

# 矽奈米陣列結構製作與其燃料電池電極之應用

## Fabrication of Silicon Nanopillar Arrays for the Electrodes in Fuel Cell

湯喻翔、黃茂榕、楊啟榮、蕭銘華

Yu-Hsiang Tang, Mao-Jung Huang, Chii-Rong Yang, Ming-Hua Shiao

本文結合自組裝奈米球微影及光輔助電化學蝕刻兩項技術，用以製作出趨近完美排列之奈米柱狀陣列結構，以應用於直接甲醇燃料電池電極之開發，藉由電極接觸表面積之大量增加，提高觸媒催化反應效率。實驗結果證實使用薄光阻格狀結構搭配震盪塗佈法，可於  $2 \times 2 \text{ cm}^2$  的試片上獲得趨近完美排列的單層奈米球。使用光輔助電化學蝕刻可製作出柱體高度為  $1.56 \mu\text{m}$ 、直徑為  $250 \text{ nm} - 300 \text{ nm}$ 、柱體深寬比可達  $6.2:1 - 5.2:1$  之奈米柱狀陣列。在燃料電池電極性能測試中，平板電極之開路電壓、極限電流密度、最大功率密度分別為  $105 \text{ mV}$ 、 $0.319 \text{ mA/cm}^2$ 、 $9.3 \mu\text{W/cm}^2$ ，而奈米柱狀電極最大開路電壓、極限電流密度、最大功率密度分別為  $280 \text{ mV}$ 、 $1.044 \text{ mA/cm}^2$ 、 $58.4 \mu\text{W/cm}^2$ ，分別為平板電極的 1.98、3.27 與 6.3 倍，顯示奈米結構可提升觸媒與燃料接觸之接觸面積，使電池性能也隨之獲得有效提升。

This research will integrate self-assembled nanosphere lithography (SANL) and photo-assisted electrochemical etching (PAECE) techniques for fabricating perfect and high regular arrangement of the nanopillars array structure. In addition, we fabricate the electrodes applied in the direct methanol fuel cell by means of these techniques. Experimental results show that the nanosphere array with a nearly perfect arrangement can be obtained in the sample area of  $2 \times 2 \text{ cm}^2$  by integrating thin photoresist and vibration method. Nanopillar array can be regularly arranged, and the array dimensions of width and height are  $250 \text{ nm} - 300 \text{ nm}$  and  $1.56 \mu\text{m}$  (aspect ratio,  $6.2:1 - 5.2:1$ , respectively). The current density of  $1.044 \text{ mA/cm}^2$  is found from nanopillar electrode which is three times larger than that from the planar electrode at electrode potential of  $1 \text{ V}$ . The current density from planar electrode is  $0.319 \text{ mA/cm}^2$  under the same potential. We found the nanopillar electrode DMFC of  $58.4 \mu\text{W/cm}^2$  power density showed maximum 6.3 times higher than the planar electrode DMFC of  $9.3 \mu\text{W/cm}^2$  power density in fuel cell test.

### 一、前言

直接甲醇燃料電池 (direct methanol fuel cell, DMFC) 是未來令人期待的微型燃料電池技術，目

前的發展方向在於 3C 產品的應用、攜帶式電源供應器等。然而，發展 DMFC 仍有幾項瓶頸尚待克服，例如提升電極觸媒催化效能、減少甲醇不必要的穿透現象，這些影響均使其輸出功率依舊無法滿

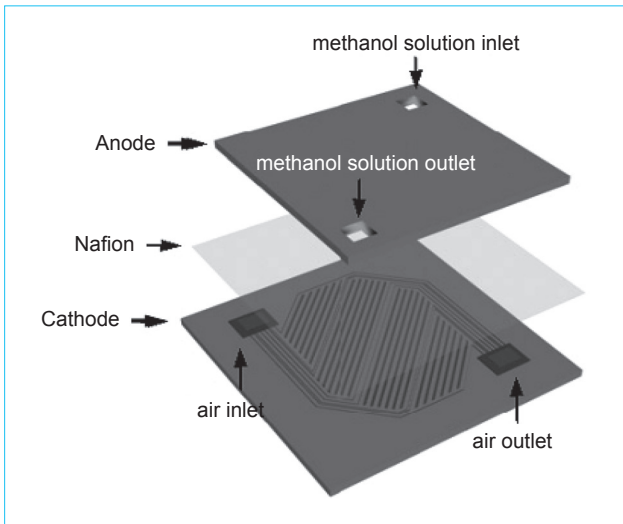


圖 1. 直接甲醇燃料電池結構示意圖<sup>(2)</sup>。

足實際應用的需求<sup>(1)</sup>。DMFC 其構造類似三明治，中間是一層質子交換膜 (proton exchange membrane, PEM)、兩側為觸媒電極 (陰極、陽極) 層，觸媒層則是發生電化學反應的場所，是電極的核心部分<sup>(2)</sup>。電極分別在陽極與陰極兩端，負責電池燃料的進出與電流收集的功能。

近年來關於直接甲醇燃料電池的研究極為廣泛，製作方式各有所長，以下將探討使用微機電系統技術來製作直接甲醇燃料電極，並探討直接甲醇燃料電池之性能優異。Seo 等人於 2003 年使用感應耦合電漿離子蝕刻技術 (inductively coupled plasma reactive ion etching, ICP-RIE)，製備出具有微米結構陣列的電極，再鍍上白金觸媒，製作出微小尺寸之 DMFC<sup>(3)</sup>。實驗顯示，微結構陣列電極可提升觸媒與燃料接觸之表面積，有效分散白金顆粒，增加白金觸媒使用率，使其催化活性增加數倍。載體 (微結構) 對觸媒的性能影響極大，主要功能是将具有催化功能的觸媒金屬有效分布在其表面上，以得到較小觸媒顆粒，觸媒顆粒分布效果受載體表面積影響最大，表面積越高則金屬之分布越佳，而觸媒的使用率越高活性越好，藉此大大提高觸媒之效率。

基於上述，本研究將應用低成本之「自組裝奈米球微影術 (self-assembled nanosphere lithography, SANL)」及「光輔助電化學蝕刻術 (photo-assisted

electrochemical etching, PAECE)」，製作矽質奈米柱狀結構於電池極板，藉以大量增加電極接觸表面積，提高觸媒催化反應性，以應用於高效能直接甲醇燃料電池之開發。自組裝奈米球微影技術具有低成本以及大規模規則排列圖案的特點，此外藉由使用球體的改變與塗佈層數之不同，能輕易定義出奈米等級的圖形陣列；而光輔助電化學蝕刻技術則具有高深寬比特性，同時應用範圍廣，對於 1 nm – 10,000 nm 孔洞的蝕刻皆適合，並且具有技術成熟、設備便宜之特點。因此，在本研究中嘗試利用奈米柱優異的性質，及能提供大表面積的特性，作為觸媒的載體，可均勻分散觸媒顆粒於奈米柱結構表面來提高觸媒的利用率，使電極觸媒催化效能提升。

## 二、直接甲醇燃料電池

### 1. 直接甲醇燃料電池之結構

膜電極組 (membrane electrode assembly, MEA) 是直接甲醇燃料電池的核心部分，電池主要的電化學反應都發生在這裡。MEA 主要是由陽極與陰極電極將質子交換膜夾在中間所組合而成的，如圖 1 所示。下面將分別就陽極電極、質子交換膜和陰極電極的構造作說明<sup>(4)</sup>。

#### (1) 質子交換膜 (PEM)

質子交換膜的主要功能為傳導離子及分隔兩側電極，但實際上並非如理想狀況僅傳導離子，而是在膜中亦傳輸甲醇與水。一般最常使用的質子交換膜為美國杜邦 (Dupont) 所生產的 Nafion 電解質，其結構基本上是多孔狀的固態電解質，孔內含水，離子以遷移 (migration) 和擴散 (diffusion) 的方式移動至陰極完成電化學反應。

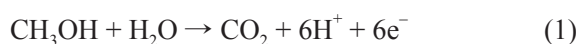
#### (2) 電極 (Electrode)

電極層的主要結構為白金觸媒，電極為燃料與氧分子產生催化反應之位置，除了必須具備良好的氧化及還原催化能力外，亦須具有良好的孔洞性 (porosity)、導電性及離子傳輸效果。良好之孔洞性有利於燃料及氧分子傳輸至觸媒活性中心進行電化

學反應，高導電度則便於電子從陽極經由外部迴路傳送至陰極。陽極反應生成之質子則經由觸媒、質子交換膜傳送至陰極，以便與氧分子進行陰極反應，完成化學能轉化成電能之循環。

## 2. 直接甲醇燃料電池之工作原理

直接甲醇燃料電池是一種以純甲醇或甲醇水溶液作為燃料，以維持其電力的發電裝置。圖 2 為直接甲醇燃料電池的工作原理<sup>(5)</sup>，電池含有陰陽兩個電極，且電極間以 PEM 隔離。在陽極部分，主要是由白金等貴金屬做成的電化學觸媒所構成。甲醇溶液透過陽極進入燃料電池，氧氣則由陰極進入燃料電池。甲醇在陽極上的主要氧化反應如下：



經由觸媒的作用使得甲醇所含的氫原子分解成氫離子與電子，在這個反應中所產生的氫離子，透過質子交換膜的傳遞到達陰極，電子則經由外電路形成電流後到達陰極，與氧形成水。陽極電極材料主要為貴金屬白金 (Pt)，但由於其易為反應過程中的一氧化碳所毒化，使得單一白金金屬觸媒的發展受到限制，目前研究都朝向開發雙金屬或多元金屬之觸媒，以防止一氧化碳毒化現象，增進陽極觸媒

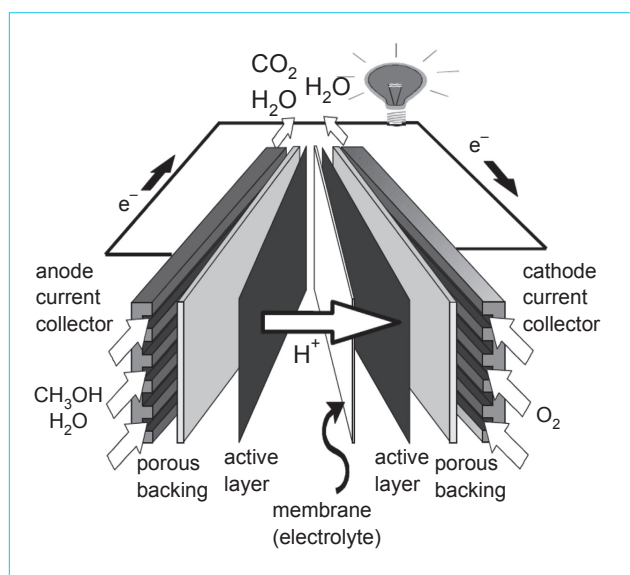


圖 2. 直接甲醇燃料電池之工作原理<sup>(5)</sup>。

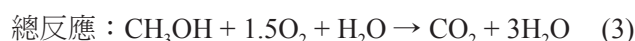
效能。為提升觸媒效率，除改進觸媒的成分外，還須考量觸媒表面積、觸媒顆粒大小及觸媒是否需要觸媒載體 (supports)<sup>(6)</sup>。

陰極亦是由白金等貴金屬做成的電化學觸媒所構成，陰極上的電化學反應為氧在白金觸媒的還原，發生的反應如下：



在陰極上，由於穿透過質子交換膜的甲醇亦可於陰極的白金觸媒上進行氧化反應，造成混合電位現象，進而嚴重地降低電池兩極的電位差。解決上述問題的方法，除了改良傳導膜阻止甲醇穿透，改變甲醇進料的方式、降低甲醇濃度以提升甲醇在陽極的使用率，都是可行的方式。截至目前為止，尚無任何一項方法成功的實現應用，因此未來仍需更深入的探討。長久以來普遍使用的白金電極由於價格昂貴，且在地球上的資源稀少，因此近年來 DMFC 陰極材料的研究趨勢主要在兩方面，其一為降低白金的負載量，另一為發展新的陰極材料。陰極材料選擇之主要考量有觸媒活性、觸媒耐蝕性與對甲醇之反應性，無論是哪一方面研究，其目標是一致的，那就是提高性能同時降低成本<sup>(6)</sup>。

整個燃料電池的總反應是陽極反應 (1) 加上陰極反應 (2)，它的反應物是甲醇和氧氣，生成物是水和二氧化碳，如下所示：



## 三、奈米柱製作方法

關於奈米柱陣列的研究極為廣泛，製作方式五花八門各有所長。文獻中常用的奈米級柱狀結構製作方式，可分為以下幾類：微影蝕刻法 (lithography)<sup>(7)</sup>、氣液固法 (vapor liquid solid, VLS)<sup>(8)</sup>、奈米壓印法 (nanoimprint)<sup>(9)</sup>。

常使用的黃光微影光源如 I-line、G-line，其線寬解析度分別只能達到 250 nm、300 nm<sup>(10)</sup>，受限於線寬定義的能力，因此以現在常用的黃光微影技術，無法定義所有奈米尺度的圖形，並製作出任意

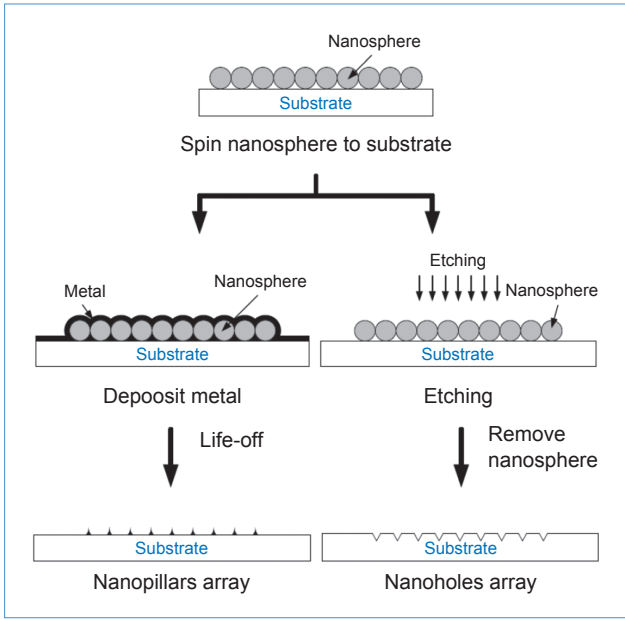


圖 3. 自組裝奈米球微影示意圖。

線寬的奈米結構，而目前常用於定義奈米尺度的微影技術，主要有由上而下 (top down) 與由下而上 (bottom up) 兩種不同的方式。由上而下的技術包括一般的光學微影技術、X 光 (X-ray) 或是下世代蝕刻技術方式，如電子束 (electron beam)、超紫外光微影術 (extreme ultraviolet lithography, EUVL) 等成像技術<sup>(11-14)</sup>。由下而上的製程方法是一種利用原子或分子間規則排列定義圖案的製程，如掃描探針顯微技術 (scanning probe microscopy, SPM)、分子自組裝技術 (molecular self assembly) 等。

利用黃光微影結合非等向性蝕刻技術製作奈米柱陣列的研究有許多，2004 年 Kaji 等人在石英基板上利用電子束微影及舉離 (lift-off) 製程，製作奈米等級的鎳遮罩，再使用 (neutral loop discharge, NLD) 蝕刻裝置蝕刻石英基材，所製作出的奈米柱寬度為 100–500 nm、高度為 500–5000 nm<sup>(15)</sup>。

SPM 技術是操控原子、分子的工具，常見的有掃描穿隧式顯微鏡 (scanning tunneling microscope, STM)、原子力顯微 (atomic force microscopy, AFM) 及近場光學的顯微儀 (near-field scanning optical microscope, NSOM) 等。STM 及 AFM 可精準控制原子與分子，因此可利用來操

控奈米粒子的排列方式。此外，分子自組裝技術 (molecular self assembly) 是利用奈米粒子的自組裝效應，形成奈米等級的圖形，定義蝕刻圖案並結合非等向性蝕刻技術的研究。2003 年 Kuo 等人利用聚苯乙烯 (polystyrene) 奈米球，與反應性離子蝕刻技術，製作出矽質奈米柱陣列，並將矽基材的奈米柱狀陣列放置於爐管中，使矽質結構表面氧化，再去除氧化層，得到寬度更小的奈米柱狀陣列<sup>(16)</sup>。

上述各項方式皆可定義奈米尺度圖形，技術上各有其長短，但是除了分子自組裝技術外，大致上皆需要使用昂貴的儀器且設備不易取得。因此本研究將結合奈米球微影及光輔助電化學蝕刻兩項技術，用以製作出完美排列之奈米柱狀陣列結構。選用聚苯乙烯 (polystyrene) 奈米球，作為自組裝反應的材料，定義奈米等級的圖形。圖 3 為使用聚苯乙烯奈米球微影技術，製作簡單奈米結構的過程。聚苯乙烯奈米球可藉由材料本身的自組裝效應，輕易定義出奈米等級的圖形陣列，並可由球體尺寸的選擇與堆積層數的控制，有效地定義圖案形狀以及圖案尺寸，因此稱為奈米球微影術。

光輔助電化學蝕刻是由 Uhler 在 1956 年所發現<sup>(17)</sup>，此技術有著易於形成奈米級孔洞的優點，其蝕刻深度與寬度之比更可達到 250:1，優於感應耦合電漿離子蝕刻術 (inductively coupled plasma reactive ion etching, ICP-RIE) 的蝕刻效果，文獻上利用光輔助電化學蝕刻方法，在矽晶片上製備多孔矽的相關研究已被廣泛發表<sup>(18, 19)</sup>。目前有關於光輔助電化學蝕刻的相關研究，都集中在多孔矽形成機制與製備的探討，而多孔矽是利用矽晶片表面在氫氟酸的電解液中經陽極氧化所形成，依形成的孔洞大小來分類，可分為微孔洞 (microporous, < 2 nm)、中孔洞 (mesoporous, 2–50 nm)、巨孔洞 (macroporous, > 50 nm)，其中高深寬比、具方向性排列整齊的微、中孔洞陣列，在生醫機電產業與光電系統的應用具有極大的潛力。光輔助電化學蝕刻的基本架構如圖 4(a) 所示，蝕刻過程如圖 4(b) 所示，在蝕刻的反應中，由於孔洞尖端的電場集中效應，使陽極的電洞擴散至晶片與溶液的界面時，集中於孔洞尖端，此時矽在含氟離子的電解液中被氧化而溶解，造成蝕刻效果，而這些孔洞將是沿著

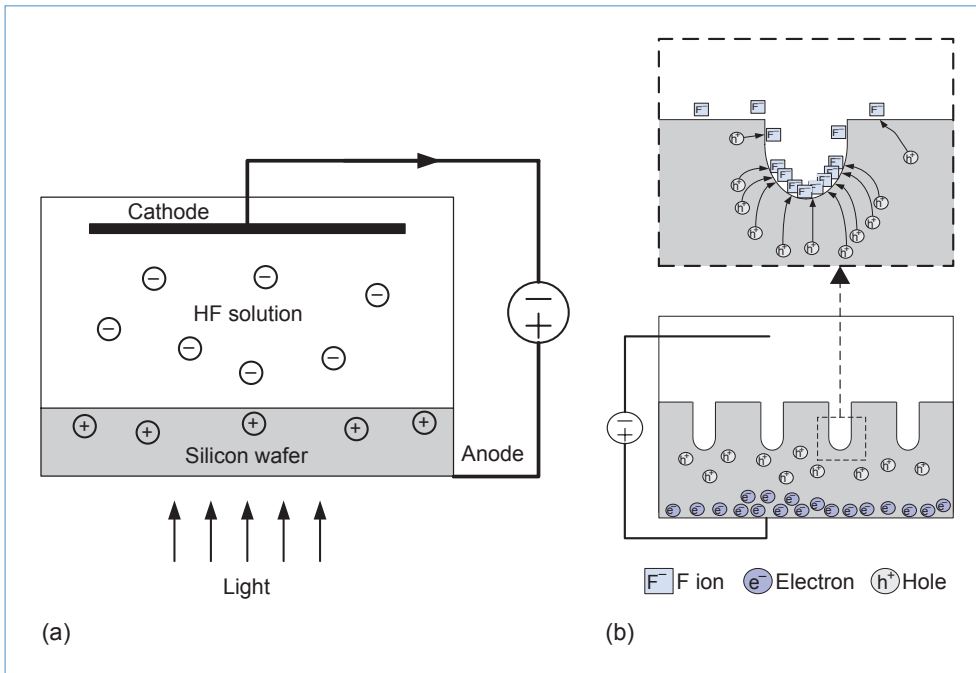


圖 4. (a) 光輔助電化學蝕刻之基本架構圖與 (b) 多孔矽蝕刻機制示意圖。

〈100〉的方向發展。

#### 四、實驗設計

實驗的流程如圖 5 所示，主要分為自組裝微影與光輔助電化學蝕刻兩部分，實驗過程如下所述。

##### 1. 奈米球微影技術

本實驗為了進行光輔助電化學蝕刻製程，因此需採用外層為氮化矽 ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) 之 N 型矽晶片。接著進行微影液調配，本實驗採用美國 Polysciences 公司生產的 500 nm 的聚苯乙烯奈米球溶液，以及界面活性劑 Triton X-100；用甲醇與 Triton X-100 以 400:1 的比例混合成界面活性混合液；將聚苯乙烯 (polystyrene) 奈米球溶液與界面活性混合液以 1:48.2 之比例調配成震盪塗佈微影液；利用薄光阻 (厚度 270 nm) 的方式製作線寬  $40\ \mu\text{m}$  的格狀結構，其線寬高度較奈米球直徑稍小，使得奈米球能規則排列於格狀結構中；利用滴管吸取調配好的奈米球微影液，並將晶片置於超音波震盪器之上，經由滴管將 1–1.5 mL 的奈米球微影液滴在晶片上，並使用超音波震盪器 (ultrasonic cleaner) 以 40 W 之功率震盪，使奈米球體均勻地排列在具有格狀結構的晶片上，如圖 5(a) 所示。

將塗佈後的晶片置於反應性離子蝕刻機台內，使用  $\text{CF}_4$  (10 sccm) 氣體在 60 mTorr 的環境下，對未被奈米球覆蓋的氮化矽進行蝕刻，蝕刻時間為 11 分鐘，蝕刻後裸露出的矽基材表面，即為光輔

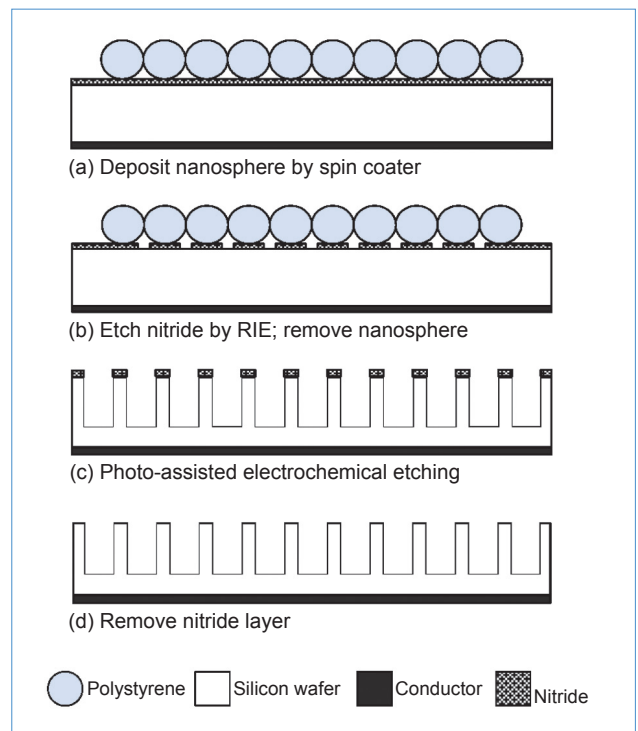


圖 5. 奈米柱狀陣列之製程示意圖。

助電化學蝕刻的蝕刻視窗 (etching window)。在反應性離子蝕刻製程後，聚苯乙烯材質的奈米球微影層即可去除，後續的光輔助電化學蝕刻將以氮化矽 ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) 作為蝕刻視窗。最後，將晶片放入二氯甲烷 ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) 與丙酮中，去除奈米球，如圖 5(b) 所示。

## 2. 光輔助電化學蝕刻製程

首先使用濺鍍機，在晶片背面分別鍍上 5 nm 的 Cr 與 20 nm 的 Au，作為電化學蝕刻之導電層。本實驗所用的氫氟酸 (HF) 為 50 wt% 的溶液，將 HF、乙醇 (ethanol) 與純水，以 0.5:2:7.5 之重量百分比形式調配，並混合均勻，即得到濃度 2.5 wt% 之 HF 蝕刻液，如圖 5(c) 與 5(d) 所示。

圖 6 為光輔助電化學蝕刻系統架構圖。使用 1.75 V 的蝕刻電壓，蝕刻時間為 5 min，並且開啟光源設備，使用 340 W 的氙氣燈源，紀錄實驗過程中蝕刻時間與蝕刻電壓、電流之變化。最後使用 RIE 並利用  $\text{CF}_4$  氣體將表面的氮化矽去除。

## 3. 直接甲醇燃料電池製作流程

實驗的流程主要分為觸媒電極製作、質子交換膜 (proton exchange membrane, PEM) 的前處理、膜電極組 (membrane electrode assembly, MEA) 熱壓組裝及性能測試等部分，實驗過程如下所述。

將蝕刻完具有奈米結構之電極，利用濺鍍機鍍上 200 Å 的鉻和 2000 Å 的鉑作為觸媒層，並且在

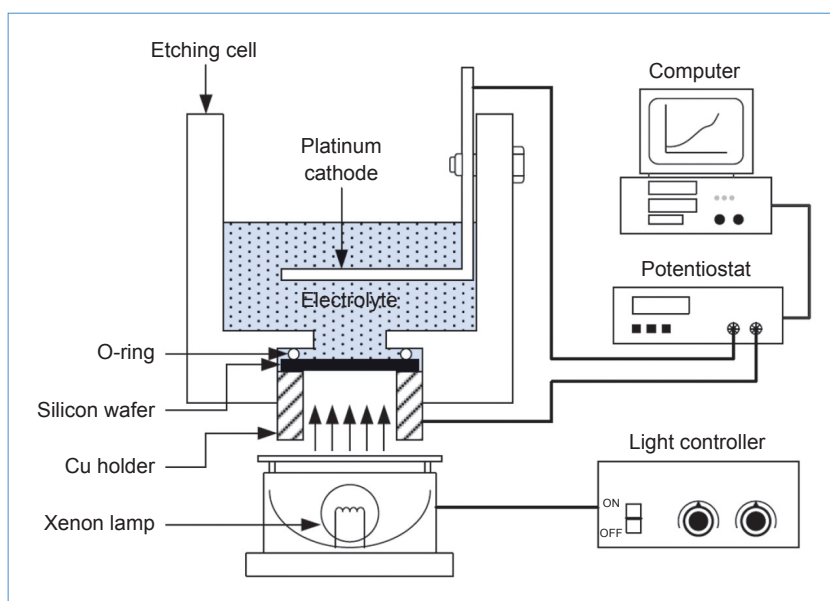
電極的兩側以雷射鑽出 0.78 mm 的燃料進出口；PEM 則是使用杜邦生產的 Nafion 117，交換膜的厚度為 178  $\mu\text{m}$ 。質子交換膜在進行熱壓程序前，需經過清潔處理，以去除 PEM 的有機雜質與無機雜質。進行 MEA 熱壓組裝時，將陽極、陰極與質子交換膜，在 125 °C 與 60  $\text{kg}/\text{cm}^2$  之環境下，維持 3 分鐘以組裝形成 MEA 結構，最後進行性能測試。此電極製作完成後，藉由循環伏安法 (cyclic voltammetry) 可判斷電極之催化效率，在 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  及 2 M  $\text{CH}_3\text{OH}$  溶液中，以 10 mV/s 之掃描速率，於 0–1 V 間進行掃描，並選取在 1 V 之甲醇氧化電流作為比較的指標。圖 7 為測試架構圖，測試時，電池陽極端通入 2 M 甲醇溶液，陰極端通入氧氣，電池  $I$ - $V$  曲線在室溫下進行測試。首先測試電池之開路電壓，掃描時間為 1000 s；其次以 1 mV/s 之掃描速率，從所得到之開路電壓掃描至 5 mV，便可得到  $I$ - $V$  極化曲線圖；將測試之  $I$ - $V$  極化曲線轉換成  $I$ - $P$  曲線，即為燃料電池之功率密度曲線圖。

## 五、實驗結果

### 1. 自組裝奈米球微影技術

本實驗發現，結合薄光阻製作格狀結構及震盪塗佈法後，可得到面積  $40 \times 40 \mu\text{m}^2$  且趨近完美排列的奈米球陣列，塗佈結果如圖 8 所示。以聚苯乙

圖 6. 光輔助電化學蝕刻系統架構圖<sup>(20)</sup>。



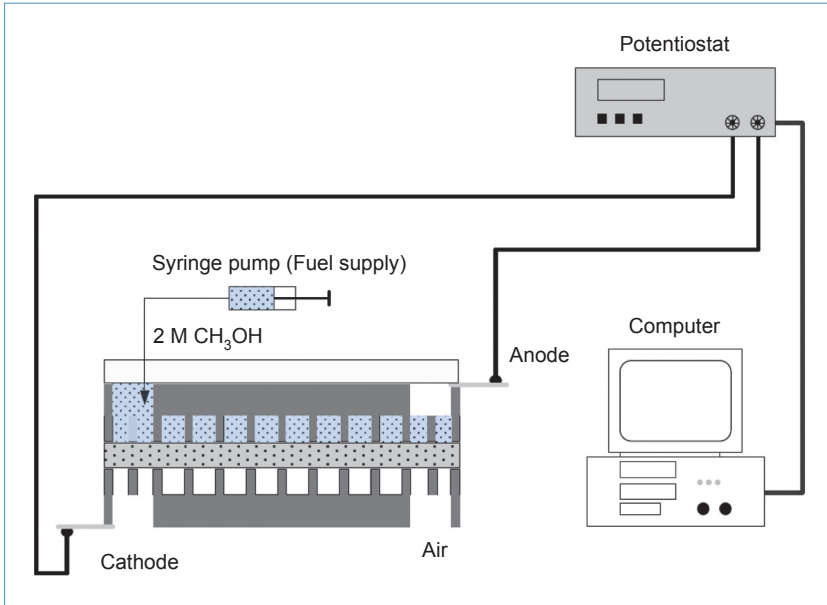


圖 7. 直接甲醇燃料電池之性能測試架構圖。

烯奈米球作為氮化矽的蝕刻罩幕，進行蝕刻氮化矽的製程中，可有效的將蝕刻圖案轉移至氮化矽層。圖 9(a) 至圖 9(d) 分別為蝕刻時間 5 至 20 分鐘的實驗結果，由圖 9(a) 可知，當蝕刻時間為 5 分鐘時，已能夠將厚度 2000 Å 的氮化矽層去除，並且保有奈米球原有的外形。當蝕刻時間增加至 15 分鐘時，上層奈米球與下層氮化矽的外形還能保持為柱狀，但柱體與柱體間的距離增加，這表示聚苯乙烯奈米球的邊緣已遭到侵蝕，使得氮化矽柱體變得較細。由圖 9(d) 中得知，在蝕刻時間達到 20 分鐘時，上層奈米球與下層氮化矽的外形已呈現上窄下寬之現象。

## 2. 光輔助電化學蝕刻製程

在光輔助電化學蝕刻機制中，晶片上的氮化矽罩幕決定了孔洞的大小、形狀，為了確認氮化矽蝕刻罩幕的重要性，並比較在有無蝕刻罩幕下蝕刻效果的差異。本實驗之蝕刻電壓為 1 V，蝕刻液中 HF 的濃度為 2.5 wt%，並使用 340 W 的氬氣燈源照射晶片背面激發電洞，蝕刻時間 5 分鐘。

光輔助電化學蝕刻在沒有蝕刻罩幕的作用下，如圖 10(a) 所示為蝕刻結果的上視圖，其頂端的蝕刻孔洞並不明顯，較有蝕刻罩幕的蝕刻孔洞還要小許多，且分布雜亂而隨機。而圖 10(b) 顯示在沒有蝕刻罩幕的作用下之蝕刻結果的側視圖，依然有高

深寬比蝕刻效果的產生，蝕刻深度為 0.75 μm，蝕刻速率為 0.15 μm/min。光輔助電化學蝕刻在有蝕刻罩幕的作用下，如圖 10(c) 所示為蝕刻結果的上視圖，具有氮化矽罩幕的試片，其蝕刻孔的產生位置呈現規則地排列，在一個由奈米球所定義的氮化矽罩幕旁分別有六個蝕刻孔，孔洞直徑約為 110 nm。而圖 10(d) 所示為蝕刻結果的側視圖，具有氮化矽罩幕的試片其蝕刻深度為 1.25 μm、蝕刻速率為 0.25 μm/min，蝕刻深度與蝕刻速率為無蝕刻罩幕試片的 1.7 倍，由此得知在蝕刻罩幕的作用下，因為有氮化矽罩幕所定義之蝕刻尖點可使電洞有效集中，所以使得孔洞蝕刻深度較大，蝕刻速率較高。

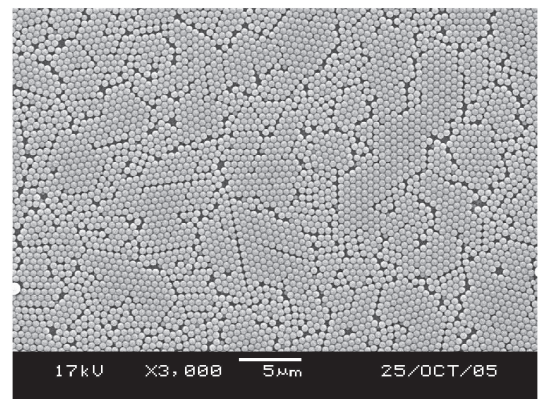


圖 8. 結合薄光阻製作格狀結構及震盪塗佈法排列奈米球之電子顯微鏡圖。

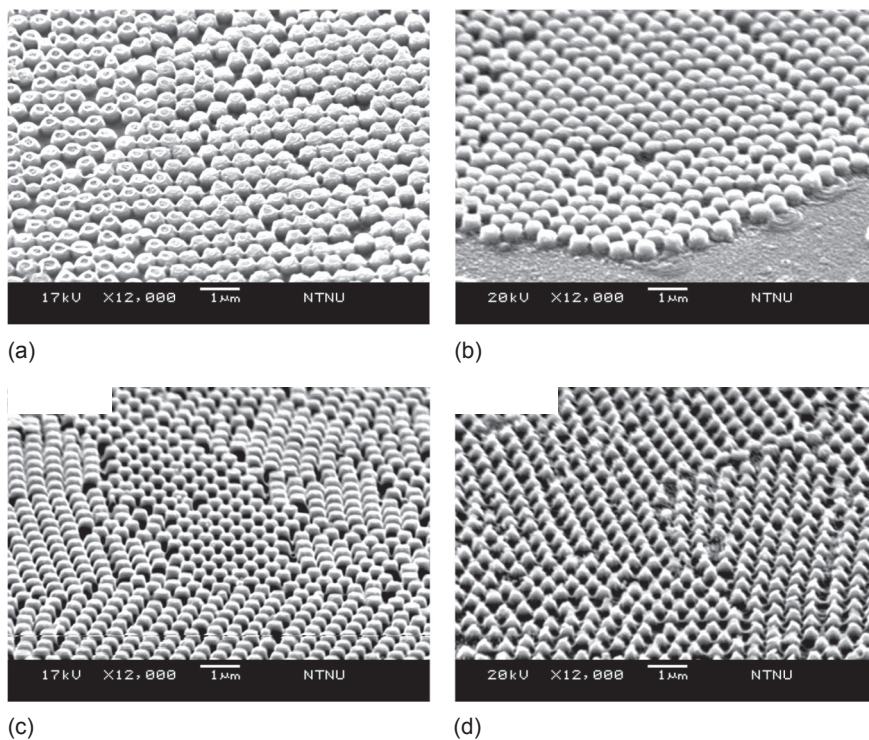


圖 9. 不同 RIE 蝕刻時間下及去除奈米球後之電子顯微鏡圖，(a) 5 分鐘，(b) 10 分鐘，(c) 15 分鐘，(d) 20 分鐘。

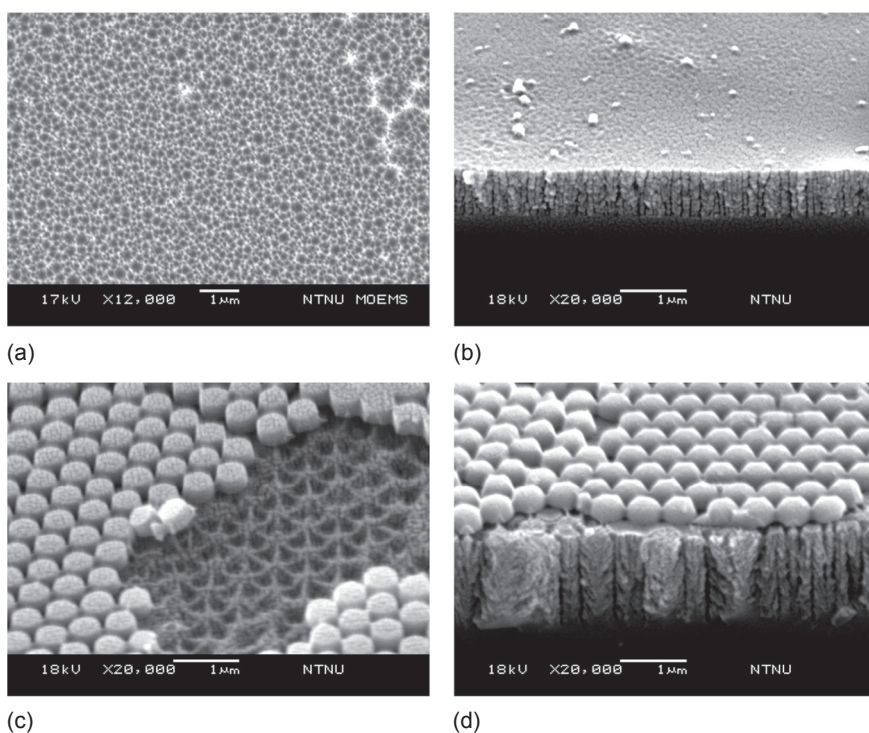


圖 10. 有無蝕刻罩幕下蝕刻之孔洞形貌電子顯微鏡圖，(a) 無蝕刻罩幕之上視圖，(b) 無蝕刻罩幕之側視圖，(c) 有蝕刻罩幕之上視圖，(d) 有蝕刻罩幕之側視圖。

最後本實驗利用兩階段蝕刻電壓來製作奈米柱，首先以 1 V 的蝕刻電壓、蝕刻時間 4 分鐘、濃度 2.5 wt% 的 HF 蝕刻液形成孔洞後，再加大蝕刻電壓至 1.75 V，蝕刻時間 1 分鐘，形成孔洞側蝕的

機制，然後使用 RIE 以  $\text{CF}_4$  反應氣體、7 分鐘蝕刻時間，徹底去除頂端的氮化矽罩幕，最後形成奈米柱狀陣列。實驗的結果如圖 11 所示，柱體高度約為  $1.56 \mu\text{m}$ 、寬度約為  $0.25 \mu\text{m} - 0.3 \mu\text{m}$ ，因此柱

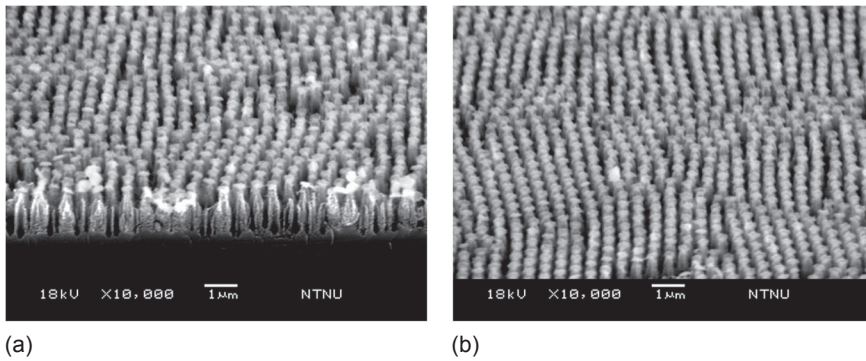


圖 11. 完成之奈米柱狀陣列 SEM 圖，(a) 奈米柱體之側視圖，(b) 奈米柱體之上視圖。

體的深寬比可達 17:1–14:1，證明本實驗以增加光輔助電化學蝕刻電壓來製作奈米柱體是可行的。

### 3. 直接甲醇燃料電池製作與性能測試

將二片具有白金觸媒的電極與 PEM 作熱壓接合，接著在 MEA 兩側以矽膠 (PDMS) 作密封以防止燃料洩漏，電極兩側再以壓克力鎖上便完成組裝。

組裝完成後，首先是電極測試的部分，此電極製作完成後，藉由循環伏安法，可判斷製作完成之電極的催化效率。由圖 12 顯示在不同蝕刻電壓下所製備之奈米柱電極進行測試，發現未蝕刻之平板電極其電流密度約為  $3.1 \text{ mA/cm}^2$ ，我們試著改變蝕刻電壓對電極催化效率之影響作比較，在蝕刻電壓於 1 V、1.5 V 及 1.75 V 下所製備之奈米柱電

極，其電流密度分別為  $5.58 \text{ mA/cm}^2$ 、 $7.08 \text{ mA/cm}^2$  及  $9.29 \text{ mA/cm}^2$ ，是平板電極的 1.8 倍、2.3 倍及 3 倍。其次為燃料電池性能測試的部分，圖 13 所示為不同蝕刻電壓下所製備電極之 DMFC 開路電壓測試曲線圖，未蝕刻平板電極所製備之 DMFC，可得開路電壓為 105 mV；在 1 V、1.5 V 及 1.75 V 蝕刻電壓下，其開路電壓分別為 150 mV、205 mV 及 280 mV，是平板電極的 1.4 倍、2.0 倍及 2.7 倍。

圖 14(a) 所示為不同蝕刻電壓下所製備電極之 DMFC 極化曲線圖，測試時從測試電池所得到之開路電壓掃描至 5 mV，便可得到  $I-V$  極化曲線圖。未蝕刻平板電極所製備之 DMFC，其極限電流密度為  $0.32 \text{ mA/cm}^2$ ；在 1 V、1.5 V 及 1.75 V 蝕刻電壓下所製備之 DMFC，其極限電流密度分別為  $0.45 \text{ mA/cm}^2$ 、 $0.86 \text{ mA/cm}^2$  及  $1.04 \text{ mA/cm}^2$ ，是

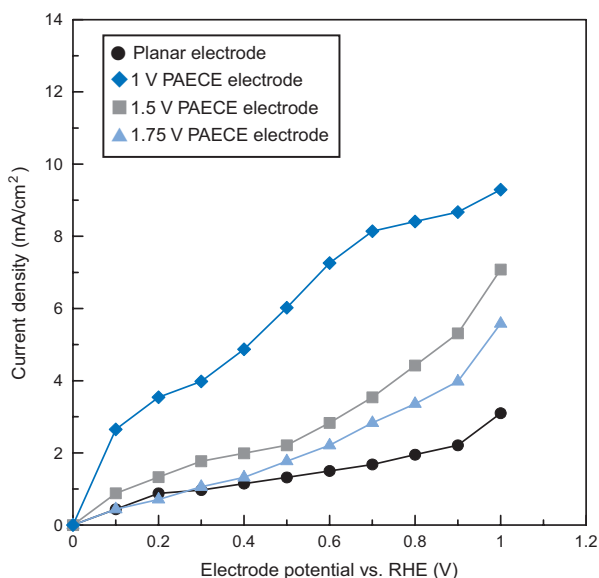


圖 12. 不同蝕刻電壓下 Pt 濺鍍於所製備奈米柱電極之半電池電化學分析。

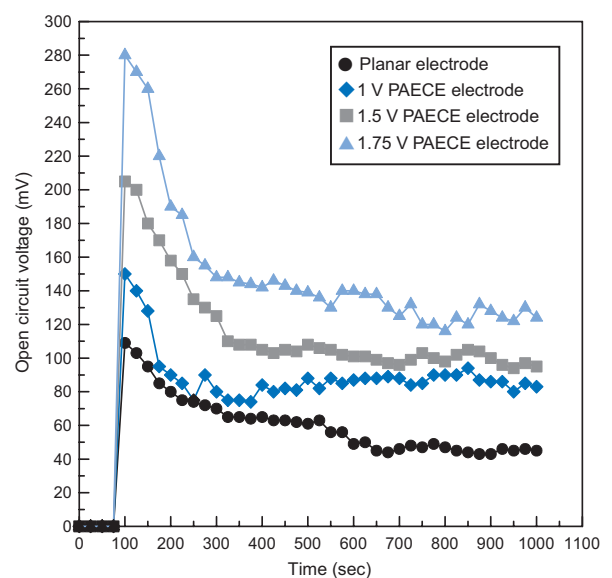


圖 13. 不同蝕刻電壓下所製備電極之直接甲醇燃料電池開路電壓對應曲線圖。

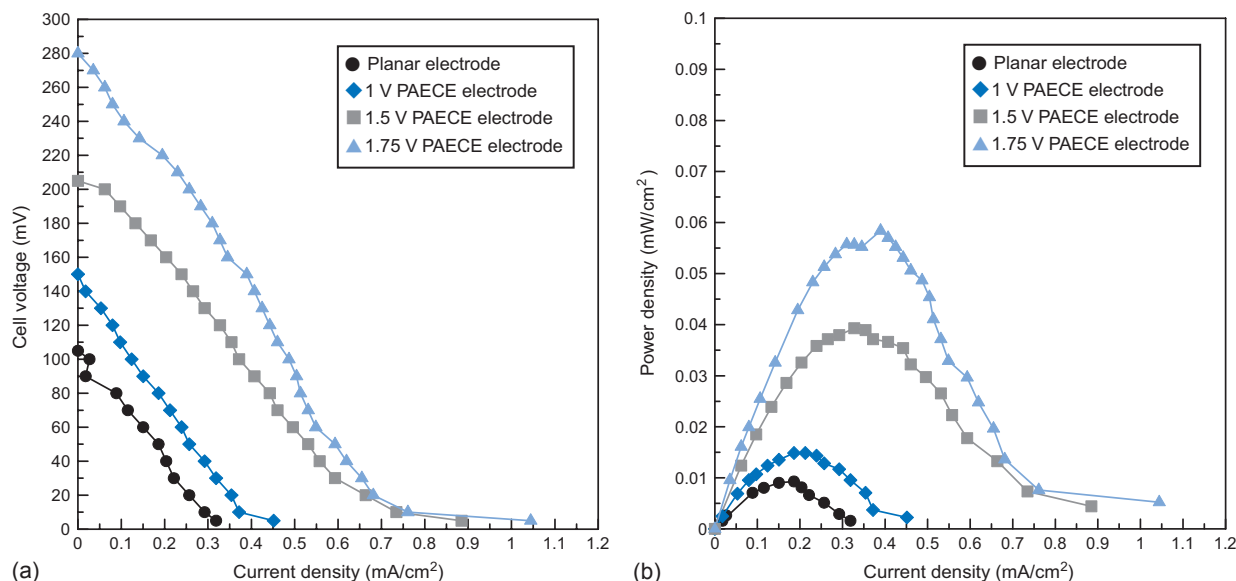


圖 14. 不同蝕刻電壓下所製備電極之 (a) 直接甲醇燃料電池極化曲線圖及 (b) 電池功率密度曲線圖。

平板電極的 1.4 倍、2.7 倍及 3.3 倍。將圖 14(a) 之  $I-V$  極化曲線轉換成  $I-P$  功率密度曲線，由圖 14(b) 顯示未蝕刻平板電極所製備之 DMFC，可以得到最大功率密度約為  $9.3 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ ；在 1 V、1.5 V 及 1.75 V 蝕刻電壓下所製備之 DMFC，可得到最大功率密度分別為  $14.9 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 、 $39.3 \mu\text{W}/\text{cm}^2$  及  $58.4 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ ，是平板電極的 1.6 倍、4.2 倍及 6.3 倍。

經由以上測試結果，顯示蝕刻電壓增加，其性能也隨之增加，驗證奈米柱確實能提供大表面積的特性，作為觸媒的載體，可均勻分散觸媒顆粒來提高觸媒的利用率，使直接甲醇燃料電池效能提升。

## 六、結論

本文已成功結合「自組裝奈米球微影」及「光輔助電化學蝕刻」技術，製作出完美且具大規模排列之奈米柱狀陣列結構，進而應用於直接甲醇燃料電池電極之開發。由實驗過程與結果方面來探討，茲簡述如下：

- (1) 利用本研究所發展的震盪塗佈法結合薄光阻製作格狀結構的微影方式，可以有效的得到大面積且趨近完美排列的奈米球陣列。
- (2) 在光輔助電化學蝕刻中，藉由增加蝕刻電壓機制使蝕刻孔洞擴孔，即能形成柱體高度約為 1.56  $\mu\text{m}$ 、深寬比達 6.2:1 – 5.2:1 的奈米柱狀陣列。

- (3) 本實驗目前製作出奈米柱電極經由循環伏安法分析結果，顯示平板電極其電流密度約為  $3.1 \text{ mA}/\text{cm}^2$ ，而柱狀電極其最大電流密度約為  $9.29 \text{ mA}/\text{cm}^2$ ，代表柱狀電極其催化效率較平板電極提升 3 倍。
- (4) 本實驗目前直接甲醇燃料電池性能測試結果，顯示平板電極其開路電壓、極限電流密度、最大功率密度分別為 105 mV、 $0.32 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 、 $9.3 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ ，而柱狀電極則分別為 280 mV、 $1.04 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 、 $58.4 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ ，顯示柱狀電極其功率密度較平板電極提升 6.3 倍。

## 參考文獻

1. 賴秋助等人, 工業材料雜誌, **193**, 120 (2003).
2. K. Wozniak, D. Johansson, M. Bring, and P. Enoksson, *Journal of Micromechanics and Microengineering*, **14**, S59 (2004).
3. Y. H. Seo and Y. H. Cho, *Journal of Microelectromechanical Systems*, 375 (2003).
4. W. Y. Sim, G. Y. Kim, and S. S. Yang, *Journal of Microelectromechanical Systems*, 341 (2001).
5. A. Geiger, E. Lehmann, P. Vontobel, and G. G. Scherer, *Journal of Applied Electrochemistry*, **29**, 86 (1999).
6. 高志勇等人, 工業材料雜誌, **193**, 111 (2003).
7. A. G. Nassiopoulos, S. Grigoropoulos, E. Gogolides, and D. Papadimitriou, *Applied Physics Letters*, **66** (9), 1114 (1995).
8. M. Jaffe, "High performance synthetic fibers for composites", *Report of the Committee on Engineering and Technical Systems*, Washington, D.C., 89 (1992).

9. K. Kuwabara, M. Ogino, S. Motowaki, and A. Miyauchi, *Microelectronic Engineering*, **73-74**, 752 (2004).
10. T. Brunner, "Pushing the limits of lithography for IC production", *Electron Devices Meeting*, 1.2.1 (1997).
11. L. R. Harriott, *Proceedings of the IEEE*, **89** (3), 366 (2001).
12. S. Tedesco, *Next Generation Lithography: The Challenges of Nano Lithography*, Minatec Innovative Centre (2003).
13. T. Matsuo, M. Endo, S. Kishimulra, A. Misaka, and M. Sasago, "Lithography solution for 65-nm node system LSIs", *2002 VLSI Technology Digest of Technical Papers*, 196 (2002).
14. A. R. Reinberg, *Circuits and Devices Magazine*, **9** (1), 24 (1993).
15. N. Kaji, Y. Tezuka, Y. Takamura, M. Ueda, T. Nishimoto, H. Nakanishi, Y. Horiike, and Y. Baba, *Analytical Chemistry*, **76**, 15 (2004).
16. C. W. Kuo, J. Y. Shiu, P. Chen, and G. A. Somorjai, *Journal of Physical Chemistry B*, **107** (37), 9950 (2003).
17. A. Uhir, *Bell System Technical Journal*, **35**, 333 (1956).
18. V. Lehmann and H. Föll, *Journal of the Electrochemical Society*, **137**, 653 (1990).
19. V. Lehmann and U. Grüning, *Thin Solid Films*, **297**, 13 (1997).
20. Mao-Jung Huang, Chii-Rong Yang, Yuang-Cherng Chiou, and Rong-Tsong Lee, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **92**, 1352 (2008).



湯喻翔先生為國立台灣師範大學機電科技碩士，現任國家實驗研究院儀器科技研究中心助理研究員。

Yu-Hsiang Tang received his M.S. in mechatronic engineering form National Taiwan Normal University. He is currently an assistant researcher at Instrument Technology Research Center, National Applied Research Laboratories.



黃茂榕先生為國立中山大學機械與機電工程博士，現任國家實驗研究院儀器科技研究中心副研究員。

Mao-Jung Huang received his Ph.D. in mechanical & electro-mechanical engineering form National Sun Yat-sen University. He is currently an associate researcher at Instrument Technology Research Center, National Applied Research Laboratories.



楊啟榮先生為國立中山大學機械工程博士，現任國立台灣師範大學機電科技學系教授。

Chii-Rong Yang received his Ph.D. in mechanical engineering form National Sun Yat-sen University. He is currently a professor in the Department of Mechatronic Technology at National Taiwan Normal University .



蕭銘華先生為國立中興大學材料科學與工程博士，現任國家實驗研究院儀器科技研究中心副研究員。

Ming-Hua Shiao received his Ph.D. in materials science & engineering form National Chung Hsing University. He is currently an associate researcher at Instrument Technology Research Center, National Applied Research Laboratories.