

# 國立交通大學

材料科學與工程學研究所

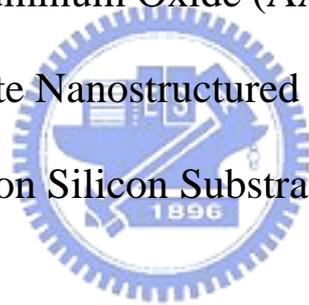
碩士論文

以陽極氧化鋁模板在矽基材上輔助成長  
奈米結構材料

Using Anodic Aluminum Oxide (AAO) as a Template to

Fabricate Nanostructured materials

on Silicon Substrate



研究生：李常鉉

指導教授：潘扶民 博士

張立 博士

謝嘉民 博士

中華民國九十四年七月

# 以陽極氧化鋁模板在矽基材上輔助成長奈米結構材料

研究生：李常鉉

指導教授：潘扶民 博士

張 立 博士

謝嘉民 博士

國立交通大學材料科學與工程研究所

## 摘要

本研究在矽基材上製備出不同參數的陽極氧化鋁(AAO)模板：分別使用草酸及硫酸兩種不同電解液得到不同孔洞大小兩種尺寸的奈米孔洞；改變陽極處理電壓調整孔洞間距；改變擴孔時間調整孔洞大小；改變第二階段陽極處理時間調整模板的深寬比。且沉積二氧化矽作為陽極處理的阻障層，經過黃光微影製程乾式蝕刻出圖案，達到選區陽極氧化鋁模板的結構。而為了利用陽極氧化鋁模板輔助成長奈米碳管(CNTs)，本研究在陽極氧化鋁與矽基材間鍍上一層鎳薄膜當作成長碳管的金屬觸媒，再以此為模板進行以乙烯與氫氣為製程氣體的熱化學氣相沉積法來合成奈米碳管，並量測其場發射特性。接著嘗試改變製程氣體流量，研究製程氣體對奈米碳管生長情況與場發射特性的影響。此外，本研究在陽極氧化鋁與矽基材間鍍上一層氮化鈮薄膜，使用陽極氧化鋁模板配合陽極氧化法在奈米孔洞底部合成出氧化鈮的奈米柱陣列。未來也將研究其場發射性質或高介電特性。

Using Anodic Aluminum Oxide (AAO) as a Template to  
Fabricate Nanostructured materials  
on Silicon Substrate

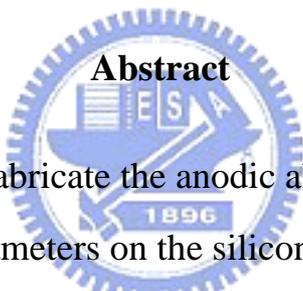
Graduated Student : Chang-Hsuan Lee

Advisor : Dr. Fu-Ming Pan

Dr. Li Chang

Dr. Jia-Min Shieh

Institute of Materials Science and Engineering  
National Chiao Tung University



**Abstract**

In this research, we fabricate the anodic aluminum oxide (AAO) templates of different parameters on the silicon substrates: In order to get nanopores with two different sizes, we use two kinds of electrolyte such as oxalic acid and sulfuric acid separately; to change the anodic voltage to adjust the inter-pore distance; to change the pore-widening time to adjust the pore size; to change the duration of the second anodic process to adjust the aspect ratio of templates. And we grow AAO templates selectively by depositing silicon oxide as the anodization barrier layer. In order to grow carbon nanotubes (CNTs) assisted by AAO templates, we deposit a Ni thin film between AAO and silicon substrate for catalyst in this research. We synthesize CNTs in the thermal CVD system using a process gas mixture of  $C_2H_4$  and  $H_2$  in this template, and measure the field emission property of them. And then we study the influence of

growth of CNTs and field emission properties by changing the process gas flows. Furthermore, we deposit a TaN thin film between AAO and silicon substrate. And then we synthesize TaO<sub>x</sub> nano-pillar arrays in the bottom of AAO nanopores by using the anodic oxidization process. The field emission and high dielectric properties of nano-pillar will be studied in the future.



## 誌 謝

經過了兩年研究生的生活，眼看就要畢業了，從大學到研究所，在新竹這個地方待了整整六年，終於要到離開的時候了，心中充滿了無限的感慨與感謝。

首先要感謝張立老師，潘扶民老師以及謝嘉民博士的悉心指導與照顧；各位大學及研究所的同學們(廢捲、廢超、廢膠、衰洲、黑鬼bobo、鳥人、Aking、老頭、阿源伯.....族繁不及備載)，謝謝你們讓我這六年來過得多采多姿，畢業後大家還是要常常聯絡，一起出去玩喔！雖然跟張立老師實驗室的學長與同學們沒有很多相處的時間，還是很感謝你們讓我在碩士生活的剛開始就感受到了實驗室的溫暖；德銘、貞君、柏林、志豪、凱鈞、致宇、協宗、大憲、吉峰，各位實驗室的同仁們，謝謝你們對我的幫助和照顧，希望大家都能早點畢業喔；謝謝吳耀銓老師實驗室與陳智老師實驗室的各位學長，常常去你們那邊做實驗，真是麻煩你們了；謝謝砒華學姊帶領我進入了AAO的世界；謝謝慶榮學長一直以來認真地指導我實驗的態度和方法，以及提供我實驗上各項需求與幫助，能順利畢業真是多虧了你啦；還有舜民跟大包這兩位認真負責的好學弟，讓我在趕論文時能無後顧之憂，以後AAO就交給你們發揚光大了；當然還要謝謝我的家人，在我求學路上一路支持我，給我很多自由發展的空間；最後要感

謝的還有一個重點人物—張小安，才不會忘記你呢！特地把妳排在押軸喔！謝謝妳這一年多來陪我走過風風雨雨，好多歡笑和淚水豐富了我的人生，有妳真好。雖然過不久我就要去報效國家了，但是無論發生什麼事，希望我們都能一直一直走下去喔！換句話說就是不能兵變喔！

這六年來遇到的人和要感謝的人實在太多了，如果我遺漏了什麼，請各位多多包涵囉，總而言之，謝謝大家啦！



# 目錄

---

---

中文摘要.....	I
英文摘要.....	II
誌謝.....	IV
目錄.....	VI
圖目錄.....	VIII
表目錄.....	X
<b>第一章 緒論.....</b>	<b>1</b>
1-1 前言.....	1
2-1 研究動機.....	3
<b>第二章 文獻回顧.....</b>	<b>6</b>
2-1 陽極氧化鋁 (AAO).....	6
2-1-1 AAO 製備方法與結構.....	6
2-1-2 AAO 之成長機制.....	10
2-2 奈米碳管 (CNTs).....	13
2-2-1 CNTs 的結構與分類.....	14
2-2-2 CNTs 的特性.....	14
2-2-3 CNTs 的合成方法.....	17
2-2-4 CNTs 的應用.....	20
<b>第三章 實驗方法.....</b>	<b>24</b>
3-1 實驗流程.....	24

3-2 AAO 模板製備 .....	26
3-2-1 不同孔洞間距與孔洞尺寸的 AAO 模板.....	28
3-2-2 不同深寬比的 AAO 模板.....	29
3-2-3 AAO 模板的選區成長 .....	29
3-3 AAO 模板輔助成長奈米結構材料 .....	31
3-3-1 CNTs 的製備.....	31
3-3-2 TaO <sub>x</sub> 奈米柱的製備 .....	33
3-4 分析.....	35
3-4-1 掃描式電子顯微鏡.....	35
3-4-2 真空電性量測系統.....	36
3-4-3 能量散佈分析儀.....	36
<b>第四章 結果與討論 .....</b>	<b>38</b>
4-1 AAO 模板製備與研究 .....	38
4-1-1 AAO 模板的結構與製程之電流-時間曲線分析.....	38
4-1-2 改變電壓調整 AAO 孔洞間距.....	44
4-1-3 改變擴孔時間調整 AAO 孔洞大小.....	45
4-1-4 不同深寬比 AAO 模板的研究.....	47
4-1-5 AAO 模板選區成長的研究.....	49
4-2 AAO 模板輔助成長奈米結構材料與性質量測 .....	51
4-2-1 CNTs 的製備.....	51
4-2-2 CNTs 場發射性質之量測.....	54
4-2-3 改變製程氣體流量對 CNTs 的影響.....	56
4-2-4 陽極氧化法製備 TaO <sub>x</sub> 奈米柱陣列.....	60
<b>第五章 結論 .....</b>	<b>64</b>
<b>參考文獻.....</b>	<b>66</b>

# 圖目錄

<b>Figure 2.1</b> 陽極氧化鋁結構 .....	8
<b>Figure 2.2</b> 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 .....	9
<b>Figure 2.3</b> 孔洞大小與電壓的關係 .....	9
<b>Figure 2.4</b> 氧化鋁表面形成局部電場集中之過程示意圖.....	12
<b>Figure 2.5</b> 陽極氧化鋁孔洞形成之機制.....	12
<b>Figure 2.6</b> (a)單層奈米碳管(SWNTs)與(b)多層奈米碳管(MWNTs).....	13
<b>Figure 2.7</b> SWNTs 三種的分類(a) arm-chair、(b)zigzag 與(c)chiral 及組成奈米碳管的石墨平面.....	14
<b>Figure 2.8</b> (a)金屬-真空能帶示意圖-未加電場；(b)金屬-真空能帶示意圖-外加高電場.....	16
<b>Figure 2.9</b> 電弧放電法.....	19
<b>Figure 2.10</b> 雷射剝蝕法.....	19
<b>Figure 2.11</b> 化學氣相沉積 .....	19
<b>Figure 2.12</b> 日本伊勢電子的場發射電子元件 .....	23
<b>Figure 2.13</b> 以奈米碳管做為 AFM 探針頭.....	23
<b>Figure 3.1</b> AAO 製具與試片.....	27
<b>Figure 3.2</b> 兩階段陽極處理過程示意圖 .....	28
<b>Figure 3.3</b> 選區成長 AAO 過程示意圖：(a)PECVD 沉積 $\text{SiO}_2$ 100；(b) 微影蝕刻製成 $\text{SiO}_2$ 阻障層；(c)陽極處理形成選區成長 AAO .....	30
<b>Figure 3.4</b> Thermal CVD 成長奈米碳管示意圖 .....	32
<b>Figure 3.5</b> $\text{TaO}_x$ 奈米柱製作流程：(a)在矽基材鍍上 TaN 及 Al 兩層金屬(b)Al 陽極氧化處理形成 AAO(c)Ta 離子穿過 AAO barrier layer 陽極氧化形成 Ta 氧化物(d)將 AAO 移除，得到 $\text{TaO}_x$ 奈米柱陣列.....	34
<b>Figure 3.6</b> 掃描式電子顯微鏡 .....	36
<b>Figure 3.7</b> 真空電性量測系統.....	37
<b>Figure 4.1</b> AAO 的 SEM 影像圖：(a)(b)俯視圖，(c)側視圖，.陽極處理條件為 25°C，0.3M 草酸，40V，孔洞直徑約 75nm，孔洞間距約 100nm.....	42
<b>Figure 4.2</b> AAO 的 SEM 影像圖：(a)、(b)俯視圖，(c)側視圖，.陽極處理條件為 10°C，0.3M 硫酸，25V，孔洞直徑約 20nm，孔洞間距約 40nm.....	43
<b>Figure 4.3</b> [Al/Ni/TiN/Si]與[AlTaN/Si]兩種不同試片之陽極處理反應電流-時間曲線圖.....	44
<b>Figure 4.4</b> 孔洞間距與陽極處理電壓關係圖：陽極處理條件為 25°C 下，0.3M	

草酸為電解液.....	45
<b>Figure 4.5</b> 孔洞尺寸與擴孔時間關係圖：陽極處理條件為 25°C 下，0.3M 草酸為電解液，電壓為 40V.....	46
<b>Figure 4.6</b> 低中高三種深寬比的 AAO 模板：(a)低深寬比 3.33，(b)中深寬比 11.67，(c)高深寬比 22.22.....	48
<b>Figure 4.7</b> 選區成長 AAO 模板：(a) SiO <sub>2</sub> 陽極處理阻障層(b) 選區 AAO 模板俯視圖，(c)、(d)側視圖，pattern 大小為 100μm×100μm.....	50
<b>Figure 4.8</b> AAO 輔助成長奈米碳管 SEM 圖：(a)奈米碳管成長之前 AAO 形貌，(b)成長 10 分鐘，(c)成長 15 分鐘.....	53
<b>Figure 4.9</b> (a)奈米碳管陣列場發射 J-E curve，(b) Fowler-Nordheim (F-N) plot .....	55
<b>Figure 4.10</b> 固定乙烯流量 138sccm，氫氣流量為(a) 100sccm 與(b) 500sccm 比較；(c)場發射性質比較.....	58
<b>Figure 4.11</b> 固定氫氣流量 500sccm，乙烯流量為(a) 50sccm 與(b) 138sccm 比較；(c)場發射性質比較.....	59
<b>Figure 4.12</b> 利用 0.3M 草酸作為電解液配合陽極氧化法生成大尺寸奈米柱陣列：(a)AAO 模板俯視圖、(b)側視圖；(c)奈米柱陣列俯視圖、(d)側視圖.....	61
<b>Figure 4.13</b> 利用 0.3M 硫酸作為電解液配合陽極氧化法生成小尺寸奈米柱陣列：(a)AAO 模板俯視圖、(b)側視圖；(c)奈米柱陣列俯視圖、(d)側視圖.....	62
<b>Figure 4.14</b> 奈米柱 EDS 成分分析，由能量分佈光譜可知奈米柱成分含 Ta 及 O 原子，即為 TaO <sub>x</sub> .....	63

# 表目錄

---

---

<b>Table 2.1</b> 奈米碳管性質整理與比較.....	15
<b>Table 2.2</b> 各種奈米碳管合成方法原理與優缺點比較.....	20



# 第一章 緒論

---

---

## 1-1 前言

人類對於微觀世界的追求探討，已經進入奈米（ $10^{-9}\text{m}$ ）尺度的階段，奈米結構材料的研究，也越來越深入且廣泛。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的基材，藉此以得到高密度的奈米管線。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。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、孔洞分佈、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。得到具有奈米級孔洞的模板的方法有兩種，一為利用天然材料的結構，如礦石、黏土、石棉和蛋白石等；另一方法為以人工合成方式。人工合成方式又可分成有機及無機兩類，有機模板一般為高分子材料組成之高分子模板；無機模板則為奈米中孔洞(mesopore)沸石、多孔矽(porous silicon)<sup>[1-2]</sup>，與金屬氧化物模板等。而在金屬氧化物模板中，陽極氧化鋁(anodic aluminium oxide；AAO)利用其自我組構的特性成長孔洞，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。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nm都可以達到<sup>[3]</sup>，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<sup>[4]</sup>，但AAO薄膜的熱不穩定特性對上述製程造成會嚴重的影響。在以AAO薄膜輔助成長奈米碳管的熱處理過程中，由於AAO薄膜和鋁基材膨脹係數的差異，AAO薄膜容易發生破裂的情況；而直接在矽基材上成長AAO薄膜便不會有這種問題的發生，進而可承受各種後續製成的處理。

而在各種模板技術的應用上，如何讓材料源沉積到模板奈米孔洞內部是一項重要的課題。本研究嘗試製備出各種不同深寬比的AAO模板，對後續沉積材料至奈米孔洞中有很大的幫助。並且調整孔洞間距，進而可以得到不同密度的奈米結構材料陣列。此外，在很多元件應用上如感應器及光學、電子元件，選區成長多孔性模板技術是很重要的<sup>[5-6]</sup>，如果能利用選區模板成長奈米碳管形成三極體(triode)元件<sup>[7-8]</sup>，將可更進一步把奈米碳管應用到場發射顯示器以及微電子元件上，因此本研究也對AAO模板的選區成長非常有興趣。

自從Iijima先生在1991年發現奈米碳管<sup>[9]</sup>，許多研究團體就對於不同的奈米碳管成長方法有著極大的興趣<sup>[10-13]</sup>，在這些方法中以電弧放電法<sup>[6]</sup>以及利用熱裂解碳氫氣體<sup>[14-16]</sup>的方式可以得到大量的碳管，然而利用這些方式所得到的奈米碳管通常都是雜亂且不規則的

成長，而限制了之後奈米碳管的應用，因此，對於目前奈米碳管成長方法首要是必須先克服碳管的成長方向與密度。目前對於控制碳管的成長方向已有幾種模板技術可以應用,如多孔矽基板與AAO模板等，而AAO模板技術便是其中一種簡單易行的方法。由於碳原子在觸媒金屬內部由下而上的擴散傳送現象且受AAO管壁侷限，可以產生大量自我對準(self-oriented)的奈米碳管，因此可以控制奈米碳管垂直於基板表面。

除了奈米碳管，另有很多的奈米結構材料被拿來研究其場發射特性，以期望能應用到場發射元件上，如氧化銦( $\text{IrO}_2$ )<sup>[17]</sup>、氧化鋅( $\text{ZnO}$ )<sup>[18-19]</sup>、硫化鉬( $\text{MoS}_2$ )<sup>[20]</sup>以及氧化鈦( $\text{TiO}_x$ )<sup>[21]</sup>等，其中以 AAO 為模板製作出的氧化鈦奈米點陣列，表現出不遜於奈米碳管的場發射特性。因此本研究也嘗試利用 AAO 模板配合陽極氧化法，製作出不同成分的奈米結構材料，希望將來能在其場發射特性上有所收穫。

## 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，陽極氧化鋁(AAO)模板技術，同時具有高深寬比、大面積製程簡單的優點，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成長 AAO 模板，並控制其孔洞參數以提升 AAO 模板的應用範圍努力。在本研究中，藉由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。更進一步利用簡單的黃光微影及蝕刻等半導體基本製程，達到選區的效果。如此一來，具備各種不同參數的鋁陽極處理模板便可輕易製成，不同排列參數的奈米結構材料也就可孕育而生。



近年來平面顯示技術因市場殷切需求而蓬勃發展，其中場發射平面顯示技術是一項具有多優點的顯示技術，很多研究嘗試利用奈米碳管這種具有高場發射特性的材料作為場發射顯示元件，但大部分研究中其合成碳管的製程溫度偏高(600°C 以上)<sup>[22-24]</sup>，受限於玻璃的耐熱性質(500°C 上下)，無法直接在玻璃基板上製作奈米碳管場發射元件。因此本研究嘗試利用 AAO 模板輔助生長奈米碳管，並盡量降低製程溫度，且對其場發射性加以研究，以期望在場發射平面顯示技術上能有些許貢獻。在奈米碳管生成上，本研究有別於其他研究使用各種電鍍法沉積觸媒至 AAO 孔洞底部，直接使用簡單的薄膜製程(以

Sputter 沉積 Ni 催化層)完成此一目的，節省了不少實驗流程，且成功使用 thermal CVD 系統在低溫下(500°C)成長奈米碳管以利於後續場發射平面顯示器製程溫度的控制，並對其場發射性質加以量測與研究，以及製程氣體流量對碳管生長及性質的影響。此外，除了奈米碳管，本研究使用 AAO 模板技術配合陽極氧化法，成長另一奈米結構材料 TaO<sub>x</sub> 奈米柱陣列，未來將量測其場發射性質，提供除了奈米碳管之外，另一種場發射元件材料的選擇。



## 第二章 文獻回顧

---

---

### 2-1 陽極氧化鋁(Anodic Aluminum Oxide ; AAO)

陽極處理技術在1920年起就已被研究探討並應用於鋁合金之抗氧化層及著色的處理上。近年來，陽極氧化鋁的處理技術，其實是將傳統的陽極處理技術經由改善，提昇應用領域從傳統產業技術進入奈米技術。陽極氧化鋁(anodic aluminum oxide ; AAO)具有奈米尺寸的孔洞結構，在電磁(magnetic)<sup>[25-27]</sup>、電子(electronic)和光電(optoelectronic)<sup>[28]</sup>元件領域上有廣泛的應用，其中之一的原因就是陽極氧化鋁有自我組構(self-assembly)與高深寬比(aspect ratio)的性質，而且可以經由成本便宜的電化學處理方法產生大範圍且一致的孔洞結構。

#### 2-1-1 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(如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<sup>[3]</sup>。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

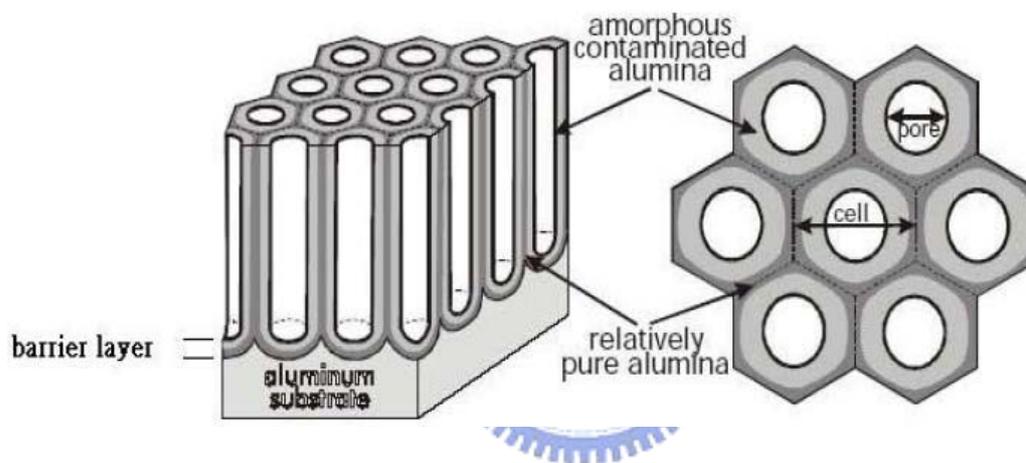
濃度並且直接影響氧化鋁的品質。孔洞直徑與外加電壓有線性的關係<sup>[5]</sup>並且和不同的電解液有關，一般來說使用不同電解液所獲得的孔洞直徑大小為磷酸最大，草酸次之，硫酸最小。為了要讓氧化鋁孔洞有一致性和規則的排列，適當的控制外加電壓、陽極氧化時間、鋁表面的粗糙程度、電解液溫度和電解液濃度是很重要的。在陽極處理初期，反應會由表面的裂縫或缺陷開始進行，因此鋁表面的粗糙程度對AAO的孔洞結構影響很大，而經過足夠長時間的陽極處理後，氧化鋁孔洞結構受鋁表面粗糙程度的影響會漸漸變小，因此為了更進一步增加AAO孔洞的規則性，我們會利用磷酸添加鉻酸(chromic acid)移除第一次陽極處理產生的不規則氧化鋁，留下底部規則的凹痕，進行二次或更多次的陽極處理，產生規則性的氧化鋁孔洞<sup>[29-34]</sup>。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**Figure 2.1**所示，形成六角形的單胞(cell)與其孔洞(pore)垂直於鋁基材，底部的半圓形阻障層(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<sup>[35]</sup>。

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我組織排列，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**Figure 2.2**

所示<sup>[3]</sup>：

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**Figure 2.3**所示<sup>[3]</sup>。



**Figure 2.1** 陽極氧化鋁結構<sup>[35]</sup>

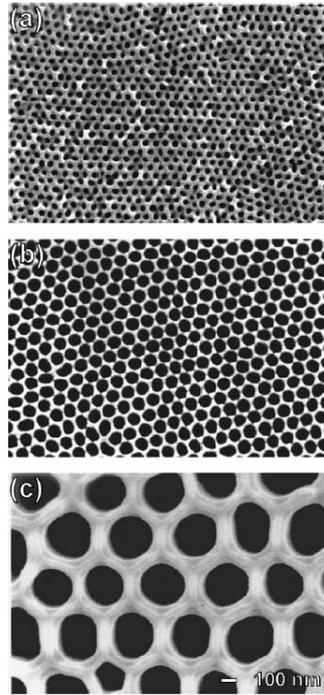


Figure 2.2 不同電解液在最佳電壓下所生成之AAO(a)硫酸：25V，(b)草酸：40V，(c)硫酸：195V<sup>[3]</sup>

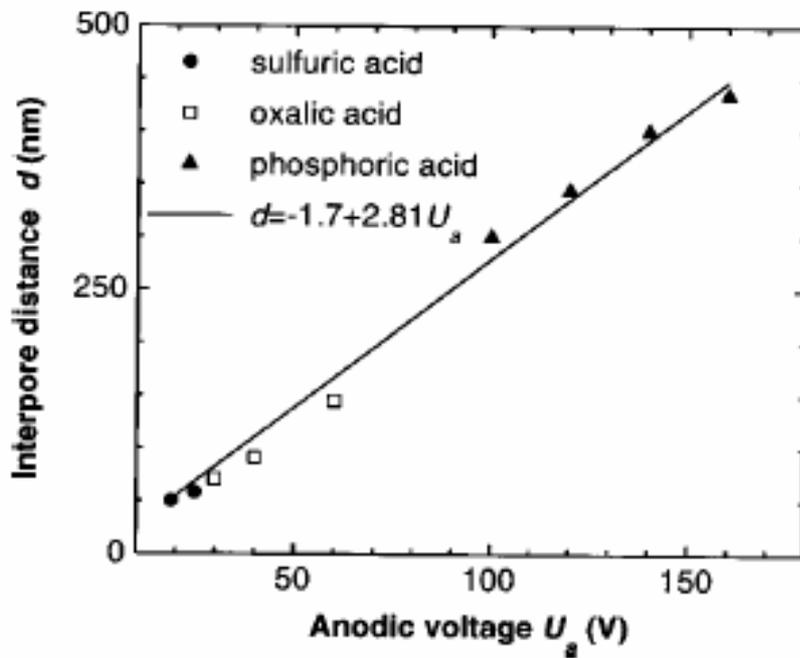
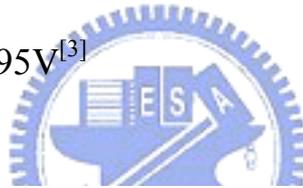


Figure 2.3 孔洞大小與電壓的關係<sup>[3]</sup>

## 2-1-2 AAO之成長機制

陽極氧化鋁生長機制根據G.E. Thompson<sup>[36]</sup>與O. Jessensky<sup>[37]</sup>的觀點，可以分為兩個階段：1.孔洞的形成 2.穩態成長。

### (一) 孔洞的形成

在陽極處理的初期，首先電場將電解液中的 $O^{2-}/OH^-$ 離子驅引至金屬-電解液界面，同時將 $Al^{3+}$ 金屬溶出至電解液界面中而形成緻密的氧化鋁阻障層，如**Figure 2.4 (a)**均勻的電位分布；接著穿透路徑 (penetration path) 會從表面的裂縫開始形成，**Figure 2.4 (b)**；很快在路徑下方，電力線開始集中，**Figure 2.4 (c)**顯示電場集中的現象。隨時間增長，穿透路徑數亦增加，電場集中的現象也越趨明顯，集中的電場有效的將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 $Al^{3+}$ 離子被溶解，而導致電場集中區之膜面產生局部溶解的現象，產生最初始的孔洞。在接下來的孔洞成長裡，電場及電流大多集中在孔洞下方的阻障層中，強大的電場持續將 $O^{2-}/OH^-$ 離子從溶液中驅引至阻障層，而 $Al^{3+}$ 從金屬溶出與氧離子結合成為氧化鋁，因此在電場集中區域，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，直至凹痕側壁與凹痕側壁互相接觸在一起，而進入穩態成長多孔氧化鋁膜，如**Figure 2.5**所示。

## (二) 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。



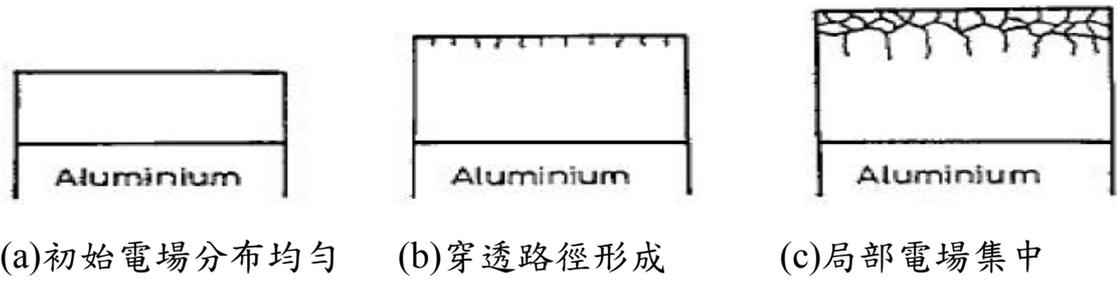


Figure 2.4 氧化鋁表面形成局部電場集中之過程示意圖<sup>[36]</sup>

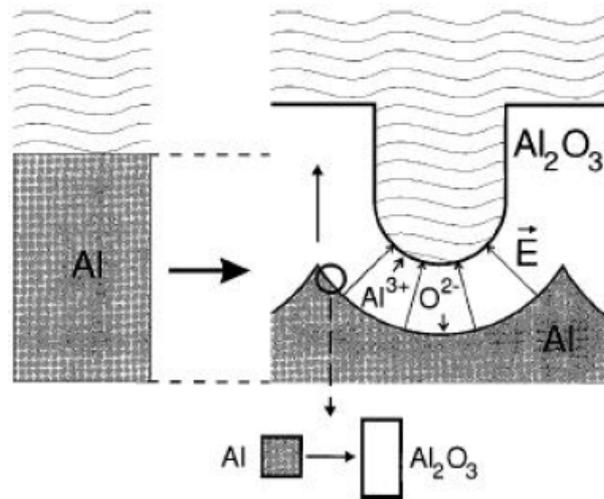


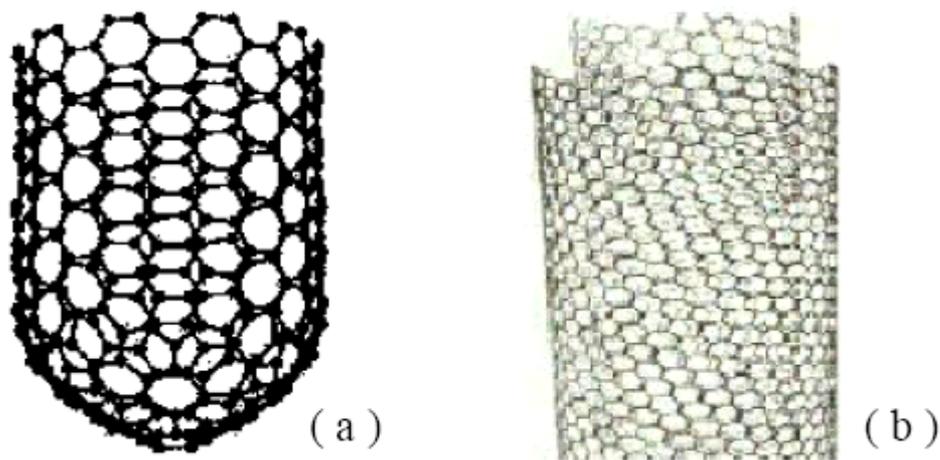
Figure 2.5 陽極氧化鋁孔洞形成之機制<sup>[37]</sup>

## 2-2 奈米碳管(Carbon Nanotubes ; CNTs)

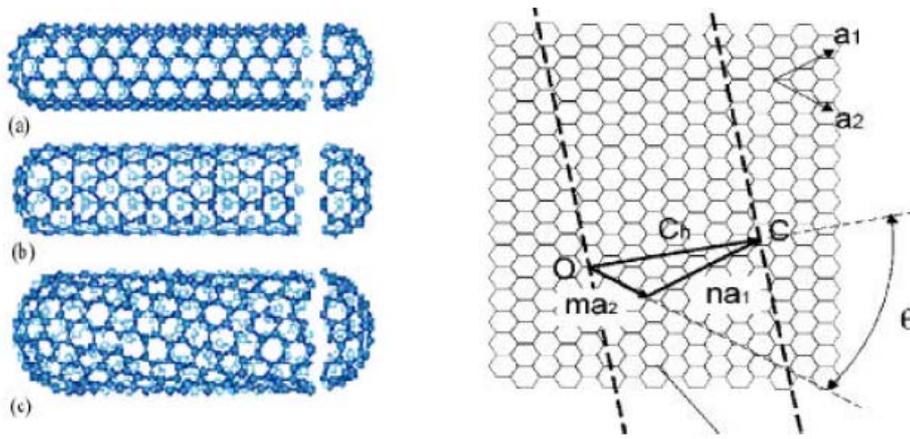
在1991年Iijima提出奈米碳管的概念後，由於其各種優秀的性質，促使相關單位朝此領域進行積極的研究與開發。奈米碳管不論在物性、化性或材料特性上均有著顯著非凡的表現，由於奈米碳管具有多重的特殊性質因此成為21世紀的關鍵材料之一。

### 2-2-1 CNTs的結構與分類

奈米碳管以石墨層數來分，可分為單層奈米碳管(SWNTs)與多層奈米碳管(MWNTs)，**Figure 2.6**。一般將SWNTs 分為三大類：(a)arm-chair (b)zigzag (c)chiral 三大類<sup>[38]</sup>，如**Figure 2.7**所示；圖中並表示以六碳環組成之平面，當某一向量 $C_n=(n, m)$ 之六碳環捲成圓桶狀且與  $(0, 0)$  六碳環重和，即可得一SWNTs，當螺旋族角 $\theta=0^\circ$ 時，即 $(n, m)=(P, 0)$ 而 $P$ 為整數時，為zigzag型；當 $\theta=30^\circ$ 時或 $(n, m)=(2P, -P)$  或  $(P, P)$ 時，為arm-chair型；當 $0^\circ < \theta < 30^\circ$ 為chiral 型之SWNTs。研究證實有1/3的C向量組成之SWNTs為金屬性，而2/3為半導體性<sup>[39-41]</sup>。



**Figure 2.6** (a)單層奈米碳管(SWNTs)與(b)多層奈米碳管(MWNTs)



**Figure 2.7** SWNTs三種的分類(a) arm-chair、(b)zigzag 與(c)chiral 及組成奈米碳管的石墨平面<sup>[38]</sup>

## 2-2-2 CNTs的特性

奈米碳管之所以受到廣泛研究的原因，不外乎它有許多現今材料所無法達到的性質。舉例而言，單層奈米碳管的強度大約是鋼的100倍，但密度卻只有鋼的1/6；而碳管因為有極大的徑長比(aspect ratio)其功用有如避雷針一般，只需要驅動很低的電壓就可以將電子發射出去。另外，實驗觀察也證明SWNTs具有一定的柔韌性，因此能在極大的應力下也不發生斷裂，彎折角度超過 $90^\circ$ 仍不會折斷。以下便是奈米碳管所具備一些性質整理<sup>[42]</sup>：

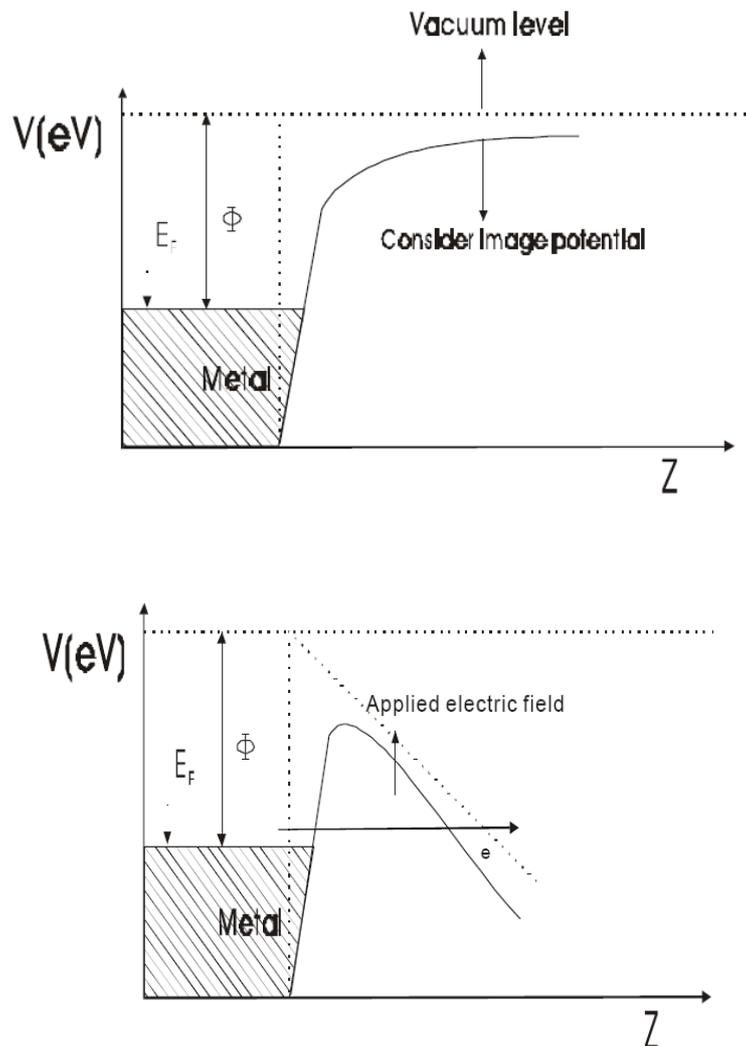
性質	奈米碳管	性質比較
尺寸	直徑約0.4~3 nm	以電子束蝕刻技術可製出約50 nm線寬的線
密度	1.33~1.40 g/cm <sup>3</sup>	鋁：2.7 g/cm <sup>3</sup>
抗拉強度	45 billion Pa	高強度鋼：2 billion Pa
撓曲能力	可承受很大角度的彎曲而不斷裂	金屬和碳纖維容易在晶粒邊界斷裂
熱傳導	室溫下為6000 W/m-K	鑽石為3320 W/m-K
熱穩定	真空下熱穩定性可達2800 °C，大氣中可至750 °C	微晶片內的金屬導線在600~1000 °C即會熔融
價格	約 \$750/g	黃金約 \$10/g
場發射效率	1~3 V/μm	鉬針：50~100 V/μm
承受電流強度	1 billion A/cm <sup>2</sup> (metallic SWNT~109)	銅線在1 billion A/cm <sup>2</sup> 會燒毀(normal metal~105)

**Table 2.1** 奈米碳管性質整理與比較<sup>[42]</sup>



而在近年平面顯示技術蓬勃發展的時代中，奈米碳管的場發射特性更是深深吸引了光電研究者的注意。場發射的原理是當我們施加一個電場給金屬或半導體材料表面時，則物質表面的電子就有可能脫離表面而進入真空中，**Figure 2.8**。一般來說，要使物體表面射出電子除了施加電壓以外，更需要物體本身有高的徑長比和導電性，奈米碳管就同時符合這些條件，其啟動電壓可以小至~1 V/μm，電流密度最大可達1-3 A/cm<sup>2</sup>(8 V/μm)<sup>[43]</sup>。大致來說單層奈米碳管的場發射效應會比多層奈米碳管好，原因是因為奈米碳管能障受外加電場作用而彎曲

時，當徑長比(aspect ratio)愈大將造成局部電場愈大，而使能障曲折變大，更容易使奈米碳管的電子穿隧出去。從實驗得到多層奈米碳管的功函數約為5 eV，場發射增強因子約為400~700；而單層奈米碳管的功函數約為3.7 eV，場發射增強因子約為700~1100。場發射增強因子除了與個別奈米碳管的徑長比有關，並與奈米碳管排列的密度有關<sup>[21]</sup>，而在距離兩倍長度時可得到最大的場增強因子及最大的電流強度。



**Figure 2.8** (a)金屬-真空能帶示意圖-未加電場；(b)金屬-真空能帶示意圖-外加高電場

### 2-2-3 CNTs的合成方法

製造奈米碳管的必要條件有三，一是碳原子的供給，二是催化劑的存在，最後是足夠的溫度。一般來說大致有三種製程方法：一為利用純石墨(或混有過度金屬)的電弧放電法<sup>[44-46]</sup>(arc-discharge)，其二為利用雷射剝蝕(laser ablation)<sup>[47]</sup>金屬和石墨混合的靶材，另一為化學氣相沉積(chemical vapor deposition, CVD)<sup>[48-57]</sup>。

#### (1).電弧放電法

電弧放電法，如**Figure 2.9**所示，是以石墨棒作為陰、陽兩極，將反應腔體內通入鈍氣(如He或Ar)，並維持在數百mbar的氣壓下，通入直流電源(20~30 V，75~100 A)，此時兩極間會產生電弧放電，可在陰極上收集到一些碳的產物，通常以電弧放電法所收集得的產物中，除了奈米碳管外還包含如非晶質碳、石墨微粒及煤灰等雜質，因此需經純化後才可得到奈米碳管。用這個方法合成奈米碳管時，通常會在陽極石墨棒中添加過渡金屬顆粒作為催化劑，常用的如鐵、鈷、鎳等，也有以鈮及鎘做催化劑的，而混合的催化劑如鐵/鎳、鈷/鎳及鈷/鉑等，更能有效增加奈米碳管之產率，所以要以大量CNT粉末的量產為目標，電弧放電法顯然是最佳的製程方法，由於需要純化過程去除雜質，且電弧放電法對於CNT的品質、長短、直徑等，無法有效的控制，更無法整合薄膜製程，亦即此方法的產物只有塊材或粉體兩

種型態，而現今電子工業的關鍵技術就是薄膜技術，若奈米碳管日後要成為電子工業的新秀，電弧放電法顯然是無法達到我們所要的目標。

## (2).雷射剝蝕法

雷射剝蝕法設備，如**Figure 2.10**所示，是由Andreas Thess等人所提出，他們將石墨靶材混合鈷、鎳金屬，放置於石英管中，以高溫爐加熱至 $1200^{\circ}\text{C}$ 後，通入氫氣，再以波長 $532\text{ nm}$ 之脈衝雷射照射，結果在高溫爐出口附近以銅柱冷卻收集得到黑色碳灰的堆積，將其萃取純化後可得奈米碳管，而此法產率雖然不高，但最大之優點在於可製造產率超過 $70\%$ 以上的單層奈米碳管(SWNTs)。

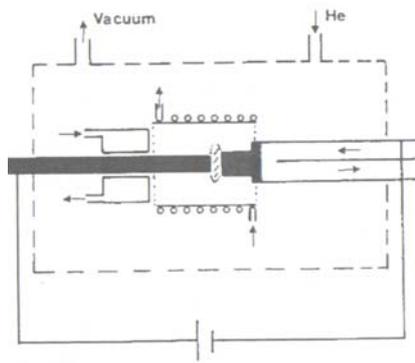


## (3).化學氣相沉積

製造奈米碳管的化學汽相沉積法中，除傳統之高溫熱分解法外，還有微波電漿化學汽相沉積法，以及熱燈絲法等數類。這些方法的特點，主要先以濺鍍、熱蒸鍍或者是液相塗佈等方法，將過渡金屬催化劑鍍於基材上，在將基板至於高溫爐中退火或還原，使催化劑成為奈米級金屬顆粒或矽化物，再以乙炔、甲烷等含碳元素的氣體作為碳源，進行化學汽相沉積奈米碳管如**Figure 2.11**所示。其優點是製程溫度低( $550\sim 900^{\circ}\text{C}$ )，不需純化，大面積、易成長排列整齊之奈米碳管，並且成本低廉。

## Synthesis

## Arc discharge



Graphite electrodes

He, Ar, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>

Pressure: 10-500 Torr

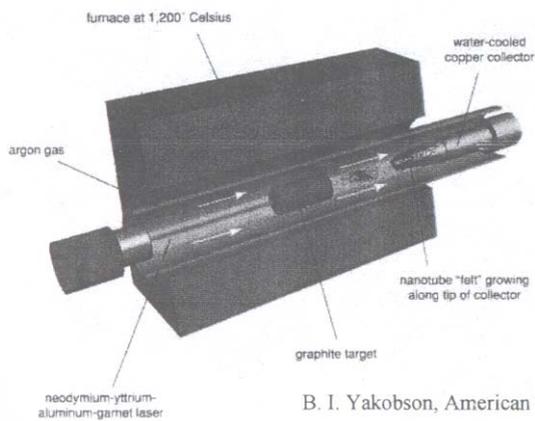
Voltage: ~30 V

Current: 40-100 A

Non-catalytic method

T.W. Ebbesen, 1997

**Figure 2.9** 電弧放電法



50 sccm Ar

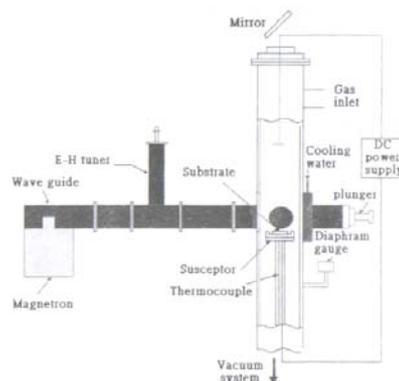
500 Torr

1200°C

B. I. Yakobson, American Scientist, 1997

**Figure 2.10** 雷射剝蝕法

- Pressure: 40 Torr
- Power: 900 W (2.45 GHz)
- Time: 40 min
- CH<sub>4</sub>: 9 sccm
- H<sub>2</sub>: 41 sccm



**Figure 2.11** 化學氣相沉積

上述三種成長方式其原理與優缺點比較如下：

製造方法	原理	優點	缺點
電弧放電法	惰性氣氛下石墨棒 直流電弧放電 氣氛：鈹氣 氣壓：200~500torr 電流：60~100A 電壓：19~25V	1. 既能製造多層管，又能製造單層管 2. 合成溫度高 (~4000K) 3. 產量高 4. 碳管直	1. 放電過程劇烈，難以控制製程和產物 2. 碳管易燒結成，且其中夾雜大量碳奈米顆粒和非晶碳，需進行純化處理 3. 碳管雜亂分布，無定向性，難以分散
石墨雷射剝鍍法	在金屬催化劑的作用下，用脈衝雷射剝鍍石墨表面，生長出奈米碳管	1. 適合製造單層碳管 2. 反應溫度高，碳管石墨化程度高 3. 可獲得定向單層奈米碳管	1. 設備昂貴，產率低，成本高 2. 碳管中存在金屬催化劑顆粒
化學氣相沈積法	在金屬催化劑的作用下，碳氫氣體在550~900°C下催化分解成碳原子，碳原子在金屬催化劑顆粒上沈積生長出奈米碳管	1. 反應過程易於控制 2. 反應溫度低，所用裝置易於設計 3. 適用於大量製造 4. 所用原料成本低 5. 易於製造定向碳管	1. 碳管石墨化程度低，碳管表面往往包覆一層非晶碳，缺陷多 2. 碳管之中易夾雜一些金屬催化劑顆粒 3. 碳管尺寸及形貌變化大

**Table 2.2** 各種奈米碳管合成方法原理與優缺點比較

## 2-2-4 CNTs 的應用

由於奈米碳管的彈性極高，其張力強度比鋼絲強上百倍，但重量卻極輕，且兼具金屬的性質與半導體的性質，故奈米碳管的應用範極廣，可以用作電路中的連接件、可以用作電路開關、可用在平面顯示

器等。奈米碳管的發現者飯島澄男預估：2005 年至 2010 年左右就可製造出省電、厚度僅數公釐的大面奈米碳管顯示器。預期在五年至十年內，奈米碳管電池也將開發出來，奈米碳管具有極高儲存電力，但極輕的重量，可改善現有電池所有的缺點，如同電池工業的一場革命，未來對電動汽車工業極有幫助。2010 年左右，以矽為材料的微米級電子電路技術將走到盡頭，奈米碳管將成為替代矽和其他半導體材料的最佳材料，可以開發出比現有傳輸速度與密度高 50 倍至 100 倍，且省電效益高 50 倍至 100 倍的電子設備。

如果奈米碳管生產成本降到每公克三十三美元，且年產量可達一噸，將可供應產值達數十億美元的電腦及電視顯示器。如果價格降到每公克二十二美元，則更多產業都能運用奈米碳管，例如可做雷達無法偵測的隱形飛機的機殼。如果降到 4.4 美元，則可運用於一般日常生活用品，例如手機、筆記型電腦、PDA 的螢幕。2001 年 10 月日本伊勢電子和三重大學共同發表其利用奈米碳管所開發之大型顯示器，它是屬於一種稱之為場效電晶體顯示器 (Field Emission Display ; FED)。如 **Figure 2.12**，其顯示原理是以所使用的奈米碳管作為電子槍放射出電子束，打在顯示板的螢光體而呈現出來，展現出低耗電、顯示清晰的特色。藉由發展 CNT-FED 技術，除了不僅保留傳統陰極射線影像的品質，並具有省電及薄型(厚度可僅數公釐)等優點，未來

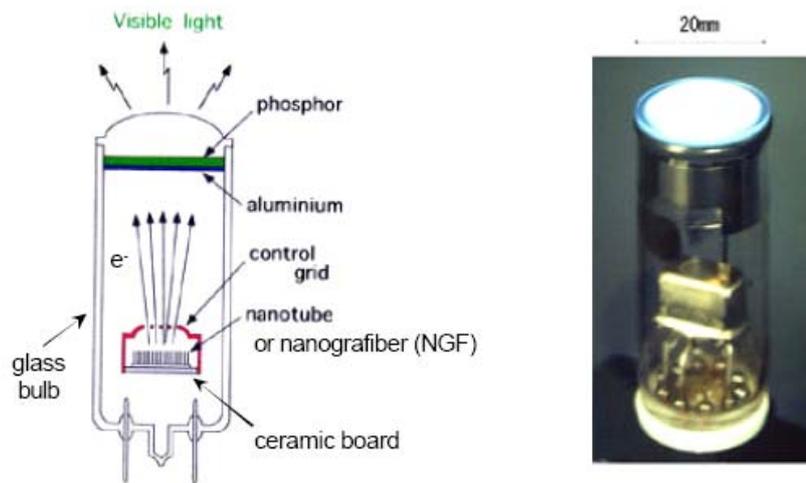
再結合碳奈米管其他特性，則有機會發展成為兼具低驅動電壓、高發光效率、低成本、視角大及省電的大尺寸全新平面顯示器。

在儲能材料的應用上也是碳奈米管最近相當熱門的研發重點，根據研究指出，未來不管在鋰離子電池或是汽車燃料電池等用途上，一旦可以成功開發出以碳奈米管為材料基質的相關組件，將可發揮比目前大數十倍之儲能效果。

1998 年 Wong et. al. 嘗試以奈米碳管做為原子力顯微鏡 (Atomic Force Microscope, AFM) 探針頭的開發如 **Figure 2.13**，奈米碳管不論是強度、撓曲度、韌性及導電性皆優於以矽為基礎的探針頭。目前奈米探管探針的顯微鏡由於量產困難，且奈米探管探針在大氣中亦容易氧化斷裂故壽命受限，如何製造一個不易損壞、耐用的探針是奈米產業的另一課題。

IBM 於紐約的實驗室在 2001 年六月利用奈米碳管製作出 NOT 邏輯閘。同年，美國哈佛大學 Charles Lieber 等人利用奈米金屬線等建構了類似的邏輯運算電路。不同的是，Lieber 等人對其所使用的奈米線的電性有較好的控制，其利用矽和氮化銦生成 P 型和 N 型的奈米金屬線，然後將兩條奈米金屬線相互交錯，交錯點便相當於一顆電晶體，然後再將這些電晶體聯結起來形成邏輯運算電路。不同於傳統

邏輯運算電路所使用的 Top down 微影蝕刻的製造方式，Lieber 等人乃是利用 Bottom up 組裝的方式來製備元件，這樣的方式將有助於大量製造和測試其所生產出來的電路。



Courtesy of Ise website, [www.itron-ise.co.jp](http://www.itron-ise.co.jp)

Figure 2.12 日本伊勢電子的場發射電子元件

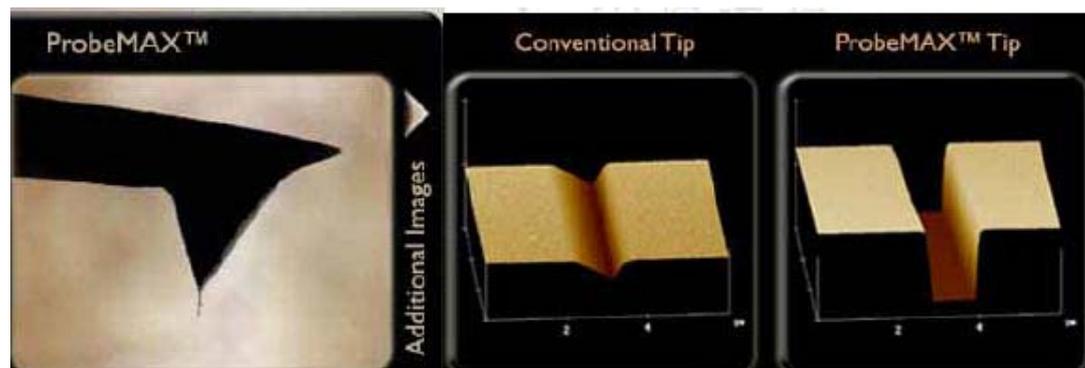


Figure 2.13 以奈米碳管做為 AFM 探針頭

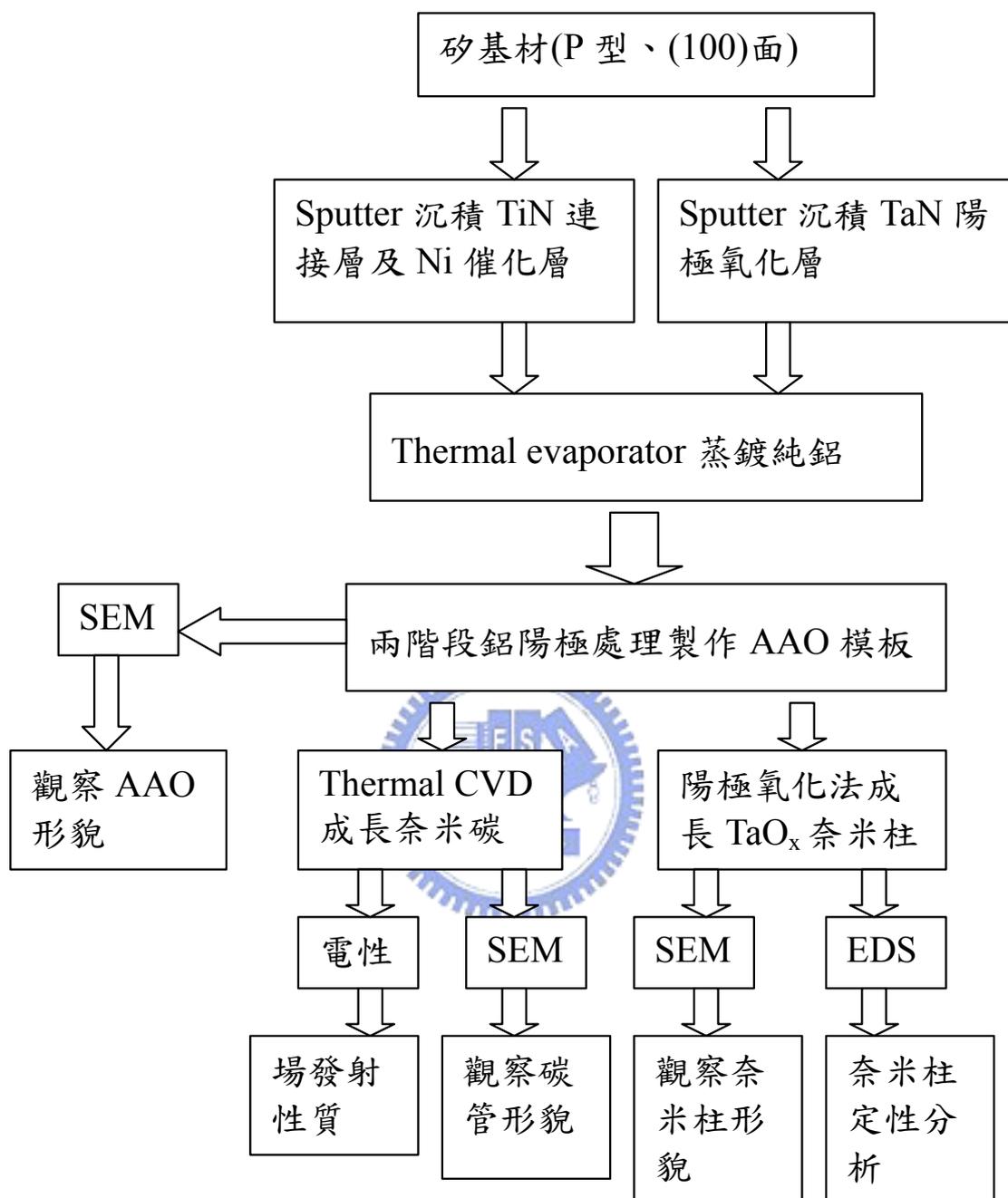
## 第三章 實驗方法

---

---

### 3-1 實驗流程

本研究的實驗內容主要分為兩部分，一是 AAO 模板的製備；二是以 AAO 模板輔助成長奈米結構材料(奈米碳管及奈米柱)。在 AAO 製備方面，我們在矽基材上分別利用 sputter 沉積 Ni/TiN 與 TaN，以為後續合成兩種不同奈米結構材料作準備。除了基本地在矽基材上製作 AAO 模板之外，本研究嘗試改變不同的陽極處理條件調整 AAO 模板參數(孔洞間距、孔洞尺寸、深寬比)，以及選區成長 AAO 模板。此部分我們利用 SEM 來觀察 AAO 成長的情況與參數改變。而在成長奈米結構材料上，一方面是奈米碳管的合成；另一則是 TaO<sub>x</sub> 奈米柱陣列的製備。我們一樣利用 SEM 來觀察碳管及奈米柱的成長狀況與表面形貌，之後再利用真空電性量測系統研究碳管的場發射性質；以及 EDS 來定性分析 TaO<sub>x</sub> 奈米柱成分。整個實驗流程如以下流程圖所示：



### 3-2 AAO 模板製備

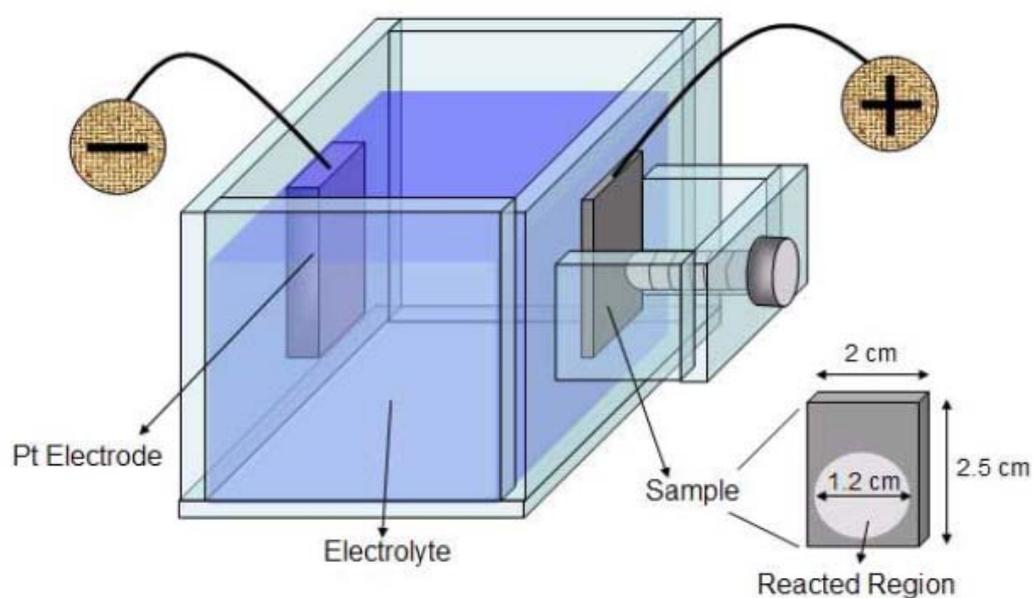
在陽極氧化鋁模板製程中，本研究所使用試片的基材為正型(100)面的矽基材，先利用 Sputter 依序鍍上 20nm 的 TiN 連接層，以及 10nmNi 催化層，鍍上 TiN 的目的為增加 Ni 與矽基材的附著性，以及避免 Ni 與 Si 反應形成矽化物；而鍍上 Ni 層的目的則是作為後續成長奈米碳管的催化劑。接下來利用 Thermal Evaporator(ULVAC EBX-6D)在高真空環境下( $< 4 \times 10^{-6}$ Torr)蒸鍍 1~1.5 $\mu\text{m}$  的純鋁 (99.999%)。

完成上述這些步驟後，把試片切割為 20 mm $\times$ 25 mm 大小的長方形，便開始正式進行鋁陽極氧化處理，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 **Figure 3.1** 所示。

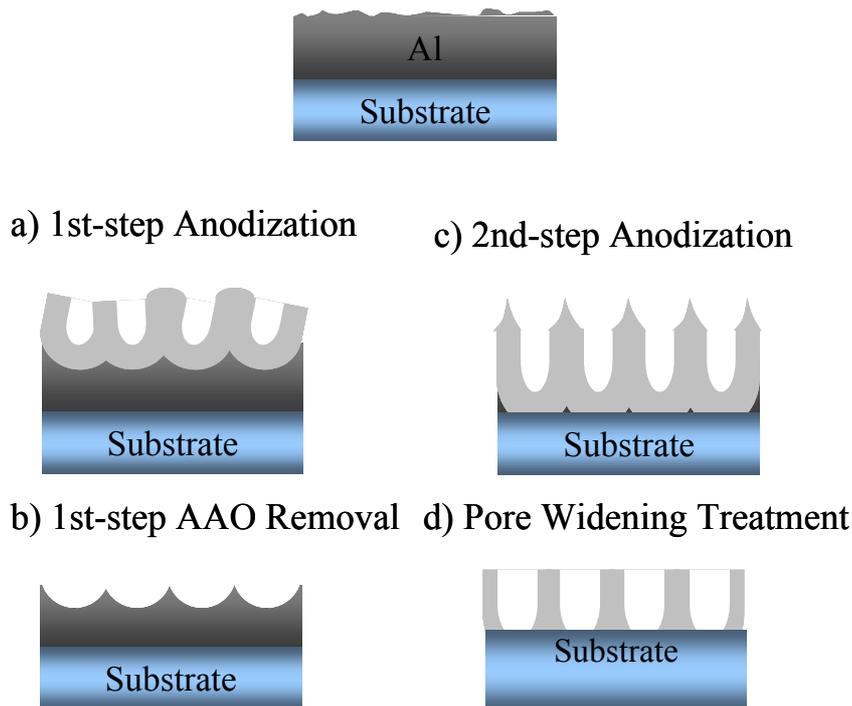
本研究使用兩階段的陽極處理法如 **Figure 3.2**，先進行第一階段的陽極氧化反應，只留下所需厚度的純鋁，再利用 1.5wt% 鉻酸，加上 6wt% 磷酸，在 60 $^{\circ}\text{C}$  下浸泡 40 分鐘移除第一階段所生成的 AAO。由於在 AAO 孔洞底部會有規則的阻障層結構在氧化鋁及純鋁界面生成，因此將第一階段生成的 AAO 移除後，便會留下表面具有高規則性凹痕結構的純鋁，在第二階段的陽極處理時，電解液便會依照凹痕的位置向下反應，形成規則的 AAO 奈米孔洞，最後再利用 5wt% 的

磷酸在 25°C 下來做擴孔及移除屏障層的動作。

本研究鋁陽極處理條件，分為兩大類，分別可製造出兩種不同條件的陽極氧化鋁模板：第一種條件為在 25°C 下，利用 0.3M 的草酸當作電解液，外加電壓 40V，可得到孔洞間距約為 100nm，孔洞大小約 70nm 的奈米孔洞；而第二種條件為在 10°C 下，利用 0.3M 的硫酸當作電解液，外加電壓為 25V，可得到孔洞間距約為 40nm，孔洞大小約 30nm 的奈米孔洞。



**Figure 3.1** AAO 製具與試片



**Figure 3.2** 兩階段陽極處理過程示意圖

### 3-2-1 不同孔洞間距與孔洞尺寸的 AAO 模板製備

在本研究中，為了要得到更多不同條件的陽極氧化鋁模板，我們嘗試改變孔洞間距與孔洞大小，所用的方法分別是：改變外加電壓調整孔洞間距進而可以達到改變孔洞密度的目的；改變擴孔時間調整孔洞大小。在陽極處理過程中，較高的外加電壓會得到較大的孔洞間距，在其他條件固定下電壓增加和孔洞間距增加彼此有一定的線性關係<sup>[3]</sup>，因此我們可以利用電壓來調整 AAO 模板孔洞的間距，因而控制孔洞的密度。本研究在 25°C 下以草酸為電解液，陽極處理電壓 35~55V，每隔 5V 作一試片，觀察其陽極處理電壓與孔洞間距變化的

關係。而在用磷酸擴孔過程中，擴孔的時間會決定孔洞的大小，擴孔時間和孔洞大小也有一定的線性關係，所以我們也可以利用改變擴孔時間來調整 AAO 模板孔洞的大小。

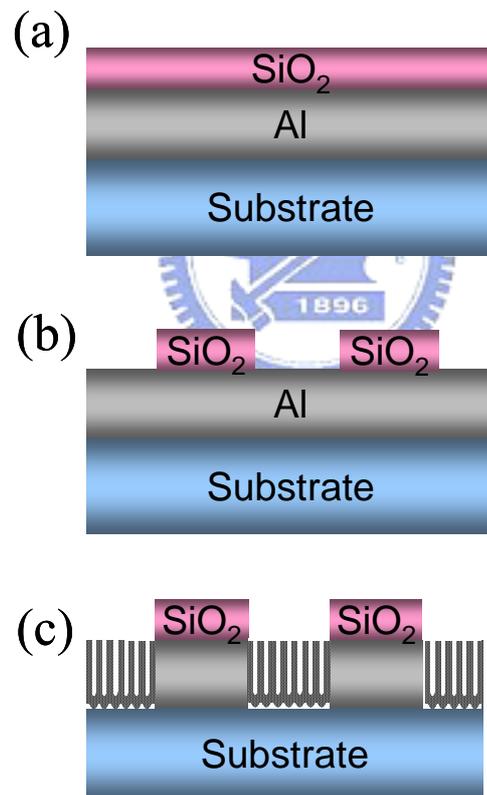
### 3-2-2 不同深寬比的 AAO 模板製備

本研究中，我們控制第一階段的陽極處理時間，可調整所需 AAO 模板厚度；再控制擴孔時間調整孔洞大小，便可得到不同深寬比的 AAO 模板。假設我們所蒸鍍的純鋁為  $1.2\mu\text{m}$ ，經過完全反應成氧化鋁後其厚度膨脹約 1.4 倍<sup>[5]</sup>即為  $1.68\mu\text{m}$ 。設此過程歷時 300 秒，即代表在 300 秒內會生成  $1.68\mu\text{m}$  的 AAO 模板，等於每秒生成  $0.0056\mu\text{m}(1.68/300)$  的 AAO 模板。因此，若我們現在需要厚度為  $250\text{nm}$  的 AAO 模板，便可把第一階段陽極處理的時間設為全部反應完 300 秒減掉厚度  $250\text{nm}$  反應所需的時間： $300-(250/5.6)$ ，之後將第一階段秒所生成的氧化鋁移除進行第二階段的陽極反應，便可得到所需  $250\text{nm}$  厚度的 AAO 模板。

### 3-2-3 選區成長陽極氧化鋁模板製備

在選區成長 AAO 氧化鋁模板製程中，本研究所採用的方法為利用  $\text{SiO}_2$  當作陽極反應的阻障層，進而達到選區的效果如 **Figure 3.3** 所示，詳細的實驗步驟如下：先進行第一階段的鋁陽極處理後，移除所生成的氧化鋁，留下表面具有規則排列凹痕的鋁金屬基材，再利用

PECVD 沉積  $\text{SiO}_2$  100nm 作為陽極處理阻障層，下一步驟利用黃光微影製程定義出所需選區成長 AAO 的區塊後，將其上方的  $\text{SiO}_2$  阻障層利用 RIE 乾式蝕刻的方法清除，使定義區塊的純鋁能夠裸露出來，在陽極處理過程中可與電解液接觸。接下來便進行第二階段的陽極處理步驟，上方有  $\text{SiO}_2$  阻障層的純鋁沒有與電解液接觸不會反應；而上方沒有  $\text{SiO}_2$  阻障層的純鋁區塊則會反應形成 AAO，如此便可得到選區成長的陽極氧化鋁模板。



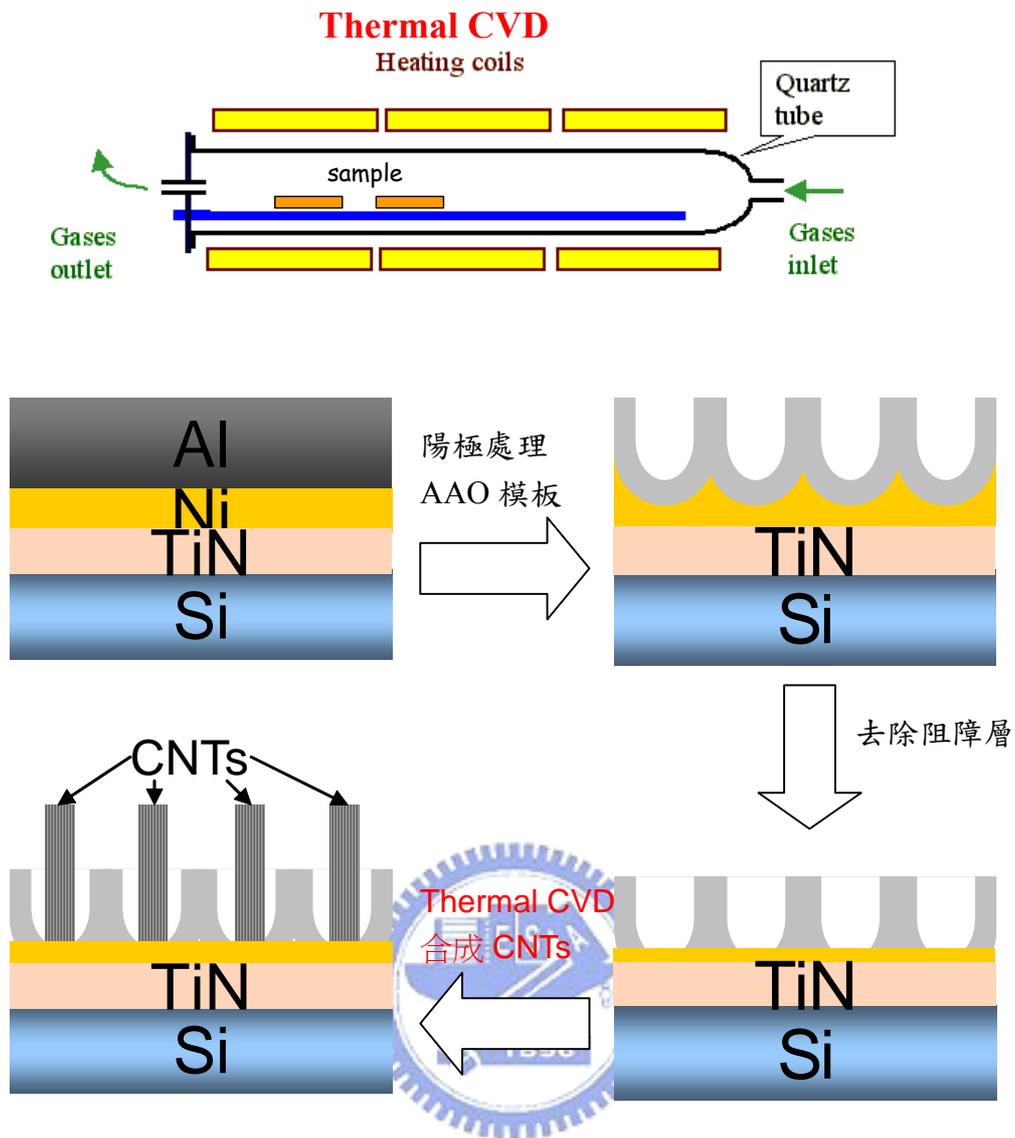
**Figure3.3** 選區成長 AAO 過程示意圖：(a)PECVD 沉積  $\text{SiO}_2$ 100nm  
；(b)微影蝕刻製成  $\text{SiO}_2$  阻障層；(c)陽極處理形成選區成長 AAO

### 3-3 AAO 模板輔助成長奈米結構材料

本研究將奈米多孔性材料 AAO 應用至模板技術，規範生成材料的成長方向、排列情況與尺寸大小，製備出奈米碳管與 TaO<sub>x</sub> 奈米柱陣列。

#### 3-3-1 奈米碳管的製備

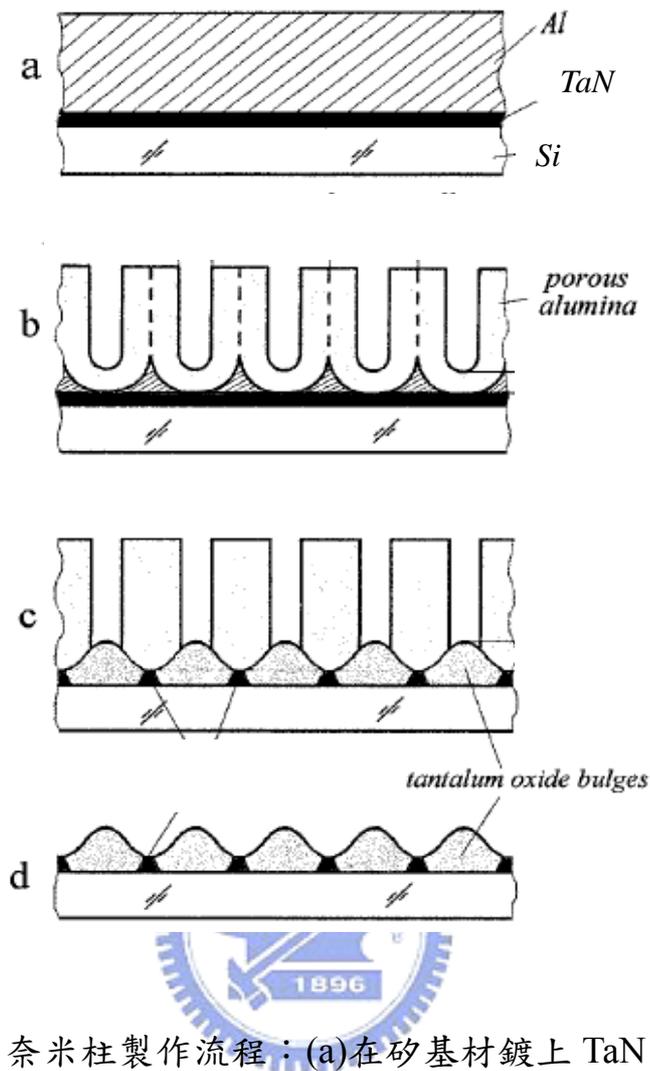
如 **Figure 3.4** 所示，AAO 模板製作完成，並確實將 AAO 底部的阻障層移除，便可進行成長奈米碳管的步驟。本研究中利用 Thermal CVD 在常壓下成長奈米碳管，製程溫度保持在 500°C，其成長步驟為先通入 500sccm 的氫氣(H<sub>2</sub>)前處理十分鐘，主要目的為使鎳觸媒層顆粒化，形成奈米級的小顆粒，有利後續催化反應的進行；接著通入碳源氣體乙烯(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)催化成長奈米碳管，製程時間控制為 15 分鐘。此外，我們嘗試改變製程氣體流量研究在不同製程氣體流量下對奈米碳管生長情形與場發射性質的影響。



**Figure 3.4** Thermal CVD 成長奈米碳管示意圖

### 3-3-2 TaO<sub>x</sub> 奈米柱製備

除了利用 AAO 模板技術成長奈米碳管之外，我們也利用 AAO 輔助配合陽極氧化法製作 TaO<sub>x</sub> 奈米柱陣列。在製作 TaO<sub>x</sub> 奈米柱陣列過程中，我們所使用的試片跟成長奈米碳管所使用的試片不同：先在矽基材上利用直流濺鍍機台濺鍍 250nmTaN 層，再蒸鍍純鋁在 TaN 層上，完成所需試片。如 **Figure 3.5** 所示，接下來便進行陽極氧化處理，使用的條件為 25°C 下，以 0.3M 草酸作為電解液，定電壓 40V 進行反應，得到尺寸較大的奈米柱；以及 10°C 下，以 0.3M 硫酸作為電解液，定電壓 25V 進行反應，得到尺寸較小的奈米柱，同為兩階段的陽極處理方式。當純鋁完全反應完形成 AAO 之後，下層的 TaN 便會提供 Ta<sup>5+</sup> 離子穿過 AAO 孔洞底部的阻障層參與陽極反應，因此在孔洞底部形成 TaO<sub>x</sub> 奈米柱<sup>[59]</sup>。最後再用 1.5wt% 鉻酸，加上 6wt% 磷酸，在 60°C 下將 AAO 移除，便可得到 TaO<sub>x</sub> 奈米柱陣列。



**Figure 3.5** TaO<sub>x</sub> 奈米柱製作流程：(a)在矽基材鍍上 TaN 及 Al 兩層金屬；(b)Al 陽極氧化處理形成 AAO；(c)Ta 離子穿過 AAO barrier layer 陽極氧化形成 Ta 氧化物；(d)將 AAO 移除，得到 TaO<sub>x</sub> 奈米柱陣列<sup>[58]</sup>

### 3-4 分析

本研究所使用的主要分析儀器包括掃描式電子顯微鏡、真空電性量測系統，分別應於用於觀察各種微觀結構的形貌和奈米碳管陣列的場發射性質的量測。

#### 3-4-1 掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscope, SEM)

掃描式電子顯微鏡為本研究觀察試片表面形貌的一項利器，其系統設計由上而下，由電子槍 (Electron Gun) 發射電子束，經過一組磁透鏡聚焦 (Condenser Lens) 聚焦後，用遮蔽孔徑 (Condenser Aperture) 選擇電子束的尺寸(Beam Size)後，通過一組控制電子束的掃描線圈，再透過物鏡 (Objective Lens) 聚焦，打在試片上，在試片的上側裝有訊號接收器，用以擇取二次電子 (Secondary Electron) 或背向散射電子 (Backscattered Electron) 成像。在本研究中，陽極氧化鋁的奈米孔洞以及奈米碳管和 TaO<sub>x</sub> 奈米柱外在形貌的觀測皆是利用掃描式電子顯微鏡達成。



**Figure 3.6** 掃描式電子顯微鏡

### 3-4-2 真空電性量測系統(Vacuum Electrical Measurement System)



本量測系統整合 HP 及 Keithley 多種儀器並配合 ICS 量測軟體，共可進行以下量測：(1) 量測元件(二極體，電晶體、IC...)的特性、繪製元件特性、分析元件參數及執行通過或失敗的評估。(2) 量測 MIS 電容的介質層相關參數，如氧化層厚度、Dit、電容值、摻雜濃度等(3) 量測介質層經熱及偏壓等外界應力作用後，其中可移動離子 (mobile ion) 的量。本研究主要利用此系統量測奈米碳管陣列的 I-V 特性，即為其場發射性質。此真空量測系統真空度達到  $10^{-6}$ Torr 電極與試片間距為  $100\mu\text{m}$ 。

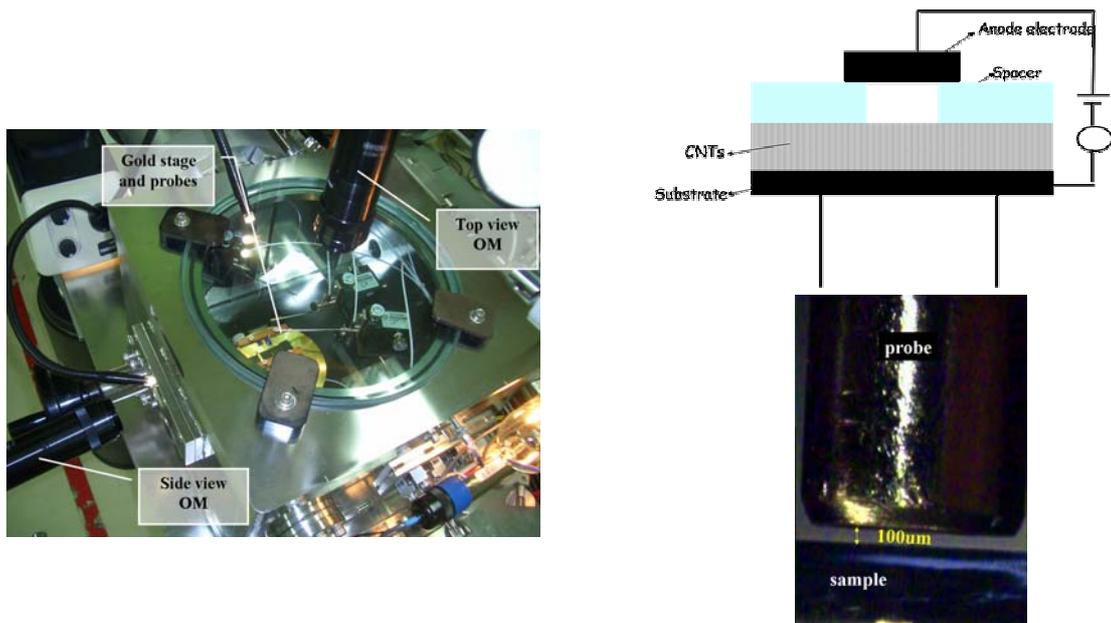


Figure 3.7 真空電性量測系統

### 3-4-3 能量散佈分析儀 (Energy Dispersive Spectrometer, EDS)

EDS 為一種分析試片元素成分簡便的工具，其原理為當電子束入射於固態材料表面時會引發之一連串彈性及非彈性碰撞，其中除可激發二次電子和背向散射電子作為掃描式電子顯微鏡的成像之外，另有特性 X 光、歐傑電子等訊號的產生，而各種訊號皆可作為該固態材料分析之用。當原子的內層電子受到外來電子束的激發而脫離原子時，原子的外層電子將很快的遷降至內層電子的空缺並釋放出兩能階差能量。被釋出的能量以 X 光的形式釋出，即為特性 X 光。由於各元素之能階差不同，因此分析特性 X 光的能量光譜即可鑑定試片的各個組成元素。

## 第四章 結果與討論

### 4-1 AAO 模板製備與研究

本研究利用陽極氧化處理在矽基材上製備出具有大小兩種尺寸奈米級孔洞陣列的 AAO 模板，並藉由改變陽極處理電壓、擴孔時間、陽極處理時間等條件，獲得不同孔洞間距、孔洞尺寸與深寬比的參數。最後再沉積陽極處理阻障層配合微影蝕刻製程，達到選區成長 AAO 模板的目的。

#### 4-1-1 AAO 模板的結構與製程之電流-時間曲線分析

Figure4.1 為使用草酸作為電解液製備 AAO 模板的 SEM 俯視及側視圖，所使用的陽極處理條件為在 25°C 下，草酸濃度為 0.3M，進行第一階段的陽極處理，之後使用 1.5wt% 鉻酸，加上 6wt% 磷酸，在 60°C 下浸泡 40 分鐘後，移除第一階段所生成的氧化鋁，再以同樣條件進行第二階段的陽極處理直到將純鋁完全反應完，最後再利用 5wt% 的磷酸在 25°C 下做擴孔及移除 AAO 孔洞底部阻障層的步驟。所得到的 AAO 奈米孔洞直徑約 75nm，孔洞間距約 100nm。本研究直接在矽基材上製備 AAO 模板，對後續各種應用有較大的方便性；且相較於其他 AAO 文獻，我們省去電解拋光的步驟，且沒有經過事先 Pattern 的處理，奈米孔洞便已具有高規則性的六角狀排列，如圖

Figure 4.1(a)所示；但若與一般直接在鋁片(Bulk)上製作 AAO 所形成的奈米孔洞規則性相比較，則並沒有在鋁片上的優良<sup>[4]</sup>，其原因為第一階段陽極處理時間的長短，第一階段陽極處理的時間越長，所得到的 AAO 孔洞規則性便越佳。在鋁片上製作 AAO 時，鋁的厚度相對來說相當的厚，便可幾乎無限延長第一階段陽極處理時間，讓孔洞穩定成長達到超高規則性排列；而由於本研究所蒸鍍的鋁膜厚度有限，第一階段陽極處理時間受限於鋁膜厚度，因此得到 AAO 孔洞規則性不若在鋁片上製作佳。如圖 4.1(b)所示，AAO 孔洞通道排列整齊垂直於矽基材，且孔洞底部的阻障層也在擴孔時順利移除，以提供後續模板技術應用。



Figure 4.2 為使用草酸當作電解液製備的 AAO 模板的 SEM 表面及橫截面圖，所使用的陽極處理條件為在 10°C 下，電解液為 0.3M 的硫酸，一樣進行兩階段的陽極處理反應，最後也是利用 5wt% 的磷酸在 25°C 下做擴孔及移除阻障層的動作。所得到的奈米孔洞直徑約 20nm，孔洞間距約 40nm。

Figure 4.3 為陽極處理反應電流-時間曲線圖(I-t curve)，由圖所示，我們把整條 I-t 曲線分為 5 個部分分析，在第 1 部份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 2 部份所示；在第 3 部分，氧化鋁表面的孔洞開始穩定向下成長，電流達到一個穩定狀態，此穩定的電流大小會隨電解液不同、陽極處理外加電壓，以及反應溫度產生很大的變化，在 25°C 下，0.3M 草酸作電解液，外加電壓為 40V 時，穩定電流約為 17mA，而在 10°C 下，0.3M 硫酸作電解液，外加電壓為 25V 時，穩定電流約為 35mA；進入第 4 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；最後第 5 部份則隨兩種試片的不同而有下述兩種不同的變化。

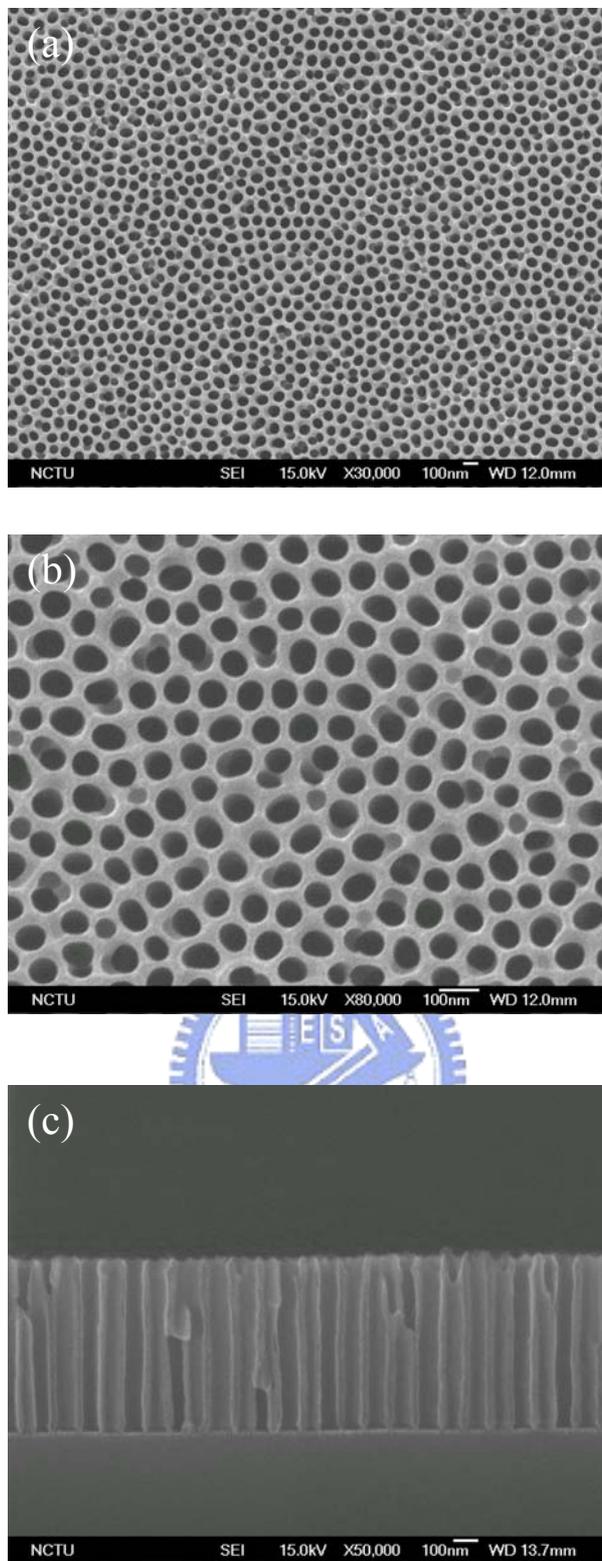
1).使用[Al/Ni/TiN/Si]試片：由於鋁膜厚度沒有十分均勻，當陽極反應至底部時，有部份孔洞底部的阻障層會先被吃穿，使電解液接觸到底下的 Ni 催化層，由於 Ni 為金屬導體，會造成電流急遽地上升，此時陽極反應轉變為電解水反應，Ni 界面產生大量氧氣以氣泡的型式放出，這些氣泡會嚴重破壞 AAO 薄膜的結構，使 AAO 薄膜脫離基材表面，因此在電流要開始急遽上升的 X 點時，便要立即切斷電源供應停止陽極反應，以避免 AAO 模板受到破壞。

2).使用[AlTaN/Si]試片：當陽極反應至底部時，下層的 TaN 層會提供 Ta<sup>5+</sup> 離子繼續進行陽極反應，生成 Ta 的氧化物，電流會達到另一個穩定狀態。

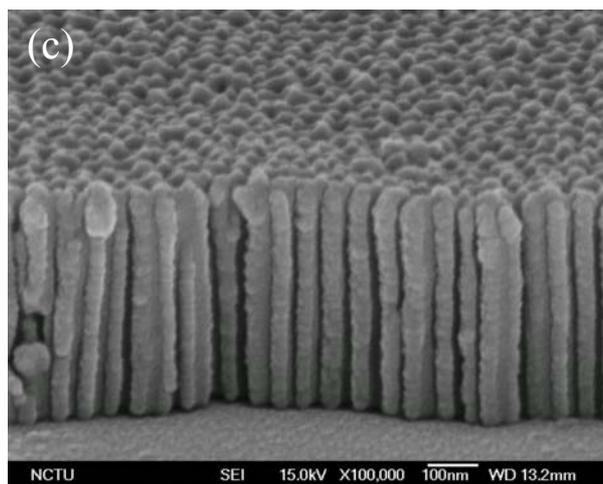
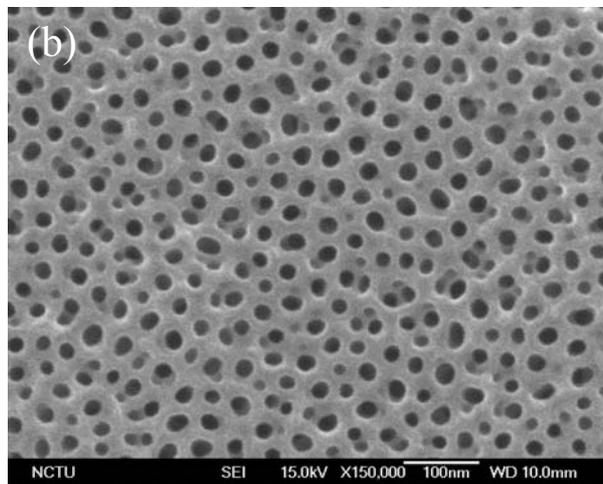
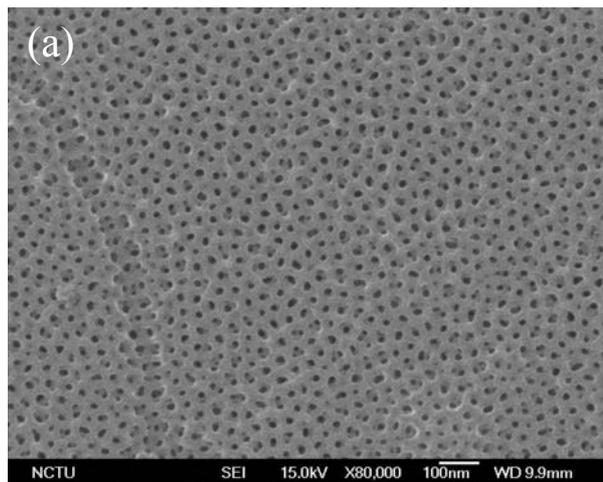
此外，由於氧化鋁為一種透明無色的材料，當純鋁完全反應成氧化鋁

後，試片會由原本顯示鋁的銀白色金屬光變為底下基材的顏色，這也提供了一種輔助判別純鋁是否完全反應完的方法。



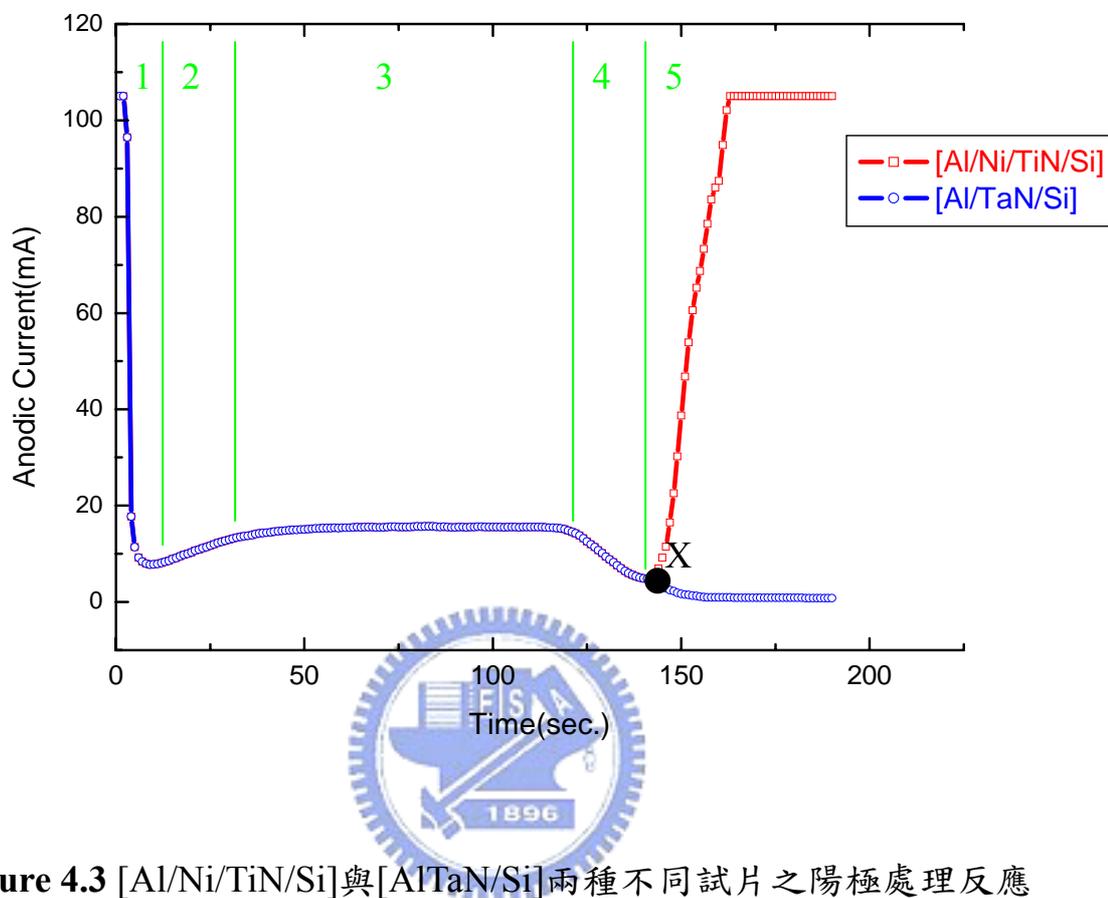


**Figure 4.1** AAO的SEM影像圖：(a)(b)俯視圖，(c)側視圖，.陽極處理條件為25°C，0.3M草酸，40V，孔洞直徑約75nm，孔洞間距約100nm



**Figure 4.2** AAO 的 SEM 影像圖：(a)、(b)俯視圖，(c)側視圖，.陽極處理條件為 10°C，0.3M 硫酸，25V，孔洞直徑約 20nm，孔洞間距約

40nm

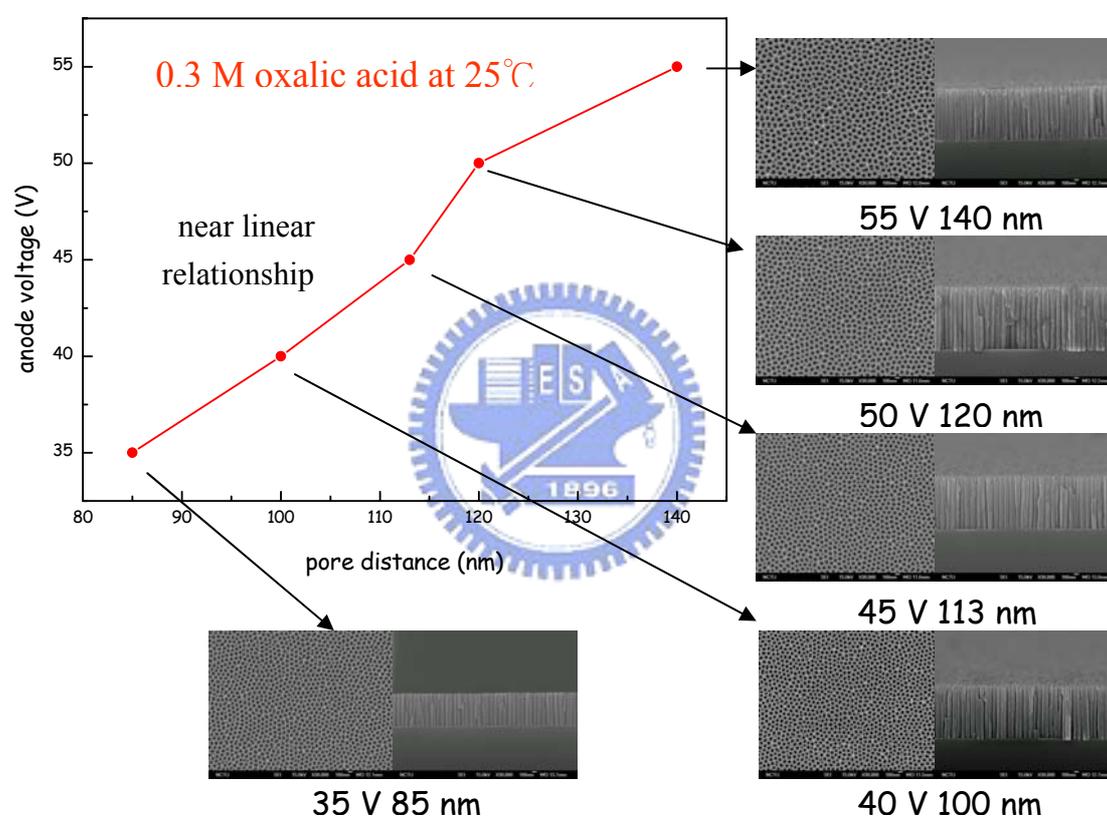


**Figure 4.3** [Al/Ni/TiN/Si]與[AlTaN/Si]兩種不同試片之陽極處理反應電流-時間曲線圖

#### 4-1-2 改變電壓調整 AAO 孔洞間距

本研究嘗試改變陽極處理電壓來製作出不同孔洞間距(兩相鄰孔洞圓心距離)條件的 AAO 模板。使用方法為在 25°C 下以草酸為電解液，陽極處理電壓 35~55V，每隔 5V 作一試片，觀察其陽極處理電壓與孔洞間距變化的關係。實驗結果為在 35V 時孔洞間距為 85nm；在 40V 時孔洞間距為 100nm；在 45V 時孔洞間距為 113nm；在 50V

時孔洞間距為 120nm；在 55V 時孔洞間距為 140nm。依此數據作圖，我們可以得到如 **Figure 4.4** 孔洞間距與陽極處理電壓的關係圖，此關係曲線呈現出類似線性的關係，此與文獻結果相同<sup>[3]</sup>，即陽極處理電壓越大所形成的 AAO 孔洞間距也就越大。因此，我們可以利用這線性關係，很容易地製作出我們所需求的孔洞間距之 AAO 模板。

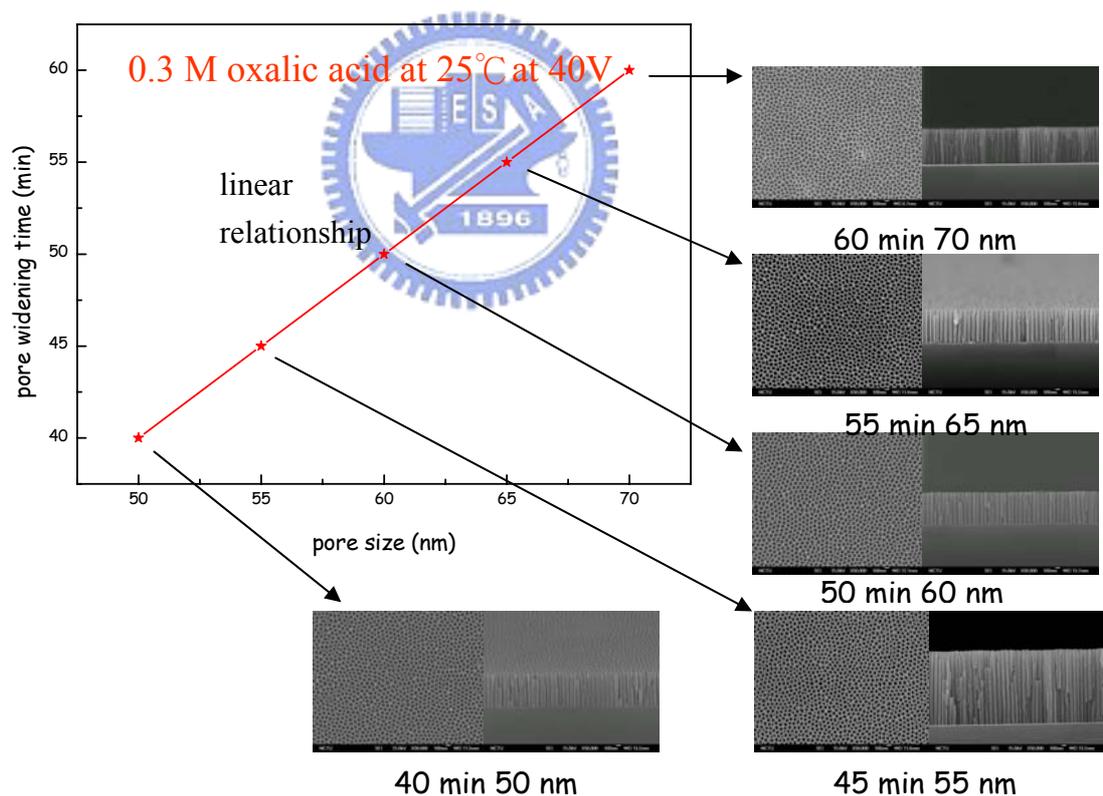


**Figure 4.4** 孔洞間距與陽極處理電壓關係圖：陽極處理條件為 25°C 下，0.3M 草酸為電解液

### 4-1-3 改變擴孔時間調整 AAO 孔洞大小

本研究中，我們調整擴孔動作的時間來調整孔洞大小。擴孔方法為將陽極處理後所形成的 AAO，浸泡在 5wt% 磷酸溶液，並觀察擴孔

時間與孔洞尺寸大小變化。實驗結果顯示當擴孔時間為 40min 時孔洞大小為 50nm；擴孔時間為 45min 孔洞大小為 55nm；擴孔時間為 50min 孔洞大小為 60nm；擴孔時間為 55min 孔洞大小為 65nm；擴孔時間為 60min 孔洞大小為 70nm。依此數據作圖，我們可以得到如 **Figure 4.5** 孔洞尺寸與擴孔時間的關係圖。其曲線同樣表現出線性的行為，即孔洞尺寸隨擴孔時間的拉長而變大。但孔洞大小還是會有一個極限，因為若擴孔時間過長，AAO 管壁會被磷酸溶液蝕穿，孔洞與孔洞間會相通，AAO 結構即遭受破壞。

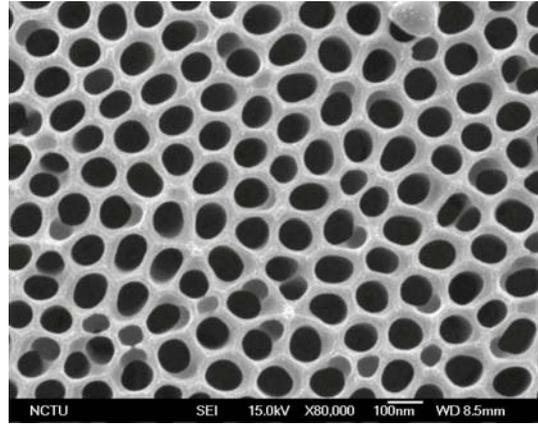
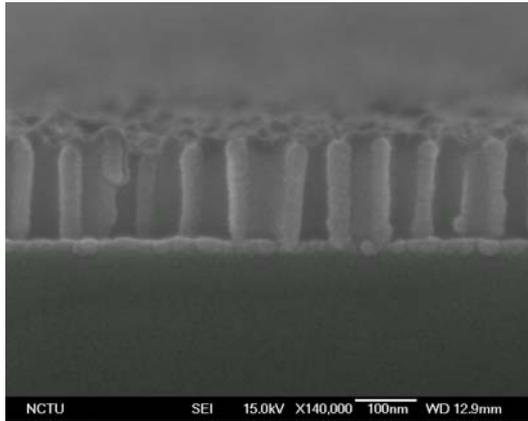


**Figure 4.5** 孔洞尺寸與擴孔時間關係圖：陽極處理條件為 25°C 下，0.3M 草酸為電解液，電壓為 40V

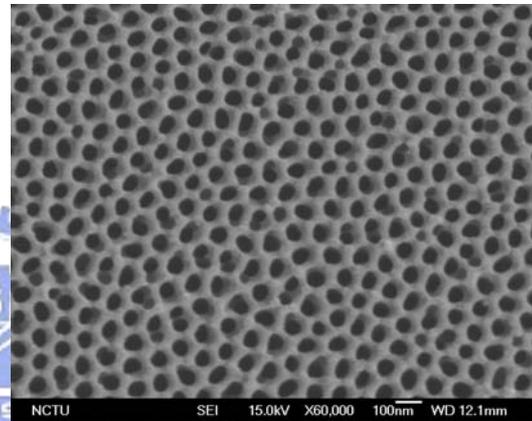
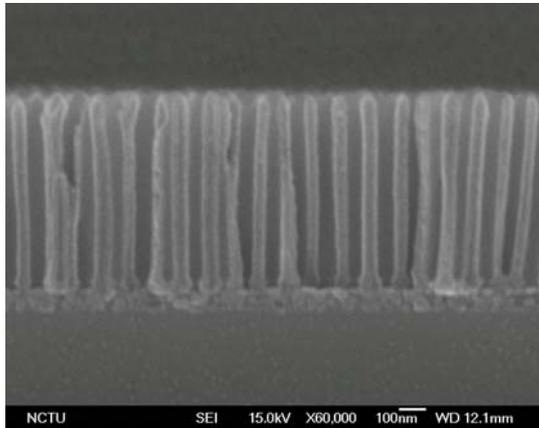
#### 4-1-4 不同深寬比 AAO 模板的研究

Figure 4.6 分別代表出低中高三種深寬比 AAO 模板的 SEM 俯視與側視圖。其陽極處理條件為，0.3M 草酸作電解液，外加電壓 40V，溫度 25°C，採用兩階段陽極處理法。(a)圖為低深寬比的模板，我們調整第一階段陽極處理的時間，得到厚度只有 250nm 的 AAO 模板，再調整擴孔時間得到直徑為 75nm 的孔洞，其深寬比經過計算可得： $250/75=3.33$ ，同理，我們也可用相同的步驟得到(b)圖中 700nm 厚，60nm 孔洞直徑，深寬比為 11.67 以及(c)圖中 1000nm 厚，45nm 孔洞直徑，深寬比為 22.22 的 AAO 模板。本研究 AAO 模板深寬比最小可以達到 3.33，這種低深寬比對模板技術來說有一個好處，因為模板技術成長奈米結構材料中一項主要面對的困難就是材料源無法進入孔洞內部沉積，我們大大降低了深寬比，將可使材料源容易進入奈米孔洞之中，增加以模板技術製作奈米結構材料的容易度。

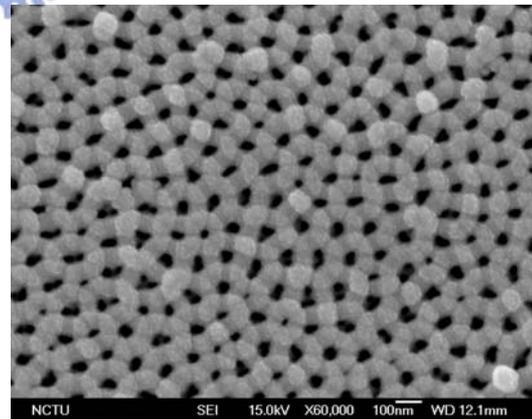
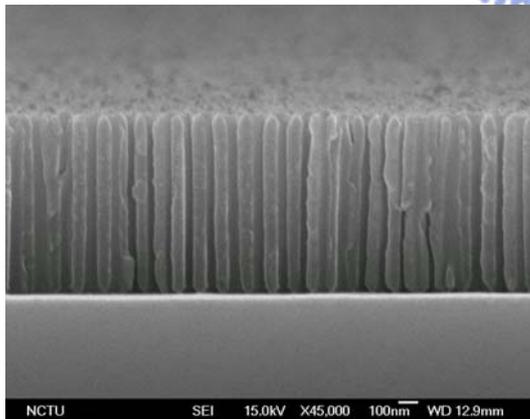
(a)



(b)



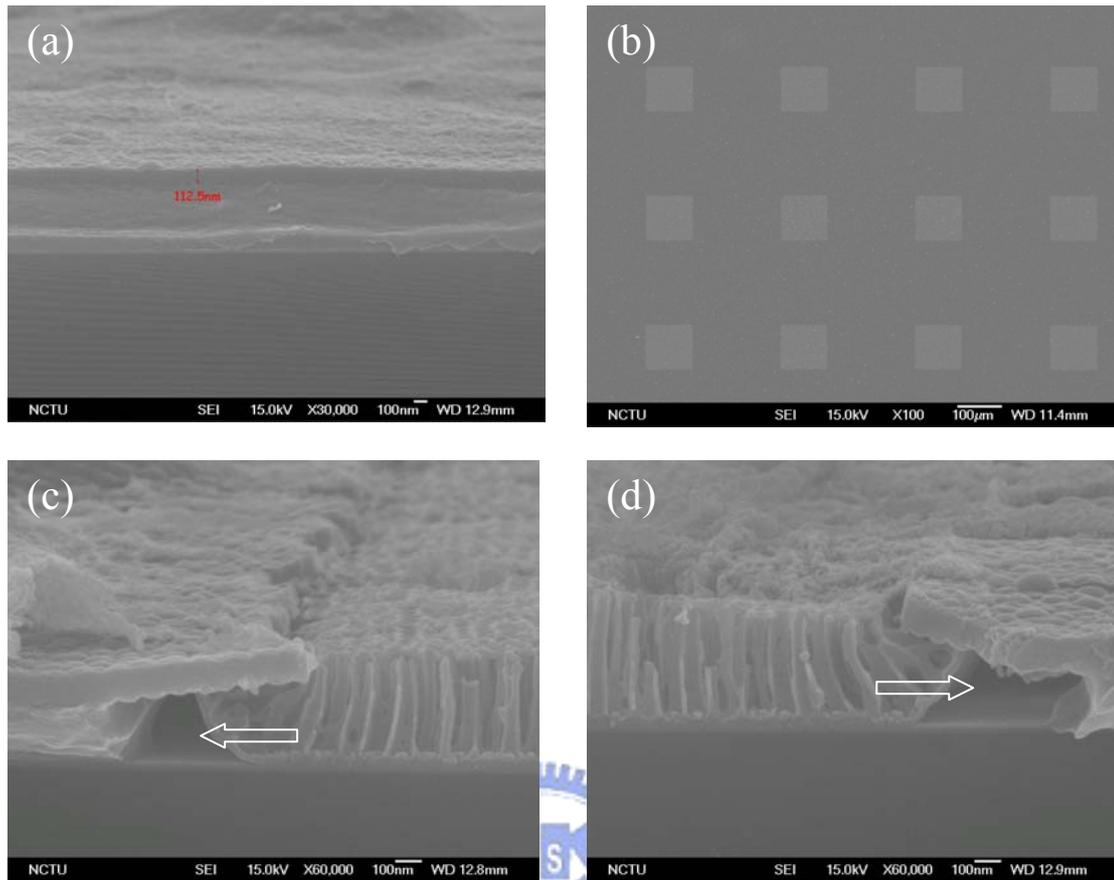
(c)



**Figure 4.6** 低中高三種深寬比的 AAO 模板：(a)低深寬比 3.33，(b)中深寬比 11.67，(c)高深寬比 22.22

#### 4-1-5 AAO 模板選區成長的研究

在選區成長 AAO 模板製備方面，我們先進行第一階段的陽極處理，之後將生成的 AAO 移除，接著使用 PECVD 在其上方覆蓋一層約 100nm 厚的  $\text{SiO}_2$  作為第二階段陽極處理的阻障層，如 **Figure 4.7(a)** 所示，再利用簡單的黃光微影製程製作出大小為  $100\mu\text{m}\times 100\mu\text{m}$  的正方形 pattern，配合 RIE 乾式蝕刻將 pattern 上方的  $\text{SiO}_2$  清除，最後進行第二階段的陽極處理，便可得到如 **Figure 4.7** 選區成長的 AAO 模板，(b) 為俯視圖(c)、(d) 則分別為 pattern 左右兩側角落的側視圖。從 (c)、(d) 圖中我們可以清楚地發現在 pattern 角落會有空隙生成(白色箭頭處)，推測其成因可能是當 pattern 內純鋁反應成氧化鋁時體積膨脹且受到 pattern 外未反應純鋁侷限期膨脹空間，導致應力集中在 pattern 周圍，因而造成空隙的生成。



**Figure 4.7** 選區成長 AAO 模板：(a)  $\text{SiO}_2$  陽極處理阻障層 (b) 選區 AAO 模板俯視圖，(c)、(d)側視圖，pattern 大小為  $100\mu\text{m}\times 100\mu\text{m}$

## 4-2 AAO 模板輔助成長奈米結構材料與性質量測

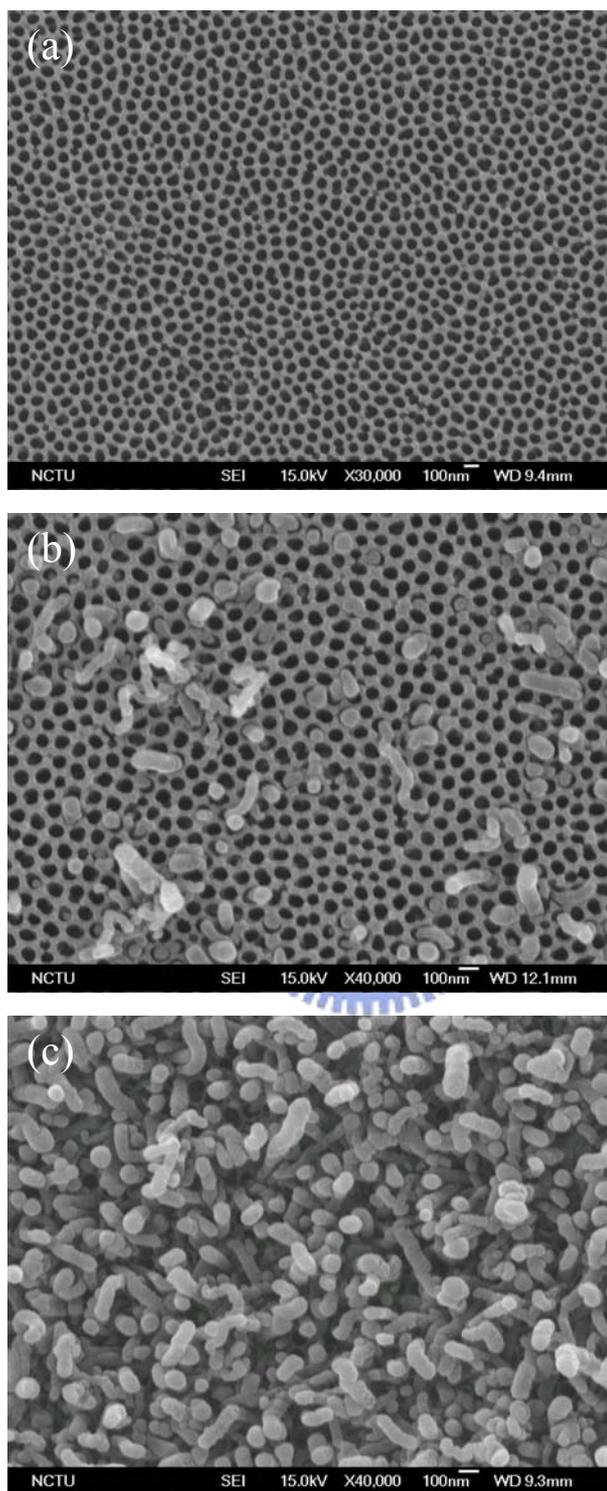
成功在矽基材上製備出 AAO 模板之後，本研究利用 AAO 模板配合 thermal CVD 輔助成長奈米碳管；以及陽極氧化製作奈米柱陣列。並對奈米碳管陣列的場發射性質加以研究以及以 EDS 分析奈米柱成分。

### 4-2-1 CNTs 的製備

在製備奈米碳管時，我們所使用的陽極模板參數孔洞直徑為 70nm，孔洞間距為 100nm，厚度為 700nm；奈米碳管成長的製程溫度為 500°C，先經過 500sccm 氫氣前處理 10 分鐘，再同時通入 500sccm 氫氣(H<sub>2</sub>)及 138sccm 碳源氣體乙烯(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)成長碳管。**Figure 4.8** 顯示出奈米碳管隨時間增長的生長情況，在成長 10 分鐘後，大部分的碳管長度還小於 AAO 模板厚度，只有些許碳管長度超過模板厚度，自 AAO 孔洞內部生長出來；經過 15 分鐘後幾乎所有奈米碳管皆自孔洞中生長出來，所得碳管尺寸約略等於 AAO 孔洞的大小，且製程完成後得到的奈米碳管陣列達到相當高的密度，成功利用 AAO 模板技術製作出可控制尺寸及高密度的奈米碳管陣列。此外，本研究使用 Thermal CVD 系統在 500°C 常壓下成功在 AAO 中成長奈米碳管陣列，相對其他研究使用電漿輔助系統及高溫爐管(600°C~800°C)<sup>[22-24]</sup>的比較，我們達到了低溫成長以及免去電漿處理的麻煩，尤其是低溫

製程，由於玻璃的耐熱性只有 500°C 上下，本研究對在直接在玻璃基板上製成奈米碳管電子場發射元件應用到場發射平面顯示器 (FED) 上有很大的貢獻。





**Figure 4.8** AAO 輔助成長奈米碳管 SEM 圖： (a)奈米碳管成長之前 AAO 形貌，(b)成長 10 分鐘，(c)成長 15 分鐘

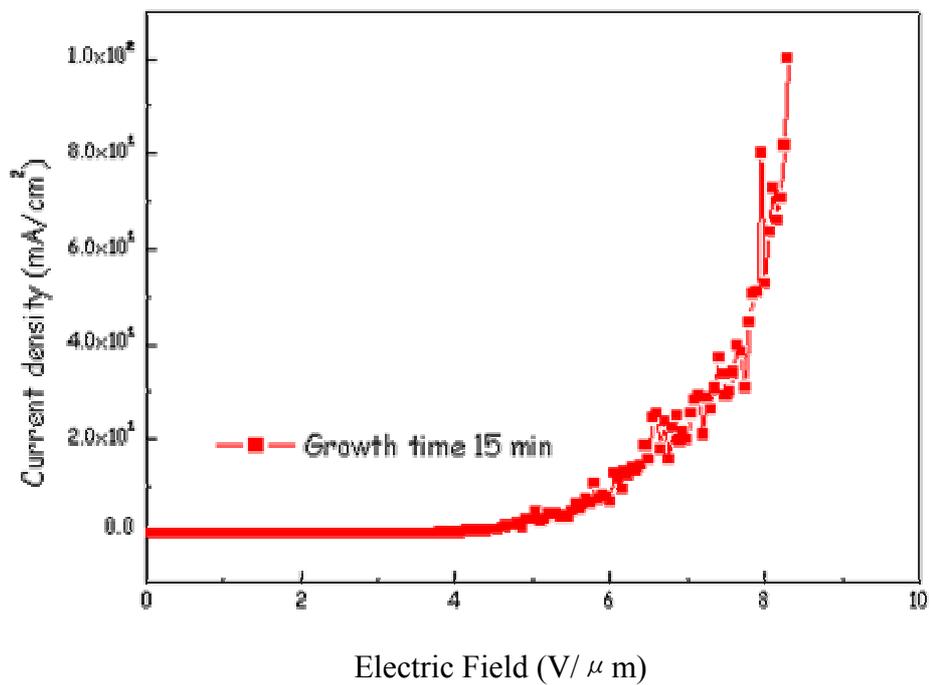
## 4-2-2 CNTs 場發射性質之量測

成功製備出規則性排列的奈米碳管陣列後，本研究利用真空電性量測系統量測其場發射(Field emission)性質。所使用的真空電性量測其真空度達到 $10^{-6}$ Torr，電極與試片間距 $100\mu\text{m}$ ，量測所得的電流密度-電場曲線(J-E curve)如**Figure 4.9(a)**所示。本研究使用操作場發射顯示器所需電流密度 $10\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 來定義起始電場( $E_{to}$ )<sup>[59]</sup>，即電流密度超過 $10\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 時，其電場即為起始電場，量測出的起始電場數值為 $2.8\text{V}/\mu\text{m}$ ，此數值略低於一般文獻<sup>[36-40]</sup>所能達到的數值，而本研究在電場為 $8.3\text{V}/\mu\text{m}$ 時，得到的最大電流密度可以達到 $100\text{mA}/\text{cm}^2$ 。**Figure 4.9(b)**中的曲線為Fowler-Nordheim (F-N) plot，是由**Figure 4.9(a)**中的J-E曲線數值換算得來，若F-N plot表現出現線性的行為，即代表J-E曲線擁有F-N場發射的特性。此外，也可由F-N plot曲線的斜率(S)換算出場發射增強因子 $\beta$  (field enhancement factor)：

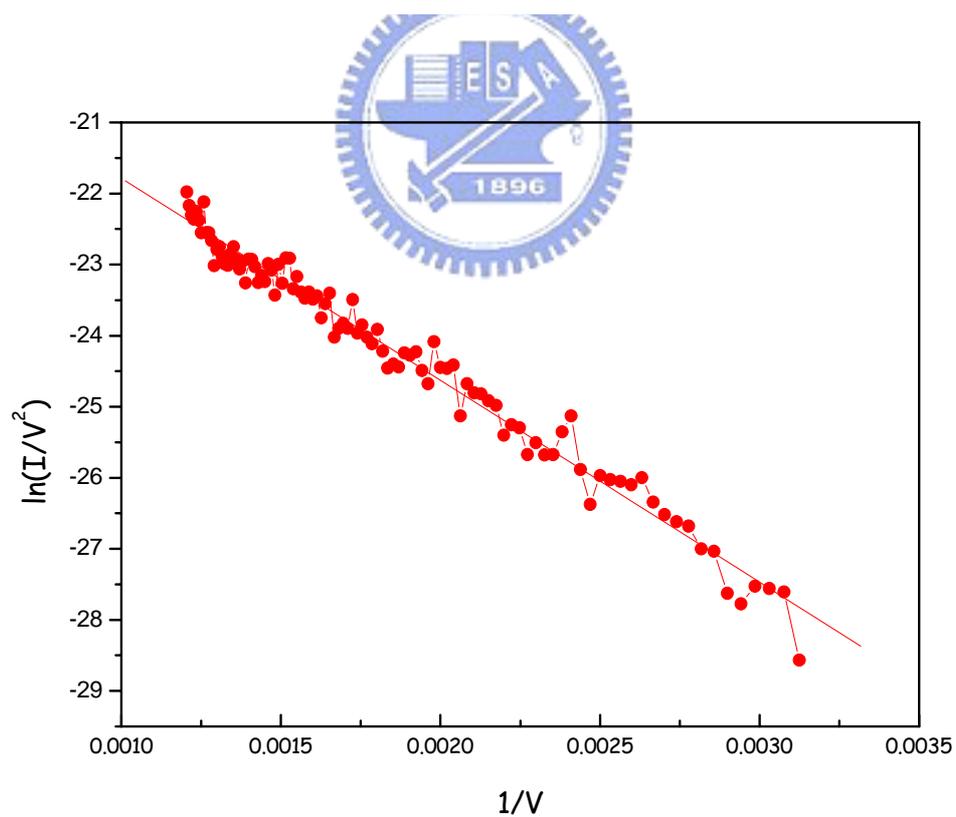
$$S=B\phi^{3/2}d/\beta^{[23]}$$

B為一個常數 $6.87\times 10^{-9}\text{VeV}^{-3/2}\text{m}^{-1}$ ，d為奈米碳管與陽極間距 $100\mu\text{m}$ ，碳管功函數 $\phi$ 可假設為石墨的功函數 $5\text{eV}$ ，可算出 $\beta=2100$ ，與文獻中所能達到的數值相去不遠<sup>[60]</sup>，此因子為定義場發射強度的重要依據。

(a)



(b)



**Figure 4.9** (a) 奈米碳管陣列場發射 J-E curve , (b) Fowler-Nordheim (F-N) plot

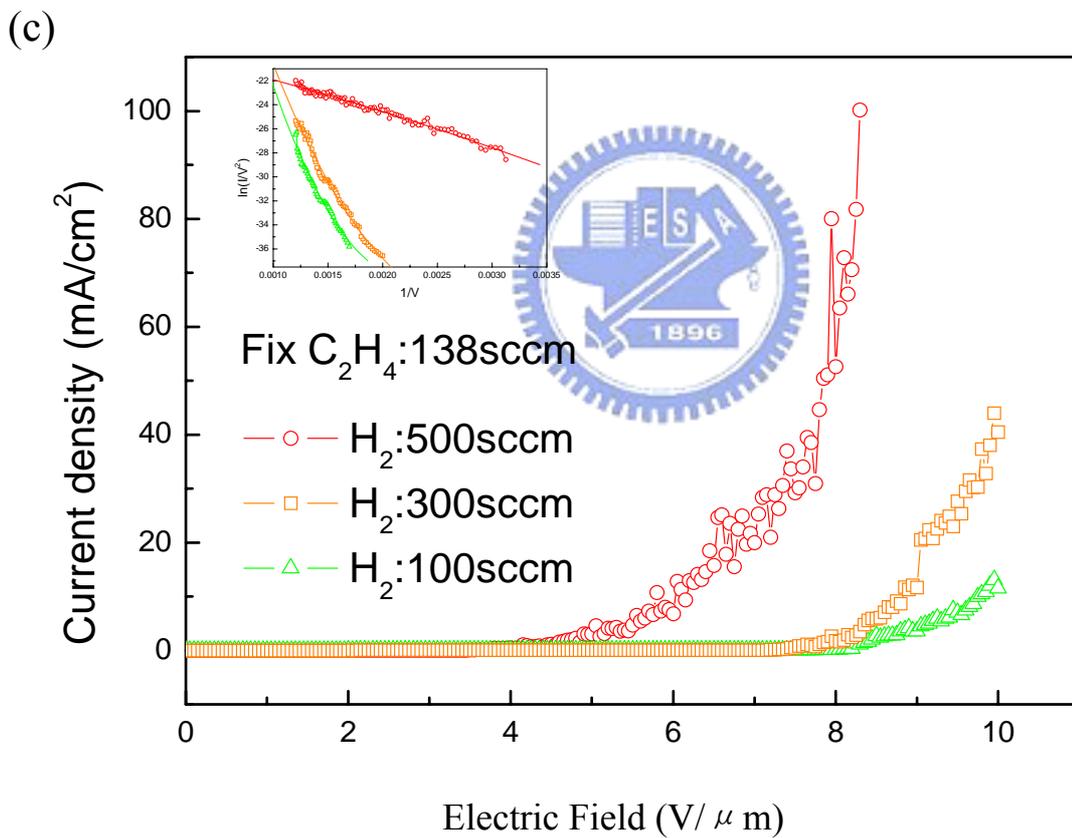
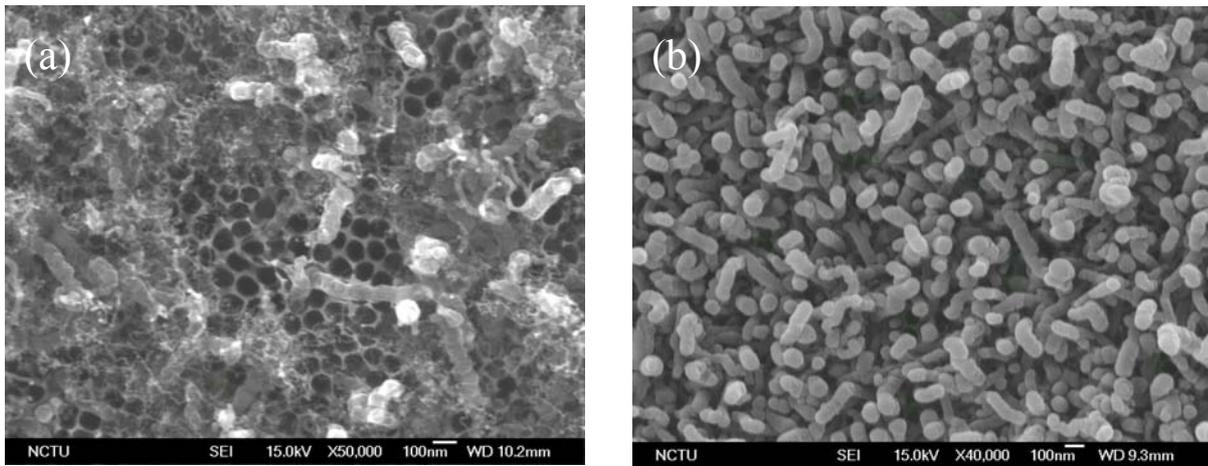
### 4-2-3 改變製程氣體流量對 CNTs 的影響

本研究嘗試改變奈米碳管製程氣體流量觀察碳管生長情況以及場發射性質的變化。首先固定乙烯流量 138sccm，改變氫氣流量由 500sccm 降為 300sccm 和 100sccm。Figure 4.10(a)、(b)為氫氣流量 100sccm 與 500sccm 下所得到的奈米碳管生長情況比較。由圖中可以很清楚地比較出，在低氫氣流量下，奈米碳管生長密度比在高氫氣流量成長之碳管密度低很多。我們知道氫氣在合成奈米碳管中扮演著促進碳源氣體分解的角色，且氫氣另有分解碳膜的特性<sup>[14,62]</sup>，因此在低氫氣流量下，碳源氣體無法被充分分解，將會阻礙奈米碳管的生長；且在以 AAO 為模板合成奈米碳管時，AAO 表面容易有非晶質碳 (amorphous carbon) 沉積的情形<sup>[24]</sup>，當氫氣流量太低，非晶質碳無法完全被氫氣分解，便會大量沉積在 AAO 表面封住孔洞，阻止孔洞內碳管的合成。由以上的研究，我們得知氫氣對奈米碳管的成長有很重要的影響，氫氣含量越低所得到的奈米碳管密度越差。Figure 4.10(b) 為分別在三種氫氣流量其場發射量測的 J-E 曲線，插圖則為 F-N plot 曲線，由圖中顯示出在 300sccm 以及 100sccm 氫氣流量下所得到的起始電場分別由 2.8 V/ $\mu\text{m}$  升至 6.6 V/ $\mu\text{m}$  以及 7.2 V/ $\mu\text{m}$ ；場發射增強因子  $\beta$  則由 2100 降至 768 以及 480，場發射性質明顯地變差，推測其原因，可能是由於碳管密度過低，場發射子太少所造成；此外，非晶

質碳除了沉積在 AAO 表面，也有可能沉積於碳管上，可能因此造成碳管功函數的改變，使電子較難脫離碳管表面發射出來，影響場發射性質<sup>[24]</sup>。

接下來我們固定氫氣流量 500sccm 改變乙烯流量由 138sccm 降為 100sccm 和 50sccm。Figure 4.11(a)、(b)為乙烯流量 50sccm 與 138sccm 下所得到的奈米碳管生長情況比較。由圖中顯示出在低乙烯流量下所生長的奈米碳管，其密度跟高乙烯流量相比差異並不大，但其成長方向性似乎較差。而在場發射性質的比較，降低乙烯流量會減弱場發射增強因子強度，但其差異程度並不如改變氫氣流量影響得大。

綜合以上實驗，我們可以歸納出改變奈米碳管製程氣體的氫氣流量對奈米碳管成長及場發射性質皆有重要的影響，而改變乙烯流量所造成的影響有限。



**Figure 4.10** 固定乙烯流量 138sccm，氫氣流量為(a) 100sccm 與(b) 500sccm 比較；(c)場發射性質比較

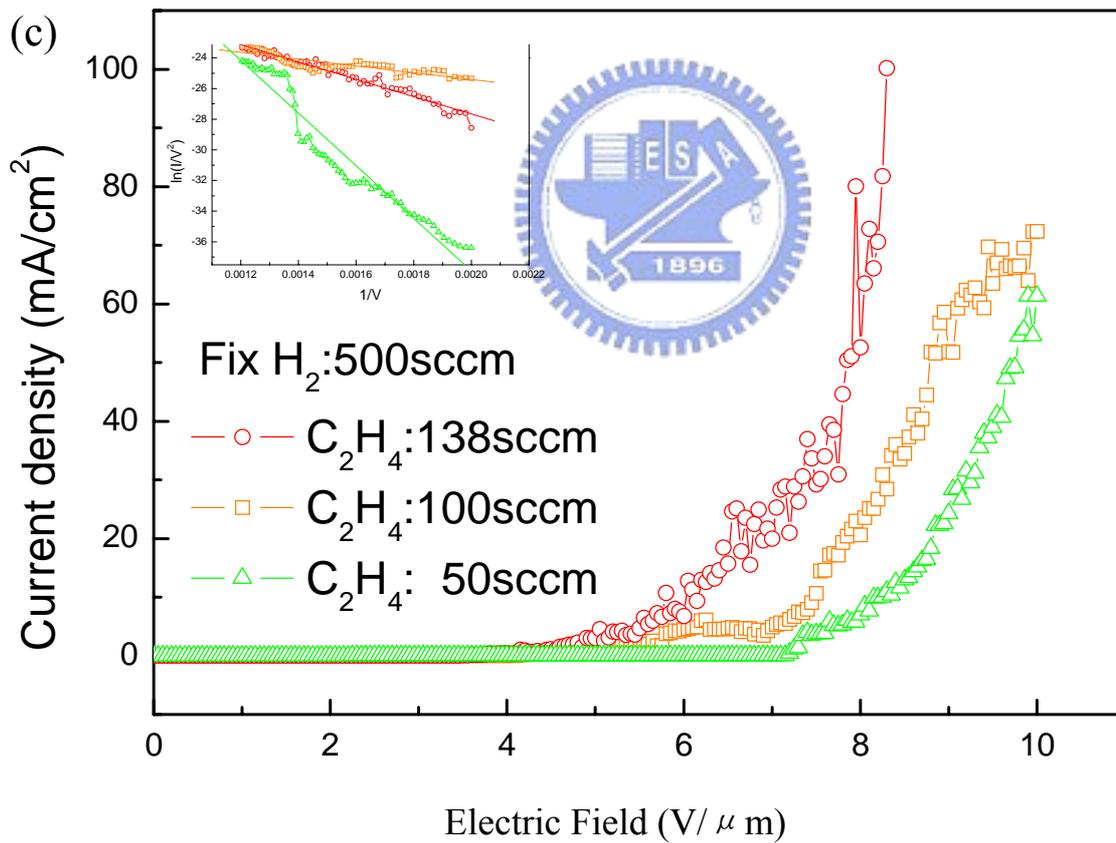
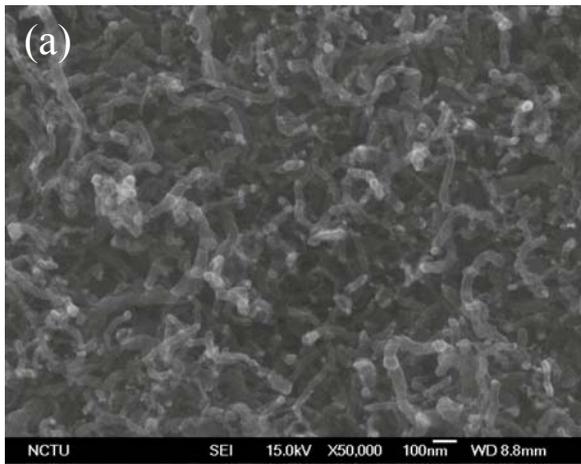


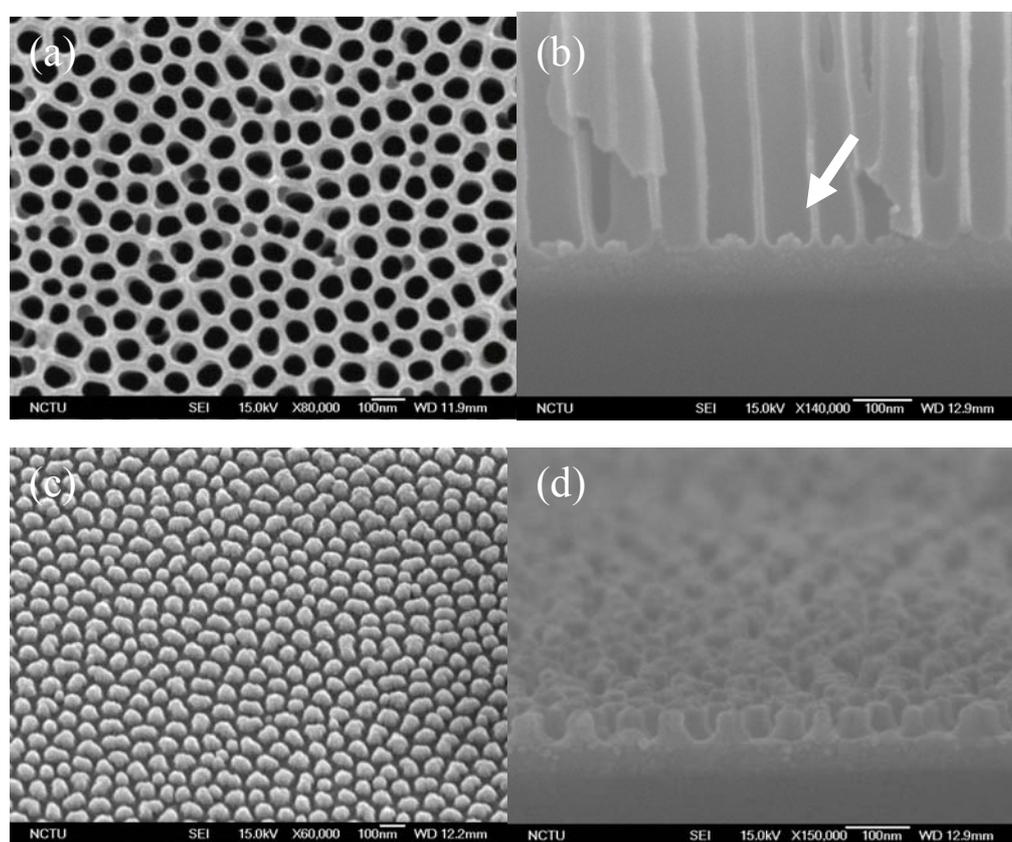
Figure 4.11 固定氫氣流量 500sccm，乙烯流量為(a) 50sccm 與(b)

138sccm 比較；(c)場發射性質比較

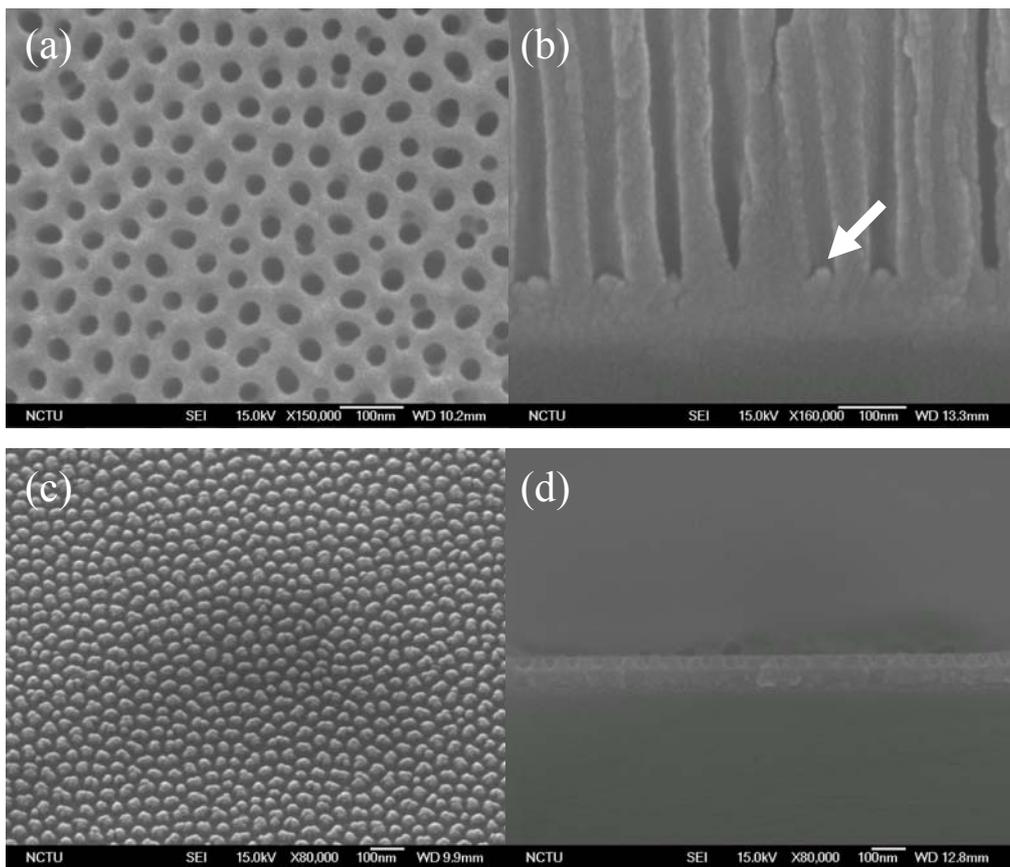
#### 4-2-4 陽極氧化法製備 TaO<sub>x</sub> 奈米柱(pillar)陣列

本研究利用陽極氧化法配合兩種不同電解液製備出兩種不同尺寸的奈米柱陣列如圖 **Figure 4.12**、**4.13** 所示。所使用的試片為 Al/TaN/Si 結構。**Figure 4.12** 所得到的奈米陣列其陽極氧化條件為：在 25°C、40V 定電壓下，0.3M 草酸作為電解液。(a)、(b)圖分別代表 AAO 模板的俯視與側視 SEM 影像圖。(a)圖中顯示孔洞大小約為 75nm；在(b)圖中，我們可以發現在 AAO 孔洞底部會有奈米柱的生成(白色箭頭所示)，而(c)、(d)圖則為將 AAO 模板移除後所得到的奈米柱陣列形貌，如圖所示本研究所製備出的奈米柱其底部直徑較大頂部直徑較小，且底部直徑約略與 AAO 孔洞直徑相同，達到 80nm 左右，奈米柱排列情況與 AAO 孔洞排列相同，類似六角形(hexagonal)最密堆積排列，即代表每個奈米柱是在每個 AAO 孔洞底部生成。**Figure 4.13** 顯示出另一種陽極處理條件(10°C，25V 定電壓下，0.3M 硫酸作為電解液)所得到的奈米柱陣列。我們一樣可以由 AAO 模板的 SEM 圖(a)、(b)得知模板孔洞大小約為 30nm，且在(b)圖中，孔洞底部一樣可以發現奈米柱的存在，其底部直徑與排列方式亦與 AAO 模板孔洞相同。因此，我們成功利用 AAO 模板技術控制奈米柱的尺寸大小與排列方式。

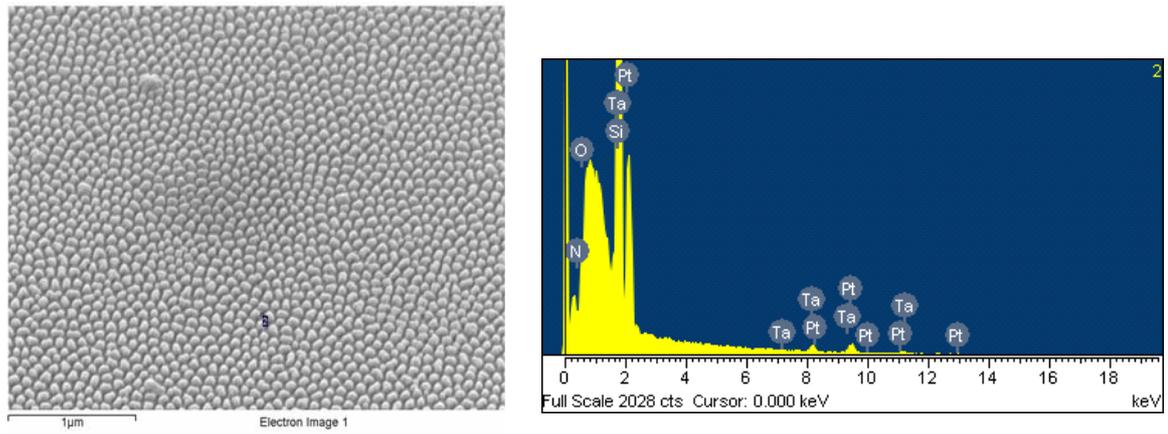
製做出奈米柱陣列後，本研究利用 EDS 對其做初步的成分分析以了解奈米柱所組成的元素。**Figure 4.14** 即為 EDS(Energy Dispersive X-Ray Spectrometer)成分分析圖，我們可以由訊號峰位置得知奈米柱其主要成分應為 Ta 及 O 元素，化學式設為  $TaO_x$ ，而更進一步的定量分析則有待 AES(Auger electron spectroscopy)或其他分析儀器來完成。此外，未來將對其場發射特性加以量測，應用於場發射平面顯示技術。



**Figure 4.12** 利用 0.3M 草酸作為電解液配合陽極氧化法生成大尺寸奈米柱陣列：(a)AAO 模板俯視圖、(b)側視圖；(c)奈米柱陣列俯視圖、(d)側視圖



**Figure 4.13** 利用 0.3M 硫酸作為電解液配合陽極氧化法生成小尺寸奈米柱陣列：(a)AAO 模板俯視圖、(b)側視圖；(c)奈米柱陣列俯視圖、(d)側視圖



**Figure 4.14** 奈米柱 EDS 成分分析，由能量分佈光譜可知奈米柱成分含 Ta 及 O 原子，即為  $\text{TaO}_x$



## 第五章 結論

---

---

本研究成功在矽基材上利用陽極氧化處理法配合草酸與硫酸兩種不同電解液，製備出孔洞直徑為 70nm 以及 25nm 左右的 AAO 模板。並改變陽極處理電壓調整孔洞間距(85~140nm)；以及改變擴孔時間調整孔洞直徑(50~70nm)，利用其表現出的線性關係達到很容易地製備出所需孔洞間距與大小的 AAO 模板。此外，本研究利用調整擴孔時間與第二階段陽極處理時間，製備出高中低三種不同深寬比的 AAO 模板(3.33、11.67、22.22)。本研究沉積陽極處理阻障層  $\text{SiO}_2$ ，配合黃光微影以及乾式蝕刻的方法，製備出大小為  $100\mu\text{m}\times 100\mu\text{m}$  的 pattern，達成選區成長 AAO 模板的目的。

成功製備出 AAO 模板之後，本研究使用 thermal CVD 在  $500^\circ\text{C}$  及適當的氣體流量下輔助成長出高密度的奈米碳管陣列，其起始電場 ( $E_{t0}$ ) 為  $2.8 \text{ V}/\mu\text{m}$ ，最大電流密度可以達到  $100\text{mA}/\text{cm}^2$ ，場發射增強因子  $\beta$  數值為 2100。接著本研究改變奈米碳管製程氣體流量，觀察對碳管成長與場發射性質的影響。發現當固定乙烯流量降低氫氣流量時，奈米碳管生長密度降低且場發射性質也變差，可能原因為 AAO 表面非晶質碳沉積所造成；而固定氫氣流量降低乙烯流量時，對碳管生長及場發射性質的影響不太。

最後使用陽極氧化法及 AAO 模板輔助成長奈米柱陣列，在草酸及硫酸兩種不同電解液作用下，可以得到尺寸大小為 80nm 及 40nm 的奈米柱。經過 EDS 分析後，發現其成分應為  $TaO_x$ 。



## 參考文獻

---

- [1] A. Halimaoui, Y. Campidelli, P. A. Badoz, and D. Bensahel, *J. Appl. Phys.* 78, 3428(1995).
- [2] Takashi Tsuboi, Tetsuo Sakka, and Yukio H. Ogata, *J. Appl. Phys.* 83, 4501(1998).
- [3] A. P. Li, F. Müller, A. Birner, K. Nielsch, and U. Gösele, *J Appl. Phys* 84, 6023 (1998).
- [4] J. Li, C. Papadopoulos, and J. M. Xu, and M. Moskovits, *Appl. Phys. Lett.*, 75, 367 (1999).
- [5] A.P. Li, F. Müller, A. Birner, K. Nielsch, and U. Gösele, *Adv. Mat.* 11, 483(1999).
- [6] E. J. Bae, W. B. Choi, K. S. Jeong, J. U. Chu, G. Su. Park, S. Song, and I. K. Yoo , *Adv. Mat.* 14, 277(2002).
- [7] F. Ito, Y. Tomihari, Y. Okada, K. Konuma, and A. Okamoto, *IEEE Elect. Dev. Lett.* 22, 426(2001).
- [8] H. J.Kim, J. H. Han , W. S. Yang , J. B. Yoo , C.Y. Park , I. T. Han , Y. J. Park , Y. W. Jin , J. E. Jung , N. Lee , and J. M. Kim, *Mat. Sci. and Eng.* 16, 27(2001).
- [9] S. Iijima, *Nature*, 354, 56 (1991).
- [10] Thess, A., Lee, R., Nikolaev, P. et al., *Science*, 273, 483 (1996).
- [11] Collins, P. G., Zettl, A., Bando, H. et al., *Science*, 278, 100(1997).
- [12] Liu Jie, Rinzler, A. G., Dai Hongjie et al., *Science*, 280, 1253(1998).
- [13] J. Kong, H. T. Soh, H. T., A. M. Cassell, et al., *Nature*, 395, 878(1998).

- [14] O. M. Kuttel, O. Groening, C. Emmenegger, and L. Schlapbach, *Appl. Phys. Lett.*, 73, 2113 (1998).
- [15] L. C. Qin, D. Zhou, A. R. Krauss and D. M. Gruen, *Appl. Phys. Lett.* 72, 3437(1998).
- [16] Y. H. Lee, S. G. Kim and D. Tománek, *Phys. Rev. Lett.* 78, 2393(1997).
- [17] R. S. Chen, Y. S. Huang, C. S. Hsieh, D. S. Tsai, and K. K. Tiong, *Appl. Phys. Lett.*, 84, 1552 (2004).
- [18] Y. K. Tseng, C. J. Huang, H. M. Chen, I. N. Lin, K. S. Liu, and I. Cherng, *Adv. Funct. Mater.*, 13, 811(2003).
- [19] S. H. Jo, J. Y. Lao, Z. F. Ren, R. A. Farrer, T. Baldacchini, and J. T. Fourkas, *Appl. Phys. Lett.*, 83, 4821(2003).
- [20] Y. B. Li, Y. Bando, and D. Golberg, *Appl. Phys. Lett.*, 82, 1962 (2003).
- [21] P. L. Chen, J. K. Chang, C. T. Kuo, and F. M. Pan, *Electrochemical and Solid-State Lett.* , to be published(2005).
- [22] D. N. Davydov, P. A. Sattari, D. AlMawlawi, A. Osika, T. L. Haslett, and M. Moskovits, *J. Appl. Phys.* 86, 3983 (1999).
- [23] Tatsuya Iwasaki, Taiko Motoi, and Tohru Den, *Appl. Phys. Lett.*, 75, 2044 (1999).
- [24] P. L. Chen, J. K. Chang, C. T. Kuo, and F. M. Pan, *Appl. Phys. Lett.*, 86, 123111 (2005).
- [25] Kornelius Nielsch, Frank Muller, An-Ping Li, and Ulrich Gosele , *Adv. Mater.* 12, 582 (2000).
- [26] K. Nielsch, R. Hertel, R. B. Wehrspohn etc., *IEEE*. 38, 2571 (2002).
- [27] Robert M. Metzger, Valery V. Konovalov, Ming Sun., *IEEE*. 36, 30

(2000).

[28] Y. Li et al., Appl. Phys. Lett. 76, 2011 (2000).

[29] Y. Kanamori, K. Hane, H. Sai, H. Yugami, Appl. Phys. Lett. 78, 142(2001).

[30] Y. Kanamori and K. Hane, Appl. Phys. Lett. 78, 142 (2001).

[31] Cheonho Yoon and Jung Sang Suh, Bull. Korean Chem. Soc 23, 1519 (2002).

[32] Z. Wang, Y.-K. Su, H.-L. Li, Appl. Phys. A 74, 563 (2002).

[33] Jung Sang Suh and Jin Seung Lee, Appl. Phys. Lett. 75, 2047 (1999).

[34] Diyaa Almawlawi, Ken A. Bosnick, Anita Osika, and Martin Moskovits, Adv. Mater. 12, 1252 (2000).

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

[36] G.E. Thompson, Thin solid films. 297, 192 (1997).

[37] O. Jessensky, F. Muller, U. Gosele, Appl. Phys. Lett. 72, 1173 (1998).

[38] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and R. Saito, Carbon, 33, 883 (1995).

[39] J. C. Charlier and J. P. Issi, Appl. Phys. A : Materials Science & Processing, 67, 79 (1998).

[40] M. D. Haus, G. Dresselhaus, P. Eklund, and R. Saito, Physics World, January, 33 (1998).

[41] J. W. Mintmire and C. T. White, Applied Physics A : Materials Science & Processing, 67, 65 (1998).

- [42] 李元堯，奈米學程教材，國立中正大學，民國九十二年。
- [43] A. M. Rao, D. Jacques, R. C. Haddon, W. Zhu, C. Bower, S. Jin, *Applied Physics Letters*, 2000, 76, pp.3813-3815.
- [44] O. Groning, O. M. Kuttel, C. H. Emmenegger, P. Groning, L. Schlapbach, *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 18, 665 (2000).
- [45] T. W. Ebbesen, P. M. Ajayan, H. Hiura, and K. Tanigaki, *Nature*, 367, 519 (1994).
- [46] T. W. Ebbesen and P. M. Ajayan, *Nature*, 358, 220 (1992).
- [47] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y. H. Lee, S. G. Kim, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, G. E. Scuseria, D. Tomanek, J. E. Fischer, and R. E. Smalley, *Science*, 273, 483 (1996).
- [48] M. Endo, K. Takeuchi, S. Igarashi, K. Kobori, M. Shiraishi, and H. W. Kroto, *J. Phys. Chem. Solids*, 54, 1841 (1993).
- [49] B. C. Statishkumar, A. Govindaraj, and C. N. R. Rao, *Chem. Phys. Lett.*, 307, 158 (1999).
- [50] V. Ivanov, J. B. Nagy, Ph. Lambin, A. Lucas, X. B. Zhang, X. F. Zhang, D. Bernaerts, G. Van Tendeloo, S. Amelinckx, and J. Van Landuyt, *Chem. Phys. Lett.*, 223, 329 (1994).
- [51] Y. C. Choi, Y. M. Shin, S. C. Lim, D. J. Bae, Y. H. Lee, B. S. Lee, and D. Chung, *J. Appl. Phys.* 88, 4898 (2000).
- [52] Y. Chen, L. P. Guo, D. J. Johnson, and R. H. Prince, *J. Cryst. Growth*, 193. 342 (1998).
- [53] C. Bower, W. Zhu, S. Jin, and O. Zhou, *Appl. Phys. Lett.*, 77, 830 (2000).
- [54] V. I. Merkulov, D. H. Lowndes, Y.Y. Wei, G. Eres, and E. Voelkl,

Appl. Phys. Lett., 76, 3555, (2000).

[55] Z. F. Ren, Z. P. Huang, J. W. Xu, J. H. Wang, P. Bush, M. P. Siegal, and P. N. Provencio, Science, 282, 1105 (1998).

[56] C. Bower, O. Zhou, W. Zhu, D. J. Werder, and S. Jin, Appl. Phys. Lett., 77, 2767 (2000).

[57] Shoushan Fan, Michael G. Chapline, Nathan R. Franklin, Thomas W. Tomblor, Alan M. Cassell, Hongjie Dai, Science, 283, 512 (1999).

[58] A. Mozalev, A. Surganov, S. Magaino, Electrochimica Acta, 44, 3891(1999).

[59] J. M. Bonard, J. P. Salvetat, T. Stöckli, Walt A. de Heer, L. Forró, and A. Châtelain, Appl. Phys. Lett., 73, 918 (1998).

[60] Jung Sang Suh, Kwang Seok Jeong, Jin Seung Lee, and Intaek Han, Appl. Phys. Lett., 80, 2392 (2002).

[61] Y. C. Choi, S. C. Lim, D. J. Bae, Y. H. Lee, B. S. Lee, G. S. Park, W.B. Choi, N. S. Lee, and J. M. Kim, J. Vac. Sci. Technol. A, 18, 1864 (2000).

[62] Y. Chen, Z. L. Wang, J. S. Yin, D. J. Johnson and R. H. Prince, Chem.Phys. Lett. 272, 178 (1997).