

臺灣二〇〇六年國際科學展覽會

科 別：化學科

作 品 名 稱：線鋁之情-以陽極氧化鋁模板製作氧化亞銅
奈米線

得 獎 獎 項：第二名
新加坡正選代表:新加坡第 29 屆青年科學節

學校 / 作者：國立臺中女子高級中學 林庭安
國立臺中女子高級中學 余宛蓉

作者簡介

我是就讀國立台中女中二年級的林庭安。做實驗、上網瀏覽新知以及彈鋼琴是我平日最大的興趣。從高中一年級開始，我便因參加 K-12 奈米研究計畫而有機會到中興大學進行科學研究，在親身思考、摸索的過程中，發現許多未知的科學奧秘，也懂得「細心觀察、勤做記錄、大膽假設、小心求證」是科學研究的必備條件。這段日子裡，雖然兼顧學業與研究是辛苦的，但生活也越顯充實，感覺自己成長了不少。



我是余宛蓉，在 1989 年出生於一個和樂的家庭。現就讀於台中女中二年級。我的興趣十分廣泛，喜歡拉小提琴、彈鋼琴、寫書法及看課外書。未來希望能找到屬於自己的一片天，勇敢的追尋自己的理想。我覺得做科展真的是人生中很特別的經驗，不僅得到一些專業知識，更培養了做事正確的態度和方法，而且我最高興的是：在做科展後，我開始用另一種角度看待事物，也更能忍受種種挫折。



目錄

中英文摘要

一、前言	1
(一) 研究動機	1
(二) 研究目的	1
二、研究方法及過程	2
(一) 多孔氧化鋁模板之製備	2
(二) 電化學沈積奈米線於自製氧化鋁模板	6
三、研究結果與討論	8
(一) 研究結果	8
(二) 討論	15
四、結論與應用	26
五、參考文獻	27

英文摘要(Abstract)

We electrodeposited copper and cuprous oxide (Cu_2O) nanowires with anodic aluminum oxide (AAO) templates. Both Cu and Cu_2O nanowires could be prepared with an alkaline cupric lactate solution, which was adjusted to pH 12 using a 6 M NaOH, when supplied with different electrolytic voltages. Cu nanowires could be prepared when a higher voltage was supplied, and Cu_2O nanowires could be prepared with a lower voltage. A mixture of Cu and Cu_2O nanowires could be prepared with a supply of a voltage in between. X-ray diffraction (XRD) is used to determine the phase composition, and scanning electron microscopy (SEM) is employed to characterize the morphology of the nanowires. The length of nanowires can be controlled by adjusting the time spent on electrodeposition and the voltage supplied. The resultant diameter of the nanowires was about 60 nm. Cu nanowires are promising materials for making the conductive wires in IC, and Cu_2O nanowires hold great promise for improving the conversion efficiency of solar cells and manufacturing visible-light photocatalyst.

中文摘要

我們使用陽極氧化鋁(AAO)模板來製備銅及其氧化物的奈米線。以硫酸銅和乳酸配製電鍍液，利用氫氧化鈉水溶液(NaOH)將其 pH 值調整到 12，供以不同電壓，可電鍍出銅及氧化亞銅奈米線。在較高電壓下可製備出銅奈米線，而在較低電壓下可製成氧化亞銅奈米線，若使用中間電壓則能製得銅及氧化亞銅的混合態。利用 x 光繞射分析儀(XRD)來分析其結晶構造、使用場發射掃描式電子顯微鏡(SEM)以得知其表面形貌。電鍍出的奈米線直徑約 60 nm。奈米線的長度可藉由調整電鍍時間或電壓來控制。在製作 IC 內部導線方面，銅奈米線深具開發潛能；在提升太陽能電池的轉換效率、製作可見光光觸媒方面，氧化亞銅奈米線極具前瞻性。

壹、前言

一、研究動機

近年來，由於科技進步，處處講求「輕、薄、短、小」，再加上奈米級材料可在不改變其化學成分的前提下產生與原先材料不同的特性，因此，奈米級材料備受矚目。

銅與其氧化物的奈米線應用十分廣泛，其中，銅奈米線可作 IC 中的導線；氧化亞銅奈米線可用來在提升太陽能電池的轉換效率及製作可見光光觸媒方面，深具利用價值。

奈米線的製程有許多種，主要可分為兩大類：觸媒法及模板法。以觸媒法製作的奈米排列較雜亂，相較之下，由於氧化鋁模板的孔洞十分規則，且可輕易藉由改變參數(如電壓 時間等)控制孔洞規格，使得製備出的奈米金屬線之形狀 大小 長寬比(Aspect Ratio)和方向性皆能被精密控制。另一方面，相較於溶膠 凝膠沉積法與水熱法等液相沉積法，電化學沉積法花費少、設備簡易，且可在室溫下進行。基於以上原因，我們選擇製程簡易、且可獲得高純度金屬奈米線的製程 多孔陽極氧化鋁 (Anodic Aluminum Oxide, AAO) 模板及電化學沉積法的合併。

其中，多孔陽極氧化鋁模板的製作是應用陽極氧化原理，電解沉積奈米線則是利用陰極還原原理，正好與高二電化學課程相互結合，再加上去年本校學姊在製作多孔陽極氧化鋁模板方面有進行探討與改進，故今年我們傳承其經驗，將模板做的更加整齊完美，並延伸應用於電化學沉積。

銅電沉積為近年工業界最重要的技術之一，被廣泛應用在許多領域，如超大型積體電路裡的銅配線製程，以及現今最熱門的半導體中的銅導線製程等。雖然電鍍銅的技術已臻成熟，但與電鍍奈米銅相關的文獻屈指可數，而有關氧化亞銅奈米線製備的文獻更是寥寥無幾。本實驗以陽極氧化鋁模板電鍍氧化亞銅奈米線為一新穎製程。

二、研究目的

- 1、製作整齊規則的多孔陽極氧化鋁模板。
- 2、配製硫酸銅及乳酸混合液，將其 pH 值調整至 12，於定電壓模式下電鍍奈米銅線及氧化亞銅線。
- 3、分析電壓、時間等變因對生成奈米線的影響。

貳、研究方法及過程

本實驗主要分為兩大部分：陽極氧化鋁(AAO)模板之製備及電化學沉積奈米線。首先，以電化學陽極氧化法製作多孔氧化鋁模板，接著，使用直流電鍍方式於氧化鋁模板內沉積奈米線。實驗中使用 x 光繞射分析儀(XRD)及場發射掃描式電子顯微鏡(SEM)輔助分析，並根據其結果，於實驗結束後進行討論。

一、多孔氧化鋁模板之製備

1、純鋁試片之準備

本實驗使用純度 99.999% 的高純度鋁片，厚度約 0.5 mm，廠牌為 STERM CHEMICALS。先將鋁片剪裁成 $1.8 \times 1.8 \text{ cm}^2$ 大小，以酒精擦拭其表面，去除油汙、雜質，並以去離子水經超音波震盪清洗。

將鋁片、O 形環、模具、鋁墊片如圖 1 所示組裝。以下為組裝程序：

- (1) 先將 O 形環放置於上蓋之溝槽內，以防止電解液滲至試片；
- (2) 將鋁試片及鋁墊片依序置入；
- (3) 將模具底座與上蓋密合，並以鐵氟龍膠帶纏繞於兩者接合處，以防電解液滲入。

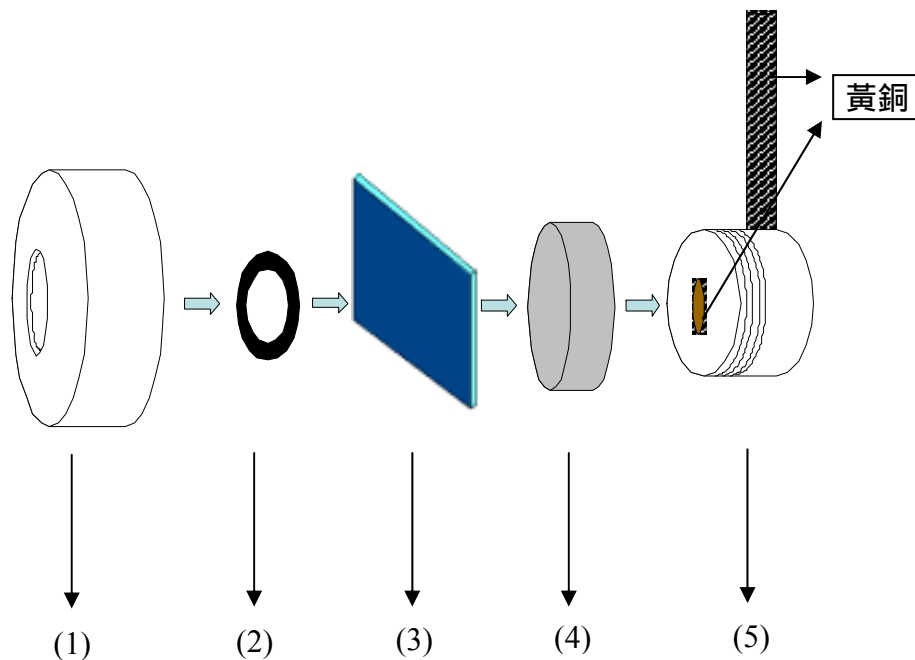


圖 1 鋁試片組裝示意圖

(1) 上蓋 (2) O 型環 (3) 鋁片 (4) 鋁墊片 (5) 銅棒底座



圖 2 裝置實物圖(組裝前)



圖 3 組裝完成實物(正面)



圖 4 組裝完成實物(側面)

2、鋁試片電解拋光

電解拋光之目的為使試片表面平坦。對於一個表面不均的試片，凸面處的電流密度會比凹面處高，因此，經過電解拋光，凸面處的溶解速度會較凹面處快，而能使表面趨於平坦化。其步驟如下：

- (1)將盛有電解拋光液(重量百分濃度 85%磷酸、重量百分濃度 96%硫酸、去離子水依體積比 1 : 1 : 1 混合調配的溶液)之燒杯，置於加熱槽中，並升溫至 40°C；
- (2)在電解拋光液中，放置鋁試片者為陽極，放置石墨棒者為陰極，陰、陽兩極相距 5.5 cm。供以 20 V 的直流電流，電解拋光 20 分鐘，接著以去離子水洗淨 3 次。

3、陽極處理

- (1)將拋光過後的鋁試片，浸入濃度為 0.3 M 的草酸水溶液中，溫度控制在室溫下以磁攪拌子攪動草酸水溶液；
- (2)鋁試片接於陽極，石墨棒接於陰極，陰、陽兩極相距 5.5 cm，利用直流電源供應器通以 40 V 的直流電，陽極處理 1 小時；並使用程控軟體 (Lab view) 監控陽極氧化過程之時間與電流密度。完成後以去離子水洗淨。

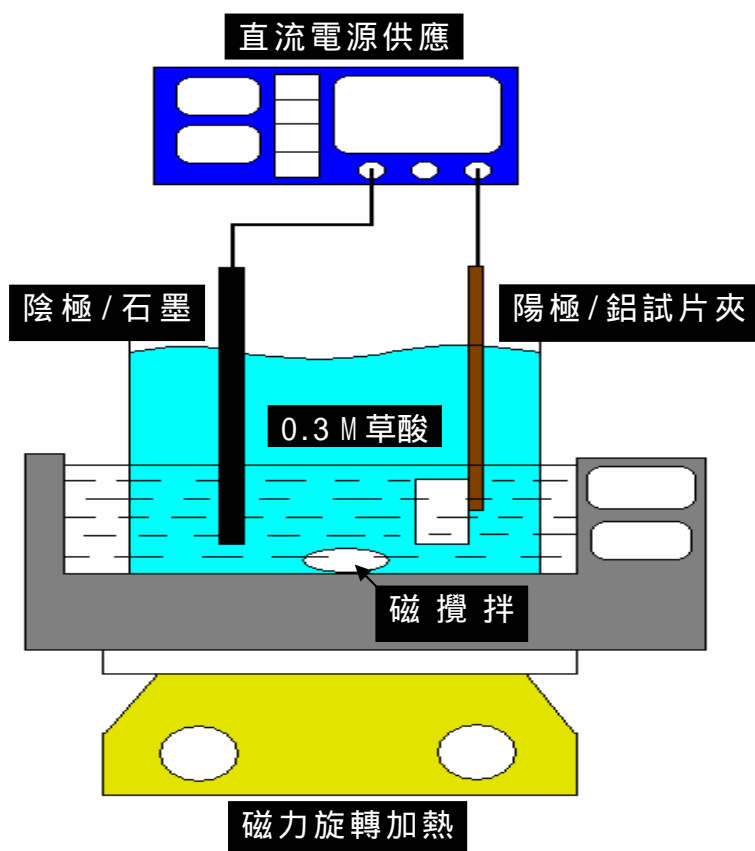


圖 5 電化學陽極氧化設備示意圖

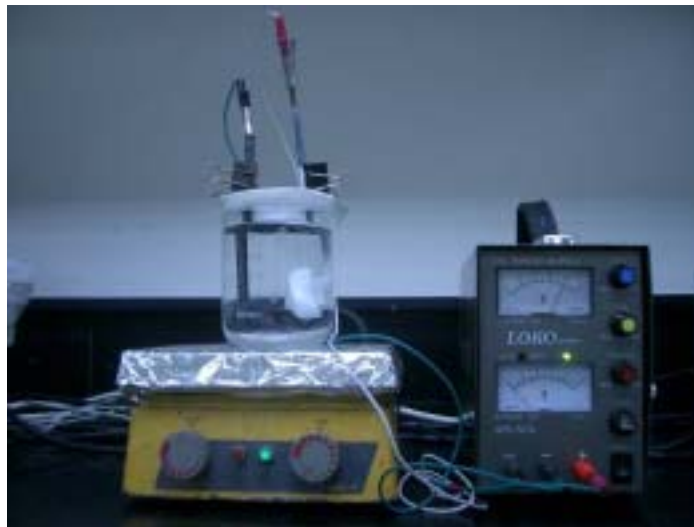


圖 6 電化學陽極氧化設備實物圖

4、移除背面金屬鋁及氧化鋁底部障蔽層

由於本實驗後段須在氧化鋁模板內電鍍奈米線，故需要製作直通型模板，即移除背面金屬鋁及氧化鋁底部障蔽層之氧化鋁模板。步驟如下：

- (1) 將氧化鋁模板組裝成如圖一所示之裝置，但金屬鋁部份需向外，使其與配製好的 0.1 M 氯化銅鹽酸溶液接觸。待鋁和銅離子行置換反應後，即可得一半透明之氧化鋁模板；
- (2) 將氧化鋁模板浸於 6wt % 之磷酸溶液中 10 分鐘，即可將底部之障蔽層去除。最後以去離子水沖洗。

5、擴寬多孔氧化膜孔洞

透過擴寬氧化鋁膜可將孔洞分布及排列情形理想化。將氧化鋁模板浸入 6wt % (重量百分濃度 6) 之磷酸溶液中 30 分鐘，使其孔洞被擴寬。最後以去離子水洗淨之即可。



圖 7 陽極氧化鋁模板完成圖(左為陽極氧化鋁模板，右為一元硬幣)

二、電化學沉積奈米線於自製氧化鋁模板

1、濺鍍背電極

由於 AAO 模板本身並不導電，故必須在其中一面電鍍一層金，作為後續程序中導電之用。而 AAO 模板在其原有障蔽層該面之孔洞大小及排列情形較另一面固定且規則，故選擇在此面濺鍍金做為背電極；如此一來，便能使電鍍出的奈米線相對大小均勻且規則排列。

濺鍍背電極使用鍍金機 JEOL JFC1600 AUTO FINECOATER，操作條件為濺鍍電流 10 mA，濺鍍時間 240 秒。

2、電鍍液製備

電鍍銅所用電解液為 99.9% 的含水硫酸銅 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 50 g、純度 99.5% 的硼酸 H_3BO_3 6.2 g，加入 1L 的去離子水，其中硼酸作為緩衝液，使電鍍液的 pH 值控制在 4.5-5 之間。

電鍍氧化亞銅的電鍍液則為 85 % 的乳酸 ($\text{CH}_3\text{CHOHCOOH}$) 75 mL、含水硫酸銅 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 65 g、400 g 去離子水，再加入 NaOH，將其 pH 值調整為 12。

3、電鍍奈米線

將已濺鍍上一層背電極的多孔氧化鋁模板試片置於陰極，銅片置於陽極作為輔助電極，陰、陽兩極相距 7.6 公分。本實驗採用直流供電器，在室溫下以定電壓模式電鍍。



圖 8 電鍍裝置實物圖

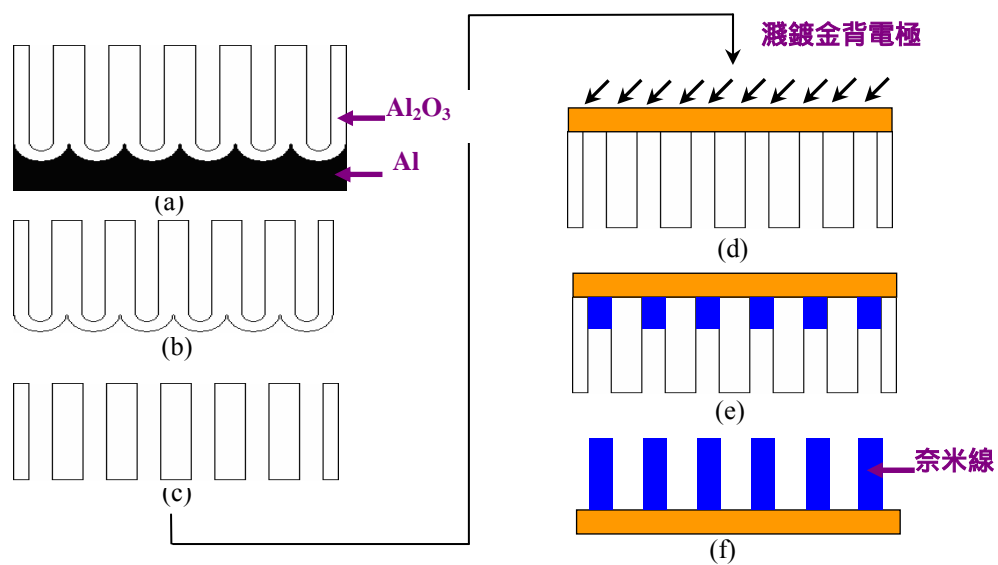


圖 9 AAO 模板應用於電解沉積奈米金屬線流程示意圖

- (a) 試片陽極處理 (b) 腐蝕背面殘留金屬鋁 (c) 去除障礙層
 (d) 離子束濺鍍沉積導電層 (e) 直流電鍍奈米金屬線 (f) 移除氧化鋁模板

參、研究結果及討論

一、研究結果

1、陽極氧化鋁(AAO)模板

(1)AAO 生成結果

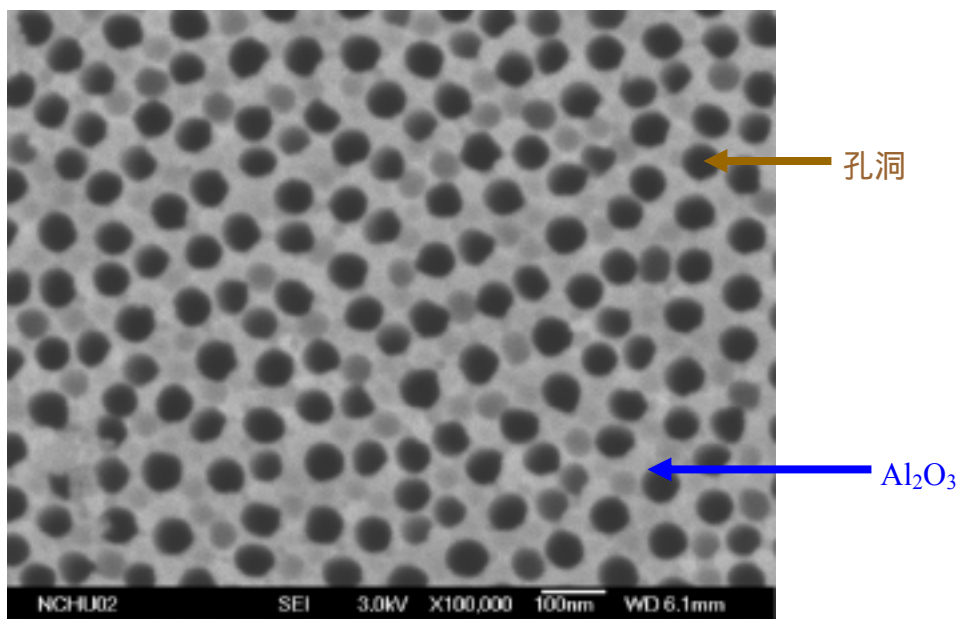


圖 10 25 下供以 40 V 定電壓進行陽極氧化過程一小時的 AAO 模板橫截面

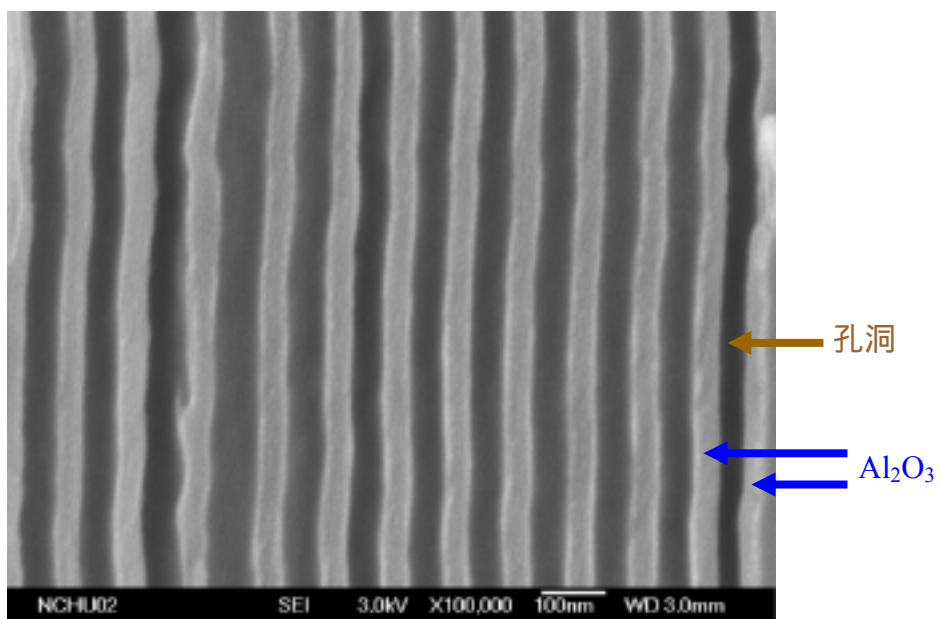


圖 11 25 下供以 40 V 定電壓進行陽極氧化過程一小時的 AAO 模板側面圖

在 AAO 製作方面，本實驗沿用先前學姊們的實驗經驗，發現先於 40℃ 下，使用硫酸、磷酸混合溶液，供給 20 V 定電壓，電解拋光 20 分鐘後，再使用 0.3 M 草酸，於 25℃ 下供給 40 V 定電壓進行陽極氧化過程一小時，最後輔以 6wt% 磷酸擴寬孔洞 30 分鐘，此過程可製作出孔洞規則且表面平整的 AAO 薄膜，以利後續電鍍出整齊規律之奈米線。

圖 10、11 為 25℃ 下供以 40 V 定電壓進行陽極氧化過程一小時所得之 AAO 模板的橫截面及側面微結構。由圖 10 中可見許多排列整齊的六角形孔洞，直徑約為 60-70nm，此數值將會影響電鍍出的奈米線直徑大小。

(2) 溫度對 AAO 之影響

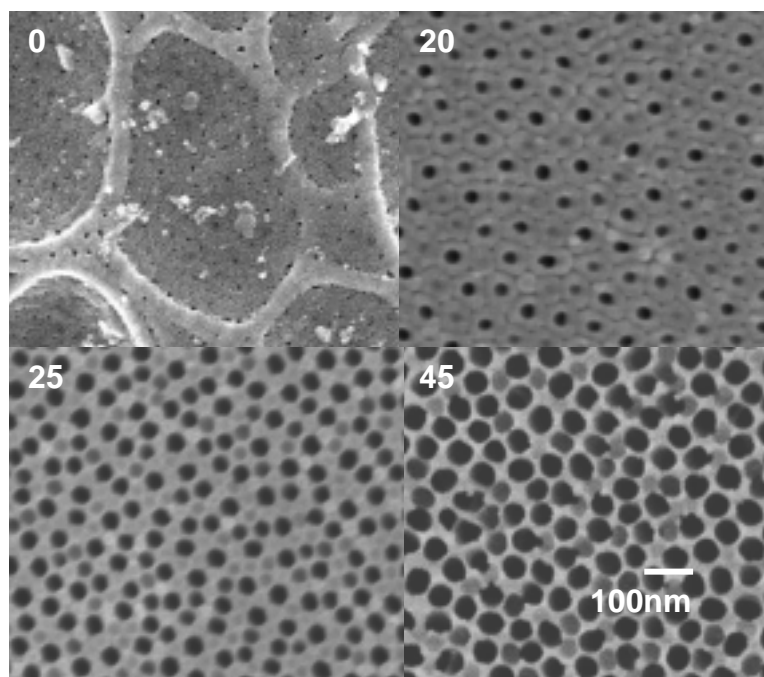


圖 12 不同陽極氧化溫度所得的 AAO 模板

2、電化學沉積奈米線

(1) 奈米線生成結果

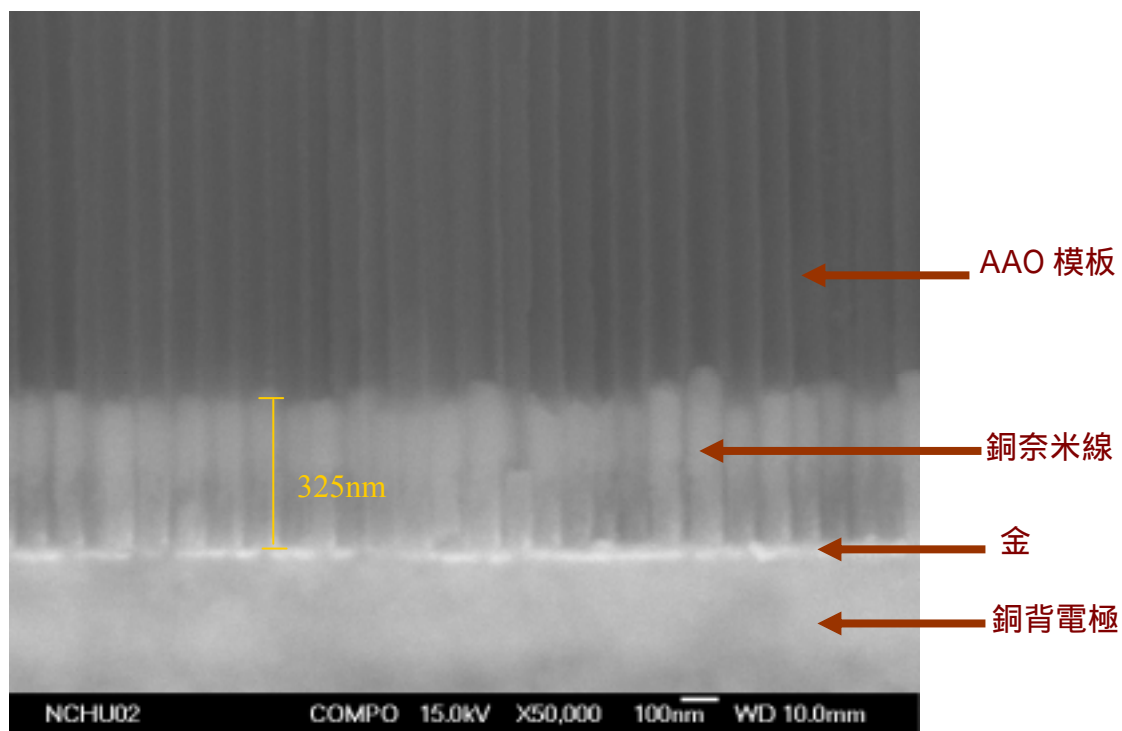


圖 13 尚未去除 AAO 模板之銅奈米線

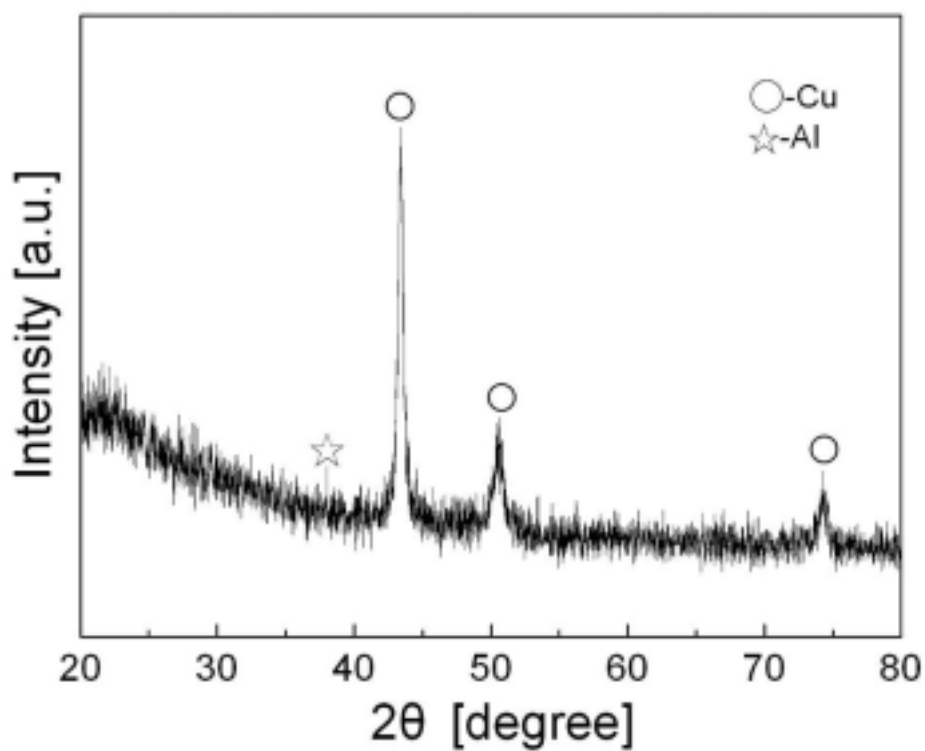


圖 14 尚未去除 AAO 模板之銅奈米線 X 光繞射結果(JCPDS#04-0836)

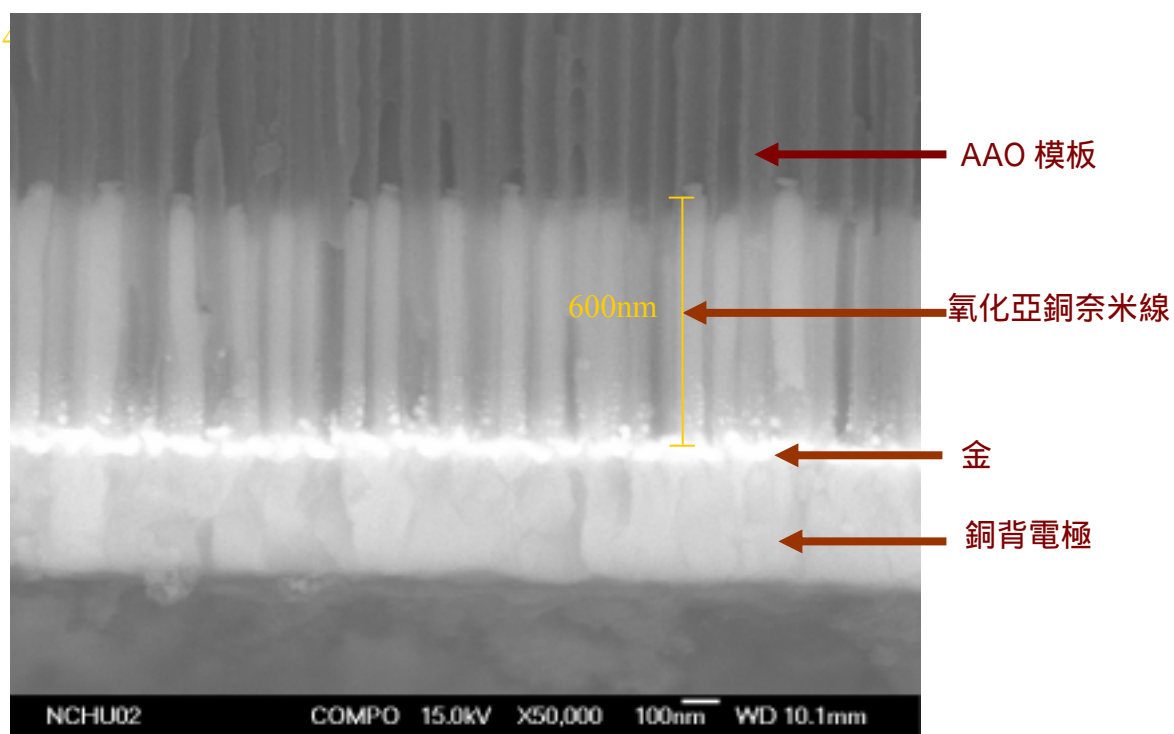


圖 15 尚未去除 AAO 模板之氧化亞銅奈米線

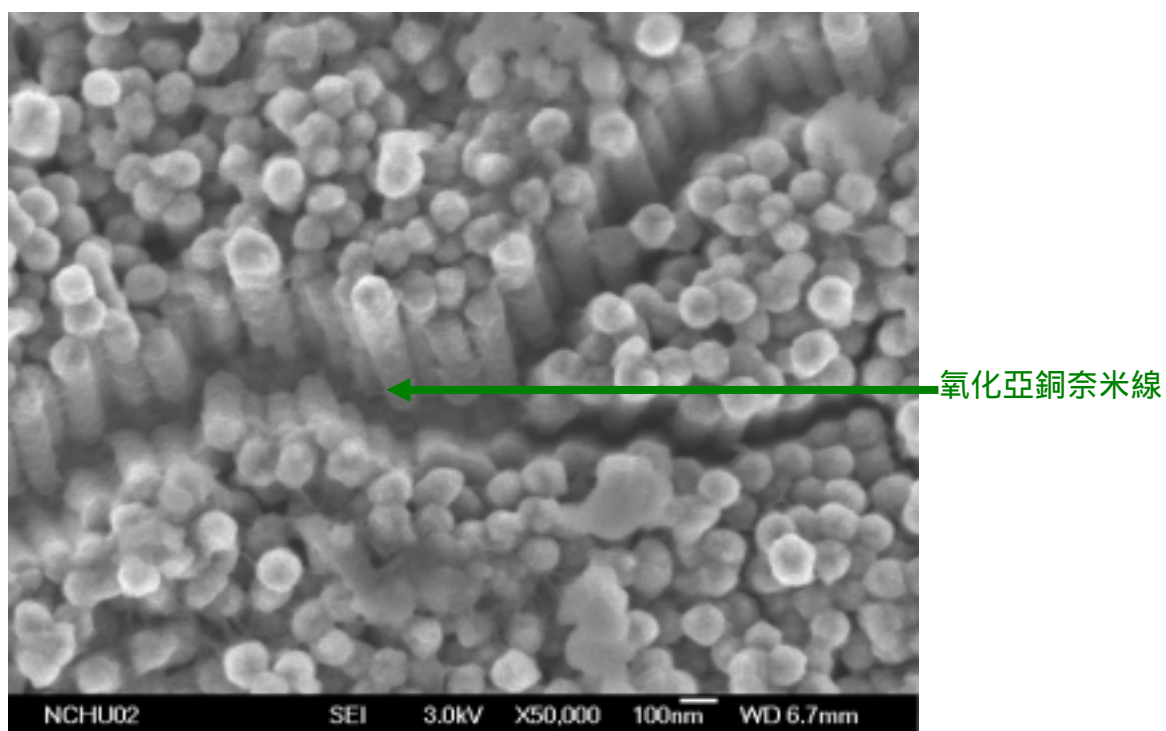


圖 16 去除 AAO 模板後之氧化亞銅奈米線

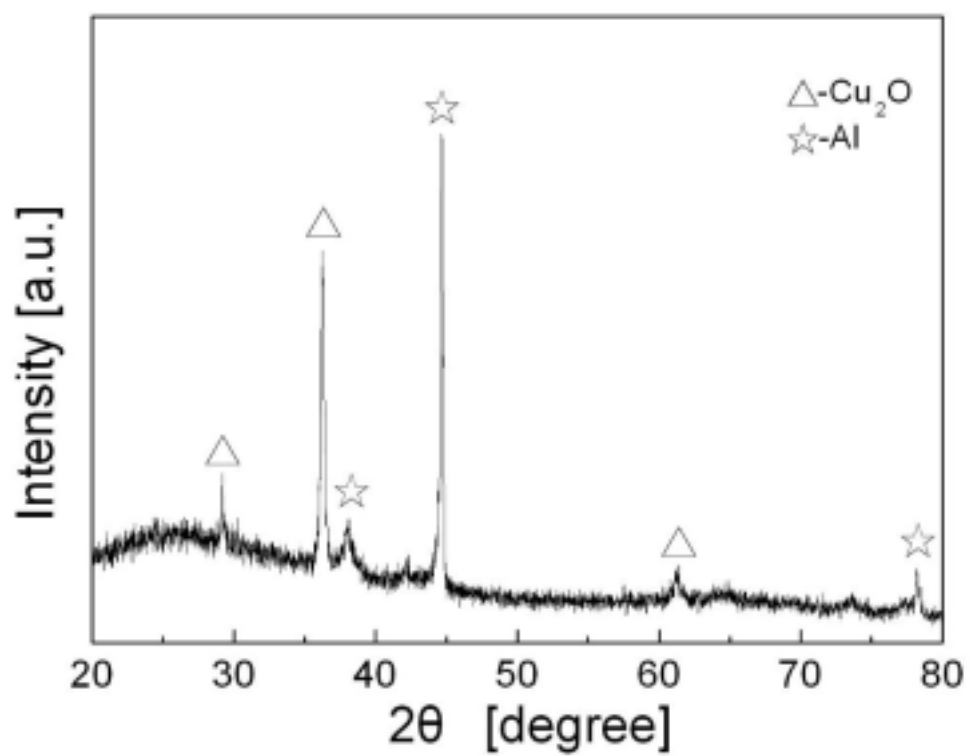


圖 17 尚未去除 AAO 模板之氧化亞銅奈米線 X 光繞射結果(JCPDS#05-0667)

(2) 電壓與奈米線長度的關係

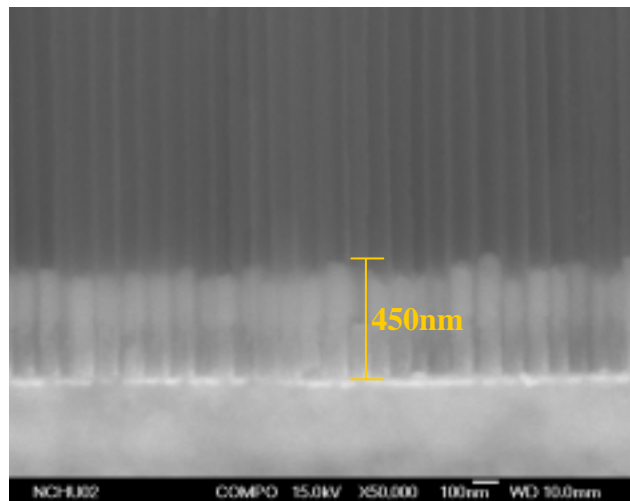


圖 18 尚未去除 AAO 模板之氧化亞銅奈米線(0.1 V, 15 分鐘)

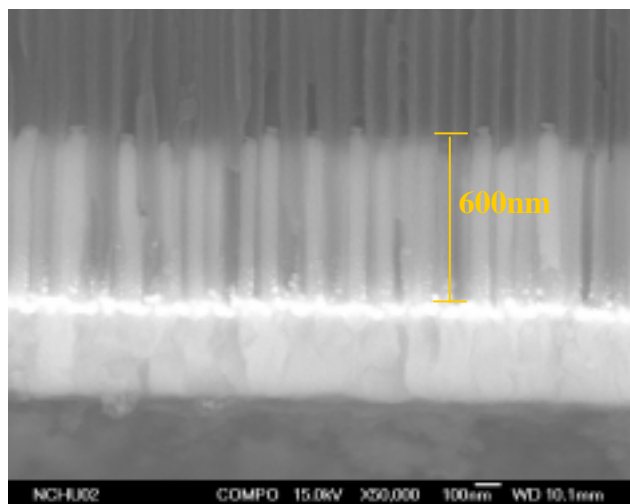


圖 19 尚未去除 AAO 模板之氧化亞銅奈米線(0.3 V, 15 分鐘)

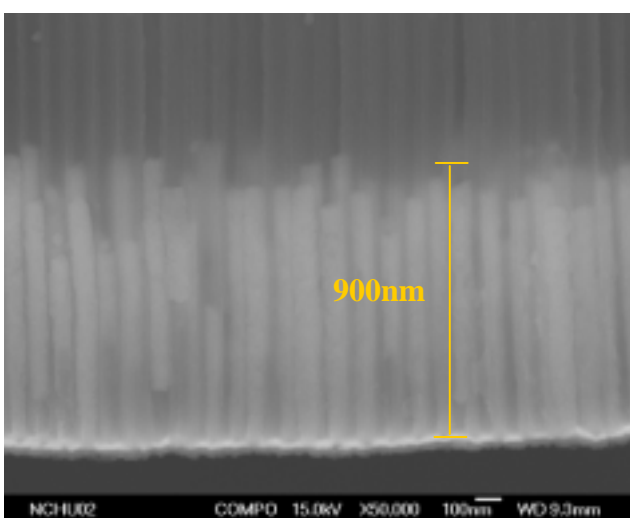


圖 20 尚未去除 AAO 模板之氧化亞銅奈米線(0.5 V, 15 分鐘)

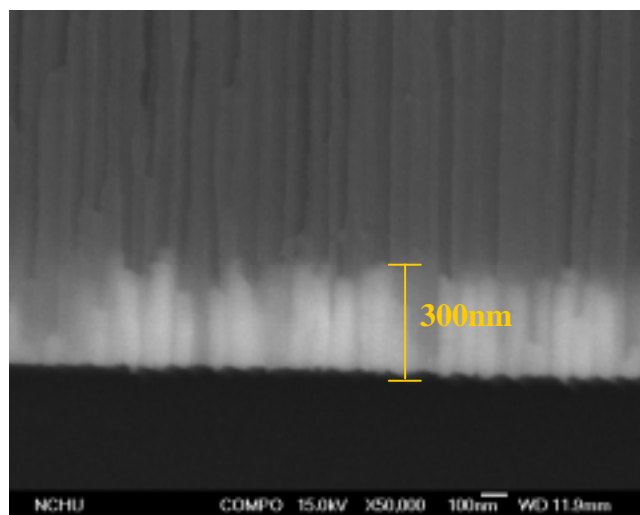


圖 21 尚未去除 AAO 模板之氧化亞銅奈米線(1V, 5 分鐘)

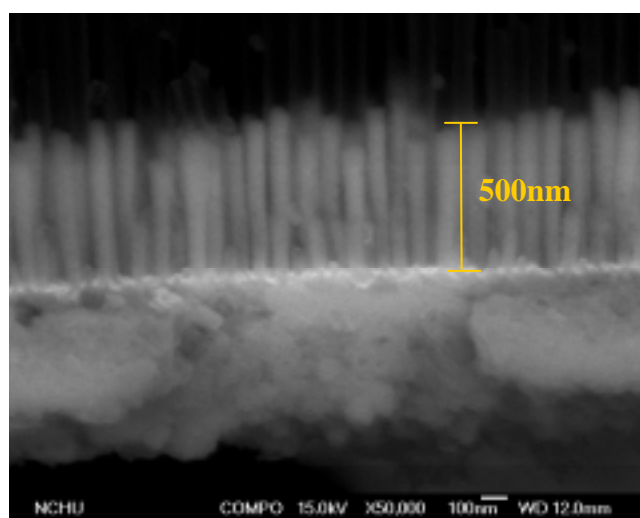


圖 22 尚未去除 AAO 模板之氧化亞銅奈米線(1V, 10 分鐘)

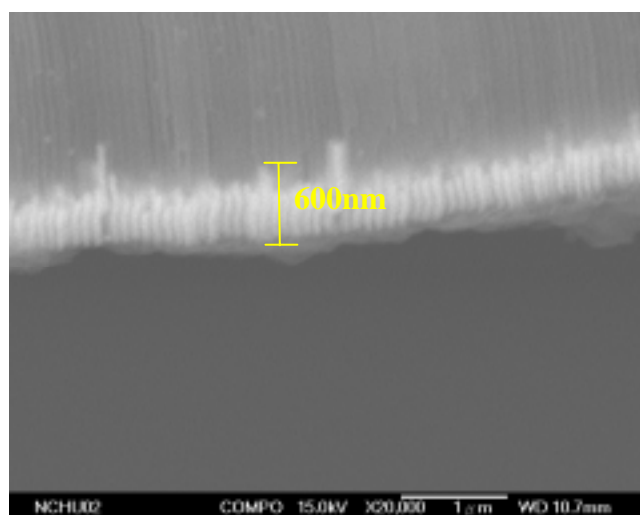


圖 23 尚未去除 AAO 模板之氧化亞銅奈米線(1V, 15 分鐘)

二、討論

1、多孔陽極氧化鋁(AAO)模板

陽極氧化多孔氧化鋁在以往都是作為保護鋁之表面保護膜，然而，近年來已有許多相關研究報導相繼以氧化鋁模板(anodic aluminum oxide template, 簡稱 AAO template) 來合成奈米結構材料，受到各界矚目。

由於氧化鋁模板孔洞與孔洞之間的距離非常狹小，也就是其孔洞緻密性相當好、孔洞呈現理想完美之圓柱形狀、可自然形成奈米層次的規則性多孔性結構，且其孔洞皆為同一方向排列，故可做為模板，用來合成各種奈米點(nanodot)、奈米線(nanowire)或奈米柱狀結構(nanopillar)、奈米管(nanotubes)，以製造各式奈米元件。

典型草酸溶液所產生的氧化鋁層如圖 24 所示。多孔性氧化鋁構成蜂巢式結構。六角形的單胞(cell)與其孔洞(pore)垂直於鋁基材，底部的半圓形障壁層(barrier layer)接鄰著鋁基材。

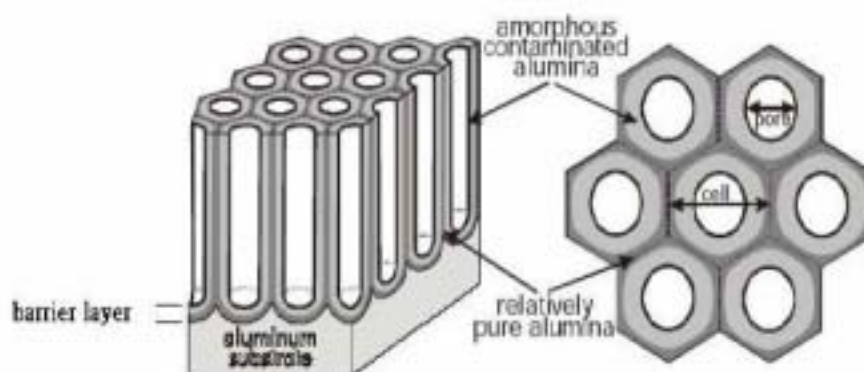


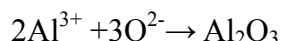
圖 24 多孔陽極氧化鋁膜結構[9]

(1) AAO 生成機制

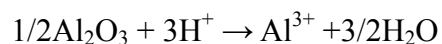
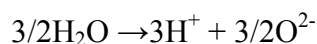
多孔氧化鋁膜形成的機制主要有下列進行的反應：<1>鋁金屬的離子化。<2>鋁金屬與陽極處理液反應。<3>氧化物的形成。<4>穿透路徑之產生而導致多孔結構的形成。

根據 O. Jessensky[8]等人所提出之氧化反應式如下：

金屬鋁/氧化鋁界面：



氧化鋁/電解液界面：



氧化鋁其生長機制根據 G.E. Thompson[11]與 O. Jessensky[10]的觀點，陽極氧化的成長可以分為兩個階段：

<1>孔洞的形成

在陽極處理初期，外加電場將 O^{2-} 以及 OH^- 離子從電解液中推入金屬鋁/電解液界面，並將 Al^{3+} 從金屬溶出至電解液界面中而形成緻密的障壁層，如圖 25(a)[12]所示，此時所生成之氧化膜上有均勻之電場分佈，因而在此均勻電場的幫助之下，和電解液所接觸之界面便開始溶解，由於其和電解液相互影響之結果，於是開始形成穿透路徑 (penetration paths)，如圖 25(b)所示，而該穿透路徑則可視為形成規則孔洞之前驅。在初始狀態，對於一規則膜如圖 25(a)所示，規則之穿透路徑便開始在膜上分佈，25(b)，隨著穿透路徑之成長，25(c)在路徑下方，電位線保持相對規則而緊密分布；隨時間增長，穿透路徑數亦增加，電場集中的現象也越趨明顯。在此電場集中情況下，會發生以下兩種現象：

(A)局部電場強度之增加：

所生成之氧化膜其各個區域之靜電壓力皆不同，依據正確的數學分析在穿透路徑下方之值為 $19 \times 10^7 \text{ kg m}^{-2}$ ，而其他區域則為 $21 \times 10^7 \text{ kg m}^{-2}$ 。與陽極膜之臨界壓力 10^7 kg m^{-2} 相較之下，穿透路徑下方的靜電壓力可有效的將 Al-O 鍵極化和弱化，讓氧化膜面產生局部溶解的現象。在室溫之環境下，電場幫助氧化膜溶解的速率約為 300 nm/min ，而由化學幫助的溶解則為 0.1 nm/min 。也就是說，外加電場可以有效的將 Al-O 鍵極化，使得高電場區相較於低電場區有更多的 Al^{3+} 離子被溶解。

(B)局部的焦耳熱效應 (Joule heating effect)：

產生局部的焦耳熱效應會加速溶解等反應的發生。

最後穿透路徑尖端下方的電場其側向分量發生橫向擴張，於氧化膜之膜面產生最初始的孔洞。在接下來的孔洞成長裡，電場及電流大多集中在孔洞下方的障壁層

中，強大的電場持續將 O^{2-}/OH^- 離子從溶液中推向障壁層，而 Al^{3+} 從金屬溶出排至孔洞底部並與氧離子結合成為氧化鋁，因此在電場集中區域，隨著反應的進行，金屬/障壁層界面開始呈現半圓形凹槽。其過程如圖 26 之 (a) ~ (d) [13] 所示，這些凹槽逐漸擴張成長，直至凹槽與凹槽互相接觸，便進入穩態成長階段。

<2>穩態成長

穩態成長的多孔氧化鋁膜，膜面上的電場分布決定了氧化鋁膜的生長情形。在孔洞底部的電解液/氧化鋁膜界面處有較集中的電場，使此處的氧化鋁膜快速被溶解，隨著氧化鋁膜持續生成，在氧化膜之表面電阻亦隨之增加，而與底部形成的障壁層之生長速度相同而達到動態平衡。故當溶解速率等於氧化鋁膜之生成速率時，在孔洞底部的氧化膜便不再增加且一直維持固定的厚度，如圖 27 [13] 所示。而氧化膜的其他部分則持續的生長，最終形成多孔狀之氧化鋁膜。在穩態成長下，只要電壓與溫度維持恆定，氧化膜的結構參數即固定；若陽極處理時間越久，底部的單胞互相擠壓而形成六角形便愈趨規則，此為孔洞之間自我組織所致。

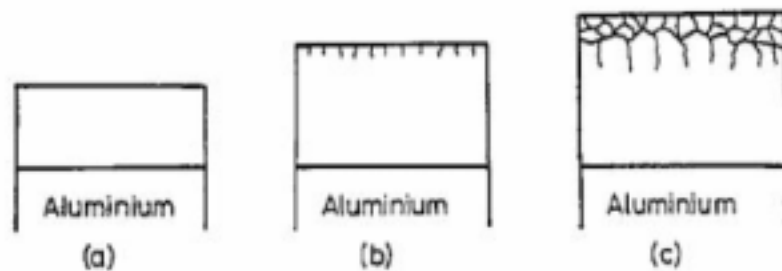


圖 25 氧化鋁表面形成局部電場集中之過程示意圖 [12]

(a) 初始電場分布均勻 (b) 穿透路徑形成 (c) 局部電場集中變強圖

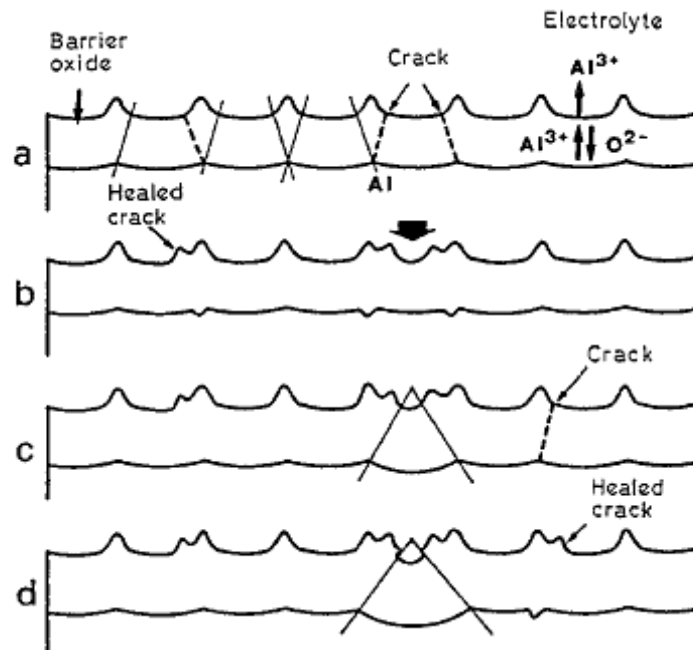


圖 26 氧化鋁孔洞成核過程[13]

- (a) 電場集中區域呈現半圓形凹槽
- (b) (c) 凹槽持續擴張成長
- (d) 穩態成長

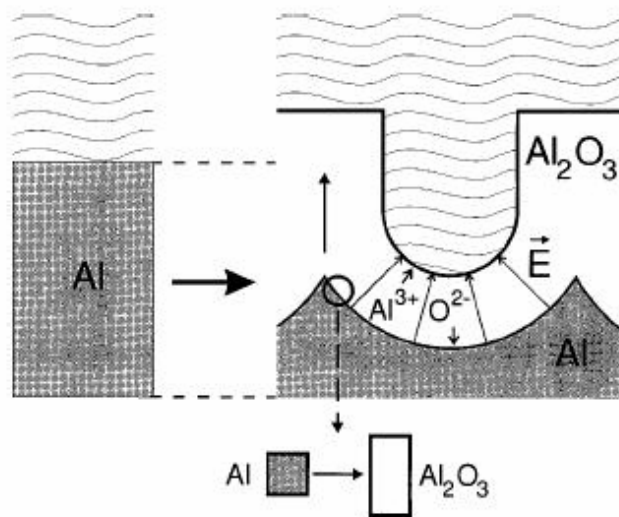


圖 27 陽極氧化鋁孔洞形成機制[13]

(2) 電流密度曲線分析

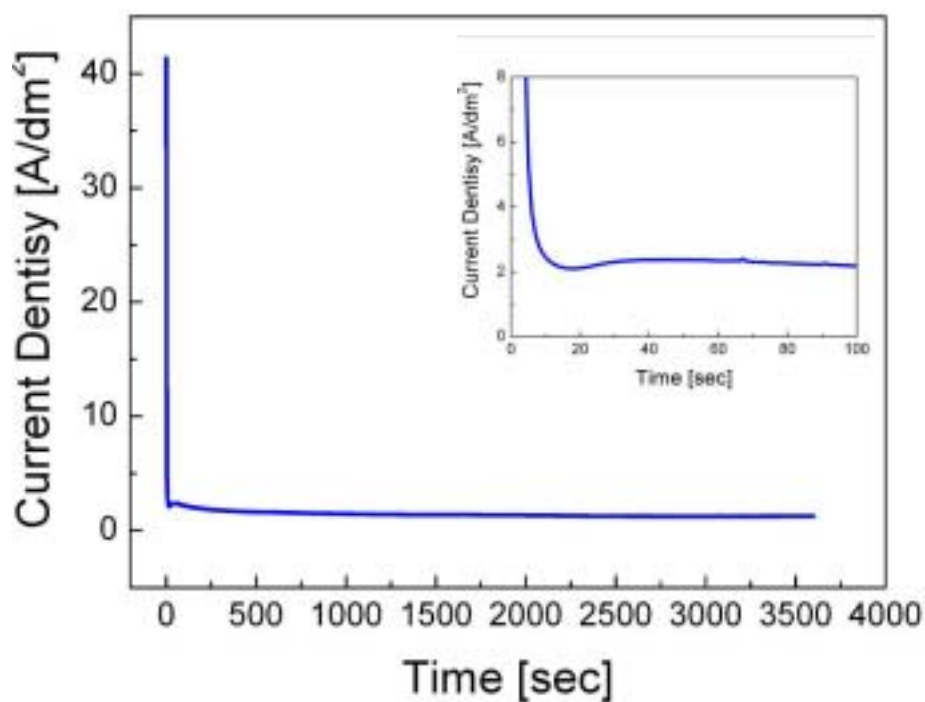


圖 28 鋁片於 25 陽極氧化一小時的電流密度與時間關係圖

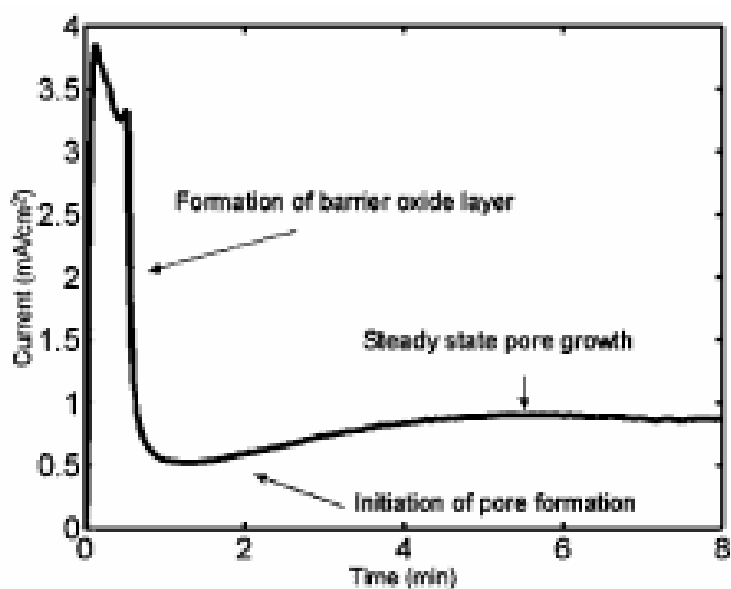


圖 29 D. A. Brevnov 等人將 700 nm 之鋁薄膜於 0.3 M 草酸，以定電壓 30 V、溫度 0~1 之條件下陽極氧化後其電流密度隨時間變化圖[14]

圖 28 為鋁片於 25 °C 陽極氧化一小時的電流密度與時間關係圖。由圖發現曲線首先下降，大約下降至 2 A/dm^2 之後開始有上升之趨勢，最後大約在 $2.2\sim 2.4\text{ A/dm}^2$ 之範圍開始呈現持平趨勢直至陽極氧化時間結束。

圖 29 為文獻中 D. A. Brevnov[14]等人將厚度 700 nm 之鋁薄膜於 0.3 M 草酸水溶液之下，以定電壓模式 30 V、溫度 0~1 °C 之條件下作陽極氧化之電流密度對時間變化關係圖。D. A. Brevnov 等人在此文獻中指出：曲線在初始呈現下降趨勢時，於鋁薄膜表面先產生一緻密之氧化鋁障礙層，大約陽極氧化 1 分鐘至 4 分鐘後，電流密度曲線開始呈現上升趨勢，其報導為孔洞初期階段，因為電場集中的關係，故於原本形成之緻密障礙層表面開始有穿隧產生，膜面開始產生溶解，並有孔洞生成，因此造成電流密度局部上升，最後隨時間持續增加，進入孔洞之穩態成長階段，而目前為止我們所得到微結構結果都是在陽極氧化膜之穩態成長之結果。

(3) 溫度與 AAO 孔徑

本次實驗延續學姊先前研究經驗[16]，推測 AAO 模板孔徑大小應與陽極氧化溫度有關。實驗結果發現，在 0 °C、20 °C、25 °C、45 °C 下進行陽極氧化一小時所得之模板孔徑分別為 10 nm、25 nm、60 nm、75 nm，如圖 12 所示。由此結果推論，在 0 °C 至 45 °C 範圍間，孔徑大小會隨溫度上升而增加。故我們選擇以介於之間且便於控制的 25 °C 作為陽極氧化條件。

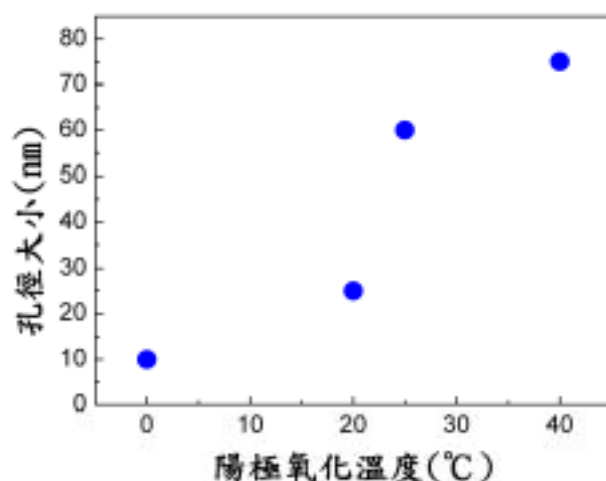


圖 30 陽極氧化溫度與 AAO 孔徑大小之關係圖

2、電化學沉積奈米線

我們採用乳酸、硫酸銅及氫氧化鈉之混合液為電鍍液，並將 pH 值調為 12。

銅生成之反應式： $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$

氧化亞銅生成之反應式： $2\text{Cu} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$

電鍍一段時間後，得到排列整齊且規格化的奈米線，如圖 13、15 所示。奈米線長度會隨電壓或時間長度不同而有所差異，但直徑皆介於 60-70nm 奈米間，與 AAO 模板孔洞大小一致。利用 X 光繞射分析儀(XRD)判斷其成分；並使用掃描式電子顯微鏡(SEM)觀察其表面結構。

(1)電流曲線圖

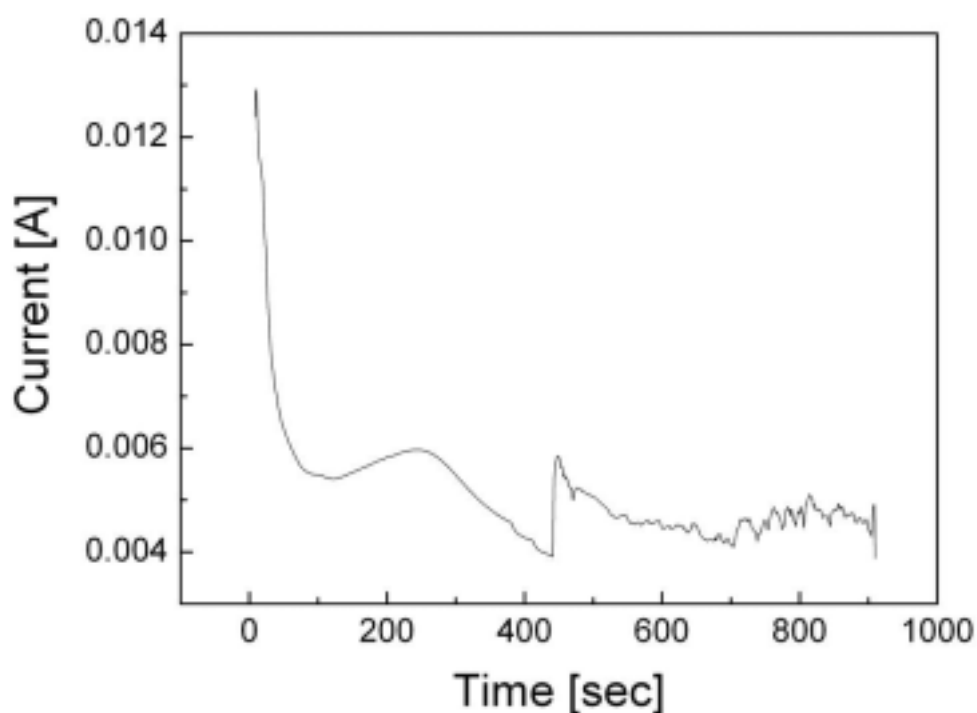


圖 31 本實驗以定電壓(1.0 V)製備氧化亞銅奈米線之電流與時間關係圖

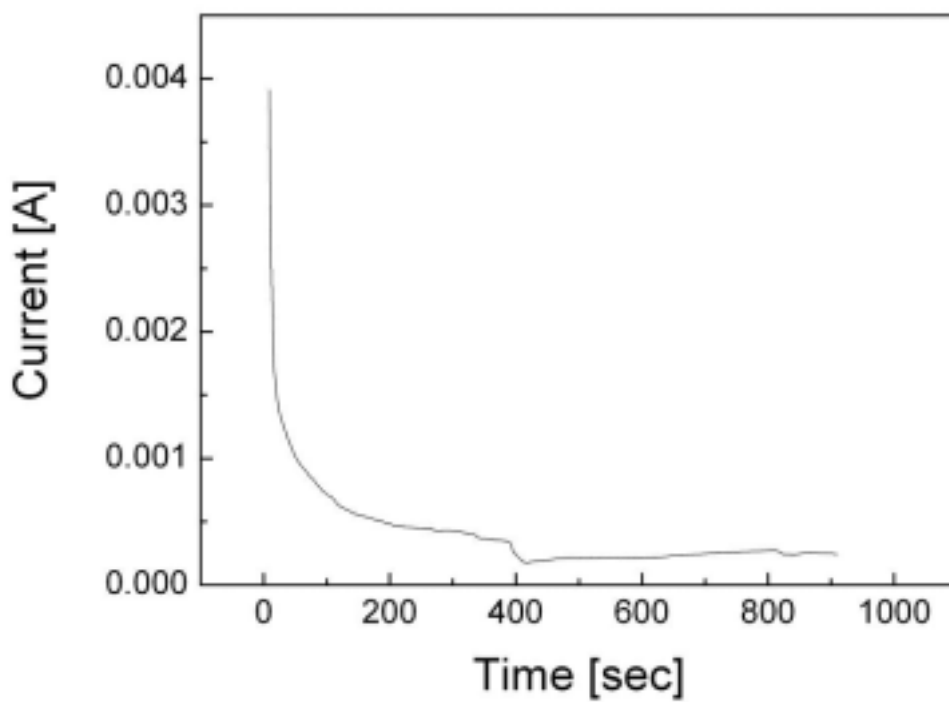


圖 32 本實驗以定電壓(0.05 V)製備氧化亞銅奈米線之電流與時間關係圖

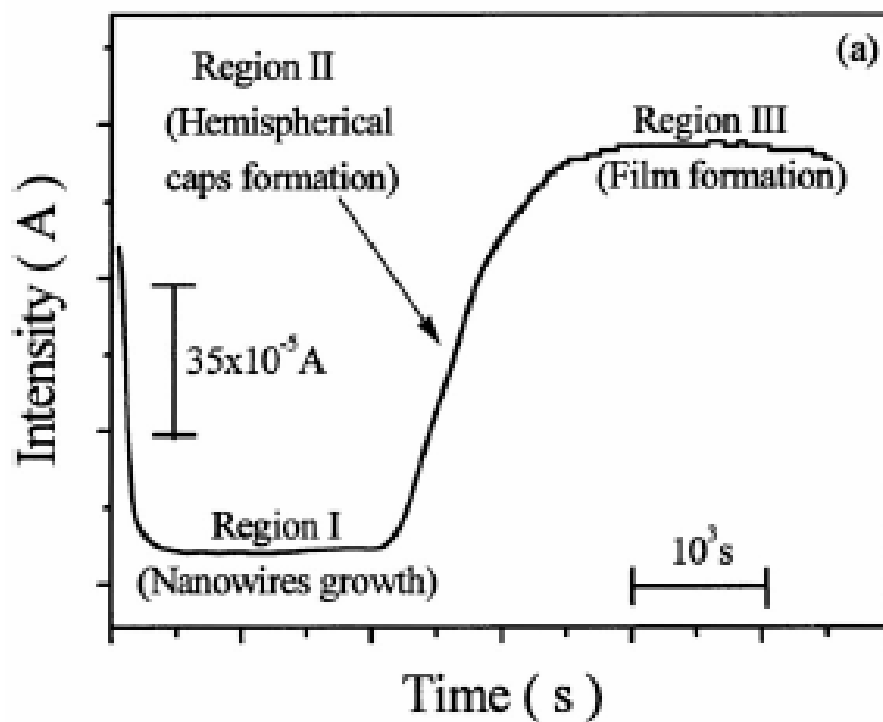


圖 33 Kazadi 等人以定電壓直流電鍍奈米鈷線之電流對時間曲線圖[15]

圖 33 為文獻[15]裡在定電壓下電鍍奈米銅線時,電流和電鍍時間的關係圖。理論上;第一區是電流值減少並趨於穩定的過程;第二區中曲線近於水平,是因在銅奈米線生成的過程中,電鍍面積並不改變;第三區的電流漸大,此由奈米線的長度已超出模板,電鍍面積隨時間增加之故。我們選擇電鍍 15 分鐘,大該在第二區一開始的地方就已停止供應電壓,由於在停止之前的曲線相當接近文獻中的曲線且已順利的得到奈米銅線,我們推測:只要時間拉長我們就能得到和文獻裡頭相似的曲線,也就是說,可藉由控制時間長短來控制生成奈米線之長度。下文中,我們將以 1V 驗證此推論之正確性。

(2) 奈米線成分與電壓、時間的關係

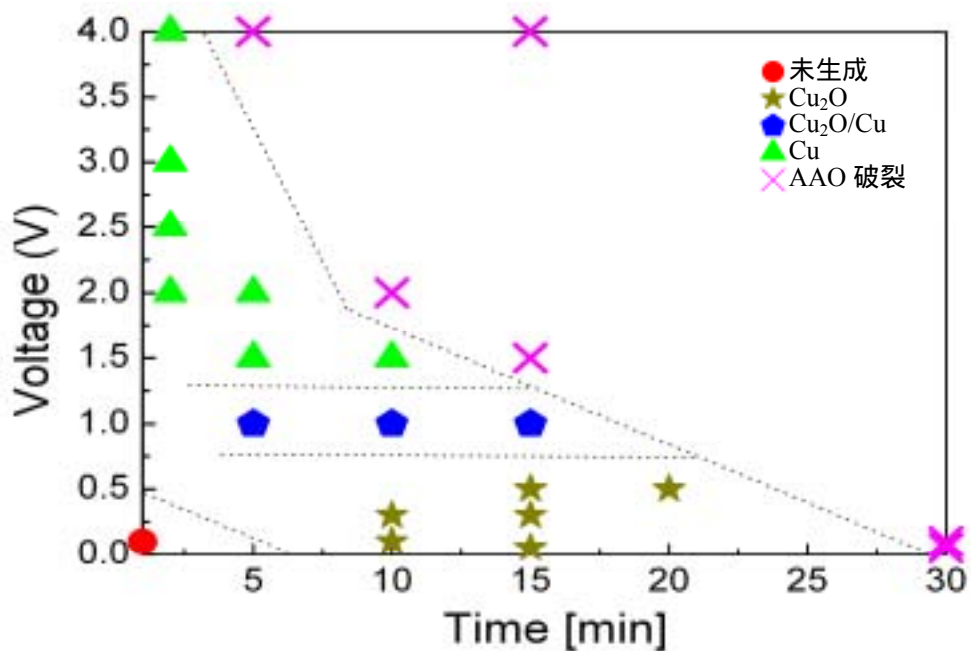


圖 34 奈米線成分與電壓、時間關係圖

由圖 34 可看出：使用同一種電鍍液，在不同電壓與時間下所生成物質有所不同。供給較低電壓，電鍍 10 至 20 分鐘，有氧化亞銅奈米線生成；供給較高電壓，電鍍 2 至 10 分鐘，有銅奈米線生成；若供給中間電壓，電鍍 5 至 15 分鐘，產生的是銅與氧化亞銅混合態的奈米線。時間較短、電壓較低者，無法生成奈米線；而時間較長，或電壓較高者，則因反應劇烈，易造成 AAO 模板破裂。此結果可幫助我們依所欲奈米線成分，選擇適當條件進行電鍍。

(3)電鍍電壓與奈米線長度

如圖 18、19、20 所示，在 0.1 V、0.3 V、0.5 V 下電鍍 15 分鐘所得之奈米線長度分別為 450nm、600 nm、900 nm，由以上數據推測奈米線長度應與供給之電壓有關，且在相同時間內，奈米線長度會隨電壓增大而增長。

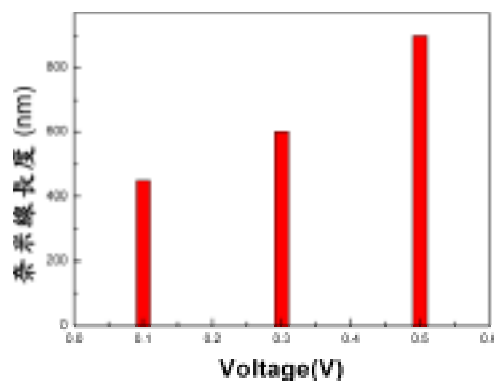


圖 35 電壓與奈米線長度關係圖

(4)電鍍時間與奈米線長度

如圖 21、22、23 所示，在 1 V 下電鍍 5 分鐘、10 分鐘、15 分鐘所得之奈米線長度分別為 300nm、500 nm、600 nm，由以上數據推測奈米線長度應與供給之時間有關，且當供給相同電壓時，奈米線長度隨時間拉長而增長。

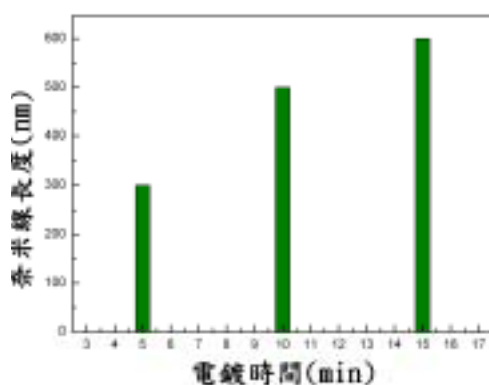


圖 36 電鍍時間與奈米線長度關係圖

肆、結論與應用

在定電壓下(40 V)以 0.3 M 草酸溶液進行陽極處理可得孔洞直徑約 60 nm 之多孔氧化鋁薄膜。又由先前實驗結果可得：陽極氧化鋁模板孔洞直徑及模板厚度與陽極氧化的溫度有關。故操作上以 25℃ 為最佳陽極氧化條件。

使用由硫酸銅和乳酸所組成的電鍍液(以氫氧化鈉水溶液將其 pH 值調整至 12)電鍍，可藉由控制供給電壓產生不同成分之線材。較高電壓下可製得銅奈米線，較低電壓下可得氧化亞銅奈米線，在中間電壓則得到銅與氧化亞銅之混合態。並發現在相同時間內，供給的電壓越大，奈米線越長。供給電壓相同，電鍍時間越長，奈米線越長。奈米線直徑約保持在 60 nm 左右，與 AAO 模板孔徑大小相同。綜合以上敘述，使用陽極氧化鋁模板電鍍氧化亞銅奈米線為一可行製程，且僅需改變電壓即可選擇製得銅或氧化亞銅之奈米線。另外，奈米線的長度可藉由調整電鍍時間或電壓來控制。

銅奈米線於製作 IC 內部的導線深具開發潛能；氧化亞銅奈米線在提升太陽能電池的轉換效率以及可見光光觸媒的製作上極具利用價值。

伍、參考文獻

1. 林奎君，銅與氧化銅奈米線之製備研究及應用評估國科會計畫，國立中興大學材料工程學系，2004
2. 顏偉倫，鋁塊材與鋁薄膜陽極氧化之研究碩士論文，國立中興大學材料工程學系，2005
3. M. Pourbaix, LECTURES ON ELECTROCHEMICAL CORROSION, NewYork-London, Plenum Press, 133, 1973
4. D. Vanmaekelbergh, J.J. Kelly, and P.E. de Jongh , 1999, Cu₂O: Electrodeposition and Characterization, Chem. Mater, 11, 3512-3517
5. J. Oh, J. Lee, and Y. Tak, 2004, Electrodeposition of Cu₂O Nanowires Using Nanoporous Alumina Template, Electrochemical and Solid-State Letters, 7 (3) , C27-C30
6. Lee, S.T.; Wang, N. Lee, C. S., 2000, Semiconductor nanowires: synthesis, structure and properties, Mater. Sci. and Eng.: A, 286, 16-23
7. A.Kazadi, J. Rivas, G..Zaragoza, M.A Lopez-Oui-nteal, and M.C. Blanco, J.Appl.Phys.89(2001)3393
8. O. Jessensky, F. Muller, U. Gosele “ Self-organized formation of hexagonal pore arrays in anodic aluminum ” Appl. Phys. Lett., 72 (1998)1173.
9. D. Routkevitch, A. N. Govyadinov and P. P. Mardilovich, “ High Aspect ratio, High resolution ceramic MEMS ” , MEMS., 2 (2000) 39.
10. O. Jessensky, F. Muller, U. Gosele “ Self-organized formation of hexagonal pore arrays in anodic aluminum ” Appl. Phys. Lett., 72 (1998)1173.
11. G. E. Thompson, “ Porous anodic aluminum : fabrication characterization and

- applications” , Thin solid films., 297 (1997) 192.
12. G. E. Thompson, R. C. Furneaux, “Nucleation and Growth of Porous Anodic Film on Aluminum” , Nature, Vol.272 (1978) 433.
13. G. E. Thompson, G. C. Wood, “Porous Anodic Film Formation on Aluminum” , Nature, Vol.290 (1981) 230.
14. D. Brevnov, G.V. R. Rao, G. P. Lopez, P. Atanassov, “Dynamics and temperature dependence of etching processes of porous and barrier aluminum oxide layers” , Electrochimica Acta 49 (2004) 2487 – 2494
15. A. Kazadi, J. Rivas, G. Zaragoza, M. A. Lopez-Quintela, M. C. Blanco, “Influence of the synthesis parameters on the crystallization and magnetic properties of cobalt nanowires” , J. Appl. Phys. 89 (2001) 3393
16. 第 45 屆中區科展 , 如鋁薄冰 - 陽極氧化鋁(AAO)薄膜的製備

評語

利用氧化鋁材形成之孔洞，灌注含銅之試品，利用陽極氧化法控制電壓、時間等變數，剪成約 60-70nm 的銅線。排列整齊可在太陽能電池應用，具有創意、實用性，且實驗道具應用得當，易於索得，得獎乃實至名歸。