

奈米材料簡介

1. 奈米結構的分類與判斷依據

奈米科技之父的諾貝爾物理獎得主理查·費曼，曾演講說道：「在微小世界裡仍有許多的空間，」成為奈米科技的名言，也開啟了奈米科學的研究。「奈米」這個詞源自希臘語「nanos」，意思是矮人。如今科學符號「nano」已被指定為數字 10^9 ，即任何單位的十億分之一。

近百年來科學家開發出各式各樣的新型奈米材料，如碳的奈米結構從 0 維至 3 維就有富勒烯，奈米碳管、石墨烯、碳奈米泡沫等，過去已有科學家對奈米結構進行分類，如 2007 年 Pokropivny 和 Skorokhod 提出了對 0 維至 3 維奈米結構材的系統分類方案。(1)這裡需先了解分類「奈米結構」與「奈米材料」的差異，雖然兩者的結構單元皆為低維度(0 至 2 維)的奈米結構材料(3 維奈米結構材料無法成為結構單元)，但前者的分類依據在於奈米結構單元的維度，後者還須考慮奈米結構單元的成分與晶格結構。Pokropivny 和 Skorokhod 提出的分類法定義奈米結構需包含「至少在一個維度上具有奈米級尺度(約 100-500 nm)」的構築單元並且表現出尺寸效應，須注意該奈米級尺度範圍定義隨探討的物理特性(載子平均自由徑、德布洛伊波長、外加電磁波長、穿透深度、擴散深度…等)而異，大部分情況以 100 nm 為界。而維度的算法則是奈米級尺度範圍外的維度數目，如圖一所示，例如零維奈米材料代表所有維度的尺寸都在奈米級尺度內(即沒有一個維度的尺寸大於 100 nm)，如奈米顆粒、量子點。一維奈米材料代表僅一個維度的尺寸在奈米級尺度外，如奈米管，奈米棒和奈米線。二維奈米材料代表有兩個維度的尺寸在奈米級尺度外，如石墨烯，奈米片，奈米薄膜和奈米塗層。三維奈米材料為任何維度上都不限於奈米級的材料，包含散裝粉末，奈米粒子的分散體，奈米線束和奈米管以及多奈米層。而根據 Pokropivny 和 Skorokhod 的分類法，0 維奈米結構有 3 種、1 維奈米結構有 6 種、2 維奈米結構有 11 種、3 維奈米結構有 16 種，共 36 種形式。

若進一步考慮混和物的例子，如粉末材料而言，若其在一個維度以上的尺寸在奈米級尺度範圍內之結構單元數量達 50% 以上，則該粉末材料可視為奈米結構材料。但即使材料僅含有 50% 以下的奈米結構，或其在使用或老化過程中會釋放奈米結構材料，其也不能歸類為奈米結構材料。

另一項判斷奈米材料的指標則是體積比表面積 (Volume specific surface area, VSSA) 為所有顆粒的表面積和除以所有顆粒的體積和。雖然許多奈米材料具有小於 60 的 VSSA，但在確定粒度分佈和顆粒形狀的情況下， $VSSA > 60 \text{ m}^2 / \text{cm}^3$ 為材料是奈米結構材料的可靠指標，除非顆粒是多孔的或具有粗糙表面。

Dimensionality classification of nanostructures (L < 100 - 500 nm)

Designation: dimensionality of NS → $kDlmn$ ← dimensionality of elementary units
 $k \geq l, m, n$ {k,l,m,n} = {0,1,2,3}

Elementary building units :

1. 0D ○ ● Molecules, clusters, fullerenes, rings, metcarbs, thoroids, domens, particles, powders, grains, schwartzons	2. 1D nanotubes, fibers, filaments, whiskers, spirals, belts, springs, horns, columns, needles, pillars, helicoids, wires, ribbons	3. 2D layers
---	---	-----------------

0D-nanostructures :	4. 0D0 ○ ○ ○ ○ uniform particles arrays	5. 0D00 ○ ○ ○ ○ ● ○ ○ ○ heterogeneous particles arrays, "core-shell" dendrimers, onions
1D-nanostructures :	6. 1D0 ○○○○○ molecular chains, polymers	7. 1D00 ● ○ ○ ○ ○ ● heteropolymers
	8. 1D1 ○○○○○ bundles, ropes, cables, corals	9. 1D11 ○○○○○ heterochains, heterocables, saws, hair, heterobundles, junctions, combs, bows
		10. 1D10 ○ ○ ○ ○ ○ beads, pea-pods, fullereno-fibers

2D-nanostructures :	11. 2D0 ○○○○○ fullerene films	12. 2D1 ○○○○○ nanostraw, PhC, fibers films
13. 2D2 tiling, mosaic, layered films	14. 2D00 ○ ○ ○ ○ ○ ● ○ ○ ○ ○ ○ heterofilms of heteroparticles, fullereno-powders	15. 2D10 ○ ○ ○ ○ ○ films of pods, fullereno-fibers
17. 2D20 fullereno-plate films	18. 2D21 ○○○○○ bridges, fiber-layer films	16. 2D11 films of fibers and nanotubes, PhC-waveguides
	19. 2D22 hetero-layers, MOS-structures	20. 2D210 fullerene-fiber-layer films

3D-nanostructures :	21. 3D0 Fullerites, clathrates, powder skeletons, fog	22. 3D1 skeletons of fibers, nanotubes	23. 3D2 layer skeletons, buildings, honeycombs, foams	24. 3D00 sols, colloids, smogs, heteroparticles composites
25. 3D10 skeletons of fibers-powders	26. 3D11 skeletons of heterofibers, nanotubes	27. 3D20 intercalates, skeletons of layers and powders	28. 3D21 Cross-bar-layers, layer-fiber skeletons	
29. 3D22 heterolayers	30. 3D30 opals, dispersions, particles, pores, fullerenes in matrix	31. 3D31 membranes, PhC, fiber composites, waveguides	32. 3D32 friction pairs, contacts, interfaces, cavities, grain boundaries	
33. 3D210 composites of layers, fibers and particles in matrix	34. 3D310 membranes + impurities, powder-fiber composites	35. 3D320 powder-layers composites	36. 3D321 layers-fibers-composites in matrix, VCSEL	

Notices :

1. Interfaces between building units not regarded as additional 2D-NSs
2. Inverse NSs with cavity building units not regarded as separate ones
3. The classification may be extended with account of fourfold combinations

圖一、基於(a) 0 維、(b) 1 維、(c) 2 維、(d) 3 維奈米結構分類示意圖。(1)

2. 奈米材料的特性

- 兩個主要因素造成奈米材料的性質與其塊材有顯著差異：1.比表面積增加、2.量子效應。這些因素可以改變或增強如反應性、機械強度和電性、光學等性質。由於隨著顆粒大小縮小至奈米尺度，與表面接觸的原子比例將大幅增加。例

如 30 nm 的顆粒有 5% 的原子位於表面、10 nm 的顆粒則有 20% 的原子位於表面、而 3 nm 的顆粒則有 50% 的原子位於表面。故與一般粉末相比，奈米顆粒每單位質量具有更高的表面積，而由於生長和催化化學反應皆發生在表面，這代表相同質量的奈米粒子將比一般粉末更具反應性。

除了比表面積的增加，當結構或粒徑達 10 nm 以下，量子效應將主導材料光性、電性與磁性。例如。利用這些效應的材料包括量子點和量子井雷射。

而對於多晶材料，當其晶粒的尺寸縮小時，材料內晶界面積會大得多，這將大幅影響其機械性質和電性。例如多數金屬由小晶粒組成，當材料受到應力時，晶粒之間的晶界可以減慢或阻止缺陷的移動，從而增加材料強度。如果這些晶粒能夠細化至奈米尺寸，則材料內的界面面積大幅增加，同時大幅增強材料強度。例如奈米晶鎳與硬化鋼一樣堅固。

3. 零維奈米材料種類與應用

常見的零維奈米材料包含量子點、核殼量子點、空心球體和奈米粒子等。金屬奈米粒子由於其高表面積而容易自燃，故通常配製成溶液或加入塑料中並且以非常少的量使用，以金奈米粒子為例，當金晶體縮小成奈米粒子大小，其外觀由黃色變為酒紅色甚至黑色，此現象歸因於奈米粒子之表面電漿共振效應，此效應為於金屬奈米粒子表面的非定域電子與特定波長及特定入射角的激發光電磁場擾動引發同調性振盪。而不同金屬種類、形狀、大小的金屬奈米粒子會有不同的共振頻率而產生不同的顏色，例如金奈米粒子一般吸收 520 nm 的入射光因此呈現紅色，銀奈米粒子吸收 400 nm 左右的入射光而呈現黃色。而利用金屬奈米粒子的反應性和特殊呈色效果，可用於生物醫學如驗孕試劑、癌細胞辨識甚至光熱治療手術等應用。而借助金屬奈米粒子表面電漿共振產生的局部電場增強效應，金屬奈米粒子陣列可用於表面增強拉曼光譜技術使得奈米檢測的極限可接近單分子偵測的能力，可應用於水汙染監控、毒化物檢測、藥物檢測等。

另一類普遍的零維奈米材料為量子點，一般指尺寸在 2-7 nm 的半導體奈米晶體，此尺寸使得半導體電子能階量子化，使得科學家能夠藉由尺寸調控其吸收和發射光譜。因此量子點同樣可用於生物成像中的顯影劑外，還可用於太陽能電池，LED 等應用。目前普遍使用的量子點材料依成份分類有：1. III-V-半導體量子點：由硼，鋁，鎵，銦和氮，磷，砷，銻，鉍元素組成，最著名的 III-V 半導體代表是砷化鎵 (GaAs)。在光學領域主要用作光源和雷射中的放大介質。2. II-VI-半導體量子點：由過渡金屬鋅，鎘和氧，硫，硒，碲元素組成。II-VI 半導體量子點的代表是硒化鎘 (CdSe) 和碲化鎘 (CdTe) 和已經以微米和奈米顆粒的形式廣泛使用的氧化鋅 (ZnO)。由於其出色的螢光特性，II-VI 半導體材料被用於電子元件，光學，太陽能電池和生物醫學。例如硒化鎘量子點已被應用於 LED 照明和顯示器中。3. 矽量子點，雖然矽量子點的發展不如 III-V 和 II-VI 半導體。但其具有整合至當今矽積體電路的相容性，例如作為光學晶片，處理器，光學感測器或太陽能電池。

4. 三維奈米材料

三維奈米材料的特色除了高比表面積外，還有高結構穩定性與電荷傳輸特性，過去 10 年中許多新型三維奈米材料，例如樹枝狀結構、奈米線圈、奈米錐陣列、奈米花的合成方法被開發出來。如前述奈米材料的行為很大程度上取決於尺寸，形狀和形態，因此，合成具有可控結構和形態的三維奈米材料也具有重要意義。此外，三維奈米材料由於其在催化，磁性材料和電池電極材料領域的廣泛應用而成為重要材料。此外三維奈米材料因為具有更高的比表面積，並在有限空間內為反應分子提供足夠活性點，例如常用於電化學工業的鉑海綿電極就是以 10 nm 以下的黑鉑奈米粒子製成的，可用於吸附大量氣體如氫氣或氧氣，可作為許多氣體反應中的催化劑，如銨的氧化。也可用於點燃可燃性氣體。另一方面，這種具有三維孔隙的奈米材料具有更好的分子傳輸性質，可用於製作分子篩，也適合用於二次電池的電極材料可降低了電解質的擴散阻力同時也增強了離子傳輸的便利性。而如前述三維奈米結構型式多達 16 種，以一維或二維材料為結構單元的二維陣列也歸類為三維奈米結構，因此不在此逐一介紹。

5. 一維奈米材料

5.1. 一維奈米材料種類

其中，一維奈米結構定義其截面寬度小於 100 奈米，如奈米線、奈米管和奈米柱都是非常吸引人的奈米材料。其由於擁有高的長寬比與大的比表面積，因此有助於能量的傳輸與增加感測面積。這些奈米結構已廣泛應用於場發射元件、太陽能電池、氣體感測器、熱電元件等。一維奈米材料較為人所知如 1991 年飯島臣男博士所發現的奈米碳管，其具備有質輕與高強度的特點，經過適度的改變碳原子的順序，還可擁有導體或半導體的特性。其他一維奈米材料依據其材料性質可分為金屬奈米線與半導體奈米線，純金屬型態的奈米線型材料如金、銀、鉑等，在未來可以進一步的開發成為積體電路的內部連接、電子場發射器、與探針等用途，後者則可用於研製多種電子元件，應用潛力極大。以下將介紹幾種奈米線之元件應用。

5.2. 一維奈米材料應用

奈米線電晶體

電子產品是由許多元件組成的，金屬－氧化物－半導體場效電晶體(MOSFET)具有只有在電晶體需要切換啟動與關閉時才需消耗能量的優點，因此非常節省能耗且發熱量少，是最基礎而最常用的半導體元件。如圖二(A)所示，MOS 場效電晶體具有三個端點，分別為源極(Source)、閘極(Gate)和汲極(Drain)。其中在源極和汲極之間的區域為通道(Channel)，所使用的材料為半導體材料如矽這種具有調變電阻的特性。透過改變施加在閘極和源極之間的電場大小，可控制在通道上的半導體材料的導電性，並根據流過通道的電流大小決定開關狀態使得電晶體具有開關的功能。

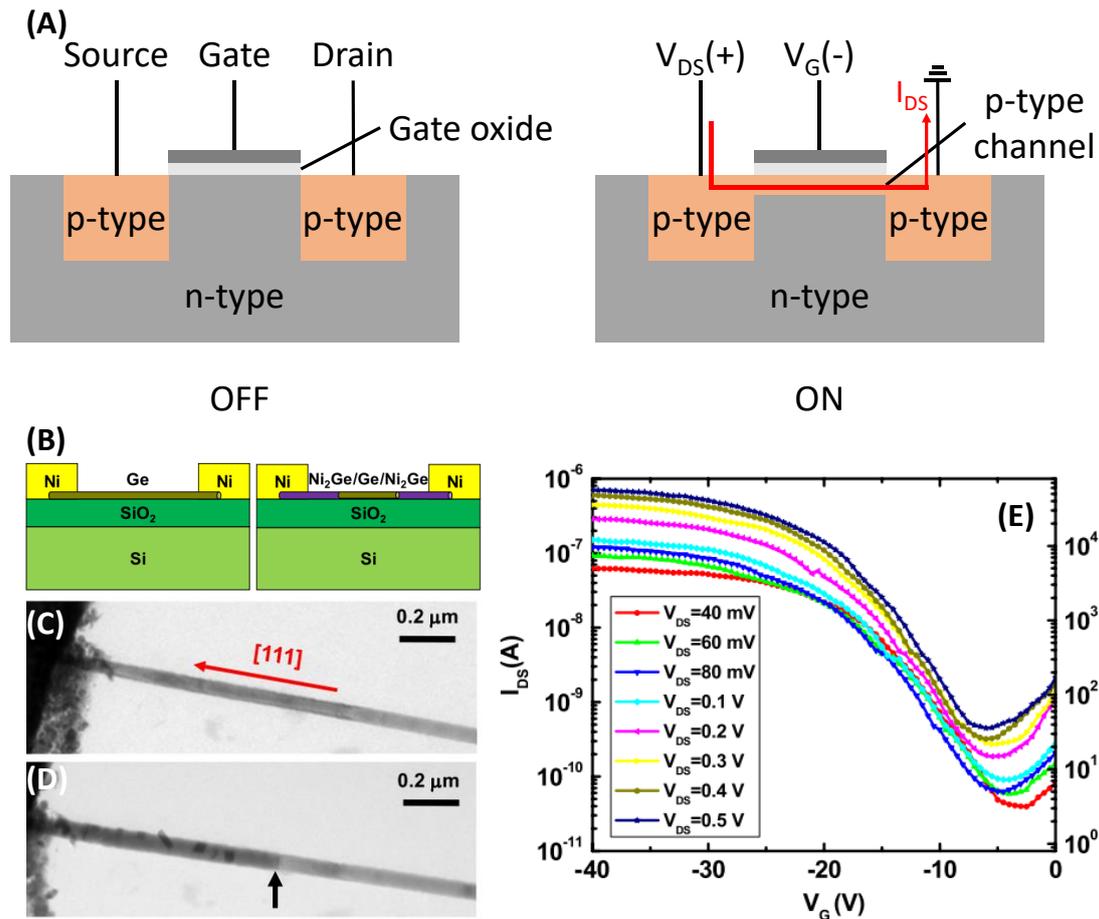
根據半導體產業發展趨勢的「摩爾定律」，電晶體元件每過 18 個月元件的尺寸大小會縮減為原本的一半。在元件尺寸微縮的發展下，單位面積的電晶體個數

會以倍數增加，來進一步達到降低單位製作成本的目標；。在製作上實際執行的方式是在元件的長度和寬度兩個方向縮短為原本的 0.7 倍，以達到元件的尺寸大小縮減為原本一半的目標。但隨著元件微縮持續進展下，在製作上開始出現了許多原本在大尺寸不會遇到的問題和挑戰，。其中之一就在於通道材料的選擇。

半導體元件中的材料最常用的就是矽。因此，由於製程相容性，矽奈米線為 IV 族一維半導體中最廣泛研究的材料。就結構而言由於奈米線本身體積小，在作為電晶體的通道層時，可以減少源極與汲極間的貫穿漏電流，能有效抑制短通道效應，因此閘極可更有效地控制通道，適合作為高性能的場效電晶體。IV 族一維半導體除了矽之外，高電洞遷移率的 Ge 奈米線可以做為輔助 Si 的半導體材料，因為 Ge 具有比 Si 要高的電子與電洞遷移率。使用高電洞遷移率的 Ge 奈米線的電晶體即可在更低電壓下被快速驅動，提升晶片效能與省電效益，已被視為產業明日之星。

除了通道本身需要高的遷移率之外，接觸電極與通道之間也需要形成良好的歐姆接觸才行，而實際上接觸電極與半導體界面間形成穩定歐姆接觸是製程上的關鍵。現今在金屬矽化物與鍺化物之中又以鎳化矽與鎳化鍺具有相對高的導電率以及良好的熱力學性質，經常用來作為 MOS 的接觸電極，。因此已有許多關於金屬電極擴散至 Si 奈米線中形成 Si 金屬化合物與 Si 奈米線的異質結構的研究。在 Ge 奈米線方面，藉由擴散形成之 $\text{Ni}_2\text{Ge}/\text{Ge}/\text{Ni}_2\text{Ge}$ 奈米線異質結構中， Ni_2Ge 與 Ge 之間形成的原子級平整界面可提升奈米元件的性質，使費米能階在界面被固定的效應能夠最小化，使異質結構奈米線展現良好的電流傳輸特性。2010 年 Tang 等人示範了在 Ni 擴散到 Ge 奈米線的製程應用於 FET 元件上如圖二(B-E)所示。

(2) 實驗中藉由快速升溫退火可容易地將剩餘未反應的 Ge 奈米線區域控制到小於 $1 \mu\text{m}$ ，其可以用作 Ge 奈米線 FET 的通道。然而與 Si 相比，Ge 奈米線並沒有像 SiO_2 那樣高品質的氧化層，Si 仍藉著其幾乎完美的 Si 與 SiO_2 之間的界面，目前仍是積體電路中最主要的半導體材料。在鍺化物/鍺/鍺化物奈米線異質結構的退火過程中觀察到鍺化物奈米顆粒的偏析將劣化奈米線的導通。經過大量實驗，發現藉由 ALD 鍍製於其上之 Al_2O_3 層有可效地防止了 Ge 奈米線在退火過程中斷裂，同時，有效的鈍化了 Ge 奈米線表面，最大幅減少了懸鍵，提升了奈米線電晶體之性能。如此展現用 Ge 奈米線的元件仍具發展潛力的可能性。

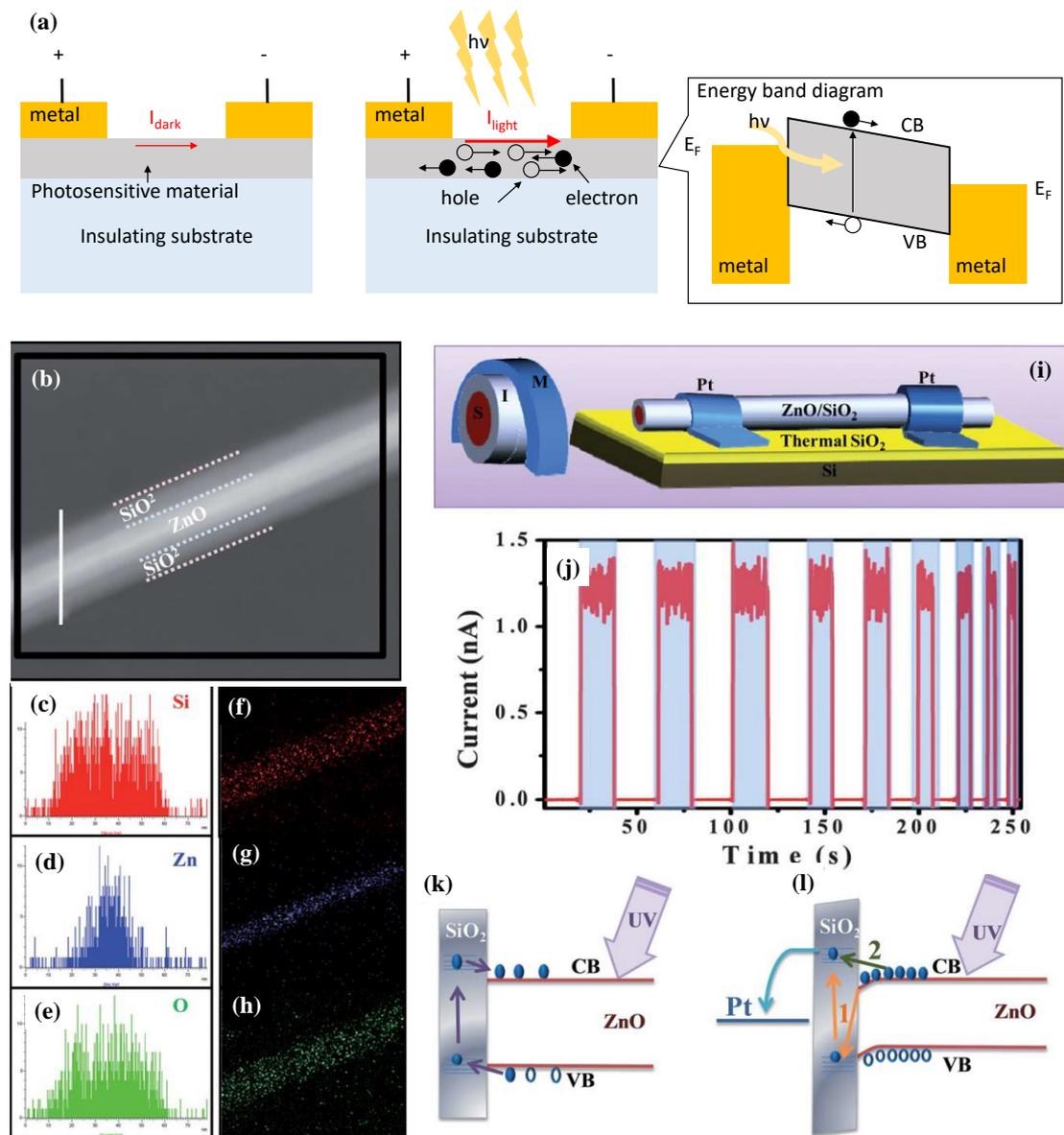


圖二、(A)p-MOSFET 運作示意圖。(B)利用擴散形成之 $Ni_2Ge/Ge/Ni_2Ge$ 奈米線異質結構之示意圖。500°C 退火(C)前、(D)後之穿透式電子顯微鏡影像(箭頭處為 Ni_2Ge/Ge 之界面)，(E)退火後之 FET 之 $I_{DS}-V_G$ 特性圖。(2)

奈米光感測元件

圖三(a)說明光敏電阻作為光感測元件的結構和運作原理，光敏電阻的元件結構為光敏電阻材料鍍於絕緣的基板上並使光可以直接照在材料上，再於兩端再鍍上金屬電極。光敏電阻的運作原理就是光電導效應，也就是材料經由本徵吸收或雜質吸收入射光能量後所產生可移動的電子電洞對於導帶(Conduction band, CB)和價帶(Valence band, VB)，進而增加材料電導率的現象，利用這個特性便可用作光偵測器。而低維度半導體奈米結構由於降低維度的原故，材料有著較高的比表面與量子效應。通過適當的處理程序如連接不同的材料和不同的表面處理程序，可顯著的改善光感測性質。在金屬氧化物的奈米線型結構之中，如氧化銻、氧化鋅、氧化鈦、氧化鎂、氧化錫等最具代表性，其中氧化鋅是一多功能半導體材料，由於其獨特的性質，如寬的直接帶隙、生物相容性、壓電性和光電導率，在電子、光電子、壓電和生物技術的各個領域具有機高的應用潛力。由上一節可知半導體奈米線可藉覆蓋氧化物提升結構穩定性與改變表面缺陷態，於 2012 年 Afsal 等人示範了 ZnO/SiO_2 殼核奈米線作為一光感測元件。(3)研究發現 ZnO/SiO_2 界面附近

的二氧化矽層上可能存在不同的缺陷能階，SiO₂界面中的這些多能階缺陷態可能有助於分別增強導帶性和價帶中的光電子和電洞濃度。例如 ZnO 的價帶中的電子可能首先被激發到 SiO₂的較低缺陷能態，再透過躍遷至 SiO₂的更高的多種能態中再遷移到 ZnO 的導帶中(在圖三(k)中的描繪為路徑 1)。這種通過多種缺陷態躍遷的電子可能會增強價電子向其導帶的躍遷機率，從而導致電子-電洞對的大幅增加。通過多電子躍遷的過渡方式，使電子-電洞對增加，導致導電度提升，藉由這種機制可作為高靈敏度光電感測器或光開關。

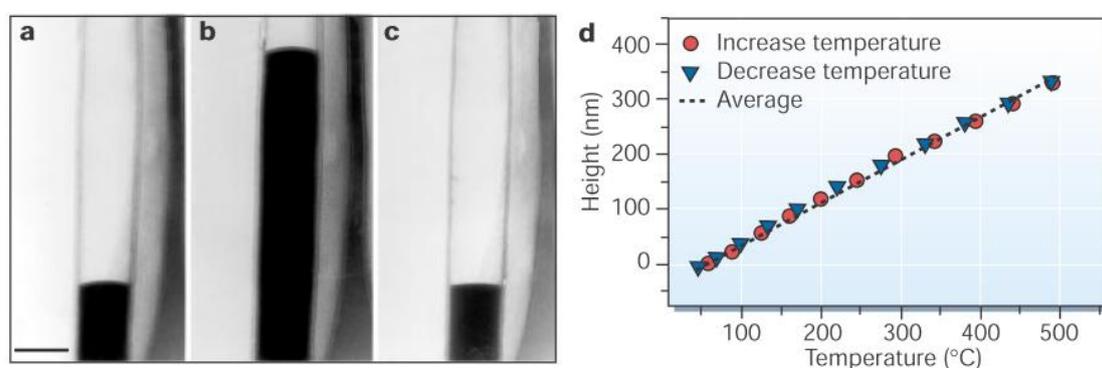


圖三、(a)半導體光感應元件結構與光感應機制圖(b)ZnO/SiO₂ 殼核奈米線之穿透式電子顯微鏡影像(白線長為 80 nm)。 (c-h)EDS 之 Si、Zn、O 元素線性分布與映像圖。 (i)ZnO/SiO₂ 殼核奈米線應用於光感測器之元件結構圖與其(j)元件之光電流對時間之響應。(k)多重電子躍遷之示意圖。(k)在順偏下與電極之能帶結構式意圖。

(3)

奈米溫度計

位於日本筑波國家材料科學研究所的 Yihica Gao 及 Yoshio Bando 設計了世界上最小的、由單一碳奈米管構成的奈米溫度計(nanothermometer)。(4)他們發現當奈米碳管充滿鎘(Ga)，由於鎘的熔點為 29.8°C，使它很適合作為溫度計中的流體，與水銀相似，鎘會隨溫度增加而膨脹，如圖四所示，其體積在攝氏 50 度到 500 度間會隨著溫度呈線性變化，故當溫度升高時，鎘在碳管中也上升，可藉鎘的體積改變量即可以推測溫度的變化。由於它實在太微小其長度 10 微米，直徑則僅為 75 奈米，所以只能用高倍數電子顯微鏡來讀取刻度。而奈米溫度計非常敏感，因此可以量測到一小群的分子互相反應時的溫度變化，當然奈米溫度計需要用到高功率的電子顯微鏡來觀測。Bando 認為此種奈米溫度計可以應用在醫學工程研究上，例如更精確的研究雷射如何燒穿皮膚以及其他的身體組織。



圖四、(a-c)Ga 在奈米碳管中溫度為(a)58°C、(b)490°C與(c)45°C之液面變化情形。(d)液面高度隨溫度變化之圖形。(4)

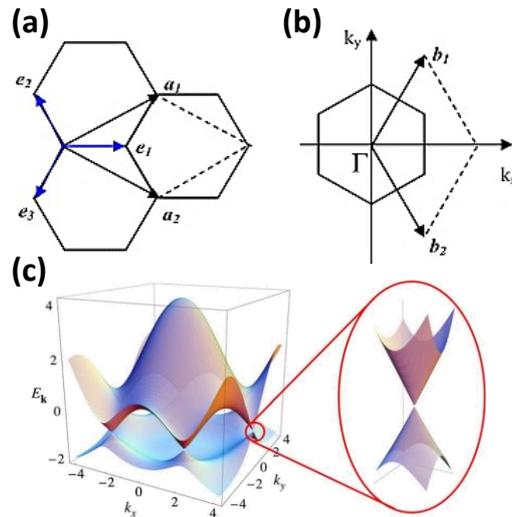
6. 二維奈米材料

本節所指的二維材料為僅具有原子層厚度的物質。在這些二維材料中，電子可於平面方向自由移動，垂直方向則由於量子效應而受侷限，因此二維材料的電性與本身塊材大相逕庭，除電性外，二維材料其獨特的物理特性也極具應用潛力。

6.1. 二維奈米材料種類

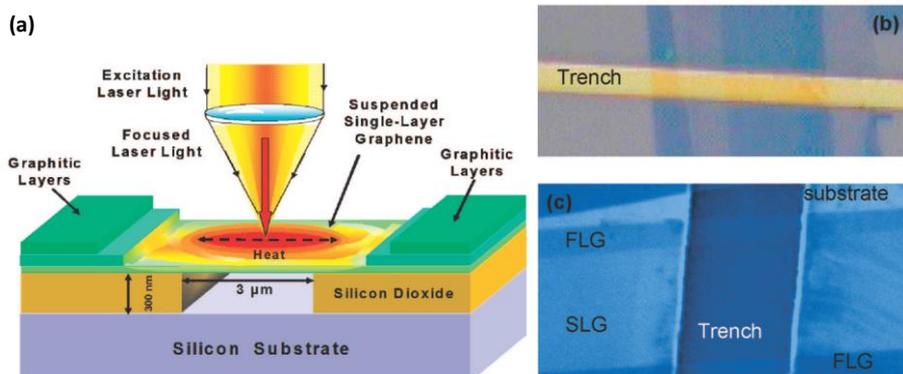
石墨烯

石墨烯定義為二維平面單層石墨結構，每層石墨烯結構的間距為 0.335 nm，天然石墨是由一層層按蜂窩狀排列的平面碳原子堆疊而成的，層間作用力較弱，很容易互相剝離，形成薄薄的石墨片。當把石墨片一層層剝離到只有一個碳原子厚度的單層後，就是石墨烯。石墨烯的晶體結構中，碳原子間以 sp^2 混成軌域，共價鍵鍵角夾約 120° ，沿著二維平面延展形成六角(蜂巢狀)結構如圖五(a)所示。由於單層原子層的特性，石墨烯的穿透率可達 97.7%，而雙層石墨烯穿透率也可達 95.4%，每層石墨烯約會造成 2.3%的穿透率下降。



圖五、(a)石墨烯晶格與(b)其倒置晶格；(c)石墨烯之電子能帶圖，上部與下部曲面分別為導帶與價帶，而兩者的交叉點為狄拉克點(Dirac point)。(5)

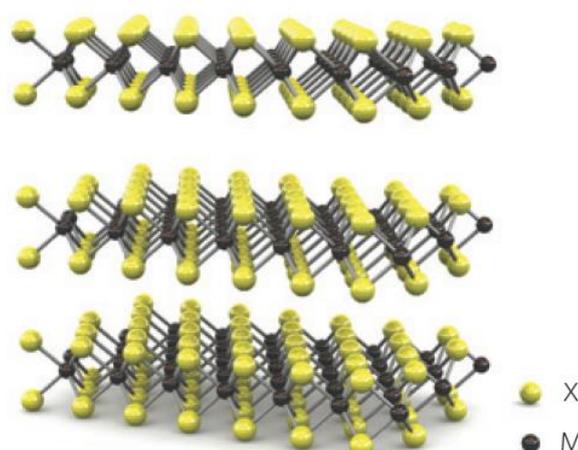
電性部分，石墨烯電阻率只有 $10^{-6} \Omega\text{-cm}$ ，比銅 ($1.7 \times 10^{-6} \Omega\text{-cm}$) 或銀 ($1.59 \times 10^{-6} \Omega\text{-cm}$) 更低，是目前發現電阻率最小、導電性最佳的物質。其電子遷移率比現存的任何導體都來得快，達到光速的三百分之一，遠遠超過在一般導體中的運動速度，與相對論中所謂的中微子 (neutrino) 非常相似。電子遷移率可達 $2 \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 。由於熱可藉自由電子傳遞，故有較高電傳導率的材料通常有較高的熱傳導率，例如銀、銅、金、鐵的熱傳導率在室溫下各為 429 W/mK, 401 W/mK, 310 W/mK, 及 16 W/mK。第一個單層石墨烯的熱傳導實驗由 Balandin 等人發表，(6)如圖六所示。共軛焦微米拉曼光學量測搭配低功率雷射發熱器，可以量測到石墨烯 G-能帶以及拉曼光譜的變化，其熱傳導率可達 5300 W/mK，因此石墨烯被認為適合解決目前 LED 照明和許多消費性電子裝置例如智慧型手機、電腦過熱的問題。在機械性質方面，石墨烯堪稱是最強韌的奈米材料，其機械強度遠高於鋼鐵百倍，其高韌性可以承受拉伸 20% 仍不會斷裂，比重卻僅約鋼鐵的四分之一。



圖六、(a)以共軛聚焦雷射(波長 488 nm)產生局部熱源以量測懸空石墨烯之熱導率之示意圖；(b)不同寬度之石墨烯橫跨於元件溝槽之光學顯微鏡影像及其(c)掃描式電子顯微鏡影像。(6)

過渡金屬二硫族化合物

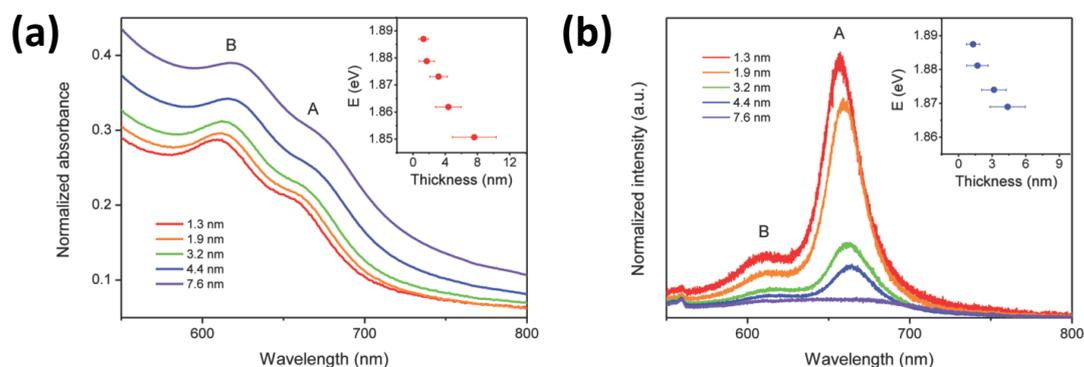
過渡金屬二硫族化合物(TMDC)其化學式可通稱為 MX_2 ，其中 M 為過渡金屬元素(如鉬、鎢等等)，而 X 則為硫族元素(如硫、硒等等)。此類材料也為層狀晶體結構如圖七所示，其晶體結構中的單層 M 原子如三明治結構般的夾在兩層 X 原子之間。由於此類材料在平面上擁有較強的原子鍵結，相較於面與面間較弱的凡德瓦力鍵結，過渡金屬二硫族化合物如同石墨烯一般，可被剝離成原子級、甚至是單層結構厚度的薄層。由於 TMDC 幾乎和石墨烯一樣薄，也有著與石墨烯相當的透明度和柔性。



圖七、 MX_2 材料晶體結構示意圖。(7)

早在 1960 年，科學家便開始研究過渡金屬二硫族化合物的塊材，近年由於奈米科技的進展，可成長出多層或單層的過渡金屬二硫族化合物的製程被發展出來，使其有機會被應用於奈米電子元件上。Ataca 等人利用 DFT 法計算了 Sc-Ni、Nb、Mo、W 這 11 種過渡金屬的單層 TMD 的穩定性，結果表明，其中只有鉬、鎢的 TMD 材料才能形成穩定的、帶隙可觀的半導體，是可用於電子設備的良好材料。另外，鉬、鎢的元素豐度較大，也使得它們能夠以較低成本投入工業生產；此外，單層的過渡金屬二硫族化合物亦顯現出的特殊材料特性，例如在光學性質方面，TMDC 能隙大小會隨著材料層數不同而改變，甚至會從間接能隙變成直接能隙。直接能隙的材料可被應用於 LEDs、太陽能電池、光電探測器和顯示器等領域，其中單層的 MoX_2 和 WX_2 能隙分布從 1.1 電子伏特到 1.9 電子伏特，圖八(a)圖中顯示二硫化鉬的吸收光譜吸收峰位置會隨著厚度增加而有紅位移現象，而圖八(b)為二硫化鉬的光致螢光光譜，擁有直接能隙特性的單層二硫化鉬有 1.9 eV 的發射峰，其他較厚的二硫化鉬則由於間接能隙特性的關係，發射峰有紅位移現

象，且強度也不如單層二硫化鉬。(8)在機械性質方面，Bertolazzi 學者利用原子力顯微鏡研究單層及雙層的二硫化鉬，(9)研究結果指出二硫化鉬在平面上的剛度為 180 N/m，等效於 270 GPa 楊氏係數，表一列出二硫化鉬與其他材料的楊氏係數與破斷強度比較。



圖八、不同厚度的二硫化鉬之(a)吸收光譜及(b)光致螢光光譜。(8)

表一、二硫化鉬與其他材料的楊氏係數及破斷強度比較(9)

材料	楊氏係數(GPa)	破斷強度(GPa)	破斷強度/楊氏係數(%)
ASTM-A514 不銹鋼	205	0.9	0.4
鉬	329	0.5-1.2	0.15-0.36
聚亞醯胺	2.5	0.231	9
PDMS	0.3-0.87	2.24	2.5
KEVLAR®49	112	3	2.6
1L-MoS ₂	270	16-30	6-11
bulk-MoS ₂	238		
WS ₂ nanotubes	152	3.7-16.3	2.4-10
奈米碳管	1000	11-63	1.1-6.3
石墨烯	1000	130	13

6.2. 二維材料製備方法

二維材料的自上而下(top-down)製備方法指的是從相應的塊體材料獲得單層或多層二維材料，最熟悉的方法是用膠帶機械剝離後洗脫。自下而上(bottom-up)製備方法是從分子或原子前驅物組成單層或多層二維材料，最常見的方法是化學氣相沉積(CVD)，其前驅物的濃度和氣壓對產品的厚度、尺寸等品質影響很大。以下將介紹幾種主流的二維材料製程方法。

機械剝離法

2004 年，英國曼徹斯特大學的物理學家安德烈·海姆(Andre Geim)和康斯坦丁·諾沃肖洛夫(Konstantin Novoselov)率先開發機械剝離法。他們使用氧電漿蝕刻 1 mm 厚的高定向熱解石墨 (HOPG)，接著使用光阻液將石墨黏在平台上，並以膠帶重複剝離石墨，最後以丙酮去除平台上的光阻，以矽晶片將石墨烯撈起，完成基板轉移，所製得之石墨烯如圖九(a-b)所示。此方法一提出，即在學術界引起一股製備及探討石墨烯性質的風潮，更取得 2010 年諾貝爾物理獎，(10)由於此方法是最簡便也是最快速的合成二維材料的方法，在剝離過程中只依靠剪切力而沒有用到其他的化學試劑，從而使原材料晶體的完整結構得到保留。爾後以機械剝離法製備過渡金屬二硫族化合物亦相繼被研發出來。但是，這種製備方法常常得到的是多層物，單層比例很小，且使這種方法只適用於實驗室小規模製備而不能在實際工業工程應用中發揮作用。

單晶碳化矽基板成長法

2006 年，加州理工學院的 W. A. deHeer 團隊利用碳化矽(0001)作為石墨烯成長晶面，(11)如圖九(c)所示。先以氫氣蝕刻試片表面，接著在高真空下(約 10⁻¹⁰ torr)以電子撞擊生熱至高溫去除氧化物，同時也可破壞碳與矽的鍵結。當碳化矽表層之矽原子受熱蒸發後，剩餘的碳原子相互鍵結形成石墨；然而，由於碳化矽以及石墨烯之間具有高強度共價鍵，不易將石墨烯轉移至其他基板上，在應用上備受侷限。另外此法使用之碳化矽基板較為昂貴，不利商業發展。

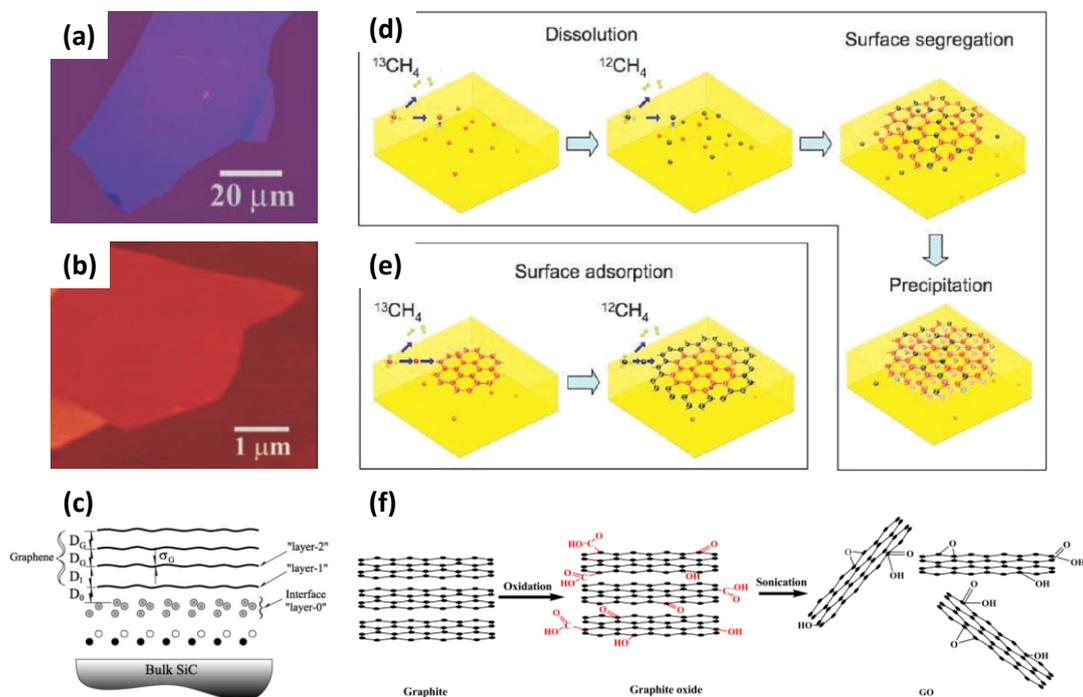
化學氣相沉積法

化學氣相沉積法在成長石墨烯的情況為將基板置入高溫環境下，通入含碳前驅物並在高溫下裂解，產生的碳原子會沉積於基板上形成石墨烯。一般以化學氣相沉積法產生石墨烯的機制可分為自限成長與析出成長，如圖九(d-e)所示。若是基板與碳可互溶，在高溫時裂解之碳原子可以擴散進入基板內形成固溶體。當溫度降低時，由於基板對碳的溶解度也相對較低，因此部分碳原子會析出於表面而形成石墨烯，此即為析出成長，常見基板為鎳。另外，若選擇之基板與碳在高溫時不互相固溶，受到基板表面催化裂解後的碳原子不易擴散進入基板中，只會於基板表面沉積。當基板表面佈滿碳原子後，後續的碳氫氣體因無法碰觸到具催化功能的基板，因此也無法裂解沉積。此為自限成長，常見基板為銅。這種方法的最大優點是可以生產比較純的單層或寡層的材料，而不會有較多厚層的副產品。而在成長 TMDC 的情況下，以 MoS₂ 薄膜為例：將不同的鉬、硫前體如 MoO₃(或 MoCl₅)和硫粉，或同時是鉬、硫前體的(NH₄)₂MoS₄等，加熱形成蒸氣後在 MoS₂ 便可在基板上沉積。

氧化石墨烯還原法

Benjamin C. Brodie 於 1859 年發現了氧及氫打斷碳的 sp² 鍵結，並與碳鍵結在

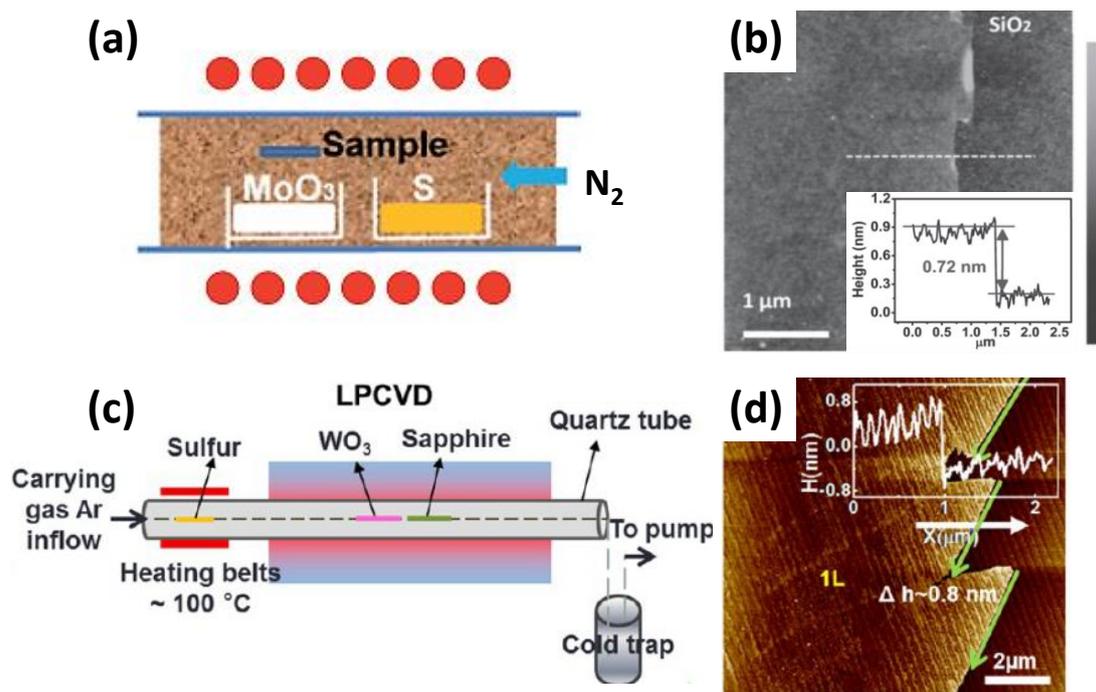
一起，成為廣為人知的氧化石墨烯。(12)這些氧、氫及氫氧基破壞了石墨晶格的對稱性並使石墨層間產生了額外的電子極化特性，當層與層間的排斥力過大，石墨層即會傾向分離成單層薄片，如圖九(f)所示。(13)最常用來製備連續大面積的氧化石墨烯薄膜包含旋塗法(Spin coating)、滴落塗佈法(Drop casting)以及溶劑誘導析出法(Solvent-induced precipitation)。在溶劑誘導析出法中，玻璃基板(或石英基板)先以食人魚溶液清洗，接著以 3-氨基丙基三乙氧基矽烷處理，提供合適的正電荷散佈並黏住最接近的氧化石墨烯，第二層以上的氧化石墨烯則以超音波共振移除，使得基板上只剩下單層氧化石墨烯。得到單層氧化石墨烯後，接著使用還原法除去氧化石墨烯上的氫、氧等鍵結即可得到石墨烯。而最常見的還原法即為熱驅動還原(Thermal Drive Reduction)，使用高溫(高於 1000°C)伴隨著氫氣、氬氣或是氦氣進行退火。由於氧化石墨烯薄膜在快速加熱時易藉由高壓氣化氧化石墨烯中的含氧官能基，進而裂解還原成石墨烯。以這個方法製備而成的石墨烯一般稱為還原氧化石墨烯(Reduce Graphene Oxide, r-GO)。此外，部分還原劑可以降低退火溫度並進一步減少還原氧化石墨烯中的 C/O 比。H. A. Becerril et al.使用水合聯胺(Hydrazine Monohydrate)蒸氣在 40°C 持續 18 小時還原出 30 nm 厚的氧化石墨烯，接著將薄膜放置於純氫環境加熱至 400°C 持續 3 小時，以此法製備之還原氧化石墨烯品質與一般在 1100°C 下退火之還原氧化石墨烯品質不相上下。然而化學物品殘留以及產生石墨烯的品質對於石墨烯的電性表現仍為一大隱憂。(14)



圖九、(a-b)以機械剝離法製備之石墨烯(a)照片與(b)原子力顯微鏡影像；(10)(c)以碳化矽基板製備磊晶石墨烯之示意圖；(11)(d-e)以化學氣相沉積法製備石墨烯之(d)析出成長與(e)自限成長機制示意圖；(15)(f)以氧化石墨層裂解製備氧化石墨烯之示意圖。(13)

過渡金屬及金屬氧化物硫、硒化法

2012 年，Yongjie Zhan 團隊先將幾奈米厚的鉬金屬先行鍍覆於二氧化矽基板上作為前驅物，接著在 750°C 時通入硫蒸氣，使硫與鉬反應成單層二硫化鉬。(16) 同年 Lee, Y. H. 研究團隊已成功研發出一種利用鉬氧化物取代鉬金屬與硫粉末之間的氣相反應，來合成大面積二硫化鉬單層片狀結構的方法。(17) 如圖十(a-b)所示，前驅物為 MoO_3 及硫的粉末，加熱過程中，易揮發的 MoO_{3-x} 與硫蒸氣產生反應，在基板上生成層狀 MoS_2 使成長二硫化鉬的製程溫度可降至 650°C。然而，利用這個方法要將基板完全覆蓋 MoS_2 為一項挑戰。隔年，Yu Zhang 團隊也發表了以低壓化學氣相沉積法，(18) 如圖十(c-d)所示，藉由使三氧化鎢與硫反應，製備單層厚度之二硫化鎢於藍寶石基板上。藉由調整製程溫度或是氣體源與基板間的距離，可以有效控制二硫化鎢的表面覆蓋率以及厚度。後續也有許多利用金屬氧化物硫化或硒化來製備單層大面積二維材料的研究，如將 WO_3 硫化與硒化而得 WS_2 與 WSe_2 。不過由於上述方法之反應溫度仍需高達 500°C 以上，如何降低製程溫度則為現今必須探討的問題，其它低溫製程值得更深入的研究。

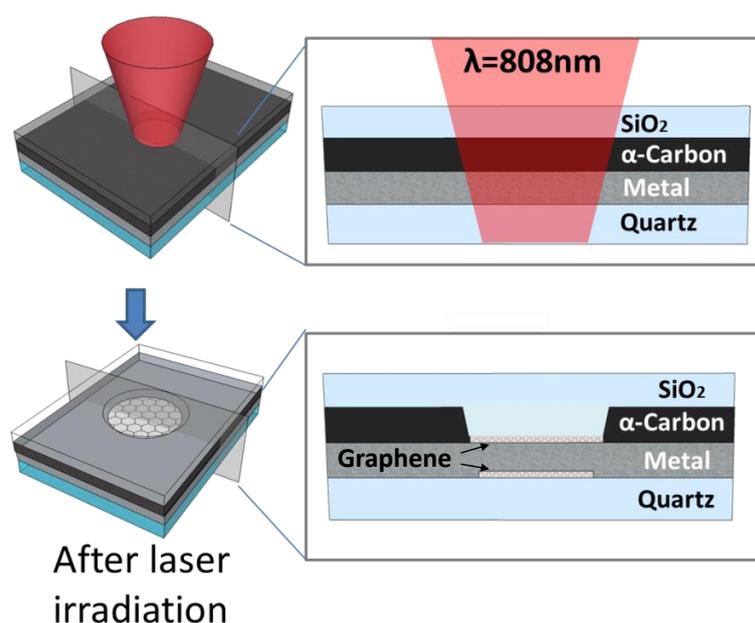


圖十、(a)以化學氣相沉積法製備二硫化鉬之示意圖與(b)所合成之 0.72 nm 厚之二硫化鉬原子力顯微鏡影像；(17)(c)以低壓化學氣相沉積法製備二硫化鎢之示意圖與(d)所合成之 0.8 nm 厚之二硫化鎢之原子力顯微鏡影像。(18)

雷射成長法

化學氣相沉積法的主要缺點為需要轉移基板的步驟，故限用於特定基板，且轉移步驟常有化學物殘留以致影響材料性質，故需尋找新的方法來克服此瓶頸。Henry, M. 等人利用雷射當作加熱源，照射在特定層狀結構上，可成功克服此項缺

陷。(19)藉控制雷射源的強度、雷射的照射時間與前驅物薄膜度，可以控制二維材料成長的層數。如圖十一所示。最底層為石英基板。第一層為鎳金屬層，主要功能為吸收雷射的熱源，使試片得以有效提高溫度，並同時作為金屬催化劑使二維材料成長於此層的表面。第二層為非晶碳前驅物，提供成長石墨烯所需之碳源。第三層為二氧化矽保護層，以隔絕金屬層與空氣接觸防止高溫下氧化。在雷射照射後，鎳金屬層吸收後提高溫度，對碳有較高的溶解度，以致碳可擴散進鎳層。雷射關閉後，溫度下降，此時鎳對碳的溶解度下降，其內部的碳在鎳的兩邊表面析出成石墨烯。雷射成長二維材料之優勢為可透過不同的材料選擇，控制雷射的輸出功率，得到品質良好的二維材料；此外可進一步利用傳統微影製程得到不同的金屬層或前驅物的厚度，得到不同層數的二維材料，此方式可獲得高解析度的二維材料圖象，可用於製備各式電子及光電元件。



圖十一、以雷射成長石墨烯之示意圖。(19)

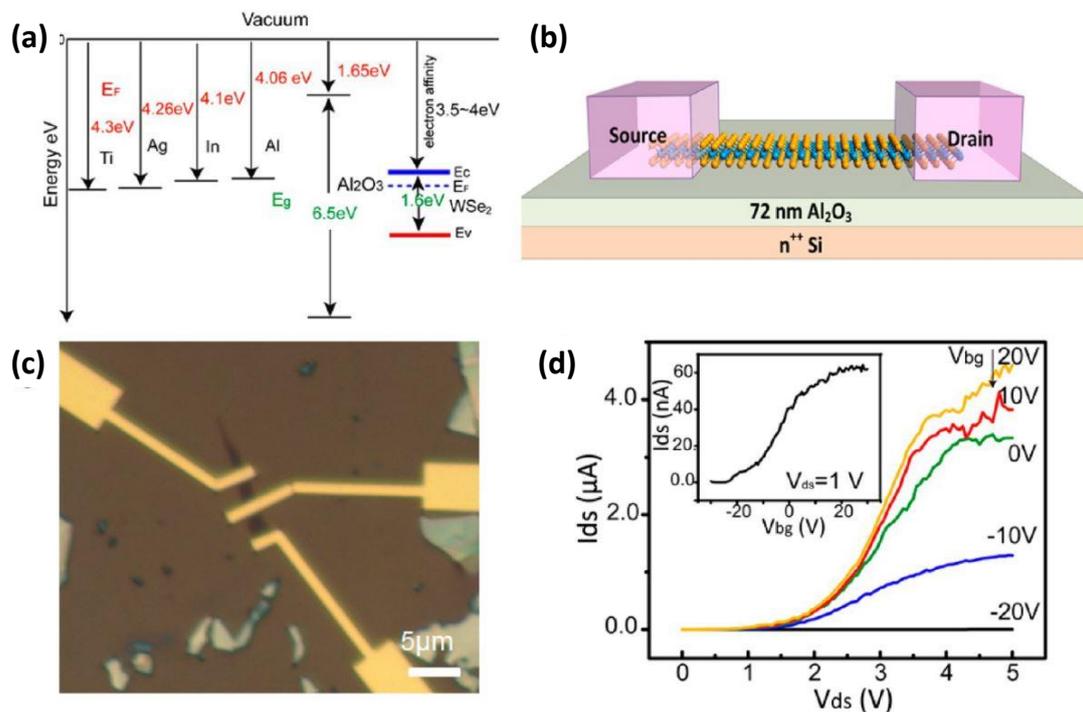
6.3. 二維材料之應用

如前述二維材料如石墨烯因其獨特物理性質可被應用於電子科技、網路通訊、潔淨能源、生物醫學、航太軍事、複合材料以及智慧家居等諸多領域。另一方面「超越石墨烯」的 TMDC 也以驚人的速度發展，TMDC 可通過各種物理化學手段進行修飾，可以獲得與石墨烯或相似或不同的性能。這些修飾後的材料擁有高比表面積、出色的光學和電學特性和多功能性，具有很大的潛在應用價值。以下將介紹幾種二維材料之元件應用。

場效應電晶體

同上節所述，半導體奈米線由於其結構特性可提高閘極之控制性。而二維材料如石墨烯，雖然其具備優異的載子遷移率，但不同於傳統的半導體。石墨烯由

於不具備能隙而無法關閉，此問題限制石墨烯在電晶體中的運用。而二維過渡金屬硫族化合物材料的優勢在於其厚度薄於 1 奈米以下，同樣具有極佳的載子遷移率，且具有能隙使其可做為電晶體之通道。目前已有研究成功利用二硒化鉬和二硒化鎢製作出電晶體。**圖十二(a-d)**為將二維過渡金屬二硫族化合物材料放入電晶體後的示意圖及其電性表現。(20)目前由於較少人能直接合成出高品質的二維材料，目前大多已機械剝離法製備，並利用電子束微影系統做出電極，並進行量測。研究發現到它電流很小，有利於做為低耗能的元件，可延長產品的使用時間，並且又可以減少元件尺寸，未來極具潛力。



圖十二、(a)為有可能成為二硒化鎢電極之材料能帶圖(b)為背向閘極單層二硒化鎢 FET 結構示意圖(c)光學顯微鏡下的元件樣貌與(d) I_{ds} - V_{ds} 電性表現圖，插圖為 $V_{ds}=1$ V 下之 I_{ds} - V_{bg} 特性。(20)

分解水製氫

其主要可分為光催化分解水製氫與光電化學分解水製氫。光催化分解水製氫是藉由太陽能把水分解成氫和氧，一般需借助催化劑來實現。催化劑在吸收光量子能量後形成電子電洞對，其中電洞有較強的氧化能力可將水中的氧氧化為氧氣，而電子可將氫還原為氫氣，故催化劑需使用能隙寬度合適的半導體材料。

目前分解水製氫依然存在許多問題，如大多數光催化劑適用範圍僅僅局限在紫外光區；而少部分適用於可見光區的催化劑普遍存在低活性、光腐蝕、低轉換效率等問題。此外催化劑的性能主要受到活性點密度以及其上反應活性的影響，故催化劑的載子遷移率、比表面積和穩定性都影響反應的效果。因此具有奈米結構的二維材料極可能具有突破瓶頸之潛力。

以 MoS_x 為例，二硫化鉬是商用的加氫脫硫催化劑和固體潤滑劑，但因為塊材二硫化鉬的低活性，若將其作為製氫催化劑於過去不被看好；但近來研究發現，當具有奈米結構的二硫化鉬表現出很強的催化活性，由於二維層狀結構使催化劑具有更大的比表面積，更多暴露在外的活性點；此外，良好的橫向電子遷移率和相對低的成本使二硫化鉬在光催化分解水製氫應用方面極具潛力。

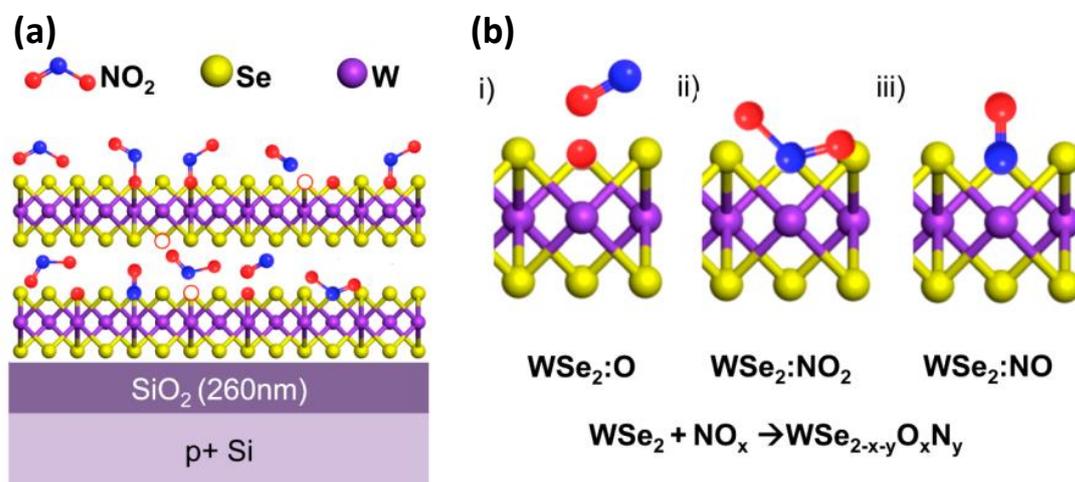
光檢測器

如前述光檢測器的原理即光電導效應，當對未受光之光檢測器施加偏壓可得到初始電流 I ；維持偏壓並同時照光，此時將產生不同的電流值 (I_a)。由於照光後可導電的電子數增加，使 $I_a > I$ ，比較電流大小後可推算出入射光波段。由前所述，二維材料具有極高的載子遷移率，例如石墨烯在常溫下的載子遷移率超過 $15000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ，遠大於矽的載子遷移率 (約為 $60 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)。遷移率越高，產生光電流的反應越快，使得光檢測器的靈敏度越好。石墨烯雖然有良好的載子遷移率，然而由於缺少能隙，難以應用於做為光檢測器的材料。儘管可以透過不同製程，讓石墨烯也產生能隙，但卻會降低其載子遷移率。而過渡金屬二硫族化合物的能隙寬度約為 $1\sim 2 \text{ eV}$ ，使其有潛力成為比石墨烯還要好的光檢測器材料。值得注意的是，一般過渡金屬二硫族化合物塊材其能隙為間接能隙 (indirect band gap)，而過渡金屬二硫族化合物的二維材料，其能隙為直接能隙 (direct band gap)。此能隙的變化不但提升檢測的靈敏度，也提高其轉換效率；此外，二維之過渡金屬二硫族化合物可藉由調整其層數，而改變其能隙寬度 (單層 MoSe_2 能隙寬度為 1.8 eV ，雙層則為 1.65 eV)，也因此可以用於不同光波段的吸收。

氣體檢測器

氣體感測的原理為感測器與待測氣體相互作用下，待測氣體的吸附使其電阻值發生變化進而分析。二維過渡金屬二硫族化合物像是二硫化鉬及二硫化鎢除了具有半導體特性和適當大小的能隙外，其大比表面積的特性使其亦適合做為偵測環境中分子的感測元件。研究指出，二維過渡金屬二硫族化合物表面的缺陷位置有利於氣體的吸附，如圖十三所示。因此懸鍵的存在也是影響氣體感測表現的重要因素之一；而反應的總表面積若能增加，將會有效提高其靈敏度及反應速率。迄今的研究中，多是用金屬氧化物來做為感測器材料，因其表面的氧空隙能有效地與待測氣體分子產生吸附作用，且氣體分子的吸附可降低其總能量。然而此種感測器需要較高的工作溫度，如三氧化鉬的工作溫度需高於 90°C 才有足夠的能量超越反應能障。相反的，以二維過渡金屬二硫族化合物為材料的感測器則可在室溫下進行氣體感測，這也是二維過渡金屬二硫族化合物做為感測元件應用的主要原因之一，且其偵測靈敏度目前可達 ppb 等級。儘管過渡金屬二硫族化合物有如此良好的感測特性，目前仍有使用上的限制，像是量測重複性沒有金屬氧化物來得好，是近年來研究團隊需要突破的問題之一。目前用來偵測一氧化氮氣體有 Hai Li 等人以機械剝離法製備出的二硫化鉬，(21) 及 Qiyuan He 等人以液態剝離法

製備出的二硫化鉬皆可達到 ppm 等級的偵測靈敏度；(22)Kangho Lee 等人以硫化濺鍍而得的鉬薄膜(23)及 Bilu Liu 等人以 CVD 方式所製備出的二硫化鉬則可達到 ppb 等級。(24)另外還有 Maria O' Brien 等人以電漿輔助硒化方式製成的二硫化鉬可用以偵測氨氣，且其靈敏度可達到 1.4 ppm。(25)



圖十三、(a) NO_x 化學吸附於二硒化鉬之過程示意圖(b)硒空缺與不同原子作用之 NO_x 化學吸附機制圖。(26)

7. 結語

隨科技發展，奈米材料已不知不覺應用於生活周遭，例如零維奈米材料中的奈米粒子就有氧化鋅防曬霜、二氧化矽花粉症噴劑、二氧化鈦染敏太陽能電池和觸媒電極等，量子點更可作為液晶螢幕顯示器的螢光濾光片，使色域表現更廣，效率更高；零維奈米材料也可作為其他奈米結構單元如形成三維多孔奈米結構、或與其他材料結合形成複合式的奈米材料，未來應用隨新材料的奈米粒子製程技術成熟發展將更為多樣。

而在一維材料奈米線的研究上，許多新的應用原理與概念已被證實，但相關奈米線之製備技術仍未趨完善，尤其再現性是日前各個研發單位積極探討與研究的課題。因此相關研究團隊不斷地提出新穎的奈米線製造概念，冀以簡單製程步驟和成本不高的前提之下，達成高品質的奈米線以及量產化的目標。當今 CMOS 技術步入奈米紀元並逼近物理的極限時，目前最先進的電晶體是 FinFET(鰭式場效電晶體)即可驗證矽奈米線是延續摩爾定律的利器。往後新發展的元件應用如記憶體、感測器等，都可藉半導體奈米線加強元件功能並擴大其應用的領域；綜合來說，藉一維奈米材料的技術已將現今的矽積體電路製程和三五族光電元件製程加以改進與創新，可預期之後一維奈米材料在電學與光學應用的領域內都會有極大的突破與發展。

二維材料的非凡性能正在吸引大量的科學家從事該領域各方向的研究。除了製程方式，研究異質結構的基本理化性質，通過摻雜、官能化等手段直接改變材料的物理化學性質。在石墨烯方面因其良好載子遷移率及二維特性在奈米科技方

面嶄露頭角，在相信未來石墨烯仍會在科學研究上扮演重要的角色。但在製程方面，單層石墨烯之製程費用昂貴，近年來多層石墨烯或石墨烯氧化物也獲得大量青睞，其製作難度相較容易、製作面積較大、成本相對低廉、且容易控制薄片厚度和品質。儘管性質稍不及單層石墨烯，但如此優勢對於需要量產的產業應用上，卻是最有利的選擇。而在元件應用方面，石墨烯的許多相關產品目前尚處在研發和概念機階段，離大規模製造和商業化還有較大距離。隨後發展出之二維之過渡金屬二硫族化合物更因具有直接能隙，在應用方面比起石墨烯更多元。對於日益需求的奈米尺度元件而言，過渡金屬二硫族化合物必能為新一代元件的製程與應用帶來一股旋風。但同樣地，如何便宜地製造均勻、無缺陷的薄層是一大挑戰，若能克服此問題，則有望成為未來產業中的關鍵角色，最終造福於我們的社會。

1. Pokropivny VV, Skorokhod VV. Classification of nanostructures by dimensionality and concept of surface forms engineering in nanomaterial science. *Materials Science and Engineering: C*. 2007;27(5):990-3.
2. Jianshi T, Chiu-Yen W, Faxian X, Augustin JH, Shengyu C, Minsheng W, et al. Single-crystalline Ni₂Ge/Ge/Ni₂Ge nanowire heterostructure transistors. *Nanotechnology*. 2010;21(50):505704.
3. Afsal M, Wang C-Y, Chu L-W, Ouyang H, Chen L-J. Highly sensitive metal-insulator-semiconductor UV photodetectors based on ZnO/SiO₂ core-shell nanowires. *Journal of Materials Chemistry*. 2012;22(17):8420-5.
4. Gao Y, Bando Y. Carbon nanothermometer containing gallium. *Nature*. 2002;415:599.
5. Neto AHC, Guinea F, Peres NMR, Novoselov KS, Geim AK. The electronic properties of graphene. *Reviews of Modern Physics*. 2009;81(1):109-62.
6. Alexander AB, Suchismita G, Wenzhong B, Irene C, Desalegne T, Feng M, et al. Superior thermal conductivity of single-layer graphene. *Nano Letters*. 2008;8(3):902-7.
7. Qing Hua W, Kouros K-Z, Andras K, Jonathan NC, Michael SS. Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides. *Nature Nanotechnology*. 2012;7(11):699-712.
8. Goki E, Hisato Y, Damien V, Takeshi F, Mingwei C, Manish C. Photoluminescence from chemically exfoliated MoS₂. *Nano Letters*. 2011;11(12):5111-6.
9. Simone B, Jacopo B, Andras K. Stretching and breaking of ultrathin MoS₂. *ACS Nano*. 2011;5(12):9703-9.
10. Novoselov KS, Geim AK, Morozov SV, Jiang D, Zhang Y, Dubonos SV, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*. 2004;306(5696):666-9.

11. Hass J, Heer WAd, Conrad EH. The growth and morphology of epitaxial multilayer graphene. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2008;20(32):323202.
12. Brodie BC. On the atomic weight of graphite. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*. 1859;149(0):249-59.
13. Jianchang L, Xiangqiong Z, Tianhui R, Emile van der H. The preparation of graphene oxide and its derivatives and their application in bio-tribological systems. *Lubricants*. 2014;2(3):137-61.
14. Héctor AB, Jie M, Zunfeng L, Randall MS, Zhenan B, Yongsheng C. Evaluation of solution-processed reduced graphene oxide films as transparent conductors. *ACS Nano*. 2008;2(3):463-70.
15. Xuesong L, Weiwei C, Luigi C, Rodney SR. Evolution of graphene growth on Ni and Cu by carbon isotope labeling. *Nano Letters*. 2009;9(12):4268-72.
16. Yongjie Z, Zheng L, Sina N, Pulickel MA, Jun L. Large-area vapor-phase growth and characterization of MoS₂ atomic layers on a SiO₂ substrate. *Small*. 2012;8(7):966-71.
17. Yi-Hsien L, Xin-Quan Z, Wenjing Z, Mu-Tung C, Cheng-Te L, Kai-Di C, et al. Synthesis of large-area MoS₂ atomic layers with chemical vapor deposition. *Advanced Materials*. 2012;24(17):2320-5.
18. Yu Z, Yanfeng Z, Qingqing J, Jing J, Hongtao Y, Jianping S, et al. Controlled growth of high-quality monolayer WS₂ layers on sapphire and imaging its grain boundary. *ACS Nano*. 2013;7(10):8963-71.
19. Henry M, Chih-Chi H, Hung-Chiao L, Yu-Hsian H, Yu-Ze C, Wen-Chun Y, et al. Ultrafast graphene growth on insulators via metal-catalyzed crystallization by a laser irradiation process: from laser selection, thickness control to direct patterned graphene utilizing controlled layer segregation process. *Small*. 2015;11(25):3017-27.
20. Wei L, Jiahao K, Deblina S, Yasin K, Debdeep J, Kaustav B. Role of metal contacts in designing high-performance monolayer n-type WSe₂ field effect transistors. *Nano Letters*. 2013;13(5):1983-90.
21. Li H, Yin Z, He Q, Li H, Huang X, Lu G, et al. Fabrication of single- and multilayer MoS₂ film-based field-effect transistors for sensing NO at room temperature. *Small*. 2012;8(1):63-7.
22. He Q, Zeng Z, Yin Z, Li H, Wu S, Huang X, et al. Fabrication of flexible MoS₂ thin-film transistor arrays for practical gas-sensing applications. *Small*. 2012;8(19):2994-9.
23. Lee K, Gatensby R, McEvoy N, Hallam T, Duesberg GS. High-performance sensors based on molybdenum disulfide thin films. *Advanced Materials*. 2013;25(46):6699-702.
24. Liu B, Chen L, Liu G, Abbas AN, Fathi M, Zhou C. High-performance chemical

sensing using Schottky-contacted chemical vapor deposition grown monolayer MoS₂ transistors. ACS Nano. 2014;8(5):5304-14.

25. O'Brien M, Lee K, Morrish R, Berner NC, McEvoy N, Wolden CA, et al. Plasma assisted synthesis of WS₂ for gas sensing applications. Chemical Physics Letters. 2014;615:6-10.

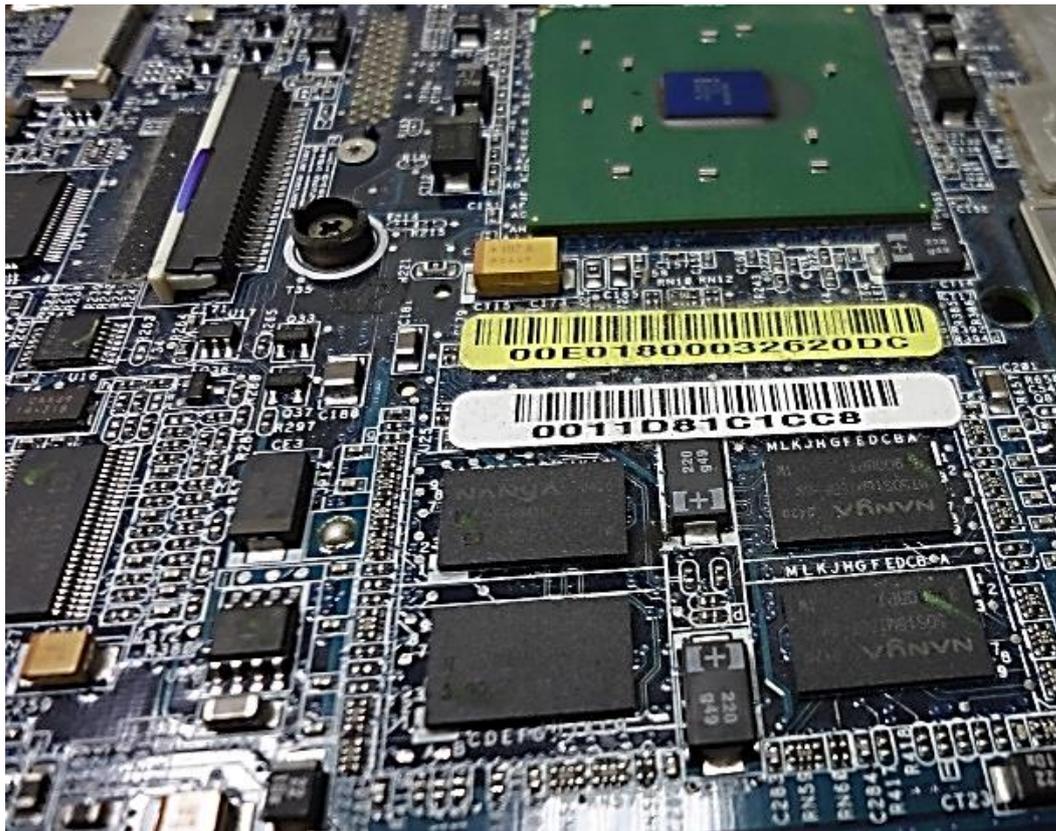
26. Zhao P, Kiriya D, Azcatl A, Zhang C, Tosun M, Liu YS, et al. Air stable p-doping of WSe₂ by covalent functionalization. ACS 2014;8(10):10808-14.

電子材料

林光隆教授 國立成功大學材料科學及工程學系

陳智教授 國立交通大學材料科學與工程學系

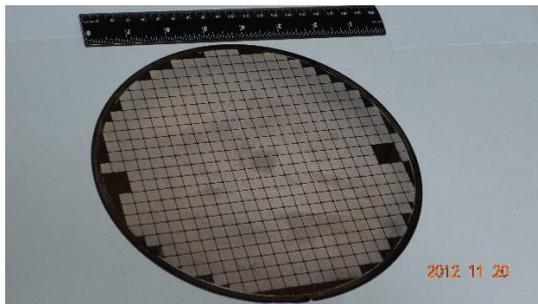
電子材料一詞為電子產品所使用之材料的統稱，電子產品範疇相當廣泛，包括消費性電子產品、電腦通訊產品、光電產品...等，產品的功能與使用環境不一而足，整體產品(例如手機、筆電)是多種元件複雜的組合，圖一是筆電主機板的一隅，大大小小元件型態不一，所使用的電子材料種類繁多，電子材料選擇需考慮能使應用功能(例如通訊、運算、影像...等)充分發揮，以材料電性而言，電子材料可區分為導體、半導體、以及絕緣體材料，若以電子元件功能區分，可分為主動元件與被動元件的材料。主動元件通常以半導體矽為主體材料，於其上結合導體材料製作電晶體以及線路；常見被動元件包括電阻、電感、電容...等；主動元件與被動元件組裝在主機板或印刷電路板上。



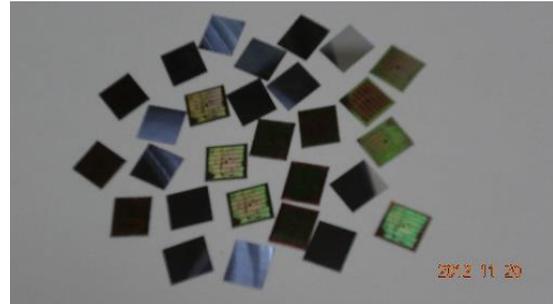
圖一 筆電主機板一隅

1. 電子元件的核心 - 矽晶片

電子產品的核心元件是矽晶片(如 CPU 或是記憶體)，矽(Si)是具有半導體(另一單元敘述)特性的材料，本單元敘述將不包括以矽為主體的半導體材料。整片矽晶圓(圖二)經過相關製程製作為半導體元件之後，裁切成每一單元矽晶片(圖三)，再組合成元件模組。隨著元件功能的不同，有的矽晶片是裸露在元件外面(圖四)，有的是包裹在元件內部(圖五)。



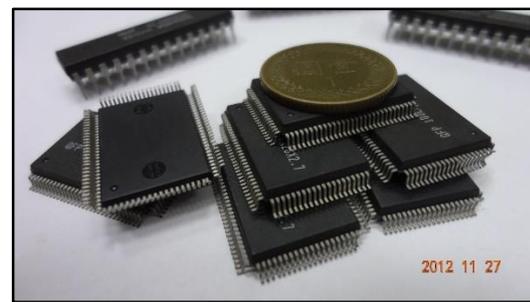
圖二 矽晶圓



圖三 矽晶片



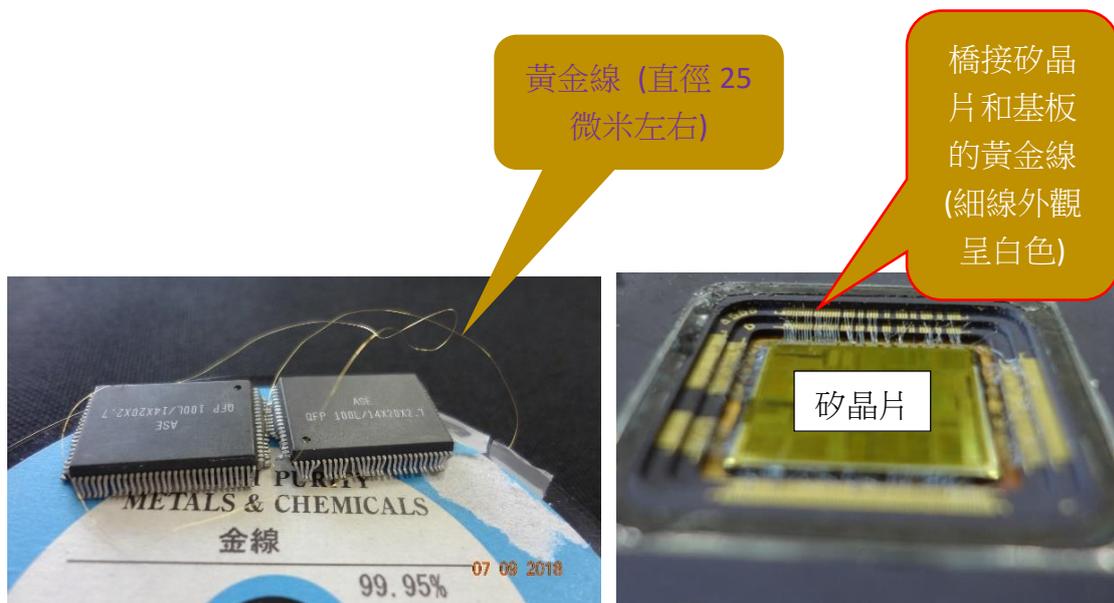
圖四 矽晶片元件/模組(矽晶片裸露在外)



圖五 矽晶片元件(矽晶片包裹在內)

2. 矽晶片接合材料 – 金屬線(黃金、銅、銀等的合金)

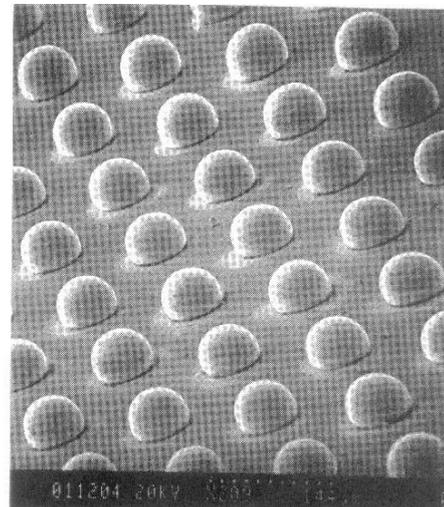
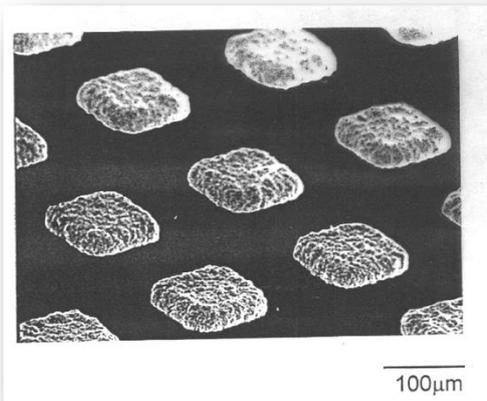
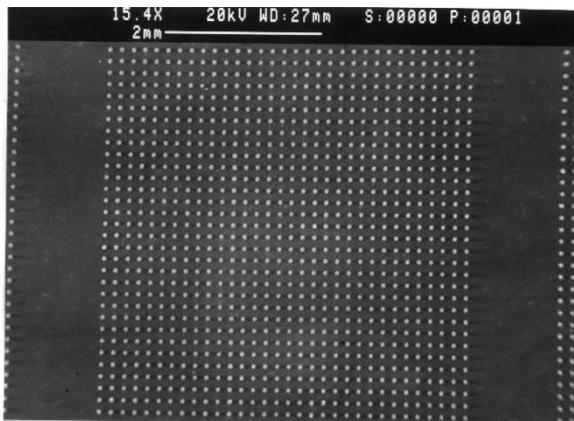
經由半導體製程製作的矽晶片含有眾多的電晶體(transistor)以及線路，電晶體是運算/資料處理的心臟，運算處理之後的訊息(可比喻為養分)必須經由線路(可比喻為心血管)傳輸到主機板(或是較小的基板)上面的其他運算元件或是記憶體，但是矽晶片和主機板或是基板之間必須藉由適當的连接材料橋接。常見的连接材料是黃金線(圖六)、銅線、或是銀線等。



圖六 (左)黃金線 (右)黃金線連接矽晶片和基板

3. 矽晶片接合材料－銲錫凸塊

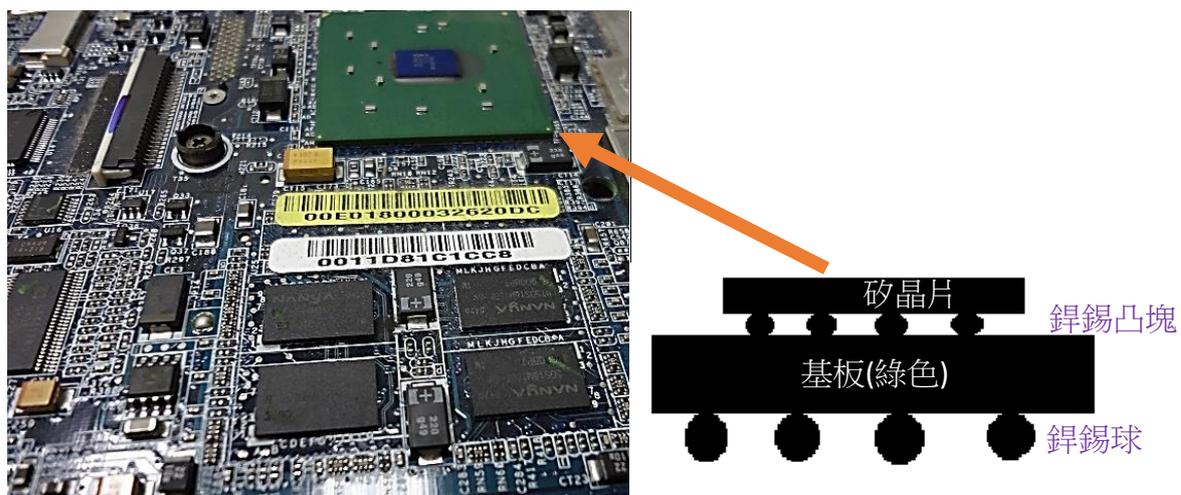
圖四所示肉眼可見的矽晶片使用工業習稱銲錫凸塊接合在基板(綠色方塊)上，如圖八所示，此凸塊常是製作成陣列於矽晶片上，增加導通點，其製作過程是結合曝光、顯影、真空蒸鍍、電鍍/或網印、迴焊等技術，將數十微米直徑尺寸的銲錫圓點製作在矽晶片的電極接點上面，實際上只是一很小的凸點(圖七)。電鍍製程藉由光阻圖案設計，將和錫製成方塊，經過迴焊(高溫熔融製成)之後，表面張力的作用，使此方塊銲錫聚成圓形凸點，俗稱銲錫凸塊。這是目前中高階晶片很重要的接合材料。



圖七 (上圖)製作在矽晶片上的銲錫凸塊陣列 (左圖)電鍍完成的方塊銲錫(右圖)高溫迴焊之後，方塊銲錫形成圓點凸塊

4. 元件(模組)接合材料 – 鉛錫球

如圖八所示，矽晶片(藍色小方塊)以鉛錫凸塊接合在基板之後(綠色基板)，基板則進一步以鉛錫球接合在印刷電路板，鉛錫球(圖九所示)的直徑大約是 0.3 mm，有很多的運算晶片模組或是記憶體模組都是使用鉛錫球接合於印刷電路板，可以大幅節省空間、縮小體積、提升電性。



(錫球接合元件示意圖)

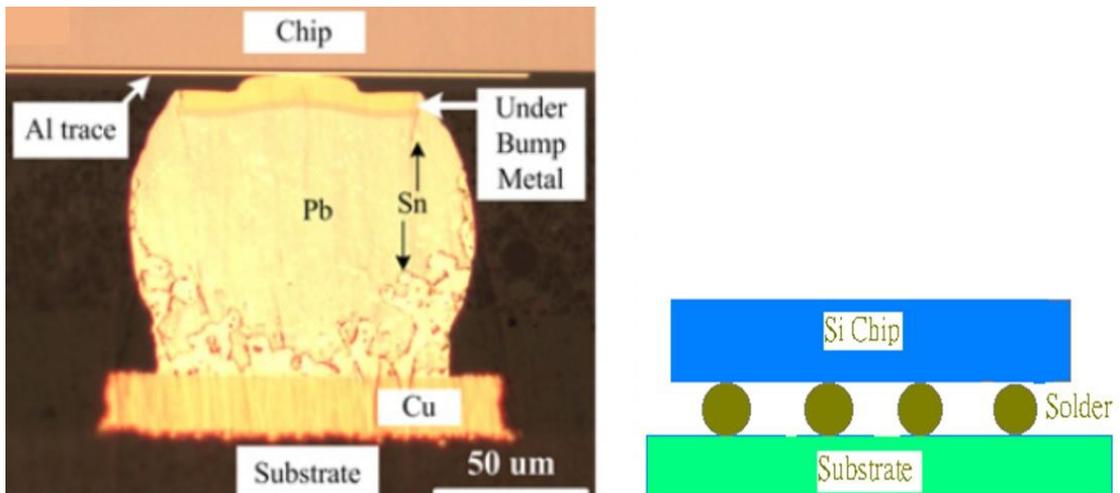
圖八

5. 錒錒合金

錒錒合金通常是指以錒為主要成分的一種合金，例如過去使用的錒-鉛合金，基於環保考量，目前相當大部分的錒鉛系列錒錒合金都已經無鉛化，例如目前大量使用的錒銀銅合金。錒錒合金最主要的用途是作為連接材料，接合矽晶片與基板、元件與主機板等。使用錒錒合金接合的製程，通常涉及將置有矽晶片的基板或是置有元件的主機板經過高溫將錒錒熔融，後續冷卻之後，錒錒固化即將對接的兩單元接合。考量溫度對元件可能造成的損害，通常選用的錒錒合金多屬於具有低熔點(例如 210°C 左右)的合金。錒錒合金為因應電子產品多元化的製程，目前有各種產品包括錒膏、錒球(圖九)、錒線、錒錠(圖九)、錒凸塊(直接製作在矽晶片上，圖十)等。



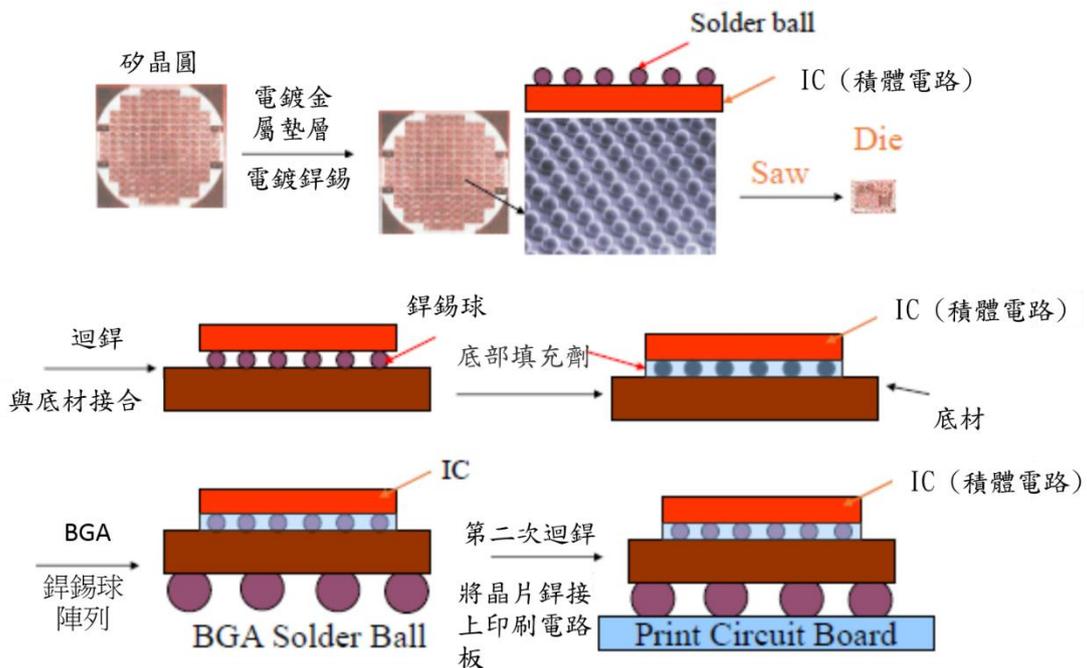
圖九 錒錒錠與錒錒球



圖十 (左圖)錒錒凸塊(solder bump)接合矽晶片(chip)與基板(substrate)；(右圖)接合示意圖。

6. 微電子元件封裝製程與材料

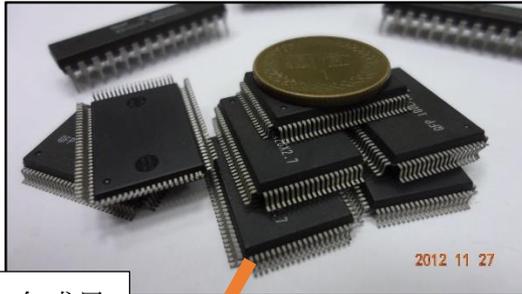
一片晶片從晶圓(Wafer)開始製造,到最後安裝到印刷電路板(print circuit board, PCB)的過程稱之為封裝製程。如圖十一所示(以錫錫凸塊以及錫錫球接合為例),矽晶圓要先經過電鍍金屬墊層再鍍上錫錫,接著將鍍上錫錫的晶圓切割成許多晶片(Die),晶片對準基板後進行迴錫處理(Reflow),這個製程會加熱將錫錫熔化再藉著液態錫錫的表面張力讓晶片與基板底材自動對準,接合後即冷卻將錫錫固化。結束迴錫處理後會在錫錫球間隙填入底部填充劑(Underfill),底部填充劑通常是環氧樹脂,利用毛細作用將之滲入晶片底部後再加熱固化,這個填充劑具有緩衝能力,用來保護錫錫球避免錫錫球在作業過程裂開。到這個階段算是完成第一次封裝,接著再將基板底部布上陣列錫錫球(Ball grid array, BGA)將底材與晶片再加熱一次將陣列錫錫球熔融,再降溫固化接合,接著在印刷電路板上,完成晶片封裝。整體封裝製程使用到半導體(矽晶圓)、導體(金屬墊層、積體電路、和錫)、以及絕緣體(底材、底部填充劑)材料。



圖十一 封裝流程示意圖

7. 元件(模組)接合材料 – 導線架

主機板上面一顆顆的黑色方塊實際上是包裹著矽晶片的元件(圖十二所示)，所包裹的矽晶片是置於導線架(lead frame)上面，導線架的接腳(lead)突出黑色方塊外緣，藉由鉛錫合金與主機板接合，導線架的材料通常是銅合金(接腳數較低者，例如 CA194 合金)或是鐵-鎳合金(接腳數較高者，例如含有 42%鎳的 42 合金-Alloy 42)。



銅合金或是
鐵鎳合金製
作導線架。

(圖十二 矽晶片元件)

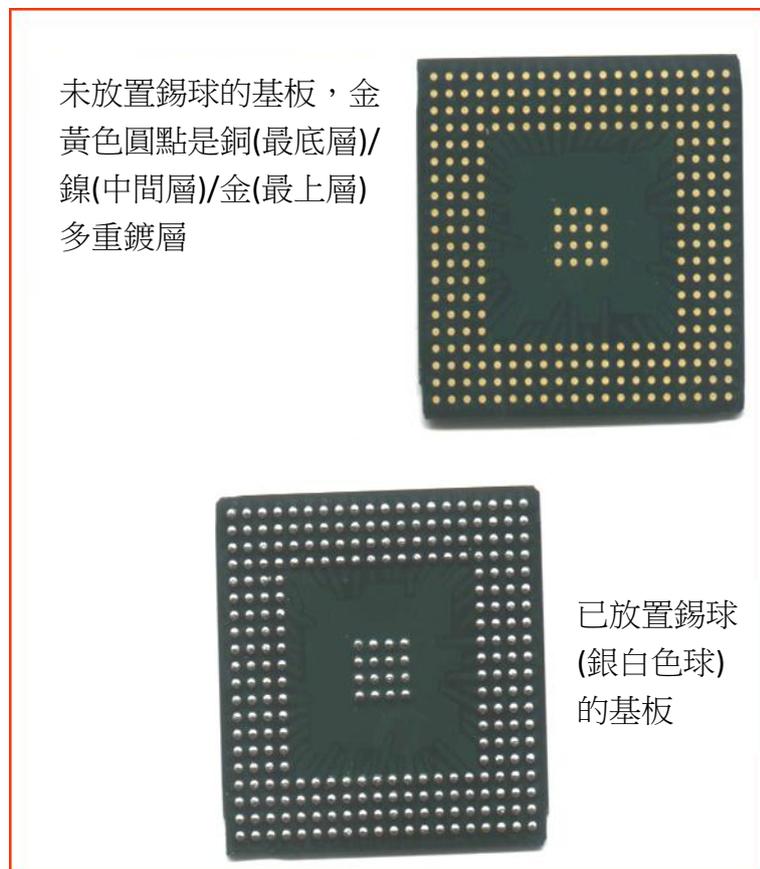


(導線架元件示意圖)



8. 金屬鍍層材料

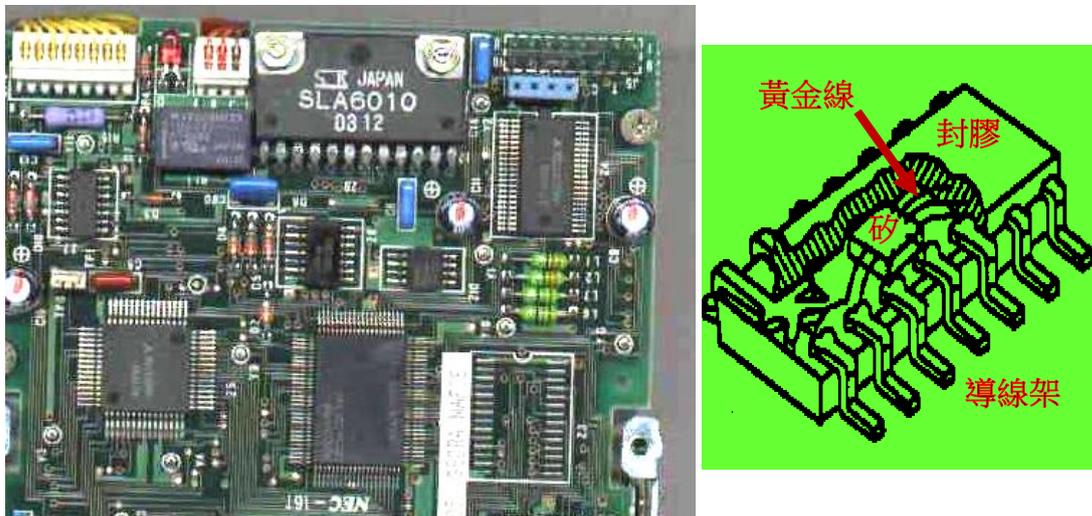
矽晶片以及電路板(下述)都不是金屬，因此製程藉由鉛錫接合矽晶片，或是將導線架固定接合在電路板上，都必須在矽晶片或是電路板上先製作適合接合的金屬鍍層，考量導電、防止與鉛錫劇烈反應、以及提供鉛錫液體潤濕性的需求，常見的矽晶片承載基板(圖十三)上的接點鍍層材料通常是多層鍍層材料組合，例如銅/鎳/金等。最底部的銅層是電路，中間的鎳層是擴散阻障層，防止銅和鉛錫反應，最上端的黃金層是保護鎳，防止鎳氧化，並促進與鉛錫的接合性。



圖十三 藉錫球和印刷電路板接合矽晶片的承載基板

9. 矽晶片元件封裝(encapsulation)材料 – 封膠 (molding compound)

在主機板上面幾乎看不到矽晶片，如圖十四所示，因為矽晶片很脆弱，連接矽晶片的金屬線(黃金線、銅線等)也很纖細，容易受損，因此幾乎所有的矽晶片連接在基板或是導線架之後，都必須適當封裝成元件，封裝元件的材料通常是封膠 (molding compound)，封膠材料必須不透光(防止光害)、絕緣(防止短路)、高強度且耐磨，目前多數的封膠材料都是一種複合材料(多元材料混合)，主要成分包括環氧樹脂(提供膠合)、陶瓷粉末(例如氧化鋁粉、氧化矽粉，提供強度與耐磨)、碳黑(阻光)等。



圖十四 (左)主機板上經由封膠封裝的元件(黑色方塊)(右)元件剖面圖

10. 主機板/印刷電路板材料 – 高分子複合材料

印刷電路板上放置了各種的主動元件(處理器、記憶體等)與被動元件(電容、電感、電阻等)(圖十五)，這些元件都以主機板為平台相互聯繫傳通資訊，主機板也就是俗稱的印刷電路板，其內含有電路、接合金屬墊與絕緣體(介電材料)，必須具有優異的機械強度，甚至必須能耐燃(flame retardant, FR)、不吸濕，例如很大宗的電路板材料型號 FR-4，其耐燃性可達 200°C。電路板的主體材料是有機高分子例如環氧樹脂 (epoxy)與大量玻璃纖維組成的玻璃纖維布，是一種複合材料，以提供機械強度並增進耐燃性，內部橫向線路(圖十五 右圖)是藉蝕刻銅箔材料製作；縱向導通孔(圖十五 右圖)則是藉助於電鍍銅提供電通路。



圖十五 (左圖)印刷電路板提供各種元件間傳通資訊的平台 (右圖)印刷電路板的線路與導通孔

11. 電阻材料

電阻材料現今多用於量測電子產品作業時的電流大小回推電壓值，目的是控管電源輸出功率。因此它需要能夠確保本身電阻值不會隨著環境而有大幅度的改變。舉例來說，智慧型手機在高功率操作時電流約為待機狀態的一百倍，因此電阻材料本身不能對溫度太敏感以免造成量測誤差，因此需要低電阻溫度係數(Temperature Coefficient of Resistance)的材料。通常是 $< 50 \text{ ppm/K}$ ，這代表電阻元件不因為溫度的變動而有大的電阻變化，可維持電路的穩定。除此之外，隨著不同應用環境還須考量不同的材料性質，以汽車電子設備的環境來說，電阻材料就必須額外考慮溫度、濕度、粉塵、化學物質、耐硫化侵蝕和劇烈振動等外在因子來決定使用何種電阻材料。

常用的材料如下：

Ni 合金： NiCr, NiCrSi, NiCrAl, NiCrAlSi, NiCrAlCu, NiCrMnAlSi,

Cu 合金： CuNi, CuSn, CuNiMn, CuMnNi, CuMnSn, CuMnAl, ...

其他： CrSi, Cr+SiO, CrSiTaAl, Ta, TaSi₂, TaAl ...

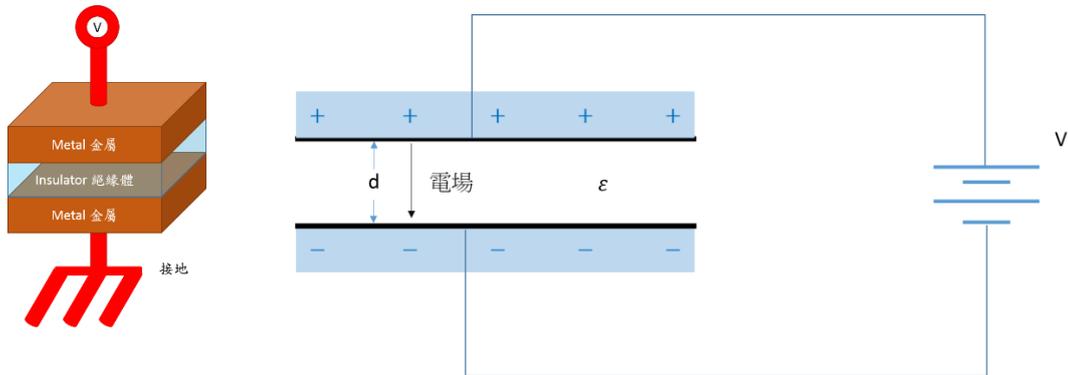
表一 不同金屬之電阻溫度係數表

材料	類型	電阻溫度係數 $\alpha \times 10^{-4} (1/K)$
鎳	金屬元素	59
鐵	金屬元素	57
鉬	金屬元素	46
鎢	金屬元素	44
鋁	金屬元素	43
銅	金屬元素	40
銀	金屬元素	38
康銅*	合金	0.074

*康銅 (Constantan) 是一種銅鎳合金，由 55% 的銅和 45% 鎳 (Cu55Ni45) 所組成，它的特性是不易隨溫度變化而改變其性質，且電阻率高。

12. 電容材料

電容基本結構如下圖十六所示



圖十六: 左圖為電容結構示意圖，右圖為加入儲存之電荷示意圖。

電容包括二個電極，二個電極儲存的電荷大小相等，符號相反。電極本身是導體，二個電極之間由稱為絕緣體（或稱為介電質，Dielectric），絕緣金屬隔開。這種金屬片通常用的是鋁片或是鋁箔，若用氧化鋁來做介質的就是電解電容器。電荷會儲存在電極表面，靠近介電質的部份。由於二個電極儲存的電荷大小相等，符號相反，因此電容器中始終保持為電中性。

電容常見的結構為 MIM，也就是 Metal-Insulator-Metal 平行板電容。兩側的金屬可以直接做為電極，在外加偏壓場下靠近中間絕緣層的部分會累積電荷，此時，中間的絕緣層（通常為氧化物），則可以作為電容的介電材料。隨著不同介質形態可將電容分類成電解電容、有機電容、無機電容、以及超級電容。電容最基本的功能就是儲存電能但實際應用層面非常廣泛，除了能量儲存外包含信號耦合、雜訊過濾以及協調電路等等。以電動車為例，鋰電池是當前的主流儲能元件能儲存較多電能，但是充放電速度緩慢；然而工研院提出的石墨烯超級電容則兼具高效率、高壽命、高電壓、耐高溫高壓等等特性並能顯著提升蓄電量，成為下一代的高效率儲能元件。

電容量和電極的面積成正比，和二電極之間的距離成反比。電容量也和二電極間介電質的相對電容率成正比。

平行板電容器的電容量如下式：

$$C \approx \frac{\epsilon A}{d}; A \gg d^2 \quad [1]$$

其中 ϵ 是介電質的電容率， A 是平板的面積，而 d 是二平行板間隔的距離。

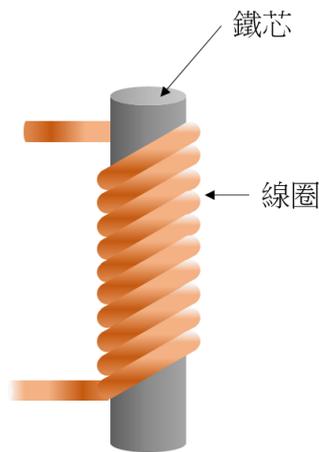
<https://zh.wikipedia.org/wiki/%E7%94%B5%E5%AE%B9%E5%99%A8>

13. 電感材料

電流通過電線時，將會因電磁感應產生以電線為中心而產生同心圓形狀的磁場。而當電流產生變化時，線路會產生一股抵銷改變的電動勢來抵抗電流變化造成的磁場改變，這個現象稱為電感，若是自身線路磁通量改變造成得電磁感應稱為「自感」，若是外部磁場造成的則稱為「互感」。

一個理想的電感材料對直流電不會表現電阻特性，然而在實際情形中只有超導體才能達到理想電感的標準。電感元件的材料特性取決於線圈中心的鐵芯材料，常見的有陶瓷、鐵氧材料和粉墨鐵芯，前者溫度係數低但由於是非磁性材料電感較差，後兩者屬於軟磁類鐵磁材料一般具有較高電感值。

電感材料可以用來放大或過率特定頻率的信號也可和電容組成協調電路。



圖十七 電感元件基本結構示意圖

總結：

材料在電子高科技產業扮演關鍵突破性的角色，各類的元件都需要材料性質的提升與突破才能符合新一代元件的需求。

半導體材料簡介

鄭晃忠、吳文偉、陳冠能、李勝偉、呂明諺

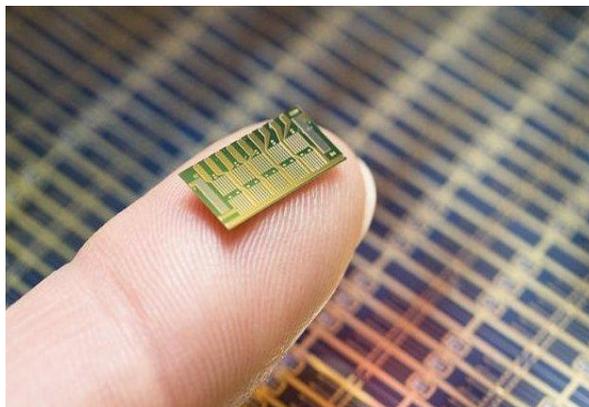
1. 前言：

半導體產業是我國最重要的出口產業，產值也位居世界第二，讓台灣在國際上有舉足輕重的地位。而半導體工業也是國內最重要的科技產業，有良好的基礎、先進的技術與成熟的規模，製造無數就業機會並提升經濟發展。其應用性在生活上更是處處可見，舉凡消費電子產品、交通運輸、醫療、通訊、智慧化生活……乃至國防。因此，無論是民生或經濟，半導體產業都扮演重要的角色及影響力。

半導體材料是半導體產業最重要的基礎，若能瞭解半導體材料的特性與相關技術，甚或在產業發展遇到瓶頸時開發出新的或關鍵性的半導體材料與製程，就很可能掌握並影響半導體工業未來的發展。因此，在本章節，我們將透過簡單的圖文呈現，讓大家瞭解半導體材料的相關知識，進而對半導體材料有進一步的瞭解與認知。下面將分為四個主題來進行介紹，分別是：半導體材料的結構與種類、半導體材料的特性、半導體材料的製程，以及半導體材料的應用。

2. 半導體材料的結構與種類：

「半導體」的英文為「semi-conductor」，顧名思義是導電性介於導體(conductor)與絕緣體(insulator)之間的材料，由於導電性質會因操作環境有變化，讓半導體有很大的應用與發展空間，圖一中所示為比手指頭小的半導體晶片。

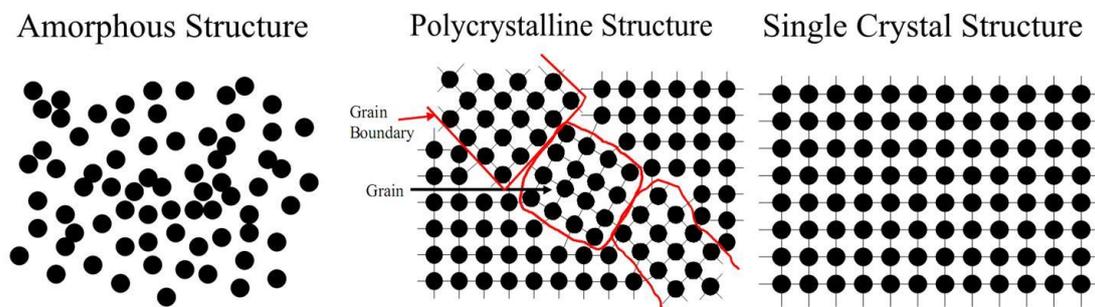


圖一、半導體晶片照片。¹

以下簡單介紹材料的晶體型態、材料的晶體結構種類，再詳述半導體常見的結構與種類。

2.1 材料的晶體型態

固體材料可依照原子排列方式的不同，分為結晶結構(crystalline structure)和非晶體結構(amorphous structure)，晶體結構是材料經過結晶過程形成的規則性結構，原子週期性且重複的排列；非晶體結構則是原子排列無週期性所形成的結構。結晶結構又分為多晶結構(polycrystalline structure)和單晶結構(single crystalline structure)，如圖二所示。黑色圓圈代表原子，多晶結構為多個晶粒(grain)組成，具有晶界(grain boundary)，原子排列在小範圍內有規則性；單晶結構為單一晶粒組成，原子排列一致且有規則性。

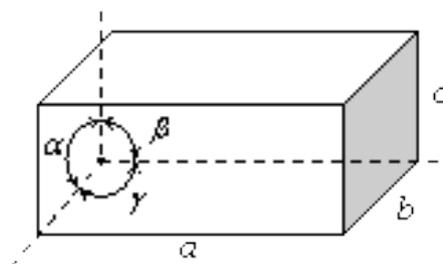


圖二、材料的晶體型態，由左至右依序為非晶、多晶和單晶結構。²

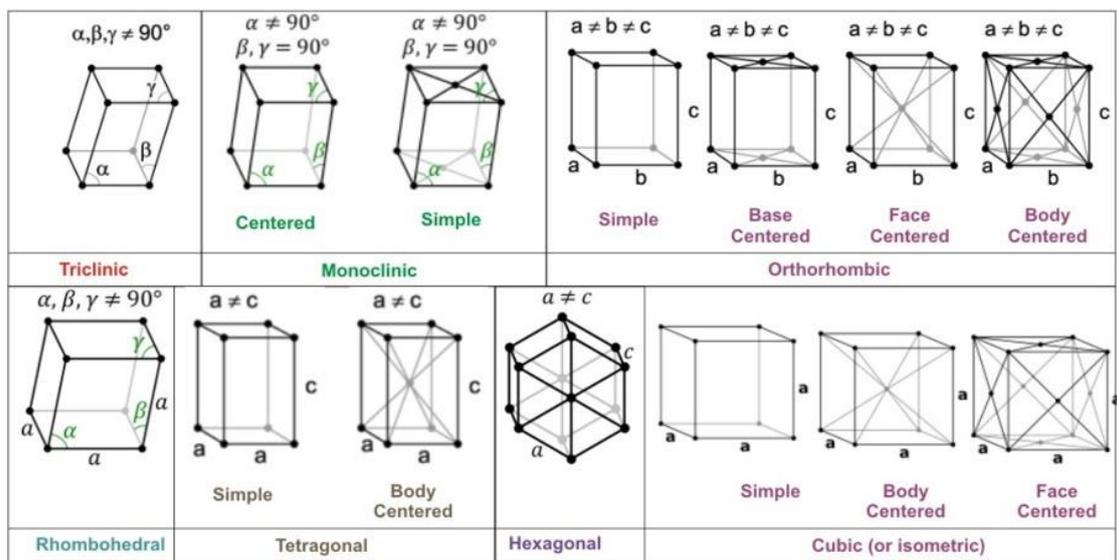
2.2 材料的晶體結構種類

晶體結構中的原子排列可以由三維座標系統建構的空間晶格(space lattice)描述，如圖三所示，晶格的形狀與尺寸由三軸 a 、 b 、 c 長度及軸間夾角 α 、 β 、 γ 決定；

根據三軸長度和軸間夾角的不同，可將晶格歸納為七大晶系，如圖四所示，分別為三斜(triclinic)、單斜(monoclinic)、斜方(orthorhombic，也叫正交晶系)、菱形(rhombohedral)、正方(tetragonal)、六方(hecagonal)、立方(cubic)晶系，其中斜方晶系有四種晶體結構，為簡單(simple)、底心(base centered)、體心(face centered)和面心(body centered)結構。不同的晶體結構使得材料的性質也會有所差異。



圖三、晶體的單位晶格。³



圖四、晶體結構的分類。⁴

2.3 常見半導體的種類與晶體結構

半導體可依照材料來源分成元素半導體及化合物半導體，前者是由單一元素組成的半導體，如矽(Si)和鍺(Ge)；化合物半導體則是由兩種或兩種以上元素組合而成的半導體，化合物半導體種類很多，如 2A 族元素與 6A 族元素組成的硫化鋅(ZnS)和硫化鎘(CdTe)，3A 族元素與 5A 族元素組成的砷化鎵(GaAs)和氮化鎵(GaN)等。圖五為部分的元素週期表，深橘色底的為常見的半導體組成元素。另外，在半導體中參雜其他元素可增加半導體的導電性或改變特性，以矽為例，可加入三價的硼(B)或五價的磷(P)等元素，使其變成 p 型或 n 型半導體，此類參雜的半導體稱為外質半導體(extrinsic semiconductor)。

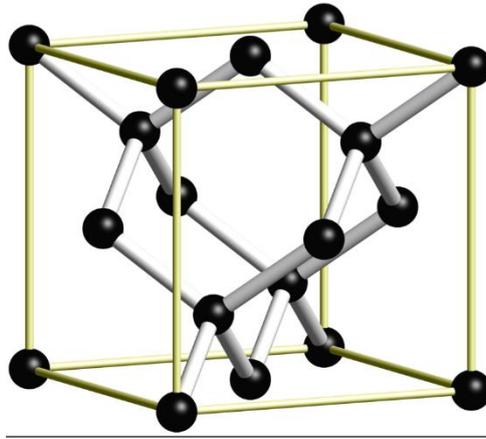
								VIIIA	
								² He 4.003	
		IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA			
		⁵ B 10.811	⁶ C 12.011	⁷ N 14.007	⁸ O 15.999	⁹ F 18.998	¹⁰ Ne 20.183		
		¹³ Al 26.982	¹⁴ Si 28.086	¹⁵ P 30.974	¹⁶ S 32.064	¹⁷ Cl 35.453	¹⁸ Ar 39.948		
IB	IIB	²⁹ Cu 63.54	³⁰ Zn 65.37	³¹ Ga 69.72	³² Ge 72.59	³³ As 74.922	³⁴ Se 78.96	³⁵ Br 79.909	³⁶ Kr 83.80
		⁴⁷ Ag 107.870	⁴⁸ Cd 112.40	⁴⁹ In 114.82	⁵⁰ Sn 118.69	⁵¹ Sb 121.75	⁵² Te 127.60	⁵³ I 126.904	⁵⁴ Xe 131.30
		⁷⁹ Au 196.967	⁸⁰ Hg 200.59	⁸¹ Tl 204.37	⁸² Pb 207.19	⁸³ Bi 208.980	⁸⁴ Po (210)	⁸⁵ At (210)	⁸⁶ Rn (222)

圖五、元素週期表中，半導體材料常見的組成元素。⁵

以下針對常見半導體材料的晶體結構稍作介紹，

2.3.1 鑽石立方晶體結構(diamond cubic structure)

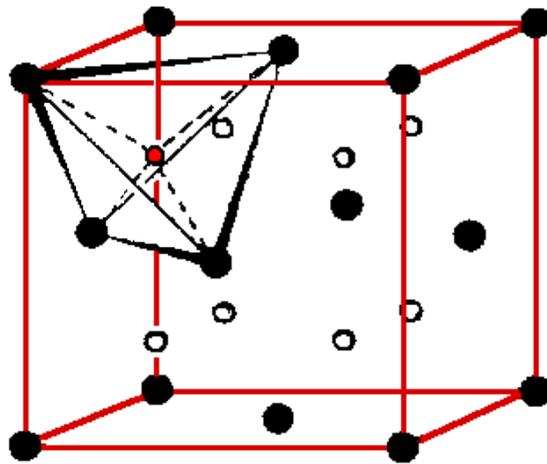
鑽石立方晶體結構為面心立方晶體結構(FCC)的一種，圖六為鑽石立方晶體的原子排列示意圖，黑色實心圓球體代表矽原子，分布在立方體的八個角落位置、六個面的中心位置以及四個四面體間隙位置。半導體產業中最常見的矽就是鑽石立方晶體結構，晶格常數 a 為 0.357 nm ，矽為 4A 族元素，在最外殼層有 4 個價電子數，因此矽不會輕易得到或失去電子，這使得矽原子會與鄰近的四個矽原子結合，形成四面體的共價鍵結，這種鍵結強度較強，需要足夠的能量才能打斷鍵結。在大自然中很難見到純矽，因此工業上常用一系列的純化製程，使之成為半導體產業常用的高純度矽。



圖六、鑽石立方結構原子排列示意圖。⁶

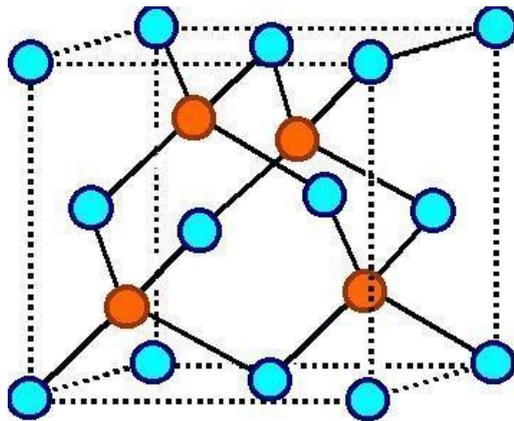
2.3.2 閃鋅礦(Zincblende)結構

閃鋅礦結構為面心立方緊密堆積且與矽晶體結構類似，差別在於矽晶體結構原子只有單一矽原子，閃鋅礦結構是由兩種不同的原子組成。在介紹閃鋅礦結構前，有些觀念需要先知道，陰陽離子的定義以及四面體間隙位置(tetrahedral interstitial site)。帶正電的離子稱做陽離子，帶負電的離子為陰離子；四面體間隙位置則是四個離子組成四面體時，中心會有一個空位可以讓比較小的離子塞入，這個位置就稱做四面體間隙位置，如圖七所示。在不同排列的晶體結構裡，四面體間隙位置的數量不一樣，面心立方緊密堆積的結構共有八個四面體間隙型位置。圖七中，空心及紅色的圓圈皆為四面體間隙位置。



圖七、在面心立方結構中，四面體間隙位置的示意圖。⁷

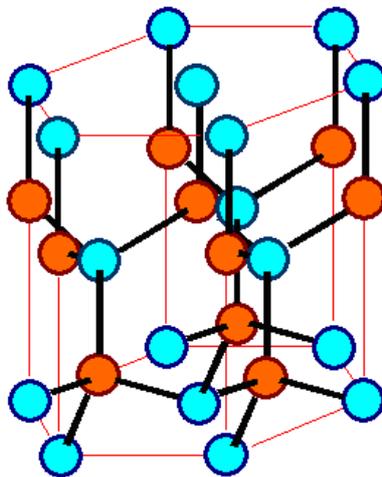
在閃鋅礦結構中，陽離子佔據面心立方位置，也就是八個角落與六個面的中心位置，一單位晶格共有四個陽離子，且每個陽離子的周圍有四個陽離子環繞著；而陰離子佔據四個四面體間隙位置，分別為上下各兩個，一單位晶格同樣有四個陰離子，且同樣每個陰離子的周圍有四個陰離子環繞著，陰陽離子的位置可互換。如圖八，淺藍色圓圈為陽離子(陰離子)，佔據面心立方位置，橘色圓圈為陰離子(陽離子)，佔據一半的四面體間隙位置。化合物半導體如砷化鎵(GaAs)、氮化硼(BN)等都是屬於閃鋅礦的結構。



圖八、閃鋅礦結構示意圖。⁸

2.3.3 纖鋅礦(Wurtzite)結構

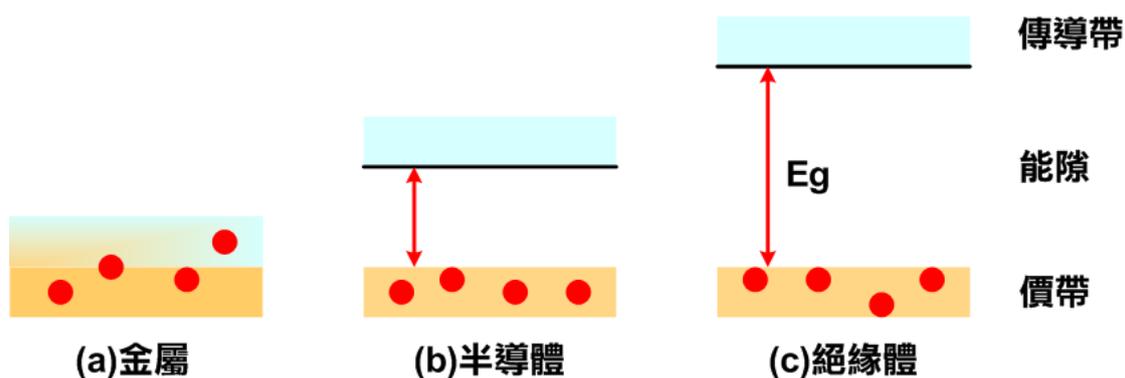
纖鋅礦結構為六方緊密堆積，六方緊密堆積結構表示在由上下兩面正六邊形夾成的六方體中，陰陽離子排列以 ABABAB……的形式一層一層的緊密排列，且六方體的高大於兩面正六邊形的邊長。結構如圖九所示，淺藍色圓圈代表陰離子，橘色圓圈代表陽離子。化合物半導體像是硫化鎘(CdS)、硒化鎘(CdSe)等都是屬於纖鋅礦的結構。



圖九、纖鋅礦結構示意圖。⁸

2.4 半導體的能帶結構

對於半導體材料以及絕緣體來說，一開始較低能量的價電帶都是被電子填滿的，導電帶則是空的，若想要材料順利導電，須想辦法將電子從價電帶跨越到導電帶，中間需跨越的能量障礙便稱為能隙(energy gap, E_g)，過程中會在價電帶留下一個空缺，稱為電洞，電子及電洞都對材料導電性有貢獻；



圖十、材料的能帶結構示意圖，圖(b)為半導體的能帶結構圖。⁹

簡單來說，若以地面為基準，一個位在三樓的人想要爬到五樓去，便要爬樓梯消耗能量才能到達五樓，也就是需要跨越能隙，有可能體力不支就此停在四樓上不去，因此能隙的大小決定材料的導電能力。

半導體材料與絕緣體最大的不同在於：能隙大小的差異，由圖十可看出，半導體的能隙很小(小於 3 電子伏特)，使得在價電帶的電子可輕易越過能隙進入導電帶，使材料導電，而絕緣體的能隙很大，因此難以導電；對於金屬而言，價電帶和導電帶是互相重疊的，因此金屬不需給予能量即可以很輕易導電。半導體的能帶結構，恰恰也是介於金屬與絕緣體之間，就是這種導電的可控制性，也就是能隙的可控制性，給予了半導體很大的發展空間，同時，賦予了「半導體」這樣子的名字。

2.5 參考資料

1. <https://tw.appledaily.com/new/realtime/20140708/429763/>
2. <https://kknews.cc/tech/9v69ab.html>
3. <https://www.emedicalprep.com/study-material/chemistry/solid-state/space-lattice-unit-cell/>
4. <https://learn.crystallography.org.uk/learn-crystallography/what-is-a-crystal/>
5. <http://pvc-drom.pveducation.org/SEMICON/SEMICON.HTM>
6. <https://tex.stackexchange.com/questions/141363/draw-realistic-3d-crystal-structures-diamond>
7. https://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/def_en/kap_1/illustr/t1_3_4.html
8. https://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/semitech_en/kap_2/illustr/i2_1_2.html
9. <http://www.wikiwand.com/zh-hk/%E8%83%BD%E5%B8%A6%E7%BB%93%E6%9E%84>

3. 半導體材料的特性

3.1 半導體的能帶結構

固態半導體材料中原子間的鍵結多以共價鍵(如矽、鍺等)或離子鍵(如砷化鎵、氧化鋅等)結合，假設材料中所有的鍵結都是完整的，晶格中就沒有可供導電的自由電子，那麼它應是絕緣體。而實際上即使是很純的半導體，在室溫時仍有些許的導電度，導電度來自於在室溫時，少部分鍵結中的電子吸收了足夠的熱能跳脫鍵結位置，而大部分的鍵結還是完整的，只要電子不回到空出的鍵結位置，便可在晶格的空間中自由移動，此移動電子我們稱為傳導電子(conduction electron)。

在固態物理學中，固態材料的能帶結構（又稱電子能帶結構）描述了受束縛或傳導電子所具有的能量與狀態，材料的能帶結構並決定了多種材料特性，特別是它的電學和光學性質。探討固態材料的能帶結構，可先考慮由兩個相同的原子彼此距離很遠時開始，對同一個主量子數而言，其所允許的能階為一雙簡併能階所組成，亦即兩個原子具有相同的能量。當兩個原子接近時，由於兩原子間的交互作用，會使得雙簡併能階一分為二。此能階分裂的發生是根據包利不相容原理：具有相同能量的兩個電子無法處於相同的量子態。而考慮同時有 N 個原子透過鍵結形成固態材料，不同原子間外層電子的軌道將重疊且交互作用，此時能階將分裂成 N 個分離但相當接近的能階，形成一連續的能帶。圖 3.1 是 N 個孤立矽原子形成矽晶體的示意圖。當原子與原子間的距離縮短時， N 個矽原子的 $3s$ 及 $3p$ 副殼層將彼此交互作用及重疊

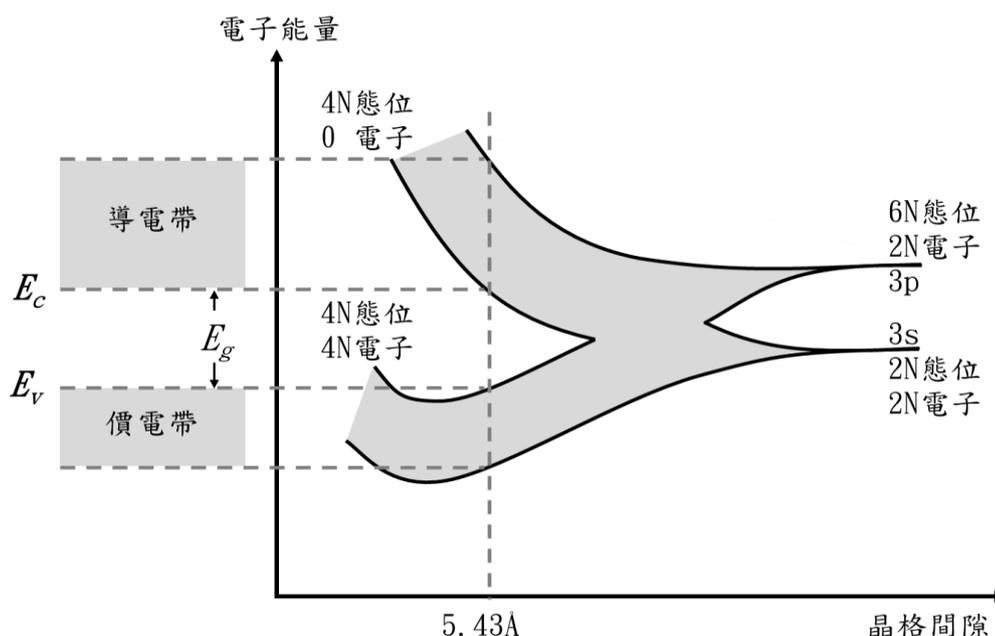


圖 3.1、 N 個孤立矽原子聚集成晶體結構的能帶形成圖。

成能帶。當 3s 與 3p 形成一個單一能帶後，它們將包含 $8N$ 個量子態位。在最終達到平衡狀態時，原子間距將處在材料具有最小總能量的狀態，此時能帶再度分裂，使得材料系統在較低能帶有 $4N$ 個量子態位，而較高能帶有 $4N$ 個量子態位。在絕對零度時，電子佔據最低能量態位，因此在較低能帶的所有態位將被電子填滿，此處稱為價電帶，而在較高能帶的所有態位導電帶的底部稱為 E_c ，價電帶的頂部稱為 E_v 而 $(E_c - E_v)$ 為能隙能量 E_g ，如圖所將是空的，稱為導電帶，而兩者間即為一般所熟知的能隙(Band gap)。如圖所示，能隙能量 E_g 表示將半導體的一個鍵結打斷，使電子移至導電帶，而在價電帶中留下一個電洞所需之能量。

我們經常會使用電子能量與動量空間關係圖來進一步描述固態材料的能帶結構。如圖 3.2 所示為矽及砷化鎵兩種材料特定晶體方向能量-動量關係示意圖，對矽而言，價電帶的最大值與導電帶的最小值則發生在晶格空間電子動量相異處，因此當電子從矽的價電帶頂部躍遷到導電帶最低點時，不僅需要改變電子能量，也需聲子參與改變電子動量，我們稱具有此種能帶結構之材料為間接能隙半導體。對砷化鎵而言，價電帶最大值與導電帶最小值發生在相同動量處，因此當電子從價電帶轉換到導電帶時，不需要動量轉換，此種能帶結構形式稱為直接能隙半導體。相較於間接能隙半導體，使用直接能隙半導體製作光電元件可以有效率吸收光子產生電子電洞對或進行電子電洞結合以產生光子，因此選擇具適當能帶結構的半導體材料對於太陽能電池、光偵測器、發光二極體及雷射等應用相當重要。

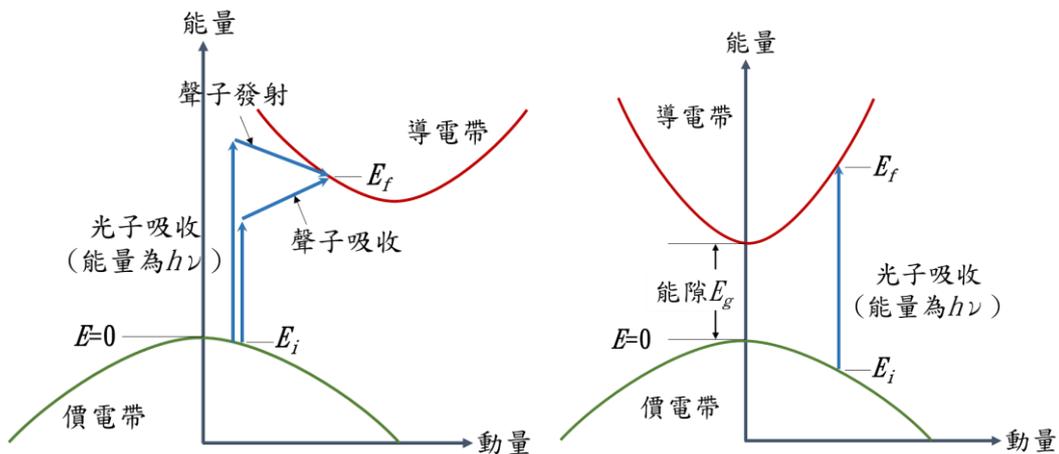


圖 3.2、(a)矽及(b)砷化鎵的電子能量-動量關係示意圖。

3.2 半導體的導電特性

如圖 3.3(a)所示，金屬材料的導電帶不是部分填滿就是與價電帶重疊，並無能隙的存在，而因為接近佔滿電子的能量態位處尚有許多空乏能量態位，因此只要有一個微小的外加電場，電子就可以自由移動，故導體可以輕易傳導電流，具有極優異的導電性。而半導體的能隙大小約 1~3 eV，在室溫下，已有可觀數量的電子可獲得熱能從價電帶躍遷到導電帶，因此只要給予適當條件的能量激發，或是改變其能隙之間距，半導體材料也能具某程度的導電性，如圖 3.3(b)所示。而絕緣材料則因為能隙很大，電子很難跳躍至導電帶，所以無法導電，幾近電絕緣。

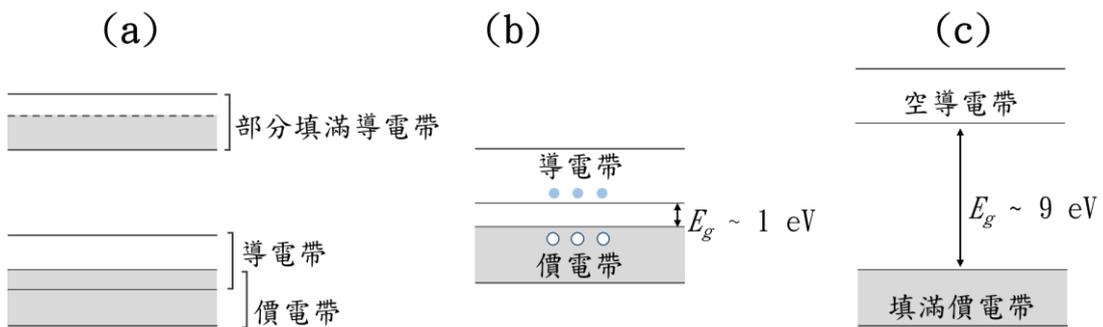


圖 3.3、三種材料的能帶表示圖:(a)導體，具部分填滿導電帶(上半圖)或重疊能帶(下半圖)；(b)半導體；(c)絕緣體。

若半導體材料晶體內幾乎沒有任何缺陷與雜質，我們稱之為本質半導體。在實際應用上，多半會在半導體內摻雜(doping)少量的雜質原子來改變材料電性，這類經過摻雜的半導體稱為外質半導體。本質半導體的電性本質是來自於純材料的電子結構，而外質半導體之電性則可由摻雜雜質原子所控制。以本質半導體矽之摻雜元素來說主要可分為週期表 IIIA 族元素與 VA 族元素。IIIA 族元素會在矽中提供一個電洞稱為受體(acceptor)，而 VA 族則提供個一個電子，則稱為施體(donor)。如圖 3.4(a)所示，VA 族的最外層有 5 個電子，當被摻雜矽的晶格結構中，只要克服一個能量就可以貢獻一個額外的電子，此種半導體稱為 N 型半導體。而如圖 3.4(b)所示，而當 IIIA 族被摻雜入矽的晶格結構中，由於 IIIA 族原子最外層有三個價電子，鄰近價電帶中的電子可移動並跳入摻雜能階中，並在其原位產生電洞，此稱為 P 型半導體。

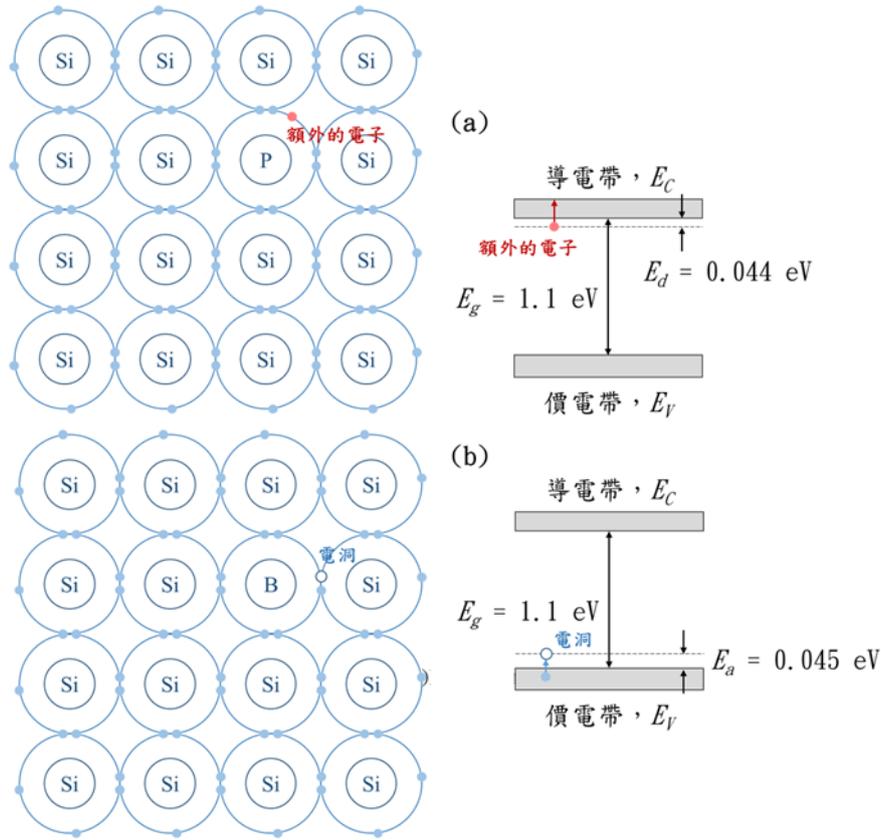


圖 3.4、矽摻雜(a) IIIA 族元素與(b) VA 族元素晶格結構與摻雜能階示意圖。

3.3 能帶結構的應用與調變

一塊半導體晶體一側摻雜成 P 型半導體，另一側摻雜成 N 型半導體，中間二者相連的接觸面稱為 PN 接面 (pn junction)。PN 接面是電子技術中許多元件，例如發光二極體、太陽能電池及雙極性電晶體的結構基礎。如圖 3.5 所示，在順向偏壓下，大量的電洞會從 p 側流到 n 側；同樣的，大量的電子也會從 n 側流到 p 側，造成二極體電流上升，而 n 型區注入的電子會與 p 型區的電洞在靠近接面處有發生大量複合之機會。反之在逆向偏壓下，n 側的少數載子(電洞)，很容易就被掃過接面進入 p 側，而 p 側的少數載子(電子)，會被掃進 n 側，所以電流全由少數載子而來，此逆偏電流即為反向飽和電流(或漏電流)，反向飽和電流值非常小。因此理想的二極體在順向導通時兩極間擁有零電阻，而逆向時則有無窮大電阻，即電流只允許由單一方向流過二極體，此即為被廣泛應用的整流現象。

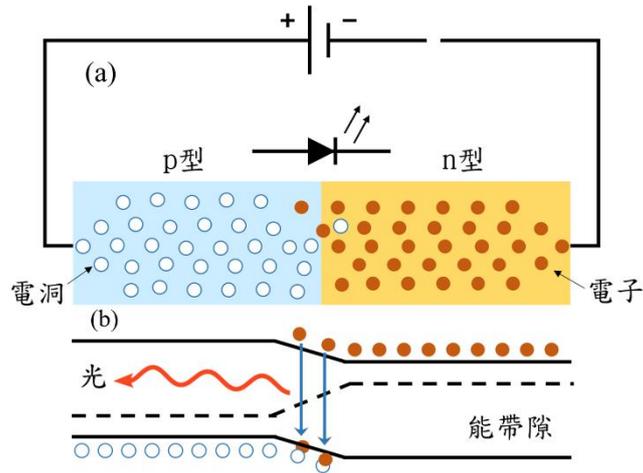


圖 3.5、p-n 接面在順偏壓下能帶結構示意圖，其中 n 型區注入的電子會與 p 型區的電洞在靠近接面處有發生大量複合機會。

而在實際應用上我們也經常利用調變或設計材料的能帶結構來提升元件的性能。以銻材料為例，藉由外加給銻晶體一適當拉伸應變可使其能帶結構轉變為直接能隙結構，實現高效率之光電轉換。如圖 3.6 所示為本質銻固體中大多數平衡電子以及注入的電子佔據導電帶中最低的 L 能谷，因此由間接能隙主導了電子躍遷機制行為。而利用以下兩種效應：(1) 引入拉伸應變以減小直接能隙和間接能隙之間的差異；(2) 以重摻雜提供大量電子施體填充 L 谷，以允許更多的過量電子注入 Γ 谷，使其能帶結構轉變為直接能隙結構，提升光電轉換效率。

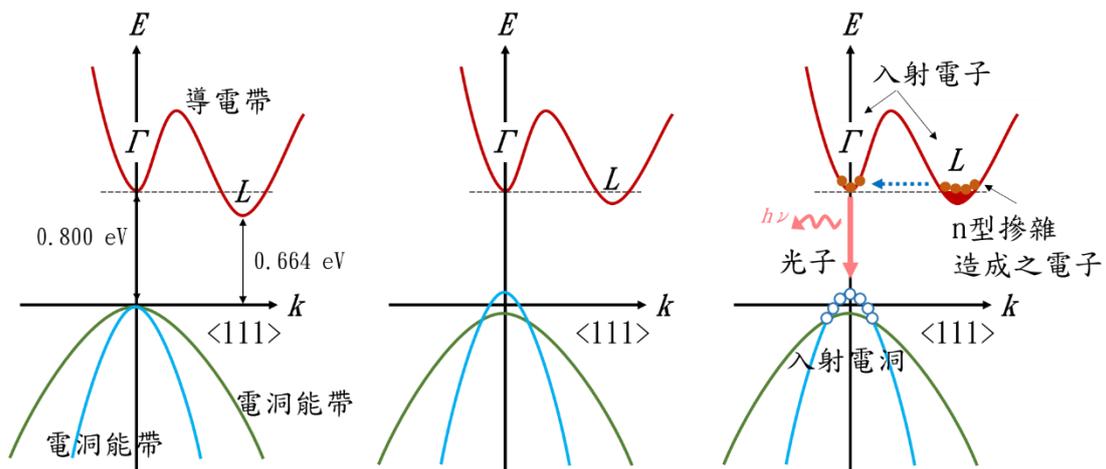


圖 3.6、(a)銻晶體的能帶結構(b)銻晶體受到張力應變的能帶圖(c)N 型銻受到張力應變的能帶圖。

而當半導體材料的尺寸縮小時，塊材內部之電子數目也隨之減少，使得原來能帶內密集的且準連續的單電子能階，發生離散的現象，即一般我們常聽到的量子點侷限效應（QCE, Quantum Confinement Effect）。量子點侷限效應最明顯的例子為矽量子點，如圖 3.7 所示，矽晶體體積縮減到奈米級時，其能隙將會變大，另外一個重要的發現是，矽量子點不但可發出強光，且可由尺寸調整能隙，使其發出可見的紅、綠、藍光，此一現象即為量子侷限效應造成。原因即矽量子點晶體尺寸小至奈米級後，電子會受到量子侷限效應的結果，使得原本連續的能帶結構，變為分裂的能階結構，連帶的使矽晶體原本的間接能隙結構，甚至變為接近直接能隙的能帶結構，大幅增加光電轉換效率。綜合以上說明，我們可以使用各種手法如導入製程應變或是奈米技術來調變設計半導體的能帶結構以達到提升元件性能之目的。

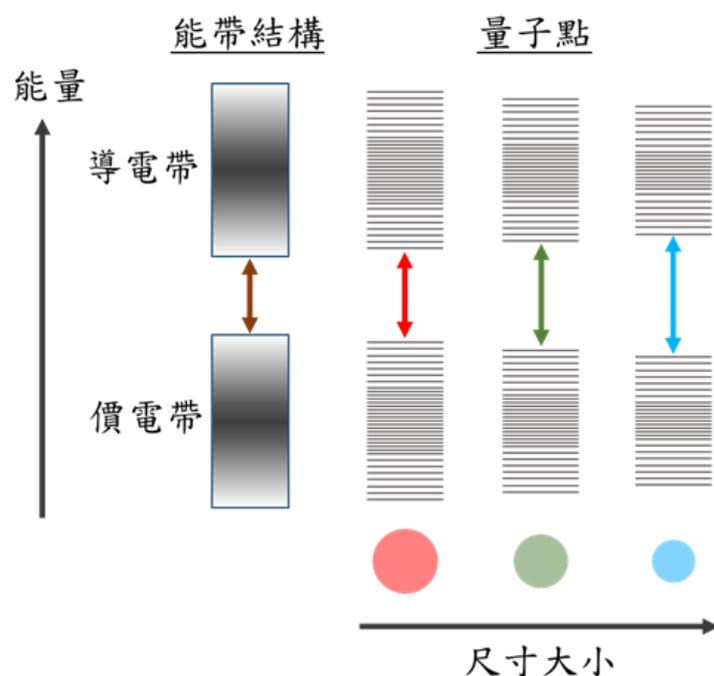


圖 3.7、半導體材料在量子尺度下尺寸與其能隙大小關係圖。

4. 半導體製程

4.1 晶圓製造

以最常見的半導體材料矽為例，其材料型態包括非晶質(amorphous)矽、多晶(polycrystalline)矽、單晶(single crystal)矽，其中單晶矽擁有完美的晶格結構，且無缺陷、無晶界。因此為了要精確控制半導體元件的物理特性與雜質濃度，單晶矽的製作成為晶圓製造的唯一選擇。透過柴式長晶法可形成矽單晶棒，接著切片完成後即可得到晶圓。而根據矽單晶棒的尺寸，可得到面積大小不一的晶圓，常見的尺寸包括直徑為2吋(50mm)、4吋(100mm)、6吋(150mm)、8吋(200mm)、12吋(300mm)的晶圓。

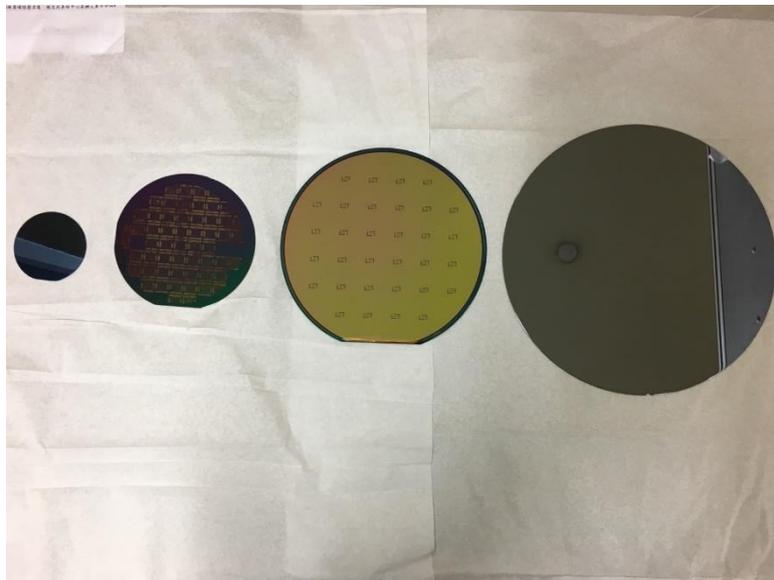


圖 4.1 2、4、6、8 吋晶圓

4.2 微影技術

半導體製程中，當有需要定義圖案時，就需要用到微影技術。首先在晶片或晶圓上塗佈一層感光材料(光阻)，並加以烘烤。接著使用光源經過光罩上的圖案後照射於光阻上，即所謂的曝光製程，視光阻與光源的反應與否造成其化學(極性)變化，使光阻層可透過後續的顯影製程，將光罩的圖案轉移至顯影後的光阻上。此特定的圖案可供後續的半導體製程使用，如離子佈值、蝕刻製程、薄膜製程。微影技術所用的光源波長從成熟的 436 nm (G-Line) 發展到前瞻的 13.5 nm (EUV)，將可應用於 5 到 7nm 的製程需求。

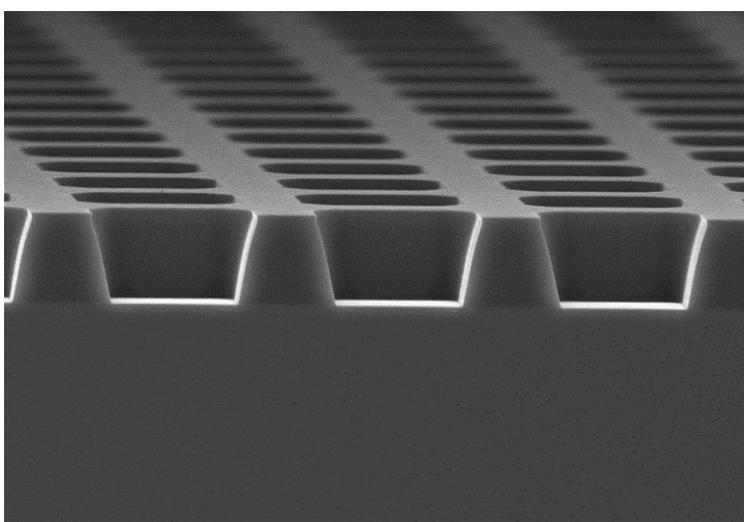


圖 4.2、塗布在晶圓上並經顯影後的光阻

4.3 蝕刻技術

於半導體製程中，當需要移除材料時，就需要使用蝕刻技術為一使用的情境時所使用的技術。蝕刻可以為整面均勻的移除，或是選擇性的部分去除，而移除的方式包括濕式（溶液）蝕刻與乾式（電漿）蝕刻。在選擇性蝕刻時，乃是利用微影技術時所留下的光阻圖形或是其他高蝕刻選擇比的材料作為阻擋層，其他部分的材料則透過乾式或濕式蝕刻時的化學或物理反應加以移除。為保持較佳的蝕刻選擇比與均勻度，高密度電漿的乾式蝕刻方式為目前主流。

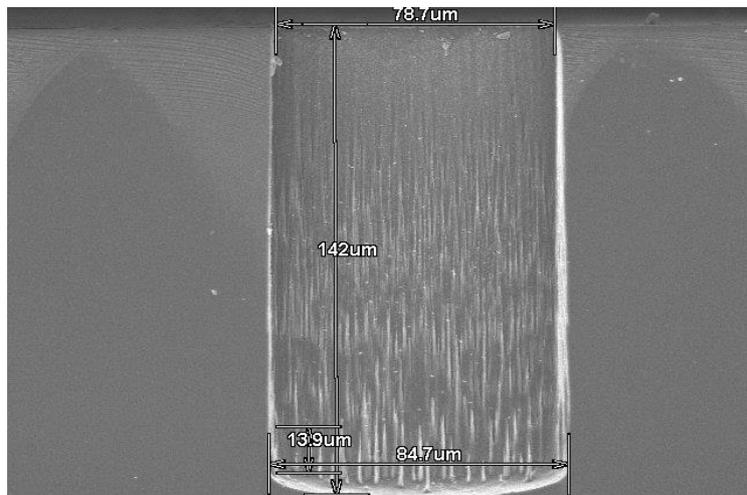


圖 4.3、晶圓經蝕刻後的樣貌

4.4 離子佈值

半導體元件的操作原理依賴於半導體材料本身的帶電載子數目，而要精確控制帶電載子數目，需要在半導體晶體中加入雜質 (dopant)。雖然目前有數種方式，目前最常使用也是最精準且低溫的製程為離子佈值，之後輔以退火製程以修補晶格。其原理在於將雜質以離子的形式，提升其能量，以高速直接打入半導體材料。由於不同雜質均可離子化，其能量亦能被控制，故可以決定雜質的濃度、種類、位於半導體晶體的位置。

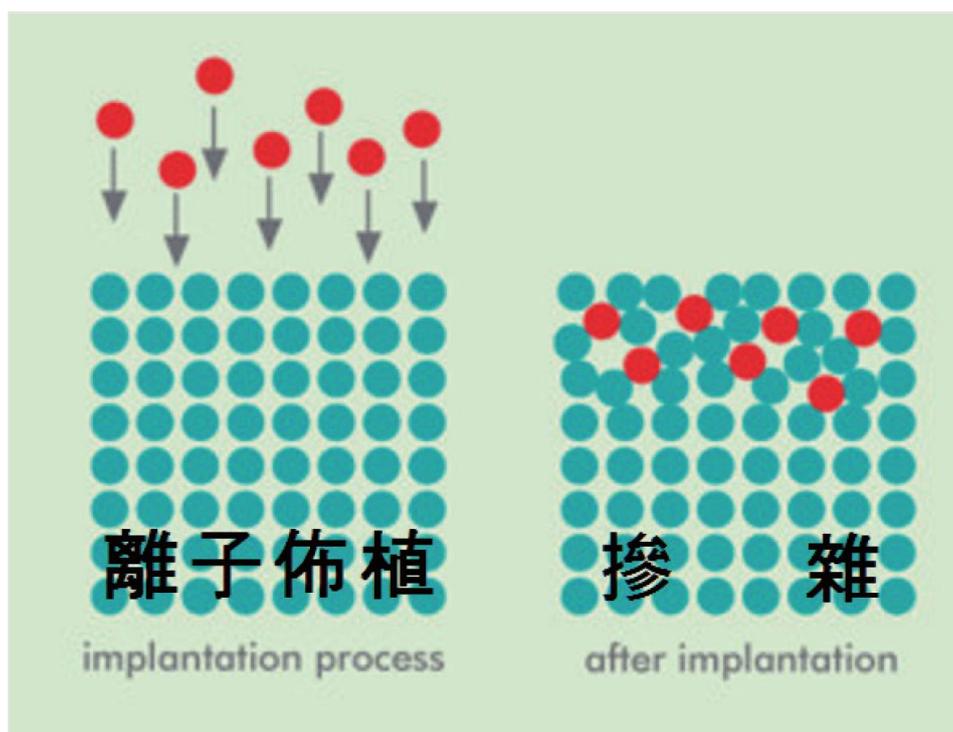


圖 4.4、離子佈值的示意圖

資料來源：http://www.ndl.org.tw/docs/publication/20_4/pdf/F1.pdf

4.5 薄膜製程

半導體製程除了晶圓材料之外，其他所需使用的材料均靠沈積薄膜完成，薄膜製程的材料有需多種，可基本分為三大類：矽晶薄膜、氧化（介電）層、金屬薄膜。矽晶薄膜主要用於半導體的元件操作，氧化（介電）層用於絕緣層及定義元件的操作區域，金屬薄膜則用於電子訊號的傳遞。製程方式則依材料種類不同而包括高溫爐管、化學氣相沈積法(CVD)、物理氣相沈積法(PVD)、電鍍。薄膜製程將直接決定半導體元件的電性表現，故其均勻度、薄膜品質、材料特性、製程溫度都相當重要。

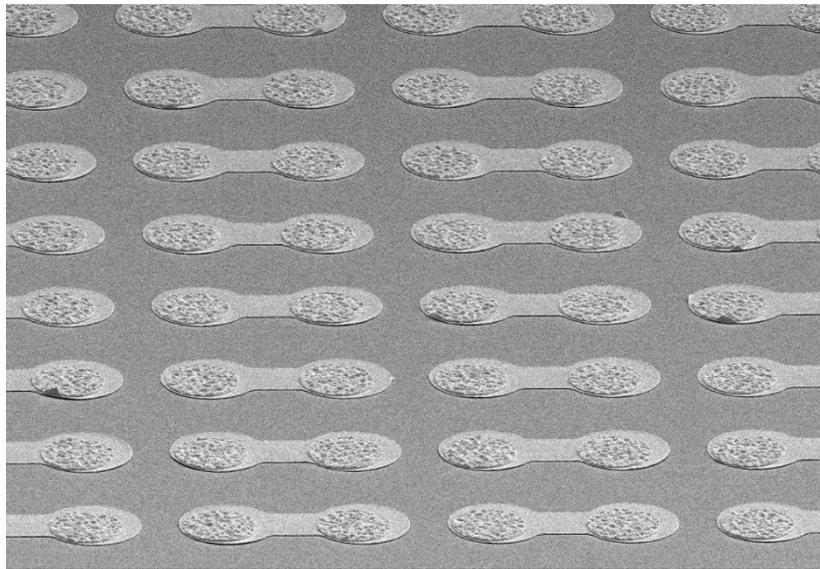


圖 4.5、金屬薄膜並經圖形化後在晶圓上的樣貌

5. 半導體材料的應用

5.1 發光二極體(light-emitting diode, LED)

發光二極體為摻雜Ⅲ族元素形成的 p 型半導體、摻雜Ⅴ族元素形成 n 型半導體所組成。施加順向偏壓(p 端接正電壓、n 端接負電壓)，電子由 n 型半導體流向 p 型半導體、電洞由 p 型半導體流向 n 型半導體，電子與電洞在 p-n 介面複合而發出單色光，即為電致發光(Electroluminescence)效應。發光二極體發出的光的波長(顏色)是由 p、n 半導體材料的能隙決定，所選用的材料須為直接能隙型，因此能量會以光子形式釋放，這些能隙對應到近紅外線、可見光、或近紫外線波段的光能量。

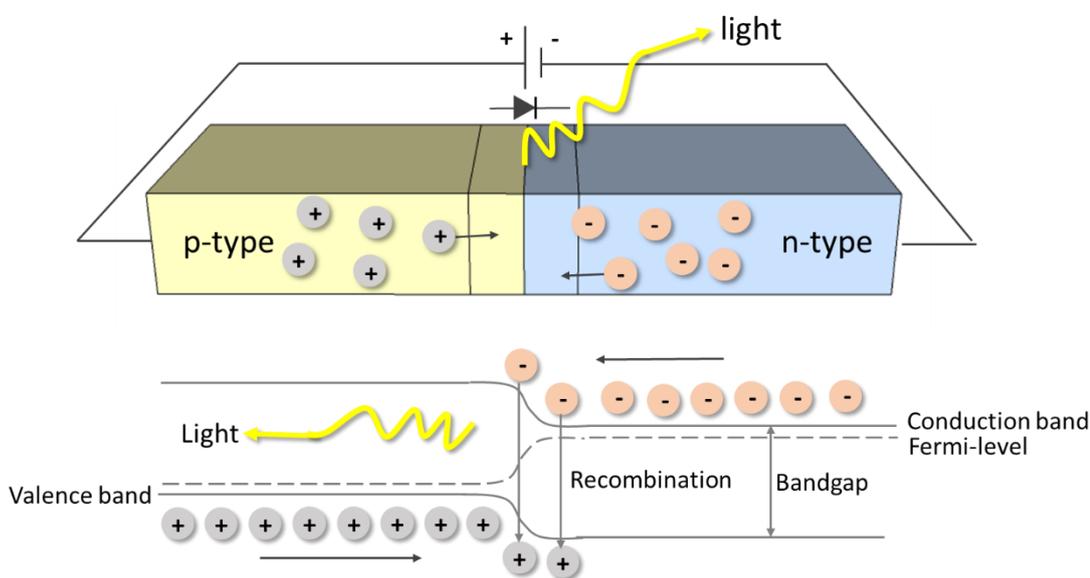


圖 5.1、LED 元件結構及發光原理示意圖

5.2 太陽能電池 (solar cell)

太陽能電池藉由 p-n 介面的光電效應將太陽光照射的光能轉為電能，入射光子在介面處被吸收並產生電子及電洞。而此電子電洞的不平衡，在材料內部造成局部電荷不平均，而產生電場，在此電場作用下，電子向 n 型半導體移動、電洞向 p 型半導體移動，造成 p、n 兩種半導體間存在電位差，使 n 型半導體中的電子經由外部連接的導線流到 p 型半導體而形成電子流，達到將光能轉為電能效果。由於太陽光的能量約落在 1-3eV 間，經適當設計將吸收光的高峰落於約 1.5 eV，能使太陽能電池有較佳的轉換效率。非晶矽、多晶矽、三五族(GaAs、InGaP、InGaAs)或是二六族(CdTe)元素鏈結的材料的是常見的太陽能電池材料。

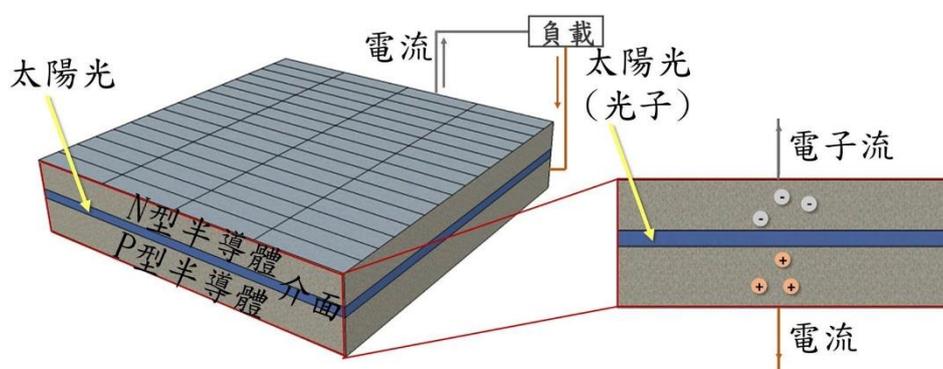


圖 5.2、太陽能電池原理示意圖

5.3 雙極性接面型電晶體 (bipolar junction transistor, BJT)

雙極性接面型電晶體又稱三極體，此元件具有三個終端，分別為基極 (base, B)、射極(emitter, E)和集極(collector, C)。以 npn 型 BJT 為例，射極和集極為 n 型半導體，基極為 p 型半導體，可以將 npn 型 BJT 視為一個 np 二極體和一個 pn 二極體的串聯結果。雙極性電晶體能放大訊號，也能應用在功率控制及類比訊號處理等領域，常見的電晶體材料為矽和砷化鎵(GaAs)。

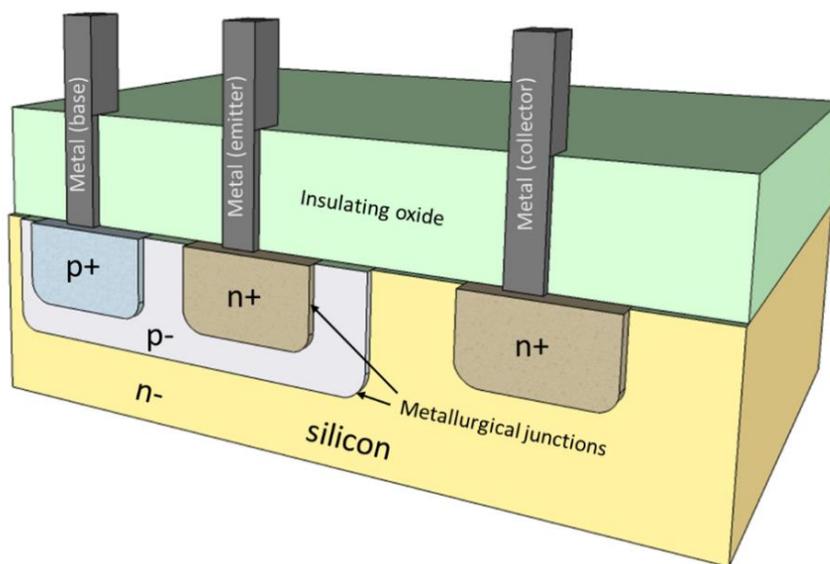
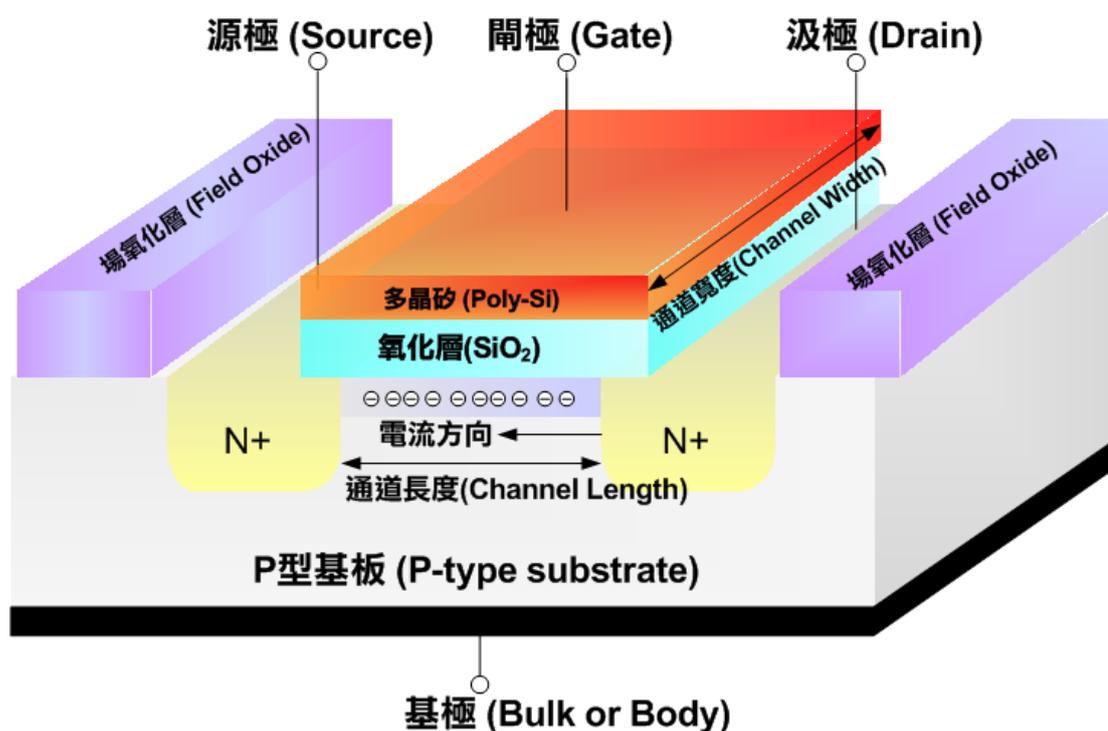


圖 5.3、nnp 型 BJT 截面結構示意圖

5.4 金氧半場效電晶體(metal-oxide-semiconductor field effect transistor, MOSFET)

電晶體是一種需以電流來驅動的半導體材料元件，由於電晶體傳導電流有特殊的電壓需求，因此可用於控制電流的流動方向與大小，且不會改變原本的波形，例如，收音機中的電晶體，可將空中傳遞的微弱訊號，驅動喇叭發出聲音，且波形不變，不會使傳遞的訊號失真，此極為電晶體放大訊號的日常生活應用。而金氧半場效電晶體是由源極(S)、汲極(D)、閘極(G)組成，基板會在源極和汲極間形成載子通道，因此根據源極和汲極的類型可分為NMOS(S、D為n型半導體、)和PMOS(S、D為p型半導體)。在NMOS元件中，源極和汲極的材料為高摻雜濃度的n型半導體(N+)，使其電子濃度遠高於其他區域。閘極材料多選用多晶矽，因為矽及二氧化矽介面的缺陷較少，且易藉由摻雜改變其功函數，有利於調整MOSFET的臨界電壓。在閘極施加正電壓，電子會被吸引至表面形成通道，使n型半導體中的電子可以從源極流向汲極；若將此電壓移除或改施加負電壓，電子便無法在源極與汲極之間流動，因此透過閘極的電壓可以控制通道的開關。

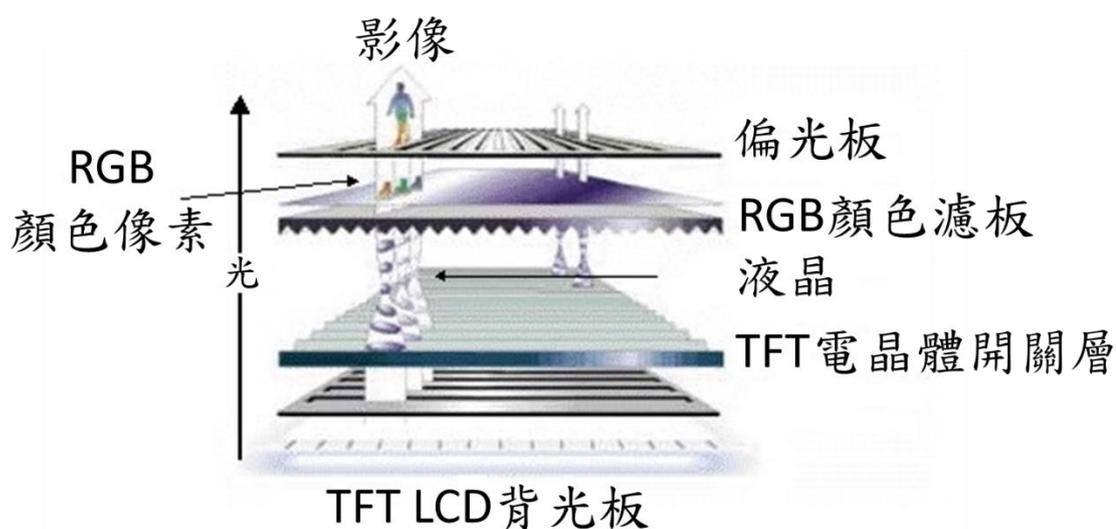


圖四、NMOS 電晶體立體截面圖

資料來源：<https://commons.wikimedia.org/wiki/File:MOSFET-Cross.png>

5.5 薄膜電晶體液晶顯示器(thin film transistor- liquid crystal display, TFT-LCD)

薄膜電晶體(TFT)為場效電晶體的一種，製作方式為在基板上沉積半導體主動層、介電質和金屬電極層，並鍍上一層薄膜作為通道區。TFT多使用能階較小的氫化非晶矽(a-Si:H)為主材料，在介電層、電極及內部接線使用銻錫氧化物(ITO)，兩者皆為透明的材料。薄膜電晶體主要應用在TFT-LCD的液晶顯示器技術上，TFT-LCD面板為兩片玻璃基板間夾著一層液晶，上層為玻璃基板與彩色濾光片、下層為鑲嵌電晶體的玻璃基板。電流經過電晶體電場會發生變化，使液晶分子偏轉而改變光線的偏極性，再利用偏光片決定畫素的明暗狀態。



圖五、TFT-LCD 結構示意圖

資料來源：<http://www.maxi-pedia.com/TFT+LCD+display+monitor+panel>

光電材料簡介

嚴大任、林皓武、陳學仕

一、前言

說起光電，人們的第一印象莫過於愛因斯坦對於光電效應的解釋，以及其在太陽能方面的應用。然而，光電的重要性及其應用的廣泛，遠遠不僅於此。全球光電產業的發展速度在邁入 21 世紀後，便快速成長，在 2004 年產值首度追上晶圓代工業，2008 年正式超越晶圓代工產業。因此有人說，上世紀是半導體的世紀，但 21 世紀，將會是光電產業的時代。光電產業的蓬勃發展，也造就了人們對於光電材料的重視，特別是在我國，隨著半導體業的興盛，與其息息相關的光電材料的發展也因此茁壯。從政府推動兩兆雙星的面板產業開始，以及因應能源危機以及綠能意識的太陽能產業。此外，光子晶體的出現使資訊處理技術的光子和光子技術的微型化與集成成為可能，從而可能導致資訊技術的又一次革命。

材料科技為工業之母，因此，光電材料的發展是整體光電產業發展的基礎。以下針對光電材料，我們分為四個主題來進行介紹，分別是光電材料的種類、特性、製程以及應用，來讓大家對光電材料有進一步的認識，希望能引起各位讀者的興趣，並一同加入研發光電材料的行列！



圖 1、太陽能面板

資料來源：<https://zh.wikipedia.org/zhtw/%E5%A4%AA%E9%98%B3%E8%83%BD>

二、光電材料種類與簡介

發光材料

發光材料是一種能透過吸收外界能量並將之轉化為光能放出的材料。最常見的吸收能量途徑包含光激發以及電激發。發光材料的放光是一種能態躍遷的表現，當此材料受到外加能量的激發，其能態將躍遷至激發能態，而當能態返回基態時，多餘的能量將會以光輻射的形式放出，即為激發放光。

光電材料可為粉末、單晶、薄膜或者非晶體等狀態，其組成成分多為稀土金屬化合物或半導體材料，近年來，有機高分子材料亦展現出勝任發光材料的潛力。最普遍的應用包含發光二極體(LED)、有機發光二極體(OLED)、雷射等。

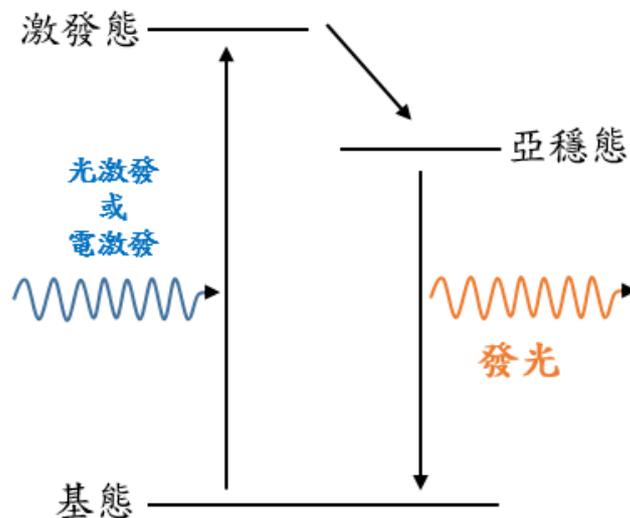


圖 2.1、發光材料的發光原理

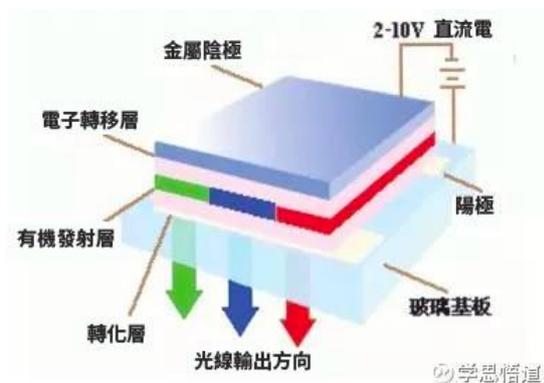


圖 2.2、發光二極體(LED)，有機發光二極體(OLED)

資料來源：

<https://www.ctimes.com.tw/DispNews/tw/LM-80/LED/%E5%AE%9C%E7%89%B9/1210161803PG.shtml>,

光伏材料

光伏元件能夠吸收光能並產生電壓，藉此轉換成電能，為太陽能電池不可或缺的組成構件。此材料成分為半導體材料，光電轉換原理是藉由吸收光能，在 p 型與 n 型半導體界面形成分離的電子電洞對，其中電子會向帶正電的 n 區移動，電洞則向帶負電的 p 區靠近，透過介面層的電荷分離，產生向外的可用電壓。

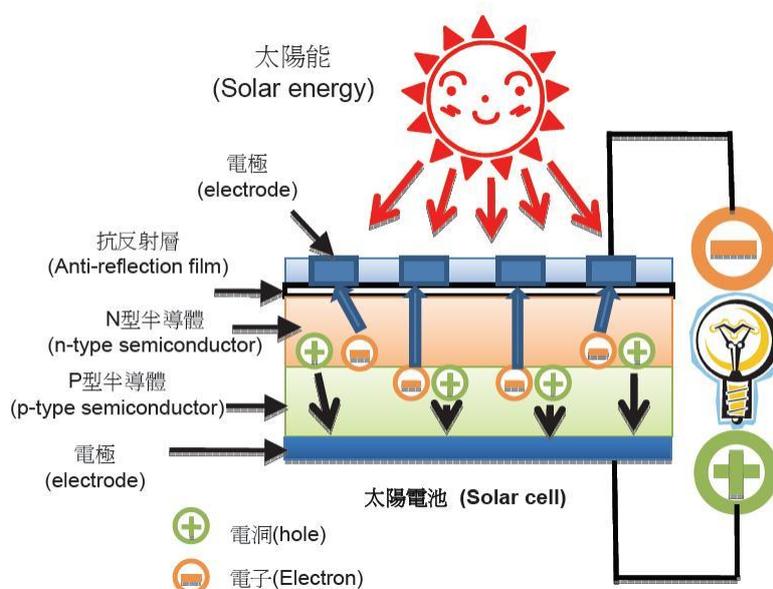


圖 2.3、太陽能電池結構

資料來源：

<http://www2.nsysu.edu.tw/physdemo/%E5%9C%96%E7%89%87/%E5%A4%AA%E9%99%BD%E8%83%BD%E9%9B%BB%E6%B1%A0/%E5%A4%AA%E9%99%BD%E9%9B%BB%E6%B1%A0%E7%B5%90%E6%A7%8B.JPG>

人工結構光電材料

在傳統光電材料之外，還存在一種特殊的光電材料，這種材料透過人工設計的結構有目的性的控制光與材料之間的交互作用，產生超越自然界固有材料的光電性質。此種人工結構的光電材料包含光子晶體和超材料等，其中光子晶體的原理與自然界某些生物的構造極為相似，例如蝴蝶的翅膀及變色龍的皮膚，藉由微小的結構（與光波長相近）來控制光的行徑，展現不同的色彩；而超材料則是運用比光波長更小的人工結構，使材料產生與塊材完全不同的性質，藉此產生特殊的光—物質交互作用。因為光電性質的可調性，賦予了上述人工材料相當廣泛的應用，包含光通訊、奈米天線、波導、超級透鏡、完美吸收體、隱形斗篷等。



圖 2.4、蝴蝶翅膀，變色龍

資料來源：<http://www.51due.net/writing/essay/sample30493.html>,
<http://blog.udn.com/grace127/6701160>

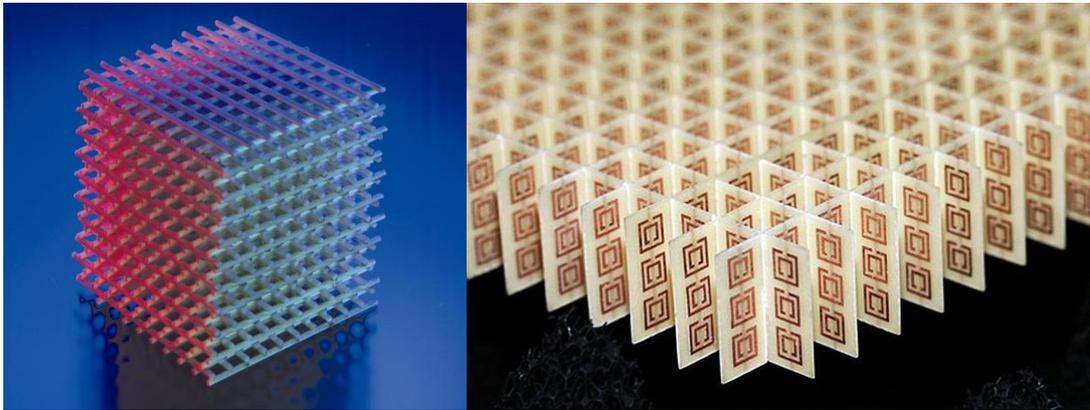


圖 2.5、光子晶體，超材料

資料來源：<https://pansci.asia/archives/30158>,
<http://rusplt.ru/society/fizika-nevidimosti-16484.html>

三、光電材料原理與特性

發光材料的原理，簡單來說就是利用電子能階的轉移所激發的光子，不同材質電子能階的位置不同，所以就呈現不一樣的光。如今市面上最商業化的發光源 LED，即是一種電轉光訊號的方法。



圖 3.1、不同色光的 LED

資料來源：http://team-legit.com/Matek-RGB-LED-Board-50505V_p_1489.html

我們經常可透過電子能量(E)與動量空間(k)關係圖來判斷光電材料的發光效率。如圖 1 所示為矽及砷化鎵兩種材料能量-動量關係示意圖。對砷化鎵而言，導電帶最小值與價電帶最大值發生在相同動量處，放光的過程可以利用光的形式將能量全部釋出，不需要藉由晶格原子的震動，也就不會有多餘的能量轉成熱能，因此可以大大地提昇放光效率，此種能帶結構形式稱為直接能隙材料，相反地，對矽而言，價電帶的最大值與導電帶的最小值發生在不同動量處，因此會有一些能量轉成熱能並減少發光效率，此種能帶結構形式稱為間接能隙材料。使用直接能隙材料製作光電元件可以有效率放光，因此市面上的發光源均選用此種直接能隙的材料。

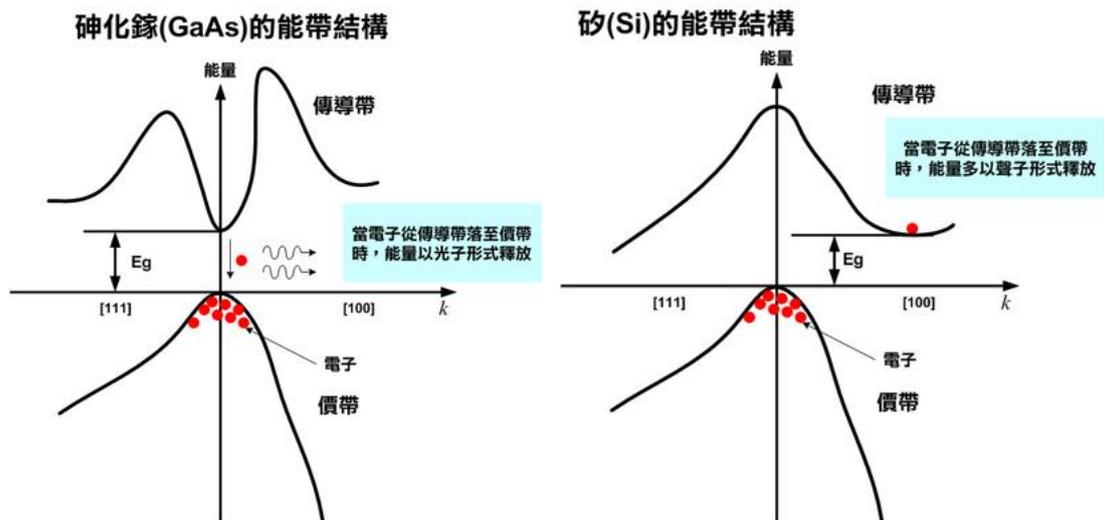


圖 3.2、砷化鎵與矽的能帶結構

資料來源：<https://zh.wikipedia.org/wiki/Semiconductor>

想要了解光電材料，認識光是一件很重要的事！在西元 1666 年以前，人們普遍認為白光是一種光，到牛頓的三稜鏡分光實驗後，將白光折射出各種顏色的可見光，而後發展出顏色及光譜的理論而加以推翻。而為了方便定義各種顏色，由國際照明委員會定義出一系列有關色彩空間、色差、明度等關係，最常見到的是「CIE 1931 色彩空間圖」，有了這些定義才能夠使研究機構以及廠商能夠有共同的標準來研發光電材料及元件。

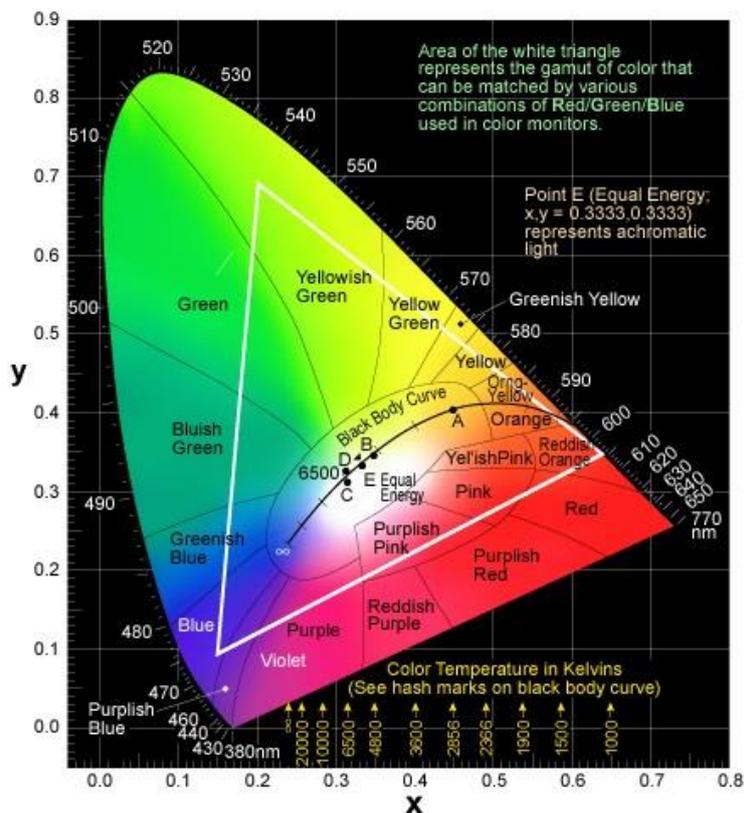


圖 3.3、CIE 1931 色彩空間圖，外圍的 X-Y 座標可以表示內部的色彩座標。

資料來源：Rainbow-Light Light Measuring Expert

光電材料與我們最密切的就是照明設備，下圖中我們可以看到幾種常見的光源的光譜圖，由於白光並不是「一種」顏色，而是混和各種顏色的光而來，常見的混和方式分為兩色的「藍黃」、三色的「藍綠紅」或者是更多顏色的混和，因此光譜中出現的峰值即可以推斷放光的原理，表格的 LED 光源中，是由放出藍色光的 LED 晶粒配合黃色的螢光材料；在螢光燈中則是利用受激發的水銀蒸氣放出紫外線，激發管壁的螢光材料；OLED 則是利用各種不同能階的高分子發光材料激發產生混和的白光。

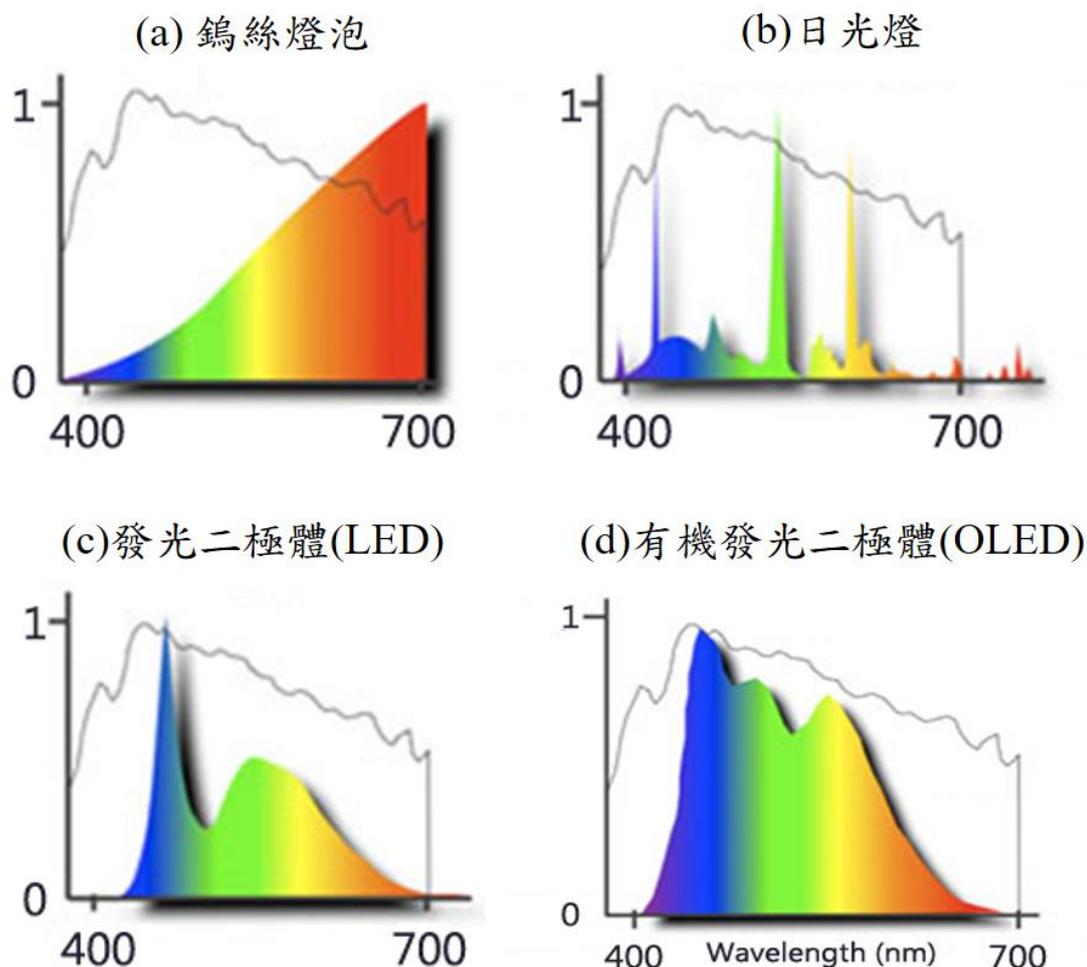


圖 3.4、幾種常見的照明元件與太陽光（灰色實線）比較之光譜圖

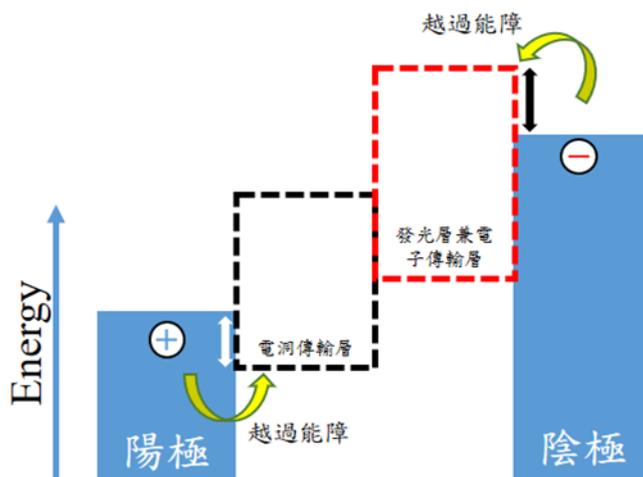
資料來源：<http://www.lumlight.com.tw/>

近年來，OLED 的發展日益成熟，在電子產品中的應用也如雨後春筍般大量浮現，從手機到大螢幕顯示器，都能捕捉到它的身影。因此，認識 OLED 必將成為材料人必要的課題。

OLED 發光原理主要可分為三個步驟：電子電洞注入、電子電洞傳遞、電子電洞再結合，詳細如下：

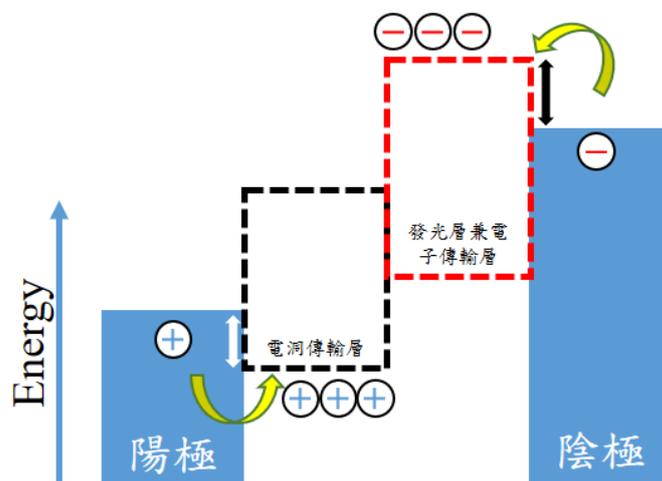
1. 電子、電洞注入

在元件施加正向偏壓，當電子和電洞克服材料界面能障後，經由陽極和陰極注入，分別進入電子傳輸層(Electron transporting layer, ETL)以及電洞傳輸層(Hole transporting layer, HTL)。



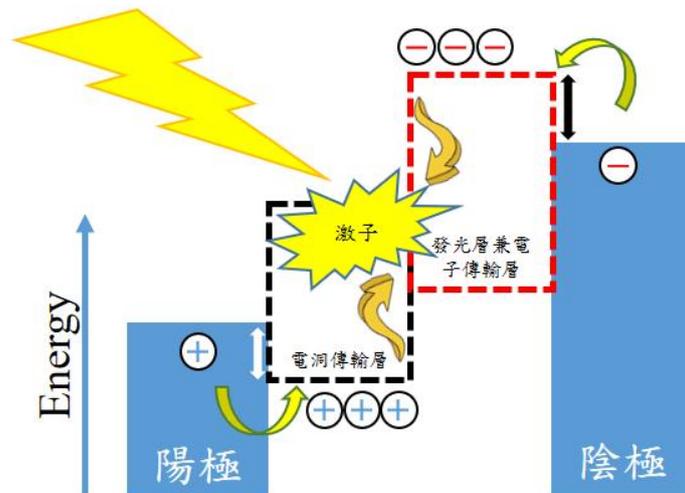
2. 電子、電洞傳遞

電子及電洞在外部偏壓的驅動下，傳遞至電子傳輸層和電洞傳輸層的界面，因為界面會有能階差，故會產生電荷累積。



3. 電子、電洞再結合

當電子電洞於有機發光層(Emission layer) 中再結合，將會形成「激子」，此不穩定之激發態將會以光或熱之形勢放出，而回到穩態。



以上放光原理感覺很深奧，但其實就像是電流在與電線燈泡傳遞發光的關係，只是在 OLED 中，一切就發生在奈米等級的薄膜中。每一層的材料都是材料研發的心血結晶，每一對電子電洞的結合，都是研究人員精心安排的結果。

四、光電元件製程

光電元件，例如薄膜電晶體液晶顯示器、太陽能電池與發光二極體為目前應用上的主要光電產品。由於能隙、導電度、光學特性的考量，我們需要搭配各類不同的材料，又因各個材料的熔點、成膜性質等差異極大，因此也需要不同種類的製程方式來完成。光電元件的製程主要可分為物理氣相沉積 (Physical vapor deposition, PVD)、化學氣相沉積 (Chemical vapor deposition, CVD)，濕式塗佈薄膜製程 (Solution process)，以及單晶棒長晶製程。

I. 物理氣相沉積 (Physical vapor deposition, PVD)

物理氣相沉積可有效精準的控制沉積薄膜之速率與厚度，為相當常見的薄膜沉積方式，其中又可分為熱蒸鍍法與濺鍍。許多光電元件製備時常用的標準技術之一為熱蒸鍍製程，發光二極體、太陽能電池及薄膜電晶體等元件的膜層結構，大多可藉由熱蒸鍍的方式將金屬、金屬氧化物、有機化合物、無機化合物等進行薄膜或電極的沉積以完成元件製作。

熱蒸鍍是物理氣相沉積的一種，也就是利用物質的相變化來進行薄膜沉積。在真空腔體中放置欲蒸鍍的材料，藉由電流通過電阻式蒸鍍源時產生熱能，進而加熱材料使之汽化，使氣態材料附著於基板表面形成薄膜，其蒸鍍腔體如圖4.1所示。由於材料的性質各有不同，對於基板的依附度也會不同，因此於蒸鍍過程中可依照材料性質調變基板加熱溫度，使該材料於基板表面

有足夠能量自由移動進行排列，以形成均勻且不易剝落的膜層。

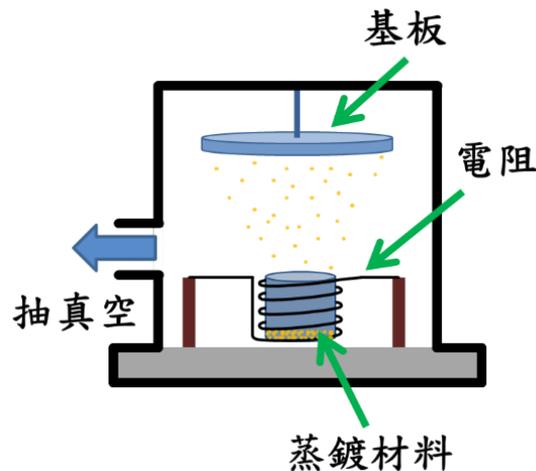


圖4.1、熱蒸鍍示意圖。

電阻式熱蒸鍍設備因架構簡單，所以價格便宜且容易維護，此外電阻式蒸鍍源可依照材料性質選擇適合的種類，如鎢舟、鎢籃、坩堝等，如圖二所示，此技術適用的材料範圍可說是相當廣泛。



圖4.2、電阻式蒸鍍源種類。

資料來源：<https://www.craft-metal.com/04filament.html>

濺鍍(sputter deposition)亦屬於一種物理氣相沉積的方式，其原理是以高能量的離子撞擊固態靶材，使其形成氣態而沉積於基板上形成薄膜。濺鍍一般是處於充滿惰性氣體的真空，在高壓電場的腔體環境下完成該製程，

濺鍍的優點是能在較低溫的狀態下製備薄膜，且擁有高純度(即在製程中能穩定保持所製備出的合金與化合物薄膜組成不變)，因此此方式於光電半導體元件上獲得廣泛應用，如透明導電氧化物(transparent conductive oxide, TCO)即是使用此濺鍍方式來形成薄膜，製作成光電元件，可應用於太陽能電池、發光二極體元件、平面顯示器、電磁屏蔽視窗(electromagnetic shielding windows)、冷熱鏡等。另一方面，在太陽能電池中，也常使用濺鍍製程來完

成電極的部分，例如AZO (Aluminum-Zinc-Oxide)、ZTO(Zinc Tin Oxide)。

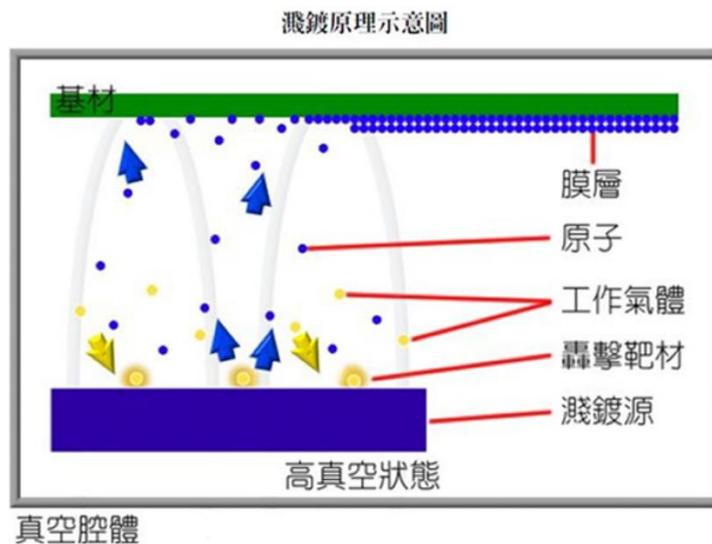


圖 4.3、濺鍍原理示意圖

資料來源:

[http://www.mit-machinery.com/store/other_page.php?id=622&useno=0937800696
&go_city=&go_area=&item_act=](http://www.mit-machinery.com/store/other_page.php?id=622&useno=0937800696&go_city=&go_area=&item_act=)

II. 化學氣相沉積 (chemical vapor deposition, CVD)

化學氣相沉積是一種鍍膜技術，其原理是將一種或多種前驅物材料於反應腔體內形成蒸氣，並在氣相狀態產生化學反應，形成氣相的產物，而後於欲鍍膜的基板上形成薄膜，同時反應之副產物將透過氣流而被帶走。化學氣相沉積的優點為具有較大的沉積速率、真空度要求較小、薄膜均勻性佳、薄膜計量比較精準等等，因此這種鍍膜技術常應用於半導體材料、光電材料、金屬材料等薄膜應用。反之，化學氣相沉積也具有一些缺點，像是其化學與熱力學機制較不易了解、需要較高的反應溫度、反應氣體可能具有毒性或是腐蝕性、反應副產物可能卡在薄膜內而降低純度等等。現今科技常用化學氣相沉積所形成的薄膜有二氧化矽、碳纖維、氮化矽、鎢……等等。

化學氣相沉積又有許多不同的類型，常見如：常壓化學氣相沉積 (Atmospheric Pressure CVD, APCVD)、低壓化學氣相沉積 (Low-pressure CVD, LPCVD)、電漿增強化學氣相沉積 (Plasma-Enhanced CVD, PECVD)、金屬有機化學氣相沉積 (Metal-Organic CVD, MOCVD)等。

MOCVD 較常用來產生三五族化合物半導體薄膜，如：砷化鎵 (GaAs)、氮化銦鎵 (InGaN)、砷化鎵鋁 (AlGaAs)等等。而這些材料常應用於發光二極體 (LED)、太陽能電池、雷射二極體等光電元件中。其反應組件架構圖如圖 4.4。

PECVD 原理上與一般化學氣相沉積相同，只是在反應過程中加入活性較高的電漿 (plasma)，電漿內含有許多高能物種如自由基、帶電離子，可以

降低化學反應所需溫度並增加沉積薄膜速率，因此常應用於液晶螢幕顯示器 (TFT-LCD display)、有機發光二極體 (OLED)、太陽能電池等光電元件。其反應圖如圖 4.5 所示。

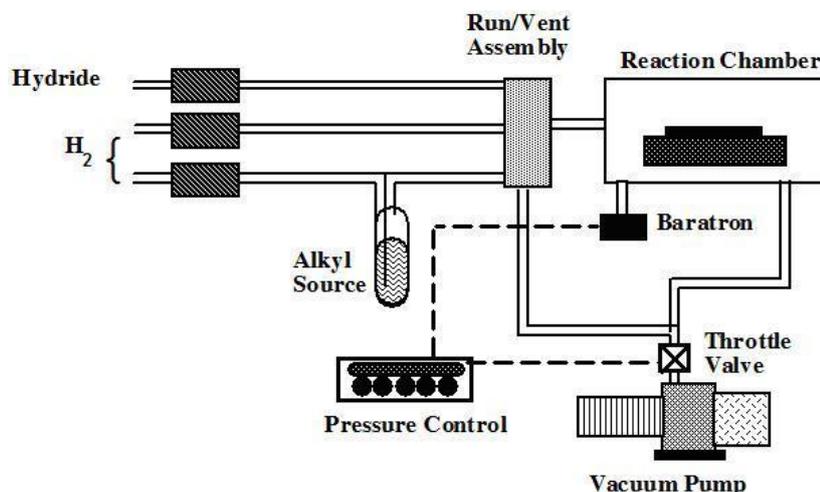


圖 4.4、MOCVD 之反應腔體架構圖

資料來源：<https://goo.gl/E7Lhdf>

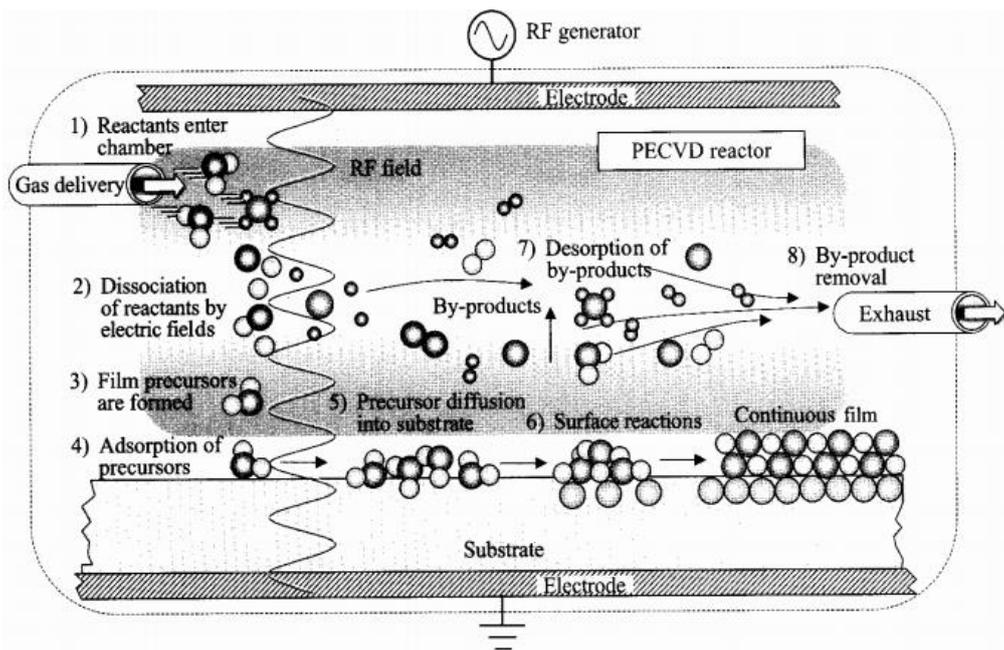


圖 4.5、PECVD 之反應示意圖

資料來源：<https://goo.gl/WyZNoF>

III. 濕式塗佈薄膜製程 (Solution process)

濕式塗佈的製程方法為將欲塗佈的材料或材料前驅物，溶解或分散於溶劑或膠體之中，再塗佈於所欲沉積的表面，即可得到欲沉積的材料薄膜。應用於光電材料製備中最常見製程方法為旋轉塗佈法，例如欲定義圖案時使用光阻之塗佈，為將光阻溶液分散於欲沉積之材料表面後，使材料快速旋轉，

快速旋轉產生的離心力會使光阻溶液均勻分散於材料表面；一般沉積的薄膜厚度與溶質在溶液中的濃度、選轉所使用的旋轉速度、溶液的黏滯性與揮發性有關。

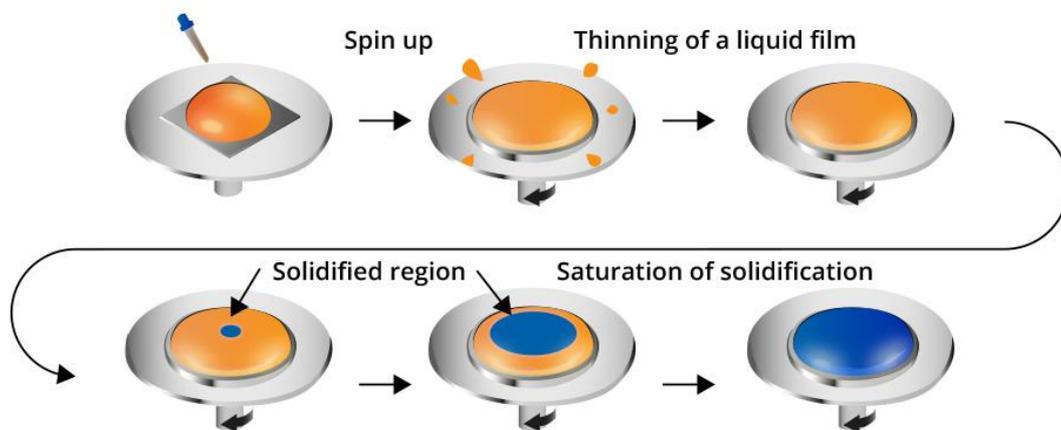


圖 4.6、使用旋轉塗佈沉積薄膜示意圖。

資料來源：

<https://www.spincoating.com/en/featured-items/how-to-do-a-sol-gel-coating-using-spin-coating-technique/205/>。

另一常見用於光電元件之濕式塗佈製作方法則不依靠離心力來分散溶液，而是將計算好的溶液量擠出或滴到欲沉積之材料位置，可精準控制欲沉積的區域，並大幅提高材料的利用率。實際應用例如使用於照明之白光LED，最常見之結構為將藍光LED上塗佈黃色螢光粉，LED發出部分的藍光會被螢光粉吸收而由黃色螢光粉重新放出黃光，黃光與藍光的疊加結果使最後肉眼看起來整個LED發出白光；而其黃色螢光粉的沉積方法即為先將黃色螢光粉分散於溶液或膠體之中，再使用機器將溶液或膠體定量的滴在LED上而後固化。另一應用例子為有機發光二極體(OLED)面板；原本OLED面板需在真空腔體內製作，有製程成本較高的問題，但日本JOLED公司已開發出將有機發光層使用噴墨列印的製作方式，使面板製作成本大幅下降，目前已可於市場上購買到使用噴墨列印的方式製作發光層的4K OLED電腦螢幕。



圖 4.7、使用噴墨列印製作之可撓曲 OLED 面板。

資料來源：

<https://worldindustrialreporter.com/joled-becomes-first-in-the-world-to-print-oled-panels/>。

IV. 單晶棒長晶製程

單晶棒英文即為 Ingot，製作流程為將高純度多晶材料放入坩鍋中加熱至溶解，接著將晶種(seed)固定於拉晶棒上。開始長晶時，將坩鍋溫度緩慢下降至有少量晶體材料凝固，此時將晶種放入液體中，並以 1-10 mm/hr 的速度從溶液中拉出，與此同時拉晶棒與坩鍋以相反方向旋轉。最終可以形成單晶棒，而此方法被稱為柴可夫斯基長晶法(Czochralski crystal growth)，亦有另一方法為浮動帶熔融長晶法(Floating zone crystal growth)。

形成的單晶棒經過切削、拋光處理，即可形成發光二極體(LED)的基板，LED 常見基板為砷化鎵(GaAs)、磷化鎵(Gap)以及藍寶石(Sapphire)。而在矽晶型太陽能電池中，單晶矽型的太陽能電池則是將矽晶棒經過切削、拋光以及後續處理形成的。



圖 4.8、單晶棒以及切削、拋光過後的晶圓。

資料來源：<http://siliconwafer.org/silicon-ingots.html>

五、光電材料的應用

光電材料的應用包含將光轉換成電，或是將電轉換成光的各種設備，像是我們日常生活中不可或缺的照明、光纖通訊，娛樂必備手機、電腦、數位相機以及再生能源中的太陽能電池等，生活中處處可見光電材料的應用範疇，以下將針對其中幾項加以描述。

1. 材料發光的應用

發光二極體 (Light emitting diode, LED)，LED 是將帶有正電電洞的 P 型半導體與帶有負電電子的 N 型半導體結合，此兩種半導體的界面處稱為 PN 界面，於 LED 施加電壓時，電子電洞會移動至界面處再結合並放光，如圖 5.1。LED 的發光波長是由材料的能隙所決定，其中又可分為可見光 LED 及紅外光 LED。利用氮化物 LED 所發出的藍光混合黃光螢光粉，即可混合出白光，主要應用於白光照明，白光 LED 具有體積小、壽命長、環保不含水銀等特性，和傳統白熾燈泡及日光燈等將大部分的電能消耗在熱能上的照明設備相比，白光 LED 可省下約 90% 的電量。而紅外光 LED 主要用於夜間監控、車牌辨識等亦可應用於近年興起的虹膜辨識及臉部辨識技術。

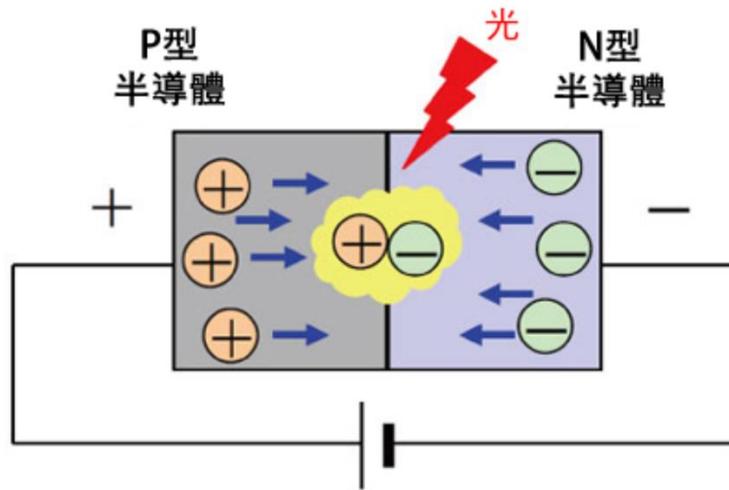


圖 5.1 發光二極體(Light emitting diode , LED)放光機制示意圖
資料來源：https://www.rohm.com.tw/electronics-basics/led/led_what1

2. 材料吸光（感測器、太陽能電池）應用

太陽能電池為一種將太陽光通過光伏效應轉換成電能的元件，在照光後，帶正電的電洞以及帶負電的電子，會分別向P型及N型半導體移動，由P型半導體的正電極流出正電，N型半導體的負電極流出負電，進而接收並儲存電荷。目前市面上常見的多為單晶與多晶矽太陽電池，平均效率約為15%，也就是說，入射的太陽光只有15%能被轉換成可用的電能，其餘的85%則轉換成無法被利用的熱能。為了解決此一問題，串聯式太陽能電池(tandem solar cell)或其他新穎材料如：鈣鈦礦(perovskite)都有望能更近一步提升太陽能電池效率。

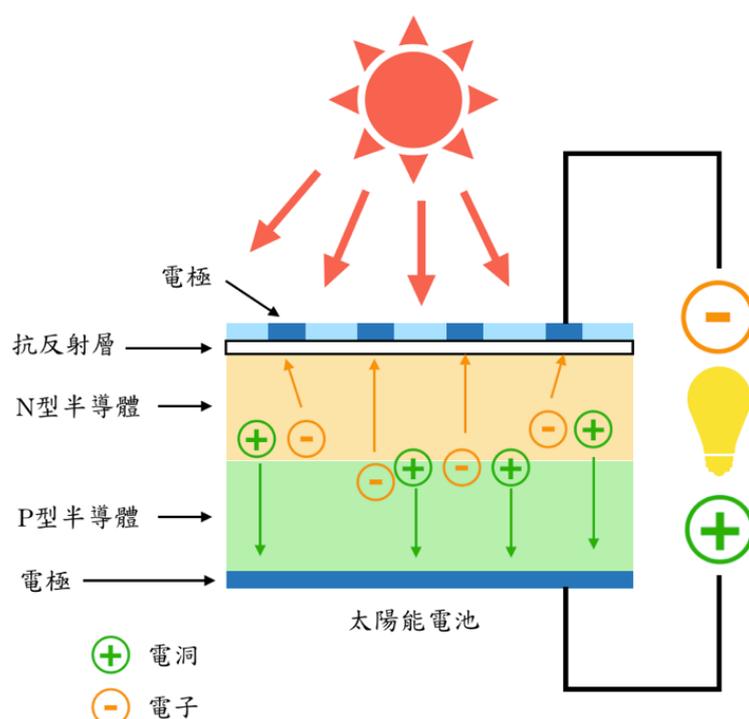


圖 5.2 太陽能電池運作機制示意圖

光感測器(photo detector)的作用為偵測光訊號，原理其實與太陽能電池原理類似，都是將光子轉為電子的元件。入射光強度越強產生的電子就越多，接受到的電子訊號可進一步連結不同的開關及控制動作，應用於不同感測。而若將光感測器與電荷耦合元件(charge coupled device, CCD)或互補式金屬氧化半導體(complementary metal oxide semiconductor, CMOS)結合，即成為影像感測器，便是我們於手機、相機拍照時所使用的影像感測元件。

3. 顯示器應用

顯示器被廣泛應用於電腦、電視、手機及相機等設備，與我們的生活息息相關，輕薄、低耗電、高色彩表現等，已成為顯示器的發展趨勢。液晶顯示器(liquid crystal display, LCD)為目前較為成熟的顯示器技術，由圖 5.3 可以說明，在

不施加電壓的情況下，光線受到液晶分子的影響而偏轉，通過偏光器；而施加電壓時，液晶分子會受到電場驅動改變方向，光線便無法通過偏光器。因此根據施加電壓的大小並搭配彩色濾光片，便可成為我們日常使用的彩色顯示器。

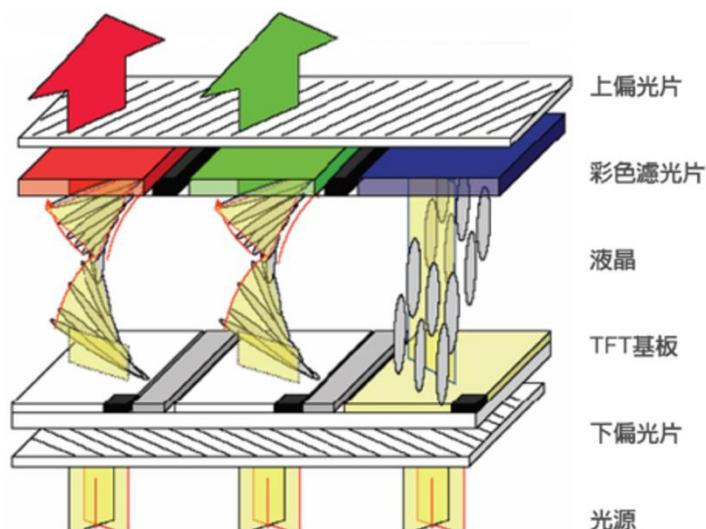


圖 5.3 LCD 顯示器運作原理

資料來源：<http://www.cptt.com.tw/cptclub/041.htm>

除了傳統 LCD 顯示器外，有機發光二極體(organic light emitting diode, OLED)，因其自發光、高對比、廣色域等性質，儼然成為新一代顯示器的競爭者之一。礙於有機小分子的穩定性問題，以全無機材料—量子點取代有機小分子而成的 QLED(quantum dots light emitting diode)具有與 OLED 相同的優勢，但在穩定性上更有望大幅提升。而新興崛起的微發光二極體(Micro LED)則是將 LED 縮小至 100 微米(μm)以下，將其排列為微型化 LED 陣列結構，每一個畫素都能單獨驅動，與同為自發光的 OLED、QLED 顯示器相比，Micro LED 具有效率更高、壽命更長、環境耐受性更佳等優勢，但 Micro LED 在巨量轉移、修復及檢測等環節上的困難仍有待克服。

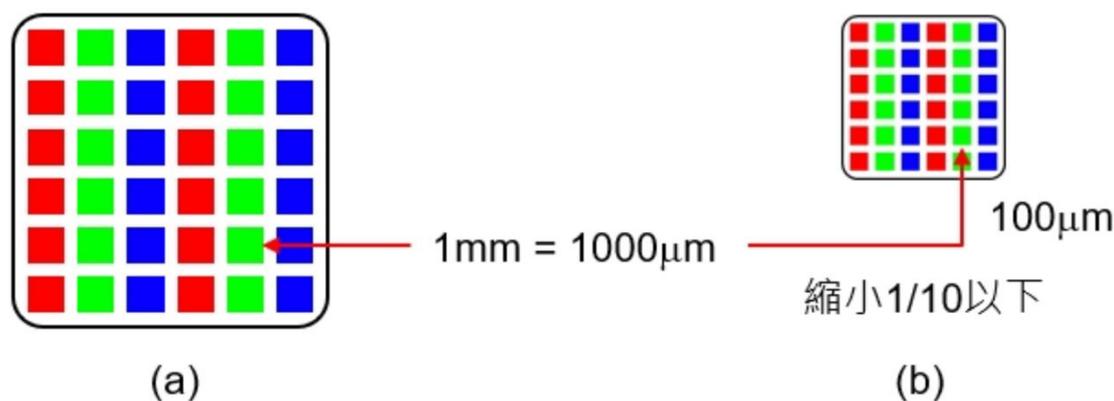


圖 5.4 微發光二極體(Micro LED)尺寸示意圖

資料來源：<https://www.ansforce.com/post/S1-p1145>

4. 光通訊應用

光導纖維(optical fiber)，簡稱光纖，是一種由玻璃或塑膠製成的雙層構造，核心部分是高折射率材料，外層則是低折射率玻璃或塑膠，光在核心部分傳輸，並在表層交界處不斷進行全反射傳輸前進。利用光在纖維中的全反射原理，成為光傳導工具。光纖通訊主要以 LED 或雷射二極體作為發射器，將光訊號調變(modulation)，使其具有強弱變化、代表不同訊息。再將帶有訊息的光束入射至光纖的一端，光纖便能將訊息引導至另一端的接收器，再經由光電訊號的轉換功能，達到通訊的目的。光纖通訊所具備的通信容量大、中繼距離長及保密性能好等優勢，使其成為目前的主流通訊方式之一。

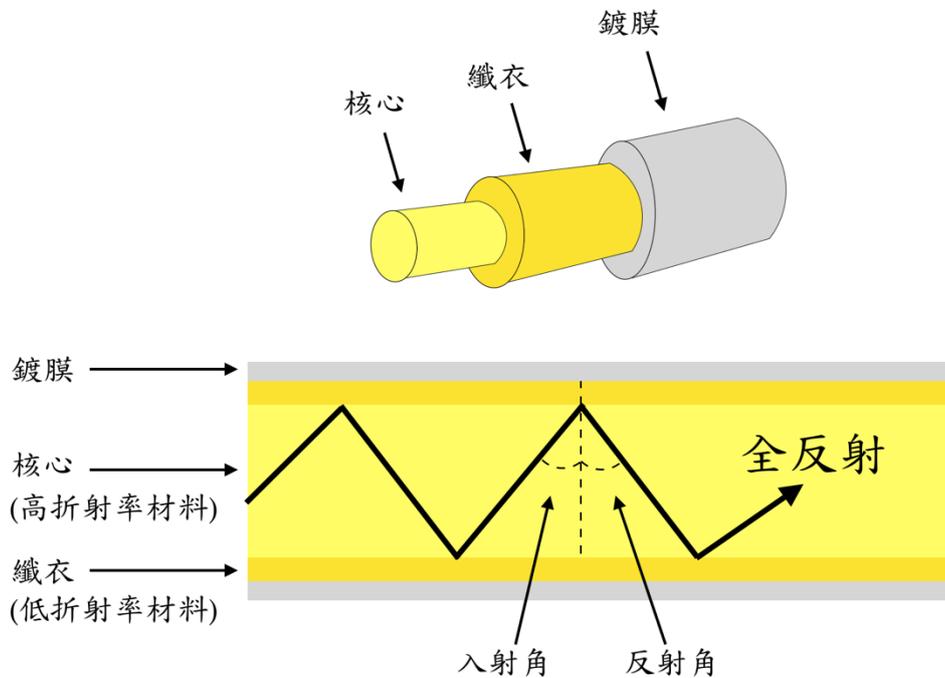


圖 5.5 光纖全反射傳導示意圖

資料來源：<http://www.atsun.com.tw/fiber.htm>