

NAR Labs 國家實驗研究院

台灣儀器科技研究中心

Taiwan Instrument Research Institute

Instruments Today 2020 Q1

科儀新知

薄膜材料應用與發展
Thin Solid Films

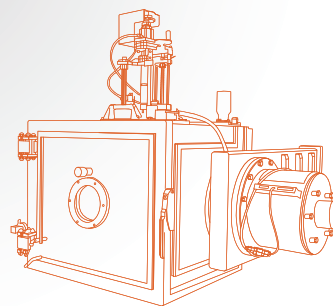
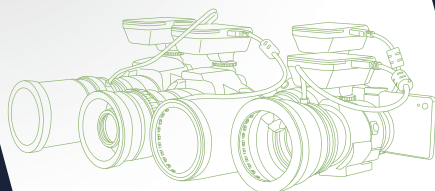
222

ISSN 1019-5440

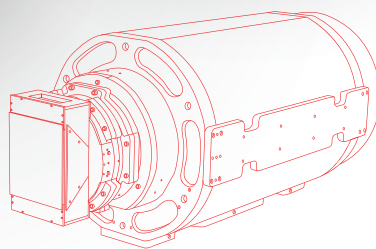
TIRI

台灣儀器客製第一品牌

皮下瘀血取像系統



DUV 濺鍍腔透視圖



先進封裝製程用
步進式曝光機投影鏡頭系統



智慧儀控設計與整合

Intelligent Instrument Design & System Integration



光學系統設計、製造與檢測

Total Solution Service for Optics



先進鍍膜製程設備開發

Advanced Coating Equipment Development



生醫光電系統

Biomedical Optical System



<https://www.tiri.narl.org.tw/>



NARLabs 國家實驗研究院
台灣儀器科技研究中心
Taiwan Instrument Research Institute

台北國際光電週 系列活動
OPTO TAIWAN



OPTO Taiwan

國際光電大展

The 29th Int'l Optoelectronics Exposition
www.optotaiwan.com

Oct 21 - 23, 2020

Taipei Nangang Exhibition Hall 1
台北南港展覽館 1 館

Exhibits

- Compound Semiconductor
- Optoelectronics Devices
- Optical Input/Output & Storage Device
- Laser applications
- Vacuum Coating
- Optical Fiber Communication
- Biophotonics
- 3D Printing

Concurrent Exhibition

精密光學展
Mini/Micro LED專區
5G光通訊專區
智慧車用及感測專區
生醫光電專區

Organizer



光電科技工業協進會
Photonics Industry & Technology Development Association
10093台北市羅斯福路二段九號五樓
5F, No.9, Sec.2, Roosevelt Road, Taipei 10093, Taiwan
Tel : +886-2-2396-7780 Fax : +886-2-2396-8513

[Overseas contact]

Pamela Hsiao (ext. 805) E-mail : exhibit@mail.pida.org.tw
【台灣地區】
陳小姐 (ext. 886) E-mail : ginger@mail.pida.org.tw





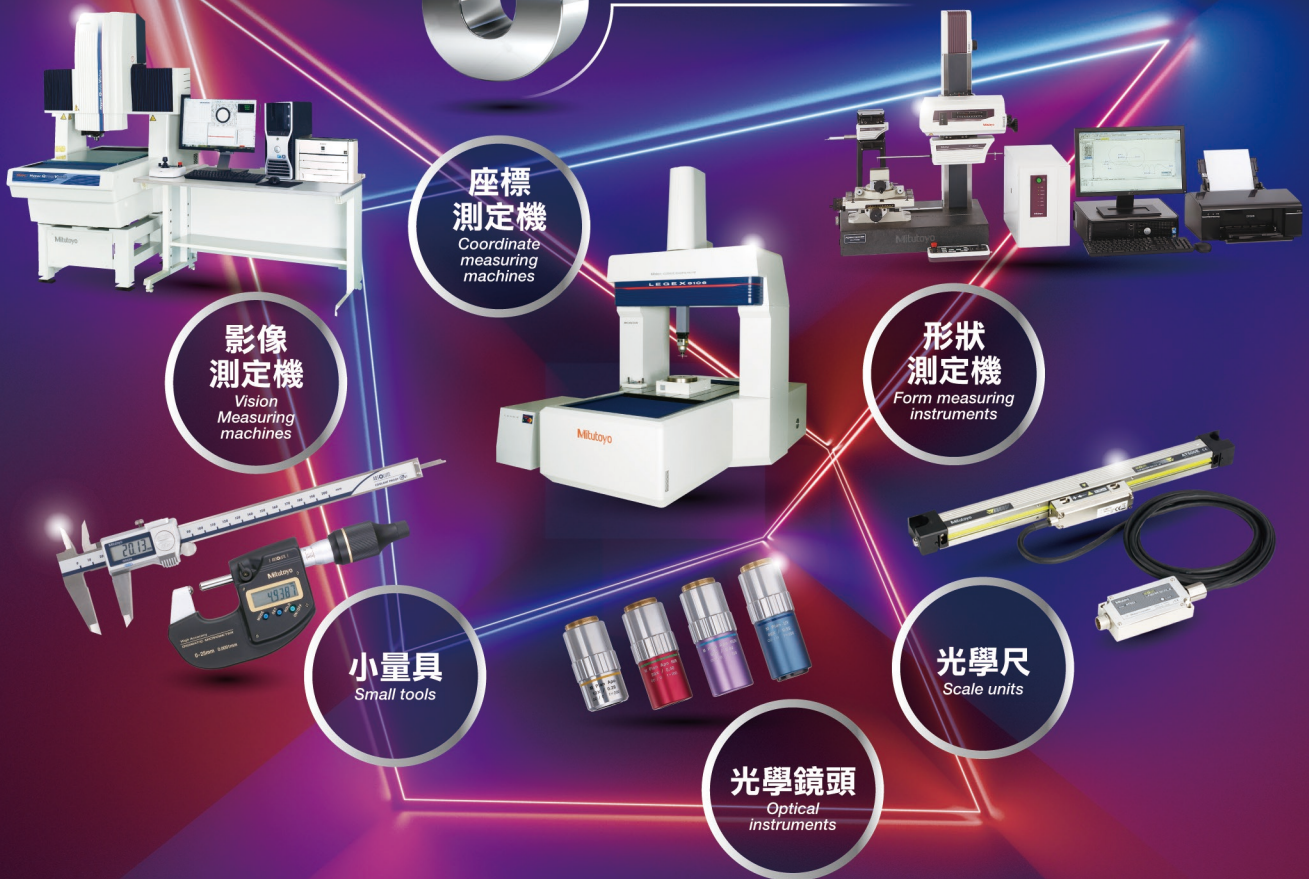
以精密量測技術貢獻社會

1987年正式在台成立，除了銷售精密量測儀器的業務，並且建構以技術服務為主軸的量測技術支援中心。提供最好的售前與售後服務體系，為快速提供客戶所需要的服務，台灣三豐分別於台北、台中、高雄設立營業所，包括量測技術支援中心(M3SC)以及技術服務部門，就近迅速提供客戶所需要的量測DEMO、各種量測Solution、與售後服務。



Product Lineup

大產品種類



承蒙惠顧，三豐已由測微器、游標卡尺之類的小量具，發展成為一個運用電腦驅動的FA關連機器—三次元座標量測儀、畫像測定機、顯微鏡、投影機、表面粗度、真圓度測定機、輪廓測定機、硬度機、雷射測定機等，已成為世界第一大精密儀器的綜合製造商。

服務據點

台北總公司 / 台北量測技術支援中心

114台北市內湖區洲子街71號4樓
營業部代表號：(02)5573-5900
技術部代表號：(02)5573-5901
管理部代表號：(02)5573-5902
FAX：(02)8752-3267
營業部：sales@mitutoyo.com.tw
技術部：technical@mitutoyo.com.tw
校正實驗室：lab@mitutoyo.com.tw



台中辦事處 / 台中量測技術支援中心

414台中市烏日區高鐵一路299號1樓
TEL：(04)2338-6822
FAX：(04)2338-6722

高雄辦事處 / 高雄量測技術支援中心

802高雄市苓雅區海邊路31-1號1樓
TEL：(07)334-6168
FAX：(07)334-6160

科儀新知

INSTRUMENTS TODAY 季刊

中華民國一百零九年三月三十一日出版



封面說明

隨著奈米材料與半導體元件技術的持續發展，真空薄膜技術廣泛應用於學術研究與相關產業製程需求。本期封面為國家實驗研究院台灣儀器科技研究中心以離子束輔助電子槍蒸鍍系統所製鍍之我國福衛五號衛星銀反射主鏡。

-
- 發行人：楊耀州
 - 諮詢委員：吳文桂、陳力俊、關志達、蔡定平
 - 客座主編：邱顯俊
 - 執行編輯：林麗娥、陳柏荔、魏崇倫
 - E-mail：editor@tiri.narl.org.tw
 - 網址：http://www.tiri.narl.org.tw/Publication/InstTdy

中華民國六十八年元月創刊

- 地址：新竹市科學工業園區研發六路 20 號
 - 電話：(03) 5779911 轉 304, 313
 - 傳真：(03) 5789343
 - 設計排版：宇豐廣告實業社
 - 電話：(03) 5306633
-

國家實驗研究院台灣儀器科技研究中心出版



15

薄膜材料應用與發展

4 新一代奈米電漿材料－氮化鈦

任貽均、林孟頡、詹德立

13 淺談近年光學薄膜之應用

邱柏凱、蔣東堯、蕭健男、陳峰志

35 原子層沉積製程技術於能源材料之應用

王致傑、柯志忠

48 封閉式高能磁控濺鍍系統鍍製透明硬膜之技術開發

廖博輝、蕭健男、蕭銘華、林郁洧、陳昇暉

63 電漿氮化法製備超薄氮化矽緩衝層於 InN 奈米柱成長之研究

陳維鈞、余東原

79 基於機器學習之 kMLLS 聚類演算法及其在薄膜電子損失譜之應用

蔡任豐、張睦東、羅聖全、陳健群

92 智慧機械與數位製造 3D 列印的發展

葉雲鵬、鄭正元

廣告索引

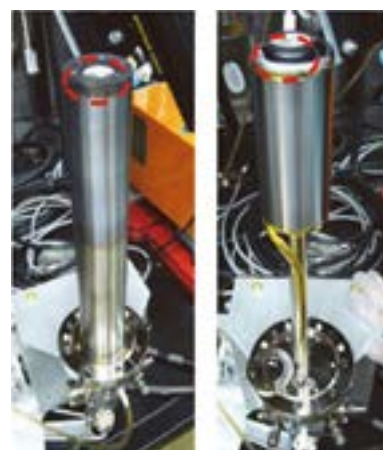
- 三豐儀器股份有限公司 封底
- 光電科技工業協進會 封底裡

54



Special Issue: Thin Solid Film

- 4** **Alternative Nano-plasmonic Material – Titanium Nitride**
Yi-Jun Jen, Meng-Jie Lin, Teh-Li Chan
- 13** **Introduction to Applications of the Advanced Thin Film Technologies**
Po-Kai Chiu, Donyau Chiang, Chien-Nan Hsiao, Fong-Zhi Chen
- 35** **Applications of Atomic Layer Deposition on Energy Materials**
Chih-Chieh Wang, Chi-Chung Kei
- 48** **Transparent Hard Coating Deposited by Closed Field Magnetron Sputtering with High-power Impulse Source**
Bo-Huei Liao, Chien-Nan Hsiao, Ming-Hua Shio, Yu-Wei Lin, Shen-Hui Chen
- 63** **Study of InN Nanocolumns on Ultra-thin Si₃N₄ Buffer Layer by RF Plasma Nitridation**
Wei-Chun Chen, Tung-Yuan Yu
- 79** **The Introduction to kMLLS Clustering and It's Applications to EELS Analysis of Thin Films**
Ren-Fong Cai, Mu-Tung Chang, Shen-Chuan Lo, Chien-Chun Chen
-
- 92** **Development of Smart Machinery and Digital Manufacturing with 3D Printing**
Yun-Peng Yeh, Jeng-Ywan Jeng



67



89

新一代奈米電漿材料－氮化鈦

Alternative Nano-plasmonic Material－ Titanium Nitride

任貽均、林孟頡、咎德立

Yi-Jun Jen, Meng-Jie Lin, Teh-Li Chan

在本文中我們介紹了一種新的電漿材料氮化鈦。氮化鈦具有優異的耐火性能和化學穩定性以及超過 2000 °C 的高熔融溫度。作為電漿材料氮化鈦已應用於光學奈米天線、能量收集設備、數據存儲、表面增強拉曼散射和生物光子學。氮化鈦的載子濃度和遷移率足夠高，以產生負的實數項介電常數和低的材料損耗。我們在濺鍍系統中使用斜向沉積生長氮化鈦奈米柱陣列。氮化鈦的介電常數可以通過改變沉積條件進行調整，包括氬氣／氮氣 (Ar/N₂) 流量比和基板偏壓。我們研究顯示氮化鈦奈米柱陣列的局域電漿共振可藉調整沉積條件而加以調控。

In this article, we introduce a new plasmonic material, TiN. TiN owns excellent refractory properties, chemically stability and high melting temperatures of over 2000 °C. As a plasmonic material, TiN has been applied in optical nanoantennas, energy harvesting devices, data storage, surface-enhanced Raman scattering, and biophotonics. The carrier concentration and mobility of TiN are sufficiently high to generate negative real permittivity and low material loss. Our work used glancing angle deposition to grow TiN nanorod arrays in a sputtering system. The permittivity of TiN can be tuned by varying deposition conditions including argon/nitrogen (Ar/N₂) flow ratios and substrate bias. We show that the localized plasmonic resonance of a TiN nanorod array is varied with deposition condition.

一、氮化鈦 (TiN) 製程技術

早期氮化鈦主要被用於切割高剛性鋼材的工具上，因為氮化鈦具備高耐磨及耐熱的機械性具有很高的商業價值。因為早期並不注重於探討其中鈦跟氮的比例及鍍製參數的條件，以致當時的耐磨品質良度不一。因為氮化鈦是一種非整比化合物 (non-stoichiometric compound)，所以鍍製出氮化鈦的方法也有很多種。過去發表鍍製氮化鈦薄膜主要的四種物理氣相沉積鍍膜系統分別為低電壓電子束蒸鍍 (low voltage electron beam evaporation)、三陰極高壓電子束蒸鍍 (triode high voltage electron beam evaporation)、電弧離子蒸鍍 (cathodic arc evaporation) 和磁控濺鍍 (magnetron sputtering)⁽¹⁾。如 1982 年 A. Mumtaz 和 W. H. Class 發表

了利用反應直流磁控濺射製備氮化鈦⁽²⁾，並透過不同的氮氣流量來觀察不同的氮化鈦顏色、組成成分對於耐磨度的差異性。而 2009 年 M. Ali 團隊發表了一篇利用陰極電弧物理氣相沉積鍍製氮化鈦薄膜的文章⁽³⁾，並發現表面粗糙度主要取決於基板及其表面的性質、沉積時間、塗層厚度、基板溫度和偏壓。而表面粗糙度增加主要歸因於陰極電弧沉積時的特性所產生。另外在 2016 年 R. Ramaseshan 團隊用電子束蒸鍍 (e-beam physical vapour deposition) 的方式搭配偏壓活性反應蒸鍍 (biased activated reactive evaporation) 技術來鍍製氮化鈦薄膜⁽⁴⁾，以探討其結構應力及晶向。而在綜合上述所使用的各種鍍製方法下，目前最為主流的方式為磁控濺鍍法，其他三種方法在鍍製時的成本花費過高，而且在反應的機制上擁有著許多的不確定性，且鍍製時的高溫限制了其應用端的發展，而磁控濺鍍的方式不但能讓離子充分反應結合也能鍍出更為緻密的薄膜。

二、高耐用電漿子材料－氮化鈦 (TiN)

近十幾年來超穎材料這個名詞一直是在金屬微觀結構上探討最為熱門的話題。而超穎材料是一種以人造的微米尺寸或是奈米尺寸之金屬－介質次波長結構而成的材料，而這些簡單的幾何結構及複合材料卻能創造出特殊的光學特性。而這種超穎材料往往都是由電漿子特性材料所構成。而電漿子材料最為獨特的特性來源於自由電子作為電磁波響應的共振，這些耦合的振盪也可以沿著界面傳播即為表面電漿，又或者可作為局域表面電漿共振的應用。而傳統金屬固然是首選的材料。但它們遭受高電阻損耗，即使是具有最高導電率 (銀 Ag 和金 Au) 的金屬，依據 Drude 理論，金屬的損耗是來至於表面形貌、缺陷及晶格振動，而引起傳導電子的散射⁽⁵⁾，從而限制了此範圍內元件的發展，且許多應用受到金屬奈米結構的電漿共振波長與元件的工作波長之間不一致的影響。在 2011 年由普渡大學 Alexandra Boltasseva 等人發表於國際知名期刊 *Science* 之低損耗電漿子超穎材料談到，需要開發用於低損耗超穎材料元件和電信設備的新材料，可根據決定導電材料光學性質的兩個重要參數載子濃度及載子遷移率對材料進行分類。載子濃度必須足夠高以提供負的實數項介電常數，以便隨著載子濃度的進一步增加可以獲得更大的負值。儘管對於任何電漿子結構都需要負的實數項介電常數，但對於諸如超薄透鏡或變換光學元件而言^(7, 8)，替代性的電漿材料為帶間吸收 (interband absorption) 趨近於零。另一方面足夠的載子遷移率具備較貴金屬小的電子密度以降低損失。過渡金屬氮化物具有類似於金屬的自由載子濃度 $\approx 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ ⁽⁹⁾，而這類型的材料都為非化學計量的材料。換言之，薄膜的組成和光學性質主要取決於製程方法和條件，如：氮化鈦 (TiN) 和氮化鋅 (ZnN) 等，這類的材料大多都具有良好的導電性、優異的耐磨性、硬度、光學和化學性能等特性。表現出獨特的材料性質，使得它們具有獨特的潛力作為電漿子材料用於各種應用⁽¹⁰⁾。其中在 2012 年，Gururaj V. Naik 團隊⁽¹¹⁾，研究成果表示 TiN 在可見光和近紅外區域與金的電漿子應用相當。因此，過渡金屬氮化物 (transition metal nitride) 作為耐熱、重量輕及集成的高效光學元件具有巨大的潛力，如航空工程⁽¹²⁾。在其金屬氮化物中，TiN 一直是幾個行業的首選材料，包括耐磨塗層，生物醫學和微電子⁽¹³⁾。

而由於傳統上的貴金屬電漿子材料在環境中並不能持續的維持其電漿子材料的高性能，並且傳統貴金屬電漿子材料無法直接運用於 CMOS 製程，產生了實用性的質疑。在 2014 年由普渡大學 Vladimir M. Shalaev 團隊發表的難熔材料被定義為在高於 2000 °C 的溫度下具有高熔點和化學穩定性的材料⁽¹⁴⁾。表現出合理且良好的電漿子特性的耐火材料無疑將是新元

件的轉機。諸如熱輔助磁性錄寫 (heat-assisted magnetic recording)⁽¹⁵⁾，太陽能／熱光伏 (solar thermophotovoltaic)⁽¹⁶⁾，電漿輔助化學氣相沉積 (plasmon-assisted chemical vapor deposition)⁽¹⁷⁾，太陽能熱產生器⁽¹⁸⁾和奈米尺度熱傳導系統⁽¹⁹⁾。尋找合適的材料可為電漿子和超穎材料元件的高溫應用開闢一條新路。即使是透過光子晶體改造的吸收器和發射器，但可實現的操作溫度仍遠低於所需值，以至於耐火的介電材料製成的保護層也不能獲得足夠的耐久性。而這時過渡金屬氮化物，例如氮化鈦具有耐高溫特性，其介電常數的零交叉 (cross zero) 波長及虛部損耗在可見光和近紅外光譜中與金相當。氮化鈦擁有著接近金跟銀的電漿子特性，並且可耐用溫度可達 2930 °C，大幅提昇許多高溫電漿子元件的性能，並且可直接運用於 CMOS 製程，從而取代傳統的貴金屬或電漿子特性差的耐火材料。

在 2018 年，Guillaume Baffou 等人以近場模擬方式，比較金與氮化鈦奈米粒子之電漿子特性⁽²⁰⁾，透過改變奈米粒子直徑與高度，模擬圓柱型與圓盤型奈米粒子之局部電漿共振，計算金與氮化鈦奈米粒子電場增強強度，了解金與氮化鈦對於電漿子特性之差異，由模擬結果可知，與金相比，氮化鈦顯示出較差的近場增強能力，無論針對圓柱型與圓盤型奈米粒子形態都是如此，金奈米粒子的增強能力可達 10^4 ，但是氮化鈦在波長 600 nm 處的增強能力最強只能達到 10^2 ，儘管氮化鈦奈米粒子在近場增強方面無法勝過 Au 奈米粒子，但與金相比，在溫度方面，氮化鈦奈米粒子溫度升高幅度較低，而金奈米粒子之共振導致更大的熱量產生，在高溫的環境下，綜合考慮氮化鈦展現之電漿共振與溫度能力，可應用於高溫環境之元件。

三、氮化鈦可調控之光學特性

而綜合上述的氮化鈦優點及取代性，最近也有幾個團隊使用濺鍍系統鍍製 TiN 薄膜和奈米結構並進行了後續研究，其中又以沉積條件控制的可調光學性質為主，而常用的方法如晶向匹配基板的選擇、高溫退火或是不同氮氬比等方法。如 2015 年由 Evelyn L. Hu 等人發表的優化氮化鈦薄膜的電漿子特性應用的探討⁽²¹⁾，透過改變不同的製程參數，如將氮化鈦鍍製在不同基板 (Sapphire, Silicon, MgO)、改變基板溫度、加入基板偏壓以及調變氮氬比例。再透過討論不同的晶向及 XPS 化學分析探討不同介電系數與其關係。已達到可調的目的，以致符合元件所需的操作波長。

而除了均向膜的可調光學常數外，在 2016 年 Lili Gui 等人則使用奈米結構的方式鍍製厚 40 nm、寬 100 nm 氮化鈦奈米天線⁽²²⁾，通過改變天線長度 180–210 nm 來製造 TiN 奈米天線陣列，其具有在約 950–1050 nm 範圍內可調諧的電漿子共振。他們提出了 TiN 奈米天線陣列的二次諧波 (second-harmonic) 光譜學⁽²³⁾，並使用非線性振盪模式進行分析，該模型具有來自材料本身與波長相關的二階響應。此外，在高強度雷射照射下展現了極大的穩定性特徵，TiN 天線能夠承受高達 15 GW/cm^2 的高強度雷射照射而不改變它們的光學性質和外觀。在雷射功率持續照射下，它們的性能超過金奈米天線一個數量級。因此，TiN 奈米天線具備高功率及高溫下的潛力應用，例如奈米尺度上的相干非線性轉換器和局部熱源的應用。

四、氮化鈦應用趨勢

1. 光吸收器

在 2014 年，由 Wei Li 及 Alexander V. Kildishev 等人⁽²⁴⁾，利用磁控濺鍍製 TiN (厚 = 30 nm)/SiO₂ (厚 = 60 nm)/TiN (厚 = 150 nm) 的三層膜結構，再使用電子束蝕刻頂部的 TiN 薄膜呈現方形環結構陣列，其結構參數為外邊長和寬度分別為 250 nm 和 50 nm，晶格週期為 300 nm，其方形環結構配合抗反射層 (SiO₂) 有助於不受方形環結構吸收波段的光入射底層 TiN 薄膜，進而在底層中產生吸收，而整體結構的總吸收率達到 85% 以上的廣波域吸收器 (400–800 nm)。模擬具有相同結構之 Au 及 Ag 材料吸收器的吸收光譜。結果表明，Au 和 Ag 吸收器相對於 TiN 吸收器的吸收率較差，且吸收曲線只能觀察到一些共振峰，而 TiN 結構為一高吸收的平滑曲線，然後利用退火溫度 800 °C 下退火 1 小時對結構加熱及雷射 (功率分別為 6.67 W/cm²、15.5 W/cm²) 對局部照射 5 秒，TiN 退火前後的吸收率並不受溫度影響，然而金的樣品僅在 800 °C 下退火 15 分鐘就熔化成奈米顆粒。

而 2015 年 Jianguo Wang 等人發表了利用時域有限差分法 (finite-difference time-domain) 研究氮化鈦奈米圓盤陣列/ITO 薄膜/氮化鈦的可調式完美吸收器⁽²⁵⁾，透過調整 TiN 奈米圓盤的直徑、厚度及 ITO 薄膜厚度的比較。最後在 TiN 奈米圓盤直徑 280 nm，厚度 50 nm 和搭配 ITO 膜厚 55 nm 的組態發現，在波長 560 至 675 nm 處具有 99% 的峰值吸收率和大於 98% 的吸收率，並從電場的大小和分佈在波長 500 nm、550 nm 和 657 nm 觀察其吸收共振的位置。而週期性圓形形狀的完美吸收體奈米圓盤圖案提供了緊湊的設計理念和偏振不敏感的特性。最後此吸收器顯示在電漿子感測和光伏元件中實現黑體輻射並增強光吸收的潛力。

2. 表面增強拉曼散射基板

表面增強拉曼散射 (surface enhanced raman scattering, SERS) 以非破壞性方式為超靈敏感測光譜提供了強大的工具。SERS 已應用於分析，化學和生物學領域，例如化學和生物製劑的檢測，生物醫學診斷，DNA 分析和酸鹼感測。在現有研究中，大多數表面增強拉曼散射基板由金屬材料製成，依靠金屬奈米間的局域增強表面電漿來增加表面增強拉曼散射基板的訊號。局部場增強的電漿特性受到金屬材料選擇的極大影響。貴金屬 (銀和金) 作為表面增強拉曼散射基板的理想電漿共振材料起著重要作用。然而如前述這些金屬材料並不完美，存在包括高成本，低穩定性和生物相容性差等問題。為了解決這些問題，將半導體材料用作表面增強拉曼散射基板。儘管半導體材料表現出局部場增強以增強信號，但靈敏度相對較低。因此，表面增強拉曼散射基板需要具有高穩定性和靈敏度的材料。而氮化鈦由於其光學性質而受到關注，其可以表現出電漿共振特性。在先前的研究中，氮化鈦可以產生類似於金的電磁場增強。此外，具有良好化學穩定性，高熔點，超硬度和類金屬光學性質的 TiN 被認為是重要的替代電漿材料。通過調節金屬/氮化學計量可以改變 TiN 的電漿特性。因此氮化鈦奈米結構引起了開發表面增強拉曼散射基板之興趣。在 2013 年，Lorite 等人利用濺鍍在矽基板上製鍍不連續氮化鈦薄膜，量測其拉曼光譜並與純矽基板相比，訊號增強因子 (enhancement factors, EF) 達到 10³。另外在 2015 年，Junhong Zhao 等人以溶液法製備 TiO₂，再配合退火 800 °C 方式氮化形成氮化鈦奈米柱，實際測定 R6G 量測拉曼光譜⁽²⁶⁾，計算訊號增強因子達 10³，並且進行耐用度測試，在 40 天後量測拉曼光譜，發現 40 天之後訊號增強

僅降低了 12%，相對於 Ag 之 SERS 基板在滴定 10 天後訊號增強能力失效，氮化鈦奈米柱表明具備拉曼光譜檢測的良好穩定性。

3. 太陽能熱光伏元件

2016 年，P.N. Dyachenko 等人利用層狀超穎材料，當作選擇性熱輻射器可改善太陽能熱光伏元件 (thermophotovoltaic) 在高溫操作下的光轉換效率，操作溫度可高達 $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ⁽²⁷⁾。2016 年，L. J. Guo 等人使用層狀超穎材料做為光熱轉換元件，可改善傳統鎢絲燈泡發光效率及集光式太陽能熱發電系統 (concentrated solar power) 之轉換效率⁽²⁸⁾。傳統白熾燈的發光效率很低，因為鎢絲的紅外光發射率高於可見光，大部分能量幾乎以紅外光輻射並作為廢熱消散在空間中。理想的發射器應該是寬帶光譜選擇性發射器，其發射率在可見光範圍內為 100%，在紅外範圍內為零，從而完全抑制紅外發射，增強可見光發射。對於光熱轉換的應用，與傳統的黑體輻射器相比，發出的熱輻射要少得多 (只輻射可見光能)，這種理想的寬帶光譜選擇性發射器 (吸收器) 將吸收 89% 的太陽光，且當環境溫度達 $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 時僅發出 4.3% 的黑體輻射。L. J. Guo 等人使用磁控測鍍法，沉積氮化鈦 (熔點： $2,930\text{ }^{\circ}\text{C}$) 及 SiO_2 之層狀超穎材料，可見光範圍內的平均吸收率約為 68%，最大吸收率大於 92%，波長大於 $1\text{ }\mu\text{m}$ 的發射率低於 12%。實驗結果表明，鎢絲覆蓋此層狀超穎材料，其發射率可見光與紅外光比率可以是裸鎢絲的兩倍至三倍。

五、可調控電漿共振之氮化鈦奈米柱陣列

本團隊利用氮化鈦可調的光學特性，使氮化鈦奈米柱陣列達到可調的電漿共振效果。當一電磁波入射到一奈米金屬柱，電場方向平行柱子會激發縱向表面電漿模態 (longitudinal plasmonic mode, LPM)，而電場垂直柱子會激發橫向表面電漿模態 (transverse plasmonic mode, TPM)，前者的激發波長較後者要來得長，在 2006 年 Y-P Zhao 團隊以斜向蒸鍍方式製作銀奈米柱陣列，平均銀柱寬 85 nm，當柱長由 72 nm 增加至 924 nm，橫向表面電漿激發波長約維持在 426 nm，縱向表面電漿激發波長由 418 nm 紅移至 716 nm，局域表面電漿的激發，由改變幾何形貌可以加以調變⁽²⁹⁾。而我們利用氮化鈦可調的光學特性，可以在不改變柱子形貌的前提下達到電漿共振波長的調控。

在研製 TiN 奈米柱前，首先鍍製均勻的 TiN 薄膜以 DC 磁控濺射系統鍍製在玻璃基板上，圖 1 顯示了沉積系統，將 3 英寸的磁控濺鍍管安裝在腔體的底部，基板安裝在旋轉台上，該旋轉台的中心在靶上方垂直 150 mm，為了沉積 TiN 使用純度為 99.99% Ti 靶，Ar 作為濺射氣體， N_2 作為反應氣體，分別鍍製兩組 TiN 薄膜。一組在沒有加基板偏壓的情況下沉積，另一組在加基板偏壓為 100V 的情況下沉積。每組包括五個樣品，這些樣品以固定的 Ar 流量 15 sccm 和 N_2 流量分別為 1.2 sccm，1.5 sccm，2.0 sccm，2.5 sccm 和 3.5 sccm 製造。使用橢偏儀 (J.A. Woollam Co., VASE) 測量介電常數隨波長的變化。TiN 薄膜的介電常數由一個 Drude mode 搭配 2 個 Tauc-Lorentz mode 與光譜擬合所求得，介電常數實部隨波長增加而下降，且由正值下降到負值，介電常數實部為零的波長 λ_c 稱為 (cross-zero wavelength)。

在無偏壓下沉積的 TiN 薄膜，其介電常數實部之 λ_c 隨著 N_2 流量增加而增加，在 N_2 流量 1.2 sccm 下沉積的 TiN 薄膜，其介電常數實部在波長 1000 nm 會達到負值 -10.9，而在 N_2

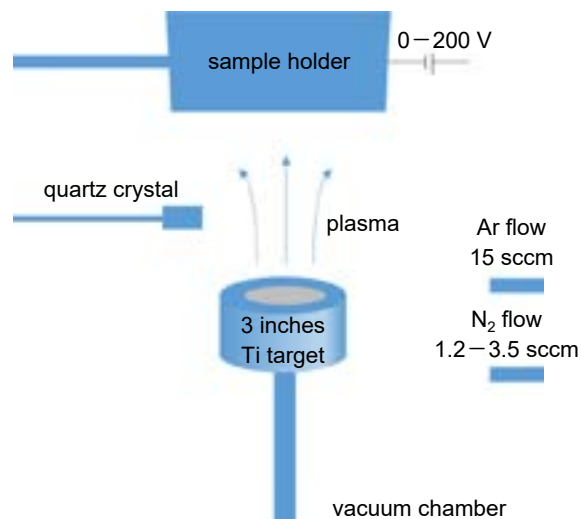


圖 1. 沉積系統示意圖。

流量 3.5 sccm 下沉積的 TiN 薄膜，其介電常數實部在 1000 nm 僅為負值 -4.1。而在加偏壓的情況下則剛好相反，介電常數的實部交點 λ_c 會隨著 N_2 流量下降而增加，加偏壓下在 N_2 流量 3.5 sccm 下沉積的 TiN 薄膜，其介電常數實部在波長 1000 nm 會達到負值 -25.5，而在 N_2 流量 1.2 sccm 下沉積的 TiN 薄膜，其介電常數實部在 1000 nm 僅為負值 -3.3。

TiN 薄膜介電常數在有偏壓及無偏壓的相反變化也出現在形態變化中。對於無偏壓沉積 TiN 薄膜，在低 N_2 流量下具有較負的實數項介電常數提供較高載子濃度，表面型態也顯的平整緻密；在高 N_2 流量下具有較低的負實數並呈現明顯的結晶態。然而，對於有加偏壓沉積的 TiN 膜，在低 N_2 流量下結晶現像很明顯；在高 N_2 流量下表面型態則呈現平整緻密。

將 TiN 薄膜介電常數可調整的特性運用在 TiN 奈米斜柱陣列上，TiN 奈米斜柱陣列與上述均勻 TiN 膜在相同的沉積條件下製造，將 BK7 玻璃基板以 86° 的沉積角傾斜進行斜向沉積。鍍製兩組 TiN 奈米斜柱陣列分別為無偏壓 N_2 流量 1.2 sccm 及無偏壓 N_2 流量 3.5 sccm，製鍍出的兩組 TiN 奈米斜柱陣列的生長形貌相似， N_2 流量 1.2 sccm 的膜厚為 169 nm，柱長為 209 nm，柱寬為 26 nm，與基板法線傾角為 39 度； N_2 流量 3.5 sccm 的膜厚為 173 nm，柱長為 207 nm，柱寬為 28 nm，與基板法線傾角為 37 度，如圖 2 所示。

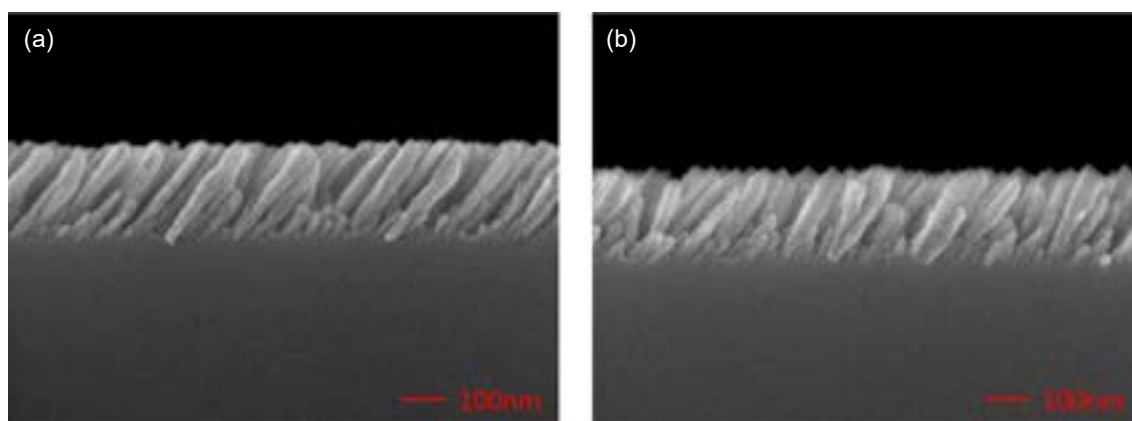


圖 2. TiN 奈米斜柱陣列橫截面 SEM 圖 (a) 無偏壓 N_2 流量 1.2 sccm (b) 無偏壓 N_2 流量 3.5 sccm⁽³⁰⁾。

我們通過量測 TiN 奈米斜柱陣列的穿透率 T 與反射率 R 求得消光率 E ， $E = 1 - R - T$ 。由消光率的極值觀察表面電漿激發的波長與角度，光譜量測使用 Hitachi 4150 分光光譜儀測量兩組 TiN 奈米斜柱陣列的反射率和透射率與波長之間的關係，並得出這些 TiN 奈米斜柱陣列的 S 偏振和 P 偏振的消光 E 光譜。入射平面設置為與表面法線和奈米棒生長方向的平面重合，如圖 3 所示，量測入射角從 $\theta = -70^\circ$ 到 $\theta = 70^\circ$ ，波長從 400 nm 到 2000 nm 的消光率，如圖 4、5。

對於 S 極化，在 400 nm 的最短波長處，消光度最大，並且在很大的入射角範圍內都保持了高消光度。由於對 S 偏極態，在各入射角度下電場均垂直於柱子，所以具廣角高消光的特性，此 S 偏極消光對應於表面電漿子共振的橫向模式。

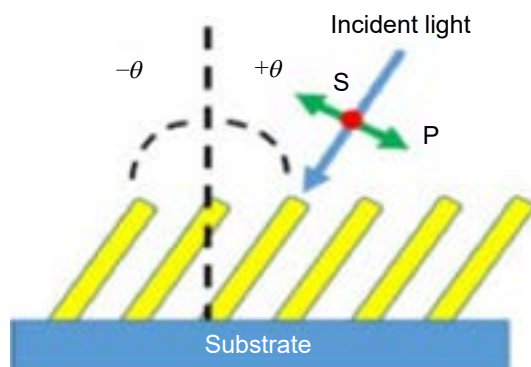


圖 3. 入射角度示意圖⁽³⁰⁾。

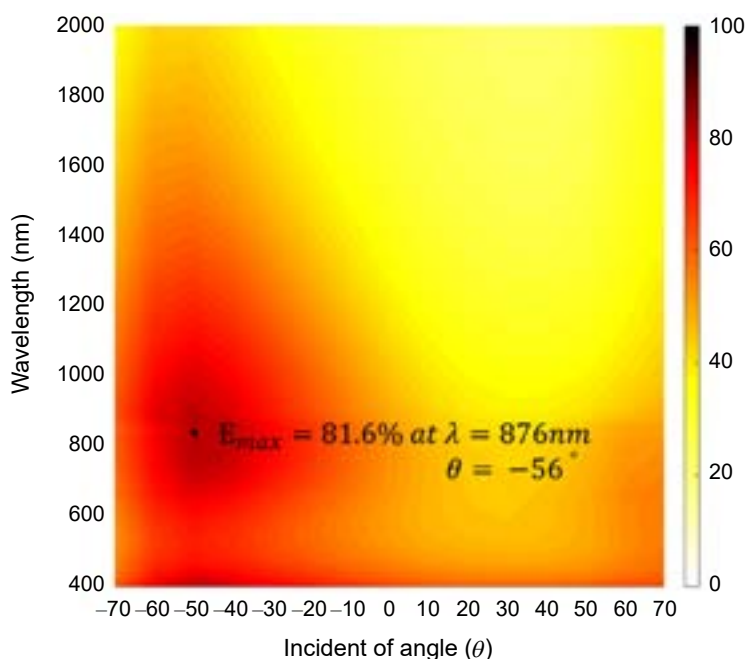


圖 4. 無偏壓 N_2 流量 1.2 sccm TiN 奈米斜柱陣列的 P 偏振光消光光譜⁽³⁰⁾。

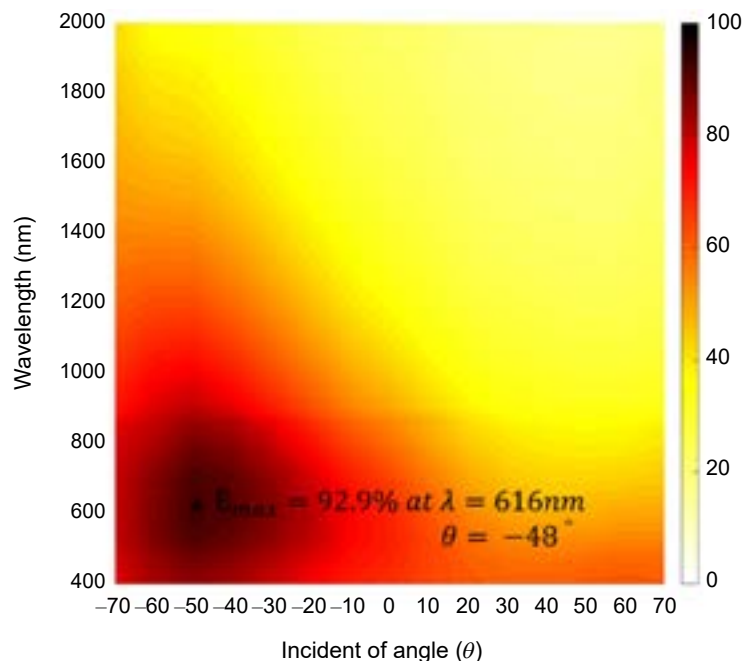


圖 5. 無偏壓 N_2 流量 3.5 sccm TiN 奈米斜柱陣列的 P 偏振光消光光譜⁽³⁰⁾。

對於 P 極化，則由電漿子共振縱向模式所激發，無偏壓下 N_2 流量從 1.2 sccm 升至 3.5 sccm 時，其縱向表面電漿模態最大消光率對應的波長從 616 nm 至 876 nm，最大消光值分別為 92.9% 和 81.6%。消光光譜表明 N_2 流量增加會明顯使共振波長發生紅移，且消光率發生的最大值，發生在電場近乎平行柱子的入射角度。兩組樣品之間的紅移現象來自 TiN 奈米斜柱陣列的介電常數，該介電常數隨沉積參數而變化。在沒有偏壓的情況下較低的 N_2 流量會導致類似金屬的介電常數，具有類金屬性介電常數的 TiN 奈米斜柱陣列會產生較短的縱向表面電漿模態共振波長。

TiN 的可調光學性質被用來調諧 TiN 奈米棒的電漿共振。在沒有偏壓的情況下，沉積的 TiN 薄膜的介電常數對 N_2 流速的依賴性與施加偏壓時的相反。通過改變 N_2 流速來改變相關的縱向共振波長。沉積過程中的附加偏壓將改變奈米棒相對於表面法線的傾斜角。所提出的方法不僅可以用來調整共振波長，而且可以保持高消光度。除了改變奈米顆粒的形態，還可以通過改變沉積參數來改變電漿共振。它為各種奈米電漿結構的設計提供了更大的靈活性，有利於許多光與質相互作用的應用。

參考文獻

1. G. Hakansson, L. Hultman, J.-E. Sundgren, J.E. Greene, W.-D. Münz, *Surface and Coatings Technology*, **48**, 1, 51 (2000).
2. A. Mumtaz and W. H. Class, *Journal of Vacuum Science & Technology A*, **20**, 345 (1982).
3. M. Ali, E. Hamzah, I.A. Qazi, M.R.M. Toff, *Current Applied Physics*, **10** (2), 471 (2010).
4. R. Ramaseshan, F. Jose, S. Rajagopalan and S. Dash, *Surface Engineering*, **32**, 1 (2016).
5. J. B. Khurgin and G. Sun, *Applied Physics Letters*, **96** (18), 1 (2010).
6. A. Boltasseva, H. A. Atwater, *Science*, **331**, 290 (2011).
7. Z. Jacob, L. V. Alekseyev, E. E. Narimanov, *Optics Express*, **14**, 8247 (2006).

8. N. Engheta, *Physics World*, **23**, 31 (2010).
9. P. Patsalas and S. Logothetidis, *Journal of Applied Physics*, **90**, 4725 (2001).
10. G. V. Naik, V. M. Shalaev, A. Boltasseva, *Advanced Materials*, **25**, 3264 (2013).
11. G. V. Naik, J. L. Schroeder, X. Ni, A. V. Kildishev, T. D. Sands, and A. Boltasseva, *Optical Materials Express*, **2**, 478 (2012).
12. “No easy solutions for aerospace,” *Nature Materials*, **15**, 803 (2016) .
13. H. O. Pierson, Handbook of Refractory Carbides & Nitrides: Properties, Characteristics, Processing and Apps, William Andrew Inc., Noyes Publications, NJ 1996. (2011).
14. U. Guler, A. Boltasseva, V. M. Shalaev, *Science*, **344**, 263 (2014).
15. W. A. Challener, et al., *Nature Photonics*, **3**, 220 (2009).
16. S. Fan, *Nature Nanotechnology*, **9**, 92 (2014).
17. D. A. Boyd, L. Greengard, M. Brongersma, M. Y. El-Naggar, D. G. Goodwin, *Nano Letters*, **6**, 2592 (2006).
18. D. Kraemer, et al., *Nature Materials*, **10**, 532 (2011).
19. E. Rousseau, et al., *Nature Photonics*, **3**, 514 (2009).
20. A. Lalisse, G. Tessier, J. Plain and G. Baffou, *Scientific Reports*, **6**, 38647 (2016).
21. C. M. Zgrabik, E. L. Hu, *Optical Materials Express*, **5** (12), 2786 (2015).
22. L. Gui, S. Bagheri, et al., *Nano Letters*, **16** (9), 5708 (2016).
23. Z. Dong, M. Asbahi, et al., *Nano Letters*, **15** (9), 5976 (2015).
24. W. Li, U. Guler, et al., *Advanced Materials*, **26**, 7959 (2014).
25. J. Wang, W. Zhang¹, M. Zhu¹, K. Yi, J. Shao, *Plasmonics*, **10** (6), 1473 (2015).
26. J. Zhao, et al., *Optical Materials*, **47**, 219 (2015).
27. P. N. Dyachenko, et al., *Nature Communications*, **7**, 11809 (2016).
28. Jing Zhou, Xi Chen, L. Jay Guo, *Advanced Materials*, **28**, 3017 (2016).
29. Y.-P. Zhao, S. B. Chaney, Z.-Y. Zhang, *Journal of Applied Physics*, **100**, 063527 (2006)..
30. Yi-Jun Jen, et al., *Coatings*, **9** (12), 863 (2019).

作者簡介

任貽均先生為國立中央大學光電科學研究所博士，現為國立台北科技大學光電系教授。

Yi-Jun Jen received his Ph.D. in Department of Optics and Photonics from National Central University. He is currently a professor in Department of Electro-Optical Engineering at National Taipei University of Technology.

林孟頌先生為國立台北科技大學光電所博士。

Meng-Jie Lin received his Ph.D. in Department of Electro-Optical Engineering at National Taipei University of Technology.

咎德立先生現為國立台北科技大學光電所博士生。

Teh-Li Chan is currently a Ph.D. student in Department of Electro-Optical Engineering at National Taipei University of Technology.

淺談近年光學薄膜之應用

Introduction to Applications of the Advanced Thin Film Technologies

邱柏凱、蔣東堯、蕭健男、陳峰志

Po-Kai Chiu, Donyau Chiang, Chien-Nan Hsiao, Fong-Zhi Chen

本文敘述光學薄膜技術，從一般日常家用的太陽眼鏡與藝術品，民生消費需求的相機鏡頭，拓展至最嚴苛的太空科技中的取像裝置，同時更因應製程需求，延伸至 IC 半導體與封裝產業。另外，透過感測器的蓬勃發展，也廣泛用於生物醫學產業與智慧車產業中各式與感測、取像中與光學有關連的器件…等。在短短數十年間，鍍膜的工藝技術，透過科技的演進與工業技術的精進，已發展成為各個領域製作關鍵性零組件不可或缺的關鍵技術，儼然已經成為現今所有高科技產業背後強大的支撐技術的後盾。文中也介紹儀科中心曾經開發的產品以及開發的理由。

This article gives a brief introduction of thin film technologies which can apply for the variety of goods. The application fields include the sunglasses or art decorations used in the daily life, the camera lens used in consumer devices, and extend to image capture device used in the space instrument subjected to strictly harsh environment, the optical components used in semiconductor and packaging equipment required for the precise and accurate operations. In addition, the applications of thin film technologies are also for the optical components, sensors and image devices related to the optics which are for biomedical industries and automobile industries. Within a few decades, the thin film technologies become an indispensable technology to produce the key and functional parts in all fields and an invisible but profoundly necessary backup for the high tech industries. The thin film technology continues to be advanced with the improvements of the other technologies. In this article, we report what optical components we have developed and the reasons why we have to invent.

一、前言

什麼是光學薄膜？近年來大家應該都已經被眼鏡行訓練得很好，您要升級成抗藍光的鏡片嗎？一般抗藍光鏡片是屬於添加吸收型，高階鏡片則是利用真空製鍍光學薄膜的方式，除了可以更完全的阻斷危害的藍光之外（可以濾除波長 450 奈米以下的藍光，效率可達 95% 以上），還可以調控鏡片的顏色。但光學薄膜是從甚麼時候開始被應用於工業產品上呢？大約為三十年代中期，德國的鮑爾和美國的斯特朗先後用真空蒸發方法，製備了單層減光反射膜，這種簡單的減光反射膜，至今還被大量地應用在一般的光學裝置上。當在折射率為 1.52

的玻璃上鍍製或是塗佈一層折射率為 1.38 的氟化鎂薄膜後，單面的反射率可從 4% 降低到 1% 左右，如果有一平板系統必須堆積 5 塊玻璃平板，當玻璃雙面鍍膜後，在參考波長上總的透射率，可近似地估計為： $T = (0.98)^5 = 90.4\%$ ，比較未鍍膜的系統： $T = (0.92)^5 = 65.9\%$ 。因此經過鍍膜的系統比沒有經過鍍膜處理的系統，透射能量提高了約 24%。

二、藝術用途的應用

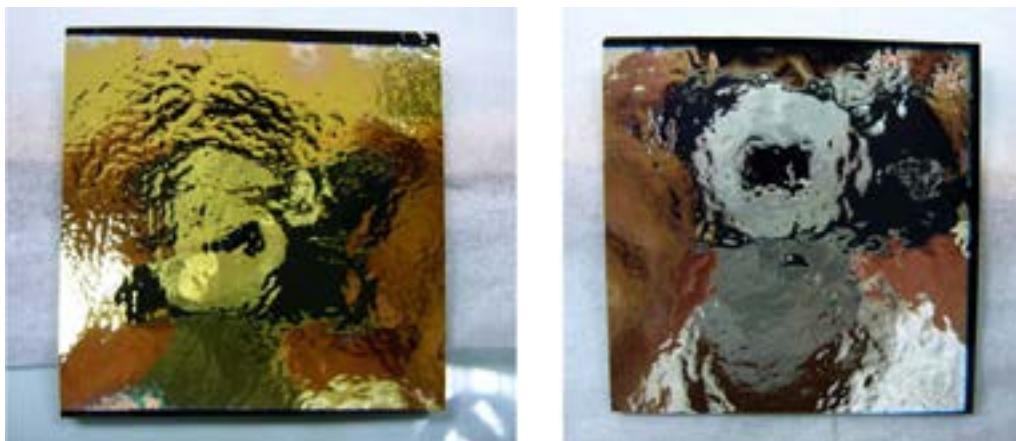
圖 1 為列舉數項工藝藝術品，使用表面鍍膜作為裝飾，既增加美觀，也提高了產品的附加價值。玻璃工藝作品除了對於一般藝術品的審美要素之外，更需要具有獨特的「機能美」，例如變色、透光、折射等，更透過高度的「技術美」，例如徒手吹製、徒手熱塑、實心塑造、空心製作、熔合、烤彎等製作技巧，來實現美的實體形貌。所以藝術先驅者思索如何將琉璃藝術，有不同角度的變色特性。



圖 1. 使用表面鍍膜技術增加工藝品的美觀，也提高藝術品的價值 <http://www.markditzler.com> & <http://www.editionslm.com>。

光學薄膜具有隨著角度變換而變化不同的顏色 (這叫做藍移色飄現象)，以及鍍膜材料受到熱處理後，具有顏色變化的功能。然而此時琉璃製作工法程序就引起廣泛的討論，是要先完成琉璃成品後，在表面再進行鍍膜？還是直接將光學薄膜鑲入琉璃。前者的工法相對簡單，但會失去琉璃原有表面的質感，色彩飽和度也略嫌不足。所以藝術家與鍍膜技術產生了聯結與火花，將光學薄膜鑲入琉璃，再經過玻璃轉換溫度的過程大約為 $500-600^{\circ}\text{C}$ 瑕燒，此時光學薄膜的材料，會因高溫退火而產生第一次的顏色飄移，透過不同的角度觀察，則會有第二次的顏色飄移。藝術家在製作琉璃成品過程中，必須隨時掌握鑲入琉璃中的光學薄膜的顏色變化，這問題是鍍膜工程師必須解答的。舉例來說，一般最常用來製作光學薄膜的材料為二氧化鈦，二氧化鈦薄膜經過 $500-600^{\circ}\text{C}$ 加熱退火後，其光譜會產生飄移，所以呈現的顏色就會有所不同，如圖 2 所示。

鍍膜工程師除了透過模擬軟體，依據觀測角度與顏色的關係，預測顏色轉換，還要藉由實驗的經驗值，預測加熱前、後的顏色變化，並建立一系列的色彩資料庫，提供藝術家進行藝術的創作。除此之外，在進行光學薄膜膜堆設計時，亦須調整膜堆與薄膜層數設計，提升光學反射率與增加琉璃藝術品中所謂的『雙色鏡』傾角變色視覺效果。經過設計改良後，雙色鏡可較先前設計提高薄膜反射率與色彩飽和度，同時提高雙色鏡的色彩對比，其光譜於 0° 與 45° 量測，如圖 3 所示。



900 (白銀色)—未熱處理

900 (白銀色)—已熱處理

圖 2. 對照二氧化鈦薄膜材料沒有經過熱處理過程 (左圖) 與經過熱處理過程 (右圖)，在顏色對比的比較。

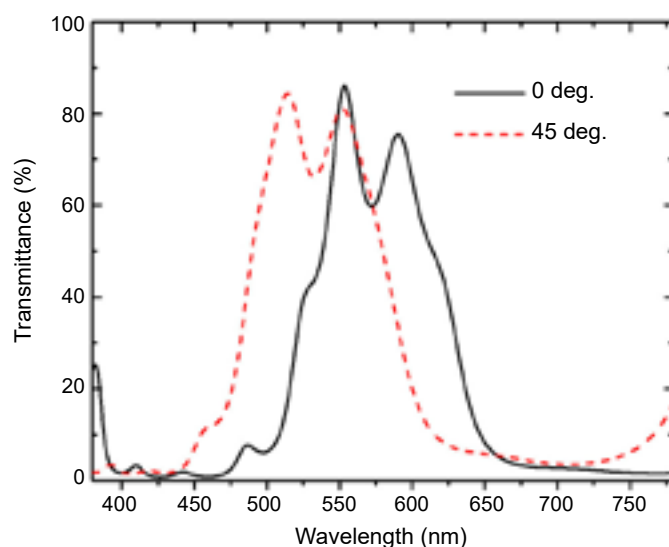


圖 3. 經過光學薄膜堆設計後的光譜圖，於兩個角度量測，提高了薄膜反射率與色彩飽和度，同時提高雙色鏡的色彩對比。

三、飛機航拍與太空衛星陣列式濾光鏡的應用

遙測衛星就是一部接近無限焦距、高解析度的相機，其作用是將地球表面所有反射的光，經過主鏡、次鏡集中起來，再透過一塊長得有點像五線譜的濾光鏡來濾光。這塊濾光鏡由上而下，區分成五區，各別能讓藍光、綠光、白光 (就是所有波長的光)、紅光、以及近紅外光穿透，穿透光接著由位於後方的影像感測器接收，再將光訊號轉為電訊號，回傳到地面接收站，而電腦依據各色光的強度與位置，還原成彩色照片。其中主鏡、次鏡與像五線譜的濾光鏡，就是依賴高端的光學薄膜製程技術，所製作出來的元件與器件，所以光學薄膜為高解析衛星中最重要且困難的關鍵技術之一，亦為提升衛星光學酬載 (太空望遠鏡) 成效最直

接的方法。然而符合太空規格的這項技術，目前全世界皆為先進國家所管制，因此開發符合太空規格光學薄膜技術的重要性不言可喻。經過儀科中心多年的努力，五波段的帶通濾光鏡陣列，通帶間距由於受到機械式遮罩製程的限制，僅能縮至釐米等級，若是使用黃光微影微圖化整合製程，可將間距縮小至微米等級，有利衛星遙測酬載收光量與解析度(空間及光譜)之提升。藍、綠、紅、近紅外等波段帶通濾光鏡，每一濾光鏡的膜堆，均為近百層高、低折射率材料交疊設計，並在精密監控下製鍍於單面基板上，量測之穿透率皆達 90% 以上，此等元件並通過 ISO 9211、以及 9022 測試。發展此項元件並安置於儀器的重要性，在於台灣屢遭受颱風侵襲時，可以立即由飛機承載植被及國土變遷觀測儀 (vegetation and change detection imager, VCDi)，往赴災區取像，取代會受天候影響、而被雲層遮蔽的衛星影像，傳回第一手災區影像，協助相關單位正確研判，迅速救災。目前本研究團隊則持續深耕此項技術，支援我國太空任務，自主發展高解析衛星之需求，並突破國外對此項技術之封鎖。儀科中心於 2012 年完成了光阻遮罩式、多波段帶通濾光鏡陣列，見圖 4，此濾光鏡陣列於 2014 年組裝於國家太空中心「福爾摩沙五號衛星」，並於 2017 年升空服役，接替已屆服務年限之「福爾摩沙二號衛星」，執行太空遙測任務。

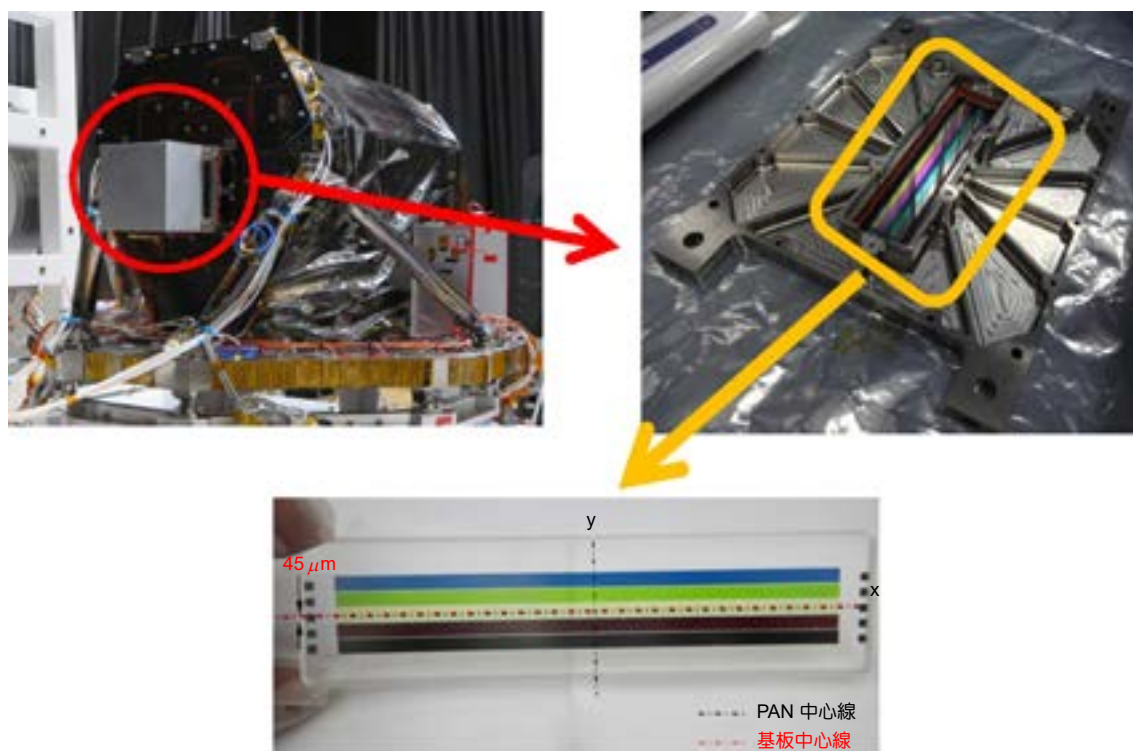


圖 4. 陣列式帶通濾光鏡安裝於福衛五號相關位置圖片。

四、鍍膜技術從太空科技推展至 IC 半導體產業

半導體產業是我國最重要的高科技產業，亦於全球市場佔有舉足輕重的角色。而以半導體市場區域劃分，亞太區是目前全球最大的半導體市場，台灣已經連續第五年成為全球最大的半導體設備市場之一，目前台灣所擁有的技術與扮演的角色，除了台積電在半導體晶片製程技術的開發外，另外則分別是半導體後段封測與檢測設備的部份，以及相關備用與替代品

零件的研發與供應，相對較缺乏半導體前段製程設備技術以及系統整合的能力。有鑑於此，於 105 年政府展開「光電及半導體設備產業發展計畫」，目的為提升國內光電及半導體設備與零組件自製率，減少進口設備依賴。且於 106 年度起推動「前瞻基礎數位建設—自研自製高階儀器設備與服務平台計畫」，整合國家研究單位與產、學界研發能量，主要重點是因應目前國內半導體曝光機設備皆依賴進口、且價格昂貴，因此針對半導體先進封裝製程用步進式曝光機進行布局開發，除了消弭產、學界半導體設備之落差，亦可加速國內半導體設備發展進程，強化國內半導體業未來技術布局，並致力研發先進封裝製程設備暨關鍵零組件。

台灣光學鍍膜廠商在消費性電子市場的需求上，於功能性鍍膜在於可見光波長的範圍 (400 nm – 700 nm)，技術最為熟悉與熟練，因為消費性電子產品是直接廣由消費大眾所使用，因此配合人眼能夠觀察到的波長。然而對於波長短於 400 nm 或是長於 700 nm 的鍍膜技術，則僅限於學術研究，並沒有實際上量產的實績。儀科中心在半導體設備鍍膜計畫，率先接觸到大口徑的 i-Line 鍍膜，其使用波長為 365 nm，利用高壓汞燈為光源，所使用之鍍膜材料仍然延續可見光波段之高、低折射材料對，也就是二氧化矽與二氧化鈦材料對或是二氧化矽與五氧化二鉬材料對，這些材料的多層膜堆設計、鍍膜的參數調整以及量測手法與需要注意之事項，大部分仍然延續可見光的材料對製程條件與量測規範，只是應用之光源能量變強，因此膜堆設計的誤差可容許量大幅縮減，各種操作參數的變異量，也需要嚴謹、且有經驗的被控制。但是當使用的光源能量由 5 kW 增強至 25 kW 時，單位面積所承受的功率與熱量必須要重新考量，但是也因為高瓦數的光源，造成單位面積功率密度提高，以及短波長、高光子能量的特性，原先在 i-Line 波長下使用的材料對，必須更在乎薄膜吸收問題與鏡片本體瑕疵問題，這是自然給予的材料限制。我們也無法創造任意組合的折射率差值 (Δn)，以便於堆疊出所需求的光譜圖案。當波長持續地縮短，以便於產生更窄的線寬圖樣時，在目前所知可以使用於紫外光之薄膜材料對，具有可以接受的消光係數 (extinction coefficient)，就只有少數的稀土氧化物以及氟化物組合，然而除了原材料成本增高外，在技術上需要克服的困難更多，例如在鍍膜製程中，若是化學元素成分的對比不對、或是密度不足，鍍膜時具有缺陷、雜質、應力、不良之膜層介面或是表面平整度不足、清潔不良的基板，鍍製後所獲得的薄膜，則具有不可接受的吸收率。而在鍍製的過程中，如何控制補足氣氛，得到所需求的化合物組成，讓化合物中各別元素的成分保持固定，考驗鍍膜經驗與技術，也考驗著設備監控能力。此外，鍍製後的氟化物，一般極容易與存在於大氣環境中的水或其蒸氣化合，造成潮解，衍生光學性質產生大變異，因此如何密閉、保存以及封裝等，也是在實際生產中需要解決的課題，這也是需要在初始的設計階段，就必須要詳細思考的務實問題。

如圖 5 為儀科中心鍍膜工藝，藉由衛星計畫所延伸到半導體曝光機光學元件，包含了 45 度斜面反射鏡、特性波長的能量調控元件、抗反射透鏡、偏振曝光機之偏振元件與 i-Line、h-Line、g-Line…等設備光源用之濾光鏡片。

1. 紫外光譜帶通濾光鏡片設計

紫外光譜帶通濾光片之設計，其製作困難度高於一般可見光與紅外光所使用的濾光鏡，主要的困難處為紫外帶通濾光片之中心波長飄移率要求，遠遠高於其他波段光譜之要求，因為紫外光的波長本身就短，鍍膜厚度的精準度就要求極高。以日本大廠 CANON 應用於半導體設備之步進式曝光機 (stepper)，對其紫外帶通濾光片要求得知，其中心波長飄移規格要求之嚴，高於福衛 5 號濾光片，且是製鍍於大面積之光學玻璃鏡片上。作為紫外帶通濾

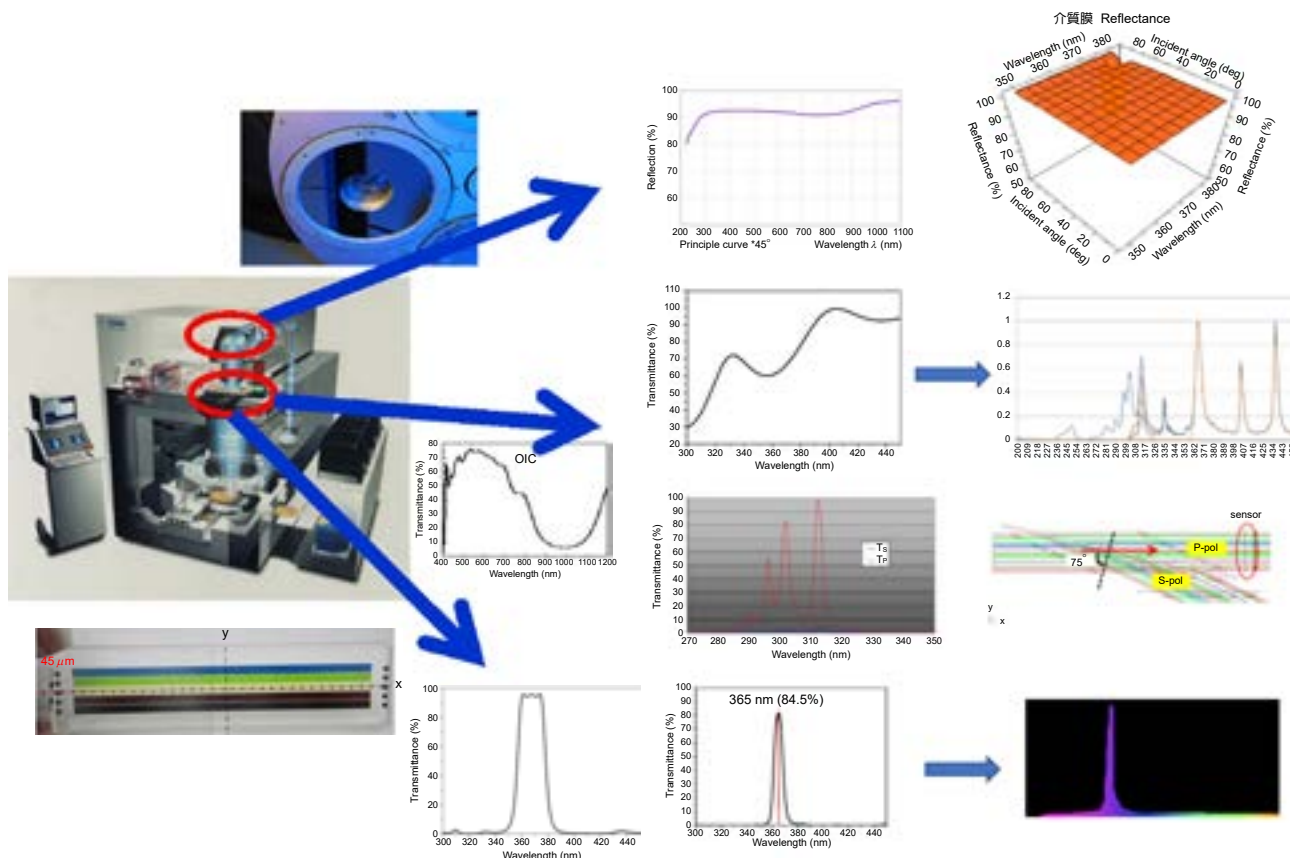


圖 5. 儀科中心鍍膜技術衍生之用於半導體設備上的各式產品。

光片開發，一般預期此濾光鏡片通帶應介於 360 nm－370 nm 之間，而頻譜 300 nm－350 nm 與 380 nm－450 nm 為止帶。由於此關鍵零組件屬國際大廠的商業機密，關聯到整體系統細節，故無法明確地確定其規格，我們只能夠透過逆向工程，找出適合曝光機光路設計之紫外光譜帶通濾光片規格，並於 2 吋與 8.5 吋石英光學玻璃鏡片上進行實驗的製鍍。濾光鏡片以高、低折射率材料的交互變化，作對稱膜堆設計，並在膜堆與基板間、膜堆與空氣間加入一定的匹配層 (matching layers)，用以減少穿透帶間干涉波紋與反射，提昇穿透率，設計概念為：

$$\text{Sub} / \text{NmSub} / \text{對稱膜堆} / \text{NmAir} / \text{Air}$$

其中 Sub 指的是基板，NmSub 為膜堆與基板匹配層，而 NmAir 則是膜堆與空氣間匹配層。最後，將此初步光學設計概念輸入於 Macloed 光學薄膜軟體，做進一步分析光學膜堆的濾光範圍，並同時以優化設計，求得最佳的膜堆設計，其膜層仍為高、低折射率材料堆疊 (如 $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$)，並利用氧離子輔助蒸鍍製鍍帶通濾光鏡，光學工作波段在 300 nm－450 nm 範圍內，此範圍是配合汞燈功率 350 W 平行光光源的頻譜波段，如圖 6 所示。由於紫外波域吸收較大，因此欲兼顧寬廣波域之濾除與通帶之高穿透率 (> 90%)，必須於膜層之堆疊上做特殊之處理，必要時將以電腦優化處理輔助，務求達到通帶之高穿透率與截止帶之低穿透率，圖 7 為電腦所跑出的測試規格模擬光譜圖之一件案例。

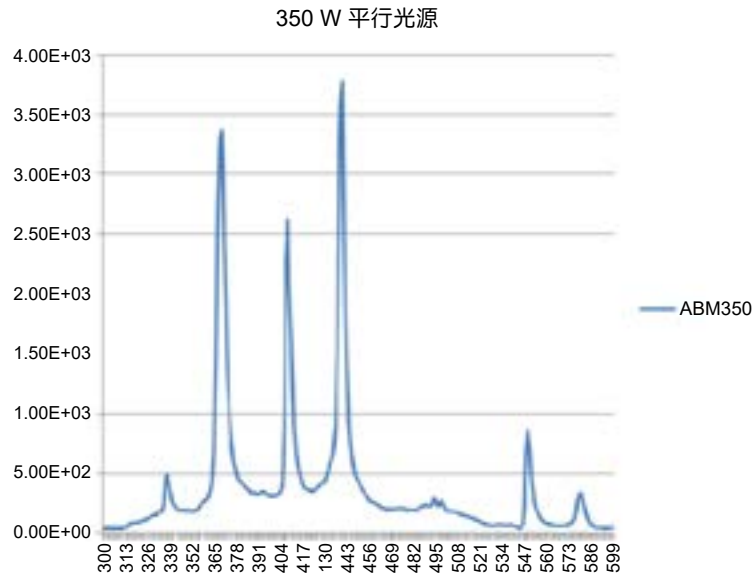


圖 6. 汞燈 350 W 平行光光源的強度與頻譜波段的關係圖。

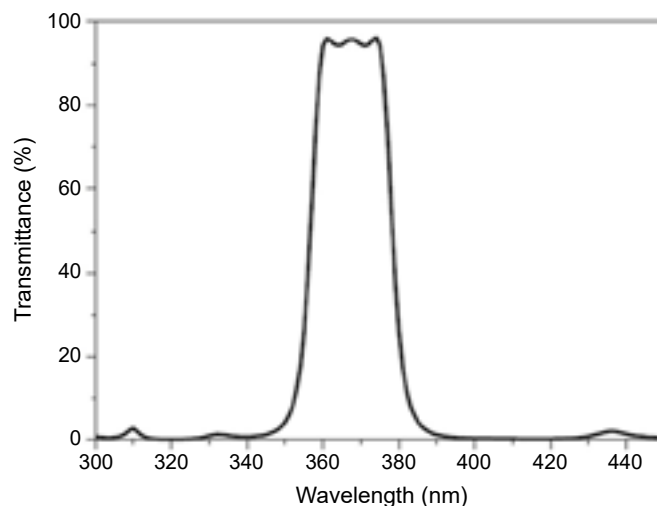


圖 7. 通帶之高穿透率與截止帶之低穿透率的最初階段模擬光譜圖案例。

2. 曝光機之衰減元件設計與製作

曝光機的中性衰減片 (neutral density filter) 最終將放置於曝光機之最末端，如圖 8 所示。若是剛開始將此中性衰減片放置於橢圓面鏡之出光口處，如圖 9 所示，雖然可縮小中性衰減片之製作面積，但是放置於此位置上，由於光源為非平行光，越接近光源，入射角度的變異越大，因此會有 0 至 25 度不等的大角度入射角範圍，這些不同的入射角將會造成 filter 穿透光譜的漂移現象，如圖 10 所示。不同之入射角度對於獲得同樣穿透率的波長產生飄移，導致薄膜濾光與均勻性效果不佳，甚至導致濾光光譜錯誤。因此在考量角度造成光譜飄移，以及 filter 接近光源時，雖然可以帶來小的製作面積，但也伴隨著接近光源後，受光能量大增與能量和溫度分佈較不均勻等缺點，因此捨棄將此 filter 放置於前端的概念，因此決定將此 filter 的尺寸做大，安置於曝光機的末端光源出口處。

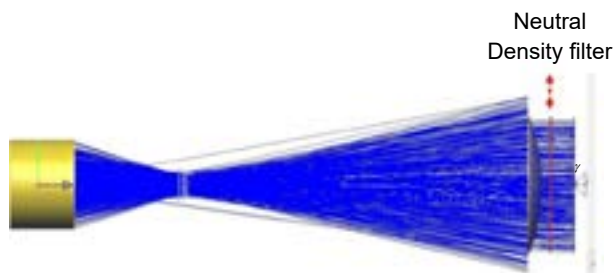


圖 8. 理想 Neutral density filter 將放置於曝光機之最末端的光路徑模擬圖。

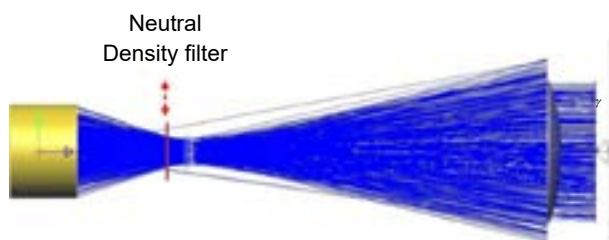


圖 9. 將 Neutral density filter 將放置於曝光機之最前端的路徑模擬圖。

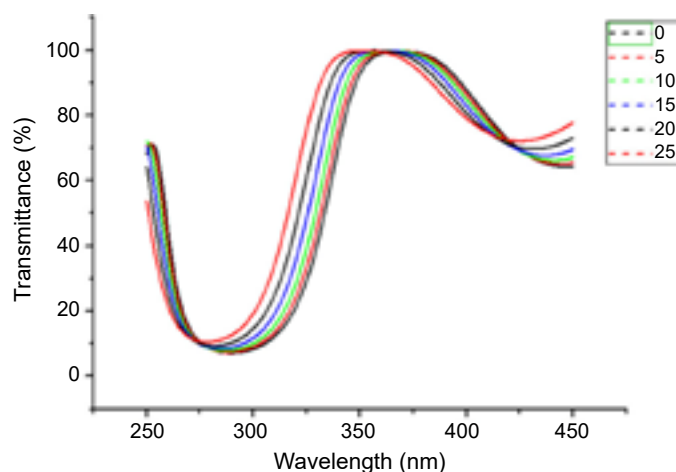


圖 10. 不同入射角所造成之 Filter 穿透光譜漂移現象。

而為驗證所設計出中性衰減片能符合需求，故後續我們設計出之中性衰減片膜層參數，導入 LightTool 光學模擬軟體，進行模擬驗證。在此我們分別建立 20%、50% 與 75%，三種衰減比之中性衰減片，並將此三種中性衰減片分別進行模擬結果驗證，其比較結果如圖 11 所示。由模擬結果圖來看，可發現在 365 nm 波段，其光源原始功率約為 29.4 W/nm，而其經過 20%、50% 與 75% 之 neutral density filter 後，其分別降低為 6.12 W/nm、12.36 W/nm、21.78 W/nm，並與廠商驗證，符合一開始客戶所要求之比例值。

3. 廣波域吸收型衰減片膜堆設計

以下介紹為兩種廣波域吸收型衰減片的設計實例。穿透率 20% 之一般廣波域衰減片，中心波長設定為 350 nm，膜堆結構為 AIR/(HL)⁶H/GLASS，其穿透率與反射率隨著波長變化，如圖 12(a) 所示，因為反射率於工作區域高達 80%，如此高反射率容易產生例如鬼影的

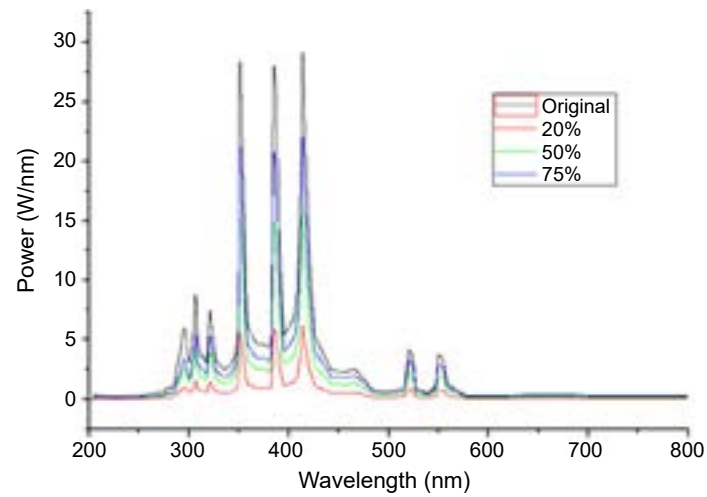


圖 11. 不同 Neutral density filter 衰減比對波長結果比較關係。

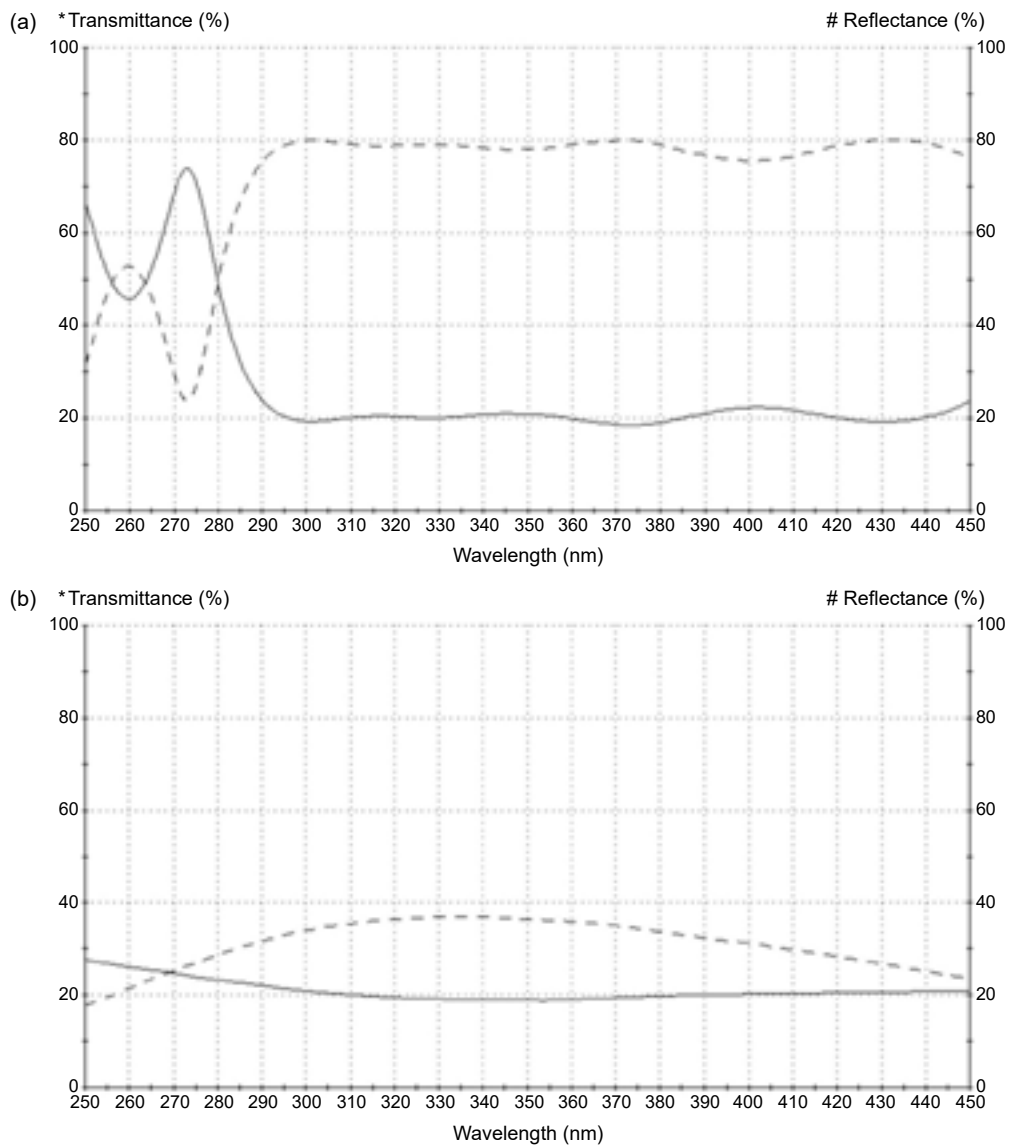


圖 12. 穿透率 20% 之廣波域衰減片 (a) 非吸收型 (b) 吸收型、中心波長 350 nm。

副作用。而經過儀科中心所設計之廣波域吸收型衰減片，中心波長仍為 350 nm，膜堆設計結構為 $\text{AIR} / \text{M} (\text{HL})^3 / \text{GLASS}$ 。比較一般型與吸收型衰減片，吸收型所用的鍍膜層數較少，但是多增加一層金屬吸收層。其穿透率與反射率隨波長的變化分別如圖 12(b) 所示，此設計不僅將反射率在工作區間壓低，同時穿透率在工作區間內更為平滑與擴大。式中的 H、L 是為高、低折射率材料鍍膜，M 則是金屬薄膜。

此為第二則儀科中心製作廣波域衰減片的實例。規格為穿透率 50% 之一般廣波域衰減片，中心波長 370 nm，膜堆結構為 $\text{AIR} / (\text{HL})^6 \text{H} / \text{GLASS}$ ，其穿透率與反射率隨波長的變化分別如圖 13(a)。穿透率在波長工作範圍 290 nm—450 nm 為 $47\% \pm 1.5\%$ ，而反射率為 $52\% \pm 2\%$ ，因為高反射率緣故，因此常會出現鬼影或是眩光等副作用。而儀科中心開發之廣波域吸收型衰減片，中心波長 370 nm，膜堆結構為 $\text{AIR} / \text{M} (\text{HL})^3 / \text{GLASS}$ ，其穿透率與反射率隨波長的變化分別如圖 13(b) 所示。穿透率於工作區間內高達 55% 以上，同時將反射率壓低到 13% 以下。式中的 H、L 是為高、低折射率材料薄膜，M 則是金屬薄膜。

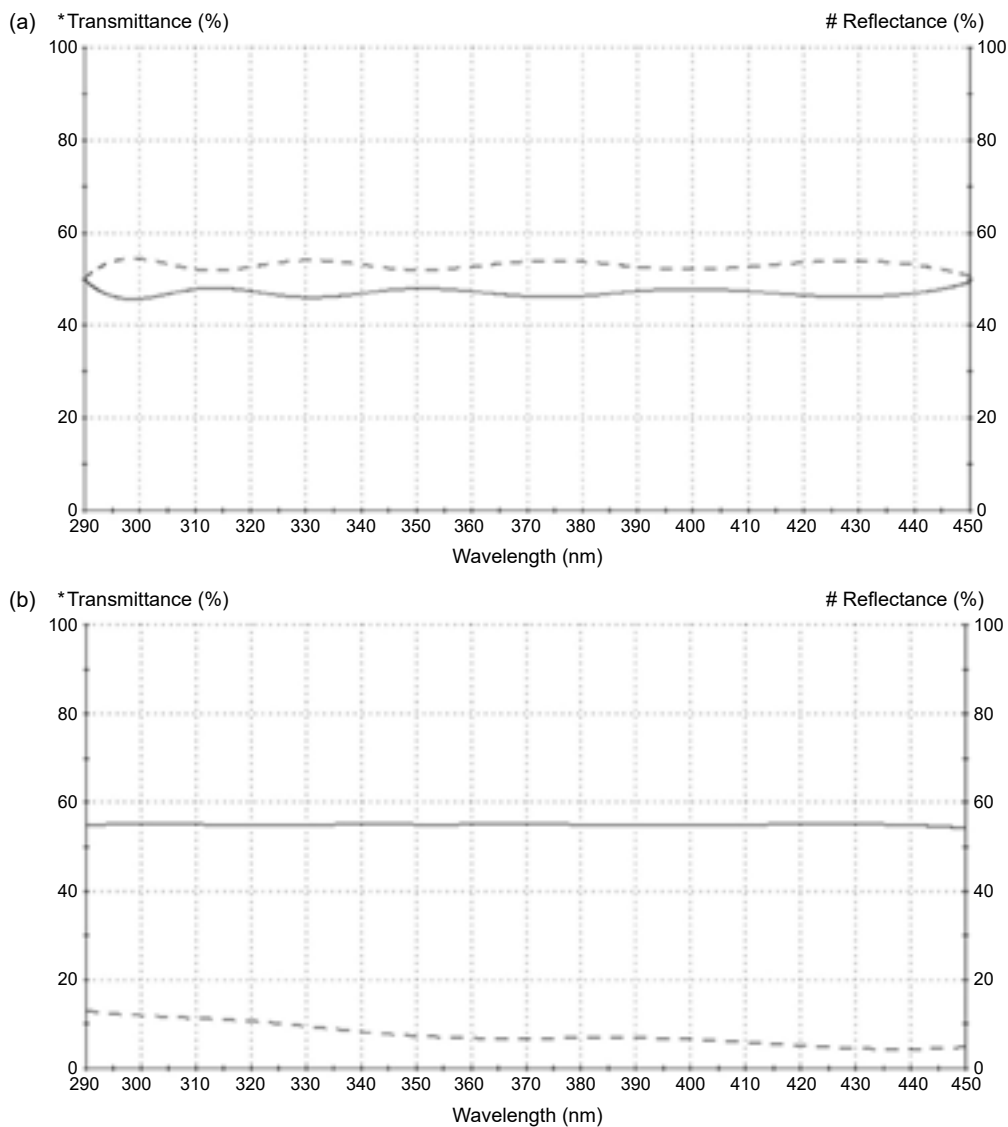


圖 13. 穿透率 50%、中心波長 370 nm 之廣波域衰減片開發舉例 (a) 非吸收型 (b) 吸收型。

4. 具光源波段選擇之衰減元件

以目前產業所處環境現象與需求，光阻廠商必須先驗證自己的光阻特性，進而提供資料給使用者，而設備供應商需要配合光阻廠商的需求，提供適當波長的光源。因為光阻的吸收、固化特性，只會發生於極為狹窄的波長內，因此設備與光阻是配對一起出售。由於目前各設備廠商所提供 UV 光源的波長種類太多，所以光阻廠商所提供的資料無法完全對應，儀科中心因應業者的需求，開發一款具有光源波段選擇之衰減元件，可以適用於不同設備商提供之 UV 光源。當套入此衰減元件可以有限度的改變光源特性波長的強度，讓原先只能夠使用某一家廠商的光阻，可以同時適用另一家公司的光阻。因為此衰減片，可以降低設備的投資費用，增加曝光機設備在不同光阻供應商間運用的靈活度。當初開發設計流程簡述如下，依市面上所獲得光源的各種光譜做疊加，發現光阻所使用的光源只在於 365 nm 以下的波長有明顯變化，又發現 filter 在 365 nm 以下藉著各種斜率變化，可以讓 300–450 nm 光路設計去做各種光譜的切換。製作此 filter 最大的優點是可以利用原先不能使用的光阻設備，在安裝此衰減片後，讓製程廠商可以根據光阻廠商的資料進行驗證，不需要因為使用不同廠商的光阻，而需要新增購置多部設備。

(1) 產業對於波段選擇 filter 的需求

依據國內設備供應商的高壓汞燈的光譜圖，見圖 14，與產品製程廠商提供的需求，如圖 15 以及 16，我們可以定義出偏振曝光機的工作光源範圍為 300 nm–436 nm。針對此工作光源範圍，進行濾光透鏡元件的設計，預期效果能到達日商公司所提供之工作光源量測圖。茲以曾經開發之濾光片為例，將開發後的濾光片套入原先高壓汞燈，於改變汞燈的光譜於工作波長範圍內，成為產品製程廠商能夠接受的光譜。

- (1) 將國內設備供應商所提供光源的 A 光譜轉變成 B 光譜，以符合 ABM、DNK、大尺寸光源等光譜
- (2) 將國內設備供應商所提供光源的 A 光譜轉變成 C 光譜，以符合 USHIO、或其他國內設備供應商等的光譜

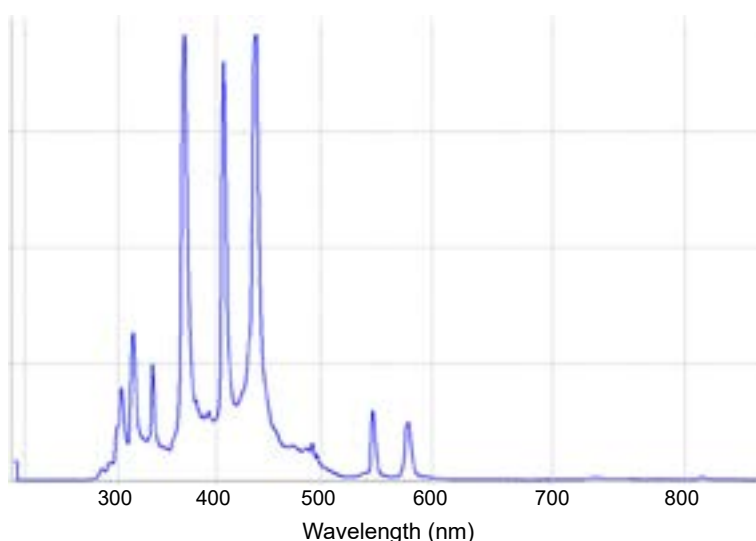


圖 14. 300–450 光路、300–405 AR，國內設備供應商近期光路設計 (A)。

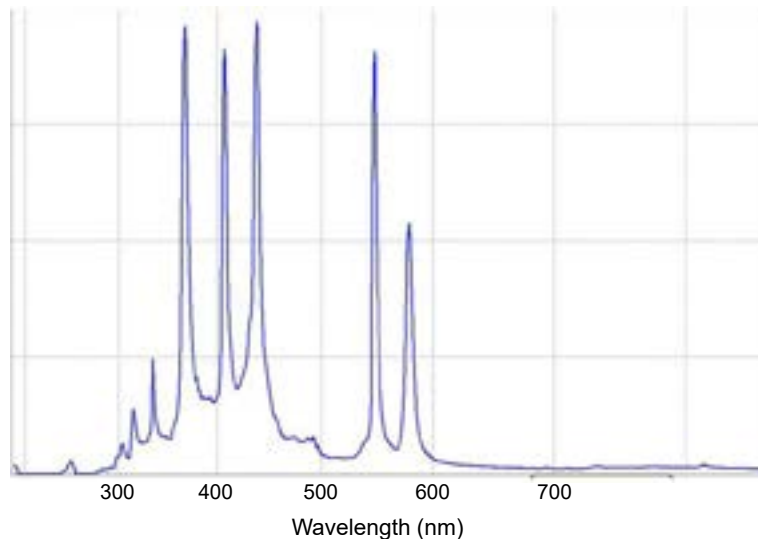


圖 15. 300–450 光路、300–405 AR，ABM、DNK、大尺寸光源等光譜 (B)。

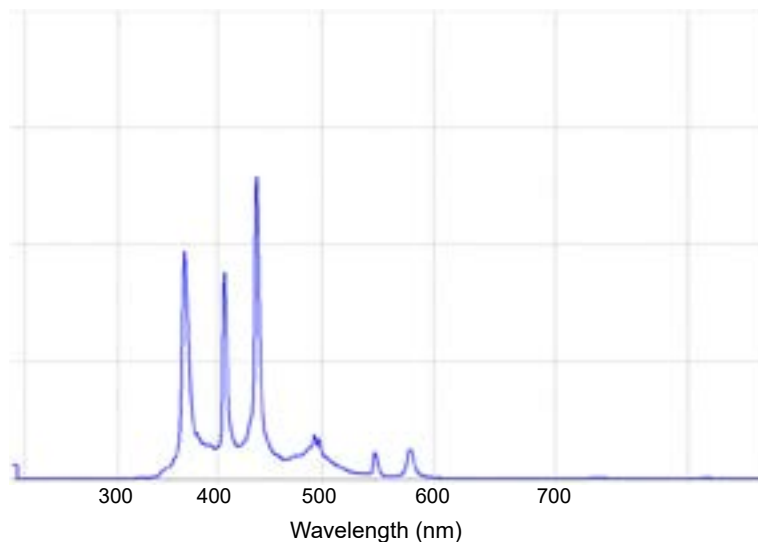


圖 16. 300–450 光路、300–405 AR，如 USHIO、早期光源光譜 (C)。

(2) 特定波長廣波域衰減片膜堆設計

某一設備供應商提供之原始光源，如下圖圖 17 的紅色曲線所示(標示target 1)，經過第一次的試作濾光鏡片的結果，如圖中所示 (標示 target 2)，而本節是敘述製作一特定廣波域衰減片 (濾光片) 將原始光源改變形成 Daxin 設備使用之特殊光源。圖 17 下圖 (標示 target 3) 是將該廠商的光源，經過 Daxin 紫外特定波長衰減片整形後，所得到的光譜圖，也是製程廠商能夠接受的光譜圖。

本衰減片開發的歷程簡述如下：以設備廠商提供之原始高壓汞燈光源為基準，並以 365 nm 的光穿透率訂為 100%，其他波長的穿透率相對以此穿透率的值進行百分比定義，如表 1 所示，並設計一特定波長衰減片，預期原始高壓汞燈光源，經過此特定波長衰減片之整形後，可以獲得如表 1 所示之 Daxin 之光源光譜穿透值。當以此條件進行衰減片設計時，其中仍必須考量薄膜的敏感性與量產性，所以在光學薄膜設計時，須在不增加薄膜敏感性的前提

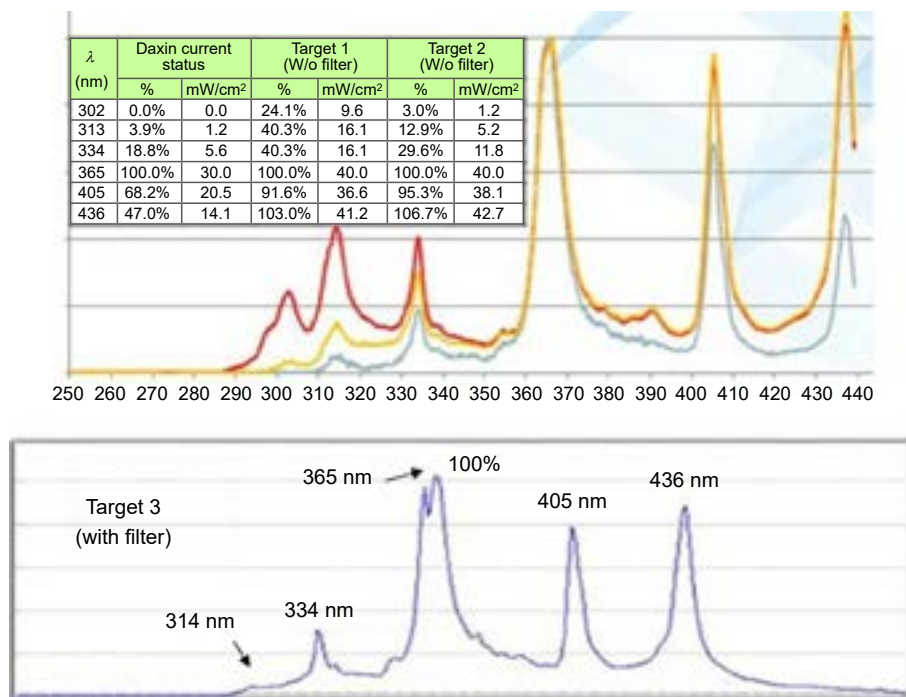


圖 17. 特定波長廣波域衰減片規格。

表 1. Daxin 光源與原始高壓汞燈光源之波長與穿透率對應值。

A (nm)	Daxin current status		Spectrum (none filter)	
	%	mW/cm ²	%	mW/cm ²
302	0	0	24.1	9.6
313	4.0	1.2	40.3	16.1
334	18.7	5.6	40.3	16.1
365	100	30	100	40
405	68.3	20.5	91.5	36.6
436	47	14.1	103	41.2

下，盡量減少薄膜堆層數，如此才能設計出最佳的光學薄膜參數。依據這些相關的考量，本團隊將光學薄膜衰減片設計成似正弦波型態的光譜如圖 18，結果證明所得到濾光光譜可以被業者所接受。

5. 偏振曝光機之偏振元件

曝光機所使用的偏振元件，一般有兩種型態，即為膠合稜鏡式偏光鏡，以及平板式偏振分光鏡，其產品規格之一是在工作的波長範圍，偏振透設比 $P = T_p/T_s$ 必須要至少高於 20:1。以下將對此兩種偏光鏡，在功能上做簡單的介紹，同時說明其模擬方式、試做結果與偏振比的說明。因為膠合稜鏡式偏光鏡是商業上常用的偏光鏡，也有專利保護，我們則開發平板式偏振分光鏡用來取代膠合稜鏡式偏光鏡。

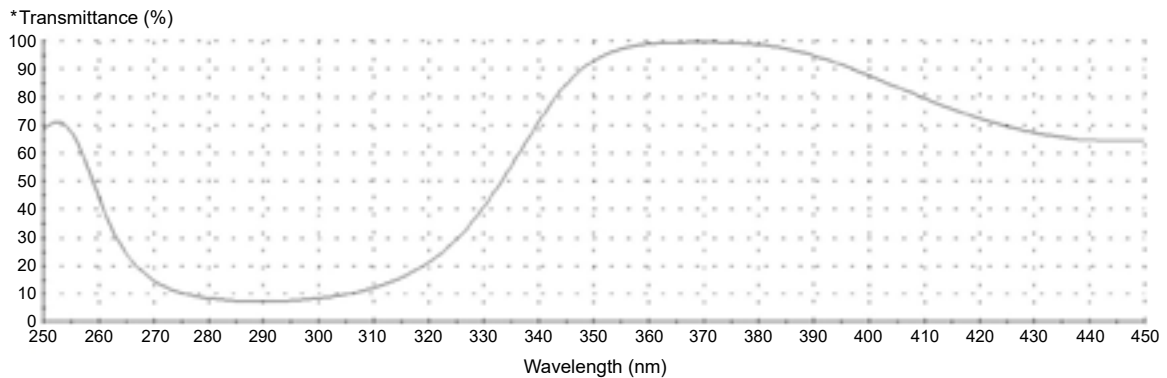


圖 18. Dxain 紫外廣波域特定波長衰减片模擬光譜圖。

(1) 膠合稜鏡式薄膜設計

膠合稜鏡式薄膜偏光鏡設計為光源入射石英玻璃，進入多層光學薄膜，形成偏振態之後，再經由石英玻璃出射。其膜堆結構為 $\text{Quartz}/(\text{HL})^5\text{H}/\text{Quartz}$ 。光入射該設計薄膜材料，在波長為 313 nm 時，其角度 $\theta_0 = 48.55^\circ$ ，結果得知 T_p (P 偏振的穿透率) = 100%，而 T_s 也接近 100%，如圖 19 所示。由圖可以明顯看出偏振透射比 $P = T_p/T_s$ 並不高，使得應用受限。

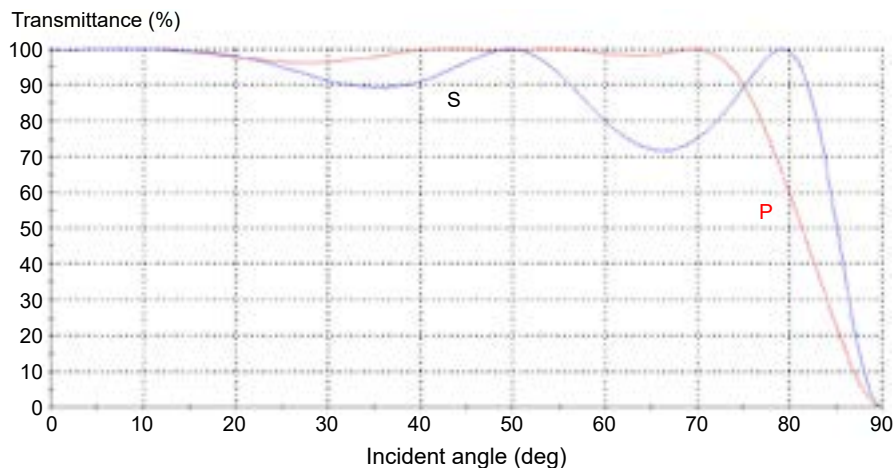


圖 19. 一膠合稜鏡式偏光鏡穿透率與入射角之關係圖。

(2) 平板式偏振分光鏡薄膜設計

平板偏振分光鏡主要為空氣入射薄膜層，S 偏振光之 (η_H/η_L) 之比值，隨入射角度增加而變大，P 偏振光之 (η_H/η_L) 的比值，隨入射角度增加而下降。式中 η_H 與 η_L 分別為介電質材料的等效光學導納與自由空間導納。依據半高頻寬 (half-peak bandwidth) 得知，S 偏振光之四分之一波膜堆的高反射區增寬，而 P 偏振光之高反射區變窄，於是中間出現了 S 偏振光之 R 極大，而 P 偏振光之 R 極小 (T 很大) 的波域，應用此基本原理進行設計。其膜層結構為 $\text{Air}/(\text{HL})^{13}\text{H}/\text{Quartz}$ ，光由空氣 n_0 中入射於石英基板 $n_{\text{Sub}} = 1.52$ ，其布魯斯特角為 $\theta_B = \tan^{-1}(1.52) = 56.66^\circ$ 。換言之，光以 $\theta_0 = 56.66^\circ$ 入射於玻璃基板，結果 $T_p = 100\%$ ，如圖 20 所示。由圖可以明顯看出 $\theta_0 = \theta_B$ 時， $R_s < 20\%$ ，故知偏振透射比 $P = T_p/T_s$ 並不高，使得應用受限。

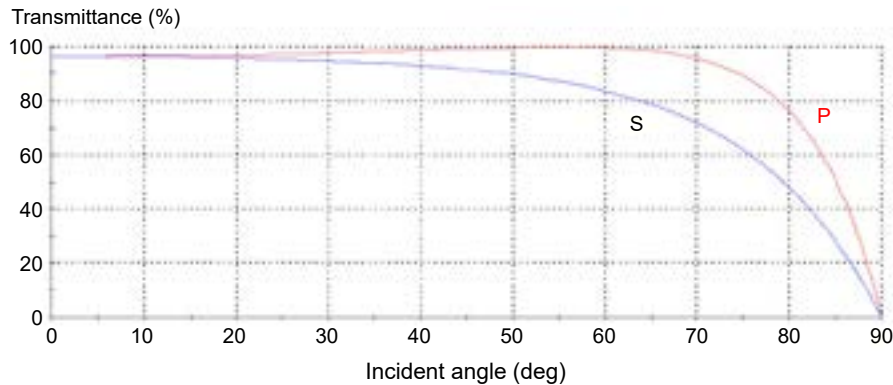


圖 20. 初期平板偏振片設計穿透率與入射角之關係圖。

(3) 紫外偏振分光鏡設計

由布魯斯特角 (Brewster angle) 特性當中得知，其入射角度會影響光學薄膜的整體偏振特性，因此在本節中，我們將討論膠合稜鏡的最佳薄膜設計，探討中紫外光波長的薄膜入射角度與偏振光穿透率之影響，並使用 Essential Macleod 光學薄膜軟體模擬方式，來計算偏振分光鏡之最佳入射角度，其波段範圍設計在紫外光 UVB 290 nm－320 nm，設計理念如圖 21 所示。

經由每段波長的變化，我們分析 S 偏振光與 P 偏振光的穿透率變化，藉由光譜圖的分析，可以得知平行光線入射於光學薄膜時，具有高偏振比的最佳角度，接著再進行其薄膜優化設計，達到最佳的偏振分光比。

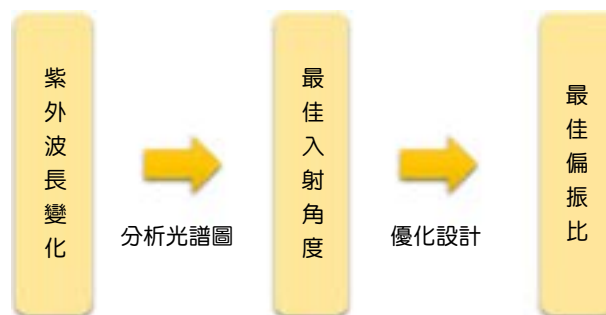


圖 21. 光學薄膜設計理念流程圖。

(4) 膠合稜鏡式偏振元件模擬設計結果

經由 Essential Macleod 光學薄膜模擬軟體進行分析，膜堆設計為 Quartz / (HL)⁵ H / Quartz，Quartz 的折射率取 1.52，以每間隔 10 nm 波段的方式分析最佳入射角度的偏振比，其 λ_0 為 280 nm－320 nm、高折射率材料折射率 $n_H = 2.02$ 、低折射率材料折射率 $n_L = 1.38$ ，其穿透率 (T) 與 θ_0 光譜圖如圖 22－25 所示。

由以上各圖綜合可知，若希望 290 nm－320 nm 得到最大的偏振透射比 P，則入射角度須介於 45°－50° 之間，故我們選擇以 50° 入射角，進行偏振薄膜設計。當入射角度 50°、中心波長 313 nm，則膜堆結構為 1.52 / (HL)⁵ H / 1.52，其穿透率隨波長的變化，分別如圖 26 所示。最後，本設計以 50° 入射角度的方式，進行優化膜層，先應用光學薄膜軟體分析影響偏振比最敏感的膜層，接著再將目標膜層進行優化，其優化之後理想光譜圖，如圖 27 所示。

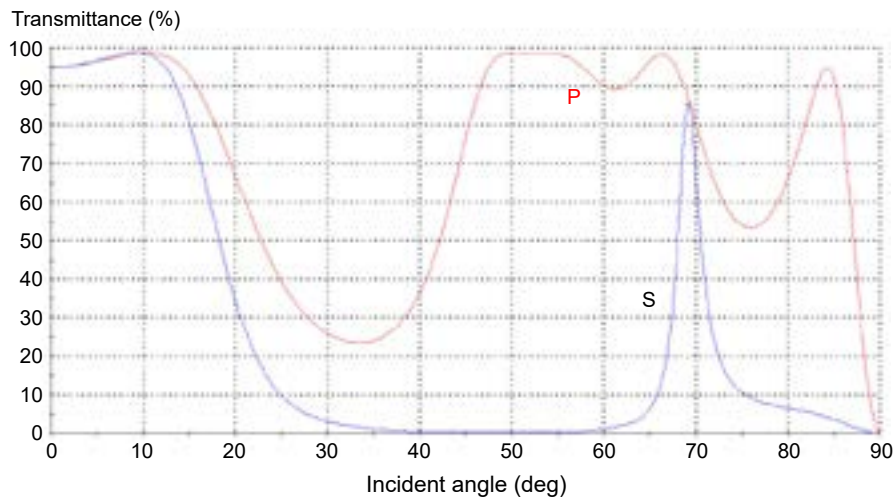


圖 22. $\theta_0 = 50^\circ$, $T_p = 98\%$, $T_s = 0.1\%$ 。

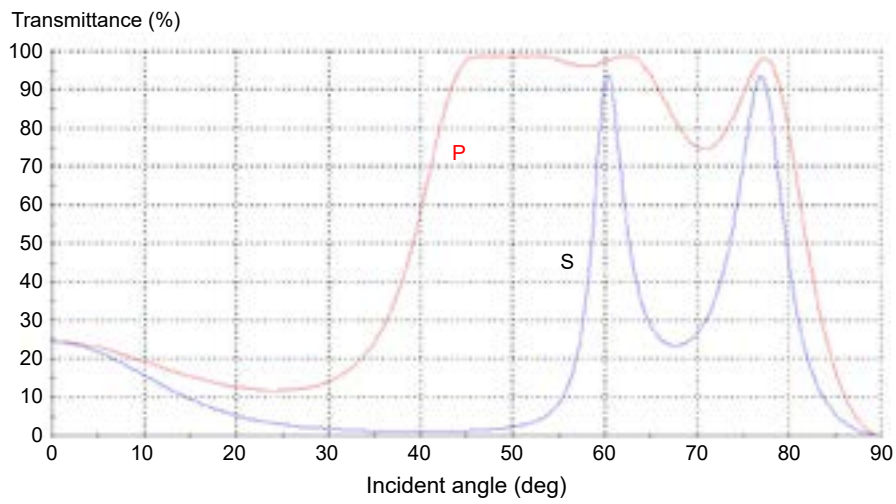


圖 23. $\theta_0 = 49^\circ$, $T_p = 99\%$, $T_s = 1.37\%$ 。

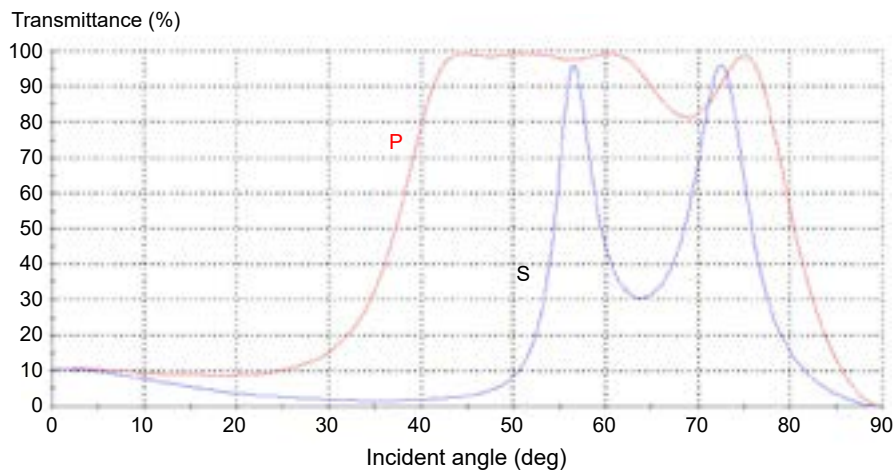


圖 24. $\theta_0 = 44^\circ$, $T_p = 99\%$, $T_s = 2.64\%$ 。

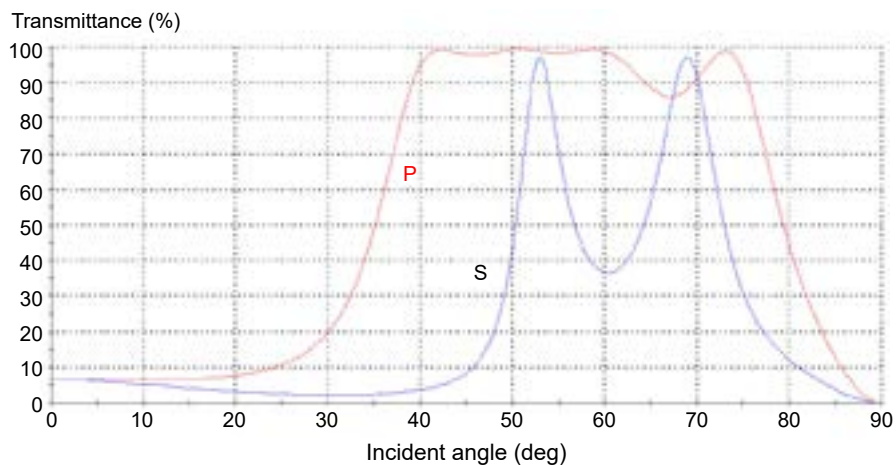


圖 25. $\theta_0 = 42.5^\circ$, $T_p = 99.23\%$, $T_s = 5.05\%$ 。

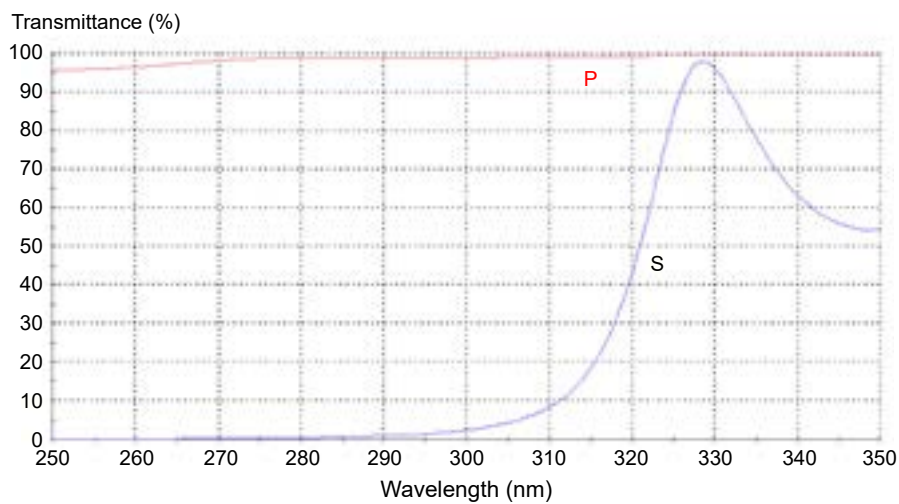


圖 26. 入射角度 50° 、中心波長 313 nm 光譜圖。

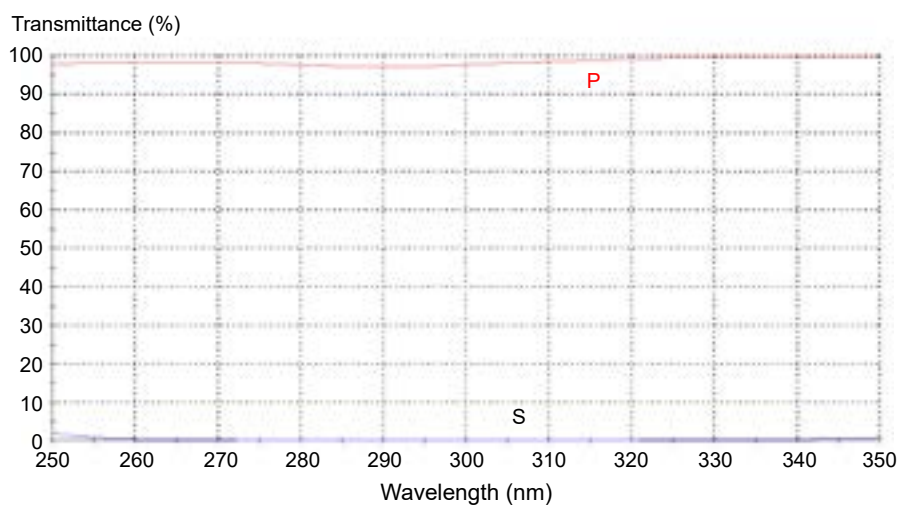


圖 27. 優化之後理想的光譜圖。

(5) 平板式偏振元件模擬設計結果

該偏振分光膜以同樣的方式進行分析，其膜堆結構為 $\text{Air}/(\text{HL})^{13}\text{H}/\text{Quartz}$ 、波長分佈為 $\lambda_0 = 280\text{ nm} - 320\text{ nm}$ ，以每間隔 10 nm 波段的方式，分析最佳入射角度的偏振比，高折射率材料折射率 $n_H = 2.02$ 、低折射率材料折射率 $n_L = 1.38$ ，其穿透率 (T) 與 θ_0 光譜圖 28—31 所示。

然而，若希望 $280\text{ nm} - 320\text{ nm}$ 得到最大的偏振透射比 P，則我們可以得知入射角度須介於 $70^\circ - 80^\circ$ 之間，故選擇以 75° 入射角進行偏振薄膜設計，中心波長 313 nm ，膜堆結構為 $\text{Air}/(\text{HL})^{13}\text{L}/\text{Quartz}$ ，其穿透率隨波長的變化如圖 32 所示，優化後理想光譜如圖 33 所示。

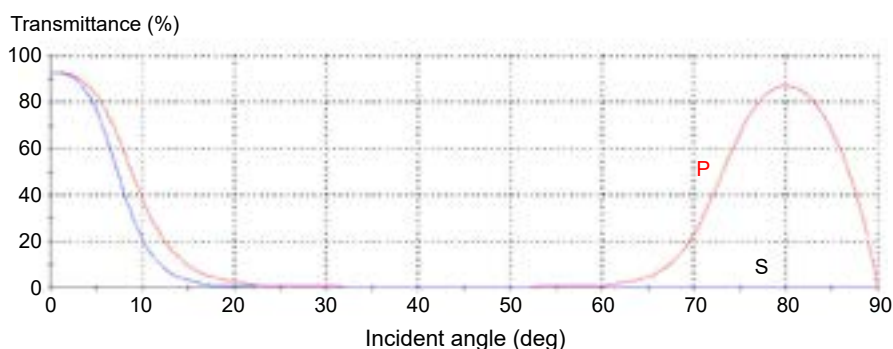


圖 28. $\theta_0 = 80^\circ$ ， $T_P = 87\%$ ， $T_S = 0.1\%$ 。

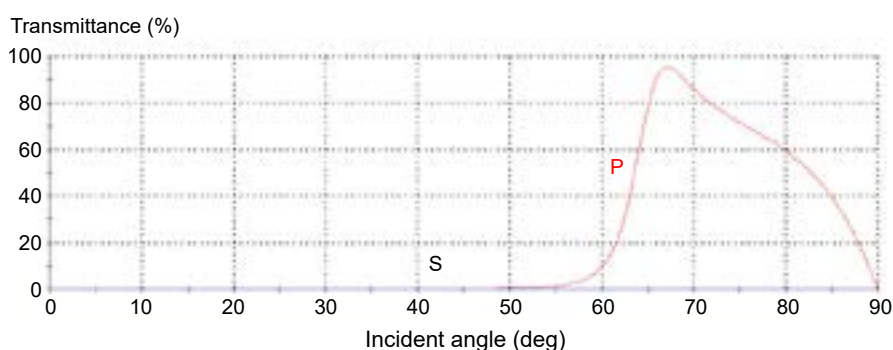


圖 29. $\theta_0 = 67^\circ$ ， $T_P = 95\%$ ， $T_S = 0.05\%$ 。

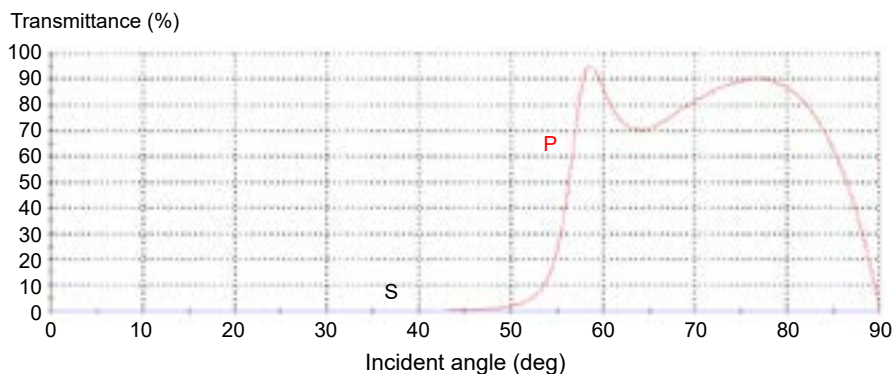


圖 30. $\theta_0 = 58^\circ$ ， $T_P = 95\%$ ， $T_S = 0.1\%$ 。

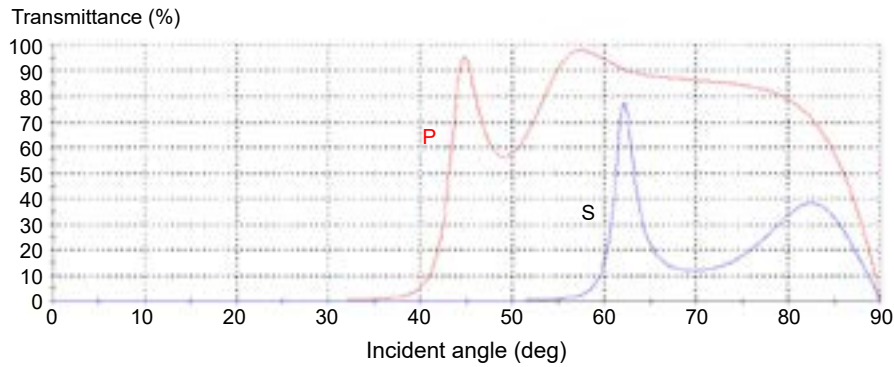


圖 31. $\theta_0 = 45^\circ$ ，TP = 95%，TS = 0.05%。

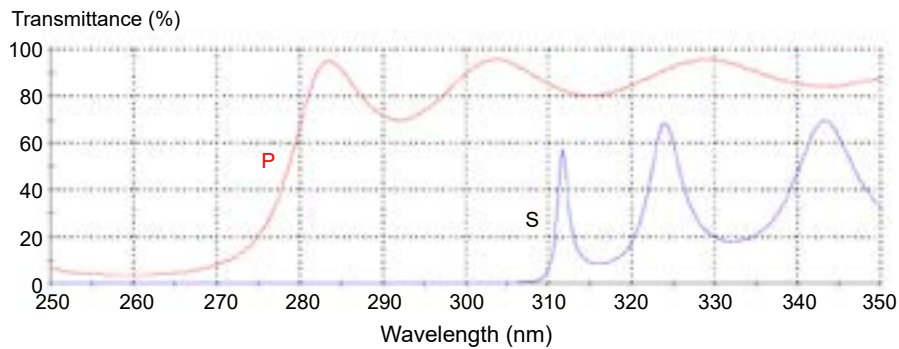


圖 32. 入射角度 75° 、中心波長 313 nm。

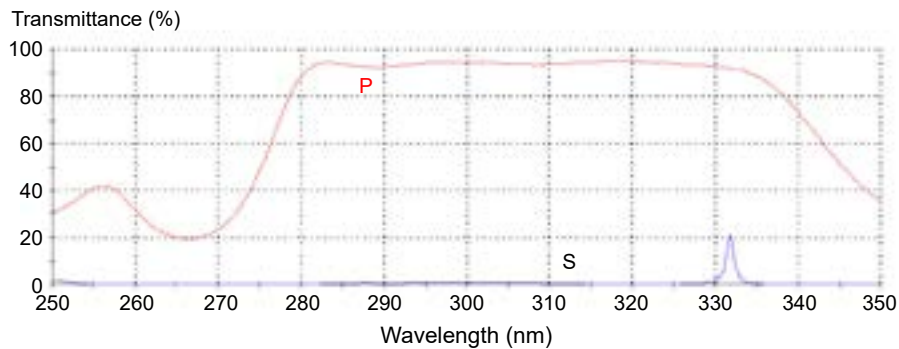


圖 33. 優化之後理想的光譜圖。

(6) 偏振光學薄膜製鍍

圖 34 為 Quartz / (HL)⁵ H/ Quartz 形式之對稱膜堆實驗結果之光譜。選用高折射率材料為 HfO₂，低折射率材料為 MgF₂。在基板溫度為 200 °C 的環境下，經由電子鎗蒸鍍之後，共堆疊 11 層於一稜鏡斜面上完成此一鍍膜，薄膜的厚度約為 867 nm，各層 HfO₂ 的膜層厚度約 50 nm，MgF₂ 的厚度約為 113 nm。由光譜儀量測光譜圖結果顯示，波長在 313 nm 時，P 偏振光與 S 偏振光的偏振比為 70.04 : 0.13，而從 330 nm－280 nm 波長範圍，P 偏振光由 83% 的穿透率逐漸下降至 54%，推測其原因為當稜鏡進行斜面膠合時，因光固化劑材料在紫外光波段時具有吸收情況，而可能導致穿透率下降。

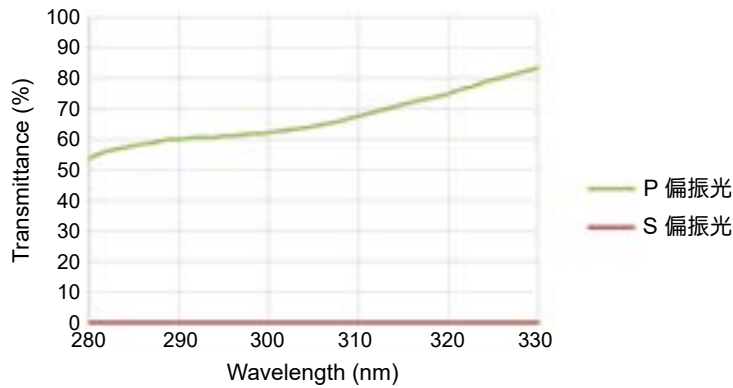


圖 34. 量測之膠合稜鏡式偏振分光鏡。

另一設計為高入射角度平板式偏振分光元件，此偏振分光元件應用範圍同樣為深紫外線波段 (290 nm–320 nm) 進行偏振分光，其實驗結果如圖 35。元件上的光學薄膜層 Air / (HL)¹³ H / Quartz 也是以高、低折射率介質材料，進行多層堆疊而成，薄膜的厚度約為 1251 nm，各層 HfO₂ 的膜層厚度約 75 nm，MgF₂ 的厚度約為 90 nm。本設計以單一光學平板式進行偏振分光。經由光譜儀穿透效率的量測，可以觀察出當波長在 313 nm 的 UVB 紫外光波段時，入射光的 P 偏振光與 S 偏振光的穿透率有明顯的差異，偏振比約 83.4 : 0.99。而波長為 290 nm 時的紫外光，最低偏振比為 67.71 : 0.64，如圖 35 所示。

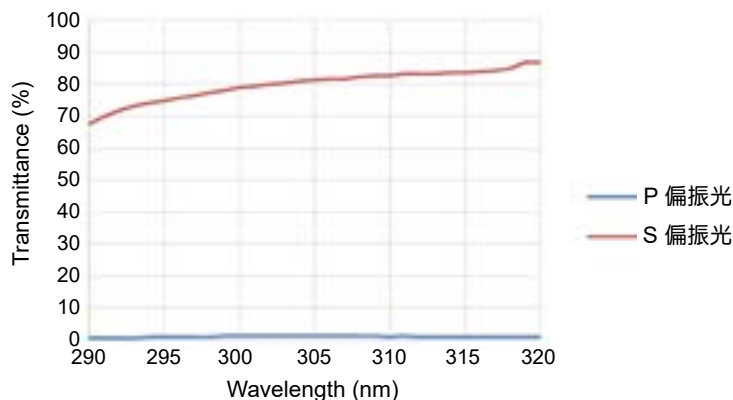


圖 35. 平板式偏振元件光譜圖。

(7) 偏振比討論

由圖 34 與圖 35 的量測數據中可看出平板式偏振分光鏡的偏振比，在參考波長 313 nm 時，P 偏振光具有相當不錯的穿透率 84.4%，而 S 偏振光則僅不到 1% 的穿透率。相較於膠合式偏振分光鏡，同樣 S 偏振光具有低於 1% 的穿透率，但是 P 偏振光卻只有 70.04%。導致膠合式偏振分光鏡分光效率下降的原因有二：一為光固化膠固著時，使用手動對準的方式，這種方式在光學薄膜與光固化膠間很難達到完全的密合，在此誤差中會使穿透率無法達到完美的分光效果。二為光固化膠具有紫外光吸收的問題，導致部分 P 偏振被光固化膠吸收。

本設計的平板式偏振分光元件，以高入射角度的方式進行偏振分光，可以解決膠合式偏振分光元件的問題。因為該膠合式偏振分光元件是由兩組配件膠合而成，使用膠合的光固化膠在紫外光段容易產生光吸收問題，及膠合時產生氣泡而影響其工作效率。將實驗量測穿透率結果，整理如表 2。

表 2. 膠合式偏振分光鏡穿透率。

膠合式偏振分光鏡穿透率			
	290 nm	313 nm	320 nm
P 偏振光	60.24%	70.04%	75.32%
S 偏振光	0.09%	0.13%	0.15%
平板式偏振分光鏡穿透率			
	290 nm	313 nm	320 nm
P 偏振光	67.71%	83.4%	86.94%
S 偏振光	0.065%	0.99%	0.98%

五、結論

近年來光學薄膜之應用已經是拓展至所有行業，如傳統的農業科技使用濾光片，過濾特定波長照射植物。生醫產業使用光學元件，增加訊雜比，以增加檢驗的精準度。遙測航拍使用光學元件，進行特定波段的光譜訊號蒐集，可以大面積的進行特地區域的植物或海洋判別。消費電子產品則使用濾光片，增加臉部辨識與智慧車辨識的精準度與人體生物特徵的感測。半導體產業則因應元件製程的需求，支援紅外到中紅外的檢測元件與紫外、深紫外到 EUV 的曝光所需的光學元件。藝術創作提供更多元的創作元素與方法給藝術家…等。由此可知光學薄膜科技已經是近代科技與下世代科技不可或缺的基礎技術，也與我們的生活息息相關且密不可分。

本文中我們介紹曾經開發過的光學元件，也以偏振式曝光機中的偏振元件為例，敘述需要開發此偏振元件的原因、設計時需要注意波長範圍以及偏振比、設計時光學薄膜設計理念流程、模擬設計結果比較、實際鍍膜的成品、偏振比的比較以及實際鍍製的樣品與理論不同的比較與分析解釋。這也是薄膜元件開發時，經常需要經過的研發歷程。

儀科中心肩負推動前瞻科技的任務，成立鍍膜實驗室，最初從民生工業的民生用品與藝術創作的藝術品外部包裝的色彩變化鍍膜開始，進而作用於飛行航拍與衛星太空陣列式濾光鏡應用的開發，到最近為了支援光電產業、顯示器產業與積體電路半導體產業所使用各項設備中光學關鍵性零、組件的開發多所著墨。茲舉數例，如紫外短波反射鏡、特性波長能量調控元件、不同波長用抗反射鏡、跨可見光、紫外光以及深紫外光偏振元件鏡片的開發，以饗讀者。唯光學鍍膜技術是跨領域、跨學門的技術，除了在學理上的知識外，需要電腦輔助設計軟體，於光學鍍膜的設計以及設計最佳化處理，也特別著重在經驗的累積，經驗中於製程的控制、工作環境的要求、機台的保養維護以及檢測設備的更新等，這些經驗與技術都與鍍膜成品的種類、品質以及價值，息息相關。於開發元件的過程中，也必須要明瞭元件在整體設備所扮演的角色以及發揮的功能，因此也必須要與設備供應商以及使用者保持良好的關係，得到元件功能正確的資訊。願有志於此的同業或同好，可前來儀科中心一同研討、切磋，祈以互相激盪產生新的創意火花。

作者簡介

邱柏凱先生為國立台灣大學材料科學與工程學博士，現為國家實驗研究院台灣儀器科技研究中心研究員兼任真空鍍膜與光學元件組副組長。

Po-Kai Chiu received his Ph.D. in Materials Science and Engineering at National Taiwan University. He is currently a researcher and deputy division director of Vacuum & Optical Components Division at Taiwan Instrument Research Institute, NARLabs.

蔣東堯先生為美國羅徹斯特大學博士，現為國家實驗研究院台灣儀器科技研究中心生醫與曝光機系統組研究員。

Donyau Chiang is granted his Ph.D. degree in University of Rochester, USA. He is a researcher at Taiwan Instrument Research Institute, NARLabs.

蕭健男先生為國立台灣大學材料科學與工程學博士，現為國家實驗研究院儀器科技研究中心研究員兼任真空鍍膜與光學元件組組長。

Chien-Nan Hsiao received his Ph.D. in Materials Science and Engineering from National Taiwan University. He is currently a researcher and director of Vacuum & Optical Components Division at Taiwan Instrument Research Institute, NARLabs.

陳峰志先生為國立成功大學機械工程博士，現為國家實驗研究院台灣儀器科技研究中心研究員兼副主任。

Fong-Zhi Chen received his Ph.D. in Mechanical Engineering from National Cheng Kung University. He is currently a researcher and Deputy Director General at Taiwan Instrument Research Institute, NARLabs.

原子層沉積製程技術於能源材料之應用

Applications of Atomic Layer Deposition on Energy Materials

王致傑、柯志忠

Chih-Chieh Wang, Chi-Chung Kei

近年來隨著地球資源過度開發以及全球暖化加劇，開發再生且乾淨並能持續使用之再生能源受到廣泛的重視，本研究團隊利用原子層沉積 (atomic layer deposition, ALD) 技術具有極佳覆蓋率並可在奈米尺度下準確控制厚度等特點，製備及修飾能源材料，應用於光電化學水解產氫以及鋰離子電池。初步研究結果顯示經由 ALD 製備及修飾之能源材料其效能皆有所提升。

Developments of clean, renewable and sustainable energy have been received more attentions due to the limited natural resources and serious global warming in earth. In this study, atomic layer deposition (ALD) with excellent coating conformity and precise thickness control in atomic scale is proposed to fabricate and modify energy materials, applying for photocatalytic water splitting for hydrogen generation and lithium ion battery. Preliminary study shows that the performances of the energy materials are improved.

一、前言

自十九世紀工業大革命後，全球能源大幅仰賴煤、石油、天然氣等石化燃料，也因大量地使用，石化燃料經估計將於五十年內耗盡⁽¹⁾，此外，石化燃料在產生能源的燃燒過程中，會釋放大量有害氣體毒害環境並加劇地球暖化，因此現今尋找乾淨、可循環之替代能源是刻不容緩的課題。其中，氫氣比起化石燃料具高能量密度 (氫氣：120 MJ/kg、汽油：46.4 MJ/kg、液化天然氣：54.4 MJ/kg⁽²⁾)，經燃燒後之副產物為水，為一乾淨且具有潛力的能源，更被視為取代現今石化燃料的重要選項。現今商業產氫的方式，多數仍使用石化燃料，此方式依舊會釋放二氧化碳造成地球暖化。

1972 年 Fujishima 和 Honda 發現單晶二氧化鈦經氙燈照射，進而分解水產生氫氣，開啟光電化學的大門⁽³⁾，除二氧化鈦外有許多類似的半導體材料具有此特性，如：氧化鐵⁽⁴⁾，氧

化銅⁽⁵⁾等但現今整體產氫效率依舊還有極大的努力空間，上述之反應過程為所謂的光催化，透過半導體以及太陽光分解水產生氫氣，其機制可由圖 1 簡略說明之⁽⁶⁾，當半導體材料吸收大於其能隙的光源，會產生電子、電洞對，此電洞對會同時產生如圖 1 所示之 A、B、C 與 D 四種反應，A 與 B 為產生之電子、電洞分別與吸附於半導體表面之水分子或者污染物產生氧化還原，進而產生氫氣亦或者降解污染物。在此同時，也會產生 C 與 D 反應，分別為電子、電洞對之表面與內部之再結合 (recombination)，此兩項再結合會降低電子電洞濃度而抑制光催化效能，因此，由此機制看來，若能提升 A 與 B 反應之效率 (及增加電子、電洞之濃度)，降低 C 與 D 反應之效率 (降低再結合之機率)，即可增加光催化水解產氫之效果，提升 A 與 B 可透過製備奈米管增加吸光強度與表面積來達成，而降低 C 與 D 之反應可經由利用氧化物以及金屬修飾半導體奈米管之表面，若要完成上述兩種策略，依照傳統鍍膜方式有諸多缺點，例如若使用溶膠、凝膠法均勻鍍覆基材，其表面有極佳親水性；濺鍍法沉積則是對於表面起伏較大、高深寬比的材料，階梯覆蓋率 (step coverage) 不佳。化學氣相沉積則是屬於擴散鍍膜機制，在起始物濃度高處，沉積較快，離起始物遠處則較慢，導致均勻性、階梯覆蓋率不佳。因此，為了克服上述缺點，將採用原子層沉積技術來製備奈米管以及沉積不同形貌、尺寸可控制之氧化物、金屬於奈米管上。

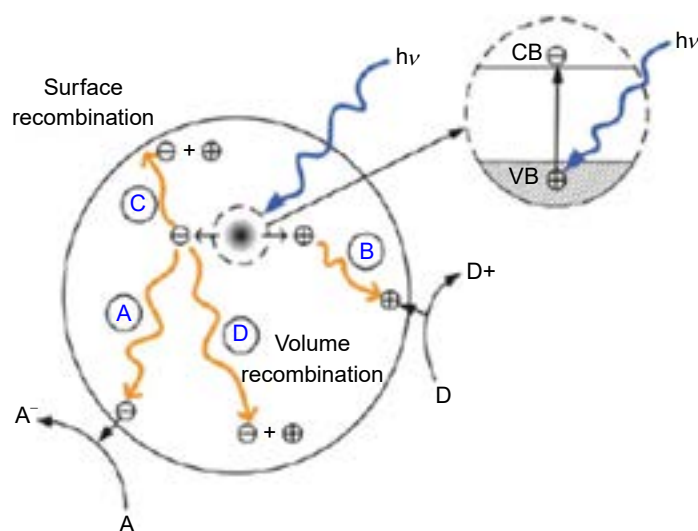


圖 1. 光催化機制⁽⁶⁾。

二、ALD 原理

基本上，ALD 與 CVD (chemical vapor deposition) 類似，若 CVD 全反應方程式製備 CD 薄膜以式 (1) 表示：



不同於 CVD 沉積過程，ALD 反應為將前驅物分批且連續地注入製程真空腔體內，與基板進行交換反應 (exchange reaction)，其反應可將 (1) 拆解為如下：



如圖 2(a) 所示，首先通入 $\text{DZ}_{2(\text{g})}$ 會與基板表面官能基形成單層的中間產物 $\text{DZ}^*_{(\text{s})}$ ，待表面官能基完全反應覆蓋 $\text{DZ}^*_{(\text{s})}$ ，則達飽和， $\text{DZ}_{2(\text{g})}$ 不再與基板反應 (圖 2(b))，接著進行通入惰性氣體 (purge) 或者抽氣動作 (pump) 將未反應 $\text{DZ}_{2(\text{g})}$ 與副產物 $\text{YZ}_{(\text{g})}$ 移除，其次，通入第二前驅物 $\text{CY}_{2(\text{g})}$ 與表面中間產物 $\text{DZ}^*_{(\text{s})}$ 進行交換反應 (圖 2(c))， $\text{CY}^*_{(\text{s})}$ 完全覆蓋表面後則形成單層 (monolayer, ML) 的 CD 薄膜 (圖 2(d))。以上四步驟稱為一個 ALD 循環 (cycle)，重複上述循環即可成長所需厚度之薄膜。由上述機制來看 ALD 是一種自我侷限成長，若為 ALD 成長之薄膜，其成長速率受溫度及氣體流量的影響不大，其成長速率與溫度的關係如圖 3 所示⁽⁷⁾；若溫度過低，反應物凝結 (L1) 會造成有較高的成長速率，或是需要活化能 (L2) 進行相互反應，產生類似化學氣相沉積的表面自我侷限機制；若溫度過高，反應物會裂解而導致沉積速率增加 (H1)，或是生成物的再蒸發 (H2) 也會使得成長速度產生變化。因此，必須選定適當反應溫度範圍 (W) 進行 ALD，此範圍稱為 ALD window，其成長速度為定值，與反應物壓力及通量無太大關係。

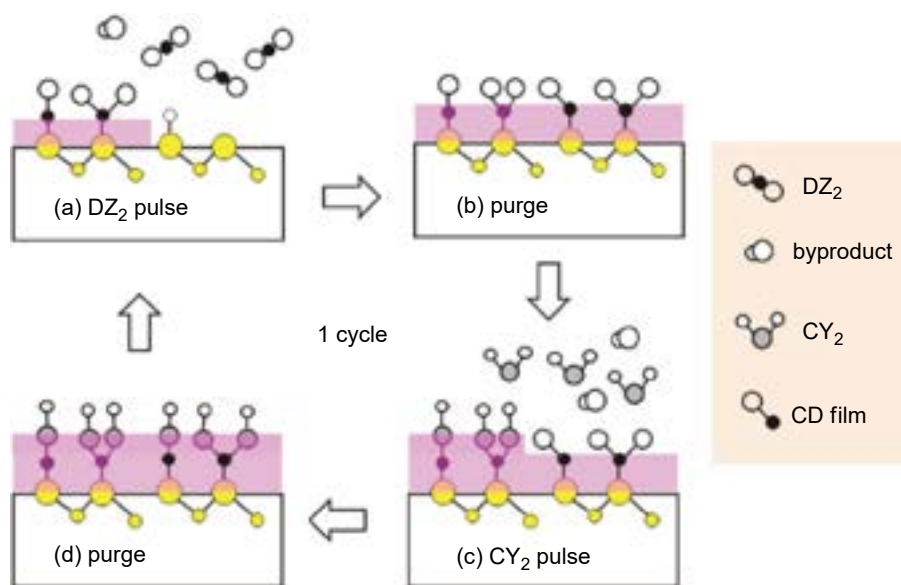


圖 2. ALD 製程示意圖。

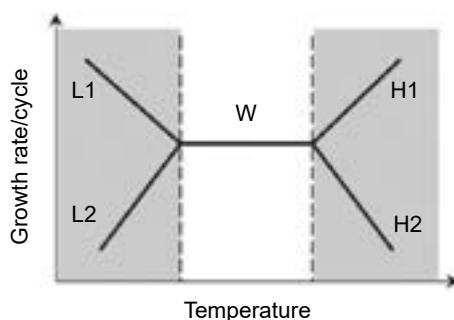


圖 3. ALD 對溫度的關係⁽⁷⁾。

三、ALD 於製備氧化物奈米管

由上述 ALD 基本的製程原理得知，ALD 具有極佳的取向性、均勻性且厚度能在奈米尺度下控制，因此，可利用此製程並配合奈米模版來製備所需奈米管，例如：利用有機奈米線 GaQ_3 為模板沉積 ALD 氧化鋁、二氧化鈦隨後經由低溫熱處理或溶劑將有機奈米線移除獲得氧化鋁、二氧化鈦之奈米管，此厚度可利用循環數準確控制^(8, 9)；使用高深寬之陽極氧化鋁模板所製備之二氧化鈦奈米管陣列⁽¹⁰⁾，循環數達到四百圈可得到最佳光催化效果，原因是由於此尺寸具有最佳體表面積、溶液滲透表面張力以及吸收係數，當循環數達到八百圈時奈米線則可獲得；利用 ALD 奈米層狀堆疊製程 (nanolamination process) 可用來製備複合奈米管，其複合材料之比例及管徑厚度也可準確控制，例如使用 PC(polycarbonate) 當作模版，可製備出鋅與鋁摻雜之二氧化鈦奈米管結構^(11, 12)，由圖 4(a) 和 (c) 可看出，雖然氧化鋅、氧化鋁對於二氧化鈦的溶解度不佳，但經由 ALD 的奈米沉積可使鋅與鋁原子均勻分布於二氧化鈦晶格之中，兩者於二氧化鈦之最大之溶解度可達 8 at%，此原因是由於在奈米尺度下表面能效應產生之現象，測試兩者之光催化水解產氫之效能 (圖 4(b) 及 (d))，結果顯示催化效果隨摻雜鋅濃度上升而上升，最大值為摻雜 1 at% 鋅，其原因為此樣品具有最多之表面氧缺陷，而摻雜鋁之二氧化鈦奈米管光催化效果隨摻雜鋁之濃度上升而急遽下降，則是由於產生過後之表面氧化鋁鈍化層所導致⁽¹³⁾。

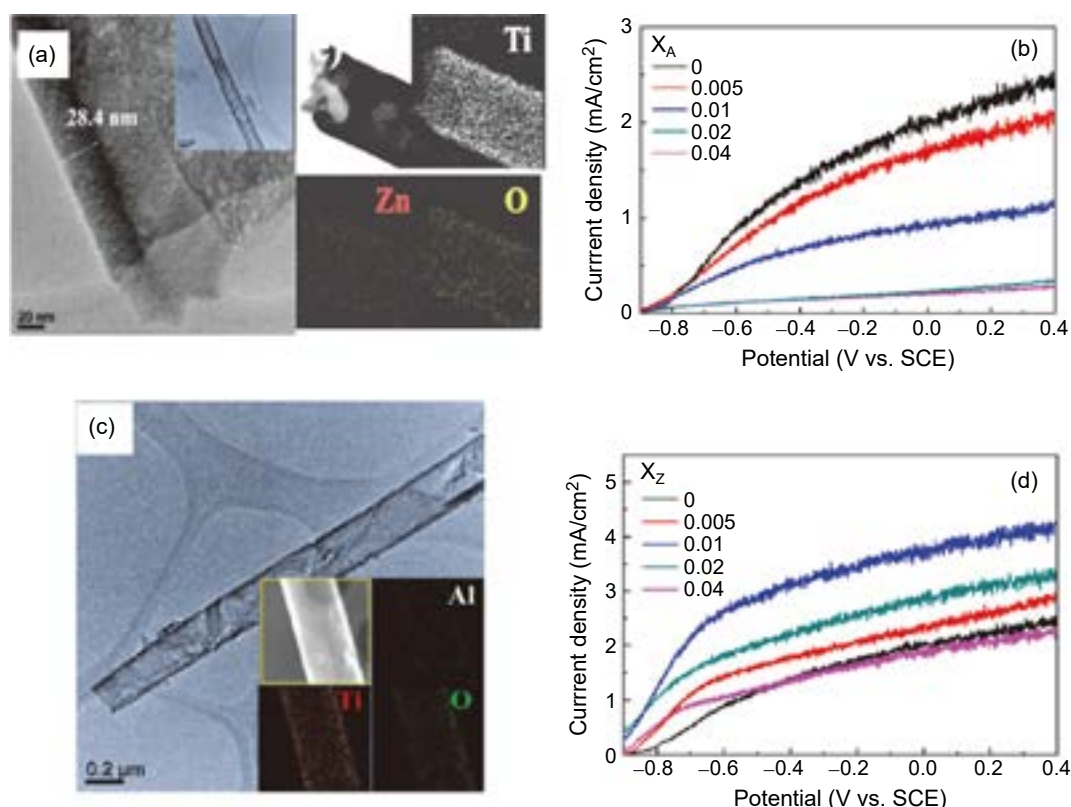


圖 4. 利用 ALD 製備 (a) Zn-doped TiO_2 奈米管之 SEM 圖和其 EDS-Mapping⁽¹¹⁾ (b) 不同 Zn 摻雜濃度 TiO_2 奈米管之光電流⁽¹³⁾ (c) Al-doped TiO_2 奈米管之 SEM 圖和其 EDS-Mapping⁽¹²⁾ (d) 不同 Al 摻雜濃度 TiO_2 奈米管之光電流⁽¹³⁾。

四、ALD 於修飾氧化物奈米材料

ALD 具有極佳鍍膜覆蓋性與精準厚度控制等特點，但由於金屬薄膜前驅物取得不易，且前驅物於基板上反應性差，因此現今 ALD 主要以製備氧化物薄膜為主，此高品質薄膜廣泛應用於半導體產業，例如沉積超薄高介電薄膜、金屬電極與擴散阻障層^(14, 15)，在能源材料的修飾上較少使用此技術；光催化奈米材料中為了減緩電子、電洞再結合機率，因此許多團隊嘗試使用氧化鋅修飾二氧化鈦減緩電子、電洞再結合提升光催化效能^(16, 17)。歸咎主要原因為二者價帶與導帶的位置差異，(氧化鋅的價帶 (-7.17 eV)、導帶 (-3.8 eV) vs. 二氧化鈦 (-7.6 eV)、(-4.4 eV))⁽¹⁶⁾，因此當此複合材料吸收大於能階之能量產生電子、電洞分離時，氧化鋅導帶上的電子會遷移到能量較低二氧化鈦的導帶；而二氧化鈦價帶上的電洞會移動到氧化鋅的價帶，可導致電子電洞較有效分離，使二氧化鈦光催化活性有所提升，但此種方式雖可稍微提升電子、電洞分離，但效率依舊不令人滿意，最可能原因是氧化鋅的能階位置無法準確與二氧化鈦做匹配以及沉積之均勻性，因此控制氧化鋅尺寸、表面形貌、均勻性為

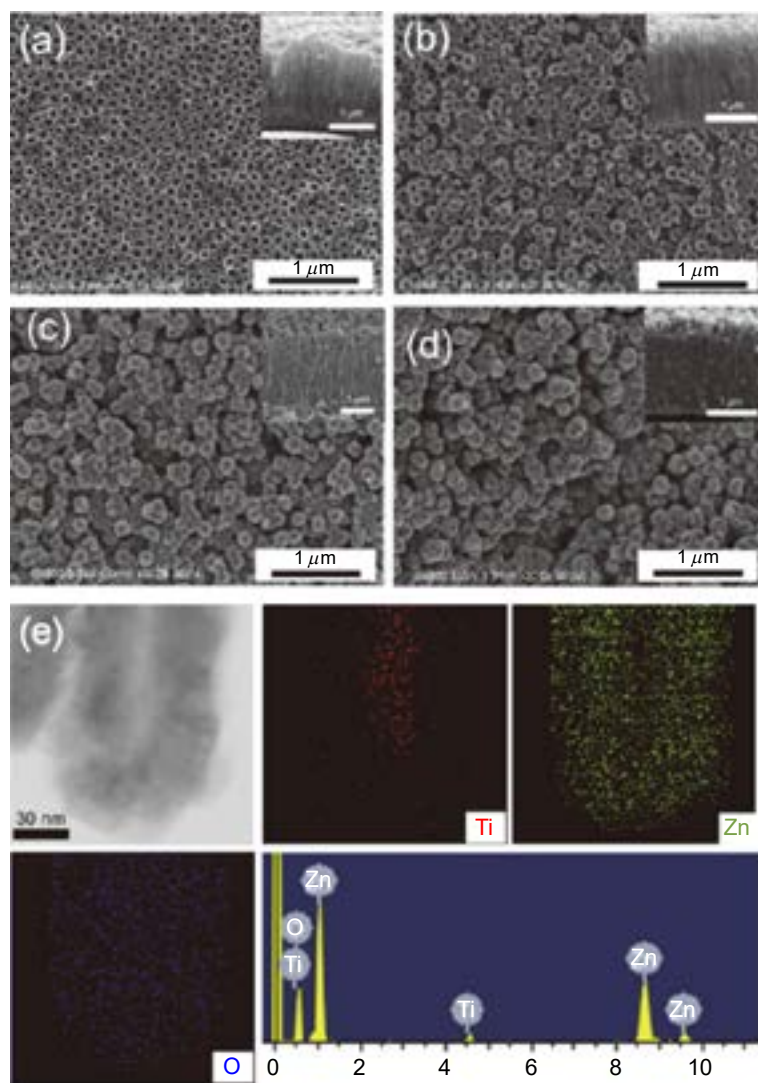


圖 5. 利用氧化鋅 ALD 沉積 (a) 50 (b) 100 (c) 150 (d) 200 循環於二氧化鈦奈米管陣列之 SEM 影像及其 (e) TEM-EDX mapping⁽¹⁸⁾。

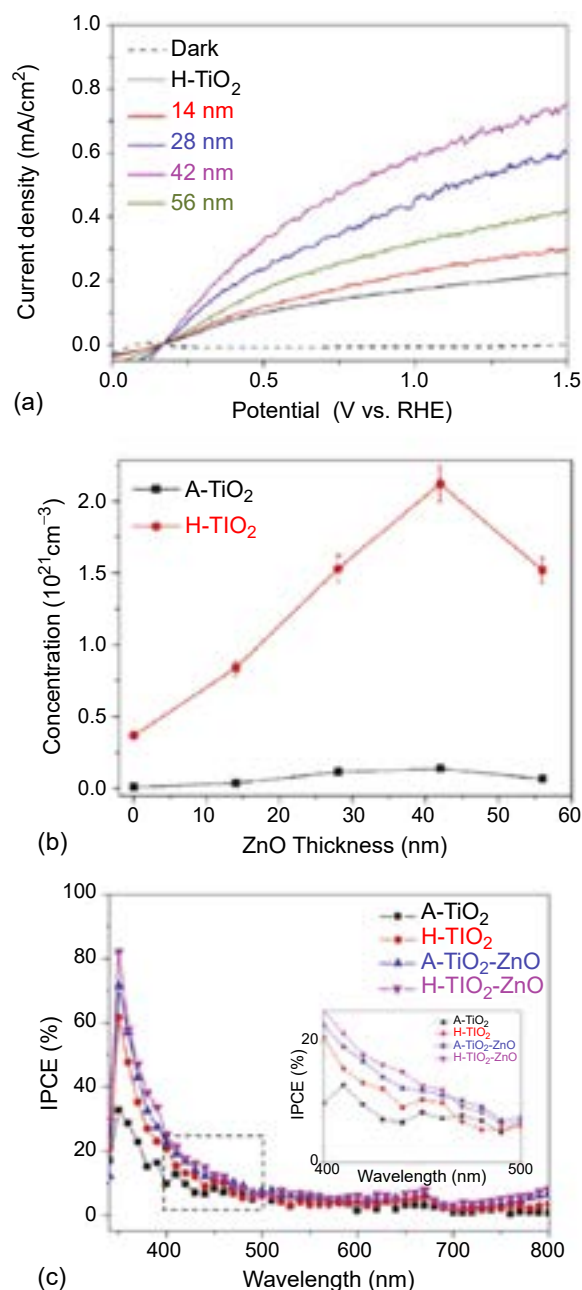


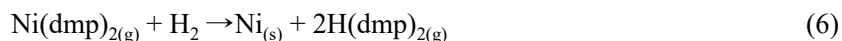
圖 6. 不同氧化鋅沉積於原始二氧化鈦 (A-TiO₂) 以及氫化二氧化鈦奈米管 (H-TiO₂) 陣列之 (a) 光電流 (b) mott-schottky plot (c) 光電轉換效率圖⁽¹⁸⁾。

要緊之事。因此本團隊利用氧化鋅 ALD 來修飾高深寬比二氧化鈦奈米管陣列⁽¹⁸⁾，由圖 5 可得知沉積氧化鋅厚度可利用循環數準確控制，當達 200 次循環之氧化鋅 ALD，奈米管則將填滿氧化鋅形成二氧化鈦氧化鋅之複合奈米線，從 STEM-EDX 得知氧化鋅可均勻包覆高深寬比二氧化鈦奈米管 (圖 5(e))，經沉積不同厚度氧化鋅後，沉積 42 奈米氧化鋅於二氧化鈦奈米管具有最佳光催化水解產氫之光電流 (圖 6(a))，原因是由於在此時有最多可反應之載子濃度和可見光轉換效率 (圖 6(b) 及 (c))。除上述利用 ALD 薄膜修飾光觸媒材料，本團隊突破 ALD 製備薄膜之傳統框架，發展出奈米粒子 ALD 製程，製備光催化水解產氫所需 Pt 奈米粒子⁽¹⁹⁾，此舉可有效減緩電子、電洞再結合機率，並有效強化光催化效果，其製備如方程式

(4) 及 (5) 所示⁽²⁰⁾：



其中 $\text{MeCpPtMe}_{3(g)}$ (Trimethyl (methylcyclopentadienyl) platinum CAS # 94442-22-5) 為 Pt 之有機前驅物，將此白金奈米顆粒沉積於一維二氧化鈦奈米線⁽¹⁹⁾，結果顯示將奈米線表面進行酸化處理及控制循環數，可獲得分散性極佳並且大小、沉積量可控制之 Pt 奈米顆粒 (圖 7)，將其進行水解產氫測試發現 0.48 wt% 沉積量之白金奈米顆粒在一小時內可產出 2301 mmols/g 的氫氣，與其他方法 (如沉浸法、光沉積法) 來相比具有較低沉積量又可得較多產氫量 (表 1)，但產氫量較以二氧化鈦奈米顆粒為基材來的差，原因可能是此實驗用的是僅具少量二氧化鈦金紅石相所導致。為了降低電子、電洞再結合的機率，許多團隊在二氧化鈦上沉積白金如剛剛所述，也有利用 Au 及 Pd 等貴金屬⁽²¹⁻²³⁾，將其沉積於二氧化鈦的表面，由於這些貴金屬功函數 ($\text{Pt}\Phi = 5.7 \text{ eV}$ ， $\text{Au}\Phi = 5.3 \text{ eV}$ ， $\text{Pd}\Phi = 5.6 \text{ eV}$) 較二氧化鈦 (5.1 eV) 高，當二氧化鈦接受高於能階的能量時，電子、電洞產生分離，二氧化鈦的電子會不斷的向金屬遷移，而在半導體的能帶就會向上彎曲，在表面形成耗盡層，此種在金屬與半導體界面上形成的能障稱為 Schottky 能障。電子被激發後向金屬遷移被 Schottky 能障所捕獲，使電子、電洞分離，再結合的機率變小，電洞就能自由的擴散到半導體表面將表面吸附物氧化，但貴金屬價格昂貴且地球含量稀少，對未來商業化大量生產著實不是好選擇，而鎳金屬價格便宜、含量豐富且具與貴金屬相近的高功函數 ($\text{Ni}\Phi = 5.3 \text{ eV}$ ⁽²⁴⁾) 為極具潛力且適合取代上述貴金屬的材料，但一般塊材鎳金屬產氫活性差需要很大的過電位，因此必須將此金屬奈米化才能有效提升催化活性，例如：Liu 等人沉積 6 mole% 鎳奈米顆粒於二氧化鈦能使光催化活性有效提升⁽²⁵⁾；Yamada 等人則發現將鎳尺寸奈米化其活性有可能與白金相近⁽²⁶⁾；而最近 Chen 等人則使用 0.2 wt% 的鎳奈米顆粒沉積於商用二氧化鈦 P25，所得水解產氫效率較沉積 2 wt% 金的二氧化鈦佳⁽²⁷⁾；雖有上述文獻描述鎳奈米顆粒能有效提升光催化水解產氫效能，但仍占少數，其原因可能是純鎳金屬的不易合成，在過程中易形成氧化物；再者，要使水解產氫效率達理想化，必須控制沈積金屬粒子之尺寸、沈積量和在二氧化鈦表面的均勻分佈。而尺寸及沈積量在文獻上未有定論也相當分歧，使用之最佳沈積量介於 0.1–6 wt% 之間，所用粒子大小多為 2–10 nm⁽²⁵⁻²⁷⁾，現今最廣泛使用之鎳奈米粒子沉積方法為化學還原法、光還原法以及溶膠、凝膠法，雖然上述方法簡單，但卻無法準確嚴謹的控制上列三項要求。本團隊使用原子層沉積技術來克服上述的各項困境，以沉積尺寸、沉積量均勻的鎳奈米顆粒於黑色二氧化鈦奈米陣列使電子、電洞有效分離並獲得高產氫效率之二氧化鈦薄膜電極。與所一般所使用之鎳起始物： $\text{Ni}(\text{acac})_2$ ($\text{acac}=\text{acetylacetonate}$)⁽²⁸⁾、 $\text{Ni}(\text{dmamb})_2$ ($\text{damp}=1\text{-dimethyl-amino-2-methyl-2-propanolate}$)⁽²⁹⁾ 不同，採用新的起始物 $\text{Ni}(\text{dmp})_2$ ($\text{dmp}=\text{dimethylamino-2-propoxide}$) 原因是由於此起始物經反應後有較少的不純物殘留，可能的成長機制如下：鎳起始物首先將經由極化作用與基板產生單層吸附，此時第二階段的氫氣將與之反應，而釋出配位基產生副產物形成鎳金屬，所形成的鎳金屬表面將吸附下一階段注入的氫，再與下一階段的鎳起始物產生反應，形成新的鎳金屬，如此循環作用，進行 ALD 反應⁽³⁰⁾。



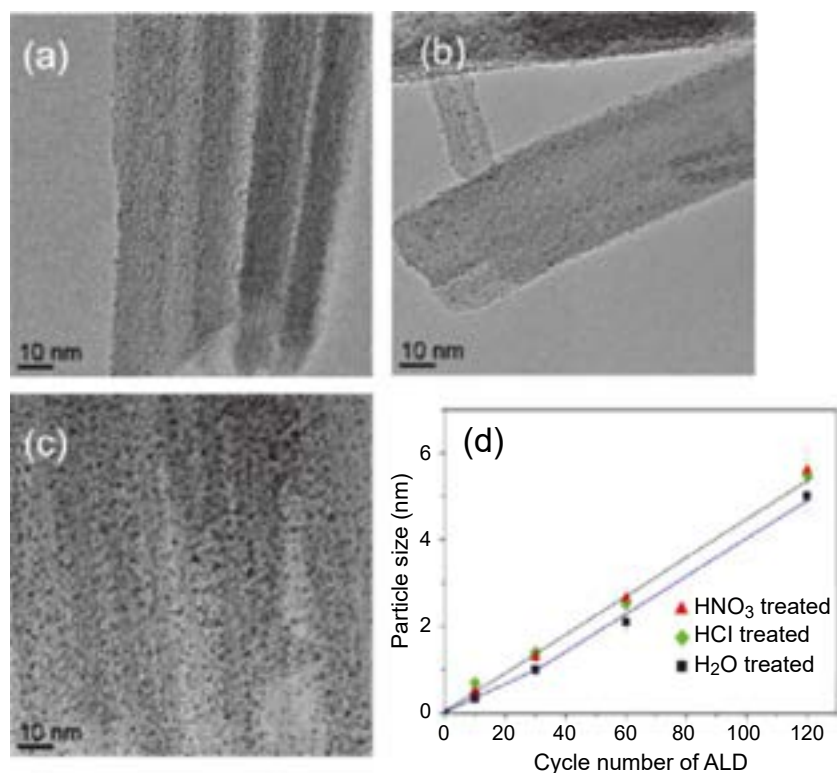


圖 7. 利用硝酸處理後之一維氧化鈦奈米管陣列沉積 (a) 10 (b) 30 以及 (c) 60 次循環之 TEM 圖以及 (d) 不同表面處理之氧化鈦奈米線對不同循環數白金 ALD 顆粒尺寸作圖⁽¹⁹⁾。

表 1. 不同 Pt-TiO₂ 奈米材料之產氫量比較⁽¹⁹⁾。

Catalyst ^a	TiO ₂ dimension ^b	TiO ₂ phase ^c	Size (nm)	Load (wt%)	Method ^d	H ₂ rate (μmol/gh)	Ref.
Pt-TiO ₂ NP	D = N. A.	A + R	1.4	1	IP	720	(37)
Pt-TiO ₂ NP	D = N. A.	A + R	2.4	1	PD	1805	(37)
Pt-TiO ₂ (B) NT	D = 50 nm L = 2 μm	T	N. A.	1	PD	450	(38)
Pt-TiO ₂ (B) NF	D = 50 nm L = 2 μm	A + B	12	1	IP	2570	(39)
Pt-TiO ₂ NP	D = 8 nm	A	5–10	1	PD	6000	(40)
Pt-TiO ₂ -based NW	D = 30 nm L = 3 μm	T+A	2.1	0.48	ALD	2301	This study

a: NP: nanoparticle, NT: nanotube, NF: nanofiber, NW: nanowire

b: D: diameter L: length

c: A: anatase, R: rutile, B: TiO₂ (B) phase, T: trititanate

d: IP: impregnation, PD: photodeposition

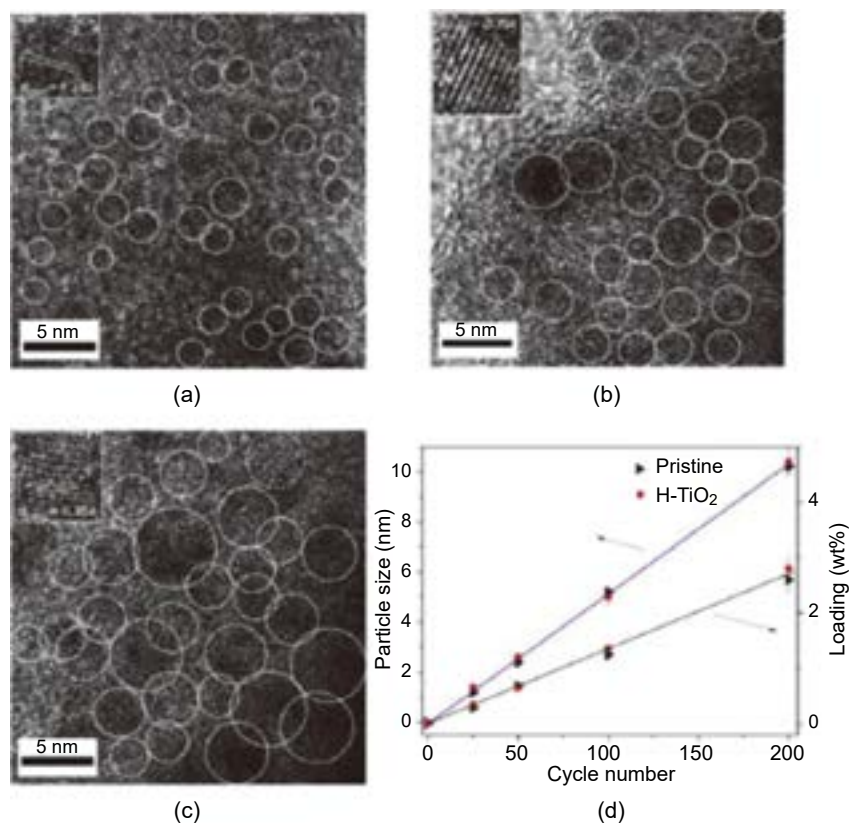


圖 8. 沉積 (a) 25 (b) 50 (c) 100 次循環之鎳 ALD 於黑色二氧化鈦奈米線之 HRTEM 以及 (d) 原始以及黑色二氧化鈦奈米線沉積不同鎳 ALD 循環數與顆粒大小和沉積量之作圖⁽³¹⁾。

將此鎳奈米粒子 ALD 沉積於黑色二氧化鈦⁽³¹⁾，所得結果顯示鎳奈米顆粒分散性佳且大小可經由循環數控制 (圖 8)，成長速率與原始之二氧化鈦奈米陣列相比無差異約為 $0.5 \text{ \AA/cycle}$ ，當沉積鎳奈米顆粒於黑色二氧化鈦奈米管陣列有較強的光吸收光譜，原因為黑色二氧化鈦的極化效應而誘導鎳奈米粒子的電漿子共振，此材料的可見光吸收波長可隨循環數增加而往長波長偏移 (圖 9(a))，在 50 循環數時可得最佳可見光吸收強度，且具有最多的載子濃度，最後得到最佳的光催化水解產氫的性能 (圖 9(b)–(d))。

五、ALD 於修飾鋰離子電池陰極材料

商用鋰離子陰極材料以 LiCoO_2 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 最廣泛使用，但由於此材料 $\text{Co}^{+3/+4}(3d)$ 軌域與 $\text{O}^{-2}(2p)$ 軌域相互重合，造成整個化學結構上不穩定，也造就了此材料僅僅使用約理論電容量的百分之五十^(32, 33)，現今所得的最高能量密度約為 150 Whkg^{-1} ，富鋰離子層狀氧化物具有最高的電容量 ($\sim 250 \text{ mAhg}^{-1}$) 可以得到最高的能量密度，但若商業化，還需克服低倍率性能及循環性缺失；最主要的原因即是充放電過程中，陰極層狀氧化物與電解質中有機溶劑產生很厚的 SEI (solid electrolyte interfaces)，阻礙鋰離子擴散並影響表面導電性^(34, 35) 以及電解質中少量 HF 攻擊電極表面導致活性物質失去電化學活性，因此，若要提升倍率性能，必須盡可能防止表面 SEI 層產生並阻止 HF 之直接攻擊以提昇表面導電性，現今有許多利用不同氧化物修飾鋰離子電池陰極提升倍率性能[]，但甚少使用 ALD 來

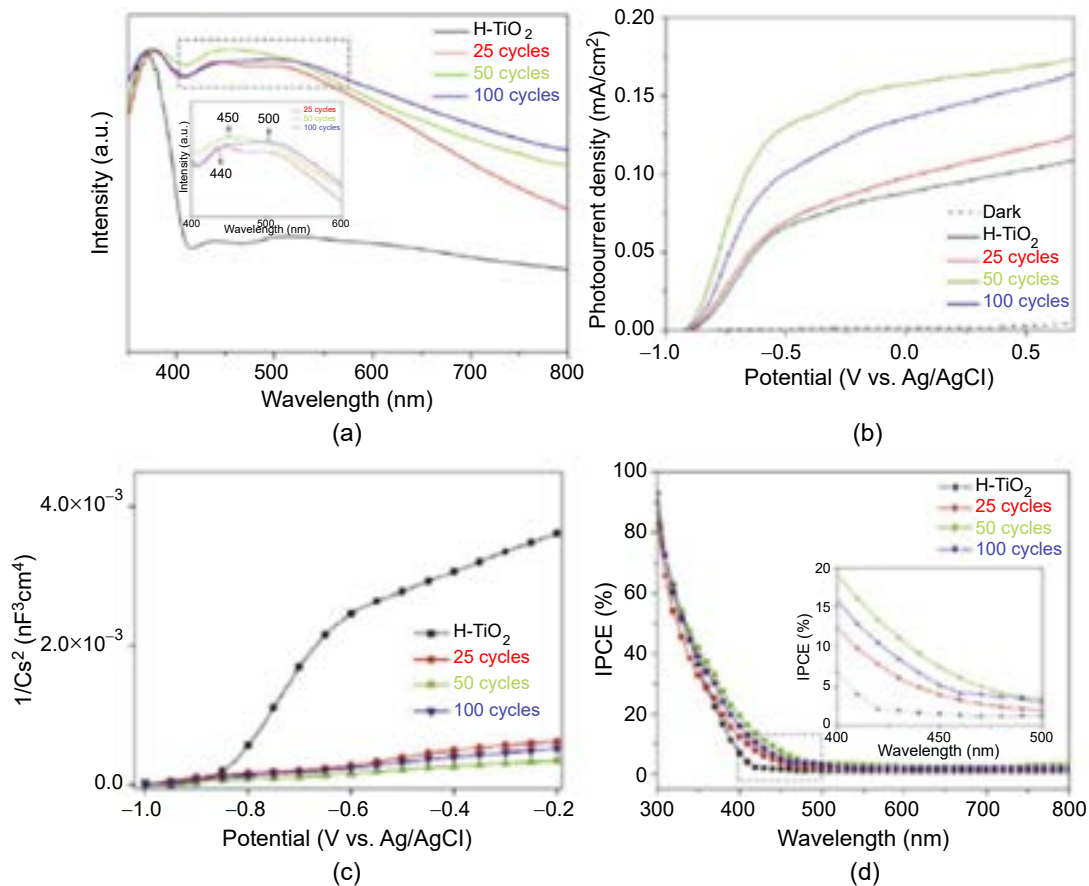


圖 9. 不同次循環之鍍 ALD 於黑色二氧化鈦奈米線之 (a) 紫外可見光光譜 (b) 水解產氫之光電流 (c) mott-schottky plot (d) 光電轉換效率圖⁽³¹⁾。

修飾富鋰離子層狀氧化物陰極表面，本團隊近期沉積 ALD 二氧化鈦與氧化鋅於富鋰離子氧化物陰極表面⁽³⁶⁾，結果發現兩者於此陰極表面生長機制不同，二氧化鈦為層狀生長，氧化鋅則是島狀成長機制 (圖 10)，電化學效能顯示經二氧化鈦 ALD 修飾之倍率性能以及循環性能皆比氧化鋅修飾有所提升 (圖 11)，其原因則是由於層狀二氧化鈦沉積於電極有較少缺陷，可完整包覆電極比起島狀成長之氧化鋅可有較完整保護，使電子、離子傳輸較為順暢。

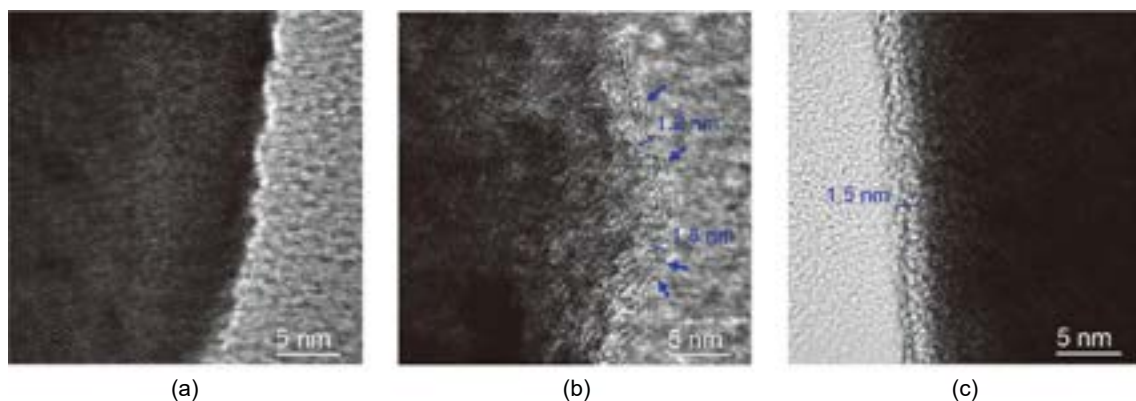


圖 10. (a) 富鋰離子層狀氧化物以及沉積 (b) 氧化鋅和 (c) 二氧化鈦鍍 ALD 之 TEM 圖⁽³⁶⁾。

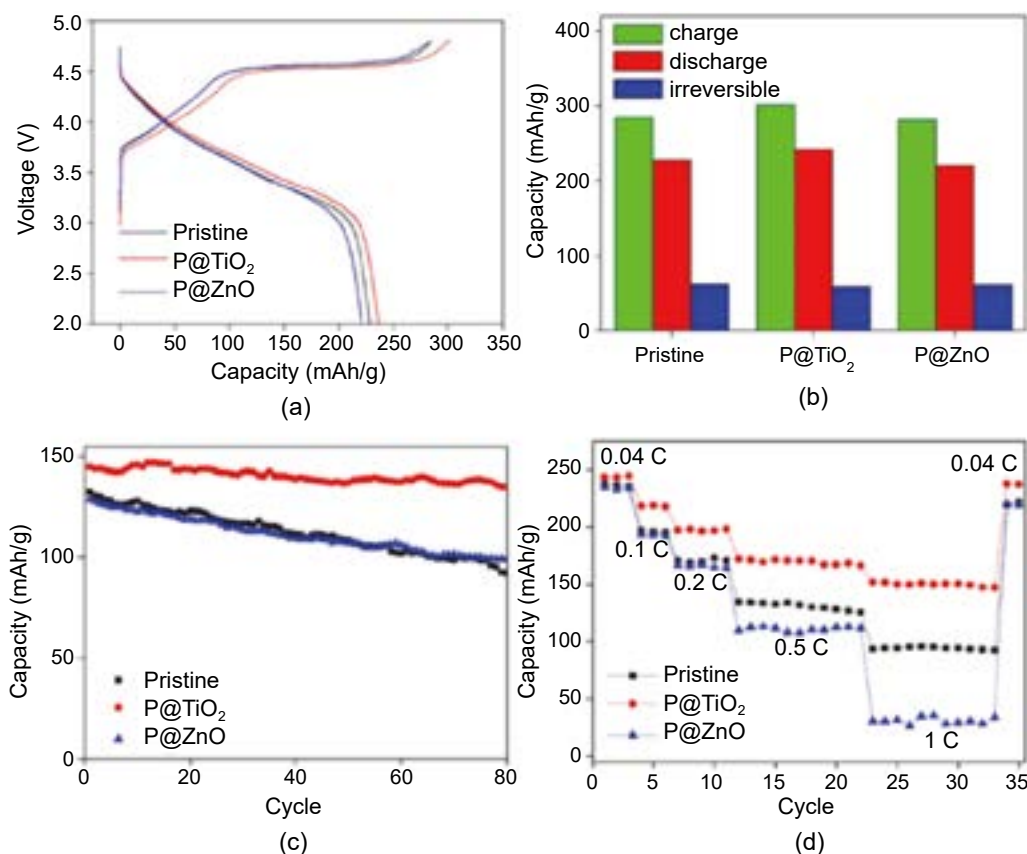


圖 11. 原始富鋰離子層狀氧化物 (Pristine) 以及沉積二氧化鈦 (P@TiO₂) 以及氧化鋅 (P@ZnO) ALD 之 (a) 第一次充放電容量 (b) 第一次充、放電容量以及其不可逆電容量 (c) 循環性能以及 (d) 循環倍率性能圖⁽³⁶⁾。

六、結論

ALD 具有極佳薄膜沉積覆蓋性與準確奈米尺度控制，可應用於製備和修飾能源材料，除在製備半導體之薄膜外，可用來製作奈米管並且控制其組成，但用來製備於奈米粒子領域仍屬少數。從研究結果得知，結合 ALD 薄膜製程與有機奈米線、AAO 以及 PC 等奈米級模板，可輕易製備光催化奈米管，增加反應比表面積，並且經由加入不同氧化物沉積可摻雜成分均勻之奈米管，提升可見光吸收率和增加表面缺陷增強光催化效率。以 ALD 白金及鎳奈米粒子修飾奈米管表面，經由調控最佳尺度、沉積量，可有效使電子、電洞再結合機率下降，光催化產氫的效果能顯著提升。此外，在儲能領域上，經由 ALD 修飾鋰離子電池陰極材料可有效保護其表面避免電解質中之 HF 攻擊以及形成過厚 SEI 層，影響電子和離子傳輸，有效提升其倍率和循環性能，此上述 ALD 在光催化水解產氫以及鋰離子電池電極上之研究，可提供未來 ALD 於不同系列能源材料應用之參考。

參考文獻

1. BP Statistical Review of World Energy, June 2010 (<http://www.bp.com/statisticalreview2010>).
2. S. Dutta, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **20**, 1148 (2014).
3. A. Fujishima and K. Honda, *Nature*, **238**, 37 (1972)

4. S. Kakuta and T. Abe, *Journal of Materials Science*, **44**, 2890 (2009).
5. M. Hara, T. Kondo, M. Komoda, S. Ikeda, K. Shinohara, A. Tanaka, J. N. Kondo and K. Domen, *Chemical Communications*, **3**, 357 (1998).
6. A. L. Linsebigler, G. Lu, and J. T. Yates, *Chemical Reviews*, **95**, 735 (1995).
7. T. Suntola and D. T. J. Hurle, Handbook of Crystal Growth 3b, Chapter 14: Atomic Layer Epitaxy, Elsevier, Amsterdam.
8. C. C. Wang, C. C. Kei, Y. W. Yu, and T. P. Perng, *Nano Letters*, **7**, 1566 (2007).
9. C. C. Wang, C. C. Kei, and T. P. Perng, *Nanotechnology*, **22**, 365702 (2011).
10. Y. C. Liang, C. C. Wang, C. C. Kei, Y. C. Hsueh, W. H. Cho, and T. P. Perng, *Journal of Physical Chemistry C*, **115**, 9498 (2011).
11. C.-Y. Su, C.-C. Wang, Y.-C. Hsueh, V. Gurylev, C.-C. Kei and T.-P. Perng, *Nanoscale*, **7**, 19222 (2015).
12. C.-Y. Su, C.-C. Wang, Y.-C. Hsueh, V. Gurylev, C.-C. Kei and T.-P. Perng, *Journal of the American Ceramic Society*, **100**, 4988 (2017).
13. C.-Y. Su, L.-C. Wang, W.-S. Liu, C.-C. Wang and T.-P. Perng, *ACS Applied Materials & Interfaces*, **10**, 33287 (2018).
14. B. S. Lim, A. Rahtu and R. G. Gordon, *Nature Materials*, **2**, 749 (2003).
15. G. A. Teneyck, S. Pimanpong, H. Bakhru, T. M. Lu and G. C. Wang, *Chemical Vapor Deposition*, **9**, 258 (2003).
16. Y. L. Xie, Z. X. Li, Z. G. Xu and H. L. Zhang, *Electrochemistry Communications*, **13**, 788 (2011).
17. C. Cheng, A. Amini, C. Zhu, Z. Xu, H. Song and N. Wang, *Scientific Reports*, **4**, 4181 (2014).
18. C.-C. Wang, C.-Y. Chou, S.-R. Yi and H.-D. Chen, *International Journal of Hydrogen Energy*, **44**, 28685 (2019).
19. C.-C. Wang, Y.-C. Hsueh, C.-Y. Su, C.-C. Kei and T.-P. Perng, *Nanotechnology*, **26**, 254002 (2015).
20. T. Aaltonen, M. Ritala, T. Sajavaara, J. Keinonen, and M. Leskela, *Chemistry of Materials*, **15**, 1924 (2003).
21. B. Xin, L. Jing, Z. Ren, B. Wang, and H. Fu, *Journal of Physical Chemistry B*, **109**, 2805 (2005).
22. V. Subramanian, E. E. Wolf and P. V. Kamat, *Langmuir*, **19**, 469 (2003).
23. H. Tada, K. Teranishi, S. Ito, H. Kobayashi and S. Kitagawa, *Langmuir*, **16**, 6077 (2000).
24. H. L. Skriver, and N. Rosengaard, *Physical review B*, **46**, 7157 (1992).
25. Y. Liu, Z. Wang, W. Fan, Z. Geng, and L. Feng, *Ceramics International*, **40**, 3887 (2014).
26. Y. Yamada, T. Miyahigashi, H. Kotani, K. Ohkubo, and S. Fukuzumi, *Energy & Environmental Science*, **5**, 6111 (2012).
27. W. T. Chen, A. Chan, D. Sun-Waterhouse, T. Moriga, H. Idriss, and G. Waterhouse, *Journal of Catalysis*, **326**, 43 (2015).
28. M. Utriainen, M. K. Laukkanen, L. S. Johansson, and L. Niinisto, *Applied Surface Science*, **157**, 151 (2000).
29. W. H. Kim, H. Lee, K. Heo, Y. K. Lee, T. M. Chung, C. G. Kim, S. Hong, J. Heo, and H. Kim, *Journal of The Electrochemical Society*, **158**, D1 (2011).
30. B. H. Lee, J. K. Hwang, J. W. Nam, S. U. Lee, J. T. Kim, S. M. Koo, A. Baunemann, R. A. Fischer, and M. M. Sung, *Angewandte Chemie International Edition*, **48**, 4536 (2009).
31. C.-C. Wang, P.-H. Chou, Y.-H. Yu, and C.-C. Kei, *Electrochimica Acta*, **284**, 211 (2018).
32. R. V. Chebiam, A. M. Kannan, F. Prado, and A. Manthiram, *Electrochemistry Communications*, **3**, 624 (2001).
33. J. Choi, E. Alvarez, T. A. Arunkumar, and A. Manthiram, *Electrochemical and Solid-State Letters*, **9**, A241 (2006).
34. J. Hong, H. D. Lim, M. Lee, S. W. Kim, H. Kim, S. T. Oh, G. C. Chung, and K. Kang, *Chemistry of Materials*, **24**, 2692 (2012).
35. S. K. Martha, J. Nanda, G. M. Veith, and N. J. Dudney, *Journal of Power Sources*, **216**, 179 (2012).
36. C.-C. Wang, J.-W. Lin, Y.-H. Yu, K.-H. Lai, K.-F. Chiu, and C.-C. Kei, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **6**, 16941 (2018).
37. G. R. Bamwenda, S. Tsubota, T. Nakamura, and M. Haruta, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **89**, 177 (1995).
38. H. L. Kuo, C. Y. Kuo, C. H. Liu, J. H. Chao, and C. H. Lin, *Catalysis Letters*, **113**, 1 (2007).
39. F. C. Wang, C. H. Liu, C. W. Liu, J. H. Chao, and C. H. Lin, *The Journal of Physical Chemistry C*, **113**, 13832 (2009).
40. H. Yi, T. Peng, D. Ke, L. Zan, and C. Yan, *International Journal of Hydrogen Energy*, **33**, 672 (2008).

作者簡介

王致傑先生為國立清華大學材料科學與工程系博士，現為國立中山大學材料與光電科學系助理教授。

Chih-Chieh Wang received his Ph.D. in Material Science and Engineering from National Tsing Hua University. He is currently an assistant professor in Department of Material and Optoelectronic Science at National Sun Yat-Sen University.

柯志忠先生為國立清華大學材料科學與工程博士，現為國家實驗研究院儀器科技研究中心研究員兼 ALD 製程暨設備發展組組長。

Chi-Chung Kei received his Ph.D. in Materials Science and Engineering from National Tsing Hua University. He is currently a researcher and the director of ALD Process and Equipment Development Division at Instrument Technology Research Center, NARLabs.

封閉式高能磁控濺鍍系統鍍製透明硬膜之技術開發

Transparent Hard Coating Deposited by Closed Field Magnetron Sputtering with High-power Impulse Source

廖博輝、蕭健男、蕭銘華、林郁洵、陳昇暉

Bo-Huei Liao, Chien-Nan Hsio, Ming-Hua Shio, Yu-Wei Lin, Shen-Hui Chen

本研究擬引進電漿理論與技術，開發封閉式磁控濺鍍系統，改進反應濺鍍的化合能力、製程電漿的穩定性及鍍膜速率，之後導入高功率脈衝電漿源技術來增加成膜能量及提高薄膜製密性，接著應用此新型濺鍍技術鍍製氮化矽及氮氧化矽，最後設計並鍍製光學硬膜，此系統可鍍出中紅外光 3200–4800 nm 的平均穿透率為 99.0% 的光學薄膜，在深紫外波段可鍍出波長 248 nm 穿透率 99.2% 的光學薄膜，而在可見光可鍍出平均穿透率 96%，硬度 21 GPa 的光學硬膜。

In this research, the plasma technique has been implemented to develop the closed field magnetron sputtering to improve the ability of sputtering reaction, the stability of the plasma and deposition rate. Then high power impulse magnetron sputtering is applied to increase the deposition energy and packing density. Next, Si_3N_4 and SiO_xN_y films are deposited with the novel deposition technique and the transparent hard coating is designed and manufactured. A 3-layer of AR coating in the DUV range is designed and fabricated on double side quartz and a high transmittance of 99.22% is attained at 244 nm. A four-layer coating is deposited on both sides of a silicon substrate. The average transmittance from 3200–4800 nm is 99.0% and the highest transmittance is 99.97 % around 4200 nm. A film structure of 6-layer transparent hard coating/glass/4-layer AR coating is designed and deposited. Its average transmittance is 96.0% in the visible range while its hardness is 21 GPa .

一、前言

目前薄膜技術已經廣泛應用於半導體、機械、民生、光電、能源、環保、生醫及奈米科技等產業，為了提供元件所需之特性如抗刮損、抗磨耗、耐腐蝕、抗氧化、提昇表面硬度、增添新色彩等優越性能如圖 1、圖 2 所示，同時降低成本與提升產率，奈米尺度的硬質薄膜在現今的科技業越顯的重要，表 1 列出了硬質薄膜之主要應用領域⁽¹⁾。

表 1. 硬質薄膜之主要運用領域。

產業類別	應用項目
光學工業	雷射光學、建築用玻璃、汽車後照鏡、反射及抗反射用鍍膜、吸光鍍膜、太陽能吸收板、眼鏡鏡片、X 光用鏡、裝飾用途。
電子及光電工業	固態電子元件、太陽能電池、電絕緣體、導電鍍膜、擴散阻障層、平面顯示器。
機械工業	軸承、齒輪、磁鼓、引擎、汽車、飛機及生產設備等機械零組件、裝飾用途。
工具用途	車刀、耗棄式刀具、螺絲攻、鑽頭、銑刀、滾齒刀、銼刀、絞刀、砂輪磨料。
模具工業	下料用模具、沖壓深抽用模具、冷作鍛造用模具、螺絲轉造模、電動機轉子用模具、衝切用衝頭、塑膠用模具、裝飾用途。



圖 1. 光學鏡頭鍍製類鑽硬膜 (<http://www.novotech.net/>)。



圖 2. 鍍製硬質薄膜之切削刀具 (<http://www.pvdamerica.com/>)。

以往在奈米硬質薄膜的研究及應用中，多以過渡金屬之氮化物及碳化物為首選，以超高硬度、提昇表面硬度、耐腐蝕及增進抗磨耗與抗氧化作為取向，然而考量到不同應用需求，如蓬勃發展之光學展業，光學薄膜製程技術一直是光學產業中不可忽略重要基礎技術，而且以往在奈米硬質薄膜的研究及應用中，多以過渡金屬之氮化物及碳化物為首選，以超高硬

度、提昇表面硬度、耐腐蝕及增進抗磨耗與抗氧化作為取向，然而考量到不同應用需求，如蓬勃發展之光學展業，光學薄膜製程技術一直是光學產業中不可忽略重要基礎技術，而且品質要求也越來越高，例如液晶螢幕、高密度光碟、數位相機光學系統、投影技術、光纖通訊、微影技術及發光二極體等等皆大量需要光學薄膜製程技術，因此本研究擬發展可用於光學展業之無光學吸收之透明硬膜。

二、封閉式高能磁控濺鍍系統原理與建置

磁控濺鍍系統的濺鍍速率比其他鍍膜系統快，還可應用在大面積薄膜的製鍍，如 in line 及 roll to roll 系統，如圖 3、圖 4 所示，且因其製程可在室溫所以可鍍膜於有機塑料上，因此為目前工業界廣泛使用的鍍膜系統。一般傳統濺鍍系統對能量高、平均自由路徑長的電子利用率低，導致濺鍍速率及離子化率低。為了有效提高這些電子的利用率，通常在靶材後面加裝磁場設備，使靶材前面形成磁力場；當正離子撞擊靶材產生二次電子，二次電子不斷撞擊原子產生電漿，此時電子同時受到磁場與電場的作用而成螺旋狀運動，如此便可增加電子撞擊靶材的機率，進而提高電漿密度、離子化程度。



圖 3. Leybold 公司連續式 (in line) 濺鍍設備。



圖 4. 大永公司捲對捲 (R2R) 濺鍍設備。

然而，磁控濺鍍法之有效距離過短及鍍層微結構不佳，Windows 及 Savvitek，等人⁽²⁻⁹⁾為改善這些缺點，設計出非平衡磁控濺鍍法。此法是將磁極予以重新排列，如圖 5 所示⁽²⁾，與傳統磁控濺鍍法比較起來，因為少部分的二次電子會沿磁力線向基材延伸，為維持電中性，靶材表面被濺射出之正離子，會隨電子而向基材移動。電漿的範圍也會擴大，如圖 6 所示，基材與靶材間的距離也得以增大，而在濺鍍的過程中，除了加入作為工作氣體的非反應性氣體 (如氬氣及氮氣) 之外，亦常加入反應性的氣體 (如氧氣、氮氣、氫氣及甲烷等)，以製作出氮化物、氧化物及碳化物等鍍膜，此即稱為反應式濺鍍，因在非平衡磁控濺鍍中，電子被拘束在此延伸的磁力場，反應性氣體在此延伸的磁力場會被大量解離，因此所鍍出薄膜之化合物比傳統平衡磁控濺鍍更好。

而儀科中心根據此原理，開發 3、4、6、8、10 吋非平衡圓形磁控濺鍍源⁽¹⁰⁾，如圖 7 所示，優化濺鍍槍之組件，使此濺鍍裝置具有增加鍍膜速率及增強薄膜與反應氣體之化合能力，此濺鍍槍之設計可方便拆卸濺鍍靶材及其中之強力磁鐵，此設計之冷卻水路和強力磁鐵分離，可加長強力磁鐵之使用壽命也可保護強力磁鐵不會因高熱而消磁，此發明已通過中華

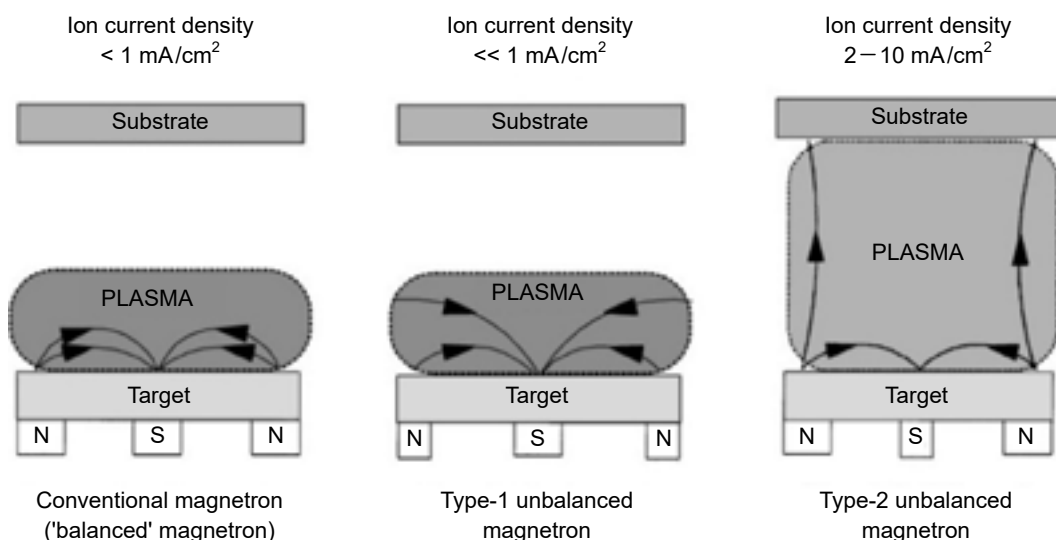


圖 5. 非平衡磁控濺鍍及其機制。

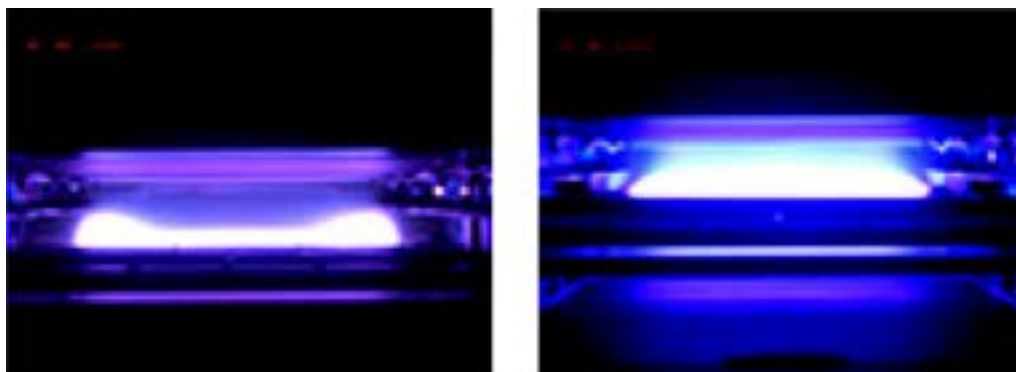


圖 6. 平衡和非平衡磁控濺鍍電漿分布圖。



圖 7.3 吋非平衡圓形磁控濺鍍槍。

民國專利，下列為其相關規格：

- 採用 Nd-Fe-B N52 強力磁鐵，及高密度磁鐵排列可在 0.1 m Torr 工作氣壓濺鍍。
- 磁鐵與水路分離不會腐蝕，且拆卸方便。
- 採用 Nd-Fe-B N52 強力磁鐵，可濺鍍 Fe、Co、Ni 磁性材料。
- 可調控濺鍍角增加膜厚度均勻性。
- 可調整濺鍍磁鐵組合進行非平衡濺鍍，而增加薄膜反應化合能力。
- 可調整鐵磁性環組件，以增加鍍率。
- 可調整濺鍍磁鐵組合進而進行封閉式磁控濺鍍系統，而應用於反應濺鍍。
- 磁控濺鍍槍裝置，中華民國發明專利 I408480。

此外利用非平衡濺鍍槍因磁力線可向外延伸之效應⁽²⁻⁹⁾，而建立封閉式電漿濺鍍系統，而在真空腔室中形成一封閉磁力場，使電子被拘束在此封閉的磁力場。如此一來，真空腔室內會有均勻之電極區，由實驗數得知，其基板電流較強，亦即其濺射出的靶材離子量及氣體解離量較多。此濺鍍系統可產生四個電漿區如圖 8 所示，因此基板、濺鍍出之靶材粒子及反應氣體都會在電漿籠罩中，所以此系統有極佳之反應能力，由於此系統有極佳之反應能力所以可避免通入過多反應氣體造成靶面毒化、電漿不穩，除此之外因反應濺鍍可在過度態或金屬態即可完全反應，可大大提升濺鍍產率。

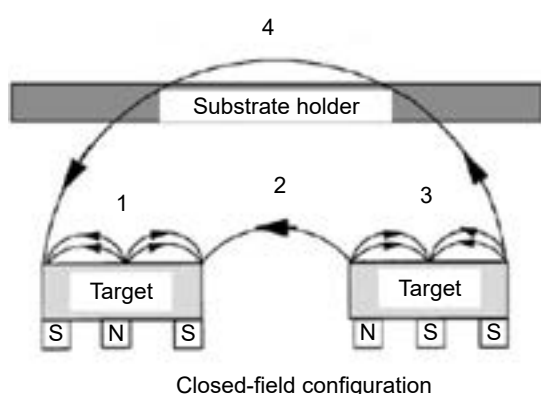


圖 8. 儀科中心所開發封閉式電漿濺鍍系統。

高功率脈衝電漿濺射 (high power impulse magnetron sputtering, HIPIMS) 鍍膜技術⁽¹¹⁻¹³⁾，其系統如圖 9 所示，於原本的直流濺鍍系統的直流電源上加裝脈衝控制器，在數百微秒內提供高功率密度脈衝於靶材 (幾 kW/cm^2)，基材上產生的離子電流密度可高出 dcMS 兩個數量級⁽¹¹⁾，如圖 10 所示。藉由調控脈衝電源的中斷時間 (off time)，於低工作週率 (duty cycle) 運作 ($< 10\%$) 及低脈衝頻率 ($< 10 \text{ kHz}$) 使平均功率密度遠低於峰值功率密度，近似於一般 dcMS ($\sim \text{W}/\text{cm}^2$)，而電漿密度則提昇至 $10^{18}/\text{m}^3$ 以上，相較 dcMS 的電漿密度 ($10^{14} - 10^{16}/\text{m}^3$) 約高出 100–10000 倍左右，其靶材的游離率更高達 70% 以上。藉由此高密度電漿對沉積中的薄膜進行離子轟擊，除了可降低基材的溫度外，也可提高薄膜緻密度、附著力，此系統非常適合應用於硬膜、及高品質的光學膜^(9, 13-17)，是非常值得深入研究的技術。

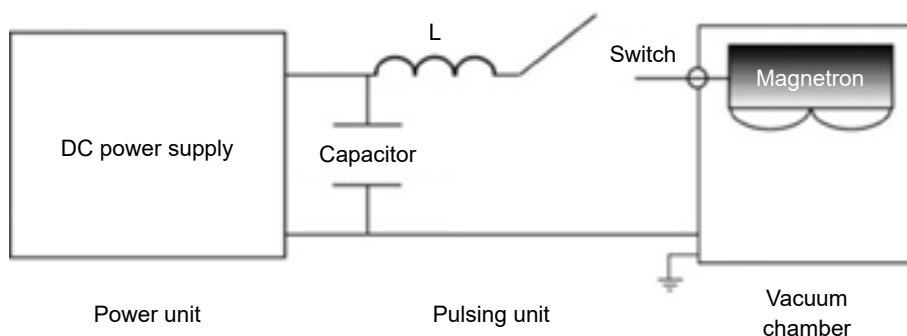


圖 9. 高功率脈衝電漿濺射之脈衝電源配置圖。

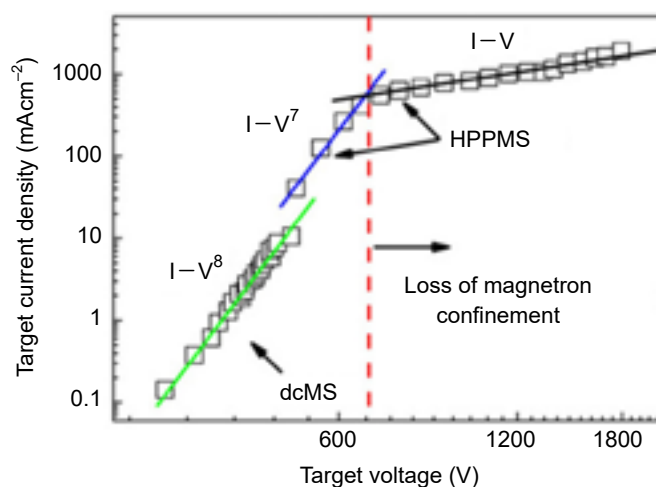


圖 10. HIPIMS 和傳統 dcMS 濺鍍之靶材電流密度分佈圖。

儀科中心藉由整合封閉式磁控濺鍍系統及高功率脈衝濺鍍技術，如圖 11 所示，除了可降低反應溫度外，也可提高薄膜緻密度、附著力，此系統應用於製鍍高透光性、高硬度之透明硬膜，經實驗證明此透明硬膜之折射率是所有鍍膜系統製鍍中最高的，硬度也是所有鍍膜系統製鍍中最高的，研究中也藉由摻雜其他元素來提高穿透率，最後引進光學薄膜之理論，製鍍多層膜高透光硬膜，以應用於各種光學元件。



圖 11. 封閉式高能磁控濺鍍系統，中華民國發明專利 I615494⁽¹⁸⁾。

三、光學硬膜之開發

氮化矽薄膜擁有良好的光電性能、機械性質和化學穩定性，因此廣泛用於微機電製程及光電產品上，例如取代傳統的二氧化矽成為 MOSFET 的閘極介電層，太陽能板上之抗反射膜，可撓曲基板上的阻水阻氣層，近年來氮化矽薄膜有新的應用方向，如折射率漸變、及紅外區光學薄膜之應用，另一方面則是由於觸控螢幕，及智慧型建築玻璃之大量使用而當作他們的透明保護膜⁽¹⁹⁻²²⁾，儀科中心也投入人力物力進行此研究，目前已有一些研究成果⁽²³⁻³³⁾，首先以非平衡濺鍍槍，鍍製氮化矽薄膜，非平衡濺鍍槍之特性參數 G 可由下式來表示。

$$G = Z_0 / (2R)$$

R 為濺鍍蝕刻環之半徑， Z_0 為濺鍍槍中心點上方磁場為零的高度，如圖 12 所示，經實驗證明氮化矽在較小得 G 值下有較高的穿透率，如圖 13 所示，因在非平衡磁控濺鍍中，電子除了被拘束在靶才表面外，還會延伸到基板上，因此反應性氣體在此磁力場延伸下會被大量解離，因此所鍍出薄膜之化合比會比傳統平衡磁控濺鍍更好。

儀科中心整合高功率脈衝電漿濺射鍍膜技術及封閉式電漿濺鍍系統，利用此系統極佳之反應能力及成膜能量，可大幅提升濺鍍產率及製程穩定性，可降低製程反應溫度，提高薄膜緻密度、附著力，經實驗證實利用此系統鍍製氮化矽薄膜，其可見光折射率皆大於其它製程所鍍製之薄膜，結果如圖 14 所示。

圖 15 為氮化矽在近紅外及中紅外的穿透光譜，通常使用電漿輔助化學氣相沉積法或化學氣相沉積法，在 4566 nm (Si-H 鍵) 和 2976 nm (N-H 鍵)⁽²³⁾ 都會有明顯的吸收帶，由圖中看來並無明顯的吸收，此外氮化矽光譜在二分之一光學厚度下其值和基板穿透光譜幾乎一樣，也說明氮化矽薄膜在近紅外及中紅外幾乎無吸收，且膜質製密，經包絡法分析其在 2–6 μm 的消光系數皆小於 1×10^{-4} ，圖 16 為氮化矽在近紅外及中紅外的折射率，其折射率在

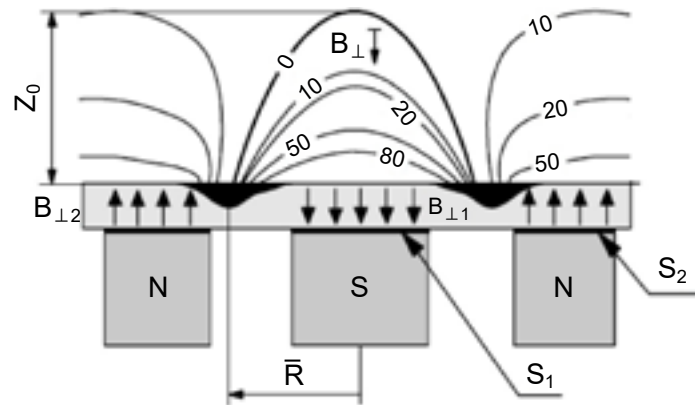


圖 12. 非平衡濺鍍槍之特性參數 G 值定義。

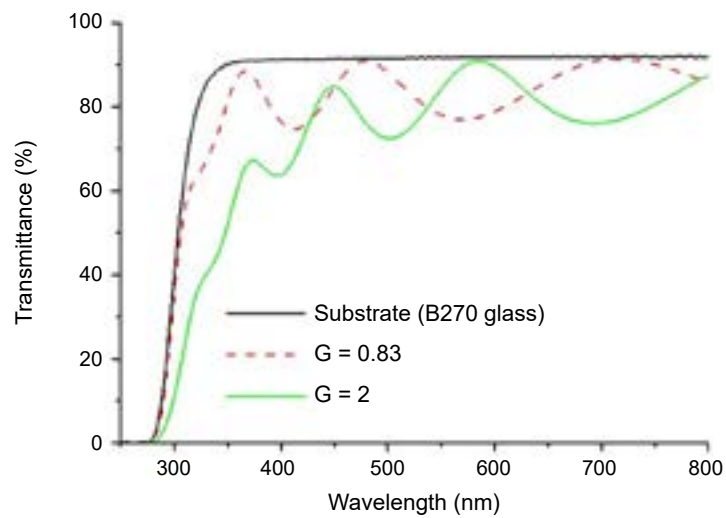


圖 13. 不同非平衡特性參數 G 值下，氮化矽之穿透光譜。

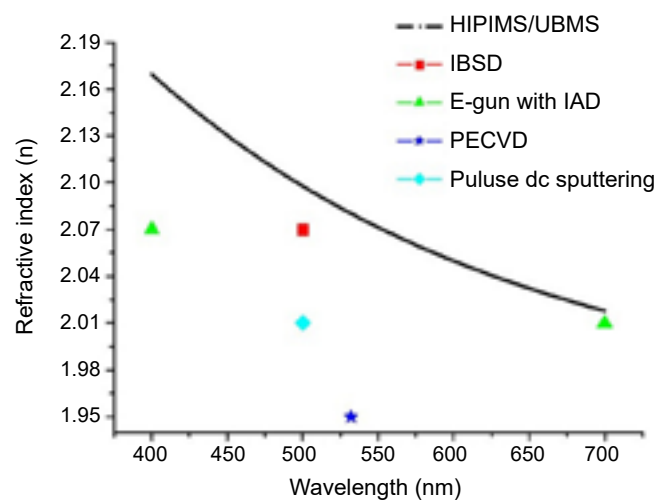


圖 14. 不同鍍膜技術下，氮化矽之折射率。

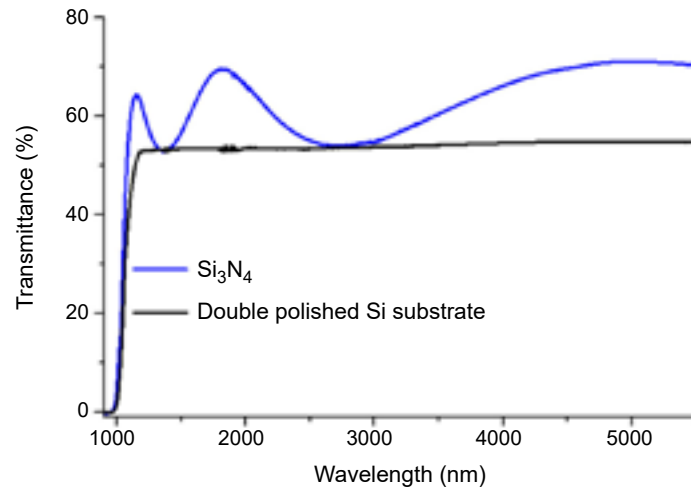


圖 15. 氮化矽在近紅外及中紅外的穿透光譜。

2.0 至 1.83 之間，由於氮化矽在近紅外及中紅外有極佳的光學及機械性質，因此本研究群以雙面拋光矽為基板，雙面各鍍製 4 層抗反射膜，及膜結構為，空氣 / Si₃N₄ / SiO₂ / Si / SiO₂ / Si 基板 / SiO₂ / Si / SiO₂ / Si₃N₄ / 空氣，其中 SiO₂ 為附著層 Si₃N₄ 為保護層，圖 17 為其穿透光譜，在 3200–4800 nm 的平均穿透率為 99.0%，其在波長 4200 nm 有最高穿透 99.97%。

為了使此製程有更廣的應用，以封閉式高功率脈衝濺鍍系統鍍製氮氧化矽薄膜，並檢測其在深紫外及可見光之特性，圖 18 為以不同氧氣量鍍製氮氧化矽薄膜於石英基板上，在通入 2.2 sccm 氧氣時，波長 215 nm 穿透率由 13.6% 上升至 88.9%，圖 19 為通入氧氣 2.2 sccm 時鍍製氮氧化矽薄膜於石英基板上的折射率及消光係數，折射率隨著氧氣增加而減少，在通入 2.2 sccm 氧氣可得到薄膜在波長 250 nm 1.68 的折射率，且其消光係數在 250 nm 至 700 nm 都小於 1×10^{-3} 。

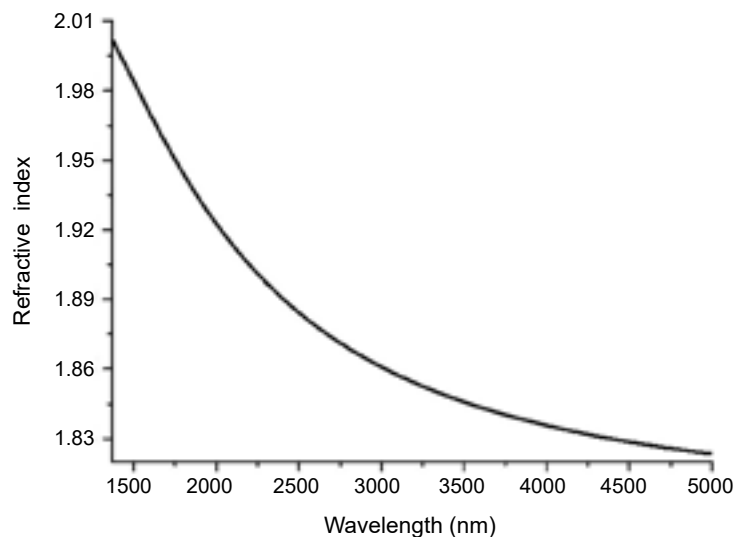


圖 16. 氮化矽在近紅外及中紅外的折射率。

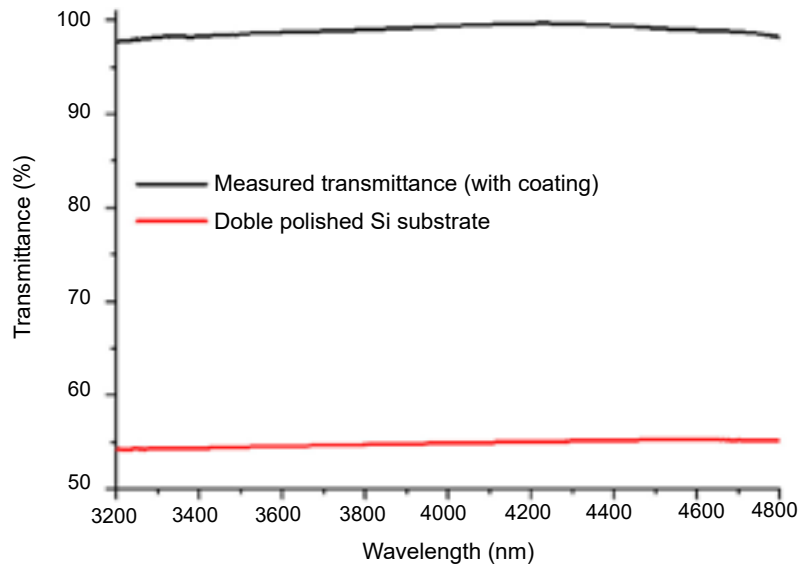


圖 17. 以雙面拋光矽為基板，雙面各鍍製 4 層抗反射膜的光譜圖。

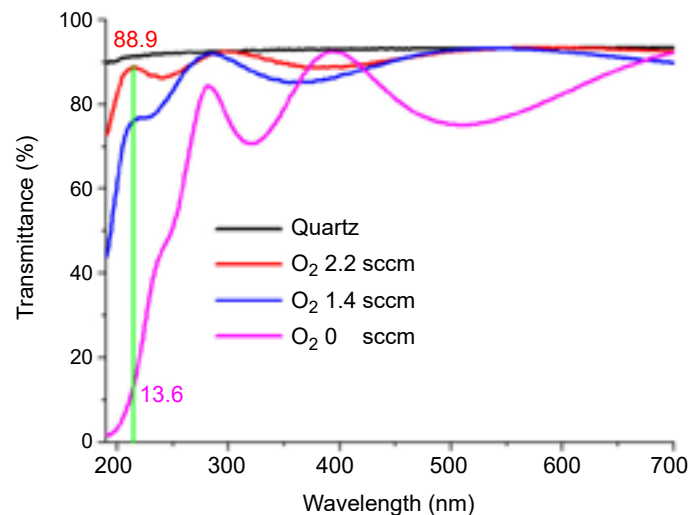


圖 18. 通入不同氧氣時氮氧化矽在深紫外及可見光的穿透光譜。

圖 20 為在兩面石英基板上鍍製 3 層抗反射膜，其膜結構為空氣 / AlF_3 / SiO_xN_y (O_2 2.2 sccm) / AlF_3 / 石英基板 / AlF_3 / SiO_xN_y (O_2 2.2 sccm) / AlF_3 / 空氣，可在波長 248 nm 得到穿透率 99.2%。圖 21 為其以電子顯微鏡拍攝之剖面結構，其膜相關厚度為石英基板 / AlF_3 (50.4 nm) / SiO_xN_y (17.6 nm) / AlF_3 (59.2 nm) / 空氣，此外薄膜致密無明顯結構。

為了增加氮氧化矽薄膜的硬度，以 350 °C 製程溫度鍍製氮氧化矽薄膜，並以不同充氧量分析其在可見光的光學和機械特性，及結果如圖 22 所示，在通入氧氣 3 sccm 時其可見平均穿透率由 83.2% 上升至 88.6%，光譜在二分之一光學厚度下其值和基板穿透光譜幾乎一樣，也說明此氮氧化矽薄膜在可見光幾乎無吸收，且膜質緻密，圖 23 為氮氧化矽薄膜在不同通氧量下其折射率與硬度的結果，折射率隨著氧氣的增加而減少，此因為隨著氧氣的增加氮氧化矽薄膜趨向氧化矽薄膜，而所有氮氧化矽薄膜的硬度都大於 19 GPa，當不通氧時

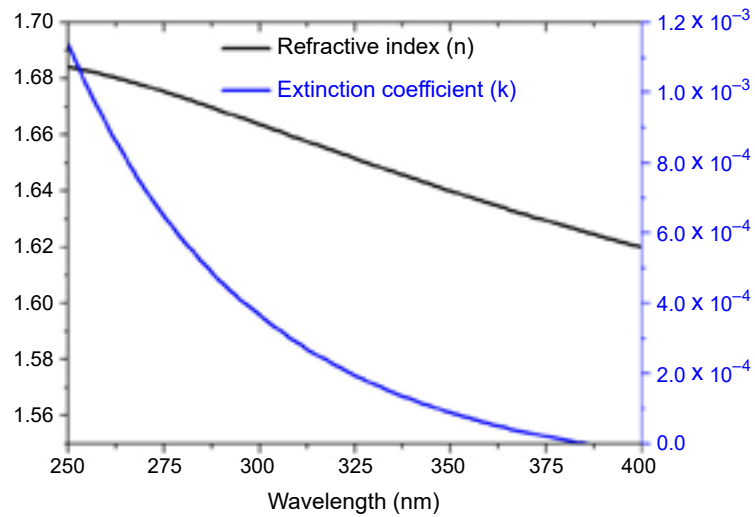


圖 19. 通入氧氣 2.2 sccm 時氮氧化矽在深紫外及可見光的折射率。

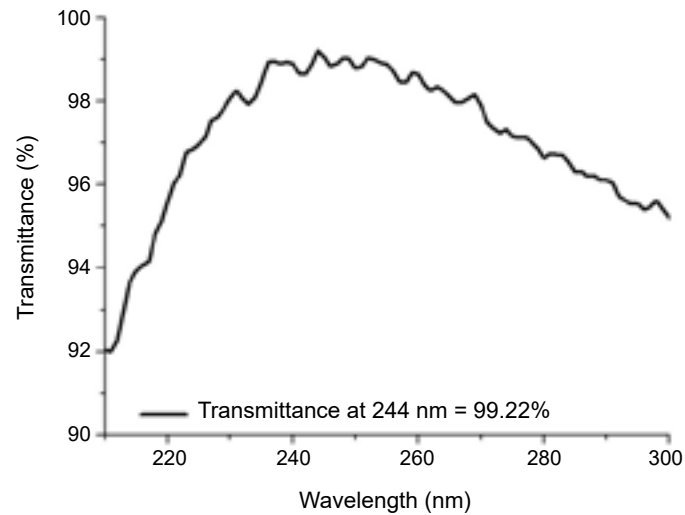


圖 20. 在兩面石英基板上鍍製 3 層抗反射膜。

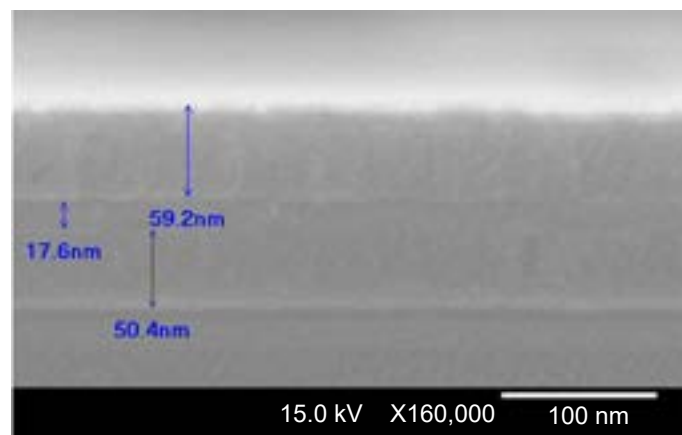


圖 21. 以電子顯微鏡拍攝之抗反射膜剖面結構。

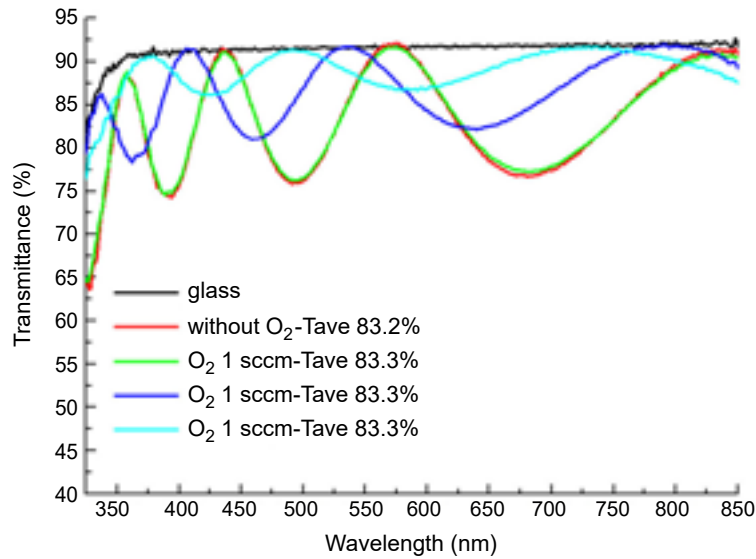


圖 22. 製程溫度 350 °C 及以不同充氧量下之氮氧化矽薄膜光譜圖。

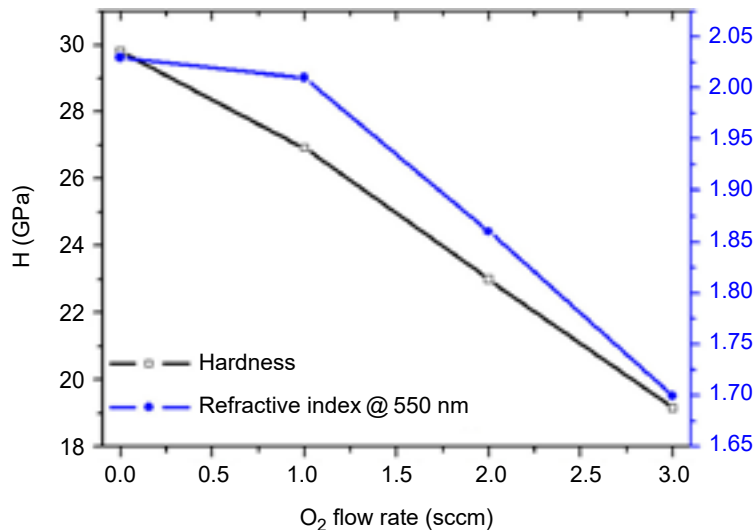


圖 23. 製程溫度 350 °C 及以不同充氧量下之氮氧化矽薄膜硬度和折射率。

硬度可達 30 GPa，而隨著氧氣增加硬度也跟著減少，圖 24 為氮化矽薄膜的 X 光低掠角繞射圖，圖中無明顯繞射峰，由此可知薄膜為非晶結構，和傳統濺鍍比較，氮化矽薄膜的硬度為 13.5–19.7 GPa，這結果說明氮化矽薄膜的高硬度，應是封閉式高功率脈衝濺鍍系統鍍製出高堆積密度的薄膜所致。圖 25 為多層膜抗反射膜之穿透光譜，其結構為 6 層透明硬膜/玻璃基板/4 層 AR coating (藍色曲線)，而這 6 層透明硬膜的結構為玻璃 / SiO₂/ SiO_xN_y (O₂ 1.5 sccm) / Si₃N₄/ SiO_xN_y (O₂ 1.5 sccm) / Si₃N₄/ SiO_xN_y (O₂ 1.5 sccm) / Air。其中 50 nm SiO₂ 為附著層，而另一面 4 層抗反射膜之結構為玻璃 / Nb₂O₅ / SiO₂ / Nb₂O₅ / SiO₂ / 空氣，最終透明硬膜的硬度可達 21 GPa 而可見光平均穿透率可達 96.0%。圖 26 為透明硬膜的剖面結構和其原子力顯微鏡表面影像圖，薄膜為非晶結構且非常致密，其相關厚度為玻璃 / SiO₂ (47.8 nm) / SiO_xN_y (63.7 nm) / Si₃N₄ (94.7 nm) / SiO_xN_y (130.3 nm) / Si₃N₄ (60.9 nm) / SiO_xN_y (O₂ 76.9 nm) /

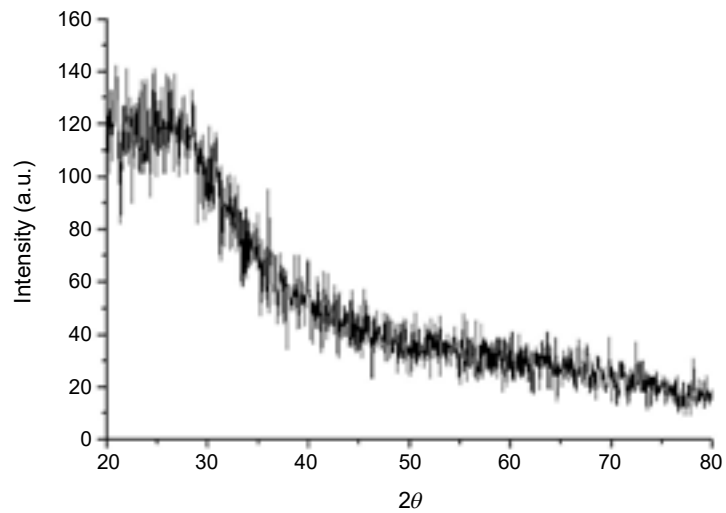


圖 24. 製程溫度 350 °C 下之氮化矽薄膜 X 光低角繞射圖。

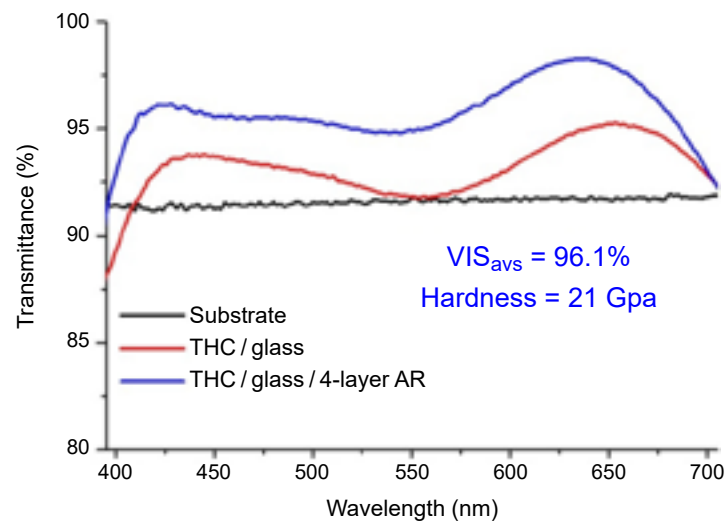


圖 25. 多層膜抗反射膜之穿透光譜。

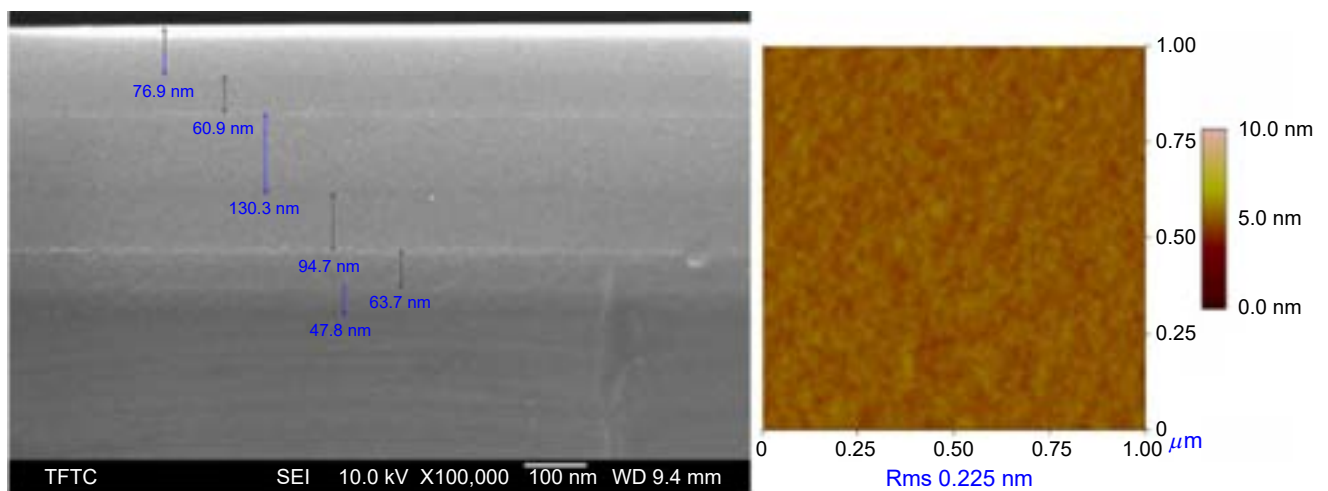


圖26. 透明硬膜的剖面結構和其原子力顯微鏡表面影像圖。

空氣，由表面粗糙度得知，表面非常平坦其粗糙度為 0.225 nm，和傳統濺鍍比較，傳統濺鍍所鍍出的多層抗反射膜，硬度為 13.6 GPa 粗糙度為 0.97 nm，得知封閉式高功率脈衝濺鍍系統所鍍出來的機械性質遠高於傳統濺鍍。

四、結論

儀科中心開發封閉式電漿濺鍍系統及高能濺鍍電漿系統，藉由整合此兩項技術開發出封閉式高能脈衝濺鍍系統，改進反應濺鍍化合物薄膜時反應不完全所造成的吸收，此系統也可增加成膜能量以提高薄膜緻密性，進而研發出一具有高機械及光學品質的新型濺鍍方法，並應用此新型濺鍍技術鍍製高硬度光學薄膜，此系統可鍍出中紅外光 3200–4800 nm 的平均穿透率為 99.0% 的光學薄膜，在深紫外波段可鍍出波長 248 nm 穿透率 99.2% 的光學薄膜，而在可見光可鍍出平均穿透率 96%，硬度 21 GPa，表面粗糙度為 0.225 nm 的光學硬膜，和傳統濺鍍比較，傳統濺鍍所鍍出的多層抗反射膜，硬度為 13.6 GPa 粗糙度為 0.97 nm，得知封閉式高功率脈衝濺鍍系統所鍍出來的機械性質遠高於傳統濺鍍，儀科中心所開發之封閉高能濺鍍系統，非常適合應用於當今的光學產業。

參考文獻

1. 杜正恭, 詹佑晨, 科儀新知, **85**, 23 (2011).
2. P. J. Kelly and R. D. Arnell, *Vacuum* **56**, 159 (2000).
3. I. V. Sivadkovski, D. A. Golosov, and S. M. Zavatskiy, *Vacuum* **68**, 283 (2002).
4. J. J. Olaya, S. E. Rodil, and S. Muhl, *Thin Solid Films*, **516**, 8319 (2008).
5. G.C.B. Clarke, P.J. Kelly, J.W. Bradley, *Surface & Coatings Technology*, **200**, 1341 (2005).
6. Ho-Kyun Park, Jin-A Jeong, Yong-Seok Park, Han-Ki Kim, Woon-Jo Cho, *Thin Solid Films*, **517**, 5563 (2009).
7. Takayuki Iseki, *Vacuum*, **80**, 662 (2006).
8. Mu Zongxin, Li Guoqing, Che Deliang, Huang Kaiyu, Liu Cui, *Surface & Coatings Technology*, **193**, 46 (2005).
9. Bo-Huei Liao and Chien-Nan Hsiao, *Applied Optics*, **53** (4), A377 (2014).
10. 廖博輝, 蕭健男, 磁控濺鍍槍裝置, 中華民國發明專利 1408480.
11. K. Sarakinos, J. Alami, S. Konstantinidis, *Surface & Coatings Technology*, **204**, 1661 (2010).
12. J. Bohlmark, M. Lattemann, J.T. Gudmundsson, A.P. Ehasarian, Y. Aranda Gonzalvo, N. Brenning, U. Helmersson, *Thin Solid Films*, **515**, 1522 (2006).
13. André Anders, *Surface & Coatings Technology*, **205**, S1 (2011).
14. Y. P. Purandare, A. P. Ehasarian, and P. Eh. Hovsepian, *Journal of Vacuum Science & Technology A*, **26**, 288 (2008).
15. J. Paulitsch, P.H. Mayrhofer, W.-D. Münz, M. Schenkel, *Thin Solid Films*, **517**, 1239 (2008).
16. P.Eh. Hovsepian, A.P. Ehasarian, A. Deeming, C. Schimpf, *Vacuum*, **82**, 1312 (2008).
17. P.Eh. Hovsepian, C. Reinhard, A.P. Ehasarian, *Surface and Coatings Technology*, **201**, 4105 (2006).
18. 廖博輝, 蕭銘華, 蕭健男, 陳昇暉, 陳日開, 鍍製光學硬膜之封閉式高能磁控濺鍍裝置及其製造方法, 中華民國發明專利 I615494.
19. P.Eh. Hovsepian, A.P. Ehasarian, U. Ratayski, *Surface and Coatings Technology*, **203** 1237 (2009).
20. Giuseppe Cataldo, James A. Beall, Hsiao-Mei Cho, Brendan McAndrew, Michael D. Niemack, and Edward J. Wollack, *Optics Letters*, **37**, 4200 (2012).
21. Shih-Liang Ku, Cheng-Chung Lee, *Optical Materials*, **32**, 956 (2010).
22. M. Vila, D. Ca'ceres and C. Prieto, *Journal of Applied Physics*, **94** (12), 7869 (2003).
23. Bo-Huei Liao, Chien-Nan Hsiao, *Applied Optics*, **53** (4), A377 (2014).
24. Bo-Huei Liao, C.N. Hsiao, C.C. Lee, 2014 AVS, Baltimore America.
25. Bo-Huei Liao, Chien-Nan Hsiao, Optical Interference Coatings, Whistler, British Columbia, Canada (2013).
26. Bo-Huei Liao, Chien-Nan Hsiao, Ming-Hua Shiao, and Cheng-Chung Jaing, 2014 VASSCAA-7, Hsinchu, Taiwan.

27. Bo-Huei Liao, Chien-Nan Hsiao, Ming-Hua Hsiao, Sheng-Hui Chen, *Applied Optics*, **59** (5), A176 (2020).
28. Bo-Huei Liao, Chien-Nan Hsiao, and Cheng-Chung Lee, *Optical Materials Express*, **6** (5) 1506 (2016).
29. Zih-Ying Yang, Yi-Hsun Chen, Bo-Huei Liao, and Kuo-Ping Chen, *Optical Materials Express*, **6** (2) 540 (2016).
30. Bo-Huei Liao, Chien-Nan Hsiao, Ming-Hua Shiao, Shih-Hao Chan, Sheng-Hui Chen and Sheng-De Weng, 2019 Optics Interference Coatings Conference.
31. Bo-Huei Liao and Chien-Nan Hsiao, the 14th International Symposium on Sputtering and Plasma Processes, ISSP.
32. Bo-Huei Liao, Chien-Nan Hsiao, Cheng-Chung Lee, 2016 Optical Interference Coatings (OIC), Loews Ventana Canyon in Tucson, Arizona, USA.
33. Bohuei Liao, Chien-Nan Hsiao, Ming-Hua Shiao, Sheng-Hui Chen, 2016 Optical Interference Coatings (OIC), Loews Ventana Canyon in Tucson, Arizona, USA.

作者簡介

廖博輝先生為國立中央大學光電科學研究所博士，現為國家實驗研究院台灣儀器科技研究中心副研究員。

Bo-Huei Liao received his Ph.D. in Department of Optics and Photonics from National Central University. He is currently an associate researcher at Taiwan Instrument Research Institute, NARLabs.

蕭健男先生為台灣大學材料科學與工程學博士，現為國家實驗研究院台灣儀器科技研究中心研究員兼任真空鍍膜與光學元件組組長。

Chien-Nan Hsiao received his Ph.D. in Materials Science and Engineering from National Taiwan University. He is currently a researcher and director of Vacuum & Optical Components Division at Taiwan Instrument Research Institute, NARLabs.

蕭銘華先生為國立中興大學材料科學與工程學博士，現為國家實驗研究院台灣儀器科技研究中心研究員暨生醫平台與育成組組長。

Ming-Hua Shiao received his Ph.D. in Material Science and Engineering from National Chung Hsing University. He is currently a researcher and director of Biomedical Platform and Incubation Services Division at Taiwan Instrument Research Institute, NARLabs.

林郁洧先生為國立清華大學工程與系統科學博士，現為國家實驗研究院台灣儀器科技研究中心研究員暨智慧機械與製造組組長。

Yu-Wei Lin received his Ph.D. in Engineering and System Science from National Tsing Hua University. He is currently a researcher and director of Intelligent Machining Division at Taiwan Instrument Research Institute, NARLabs.

陳昇暉先生為國立中央大學光電科學研究所博士，現為國立中央大學光電科學與工程學系教授。

Sheng-Hui Chen received his Ph.D. in Department of Optics and Photonics from National Central University. He is currently a professor in Department of Optics and Photonics at National Central University.

電漿氮化法製備超薄氮化矽緩衝層於 InN 奈米柱成長之研究

Study of InN Nanocolumns on Ultra-thin Si_3N_4 Buffer Layer by RF Plasma Nitridation

陳維鈞、余東原

Wei-Chun Chen, Tung-Yuan Yu

氮化銦在近年來被量測出具有高載子遷移率 ($\sim 3500 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$) 與約 0.65 eV 之能隙，若是摻雜鋁或鎵元素，則可調整其波長落於 0.65–6.2 eV 之間，因此氮化銦在紅外光區之高效率光電元件中是相當有潛力的材料。然而，由於 InN 熱裂解溫度較低 ($< 600^\circ\text{C}$) 且無適合之基板，因此較難製備出高品質之 InN 薄膜，本研究透過電漿製程對 Si 基板表面進行氮化後，再以電漿輔助金屬有機分子束磊晶系統在不同基板溫度下進行 InN 成長，最後利用先進之分析技術探討氮化 Si_3N_4 與 InN/氮化 Si_3N_4 的微結構、界面探討其物理與化學特性。由實驗結果顯示，當 Si_3N_4 氮化條件 N_2 於 1.2 sccm、氮化時間為 60 min 時，可得到均勻且部分連續之結晶態 Si_3N_4 薄膜，其厚度約為 5 nm；XRD 與 TEM 結果顯示， 520°C 所成長之 InN 具有相對較佳的結晶品質，並且確認晶體是沿著 [0001] 方向堆疊成長的六方纖鋅礦結構，由 SEM 觀察表面形貌發現，InN 呈現六方尖錐狀的奈米柱結構並且部分晶柱成長時與基板方向產生偏差；同時透過 XPS 量測結果亦表明此為接近化學劑量比之 InN/ Si_3N_4 。

InN is a potential material for various devices such as infrared light emitters and high efficiency optoelectronic device because of it is high mobility ($\sim 3500 \text{ cm}^2/\text{v}\cdot\text{s}$) and narrow band gap of 0.65–0.7 eV. Also, Al, Ga-doped InN alloys has band gap of wide range in the 0.65–6.2 eV. However, the InN is difficult to grow high-crystalline-quality InN owing to its low dissociation temperature and the lack of lattice-matched substrates. Therefore, the various properties of InN films have not been fully confirmed. In the study, the Si_xN_y thin films was grown on surface of Si substrate for nitridation by RF- N_2 plasma exposure. And then the InN nanocolumns were prepared on nitrided $\text{Si}_x\text{N}_y/\text{Si}(111)$ via radio-frequency (RF) metal-organic molecular beam epitaxy (MOMBE) with various substrate temperatures. We discussed the effect of various condition on the chemical and structural properties of Si_xN_y ultra-thin film and InN nanocolumns. The surface and interface chemical composition and surface morphology are investigated by using transmission electron microscope (TEM), ellipsometer, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and atomic force microscopy (AFM). TEM image indicated that the Si_xN_y film shows relatively surface of smooth with 1 sccm N_2 and 300 W of RF power. Based on X-ray diffraction analysis, highly $\langle 0001 \rangle$ -oriented hexagonal InN nanocolumns were grown on the nitride Si(111) substrates. Transmission electron microscopy analysis indicated that the InN nanocolumns were single-

phase wurtzite crystals having preferred orientations along the c-axis. SEM images show that the deviation angle of InN nanocolumns was measured to evaluate the alignment of arrays. Also, the XPS results indicated that the InN/Si_xN_y were measured at nearly chemical stoichiometric.

一、前言

半導體與光電科技日益變化，對於光電元件的要求也隨之提高，目前的 3C 產品除了精緻化與多功能外，還需要具備體積輕薄等特點，因此科學家們極力地發展新技術以提升光電科技，讓人們享受到智慧科技的新世代。隨著應用光源從紫外光到可見光，近年來已逐步延伸至紅／近紅外光，由於紅外光光電元件逐漸受到 3C 產品的重視 (如虹膜辨識光源與虛擬實境裝置等)，然而高效率的光電元件仍須仰賴具備高品質的光電材料與製程。目前 III-nitride 半導體材料因具有高發光效率、優越之物理與化學穩定性及可調變波長等優點，因此被廣泛地應用於光電元件中。同時依材料系統大致上可區分為太陽能電池 (solar cell) 與發光二極體 (light emitting diodes, LEDs) 兩大類。然而目前 LED 漸往高功率、高流明發展；而太陽能電池則以追求高光電轉換效率為主，儘管如此，高效率之光電元件仍被取決於材料結構品質之優劣。高品質之材料結構可有效提升光電元件之發光效率與生命週期，雖然 III-nitride 半導體材料應用於光電元件的技術有顯著進展，但目前仍有許多懸而未決的問題，特別是 III 族氮化物中研究報導較少的 InN-based 材料。InN 材料是在 III-nitride 半導體中具有最小能隙的氮化物材料。其晶體結構為六方晶系纖鋅礦結構 (wurtzite)，空間群為 P6₃mc，其晶格參數 $a = 3.54 \text{ \AA}$ ， $c = 5.706 \text{ \AA}$ 。InN 之纖鋅礦結構是由 In 原子與 N 原子沿 c 軸方向交互堆疊，一般通常...ABAB...表示。因其具有相當優越的光電特性與前瞻性等優點，是雷射二極體、高頻電晶體及太陽能電池等光電元件的應用上具有發展潛力⁽¹⁾，若經過 Al 摻雜後即可調變能隙為 $6.2 - 0.67 \text{ eV}$ ，是紅光至紅外光的光電元件的理想材料 (特別在臉部與虹膜辨識、心跳血氧感測、虛擬實境 (virtual reality, VR)、車用感測等領域)，但受限於它本身物理與化學特性 (低熱裂解溫度) 的限制，無法以一般磊晶製程成長，故限制了 InN-based 材料的發展。因此成長高品質、低缺陷密度 ($< 10^9 \text{ cm}^{-2}$) 之 InN-based 磊晶薄膜是對於 III-nitride 族光電元件的效率與生命週期是極重要的一環，也是相當值得投入研究的題目。然而，目前氮化物磊晶多數以單晶氧化鋁 (Al₂O₃) 與單晶矽 (Silicon) 為主，當材料直接沉積在單晶基板上，除了會受限於沉積材料自身之物理、化學特性與磊晶方式等因素，亦會因為兩者的晶格與熱膨脹不匹配率產生高密度的缺陷 ($\sim 10^9 \text{ cm}^{-2}$)，進而使元件產生漏電流與光電轉換效率不彰，然而目前改善方式主要是引入各式緩衝層降低兩者間晶格不匹配度，以提升磊晶品質。另一方面，雖然高品質的 InN 薄膜材料可以藉由磊晶成長與緩衝層引入的方式獲得，但仍因無適合之磊晶基板，因此無法避免因薄膜與基板間的晶格與熱膨脹係數不同而造成的晶體缺陷，使得在發展相關元件受到限制，因此如何降低 InN-based 材料缺陷密度以提高光電元件效率是目前極需要被解決的問題。由於 Si 是目前半導體中最常使用的基板材料，熱傳導能力與晶格不匹配率都比 Al₂O₃ 有競爭力。以矽為主的氮化矽 (Si₃N₄) 是一個適合應用於 III 族氮化物磊晶製程中的緩衝層材料，與 InN 之間具有較小的晶格不匹配度 ($\sim 7\%$) (如圖 1)，氮化矽 (Silicon Nitride, Si₃N₄) 在微電子工業中經常作為擴散阻擋層、保護層、閘極介電層、穿隧介電層...等，屬於高應用價值材料。此外，透過文獻可知，InN 可以磊晶成長在以 Si₃N₄ 為緩衝層的 Si(111) 基材上⁽²⁾。

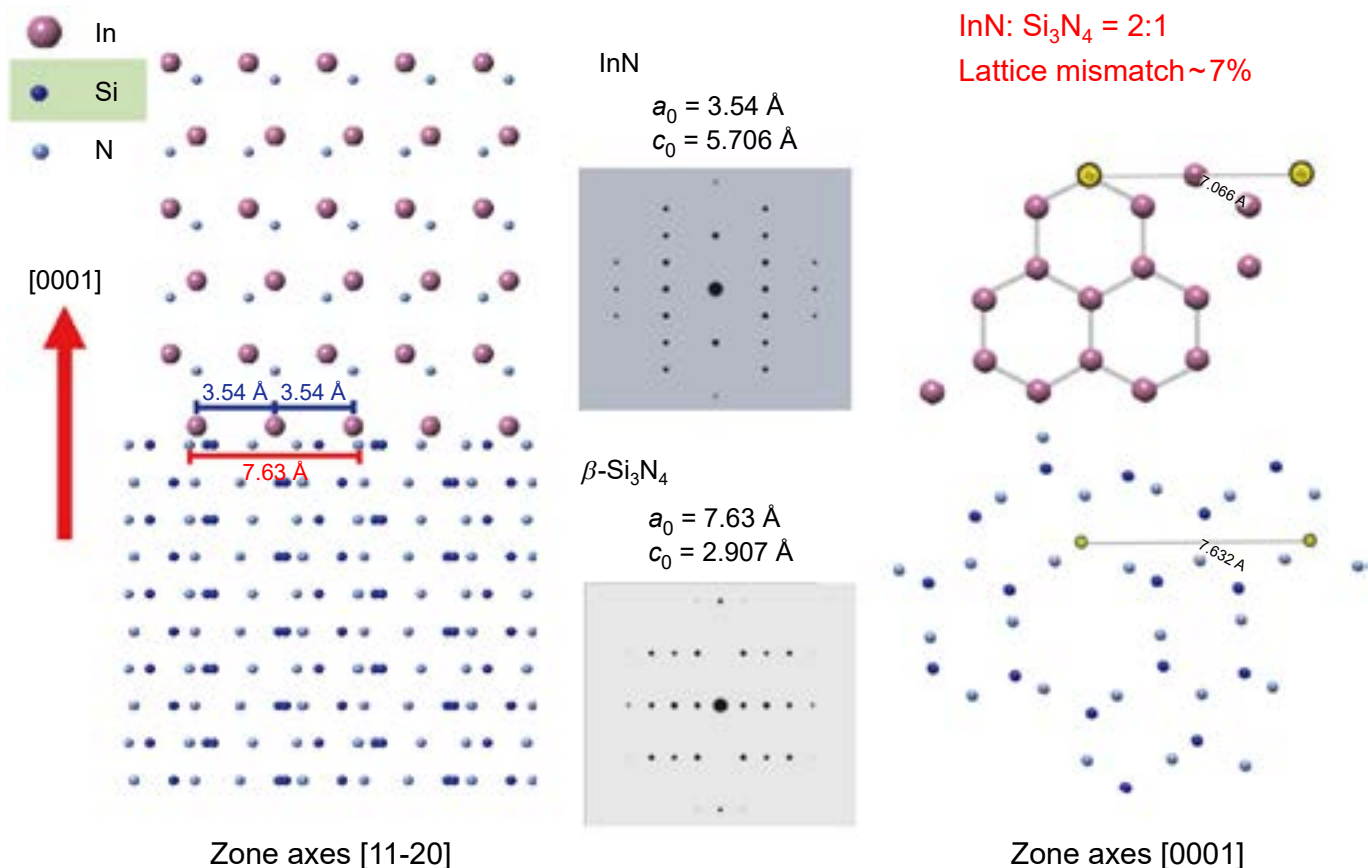


圖 1. InN 與 Si_3N_4 於不同方向之原子結構圖。

$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 結構屬於六方晶系 (hexagonal crystal system)，空間群 (space group) 為 P6/m，單位晶格是由數個以 Si 原子為中心的 Si_3N_4 四面體所組成，每個 N 原子共用三個 Si 原子。 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 的晶格常數 (lattice constant)， $a = 0.761 \text{ nm}$ 、 $c = 0.291 \text{ nm}$ ；晶格內的組成為 Si_6N_8 ，意即單位晶格內共含六個 Si_3N_4 四面體，且 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 在基平面上為重複的 ABAB 層狀排列，每一原子層包含三個 SiN_4 四面體，然而， Si_3N_4 生成方式主要是透過氣、液與固相法，根據不同狀態的 Si 與氣相的 N_2 的氮化反應方式可生成不同相的 Si_3N_4 ，由於不同反應途徑間的差異會直接表現在產物的形貌上，經由氣相間的化學反應而後沉積的製程，被稱為化學氣相沉積法 (chemical vapor deposition, CVD)，這類藉由氣相與氣相間 (vapor-vapor) 反應後沉積的生成物多為一維結構，如線狀、棒狀、帶狀與螺旋彈簧狀等；經由氣-液相 (vapor-liquid) 與氣-固相間 (vapor-solid) 直接氮化反應 (direct nitridation) 則需透過兩相接觸的介面 (interface) 來發生反應，因此易於反應界面間結晶形成二維、三維的結晶結構。有研究指出，參與氮化反應的 Si 若為氣相，則反應生成 α -相的 Si_3N_4 ，而液相或固相的 Si 進行氮化反應則較有機率得到 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ ⁽³⁾。

早期的氮化處理是將金屬材料暴露在大量含氮氣的氣氛下進行表面化學反應，使其形成一層表面氮化層，進而提升了基材表面硬度、耐磨耗、耐疲勞、耐腐蝕等機械性質⁽⁴⁾。但是該製程方式的生產週期太長，並且會在表面形成脆性薄層，容易在使用時剝落，其後發展出的液體氮化法則雖然改善了氣體氮化法的缺點，不過所使用的液體會造成嚴重的公害問題。

而近年來發展出利用電漿製程進行材料表面氮化，該製程具備反應時間短與優於傳統製程的效率，除了可以降低能源的損耗外，且無公害問題的產生，大大的改善了氣體氮化法及液體氮化法的缺點。由於電漿具有許多特性，例如：高密度氣體離化率、離子能量大、降低材料反應溫度、較少的反應氣體限制等優點，因此近幾年中，利用電漿在半導體及光電領域中進行表面氮化已成為主要的方法之一。由於透過電漿進行表面氮化應用於磊晶製程中，主要是在高溫下透過氮氣電漿、微波電漿⁽⁵⁾ 或氮混合氣體⁽⁶⁾ 或氨氣 (NH₃)⁽⁷⁾ 讓基板表面形成一層極薄之氮化物磊晶層，進而減緩薄膜與基板間之晶格不匹配率。Konuma 等人在 1997 年的研究報告中指出微波電漿 (2.45 GHz) 可有效的產生許多氮離子，並利用氫氣和氮氣的混合氣體提高氮氣的碰撞解離機率以產生更多的活化氮，同時在電漿環境下可使基板溫度增加，使材料表面處的氮離子因溫度及動能給予的能量，於材料表面進行反應，造成氮化的效果。另外為避免氧化還原反應，實驗中通入少許氫氣參與反應，將製程環境中的氧氣反應形成副產物後帶走以降低氧化的程度，另外在文獻中有提到當提高氫氣的比例時會造成溫度的升高，且在不通入氫氣和通氫氣的比較上，通入氫氣有助氮化反應的產生⁽⁸⁾。利用氮氣電漿在 Si(111) 表面進行兩段式氮化製程 (900 °C 熱處理後進行氮化)，可以生長均勻超薄 (8 × 8) 的 β -Si₃N₄ 層，並且沒有表面缺陷和團簇。根據結果指出，低溫氮化所生成之非化學計量 Si_xN_y 顯示了大量的 Si 懸浮鍵 (dangle bond) 和沒有明顯的價帶，但是可以透過提高氮化溫度和短時間的真空氣熱處理得到改善。另一方面，透過不同氮化溫度下所生長之非化學計量 Si_xN_y 薄膜的形態演變，顯示了非化學計量 Si_xN_y 具有非常低的活化能，這使得 β -Si₃N₄ 超薄層可以在較低的基板溫度下使用 N₂-電漿直接生長，而無需後段熱處理製程。另外，Si(111) 表面結構亦會影響 Si₃N₄ 的生成。Yamabe 等人⁽⁹⁾ 在 2011 年的研究報告指出，氮氣電漿的條件會影響 Si 的表面結構，Si(111) 表面 (2aSi = 0.768 nm) 的 2 × 2 單元僅比 β -Si₃N₄ (0001) 晶胞 (a _{β -Si₃N₄} = 0.761 nm) 大 1.1%⁽¹⁰⁾。在 Si 上形成的 Si₃N₄ 膜通常是非晶 SiN_x。然而，通過在較高的基板溫度下退火，薄 SiN_x 非晶膜的固態反應可以形成一連續的 β -Si₃N₄/Si(111) 磊晶界面⁽¹¹⁾。

然而目前關於 InN 沉積於單晶 β -Si₃N₄ 的相關文獻仍然偏少，主要是在一般磊晶製程中較難形成結晶態的 Si₃N₄。直到近幾年 Feng 等人⁽¹²⁾ 在 2015 年的報告指出，Si 基板氮化對 InN 材料的表面形貌，取向和生長溫度有很大的影響，特別是當 SiN_x 為非晶態時，InN 容易形成一維結構 (奈米柱或奈米線)。並且從他們的實驗結果發現，在沒有氮化過程的 Si(111) 基板上，InN 奈米柱呈現了取向錯誤和傾斜。當 Si(111) 的氮化時間為 1 min 時，無法成長出 InN 奈米柱。然而，當氮化時間增加到 10 分鐘時，在最佳基板溫度與延長氮化時間時，便可得到 InN 奈米柱。當氮化時間增加，可使 InN 奈米柱的成長方向趨於一致，在光學性質上顯示出極佳的發光特性。Kumar 等人⁽¹³⁾ 利用高 N₂ 濃度的氮氣電漿進行了 Si(111) 的表面氮化後得到超薄單晶 β -Si₃N₄ 磊晶薄膜，並且搭配低溫 InN 緩衝層形成雙緩衝層結構 (Double layer)，其結晶品質優於未使用氮化製程的所成長的 InN 薄膜，並且可以得到光滑且平整的表面和良好的光學性能 (0.73 – 0.78 eV)。因此，透過電漿氮化製程可有效地於 Si 基板表面形成結晶 Si₃N₄ 薄膜，並可降低 InN 與 Si₃N₄ 之間晶格不匹配率，進而形成高品質 InN 晶體。而本研究透過自組裝之電漿輔助金屬有機分子束磊晶系統對 Si 基板進行 Si₃N₄ 氮化成長後接續在不同基板溫度下成長 InN 材料，並針對 Si₃N₄ 與 InN 薄膜進行晶體結構、光學與化學組態分析，藉此了解薄膜形成機制以及應用於 III 族氮化物磊晶製程之影響。

二、實驗流程

1. 電漿氮化與磊晶薄膜沉積系統架構

目前在 III-V 半導體前段磊晶製程的主要技術分別為分子束磊晶法 (MBE) 及有機金屬化學氣相沉積法 (MOCVD)，而量產技術則以 MOCVD 法為主，但在控制厚度上卻較為不易。而 MBE 具備多項優點，如良好的膜厚及組成控制，即時監控磊晶機制、高真空背景下可得高純度磊晶薄膜與原子尺度之平坦表面等，而本研究所使用的系統為自行設計組裝之電漿輔助分子束磊晶系統 (RF-Plasma assisted Metalorganic molecular beam epitaxy, RF-PAMOMBE)，此系統結合分子束磊晶系統 (MBE) 之超高真空系統、反射式高能電子繞射即時監控 (RHEED)、射頻電漿氮氣源 (RF plasma) 與金屬有機化學氣相沉積系統 (MOCVD) 之有機金屬源等部件所構成 (如圖 2)，另一方面，由於 MOCVD 在氮化物磊晶製程需以高溫裂解氨氣 (NH_3) 得到活化氮源，使得氮化物需處於高溫製程，因 InN 裂解溫度較低，因此 MOCVD 製程較不利於 InN 材料的成長，而 RF-MOMBE 透過電漿輔助製程，可大幅降低氮化物生長溫度，因此 RF-MOMBE 具備比 MOCVD 相對低溫之磊晶製程能力。在抽氣部分採用高真空渦輪分子幫浦，系統背景壓力可達 1×10^{-9} Torr，並且在氮氣電漿源及有機氣體皆通入腔體內的情況下，主腔體的真空度仍能保持在低於 3×10^{-5} Torr 的環境下，因此具備高沉積速率、高真空背景與低溫磊晶等優點。另外，磊晶基板的支撐座，是一可穩定控制基板加熱溫度及精細調整位置的承載模組，以配合由輸送腔體將基板傳送至主腔體的基板支撐座時，能精準對位及固定。氮氣電漿源建置在磊晶基板的正下方，與基板的距離將配合有機金屬氣體源環的位置與環上氣孔將氣體引入腔體時的角度，以確保膜層厚度的均勻性。其中氣體輸送環為避免高溫軟化而採用石英材質所製造之多層式氣體環，該氣體環可有效解決釋氣、汙染與高溫製程所造成的軟化問題，因氮化物製程多為高溫製程，於高溫及高真空下，石英材質具有耐高溫、極低之逸氣率與低熱膨脹係數等優點，因此在高溫製程時，石英材質製備的氣體環在高溫下 ($< 1100^\circ\text{C}$) 的釋氣、軟化與膨脹機會較低，同時採用階梯式設計可將各類氣體獨立流入磊晶腔體，此舉避免了氣體交互使用管路所造成的汙染，使製備出之磊晶薄膜純度更高。此設計可簡化系統複雜性與省去設備維修費，且搭配氣體管路製程與作動方式可達快速磊晶之效益 (沉積速率 $\sim 2 \mu\text{m/hr}$)。

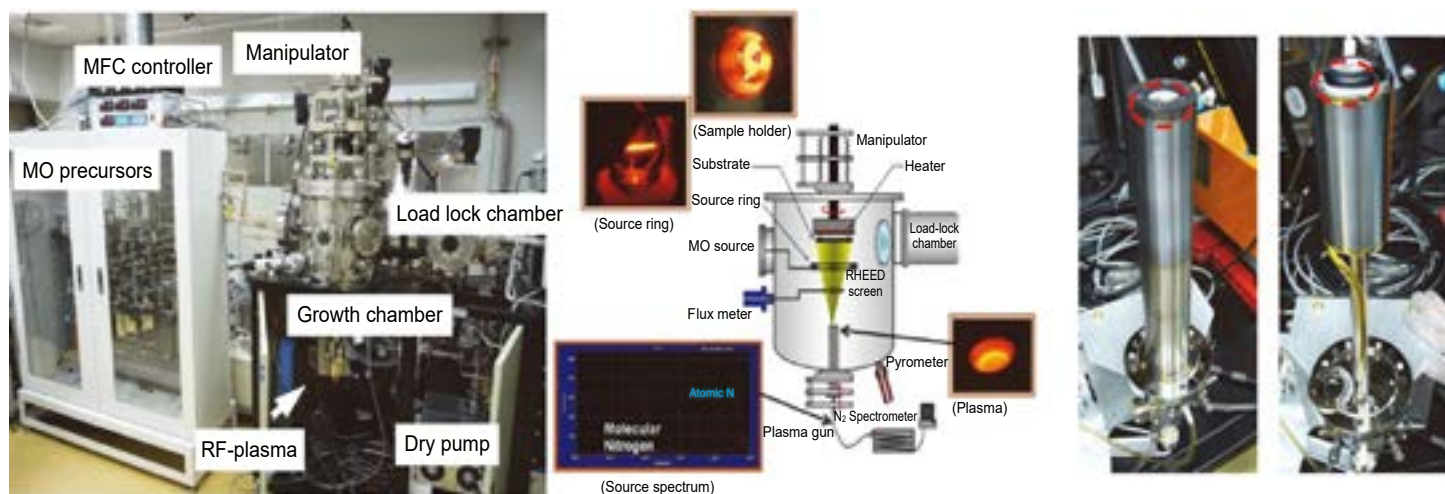


圖 2. RF-PAMOMBE 系統與 RF 電漿源圖。

本研究中之氮化製程是利用系統中的氮氣電漿源進行單晶基板氮化製程，氮氣電漿產生的同時，下方另有一視窗將電漿光譜經由光纖傳送至個人電腦的光譜卡進行監測與分析，圖 3 是 RF：300 W 與 350 W 在不同流量的條件下所得到的電漿光譜圖，由於製程當中，無法由肉眼得知氮氣電漿組態資訊，因此透過架設一組由光纖頭、訊號處理卡與電腦所組成的光譜儀，藉由氮氣電漿解離後所發出的光訊號聚焦到光纖頭，然後將光由光纖導入光譜儀中，由光譜儀分析電漿組態，因此可以得到清楚的電漿組態資訊。由不同電漿功率與氮氣流量的光譜圖中顯現了數根訊號峰，並分別標示了分子氮與原子氮躍遷的訊號峰，而在幾個明

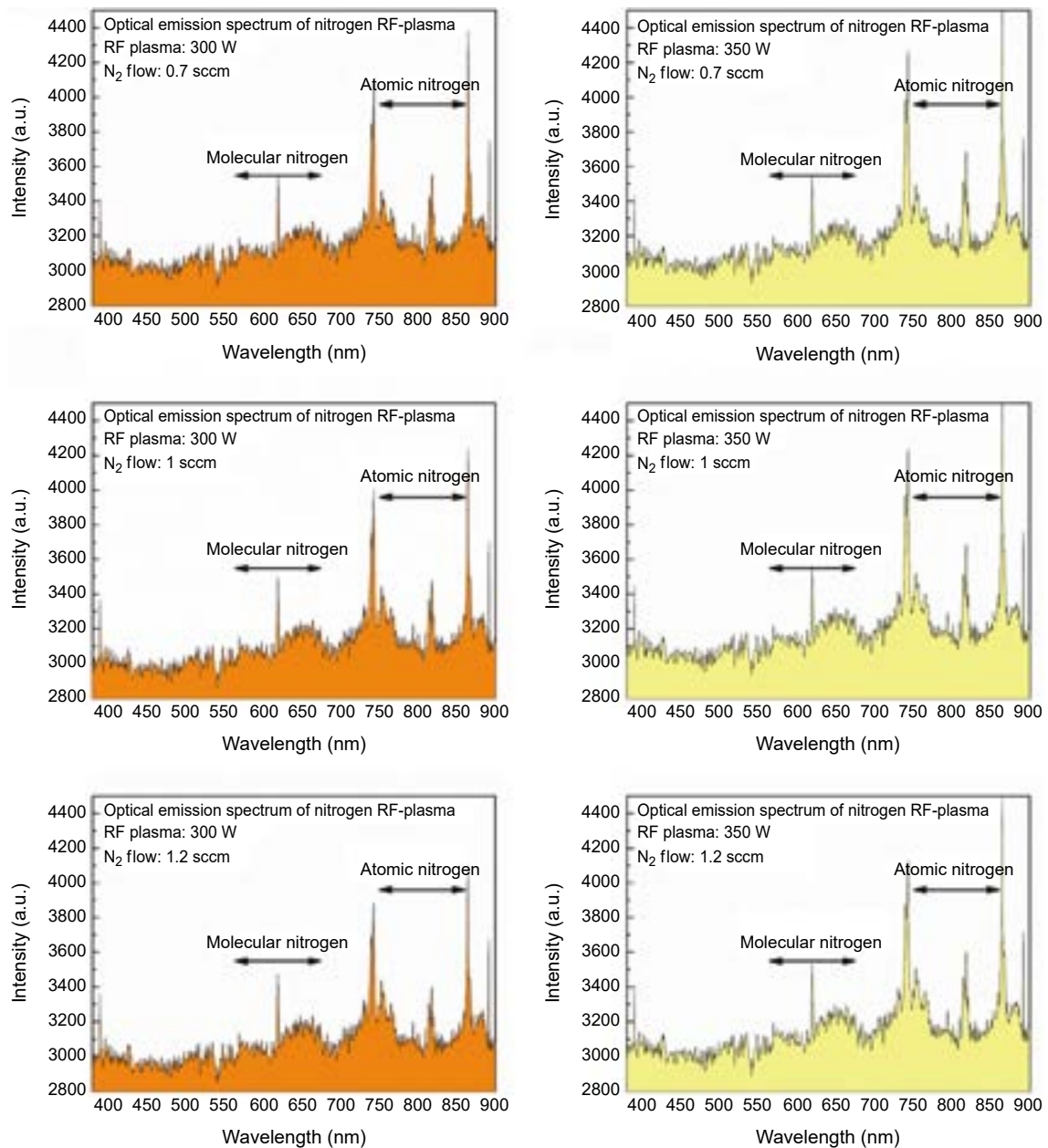


圖 3. 各種功率與流量的條件下所得到的電漿光譜圖。

顯的主要波長為 740、820 and 860 nm 是屬於原子氮的訊號峰，因此透過光譜的監控，使用者可以知道通入的 N_2 大部分被射頻電漿解離成氮化物磊晶薄膜所需的原子氮，可知所輸送氮氣已大部份轉化為磊晶薄膜中所需要的氮原子，特別是高流量 N_2 可解離出較多的活化氮 (N^*)。另一方面，為了在高真空系統中能夠確保電漿正常運作的同時，也必須考量到前驅物極微小的氣體流量引入，因此系統中利用 Leak valve 控制前驅物的流量，並且透過兩端的壓力差，前驅物可直接流入成長腔體而不需使用載流氣體 (carrier gas)。

2. 實驗條件：氮化 Si_3N_4 超薄薄膜與 InN 磊晶薄膜沉積

本研究使用 2 吋 Si(111) 單晶基板，薄膜沉積前使用標準基板清潔流程 (RCA Clean) 清潔基板表面，隨後浸泡於氫氟酸 (BOE) 300 秒去除自然生成之氧化層後以期望得到乾淨且平整之表面後直接將試片置放於試片準備室 (load lock chamber) 將一步進入高真空腔體 ($\sim 1 \times 10^{-9}$ torr) 進行高溫熱處理 ($\sim 950^\circ\text{C}$) 一小時以上去除殘餘氧化層以及基板表面原子重組，之後通入氮氣使電漿產生活化氮 (N^*)，並進行氮化反應 (Nitridation)。沉積 InN 之 III 族來源使用三甲基銦 (Trimethylindium, $\text{In}(\text{CH}_3)_3$, 99.999%)；V 族來源使用射頻氮氣電漿源將高純度氮氣 (N_2 , 99.9999%) 裂解後所產生之活化氮 (N^*)。

透過文獻得知，要在 Si 基板表面形成 β 相的 Si_3N_4 會與 Si 基板表面原子排列有關，同時需要較高之基板溫度使其成為具結晶之 Si_3N_4 薄膜，故本研究在進行氮化反應前，先將基板溫度加熱至 950°C 並維持 2 小時，主要可先去除殘存之氧化層並使 Si 表面原子重組為 7×7 結構，隨後進行電漿氮化反應。由於氮化製程主要與基板溫度、RF 功率及氮氣流量有關。在 500°C 下容易形成非劑量比且帶有許多 Si 懸浮鍵 Si_xN_y ，同時也會取決於 Si 基板表面的原子結構；然而在高溫下若是 N^* 不足， Si_xN_y 則容易形成表面為 $8/3 \times 8/3$ 結構，因此在過低基板溫度與氮氣流量，將會影響形成劑量比之 Si_xN_y 。故於本實驗中將基板溫度設定維持 950°C ，利用 300 與 350 W 的氮氣電漿功率與 1 及 1.2 sccm 的氮氣流量進行一小時之基板表面氮化處理，待完成氮化反應後即降溫至 500°C 進行 InN 薄膜沉積。成長 InN 磊晶前，先將腔體溫度維持至 500°C 並且在氮氣環境下進行表面熱清潔約 10 分鐘，待時間到達後，使用 N_2 流量為 1–1.5 sccm (1 sccm 對應腔體壓力約為 1×10^{-5} Torr) 並開啟 RF 電漿，隨即於 500°C 準備進行 InN 磊晶成長，成長時序圖如圖 4 所示。最後利用各種分析設備進行薄膜之物理與化學特性進行分析研究。

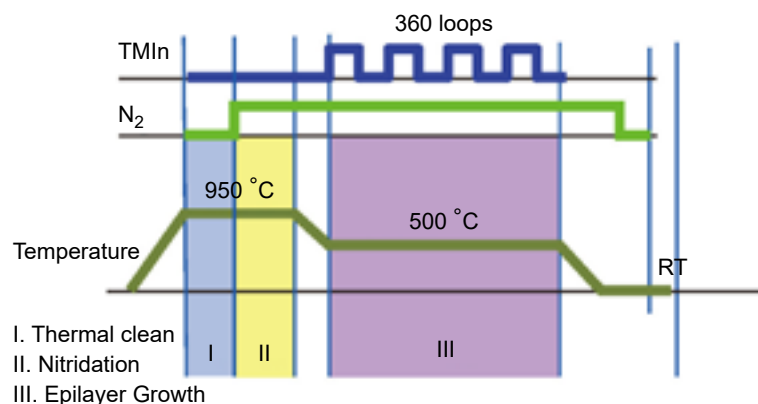


圖 4. 金屬有機脈衝式進氣時序圖。

由於薄膜的材料特性，如結晶品質、晶格參數與載子濃度等都與磊晶成長技術息息相關，透過先前之研究果可知以 RF-MOMBE 系統成長 InN 材料其製程溫度低於 500 °C 時，InN 薄膜沉積速率較慢；而當溫度在約 500 °C 時可得到高指向性且品質較優之 InN 薄膜；而溫度於 540 °C 時，(0002) 與 (10 $\bar{1}$ 2) 半高寬數值則輕微地增加。然而由於製程參數尚未調整至最佳化以及晶格差異與熱膨脹係數不同的關係，使得 InN 內部存在著較高的缺陷密度。因此擬將 InN 成長溫度設定為 430–600 °C 之間，長晶過程中所要控制的製程參數包含：電漿功率、製程溫度、V/III 比流量等等。預計沉積厚度 300–2000 nm。另一方面，透過先前之研究成果可確認，以該系統進行 InN 磊晶薄膜沉積時，藉由調整製程參數的控制，其 InN 之沉積速率最快可達 1.9 $\mu\text{m/h}$ 。

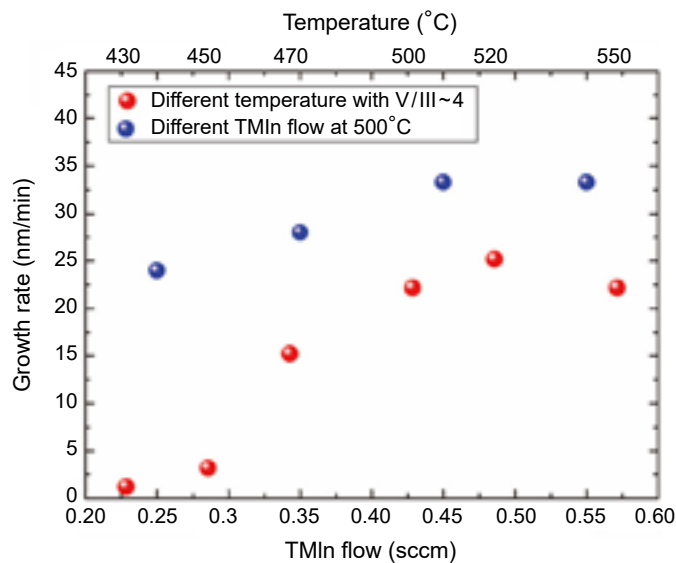


圖 5. 以 RF-MOMBE 成長 InN 於各式成長溫度與 V/III 流量比之沉積速率比較。

三、結果與討論

1. 氮化矽(Si_xN_y)薄膜之光學、化學組態與結構分析

實驗初期為了解氮化製程參數對基板表面所生成之氮化矽所造成之影響，實驗中利用 300 與 350 W 的氮氣電漿功率與 1、1.2 sccm 的氮氣流量在 950 °C 進行 60 分鐘之基板表面氮化處理。圖 6 顯示，透過橢圓偏光儀在波長 250–800 nm 之分析結果得知，在兩種條件下經由氮化法所生成之薄膜其 NK 值趨近於 Si_3N_4 之 NK 值，但是仍與劑量比之 Si_3N_4 有些許差異。為了進一步確認該差異，利用原子力顯微鏡進行材料表面量測時發現薄膜表面具有一定密度的孔洞，因此推測影響了 NK 值；另一方面，由橢偏儀所量測到的數據經擬合計算後可知， Si_3N_4 薄膜厚度約為 5–7 nm，並且從原子力顯微鏡量測得知當電漿功率為 300 W 時，基板表面較 350 W 時所氮化之表面平整，其 $3\text{ }\mu\text{m} \times 3\text{ }\mu\text{m}$ 範圍內的表面平均粗糙度 (Ra) 分別為 0.608 nm (RF: 300 W) 與 0.822 nm (RF: 350 W)，說明較高電漿功率可能引起基板表面損傷的現象。

另一方面，利用 XPS 進一步確認表面的氮化矽是否具有 Si-N 的鍵結能，由 Si2p 與 N1s 束縛能 (Binding Energy) 能譜如圖 7 顯示，在 Si2p 能譜上出現幾個主要的束縛能峰值分別為

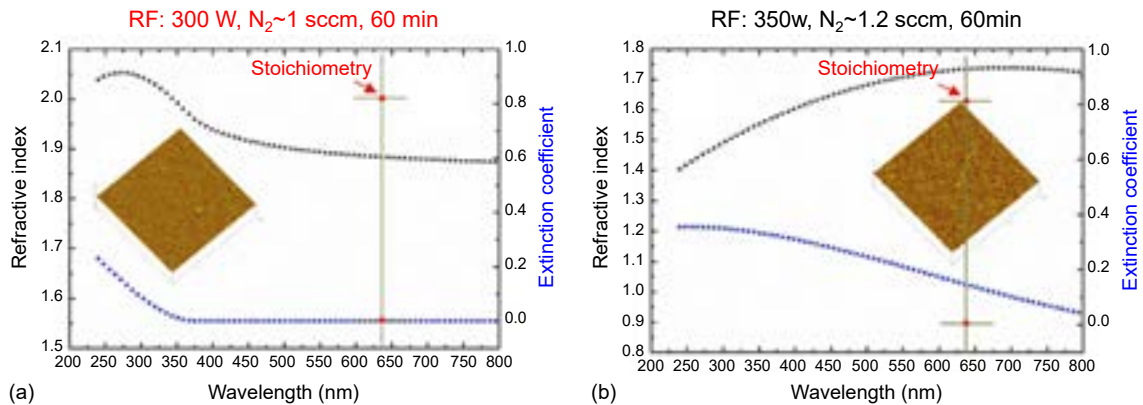


圖 6. 橢圓偏光儀與 AFM 表面形貌分析結果。

101.78 eV、100.28 eV 與 99.58 eV，經由軟體進行峰值比對後確認其分別為 Si-N、Si2p_{1/2} 與 Si2p_{3/2} 鍵結能，同時在峰值中擬合出在 103.3 eV 有一訊號峰，經比對後為 Si-O 鍵結能，說明利用電漿進行基板氮化可得到的 Si_xN_y 超薄薄膜，並且薄膜中仍有少數的 Si-O 存在，推測為表面自然生成之氧化層未被完全移除；另一方面，從 N1s 的能譜中看見，兩種條件下所氮化之 Si_xN_y 皆呈現高強度的 Si-N 訊號，因此透過 XPS 證實電漿氮化基板製程可於 Si 基板表面形成氮化矽薄膜。

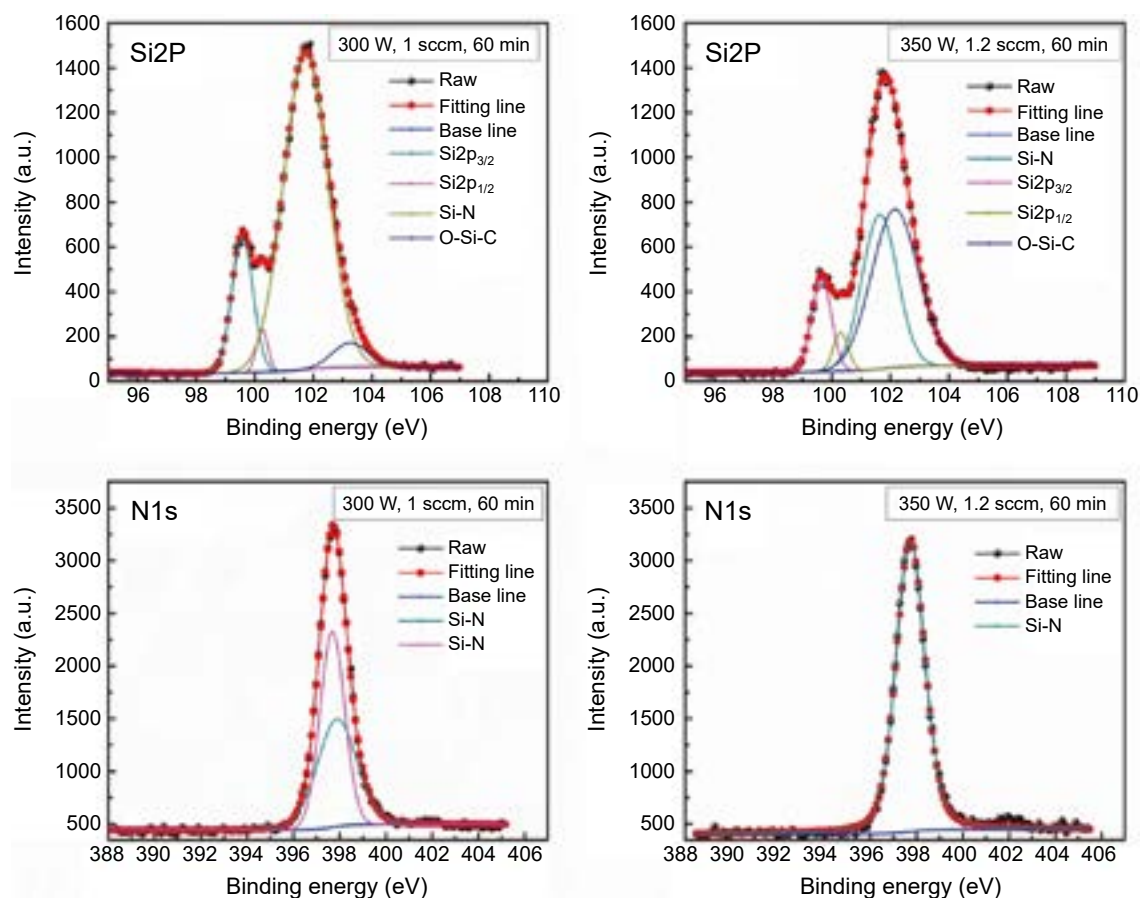


圖 7. Si₃N₄/Si 基板之 XPS 分析結果。

圖 8 為兩種不同電漿製程條件下所成長之氮化矽薄膜的穿透式電子顯微鏡 (transmission electron microscope, TEM) 橫斷面圖，透過穿透式電子顯微鏡分析結果可了解薄膜晶體與相關缺陷 與其成長機制。圖 8(a) 為電漿功率 300 W 等條件下所成長之 Si_3N_4 ，由 TEM 影像圖可知，氮化生成之薄膜厚度約為 5 nm，且為一連續性具部分結晶性之薄膜，從快速傅立葉轉換 (fast Fourier transform, FFT) 中可以看見 Si_3N_4 與 Si 基板之繞射點，並且呈現 Si_3N_4 與 Si 基板之間為磊晶成長，經定義後 Si_3N_4 (0002) 平行於 Si 基板 (111)；另一方面，氮化形成之 Si_3N_4 薄膜之晶格條紋顯示非連續性，主要是因為晶體內含大量缺陷所導致的結果；圖 8(b) 為電漿功率 350 W 等條件下所成長之 Si_3N_4 ，相較於 300 W 所成長的 Si_3N_4 ，該條件下的 Si_3N_4 顯示表面較為粗糙，並且在介面處形成一底長約 $32 \text{ nm} \pm 5\%$ 與高約 $20 \text{ nm} \pm 5\%$ 之 V 型孔洞，此結果與 AFM 結果相似，同時由明視野 (bright-field) 與暗視野 (dark-field) 影像圖可清楚地看見 Si 基板表面成長出約為 7 nm 之 Si_3N_4 薄膜，主要是因為氮氣流量提升至 1.2 sccm，提供了相對多的氮源，使得薄膜生長速率些微提升，然而，過高的電漿功率會導致基板表面產生損傷進而產生一定密度的孔洞，然而形成 V 型孔洞是由於不同晶面之蝕刻速率不同，此結果與文獻上相似⁽¹⁴⁾。進一步觀察 V 型孔洞時發現與氮氣電漿損壞之非化學計量的氮化矽層一致⁽¹⁵⁾。

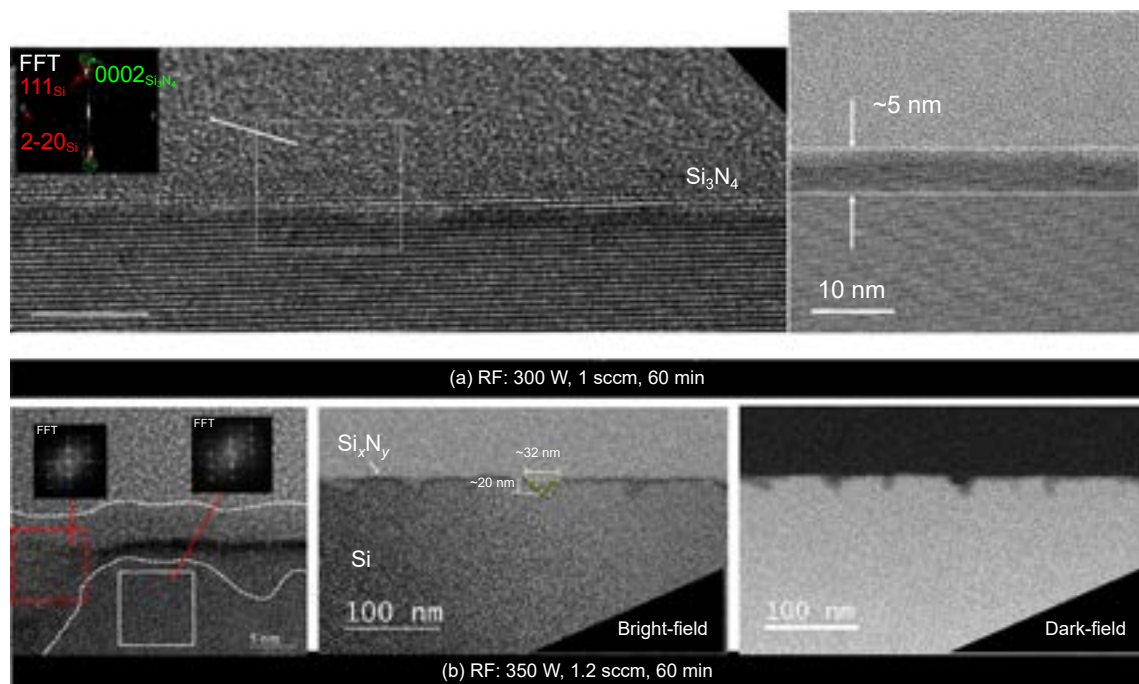


圖 8. $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ 基板之 TEM 分析結果。

2. InN 奈米柱成長於氮化矽緩衝層之微結構、形貌與化學組態分析

藉由確認氮化製程條件 (RF: 300 W 等條件) 可形成超薄氮化矽之後，即利用該基板 (Nitride Si substrate) 在不同溫度下進行 InN 磊晶成長。由圖 9 所示，可清楚看見數組繞射峰分別出現在 $2\theta = 28.48^\circ$ 、 31.36° 、 57° 與 65.64° 等，透過 JCPDS 資料庫比對後可分別對應至 Si(111)、InN(0002)、InN(10-13) 與 InN(0004) 等訊號，其中 25.66° 為 Si(111) 之 X 光 K_β 繞射訊號； 44.18° 與 64.48° 為 X 光繞射分析儀試片載座之訊號。根據 XRD 結果可知，在

氮化的 Si(111) 基底上形成了高度 $\langle 0001 \rangle$ 取向的六方 InN 晶體，類似於 Feng 等人的結果⁽¹⁶⁾。另外，InN 晶體的 c 軸晶格參數經計算約為 0.57 nm，與文獻所報導 InN 塊狀晶體的值一致⁽¹⁷⁾。結果說明 InN 晶體在生長期間所累積的晶格應力都獲得鬆弛。InN 結晶品質透過 X 光搖擺取向 (X-ray rocking curve) 量測 InN(0002) 之繞射峰的半高寬值 (FWHM) 可知，在 500 °C 下生長的樣品的 FWHM 值 520 °C、530 °C 和 540 °C 分別約為 366、360、389 和 480 arcmin，相較於文獻，所量測之寬峰可以歸因於高缺陷密度和非晶質之 In-O 化合物在 InN 晶體中，與在 500 °C 下生長的 InN 晶體相比，在 520 °C 下生長的 InN 的晶體質量稍好，這可說明該生長溫度適合用於此製程範圍內。另一方面，InN 成長在不同基板溫度上均具有少量的 (10-13)，且該繞射訊號會隨著基板溫度升高而減少，由先前基板表面 AFM 量測得知，氮化後的基板表面呈現少量 V 型孔洞，然而當 InN 成長於該區域時，即會傾斜晶體，因此會出現傾斜面 (10-13)。

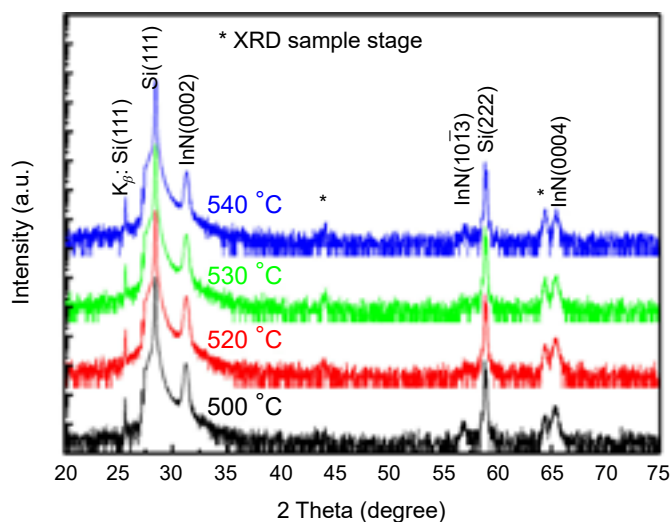


圖 9. 各式條件所成長之 InN/ β -Si₃N₄/Si 基板之 XRD 分析結果。

圖 10 為所有 InN 奈米柱成長於氮化 Si_xN_y 之 SEM 表面與斷面影像，顯示了 InN 呈現為一維且高密度之奈米柱的表面形態。由影像可知，所有條件下所成長之 InN 奈米柱皆沿 $\langle 0001 \rangle$ 方向為主要成長方向。早期之研究報告說明一維結構多使用金屬層作為觸媒，並在氣相中以過飽和析出方式進行成長，而本研究中並無使用觸媒反應，因此可知 InN 奈米柱是從氮化 Si_xN_y 緩衝層上開始成核與成長，並透過 TMI_n 裂解和 RF 氮氣電漿所產生之活化氮進行化學反應生長的。經計算後可得到 InN 奈米柱的平均生長速率約為 0.8 $\mu\text{m}/\text{h}$ 。由此可知，RF-MOMBE 所成長之 InN 其沉積速率高於傳統 MBE 系統。另外，隨著基板溫度增加，InN 奈米柱呈現出不同奈米尺度與形狀的三維 (3D) 特徵結構，其晶體形狀從六方錐狀的圓柱體到金字塔形狀。由 SEM 表面形貌影像顯示，在 500 至 540 °C 的基板溫度下，自組裝 InN 奈米柱皆均勻地沉積於整個基板上，其直徑分佈約為 60 至 120 nm 之間；在 500 °C、520 °C、530 °C 和 540 °C 下生長的 InN 奈米柱的密度會隨著基板溫度增加而降低，分別約為 $5.3 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ 、 $4.8 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ 、 $3.7 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ 和 $1.3 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ 。由於 InN 奈米柱的密度，大小和形狀會取決於 In 原子的擴散長度，在生長過程的初始階段，TMI_n 或 In 液滴

的形成會增強了特定位置的成核作用，導致了柱狀生長⁽¹⁸⁾。另外，在較高的生長溫度下，In 原子具有較大的擴散長度，使得 InN 成核密度降低，在密度不足且高基板溫度的生長環境下會提高晶體橫向生長速率和 TMIIn 裂解效率，加速與活化氮反應，進而使晶粒尺寸變大。由 SEM 橫斷面影像圖中可知，各式溫度下所沉積之 InN 奈米柱其高度約為 240 nm，而隨著基板溫度由 500 °C 增加到 540 °C 時，可清楚地看見奈米柱直徑從 60 nm $\pm$ 5 % 增加至 130 $\pm$ 5 % nm，其中 500 °C 與 520 °C 所沉積之 InN 奈米柱直徑相似，並且可以發現部分奈米柱是沿著 *c* 軸方向且固定直徑尺寸，亦有部分奈米柱會相對於基板法線傾斜；當進一步提高基板溫度時，觀察到奈米柱的尺寸逐漸改變，其直徑和高度比 (*h/d*) 分別約為 2.8 (530 °C) 與 1.8 (540 °C)。此結果說明，基板溫度會影響 In 原子沿著奈米柱側壁的擴散長度⁽¹⁹⁾，同時也會導致 In-N 分解而使得奈米柱形貌改變。因此，氮化的 Si(111) 基板品質會影響 InN 奈米柱的尺寸，形貌與最佳生長溫度，此現象相似於利用 MBE 生長 InN 奈米柱之結果⁽²⁰⁾。

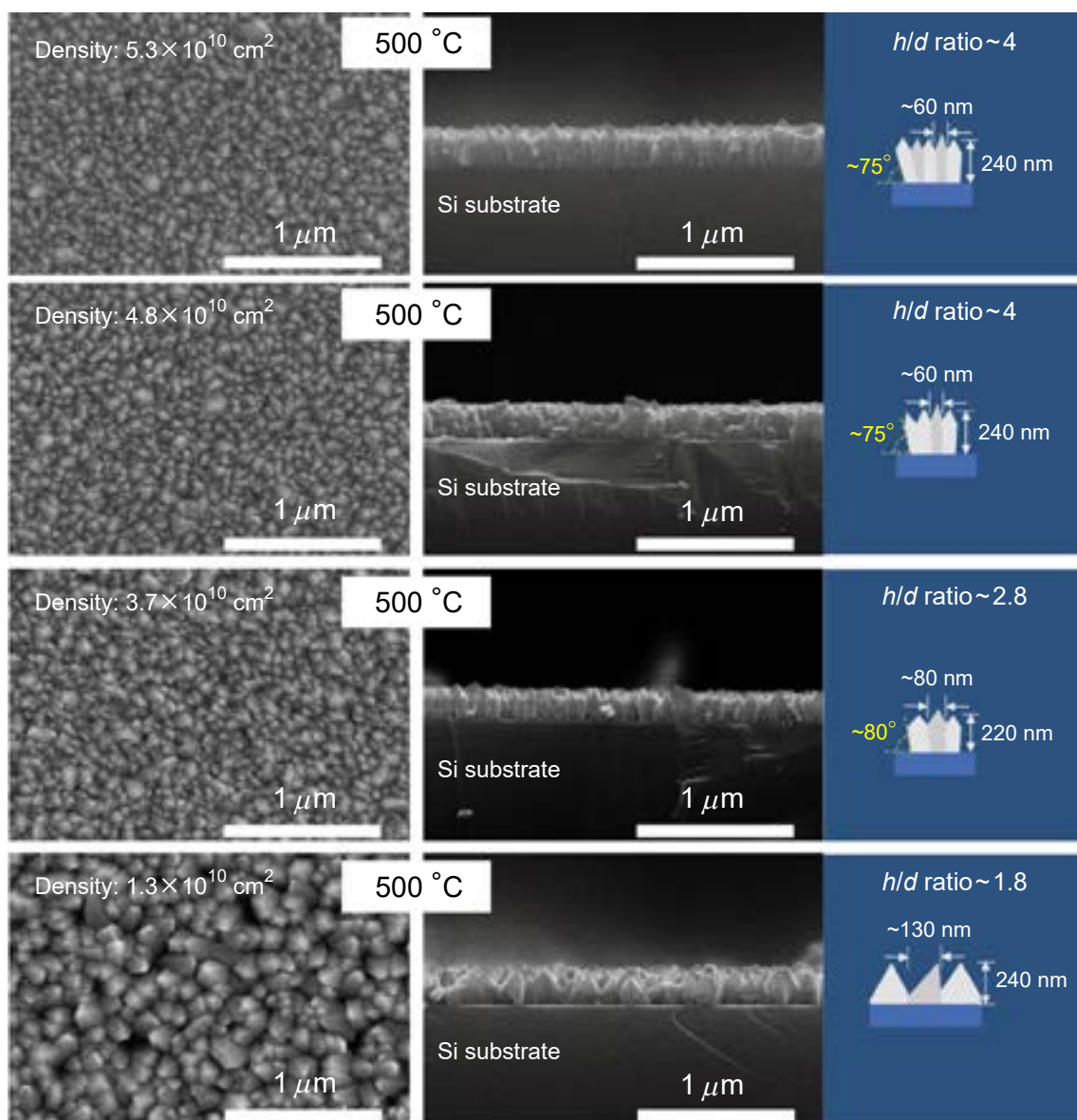


圖 10. 各式條件所成長之 InN/Si₃N₄/Si 基板之表面與斷面形貌結果。

圖 11 與圖 12 為穿透式電子顯微鏡分析結果，透過 XRD 所量測的結果得知，520 °C 所成長之 InN 奈米柱具有相對好的結晶品質，因此透過 TEM 進行其顯微結構分析。圖 11 為明視野與暗視野之影像，可從影像中看到在 InN 奈米柱與基板間出現部分的空隙，並且在局部產生傾斜成長的晶體，同時觀察到高密度的缺陷在基板與奈米柱之界面處，研判主要是因為基板表面被電漿損傷所形成之 V 型孔洞所影響，故 XRD 量測中出現了 (10-13) 之繞射峰。

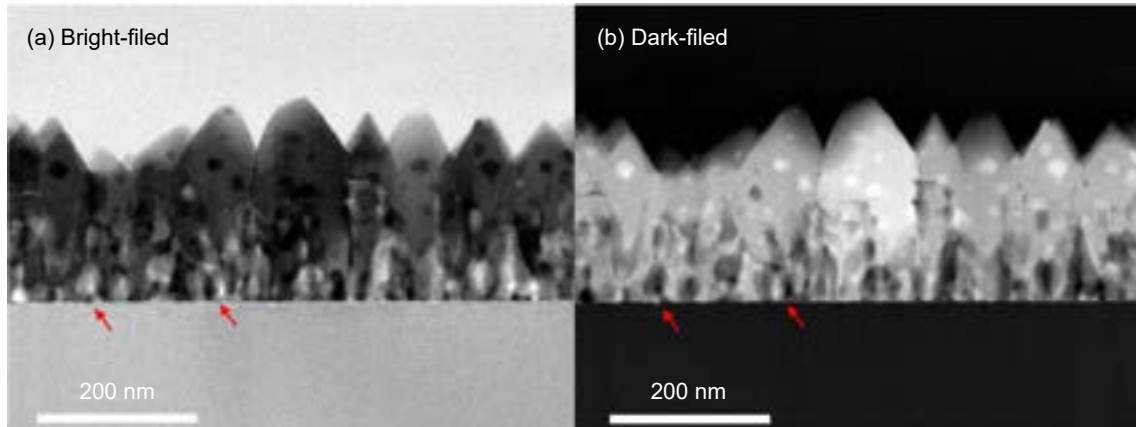


圖 11. 520 °C 所沉積之 InN/Nitride Si(111) 低倍率 TEM 明視野與暗視野圖。

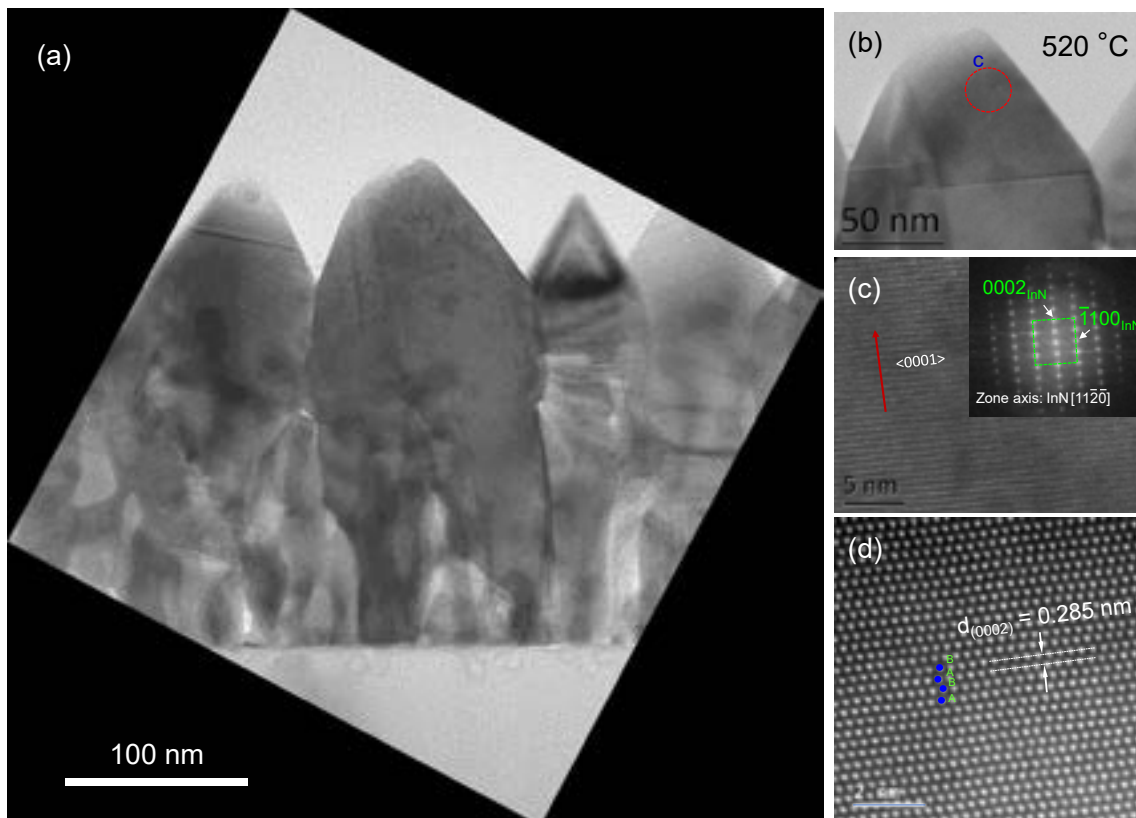


圖 12. 520 °C 所成長之 InN/Si₃N₄/Si 基板之 TEM 分析結果。

圖 12 為 InN 奈米柱成長於氮化之 Si_xN_y 的橫截面 TEM (XTEM) 微觀結構分析，圖 12(a) 中的電子束入射方向平行於 $[-1-120]_{\text{InN}}$ 方向，而垂直軸平行於 $[0001]_{\text{InN}}$ 方向，XTEM 圖像表明 InN 和 Si 基板之間有一個較粗糙的界面和部分的 V 型孔洞，可能是 $\text{Si}_x\text{N}_y/\text{Si}(111)$ 進行氮化製程時被電漿造成的表面損傷，並且從界面處可看見多晶 InN 成核層。另外，當 InN 奈米柱生長在 V 型孔上時，其晶體可能會沿著孔的側壁生長，從而導致生長角度出現偏差。根據這個結果可知，相鄰的 InN 奈米柱會在基板與奈米柱之間的 V 型孔洞進行初期的成核成長。根據先前的研究結果可知，InN 可沉積於非晶 Si_xN_y 上⁽²¹⁾，因此，當 InN 成長在氮化不完全之區域時，會失去了與基板之間的晶格匹配而影響了磊晶關係，進而導致成長取向錯誤的晶體結構。

圖 12(b)–(d) 為沿著 InN 的 $[-1-120]$ 方向的 InN 奈米柱高分辨 TEM 影像分析 (HRTEM)，由影像結果顯示，InN 奈米柱頂端未發現 In 金屬，說明 In 與 N 進行了高效率的反應；並且由晶格影像圖 (lattice images) 與相對應之 FFT 圖譜可知，InN 奈米柱中的原子呈現 ABAB 堆疊方式，其晶體是沿著 $[0001]$ 方向堆疊成長的單晶相六方晶體，其 c 軸晶格面間距約為 0.285 nm，與塊材 InN 相似，說明 InN 奈米柱在成長時，其晶格應力已鬆弛，此結果與 XRD 相符合。

通過 XPS 測量 InN 奈米柱在 520 °C 下的生長的組成深度分佈和束縛能，由圖譜可清楚地觀察到氮化 Si(111) 上的 InN 層結構結果如圖 13 所示。離子束蝕刻方向從 InN 表面到 InN/Si(111) 界面的 C、N、In 和 O 的原子比率變化。該結果說明，沿著蝕刻方向，層中的銦和氮的元素濃度略微降低。在經過初始蝕刻步驟之後，碳原子濃度迅速降低並且在約 100 nm 之後變得幾乎恆定。此外，非故意摻入的 O 是來自真空背景中殘留的雜質。此外，由於非故意的氧摻入，在界面附近檢測到略高濃度的氧濃度。Specht 等人⁽²²⁾ 於 2004 年的研究報告指出 MBE 生長的 InN 中雜質濃度的類似結果。同時，也可能是由基板和 InN 奈米柱之間的區域空隙引起的。這些結果與 TEM 影像一致。然而，由於在 SAD 中沒有發現來自結晶氧相關雜質 (例如氧化銦) 的繞射點，因此 O 在膜中可能作為雜質或點缺陷存在。此外，在 XPS 光譜中 InN 奈米柱的表面檢測到低濃度碳，其可能源自大氣中吸附的碳或 TMIIn 前驅物裂解後所吸附的碳。此外，Iwao 等人⁽²³⁾ 表明在 PA-MOMBE 生長過程中摻入碳作為背景，儘管由於它們優先與具有稍高濃度的氧原子形成 CO 或 CO_2 而改善了特性。

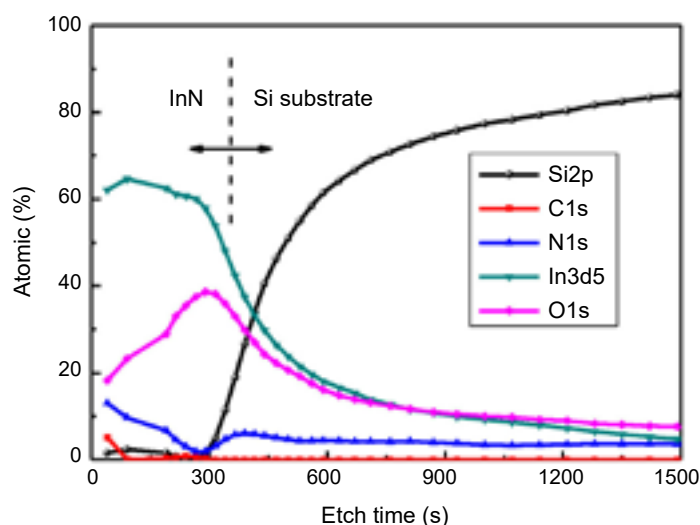


圖 13. 520 °C 所成長之 InN/ Si_3N_4 /Si 基板之 XPS 縱深分析結果。

圖 14 為 520 °C 所沉積之 InN 奈米柱之 In3d 縱深光電子能譜圖，測量範圍是從 440 至 458 eV，量測之能譜峰值使用 XPS peak41 軟件進行擬合分析。根據 XPS 光譜結果，In3d_{5/2} 和 In3d_{3/2} 的束縛能 (BE) 分別在 451.2 和 443.6 eV，並且由縱深分析發現，在不同深度所得到的 In3d_{3/2} 與 In3d_{5/2} 之束縛能幾乎是相等的，這說明 In3d_{3/2} 和 In3d_{5/2} 自旋軌道雙峰的束縛能差異為 7.6 eV，強度比為 4 : 3 且幾乎恆定，該結果與文獻一致⁽²⁴⁾。另外，在 InN 奈米柱的表面被偵測出在 444.2 eV 處顯示一個寬峰與 444.6 eV 處顯示一個微弱的肩峰，該訊號峰分別被歸因於 In-N⁽²⁵⁾ 和 In₂O₃ 的束縛能 (BE = 444.6 – 444.9 eV)⁽²⁶⁾。這可能與 InN 表面上 O-H 相關的化學態 (如水氣 (H₂O)) 元素吸附有關。該結果與 Specht 等人⁽²⁷⁾ 在 2004 年的研究報告中透過 MBE 生長的 InN 的相似結果。然而，從光譜中也可以發現越接近界面處非晶態 In₂O₃ 的束縛能會越趨於明顯，亦表示接近界面時存在的非晶態 In-O 量較多，進而導致 In-N 量較少 (圖 14(b))，因此可以推斷是在製程中的非故意摻入的氧或界面孔洞所造成的。

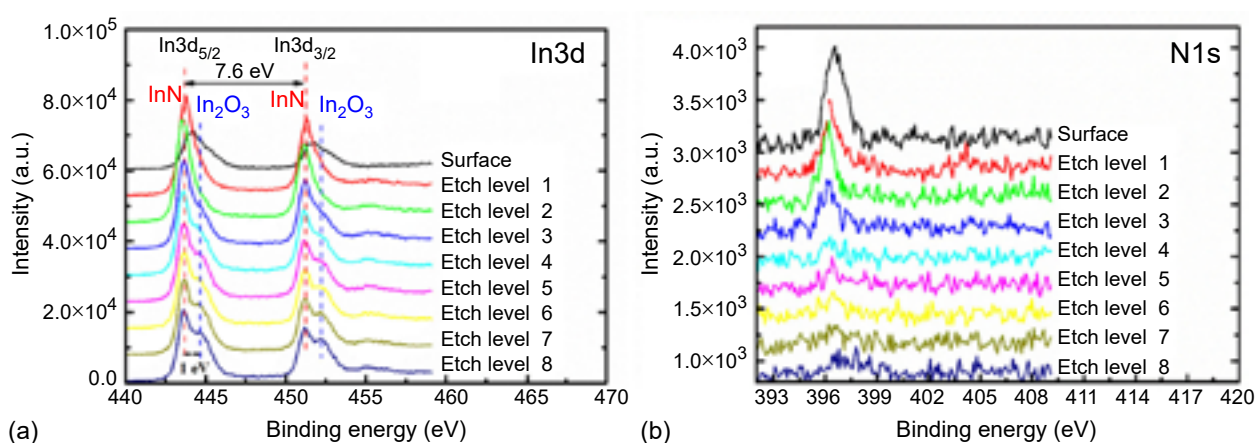


圖 14. 520 °C 所成長之 InN/Si₃N₄/Si 基板之 In3d 與 N1s 分析結果。

四、結論

本研究透過自組裝之 RF-MOMBE 系統進行 InN/Nitride Si(111) 的研究，並利用電漿進行基板表面氮化使其形成具部分結晶之 Si₃N₄ 超薄薄膜後接續成長六方錐狀之 InN 奈米柱。實驗中利用各式氮化條件與基板溫度進行 Si_xN_y 與 InN 奈米柱的成長，並探討成長條件與基板品質對 InN 奈米柱的結構，表／斷面形態和化學特性的影響。透過電漿製程條件可知，當 RF 為 300 W，N₂ 流量在 1sccm 時，可成長出具部分結晶且相對平整的 Si₃N₄ 超薄薄膜，然而加大電漿功率可能會引起基板表面的電漿損傷而使表面粗糙度增加。另外在 InN 部分，由 XRD 與 TEM 結果指出，當基板溫度在 520 °C 時，具有較佳之結晶品質，而所有沉積於 Nitride Si 基板上之 InN 晶體是沿著 [0001] 方向堆疊成長的六方纖鋅礦結構，其 *c* 軸晶格參數約為 0.57 nm；並且透過 SEM 對 InN 進行表／斷面形貌分析可知，成長在 Nitride Si(111) 上之 InN 呈現高密度六方錐狀之奈米柱，並且均勻的分佈於基板上，同時奈米柱之直徑會與基板溫度呈現正比關係。在化學組態方面，由 In3d 與 N1s 中確認了 In-N 的束縛能，同時在 InN 與 Si_xN_y 界面處被偵測出高濃度的 O 含量與非晶態 In-O 相關元素，而 C 含量偏低，XPS 中未看見 In-C 與 C-N 等相關鍵結能，因此可知 InN 奈米柱並未被 TMI 熱裂解後的 C 元素影響。

最後，以電漿氮化製程製備氮化物可用於各式基板，並使其表面生成一超薄氮化層進行減低磊晶時的晶格不匹配度，由本研究所製備之 Nitride Si(111) 基板可成功進行 InN 奈米柱成長，並且該基板也可能適用於其他晶格不匹配的 III-V 異質磊晶系統，如 GaN、AlN 與二維材料 BN 等，同時為異質生長的奈米結構在光電元件中找到新的應用。

參考文獻

1. A. G. Bhuiyan, A. Hashimoto, and A. Yamamoto, *Journal of Applied Physics*, **94** (5), 2779 (2003).
2. M. Kumar, et al., *Materials Letters*, **65** (9), 1396 (2011).
3. M.-J. Wang, H. Wada, *Journal of Materials Science*, **25** (3), 1690 (1990)., F. Wang, X. Qin, G. Jin, X. Guo, *Physica. E*, **42** (8), 2033 (2010).
4. Wang Liang, *Applied Surface Science*, **211**, 308 (2003).
5. Enrique Campsa, et al., *Thin Solid Films*, **373**, 293 (2000).
6. F. M. El-Hossary, *Surface and Coatings Technology*, **150**, 277 (2002).
7. T. Ohachi, et al., *Journal of Crystal Growth*, **311**, 2987 (2009).
8. M. Konuma and O. Matsumoto, *Journal of the Less-common Metals*, **52**, 145 (1997). J. Moon, T. Ito, J. S. Ma and A. Hiraki, *Journal of Crystal Growth*, **115**, 589 (1991). 另外，2012 年 Wu 等人 C. L. Wu, W. S. Chen, Y. H. Su, *Surface Science*, **606**, L51 (2012).
9. N. Yamabe, Y. Yamamoto, and T. Ohachi, *Phys. Status Solidi C*, **8** (5), 1552 (2011).
10. E. Bauer, Y. Wei, T. Muller, A. Pavlovska, and I. T. Tsong, *Physical review B*, **51**, 17891 (1995).
11. H. Ahn, C.-L. Wu, S. Gwo, C. M. Wei, and Y. C. Chou, *Physical Review Letters*, **86**, 2818 (2000).
12. S. Feng, J. Tan, B. Li, H. Song, Z. Wu, X. Chen, *Journal of Alloys and Compounds*, **621**, 232 (2015).
13. M. Kumar, et al., *Materials Letters*, **65**, 1396 (2011).
14. Zhih-Cheng Ma, Kun-An Chiu, Lin-Lung Wei, and Li Chang, *Japanese Journal of Applied Physics*, **58**, SC1033 (2019).
15. Wu, C.-L., Chen, W.-S., Su, Y., *Surface Science*, **606**, L51 (2012).
16. Shan Feng, et al., *Journal of Alloys and Compounds*, **621**, 232 (2015).
17. Tansley, T.L., Foley, C.P., *Journal of Applied Physics*, **59**, 3241 (1986).
18. Stoica, T., et al., *Journal of Crystal Growth*, **290**, 241 (2006).
19. Chen, W.C., et al., *Thin Solid Films*, **529**, 169 (2013).
20. Denker, C., et al., *Phys. Status Solidi C*, **5**, 1706 (2008).
21. Yamamoto, A., Tsujino, M., Ohkubo, M., Hashimoto, *Journal of Crystal Growth*, **137**, 415(1994).
22. Specht, P., et al., *Journal of Crystal Growth*, **269**, 111 (2004).
23. Iwao, K., Yamamoto, A., Hashimoto, *Physica Status Solidi C*, **4**, 2453 (2007).
24. Moulder, J. F., Stickle, W. F., Sobol, P. E., Bomben, K. D., *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data*, Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division: Eden Prairie, MN, USA, (1992).
25. Parala, H., et al., *Journal of Crystal Growth*, **231**, 68 (2001).
26. Masuda, Y., Kondo, M., Koumoto, K., *Crystal Growth & Design*, **9**, 555 (2009).
27. Specht, P., et al., *Journal of Crystal Growth*, **269**, 111 (2004).

作者簡介

陳維鈞先生為國立交通大學材料科學與工程博士，現為國家實驗研究院台灣儀器科技研究中心副研究員。

Wei-Chun Chen received his Ph.D in Materials Science and Engineering from National Chiao Tung University. He is currently an associate researcher at Taiwan Instrument Research Institute, NARLabs.

余東原先生為國立交通大學材料科學與工程博士，現為國家實驗研究院台灣半導體中心副技術師。
Tung-Yuan Yu received his Ph.D in Materials Science and Engineering from National Chiao Tung University. He is currently an associate technologist at Taiwan Semiconductor Research Institute, NARLabs.

基於機器學習之 kMLLS 聚類演算法及其在薄膜電子損失譜之應用

The Introduction to kMLLS Clustering and It's Applications to EELS Analysis of Thin Films

蔡任豐、張睦東、羅聖全、陳健群

Ren-Fong Cai, Mu-Tung Chang, Shen-Chuan Lo, Chien-Chun Chen

近年來，球面像差校正穿透式電子顯微鏡影像搭配能譜分析技術，已逐漸成為材料分析中不可或缺的工具。從能譜影像中，藉由適當的數據處理，我們除了原子特徵之外，更可以得到化學元素及電子結構等材料訊息。在本文中，我們介紹一種新穎的演算法—kMLLS 聚類，其結合了 k 平均聚類與複線性最小平方擬合的優點，使我們可以正確地萃取出終端材料能譜，並得到其分佈情形。利用 kMLLS 聚類，未來可應用在線上檢測，使研究人員即時得到更深入的材料訊息。

In recent years, combining a Cs-corrected scanning transmission electron microscope with an EDS and/or EELS detector has become an indispensable tool for material characterization. With a proper data processing, atomic structures, chemical compositions, and electronic configurations of materials can be resolved in a spectrum image. In this article, we introduce a novel algorithm - kMLLS clustering, which combines the advantages of k-means clustering and multiple linear least squares fitting, to accurately extract the spectra of the endmembers and the corresponding distribution from a spectrum image. kMLLS clustering has the great potential to the in-line application and provides significant insights into materials.

一、前言

球面像差校正穿透式電子顯微鏡 (cs-corrected scanning transmission electron microscopy) 搭配能量發散光譜儀 (energy dispersive spectroscopy, EDS) 以及能量損失光譜儀 (electron energy loss spectroscopy, EELS)，不僅可以將原子看得仔細，更可以得知其化學元素及電子組態等材料訊息^(1, 2)，已成為近年來不可或缺的分析工具之一。能譜影像 (spectrum image) 為

結合顯微影像與能譜分析之高維度數據，藉由紀錄 X、Y 座標及其能譜資訊，瞭解各化學成分或是鍵結在分析區域中的分佈情形。因此，一張能譜影像如同大數據一般，包含了許多的材料資訊。要如何從中提取出重要的訊息已成為顯微鏡學家所關注的熱門項目之一⁽³⁻⁵⁾。

機器學習 (machine learning) 近年來已成為了家喻戶曉的名詞，各行各業都想要利用它將以往所累積的海量數據中挖掘出金礦。圖 1 為傳統程式設計與機器學習之比較，傳統程式設計師設計一些規則 (演算法)，讓電腦程式可以依照其步驟進行數據處理。演算法的設計一定會存在著程式設計師的偏見，有些珍貴的訊息有可能會被忽略。在機器學習中，我們提供數據及答案讓電腦學習其中的規律，或是僅提供數據直接讓電腦幫我們整理出其數據的規則，前者稱為監督式學習 (supervised learning)，後者則為非監督式學習 (unsupervised learning)。在能譜分析中，我們通常無法提供數據的真實答案，因此僅能使用非監督式學習的方式分析能譜影像，使我們可以從中了解到數據中的寶貴資訊並降低因人為偏見所造成的訊息流失^(6,7)。

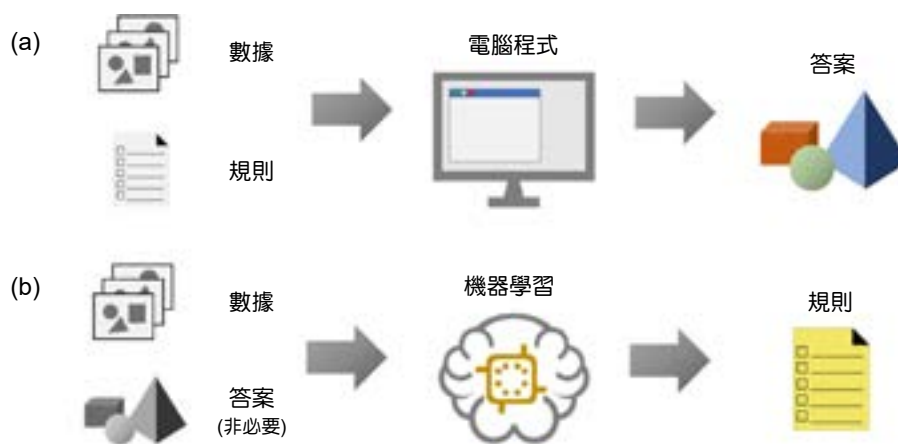


圖1. (a) 傳統電腦程式與 (b) 機器學習之比較。

在能譜影像分析中，我們關切的重點是了解各純物質或稱為終端材料 (endmember) 的分佈情形。然而在實驗中，我們所得到的數據多半為混合的能譜，該如何從中得到終端材料之能譜則是很重要的任務，混合能譜分離 (spectral unmixing) 技術就是再幫助我們解決此問題⁽⁸⁻¹¹⁾。已有許多文獻針對能譜分離進行研究，然而其仍有改善的空間，我們會在後文中一一探討。在本論文中，我們介紹一種基於機器學習之混合能譜分離演算法—kMLLS 聚類⁽¹²⁾，藉由此方法，我們將可以快速的將終端材料能譜萃取出來，並了解各終端材料真實的分佈情形。

二、混合能譜分解相關技術

1. 主成份分析

主成份分析 (principle component analysis, PCA) 是一種常見的統計學多變量分析方法，也是機器學習中常用的非監督式學習法，其主要應用在數據降維、資料壓縮以及特徵萃取等方面⁽¹³⁻¹⁵⁾。因此也有顯微鏡學家應用在從能譜影像中萃取出終端材料能譜，了解各材料的分

佈情形。藉由主成份分析，我們可以將一組能譜影像 $D((x, y), E)$ 分解為：

$$D((x, y), E) = T((x, y), n) \times P_{(E, n)}^T \quad (1)$$

其中 $P_{(E, n)}$ 稱作負荷矩陣 (loading matrices)，為數據共變異矩陣 (covariance matrix，即 $D^T D$) 之特徵矩陣 (eigen vector)，代表主成份的能譜訊息； $T((x, y), n)$ 為分數矩陣 (score matrices)，則記載著各成份的貢獻度； n 則為主成份的個數。一般來說， $P_{(E, n)}$ 代表終端材料能譜，但其能譜失去了元素特徵，因此不具有物理意義。幸運的是，我們可以選擇保留少數幾個主成份進行數據重組，降低能譜影像中的雜訊，這也是主成份分析在電子顯微鏡數據處理中最常見的應用。

2. 獨立成份分析與非負矩陣分解法

想像我們正在參加一場晚宴，宴會中人聲吵雜。此時有人正在與你交談，我們該如何把其他人的聲音排除，讓你能分辨清楚與你交談人的話語，這項工作就是獨立成分分析 (independent component analysis, ICA) 的開發構想^(11, 16)。在 EELS 能譜分析中，我們也可以藉由獨立成分分析將終端材料能譜訊息從數據中萃取出來。一般來說，能譜影像中的各能譜 S_n 可表示一系列的終端材料能譜 $R_i(E_{cm})$ 之線性組合，以數學可表示為：

$$S_n(E_{cm}) = \sum_{i=1}^p \beta_i R_i(E_{cm}) \quad (2)$$

獨立成分分析的主要任務就是找出一組能譜 $R_i(E_{cm})$ ，且符合各能譜之間皆線性獨立，這組能譜即為我們所想要的終端材料能譜。

非負矩陣分解法 (non-negative matrix factorization, NMF)，目標與獨立成份分析相似，著重於找到一組 $R_i(E_{cm})$ ，但會限制所有的 β_i 皆為正^(10, 17-19)。上述兩種方法皆可成功的在 EELS 能譜影像中萃取出終端材料能譜。然而，數據在分析前常搭配主成份分析進行能譜降噪 (denoising)，其過程也需要大量的計算資源。

3. 複線性最小平方擬合

複線性最小平方擬合 (multiple linear least squares fitting, MLLS) 在 EELS 能譜分析中，常用來分開兩個以上互相重疊能譜的技巧，其本質為最基本的機器學習基礎：線性迴歸 (linear regression)⁽²⁰⁻²²⁾。其表示式與公式 (2) 相同；但與獨立成分分析不同的是，在 MLLS 中，我們需要人工指定 $R_i(E_{cm})$ ，我們將其稱為參考能譜，亦即能譜影像中以人工方式辨別之從終端材料區域中擷取出的能譜。為了知道單一能譜 S_n 中各終端材料比例 β_i ，我們可將公式 (2) 寫成矩陣的格式：

$$S_n(E_{c1}, E_{c2}, \dots, E_{cm}) = [\beta_1, \dots, \beta_p] \begin{bmatrix} R_1(E_{c1}, E_{c2}, \dots, E_{cm}) \\ \vdots \\ R_p(E_{c1}, E_{c2}, \dots, E_{cm}) \end{bmatrix} \quad (3)$$

$R_p(E_{c1}, E_{c2}, \dots, E_{cm})$ 代表第 p 組參考能譜，能譜由 m 個頻道所紀錄。 β 的解可用矩陣運算求得：

$$\beta = S_n \times R^T \times (R \times R^T)^{-1} \quad (4)$$

我們把能譜影像中每一個能譜 S_n 皆進行以上的運算，即可得知各終端材料在每個分析位置的比例為何。

4. 群集分析

群集分析 (clustering analysis) 也是機器學習中的一種非監督式學習的技巧，目的在將相似之資料點進行分類，因此也有研究利用群集分析萃取終端材料能譜。分群的方式可依照數據點的質心、密度、分佈方式或是特性進行分類^(23, 24)。 k 平均聚類 (k -means clustering) 是一種以質心分群的手法，由於其方法簡單，因此有廣泛的應用。群集分析中，各數據點會以其群組中心表示。在 k 平均聚類中，群集的質心是由該群組中所有數據點的平均，因此應用在能譜分析時，雜訊會因為訊號平均的關係，使得能譜訊雜比 (signal-to-noise ratio) 得到改善^(23, 25, 26)。

k 平均聚類的操作步驟為：(1) 決定數據可以分為多少群，即 k 的數值。(2) 隨機指定 k 個數據點當作初始質心。(3) 各數據點依照其與各質心之相似度進行分群。(4) 計算各群的平均能譜作為新的質心。(5) 重複步驟 3 與 4，直到質心不再變化為止。步驟 3 中的相似度一般來說是計算數據點與所有質心的歐幾里德距離 (euclidean distance) 來定義的⁷，其數學表示如下：

$$similarity = \sqrt{\sum_m [S_m(E_{cm}) - R_p(E_{cm})]^2} \quad (5)$$

k 平均聚類已經被廣泛地應用在顯微影像的數據處理中，然而很少有文獻利用其技術進行能譜分析⁽²⁷⁻²⁹⁾。此外，在 k 平均聚類中，所有的數據點皆會依照最接近的質心進行分組，因此無法排除非純相的「雜訊」，因此終端材料的能譜還是很難被萃取出來。

三、kMLLS 聚類演算法開發

1. kMLLS 聚類演算法

經由前文的介紹，我們得知 k 平均聚類可以自動的從能譜影像中萃取出主要的材料成份，但其大多為混合材料之能譜。複線性最小平方擬合則可以有效的將混合能譜分解，但其關鍵在於需要人工的指定參考能譜才能進行運算。在本論文中，我們將介紹結合 k 平均聚類 (k -means clustering) 以及複線性最小平方擬合 (MLLS) 優點之 kMLLS 聚類 (即 k -means 聚類與 MLLS 之合成)，幫助我們自動地將能譜影像中的終端材料能譜萃取出來⁽¹²⁾。kMLLS 聚類演算法流程列於圖 2。kMLL 聚類的第一步為以 Elbow 法幫助我們決定在數據中有多少終端材料，即 k 的數量。第二個步驟為進行 k 平均聚類，各群組的質心能譜可當作初始的終端材料能譜。由於 Elbow 法僅能粗略的決定系統終端材料的個數，因此在第三步我們以暴力法排除非終端材料之能譜。接著將上述得到的初始終端材料能譜作為參考能譜，針對每個數據點進行複線性最小平方擬合。最後迭代進行檢查各係數是否有大於 100% 的資料點，若符合的話則將其平均，成為新的參考能譜。重複進行每個數據點的複線性最小平方擬合運算直到所有的係數都小於或等於 100%，則完成迭代步驟，最後的留下的參考能譜即為系統中的終端材料能譜。此外，分析之能譜多伴隨著雜訊存在，因此進行迭代步驟時會加入一容忍值，即各係數皆小於或等於 (100% + 容忍值) 才會完成迭代計算，以降低雜訊造成計算上的誤差。

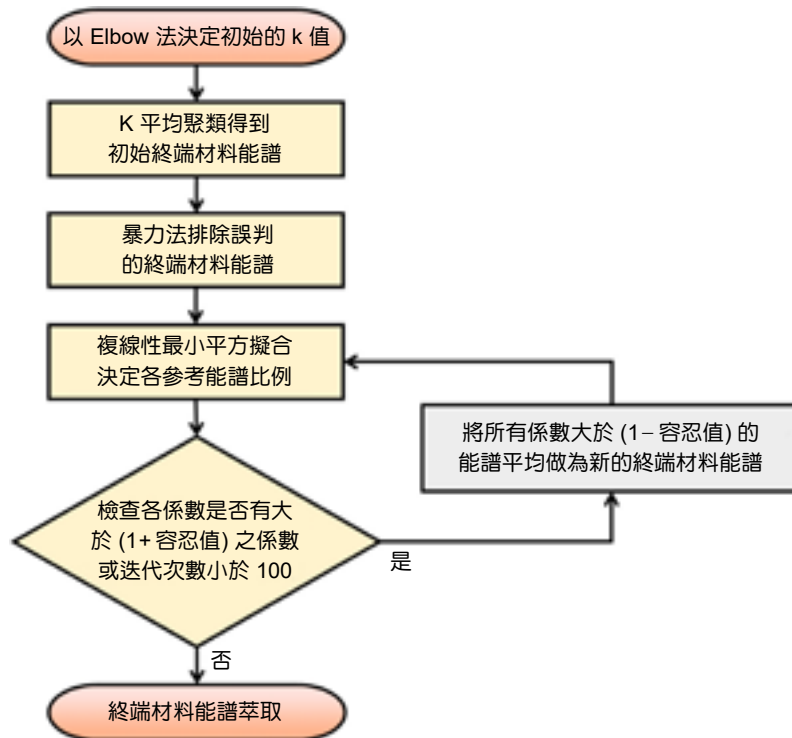


圖 2. kMLLS 聚類計算流程。

這邊再詳細解釋 Elbow 法以及暴力法的過程。在 k 平均聚類中，如何選出一個適當的群數 (即 k 的數量) 一直是研究人員所關注的問題。其中 Elbow 法為一種構想簡單且快速的方法⁽⁷⁾。Elbow 法的過程為分別將數據進行 $k = 1$ 至 $k = 10$ 的 k 平均聚類 (若是複雜系統，可以考慮計算更多的 k)，再分別計算不同 k 值中各數據點與所在群聚質心的平方距離總和，或稱平方誤差總和 (sum of squared error, SSE)。繪製出 k -SSE 曲線，曲線中的肘點處 (即 elbow 處，因此稱為 Elbow 法) 可當作初始的分群數。但在 Elbow 法中決定的群數，並非全是真正的終端材料。若是分析區域中混合區域比重過大時，仍會被視為一群，此時我們就要借助暴力法 (brute force algorithm)⁽³⁰⁾ 來將混合相的群組質心排除。

暴力法是一種很直觀，但是缺乏計算效能的技巧。其列舉出所有能譜組合的可能性，並逐一檢驗其是否為兩者或兩者群組質心所組成的，若是混合的能譜，則將從參考能譜中去除。暴力法是一種計算過程繁複的演算法，所幸在我們的演算法中，我們僅考慮各能譜是否為兩種或兩種以上所組成，整體的計算量並不會太多。舉例來說，若我們要檢查五個參考能譜中是否有混合能譜的計算量為： $C_3^5 \times 3 + C_4^5 \times 4 + C_5^5 \times 5 = 55$ 次計算，在現代一般使用電腦中計算時間僅為一眨眼功夫即完成檢查工作。

2. 演算法開發與實驗工具

為了驗證 kMLLS 聚類演算法之分群效果，我們以兩組模擬的能譜影像 (spectrum image) 以及一組實驗數據作為驗證。本論文中數據處理以及演算法開發的部份主要是以 Python 程式語言所撰寫，並利用 Python 中的 HyperSpy、Scikit-learn、Numpy 以及 Matplotlib 等函式庫進行訊號以及數據處理^(31, 32)。HyperSpy 函式庫提供了許多檔案讀寫的程式，可以

直接匯入一般電子顯微鏡數據常見的格式檔，如：dm3、dm4 以及 msa 等檔案格式。此外，HyperSpy 函式庫也提供了許多顯微鏡影像及能譜 (包含 EDS、EELS 等) 數據處理之函式，可供使用者直接進行數據操作處理。Scikit-learn 則是 python 語言中常用之機器學習函式庫，在本論文中，我們將使用裡面的 KMeans 函數進行 k 平均聚類之處理。文中提到的 PCA、ICA 以及 NMF 等演算法皆可在此函式庫中找到對應的函式進行數據處理分析。numpy 提供許多的數學函數，本文中將利用其產生亂數之函數，添加模擬數據的雜訊。最後，文章的圖片是以 matplotlib 函式庫所製作。

能譜模擬的部份則是使用 GATAN[®] DigitalMicrograph 軟體中的 EELS Advisor 套件進行模擬⁽³³⁾，其可以依照顯微鏡的加速電壓、光圈大小等物理參數快速的計算能譜強度分佈。然而，EELS Advisor 僅針對能譜強度進行模擬，若要研究能邊的精細結構則使用以密度泛函理論 (Density functional theory, DFT) 進行計算如：WIEN2k 等軟體進行模擬計算⁽³⁴⁾。

實驗數據為工研院材化所建置之冷場發射電子源 JEOL JEM-ARM200F 球面像差校正掃描穿透式電子顯微鏡，搭配 GATAN Quantum 965 EELS 偵測器。前者提供了絕佳的空間分辨力與較窄的能量發散電子光源，為 EELS 分析帶來了能量解析度的提昇，因此更可以從其電子結構了解材料的化學組態。後者則可以同時收集低能損失能譜與高能損失能譜，大大的提昇分析的方便度與可靠性。

四、kMLLS 聚類應用案例

1. 二元系統

首先我們先以一單一元素的鈹 (Be) 及化合物碳化硼 (B_4C) 之二元系統的線掃描能譜影像進行 kMLLS 聚類演算法測試，藉此了解其操作步驟及原理。圖 3(a) 顯示該系統，系統之左右兩端分別為純的鈹以及碳化硼，中間混合區域之能譜分別依照其比例線性疊加而成。圖 3(b) 顯示純相之 Be 與 B_4C 電子損失譜，其中 Be_K、B_K 以及 C_K 能量損失能邊 (energy loss edge) 分別位於 111、188 以及 284 電子伏特。為了可以更貼近實驗結果，因此在訊號中分別加入 10% 的卜瓦松雜訊 (Poisson noise)。雜訊之振幅大小是依照卜瓦松分佈函數 (Poisson distribution) 所計算⁽³⁵⁾，其公式入下：

$$f(x, \lambda) = \frac{\lambda^x e^{-\lambda}}{x!} \quad (6)$$

其中 λ 表示單位時間內會發生的機率。10% 之雜訊強度則是依照公式 (7) 所計算：

$$\frac{\sum |G(E) - F(E)|}{\sum F(E)} \times 100\% = 10\% \quad (7)$$

$G(E)$ 表示加入雜訊之訊號， $F(E)$ 則為原始之訊號。

分析的第一步會先進行系統之初始 k 值評估，圖 4(a) 為鈹和碳化硼之二元系統的線掃描能譜影像進行 Elbow 法評估結果，其結果顯示該系統之 $k = 3$ ，代表可將此能譜影像以 k 平均聚類區分為三群。其各群質心分別於圖 4(b) 至 (d) 所示。從結果可以很清楚的發現，質心 3 為質心 1 與質心 2 所混合之能譜，因此將會從參考能譜中排除，僅留下主要由碳化

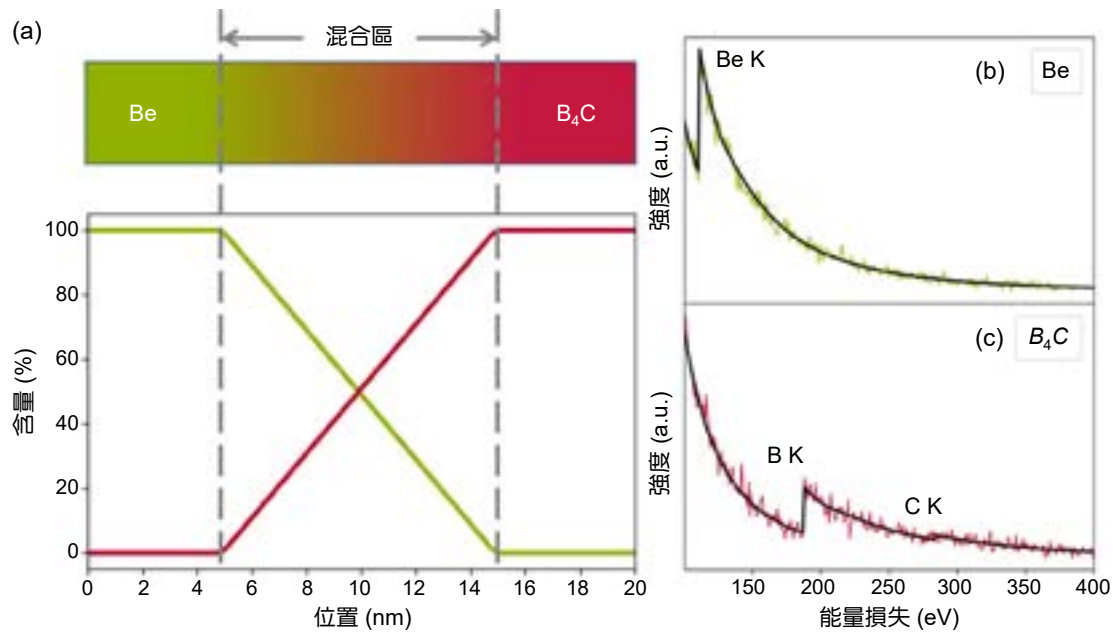


圖 3. 模擬二元線掃描能譜影像系統。(a) 系統示意圖及成份分佈。(b) 與 (c) 分別為模擬之鈹與碳化硼以及其雜訊混合能譜。

硼以及鈹所構成之質心 1 以及質心 2。將此兩質心當作參考能譜，進行複線性最小平方擬合可以得到各質心的含量分佈，其結果顯示於圖 4(e)。在純碳化硼與鈹之區域所得之平均含量分別為 $104.6 \pm 3.2\%$ 以及 $105.2 \pm 2.7\%$ ，顯示質心 2 與質心 1 仍皆為混合相之能譜，因此仍須進一步處理，將真正的終端能譜萃取出來。圖 4(f) 為以 kMLLS 聚類所得之質心 1 (圖 4(g)) 與質心 2 (圖 4(h)) 的含量分佈，其純相區之平均含量為 $101.5 \pm 3.0\%$ 以及 $101.6 \pm 2.5\%$ ，分別代表碳化硼與鈹。此結果顯示，利用 kMLLS 聚類所得到之質心較接近純相之終端能譜，但由於能譜訊號中雜訊的影響，因此仍有所誤差。

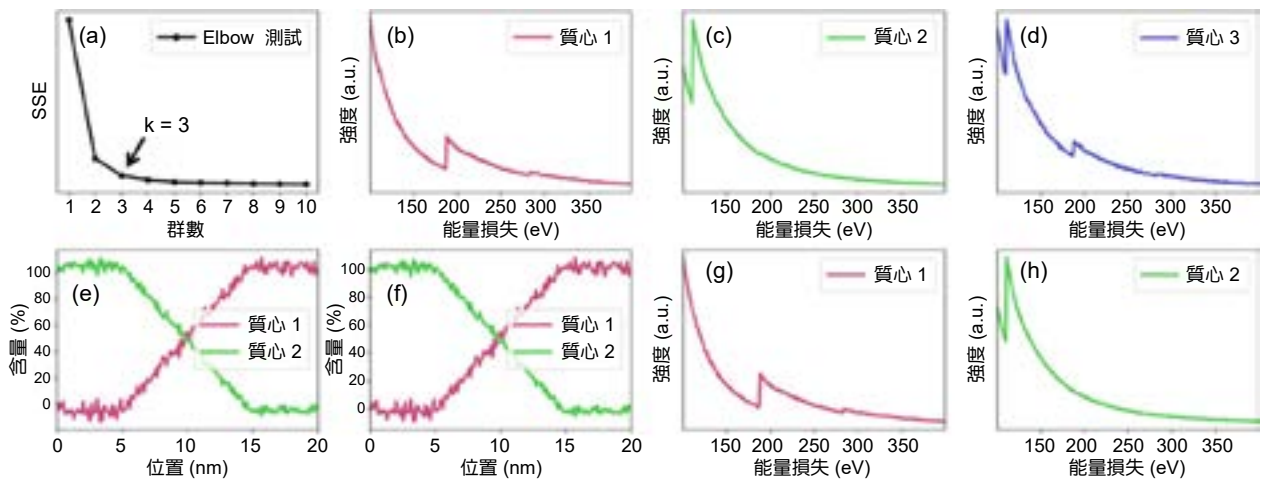


圖 4. (a) 以 Elbow 法求得系統之初始 k 值，結果顯示 $k=3$ 。(b) 至 (d) 分別為以 k 平均聚類之三個群組質心。(e) 及 (f) 分別為以 k 平均聚類以及 kMLLS 聚類所得之各質心含量分佈情形。(g) 與 (h) 分別為以 kMLLS 聚類所得到之終端材料能譜，質心 1 接近純碳化硼，質心 2 則接近純鈹。

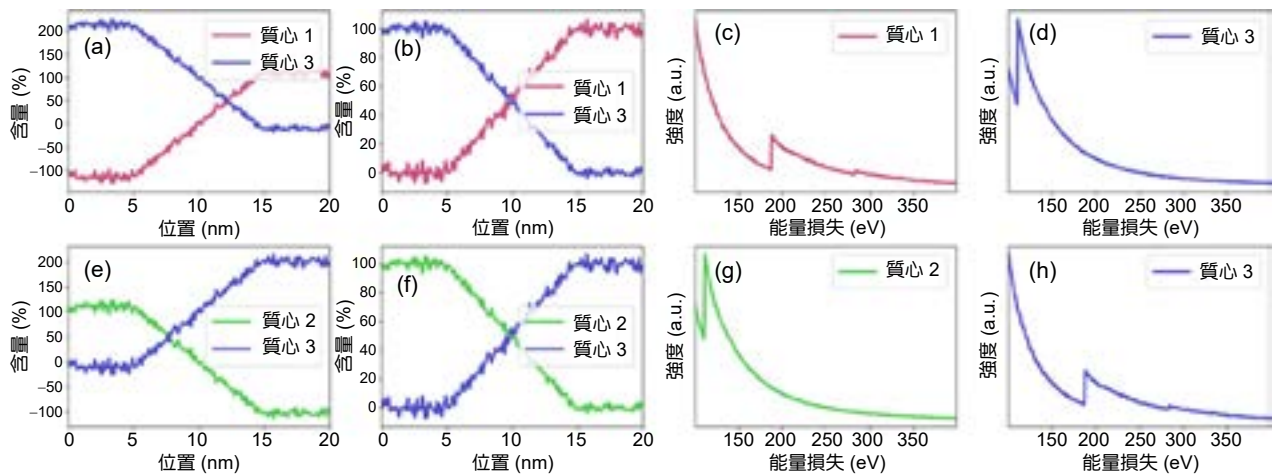


圖 5. (a) 與 (b) 分別以 k 平均聚類與 kMLLS 聚類所計算之質心 1 與質心 3 含量分佈。(c) 及 (d) 分別為以 kMLLS 聚類所萃取之終端材料能譜。(e) 與 (f) 分別以 k 平均聚類與 kMLLS 聚類所計算之質心 2 與質心 3 含量分佈。(g) 及 (h) 分別為以 kMLLS 聚類所萃取之終端材料能譜。

在上面的過程中，我們藉由暴力法將混合相的能譜去除，留下兩個較接近純相的能譜作為參考能譜進行終端材料能譜的萃取。為了測試 kMLLS 聚類演算法的可靠性，在這邊，我們故意將上述排除的混合相能譜 (即質心 3) 作為參考能譜之一，分別與質心 1 與質心 2 進行終端能譜萃取，以測試 kMLLS 聚類之終端能譜萃取能力。圖 5(a) 至 (d) 分別為 k 平均聚類與 kMLLS 聚類得到的質心 1 和 3 之含量分佈圖與以 kMLLS 聚類萃取出的終端材料能譜。由於質心 3 為混合相之能譜，因此造成 k 平均聚類各質心含量比例變化劇烈。利用 kMLLS 聚類萃取出終端材料能譜後，其含量分佈趨勢則與圖 4(f) 相同。而質心 3 也從混合相能譜轉變為接近純相之鉍能譜。若以質心 2 與質心 3 當作參考能譜進行兩聚類比較，kMLLS 聚類可以得到相似的結果，混合相的質心 3 則轉變為接近純相的碳化硼能譜，其結果如圖 5(e) 至 (h) 所示。由此測試可知，kMLLS 聚類可以有效的從混合能譜將真實的終端材料萃取出來。此外，在本案例中，我們故意使用由兩元素所組成之化合物進行測試，不管是 k 平均聚類或是 kMLLS 聚類所萃取出來的結果皆顯示為化合物而非個別元素，顯示其演算法確實能萃取出分析數據中真正的終端材料。

2. 三元系統

在矽基半導體材料 EELS 分析中，常用之閘極金屬鎢與高介電材料鉭之能邊常與矽嚴重重疊，因此我們設計一三元結構：矽化鉭－鉭－鎢，來測試 kMLLS 聚類之在訊號重疊的萃取能力。各材料之分佈與各純相能譜顯示於圖 6，Ta_M、Si_K 以及 W_M 之能量損失能邊分別位於 1735、1839 以及 1809 電子伏特，三種元素之能邊皆為延伸之吸收特徵，因此大大的提昇 EELS 分析難度。

首先我們先以 Elbow 法決定初始的 k 值，結果顯示其肘點落在 3 的位置，此結果與我們設計之系統相符。接著進行 k 平均聚類將此能譜影像之所有數據點分為三群，各質心以及分佈如圖 7 所示，在 0 至 5 奈米處，質心 2 約略為 110%，質心 3 則約略為 -10%，明顯與常理不符 (因在實際材料中不會有負含量)。結果顯示儘管 Elbow 法結果與系統終端材料數

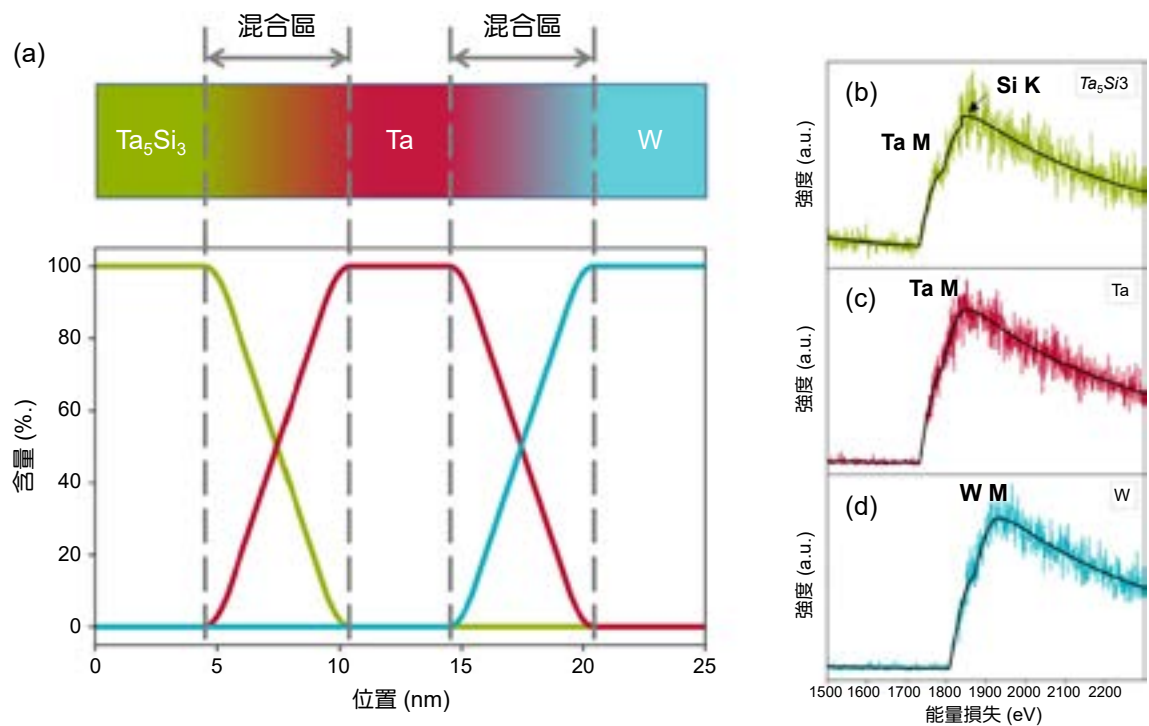


圖 6. 模擬三元線掃描能譜影像系統。(a) 系統示意圖及成份分佈。(b) 至 (d) 分別為模擬之純相矽化鉭、純鉭與純鎢以及其雜訊混合能譜。

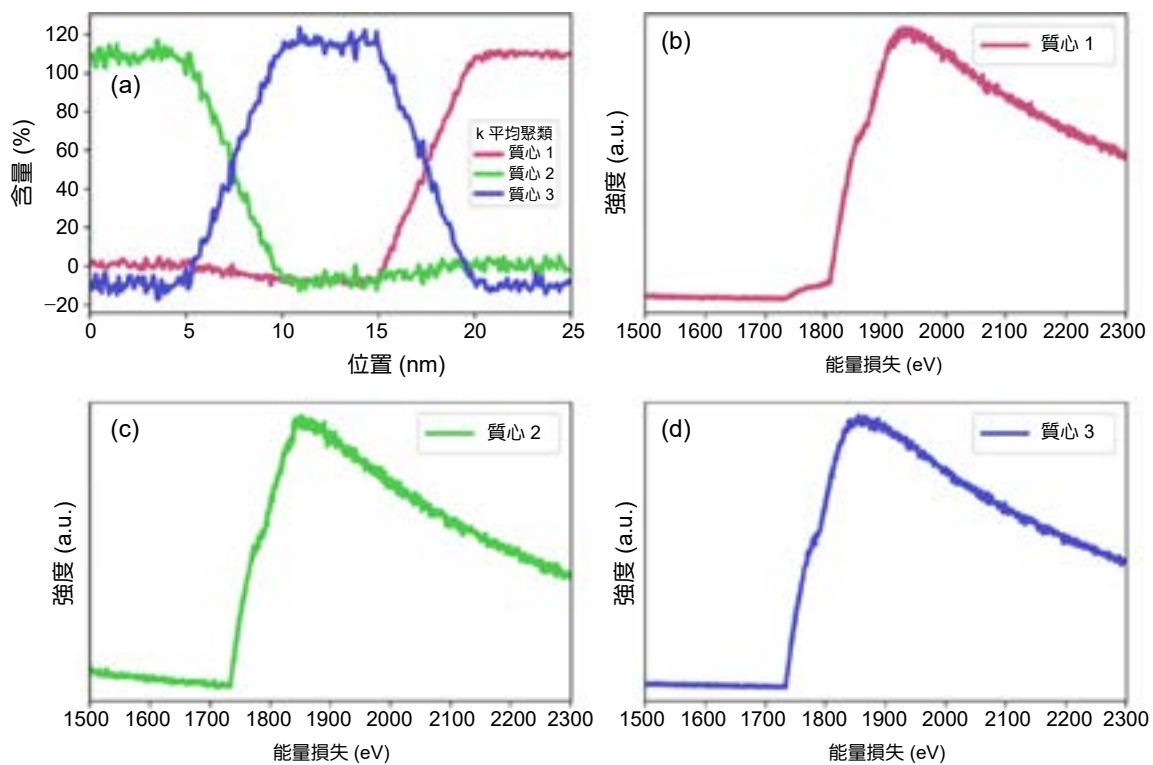


圖 7. k 平均聚類之各質心含量分佈與能譜。

目一致，但各質心皆為混合相能譜。其原因為 k 平均聚類中，每個能譜 (包含混合區) 皆會分配至各群組中，質心為各群組之能譜平均結果，故必為混合相能譜，因此造成含量計算上的誤差。

圖 8(a) 為 kMLLS 聚類各質心含量分佈，從結果可看出各質心成分約介於 0 至 100%，其分佈與設計之結果相符。因此我們可以了解，儘管各材料之間能譜互相重疊情形嚴重，其終端材料能譜仍可被正確的萃取出來。圖 8(b) 至 (d) 為 kMLLS 聚類萃取之中端能譜，分別為接近純相之鎢、鈦矽化鉬以及鉬。

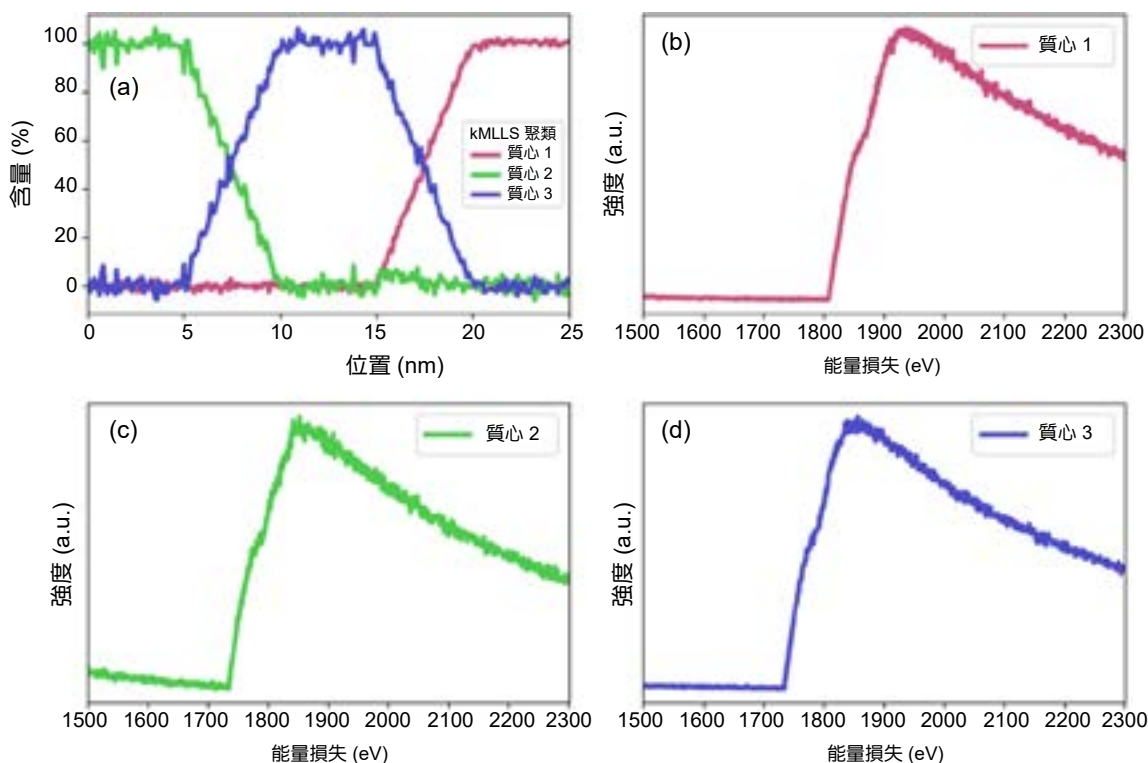


圖 8. kMLLS 聚類之各質心含量分佈與能譜。

3. ONO 薄膜分析

最後我們以實驗數據來驗證 kMLLS 聚類演算法之可行性。圖 9 為半導體常見的 ONO 薄膜之電子能量損失光譜儀線掃描能譜影像。其掃描電子源能量為 200 千伏，並同時收集零損失 (zero loss) 與核損失 (core loss) 能譜，以便進行每個分析位置之能量位置校正。如前所述， k 平均聚類與 kMLLS 聚類中能譜相似度是由各能譜與所在群組之質心的歐幾里德距離所定義的。然而在電子能量損失能譜中，其訊號強度會隨著能量呈指數衰減。因此在此分析中，我們僅分析主要元素之能量區間，以避免背景對相似度計算所造成的影響，除此之外我們未對實驗數據進行其他訊號處理。圖 9(a) 左側為 ONO 薄膜的環暗場影像 (annular dark-field image, 簡稱 ADF 影像) 與其對應位置之能譜影像。首先我們以 Elbow 法得到初始之 k 值為 2，結果如圖 9(b) 所示。直接以 k 平均聚類所得到之各質心能譜分佈結果顯示於圖 9(c)，從圖中可發現質心 2 在中間區域之含量約為 110%，質心 1 則約為 -10%。進一步以 kMLLS 聚類進行萃取，各質心之分佈列於圖 9(d)，各質心成份皆落在約 0—100% 之

間。為了了解分析過程中質心的變化，圖 9(e) 與 (f) 分別顯示質心 1 與質心 2 之 k 平均聚類與 kMLLS 聚類所萃取出之質心前後比較。從圖中可觀察到在 k 平均聚類中，如箭頭所指之處，其萃取出之質心仍有少部份的混合相存在。相對的，kMLLS 聚類則較接近純相之能譜，經後續人工鑑定可知質心 1 為氧化層，質心 2 則為氮化層。由此結果可知，藉由 kMLLS 聚類可以有效的排除混合相的能譜，萃取出系統中真實的終端材料。

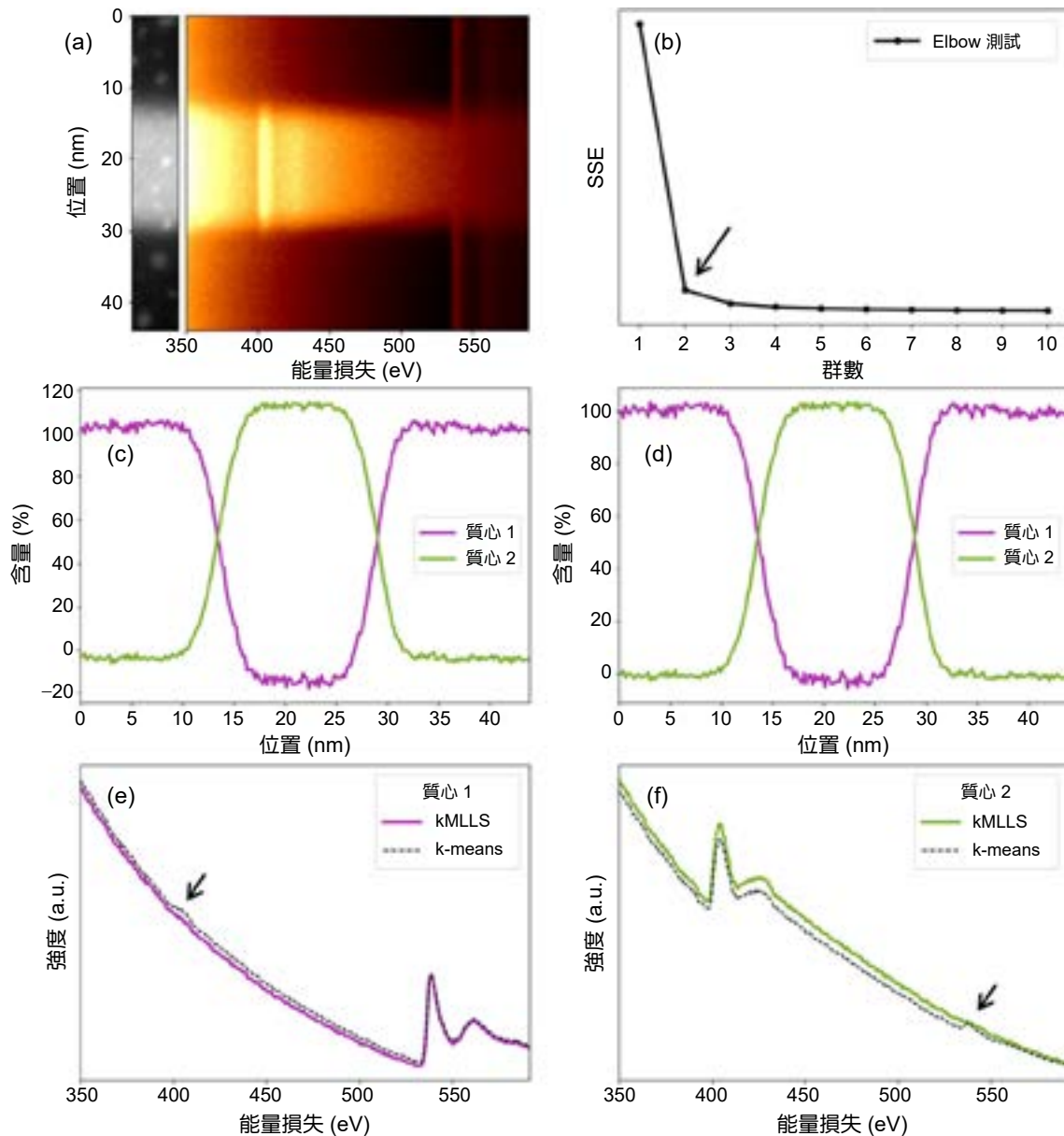


圖 9. (a) ONO 薄膜之環暗場影像 (左) 以及能量損失能譜影像 (右)。(b) Elbow 測試結果，結果顯示 $k=2$ 。(c) 與 (d) 依序為利用 k 平均聚類與 kMLLS 聚類之各質心分佈結果。(e) 與 (f) 分別為質心 1 與質心 2 之 k 平均聚類與 kMLLS 聚類比較。箭頭處指出在 k 平均聚類中的質心仍有少部份的混合成份在其中。

五、結論

在能譜分析中，如何有效且快速的從數據中萃取終端材料能譜是很重要的課題，而傳統方法仍有待改善。在本文中，我們提出了一種基於機器學習所開發之 kMLLS 聚類演算法，其結合 k 平均聚類以及複線性最小平方擬合之優點。過程中不需要手動設定參考能譜，且可以準確的萃取出終端材料能譜。為了驗證演算法之可靠性，我們以兩組模擬數據以及一組實驗數據進行測試，結果顯示利用 kMLLS 聚類演算法，可以有效的排除混合相，得到接近純相的能譜。此外，若各終端材料之間能譜嚴重重疊，我們仍可以有效的將其分離，得到準確的終端材料能譜。由於 kMLLS 聚類可以自動的將數據中的終端材料萃取出來，因此未來可以應用於線上分析，即時提供重要材料資訊予分析人員。

參考文獻

1. S. J. Pennycook, P. D. Nellist, *Scanning Transmission Electron Microscopy*, New York :Springer, (2011).
2. R. F. Egerton, *Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope*, Boston: Springer, (2011).
3. J. A. Hunt, et al, *Ultramicroscopy* **38**, 47 (1991).
4. C. Jeanguillaume, et al, *Ultramicroscopy* **28**, 252 (1989).
5. V. C. Angadi, et al., *Journal of Microscopy*, **262**, 157 (2016).
6. F. Chollet, *Deep Learning with Python*, New York: Manning Publications, (2017).
7. S. Raschka, V. Mirjalili, *Python Machine Learning*. (Birmingham: Packt Publishing Ltd., (2017).
8. L. Miao, et al., *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing*, **45**, 765 (2007).
9. N. Keshava, et al., *IEEE Signal Processing Magazine*, **19**, 44 (2002).
10. M. Arngren, et al., *Journal of Signal Processing Systems*, **65**, 479 (2011).
11. D. Rossouw, et al., *Nano Letters*, **15**, 2716 (2015).
12. R.-F. Cai et al., *New Journal of Physics*, doi:10.1088/1367-2630/ab7a89., (2020)
13. J. M. Titchmarsh, et al., *Journal of Microscopy*, **184**, 195 (1996).
14. P. Potapov, et al., *Advanced Structural and Chemical Imaging*, **5**, 4 (2019).
15. P. Cueva, et al., *Microscopy and Microanalysis*, **18**, 667 (2012).
16. F. dela Pena, et al., *Ultramicroscopy*, **111**, 169 (2011).
17. D. Lee, et al., *Nature*, **401**, 788 (1999).
18. N. Gillis, arXiv:1401.5226 [stat.ML], 1-25 (2014).
19. N. Wang, et al., *IEEE Journal of Selected Topics in Applied Earth Observations and Remote Sensing*, **6**, 554 (2013).
20. R. Arenal, et al., *Ultramicroscopy*, **109**, 32 (2008).
21. H. Shuman, et al., *Ultramicroscopy*, **21**, 23 (1987).
22. R. D. Leapman, et al., *Ultramicroscopy*, **26**, 393 (1988).
23. P. Torruella, et al., *Ultramicroscopy*, **185**, 42 (2018).
24. P. M. Voyles, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, **21**, 141 (2017).
25. A. K. Jain, *Pattern Recognition Letters*, **31**, 651 (2010).
26. D. A. Shapiro, et al, *Nature Photonics*, **8**, 765 (2014).
27. V. Kumar, *Journal of Structural Biology*, **145**, 41 (2004).
28. S. Jesse, et al., *Scientific Reports*, **6**, 26348 (2016).
29. Z. Yang, et al., *Structure*, **20**, 237 (2012).
30. T. H.Cormen, C. E. Leiserson, R. L. Rivest, C. Stein, C. *Introduction to algorithms*, The MIT Press, (2009).
31. Peña, F. dela et al., doi:10.5281/ZENODO.3396791, (2019).
32. F. Pedregosa, et al., *Journal of Machine Learning Research*, **12**, 2825 (2011).
33. N. K. Menon, et al., *Microscopy and Microanalysis*, **8**, 203 (2002).
34. P. Blaha, et al., *The Journal of Chemical Physics*, **152**, 074101 (2020).
35. W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, B. P. Flannery, *Numerical Recipes: The Art of Scientific Computing*, Cambridge University Press, (2007).

作者簡介

蔡任豐先生現為國立清華大學工程與系統科學研究所博士生及工業技術研究院材料與化工研究所副研究員。

Ren-Fong Cai is currently a Ph.D. student in Department of Engineering and System Science at National Tsing Hua University and an associate researcher at Material and Chemical Research Laboratories, ITRI.

張睦東先生為國立清華大學材料科學工程研究所博士，現為工業技術研究院材料與化工研究所研究員。

Mu-Tung Chang received his Ph.D. in Department of Materials Science and Engineering from National Tsing Hua University. He is currently a researcher at Material and Chemical Research Laboratories, ITRI.

羅聖全先生為國立清華大學工程與系統科學研究所博士，現為工業技術研究院材料與化工研究所副組長及正研究員。

Shen-Chuan Lo received his Ph.D. in Department of Engineering and System Science from National Tsing Hua University. He is currently a deputy division director and principal researcher at Material and Chemical Research Laboratories, ITRI.

陳健群先生為加州大學洛杉磯分校物理博士。目前任職於國立清華大學工程與系統科學系，並為國家同步輻射研究中心合聘助理研究員。

Chien-Chun Chen received his Ph.D. in Physics from California University, Los Angeles (UCLA), USA. He is currently an assistant professor in Department of Engineering and System Science at National Tsing Hua University and he is an assistant researcher of National Synchrotron Radiation Research Center.

智慧機械與數位製造 3D 列印的發展

Development of Smart Machinery and Digital Manufacturing with 3D Printing

葉雲鵬、鄭正元

Yun-Peng Yeh, Jeng-Ywan Jeng

3D 列印不只是過去的快速打樣，已為全球推動「工業 4.0」及「智慧機械」的重要技術之一，涵蓋機械、光電、材料及資訊，至後端創新應用及商業服務等，為一種創新製造模式，使傳統製造方式邁入高客製化量產數位製造技術時代，而在 3D 列印技術中，若將材料圖案成形及能量提供控制分開，將可而達到高速與高精度的數位製造技術，其中以黏著劑噴印成型法及光固化樹脂成型法可透過高速多噴嘴或數位光源定義成形位置精度，高熱能或紫外光能快速使材料於所定義位置成形的優勢，甚至極高功率雷射直接快速沉積，並於單一機台完成，兼具自動化及功能性材料選擇的效能與優勢，達到高速度與高精度之數位製造方法。

3D printing is not just a rapid prototyping in the past, it is now one of the important emerging technologies in “Industry 4.0” and “Smart Machinery” worldwide, which is covering mechanics, optoelectronics, materials and information, to innovative design and manufacturing of the applications and new business service model. This innovative manufacturing process brings traditional manufacturing methods into the era of highly customized mass production digital manufacturing technology. In 3D printing technology, if the material pattern formation and energy supply control are separated, high-speed and high-precision digital manufacturing can be achieved. Among of 3D printing technology, binder jetting and liquid VAT photopolymerization techniques, in which the adhesive spray printing method and the light enhanced resin curing method, can define the accurate forming position through a high-speed multi-nozzle or a digital light source, and apply thermal energy or ultraviolet light source to materials at the defined position. It can be completed on a single machine with extremely direct high laser power for quick deposition and combine both efficiency and advantages of automatic manufacturing and functional materials to achieve high speed and high precision digital manufacturing.

一、前言

2008 年全球金融風暴與中東年輕人茉莉花革命之後，全球興起在地製造之新經濟模式與政策需求，以求創造更多更高品質之「製造」就業機會。2011 年美國歐巴馬總統更於國情諮文中明白點出，擬設置 15 個先進製造夥伴聯盟計畫 (Advanced Manufacturing Partnership)，以恢復美國過去 20 年刻意將製造移往亞洲之廢棄工廠及所流失之工作機會，因而首先設置國家積層製造創新研究院 (National Additive Manufacturing Innovative Institute) 或稱 3D 列印 (3D printing) 或 American Maker 計畫專案。台灣以往扮演製造代工之全球製造產業鏈的角色，必須要因應全球在地製造經濟的改變，尋求台灣於製造產業鏈之重新定位與商業模式，政府於 2013 年 8 月開始規劃及推動工業 4.0、智慧製造及積層製造 (3D 列印) 等技術，以促進台灣在地製造產業高值化，於 2016 年 7 月起推動「智慧機械產業推動方案」，運用數位資訊如雲端服務、物聯網、大數據及 3D 列印等工業 4.0 技術，推動智慧機械產業化及產業智慧機械化等策略，希望將台灣從精密機械升級為智慧機械，促使所有產業智慧化，進而促進國家整體產業升級轉型。

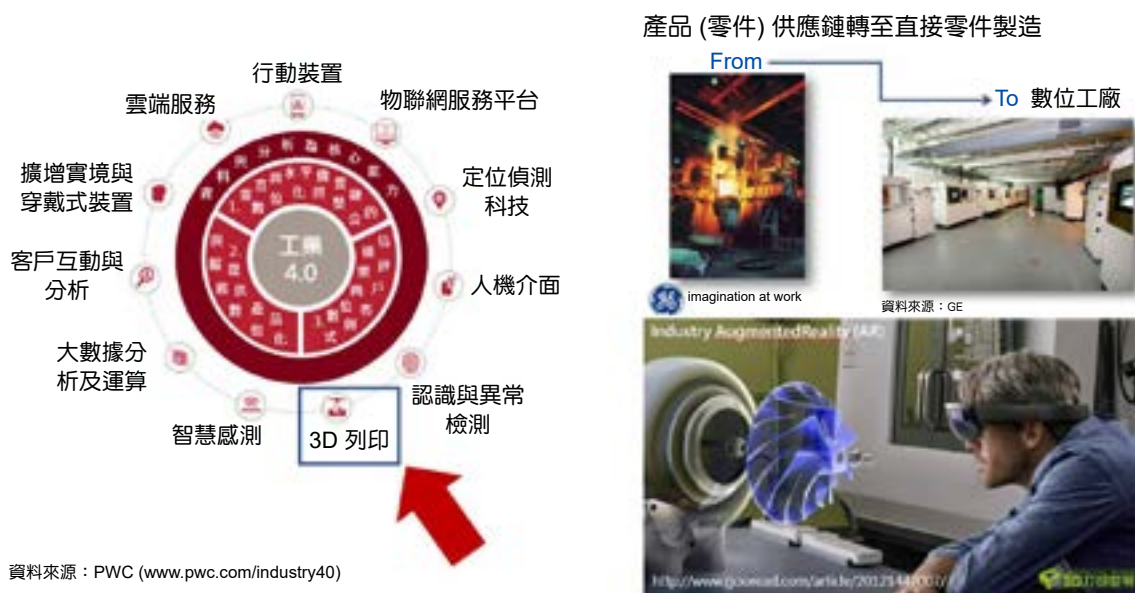


圖 1. 積層製造 (3D 列印) 為全球『工業4.0』、『智慧機械』的重要關鍵技術之一。

德國認為全球製造業正邁進工業 4.0 革命，透過價值創造鏈、創新商業模式及服務與現有生產分工形式的改變，產生典範轉移帶動第四次工業革命 (DFKI)，使未來智慧工廠應用可協助製造業增加能源與資源使用效率、縮短新產品開發時間、增進製造彈性與能力，使企業能滿足客戶大量客製化與加速產品創新的需求。2012 年在美國政府大力推動及全球媒體的關注下，3D 列印技術儼然成為未來科技的新焦點。3D 列印為數位實體製作技術，將資訊數位化生活成功轉換到實體數位化生活。利用 3D 列印機，可將一個數位 3D 模型印出，人類科技進入數位實體化生活。手機在 2G 時代能傳遞文字，在 3G 時代能傳遞圖像，從 1D 至 2D；當 2D 圖片加上時間串流，出現了影片，當 2D XY 軸點資料的圖片加上 Z 第三軸，出現了 3D 模型，或是加上其他如 GPS 圖資等其他數位多串流資訊，而變成 VR、AR 甚至

MR 等，這些技術均將協助 3D 實體數位化工作與趨勢，讓 3D 列印最大的前置建模問題可以解決，即使得 3D 列印或實體製造便水到渠成。

隨著 3D 列印關鍵技術的克服，從過去被稱為快速成型 (rapid prototyping, RP) 及快速製造 (rapid manufacturing) 少量多樣的特性，已逐漸發展成部分或全面的直接數位製造 (direct digital manufacturing)，可提升工作效率，縮短產品上市時間，提高靈活性及品質的優勢，為一種代表著未來趨勢的前瞻智慧製造技術，也被廣泛的認為是第四次工業革命的關鍵技術之一，所使用的材料從塑膠到金屬擴展了產業的應用範圍，使 3D 列印不再侷限於模型打樣、翻模鑄造，可直接製作功能性的產品或零組件，應用在汽車、航太、醫療器材、文創珠寶等領域，使 3D 列印成品的實用性、應用範圍大為增加。



圖 2. 積層製造 (3D 列印) 成品應用 (資料來源：DMRC, Germany)。

二、ASTM 積層製造 (3D 列印)

根據美國材料試驗協會 (American Society for Testing Materials; ASTM) 的定義，「積層製造 (3D 列印) 技術」是一種材料製程疊合的過程，此技術利用電腦輔助設計軟體 (computer aided design, CAD) 處理三維數位模型資料，運用粉末狀或液態原料，將材料層層堆疊產出立體物件，有別於傳統的機械製造程序，3D 列印技術透過將製程數位化，採用材料疊加的方式製作物件，可以克服工具機加工無法達成的幾何形狀死角，做到自動化實體自由形狀製造。

目前 3D 列印材料大部分都是聚合物，使用的能量多為熱能，或者使用光固化成型法。金屬粉末多半在高溫下會產生熱擴散及熱傳遞，因此精度不好。對於陶磁材料 3D 列印近來發展也逐漸加速，目前較為商業應用者為使用光固化樹脂添加陶瓷粉末，再利用光固化成型法及光固化樹脂當作傳統陶瓷之黏著劑，再依循陶瓷製程脫脂燒結製作 3D 列印陶瓷物件。

ASTM 積層製造分類將 3D 列印製程歸納為以下 7 種，過去大家認為 3D Systems Charles Hull 是最早發明此種光固化樹脂積層專利，事實上是日本人兒玉秀男先生最早在日本申請專利，但未申請其他國家專利。其次從發展歷程來看，20 年專利到期逐漸開展，3D 列印與未來直接商業用數位製造，均是可以期待的。

1. 材料擠出成型法 (material extrusion 或 FDM)

目前是最普遍及最容易上手的列印方式，將熱塑性線材材料經由加熱噴頭加熱至熔融狀態，擠出後冷卻沉積，類似於常見的熱熔膠方式。此技術的材料多樣性發展速度最快、最多元，甚至複合材料及多顏色線材列印等，亦常用於生物列印等應用。

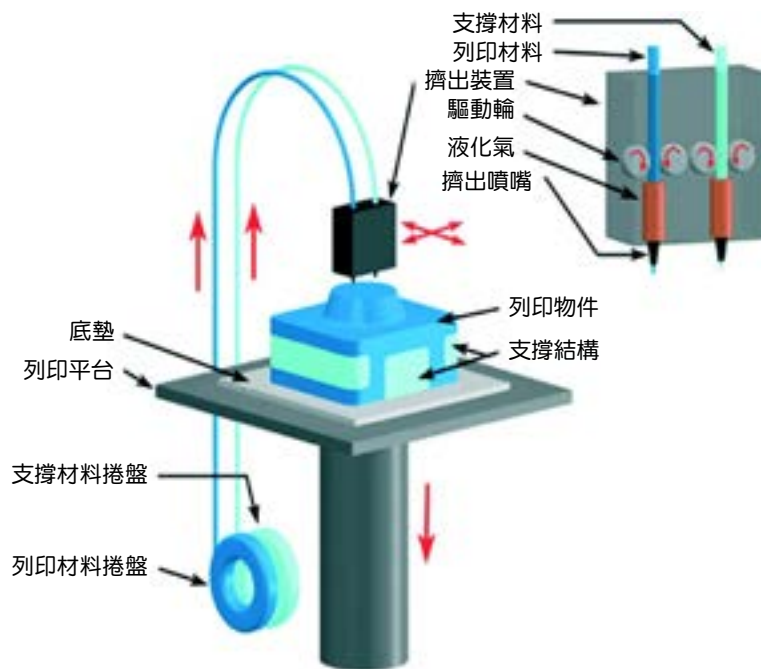


圖 3. 材料擠出成型法。

2. 光固化樹脂成型法 (liquid VAT photopolymerization)

此技術是最早被發明出來的列印製程，藉由紫外波長雷射光照射液態光固化樹脂，經過照射後樹脂由液體變為固體，並進行逐層堆疊而成。光固化樹脂中有光起始劑，光起始劑是一種化學合成或天然材料，在其吸收光後會產生自由基，自由基將原有樹脂材料鍵結打開再成長為長鍵，就由液體轉為固體。

3. 材料噴印成型法 (material jetting)

一般成型材料黏滯性較多，所以此技術一般是使用壓電噴嘴，使用如蠟等高分子材料，

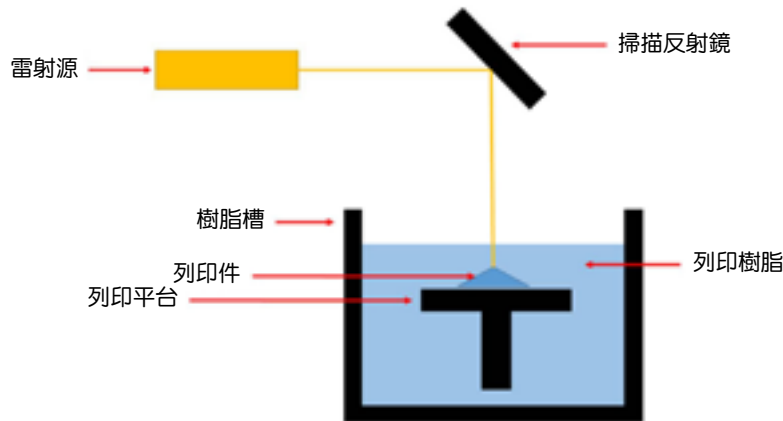


圖 4. 光固化樹脂成型法。

將材料加熱融化成液態，接觸到空氣冷卻後即固化成型，此種方法就好像將蠟燭點燃後傾斜，讓蠟液滴到特定位置後凝固，就可製成所需的 3D 列印物件。也可使用如膠式光固化樹脂，噴印後，立即使用紫外光源曝光，將光固化樹脂固化成型。

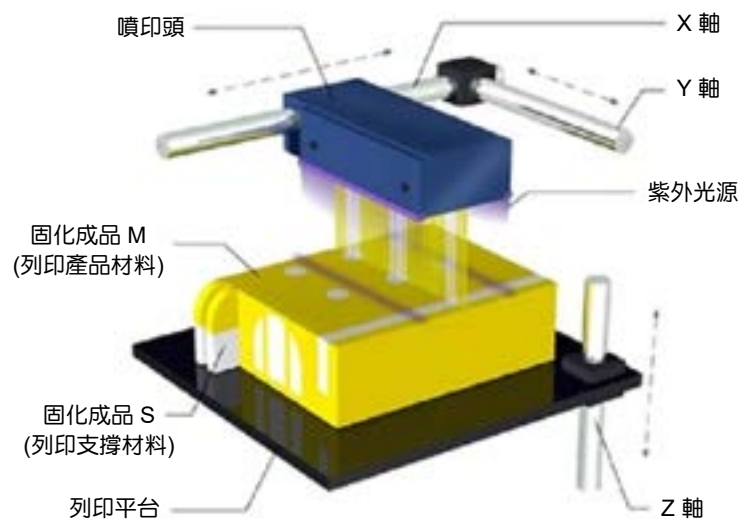


圖 5. 材料噴印成型法。

4. 黏著劑噴印成型法 (binder jetting)

此種方法一般使用熱泡式噴嘴，但也有使用壓電噴嘴，如砂模之黏著劑，乃是未來主要成型法。材料通常以粉式置放於機台，再由噴嘴噴印欲列印之單層圖案，也可以利用噴墨墨水夾將墨水噴到石膏粉末上，因為石膏內的硫酸鈣遇水會凝結，也可以用彩色墨水噴在表面，就可以做出彩色成品。另外 HP 新發展的多噴嘴燒熔技術 (multi-jet fusing technology)，則是採用熱泡式噴嘴的頁寬式 (pagewide) 技術，每秒噴印約 3000 萬個約 $20\ \mu\text{m}$ 的熱觸媒 (fusion agent) 墨水，定義所需成型圖案，再加以使用高功率紅外光熱源照射，使熱觸媒反應放熱可達 200 度，而得將如尼龍 (nylon) PA 材料完全加熱熔化，可製作非常高強度物件，並使用另一種精細化 (detail agent) 墨水，防止熱擴散之沾黏，以提高精度、解析度，極具發展潛力。

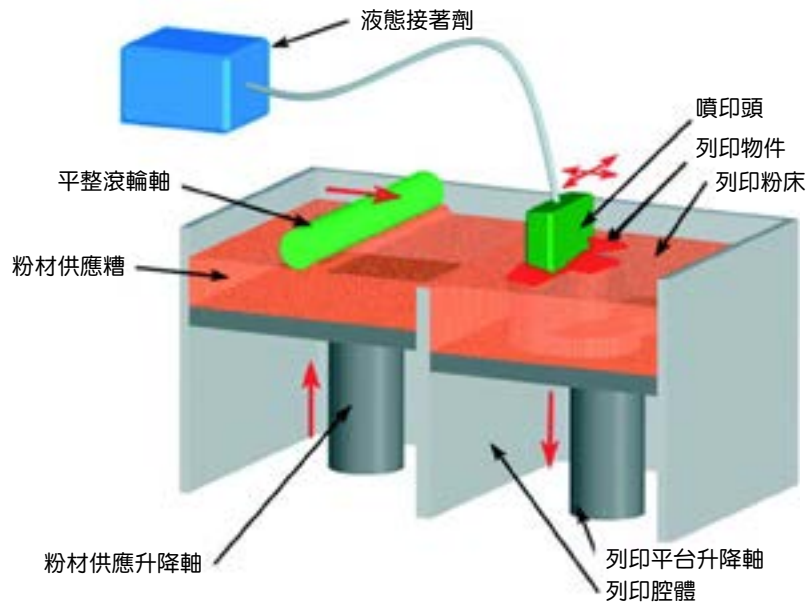


圖 6. 黏著劑噴印成型法。

5. 薄片疊層技術 (laminated object manufacturing)

薄片式材料如紙張、鋁箔等材料的背膠加熱後就可以黏貼另一層薄片，再使用雷射切邊，如此一來可做到逐層堆疊，但此方法剝離不易，目前較不常使用，可以用噴黏膠再用刀具切割，也可製成彩色物件。

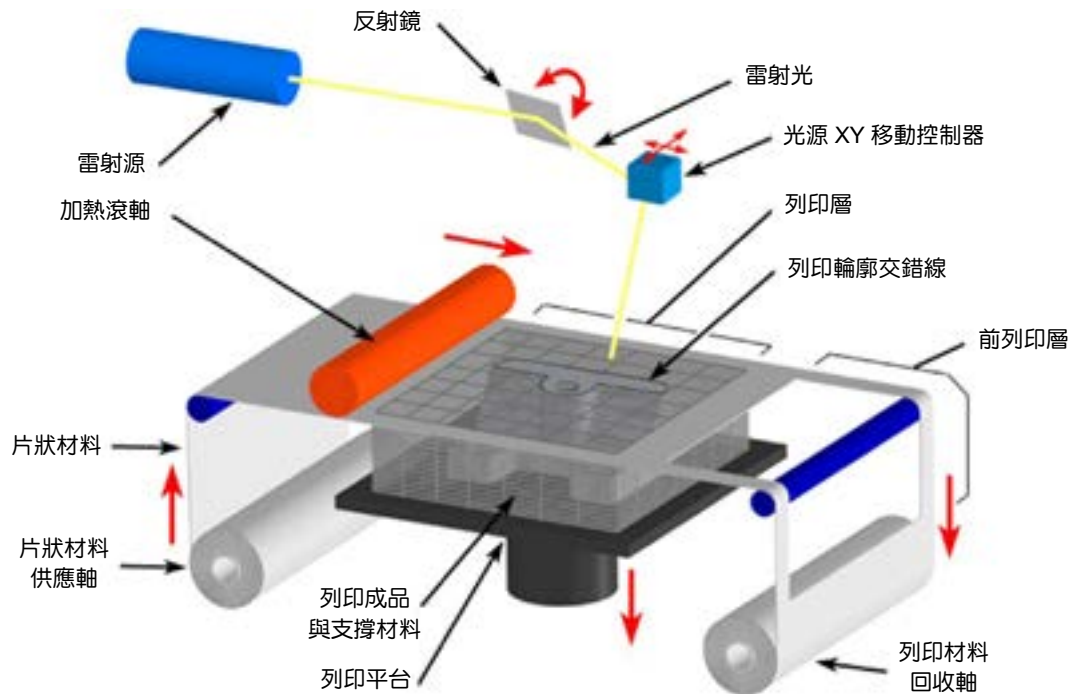


圖 7. 薄片疊層技術。

6. 粉末床熔融成型 (powder bed fusion)

利用任何能量將粉末在粉床上熔化，再鋪上一層粉末，此方法可使用金屬粉末或塑膠粉末，在醫療或航太上使用的鈦合金，多用此成型法。功能性塑膠件，一般也採用此方法，強度較佳。因粉床可形成自然支撐，對於懸空或內外多層及旋轉物件等一體成型是最佳應用，另因使用雷射的強度屬於較高等級，機器也相對昂貴一些。

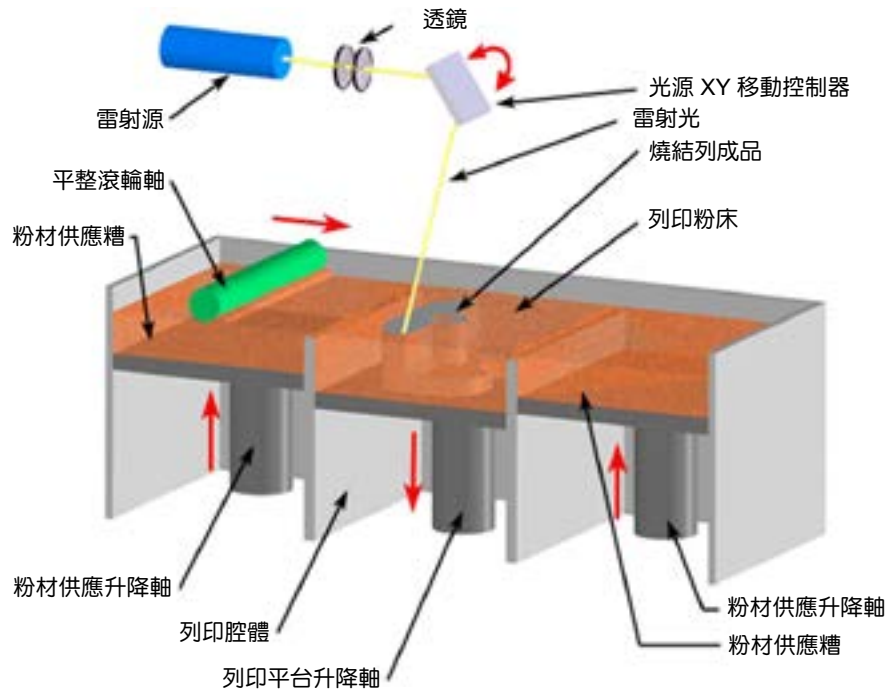


圖 8. 粉末床熔融成型。

7. 指向性能量沉積成型法 (directed energy deposition)

使用同軸輸送粉末，依據雷射光束的軌跡，粉末將同時輸送出來，可用於立體空間直接成型；或使用電子束直接照射在粉床上，並在密閉保護氣體環境下成型。

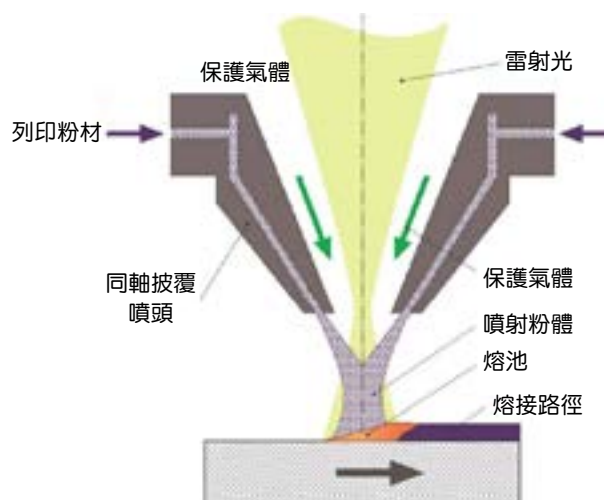


圖 9. 指向性能量沉積成型法。

表 1. ASTM 積層製造 (3D 列印) 七大技術與分類。

分類	技術	材料	能源	特徵
材料擠出成型法 material extrusion	熔融沉積成型技術 fused deposition modeling (FDM)	◆ 熱塑性材料 ◆ 陶瓷 ◆ 金屬	熱能	◆ 入門設備便宜 ◆ 多材料列印 ◆ 精度較低 ◆ 表面較粗糙
	原型製作技術 Contour crafting			
光固化樹脂成型法 vat photopolymerization	光固化成技術法 stereolithography (SLA)	◆ 光固樹脂材料 ◆ 陶瓷材料 (氧化鋁、氧化鋯、壓電材料)	紫外光	◆ 高速列印 ◆ 成品精度較高 ◆ 材料成本較高
材料噴印成型法 material jetting	多噴塗／墨水噴塗列印技術 polyjet/inkjet printing	◆ 光固樹脂材料 ◆ 蠟	熱能 光能	◆ 多材料列印 ◆ 表面精度高 ◆ 低強度材料
黏著劑噴印成型法 binder jetting	間接墨水噴塗列印技術 (黏著劑噴塗列印) indirect inkjet printing (binder 3DP)	◆ 塑膠粉體 (石膏、樹脂) ◆ 陶瓷粉體 ◆ 金屬粉體	熱能	◆ 可全彩列印 ◆ 需要濕式後處理 ◆ 多種材料選擇 ◆ 高孔隙成品
薄片疊層技術 sheet lamination	層物件堆疊製程技術 laminated object manufacturing (LOM)	◆ 塑膠片 ◆ 金屬片 ◆ 陶瓷帶	雷射源	◆ 表面精度高 ◆ 材料、設備及製程成本低 ◆ 需支撐廢料處理
粉末床熔融成型 powder bed fusion	選擇性雷射燒結技術 Selective Laser Sintering (SLS)	◆ 塑膠纖維	高功率雷射源	◆ 高精度及高精細度成品 ◆ 高強度及高硬度 ◆ 粉體操作及回收 ◆ 需支撐結構 ◆ 成品緻密
	直接金屬雷射燒結技術 direct metal laser sintering (DMLS)	◆ 霧化金屬粉體 (17-4 PH 不鏽鋼、鈷鉻合金、鈦合金 Ti ₆ Al ₄ V) ◆ 陶瓷粉體		
	選擇性雷射熔融技術 selective laser melting (SLM)		電子束	
	電子束熔融技術 electron beam melting (EBM)			
指向性能量沉積成型法 directed energy deposition	雷射加工成型技術 laser engineered net shaping (LENS)	◆ 熔融金屬粉體	電子束	◆ 適用於維修及保養件 ◆ 功能性物件列印 ◆ 需要後處理製程
	電子束鍛燒熔接技術 electronic beam welding (EBW)			

*ASTM International; Wohlers Report 2019.

三、高速 3D 列印

3D 列印技術有兩個要點，一為圖案化，一為材料的相轉變，以往 3D 列印技術是使用單能量源在特定的位置上成形物件，若在單一機台上可容易自動化，為極佳之打樣技術，但在符合製造業生產的條件下，目前的挑戰是生產速度慢以及產品精度與可靠度的提升，現下

製造技術之特性，均是複合式製造，兼具精度與速度；以塑膠射出成形製成為例，使用數種加工方法製作模具以具有精度，再以加熱方式熔化塑膠材料與機械擠壓高能量方式擠入模穴，而得以能具有高速生產高精度塑膠件；半導體製程亦是使用光罩定義精度再以顯影及蝕刻而能快速製作微小特徵。

在 3D 列印技術中，若將材料圖案成形及能量提供分開，將可而達到高速高精度的技術，其中以黏著劑噴印成型法及光固化樹脂成型法可透過高速多噴嘴定義成形位置精度，高熱能或紫外光能快速使材料於所定義位置成形的優勢，甚至極高功率雷射直接快速沉積，並於單一機台完成，兼具自動化及功能性材料選擇的效能與優勢，達到高速度與高精度之數位製造方法。

四、黏著劑噴印成型法

惠普 (HP) 於 2018 年五月正式發表 3D 印表機機台，為黏著劑噴印成型技術的一種，主要是透過獨特研發的多射流熔融技術 (multi jet fusion, MJF)，依不同的噴墨元件噴塗元件製作全彩 3D 零組件，其噴墨元件每秒可噴塗 3000 萬的噴墨點，每一噴墨點約 $20\ \mu\text{m}$ ，噴墨元件噴塗包括了材料、材料熔融熱觸媒、精度細化劑、多色墨水等，主要負責噴射列印材料而形成物件實體，使物件獲得所需要的強度及精度定義，之後再以高功率之紅外光熱能燒熔成型區域，以此方式 3 小時內即可列印出 1000 個齒輪 (可列印體積 $380\ \text{mm} \times 284\ \text{mm} \times 380\ \text{mm}$)，相較於材料擠製列印成形技術 (material extrusion) 及選擇性雷射燒結成形技術 (selective laser sintering)，速度超過 10 到 30 倍的列印速度，再透過創新研發新材料的應用，大大加速創新零組件之開發，可縮短新產品開發時間，增進製造彈性與能力，使企業能滿足客戶大量客製化與加速產品創新的需求。



圖 10. 惠普 (HP) 多射流熔融 (multi jet fusion, MJF) 數位積層製造技術。

五、光固化樹脂成型法

另一可達高速 3D 列印的技術為光固化樹脂成型法，過去其列印所使用之光固化樹脂具有黏滯性，早期是以上照式光源提供能源列印，每層光固化樹脂經雷射光源照射後固化，此時列印平台再下降一定高度，由於液體表面張力會使樹脂產生不平整表面，無法填平欲加工的下層加工層。為了解決此問題，使用深降法 (deep dip)，將平台下降多一點，使樹脂填滿後再上升至欲加工的高度，之後再破壞表面張力，列印下一程序，但此方法所使用之樹脂昂貴，列印時須大量提供，再加上上述列印程序所需的時間而無法達到高速列印的需求。而改以下照式光源提供能量方式列印，可改善以往製程上往復移動的時間、機構設計複雜、光固化樹脂保存問題以及材料浪費等問題，所以現今桌上型光固化製造法主要都使用下照式光固化樹脂成型，但此方式在光照過樹脂後，樹脂由液體變成固體時會附著在成型平台底部的透明平板或玻璃上，因此會產生黏著的問題；此外，過去所使用的光源主要以雷射光提供能量，提供加速固化的雷射光或成型光源，並非完全照射到樹脂完全硬化，而是先照射出指定輪廓及路徑固化；雷射光源掃描路徑需要 XY 兩軸，單層所需要掃描路徑的時間也無法縮短。因此為了更進一步提高列印的速度，改以數位光源 (如 digital light processing (DLP) 或手機光源) 提供能量，此光源為平面式光源，其列印平台僅需控制單一 Z 軸，且發光成本也較雷射光源來得低，故使用 DLP 或手機光源之 3D 列印技術將大幅降低機器成本，縮短列印的時程，形成未來桌上型高性能低價格之主要技術，也符合未來智慧機械—數位製造的需求。

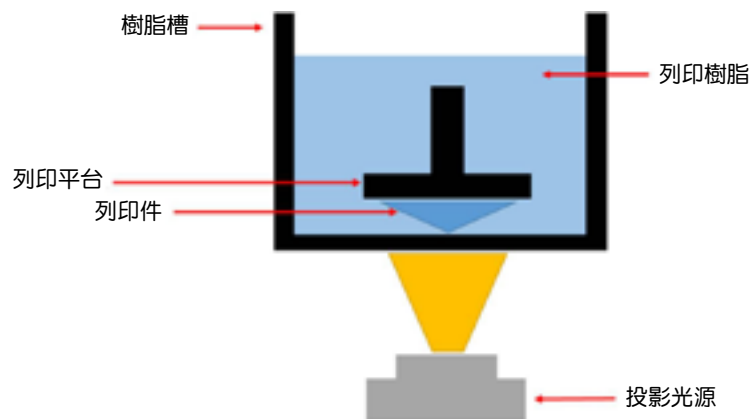


圖 11. 下照式光固化樹脂成型法。

下照式光固化樹脂成型法在列印過程中也有需要克服的問題，譬如列印時沉浸於液態樹脂中之物件向上拉升時會形成吸附力，此吸附力會造成物件與樹脂槽間因受到液態樹脂之阻隔，使空氣無法進入，並且液態樹脂因黏度較高，物件與樹脂槽間間隙過小，無法快速流入填補，進而產生局部真空之現象。目前多數公司採用含氟鏈高分子材料或聚二甲基矽氧烷 (PDMS) 等高疏水性材質作為樹脂槽底部之塗層或披覆層以解決樹脂黏著之問題，所產生之真空吸附力問題仍舊無法解決。2015 年於美國矽谷的 Carbon3D 公司研發出 CLIP 技術 (continuous liquid interface production，連續液面生產技術)，使用高解析度 4K UHD DLP 3840 × 2160 近 830 萬個畫素數位投影於成型區域，其原理為氧氣抑制自由基反應，使樹脂槽底部保持一層因接觸氧氣而保持液態的光固化材料，如此就能避免樹脂與槽底的樹脂接著

力，成功地解決了下照式光固化成型之黏著問題，消除局部真空之現象，省去一般列印流程中的分離、樹脂回填及重新定位的步驟，只須於初始位置定位後開始進行連續曝光列印，直至列印完成，大幅提升列印速度及品質，然而 CLIP 技術亦有相當多的應用開發及缺點存在，不易製作均勻孔隙分佈之透氣膜，導致抑制反應之速率不一致，進而影響成型品質；反應速率不一致一光起始劑只有吸收光線時才會產生自由基，若沒有吸收到光線則無，但無法依圖形不同選擇性輸入氧氣，因此不同圖形時會使得不固化區厚度分佈不同；以及於列印過程中必須持續輸入氧氣，所採用氧氣輸入的幫浦會有震動的問題，必須分離放置以及氧氣控制系統複雜且龐大，使得 CLIP 技術尚未能大量被使用於產業應用。

為了提升列印速度，列印過程中樹脂槽底部的分離力對於列印是相當重要的，列印過程中每印完一層都需要將 Z 軸抬升一定高度，這個高度通常為 20 層以上 (以一層 100 μm 為基準)，且受到樹脂黏度與列印面積的影響，列印面積越大或樹脂黏度越高，需要抬升越高使樹脂回填，通常 Z 軸上升與下降的過程會花費 5 秒左右的時間，以列印 1 公分 (100 層) 的物件，上升與下降將占用到 8 分鐘的列印時間。除了抬升高度外，抬升與下降的速度也是影響列印時間的關鍵，抬升速度越快，其分離力會越大，但抬升過快可能會導致樹脂來不及回填，所以為了提升下照式 3D 列印的列印速度，仍需考慮到抬升高度、速度、樹脂回填能力和分離力的影響。

此外，所使用的光源與一般使用陣列式透鏡與陣列式 LED 燈做為光源的 3D 列印系統不同，下照式動態光罩快速成型系統使用 DLP 投影機做為動態光罩產生器，可免除機台運行之震動以及繁複的透鏡組設計之困擾進而影響列印成型結果。系統主要分為數位光源處理技術 (DLP)、控制系統、荷重元、Z 軸升降機構、成型平台和樹脂槽等六部分，動態光罩產生器的部分是以 DLP 投影機之投射光路系統將光罩圖案反射至樹脂槽，荷重元是將機械力轉換成電子訊號的傳感器，用於後續分離力實驗量測，Z 軸則是採用伺服馬達與導螺桿搭配軟體來進行升降移動，成型平台是將鋁塊增加成品與平台的接觸表面積，樹脂槽則是由鋁製外框、PET 薄膜和 PDMS 擷取層組成。使用 DLP 投影機作為光源可免除繁複透鏡組設計進而影響列印成型的結果，並搭配與市面上所販售的商用光固化樹脂所適用的光源波長及不固化層的控制，可大大提升列印速度及精度，目前可列印的速度每小時已可達 20 公分，未來將有很大的發展空間。

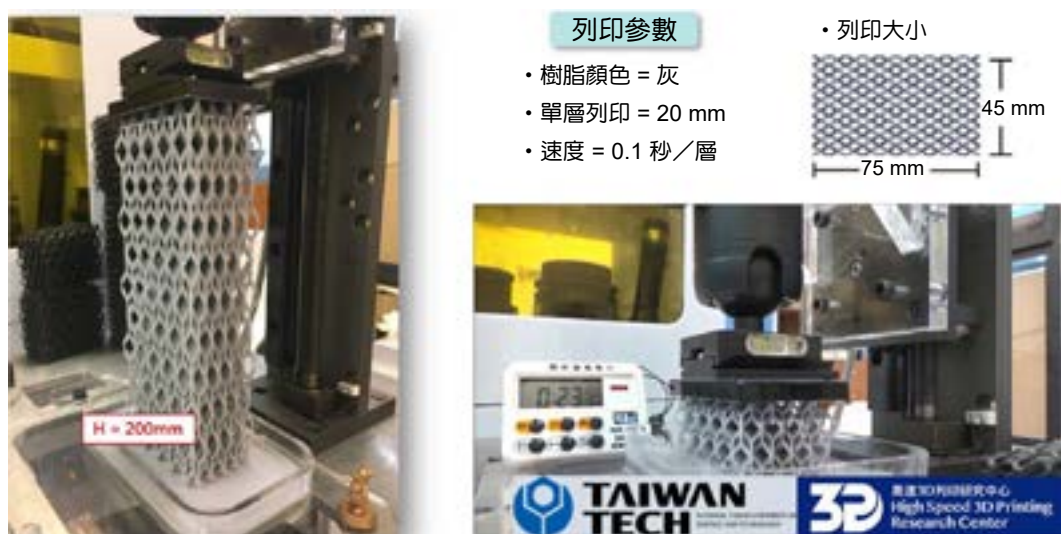


圖 12. 連續液面生產技術技術。

六、3D 列印的願景

3D 列印發展至今，已發展出許多不同製程，也被運用到許多不同領域，包含航太、汽車、生技醫療及產品與能源等應用，國際獨立研究機構 Canalys 指出全球積層製造產業產值將快速增加並預測 2020 年達 224 億美元產值；Wohlers Report 指出 3D 列印在 2014 年的市場價值為 41 億美元，在過去三年都有 33.8% 的成長率，並預測 2020 年的總體收益分別達到 212 億美元；International Data Corporation (IDC) 預期美國本土的 3D 列印相關硬體市場將在 2019 年成長至 15 億美元；Formteku 也預測於 2019 年將超過 5600 萬台的 3D 列印機的出貨量；在積層製造材料亦具有發展空間，Market Research Reports 預測積層製造最常使用的材料(如光聚合物、熱塑膠塑料、金屬粉末)，在 2025 年達 80 億美元的產值，其他新興材料，如陶瓷材料，生物材料及石墨烯等，也將帶來更大的市場收入；美國知名科爾尼諮詢公司 (A.T.Kearney) 指出全球 3D 列印市場的經濟價值規模也將達約 900 億美金，主要應用於工業、汽車產業、民生產業、生技醫療、航空航太等產業，透過 3D 列印關鍵技術應用，開發在地產業 3D 列印專用機，提升 3D 列印速度與精度，加速在地產業數位製造轉型，創造高價值的工作機會，擴大產業規模，增加國際競爭力並擠進全球供應鏈。

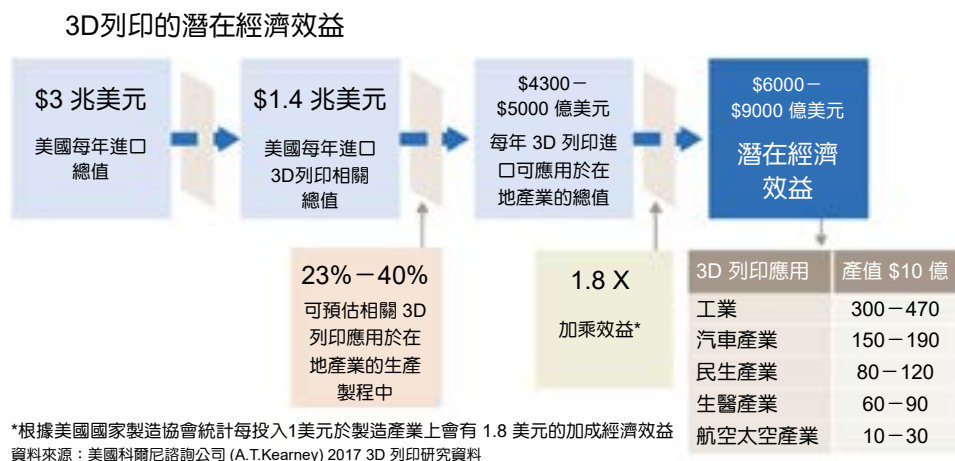


圖 13. 美國積層製造產業產值趨勢 (資料來源：A.T. Kearney)。

作者簡介

葉雲鵬先生為英國克蘭菲爾大學先進材料系博士，現為國立臺灣科技大學機械系 / 高速 3D 列印研究中心助理教授。

Yun-Peng Yeh received his Ph.D. in Advanced Materials from Cranfield University in the UK. He is currently an assistant professor in Department of Mechanical Engineering and High Speed 3D Printing Research Center at National Taiwan University of Science and Technology.

鄭正元先生為英國利物浦大學雷射加工博士，現為國立臺灣科技大學機械系 / 高速 3D 列印研究中心特聘教授 / 主任。

Jeng-Ywan Jeng received his Ph.D. in Laser Processing from Liverpool University in the UK. He is currently a distinguished professor in Department of Mechanical Engineering and a director in High Speed 3D Printing Research Center at National Taiwan University of Science and Technology.