

一維奈米材料的研究

陳貴賢^{1*}、吳季珍²

¹中央研究院原分所

²國立成功大學化工系

*e-mail: chenkh@po.iams.sinica.edu.tw

隨著對各式產品微小化的需求，人類的科技文明即將由微米時代逐步進入所謂的奈米時代。而雖然原子分子科學抑或是微結構至塊狀材料的科學知識發展已趨成熟；但相較之下，用以描述尺寸介於 1-100 奈米大小奈米級物質的科學知識的發展仍處於嬰兒期，對奈米材料的製造與特性的瞭解才剛剛起步。而隨著近來一些奈米級材料與結構，如 carbon nanotubes、molecular motors、DNA-based assemblies、quantum dots 及 molecular switches 等的發展，以及許多有趣的奈米新現象，如 magnetoresistance 及 size confinement 等的發現，已為奈米級材料與結構的未來應用建構了一些光明的遠景^[1]。另一奈米級材料與結構漸受重視之原因則與蓬勃的半導體資訊產業有關，現階段半導體製程因黃光蝕刻技術的瓶頸限制了 0.1 μm 以下製程之發展，而如何突破此困境將半導體製程推進另一新里程碑，就必須靠奈米技術之發展了。

當材料的尺度縮小到奈米級時，由於量子侷限效應及其表面積與體積的比值變大等因素，奈米材料隨尺度縮小之後的物理、機械及化學等許多性質便與其為塊材時的特性有了差異，如金屬材料熔點的降低及半導體材料能隙的增大等。因此，人類除改變材料化學組成以獲得不同材料應用需求上的

性質外，將可進一步藉由控制奈米材料的大小與形狀，而有機會操控同一種化學組成材料的基本特性如熔點、顏色、光、電、磁等性質。利用此特點，許多從前無法於微米時代達成的高性能產品或技術將有機會在奈米科技的領域中實現。此外，在奈米科學的領域裡，仍有許多現象尚待發掘，許多理論基礎尚待發展建立；因此也吸引了更多的研究學者，包含實驗學家及理論學家加入奈米領域的研究行列^[2]。

各種奈米材料中，二維的薄膜與 quantum well 結構已經在過去 20 年來有許多發展，零維的 quantum dots 也在過去 10 年來有實質的進展，因為量子點材料在處理上與塊材相同，所以發展較容易。相較之下，一維的奈米結構如奈米管 (nanotube)、奈米線 (nanowires) 及奈米柱 (nanorods) 等因其結構特殊，其處理與研究較具挑戰性，也是最具發展空間的一環。同樣的觀點，由量子點組成的一維奈米線與二維薄膜則是奈米領域的一片處女地，許多過去未曾遐想的現象正逐步被開發中。

一維的奈米結構因其不僅可做為材料的光、電、磁及機械等物性之於 orderliness、dimensionality 及 size 的基礎理論研究；並具有

很大的潛力做為奈米光電元件(如低能消耗 nanowire LED^[3]、超薄全彩 LED 顯示器及全彩影印設備^[4]、場發射元件^[5]等)、功能性奈米結構元件及掃描式探針顯微鏡之探針等應用^[6]。因此各種一維奈米結構材料製程漸漸受到重視。尤其韓國 Samsung 公司已展示了奈米碳管的場發射顯示器^[7]，而哈佛大學 Lieber 教授研究群亦成功地展示以奈米碳管做為分子電腦的 nonvolatile random access memory^[8]的可行性，此外以奈米碳管作為探針顯微鏡之探針^[9]及 NH₃、H₂ 氣體的奈米感測器的研究報告也已發表^[10,11]。而半導體奈米線方面，以 InP 及 ZnO 奈米線為發光材料成功地製作出目前最小的 LED 及雷射^[12,13]，以 Si 奈米線作為生化及化學物質之奈米感測器^[14]的論文亦以相繼發表。這些傑出的研究成果為一維奈米級結構材料於奈米光電元件與功能性奈米結構元件的實際應用跨出了非常重要的一大步。

奈米碳管由 Iijima 於 1991 年首先以穿透式電子顯微鏡發現^[15]。經許多理論及實驗的證實，這種石墨結構的奈米級管狀物的各種性質可因管徑、石墨層層數以及石墨層捲曲方向的不同而有所差異^[16,17]。製備奈米碳管的方法早期以 arc discharge 及雷射蒸鍍為主，爾後由於製程中加入金屬觸媒，利用 VLS(vapor-liquid-solid)法，而使奈米碳管的製作趨於穩定簡單。利用此法成長奈米碳管乃以一奈米尺寸之金屬顆粒如鎳為觸媒，利用其與碳形成共融點(eutectic point)之特性，先於氣相中或基材上形成奈米尺度之小合金液滴，再經降溫後因碳於合金液滴為過飽和狀態，而以奈米管結構析出^[16]。雖然奈米碳管的成長並不困難，但是如何有效地控制奈米碳管的管徑、石墨層層數以

及石墨層捲曲方向等，以得到性質均一的大量奈米碳管產品，仍是目前奈米碳管製程的瓶頸。

至於奈米線製程的部分，由於目前黃光技術的瓶頸限制了由薄膜蝕刻成奈米結構之線寬，無法以 top down 方法任意製造不同線徑之奈米結構；因此 bottom up 之方法為目前被積極發展之一維奈米結構材料製程技術。而 bottom up 方式成長一維奈米結構材料的方法可分為以下幾大類：

一、VLS(vapor-liquid-solid)法：VLS 方法其實早已廣泛應用於矽晶之成長^[18]，目前也被利用於奈米碳管及半導體奈米線的成長^[6]，寬能距材料如 GaN 等的奈米線也可以利用 VLS 法有效成長^[19]。利用此機制成長奈米線之優點為，可藉由觸媒顆粒之大小來控制奈米線之直徑分布^[20]；此外藉由觸媒薄膜或顆粒的選擇性沉積，可於基板上選擇性成長奈米管或奈米線。

二、Template 輔助成長法：所謂 template 輔助成長法又可分為 AAM (anodic alumina membranes) 輔助成長法及界面活性劑輔助合成法兩類：

(1)AAM (anodic alumina membranes)輔助成長法^[5]：乃以陽極氧化法形成具有奈米尺度孔洞之多孔性氧化鋁為 template，分別利用各種化學方法，如 CVD、溶液化學法、凝膠(sol-gel)法、電鍍法等於奈米尺度孔洞中沉積奈米線結構之材料。另外，也有以碳微管或多孔性高分子基材為 template 沉積奈米線之研究結果發表。

(2)Soft template 輔助合成法：以微胞或逆微胞合成奈米金屬及半導體晶粒已發展多時，利用此方法可合成尺寸分布非常均

勻之奈米晶粒，對於金屬及半導體晶粒的各種物理性質與奈米晶粒尺寸之關係的建立有很大的貢獻。近來，界面活性劑(被稱之為 Soft template)輔助合成一維奈米線材料之研究亦漸漸被重視，如何提高其 aspect ratio 乃為一重要課題^[21-23]。

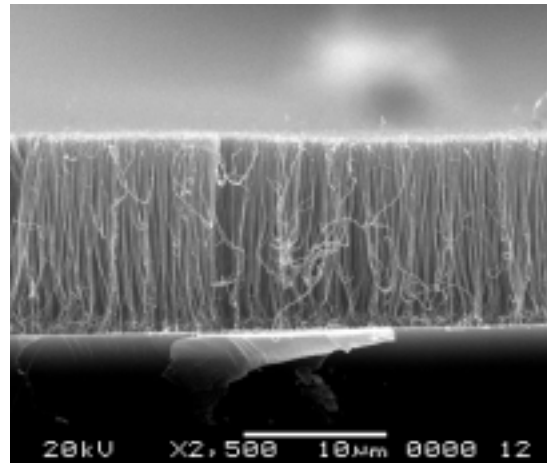
三、氧化物輔助成長法：Lee 等研究者^[24]發現利用 SiO₂ 與 Si 固態混和物為靶材，以 laser ablation 將之氣化，在無觸媒之成長條件下，可於適當溫度下成長 Si 奈米線。Ge 奈米線亦可以此氧化物輔助成長法，利用 GeO₂ 與 Ge 之混和靶材成功地成長。

四、奈米晶粒輔助成長法：此法是在無觸媒之成長條件下，先於基板上成長一奈米晶粒薄膜作為緩衝層，而後於其上成長相同成分的一維奈米結構材料。目前利用此法成長的一維奈米結構材料有 SiCN 奈米柱^[25]及 GaN 奈米線等^[26]。本文將就 SiCN 奈米柱的成長有進一步的介紹。

五、其他：除上述幾種方法之外，另外也有以超臨界流體溶液 (supercritical fluid solution-phase)^[27]與 solvothermal 反應^[28]等方法合成一維奈米材料的研究報導問世。

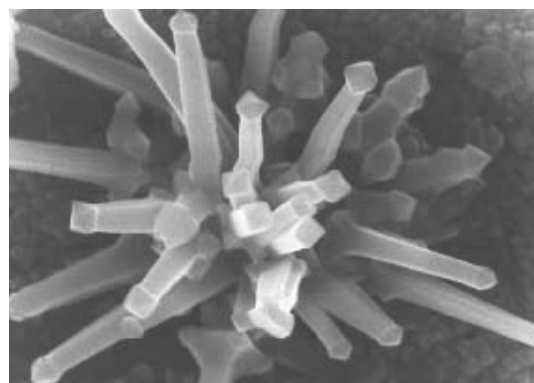
本實驗室利用 ion-beam sputtering deposition、magnetron sputtering、thermal CVD、microwave PECVD、ECR CVD 等方法生長各種一維奈米材料，並研究其結構與特性，其中以奈米碳管、矽奈米線、與系列寬能距半導體奈米線之研究為主。我們研究奈米碳管的場發射性質，如圖一所示，在矽基板上成長高密度、平整、直列的碳管，可以在低電場下得到高的場發射電流，這讓過去的真空管再度受到重視，我們利用它研究三極真

空元件^[29-30]、場發射平面顯示器^[31]等應用，並進一步研究在鋰電池電極與高效能電容器之應用。



圖一 高密度、直列、平整的奈米碳管

化合物半導體的奈米線如 GaN、InN、SiC 等具有高度應用價值，本實驗是開發出來的 SiCN 奈米柱具有十分特殊的機械與場發射特性^[32]，而我們與師大陳家俊教授合作研究的 GaN nanowires 充分顯示其光電性質上的特點^[33]。既然 GaN 在藍光材料上居無可替代的地位，其奈米線的潛力自然是可以拭目以待。GaN 的相關材料 InN 因為約 2.0 eV 的能距，InN 奈米線(圖二)在太陽能光伏效應的研究上成為眾所矚目。



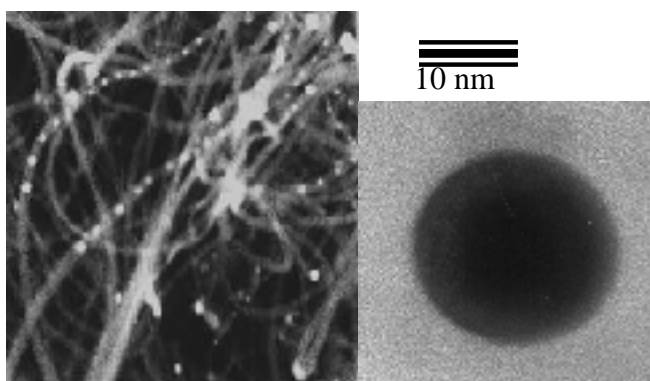
圖二 四方型 InN 奈米柱

同時，金屬奈米線的研究也極受重視，中正大學王崇人教授可以有效控制金奈米柱的長度與直徑（圖三），甚至於利用同型的金奈米柱排列成一



圖三 高均勻度金奈米柱

串超晶格^[34]，或用其他介電物質將每根金奈米柱包覆起來。這種奈米材料無論在基礎特性上與金的塊材不同，可提供許多光電特性的研究，也可以與生



圖四 金奈米顆粒鑲在矽奈米線內的特殊結構

物科技皆軌，作為分子生物辨識上的用途，是極具應用潛力的奈米材料。

如圖四所示，本實驗室利用兩階段成長法將金

的奈米顆粒鑲在矽奈米線內，這種量子點組成的一維奈米線的傳輸特性是很有趣的，我們正進一步設計量測的方法來玩這堆奈米的積木。

其他相關奈米線、奈米管的特殊性質逐漸開發中，利用這些材料作成最小的 LED、Laser、Switch、整流器等都已經被證實，但距離實際應用仍有十年以上的距離。此外，利用 template 來成長功能性的奈米材料愈趨重要，本實驗室也發展多用途且嚴格、耐高溫的 template 來成長特殊功能的奈米柱陣列，近期內將會有進一步成果。

在舉世全力投入「奈米科技」的發展過程中，我們如何將有限的資源投入具競爭力的領域，以期三、五年內有所建樹就成為吾等每位研究工作者應隨時捫心自省的問題，期盼有更新的構想、更多的努力被提出、被執行，讓「奈米科技」紮根成長，而不只是一科搖錢樹而已。

參考文獻

1. "National nanotechnology initiative: leading to the next industrial revolution", Committee on technology national science and technology council, Feb. 2000, Washington, D. C., USA.
2. WTEC panel report on "Nanostructure science and technology", International Technology Research Institute, Dec. 1998, Maryland, USA.
3. K. Hiruma et al., J. Appl. Phys., **77(2)**, 447 (1995).

4. G.S. Cheng et al., *J. Mater. Res.*, **15**, 347 (2000).
5. Y. Li et al., *Appl. Phys. Lett.*, **76(15)**, 2011 (2000).
6. J. Hu et al., *Acc. Chem. Res.*, **32**, 435 (1999).
7. W. B. Choi et al., *Appl. Phys. Lett.* **75**, 3129 (1999).
8. T. Rueckes et al., *Science*, **289**, 94 (2000).
9. C. L. Cheung et al., *Appl. Phys. Lett.* **76**, 3136 (2000).
10. J. Kong et al., *Science*, **287**, 622 (2000).
11. J. Kong, et al., *Adv. Mater.* **13**, 1384 (2001).
12. X. Duan et al., *Nature*, **409**, 66 (2001).
13. M. H. Huang et al., *Science*, **292**, 1897 (2001).
14. Y. Cui et al., *Science*, **293**, 1289 (2001).
15. S. Iijima, *Nature*, **354**, 56 (1991).
16. P. M. Ajayan, *Chem. Rev.* **99**, 1787 (1999).
17. M. Terrones et al., "Topics in Current Chemistry" Vol. **199**, p. 190. Springer Verlag (1999).
18. "Phase Diagram in Advanced Ceramics", A. M. Alper ed., Academic Press. (1995).
19. X. Duan and C.M. Lieber, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 188 (2000).
20. M. Gudiksen et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 8801 (2000).
21. C. C. Chen et al., *Chem. Mater* **12**, 1516 (2000).
22. L. Manna et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 12700 (2000).
23. X. Peng et al., *Nature*, **404**, 59 (2000).
24. S. T. Lee et al., *J. Mater. Res.*, **14(12)**, 4503, (1999).
25. L. C. Chen et al., *J. Phys. Chem. Solids*, **62**, 1567 (2001).
26. M. He et al., *Appl. Phys. Lett.*, **77(23)**, 3731 (2000).
27. J. D. Holmes et al., *Science*, **287**, 1471 (2000).
28. Y. Li, et al., *Inorg. Chem.*, **38**, 1382 (1999).
29. W.K. Hong, K.H. Chen, L.C. Chen, F.G. Tarntair, K.J. Chen, J.B. Lin and H. C. Cheng, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **40**, 3468 (2001).
30. H.C. Cheng, K.J. Chen, W.K. Hong, F.G. Tarntair, J.B. Lin, K.H. Chen, and L.C. Chen, *Electrochemical and Solid-State Letters*, **4** (8), H15 (2001).
31. H. C. Cheng, W. K. Hong, F. G. Tarntair, K. J. Chen, J. B. Lin, K. H. Chen and L. C. Chen, *Electrochemical and Solid-State Letters*, **4** (4), H5 (2001).
32. F.G. Tarntair, C.Y. Wen, L.C. Chen, J.J. Wu, K.H. Chen, P.F. Kuo, S.W. Chang, Y.F. Chen, W.K. Hong, and H.C. Cheng, *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 2630 (2000).
33. C.-C. Chen, C.-C. Yeh, C.H. Chen, M.Y. Yu, H.L. Liu, J.J. Wu, K.H. Chen, L.C. Chen, J.Y. Peng, and Y.F. Chen, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 2791-2798 (2001).
34. Erik Dujardin, Long-Bao Hsin, C. R. Chris Wang, and Stephen Mann *Chem. Commun.*, **1**, 1264 (2001).