

原子層沉積技術之發展與應用

Development and Application of Atomic Layer Deposition

柯忠廷、陳敏璋

Chung-Ting Ko, Miin-Jang Chen

原子層沉積技術 (atomic layer deposition, ALD) 是當今半導體製程中非常受到重視與仰賴之奈米超薄膜 (ultrathin film) 沉積技術。ALD 製程技術可以將奈米超薄膜的厚度精準地控制在原子級尺度，同時具有大面積均勻成長與在高深寬比結構上均勻覆膜的能力，是目前 12 吋矽晶圓與鰭式場效電晶體 (fin field-effect transistor, FinFET) 製程上相當關鍵的技術。本文將詳細介紹 ALD 製程的原理，並根據筆者多年的經驗，由製程機制與設備設計等不同的觀點，探討各項影響薄膜沉積結果的關鍵因素。除此之外，本文也會介紹近年來愈來愈重要的 ALD 金屬製程，以及分享筆者實驗室在白金與銀的 ALD 製程之觀察與心得。最後，本文將介紹 ALD 技術在奈米表面電漿子 (nanoplasmonics) 上之應用。

Atomic layer deposition (ALD) is one of the most important semiconductor processes for deposition of nanoscale ultrathin films. ALD offers many benefits, including precise thickness control with monolayer accuracy, high uniformity over a large area, and excellent step coverage (conformality) on nonplanar high-aspect-ratio structures. Hence ALD plays the important role in 300 mm silicon manufacturing technology and fin field-effect transistors (FinFET). This article will introduce the principle of the ALD technique. Based on many years of experience in the ALD technique, the key factors such as the ALD mechanism and the design of the ALD equipment which have significant impact on the thin film deposition will be discussed. In addition, we also describe the increasingly important ALD metal processes, and share the experience in the ALD processes of platinum and silver. Finally, the application of ALD on the nanoplasmonics will also be introduced in this article.

一、簡介

原子層沉積 (atomic layer deposition, ALD) 製程技術於 1970 年代開始發展，在 1977 年由芬蘭的 Tuomo Suntola 博士正式申請第一分關於 ALD 技術的專利⁽¹⁾。隨後在 1983 與 1998 年間 ALD 技術應用於生產芬蘭赫爾辛基機場的電子顯示器。在 1990 年代末期，由於半導體工業開始導入 ALD

製程，因此投入大量的研發經費與人力，是導致 ALD 製程技術迅速成長的關鍵因素。在 2007 年 Intel 利用 ALD 製程技術成長二氧化鈣 (HfO₂) 閘極氧化層，應用於 45 nm 微處理器上的金氧半場效電晶體，進一步奠定 ALD 製程技術在半導體產業上的重要性⁽²⁾。

ALD 是一項以表面化學反應為基礎的技術⁽³⁾，其特色是具備優秀的原子級厚度之精準度、

大面積的高均勻度，以及薄膜在高深寬比結構上的保形 (conformality) 優勢。不同於傳統的化學氣相沉積技術 (chemical vapor deposition, CVD) 或物理氣相沉積 (physical vapor deposition, PVD)，如圖 1 所示，ALD 製程通常將兩種不同的化學前驅物 (precursor)，分別在不同時間通入反應腔體內，形成兩個半循環 (half cycle) 反應，藉由表面化學吸附 (chemisorption) 將所有化學反應侷限於表面上進行。此兩個半循環反應構成一個 ALD 循環 (ALD cycle)，因此可以沉積一層原子層 (monolayer) 的薄膜，不斷地重複這兩個半循環反應，便可以逐層 (layer-by-layer) 成長薄膜。這些表面化學反應皆操作在自我侷限反應 (self-limiting reaction) 的條件下，即為 ALD 製程窗口 (ALD window)，藉由兩個半循環反應來沉積薄膜，可以避免兩種化學前驅物同時存在於反應腔體內，形成如同 CVD 的沉積模式，因此 ALD 技術可以精準控制薄膜厚度與均勻度。

ALD 薄膜成長速率以 GPC (growth per cycle) 來表示，一般來說，GPC 落於 0.05–0.1 nm 之間。化學前驅物的選擇，不僅影響薄膜的品質，也影響薄膜成長速率與製程所需的時間。影響 ALD 薄膜沉積速率的因素，包含化學前驅物通入反應腔體，進行反應與抽離反應腔體所需的時間，因此 ALD 設備優良的流道設計，將可以大幅減少化學前驅物進出反應腔體所需的時間。

自我侷限反應是整個 ALD 製程技術的核心，如何設定與調整製程參數 (如製程溫度、化學前驅物的選擇與通入劑量等)，使表面化學反應達到自我侷限的條件，是開發 ALD 製程的首要課題。在符合 ALD 製程窗口的情況下，所有化學反應皆在表面進行，滿足自我侷限的條件。換句話說，若在每次 ALD cycle 中都通入足量的化學前驅物分子，參與表面化學反應的化學前驅物總量取決於表面反應基的數量，若製程溫度控制在化學前驅物分子不會產生物理吸附以及自體熱裂解的區間內，則每個

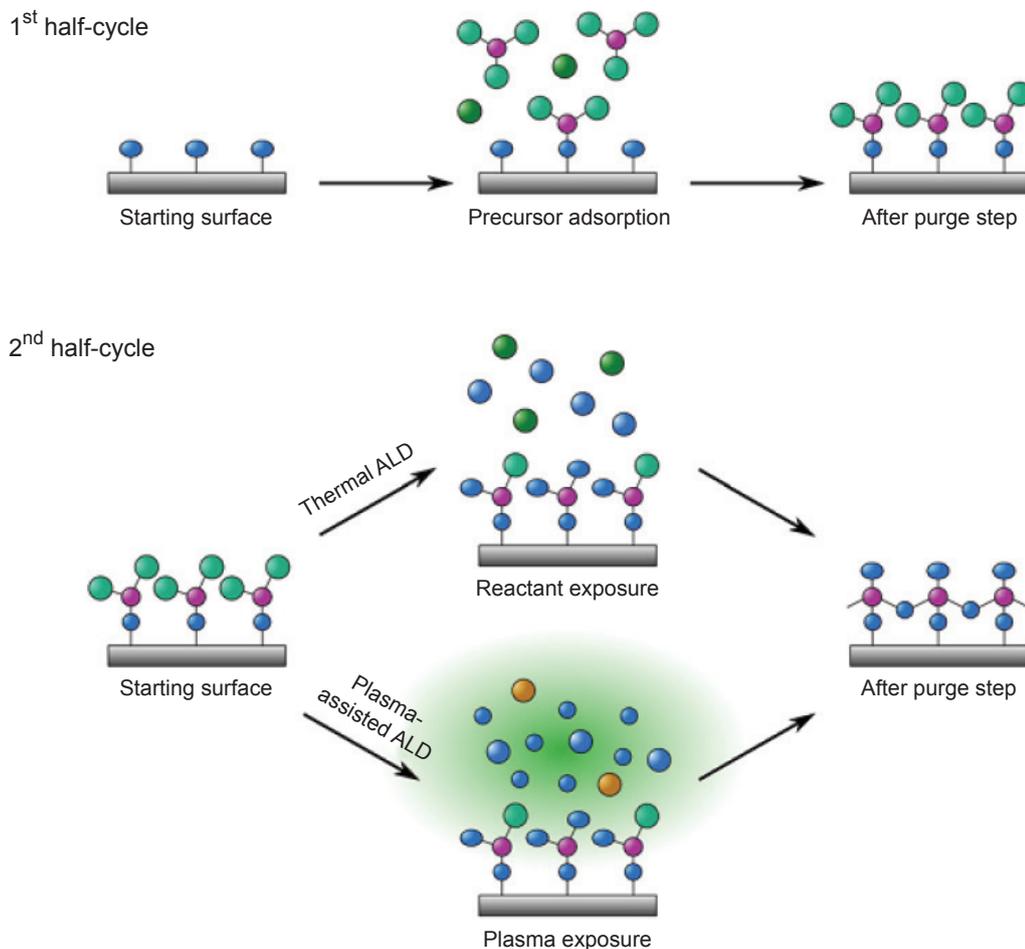


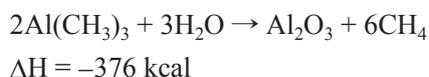
圖 1. 加熱型與電漿型 ALD 半循環反應與自我侷限反應之示意圖⁽²⁾。

ALD cycle 都可以在所有基板表面上均勻沉積一層原子層，這就是 ALD 技術具有優異的均勻度與保形能力，以及能將薄膜厚度的精準度控制在一個原子層尺度的關鍵因素。

二、原理

根據有無使用電漿來促進化學前驅物的反應性，ALD 製程可以分為兩大類：加熱型 (thermal mode) 以及電漿型 (plasma mode) 製程，如圖 1 所示⁽²⁾。加熱型 ALD 製程完全藉由化學前驅物分子間之自發性化學反應來進行製程。常見的加熱型 ALD 製程為二元金屬氧化物或金屬氮化物，如 Al_2O_3 、 ZnO 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 HfO_2 與 TiN 。

沉積 Al_2O_3 薄膜是典型的加熱型 ALD 製程，其表面化學反應具有極大熱焓變化⁽⁴⁾，因此常被拿來當作 ALD 製程的範例。 Al_2O_3 的 ALD 製程使用的化學前驅物為三甲基鋁 ($\text{Al}(\text{CH}_3)_3$, trimethylaluminum, TMA) 與水蒸汽，反應溫度通常在 $150-200\text{ }^\circ\text{C}$ 之間，其總反應式如下：



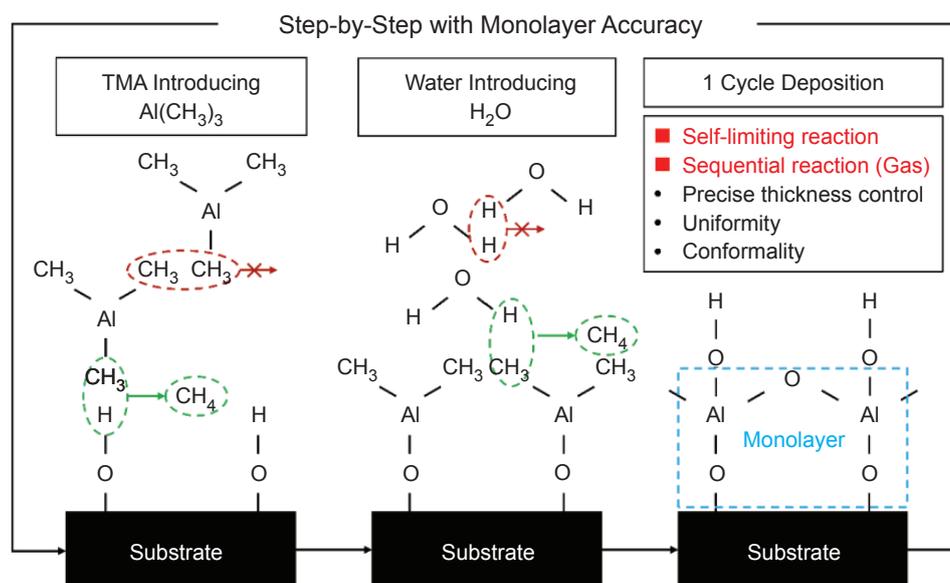
如圖 2 所示， $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ 分子首先被通入反應腔體，藉由甲基與基板表面的 OH 基反應產生 CH_4

分子，其化學反應活化能路徑如圖 3 所示⁽⁵⁾。在符合 ALD 製程窗口的條件下，通入反應腔體的 $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ 彼此間不會產生任何反應，也不會產生自體熱裂解或物理吸附於基板表面上，達成一個自我侷限反應。在 $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ 與表面所有的 OH 基反應完成後，須等候一段時間讓未參與反應的 $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ 與生成物 CH_4 分子經由幫浦抽離反應腔體。隨後通入水蒸汽與基板表面上的甲基反應產生 CH_4 分子。同樣地，在符合 ALD 製程窗口的條件下，通入反應腔體的水分子彼此間不會產生任何反應，也不會物理吸附於基板表面上，也是一個自我侷限反應。

在水分子與表面所有的甲基反應完成後，同樣必須等候一段時間讓未反應的水與生成物 CH_4 分子經由幫浦抽離反應腔體。這兩個半循環反應構成一個 ALD cycle，沉積一層原子層的 Al_2O_3 薄膜，其薄膜沉積速率 GPC 大約為 $0.11-0.12 \text{ nm}$ 。由於 $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ 與水分子的體積都相當的小，在真空環境下，擴散至基板細縫與孔洞的能力非常高，因此可以在具有高深寬比表面結構的基板上藉由自我侷限反應均勻成長 Al_2O_3 薄膜，因此 ALD 製程技術具有十分優異的階梯覆蓋能力 (step coverage)。

藉由 Al_2O_3 薄膜在加熱型 ALD 製程中的反應模型，可以歸納出 ALD 製程中重要的影響因子如下：(1) 基板的選擇，(2) 基板溫度，(3) 反應腔體溫度，(4) 化學前驅物的選擇，(5) 化學前驅物的通

圖 2. Al_2O_3 ALD 製程機制之示意圖。



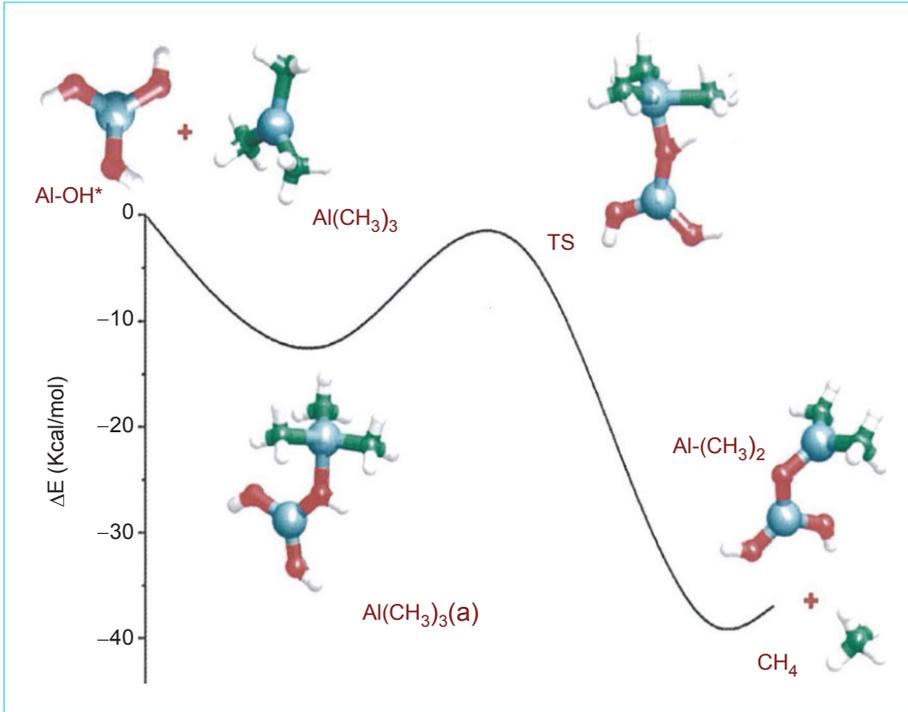


圖 3. Al_2O_3 ALD 化學反應活化能路徑之示意圖⁽⁷⁾。

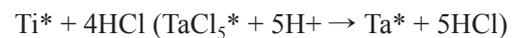
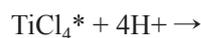
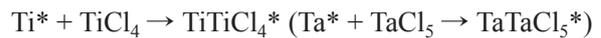
入量，以及 (6) 化學前驅物通入的間隔時間。

基板的種類會影響基板的表面性質，以 Al_2O_3 薄膜的 ALD 製程為例，若基板表面不容易吸附 OH 基，那麼當 $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ 分子通入反應腔體時，就不容易產生表面化學反應，而形成單原子層，因此 Al_2O_3 薄膜就不容易沉積在這類型的基板上，或是形成厚度不均勻的 Al_2O_3 薄膜⁽⁶⁾。基板與反應腔體的溫度，若是設定的太高，則化學前驅物分子通入時，容易產生自體熱裂解；若是設定的太低，則當化學前驅物分子通入時，容易發生物理吸附在基板表面，破壞自我侷限反應的機制。同時，這還需要選擇適當的化學前驅物，若是化學前驅物產生自體熱裂解或物理吸附的溫度差距愈大，則愈利於 ALD 自我侷限反應的進行。此外，通入反應腔體的化學前驅物的劑量必須足量，才能夠與基板上所有的反應基完成反應，沉積厚度均勻的薄膜。最後，通入兩種化學前驅物的時間間隔若不夠長，這意味著不同的化學前驅物混合於反應腔體內，容易形成類似 CVD 的沉積模式，破壞自我侷限反應的機制。

另一方面，電漿型 ALD 製程藉由高能量的電漿來輔助製程進行，常見以氧氣、氮氣、氫氣、氬

氣或上述氣體混合的電漿作為化學前驅物，來產生化學反應所需的氫、氧與氮自由基 (radicals)。電漿型 ALD 製程不僅可以沉積二元金屬氧化物或金屬氮化物，還可以沉積純單一元素的薄膜，例如金屬與半導體元素。由於有高能量的電漿輔助製程的進行，電漿型 ALD 製程相較於加熱型 ALD 製程，比較不受溫度的限制，可以在較低的溫度下進行 ALD 製程。此外，以電漿作為化學前驅物，還可以協助活化能障高的表面反應進行，或是在製程中同步進行元素摻雜^(7,8)。

根據文獻記載，第一次使用電漿型 ALD 製程所沉積的材料是鈦與鉭金屬薄膜^(9,10)。藉由氫氣的電漿與鈦 (鉭) 的化學前驅物 TiCl_4 (TaCl_5) 進行反應，反應溫度通常在 $250-400^\circ\text{C}$ 之間，其兩個半循環反應式如下：



其製程機制是先通入 TiCl_4 (TaCl_5) 與基板表面進行反應，再通入氫氣電漿與化學前驅物上的 Cl 進

行反應，而形成金屬薄膜。電漿型 ALD 鈦製程的 GPC 為 0.15–0.17 nm，而電漿型 ALD 鉍製程的 GPC 則約為 0.167 nm。

電漿型 ALD 製程的缺點，來自於電漿在具有高深寬比結構的製程穩定度不足。根據文獻所示⁽⁹⁾，利用電漿型 ALD 製程在深寬比為 1:40 的結構上沉積鉍金屬薄膜，在結構頂部鉍薄膜的厚度為 28 nm，而在結構底部鉍薄膜的厚度降低為 11 nm，無法達成 ALD 製程所應有的保形特性。薄膜沉積不均勻，主要來自於氫氣的電漿在具有高深寬比結構內部的穩定度不足，當氫氣電漿進入結構內部時，與結構側面的碰撞機率迅速增加，造成氫氣電漿再結合回復成氫氣。有此可知，電漿型 ALD 製程因為電漿穩定度與生命期的問題，在具有高深寬比結構的表面階梯覆蓋度受到限制。

三、設備

雖然 ALD 製程技術具備優秀的原子級厚度之精準度、大面積的高均勻度，以及在高深寬比結構上的均勻覆膜等優勢，然而直至近幾年才開始受到重視，其主要的原因來自於，ALD 製程的薄膜沉積速率遠低於其他如 CVD 與 PVD 等製程的沉積速率。在過去電晶體還位於微米等級的時代，不需要原子級的厚度控制，在製程速率考量下，ALD 製程技術並不符合當時的需求。在摩爾定律的驅使下，今日電晶體的尺寸已經進入數十奈米的等級，並且開始挑戰跨越十奈米以下的半導體製程，具有原子級厚度控制的 ALD 製程技術，其製程優勢完全符合現今半導體製程的需求。ALD 技術薄膜沉積速率緩慢的特性，也因為電晶體尺度已微縮至奈米尺度，製程所需的時間也可大幅縮減。除此之外，薄膜沉積速率緩慢等特性，還可以藉由 ALD 設備的最佳化來加速薄膜沉積速率。

在 ALD 製程中，需要兩種或兩種以上的化學前驅物，在不同時間分別通入反應腔體，為了避免不同化學前驅物在反應腔體內相遇而形成 CVD 的沉積模式，因此化學前驅物完全離開反應腔體所需的時間決定了 ALD 製程的速率。因此在設計 ALD 設備時，需要特別考量的因素有兩項：(1) 反應腔

體的容積，與 (2) 氣體流道的設計。

在單純考量 ALD 製程的需求下，反應腔體容積應當盡量越小越好。反應腔體的容積愈小，化學前驅物完全離開反應腔體所需的時間就可以愈短，製程速率便可愈快。除此之外，根據氣體理想方程式 $PV = nRT$ ，可知，在氣體莫耳數 (n) 與溫度 (T) 固定時，壓力 (P) 與體積 (V) 成反比。當反應腔體的容積愈小，在通入相同化學前驅物分子數的情況下，可以得到比較大的分壓。化學前驅物在反應腔體的分壓愈大，則化學前驅物在反應腔體內的濃度愈高，碰撞基板表面的機率也愈大。以化學反應的觀點來看，反應腔體的容積愈小，化學前驅物的濃度愈高，而較高的化學前驅物濃度可以加速表面反應。因此較小的反應腔體容積，不僅可以節省化學前驅物的使用量，也可以加速 ALD 製程反應的進行。

Al_2O_3 ALD 製程的表面化學反應，是少數具有極大熱焓變化的 ALD 製程反應⁽⁴⁾，因此其製程的化學前驅物濃度要求不高。然而，對於許多 ALD 製程，其表面化學反應熱焓的變化不大，因此化學前驅物濃度的要求比較高，尤其是對於發展中的新製程，較小的反應腔體容積有助於新製程的研發。另一方面，設備的流道設計也會影響化學前驅物離開反應腔體所需的時間。在 ALD 製程設備中，化學前驅物源頭到反應腔體間的流道，是化學前驅物最容易殘留的部位。適當的流道設計，不僅可以減短製程等待的時間，還可以避免發生 CVD 反應。由於 ALD 製程需要將兩種以上的化學前驅物，在不同時間分別通入反應腔體，因此如何設計適當的氣體流道，使化學前驅物快速離開反應腔體，以提高製程速率，將成為影響設備效能的一個關鍵因素。

另一方面，電漿型 ALD 製程的反應腔體需要配備電漿產生器，因此其氣體流道設計變得更為複雜。常見的電漿產生器有電感偶合式 (inductively-coupled plasma, ICP) 與電容偶合式 (capacitively-coupled plasma, CCP) 等。使用 ICP 與 CCP 電漿產生器之 ALD 製程，分別又稱之為遠程電漿 (remote plasma) 輔助與直接電漿 (direct plasma) 輔助 ALD 製程，如圖 4 所示⁽²⁾。採用 ICP 電漿產生器之電漿

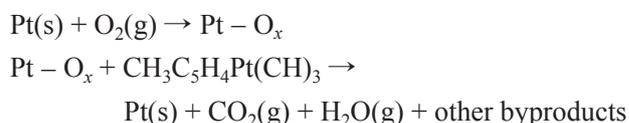
型 ALD 製程，其優點為電漿均勻度高，並且因為是遠程電漿的架構，可以避免離子轟擊基板表面造成破壞。而採用 CCP 電漿產生器的優點，有電漿濃度高、製程壓力低與反應腔體容積較小。這兩種電漿產生器的優點恰巧互為對方的缺點，因此應該根據 ALD 製程的需求與化學前驅物的特性，選擇適當的電漿產生器。

四、金屬製程

ALD 金屬製程與氧化物及氮化物製程最大的差別，在於金屬製程屬於純單一元素薄膜的沉積，對於化學前驅物與製程設備的要求相對嚴格與複雜。一般而言，發展 ALD 金屬製程的瓶頸在於化學前驅物的合成，如同前文所述，化學前驅物的選擇將影響其產生自體熱裂解或物理吸附的溫度區間，進而影響 ALD 製程進行的難易度。此外，ALD 金屬製程的表面化學反應相當複雜，而且不同金屬製程之間，其遵循的反應機制皆不相同，因此對製程設備的需求也有所差異。

白金是少數可以在加熱型 ALD 設備上進行沉積的材料。白金 ALD 製程最早是由 M. Utriainen 等人所研發⁽¹¹⁾，所使用的化學前驅物為 $\text{Pt}(\text{acac})_2$ 與氫氣。然而實驗結果發現， $\text{Pt}(\text{acac})_2$ 的熱穩定

性並不佳，在 $155\text{ }^\circ\text{C}$ 會產生自體熱裂解，造成 CVD 的沉積模式破壞自我侷限機制，因此 ALD 製程而言，不是一個好的化學前驅物。目前穩定的白金 ALD 製程，是由 T. Aaltonen 等人所開發⁽¹²⁾，所使用的化學前驅物為 $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{Pt}(\text{CH})_3$ 與氧氣。 $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{Pt}(\text{CH})_3$ 的熱穩定度相當好，加熱至 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 以上，才會開始產生自體熱裂解，因此 ALD 製程溫度的上限為 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 。在 ALD 製程中， $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{Pt}(\text{CH})_3$ 先被通入反應腔體內與表面進行自我侷限反應，再通入氧氣將表面其他未反應之官能基帶走，並且在白金表面吸附一層氧原子形成 Pt-O_x ，其兩個半循環反應式如下⁽¹²⁾：



根據文獻記載，氧氣在真空中會自發性地吸附一層原子層在白金表面⁽¹³⁻¹⁵⁾，並且只有在溫度超過 $530\text{ }^\circ\text{C}$ 的情況下，氧原子才會繼續吸附形成第二層原子層⁽¹⁶⁾。此外，白金表面上的氧原子層，在 $330\text{ }^\circ\text{C}$ 以下相當穩定，不會產生脫附 (desorption) 的現象⁽¹⁷⁾。白金 ALD 製程的 GPC 一般為 0.045 nm ，藉由調整氧氣在反應腔體內的分壓與反應時間

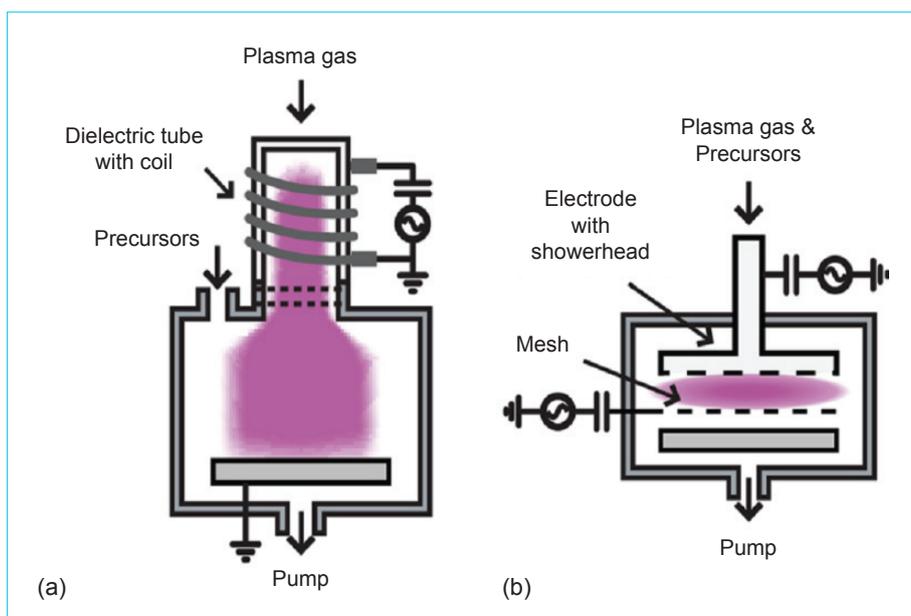


圖 4. 電漿型 ALD 之架構。(a) 電感偶合式電漿產生器，與 (b) 電容偶合式電漿產生器⁽³⁾。

(18)，可以提高其沉積速率。

銀的 ALD 製程相較於其他金屬製程，仍處於較不成熟的階段。主要的原因還是在於銀的化學前驅物發展尚未成熟，以及對於製程設備的要求也相當嚴格。目前較佳的銀 ALD 製程，是由 M. Karinieni 等人於 2011 年所發表⁽¹⁹⁾，所使用的化學前驅物為 $\text{Ag}(\text{fod})(\text{PEt}_3)$ 與氫氣的電漿，反應溫度在 $120-140^\circ\text{C}$ 之間，GPC 約為 0.03 nm 。 $\text{Ag}(\text{fod})(\text{PEt}_3)$ 是目前最適合應用於銀 ALD 製程的化學前驅物⁽²⁰⁻²³⁾，主因還是來自於其熱穩定度高，加熱至 230°C 仍可保持其分子的穩定性。在 ALD 製程中， $\text{Ag}(\text{fod})(\text{PEt}_3)$ 先被通入反應腔體內與表面進行自我侷限反應，再通入氫氣電漿，將表面其他未反應之官能基帶走。如此重複這兩個半循環反應，便可以完成銀奈米金屬薄膜的沉積。

在 ALD 金屬製程中，由於表面化學反應複雜且不容易進行，因此化學前驅物的劑量變成為影響製程結果的關鍵因素。以白金與銀的化學前驅物為例，其蒸氣壓皆不高，皆需要加熱才能夠產生足夠的蒸氣壓通入反應腔體。因此，在製程設備的選擇上，必須嚴謹考量加熱裝製的穩定度與均勻度，以及如何設計適當的反應腔體與流道，以提高化學前驅物的劑量。

五、ALD 製程技術的應用

ALD 製程技術的應用相當廣泛，不僅符合現今半導體奈米電晶體的需求，在太陽能產業、鋰電池產業與光學薄膜產業皆扮演不可或缺的關鍵角色。在本文中，我們將分享筆者實驗室近期將 ALD 製程技術應用於奈米表面電漿子 (nanoplasmonics) 與侷域表面電漿子共振 (localized surface plasmon resonance, LSPR) 的研究成果。當

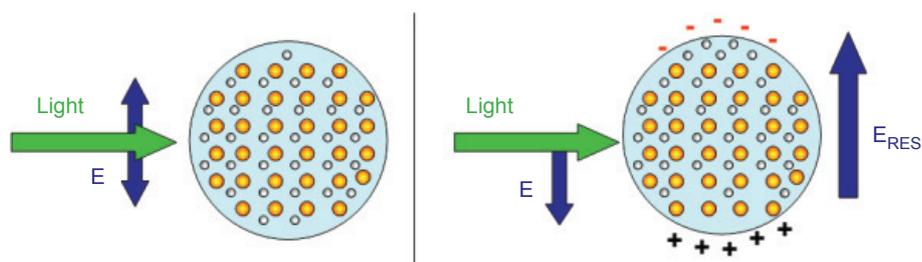
金屬奈米粒子的直徑遠小於入射光的波長時 (通常至少小於光波波長的 $1/10$)，其電子雲受到入射光的電場影響，偏離原子核的正電荷中心位置而產生偶極，如圖 5 所示⁽²⁴⁾。由於電子雲與原子核間存在庫倫作用力，電子雲的負電荷中心受庫倫回復力的作用，形成電子雲振盪。當入射光頻率與電子雲振盪的頻率相同時，即形成 LSPR 效應。

舉例來說，一個介電係數為 ϵ_M 的奈米金屬球，放置於一介電係數為 ϵ_m 的介電材料當中，當奈米金屬球與入射光產生 LSPR 效應時，共振強度的極大值發生在 $\epsilon_M = -2\epsilon_m$ 的情況下，而 ϵ_M 與 ϵ_m 皆為波長的函數，如此便可決定 LSPR 的共振波長⁽²⁵⁾。另一方面，由於電子雲受到入射光電場的作用，使得奈米金屬球的正負電荷中心分離，分別集中於金屬球的兩端，因而在兩端形成強大的侷域電場集中效應。

根據文獻指出，藉由入射光與金屬奈米結構所產生 LSPR 效應，使得金屬奈米結構表面附近形成高度增強的近場電場，其共振頻率受金屬奈米結構的材料、形狀、大小與周圍介電性質的影響。當待測物於金屬奈米結構附近時，由於 Purcell 效應⁽²⁶⁾，導致金屬奈米結構附近的 photonic 或是 plasmonic 的 density of states 大幅上升⁽²⁷⁾，因而顯著增強了材料的光譜強度，甚至可以順利地偵測到單一分子的拉曼訊號^(28, 29)。

LSPR 效應具有吸引人的光學特質，其特徵範圍只有幾個奈米，係屬於奈米光學領域。由於自我侷限反應以及逐層 (layer-by-layer) 成長的特性，使得 ALD 技術具有單原子層的精密度，因此非常適合用來開發高品質之金屬奈米結構。此外，ALD 技術具有精準控制薄膜厚度、優異的包覆能力與階梯覆蓋度、大面積均勻度、薄膜缺陷密度低，以及再現性良好等諸多優點，可進一步用來精準調控金

圖 5. 奈米金屬粒子內之電子雲與入射光電場交互作用之示意圖⁽²²⁾。



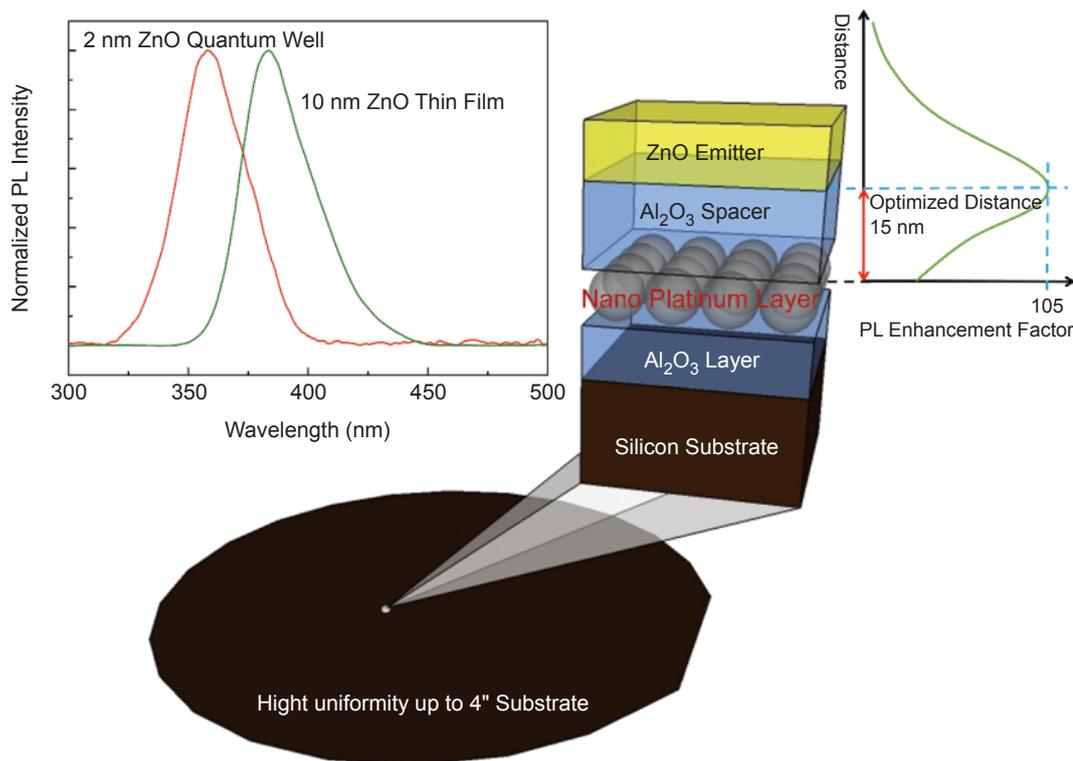


圖 6. 利用 ALD 製程技術，將 LSPR 效應應用於增強 ZnO 超薄膜的發光強度，並觀察到厚度僅為 2 nm ZnO 超薄膜的量子侷限效應⁽³⁰⁾。

屬奈米結構周圍的介電性質，以調整 LSPR 的共振波長。

以下將介紹筆者實驗室利用 ALD 製程技術，將 LSPR 效應用來增強 ZnO 奈米超薄膜發光強度，並利用此方法觀察到厚度僅有 2 nm ZnO 薄膜的量子井效應。如圖 6 所示，利用 ALD 製程技術大面積均勻成長的特性，我們在 4 吋的矽晶圓上，均勻成長四層薄膜結構。這四層薄膜由下而上，分別是 Al₂O₃、白金奈米結構層 (nanostructured Pt, nano-Pt)、Al₂O₃ 與 ZnO 薄膜。介於 ZnO 與白金間的 Al₂O₃ 薄膜，是用來調整 ZnO 與白金薄膜的間距。由於 ALD 製程優秀的技術能力可以精準控制 ZnO 與白金奈米結構層之間的距離，因此在探討 LSPR 效應時，便可以避免金屬奈米結構與待測物之間距離的誤差所造成的影響。

藉由穿透式電子顯微鏡 (transmission electron microscopy, TEM) 的檢測，可以觀察利用 ALD 製程技術所沉積的薄膜厚度是否符合預期。如圖 7 所示，經 ALD 技術所製備的試片，其預期結構由下而上為 10 nm Al₂O₃、10 nm 白金奈米結構層、15 nm Al₂O₃ 與 5 nm ZnO，而經過 TEM 鑑定後，所

得實際厚度為 10.2 nm Al₂O₃、10.6 nm 白金奈米結構層、15.1 nm Al₂O₃ 與 5.4 nm ZnO，更進一步肯定 ALD 製程在奈米尺度下的薄膜厚度控制的精準度。

我們進一步沉積不同厚度的 Al₂O₃ 間隔層來調整 ZnO 薄膜與白金奈米結構層的間距，由實驗結果顯示，在 ZnO 遠離白金奈米結構層的過程中，其發光增強的倍率會先升後降，如圖 6 所示，在 ZnO 與白金奈米結構層之間的距離為 15 nm 時，其發光增強的倍率達到最大值 (105 倍)。利用此一表面電漿子多層結構，將 ZnO 與白金奈米結構層之間的距離固定在 15 nm，並將 ZnO 薄膜的厚度縮減至 2 nm。藉由 LSPR 效應增強發光效率的特性，可成功地觀察到厚度僅有 2 nm 的 ZnO 超薄膜的發光頻譜。如圖 6 所示，相較於 10 nm 之 ZnO 薄膜，其發光頻譜的峰值在波長 380 nm 之處，厚度僅有 2 nm 之 ZnO 超薄膜的發光頻譜峰值藍移至約 360 nm 的位置，此現象來自於量子侷限的效應。詳細的 ALD 製程以及 LSPR 效應實驗結果與理論闡述，可以參考本實驗室過去的研究成果⁽³⁰⁾。

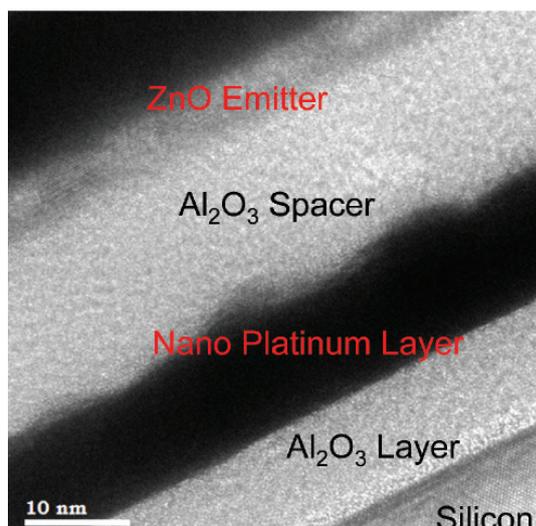


圖 7. 以 TEM 觀察利用 ALD 技術製備之四層薄膜結構與各層厚度⁽³⁰⁾。

六、結論

ALD 製程技術諸多優秀的技術能力與極高的薄膜品質，與現今工業科技與學術研究所涉及的奈米領域不謀而合，因此受到高度的關注。預期未來凡是需要原子等級精準控制材料厚度、大面積的均勻鍍膜，以及高階梯覆蓋與包覆度的領域皆有 ALD 製程技術可發揮的空間。

參考文獻

1. T. Suntola, and J. Antson, Method for producing compound thin films, *4*, 058, **430**, Nov. 25 (1977).
2. H. B. Profijt, S. E. Potts, M. C. M. van de Sanden, and W. M. Kessels, *Journal of Vacuum Science & Technology A*, **29**, 050801 (2011).
3. S. M. George, A. W. Ott, and J. W. Klaus, *J Phys Chem-Us*, **100**, 13121 (1996).
4. S. M. George, *Chem Rev*, **110**, 111 (2010).
5. Y. Widjaja, and C. B. Musgrave, *Appl Phys Lett*, **80**, 3304 (2002).
6. M. M. Frank et al., *Appl Phys Lett*, **83**, 740 (2003).
7. J. F. Chien, C. H. Chen, J. J. Shyue, and M. J. Chen, *Acs Applied Materials & Interfaces*, **4**, 3471 (2012).
8. J. F. Chien et al., *Acs Applied Materials & Interfaces*, **5**, 227 (2013).
9. H. Kim, C. Cabral, C. Lavoie, S. M. Rosnagel, *J Vac Sci Technol B*, **20**, 1321 (2002).
10. S. M. Rosnagel, A. Sherman, and F. Turner, *J Vac Sci Technol B*, **18**, 2016 (2000).

11. M. Utriainen, M. Kroger-Laukkanen, L. S. Johansson, and L. Niinisto, *Appl Surf Sci*, **157**, 151 (2000).
12. T. Aaltonen, M. Ritala, T. Sajavaara, J. Keinonen, and M. Leskela, *Chem Mater*, **15**, 1924 (2003).
13. C. T. Campbell, G. Ertl, H. Kuipers, and J. A. Segner, *Surface. Surf Sci*, **107**, 220 (1981).
14. J. L. Gland, B. A. Sexton, and G. B. Fisher, *Surface. Surf Sci*, **95**, 587 (1980).
15. T. Matsushima, D. B. Almy, and J. M. White, *Surf Sci*, **67**, 89 (1977).
16. H. Niehus, and G. Comsa, *Surf Sci*, **93**, L147 (1980).
17. Y. Ohno, and T. Matsushima, *Surf Sci*, **241**, 47 (1991).
18. A. J. M. Mackus, M. A. Verheijen, N. Leick, A. A. Bol, and W. M. M. Kessels, *Chem Mater*, **25**, 1905 (2013).
19. M. Kariniemi et al., *Chem Mater*, **23**, 2901 (2011).
20. L. Gao et al., *Mat Sci Semicon Proc*, **7**, 331 (2004).
21. L. Gao et al., *Microelectron Eng*, **82**, 296 (2005).
22. S. Serghinimonim, Z. Yuan, K. Griffiths, P. R. Norton, and R. J. Puddephatt, *J Phys Chem-Us*, **99**, 9230 (1995).
23. Z. Yuan, N. H. Dryden, J. J. Vittal, and R. J. Puddephatt, *Chem Mater*, **7**, 1696 (1995).
24. M. A. Garcia, *J Phys D Appl Phys*, **44**, 283001 (2011).
25. K. A. Willets, and R. P. Van Duyne, *Annu Rev Phys Chem*, **58**, 267 (2007).
26. E. M. Purcell, *Phys Rev*, **69**, 681 (1946).
27. V. Giannini, A. I. Fernandez-Dominguez, S. C. Heck, and S. A. Maier, Plasmonic Nanoantennas, *Chem Rev*, **111**, 3888 (2011).
28. S. Nie, and S. R. Emory, *Science*, **275**, 1102 (1997).
29. K. Kneipp et al., *Phys Rev Lett*, **78**, 1667 (1997).
30. C. T. Ko, Y. Y. Han, C. H. Chen, J. Shieh, and M. J. Chen, *J Phys Chem C*, **117**, 26204 (2013).



柯忠廷現為國立臺灣大學材料科學與工程學系博士生

Chung-Ting Ko is currently a Ph.D. student in the Department of Materials Science and Engineering at National Taiwan University.



陳敏璋為國立台灣大學光電工程博士，現任國立台灣大學材料科學與工程學系教授。

Miin-Jang Chen received his Ph.D. in electro-optical engineering from

National Taiwan University. He is currently a professor in the Department of Materials Science and Engineering at National Taiwan University.