

## 第四章 實驗方法與設備

### 4.1 實驗流程

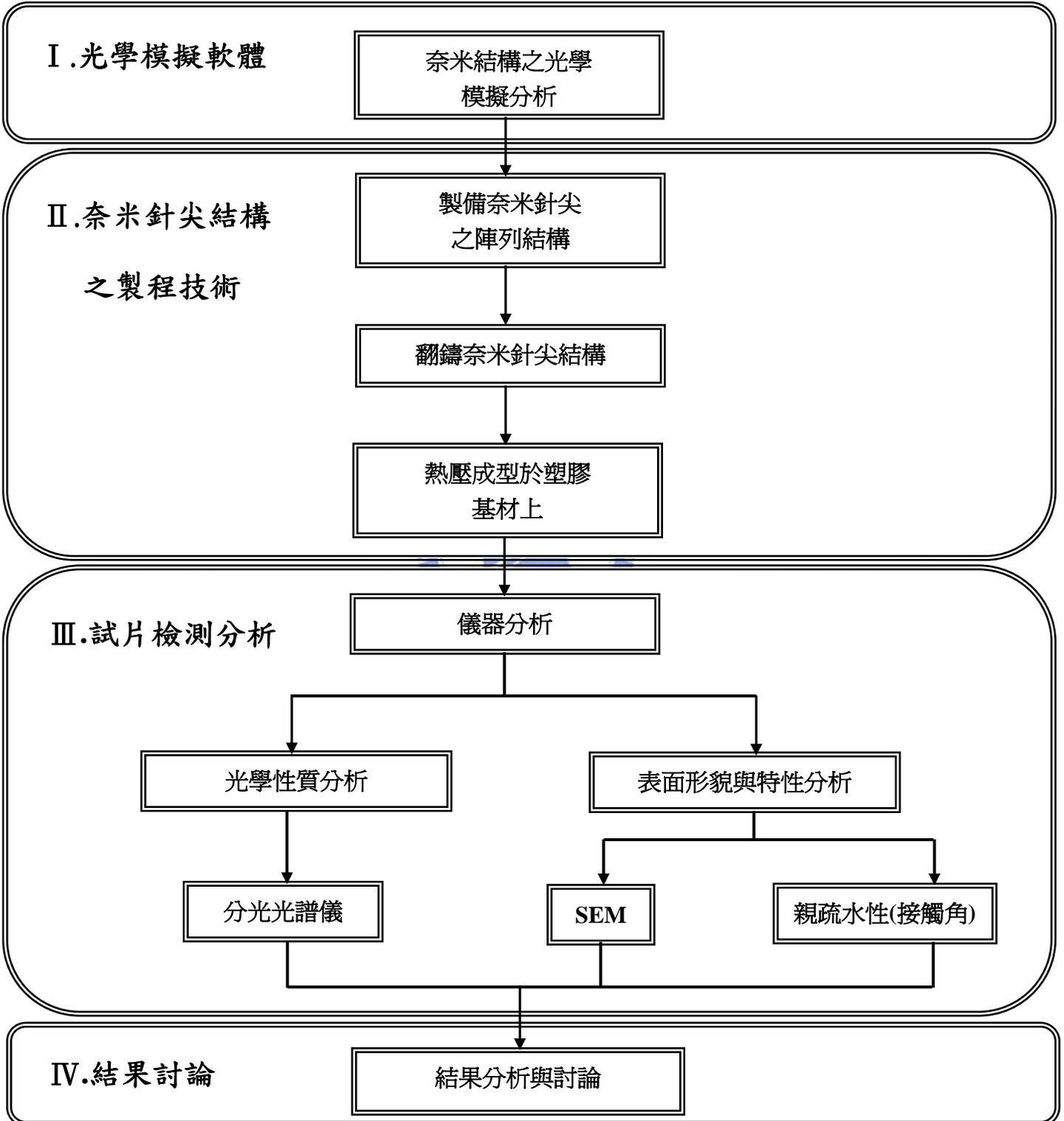


圖4.1 實驗流程圖

此實驗流程主要分成四大步驟，如圖4.1所示。其中分為 I. 光學模擬軟體、II. 奈米針尖結構之製程技術、III. 試片檢測分析、IV. 結果討論四個步驟。第一步驟是藉由光學模擬軟體，分析不同結構與深寬比大小對光波的特性；第二步驟是在塑膠基材上製作奈米針尖結構，此為實驗的核心關鍵；第三與第四步驟為分析所得結果，將在第五章節說明。

## 4.2 實驗材料

- (1)製備奈米針尖結構基材：單面拋光 4 吋的矽晶圓（100）。
- (2)通入氣體：甲烷（ $\text{CH}_4$ ）、矽烷（ $\text{SiH}_4$ ）、氬氣（Ar）與氫氣（ $\text{H}_2$ ）。
- (3)電鑄溶液：胺基磺酸鎳（ $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2 \cdot (4\text{H}_2\text{O})$ ）氯化鎳（ $\text{NiCl}_2$ ）硼酸（ $\text{H}_3\text{BO}_3$ ）。
- (4)熱壓基材：光學級 PMMA 塑膠膜片。

## 4.3 實驗設備

### 4.3.1 電子迴旋共振微波電漿化學氣相沈積系統

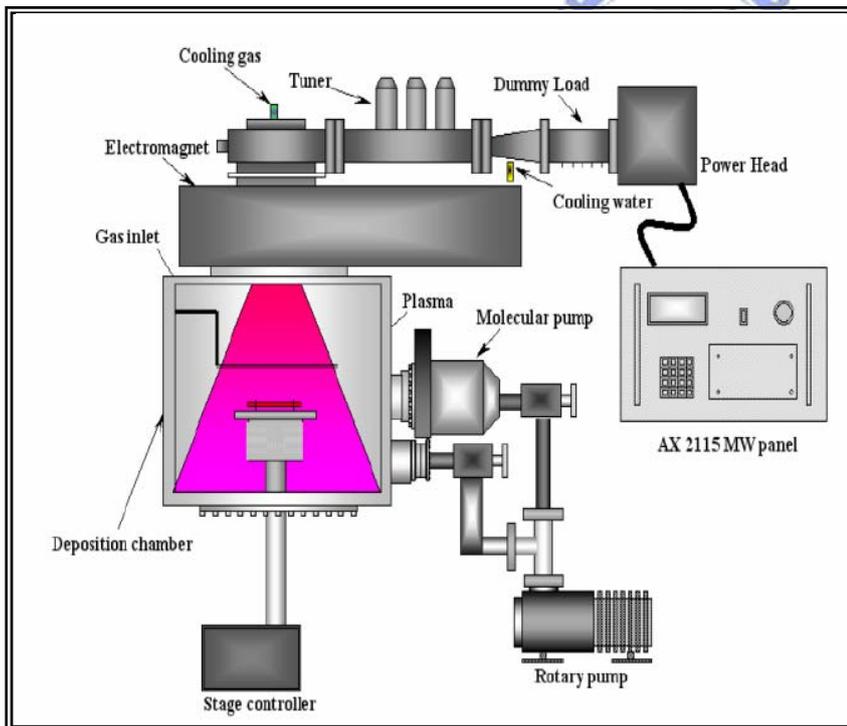
( Electron Cyclotron Resonance Microwave Plasma Chemical Vapor Deposition ; ECR-MPCVD )

此實驗設備為林麗瓊教授在台大凝態研究中心-尖端材料實驗室所屬。其電漿輔助CVD蝕刻法乃是以電子迴旋共振微波電漿化學氣相沈積法（ECR-MPCVD）為主要製程方法，其主要設備示意如圖4.2所示，我們使用由AsTex 所生產AX 4400的套裝設備，其中微波源是

由型號AX 2115最大微波能量為1500 W的微波產生器所提供，搭配上能產生875 Gauss磁場大小的電磁鐵來控制微波所產生的電漿環境。

本系統 AX 4400 ECR 是一種高效能電子迴旋共振電漿源，主要設計用於次微米特徵寬度的半導體蝕刻，並且適用於高純度、低溫以及等向性蝕刻等方面之應用。AX 4400 主要組成有下列：

- (1) 2.45 GHz 的微波輻射來源。
- (2) 產生所欲微波場圖案的耦合器。
- (3) 透過真空窗能將微波導入製程腔體內。
- (4) 製程氣體來源。
- (5) 可以在所欲電漿體積內產生至少875高斯的磁性系統。



(a)



(b)

圖4.2 電子迴旋共振微波電漿化學氣相沈積系統 (a) 系統結構示意圖

(b) 實體圖 (台大凝態研究中心-尖端材料實驗室)

AX 4400 ECR 激發出均勻分佈且具有很高離子含量的電漿，此電漿是藉著在高真空腔體裡以2.45 GHz微波的能量激發而得到。同時在此處發生了電子迴旋共振，從而得到了莫約875高斯的磁場。而為了達到高效能的重要關鍵則有：產生及分佈此製程氣體的微波耦合器及真空窗的形狀，調節控制磁場及微波場兩方面。這兩點同時也是AX 4400設計的主要特色。

電漿中的電子因為受到磁場的影響，部份會被侷限於磁場的方向。然而電漿中電子的平均生命期，比移動中相對慢的離子來的較短，便產生了net positive space potential。而net positive space potential在ECR來源中的稠密電漿中最高，在靠近基板的地區則降低。在離子撞擊到基板表面以前，這種potential gradient 加速了離子以10~20 eV的動能離開ECR 腔體。因為ECR的原理，AX 4400可以在相對低壓及低溫下達到高產量，因而可以減少基板的傷害及污染，而AX 4400可以廣泛的和惰性及活性高的製程氣體相容。

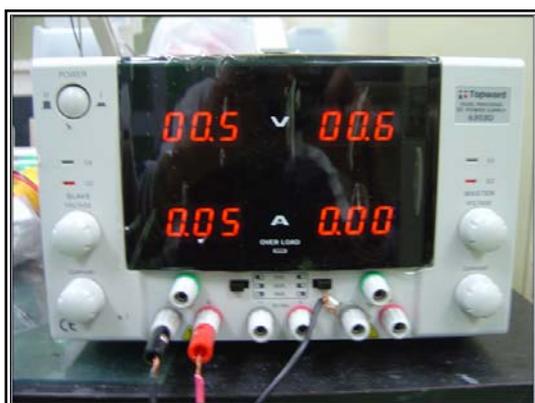
#### 4.3.2 精密微電鑄系統

電鑄是利用電化學原理所產生的技術，將原形母模（被鍍物）放在陰極；將各類金屬或合金（如：鎳-鈷合金）放在陽極。當陽極的鎳金屬失去電子，氧化成陽離子而溶入電鑄液中，而陰極則有電化還原的作用，使陽離子獲得電子而沉積在母模上，待累積到相當厚度後

再與母模脫離，即可產生電鑄工件。此電鑄實驗設備為工研院機械所自行開發，實體圖如圖4.3所示。其實驗的外部控制包含電鑄槽溶液的溫度監控與電源供應器，如圖4.4所示。其溶液槽溫度必須維持在 $50^{\circ}\text{C} \sim 55^{\circ}\text{C}$ 之間，太高會影響鍍膜的品質。而電源提供方式是以定電流模式，調整不同的電流大小值後，以固定的電流值和產生的電壓值達到沉積的效果。



圖4.3 精密電鑄設備



(a)



(b)

圖4.4 精密電鑄設備外部控制部分 (a)定電流模式之電源供應器

(b)電鑄槽溶液的溫度控制

電鑄槽最大容量在 20L，內部裝有攪拌器，目的讓反應沉積過程中能夠均勻，形式如圖 4.5 所示。電鑄液成份包含以下：

(1) 胺基磺酸鎳 ( $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2 \cdot (4\text{H}_2\text{O})$ ) 有較低的內應力來可提供鎳離子，所以常被用在鍍鎳功能上。

(2) 氯化鎳 ( $\text{NiCl}_2$ ) 可提供鎳離子和氯離子。氯離子可以防止陽極鈍化，而且氯化物可幫助陽極溶解與增加導電率功用。

(3) 硼酸 ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) 可當 Ph 值緩衝液，使 PH 值維持在 4.0 ~ 4.7。

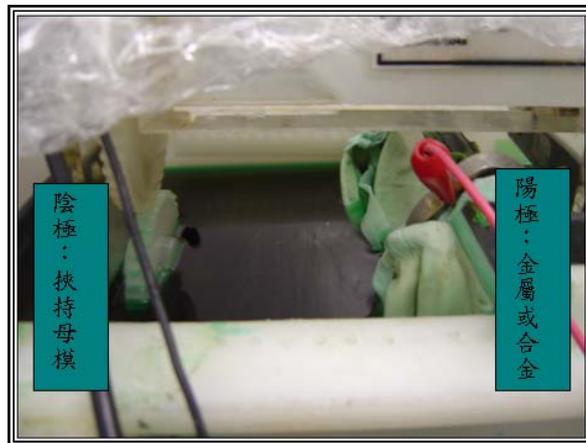


圖4.5 電鑄槽內部裝置

### 4.3.3 奈米轉印-微熱壓成形機

本文中微熱壓成形設備（型號：MIRL-30A）為工研院機械所自行開發，實體如圖4.6、4.7所示。硬體部份具有可分開獨立控制的上下加熱模具，其上下模具的溫度控制係藉由軟體控制程式與熱電耦加熱器訊號傳送，如此反覆回饋補償之機制以達到恆溫控制之要求。模具內部有獨特設計的密閉彈性膜與包覆之流體均壓單元，使得轉印平

行度和均壓性佳。另外熱壓的力量控制透過伺服馬達輸出扭矩並驅動皮帶輪，經由滾珠導螺桿之傳遞轉為下壓力，而下壓力經由負荷計之量測而傳回電腦軟體做補償，並且把力量數值顯示在操作界面上。此設備附有人性化軟體操作界面，可選擇手動與自動的製程模式，軟體部分由圖控式軟體LabView架構之程式撰寫，使得力量與溫度達到監控效果，因此可減少實驗誤差與不安定因素，如圖4.8所示。在熱壓成型完成後可啟動模溫機冷卻系統，使其降低溫度讓熱壓結構固化。此奈米轉印設備主要規格如表4.1。

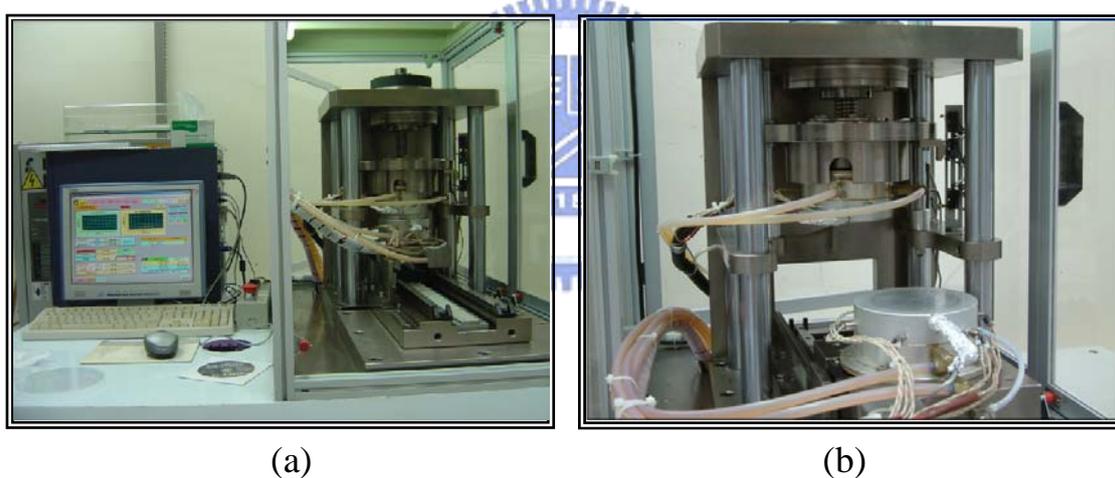


圖4.6 微熱壓成形機



圖4.7 模溫機



圖4.8 LabView圖控式操作介面

表4.1 奈米轉印設備細項規格

規格項目		數值	單位
壓印單元	最大轉印力	5000	kgw
	最大轉印(壓)力	60	kgw/ cm <sup>2</sup>
	最大轉印(壓)力偏差	±1	%
	最大轉印尺寸	100(4")	mm
	增壓速率	10	(kgw/ cm <sup>2</sup> )/sec
溫控單元	最高溫度	300	°C
	最大溫度變異量	±1	%
	加熱速率	60-100	°C/min
	冷卻速率	60-100	°C/min
定位單元	定位行程	300	mm

## 4.4 分析儀器設備

### 4.4.1 場發射掃描式電子顯微鏡

( Filed Emission Scanning Electron Microscope ; FESEM )

主要的原理是利用電子槍產生電子束，並由約0.5 ~ 30 KeV的加速電壓。再經由電磁透鏡所組成的電子光學系統，使電子束聚集成一微小的電子束而照射至試片表面。而在電子束與試片相互作用，激發出二次電子與反射電子，這些電子被偵測器偵測到後，經過訊號處理

放大後以形成影像再傳送到螢光幕中，如圖4.9所示。最高的解析度達1.5nm（15 kV），主要可用來觀察試片破斷面分析與結構形貌大小。本實驗的場發射掃描式電子顯微鏡型號為Hitachi S-4200。



圖4.9 場發射掃描式電子顯微鏡

#### 4.4.2 紫外光/可見光/紅外光分光光譜儀 (UV / VIS / NIR Spectrometer)

用來量測穿透率與反射率的儀器，常用於分析材料試片的光學性質。本論文中使用光譜儀為日本 JASCO INTERNATIONAL CO. LTD 公司之MODELV-570，儀器架構如圖4.10所示。光源採用氬氣燈（190 ~ 350 nm）/鎢絲燈（330~2500nm），光波段量測範圍可從190~2500 nm，其規格如表4.2所示。

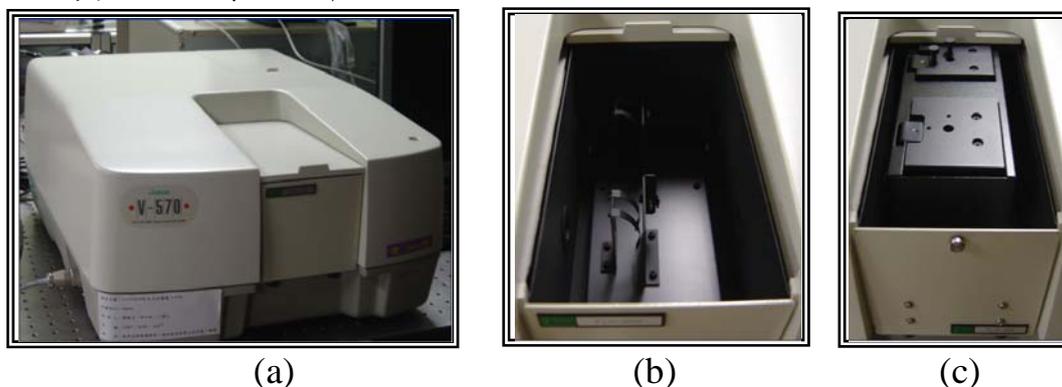


圖4.10 紫外光/可見光/紅外光分光光譜儀 (a) MODELV-570

(b)量測穿透率模組 (c) 量測反射率模組

表4.2 紫外光/可見光/紅外光分光光譜儀Model V-570規格

系統規格	規格說明
量測波長範圍	190~2500nm
圖譜頻寬	0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 5 and 10nm
波長準確度	± 0.3 nm
檢知器	R928 光電倍增管及 PbS photocell
掃描速度	10, 20, 40, 100, 200, 400, 1000, 2000, and 4000 nm/min
解析度	0.1nm in UV/VIS 範圍 0.5nm in NIR 範圍
測量模式	Abs, %T, %R, SAM, REF
光源	氬氣燈 (190 ~ 350 nm) / 鎢絲燈 (330~2500nm)

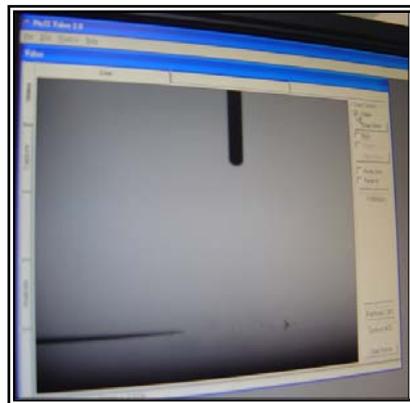
#### 4.4.3 接觸角量測儀

( Contact angle instrument )

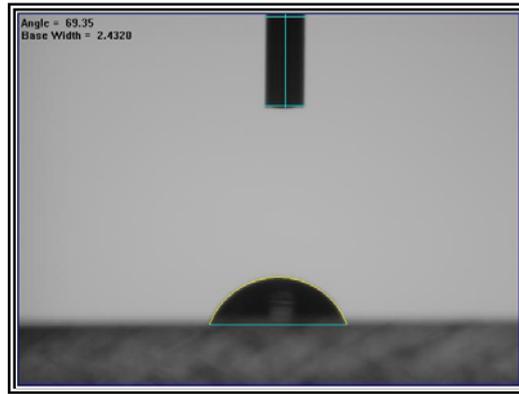
主要功能為量測液滴滴落在基材表面上形成的接觸角，並利用 CCD 可動態擷取影像來觀察定量液滴滴定的過程，最後可透過接觸量測軟體計算出接觸角、表面張力與表面自由能。此設備為汎達科技型號 FTA125，如圖 4.11 所示。量測樣品的尺寸範圍最大寬度在 135mm 而高度為 25mm，樣品定位在 Z 軸可手動上昇下降（行程 25mm），Y 軸也採手動式移動定位（行程 100mm）。其規格與詳細功能如表 4.3 所示。



(a)



(b)



(c)

圖4.11 接觸角量測儀系統 (a) FTA125設備 (b)軟體操作介面  
(c)分析量測角度

表4.3 接觸角量測儀FTA125細目功能與規格

系統規格	功能與規格說明
定量滴定	容量: 2.0mL 最小刻度: 0.002mL
量測功能	1.接觸角 (Contact Angle) 2.液體表面張力 (Surface Tension) 3.固體表面能 (Surface Energy) 以上功能可調成手動/自動模式
接觸角量測範圍	量測範圍0-180°；精度範圍± 0.1°
模擬運算模式	可選擇球型/非球型模擬同時顯示左邊接觸角、右邊接觸角、平均接觸角 (Mean) 及滴液之直徑 (Base Width)、體積 (Drop Volume)。
表面張力量測範圍	量測範圍：0-2000mN/m 精度: ±0.5%， 解析度: 0.1%
電腦控制 CCD 相機	1.取像速度至少達60 像/ 秒 2.可將實驗結果轉換為影像檔，可儲存圖檔格式JPG、BMP、AVI。 3.對比、亮度可依樣品感光程度自動調整。 4.即時動態體積量測

## 4.5 實驗步驟

### 4.5.1 自組裝之乾蝕刻技術製備奈米針尖陣列

- (1) 首先在電漿蝕刻製程中，通入一些反應氣體 ( $\text{CH}_4+\text{SiH}_4+\text{Ar}+\text{H}_2$ )
- (2) 經由電漿解離後，先在基板的表面成長出奈米級的碳化矽 ( $\text{SiC}$ ) 晶粒，稱之為自我形成奈米級保護顆粒 (nano-clusters)，由於這些奈米保護顆粒硬度比基板硬，化學惰性也較強，所以可以當作奈米級的遮蔽物 (nanomasks)。
- (3) 接著再藉由電漿中的氫元素及氫元素來對基板表面分別來做化學蝕刻及物理蝕刻，此時由於碳化矽晶體具有較為穩定的化學特性及較高的材料強度先形成在基板上，所以將可保護基板不受到電漿蝕刻，而其他的沒有受奈米級保護顆粒保護的基板位置將被電漿蝕刻。

### 製備奈米針尖陣列之參數

利用上述之自組裝奈米遮蔽乾蝕刻，在電子迴旋共振微波電漿製程中製作矽奈米針尖 (Si nanotips) 的製程條件，如表4.4所示。製程中通入的反應氣體共有：甲烷 ( $\text{CH}_4$ )、矽烷 ( $\text{SiH}_4$ )、氬氣 (Ar) 與氫氣 ( $\text{H}_2$ )；混合氣體流量分別為2：0.2：3：8 單位為sccm；微波功率為1200瓦；工作壓力5.8 mTorr左右；基板溫度約攝氏250度；再經過不同的蝕刻的時間，大約為6 ~ 36小時之間的電漿蝕刻反應

後，即可於矽基板上形成奈米針錐陣列。

表4.4製作矽奈米針尖之製程參數

反應氣體 (Source gas)	$\text{CH}_4 + \text{SiH}_4 + \text{Ar} + \text{H}_2$
混合氣體流量 (Gas flow rate) $\text{CH}_4 : \text{SiH}_4 : \text{Ar} : \text{H}_2$	2 : 0.2 : 3 : 8
微波功率 (Microwave power)	1200W
ECR current	180A
工作壓力 (Total pressure)	5.8 mTorr
矽基板溫度 (Substrate temperature)	120~250°C
成長時間 (Growth time)	6 ~ 8 hr

#### 4.5.2 精密微電鑄奈米針尖陣列模具

電鑄奈米針尖陣列模具步驟如下：

- (1)先浸溼矽奈米針尖基板，以防止表面有氣泡。
- (2)接上陽極與陰極導電線，並且將陽極擺放鎳板，陰極擺放矽奈米針尖基板。注意電鑄槽液面要比基板的邊緣高，將基板覆蓋在溶液裡面。
- (3)開始電鑄時調整電流強度，第一階段電流密度為 0.1ASD (Anodic Spark Deposition 單位為  $\text{A}/\text{dm}^2$ )，時間為 30min；第二階段電流密度為 0.2ASD，時間為 30min；第三階段電流密度為 0.5ASD，時間為 9hr。溫度控制在 50-55°C，並且調整攪拌頻率，使其沉積反應均勻。詳細的電鑄浴組成成分與操作條件參數如表 4.5 所示。

※註 1：通常電鍍的膜厚在上、下方均會較厚，因為上方的電子較多，而下方由於重力的關係電子也較多，故增進膜厚均勻性必需注意。

※註 2：電鑄時蓋上保鮮膜可以避免髒東西掉入，以及也可以減少電鑄槽溶液的揮發。

(4)完成電鑄後，浸泡清水洗去殘留電鍍液，用氮氣槍吹乾後，去除膠帶，並用丙酮擦拭掉導電膠。

表4.5 鎳-鈷電鑄浴組成與操作條件

操作參數	數值
氨基磺酸鎳	400-450 g/L
氨基磺酸鈷	6~7 wt%
硼酸	40 g/L
溼潤劑	10 ml/L
應力降低劑	4 g/L
電流密度	0.1-0.5A/dm <sup>2</sup> ( ASD )
溫度	50-55°C
溶液pH	3.5-4.0

#### 4.5.3 奈米針尖結構熱壓成形於塑膠基材

熱壓成形之過程主要是由力量、溫度與時間的控制軟體執行，有關啟動程式與進行熱壓實驗步驟如下所述：

- (1)首先利用氮氣清潔模仁表面、基材與工作載台，。
- (2)開啟奈米轉印設備之控制程式，將壓印過程設定為手動操控模式。
- (3)將模具與塑膠基板放置於壓印設備的載台上，並將防護門關上。

- (4)設定實驗參數包含：熱壓溫度與工作壓力，並且開始加溫。
- (5)啟動線性馬達，將載台移至壓印單元下方。
- (6)啟動伺服馬達，當溫度達到工作溫度時開始進行熱壓成型。
- (7)伺服馬達持續對模具施加壓力，當施加壓力達到工作壓力時，開始計時。
- (8)保壓1分鐘後開始進行冷卻步驟，當冷卻至室溫後，啟動伺服馬達將上模復歸進行開模，然後再取出模仁與基板。

本文中在熱壓成形過程中可以規劃成4個階段，而這些過程與參數的設定對於往後壓出成形品的好壞極為重要，而有關本論文熱壓成形實驗各項變數如表4.6所示。而熱壓成形過程各階段的目的與細部內容在此也做一個簡單說明：

**a.初始階段 (Initial)**：材料開始加熱時初始力量接觸。在此階段中，先固定模仁於上模具後，再放置塑膠薄材於上下模具之間使其本身能均勻受熱。當材料加熱至預定溫度，程式啟動轉印單元的伺服馬達以些許力量接觸材料表面，其接觸力量為2bar，目的用來防止因受熱後開始產生之形變。而加熱溫度到達設定溫度後會持溫數秒，使塑膠薄材的受熱溫度能夠平均分佈，然後再進行熱壓階段。

**b.熱壓階段 (Hot embossing)**：以設定固定力量參數在塑膠薄材與模仁上進行壓印，此過程是持壓持溫之狀態，力量與溫度皆由軟體程式

做監控，以確定此階段之壓力、溫度與初使設定值相同。

**c.保壓階段 (Holding)：**當進入冷卻保壓階段時，必需切斷加熱電源，並同時以手動方式開啟模溫機進行冷卻。此階段成形品會因冷卻而開始發生收縮與翹曲，這時我們必須在模板與塑膠薄材之間保持一定壓力，使其冷卻到室溫，以減少過度的收縮與翹曲現象。

**d.開模階段 (Mold open)：**當保壓冷卻到室溫後，可以進行開模並取出熱壓完成的塑膠試片做日後檢測用。

### 熱壓成形之參數

最直接影響熱壓成形條件分別為熱壓之溫度、壓力、時間與冷卻保壓時間等四項，如圖4.12所示為溫度、力量與時間的變化關係。此變化關係圖是本文中的實驗模式，藉由不同的參數設定找出最佳成形條件。

表4.6 熱壓成形之實驗參數

成形條件 \ 試片	試片1	試片2	試片3
熱壓溫度 (°C) $T_1$	110	135	160
熱壓與保壓壓力 (bar)	60	60	60
熱壓時間 (sec)	60	60	60
保壓時間 ( $T_2$ )	冷卻到室溫25°C	冷卻到室溫25°C	冷卻到室溫25°C

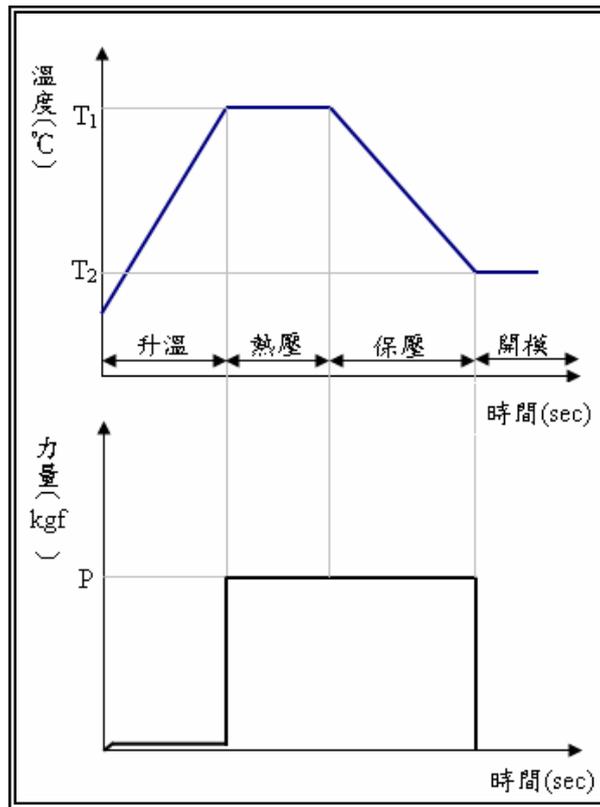


圖4.12 溫度與力量關係變化圖

