

新型柔性電子開發平台：凡德瓦氧化物磊晶

國立交通大學材料科學工程學系 朱英豪

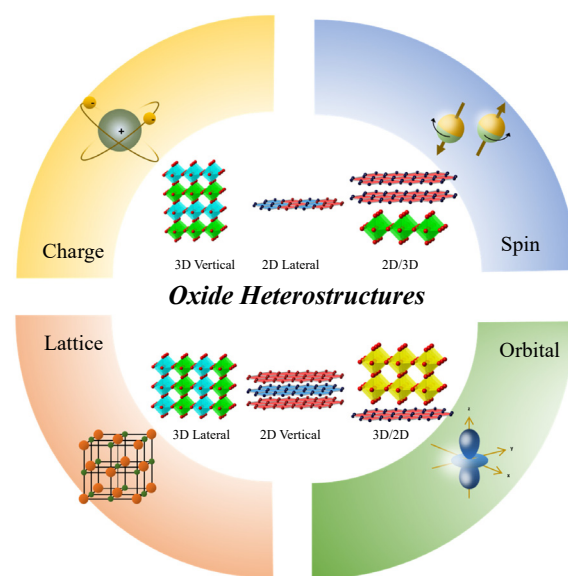
摘要

氧化物磊晶薄膜具有優異的物理特性，但是由於與基板的晶格不匹配與箝制效應，限制了性能的優化與背後物理機制的了解，成為此研究領域一大難題。近年來，越來越多的研究成果展示在層狀白雲母基板上製作功能性氧化物磊晶薄膜，形成一系列特殊的異質磊晶結構。在此類異質結構內，由於基板跟薄膜之間的作用力薄弱，因此磊晶薄膜不太受基板晶格影響，因此晶格常數可以接近塊材，同時展現良好的伸縮性質，潛在的解決氧化物磊晶薄膜研究領域的問題。這類新型的結構被稱作凡德瓦氧化物磊晶。同時因為白雲母具有透明與可撓的特性，這樣的異質結構，對於目前熱門的透明柔性電子，提供新的材料選擇與解決方案。在這則報導中，將簡述其歷史演進過程與目前進展。最後，未來基礎與應用研究方向也將於文末提出，希望這篇報導，可以吸引更多的研究學者在這個研究方向上，持續進行突破。

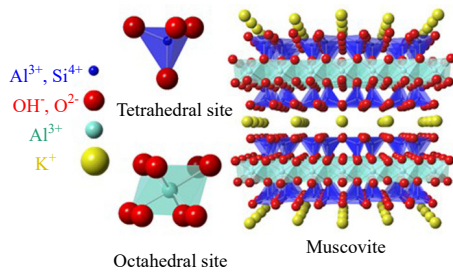
由於晶格、電荷、軌道、自旋四個自由度的強烈相互作用（圖一外圈），造就了強關聯電子氧化物體系，當中有許多新穎的物理特性，如：高溫超導、龐磁阻、多鐵性。因此氧化物材料研究在基礎科學與應用研究上形成一個重要的研究方向，在下一代電子元件將扮演關鍵之角色[1, 2]。在製程整合的過程中，材料的製作與形式，為了與主動元件跟相關晶片系統整合，目前仍以薄膜為主流，因此有許多研究學者，探索氧化物薄膜、奈米結構、界面等相關特性。為了達到氧化物性能的最佳化與基礎物理的了解，進而發展出氧化物磊晶薄膜。在這類材料的結構中，由於基板將提供薄膜化學鍵結，單晶基板的選用最為關鍵，晶格匹配的程度，將決定氧化物薄膜成長

的品質。此磊晶技術延伸出人造超晶格以及橫向自組裝異質結構（圖一中左），然而在這種傳統的磊晶薄膜中，有兩個特點[3]。第一個特點為磊晶應變，主要造成的原因是因為基板與薄膜晶格的失配。這個特點將材料的基態，並在界面處形成數量可觀的缺陷。由於它無可避免，因此有相關的研究，利用此一特性來改變材料的物理性質。同時由於基板與薄膜之間形成強烈的鍵結，因此有一些物理特性將會受到影響，如：壓電特性、磁伸縮效應、光彈效應，因為這些物理性質在外加作用力：如電場、磁場、光，將會對材料造成形變，由於基板的箝制效應，將降低功能性薄膜的特性，導致元件效能的降低，成為待解決的問題之一。

近年來由於二維層狀材料的興起，新型的異質結構因此興起。日本教授 Koma 為第一個提出凡德瓦磊晶概念的先驅研究學者（圖一中），透過異質結構的整合，達到更好的元件特性，此概念為二維材料異質結構與磊晶開發的目標[4]。凡

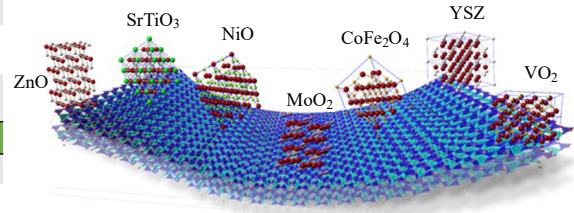


圖一 各式自由度與磊晶結構



Material	Muscovite - KAl ₂ AlSi ₃ O ₁₀ (OH) ₂
Lattice parameters	a = 0.525 nm, α = 90° b = 0.902 nm, β = 100° c = 1.014 nm, γ = 90°
Advantages	• Transparent ?Flexible ?High thermal & chemical stability

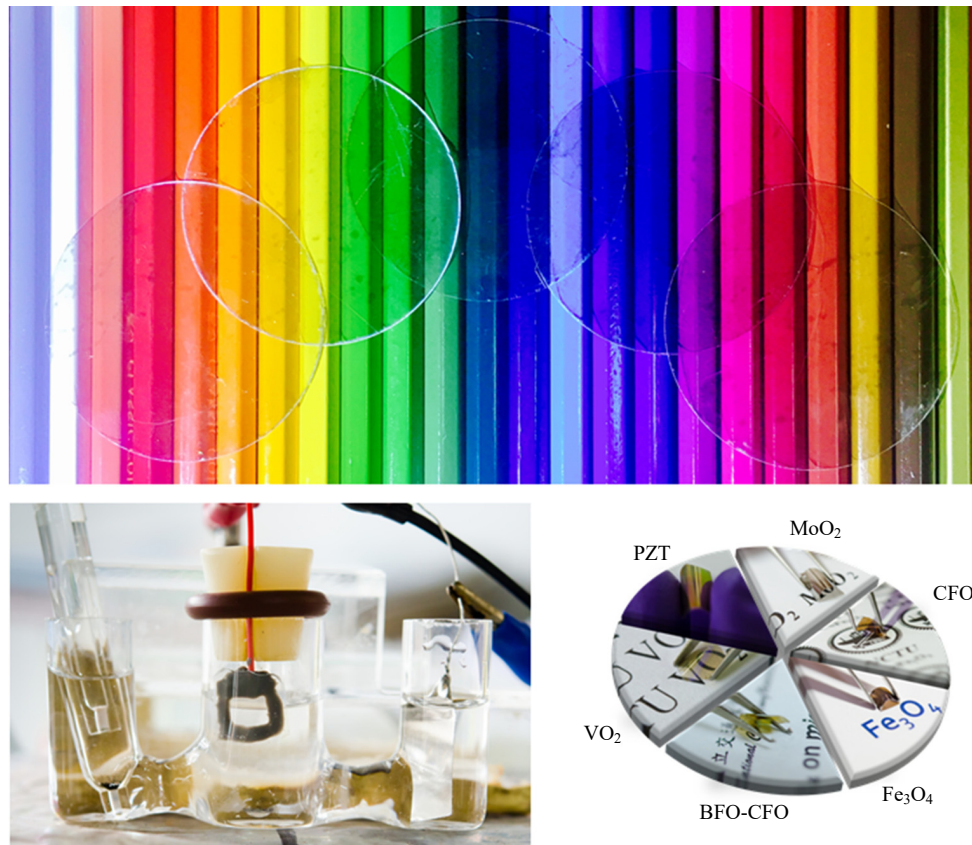
	NiO	AZO	SrTiO ₃
Structure	Rocksalt	Wurtzite	Perovskite
Epitaxial relationship	NiO[111] Mica[001] NiO[11-2] Mica[100]	ZnO[001] Mica[001] ZnO[100] Mica[100]	STO[111] Mica[001] STO[11-2] Mica[100]
Application	RRAM	Transparent conduction oxide	High-K material
CoFe ₂ O ₄	YSZ	MoO ₂	VO ₂
Inverse spinel	Fluorite		Other
CFO[111] Mica[001] CFO[11-2] Mica[100]	YSZ[111] Mica[001] YSZ[11-2] Mica[100]	MoO ₂ [010] Mica[001] MoO ₂ [001] Mica[100]	VO ₂ [010] Mica[001] VO ₂ [001] Mica[100]
Magnetostriction	SOFC, Gas sensor		Atomic foundry



圖二 雲母結構與各式凡德瓦氧化物磊晶

德瓦磊晶主要的特點為生長出來的薄膜，擁有跟塊材接近的晶格與特性，以及較少的界面缺陷，基板與薄膜之間可以形成沒有化學擴散的完美介面。由於層狀材料內，層跟層的作用力依靠凡德瓦鍵，因此作用力薄弱，薄膜可以不受基板的影響，失配性容忍度可以達到 60%。理論上，這樣的薄膜型態沒有受到來自基板應力的作用。嚴格來說，凡德瓦磊晶指的是在二維材料上成長具有方位關係的二維材料，但是目前此概念已延伸至二維材料與三維材料結構的整合(圖一中右)。雖然三維材料表面具有斷鍵，但是二維材料無法提供鍵結，因此介面之間的作用力仍然微弱。為了將此概念延伸至氧化物材料，尋找層狀氧化物材料是相當重要的。通常氧化物的結構是基於氧離子的最密堆積，陽離子則填充在氧離子結構所構成四面體或是八面體的間隙。在眾多氧化物材料中，矽酸鹽屬於一支特別的材料系統，由於矽氧原子間鍵結的特殊性與原子的相對比例不同，可以形成一系列特殊結構，比如：四面體、片狀、鏈狀、環狀結構，雲母系列礦石即為片狀的結構中最具代表性的礦石之一。雲母結構如圖二內的示意圖，一層約為 1 奈米，含有鋁氧構成的八面體結構，夾在兩層的矽氧四面體中，層內的鍵結主要為共價鍵與離子鍵，層跟層之間具有很弱的作用力。為了維持材料內的電中性，層間有金屬

正離子來平衡電荷，同時決定雲母材料的顏色。雲母礦物中，白雲母((KAl₂(Si₃Al)O₁₀(OH)₂)具有透明的特性，當厚度很薄時更具有可撓的特性。白雲母的解理面具有原子尺度的平坦度，因此相當適合作為薄膜成長的基板。2016 年台灣交通大學團隊，率先實現此一概念，在透明可撓的白雲母上成長氧化鋁薄膜，為此領域開啓一個新的研究方向，目前多數氧化物結構(圖二表格)，如：岩鹽、反螢石、閃鋅礦、鈣鈦礦、尖晶石，皆被證明可以磊晶成長於白雲母基板上。由於基板表面無法提供強烈鍵結，決定薄膜品質的關鍵因素在於薄膜表面能的競爭與晶格結構對稱性的一致性[5-7]。基本上，具有三軸或是六軸對稱性且具有最低表面能的晶向會決定薄膜的取向。同時，這些氧化物薄膜由於不受基板的影響，通常具有接近塊材的晶格常數。因此雲母可作為一個新型的成長平台，來開發沒有基板應力與箝制效應的氧化物磊晶薄膜。白雲母除了透明可撓之外，具有很高的熱穩定性跟化學穩定性，同時兼有生物相容性，因此非常適合開發透明柔性電子元件。因此目前研究偏向於將功能性氧化物薄膜磊晶成長於雲母基板，以利後續氧化物元件之開發與整合(圖三右下)。舉例來說，若要發展透明電子元件，透明電極為不可或缺的材料，目前常用的透明導電氧化物薄膜，如：銦錫氧化物、鋁



圖三 2吋雲母晶圓與各式的功能氧化物於雲母基板上做成的可撓元件的實際照片

摻雜氧化鋅，皆可磊晶成長於白雲母基板上，不僅保有原本的透光與導電特性，同時具有優異的可撓性，為發展可撓透明電子元件的基礎。此外，具有熱致變色特性的二氧化鈮，為智慧型窗戶開發的潛在材料，亦可磊晶成長於雲母基板上，同時保有其原本之特性。近年來，自旋電子學興盛，為下一個世代電子元件提供新的解決方案，為將自旋電子元件整合於雲母基板上，研究上已展示四氧化三鐵薄膜於雲母基板上，四氧化三鐵薄膜為重要的自旋電子材料，因為其具有高的自旋極化率與居里溫度。壓電材料：鉛鈦酸鉛，與磁伸縮材料：鈷鐵氧化合物，皆已證明可以磊晶成長於雲母基板上，同時分別具有優異的壓電與磁伸縮特性。目前，不僅僅是單相材料，多相奈米複合材料與多層結構的成長議題上也都有所突破，且皆已證實可以磊晶成長於雲母基板上。團隊亦利用現有的成長技術開發柔性元件，如：光電催化電池（圖三左下）、透明鐵電電晶體和 RRAM。隨著柔性元件的需求增長，這個研究方向越來越熱門，主要因為利用無機材料所

形成的柔性元件，具有很長的使用壽命，可以克服目前以有機材料為主的柔性元件使用壽命的問題，因此整個研究領域前景大好，台灣不僅為此研究方向的開端者，更是在這個研究領域具有領航的作用。

總而言之，研究氧化物凡德瓦磊晶是一個全新且發展快速的研究方向，除了對於基礎研究可以提供新的平台研究材料基本性質，同時可以為應用研究提供新的方向，發展新式無機柔性透明電子元件。最後在研究方向提供幾個可能的方向與待解決的問題。從基礎研究的角度來看：1.由於雲母基板表面不提供鍵結，材料初始的生長模式與機制可能跟傳統的完全不同，因此材料可能形成新的結構，尤其在超薄膜的狀態下。2.目前氧化物凡德瓦磊晶主要是以二維薄膜的形式，不同維度的結構，如：一維的奈米線與零維的奈米點，都有待開發。3.目前研究所展示的薄膜磊晶結構於雲母上，其取向是不可調的，開發可以控制薄膜取向成長方法是相對重要的，因為異質磊晶特性的異向性是此類材料開發上的特點。4.在

強關聯電子系統中，自由度之間的耦合與競爭，主要透過鍵結，目前缺乏透過凡德瓦鍵結的強關聯相互作用的研究。這類的研究成果將可能提供有效的方式，來調整與設計二維材料的物理特性。5.目前這個研究方向主要將氧化物薄膜成長於雲母基板上，如何將目前的成長經驗，轉移於其他二維材料基板，亦是個創新的研究方向。從應用的角度：6.雲母基板適合成爲一個新型的透明柔性電子開發平台，過程中需要更多的材料，因此如何將傳統的半導體材料、金屬合金材料、光電材料整合於此平台上，將決定此新式平台成功與否的關鍵。7.若要以雲母爲基板進行元件的開發與整合，雲母基板的製作標準化與大面積化，會是一個重要的開發課題。目前在實驗室的製程內，已開發 2 吋的雲母晶圓（圖三上），但是由於雲母產地的不同，所含的雜質亦有差異，造成雲母基板在特性上與製程整合困難度，雖然目前亦有人工開發的雲母片，但是受限於尺寸開發的大小，因此目前雲母晶圓的開發是此領域往元件與應用發展最大的限制。8.目前柔性電子主要爲有機材料主導，相關應用與產品已經在市場上可見，因此要找到合適的應用方向爲切入點，亦爲一個重要的課題，如能找到一個有機材料尚

未有的應用產品，將有助於雲母電子元件的開發。最後，這個領域尚有很多機會與挑戰，仍待有心人的投入與探索，突破上述的困境，最後才能找到應用的出口，希望更多有志之士的加入。

致謝

感謝科技部長期於經費上的支持。

參考資料

- [1] H. Takagi and H. Y. Hwang, *Science* **327**, 1601-1602 (2010).
- [2] J. Mannhart and D. G Schlom, *Science* **327**, 1607-1611 (2010).
- [3] D. G. Schlom, L. Q. Chen, X. Q. Pan and M. A. Zurbuchen, *J. Am. Ceram. Soc.* **91**, 2429-2454 (2008).
- [4] A. Koma and K. Yoshimura, *Surf. Sci.* **174**, 556-560 (1986).
- [5] Y. Bitla and Y. H. Chu, *FlatChem* **3**, 26-42 (2017).
- [6] Y. H. Chu, *npj Quant. Mater.* **2**, 67 (2017).
- [7] P. C. Wu and Y. H. Chu, *J. Mater. Chem. C* **6**, 6102 (2018).