第三章、實驗步驟與分析儀器介紹

3-1 奈米電鍍轉印實驗步驟

3-1-1 轉印基板製備

在轉印基板的基座採用矽基座，其大小為 5 × 10 mm，厚度為 525 ±25mm，而清洗的流程如下所示:

（1）將樣品放入置有丙酮(Aceton)的燒杯中，放入超音波震盪器中隔水震盪，清洗 20 分鐘。

（2）拿出樣品，用去離子水清洗。

（3）用氮氣吹乾。

之後於矽基座上鍍一層導電薄膜，在此我們選擇金薄膜，而鍍金薄膜有很多方式，在此我們利用現有直流濺鍍機台來濺鍍金薄膜，機台設計如圖 3-1，流程如下：

（1）開冷卻水

（2）將矽基板放入真空腔內，開閥 1，機械幫浦抽至 5×10^{-2} torr。

（3）關閥 1，開閥 2，再開閥 1，加速 turbo 幫浦。

（4）等 turbo 幫浦控制器，顯示 normal 時，關閥 1，開閥 3。

（5）等抽至 5×10^{-5} torr 之後，通入 Ar 氣體，利用針閥控制流量至 1×10^{-2} torr。

（6）將 power 設定為 20 W，等半分鐘之後，移開檔板，啟動旋轉器，濺鍍時間為 5 分鐘。

（7）關閉旋轉器，轉回檔板，將 power 降至 0 W，關閉 Ar 氣體。

（8）關閥 3，開閥 4，破真空，即可拿出樣品。

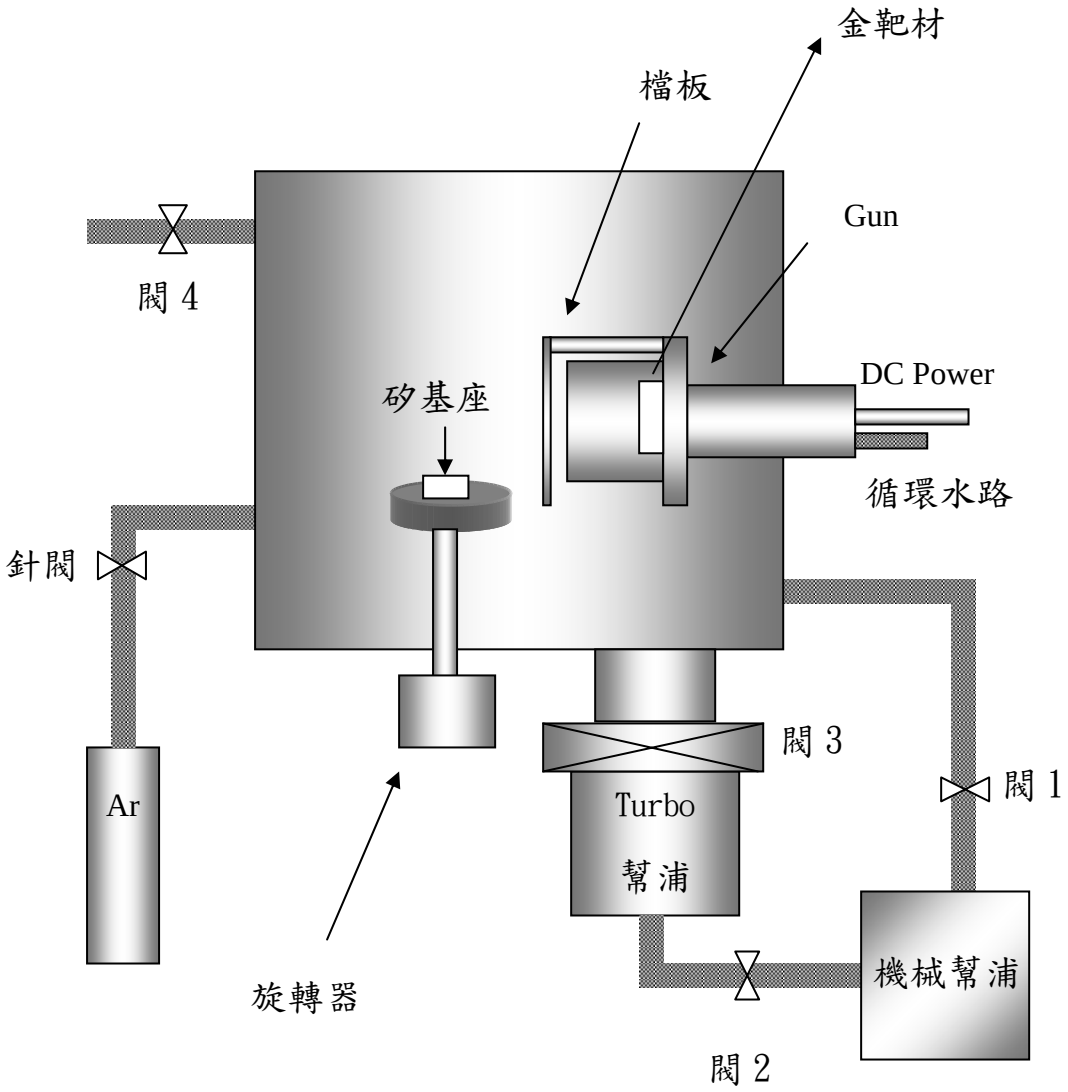


圖 3-1 直流濺鍍系統示意圖

3-1-2 模仁製程

針對模仁的製程，在基座方面，仍利用矽基板，其大小為 5 × 10 mm，厚度為 525±25mm。在電極層方面採用金薄膜，而鍍材層方面選擇銅，基座的清洗流程和金薄膜製程皆與轉印基板製程相同，請參閱 3-1-1。利用熱蒸鍍的方式蒸鍍銅，鍍材層的銅膜也可以利用其他鍍膜方式。熱蒸鍍機台為日本電子公司(JEOL)出品，型號為 JEE-400。圖 3-2 為機台示意圖，圖 3-3 為熱阻式蒸鍍示意圖，詳細流程如下；

(1) 放置樣品於樣品座上，將無氧銅塊材置於鎢絲 (Tungsten wire)，蓋上玻璃罩。

(2) 檢查閥門 V1、V2、V3、V4 是否關閉，啟動機械旋轉幫浦 (Rotary pump)開 V3，粗抽至 PiG 燈亮。

(3) 關 V3，開 V2，加熱擴散幫浦(oil diffusion pump)，開 V1。

(4) 等真空度達到 3×10^{-4} Pa 以下時，開啟加熱器，緩慢將電流加至 28 A，等待真空度穩定於 4×10^{-4} Pa 以下時，開啟檔板，直到無氧銅塊材完全鍍光為止。

(5) 關閉檔板，緩慢降低加熱器的電流至 0 A，關閉加熱器，關閉 V1，等待 30 分鐘。

(6) 開 V4，破真空，拿出樣品。

其中無氧銅塊材的重量皆為固定。

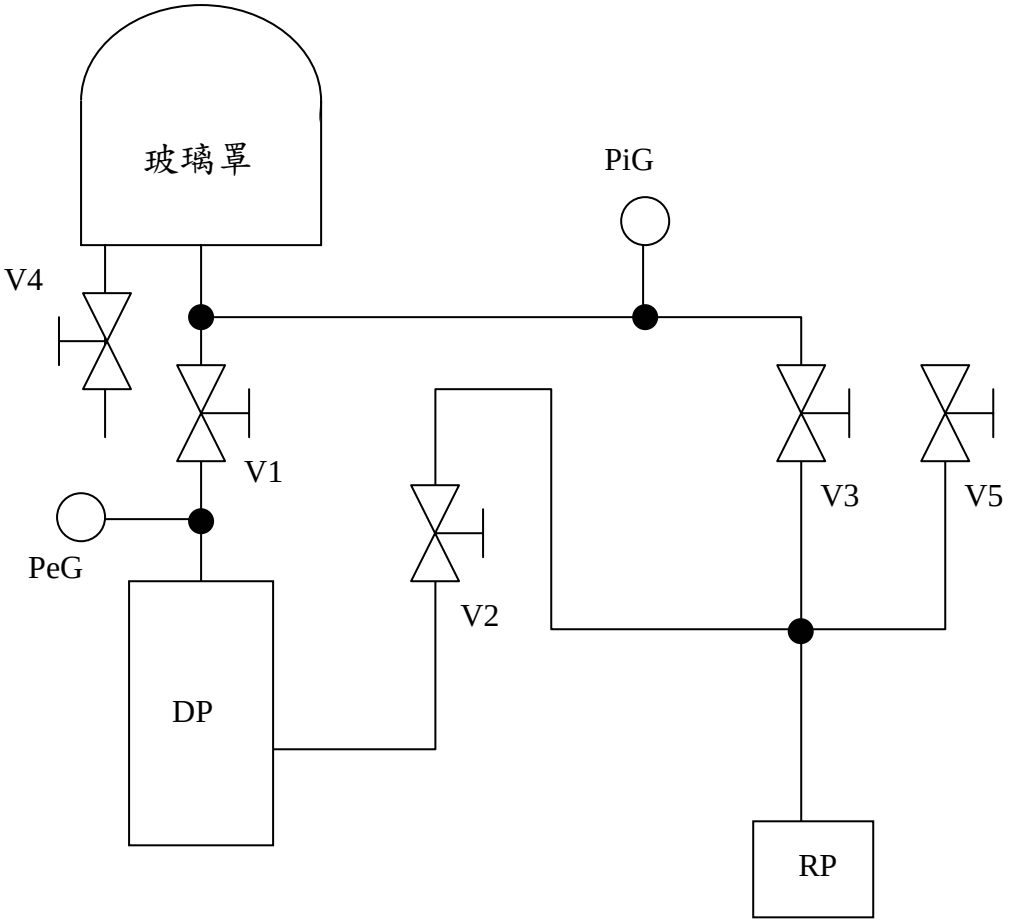


圖 3-2 JEE-400 真空系統圖

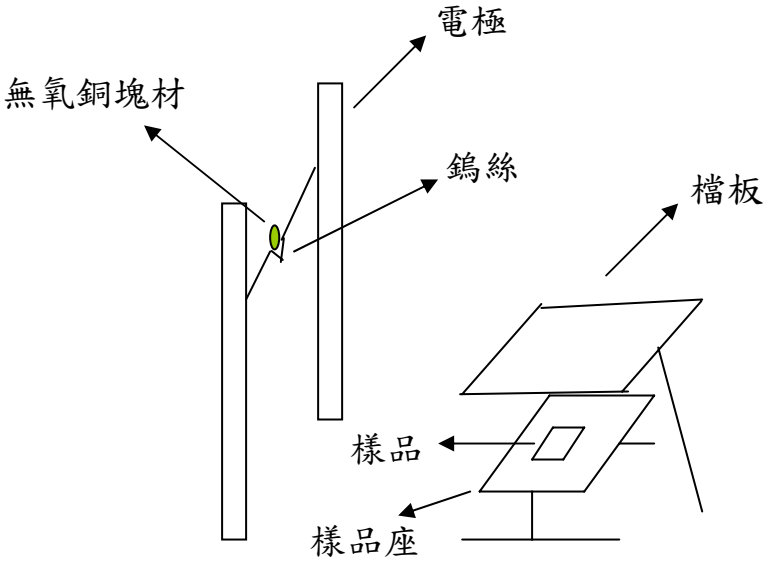


圖3-3 JEE-400 玻璃罩內熱阻式蒸鍍示意圖

至此我們已經在矽基座上鍍上了一層金薄膜與銅薄膜，接下來就是利用現有微影蝕刻製程製造微米與奈米的圖形，並利用光阻作為絕緣層。這部份將分成兩部分介紹，第一部分為利用光學微影蝕刻方式製造微米以上的圖形，另一部分為利用電子束蝕刻製造奈米的圖形。

首先我們先說明光學微影蝕刻的製程過程，為了實驗的需要，我們分別製作了不同的線寬，其線寬大小分別是 20、10、5、4、3、2、1 微米。而光罩的製造方式如下，先於鉻玻璃塗佈 PMMA 光阻，利用電子束曝光顯影微米線寬之後，利用濕式蝕刻方式蝕刻顯影部分的鉻金屬，清洗掉其餘光阻，即完成光罩的製作。

光罩準備好之後，接著就是光學微影製程，曝光機台廠商為 ABM，其製程細部說明如下:

（1）上光阻，光阻型號：AZ-5214。

（2）設定光阻塗佈機步驟一、步驟二定時器之時間分別為 10 秒、30 秒。

（3）設定光阻塗佈機步驟一、步驟二轉速分別為 3000 rpm、6000 rpm。

（4）塗佈光阻。

（5）軟烤（Soft Bake），將烤箱升溫至攝氏 100 度後，放置烤箱烘烤，烘烤時間 20 分鐘。

（6）將樣品置於曝光機晶片載台，經過光罩對準步驟後，採接觸式曝光。

（7）曝光強度 15.5 MW/cm^2，曝光時間 12 秒。

（8）浸入顯影液 AZ300MIF 中，顯影時間 40 秒。

（9）用去離子水清洗，務使殘渣去淨。

（10） 氮氣吹乾。

（11） 硬烤（Hard Bake），將烤箱升溫至攝氏 120 度，烘烤時間 20 分鐘。

至此模仁的絕緣層微米線寬就完成了。

另一部份為製作奈米級線寬的模仁，我們採用的是電子束蝕刻，線寬方面我們分別設計了，1000、900、800、700、600、500、400、300、200、100 奈米。機台型號為 HITACHI S-3000N，其製程細部說明如下:

(1) 調配光阻，比例為 PMMA：稀釋液＝1：1。

(2) 上光阻。

(3) 設定光阻塗佈機步驟一、步驟二定時器之時間分別為 10 秒、30 秒。

(4) 設定光阻塗佈機步驟一、步驟二轉速分別為 3000 rpm、6000 rpm。

(5) 塗佈光阻。

(6) 軟烤（Soft Bake)，將烤箱升溫至攝氏170度後，放置烤箱烘烤，烘烤時間40分鐘。

(7) 放置樣品於HITACHI S-3000N機台內，調整電子束的孔徑校正(aperture alignment）和像散校正(astigmatism），目的在更精確的微調校正電子束。

(8) 量測電子束的電流大小，然後根據量測到電流的大小，以及光阻所需要的曝光電子量，計算出每一點的停留時間。

(9) 輸入圖形檔，定義電子束掃瞄的範圍，設定圖形的曝光劑量，並進行軟體測試。

(10) 曝光劑量設定為180 $\mu C/cm^2$，開始曝光。

(11) 取出電子束曝光完成的樣品，置入顯影液中。顯影液的配方為甲基異丁基酮(MIBK):異丙醇(IPA)=1:3，顯影時間1分鐘，顯影時輕微搖晃，有利於顯影液的流動。

(12) 將顯影完的樣品置入裝有異丙醇的燒杯中浸泡清洗1分鐘，同樣需要將樣品輕微晃動以徹底去除在小線寬中殘存的顯影液。

(13) 取出樣品，用去離子水清洗。

(14) 用氮氣吹乾。

此時模仁的絕緣層奈米線寬就完成了。圖3-4與圖3-5，分別表示

微米級模仁製程與奈米級模仁製程的流程圖，圖3-6為轉印基板製程流程圖。

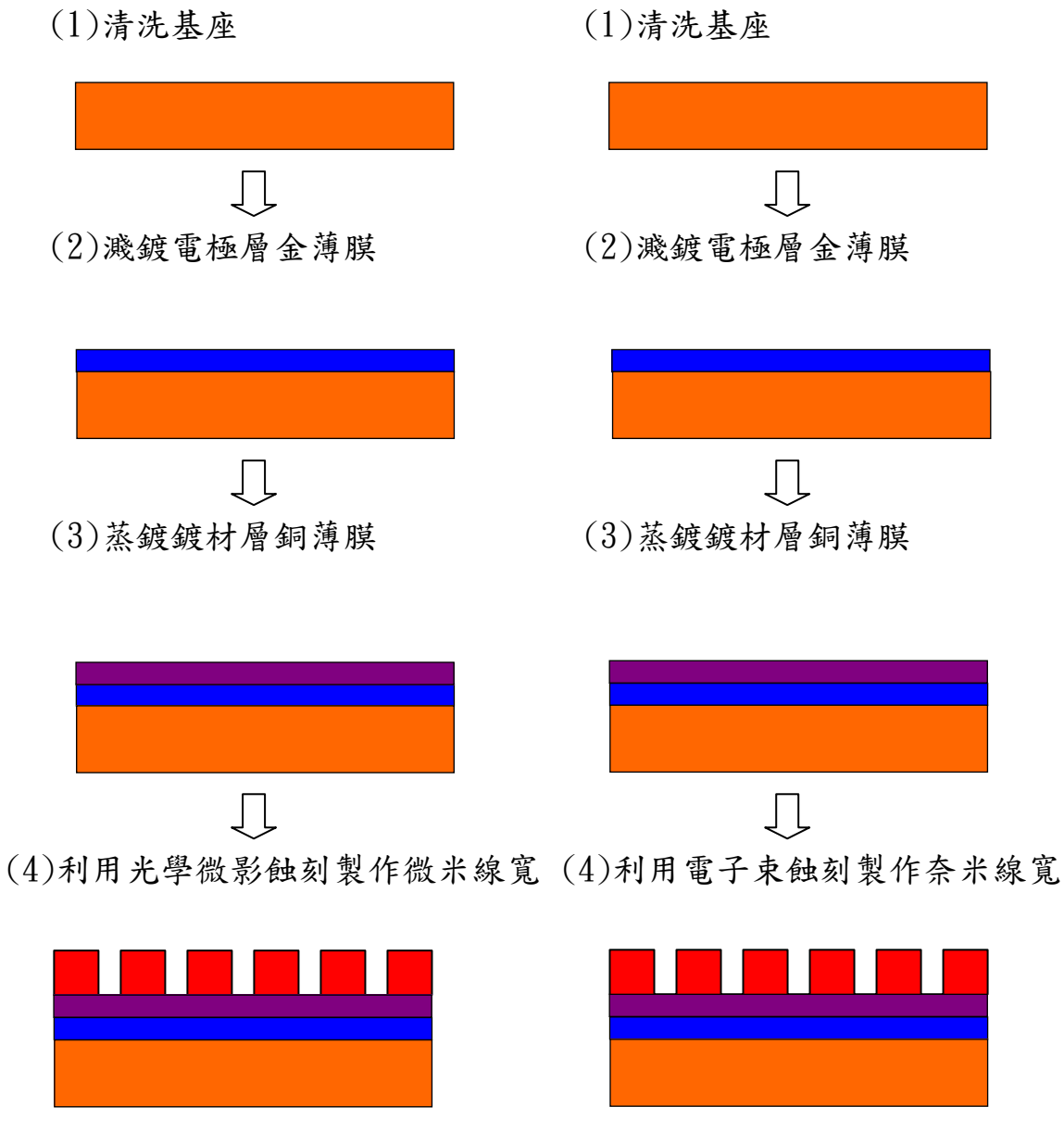


圖3-4 微米級模仁製程　　圖3-5 奈米級模仁製程

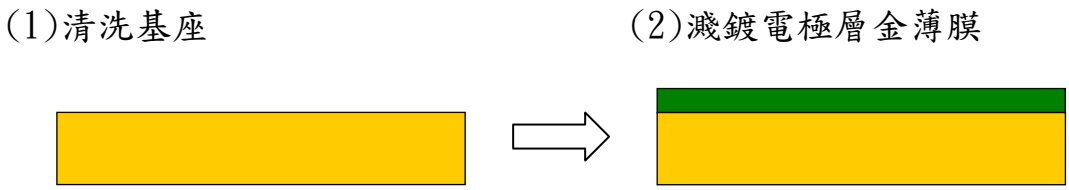


圖3-6 轉印基板製程

3-1-3 電鍍液配置

接下來要說明的就是奈米電鍍轉印機制中，電鍍液的配置與電鍍原理。電鍍是一種電沉積(electrodeposition)過程，利用電解體(electrolysis)在電極(electrode)沉積金屬，它是屬於電化學應用的一支。而電鍍過程中的電解質(electrolyte)，就是其溶液具有電解性質之溶液 (electrolytic solution)，它含有部份之離子(ions)，經由此等離子之移動 (movement) 而能導電。而常見電鍍銅的電鍍液為硫酸銅溶液，其運作的機制為在外加電壓後，若陽極為銅金屬，則在陽極有銅離子析出於硫酸銅電鍍液中，陰極會由硫酸銅電鍍液中獲得銅離子逐漸沉積銅於樣品上，一進一出，維持硫酸銅電鍍液中銅離子的濃度平衡。

但由於硫酸銅電鍍液中，本身即含有銅離子，且四處分佈於硫酸銅電鍍液中。因此，為了避免電鍍轉印時，轉印基板上電鍍液分佈的地方，一通電就馬上沉積銅的現象。我們希望一開始電鍍液中並沒有銅離子，這樣一來可以避免，在壓印過程中排出去的電鍍液不會參與反應。因此需採用其他的電解質，我們發現硫酸鉀 (K_2SO_4) 水溶液符合我們的需求而且硫酸鉀水溶液是中性，pH 值約為 7，對製程的穩定性也有所幫助。

當電鍍液換成硫酸鉀水溶液，電鍍轉印機制的工作原理如圖 3-7 所示。在侷限住電鍍液之後，模仁的鍍材層銅膜，在外加電壓之後，會逐漸析出銅離子，於硫酸鉀水溶液中。而硫酸鉀水溶液中的銅離子，在轉印基板電極層上獲得電子，逐漸沉積成銅，於侷限的空間裡逐漸堆積成長成我們所要的形狀。

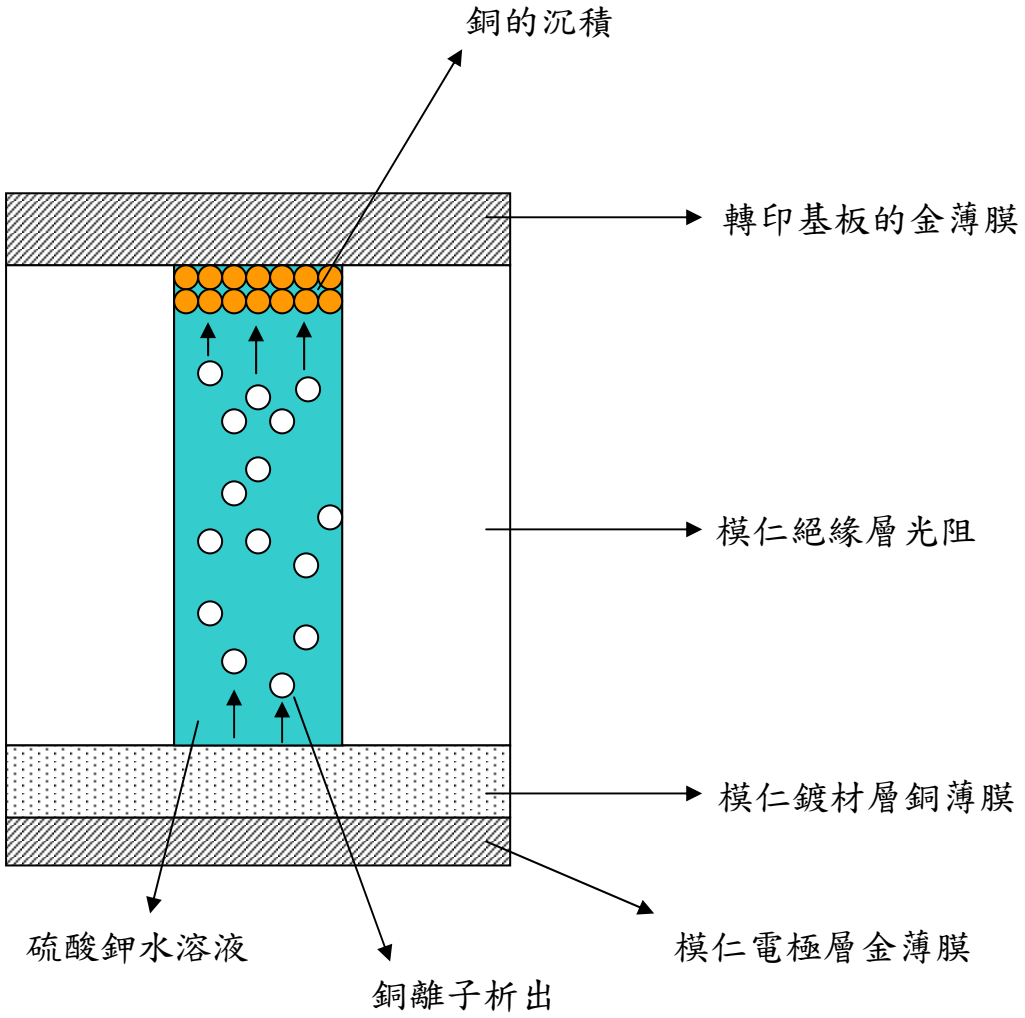


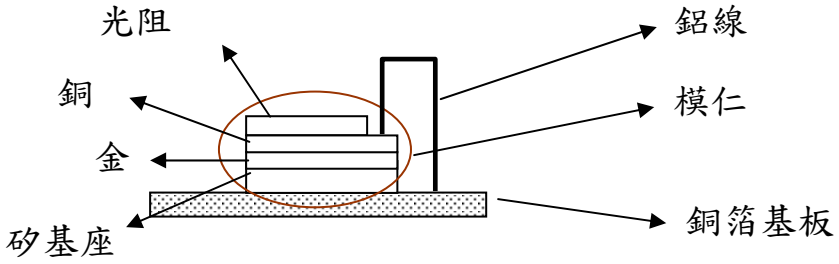
圖 3-7 電鍍轉印工作原理

3-1-4 儀器架設與實驗流程

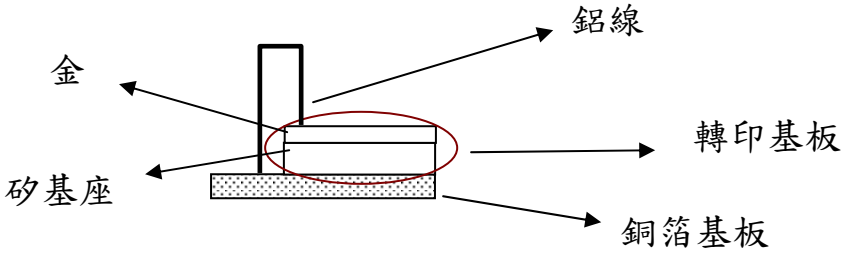
對於轉印基板與模仁的製程以及電鍍液的選擇方面，透過前3小節的說明，已經有了大致的了解，接著介紹我們實驗的詳細流程與實驗儀器的架設。

實驗流程與儀器如下所示：

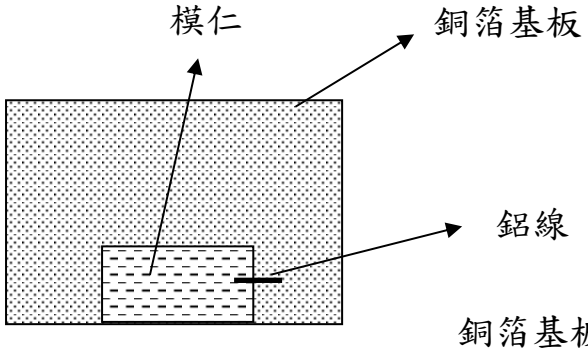
（1）將準備好的轉印基板與模仁分別置於兩塊銅箔基板上，利用鋁線銲接機，將轉印基板與模仁分別焊接鋁線至銅箔基板上，銅箔基板用以焊接導線連接至電源供應器。轉印基板與模仁大小皆為 5 × 10 mm，轉印基板的銅箔基板大小為 20 × 20 mm，模仁的銅箔基板大小為 30 × 20 mm，厚度皆為1.5 mm。模仁與轉印基板於銅箔基板上的焊接鋁線位置如下圖3-8(a)與圖3-8 (b)所示。由圖3-8(c)與圖3-8(d)可看出模仁與轉印基板在銅箔基板上的放置位置，其放置位置與圖3-8(d)銅箔基板上貼上絕緣膠帶的位置，主要原因為方便模仁跟轉印基板壓印時，不會因為鋁線的關係而導致模仁與轉印基板短路。壓印時的模仁與轉印基板的俯視圖，請參考圖3-9。

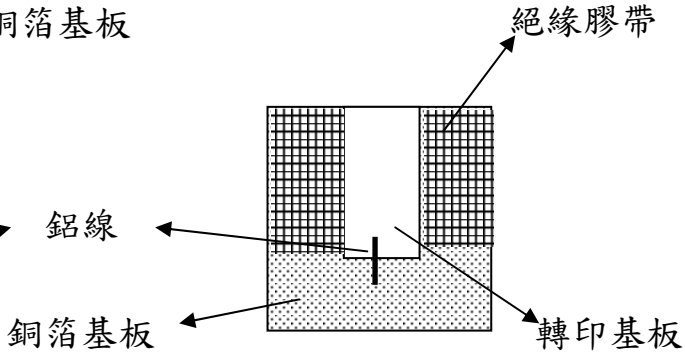


(a)模仁焊接鋁線位置-側面圖



(b)轉印基板焊接鋁線位置-側面圖





(c)模仁放置位置-俯視圖　　(d)轉印基板放置位置-俯視圖

圖 3-8 模仁與轉印基板於銅箔基板焊接鋁線位置圖

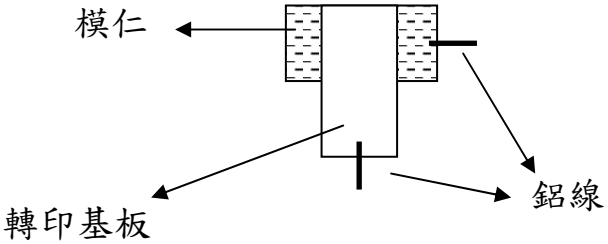


圖 3-9 模仁與轉印基板壓印時俯視圖

（2）電源供應器一台，製造廠商為固緯電子，機台型號為PPT-1830G，解析度為10 mV、1 mA，最大輸出電流3A，最大輸出電壓18V，具計時器切換功能，可設定電鍍時間。

（3）加壓平台，其構造如圖3-10所示。

圖 3-10 加壓平台構造圖

（4）由於加壓平台，加壓行程為13 mm，因此需製作樣品載台。然後將焊接好鋁線的模仁(見圖3-8(a))，用雙面膠固定於壓克力板，焊接好鋁線的轉印基板(見圖3-8(b))，倒置後用雙面膠固定於上方平台，詳細位置如圖3-11所示。

（5）調配硫酸鉀水溶液，其濃度0.1 M。我們於微米或奈米的線寬，隔100 μm的位置，同時微影蝕刻200 × 200 μm大小的方框。其目的為透過肉眼看到200 μm方框，初步將硫酸鉀水溶液滴在模仁的微米或奈米的線寬上，再透過光學顯微鏡確認是否液滴有

覆蓋於模仁的微米或奈米線寬上。

（6）然後將其放置於樣品載台，緩慢的轉動上方旋鈕，上方平台逐漸下壓，直到電鍍液被侷限在微米或奈米結構內。設定電鍍電流與電鍍時間，模仁連接到正極，轉印基板連接到負極，開始電鍍轉印。電鍍結束後，緩慢移起上方平台，取下轉印基板，利用去離子水清洗模仁與轉印基板，觀察電鍍轉印結果，圖3-12為其實驗流程示意圖。

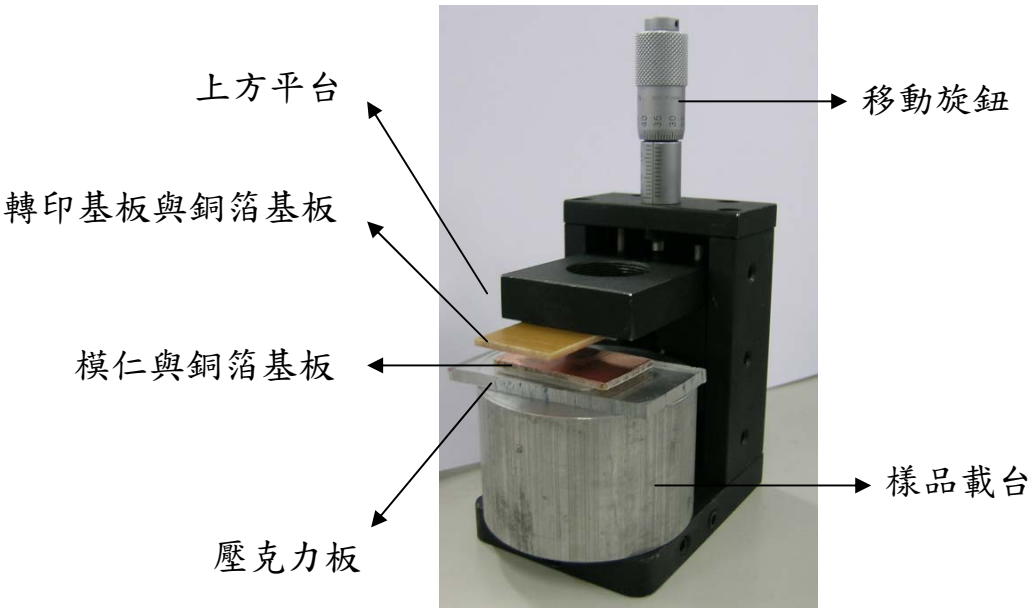
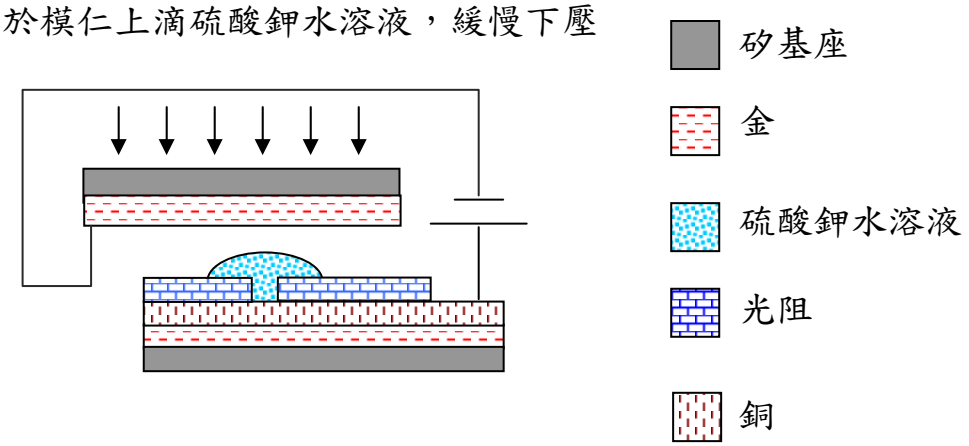
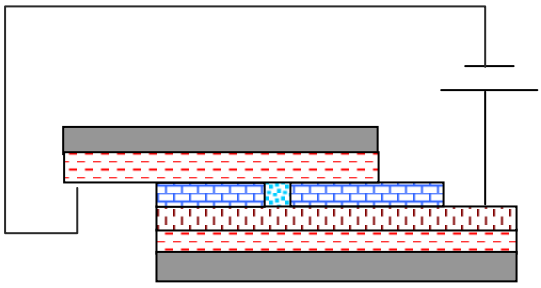


圖 3-11 加壓平台上模仁與轉印基板放置

(a)於模仁上滴硫酸鉀水溶液，緩慢下壓



(b)直到將電鍍液侷限於奈米或微米結構時，開始電鍍轉印



(c)緩慢將轉印基板移起，取下用去離子水清洗，觀察實驗結果

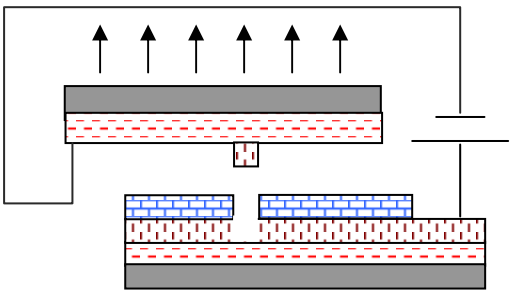


圖 3-12 電鍍轉印實驗流程示意圖

3-2 分析儀器介紹

3-2-1 掃描式電子顯微鏡

SEM (Scanning Electron Microscope)主要用來觀察物體的表面狀態，其影像解析度極高，放大倍率可達一萬倍以上，傳統光學顯微鏡只有一千五百倍左右。SEM並具有景深長的特點，可以清晰的觀察起伏程度較大的物體。

其成像原理是利用一束具有 5～30 KV 之電子束，經過三個電磁透鏡所組成的電子光學系統,使電子束聚集成一微小的電子束而照射至試片表面。在末級透鏡上裝有掃描線圈，掃描線圈用來偏折電子束，使其在試片表面做二度空間的掃描，且與陰極射線管(CRT)的掃描動作同步。

當試片原子受到入射電子的撞擊時，將表面產生之訊號（包括二次電子、背向反射電子、吸收電子、X 射線等）加以收集經放大處理後，輸入到同步掃描之陰極射線管 (CRT)，顯示出試片圖形之影像。

而實驗中所使用的SEM機台為，日本電子公司(JEOL)出品，型號為JSM-6300，除了SEM功能外，另外裝有能量散射光譜儀(EDX)配件，可分析樣品中的元素，並且具有以下功能：

（1）點分析：在樣品的定點上作成份元素分析並驗證元素類別。

（2）線掃描：分析在樣品上通過邊界或相之定線的成份分布。

（3）面分析：分析在樣品表面之影像成份元素分布。

本論文中將會利用 EDX 功能分析電鍍轉印出來的成分為何，以及利用線掃描分析轉印的銅分布情形。

3-2-2 原子力顯微鏡

掃描探針顯微術 (Scanning Probe Microscopy ，SPM)為一種探針式檢測技術，藉由回饋機制控制探針與樣品面間之交互作用，進而得知表面特性。由於可使用各式探針，因此可分析如表面形貌、電性、磁性、光性、力學等多種性質，以下我們將簡單介紹 SPM 中的原子力顯微術(atomic force microscopy, AFM)量測表面的工作原理。

其工作原理為，當探針與樣品接觸時，針尖與樣品作用力使探針產生偏移。原本打在探針上的雷射光因為探針偏移，導致反射至光偵測器位置偏移，經過放大電路轉成電壓訊號後，利用回饋，使作用力在掃描過程中維持固定。而掃描器垂直軸就會因為回饋電路而不斷的跟隨表面起伏而移動，記錄掃描器垂直軸在掃描過程中的變化，再結合 x 與 y 掃描功能，便可得到樣品的三維表面形貌，此量測方式為定力模式。

實驗中所使用的AFM機台為NT-MDT公司所出品，型號:Solver P47H，探針型號為NSG11。而AFM的量測操作方式可以分為，接觸式（contact mode)、非接觸(non-contact mode)式與半接觸式(tapping mode)。本論文中，採用原子力顯微鏡分析電鍍轉印出來的表面形貌與高度，為了避免傷及樣品及保護探針，採用非接觸方式，來掃描樣品表面。