

崑山科技大學
光電工程系
學生專題製作報告

摻銅氧化鋅奈米柱之氫氣感測器研究

The research of copper-doped Zinc oxide
nanorod hydrogen sensor

指導教授: 黃文昌 Advisor: Wen-Chang Huang

專題生: 李孟哲 Student: Meng-Zhe Li

中華民國一百零七年六月

專題同意書

專題製作報告授權同意書 Project Practice Report Authorization Letter

本授權書所授權之報告為本組在崑山科技大學 光電工程 系 組 106 學年度第 2 學期修習專題製作課程之報告。

I/We (the Principal), _____, hereby authorize Library and Information Center of KSU (the Agent) to gain access our project practice report at Department of _____ at KSU on the _____ (first/second) semester in Academic year of _____.

專題名稱(Report Title) : 摻金同氧化鋅奈米柱之氫氣感測器研究

本組就具有著作財產權之報告全文資料，同意提供本校圖書館典藏，並同意圖書館因典藏之目的就該資料進行必要之數位化重製，且依圖書館法、著作權法規定，提供讀者利用。

The Principle agrees with not only the Agent on digital reforming the full text for repository but also the users on having the access to the report according to Library Law and Copyright Law of R.O.C.

上述授權內容均無須訂立讓與及授權契約書。依本授權之發行權為非專屬性發行權利。依本授權所為之收錄、重製、發行及學術研發利用均為無償。

The statement above is no need for making inalienable agreement and authorization contract. Copyright for the full text is non-exclusive license. The Principal would not get paid for any applications of the full text.

請勾選授權公開年限及範圍(請勾選一項)：

Date of scope for publication (select either and make a check in it):

- 立即公開 (Immediate open)
 五年後公開 (Open for access after five years)
 三年後公開 (Open for access after three years)
 校園內公開 (Open for access within KSU)
 館內典藏 (For repository within the library)

指導老師簽名(Instructor's Name) : 黃文

學生簽名(Student's Name) :

學號(Student Identity No.) :

李孟哲

4030B003

(親筆正楷/Autograph in regular script)

(務必填寫/Required field)

日期(Date) : 西元 2018 年(Year) 6 月(Month) 29 日(Date)

Kun Shan University
<http://www.ksu.edu.tw>

摻銅氧化鋅奈米柱之氫氣感測器研究

李孟哲* 黃文昌**

崑山科技大學 光電工程系

摘要

本次研究是以溶膠凝膠法所製備之氧化鋅薄膜作為晶種層，然後以水熱法來成長不同摻銅濃度的氧化鋅奈米柱。以光學顯微鏡去探討在不同熱退火下的晶種層薄膜型態；得知在溫度 600、700、800、900°C 的熱退火下，當退火溫度越低所得到的薄膜緊緻性會相較於高溫退火所得的薄膜型態較佳。並且利用氣體感測器去感測氫氣環境下晶片的電阻反應。

英文摘要

In this study, a zinc oxide film prepared by a sol-gel method was used as a seed layer. Then hydrothermal method to grow different concentrations of zinc oxide nanorod. Optical microscopy to investigate the morphology of seed layer films under different thermal annealing conditions; It is known that under thermal annealing at temperatures of 600 , 700 , 800 and 900 °C. The higher the annealing temperature. The better the film's firmness than the lower temperature annealing. And using a gas sensor to sense the resistance of the wafer under hydrogen atmosphere.

致謝

本專題實驗能夠順利完成要感謝在實驗過程中全力指導我們的黃文昌老師，給了我們很多的建議與方向，並且提供許多資源讓我們能夠去實作，雖然很多次失敗，老師還是很鼓勵我們讓我們可以不斷地去嘗試，在這邊至上十二萬分的謝意。在這個實驗過程中失敗許多次，每次失敗都很灰心，可是黃文昌老師總是在背後默默地鼓勵我們為我們加油打氣，總是給了我們許多信心，也在過程中替我們解答了許多我們不懂的各種情況，也印證了實驗總是要多方面的去嘗試，即時失敗了也沒關係，要在失敗中去學習與探討，也讓我們學習到勇於嘗試的這種偉大的精神。

感謝在實驗中一直陪伴在我們身邊的徐立龍學長，從一開始我們甚麼都不會，在他很有耐心的指導之下，我們學習到如何切割晶片、如何去製作薄膜溶液、機台操作更重要的是把許多細節教導我們讓我們可以在實驗上更順利與完成更好的實驗結果。

李孟哲 謹致於崑山科技大學 半導體研究室

目錄

專題同意書.....	I
摘要.....	II
英文摘要.....	III
致謝.....	IV
目錄.....	V
第一章 緒論.....	1
1-1 氧化鋅特性.....	1
1-2 氧化銅.....	1
1-3 氫氣特性.....	1
第二章 研究方法與內容.....	3
2-1 溶膠凝膠法.....	3
2-2 水熱法.....	3
2-3 氫氣感測器.....	4
2-4 快速熱退火.....	4
2-5 旋轉塗佈機.....	5
第三章 實驗辦法與步驟.....	7

3-1 實驗流程	7
3-2 整理晶片	7
3-3 氧化鋅薄膜的製程	8
3-4 快速熱退火製程	9
3-5 摻銅氧化鋅奈米柱製程	11
3-6 氫氣量測製程	12
第四章 特性曲線	13
4-1 IV 特性曲線	13
4-2 氫氣感測器特性曲線	14
第五章 結論	15
參考文獻	16

圖目錄

圖 1 實驗流程.....	7
圖 2 塗佈完未軟烤金晶片 圖 3 塗佈完已軟烤金晶片.....	9
圖 4 退火溫度 600°C 圖 5 退火溫度 700°C.....	10
圖 6 退火溫度 800°C 圖 7 退火溫度 900°C.....	10
圖 8 IV 特性曲線.....	13
圖 9 特性取線.....	14

表目錄

表 1 氧化鋅薄膜劑量.....	8
表 2 奈米柱濃度.....	11
表 3 化學物品與化學式.....	11

第一章 緒論

1-1 氧化鋅特性

氧化鋅[1]是鋅的氧化物，難溶於水，是一種六方最密堆積結晶結構的兩性氧化物半導體，具有高折射率、優良的導熱性、抗菌和抗紫外光等性質，可溶於酸和強鹼。它是白色固體，故又稱鋅白。它能通過燃燒鋅或焙燒閃鋅礦（硫化鋅）取得。在自然中，氧化鋅是礦物紅鋅礦的主要成分。雖然人造氧化鋅有兩種製造方法：由純鋅氧化或烘燒鋅礦石而成，氧化鋅是一種寬帶隙半導體材料，室溫下帶隙約 3.3 eV，激子束縛能高達 60 meV，有望取代 GaN 成為做紫外光 LD 和 LED 的材料。在光電子領域有重要應用。

1-2 醋酸銅

醋酸銅[2]，一水物為藍綠色粉末性結晶，240°C 時脫去結晶水，可溶於乙醇，微溶於乙醚和甘油。用作分析試劑、色譜分析試劑，還用作有機合成催化劑、農藥助劑、瓷釉顏料原料等。

1-3 氫特性

氫[3]是一種化學元素，化學符號為 H，原子序數是 1，在元素周期表中位於第一位。它的原子是所有原子中最細小的。氫通常的單

質形態是氫氣。它是無色無味無臭，極易燃燒的雙原子的氣體，氫氣是最輕的氣體。它是宇宙中含量最高的物質。氫氣（單原子或雙原子氫氣）是一種高度易燃的物質，氫氣與空氣混合濃度處於 4%至 74%時，或與氧氣混合濃度處於 5%至 95%時，會形成爆炸性混合物在常溫下，氫比較不活潑，但可用催化劑活化。在高溫下氫非常活潑。除稀有氣體元素外，幾乎所有的元素都能與氫生成化合物。

第二章 研究方法與內容

2-1 溶膠凝膠法

溶膠凝膠技術是指金屬有機或無機化合物經過溶膠-凝膠化和熱處理形成氧化物或其它固體化合物的方法[4]。溶膠是一種膠狀懸浮液，可藉由膠化作用得到固體，而凝膠則是介於固體與液體之間的狀態。其產生的多孔性凝膠可藉由化學方法的純化以及高溫火燒，得到高純度的氧化物。藉由添加一些摻雜，該凝膠也可用來製造特殊的玻璃。在製陶工業中，它被拿來當作熔模鑄造的原料，也被拿來當作是製作金屬氧化物薄膜的一種方法。由溶膠凝膠法衍伸出來的材料在各個領域都有多項應用，包括光學、電子學、能量、太空、感應等等。本次實驗所使用的溶質是無水醋酸鋅($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$)、溶劑為甲醇(CH_3OH)、穩定劑為乙醇胺($\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}$)。

2-2 水熱法

水熱法(hydrothermal method)[5]，又被稱作化學浴沉積法或化學溶液法(chemical bath deposition, CBD)、濕式化學製程(wet chemical route)，製程具有低成本、低溫(可小於 100°C)、低危險性、可大面積成長、能在軟性基板上成長、無需金屬催化層的優點，水熱法的成長以溶液中的錯離子作為基礎，並且可以藉由調整溶液的酸鹼值、溫度、前驅物種類與過飽和度等條件產生不同成長形貌。

水熱法[6]，是指一種在密封的壓力容器中，以水作為溶劑、粉體經溶解和再結晶的製備材料的方法。相對於其他粉體製備方法，水熱法製得的粉具有晶粒發育完整，粒度小，且分布均勻，顆粒團聚較輕，可使用較為便宜的原料，易得到合適的化學計量物和晶形等優點。

2-3 氫氣感測器

所謂氣體感測器[7]，就是將空氣中含有特定的氣體，以適當的電訊好(電阻、電壓、電流)轉換成可以監測或計量的原件。日常生活中，大部分的氣體是無色無味的，而在無色無味的氣體當中確存在一些對人體有害的氣體，舉例來說就像是燃燒不完全的一氧化碳，當人體吸入過量的一氧化碳時，會發生人呈現昏迷不醒致死的危機。

目前氣體感測器的種類有很多，若以偵測原理來分類的劃分成半導體感測器、電化學氣體感測器固態電解質氣體感測器、觸媒燃燒室氣體感測器以上幾種。

2-4 快速熱退火

快速熱退火(Rapid Thermal Annealing, RTA)[8]，在石英管中通入氫氣或氮氣等氣體，用極快的升溫和目標溫度短暫的持續時間來進行處理，可將材料表面結構重組、缺陷的減少、以及誘導材料相變

的產生等，又由於升溫與持溫的時間短，故可避免不必要的擴散產生。

- 第一階段是回復（recovery）。在回復的過程中，晶體內部缺陷會移動回復到正常晶格位置，同時內部應力場也會跟著消失。在回復階段，先前的冷加工過的金屬其電、熱傳導等性質將回復成原來狀態。
- 第二階段是再結晶（recrystallization）。再結晶過程中，新的晶粒成型並取代原本因內在應力而變形的晶粒。
- 再結晶完成時，晶粒成長（grain growth）就會開始。晶粒成長過程中，小的晶粒會與大的晶粒合併，減少材料內部晶界的數目。晶粒成長的程度會嚴重影響到材料的機械性質。

2-5 旋轉塗佈機

轉塗佈的方式將溶液塗在玻璃基板上[9]，旋轉塗佈過程分成沉積（Deposition）、加速（Spin up）、等速（Spin off）與蒸發（Evaporation）等四個階段，在沉積的階段主要是將過剩溶液從基板中心滴下並覆蓋整個基板，以防在進行旋鍍時，因溶液分佈不足而使薄膜不均勻，此外若溶液中有顆粒存在時，預先將溶液過濾，避免顆粒吸附在基板

上，造成薄膜破裂。加速階段則是利用離心力將過剩溶液從基板中心甩開，而只留可行成薄膜的量在基板上；在等速階段時，由於此轉速會維持一段時間，故溶液會因溶液本身的黏滯力而均勻分佈在基板上，且厚度會隨時間增加而慢慢變薄，直到不再改變為止。蒸發的階段主要是溶劑在旋鍍的過程中會蒸發，使膜厚變薄，故蒸發階段通常與等速階段一併發生，直到旋轉停止。一般而言，利用旋轉塗佈法製作薄膜時，決定膜厚的因素有：溶液的黏滯係數、溶液的濃度、溶液的表面張力、基座的旋轉速度、基板的表面特性、旋轉時間等，通常厚度會隨溶液黏滯係數越小、轉速與時間的增加而變薄，故要小心控制上述的製程參數才能得到厚度均勻的薄膜。

第三章實驗辦法與步驟

3-1 實驗流程

本實驗的流程如圖 1 所示。



圖 1 實驗流程

3-2 整理晶片

首先，將完整的矽晶片切成長 1.5 公分寬 1.5 公分的大小，並且以藥劑來清理晶片，首先以量杯倒進丙酮放到超音波震盪器裡清洗 5-10 分鐘之後(這個步驟是為了清洗晶片上的灰塵)，再來是利用異丙醇以相同方法清洗(這個步驟是為了清洗晶片上殘留的丙酮)，最後再以離子水做最後的清理就完成整理晶片這個步驟。

3-3 氧化鋅薄膜的製程

表 1 氧化鋅薄膜劑量

化學物品	化學式	分子量	重量
無水醋酸鋅	$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	183.47	0.02 mol、7.34 g
甲醇	CH_3OH	32.04	20 ml
乙醇胺	$\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}$	61.08	0.02 mol、2.44 g

首先，將無水醋酸鋅與甲醇在常溫下利用加熱攪拌台攪拌一個小時，之後再以乙醇胺這個催化劑並於加熱攪拌台上以 60°C 來攪拌 2 個小時之後將會得到一灌稍微膏狀的氧化鋅薄膜容易呈現半透明無色，再將瓶口以保鮮膜密封放 24 小時讓溶液可以轉換成氧化鋅薄膜。

本實驗的鍍膜方法為旋轉塗佈法：

- (1) 先將晶片放置塗佈機中的載台上並且抽真空防止晶片旋轉時掉落。
- (2) 將氧化鋅薄膜容易滴在晶片的中央。
- (3) 初始轉速以 500 rpm 末轉以 2500 rpm，初轉 10 廟末轉 30 秒此方法重複三次。

- (4) 塗佈完成的晶片必須放置加熱載台上進行軟烤溫度為 100°C 時間為 10 秒，此步驟為讓薄膜更加的定型且堅硬化。
- (5) 初轉決定薄膜厚度，末轉決定均勻度。
- (6) 塗佈完成後放置光學顯微鏡下的晶片圖 2、3。

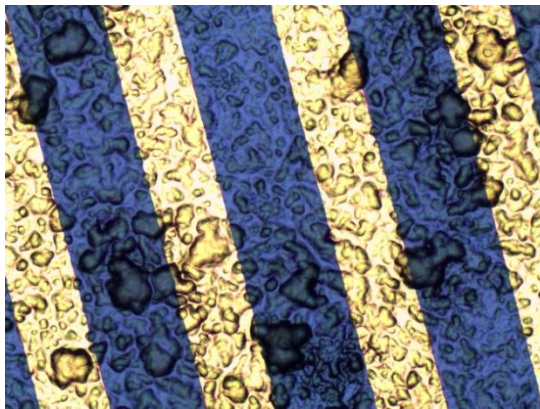


圖 2 塗佈完未軟烤金晶片



圖 3 塗佈完已軟烤金晶片

如圖 2 為鍍膜後未軟烤晶片電極上所顯示的薄膜型態，我們可以明顯的看出剛渡完薄膜時薄膜上會含有一些水分的附著。

如圖 3 為鍍膜軟烤後晶片電極上所顯示的薄膜型態，我們利用加熱載台加熱到 $100-130^{\circ}\text{C}$ 軟烤 3-5 分鐘後，我們可以明顯的看出薄膜上已沒有水分的附著。

3-4 快速熱退火製程

這個步驟是要讓薄膜的缺陷減少^[6]，並且改面薄膜的排列方式，實驗以真空環境下退火，而我們選擇溫度是 600 、 700 、 800 、 900°C 如圖 4、5、6、7 進行，上升時間為 60 秒時序時間 60 秒。

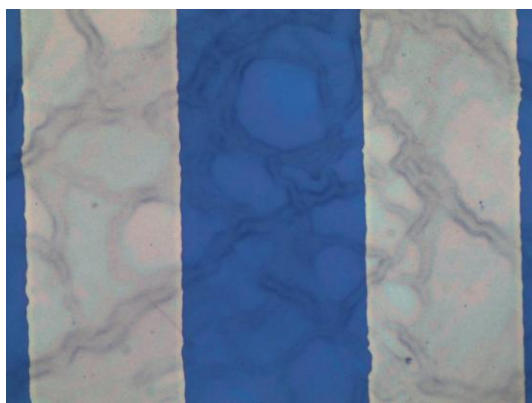


圖 4 退火溫度 600°C

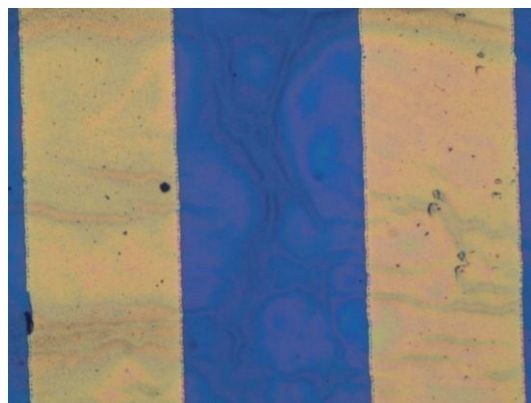


圖 5 退火溫度 700°C

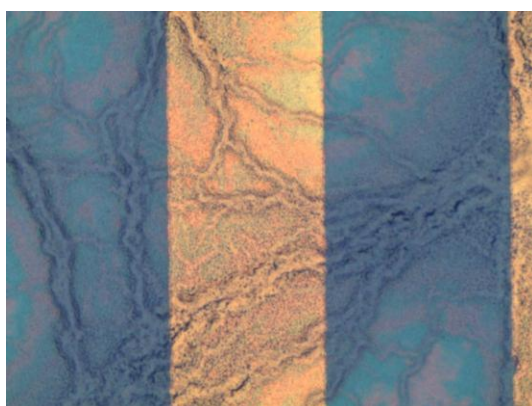


圖 6 退火溫度 800°C

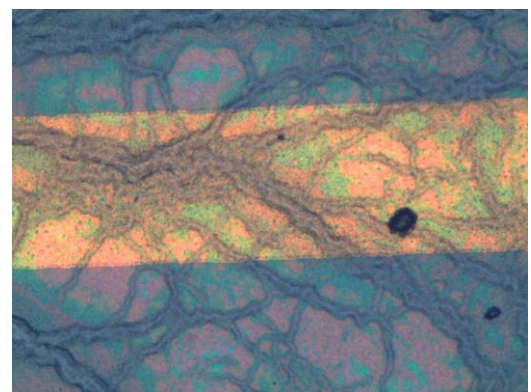


圖 7 退火溫度 900°C

如圖 4 為晶片 600°C 熱退火後的薄膜型態，我們可以看出熱退火後薄膜有淺淺的裂痕，在 600°C 這個溫度熱退火下薄膜型態還算完整。

如圖 5 為晶片 700°C 熱退火後的薄膜型態，我們可以看出熱退火後薄膜裂痕程度與如圖 4 相比來說是較少也較淺，在 700°C 這個溫度熱退火下薄膜型態是最為完整。

如圖 6 為晶片 800°C 熱退火後的薄膜型態，我們可以看出熱退火後薄膜裂痕程度與前面兩個溫度相比來說是較為嚴重的，薄膜裂痕深

度也較明顯，在 800°C 這個溫度熱退火下薄膜型態是不太理想。

如圖 7 為晶片 900°C 熱退火後的薄膜型態，我們可以看出熱退火後薄膜裂痕程度與前面三個溫度相比來說是最為嚴重的，薄膜裂痕深度最為明顯，在 900°C 這個溫度熱退火下薄膜型態是最不理想的。

3-5 摻銅氧化鋅奈米柱製程

本實驗中利用不同濃度的醋酸銅搭配醋酸鋅，做出各種奈米柱而探討特性，利用三個濃度的組合如表 2。

表 2 奈米柱濃度

醋酸鋅	0.0097 mol	0.0094 mol	0.0091 mol
醋酸銅	0.0003 mol	0.0006 mol	0.0009 mol

表 3 化學物品與化學式

化學物品	化學式	分子量
無水醋酸鋅	$Zn(CH_3COO)_2$	183.47
醋酸銅	$Cu(CH_3COO)_2$	199.65
環六亞基四胺	$C_6H_{12}N_4$	140.19
離子水	H_2O	18

奈米柱製程為:首先將銅與鋅調配好後，加入與醋酸銅相同濃度的環六亞基四胺並加入 100 cc 的離子水，並在常溫攪拌一個小時。

完成後將奈米柱容易分成四杯，並放入各種不同熱退火溫度的晶片，再放進 90°C 的烤箱內烘烤 3 個小時，烘烤完成後取出並利用離子水沖洗乾淨後放進烤箱裡面烘乾 10 分鐘即可，此步驟完成後將得到擁有摻銅氧化鋅奈米柱的晶片;化學藥品與化學式如表 3。

3-6 氫氣量測製程

首先將晶片固定在量測的機台上，並利用探針對得晶片上的電極，放進測量管爐裡面，管內會存在少許的空氣在裡面，利用電源供應器 5 伏特電壓來量測 I-V 特性曲線，也可以檢查探針是否有接觸好電極，接下來讓管爐裡面穩定 3-5 分鐘，此時環境為空氣;管內溫度為 300 °C。接著通入氫氣濃度為 7200ppm，讓晶片在管內偵測 15 分鐘，時間到後再將裡面的氫氣抽掉此步驟為抽真空，此時在通入氧，讓感測 15 分鐘，之後持續這個循環 3 次就可以得到特性曲線[10]。

第四章 特性曲線

4-1 IV 特性曲線

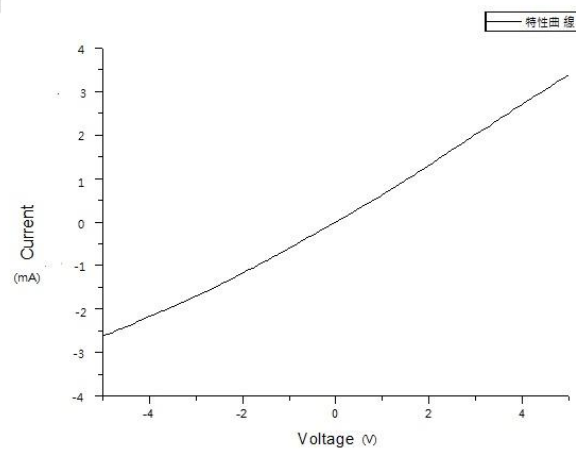


圖 8 IV 特性曲線

如圖 8 為晶片量測 IV 曲線，此步驟是為了檢查晶片與電極是否有完整的接觸，如果有接觸好 IV 曲線會呈現一線型直線。

4-2 氫氣感測器特性曲線

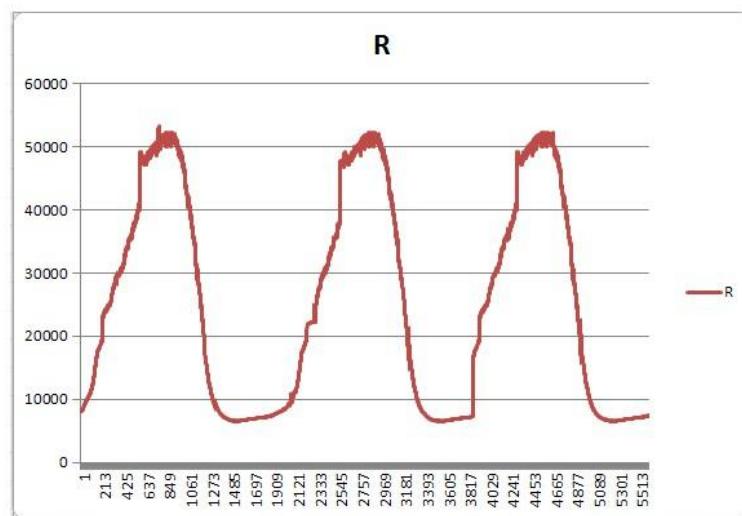


圖 9 特性取線

如圖 9 為氣體感測曲線，當我們通入氫氣時晶片電阻會降低，曲線會逐漸下降，是因為當吸附氫氣時原來吸附的氧脫離而由氫氣以正離子狀態吸附在金屬氧化物表面；氧脫離後放出電子，氫氣以正離子狀態吸附也要放出電子，氧化物帶電子密度增加電阻值會下降，當我們把氫氣抽掉時，晶片電阻會提升，所以曲線會逐漸上升，是因為空氣中的氧氣碰到金屬氧化物，會將其中的電子帶走，而造成電阻上升。

第五章 結論

經由上面的實驗可以得知晶片在有軟烤的情況下薄膜上的水分會比晶片在沒有軟烤情況下薄膜水分較少，熱退火溫度 600、700°C 的薄膜型態相較於 800、900°C 來的佳，也可以得知熱退火溫度 800、900°C 薄膜已有龜裂情緒；接著由氣體感測器量測，我們可以得知當我們通入氫氣時，晶片電阻會逐漸下降，當我們把氫氣抽調時，晶片電阻會逐漸上升。

參考文獻

- [1] 氧化鋅-維基百科。
<https://zh.wikipedia.org/wiki/%E6%B0%A7%E5%8C%96%E9%8B%85>
- [2] 醋酸銅-百度百科。
<https://baike.baidu.com/item/醋酸銅>。
- [3] 氫-維基百科。
<https://zh.wikipedia.org/wiki/氫>
- [4] 水溶液法成長氧化鋅薄膜及其薄膜電晶體製作，國立交通大學，林偉祺，2007年一月。
- [5] 以水熱法在異質基板上成長氧化鋅之研究，國立交通大學，曾心如 102 年 8 月。
- [6] 水熱法-百度百科。
<https://baike.baidu.com/item/水熱法>
- [7] 氣體感測器原理與應用，三聯科技股份有限公司，周瑞福。
- [8] 熱退火-維基百科。
<https://zh.wikipedia.org/zh-tw/%E9%80%80%E7%81%AB>
- [9] 水溶液法成長氧化鋅薄膜及其薄膜電晶體製作，國立交通大學，林偉祺，2007年一月。
- [10] 真空熱退火摻鎂氧化鋅奈米柱氫氣感測器，徐立龍，崑山科大，106 年 5 月。