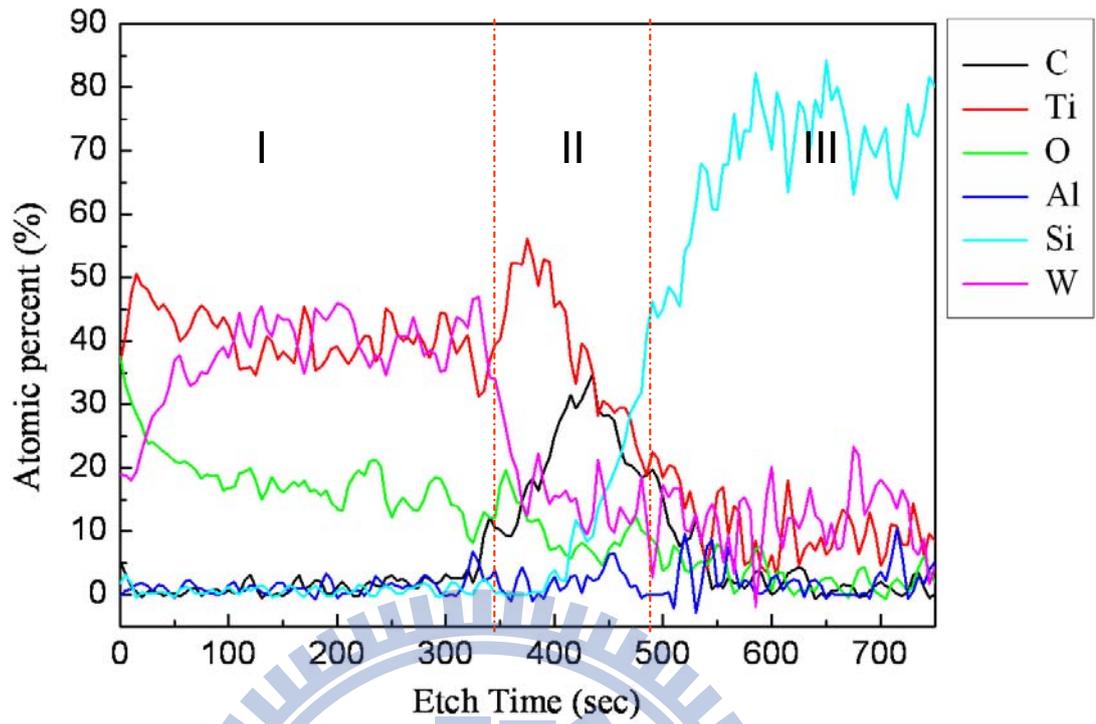


圖 5-9 AES 縱深分析結果

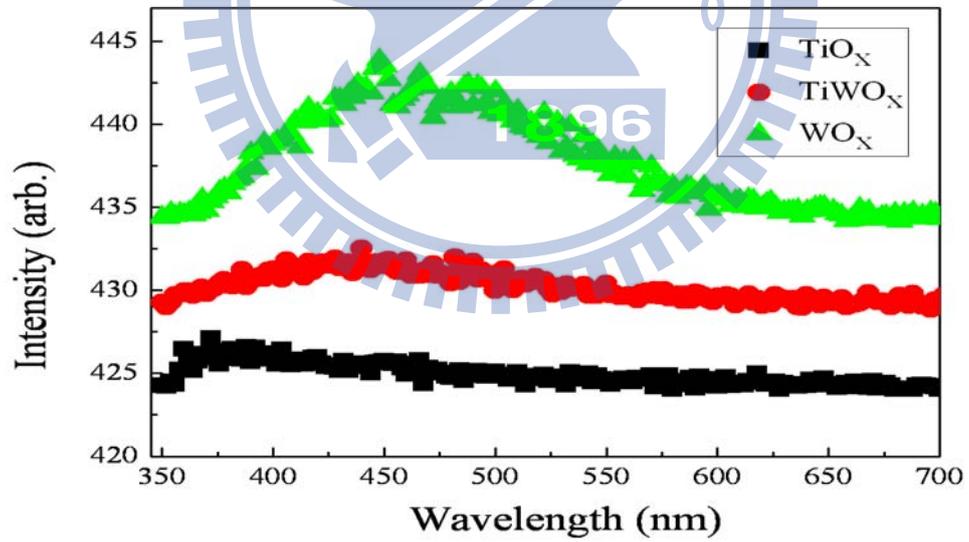


圖 5-10 PL 分析結果

第六章 總結

本研究成功在矽基材上利用兩階段的陽極氧化方法配製 nanotubes structure。第一階段為配合草酸電解液製備出 AAO 模板和奈米點結構的形成。此外，利用第二階段高電壓的陽極氧化形成中空奈米柱結構。並藉由 SEM/TEM/Ultra sonic vibration 去驗證中空結構的存在，也針對不同的 AAO 結構和不同成分比的鈦鎢薄膜對中空奈米柱的影響做探討。對於中空奈米結構的成長機制也提出我們的看法和探討，從 EDS/AES/XPS 的初步結果，我們雖然無法明確的知道其晶體和其鍵結結構為何，但可以讓我們了解奈米中空結構為 Ti/W/O 元素所組成。下列為將上述的結果與討論做條列式的整理，我們可以得到以下的結論和特性：

a) 施加於 AAO 的電壓大小不會影響奈米結構所成長的氧化物高度，孔洞直徑於 10V~30V 緩慢增加，之後隨著施加電壓越高而隨之增加，孔距會隨著 AAO 施加電壓越高，最後趨於穩定。

b) 施加在 Ti/W 陽極氧化的電壓不會影響其成長直徑及 Pitch，Ti/W 氧化物高度和電壓關係是成正比，ratio~1.4337。

c) Ti/W 奈米結構氧化物在相當短的時間內就已經成長至一定高度，tube 的高度不隨著 anodization time 增加而增加。

d) 本實驗的 Nanorod 是一中空的結構，這是目前的文獻來看不曾出現過的 self-growing tube structure，大部分的文獻多是 dot or rod 結構。文獻上發表過的中空奈米結構都是利用 AAO 板模配合上薄膜沉積的技術，將薄膜鍍在 AAO 的管壁上，在利用蝕刻與去除 AAO 而得的中空奈米結構。所以本研究出的 self-growing 中空奈米結構是一項重大的發現。

e) 我們也發現此中空結構的壁厚大約介於 8 nm~12 nm(平均 10 nm)，所以必須當 AAO 板模孔洞的直徑大於 20 nm 以上才能建構出中空結構。

f) 且當 W 的含量漸漸增加時，我們觀察到奈米結構由純實心的柱狀奈米結構逐漸轉為中空結構。也就是說我們可以假設隨著 W 的比例增加，奈米結構的成長機制由 Ti 逐漸的轉為 W 所掌控。至於為何 W 的奈米結構為中空和其成長的機制為何有待進一步的分析和研究。

g) 此藉由陽極氧化輔助成長中空奈米結構柱所得到的氧化鈦或氧化鈦鎢或氧化鎢結構其結晶性微弱，故此奈米結構為 amorphous 結構。從 PL 頻譜沒有很明確的 Peak 訊號，但我們可以知到隨著 W 的比重越高，PL 訊號漸漸向右移動來到 WO_x 範圍 and 其放光強度 $WO_x > TiWO_x > TiO_x$ 。

第七章 未來展望

我們利用陽極氧化的方法，在適當製程參數下獲得多孔性的AAO板模，並以此陽極氧化鋁模板成長出中空的奈米柱結構，我們也對此中空奈米柱結構的特性做一些的分析和討論，對於中空奈米柱結構我們依據SEM的剖面圖做出一些初步的成長假設。

但本實驗並未做其中空的奈米結構成分和物理及化學的特性做更進一步的分析，從初步的結果我們了解其藉由陽極氧化輔助成長的奈米柱結構為非結晶系，所以我們希望未來能對此中空奈米柱結構進行退火過程，使其加強此奈米結構柱的結晶性，以利此奈米結構柱的成分和其他一些物理性質的表現，並且希望能夠確切的將中空奈米柱結構的詳細的成長機制和特性做一次詳細的討論。

- a) X 光繞射儀 (X-ray Diffractometer, XRD)/XPS depth profile analysis
- b) 化學分析電子能譜術 (Electron Spectroscopy of Chemical Analysis, ESCA)
- c) UV-visible
- d) 光激發螢光量測 (Photoluminescence, PL)
- e) Field Emission(場效發射性)

參考文獻

- [1] S. Kawakami, T. Kawashima, T. Sato, Mechanism of shape formation of three-dimensional periodic nanostructures by bias sputtering, *Appl. Phys. Lett.* 74(1999) 463.
- [2] M.E. Zoorob, M.D.B. Charlton, G.J. Parker, JJ. Baumberg, M.C. Netti, Complete photonic bandgaps in 12-fold symmetric quasicrystals, *Nature* 404 (2000) 740.
- [3] A. P. Li, F. Müller, A. Birner, K. Nielsch, and U. Gösele, *J. Appl. Phys.*, **84**, 6023 (1998).
- [4] J. Li, C. Papadopoulos, J. M. Xu, and M. Moskovits, *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 367 (1999).
- [5]. T. Y. Tseng and J. C. Lin, *IEEE Trans. on Magnetics*,**25**, 4405, (1989)
- [6]. T. Y. Tseng and J. J. Yu, *J. Mater. Sci.*, 21, 3615 (1986)
- [7]. K. P. Jayadeven and T. Y. Tseng, *Encyclopedia of nanoscience & nanotechnology*, edited by H. S.Nalwa, Am. Sci. Publisher, Vol. 8, 333, (2004)
- [8]. A.I. Vorobyova,Outkina,*Thin Solid Films*, 3241–10, (1998)
- [9]. A. Mozalev,M. Sakairi, I. Saeki, H. Takahashi ,*Electrochimica Acta*, 48, 3155-3170, (2003)
- [10]. Alexander Mozalev, Masatoshi Sakairi and Hideaki Takahashi, *Journal of The Electrochemical Society*, 151(11), F257-F268, (2004)

- [11]. W.L. Xu, M.J. Zheng, G.Q. Ding, W.Z. Shen, *Chemical Physics Letters*, 411, 37–42, (2005)
- [12]. Woosung NAM, Hyejin SEO, Sung Chan PARK, Chang Hyun BAE1, Sang Hwan NAM, Seung Min PARK and Jeong Sook Ha, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 43, No. 11A, (2004)
- [13]. H.W.Kroto,J.R.Health,S.C.O'Brien,R.F.Curl,and R.F.Smalley,"C₆₀ : Buckminsterfullerene",*Nature*,318 162 (1985)
- [14]. S.iijima,"Helical Microtubules of graphitic carbon",*Nature*,354 56 (1991)
- [15]. Shang-Chao Hung, Yan-Kuin Su, Te-Hua Fang, Shoou-Jinn Chang, Liang-Wen Ji, *Nanotechnology*, 16 2203 (2005)
- [16]. Woo-Gwang Jung , Se-Hyuck Jung, Patrick Kung, Manijeh Razeghi, *Nanotechnology*, 17 54 (2006)
- [17]. G. S. Cheng, L. D. Zhang, Y. Zhu, G. T. Fei, L. Li, C. M. Mo and Y. Q. Mao, *Appl. Phys. Lett.*, Vol.75 No.16 2455-2457 (1999)
- [18]. C. Y. Nam, D. Tham and J. E. Fischer, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 85 No. 23 5676-5678 (2004)
- [19]. C M Park, Y S Park, Hyunsik Im and T W Kang, *Nanotechnology* , 17 952-955 (2006)
- [20]. Jeong Won Kang, Ho Jung Hwang, *Nanotechnology*, 14 402 (2003)
- [21]. Zhong L. Wang, Ruiping P. Gao, James L. Gole, John D. Stout, *Advance Materials*, 12 No. 24 1938 (2000)
- [22]. Wen-bin Fan, Le-jun Qi, Hai-tong Sun, You-yuan Zhao and Ming Lu, *Nanotechnology*, 17 1878-1883 (2006)

[23]. Zongwen Liu, Yoshio Bando, *Advance Materials*, 15 No.3, 303-305 (2003)

[24]. Maria Eugenia Toimil Molares, Veronique Buschmann, Dobri Dobrev, Reinhard Neumann, Roland Scholz, Ingrid U. Schuchert and Johann Vetter, *Advance Materials*, 13 No.1, 62-65 (2001)

[25]. J. P. Singh, T. Karabacak, T.-M. Lu, G.-C. Wang, N. Koratkar, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 85 No. 15 3226-3228 (2004)

[26] Mladen Barbic, Jack J. Mock, D. R. Smith and S. Schultz, *Journal of Applied Physics*, Vol. 91 No.11 9341-9345 (2002)

[27]. Yuanhao Gao, Helin Niu, Chuan Zeng and Qianwang Chen, *Chemical Physics Letters*, 367 141-144 (2003)

[28]. Zheng Wei Pan, Zu Rong Dai, Zhong Lin Wang, *Science*, 291 1947 (2001)

[29]. Zhong Lin Wang, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 55 159-96 (2004)

[30]. Pu Xian Gao, Yong Ding, Wenjie Mai, William L. Hughes, Changshi Lao, Zhong Lin Wang, *Science*, 309 1700 (2005)

[31]. E. Comini, G. Faglia, G. Sberveglieri, Zhengwei Pan and Zhong L. Wang, *Appl. Phys. Lett.*, Vol.81 No.10 1869-1871 (2002)

[32]. Suhua Luo, Jiyang Fan, Weili Liu¹, Miao Zhang, Zhitang Song, Chenglu Lin, Xinglong Wu and Paul K Chu, *Nanotechnology*, 17 1695-1699 (2006)

[33]. Xiang Yang Kong, Zhong Lin Wang, *Solid State Communications* 128 1-4 (2003)

[34]. Z. W. Pan, Z. R. Dai, Z. L. Wang, *Appl. Phys. Lett.*, Vol.80 No.2 309-311 (2002)

- [35]. Li YB, Bando Y, Sato T, Chemical Physics Letters, 359 (1-2) 141-145 (2002)
- [36]. Yong Ding, Xu Dong Wang, Zhong Lin Wang, Chemical Physics Letters, 398 32-36 (2004)
- [37]. E. Comini, G. Faglia, G. Sberveglieri, Zhengwei Pan and Zhong L. Wang, Appl. Phys. Lett., Vol. 81 No. 10 1869-1871 (2002)
- [38]. Jingguo Liu, Ye Zhao and Zhengjun Zhang, Journal of physics : Condensed Matter, 15 L453-L461 (2003)
- [39]. Caterina Ducati, Darryl H. Dawson, John R. Saffell, Paul A. Midgley, Appl. Phys. Lett., Vol. 85 No. 22 5385-5387 (2004)
- [40]. Steven J. Limmer, Timothy L. Hubler, Guozhong Cao, Journal of Sol-Gel Science and Technology 26, 577-581 (2003)
- [41]. Hui Huang, O K Tan, Y C Lee, M S Tse, J Guo and T White, Nanotechnology, 17 743-746 (2006)
- [42]. C M Park, Y S Park, Hyunsik Im and T W Kang, Nanotechnology , 17 952-955 (2006)
- [43]. Zongwen Liu, Yoshio Bando, Advance Materials, 15 No. 3, 303-305 (2003)
- [44]. J. P. Singh, T. Karabacak, T.-M. Lu, G.-C. Wang, N. Koratkar, Appl. Phys. Lett., Vol. 85 No. 15 3226-3228 (2004)
- [45]. G. S. Cheng, L. D. Zhang, Y. Zhu, G. T. Fei, L. Li, C. M. Mo and Y. Q. Mao, Appl. Phys. Lett., Vol. 75 No. 16 2455-2457 (1999)
- [46]. C. Y. Nam, D. Tham and J. E. Fischer, Appl. Phys. Lett., Vol. 85 No. 23 5676-5678 (2004)

- [47]. Xiang feng Duan, Jian fang Wang and Charles M. Lieber, Appl. Phys. Lett., Vol. 76 No. 9 1116-1118 (2000)
- [48]. Zheng Gong, ZhiChuan Niu and ZhiDan Fang, Nanotechnology, 17 1140-1145 (2006)
- [49]. Dmitri Routkevitch, Terry Bigioni, Martin Moskovits and Jing Ming Xu, J. Phys. Chem., 100 14037-14047 (1996)
- [50]. Jun Zhou, Ning Sheng Xu, Shao-Zhi Deng, Jun Chen, Jun Cong She and Zhong-Lin Wang, Advance Materials, 15 No.21, 1835-1840 (2003)
- [51]. X S Peng, X F Wang, Y W Wang, C Z Wang, G W Meng and L D Zhang, Journal of Physics D: Applied Physics, 35 L101-L104 (2002)
- [52] Mladen Barbic, Jack J. Mock, D. R. Smith and S. Schultz, Journal of Applied Physics, Vol. 91 No.11 9341-9345 (2002)
- [53]. Yuanhao Gao, Helin Niu, Chuan Zeng and Qianwang Chen, Chemical Physics Letters, 367 141-144 (2003)
- [54]. Maria Eugenia Toimil Molares, Veronique Buschmann, Dobri Dobrev, Reinhard Neumann, Roland Scholz, Ingrid U. Schuchert and Johann Vetter, Advance Materials, 13 No.1, 62-65 (2001)
- [55]. A.P. Li, F. Müller, A. Birner, K. Nielsch, and U. Gösele, Adv. Mater., **11**, 483 (1999).
- [56]. Dmitri Routkevitch, Alexander N. Govyadinov and Peter P. Mardilovich, MEMS. 2, 39 (2000).
- [57]. G. E. Thompson, Thin solid films., **297**, 192 (1997).
- [58]. O. Jessensky, F. Müller, U. Gösele, Appl. Phys. Lett., **72**, 1173 (1998).

- [59]. Sunil Kumar Thamida and Hsueh-Chia Chang, *CHAOS*, **12**, 240 (2002).
- [60]. O. Jessensky, F. Müller, U. Gösele, *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 1173 (1998)
- [61]. G.E Thomposon, *Thin solid films*. 297, 192 (1997)
- [62]. H. Chik, J. M. Xu, *Mater. Sci. and Engin. R*, **43**, 103 (2004).
- [63]. Yu-Guo Guo, Li-Jun Wan, Chuan-Feng Zhu, De-Liang Yang, Dong-Min Chen, Chun-Li Bai, *Adv. Mater.*, **15**, 664 (2003).
- [64]. 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).
- [65]. Y. Hattori, Y. Watanabe, S. Kawasaki, F. Okino, B. K. Pradhan, T. Kyotani, A. Tomita, H. Touhara, *Carbon*, **37**, 1033 (1999).
- [66]. W. Xu, T. Kyotani, B. K. Pradhan, T. Nakajima, A. Tomita , *Adv. Mater.*, **15**, 1087 (2003).
- [67]. 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).
- [68]. Y. C. Sui, J. A. González-León, A. Bermúdez, J. M. Saniger, *Carbon*, **39**, 1709 (2001).

- [69]. Meng-Ke Li, Mei Lu, Ling-Bin Kong, Xin-Yong Guo, Hu-Lin Li, Mater. Sci. and Engin. A, **354**, 92 (2003).
- [70]. Chengwei Wang and Menke Li, Chinese Science Bulletin, **45**, 15 (2000).
- [71]. Jung Sang Suh, Jin Seung Lee, Hoseong Kim, Synthetic Metals, **123**, 381 (2001).
- [72]. Mun Ja Kim, Jong Hyung Choi, Jong Bae Park, Seong Kyu Kim, Ji-Beom Yoo, Chong-Yun Park, Thin Solid Films, **435**, 312 (2003).
- [73]. W. B. Choi, B. -H. Cheong, J. J. Kim, J. Chu, E. Bae, Adv. Mater., **13**, 80 (2003).
- [74]. Quanchang Li, Vageesh Kumar, Yan Li, Haitao Zhang, Tobin J. Marks, and Robert P. H. Chang, Chem. Mater., **17**, 1001 (2005).
- [75]. J. F. Conley Jr, L. Stecker, and Y. Ono, Nanotechnology, **16**, 292 (2005).
- [76]. A. Mozalev, M. Sakaeki, H. Takahashi, Electrochimica Acta **48** (2003) 3155-3170.

[77]. Alexander Mozalev, Viacheslav Khatko, Carla Bittencourt, Achim Walter Hassel, Gennadii Gorokh, Eduard Lobet, and Xavier Correig, Chem. Mater., 2008, 20, 6482-6493.

[78]. Dmitri Routkevitch, Alexander N. Govyadinov and Peter P. Mardilovich, MEMS. 2, 39(2000)

[79]. Alexander Mozalev, Viacheslav Khatko, Caria Bittencourt, Achim Walter Hassel, Gennadii Gorokh, Eduard Llobet, and Xavier Correig, Chem. Mater. 2008, 20, 6482-6493.

[80]. A. P. Li, F. Muller, A. Birner, K. Nielsch, U. Gosele, JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, Dec. 1998, Volume 84, number 11, 6023-6026.

[81]. Alexander Mozalev, Masatoshi Sakairi,* and Hideaki Takahashi, Journal of The Electrochemical Society, 151 ~11, F257-F268 , 2004.

[82]. Alexander Mozalev, Viacheslav Khatko, Carla Bittencourt, Achim Walter Hassel, Gennadii Gorokh, Eduard Lobet, and Xavier Correig, Chem. Mater 2008, 20, 6482-6493

[83]. Song-Zhu Chu, Satoru Inoue, Kenji Wada, Shunichi Hishita, and Keiji Kurashima, Adv. Funct. Mater. 2005, 73, 1343-1349.

[84]. Po-Lin Chen, Cheng-Tzu Kuo, Tzeng-Guang Tsai, Bo-Wei Wu, Chiung-Chih Hsu, and Fu-Ming Pan, Appl. Phys. Lett. Vol. 82, No. 17, 28 April 2003.