

第一章 前言

奈米材料是一群原子和分子的組合，其研究主要是針對尺度在 1~100nm 材料的製造技術和新材料性質的研究，奈米材料是現今奈米科技領域當中相當重要的一支，最早利用奈米材料來命名材料開始於 20 世紀的 80 年代，此時也將奈米材料的顆粒尺寸定義為 1~100nm，然而奈米材料的發展則更早於此時。1962 年，日本久保等人對金屬超微粒子進行研究，提出相當著名的久保理論，即是超微顆粒的量子限域理論，開啟探索奈米尺度超微顆粒的大門。1987 年，日本豐田研究所成功研發 Nylon6 和 Clay 的奈米高分子複合材料，從而開啟奈米材料的研究風潮。1990 年 7 月在美國巴爾的摩舉辦國際第一屆奈米科學技術學術會議，正式將奈米材料科學劃分為材料科學的另一全新分支。近年來，由於奈米材料表現出不同於以往傳統塊狀材料的物理特性，使得各國科學家們對此現象大感興趣，並積極投入研發的工作。

第二章 簡介

2-1 奈米材料特色

相較於傳統塊狀材料，當一種材料縮小至奈米尺度時，因為比表面積增大，位於表面及介面的原子數增多，表面位能大幅提高，表面原子較內層原子更活潑，所以奈米粒子具有高化學活性，此即為『表面效應』。而『量子穿隧效應』是指當材料隨奈米化，大小趨向奈米尺寸，一些材料的奈米粒子而具有貫穿能障 (barrier) 能力的效應。再者，當材料隨奈米化，大小趨向奈米尺寸，最高電子占據分子軌道 (valence band) 與最低電子未占據分子軌道 (energy band) 的能階差 (band gap)，也會隨奈米化而變寬，展現絕緣性，此即為『量子尺寸效應』 (quantum confinement effect)。此外還有所謂的『庫倫堵塞效應』，指當材料隨奈米化，大小趨向奈米尺寸，一些材料如金屬和半導體呈現充放電和放電過程是不連續的效應。換言之，電流隨電壓的上升不再呈現直線上升，而階梯式上升。

這些奈米結構材料特有的『量子尺寸效應』、『量子穿隧效應』及『表面效應』等等的現象，導致材料的光、聲、力、電、磁、熱學與化學等特性皆因奈米化而有所變化。

在光學上，最有名的例子是當黃金被細分到小於光波波長的尺寸時，即失去了原有的富貴光澤而呈黑色。事實上，所有的金屬在奈米

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

在力學上，因為奈米材料具有大的界面，界面的原子排列是相當混亂的，原子在外力變形的條件下很容易遷移，因此表現出甚佳的韌性與一定的延展性，如陶瓷材料在通常情況下呈脆性，然而由奈米微顆粒壓製成的奈米陶瓷材料卻具有良好的韌性。

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

於熱學方面，固態物質在其形態為大尺寸時，其熔點是固定的，超細微化後卻發現其熔點將顯著降低，當顆粒小於 10 奈米量級時尤為顯著；原因是奈米材料表面原子的振幅約為內部原子的 1 倍，隨著

粒徑逐漸減小，表面原子的比例也逐漸日增，奈米材料的熔點將會降低。奈米微粒在低溫時，其熱阻很小，熱導性極佳，可做為低溫導熱材料。故此特性有利於材料的緻密化。例如，金的常規熔點為 1064°C ，當顆粒尺寸減小到 10 奈米尺寸時，則降低 27°C ，2 奈米尺寸時的熔點僅為 327°C 左右；銀的常規熔點為 670°C ，而超微銀顆粒的熔點可低於 100°C 因此，超細銀粉製成的導電漿料可以進行低溫燒結，此時元件的基片不必採用耐高溫的陶瓷材料，甚至可用塑膠。

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

2-2 氧化鋅材料簡介

氧化鋅屬於六方晶系（HCP）對稱之纖維鋅礦結構(Wurtzite structure)，其晶格常數分別為 $a=3.2539\text{\AA}$ ， $c=5.2098\text{\AA}$ ，長短軸比為 1.602，接近完美的 1.63，如【圖 2-2】【圖 2-3】所示，非對稱式的晶體結構故有壓電性質可以應用在表面聲波元件（如【圖 2-5】所示）、因多晶氧化鋅薄膜晶界能障大可以應用在變阻器、其他還有紫外激光二極管、雷射二極體、透明導電電極、氣體感應器等等，應用性非常的廣。

在鋅與氧的氣氛下形成的氧化鋅單晶的過程因為間隙型鋅原子

與氧缺陷的存在，而成為 n-型半導體，故也可利用於發光元件方面的應用、【圖 2-6】為氧化鋅的 defect energy level，一般而言結構中的雜質態也多半落在能隙內，這使原來被視為禁區的能隙出現了新的應用。能隙具有侷限電磁波的能力，而雜質使我們有導引電磁波的可能，這點在光電上極具應用價值。因此，雜質態是個重要的研究課題。對於一個雜質態而言，電磁波在空間分佈上只能侷限在雜質附近，因此一個點狀缺陷（point defect）相當於一個微空腔（micro-cavity）。如果可以接連製造幾個點狀缺陷，形成線狀缺陷（line defect），電磁波便可能沿著這些缺陷傳遞，就相當於一個波導（waveguide），這對於未來的光電子傳輸應用上有重要的價值。故現今短波長光電子材料和器件一直是人們關注的研究課題，因為它對於提高光通信帶寬和光資訊的記錄密度起到非常重要的作用。因此，1995 年 GaN 藍光材料的興起就引起了學術界的廣泛重視。氧化鋅薄膜寬禁帶光電功能材料是繼 GaN 後新的研究熱點。因為氧化鋅（II-VI 半導體）本身具有（ $\sim 1975^{\circ}\text{C}$ ）高熔點與熱穩定性，加上其具有較寬的能隙（ 3.37eV ），且氧化鋅屬於直接能隙，氧化鋅薄膜可以在低於 500°C 溫度下獲得，較 GaN、SiC 和其他 II-VI 族半導體寬禁帶材料的製備溫度低很多。這些特點使氧化鋅具備了作為室溫短波長光電子材料的許多潛在優點。但塊狀氧化鋅晶體中，只有在低溫和極高的激發密度下才能觀察

到紫外受激發射，所以對 ZnO 在紫外激光二極管上的應用研究一直被忽視。

另外，【圖2-2】表中氧化鋅的激子結合能高達60meV，比同是寬禁帶材料的ZnSe (20meV) 和GaN (21meV) 都高出許多。在室溫下，激子結構很穩定。與傳統的電子·空穴等離子體引發的半導體激光相比，激子引發的激光發射所需的激發能量更低。原理上可利用激子作為光學增益媒體來降低激光發射時所需要的激發能量。但由於塊狀氧化鋅晶體的激子振子強度很小，室溫下的激子輻射效率非常低。於是，怎樣提高氧化鋅室溫下的激子輻射效率，成為用氧化鋅來實現紫外半導體激光二極管的關鍵。



第三章 文獻回顧

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



3-1 零維奈米材料

量子點是所謂的「零維」結構，它的三個方向的位能都被侷限了，顯出一個類似原子的分開的能階結構。半導體的量子點是一種人造的奈米結構（由於量子侷限效應會導致類似原子的不連續電子能階結構，因此量子點又被稱為人造原子（artificial atom））。由少量的原子所構成。粗略地說，量子點三個維度的尺寸都在100 nm以下，一個量子點中包含有 10^3 - 10^9 原子。但是並非尺寸小到100 nm以下的材料就是量子點，而是由電子在材料內的費米波長來決定。因為在量子點內部電子在各方向上的運動都受到侷限，所以量子侷限效應特別顯

著。科學家已經發明許多不同的方法來製造量子點，並預期這種奈米材料在二十一世紀的奈米電子學（nanoelectronics）上有極大的應用潛力。量子點可視為電子物質波的共振腔，電子在量子點內會有類似電磁波在一般共振腔中的共振現象。當侷限位能壁（potential wall）較薄時，量子點中的電子可因穿隧效應（tunneling effect）而逃離，我們稱之為開放式量子點（open quantum dot），其類似一開放式共振腔，此時電子能階不再是穩態而是一種準穩態（quasi-stationary state）；電子停留在準穩態約一個生命週期後，就會逃離量子點。這類量子點在光電方面也有許多應用潛力，例如：可用於藍光雷射、光感測元件、單電子電晶體（single electron transistor, SET）、記憶儲存、觸媒以及量子計算（quantum computing）等^{[37][38][39]}，在醫療上更利用各種發光波長不同的量子點製成螢光標籤，成為生物檢測用的「奈米條碼」。

製造量子點的典型的方法如下（以 GaAs/AlGaAs 為例）：先產生一個 GaAs/AlGaAs 的異質介面，半導體中的少量自由電子會在介面上形成 10–20 奈米寬的二維電子氣，在垂直介面的方向被較高位能壁壘所侷限。然後，再用蝕刻方法去掉二維電子氣的一部分，形成側面寬度約 20–100 奈米的量子點^[36]。也可以利用表面上渡接排列的金屬電極，利用這種 gate 電極的外加偏壓，在二維電子氣的平面

上，造出量子點。此外還有所謂「自發聚合的量子點」例如，把 InGaAs 長在 GaAs 表面、或 Ge 長在 Si 表面，因為兩種材料的晶格常數差距大，介面的張力使得 InAs 或 Ge 自動形成一顆顆的量子點。

如【圖 2-1】所示，結合模板法輔助形成奈米點矩陣的製程技術，也是大範圍奈米點矩陣製程的方式之一，相關機制的討論，如 transprt number^[40]與製程討論^{[42][45]}，著重在研究電化學反應與製程參數對所形成之一維奈米點的影響，此外近年來包括利用分子束磊晶^[43]（molecular-beam epitaxy）製程或利用原子層氣相沉積技術^[44]（Atomic layer deposition）結合陽極氧化處理鋁模板法等的相关文獻也陸續在發表。

3.2 一維奈米結構的發展

要討論一維奈米材料，不可不談的就是奈米碳管（carbon nanotube）。源自 1985 年，Kroto^[1]利用雷射蒸發技術（laser vaporization）照射石墨發現了 C₆₀、特殊的二十面體結構，此發現可以說是正式研究奈米材料的開始，也才有 1991 年，發現所謂的奈米碳管，即 Iijima 纖維結構（Iijima microtubes）^[2]。奈米碳管可以說是一維奈米材料的代表，由碳原子組合而成，形狀是中空管子，直徑約數奈米至數十奈米；難以想像的是，如此的結構硬度比鋼還堅硬，和塑膠一樣有彈性，能量的傳導性幾乎比現今發現的所有材料都還要好，而且可以利用再

普通不過的原料如甲烷氣來煉製。奈米碳管的研究如同開啟一扇門，至此之後發展就如雨後春筍般不斷有新的材料被研究討論。雖然此領域許許多多的現象仍待解釋，理論仍待建立甚至發掘，但其表現出特殊的光、聲、力、電、磁、熱學與化學等等的現象，不管是對半導體業、通訊、資訊科技業、醫藥、生科等各方面都帶來極震撼的衝擊，這也是謂何會吸引許許多多學者專家投入奈米材料研究領域的原因，而其中以一維奈米結構因結構特殊，研究、應用潛力高，是近年來最具發展潛力的一環。隨著一維奈米材料發展至今，已有各式各樣的形狀，如管狀 (Nanotubes)、帶狀 (Nanobelts)、棒狀 (Nanorods)、線狀 (Nanowires)、環狀 (Nanorings)、針狀 (Nanoneedles)、螺旋狀 (Nanohelices) 等等。故若依形狀而言，大致可分四種，分別是：奈米管、奈米帶、奈米棒與奈米線。也可用組成元素來分類，主要可分為：(1) III-V 半導體^{[5][6][14][15][18]} (2) 氧化物 (3) 碳、矽^{[3][4][25]} 等元素或銅^{[19][20]}、鎢^[22]、銀 (Ag)^[34]、鉍 (Bi)^[35] 等金屬的單成份一維奈米結構)。

奈米管 (nanotubes) 顧名思義是中空的奈米結構，除了耳熟能詳奈米碳管外，著名的還包括奈米氧化鋅、奈米矽管^[3]、奈米氧化矽管^[4]與奈米氮化鎵^{[5][6]}管等。奈米碳管的管壁因結構的不同又可分為三種，包括單層、雙層及多層。管壁構造不同，性質也會不同，有可能

偏半導體性，也有可能較偏金屬性。奈米碳管常因製程條件的改變，而在同一根奈米碳管上同時具有半導體與金屬的性質，所以可利用這特質，設計新一代的奈米元件。事實上，在 1998 年韓國三星公司已經利用奈米碳管的金屬性質，發展出奈米碳管平面顯示器。在二〇〇五年五月摩托羅拉 (Motorola) 公司的應用研究部門 Motorola Labs 更展示了採用奈米碳管 (Carbon Nanotube) 技術的 5 英吋彩色顯示器原型，這種顯示器原型適用於開發大螢幕平面電視顯示螢幕。據稱採用奈米碳管此項突破性的技術，可克服並創造出比目前市面產品品質更高、使用壽命更長且成本更低的大型平面顯示器。相信不久的將來必能發展出薄如紙張、可捲曲的電視機、電腦螢幕與各式大小的平面顯示器，屆時奈米科技的平面顯示器，將取代傳統笨重型的陰極射線管電視或其他種類的平面顯示器。

奈米帶 (nanobelts) 顧名思義是扁平長條狀的奈米結構，於 2001 年 Z.L.Wang^[7] 首次發表後，現在至少已有四種氧化物奈米帶，分別為一氧化鋅 (ZnO)^{[7][8][17]}、二氧化錫 (SnO₂)^{[7][8][12][13]}、三氧化二銦 (In₂O₃)^{[7][8][9]}、三氧化二鎵 (Ga₂O₃)^[8] 與氧化鎘 (CdO)^{[7][8]}。當然還有其他的半導體氧化物已製成奈米帶，例如氧化鉛 (PbO₂)^{[8][10]}、氧化鎂 (MgO)^[11]、氧化硫 (ZnS)^{[8][16]} 等。這些奈米帶因為奈米尺寸所限，相較於一般塊材晶體幾乎沒有雜質、缺陷，且含有較低的差排等等特

性，所以奈米帶擁有良好的晶體結構。其中的氧化物奈米帶又具有半導體性質，可應用在微量有毒氣體的偵測^[12]，性能較一般的傳統氣體偵測器更為靈敏。

奈米棒 (nanorods) 顧名思義是長條柱狀的奈米結構，發展至今數十種材料，如氧化鋅 (ZnO)、二氧化鎢 (WO₂)^[21]、二氧化鈦 (RuO₂)^[23]、二氧化鈦 (TiO₂)^[24]、二氧化錫 (SnO₂)^[26]、氮化鎵 (GaN)^[18] 甚至銅 (Cu)^[19]、鎢 (W)^[22] 等發展出來。這些金屬與半導體的奈米棒具有良好的外型，與完整的晶體結構，幾乎沒有雜質、缺陷與差排的存在。其中鎢金屬及二氧化鎢奈米棒^{[21][22]} 在低電場下，具有良好的電子發射特性，足以媲美奈米碳管，所以可作為另一種平面顯示器材料的選擇。而氧化鋅奈米棒則可製成紫外光的奈米雷射，為光電工程創造出一條新路。(值得一提的，二氧化鎢奈米棒^[21] 是由國人在東華大學實驗室首次製作成功，目前學者們正努力了解它的物理與化學性質)

奈米線 (nanowires) 顧名思義是長如線狀的奈米結構。單純的一維碳鏈-碳奈米線 (Carbon Nanowire-CNW)，早在 1995 年，藉由奈米碳管為原料首次製作成功，當時還被誤植為奈米棒，實際應是奈米線。如同奈米碳管，雖然碳奈米線發現較早，不過碳奈米線在電子學方面的應用，若金屬和金屬之間的間距極小時，碳奈米線可為一最佳

的媒介，又或者碳奈米線也可作為高同調性的點電子源，故新的研究仍不斷進行。2003 年日本名古屋大學研究人員 Xinluo Zhao，竟在碳奈米管中製造出碳奈米線^[27]，同時日本名城（Meijo）大學及名古屋（Nagoya）大學的 Yoshinori Ando 等研究人員發現：一般而言，碳原子間的鍵結有三種形式： sp^3 、 sp^2 及 sp ，碳的同素異構物通常只使用其中一種來鍵結，例如鑽石是 sp^3 ，石墨及碳奈米管是 sp^2 ，碳鍊及三價碳（carbyne）是 sp ；而在氫氣中透過直流電弧放電蒸發（dc arc discharge evaporation）碳電極使陰極上沉積生長的碳奈米線，此項技術在高解析電子顯微鏡及拉曼散射的研究結果顯示，該碳奈米線是由多壁碳奈米管（ sp^2 鍵結）及包裹在最內層的一維碳鍊（ sp 鍵結）所組成，即這種碳奈米線兼具 sp^2 及 sp 的特殊鍵結形式。這種由超過一百顆碳原子構成的一維碳鍊（carbon chain）可以穿入多壁碳奈米管（multi-walled carbon nanotube）中，形成一種新的碳同素異構物（allotrope）^[27]：碳奈米線。此外這研究團隊也製造出直徑僅 4 nm 的現今已知最細單層碳奈米管以及最小內徑僅 1 nm 的多層奈米碳管。碳奈米線的可能應用包括奈米電子元件、奈米機械及奈米材料方面；研究人員特別指出，如果能將碳鍊塞入單壁碳奈米管中，有可能在奈米電子學上製作出世界最小的金屬-金屬接面、金屬-半導體接面及二極體。

除了碳元素一維奈米材料被廣泛深入研究外，因應不同需求，各式各樣的奈米線材也被開始廣泛的研究討論，主要如氮化鎵 (GaN)^{[14][15]}、砷化鎵 (GaAs)^[28]、(InGaAs)^[29]、硫化鎘 (CdS)^[30]、二氧化鉬 (MoO₂)^[32]、氧化鋅 (ZnO)、氧化鎘 (CdO)^[33]、銀 (Ag)^[34]、鉍 (Bi)^[35]、鉬 (Mo)^[32]與銅 (Cu)^[20]等等。一維奈米線與奈米帶、奈米棒一樣，具有良好的外型與完整的晶體結構，沒有雜質、缺陷，但有差排存在，此外奈米線的長度夠長，可達數十毫米，所以可製成奈米級的光電與電子元件，也可以作為另一種奈米平面顯示器的材料，以及用來製作奈米級天秤。相信未來會有更多更多的奈米級半導體元件被研發製作出來。



3-3 氧化鋅奈米結構的合成方式

一般而言，氧化鋅奈米結構的合成大致可分為三大類：

1. 物理氣象傳輸方式 (physical vapor-phase transport process)^[53]或稱熱蒸鍍法 (Thermal evaporation)，如【圖 3-1】所示，此方式是目前相當普遍的製程方式，成長條件、製程條件簡單，也不需討論複雜的化學合成反應，只需利用高溫將成長源加熱分解或氣化，再藉由 carrier gas 的傳輸將反應氣體載入低溫反應區內，透過 VLS^{[65][67]}或 VS^[66]等成長機制，即可形成一維氧化鋅奈米結構；其中 VS 機制相對於【圖 3-2】VLS 機制而言，由於不需低熔點的金屬層作為 eutectic

相，沒有金屬第二相存在對於發光特性量測會得到較佳的性質。

2. 水溶液法合成方式 (aqueous solution method)

水溶液法 (aqueous solution) ^[62]合成金屬氧化物，一般而言都是在低過飽和度的過飽和溶液中，利用異質成核 (heterogeneous nucleation) 的方式在特定表面上形成奈米晶體，而長晶 (crystallization) 的關鍵因素掌控在金屬離子及其錯合物 (complex) 的水解與析出上，與飽和溶液濃度、溫度、ligand、pH值、metal counter-ion、離子張力 (ionic strength) 等都有關係。在利用緩衝層合成氧化鋅的系統中，原本薄膜材料固有的表面粗糙度 (surface roughness) 問題，反而可以作為氧化鋅的異質成核點，提供了一個良好的成長環境來成長高順向性氧化鋅奈米陣列 (high orientation ZnO nanostructure arrays)，如【圖3-3】所示^[54]。

3. 化學氣相沉積方式 (chemical vapor deposition)

所謂化學氣相沉積的製程，首先利用carrier gas與擴散的方式將欲沉積的金屬precursor與反應氣體通入反應腔體內；接著反應氣體與金屬precursor會利用擴散的方式，通過基材上方laminar flow與遠離基材處的turbulent flow，所形成的barrier layer區，往試片方向擴散；最後反應區的高溫Thermal-CVD^[58]與MOCVD (Metal-Organic CVD) 等製程方式或如電漿 (Plasma-CVD) 的環境，會使反應氣體與金屬

precursor行化學反應沉積生成物於基材上。CVD製程可配合VLS或VS^{[51][52]}的方式成長氧化鋅一維奈米結構，如【圖3-4】所示，利用CVD製程沉積於孔徑較大、且以Al bulk所形成的AAO template中^[64]。

3-4 陽極氧化鋁模板

奈米模板(nano-template)，為一具有均勻空孔結構之奈米材料，一般而言是利用其特殊的空孔結構作為模板化奈米材料的製備工具，在模板侷限的範圍內得到一高度規則有序的奈米微結構。此系統固有材料製備的特性與能力 (<100nm)，相較於目前的黃光微影

(photolithograph) 技術而言，其獨特的尺寸特性有其優勢，沒有微影蝕刻的極限問題^[31]。



陽極氧化鋁模板 (anodized aluminum oxidation template) 是一種較常使用的人工合成奈米模板^[48]；利用電化學陽極處理法 (anodization)，將金屬鋁置入電解液中並通入適當的電壓，進行俗稱的陽極氧化步驟，在鋁表面可得到一層較有序的二維 (2-D order) 柱狀孔洞結構，此即為所謂的陽極氧化鋁奈米模板。

模板上的柱狀孔洞結構具有高度的孔洞規則性，依其製程參數上的差異，在模板上可得到直徑分別由 5nm 到 200nm 不等的柱狀孔洞結構，此結構是近似以六方最密方式排列的二維陣列 (hexagonal array)，具有極高的孔洞密度與高度規則排列之奈米材料。

3-5 原子層氣相沉積製程形成氧化鋅材料之相關研究

關於原子層氣相沉積製程 (Atomic layer deposition, 簡稱ALD), 最早是由Suntola於1970年時所開發, 前驅物 (precursor) 與反應氣體獨立分批進入反應腔體內, 而在基材上生成預鍍的結構^[46]。但由於製程速度上的費時, 直到近期, ALD優勢才被廣泛討論, 並漸漸使用於半導體製程上。與傳統製程上最大的差異在於, 前驅物與反應氣體獨立分批進入反應腔體, 並在plus和plus之間還有利用carrier gas做purge的動作而所形成的反應是表面反應 (surface reaction)。

如此設計即是希望製程是由前驅物與基材表面的原子鍵結飽和度來控制: 一個前驅物分子吸附鍵結在一個基材上的位置, 多餘的利用purge的步驟清除, 則此反應是獨立且循序漸進的 (layer by layer), 沉積度速度雖慢但生成物的結構品質卻相當好, 不易有缺陷的存在。且生成物的厚度只與製程的cycles相關 (cycle: 前驅物plus time、carrier gas purge time、反應氣體plus time、carrier gas purge time, 如此循環為一個cycle); 而ALD利用表面控制的製程特色, 不但可以使大面積的鍍膜製程有很好的均勻度, 在高的深寬比 (aspect ratio) 結構下還可以沉積出step coverage好的高品質超薄膜。此項特色克服元件尺寸縮小、線寬降低, 傳統CVD製程無法製備出的超薄膜結構與高深寬比下覆蓋率好的要求。故半導體產業在barrier or diffusion barrier的沉

積、晶種層 (nucleation layer)、gate的dielectric layer沉積、high-k材料沉積等等，隨著元件尺寸下降ALD製程開始被廣泛的使用。

就氧化鋅薄膜的導電性而言，由於傳統以有機金屬化學氣相沉積 (MOCVD) 與分子束磊晶 (MBE) 製程為主，造成鋅的空隙 (lattice defects related to zinc vacancies) 與空隙氧 (oxygen-vacancy)、或稱二價氧缺陷的存在而使薄膜在電性方面應用沒有特別突出的效果，ALD製程不但可以沉積出低雜質含量的薄膜，同時可以大大降低製程溫度。1997年，Yamada^[47]與他的研究團隊，在低於200°C的製程溫度下於玻璃基板上利用ALD成功鍍上氧化鋅薄膜，並利用B₂H₅氣體摻雜硼，如此低溫下沉積出雜質低品質好導電薄膜，對於LCD工業取代有毒ITO材料的尋找無疑是一大突破。

就氧化鋅奈米結構的製程方面，相關文獻即是利用原子層氣相沉積技術鍍氧化鋅的晶種層 (seed layer)，再配合VS製程而生成一維氧化鋅奈米結構^{[54][55]}，但此方式後續VS製程所需溫度太高、製程時間過長 (如【圖3-5】所示)，雖克服VLS不需金屬層作為eutectic相即可生成氧化鋅矩陣，但其順向性仍沒有直接以AAO template輔助形成的好。

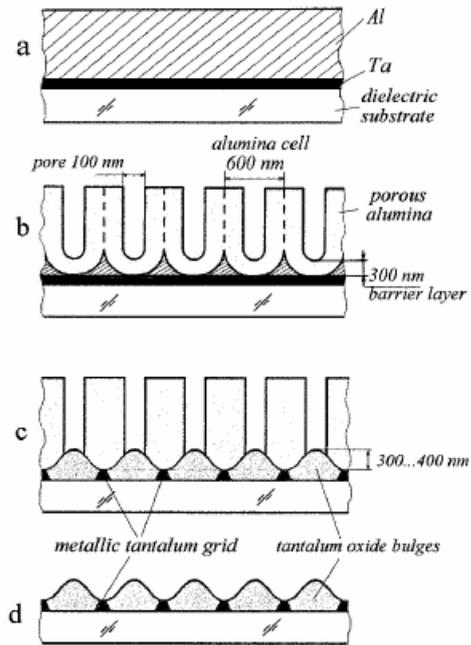
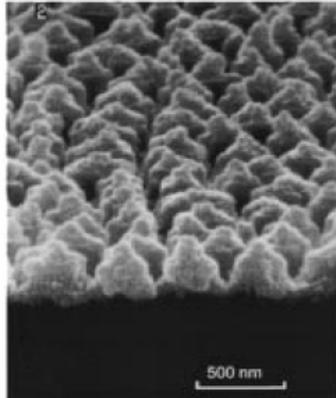
3-6 研究動機

利用 template technology 輔助形成的 nanostructure 相信是最直接簡便的方式形成高密度矩陣排列結構，故首先先利用 AAO 墊層的製程在 Si substrate 上成長出零維 Ta₂O₅ 奈米矩陣並搭配 ESCA 分析技術討論形成機制。

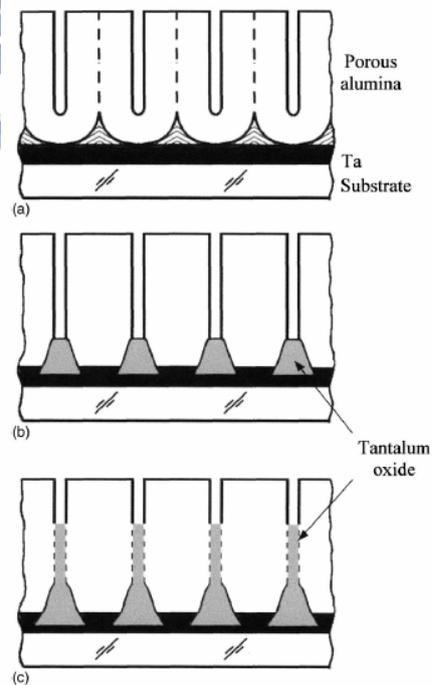
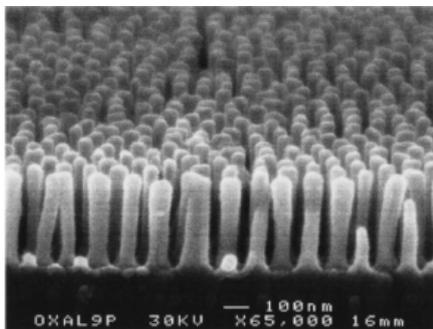
接著，利用 AAO 墊層的製程在 Si substrate 上成長出一維 ZnO 奈米矩陣，結構的奈米化可藉由限制激子運動的作用，使激子的振子強度大幅增強，同時奈米結構之間的晶面組成了一個天然的激光諧振腔，將氧化鋅奈米化形成奈米線陣列，會在光激發光性質上具有共震效應，可提升紫外光發光強度，有利於紫外光雷射的應用。

此方法對於後續在光電元件上的應用會有更好的效果，但受限於沉積技術的限制，不管是電鍍、水溶液法、CVD、PVD 製程都需要在特殊的條件下，才能搭配 template technology 而順利成長 nanostructure (tubes、rods、wires) arrays，而 ALD 製程正好可以克服此項嚴重的缺失，期望利用 ALD 製程結合 AAO template 技術，在低溫下形成大面積、高品質、高順向性且高度均一的一維奈米氧化鋅矩陣。

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



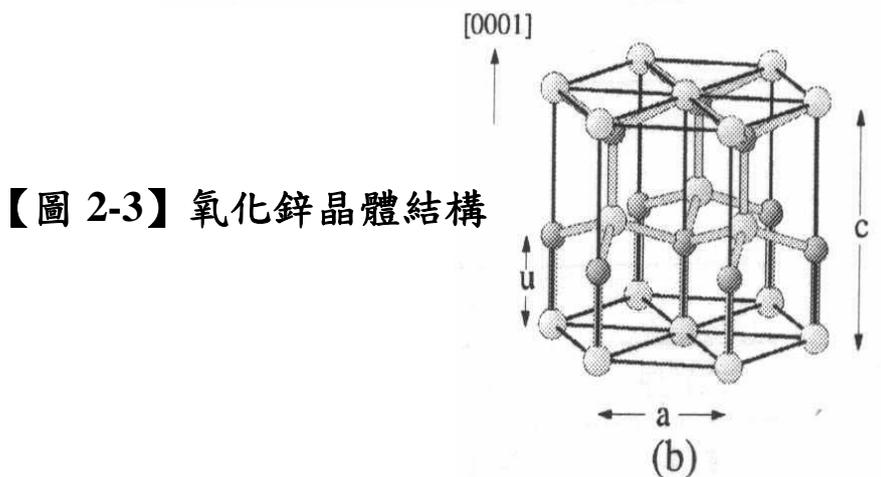
[45]. Alexander Mozalev, Masatoshi Sakairi and Hideaki Takahashi, *Journal of The Electrochemical Society*, 151(11), F257-F268, (2004)



【圖 2-1】陽極氧化處理鋁膜輔助形成零維奈米點矩陣

Properties	Value
Lattice constants (T = 300 K)	
a_0	0.32469 nm
c_0	0.52069 nm
Density	5.606 g/cm ³
Melting point	2248 K
Relative dielectric constant	8.66
Gap Energy	3.4 eV, direct
Intrinsic carrier concentration	< 10 ⁶ cm ⁻³
Exciton binding Energy	60 meV
Electron effective mass	0.24
Electron mobility (T = 300 K)	200 cm ² /V s
Hole effective mass	0.59
Hole mobility (T = 300 K)	5-50 cm ² /V s

【圖 2-2】氧化鋅材料之相關物性化性表

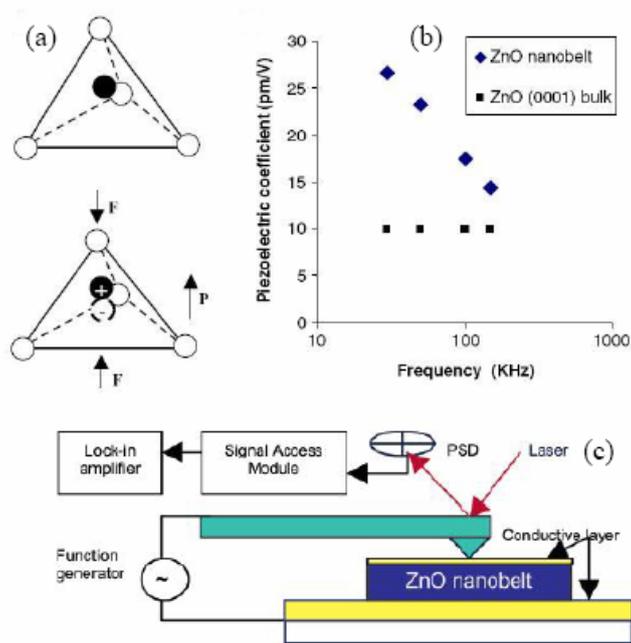


【圖 2-3】氧化鋅晶體結構

Material	ZnO	GaN	Sapphire	SiC	Si
Crystal structure	Wurtzite	Wurtzite	Hexagonal	Wurtzite	Diamond
Lattice constant (nm)	$a=0.325$ $c=0.521$	$a=0.319$ $c=0.519$	$a=0.475$ $c=1.299$	$a=0.309$ $c=1.512$	$a=b=c$ $=0.543$
Epitaxial plane	(0001)	(0001)	(11 $\bar{2}$ 0)	(0001)	(100)
Lattice Mismatch	0	1.9% [70]	0.08% [70]	5.5% [47]	18.6% [67]

[50]. Zhiyong Fan and Jia G. Lu, Zinc Oxide Nanostructures Synthesis and Properties, (2005)

【圖 2-4】氧化鋅與相關材料的 mismatch



【圖2-5】 The piezoelectric effect

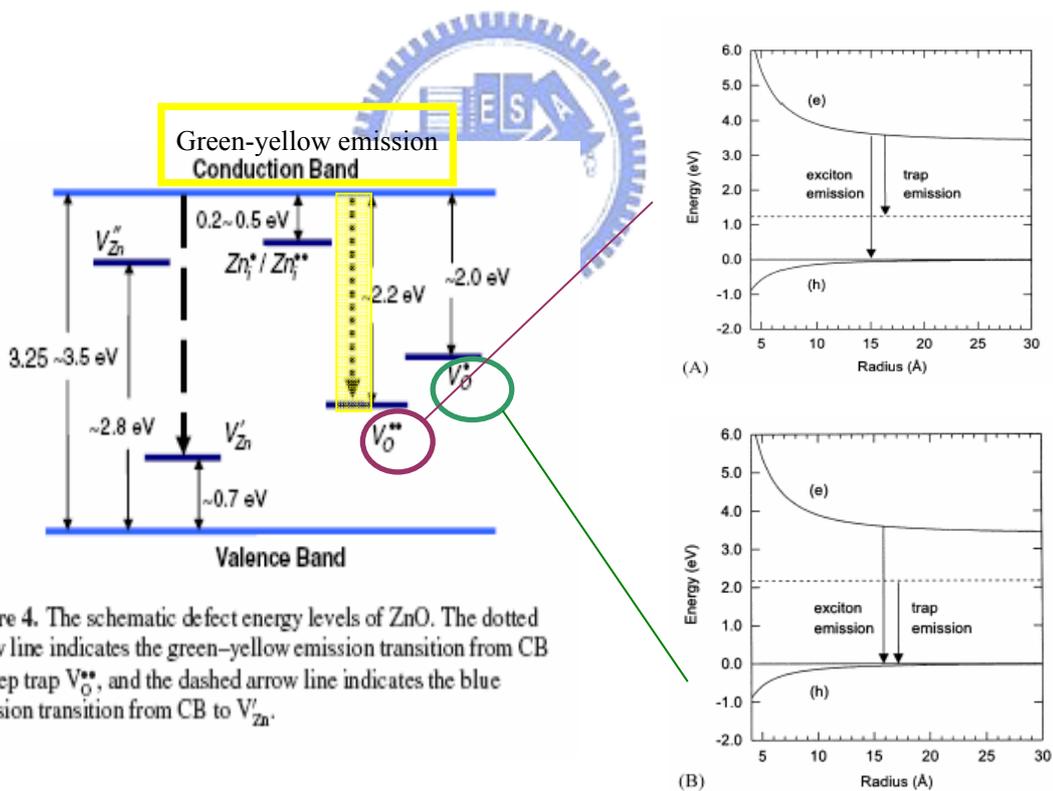
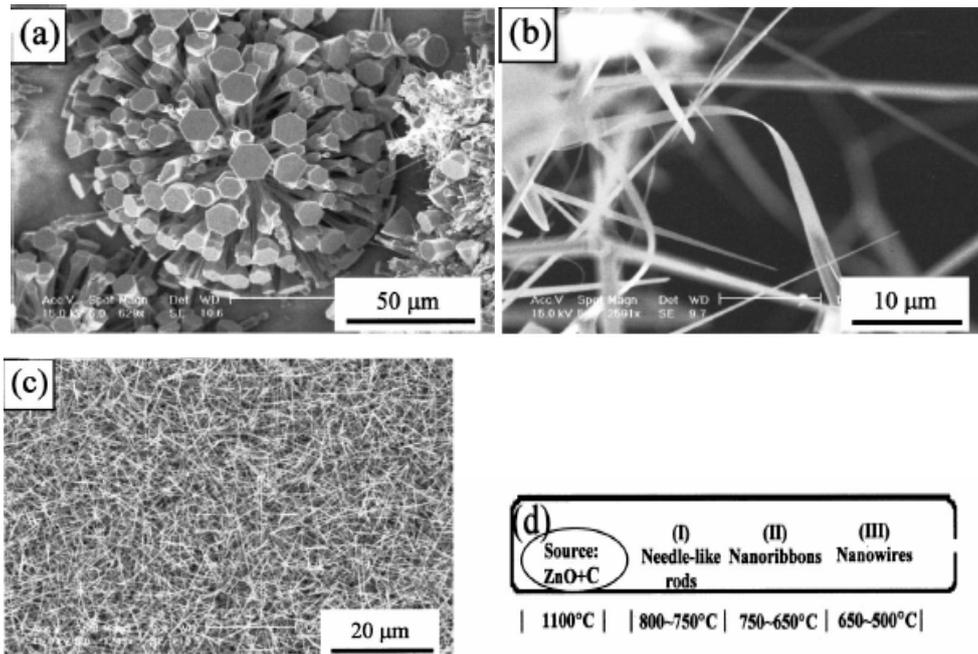


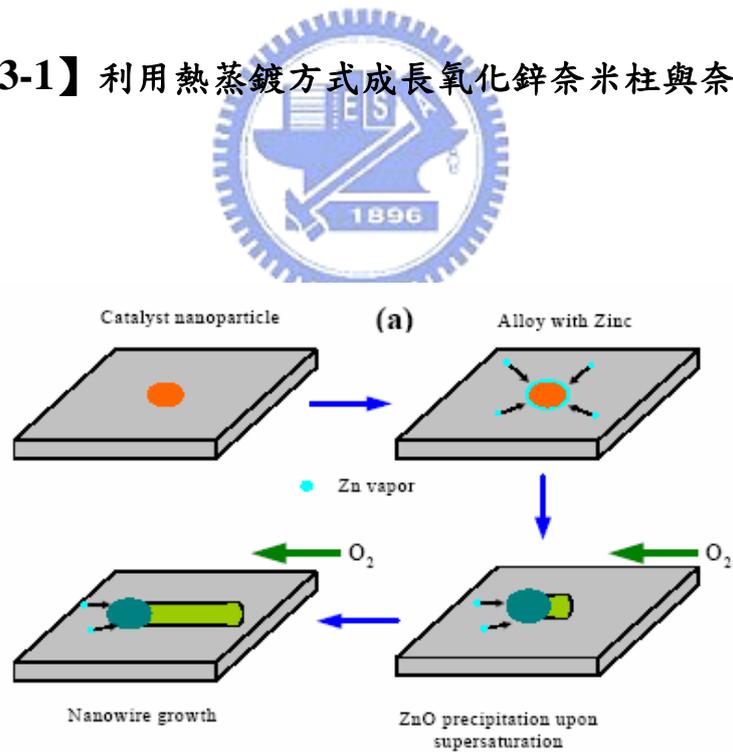
Figure 4. The schematic defect energy levels of ZnO. The dotted arrow line indicates the green–yellow emission transition from CB to deep trap V_{O}^{**} , and the dashed arrow line indicates the blue emission transition from CB to V_{Zn}' .

[56]. Van Dijken A, Meulenkaamp E A, Vanmaekelbergh D and Meijerink A, J. Lumin., 90 123 (2000)

【圖 2-6】 氧化鋅的 defeat energy level

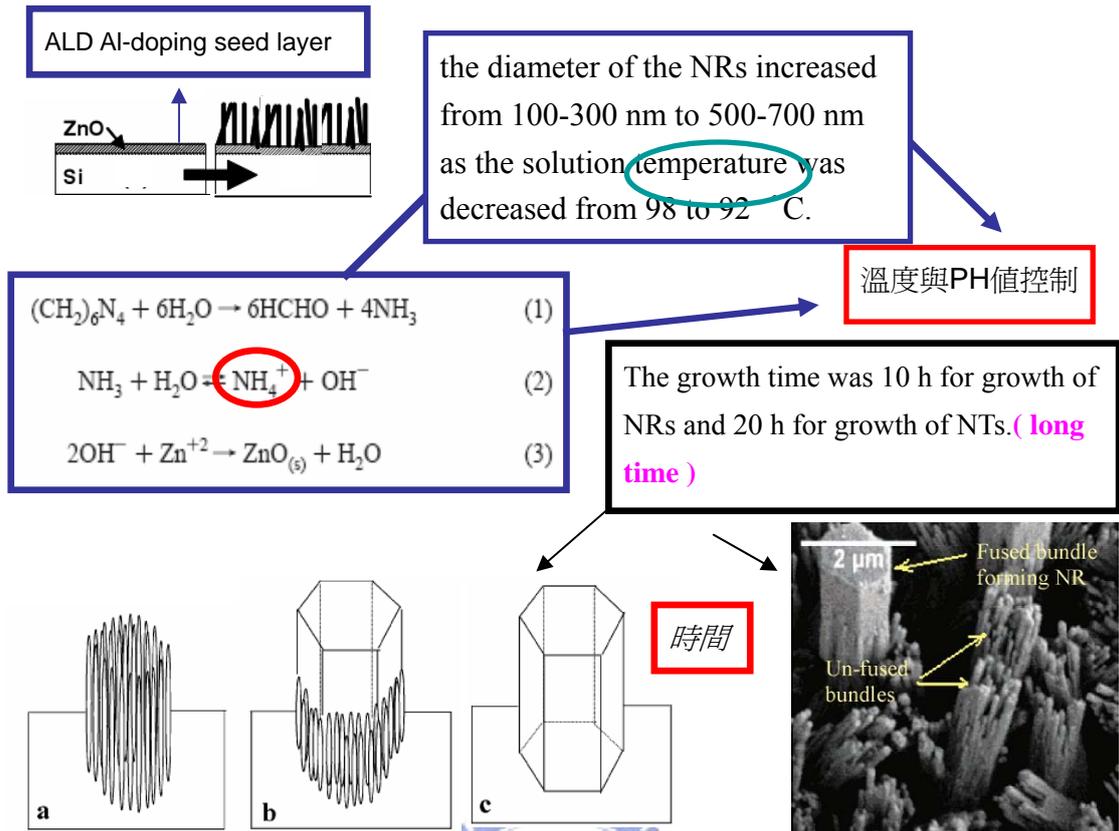


【圖 3-1】利用熱蒸鍍方式成長氧化鋅奈米柱與奈米管



[50]. Zhiyong Fan and Jia G. Lu, Zinc Oxide Nanostructures Synthesis and Properties, (2005)

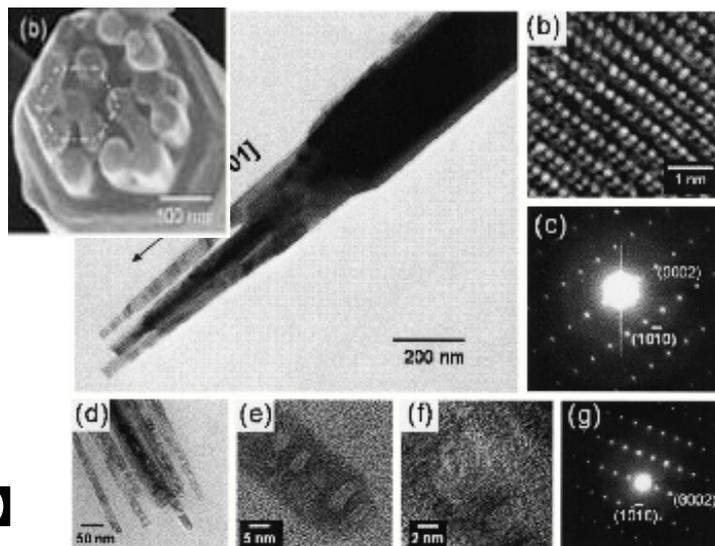
【圖 3-2】VLS 製程



[54]. Quanchang Li, Vageesh Kumar, Yan Li, Haitao Zhang, Tobin J. Marks, and Robert P. H. Chang, Chem. Mater. 17, 1001-1006 (2005)

【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

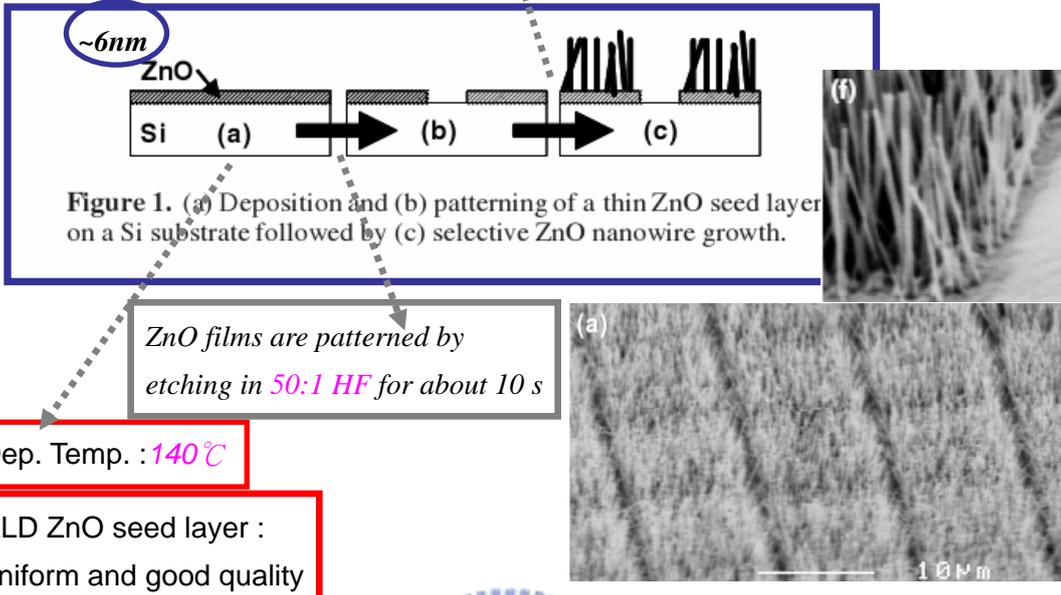


【圖 3-4】

[51]. R. C. Wang, C. P. Liu, J. L. Huang, S.-J. Chen, Appl. Phys. Lett., Vol.86, 251104 (2005)

利用 Thermal CVD 配合 VS 機制成長氧化鋅奈米柱與奈米管

ZnO nanostructure growth :exposing substrates to Zn vapour at 915 °C for approximately 30 min with a flow of 30–80 sccm Ar and a trace amount of oxygen.



[55]. J F Conley Jr, L Stecker and Y Ono, nanotechnology 16 292-296 (2005)

【圖 3-5】ALD 沉積 ZnO seed layer 層配合 VS 成長機制

第四章 主要實驗設備與儀器

4-1 化學分析電子能譜儀

(Electron spectroscopy of chemical analysis)

型號：ESCA PHI 1600

靶材：Al/Mg 可變換雙陽極靶，X 光能量分別為 1486.6/1253.6 eV

能量分析儀：10-360 半球型能量分析儀，搭配 multichannel 訊號偵測器。

能量解析度($\Delta E/E$)：0.1%~0.8%

用途：ESCA 可對試片極表面 (< 10 nm) 做元素定性與定量分析 (H 與 He 除外)，所測得電子能譜之束縛能 (Binding energy) 大小會依據欲量測所處之鍵結環境不同而產生位移，稱作化學位移 (Chemical shift)，透過 ESCA，可以分析未知試片之表面化學組成、鍵結情況、電子構造等，為表面分析最有力的工具。

4-2 光激發螢光量測 (Photoluminescence)

雷射源：325nm He-Cd Laser, 25mW,

spot size: 100um

用途：光激螢光分析可快速又可靠的得到材料中之能階結構以及載子躍遷行為，是一個有力又無破壞的分析技術。藉由分析光激發螢光資料，可以由光譜中的特徵可以得知材料的摻雜雜質種類、能隙大小、化合物中的組成成分，或是奈米材料中之奈米量子點的尺寸、載子傳輸徑與生命週期等重要訊息，同時可以光激發螢光結果為材料結構、

成分與品質的判斷依據，為奈米材料發展上之一關鍵量測技術。

4-3 掃瞄式電子顯微鏡 (Scanning Electron Microscopy, SEM)

廠牌：JOEL

型號：JSM-6500F & JSM-6700F

工作距離：10mm & 8mm

加速電壓：15kV

電子束電流：86 μ A & 10 μ A

X 光能量分散光譜儀 (Energy Dispersive Spectrometer, EDS)

廠牌：OXFORD

用途：SEM用以觀察材料表面型態及電子分布狀況，而X光能量分散光譜儀則是藉由偵測試片表面激發之特性X光，來做材料的成分組成分析。



4-4 原子層氣相沉積系統 (Thermal-Atomic Layer Deposition)

廠牌：ASM

型號：FS-100 ALCVD

用途：配合電腦控制有效控制各製程參數，低製程溫度下沉積出高品質，高平坦化的超薄結構，並有很好的step coverage。

第五章 實驗步驟

5-1 AAO template 的製備

我們使用 P-type Si (100) wafer as substrate，在作過 RCA clean 的步驟後，製造出三種結構來討論：

(a) 利用 sputter 製程分別在 P-type Si (100) wafer 鍍上 200Å 厚度的 TaN layer 與 Ti layer 當作附著層；然後，我們取高純度的鋁錠 (99.999%)，利用 Thermal coater process 沉積厚度約 $1\mu\text{m}$ 的 Al film 在 substrate 上而得到 $1\mu\text{m}$ Al film / 200Å TaN / p-type Si (100) 與 $1\mu\text{m}$ Al film / 200Å Ti / p-type Si (100)。

(b) 我們直接取高純度的鋁錠 (99.999%)，利用 Thermal coater process 沉積厚度約 $0.8\sim 1\mu\text{m}$ 的 Al film 在 substrate 上而得到 $0.8\sim 1\mu\text{m}$ Al film / P-type Si (100)。

附著層存在與否，對於 AAO template 製備乃至於 ZnO One-Dimension structure 的影響，是我們要觀察討論的其中一項課題。接著，我們利用電化學處理與 two-step anodizing electrochemical technology (【圖 5-1】即電化學處理的設備，試片為陽極取白金片作為陰極，置於反應溶液中做電化學處理)，並再製備後期作退火處理，可以得到品質較好的 AAO template：

(1) 電化學技術的變因不外乎：溫度、壓力、反應溶液的配方、

反應溶液的濃度、反應時間、電壓或電流。故首先，在恆溫常壓的環境，選擇草酸溶液（0.3M wt% oxalic acid）並定電壓（45V），我們可以得到所謂的電流-時間的反應關係曲線（I-t curve）。由此 I-t curve 可以告訴我們 AAO template 是否反應完成，與作有關製程、結構與 AAO template 品質間的關係的討論。

（2）為了使 AAO template 有較好的品質，除了製程前 RCA clean 與鍍鋁膜品質有效控制外，還需在電化學形成 AAO template 的步驟作技巧上的處理，即是為了使得到的 Al_2O_3 nanotube arrays 較平整，高度較一致，我們必須把反應初期的 AAO（稱 1st step AAO）remove 除去，在繼續進行電化學將殘餘未反應成 Al_2O_3 的鋁模形成 AAO template，這即是所謂的 two-step anodizing electrochemical technology 處理。其中，AAO remove 液，我們選擇鉻酸（ $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ ）在 60°C 恆溫槽，remove 過程至少要 40 分鐘以上，確保 1st step AAO 有移除乾淨。

（3）反應溶液的配方對 AAO template 的影響，最直接的就是形成的孔洞密度與一開始的孔洞大小。首先我們使用草酸作反應溶液，在電壓 45V、室溫的條件下來實驗；接著也使用硫酸在低溫製程下完成 AAO template。（拿硫酸、草酸、磷酸來比較，硫酸形成的單位孔洞密度最密集，相對的孔洞也小很多）

(4) 一般形成的 AAO template，可再用擴孔液（如磷酸），經由擴孔時間的控制而得到不同的孔洞大小。但擴孔步驟有如對 AAO 管壁進行侵蝕破壞，故若 AAO 管壁的強度不夠，擴孔反而造成 AAO template 品質的劣化。所以在作擴孔之前，我們會先把完成的 AAO template 作退火步驟（400°C，2 小時爐冷製程）以確保擴孔不會影響 AAO template 的品質。

(4) 最後，將退火過的試片，在室溫下以磷酸（ H_3PO_4 ）做 60 分鐘的處理，即得我們實驗的 AAO template。

5-2 製備 Ta_2O_5 nanodot arrays

將【Table 6-1】中結構 (a) $1\mu m$ Al film / 200Å TaN / p-type Si(100) 的墊層 Ti 以 TaN 取代，即可利用電化學反應再 AAO template 製程完成後，將 AAO 移除而得到大面積的 nanodot arrays。電化學技術的處理 AAO template 的變因都會影響 nanodot arrays 的製作，此部份會在第六章作探討。

5-3 ALD-ZnO 沉積於 AAO template

所謂的 template 技術，就是直接將想要製備的材料，利用電鍍、CVD、PVD 等製程方式填入 template 中，再將 template 除去，留下來的就是 high-order arrays。但是此方式成長有幾項關鍵步驟要克服：

(1) 若是高深寬比 (aspect ratio)，一般沉積製程是否能有效填

入 AAO template 中是一個大問題，所以一般此方式多半是利用電鍍技術搭配高度較矮、孔洞直徑較大的 AAO template，發展研究方向有瓶頸，而一些新的技術如 VLS、VS、seed layer 輔助製成技術反而成為 One-Dimensional nanostructure 的研究重點。

(2) AAO template 技術，克服瓶頸最直接有效的方式，就是改變製程技術；原子層氣相沉積技術 (Atomic layer deposition 簡寫成 ALD，如【圖 5-2】所示)，如 3-5 章節所討論，不但能順利沉積於高深寬比的結構中，所沉積出來得材料品質也非常好。我們以 $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (DEZ) as Zn precursor，反應氣體是 H_2O (取 deionized water 做為水源)；首先，在製程壓力控制在 5-8torr，pulse time、purge time 比取 1000ms：1500ms，沉積溫度選擇：150°C、200°C、250°C、300°C、350°C，經過反覆驗證，決定我們的實驗條件：製程壓力 5-8torr，製程溫度 250°C，DEZ pulse time:1500ms、DEZ purge time:1500ms、H₂O pulse time:1500ms、H₂O purge time:1500ms，cycles：共取 100、180、250、300、350、550 等條件，以形成 ZnO nanorods、nanotubes arrays。

(3) 沉積步驟之後，經過數次實驗與改良，最後決定利用機械研磨的方式除去表面覆蓋住的區域，再將 AAO template 移除，即可完成成長在 Si substrate 上的高密度、高順向性的 ZnO nanorod、nanotube arrays。關於移除液的選擇，我們是使用低濃度的氫氧化鈉

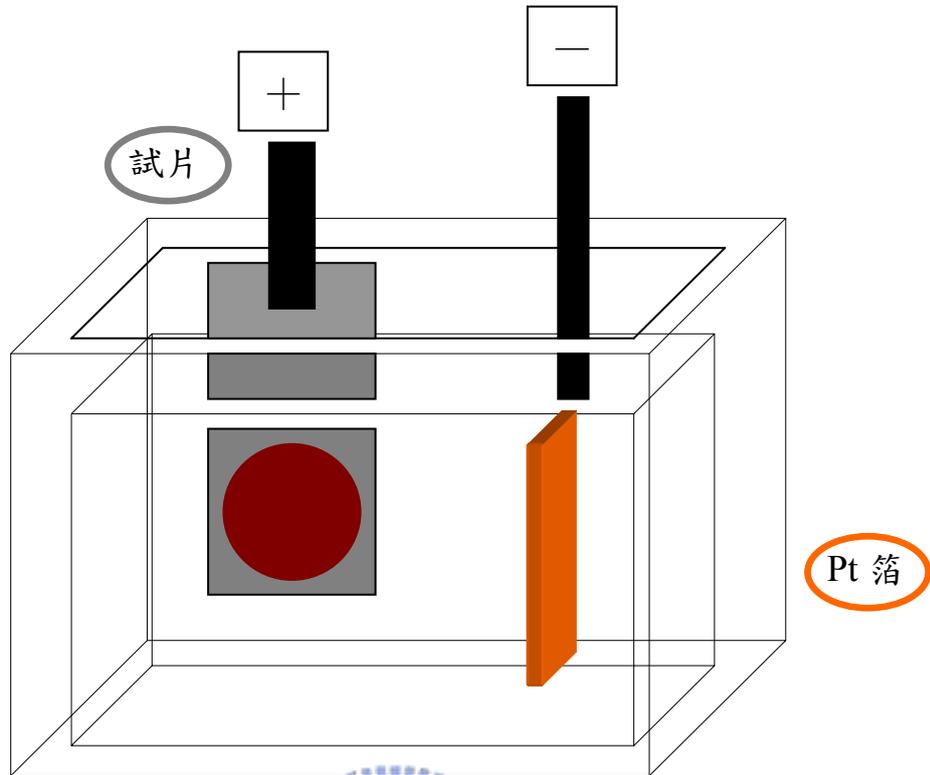
溶液 (0.1 wt%、0.4 wt% NaOH) 取代鉻酸以保護完成的 ZnO 奈米結構，移除製程條件是室溫下 1 小時。【圖 5-3】處理步驟示意圖，第六章會詳加討論此製程的開發。

5-4 分析：Highly order TaO_xN_y nanodot arrays

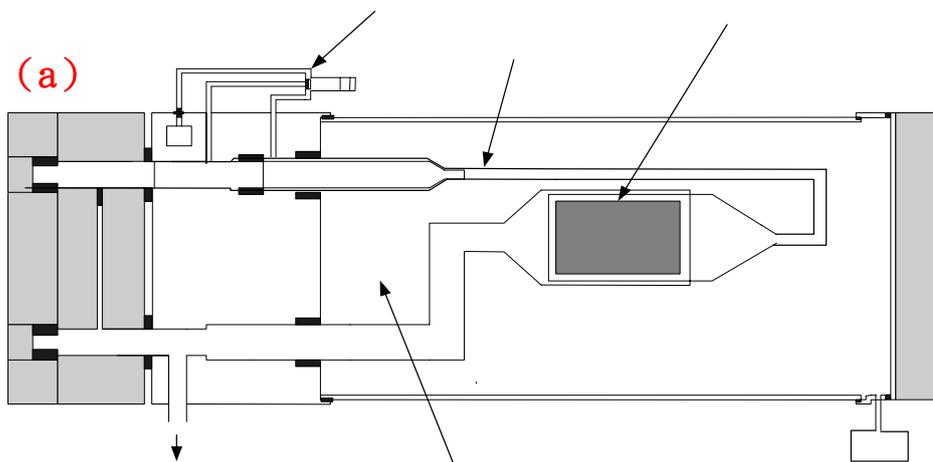
分析：Highly order ALD-ZnO 1-D nanostructure arrays

TaO_xN_y nanodot：關於結果分析方面，製程完成利用 SEM 作確認，並配合 ESCA 分析技術作氧化態成分鑑定，縱深分析，與形成原理之探討。

1-D nanostructure：關於結果分析方面，在 SEM 影像確認後，為確保沉積步驟沒問題 (Cross section image)、TEM，同時在製程改良到機械研磨後有試過利用 FIB (Focus ion beam) 移除表面覆蓋物，故也有 FBI image 影像輔助觀察。接著利用 ESCA 分析技術作有關 ZnO 成份的鑑定，最後再利用 PL 作光學特性的分析。

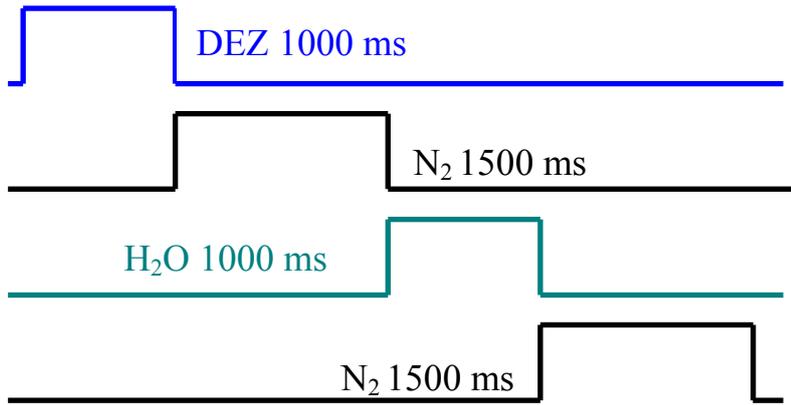


【圖 5-1】電化學處理



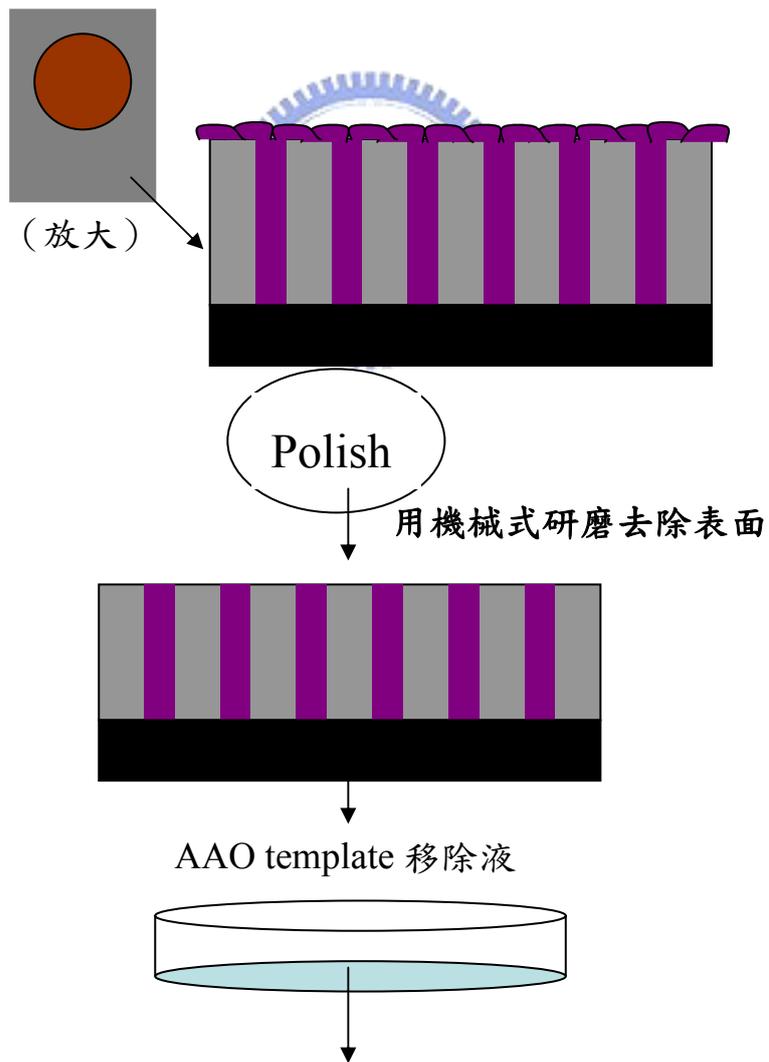
ALD-ZnO deposited into AAO template on Si substrate

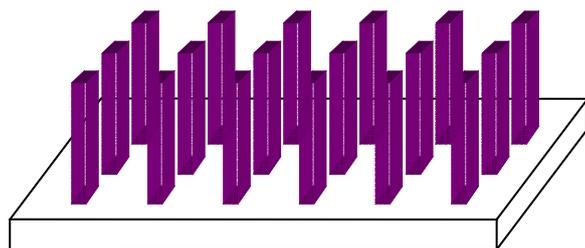
Thermal-ALD 示意圖



(a) ALD 流量控制示意圖

【圖 5-2】ALD 處理步驟示意圖

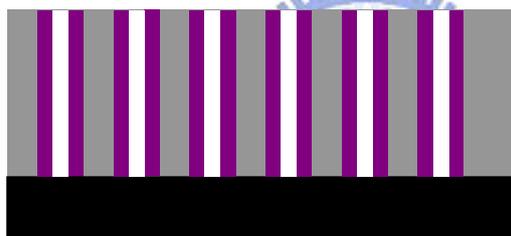




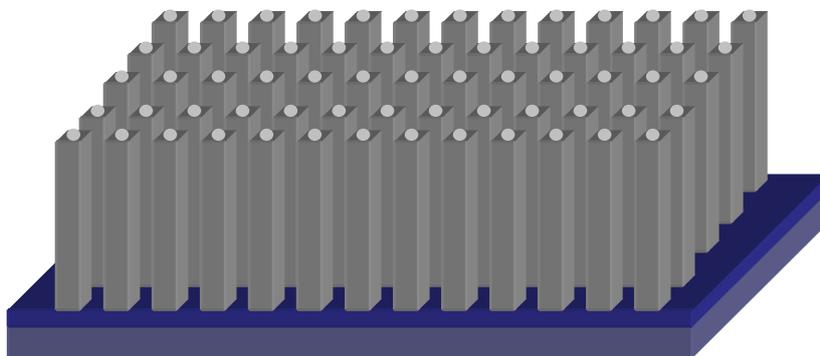
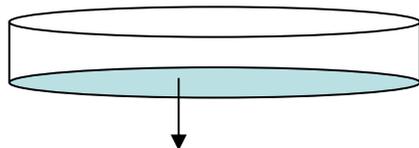
One-Dimensional ZnO nanostructure Arrays



用機械式研磨去除表面



AAO template 移除液



第

One-Dimensional ZnO nanostructure arrays on Si substrate -2

【圖 5-3】處理步驟示意圖

Case	Rxn. Temp.	Cycles	Remove soln.	Remove step
1	250	100	1,2	4
2	250	180	1,2	4
3	250	250	1,2	3,4
4	250	300	1,2	3,4
5	250	350	1,2	4
6	250.	550	1,2	4
7	200	350	2	4
8	300	350	2	4

附註： 1. 0.1 wt% NaOH(aq) 2. 0.4 wt% NaOH(aq)

3. 超音波震盪器輔助

4. 直接浸泡

【Tab 5-1】主要討論參數列表



結果與討論

6-1 AAO template 的相關討論

6-1-1 標準 AAO template 的製備與討論

關於 Anodic Aluminum Oxide (AAO) template 製程如【Table 6-1】

所示，結構主要是討論結構 (a) 有墊層，對照組是沒有墊層的 (b)

結構，結構 (c) 可以利用 AAO 技術輔助形成零維奈米點；【Table 6-2】

詳細紀錄關於所使用 AAO template 製成最佳化後的主要參數。

(a) 實驗組	0.8~1 μ m Al film / 200Å Ti / p-type Si (100)
(b) 對照組	0.8~1 μ m Al film / p-type Si (100)
(c) 實驗組	0.8~1 μ m Al film / 200Å TaN / p-type Si (100)

【Table 6-1】

反應製程參數	25°C、45V
1st step AAO 移除液	鉻酸 (60°C)
Annealing process	400°C、2 hr
擴孔液	磷酸 (25°C)
擴孔時間	40-60 分鐘
直徑、高度	直徑 60-80nm、高度 450-500nm

【Table 6-2】草酸反應形成 AAO template 製程參數

【圖 6-2】是有墊層結構 (a) 反應的 I-t curve，可以發現主要分

成三個區域：

區域(1)：此為 Al film 反應成 AAO 的時間 (Al 反應成 Al_2O_3)。

區域(2)：隨著 AAO template 反應接近完成，Al film 幾乎已全部氧化，電流密度會開始急遽下降。值得注意的是，我們發現，區域(1)到區域(2)曲線與墊層有很大的關係；不同墊層，甚至無墊層時，遽降的程度(斜率)都會有所不同。

區域(3)：墊層表面有部分接觸到反應溶液，此步驟時間越長，表示墊層表面有接觸到反應溶液的區域，局部氧化的時間也越久。此外，不同墊層，甚至無墊層時，此步驟反應越久，對於兩材料的介面(AAO與墊層、或 AAO 與 Si substrate)是越嚴重的考驗。

而相較於【圖 6-2】有墊層的(a)結構 I-t curve，結構(b)在反應到區域(3)時，必須有效掌控時間；結構(b)若在區域(3)反應的時間過長，由於介面接著性會比有添加墊層的結構(a)差，使 AAO template 很容易破裂，但若反應時間太早在步驟(2)的反應區間就停止，就會存在反應完的殘留鋁，對於形成 AAO template 的品質有很大的影響。故我們可以發現，以結構(a)(b)對於 AAO template 的製程穩定度來討論，有墊層的結構會比較優秀，而接下來討論的結構是以結構(a)為主，此外結構(a)(b)在 PL 訊號上的影響會在 6-6 討論。

【圖 6-3】(A)(B)、【圖 6-4】即實驗所使用之實驗結構 (a) 標準 AAO template 的 plane view 與 cross section SEM 影像，其中製程條件如【Table 6-2】所示；此為之後形成 One Dimensional ZnO nanostructure arrays 的固定 AAO template 形狀與條件以利討論，孔徑大小約 60-80nm、高度 450-500nm (深寬比約 6-8.5 的範圍)。

6-1-2 AAO template 的其他討論：硫酸反應

相較於草酸製成，使用硫酸當作反應溶液，對於 One Dimensional ZnO nanostructure arrays 的製程各有其優缺點，討論如下：

首先【Table 6-3】是硫酸製程的最佳化參數：

反應製程參數	10°C、25V
1st step AAO 移除液	鉻酸 (60°C)
Annealing process	400°C、2 小時爐冷
擴孔液	磷酸 (25°C)
擴孔時間	20 分鐘
直徑、高度	直徑 40-60nm、高度 450-500nm

【Table 6-3】硫酸反應形成 AAO template 製程參數

由於硫酸的強反應性，故製程溫度、反應電壓都需控制在較低的水平，且相較於草酸反應形成的 AAO template，硫酸反應的 AAO template 孔度小、孔洞密度高、擴孔時間不能太長，避免孔洞破壞影

響 template 的品質，故製程控制而言較草酸製程困難；此外要在 10°C 低溫環境下進行實驗，製程成本也比草酸來的高；但相對而言，此 template 理論上配合 ALD 沉積技術，可以輔助形成更高密度、直徑更小的 ZnO nanowire (or nanotube) arrays。

AAO template 方面的研究討論，已完成包括草酸與硫酸等，兩種不同反應溶液的 AAO template 的製備與製成最佳化，而後對於輔助形成零維 Ta₂O₅ nanodot arrays 與一維 ZnO nanostructure arrays 方面，考慮到製程與結果的觀察，首選利用草酸為反應溶液製程的 AAO 作為 template。【圖 6-5】(A)(B)、【圖 6-6】是硫酸作為反應溶液的 AAO plane view 與 cross section SEM 影像，孔徑大小約 40-60nm、高度 450-500nm (深寬比約 7.5-11.5 的範圍)，製程條件如【Table 6-3】所示。

6-1-3 AAO template 的其他討論：玻璃基材

利用 Si substrate 的製程技術，同理也試著將 AAO 成長於玻璃基材上。製程步驟同樣必須仔細觀察 I-t curve 的變化，並可配合墊層在玻璃基材上輔助形成 high order Ta₂O₅ nanodot arrays；製程的關鍵在於：高品質的玻璃基材選擇、克服介面接著的問題 (可由製程來改善)、製程上最佳化 (反應時間、溫度控制、電流大小、配方)，結果如【圖 6-7】、【圖 6-8】、【圖 6-9】、【圖 6-10】。(除了關於製程上的製

做研究，此實驗後續如機制模擬研究、應用，之後會由本實驗室的學長楊慶榮與同學梁世緯繼續做更深入的探討。) 其中【圖 6-7】、【圖 6-8】是以草酸為反應溶液，在玻璃基材上形成 AAO template 的 plane view 與 cross section SEM 影像，而【圖 6-9】、【圖 6-10】是在玻璃基材上以硫酸為反應溶液形成的 AAO template。



6-2 AAO template 輔助形成零維 Ta₂O₅ nanodot arrays

利用 AAO template 可以輔助形成矩陣式的各種奈米結構，接下來討論關於利用 AAO template 輔助 Zero Dimensional Ta₂O₅ nanodot arrays 製程的研究，製程步驟示意圖如【圖 6-1】所示：

試片結構如【Table 6-2】(c) 所示：0.8~1 μ m Al film / 200Å TaN / p-type Si (100)。搭配示意圖【圖 6-1】討論，【圖 6-2】I-t curve 在 step (1) 與 step (2) 的反應如示意圖【圖 6-1】(a) (b) (c) (d)；值得討論的是 I-t curve 在反應區 (3)，此步驟即 nanodots 的成長步驟，如示意圖【圖 6-1】(d)至(e)，此可由兩個主要因素而形成 Ta₂O₅ nanodot arrays：

因素 (1)：如【圖 6-1】(d) (e) 所示，TaN 墊層在 AAO remove 之前可分為有被 AAO 管壁擋住與在 AAO barrier layer 下面兩部分，其中在 AAO barrier layer 下面的 TaN 墊層會因為擴散而反應成 Ta₂O₅，如【圖 6-1】(e) 所示；即 TaN 墊層局部被 AAO template 的 Al₂O₃ 管壁底部所覆蓋，故此區域的因為管壁太高，電流與反應溶液不易與 TaN 接觸而不利於此區域 TaN 氧化；但位於 AAO template 管中心內部底層的 TaN 墊層，此區域的 TaN 表面會因 AAO template nanotubes 的 barrier layer 太薄，使提供的電壓（類似驅動力）足夠使 Ta⁵⁺ 與反應溶液或 AAO barrier layer 中的 O²⁻ 接觸，而局部氧化成

Ta₂O₅。

因素 (2)：局部氧化的區域，由於 AAO 是電化學反應，故當我們提供的 45V 的高能量(電場強度)，會有利於 Ta⁵⁺ 與 O²⁻ 的相互擴散。擴散機制包括兩種：Ta⁵⁺ 由 TaN 墊層提供往上層 AAO template 的 barrier layer 擴散並與 barrier layer 中的 O²⁻ 結合，所以才會有【圖 6-11】、【圖 6-12】SEM 影像，反應完成後將 AAO 移除即可觀察到有隆起的 nanodot arrays 形成，且超過原本 AAO/TaN 的介面。反應溶液裡的 O²⁻ 隨 barrier layer 的反應變薄而易通過 AAO template 的 barrier layer 往下層 TaN 墊層裡擴散；也可這樣解釋：高能量會增加電化學反應中 Ta⁵⁺ 與 O²⁻ 的 transport number，才會有 Ta₂O₅ nanodot arrays 的形成。



【圖 6-12】(A) 可以明顯觀察到隨著反應完成，在 AAO template nanotubes 底部界面處即有隆起的現象，如同示意圖【圖 6-1】(e)。將 AAO template 移除即可得到 Zero Dimensional Ta₂O₅ nanodot arrays；【圖 6-11】(A)(B)(C)(Zero Dimensional Ta₂O₅ nanodot arrays plane view)與【圖 6-12】(B)(C)(Zero Dimensional Ta₂O₅ nanodot arrays cross section) 是不同倍率下的 SEM 影像，直徑大小約 50nm、高度約 50nm。

6-3 利用 XPS 對 AAO 輔助形成的 Ta₂O₅ 作鑑定

接下來為了驗證 6-2 中的論點與對 highly order Ta₂O₅ nanodot arrays 的成長機制做探討，故利用 ESCA PHI 1600 (Electron Spectrometer for Chemical Analysis 化學分析電子能譜儀，the X-ray source emitted Al K α radiation (1436.8 eV))，搭配 Peak-Fit v4 軟體來做 Ta₂O₅ nanodot arrays 結構的成分分析鑑定。由於材料表面不同的元素有不同的特徵束縛能 (the characterizing Binding Energy)，故利用 XPS 分析可以作表面氧化態成份鑑定與配合 Ar_(g)sputter 作結構隨縱深變化的分析觀察。



【圖 6-33】(A) 是 Highly order Ta₂O₅ nanodot arrays 未 sputter 之前的 XPS-survey 訊號，可以發現碳 (約 284.5eV) 與氧 (約 531eV) 的訊號峰非常的明顯，而氮 (約 398.1eV) 的訊號相對而言較弱，同時也觀察到 Ta (約 21.5eV) 的訊號存在。實驗前我們會先用 sputter 處理試片表面 10 秒的時間，目的是將 native oxide 與吸附的雜質 (包括碳跟氧原子) 去除，【圖 6-33】(B) 利用 Ar_(g)sputter 10 秒後的 survey 圖譜，經過 sputter 的處理，表面碳的訊號相對於 Ta 與 N 而言變弱了很多，即碳的訊號明顯減弱，但氧訊號仍強烈存在，故此非表面吸附氧的訊號。

目前即可初步驗證：電化學處理步驟中對於置於陽極的試片有強

氧化作用，陽極所提供的高電場下使 transfer number、原子間的擴散能力增加使位於表面的原本應是 TaN nanodot arrays 氧化，TaN layer 經過處理後形成的 nanodot arrays，其成分可能會得到 $Ta(N_x)O_y$ 到 TaN_x 的分佈情況。

而為了仔細觀察 Ta 訊號的變化，故需用 sputter 作 depth profile 看 Ta_2O_5 nanodot arrays 的訊號隨著表面到內部的變化情況。實驗方式是比較試片經過 sputter 10 秒、20 秒與 30 秒處理後，擷取出 Binding Energy 20-40 (eV) 的位置觀察 Ta 訊號圖譜 (multiplex)，並同時可以利用 multiplex 取主要成分包括 Ta1、N、O 的單獨圖譜，做定量分析；由觀察 sputter 完的 Ta 訊號比較與每次 sputter 後的各成分定量比，可以觀察到 TaN film 的縱深變化情況。【圖 6-34】(A)(B)(C) 分別是 sputter 10s、20s、30s 後，所得的原始 Ta 訊號的變化情況。

在利用 Peak-Fit 軟體明確點出【圖 6-34】(A)(B)(C) 中各 peaks 的位置前，須先做碳訊號的校正（因會有化學位移的現象），以得到正確的 XPS 訊號。【圖 6-35】(A)(B) 分別是 High order Ta_2O_5 nanotube arrays 經過 $Ag(g)$ sputter 10-30 秒的碳訊號，相較於 Hand Book(284.5V) 中碳訊號分別有往高 Binding Energy 移動了 2.5 (eV)、1.77 (eV) 的位置來到了 287 (eV) 與 286.27 (eV)，故在 sputter 10 秒 multiplex 所觀察到的 XPS 訊號都需要 -2.5 (eV) 來校正，而 sputter 20 秒與 30

秒 multiplex 所觀察到的 XPS 訊號都需要-1.77 (eV)，才會得到正確的訊號位置。【圖 6-36】(A) (B) (C) 即【圖 6-34】(A) (B) (C) 訊號圖譜利用 Peak-Fit 處理後，可能存在的合成 peaks。

【圖 6-34】(A) 是 High order Ta₂O₅ nanotube arrays sputter 10s 後的 Ta 訊號，因自旋角動量和電子軌域角動量會有耦合作用(l-s coupling)，使角動量大於 0 的 orbital 會分裂成高低兩能階，兩個 peaks 強度分別是 42321 : 32600 = 100:77，高度比是 4 : 3 (即 f 軌域兩 peaks 訊號強度比)，故首先可以確定這是由 f 軌域所構成的訊號。

經過 Fitting 後有兩個可能的訊號峰存在，Binding Energy : 27.387 (eV)、25.486 (eV)，如【圖 6-36】(A) 所示。比較過 Hand Book (Hand Book 上顯示若是 Ta₂O₅，Ta 的位置約在 Binding Energy 26~27eV 有訊號存在)與相關文獻，可以證明【圖 6-34】(A) 的 XPS 圖譜是由 Ta 4f_{5/2} (27.387eV)、Ta 4f_{7/2} (25.486eV) 兩個 peaks 組成。

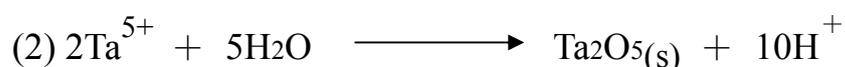
接著在比較 Spin orbit splitting 的訊號，相關文獻 Ta₂O₅ 中的 Ta 訊號，Ta 4f_{7/2} 與 Ta 4f_{5/2} 的 peak 相差了 1.8eV ($\Delta=25.9-24.1$)，而【圖 6-36】(A) 兩 peaks， $\Delta=1.901\text{eV}$ ，而 Hand Book 中 Ta₂O₅ 的 Ta⁵⁺，Ta 4f_{7/2} 與 Ta 4f_{5/2} 的 peak 相差了 1.91eV；

因為包括不同製程的影響、人為分析時的誤差、結構上的差異，使的分析出來的訊號會有些微的差異，但 XPS 訊號差異皆在正負 0.1

(eV) Binding Energy 的範圍內，故我們可以發現【圖 6-37】(A) XPS 圖譜一樣是代表 Ta₂O₅ 的訊號，由以上討論首先可以確定表面是形成 Ta₂O₅ 的 naondots。

為了確定產生的 dots 的形成機制，還需要討論【圖 6-34】(B) 與【圖 6-34】(C) 的訊號：觀察 TaN layer 經過陽極氧化處理後由表面至深層的變化情況來驗證之前的說法，首先討論【圖 6-34】(B)，經過 sputter 20s 後 Ta 的 XPS 圖譜經過 Fitting 處理如【圖 6-36】(B) 所示，比較圖【圖 6-36】(A) (B) 可以發現隨著縱深越深，Ta₂O₅ 的訊號旁有在低 Binding Energy 處明顯有其他 peaks 存在。將 Ta 圖譜中可能的 peaks 分別存在於 27.578eV、25.636eV、23.588eV、21.831eV 等 4 個位置上，其中 27.578eV、25.636eV 相差了 1.942eV，所以仍是代表 Ta-O 中 Ta 的 peaks：4f_{5/2} 26.732eV、4f_{7/2} 24.779eV，而 23.588eV、21.831eV 相差了 1.757eV，即文獻^[41]中 Ta-N 中 Ta 的訊號位置，故此即 Ta-N 中 Ta 的 peaks：4f_{5/2} 22.693eV、4f_{7/2} 20.867eV。最後以處理【圖 6-34】(A) (B) 的方式處理【圖 6-34】(C)，結果如【圖 6-36】(C)所示，比較後發現 $\Delta = \text{spin orbit splitting}$ 相差都在 Binding Energy 正負 0.1 eV 的範圍內，所以得知【圖 6-36】(C)為 Ta-O 中 Ta 的 peaks：4f_{5/2} 27.462eV、4f_{7/2} 25.509eV ($\Delta = 1.953$)，與 Ta-N 中 Ta 的 peaks：4f_{5/2} 23.423eV、4f_{7/2} 21.597eV ($\Delta = 1.826$) 所合成。

【圖 6-37】為訊號經過背景校正後，sputter 10s、20s、30s 的訊號合成圖譜，定量分析的結果如【圖 6-38】所示，隨著表面至內部縱深的變化可以發現氧訊號有遞減、而氮訊號相對有增加的現象，配合【圖 6-37】的比較可以發現：Binding Energy 區域 20-30 (eV) 中 Ta-O 與 Ta-N 的訊號隨 sputter 時間越長，Ta-O 訊號相對於會 Ta-N 訊號越明顯；故至此可以佐證原本我們的想法：推測可能的反應式如下：反應式(1)指的是陽極的反應情況，為了更清楚解釋 Ta 與 N 反應的情形，分別由反應式(2)與反應式(3)來討論；反應式(2)表示表面 TaN_(s) 裡的 Ta⁵⁺ 會與 H₂O 形成 Ta₂O_{5(s)}，而反應式(3)中 TaN_(s) 裡的 N⁵⁻ 會跟草酸提供的 H⁺ 反應形成 NH₄⁺ 離開，所以表面處如圖(b)所示幾乎觀察不到 TaN 的訊號存在；隨著距離表面越來越遠時，才能觀察到 Ta peaks 同時會出現 TaN-Ta₂O₅ 的訊號。



6-4 ALD ZnO 沉積於 AAO template 討論

利用 ALD (Atomic layer deposition 技術) 可直接在高深寬比的 AAO template 內沉積 ZnO nanostructure arrays, 製程首先討論的是決定參數。如同在 5-3 章節所討論的, 關於製程參數的討論, 需考慮到 Atomic layer deposition 的兩項製程特色: layer by layer 與 self-limiting (即 ALD 製程可有效控制超薄厚度、沉積的厚度只與 cycles 有關、且 aspect ratio 很好)。

關於 ALD deposition temperature, 較低製程溫度的選擇可以使前驅物 (chemical precursor) 產生副反應的可能性降低^[63], 故先選擇在結構 (a) 的試片上選擇 150、200、250、300、350°C, 共五個製程溫度作測試, 其他條件固定, 包括: 沉積時固定 cycles, 參數設定為 DEZ pulse time: 1000ms、DEZ purge time: 1500ms、H₂O pulse time: 1000ms、H₂O purge time: 1500ms。發現其中 150°C 與 350°C 以上的製程溫度, 形成的薄膜不均勻、品質較差, 明顯不利於 Thermal-ALD 的成長機制。推測可能原因是 150°C 的製程溫度太低不利於薄膜的形成, 而 350°C 以上則可能因為溫度太高, 使原本的沉積薄膜有裂解、去吸附 (desorption)、副產物產生等等的現象產生。所以最後在 200、250、300°C 三個溫度作選擇, 來作為 Thermal ALD-ZnO 製程的溫度條件, 其中又以 250°C 為主要討論的固定製程溫度。

6-4-1 Highly order ZnO nanorod arrays

接下來分三步驟來討論沉積製程；為了配合討論，擷取出【圖 5-3】一部分的圖示來輔助說明 ZnO nanorods arrays 製程的處理步驟：

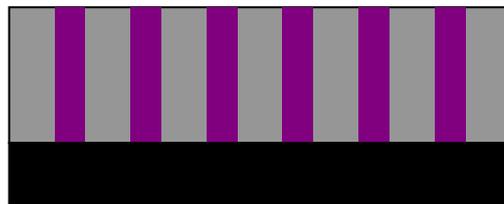
第一步是將 ALD 550 cycles ZnO 填入結構 (a) 的 AAO template 中，示意圖如下，而結果如【圖 6-13】(A) (B) 的 plane view SEM 影像與【圖 6-14】(A) (B) 的 cross section SEM 影像所示。

第一步



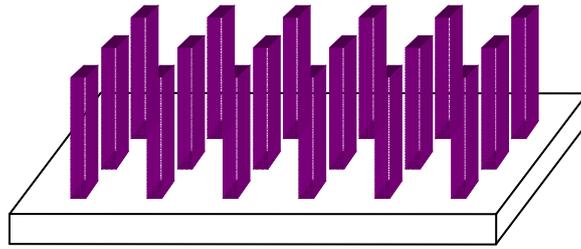
第二步驟利用機械研磨、拋光的製程將覆蓋在 AAO 表面的 ZnO 清除使 AAO 裸露出來，以利 AAO template 的移除進行，示意圖如下，而結果如【圖 6-15】所示。

第二步



第三步驟將我們的試片泡到 NaOH (aq) 中做 AAO template 的去除，最後可以得到成長在 Si wafer 表面的 ZnO nanorod arrays，示意圖如下。

第三步



首先，先選用 0.1 wt% NaOH (aq)，室溫下進行移除步驟。當移除時間 15 分鐘後，SEM 影像如【圖 6-16】(A) 所示、25 分鐘後如【圖 6-16】(B) 所示，相較於【圖 6-15】拋光處理後的 plane view SEM 影像，表面明顯變的凹凸不平；接著 45 分鐘後反應區顏色會開始變，而總移除時間訂為 60 分鐘，結果如【圖 6-17】(A)(B)(C)(D)(E) 所示。其中【圖 6-17】(A)(B)(C) 經由 0.1 wt% NaOH (aq) 處理後的 highly order ALD-ZnO nanorod arrays plane view SEM 影像，而【圖 6-17】(D)(E) 是同條件下 cross section SEM 影像，其中直徑約 60-80nm、高度約 420nm；大範圍、高密度、準直性好、且高度幾乎一樣的矩陣是此製程的特色。

但以 0.1 wt% 低的濃度長時間來處理高密度的奈米矩陣，對於 ZnO nanorod 與 nanorod 之間較接近底部的區域 AAO 移除能力是否足夠（是否會有殘留 AAO template），試值得考慮的地方。利用提高反應溫度來增加移除 AAO template 反應效果是第一個想到的方法，但在 45°C、60°C 的恆溫槽中實驗後發現，此高溫且富水氣的環境，對於 high order ALD-ZnO nanorod arrays 的破壞很嚴重，所以下一步

試著往改變濃度參數的方向改善。

接著選用 0.4 wt% NaOH (aq) 作為移除溶液，以期達到更高的 AAO template 移除效果。同樣在室溫下，移除時間選擇 30 分鐘【圖 6-18】(A)、45 分鐘【圖 6-18】(B)、60 分鐘【圖 6-18】(C)【圖 6-19】(A)(B) 三種時間，其明顯與 0.1 wt% NaOH (aq) 處理的結果不同。相較於【圖 6-17】以 0.1 wt% 的濃度處理的效果，可以發現較高濃度的移除液，由 SEM 影像、之後的 ESCA、Photoluminescence 分析討論，可以順利移除幾乎全部的 AAO template，而得到成長在 substrate (或在墊層上) 的 highly order ZnO nanorod arrays。但在移除 AAO template 形成 ZnO nanorod arrays 的同時，少了 AAO 的支撐對於一維奈米結構若高度較高可能會有如【圖 6-18】、【圖 6-19】群聚的情況，也有可能因為較高濃度的 0.4 wt% NaOH (aq) 處理、移除液直接接觸 ZnO/Ti 界面處，對於原本 AAO template 與 substrate 的介面接著強度有很大的影響 (如介面化合物的生成)，直徑約 60-80nm 與【圖 6-17】的處理後相似。

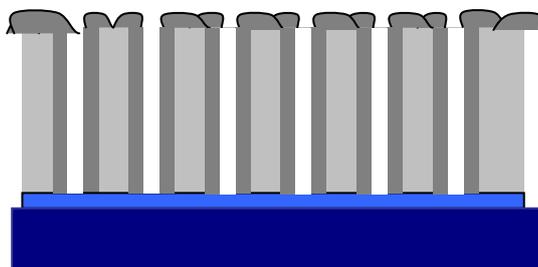
6-4-2 Highly order ZnO nanotube arrays

討論 ZnO nanotube arrays 製程，同樣擷取【圖 5-3】製程步驟圖示法來輔助，共分三部份來討論：

第一步是分別將 ALD-100、180、250、300、350 五種不同

cycles-ZnO 填入結構 (a) 的 AAO template 中，示意圖如下：

第一步



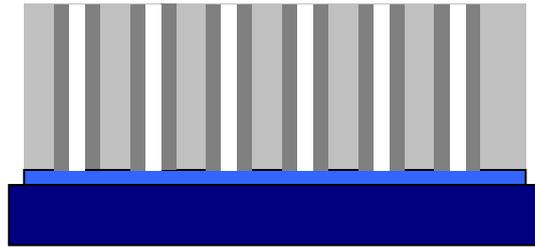
SEM 影像觀察可以發現 100 cycles 太薄，對於初次研究與製程開發較困難，而 350 cycles 的 SEM 影像類似 550cycles 孔洞幾乎填滿，故選擇 300、250、180 cycles 三種不同參數（結果如【圖 6-22】300 cycles、【圖 6-23】250 cycles、【圖 6-24】180 cycles 所示）來進行實驗與探討；

首先由【圖 6-21】(A)(B)300 cycles 的製程明顯看出，ALD-ZnO 是以三角形的形狀組合成一個個的六角圖形排列而成，這是因為 AAO template 即是六角形管柱陣列，而 ALD 沉積形式是將 ZnO 延著 AAO template 六角管柱的 6 個邊往管中心的方向沉積，才會表現出如此特殊的排列形狀。

當其他變因都固定時，ALD process 所沉積的厚度只與 cycles 有關 (self-limiting)，可由【圖 6-21~6-24】的影像明顯發現。這也是相關模板製程的特色，只要配合沉積與模板移除技術即可形成高密度奈米矩陣；而利用 Atomic layer deposition 配合 AAO template 技術，經過適當的處理，即可在低製程溫度、短的製程時間內得到高品質、不

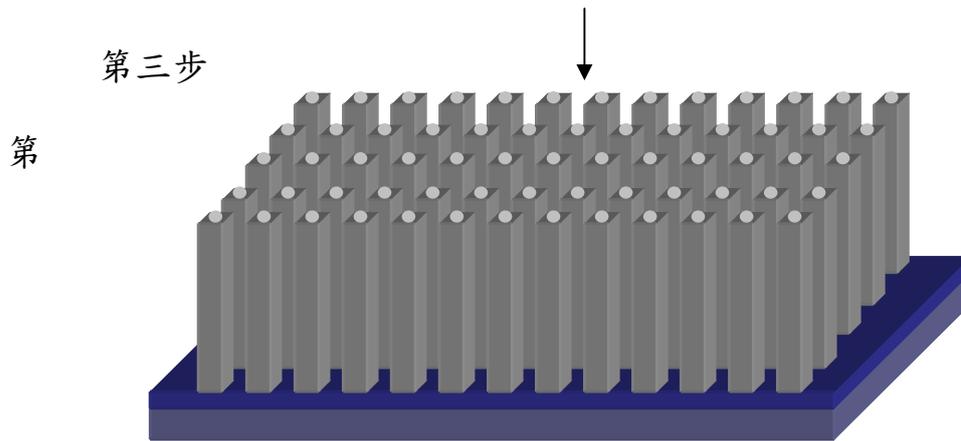
同厚度大面積的 high order ZnO nanotube arrays，或 nanorod arrays。

第. 第二步 是利用機械研磨、拋光的製程將覆蓋在 AAO 表面的 ZnO 清除使 AAO 裸露出來，以利 AAO template 的移除進行，示意圖如下：



而結果如【圖 6-25】(A)(B)(C)所示。其中圖 (A) 180 cycles、(B) 250 cycles、圖 (C) 300 cycles ALD-ZnO 沉積於 AAO template，經表面拋光處理的結果。此步驟由 SEM 影像我們可以發現，不論是 cycles 的多寡，孔洞往往因研磨、拋光步驟處理而有部分 ZnO nanotubes 洞口有被塞滿的現象。(此需處理否則會影響到 ZnO nanotube arrays 的 nanotube 頂端開口處)

第三步驟將我們的試片泡到 NaOH(aq) 中做 AAO template 的去除，最後可以得到成長在 Si wafer 表面的 ZnO nanotube arrays，示意圖如下。



就第三步驟的處理，同時克服第二步驟中因製程而造成的表面孔洞阻塞的問題，以下是 ZnO nanotube arrays 最佳化的討論：

1. 首先，先選用 0.1 wt% NaOH (aq) 作為移除溶液，選擇使用 250 cycles 的試片進行討論，室溫下總移除時間為 60 分鐘，【圖 6-26】是 SEM 影像並作 EDX 分析的結果。【圖 6-27】是經由 0.1 wt% NaOH (aq) 處理後形成的 highly order 250 cycles ALD-ZnO nanotube arrays。配合 EDX 分析可以發現鋁的量仍有約 10 wt%，此證明利用 0.1 wt% NaOH (aq) 來處理 nanotube arrays 的結構，是否因為濃度太低使得移除效果不彰，故仍有未移除乾淨的 AAO template 存在。

2. 由 6-4-1 章節對於 highly order ZnO nanorod arrays 處理，為了能完全移除殘餘的 AAO template，故選擇在室溫下使用 0.4 wt% NaOH (aq) 作為移除溶液，總移除時間為 60 分鐘後，結果如【圖 6-30】(A) (B) 所示。由【圖 6-30】0.4wt%與【圖 6-27】0.1wt%處

理的結果兩相比較可以發現：nanotubes 以高濃度的移除液處理可以有效改善洞口被塞滿的現象。而【圖 6-32】是 Highly order 250 cycles ALD-ZnO nanotube arrays TEM 影像，可以發現 ZnO outside nanotube diameter 約 42 nm，而 ZnO Wall thickness 約為 17 nm 的大小。

但相同處理使用在 highly order 300 cycles ALD-ZnO nanotube arrays 的製備時，如【圖 6-29】(A)(B) 的 SEM 影像，可以發現類似 highly order ZnO nanorod arrays 的處理結果；但與【圖 6-29】未移除 AAO 時的 SEM 影像觀察，由於 nanotube 的內孔徑太小，對於高 cycles 的 ALD-ZnO nanotube arrays 表面處的開孔效果，相較於 250 cycles 的結果來說差很多。



3. 考慮是否因 ALD-300 cycles 的 nanotube 孔洞過小而易塞住，造成 highly order ZnO nanotube arrays 的開孔處不明顯主因，故再選擇 ALD-180 cycles 的試片來觀察。同樣選擇在室溫下使用 0.4 wt% NaOH (aq) 作為移除溶液，總移除時間為 60 分鐘，結果如【圖 6-31】(A)(B) 所示。相較於 ALD-300 cycles ZnO nanotube arrays 的試片，相同製程處理步驟下 ALD-180 cycles ZnO nanotube arrays 不但 AAO template 移除順利，且有較好的表面開孔效果，但由於孔壁較薄，對於一連串拋光、研磨、移除液處理等等的步驟，對於接著介面的強度會有蠻大的考驗；故低-cycles ALD ZnO nanotube arrays 製程相較高

-cycles ALD ZnO nanotube arrays 易製作(較不會因拋光等製程步驟使表面孔洞堵塞)，而高 cycles ALD ZnO nanotube 相對而言有較好的矩陣排列存在，因為低-cycles 較容易因製程而破壞。

4. 接著，為了能順利解決高 cycles ALD ZnO nanotube arrays 開口處問題，以 250 cycles 試片作了兩種方式的改良嘗試來探討：

首先，取【圖 6-27】的 highly order 250 cycles ALD-ZnO nanotube arrays (0.1 wt% NaOH (aq) 作為移除溶液，總移除時間為 60 分鐘)，來作進一步的改良，方法如下：

(1) FIB 輔助：先取【圖 6-27】的試片，由 FIB (Focus ion beam) 處理前的 SEM 影像如【圖 6-28】(A) 所示，可以更清楚了發現在 ALD-ZnO nanotube 與 nanotube 間 AAO template 並沒有移除乾淨。

接著，sputter 作表面處理，以期將表面塞住奈米孔口的東西清除。【圖 6-28】(B) 是將試片做 sputter 表面處理的 FIB-SEM 影像，以 sputter 做表面處理約 10 秒的時間，與【圖 6-27】做比較，發現有 sputter 的區域，反而會因聚焦使奈米管孔表面有更模糊的情況。且此方式是小面積的處理，故試著以其他可行方式來改良 nanotube arrays 的製程。

(2) 超音波震盪器輔助：考慮移除初期 AAO template 還存在時，對於外力的破壞抵抗應該比較大，故先以 0.4 wt% NaOH (aq) 在室

溫下置入超音波震盪器中，反應約 10 分鐘後取出，再以 0.4 wt% NaOH (aq) 於室溫下靜置到總反應時間共 20 分鐘如【圖 6-20】(A) 與 40 分鐘如【圖 6-20】(B) 所示。不取 60 分鐘的原因，是超音波震盪器對移除反應有加強效果、甚至會影響 ZnO 與介面的接著，故總移除反應時間取 60 分鐘時觀察，反而發現會造成有過度反應而破壞 ZnO nanotube arrays 的現象。輔助超音波震盪器的製程，20 分鐘時觀察表面的確開口有改善，但【圖 6-20】(A) 也發現 AAO 未移除乾淨；【圖 6-20】(B) 當移除反應到 40 分鐘時，部份 ZnO nanotube 反而比 AAO 先移除破壞，故超音波震盪器對於此製程的影響仍需進一步有效控制或評估可行性，若能加大表面開孔效果又不損害 ZnO 奈米結構，則對於高 cycles 的 ALD-ZnO nanotube arrays 的製程會是很重大的改善。

6-5 ALD ZnO nanorod and nanotube arrays :

利用 XPS 對 AAO 輔助形成的 ZnO 作鑑定

由於材料表面不同的元素有不同的特徵束縛能(the characterizing Binding Energy)，故利用 XPS 分析可以作表面氧化態成份的觀察討論。而本實驗利用 ESCA PHI 1600(Electron Spectrometer for Chemical Analysis 化學分析電子能譜儀，the X-ray source emitted Al K α radiation (1436.8 eV))，搭配 Peak-Fit v4 軟體來做 ALD-ZnO nanostructure arrays / Ti / Si substrate 結構的成分分析鑑定。就相同結構而言，製程溫度 200、250、300 $^{\circ}$ C 三種條件的變因，可以發現有相同的 Zn 2p、O 1s 的 XPS 結果，這同文獻^[59]觀察到的現象是一樣的，相近的溫度區間內對於 XPS 訊號的影響並不明顯，故討論方向是取相同的製程溫度下，討論其他製程參數的改變對於 XPS 訊號的影響。

首先，觀察 ALD 250 $^{\circ}$ C ZnO nanorod arrays 的試片；【圖 6-39】利用 ESCA PHI 1600 所作的 Survey 圖譜，由 Survey 圖譜的位置我們可以觀察到試片有鋅、氧、與碳的訊號存在；為了清除表面吸附的雜質，並真實呈現試片組成狀況(最表面部分因與大氣接觸而氧化較內部裡嚴重)，所以用 Ar(g)做 sputter 的動作 10 秒後再作 multiplex 的局部區域觀察。

碳訊號處理與討論：在利用 multiplex 仔細觀察 ESCA 在表面所

收集的訊號前，要先由碳的校正才可知正確的位置；【圖 6-40】是將 XPS 的訊號 Binding Energy 298-278 (eV) 位置的訊號峰利用 Peak-Fit 軟體作背景訊號處理與 peaks 定位後，整理出來訊號峰的 Binding Energy 為 285.4 (eV)，而 Hand-Book 中 C1s 在 284.5 (eV) 才正確，這表示碳往高 Binding Energy 位移 0.9 (eV) 的位置。故接下來的訊號處理，都要 - 0.9 (eV) 的 Binding Energy。

鋅訊號處理與討論：【圖 6-35】是將 XPS 的訊號 Binding Energy 1055-1005 (eV) 的範圍，經過 Peak-Fit 軟體作背景訊號處理與 peaks 定位後校正後的訊號圖譜。由於 Hand-Book 中明確指出在 Binding Energy 1045 (eV) 與 1021.8 (eV) 的位置有 Zn 2P_{1/2}、2P_{3/2} 的訊號，故利用 multiplex 觀察 Zn 的範圍時，拉大觀察範圍由 1055-1005(eV)，即【圖 6-42】(A) 所示。關於【圖 6-42】(A) 的訊號處理，一開始是單純做過化學位移校正後的圖譜，最強的訊號峰即有兩明顯的 peaks 存在，接著將氧化鋅中的訊號峰利用 Peak-Fit 軟體作背景訊號處理與 peaks 定位後整理出來才是最後看到的【圖 6-42】(B)。以下是訊號的討論：

首先因自旋角動量和電子軌域角動量會有耦合作用(l-s coupling)，使(角動量大於 0)P orbital 會分裂成高低兩能階，兩 peaks 的高低約 1 比 2，即滿足 P_{1/2} : P_{3/2} 約 1 : 2 的高度比的條件；接著，

經由 Hand-Book 比較可以發現 1021.3 (eV) 可能是 Zn_{2p3/2} 的訊號 (Hand-Book 中 ZnO bulk 約在 1021.8~1022.5 (eV) 有 Zn_{2p3/2} 的訊號)。而的比較可以發現，且【圖 6-42】(B) 中兩 peaks 經過 fitting 後的位置分別為 1021.3 (eV) 與 1044.5 (eV)， $\Delta = \text{spin orbit splitting} = 23.2 \text{ (eV)} (1044.5 - 1021.3)$ ，與文獻^{[61][62]} ($\Delta = 23.1 \text{ eV}$) 相差 0.1 (eV) 是在誤差範圍內，可能各代表著 2P_{1/2} 與 2P_{3/2} 的位置；再者觀察 Zn_{2p3/2} peaks，位置約在 1021.6 (eV)，其中 1021.6 (eV) 的訊號即典型 Zn²⁺ 在 ZnO 中的 Zn 2p 狀態 (Komuro et al 2000)^[61]；故由以上討論可以發現，【圖 6-42】(A) 的確是氧化鋅的訊號。

氧訊號的討論：最後，討論最為複雜的氧的訊號：

【圖 6-41】(A) 是利用 Highly order 550 cycles ALD-ZnO nanorod arrays 為試片進行分析，擷取出氧訊號位置的圖譜圖，經過 Peak-Fit 背景處理與 peaks 定位後，所測得的 O1s 的 XPS 訊號如【圖 6-43】所示 (以 NaOH 0.4wt% 處理 1 小時，如【圖 6-18】(C)、【圖 6-19】(A)(B) 所示)。觀察 XPS 訊號可以發現圖譜有 Binding Energy 530.16 (eV) 與 531.92 (eV) 的訊號才在 (兩訊號差距 1.76 eV)。

關於 ZnO 奈米結構 XPS 的 O1s 訊號，包括文獻^{[59][60][61][62]} 都有詳加介紹與討論。比較後可以發現，ZnO 結構中 Zn-O bonding 即晶格氧 (O_{lattice}、O²⁻) 的位置，會因不同實驗條件、結構狀況等等的因素

而略有差異，不過基本上落在 529.7^[61]到 530.4^[60] (eV) 的範圍內，故明顯發現 530.16 (eV) 的訊號即 Zn-O bonding (O_{lattice}) 的位置。

此外，包括在 NaOH (aq) 中 1 小時移除 AAO template 的步驟與一般製程中，皆會因為表面化學吸附的水汽而有殘留未完全反應的氫氧根存在，或說表面會因移除反應的過程而有殘留-OH bonding^[61]，對照文獻^[61]-OH bonding XPS 531.8 (eV)，Zn-O bonding 晶格氧和氫氧基相差 2.1 (eV)，與【圖 6-43】相差值 1.76 (eV) 相似；故 XPS 532.92 (eV) 的訊號位置即代表氫氧基的訊號。

【圖 6-41】(B) 是利用 High order 250 cycles ALD-ZnO nanotube arrays 為試片進行分析 (以 NaOH 0.1wt% 處理 1 小時，SEM 影像如【圖 6-27】、【圖 6-28】(A) 所示)。將【圖 6-41】(B) 經過 Peak-Fit 背景處理與 peaks 定位後，所測得的 O1s 的 XPS 訊號如【圖 6-44】所示，可以發現訊號是由 530.32 (eV)、532.18 (eV)、533.88 (eV) 三個訊號所構成。同上討論 530.32 (eV) 代表 ZnO 結構中晶格氧 (O_{lattice} 、 O^{2-}) 的位置，532.18 與 530.12 兩 peak 相差 2.06 (eV)，與 ZnO 晶格氧和氫氧基相差 (1.76 或 2.1 eV) 相近，此訊號也會受 533.88 (eV) 位置的 peak 的影響故會與【圖 6-43】有些許不同，由此可知 532.18 (eV) 的 peak 即是 ZnO nanotube arrays 結構中氫氧基的訊號。另外由 SEM 影像與 EDX 觀察發現有存在 AAO template 於 ZnO

nanotube 之間；而 Al_2O_3 的 O1s 訊號位置於 533 (eV) 附近，由此可知 533.88 (eV) 的訊號即未移除 AAO template 中 Al_2O_3 nanotube 的氧訊號。比較【圖 6-44】的訊號，ZnO nanotube arrays 的訊號多了 Al_2O_3 的 O1s 訊號外，ZnO 晶格氧和氫氧基 (-OH) 相對強度也隨著結構由 nanorod 變成 nanotube arrays 而氫氧基 (-OH) 明顯變強。

接著，觀察以 NaOH 0.4wt% 處理 1 小時後 Highly order 250 cycles ALD-ZnO nanotube arrays (如【圖 6-30】(A)(B) 所示) 的 O1s XPS 訊號。【圖 6-41】(C) 即是利用【圖 6-30】(A)(B) 為試片進行分析，經過 Peak-Fit 背景處理與 peaks 定位後，所測得的 O1s 的 XPS 訊號如【圖 6-45】所示。530.09 (eV) 與 531.78 (eV) 相差 1.69 (eV)，再加上訊號峰的位置可以確定【圖 6-41】(C) 是由 Zn-O bonding 晶格氧和氫氧基 (-OH) 所構成，但相對於【圖 6-41】(A)(B)，高濃度與結構 nanotube 化，使得氫氧基 (-OH) 的強度大大提升，故高密度的 nanotubes，試片在經過 remove 製程與浸泡清洗等等的步驟，但 nanotube 仍易有吸附殘留 -OH bonding 於孔洞外圍與表面上。故由以上討論可以得知，相較於 ALD-ZnO nanorod arrays 的試片，ALD-ZnO nanotube arrays 因為製程的複雜化、加上本身結構上造成移除不易，故在高 Binding Energy 的位置會有 -OH、 Al_2O_3 的 O1s 訊號存在。

6-6 ALD ZnO nanorod and nanotube arrays :

Photoluminescence 討論

The PL (Photoluminescence) of the ZnO nanorod and nanotube arrays (由 AAO template 輔助形成), Xiao-Ping Shen 等人^[64] 已有討論過, 並且可以發現光子-電子轉換效應 (photon-to-electron conversion efficiency) 與光效應 (photonic performance) 會因為直徑的下降 (或結構奈米化的影響) 面積的增加而有增強的效果^[60], 故 One dimensional ZnO nanostructure arrays 相對於一般 ZnO films 而言, 有更強的光學性質: 以下是 ALD ZnO 製程相關結果的 PL 分析討論。

(1) ALD ZnO film 與接著介面的關係:

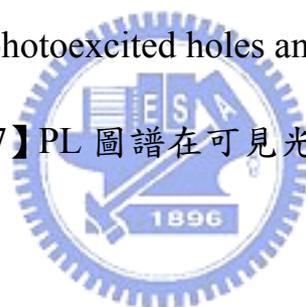
比較 Thermal ALD ZnO 製程成長在 Ti 墊層 / Si substrate 與直接成長在 Si substrate 上。結果如【圖 6-46】、【圖 6-47】所示 (ALD-ZnO the room temperature Photoluminescence spectra 條件: 入射源是 325nm He-Cd Laser, 25mW, spot size 100um)。

【圖 6-46】是 ALD-550 cycles ZnO film 直接成長在 Si substrate 上的 PL 圖譜, $\lambda \text{ (nm)} = 1243.1/\Delta E \text{ (eV)}$, 故由圖譜中我們可以發現 the sharp UV emission centered at around 379 nm, 即在 $\lambda \text{ (nm)} = 379\text{nm}$ 時有最強的信號存在, $\Delta E_g \text{ (eV)} = 3.27 \text{ (eV)}$, 此即 ZnO 的直接能隙訊號位置 (Intrinsic Luminescence)。另外, 可見光區約在 625nm 的

位置(黃紅光區)也有一訊號存在。【圖 6-47】是 ALD-550 cycles ZnO film 成長在鍍有 Ti 墊層的 Si substrate 上的 PL 圖譜，除了 ZnO 的直接能隙訊號在 λ (nm) = 379nm 的紫外光區外，在可見光區也有一訊號峰，約在 λ (nm) = 550nm 位置(黃綠光區)。

比較【圖 6-46】、【圖 6-47】PL 訊號，可以發現訊號峰比(可見光區/UV 光 PL 訊號強度比)，【圖 6-46】是 ALD- ZnO film 直接成長在 Si substrate 上的相對強度明顯大於【圖 6-47】是 ALD ZnO film 成長在鍍有 Ti 墊層的 Si substrate 上的結構。即直接沉積在在 Si substrate 上的結構，在可見光區的訊號比較強，而成長在鍍有 Ti 墊層的 Si substrate 上的結構可見光區的訊號相對直接能隙訊號(UV 光區)小很多。ZnO 材料在可見光區的 PL 訊號，主要是因電子由價帶躍遷至二價氧缺陷位置而再結合(Recombination)產生^[56]。故若 ZnO 材料的可見光區 PL 訊號強度相對於 ZnO 直接能隙訊號的 UV 光訊號越強，即表示 ZnO 結構中二價氧的缺陷越嚴重。造成的原因，主要是由於 Si substrate(diamond 晶體結構)與 ZnO(wurtzite 晶體結構)film 的有不同的晶體結構，故界面處兩材料晶格常數的 Lattice Mismatch 高達 18.6%^[50](如【圖 2-4】)；界面處嚴重的 Lattice Mismatch 對於結構中的缺陷濃度會有顯著的增加，這可由 PL 可見光區域有較強的訊號峰明顯發現。

此外，若是 ALD ZnO film 成長在鍍有 Ti 墊層的 Si substrate 上的結構，於 ZnO 與 Ti 墊層的介面可能會有 Zn_2TiO_4 的化合物形成^[49]，這也可配合【圖 6-32】Highly order 250 cycles ALD-ZnO nanotube arrays TEM 影像觀察；【圖 6-32】在 Ti 墊層與 ZnO nanotube 間明顯有新介面產生。相較於 Si 與 ZnO 的 Lattice Mismatch 高達 18.6%，於介面處形成的 Zn_2TiO_4 與 ZnO 都是 Hexagonal wurtzite structure (纖鋅礦) 的結構，故界面處造成的 Lattice Mismatch 會非常小^{[49][50]}，這也可由文獻^[67]中可以發現，成長在 GaN films 的 ZnO nanorod arrays，因為晶格 match，故幾乎沒有 photoexcited holes and singly ionized oxygen vacancies。所以【圖 6-47】PL 圖譜在可見光區的訊號峰強度沒有【圖 6-46】明顯。



(2) ZnO nanostructure arrays 的 PL 訊號討論：

【圖 6-49】是 One-Dimensional ALD 550 cycles ZnO nanorod arrays 的 PL 圖譜 (以 NaOH 0.4wt% 處理 1 小時，如【圖 6-18】(C)、【圖 6-19】(A)(B) 所示)；首先如同 ZnO film 的 PL 訊號圖譜，【圖 6-47】也是明顯存在兩個訊號峰：即 the sharp UV emission centered at around 379 nm (ZnO 直接能隙訊號位置) 和可見光區內的 the (small) luminescence centered at around 480 nm。由文獻^[64]中可以得知，在 480 nm 的 peak 可能是由於 ZnO 本質結構中氧和鋅的空隙 (lattice defects

related to oxygen and zinc vacancies)、空際氧、或稱二價氧缺陷 (oxygen-vacancy)和間隙氧(interstitial oxygen)間的躍遷(transition) 所造成。【圖 6-49】PL spectra 有非常 sharp UV emission, FWHM (The full-width at half-max.) = 66.3 meV, 且訊號峰比 Intrinsic luminescence / Extrinsic luminescence (可見光區) = 18881/2864 = 6.59, 故可以推斷 ALD 製程形成的 highly order ZnO nanorod arrays 有非常低的 defects, 否則 defects 的存在會影響到 UV emission 而使 UV emission 變寬。且【圖 6-49】一維奈米化後, 可見光區訊號相對於【圖 6-47】film 的結構, 有往藍光區偏移的現象; 故 highly order ZnO nanostructure arrays, 強的 intrinsic luminescence 與偏藍綠光區的 extrinsic luminescence, 皆證明此結構有利於在短波長的發光元件與此外激光的二極管的應用研究上。

【圖 6-50】是利用 High order 250 cycles ALD-ZnO nanotube arrays 為試片進行分析 (以 NaOH 0.1wt%處理 1 小時, SEM 影像如【圖 6-27】、【圖 6-28】(A) 所示), 與【圖 6-49】比較, 在原本 379 nm (UV emission) 與可見光區的 480 nm 兩 PL 訊號中間, 仍有其他的 PL 訊號存在, 這可以配合【圖 6-48】來解釋。【圖 6-48】是 AAO template 的 PL 訊號, AAO 本身是利用電化學反應將 Al (Al bulk 或 Al film) 形成 Al₂O₃ nanotube arrays, 其最強的訊號很寬, 是在可見光區 425 nm

的位置。故存在於 380nm 與 480nm 之間的訊號應該是由於試片製程上仍有未移除的 AAO template 所提供。

【圖 6-51】以 NaOH 0.4wt% 處理 1 小時後 Highly order 250 cycles ALD-ZnO nanotube arrays (如【圖 6-30】(A)(B) 所示) 的試片來進行分析的 PL 圖譜。當 AAO template 儘可能完全移除後，ZnO nanotube arrays 的 PL 圖譜會類似【圖 6-49】 ZnO nanorod arrays 的訊號，但由於 ALD-ZnO nanotube arrays 因為製程的複雜化、加上本身結構上造成移除處理的困難，故仍有些許 Al_2O_3 的殘留，【圖 6-52】當 ALD-ZnO nanorod and nanotube arrays 兩 PL 訊號合成比較，更可以發現 ALD-ZnO nanorod arrays 由於製程處理上的優勢，相對於 ALD-ZnO nanotube arrays 的結構來說有更好的 PL 訊號表現。

第七章 結論

將第六章的結果與討論做條例式的整理，我們可以得到以下的結論：

(1) 關於模板的製程，硫酸為反應溶液相較於草酸，在同濃度下可以形成更高密度且小孔徑的 AAO template，但須恆溫 10°C 的環境下進行避免反應過激烈而使模板破壞。

(2) 鍍上 TaN 墊層後的結構，配合電化學陽極氧化處理可順利製造出高密度、大範圍之奈米點陣列，並配合 ESCA 分析做結構鑑定，發現 TaN 墊層在被 AAO template 的 Al₂O₃ 管壁底部所覆蓋的區域因為管壁太高，電流與反應溶液不易與 TaN 接觸而 TaN 不易氧化；但位於 AAO template 管中心內部底層的 TaN 墊層會因 AAO template nanotubes 的 barrier layer 太薄，使提供的電壓（類似驅動力）可通過 barrier layer 且足夠使 Ta⁵⁺ 與 O²⁻ 相互擴散而接觸反應，而形成的 nanodot 會超過原本的 TaN 介面的高度、且由 ESCA 分析發現局部氧化成 Ta₂O₅，氧化程度隨越靠近表面越嚴重，此都是因為陽極處理時提高的高電場導致交互擴散而造成。

(3) 以原子層氣相沉積技術可在低溫下（最低的製程溫度約 200°C）將氧化鋅順利沉積於高深寬比的模版內，將 AAO 模板移除後即可得到成長在矽基材上的高順向性一維氧化鋅奈米結構陣列，依

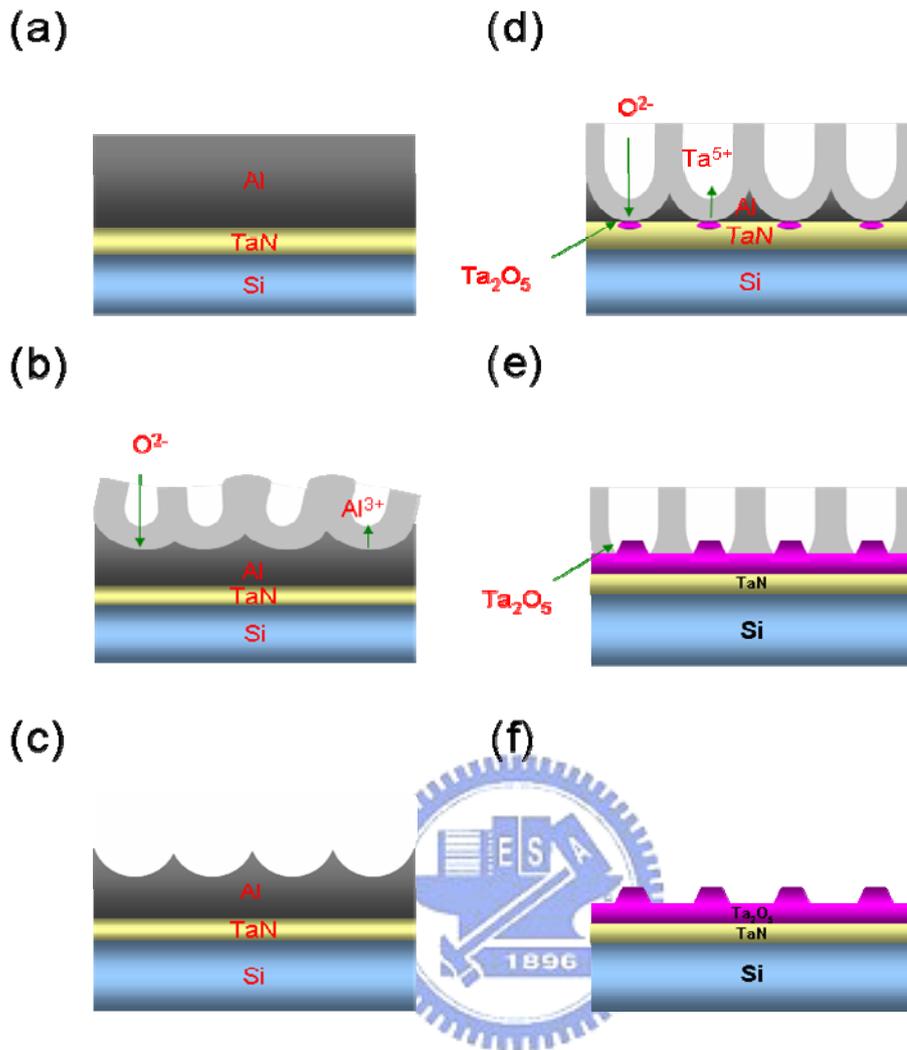
不同的 cycles 可以控制形成的是奈米柱矩陣或奈米管矩陣。此外，polish 步驟對 ZnO nanotube arrays 製程影響很大：低於 200cycles 往往因管壁太薄、介面強度不足而易斷裂或掏空，300cycles 則氧化鋅奈米內管直徑太小、使 polish 步驟完表面開口效果是嚴重的問題；而 250cycles 是目前製程參數下最好的 ZnO nanotube arrays。

(4) SEM 影像配合 ESCA 觀察，討論製程對於奈米結構得影響，可以發現：相較於 ALD-ZnO nanorod arrays 的結構，ALD-ZnO nanotube arrays 因為製程的複雜化、加上本身結構上造成移除不易，故在高 Binding Energy 的位置會有 -OH、 Al_2O_3 的 O1s 訊號存在。若處理的移除液 (0.1wt% NaOH) 濃度太低會有 Al_2O_3 的 O1s 的訊號，即 AAO 仍未移除開乾淨，若處理的移除液 (0.4wt% NaOH) 濃度較高，表面殘留的 -OH 的訊號相較於氧化鋅的 O 1s 強烈，所以製程上對於 ALD-ZnO nanotube arrays 的影響較大，處理也較困難。

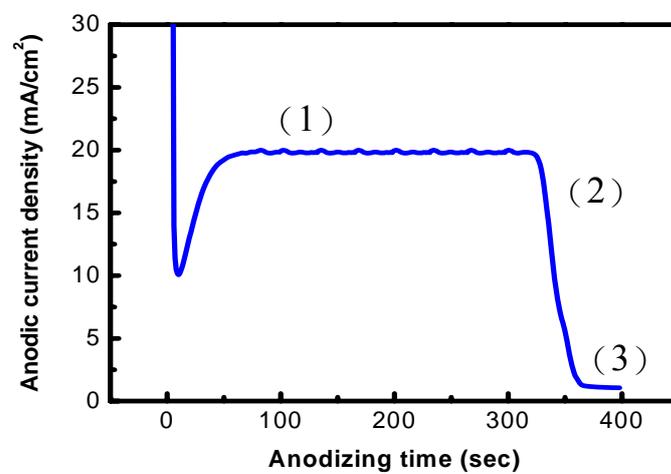
(5) 利用 PL 作分析與觀察，首先比較薄膜結構，直接沉積在 Si substrate 上的結構，在可見光區的訊號比較強，而成長在鍍有 Ti 墊層的 Si substrate 上的結構可見光區的訊號相對直接能隙訊號 (UV 光區) 小很多，造成的原因主要是由於 Si substrate (diamond 晶體結構) 與 ZnO (wurtzite 晶體結構) film 的有不同的晶體結構，故界面處兩材料晶格常數的 Lattice Mismatch 高；而鍍有 Ti 墊層的 Si substrate

結構，於 ZnO 與 Ti 墊層的介面可能因為有 Zn_2TiO_4 的化合物形成， Zn_2TiO_4 與 ZnO 都是 Hexagonal wurtzite structure (纖鋅礦) 的結構，故界面處造成的 Lattice Mismatch 會非常小；界面處嚴重的 Lattice Mismatch 對於結構中的缺陷濃度會有顯著的增加，所以會在 PL 可見光區域有相對較強的訊號峰。

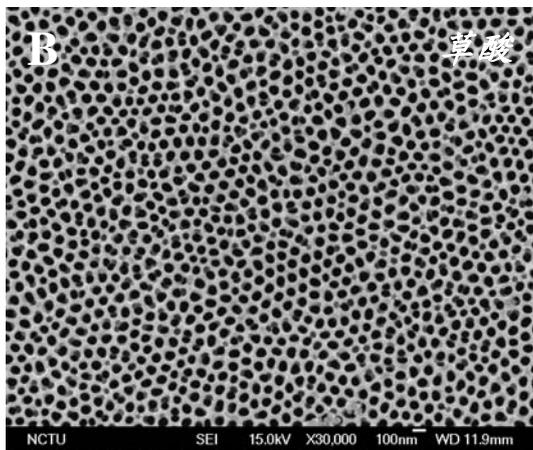
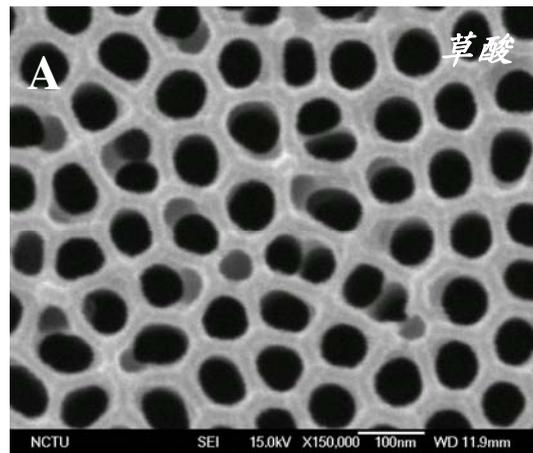
(6) 利用 PL 作分析與 SEM 觀察，可以發現此製程方式不但克服的模板法的最大問題、保留模版法的優點 (大面積、製程時間短、便宜簡便、高順向性)，所形成高 surface to volume 的結構與高密度的陣列造成的共振效應，使 UV 訊號峰相對於薄膜結構更強，且一維氧化鋅奈米陣列可見光區的訊號位於藍綠光區域；此外以原子層氣相沉積製程所形成的一維氧化鋅奈米矩陣雜質含量低、品質好且製程溫度低，這些優點相信對於一維氧化鋅奈米陣列應用在發光元件、紫外激發光二極管的材料選擇與製程，提供了另一個方向。



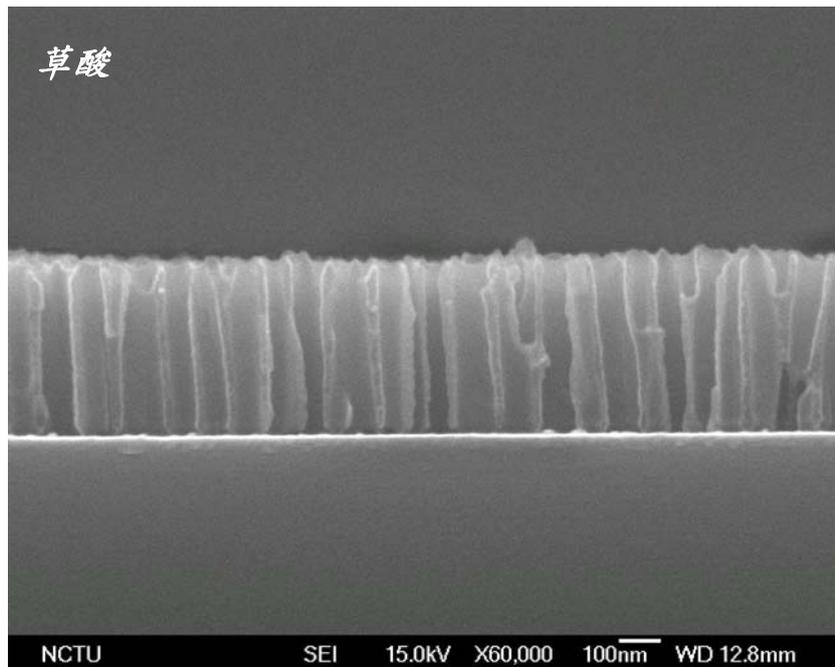
【圖 6-1】 Highly order Ta_2O_5 nanodot arrays



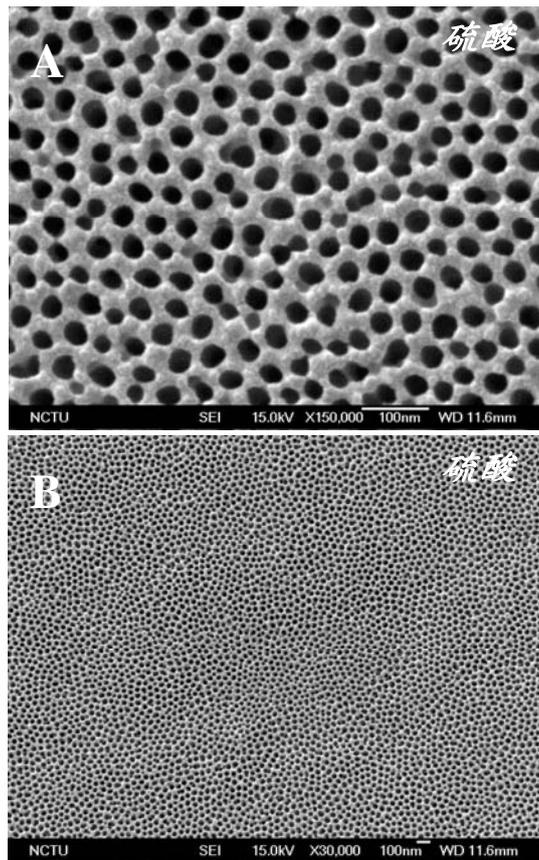
【圖 6-2】 結構 (a)，AAO template 定電壓反應的 I-t curve



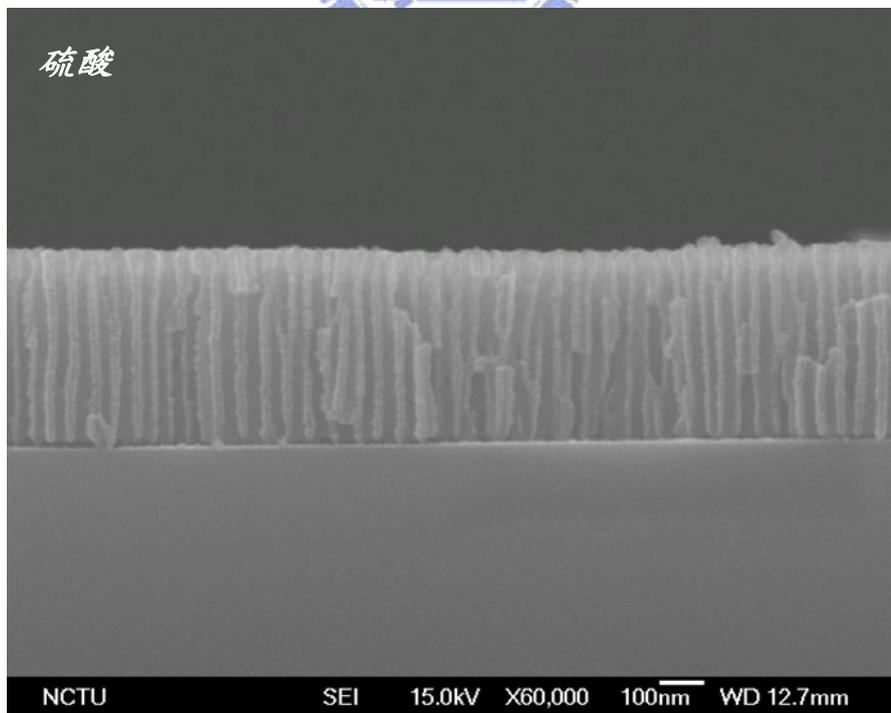
【圖 6-3】(A) (B) 草酸 AAO ---- Plane view image



【圖 6-4】草酸 AAO ---- Cross section image

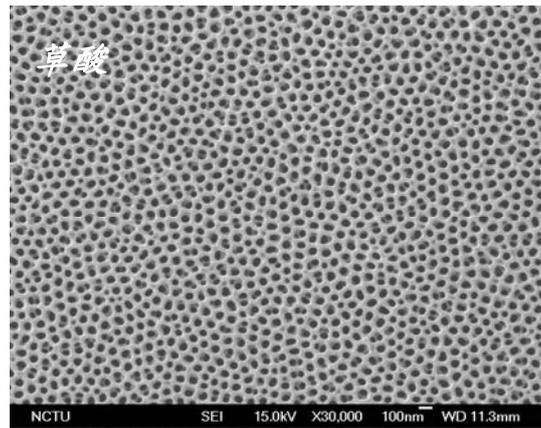


【圖 6-5】(A) (B) 硫酸 AAO ---- Plane view image

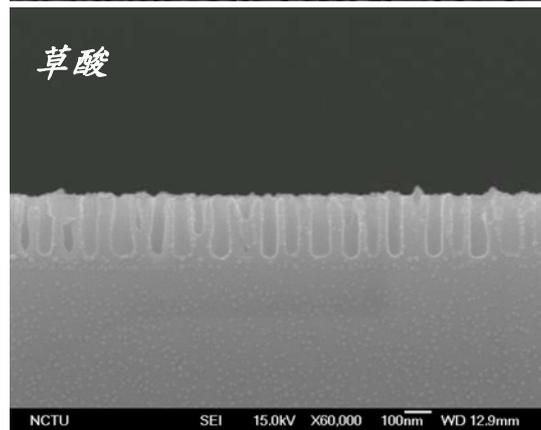


【圖 6-6】硫酸 AAO ---- Cross section image

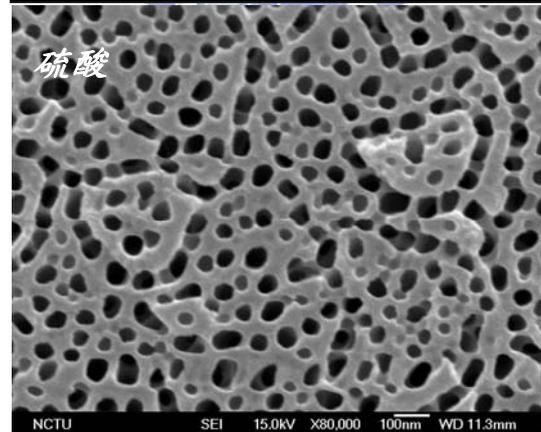
【圖 6-7】



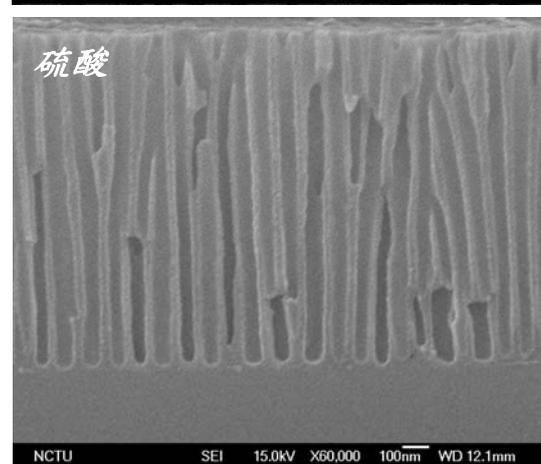
【圖 6-8】



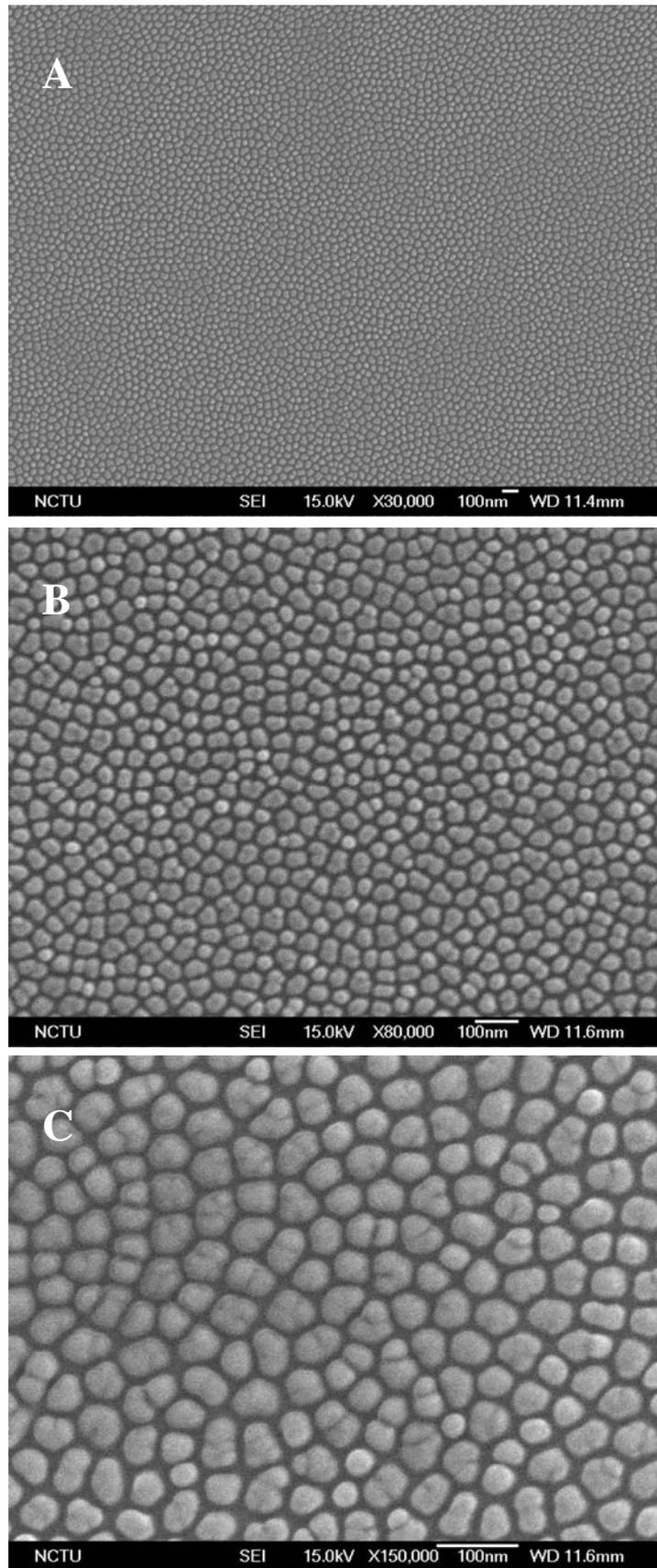
【圖 6-9】



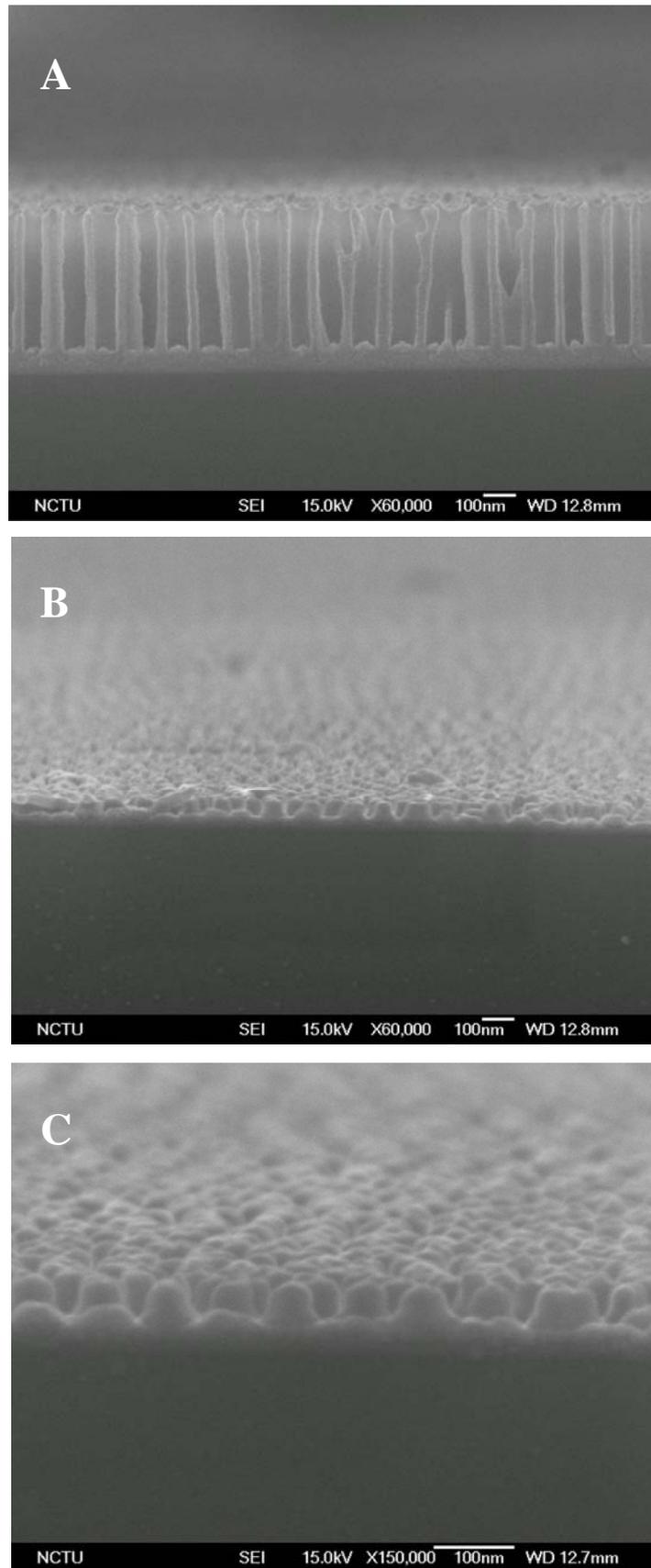
【圖 6-10】



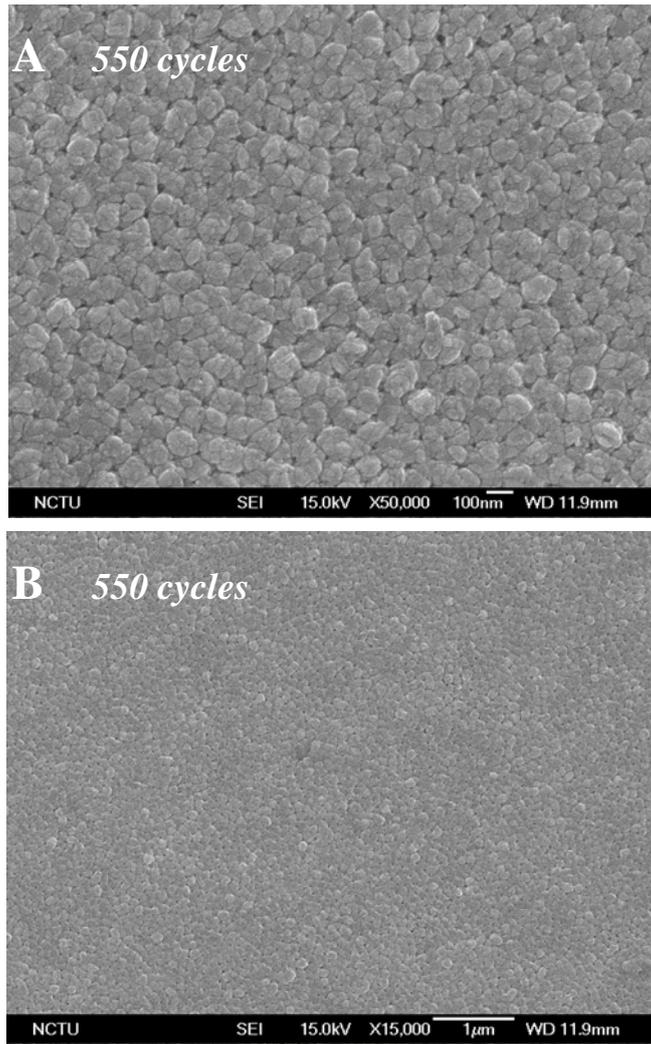
【圖 6-7、8、9、10】 AAO SEM image (玻璃基材)



【圖 6-11】 Highly order Ta₂O₅ nanodot arrays ---- Plane view image

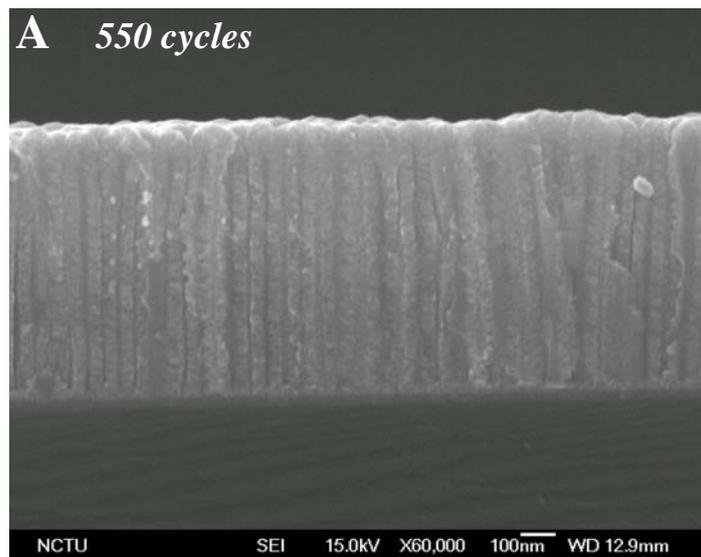


【圖 6-12】 Highly order Ta₂O₅ nanodot arrays ---- Cross section image

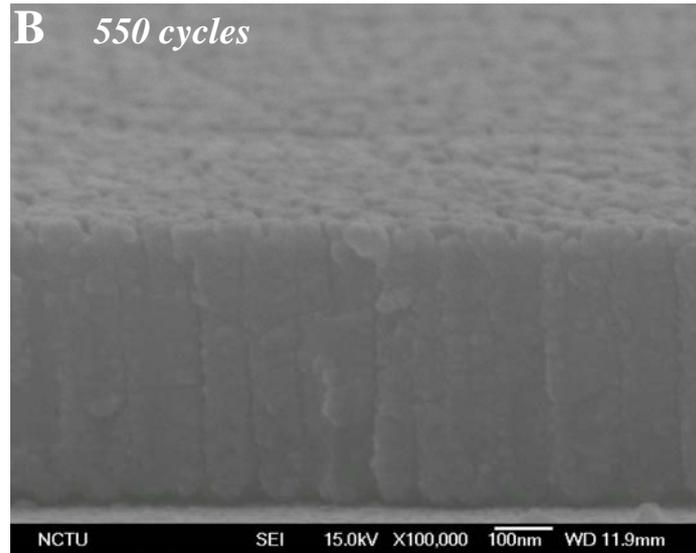


【圖 6-13】(A) (B) ALD-ZnO 沉積於 AAO template

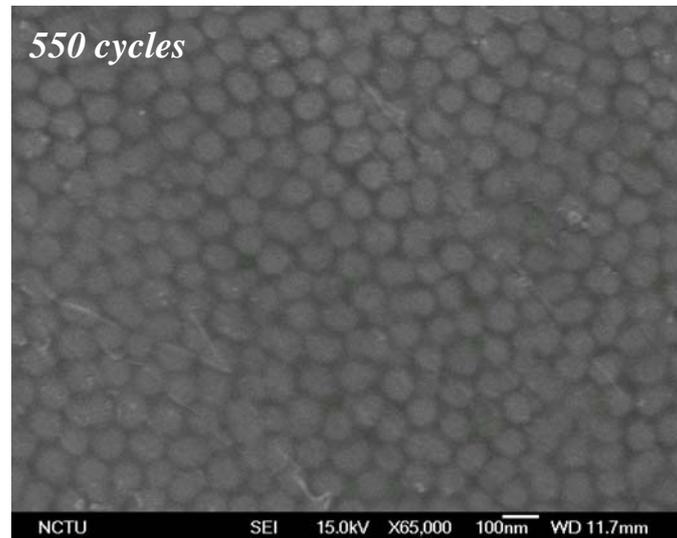
---- Plane view image



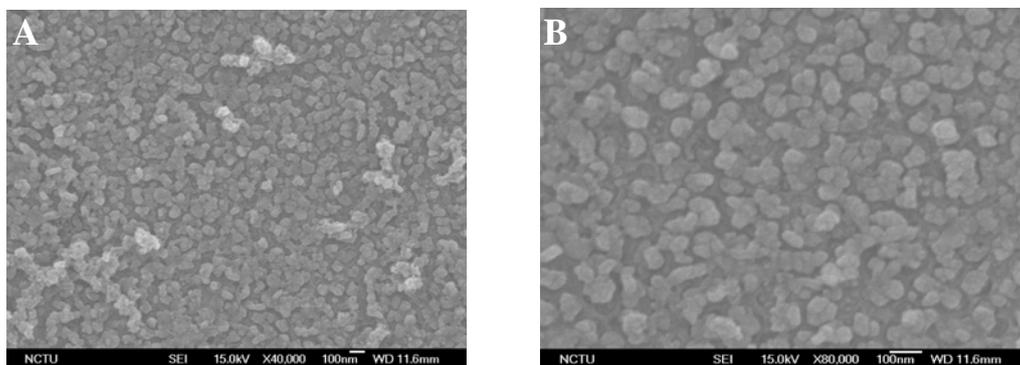
【圖 6-14】(A)ALD-ZnO 沉積於 AAO template ---- Cross section image



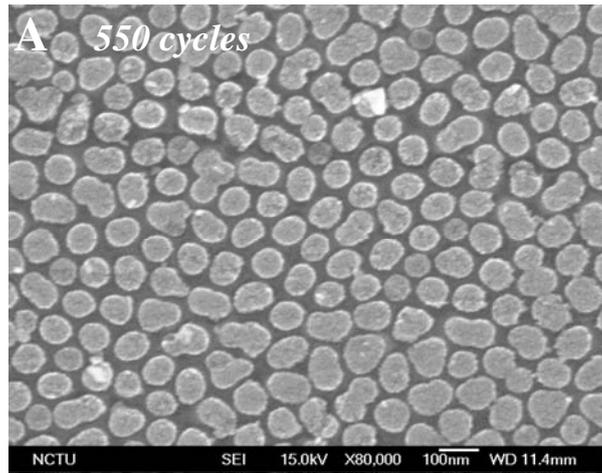
【圖 6-14】(B)ALD-ZnO 沉積於 AAO template ---- Cross section image



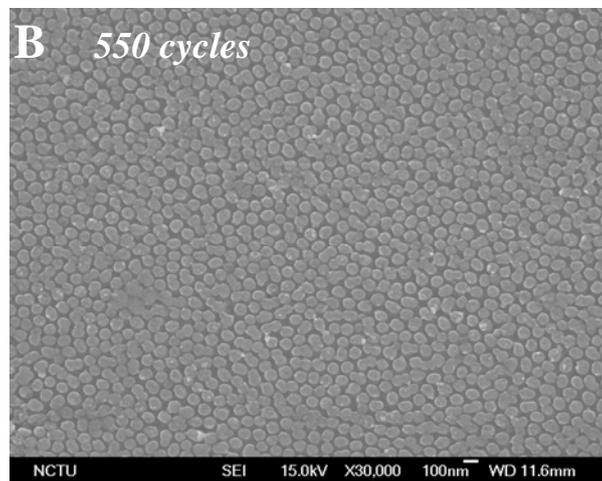
【圖 6-15】ALD-ZnO 沉積於 AAO template，經表面拋光處理



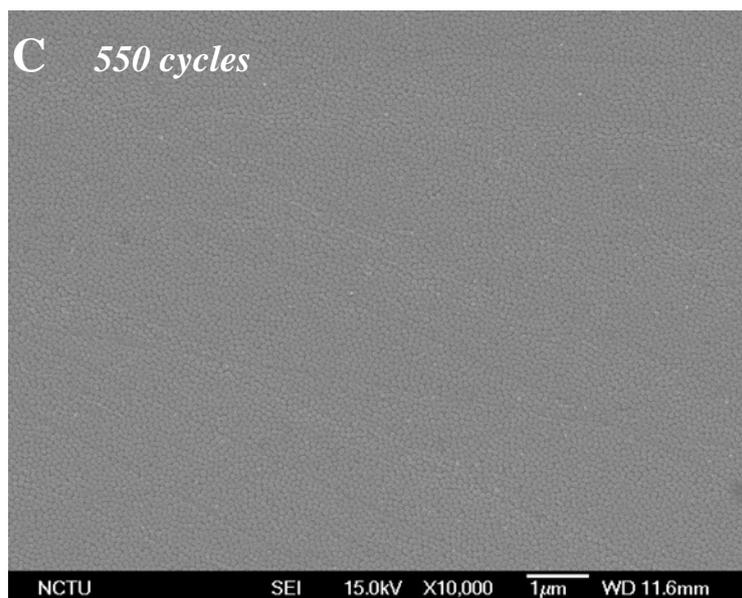
【圖 6-16】：NaOH (aq) 0.1 wt% 處理 (A) 15 分鐘 (B) 25 分鐘



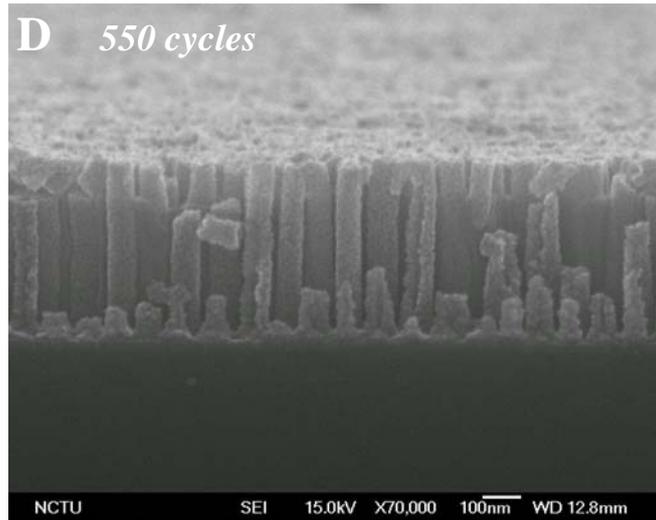
【圖 6-17】(A)ALD-ZnO nanorod arrays(0.1wt%)---- Plane view image



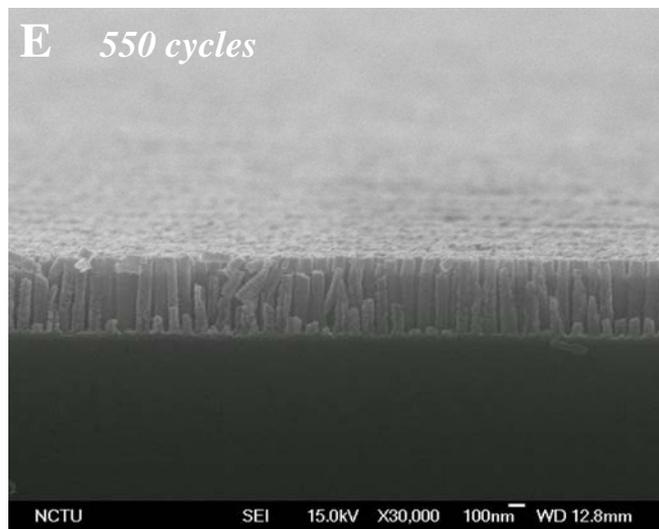
【圖 6-17】(B)ALD-ZnO nanorod arrays(0.1wt%)---- Plane view image



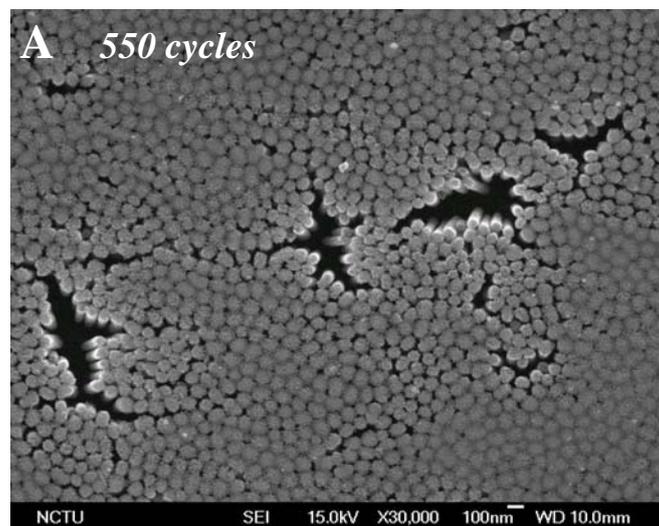
【圖 6-17】(C)ALD-ZnO nanorod arrays(0.1wt%)---- Plane view image



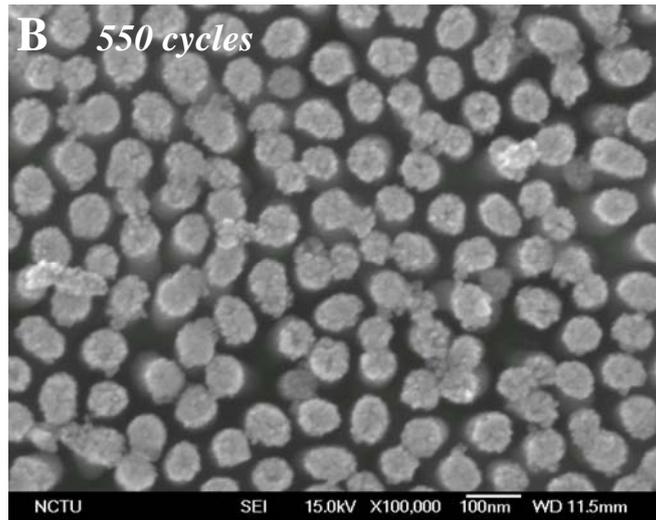
【圖 6-17】(D) ZnO nanorod arrays (0.1wt%) ---- Cross section image



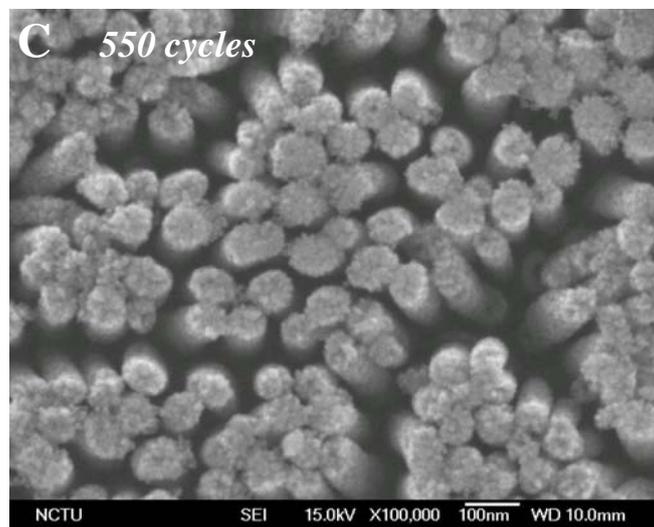
【圖 6-17】(E) ZnO nanorod arrays (0.1wt%) ---- Cross section image



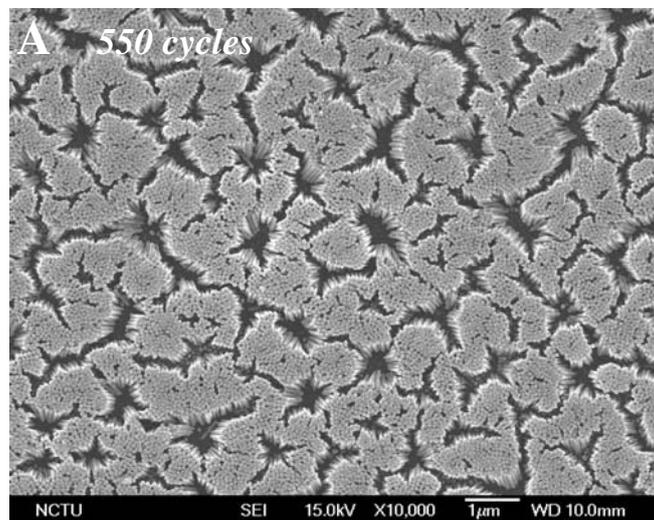
【圖 6-18】(A) ALD-ZnO nanorod arrays (NaOH 0.4wt% + 30 分鐘)



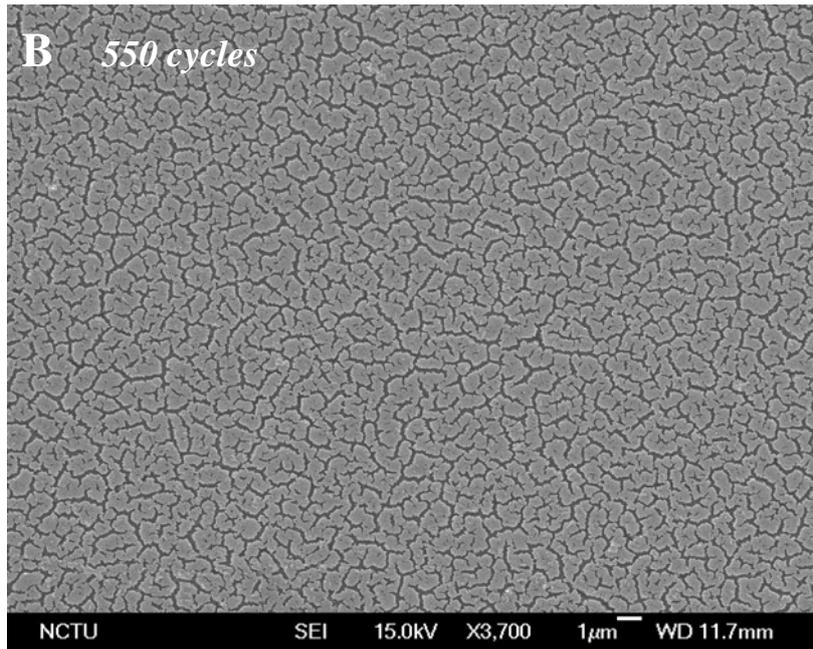
【圖 6-18】(B) ALD-ZnO nanorod arrays (NaOH 0.4wt% + 45 分鐘)



【圖 6-18】(C) ALD-ZnO nanorod arrays (NaOH 0.4wt% + 60 分鐘)

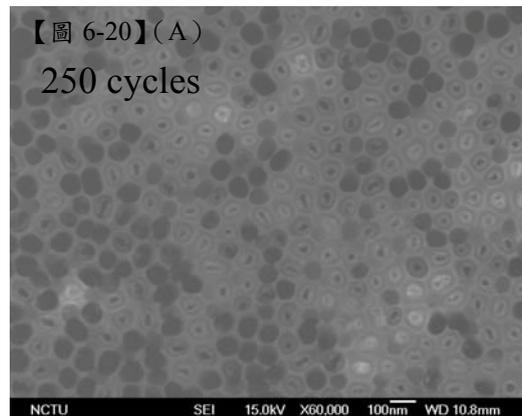
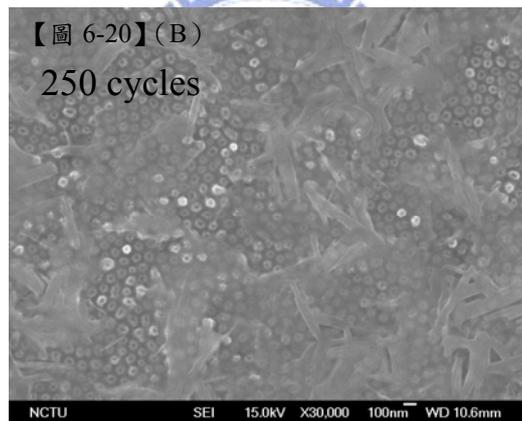


【圖 6-19】(A) ALD-ZnO nanorod arrays (NaOH 0.4wt% + 60 分鐘)



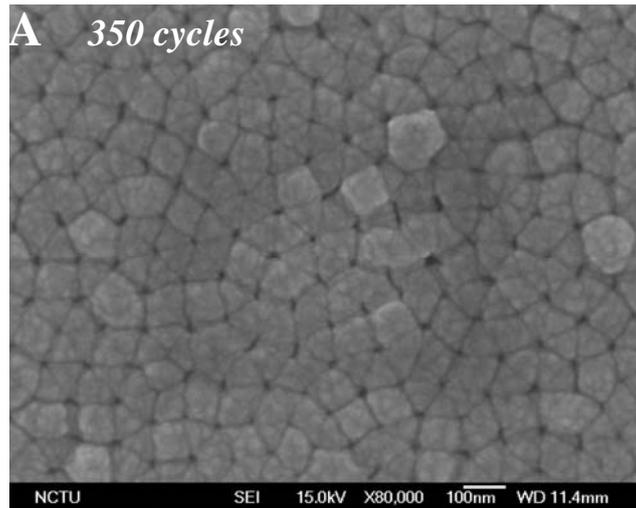
【圖 6-19】(B) ZnO nanorod arrays (NaOH 0.4wt% 1 hr)

----- Plane view image

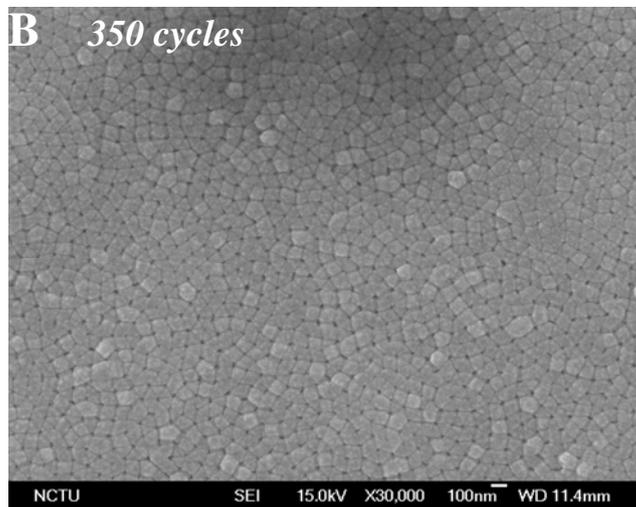


【圖 6-20】(A) (0.4wt% + 超音波震盪處理時間過短，結構 (b))

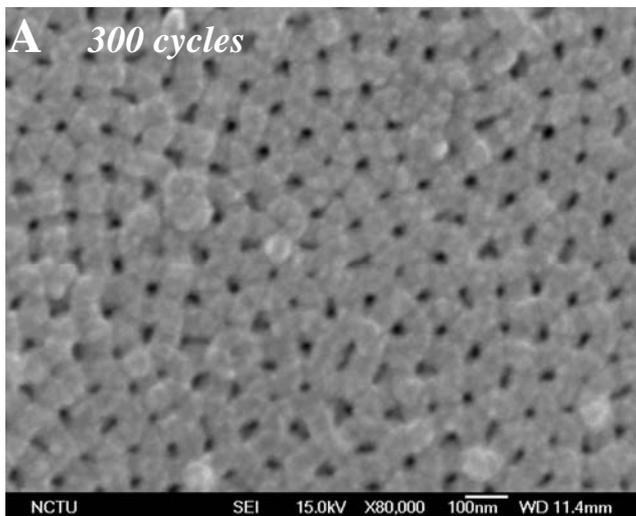
【圖 6-20】(B) (0.4wt% + 超音波震盪處理時間過長，結構 (b))



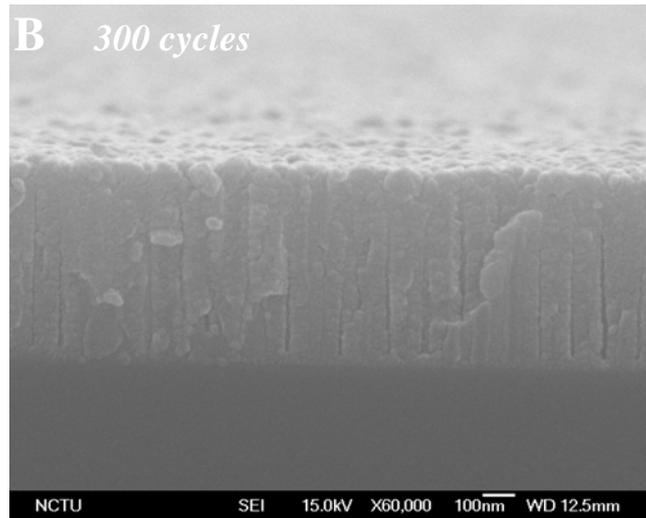
【圖 6-21】(A) ALD-ZnO 沉積於 AAO template ---- Plane view image



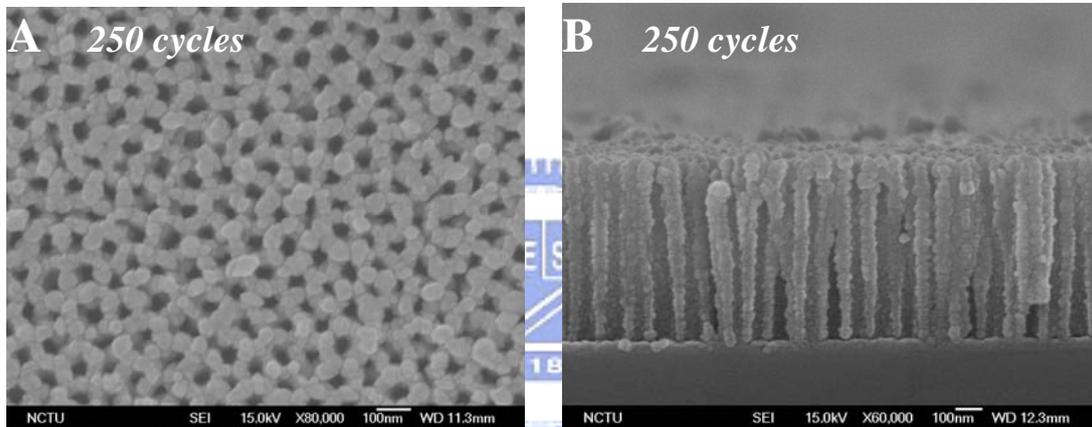
【圖 6-21】(B) ALD-ZnO 沉積於 AAO template ---- Plane view image



【圖 6-22】(A) ALD-ZnO 沉積於 AAO template ---- Plane view image

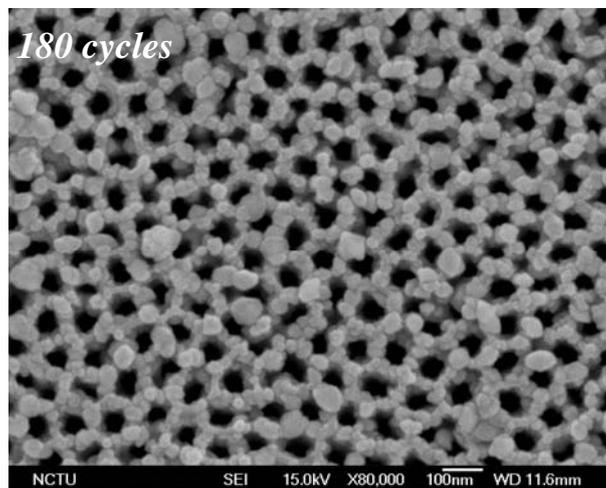


【圖 6-22】(B)ALD-ZnO 沉積於 AAO template ---- Cross section image

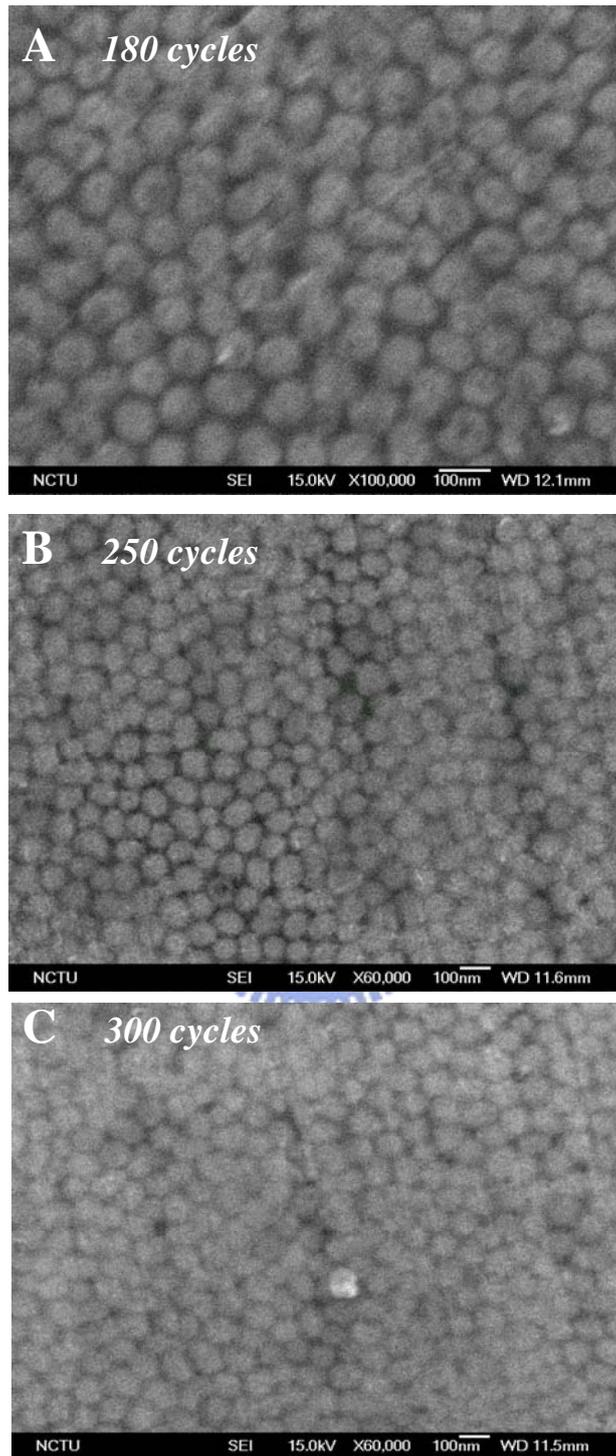


【圖 6-23】(A) ALD-ZnO 沉積於 AAO template ---- Plane view image

(B)ALD-ZnO 沉積於 AAO template ---- Cross section image

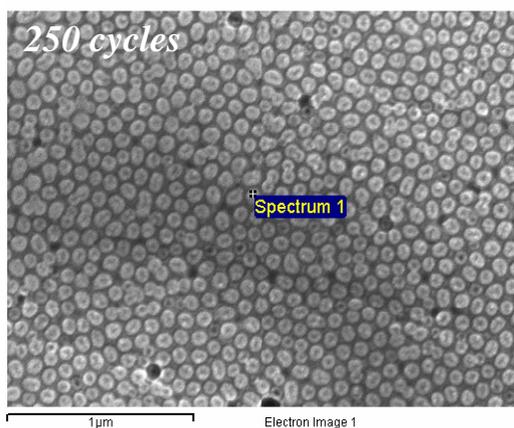


【圖 6-24】ALD-ZnO 沉積於 AAO template ---- Plane view image



【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

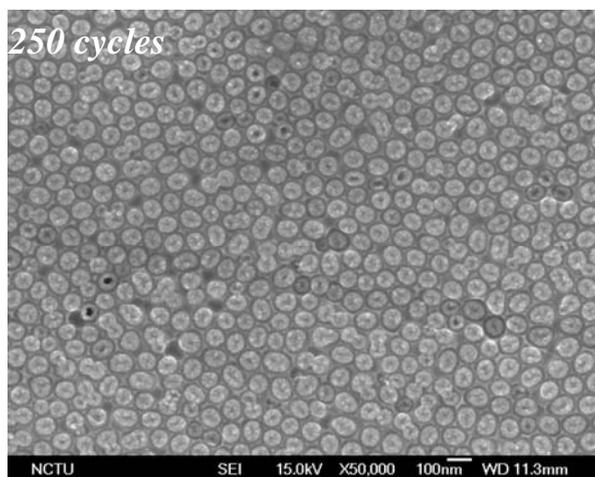


Spectrum processing : No peaks omitted
 Processing option : All elements analyzed
 (Normalised)

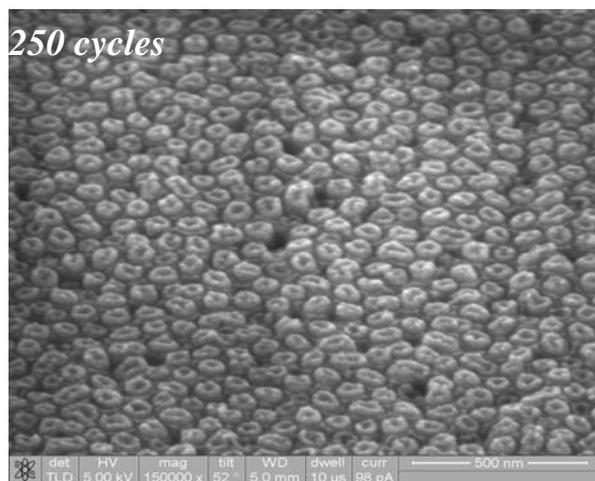
Number of iterations = 3

Element	Weight%	Atomic%
O K	29.96	52.88
Al K	8.75	9.16
Si K	19.75	19.86
Ti K	1.00	0.59
Zn L	40.53	17.51
Totals	100.00	

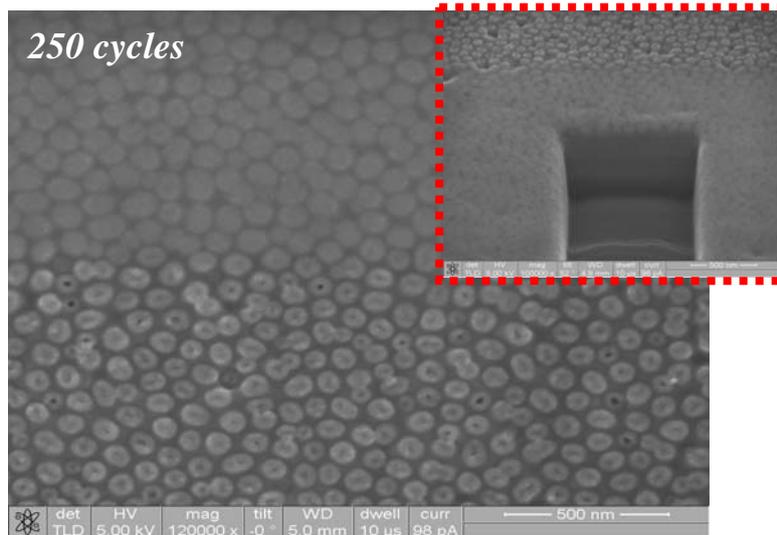
【圖 6-26】 300 cycles ALD-ZnO nanotube arrays (0.1wt%)



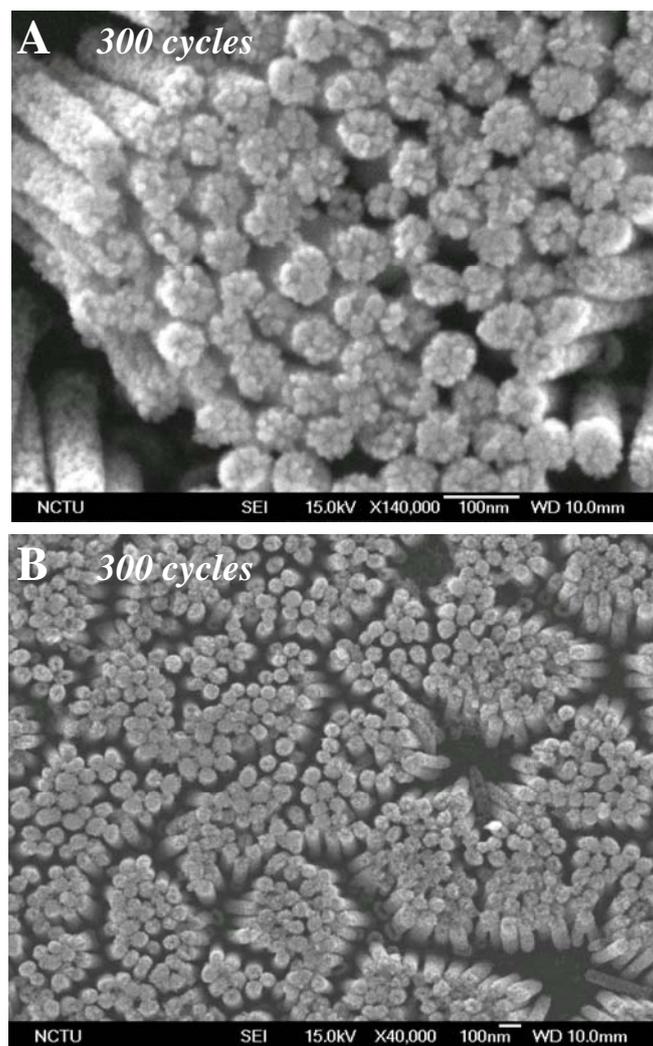
【圖 6-27】 250 cycles ALD-ZnO nanotube arrays (0.1wt%)



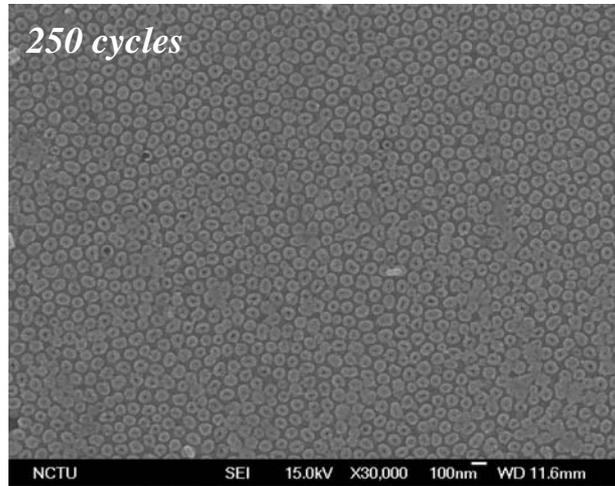
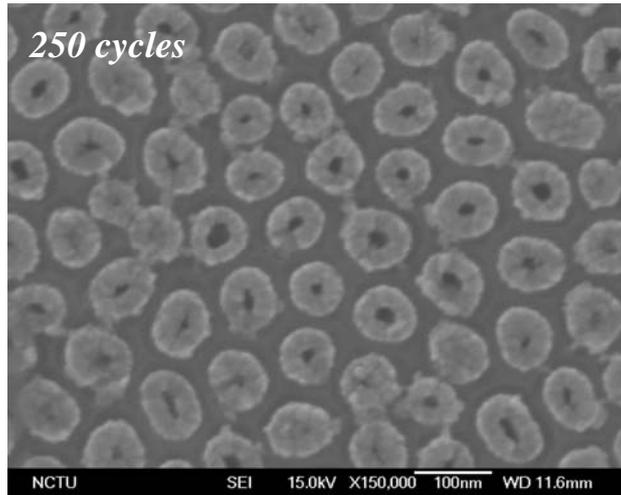
【圖 6-28】(A) (Focus ion beam) ALD-ZnO nanotube arrays (0.1wt%)



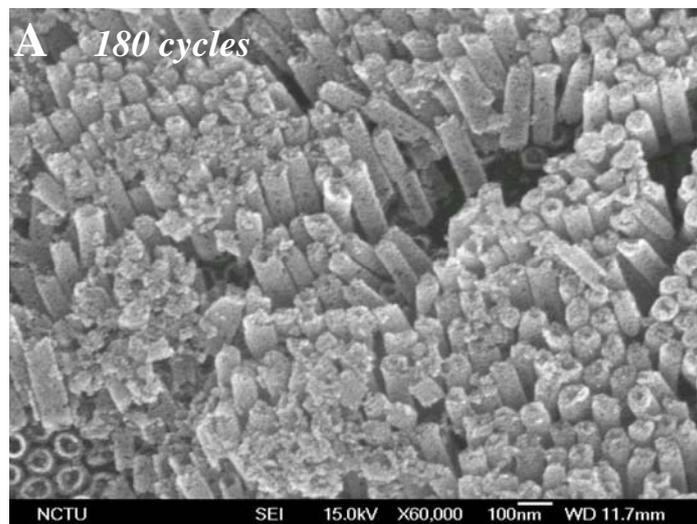
【圖 6-28】(B) Try：利用 FIB 處理 ALD-ZnO nanotube arrays 表面

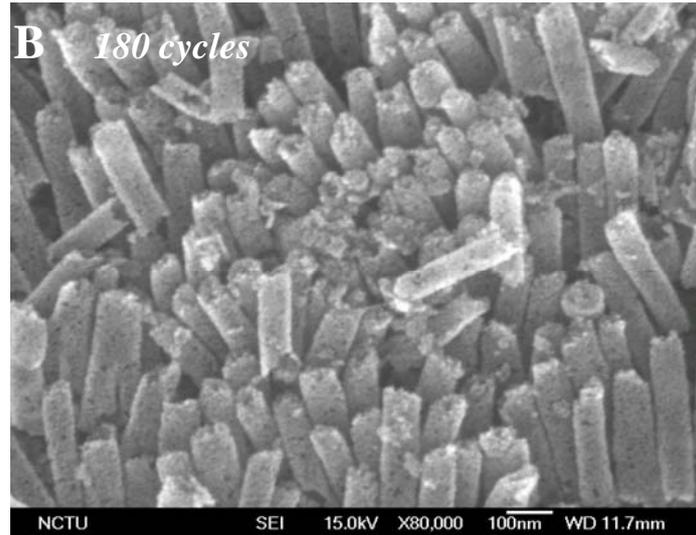


【圖 6-29】(A) (B) 300 cycles ALD-ZnO nanotube arrays (0.4wt%)

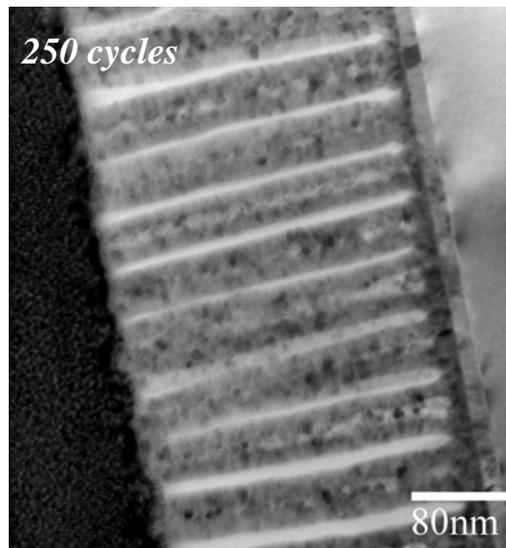


【圖 6-30】(A) (B) ALD-ZnO nanotube arrays---- Plane view image

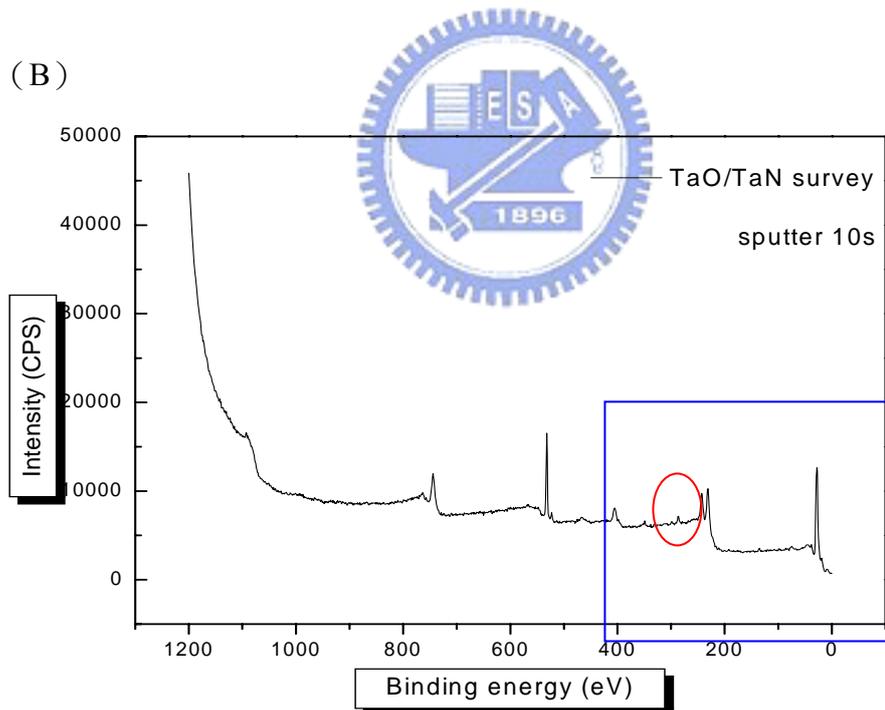
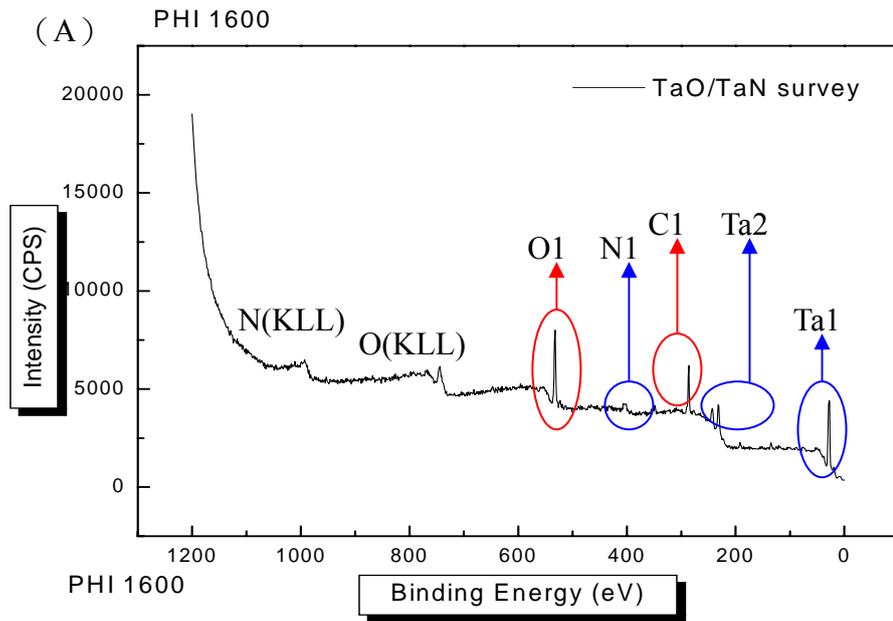




【圖 6-31】(A) (B) 180 cycles ALD-ZnO nanotube arrays (0.4wt%)

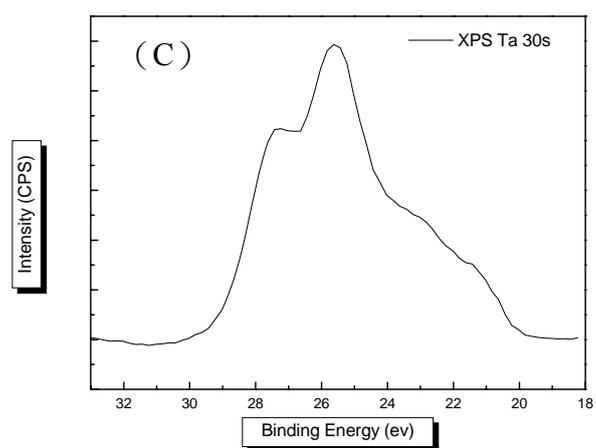
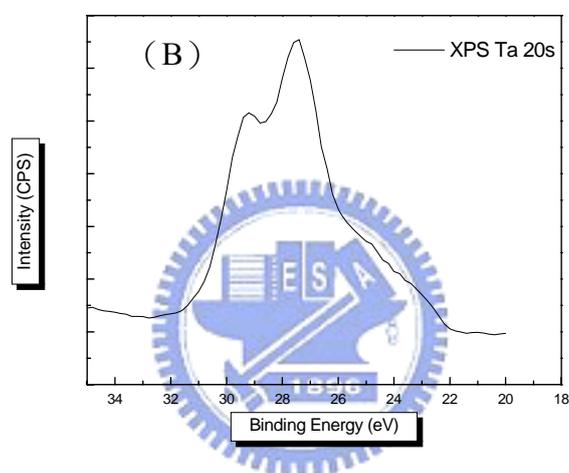
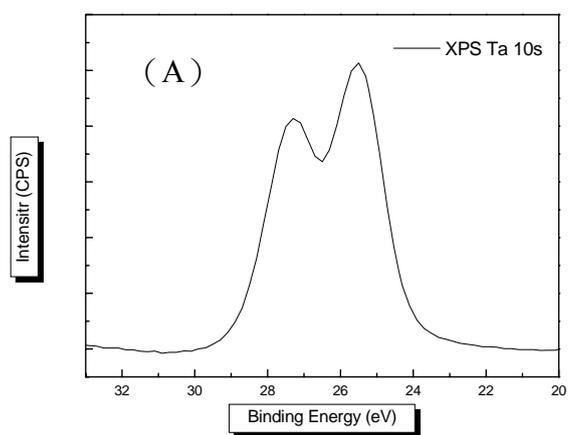


【圖 6-32】ALD-ZnO nanotube arrays TEM Image



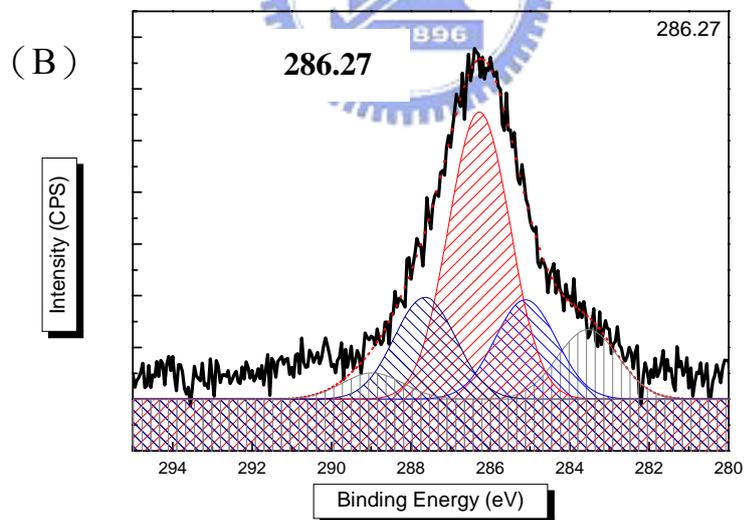
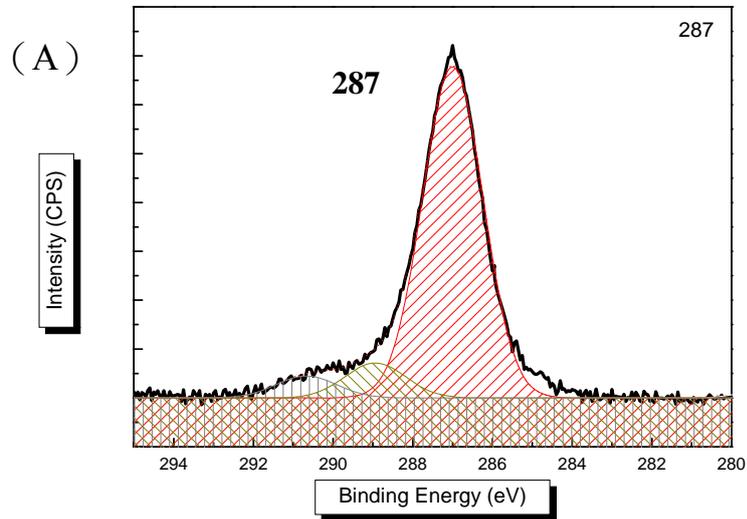
【圖 6-33】 Highly order Ta₂O₅ nanodot arrays : XPS-survey

(A) before sputter (B) sputter 10s



【圖 6-34】 (A) sputter 10s (B) sputter 20s (C) sputter 30s

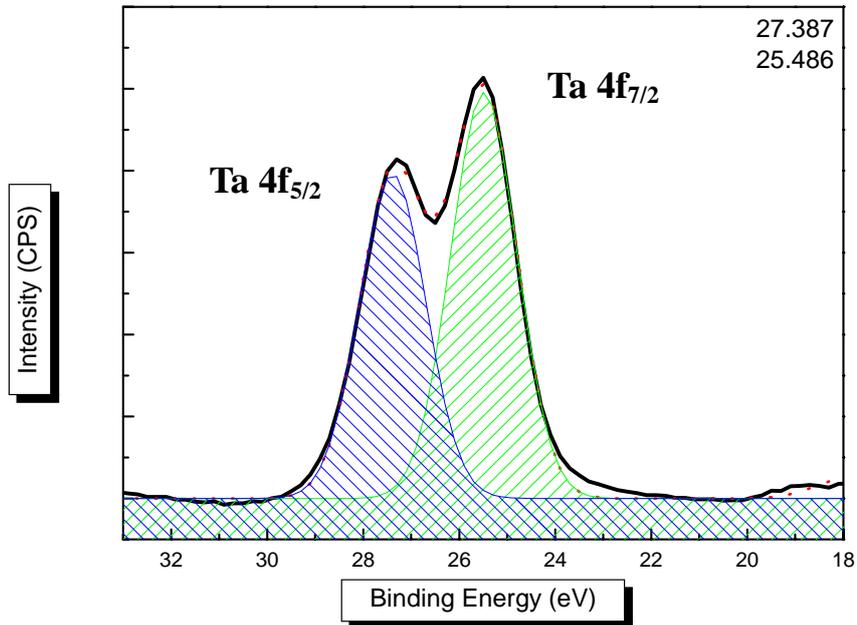
Highly order Ta₂O₅ nanodot arrays : XPS-multiplex



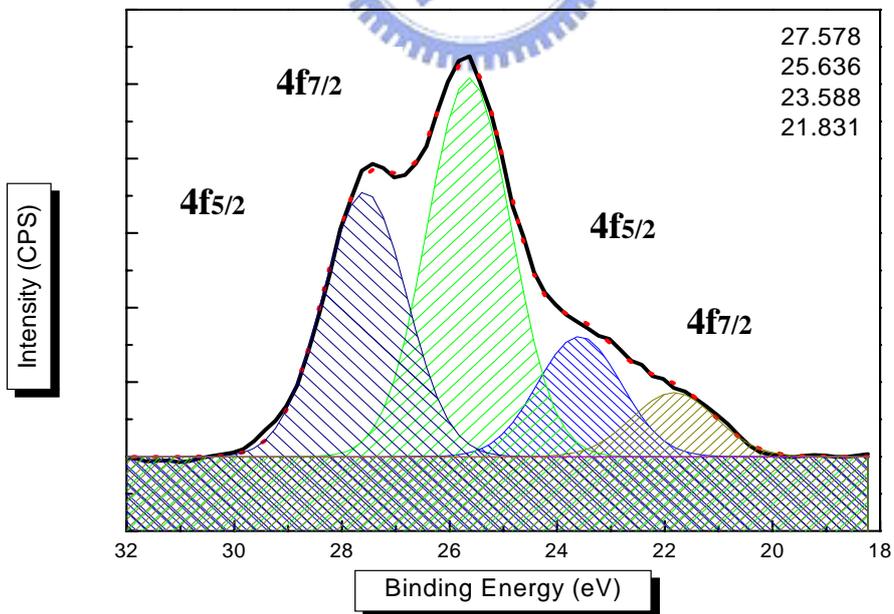
【圖 6-35】

(A) Ta₂O₅ nanotube arrays : sputter 10 秒碳訊號

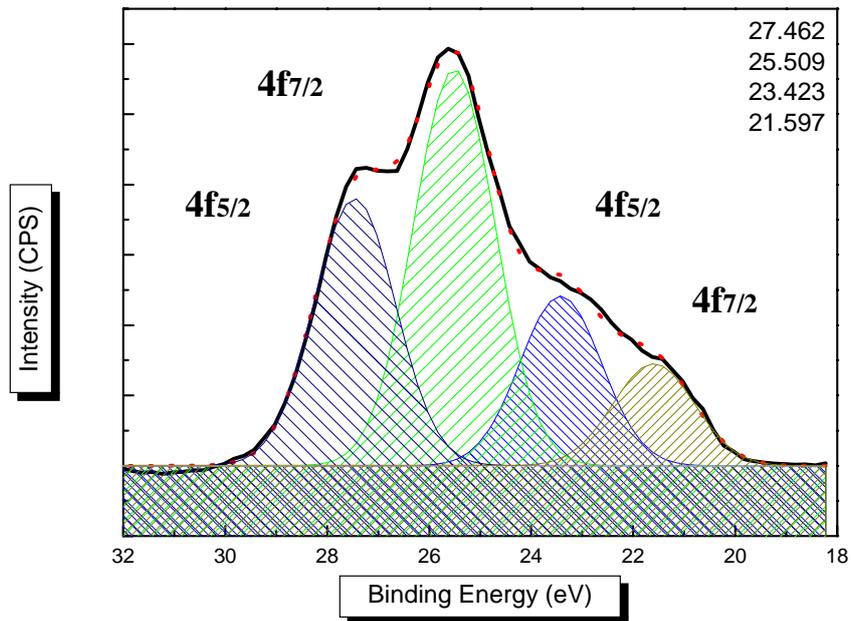
(B) Ta₂O₅ nanotube arrays : sputter 20-30 秒碳訊號



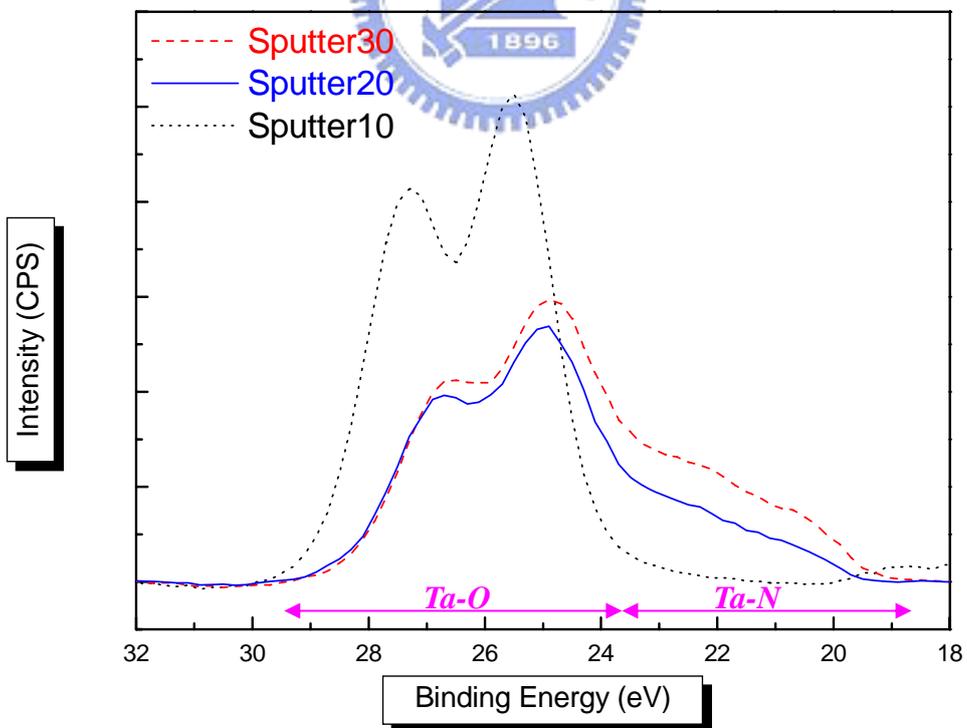
【圖 6-36】(A) Highly order Ta₂O₅ nanodot arrays : XPS-multiplex
(sputter 10s)



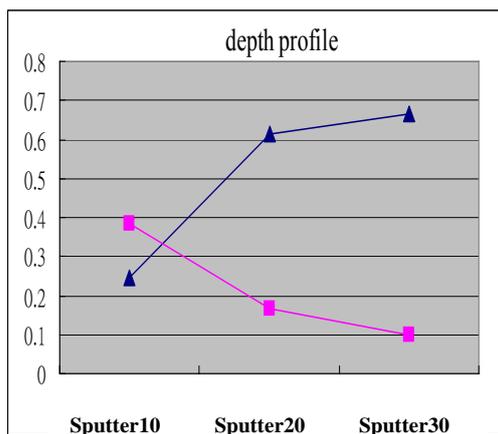
【圖 6-36】(B) Highly order Ta₂O₅ nanodot arrays : XPS-multiplex
(sputter 20s)



【圖 6-36】 (C) Highly order Ta₂O₅ nanodot arrays : XPS-multiplex
(sputter 30s)

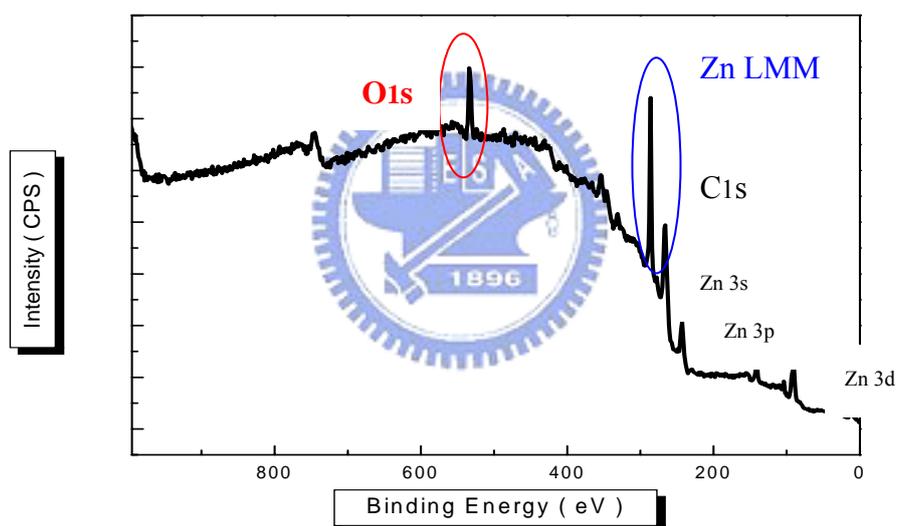


【圖 6-37】 Highly order Ta₂O₅ nanodot arrays : XPS-multiplex

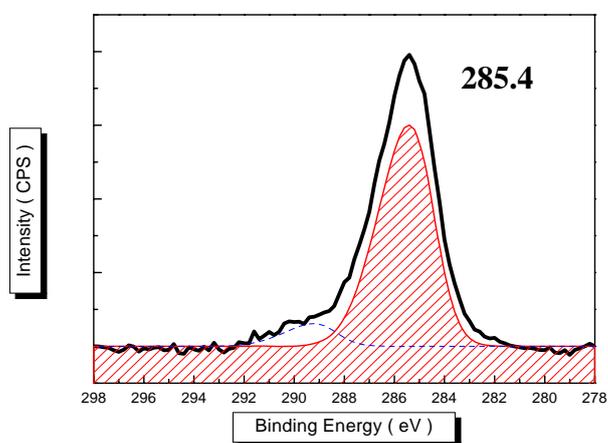


	Sputter10	Sputter20	Sputter30
N1	0.244072	0.61299	0.667118
Cl	0.273327	0.199695	0.213146
O1	0.384981	0.168132	0.099058
Ta1	0.053227	0.015657	0.005393
Ta2	0.044393	0.003526	0.015286

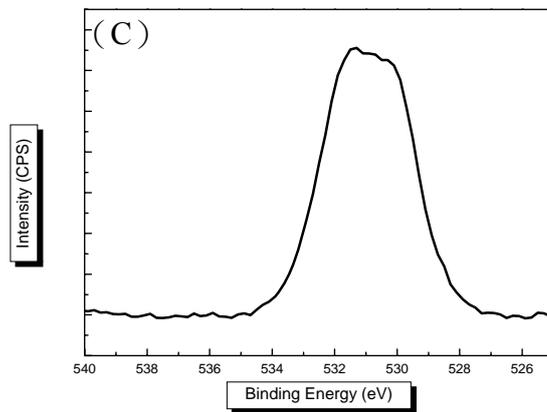
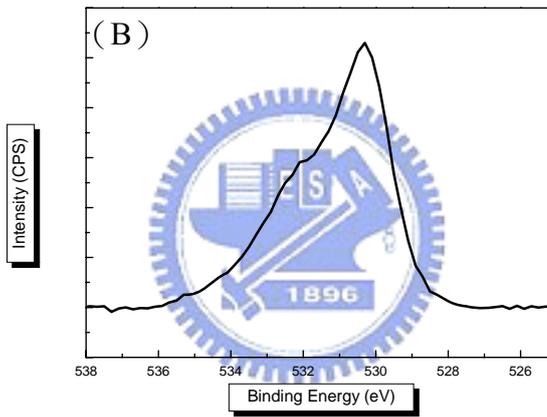
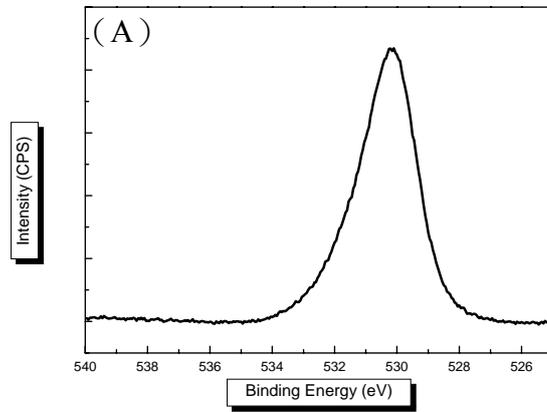
【圖 6-38】 Highly order Ta₂O₅ nanodot arrays : depth profile 定量分析



【圖 6-39】 Highly order ALD-ZnO nanorod arrays : XPS-survey

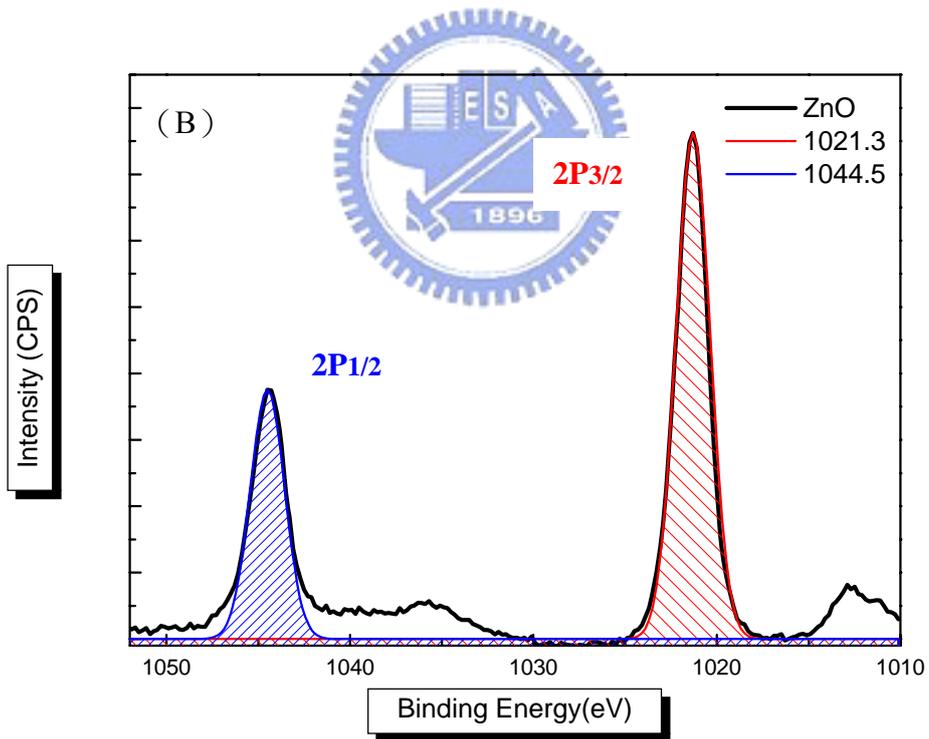
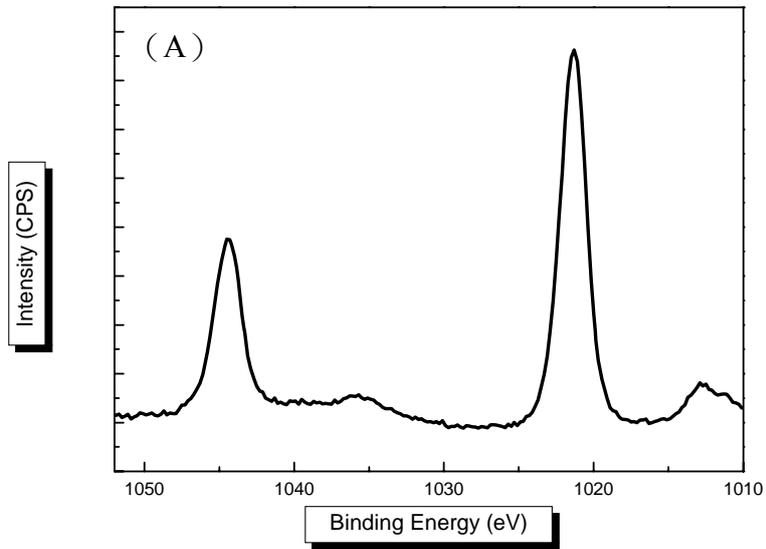


【圖 6-40】 Highly order ALD-ZnO nanorod arrays : 碳訊號校正

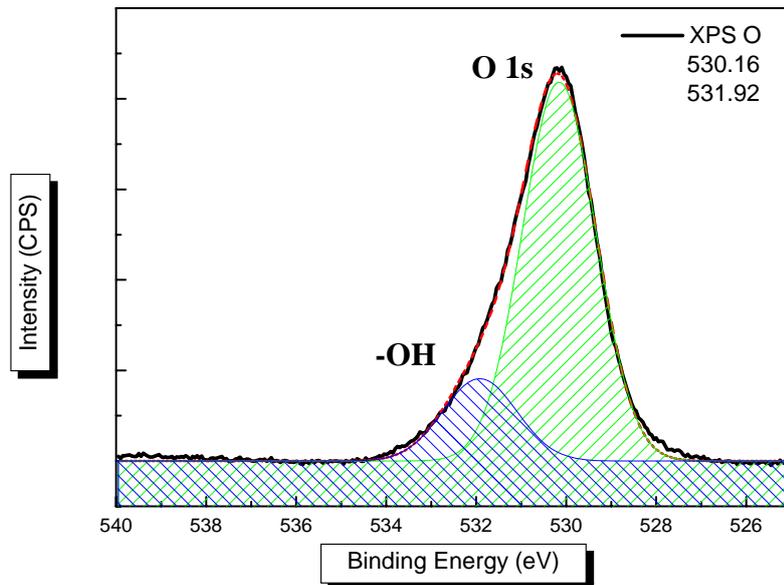


【圖 6-41】 Highly order ALD-ZnO nanotube arrays : XPS-O multiplex

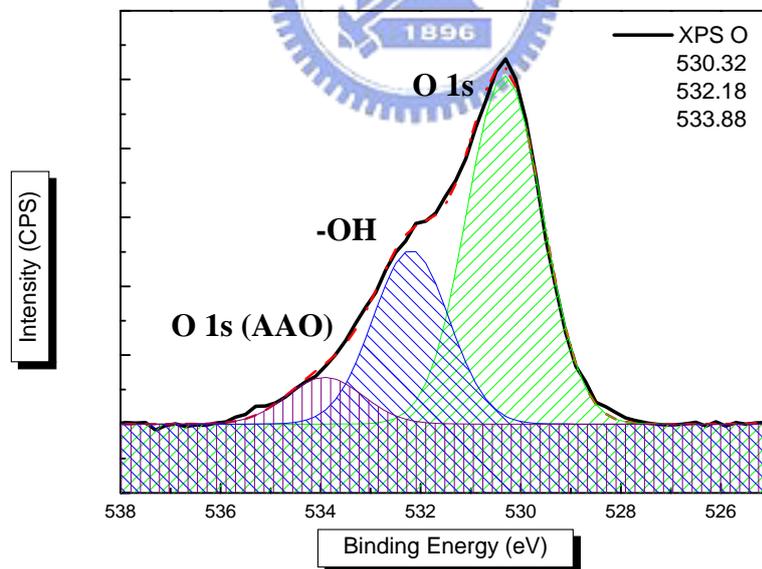
(A) nanorod 0.4wt% (B) nanotube 0.1 wt% (C) nanotube 0.4 wt%



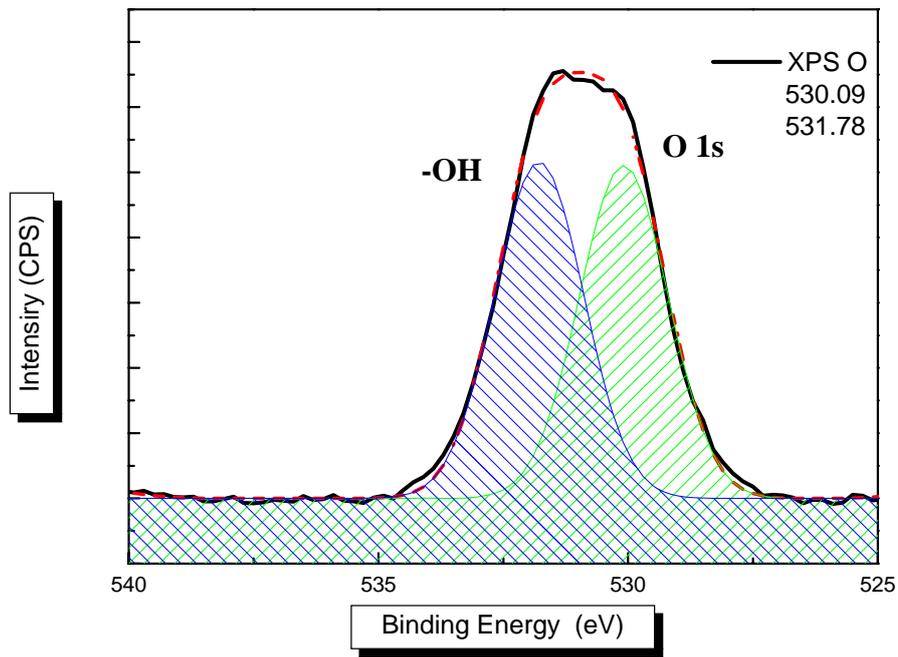
【圖 6-42】 High order ALD-ZnO nanotube arrays : XPS 鋅訊號



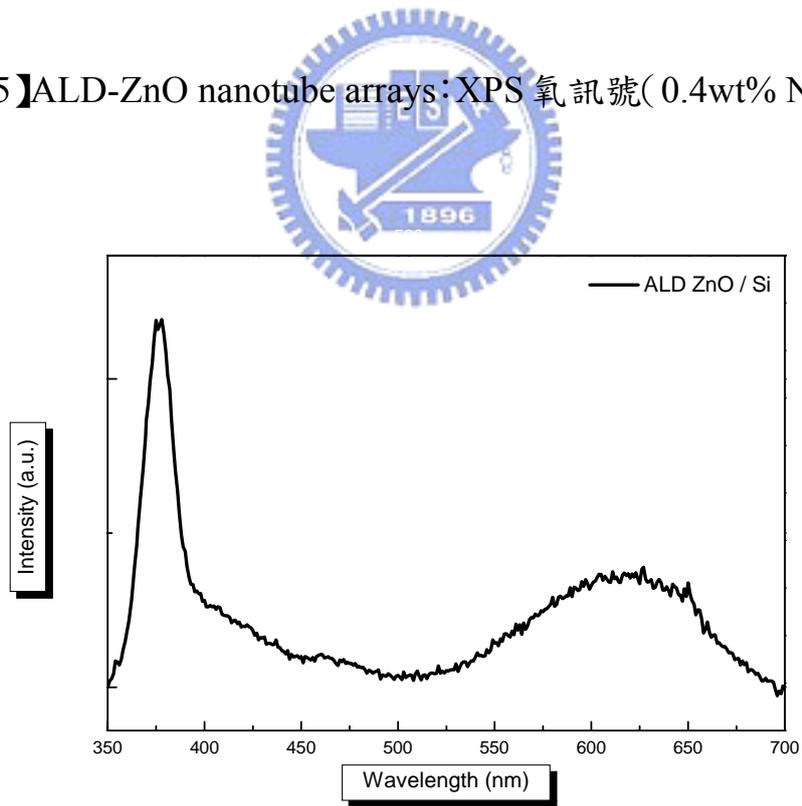
【圖 6-43】ALD-ZnO nanorod arrays : XPS 氧訊號(0.4wt% NaOH(aq))



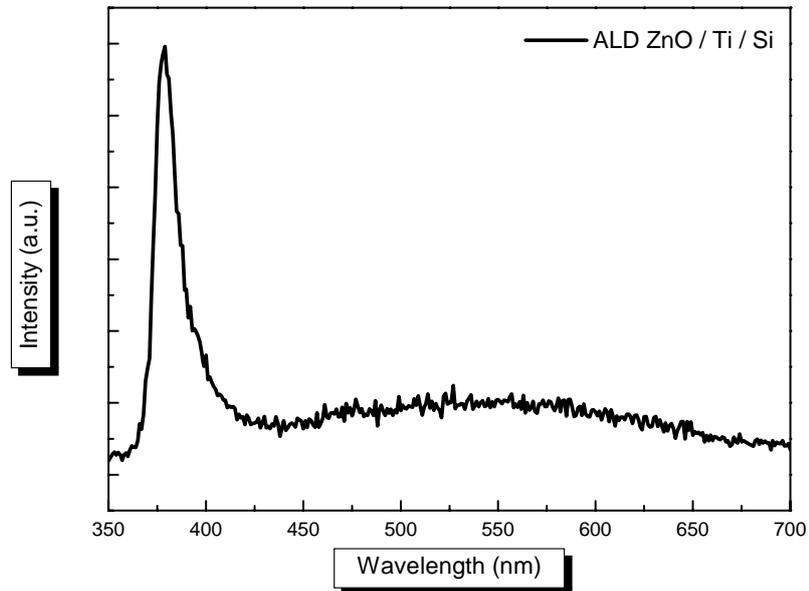
【圖 6-44】ALD-ZnO nanotube arrays : XPS 氧訊號(0.1wt% NaOH(aq))



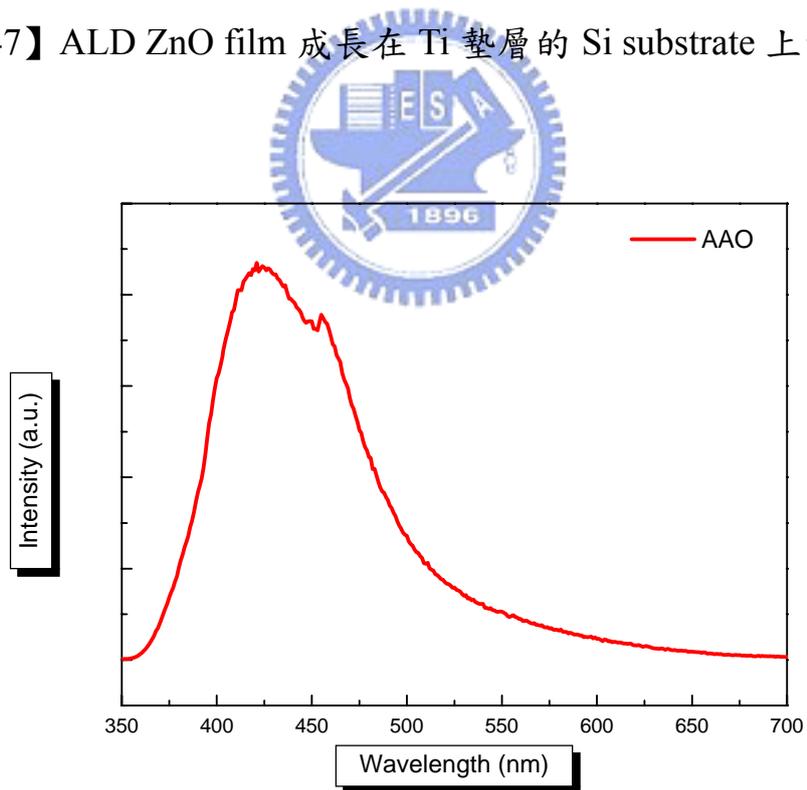
【圖 6-45】ALD-ZnO nanotube arrays: XPS 氧訊號(0.4wt% NaOH(aq))



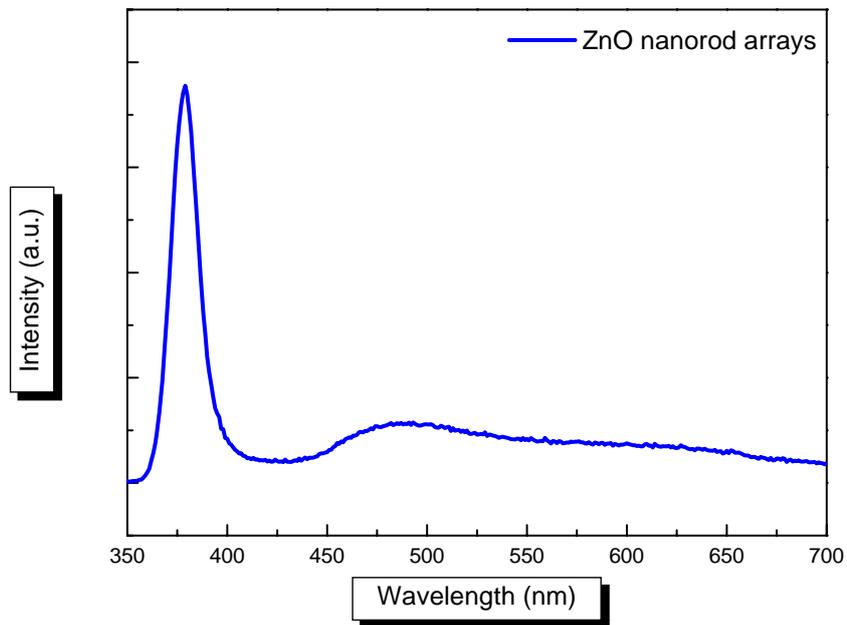
【圖 6-46】ALD ZnO film 直接成長在 Si substrate 上的 PL 圖譜



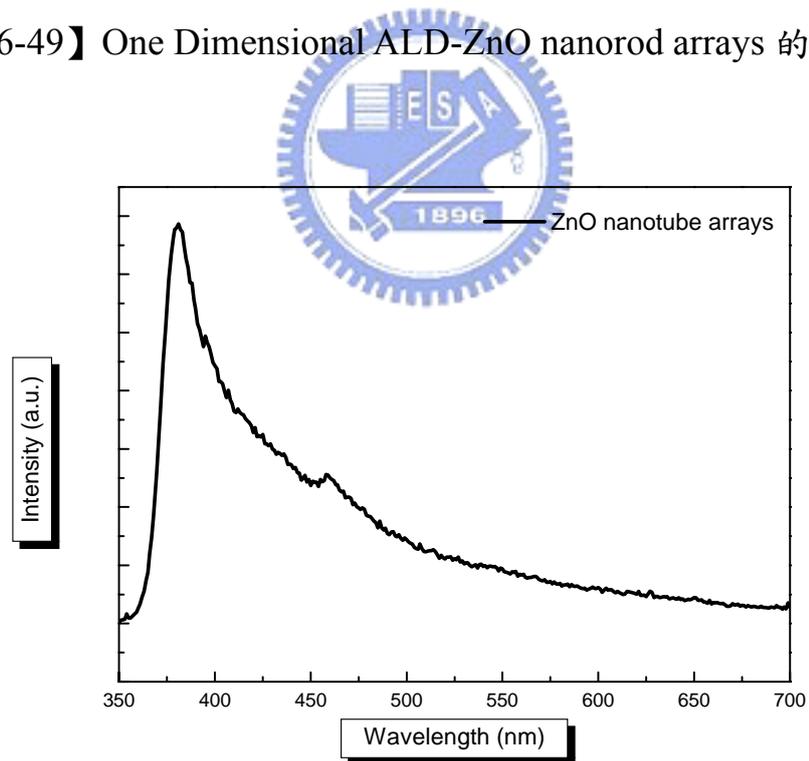
【圖 6-47】ALD ZnO film 成長在 Ti 墊層的 Si substrate 上的 PL 圖譜



【圖 6-48】AAO template 的 PL 訊號

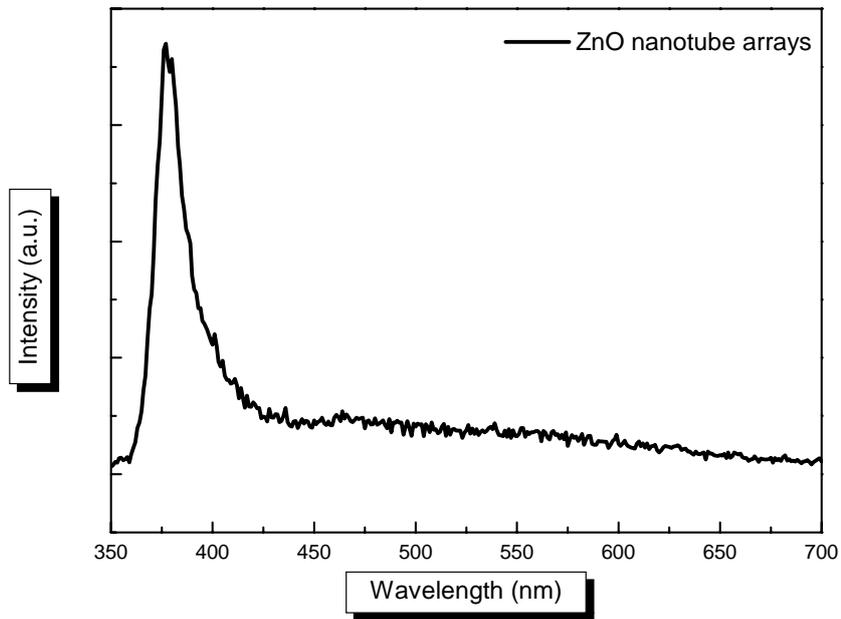


【圖 6-49】 One Dimensional ALD-ZnO nanorod arrays 的 PL 圖譜

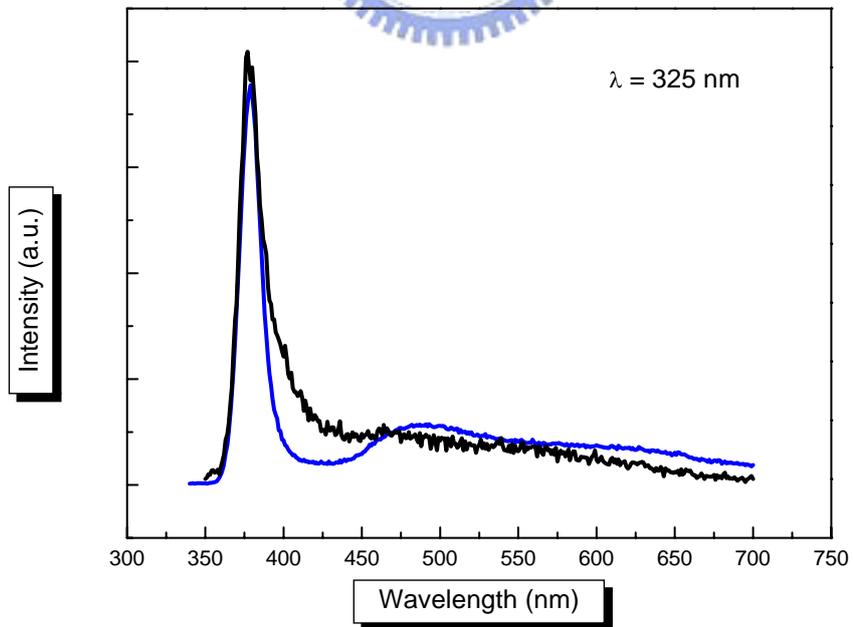


【圖 6-50】 One Dimensional ALD-ZnO nanotube arrays 的 PL 圖譜

(AAO template 未移除)



【圖 6-51】 One Dimensional ALD-ZnO nanotube arrays 的 PL 圖譜



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

- [1]. H.W.Kroto,J.R.Heath,S.C.O'Brien,R.F.Curl,and R.F.Smalley,"C₆₀ : Buckminsterfullerene",Nature,318 162 (1985)
- [2]. S.iijima,"Helical Microtubules of graphitic carbon",Nature,354 56 (1991)
- [3]. Jeong Won Kang,Ho Jung Hwang,Nanotechnology,14 402 (2003)
- [4]. Zhong L. Wang,Ruiping P. Gao,James L. Gole,John D. Stout,Advance Materials,12 No. 24 1938 (2000)
- [5]. Shang-Chao Hung,Yan-Kuin Su,Te-Hua Fang,Shoou-Jinn Chang,Liang-Wen Ji,Nanotechnology,16 2203 (2005)
- [6]. Woo-Gwang Jung , Se-Hyuck Jung,Patrick Kung,Manijeh Razeghi,Nanotechnology,17 54 (2006)
- [7]. Zheng Wei Pan,Zu Rong Dai,Zhong Lin Wang,Science,291 1947 (2001)
- [8]. Zhong Lin Wang,Annu. Rev. Phys. Chem.,55 159-96 (2004)
- [9]. Xiang Yang Kong,Zhong Lin Wang,Solid State Communications 128 1-4 (2003)
- [10]. Z. W. Pan,Z. R. Dai,Z. L. Wang,Appl. Phys. Lett.,Vol.80 No.2 309-311 (2002)
- [11]. Li YB,Bando Y,Sato T,Chemical Physics Letters,359 (1-2) 141-145 (2002)
- [12]. E. Comini,G. Faglia,G. Sberveglieri,Zhengwei Pan and Zhong L. Wang,Appl. Phys. Lett.,Vol.81 No.10 1869-1871 (2002)
- [13]. Suhua Luo, Jiyang Fan,Weili Liu1,Miao Zhang,Zhitang

- Song, Chenglu Lin, Xinglong Wu and Paul K Chu, *Nanotechnology*, 17 1695-1699 (2006)
- [14]. G. S. Cheng, L. D. Zhang, Y. Zhu, G. T. Fei, L. Li, C. M. Mo and Y. Q. Mao, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 75 No. 16 2455-2457 (1999)
- [15]. C. Y. Nam, D. Tham and J. E. Fischer, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 85 No. 23 5676-5678 (2004)
- [16]. Yong Ding, Xu Dong Wang, Zhong Lin Wang, *Chemical Physics Letters*, 398 32-36 (2004)
- [17]. Pu Xian Gao, Yong Ding, Wenjie Mai, William L. Hughes, Changshi Lao, Zhong Lin Wang, *Science*, 309 1700 (2005)
- [18]. C M Park, Y S Park, Hyunsik Im and T W Kang, *Nanotechnology* , 17 952-955 (2006)
- [19]. Zongwen Liu, Yoshio Bando, *Advance Materials*, 15 No. 3, 303-305 (2003)
- [20]. Maria Eugenia Toimil Molares, Veronique Buschmann, Dobri Dobrev, Reinhard Neumann, Roland Scholz, Ingrid U. Schuchert and Johann Vetter, *Advance Materials*, 13 No. 1, 62-65 (2001)
- [21]. Jingguo Liu, Ye Zhao and Zhengjun Zhang¹, *Journal of physics : Condensed Matter*, 15 L453-L461 (2003)
- [22]. J. P. Singh, T. Karabacak, T.-M. Lu, G.-C. Wang, N. Koratkar, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 85 No. 15 3226-3228 (2004)
- [23]. Caterina Ducati, Darryl H. Dawson, John R. Saffell, Paul A. Midgley, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 85 No. 22 5385-5387 (2004)
- [24]. Steven J. Limmer, Timothy L. Hubler, Guozhong Cao, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 26, 577-581 (2003)

- [25]. Wen-bin Fan, Le-jun Qi, Hai-tong Sun, You-yuan Zhao and Ming Lu, *Nanotechnology*, 17 1878-1883 (2006)
- [26]. Hui Huang, O K Tan, Y C Lee, M S Tse, J Guo and T White, *Nanotechnology*, 17 743-746 (2006)
- [27]. Xinluo Zhao, Yoshinori Ando, Yi Liu, Makoto Jinno and Tomoko Suzuki, *Physical Review Letters*, V.90 No.18, 187401 (2003)
- [28]. Xiang feng Duan, Jian fang Wang and Charles M. Lieber, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 76 No. 9 1116-1118 (2000)
- [29]. Zheng Gong, ZhiChuan Niu and ZhiDan Fang, *Nanotechnology*, 17 1140-1145 (2006)
- [30]. Dmitri Routkevitch, Terry Bigioni, Martin Moskovits and Jing Ming Xu, *J. Phys. Chem.*, 100 14037-14047 (1996)
- [31]. G. A. Ozin, *Adv. Mater.* 4, 612. (1992)
- [32]. Jun Zhou, Ning Sheng Xu, Shao-Zhi Deng, Jun Chen, Jun Cong She and Zhong-Lin Wang, *Advance Materials*, 15 No.21, 1835-1840 (2003)
- [33]. X S Peng, X F Wang, Y W Wang, C Z Wang, G W Meng and L D Zhang, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 35 L101-L104 (2002)
- [34] Mladen Barbic, Jack J. Mock, D. R. Smith and S. Schultz, *Journal of Applied Physics*, Vol. 91 No.11 9341-9345 (2002)
- [35]. Yuanhao Gao, Helin Niu, Chuan Zeng and Qianwang Chen, *Chemical Physics Letters*, 367 141-144 (2003)
- [36]. W.G. van der Wiel, *Rev. Mod. Phys.* **75**, 1 (2003).
- [37]. T. Y. Tseng and J. C. Lin, *IEEE Trans. on Magnetism*, **25**, 4405, (1989)
- [38]. T. Y. Tseng and J. J. Yu, *J. Mater. Sci.*, 21, 3615 (1986)

- [39]. K. P. Jayadeven and T. Y. Tseng, Encyclopedia of nanoscience & nanotechnology, edited by H. S. Nalwa, Am. Sci. Publisher, Vol. 8, 333, (2004)
- [40]. A.I. Vorobyova, Outkina, Thin Solid Films, 3241–10, (1998)
- [41]. Degradation of Cu/Ta-N/Ta/Low-k structure by outgassing of Low-k dielectrics, C. C. Changa, Shiu-Ko Jang Jianb, and J. S. Chen
- [42]. A. Mozalev, M. Sakairi, I. Saeki, H. Takahashi, Electrochimica Acta, 48, 3155-3170, (2003)
- [43]. W.L. Xu, M.J. Zheng, G.Q. Ding, W.Z. Shen, Chemical Physics Letters, 411, 37–42, (2005)
- [44]. Woosung NAM, Hyejin SEO, Sung Chan PARK, Chang Hyun BAE1, Sang Hwan NAM, Seung Min PARK and Jeong Sook Ha, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 43, No. 11A, (2004)
- [45]. Alexander Mozalev, Masatoshi Sakairi and Hideaki Takahashi, Journal of The Electrochemical Society, 151(11), F257-F268, (2004)
- [46]. T. Suntola, Mater. Sci. Rep., 4 261, (1989)
- [47]. Akira Yamada, B. Sang, and Makoto Konagai, Appl. Surf. Sci., 112 216, (1997)
- [48]. Shoso. Shingubara, O. Okino, Y. Syaama, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 39, No. 12B, pp 7791-7795, (1997)
- [49]. Sung-Kyu Kim, Se-Young Jeong, Chae-Ryong Cho, Appl. Phys. Lett., Vol. 82, No. 4, (2003)
- [50]. Zhiyong Fan and Jia G. Lu, Zinc Oxide Nanostructures Synthesis and Properties, (2005)
- [51]. R. C. Wang, C. P. Liu, J. L. Huang, S.-J. Chen, Appl. Phys. Lett., Vol. 86, 251104 (2005)

- [52]. Ruey-Chi Wang, Chuan-Pu Liu, Jow-Lay Huang and Shu-Jen Chen, nanotechnology, 177 53-757 (2006)
- [53]. B. D. Yao, Y. F. Chan, and N. Wanga, Appl. Phys. Lett., Vol. 81, No. 4, 22 July (2002) .
- [54]. Quanchang Li, Vageesh Kumar, Yan Li, Haitao Zhang, Tobin J. Marks, and Robert P. H. Chang, Chem. Mater. 17, 1001-1006 (2005)
- [55]. J F Conley Jr, L Stecker and Y Ono, nanotechnology 16 292-296 (2005)
- [56]. Van Dijken A, Meulenkamp E A, Vanmaekelbergh D and Meijerink A, J. Lumin., 90 123 (2000)
- [57]. A. van Dijken, E.A. Meulenkamp, D. Vanmaekelbergh, A. Meijerink, Journal of Luminescence 87-89, 454-456 (2000)
- [58]. Xiang Liu, Xiaohua Wu, Hui Cao, and R. P. H. Chang, Journal of Applied Physics , Vol. 95 No.6 3141-3147 (2003)
- [59]. Liqiang Jing, Zili Xu, Jing Shang, Xiaojun Sun, Weimin Cai, Haichen Guo, Materials Science and Engineering, A332, 356-361 (2002)
- [60]. Yu-Yun Peng, Tsung-Eong Hsieh and Chia-Hung Hsu, nanotechnology 17, 174–180 (2006)
- [61]. S. K. Nandi, S. Chatterjee, S. K. Samanta, G. K. Dalapati, P. K. Bose, S. Varma, Shivprasad Patil, and C. K. Maiti, Bull Mater. Sci., Vol. 26, No. 6 (2003)
- [62]. S. K. Marathe, P. M. Koinkar, S. S. Ashtaputre, M. A. More, nanotechnology 17 1932-1936 (2006)
- [63]. Jongmin Lim, Kyoungchul Shin, Hyoun Woo Kim, Chongmu Lee,

Journal of Luminescence 109,181–185 (2004)

[64]. X. P. Shen, A. H. Yuan, Y. M. H, Y. Jiang, Z. Xu, Z. Hu,
nanotechnology 16 2039 (2005)

[65]. H.-J. Egelhaaf , D. Oelkrug, Journal of Crystal Growth, 161,
190-194 (1996)

[66]. Hu J Q, Ma X L, Xie Z Y, Wong N B, Lee C S, Lee S T, Chem. Phys.
Lett. 344 97 (2001)

[67]. H. Chik, J. Liang, S. G. Cloutier, N. Kouklin, J. M. Xua, Appl.
Phys. Lett., Vol. 84, No. 17, April 29 (2004)

