

真空薄膜技術研究發展

Development of Vacuum Technology for Thin Film Process

蕭健男、柯志忠、林郁洧、邱柏凱、游智傑

Chien-Nan Hsiao, Chi-Chung Kei, Yu-Wei Lin, Po-Kai Chiu, Chih-Chieh Yu

本文簡述國家實驗室在真空與薄膜技術領域具多樣性及差異化之研發規劃，以妥適整合資源，與學術界互補合作，並期共同建立我國自主性真空技術平台。

In this article, we would like to outline the developments of diversified vacuum and thin film technologies with great differentiation in ITRC, NARL. Looking forward to being the platform of vacuum technology in Taiwan, ITRC has the obligation to appropriately integrate the process capability and instrument resources, and collaborate with academia and industry.

一、前言

薄膜材料製程與真空科學技術之發展息息相關，高真空技術歷經 1950 年至 1970 年黃金發展年代 (golden age) 奠定基礎，完成高真空幫浦、真空計、真空材料、元件與封合技術開發之後，帶動了近年來太空科學、同步輻射、半導體、微機電、生物偵測器、奈米材料、平面顯示器、固態光源及太陽光電等科技與產業之演進，而這些產業之生產設備需求亦成為真空薄膜技術持續發展之重要載具。

先進薄膜材料製程與真空設備研發可依四項重要概念說明之，首先為半導體元件線寬日益縮減與奈米科技發展所需之高深寬比 (aspect ratio) 階梯覆蓋率 (step coverage) 均勻鍍膜要求，不同薄膜製程技術如物理汽相沉積 (physical vapor deposition, PVD)、化學汽相沉積 (chemical vapor deposition, CVD) 及原子層沉積 (atomic layer deposition, ALD)

之此項特性與其成長速率幾成反比，並分別應用於大量生產、化合物形成乃至高深寬比奈米結構均勻鍍膜等不同需求。其次為高能輔助鍍膜，如在製程中以離子束輔助 (ion beam assisted) 電子槍蒸鍍光學薄膜，降低缺陷密度並提高起始材料 (starting materials) 折射率以符合模擬之預期光學成效；或將原料氣體於真空腔體內解離為電漿態 (plasma enhanced) 以降低反應溫度，促進反應效率，如以氮氣電漿與三族前驅物反應為三族氮化物 (III-nitride)。再者為大量生產之設備發展，如大尺寸基板之連續式 (in-line) 濺鍍適於 low-E 玻璃與矽晶太陽電池製程，叢集式 (cluster) 系統適於平面顯示器或半導體元件製程，而捲繞式 (roll to roll) 則適於可撓式基板，如透明導電薄膜或薄膜太陽電池等製程，可見未來真空薄膜製程設備與精密機械、自動化及人機界面等技術之整合趨勢將不可避免。最後為即時 (in-situ) 監控技術之導入，於薄膜製程中量

測厚度、 nk 值或晶體結構，以即時回饋資訊並修正系統之參數設定。本文部分內容將整合前述四項概念，以原子層沉積系統為例，說明真空系統之規劃與發展歷程。

在薄膜製程技術之發展方面，國家實驗室需具多樣性及差異化之規劃，以適時支援國內科學任務與國家型科技計畫之學術合作與服務需求，並避免研發資源之重複投資。以光學薄膜為例、在可見光波段範圍，我國無論在學術及產業界皆深具優秀研發實力，投入重點則在於配合國家太空科學任務，發展自主技術，降低國外採購風險，並提供衛星光機設計變更設計之餘裕；同時以此為基礎，將技術拓展至紅外光及遠紅外光波段，以應未來國家相關政策之規劃。在光譜波段的另一端，則適時發展 13.5 nm 極紫外光波段之設計、濺鍍與光學性質量測技術，並與國內之研發團隊合作開發目前有關半導體元件製程及光學同調斷層掃描 (optical coherency tomography, OCT) 之極紫外光學元件與光機系統，如與國內大學及研究單位合作執行之「極紫外光微影技術 (EUVL) – 從光源、檢測分析技術到奈米元件可靠度研究」及「高亮度 13.5 nm 極紫外光源之研發」國家型科技計畫 (學研合作計畫)。此外，本文中並未詳述應用於冶金硬膜或再生能源薄膜之濺鍍技術，而代之以介紹目前在生物及人造奈米結構陣列表面較獨特之高深寬比均勻鍍膜之研究內容，以期與各界合作共同拓展更廣泛的薄膜技術應用領域。另外，需以研發平台之角色，提供經 TAF 認證符合 ISO/IEC17025 規範且可追溯數據穩定性之壓力校正及薄膜量測實驗室，維持並揭示其最佳校正能力，以服務產學各界。

綜合上述，本文將依序簡介國家實驗研究院儀器科技研究中心 (以下簡稱為國研院儀科中心) 整合真空技術與薄膜製程，支援科學任務，以國家型計畫架構提供學術界服務及先進薄膜儀器系統之研發內容。

二、支援科學任務

太空規格 (space qualified) 光學薄膜為高解析衛星之遙測取像儀 (remote sensing instrument, RSI)

研發關鍵技術之一，亦為提升光學成效的直接方法，然符合太空規格的光學薄膜技術目前常為輸出國家所管制。

Cassegrain 式遙測取像儀之主、次鏡口徑越大，收光量越多，光機系統之光學評價 MTF 與系統訊噪比越高；主、次鏡之反射率越高且修正透鏡與濾光鏡組之穿透率越高則 obscuration 比值越高，光機系統之總體穿透率亦越高。為提高主次鏡之反射率，基板表面之鍍膜材料多選擇鋁或銀作為鍍膜材料，其中鋁膜在可見光之平均反射率約為 92%，性質安定且容易製鍍，銀膜反射率在可見光之平均反射率則可大幅提升，增加後續光機系統設計與變更之空間，除此之外，於特定波段 (如可見光) 可利用經光學設計之多層保護層，以進一步提升其反射率與耐候性。惟銀金屬薄膜與基板之附著力甚差、大面積鍍膜之均勻性修正不易，且製鍍保護層時易造成銀金屬於製程中氧化，在實際製程上為一大挑戰。遙測取像儀之影像感測器前配置有數個不同波段的帶通濾光鏡，以供衛星進行不同頻譜電磁波之掃描選擇。濾光鏡組通常包括藍 (B1)、綠 (B2)、紅 (B3)、近紅外 (B4) 及全色態 (panchromatic, PAN) 等波段，其通帶穿透率需盡可能提高，且於相當廣的波段內 (350–1100 nm) 雜訊 (rejection peak) 需小於 1%，以避免後續影像偵測器擷取訊號造成誤判、影像處理失真等問題。因此前揭帶通濾光鏡通常需要數個長波通或短波通干涉膜堆 (edge filter) 之設計，使得特定波段濾光鏡薄膜層數經常達近百層，對光學薄膜的設計能力、光學監控光源穩定性與各層薄膜停鍍點之精準判別及鍍膜系統穩定性要求甚高。此外，為了增加衛星對於實體影像的解析度，影像感測器中帶通濾光鏡間的距離十分接近，且需於單一基板上精確定位不同波段的濾光鏡位置，目前可使用微圖化法 (micro-patterned) 或遮蔽法 (shadow mask)，以進行定位製作多光譜帶通濾光鏡陣列 (multi-spectral assembly, MSA)。而光學薄膜製程中，輔以離子助鍍可有效提升薄膜品質⁽¹⁾，其優點為：(1) 以外加動能輔助蒸鍍材料於基板上緻密排列，薄膜缺陷密度低且折射率穩定；(2) 以電子中和方式避免放電損傷；(3) 離子的電壓、電流、轟擊角度及離子擴

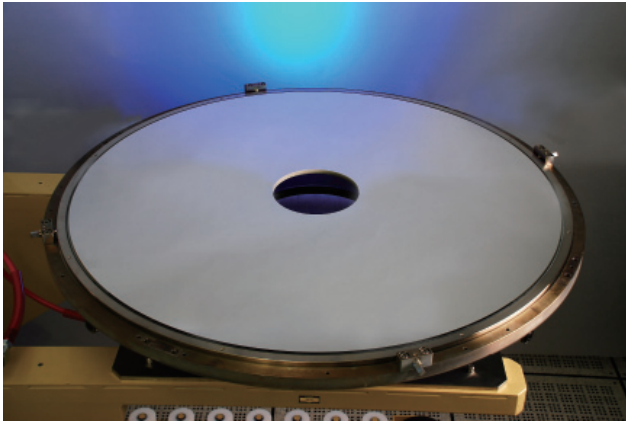


圖 1. 應用於 Cassegrain 式遙測取像儀之銀反射主鏡 (直徑 1 m)。

散角度皆可獨立操作調整。薄膜元件製作完成後與其他衛星零組件均需進行太空環境模擬測試 (如熱真空、熱循環及輻射測試等)，以達到其預估之使用年限。

圖 1 為以離子束輔助電子槍蒸鍍之銀反射鏡 (直徑一米)，其於製鍍前先以導納軌跡法進行多層氧化物保護層之光學設計，於銀金屬薄膜上依序製鍍低、高折射率之保護層，經離子束輔助電子槍蒸鍍後，其分光光譜如圖 2 所示 (沿半徑方向量測 10 個位置參考點)，可見光波段平均反射率均勻地提升至 98% 以上。在機械性質量測方面，金屬銀薄膜與基板之附著力則可通過 ASTM D3359B 之 5B 規範。此製程之衍生技術為將島狀成長之金屬銀薄膜於製程中以臨場監控離子束拋光進行表面平整化之處理，銀膜表面粗糙度均方根值 (root-mean-square, RMS) 可由 6 nm 提升至 0.126 nm，優於目前文獻所載之 0.3 nm^2 (加鍍高表面能中介層)。

多光譜帶通濾光鏡陣列之規格如表 1 所示，其包含五種波段之帶通濾光鏡 (藍、綠、紅、近紅外以及全色態)。圖 3 為多光譜帶通濾光鏡陣列之實體圖，其光學設計結果如圖 4(a) 所示，而經離子束輔助製鍍後，以分光光譜儀量測其通帶之平均穿透率均高於 90%，300–1100 nm 雜光穿透率則抑制於 1% 以下 (圖 4(b))。顯示實際製鍍之帶通濾光片穿透率光譜較模擬設計者為高，可能係因光學設計階段時未刪除薄膜材料吸收值之影響，因分光光譜儀搭配包絡法與橢圓偏光儀所得之吸收率有相當

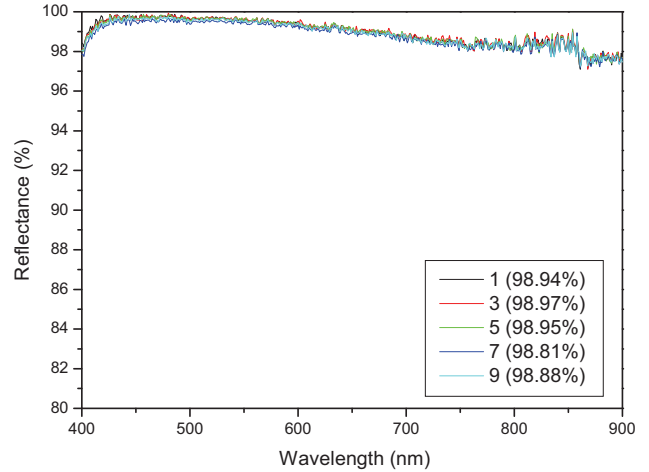


圖 2. 以分光光譜儀量測直徑 1 m 銀反射主鏡之反射率均勻性。

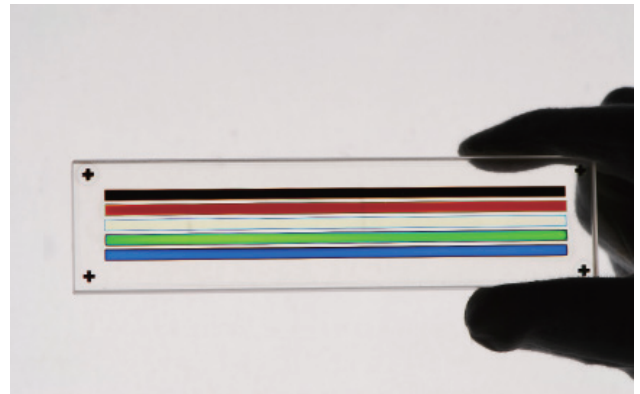


圖 3. 應用於遙測取像儀之多光譜帶通濾光鏡陣列。由下而上依序為藍光 (B1)、綠光 (B2)、全色態 (PAN)、紅光 (B3) 及近紅外光 (NIR) 濾光鏡。

程度之誤差，故設計所用之吸收率並非正確值，其所模擬設計出之穿透率光譜較實際值為低。若排除儀器設備不穩定性之因素，其他可能影響之因素則包含了蒸發源與離子源遮板關閉與開啟時間差。

圖 5 為多光譜帶通濾光鏡陣列中之藍光濾光鏡 (B1) 於薄膜光學設計後，以離子束輔助電子槍蒸鍍系統完成製鍍之穿透式電子顯微鏡 (transmission electron microscope, TEM) 截面圖⁽³⁾，此藍光濾光鏡包含三個短波通及一個長波通濾光鏡膜堆，以抑制 300–1100 nm 波段中之雜光；圖中顯示高、低折射率材料交互堆疊，濾光鏡總層數為 92 層，各層

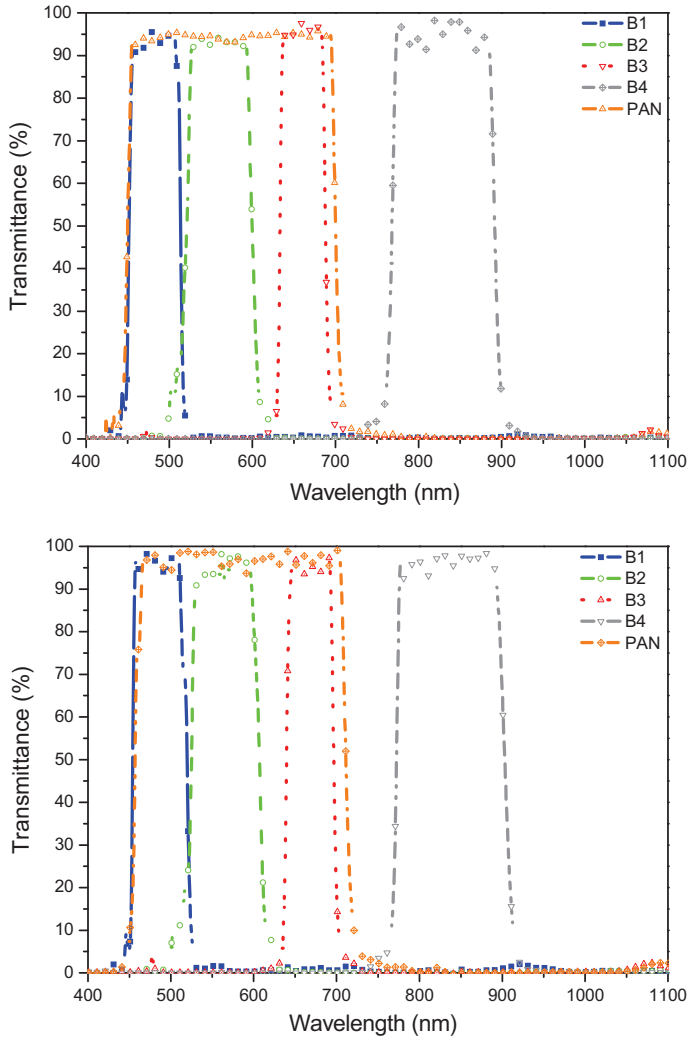


圖 4. 多光譜帶通濾光鏡陣列包含藍 (B1)、綠 (B2)、紅 (B3)、近紅外 (B4) 以及全色態濾光鏡之 (a) 光學設計與 (b) 離子束輔助電子槍蒸鍍之量測結果，其平均穿透率高於 90%，300–1100 nm 雜光穿透率抑制於 1% 以下。



圖 5. 藍光濾光片 (B1) 之穿透式電子顯微鏡截面顯微結構，其包含三個短波通及一個長波通濾光鏡膜堆，以抑制 300–1100 nm 波段內之雜光；圖中顯示高、低折射率材料交互堆疊，濾光鏡總層數為 92 層。

厚度與折射率於製程中均需穩定精準控制，濾光鏡之通帶平均穿透率方能達到設計值且中心波長不致飄移。上述國研院儀科中心所開發之太空規格光學薄膜設計、製鍍與環測技術，目前支援我國「福衛五號」遙測取像儀工程體之製作，其中所建立大面積之銀鏡製鍍技術亦可提供國內現役天文望遠鏡反射鏡周期保養重鍍之需求。

表 1. 多光譜帶通濾光鏡陣列之光學規格。

Band	λ_0 (nm)	FWHM (nm)	$\Delta\lambda_{80}$ (80 % of T_{max}) (nm)	$\Delta\lambda_{10}$ (10 % of T_{max}) (nm)	Out-of-band rejection
B1	485 nm \pm 9	60 nm \pm 15	> [0.6 \times FWHM]	< [1.8 \times FWHM]	1%
B2	560 nm \pm 11	70 nm \pm 15			
B3	660 nm \pm 13	60 nm \pm 15			
B4	830 nm \pm 16	135 nm \pm 20			
Panchromatic	575 nm \pm 20	250 nm \pm 15			

三、先進真空系統研製輸出

隨著半導體元件與奈米科技之微小化趨勢，現行薄膜製程技術與材料皆面臨提升階梯覆蓋率之挑戰，且無可避免將往大面積、日益縮減的奈米級線寬、超薄介電薄膜及嚴苛厚度均勻性等方向發展，因此產學研各界對相關鍍膜製程設備需求殷切。原子層沉積製程技術 (ALD) 係利用製程氣體與材料表面進行化學吸附反應，具有自我侷限 (self-limited) 特性，使得每一次 ALD 循環僅形成一層原子厚之薄膜，如圖 6 所示 ALD 鍍膜厚度精確性可達原子級 (0.1 nm) 的尺度。相較於傳統薄膜製程，ALD 反應被侷限在材料表面，使薄膜具有高階梯覆蓋率及以橢圓偏光儀量測所得之極佳厚度均勻性 (圖 7)。

國研院儀科中心自 2004 年開發第一套 4 吋原子層沉積系統 (圖 8(a)) 以來，已驗證其製程階梯覆蓋率、厚度均勻性及原子級薄膜厚度控制等特性，並持續開發不同形式 ALD 系統，以滿足產業與學術需求，例如垂直流 (perpendicular-flow) ALD 系統 (圖 8(b)) 製程氣體與 purge 氣體與基板垂直，藉由氣體噴嘴可均勻快速地將氣體散佈至基板上，因此薄膜均勻性較佳，適合用於對於均勻性要求極高之高介電 (high- k) 薄膜製作。而圖 8(a) 交叉

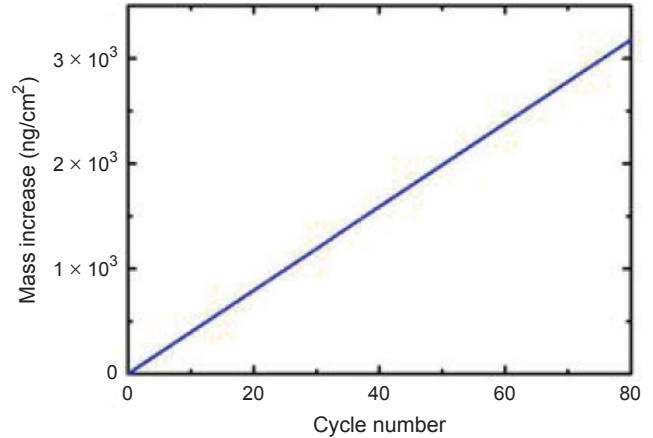


圖 6. Al_2O_3 薄膜質量對 ALD 循環次數之關係。

流 (cross-flow) ALD 系統則具備極小反應腔體體積，但其 purge 與製程氣體傳載效率不若垂直流 ALD 系統快速，因此交叉流 ALD 系統均勻性無法與垂直流 ALD 系統相比。但交叉流反應器可如圖 8(c) 所示之大面積 (12 吋基版) 批次 (batch) 型設計，進而提升 Z 方向薄膜總體成長速率與製程產能 (throughput)，適用於多晶矽太陽能電池與傳統產業工件表面鈍化層製作⁽⁴⁾。近年來由於金屬閘極 (metal gate)、銅內連接導線之擴散阻障層 (diffusion barrier) 與燃料電池 Pt 觸媒等研發需求增加，以 ALD 製作貴金屬及氮化物之薄膜或奈米顆粒成

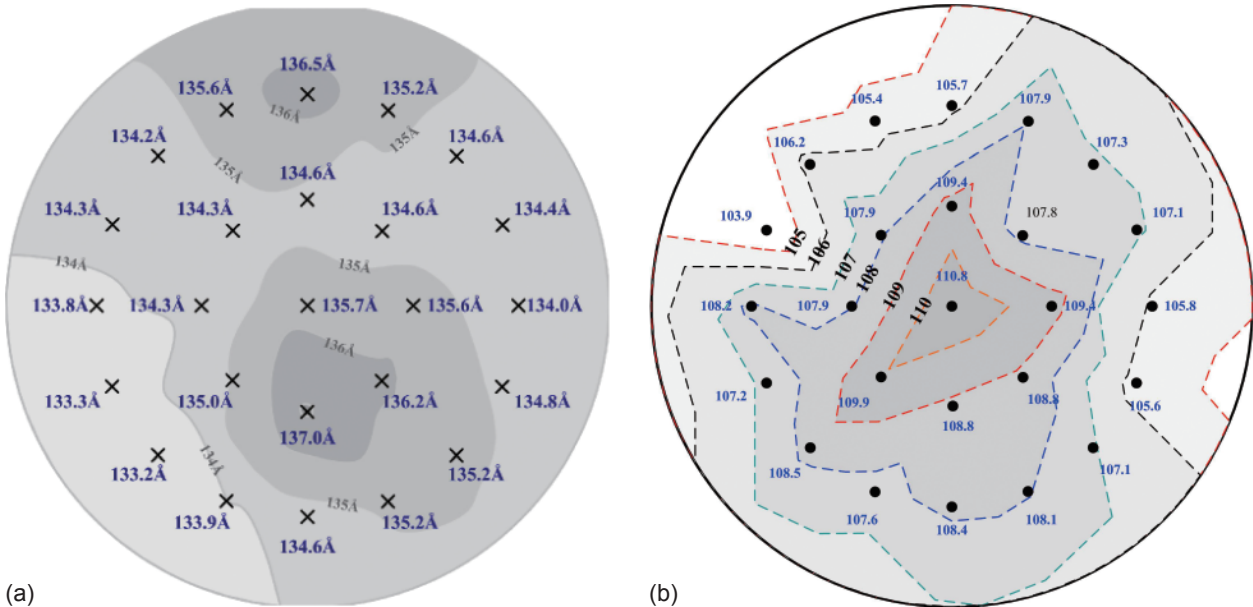


圖 7. ALD 成長氧化鋁薄膜在 (a) 4 吋與 (b) 8 吋基板上之厚度分布 (橢圓偏光儀量測結果)，ALD 循環次數為 100。

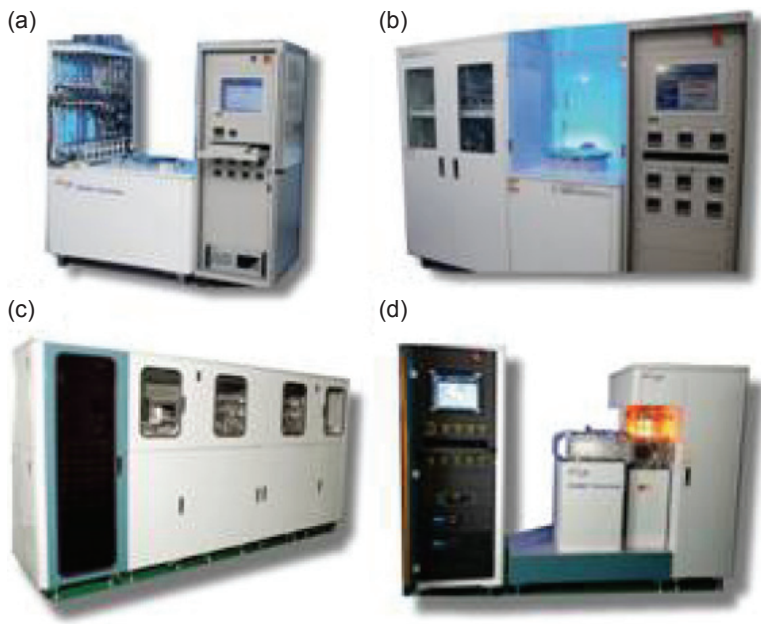


圖 8.

國研院儀科中心歷年開發之 ALD 系統，可承載晶圓尺寸分別為 (a) 4 吋、(b) 平板電極 (parallel electrode) 8 吋、(c) 連續式 (in-line) 批次型 (batch type) 12 吋與 (d) ICP-8 吋，其中 (b) 與 (d) 之 ALD 系統分別加載直接電漿及感應耦合 (ICP) 電漿輔助功能。ALD 相關技術已移轉國內真空廠商持續推廣。

為重要議題⁽⁵⁾。然而貴金屬及氮化物生成溫度甚高，將影響元件製程，因此搭配如圖 8(d) 所示垂直直流 ALD 系統與螺旋狀感應耦合電漿 (inductively coupled plasma)，自行設計電漿輔助 ALD 系統，藉由適當製程氣體與電漿切換機制於低溫製作 Pt、Ag、Ru、Cu 與 TaN 等新材料開發⁽⁶⁻⁸⁾。

前述新材料與多樣性基板之 ALD 製程發展相當重要，其原因在於有機金屬前驅物 (precursor) 目前僅有少數單位具較成熟之化學合成技術^(9, 10)。此外，ALD 製程需要能觸發 ALD 反應機制的官能基，藉由表面化學反應，達成單一原子層之化學鍵結。而前驅物與基板表面官能基是否能產生如預期之鍵結⁽¹¹⁾，則須利用傅立葉轉換紅外光譜儀 (fourier transform infrared spectroscope, FTIR)，於不同製程條件，量測反射或穿透之紅外光束，經訊號擷取與處理，檢視是否出現預期之特徵吸收峰之波數、頻率與吸收率等資訊，顯示出官能基震動模式與鍵結型式⁽¹²⁾，藉此驗證前驅物選用是否符合需求。因此，若能將 ALD 製程與 FTIR 量測機制結合，藉由即時臨場 (in-situ) 觀測有機薄膜表面官能基之吸收峰值與波數等相對變化，推算出對應鍵結型式，即可驗證實際製鍍 ALD 薄膜材料時是否符合自我侷限等 ALD 反應機制。相對於以成分控制之精確性、大面積均勻性與飽和成長速率等傳統

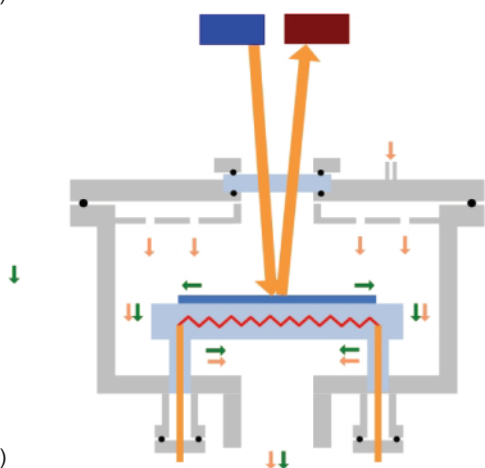
ALD 製程量測方法，可大幅縮短製程開發時程。再者，於 ALD 製程循環之間進行臨場監控，藉由吸收峰之變化，可觀察修飾基板表面產生的官能基，以正確且順利起始 (initiate) ALD 製程循環。

關於 in-situ FTIR ALD 系統技術發展可分類為光源垂直入射、小角度入射及大角度入射，針對不同製程需求與量測應用，可對應不同的真空系統設計。1997 至 2005 年間，為 FTIR 於 ALD 領域發展迅速的年代，美國科羅拉多大學 S. M. George 教授等⁽¹³⁻¹⁷⁾ 成功驗證前驅物與基板表面官能基的鍵結反應機制，目前相關研究朝向前驅物合成領域發展，包含白金、矽與銀等新材料之前驅物製備。

在此儀器光路與 ALD 製成系統整合設計方面，FTIR 可垂直試片表面入射，IR 光源行經待測鍵結後，穿透基板進入 IR 光源偵測器，並擷取波數或頻率等光譜資訊。此類光路配置可有效縮短光程，降低光學鏡組的設計複雜度，並有效聚焦 IR 光源，避免相差，取得較高的單位面積光強度比；惟此類設計亦存在試片無法加熱與腔體內氣體流場易產生紊流，造成薄膜厚度均勻性不佳，甚至無法達成 ALD 機制等缺點。為解決上述問題，國研院儀科中心整合腔體、管路、抽氣與電控系統製作技術自製之 in-situ FTIR ALD 系統 (圖 9(a))，採用反射式光路設計 (圖 9(b))，並結合基板加熱功能，



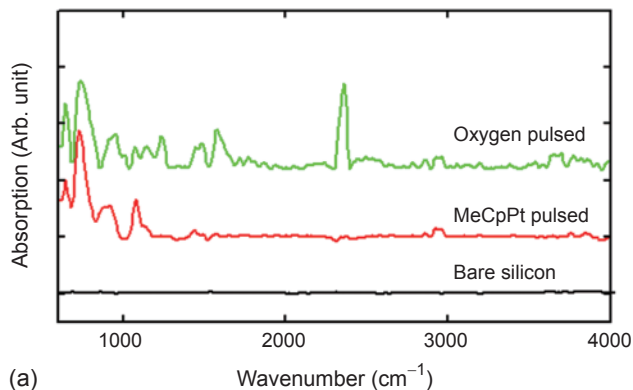
(a)



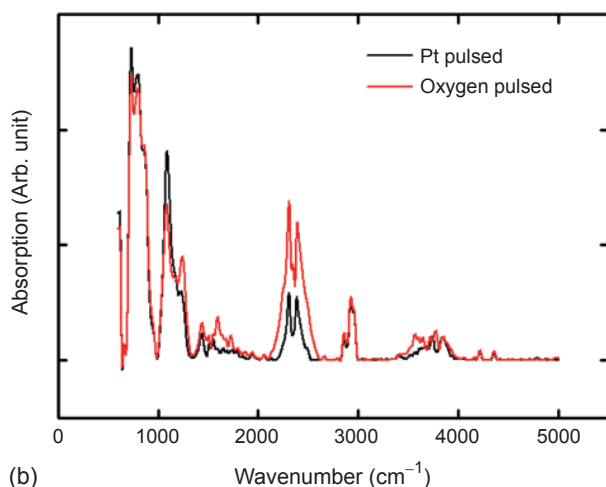
(b)

圖 9. (a) 本中心自製之臨場監控 (in-situ) FTIR ALD 系統, (b) 反射式光路與系統整合配置示意圖。此系統目前已提供國內大學教學研究使用。

適合應用於監控大面積薄膜製程。於適當製程溫度之下, 可提供官能基高於吉布斯自由能 (Gibbs free energy) 之能量, 與前驅物分子形成新化學鍵, 同時前驅物於試片表面產生之物理吸附行為亦可降低。本系統完成後已藉由承接委託研究案之方式提供大學教學研究使用, 並成為國研院儀科中心與該校共同執行「ALD 於氣體擴散層製備晶粒 < 2 nm



(a)



(b)

圖 10. ALD Pt 製程即時監控量測結果, (a) 達 ALD 飽和反應機制之 FTIR 光譜圖及 (b) 未產生飽和 ALD 製程反應之薄膜 FTIR 量測結果, 相對波峰未對應上圖飽和反應機制產生變化。

觸媒應用於高效能燃料電池」奈米國家型科技計畫之重要真空儀器系統。

以 ALD 白金製備製程為例, in-situ FTIR 應用於薄膜製程是否符合 ALD 反應機制之快速檢視與驗證, 若基板表面官能基數量達到飽和, 則停止鍵結形成。圖 10(a) 及圖 10(b) 為 ALD 於不同基板進行白金製鍍之即時監控結果, 若 ALD 白金製程達上述 ALD 反應飽和機制, 則測得之吸收峰值如圖 10(a) 所示。當白金先驅物通入腔體, 於基板表面形成 CH_x 化學鍵結, 此 CH_x 吸收 FTIR 光束, 分別於波數 1017、1140、1247 及 2352 cm^{-1} 的位置產生不同震動模式之吸收波峰。當通入氧化氣氛後, 鍵結於白金之有機分子為 O_2 氧化斷鍵, 並由後續

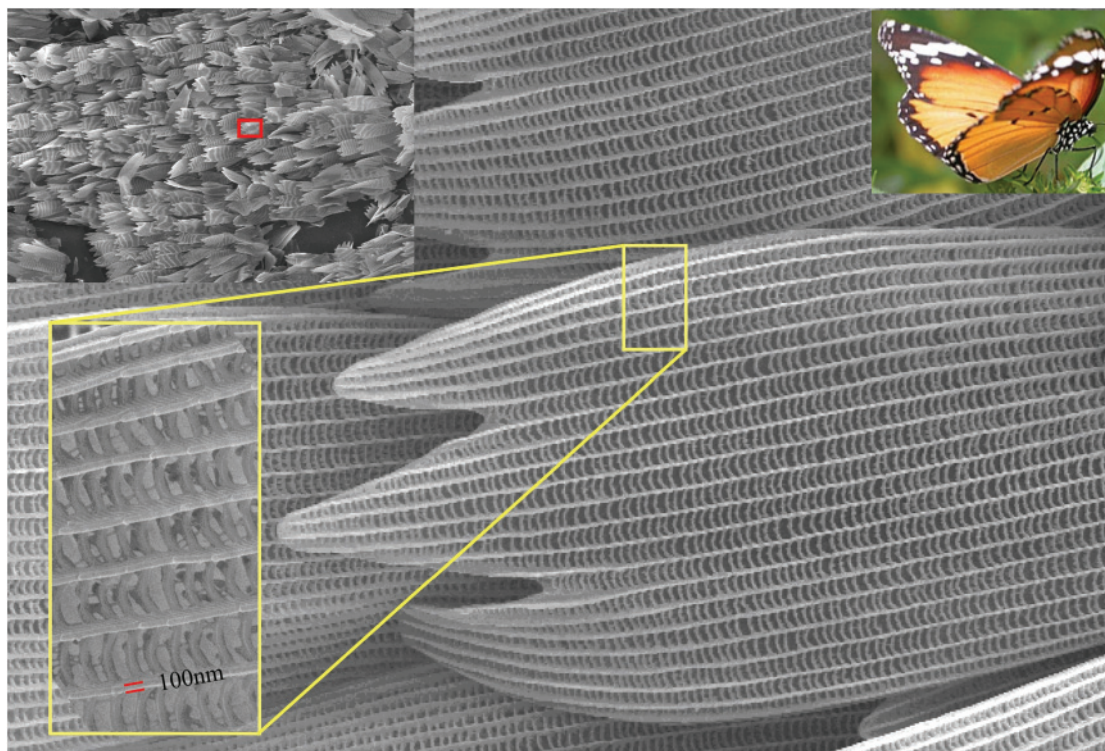


圖 11. 蝴蝶翅膀之鱗粉表面以 ALD 製鍍 Al_2O_3 200 循環 (cycles) 之掃描式電子顯微鏡 (SEM) 顯微結構。

惰性氣體帶離腔體，此時 FTIR 量測結果， CH_x 吸收波峰則應消失，而圖 10(b) 顯示當通入氧氣後， CH_x 吸收波峰並未對應消失，則可推測 ALD 反應機制並未完成。

四、新穎性奈米結構材料 (Nanostructured Materials) 鍍膜技術

1. ALD 奈米仿生結構鍍膜

自然界存在著許多人類不易觀察到的微觀三維結構，而許多生物具備的特徵，皆因特殊三維結構所致，例如壁虎四肢的奈米吸盤與蜘蛛節足前端的毛針狀結構，使壁虎及蜘蛛能於牆面自在行走，而鸚鵡螺的奈米結構使其外殼具有極高的機械強度，受衝擊時，可將應力均勻分散，避免破裂。蝴蝶翅膀的鱗粉 (scale) 具有複雜三維陣列結構，且不同的鱗粉結構，可形成不同的光學特性，例如改變反射光的波長，及改變反射光各波段的折射角等物理特性^(18, 19)，因此鱗粉結構研究於光學之抗反射材料與光波導元件等領域受到重視，惟受限於微影及

奈米製程技術瓶頸，大部分三維生物結構並無法以既有技術製作。然而可於複雜三維結構表面製備厚度均勻的薄膜，為 ALD 製程優勢之一，故使用 ALD 製程進行複製 (replica) 仿生結構非常合適。

前述蝴蝶鱗粉可概略區分為三種生物結構，分別為脊層狀 (ridge-lamella)、體層狀 (body-lamella) 與體凸狀 (body-scattering)。這些鱗粉結構可改變入射光之路徑，使光折射至特定範圍的角度內，並呈現亮暗區別，同時，於此特定角度範圍內，光波長隨折射角呈現波長漸變行為。當入射光與鱗粉的夾角落於暗區時，則蝴蝶甚至呈現黑色。利用 ALD 高階梯覆蓋率及低溫製程特性，以蝴蝶鱗粉作為有機奈米模板 (nano template) 進行 ALD 仿生結構製作，在完成 200 ALD cycles 之 Al_2O_3 薄膜製備後，由圖 11 掃描式電子顯微鏡 (scanning electron microscope, SEM) 表面微觀分析得知，薄膜製鍍後，鱗粉結構仍保持完整，且因製程溫度低，有機奈米模板並無變形等問題⁽²⁰⁾。圖 12 為相應之可見光譜量測結果，顯示鱗粉於 ALD Al_2O_3 薄膜製鍍前後，因仿生陣列結構之週期相同，因此

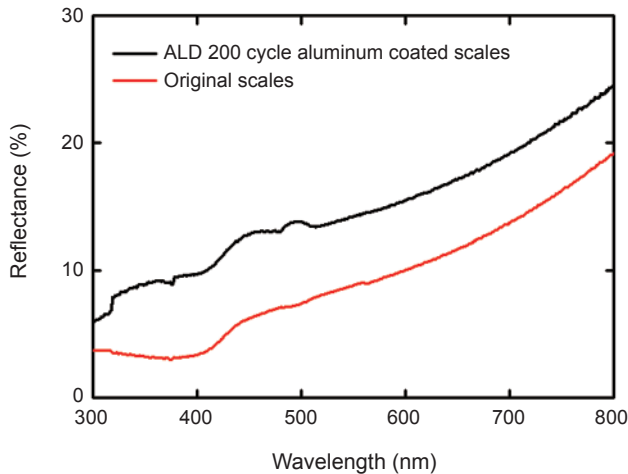


圖 12. 蝴蝶鱗粉於 ALD Al_2O_3 薄膜製鍍前後之光學性質變化 (可見光波段反射率量測結果)。

光譜特性得以複製，但可見光譜因材料變化，造成 n 與 k 值改變，使可見光譜平均反射率升高。完成前述鍍膜程序後，復進行 $600-800^\circ\text{C}$ 高溫退火 2-3 小時。如圖 13 SEM 觀察結果，有機體完全移除後，未觀察到汽相反應產生的 Al_2O_3 顆粒殘留於奈米薄殼表面，此說明製程條件無誤，且奈米薄殼厚度約 26 nm， Al_2O_3 單一原子層厚度約 1.3 Å/cycle，其換算結果相當符合 Al_2O_3 飽合成長速率的理論值 (1.2-1.4 Å/cycle)。

2. 人造奈米結構周期陣列製作

在人造奈米結構方面，儀科中心以 solution-based NSL (s-NSL) 技術^(21, 22) 製作氧化鎳與氧化鐵

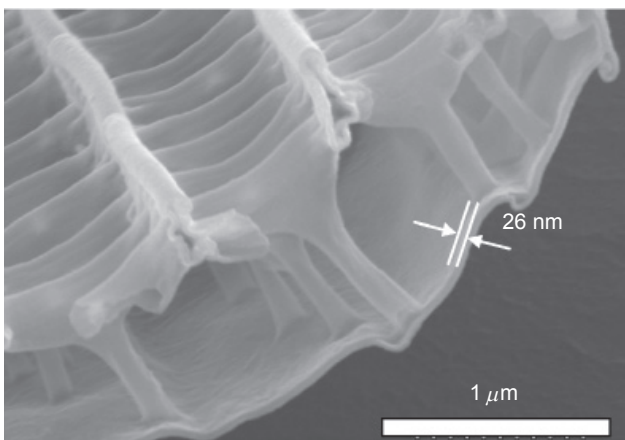


圖 13. ALD 均勻製鍍之仿生奈米薄殼 SEM 顯微結構，可清楚觀察其中空結構。

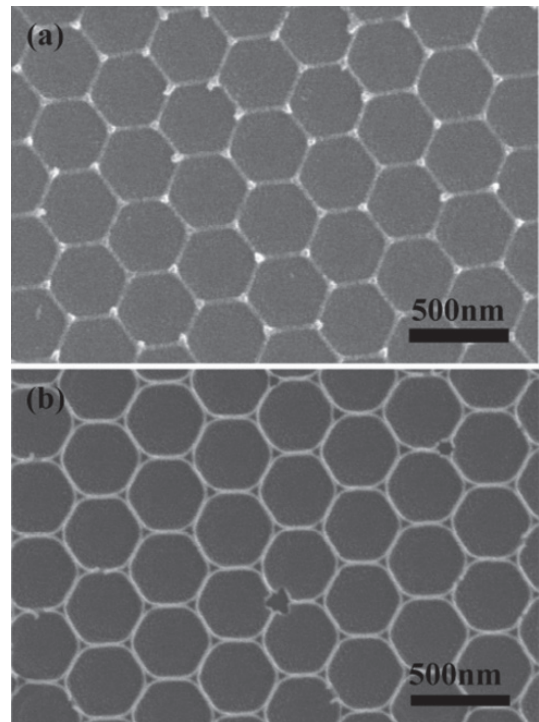


圖 14. 以 (a) 含鐵有機金屬溶液與 (b) 硝酸鎳溶液製作奈米蜂窩結構之 SEM 影像，溶液濃度皆為 0.3 M。其中圖 (a) 奈米蜂窩六方形 (hexagon) 之每個角落均形成尖錐，適合作為場發射 (filed emission) 之發射體 (emitter)。

奈米周期蜂窩 (nanohoneycomb) 結構，藉由自組裝最密堆積聚苯乙烯 (PS) 奈米球模板 (鍍膜遮罩)⁽²³⁾，將含鐵有機金屬溶液 (iron 2-ethylhexanoate) 與硝酸鎳 (nickel nitrate) 填充至奈米球間空隙，形成薄膜，於大氣中退火移除 PS 奈米球，而有機金屬薄膜則因表面能降低，形成氧化物奈米蜂窩^(24, 25)，如圖 14 所示。使用上述方法可製備類似蜂窩狀之奈米結構陣列，圖 14(a) 奈米蜂窩之六方形 (hexagon) 每個角落均形成尖錐，適合作為場發射 (filed emission) 之發射體 (emitter)，並探討其場發射特性；然硝酸鎳所製備奈米蜂窩結構卻呈現不同型貌 (如圖 14(b))，奈米蜂窩六方形角落形成三角形孔洞而非尖錐，可能是金屬溶液與奈米球之間具有不同表面張力所致。

此外，s-NSL 法亦可將奈米蜂窩結構製成奈米反應器，利用物理沉積技術製鍍 Au 或 Ag 薄膜，以奈米蜂窩結構侷限 Au 或 Ag 再結晶之範圍，進而獲得 Au 或 Ag 奈米晶陣列，同時利用改變 PS 奈

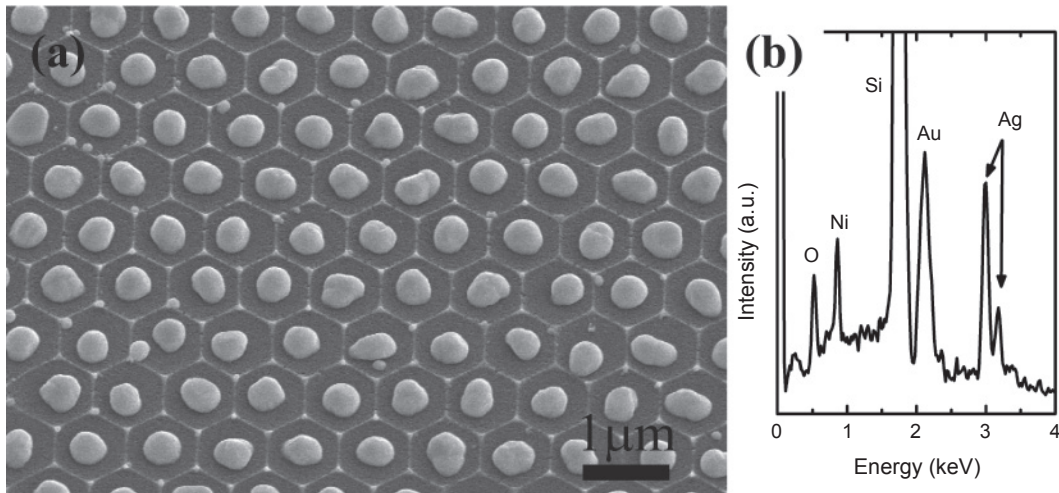


圖 15. Au-Ag 合金奈米晶陣列 (a) SEM 顯微結構 (傾斜 30 度) 與 (b) EDX 光譜，所使用 Au 與 Ag 薄膜厚度分別為 6.7 與 30 nm，退火溫度皆為 700 °C 而退火時間均為 1 小時，PS 奈米球尺寸為 800 nm。此項技術可藉由改變 PS 奈米球大小與沉積薄膜厚度控制奈米晶之尺寸；或成長隨意厚度比例之合金膜，製備 Au-Ag 合金奈米晶陣列並控制成分配比。

米球大小與沉積薄膜厚度控制奈米晶之尺寸。此項技術亦可成長隨意厚度比例之合金膜，製備 Au-Ag 合金奈米晶陣列，並控制成分配比。圖 15(a) 為 Au-Ag 合金奈米晶陣列，相應之 EDX 結果 (圖 15(b)) 亦顯示奈米晶由 Au 與 Ag 組成，XRD 則顯示奈米晶為 Au-Ag 完全互溶合金。

以上所開發便宜而簡單的 s-NSL 製程，以有機或無機金屬溶液製作氧化鐵與氧化鎳奈米蜂窩結構，奈米蜂窩六方形每個角落可控制形成尖錐，當有機金屬溶液濃度增加，尖錐高度也隨之提高。發射特性量測結果顯示場發射增強因子 (β) 隨有機金屬濃度增加而提升，與尖錐增高趨勢一致。另外，以氧化鎳奈米蜂窩作為再結晶反應之奈米反應器，可利用奈米蜂窩侷限 Au、Ag 與 Au-Ag 等薄膜再結晶區域，並製作 Au、Ag 與 Au-Ag 金屬奈米晶陣列，實驗結果顯示 Au 奈米晶直徑可藉由改變奈米反應器尺寸與薄膜厚度而調整；因此，所開發之 s-NSL 製程可廣泛地應用於不同氧化物奈米蜂窩結構製作，而奈米反應器甚至可延伸，作為不同金屬與合金奈米晶陣列製作，並達到極佳奈米晶尺寸控制。

五、具追溯性的薄膜製程壓力校正方法

真空鍍膜製程中，壓力為最具代表性之調控參數，而真空計為真空環境最常用之壓力量測工具之一。為確保工作腔體內壓力的正確性，定期校正是確保量測品質與系統可靠度的重要程序，然而卻經常被學術研究單位所忽略，造成實驗數值飄移及再現性不佳等問題。

緣此，本文亦介紹自行研發之廣域型壓力校正系統不確定度評估之程序⁽²⁶⁾，以提供產學界將實驗數據以可追溯之記錄方式保留下來。本系統設計考量為均勻氣體分布與待測真空計之幾何位置等因素，其操作程序依據真空計直接比對法，校正範圍為 10^3 至 10^{-6} Torr。系統評估作業依不同工作壓力範圍，利用電容真空計、旋轉轉子黏滯性真空計及熱陰極離子真空計，估算其系統不確定度。進行真空計校正時系統背景壓力達 1×10^{-8} Torr，計算其平均標準差即為該分量標準不確定度 (如下式所示)。

$$u_i = S(Ac) = \frac{S(X_i)}{\sqrt{m}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - Ac)^2}{m(n-1)}}$$

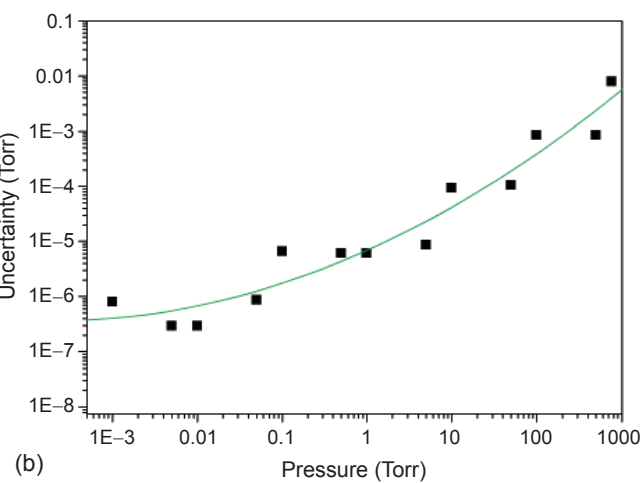
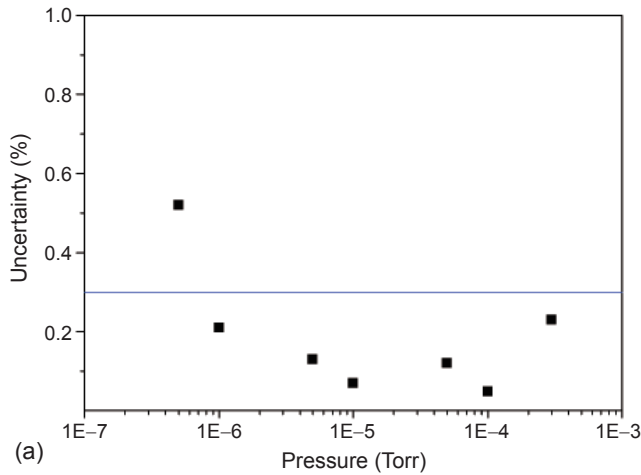


圖 16. (a) 背景壓力達 1×10^{-8} Torr 時，系統之 A 類不確定度 (重複性) 在高真空範圍在 0.6% 以下，(b) 中度真空為 1×10^{-5} Torr 以下，乃至粗略真空 1×10^{-2} Torr 以下。

因高真空計校正數據顯示狀況為修正因子形式表示，故系統之 A 類不確定度 (重複性) 在高真空範圍以百分比方式評估，其數值均在 0.6% 以下 (圖 16(a))。另外，中低真空計校正數據顯示狀況為器差值形式表示，故系統之 A 類不確定度在中低真空範圍以壓力單位 (Torr) 方式評估，中度真空為 1×10^{-5} Torr 以下，乃至粗略真空 1×10^{-2} Torr 以下 (圖 16(b))。

另外，考慮 B 類系統不確定度評估分量，其系統的 B 類不確定度來源主要有兩項：一為工作標準件儀器本身讀值的不確定度，其又可細分為溫度係數及讀值解析度；另一為追溯到德國聯邦物理學院 (PTB) 原級標準之不確定度，則須由追溯校正

報告中得知的不確定度去估算。此外，最近國際上對量測不確定度要求須包含待校 (測) 件的分量，其評估方式除了原本校正系統之不確定度外，應加上待校 (測) 件的重複性試驗、溫度係數分量與讀值解析度分量等，其視不同的真空計有不同的分量，帶入各分量後計算標準組合不確定度 (u)：

$$u = \sqrt{\sum_{X=a}^i (u_X c_X)^2}$$

此外，隨著校正程序的不同，量測數據處理的差異，仍應考慮自由度、靈敏度與擴充係數等因子方能完成系統之不確定度評估；其中使用 Welch-Satterthwaite 公式計算有效自由度約為 29。

$$v_{\text{eff}} = \frac{U^4(R)}{\sum_{i=1}^3 \frac{U^4(R_i)}{v_i}}$$

擴充係數當信賴水準為 95% 時，經嚴謹之評估 k 值，係由系統有效自由度決定，可由 t -分布表查得。有效自由度為 29 時，若取 95% 之信賴水準，則其經查表得 $k = 2.04$ 。依據量測不確定評估程序運算，目前國研院儀科中心真空標準實驗室 (TAF 實驗室編號：0081) 通過 TAF 認證之最佳校正能力如表 2 所示。

此真空計校正系統經過系統不確定度評估後，證明得以廣域地進行低、中、高度之各式真空計校正作業。在不同的真空中其系統穩定性仍維持極高水準，以直接比對法為設計依據，並輔以資料自動化擷取功能。此系統每兩年定期追溯德國 PTB，並傳遞數據進行不確定度評估，每三年接受 TAF 台灣認證基金會 ISO 17025 符合性認證，穩定地服務產學研各界之壓力校正需求。

六、結語

本文介紹國研院儀科中心在真空薄膜技術現階段之研發內容，並簡述如下：

- (1) 發展太空規格光學薄膜之設計、大面積離子輔助電子槍蒸鍍及太空環境模擬測試等技術，

表 2.

依據量測不確定評估程序運算，目前本中心真空標準實驗室 (TAF 實驗室編號：0081) 通過 TAF 認證之最佳校正能力。

認 證		校 正 範 圍	最佳校正能力
代碼項目	校正件		
KD2002 離子真空計	真空計	2.25×10^{-5} Pa to 5.68×10^{-5} Pa	5.5%
		5.68×10^{-5} Pa to 8.49×10^{-3} Pa	2.5%
KD2003 電容式真空計	真空計	5.0×10^{-1} Pa to 9.0×10^4 Pa	2.1%

以支援我國福衛五號遙測取像儀工程體之科學計畫。所製鍍 Cassegrain 式遙測取像儀銀反射主鏡 (直徑 1 m) 之反射率於可見光波段高於 98%，與基板附著性通過 ASTM D3359 5B 之標準；多光譜帶通濾光鏡陣列之通帶平均穿透率均高於 90%。

- (2) 以 ALD 系統為例說明真空儀器發展，包含實驗型、連續式 (in line) 12 吋晶圓大面積批次型 (batch type)、平板電極 (parallel electrode) 與感應耦合電漿 (ICP) 輔助型及加裝 in-situ FTIR 臨場監控功能等歷程。此項技術目前已完成技術移轉國內真空系統製造公司。
- (3) 考慮與學術及產業界之分工與差異化，避免科技資源重複分配，文中並未說明在冶金硬膜或再生能源薄膜之濺鍍技術，而代之以介紹目前在生物及人造奈米結構表面較獨特之高深寬比均勻鍍膜之研究，以期與各界合作共同拓展更廣泛的薄膜技術應用領域。
- (4) 發展新型廣域式真空校正系統，持續追溯國外原級標準並傳遞數據，逐年改善影響因子以降低系統組合不確定度，並揭示其評估方法與實驗室最佳校正能力，提供各界真空薄膜製程所需正確、穩定且具追溯性的薄膜製程壓力校正服務。

參考文獻

1. C. N. Hsiao, P. K. Chiu, W. H. Cho, H. B. Chen, F. Z. Chen, and C. L. Huang, *Thin Solid Films*, **518**, 7421 (2010).
2. V. J. Logeeswaran, P. K. Nobuhiko, M. S. Islam, W. Wu, P. Chaturvedi, N. X. Fang, S. Y. Wang, and R. S. Williams, *Nano Lett.*, **99** (1), 178 (2009).
3. C. N. Hsiao, H. P. Chen, P. K. Chiu, W. H. Cho, Y. W. Lin, F. Z. Chen, and D. P. Tsai, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A28** (4), 867 (2010).
4. 柯志忠, 林秀芬, 蕭健男, 科儀新知, **29** (1), 14 (2007).
5. 柯志忠, 游智傑, 卓文浩, 蕭健男, 科儀新知, **30** (2), 55 (2008).
6. 蕭健男, 柯志忠, 游智傑, 卓文浩, 陳峰志, 台灣奈米會刊, **15**, 52 (2008).
7. 蕭健男, 柯志忠, 劉伯亨, 游智傑, 陳峰志, 真空科技, **22** (1), 6 (2009).
8. 蕭健男, 柯志忠, 劉伯亨, 游智傑, 李昭德, 劉達人, 陳峰志, 真空科技, **22**(4) 39 (2009).
9. L. Zhengwen, S. T. Barry, and R. G. Gordon, *Inorg. Chem.*, **44**, 1728 (2005).
10. L. Huazhi, D. B. Farmer, Roy G. Gordon, Y. Lin, and J. Vlassak, *J. Electrochem. Soc.*, **154**, D642 (2007).
11. Y. Widjaja and C. B. Musgrave, *J. Chem. Phys.*, **117**, 1931 (2002).
12. S. Chen, H. W. Chen, and W. H. Cheng, *Appl Catal A-Gen*, **248**, 117 (2003).
13. X. Du, Y. Du and S. M. George, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **23** (2005).
14. J. D. Ferguson, A. W. Weimer and S. M. George, *Appl Surf Sci.*, **162**, 280 (2000).
15. A. W. Ott, J. W. Klaus, J. M. Johnson, and S. M. George, *Chem. Mater.*, **9**, 707(1997).
16. D. N. Goldstein, J. A. McCormick, and S. M. George, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 19530 (2008).
17. J. D. Ferguson, A. W. Weimer, and S. M. George, *Thin Solid Films*, **371**, 95 (2000).
18. P. Dechkrong, S. Jiwajinda, P. Dokchan, M. Kongtungmon, N. Chomsaeng, T. Chairuangri, C. C. Yu, C. N. Hsiao, and M. Shiojiri, *J. Struct. Biol.*, **8** (2011).
19. C. C. Yu, C. C. Kei, W. H. Cho, C. N. Hsiao, and N. N. Chu, *AMTACT*, conference proceedings (2008).
20. 蕭健男等, 奈米檢測技術, 國研院儀科中心出版 (2008).
21. C. C. Kei, K. H. Kuo, C. Y. Su, C. T. Lee, C. N. Hsiao, and T. P. Perng, *Chem. Mater.*, **18**, 4544 (2006).
22. C. C. Kei, T. H. Chen, C. M. Chang, C. Y. Su, C. T. Lee, C. N. Hsiao, S. C. Chang, and T. P. Perng, *Chem. Mater.*, **19**, 5833 (2007).
23. A. J. Haes, S. Zou, G. C. Schatz, and R. P. Van Duyne, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 109 (2004).
24. W. N. Shen, B. Dunn, C. D. Moore, M. S. Goorsky, T. Radetic, and R. Gronsky, *J. Mater. Chem.*, **10**, 657 (2000).
25. S. Xue, W. Ousi-Benommar, and R. A. Lessard, *Thin Solid Films*, **250**, 194 (1994).
26. Y. W. Lin, C. B. Lin, and C. N. Hsiao, AVS, conference proceedings (2011).



蕭健男先生為國立台灣大學材料科學與工程學博士，現任國家實驗研究院儀器科技研究中心研究員兼任薄膜技術組組長。

Chien-Nan Hsiao received his Ph.D. in materials science and engineering from National Taiwan University. He is currently a researcher and division director of thin film technology at Instrument Technology Research Center, National Applied Research Laboratories.



柯志忠先生為國立清華大學材料科學與工程博士，現任國家實驗研究院儀器科技研究中心副研究員。

Chi-Chung Kei received his Ph.D. in materials science and engineering from National Tsing Hua University. He is currently an associate researcher at Instrument Technology Research Center, National Applied Research Laboratories.



林郁洧先生為國立清華大學工程與系統科學博士，現任國家實驗研究院儀器科技研究中心副研究員。

Yu-Wei Lin received his Ph.D. in engineering and system science from National Tsing Hua University. He is currently an associate researcher at Instrument Technology Research Center, National Applied Research Laboratories.



邱柏凱先生為國立台灣大學材料科學與工程學博士候選人，現任國家實驗研究院儀器科技研究中心副研究員。

Po-Kai Chiu is a Ph.D. candidate in materials science and engineering of National Taiwan University. He is currently an associate researcher at Instrument Technology Research Center, National Applied Research Laboratories.



游智傑先生為國立台灣科技大學機械工程碩士，現任國家實驗研究院儀器科技研究中心助理研究員。

Chih-Chieh Yu received his M.S. in mechanical engineering from National Taiwan University of Science and Technology. He is currently an assistant researcher at Instrument Technology Research Center, National Applied Research Laboratories.