

國立交通大學

材料科學與工程研究所

博士論文

氧化鋁與氧化鈦奈米管的製作與應用研究

(A Study on Fabrication and Application of  
Alumina and Titania Nanotubes)

研究生：林金雄

指導教授：劉增豐 博士

共同指導教授：刁維光 博士

中華民國九十七年一月

## 摘要

本研究利用陽極處理法，製作具規則性排列之鋁陽極處理膜 (anodic aluminum oxide, AAO)與鈦陽極處理膜 (anodic titanium oxide, ATO)，多孔性材料均具有大表面積的特性，其中 AAO，具有較佳的機械強度，適用於模板材料。本研究利用 AAO 為模板並製出線徑為 60nm 的金-矽共晶奈米線。ATO 具有超親水特性與半導體的光電特性，適用於表面自我清潔的材料與太陽能電池的材料。本研究利用 ATO 的奈米管特性，使水滴於 ATO 表面不需經紫外光照射，即可達接觸角為  $0^\circ$  的目的。而於太陽能電池的陽極材料應用方面，此大表面積之 ATO 膜可提升光敏化染料於陽極材料上的吸附量。鋁板與鈦板經陽極處理後，可使 AAO 奈米管的孔徑控制在 10 nm 至 300 nm 範圍內，管長控制在  $1\ \mu\text{m}$  至  $150\ \mu\text{m}$  範圍內，管密度約為  $10^8$  至  $10^{11}$  pore/cm<sup>2</sup>；而 ATO 的管徑可控制為 15 nm、100 nm、125 nm 等三種，管長為  $0.3\ \mu\text{m}$  至  $60\ \mu\text{m}$  範圍內，管密度約為  $10^8$  至  $10^{11}$  pore/cm<sup>2</sup>。

## Abstract

We made alumina and titania nanotube by anodization process. The anodic aluminum oxide is called AAO which has strong strength of structure that is suitable for template applications. The 60 nm diameter Au-Si eutectic nanowire was fabricated using AAO template by casting process. The anodic titanium oxide is called ATO which has super hydrophilic and semi-conductor properties that is suitable for the self-cleaning and photo-electronics materials. In our study, because the capillarity of ATO nanotube the contact angle between water and ATO is closed to  $0^\circ$  without UV irradiation. We also using ATO as dye sensitized solar cell anode to absorb the sensitized dye. A large surface of ATO improves the dye absorbance on the solar cell anode. The AAO pore size could be controlled in the 10 nm to 300 nm range, tube length is in the  $1\mu\text{m}$  to  $150\mu\text{m}$  range, and pore density is in the  $10^8$  to  $10^{11}$  pore/ $\text{cm}^2$ . Also, The AAO pore size could be controlled to 15 nm 、 100 nm 、 125 nm, tube length is in the  $0.3\mu\text{m}$  to  $60\mu\text{m}$  range, and pore density is in the  $10^8$  to  $10^{11}$  pore/ $\text{cm}^2$ .

## 誌 謝

由衷感謝指導教授劉增豐教授及共同指導教授刁維光教授七年多來對一位在職生的熱心指導與諄諄教誨，又能以體諒、包容及給予很多的自由發揮空間，方能使實驗工作進行順利並完成此論文。恩師劉教授及刁教授的提攜之恩沒齒難忘。於此，僅獻上最高的謝意及敬意。另外亦要感謝朝春光教授的鼓勵，當年曾允許及鼓勵與陳建仲同學一起合作及切磋，方能有今日的成果，在此亦要一併感恩與致謝。而各位口試委員的鼓勵、指導及成全，於此亦要致上無限的感恩與謝意。

七年多來個人歷經大病三次及胞弟過世的打擊，有好幾次萌生放棄攻讀博士的念頭，幸有同學亦是室友的陳建仲博士多次的鼓勵及指導，方能堅持到今天，陳博士真是良師益友，特此致謝。另外，交大材料所實驗室的學長及學弟妹、應化所學妹陳鈺菁及學弟妹，還有建國科技大學李顯億博士及國立勤益科技大學同事張子欽博士，鄭文達博士，及邱維銘博士等人，對我亦有諸多的鼓勵及協助，於此亦要表達個人深深的謝意！

在實驗器具、模具、零件的設計及製作方面。特別感謝邱作成及林建棟兩位老闆多年來的協助及歷經無數次的修改、重作、加工、趕工、廢寢忘食加班及在經費上的友情贊助，方能建立今日的實驗設備，

此種恩澤不敢忘懷，特此致謝。

最後要感謝我敬愛的母親。由於她的期許，讓我產生了勇往直前的動力，亦要感謝家人，姑姑、姊姊、姊夫、及弟弟在精神上、經濟上的支援和對媽媽的費心照顧，方能減少我內心很多的掛碍，另外亦要感謝我賢慧的內人徐肇君女士，由於她任勞任怨的幫忙照顧三個可愛的兒女及對我的一切付出，方能讓我在無後顧之憂的情況下，能專心的在教學與研究方面下功夫。當然，曾經幫助或鼓勵過我的人實在太多了，由於篇幅有限，無法一一列名致謝，特此致歉。於此，僅將此論文成果獻給所有關心及幫助過我的人，尤其是歸空多年的亡父，願以此博士學位告慰他老人家在天之靈以及無盡的追思。



# 目錄

中文摘要	I
英文摘要	II
誌謝	III
目錄	V
表目錄	VII
圖目錄	VIII
<b>第一章 簡介</b>	<b>1</b>
<b>第二章 文獻回顧</b>	<b>3</b>
2-1 奈米材料之物理特性	3
2-2 奈米材料之應用	4
2-3 金屬的鈍化與陽極處理	9
2-4 鋁陽極處理	11
2-5 硫酸陽極氧化法	14
2-6 二氧化鈦特性	16
2-7 二氧化鈦的陽極處理	18
2-8 二氧化鈦的光觸媒與表面自我清潔應用	19

<b>第三章 實驗方法</b> .....	<b>21</b>
3-1 鋁陽極處理成長 AAO 膜.....	21
3-2 金矽合金奈米線之製作.....	22
3-3 鈦陽極處理成長 ATO 膜.....	23
3-4 ATO 膜之表面自我清潔特性測試.....	24
3-5 ATO 膜對 N3 染料之吸附特性測試.....	24
<b>第四章 結果與討論</b> .....	<b>25</b>
4-1 AAO 的顯微影像分析.....	25
4-2 金-矽合金奈米線的特性.....	31
4-3 ATO 的特性.....	43
4-4 ATO 的成長速率.....	50
4-5 Ti-TiO <sub>2</sub> 的界面氧化層.....	56
4-6 ATO 表面自我清潔特性.....	63
4-7 ATO 對於 N3 染料的吸附特性.....	70
<b>第五章 結論</b> .....	<b>75</b>
<b>第六章 參考文獻</b> .....	<b>77</b>
<b>第七章 著作</b> .....	<b>83</b>

## 表目錄

表 1、金，矽之氣相生成物和氧化物之熱力學平衡式。·····	37
表 2、Ti-O 各氧化物之熱力學平衡式。·····	62
表 3、鈦板-ATO 試片經 450°C 退火後各氧化物介面間之平衡反應 式平衡氧分壓值。·····	62





## 圖目錄

- 圖 1、具規則性排列之氧化鋁奈米管結構示意圖.....11
- 圖 2、金屬陽極處理之反應示意圖.....11
- 圖 3、鋁離子與氧離子於電解液中結合後形成氧化鋁層之示意圖...13
- 圖 4、AAO 的顯微結構(a)正面 (b)背面 (c)側面 (d)薄膜厚度.....26
- 圖 5、AAO 的背面顯微結構；(a)阻障層覆蓋在背面孔洞上  
(b)去除阻障層.....27
- 圖 6、不同孔徑的 AAO 模板；(a)10nm (b)20nm (c)40nm  
(d)50nm (e)70nm (f)90nm (g)250nm (h)300nm.....28
- 圖 7、AAO 在 10 vol.% 硫酸溶液, 18V, 25°C 的陽極處理條件下  
膜厚的成長速率約為 10 $\mu$ m/hr (a)1hr, 16 $\mu$ m (b)2hr, 25 $\mu$ m  
(c)3hr, 32 $\mu$ m (d)4hr, 43 $\mu$ m (e)5hr, 51 $\mu$ m (f)8hr, 78 $\mu$ m.....39
- 圖 8、AAO 在 3 vol.% 草酸溶液, 40V, 25°C 的陽極處理條件下，  
膜厚的成長速率約為 6 $\mu$ m/hr；(a)1hr, 8 $\mu$ m (b)3hr, 23 $\mu$ m  
(c)4hr, 26 $\mu$ m (d)5hr, 40 $\mu$ m (e)10hr, 60 $\mu$ m (f)19hr, 115 $\mu$ m。.....30
- 圖 9、金-矽(Au-Si)二元相平衡圖.....33
- 圖 10、不同組成之金-矽合金光學顯微(OM,optical microscopy)  
組織圖。(a)2.3 wt% Si-Au 亞共晶, (b)2.8 wt% Si-Au 共晶  
(c)4.0 wt% Si-Au 過共晶。.....34
- 圖 11、不同組成之金-矽合金 掃描微熱差分分析(DSC,Differential  
Scanning Calorimetry Analyzer)圖 (a)2.3 wt% Si-Au 亞共晶  
(b)2.8 wt% Si-Au 共晶 (c)4.0 wt% Si-Au 過共晶。.....35
- 圖 12、X 光繞射頻譜圖(XRD, X-ray Diffraction)；  
(a)單晶(111)矽晶片(b)金-矽共晶合金。.....36

圖 13、金，矽氣相生成物於不同溫度下之蒸氣壓。	38
圖 14、元素與化合物間之平衡氧分壓圖。(a)Au <sub>(s)</sub> /Au <sub>2</sub> O <sub>3(s)</sub> (b)Si <sub>(s)</sub> /SiO <sub>2(s)</sub> (c)Si <sub>(g)</sub> /SiO <sub>2(g)</sub> 。	39
圖 15、金-矽共晶合金掃描電子顯微(SEM, scanning electron microscopy)組織圖與元素能量散佈分析圖(EDS, Energy Dispersive Spectroscopy)；(a)低倍率之金-矽共晶合金 SEM 圖 (b)高倍率之金-矽共晶合金 SEM 圖(c)金-矽共晶合金之 EDS 圖。	41
圖 16、金-矽共晶合金奈米線於 AAO 模板中形成的 SEM 圖。	42
圖 17、金-矽共晶合金奈米線的 TEM 影像，黑點為矽元素	42
圖 18、鈦板經 0.5vol.% HF 電解液陽極處理後之(a)表面影像 (b)側面影像。	44
圖 19、SEM 影像顯示 TiO <sub>2</sub> 奈米管之顯微結構；(a)奈米管之密度約為 10 <sup>10</sup> ~10 <sup>11</sup> pore/cm <sup>2</sup> (b)奈米管之管徑為 100 nm (c)奈米管之長度為 3μm，(d) 奈米管背面之阻障層結構	45
圖 20、ATO 管壁為螺旋結構；(a)、(b) SEM 顯微影像 (c) TEM 顯微影像。	46
圖 21、TiO <sub>2</sub> 奈米管的形成反應示意圖。	47
圖 22、緻密氧化層覆蓋於奈米管結構上。	48
圖 23、陽極處理條件不佳所形成的 ATO 局部顯微組織；(a)表層緻密性氧化層 (b)表層不完整奈米管 (c)內層奈米洞 (e)內層奈米管。	49
圖 24、陽極處理條件不佳時 ATO 的側面顯微結構影像。	49
圖 25、電解液的 pH 值與陽極處理時間對 ATO 長度成長速率的影響。	51

- 圖 26、ATO 於 pH=5.5、25V、25°C、17 小時的陽極處理條件下，厚度成長速率隨著電解液的溫度上升而增加；  
(a) 20°C, 5.7 $\mu$ m (b) 25°C, 21.3 $\mu$ m (c) 50°C, 35.4 $\mu$ m。……52
- 圖 27、ATO 於 pH=6.4、60V、25°C、15 小時的陽極處理條件下，厚度成長速率隨著電解液中的氟離子濃度上升而增加；(a) 0.25%, 18.4 $\mu$ m (b) 0.5%, 3.2 $\mu$ m。……53
- 圖 28、ATO 於相同的電解液與陽極處理時間條件下，不同的外加電壓值(a)30V 與(b)60V 並不影響 ATO 厚度的成長速率……54
- 圖 29、ATO 於相同的電解液與陽極處理時間條件下，不同的外加電壓值影響 ATO 奈米管徑的尺寸；(a)30V, 100nm 與 (b)60V, 210nm。……55
- 圖 30、Ti-O 相平衡圖。……56
- 圖 31、XRD 頻譜圖來比較鈦板上二氧化鈦奈米管於退火前與退火後之結晶相變化情形；(a) TiO<sub>2</sub> 於退火前為 amorphous (b)退火後為 anatase 相。……57
- 圖 32、鈦板與 TiO<sub>2</sub> 奈米管之介面 SEM 影像圖；(a)退火前鈦板表面為直接的 TiO<sub>2</sub> 奈米管 (b)退火後 TiO<sub>x</sub> 氧化物形成於 Ti-TiO<sub>2</sub> 之介面間。……59
- 圖 33、鈦板-TiO<sub>2</sub> 奈米管熱處理前後之介面線掃描圖，紅色線為鈦的成份，青色線為氧的成份。……60
- 圖 34、各氧化鈦與鈦間之平衡氧分壓曲線。……61
- 圖 35、鈦板-ATO 試片經 450°C 退火後於介面間之各氧化物與其平衡氧分壓值。……61
- 圖 36、鈦板表面經熱處理後之 SEM 影像；(a)表面型態 (b)側面厚度。……65
- 圖 37、鈦板表面經陽極處理與熱處理後之 SEM 影像。……66

圖 38、TiO <sub>2</sub> 光-電反應機制圖。	66
圖 39、180° 與 0° 之接觸角示意圖；(a)當液體之單位表面能小時，則接觸角大，液體容易在固體表面形成趨近於 180° 大接觸角之液珠狀。(b) 當液體之單位表面能大時，則接觸角小，液體容易在固體表面形成趨近於 0° 小接觸角之水膜狀。	67
圖 40、楊式方程式示意圖。	67
圖 41、水滴於(a)鈦板與緻密性 TiO <sub>2</sub> 薄膜經紫外光照射(b)0 min (c)10 min (d)20 min 後表面之接觸角。	69
圖 42、水滴於多孔性氧化鈦薄膜上之接觸角(未照射紫外光)	69
圖 43、N3 dye 之分子結構式。	70
圖 44、緻密 TiO <sub>2</sub> 薄膜於鈦板上的吸收光譜圖。	71
圖 45、N3 dye 在緻密 TiO <sub>2</sub> 薄膜(0.9μm)上的吸收光譜圖。	72
圖 46、N3 dye 在 ATO 薄膜(0.3μm)上的吸收光譜圖。	73
圖 47、N3 dye 在管長為(a)1.5μm,與(b)3.2μm ATO 薄膜上的吸收光譜圖	73
圖 48、N3 dye 在管長為 3.2μm ATO 薄膜上經(a)4 小時與 (b)16 小時浸泡後的吸收光譜圖。	74

# 第一章 簡介

陽極處理氧化鋁 (anodic aluminum oxide; AAO)與陽極處理氧化鈦 (anodic titanium oxide; ATO) 均具自我組裝(self-assembly)奈米管之特性，AAO 為機械結構性強之絕緣 ( $E_g=7\sim9.5$  eV) 材料，適合用於模板(template)材料，而 ATO 為半導體 ( $E_g=3.0\sim3.2$  eV) 與超親水(接觸角趨近於零度)特性之材料，適用於光電材料與表面自我清潔材料。文獻中對於 AAO 的研究已相當完整，AAO 的孔徑尺寸可由電解液的種類與外加電壓值控制，由實驗經驗式中，外加電壓與孔徑尺寸的關係式為： $C=mV$ ，而孔洞尺寸則可由下式表示： $V=(2R-10)/2$  其中，C: cell size (nm)，R: radius (nm)，V: anodizing voltage (V)，m:a constant。若依電解液特性來區分，AAO 依孔徑大小，大致可區分為硫酸、草酸、與磷酸系列。其中硫酸系列可製得 AAO 孔徑為 10 至 40nm，草酸系列為 40 至 100nm，磷酸系列為 100 至 500nm。本研究利用習知之電解拋光與二步驟式鋁陽極處理(two-step anodization)技術，製出高品質之 AAO，並調整電解液種類、外加電壓值、擴孔時間、與陽極處理時間等實驗參數，可控制 AAO 奈米管的孔徑在 10nm 至 300nm 範圍內，管長控制在  $1\mu\text{m}$  至  $150\mu\text{m}$  範圍內，管密度約為  $10^8$  至  $10^{11}$  pore/cm<sup>2</sup>。一般  $\alpha$  相之  $\text{Al}_2\text{O}_3$  為具有高熔點( $2054^\circ\text{C}$ )、高硬度(1800 Hv) 、機械強度較高、絕緣電阻大 ( $E_g=7\sim9.5$

eV)、耐磨、耐腐蝕等特性之陶磁材料。因此具奈米管結構之 AAO 適合於高溫用之模板材料，本研究中，利用 AAO 為奈米模板經真空壓鑄製程，製得金-矽共晶奈米線，合金奈米線不易以半導體之真空蒸(或濺)鍍製程或傳統之電鍍方法製出，然而，利用真空壓鑄模板法可製得化學計量比(stoichiometry)準確之多元合金奈米線。

相對於 AAO 的研究，僅少數文獻對於 ATO 的製程與反應機構進行探討，ATO 雖為一簡便之製程，然而要獲得一高品質之 ATO，需來自於精準的實驗參數控制，如溫度與外加電壓對於 ATO 相變化的影響、氧分壓對於 ATO 氧化層成份的影響、電解液與外加電壓對奈米管孔徑與長度的影響等因素，都值得進一步的深入探討與研究。本研究利用製作 AAO 的經驗，成功地製出高品質之 ATO 奈米管材料，同時經由陽極處理條件的變化，使得 ATO 具有不同的顯微組織型態。本論文亦對 ATO 的形成機構與顯微特性進一步地深入探討，並探討 ATO 於表面自我清潔與太陽能電池材料的實際應用。



## 第二章 文獻回顧


### 2-1 奈米材料之物理特性

奈米 (nanometer) 是一個長度的單位。1 奈米 = 十億分之 1 米 ( $10^{-9}$  meter)，約為分子或 DNA 的大小，或是頭髮寬度的十萬分之一。奈米結構的大小約為 1~100 奈米，即介於分子和次微米之間。在如此小的尺度下，古典理論已不敷使用，量子效應 (quantum effect) 已成為不可忽視的因素，再加上表面積所佔的比例大增，物質會呈現迥異於巨觀尺度下的物理、化學和生物性質。以無人不愛的黃金為例，當它被製成金奈米粒子 (nanoparticle) 時，顏色不再是金黃色而呈紅色，說明了光學性質因尺度的不同而有所變化。又如石墨因質地柔軟而被用來製作鉛筆筆芯；但同樣由碳元素構成、結構相似的碳奈米管，強度竟然遠高於不銹鋼，又具有良好的彈性，因此成為顯微探針及微電極的絕佳材料。

奈米結構除了尺寸小之外，往往還擁有高表面/體積比、高密度堆積以及高結構組合彈性的特徵。所謂的奈米科技便是運用我們對奈米系統的了解，將原子或分子設計組合成新的奈米結構，並以其為基本「建築磚塊」 (building block)，加以製作、組裝成新的材料、元件或系統。因此，在製程的觀念上，奈米科技屬於「由小作

大」(bottom up)，與半導體產業透過光罩、微影、蝕刻等「由大縮小」(top down)的製程相當不同。奈米科技涵蓋的領域甚廣，從基礎科學橫跨至應用科學，包括物理、化學、材料、光電、生物及醫藥等。例如奈米科技專家利用一種一端呈輪狀的合成酵素來驅動微型螺旋槳，製造出大小僅十幾奈米的分子馬達，成為分子機械上的一大突破。又例如 IBM 已成功地採用半導體碳奈米管製成場效電晶體，並進一步製作出單分子邏輯閘，是為分子電子學上的一大進展。<sup>[1-3]</sup>

## 2-2 奈米材料之應用



奈米材料是近年來不管在基礎學科或高科技產業中相當熱門的一個課題，就奈米材料領域而言，它包括零維奈米顆粒材料、一維奈米材料(奈米管、奈米線、奈米棒、奈米帶、奈米纜)、二維奈米薄膜、奈米多層膜以及由奈米顆粒和奈米纖維構成的三維奈米體材料。由於材料在奈米尺度下，其物理及化學性質出現許多塊材所觀察不到的特性，如奈米量子效應、量子限域效應(quantum confinement)、奈米粒子表面效應...等<sup>[4-10]</sup>，因此有大量的研究人員投入此一熱門的領域。另一方面隨著網路數位時代的來臨，電腦的運算速度必須大量的提昇，但相對地元件的尺寸也以相同的速度縮



小。以目前半導體製程來看，元件的密度及線寬似乎很難有巨大的突破，因此奈米材料提供一個新的構想來克服傳統製程方法所難以達到的障礙。大塊金屬具有不同顏色的光澤，這顯示它們對可見光範圍各種顏色(波長)的反射吸收能力不同。當尺寸減小到奈米量級時，各種金屬奈米微粒幾乎都呈黑色，它們對可見光的反射率極低，例如鉑奈米粒子的反射率為 1%，金奈米粒子的反射率小於 10%。這種對可見光低反射率、強吸收率導致粒子變黑<sup>[11-16]</sup>。

在光學性質方面，當材料尺寸小至某一程度，也就是粒子小於塊材的激子半徑(exciton length)，此時奈米材料會有量子侷限效應(quantum confinement length)，量子點(quantum dots)會向原子與分子一樣具有不連續的能階，且變化粒子大小時，能隙(energy gap)也會因粒子大小不同而不同。經科學家理論計算，量子點(quantum dots)、量子線(quantum wires)、量子井(quantum well)、塊材(bulk materials)，它們的能階密度(density state)上均不相同，這代表了它們在光學性質上亦有不尋常的異常。另外由於奈米粒徑小於一般紫外光、可見光或紅外光波長，所以造成粒子對光的反射及散射能力大減。例如當黃金被細分到小於光波長的尺寸時，即失去了原有的富貴光澤而呈黑色。事實上，所有的金屬在超微顆粒狀態都呈現微黑色。尺寸越小，顏色越黑，銀白色的鉑(白金)變成鉑黑，金屬鉻變成鉻黑<sup>[18-21]</sup>。由此可見，金屬超微顆粒對光的反射率

很低，通常可低於 1%，大約幾微米的厚度就能完全消失。利用這個特性可以作為高效率的光熱、光電等轉換材料，可以高效率地將太陽能轉為熱能、電能。此外，又有可能應用於紅外線敏感元件、紅外隱身技術等。

在熱性質方面，固態物質在其形態為大尺寸時，其熔點是固定的，超微細化後卻發現其熔點將顯著降低，當顆粒尺寸小於 10nm 時尤為顯著。例如，金的標準熔點(Normal Melting Point)為 1064°C，當顆粒尺寸減小到 10nm 時，則熔點為 327°C，當尺寸減小到 2nm 時的熔點僅為 27°C 左右；銀的標準熔點為 963°C，而超微顆粒的熔點可低於 100°C。因此，超細銀粉製成的導電漿料可以進行低溫燒結，此時元件的基片不必採用耐高溫的陶瓷材料，甚至可用塑膠。採用超細銀粉漿料，可使膜厚均勻，覆蓋面積大，既省材料又具高質量。日本川旗製鐵公司採用 0.1~1 $\mu$ m 的銅、鎳超微顆粒製成導電漿料可以代替鈮與銀等貴金屬。例如，在鎢顆粒中附加 0.1%~0.5% 重量比的超微鎳顆粒後，可使燒結溫度從 3000°C 降低到 1200°C~1300°C，以致可在較低的溫度下燒製成大功率半導體管的基片。

在催化性質方面，由於奈米粒子體積非常小，材料表面原子與整體材料原子的個數比例值就非常顯著，而固體表面原子的熱穩定性與化學穩定性都要比內部原子要差得多，所以表面原子的多寡代表了催化的活

性，即大表面是一種好觸媒可以提升  $\text{CO} + \text{H}_2$  反應催化能力<sup>[22-28]</sup>。

在磁性性質方面，人們發現鴿子、海豚、蝴蝶、蜜蜂等以及生活在水中的趨磁細菌等生物體中存在超微的磁性顆粒，使這類生物在地磁場導航下能辨別方向，具有回歸的本領。磁性超微顆粒實質上是一個生物磁羅盤，生活在水中的趨磁細菌依靠它游向蘊藏豐富資源的水底。通過電子顯微鏡的研究說明，在趨磁細菌體內通常含有直徑約為  $2 \times 10^{-2} \mu\text{m}$  的磁性氧化物顆粒。小尺寸的超微顆粒磁性與大塊材有顯著的不同，大塊材的純鐵矯頑力約為  $80 \text{A/m}$ ，當顆粒尺寸減小到  $2 \times 10^{-2} \mu\text{m}$  以下時，其矯頑力可增加 1 千倍，若進一步減小其尺寸，大約小到  $6 \times 10^{-2} \mu\text{m}$  時，其矯頑力反而降低到零，呈現出超順磁性。利用磁性超微顆粒具有高矯頑力的特性，已做成高儲存密度的磁性紀錄磁粉，大量應用於磁帶、磁盤、磁卡以及磁性鑰匙等。利用超順磁性人們已將磁性超微顆粒製成用途廣泛的磁性液體。

在力學性質方面，陶瓷材料在正常情況下呈脆性，然而由奈米超微顆粒製成的奈米陶瓷材料具有大的界面，界面的原子排列是相當混亂的，原子在外力變形的條件下很容易遷移，因此會表現甚佳的韌性與一定的延展性，使陶瓷材料具有新奇的力學性質。美國學者報導氟化鈣奈米材料在室溫下可以大幅度彎曲而不斷裂。研究表明，人的牙齒之所以具有很有高的強度，是因為它是由磷酸鈣等奈米材料構成的。呈奈米晶

粒的金屬要比傳統的粗晶粒金屬硬 3~5 倍。至於金屬與陶瓷等複合奈米材料則可在更大的範圍內改變材料的力學性質，其應用前景十分寬廣。

球形顆粒的表面積與直徑的平方成正比，其體積與直徑的立方成正比，故其比表面積（表面積／體積）與其直徑成反比。隨著顆粒直徑變小，比表面積將會顯著增大，說明表面原子所佔的百分比將顯著地增加。對直徑大於  $0.1\mu\text{m}$  的顆粒表面效應可忽略不計，當尺寸小於  $0.1\mu\text{m}$  時，其表面原子百分比激劇增加，甚至 1 克奈米顆粒表面積的總和可高達  $100\text{m}^2$ ，這時的表面效應將不容忽略如奈米感測器乃是利用總表面積增加，使訊號敏感性增強，且粒徑變小導致孔徑變小使訊號傳遞迅速不受干擾，大大增加雜訊比。超微顆粒的表面與大塊物體的表面是十分不同的，若用高倍率電子顯微鏡對金屬超微顆粒（直徑為  $2\times 10^{-3}\mu\text{m}$ ）進行掃描攝像，實際觀察發現這些顆粒沒有固定的形態，隨著時間的變化會自動形成各種形狀（如立方八面體、十面體、二十面體等），它既不同於一般固體，又不同於液體，是一種準固體(quasi solid)<sup>[28-32]</sup>。在電子顯微鏡的電子束照射下，表面原子仿佛進入了沸騰狀態，尺寸大於  $10\mu\text{m}$  後才看不到這種顆粒結構的不穩定性，這時微顆粒具有穩定的結構狀態。超微顆粒的表面具有很高的活性，在空氣中金屬顆粒會迅速氧化而燃燒。如要防止自燃，可採用表面包覆或有意識地控制氧化速率，使其緩慢氧化而生成一極薄而密的氧化層，來確保表面穩定化。利用表面活

性，金屬超微顆粒可望成為新一代的高效催化劑成為儲氣材料以及低熔點材料。

### 2-3 金屬的鈍化與陽極處理

鈍化或稱為過動態是一種金屬特殊的現象，它產生的現象是使得原先易受腐蝕的陽極金屬反而受到保護。有些金屬在特定的環境下，會有活性的轉變，也就是原先活性很強的金屬，腐蝕速率應隨電極電位而增加，但是當陽極極化電位到達某一定電位時，腐蝕速率反而急遽下降，形成鈍化的現象，這種鈍化的現象可以使得原先容易受腐蝕的金屬(例如：鐵)，甚至在強酸中(例如：硝酸)也不會受到腐蝕。在活化-鈍化轉移的過程中，產生變化的臨界點電位稱為鈍化電位，此時金屬會產生一層 3nm 的鈍化膜，保護內部金屬不致遭受腐蝕。在工程應用上，鈍化可以在一定的控制下達到防止腐蝕的效果。容易產生鈍化現象的金屬有：鐵、鎳、鉻、鈦。在金屬活化區中，它的極化現象與一般非鈍化金屬相似，當電極間電位增加時，電流密度及腐蝕速率會隨著增加，可是當電位達到臨界電位，此時即進入鈍化區，其間電流密度驟減，腐蝕速率急遽降低，電位如果再持續增加，金屬就會形成過鈍化現象，此時腐蝕速率又會再度增加。利用金屬鈍化的特性，我們可以使其電位維持在鈍化區



內，達到特定金屬的防蝕效果。

鋁陽極處理時，由於水的電解在陽極產生初生態的氧，此氧立即與鋁陽極發生氧化反應而生成氧化膜。氧化膜又在酸性的電解液中發生部分溶解。氧化膜部分溶解是陽極處理過程中所必須的，否則由於氧化膜的電絕緣性，將無法維持一定的電流使氧化膜繼續生成。陰極只引起導電作用並析出氫氣。陽極膜的生長過程包括兩個方面：一.膜的電化學生長過程；二.膜的化學溶解過程。這兩個過程缺一不可，而且必須生成過程的速度大於溶解速度。少數金屬之表面遭氧化後，其氧化膜緻密具有保護性，可防止金屬腐蝕，因此利用陽極電流強迫其繼續氧化，以增厚氧化膜。

一些金屬如鋁、鈮、鈮、鈦、鈦、鎢、鋳等金屬經陽極處理後，於表面可形成緻密的氧化層，當在電解液中加入氧化酸如硫酸、草酸、或磷酸等，配合適當的陽極處理電壓，則可使原本緻密的氧化層形成具規則排列性佳之奈米管結構<sup>[33-38]</sup>。如圖 1 為氧化鋁奈米管結構示意圖。

金屬陽極處理之反應示意圖如圖 2 所示，其中 M 為金屬、 $M^n$  為金屬離子、 $O^{2-}$  為氧離子，當外加一電壓於陽極之金屬基材上，則基材上之金屬解離成離子而溶於電解液中，此時電解液同時產生氧離子，與金屬離子結合後形成氧化層附蓋於金屬表面，即陽極處理。此過程中可控制之參數如陽極試片表面之粗糙度、外加電壓或電流密度

值、電解液的成份、電解液之溫度與攪拌情形等<sup>[39-42]</sup>。

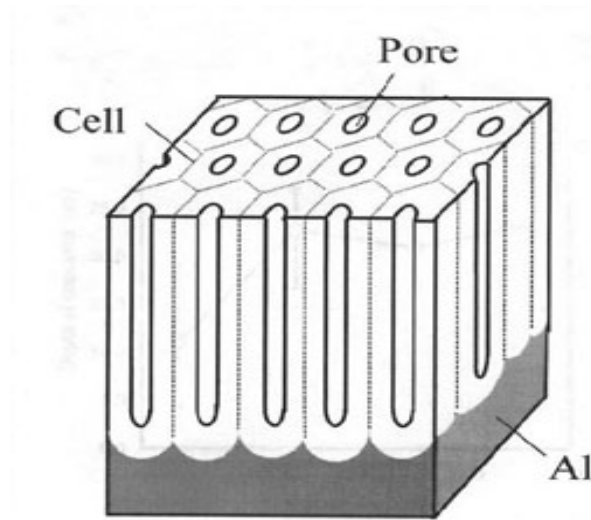


圖 1、具規則性排列之氧化鋁奈米管結構示意圖。

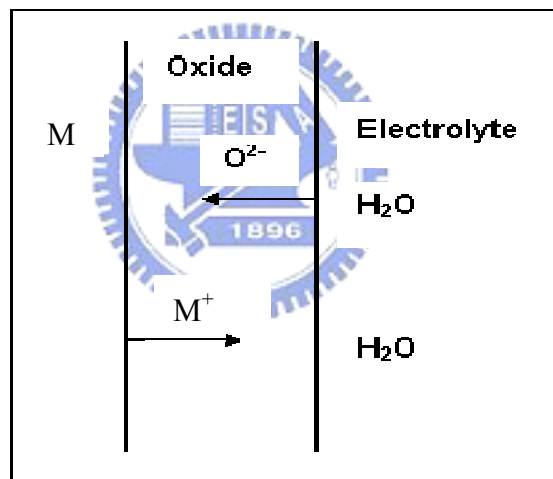


圖 2、金屬陽極處理之反應示意圖。

## 2-4 鋁陽極處理

陽極氧化膜具有硬度高、耐磨性能好、化學穩定性高、吸附能力高、阻抗性高、與基體金屬的結合力強等特性。利用電化學方法在鋁和鋁合金的表面生成氧化膜的機制，根據實驗的觀察和分析認為，電化學氧化膜的生成是兩種不同的化學反應同時進行的結果。

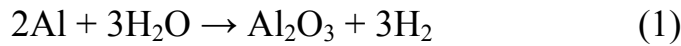
一種是電化學反應，鋁和陽極所析出的氧化作用生成  $\text{Al}_2\text{O}_3$  構成氧化膜的主要成分；另一種是化學反應，電解液將  $\text{Al}_2\text{O}_3$  不斷地溶解。只有當生成速度大於溶解速度時氧化膜才能順利地生長，並保持一定的厚度。靠近基體金屬的一邊，是純度較高的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的組成膜，緻密而薄，厚度為 0.01~0.05 微米，硬度高，又稱阻障層(barrier layer)。靠近電解的一邊，是由  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  所組成，硬度比較低，由於化學溶解的作用而呈鬆孔狀，因為有鬆孔的存在，才能保證電解液的流通，使鋁基體上繼續不斷的獲得氧化膜。又因氧化膜不斷地受到溶解作用，使氧化膜的鬆孔呈 U 形毛細管狀。靠近電解液一邊的氧化膜鬆孔大得多，約佔總體積的 30~12%，但鬆孔的大小，在程度上多少決定於鋁合金材料、陽極氧化的方法和工作條件<sup>[43-46]</sup>。

陽極氧化膜外層為多孔層(porous layer)，內層微薄而緻密的阻障。阻障層的厚度取決於電解液的組成和操作條件，一般為氧化膜總厚度的 0.1~0.2%，其性質與鋁在大氣中行成的氧化膜相似。阻障層是緻密無孔的，它之所以能導電是由於其厚度極薄以及骨架中有斷層。若酸性電解液通過多孔外層進入到內層使阻障層發生部份溶解，則會使電極之電壓下降，隨膜厚度和孔的深度增加，電壓又慢慢升高。無論是阻障層還是多孔層，其厚度和結構均與電解液類



型、溫度、電壓、電流等因素有關。

鋁陽極處理的化學全反應式可表示如式(1)，其反應示意圖如圖 3 所示。



針對陽極的反應可再細分為基材鋁-氧化鋁( $\text{Al}-\text{Al}_2\text{O}_3$ )層與氧化鋁層-電解液( $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ )之介面反應，其中基材鋁-氧化鋁層之反應式可表示為式(2)，即溶液中的  $\text{O}^{2-}$  擴散至  $\text{Al}$  表面形成  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ，而氧化鋁層-電解液之介面反應可表示為式(3)，即鋁基材表面的  $\text{Al}^{3+}$  擴散至電解液中與  $\text{H}_2\text{O}$  形成  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ，

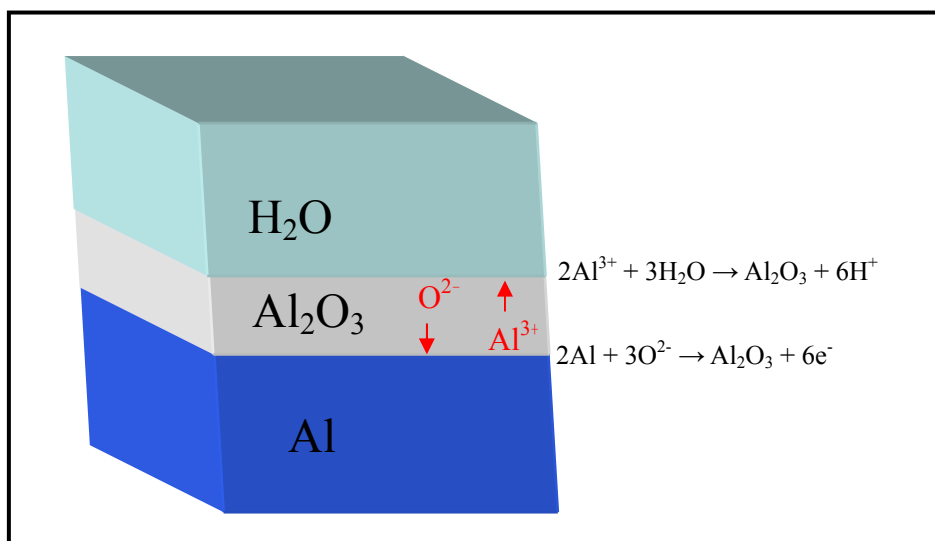
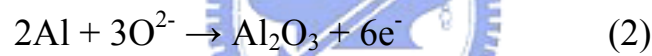


圖 3、鋁離子與氧離子於電解液中結合後形成氧化鋁層之示意圖。

## 2-5 硫酸陽極氧化法

此法是採用 7~13% (容量)的硫酸溶液來進行的，最好是使用純度高的硫酸，其中食鹽(NaCl)含量不超過 0.02% ，所使用的水必須不含氯化物。電解液中通過直流或交流的電壓，對鋁和鋁合金進行陽極氧化。用這種方法，能在鋁和鋁合金表面上獲得一種硬度高吸、附能力高的無色氧化膜。氧化膜的厚度一般為 5~20 微米，易於封閉和染色。氧化膜必須經過熱水和重鉻酸鉀溶解封閉處理之後，才有較高的防銹能力。這種氧化法，主要用於防護和裝飾膜層，還可以用來檢查鍛造毛坯的表面缺陷。所用的電解液成份單純，溶液穩定，允許雜質含量範圍較高。氧化過程簡單，時間短，生產操作易掌握。因而製取氧化膜的成本低。但是硫酸陽極氧化法，不適合氧化鬆孔度大的鑄件、點焊件或鉚接的組零件。因為零件縫隙內藏酸後很難排除，會引起零件的腐蝕。在氧化過程中，由於產生大量的熱量，使電解液的溫度很快升高，有害於氧化膜的生長，並影響到氧化膜的質量。所以在生產過程中必須強制地冷卻電解液，保證溫度在 13~26°C 之範圍內，因此必須裝有冷卻裝置。

實驗用硫酸陽極氧化溶液成分及條件如下：

硫酸(純 $H_2SO_4$ )	70~130 ml/l
溶液工作溫度	15±1°C

電流密度	20~30 毫安培／分米 <sup>2</sup>
處理電壓	14~22 伏特(定值)
處理時間	6~8 小時

在正常的生產條件下，操作溫度為 20~25°C 範圍之內，如果要使膜層進一步地加硬或者更為耐磨損，可以將溫度降低到 10~15°C 之間。倘若要進一步取得較硬的膜層，那麼硫酸溶液的操作溫度應在 -5~5°C 之間。硫酸溶液所取得的氧化膜層是無色而透明的，其膜層的厚度受到限制，那是由於此膜層在電解液中是可溶性的，所以如果要取得 1 mm 以上的厚度，必須使用特殊的技術。硫酸陽極氧化法的操作條件，明顯地影響到膜層的性质，使用稀少的硫酸溶液和較低的溫度，可以取得較硬的膜層，而使用較濃的溶液和增高工作溫度及操作時間，有利於膜層在電解液中的溶解。

在某條件下亦有採用添加劑。例如為了生產較高彈性的膜層，需要加 15~20% 的甘油而作為抑制劑。硫酸銨等亦可作為添加劑之用。添加鉻酸鹽和膠體，可以增高膜層的均勻性。而添加草酸可減低膜層的可溶性，並且增加其硬度和極限厚度，同時亦可加長溶液的使用壽命。如果添加 2% 的草酸到 12% 的硫酸，電解液中就不必採用較低的溫度來進行陽極氧化操作，同樣可以取得較硬的氧化膜層。

## 2-6 二氧化鈦特性


鈦金屬表面於自然環境中易生成一透明之二氧化鈦( $\text{TiO}_2$ )氧化膜，其厚度約為 1~10nm，其氧化膜厚度可藉陽極處理之外加電壓增加而增厚，鈦之陽極處理條件若經特別的控制，則可製出高品質或高附加價值之產品，如超級電容、光觸媒感應器、高靈敏度氣體偵測器、奈米模板、太陽能電池、光電晶體、光觸媒劑<sup>[47-59]</sup>。二氧化鈦是一陶瓷原料，其特性為通常不再發生進一步的化學反應，在一般情況下與大部份化學試藥不會發生反應，也不溶於水、脂肪酸和弱無機酸，但微溶於鹼，可視為相當穩定的物質，氧化金屬的密度通常相當低，因此也不會像重金屬在身體器官組織中沉澱，二氧化鈦過去主要做為白色顏材料，除廣泛運用於塗料、化妝品、磁器原料、合成樹脂、纖維、製紙、橡膠、冷凝器等方面，也做為食品添加物。以上產品均要求反應物具大表面積以達高反應效率。因此，以陽極處理法控制鈦基材表面生成一多孔性之  $\text{TiO}_2$  氧化膜可達到該要求。二氧化鈦是一種具有高折射率、高化學穩定性及不具毒性之物質，顏色接近純白，故常被當作染料來使用，俗稱「鈦白色」，二氧化鈦具有三種結晶型態<sup>[60]</sup>：銳鈦礦 (Anatase)、金紅石 (Rutile)、板鈦礦 (Brookite)，其中結晶型態以 Rutile 最為常見，Anatase 次之，Brookite 最少見，其中只有 Anatase 晶相及 Rutile 晶相具有光催化的能力，Anatase 晶相的能量位差 (Energy Band Gap) 為 3.2eV，Rutile 晶相為

3.0eV，相對於此一能量躍遷，所需光能量之波長為 380nm。TiO<sub>2</sub> 在吸收太陽光中紫外線或照明燈中的紫外光後會產生類似植物的光合作用原理，只差異於生成物不同。TiO<sub>2</sub> 經光反應後本身會產生一組各帶正負電的電洞與電子的載子。電洞具有強大的氧化能力，電子亦具有超強還原能力，在經過與 TiO<sub>2</sub> 上的水氣 (H<sub>2</sub>O) 反應後會製造出氧化威力超強的 [ 氫氧自由基 ] 如 O、O<sub>2</sub>、OH，氫氧自由基可針對細菌 (有機物質)、臭味 (有機氣體) 做分解處理，若與紫外線相互配合更能使光觸媒之活性 (即分解反應) 速率加倍。

1991 年由 Iijima <sup>[61]</sup> 率先發現奈米碳管 (Carbon Nanotube)，此後奈米碳管便被視為極具潛力的新材料，學術界除了持續對奈米碳管的研究外，同時也將研究範圍延伸至其他材料組成之奈米管狀物，探討其特性結構及可應用之領域，如二氧化矽 (SiO<sub>2</sub>) <sup>[62-63]</sup>、二氧化鋁 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) <sup>[62]</sup>、二氧化鈦 (TiO<sub>2</sub>) <sup>[64-66]</sup> 等，其中以二氧化鈦最具有強大的氧化還原能力、化學穩定性高及無毒的特性最受到親睞，近幾年內二氧化鈦活躍於各科學期刊及工業應用雜誌上，二氧化鈦具有一般材料所沒有的半導體性質，受到學術界及科學家的重視，也是一種附加價值很高的功能性無機材料，且二氧化鈦可應用於太陽能電池 (Solar Cell) <sup>[67]</sup>、半導體元件 (Semiconductor Devices) <sup>[68]</sup>、光觸媒 (Photocatalysts) <sup>[69]</sup> 等多種新發展上。二氧化鈦特性如白色材料、吸收紫外線光、親水性、光觸媒、與光-電等特

性，使其可用於塗料、化妝品、表面除污、殺菌、與太陽能電池的應用。由於近來奈米製程的研發，使得材料的尺寸降低，總表面積增加，進而增加材料介面的反應效率，二氧化鈦為一價格低廉之原料，配合奈米技術的研發，將使其應用範圍更為廣泛。奈米材料製程具有由小而大(bottom-up)與自我組裝(self-assembly)的特性，其中 bottom-up 特性讓使用者可得到奈米級之材料，而 self-assembly 特性能讓研究者更方便的探討材料之反應機構。

## 2-7 二氧化鈦的陽極處理



當  $\text{TiO}_2$  薄膜附著於鈦(Ti)表面時，光線於 Ti- $\text{TiO}_2$  介面間造成干涉效應，使得原本為銀白色的鈦表面，出現了多樣化的顏色變化。陽極處理技術多年來被用來改善金屬表面之腐蝕性、磨耗性、附著性等特性。鈦金屬表面於自然環境中易生成一透明之二氧化鈦( $\text{TiO}_2$ )氧化膜，其厚度約為 1~10nm，其氧化膜厚度可藉陽極處理之外加電壓增加而增厚，鈦之陽極處理條件若經特別的控制，則可製出高品質或高附加價值之產品，如超級電容、光觸媒感應器、高靈敏度氣體偵測器、奈米模板、太陽能電池、光電晶體、光觸媒劑，以上產品均要求反應物具大表面積以達高反應效率。因此，以陽極處理法控制鈦基材表面生成一多孔性之  $\text{TiO}_2$  氧化膜可達到該要求。



## 2-8 二氧化鈦的光觸媒與表面自我清潔應用

光觸媒技術能有效處理液相污染物中的氯苯有機物、氯酚化合物、氰化物、金屬離子等污染物質；在空氣污染方面，光觸媒技術也能有效處理如氧化氮( $\text{NO}_x$ )、氧化硫( $\text{SO}_x$ )等污染物質。由於光觸媒在反應中僅扮演催化劑角色，本身並不會消耗掉，又沒有不良副作用。「光觸媒反應」，藉由紫外光或太陽光的照射，使觸媒表面的電子吸收足夠能量而脫離，而在電子脫離的位置便形成帶正電的電洞，電洞會將附近水分子游離出的氫氧基( $\text{OH}^-$ )氧化(即奪取其電子)，使其成為活性極大的氫氧自由基( $\text{OH} \text{ radical}$ )；氫氧自由基一旦遇上有機物質，便會將電子奪回，有機物分子因鍵結的潰散而分崩離析。一般的污染物或病原體多半是碳水化合物，分解後大部份會變成無害的水及二氧化碳，因此可以達到除污及滅菌的目標。做為光觸媒的材料眾多，包括  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$  等氧化物及  $\text{CdS}$ 、 $\text{ZnS}$  等硫化物，其中二氧化鈦因氧化能力強、化學性安定又無毒，自 1972 年發現至今，已成為最近當紅的奈米光觸媒家電、口罩等民生用品的最愛。為了擴大光觸媒的應用範圍，目前眾多的研究乃利用奈米科技將二氧化鈦製成奈米級顆粒，則可藉由大幅增加表面積與體積的比例，提高光觸媒作用的效率。二氧化鈦可鍍在建築物內的玻璃、壁紙或磁磚上，二氧化鈦表面經照射紫外光後可增加其親水性，可使水分子不在二氧化鈦表面形成微小水珠，因此就無霧

氣的產生<sup>[70-74]</sup>。

陽極處理氧化鋁 (anodic aluminum oxide; AAO)與陽極處理氧化鈦 (anodic titanium oxide; ATO)均具自我組裝(self-assembly)奈米管之特性，AAO 為機械結構性強之絕緣( $E_g=7\sim 9.5$  eV)材料，適合用於模板(template)材料，而 ATO 為半導體 ( $E_g=3.0\sim 3.2$  eV) 材料，適用於光電材料。文獻中<sup>[75-80]</sup>對於 AAO 的研究已相當完整，但相對於 AAO 的研究，僅少數文獻<sup>[81-83]</sup>對於 ATO 的製程與反應機構進行探討，ATO 雖為一簡便之製程，然而一高品質之 ATO 獲得需來自於精準的實驗參數控制，如溫度與外加電壓對於 ATO 相變化的影響、氧分壓對於 ATO 氧化層成份的影響、電解液與外加電壓對奈米管孔徑與長度的影響等因素，都值得進一步的深入探討與研究。





## 第三章 實驗方法

### 3-1 鋁陽極處理成長 AAO 膜

高純度(99.999%)鋁板(1cm<sup>2</sup>×0.3mm)經熱處理(570°C, 2 小時)消除應力後, 置於電解液中進行電解拋光, 其電解拋光條件為: 將鋁板置於電解液中(過氯酸(perchloric acid;15%), 乙醇(ethanol;70%), 單丁醚乙二醇(monobutylether;15%)), 電解液溫度控制在 12°C, 拋光電壓與時間為 45 V 與 6 min。經過電解拋光後鋁材表面可利用光學顯微鏡觀察其表面之平整度。再將表面具光學級平整度之鋁板經陽極處理後, 可使具陣列式奈米孔洞之鋁陽極氧化膜(AAO)成長於鋁板表面上, 鋁之陽極處理條件為: 將鋁板置於電解液中(10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), 電解液溫度控制在 8°C, 電壓為定電壓 18 伏特, 時間為 1.5, 3, 4, 5, 6, 8, 9, 10, 15, 24 小時。經陽極處理後 AAO 表面具 15~35nm 之奈米孔洞, 而 AAO 之厚度則隨著時間增加而變厚(15~194 μm), AAO 之厚度與表面所產生奈米孔洞之孔徑、分佈、密度, 則利用掃描式電子顯微鏡(SEM)觀察之。

### 3-2 金矽合金奈米線之製作

高純度(99.99%)金薄片(foil)與(111)晶面之矽晶片，依不等之重量百分比，調配成金-矽亞共晶(2.3 wt% Si-Au)、共晶(2.8 wt% Si-Au)、與過共晶(4.0 wt% Si-Au)之組成，再將各金-矽組成置入單向開口之石英管內，經機械幫浦(rotary pump)抽氣可將石英管內之真空度降至  $2.5 \times 10^{-3}$  torr，再經加入氫氣之除氣(purging)步驟，使石英管內之氧分壓降至一較低值，石英管之封管則利用氧-乙炔進行之，封管後之樣品經加熱至  $1100^{\circ}\text{C}$ ，持溫三分鐘後，矽將固溶至金內，形成金-矽合金，再空冷至室溫。經熔煉後之金-矽合金樣品，經金相研磨(#2400 SiC 砂紙， $0.05\mu\text{m}$   $\text{Al}_2\text{O}_3$  拋光粉)後，再以光學顯微鏡(OM, Optical Microscopy)鑑定其金相顯微組織，並以掃描式電子顯微鏡(SEM, Scanning Electron Microscopy)觀察其詳細之金-矽共晶組織。合金之熔點則以掃描微熱差分析(DSC, Differential Scanning Calorimetry Analyzer)檢視之，金-矽合金之組成則以 X 光繞射頻譜圖(XRD, X-ray Diffraction)與元素能量散佈分析圖(EDS, Energy Dispersive Spectroscopy)檢驗之。合金於真空熔煉時所需考慮之成分損失與氧化問題，則藉由熱力學平衡計算評估之。將熔煉完成之合金薄片置於鋁陽極處理膜之模板上，經真空壓鑄法後將熔融之合金液注入模板內，待熔液凝固後，可於模板內形成合金奈米線。

### 3-3 鈦陽極處理成長 ATO 膜

高純度鈦板(99.995% foil, 0.127mm)，經真空( $10^{-3}$  torr)熱處理(600°C, 2hr)後，可得 $\alpha$ 相之鈦金相顯微組織。此鈦板再經電解拋光後，可使鈦板表面具有光學級之平整度。鈦之電解拋光液主要成份為過氯酸(perchloric acid;  $\text{HClO}_4$ )、甲醇(methanol;  $\text{CH}_3\text{OH}$ )、單丁醚乙二醇(ethylene glycol monobutylether;  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_4\text{H}_9$ )等三種溶液，本研究中純鈦之電解拋光液為 5% 過氯酸 + 53% 單丁醚乙二醇 + 42% 甲醇，外加電壓為 32V，拋光時間為 6min。再利用熱氧化與陽極處理方式，製作二氧化鈦薄膜，熱氧化方式:表面電解拋光後之鈦板置於空氣爐中 450°C、3hr 持溫後爐冷，即可得銳鈦相之二氧化鈦薄膜；另外，利用熱氧化方式:以表面電解拋光後之鈦板為陽極，陰極為白金，陽極處理液為 0.5 vol.% 氫氟酸( $\text{HF}$ ) + 10 vol.% 硫酸( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) + 88.8 vol.% 蒸餾水( $\text{H}_2\text{O}$ )，外加電壓為 18V，陽極處理時間為 20min，可得一具 0.3 $\mu\text{m}$  厚度的二氧化鈦薄膜，另外利用 0.58 wt.%  $\text{KF}$ +13.8 wt.%  $\text{NaHSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ +5.9 wt.%  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  為電解液，外加電壓為 25V，則二氧化鈦薄膜的厚度(1~10 $\mu\text{m}$ )隨陽極處理時間增加而增加。鈦板表面經陽極處理後，可獲得一規則排列性奈米洞之非晶相(amorphous)  $\text{TiO}_2$  薄膜於鈦板表面生成，再經 450°C、3hr 熱處理後，可得銳鈦相之二氧化鈦薄膜。

### 3-4 ATO 膜之表面自我清潔特性測試

將一滴去離子水滴在  $\text{TiO}_2$  薄膜表面上，經功率為  $2\text{mW}/\text{cm}^2$ 、 $350\text{nm}$  波長的紫外光照射不同時間後，利用接觸角量測儀((Phoenix 600))觀察液滴在  $\text{TiO}_2$  薄膜表面之接觸角，即可得測試結果。

### 3-5 ATO 膜對 N3 染料之吸附特性測試

將製備好之不同長度 ATO 浸漬於 N3 染料中，再利用可見光-近紅外光譜儀(Jasco, V-570)檢測 ATO 管長與浸漬時間對 N3 染料於 ATO 中的吸附特性，即可得測試結果。



## 第四章 結果與討論

### 4-1 AAO 的顯微影像分析

利用本實驗方法將鋁板經陽極處理後，所製得 AAO 氧化膜的結構，表面為多孔性、背面為緻密性、側面為直通管，圖 4 中，純度 99.7%(#1070) 的鋁板經草酸溶液陽極處理後的顯微影像，圖 4(a) 為正面影像，AAO 的奈米洞孔徑約為 50nm，孔密度約為  $10^{10}$  pore/cm<sup>2</sup>，圖 4(b) 為背面影像，此位置為 AAO 與鋁基材之界面，奈米管末端為封閉狀，或稱為阻障層 (barrier layer)，圖 4(c) 為側面影像，顯示 AAO 為一直通管結構，阻障層為杯狀(cup)結構，厚度約為 50nm，4(d) 為低倍率(low magnification)的側面影像，顯示 AAO 為一片薄膜狀之氧化層。若將 AAO 背面的阻障層移除，則可得兩端開孔之 AAO 結構，圖 5(a) 顯示，將局部的阻障層移除，可看見位於其下方的奈米洞結構，若將全部的阻障層移除，則 AAO 背面亦呈現奈米洞結構，此一試片若將背面鍍上一導電極層，則此 AAO 試片可做為電鍍法製作奈米金屬線的模板。

AAO 奈米洞孔徑的尺寸可利用外加電壓、電解液種類與擴孔(pore widening)時間等製程條件控制，圖 6 顯示，利用本陽極處理技術可製得 10nm、20nm、40nm、50nm、70nm、90nm、250nm、300nm 等不同孔徑的 AAO 模板。AAO 的厚度或奈米管長度則隨著陽極處理時間增加而增

加，不同電解液與外加電壓則控制 AAO 膜厚的成長速率，圖 7 顯示，AAO 在 10 vol.% 硫酸溶液, 18V, 25°C 的陽極處理條件下，膜厚的成長速率約為 10 $\mu$ m/hr，圖 8 顯示，AAO 在 3 vol.%草酸溶液, 40V, 25°C 的陽極處理條件下，膜厚的成長速率約為 6 $\mu$ m/hr。

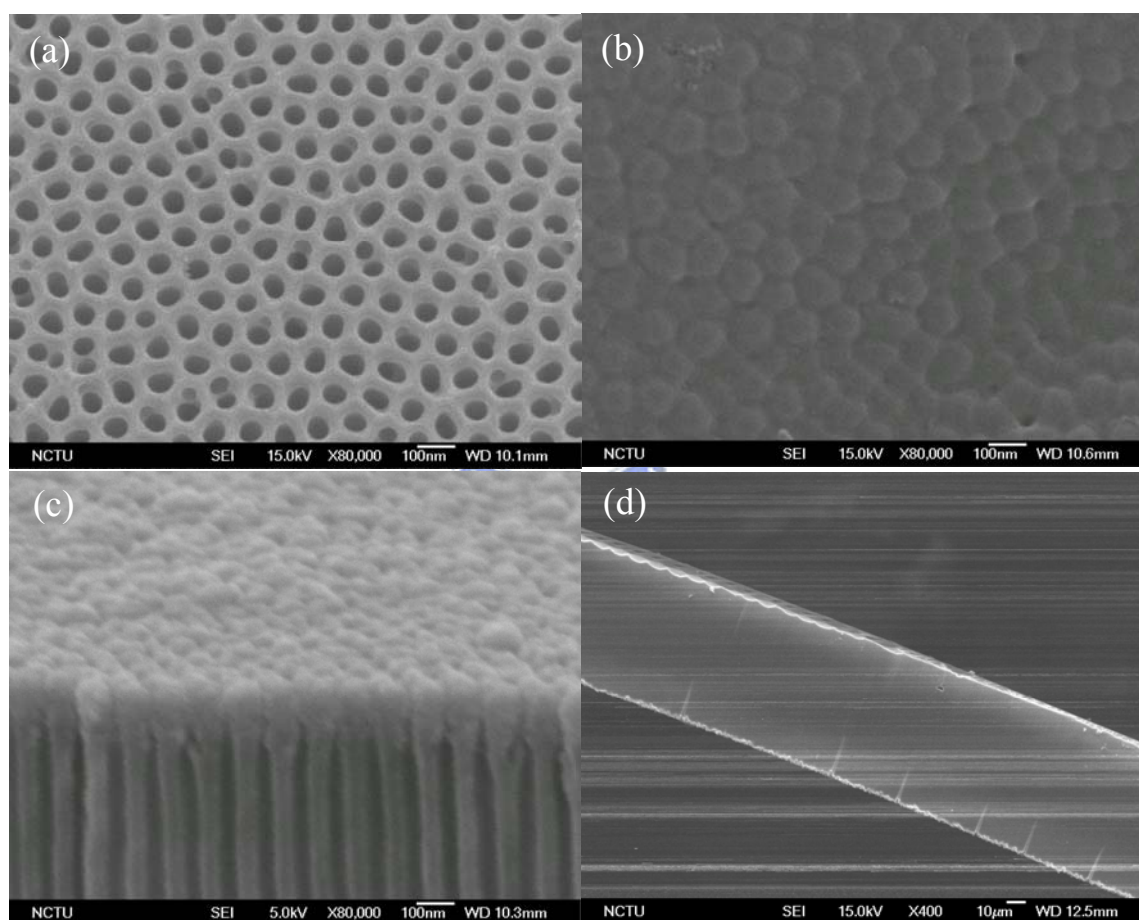


圖 4、AAO 的顯微結構；(a) 正面 (b) 背面 (c) 側面 (d) 薄膜厚度。



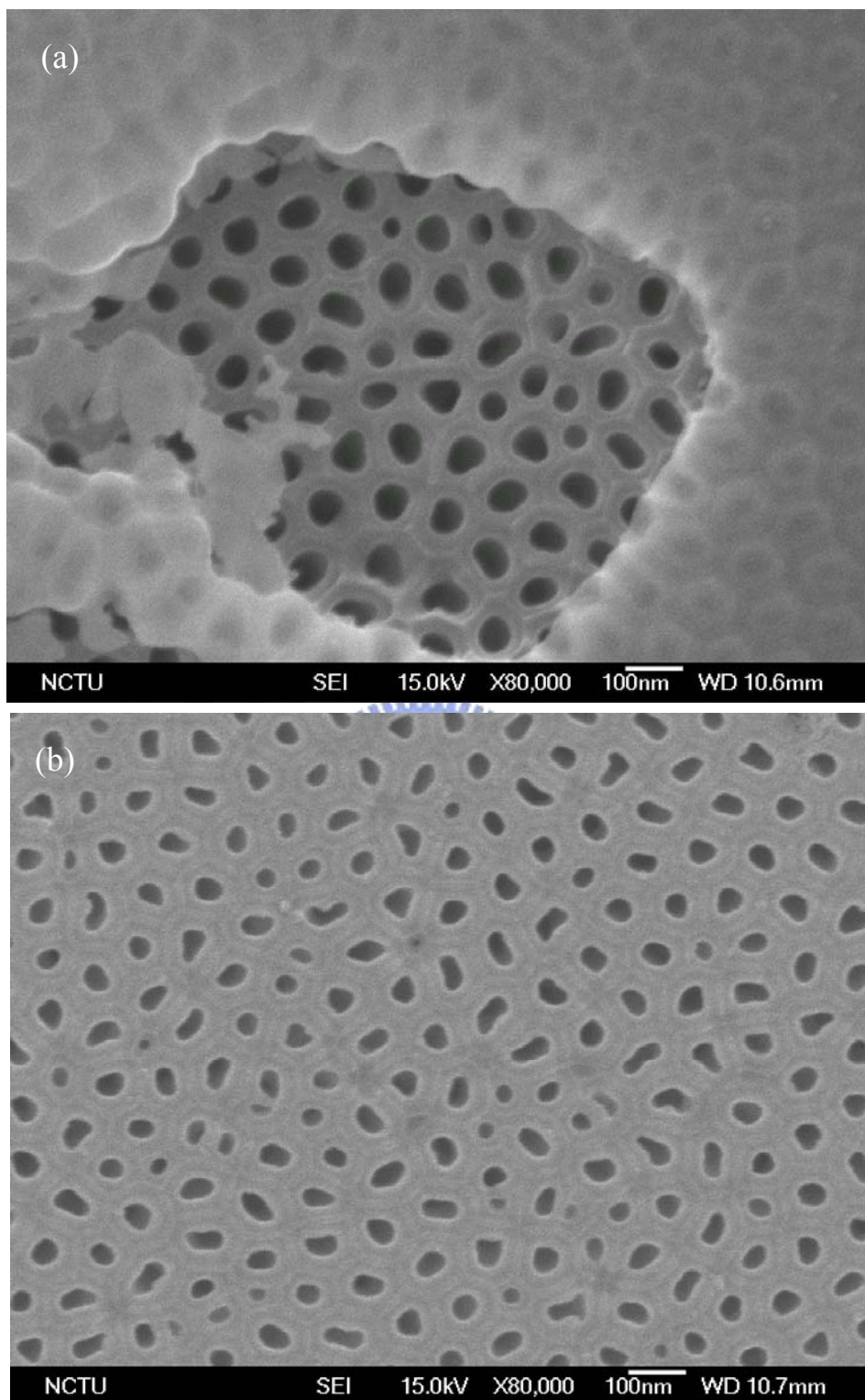


圖 5、AAO 的背面顯微結構 (a) 阻障層覆蓋在背面孔洞上  
(b) 去除阻障層。

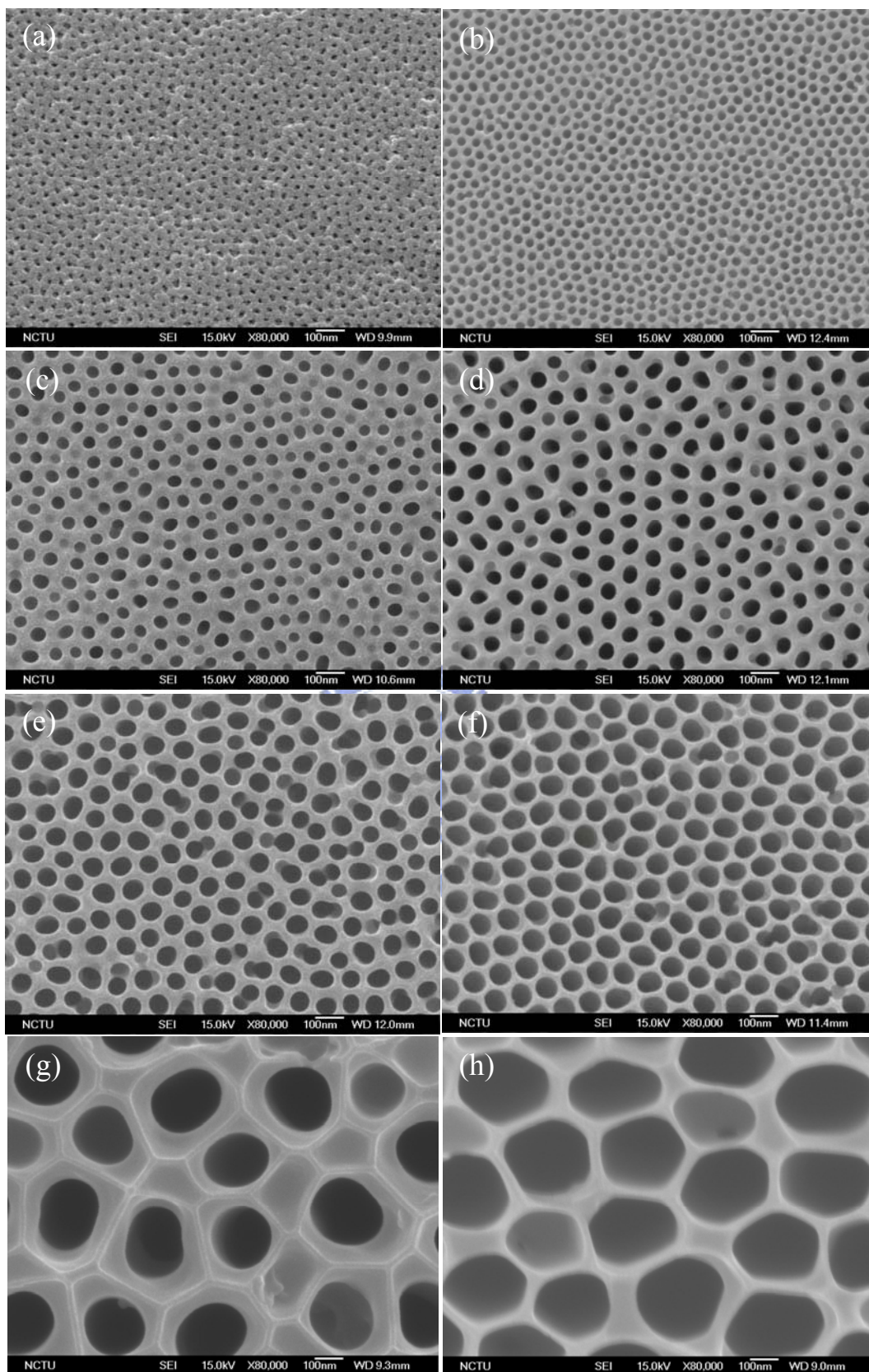


圖 6、不同孔徑的 AAO 模板；(a) 10nm (b) 20nm (c) 40nm (d) 50nm (e) 70nm (f) 90nm (g) 250nm (h) 300nm。



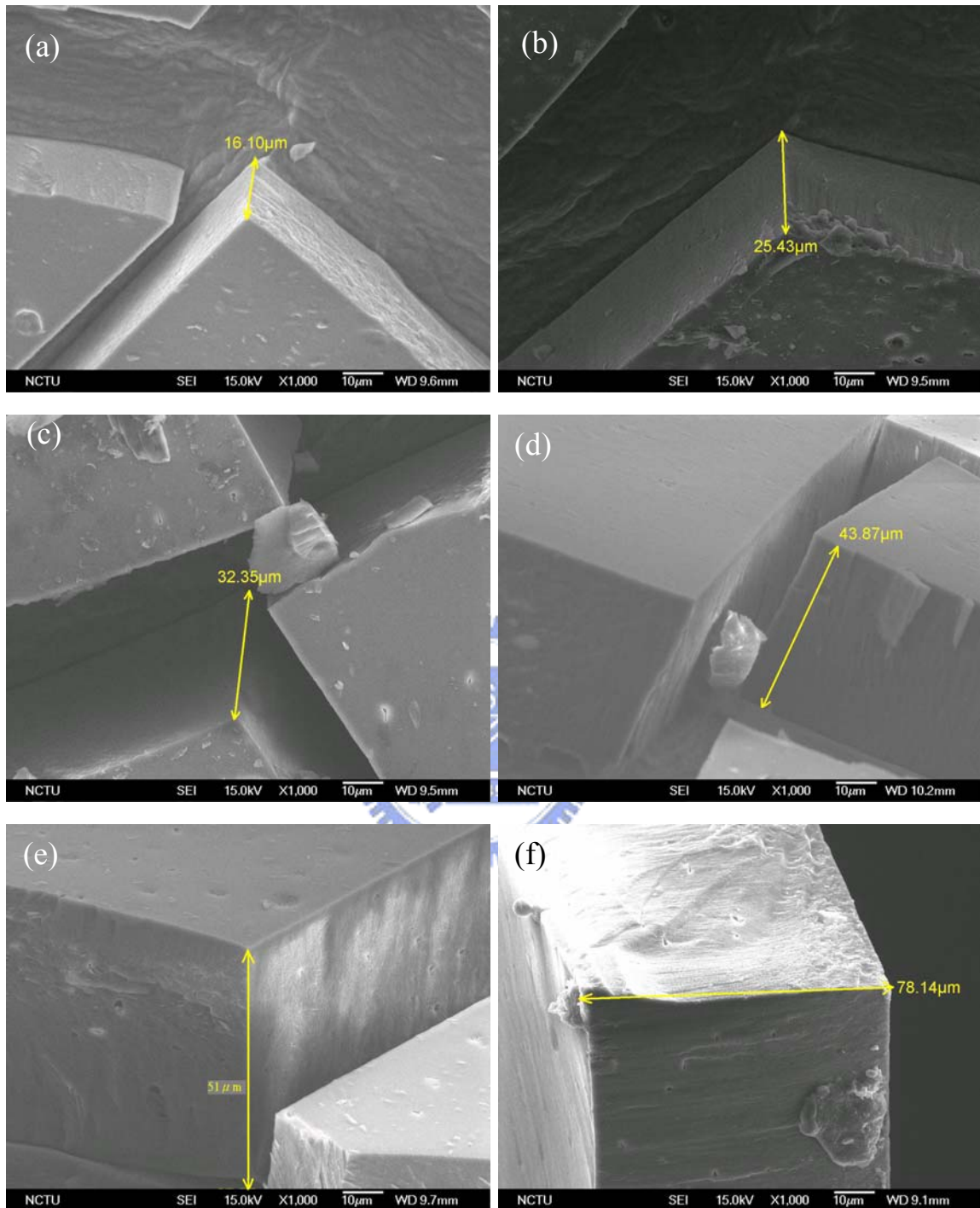


圖 7、AAO 在 10 vol.% 硫酸溶液, 18V, 25°C 的陽極處理條件下, 膜厚的成長速率約為 10μm/hr; (a) 1hr, 16μm (b) 2hr, 25μm (c) 3hr, 32μm (d) 4hr, 43μm (e) 5hr, 51μm (f) 8hr, 78μm。

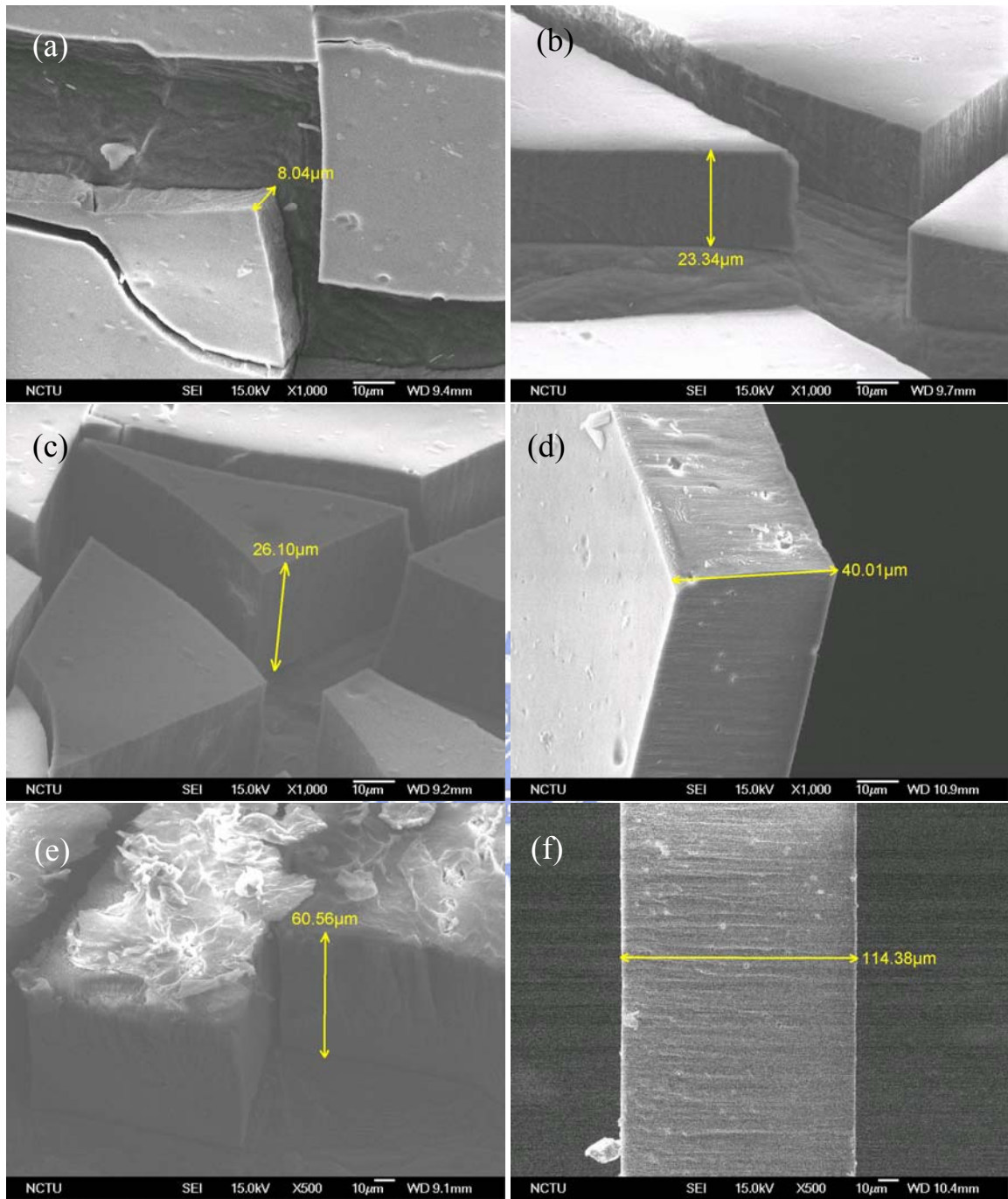


圖 8、AAO 在 3 vol.%草酸溶液，40V，25°C 的陽極處理條件下，膜厚的成長速率約為 6 μm/hr；(a) 1hr，8 μm (b) 3hr，23 μm (c) 4hr，26 μm (d) 5hr，40 μm (e) 10hr，60 μm (f) 19hr，115 μm。

## 4-2 金-矽合金奈米線的特性

金為導電性與穩定性極佳之貴(noble)金屬，矽為半導體產業之基本材料，因此，金和矽元素常被應用於半導體產品上，金-矽連接(interconnect)之半導體元件，常屬於高單位價格之產品，金-矽共晶合金(Au-Si eutectic)為半導體微晶片(microchip)封裝 (packing)與微機電系統(MEMS, micro-electro mechanical systems)中重要之一環。利用化學氣相沉基法 (CVD, chemical vapor deposition)成長奈米矽線時，Au-Si eutectic 是良好的催化劑 (catalyzer)<sup>[84]</sup>，Au-Si eutectic 具有良好之場發射 (field emission)特性，可被應用於顯示器面板上，Au-Si eutectic 奈米(70nm)針尖(tip)之激發電場 (turn-on field)低，可達  $10(\text{V}/\mu\text{m})$ <sup>[85]</sup>，另外，當 Au-Si eutectic 置於 Si 針尖 ( $1-10\mu\text{m}$ )時可得高之場發射電流 ( $300\mu\text{A}$ )<sup>[86]</sup>。金-矽介面除了需考慮導電性外，其機械特性亦將影響最終產品之品質，金為延性(ductile)材料，矽為脆性(brittle)材料，當少量之矽加入金後，則合金為脆性，根據 Komatsu<sup>[87]</sup>的研究，金-矽共晶合金於冷軋時呈現脆性特性，然而於高速衝壓下，將使合金之溫度升高，使金之晶粒成長，因此金-矽共晶合金呈現延性特性。本研究將利用金相顯微組織，探討金-矽合金之真空熔煉技術，並且解釋金-矽共晶合金形成脆性材料之原因。

根據圖 9 之金-矽二元相平衡圖(Au-Si binary phase diagram)<sup>[88]</sup>金之

熔點(melting point)為 1064°C，矽之熔點為 1414°C，然而，當 Au-Si 共晶組成時，其熔點將降至 363 °C。相圖中之溶液(L)相金-矽原子混合相，當溫度下降時隨著組成的變化，分別將沿著亞共晶線形成亞共晶與液相混合相( $\alpha$ )、於共晶點形成共晶組織，或沿著過共晶線形成過共晶與液相混合相( $\beta$ )，待溫度低於固相線(363°C)後，液相將消失，依成份組成而形成亞共晶(hypoeutectic, Au+共晶)、共晶(eutectic)、與過共晶(hypereutectic, Si+共晶)等三相。本實驗分別取亞共晶(a)、共晶(b)、與過共晶(c)等三分，經真空熔煉後，其金相顯微組織如圖 10 所示，其中金為連續的母材相(matrix)，而矽為不連續的析出相(precipitation)，如圖 10(a)之亞共晶相有過多的金(Au-rich)於顯微組織中，圖 10(b)之共晶相為金-矽均勻的相，而圖 10(c)之過共晶相有過多的矽(Si-rich)於顯微組織中。合金之成份鑑定除了可利用金相顯微組織鑑定外，另外亦可藉由分析合金之熔點，來達到確認合金之成份，圖 10 (a)、(b)、(c)三成份之合金分別經由 DSC 掃描微熱差分析儀(DSC, Differential Scanning Calorimetry Analyzer)分析後，如圖 11 所示，其熔點為 480 °C、363 °C、520 °C，與圖 9 之二元相平衡圖穩合。經由圖 10 與圖 11 之測定結果，金-矽之亞共晶、共晶、與過共晶三合金可由真空熔煉製程製得。金-矽二元相平衡圖中，於任何組成下，合金由溶液相凝固後並不會形成化合物(composite)，其共晶相是由金、矽元素依 2.8 wt% Si-97.2 wt%Au 所組成，圖 12 XRD 中顯示添

加 Si(111)(如圖 12(a))於 Au 中，經熔煉後得 Au-Si 共晶相(圖 12(b))，X-光繞射圖中顯示，共晶相中之 Si 仍保留原晶圓(wafer)材之(111)晶面。

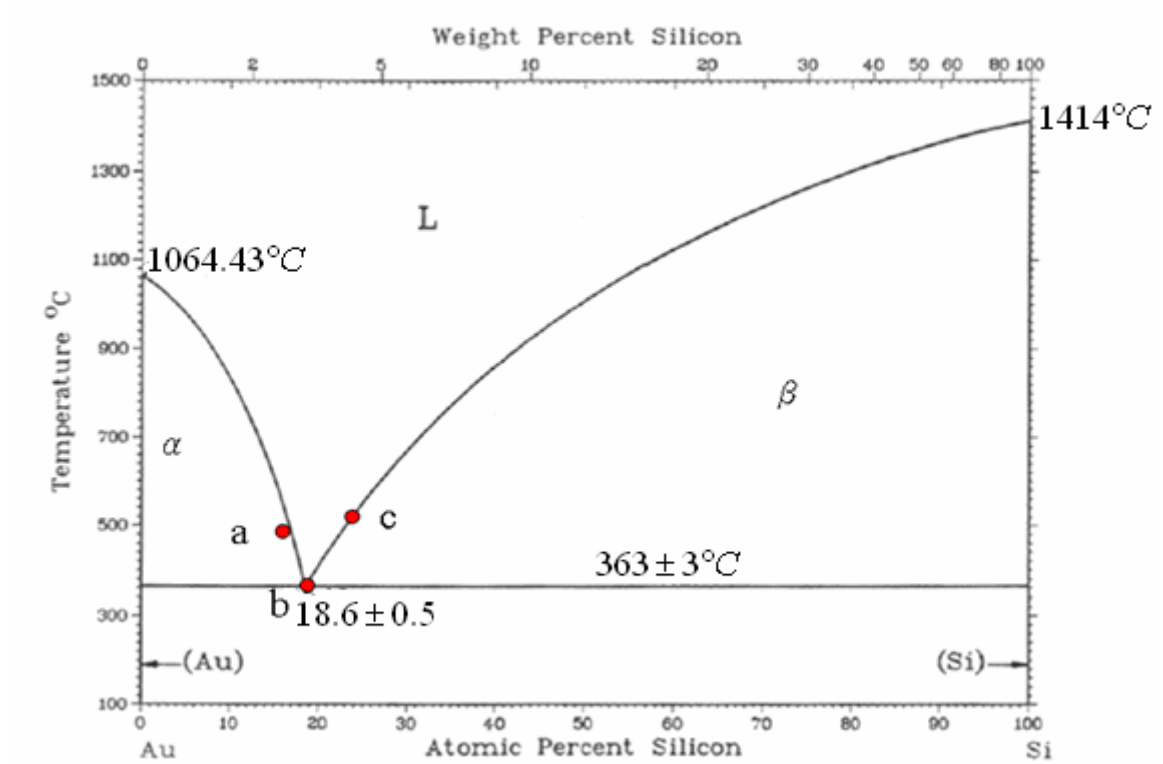


圖 9、金-矽(Au-Si)二元相平衡圖



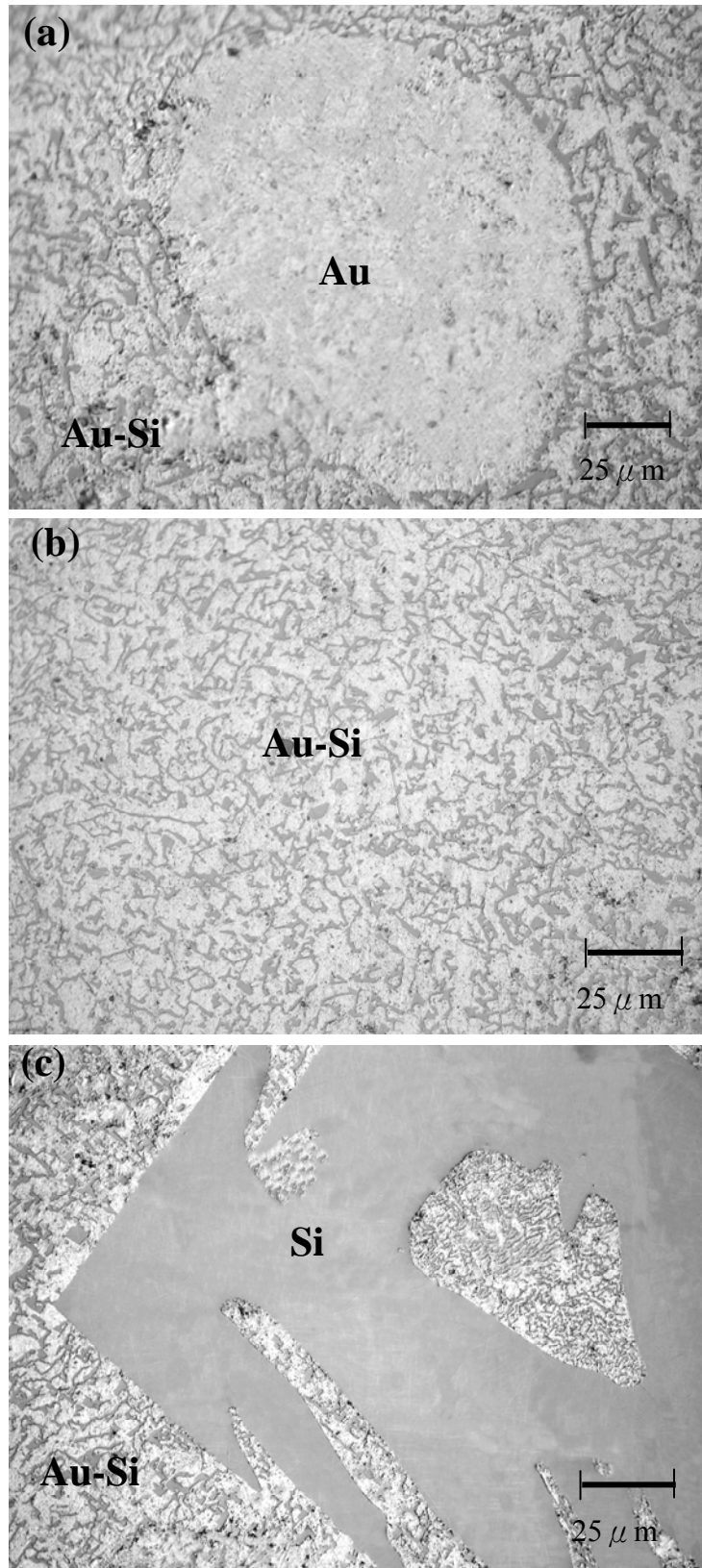


圖 10、不同組成之金-矽合金光學顯微(OM,optical microscopy)組織圖(a) 2.3 wt% Si-Au 亞共晶  
(b)2.8 wt% Si-Au 共晶



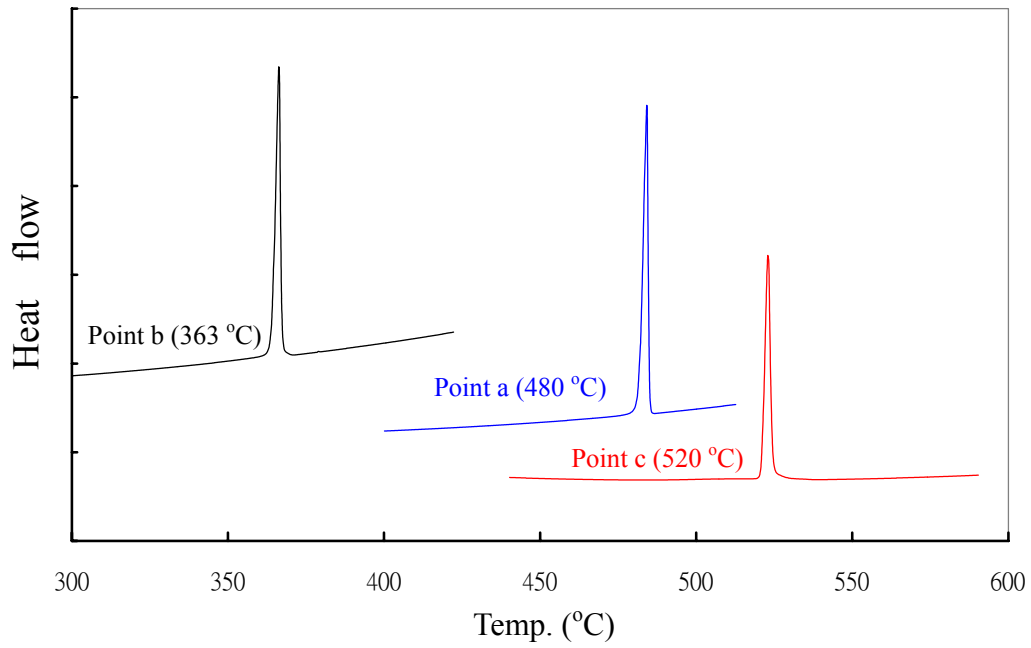


圖 11、不同組成之金-矽合金經由掃描微熱差分析 (DSC, Differential Scanning Calorimetry Analyzer) 圖  
 (a) 2.3 wt% Si-Au 亞共晶 (b) 2.8 wt% Si-Au 共晶  
 (c) 4.0 wt% Si-Au 過共晶。

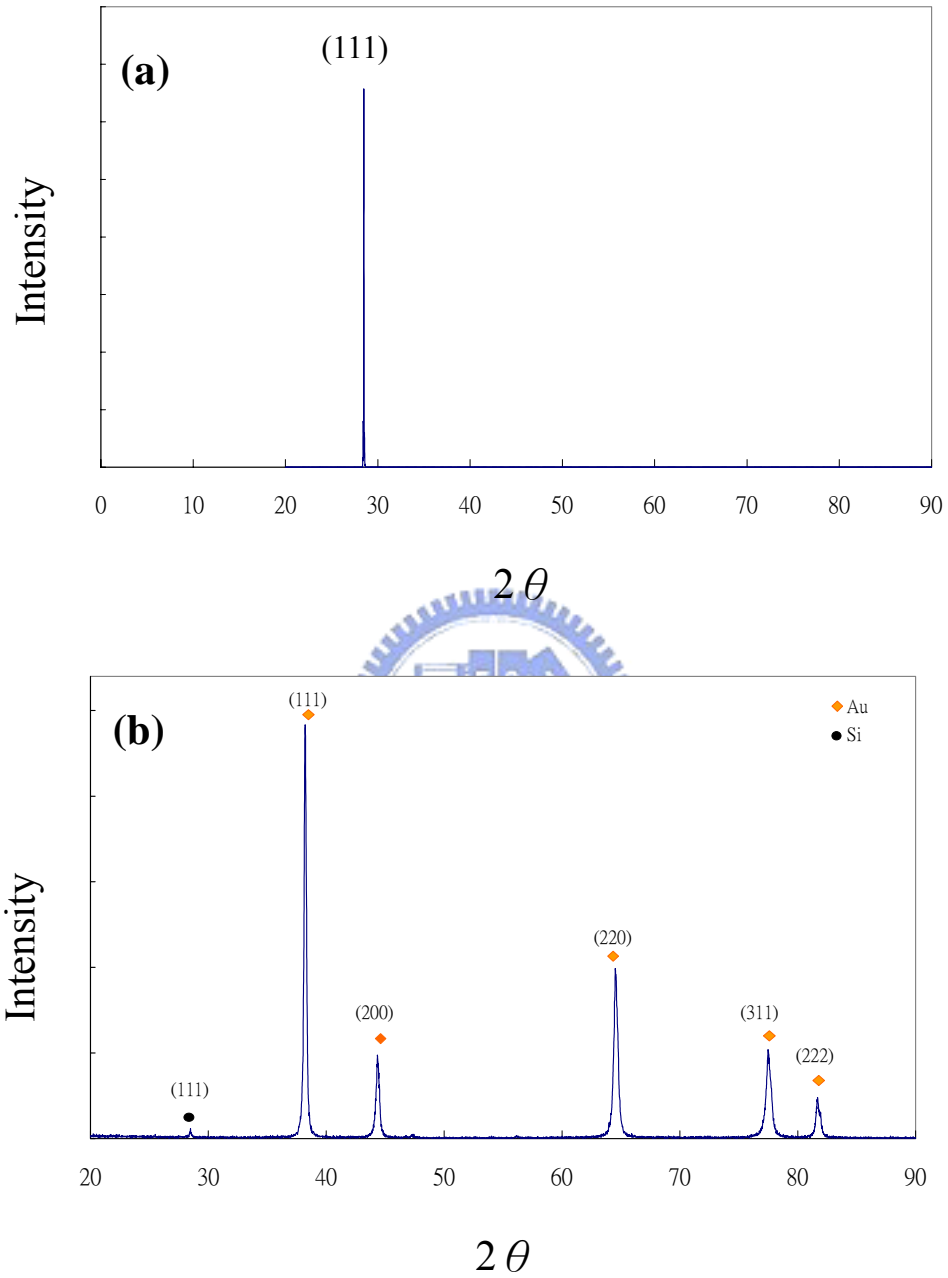


圖 12、X 光繞射頻譜圖(XRD, X-ray Diffraction) ;  
 (a) 單晶(111)矽晶片 (b) 金-矽共晶合金。

金、矽於高溫時，將產生氣相揮發與固相氧化物，如矽於高溫時，將產生  $\text{Si}_{(g)}$ 、 $\text{Si}_{2(g)}$ 、 $\text{Si}_{3(g)}$ 、 $\text{SiO}_{2(g)}$  等氣體，與  $\text{SiO}_{2(s)}$  氧化物，而金將產生  $\text{Au}_{(g)}$  氣相與  $\text{Au}_2\text{O}_{3(s)}$  氧化物，以上於合金熔煉時所產生之氣體與氧化物，將造成元素之損失(losing)，導致最終合金組成之偏離，利用熱力學平衡反應，可約略評估合金於不同溫度下之真空熔煉時，元素之損失量。Au、Si、 $\text{O}_2$  間之各反應式，如表 1 所示：

表 1、金，矽之氣相生成物和氧化物之熱力學平衡式。

Reactions	Equilibration	log K
$\text{Si}_{(s)} \rightarrow \text{Si}_{(g)}$	$\log P_{\text{Si}_{(g)}} = \log K$	$\log K = 7.694 - \frac{23447.16}{T}$
$2\text{Si}_{(s)} \rightarrow \text{Si}_{2(g)}$	$\log P_{\text{Si}_{2(g)}} = \log K$	$\log K = 3.505 - \frac{26942.52}{T}$
$3\text{Si}_{(s)} \rightarrow \text{Si}_{3(g)}$	$\log P_{\text{Si}_{3(g)}} = \log K$	$\log K = 10.465 - \frac{32920.81}{T}$
$\text{Si}_{(s)} + \text{O}_{2(g)} \rightarrow \text{SiO}_{2(g)}$	$\log P_{\text{SiO}_{2(g)}} = \log K + \log P_{\text{O}_{2(g)}}$	$\log K = 0.0672 + \frac{16043.28}{T}$
$\text{Si}_{(s)} + \text{O}_{2(g)} \rightarrow \text{SiO}_{2(s)}$	$\log P_{\text{O}_{2(g)}} = -\log K$	$\log K = -9.252 + \frac{47410.44}{T}$
$\text{Au}_{(s)} \rightarrow \text{Au}_{(g)}$	$\log P_{\text{Au}_{(g)}} = \log K$	$\log K = 6.6484 - \frac{19083.24}{T}$
$2\text{Au}_{(s)} + \frac{3}{2}\text{O}_{2(g)} \rightarrow \text{Au}_2\text{O}_{3(s)}$	$\log P_{\text{O}_{2(g)}} = \frac{-2}{3} \log K$	$\log K = -13.94 + \frac{88.5}{T}$

其中 P 為分壓(atm)、T 為溫度( $^{\circ}\text{K}$ )、K 為平衡常數<sup>[89]</sup>，經由 T-P 曲線圖可得元素於不同溫度下之損失量，或氧化物形成之臨界氧分壓，圖

13 顯示  $Au_{(g)} > Si_{(g)} > Si_{2(g)} > Si_{3(g)}$ ，且各氣相之蒸氣壓隨著溫度增加而增高，圖 14 則顯示，Au、Si 氧化之臨界氧分壓，其中  $Au_2O_{3(s)} > SiO_{2(g)} > SiO_{2(s)}$ ，因此， $Au_2O_{3(s)}$  不易形成，而  $SiO_{2(s)}$  的臨界氧分壓低，表示 Si 易氧化成  $SiO_{2(s)}$ ，由以上結果顯示，Au-Si 合金於熔煉時，Au 易造成氣相  $Au_{(g)}$  損失，而 Si 易造成固相( $SiO_{2(s)}$ )損失，當真空熔煉時，氧分壓極低，因此，固相( $SiO_{2(s)}$ )損失有限，然而，氣相損失量卻隨著時間或溫度的增加而增大，金於真空熔煉時的損失量相對地大於矽，本實驗和合金熔煉過程中，亦額外增加 0.2 wt% Au 於合金之配料中，以彌補金於真空熔煉時之損失。

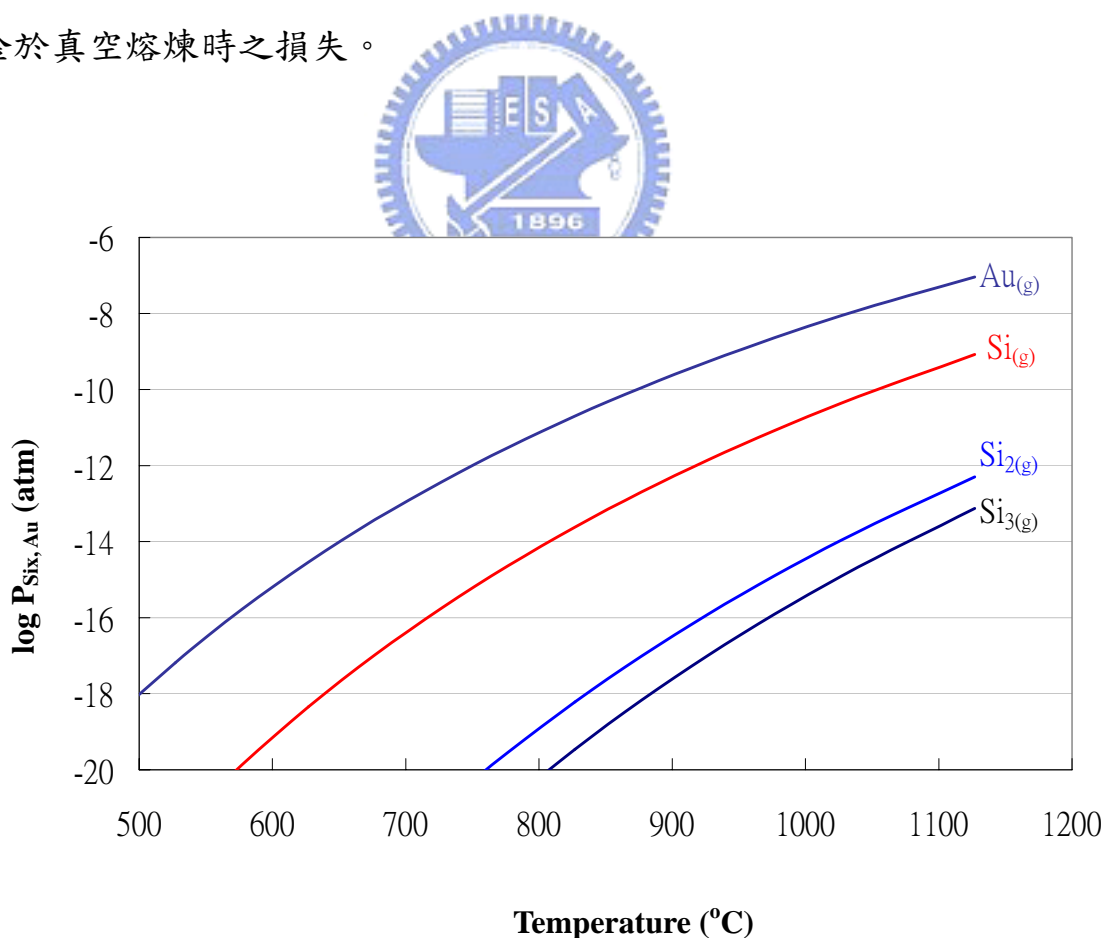


圖 13、金，矽氣相生成物於不同溫度下之蒸氣壓

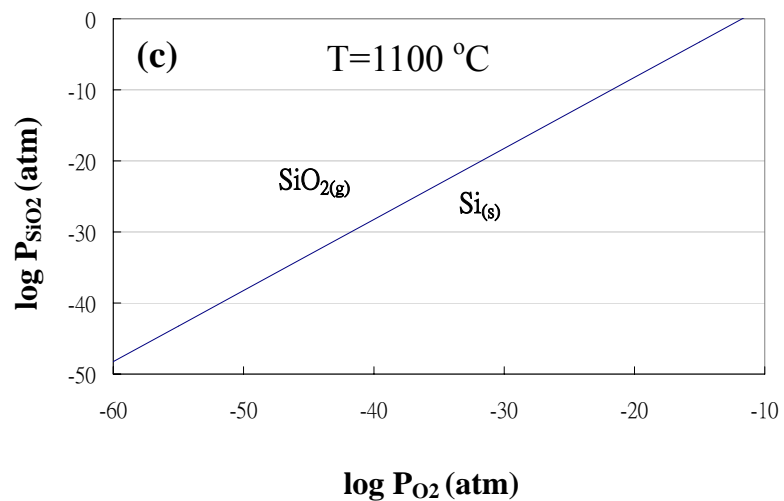
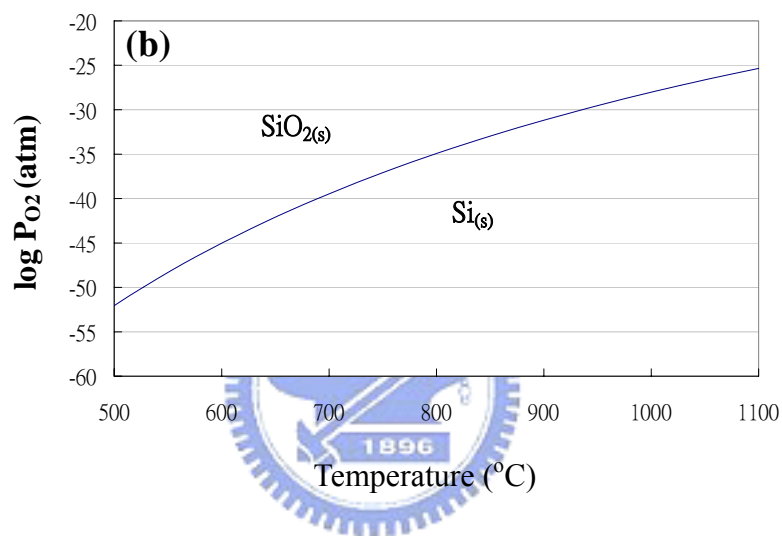
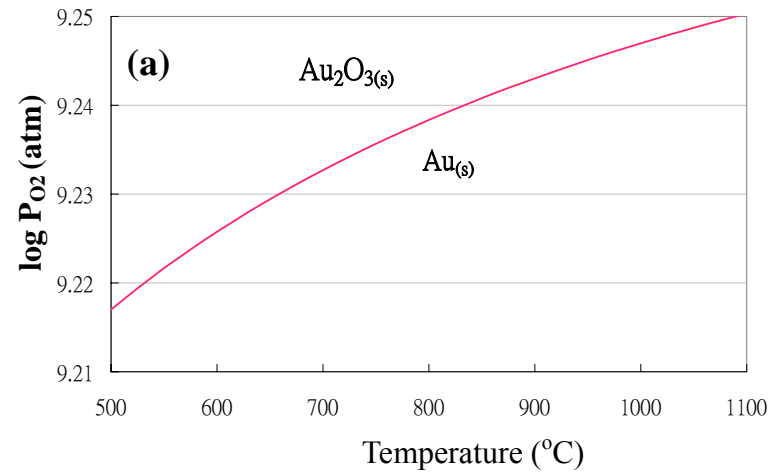


圖 14、元素與化合物間之平衡氧分壓圖。(a) $\text{Au}(\text{s})/\text{Au}_2\text{O}_3(\text{s})$   
 (b) $\text{Si}(\text{s})/\text{SiO}_2(\text{s})$  (c) $\text{Si}(\text{g})/\text{SiO}_2(\text{g})$  °

延性之母材相與脆性之析出相所組成之共晶組織，其合金多為延性特性，如波來鐵(pearlite)是由延性之肥粒鐵(ferrite)與脆性之雪明碳鐵(cementite)所組成、延性錫(Sn)與脆性鉍(Bi)所組成的 Sn-Bi 共晶合金、延性鉛(Pb)與脆性鉍(Bi)所組成的 Pb-Bi 共晶合金，均屬延性材料。然而，延性金(Au)與脆性矽(Si)所組成的 Au-Si 共晶合金，卻屬脆性材料。圖 15 為 Au-Si 共晶合金之 SEM 顯微組織圖與 EDS 成份分析圖，圖 15(a) 低倍率 SEM 影相顯示 Si 分散於連續相的 Au 母相中，圖 15(b) 高倍率 SEM 影相顯示 Si 於 Au 相析出時，將會造成許多孔洞於 Si-Au 介面形成，此孔洞界面之成份經圖 15(c) EDS 偵測為 Si 與 Au，此多孔性之 Si-Au 介面，亦是造成 Au-Si 共晶合金為脆性材料的主要原因。圖 16 為金-矽共晶合金熔液經歷鑄法後進入 AAO 模板中，凝固後形成奈米線的 SEM 影像圖。奈米線的直徑與長度則依 AAO 的尺寸而定，進一步將 AAO 模板利用 20% 的磷酸溶解後，則可取出奈米線，圖 17 為金-矽共晶奈米線的 TEM 影像圖，其中黑點經 EDS 鑑定後為矽元素，而白色部份為金元素。



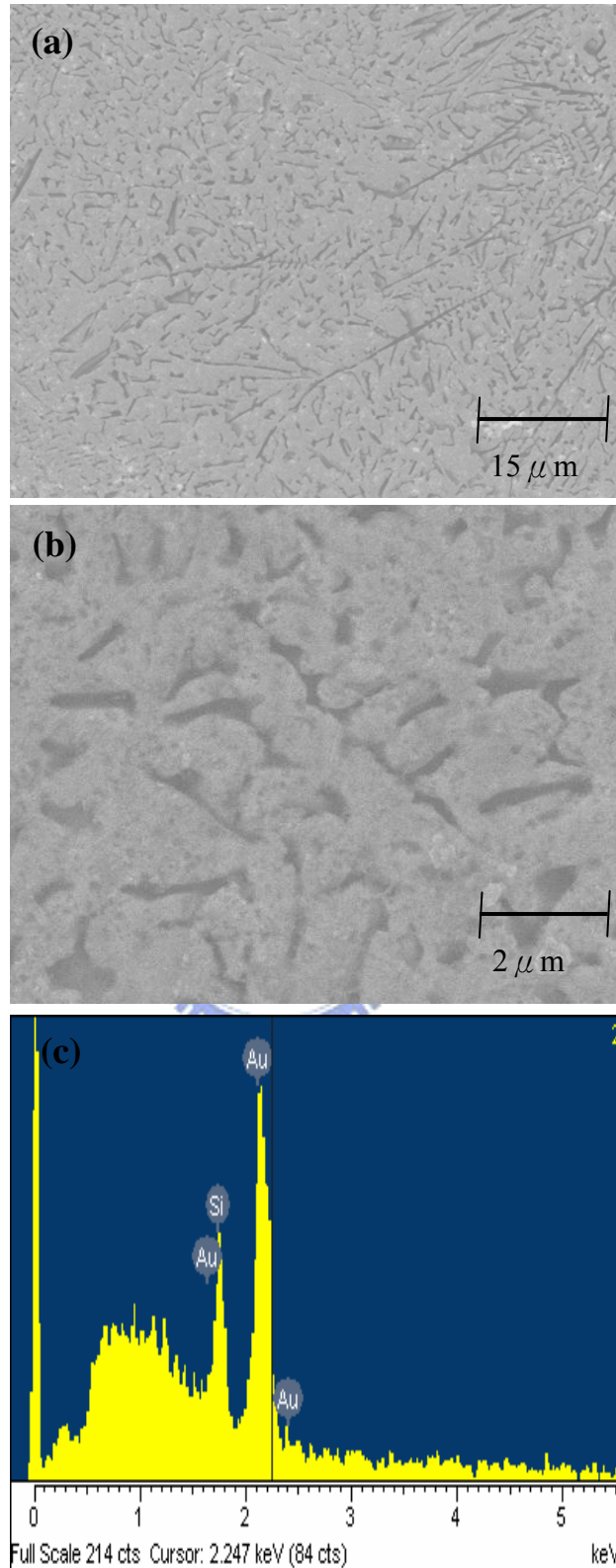


圖 15、金-矽共晶合金掃描電子顯微(SEM, scanning electron microscopy)組織圖與元素能量散佈分析圖(EDS, Energy Dispersive Spectroscopy) (a)低倍率之金-矽共晶合金 SEM 圖 (b)高倍率之金-矽共晶合金 SEM 圖 (c) 金-矽共晶合金之 EDS 圖。

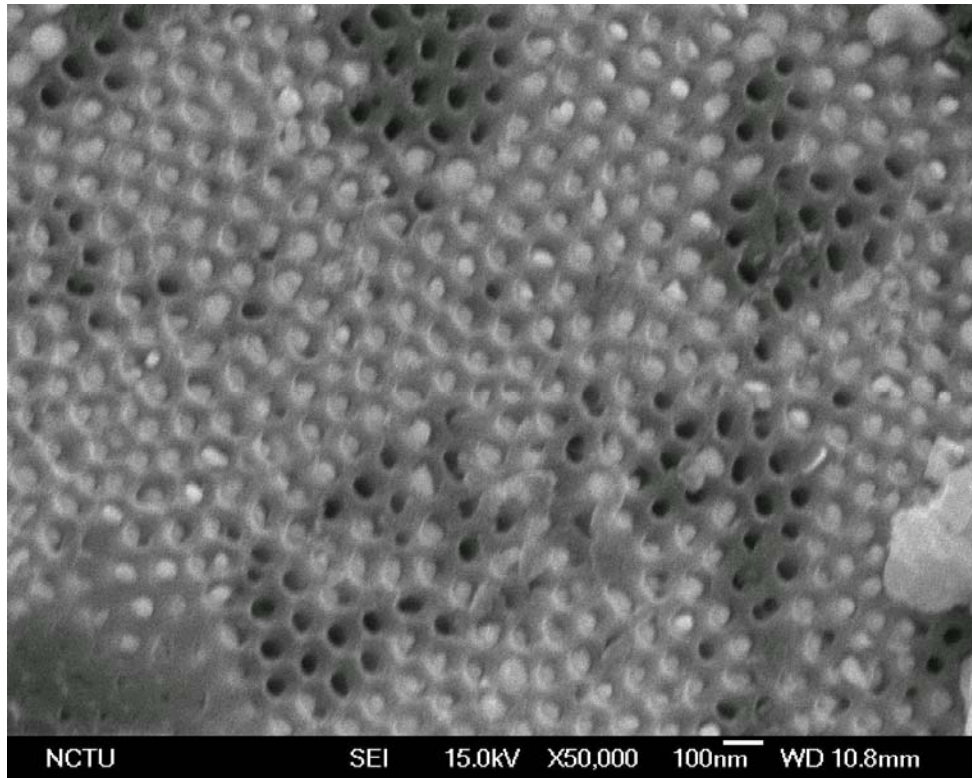


圖 16、金-矽共晶合金奈米線於 AAO 模板中形成的 SEM 圖。



圖 17、金-矽共晶合金奈米線的 TEM 影像，黑點為矽元素。

### 4-3 ATO 的特性

鈦板經置於 0.5 vol.% 電解液中，定電壓 20V，3 小時之陽極處理後之 SEM 顯微影像圖如圖 18 所示，孔徑約為 100nm、管長約為 0.3 $\mu$ m。

鈦板經置於 0.58 wt.% KF+13.8 wt.% NaHSO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O+5.9 wt.% C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Na<sub>3</sub>O<sub>7</sub> · 2H<sub>2</sub>O 電解液中，定電壓 25V，6 小時之陽極處理後之 SEM 顯微影像圖如圖 19 所示，圖 19(a) 顯示奈米管之管密度約為 10<sup>10</sup>~10<sup>11</sup> 管/cm<sup>2</sup>，圖 19(b) 奈米管之管徑為 100 nm，管壁厚度為 20 nm，圖 19(c) 奈米管之長度為 3 $\mu$ m，圖 19(d) 奈米管背面為封閉型之杯狀阻障層結構，此奈米結構之奈米管具自我組裝(self-assembly)之特性，因此各管之長度、管徑、管壁厚度、與管間距之均一性佳，ATO 奈米管的顯微結構為螺旋管結構，如圖 20 所示。



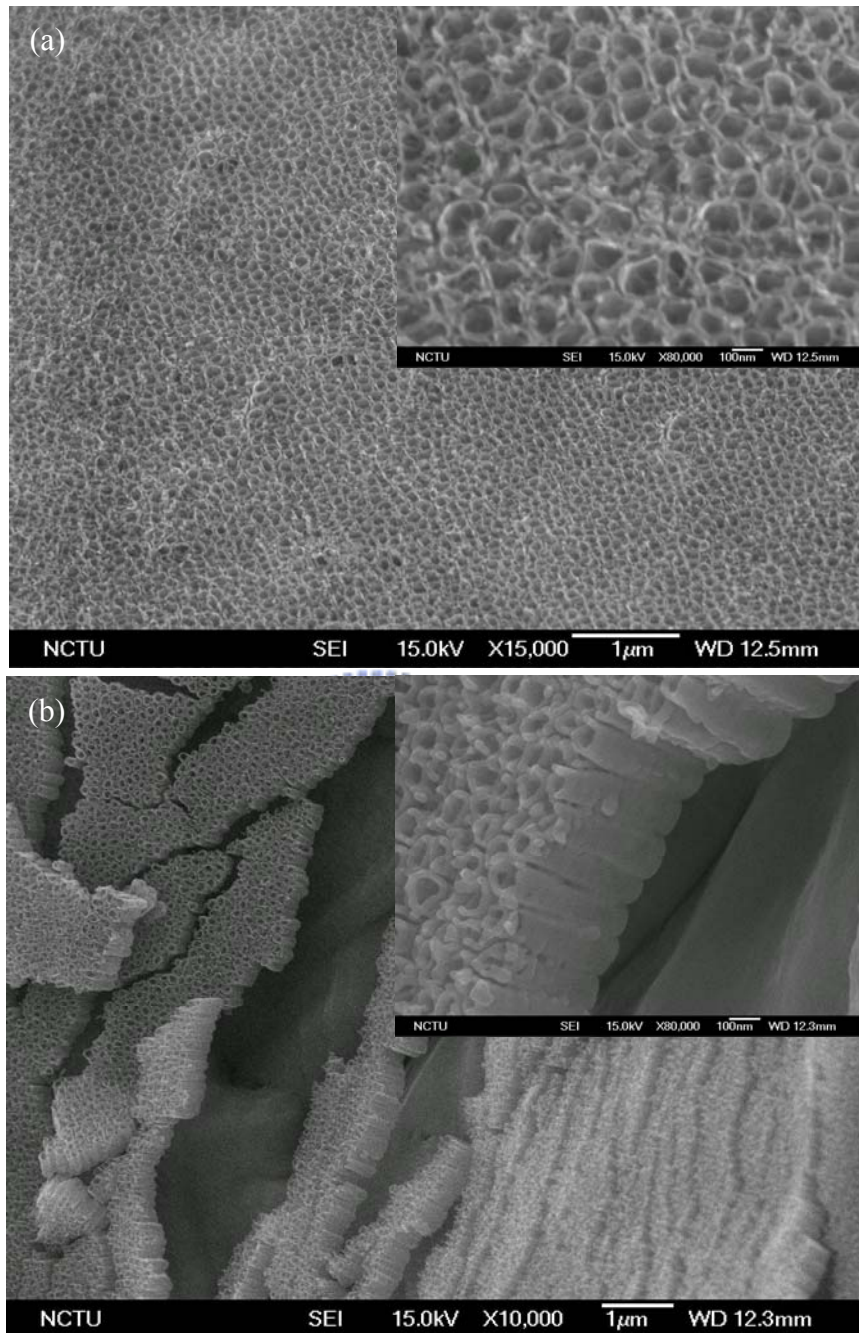


圖 18、鈦板經 0.5vol.% HF 電解液陽極處理後之  
(a)表面影像與 (b)測面影像。



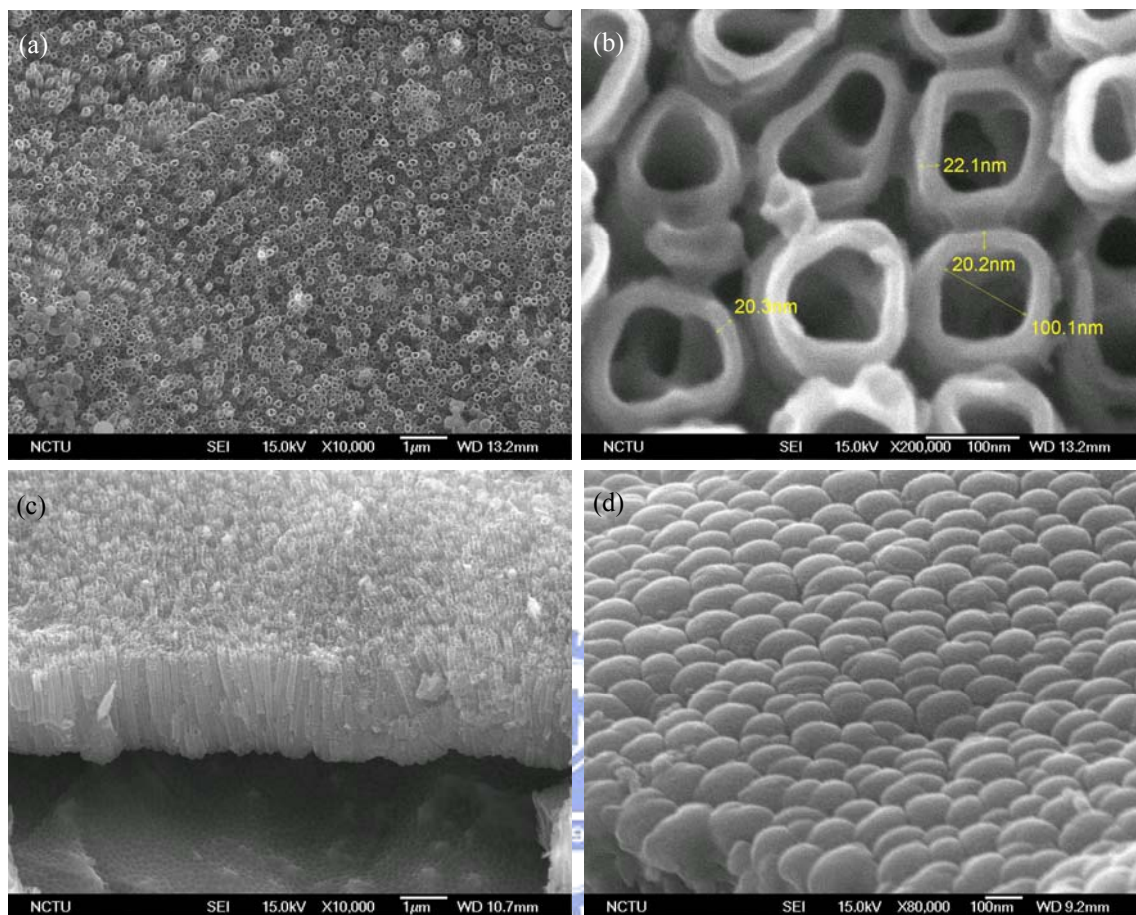


圖 19、SEM 影像顯示 TiO<sub>2</sub> 奈米管之顯微結構；(a)奈米管之密度約為  $10^{10}$ ~ $10^{11}$  管/cm<sup>2</sup>，(b) 奈米管之管徑為 100 nm，(c) 奈米管之長度為 3μm，(d) 奈米管背面之阻障層結構。

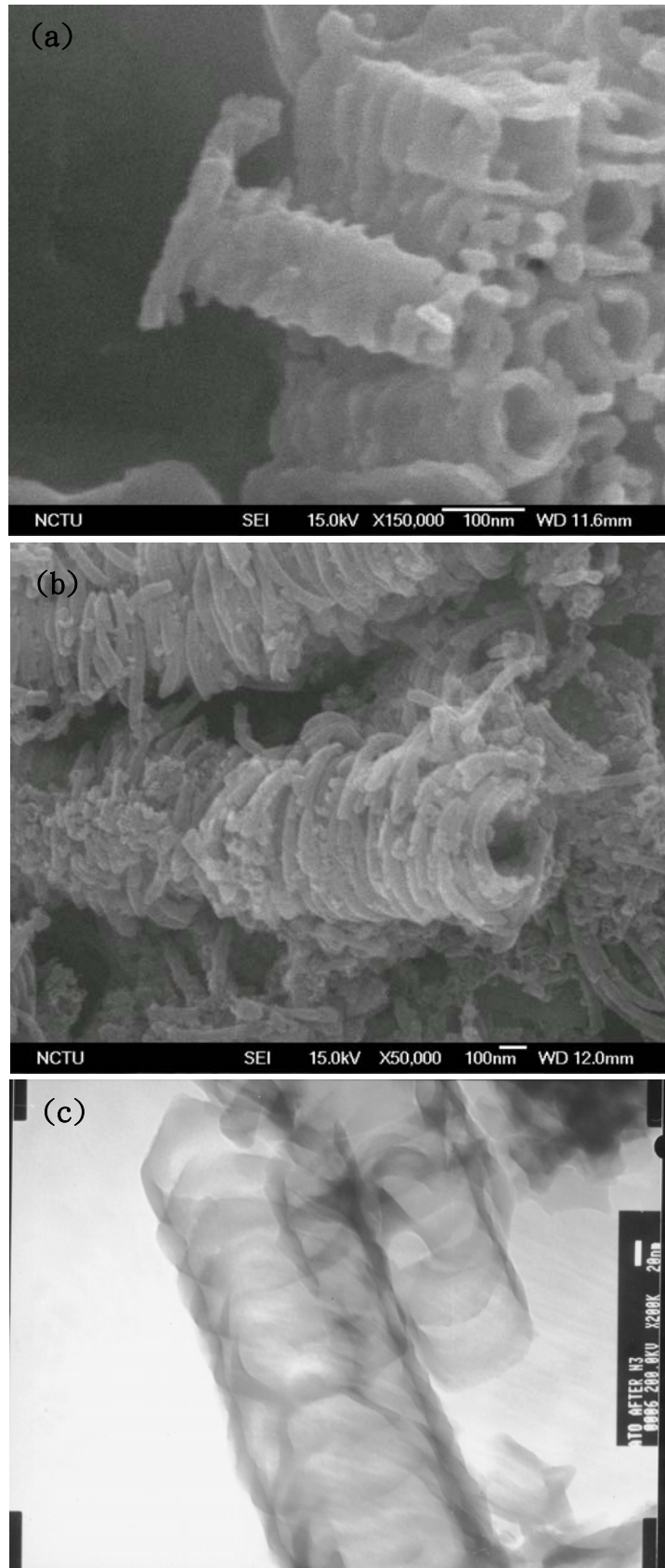


圖 20、ATO 管壁為螺旋管結構; (a)、(b) SEM 顯微影像  
(c) TEM 顯微影像。



ATO 的形成示意圖可表示如圖 21，其中鈦基材經電解後的反應式如式(4)，而水經電解後的陽極半反應式如式(5)，陰極的半反應式如式(6)，其中  $\text{TiO}^{+2}$  與式(5)反應得式(7)， $\text{TiO}^{+2}$  與式(6)反應得式(8)，式(7)所形成的  $\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  為緻密性的氧化層即 ATO 底部之阻障層，而式(8)因反應式中之  $\text{H}_2$  散逸，而形成管狀之  $\text{Ti}(\text{OH})_4$  ATO，再經熱處理脫水與去氫氧基後可得  $\text{TiO}_2$ 。

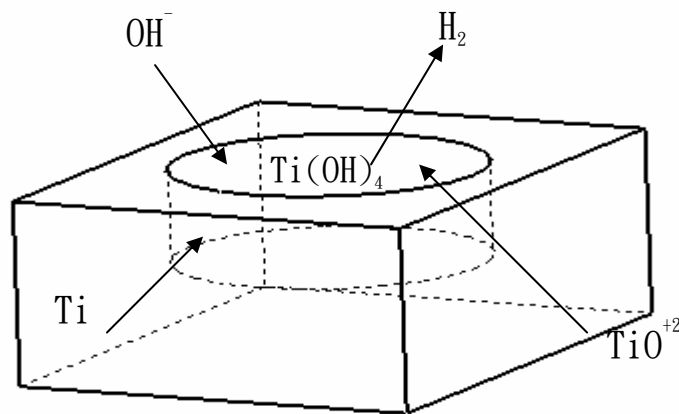


圖 21、 $\text{TiO}_2$  奈米管的形成反應示意圖。

ATO 的膜厚為陽極氧化膜成長速度與氧化膜溶解於電解液的速度差異，當陽極氧化膜成長速度較快則氧化膜成長。ATO 的成長方式為隨著陽極處理時間增加，鈦氧化成氧化鈦層，因此接近鈦板表面的 ATO 為新鮮之氧化層，接近電解液的 ATO 為早期之氧化層，早期形成之氧化層因受電解液蝕刻(etching)的時間較長，因此奈米管結構將受溶液破壞而形成緻密性的氧化層，其顯微影像為一緻密性的氧化層覆蓋於奈米管結構的 ATO 上，如圖 22 所示。當陽極處理條件控制不佳時，ATO 將無法形成完整的奈米管結構，如圖 23 所示，ATO 將形成表層緻密性氧化層、表層不完整奈米管、內層奈米洞、內層奈米管等多層結構，圖 24 為較大倍率的顯微影像圖。

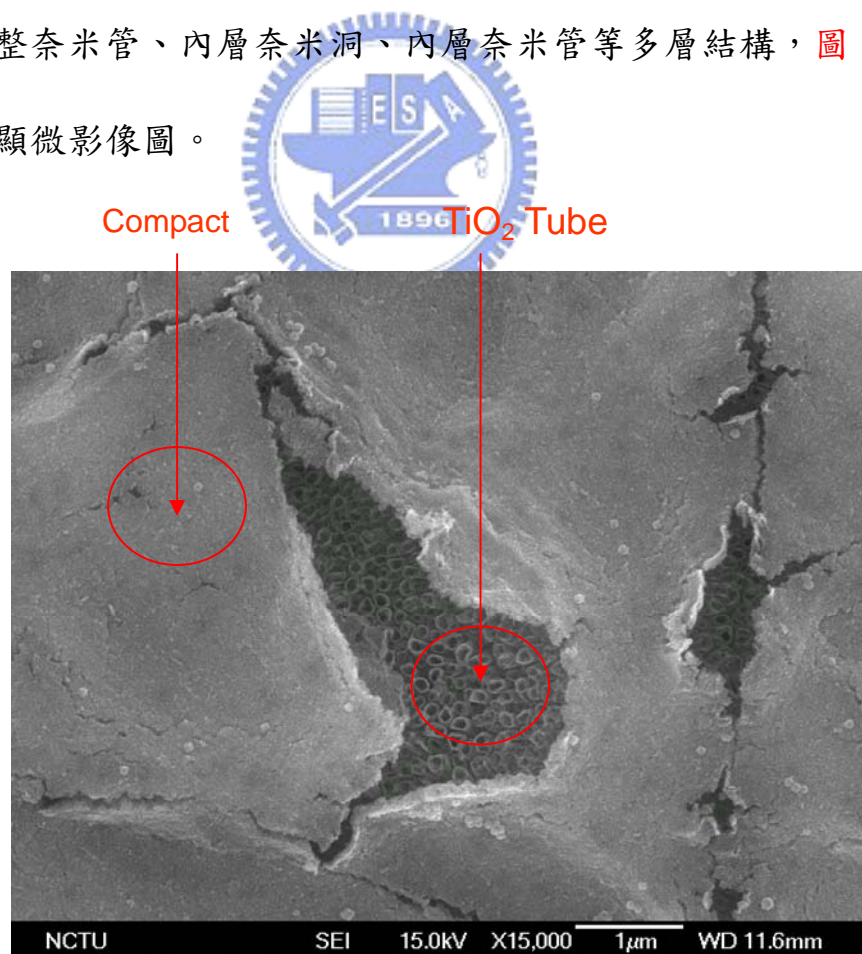


圖 22、緻密氧化層覆蓋於奈米管結構上。

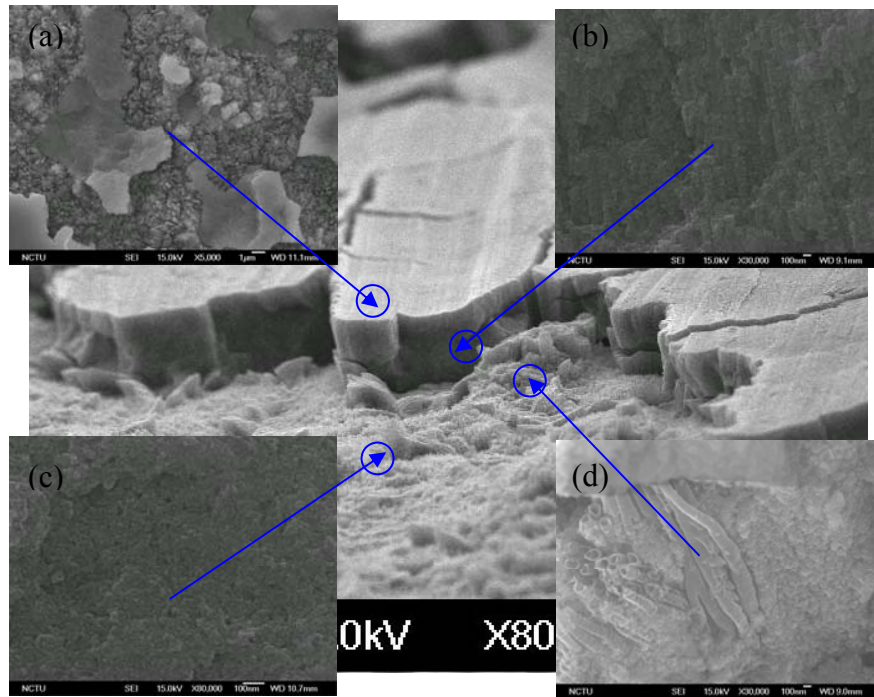


圖 23、陽極處理條件不佳所形成的 ATO 局部顯微組織：(a)表層緻密性氧化層 (b)表層不完整奈米管 (c)內層奈米洞 (d)內層奈米管。

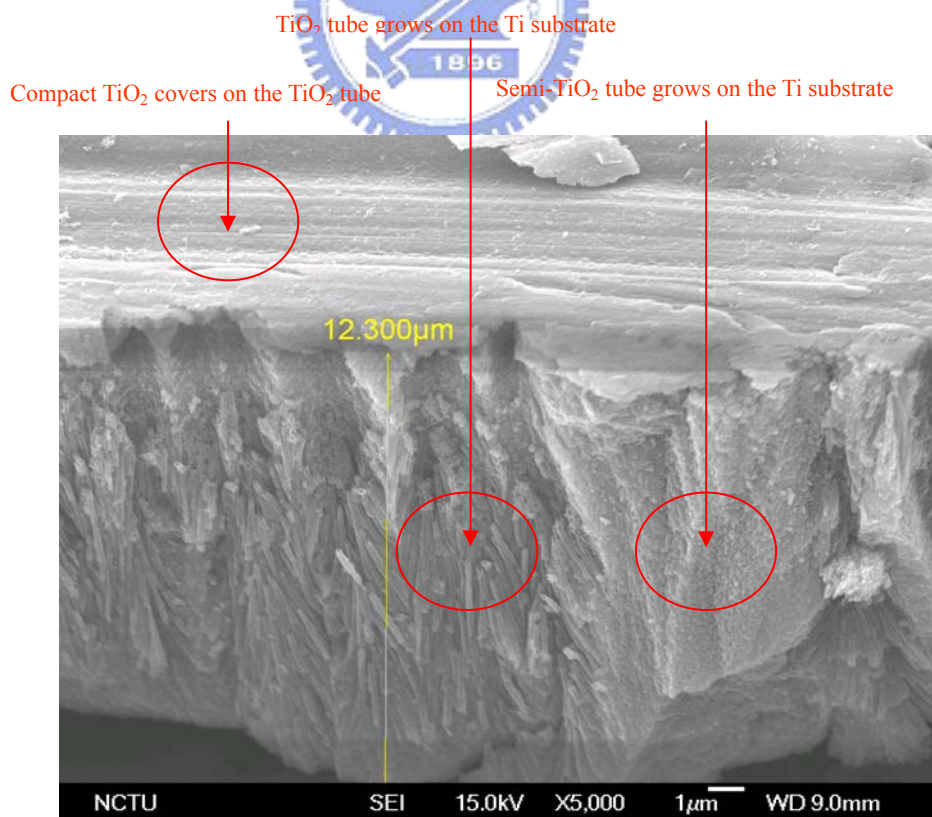


圖 24、陽極處理條件不佳時 ATO 的側面顯微結構影像。

#### 4-4 ATO 的成長速率

影響 ATO 成長速率的主要因素包括陽極處理時間、電解液之 pH 值、與電解液中之氟離子濃度等實驗參數。圖 25 顯示 25°C 電解液的 pH 值與陽極處理時間對 ATO 長度成長速率的影響，ATO 的厚度隨著電解液的 pH 值增加而增厚，在較低 pH 值之電解液如 1.4 與 4.7 中，ATO 厚度不受陽極處理時間的影響，其極限厚度約為 0.4 $\mu\text{m}$  與 2.8 $\mu\text{m}$ ，而在較高 pH 值之電解液如 5.2、5.5、與 6.4 中，ATO 厚度的成長速率約為 0.42 $\mu\text{m/hr}$ 、0.83 $\mu\text{m/hr}$ 、與 2.5 $\mu\text{m/hr}$ 。圖 26 顯示電解液溫度對 ATO 厚度的影響，當在 pH=5.5，25V，25°C，17 小時的陽極處理條件下，厚度成長速率隨著電解液的溫度上升而增加。圖 26 (a) 當電解液在 20°C 較低溫時，ATO 的厚度為 5.7 $\mu\text{m}$ ，圖 26 (b) 當電解液在 25°C，ATO 的厚度為 21.3 $\mu\text{m}$ ，圖 26 (c) 當電解液在 50°C 較高溫時，ATO 的厚度為 35.4 $\mu\text{m}$ 。圖 27 顯示 ATO 於 pH=6.4, 60V, 25°C, 15 小時的陽極處理條件下，ATO 厚度的成長速率隨著電解液中氟離子濃度上升而增加。圖 27 (a) 當電解液中有較低的氟離子濃度為 0.25% 時，ATO 的厚度為 18.4 $\mu\text{m}$ ，圖 27 (b) 當電解液中有較高的氟離子濃度為 0.5% 時，ATO 的厚度為 33.2 $\mu\text{m}$ 。外加電壓值並不影響 ATO 的成長速率，但 ATO 奈米管的管徑隨著外加電壓值增加而增加。圖 28 顯示 ATO 於相同的電解液與陽極處理時間條件下，不同的外加電壓值(a)30V 與(b)60V 並不影響 ATO 厚度的成長速率，但

圖 29 中顯示較低的外加電壓值為 30V 時，ATO 的管徑為 100nm，但較高的外加電壓值為 60V 時，ATO 的管徑為 210nm。以上結果顯示較高的電解液溫度、氟離子濃度、pH 值、與較長的陽極處理時間，可成長較厚的 ATO 層，而較高的外加電壓值可得較大的 ATO 管徑。

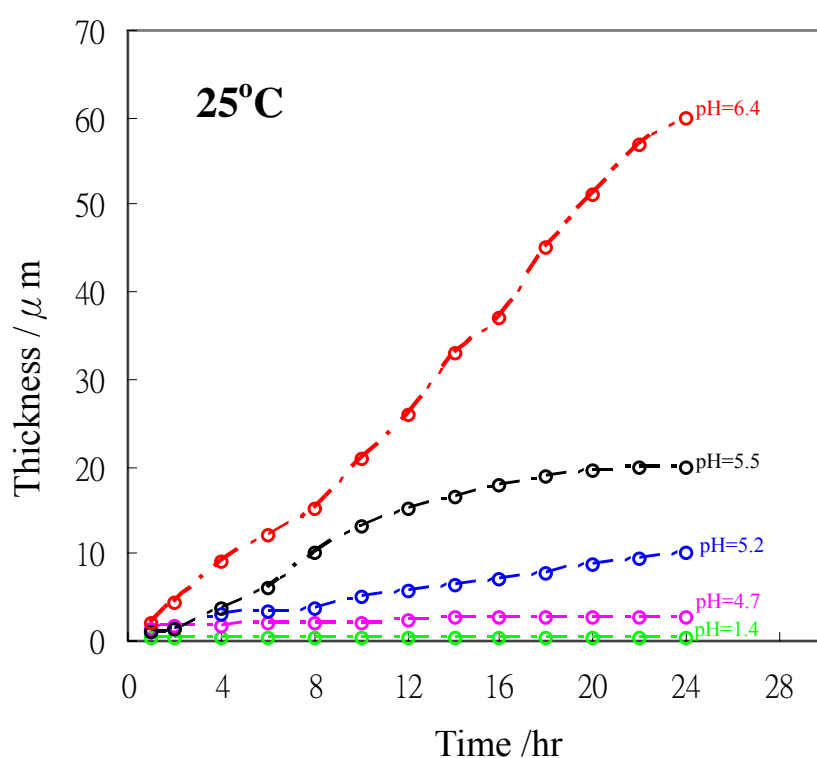


圖 25、電解液的 pH 值與陽極處理時間對 ATO 長度成長速率的影響。



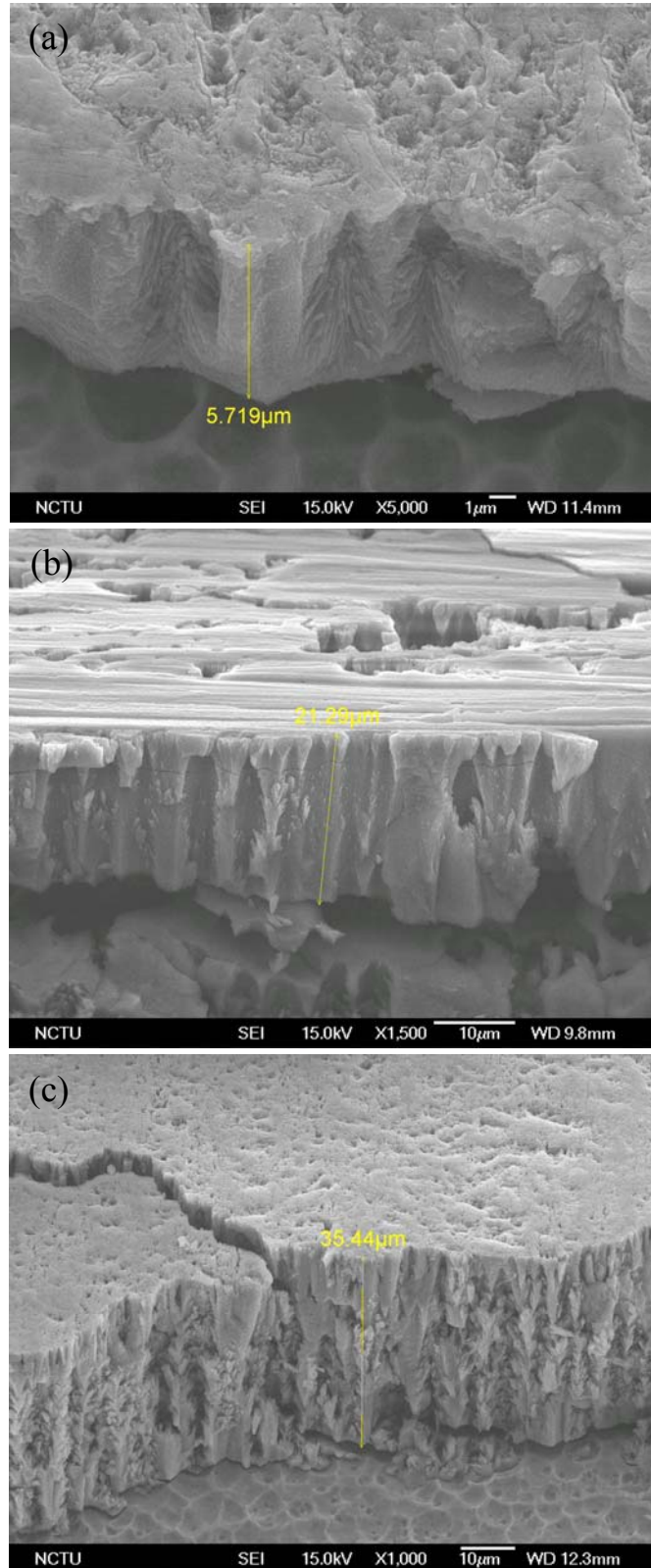


圖 26、ATO 於 pH=5.5, 25V, 25°C, 17 小時的陽極處理條件下,厚度成長速率隨著電解液的溫度上升而增加; (a) 20°C, 5.7 μm (b) 25°C, 21.3 μm (c) 50°C, 35.4 μm。



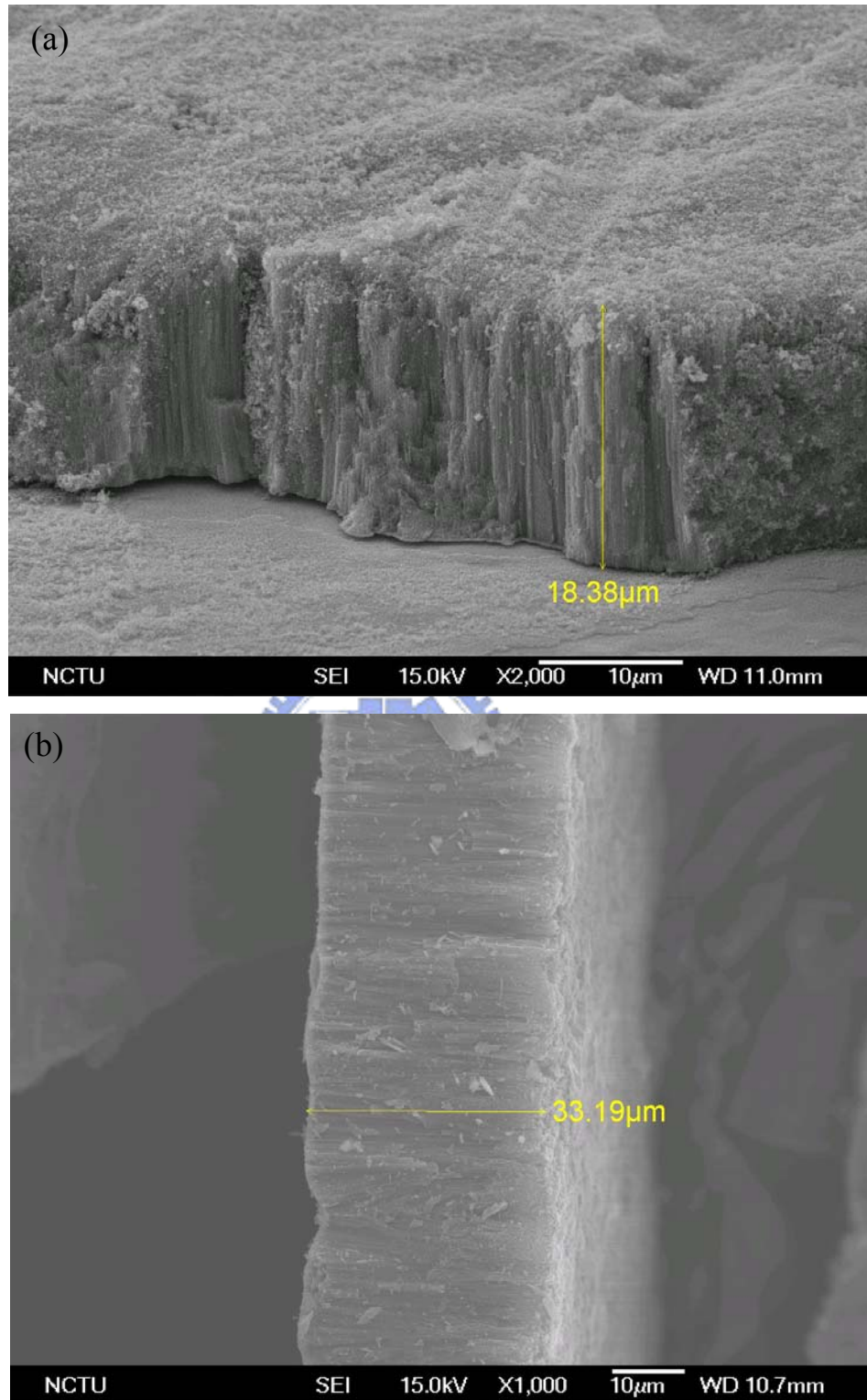


圖 27、ATO 於 pH=6.4、0V、5°C、5 小時的陽極處理條件下，厚度成長速率隨著電解液中的氟離子濃度上升而增加；(a) 0.25%，18.4 $\mu\text{m}$  (b) 0.5%，33.2 $\mu\text{m}$ 。

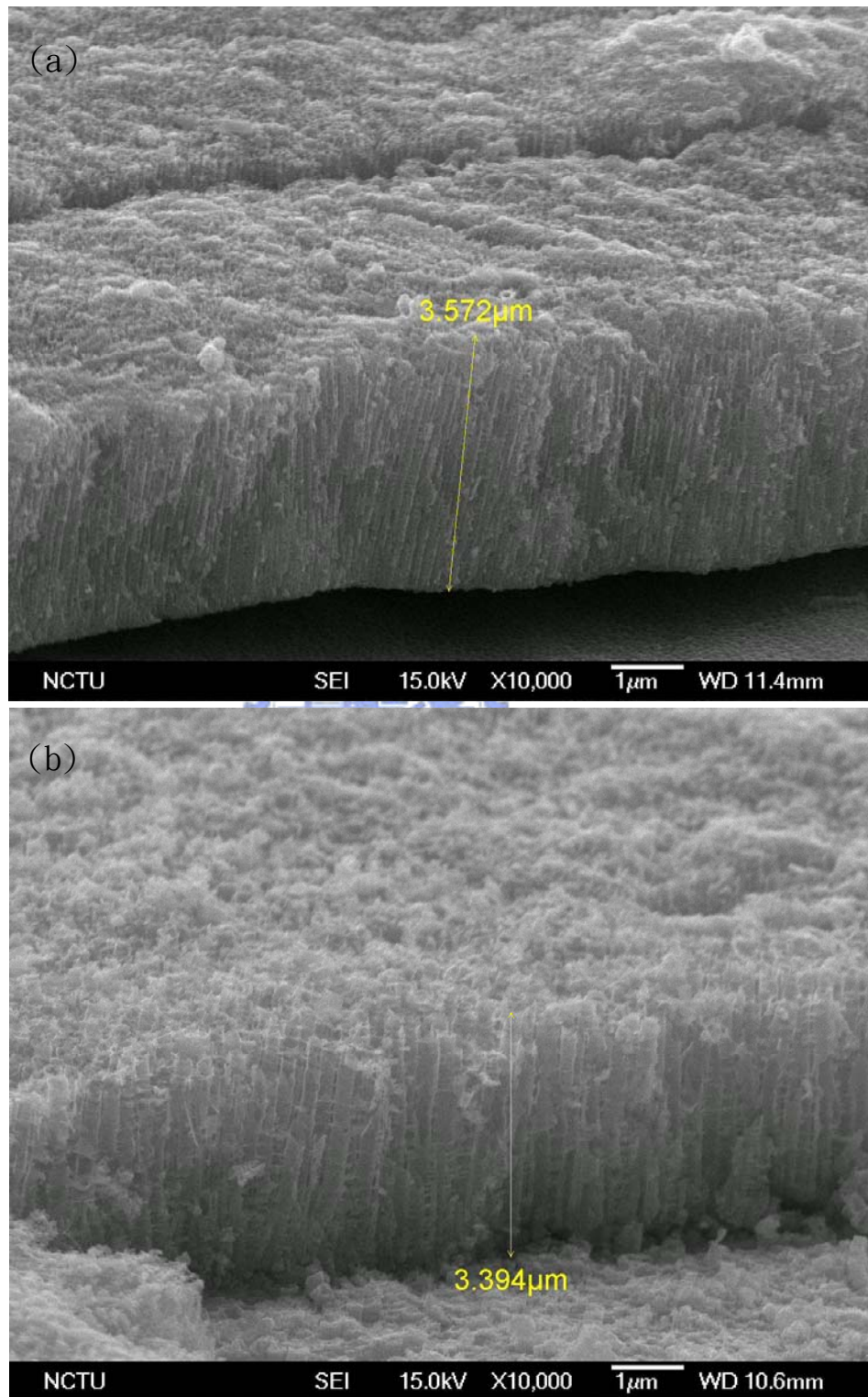


圖 28、ATO 於相同的電解液與陽極處理時間條件下，不同的外加電壓值(a)30V 與(b)60V 並不影響 ATO 厚度的成長速率。

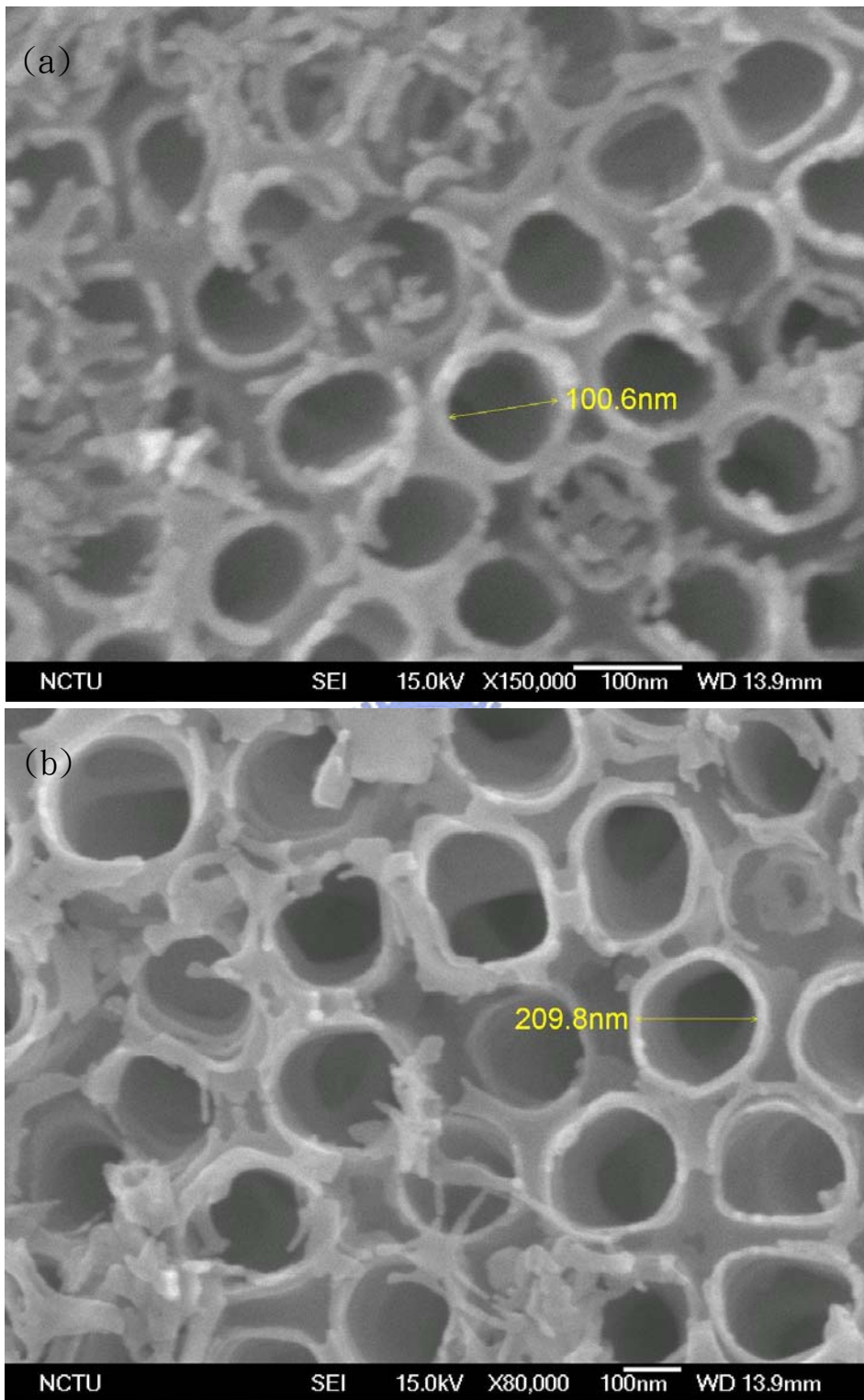


圖 29、ATO 於相同的電解液與陽極處理時間條件下，不同的外加電壓值影響 ATO 奈米管徑的尺寸；(a) 30V, 100nm (b) 60V, 210nm。



#### 4-5 Ti-TiO<sub>2</sub> 的界面氧化層

鈦於室溫時表面會自然形成一層厚度約 2~3 nm 之 TiO<sub>2</sub> 氧化層，隨著溫度的升高，該氧化層的厚度亦隨之增厚，且氧化層之含氧量隨之變化，因此於高溫下鈦表面會產生不同含氧量之鈦氧化層 (TiO<sub>x</sub>)，如圖 30 為 Ti-O 的相平衡圖。

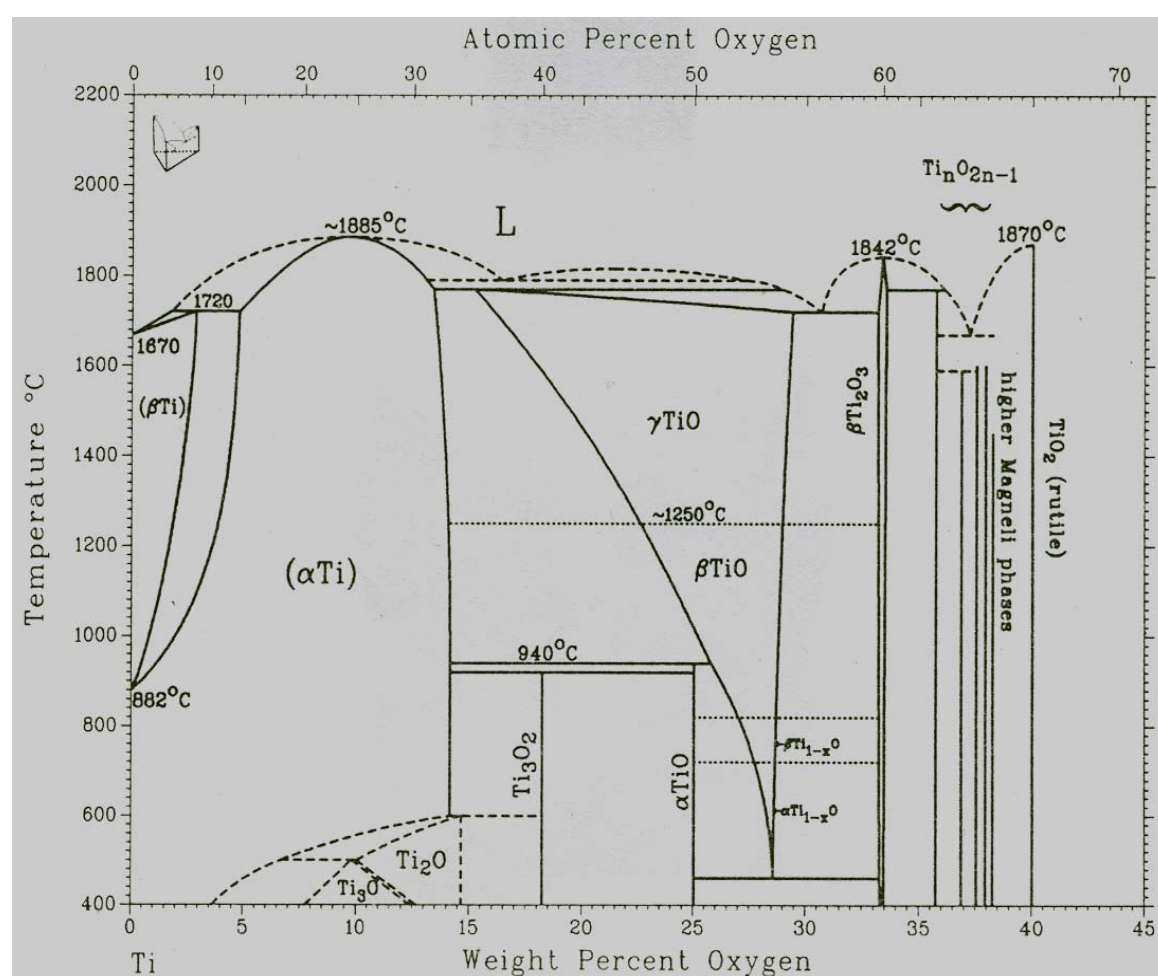


圖 30、Ti-O 相平衡圖。

當鈦試片置於大氣爐中  $450^{\circ}\text{C}$  的熱處理條件下，隨著氧原子擴散至鈦表面，試片表面將形成  $\text{Ti}_3\text{O}$ 、 $\text{Ti}_2\text{O}$ 、 $\text{Ti}_3\text{O}_2$ 、 $\text{TiO}$ 、 $\text{Ti}_{1-x}\text{O}_x$ 、 $\text{Ti}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$  等氧化層。陽極處理二氧化鈦(ATO)奈米管之結構於退火前為非結晶態 (amorphous)，然而，經過  $450^{\circ}\text{C}$ ，3 小時熱處理後其結晶構造相變化為銳鈦相 (anatase) 之  $\text{TiO}_2$  結晶相。圖 31 為 XRD 頻譜圖，(a) 頻譜顯示試片於退火前僅出現 Ti 基材之 peaks，並無出現任何 ATO 之 peak，因此 ATO 於退火前為 amorphous，當試片經過退火後，(b) 頻譜除了顯示 Ti 基材之 peaks 外，同時 anatase 之  $\text{TiO}_2$  peak 亦出現。因此，退火處理有助於 ATO 由非結晶相轉變為結晶相之  $\text{TiO}_2$ 。

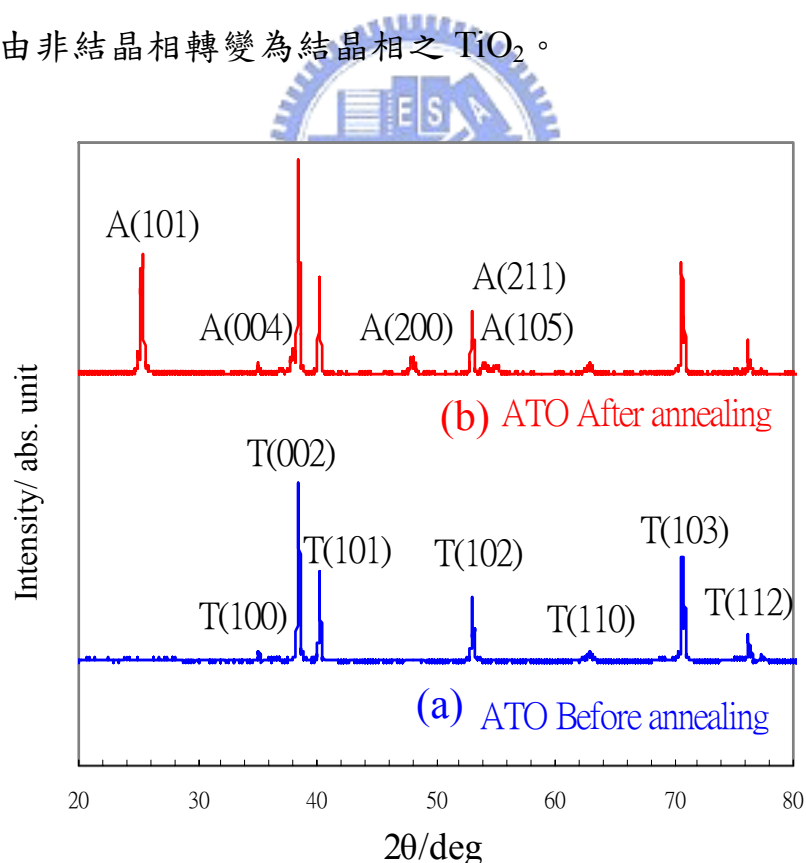


圖 31、XRD 頻譜圖比較板上二氧化鈦奈米管於退火前與退火後之結晶相變化情形；(a)  $\text{TiO}_2$  於退火前為 amorphous (b) 退火後為 anatase 相。

圖 32 為鈦板與  $\text{TiO}_2$  奈米管之介面 SEM 影像圖。圖 32(a) 退火前鈦板表面為直接的  $\text{TiO}_2$  奈米管，鈦板表面之規則性壓痕(pattern)為奈米管之屏障層(barrier layer)於鈦基材上所造成的。當試片經  $450^\circ\text{C}$  退火 3 小時後，其 Ti-ATO 之介面影像如圖 32(b) 所示，鈦板表面不再顯現規則性的壓痕，取而代之的為不同含氧量之鈦氧化層 ( $\text{TiO}_x$ )。鈦與氧於試片上的分佈情形，可利用 EDS 之線掃描圖分析之，圖 33 為試片熱處理前後之介面 EDS 線掃描圖，紅色線為鈦的成份，青色線為氧的成份，圖 33(a) 顯示試片於熱處理前，鈦表面為  $\text{TiO}_2$  成份之奈米管，圖 33(b) 顯示試片經熱處理後，於鈦板與 ATO 間形成一氧化層，此氧化層成份中之 Ti 與 O 的比例與 ATO 相近。



鈦-氧之穩定氧化物如  $\text{TiO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Ti}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ti}_3\text{O}_5$ 、與  $\text{Ti}_4\text{O}_7$  等，各氧化物與鈦之反應平衡式與熱力學資料如表 2 所示，其中 P 為氧分壓 (atm)、T 為溫度 ( $^\circ\text{K}$ )、K 為平衡常數，圖 34 為各氧化物與鈦於不同溫度下之平衡氧分壓曲線圖，根據各氧化物與鈦間之平衡氧分壓值，其中氧分壓最低曲線之氧化物，為最易於鈦表面形成之氧化物，圖 34 中氧分壓曲線最低者為  $\text{TiO}_2$ ，因此最接近鈦基材表面之氧化物為  $\text{TiO}_2$ ，其次，於  $\text{TiO}_2$  表面形成之氧化層依序為  $\text{TiO}$ 、 $\text{Ti}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ti}_3\text{O}_5$ 、與  $\text{Ti}_4\text{O}_7$  等氧化物，本實驗中鈦板上之 ATO 經退火後，其各氧化層於鈦板上之結構為  $\text{Ti} - \text{TiO}_2 - \text{TiO} - \text{Ti}_2\text{O}_3 - \text{Ti}_3\text{O}_5 - \text{Ti}_4\text{O}_7 - \text{TiO}_{2(\text{nanotubes})}$ ，各氧化層間之平衡反應式與平衡氧分



壓如表3 所示，其中當溫度為450°C時，ATO與空氣介面之對數平衡氧分壓值為-0.7 atm。另外，各介面之平衡氧分壓值如ATO/Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 為-43.11、Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub>/Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub>為-45.15、Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub>/Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>為-47.21、Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO為-53.49、TiO/TiO<sub>2</sub> 為-68.22、TiO<sub>2</sub>/Ti為 -77.01，因此各氧化層之結構示意圖如圖35所示。

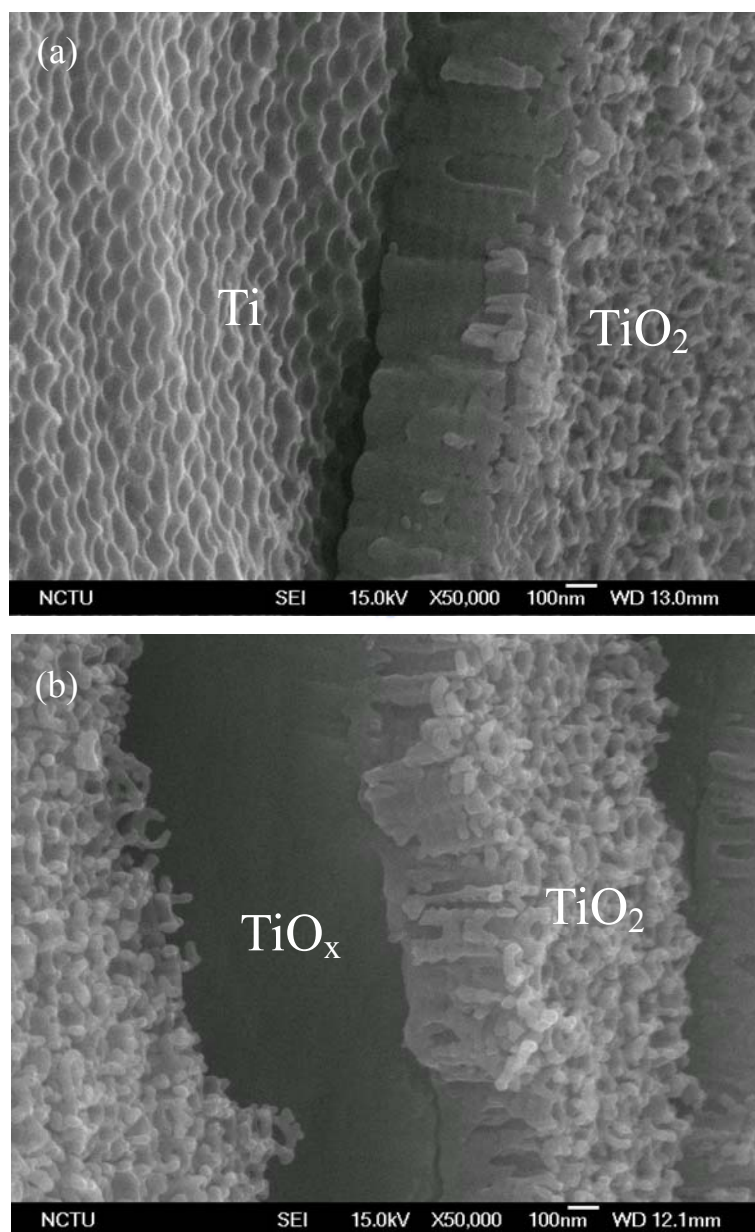


圖 32、鈦板與 TiO<sub>2</sub> 奈米管之介面 SEM 影像圖：(a)退火前鈦板表面為直接的 TiO<sub>2</sub> 奈米管 (b)退火後 TiO<sub>x</sub> 氧化物形成於 Ti-TiO<sub>2</sub> 之介面間。

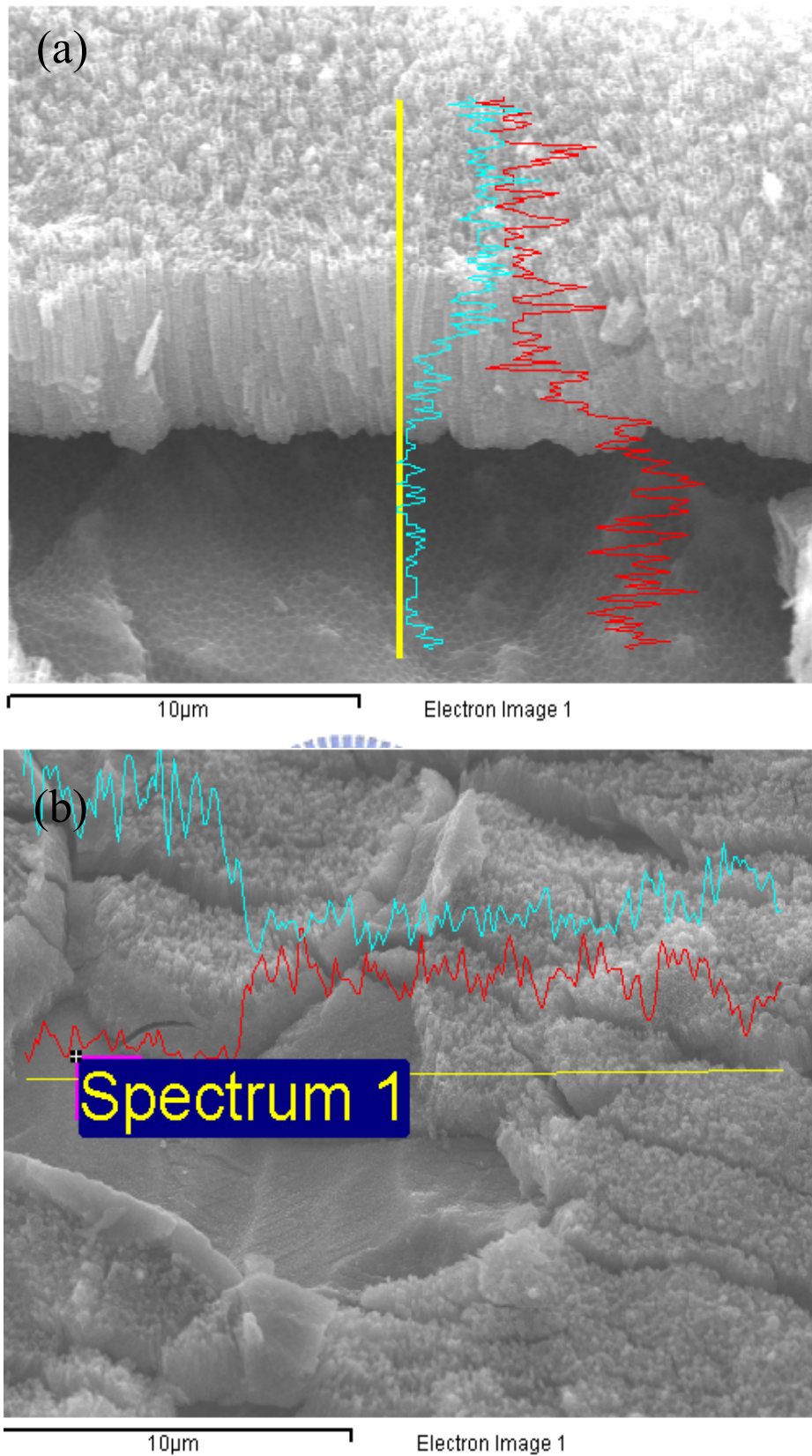


圖 33、鈦板-TiO<sub>2</sub> 奈米管熱處理前後之介面線掃描圖，紅色線為鈦的成份，青色線為氧的成份。

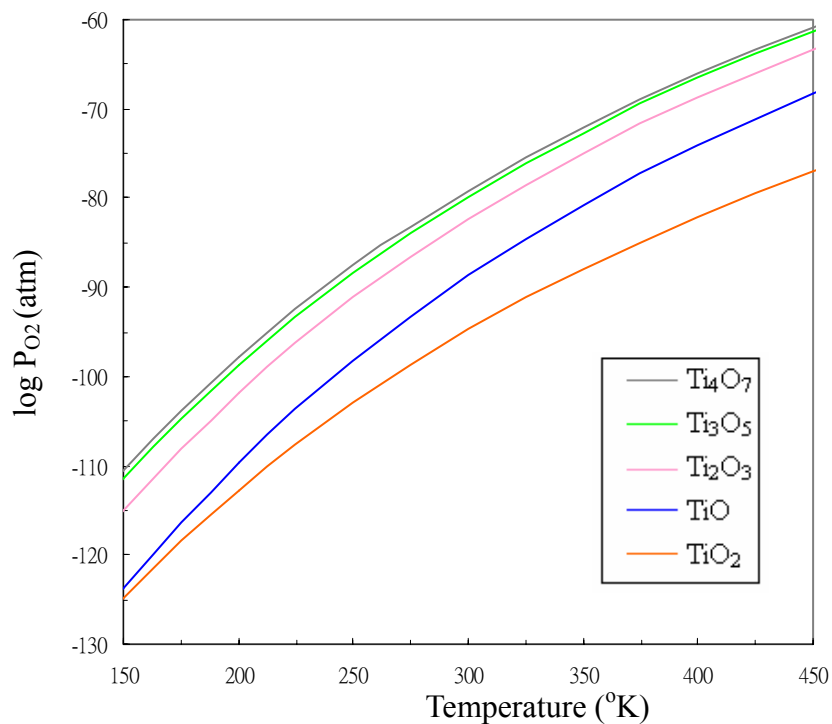


圖 34、各氧化鈦與鈦間之平衡氧分壓曲線。

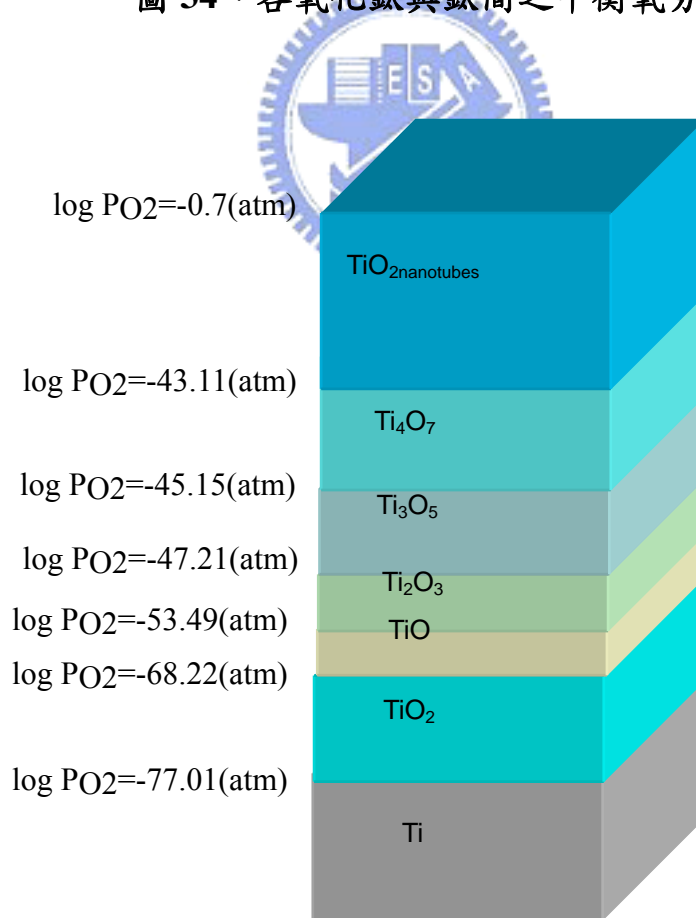


圖 35、鈦板-ATO 試片經 450°C 退火後於介面間之各氧化物與其平衡氧分壓值。

表 2、Ti-O 各氧化物之熱力學平衡式。

Reaction	log K	$\Delta G$ (kJ)	log P <sub>O<sub>2</sub></sub> (atm)
Ti + O <sub>2</sub> → TiO <sub>2(R)</sub>	$\log K = -9.409 + \frac{49216.5}{T}$	$\Delta G = -942.35 + 0.18T$	log P <sub>O<sub>2</sub></sub> = -log K
Ti + O <sub>2</sub> → TiO <sub>2(A)</sub>	$\log K = -9.3935 + \frac{48885.75}{T}$	$\Delta G = -936.02 + 0.1798T$	log P <sub>O<sub>2</sub></sub> = -log K
$4\text{Ti} + \frac{7}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{Ti}_4\text{O}_7$	$\log K = -32.1625 + \frac{177194.25}{T}$	$\Delta G = -3392.74 + 0.6158T$	log P <sub>O<sub>2</sub></sub> = $-\frac{2}{7}\log K$
$3\text{Ti} + \frac{5}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{Ti}_3\text{O}_5$	$\log K = -23.723 + \frac{127944.25}{T}$	$\Delta G = -2449.74 + 0.4542T$	log P <sub>O<sub>2</sub></sub> = $-\frac{2}{5}\log K$
$2\text{Ti} + \frac{3}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{Ti}_2\text{O}_3$	$\log K = -14.142 + \frac{78926.63}{T}$	$\Delta G = -1511.21 + 0.271T$	log P <sub>O<sub>2</sub></sub> = $-\frac{2}{3}\log K$
$\text{Ti} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{TiO}$	$\log K = -4.97 + \frac{28262.25}{T}$	$\Delta G = -541.14 + 0.0951T$	log P <sub>O<sub>2</sub></sub> = -2log K

表 3、鈦板-ATO 試片經 450°C 退火後各氧化物介面間之平衡反應式與平衡氧分壓值。

Reactions	log P <sub>O<sub>2</sub></sub> (atm)
Air/TiO <sub>2(nanotubes)</sub>	-0.7
$\text{TiO}_2 + 4\text{Ti} + 2.5\text{O}_2 \rightarrow \text{Ti}_4\text{O}_7$	-43.11
$\text{Ti}_4\text{O}_7 \rightarrow \text{Ti}_3\text{O}_5 + \text{Ti} + \text{O}_2$	-45.15
$\text{Ti}_3\text{O}_5 \rightarrow \text{Ti}_2\text{O}_3 + \text{Ti} + \text{O}_2$	-47.21
$\text{Ti}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{TiO} + \text{Ti} + \text{O}_2$	-53.49
$\text{TiO} + 0.5\text{O}_2 \rightarrow \text{TiO}_2$	-68.22
$\text{TiO}_2 \rightarrow \text{Ti} + 0.5\text{O}_2$	-77.01

#### 4-6 ATO 表面自我清潔特性

鈦為活性極高之金屬材料，其表面於空氣中會自然形成一極薄 (~3nm) 之二氧化鈦(TiO<sub>2</sub>) 氧化層。若將鈦置於高溫空氣爐中，則氧化層形成之速率將被提升，將鈦板置於空氣爐中 450°C，並持溫 3hr 後再爐冷，則會有一緻密性的 TiO<sub>2</sub> 薄膜覆蓋於鈦板表面如圖 36(a) 為表面緻密膜型態，圖 36(b) 為側面厚度，薄膜厚度約為 0.9μm。鈦板經陽極處理後，表面可生成一多孔性之 TiO<sub>2</sub> 薄膜，其孔徑約為 100nm，孔密度約為 10<sup>9</sup> pores/cm<sup>2</sup>，如圖 37 所示。

Anatase 相之 TiO<sub>2</sub> 具光催化效應，其光催化效能隨著 TiO<sub>2</sub> 表面積增加而增加，光催化行為除了表現於光電流外，亦可表現於固-液介面之接觸角等特性。當紫外光波長照射在 anatase 相 TiO<sub>2</sub> 時，在價電子帶 (valence band, VB) 的電子(e<sup>-</sup>)被紫外線之能量(3.2 eV)所激發而跳升到傳導帶(conduction band, CB)，此時在價電子帶會產生帶正電之正孔(hole)，而形成一組電子-電洞對，示意圖如圖 38 所示。二氧化鈦則利用所產生的電洞之氧化力及電子的還原力和表面接觸的 H<sub>2</sub>O 與 O<sub>2</sub> 發生作用，產生氧化力極強之自由基。光激發 anatase 相之 TiO<sub>2</sub> 使之產生電子躍遷，所需之光波長可利用下式評估：

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

E<sub>g</sub>: energy gap (eV), h: planck constant=6.624×10<sup>-27</sup> (erg · s), v: Frequency



(Hz),  $c=2.298 \times 10^8$  (m/s),  $\lambda$ : wave length,  $\lambda = \frac{1240}{E_g}$  (nm),  $\text{TiO}_2$  在 anatase 相之  $E_g$  為 3.2 eV, 因此  $\lambda$  為 387.5nm, 即入射光波長小於 387.5nm 之紫外光, 均可激發  $\text{TiO}_2$  在 anatase 相使之產生光催化效應。

當液體於固體表面之接觸角接近於  $0^\circ$  或  $180^\circ$  時, 則稱該固體材料具有自我清潔(self-cleaning)效果, 示意圖如圖 39 所示, 如蓮花效應(lotus effect)具有使水珠於荷葉上之接觸角接近於  $180^\circ$  的現象; 而二氧化鈦光觸媒效應, 亦具有使水珠於銳鈦相(anatase)之二氧化鈦表面上接近於  $0^\circ$  的現象。接觸角現象將隨著液體的表面張力, 與固體表面特性而產生變化。由於液體表面分子受內部分子之吸引, 使液體似被一層看不見的膜包覆住, 此種液體之表面與內部分子的作用行為稱為表面張力, 液-固相間之表面張力值評估, 可由液體於固體表面所產生之接觸角, 經楊氏方程式計算後得之。楊氏方程式:  $\gamma_L \cos\theta = \gamma_S - \gamma_{SL}$  <sup>[90]</sup>, 其中  $\gamma_L$  為液體之單位表面能,  $\gamma_S$  為固體之單位表面能,  $\theta$  為接觸角,  $\gamma_{SL}$  為液-固相之單位表面能, 方程式中,  $\theta$  與  $\gamma_L$  成反比, 表示當液體之單位表面能小時, 則接觸角大, 液體容易在固體表面形成趨近於  $180^\circ$  大接觸角之液珠狀; 反之, 當液體之單位表面能大時, 則接觸角小, 液體容易在固體表面形成趨近於  $0^\circ$  小接觸角之水膜狀, 示意圖如圖 40 所示。



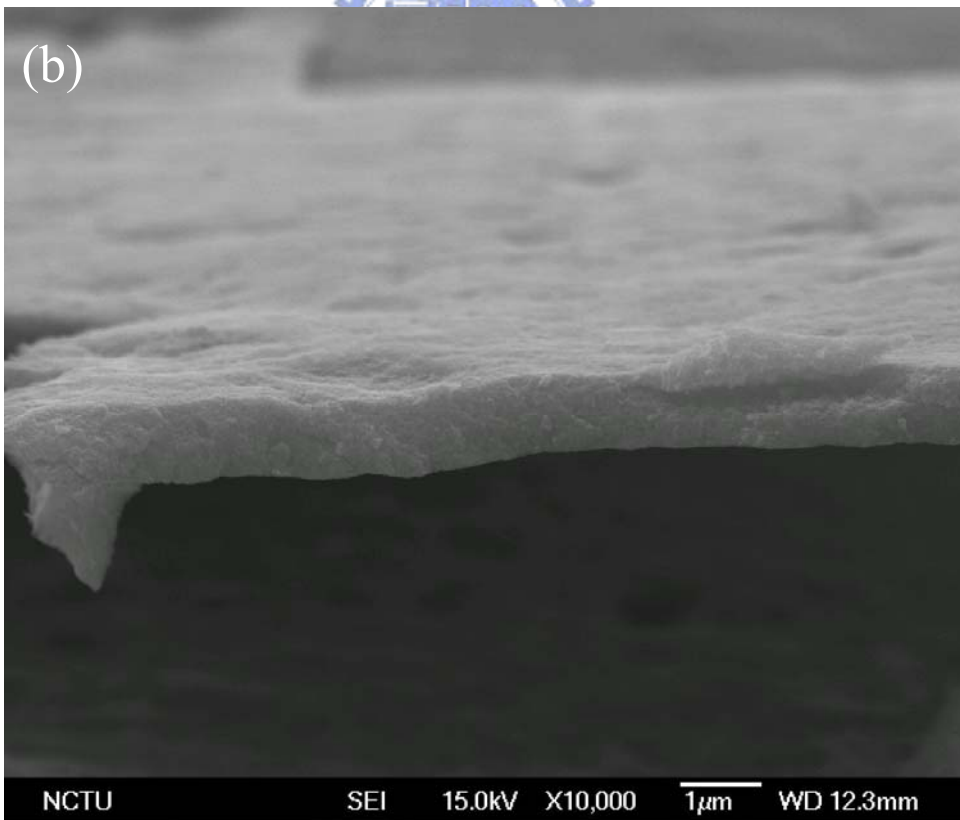
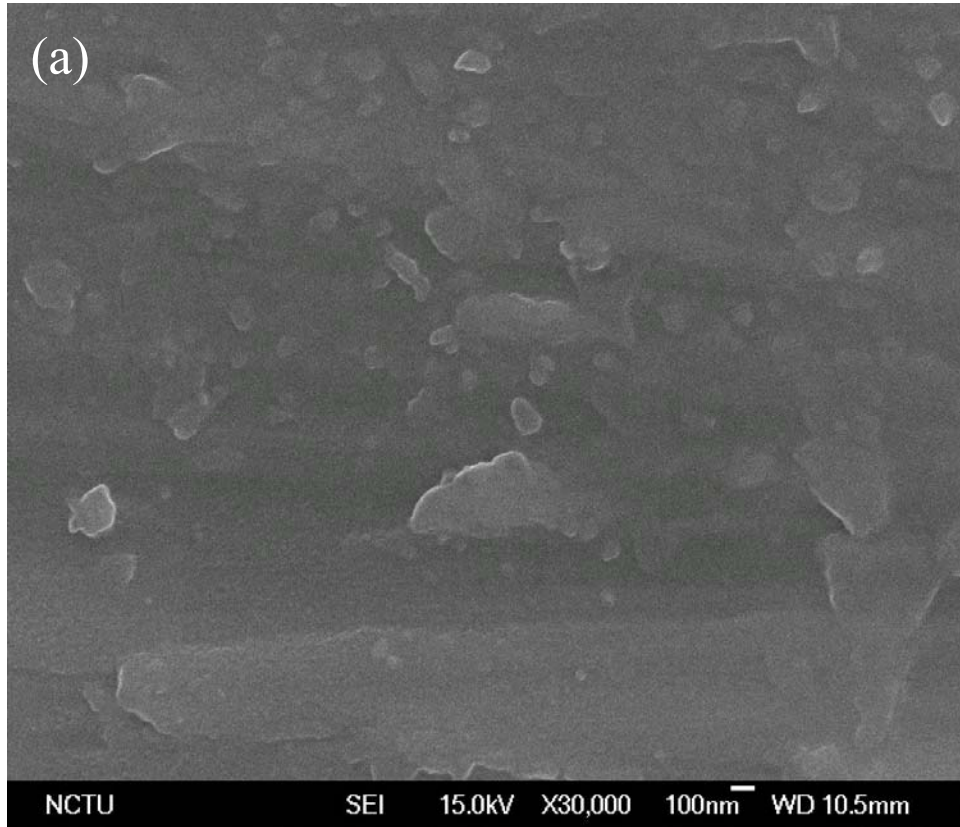


圖 36、鈦板表面經熱處理後之 SEM 影像；  
(a) 表面緻密膜型態 (b) 側面厚度。

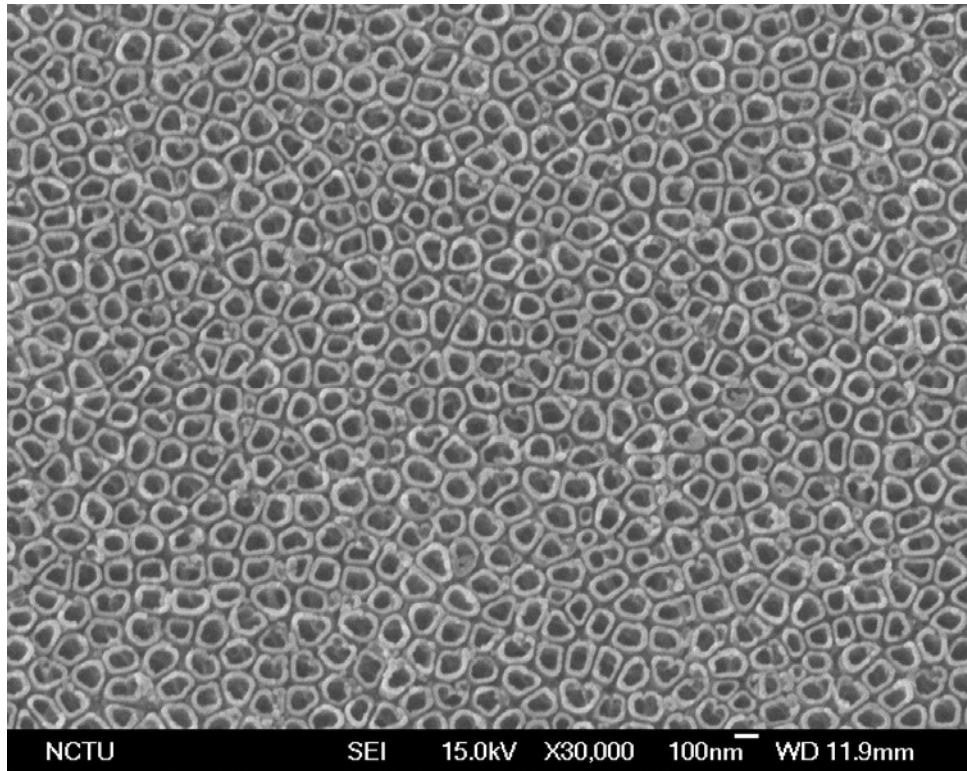


圖 37、鈦板表面經陽極處理與熱處理後之 SEM 影像。

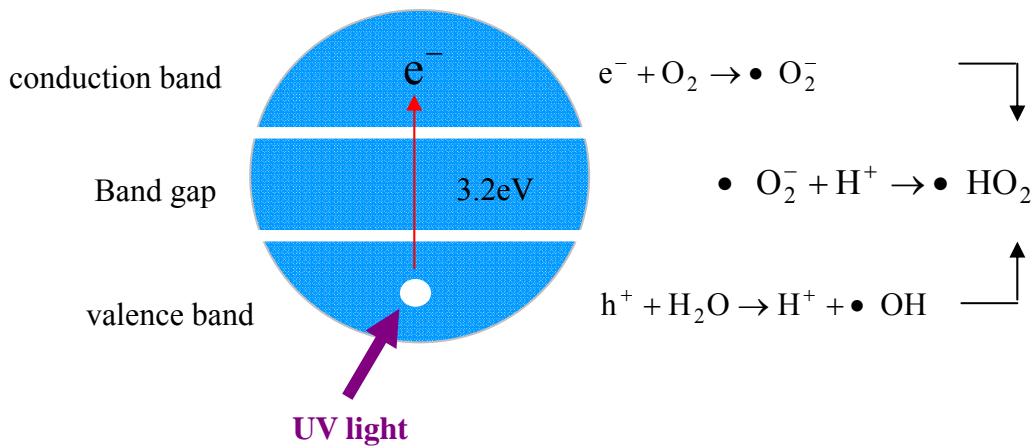


圖 38、TiO<sub>2</sub> 光-電反應機制圖。

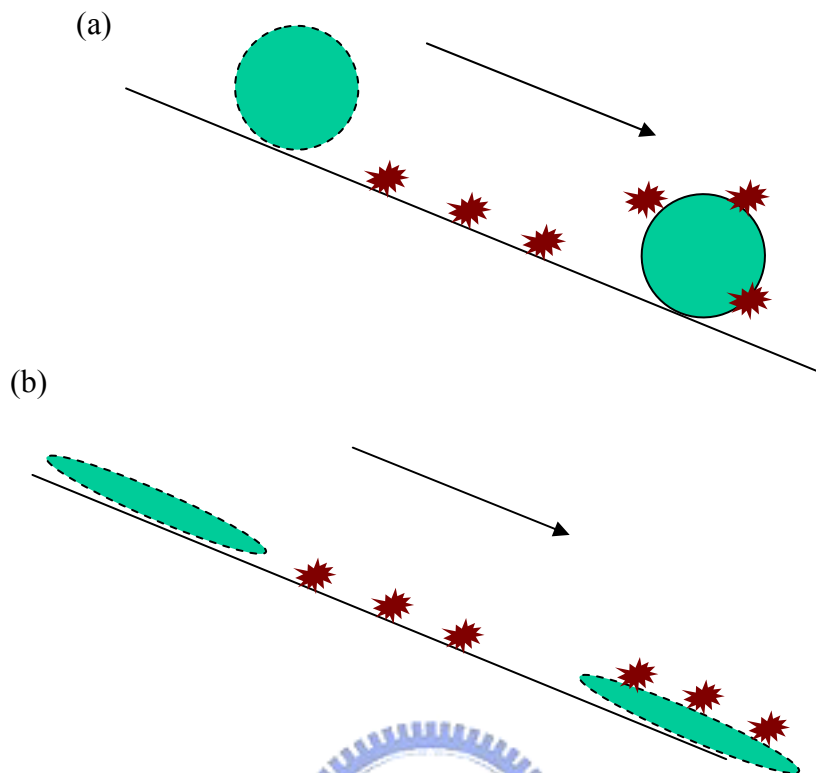


圖 39、 $180^\circ$  與  $0^\circ$  之接觸角示意圖；(a) 當液體之單位表面能小時，則接觸角大，液體容易在固體表面形成趨近於  $180^\circ$  大接觸角之液珠狀 (b) 當液體之單位表面能大時，則接觸角小，液體容易在固體表面形成趨近於  $0^\circ$  小接觸角之水膜狀。

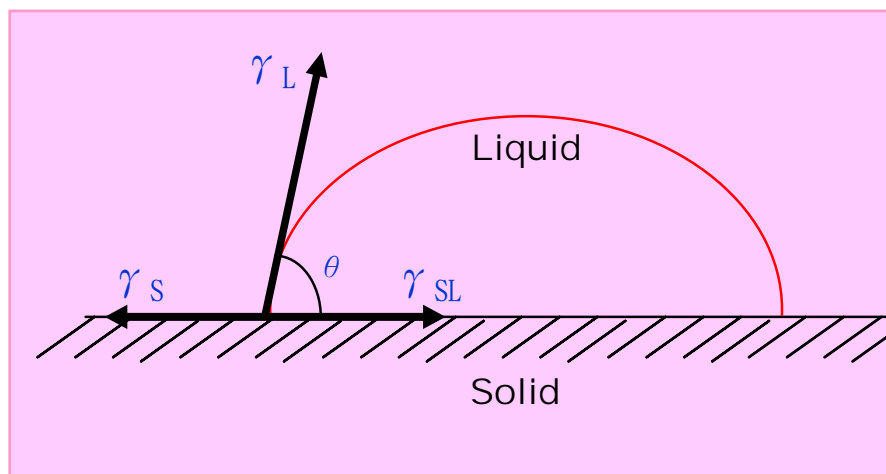


圖 40、楊氏方程式示意圖。

固體的表面粗糙度亦是影響固-液界面接觸角重要因素之一。粗糙表面使得空氣填充於凹陷處，降低了液滴與固體表面之接觸面積。因此，液滴對粗糙表面易形成斥水性；相反地，液滴對光滑表面之親水性較佳。根據 Patankar 的模擬，固體表面粗糙度與接觸角的關係式：

$$(H/W) > -(1+\cos\theta)/2\cos\theta \quad (3)$$

H 為固體表面粗糙度之高、W 為固體表面粗糙度之寬、 $\theta$  為接觸角。在 Cassie 的報告中亦說明多孔性材料對接觸角的影響：

$$\cos\theta = \sigma_1 \cos\theta - \sigma_2 \quad (4)$$

其中  $\sigma_1$  是固體的表面積， $\sigma_2$  是空氣所佔的空間。本研究將針對此現象作實驗。利用鈦板經陽極處理與熱處理後，於鈦表面生成一規則排列性奈米洞之 anatase TiO<sub>2</sub> 薄膜，並比較液體於該多孔性 TiO<sub>2</sub> 薄膜與緻密性 TiO<sub>2</sub> 薄膜之接觸角的差異性。

緻密性 anatase TiO<sub>2</sub> 經紫外光照射後，其固-液介面之接觸角隨照射時間增加而降低。圖 41(a) 中，水滴於鈦板上之接觸角為 60.6°，圖 41(b) 水滴於緻密性 anatase TiO<sub>2</sub> 之接觸角為 51.5°，圖 41(c) anatase TiO<sub>2</sub> 經紫外光照射 10min 後，其接觸角降為 23.1°，圖 41(d) 經紫外光照射 20min 後，其接觸角可降至 0°，達到自我清潔之效果。若以多孔性 TiO<sub>2</sub> 為測試材料，則不需經紫外光照射，水滴於其表面之接觸角可降至 0°，如圖 42 所示。其原因為多孔性 TiO<sub>2</sub> 材料對紫外光之吸收表面積，相對於薄膜的二度空間轉換成多孔性薄膜的三度空間，多孔性材料亦會因毛細現象，

而降低液體於固體表面之接觸角。毛細管現象公式:

$$T = \rho \frac{rgh}{2}$$

T: 表面張力(N/m)， $\rho$ : 液體密度( $\text{g/cm}^3$ )，r: 毛細管半徑(m)，g: 重力( $9.8\text{N/kg}$ )，h: 毛細管高度(m)。由公式中可知當毛細管之管徑或長度值極小時，則液體之表面張力亦極小，因此接觸角趨近於 $0^\circ$ 。

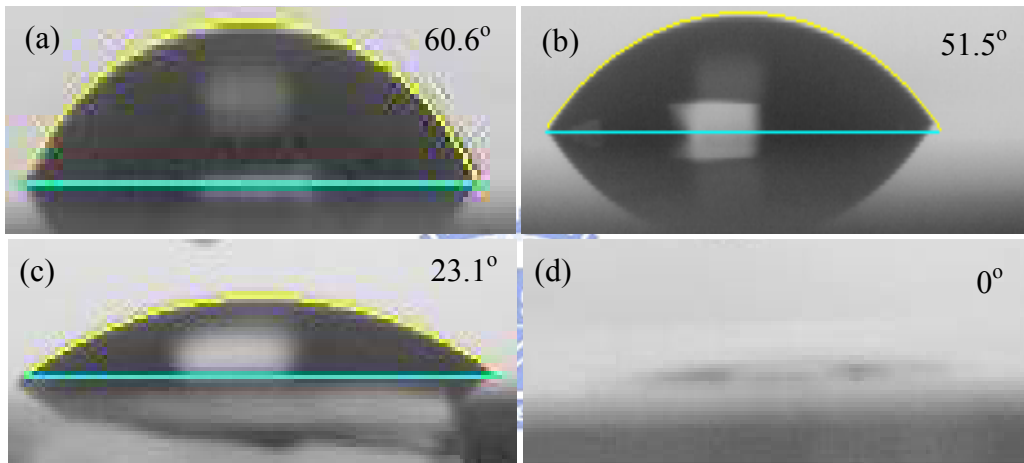


圖 41、水滴經紫外光照射於 (a)鈦板與緻密性  $\text{TiO}_2$  薄膜 (b)0 min，(c)10 min，(d)20 min 後表面之接觸角。

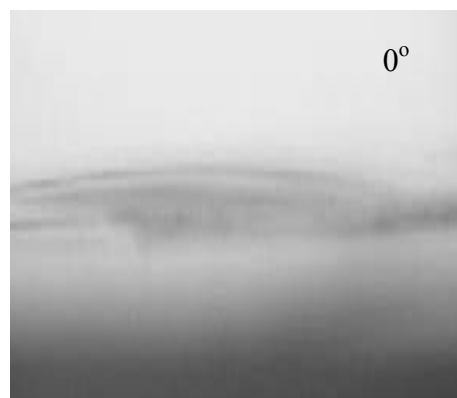


圖 42、水滴於多孔性氧化鈦薄膜上之接觸角(未照射紫外光)。

#### 4-7 ATO 對於 N3 染料的吸附特性

N3 染料為染料敏化太陽能電池(Dye Sensitized Solar Cell ; DSSC)的主要原料，該染料在波長 400nm 與 530nm 處具有一明顯之吸收峰，其分子結構式如圖 43 所示，當 N3 染料在陽極表面的吸附量越多時，則太陽能電池的光電轉換效率越高。圖 44 顯示緻密 TiO<sub>2</sub> 薄膜於鈦板上的吸收光譜圖，此緻密薄膜乃利用熱處理 450°C 方式於鈦板上所生成的，該薄膜厚度約為 0.9μm，因此該薄膜易與鈦基材表面產生干涉效應，圖中也可以明顯的觀察到波長介於 400nm 至 800nm 間有明顯的干涉波出現，而 387nm 以下的高吸收值為 anatase 相 TiO<sub>2</sub> (E<sub>g</sub>=3.2eV)的吸收值。

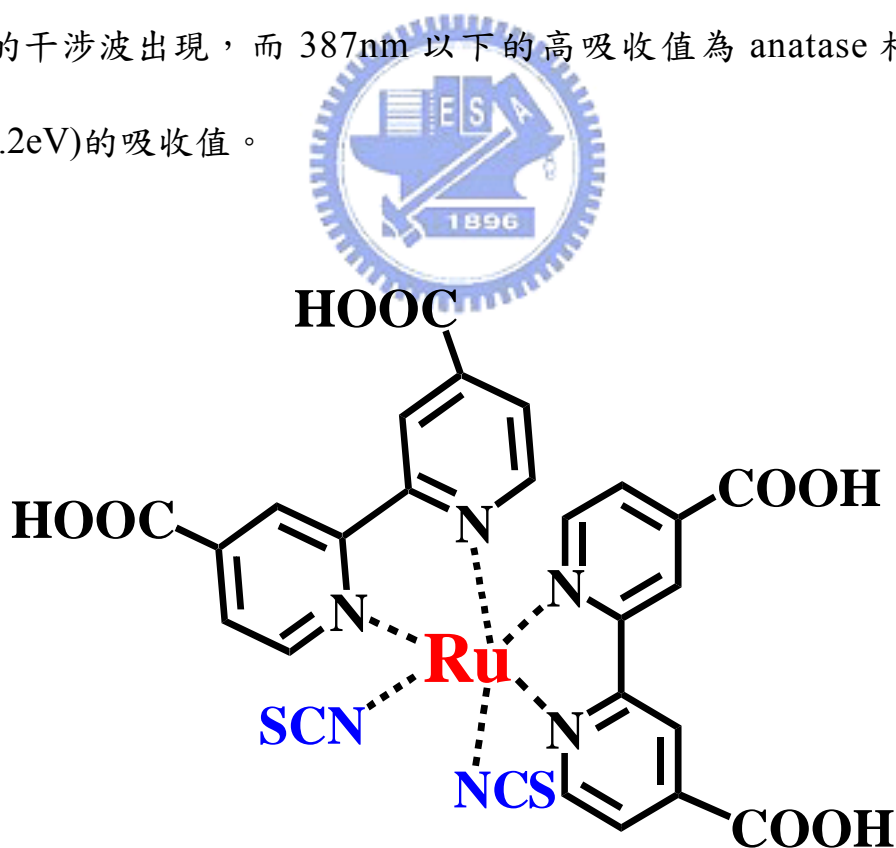


圖 43、 N3 dye 之分子結構式。



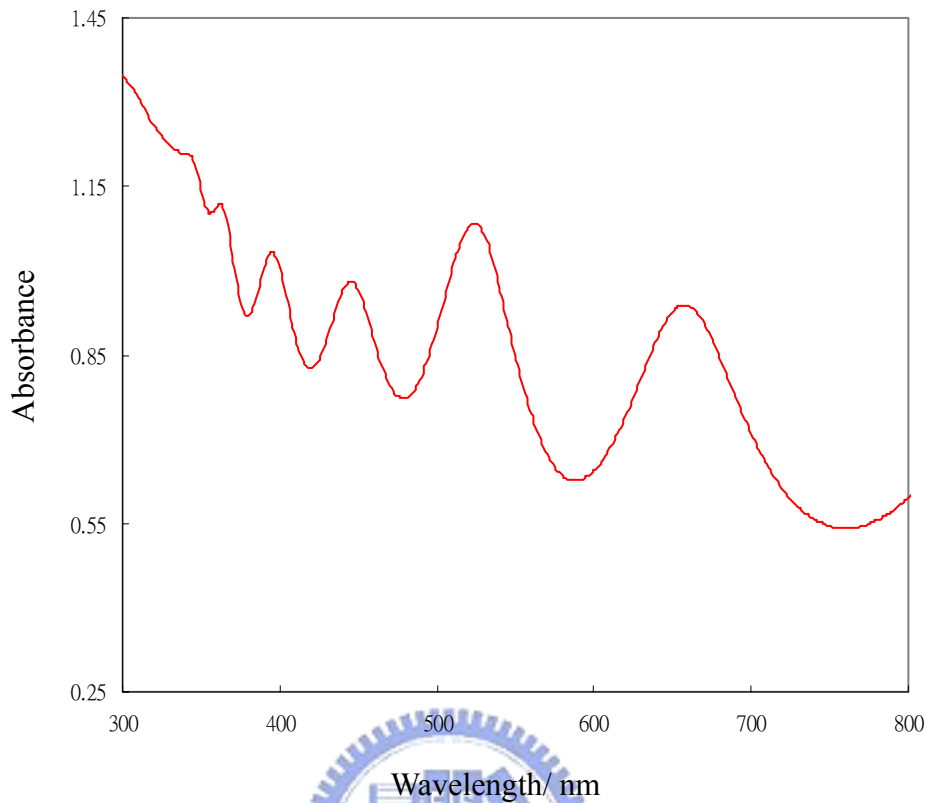


圖 44、緻密 TiO<sub>2</sub> 薄膜於鈦板上的吸收光譜圖。

圖 45 顯示 N3 染料在緻密 TiO<sub>2</sub> 薄膜上的吸收光譜圖，圖中僅出現干涉波且於 400nm 與 530nm 處無明顯之吸收峰，表示 N3 染料於緻密 TiO<sub>2</sub> 薄膜的表面吸附量極少，圖 46 顯示 N3 dye 在管長為 0.3 $\mu$ m 的 ATO 表面之吸收光譜圖，圖中除了出現干涉波外，於波長 530nm 有一吸收峰，即 N3 染料的吸收峰，比較圖 45 與圖 46，此兩薄膜於吸收光譜測試時均會與鈦基材產生干涉波，圖 45 為厚度較厚的緻密 TiO<sub>2</sub> 薄膜，圖 46 為厚度較薄的奈米管狀 TiO<sub>2</sub> 薄膜，可提供較大的表面積供 N3 染料吸附，因此可測得 N3 染料的吸附訊號。若將 ATO 的厚度增加至 1.5 $\mu$ m 以上，則干涉波將消失，去除干涉波的干擾將可

更精確的量測到 N3 染料的吸收值，如圖 47 顯示管長為 1.5 $\mu\text{m}$  與 3.2 $\mu\text{m}$  ATO 對於 N3 染料的吸收值，於 400nm 與 530nm 處出現 N3 染料的吸收峰，且管長 3.2 $\mu\text{m}$  的 N3 吸附量高於 1.5 $\mu\text{m}$  的 N3 染料吸附量。N3 染料於 ATO 的吸收值除了正比於管長即 ATO 的表面積外，同時亦受浸泡時間的影響，圖 48 顯示管長為 3.2 $\mu\text{m}$  的 ATO 經浸泡 4 小時與 16 小時之吸收光譜圖，結果顯示浸泡時間較長的 ATO 有較高之 N3 染料的吸收值。

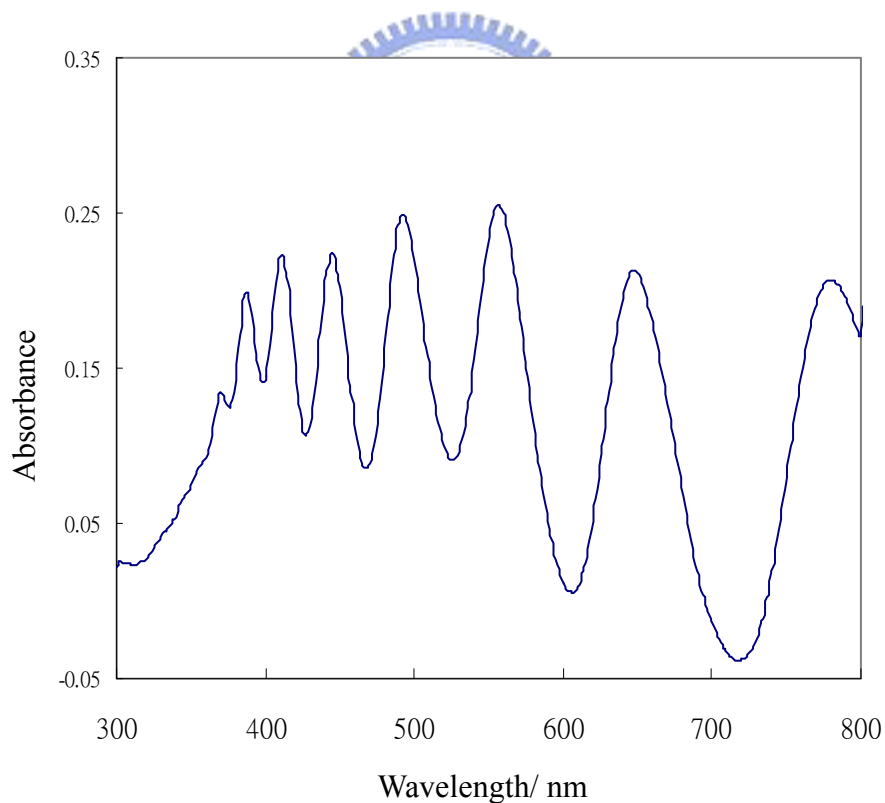


圖 45、N3 dye 在緻密 TiO<sub>2</sub> 薄膜(0.9 $\mu\text{m}$ )上的吸收光譜圖。

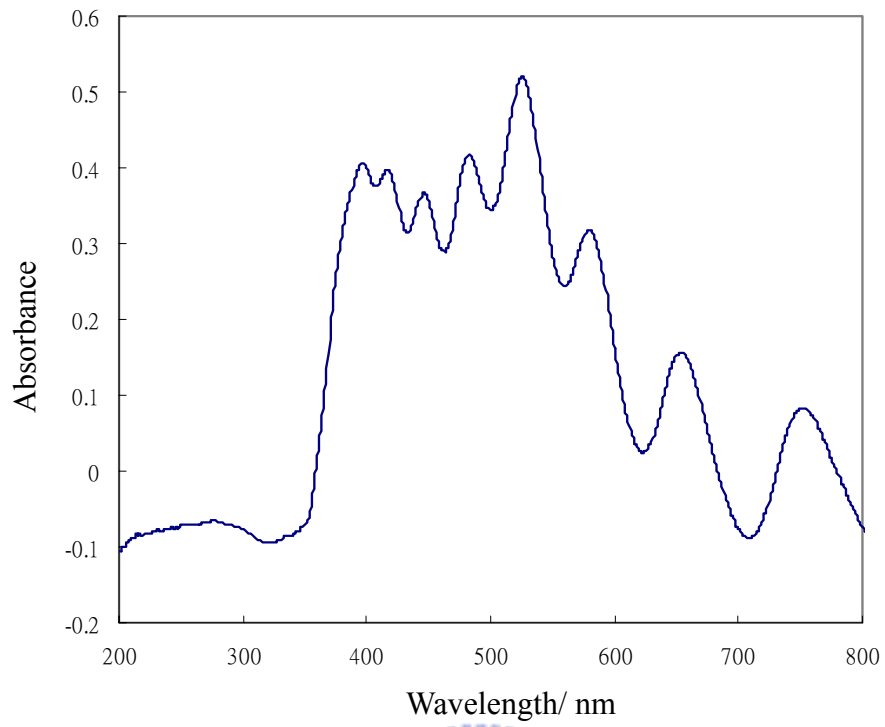


圖 46、 N3 dye 在 ATO 薄膜(0.3 $\mu\text{m}$ )上的吸收光譜圖。

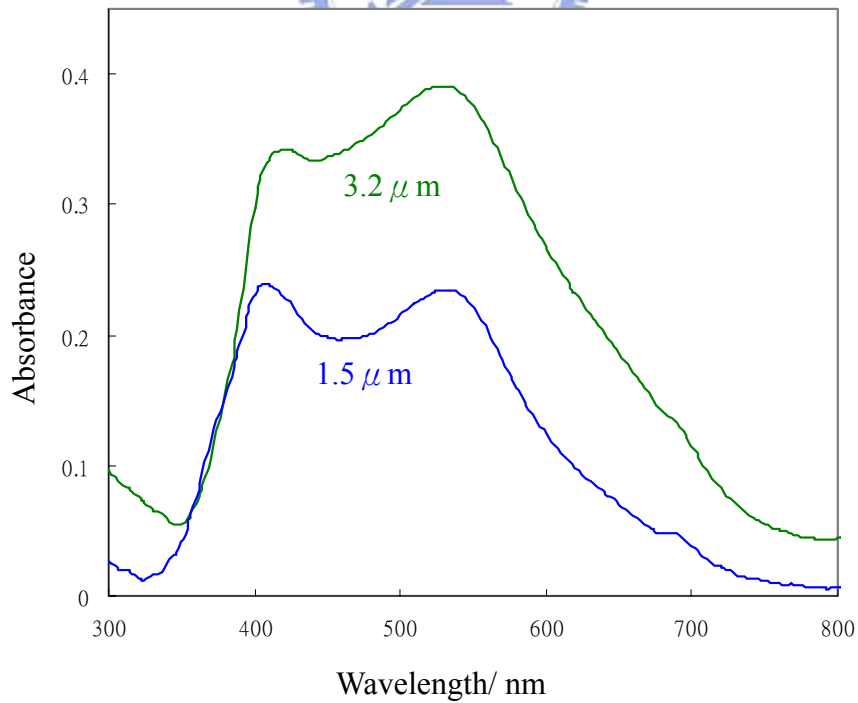


圖 47、 N3 dye 在管長為(a)1.5 $\mu\text{m}$  與(b)3.2 $\mu\text{m}$  ATO 薄膜上的吸收光譜圖。

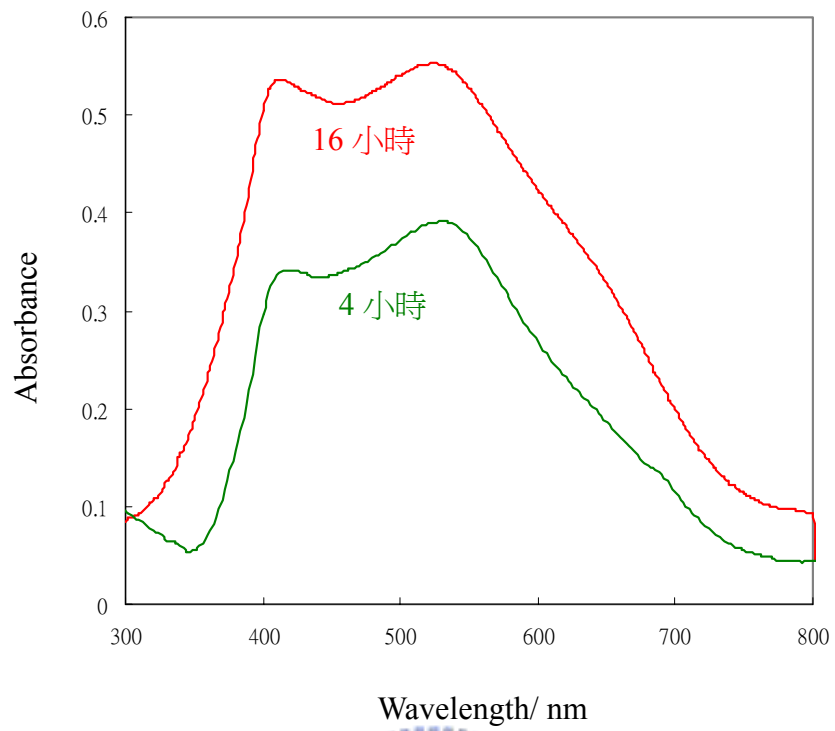


圖 48、N3 dye 在管長為  $3.2\mu\text{m}$  ATO 薄膜上經(a)4 小時與(b)16 小時浸泡後的吸收光譜圖。

## 第五章 結論

奈米材料不論在光學、生物科技、微電子元件或半導體等科技上均有良好的發展潛能，奈米材料可使材料密度或元件使用密度大大地提高。本論文利用簡便之電化學製程，製作氧化鋁與氧化鈦奈米管，並將其配合在合金奈米線、表面自我清潔與染料吸附之模板應用上。鋁與鈦表面經陽極處理於特定實驗參數控制下，可得一規則排列之氧化鋁和氧化鈦奈米管結構，此結構適用於模板材。利用氧化鋁模板製得的金-矽共晶合金具有單晶結構，單晶金-矽共晶奈米線中其組成乃由奈米級(20nm)的金與矽顆粒所組成。

鈦金屬表面會自然形成一奈米(nm)級之氧化層，至於則厚度為毫米( $\mu\text{m}$ )級之氧化層，可利用陽極處理法或熱處理法產生。陽極處理使鈦基材表面產生一規則性之  $\text{TiO}_2$  奈米管，於陽極處理條件中，較高的電解液溫度、氟離子濃度、pH 值、與較長的陽極處理時間，可成長較厚的 ATO 層，而較高的外加電壓值可得較大的 ATO 管徑。熱處理使鈦基材表面產生一緻密性之  $\text{TiO}_x$  氧化層， $\text{TiO}_2$  奈米管經  $450^\circ\text{C}$  熱處理後，可由非結晶相之  $\text{TiO}_2$  相變化為銳鈦相之  $\text{TiO}_2$ ，熱處理後將使 Ti-ATO 介面生成一  $\text{TiO}_x$  氧化層，此氧化層結構經熱力學反應式之氧分壓值評估後，其在鈦基材上之結構順序則依序為  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{TiO}$ 、 $\text{Ti}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ti}_3\text{O}_5$ 、與  $\text{Ti}_4\text{O}_7$  等氧化層。



利用水珠於  $\text{TiO}_2$  表面之接觸角特性，可評估  $\text{TiO}_2$  表面之自我清潔效應。經熱處理所產生之  $\text{TiO}_2$  薄膜，其顯微結構為緻密性之薄膜。該薄膜經功率為  $2 \text{ mW/cm}^2$  之紫外光照射 20 min 後，其固-液介面之接觸角由  $51.5^\circ$  降至  $0^\circ$ ；然而，鈦經陽極處理後所產生的薄膜，其顯微結構為具規則排列性之奈米管結構，因該薄膜具極大之表面積與毛細管特性，因此不需經紫外光照射，其固-液介面之接觸角即可達  $0^\circ$ 。經熱處理於鈦板上所生成的緻密性二氧化鈦，對於敏化染料的吸附能力有限，經已具奈米管結構之二氧化鈦薄膜測試比對後，因奈米管結構的大表面積使得染料的吸附性大增，染料的吸附性也正比於奈米管之管長。



## 第六章 參考文獻

1. K. Matsumoto, S. Takahashi, M. Ishii, M. Hoshi, A. Kurokawa, S. Ichimura, A. Ando, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1* 34 (1995) 1387.
2. K. Matsumoto, M. Ishii, K. Segawa, Y. Oka, B. J. Vartanian, and J. S. Harris, *Appl. Phys. Lett.* 68 (1996) 34.
3. K. Matsumoto, *Proc. IEEE* 85 (1997) 612.
4. S. Y. Chou, P. R. Krauss, L. Long, *J. Appl. Phys.* 79 (1996) 6101.
5. S. Y. Chou, P. R. Krauss, M. S. Wei, and P. B. Fischer, *Scr. Metall. Mater.* 33 (1995) 1537.
6. R. Notzel, *Semicond. Sci. Technol.* 11 (1996) 1365.
7. D. Levy and L. Esquivias, *Adv. Mater.* 7 (1995) 120.
8. B. B. Lakshmi, C. J. Patrissi, C. R. Martin, *Chem. Mater.* 9 (1997) 2544.
9. P. P. Nguyen, D. H. Pearson, and R. J. Tonucci, *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998) 247.
10. V. M. Cepak, J. C. Hulteen, G. Che, *et al.*, *Chem. Matter.* 9 (1997) 1065.
11. Flytzanis C., Hache F., Klein, M. C., Ricard, D. Roussingnol, Amsterdam, 29 (1991) 323.
12. Kosuka, H.; Sakka, S. *Chem Mater.* 5 (1993) 222.
13. Handley, D. A. In *Colloidal Gold: Principles, Methods and Applications*; Hayat, M. A., Ed.; Academic Press: San Diego, CA, 1 (1989) 13.
14. Mulvaney, P.; Linnert, T.; Henglein, A. *J. Phys. Chem.* (1991) 95.
15. Brust, M.; Walker, M.; Bethell, D.; Schiffrin, D.; Whyman, R. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1994) 801.
16. Leff, D. V.; Ohara, D. C.; Heath, J. R.; Ferrell, T. C. *J. Opt. Soc. Am. B* 4 (1988) 927.

17. U. Kreibig, J. Phys. 38 (1977) C2–97.
18. Y. Borensztein, P. De Andres, R. Monreal, J. Lopez-Rios, F. Flores, Phys. Rev. (B) 33 (1986) 2828.
19. K.P. Charle, W. Schulze, B. Winter, Z. Phys. D 12 (1989)471.
20. J. Lerme, B. Palpant, B. Prevel, E. Cottancin, M. Pellarin, M. Treilleux, J.L. Vialle, A. Perez, M. Broyer, Eur. Phys. J.D 4 (1998) 95.
21. H. HOovel, S. Fritz, A. Hilger, U. Kreibig, M. Vollmer, Phys.Rev. (B) 48 (1993) 178.
22. A. Mills, S. LeHunte, J. Photochem. Photobiol. A 108 (1997) 1–35.
23. L.M. Dorfman, G.E. Adams, NSRDS-NBS 46 (1973) 1–72.
24. T. Matsunaga, R. Tomoda, T. Nakajima, H. Wake, FEMS Microbiol.Lett. 29 (1985) 211.
25. T. Saito, T. Iwase, J. Horie, T. Morioka, J. Photochem. Photobiol. B14 (1992) 369.
26. P.C. Maness, S. Smolinski, D.M. Blake, Z. Huang, E.J. Wolfrum, W.A. Jacoby, Appl. Environ. Microbiol. 65 (1999) 4094.
27. H. Zheng, P.C. Maness, D.M. Blake, E.J. Wolfrum, S.L. Smolinski, W.A. Jacoby, J. Photochem. Photobiol. A 130 (2000) 163.
28. K. Sunada, Y. Kikuchi, K. Hashimoto, A. Fujishima, Environ. Sci.Technol. 32 (1998) 726.
28. V. Rodrigues, T. Fuhrer, and D. Ugarte, Phys. Rev. Lett.85 (2000)n4124.
29. V. Rodrigues and D. Ugarte, Phys. Rev. B 63 (2001) 073405
30. O. Gulseren, F. Ercolessi, and E. Tosatti, Phys. Rev. Lett.80 (1998) 3775.
31. U. Landman, W. Luedtke, N. Burnham, and R. J. Colton, Science 248 (1990) 454.
32. M. Brandbyge *et al.*, Phys. Rev. B 52 (1995) 8499.

33. G. E. Thompson and G. C. Wood: *Trans. Inst. Metal Finishing* 58 (1980) 21.
34. G. E. Thompson and G. C. Wood: *Nature* 290 (1981) 230.
35. H. Masuda and H. Yamada: *Appl. Phys. Lett.* 71 (1997) 2770.
36. K. T. Sunil and C. C.Hsueh: *Chaos* 12 (2002) 240.
37. H. Masuda and F. Hasegwa: *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 127.
38. H. Masuda and K. Fukuda: *Science* 268 (1995) 1466.
39. M. Hill: *Nature* 272 (1978) 433.
40. H. Akahori: *J. Electron Microscopy Japan* 11 (1962) 217.
41. R. Charles and S. Spooner: *J. Electrochem. Soc.* 102 (1955) 156.
42. F. Burmeister and C. Schafle: *Adv., Mater.*, 10 (1998) 495.
43. H. Masuda and M. Yotsuya: *Appl. Phys. Lett.* 78 (2001) 826.
44. E. Miller: *United States Patent, Patent No. : 5747180* (1998).
45. H. Asoh and K. Nishio: *J. Vac.Sci. Technol. B* 19 (2) (2001) 569.
46. Y. Li and E. R. Holland: *J. Vac. Sci. Technol. B* 18 (2) (2000) 994.
47. M. Adachi, Y. Murata, M. Harada, Y. Yoshikawa, *Chem. Lett.* 29 (2000) 942.
48. S.Z. Chu, S. Inoue, K. Wada, D. Li, H. Haneda, S. Awatsu, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 6586.
49. O.K. Varghese, D. Gong, M. Paulose, K.G. Ong, E.C. Dickey, C.A. Grimes, *Adv. Mater.* 15 (2003) 624.
50. G.K. Mor, M.A. Carvalho, O.K. Varghese, M.V. Pishko, C.A. Grimes, *J. Mater. Res.* 19 (2004) 628.
51. O.K. Varghese, G.K. Mor, C.A. Grimes, M. Paulose, N. Mukherjee, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 4 (2004) 733.

52. M. Paulose, O.K. Varghese, G.K. Mor, C.A. Grimes, K.G. Ong, *Nanotechnology* 17 (2006) 398.
53. G.K. Mor, K. Shankar, O.K. Varghese, C.A. Grimes, *J. Mater. Res.* 19 (2004) 2989.
54. G.K. Mor, K. Shankar, M. Paulose, O.K. Varghese, C.A. Grimes, *Nano Lett.* 5 (2005) 191.
55. O.K. Varghese., M. Paulose, K. Shankar, G.K. Mor, C.A. Grimes, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 5 (2005) 1158.
56. S. Uchida, R. Chiba, M. Tomiha, N. Masaki, M. Shirai, *Electrochemistry* 70 (2002) 418.
57. M. Adachi, Y. Murata, I. Okada, Y. Yoshikawa, *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003) G488.
58. G.K. Mor, K. Shankar, M. Paulose, O.K. Varghese, C.A. Grimes, *Nano Lett.* 6 (2006) 215.
59. M. Paulose, K. Shankar, O.K. Varghese, G.K. Mor, B. Hardin, C.A. Grimes, *Nanotechnology* 17 (2006) 1.
60. R.L.Kurtz, R.Stockbauer, T.E.Maday, E.Roman and J.L.de Segovia, *Surf.Sci.*218 (1989) 178.
61. S.Iijima, *Nature* 354 (1991) 56.
62. B.C.Satishkumar, A.Govindaraj, E.M.Vogl, Basumallick, C.N.Rao, *J.Mater.Res.* 12 (1997) 604.
63. H.Nakamura and Y.Matsui, *J.Am.Chem.Soc.* 117 (1995) 2651.
64. B.B.Lakshmi, C.J.Patrissi and C.R.Martin, *Chem.Matr.* 9 (1997) 2544.
65. S.Kobayahi, K.Hamabusa, N.Hamasaki, M.Kimura and H.Shirai, *Chem.Mater.* 12 (2000) 1523.
66. T.Kasuga, M.Hiramatsu, A.Hoson, T.Sekino and K.Niihara, *Langmuir* 14 (1998) 3160.



67. G.Dagan and M.Tomkiewicz, *J.Phys.Chem.*97 (1993) 12651.
68. K.Vinodgopal, S.Hotchandani and P.V.Kamat, *Phys.Chem.*97 (1993) 9040.
69. A.L.Linsebigler, G.Lu and J.Yates, *Chem.Rev.*95 (1995) 735.
70. W. Barthlott, C.Neihuis, *Planta* 202 (1997) 1.
71. A. Fujishima, K. Hashimoto, T. Watanabe, BKC Tokyo; 1999.
72. A. Fujishima, K. Honda, *Nature* 238 (1972) 37.
73. D. Bahnemann, *Nachr. Chem. Tech. Lab.*42 (1994) 378.
74. Dirk Bockelmann, Cuvillier Verlag; Göttingen 1994.
75. Kim Kevin, Rueckes, United States Patent, Patent No.: WO0103208 (2001).
76. Yang Yang, Huilan Chen, *Solid State Communications*, 123 (2002) 279.
77. K. Nielsch, R. B. Wehrspohn, *Applied Physicals Letters*, 79, No. 9 (2001) 1360.
78. R. Sordan, M. Burghard, *Applied Physicals Letters*, 79, No. 13 (2001) 2073.
79. M. Zheng, L. Menon, *Physical Review B*, 62, No. 18, (2000) 12282.
80. Y. C. Kong, D. P. Yu, *Applied Physics Letters*, 78 (2001) 407.
- 81 Q. Cai, M. Paulose, O.K. Varghese, C.A. Grimes, *J. Mater. Res.*, 20 (2005) 230.
- 82 M. Paulose, K. Shankar, S. Yoriya, H.E. Prakasam, O.K. Varghese, G.K. Mor, T.A. Latempa, *J. Phys. Chem.B*, 110 (2006) 16179.
- 83 G.K. Mor, O.K. Varghese, M. Paulose, K. Shankar, C.A. Grimes, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 90 (2006) 2011.
84. S. Sharma, T.I.Kamins, M.S.Islam, R. Stanley William, A. F. Marshall, *J. Cryst. Growth*. 280 (2005) 562.

85. Q. Wan, T.H. Wang, C.L. Lin, Appl. Surf. Sci. 221 (2004) 38.
86. V.V. Zhirnov, L. Bormatova, E.I. Givargizov, Appl. Surf. Sci. 94/95 (1996) 144.
87. M. Komatsu, M. Kiritani, Mat. Sci. Eng., A350 (2003)150.
88. Geraldine Smith, Phase Diagram for Ceramics, vol. IV, J. Am. Ceram. Soc., 1981.
89. Syverud, "JANAF Thermochemical Table, 3rd., ed., J. Phys. Chem. Ref. Data, 1985.
90. Principles of Colloid and surface Chemistry, ed. P. C. Hiemenz, Dekker, New York, (1986)37.



## 第七章 著作

### (1)SCI 學術期刊：

- 1、Jin-Shyong Lin, Yu-Chying Chen, Chien-Chon Chen, Li-Yang Luo, Eric Wei-Guang Diau and Tzeng-Feng Liu, "Fluorescence Dynamics of Zinc Protoporphyrin in Solution and inside Anodized Aluminum Oxide (AAO) Nano-channel Arrays", J. Chin. Chem. Soc., Vol. 53, No.6, (2006) pp1405-1412.
- 2、Jin-Shyong Lin, Yu-Chying Chen, Chien-Chon Chen, Eric Wei-Guang Diau, Tzeng-Feng Liu, "Aggregation of Zinc Protoporphyrin in Anodized Aluminum Oxide (AAO) Nanoporous Environments", J. Chin. Chem. Soc., Vol. 53, No.1, (2006) pp201-208.
- 3、Jin-Shyong Lin, Chien-Chon Chen, Eric Wei-Guang Diau, Tzeng-Feng Liu "Fabrication and Characterization of Eutectic Gold-Silicon (Au-Si) Nanowires" Journal of Materials Processing Technology, (Dec. 2007 Accepted)

### (2)研討會論文：

- 1、勤益學報  
林金雄, "鋁表面之陽極處理研究, 勤益學報", 2004.
- 2、勤益學報  
林金雄, "鋁表面之電解拋光研究", 勤益學報, 2005.
- 3、勤益學報  
林金雄, 黃嘉聖, 陳俊良, 林永堂, "金-矽(111)合金之真空熔煉與顯微組織研究", 勤益學報, 2006.
- 4、精密機械與製造技術研討會  
林金雄, 蔡喬盈, 童亞潔, 陳漢龍, "奈米管二氧化鈦之自我清潔特性", 五月, 臺灣, 2006
- 5、精密製造學術研討會  
林金雄, 李顯億, 林永祥, 蔡欣好, 楊證民, "陣列式奈米槽孔填入發光染料", 十一月 11 日, 臺灣, 高雄, 2006
- 6、中國機械研討會  
蔡喬盈, 童亞潔, 蔡欣好, 陳建仲, 刁維光, 林金雄, "銳鈦相二氧化鈦奈米管之製作", 十一月 24-25, 台南、永康, 2006
- 7、台灣奈米元件技術研討會  
Meng-Hung Lin, Wei-Ming Chiu, Hua-Chiang Wen, Jin-Shyong Lin, Tzu-Chin Chang, Chang-Pin Chou, "Mechanical Properties, of Carbon nanotube/ biodegradable Plastic Poly(lactic acid, PLA) Composites", Symposium on Nano Device Technology, May. 9-15, Hsinchu, Taiwan, (2007).
- 8、台灣奈米工程暨微系統技術研討會

Meng-Hung Lin, Jin-Shyong Lin, and Chien-Chon Chen, "Indentation Behaviour of Bi-Sn Nanowire on Anodic Aluminum Oxide Matrix", Nanotechnology and Micro System Association, Aug. 30-31, Taichung, Taiwan, 2007.

- 9、台灣奈米工程暨微系統技術研討會  
林孟泓, 黃永祥, 林金雄, 張子欽, 方俊, "陣列式奈米孔洞之奈米結構機械性質探討", 奈米工程暨微系統技術研討會, 八月 30-31, 台中, 台灣, 2007.
- 10、台灣奈米工程暨微系統技術研討會  
林孟泓, 林金雄, 溫華強, 陳俊良, 林永祥, "鉛奈米線複合極處理氧化鋁模版之機械性質探討", 奈米工程暨微系統技術研討會, 八月 30-31, 台中, 台灣, 2007.
- 11、台灣中國材料科學學會  
林孟泓, 林金雄, 張子欽, 溫華強, 簡贖瑞, "陣列式奈米孔結構製備陣列式鉛奈米線", 中國材料科學學會, 十一月 16-17, 新竹, 台灣, 2007.
- 12、台灣中國材料科學學會  
林孟泓, 林金雄, 張子欽, 溫華強, "錫奈米線複合陣列式奈米孔洞之機械性質探討", 中國材料科學學會, 十一月 16-17, 新竹, 台灣, 2007.
- 13、台灣中國材料科學學會  
林孟泓, 林金雄, 張子欽, 溫華強, 簡贖瑞, "陽極處理氧化鋁模版後處理之機械性質探討", 中國材料科學學會, 十一月 16-17, 新竹, 台灣, 2007.
- 14、台灣中國材料科學學會  
Jin-Shyong Lin, Jia-Sheng Huang, Jun-Liang Chen, Chien-Chon Chen, "Modification of Anodic Aluminum Oxide Template Pore Size by Chemical Etching and Electron Beam Deposition Methods"
- 15、台灣中國材料科學學會  
林金雄, 黃嘉聖, 陳俊良, 陳建仲, 刁維光, "二氧化鈦奈米管的製作", 中國
- 16、台灣中國材料科學學會  
林金雄, 黃嘉聖, 陳俊良, 陳建仲, "氧化鈦奈米管於玻璃上之製作", 中國材料科學學會, 十一月 16-17, 新竹, 台灣, 2007.
- 17、國防科技學術研討會  
林金雄, 林孟泓, 鄭伊傑, 葉宜融, 江敏慧, "高深寬比陣列式奈米孔結構之製作及機械特性探討", 國防科技學術研討會, 十一月三十日, 桃園、龍潭, 2007