

# 在矽基材與氮化鎵基材上利用陽極氧化鋁製作奈米級光罩

研究生：余子強

指導教授：李威儀 博士

國立交通大學電子物理研究所

## 中文摘要

本研究首先在矽基材上藉由附著層(Ti)成功地製備出多孔性氧化鋁模板，接著分別使用草酸及硫酸兩種不同電解液、調變操作電壓與改變溫度來了解這些參數對模板的孔徑大小與孔洞密度的影響，進而能得知該如何控制孔徑與密度的技術，由於最終目的是要結合在氮化鎵磊晶技術上，所以利用在矽基材上製備多孔性氧化鋁的技術應用在氮化鎵基材上，不過在陽極氧化時發現會有薄膜的脫落，因此為了改善這樣的情況，試著加厚鋁層的厚度或降低操作電壓來達到目的，由於此兩種方法都可以改善薄膜剝離的情形，另外為了使多孔性氧化鋁模板在磊晶技術上結合性更高，便把附著層 Ti 換成  $\text{SiO}_2$ ，但因為氧化鋁厚度的增加會使得在磊晶技術上應用不方便，故在  $\text{SiO}_2$  上使用降低操作電壓(約 20V)膜脫落的問題。

## 誌謝

感謝我的父母多年來對我的栽培與鼓勵，讓我可以順利完成學業，再一次感謝我的父母。也感謝我的指導教授李威儀教授，提供一個完善的研究環境與及細心地指導使我可以順利地完成碩士學位。同時也要感謝李世昌學長、李奇霖學長、黃信雄學長、蕭豐格學長與葉淑梅大姐對我的指導與幫忙。同時也要謝謝李威儀老師實驗室的成員彥偉與虹諭與學弟的幫忙並與我度過這充實的兩年。另外還要感謝中科院曾提供協助的人員，謝謝大家，使我可以順利地完成我的學業。



# 目錄

中文摘要	I
誌謝	II
目錄	III
表目錄	IV
圖目錄	V
第一章 導論與研究動機	1
第二章 多孔性氧化鋁成長原理	7
2-1 鋁的陽極氧化	7
2-2 氧化鋁結構	10
2-3 多孔性氧化鋁形成機制	11
2-4 多孔性氧化鋁的結構特徵	16
2-5 多孔性氧化鋁常見的製作方法	18
2-6 多孔性氧化鋁在半導體上的應用	21
第三章 實驗方法	25
3-1 實驗流程	25
3-2 樣品製作	26
3-3 陽極氧化	29
3-4 擴孔	30
3-5 分析	31



第四章 實驗結果與討論	33
4-1 樣品 Al/Ti/Si	33
4-1-1 草酸電解液	33
4-1-2 硫酸電解液	43
4-2 樣品 Al/Ti(or SiO <sub>2</sub> )/GaN	48
4-2-1 Al/Ti/GaN 系列	48
4-2-2 Al/SiO <sub>2</sub> /GaN 系列	51
第五章 結論	53
Reference	54



## 表目錄

表 2-1 多孔性氧化鋁的優缺點	16
表 4-1 調變擴孔時間	31
表 4-2 調變氧化溫度	34
表 4-3 調變操作電壓	38
表 4-4 調變氧化時間	42
表 4-5 調變擴孔時間	44
表 4-6 調變氧化時間	46
表 4-7 調變操作電壓	47
表 4-8 調變操作電壓	48
表 4-9 調變操作電壓	49



# 圖目錄

Fig 2-1 使用固定記號來觀察金屬與氧的遷移	6
Fig 2-2 離子移動方向與氧化薄膜內固定記號	7
Fig 2-3 定電壓下，以電流密度對氧化時間圖來觀察兩類型氧化物的形成情形	7
Fig 2-4 120V 磷酸電解液下所形成的薄膜結構	8
Fig. 2-5 多孔性氧化鋁表面形成局部電場集中的過程示意圖	10
Fig. 2-6 鋁在陽極氧化時的電化學反應式與離子移動路徑圖	11
Fig. 2-7 在酸性電解液且操作電壓為定值的情況下，電流密度的變化	14
Fig. 2-8 多孔性氧化鋁的結構	15
Fig. 2-9 不同電解液在最佳電壓下所產生的多孔性氧化鋁	16
Fig. 2-10 二次陽極氧化處理過程示意圖	17
Fig. 2-11	18
Fig. 2-12 壓模與未壓模的多孔性氧化鋁	18
Fig. 2-13 以 FIB 微影技術製作多孔性氧化鋁	19
Fig. 2-14 場發射平面顯示器架構圖	19
Fig 2-15 Intramolecular p-n junction 的製作步驟	20
Fig. 2-16 奈米電容器陣列的製作流程圖	21
Fig. 2-17 (a) 奈米點成長在氧化鋁內	22
Fig. 3-1 初期樣品結構	24
Fig. 3-2 薄膜剝落圖	24
Fig. 3-3 鍍 Ti 的樣品結構圖	25
Fig. 3-4 Al(0.2 μm)/Ti(200Å)/Si(100)	26
Fig. 3-5 Al(0.2 μm)/Ti(500Å)/GaN(4 μm)	27

Fig. 3-6 Al(0.2 $\mu\text{m}$ )/SiO <sub>2</sub> (250Å~300Å)/GaN(4 $\mu\text{m}$ )	27
Fig. 3-7 陽極氧化裝置圖	28
Fig. 3-8 擴孔裝置圖	29
Fig. 3-9 SEM	29
Fig. 4-1 未擴孔	32
Fig. 4-2 擴孔 40min	32
Fig. 4-3 擴孔 50min	32
Fig. 4-4 擴孔 60min	33
Fig. 4-5 擴孔 70min	33
Fig. 4-6 溫度 0°C	34
Fig. 4-7 溫度 5°C	35
Fig. 4-8 溫度 10°C	35
Fig. 4-9 溫度 20°C	35
Fig. 4-10 溫度 30°C	36
Fig. 4-11(a)溫度-孔洞密度關係圖(b)溫度-孔徑關係圖	36
Fig. 4-12 不同溫度的側面圖	37
Fig. 4-13 電壓 10V	38
Fig. 4-14 電壓 20V	39
Fig. 4-15 電壓 25V	39
Fig. 4-16 電壓 35V	39
Fig. 4-17 電壓 50V	40
Fig. 4-18 電壓 60V	40
Fig. 4-19 (a)電壓-孔徑關係(b)電壓-孔洞密度關係圖	41
Fig. 4-20 擴孔 10 min	42
Fig. 4-21 擴孔 20 min	42
Fig. 4-22 擴孔 30 min	43



Fig. 4-23 擴孔 40 min	43
Fig. 4-24 電壓 15V	44
Fig. 4-25 電壓 20V	44
Fig. 4-26 電壓 25V	45
Fig. 4-27 電壓 30V	45
Fig. 4-28 (a) 電壓-孔徑關係圖(b) 電壓-孔洞密度關係圖	46
Fig. 4-29 (a)氧化 90min ; (b)氧化 30min	47
Fig. 4-30 Al/Ti/GaN 鋁厚度 $1\mu\text{m}$ 實驗圖	47
Fig. 4-31 (a)電壓 30V 的樣品圖 ; (b)電壓 20V 的樣品圖	48
Fig. 4-32 Al/SiO <sub>2</sub> /GaN 電壓比較圖	50





# 第一章 導論與研究動機

## 導論

人類對於微觀世界的追求探討，已經進入奈米 ( $10^{-9}\text{m}$ ) 尺度的階段，奈米結構材料的研究，也越來越深入且廣泛。近年來材料研究上，對奈米碳管投入了龐大心血，在成長時常會使用奈米結構模板作為成長基材，其中在金屬氧化物模板中，陽極氧化鋁 (Anodic Aluminum Oxide; AAO)，早在 40 年前，人們在 Al 基材上成長陽極氧化鋁已有相當的研究，不過由於當時對奈米材料的意識尚未萌芽，故並沒有善加使用多孔性氧化鋁的特性：

1. 孔的直徑可藉由某些條件來調變，其中調變的範圍約為 10nm–500nm
2. 具有驚人的高寬比
3. 孔洞排列整齊

以前對多孔性氧化鋁模板的研究中，大多是在鋁片或鋁箔上成長多孔性氧化鋁，但由於鋁與氧化鋁熱膨脹係數的差異，所以此類模板對熱處理的忍受度很差，限制了應用範圍；此外，以鋁為基材的多孔性氧化鋁模板也不能直接應用在半導體製程中，直到後來，才漸漸有人以非鋁基材的多孔性氧化鋁模板成長奈米材料，而多孔性氧化鋁的研究也幾乎侷限在成長奈米線材料，到了近 20 年來開始有人認為多孔性氧化鋁能當光罩，因此將可能省去一般黃光製作程序，故漸漸揭開多孔性氧化鋁與半導體結合應用的序幕，所以在近五年來多孔性氧化鋁應用在半導體上的研究越來越多，但卻發現應用在 GaN 上的研究非常少，由於近年來陸續有關 GaN 的研究不斷在發表，其中在做選擇性成長或橫向成長來提高薄膜的品質已是典型的成長方法，但根據 Zubia 和 Hersee 認為磊晶時能在 patterned substrate 上的 nano-islands 成核必能降低 strain energy; Mynbaeva et al. 已發表出在多孔的 GaN 上成長 GaN，可以得到高品質且 strain-released GaN；另外他們還在有奈米孔洞的 SiC 基板上成長 GaN，可以觀察到缺陷減少且 strain relaxation。故由以上實驗及理論，可預期若要再進一步提升薄膜的品質，則必

須使橫向成長延伸至奈米的尺度，根據這些論文不難發現，他們在 substrate 上做 pattern 時可能已經對基板本身造成損害，所以若利用多孔性氧化鋁來當 nanomask，可能可以避免對基板造成損害且可以蝕刻出 nano-islands，除此之外以下列舉出研究多孔性氧化鋁的好處：

1. 可以縮小以往 LEO 的尺寸
2. 提高 patterned substrate 的品質
3. 可製作光子晶體
4. nanomask
5. 製作容易
6. 成長奈米材料
7. 成本低
8. 技術發展純熟



由於多孔性氧化鋁有以上的優點，故相信本研究除了應用在磊晶技術上，還有其他方面的用途，因此相信對台灣未來發展小尺寸元件上提供一種新的製作方法；對學術界而言，可能使光子晶體上的研究或在成長奈米材料上的研究會有所突破，不過這些前景必須先建立在我們對多孔性氧化鋁要有一定的瞭解與掌握成長多孔性氧化鋁的關鍵技術上。

目前大家對 GaN 的研究非常多，但把多孔性氧化鋁應用在 GaN 磊晶上卻非常的稀少，就現在所看到的研究來說，Y. D. Wang et al. 分別在 2004 年發表以多孔性氧化鋁當 mask 來對 GaN 做 pattern 的研究與在 2005 年發表在做好 patterned GaN 上成長 GaN 及以 Si(111) 為基板與用多孔性氧化鋁為樣版在 SiO<sub>2</sub> 上開 pattern，以 Lateral Epitaxial Overgrowth (LEO) 的原理來成長 GaN，其研究都有相當不錯的成果。截至目前來說，以研究多孔性氧化鋁的歷史來說是相當的久遠，可是把多孔性氧化鋁應用在磊晶技術上的研究卻少見，因此相信此技術在應用上可能有其需要克服的難題，所以希望藉此計劃來開發出關鍵技術。

對多孔性氧化鋁製作的相關研究，由於多孔性氧化鋁的發展已有相當的時間

了，所以有關其製作的相關論文相當的多，故在此並不列出有關多孔性氧化鋁製作的研究情況，在此只針對多孔性氧化鋁在磊晶上的應用做列舉，整理如下：

- [ A ] 2002 年 Liang 等人把鋁箔二次陽極氧化後用一些製作程序做出 free-standing 的氧化鋁薄膜，接著把氧化鋁薄膜與 Si(111) 結合後以 reactive ion etching 的方式做出 nanoporous Si，最後把氧化鋁移除後直接在 nanoporous Si 上成長 GaN。
- [ B ] 2004 年 Y. D. Wang 等人在 GaN 上鍍鋁後做二次陽極氧化，接著以 ICP 去蝕刻 GaN，再以化學藥品移除氧化鋁，並利用 SEM、room temperature micro-PL 和 room temperature micro-Raman 分析 patterned GaN 的品質。
- [ C ] 2005 年 Y. D. Wang 等人以 PECVD 在 GaN/AlN/Si(111) 上沈積 SiO<sub>2</sub>，然後以 e-beam 在 SiO<sub>2</sub> 上沈積鋁，再做二次陽極氧化，接著以 ICP 蝕刻 SiO<sub>2</sub> 後再移除氧化鋁，之後再去成長 GaN，其 GaN 的缺陷密度有明顯的降低，故 nanoscale 的 LEO 比以往的 LEO 能更有效的降低缺陷密度。
- [ D ] 2005 年 Y. D. Wang 等人在 GaN 上鍍鋁後做二次陽極氧化，接著以 ICP 去蝕刻 GaN，再以化學藥品移除氧化鋁，然後以 air-bridged 側向成長的方式成長 GaN，並利用 SEM 和 AFM 發現此法能降低 GaN 表面的缺陷。

## 研究動機

陽極氧化鋁是一個已經發展多年的技術，它會形成緻密有序的奈米級孔洞，調整氧化時的參數可以有效控制孔洞的大小及高度，早期運用在鋁門窗的色澤控制上，近年來奈米結構材料的發展與應用上，能精確控制大小、生長方向，且具有週期性排列是必須面對的課題。除了一連串複雜的黃光、微影、蝕刻製程之外，模板技術便是達到此要求的捷徑之一。其中，多孔性氧化鋁模板技術，同時具有高深寬比、大面積製程簡單的優點，故希望結合實驗室的磊晶技術，將多孔性氧

化鋁模板代替黃光製程的光罩；另外希望再配合選擇性側向成長的技術成長 GaN 厚膜以期達到降低缺陷密度。同時利用熱膨脹係數的不同及多孔性氧化鋁的孔洞使得上面的磊晶厚膜和底下的模板晶種接觸面積小之特性，使磊晶從高溫降到室溫時，可利用應力將厚膜自動剝離，進而製作出獨立式 GaN 基板，但在之前對多孔性氧化鋁的研究中，很多都是在鋁片或鋁箔上成長多孔性氧化鋁，因此在本研究中，將朝向在矽基板上成長多孔性氧化鋁模板，並控制期孔洞參數以提昇多孔性氧化鋁的應用範圍，藉由改變不同的陽極處理條件來觀察多孔性模板各項參數，如孔徑大小、孔洞密洞與深寬比...等等。



## 第二章 多孔性氧化鋁成長原理

### 2-1 鋁的陽極氧化

陽極氧化法是把欲氧化樣品當作陽極，而陰極通常是以不和電解液發生化學變化的材料為主，一般實驗常用為陰極的材料有鉑金、碳棒或鈦…等等，本實驗是把鋁當作陽極放入電解液中，其中因電解液的性質會產生不同的氧化鋁薄膜，大致上若電解液是會溶解陽極氧化薄膜，則會產生多孔型(porous-type)氧化薄膜，而這類的電解液非常多，常用的有硫酸、磷酸與草酸，而這類的酸幾乎在任何濃度下都會溶解氧化薄膜；相反地，若電解液無法溶解氧化薄膜或對氧化薄膜溶解度非常低時，此時會產生阻障型(barrier-type)氧化薄膜，這一類電解液包括硼酸、酒石酸水溶液、硼酸銨、檸檬酸與蘋果酸…等等，使用某些中性電解液或PH值5~7的電解液是很重要，因為一般來說在強酸電解液下無法完全地形成非孔洞的阻障型氧化薄膜〔5〕。這兩類型的薄膜在商業用途上阻障型薄膜主要應用在介電質電容器；多孔型薄膜則由於本身多孔的特性，所以是很好的塗料或染料，在氧化過程中，可藉由許多的化學特性來改變陽極薄膜的顏色，例如：在硫酸電解液中會產生透明無色的薄膜；在草酸電解液中會產生黃色的薄膜；在鉻酸電解液中通常會產生灰色或不反光的薄膜。

在氧化過程中主要的兩個反應物為金屬與氧，Springle認為在氧化物形成中會有五種不同的可能：〔6〕(1) 只有金屬會擴散且新的氧化物只會在氧化物與氧的界面形成，(2) 只有氧會擴散且新的氧化物只會在金屬與氧的界面形成，(3) 當金屬與氧同時擴散，則新的氧化物會同時在氧化物與氧的界面和金屬與氧的界面形成，(4) 當金屬與氧同時擴散，新的氧化物不一定要在(3)所提到的界面形成，而是會在舊有氧化物內部形成，(5) 第(3)和第(4)情況同時發生，故新的氧化物會在舊有氧化物內部和兩個界面處形成，示意圖如下：

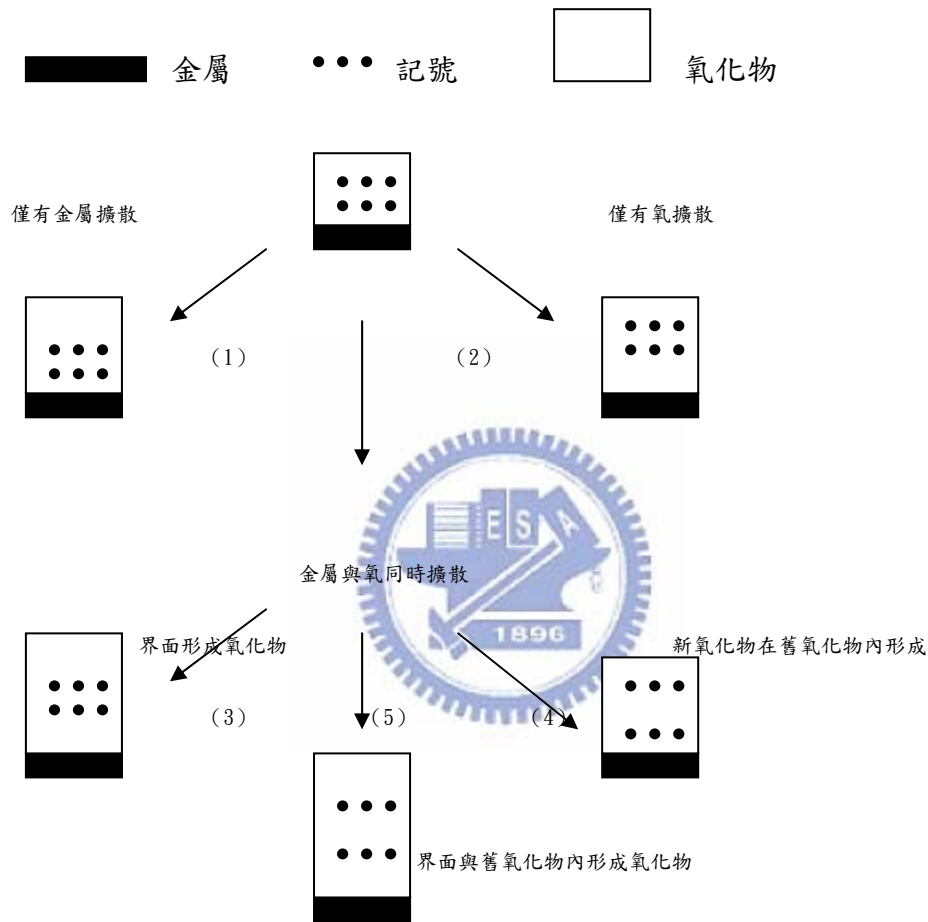


Fig 2-1 使用固定記號來觀察金屬與氧的遷移 [6]

以鋁來說，由於電場的影響會使  $\text{Al}^{3+}$  和  $\text{O}^{2-}/\text{OH}^-$  遷移方向，使得薄膜會在鋁上面形成，其中鋁陽極氧化主要反應式為：



一般我們可以藉由 TEM 直接觀察記號所在位置，來研究  $\text{Al}^{3+}$  和  $\text{O}^{2-}/\text{OH}^-$  遷移方向與鋁上氧化薄膜的生長情形 [7-9] 如圖 2-2 所示

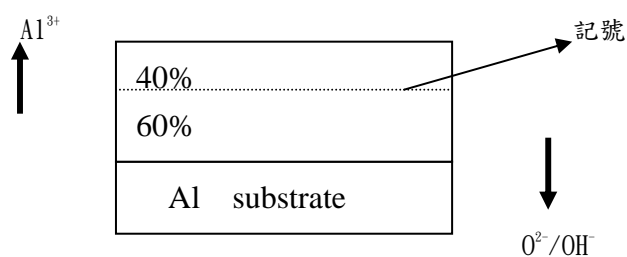


Fig 2-2 離子移動方向與氧化薄膜內固定記號

由圖 2-2 可知，在大約薄膜 40% 厚度下可以找到記號，由此可知在形成氧化薄膜時大約有 40% 的氧化鋁會因  $\text{Al}^{3+}$  向外部遷移，故會在薄膜與電解液界面形成氧化鋁；而另外 60% 的氧化鋁會因  $\text{O}^{2-}/\text{OH}^-$  向內遷移，所以會在金屬與薄膜界面形成氧化鋁，為了明白多孔型薄膜和阻障型薄膜形成過程，所以必須分辨出在哪一時間下孔洞開始形成，如圖 2-3 所示 [10] 在一定電壓下，電流密度對氧化時間作圖，開始時(A 點前)多孔型  $\text{Al}_2\text{O}_3$  與阻障型  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的電流變化相同，在 A 點時兩曲線開始分離，且阻障型  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的電流密度持續以指數形式降低；而多孔型  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的電流密度在經過短時間持續下降後會開時上升，由於阻障型  $\text{Al}_2\text{O}_3$  有較高的絕緣特性，所以到最後兩類型氧化物的電流密度相差甚多，氧化鋁膜本身擁有較低的電子傳導率與較

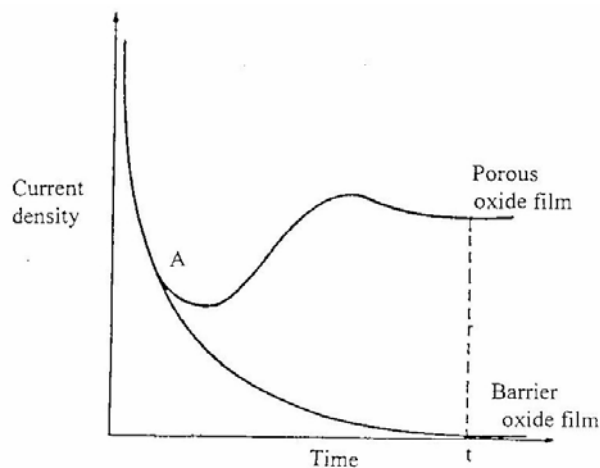


Fig 2-3 定電壓下，以電流密度對氧化時間圖來觀察兩類型氧化物的形成情形 [10]

高的離子傳導率，因此在高電場下，電荷輸送主要是靠離子傳導模式來主導，如果是阻障型薄膜形成，只要離子流繼續流動，則此薄膜會繼續成長，而離子流的影響跟電場、金屬與氧化物有關。在晶狀的氧化鋁中，載子傳輸情形與在非晶氧化物中的情形不同，一般來說，發生離子穿過多晶氧化物的機率高於單晶氧化

物，以  $\text{Al}_2\text{O}_3$  為例，在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  絕緣體中傳導的過程是由於 Frenkel-Poole emission [11] 所導致，主要理由是場加強了侷限電子的熱激發效應，使得電子跳到傳導帶，在這必須注意一點，就是當在高電場下，電流變化會隨著電場平方根呈指數變化；在低電場下，電流變化會隨著電場呈線性變化。

## 2-2 氧化鋁結構

### (1) 多孔型氧化鋁：

在 1932 年發現在鋁上的氧化鋁膜由兩部分組成：一部份是由較厚且外側的多孔型薄膜組成；另外部分則是由較薄且密實鄰接金屬的氧化鋁所組成，而這首先被 Keller et al. [13] 所發表，這類氧化物的結構特徵具有緻密的六角形晶胞，且晶胞中央會有呈圓柱狀且垂直底部的孔洞形成，如圖 2-4 為一個在 4% 的磷酸電解液中且操作電壓為 120V 的條件下所形成陽極氧化鋁的結構示意圖，基本上從圖可以得知，結構上的孔洞側面形狀被

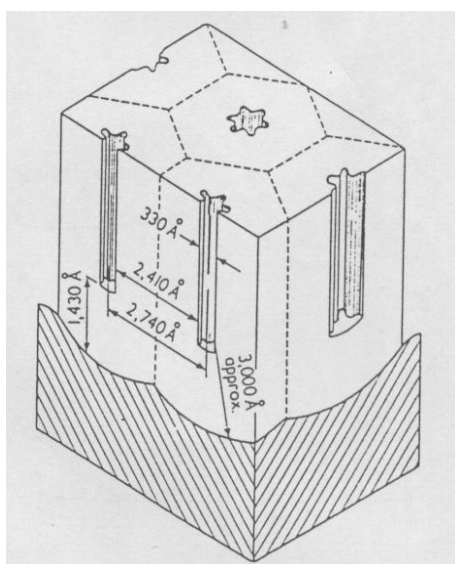


Fig 2-4 120V 磷酸電解液下所形成的薄膜結構[13]

認為呈現星狀圖案，且位於六角形的氧化物晶胞中央，而在孔洞直徑的研究上認



為，直徑大小與操作電壓和薄膜形成時間無關，只與所使用的電解液有關，；氧化物晶胞寬度則只與操作電壓有關，隨著操作電壓的增加，氧化物晶胞寬度增加，且在單位面積上孔洞的數目降低。

## (2) 阻障型氧化鋁

阻障型氧化鋁會因不同陽極氧化的條件而可能會造成是非晶、晶形結構或是晶形與非晶的混合結構[13,14,15]，當低溫下進行氧化(約 6°C[16])又或者是陽離子[17,18]的影響導致氧化鋁無法結晶化，簡單來說阻障型氧化鋁可以分為  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和  $\gamma'$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，而  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和  $\gamma'$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 之間的差別在於結構上陽離子排列位置不同，但擁有相同的氧晶格，通常  $\gamma'$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 被認為是介於非晶氧化鋁與  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 之間的相態，陽極氧化的晶形好壞通常隨著電流密度的減少和電壓的增加而變好[13, 15]，因為晶形薄膜有較大的介質常數，故也有較高的電容，但在電性上由於裂縫的關係會產生不穩定[19]，除了裂縫的因素外，事實上還有其他原因可能會影響阻障型氧化膜的物理與結構特性，這些原因包括了水與陰離子的吸附與應力等因素。在氧化物成長過程中氧化膜會與電解液中的陰離子反應，而這類陰離子分別為磷酸鹽、硼酸鹽與草酸鹽...等等，這些雜質的反應會影響氧化膜性質，如離子遷移率、導電率與介電性質...等等；氧化膜中的應力跟幾個因素有關(1) 通過氧化膜內的電場會產生一個壓縮的應力，而應力強度與電場強度的平方成正比[20] (2) 若氧化膜中有含水的話，這會使得在鋁上的氧化物產生一個拉張的應力[21]，陽極氧化膜所產生的應力跟電場與在氧化期間被薄膜吸收的水和陰離子呈現出一個複雜的函數關係。

## 2-3 多孔性氧化鋁形成機制

### 前言

陽極處理技術在 1920 年起就已被研究探討並應用於鋁合金的抗氧化層及著

色的處理上。近年來，陽極氧化鋁的處理技術，其實是將 AAO 的處理技術經由改善，並提升應用領域從傳統產業技術進入奈米技術。AAO 具有奈米尺寸的孔洞結構，在電磁、電子和光電元件領域上有廣泛的應用，其中之一的原因就是 AAO 有自我組構(self-assembly)與大的高寬比(aspect ratio)的性質，而且可經由成本便宜的電化學處理方法產生大範圍且一致的孔洞結構。

### 生長機制：

陽極氧化鋁生長機制根據 G. E. Thompson[22]與 O. Jessensky[23]的觀點，可以分成兩個階段：1. 孔洞的形成 2. 穩態成長。

#### (一) 孔洞的形成

在陽極處理的初期，首先電場將電解液中的  $O^{2-}/OH^-$  離子驅引至金屬-電解液界面，同時將  $Al^{3+}$  金屬離子解離出至金屬-電解液界面中而形成緻密的阻障型氧化鋁，如圖 2-5(a)均勻的電位分布；接著穿透路徑(penetration path)會從表面的裂縫開始形成，凹陷處因曲率的關係，會有較強的電場且在路徑底部的離子流密度較大於路徑之間的離子流密度，如圖 2-5(b)；很快地在路徑下方，電力線開始集中，圖 2-5(c)顯示電場集中的現象。隨時間增長，穿透路徑數亦增加，電場集中的現象也越趨明顯，集中的電場有效的將 Al-O 鍵極化，並產生局部的焦耳熱效應加速反應，使得在氧化物與電解液界面處的氧化鋁易溶解且氧化鋁會在金屬與氧化物界面處生成，但在孔洞形成中，不管如何增加局部電場強度如何增加，都不會使得阻障型氧化鋁完全溶解，因此還是會有部分阻障型氧化鋁存在，

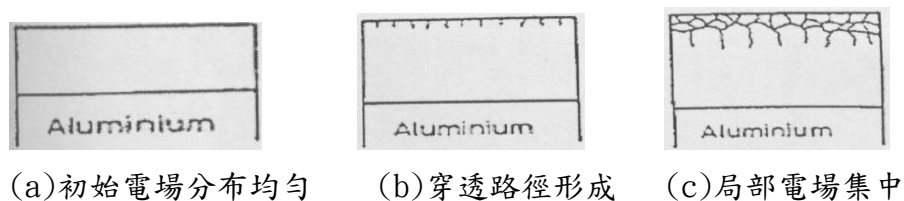


Fig. 2-5 多孔性氧化鋁表面形成局部電場集中的過程示意圖

初始的孔洞產生後，在接下來的孔洞成長裡，電場及電流大多集中在孔洞下方的阻障層中，強大的電場持續將  $O^{2-}/OH^-$  離子驅引至阻障層，而  $Al^{3+}$  從金屬溶出與氧離子結合成為氧化鋁，因此在電場集中區域，隨著反應的進行，金屬-阻障層界面開始呈現半圓形凹痕，這些凹痕逐漸擴張成長，直到凹痕側壁與凹痕側壁互相接觸在一起，而進入穩態成長多孔氧化鋁膜。圖 2-6 為鋁在陽極氧化時的電化學反應式與離子移動路徑圖

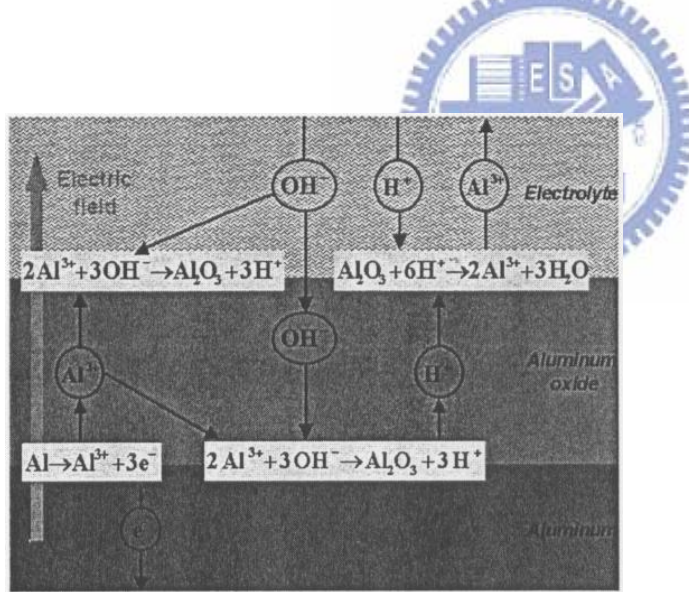


Fig. 2-6 鋁在陽極氧化時的電化學反應式與離子移動路徑圖 [24]

在金屬與氧化物界面，由於電荷轉換的關係所以會產生鋁離子：



接著由於氫氧根離子擴散進金屬界面與鋁產生反應，所以金屬與氧化物界面會往樣品內部移動：



同時，在氧化物與電解液界面也產生氧化鋁，因為鋁離子會向外部擴散且會跟電解液中的含氧離子反應：



而生成的氧化鋁會因為電場的促進下，使得在氧化物與電解液界面上的氧化

鋁會跟電解液產生反應：



在界面上的局部電場通常是決定界面上的反應速率或離子移動速度的關鍵，而這電場會沿著界面產生變化，一般是跟界面的形貌有關，有研究團隊 [25] 藉由在電流密度乘上適當的法拉第係數  $\alpha_1$  和  $\beta_1$ ，把氧化物與電解液的界面速度 (interfacial speed)  $U_e$  表示為：

$$U_e = \alpha_1 A_1 10^{-pH} \exp(k_d E_e) - \beta_1 B_1 \exp(k_o E_e) \quad (2.5)$$

2.5 式中， $A_1$ 、 $B_1$ 、 $k_d$  與  $k_o$  為常數且  $E_e$  為氧化物與電解液界面的電場強度，其中以氧化物與電解液界面而言，式子的第一部份相當於溶解反應 [式子(2.4)] 的描述；而式子的第二部份則對應至氧化反應 [式子(2.3)] 的部份，由此可知溶解與氧化的反應皆會因局部電場而加強。換句話說，在金屬與氧化物的界面速度  $U_m$  則也是一樣由式子(2.5)中的溶解與氧化反應來決定，但與式子(2.5)差別除了參數之外，溶解與氧化反應對界面速度的貢獻也不同，故  $U_m$  表示為： [26]

$$U_m = \frac{E_m}{E_e} [\gamma_1 A_1 10^{-pH} \exp(k_d E_e) + \gamma_1 B_1 \exp(k_o E_e)] \quad (2.6)$$

在(2.6)式中， $E_m$  為在金屬與氧化物界面的電場強度且  $\gamma_1$  是金屬與氧化物界面的法拉第係數，在氧化鋁形成初期，界面仍保持平坦且與界面移動方向垂直，而氧化物厚度 ( $D_a$ ) 會持續增厚直到兩界面擁有相同的移動速度，由於氧化層平坦，所以貫穿氧化物的電場不變且可以表示為：

$$E_e = E_m = E_b = \frac{V_0}{D_a} \quad (2.7)$$

在(2.7)式中， $E_b$  為基本電場 (base state electric field) 且  $V_0$  為操作電壓，藉由把(2.7)式代入(2.6)式與(2.5)式中且使兩個界面速度相等，則可得基本電場  $E_b$  為： [24]

$$E_b = \frac{1}{k_0 - k_d} \ln \left[ \frac{(1 - \frac{\gamma_1}{\beta_1}) a_1 A_1 10^{-pH}}{(1 + \frac{\gamma_1}{\beta_1}) \beta_1 B_1} \right] \quad (2.8)$$

接著再把常數與法拉第係數代入(2.8)式後可得到一個 pH 值的臨界值 1.77，當電解液的 pH 值接近或大於臨界值 1.77 時，基本電場會趨近於零且氧化鋁阻障層變得非常厚，此時會造成氧化物與電解液界面處的溶解速率下降至非常慢，但金屬與氧化物界面會持續移動且繼續氧化，因此氧化物的厚度會一直增加，但不會有孔洞形成，所以欲得到多孔性的陽極氧化鋁，除了選擇電解液的種類外，為了保持在低 pH 值狀態下與維持電化學的反應動力學，所以會盡量選擇酸性的電解液，由文獻 [27; 12; 28] 的實驗數據可發現，這些數據證實了在一個特別的 pH 值情況下，會發生塊層的氧化物轉變成多孔性氧化物的現象。

## (二) 穩態成長

穩態成長的多孔性氧化鋁膜，膜面上的電場分布決定了氧化鋁膜的生長情形。在孔洞底部的電解液與氧化物界面處有較集中的電場使此處的氧化鋁膜快速的被溶解速率，而與底部形成的阻障層之生長速率相同而達動態平衡。因此在孔洞底部的氧化膜一直維持固定厚度，而氧化膜的其他部分則持續的向下生長，結果便是形成多孔的氧化鋁膜。在穩態成長下，只要電壓與溫度維持恆定，氧化膜的結構參數即固定，若陽極處理時間越久，單胞的底部互相擠壓而形成六角形並愈趨規則，此為孔洞之間自我組成所致。圖 2-7 在酸性電解液且操作電壓為定值的情況下，所繪出的電流密度對時間(j vs t)的做圖 [24]。

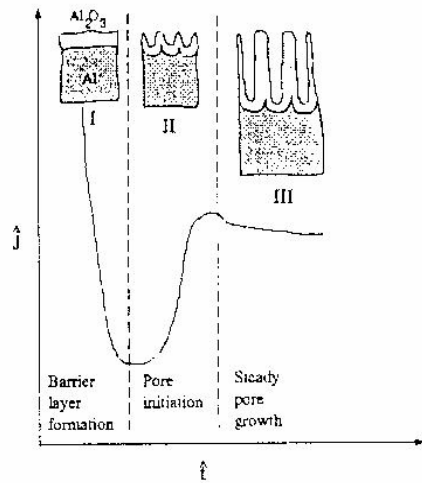


Fig. 2-7 在酸性電解液且操作電壓為定值的情況下，電流密度的變化[24]

在階段 I，阻障層開始在鋁的表面上形成，因此造成電流密度的急遽下降，接著階段 II 的過程中，穿透路徑開始形成且隨著氧化時間的過去穿透路徑會開始擴大成孔洞，使得電流密度上升，但到了階段 III 孔洞成長進入了穩態成長且孔洞呈六角形最密堆積。

## 2-4 多孔性氧化鋁的結構特徵

多孔性氧化鋁的孔洞在氧化過程中會自我有序得排列成六角形最密堆積，而每個孔洞結構即表示一個六角柱晶胞，這些晶胞所擁有的孔洞方向皆與鋁的表面垂直，如圖 2-8 所示為一多孔性氧化鋁的結構圖[29]，在圖 2-8 中  $D_p$  表示孔洞直徑且  $D_c$  表示晶胞距離(cell distance)，在多孔性氧化鋁結構中，會發現孔洞底部會有一層氧化鋁(阻障型)，而此層的氧化層稱之為阻障層，這層阻

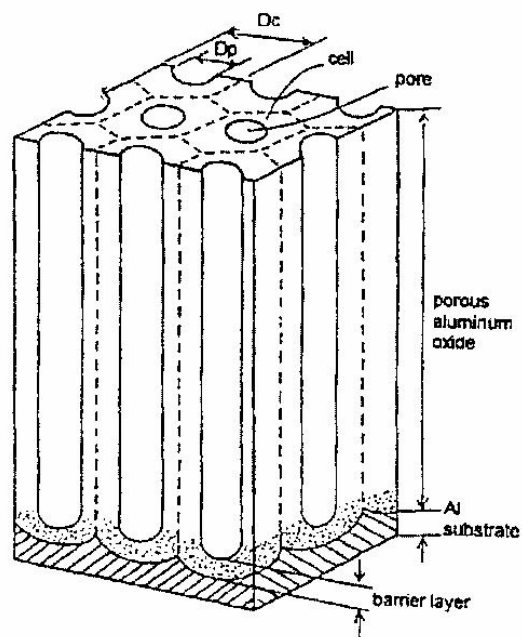
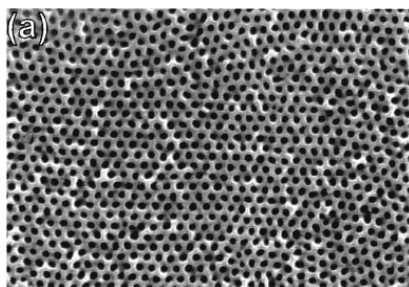
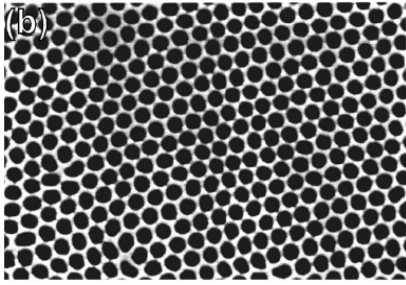


Fig. 2-8 多孔性氧化鋁的結構[29]

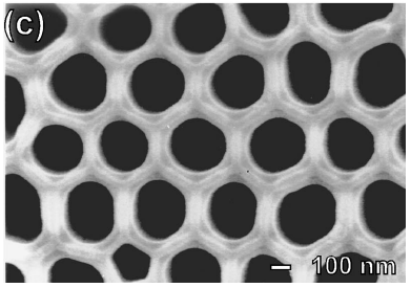
障層總是存在，但由於阻障層的絕緣性，所以在實際應用至某些過程上會造成問題。當鋁氧化成氧化鋁時，會造成體積的膨脹，所以在金屬與氧化物界面處會因體積的膨脹而產生應力，而這樣的應力會使得孔洞產生自我排列成最密六角形孔洞結構[23, 29]，在控制陽極氧化的條件下，已經可以從草酸、硫酸與磷酸溶液中氧化出有序的多孔性氧化鋁，其中所指的條件包括電解液種類、濃度或操作電壓…等等；以電解液來說，對不同電解液，鋁陽極氧化處理分別有一個最佳的操作電壓值來達到最規則的自我排列，以磷酸為電解液時最佳電壓值為 195V；草酸則為 40V；硫酸則為 25V；一般來說不同電解液所獲得的直徑大小為磷酸最大，草酸次之，硫酸最小。結構如圖 2-9 所示



(a)電解液：硫酸(0.3M；1.7 wt%)；溫度：10°C；電壓：25V



(b)電解液：草酸(0.3M；2.7 wt%)；溫度：1°C；電壓：40V



(c)電解液：磷酸(10wt%)；溫度：3°C；電壓：160V



Fig. 2-9 不同電解液在最佳電壓下所產生的多孔性氧化鋁 (a):硫酸(孔徑~60nm) (b):草酸(孔徑~95nm) (c):磷酸(孔徑~420nm)[30]

由圖 2-9 可知，在最佳的陽極氧化參數下，可以使氧化鋁上的孔洞呈有序的排列，但所謂的有序排列並不是完全一樣的排列順序，而是在某範圍內的孔洞才會有一樣的排列順序，其中範圍大約幾個微米，下表 2-1 列出多孔性氧化鋁的優缺點：

優點	缺點
容易製作	規則排列的範圍短
擁有大的高寬比	
在微米範圍內排列有序	
尺寸與長度均勻性好	

表 2-1 多孔性氧化鋁的優缺點

## 2-5 多孔性氧化鋁常見的製作方法



## 一、二次陽極氧化：

簡單來說，當把陽極金屬鋁放入酸性溶液中，接著通入一個操作電壓，我們可以很容易地得到一層長在鋁上的氧化鋁，這樣的製作方法既便宜又簡單且不需在無塵室裡製作，如此看來，要得到多孔性氧化鋁薄膜似乎輕而易舉，但若要使孔洞呈有序排列的話則是相當地複雜，而這樣的情況發生在沈積的金屬鋁比在鋁片上明顯，另外隨著氧化時間的增加，孔洞排列會越來越有規則，所以想得到有序的孔洞排列，最簡單的方法就是把氧化的時間增加，不過增加氧化時間會遭遇到三個大問題：(1)這樣的製作過程會浪費許多時間；(2)隨著氧化時間的增長，所需鋁的厚度將增加；(3)在表面上孔洞的分布還是無序的，因為這些理由，有許多研究團隊使用一種稱之為二次陽極氧化的方法[31]，首先把金屬鋁做第一次陽極氧化，接著把第一次陽極氧化的樣品，以化學蝕刻的方式去除氧化鋁層(一般是用鉻酸  $\text{CrO}_3$  與磷酸  $\text{H}_3\text{PO}_4$  混合液)，因為氧化鋁層表面上的孔洞呈無序的排列，但移除氧化鋁層後會得到一個預置圖案的鋁，接著把鋁做第二次陽極氧化以得到有序排列的多孔性氧化鋁。如圖 2-10 所示：

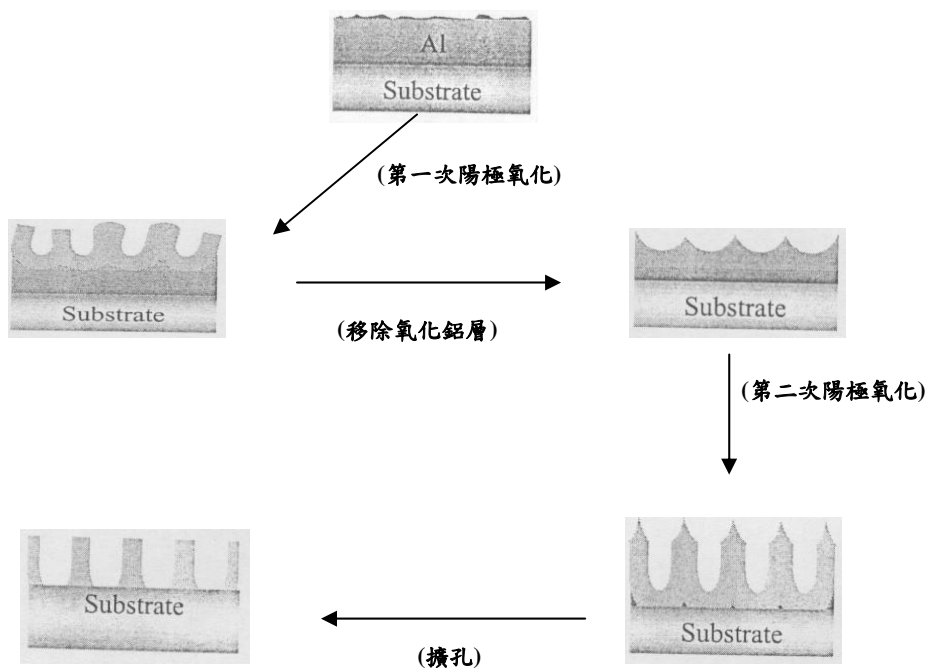


Fig. 2-10 二次陽極氧化處理過程示意圖

而孔洞在成長時，它還是會形成六角形的結構，並不會因預置圖案而受影響，除此之外，電解液濃度、溫度與操作電壓會影響孔洞有序排列的範圍和孔洞大小。

## 二、壓模製作

主要的想法動機，是因為鋁表面結構會在氧化初期時影響孔洞的形成，所以 [32] 用電子束微影蝕刻法在 SiC 上做一個呈六角形排列的凸起物，然後把特製過的 SiC 模子壓印至鋁上，接著有預置圖案的鋁拿去陽極氧化即可得有序排列多孔性氧化鋁，如圖 2-11 所示，此法所形成有序排列的範圍提升至幾毫米。此法比一般黃光法有幾項好處，

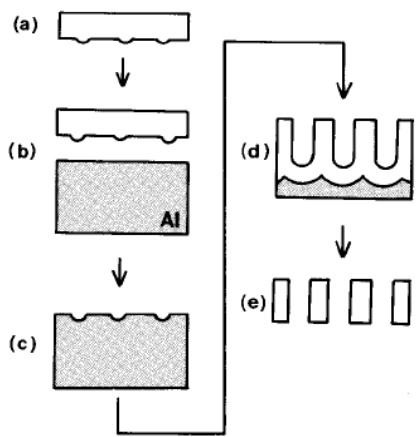


Fig. 2-11 (a)特製 SiC (b)把 SiC 壓印至鋁 (c)完成鋁的預置圖案

案 (d)把鋁做陽極氧化 (e)移除鋁與阻障層 [32]

(1)一般黃光製程，在尺寸上作出奈米級的圖案是有其困難 (2)黃光製程手續繁雜且費時，但以壓模製法來說，SiC 可以重複使用且壓印快速，故能大量的製作多孔性氧化鋁。圖 2-12 為壓模與未壓模的多孔性氧化鋁的對照圖

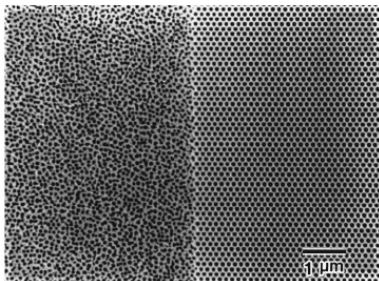


Fig. 2-12 壓模與未壓模的多孔性氧化鋁

## 三、聚焦離子束(Focused ion beam ; FIB)微影

與壓模製作方法的動機原理相同，都是為了在鋁表面留下預置圖案，但 FIB 的好處在於較易改變預置圖案的排列，原理如圖 2-13 [33]

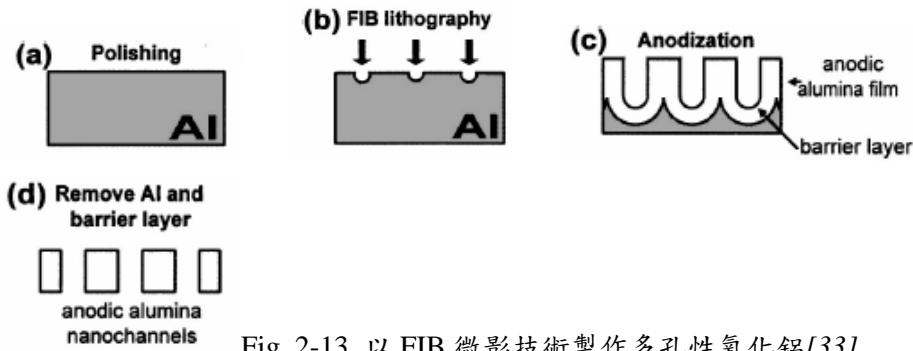


Fig. 2-13 以 FIB 微影技術製作多孔性氧化鋁[33]

(a)先做電解拋光的處理使得鋁的表面粗糙程度降低，(b)以 Ga FIB 預置圖案，(c)鋁做陽極氧化處理，(d)移除鋁和阻障型氧化鋁



## 2-6 多孔性氧化鋁在半導體上的應用

### 場發射顯示器(field emission display)[34]

場發射顯示器的技術原理極類似傳統的陰極射線管，在結構上，陰極射線管是由單一的電子槍發射電子束，但在場發射顯示器的設計中，如圖 2-14 所示，每一個像素由固定的電子發射子完成，整個場發射顯示器由數

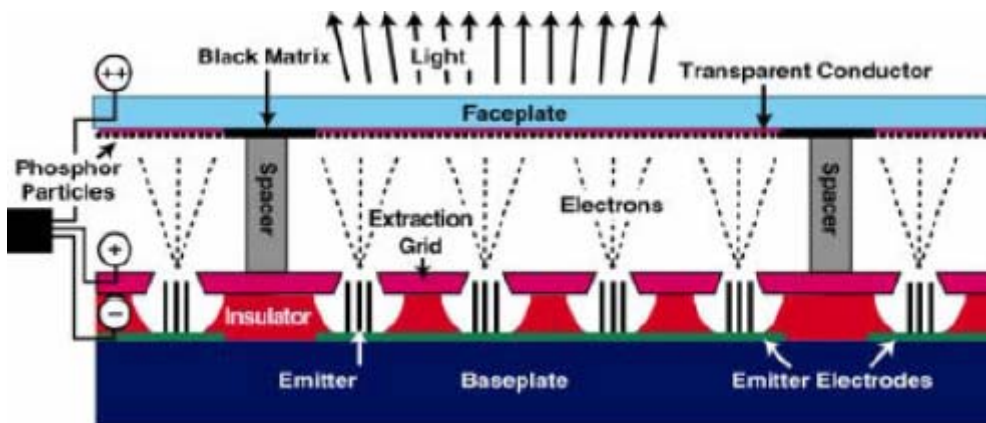


Fig. 2-14 場發射平面顯示器架構圖

十萬個主動冷發射子組成，而冷發射子製作可以多孔性氧化鋁為模板，因多孔性氧化鋁的構造具有良好的高寬比，因此適合拿來成長出小尺寸且高品質的冷發射子。

### Intramolecular p-n junction[35]

由於目前大家正努力朝向奈米元件的開發，因此有些人開始想把 p-n junction 縮小成到奈米線大小的尺寸，但由於在製作奈米線時，需要注意奈米線的成長方向及分佈，故製程上非常複雜且要實際應用似乎不太可能；但近幾年來有人注意到多孔性氧化鋁的優點，以它當作模板來製作 Intramolecular p-n junction，製作過程如圖 2-15 所示(以 ZnO 為例)，step1：此階段所使用的原料包括基本材料和參雜物硼；step2：階段一所使用的原料調整成只使用基本材料，以多孔性氧化鋁為模板成長出的奈米線具有較緻密且均勻孔徑的性質



Fig 2-15 Intramolecular p-n junction 的製作步驟[35]

### 高密度的奈米電容器(nanocapacitor)陣列[36]

近年來半導體領域上不斷在以縮小積體電路的尺寸為目標，可是以傳統的黃光微影製程來說，尺寸縮小到某一種程度時，則解析度會到達一個極限，簡單來說便是尺寸無法有效的繼續縮小，因此為了使積體電路尺寸降成奈米級尺寸，便有人開始使用了多孔性氧化鋁製作奈米電容器陣列，製作流程如圖 2-16 所示

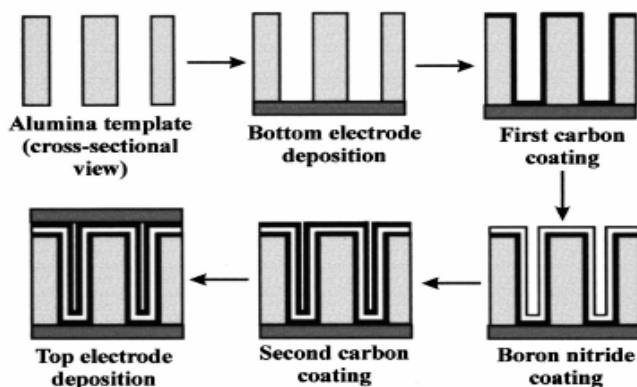


Fig. 2-16 奈米電容器陣列的製作流程圖[36]

首先以多孔性氧化鋁當模板，接著沉積金屬電極(銀或鉬)在氧化鋁模板底部，電極完成後，以 CVD 鍍上碳以代替金屬，然後再鍍上絕緣層(Boron nitride)，之後在絕緣層上鍍碳，便完成了奈米電容器陣列於氧化鋁內，最後在氧化鋁模板頂部鍍上電極。

### 成長奈米點陣列[37]

由於多孔性氧化鋁的孔洞直徑大約為幾十奈米至一百奈米左右，且孔洞直徑可以藉由陽極氧化的條件來控制，因此利用這樣的優點來成長奈米點，在此以論文(Tomohiro Shimizu, Mamoru Nagayanagi, and Tomoyuki, 2006 *Electrochemical and Solid-state Letters* 9 J13)作為例子來介紹，論文中是用多孔性氧化鋁當作模板再以濺鍍的方式把銅鍍在 Si 基板上，圖 2-17 為濺鍍銅後的側面圖，接著再把氧化鋁移除後即可得到在 Si 基板奈米點陣列

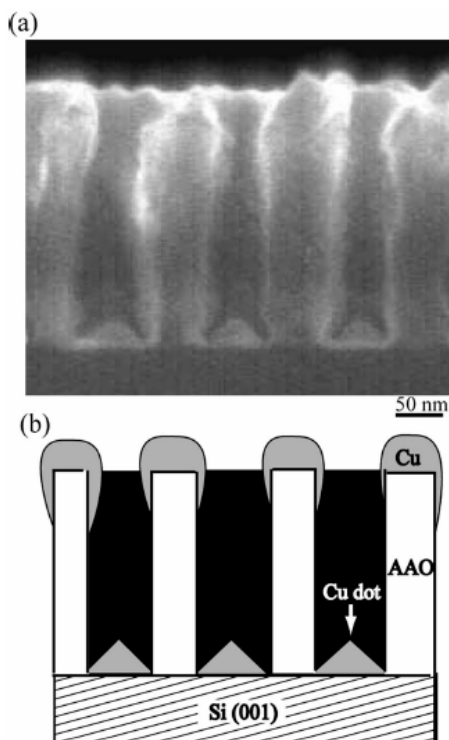


Fig. 2-17 (a) 奈米點成長在氧化鋁內的 SEM 側面圖；(b)圖 a 的示意圖[37]

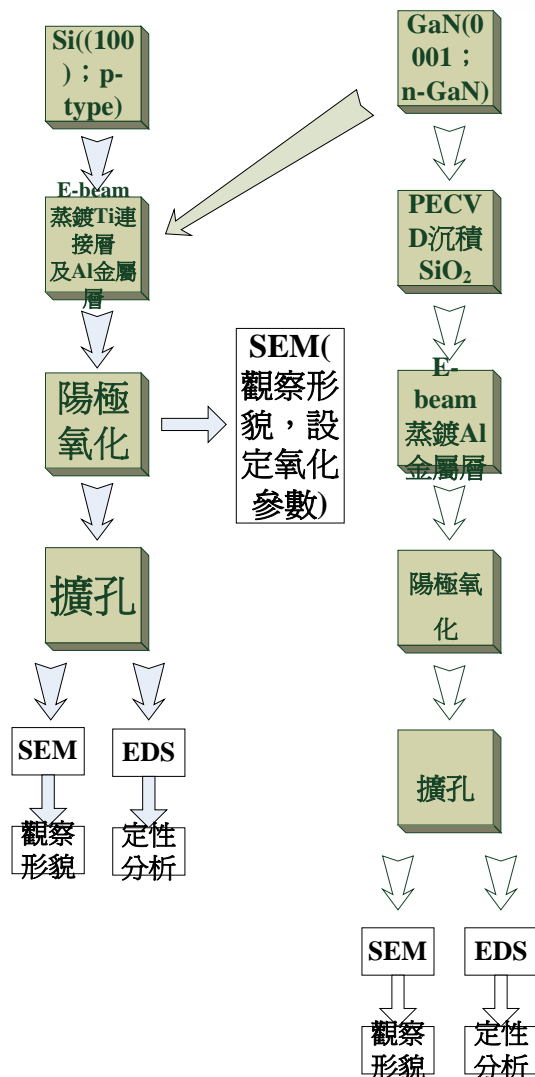
以上稍微簡述多孔性氧化鋁在半導體上的應用，由這些應用來看不難發現，由於多孔性氧化鋁具有奈米尺寸的孔徑與筆直的通道等優點，故都被拿來當作光罩或模板來使用，以期待縮小元件的尺寸。



### 第三章 實驗方法

#### 3-1 實驗流程

本研究的實驗主要是為了把多孔性氧化鋁應用在磊晶技術上，故樣品製作特別以 Si 與 GaN 當作基板，以 Si 來說，我們利用 e-beam 來沉積 Ti 與 Al；而在 GaN 上則是利用 e-beam 來沉積 Ti 與 Al 或以 PECVD 沉積  $\text{SiO}_2$ ，之後再以 e-beam 沉積 Al，接著把上述所備製的樣品作陽極氧化處理，除了基本地在基板上做出多孔性氧化鋁的模板之外，更嘗試改變不同的陽極處理條件以研究多孔性氧化鋁的特性（孔洞密度、孔徑大小、高寬比...等等），進而調整陽極處理條件達到我們所需的多孔性氧化鋁模板，而在參數調整的部份，必須利用 SEM 來觀察多孔性氧化鋁的成長情況以利於研究，整個實驗流程由以下流程圖表示



## 3-2 樣品備製

### 前言

本實驗最終目的在於想把多孔性氧化鋁的形貌轉移至矽基板或 GaN 基板上，以應用在磊晶技術上為目標，但由於缺乏成長多孔性氧化鋁的最佳條件，故希望藉由本實驗能找出直接在基板上成長多孔性氧化鋁的最佳條件，實驗一開始所使用的樣品結構如圖 3-1 示為兩不同材料的基板上鍍



Fig. 3-1 初期樣品結構

鋁膜，分別把此兩類樣品做陽極氧化，結果發現兩類樣品皆會有透明薄膜剝落，如圖 3-2 所示



(a) 從 Si 上剝落的薄膜碎片



(b) 薄膜剝離的 Si 基板



(c) 部分薄膜剝離 (GaN 的樣品)

Fig. 3-2 薄膜剝落圖



根據失敗樣品的觀察，認為失敗是由於附著力不佳的因素，故稍微改變了樣品結構，Al/Si 樣品中把 Ti 鍍在 Al 與 Si 之間，同樣的方法也用至 Al/GaN 樣品中，結構如圖 3-3 所示

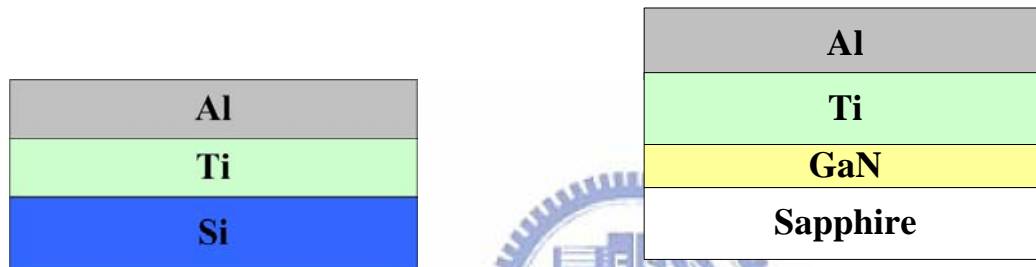


Fig. 3-3 鍍 Ti 的樣品結構圖

改變樣品結構後，Si 基板與 GaN 基板上薄膜剝離的狀況解決了；然而為了想要有更進一步的應用，因此欲把 GaN 基板上我們改以  $\text{SiO}_2$  來替代 Ti。

### 基板的清洗：

本研究中所使用的基板分為兩種，一、直徑 2 吋、p-type 的 Si(100)晶片；二、用 MOCVD 在 2 吋 sapphire 上沉積大約厚度  $4\mu\text{m}$  的 n-GaN(0001)，在使用上述兩類基板前，清洗步驟如下：

#### 一、Si 基板

- [A]. 將基板浸泡在丙酮(ACE)中，並以超音波震盪器震盪 5 分鐘。
- [B]. DI-Water 清洗基板。
- [C]. 基板放入純 BOE 中一分鐘以去除氧化層。
- [D]. DI-Water 清洗基板(若基板會沾水的話，則繼續浸泡 BOE 直到不沾水為止)。
- [E]. 使用氮氣槍將基板表面吹乾。

#### 二、GaN 基板

- [A]. 將基板浸泡在調配溶液( $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 = 3 : 1$ )中，並以超音波震盪器震盪 5 分鐘。
- [B]. DI-Water 清洗基板。
- [C]. 將基板浸泡在煮沸的丙酮(ACE)中，並以超音波震盪器震盪 5 分鐘。
- [D]. DI-Water 清洗基板。
- [E]. 將基板浸泡在煮沸的異丙醇(IPA)中，並以超音波震盪器震盪 5 分鐘。
- [F]. DI-Water 清洗基板。
- [G]. 使用氮氣槍將基板表面吹乾。



樣品製作：

Al/Ti/Si：

清潔後的 Si 基板送入電子槍蒸鍍系統的腔體中，在蒸鍍前先完成腔體抽真空步驟，使腔體內的壓力達到約  $6 \times 10^{-7}$  torr，再鍍上所選擇的金屬 Al/Ti，厚度各為  $0.2 \mu\text{m}$  與  $200\text{\AA}$ 。

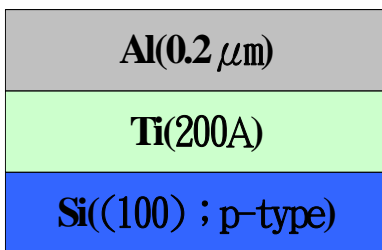


Fig. 3-4 Al( $0.2 \mu\text{m}$ )/Ti(200Å)/Si(100)

Al/Ti/GaN：

清潔後的 GaN 基板送入電子槍蒸鍍系統的腔體中，在蒸鍍前先完成腔體抽真空步驟，使腔體內的壓力達到約  $6 \times 10^{-7}$  torr，再鍍上所選擇的金屬 Al/Ti，厚度各為  $0.2 \mu\text{m}$  與  $500\text{\AA}$ 。

Al(0.2 $\mu\text{m}$ )
Ti(500Å)
n-GaN((0001) ; 4 $\mu\text{m}$ )

Fig. 3-5 Al(0.2  $\mu\text{m}$ )/Ti(500Å)/GaN(4  $\mu\text{m}$ )

Al/SiO<sub>2</sub>/GaN :

清潔後的 GaN 基板送進 PECVD 中沉積 SiO<sub>2</sub>，其中沉積厚度約為 250Å，最後再將樣品送入電子槍蒸鍍系統的腔體中，在蒸鍍前先完成腔體抽真空步驟，使腔體內的壓力達到約  $6 \times 10^{-7}$  torr，再鍍上所選擇的金屬 Al，厚度大約為 0.2  $\mu\text{m}$ 。

Al(0.2 $\mu\text{m}$ )
SiO <sub>2</sub> (250Å~300Å)
n-GaN((0001) ; 4 $\mu\text{m}$ )

Fig. 3-6 Al(0.2  $\mu\text{m}$ )/SiO<sub>2</sub>(250Å~300Å)/GaN(4  $\mu\text{m}$ )

### 3-3 陽極氧化

**實驗裝置：**

**電解液：**根據文獻及一些論文的記載，多孔性氧化鋁總是在酸性電解液中製備，其目的是為了保持低 pH 值的環境，因此本實驗挑選草酸及硫酸做為電解液，其濃度皆為 0.3M。

**陰極：**石墨棒（純度：99.99%；尺寸：15cm-dia 6 mm）。

**陽極：**樣品。

**電源供應器：**直流電源供應器兩個[型號：GPC-1850D；獨立輸出：0~30V×2 與 GPC-3060D；獨立輸出：0~18V×2](由於 GPC-3060D 的獨立輸出壞

掉一個，故最大電壓約為 66V 左右)

**溫控裝置：**低溫恆溫培養箱[型號：MC-2838P；溫度範圍：-10°C~60°C；溫度精度：±1°C](由於純鋁是在定電壓情況下做陽極氧化，故此裝置除了保持實驗在定溫下進行外，還想探討不同溫度對實驗的影響)。

陽極氧化裝置如下圖所示

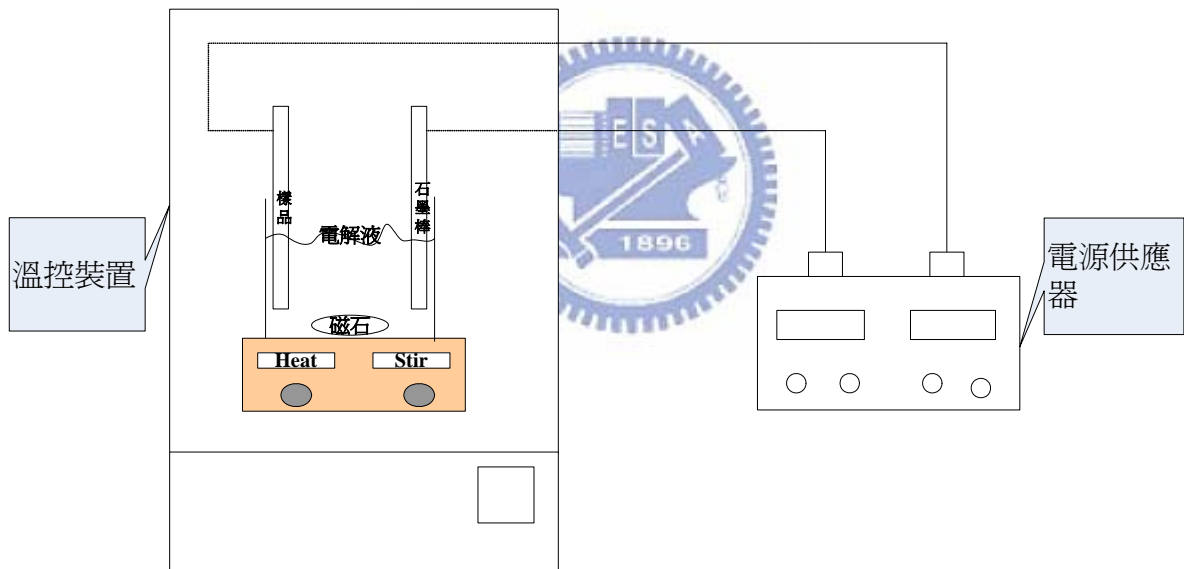


Fig. 3-7 陽極氧化裝置圖

### 3-4 擴孔

把陽極氧化鋁浸泡至化學溶液中，使得多孔性氧化鋁的孔洞變大，而溶液的選擇以能溶解氧化鋁的溶液為主，本實驗選用 5%  $H_3PO_4$  為擴孔溶液且在 20°C 下進行擴孔，裝置圖如 Fig.3-8 所示

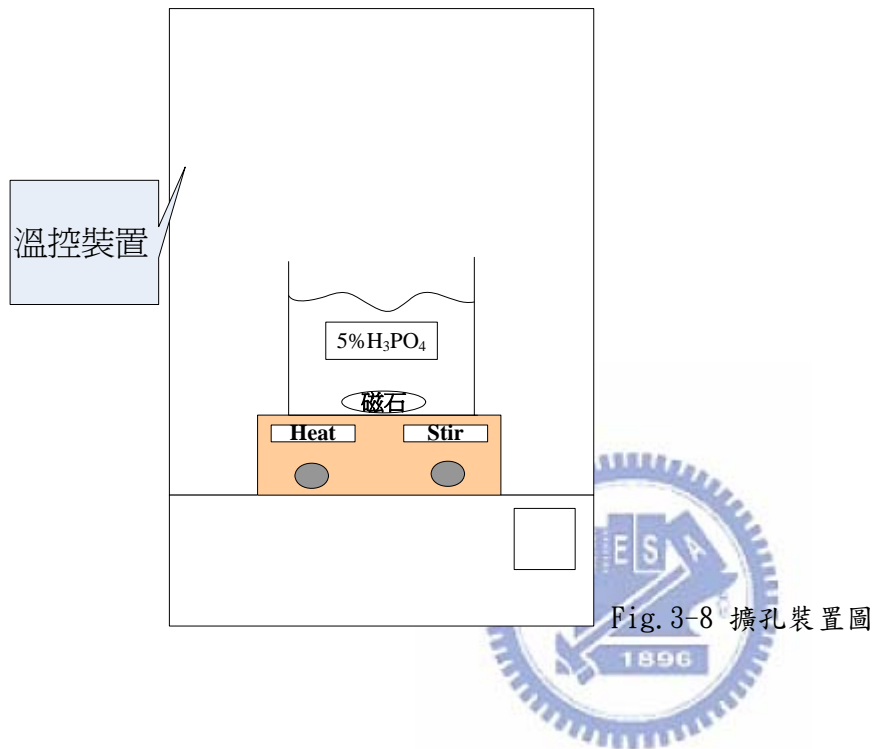


Fig. 3-8 擴孔裝置圖

### 3-5 分析

#### 掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscope, SEM)

SEM 是本研究觀察試片表面形貌的一項工具，其原理主要是由電子槍 (electron gun) 發射電子束，經過一組磁透鏡聚焦 (condenser lens) 聚焦後，用遮蔽孔徑 (condenser aperture) 選擇電子束尺寸後，通過一組控制電子束的掃描線圈，再透過物鏡 (objective lens) 聚焦，打在試片上讓表面分子與電子束作用產生各種訊號，在試片的上側裝有訊號接收器，用以擇取二次電子 (secondary electron) 或背向散射電子 (backscattered electron) 成像。如下圖所示

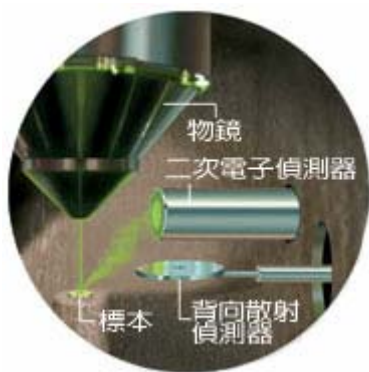


Fig. 3-9 SEM…(科學人雜誌)

首先將欲觀察的物品將經過乾燥，並鍍上導電性原子(通常是金)，使之能吸引電

子束。電子束會與標本的電子雲交互作用，釋出低能量電子。這些低能量電子隨即受帶電的二次電子偵測器所吸引，而進入偵測器中；這樣的過程每秒數以百萬次計，每一次的記錄即對應到該物品表面上的一個畫素。串級倍增器會將電子放大，電腦則將之判讀為電流。另外，移動透鏡下方的背向散射偵測器，可辨認標本的組成元素。當電子束通過孔隙並穿透標本時，電子的路徑會因樣本自身原子核種類的不同而產生程度不等的偏折，其中一部份會撞及偵測器背面，產生可資識別的訊號。電腦將表面掃描所產生的各種訊號，逐點轉換成陰極射線管中對應的影像。標本表面的高點在螢幕上呈現白色，低點則呈深色。如果表面上的點朝向偵測器傾斜，則看起來稍亮；如果傾斜方向為遠離偵測器，看起來較為灰暗。人腦會詮釋影像的明暗，就如同在陽光下詮釋光影一樣。

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

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

## 第四章 實驗結果與討論

### 4-1 樣品 Al/Ti/Si

本實驗使用的草酸溶液與硫酸溶液濃度為 0.3M 且擴孔時用的溶液為 5%磷酸。

#### 4-1-1 草酸電解液：

擴孔時間調變實驗分析：

實驗目的：

想藉由樣品 Al/Ti/Si 在草酸溶液中陽極氧化，找出合適的參數以便利於應用在 GaN 基板上。



實驗參數：

由於根據文獻上的資料，故把此部分實驗的氧化時間設定為 90min，實驗條件參數如表 4-1 示：

Sample	電壓	氧化溫度	擴孔時間	擴孔溫度
J950105-1	50V	20°C	<b>0 min</b>	20°C
J950105-2	50V	20°C	<b>40 min</b>	20°C
J950109-2	50V	20°C	<b>50 min</b>	20°C
J950214-4	50V	20°C	<b>60 min</b>	20°C
J950214-5	50V	20°C	<b>70 min</b>	20°C

表 4-1 調變擴孔時間

實驗量測：

藉由掃描式電子顯微鏡的觀察後再以電腦軟體分析孔徑分佈，結果由下列圖形所示。

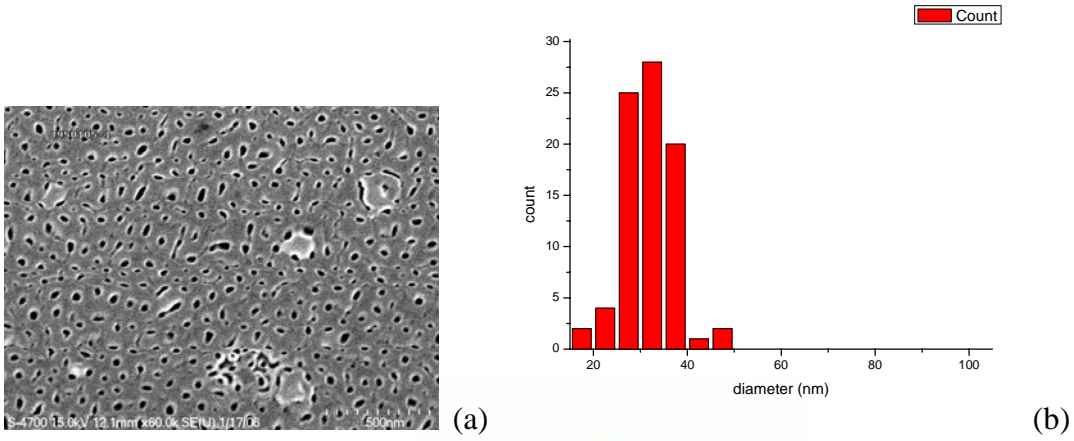


Fig. 4-1(a)未擴孔的表面形貌圖；(b)未擴孔的孔徑分佈圖，孔徑平均值約為 31.87nm

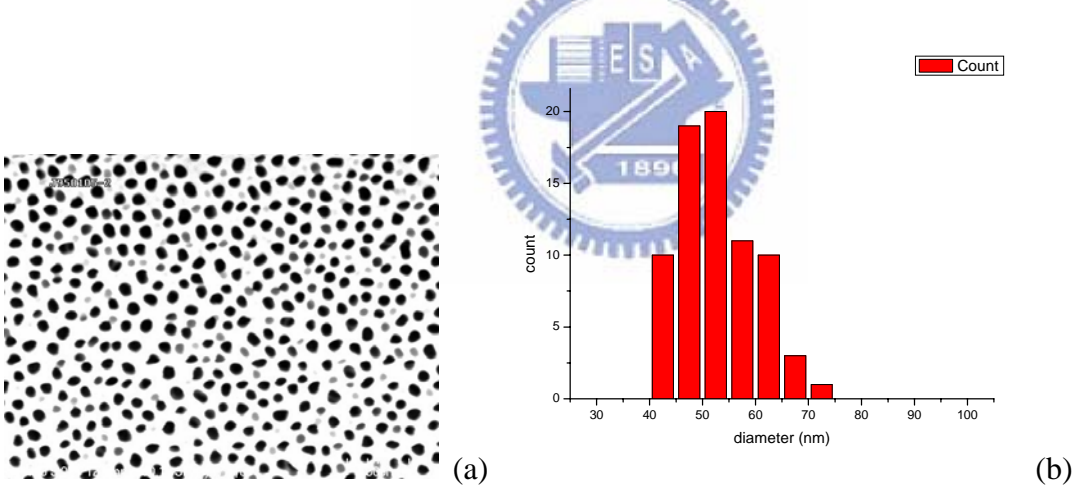


Fig. 4-2(a)擴孔 40min 的表面形貌圖；(b)擴孔 40min 的孔徑分佈圖，孔徑平均值約為 52.8nm

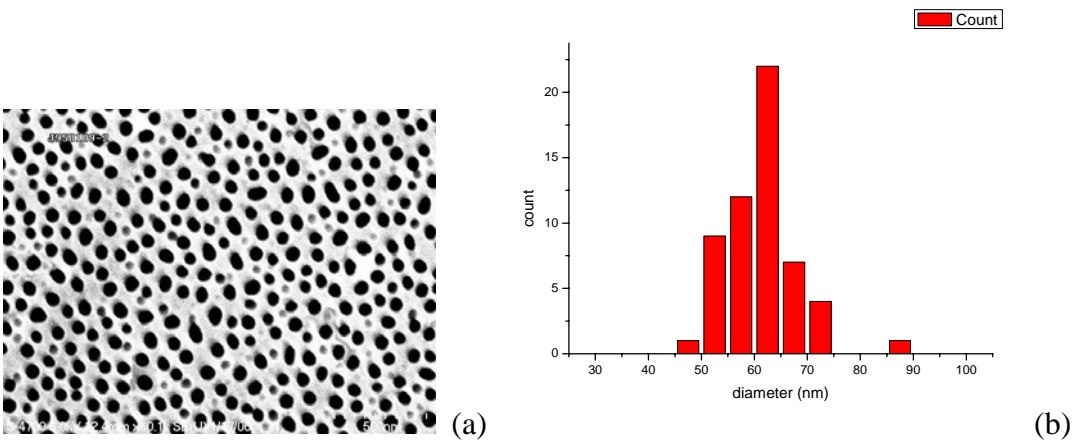


Fig. 4-3(a)擴孔 50min 的表面形貌圖；(b)擴孔 50min 的孔徑分佈圖，孔徑平均值約為 61.74nm



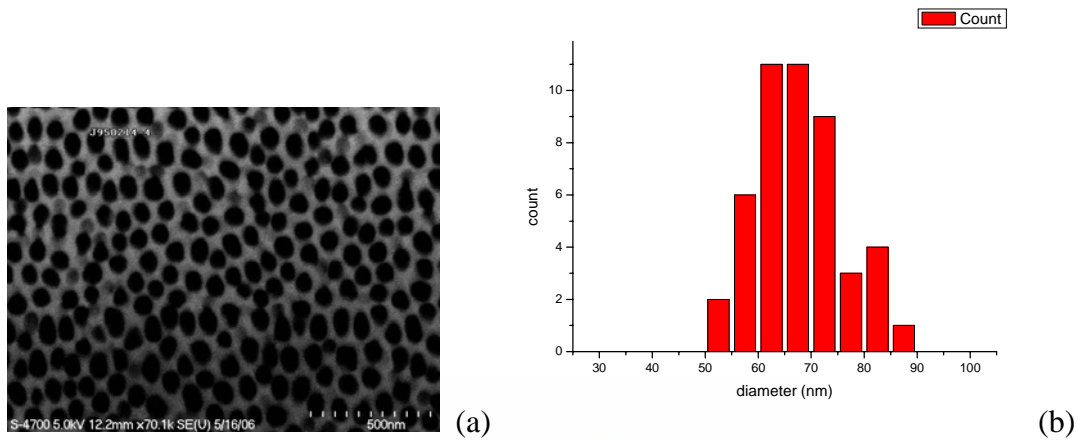


Fig. 4-4(a)擴孔 60min 的表面形貌圖；(b)擴孔 60min 的孔徑分佈圖，孔徑平均值約為 67.83nm

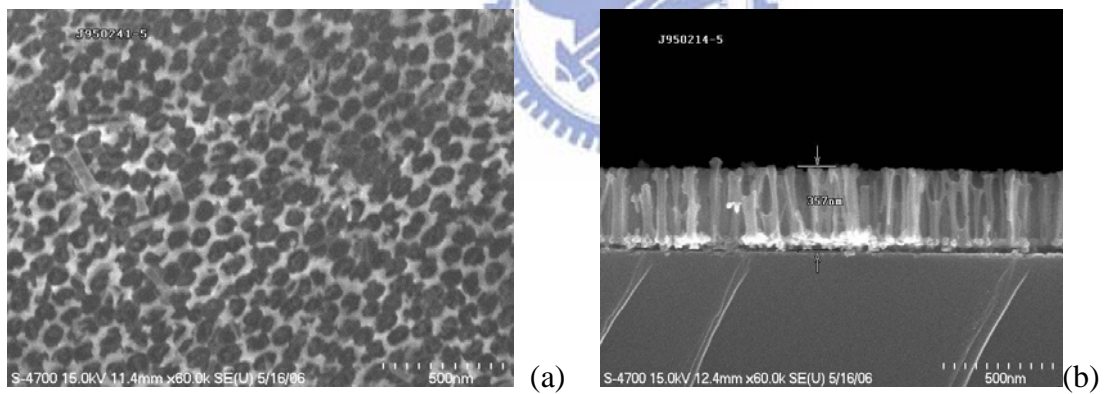


Fig. 4-5(a)擴孔 70min 的表面形貌圖；(b)擴孔 70min 的側面圖

由以上圖形與數據統計，孔徑大小分別約為未擴孔-31.87nm；擴孔 40min-52.8nm；擴孔 50min-61.74nm；擴孔 60min-67.83nm，至於擴孔 70min 的圖形，因為時間過長故會出現孔與孔之間吃穿的現象，本實驗在擴孔時間上將設定為 40min。

氧化溫度調變實驗分析：

實驗目的：

想要了解氧化溫度的不同，對於多孔性氧化鋁有什麼影響，進而找出最佳的氧化溫度。

**實驗參數：**

實驗條件參數如表 4-2 示

Sample	電壓	氧化溫度	氧化時間	擴孔時間	擴孔溫度
J950317-1	50V	0°C	90 min	40 min	20°C
J950308	50V	5°C	90 min	40 min	20°C
J950317-2	50V	10°C	90 min	40 min	20°C
J950105-2	50V	20°C	90 min	40 min	20°C
J950320-2	50V	30°C	90 min	40 min	20°C

表 4-2 調變氧化溫度

本實驗氧化溫度在 40°C 以上時會產生氧化鋁膜的剝離，所以並沒有去做 40°C 以上的掃描式電子顯微鏡觀察。

**實驗量測：**

孔洞密度與孔徑大小量測結果如以下圖形所示

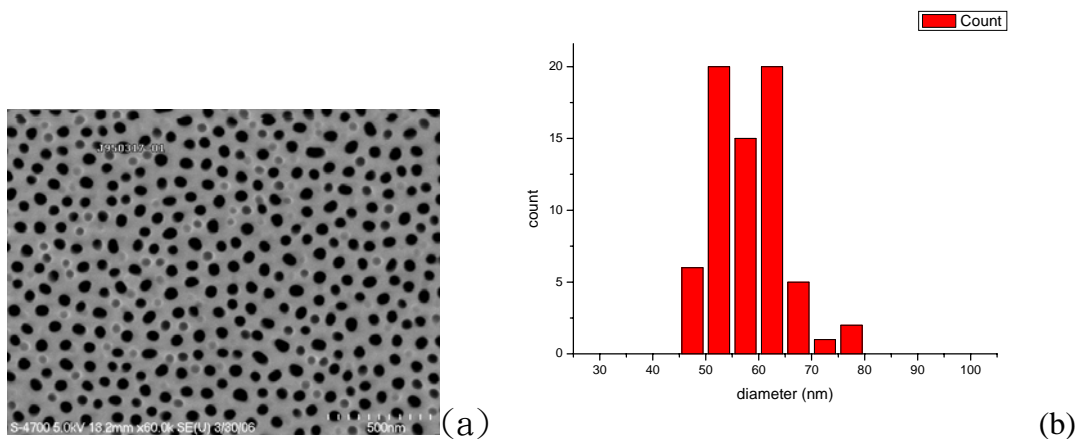


Fig. 4-6(a)溫度 0°C 的表面形貌圖，孔洞密度約為  $1.35 \times 10^{10} \text{ #/cm}^2$ ；(b)溫度 0°C 的孔徑分佈圖，孔徑平均值約為 58.55nm

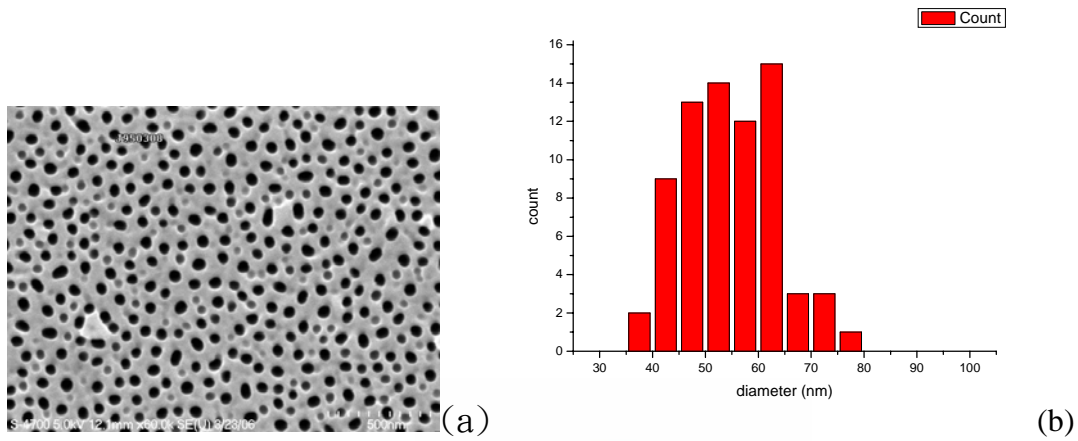


Fig. 4-7(a)溫度 5°C 的表面形貌圖，孔洞密度約為  $1.184 \times 10^{10} \text{ \#}/\text{cm}^2$ ；(b)溫度 5°C 的孔徑分佈圖，孔徑平均值約為 53.43nm

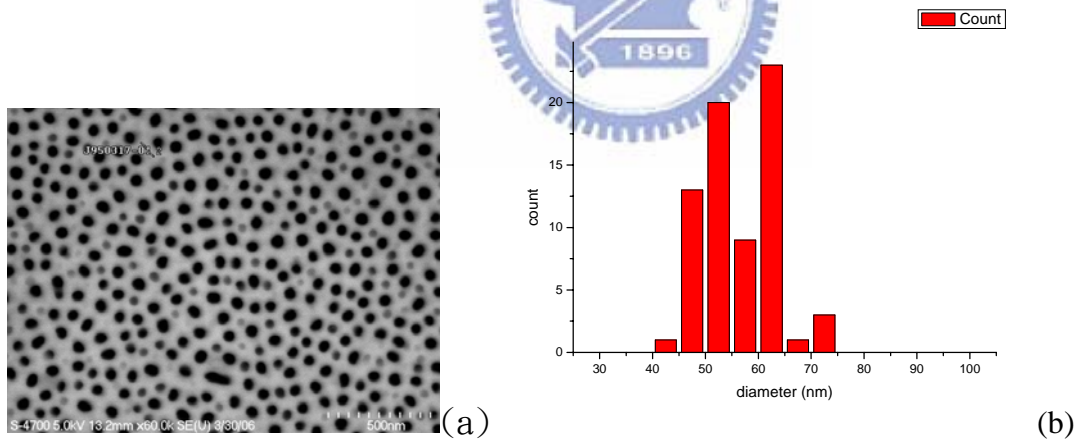


Fig. 4-8(a)溫度 10°C 的表面形貌圖，孔洞密度約為  $1.151 \times 10^{10} \text{ \#}/\text{cm}^2$ ；(b)溫度 10°C 的孔徑分佈圖，孔徑平均值約為 56.15nm

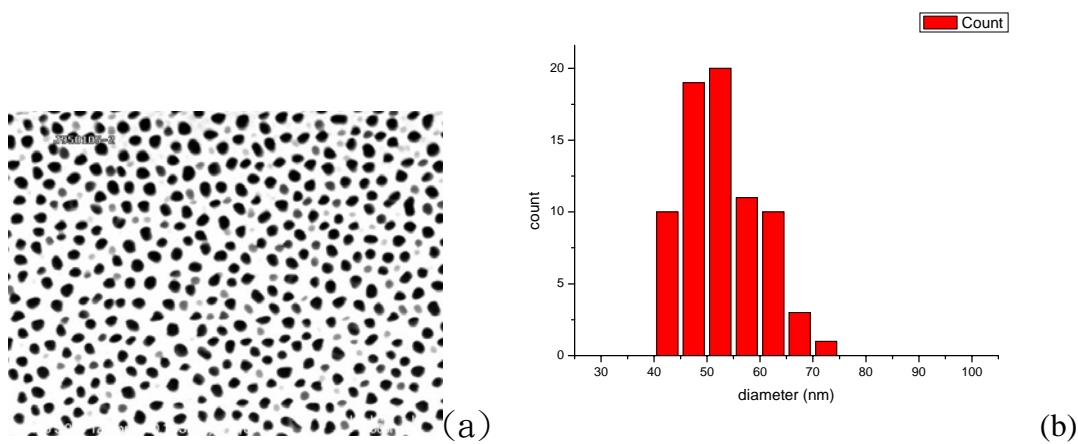


Fig. 4-9(a)溫度 20°C 的表面形貌圖，孔洞密度約為  $1.217 \times 10^{10} \text{ \#}/\text{cm}^2$ ；(b)溫度 20°C 的孔徑分佈圖，孔徑平均值約為 52.8nm

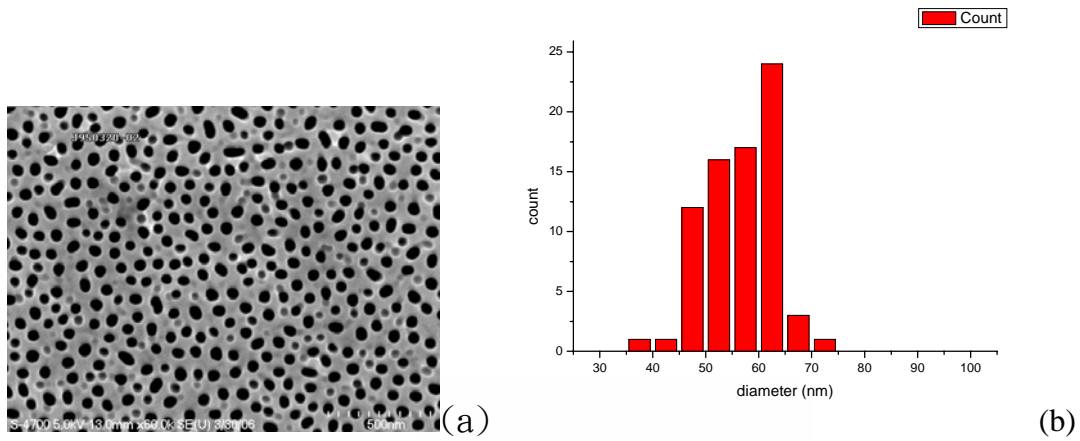


Fig. 4-10(a)溫度 30°C 的表面形貌圖，孔洞密度約為  $1.234 \times 10^{10} \#/\text{cm}^2$ ；(b)溫度 30°C 的孔徑分佈圖，孔徑平均值約為 56.36nm

根據 Fig. 4-6~Fig. 4-10 分析統計，畫出溫度-孔洞密度與溫度-孔徑的關係圖形如下

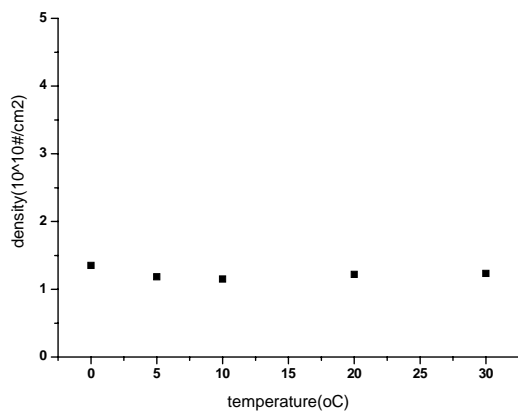


Fig. 4-11(a)溫度-孔洞密度關係圖

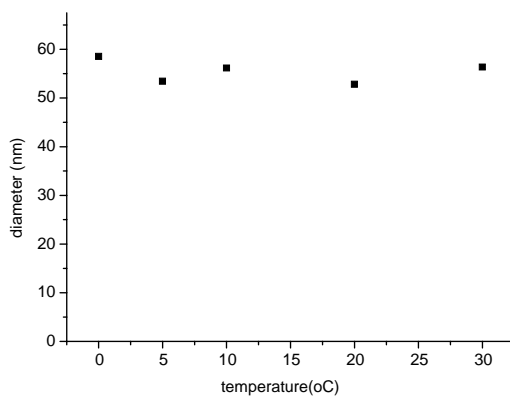


Fig. 4-11(b)溫度-孔徑關係圖

由圖 4-11 發現溫度不會影響孔徑的大小與孔洞密度的多寡，接著比較 0°C、10°C、20°C、30°C 側面圖之間的差異。

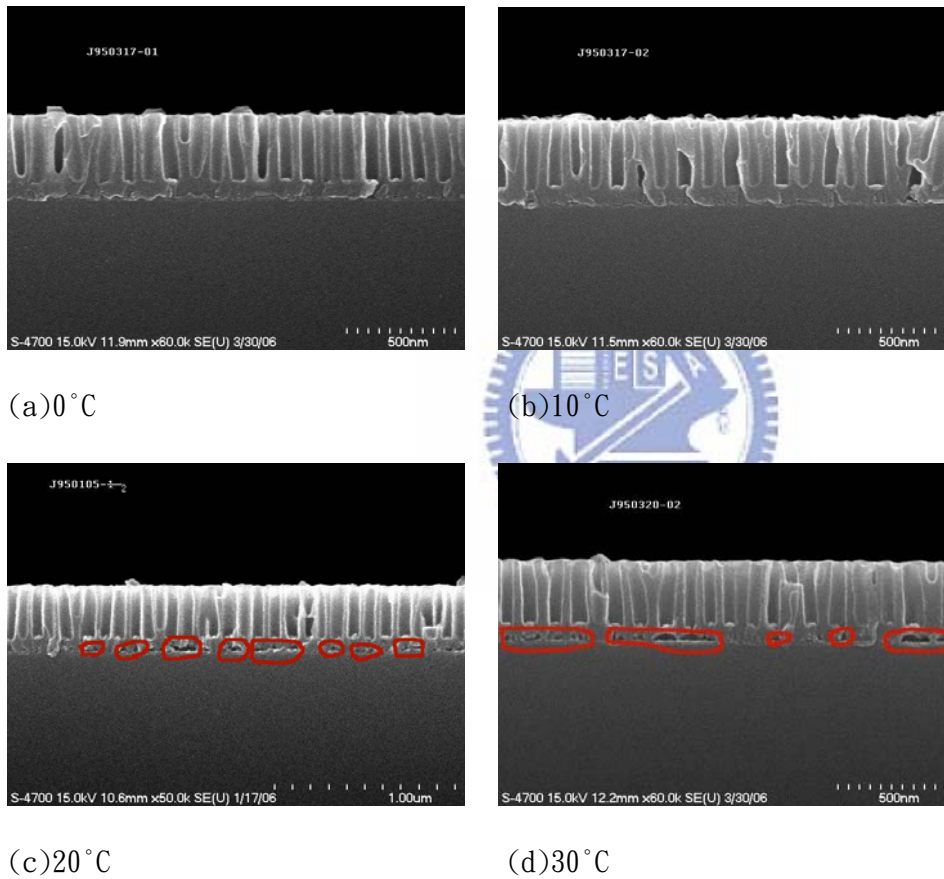


Fig. 4-12 不同溫度的側面圖

由側面圖可以發現當氧化溫度逐漸升高時，氧化鋁底部阻障層部分會有空隙的產生，而空隙的產生推測是由於溫度升高造成底部的局部熱效應使得該部分的氧化鋁快速溶解，以致於會有空隙的產生。在 0°C 至 10°C 範圍內孔洞密度呈現遞減的趨勢，以側面圖來看並沒有太多的空隙產生，但在 20°C 與 30°C 的側面圖發現有許多的空隙產生，因此若要得到最佳化的氧化溫度則是在 0°C 至 10°C 範圍內，因為氧化溫度太高會有剝離的現象產生。

操作電壓調變實驗分析：

**實驗目的：**

欲從調變電壓的方法找出探討操作電壓和多孔性氧化鋁的孔徑大小與孔洞密度之間的關係。

**實驗參數：**

實驗條件參數如表 4-3 示

Sample	電壓	氧化溫度	氧化時間	擴孔時間	擴孔溫度
J950303-1	10V	20°C	90 min	40 min	20°C
J950227-3	20V	20°C	90 min	40 min	20°C
J950227-2	25V	20°C	90 min	40 min	20°C
J950227-1	35V	20°C	90 min	40 min	20°C
J950105-2	50V	20°C	90 min	40 min	20°C
J950302-1	60V	20°C	90 min	40 min	20°C

表 4-3 調變操作電壓

**實驗量測：**

孔洞密度與孔徑大小量測結果如以下圖形所示

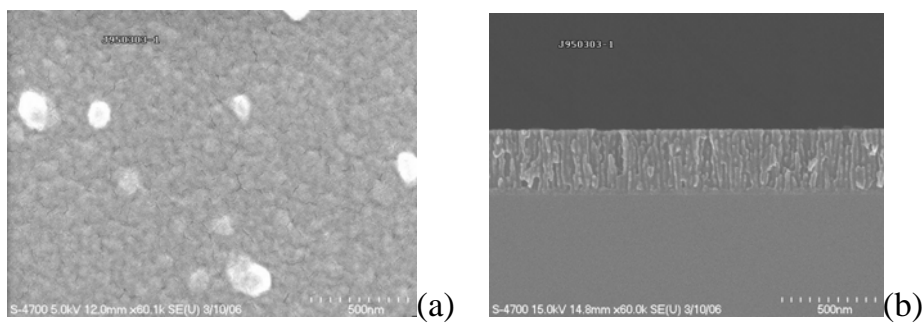


Fig.4-13 (a)電壓 10V 的表面形貌；(b)電壓 10V 的側面形貌

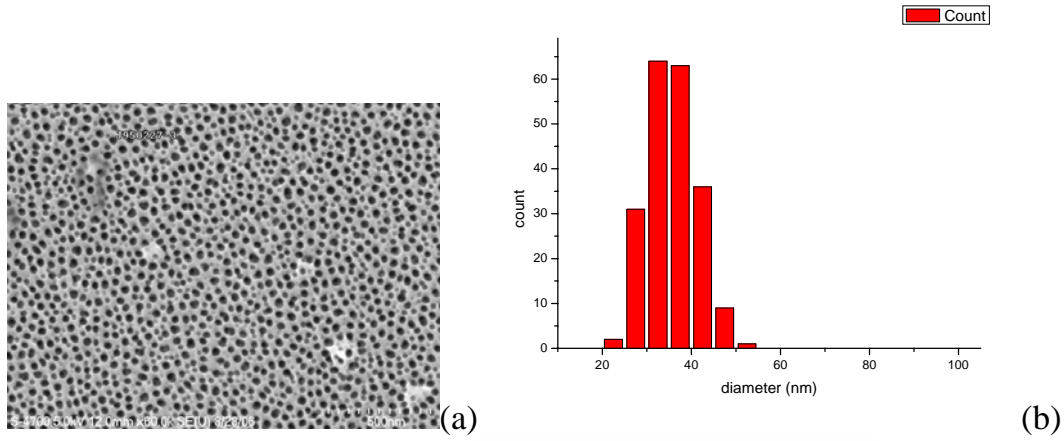


Fig. 4-14(a) 電壓 20V 的表面形貌圖，孔洞密度約為  $3.388 \times 10^{10} \#/\text{cm}^2$ ；(b) 電壓 20V 的孔徑分佈圖，孔徑平均值約為 33.89nm

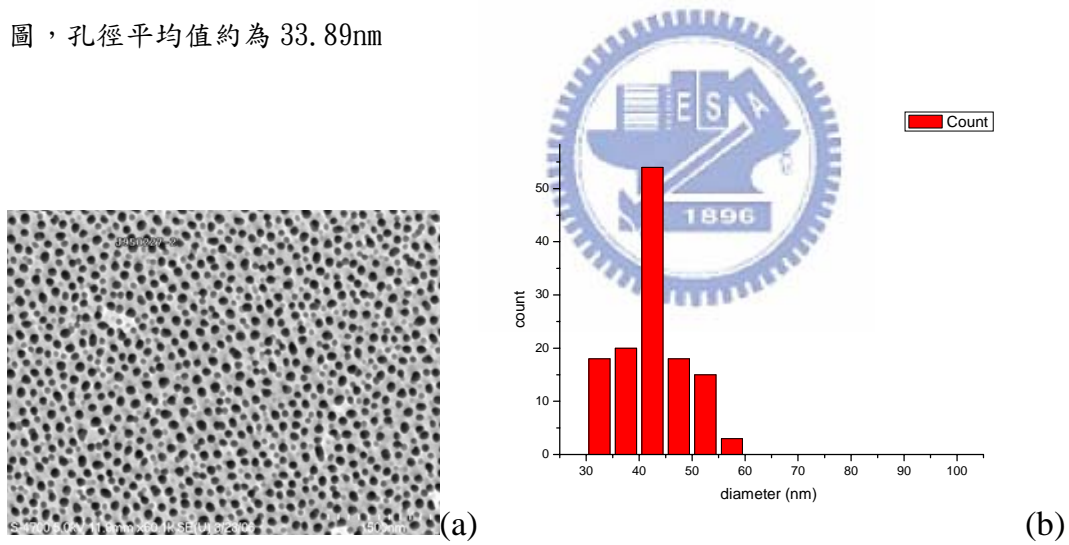


Fig. 4-15(a) 電壓 25V 的表面形貌圖，孔洞密度約為  $2.105 \times 10^{10} \#/\text{cm}^2$ ；(b) 電壓 25V 的孔徑分佈圖，孔徑平均值約為 38.40nm

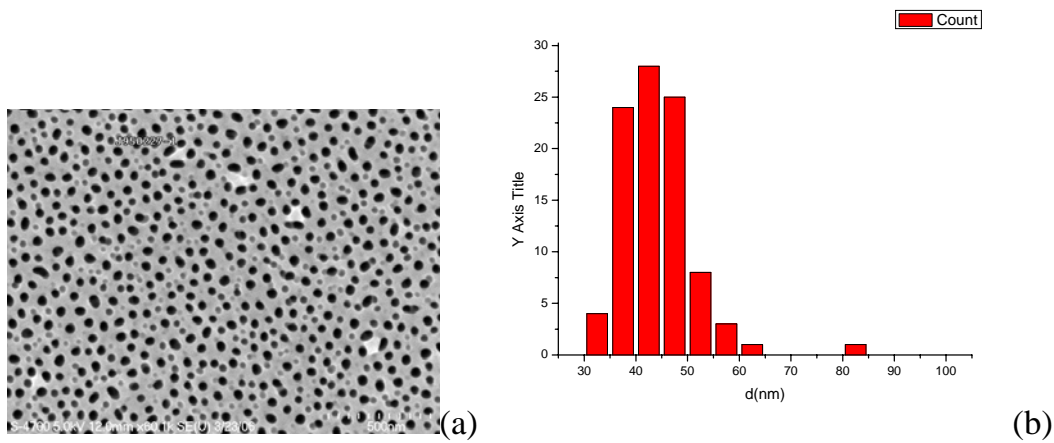


Fig. 4-16(a) 電壓 35V 的表面形貌圖，孔洞密度約為  $1.546 \times 10^{10} \#/\text{cm}^2$ ；(b) 電壓 35V 的孔徑分佈圖，孔徑平均值約為 35.53nm

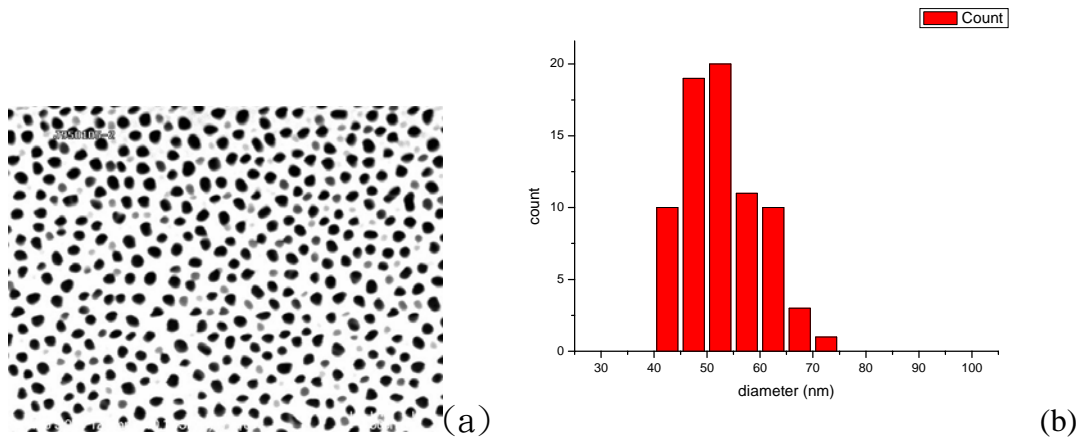


Fig. 4-17(a)電壓 50V 的表面形貌圖，孔洞密度約為  $1.217 \times 10^{10} \text{#/cm}^2$ ；(b) 電壓 50V 的孔徑分佈圖，孔徑平均值約為 52.8nm

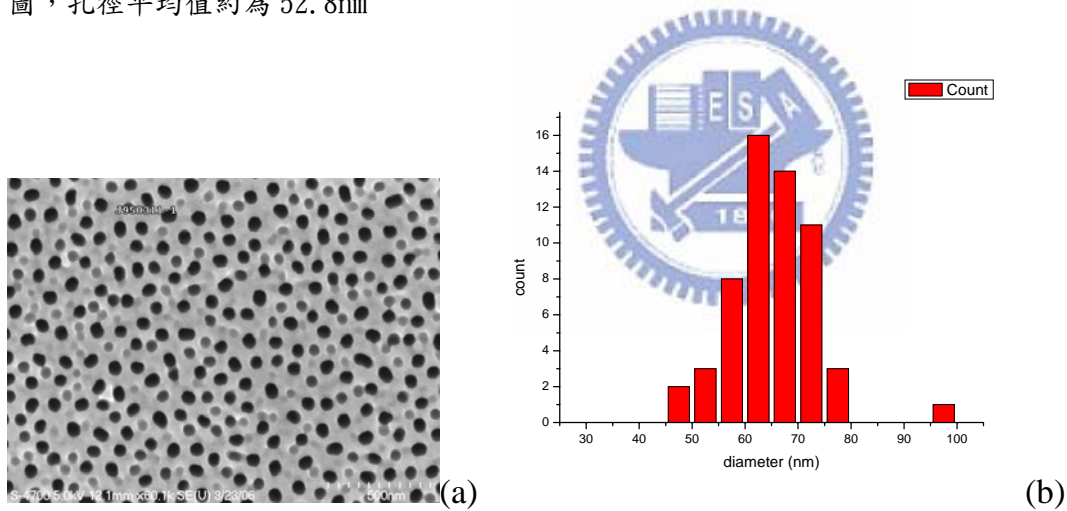


Fig.4-18(a)電壓 60V 的表面形貌圖，孔洞密度約為  $0.954 \times 10^{10} \text{#/cm}^2$ ；(b)電壓 60V 的孔徑分佈圖，孔徑平均值約為 64.93nm

綜合 Fig.4-13~Fig.4-18 的觀察發現當電壓為 10V 時，在表面形貌無法觀察到孔洞，但在側面圖可發現形成一條條不完整的通道，故以草酸為電解液時操作電壓不宜小於 10V，接著把各電壓對孔洞密度或對孔徑作圖，如 Fig.4-19 所示可知孔徑會隨著操作電壓增加而變大，當電壓在 25V 至 35V 範圍時孔徑大小的變化不大，大小約在 30nm~40nm 之間；但當電壓大於 35V 到 60V 範圍時孔徑大小約在 35nm~65nm 之間，密度方面來說，發現孔洞密度隨電壓下降而上升。



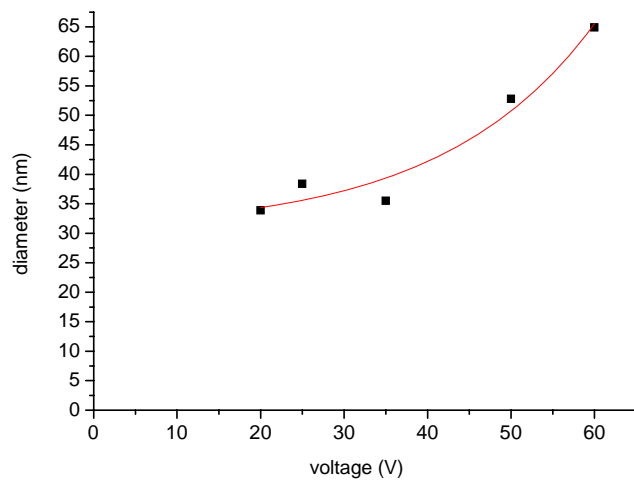


Fig.4-19 (a)電壓-孔徑關係圖

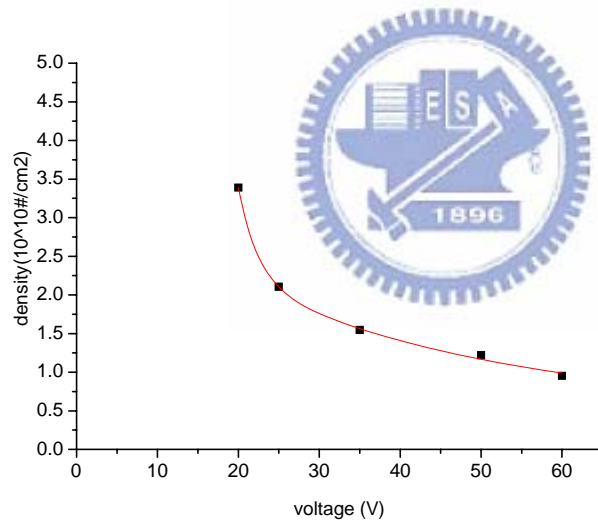


Fig.4-19 (b)電壓-孔洞密度關係圖

而有電壓上升孔徑變大與電壓下降孔洞密度上升這樣的趨勢，是由於當電壓下降時局部電場的強度變弱，導致氧化鋁溶解的體積變小，故孔徑變小；同理局部電場變弱時，局部電場與局部電場之間的排斥力變小，所以局部電場會排列的較密集，因此孔洞密度會上升。

#### 4-1-2 硫酸電解液：

### 擴孔時間調變實驗分析：

#### 實驗目的：

由於依照草酸電解液的擴孔時間會使得以硫酸為電解液的氧化鋁產生穿孔及管壁的侵蝕，故必須重新設定在硫酸中的擴孔時間，首先參考文獻資料暫時設定出幾個時間，分別為 10min、20min、30min 與 40min。

#### 實驗參數：

實驗條件參數如表 4-4 所示：

Sample	電壓	氧化溫度	氧化時間	擴孔時間
J950501-1	20V	1°C	30 min	<b>10 min</b>
J950501-2	20V	1°C	30 min	<b>20 min</b>
J950501-3	20V	1°C	30 min	<b>30 min</b>
J950501-4	20V	1°C	30 min	<b>40 min</b>

表 4-4 調變氧化時間

#### 實驗量測：

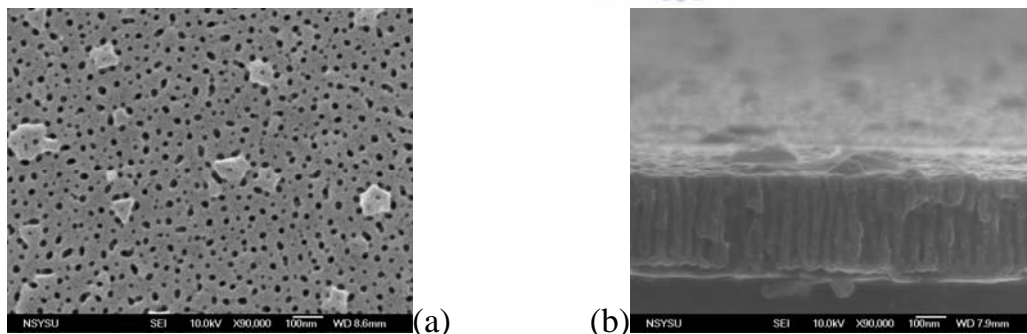


Fig. 4-20 (a)擴孔 10 min 的表面形貌；(b)擴孔 10 min 的側面圖

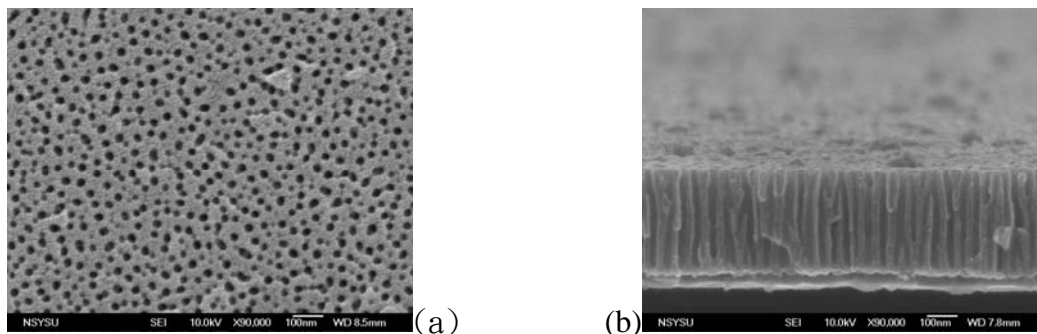


Fig. 4-21 (a)擴孔 20 min 的表面形貌；(b)擴孔 20 min 的側面圖

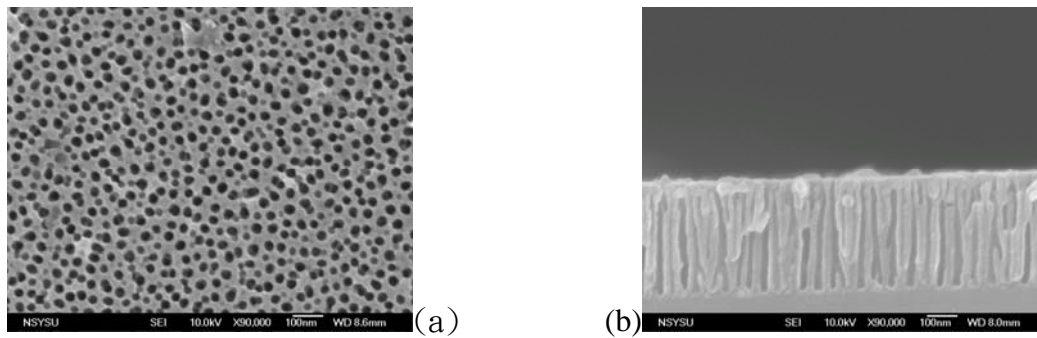


Fig. 4-22 (a)擴孔 30 min 的表面形貌；(b)擴孔 30 min 的側面圖

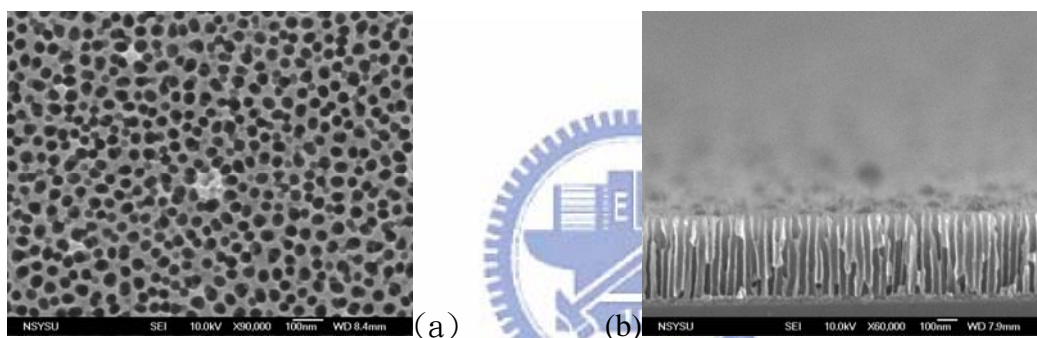


Fig. 4-23 (a)擴孔 40 min 的表面形貌；(b)擴孔 40 min 的側面圖

擴孔 10 min 孔洞密度約為  $4.101 \times 10^{10} \#/\text{cm}^2$  且孔徑平均值約為 19.30nm；擴孔 20 min 孔洞密度約為  $4.223 \times 10^{10} \#/\text{cm}^2$  且孔徑平均值約為 23.04nm；擴孔 30 min 孔洞密度約為  $4.182 \times 10^{10} \#/\text{cm}^2$  且孔徑平均值約為 27.78nm；擴孔 40 min 孔洞密度約為  $4.467 \times 10^{10} \#/\text{cm}^2$  且孔徑平均值約為 34.83nm。從 Fig. 4-20~Fig. 4-23 發現擴孔 30 min 與 40 min 的圖片中孔洞與孔洞之間有吃穿的現象，因此擴孔時間上將設定在 20 min

#### 操作電壓調變實驗分析：

##### 實驗目的：

因為硫酸電解液所使用的操作電壓較草酸電解液小，所以孔洞密度上會較密，故欲調變操作電壓來探討孔洞密度與孔徑的變化。

實驗參數：

實驗條件參數如表 4-5 所示：

Sample	電壓	氧化溫度	氧化時間	擴孔溫度	擴孔時間
J950620-1	15V	1°C	30 min	20°C	20 min
J950501-2	20V	1°C	30 min	20°C	20 min
J950620-2	25V	1°C	30 min	20°C	20 min
J950620-3	30V	1°C	30 min	20°C	20 min

表 4-5 調變擴孔時間

實驗量測：

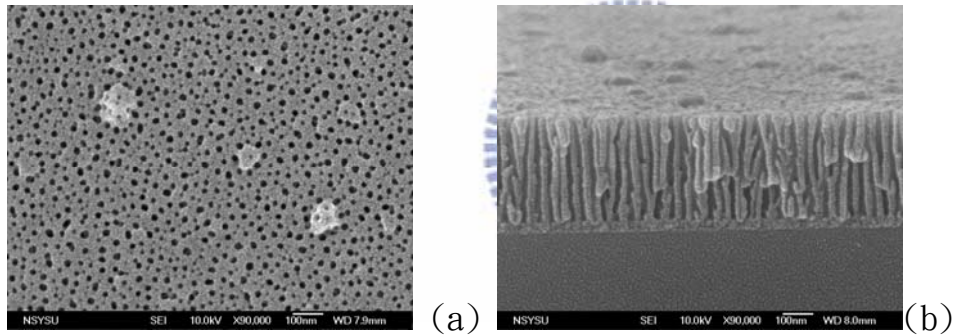


Fig.4-24 (a)電壓 15V 的表面形貌圖，孔洞密度約為  $6.353 \times 10^{10} \text{#/cm}^2$ ；(b) 電壓 15V 的側面圖，孔徑平均值約為 17.04nm

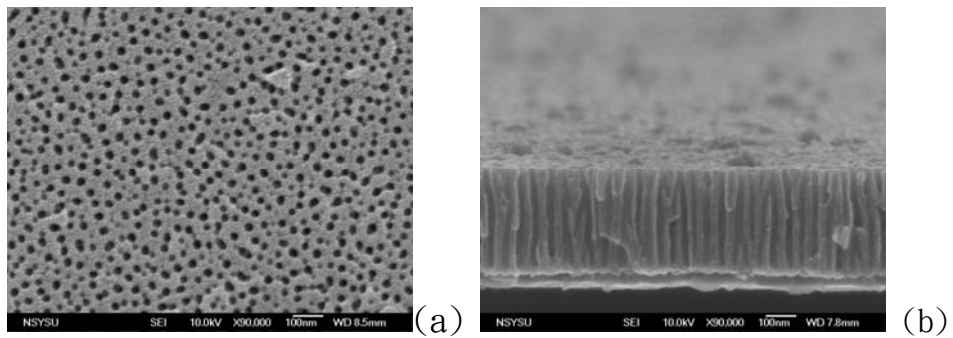


Fig.4-25 (a)電壓 20V 的表面形貌圖，孔洞密度約為  $4.223 \times 10^{10} \text{/cm}^2$ ；(b) 電壓 20V 的側面圖，孔徑平均值約為 23.04nm

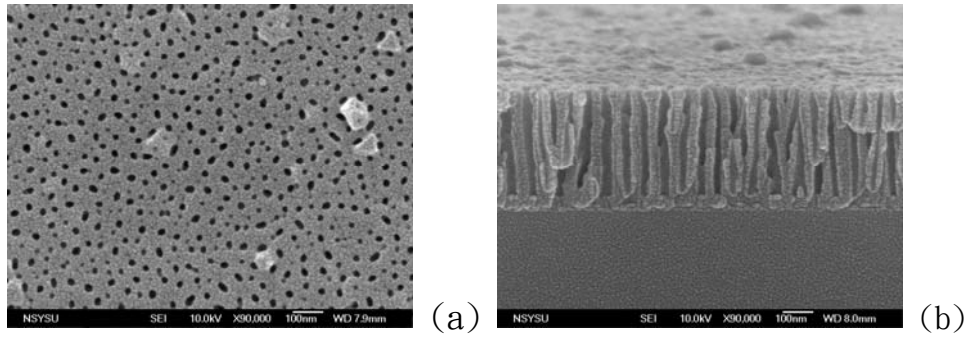


Fig. 4-26 (a)電壓 25V 的表面形貌圖，孔洞密度約為  $3.025 \times 10^{10} \#/\text{cm}^2$ ；(b) 電壓 25V 的側面圖，孔徑平均值約為 20.67nm

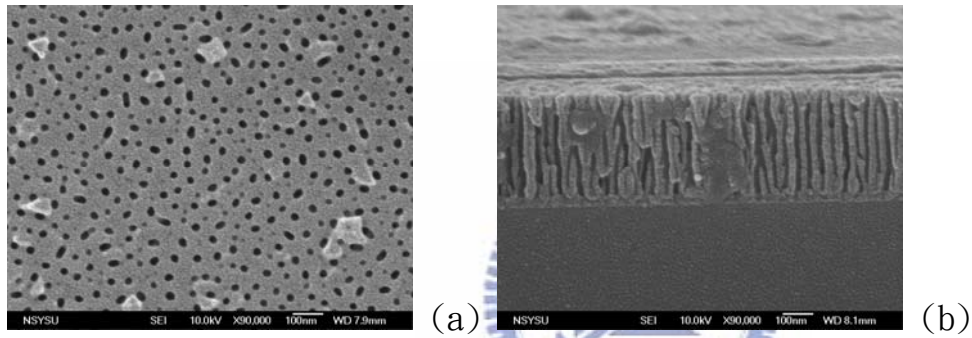


Fig. 4-27 (a)電壓 30V 的表面形貌圖，孔洞密度約為  $2.12 \times 10^{10} \#/\text{cm}^2$ ；(b) 電壓 30V 的側面圖，孔徑平均值約為 25.58nm

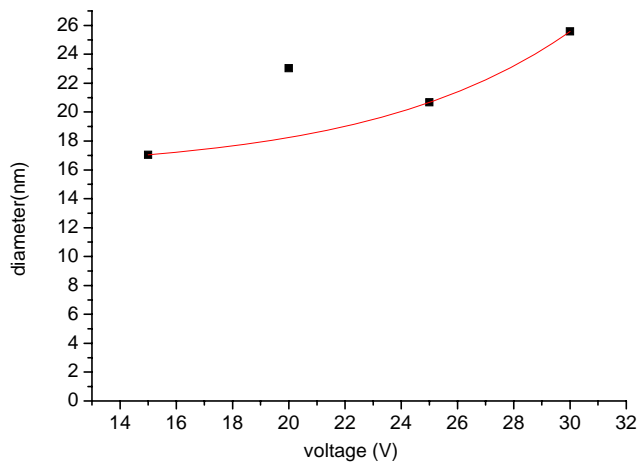


Fig. 4-28 (a) 電壓-孔徑關係圖

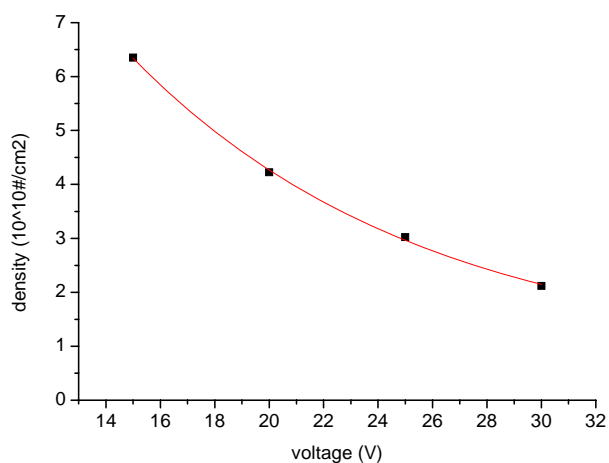


Fig. 4-28 (b) 電壓-孔洞密度關係圖

從 Fig. 4-28 兩關係圖中可知硫酸電解液與草酸電解液中孔洞密度與孔徑大小有相同的趨勢。



## 4-2 樣品 Al/Ti(or SiO<sub>2</sub>)/GaN

### 4-2-1 Al/Ti/GaN 系列：

#### 實驗目的：

欲在 GaN 上做出多孔性氧化鋁的奈米級光罩

#### 實驗參數：

實驗條件參數如表 4-6 所示：(Al(0.2 μm)/Ti(500Å)/GaN)

Sample	電壓	電解液	氧化溫度	氧化時間	擴孔溫度	擴孔時間
J950624-1	40V	草酸	0 °C	<b>90 min</b>	20 °C	40 min
J950624-2	40V	草酸	0 °C	<b>30 min</b>	20 °C	40 min

表 4-6 調變氧化時間

#### 實驗量測：

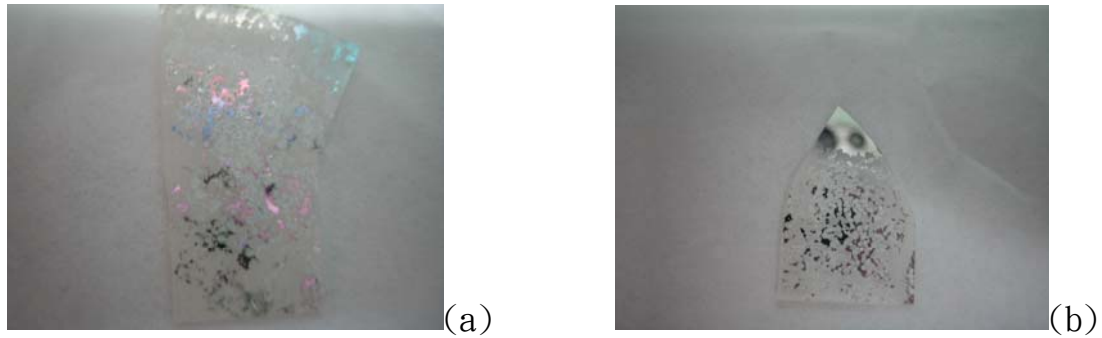


Fig. 4-29 (a)氧化 90min 後的樣品圖；(b)氧化 30min 後的樣品圖

從 Fig. 4-29 不難發現，在氧化 90min 與氧化 30min 後的樣品表面上的氧化鋁大部分都剝離消失，因此為了改善此情形，故首先把鋁層厚度增加至  $1\mu\text{m}$  以期望能改善氧化鋁剝離的情形接著提高電壓來觀察氧化後的情況。條件參數如表 4-7 所示

(Al( $1\mu\text{m}$ )/Ti(500Å)/GaN)

Sample	電壓	電解液	氧化溫度	氧化時間	擴孔溫度	擴孔時間
J950624-1	40V	草酸	0°C	90 min	20°C	40 min
J950624-2	50V	草酸	0°C	90 min	20°C	40 min

表 4-7 調變操作電壓

實驗量測：

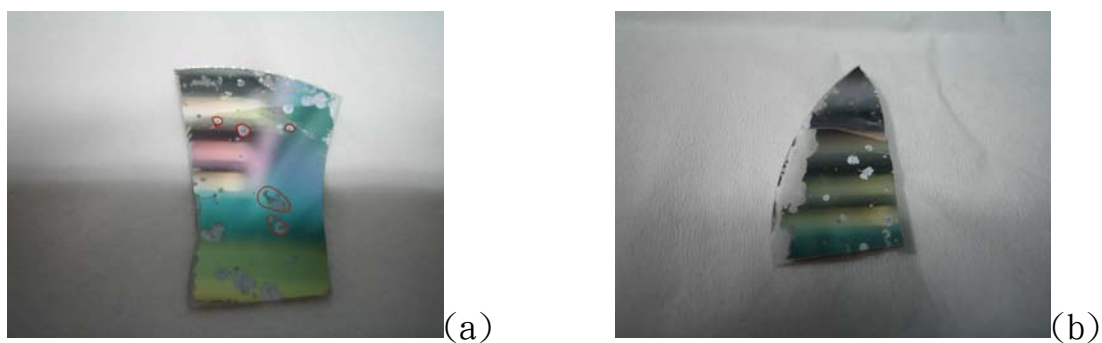
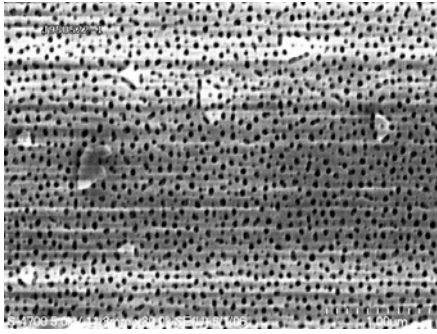
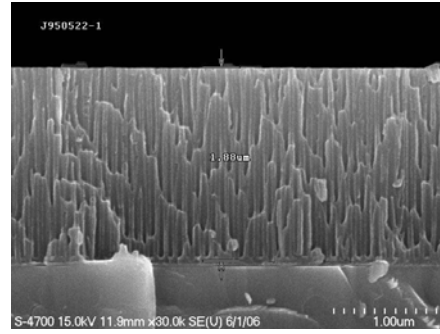


Fig. 4-30 (a)電壓 40V 的樣品圖；(b)電壓 50V 的樣品圖；(c)電壓 40V 的 top view

(d)電壓 40V 的 cross section



(c)



(d)

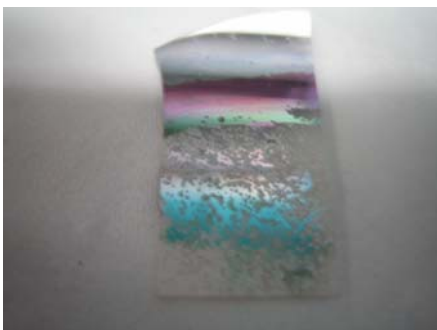
比較 Fig. 4-29(a)與 Fig. 4-30(a)發現把鋁的厚度增加後，剝離的情況有明顯的改善，但從 Fig. 4-30(a)能看見氧化鋁上有許多的坑洞（如圈圈標示），這樣的結果顯然不夠好；但若加大電壓則會造成如圖 4-30(b)一樣，樣品表面氧化鋁剝離得更多，因此決定把操作電壓降低，但由於草酸電解液不適用在電壓 40V 以下，故須把電解液改換成硫酸，實驗參數如表 4-8 所示。

(Al(0.2  $\mu\text{m}$ )/Ti(500Å)/GaN)

Sample	電壓	電解液	氧化溫度	氧化時間	擴孔溫度	擴孔時間
J950626-5	30V	硫酸	1°C	30 min	20°C	20 min
J950626-4	20V	硫酸	1°C	30 min	20°C	20 min

表 4-8 調變操作電壓

實驗量測：



(a)



(b)

Fig. 4-31 (a)電壓 30V 的樣品圖；(b)電壓 20V 的樣品圖

以 Fig. 4-31 明顯看出來當電壓降至 20V 時能改善氧化鋁剝離的情形，但表面上



還是有斑點般的坑洞，所以本實驗為了克服氧化鋁剝離的主要方法即是把操作電壓降低。

#### 4-2-2 Al/SiO<sub>2</sub>/GaN 系列：

##### 實驗目的：

一般在製程技術上大都以 SiO<sub>2</sub> 為 mask，也就是說在 SiO<sub>2</sub> 為 mask 的技術上會遠比在以 Ti 為 mask 技術純熟，因此便想以 SiO<sub>2</sub> 來取代 Ti。

##### 實驗參數：

在 4-1-1 節中已得知若要改善氧化鋁剝離的情況，可以降低操作電壓來達到目的，因此如表 4-9 將改變操作電壓來觀察樣品表面情形。



(Al(0.2 μm)/SiO<sub>2</sub>(250Å~300 Å)/GaN)

Sample	電壓	電解液	氧化溫度	氧化時間	擴孔溫度	擴孔時間
J950512-1	35V	草酸	0 °C	90 min	20 °C	40 min
J950512-2	40V	草酸	0 °C	90 min	20 °C	40 min
J950626-3	20V	硫酸	1 °C	30 min	20 °C	20 min

表 4-9 調變操作電壓

##### 實驗量測：

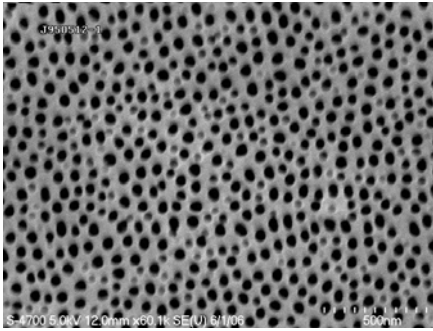


Fig. 4-32 (a) 電壓 35V top view

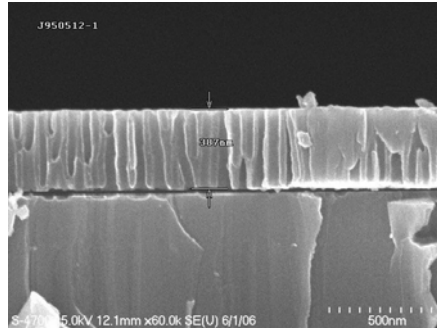


Fig. 4-32 (b) 電壓 35V cross section

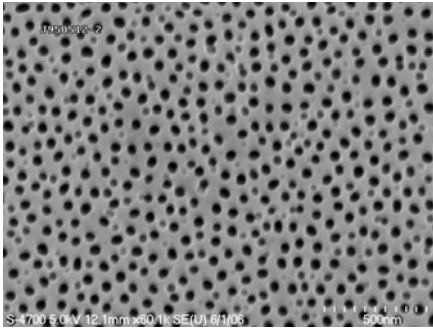


Fig. 4-32 (c) 電壓 40V top view

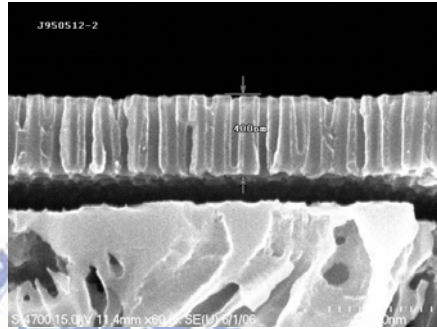


Fig. 4-32 (d) 電壓 40V cross section

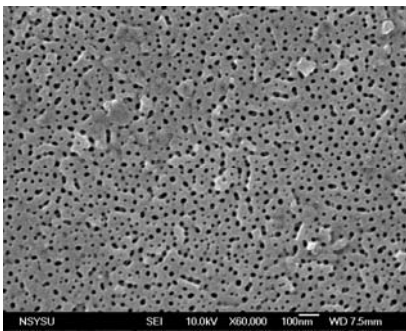


Fig. 4-32 (e) 電壓 20V top view

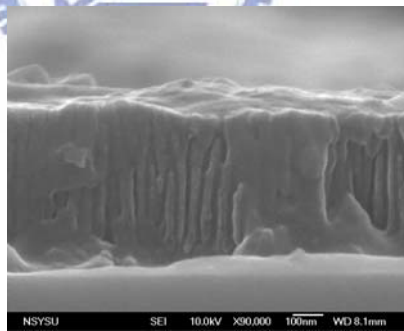


Fig. 4-32 (f) 電壓 20V cross section

Fig. 4-32 為在 Al/SiO<sub>2</sub>/GaN 上調變電壓所做得陽極氧化樣品照片，(b)圖與(d)圖中為電壓 35V 與 40V 的側面圖，可以發現氧化鋁與 GaN 分離，但若把操作電壓降至 20V 從側面圖來看，發現氧化鋁還附著在 GaN 上，故降低電壓的確可以改善薄膜脫離問題。

## 第五章 結論

首先以 Al/Ti/Si 來說，藉由調變擴孔時間、操作電壓及氧化溫度等實驗來做比較：

### [A]. 擴孔時間

不管是在草酸或硫酸電解液中，發現擴孔時間對孔洞密度上沒有任何影響，但密度上硫酸是草酸的 1.32 倍(20V)，根據其化學反應式推測，會造成這樣的結果可能是氫離子濃度的不同所引起，藉由比較不同電解液，但相同操作電壓、擴孔時間與氧化溫度(其實相差 1 度，不過認為影響不大)下發現，雖然在不同電解液下但孔徑平均值相近大約相差 1nm，可是在。

### [B]. 氧化溫度：

在草酸電解液中，由圖 4-11 發現氧化溫度在孔徑大小與孔洞密上不會有影，但在 10°C 至 30°C 範圍內以側面圖來看發現在阻障層底部會有空隙的產生，空隙的產生推測是由於溫度升高造成底部的局部熱效應使得該部分的氧化鋁快速溶解，以致於會有空隙的產生。因此氧化溫度的最佳化條件為 0°C 至 10°C 範圍內。

### [C]. 操作電壓：

孔徑會隨著操作電壓增加而變大，當電壓 15~25V 範圍內孔徑改變範圍在 15~25nm；電壓在 25V 至 35V 範圍時孔徑大小的變化不大，大小約在 30nm~40nm 之間；但當電壓大於 35V 到 60V 範圍時孔徑大小約在 35nm~65nm 之間，密度方面來說，發現孔洞密度隨電壓下降而上升。目前推測電壓上升孔徑變大與電壓下降孔洞密度上升這樣的趨勢，是由於當電壓下降時局部電場的強度變弱，導致氧化鋁溶解的體積變小，故孔徑大小變小；同理局部電場變弱時，局部電場與局部電場之間的排斥力變小，所以局部電場會排列的較密集，因此孔洞密度會上升。

接著把在 Al/Ti/Si 所嘗試出的參數及結果套用在 Al/Ti/GaN 與 Al/SiO<sub>2</sub>/GaN 樣品上，起初在草酸電解液中，其操作電壓為 40V 以上，不管是 Al/Ti/GaN 或 Al/SiO<sub>2</sub>/GaN 都得不到較均勻的樣品表面，但在 Al/Ti/GaN 樣品上把鋁厚度增至 1  $\mu\text{m}$  能得到改善；接著便猜測應當是由於操作電壓過高，所以當電壓降至 20V 時樣品表面上的坑洞幾乎消失，特別是在 Al/SiO<sub>2</sub>/GaN 上效果最好，坑洞完全不見，故在 GaN 上成長多孔性氧化鋁，除了把鋁增至 1  $\mu\text{m}$  厚以外，應盡量使用較小的操作電壓(20V)。



## Reference

1. J. Y. Liang, H. Chik, A. J. Yin, J. Xu, J. Appl. Phys. 91, 2544 (2002)
2. Y. D. Wang and S. J. Chua, Appl. Phys. Lett. 85, 816 (2004)
3. Y. D. Wang, K. Y. Zang, and S. J. Chua, Appl. Phys. Lett. 87, 251915 (2005)
4. K. Y. Zang, Y. D. Wang and S. J. Chua, Appl. Phys. Lett. 87, 193106 (2005)
5. J. A. Richardson and G. C. Wood, J. Electrochem. Soc., 120, 193 (1973)
6. J. P. Springle, J. Electrochem. Soc., 120, 398 (1973)
7. J. R. Morlidge, K. Shimizu, P. Skeldon, G. E. Thompson, G. C. Wood, Thin Solid Films 258, 341 (1995)
8. P. Skeldon, K. Shimizu, G. E. Thompson, G. C. Wood, Thin Solid Films 123, 127 (1985)
9. F. Brown and W. D. Mackintosh, J. electrochem. Soc. 120, 1096 (1973)
10. M. S. Hunter and P. E. Fowle, J. electrochem. Soc. 101, 481 (1954)
11. R. S. Chiu, P. H. Chang and C. H. Tung, Thin Solid Films 260, 47 (1995)
12. F. Keller, M. S. Hunter and D. L. Robinson, J. electrochem. Soc. 100, 411 (1953)
13. C. Crevecoeur and H. J. De Eit, J. Soc. 134, 808 (1987)
14. K. Kobayashi, K. Shimizu, in Aluminum Surface Treatment Technology R. S. Alwitt and G. E. Thompson, Editors, PV 86-11, p.380 (The Electrochemical Society, Penington, NJ, U.S.A. 1986)
15. C. T. Chen and G. A. Hutchins, This Journal, 132, 1576 (1985)
16. J. R. Dickey, J. L. Davidson and Y. Tzeng, J. electrochem. Soc. 136, 1772 (1989)
17. K. Shimizu, G. E. Thompson, and G. C. Wood, Thin Solid Films 81, 39 (1981)
18. D. J. Sharp, J. K. G. Panitz, R. M. Merrill and D. M. Haland, Thin Solid Films 111, 227 (1984)

19. R. S. Alwitt and C. K. Dyer, *Electrochim. Acta*, 23, 355 (1978)
20. D. H. Bradhurst and J. S. Li. Leach, *J. electrochem. Soc.* 113, 1245 (1966)
21. L. Young, *J. electrochem. Soc.* 110, 589 (1963)
22. G. E. Thompson, *Thin solid films*, 297, 192 (1997)
23. O. Jessensky, F. Muller, U. Gosele, *Appl. Phys. Lett.* 72, 1173 (1998)
24. Sunil Kumar Thamida, and Hsueh-Chia Chang, *Chaos* 12, 240 (2002)
25. Valand, T. and K. E. Heussler, *J. Electroanal. Chem.* 149, 71 (1983)
26. Parkhutik, V. P. and V. I. Shershulsky, *J. Phys.* D25, 1258 (1992)
27. Woods, G. S. and J. P. O'Sullivan, *Electrochim. Acta* 15, 1865 (1970)
28. Takahasi, H. K. Kasahara, K. Fijuwara, and M. Seo, *Corros. Sci.* 36, 677 (1994)
29. Feiyue Li, Lan Zhang, and Robert M. Metzger, *Chem. Mater.*, 10, 2470 (1998)
30. A. P. Li, F. Muller, A. Birner, K. Nielsch, and U. Gosele, *J. of Appl. Phys.*, 84, 6023 (1998)
31. Masuda, Hideki and Masahiro Satoh, *Jpn. J. Appl. Phys.* 35, L126 (1996)
32. Masashi Nakao and Toshiaki Tamamura, *Appl. Phys. Lett.* 71, 2770 (1997)
33. C. Y. Liu, A. Datta, and Y. L. Wang, *Appl. Phys. Lett.* 78, 120 (2001)
34. 工研院奈米科技研發中心 (<http://www.ntrc.itri.org.tw/research/bn05.jsp>)
35. C. H. Liu, W. C. Yiu, F. C. K. Au, J. X. Ding, C. S. Lee, and S. T. Lee, *Appl. Phys. Lett.*, 83, 3168 (2003)
36. Konstantin B. Shelimov, Dmitri N. Davydov, and Martin Moskovits, *Appl. Phys. Lett.*, 77, 1722 (2000)
37. Tomohiro Shimizu, Mamoru Nagayanagi, Tomoyuki Ishida, Osami Sakate, Takeo Oku, Hiroyuki Sakaue, Takayuki Takahagi, and Shoso Shingubara, *Electrochem. Solid-State Lett.* 9, J13 (2006)
38. H. Masuda and K. Fukuda, *Science* 268, 1466 (1995)
39. H. Masuda, F. Hasegawa, and S. Ono, *J. Electrochem. Soc.* 144, L127

(1997)

40. K. Ebihara, H. Takahashi, and M. Nagayama, *J. Met. Finish. Soc. Jpn.* 34, 548 (1983)

41. T. Pavlovic and A. Ignatiev, *Thin Solid Films* 138, 97 (1986)

42. C. H. Martin, *Chem. Mater.* 8, 1739 (1996)

43. D. Routkevitch, A. A. Tager, J. Harujama, D. Almawlawi, M. Moskovits, and J. M. Xu, *IEEE Trans. Electron Devices* 40, 1646 (1996)

44. G. Bailer and G. C. Wood, *Trans. Inst. Matel. Finish.* 52, 187 (1974)

45. M. Saito, M. Kirihara, T. Taniguchi, and M. Miyagi, *Appl. Phys. Lett.* 55, 607 (1994)

46. D. Routkevitch, T. Bigioni, M. Moiskovits, and J. M. Xu, *J. Phys. Chem.* 100, 14037 (1996)

47. V. Lehman and H. Foll, *J. Electrochem. Soc.* 137, 653 (1990)

48. H. Masuda, K. Nishio, and N. Baba, *Jpn. J. Appl. Phys., Part2* 31, L1775 (1992)

49. H. Masuda, K. Nishio, and N. Baba, *Thin Solid Films* 223, 1 (1993)

50. P. Hoyer, N. Baba, and H. Masuda, *Appl. Phys. Lett.* 66, 2700 (1995)

51. P. Hoyer, and H. Masuda, *J. Mater. Sci. Lett.* 15, 1228 (1996)

52. J. W. Diggle, T. C. Downie, and C. W. Goulding, *Chem. Rev.* 69, 365 (1969)

53. D. Almawlawi, N. Coombs, and M. Moskovits, *J. Appl. Phys.* 70, 4421 (1991)

54. L. Zang, H. S. Cho, F. Li, R. M. Mertzger, and W. D. Doyle, *J. Mater. Sci. Lett.* 17, 291 (1998)

55. T. P. Hoar and N. F. Mott, *J. Phys. Chem. Solids* 9, 97 (1959)

56. A. R. Despic, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 191, 417

(1985)

57. S. Tan, M. Reed, H. Han, and R. Boudreau, in proceedings of the IEEE Micro Electro Mechanical systems, Amsterdam, The Netherland; 29 January-2 February, 1995, pp. 267-272
58. R. E. Ricker, A. E. Miller, D. F. Yue, and G. Banerjee, *J. Electron. Mater.* 25, 1585 (1996)
59. H. Masuda, H. Yamada, M. Satoh, and H. Asoh, *Appl. Phys. Lett.* 71, 2770 (1997)
60. Y. Li, G. W. Meng, L. D. Zhang, and F. Phillipp, *Appl. Phys. Lett.* 76 2011 (2000)
61. T. G. Tsai, K. J. Chao, S. L. Sung, C. N. Wu, Y. L. Wang, and H. C. Shih, *Adv. Mater.* 9, 1154 (1997)
62. J. S. Suh and J. S. Lee, *Appl. Phys. Lett.* 75, 2047 (1999)
63. M. Nakao, S. Oku, T. Tamamura, K. Yasui, and H. Masuda, *Jpn. J. Appl. Phys., Part1* 38, 1052 (1999)
64. H. Masuda, K. Yamada, and A. Osaka, *Jpn. J. Appl. Phys., Part2* 37, L1340 (1998)
65. L. T. Canham, *Appl. Phys. Lett.* 57, 1046 (1990)
66. V. Lehmann and U. Gösele, *Appl. Phys. Lett.* 58, 856 (1991)
67. K. Nielsch, J. Choi, K. Schwirn, R. B. Wehrspohn, U. Gösele, *Nano Lett.* 2, 677 (2002)
68. H. Masuda, K. Fukuda, *Science* 268, 1466 (2002)
69. H. Masuda, K. Yasui, K. Nishio, *Adv. Matter.* 12, 1031 (2000)
70. I. Mikulskas, S. Juodkazis, R. Tomasiunas, J. G. Dumas, *Adv. Mater.* 13, 1574 (2001)
71. H. Asoh, K. Nishio, M. Nakao, A. Yokoo, T. Tamamura, H. Masuda, J.



Vac. Sci. Technol. B19, 569 (2001)

72. D. Zubia and S. D. Hersee, J. Appl. Phys. 85, 6492 (1999)

