

以原子力顯微術奈米微影製作單一氧化鈦奈米點紫外光感測器

Single Titanium Oxide Nanodot Ultraviolet Light Sensor Created by Atomic Force Microscopy Nanolithography

洪力揚、林鶴南

Li-Yang Hong, Heh-Nan Lin

由於半導體氧化物奈米材料具有特殊的物理與化學特性，有很多應用的可能性，尤其是在感測領域，近年來吸引了許多科學家投入研究。本文介紹以原子力顯微術奈米微影方法，製作單一氧化鈦奈米點感測器。首先製作單一鈦奈米線，並連接金電極，接著再製作單一氧化鈦奈米點，而形成金屬—半導體—金屬結構，並應用於紫外光感測。感測原理是由於紫外光照射下，氧分子在氧化物奈米點表面的脫附，而造成導電性變化。選擇奈米點位置在鈦奈米線中間或其與電極接面，可製作出歐姆型 (ohmic) 和蕭特基 (Schottky) 型兩種類型紫外光感測器，而後者靈敏度遠高於前者。除了紫外光感測外，此種氧化物奈米點感測器也可應用於氣體或化學感測，而成為一多功能的奈米感測器。

Recently, semiconductor oxide nanomaterials have drawn much research attention because of their extraordinary physical and chemical properties. Applications in a wide range of research areas have been reported, especially in the field of sensing. In this article, we report on the fabrication of a single titanium oxide nanodot (ND) nanosensor by atomic force microscopy nanolithography. A single titanium nanowire and gold contact electrodes are first created. A titanium oxide ND is then generated, which becomes a metal-oxide-metal structure, and can be used for detecting ultraviolet (UV) light. The detection mechanism is based on the desorption of oxygen molecules on the ND surface upon UV irradiation, which in turn increases the conductance. Two types of nanosensors, namely ohmic and Schottky, have been obtained by selecting oxidation regions in the nanowire and at the gold-titanium interface. The latter has a much higher sensitivity than that of the former. In addition to UV light sensing, the ND sensor can also be used for gas or chemical sensing and becomes a multi-functional nanosensor.

一、前言

近年來，由於半導體氧化物奈米材料具有特殊的物理與化學特性，有很多相關應用的研究報導出現，而在感測器方面的應用，在未來很有可能出現實際產品，因此受到廣大的重視⁽¹⁻³⁾。奈米材料的特點在於其尺寸極小，有較薄膜與塊材大的表面積對體積比，因此半導體奈米材料的導電性深受表面上所發生的物理或化學作用所影響。而半導體奈米材料中，氧化物通常又比其他化合物半導體有更高熔點與化學穩定性，能夠承受較嚴苛的感測環境，因此目前半導體氧化物奈米材料已被應用於高靈敏度的光⁽⁴⁻⁷⁾、氣體⁽⁸⁻¹¹⁾、生物⁽¹²⁾、化學⁽¹³⁾ 等等多種感測應用。

一般半導體材料光感測的機制是由於照光情況下，產生電子與電洞，使得自由載子濃度增加，因此導電性上升，但此機制並不是半導體氧化物奈米材料光感測的主要機制。對 ZnO、TiO₂、SnO₂ 等半導體氧化物奈米材料，在製程中通常會產生氧空缺 (oxygen vacancy)，因此具有 n 型半導體的特性。在圖 1(a) 中，當大氣中的氧氣吸附於其表面時，會與自由電子結合，形成帶負電氧離子，如以下方程式所示：



使得靠近表面處形成空乏 (depletion) 區，此時導電性下降。在圖 1(b) 中，當照射波長小於半導體能隙波長的光後，光激發產生電子和電洞，其中電洞會遷移到材料表面與氧離子結合，使氧離子變成氧氣從表面脫附，如以下方程式所示：



因此光激發所產生的電子將會留存於奈米材料內，使得照光情況下材料導電性上升，因此可做為紫外光的感測依據。

由於光感測是利用材料導電性的變化，因此必須在兩端加上電極。在金屬與半導體的接面上，會形成蕭特基接觸 (Schottky contact) 與歐姆接觸 (ohmic contact) 兩種接觸，在前段所敘述的氧氣吸附脫附造成導電性改變，是針對氧化物奈米材料與電極是歐姆接觸的情況。而美國喬治亞理工學院的王中林 (Zhong Lin Wang) 教授團隊提出了以蕭特基接觸，來大幅提升單一氧化物奈米線 (nanowire) 感測器的靈敏度的方法^(7, 14, 15)，他們使用氧化鋅奈米線，在奈米線兩端接上不同功函數 (work function) 的金屬電極，一端的金屬功函數小於氧化鋅，形成歐姆接觸，另一端的金屬功函數大於氧化鋅，形成蕭特基接觸，因此在電路上就類似電阻 (也就是奈米線) 與蕭特基二極體串連的元件。

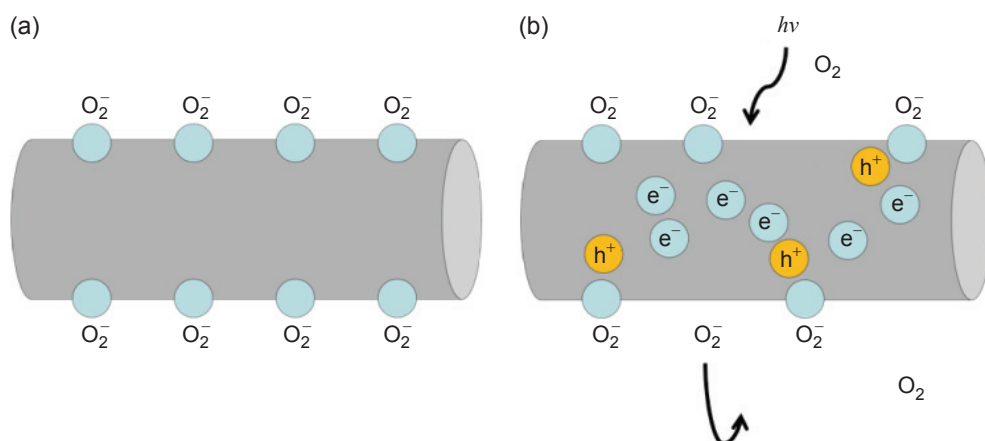


圖 1. 半導體氧化物奈米材料紫外光感測機制示意圖。(a) 在大氣中，氧氣吸附於半導體氧化物表面時，會與自由電子結合，造成導電性下降。(b) 在照射能量大於半導體能隙的紫外光後，產生電子和電洞，其中電洞會遷移到表面與氧離子結合，使氧從表面脫附，造成導電性上升。

當氧氣吸附在奈米材料上，蕭特基界面能障提高，此時電子更不易克服能障，造成導電性下降；反之，當氧氣脫附時，能障下降，使得導電性上升，因此此種蕭特基式感測器，主要機制乃是能障高度改變所導致的奈米材料導電性變化。由於奈米線與電極間能障高低的改變，比起奈米線表面空乏區的改變，對於元件電子傳輸的影響更為顯著，不論是對紫外光或氣體感測，蕭特基式靈敏度比起歐姆式元件都高出數個數量級，並且反應時間和恢復時間也明顯縮短，整體性能大幅提升，因此近來許多奈米材料感測器研究都朝此方向進行。

在目前奈米材料感測器的研究中，大多數氧化物奈米材料都是以由下而上 (bottom-up) 的化學方式合成，此法成本相對便宜，不需使用精密昂貴的儀器，但要將其製作成感測元件並整合於積體電路上，卻有無法精確控制尺寸和隨機散佈等困難，與現有的半導體製程技術無法相容。因此，以由上而下 (top-down) 的微影方式製作半導體氧化物奈米感測器，例如電子束微影⁽¹⁶⁾ 與原子力顯微術 (atomic force microscopy, AFM) 微影^(8, 10, 11) 等等，近年也有研究報告出現。

原子力顯微術是種常用的奈米表面檢測技術，除檢測應用外，藉著控制探針與樣品間的交互作用，使樣品表面發生奈米尺度改變，就是 AFM 奈米微影 (nanolithography)，而借由不同的交互作用力，便有不同的微影技術。本實驗室在 2005 年已經成功利用 AFM 奈米機械 (nanomachining) 加工，

先在單層高分子阻劑上刻劃出奈米溝槽，再經由鍍膜、去阻劑製程，得到單一金屬奈米線或陣列，並在奈米線兩端製作金屬電極，進而得到線性的電流對電壓 ($I-V$) 曲線⁽¹⁷⁾，確認所製作的奈米線具有良好導電性。後來再結合光學微影技術，製作單一金屬奈米線化學感測器⁽¹⁸⁾。

另一種常見的 AFM 奈米微影技術是奈米氧化 (nano-oxidation)，J. A. Dagata 等人在 1990 年首度使用掃描穿隧顯微術 (scanning tunneling microscopy) 奈米氧化，在矽晶片表面成功製作出微小氧化物結構⁽¹⁹⁾，隨後 H. C. Day 等人以 AFM 奈米氧化於矽晶片表面製作奈米氧化物結構⁽²⁰⁾，後來 E. S. Snow 等人也成功製作電子元件⁽²¹⁾。此後，許多以 AFM 奈米氧化製作的電子元件像是單電子電晶體⁽²²⁾、單光子偵測器⁽²³⁾、整流器⁽²⁴⁾、氣體感測器^(8, 11) 等等都相繼被報導。奈米氧化原理如圖 2 所示，將負偏壓施加於 AFM 探針 (或其他種類探針)，由於探針與樣品間距離非常接近，因此探針與樣品間產生一強大電場 (約 10^9 V/m)，此外樣品表面有一層自然吸附的水膜，此強大電場將水分子游離產生 O_2^- 與 OH^- 陰離子，帶氧陰離子會移動到樣品，而形成奈米氧化物結構。

本文介紹以原子力顯微術奈米微影方法，製作單一氧化鈦奈米點 (nanodot) 感測器。先以 AFM 奈米機械加工製作單一鈦奈米線，並跨接於金電極，再加上後續的奈米氧化製程，製作出二種不同的金屬-半導體-金屬 (metal-semiconductor-metal,

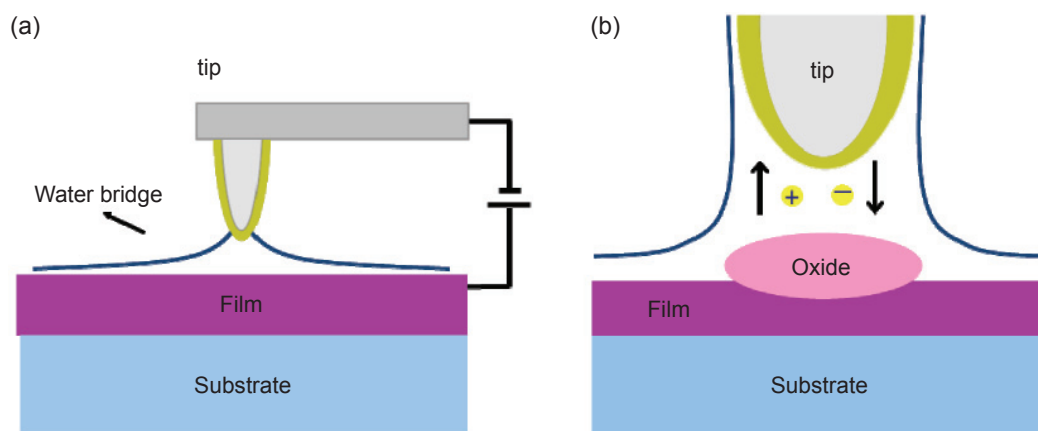


圖 2. AFM 奈米氧化示意圖。(a) 樣品表面有一層自然吸附的水膜，當施加負偏壓於探針，探針與樣品間產生一強大電場，使水分子游離。(b) 由於電場作用，帶氧陰離子會移動到樣品，而形成奈米氧化物結構。

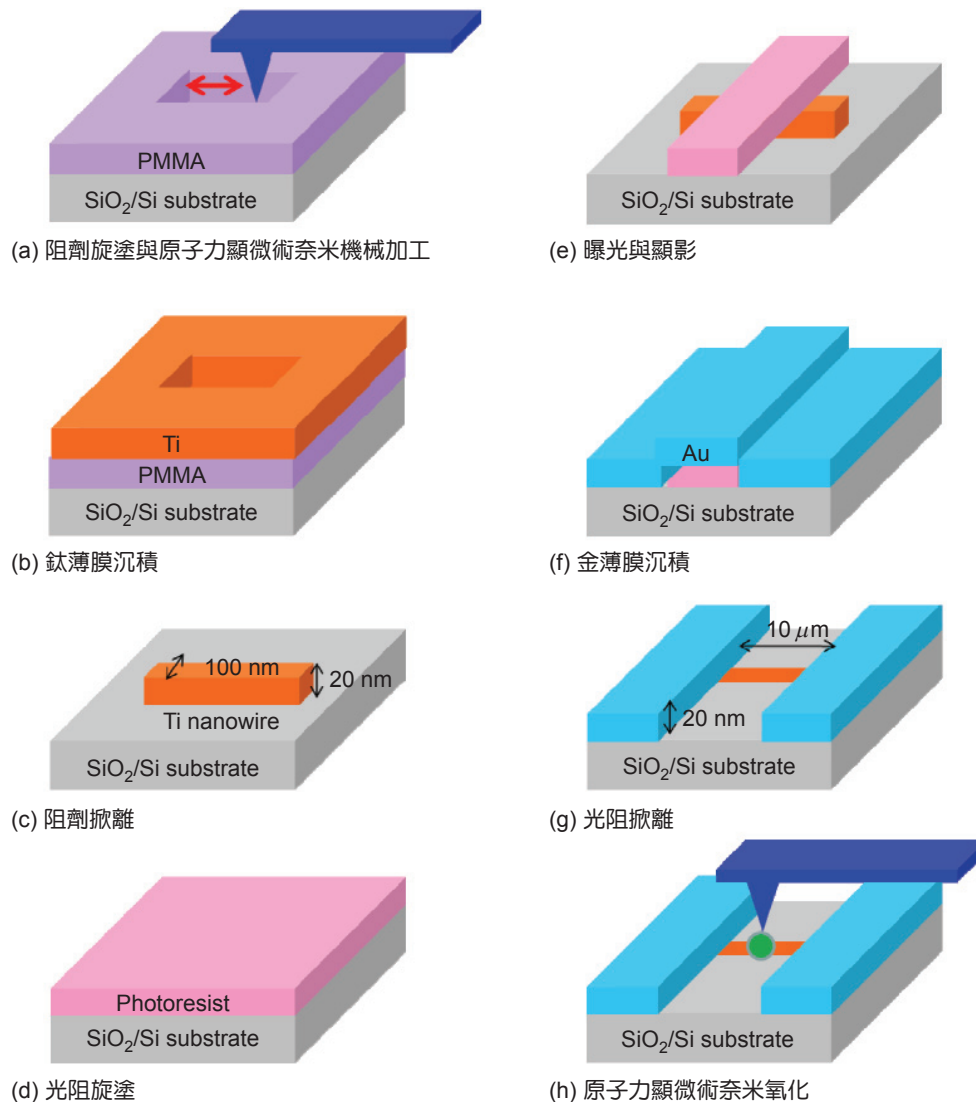


圖3. 單一氧化鈦奈米點紫外光感測器製作流程圖。

MSM) 元件：一種是氧化鈦奈米點兩端連接於鈦奈米線的結構；另一種則是氧化鈦奈米點一端連接於鈦奈米線，另一端連接金電極的非對稱結構。並將此二種元件應用於紫外光偵測，比較其各種性能的差異。

二、實驗方法

1. 單一鈦奈米線跨接於金電極的製作

首先旋轉塗佈約 40 nm 厚的 PMMA 薄膜在具有 1 μm 厚氧化矽的矽基板上，使用原子力顯微鏡 (Smena-HV, NT-MDT, Russia)，及 AFM 探針

(NSC15, Mikromasch, Russia)，在 PMMA 上刻劃出奈米溝槽，利用電子束蒸鍍方式在溝槽裡鍍上 20 nm 厚的鈦金屬薄膜，再經由去阻劑製程得到單一鈦奈米線。將其上有鈦奈米線的基板再旋轉塗佈一層光阻，經由光學微影技術在奈米線兩端定義出電極圖樣，利用蒸鍍機或濺鍍機鍍上金後，再經由去阻劑製程得到鈦奈米線跨接在金電極兩端。其製作方法流程圖如圖 3 所示。

2. 氧化鈦奈米點製作

使用原子力顯微鏡 (Smena-HV, NT-MDT, Russia)，及尖端曲率小於 10 nm 的高摻雜矽探

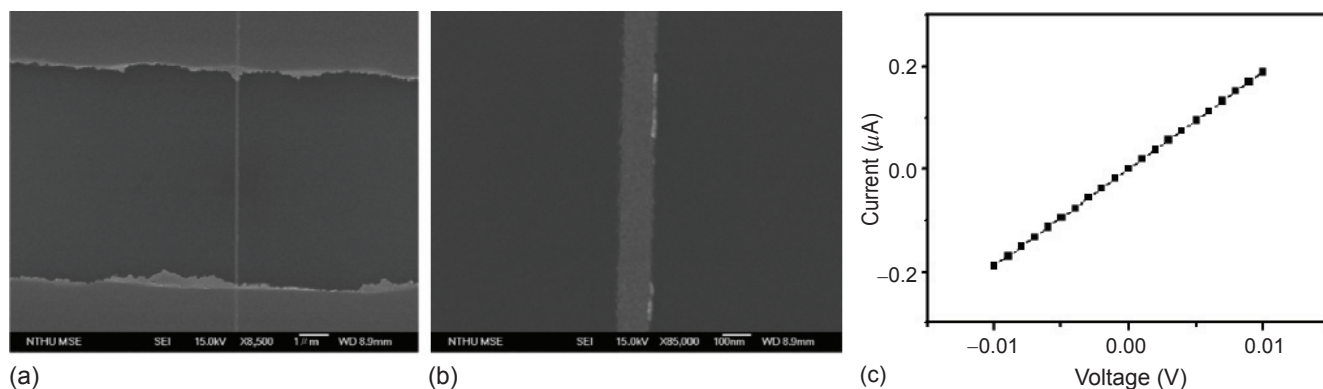


圖 4. (a) 鈦奈米線跨接於金電極的 SEM 影像；(b) 鈦奈米線的 SEM 放大圖；(c) 為其 I - V 曲線量測結果。

針 (NSC15, Mikromasch, Russia, 彈性係數為 40 N/m, 共振頻率為 325 kHz)。操作模式為輕敲式 (tapping mode), 藉由儀器內部的波形產生器, 調變電壓大小與脈衝時間, 以控制氧化點高度及寬度, 實驗過程中環境濕度維持於 60%–65%。以輕敲式操作模式除了降低側向力及接觸時間可延長探針使用壽命外, 亦可藉由調變探針振幅改變水橋尺度來控制氧化點尺寸。實驗中, 選擇在鈦奈米線中或是金電極與鈦奈米線接面處進行奈米氧化, 製作兩種不同類型的紫外光感測器。

3. 紫外光感測

以量測儀器 Keithley 2400 記錄感測器在照射與未照射紫外光情況下電性的變化, 紫外光源的波長與光強度分別為 254 nm 和 3.3 mW/cm², 並比較兩種類型感測器在靈敏度與恢復時間上的性能差異。

三、結果與討論

圖 4(a) 為單一鈦奈米線跨接於金電極的掃描電子顯微鏡影像 (scanning electron microscopy, SEM), 由圖 4(b) 的 SEM 放大圖得知鈦奈米線寬度為 100 nm, 而金電極間距為 10 μm, 此外, 藉由量測其 I - V 的關係圖可計算得知其電阻值為 53 kΩ, 如圖 4(c) 所示。由計算公式 $\rho = R \frac{A}{L}$, ρ 為電阻率 R 為電阻值, A 為截面積, L 為電極間距, 計算得知鈦奈米線電阻率為 1060 μΩ·cm, 結果顯示和先前研究結果相符合⁽¹⁷⁾。

奈米氧化製程中, 施加 -10 V 偏壓, 脈衝時間為 500 ms, 藉由選擇不同的氧化區域, 製作出二種不同的金屬-半導體-金屬元件。第一種選擇在鈦奈米線中進行奈米氧化, 所得結果之原子力顯微術影像如圖 5(a) 所示, 所得結構為氧化鈦奈米點兩端連接於鈦奈米線, 氧化鈦奈米點的直徑約為 100 nm, 高度為 37 nm。由於氧化鈦兩端都連接於鈦金屬, 而氧化鈦功函數為 4.6 eV, 大於鈦之功函數 4.3 eV, 因此兩端都形成歐姆接觸, 其 I - V 關係圖為線性的, 如圖 5(b) 所示, 我們稱此種元件為歐姆型感測器。第二種選擇在金電極與鈦奈米線接面處進行奈米氧化, 所得結果之原子力顯微術影像如圖 5(c) 所示, 氧化鈦奈米點一端連接於鈦奈米線, 另一端連接金電極, 氧化鈦奈米點的直徑約為 150 nm, 高度為 110 nm。由於氧化鈦的功函數小於金的功函數 5.1 eV, 因此氧化鈦與金的接面會形成蕭特基能障 (Schottky barrier), 另一端與鈦的接面則是形成歐姆接觸, 由圖 5(d) 的 I - V 關係圖可看出其關係為非線性的, 有一能障存在, 電阻比歐姆型感測器大的多, 我們稱此種元件為蕭特基型感測器。

兩種感測器對於 254 nm 紫外光感測性能的比較如圖 6 所示, 圖 6(a) 為歐姆型感測器照射紫外光前後的 I - V 關係圖, 兩者皆為線性。圖 6(b) 則是歐姆型感測器在施加 0.1 V 偏壓下的光響應, 靈敏度為 0.22 (從 14 到 17 nA), 恢復時間為 78 秒。圖 6(c) 為蕭特基型感測器照射紫外光前後的 I - V 關係圖, 其變化非常顯著, 內嵌小圖為藍色 I - V 關係放大圖, 與圖 5(d) 相同。圖 6(d) 則是蕭特基型感測

器在施加 3 V 逆向偏壓下的光響應，靈敏度為 310 (從 0.26 到 83 nA)，恢復時間為 1.8 秒。

綜合以上，蕭特基型感測器相較於歐姆型感測器，靈敏度提升了三個數量級，恢復速度也快了 40 多倍，而能障高度的調變所造成的導電性變化為其主要感測機制。接面能障的存在，使逆向偏壓下的暗電流得以維持在很低，當紫外光照射下，吸附在接面上的氣體脫附，能障高度大幅降低，因此光電流較暗電流大了三百多倍，靈敏度遠優於歐姆型感測器。另外，比起氧氣在氧化鈦表面的吸附與脫附，氧氣在接面上的吸附與脫附是個較快的過程，因此恢復時間也能明顯縮短。

四、結論

本文介紹一種結合 AFM 奈米機械加工、奈米氧化與光學微影技術，製作單一氧化鈦奈米點連接於鈦奈米線或金電極的金屬－氧化物－金屬結構的方法，目前已經可以製作出直徑約 100 nm 的氧化鈦奈米點，並連接於鈦奈米線或金電極，製作成歐姆型或蕭特基型兩種不同的感測器。紫外光感測上，歐姆型感測器靈敏度為 0.22，恢復時間為 78 秒；蕭特基型感測器靈敏度為 310，是歐姆型的 1400 倍，恢復時間為 1.8 秒，只有歐姆型的四十分之一，整體性能優異許多。總結來說，利用本文的

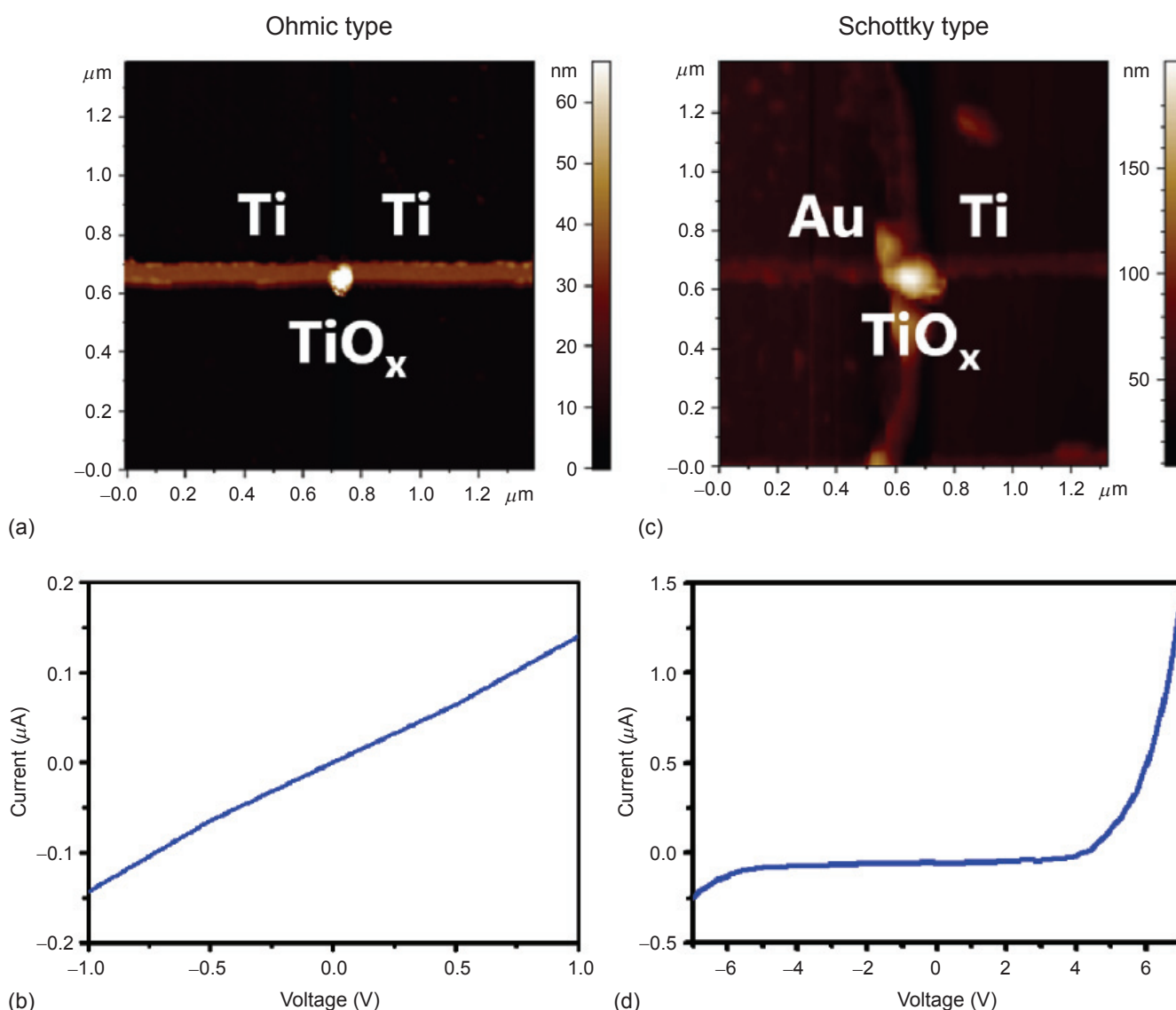


圖 5. (a) 和 (c) 分別為歐姆型與蕭特基型感測器的 AFM 影像圖。(b) 和 (d) 分別此兩種感測器的 I - V 曲線圖。

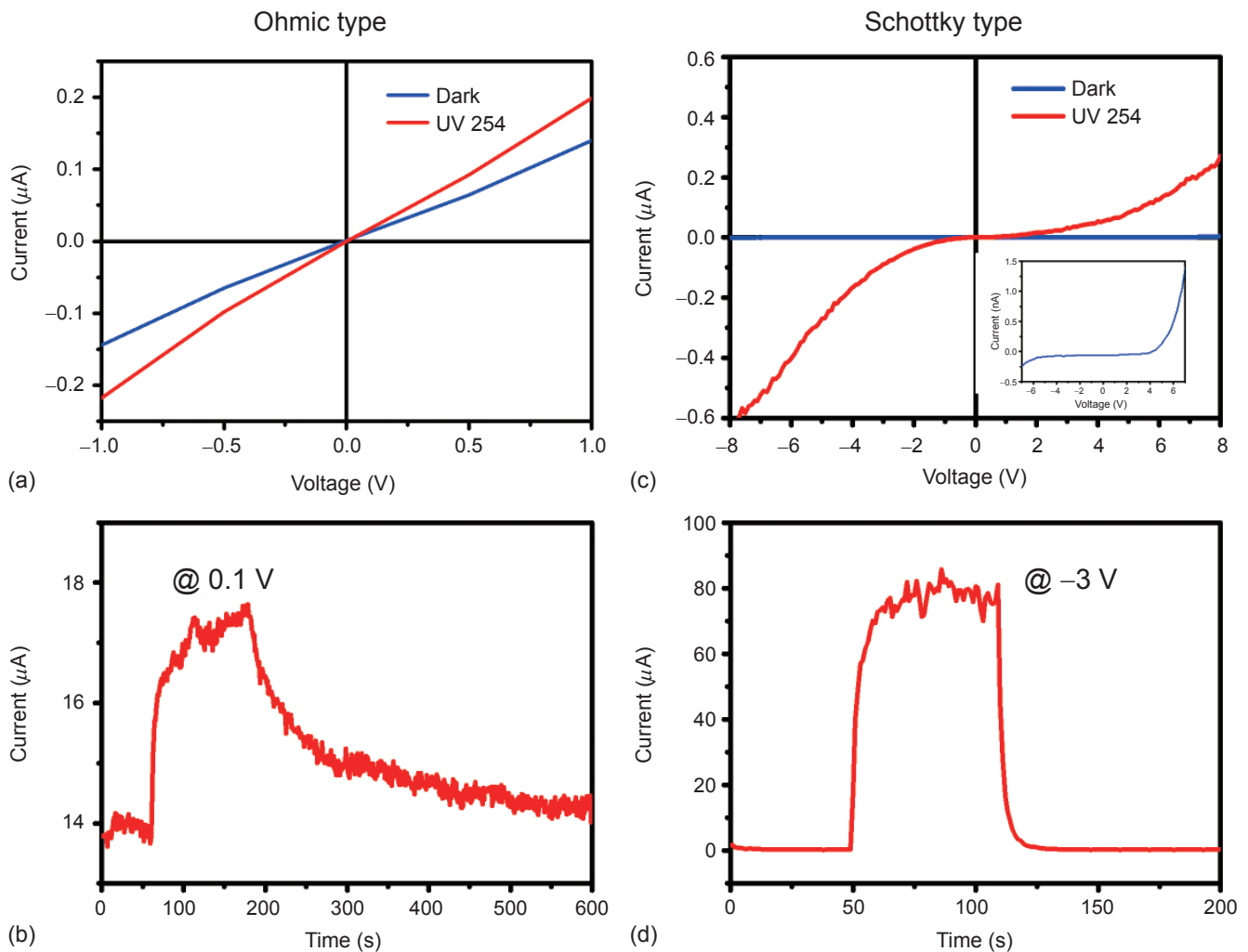


圖 6. (a) 和 (c) 分別為歐姆型與蕭特基型感測器在黑暗中與 254 nm 紫外光照射下的 I - V 曲線。(b) 和 (d) 分別為歐姆型與蕭特基型感測器照射 254 nm 紫外光後電流隨時間變化關係圖。

整合技術所製作的單一半導體氧化物奈米點感測元件，可成功作為紫外光感測器，未來也可應用於氣體或化學感測，而成為一多功能的奈米感測器。

誌謝

感謝國科會經費補助 (NSC 102-2112-M-007-004)。

參考文獻

1. G. Shen, *Recent Pat Nanotechnol* **2**, 160 (2008).
2. N. S. Ramgir, Y. Yang and M. Zacharias, *Small* **6**, 1705 (2010).
3. X. P. Chen, C. K. Y. Wong, C. A. Yuan and G. Q. Zhang, *Sens. Actuators, B* **177**, 178 (2013).
4. H. Kind, H. Q. Yan, B. Messer, M. Law and P. D. Yang, *Adv. Mater.* **14**, 158 (2002).
5. C. Soci, A. Zhang, B. Xiang, S. A. Dayeh, D. P. R. Aplin, J. Park, X. Y. Bao, Y. H. Lo and D. Wang, *Nano Lett.* **7**, 1003 (2007).
6. T.-Y. Tsai, S.-J. Chang, W.-Y. Weng, C.-L. Hsu, S.-H. Wang, C.-J. Chiu, T.-J. Hsueh and S.-P. Chang, *J. Electrochem. Soc.* **159**, J132 (2012).
7. J. Zhou, Y. D. Gu, Y. F. Hu, W. J. Mai, P. H. Yeh, G. Bao, A. K. Sood, D. L. Polla and Z. L. Wang, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 191103 (2009).
8. B. S. Archanjo, G. V. Silveira, A.-M. B. goncalves, D. C. B. Alves, A. S. Ferlauto, R. G. Lacerda and B. R. A. Neves, *Langmuir* **25**, 602 (2009).
9. A. Kolmakov, Y. X. Zhang, G. S. Cheng and M. Moskovits, *Adv. Mater.* **15**, 997 (2003).

10. Z. Li, M. Wu, T. Liu, C. Wu, Z. Jiao and B. Zhao, *Ultramicroscopy* **108**, 1334 (2008).
11. B. S. Archanjo, P. F. Siles, C. Oliveira, D. L. Baptista and B. R. A. Neves, *Adv. Mater. Sci. Eng.* 2013, 898565 (2013).
12. A. Choi, K. Kim, H. I. Jung and S. Y. Lee, *Sens. Actuators, B* **148**, 577 (2010).
13. Y. Cheng, P. Xiong, C. S. Yun, G. F. Strouse, J. P. Zheng, R. S. Yang and Z. L. Wang, *Nano Lett.* **8**, 4179 (2008).
14. T.-Y. Wei, P.-H. Yeh, S.-Y. Lu and Z. Lin-Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 17690 (2009).
15. Y. Hu, J. Zhou, P.-H. Yeh, Z. Li, T.-Y. Wei and Z. L. Wang, *Adv. Mater.* **22**, 3327 (2010).
16. S.-W. Fan, A. K. Srivastava and V. P. Dravid, *Sens. Actuators, B* **144**, 159 (2010).
17. Y. J. Chen, J. H. Hsu and H. N. Lin, *Nanotechnology* **16**, 1112 (2005).
18. H.-Y. Lin, H.-A. Chen and H.-N. Lin, *Anal. Chem.* **80**, 1937 (2008).
19. J. A. Dagata, J. Schneir, H. H. Harary, C. J. Evans, M. T. Postek and J. Bennett, *Appl. Phys. Lett.* **56**, 2001 (1990).
20. H. C. Day and D. R. Allee, *Appl. Phys. Lett.* **62**, 2691 (1993).
21. E. S. Snow and P. M. Campbell, *Science* **270**, 1639 (1995).
22. K. Matsumoto, M. Ishii, K. Segawa, Y. Oka, B. J. Vartanian and J. S. Harris, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 34 (1996).
23. C. Delacour, J. Claudon, J. P. Poizat, B. Pannetier, V. Bouchiat,

- R. E. de Lamaestre, J. C. Villegier, M. Tarkhov, A. Korneev, B. Voronov and G. Gol'tsman, *Appl. Phys. Lett.* **90** 191116 (2007).
24. P. F. Siles, B. S. Archanjo, D. L. Baptista, V. L. Pimentel, J. Joshua, B. R. A. Neves and G. Medeiros-Ribeiro, *J. Appl. Phys.* **110**, 024511 (2011).



洪力揚先生現為國立清華大學材料科學與工程學系博士班學生。

Li-Yang Hong is currently a Ph.D. student in the Department of Materials Science and Engineering at National

Tsing Hua University.



林鶴南先生為美國布朗大學物理系博士，現任國立清華大學材料科學與工程學系教授。

Heh-Nan Lin received his Ph.D. in physics from Brown University, USA.

He is currently a professor in the Department of Materials Science and Engineering at National Tsing Hua University.