

國立交通大學

材料科學與工程研究所

碩士論文

原子層氣相沉積技術在低溫下於矽基材上成長  
一維氧化鋅奈米結構陣列與陽極氧化鋁處理製  
程於矽基材上成長零維氧化鈮奈米點陣列

Low temperature growth of One dimensional ZnO nanostructure  
arrays by atomic layer deposition and Zero dimensional Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>  
nanodot arrays in anodic aluminum oxide on Si substrate

研究生：王舜民

指導教授：陳智 博士

中華民國九十五年七月

原子層氣相沉積技術在低溫下於矽基材上成長一維氧化鋅奈米結構

陣列與陽極氧化鋁處理製程於矽基材上成長零維氧化鉭奈米點陣列

Low temperature growth of One dimensional ZnO nanostructure arrays  
by atomic layer deposition and Zero dimensional Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanodot arrays  
in anodic aluminum oxide on Si substrate

研 究 生：王舜民

Student：Shun-Min Wang

指導教授：陳智 博士

Advisor：Dr. Chih Chen

國立交通大學  
材料科學與工程研究所  
碩士論文

A Thesis

Submitted to Department of Material Science and Engineering

College of Engineering

National Chiao Tung University

In partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of Master

In

Materials Science & Engineering

July 2006

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十五年七月

原子層氣相沉積技術在低溫下於矽基材上成長一維氧化鋅奈米結構  
矩陣與陽極氧化鋁處理製程於矽基材上成長零維氧化鋇奈米點陣列

研究生：王舜民

指導教授：陳智 博士

國立交通大學材料科學與工程研究所

### 中文摘要

現今製造奈米結構的方式有很多，但能夠大面積、低製程溫度、低製程成本、短時間內形成高順向性的奈米結構陣列，模板法製程仍有其優勢存在。但如何能沉積於高深寬比的陽極氧化鋁處理模版內是模版法製程最重要要克服的難題。

而本論文主要的研究方向是以陽極氧化鋁模版法為基礎輔助在矽基材上製備與分析奈米結構陣列，主要可分成三部份：一開始討論關於陽極氧化鋁模板於矽基材上的製程，接著在矽基材與形成氧化鋁奈米管陣列的鋁膜間鍍上 TaN 墊層，配合電化學陽極氧化處理順利製造出高密度、大範圍之奈米點陣列，並配合化學分析電子能譜儀 (ESCA) 分析做結構鑑定與形成機制的探討。

第三部份則是利用 DEZ 為鋅的前驅物、配合水為反應氣體，即可在低溫下（最低的製程溫度約 200°C）以原子層氣相沉積技術將氧化鋅順利沉積於模版內，將 AAO 模板移除後即可得到成長在矽基材

上的一維氧化鋅奈米結構陣列，依不同的 cycles 可以控制形成的是奈米柱矩陣或奈米管矩陣，之後配合化學分析電子能譜儀 (ESCA) 與光激發螢光量測 (PL) 對所製成一維氧化鋅奈米結構的陣列作分析與觀察。可以發現此製程方式不但克服的模板法的最大問題、保留模版法的優點 (大面積、製程時間短、高順向性)，以原子層氣相沉積製程所形成的一維氧化鋅奈米矩陣雜質含量低、品質好且製程溫度低，相信對於發光元件、紫外激發光二極管的材料選擇與製程，提供了另一個方向。

Low temperature growth of One dimensional ZnO nanostructure arrays by atomic layer deposition and Zero dimensional Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanodot arrays in anodic aluminum oxide on Si substrate

Student: Shun-Min Wang

Advisor: Dr. Chih Chen

Department of Material Science and Engineering  
National Chiao Tung University

### Abstract

Nowadays, various technologies have been reported to produce the nanostructure arrays, in order to form high-ordered and larger range nanostructure arrays, we used the anodic aluminum oxide (AAO) template technology with lower reaction temperature and reaction time. Atomic layer deposition (ALD) is known to have excellent capability high aspect-ratio on filling pores. It is very important to overcome and search the method to deposit nanostructure arrays by using the AAO template.

In this study, the analysis and the growth process of nanostructure arrays which manufactured by AAO template technology were investigated. At first, in my experiment, the AAO template was prepared on Si substrate; Second, Tantalum Nitride(TaN) adhesion layer was sputtered on Si substrates, and then Al film was deposited on TaN / Si substrate. This structure was treated with electrochemical anodization process to form a highly order nanodot arrays. Electron spectroscopy of chemical analysis (ESCA) was used to analyze the composition and discuss the forming mechanism.

In the third part of my study, ALD technique was employed to deposit ZnO within the AAO template on Si substrate at lower

temperature (about 200 degree C).  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  (DEZ) and  $\text{H}_2\text{O}$  was used as the ZnO precursors. After removing the AAO template, the 1-D ZnO nanostructure arrays would stand vertically on the Si substrate. With different ALD tested cycles, highly order ZnO nanorod or nanotube arrays could be formed in my experiment results, ESCA and photoluminescence (PL) were used to characterize the compositions of 1-D ZnO nanostructure arrays. Therefore this manufactured method could not only solve the problem of product deposition within the AAO template, the advantages of AAO fabricated technology could still be reserved. Besides, 1-D ZnO nanostructure arrays formed by ALD process have lower impurity (defects), at lower reaction temperature. There will be potential for application in light emitting devices and UV photodiode.

## 目錄

|   |    |
|---|----|
| 第一章 前言.....   | 1  |
| 第二章 簡介.....   | 2  |
| 2-1. 奈米材料特色.....  | 2  |
| 2-2. 氧化鋅材料的簡介.....                                      | 4  |
| 第三章 文獻回顧.....   | 7  |
| 3-1. 零維奈米材料.....  | 7  |
| 3-2. 一維奈米結構的發展.....                                     | 9  |
| 奈米管 nanotubes.....                                      | 10 |
| 奈米帶 nanobelts.....                                      | 11 |
| 奈米柱 nanorods.....                                       | 12 |
| 奈米線 nanowires.....                                      | 12 |
| 3-3. 氧化鋅奈米結構的合成方式.....                                  | 14 |
| 物理氣象傳輸方式（熱蒸鍍法）.....                                     | 14 |
| 水溶液法合成方式.....   | 15 |
| 化學氣相沉積方式.....   | 15 |
| 3-4. 陽極氧化鋁模板（anodized aluminum oxidation template）..... | 16 |
| 3-5. 原子層氣相沉積製程形成氧化鋅材料之相關研究.....                         | 17 |
| 3-6. 研究動機.....  | 19 |

|   |    |
|---|----|
| <b>第四章 實驗設備與儀器</b> .....  | 26 |
| 4-1. 化學分析電子能譜儀.....   | 26 |
| 4-2. 光激發螢光量測.....   | 26 |
| 4-3. 掃描式電子顯微鏡.....  | 27 |
| 4-4. 原子層氣相沉積系統.....   | 27 |
| <b>第五章 實驗步驟</b> .....   | 28 |
| 5-1. AAO template 的製備.....  | 28 |
| 5-2. 製備 Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> nanodot arrays.....                  | 30 |
| 5-3. ALD-ZnO 沉積於 AAO template.....  | 30 |
| 5-4. 分析: Highly order Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> nanodot arrays.....    | 32 |
| Highly order ALD-ZnO 1-D nanostructure arrays.....                          | 32 |
| <b>第六章 結果與討論</b> .....  | 37 |
| 6-1. Anodic Aluminum Oxide( AAO )template 的相關討論.....                        | 37 |
| 6-1-1 標準 AAO template 的製備與討論.....   | 37 |
| 6-1-2 AAO template 的其他討論: 硫酸反應.....   | 39 |
| 6-1-3 AAO template 的其他討論: 玻璃基材.....   | 40 |
| 6-2. AAO template 輔助形成零維 Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> nanodot arrays..... | 42 |
| 6-3. 利用 XPS 對 AAO 輔助形成的 Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 作鑑定.....             | 44 |
| 6-4. ALD ZnO 沉積於 AAO template 討論.....                                       | 49 |
| 6-4-1 Highly order ZnO nanorod arrays.....                                  | 50 |
| 6-4-2 Highly order ZnO nanotube arrays.....                                 | 52 |



|   |           |
|---|-----------|
| 6-5. ALD ZnO nanorod and nanotube arrays..... | 59        |
| 利用 XPS 對 AAO 輔助形成的 ZnO 作鑑定.....               | 59        |
| 6-6. ALD ZnO nanorod and nanotube arrays..... | 64        |
| Photoluminescence 討論.....                     | 64        |
| (1)ALD ZnO film 與接著介面的關係.....                 | 64        |
| (2) ZnO nanostructure arrays 的 PL 訊號討論.....   | 66        |
| <b>第七章 結論.....</b>                            | <b>69</b> |

## 表目錄

|  |    |
|--|----|
| 【Tab 5-1】主要討論參數列表.....   | 36 |
| 【Table 6-1】關於 Anodic Aluminum Oxide (AAO) template 製程主要<br>結構..... | 37 |
| 【Table 6-2】草酸反應形成 AAO template 製程參數.....                           | 37 |
| 【Table 6-3】硫酸反應形成 AAO template 製程參數.....                           | 39 |

## 圖目錄

|  |    |
|--|----|
| 【圖 2-1】陽極氧化處理鋁膜輔助形成零維奈米點矩陣.....  | 20 |
| 【圖 2-2】氧化鋅材料之相關物性化性表.....  | 21 |
| 【圖 2-3】氧化鋅晶體結構.....  | 21 |
| 【圖 2-4】氧化鋅與相關材料的 mismatch.....   | 21 |
| 【圖 2-5】The piezoelectric effect.....                                   | 22 |
| 【圖 2-6】氧化鋅的 defeat energy level.....                                   | 22 |
| 【圖 3-1】利用熱蒸鍍方式成長氧化鋅奈米柱與奈米管.....  | 23 |
| 【圖 3-2】VLS 製程.....   | 23 |
| 【圖 3-3】利用 ALD 成長氧化鋅 seed layer 配合水溶液成長氧化鋅奈米柱與奈米管.....                  | 24 |
| 【圖 3-4】利用 Thermal CVD 配合 VS 機制成長氧化鋅奈米柱與奈米管.....                        | 24 |
| 【圖 3-5】ALD 沉積 ZnO seed layer 層配合 VS 成長機制.....                          | 25 |
| 【圖 5-1】電化學處理.....  | 33 |
| 【圖 5-2】ALD 處理步驟示意圖.....  | 34 |
| 【圖 5-3】處理步驟示意圖.....  | 35 |
| 【圖 6-1】Highly order Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> nanodot arrays..... | 72 |
| 【圖 6-2】結構(a), AAO template 定電壓反應的 I-t curve.....                       | 72 |

|  |    |
|--|----|
| 【圖 6-3】(A)(B)草酸 AAO ---- Plane view image.....   | 73 |
| 【圖 6-4】草酸 AAO ---- Cross section image.....  | 73 |
| 【圖 6-5】(A)(B)硫酸 AAO ---- Plane view image.....   | 74 |
| 【圖 6-6】硫酸 AAO ---- Cross section image.....  | 74 |
| 【圖 6-7】-【圖 6-10】AAO SEM image(玻璃基材).....   | 75 |
| 【圖 6-11】Highly order Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> nanodot arrays ---- Plane view image.....    | 76 |
| 【圖 6-12】Highly order Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> nanodot arrays ---- Cross section image..... | 77 |
| 【圖 6-13】(A)(B) ALD-ZnO 沉積於 AAO template ---- Plane view image.....                               | 78 |
| 【圖 6-14】(A) ALD-ZnO 沉積於 AAO template ---- Cross section image.....                               | 78 |
| 【圖 6-14】(B) ALD-ZnO 沉積於 AAO template ---- Cross section image.....                               | 79 |
| 【圖 6-15】ALD-ZnO 沉積於 AAO template, 經表面拋光處理.....   | 79 |
| 【圖 6-16】:NaOH(aq)0.1 wt% 處理(A)15 分鐘(B)25 分鐘.....   | 79 |
| 【圖 6-17】(A) ALD-ZnO nanorod arrays (0.1wt%) ---- Plane view image.....                           | 80 |
| 【圖 6-17】(B) ALD-ZnO nanorod arrays (0.1wt%) ---- Plane view image.....                           | 80 |
| 【圖 6-17】(C) ALD-ZnO nanorod arrays (0.1wt%) ---- Plane view image.....                           | 80 |
| 【圖 6-17】(D) ZnO nanorod arrays (0.1wt%) ---- Cross section                                       |    |

|   |    |
|---|----|
| image.....  | 81 |
| 【圖 6-17】(E) ZnO nanorod arrays (0.1wt%) ---- Cross section        |    |
| image.....  | 81 |
| 【圖 6-18】(A) ALD-ZnO nanorod arrays (NaOH 0.4wt% + 30 分            |    |
| 鐘).....   | 81 |
| 【圖 6-18】(B) ALD-ZnO nanorod arrays (NaOH 0.4wt% + 45 分            |    |
| 鐘).....   | 82 |
| 【圖 6-18】(C) ALD-ZnO nanorod arrays (NaOH 0.4wt% + 60 分            |    |
| 鐘).....   | 82 |
| 【圖 6-19】(A) ALD-ZnO nanorod arrays (NaOH 0.4wt% + 60 分            |    |
| 鐘).....   | 82 |
| 【圖 6-19】(B) ZnO nanorod arrays (NaOH 0.4wt% 1 hr)----- Plane view |    |
| image.....  | 83 |
| 【圖 6-20】(A) (0.4wt% + 超音波震盪處理時間過短，結構                              |    |
| (b)).....   | 83 |
| 【圖 6-20】(B) (0.4wt% + 超音波震盪處理時間過長，結構                              |    |
| (b)).....   | 83 |
| 【圖 6-21】(A) ALD-ZnO 沉積於 AAO template ---- Plane view              |    |
| image.....  | 84 |
| 【圖 6-21】(B) ALD-ZnO 沉積於 AAO template ---- Plane view              |    |
| image.....  | 84 |
| 【圖 6-22】(A) ALD-ZnO 沉積於 AAO template ---- Plane view              |    |

|  |    |
|--|----|
| image.....   | 84 |
| 【圖 6-22】(B) ALD-ZnO 沉積於 AAO template ---- Cross section      |    |
| image.....   | 85 |
| 【圖 6-23】(A) ALD-ZnO 沉積於 AAO template ---- Plane view         |    |
| image.....   | 85 |
| 【圖 6-23】(B) ALD-ZnO 沉積於 AAO template ---- Cross section      |    |
| image.....   | 85 |
| 【圖 6-24】ALD-ZnO 沉積於 AAO template ---- Plane view             |    |
| image.....   | 85 |
| 【圖 6-25】(A) 180 cycles、(B) 250 cycles、(C) 300 cycles ALD-ZnO |    |
| 沉積於 AAO template, 經表面拋光處理.....                               | 86 |
| 【圖 6-26】300 cycles ALD-ZnO nanotube arrays(0.1wt%).....      | 87 |
| 【圖 6-27】250 cycles ALD-ZnO nanotube arrays(0.1wt%).....      | 87 |
| 【圖 6-28】(A) (Focus ion beam) ALD-ZnO nanotube arrays         |    |
| (0.1wt%).....  | 87 |
| 【圖 6-28】(B) Try: 利用 FIB 處理 ALD-ZnO nanotube arrays 表         |    |
| 面.....   | 88 |
| 【圖 6-29】(A) (B) 300 cycles ALD-ZnO nanotube arrays           |    |
| (0.4wt%).....  | 88 |
| 【圖 6-30】(A) (B) ALD-ZnO nanotube arrays---- Plane view       |    |
| image.....   | 89 |
| 【圖 6-31】(A) 180 cycles ALD-ZnO nanotube arrays               |    |

|   |    |
|---|----|
| ( 0.4wt% ).....   | 89 |
| <b>【圖 6-31】</b> ( B )180 cycles ALD-ZnO nanotube arrays( 0.4wt% ).....  | 90 |
| <b>【圖 6-32】</b> ALD-ZnO nanotube arrays TEM Image.....  | 90 |
| <b>【圖 6-33】</b> Highly order Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> nanodot arrays : XPS-survey ( A ) before sputter( B )sputter 10s.....                     | 91 |
| <b>【圖 6-34】</b> ( A ) sputter 10s ( B ) sputter 20s ( C ) sputter 30s Highly order Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> nanodot arrays : XPS-multiplex..... | 92 |
| <b>【圖 6-35】</b>   |    |
| ( A )Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> nanotube arrays : sputter 10 秒碳訊號.....  | 93 |
| ( B )Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> nanotube arrays : sputter 20-30 秒碳訊號.....   | 93 |
| <b>【圖 6-36】</b> ( A ) Highly order Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> nanodot arrays : XPS-multiplex ( sputter 10s ).....                                 | 94 |
| <b>【圖 6-36】</b> ( B ) Highly order Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> nanodot arrays : XPS-multiplex ( sputter 2s ) .....                                 | 94 |
| <b>【圖 6-36】</b> ( C ) Highly order Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> nanodot arrays : XPS-multiplex ( sputter 10s ).....                                 | 95 |
| <b>【圖 6-37】</b> Highly order Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> nanodot arrays : XPS-multiplex.....   | 95 |
| <b>【圖 6-38】</b> Highly order Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> nanodot arrays : depth profile 定量分析.....  | 96 |

|   |     |
|---|-----|
| 【圖 6-39】Highly order ALD-ZnO nanorod arrays : XPS-survey.....   | 96  |
| 【圖 6-40】Highly order ALD-ZnO nanorod arrays : 碳訊號校正.....  | 96  |
| 【圖 6-41】 Highly order ALD-ZnO nanotube arrays : XPS-O multiplex<br>( A ) nanorod 0.4wt% ( B ) nanotube 0.1 wt% ( C ) nanotube 0.4<br>wt%..... | 97  |
| 【圖 6-42】High order ALD-ZnO nanotube arrays : XPS 鋅訊號.....   | 98  |
| 【圖 6-43】 ALD-ZnO nanorod arrays : XPS 氧訊號 (0.4wt% NaOH<br>( aq )).....  | 99  |
| 【圖 6-44】 ALD-ZnO nanotube arrays : XPS 氧訊號 (0.1wt% NaOH<br>( aq )).....   | 99  |
| 【圖 6-45】 ALD-ZnO nanotube arrays : XPS 氧訊號 (0.4wt% NaOH<br>( aq )).....   | 100 |
| 【圖 6-46】 ALD ZnO film 直接成長在 Si substrate 上的 PL 圖<br>譜.....  | 100 |
| 【圖 6-47】 ALD ZnO film 成長在 Ti 墊層的 Si substrate 上的 PL 圖<br>譜.....   | 101 |
| 【圖 6-48】AAO template 的 PL 訊號.....   | 101 |
| 【圖 6-49】 One Dimensional ALD-ZnO nanorod arrays 的 PL 圖<br>譜.....  | 102 |
| 【圖 6-50】 One Dimensional ALD-ZnO nanotube arrays 的 PL 圖譜  |     |



(AAO template 未移除).....102

【圖 6-51】One Dimensional ALD-ZnO nanotube arrays 的 PL 圖  
譜.....103

【圖 6-52】ALD-ZnO nanostructure arrays 的 PL 合成圖譜.....103