

出國報告（出國類別：參加國際會議）

2017 匈牙利席格爾電化學國際學會 21
屆主題會議會後報告

服務機關：國立暨南國際大學

姓名職稱：鄭義榮 教授

派赴國家：匈牙利,席格爾

出國期間：106年4月20日~106年5月1日

報告日期：106年5月10日

摘要

2017 <電化學國際學會 (ISE) 21 屆主題會議>是由匈牙利的 ISE 分會，以及分子電化學與物理電化學兩個部門所共同主辦，會議地點選在匈牙利賽德格舉行，會議日期則從 2017 年 4 月 23 日 (星期日) 至 4 月 26 日 (星期三)，總共有為期 4 天的議程。此會議提供一個平台，讓世界各國的教授、研究學者、產業專家發表他們的最新的研究成果，並提供海內外專家學者交流討論。本次會議吸引超過數百位來自世界各國的研究學者、產業專家及研究生與會，其議程相當多元，主題涵蓋有太陽能燃料 (電池)、半導體電極合成、新興材料以及運用。

本人有機會在本年度得到學校提供的機票補助，得以參與此次的<電化學國際學會 (ISE) 21 屆主題會議>，並藉機將本人的研究成果發表給學術界的研究人員與工業界的工程人員作一分享，並與與會的專家學者作交流與討論。藉著這次的與會，擴大自己的視野，也對於本人未來之研究，也獲益不少。

目錄

一. 目的-----	1
二. 參加會議過程-----	2
三. 與會心得與建議-----	9
四. 附錄-----	10
附錄 1: 發表海報之論文-----	10
附錄 2: 張貼發表海報簡影-----	11

一. 目的

本人的研究論文成果於 2016 年 12 月被第 21 屆電化學國際學會會議委員會所接受，並指定為海報論文發表；本人於 2017 年 4 月 21 日赴匈牙利賽德格參加此次電化學國際學會 21 屆主題會議，會議時間為期四天，從 4 月 23 日至 4 月 26 日；參加此會議的主要目的為將本人的研究成果發表於此會議上，並與世界各國的研究人員或學者作一交流，同時吸取新知，冀望能對自己未來之研究有所助益。

一. 參加會議過程

<電化學國際學會 (ISE) 21 屆主題會議>本年度於匈牙利賽德格 (Szeged) 舉辦，賽德格是匈牙利第四大都市，位於匈牙利東南部，是一個美麗及優雅的老城；該會議的主辦單位為匈牙利的 ISE 分會，以及分子電化學與物理電化學兩個部門 (Divisions)，會議日期從 2017 年 4 月 23 日 (星期日) 到 4 月 26 日 (星期三)，其中第一天 4 月 23 日 (星期日) 下午為與會人員的報到日、開幕儀式與主題 (Keynote) 演講，而會議主要的演說及海報議程則從 4 月 21 日開始，為期三天。此會議屬於中型的國際性電化學與光電物理技術的研討會議，吸引了將近 150 位來自世界各國的學者、產業專家及研究生參加。

此次會議的主題相當的多元，涵蓋範圍有奈米尺度的半導體之光電化學性質、太陽能電池、半導體電極之合成、新興應用、新材料，以及創新分析技術等領域，從基本面到實際應用面探討皆有不少的研究成果；這些主題分配在兩場平行進行的演講議程 (含邀請演講及一般演講，前者 40 分鐘，後者 20 分鐘)。論文海報的展示時間則有兩個時段，分別為星期一 17:40~18:40 以及星期二 13:00~14:00。本人這次與科技部整合型研究計畫的另兩位合作計畫主持人 (逢甲大學陳錦山教授以及虎尾科大方昭訓教授) 一同參與會議，除可觀摩他人的研究外，也利用與會期間討論合作的整合型研究計畫的成果與未來進度；而此次本會議共有八位台灣教授與會，除了我們三人外，另有，同步輻射中心李信義博士、暨南大學研發長蔡勇斌特聘教授、逢甲大學駱榮富及張棋榕兩位特聘教授，虎尾科大蔡定侃教授，在異國開會期間與台灣教授之間的研究討論及國際學者的互動之中，受益良多。

4/23 (星期日)

本人與七位台灣教授共同於 4/20 晚上 23:10 搭乘長榮航空公司的航班前往奧地利維也納，於隔日約 10 點抵達維也納機場以後，於維也納附近的旅館過夜休息後，於 23 日早上前往賽德格的開會地點。一行人於下午約 14:00 抵達議場，

完成報到後，即刻展開忙碌的會議活動。開幕儀式於下午 17:45 於議場舉行，大會主席除介紹主辦單位成員外，同時致詞歡迎來自世界各國的學者專家。接下來，是日本工業大學且為光電化學先驅的 Prof. A. Fujishima 進行近一小時的主題演講〈**TiO₂ Photocatalysis and Diamond Electrode**〉。這次主題演講由 40 年前 TiO₂ 水裂解的發現，依序介紹到 TiO₂ 光觸媒、電極合成，以及殺菌用途、自潔及防霧等應用，包含物理化學理論、表面分析、殺菌用途以及未來的新興應用，內容相當豐富且精彩，經由這一主題演講，對新材料的開發應用更有深一層的體會。演說完成後，與會的人員便步行到賽德格的市政中心 (Town Hall)，參加大會主辦單位的歡迎來賓致詞，隨後即展開餐敘活動。大會除提供點心及自助式餐點外，也讓與會人員在用餐過程中，能夠走動與其他來國家的學者進行交流，本人藉由此機會與來自歐美日等國家的學者進行交流，有些學者對台灣不甚熟悉，經由我們一行人的介紹以後，才對台灣有所了解。

4 月 24 日 (星期一)

今天會議的演說有四大主題：太陽能電池、半導體電極之合成、新興應用，以及新材料。大會也同時安排了一場主題演講〈 **Perovskite Solar Cells. Intricacies of Light Induced Processes** 鈣鈦礦太陽能電池：光誘發過程的複雜行為〉。在這些演講中，本人對半導體後段製程、氧化物光觸媒感測薄膜元件、及太陽能電池較感興趣，因此，特別前往聆聽主題演說以及與個人研究相關的演講，茲將聽講心得說明於下：

(1) Perovskite Solar Cells. Intricacies of Light Induced Processes (Keynote speech; P.V. Kamat, University of Notre Dame, USA)

本研究主要介紹具有高光電效率的鹵化物鈣鈦礦混合物新興材料之光激發行為與載體分離機制，同時探討組成變化的能隙工程 (變化鹵化物的相對組成可調節能隙至 1.55~2.43 eV)，除了介紹其光伏應用以外，同時以實驗例說明此新興材料具有雷射光化學的用途。最後主講人介紹此種混合物在可見光激發時所產生的相偏析行為以及相偏析的產生機理。

**(2) Nanostructure Design for Photocatalytic Water Splitting (A.W. Maijenburg,
ZIK SiLi-nano, MLU Halle-Wittenberg, Germany)**

本演說著重高表面對體積比例且具有合宜吸收深度與電荷載體擴散距離的一度空間奈米結構體的光催化水裂解之應用。主講者描述該實驗室採用電沉積的方式製作一系列功能性不同的奈米結構體(包括奈米線、奈米柱以及三度空間的奈米線網絡結構),例如用在光催化水裂解的多重結構奈米線($\text{ZnO}/\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{Ag}$),產氫功能之 MoS_2 奈米柱結構,以及光化學水裂解的p型 Cu_2O 奈米柱等其他材料。主講者對這些不同光電化學以及光催化活性之奈米結構進行詳細的回顧,同時解釋其製作方法,最後解釋這些材料的光電化學與光催化活性優於平面薄膜的原因。

(3) Why Should Photocatalysts be Semiconductor? – Roles of Electron Traps in Metal Oxide Particles (Bunsho OHTANI, Institute for Catalysis, Hokkaido University, Japan)

本演講為邀請演說,其研究重點著重在半導體光催化(即所謂的異質光催化)之表面結構與能隙結構之變化。演講者以 TiO_2 及白金電極在電化學以及化學偏壓電位的施加下,所產生的價電帶與傳導帶之電子激發與電洞產生行為,進而說明空乏區之產生原因,同時說明半導體與電解質溶液介面所產生之硝特基型阻障。主講人並依年代敘述在1980年代末期,以上所發現的空乏區是半導體光催化之高效率的原因。然而,在1990年代施體能階的佈植物濃度依然太低以至無法建立有效的載體分離電場,因此,在光催化溶液介面仍不易形成硝特基能障,故當時產生高效率分離的原因乃著重在氧化與還原半反應,並藉由光激發電子與電洞之有效分離。最後,演講者以能帶結構之變化(在電化學電場施加的情況下)說明電子與電洞載體分離的影響。這種能帶結構的變化以及能帶工程(透過材料製程與組成之改進)能有效產生高效率之半導體異質光催化的行為。

下午 17:40~18:40 為第一場次的海報展示時段,其議題分為以下幾項:太陽

能燃料（電池）、半導體電極的合成、新興應用、新穎分析方法，以及新材料。其中，來自台灣的學者也展示了數篇海報論文，例如同步輻射中心的李信義博士：Great performance of ultra-thin orientated BiFeO₃ films deposited by atomic layer deposition；逢甲大學的張棋榕教授：Electrochemical deposition and characterization of nickel oxide on nickel inverse opal structure for cathode of supercapacitors；本人藉此機會與兩位教授進行密切的討論與請教，讓本人收穫不少。

4月25日（星期二）

今天會議議程安排為：早上演講議程，下午則為市區或郊區參訪，晚上則於賽德格郊外的餐廳舉行大會晚宴。早上的演講議程主題為太陽能材料以及新材料，茲將於會議中聽到的演說心得，重點說明於下：

(1) Plasmonic gold nanoparticles in Au/TiO₂ photocatalysts (O.A. Krysiak, University of Warsaw, Poland)

本研究探討 TiO₂ 光觸媒顆粒的金屬（銀與金奈米顆粒）佈植的電漿子效應，其目的是克服 TiO₂ 僅能吸收紫外光而無法吸收可見光的缺點。本研究採用幾種不同的方法以改善 TiO₂ 的光催化活性並使其能產生可見光催化的效果。奈米顆粒的製備主要是採用光沉積或濺鍍的方法。本研究利用 SEM、可見光紫外光光譜儀，與 X 光光電子能譜術探討表面改質以後之 TiO₂ 的形貌、光吸收效果，以及表面原子結構。最後採用光催化裂解醋酸（Acetic Acid）有機物種的能力，以獲得最適化的表面披覆效果與電漿子激發效應。

(2) Atomic Layer Deposition of MoS₂ on Self-Supported Cu Substrate as Efficient Catalysts for Hydrogen Evolution (H.J. Shin, Sungkyunkwan University, South Korea)

本研究採用原子層沉積製作 MoS₂ 並探討其作為氫釋放反應之電極的光電催化活性。本研究首先探討先驅物為 Mo 矽化合物與 H₂S 所生長之 MoS₂ 的原子層沉積行為，並觀察到非層狀生長的形貌。且當 MoS₂ 生長在銅基板時，會自發性的產生複合的 Chalcogenide 材料（例如塊狀的異質 Cu-Mo-S 會包含 MoS₂ 板狀物質以

及 Cu₂S 基地)。這些材料具有不尋常的電荷傳輸特性，故可用於氫釋放反應的電極。經過熱處理以後，這種塊材層狀的異質結構表面會產生有效的氫釋放反應。由光激發的能量釋放分析證實：採用 MoS₂ 電極的效果優於一般傳統之鎳電極的性能。

下午13:00~14:40為第二場次的海報展示時段，本人的參展海報論文<Pore sealing of porous low-k dielectrics assisted by self-assembled monolayers by 3-Aminopropyltrimethoxysilane treatment>也在此時段發表展示；本研究主要解決超低k SiOCH介電層材料表面開放孔隙所造成的製程與可靠度的問題，並利用化學處理產生自組裝單層的孔隙封合作用來解決此一問題。研究是採用介電常數為2.25而孔隙率達32%的PECVD-SiOCH介電層材料，並採用APTMS溶液方法對其進行孔隙封合。經過處理以後，經由可靠度的分析證明可有效的降低漏電流，同時能阻擋銅的熱擴散。這些研究證明生長在低k介電層的APTMS-SAM確實能達到孔隙封合及擴散阻障的目的。兩位與我合作的陳錦山與方昭訓教授亦分別各自發表論文；陳錦山教授的<Enhancement of catalyst growth for electroless Cu plating of TaN barrier layer: the role of alkyl self-assembled monolayer>，在探討TaN阻障層上採用官能基化自組裝單層以觸發晶種與後續之無電鍍銅的生長的行為。本研究採用SEM、TEM以及能譜解析分析TaN表面上之表面改質所造成的形貌結構變化，化學鍵結消長，以及晶種的分佈，最後證實自組裝單層的披覆能有效增加晶種的密度，因而可快速的促成無電鍍銅薄膜的生長。方昭訓教授研究論文<Sequentially layer-by-layer growth of Ag(Cu) thin film using underpotentially deposition and self-limited redox reaction>，則使用電化學原子層沉積方法，並以低電位沉積及自我限制氧化還原反應，製作層狀的Ag(Cu)合金薄膜。這個研究的主題乃是製作表面平整且披覆性良好的金屬電極，一者可用於銅製程導線，另外可用在光電化學反應及光催化物質的金屬電極。

海報展示時間本人與兩位合作主持人全程參與，這三個主題也吸引了國外學者的注意，同時與其說明並討論，這些寶貴的交流也算是海報參展中的另一收

穫，並可作為未來研究的方向。

海報展示於下午14:40結束，會後大會在15:00安排三個參訪行程。本人與同行的台灣學者皆選擇訪問開車距離約40分鐘的匈牙利遺蹟博物館參訪。這個博物館介紹匈牙利千年以來的歷史文物史蹟的變化，同時展示一些生活風俗及民情用品。參訪以後，除了感受昔日奧匈帝國深厚的歷史古蹟與當今匈牙利之人文水平以外，同時也進行了一趟心靈之旅，對從事科學研究的我來說，也增加了文化的視野與異國民俗風情的體驗。

3個小時的參訪行程結束後，便搭車前往大會安排的晚宴會場進行晚宴與交誼活動。除了自助式的餐飲提供外，大會更安排了匈牙利傳統的歌曲與舞蹈娛樂與會人員，因此渡過了一個充足且愉快的夜晚。席間，也與來自世界各國的專家進行交流。特別地，本人與台灣一行人與日本工業大學的Prof. Fujishima進行深度的聊天以及交流。他並邀請台灣成員參加將於今年11月在東京舉辦的光電化學國際研究會。這個活動是要擴展全世界參與光電觸媒材料領域的研究專家學者參與，因此報名費以及晚宴皆是免費參加。

4月26日（星期三）

今天是會議的最後一天，大會僅安排一個早上的演講。本人特別前往會場參加幾場與個人研究有關的演說。茲將所獲之心得說明如下：

(1) Hierarchical ZnO nanostructures engineering: influence of surface morphology on photocatalytic and photoelectrochemical Performance (M. Ebrahimi, Sahand University of Technology, Iran)

此一研究採用陽極氧化所產生的氧化鋅奈米柱，並配合水熱法進行各種形貌之奈米結構的調節，同時進行水熱時間變化對奈米結構之縱深比的影響。作者採用SEM、XRD、可見光紫外光擴散式反射能譜術，以及光激發能譜術，探討奈米結構物的特徵，同時研究最適化的條件以產生最佳之光釋放的效果。作者同時討論了光釋放改善的機理。

(2) Co-axial Nanostructures for energy conversion: synergic effects between carbon nanotubes and metal oxide, G. Valenti, University of Trieste, Italy

本研究主要探討碳基奈米材料與金屬氧化物混成以後對能源轉換（氫釋放）以及CO₂還原的加乘效果。本研究採用多壁奈米碳管、TiO₂以及CeO₂兩種半導體氧化物配合鈹奈米微粒而使複合材料產生相當優越的氫釋放效率與CO₂還原能力。這種溶液跟個別的催化物體比較，性能優越許多。演講者並對多壁奈米碳管所產生的光催化效率改善以及光催化活性之強化原因進行了討論。

三. 與會心得與建議

很高興獲得學校機票補助，順利參與<電化學國際學會 (ISE) 21屆主題會議>，並將本人研究室的研究成果於會議中發表，並有機會到匈牙利一遊，特別於此感謝所有在這次有所貢獻的人，由於你們背後的付出，才能造就我這次的與會。

本人參加國際電化學學會之主題會議的收穫良多。在了解個人研究領域的發展以後，得到一些新的研究構想、研究視野以及產業的應用等諸多面向。對於吾人未來的研發規劃將可兼顧實用層面並強化材料分析與實務理論，期能使吾人之研發路徑與國際接軌，同時能培養出精通光電化學薄膜奈米材料製程以及其應用技術之研究生，以投入國內之相關科技發展。

身為材料專長與從事半導體新材料開發的個人來說，在聽取許多知名大學的學者演講、與來賓專家之討論，以及參觀論文海報以後，理解在節能減碳與天然能源的強烈需求下，探討新興的能源及光電化學觸媒材料的製程與新興材料，儼然已是未來的主流。同時在趨近奈米化及一維（二維）化之際，許多調節度夠好的奈米堆積技術與鍍膜技術（如原子層沉積、磊晶生長技術）已是學界與業界所共同著重的領域。這種進展對從事相關材料領域已有多年的個人來說，一者以喜，一者以憂。喜的是薄膜技術的應用與材料合成相當廣泛，乃是國際間的研究主題，個人有幸能在此主流上前進，參與綠能及環保材料相關的研究。憂的是國內外尖端學者的投入，致使光電化學觸媒材料的進展勢必一日千里，競爭必更加激烈，不進則退，因此必須加倍努力、充實學能以及產業發展之知識，方能面對未來的研發挑戰。

會議地點選在匈牙利賽德格舉行，除了參與學術會議外，還可遊覽這個美麗的古都，對於都市的行銷是一個不錯的方式，而自身所處的南投也是一個觀光重地，若能結合學術與觀光的发展，勢必對此城市的发展有所助益。

能夠有幸與會著實獲益良多，對本人未來研究更能夠有進一步的啟發。

四. 附錄

附錄 1 發表之海報論文

21st Topical Meeting of the International Society of Electrochemistry

ID s5-004

Pore sealing of porous low-k dielectrics assisted by self-assembled monolayers by 3-Aminopropyltrimethoxysilane treatment

Chih-Yen Lee^a, Chiao-Wei Huang^a, Chang-Ren Sun^b, Wei-Hsi Lee^c, Glin-Shan Chen^d, Jao-Shiang Fong^d, and Yi-Lung Cheng^{a*}

^aDepartment of Electrical Engineering, National Chi-Nan University, Puli, Nantou 545, Taiwan, R.O.C.

^bDepartment of Electrical Engineering, National Cheng-Kung University, Tainan 701 Taiwan, R.O.C.

^cDepartment of Materials Science and Engineering, Feng Chia University, Taichung 407, Taiwan, R.O.C.

^dDepartment of Materials Science and Engineering, National Formosa University, Hwei 632, Taiwan, R.O.C.

E-mail: yjcheng@ncnu.edu.tw Fax: 049-29117810 Tel: 049-2910960 ext. 4805

Introduction

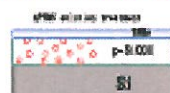
Highly porous low-k dielectric films with the dielectric constant less than 2.50 are needed for 32 nm and beyond technologies. In this study, plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD) porous low-k dielectric films ($k = 2.25$) with open porosity of 32% and pore diameter as large as 1.15 nm were treated by 3-Aminopropyltrimethoxysilane (APTMS) in wet solution to form self-assembled monolayers (SAMs). The effects of SAMs on the electrical characteristics and reliability of highly porous low-k dielectric films are investigated. With SAMs formation onto the porous low-k film, both dielectric breakdown field and failure time were improved, but at the expense of a 17.5% increase in the dielectric constant and 1-order magnitude increase in the leakage current at 1 MV/cm. Moreover, the Cu barrier performance of highly porous low-k dielectric films can be enhanced by SAMs deposition. Therefore, this SAMs derived from APTMS is a promising method in pore-sealing and Cu barrier capability for highly porous low-k dielectric films.

Experimental Details

1. Ultra low-k preparation 2. SAMs formation 3. MIS fabrication 4. Electric reliability measurement



- Black Diamond III ($k=2.25$)
- PECVD SiCOH film
- Pore size=1.15nm; Porosity =32.0 %



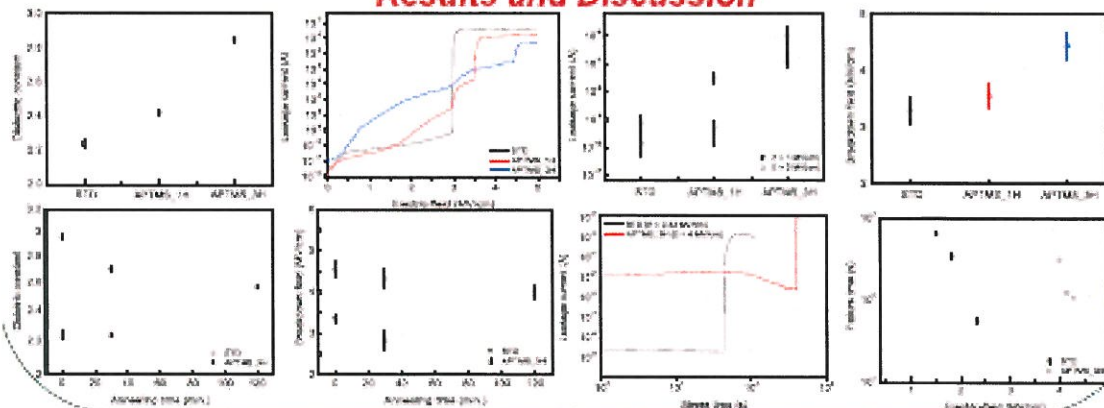
- 85°C SC-1 solution
- 70°C APTMS in toluene solution
- 200°C thermal anneal



- Cu evaporation deposition through shadow mask
- Area=9.0 x 10⁻⁴ cm²

- Capacitance-Voltage (C-V)
- Leakage-Voltage (I-V)
- Time-Dependent-Dielectric-Breakdown (TDDB)
- Annealing Effect (450°C)

Results and Discussion



Summary

In this study, we developed a self-assembled monolayers (SAMs) process on the highly porous low-k dielectric films. The formation SAMs on the ultra-low-k dielectrics has been demonstrated to be acted as a Cu barrier through electrical and reliability measurements. The breakdown field and dielectric failure time of the porous low-k films with SAMs were enhanced, but at the expense of the increases in the dielectric constant and leakage current. Therefore, this SAMs derived from APTMS is a promising method for pore-sealing and Cu barrier capability.

Department of Electrical Engineering, National Chi-Nan University, Nan-Tau, Taiwan, R.O.C

ISE 2017

Semiconductor Material/Device and Reliability Analysis Lab

附錄 2 會議會場及海報發表簡影

電化學國際學會 21 屆主題會議之場景



研討會現場- 參與這次大會八位台灣教授合影



演講議程的場景



本人與兩位計畫合作主持人陳錦山以及方昭訓於海報展示地點留影

