

# 氧化鎳奈米結構製作及其應用於奈米碳管選區成長

## Fabrication of Nickel Oxide Nanostructures and Its Application to Selective Growth of Carbon Nanotubes

賴信文、許如宏、林鶴南、莊佳智、黃金花

Hsin-Wen Lai, Ju-Hung Hsu, Heh-Nan Lin, Chia-Chih Chuang, Jin-Hua Huang

原子力顯微術奈米氧化，具有奈米級解析度、適用樣品廣泛、可於大氣環境下操作等優點，近年來發展迅速，備受矚目。本文介紹於鎳薄膜表面進行奈米氧化，製作氧化鎳奈米結構，再以化學蝕刻去除鎳，然後利用氧化鎳作為觸媒模板，達成選區成長奈米碳管。

The atomic force microscopy nano-oxidation has attracted tremendous research interests in recent years due to its advantages of nanoscale resolution, wide range of applicable samples, and operation under ambient conditions. In this paper, we report the fabrication of nickel oxide nanostructures by nano-oxidation and subsequent wet etching. The oxide patterns are then used as catalytic templates and the selective growth of carbon nanotubes is realized.

### 一、前言

奈米科技是目前世界各國全力發展的重要科技項目，而其中關鍵技術之一便是高解析的檢測技術，除了最常用的電子顯微術外，掃描探針顯微術 (scanning probe microscopy, SPM) 近年來也被廣泛應用。SPM 是一種探針式的量測技術，並且可使用各種不同探針，因此可測量表面形貌、電性、磁性、熱性、力學、光學等多種表面特性，可說是最全面性的奈米尺度檢測技術，目前已有二十種以上分項技術，並且仍在蓬勃發展中。關於 SPM 的工作原理，在文獻上已有諸多記載，在此不多說明<sup>(1)</sup>

<sup>5)</sup>。除了應用於樣品檢測外，SPM 也可應用於奈米加工<sup>(6)</sup>，其中常用的方法之一是在探針上施加電壓，使樣品表面產生改變。在 1990 年，J. A. Dagata 等人首先使用掃描穿隧顯微術 (scanning tunneling microscopy, STM)，於矽表面產生氧化，成功地製作出奈米級氧化矽結構<sup>(7)</sup>，也就是所謂的奈米氧化 (nano-oxidation)。不過由於 STM 以穿隧電流做為回饋訊號，外加偏壓使得樣品與探針間的電流大增，回饋電路會迅速將探針移離樣品表面，造成電場減小，而無法繼續產生氧化物。為了解決上述問題，1993 年 H. C. Day 等人以原子力顯微術 (atomic force microscopy, AFM)<sup>(8)</sup> 取代 STM，也在

矽表面成功製作氧化矽奈米結構<sup>(8)</sup>，此技術即為 AFM 奈米氧化。1994 年，E. S. Snow 等人利用所製作的氧化矽結構做為遮罩，搭配選擇性蝕刻進行圖案轉換，使奈米氧化技術與半導體製程有效結合<sup>(9)</sup>。

以 AFM 為基礎的奈米氧化技術，具備奈米級解析度、可於大氣環境下操作、適用樣品範圍廣泛等優點，近年來發展迅速，包括金氧半場效電晶體 (MOSFET)<sup>(10)</sup>、單電子電晶體<sup>(11)</sup> 等奈米電子元件均可藉由此方法成功製作，國內亦有相關研究成果<sup>(12)</sup>。除了適用於半導體材料外，奈米氧化亦可應用於金屬材料，包括鉻、鈦、鋁、鉬等均有文獻記載。本文介紹於鍍薄膜表面進行奈米氧化，製作氧化鎳奈米結構，再以化學蝕刻去除鎳，然後利用氧化鎳作為觸媒，成長奈米碳管 (carbon nanotube)。本實驗為首次利用 AFM 奈米氧化技術，製作奈米碳管選區成長所需的觸媒模板 (catalytic template)，對奈米碳管元件製作提供可能的研究方向。

## 二、AFM 奈米氧化原理

AFM 奈米氧化原理如圖 1 所示，外加負偏壓於探針，則探針與樣品間將產生一強大電場，此電場足以解離吸附於樣品表面的水膜產生  $O^{2-}$  與  $OH^-$  負離子，且驅使其向樣品表面擴散，進而反應生成氧化物。對矽樣品而言，陽極氧化反應式為

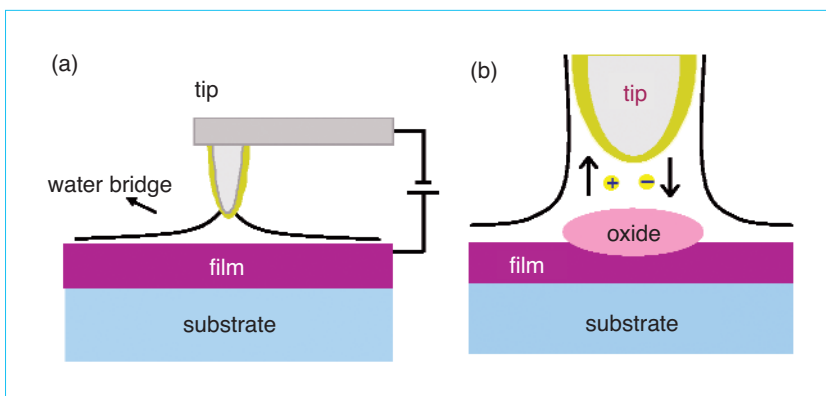
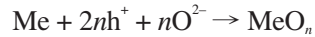


圖 1. AFM 奈米氧化示意圖，(a) 在探針加負偏壓產生電化學反應；(b) 為局部放大圖。

對於金屬樣品，則陽極氧化反應式為



其中  $O^{2-}$  也可以是  $OH^-$  離子。在此反應中，吸附於樣品表面的水膜極為重要，除了產生參與反應的負離子外，同時也扮演類似電化學中電解質溶液的角色，使帶電離子可於水膜中移動產生氧化反應。

在奈米氧化反應中有許多影響氧化物尺寸與氧化速率的因素，包括環境濕度、水橋尺度與外加偏壓等等。當環境濕度較高時，可提供較大量的  $O^{2-}$  與  $OH^-$  離子進行反應生成氧化物，得到較高氧化速率。另外，由於探針與水膜間黏滯力的作用，探針與樣品間將形成一水橋結構，濕度改變會影響水橋直徑，進而影響氧化物直徑大小。水橋直徑也與探針和樣品間距離有關，當探針與樣品間距離較遠時，黏滯力的作用使水橋被拉得較為細長，間接影響生成氧化物的寬度。外加偏壓的作用為產生一有效電場，降低帶電離子穿越氧化層所需克服的能障，偏壓越大，有效電場範圍加大，氧化速率增加，氧化物高度與深度也增加。

## 三、氧化鎳奈米結構製作與分析

### 1. 氧化鎳奈米結構製作

使用基板為有  $1 \mu m$  厚二氧化矽的矽單晶片，經清潔程序後，以電子束蒸鍍法將金屬鎳蒸鍍於基板上，膜厚為  $15 \text{ nm}$ ，表面粗糙度為  $0.15 \text{ nm}$ 。實驗所用 AFM 為俄國 NT-MDT 公司的 Smena-A，使

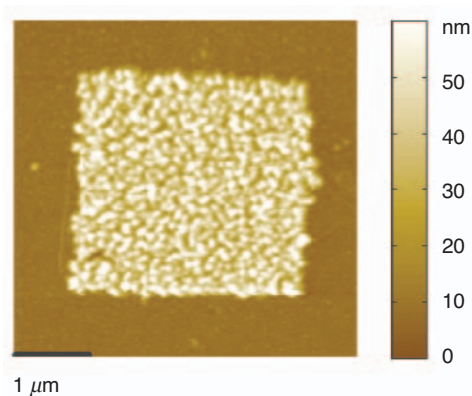


圖 2. 在接觸式 AFM 操作下，探針偏壓  $-8\text{ V}$ ，掃描速率  $8\text{ }\mu\text{m/s}$  所產生的氧化鎳。

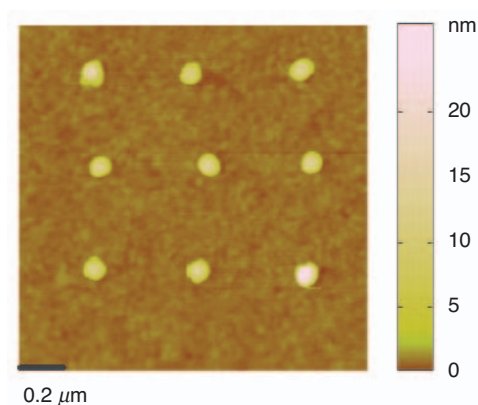


圖 3. 以輕敲式 AFM，外加  $-8\text{ V}$ 、 $100\text{ ms}$  電壓脈衝，所產生的氧化鎳點陣列。

用高摻雜或鍍有導電薄膜的矽探針，樣品接地，以接觸式 (contact mode) AFM 進行掃描，同時外加負偏壓於探針上，則掃描區域將產生氧化反應。圖 2 為  $-8\text{ V}$  偏壓、掃描速率  $8\text{ }\mu\text{m/s}$  所生成的氧化鎳，其高度約為  $60\text{ nm}$ ，可以清楚看出生成物並非厚度均勻薄膜，而是形成島狀顆粒分布於氧化區域內。電壓大小與掃描速率均會對氧化鎳的成長產生影響，較高的電壓與較慢的掃描速率，所生成的氧化鎳平均高度較高，且平均粒徑較大。

除了製作大範圍的氧化圖案外，也可以利用電壓脈衝製作氧化鎳奈米點陣列，不過接觸式 AFM 探針彈性係數過小，當外加偏壓時，探針易受靜電作用力影響，要製作重複性高的氧化點較為不易。為降低靜電作用力的影響，輕敲式 (tapping mode) AFM 為較佳操作模式，藉由探針於其共振頻率的

穩定振動與較高彈性係數，可有效降低氧化過程中靜電作用力的影響。另一方面，由於輕敲式 AFM 接觸作用力小，且無側向作用力，可有效延長探針使用壽命與提高重複性。圖 3 為外加偏壓  $-8\text{ V}$ 、脈衝時間為  $100\text{ ms}$  下所得的氧化鎳點陣列，氧化鎳平均高度為  $12.0\text{ nm}$ ，而半高寬則為  $82.6\text{ nm}$ 。

## 2. 氧化鎳成長速率分析

如果固定外加偏壓，改變脈衝時間，所得結果可計算氧化鎳成長速率。在  $-8\text{ V}$  的偏壓下，脈衝時間與氧化物高度關係如圖 4 所示，將其轉換為氧化速率對氧化物高度關係圖，即如圖 5 所示。根據 Avouris-Hertel-Martel 的理論模型<sup>(13)</sup>，奈米氧化有下列關係式成立：

$$\frac{dh}{dt} = R \exp\left(-\frac{h}{h_0}\right)$$

$$h = h_0 \ln\left(1 + \frac{R}{h_0} t\right)$$

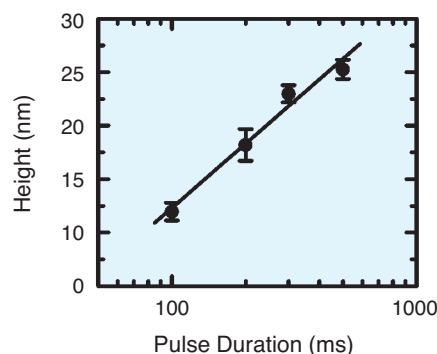


圖 4. 脈衝時間與氧化鎳高度關係圖。

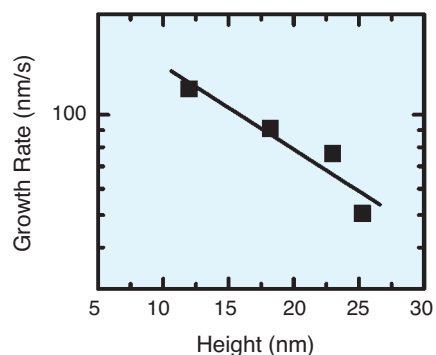


圖 5. 氧化鎳高度與成長速率關係圖。

其中  $h$  為氧化物高度， $t$  為脈衝時間， $h_0$  為高度參數， $R$  為最大氧化速率。經過分析結果，可得  $R = 250 \text{ nm/s}$ ， $h_0 = 17.4 \text{ nm}$ ，不過這些參數需要更多實驗數據做進一步驗證。

### 3. 氧化鎳成份分析

使用歐傑電子能譜儀 (Auger electron spectrometer, AES) 對生成氧化物進行分析，圖 6(a) 為未氧化區域 (鎳膜) 的表面成分分析，圖 6(b) 為經氧化區域的表面成分分析。由於鎳膜表面存在自生氧化層，因此圖 6(a)、(b) 中均顯示出氧原子與鎳原子的存在，若由氧、鎳原子兩者的相對含量做分析比較，則可觀察到氧化區域相較於鎳膜含有較大量氧原子的存在，證明反應過程確實導入大量氧原子。

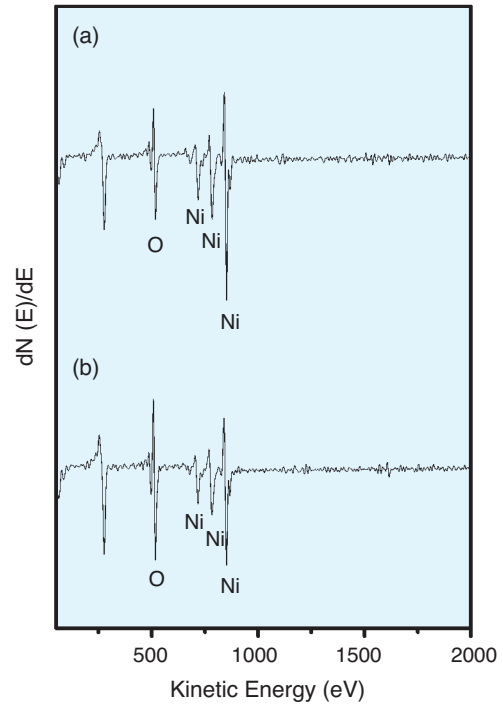


圖 6. 氧化前後 AES 成分分析，(a) 為未氧化區域 (鎳膜)；(b) 為氧化區域。

## 四、奈米碳管選區成長

### 1. 氧化鎳作為成長觸媒

奈米碳管具有獨特的物理性質，在奈米科技研究中佔有極重要的地位<sup>(14)</sup>，對場發射與奈米電子元件方面的應用，選區成長為關鍵技術。在微米尺度下的選區成長，可由光學微影術等眾多方式達成，且可有效控制成長方向、分布密度等要求。而奈米尺度的選區成長則仍在發展階段，目前常用方法為使用電子束微影，進行定點沉積觸媒，再成長奈米碳管<sup>(14)</sup>，但此製程步驟繁複耗時，且儀器昂貴。

利用先前介紹的氧化鎳奈米結構，可作為奈米碳管成長所需的觸媒，實驗流程以圖 7 說明如下，步驟為 (a) 以電子束蒸鍍鎳膜；(b) 以奈米氧化製作各式氧化鎳圖案；(c) 使用稀硝酸移除未氧化的鎳膜，留下氧化鎳圖案；(d) 選區成長奈米碳管。

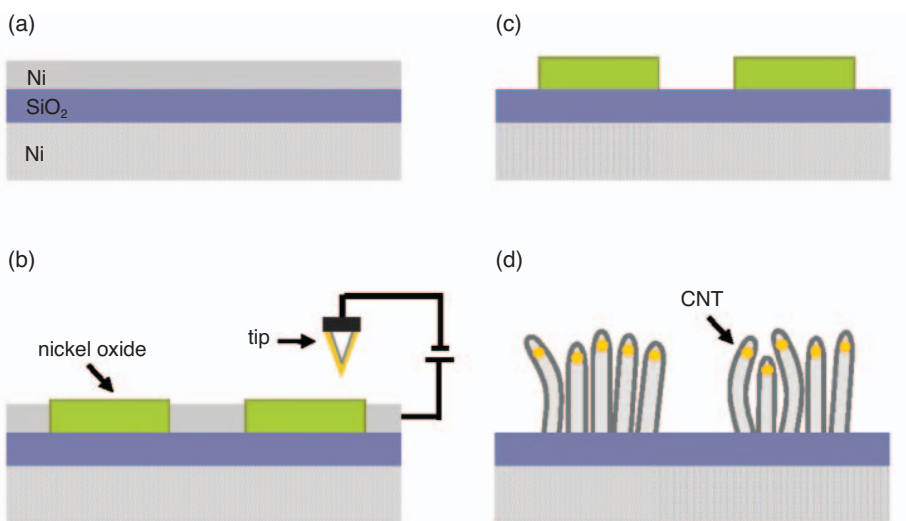


圖 7. 選區成長奈米碳管流程示意圖，(a) 鎳膜樣品；(b) 氧化鎳奈米結構製作；(c) 稀硝酸選擇性蝕刻；(d) 選區成長奈米碳管。

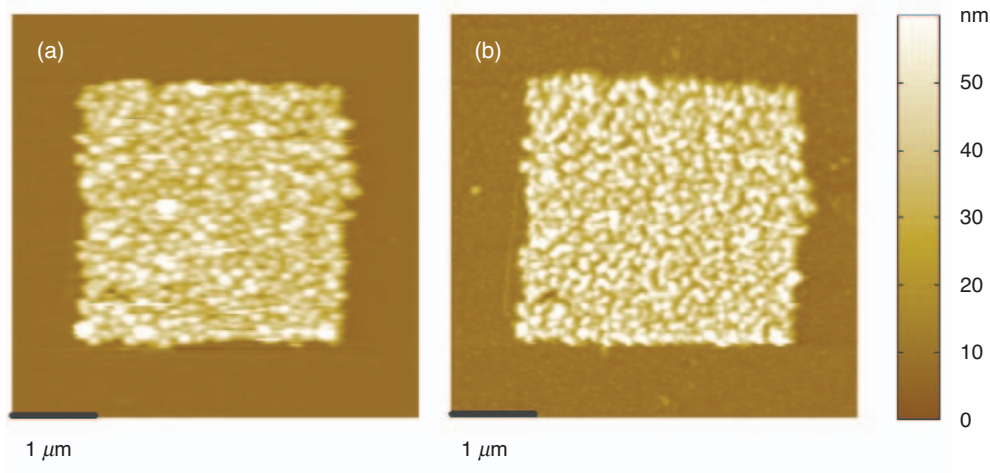


圖8.  
(a) 氧化區域蝕刻前表面形貌；(b) 氧化區域蝕刻後表面形貌。

## 2. 選擇性蝕刻

為了達到有效選區成長奈米碳管，利用稀硝酸對鎳與氧化鎳間的選擇性蝕刻，將未氧化的薄膜移除，留下氧化鎳圖案。圖 8 為以 AFM 對蝕刻前後的氧化區域進行表面形貌掃描，顯示蝕刻前後氧化區域表面形貌並無明顯變化。

以 AES 對蝕刻前後的樣品進行表面分析，結果如圖 9 所示。圖 9(a)、(b) 為鎳膜蝕刻前後的成分分析，結果說明鎳膜確實可藉由稀硝酸反應完全移除。圖 9 (c)、(d) 則為氧化區域在蝕刻前後的表面成分分析，兩圖的成分訊號值幾乎相同，並無出現其他元素的訊號值，說明了經奈米氧化生成的氧

化鎳在稀硝酸環境下性質穩定，並不與稀硝酸反應造成化學成分上的改變，進而對奈米碳管的成長產生不利影響。

## 3. 奈米碳管選區成長

將製作的氧化鎳結構，利用微波加熱化學氣相沉積法 (microwave heating-chemical vapor deposition, MH-CVD)<sup>(15)</sup>，以甲烷 (CH<sub>4</sub>) 為反應氣體，在 700 °C 的溫度下便可順利將氧化鎳還原為鎳，做為成長奈米碳管的催化劑，達到選區成長奈米碳管。圖 10(a) 為經稀硝酸移除鎳膜後的氧化鎳圖案，圖 10(b) 為在 10 分鐘的成長時間，所得到的奈米碳

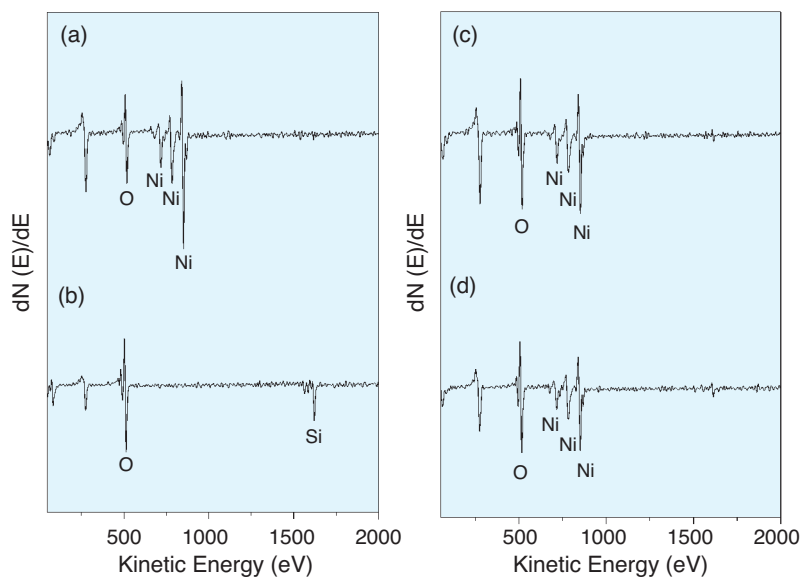


圖9.  
AES 表面成分分析，(a) 為鎳膜表面；(b) 經稀硝酸移除鎳膜後的樣品表面；(c) 氧化區域經稀硝酸蝕刻前表面分析；(d) 氧化區域經稀硝酸蝕刻後表面分析。

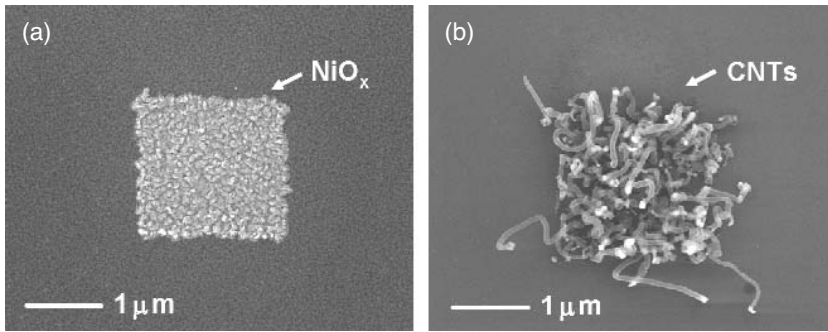


圖 10.

(a) 稀硝酸蝕刻後留下的氧化鎳；(b) MH-CVD 成長奈米碳管結果。

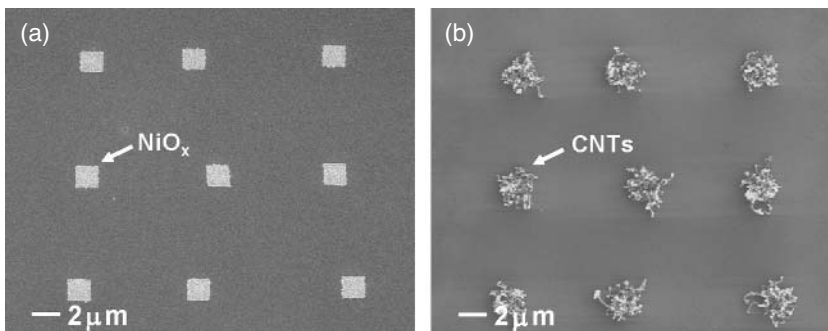


圖 11.

(a) 大區域的氧化鎳圖案；(b) 奈米碳管成長結果。

管。圖 11 為在更大區域的實驗結果，顯示除了氧化區域可成長出奈米碳管外，其餘區域由於鎳已遭移除，而無法成長出奈米碳管，證實以此技術可達到選區成長奈米碳管的目的。

## 五、結論

我們利用 AFM 奈米氧化技術，於鎳薄膜表面製作氧化鎳圖案，包括局部區域氧化與單點氧化，其中單點氧化鎳直徑小於 100 奈米。再以稀硝酸進行選擇性蝕刻，經確認可完全移除鎳薄膜，最後以氧化鎳為觸媒，達成選區成長奈米碳管。此項技術為首創，成果將發表於國際期刊<sup>(16)</sup>，未來將可應用於奈米碳管電子元件製作等研究領域。

## 誌謝

作者感謝國科會工程處材料學門的經費補助 (NSC 91-2120-E-007-001)，及清華大學貴儀中心歐傑電子能譜儀的量測協助。

## 參考文獻

1. D. Sarid, *Scanning Force Microscopy*, New York: Oxford Univ. Press (1991).
2. R. Wiesendanger, *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy: Methods and Applications*, New York: Cambridge Univ. Press (1994).
3. 新型顯微鏡學專題, 科儀新知, **21** (5), 2000.
4. 林鶴南, 許如宏, 材料會訊, **8** (4), 72 (2001).
5. 林鶴南, 李龍正, 劉克迅, 科儀新知, **17** (3), 29 (1995).
6. H. T. Soh, K. W. Guarini, and C. F. Quate, *Scanning Probe Lithography*, Boston: Kluwer (2001).
7. J. A. Dagata, J. Schneir, H. H. Harary, C. J. Evans, M. T. Postek, and J. Bennett, *Appl. Phys. Lett.*, **56**, 2001 (1990).
8. H. C. Day, and D. R. Allee, *Appl. Phys. Lett.*, **62**, 2691 (1993).
9. E. S. Snow and P. M. Campbell, *Appl. Phys. Lett.*, **64**, 1932 (1994).
10. S. C. Minne, H. T. Soh, P. Flueckiger, and C. F. Quate, *Appl. Phys. Lett.*, **66**, 703 (1995).
11. K. Matsumoto, M. Ishii, K. Segawa, Y. Oka, B. J. Vartanian, and J. S. Harris, *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 34 (1996).
12. 簡世森, 果尚志, 科儀新知, **21** (5), 45 (2000).
13. P. Avouris, T. Hertel, and R. Martel, *Appl. Phys. Lett.*, **71**, 285 (1997).
14. H. Dai, *Surf. Sci.*, **500**, 218 (2002).
15. J. H. Huang, C. C. Chuang, and C. H. Tsai, *Microelectron. Eng.*, **66**, 10 (2003).
16. J. H. Hsu, H. W. Lai, H. N. Lin, C. C. Chuang, and J. H. Huang, *J. Vac. Sci. Technol.*, in press.

---

賴信文先生為國立清華大學材料科學工程學系碩士。  
許如宏先生現就讀國立清華大學材料科學工程學系博士班。  
林鶴南先生為美國布朗大學物理博士，現任國立清華大學材料科學工程學系副教授。  
莊佳智先生現就讀國立清華大學材料科學工程學系博士班。  
黃金花女士為美國羅格斯大學電機博士，現任國立清華大學材料科學工程學系副教授。  
Hsin-Wen Lai received his M.S. in materials science and engineering from National Tsing Hua University.  
Ju-Hung Hsu is a Ph.D. candidate in the Department of

Materials Science and Engineering National Tsing Hua University.

Heh-Nan Lin received his Ph.D. in physics from Brown University, USA. He is currently an associate professor in the Department of Materials Science and Engineering at National Tsing Hua University.

Chia-Chih Chuang a Ph.D. candidate in the Department of Materials Science and Engineering at National Tsing Hua University.

Jin-Hua Huang received her Ph.D. in electrical engineering from Rutgers University, USA. She is currently an associate professor in the Department of Materials Science and Engineering at National Tsing Hua University.