[研究成果報導]

現代鍊金術— 功能性一維奈米結構及其衍生物

先進薄膜技術,尤其在操作非平衡狀態下 時,提供我們一個絕佳的機會來製備新穎材料 與結構。往往許多熱力學上告訴我們的是一些 可能性,但是以動力學的角度來看時,卻有許 多限制;例如,由甲狀態變到乙狀態是更低能 量的選擇,但它須克服的能量障壁卻極高,這 就使得甲狀態很不容易變到乙狀態。因此,我 們作研究的挑戰便是怎樣去降低這能量障壁; 當然,我們也可以藉由一些外在條件的調整, 來讓甲狀態走不同的路徑到達乙狀態。另外, 也許更令人興奮的是,有時候我們會看到甲狀 態在不同的外在條件或不同的路徑下,無法到 達乙狀態,反而出現意料之外的材料與結構。 而這些新狀態也可能具有相當新潁的物理與化 學特性,只要它們具有半穩定特性,在一些環 境中能保持其優異性,就能有應用潛力。我的 求學與就業的歷程大部分都與新材料之開發有 關,不管是刻意追尋,或無意中發現一些新狀 熊,都使我在研究過程中常常充滿著樂趣,能 從事自己熱愛的研究工作,並深以為榮幸。

我於,1981年台大物理系畢業,擔任了2 年助教之後,於1983年赴美,並於1989年取得 哈佛大學應用物理博士學位,之後即獲聘進入美 國奇異公司研發總部材料中心工作。五年後,於 1994年回國,建立台大凝態中心尖端材料實驗 室。我致力於研發的薄膜技術包括了微波與電子 迴旋共振電漿輔助化學氣相沈積、離子束與磁控 式物理濺鍍以及原子與離子束輔助沈積。這些薄 膜技術能讓大多數原子、分子處在高度激發狀 態,都是玩材料的利器。我們實驗室多年來所研 究之重點材料系統包括矽碳氮半導體、奈米鑽 石、奈米碳管、奈米矽尖錐陣列、氮化鎵、氮化 銦與氮化鋁奈米線等,近年來並由單相進一步發 展到多功能複合式奈米材料,例如奈米碳管-鉑/ 釕奈米顆粒複合材料、與金-氧化矽奈米豆莢 台灣大學凝態中心 林麗瓊

等。以下簡要介紹我們研究團隊近年來的主要研 究成果:

一、氮化物奈米線

本實驗團隊在矽碳氮化合物的工作有相當 深厚的基礎,最先發現矽碳氮化合物係具有寬能 距半導體特性 (藍光應用),又有極佳的機械特 性之研究團隊。最早期三篇論文被 ISI 登錄為材 料領域高被引用率文章(TOP 1%),同時這項發現 也已獲得兩項美國及兩項中華民國專利[1],最近 測得矽碳氮薄膜在短波長(藍光以下)波段具有高 敏度的光致導電特性,後續應用潛力很高[2]。近 年來除矽碳氮外,近年來我們也投入 III-V 氮化 物的研究,尤其是以低維度結構(奈米線與奈米 帶等),之製備並探討其微結構與各種物理及化 學性質的關係在氮化鎵與氮化銦等奈米線的研 究也有相當前驅的成果,最早一篇與師大陳家俊 教授合作有關氮化鎵奈米線合成的論文[3],自 2001年發表以來獲引述已超過150次,也被ISI 登錄為化學領域 TOP 1% 高被引用率之文章, 隨後本人並受邀於第一本以奈米線為主題的專 書中負責一篇回顧論文[4]。

與一般磊晶薄膜經常須成長在具有些微晶 格匹配問題的基板上相較,這些氮化物一維奈米 結構更可達到近乎無缺陷的境地,因而也具有更 優於一般磊晶薄膜之發光特性,以高品質的氮化 銦奈米帶爲例(見圖一),其光致螢光光譜譜線 比目前文獻報導之最小寬度還要更細上一半 [5],而由變溫光致螢光光譜分析,証實奈米線也 具有較磊晶薄膜更高的量子效益(quantum efficiency)[6]。此外,由於奈米帶的特殊矩形體 可以有形成 Fabry-Perot 共振腔體的機會,當光 激發滿足共振條件時,如圖二所示,我們也觀察 到雷射的現象[7]。

最近本實驗團隊發展直接成長奈米線於晶



圖一 氮化銦奈米帶之掃描式電子顯微形貌圖 [Adv. Func. Mater. 16, 537 (2006)]



圖二 氮化銦奈米帶於紅外波段之光激雷射現 象[Appl. Phys. Lett. 90, 123109 (2007)]

片上之製程,成功地作出橋接光電元件,並發現 其光致導電感應係數超越磊晶薄膜五個數量 級,再輔以載子動態測量,亦發現其載子生命週 期超長,由這些數據可以推論,當氮化鎵奈米線 的直徑小於一定值時,會表現出一維自由電子特 性。另外,我們必須強調的是,奈米線的能帶彎 曲與表面電荷與其成長方向與直徑尺寸息息相 關,這也提供了高敏感度測應用一個絕佳的機 會。

二、奈米鑽石薄膜與奈米碳管

本實驗室曾嚐試在有別於一般成長條件之 下,成長奈米粒徑的鑽石薄膜,結果證實奈米鑽 石薄膜的表面平滑度、可見光穿透率、場發射性 質、半導體特性都優於一般鑽石薄膜。我們與淡 江彭維鋒合作,利用這種優越的鑽石薄膜,在同



圖三 氮渗雜之奈米碳管結構與電荷分佈[J. Am. Chem. Soc. 128, 8368 (2006)]

步輻射的吸收光譜看見鑽石的量子侷限效應 [8]。由於鑽石的等效質量較大,與一般半導體相 較其量子侷限效應極小,並不易觀察;因此,我 們一方面需精確控制奈米鑽石的尺寸,另一方面 同步輻射的吸收光譜也需高精密量測,能夠觀察 到這個現象,可說是在基礎物理與奈米科技上的 一個單程碑。

在奈米碳管方面,本實驗團隊有系統地研究 碳管的成長機制、特性、及電子與能源元件應用 等議題。透過高解析度電子顯微鏡,我們將奈米 碳管成長過程中每一階段的的結構分析出來,對 碳管成長機制與其尺寸及方向之準直性控制具 決定性貢獻的步驟,能有更深入的了解[9]。本實 驗室也與交大鄭晃忠合作,將碳管成長在薄膜電 晶體(TFT)上,這對奈米碳管在場發射平面顯示 器的應用,尤其是其場發射電流之穩定性藉由 TFT 調制而能夠大為提升。

目前我們進一步發展在垂直陣列碳管上直 接佈上奈米級金屬粒子,例如鉑與釘之奈米顆 粒,研究其催化以及質子與電子之產生及傳導特 性,以發展和能源相關之應用。如圖三所示,藉 由氮之滲雜進入奈米碳管,會產生局部形變與電 荷轉移的現象[10],進而也會影響鉑與釘之成核



圖四 佈滿鉑奈米顆粒之奈米碳管[Chem. of Mater. 17, 3749 (2005)]

與顆粒成長,這個機制有助於控制鉑與釘的顆粒 尺寸與其在奈米碳管的分布[11]。當我們使用這 種具有高密度鉑與釘之奈米顆粒(約在 2nm 左 右)均匀分佈之奈米碳管(圖四),其催化甲醇 的效能與之後電荷傳輸功能均極佳,所使用的貴 重金屬僅需約傳統方法的十分之一,有更優異的 電功率輸出[12]。

三、矽奈米尖錐陣列

矽之蝕刻與尖錐陣列製備一直是微電子元 件重要的一環,但無論是乾式或濕式蝕刻的技術 發展雖已相當成熟,在尺寸要求更爲微小時皆有 其限制,例如蝕刻時可使用光之波長;而本實驗 室首創利用電子迴旋共振電漿產生奈米晶粒覆 蓋於基板上,同步進行自遮蔽式蝕刻,便能形成 超高密度奈米尖錐陣列(圖五)。相對於一般所 習知蝕刻技術,本發明以單一步驟即可形成奈米



圖六 奈米尖錐陣列具有可控親疏水特性 [Nanotechnology 17, 2542 (2006)]

尖錐陣列,製程步驟更為簡易,且尖錐密度至少 可提高兩個數量級以上,為目前所有蝕刻技術之 冠[13],並有其普遍性,矽晶片之外亦適用於其 他半導體、絕緣體與金屬基板[14]。該研究亦獲 得一項美國及一項中華民國專利[15]。

奈米尖錐應用範圍很廣,例如:(1)在場發射 顯示器與發光二極體等光電元件上能提供極低 的起動電壓[16]、較高電流密度及發光亮度,(2) 在掃瞄式探針顯微影像方面能有更高的解析 度,(3)在分子檢測方面能有更高的靈敏度[17], (4)具有可控親疏水特性(圖六)[18],(5)在軍事 與航太應用上有更高的抗反射功能[19],(6)在太 陽能電池應用上能大幅提高其吸收效能、可涵蓋



[Nature Mater. 5, 102 (2006)]

之吸收波段更寬,(7)在電化學方面如燃料電池之 應用能作成特殊電極等等,學術價值與市場開發 潛力都非常優越。

四、複合式奈米線-奈米豆莢

在電漿增強化學氣相沉積法中,本研究團隊 以首創的「微反應器」設計,製作零維與一維複 合式奈米線「奈米豆莢」,其中奈米線是二氧化 矽或氮化矽等介電材料,包覆之零維結構則是金 奈米顆粒。利用金奈米顆粒在綠光波段有很強的 表面電漿共振(SPR)現象,光吸收因而大為提高 之特性,研究發現奈米豆莢在有 SPR 的波段即 可產生光致導電,否則不會導電,是具有波長選 擇性之光奈米開關(圖七)。此「奈米豆莢」結 構之合成技術獨步全球,而其光奈米開關特性亦 兼具學術前瞻性與應用價值,本研究成果已刊登 于 2006 Nature Materials[20], 是首次由國內獨立 完成研究而被該雜誌接受的論文。值得一提的 是,本論文發表後一個月即獲 Materials Today 列 入焦點報導,今年八月並榮獲選錄為 Fast Breaking Paper (FBP) •

以上, 謹以一些近期研究成果與讀者分享, 科學研究一直是我所熱愛的工作, 需要和很多專 長領域不同的人密切交流與切磋, 也需要和很多 伙伴不管先進或後學一起努力完成, 這的確是充 滿驚奇與樂趣的一個旅程。

參考文獻

 L. C. Chen, D. M. Bhusari, K. H. Chen, Y. F. Chen and Y. S. Huang, U. S. Patent 5,935,705, Aug. 10 (1999); U. S. Patent 6,090,358, July 18 (2000); ROC Patent 436530, May 25 (2001); ROC Patent 451499, Aug. 21 (2001).

- [2] C. W. Chen, C. C. Huang, Y. Y. Lin, W. F. Su,
 L. C. Chen and K. H. Chen, *Appl. Phys. Lett.*,
 88, 073515 (2006).
- [3] C. C. Chen, C. C. Yeh, C. H. Chen, M. Y. Yu,
 H. S. Liu, J. J. Wu, K. H. Chen, L. C. Chen, J.
 Y. Pong and Y. F. Chen, *J. Am. Chem. Soc.*, 123, 2791 (2001).
- [4] L. C. Chen, K. H. Chen and C. C. Chen, Chapter 9, pp. 257-309, in Z. L. Wang, Ed., Nanowires and Nanobelts – Materials, Properties and Devices, Vol. 1: Metal and Semiconductor Nanowires, Kluwer Academic Publisher, Norwell, MA, USA (2003).
- [5] M. H. Hu, W. M. Wang, T. T. Chen, L. S. Hong, C. W. Chen, C. C. Chen, Y. F. Chen, K. H. Chen and L. C. Chen, *Adv. Func. Mater.*, 16, 537 (2006).
- [6] S. C. Shi, C. F. Chen, G. M. Hsu, J. S. Hwang, S. Chattopadhyay, Z. H. Lan, K. H. Chen and L. C. Chen, *Appl. Phys. Lett.*, **87**, Art. No. 203103 (2005).
- [7] M. S. Hu, G. M. Hsu, K. H. Chen, C. J. Yu, H. C. Hsu, L. C. Chen, J. S. Hwang, L. S. Hong and Y. F. Chen, *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 123109 (2007).
- [8] Y. K. Chang, H. H. Hsieh, W. F. Pong, M. H. Tsai, F. Z. Chien, P. K. Tseng, L. C. Chen, T. Y. Wang, K. H. Chen, D. M. Bhusari, J. R. Yang and S. T. Lin, *Phys. Rev. Lett.*, **82**, 5377 (1999).
- [9] L. C. Chen, C. Y. Wen, C. H. Liang, W. K. Hong, K. J. Chen, H. C. Cheng, C. S. Shen, C. T. Wu and K. H. Chen, *Adv. Func. Mater.*, **12**, 687 (2002).
- [10] C. L. Sun, H. W. Wang, M. Hayashi, L. C. Chen and K. H. Chen, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 8368 (2006).
- [11] C. L. Sun, L. C. Chen, M. C. Su, L. S. Hong, O. Chyan, C. Y. Hsu, K. H. Chen, T. F. Chang and L. Chang, *Chem. of Mater.*, **17**, 3749

(2005).

- [12] C.-H. Wang, H.-Y. Du, Y.-T. Tsai, C.-P. Chen, C.-J. Huang, L. C. Chen, K. H. Chen and H.-C. Shih, *J. Power Sources* (in press).
- [13] S. Chattopadhyay, L. C. Chen and K. H. Chen, *Critical Reviews in Solid state and Material Science*, 31, 15 (2006).
- [14] C. H. Hsu, C. F. Chen, H. C. Lo, D. Das, J. Tsai, J. S. Hwang, L. C. Chen and K. H. Chen, *Nano Lett.*, 4, 471 (2004).
- [15] K. H. Chen, J. S. Hwang, H. C. Lo, D. Das and L. C. Chen, *ROC Patent I-233161*, May 21 (2005); *U. S. Patent 6,960,528 B2*, Nov. 1 (2005).
- [16] H. C. Lo, D. Das, J. S. Hwang, K. H. Chen, C.H. Hsu, C. F. Chen and L. C. Chen, *Appl.*

Phys. Lett., 83, 1420 (2003).

- [17] S. Chattopadhyay, H. C. Lo, C. H. Hsu, L. C. Chen and K. H. Chen, *Chem. of Mater.*, 17, 553 (2005).
- [18] H. C. Lo, Y. F. Huang, S. Chattopadhyay, C.H. Hsu, C. F. Chen, K. H. Chen and L. C.Chen, *Nanotechnology*, 17, 2542 (2006).
- [19] Y. F. Huang, S. Chattopadhyay, T. A. Liu, C. L. Pan, Y. K. Hsu, Y. J. Jen, C. Y. Peng, C. S. Lee, Y. H. Chang, H. C. Lo, C. H. Hsu, K. H. Chen and L. C. Chen, submitted to *Nature Nanotech*. (revision under 2nd review).
- [20] M. S. Hu, H. L. Chen, C. H. Shen, L. S. Hong,
 B. R. Huang, K. H. Chen and L. C. Chen, *Nature Mater.*, 5, 102 (2006).