

國立交通大學

材料科學與工程學系

碩士論文

利用陽極氧化方式在石英基材上

製備二氧化鈦奈米柱陣列

Fabrication of TiO₂ Nanorod Arrays on a Quartz Substrate

Using Anodic Oxidation

研究生：林曉葳

指導教授：陳智 博士

中華民國九十九年七月

利用陽極氧化方式在石英基材上製備二氧化鈦奈米柱陣列
Fabrication of TiO₂ Nanorod Arrays on a Quartz Substrate Using
Anodic Oxidation

研究生：林曉葳 Student：Hsiao-Wei Lin

指導教授：陳智 博士 Advisor：Dr. Chih Chen

國立交通大學

材料科學與工程學系

碩士論文

A Thesis

Submitted to Department of Materials Science and Engineering

College of Engineering

National Chiao Tung University

in partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Master

in

Materials Science and Engineering

July 2010

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十九年七月

利用陽極氧化方式在石英基材上製備二氧化鈦奈米柱陣列

研究生：林曉葳

指導教授：陳智 博士

國立交通大學材料科學與工程學系碩士班

摘要

陽極氧化鋁模板至今已研究達數十年之久，而近年來已有研究指出利用陽極氧化兩種不同離子阻抗的雙金屬層方法來製作金屬氧化物的奈米點、奈米管或是奈米柱陣列。本研究主要為利用陽極氧化鋁鈦雙金屬層的方法來製作二氧化鈦奈米柱陣列並探討其生長機制，主要將陽極氧化處理步驟分為兩階段，第一階段為鋁層陽極氧化，而第二階段為鈦層陽極氧化，並以電流密度 1 mA 作為分界點。結果發現第一階段施加電壓愈高，二氧化鈦奈米柱的直徑愈大且密度愈小；第二階段施加電壓愈高，奈米柱的成長高度則愈高；而因介電場強度大小的改變，使得其成長速率在初期非常迅速。並藉由光激發螢光光譜發現其光激發螢光波長會因奈米柱表體比不同影響二氧化鈦氧缺陷的多寡，表體比愈大會往長波長移動。且經由崩潰電壓的量測可以發現，經由陽極氧化雙金屬層方法所成長的二氧化鈦奈米柱陣列擁有良好的氣體辨識能力，且可以用於偵測惰性氣體及氧氣方面，並能作為低操作電壓的氣體偵測器。

Fabrication of TiO₂ Nanorod Arrays on a Quartz Substrate

Using Anodic Oxidation

Student : Hsiao-Wei Lin

Advisor : Dr. Chih Chen

Department of Materials Science and Engineering
National Chiao Tung University

Abstract

Recently, the interest to the double-layered anodic oxide arises because of its special applications. It has been reported that a nanostructured anodic oxide can be formed from the underlying metal through the anodic aluminium oxide. And some research indicated that main factor which influence the formation of oxide is the difference of ionic resistivity. In this work, we use anode oxidation to fabricate TiO₂ nanorod arrays on a quartz substrate and study their growth mechanism. The anodic process is mainly divided into two parts, anodizing Al layer and Ti layer. The density, diameter and height of the TiO₂ nanorods could be controlled by changing the variables of experiment and its growth rate is really fast at the initial stage. From the photoluminescence spectra we could found out that with higher surface area to volume ratio, the PL response will shift to longer wavelengths and the intensity is related to the surface area of the TiO₂ nanorods. We also use TiO₂ nanorods as the field ionization anode to test the breakdown voltage in different atmosphere. The results show good selectivity and thus they can be used as gas sensors.

誌謝

首先我要感謝陳智老師這兩年來的指導，不僅在課業及實驗方面受益良多，老師對於日常生活中待人處世的道理及處理事物的態度也極為重視，並且鼓勵我們出國參加會議，多元的接受不同的新知及體驗異國民情。另外也要感謝交大材料所潘扶民老師及交大光電所盧廷昌老師對於我研究上的建議及指教，使本論文可以更趨完整及嚴謹。

接著要感謝笨兒、文淵、鑫爺及詠湟學長，你們的指導、意見及不遺餘力的幫忙，讓我的研究能更順利，且在實驗方面每一步都能考慮的更加詳盡及周到；同時也謝謝果兒、頭兒、小諺、阿任、小架、臭 kiwi、心嵐、郭兒、羊咩和阿丸不時的給予我鼓勵、幫助及加油打氣，沒有你們我真的不知道該如何是好！

另外，要謝謝實驗室的夥伴們，amo、盈臻、Q 毛、小芸、世緯、菜頭、李大哥、譚大哥、志忠、香寶、姿妤、龍哥、Daily、小蜜蜂、明墉、宗寬、翔耀、Michael、健民及佳凌，感謝你們兩年來的陪伴，不時的聚餐及夜唱，豐富了我兩年的碩班生活。

最後，我要感謝我的家人，謝謝你們一路以來的支持，沒有你們也不會有今天的我，謹以此論文獻給我最摯愛的你們。

目錄

摘要	I
ABSTRACT	II
誌謝	III
目錄	IV
圖目錄	VII
表目錄	XV
第一章 緒論	1
1-1 前言	1
1-2 研究動機	2
第二章 文獻回顧	3
2-1 陽極氧化鋁	3
2-1-1 陽極氧化反應	4
2-1-2 製備方法與結構	6
2-1-3 陽極氧化鋁成長機制	8
2-1-4 發展與應用	9
2-2 陽極氧化雙金屬層	12

2-2-1 氧化鋁	12
2-2-2 氧化鋯	15
2-2-3 氧化鎢與氧化鈦	15
2-3 光激發螢光.....	18
2-4 氣體偵測器.....	20
第三章 實驗步驟.....	23
3-1 試片製備.....	23
3-1-1 鍍膜	23
3-1-2 陽極氧化雙金屬層	23
3-2 分析與應用.....	26
3-2-1 成長機制探討	26
3-2-2 光激發螢光分析	27
3-2-3 氣體偵測器	27
第四章 結果與討論.....	31
4-1 陽極氧化條件對奈米柱生長型態之影響.....	31
4-1-1 鈦金屬墊層厚度之影響.....	34
4-1-2 第一階段（鋁層）陽極氧化電壓之影響.....	38
4-1-3 第二階段（鈦層）陽極氧化電壓之影響.....	46

4-1-4 第二階段（鈦層）陽極氧化時間之影響.....	58
4-2 成長機制.....	63
4-2-1 陽極氧化鋁鈦雙金屬層的表面型態.....	63
4-2-2 X 射線電子能譜分析（XPS ANALYSIS）.....	70
4-2-2-1 鈦核心軌域能譜圖（Ti 2p core-level spectra）.....	70
4-2-2-2 氧核心軌域能譜圖（O 1s core-level spectra）.....	74
4-2-2-3 鋁核心軌域能譜圖（Al 2p core-level spectra）.....	76
4-2-2-4 元素縱深分布分析（depth profile）.....	78
4-2-3 成長機制探討.....	80
4-3 不同微結構對光激發螢光光譜之影響.....	84
4-3-1 第一階段（鋁層）陽極氧化電壓之影響.....	84
4-3-2 陽極氧化時間之影響.....	87
4-3-3 光激發螢光光譜之影響因素.....	89
4-4 不同氛圍下之崩潰電壓（BREAKDOWN VOLTAGE）.....	94
4-4-1 不同陽極氧化鋁條件之影響.....	95
4-4-2 氣體偵測器.....	99
第五章 結論.....	101
第六章 參考文獻.....	104

圖目錄

圖 2-1 陽極氧化反應示意圖。 ^[10]	5
圖 2-2 不同電解液在最佳電壓下所生成 AAO 孔洞的 SEM 圖。 ^[18]	5
圖 2-3 陽極氧化鋁側面結構示意圖。 ^[20]	7
圖 2-4 陽極氧化鋁孔洞間距與施加電壓關係圖。 ^[18]	7
圖 2-5 磷酸電解液環境下陽極氧化的孔洞形成機制示意圖。 ^[23]	10
圖 2-6 酸性電解液中，定電壓下的陽極氧化鋁處理，其電流密度對時間之 示意圖。 ^[24]	10
圖 2-7 陽極氧化鋁孔洞之成長機制示意圖。 ^[25]	11
圖 2-8 利用陽極氧化鋁為模板製作不同結構奈米材料示意圖。 ^[27]	11
圖 2-9 氧化鈮奈米點製作流程示意圖。 ^[32]	13
圖 2-10 氧化鈮奈米柱製作流程示意圖。 ^[38]	13
圖 2-11 陽極氧化鋁鈮雙金屬層的離子傳輸示意圖。 ^[38]	14
圖 2-12 陽極氧化鋁鈮雙金屬層之成長機制示意圖。 ^[39]	14
圖 2-13 陽極氧化鋁鈮雙金屬層所生成酒杯狀氧化鈮之 SEM 圖。 ^[39]	16
圖 2-14 陽極氧化鋁鈮雙金屬層之成長機制示意圖。 ^[39]	16
圖 2-15 陽極氧化鋁鎢雙金屬層生成氧化鎢之 SEM 橫截面圖。 ^[44]	17
圖 2-16 陽極氧化鋁鎢雙金屬層的離子傳輸示意圖。 ^[44]	17
圖 2-17 陽極氧化鋁鈦雙金屬層生成氧化鈦之 SEM 橫截面圖。 ^[45]	17

圖 2-18 雜質所造成的能量差異示意圖。 ^[50]	19
圖 2-19 電子電洞對復合示意圖。 ^[50]	19
圖 2-20 物理性氣體偵測器示意圖。 ^[62]	22
圖 2-21 不同主動層在 10^3 PA 空氣中的崩潰電壓比較。 ^[62]	22
圖 2-22 氧化鋅奈米線偵測器在 10^3 PA 不同氣體環境下的崩潰電壓。 ^[62]	22
圖 3-1 陽極氧化實驗裝置示意圖。	28
圖 3-2 電流密度對陽極氧化時間作圖。	28
圖 3-3 二階段陽極氧化處理步驟示意圖。	29
圖 3-4 光激發螢光系統示意圖。	30
圖 3-5 高真空場發射量測系統示意圖。	30
圖 4-1 施加 40V 的陽極氧化電壓，反應至一半即停止施加電壓的 SEM 橫截面圖。	32
圖 4-2 施加 40V 的陽極氧化電壓，當電流密度開始下降時停止反應，並移除 AAO 之後的 SEM 橫截面圖。	32
圖 4-3 陽極氧化時間停止點示意圖。	33
圖 4-4 不同陽極氧化時間停止點之 SEM 橫截面圖。	33
圖 4-5 鈦金屬墊層厚度為 20 nm 所成長奈米柱之 SEM 橫截面圖。	35
圖 4-6 鈦金屬墊層厚度為 80 nm 所成長奈米柱之 SEM 橫截面圖。	35
圖 4-7 鈦金屬墊層厚度為 150 nm 所成長奈米柱之 SEM 橫截面圖。	36

圖 4-8 鈦金屬墊層厚度為 200 nm 所成長奈米柱之 SEM 橫截面圖。	36
圖 4-9 不同鈦金屬墊層厚度所成長奈米柱之 SEM 平面圖。	37
圖 4-10 墊層厚度對所成長之二氧化鈦奈米柱高度及直徑影響比較圖。 ...	37
圖 4-11 第一階段(鋁層)陽極氧化電壓為 10 V 所成長之二氧化鈦奈米柱 SEM 橫截面圖。	40
圖 4-12 第一階段(鋁層)陽極氧化電壓為 10 V 所成長之二氧化鈦奈米柱 SEM 平面圖。	40
圖 4-13 第一階段(鋁層)陽極氧化電壓為 20 V 所成長之二氧化鈦奈米柱 SEM 橫截面圖。	41
圖 4-14 第一階段(鋁層)陽極氧化電壓為 20 V 所成長之二氧化鈦奈米柱 SEM 平面圖。	41
圖 4-15 第一階段(鋁層)陽極氧化電壓為 40 V 所成長之二氧化鈦奈米柱 SEM 橫截面圖。	42
圖 4-16 第一階段(鋁層)陽極氧化電壓為 40 V 所成長之二氧化鈦奈米柱 SEM 平面圖。	42
圖 4-17 第一階段(鋁層)陽極氧化電壓為 60 V 所成長之二氧化鈦奈米柱 SEM 橫截面圖。	43
圖 4-18 第一階段(鋁層)陽極氧化電壓為 60 V 所成長之二氧化鈦奈米柱 SEM 平面圖。	43

圖 4-19 第一階段（鋁層）陽極氧化電壓為 100V 所成長之二氧化鈦奈米柱 SEM 橫截面圖。	44
圖 4-20 第一階段（鋁層）陽極氧化電壓為 100V 所成長之二氧化鈦奈米柱 SEM 平面圖。	44
圖 4-21 不同第一階段（鋁層）陽極氧化電壓對所成長之二氧化鈦奈米柱直 徑影響比較圖。	45
圖 4-22 不同第一階段（鋁層）陽極氧化電壓對所成長之二氧化鈦奈米柱密 度分布影響比較圖。	45
圖 4-23 不同第一階段（鋁層）陽極氧化電壓所成長之二氧化鈦奈米柱 SEM 橫截面圖。	49
圖 4-24 施加 10V 第二階段（鈦層）陽極氧化電壓所成長之二氧化鈦奈米柱 SEM 橫截面圖。	50
圖 4-25 施加 10V 第二階段（鈦層）陽極氧化電壓所成長之二氧化鈦奈米柱 SEM 平面圖。	50
圖 4-26 施加 20V 第二階段（鈦層）陽極氧化電壓所成長之二氧化鈦奈米柱 SEM 橫截面圖。	51
圖 4-27 施加 20V 第二階段（鈦層）陽極氧化電壓所成長之二氧化鈦奈米柱 SEM 平面圖。	51
圖 4-28 施加 40V 第二階段（鈦層）陽極氧化電壓所成長之二氧化鈦奈米柱	

SEM 橫截面圖。	52
圖 4-29 施加 40 V 第二階段 (鈦層) 陽極氧化電壓所成長之二氧化鈦奈米柱	
SEM 平面圖。	52
圖 4-30 施加 60 V 第二階段 (鈦層) 陽極氧化電壓所成長之二氧化鈦奈米柱	
SEM 橫截面圖。	53
圖 4-31 施加 60 V 第二階段 (鈦層) 陽極氧化電壓所成長之二氧化鈦奈米柱	
SEM 平面圖。	53
圖 4-32 施加 80 V 第二階段 (鈦層) 陽極氧化電壓所成長之二氧化鈦奈米柱	
SEM 橫截面圖。	54
圖 4-33 施加 80 V 第二階段 (鈦層) 陽極氧化電壓所成長之二氧化鈦奈米柱	
SEM 平面圖。	54
圖 4-34 施加 100 V 第二階段 (鈦層) 陽極氧化電壓所成長之二氧化鈦奈米	
柱 SEM 橫截面圖。	55
圖 4-35 施加 100 V 第二階段 (鈦層) 陽極氧化電壓所成長之二氧化鈦奈米	
柱 SEM 平面圖。	55
圖 4-36 施加 117 V 第二階段 (鈦層) 陽極氧化電壓所成長之二氧化鈦奈米	
柱 SEM 橫截面圖。	56
圖 4-37 施加 117 V 第二階段 (鈦層) 陽極氧化電壓所成長之二氧化鈦奈米	
柱 SEM 平面圖。	56

圖 4-38 不同第二階段（鈦層）陽極氧化電壓對所成長之二氧化鈦奈米柱高度影響比較圖。	57
圖 4-39 第二階段（鈦層）陽極氧化時間為 0s 時所成長之二氧化鈦奈米柱 SEM 橫截面圖。	59
圖 4-40 第二階段（鈦層）陽極氧化時間為 0.5s 時所成長之二氧化鈦奈米柱 SEM 橫截面圖。	59
圖 4-41 第二階段（鈦層）陽極氧化時間為 1s 時所成長之二氧化鈦奈米柱 SEM 橫截面圖。	60
圖 4-42 第二階段（鈦層）陽極氧化時間為 3s 時所成長之二氧化鈦奈米柱 SEM 橫截面圖。	60
圖 4-43 第二階段（鈦層）陽極氧化時間為 15s 時所成長之二氧化鈦奈米柱 SEM 橫截面圖。	61
圖 4-44 第二階段（鈦層）陽極氧化時間為 60s 時所成長之二氧化鈦奈米柱 SEM 橫截面圖。	61
圖 4-45 所成長二氧化鈦奈米柱高度對第二階段（鈦層）陽極氧化時間關係圖。	62
圖 4-46 二氧化鈦奈米柱成長速率與介電場強度對第二階段（鈦層）陽極氧化時間關係圖。	62
圖 4-47 電流密度對陽極氧化時間圖。	65

圖 4-48 相對應圖 4-47 (A)的 SEM 平面圖。	65
圖 4-49 相對應圖 4-47 (B)的 SEM 平面圖。	66
圖 4-50 相對應圖 4-47 (C)的 SEM 平面圖。	66
圖 4-51 第二階段 (鈦層) 陽極氧化 0.5 秒的 SEM 圖。	67
圖 4-52 第二階段 (鈦層) 陽極氧化 10 秒的 SEM 圖。	68
圖 4-53 第二階段 (鈦層) 陽極氧化 250 秒的 SEM 圖。	69
圖 4-54 雙金屬層陽極氧化 (40 V/100 V) 所成長之二氧化鈦奈米柱的 Ti 2P XPS 能譜圖。	72
圖 4-55 雙金屬層陽極氧化 (40 V/100 V) 所成長之二氧化鈦奈米柱的 Ti 2P _{3/2} XPS 能譜圖。	73
圖 4-56 O 1s 的 XPS 能譜圖。	75
圖 4-57 未 SPUTTER 的 O 1s XPS 能譜圖及其 FITTING CURVE。	75
圖 4-58 Al 2P 的 XPS 能譜圖。	77
圖 4-59 未 SPUTTER 的 Al 2PXPS 能譜圖。	77
圖 4-60 元素縱深分佈圖。	79
圖 4-61 陽極氧化雙金屬層成長二氧化鈦奈米柱之生長機制示意圖。	83
圖 4-62 不同第一階段 (鋁層) 陽極氧化電壓所成長之二氧化鈦奈米柱的光 激發螢光光譜圖。	86
圖 4-63 不同陽極氧化時間所成長奈米柱之光激發螢光光譜圖。	88

圖 4-64 第一階段（鋁層）陽極氧化電壓為 20 V 的 PL FITTING CURVE。92
圖 4-65 第一階段（鋁層）陽極氧化電壓為 40 V 的 PL FITTING CURVE。92
圖 4-66 第一階段（鋁層）陽極氧化電壓為 60 V 的 PL FITTING CURVE。93
圖 4-67 在 10^3 PA 的二氧化碳環境下，不同陽極氧化條件所成長之二氧化鈦奈米柱的崩潰電壓比較。97
圖 4-68 在 10^3 PA 的氫氣環境下，不同陽極氧化條件所成長之二氧化鈦奈米柱的崩潰電壓比較。98
圖 4-69 在 10^3 PA 的氧氣環境下，不同陽極氧化條件所成長之二氧化鈦奈米柱的崩潰電壓比較。98
圖 4-70 不同氣體的電流密度對崩潰電壓作圖。分別為氫氣、氮氣、氧氣及二氧化碳，氣體壓力皆為 10^3 PA。100
圖 4-71 奈米碳管及氧化鋅奈米線在 10^3 PA 空氣中的崩潰電壓大小對兩極板間距離關係。 ^[61]100

表目錄

表 4-1 各陽極氧化條件及深寬比的比較表。97



第一章 緒論

1-1 前言

由於科技的進展，人們對於材料的需求已漸趨微小化，已由微米尺度 (10^{-6} m) 進入了奈米尺度 (10^{-9} m)。傳統材料科學是以陶瓷、冶金及高分子為基礎合成為塊狀材料 (bulk material)，而奈米尺度的材料卻表現出不同於以往傳統塊狀材料的特性，其必須要在凝態物理研究與化學基礎合成方面做有效之整合。

奈米科技主要是針對尺度在 1~100 nm 的材料在製造技術和新材料性質方面的研究。奈米材料包含了零維及一維的奈米結構如奈米點 (nanodots)、奈米管 (nanotubes)、奈米線 (nanowires) 及奈米柱 (nanorods) 等，因其特殊的結構而具有許多優異的光電、磁性、催化甚至是機械物性，因而發展及翻新出許多傳統基礎科學的性質及思維，是現今科技發展當中非常重要的一環。

近年來奈米結構材料的製作，常常利用大範圍的奈米結構模板作為成長基材，藉此以得到高密度且排列整齊的奈米管線。奈米結構之模板通常是指具有多孔性的材料，其孔洞大小都落在奈米尺度的範圍內，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，在奈米領域的應用上，範圍極為廣泛且頗具重要性。

1-2 研究動機

對於奈米結構材料的應用與發展上，如何能精確的控制尺寸大小、生長方向並具有週期性排列是一項重要的課題。除了一連串複雜且難以控制的黃光製程外，模板技術是達到此要求的捷徑之一。其中陽極氧化鋁模板成長技術在近年來的研究之下已趨近純熟，其應用層面也不在少數。近來許多研究利用不同方法搭配陽極氧化鋁模板製作奈米結構陣列，但最直接的方法還是不經其他儀器或步驟，直接在基板上生成奈米陣列，因此近來許多研究著重於利用各金屬之間不同離子阻抗的特性，對其進行陽極氧化來達到不同生長型態的奈米結構。

二氧化鈦一直是奈米材料研究的一大重點，因其化學穩定性和容易製備等特殊的性質在各個不同領域應用上有很大的發展，例如光觸媒、藥物釋放、生物感測器及太陽能電池等。先前已有研究利用陽極氧化雙金屬層的方式在基板上成長二氧化鈦奈米柱陣列結構，但其生長機制尚不明確，故本研究主要著重於探討陽極氧化鋁-鈦雙金屬層的生長機制和影響其成長型態可能的因素。且許多利用墊層成長二氧化鈦奈米柱的研究皆是成長在矽基板上，為了使其應用層面更為廣泛，例如太陽能電池等，本研究將二氧化鈦奈米柱陣列利用陽極氧化雙金屬層的方法成長於透明石英基板上，進而觀察其在不同密度、高度及直徑下，其能隙的改變，並將其運用至氣體偵測上。

第二章 文獻回顧

2-1 陽極氧化鋁

近年來，隨著積體電路技術發展，元件愈趨微小化。當尺寸縮小至奈米等級時，傳統的光微影製程會因其解析度限制而無法有效使用，為使奈米級元件可進一步製作，因而發展出了利用電子束^[1,2]、離子束^[3,4]進行光微影製程，或以掃描探針直接於基材上製備圖案^[5,6]，但仍無法應用至工廠上大面積製作，其最大障礙就是成本昂貴且製程耗時。因此目前大多利用模板輔助成長來製作奈米尺寸元件。

早在 1920 年代，陽極處理技術就已開始被研究探討且進一步應用在鋁合金的抗氧化層及著色處理上。陽極處理，意指將待處理金屬放置於陽極經電化學反應使其氧化。而此傳統技術經改善後，即是現今應用至奈米科技的陽極氧化處理技術，至今發展已超過 50 年。陽極氧化鋁是具有奈米尺寸的孔洞結構，其擁有自組裝 (self-assembly)、高深寬比 (high aspect ratio) 及穩定熱傳與化學穩定性質，而且可由成本便宜、方法簡易的電化學處理來產生大範圍且有一致性的孔洞結構。將其當作模板並與不同的製程結合，即可製造出各種不同材質且規則排列的奈米線、奈米管、奈米點或奈米柱等結構。^[7-9] 而因其獨特的性質，可靈活地運用在各種領域範圍，廣及物理、化學、藥學和生物等方面，故陽極氧化鋁是各方目前探討及研究的重點之一。

2-1-1 陽極氧化反應

陽極氧化反應主要是電解質中的氧離子與試片金屬離子在界面處產生氧化物的反應，因此電解液中須能提供氧離子才能使反應進行。對酸性溶液而言，陽極氧化反應通常僅於多質子酸中發生，像硫酸、草酸或磷酸等。由於多質子酸可藉由解離產生多價陰離子，進而附著在帶正電的基材表面，因此電解液中的水分子與吸附於表面之多價陰離子作用時會產生氫鍵，造成水分子中氫與氧的鍵結強度減弱，使氫氧鍵斷裂形成氫氧根離子 (OH^-) 及氧離子 (O^{2-})，如圖 2-1 所示。^[10]

當表面的氧離子或氫氧根離子與金屬反應時即生成氧化物。在氧化過程中，其具有移動性之陰離子有氧離子^[11,12]、氫氧根離子^[13,14]及電解質的陰離子^[15,16]，移動狀態是由本身帶電量及氧化物與電解質界面情況而定。其中，電解質所產生的陰離子將停留在氧化物中。而因氫氧根離子的離子半徑 (0.153 nm) 略大於氧離子的離子半徑 (0.140 nm)，故其較易於氧化物中移動。^[17] 在移動途中，氫氧根離子可能會藉由釋放氫離子而轉變為氧離子，所釋放的氫離子會藉由電場快速移動至陽極，於表面形成正電荷而影響鋁離子擴散^[13]，剩餘的氫氧根離子則殘留於氧化物中。不同的電解液其離子在氧化物中的擴散能力也不一樣，因此若應用到陽極氧化鋁上，其會因電解液種類和環境溫度不同而形成不同大小及密度的孔洞，如圖 2-2 所示。^[18]

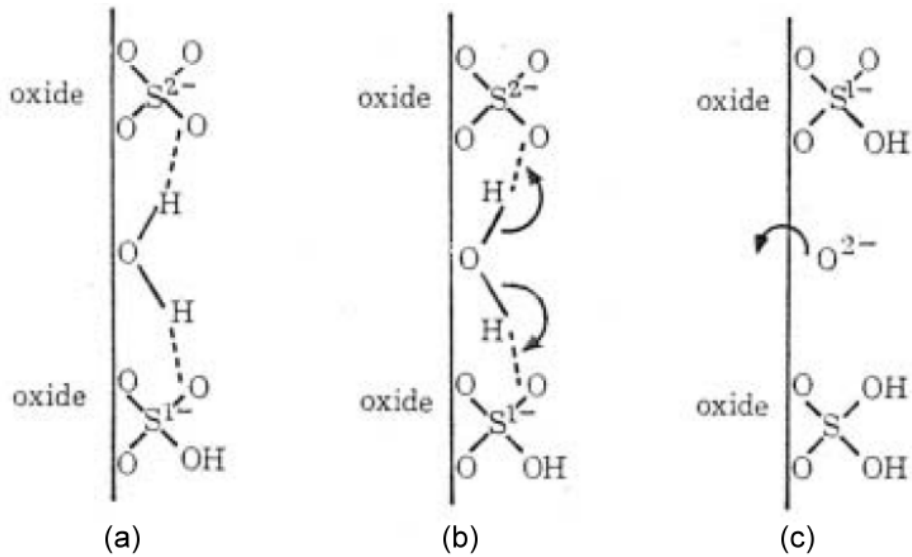


圖 2-1 陽極氧化反應示意圖。^[10]

(a) 附著於基材表面的多質子酸與電解液中之水分子作用產生氫鍵，(b) 因產生氫鍵而減弱水分子中氫與氧之鍵結強度，(c) 氫氧鍵斷裂，若一鍵結斷裂形成氫氧根離子，兩鍵結斷裂則形成氧離子，所形成之氧離子即和基材行氧化反應。

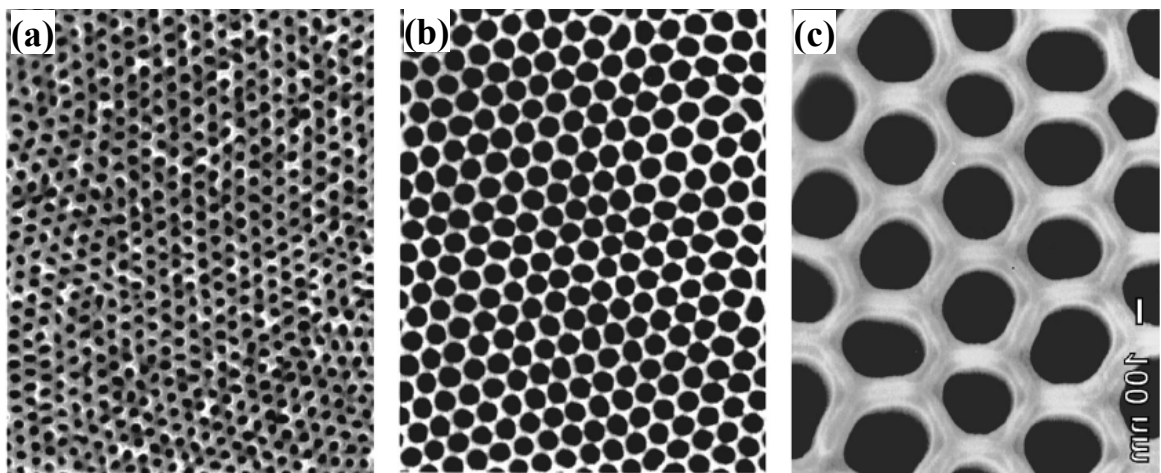


圖 2-2 不同電解液在最佳電壓下所生成 AAO 孔洞的 SEM 圖。^[18]

(a) 硫酸： 10°C 下，電壓 25 V、，(b) 草酸： 5°C 下，電壓 40 V，(c) 硫酸： 3°C 下，電壓 195 V。

2-1-2 製備方法與結構

1953 年 F. Keller 等人首先提出多孔性氧化鋁模型，其指出理想的多孔性氧化鋁應是由最密六方堆積之單胞 (cell) 所組成，每一個單胞槽中央皆有一星形孔洞。^[19] 但後續研究陸續指出，中央孔洞應為圓形，其六角形單胞與其孔洞 (pore) 垂直於鋁基材，而底部的半圓形阻障層 (barrier layer) 接鄰著鋁基材，如圖 2-3 所示。^[20]

陽極氧化鋁主要製備方法是利用電化學反應，在合適的電解液中將鋁金屬當作陽極，惰性金屬當作陰極，通常是用鉑金屬 (Pt)。其中氧離子會與陽極鋁金屬反應，進而形成氧化鋁，同時伴隨氫氣在陰極生成。^[10] 奈米級的氧化鋁通常由酸性溶液，如草酸、硫酸及磷酸當作電解液。

在氧化鋁行程規則六角形結構時，鋁金屬本身表面的粗糙程度會影響電場大小，電解液溫度則會影響氧化鋁反應的速率，而電解液濃度會影響氧化鋁的品質。其孔洞間距與外加電壓成線性關係，如圖 2-4 所示。^[18] 且電解液的種類會直接影響孔徑大小，一般來說，磷酸形成的孔洞直徑最大，草酸次之，而硫酸最小，如圖 2-2 所示。因此，為了使陽極氧化鋁孔洞擁有一致性及規則排列，適當的控制外加電壓、陽極氧化時間、鋁表面粗糙程度、電解液溫度及電解液濃度，並取得這些參數中間的最佳值是相當重要的。

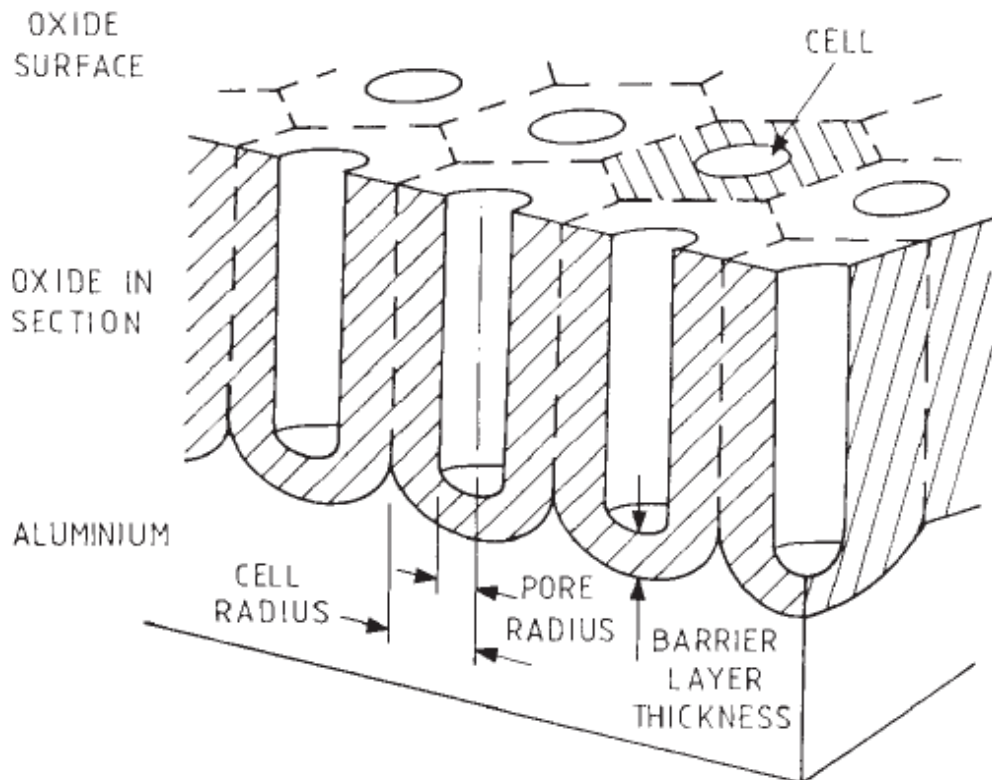


圖 2-3 陽極氧化鋁側面結構示意圖。^[20]

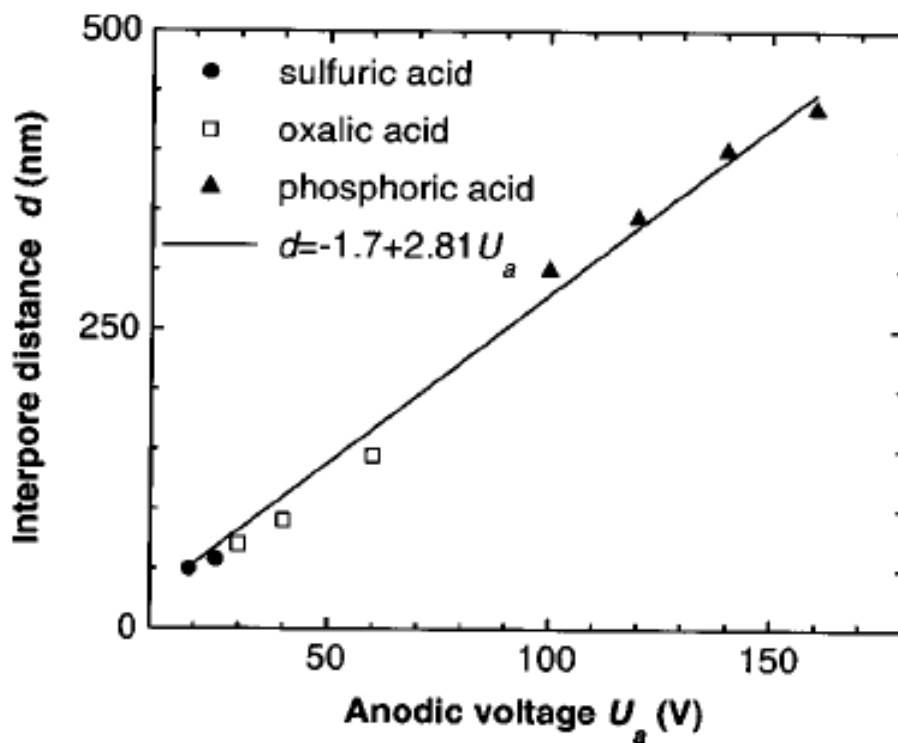


圖 2-4 陽極氧化鋁孔洞間距與施加電壓關係圖。^[18]

2-1-3 陽極氧化鋁成長機制

根據文獻，影響陽極氧化鋁的孔洞成核及成長機制最主要的原因是電場輔助其溶解。其生長機制主要可分為三個階段：孔洞成核、初期孔洞形成及穩態成長，如圖 2-5、圖 2-6 及圖 2-7 所示。^[21-26]

在陽極氧化初期，鋁金屬表面會先形成一層厚度均勻的連續性氧化鋁薄膜層，其使表面電阻急速上升，因此電流急速下降。暴露於空氣中所形成的天然氧化鋁在鋁金屬突起處會產生裂縫，加上前處理時金屬中雜質偏析至突起處，造成突起處易因裂縫與雜質產生電流集中的現象，因而擁有較大的電場，具有較高的氧化物成長速率，造成整體氧化物厚度不均勻。在後續孔洞形成過程中，氧化物較薄之區域會有較高的電場，因而具有較高的電化學溶解速率，電場由此將氫氧根離子及氧離子從電解液中推入金屬與電解液之界面，同理即將鋁離子從金屬溶出至電解液介面，因而形成緻密的能障層。

當孔洞成核之後，孔洞成長可視為氧化物生成及溶解兩種反應的競爭，並同時顯示於電流變化上。此時電流與電解液作用路徑大致上形成完畢，電場及電流大部分會集中在孔洞下方厚度較薄、電阻較小的阻障層中，此時電流會呈現上升趨勢。當孔洞成長過程未達穩定前，短時間內電化學溶解速率可能會大於氧化鋁成長速率，因而造成電流過衝（overshooting）的現象。

電化學溶解速率較高之區域因為其氧化物較薄，電阻相對較小，因此有較高之氧化鋁成長速率，反之亦然。在孔洞底部的電解液與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，而與底部的阻障層生長速度相同，進而達到動態平衡。因此孔洞底部的氧化膜則一直維持固定厚度，其他部分則繼續向下生長，便生成了多孔性氧化鋁膜。在穩態成長下，若電壓與溫度恆定，氧化膜結構的參數及固定，若陽極氧化處理時間愈長，單胞底部會互相擠壓而形成六角形並愈趨規則，此為孔洞間自我組構行為所致。

2-1-4 發展與應用

陽極氧化鋁有許多特異的特性及優點，像是孔洞大小、密度與間距的可調整性、孔洞規則分布、高深寬比、價格低廉可運用於大面積製程、製成簡易方便且與現今技術相容性高。^[27] 其大幅提升了材料奈米化的可行性，並能改質材料本身特性，製作出規則排列的奈米材料陣列，如奈米線、奈米柱、奈米點及奈米管等，如圖 2-8 所示。

若使其與化學氣相沉積 (chemical vapor deposition, CVD)、原子層沉積技術 (atomic layer deposition, ALD) 或是電化學方法相結合，其便具有轉印功能，較電子束及離子束微影製程步驟省時、省力及省錢，且可大範圍製作。若將模板技術進一步運用到場發射、太陽能電池或場效電晶體等方面，定會大幅提升其原有的性質與效能。^[28,29]

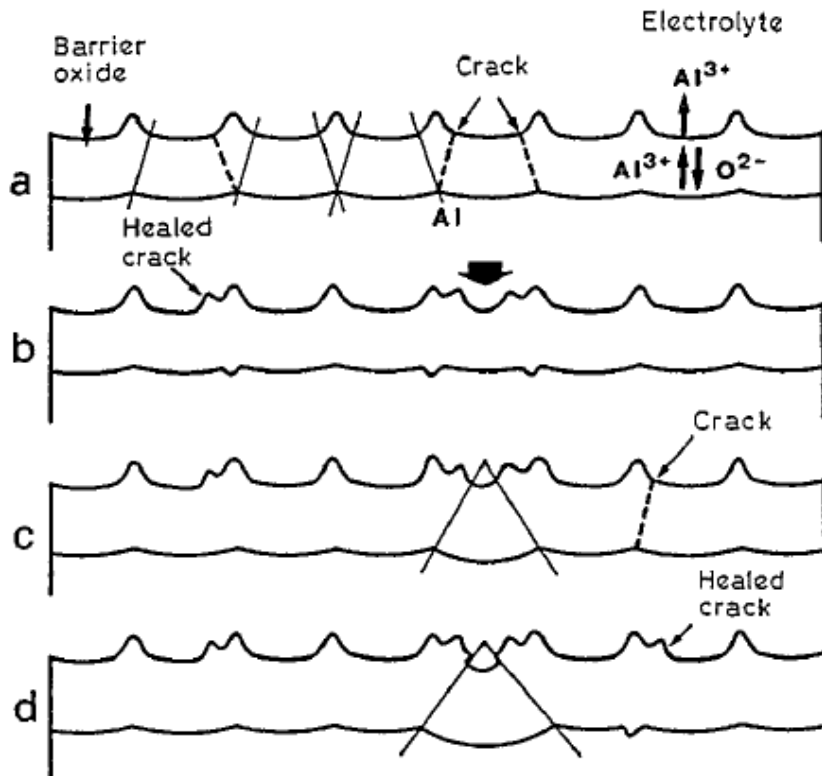


圖 2-5 磷酸電解液環境下陽極氧化的孔洞形成機制示意圖。^[23]

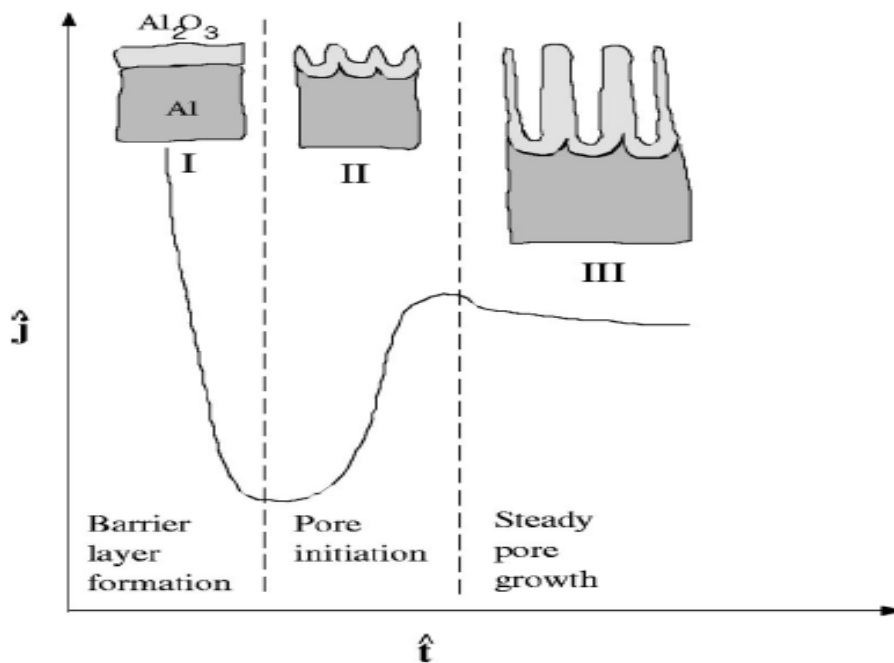


圖 2-6 酸性電解液中，定電壓下的陽極氧化鋁處理，其電流密度對時間之示意圖。^[24]

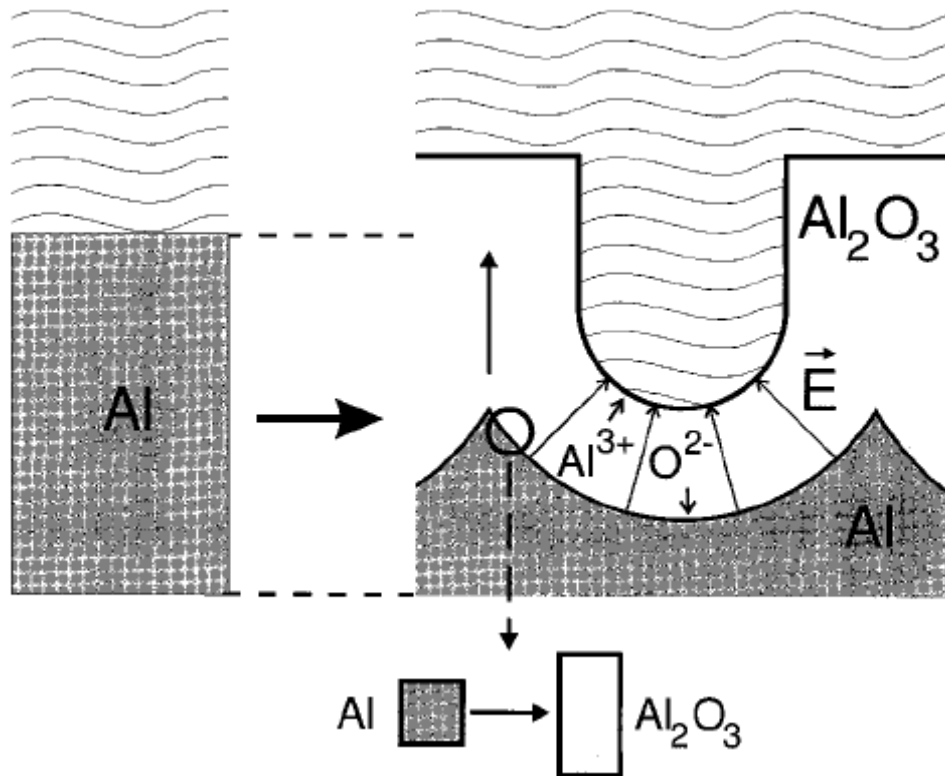


圖 2-7 陽極氧化鋁孔洞之成長機制示意圖。[25]

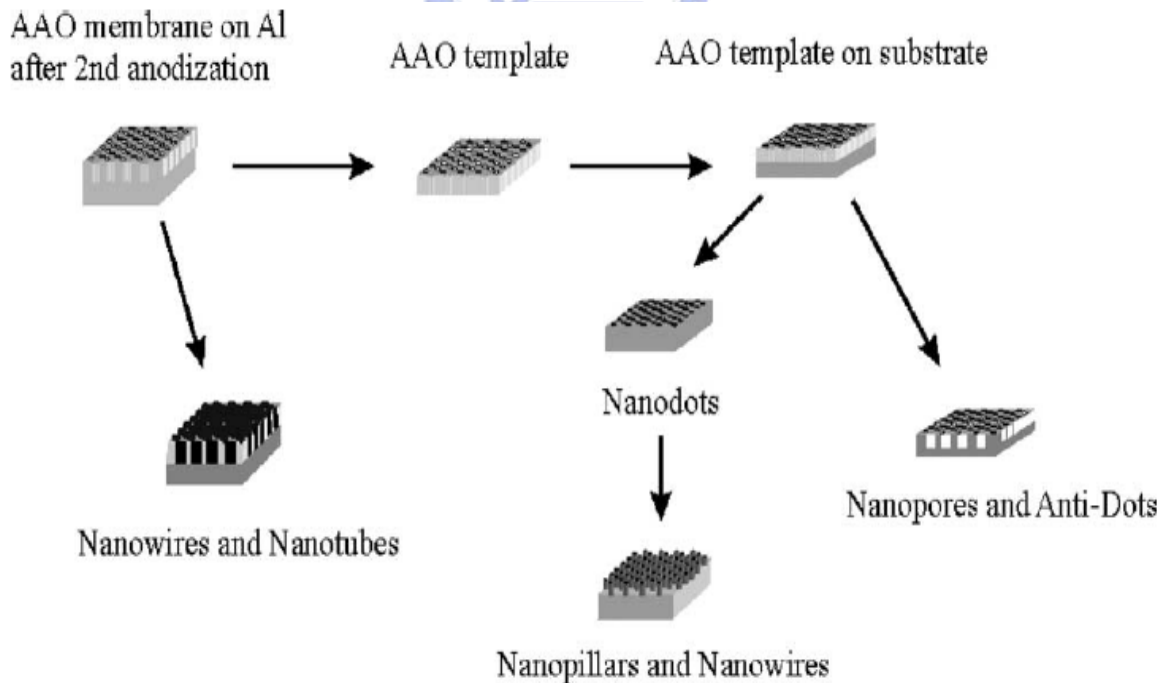


圖 2-8 利用陽極氧化鋁為模板製作不同結構奈米材料示意圖。[27]

2-2 陽極氧化雙金屬層

近年來，除了利用氣相沉積、原子層沉積和化學方法等與陽極氧化鋁模板結合來製作奈米材料，許多研究也紛紛指向利用陽極氧化鋁與金屬墊層 (valve metal)。其於 1980 年首由 Pringle 所發現，其可用它們自我組織的能力來直接成長金屬氧化物的奈米結構。^[30,31]而除了其本身的性質、生長機構研究，可進一步了解氧化物在室溫下成長時，其離子傳輸 (ionic transport) 的過程。^[23]

2-2-1 氧化鈮

早在 1990 年代，A. Mozalev 等人就已經開始研究利用鋁-鈮雙金屬層來製作氧化鈮的奈米點，隨後許多科學家紛紛投入且進一步分析此方法所成長氧化物的生長機制，並利用不同實驗條件與環境來成長出不同的奈米結構。實驗流程如圖 2-9 及圖 2-10 所示，而其生長機制如圖 2-11 及圖 2-12 所示。^[32-38]

其生長型態成山丘狀是因為氧化鋁和氧化鈮這兩種氧化物的離子傳輸阻力 (ionic transport resistivity) 很相近，所以當氧化鋁能障層碰到底下的鈮金屬層並形成氧化鈮的同時，離子同樣也會傳輸到在氧化鋁能障層附近尚未反應的鋁金屬處，進而持續反應使得氧化鈮會往側向發展，當鋁金屬完全被氧化時，側向的離子傳導即停止，此時則決定了氧化鈮底部的寬度。

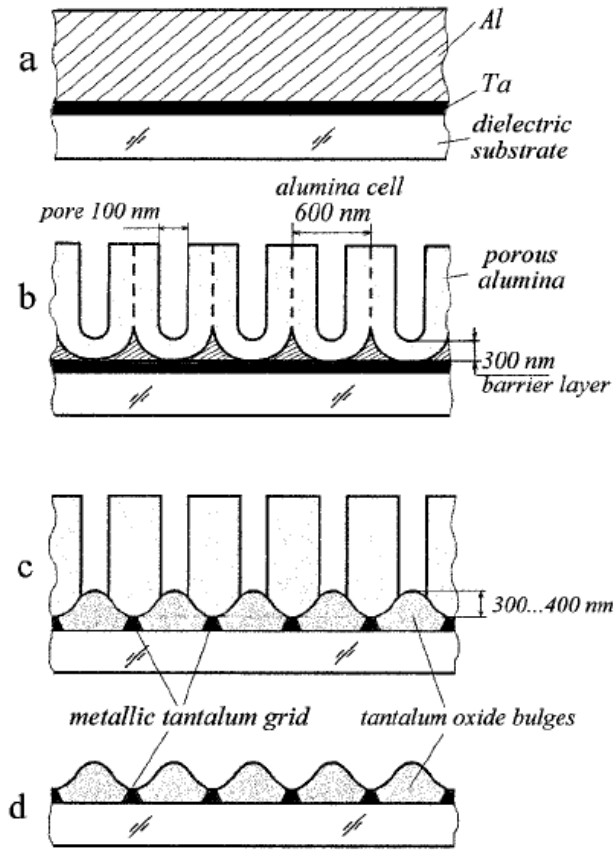


圖 2-9 氧化鉭奈米點製作流程示意圖。[32]

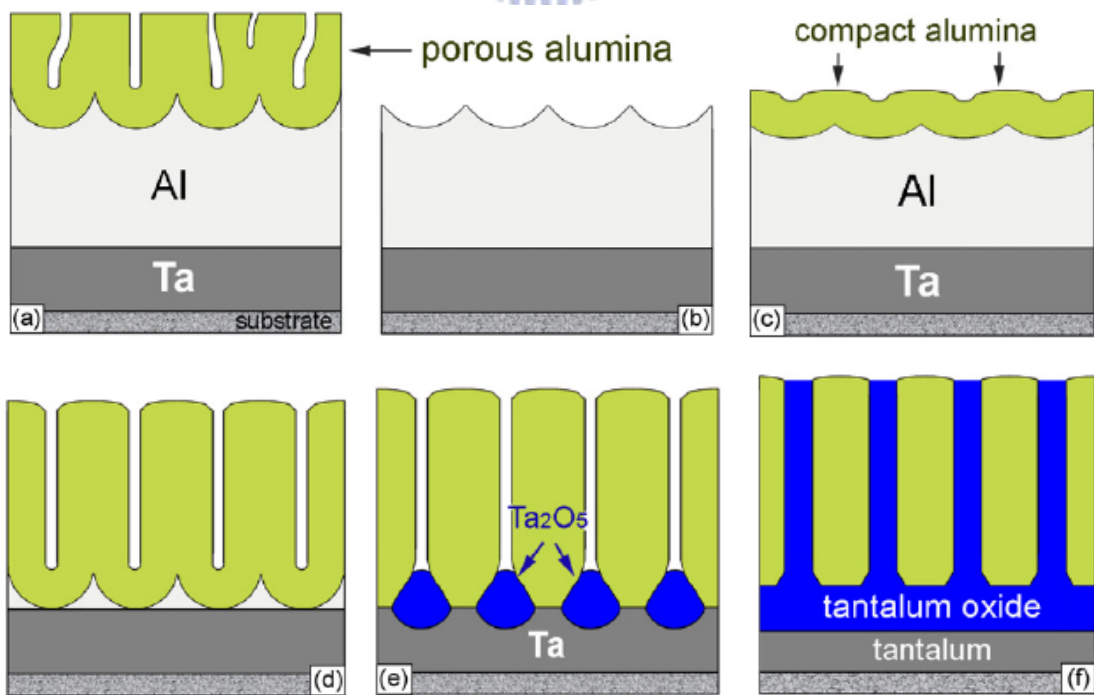


圖 2-10 氧化鉭奈米柱製作流程示意圖。[38]

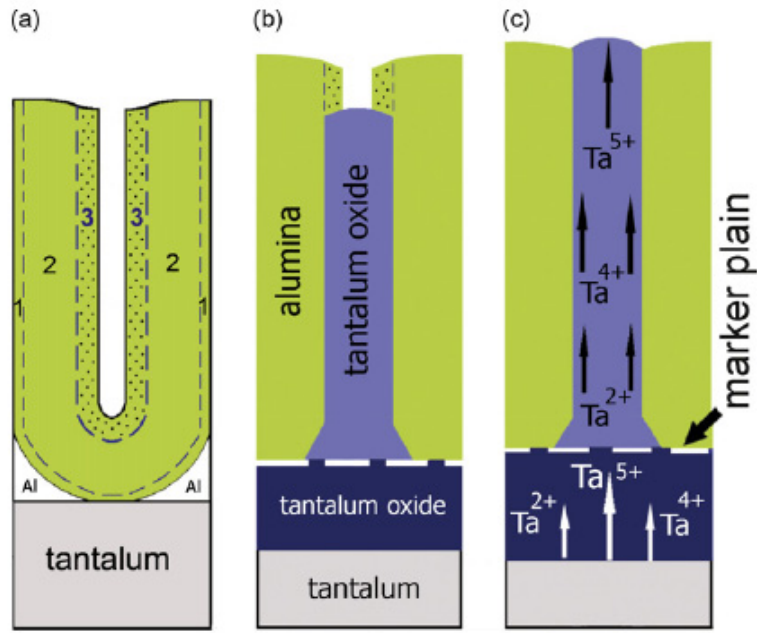


圖 2-11 陽極氧化鋁鉭雙金屬層的離子傳輸示意圖。[38]

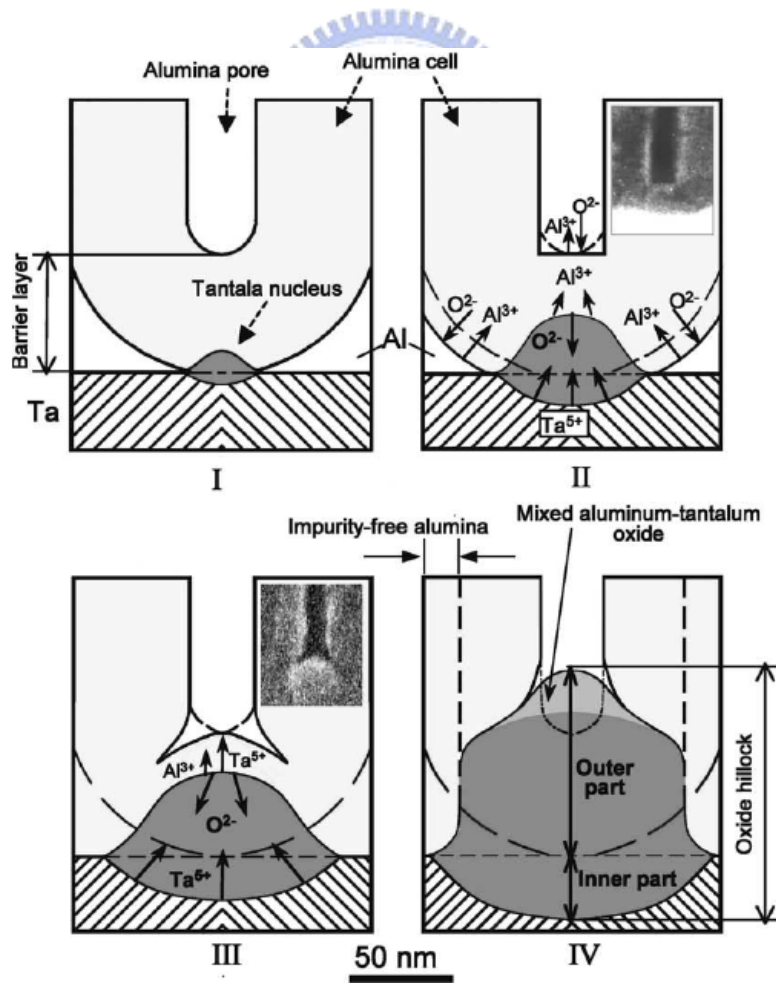


圖 2-12 陽極氧化鋁鉭雙金屬層之成長機制示意圖。[39]

2-2-2 氧化鈮

以鈮金屬當作中間墊層時，其所成長出來的氧化物不同於氧化鈮一般呈現小山丘狀，而是酒杯的形狀，如圖 2-13 所示，而其生長機制主要如圖 2-14 所示。^[39-41] 對於氧化鋁來說，氧化鈮擁有較低的離子傳輸阻力，所以離子會傾向於從氧化鈮部位傳輸。因此當氧化鋁能障層碰到下面鈮金屬層時，其較不會對鄰近的鋁進行氧化作用，因而不會像鈮一般往側向生長。

而當酒杯腳形成之後，也就是當氧化鈮生長超過能障層時，其離子傳輸的途徑就改變了。根據文獻，與電解液有接觸的 AAO 孔洞處，其會被質子及電解液分解出來的物質所污染，而造成其離子傳輸的阻抗變低。^[42] 因此當氧化鈮成長到 AAO 孔洞底部時，氧化物會同時持續生長在氧化鈮與電解液的界面和氧化鈮與氧化鋁的界面上。

2-2-3 氧化鎢與氧化鈦

氧化鎢經陽極氧化雙金屬層所成長出來的奈米結構與前兩者又不盡相同，如圖 2-15 所示。其頂部呈現針狀，且與底部的奈米柱直徑有些許差異。而其生長機制則如圖 2-16 所示。^[43,44]

而至於氧化鈦，目前生長機制尚未有明確的探討。由文獻僅可得知其最終形成的奈米結構型態，如圖 2-17 所示。^[45-48] 故本實驗著重於陽極氧化鈦鋁雙金屬層的生長機制及應用。

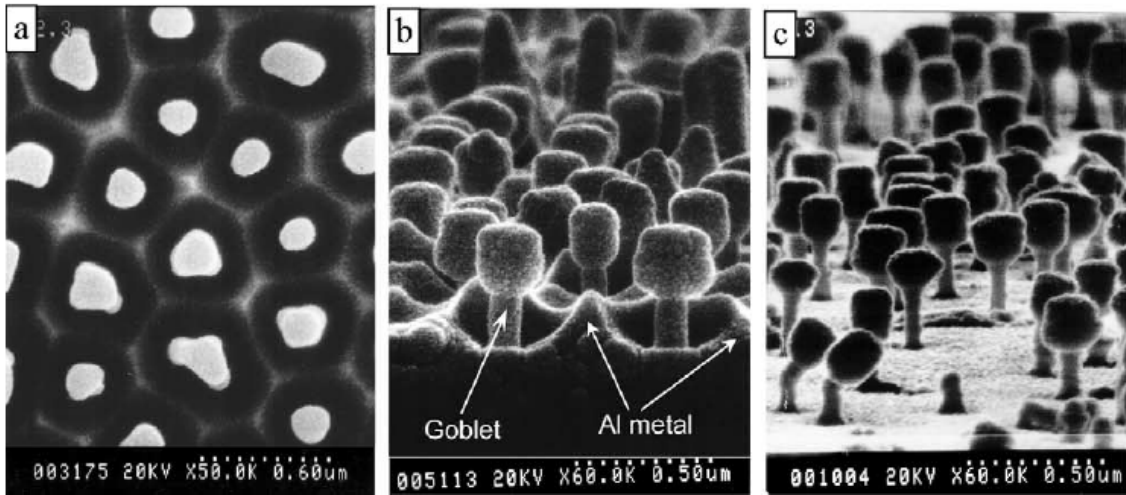


圖 2-13 陽極氧化鋁鈮雙金屬層所生成酒杯狀氧化鈮之 SEM 圖。 [39]

(a) 平面圖。(b) 將 AAO 去除後的橫截面圖，由圖可以觀察到氧化鈮周圍尚有殘留未反應的鋁金屬。(c) 將殘留鋁金屬利用化學溶液去除掉後的橫截面圖，其氧化物成酒杯狀。

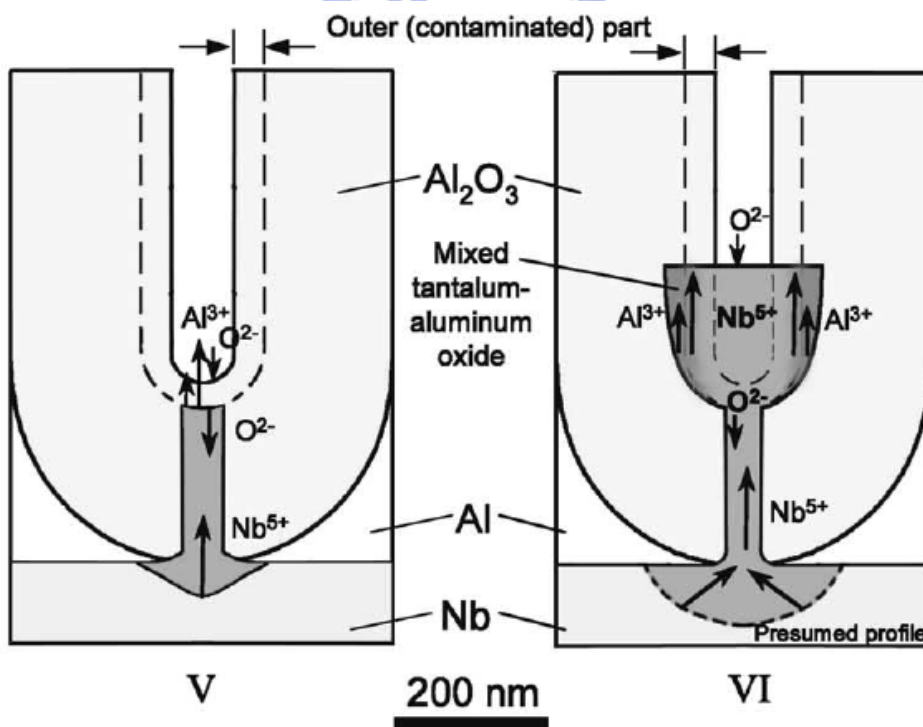


圖 2-14 陽極氧化鋁鈮雙金屬層之成長機制示意圖。 [39]

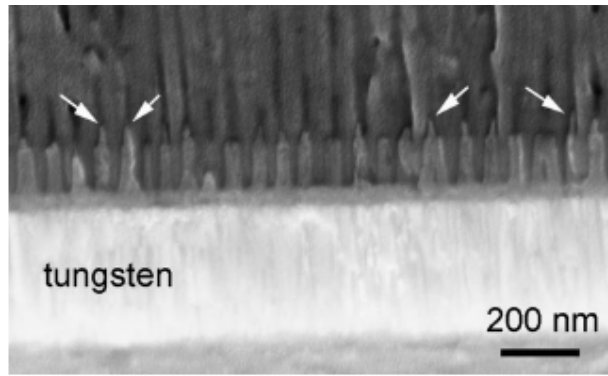


圖 2-15 陽極氧化鋁鎢雙金屬層生成氧化鎢之 SEM 橫截面圖。[44]

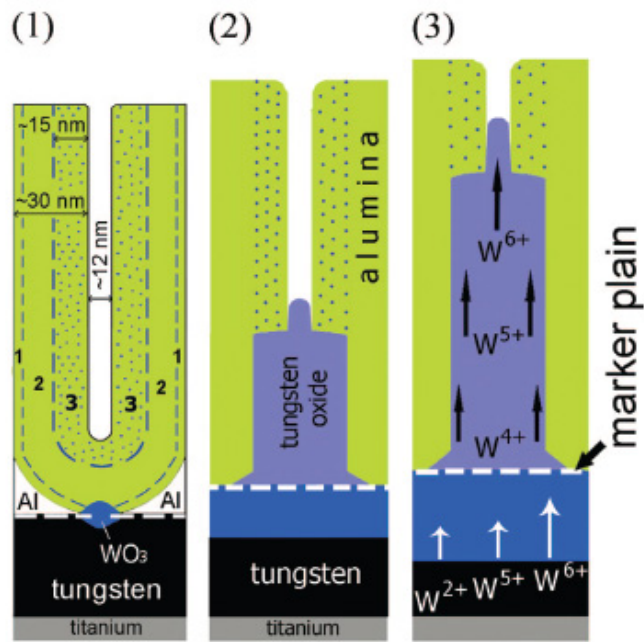


圖 2-16 陽極氧化鋁鎢雙金屬層的離子傳輸示意圖。[44]

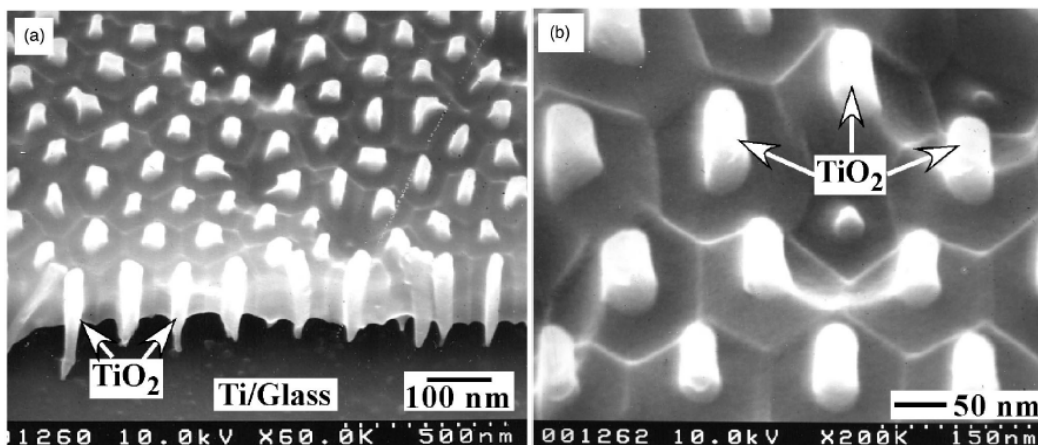


圖 2-17 陽極氧化鋁鈦雙金屬層生成氧化鈦之 SEM 橫截面圖。[45]

2-3 光激發螢光

光激發螢光光譜 (Photoluminescence, PL) 是利用螢光的特性來進行一種簡單、可靠、快速以及非破壞性的檢測技術，其牽涉到一個由電磁輻射激發的系統，是屬於一種光學發光的機制。其很廣泛的運用在研究帶電載子的侷限、移動和轉換，而藉由分析光激發螢光資料，可以由光譜中的特徵得知參雜雜質種類、能隙大小、雜質活化能、電子電洞對或是從發光譜量來估算出化合物的組成成分結構等，如圖 2-18 所示。^[49, 50]

在一般自然的情況下，半導體材料內部的電子會傾向於處在最低能量的價電帶，當入射光源（電磁輻射）能量大於其能隙時，其電子會被激發，進而躍遷至導電帶或是其他高能階處，並在價電帶留下一個電洞，形成電子電洞對，而入射光通常是使用雷射光源。在非常短的時間之內，大約為 10^{-8} 至 10^{-5} 秒左右，當激態電子返回至初始態時，會產生一個光子，同時也可能產生許多聲子 (phonon)。因此光激發螢光基本上可以視為半導體中導電帶電子和價電帶電洞進行輻射復合所致。而一些可能的發光轉換，包含由缺陷及雜質造成的放光，分別有簡單的電子電洞復合、施體能階上的電子與電洞復合、電子與受體能階上的電洞復合及施體能階上的電子和受體能階上的電洞復合而發出螢光，如圖 2-19 所示。

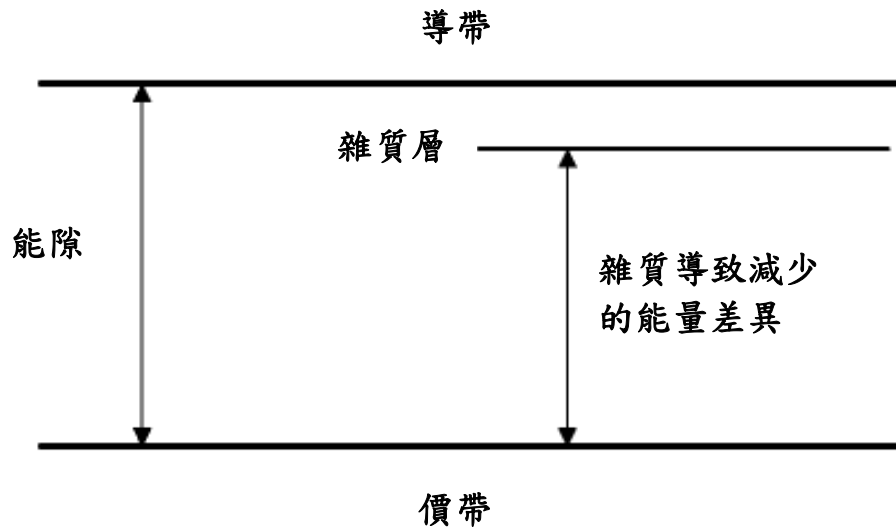


圖 2-18 雜質所造成的能量差異示意圖。^[50]

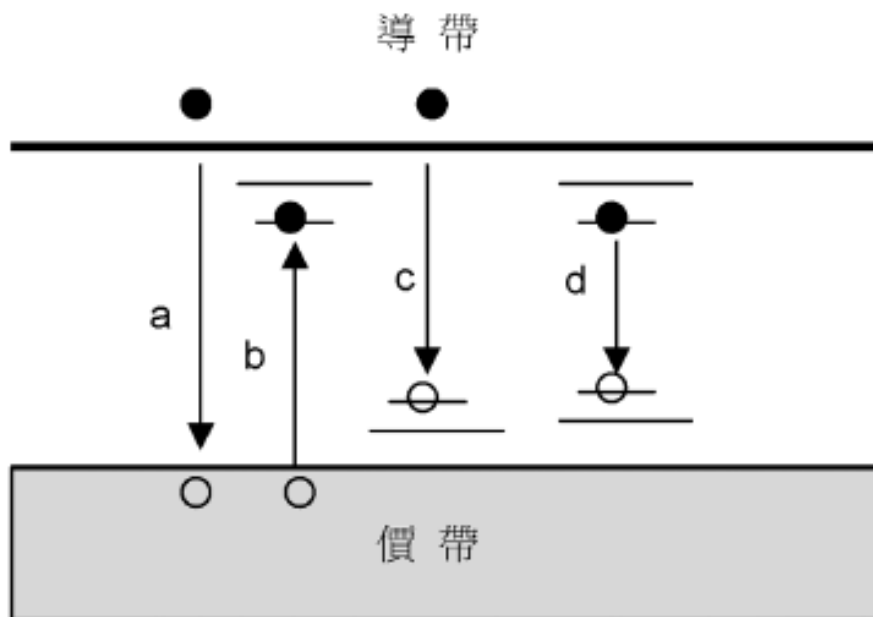


圖 2-19 電子電洞對復合示意圖。^[50]

(a) 簡單的電子電洞復合 (b) 包含施子的缺陷帶 (c) 包含受子的缺陷帶 (d) 施子受子對

2-4 氣體偵測器

氣體偵測器主要用來偵測出未知氣體內所含氣體種類與濃度。一般來說，氣體偵測器主要分為兩大類，一種是利用化學方式吸附來偵測，另一種是將氣體離子化的物理方式來偵測。目前氣體偵測器，都是以化學吸附性的氣體感測器為主，主要是利用金屬氧化物、高分子材料、多孔性的矽及奈米碳管來當作其主動層（active layer）。^[51-55]

化學性氣體偵測器主要是利用加熱氧化物半導體時，氣體在表面進行化學吸附（adsorption）作用及脫附（desorption）作用，導致半導體的自由電子量隨之而有所改變，使其材料整體的電阻會有很大的變化，藉由各種不同氣體的成分會使氣體偵測器反應後有不同的訊號輸出，進而觀察其電阻變化來分辨氣體的種類。^[56-58]但幾乎所有的化學偵測器在加熱時，皆需要非常高的工作溫度，大約在攝氏 300 度至 500 度的高溫下才會開始反應。且由於其主要是藉由表面電阻大小的改變來判斷，為了有較為精準及靈敏的偵測，其需要很大的表面積進行偵測反應，故會造成高能量消耗或是需要很長一段預熱的時間。而且化學吸附性的偵測器只能偵測到擁有高吸附能量或高富電性的氣體，對於一些低吸附能量或是低負電性的氣體，像是惰性氣體等，因為此種氣體對於溫度及化學反應極不敏感，故無法在偵測器上感應到電阻的變化。

物理性的氣體偵測器則是利用雙電極，施加一外加電壓後，使電極發射電子並撞擊所偵測之氣體將其離子化，之後利用其反應出不同的特徵來分辨。但未了使其有足夠強度的電子束撞擊氣體，此類的偵測器必須在高壓的情況下操作，危險性較高，且也有很高的能量消耗。因此近年來有研究利用奈米碳管陣列來當作氣體偵測器的電極，因其尖端半徑小，表面型態非常尖細，因此在尖端附近的電場強度非常大，足以在低電壓操作下即可將氣體分子游離而導通電路。但奈米碳管氣體偵測器的缺點是，其無法偵測氧氣或是含有氧氣的環境下，因其在氧氣的環境下非常容易氧化，造成其因化學反應使結構改變而導致靈敏度及辨識力隨之下降。^[59-61]

為了解決氧氣及含有氧氣氛圍偵測的問題，有研究利用氧化鋅奈米線陣列作為氣體偵測器的主動層，如圖 2-20 所示。圖 2-21 為奈米碳管陣列、氧化鋅奈米柱陣列及一般金屬平板做為陽極，並利用銅板當陰極，在 10^3 Pa 的空氣環境下偵測其崩潰電壓差異值。而圖 2-22 則為利用氧化鋅奈米柱對於不同氣體所測得的崩潰電壓比較圖。雖然由圖可知其在相同壓力及環境下的崩潰電壓比奈米碳管稍高了些，但氧化鋅奈米線陣列擁有很好的氣體辨識及靈敏度，且可以運用在感應氧氣及有氧的環境上面。^[62]

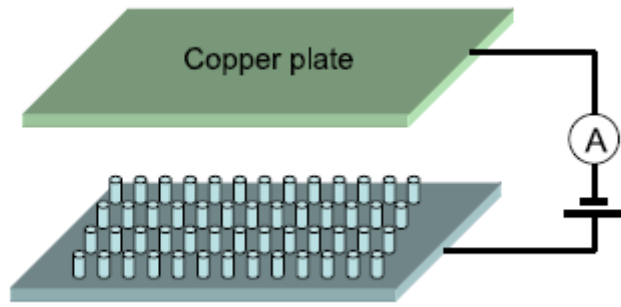


圖 2-20 物理性氣體偵測器示意圖。^[62]

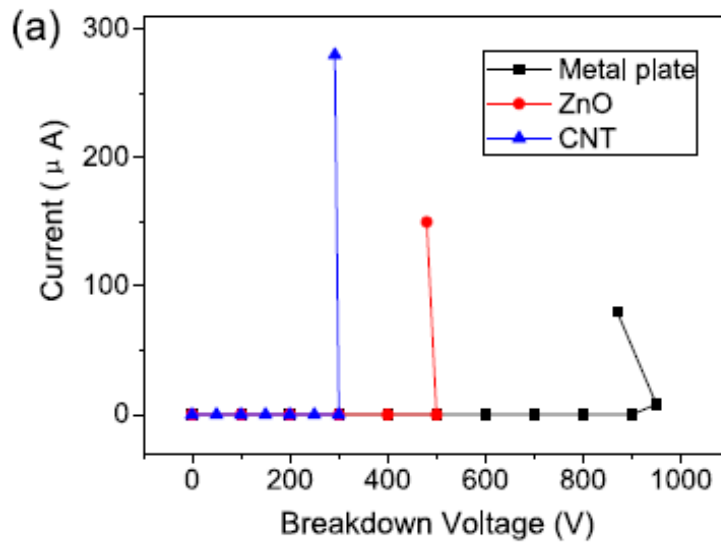


圖 2-21 不同主動層在 10^3 Pa 空氣中的崩潰電壓比較。^[62]

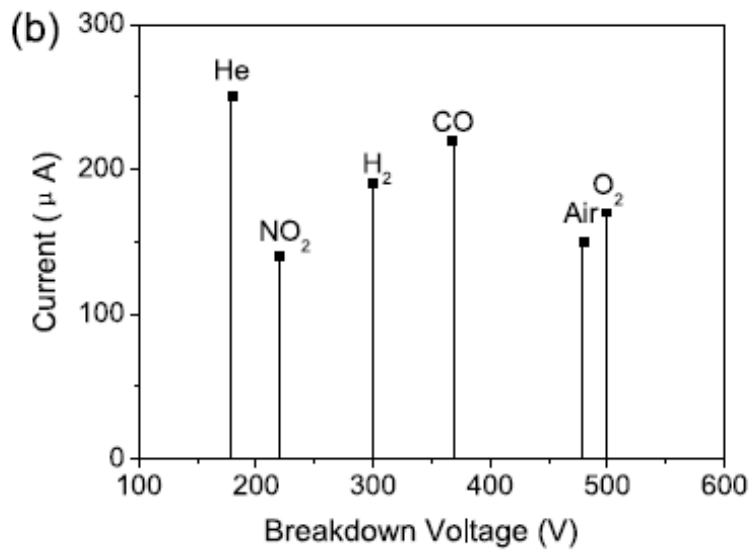


圖 2-22 氧化鋅奈米線偵測器在 10^3 Pa 不同氣體環境下的崩潰電壓。^[62]

第三章 實驗步驟

3-1 試片製備

3-1-1 鍍膜

一開始先利用電子槍蒸鍍系統 (e-gun evaporation system) 在石英基板 (quartz wafer) 上分別蒸鍍所期望厚度的鈦層，接著取用高純度 (99.999%) 的鋁錠，利用熱阻絲蒸鍍系統 (thermal evaporation coater) 在有鈦層覆蓋的石英基板上直接沉積厚度約 700 nm 的鋁膜，形成鋁／鈦／石英基板之雙金屬層結構，如圖 3-3(a)所示。

3-1-2 陽極氧化雙金屬層

首先將鋁／鈦／石英基板利用鑽石筆切割成長約 25 nm、寬約 20 nm 的長方形試片，以便於將其放置於陽極氧化裝置上的反應槽。本研究使用之陽極氧化反應製具為自製抗酸鹼的 PVC 材質電解槽，並在側面開出直徑約為 1.2 cm 的圓孔作為反應區域。待陽極氧化處理的試片連接至陽極，而陰極則放置惰性金屬，本實驗是使用白金片當作陰極。另外在試片與電解槽反應區中間放置一尺寸稍大於反應區域的橡膠密封圈 (o-ring)，以確保反應試片與反應槽兩者之間能完全密合，電解液不會從細縫中流出，造成反應不完全，如圖 3-1 所示。且在反應開始之前先確認試片上沒有任何氣泡，以免影響其成長。

因試片為鋁／鈦／石英基板結構，故在進行陽極氧化處理時，電解液會先對最上層鋁作反應，接著才是對中間的金屬鈦墊層進行反應。故本研究將陽極氧化處理分為兩部分，第一階段主要是針對上層鋁金屬層作陽極氧化處理；第二階段是針對中間鈦金屬層作陽極氧化處理，兩者主要是利用電流密度來區分。為了能有效的觀察出各種不同陽極氧化條件對於鋁及鈦金屬層的影響，本研究將電流密度降至 1 mA 時，即電流密度下降趨於平緩時，作為兩階段的分界點，如圖 3-2 所示。

由文獻可得知，當電解液為草酸時，其最佳電壓為 40 V，所成長出來的陽極氧化鋁孔洞大小及分布密度均勻，不會過大或過小^[18]，另外，本實驗的電源電錶是使用 Keithley 2400，由於此儀器有電流密度上限的保護裝置，因此電壓最高只能施加到 117 V。綜合以上幾點，為了在有限的器材下能方便且有效的觀測出不同電化學條件下所生成的奈米柱之型態改變，本研究最終採用 0.3 M 的草酸(oxalic acid, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$)當作電解液，進行陽極氧化鋁反應。

實驗一開始利用 Keithley 2400 施予一穩定的電壓，並將其連接到電腦，利用程式控制並進一步觀測整體電流密度之變化。當陽極氧化反應持續進行直到陽極氧化鋁底部的阻障層 (barrier layer) 接觸到中間的鈦金屬層時，其偵測到之電流密度會開始下降，同時代表著鈦金屬層也開始進行陽極氧化反應，如圖 3-3(b)所示。

當電流密度開始下降時，鈦金屬層隨即被區域性陽極氧化 (local oxidation)，起初會在鋁和鈦雙金屬層的界面生成奈米尺寸的二氧化鈦隆起山丘 (titanium oxide hillock)，如圖 3-3(c)所示。隨著反應時間增長，其沿著陽極氧化鋁模板的孔洞向上成長為二氧化鈦奈米柱，當電流密度停止下降且穩定持平時，代表鈦層陽極氧化反應已完成，此時其微結構就如圖 3-3(d)所示。本研究以所偵測之電流密度到達 1 毫安培 (mA) 為兩種金屬層陽極氧化的分界點，分別控制兩者，即鋁金屬層及鈦金屬的陽極氧化電壓大小，最後觀察與比較其在不同實驗條件下，像是對於陽極氧化鋁及陽極氧化鈦兩部分施加不同電壓和控制氧化時間長短等，所生長之二氧化鈦奈米柱的型態差異。

當所有反應已完成後，停止所施加之穩定電壓，將試片用去離子水沖洗並用氮氣槍清理乾淨後，浸泡於預先調配好之移除陽極氧化鋁層的溶液裡 (1.5 wt% 鉻酸 (H_2CrO_4) 和 6 wt% 磷酸 (H_3PO_4) 的混合溶液) 並放置到 60°C 恆溫槽中，靜待 40 分鐘後將試片取出，利用去離子水將其殘留溶液沖洗，並用氮氣槍將上面殘餘的微粒清理乾淨。如此即將上層之陽極氧化鋁膜完全去除，只在石英基板上留下殘餘未反應之鈦金屬層及等高、等截面積且規則排列二氧化鈦奈米柱陣列，其示意圖即如圖 3-3(e)所示。

3-2 分析與應用

3-2-1 成長機制探討


化學分析電子能譜儀 (Electron spectroscopy for chemical analysis, ESCA or X-ray Photoelectron Spectrometer, XPS) 可對試片極表面 (< 10 nm) 作靜態的表面成分分析 (元素定性與定量分析)，也可搭配離子束濺射槍沿著縱深將表面打薄去除，對特定元素進行動態的縱深分析，以了解各元素在表面以下不同深度中的含量。所測得電子能譜之束縛能 (binding energy) 大小會依據其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。

因此本研究將所成長出的二氧化鈦奈米柱利用化學分析電子能譜儀作在不同 sputter 時間下的靜態表面成分定性及定量分析，藉此得知其表面及內部各離子成分的分布，進一步探討當雙金屬層陽極氧化的氧化物形成時，各離子移動的速度差異及分布情形，並利用熱場發射掃描式電子顯微鏡 (Thermal field emission scanning electron microscope, FESEM) 來觀察二氧化鈦奈米柱型態與陽極氧化鋁孔洞兩者的表面微結構差異性，並將所有分析結果綜合討論，以便研究陽極氧化雙金屬層所成長二氧化鈦奈米柱的生長機制。

3-2-2 光激發螢光分析

本實驗所用的雷射源為 325 nm He–Cd Laser，其強度為 30 mW，光源大小為 100 μm ，圖 3-4 即為光激發螢光光譜量測系統的示意圖。陽極氧化條件試片製作完成之後，利用光激發螢光量測系統分別研究在不同陽極氧化條件下所成長之二氧化鈦奈米柱，其微結構不同對於激發光譜的位移及強度的改變，並進一步藉由實驗結果來探討陽極氧化雙金屬層所成長之二氧化鈦奈米柱中的氧缺陷對於光激發螢光光譜的影響。

3-2-3 氣體偵測器



場發射是當施加足夠電場給材料表面時，會改變物質和真空位能的分布狀況，使物質和真空介面形成一較薄的位能障，如此物質表面的電子有很大的機率穿透這個位能障進入真空或氬圍中。其可測量試片在不同氣氛下，其電流對電壓特性曲線。

本研究並利用高真空場發射量測系統量測其在不同氬圍下的崩潰電壓 (breakdown voltage) 差異，分別為氮氣、氧氣、二氧化碳及氬氣。陽極為導電透明膜銦錫氧化物 (indium tin oxide, ITO) 而陰極則為待測試片，即利用陽極氧化雙金屬層所成長之二氧化鈦奈米柱陣列，圖 3-5 即為高真空場發射量測系統之示意圖。

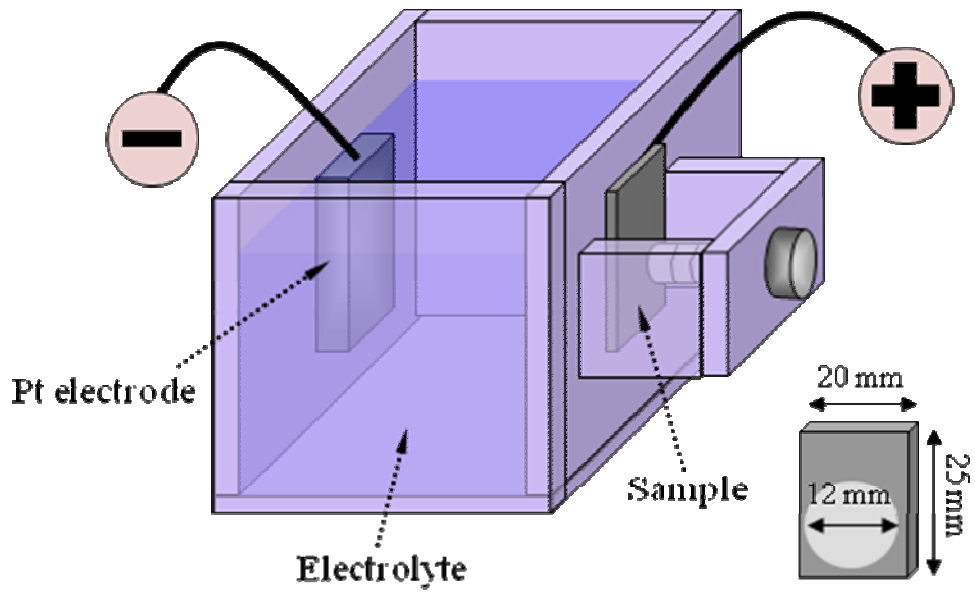


圖 3-1 陽極氧化實驗裝置示意圖。

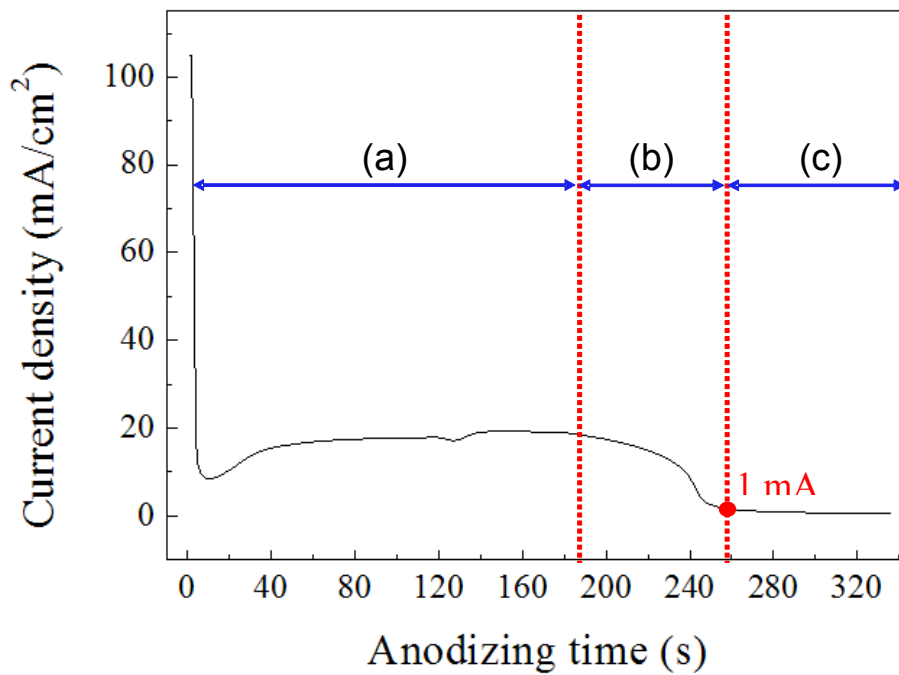


圖 3-2 電流密度對陽極氧化時間作圖。

(a) 陽極氧化鋁金屬層 (b) 當電流密度下降時，尚未完全反應的鋁金屬層持續陽極氧化，同時鈦金屬層陽極氧化生成二氧化鈦 (c) 陽極氧化鈦金屬層。

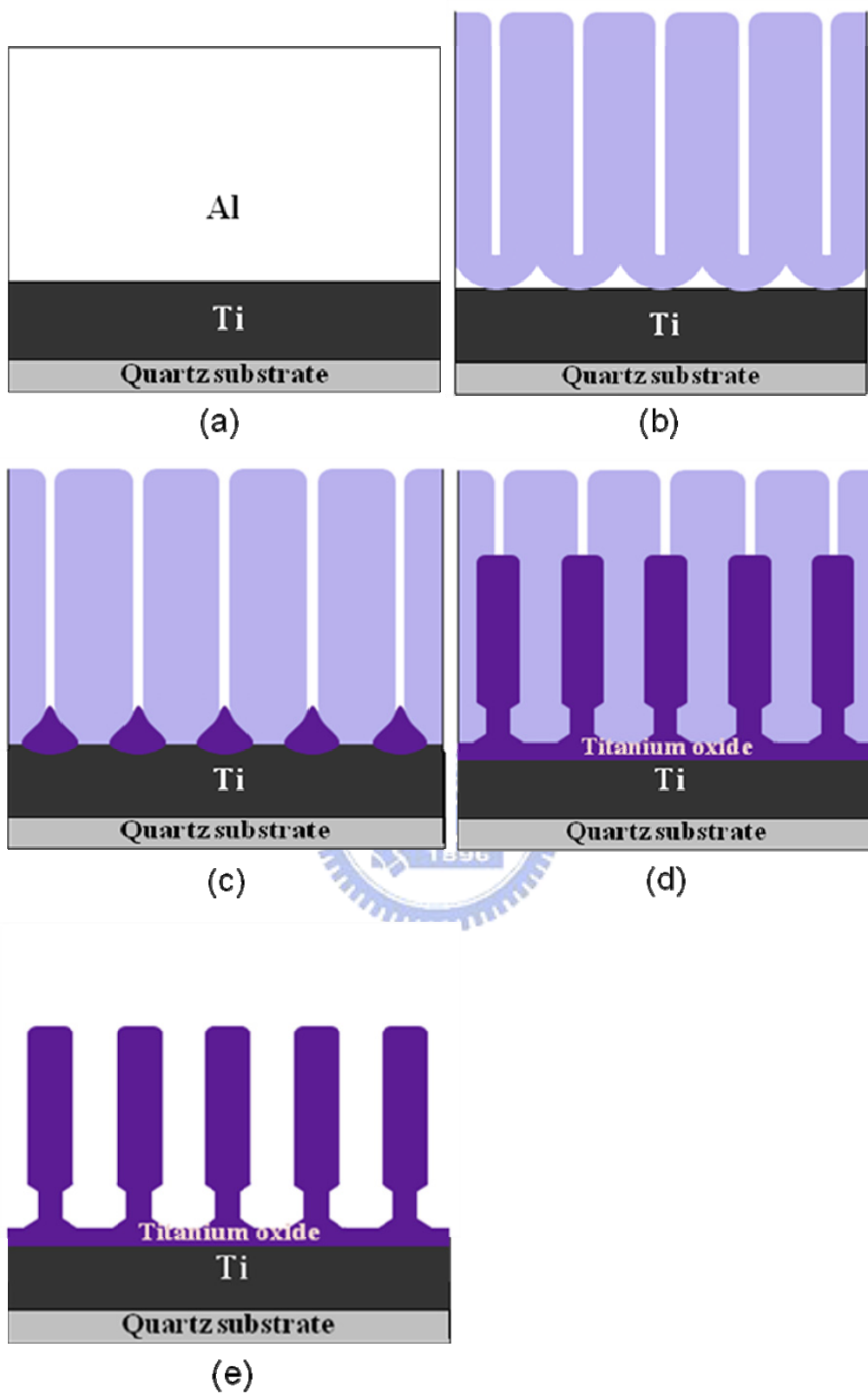


圖 3-3 二階段陽極氧化處理步驟示意圖。

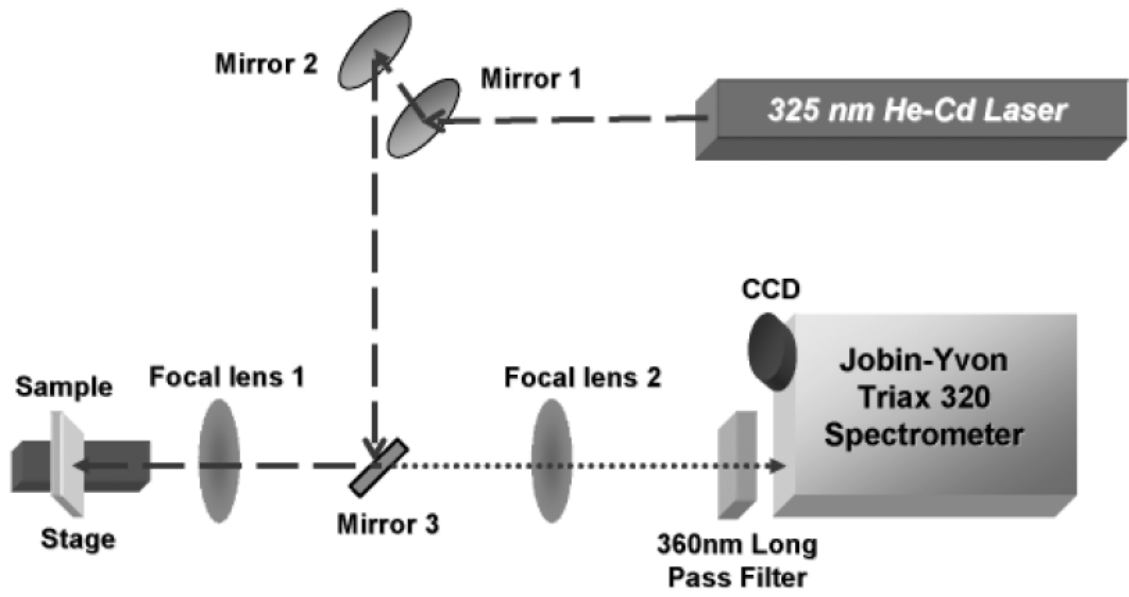


圖 3-4 光激發螢光系統示意圖。

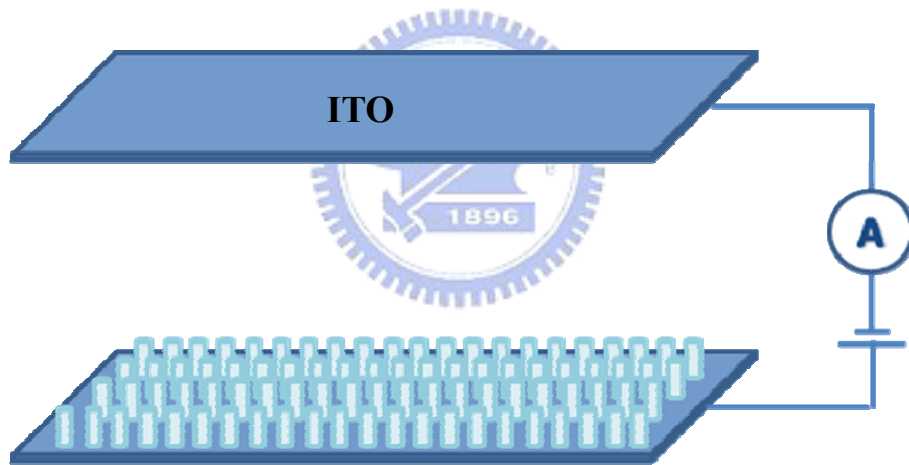


圖 3-5 高真空場發射量測系統示意圖。

第四章 結果與討論

4-1 陽極氧化條件對奈米柱生長型態之影響

在進行陽極氧化處理的過程中，當所形成陽極氧化鋁的能障層底部剛好觸碰到中間鈦金屬墊層時，鈦金屬層即開始進行陽極氧化反應形成氧化鈦，表面電阻進而上升，因此所偵測到的電流密度即會開始下降。此時，且尚未完全反應的鋁金屬層也會持續進行陽極氧化反應直到完全氧化成氧化鋁為止。

圖 4-1 為施加 40 V 的陽極氧化電壓，反應至一半即停止施加電壓的 SEM 橫截面圖。由圖中可以明顯的分辨出陽極氧化鋁及尚未反應的鋁金屬層，且可以看出陽極氧化鋁能障層的表面型態。圖 4-2 為施加 40 V 的陽極氧化電壓，當陽極氧化鋁能障層觸碰到鈦層時即停止反應，並移除掉 AAO 之後的 SEM 橫截面圖。由圖可以觀察到鈦層上方還有未反應且因陽極氧化鋁能障層影響而呈波浪狀的鋁金屬層。

圖 4-3 即為兩種不同陽極氧化時間的停止點示意圖。A 點代表電流密度開始下降時，而 B 點代表電流密度為 1 mA 時。圖 4-4 即為兩者所成長的氧化物 SEM 橫截面圖，由圖中可以看出，A 點所成長的氧化物形狀類似三角圓錐，而 B 點所成長的氧化物形狀則為圓柱體。由此可以得知，當電流密度開始下降時，二氧化鈦奈米柱即開始成長，且一開始為類似三角錐的形狀，隨時間增長而逐漸形成圓柱狀。

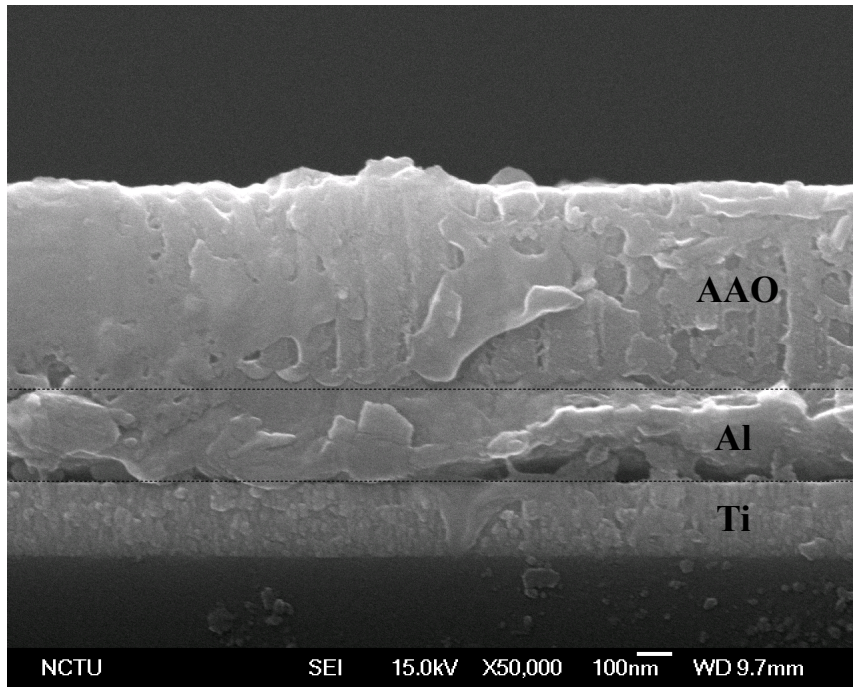


圖 4-1 施加 40 V 的陽極氧化電壓，反應至一半即停止施加電壓的 SEM 橫截面圖。

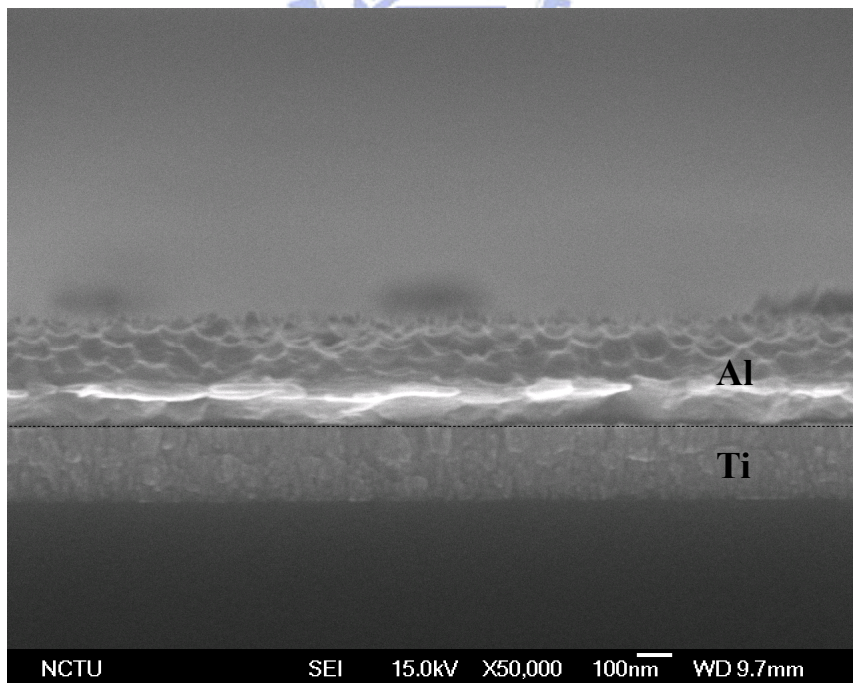


圖 4-2 施加 40 V 的陽極氧化電壓，當電流密度開始下降時停止反應，並移除掉 AAO 之後的 SEM 橫截面圖。

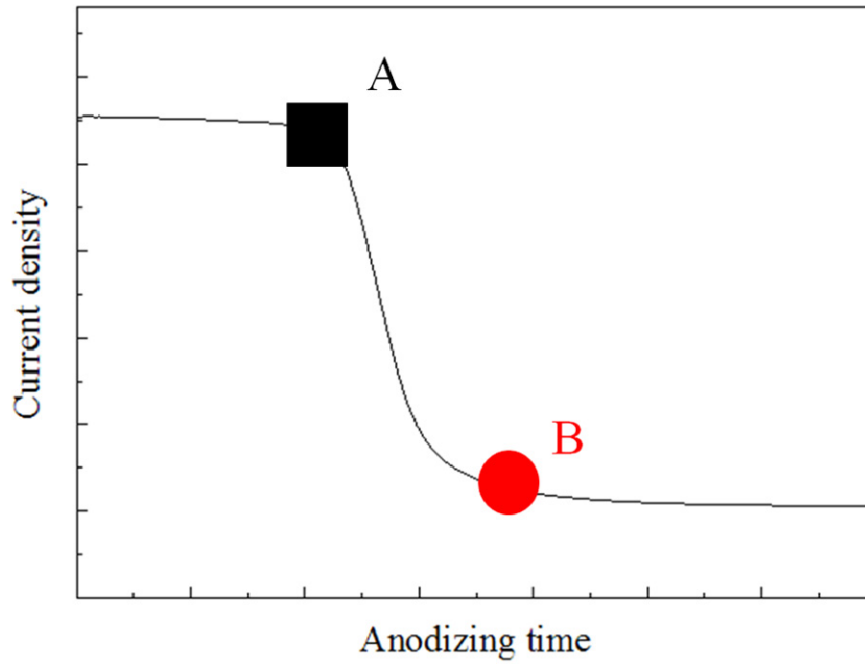


圖 4-3 陽極氧化時間停止點示意圖。

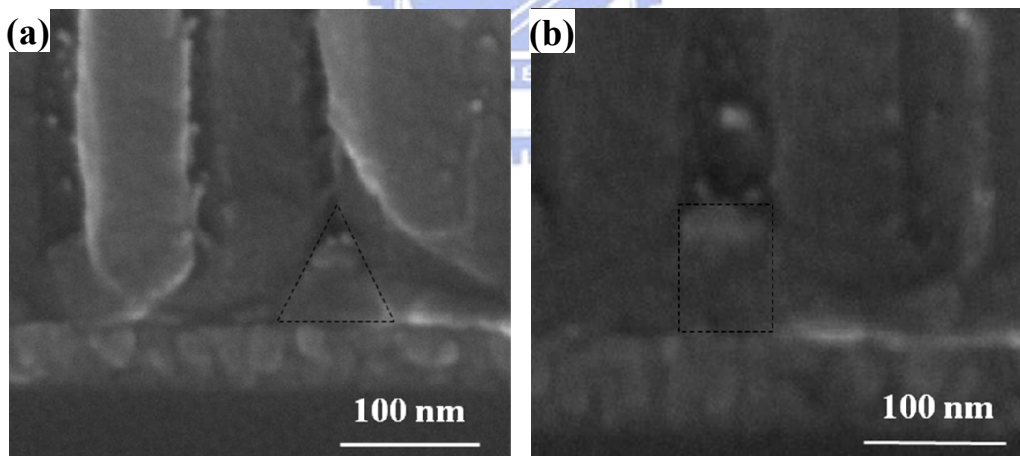


圖 4-4 不同陽極氧化時間停止點之 SEM 橫截面圖。

(a)電流密度開始下降時停止施加電壓，(b)電流密度降至 1 mA
時停止施加電壓。

4-1-1 鈦金屬墊層厚度之影響

此部分主要是探討鈦金屬墊層厚度對於二氧化鈦奈米柱生長情形之影響。首先分別在石英基板上蒸鍍不同厚度的鈦層，包含 20 nm、80 nm、150 nm 及 200 nm。接著在鈦層上蒸鍍 700 nm 的鋁膜。試片完成後分別進行相同實驗條件的陽極氧化反應，並觀察其微結構差異。

第一階段是在室溫下施加 40 V 穩定陽極氧化電壓，持續觀測其電流密度變化直到其下降至 1 mA 時停止，並接續進行第二階段。第二階段為施加 100 V 穩定的陽極氧化電壓，持續 60 秒後停止施加電壓，隨即利用鉻酸與磷酸的混合溶液在 60°C 環境下將上層 AAO 去除。

圖 4-5 至圖 4-8 為在不同鈦金屬墊層厚度下，所成長的二氧化鈦奈米柱陣列之 SEM 的橫截面圖，由這四張圖可以看出不同厚度鈦金屬墊層成長出來的二氧化鈦奈米柱高度；圖 4-9 為其 SEM 的平面圖，由此可以直接觀察各厚度鈦金屬墊層所成長的二氧化鈦奈米柱直徑大小及密度分佈。利用量測程式測量 SEM 圖中各奈米柱的高度、密度及直徑大小，並進一步取得平均值並作圖比較，如圖 4-10 所示。

由比較圖可以明顯看出，不同厚度的鈦金屬墊層在相同陽極氧化條件下所成長之二氧化鈦奈米柱高度、密度及直徑大小沒有太大的改變。因在鈦層厚度在 80 nm 以下皆呈透明狀，而超過 80 nm 則呈不透光狀，故可藉由控制其膜厚來進一步應用在不同方面上。

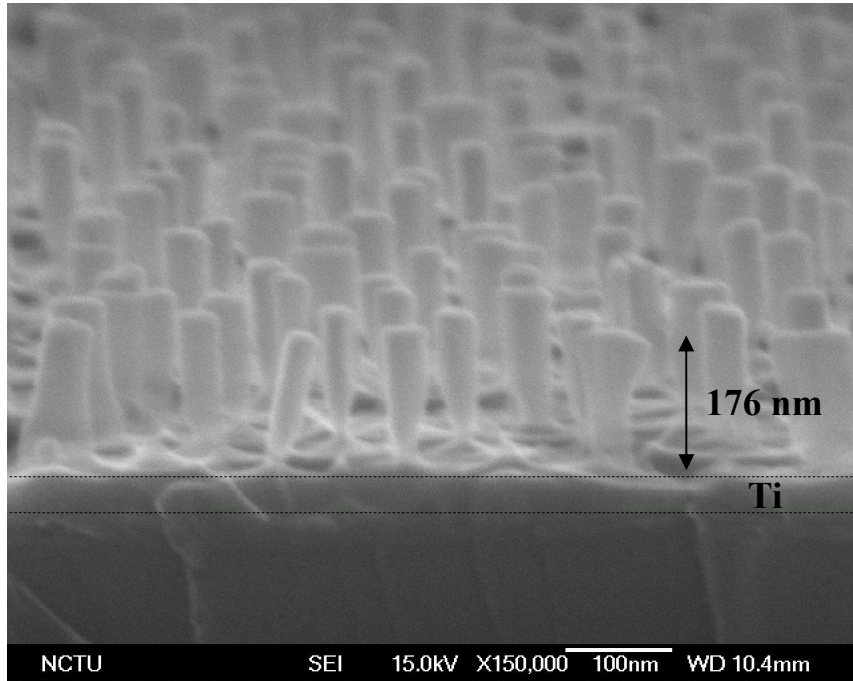


圖 4-5 鈦金屬墊層厚度為 20 nm 所成長二氧化鈦奈米柱陣列之 SEM 橫
截面圖。

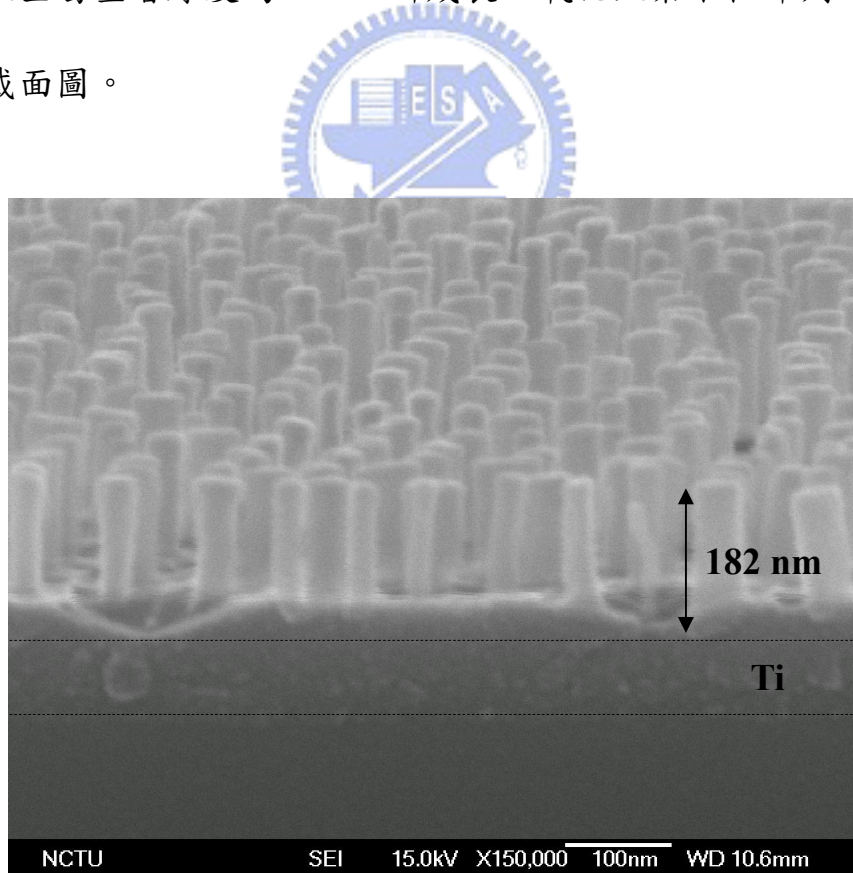


圖 4-6 鈦金屬墊層厚度為 80 nm 所成長之二氧化鈦奈米柱陣列 SEM 橫
截面圖。

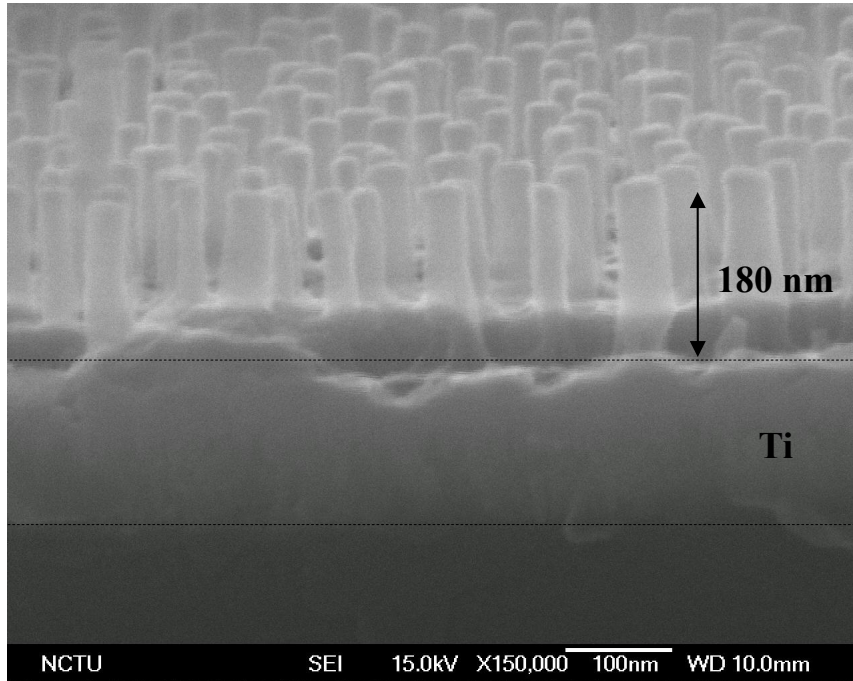


圖 4-7 鈦金屬墊層厚度為 150 nm 所成長之二氧化鈦奈米柱陣列 SEM 橫截面圖。

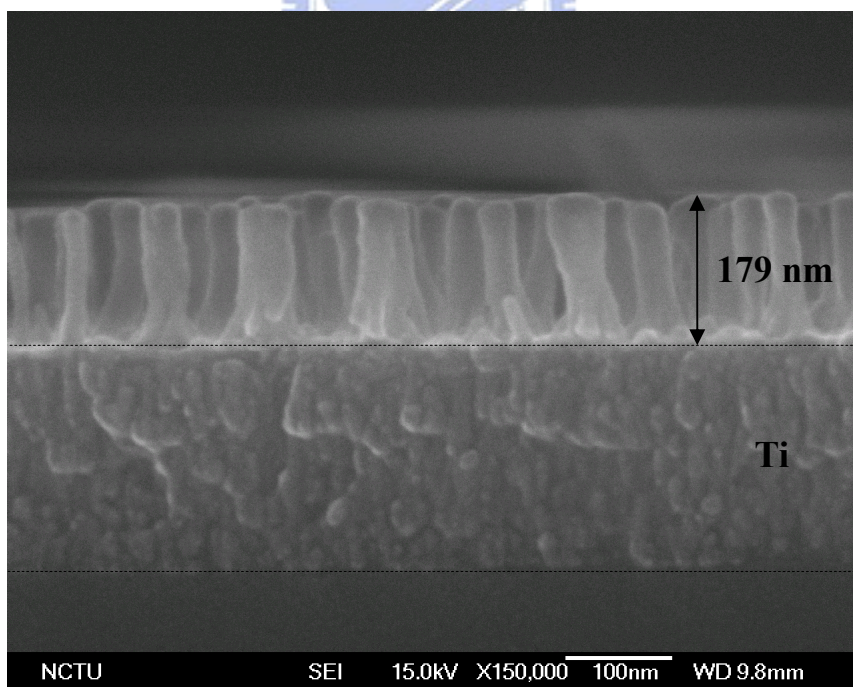


圖 4-8 鈦金屬墊層厚度為 200 nm 所成長之二氧化鈦奈米柱陣列 SEM 橫截面圖。

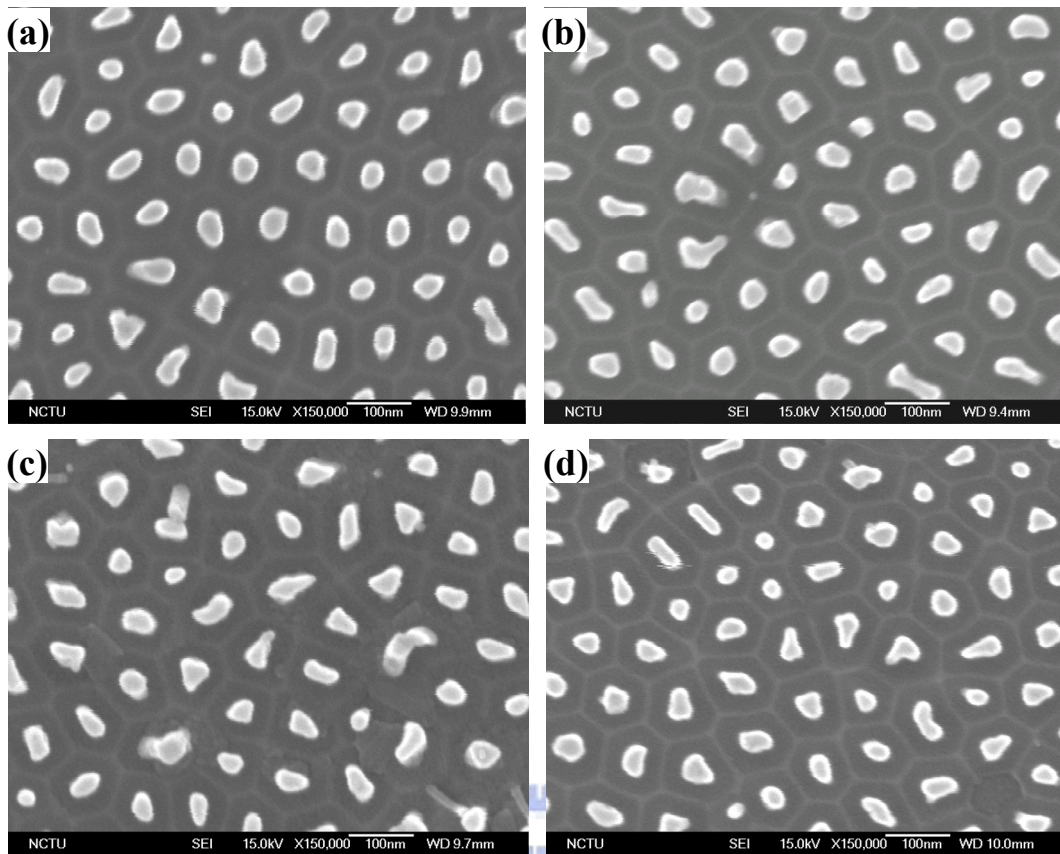


圖 4-9 不同鈦金屬墊層厚度所成長之二氧化鈦奈米柱之 SEM 平面圖。

(a) 20 nm (b) 80 nm (c) 150 nm (d) 200 nm。

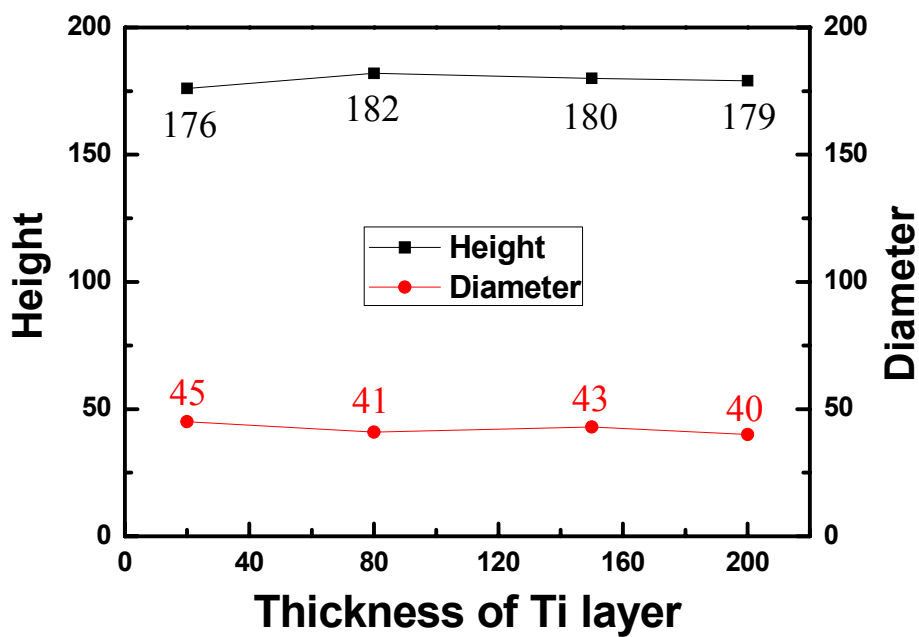


圖 4-10 墊層厚度對所成長之二氧化鈦奈米柱高度及直徑影響比較圖。

4-1-2 第一階段（鋁層）陽極氧化電壓之影響

為了解第一階段陽極氧化電壓對所成長之二氧化鈦奈米柱陣列生長型態的影響，此處以鋁層陽極氧化電壓作為主要變因，分別施加穩定電壓 10 V、20 V、40 V、60 V 及 100 V，直到電流密度下降至 1 mA 時停止；而第二階段鈦層陽極氧化電壓及陽極氧化時間則為固定參數，分別為 117 V 及 60 秒，並統一中間鈦金屬墊層的厚度。且為了有效觀察所成長之二氧化鈦奈米柱生長型態差異，此處 AAO 並未完全移除，以避免二氧化鈦奈米柱在 SEM 試片製作過程中因外力或其他因素而導致其脫落或倒塌。




圖 4-11 至圖 4-20 為施加不同鋁層陽極氧化電壓所成長之二氧化鈦奈米柱陣列的 SEM 橫截面圖及平面圖。由 SEM 橫截面圖可以觀察出在不同第一階段（鋁層）陽極氧化電壓但相同第二階段（鈦層）陽極氧化電壓下，所成長的二氧化鈦奈米柱高度是一致的，平均高度約為 185 nm 左右。此結果顯示第一階段的陽極氧化電壓不是影響奈米柱成長高度的主要因素。由 SEM 平面圖可以明顯看出各陽極氧化條件下二氧化鈦奈米柱的直徑大小及密度分布差異，第一階段施加電壓愈小，其成長直徑愈小，密度分佈愈高；反之則成長直徑愈大，密度分佈愈低。而在進行第一階段鋁金屬陽極氧化處理的過程中，施加電壓愈高，反應會愈趨劇烈，同時反應時間也隨之大幅縮短。

而由圖 4-20 即可看出，在施加 100 V 第一階段（鋁層）陽極氧化電壓時，其因初期反應即過於激烈不穩定且迅速而導致些許二氧化鈦奈米柱並未穩定成長，因而倒塌或消失。

經電腦量測系統由 SEM 圖中測量、估算並取平均值後，可得圖 4-21 及圖 4-22，分別為改變第一階段（鋁層）陽極氧化電壓所成長之二氧化鈦奈米柱陣列的直徑大小及密度分布比較圖。由此可以觀察出其成長趨勢，當第一階段的陽極氧化施加電壓愈大，所成長之二氧化鈦奈米柱直徑也會跟著增加；同時其密度大小及各奈米柱之間間距也隨之降低。

但由圖 4-21 及圖 4-22 中的消長曲線可以明顯觀察到二氧化鈦奈米柱的直徑及密度大小不是隨電壓升高呈線性改變，而其在施加較高陽極氧化電壓的情況下，成長會趨近一極限值。此結果顯示在室溫，濃度為 0.3 M 的草酸電解液環境下，利用陽極氧化雙金屬層方法所成長出的二氧化鈦奈米柱，在第一階段陽極氧化高電壓下其成長直徑極限值最大約為 52 nm 且其密度則約為 $7 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-2}$ 。

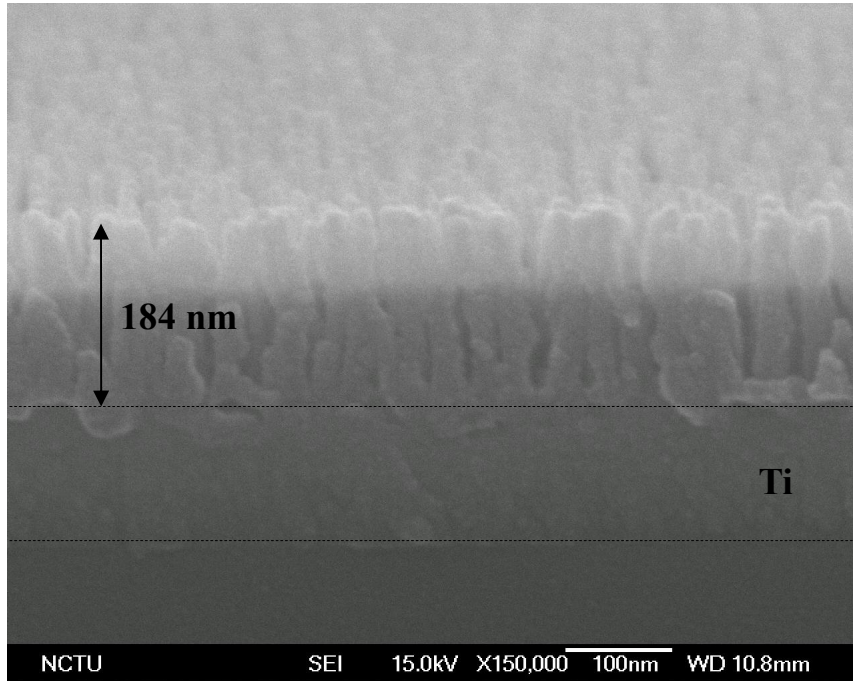


圖 4-11 第一階段（鋁層）陽極氧化電壓為 10 V 所成長之二氧化鈦奈米柱 SEM 橫截面圖。

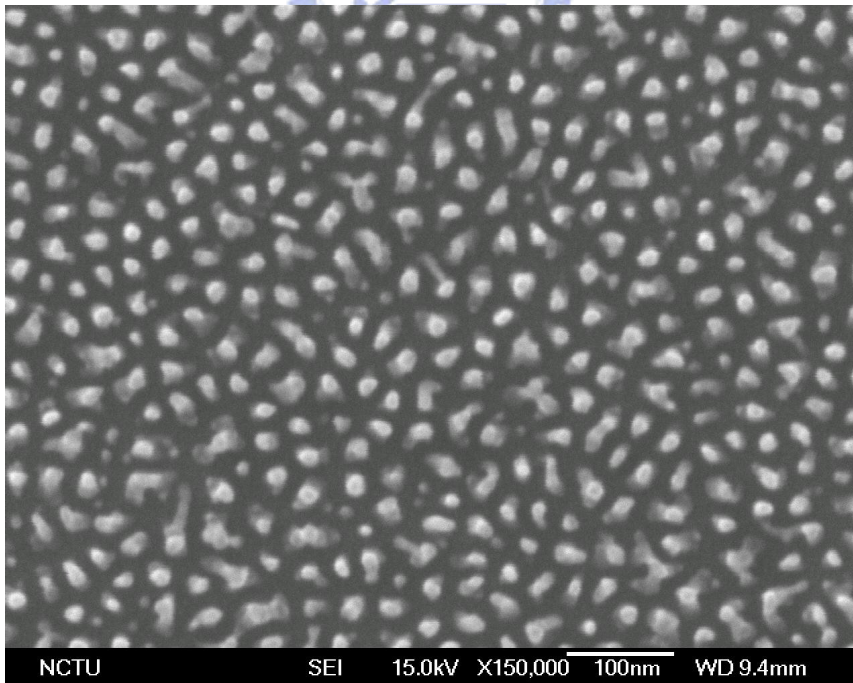


圖 4-12 第一階段（鋁層）陽極氧化電壓為 10 V 所成長之二氧化鈦奈米柱 SEM 平面圖。

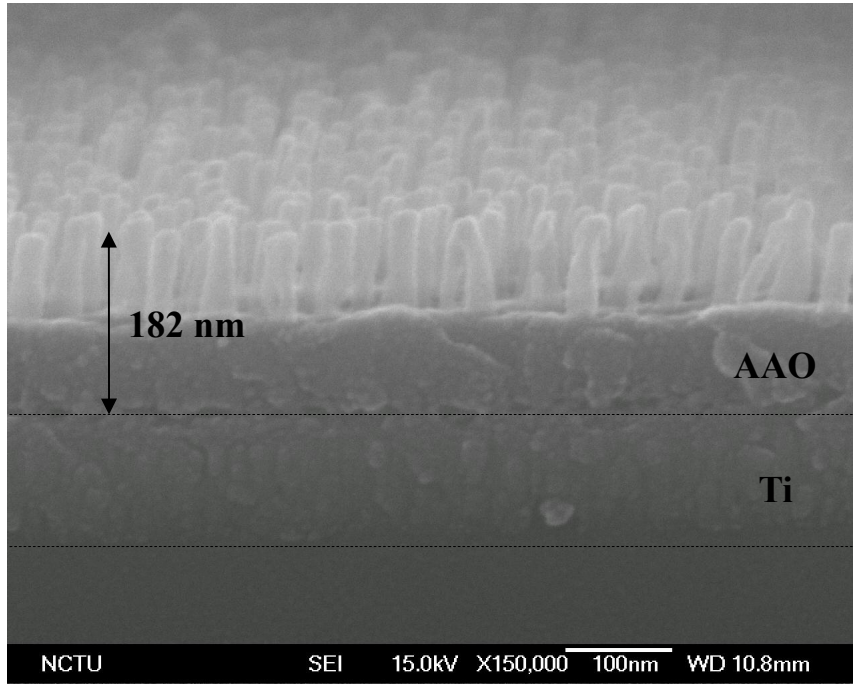


圖 4-13 第一階段（鋁層）陽極氧化電壓為 20 V 所成長之二氧化鈦奈米柱 SEM 橫截面圖。

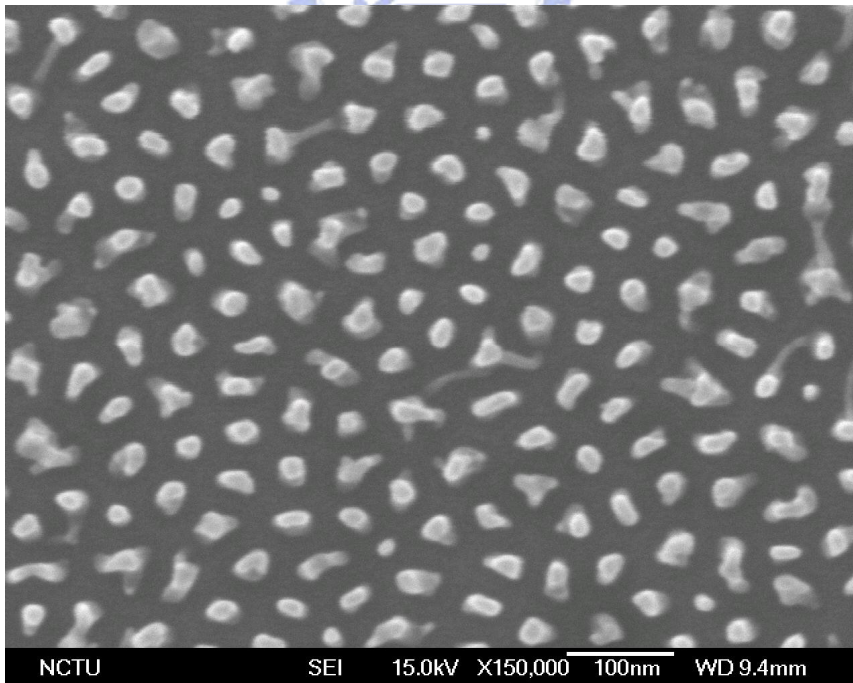


圖 4-14 第一階段（鋁層）陽極氧化電壓為 20 V 所成長之二氧化鈦奈米柱 SEM 平面圖。

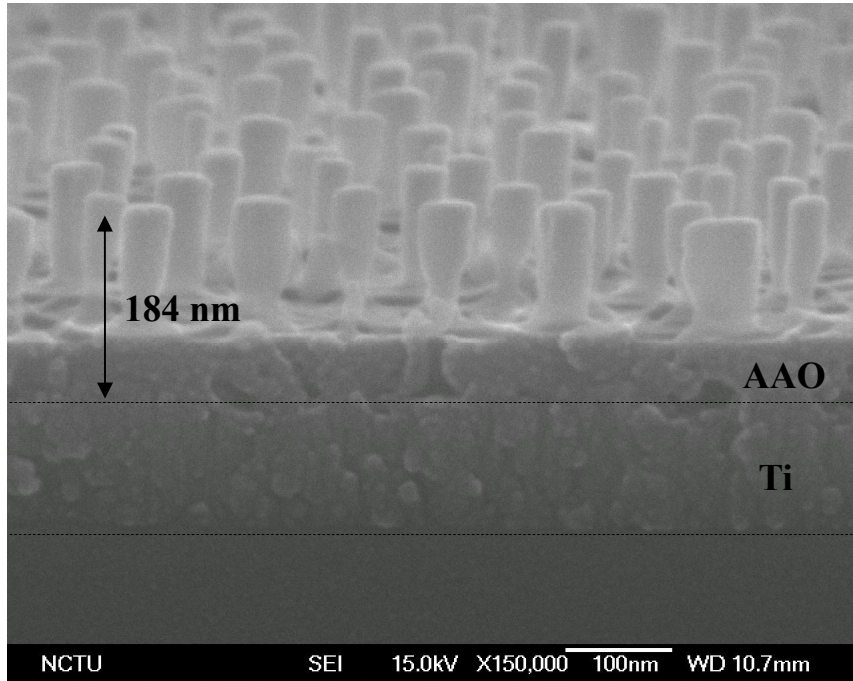


圖 4-15 第一階段（鋁層）陽極氧化電壓為 40 V 所成長之二氧化鈦奈米柱 SEM 橫截面圖。

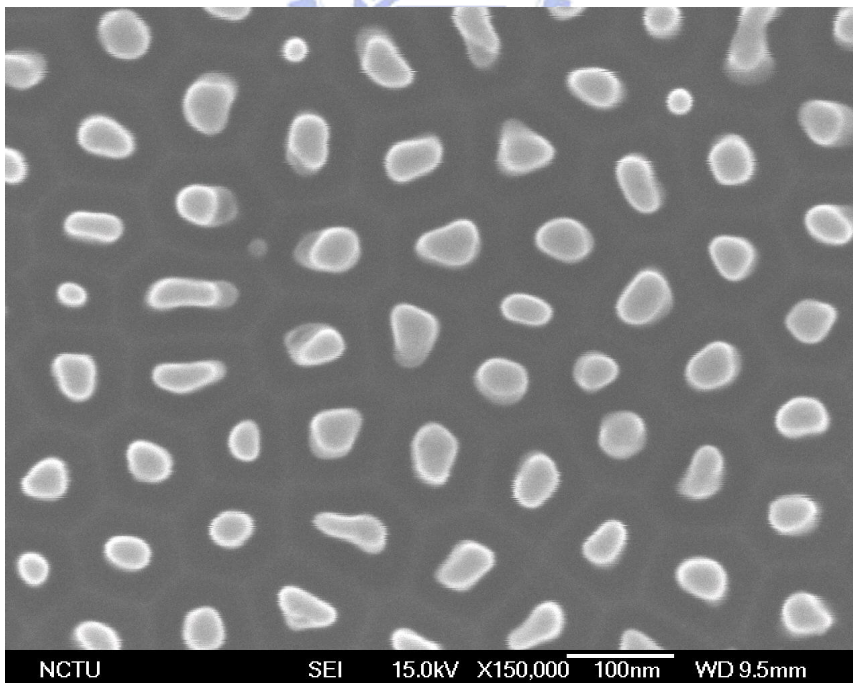


圖 4-16 第一階段（鋁層）陽極氧化電壓為 40 V 所成長之二氧化鈦奈米柱 SEM 平面圖。

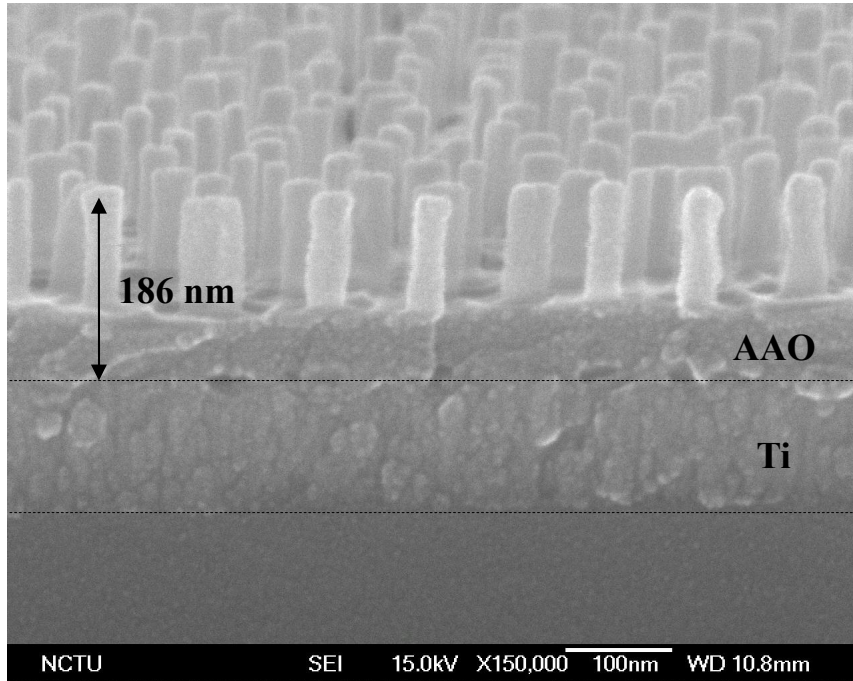


圖 4-17 第一階段（鋁層）陽極氧化電壓為 60 V 所成長之二氧化鈦奈米柱 SEM 橫截面圖。

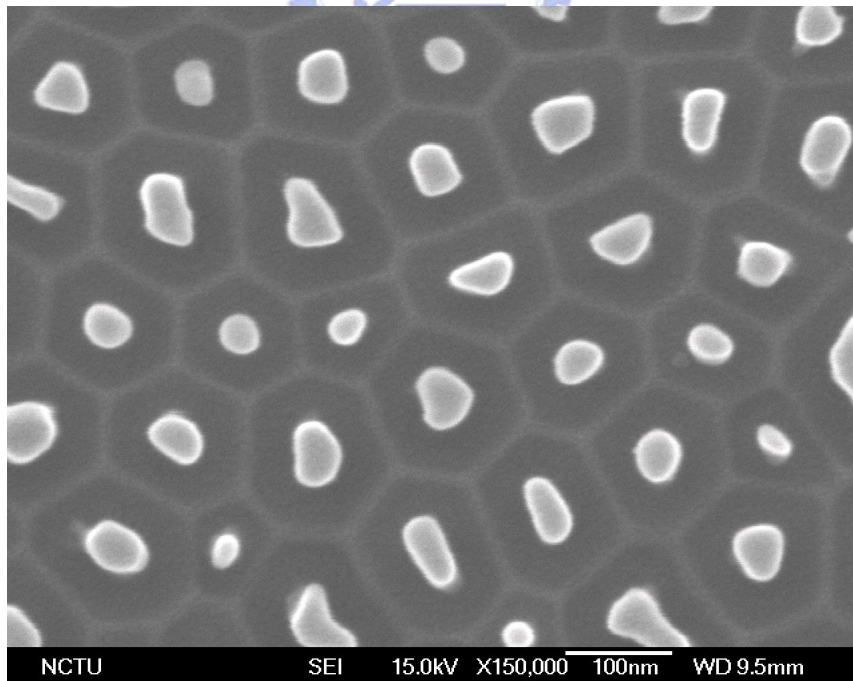


圖 4-18 第一階段（鋁層）陽極氧化電壓為 60 V 所成長之二氧化鈦奈米柱 SEM 平面圖。

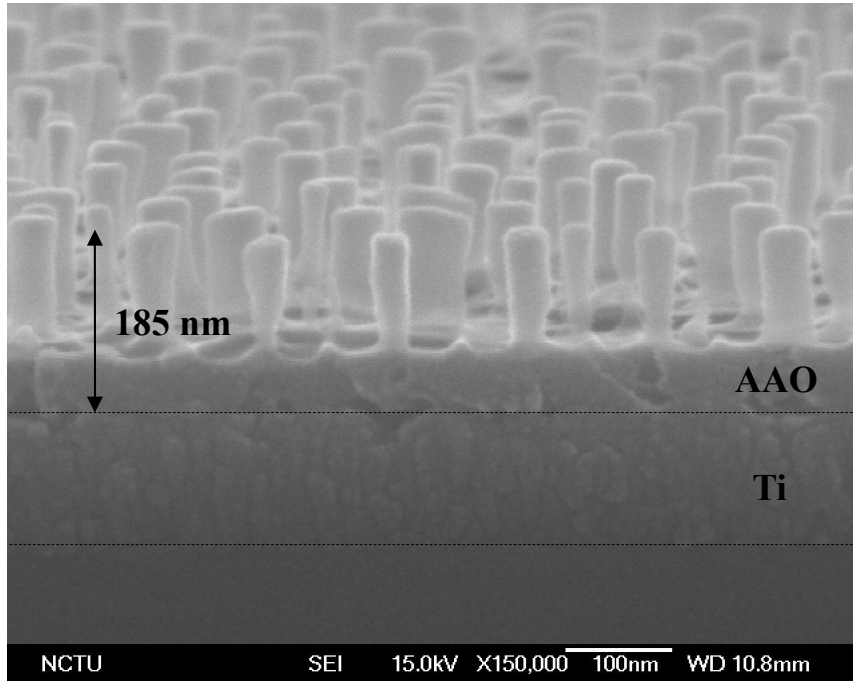


圖 4-19 第一階段（鋁層）陽極氧化電壓為 100 V 所成長之二氧化鈦奈米柱 SEM 橫截面圖。

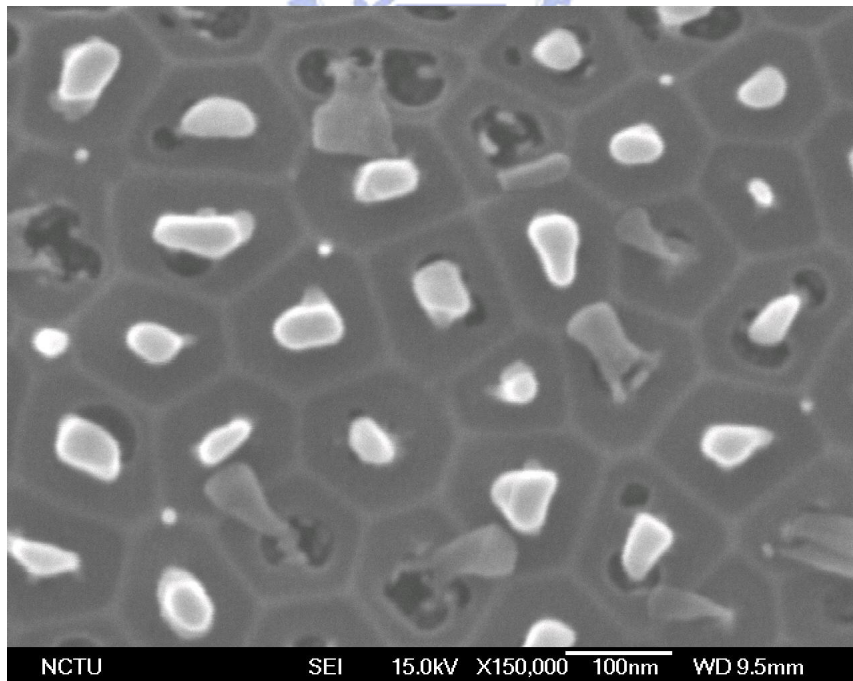


圖 4-20 第一階段（鋁層）陽極氧化電壓為 100 V 所成長之二氧化鈦奈米柱 SEM 平面圖。

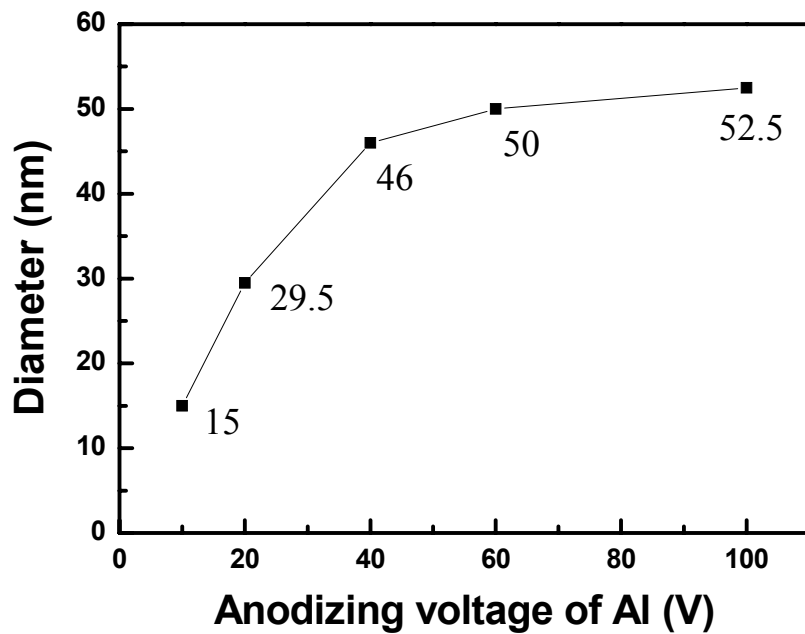


圖 4-21 不同第一階段（鋁層）陽極氧化電壓對所成長之二氧化鈦奈米柱直徑影響比較圖。

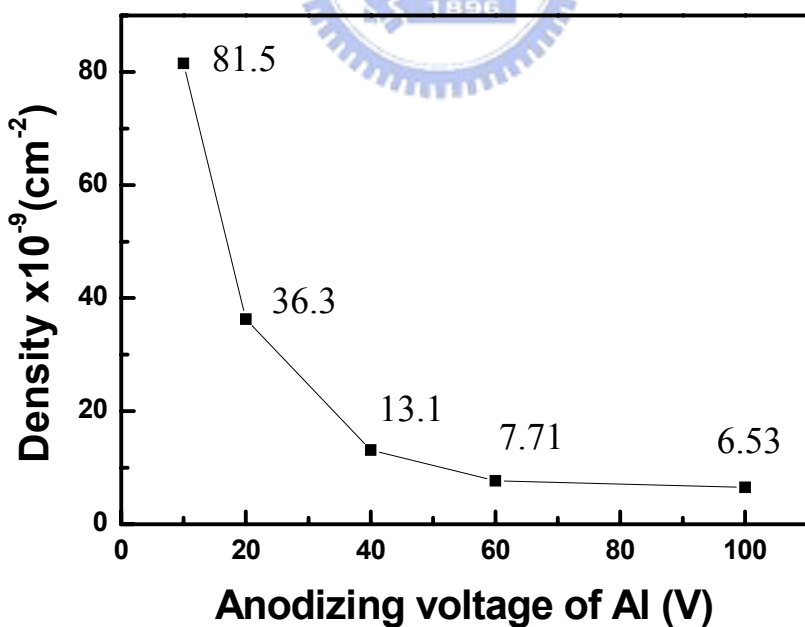


圖 4-22 不同第一階段（鋁層）陽極氧化電壓對所成長之二氧化鈦奈米柱密度分布影響比較圖。

4-1-3 第二階段（鈦層）陽極氧化電壓之影響

本部分主要是觀察第二階段陽極氧化電壓對所成長之二氧化鈦奈米柱陣列微結構的影響。首先，統一各試片中間鈦金屬墊層的厚度，為了方便觀察各條件所成長的微結構差異，必須將密度控制在適當的大小，若二氧化鈦奈米柱分布太密或太疏會難以直接觀測出中間的差異性。由 4-1-2 章節結果可知，第一階段陽極氧化電壓是影響奈米柱直徑的主要因素，而 40 V 所成長出的奈米柱密度分布是最適中的，故本實驗將鋁層陽極氧化電壓固定為 40 V，而第二階段鈦層陽極氧化電壓分別施加 60 秒穩定電壓 10 V、20 V、40 V、60 V、80 V、100 V 及 117 V。且為了能有效觀察所成長之二氧化鈦奈米柱生長型態差異，此處 AAO 並未完全移除，以避免二氧化鈦奈米柱在 SEM 試片製作過程中因外力或其他因素而導致其脫落或倒塌。

當電流密度開始下降時，所形成之陽極氧化鋁能障層底部剛好觸碰到中間鈦金屬墊層，此時殘餘的鋁金屬層及鈦金屬墊層會同時進行陽極氧化。圖 4-23 即為第一階段施加 10 V、20 V 及 40 V 的電壓，電流密度降至 1 mA 後即停止施加電壓的 SEM 橫截面圖。由圖可以觀察到當電流密度降至 1 mA 時，二氧化鈦奈米柱除了密度與直徑大小會隨電壓大小改變外，其成長高度也會受第一階段陽極氧化電壓影響，高度分別為 15 nm、31 nm 及 63 nm。

圖 4-24 至圖 4-37 為施加不同鈦層陽極氧化電壓下，所成長的二氧化鈦奈米柱陣列之 SEM 的橫截面圖及平面圖。由 SEM 橫截面圖可以分別看出其對於二氧化鈦奈米柱成長高度的影響，而由 SEM 平面圖可以觀察各鈦層陽極氧化電壓所成長的二氧化鈦奈米柱的直徑及密度。經由量測程式測量 SEM 圖中各奈米柱的生長型態並取得平均值後比較其差異性，圖 4-38 即為五個條件所成長的二氧化鈦奈米柱高度比較圖。

由實驗結果可以得知，二氧化鈦奈米柱的直徑大小及密度分布在不同鈦層陽極氧化電壓下幾乎沒有太大的改變，因此可以確定第二階段的陽極氧化電壓大小不會對二氧化鈦奈米柱的直徑及密度造成影響。而在成長高度方面可以發現，當所施加的第二階段陽極氧化電壓低於第一階段陽極氧化電壓時，即第一階段施加 40 V，而第二階段氧化電壓分別為 10 V 及 20 V 時，其二氧化鈦奈米柱高度並不會有成長的現象，代表其對於其高度幾乎沒有貢獻。而所施加的第二階段陽極氧化電壓高於第一階段陽極氧化電壓時，其所成長之奈米柱高度會隨陽極氧化電壓愈高而呈線性增加。經由線性迴歸計算後可得一鈦層陽極氧化電壓對二氧化鈦奈米柱成長高度的方程式：

$$\text{成長高度} = 1.53 \times \text{鈦層陽極氧化電壓} \quad (4.1)$$

由此方程式即可簡單預測欲在石英基材上成長一定高度之二氧化鈦奈米柱須施加多大的鈦層陽極氧化電壓。

由文獻中可得知，外在的介電場強度（dielectric breakdown field strength, DBFS）會影響氧化物的生長程度，進一步限制其成長高度，而介電場強度為施加電壓與氧化物厚度的比值。^[63,64] 由於電解液的阻值大小相對於所成長的二氧化鈦奈米柱來說過小，因此可忽略不計，故本實驗直接假設所施加偏壓皆落在二氧化鈦奈米柱上，故取公式 4.1 中其斜率的倒數即可以推算出最低介電場強度為 0.65 GV/m，此值代表若要使氧化物成長必須先超過其最低介電場強度。

若所施加陽極氧化電壓不足以提供足夠的介電場強度，則二氧化鈦奈米柱會維持原高度，而不會繼續向上成長。以陽極氧化電壓 40 V-10 V（第一階段陽極氧化電壓為 40 V，第二階段陽極氧化電壓為 10 V）為例：第一階段陽極氧化電壓為 40 V 時，在電流密度降至 1 mA 時，其所成長的二氧化鈦奈米柱高度平均約為 63 nm，當第二階段所施加的偏壓為 10 V 時，其所提供的介電場強度大小約為 0.16 GV/m，並未超過成長最低所需的介電場強度 0.65 GV/m，故其氧化物不會有進一步成長，其高度停留在原來的 63 nm。

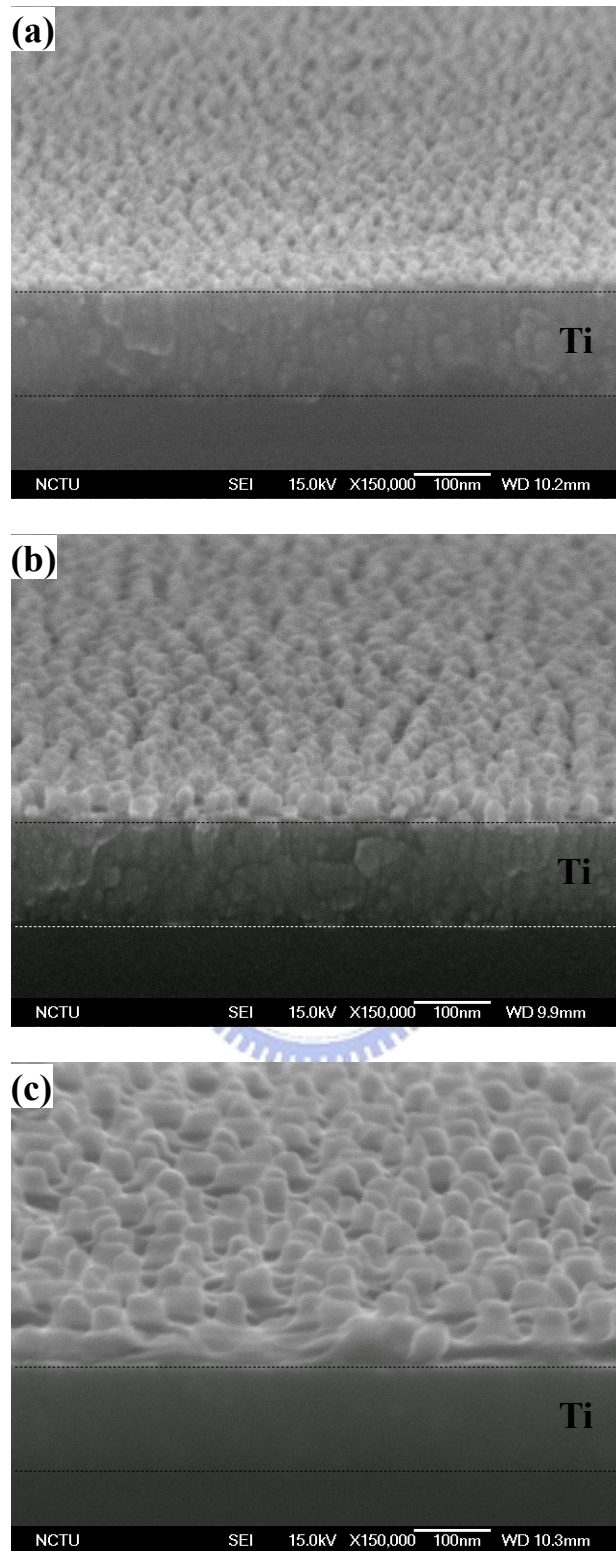


圖 4-23 不同第一階段（鋁層）陽極氧化電壓所成長之二氧化鈦奈米柱 SEM 橫截面圖。

分別為 (a) 10 V (b) 20 V (c) 40 V。第二階段電壓為 0 V。

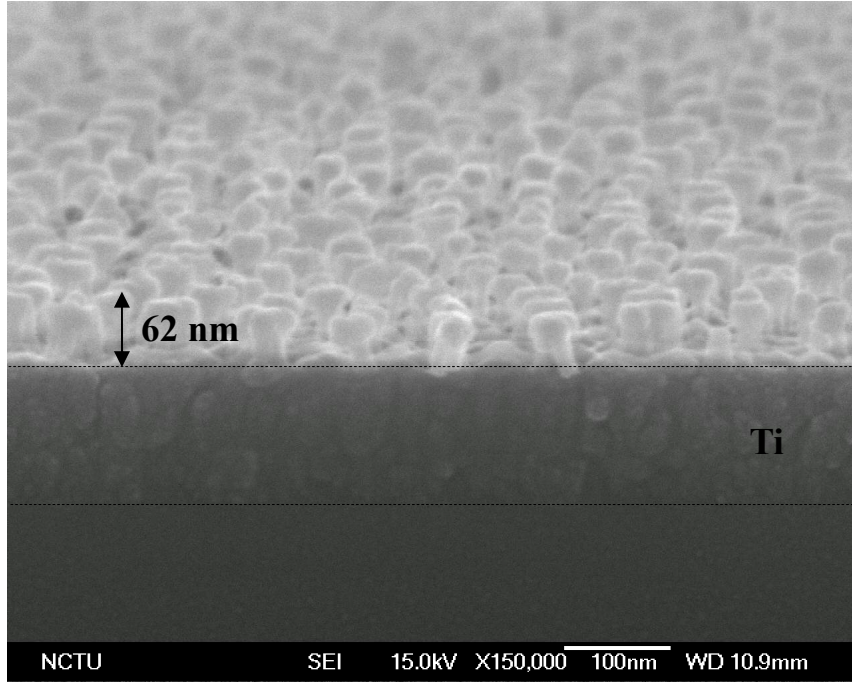


圖 4-24 施加 10 V 第二階段（鈦層）陽極氧化電壓所成長之二氧化鈦

奈米柱 SEM 橫截面圖。

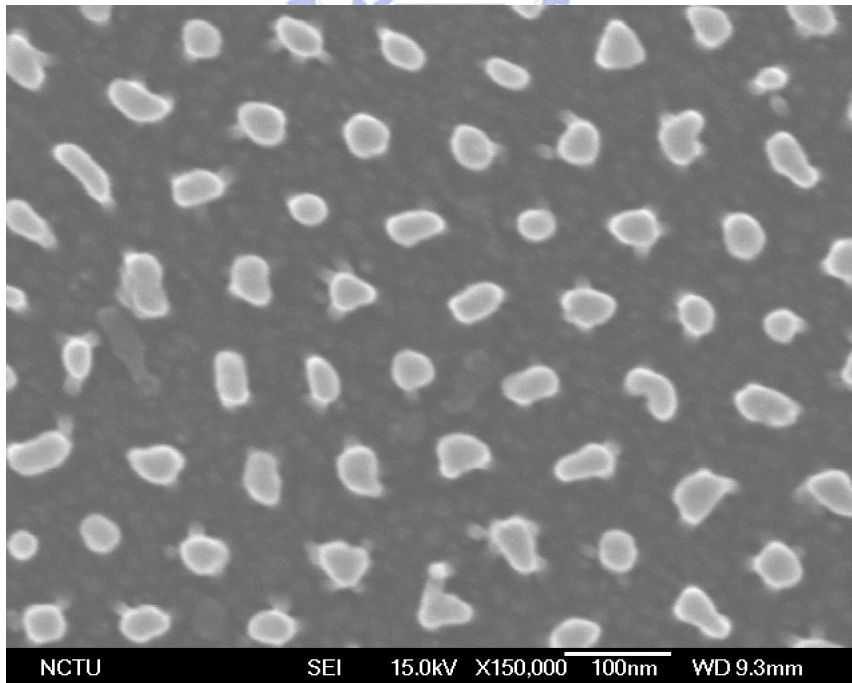


圖 4-25 施加 10 V 第二階段（鈦層）陽極氧化電壓所成長之二氧化鈦

奈米柱 SEM 平面圖。

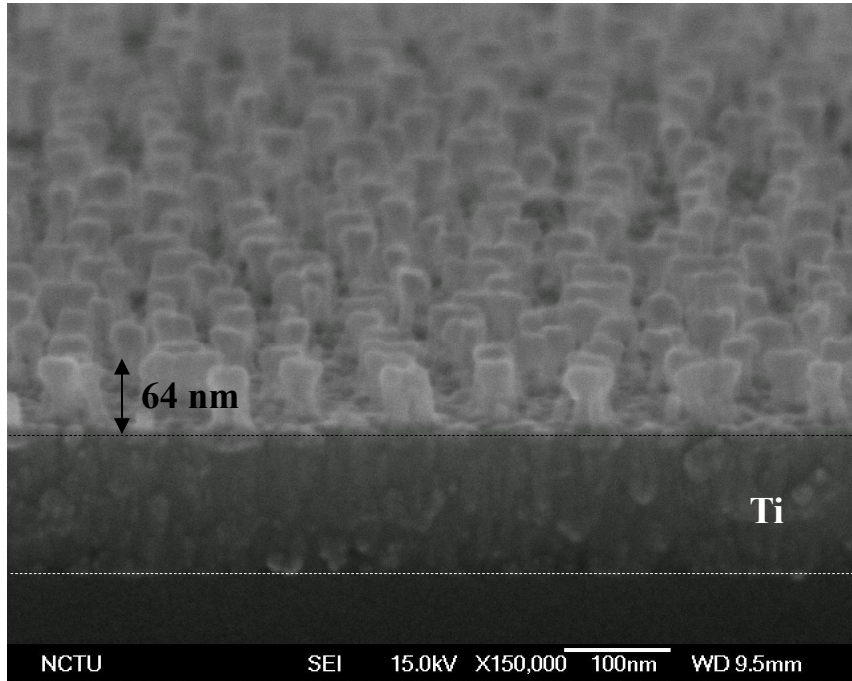


圖 4-26 施加 20 V 第二階段（鈦層）陽極氧化電壓所成長之二氧化鈦
奈米柱 SEM 橫截面圖。

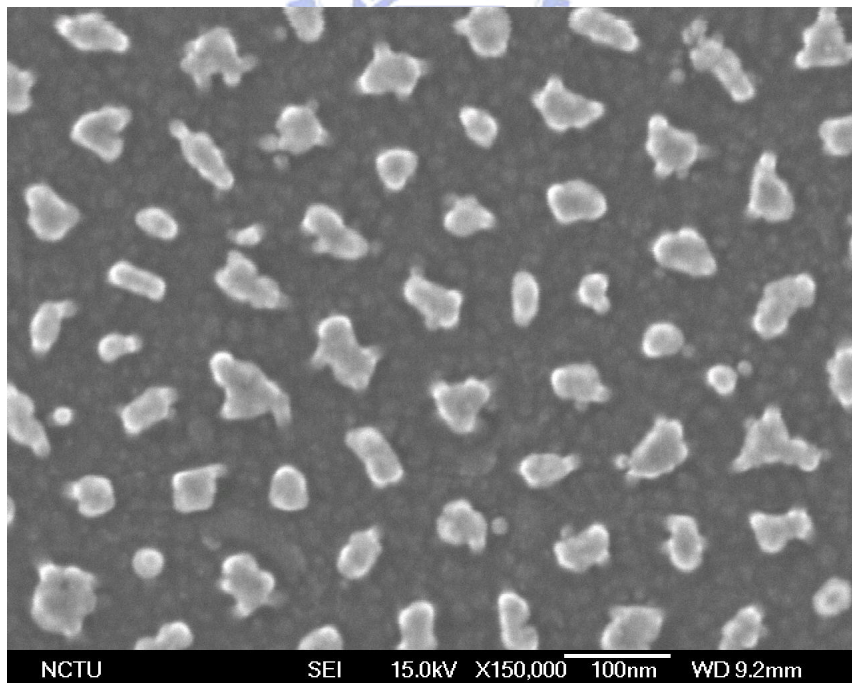


圖 4-27 施加 20 V 第二階段（鈦層）陽極氧化電壓所成長之二氧化鈦
奈米柱 SEM 平面圖。

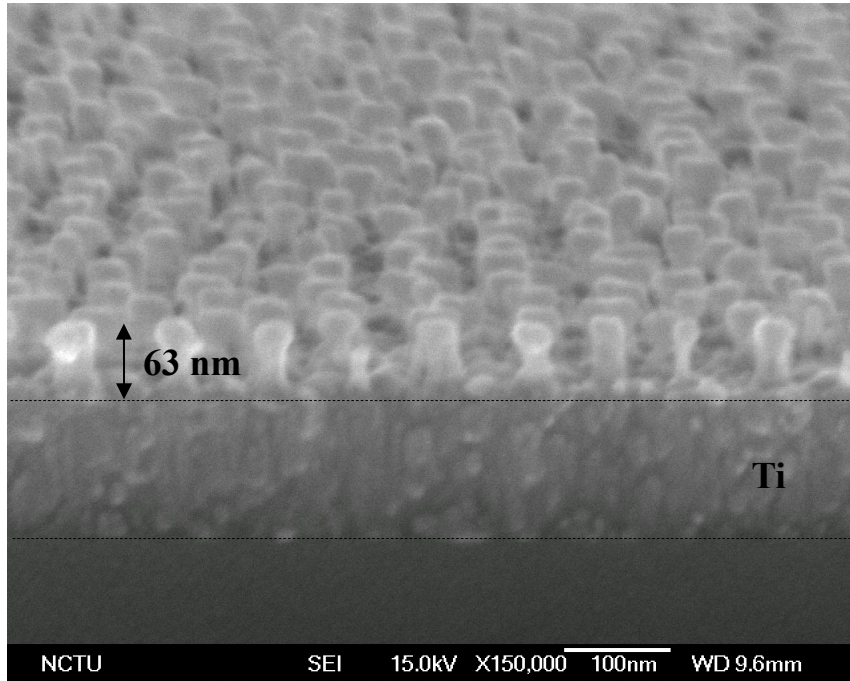


圖 4-28 施加 40 V 第二階段（鈦層）陽極氧化電壓所成長之二氧化鈦

奈米柱 SEM 橫截面圖。

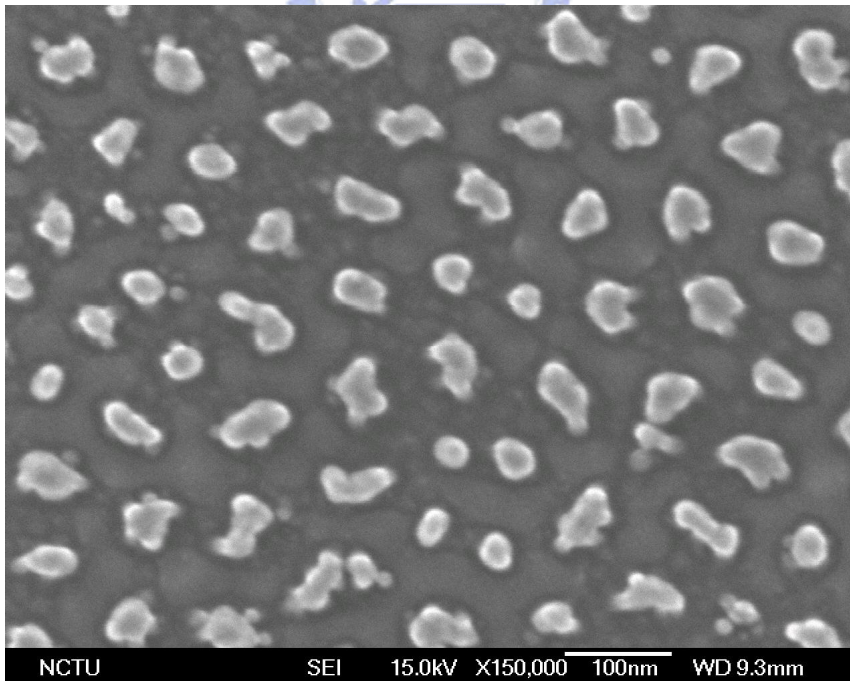


圖 4-29 施加 40 V 第二階段（鈦層）陽極氧化電壓所成長之二氧化鈦

奈米柱 SEM 平面圖。

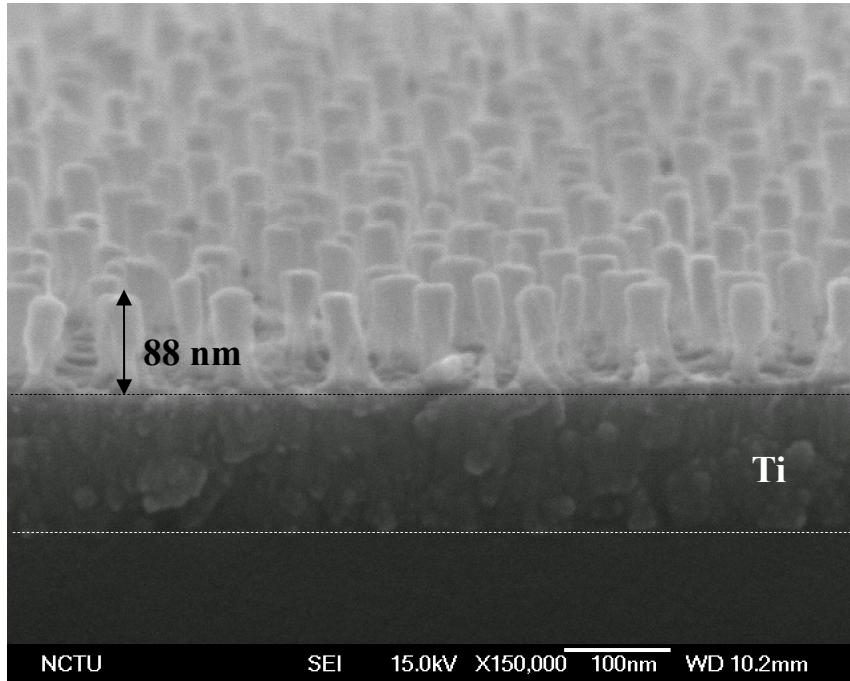


圖 4-30 施加 60 V 第二階段（鈦層）陽極氧化電壓所成長之二氧化鈦
奈米柱 SEM 橫截面圖。

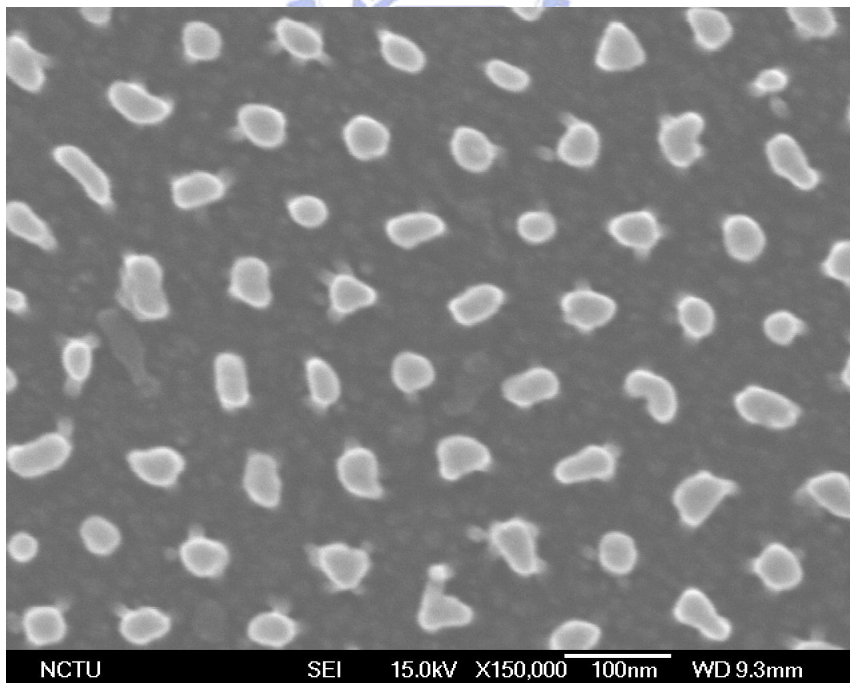


圖 4-31 施加 60 V 第二階段（鈦層）陽極氧化電壓所成長之二氧化鈦
奈米柱 SEM 平面圖。

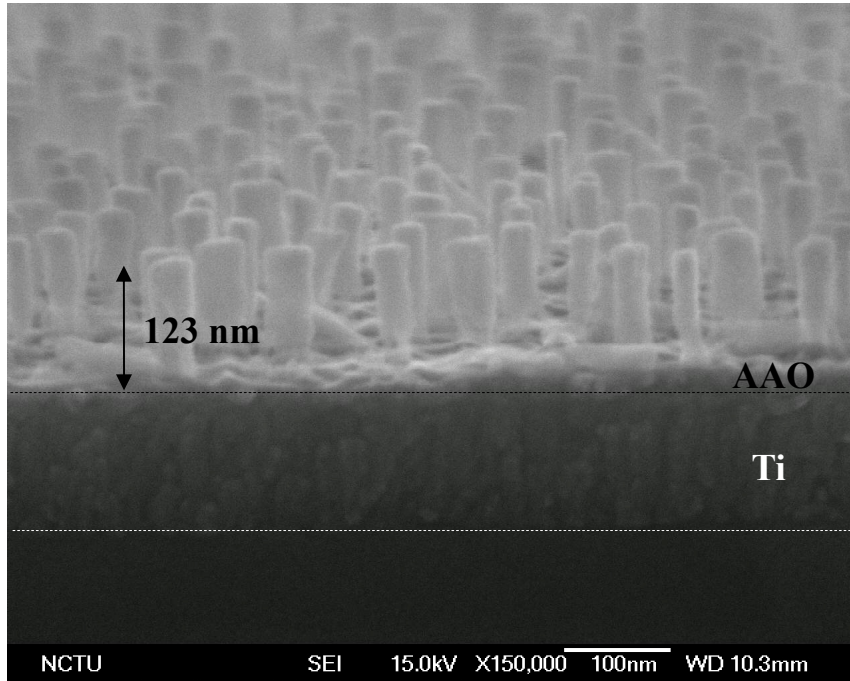


圖 4-32 施加 80 V 第二階段（鈦層）陽極氧化電壓所成長之二氧化鈦

奈米柱 SEM 橫截面圖。

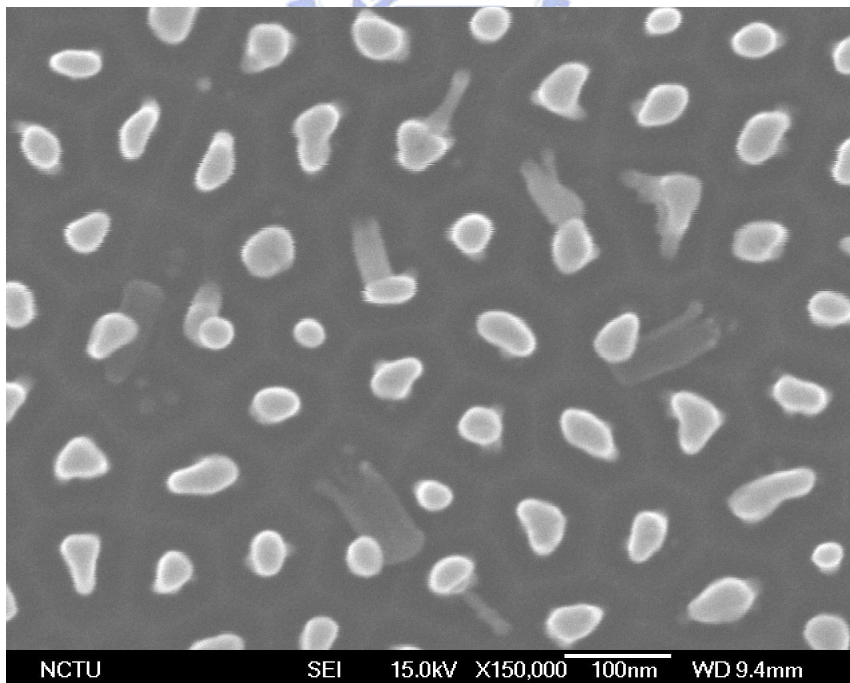


圖 4-33 施加 80 V 第二階段（鈦層）陽極氧化電壓所成長之二氧化鈦

奈米柱 SEM 平面圖。

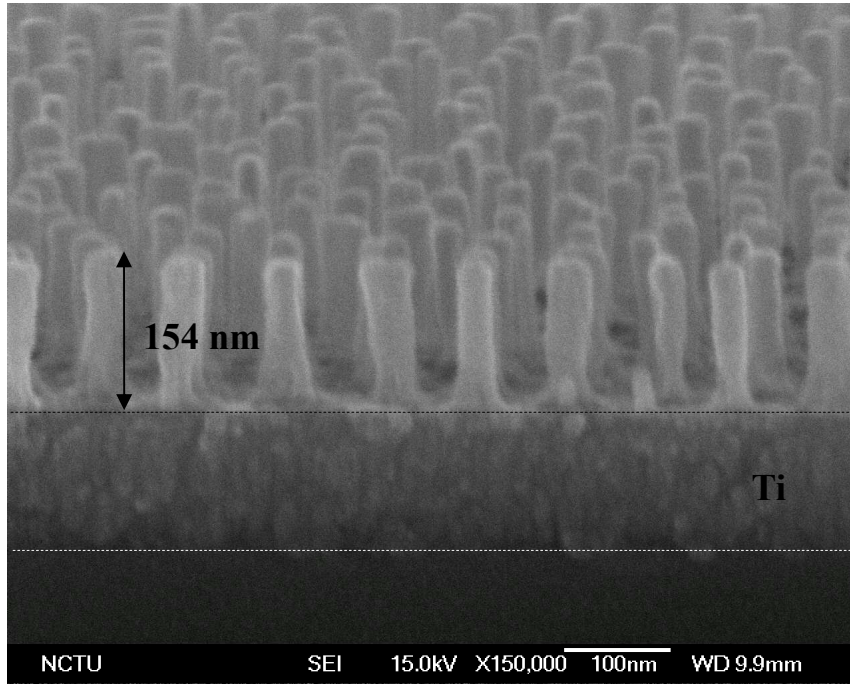


圖 4-34 施加 100 V 第二階段（鈦層）陽極氧化電壓所成長之二氧化鈦

奈米柱 SEM 橫截面圖。

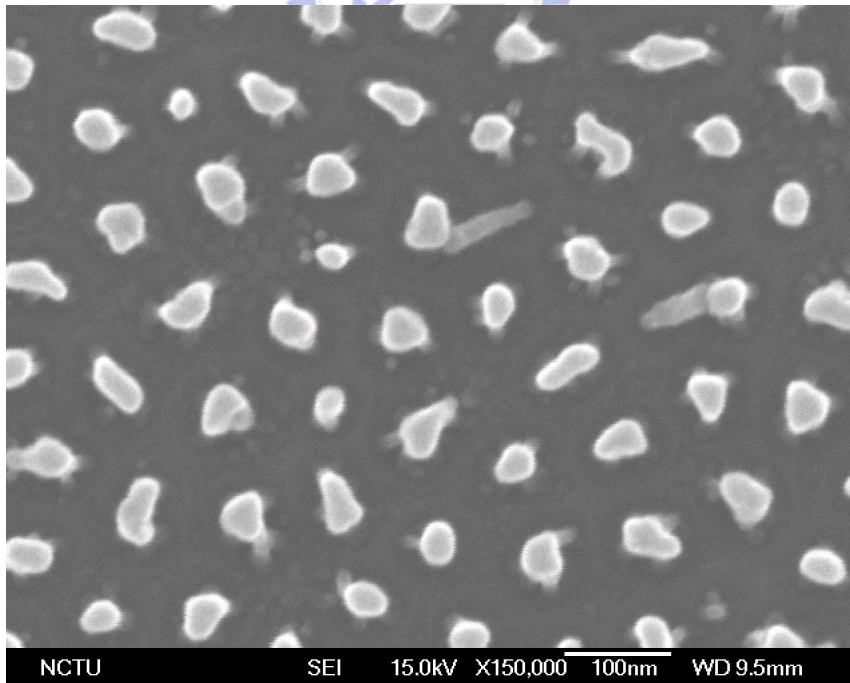


圖 4-35 施加 100 V 第二階段（鈦層）陽極氧化電壓所成長之二氧化鈦

奈米柱 SEM 平面圖。

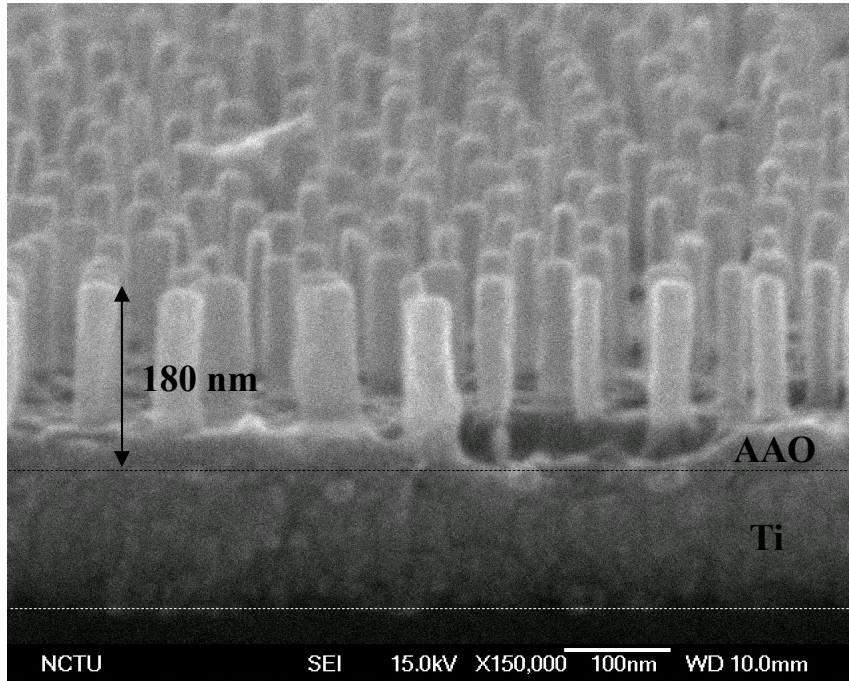


圖 4-36 施加 117 V 第二階段（鈦層）陽極氧化電壓所成長之二氧化鈦

奈米柱 SEM 橫截面圖。

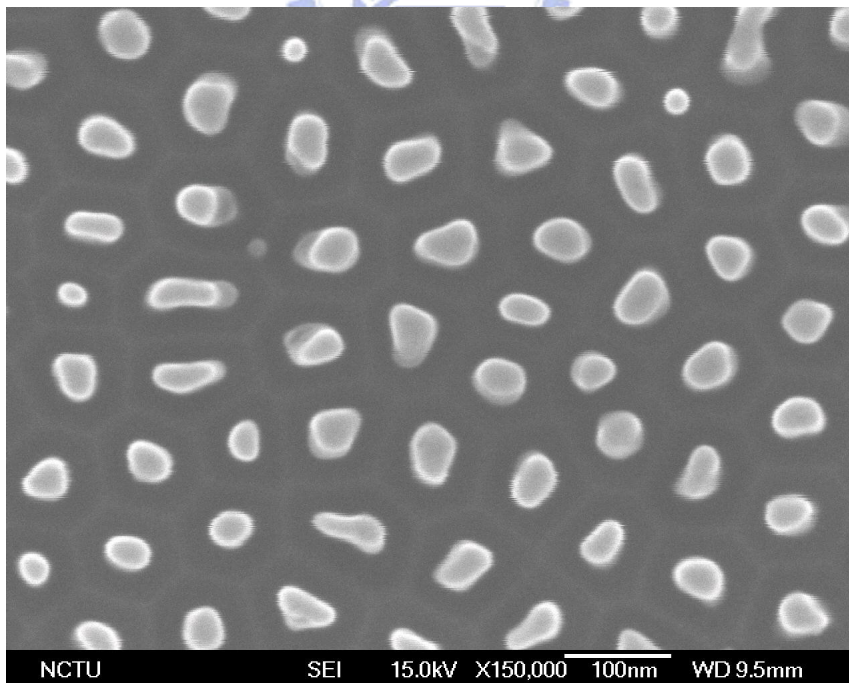


圖 4-37 施加 117 V 第二階段（鈦層）陽極氧化電壓所成長之二氧化鈦

奈米柱 SEM 平面圖。

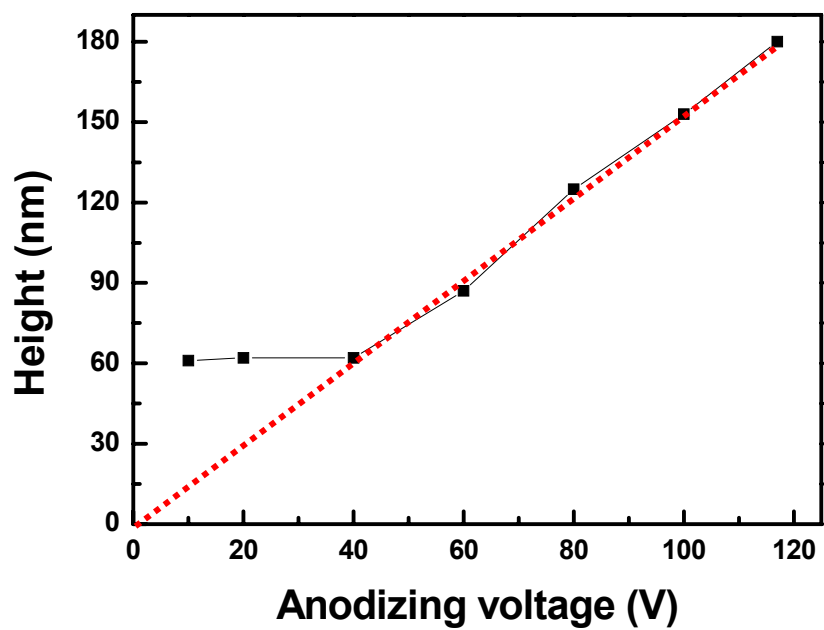


圖 4-38 不同第二階段（鈦層）陽極氧化電壓對所成長之二氧化鈦奈米

柱高度影響比較圖。



4-1-4 第二階段（鈦層）陽極氧化時間之影響

此部分主要是探討第二階段陽極氧化時間長短對於二氧化鈦奈米柱成長的影響。因此將第二階段陽極氧化的時間當作變因，其餘陽極氧化條件，像是第一階段及第二階段所施加的陽極氧化電壓和鈦金屬墊層的厚度等，則固定不變。第一階段鋁層及第二階段鈦層的陽極氧化電壓分別為 40 V 及 117 V。圖 4-39 至圖 4-44 分別是第二階段陽極氧化時間為 0 s、0.5 s、1 s、3 s、15 s 及 60 s 的 SEM 橫截面圖。由 SEM 橫截面圖可以看出，二氧化鈦奈米柱在短短 0.5 秒內就從原本的 63 nm 成長至 155 nm。並在 1 秒後到達其成長高度極限值，約為 181 nm。

圖 4-45 為所成長之二氧化鈦奈米柱高度對第二階段陽極氧化時間的關係圖。從圖中可以發現，二氧化鈦在初期成長極為迅速，當達到飽和狀態後，不論陽極氧化時間拉多長，其高度皆不會成長。這因為當二氧化鈦奈米柱成長高度越高，其介電場強度就會隨之降低，當降至其最低介電場強度時，其成長力量隨即消失，二氧化鈦奈米柱將無法繼續向上成長。圖 4-46 即為成長速率與介電場強度對第二階段鈦層陽極氧化時間的關係圖，由此可明顯的觀察到成長速率與其介電場強度的關係。初期因二氧化鈦奈米柱高度較低，其介電場強度相對來說較高，促使其反應較快，在 0.1 秒內成長速率高達 250 nm/s。但隨高度增加，介電場強度銳減，成長速率相對也變低，在 3 秒時約為 0.79 nm/s。

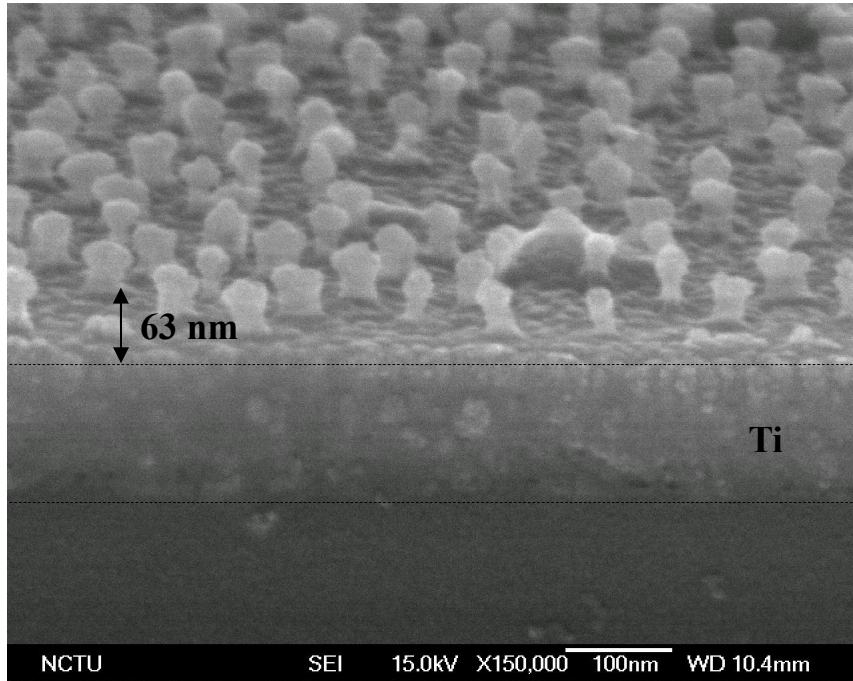


圖 4-39 第二階段（鈦層）陽極氧化時間為 0 s 時所成長之二氧化鈦奈

米柱 SEM 橫截面圖。

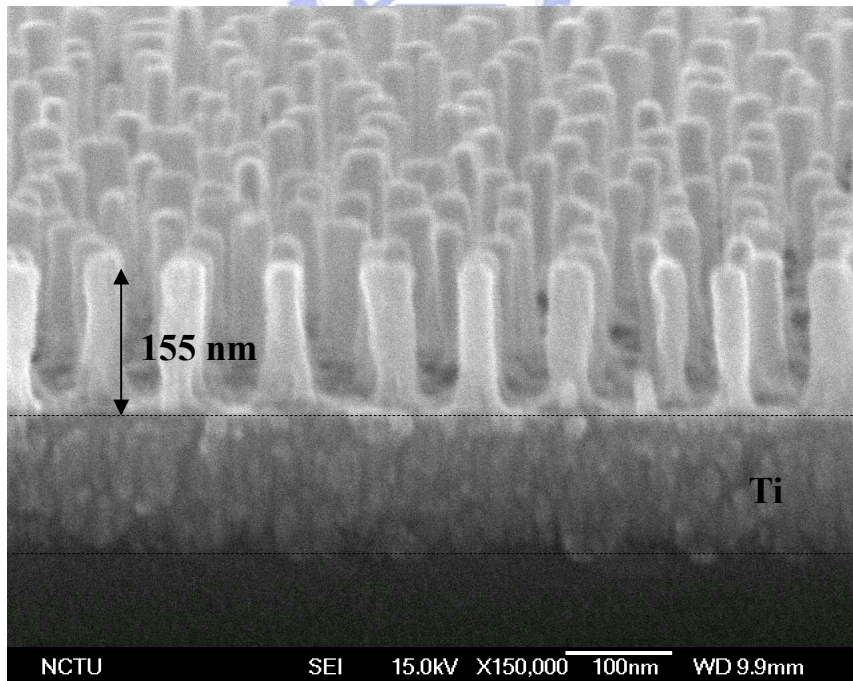


圖 4-40 第二階段（鈦層）陽極氧化時間為 0.5 s 時所成長之二氧化鈦奈

米柱 SEM 橫截面圖。

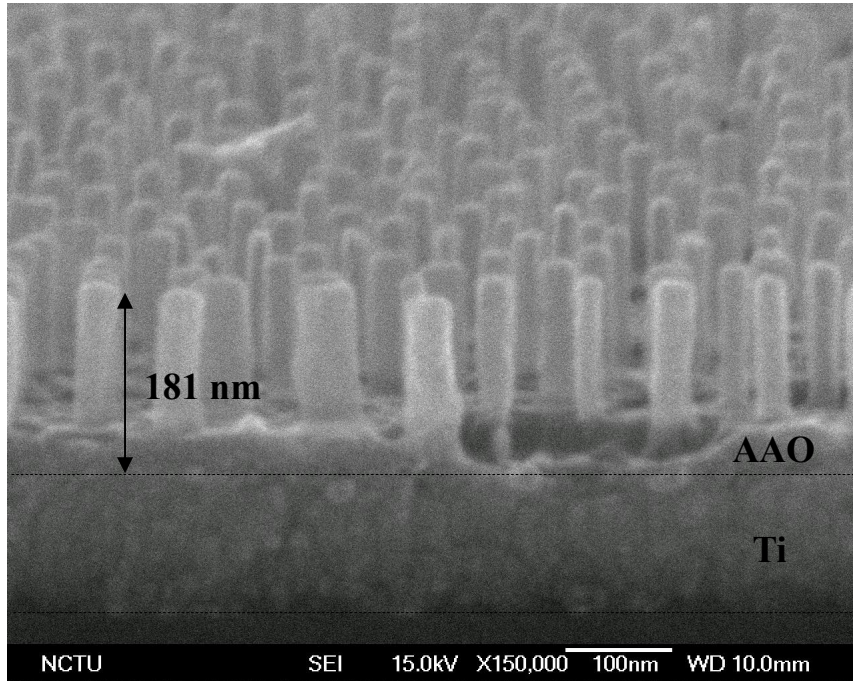


圖 4-41 第二階段（鈦層）陽極氧化時間為 1 s 時所成長之二氧化鈦奈米柱 SEM 橫截面圖。

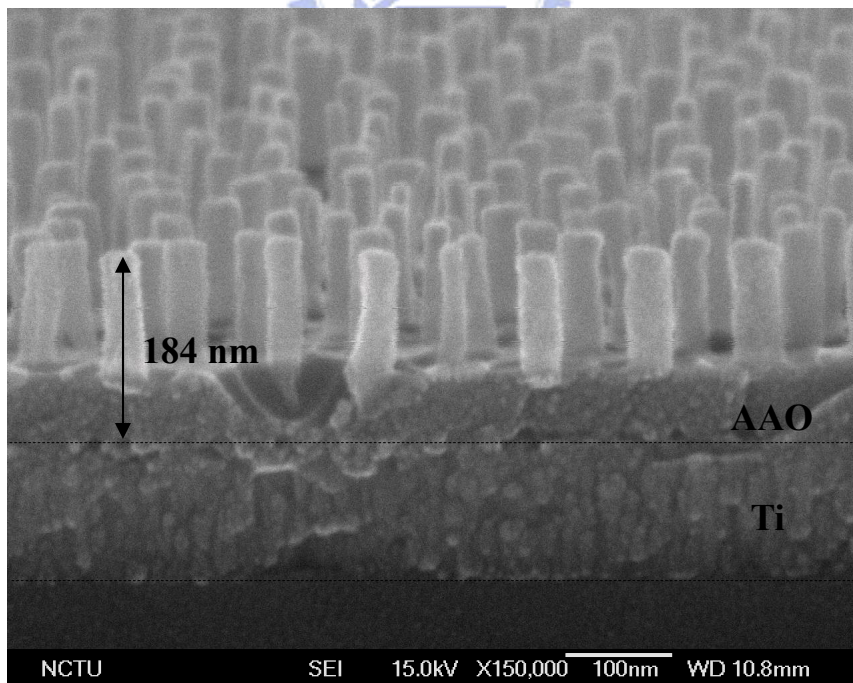


圖 4-42 第二階段（鈦層）陽極氧化時間為 3 s 時所成長之二氧化鈦奈米柱 SEM 橫截面圖。

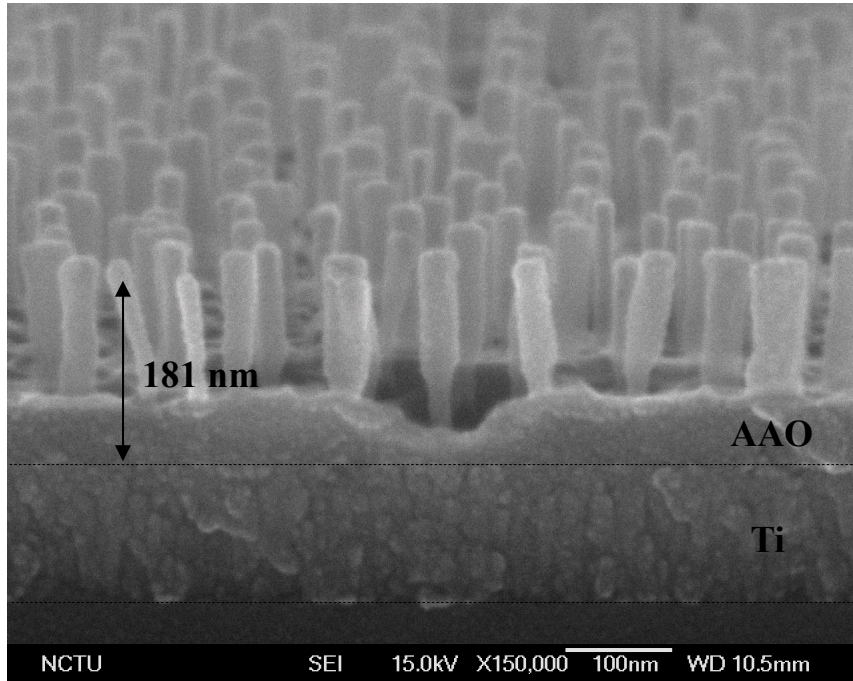


圖 4-43 第二階段（鈦層）陽極氧化時間為 15 s 時所成長之二氧化鈦奈米柱 SEM 橫截面圖。

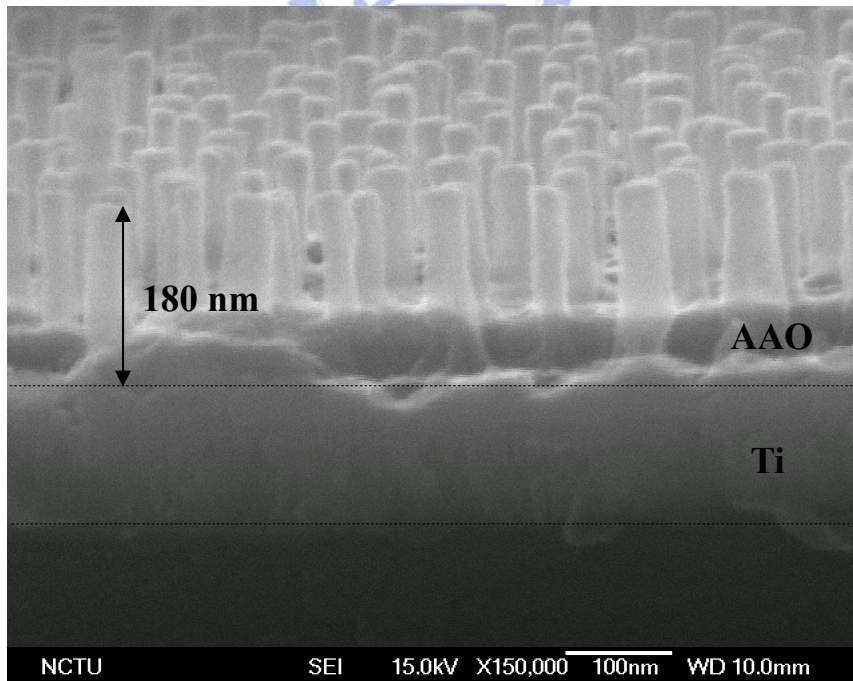


圖 4-44 第二階段（鈦層）陽極氧化時間為 60 s 時所成長之二氧化鈦奈米柱 SEM 橫截面圖。

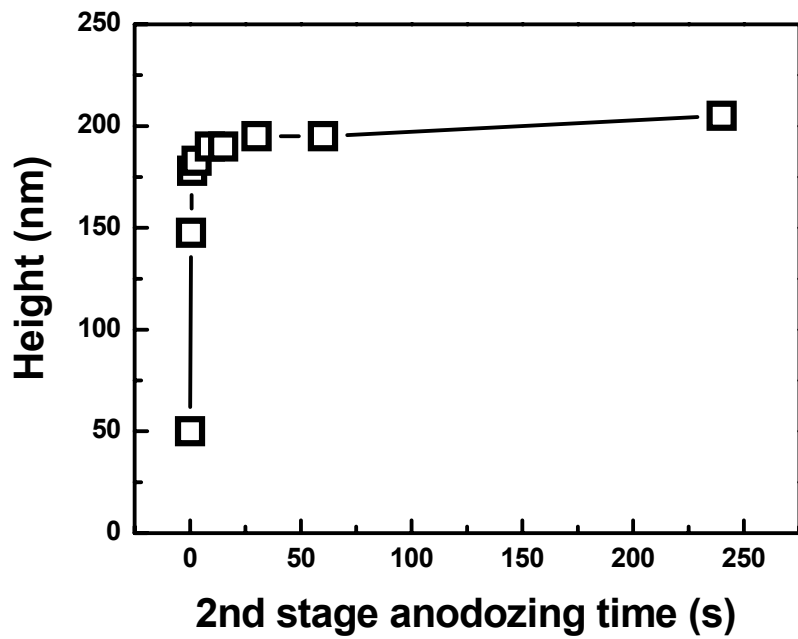


圖 4-45 所成長二氧化鈦奈米柱高度對第二階段（鈦層）陽極氧化時間關係圖。

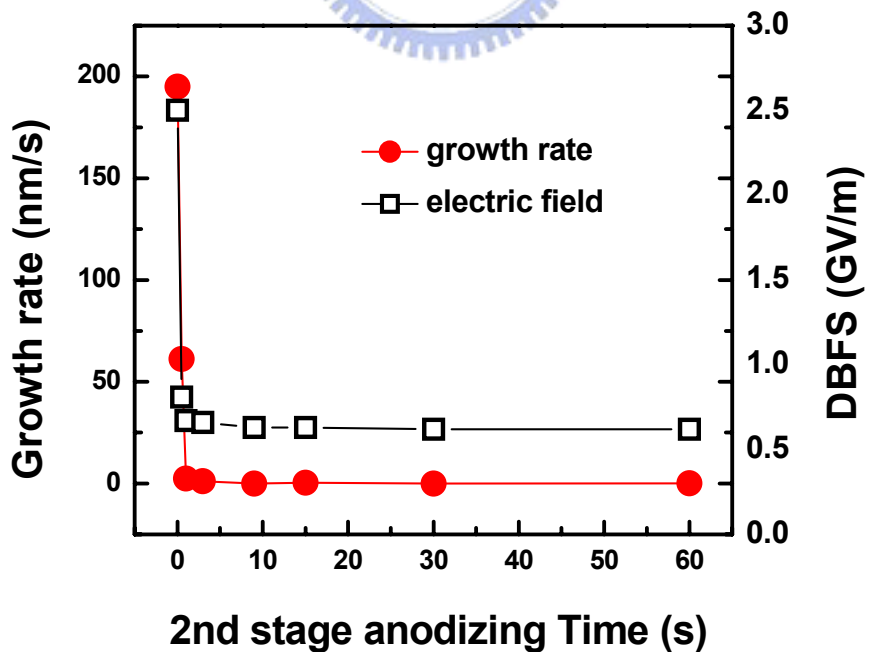


圖 4-46 二氧化鈦奈米柱成長速率與介電場強度對第二階段（鈦層）陽極氧化時間關係圖。

4-2 成長機制

為了探討陽極氧化雙金屬層成長二氧化鈦奈米柱的成核成長機制及各種離子傳遞過程，此部份利用熱場發射掃描式電子顯微鏡 (SEM) 來觀察其在不同條件下所成長的表面型態並使用 X 射線電子能譜儀 (XPS) 來分析其離子在奈米柱中的分布狀況。

4-2-1 陽極氧化鋁鈦雙金屬層的表面型態

為了有效觀察二氧化鈦奈米柱的生成過程，此部分將追蹤從電流密度開始下降至趨於平緩時各階段的生長情形，由圖 4-47 中的標記點所示，而圖 4-48 至圖 4-50 即為其標記點之 SEM 平面圖，分別為電流密度開始下降、電流密度下降至一半及電流密度下降至 1 mA 三種條件。

當陽極氧化鋁能障層恰好碰觸到鈦金屬墊層時，會造成電流密度開始下降，同時開始對鈦層進行陽極氧化反應，其表面型態如圖 4-50(a) 所示。由於鋁膜及鈦膜的表面並不平整，造成在陽極氧化的過程中，其電流集中的區域不平均，因而有不同的反應速率。在圖中可以清楚的觀察到開始成核的二氧化鈦奈米點、分布在陽極氧化鋁能障層週遭一些尚未完全氧化的鈦金屬及已有些許成長的二氧化鈦奈米柱分布在各處。當陽極氧化繼續進行時，其會繼續成長成二氧化鈦奈米柱且尚未反應的鋁金屬則會繼續氧化，直到兩者反應完全為止，如圖 4-50(b) 及圖 4-50(c) 所示。

由圖 4-50(c)可以從已斷掉二氧化鈦奈米柱處發現其根部並不是柱狀，而是呈現類似樹枝狀集結而成的型態。為了進一步確認其實際結構，本實驗將完成陽極氧化的試片在移除掉所有陽極氧化鋁後，利用超音波震盪儀 (ultrasonic cleaner) 將其成長之二氧化鈦奈米柱完全從表面移除，以利進行根部觀察。

實驗條件為第一階段鋁層陽極氧化施加電壓為 40 V，直到電流密度下降至 1 mA 時停止；第二階段鈦層陽極氧化施加電壓為 100 V，分別持續陽極氧化 0.5 秒、10 秒及 250 秒；其中間的鈦金屬墊層厚度固定不變。其表面型態如圖 4-51 (a)、圖 4-52(a)及圖 4-53(a)所示，而圖 4-51(b)、圖 4-52(b)及圖 4-53(b)則為未移除二氧化鈦奈米柱的 SEM 橫截面圖。

由平面及橫截面的 SEM 圖可以觀察到其根部呈現類似樹枝狀的結構，代表所成長之二氧化鈦奈米柱是由許多直徑較小的奈米柱經陽極氧化鋁孔洞定型集結而成，其根部是呈現類似花的形狀。從圖 4-51(a)、圖 4-52(a)及圖 4-53(a)的 SEM 平面圖可以看出所成長的二氧化鈦奈米柱位置是處於花型根部的正中央。

另外，由圖 4-51、圖 4-52 及圖 4-53 的 SEM 平面圖及橫截面圖可以觀察出當第二階段鈦層陽極氧化時間越久，其根部原有直徑較小的奈米柱增多，單一根二氧化鈦奈米柱底部所佔面積也隨之變大。

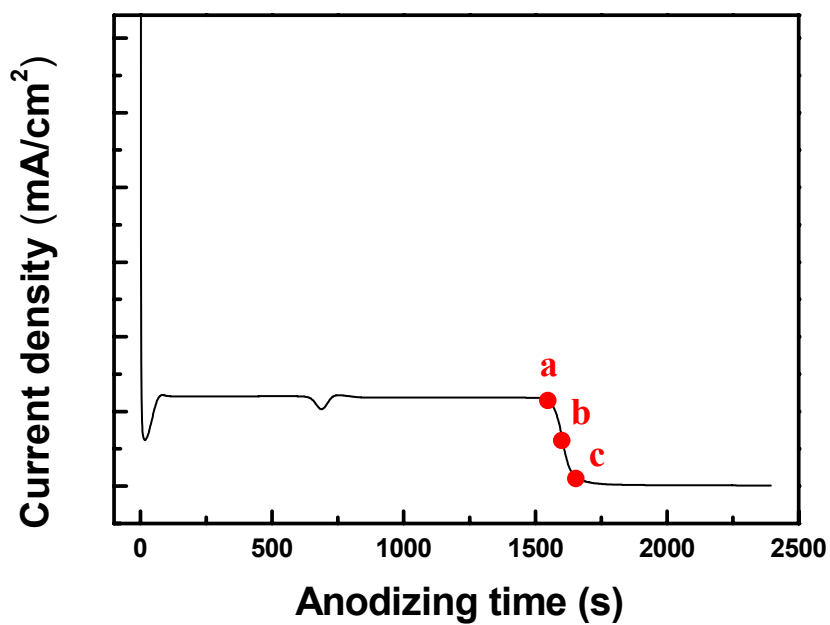


圖 4-47 電流密度對陽極氧化時間圖。

(a) 電流密度開始下降 (b) 電流密度下降至一半 (c) 電流密度下降至 1 mA。

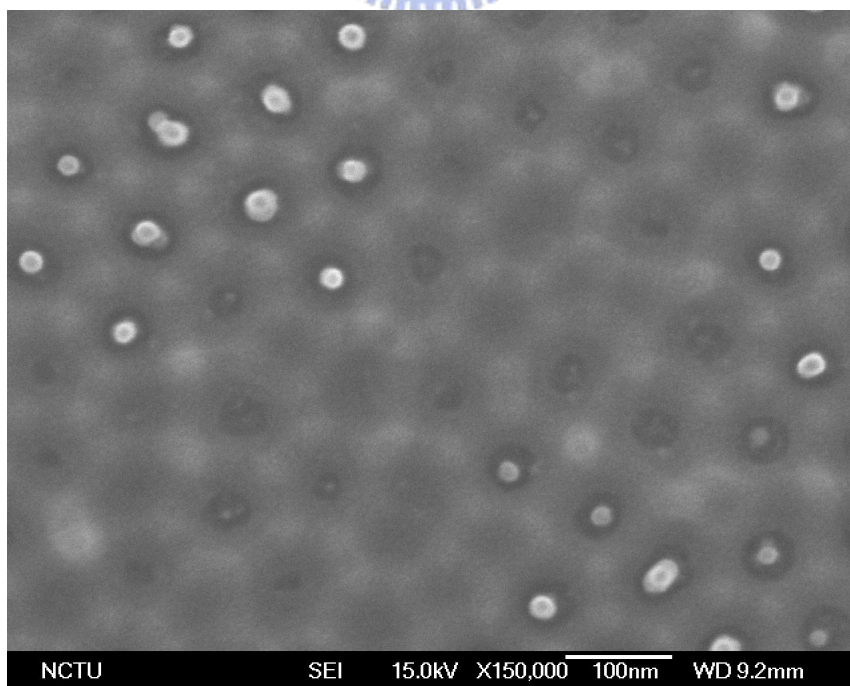


圖 4-48 相對應圖 4-47 (a)的 SEM 平面圖。

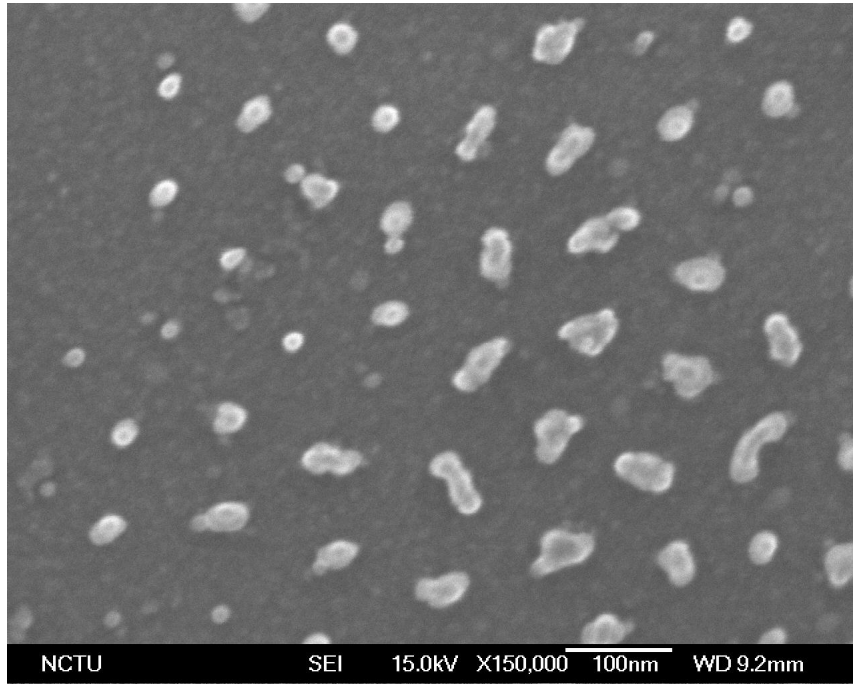


圖 4-49 相對應圖 4-47 (b)的 SEM 平面圖。

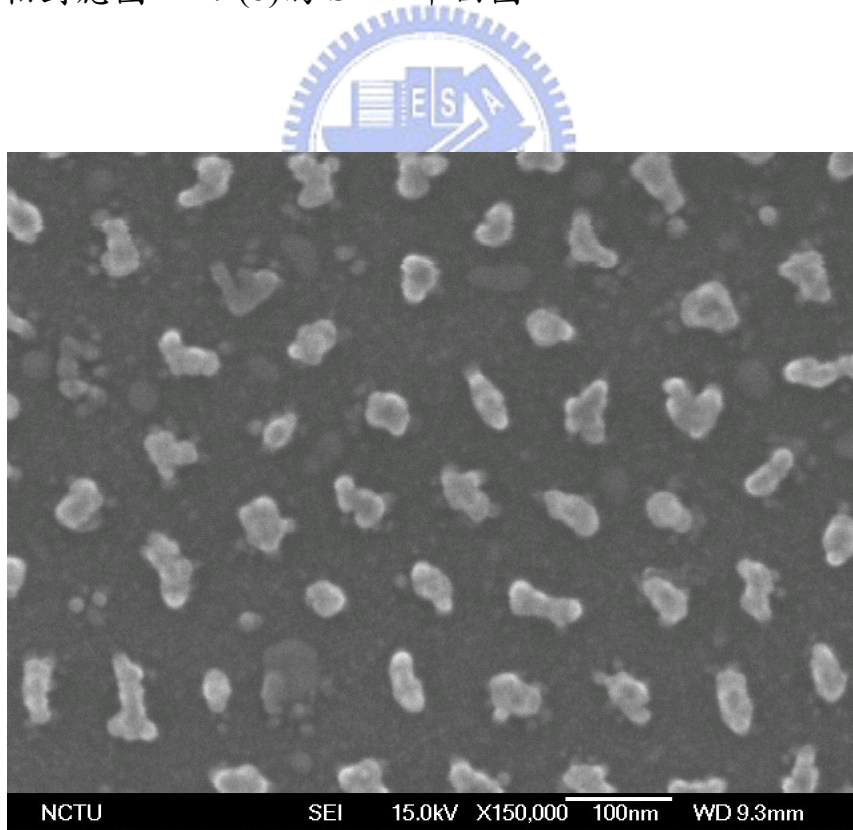


圖 4-50 相對應圖 4-47 (c)的 SEM 平面圖。

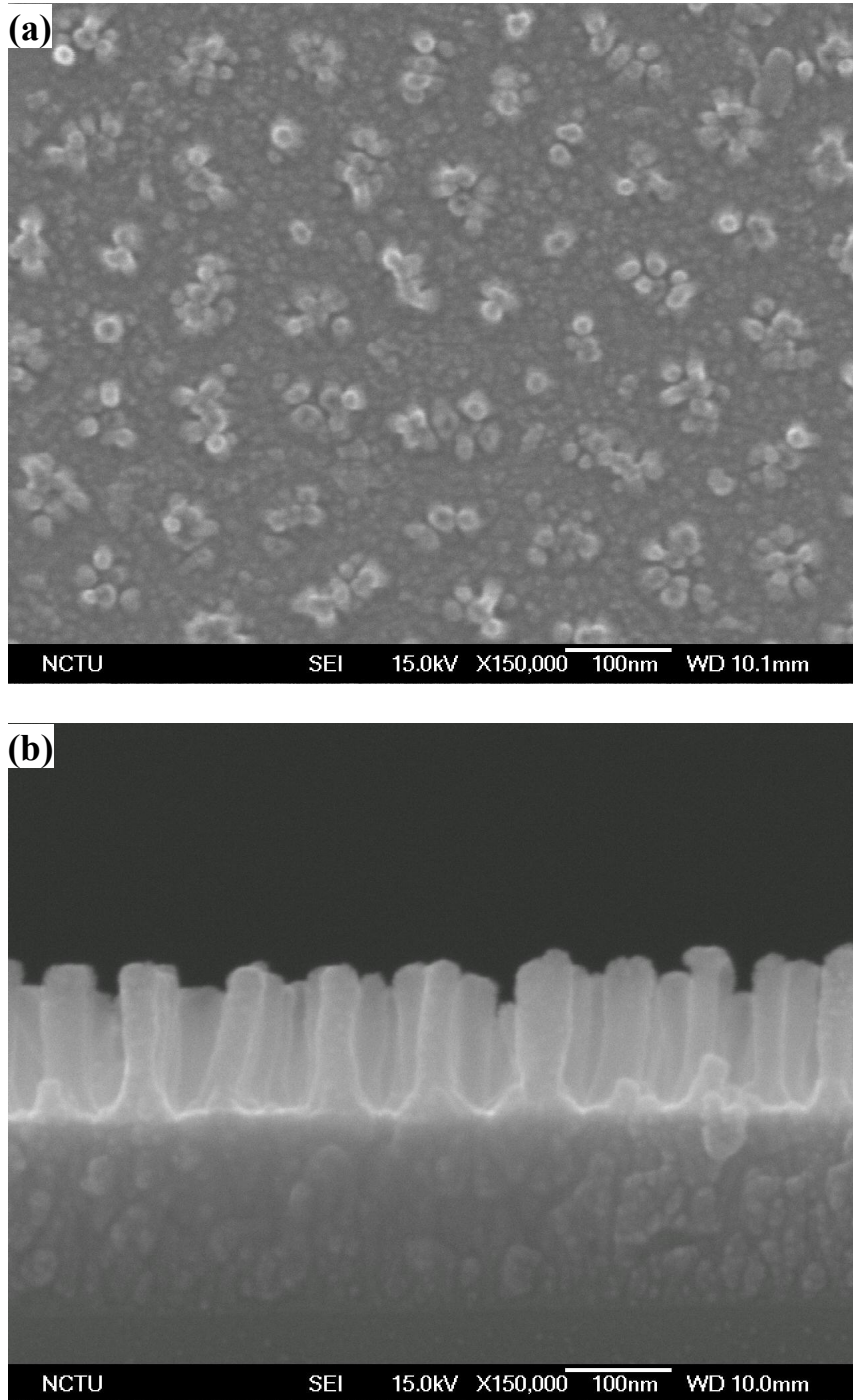


圖 4-51 第二階段（鈦層）陽極氧化 0.5 秒的 SEM 圖。

（a）經超音波震盪移除二氧化鈦奈米柱後的平面圖（b）橫截面圖。

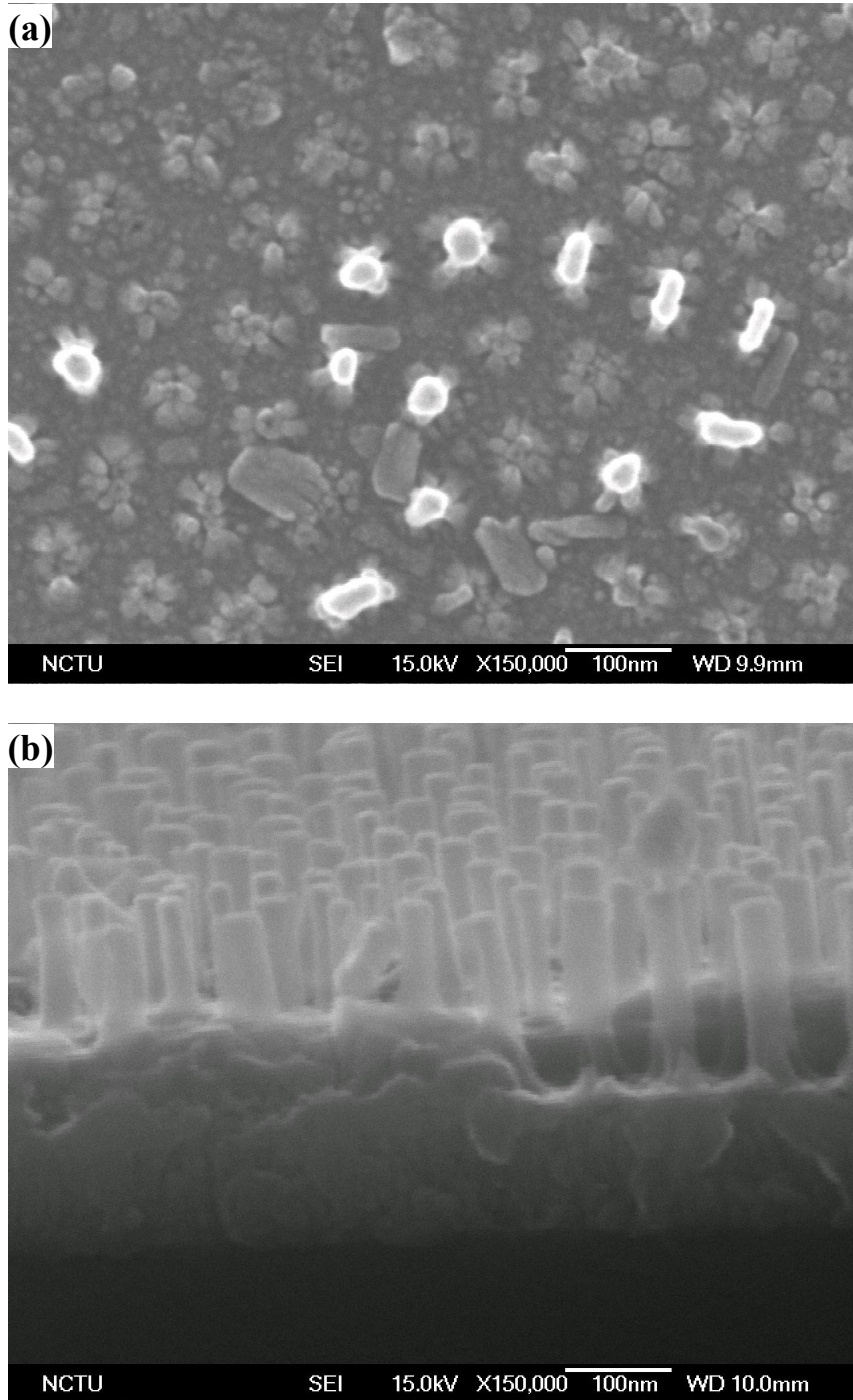


圖 4-52 第二階段（鈦層）陽極氧化 10 秒的 SEM 圖。

（a）經超音波震盪移除二氧化鈦奈米柱後的平面圖（b）橫截面圖。

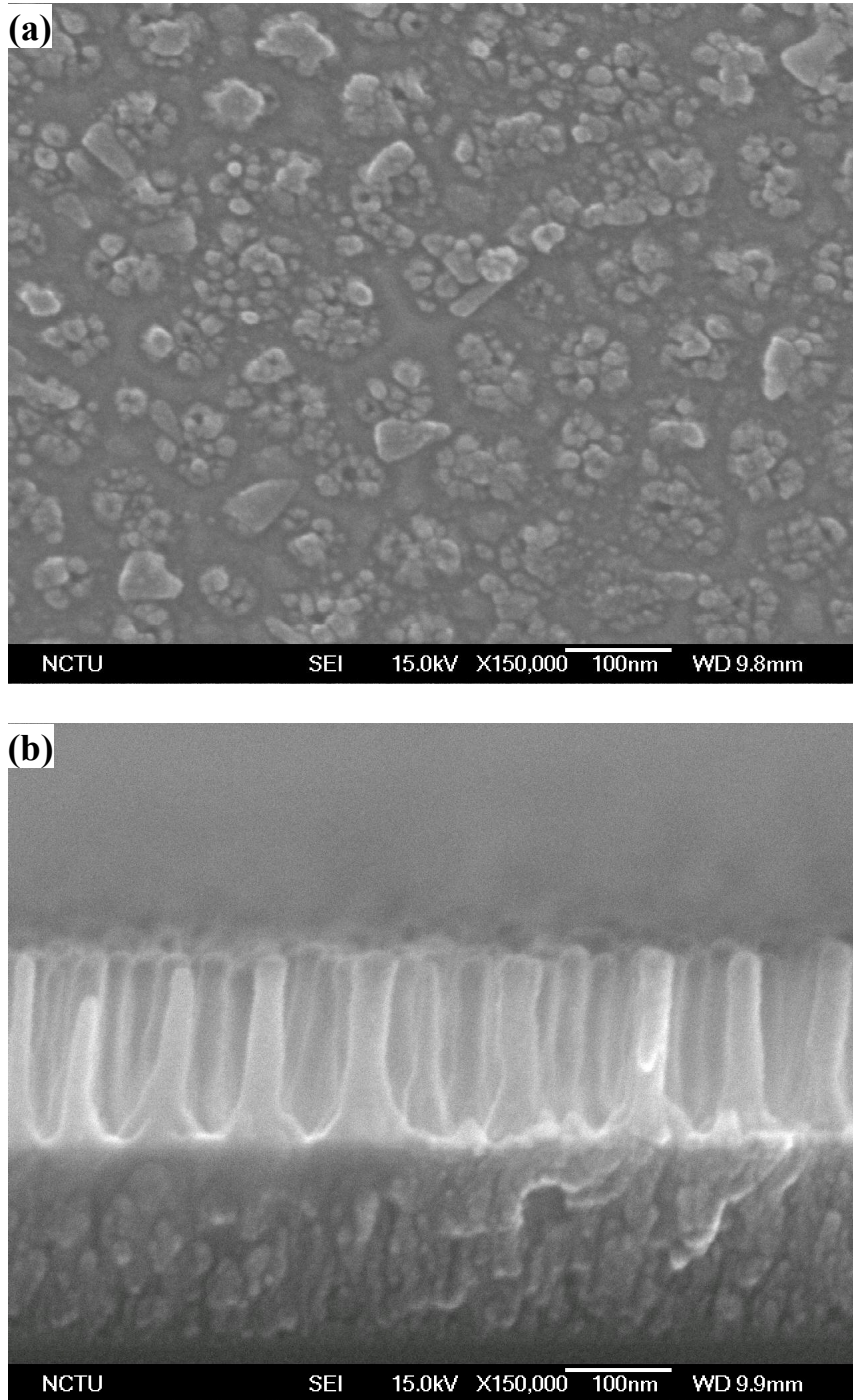


圖 4-53 第二階段（鈦層）陽極氧化 250 秒的 SEM 圖。

（a）經超音波震盪移除二氧化鈦奈米柱後的平面圖（b）橫截面圖。

4-2-2 X 射線電子能譜分析 (XPS analysis)

所有用來做 XPS 分析的試片皆已先用移除液將上面覆蓋的陽極氧化鋁層完全移除，如先前 4-1-2 章節所示。使得二氧化鈦奈米柱可以完全暴露在外，以利 X 射線電子能譜儀進行分析。

為了能深入研究雙金屬層陽極氧化其成長過程的離子傳輸機制，本實驗針對鈦、鋁及氧原子作單元素的能譜分析，並利用 sputter 產生氫氣電漿將慢慢蝕刻試片表面，以進一步觀察所成長之奈米柱結構離子分布情形。

試片條件為第一階段陽極氧化施加 40 V 穩定電壓直到電流密度下降至 1 mA 為止；第二階段陽極氧化施加 100 V 穩定電壓並持續 10 秒時間。所有的能譜皆以 C 1s 峰值為 284.5 eV 當作參考值。其 fitting curve 是利用高斯方程式(Gaussian functions)和去除 Shirley 背景訊號(Shirley background subtraction) 來計算繪圖。

4-2-2-1 鈦核心軌域能譜圖 (Ti 2p core-level spectra)

由文獻可以得知，鈦四價離子包含了兩個 doublet peaks，其 2p 混成軌域能譜 Ti 2p_{1/2} 及 Ti 2p_{3/2} 的結合能(Binding energy)分別是 464.6 eV 及 458.9 eV，而純金屬鈦的 2p 混成軌域能譜 Ti 2p_{1/2} 及 Ti 2p_{3/2} 的結合能 (Binding energy) 分別是 460 eV 及 454 eV。^[65-67] 圖 4-54 為二氧化鈦奈米柱的 Ti 2p XPS 能譜圖。

由此 XPS 結果可以發現，材料表面所偵測到的結合能峰值約略是落在 464.6 eV 及 458.9 eV 附近，由此可以得知陽極氧化雙金屬層所成長的奈米柱成份應為二氧化鈦。隨後利用氬氣電漿慢慢蝕刻試片表面 (Ar^+ sputter)，由圖 4-54 可以明顯觀察到，隨著蝕刻時間越長，所偵測到的二氧化鈦成分愈來愈少，而鈦金屬成分則是愈趨增加。經過 2700 秒的蝕刻後，所偵測出來的結合能峰值變為 454.3 eV 及 460.1 eV，代表試片上的二氧化鈦奈米柱皆已蝕刻掉，只剩底下的鈦金屬。

圖 4-55 為不同蝕刻時間長短試片的 Ti $2p_{3/2}$ 結合能譜圖及 Gaussian fitting curves，分別為 0 秒、200 秒及 400 秒。其中可以 fitting 出來四個峰值，其峰值可於文獻中對應到四種鈦離子形式，sub-peak 1 為二氧化鈦 (TiO_2) 中的鈦四價離子 (Ti^{4+})，其結合能為 458.8 eV；sub-peak 2 三氧化二鈦 (Ti_2O_3) 中的鈦三價離子 (Ti^{3+})，其結合能為 457.0 eV；sub-peak 3 為一氧化鈦 (TiO) 中的鈦兩價離子 (Ti^{2+})，其結合能為 455.2 eV；sub-peak 4 則為鈦金屬 (Ti^0)，其結合能為 454 eV。^[66-68] 由 XPS 的大略趨勢比較後可知，奈米柱外層成分應為二氧化鈦，但隨蝕刻時間增加，鈦三價及二價離子成分比例隨之增高，代表奈米柱內部應同時含有三種氧化鈦成分。而在 200 秒蝕刻的能譜圖中會發現鈦金屬訊號是因為在蝕刻奈米柱的同時也會蝕刻到奈米柱中間空隙的部份，進而接收到底下鈦金屬層的訊號。

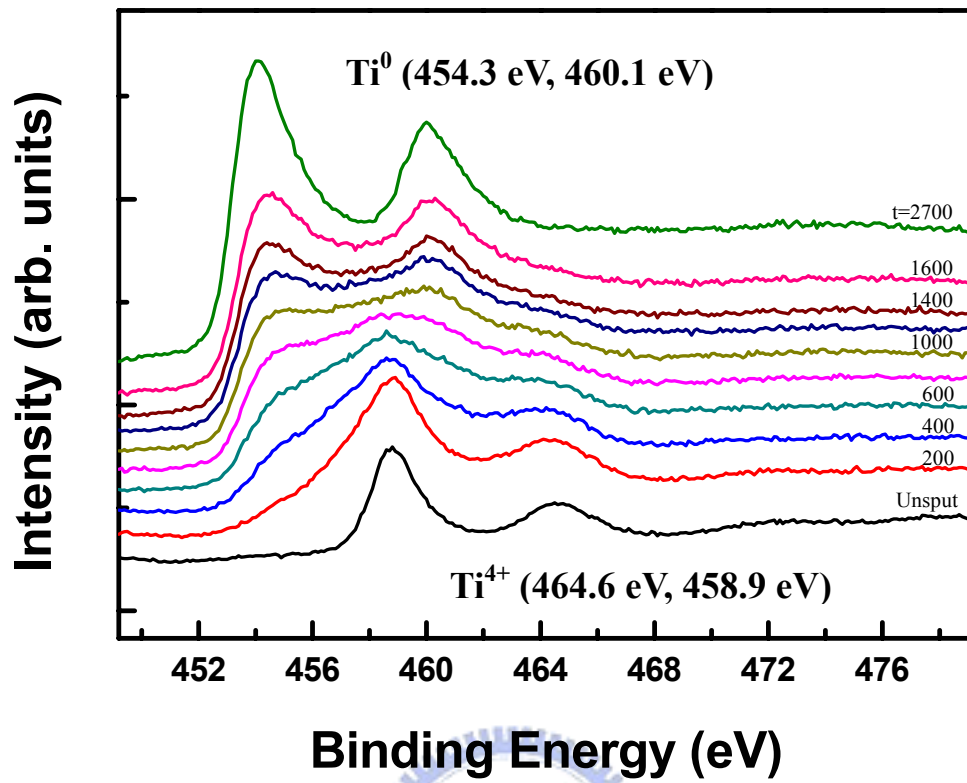


圖 4-54 雙金屬層陽極氧化 (40 V / 100 V) 所成長之二氧化鈦奈米柱的 Ti 2p XPS 能譜圖。

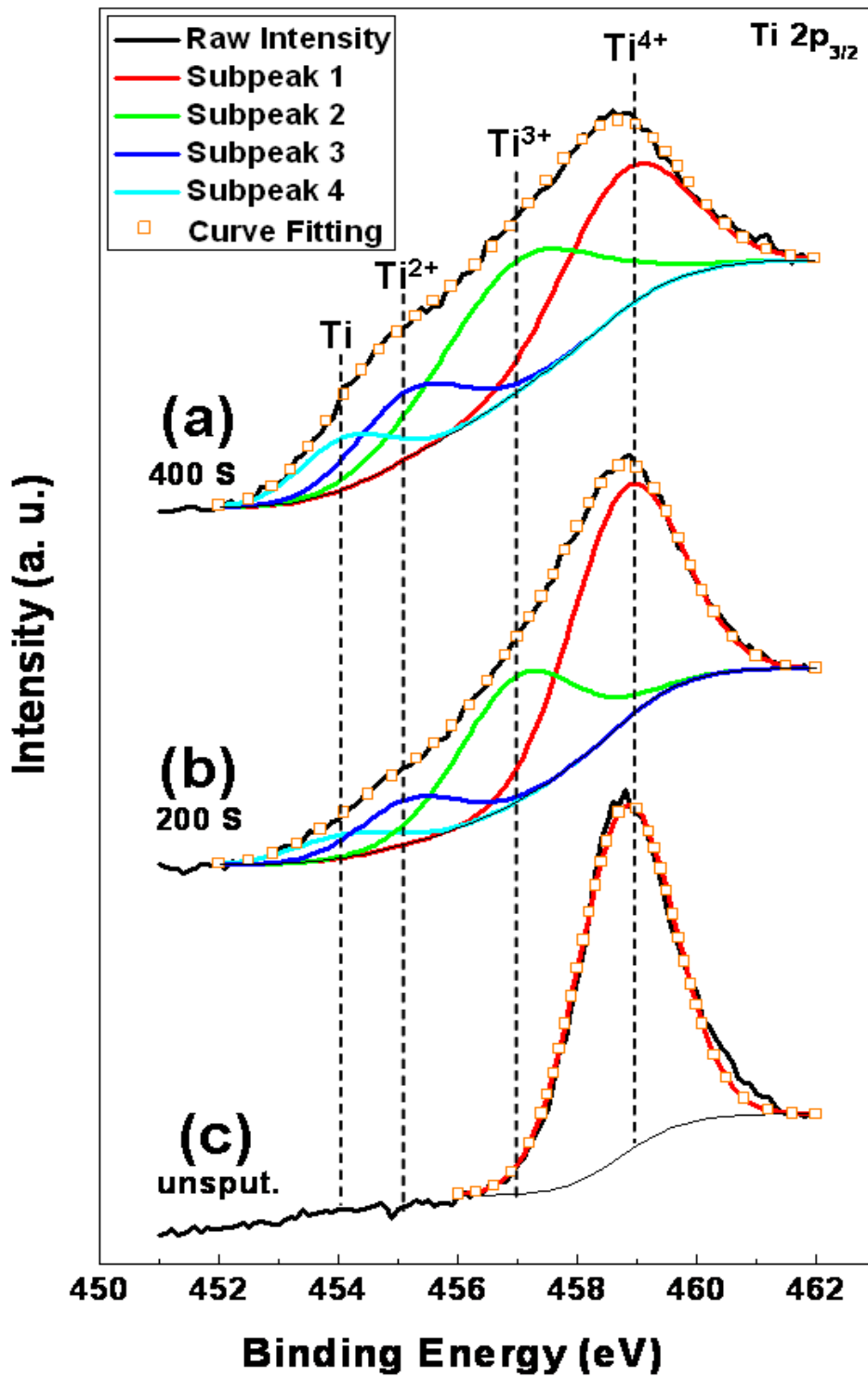


圖 4-55 雙金屬層陽極氧化 (40 V / 100 V) 所成長之二氧化鈦奈米柱的

Ti 2p_{3/2} XPS 能譜圖。

sputter 時間為 (a) 0 秒 (b) 200 秒 (c) 400 秒。

4-2-2-2 氧核心軌域能譜圖 (O 1s core-level spectra)

圖 4-56 為利用陽極氧化鋁鈦雙金屬層方法所成長之二氧化鈦奈米柱 O 1s 成分的 XPS 能譜圖，由圖中可以觀察到隨著氫氣電漿蝕刻時間增長，其主峰值有向左偏移的趨勢。

圖 4-57 為尚未 sputter 試片的 O 2p 結合能譜圖及其 Gaussian fitting curves。而其中可 fitting 出三個峯值，其峰值對應文獻可得知其為三種不同鍵結的氧離子形式，sub-peak 1 是在二氧化鈦 (TiO_2) 中鍵結的氧離子 (O-Ti)，其結合能約為 530.4 eV；sub-peak 2 為三氧化二鋁 (Al_2O_3) 中鍵結的氧離子 (O-Al)，其結合能約為 531.8 eV；sub-peak 3 則是吸附在鈦奈米柱表面的氧氣雜質 (O-O)，其結合能約為 533.4 eV。^[39,44,65,69]

由圖 4-56 及圖 4-57 可以看出，陽極氧化雙金屬層所成長的二氧化鈦奈米柱，表面含有些許的氧化鋁。根據文獻，在陽極氧化的過程中，電解液會污染陽極氧化鋁孔洞表面，即有接觸到電解液的部份，造成最外層氧化鋁的離子傳輸阻抗相對於內層部分氧化鋁來說較低了一些^[33,39,44]，使得二氧化鈦奈米柱在成長時，會沿著最外層陽極氧化鋁孔洞成長，因而在奈米柱表面會有些許氧化鋁成分的污染。而在尚未蝕刻時所偵測到的氧氣雜質，經過一段時間蝕刻之後可以發現此處的峰值消失，由此可以確定其確實為吸附在奈米柱表面的雜質，而不是奈米柱本身的成分。

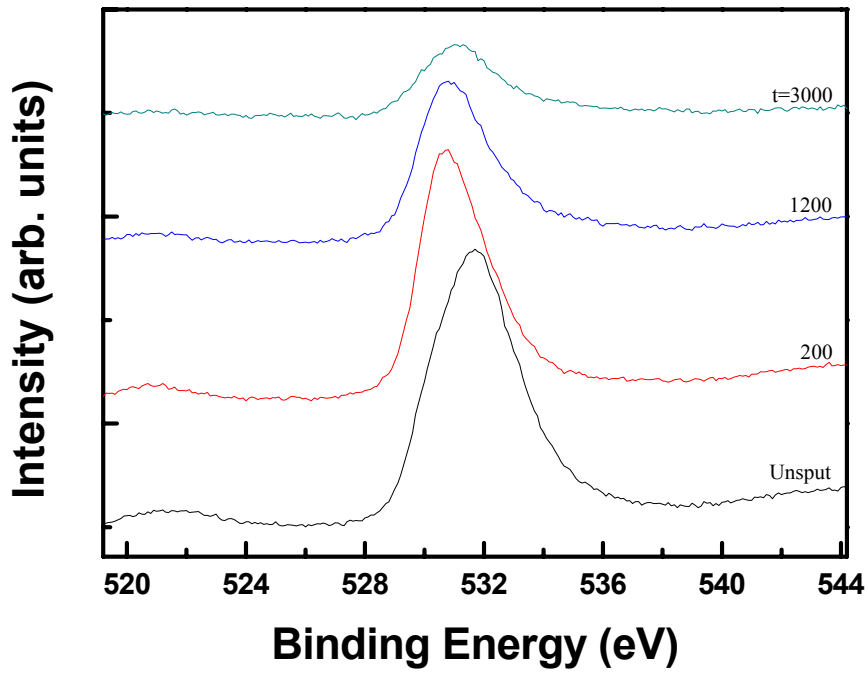


圖 4-56 O 1s 的 XPS 能譜圖。

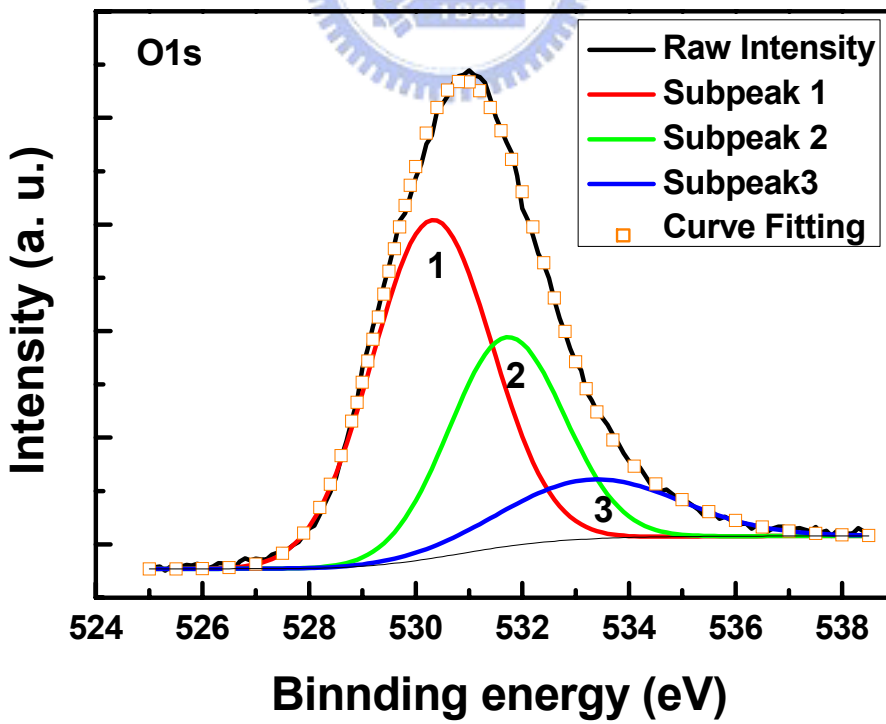


圖 4-57 未 sputter 的 O 1s XPS 能譜圖及其 fitting curve。

4-2-2-3 鋁核心軌域能譜圖 (Al 2p core-level spectra)

圖 4-58 為利用陽極氧化鋁鈦雙金屬層方法所成長之二氧化鈦奈米柱 Al 2p 成分的 XPS 能譜圖，圖 4-59 則為尚未蝕刻時的 XPS 能譜圖。而由圖中可以觀察到，尚未蝕刻時有一對稱波峰在 74.5 eV 處，根據文獻，此峰值即為在三氧化二鋁 (Al_2O_3) 中鍵結的鋁離子 (Al-O)。^[33,39] 且經由氫氟蝕刻後，此處的波峰隨即消失，將此結果與先前氧的 XPS 能譜圖結合，可以證實在二氧化鈦奈米柱的表層，確實是有氧化鋁的污染存在。

而鋁金屬的結合能是 72.1 eV^[33,39]，由圖 5-34 可以得知，無論利用氫氟蝕刻與否，在 72.1 eV 處皆沒有波峰存在，代表原先存在的鋁金屬層已全部陽極氧化為氧化鋁，並沒有殘餘未反應的鋁金屬殘留在表面。

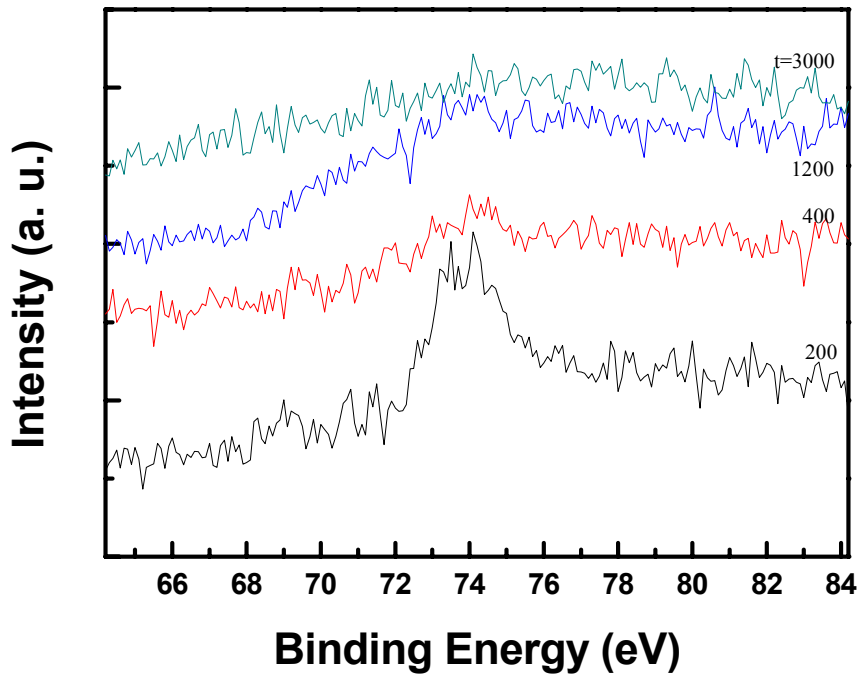


圖 4-58 Al 2p 的 XPS 能譜圖。

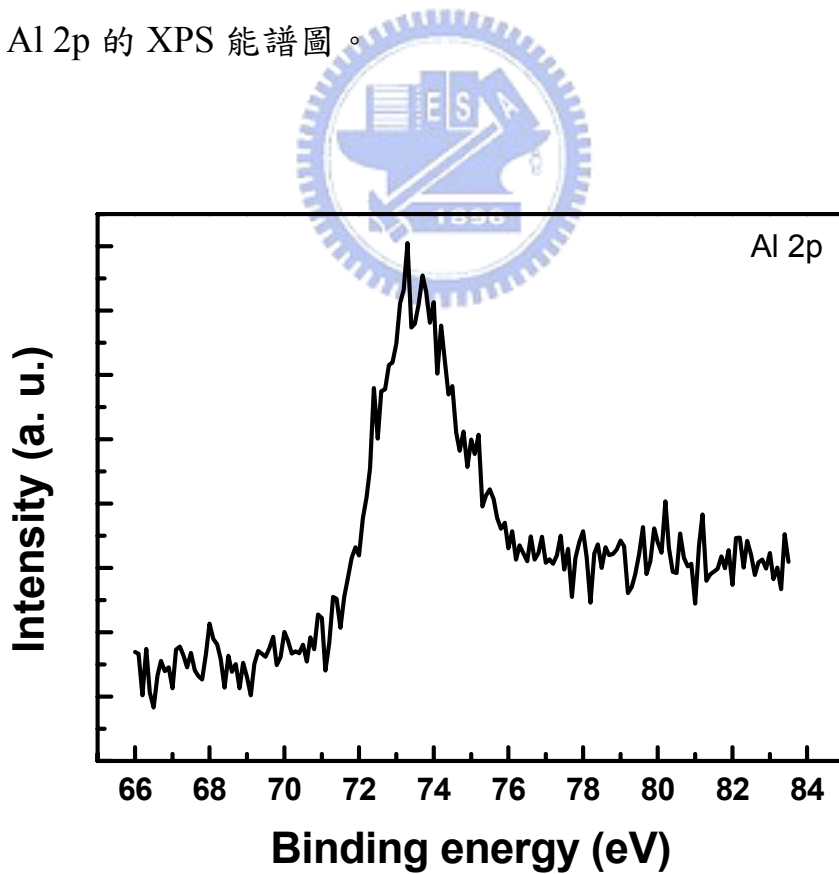


圖 4-59 未 sputter 的 Al 2pXPS 能譜圖。

4-2-2-4 元素縱深分布分析 (depth profile)

圖 4-60 即為利用去除掉 AAO 的二氧化鈦奈米柱，其各元素所佔原子濃度 (atomic concentration) 的縱深分布圖。由此分布圖可以得知，奈米柱表層的氧與鈦鋁成份含量比值 ($O:(Ti+Al)$) 為 6.62，經過 200 秒的氫氣蝕刻後，其比值降至 2.65，而 1200 秒氫氣蝕刻後更低，比值為 1.37。一開始尚未蝕刻時，氧與鈦鋁含量比值 6.62 比二氧化鈦 (TiO_2) 中氧鈦比值 ($O:Ti$) 2 及三氧化二鋁 (Al_2O_3) 中的氧鋁比值 ($O:Al$) 3 高許多，這種氧含量比例過多的現象，根據文獻所探討，應該是由於表面吸附的氧氣 (absorbed oxygen)、非化學計量比氧缺陷或插入型氧原子 (nonstoichiometric oxygen, vacancies and interstitial oxygen) 和結合水 (bound water) 等所造成。^[33,44]

經過 1200 秒蝕刻後，其氧與鈦鋁比值從原本的 6.62 降至 1.37，主要是因為奈米柱中間含有三氧化二鈦 (Ti_2O_3) 及一氧化鈦 (TiO) 成分，其氧鈦成分比值為 1.5 及 1.0，且底層鈦金屬也會影響。因此當蝕刻時間增長時，氧與鈦鋁的含量比值會降低許多。

鋁原子的含量在一開始未蝕刻時是 5.20%，但經過 800 秒氫氣蝕刻後，含量降至 2.24%，若經更長時間蝕刻，即沒偵測到鋁原子存在。將此結果與 5-2-2-3 章節的結果相對應，可以得知氧化鋁應只存在於所生成的二氧化鈦奈米柱最表層部分。

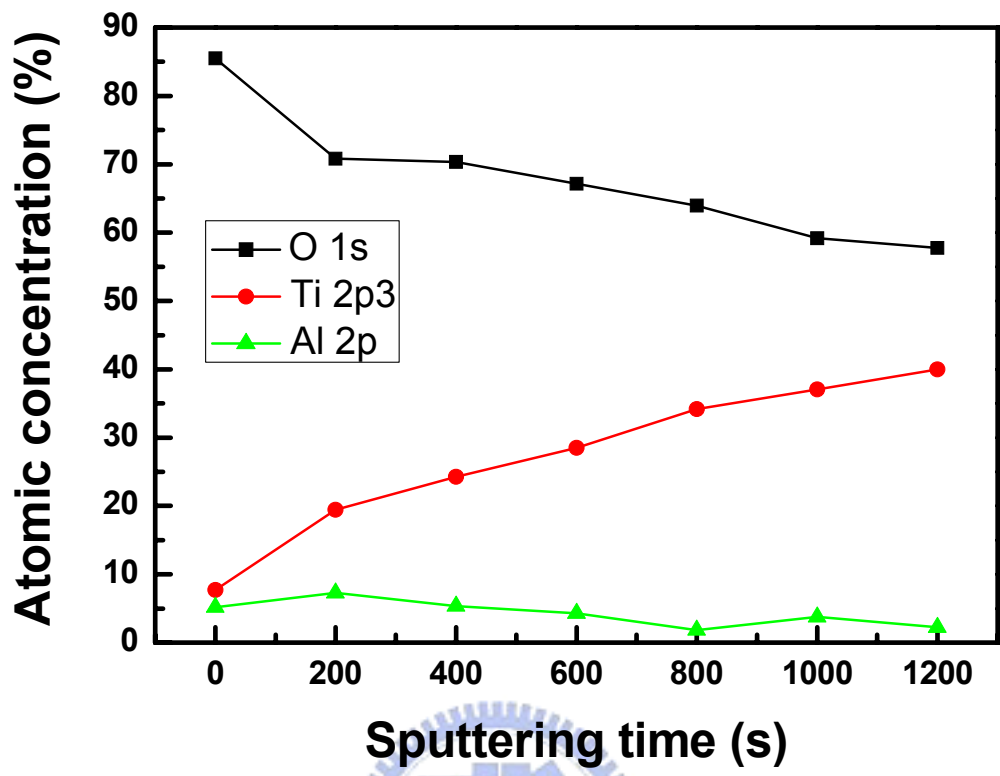


圖 4-60 元素縱深分佈圖。

4-2-3 成長機制探討

Pilling-Bedwoth ratio (P-B ratio) 是指金屬氧化物與金屬本身體積的比值，見公式 5.2。

$$R_{PB} = \frac{V_{\text{oxide}}}{V_{\text{metal}}} = \frac{M_{\text{oxide}} \cdot \rho_{\text{metal}}}{n \cdot M_{\text{metal}} \cdot \rho_{\text{oxide}}} \quad (5.2)$$

V_{oxide} 為金屬氧化物的莫耳體積， V_{metal} 為金屬的莫耳體積， M_{oxide} 為金屬氧化物的莫耳原子量， M_{metal} 為金屬的莫耳原子量， ρ 為密度而 n 則為每單位金屬氧化物中所含金屬原子的數目。

而從文獻可知，鈦金屬的 P-B ratio 為 1.73，相較於鋁金屬的 P-B ratio 為 1.28 來的大^[69,70]，由此可以預知，在同時形成金屬氧化物時，二氧化鈦會穿透上層的氧化鋁，而又因陽極氧化鋁形成時會自組形成通道，因此二氧化鈦會繼續往陽極氧化鋁的孔洞中成長。

而從先前研究可知利用陽極氧化雙金屬層來成長氧化物奈米柱的先決條件為兩者金屬層氧化物的離子阻抗差異性。中間金屬墊層氧化物的離子阻抗必須小於上層金屬氧化物的離子阻抗，如此一來即可使下層金屬氧化物穿透過上層的氧化物，並沿著上層金屬氧化物的模板型態向上成長。若下層金屬氧化物的離子阻抗大於上層金屬氧化物，則會使整體反應趨於不穩定狀態，無法有效的自組形成所期望之奈米結構。^[39] 而由於氧化鈦的離子阻抗相較於氧化鋁來說較低，由此可知利用陽極氧化鋁鈦雙金屬層來成長氧化鈦奈米柱是可預期的。

從文獻可知陽極氧化鋁的孔洞直徑大小與所施加的電壓有關，因此，在第一階段施加電壓 40 V 的情況下，其 AAO 孔洞直徑平均約為 30 nm。^[18] 而由 5-1-2 章節可以觀察到，當第一階段陽極氧化施加電壓為 40 V 時，所成長的二氧化鈦奈米柱直徑和 AAO 孔洞大小並不一致，平均約為 45 nm，比原本的 AAO 孔徑來的大。且由 XPS 結果中氧與鋁的離子分布情形可以觀察到，在二氧化鈦奈米柱最表層的位置存在些許的氧化鋁雜質。這是由於 AAO 最表層部分會在陽極氧化的過程中，受到一些物質的汙染，像是電解液中的離子、結合水、非離子雜質或是本身的物理缺陷等，造成其離子阻抗 (ionic resistivity) 隨之下降，因此離子會較易從此處傳遞，造成二氧化鈦會沿著 AAO 的外壁成長，在表層形成鈦鋁氧化物 (Ti_xAl_yO)^[33,39,44]，如圖 4-61 所示。

當氧化鋁的能障層碰到鈦金屬表層時，陽極氧化鋁中能障層的鋁氧鍵 (Al-O) 會在高電場的環境下裂解。從能障層中裂解出來的鋁離子 (Al^{3+}) 會向外面的電解液移動，而有些鋁離子則會和在電解液與氧化鋁介面上的氧離子 (O^{2-}) 作用形成新的氧化鋁。而因高電場從能障層裂解出來的氧離子則會擴散至底下的鈦層，與鈦墊層進行氧化反應形成不同價態之氧化鈦，分別為二氧化鈦 (TiO_2)、三氧化二鈦 (Ti_2O_3) 及一氧化鈦 (TiO)。因此，鈦層初使會被從陽極氧化鋁能障層中裂解出來的氧離子所氧化，而不是因電解液直接接觸鈦層而氧化。^[39]

另外，在奈米柱成長的過程中，氧離子由 XPS 的分析結果中可以發現，奈米柱最表層幾乎為鈦四價離子 (Ti^{4+}) 的訊號，但隨氫氣蝕刻的時間增加，鈦三價離子 (Ti^{3+}) 及鈦二價離子 (Ti^{2+}) 訊號隨之增強，如圖 4-55 所示。且由 4-1-4 章節可得知，陽極氧化鋁鈦雙金屬層所成長的奈米柱，其成長速率非常快，奈米柱高度在施加電壓後的一秒即到達極限值。且影響奈米柱成長的氧來源主要是由氧化鋁裂解出來的氧離子及電解液所提供的氧離子，其傳輸路徑主要是由頂部向下、由外向內擴散，愈往內氧離子濃度即愈低。且經由文獻可知，鈦金屬層在高電場的情況下會裂解成鈦離子，並在電場的驅動下產生 drift 現象。^[39,44] 因為離子價數的不同，造成各價數鈦離子移動速度也不相同，價數愈高，移動速度則愈快。因此氧離子在傳輸過程中，由於最外層氧離子濃度充足，其會與鈦離子結合成穩定的二氧化鈦相後，再繼續向內擴散，由於愈往內及往底部部份氧離子數量愈少，造成愈往內部，氧愈不足以完全與鈦反應形成最穩定的二氧化鈦結構，因而使得在奈米柱最外層的成分為二氧化鈦，中間主要為三氧化二鈦，而接近底層的地方則出現了氧化鈦，其離子分布情形及成長機制如圖 4-61 所示。

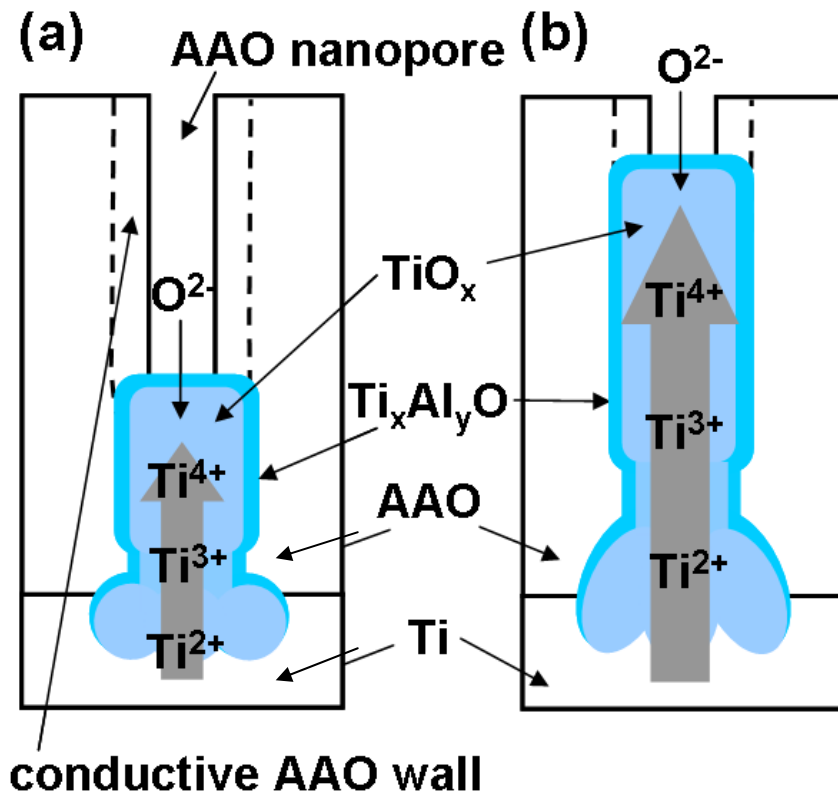


圖 4-61 陽極氧化雙金屬層成長二氧化鈦奈米柱之生長機制示意圖。

4-3 不同微結構對光激發螢光光譜之影響

由 4-1 章節可知，在不同的陽極氧化條件下所成長的二氧化鈦奈米柱，其生長型態皆不相同。第一階段（鋁層）陽極氧化電壓會影響奈米柱分布密度及直徑大小，隨著電壓升高，奈米柱陣列的密度會變小，直徑會變大；第二階段（鈦層）陽極氧化電壓大小則與其成長高度有顯著的關係，隨著電壓上升，奈米柱高度也會跟著提升；而不同的陽極氧化時間可以觀察到雙金屬層陽極氧化成長二氧化鈦的過程，其初始的微結構成三角錐型，而隨時間增長，奈米柱逐漸成長為圓柱體。故本實驗著重於探討各種不同陽極氧化條件下所成長不同生長型態的二氧化鈦奈米柱陣列，其對於光激發螢光光譜的影響與比較，並深入探討影響光譜改變的主要原因。

4-3-1 第一階段（鋁層）陽極氧化電壓之影響

圖 4-62 為在不同第一階段（鋁層）陽極氧化電壓條件下所成長之二氧化鈦奈米柱的光激發螢光光譜，陽極氧化條件分別為 20 V - 117 V、40 V - 117 V 及 60 V - 117 V。由此光譜圖中可明顯觀察出，三種條件的最高峰值所在位置並不相同，強度也不一樣。20 V - 117 V 的試片約在 513 nm 附近有一且強度最大，40 V - 117 V 的試片約在 486 nm 附近，而 60 V - 117 V 的試片則在 469 nm 有一峰值且強度最低，隨著第一階段陽極氧化電壓越高，其光激發螢光的波長及強度也就越低。

先前即有研究指出表面積及體積對於光激發螢光光譜的影響甚大。^[71] 而此三種不同第一階段（鋁層）陽極氧化條件所成長二氧化鈦的表面型態皆不盡相同，如圖 4-11 至圖 4-20 所示。三種陽極氧化條件所成長的奈米柱高度雖一致，但經 20 V - 117 V 成長之奈米柱的直徑最小且分布密度最高，而經 60 V - 117 V 成長之奈米柱的直徑最大且分布密度最低。

為了進一步了解表面積與體積和光激發螢光光譜之間的相關性。本實驗將三種陽極氧化條件所成長的二氧化鈦奈米柱表面積與體積逐一估算，並經相關計算後可得知，三者的表面積對體積比值（surface area to volume ratio）20 V - 117 V 條件下所成長的奈米柱最大，40 V - 117 V 次之，而 60 V - 117 V 則為最小。由此結果與光激發螢光光譜結果相對應可得知一趨勢，當表體比愈大時，光激發螢光會偏向長波長位置，反之則偏向波長較短的位置。

而三種不同第一階段（鋁層）陽極氧化條件所成長的二氧化鈦奈米柱的表面積比約為 6 : 3 : 2，此結果可以與光激發螢光光譜的強度大小作連結。由圖可觀察出，三者峰值強度的相對大小和其表面積大小趨勢相符合。由此可以得知光激發螢光光譜的強度大小和二氧化鈦奈米柱的表面積成正相關，當表面積愈大，其光激發螢光強度也隨之增高，反之亦然。

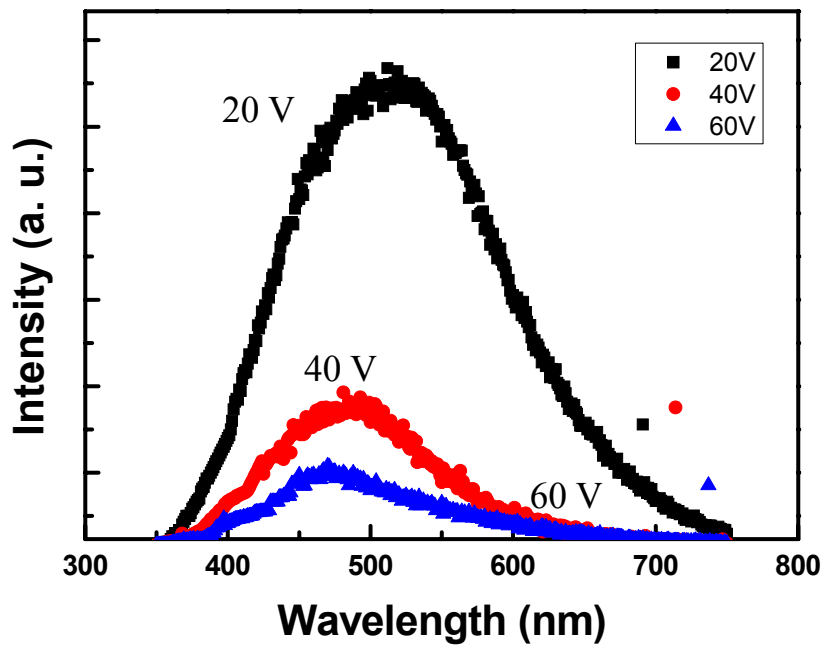


圖 4-62 不同第一階段（鋁層）陽極氧化電壓所成長之二氧化鈦奈米柱的光激發螢光光譜圖。

4-3-2 陽極氧化時間之影響

由於改變第二階段（鈦層）陽極氧化電壓所成長的二氧化鈦奈米柱的表體比皆相同，因而其光激發螢光光譜無法觀察出差異。為了進一步驗證 4-3-1 章節的結果，此部分主要是探討在不同陽極氧化時間點所成長的奈米柱，其成長的表面型態及光激發螢光光譜的比較。

由 4-1 章節結果可以得知，當電流密度開始下降時停止反應所成長的氧化鈦，其生長型態與電流密度下降至 1 mA 時停止反應的大不相同，前者呈現三角圓錐狀，而後者則為圓柱狀，兩者的表面型態不盡相同，如圖 4-4 所示。

圖 4-63 為兩者的光激發螢光光譜比較圖。由圖可以發現，奈米圓柱狀二氧化鈦陣列其波長較奈米三角圓錐狀的二氧化鈦陣列來的長。而經由計算後可以得知，電流密度下降至 1 mA 停止反應所成長之二氧化鈦奈米結構（圓柱體）的表體比較電流密度開始下降即停止反應所成長的二氧化鈦奈米結構（三角圓錐體）來的大，此結果與 5-2-1 章節的光激發螢光光譜趨勢相同，其結果皆顯示當表體比愈大，光激發螢光光譜則偏向長波長區域，反之則會偏向短波長區域。

而兩條件所成長的奈米結構的表面積比（圓柱體：三角圓錐體）約為 1：2，和光激發螢光光譜的強度趨勢相同，由此可進一步確認表面積與光激發螢光光譜強度的關係是成正相關的。

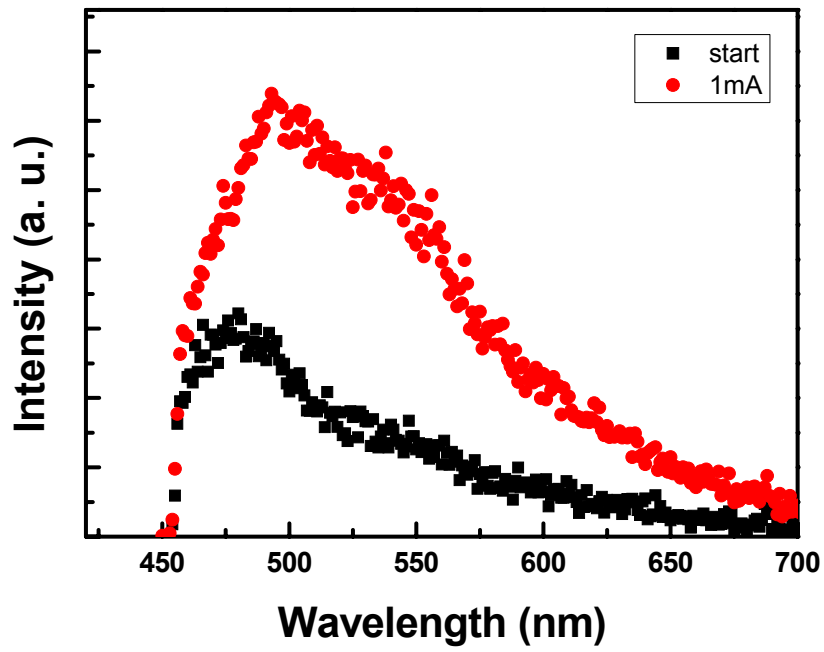


圖 4-63 不同陽極氧化時間所成長之二氧化鈦奈米柱的光激發螢光光譜圖。



4-3-3 光激發螢光光譜之影響因素

根據文獻，二氧化鈦的光激發螢光光譜本質上的能隙為 3.2 eV，即波長為 388 nm 處，但由於二氧化鈦是間接能隙，故此訊號一般很難由光激發螢光方式被偵測到。而二氧化鈦中的氧缺陷，分別為 F 及 F⁺兩種，此兩種氧缺陷也會因螢光激發而使其放光。^[72-77]

本實驗由前兩節的光激發螢光光譜圖可以觀察到，所偵測到的波峰半高寬皆很大，代表影響光譜改變應非單一因素。由於本實驗光激發螢光的光源是利用 325 nm 的雷射光，故光源應會穿透整根奈米柱，使得整根奈米柱皆會對其光譜有所貢獻。且由 XPS 分析可知，奈米柱包含了二氧化鈦、三氧化二鈦及氧化鈦三種成分，故三者的氧缺陷應皆會對光激發螢光光譜有所影響，但由於二氧化鈦成份比例較高，故本實驗只先探討不同的二氧化鈦氧缺陷 F 及 F⁺數量多寡對其波長長短的影響，其餘像是氧化鈦、三氧化二鈦的氧缺陷及一些雜質對光譜的貢獻則先行忽略。

F 代表晶體中的缺陷，是一種負離子的空位，一般情況是代表氧離子空位，相當於一個正電荷的作用，可以束縛電子在其四周運動，而由於這個中心能夠束縛電子，電子可以從一個基態吸收光子跳到一個更高的狀態，當從激發狀態回到基態時，即會放出特定波長的光譜，由此光譜可以進一步研究 F 中心的差異。^[72-77]

二氧化鈦的 F 中心 (F center) 為氧缺陷帶兩個被電位結構捕獲住的電子 (Oxygen vacancy with two trapped electrons)，其波長約為 465 nm；而二氧化鈦的 F^+ 中心 (F^+ center) 則為氧缺陷帶一個被電位結構捕獲的電子 (Oxygen vacancy with one trapped electron)，其波長約為 525 nm 左右。^[72-77]

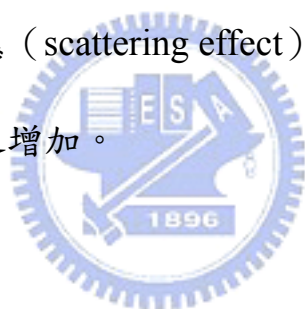
為了進一步探討在各條件下影響光激發螢光光譜結果的因素，本部份對於 5-2-1 章節，即不同第一階段 (鋁層) 陽極氧化電壓所成長的二氧化鈦奈米柱，所測得的光激發螢光光譜分別利用 fitting 程式作 fitting curve。其 fitting curve 是利用高斯方程式來計算繪圖。

圖 4-64、圖 4-65 及圖 4-66 分別為第一階段 (鋁層) 陽極氧化電壓為 20 V、40 V 及 60 V，第二階段 (鈦層) 陽極氧化電壓固定為 117 V 所成長之二氧化鈦奈米柱陣列其光激發螢光光譜的 fitting curve。由三個 fitting curve 可以明顯看出，隨著第一階段陽極氧化施加電壓愈高，在 465 nm 位置的波長會愈來愈高，隨之 525 nm 位置的波長比例則愈來愈低，即代表 F^+ 對 F 的比值愈趨下降。

這是因為氧化物最表層的區域會因表層吸附氧雜質而形成空乏區，此區域的電子電洞容易再結合，且因 F^+ 中心為氧缺陷帶一個被電位結構捕獲的電子，其能量較低其較易與電洞結合而放出光。因此，在氧化物表面的地方 F^+ 存在的比例相較於 F 來說會較高一些，且 F^+ 中

心的波長較長，約為 525 nm，F 中心的波長較短，約為 465 nm。由此可知，若二氧化鈦奈米柱的表面積與體積比值愈大，其 F^+ 中心存在的比例相較於 F 中心來說會較高，因而其光激發螢光光譜會較偏向長波長的位置，反之則偏向短波長位置。由此光激發螢光光譜比較可進一步推測得知，表體比應是影響其光激發螢光光譜位置的主要原因。

而第一階段陽極氧化條件及不同陽極氧化時間所成長的二氧化鈦奈米柱其光激發螢光光譜強度除了和奈米柱的表面積有相關之外，奈米柱的密度分布也應是影響其強度的主要原因之一。因為單位面積分布密度愈高，其散射效應（scattering effect）就會愈強，造成所接收到的光譜訊號強度也會隨之增加。



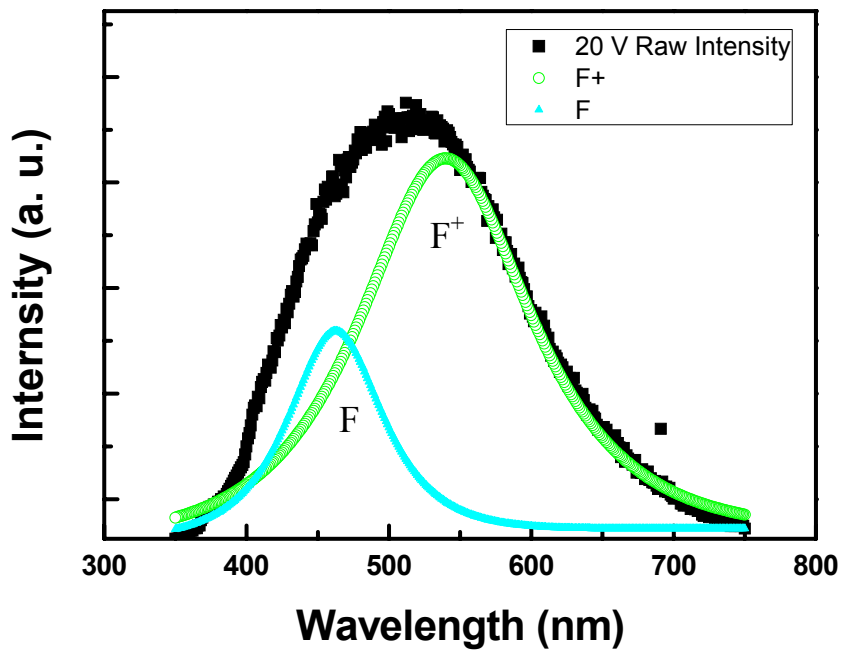


圖 4-64 第一階段（鋁層）陽極氧化電壓為 20 V 的 PL fitting curve。

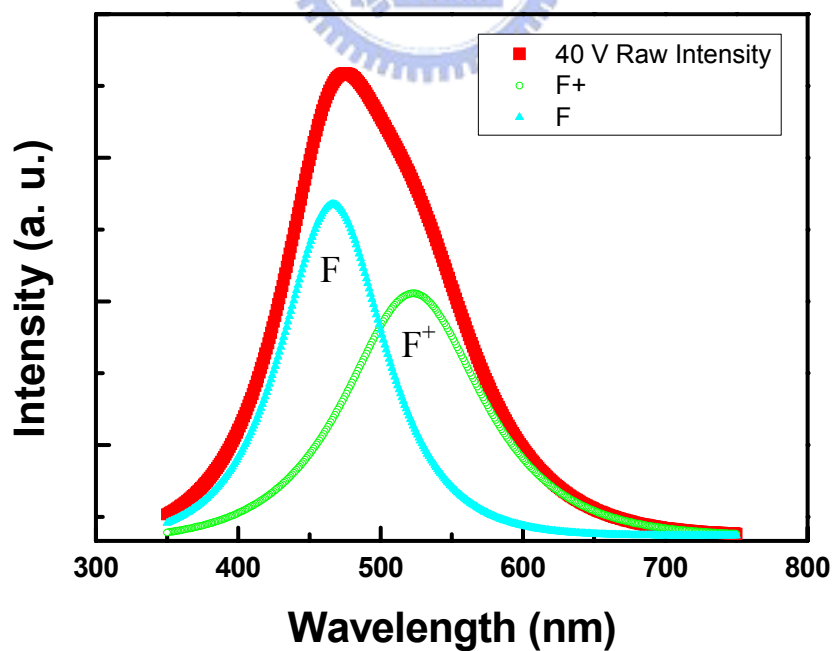


圖 4-65 第一階段（鋁層）陽極氧化電壓為 40 V 的 PL fitting curve。

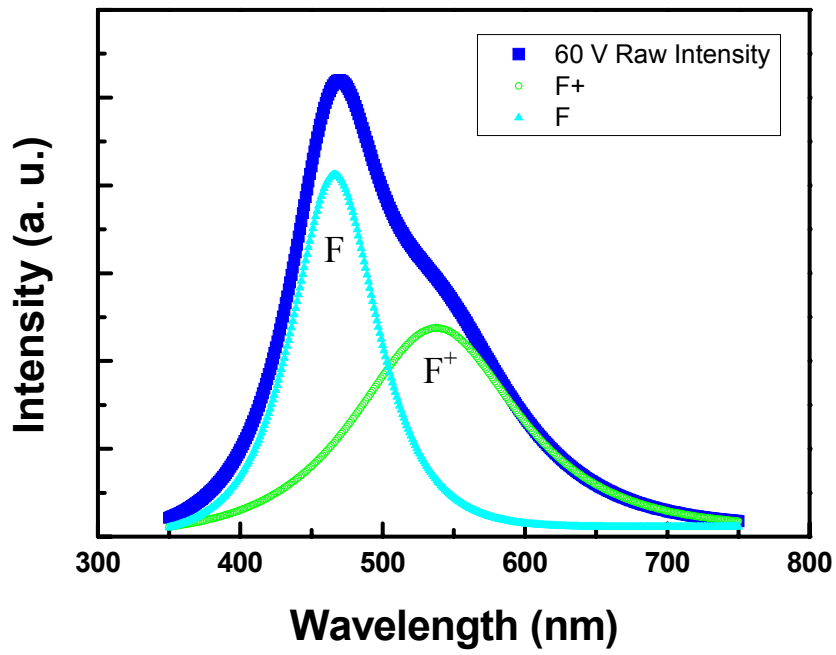


圖 4-66 第一階段（鋁層）陽極氧化電壓為 60 V 的 PL fitting curve。



4-4 不同氛圍下之崩潰電壓 (Breakdown voltage)

從 2-5 章節可知，不論是化學性或是物理性的氣體偵測器，其都有一些需要改進的地方存在，不是太大太笨重、操作電壓太高，就是反應不夠快不夠靈敏，或是容易吸附化合物或者會因環境氣體影響而造成偵測器日漸退化，靈敏度或辨識能力下降。

當電荷受電場作用時，電荷會加速，氣體的原子若受到足夠能量、加速電荷的撞擊，原子外層的電子會被撞擊出來，即稱為游離。受游離的原子變成電子與離子，兩者在電場作用下會繼續加速撞擊其他原子，如此循環下去，一個電子撞擊後變成兩個電子，兩個電子繼續撞擊變成四個，以此類推後很快的變成大量可導通的電子，也就形成大量的電流造成氣體放電，此時外加電壓值即為崩潰電壓。

根據文獻指出，每種不同氣體分子會有不同的崩潰電壓，而且在很大濃度範圍內其幾近為常數，因此利用所測得的崩潰電壓，可判別出不同氣體的種類。 [61]

因此本研究先比較不同陽極氧化條件下所成長之二氧化鈦奈米柱陣列，其在相同環境氛圍、氣體壓力及電極距離等條件下的崩潰電壓大小，並從中選出一組最具靈敏性且有較低崩潰電壓的試片。接著利用此組試片進一步探討其對於不同氣體環境的崩潰電壓差異並與文獻中的結果作比較。

4-4-1 不同陽極氧化鋁條件之影響

本實驗將在不同陽極氧化條件下所形成的二氧化鈦奈米柱陣列試片分別在相同氛圍、氣體壓力及電極距離等相同測量條件下的崩潰電壓值。陽極氧化條件主要分為兩種，其一是控制第一階段陽極氧化電壓，如 5-1-2 章節所示，主要為改變奈米柱陣列的密度及直徑大小。第二種是控制第二階段陽極氧化電壓，如 5-1-3 章節所示，主要為控制奈米柱陣列的高度。而表 4-1 為各陽極氧化條件及深寬比的比較表。

為了找出具有最低操作電壓的試片，本實驗將分別在二氧化碳、氫氣及氧氣三種氛圍下，比較各陽極氧化條件下所成長的二氧化鈦奈米柱陣列試片其對於各氣體崩潰電壓的差異性。

圖 4-67 為在 10^3 Pa 的二氧化碳環境下的崩潰電壓比較，電極板間距離為 $579\ \mu\text{m}$ 。由實驗結果可以發現，第一階段陽極氧化電壓為 20 V，第二階段陽極氧化電壓為 100 V 所成長出的二氧化鈦奈米柱陣列其崩潰電壓最小，代表在相同外加電壓下，此試片所產生的電場最大，因此在偵測二氧化碳氣體下，所需施加的外加電壓為最小。

圖 4-68 為同樣一批陽極氧化條件的試片在 10^3 Pa 的氫氣環境下的電流密度對崩潰電壓作圖，電極板間距離同樣固定為 $579\ \mu\text{m}$ ，其結果與在同壓力下二氧化碳環境氛圍的情況下大致相同，20 V - 100 V 仍為崩潰電壓最低的試片。

圖 4-69 為同樣一批陽極氧化條件的試片在 10^3 Pa 的氧氣環境下的電流密度對崩潰電壓作圖，電極板間距離同樣固定為 $579\ \mu\text{m}$ ，由此圖顯示， $20\ \text{V} - 100\ \text{V}$ 仍為崩潰電壓最低的試片，且在氧氣環境下並不會使二氧化鈦奈米柱陣列氧化，亦不會造成其無法偵測或是靈敏度下降的情況。

由圖 4-11 至圖 4-36 即可看出其在不同陽極氧化電壓下生長型態之差異，文獻指出，若表面型態愈趨尖細，即其尖端效應會愈明顯^[61]，故由直觀上來看， $10\ \text{V} - 100\ \text{V}$ 應該為效能最佳的試片，因為其擁有最高深寬比且密度最高。但實驗結果顯示，效能最好的為 $20\ \text{V} - 100\ \text{V}$ ，這是因為 $10\ \text{V}$ 所形成的二氧化鈦奈米柱因一開始鋁層的表面粗糙影響而造成陽極氧化鋁孔洞排列不直立且不整齊，故所成長的二氧化鈦奈米柱因而受影響而導致奈米柱互相靠在一起，造成尖端效應下降，由圖 4-11 即可明顯觀察到。由上述結果，本實驗選用陽極氧化條件為 $20\ \text{V} - 100\ \text{V}$ 的試片作為氣體偵測器主動層，進一步偵測其對於不同氣體的辨識力，觀察其是否可以作為場游離氣體偵測器（Field ionization gas sensors）的材料。

改變第一階段（鋁層）陽極氧化電壓			
第一階段電壓	第二階段電壓	深寬比	分布密度($\times 10^{-9}$)
10 V	100 V	10.27	81.5 cm^{-2}
20 V	100 V	5.22	36.3 cm^{-2}
40 V	100 V	3.35	13.1 cm^{-2}
60 V	100 V	3.08	7.71 cm^{-2}
改變第二階段（鈦層）陽極氧化電壓			
第一階段電壓	第二階段電壓	深寬比	分布密度
40 V	40 V	1.30	13.1 cm^{-2}
40 V	60 V	1.91	13.1 cm^{-2}
40 V	80 V	2.67	13.1 cm^{-2}
40 V	100 V	3.35	13.1 cm^{-2}

表 4-1 各陽極氧化條件及深寬比的比較表。

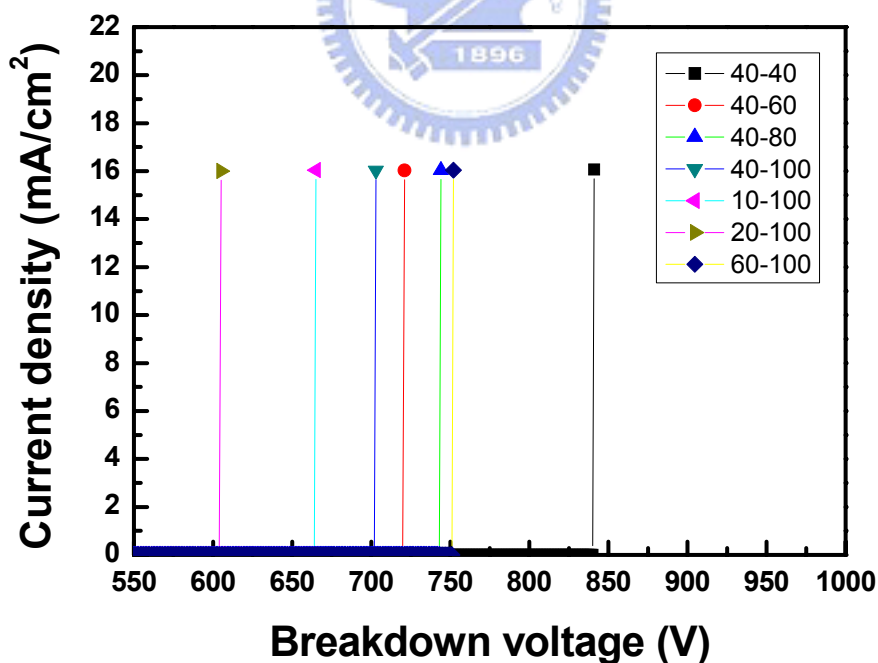


圖 4-67 在 10^3 Pa 的二氧化碳環境下，不同陽極氧化條件所成長之二氧化鈦奈米柱的崩潰電壓比較。

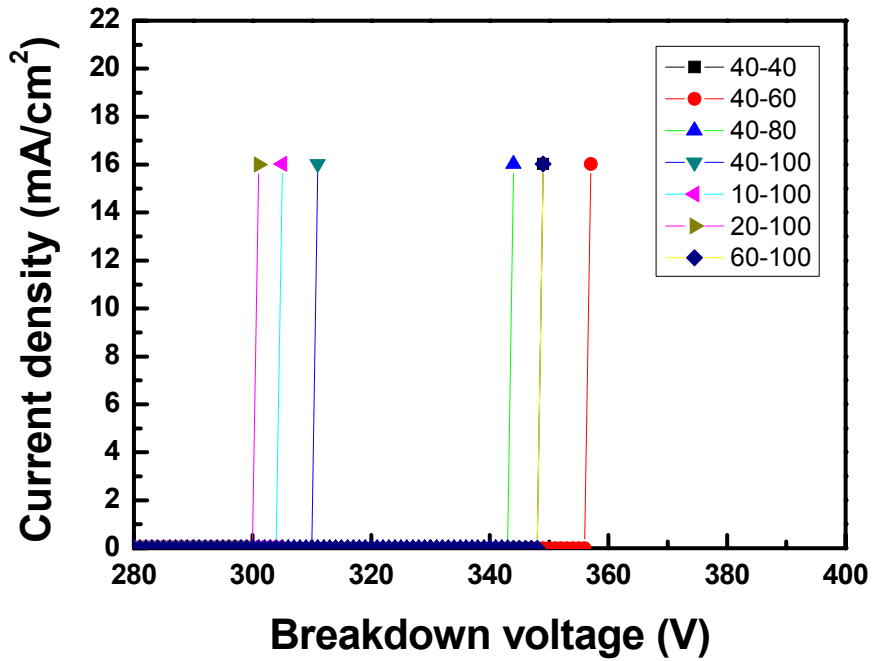


圖 4-68 在 10^3 Pa 的氬氣環境下，不同陽極氧化條件所成長之二氧化鈦奈米柱的崩潰電壓比較。

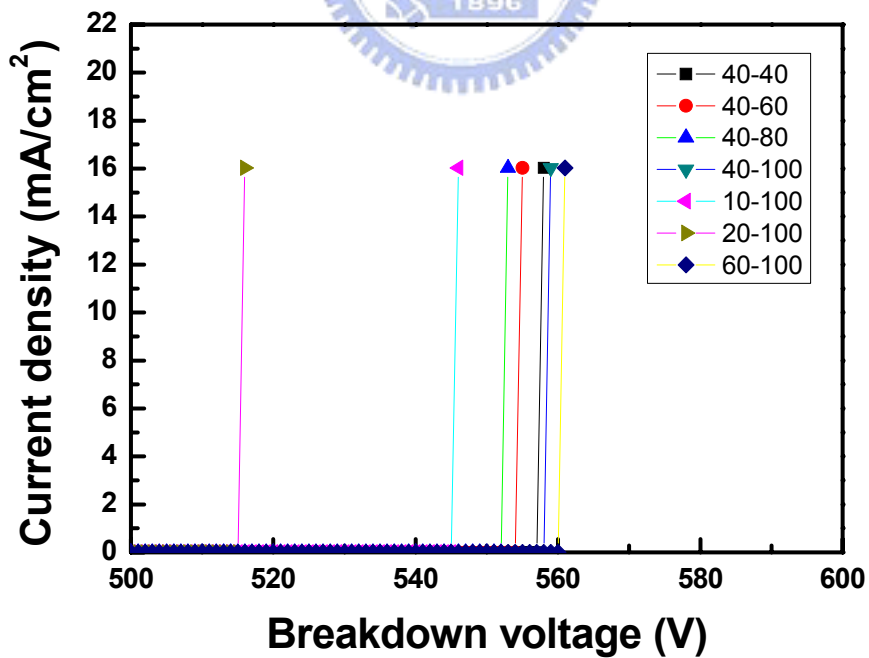


圖 4-69 在 10^3 Pa 的氧氣環境下，不同陽極氧化條件所成長之二氧化鈦奈米柱的崩潰電壓比較。

4-4-2 氣體偵測器

圖 4-70 為利用陽極氧化條件 20 V - 100 V 所成長之二氧化鈦奈米柱陣列，在不同氣體環境下的電流密度對崩潰電壓作圖。二氧化鈦奈米柱陣列面積大小約為 224 mm²，偵測氣體分別為氫氣、氮氣、氧氣及二氧化碳，壓力皆固定為 10³ Pa，且所有測試的陽極、陰極兩電極板間距離皆固定為 579 μm。由圖可以觀察出，每個氣體都有自己特定的崩潰電壓值，其中氫氣擁有最低的崩潰電壓值（301 V），而二氧化碳則擁有最高的崩潰電壓值（604 V）。此結果顯示，每種氣體都有其識別性特徵特性（Fingerprinting property），可以偵測其崩潰電壓來作為分辨氣體種類的方法。

由文獻指出，在 10³ Pa 空氣中且兩者電極板距離 100 μm 的情況下，深寬比為 40 的氧化鋅奈米線陣列其工作電壓約為 500 V 左右，而同深寬比的奈米碳管陣列則為 300 V 左右。^[61] 本實驗的二氧化鈦奈米柱陣列深寬比約為 5.22，在 10³ Pa 且兩電極板距離為 579 μm 的情況下，工作電壓約為 400 V 左右。而研究顯示隨著電極板距離的增加，其崩潰電壓大小也隨之提高，如圖 4-71 所示。^[61] 本實驗極板距離雖較高，但工作電壓與文獻相比卻很相近甚至更低。由此可知雙金屬層陽極氧化所成長之二氧化鈦奈米柱陣列可以有效的在低操作電壓下辨識出不同的氣體，包含惰性氣體及氧氣，且結構不會受氣體影響而改變。

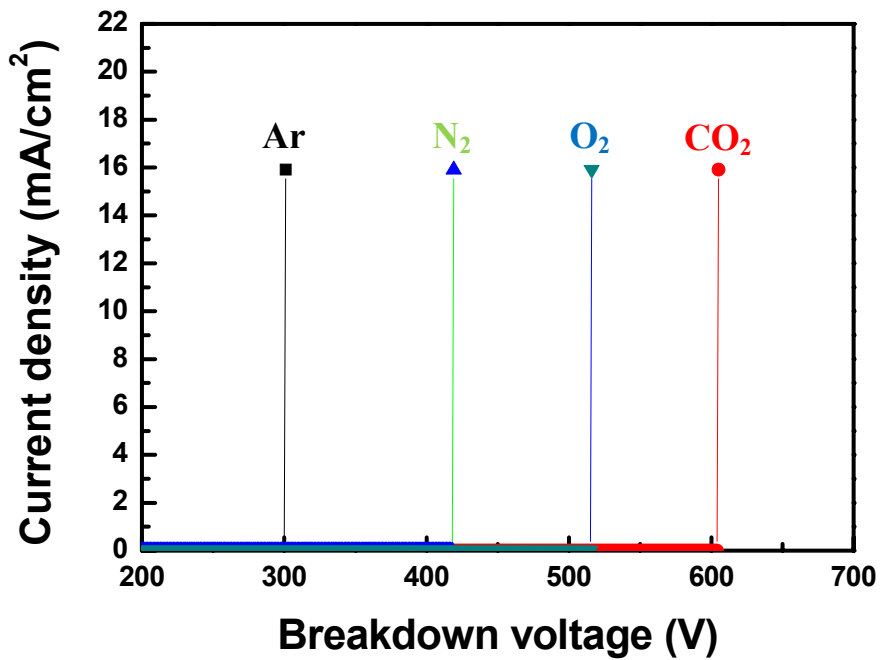


圖 4-70 不同氣體的電流密度對崩潰電壓作圖。分別為氬氣、氮氣、氧氣及二氧化碳，氣體壓力皆為 10^3 Pa。

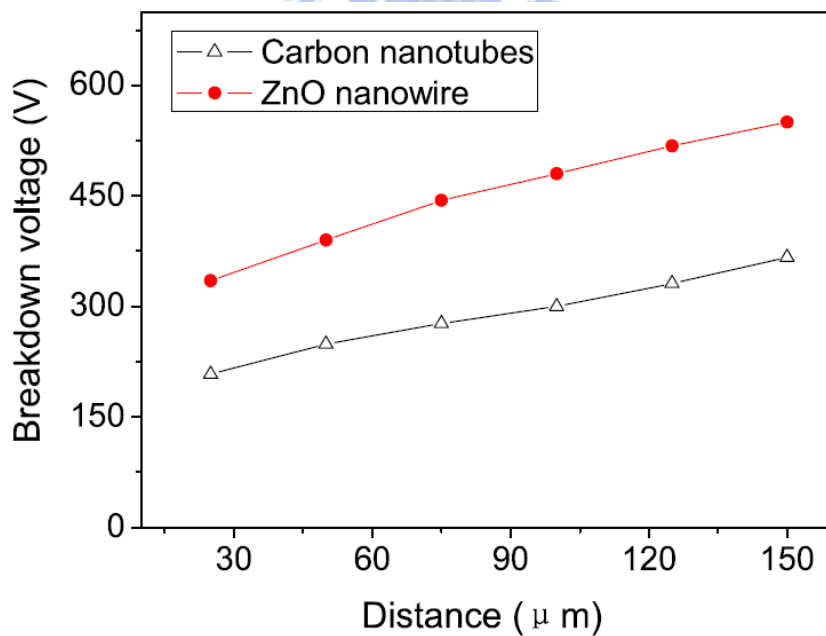


圖 4-71 奈米碳管及氧化鋅奈米線在 10^3 Pa 空氣中的崩潰電壓大小對兩極板間距離關係。^[61]

第五章 結論

本研究為利用陽極氧化雙金屬層的方法在石英基板上直接成長二氧化鈦奈米柱陣列。主要將陽極氧化過程分為兩部份，分別為鋁層陽極氧化及鈦層陽極氧化，中間以電流密度為 1 mA 作為分界點。若分別控制兩部分的陽極氧化條件，則可成長出不同高度、直徑及密度的二氧化鈦奈米柱。隨著第一階段陽極氧化電壓愈高，所成長的奈米柱直徑愈大、密度愈小，當電壓為 100 V 時，其達一極限值，直徑約為 52.5 nm，而密度約為 $6.53 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-2}$ 。

當第二階段施加的陽極氧化電壓低於第一階段時，電壓的改變對所成長的二氧化鈦奈米柱高度沒有影響。因為當電流密度開始下降時，二氧化鈦奈米柱即開始成長，直到電流密度下降至 1 mA 時，奈米柱已成長至一定高度，故第一階段陽極氧化電壓會影響其初始高度，當第一階段電壓為 40 V 時，成長高度為 63 nm；而當第二階段施加的陽極氧化電壓高於第一階段時，當施加電壓愈高，所成長的二氧化鈦奈米柱高度也會隨之增長，兩者呈正比線性關係。

而由不同陽極氧化時間可以發現，二氧化鈦在初期成長極為迅速，且達到飽和狀態後，不論陽極氧化時間多長，高度皆不會繼續成長。這因為當二氧化鈦奈米柱成長高度越高，其介電場強度就會隨之降低，當降至其最低介電場強度時，其成長力量隨即消失，因此陽極氧

化雙金屬層所成長的二氧化鈦奈米柱高度將到達極值。

之後利用 XPS 與生長型態的 SEM 圖分析其成長機制與離子成分分布。由結果可以得知，當電流密度開始下降時，代表 AAO 能障層碰到鈦金屬墊層，鈦層隨即被陽極氧化並沿著 AAO 孔洞向上成長奈米柱。而影響奈米柱成長的氧來源主要是由氧化鋁裂解出來的氧離子及電解液所提供的氧離子，其傳輸路徑主要是由頂部向下、由外向內擴散。而鈦金屬會因高電場產生解離現象，價數愈高，其受電場 drift 速度愈快。因此在氧離子濃度較高的區域與 drift 速度較快的鈦四價離子形成穩定相，而愈往內部氧離子數量愈少，愈不足以完全與鈦離子反應形成最穩定的二氧化鈦結構。導致奈米柱外層皆為 Ti^{4+} ，而愈往內層 Ti^{3+} 及 Ti^{2+} 比例愈高。且 AAO 外層孔壁因為受污染而導致離子阻抗下降，使得奈米柱最外層會有氧化鋁雜質存在。

而本研究進一步將在不同陽極氧化條件下，所成長出各種不同直徑、高度及分布密度的二氧化鈦奈米柱陣列進行光激發螢光的測試，結果發現當二氧化鈦奈米柱的表體比愈高，其會因為氧缺陷相對分布比例上，因為表面空乏區的影響 F^{++} 較 F^+ 來的多，使得光激發螢光光譜偏向長波長區域。而由螢光光譜結果也可得知，螢光光譜強度和其表面積是正相關，且其密度大小也對光譜強度有顯著的影響。

另外，利用高真空場發射量測系統分別測試不同表面型態的二氧化

鈦奈米柱其在相同環境條件下的崩潰電壓差異，結果指出在第一階段施加電壓 20 V，第二階段施加電壓為 40 V 所成長的二氧化鈦奈米柱試片，其崩潰電壓是最低的，代表此組試片的工作電壓最小，而進一步利用此組試片對不同氣體作崩潰電壓的量測後發現，利用陽極氧化雙金屬層所成長出的二氧化鈦奈米柱陣列，對於各種氣體有一定程度的辨識能力，在 10^3 Pa 氫氣、氮氣、氧氣及二氧化碳環境下，其崩潰電壓分別為 300 V、419 V、516 V 及 605 V。，且相較於其他物理性氣體偵測器來說，其工作電壓較低且穩定性足夠。



第六章 參考文獻

1. P. M. Mendes, S. Jacke, K. Crritchley, J. Plaza, Y. Chen, K. Nikitin, R. E. Palmer, J. A. Preece, S. D. Evans and D. Fitzmaurice, *Langmuir* **20**, 3766 (2004).
2. Y. W. Su, C. S. Wu, C. C. Chen and C. D. Chen, *Adv. Mater.* **15**, 49 (2003).
3. Y. Gonin, F. Munnik, F. Benninger, S. Mikhailov, *App. Sur. Sci.* **217**, 289 (2003).
4. K. L. Scott, T. J. King, M. A. Lieberman, K. N. Leung, *J. Vac. Sci. Technol. B* **18**, 3172 (2000).
5. I. H. Sung, D. E. Kim, *App. Sur. Sci.* **239**, 209 (2005).
6. M. Rolandi, I. Suez, H. J. Dai, J. M. J. Frechet, *Nano Lett.* **4**, 889 (2004).
7. C. H. Martin, *Chem. Mater.* **8**, 1739 (1996).
8. H. Masuda and M. Satoh, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 2* **35**, L126 (1996).
9. D. Routkevitch, A. A. Tager, J. Harujama, D. Almawlawi, M. Moskovits and J. M. Xu, *IEEE Trans. Electron Devices* **40**, 1646 (1996).
10. J. P. O'Sullivan and G. C. Wood, *Proc. R. Soc. (London)* **A317**, 511 (1970).
11. A. J. Brock and G. C. Wood, *Electrochem. Acta* **12**, 395 (1967).

12. J. A. Davis, B. Domeij, J. P. S. Pringle and F. Brown, *J. Electrochem. Soc.* **112**, 675 (1965).
13. D. A. Vermilyea, *J. Electrochem. Soc.* **110**, 345 (1963)
14. M. A. Heine and M. J. Pryor, *J. Electrochem. Soc.* **110**, 1205 (1963)
15. T. P. Hoar, D. C. Mears and G. P. Rothwell, *Corros. Sci.* **5**, 279 (1965).
16. G. T. Roger, P. H. G. Draper, S. S. Wood, *Electrochem. Acta* **13**, 251 (1968).
17. A. F. Well, *Structural inorganic chemistry*, 2nd, Oxford, Clarendon press, 37 (1952).
18. A. P. Li, F. Muller, A. Birner, K. Nielsch and U. Gosele, *J. Appl. phys.* **84**, 6023 (1998).
19. F. Keller, M. S. Hunter and D. L. Robinson, *J. Electrochem. Soc.* **100**, 411 (1953).
20. R. C. Furneaux, W. R. Rigby, A. P. Davidson, *Nature* **337**, 147 (1989).
21. G. E. Thompson and G. C. wood, *Corrosion: Aqueous process and passive films*, Treatise on Material Science and Technology 23, Academic Press Inc. (London) LTD (1983), Chap. 5, p205
22. G. E. Thompson, R. C. Furneaux, G. C. Wood, J. A. Richardson and J. S. Goode, *Nature* **272**, 433 (1978).

23. G. E. Thompson, *Thin Solid Films* **297**, 192 (1997).
24. S. K. Thamida and H. C. Chang, *Chaos* **12**, 240 (2002).
25. O. Jessensky, F. Muller, and U. Gosele, *Applied Physics Letters* **72**, 1173 (1998).
26. J. P. O'Sullivan and G. C. Wood, *Proc. R. Soc. (London)* **A317**, 511 (1970).
27. H. Chik and J. M. Xu, *Mater. Sci. and Engin. R* **43**, 103 (2004).
28. 楊慶榮, 國立交通大學材料科學與工程學系博士論文, 2007
29. 吳明道, 國立成功大學材料科學與工程學系博士論文, 2005
30. D. A. Vermilyea, *Acta Metall.* **1**, 280 (1953).
31. J. W. Schultze, M. M. Lohrengel, *Electrochem. Acta* **28**, 973 (1983).
32. A. Mozalev, A. Surganov, S. Magaino, *Electrochimica Acta* **44**, 3891 (1999).
33. A. Mozalev, M. Sakairi and H. Takahashi, *J. Electrochem. Soci.* **151**, F257 (2004).
34. A. Mozalev, I. Mozaleva, M. Sakairi and H. Takahashi, *Electrochimica Acta* **50**, 5065 (2005).
35. A. Mozalev, G. Gorokh, M. Sakairi and H. Takahashi, *J. Mater. Science* **40**, 6399 (2005).

36. C. T. Wu, F. H. Ko and C. H. Lin, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 171911 (2007).
37. J. Gong, W. H. Butlerb and G. Zangari, *J. Mater. Chem.* **18**, 1741 (2008).
38. A. Mozaleva, A. J. Smith, S. Borodin, A. Plihaika, A. W. Hassel, M. Sakairi and H. Takahashi, *Electrochimica Acta* **54**, 935 (2009).
39. A. Mozaley, M. Sakairi, I. Saeki and H. Takahashi, *Electrochimica Acta* **48**, 3155 (2003).
40. S. K. Hwang, J. Lee, S. H. Jeong, P. S. Lee and K. H. Lee, *Nanotechnology* **16**, 850 (2005).
41. I. H. Park, J. W. Lee, S. H. Jeong and C. W. Chung, *Electrochem. Solid-state Lett.* **8**, C117 (2005).
42. A. Mozaley, I. Mozaleva, *Ext. Abs. 49th Meet. Int. Soc. Electrochem.* 13-19, Kitakyushu, Japan, p.135 (1998).
43. L. Iglesias-Rubianes, P. Skeldon, G. E. Thompson, H. Habazaki, K. J. Shimizu, *Electrochem. Soc.* **149**, B23 (2002).
44. A. Mozaley, V. Khatko, C. Bittencourt, A. W. Hassel, G. Gorokh, E. Llobet and X. Correig, *Chem. Mater.* **20**, 6482 (2008).
45. S. Z. Chu, S. Inoue, K. Wada, S. Hishita, and K. Kurashima, *J. Electrochem. Soci.* **152**, B116 (2005).

46. S. Z. Chu, S. Inoue, K. Wada, S. Hishita, and K. Kurashima, *Adv. Func. Mater.* **15**, 1343 (2005)
47. T. M. Chen, J. Y. Hung, F. M. Pan, L. Chang, J. T. Shen and S. C. Wu, *Electrochem. Solid-state Lett.* **11**, K40 (2008).
48. J. Oh and C. V. Thompson, *Adv. Mater.* **20**, 1368 (2008).
49. H. Yamashita, Y. Ichihashi, S.G. Zhang, Y. Matsumura, Y. Souma, T. Tatsumi, M. Anpo, *Appl. Surf. Sci.* **121**, 305 (1997) .
50. 謝嘉民、賴一凡、林永昌、枋志堯, 奈米通訊 **12**, 28 (2005).
51. S. J. Kim, S. H. Lee and C. J. Lee, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **34**, 3505 (2001).
52. J. Kong, N. R. Franklin, C. Zhou, M. Capline, S. Peng, K. Cho and H. J. Dai, *Science* **287**, 622 (2000).
53. N. Sinha, Z. Ma and T. Yeow, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **6**, 573 (2006).
54. K. Ong, K. Zeng and C. Grimes, *IEEE Sensor J.* **2**, 82 (2002).
55. P. Collins, K. Bradley, M. Ishigami and A. Zettl, *Science* **287**, 1801 (2000).
56. L. Liao, H. B. Lu, J. C. Li, H. He, D. F. Wang, D. J. Fu and C. Liu, *J. Phys. Chem. C* **111**, 1900 (2007).

57. L. Liao, H. B. Lu, J. C. Li, C. Liu and D. J. Fu, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 173110 (2007).
58. Q. Wan, Q. H. Li, Y. J. Chen, T. H. Wang, X. L. He, J. P. Li and C. L. Lin, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 3654 (2004).
59. A. Modi, N. Koratkar, E. Lass, B. Wei and P. Ajayan, *Nature* **424**, 171 (2003).
60. M. S. Wang, L. M. Peng, J. Y. Wang and Q. Chen, *J. Phys. Chem. B* **109**, 110 (2005).
61. A. Modl, N. Koratkar, E. Lass, B. Wei, and P. M. Ajayan, *Nature* **424**, 171 (2003).
62. L. Liao, H. B. Lu, M. Shuai, J. C. Li, Y. L. Liu, C. Liu, Z. X. Shen and T. Yu, *Nanotechnology* **19**, 175501 (2008).
63. Y. Jelizova, M. Kayser, B. Mildner, A. W. Hassel and D. Diesing, *Thin solid films* **500**, 330 (2006).
64. A. Hassel, D. Diesing, *Thin Solid Films* **414**, 296 (2002).
65. M. Mirshekari, R. Azimirad and A. Z. Moshfegh, *Appl. Surf. Sci.* **256**, 2500 (2010).
66. F. Zhang, S. Jin, Y. Mao, Z. Zheng, Y. Chen and X. Liu, *Thin Solid Films* **310**, 29(1997).

67. L. Zhang, R. Persaud and T. E. Madey, *Phys. Rev. B* **56**, 10549 (1997).
68. A. Sandell, M. P. Andersson, M. K. J. Johansson, P. G. Karlsson, Y. Alfredsson, J. Schnadt, H. Siegbahn and P. Uvdal, *Surf. Sci.* **530**, 63 (2003).
69. M. H. Chan and F. H. Lu, *Thin Solid Films* **518**, 1369 (2009).
70. N.B. Pilling, R. E. Bedworth, *J. Inst. Met* **29**, 529 (1923)
71. L. Forss and M. Schubnell, *Appl. Phys. B: Photophys. Laser Chem.* **56**, 363 (1993).
72. A. A. Lisachenko, R. V. Mikhailov, *Tech. Phys. Lett.* **31**, 21 (2005) .
73. Y. Lei, L. D. Zhang, *J. Mater. Res.* **16**, 1138 (2001).
74. Y. Lei, L. D. Zhang, G. W. Meng, G. H. Li, X. Y. Zhang, C. H. Liang, W. Chen, S. X. Wang, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 1125 (2001).
75. D. Lia, H. Hanedaa, S. Hishitaa, N. Ohashia, N. K. Labhsetwarb, *J. Fluorine Chem.* **126**, 69 (2005).
76. S. Kulmala, T. Ala-Kleme, A. Hakanen and K. Haapakka, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **93**, 165 (1997.)
77. Nick Serpone, *J. Phys. Chem. B*, feature article (2006)